

열산화법에 의한 티타늄 임플란트의 인산칼슘 결정의 형성 능력 증진

황규석[†] · 안준형 · 이선옥 · 윤연흠 · 강보안 · 오정선* · 김상복

남부대학교 자동차기계공학과 생산 자동화 연구소

*조선대학교 화학과

(2002년 2월 25일 접수; 2002년 5월 6일 승인)

Improvement of Calcium Phosphate Forming Ability of Titanium Implant by Thermal Oxidation Method

Kyu-Seog Hwang[†], Jun-Hyung An, Seon-Ok Lee, Yeon-Hum Yun, Bo-An Kang,
Jeong-Sun Oh* and Sang-Bok Kim

School of Automotive and Mechanical Engineering and Institute of Manufacturing and
Automation System, Nambu University, Gwangju 506-824, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received February 25, 2002; Accepted May 6, 2002)

초 록

티타늄 임플란트의 표면을 열산화법을 이용하여 티타늄의 표면 위에 생체활성을 갖는 TiO_2 박막을 생성시켜 다양한 의료분야의 응용 가능성을 검토하였다. 시판되고 있는 순수한 티타늄 디스크를 세척 공정을 거친 후, 공기와 아르곤 분위기에서 500, 550, 600, 650, 700°C의 온도로 10분간 각각 열산화 처리를 실시하였다. 열처리된 시편의 인산칼슘 결정의 형성 능력을 시험하기 위하여 36.5°C의 Eagle's minimum essential medium 용액에서 15일 동안 침적시험을 행하였다. 침적하기 전과 후의 시편의 표면 형상과 표면 조성을 Field Emission-Scanning Electron Microscopy(FE-SEM)와 Energy Dispersive X-ray Spectrometry(EDS)로 각각 분석하였다. *In vitro* 시험에서 미세한 TiO_2 결정이 생성된 박막의 표면에는 탄소가 함유된 인산칼슘 결정이 생성됨을 확인하였다.

ABSTRACT

Titanium oxide film was deposited on the commercially pure titanium (cp-Ti) by thermal oxidation method for its medical application. The cp-Ti disks were cleaned and then heat-treated at the temperatures of 500, 550, 600, 650 and 700°C, respectively, for 10 min in air or Ar. To test the ability of calcium phosphate formation, the specimens were immersed in the Eagle's minimum essential medium solution at 36.5°C for 15 days. The morphology and chemical composition of the surfaces before and after soaking were analyzed by using FE-SEM and EDS. The in-vitro formation of carbonated calcium phosphate on the thin films containing nano-sized TiO_2 crystals was identified.

Key words : Titanium, Thermal oxidation, Calcium phosphate

1. 서 론

골과 금속 임플란트간의 고정은 정형외과, 성형외과 및 치과 등의 시술에 있어서 자주 요구되는 것으로, 특히 골과 임플란트간의 안정된 계면 형성은 임플란트의 장기간 사용에 있어서 매우 중요한 인자중의 하나이다.

티타늄은 다른 금속 재료와 비하여 비교적 좋은 생체친화성을 가지고 있어서 가장 중요한 임플란트 재료로 사용되어 왔다.^{1,2)} 티타늄은 생물학적으로 생체 불활성 물

질이고, 공기 중에서도 전해질 안에서 안정한 산화티타늄 박막(TiO_2)을 스스로 형성하기 때문에 높은 부식저항성을 갖고 있다.³⁻⁸⁾ 따라서 티타늄이나 티타늄 합금의 표면에 자연스럽게 형성된 TiO_2 박막은 인체 내에서 티타늄 임플란트가 생체친화성을 갖도록 해주는 것이다. 그러나, 이렇게 생성된 얇은(수십 Å) 박막은 인산칼슘 결정을 유도할 만큼 충분히 생체활성이 없기 때문에,⁹⁾ 티타늄 임플란트의 표면에 인산칼슘(Ca-P) 결정 형성을 증진시키기 위하여 여러 가지 표면 개질법이 연구되어져 왔으며, 가장 대표적인 방법이 티타늄의 표면에 hydroxyapatite 세라믹을 분무 흡사하는 것이다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나 이 방법에 의해 형성된 표면 박막의 장기간 사용 시의 여러 가지 결함(박막

[†]Corresponding author : khwang@mail.nambu.ac.kr
Tel : 82-62-970-0115 Fax : 82-62-972-6200

과 임플란트의 계면 또는 박막 자체에서의 균열)은 실용화에 있어서 큰 장애 요인이 되고 있다. 임플란트의 표면을 개질하는 또 다른 방법들로는 이온 주입법, 샌드 블라스팅법, 미세가공법, 전해 부식법, 화학적 처리법 및 화학적 처리와 열처리를 혼합한 방법들이 임플란트의 골유도성을 향상시키기 위해 널리 연구되고 있다.¹³⁻¹⁷⁾ 이들 표면 개질법들 중에서 화학적 처리법이나, 화학적-열적 처리법은 공정이 간단하고 재료의 표면처리가 쉬운 장점이 있어서, 현재 이들 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

Uchida 등의 보고에 의하면,¹⁸⁾ 아나타제(anatase) 결정 구조를 가진 TiO₂ 박막에 있어서 표면의 Ti-OH기가 *in vitro* 실험에서 효과적으로 아파타이트 핵생성을 유도한다고 보고 하였다. 또한, Li 등은¹⁹⁾ 비정질 TiO₂ 층이 유사 생체용액(Simulated Body Fluid, SBF) 내에서 쉽게 가수분해반응을 일으킨다는 것을 보고하였으며, Peltola 등은²⁰⁾ TiO₂ 박막의 표면적, 박막의 표면에 존재하는 기공의 크기와 부피 등이 아파타이트 핵 생성의 중요한 인자라고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 티타늄을 열처리하여 재료의 표면에 TiO₂ 박막을 형성시킨 후 이들 박막의 결정성이나 열처리온도 등에 따른 인산칼슘 형성 능력을 조사하고자 하였다. TiO₂ 박막의 제조 시에 졸-겔 법이나²¹⁻²³⁾ 화학적 처리법을 이용하는 경우에는 물리적 코팅법에 비하여 장비가 간단하고 코팅과정이 단순한 장점이 있으나, 졸-겔법의 경우에는 열처리 과정에서 유기물의 휘발에 따른 박막이 미세결함을 피하기 어려우며, 화학적 처리법은 박막에 도입되는 Na 등으로 인하여 순수한 TiO₂ 만의 특성을 검토하기 힘들다. 그러나 본 연구에서 도입한 열산화법은 복잡한 형상의 임플란트에 순수한 TiO₂ 박막의 형성이 가능하고, 유기물의 휘발을 피할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 *in vitro* 실험을 행함에 있어서, 티타늄 표면의 거칠기에 의해 발생이 가능한 인산칼슘 결정의 유도 능력 차이를 방지하기 위하여 열처리하기 전에 모든 시편의 표면을 경면 연마하였다. 또한 TiO₂의 결정화에 미치는 열처리 분위기의 변화를 조사하기 위하여 공기와 아르곤 분위기로 각각 열처리를 행하였다.

2. 실험방법

시판되고 있는 직경 14 mm의 티타늄(cp-Ti, NKK Co., Japan) 봉을 1.5 mm 두께의 디스크 형태로 절단한 후, 탄화규소 연마지(No. 400-2000) 이용하여 연마를 행하였다. 연마된 디스크는 알루미늄 분말(1, 0.3 및 0.05 μm) 이용하여 경면 연마를 실시하였다. 연마된 시편을 아세트산과 2차 증류수 용액에 침적하여 초음파 세척기로 세척하였으며, 최종적으로 2차 증류수로 다시 세척한 후 진공 건조기를 사용하여 50°C에서 12시간 동안 건조한 후 Ar

분위기의 테시케이터 안에 보관하였다.

티타늄의 표면에 TiO₂ 박막을 제조하기 위하여, 시편을 공기 및 Ar 분위기(유속: 200-300 mL/min)에서 500, 550, 600, 650 및 700°C로 각각 10분씩 열처리하였다. 이 때 사용된 로는 석영튜브가 장착된 관상로를 사용하였으며, 미리 예열된 전기로에 샘플을 투입하는 급속 열처리법을 이용하여 시편을 처리하였다. 제조된 TiO₂ 박막의 두께는 반사 스펙트럼을 이용하는 자외선 분광 광도계(F20, Film-etric, Inc., San Diego, CA, USA)를 사용하여 측정된 결과 약 0.2-0.3 μm였다.

열산화된 시편의 인산칼슘 유도 능력은 *in vitro* 시험으로 조사하였으며, 본 연구에서 채택한 유사 생체 용액으로는 Eagle's Minimum Essential Medium(MEM, Gibco BRL, Life Technologies, USA)을 사용하였다. 각각의 시편을 폴리스티렌병에 15 mL의 MEM과 함께 넣은 후 밀봉하였다. *In vitro* 시험은 폴리스티렌병을 36.5°C의 항온조(Model 90, Poly Science Co., USA)에 15일 동안 침적한 후 분석하였으며, 24시간 간격으로 폴리스티렌병 내의 MEM 용액을 새로운 용액으로 교체 투입하여 실험을 행하였다. 침적이 끝난 시편은 증류수로 씻은 후, 건조하여 보관하였다.

TiO₂ 박막의 결정성은 X-선 회절 분석법(X-ray Diffraction, XRD, D-Max-1200, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였으며, *in vitro* 시험 전과 후의 시편의 표면 형상과 표면 조성은 전계 방출 주사형 전자 현미경(FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)과 에너지 분산형 X-ray 분광기(EDS, S-4700, Hitachi, Japan)를 이용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figs. 1과 2는 공기 및 아르곤 분위기 하에서 여러 가지 온도로 각각 열산화하여 제조한 TiO₂ 박막의 XRD 회

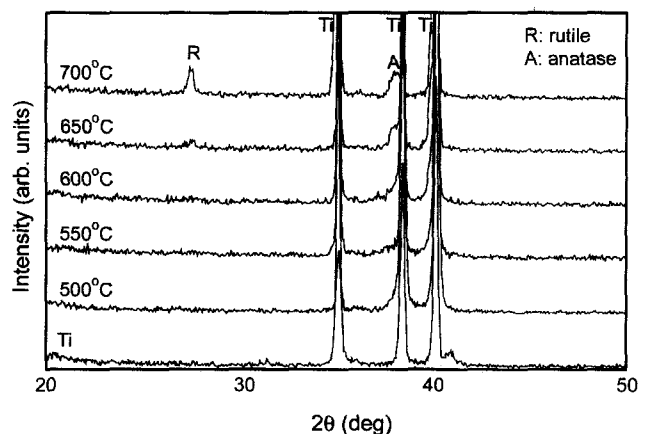


Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ on titanium as a function of annealing temperatures in air.

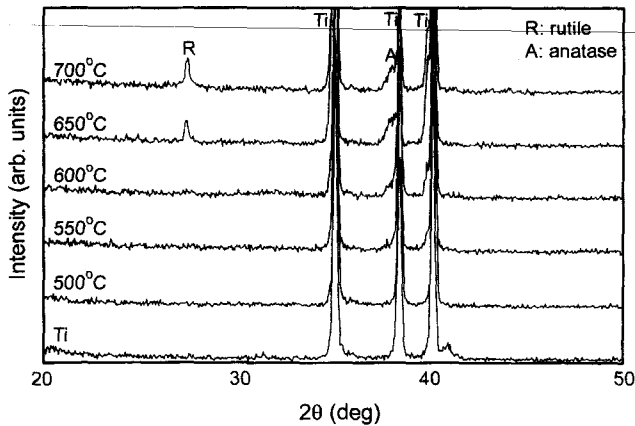


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ on titanium as a function of annealing temperatures in argon.

질 패턴을 나타낸 그림이다. 공기와 아르곤 분위기로 열처리한 시편들이 모두 약 600°C에서부터 아나타제(anatase) 결정의 피크가 나타나고 있으나, 공기분위기에서는 700°C에서 루타일(rutile) 상의 피크가 나타났고, 아르곤 분위기에서는 650°C에서 나타나기 시작하였다. 한편 TiO₂ 박막은 공기 중에서의 짧은 시간의 노출에 의해서도 쉽게 형성되므로,⁹⁾ 본 연구에서는 500°C의 열처리에서부터 미세하게 성장한 TiO₂ 결정이 표면에 분포하고 있을 것으로 생각되며, 열처리 온도가 올라감에 따라 결정이 성장하여 각각 아나타제 및 루타일 등의 결정상으로 변한 것으로

생각된다.

시편의 *in vitro* 시험을 행하기 전에, 먼저 경면 연마된 티타늄을 MEM 용액에 처리한 후 시편의 표면을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(c)에 나타난 바와 같이 열처리 하지 않은 시편의 표면에서는 *in vitro* 시험 후에도 인산칼슘의 형성은 확인할 수 없었고, MEM 용액에 존재하는 Mg, Na 및 Cl기 등도 침적하지 않았다. 그러나, 본 연구의 EDS로는 조성을 확인할 수 없었지만, Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 표면에 뚜렷한 이 물질의 존재는 확인할 수 있었으며, 이는 MEM 용액에 함유된 유기물의 침적으로 생각된다.

Fig. 4에 공기 분위기에서 500~700°C 온도로 10분간 열처리하여 티타늄 표면에 형성된 TiO₂ 박막의 표면 미세구조를 나타냈다. XRD 회절 시험에서 확인된 바와 같이 (Fig. 1), 500°C로 열처리한 시편은 표면에 nm 단위의 미세한 TiO₂ 결정이 성장하고 있으며, 550°C 이상의 열처리 온도로 처리된 시편부터 nm 단위의 결정이 성장함과 동시에 표면에 입자의 이상성장이 일어나서 부분적으로 거친 표면 형상을 보이고 있다. 한편 700°C로 열처리한 시편에서는 전체적으로 입자성장이 골고루 일어나 입자의 이상성장이 시편의 표면 전체에 존재하여, 오히려 600°C나 650°C로 열처리한 시편의 표면보다 균일한 표면 형상을 나타낸다.

Fig. 5에 아르곤 분위기에서 500~700°C로 10분간 열처리된 시편의 표면 미세구조 변화를 나타냈다. 공기 분위

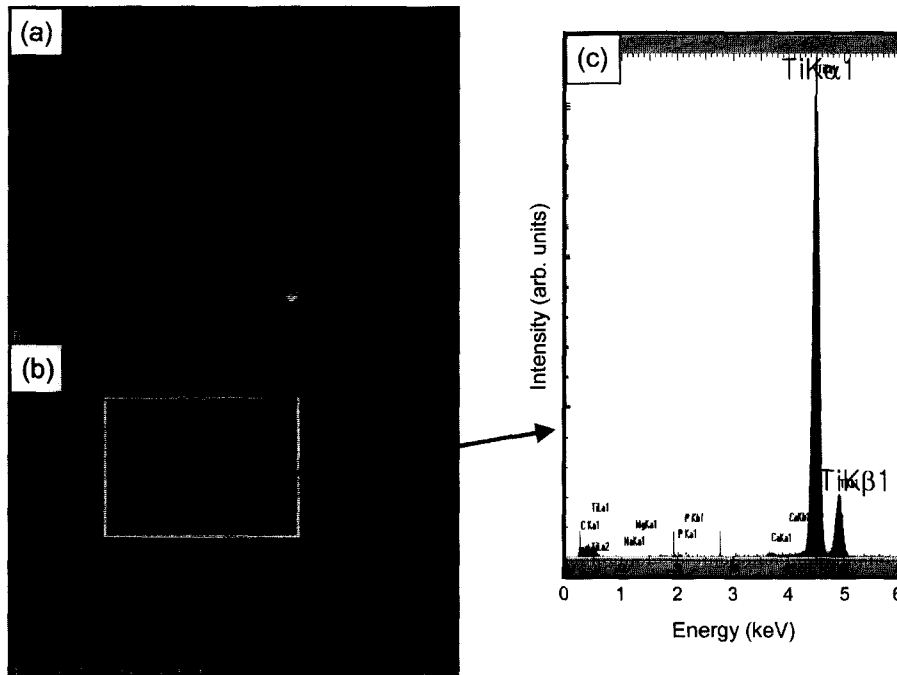


Fig. 3. FE-SEM photographs of as-polished titanium (a) and morphology (b) and chemical composition (c) of titanium surface after immersion in MEM solution for 15 days at 36.5°C.

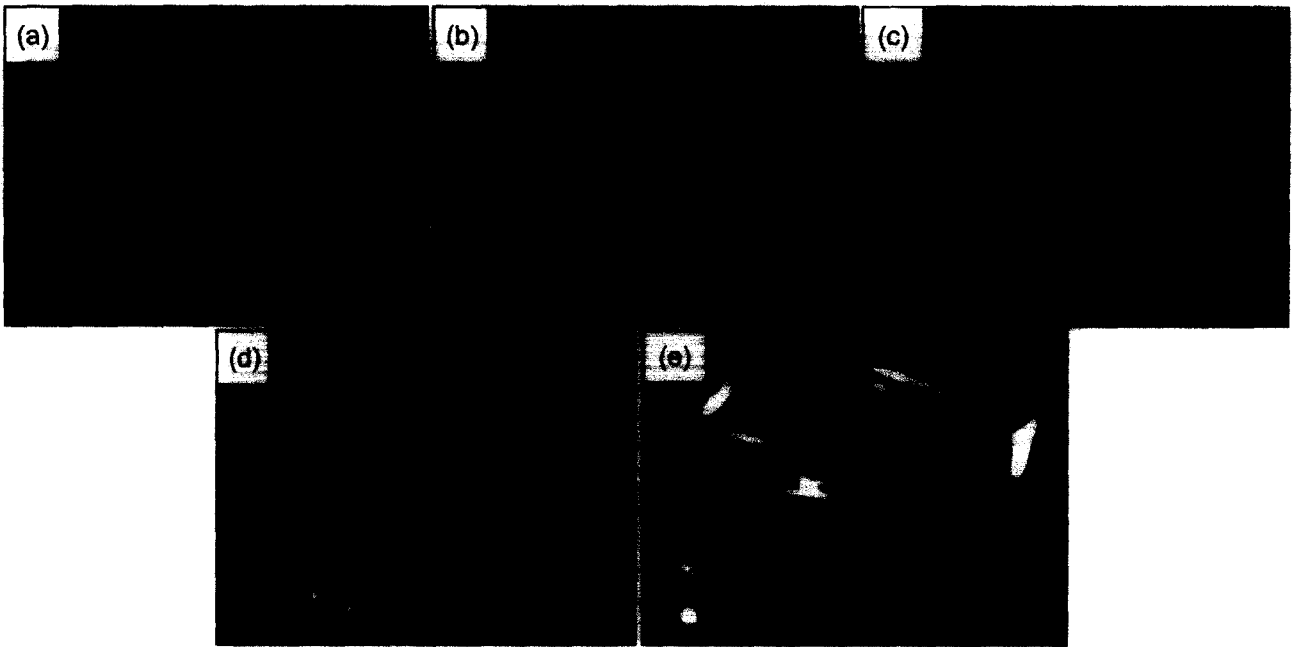


Fig. 4. FE-SEM photographs of TiO₂ annealed in air for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e).

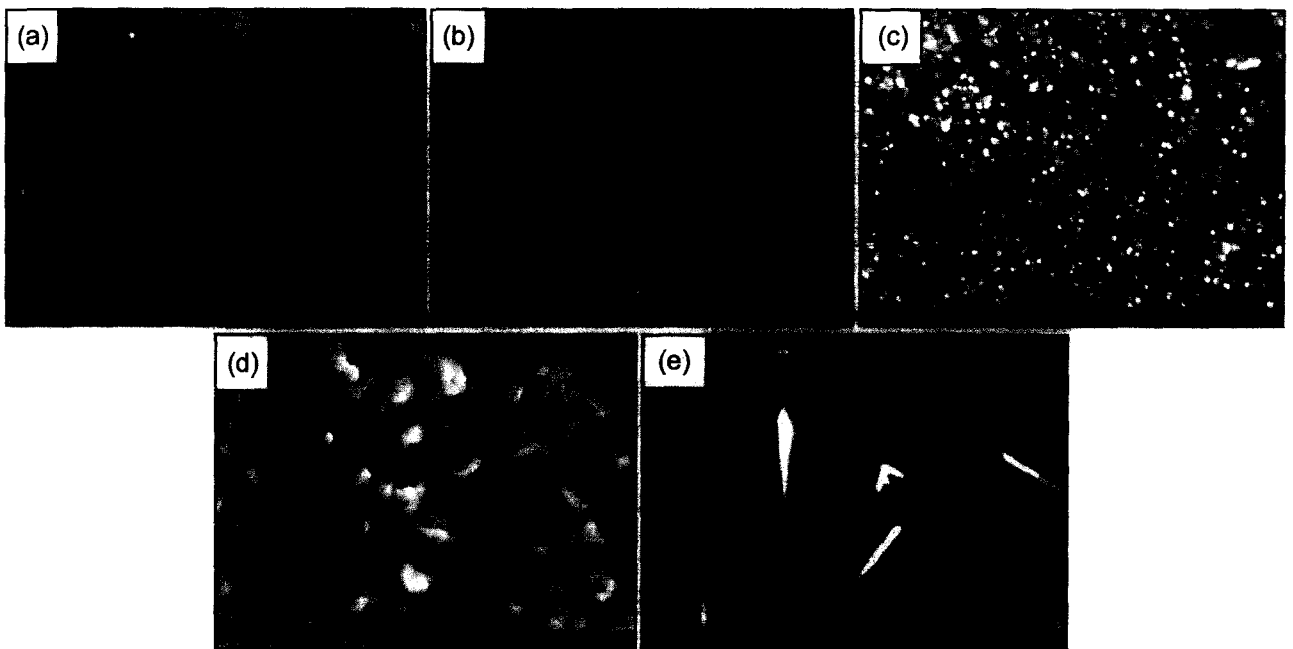


Fig. 5. FE-SEM photographs of TiO₂ annealed in argon for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e).

기에서 열처리한 시편과 마찬가지로 500°C로 열처리한 시편의 표면은 nm 단위의 미세한 TiO₂ 결정이 성장해 있었으나, 550과 600°C로 열처리한 시편은 공기 분위기로 열처리한 시편의 표면과 달리 불규칙한 이상 입자성장은 나타나지 않았으며, 이에 따라 박막의 표면도 비교적 균질하였다. 또한 650~700°C로 열처리된 시편의 표면 약 40~60 nm 크기의 TiO₂ 결정이 성장해 있었으며, 이들 시

편은 공기 중에서 열처리한(특히 650과 700°C) 시편의 표면 형상에 비하여 매우 뚜렷한 입계를 나타내고 있었다. 본 연구에서는 이상의 XRD와 FE-SEM 분석을 통하여, 공기 분위기에서 열처리한 시편은 650°C 이하의 온도에서 부분적인 이상 입자성장을 보였으며, 아르곤 분위기에서 열처리한 시편은 공기 분위기에서와는 달리 시편의 표면에 부분적인 이상 입자성장은 나타나지 않았으며 650

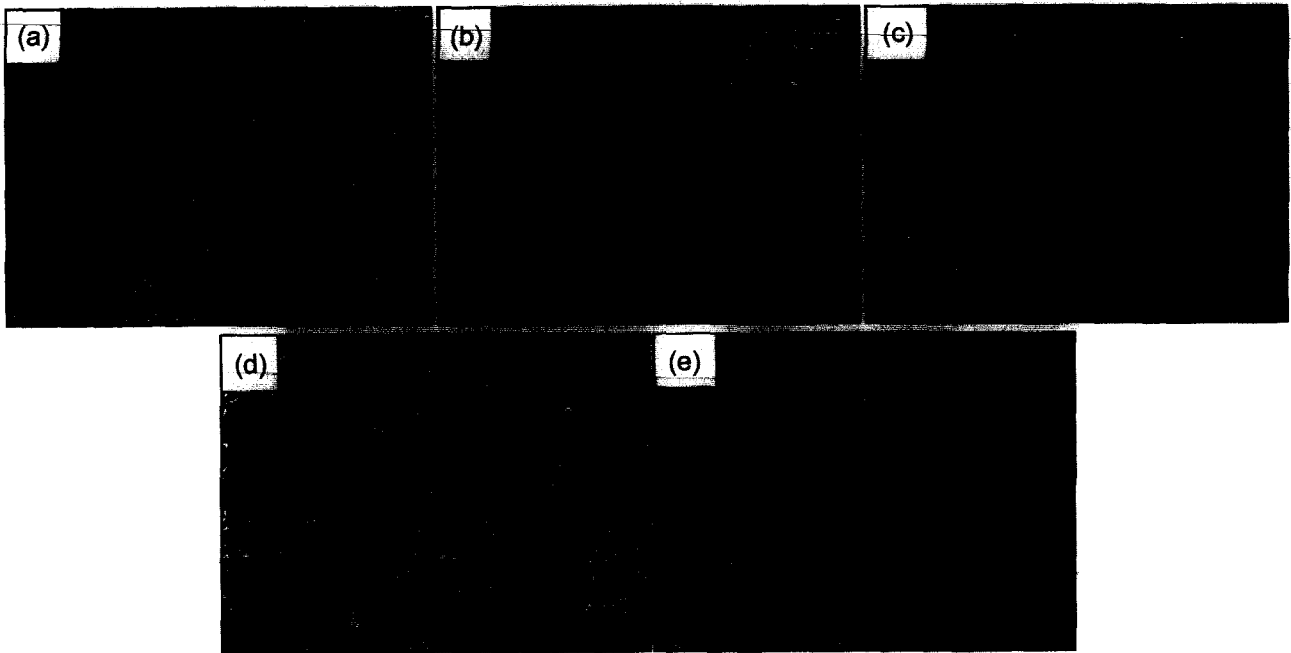


Fig. 6. FE-SEM photographs of specimen annealed in air for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e), respectively, after soaking in MEM solution for 15 days at 36.5°C.

및 700°C에서 10분간의 열처리를 통하여 뚜렷한 입계를 가진 TiO₂ 결정(아나타제와 루타일)이 성장하였으며, 이는 아르곤 분위기에서의 시편의 열처리가 Ti와 공기 중의 산소와의 부분반응을 억제한 결과로 생각되며, 공기 분위기에서 열처리한 시편은 과량의 산소 도입으로 인한 불규칙적인 핵생성이나 3차원적인 결정성장등이 일어남으로서 이상 입자성장이 많이 일어난 것으로 생각된다.

TiO₂의 표면에 하이드록시 아파타이트가 형성되기 위해서는 MEM 용액으로부터 칼슘과 포스페이트 이온을 끌어와야 하며, 이것은 TiO₂ 표면에 흡착된 칼슘과 포스페이트 이온의 농도 증가를 관찰하여 조사할 수 있다. 따라서 TiO₂가 피복된 시편을, 36.5°C로 유지된 MEM 용액에 반응시킨 후 그 표면을 FE-SEM과 EDS를 이용하여 조사하였다. Figs. 6과 7에 나타난 바와 같이, 700°C에서 열처리한 시편의 표면에는 인산칼슘 결정이 존재하지 않았으며, MEM 용액에서 유도된 유기물에 의한 것으로 생각되는 상들의 모습이 나타났다. 그러나 500~650°C로 열처리된 시편의 표면은 전체가 인산칼슘 결정으로 도포되어 있었으며, 600°C로 열처리한 시편의 표면은 인산칼슘 층 자체의 응력으로 인한 것으로 생각되는 크랙이 존재하였다. Figs. 8과 9에 나타난 바와 같이, 아르곤 분위기로 650 및 700°C로 열처리한 시편의 표면은 공기 중에서 700°C로 열처리한 시편의 표면과 같이 인산칼슘 및 다른 무기 이온의 존재는 확인할 수 없었고, 600°C 이하에서 열처리한 시편의 표면은 전체가 인산칼슘 결정으로 도포되어 있었다. 한편 EDS 분석 결과에 따르면(Figs. 7과 9), 본 연

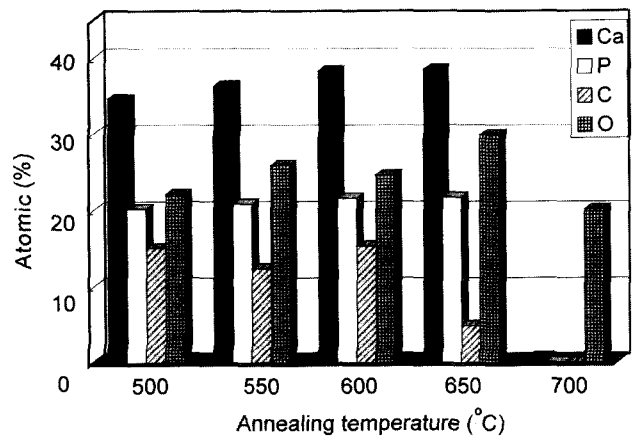


Fig. 7. Chemical composition of specimen annealed in air for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e), respectively, after soaking in MEM solution for 15 days at 36.5°C.

구에서 성장한 인산칼슘 결정에는 C(탄소)이 함유되어 있었으며, 이는 *in-vitro* 시험에 사용된 MEM 용액에 존재하는 탄소와 인산칼슘의 결합에 의한 것으로 생각된다.

생체활성을 보이는 산화막에 있어서 하이드록시 아파타이트의 핵생성을 위한 첫 번째 단계는, 먼저 이온화된 산화막의 표면에서 OH기에 Ca²⁺ 이온이 정전기적인 인력으로 흡착되고, 그 위에 연속적으로 포스페이트 이온이 흡착되어 하이드록시 아파타이트 결정으로 성장하며,^{24,25} 비정질 TiO₂가 SBF 용액 내에서 더욱 쉽게 이온화하는

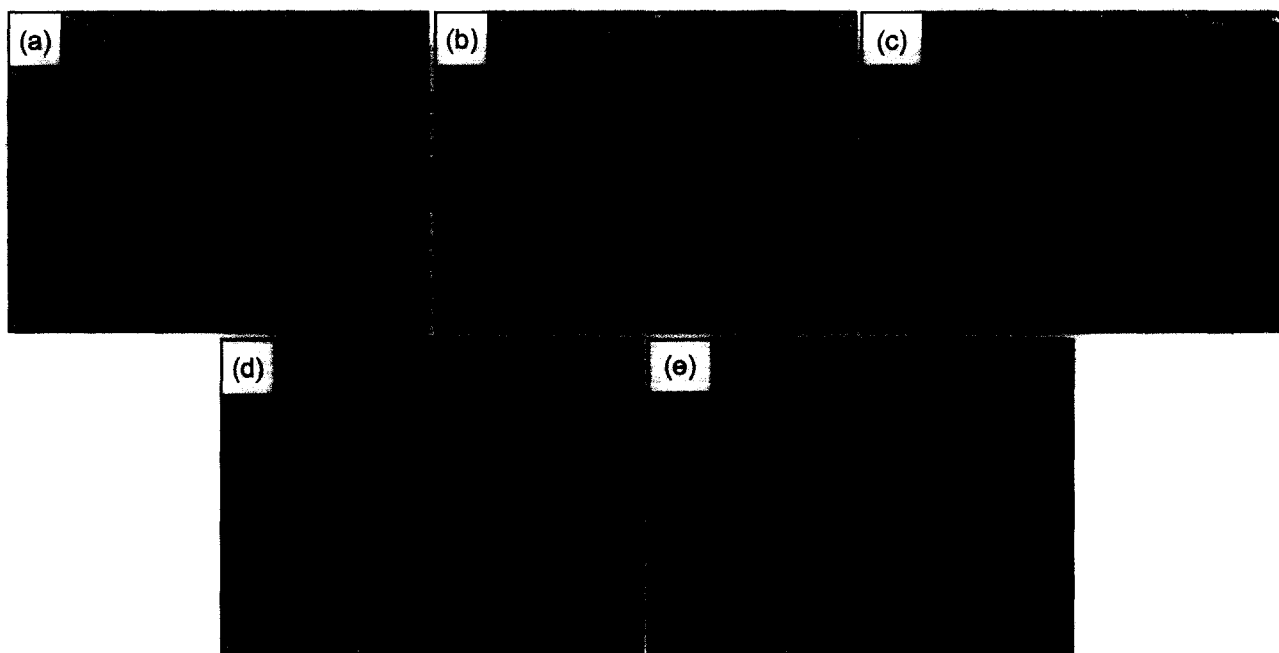


Fig. 8. FE-SEM photographs of specimen annealed in argon for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e), respectively, after soaking in MEM solution for 15 days at 36.5°C.

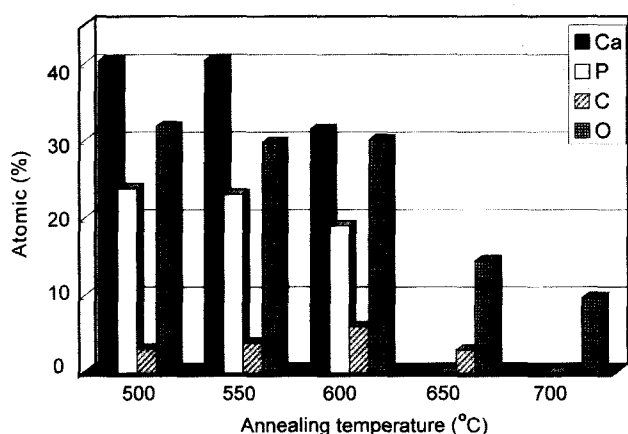


Fig. 9. Chemical composition of specimen annealed in air for 10 min at 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c), 650°C (d) and 700°C (e), respectively, after soaking in MEM solution for 15 days at 36.5°C.

것으로 알려지고 있다.¹⁹⁾

시편의 표면 형상의 관점에서 살펴보면, 치밀한 산화막에 비하여, 기공이 많이 존재하는 박막일수록 용액과 접촉 면적이 넓고, 따라서 산화막의 표면에 더욱 많은 이온이 접촉할 수 있게 되며,²⁶⁾ 이는 박막이 표면적의 변화와도 관련이 깊다. 본 연구에서는, 공기 중에서 700°C로 열처리한 시편은 낮은 열처리 온도에서 부분적으로 존재했던 이상 입자성장이 박막의 전체에 나타남과 동시에 결정의 성장이 일어나서, 이로 인한 표면적의 변화가 인산

칼슘의 흡착능을 떨어뜨린 것으로 생각되며, 아르곤 분위기에서 650과 700°C로 열처리한 시편의 표면은 FE-SEM 관찰에서 나타낸 바와 같이, 500~600°C에서 나타난 nm 단위의 미세한 TiO₂ 결정상이 40~60 nm의 크기로 성장하면서 시편 표면의 표면적에 변화를 준 것으로 생각된다.

지금까지 열처리한 바와 같이, 인산칼슘 결정의 형성에 있어서 중요한 인자로는 비정질 구조, 시편의 표면적 및 TiO₂ 표면에 존재하는 음전하(OH⁻)의 밀도 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 열처리한 시편 위에 존재하는 TiO₂ 박막의 인산칼슘 결정의 형성 능력은 열처리 온도 및 분위기에 따른 박막 내에 존재하는 nm 단위의 미세한 TiO₂ 결정과 이들 결정의 성장에 따라 변화하였고, 이는 결정의 성장에 따른 표면적의 변화에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

열산화법에 의해 티타늄 임플란트 표면에 제조한 TiO₂ 박막의 표면 미세구조와 결정성에 따른 *in-vitro* 인산칼슘 형성 능력 변화를 조사하기 위하여, cp-Ti 디스크를 공기 및 아르곤 분위기 하에서 500~700°C의 온도로 10분간 열처리하였다. FE-SEM과 XRD 분석 결과, 공기 분위기에서 700°C 및 아르곤 분위기에서 650과 700°C로 각각 열처리한 시편에서는 비교적 뚜렷한 아나타제와 루타일 결정의 형성이 확인되었다. *In vitro* 시험 결과, 36.5°C의 MEM 용액에 15일 간 침적한 시편들 중에서 비교적 큰 결정으로 성장한 시편의 표면에서는 인산칼슘 결정의 형

성이 확인되지 않았다. 그러나, 공기 중에서 650°C 이하 및 아르곤 분위기 하에서 600°C 이하로 열처리한 시편의 표면은 전체적으로 인산칼슘 결정이 형성되었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-003-F00243).

REFERENCES

1. T. Albrektsson, P. I. Branemark, H. A. Hansson, B. Kasemo, K. Larsson, I. Lundstrom, D. H. McQueen and R. Skalak, "The Interface Zone of Inorganic Implants *in vivo*: Titanium Implants in Bone," *Ann. Biomed. Eng.*, **11** 1-27 (1983).
2. D. F. Williams, "Titanium and Titanium Alloys," in Biocompatibility of Clinic Implant Materials, D. F. Williams (Ed.), CRC press, Boca Raton, Florida, USA, 9-44 (1981).
3. R. Z. LeGeros and R. G. Craig, "Strategies to Effect Bone Remodeling: Osteointegration," *J. Bone Miner. Res.*, **8** [suppl. 2] S583-S596 (1993).
4. S. G. Steinemann, "Metal Implants and Surface Reactions," *Injury* **27** [suppl. 3] SC16-SC22 (1996).
5. K. Suzuki, K. Aoki and K. Ohya, "Effects of Surface Roughness of Titanium Implants on Bone Remodeling Activity of Femur in Rabbits," *Bone*, **21** 507-14 (1997).
6. J. J. Jacobs, J. L. Gilbert and R. M. Urban, "Corrosion of Metal Orthopaedic Implants," *J. Bone Joint Surg. Am.*, **80** 268-82 (1998).
7. T. Sawase, K. Hai, K. Yoshida, K. Baba, R. Hatada and M. Atsuta, "Spectroscopic Studies of Three Osseointegrated Implants," *J. Dent.*, **26** 119-24 (1998).
8. B. Kasemo, "Biocompatibility of Titanium Implants: Surface Science Aspects," *J. Prosthetic Dent.*, **49** 832-37 (1983).
9. P. Ducheyne, P. Bianco, S. Radin and E. Schepers, "Bioactive Materials: Mechanism and Bioengineering Considerations, in Bone-bonding Biomaterials," P. Ducheyne, T. Kokubo and C. A. van Blitterswijk (Eds.), Leiderdorp, Reed Healthcare Communications, Netherlands 1-12 (1992).
10. S. A. McNally, J. A. Shepperd, C. V. Mann and J. P. Walczak, "The Results at Nine to Twelve Years of the Use of a Hydroxyapatite-coated Femoral Stem," *J. Bone Joint Surg. Br.*, **82** 378-82 (2000).
11. R. G. Geesink and N. H. Hoefnagels, "Six-year Results of Hydroxy-apatite Coated Total Hip Replacement," *J. Bone Joint Surg. Br.*, **77** 534-47 (1995).
12. A. Moroni, S. Toksvig-Larsen, M. C. Maltarello, L. Orienti, S. Stea and S. Giannini, "A Comparison of Hydroxyapatite-coated, Titanium-coated and Uncoated Tapered External-fixation Pins," *J. Bone Joint Surg. Am.*, **80** 547-54 (1998).
13. A. J. Perry, "Ion Implantation of Titanium Alloys for Biomedical and other Applications," *Surface Eng.*, **3** 154-60 (1987).
14. A. Piattelli, A. Scarano, M. Piattelli and L. Calabrese, "Direct Bone Formation on Sand-blasted Titanium Implants: An Experimental Study," *Biomater.*, **17** 1015-18 (1996).
15. D. M. Brunette, G. S. Kenner and T. R. L. Gould, "Grooved Titanium Surfaces Orient Growth and Migration of Cells from Human Gingival Explants," *J. Dent. Res.*, **62** 1045-48 (1983).
16. J. Lausmaa, B. Kasemo, H. Mattsson and H. Odelius, "Mutitechnique Surface Characterization of Oxide Films on Electropolished and Anodically Oxidized Titanium," *Appl. Surf. Sci.*, **45** 189-200 (1990).
17. H. B. Wen, J. R. de Wijn, F. Z. Cui and K. de Groot, "Preparation of Bioactive Ti6Al4V Surfaces by a Simple Method," *Biomater.*, **19** 215-21 (1998).
18. M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, "Compositional and Structural Dependence of Apatite Formation on Titania Gel in Simulated Body Fluid," *Sixth World Biomaterials*, 1308 (2000).
19. P. Li and K. de Groot, "Calcium Phosphate Formation within Sol-gel Prepared Titania *in vitro* and *in vivo*," *J. Biomed. Mater. Res.*, **27** 1495-500 (1993).
20. P. Peltola, M. Ptsi, H. Rahiala, I. Kangasniemi and A. Yli-Urpo, "Calcium Phosphate Induction by Sol-gel-derived Titania Coatings on Titanium Substrates *in vitro*," *J. Biomed. Mater. Res.*, **41** 504-10 (1998).
21. S. Seok, B. Ahn, K. Choi, T. Suh and Y. Yu, "The Coating of Photocatalytic TiO₂ on Metal and Glass using Alumina Sols as a Binder(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 621-27 (2001).
22. K. Cho, S. Kim and S. Kim, "Effect of Solvent on the Stability of Aqueous TiO₂ Sol and Characteristics of its Thin Film(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 660-66 (2001).
23. M. Jung, Z. Lee and H. Son, "Characterization of Transparent TiO₂ Powder and Thin Films through So-gel Process(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 252-58 (2002).
24. S. Hayakawa, K. Tsuru, C. Ohtsuki and A. Osaka, "Mechanism of Apatite Formation on a Sodium Glass in a Simulated Body Fluid," *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** 2155-60 (1999).
25. B. C. Yang, J. Weng, X. D. Li and X. D. Zhang, "The Order of Calcium and Phosphate Ion Deposition on Chemically Treated Titanium Surfaces Soaked in a Aqueous Solution," *J. Biomed. Mater. Res.*, **47** 213-19 (1999).
26. J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry and J. Li, "Variation of Oxide Films on Titanium Induced by Osteoblast-like Cell Culture and the Influence of an H₂O₂ Pretreatment," *J. Biomed. Mater. Res.*, **40** 244-56 (1998).