

2007년 12월
博士學位論文

은 이온 코팅에 의한 구강미생물
부착 억제 효과

조선대학교 대학원

치의학과

김 영 빈

은 이온 코팅에 의한 구강미생물 부착 억제 효과

Anti-adherence Effect of Oral Pathogen
on a Silver Ion Coating

2007年 12月 日

조선대학교 대학원

치의학과

김 영 빈

은 이온 코팅에 의한 구강미생물 부착 억제 효과

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함.

2007年 12月 日

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 영 빈

김영빈의 박사학위 논문을 인준함

위원장	부산대학교	교수	김형일	인
위원	조선대학교	교수	강동완	인
위원	조선대학교	교수	황호길	인
위원	조선대학교	교수	고영무	인
위원	조선대학교	교수	최한철	인

2007年 12月 日

조선대학교 대학원

목 차

<i>ABSTRACT</i>	vi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1절 저온플라즈마	3
1. 플라즈마의 개념	3
2. 플라즈마의 종류	3
3. 플라즈마 중합반응	4
4. 플라즈마 중합반응의 장점	5
5. 플라즈마 표면개질	9
가. 고분자의 표면개질	9
나. 고분자의 소재분야	10
다. 접착력 향상	10
라. 수분, 기체 및 조그만 분자들의 차단막코팅	12
마. 금속 및 무기소재분야	13
(1) 부식장치	13
(2) 내마모성 필름코팅	14
바. 생체재료	14
6. 접촉각	15
가. 접촉각의 개념	15

나. 접촉각의 종류	16
(1) 정접촉각	16
(2) 동접촉각	18
제 3 장 실험	20
1. 실험재료	20
2. 플라즈마 반응기	20
3. 플라즈마 중합반응	21
4. 은 이온 치환반응	21
5. 표면분석	21
제 4 장 실험결과 및 고찰	24
1. 플라즈마 표면개질	24
2. 은 이온 치환반응	29
3. 구강미생물에 대한 항균평가 및 세포독성 평가	31
제 5 장 결론	35
참 고 문 헌	36

LIST OF TABLES

Table 1. Classification of plasma applications	6
Table 2. The experimental conditions of plasma polymerization..	23
Table 3. Contact angle of AA coated titanium surface as a function of plasma power	27

LIST OF FIGURES

Fig. 1. States of matter by temperature	7
Fig. 2. Category of plasma by electron density and temperature	7
Fig. 3. Bicyclic step-growth mechanism of plasma polymerization....	8
Fig. 4. Hydrophilic state (High Energy)	17
Fig. 5. Hydrophobic state (Low Energy)	17
Fig. 6. Schematic of plasma reactor	22
Fig. 7. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 30W for 20min	25
Fig. 8. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 40W for 20min	25
Fig. 9. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 50W for 20min	26
Fig. 10. SEM images of cp-titanium surface (A) and PAA film coated titanium surface (B)	26
Fig. 11. EDX spectra of Ag ⁺ ion exchanged cp-titanium surface	29
Fig. 12. XPS spectra of Ag ⁺ ion exchanged cp-titanium surface	29
Fig. 13. Anti-adherent effect of <i>S. mutans</i> on Ag ⁺ coated titanium surface	31
Fig. 14. Anti-adherent effect of <i>P. gingivalis</i> on Ag ⁺ coated titanium surface	32
Fig. 15. Anti-adherent effect of <i>S. aureus</i> on Ag ⁺ coated titanium	

surface 33

Fig. 16. The result of cytotoxicity between titanium surface and
silver ion coated Ti surface 34

ABSTRACT

Anti-adherence Effect of Oral Pathogen on a Silver Ion Coating

Young-Bin Kim, D.D.S, M.S.D

Director : Prof. Ko Yeong-Mu, Ph. D., M.S.D.

Department of Dental Science

Graduate School of Chosun University

Commercially pure titanium has been adopted by the dental profession as a metal for crown, bridge, and dental implant for more than a decade, because of their high toughness and excellent biocompatibility. Ionic silver shows that highest antibacterial and anti-adherent activity among metal ions. Dental and orthopedic implants-related bacterial infection is a major rising clinical problem. In order to reduce the incidence of bacteria infection surrounding the infections, several biomaterial surface treatments have been proposed. Plasma treatment is currently used in surface and interface engineering for improving adhesion, hydrophobicity, hydrophilicity, printability, corrosion resistance, selectivity, or for surface etching and cleaning. The aim of this study was to investigate anti-bacterial activity of oral pathogens such as *Streptococcus mutans* ATCC 31989, *Porphyromonas gingivalis* ATCC 33277, and *Staphylococcus aureus* ATCC 29231 also cytotoxicity of MG-63 cells when silver ion released from pure titanium surface.

제 1 장 서 론

은 금속은 치과에서 사용되는 일반적인 원소중의 하나이다. 특히 은 이온 은 금속이온 중에서 가장 높은 항균성을 가지고 있고^{1,2)}, 다양한 종류의 은 화합물들은 시각감염과 화상치료에 국소적인 의용약품으로 사용되어져 왔다^{3,4)}.

현재 미국에서는 인공관절 및 인체 내 고정기구의 시술을 요구하는 환자의 수가 가파르게 상승하고 있다. 사백 사십만 이상의 사람은 적어도 한 개 이상의 체내 고정 장치를 장착하고 있고, 백 삼십만의 사람들은 인공관절을 장착하고 있다⁵⁾. 비록 정형외과와 치과 임플란트 시술의 성공이 골-임플란트 골 융합에 의존 한다 할지라도, 시술된 임플란트의 장기간 생존과 성공은 임플란트 주변 박테리아의 유무에 의하여 좌우된다고 할 수 있다. 임플란트 식립 후 박테리아 감염은 심각한 합병증을 유발한다.

비록 박테리아 감염이 임플란트 식립 실패에 대한 일반적인 이유가 되지 않을 지라도 엄청난 의료비용이나 사망률의 증가 그리고 환자만족도의 감소 원인이 될 수 있다⁶⁾.

임플란트 주변 감염의 발병률을 감소시키기 위하여 다양한 생체재료 표면처리방법들이 제안되었다. 이전연구들에서는 생체재료표면에 항균특성을 부여함에 있어서 재료표면에 기능기를 도입하여 공유 다중양이온부착^{7,8)}, 키토산 나노입자의 로딩 혹은 침적⁹⁻¹¹⁾, 그리고 임플란트표면에 암모늄 화합물이나, 요오드 혹은 실버(Ag)이온들의 코팅과 같은 표면처리방법들이 이용되었다¹²⁻¹⁵⁾.

Minocycline이나 Rifampin과 같은 항생제를 코팅한 임플란트에 관한 연구결과는 silver sulfadiazine-chlorhexidine이 코팅된 임플란트와 비교했을 때 세균부착의 감소에 더욱 효과적임을 보여 주었다¹⁶⁾. 그럼에도 불구하고 나름대로 은은 다양한 의용소재로 사용되어왔다¹⁷⁻³³⁾.

은은 박테리아 전자수송사슬의 대사효소의 sulfhydryl그룹과 박테리아복제를 방지하는 미생물 DNA와 결합하여 실험실적 연구에서 박테리아를 사멸로 이끈다고 보고되어 왔다²⁹⁾.

티타늄표면의 골 융합을 개선시키기 위하여 많은 표면개질법이 제안되어왔다. 플라즈마 표면개질법은 표면 및 계면공학에서 접착성, 친수성, 소수성, 내부식성 그리고 선택적으로 표면에칭 및 세정성을 개선시키기 위하여 사용되어져 왔다³⁴⁻³⁶. 플라즈마 기술의 주요원리는 전자기장에 의해 이온화되고 여기된 분자라디칼들이 재료의 표면과 반응하는 것이다. 이들 이온들과 라디칼들은 재료표면에 에칭, 스퍼터, 증착되고 결론적으로 재료의 표면특성이 개질된다. 플라즈마 기술은 상온이며 환경 친화적이다. 이러한 특징들로 인해 플라즈마기술은 금속, 합금판, 고분자 필름, 종이, 유리 및 특별한 재료를 포함하는 거의 모든 재료에 표면개질 및 박막증착에 이용되고 있다. 플라즈마의 물리적, 화학적 특성은 가스압력, 온도, 유속, 화학종, rf power, 반응기 형태 및 전극설계 등 많은 변수에 의존한다. 고분자 생체재료는 세포연구 및 조직공학에 광범위하게 사용되고 있다. 대부분의 경우, 고분자재료에 생체분자를 부착하거나 기능을 도입하는 하는 것 또는 필요한 표면특성을 부여하는데 표면개질 혹은 기능화를 수행한다. 재료표면에 폴리아크릴산(poly acrylic acid, PAA)을 그래프팅 하는 방법은 편리하고 광범위하게 쓰이는 기술이다³⁷⁻⁴⁰. 이 방법은 생물학적 응용을 위한 표면개질 및 기능기도입의 기초적인 기술로 사용되어 왔다. 대부분의 생체분자들은 PAA사슬 말단의 카르복실기(-COOH)와 반응을 통하여 결속 될 수 있다^{41,42}.

본 연구에서는 임플란트의 주요소재인 티타늄표면에 플라즈마 중합반응을 이용하여 폴리아크릴산을 코팅하고, 이를 은 용액에 침전하여 은 이온과 카르복실기의 수소 이온을 치환한 다음, 은 이온의 방출에 따른 구강미생물의 항균효과를 조사하고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 저온 플라즈마

1. 플라즈마의 개념

재료공정에 있어서 저온 플라즈마의 사용은 야금에서부터 컴퓨터의 칩, 그리고 금속, 반도체, 고분자를 포함하는 폭 넓은 다양한 물질의 커버까지 상당히 많은 기술 분야에서 사용되어져 왔다. 플라즈마는 고체, 액체, 기체와 구분되는 물질의 제4의 상태라고 할 수 있고, 중성입자와 전하를 띤 입자들의 준 중성(quasi-neutral)기체로 정의한다. Figure 1은 온도에 따른 물질의 상태를 나타낸다. 저온 플라즈마는 에너지와 흐름을 조절할 수 있는 양이온, 중성이온, metastable species, 전자, photon과 같은 활동적인 입자의 균일한 흐름을 만들 수 있다. 기질은 플라즈마 처리되어진 계면에 물리적 그리고 화학적 조성을 주는 활동적인 입자와 충돌에 접하게 된다. 플라즈마 sheath를 통해 가속화된 이온에 의한 계면의 충돌은 계면에서 발생하는 공정에 영향을 줄 수 있고 증착된 필름과 처리된 계면의 성질에 영향을 줄 수 있다. 물리적 조성은 막을 etching 하는 동안 방향성을 줄일 수 있고 혹은 표면 반응 단계를 촉진시킴으로서 증착된 필름의 성질을 바꿀 수 있다.

플라즈마 공정의 사용은 습식공정 기술의 사용에 있어서 생기는 문제점들을 피하기 위한 필요성 때문에 확대되고 있다. Table 1에 저온 플라즈마의 응용에 대해 요약해 놓았다. 응용은 공급된 가스의 유형, 계면의 반응의 생성물, 그리고 이온 충격의 강도에 따라 구분할 수 있다.

2. 플라즈마의 종류

플라즈마에는 두 종류가 있는데, 하나는 이온화 정도가 높고 구성 요소들이 열역학적으로 평형 상태에 있으며 평균온도가 수 만도에 달하는 “고

온 플라즈마”이고 다른 하나는 이온화 정도가 극히 미미하고(이온 농도; 10^{-5} - 10^{-6})구성요소들이 역역학적으로 평형을 이루고 있지 않으며 평균온도가 상온보다 약간 높은 “저온 플라즈마”이다. 플라즈마 중합에 사용되는 플라즈마는 후자의 저온 플라즈마(low temperature plasma 또는 cold plasma)”이다. Figure 2는 전자밀도와 온도에 따른 플라즈마의 분류를 나타낸다.

저온 플라즈마는 저압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면 손쉽게 얻을 수 있다. 이 때문에 플라즈마 중합은 한 때 “glow discharge polymerization” 으로 불리기도 하였다.

저온 플라즈마는 다시 기체 및 증기들의 종류에 따라 세 그룹으로 분류될 수 있다. 첫 번째는 불활성 기체들의 플라즈마로서 화학 반응이 거의 일어나지 않는다. 두 번째는 수소, 산소, 질소, 이산화탄소 등과 같이 아주 간단한 기체들의 플라즈마로서 각종 반응기들이 생성되어 주위의 고체 표면과 화학반응들을 일으키지만 고분자 물질은 생성되지 않는다. 세 번째는 그 이외의 모든 기체 및 증기들의 플라즈마로서 화학 반응과 함께 고분자 물질이 생성되는 플라즈마 중합용 플라즈마이다. 플라즈마 중합을 이용하면 메탄과 같이 특정한 반응기들을 가지고 있지 않는 비활성 기체들의 중합도 가능하다.

3. 플라즈마 중합반응

플라즈마 중합반응은 기체 및 증기들의 분자들이 플라즈마 상태에서 반복적으로 활성화-비활성화 (consecutive activation-deactivation)단계를 거치면서 고분자로 성장해 가는 과정이라 볼 수 있다. 반응기에 주입된 기체나 증기의 분자들이 플라즈마 내에 존재하는 전자, 이온, 광자 등과 같이 높은 에너지를 가지고 있는 입자들과 충돌하여 에너지를 흡수하는 활성화 단계에서는 들뜬 상태의 분자들, 자유 라디칼, 이온, 이온-라디칼 등과 같은 반응기들이 생성되고, 비활성화 단계에서는 이렇게 생성된 반응기들이 낮은 에너지 상태에 있는 분자들 또는 주위의 고체 표면과 충돌하여

에너지를 방출하면서 더 큰 분자로 결합해나간다. 비 활성화된 분자들은 또 다시 활성화될 수 있으며 이 과정은 플라즈마 조건이 사라질 때까지 반복된다. Figure 3은 플라즈마 중합반응의 2단계 메카니즘을 단순하게 나타낸 모식도이다.

4. 플라즈마 중합반응의 장점

- 가) 기체나 증기와 같이 가장 기초적인 소재로부터 마지막 처리 단계까지 한 과정에서 이루어진다.
- 나) 0.01 μm 두께의 초박막일지라도 아무런 흠이 없이 균일하게 코팅할 수 있다.
- 다) 단량체가 반응기들을 가지고 있지 않더라도 중합 시킬 수 있으므로 선택할 수 있는 코팅소재의 폭이 넓다.
- 라) 진공에서 안정한 물질이면 어떠한 물질에도 코팅 할 수가 있다.
- 마) 코팅된 박막의 접착력이 우수하다.
- 바) 건식 방법이므로 용매에 의한 환경오염이 없다.
- 사) 코팅 소재와 에너지의 소비량이 적어 경제적이다.

Table 1. Classification of plasma applications

	Inert gas plasma	Reactive gas plasma	
		Non-volatile surface product	Volatile surface product
Low ion bombardment	Plasma cleaning	plasma oxidation, Surface activation, Surface hardening, Polymerization, Film depositon	Surface activation, Plasma ashing, Plasma etching
High ion bombardment (high negative bias)	Sputtering, Sputter etching	Reactive sputter etching	Reactive ion etching

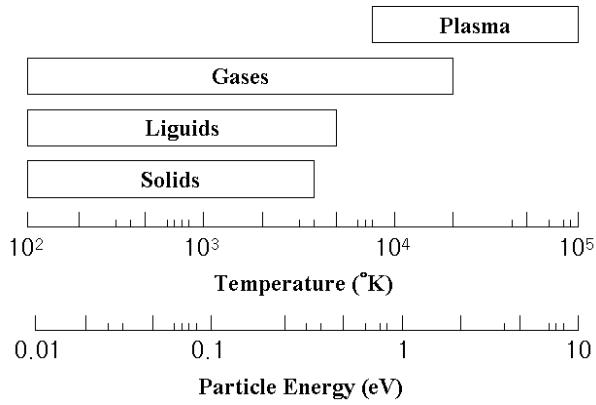


Figure 1. States of matter by temperature.

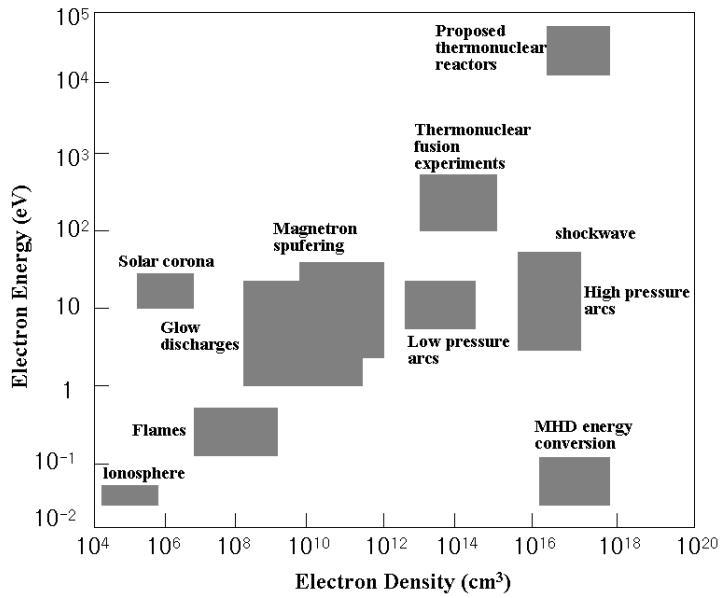


Figure 2. Category of plasma by electron density and temperature.

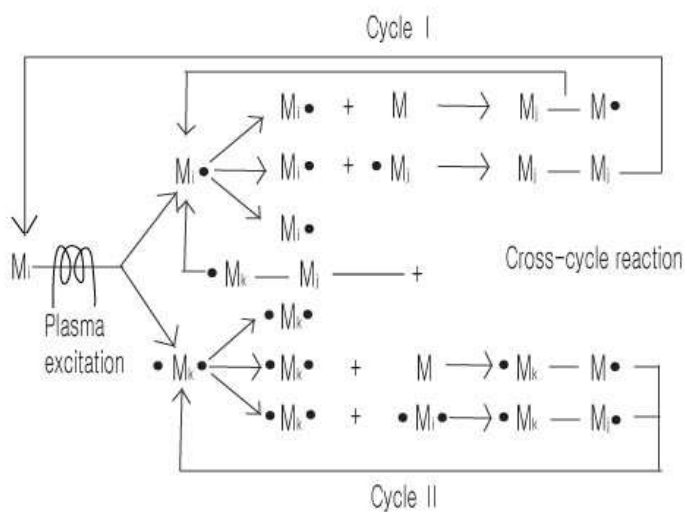


Figure 3. Bicyclic step-growth mechanism of plasma polymerization.

5. 플라즈마 표면개질

가. 고분자의 표면개질

고분자의 계면 활성화를 위해 저온 플라즈마를 사용하는 것은 이미 1968년 Beauchamp와 Buttrill에 의해 제시되었다. 고분자끼리 혹은 다른 물질과의 접착은 일반적으로 어렵다. 화학적 활성이 없고 열 안정성, 그리고 절연 성질이 있는 것으로 알려진 fluoropolymer와 같은 고분자는 다른 물질과 결합하지 않는 낮은 계면 장력을 가진다. 플라즈마 계면 처리는 내부 성질에는 영향이 없이 향상된 결합을 얻기 위해 고분자의 계면 성질을 개질한다. 고분자 계면의 성질을 개질하는데 사용된 방법으로는 계면 활성화, 증착, 그래프팅과 같은 것들이 있다.

적당한 플라즈마에 고분자가 노출되면 고분자의 계면 혹은 계면 층의 물리적 그리고 화학적 변화를 일으킬 수 있다. 이러한 변화는 좀 더 반응성 있는 계면을 만들고 젖음 성질과 가교결합, 그리고 분자량에 영향을 준다. 계면 처리된 고분자는 젖음 성질과 접착성, barrier protection, 재료 선택성, 그리고 심지어는 생체적합성까지 필요한 성질을 갖게 된다. 고분자의 계면 활성화는 활성을 가진 플라즈마 입자와 고분자 계면과의 상호작용에 토대를 두고 있다. 플라즈마 활성화는 산소, 질소, 질화물, 암모니아 혹은 비활성 가스와 같이 중합되지 않는 가스에서 여기 된 플라즈마를 사용한다. 에너지를 갖은 입자와 고분자 계면의 충돌은 계면의 공유결합을 깨고 처리된 고분자의 계면에 라디칼을 형성한다. 이 계면의 라디칼은 기질의 계면에 다양한 화학적 기능성 그룹을 형성하기 위해 플라즈마의 활성 종과 반응을 한다. 계면의 오염물질과 약하게 싸여진 고분자 층은 반응기의 펌프에 의해 제거된다. 몇 십분 동안 산소와 질소 플라즈마 처리를 하게 되면 대부분의 고분자에 친수성을 만들 수 있다. 활성이 있는 플라즈마 종은 고분자 계면을 공격하고 카르보닐과 카르복실, 하이드록실, 그리고 아미노 그룹과 같은 친수성이 있는 그룹을 고분자의 계면에 형성하게 된다. Inagaki는 친수 개질에 중요한 역할을 하는 전자와 이온 종보다 더 나은 라디칼 종을 보고하였다. 산소 플라즈마에서 다

양한 재료의 처리는 계면의 젖음 성질과 접착성을 향상시킬 수 있는 방법 중 하나이다. 플라즈마 처리는 접착성을 증가 시키는 극성 그룹을 고분자의 계면에 주입 시킨다. 산소 중은 처리된 고분자의 계면에서 그들 스스로 합쳐질 수 있다. 그러나 고분자의 분해와 가교결합 또한 산소 플라즈마에서 일어난다. 산소 라디칼에 의해 개질된 폴리에틸렌의 계면은 산소 플라즈마에 직접적으로 드러나 개질된 것과 같이 기능성 그룹을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 두 처리는 고분자의 계면에 카르보닐과 카르복실 그룹을 형성하고 산소 플라즈마 처리된 고분자의 계면에는 매우 작은 양 (0.02 %)의 하이드록실기 그룹을 만든다. 플라즈마 처리된 계면은 좋은 접착성을 보인다.

나. 고분자의 소재분야

고분자 물질들은 플라즈마 영향권 내에 놓이면, 플라즈마에서 생성된 높은 에너지의 입자들과 자외선의 영향을 받아 표면에 자유 라디칼들이 생성된다. 이 자유 라디칼들은 플라즈마 중합으로 성장하고 있는 플라즈마 고분자 박막과 화학 결합을 이루기 때문에 플라즈마 고분자 박막은 고분자 물질들의 표면에 grafting된다고 볼 수 있다. 따라서 고분자 물질들의 표면을 개질할 때 박막 자체의 접착력은 우려할 필요가 없으며, 표면 개질의 목적에 따라 코팅할 박막의 종류를 선택하면 된다.

다. 접착력 향상

폴리올레핀을 위시한 대다수의 고분자 소재들은 페인트나 잉크 등을 도장하거나 접착제 등을 사용하여 다른 소재들과 접합하고자 할 때 접착력이 떨어지는 문제점을 안고 있다. 페인트나 잉크 등이 강하게 접착되려면, 우선 이들이 잘 적시도록 피착제의 표면에너지가 높아야 하고, 피착제의 표면에는 페인트나 잉크의 고체 성분들과 화학 결합, 수소 결합, 극성 결합, 또는 acid-base interaction 등과 같은 강한 결합을 일으킬 수 있는 기능기가 존재하여야 하는데, 대부분의 고분자 소재들은 표면에너지가 낮은 편이며 반응성

도 거의 없기 때문이다. 고분자 소재들의 표면에너지와 반응성을 높이기 위한 노력은 오래 전부터 시작되어 화학 처리 등 여러 가지 방법들이 이용되어 왔으나, 최근에는 화염 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리와 같은 건식 방법에 보다 많은 관심이 집중되고 있다. 하지만 이러한 방법들도 몇 가지 단점을 지니고 있는데, 플라즈마 중합은 이러한 단점들을 보완해줄 수 있다.

화염이나 코로나 방전 처리는 주로 고분자 소재들의 표면을 산화시키는 방법이라 볼 수 있다. 따라서 산화물 이외의 기능기를 도입하기가 어렵다. 또한, 각종 산화물들이 동시에 생성되므로 원하는 특정 산화물 한 가지만을 도입할 수 없다. 플라즈마 처리(고분자 물질이 생성되지 않은 저온 플라즈마)의 경우에는 암모니아와 같이 산소가 포함되어 있지 않은 기체를 사용하면 산화물 이외의 기능기도 도입할 수 있다. 하지만 특정 기능기 한 가지만을 선택적으로 도입할 수 없기는 마찬가지이다. 플라즈마 중합을 이용하면 이러한 문제점을 해결할 수 있는데, 그 예로서, C(O)OH 기를 선택적으로 도입하고자 할 경우에는 아크릴산을, 그리고 NH₂ 기를 선택적으로 도입하고자 할 경우에는 diaminocyclohexane을 적절한 공정 조건 하에서 플라즈마 중합시키면 된다. 폴리에틸렌에 아크릴산을 플라즈마 중합시켜 높은 밀도의 C(O)OH 기를 도입할 경우에는 물과의 접촉각을 15°까지 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다.

화염, 코로나 방전 및 저온 플라즈마로 처리된 고분자 소재들의 표면 화학 구조는 노화 현상(ageing)을 보이는 경우가 많다. 이는 각 분자들과 한 분자 내의 화학 그룹들이 가지고 있는 이동성 때문으로, 표면에 있던 분자 또는 화학 그룹들이 주위의 환경이 변함에 따라 내부로 숨어버릴 수 있기 때문이다. 폴리올레핀과 같이 골격을 구성하는 탄소 원자들이 단일 결합으로 이루어져 있으며 가교가 되어있지 않은 선형 고분자들의 분자들은 비록 느린 속도일지라도 끊임없이 움직이고 있으며, 분자의 축을 중심으로 하여 회전도 쉽게 일어날 수 있다. 플라즈마 고분자들은 가교되어 있기 때문에 이러한 문제점을 최소화 시킬 수 있다.

고분자 소재들은 다른 종류의 고분자 또는 금속 등과 접착제로 접합되어 사용되는 경우가 많은데, 이 경우 어느 한쪽 또는 양쪽에 플라즈마 고분자 박막을 입히면 접착력을 크게 향상시킬 수 있다. Inagaki 등은 폴리에틸렌,

테플론, 알루미늄 및 스테인리스 스틸 판에 메탄, 에틸렌, 및 아세틸렌 플라즈마 고분자를 입히고, 접착제를 사용하여 플라스틱/ 플라스틱 및 플라스틱/ 금속의 접합 조인트를 만들어 접착력을 특정한 결과 접착력이 3-10배까지 향상됨을 볼 수 있었다. 이러한 접착력의 향상의 예는 많으나, 여기에서 특히 강조되고 있는 것은 접착력 향상의 효과가 접합 조인트가 처해있는 환경에 따라 달라진다는 것이다. 접착 후 바로 측정했을 때에는 아세틸렌, 에틸렌, 메탄 플라즈마 고분자 순으로 나타났던 접착력 향상 효과가 접합 조인트들을 70도의 물에 담근 후에 측정했을 때에는 반대로 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 플라즈마 고분자 순으로 나타났다.

라. 수분, 기체 및 미세 분자들의 차단막 코팅

일반적으로 고분자 소재들은 금속이나 무기 소재들에 비하여 조직이 치밀하지 못하기 때문에 수분 및 기체들의 투과성이 높은 편이다. 이점은 포장용 필름이나 포장 용기의 소재로서 고분자 소재들이 가지고 있는 가장 큰 취약점인데, 플라즈마 중합을 이용하면 이 문제를 극복할 수 있으리라 본다.

플라즈마 고분자들은 고정 조건에 따라 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가질 수 있어 수소와 같이 아주 조그만 분자들도 차단할 수 있다. 플라즈마 고분자들의 산소, 수소, 이산화탄소 및 수분에 대한 투과도는 대략 10^{-14} - 10^{-12} cm^3 (STP) $\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ 정도이며, diamond-like carbon 필름의 경우에는 이보다 더 낮은 것으로 알려져 있다. 이렇게 낮은 투과도 때문에 25 μm 두께의 폴리에틸렌에 플라즈마 고분자 박막을 0.2 μm 정도만 입혀도 폴리에틸렌의 투과도는 거의 1/100로 줄어들게 된다.

플라즈마 고분자 박막은 또한 플라스틱에 들어있는 각종 첨가제들이 밖으로 확산되어 나오는 것을 막는데 효과적이다. PVC를 유연하게 만들기 위해 첨가되는 가소제를 예로 들 수 있는데, Iriyama는 가소제가 들어있는 PVC에 플라즈마 고분자 박막을 입힘으로써 가소제의 손실을 가열된 오븐에서는 47%까지 용매에 의한 추출의 경우에는 98%까지 줄일 수 있었다. 또한 난방용 배관 파이프를 쓰이는 폴리에틸렌 튜브에 첨가되어 있는 안정제가 뜨거운

물에 의하여 추출되어 나오는 것을 방지하는데 응용하기도 하였다.

마. 금속 및 무기소재 분야

(1) 부식장차

플라즈마 고분자 박막들은 우수한 접착력, 수분 및 기체 차단성 및 표면안정화 특성을 가지고 있기 때문에 각종 금속 소재들이나 metal halide와 같은 광학 소재들의 부식방지용 보호막으로 아주 적합하며, 매우 얇은 박막이고 페인트 등과의 접착력이 우수하기 때문에 부식 방지와 동시에 primer 역할을 할 수도 있다.

플라즈마 고분자 박막들은 치밀한 조직을 가지고 있기 때문에 수분, 기체 등 모든 물질들에 대하여 매우 낮은 투과도를 가지고 있으며, 특히 organosilicon이나 fluorocarbon 플라즈마 고분자들은 소수성이 강하기 때문에 부식의 주범인 수분의 침투를 효과적으로 저지할 수 있다. 따라서 부식 물질들의 차단성이 매우 높은 편이다. 하지만 실질적인 부식 방지 효과는 이러한 부식 물질들의 차단성보다는 플라즈마 고분자들의 강한 접력과 표면안정화 특성에 기인한다고 볼 수 있다. 왜냐하면, 플라즈마 고분자들이 아무리 낮은 투과도를 가지고 있다고 하더라도 플라즈마 고분자 박막의 두께가 0.1 μm 정도밖에 되지 않기 때문에 실질적인 차단 효과는 그리 크지 않기 때문이다. 박막이 너무 두꺼울 경우에는 internal stress의 증가로 인하여 접착력이 약화됨에 따라 부식 방지의 효과는 오히려 더 떨어지고 있다.

일반적으로, 고분자와 금속 또는 무기물간의 접착력은 그리 좋다고 볼 수 없다. 하지만 플라즈마 고분자는 전기 에너지의 공급량이 높을 경우 매우 강한 접착력을 가질 수 있는데, 이는 atomic interfacial mixing(AIM)으로 설명된다. 즉, 에너지의 공급량이 높은 상태에서는 플라즈마 내에 존재하는 유기물들이 금속 또는 무기물의 표면에 박히거나 섞이게 되고, 플라즈마 고분자는 이렇게 섞여있는 유기물들과 화학 결합을 이루면서 박막으로 성장할 수 있기 때문에 강한 접착력을 가질 수 있다. 또한, 플라즈마 고분자는 진공 상

태에서 조그만 분자들이 흡착되면서 성장하기 때문에 계면에서의 원자간 접촉 면적도 매우 넓다고 볼 수 있다.

금속이나 무기물의 표면에 강한 접착력을 갖는 박막이 입혀지면 표면층의 원자들은 화학적으로 안정화되어 반응성이 떨어지므로 부식 물질들이 침투하더라도 이들에 의한 부식 반응 속도가 느려지게 된다. 또한, AIM 도중 표면층에 카바이드나 실리사이드와 같이 화학적으로 안정한 화합물이 생성되어 부식 반응이 느려질 수 있다.

(2) 내마모성 필름코팅

플라즈마 고분자들은 일반적으로 우수한 기계적 특성을 가지고 있다. 특히, 수소/탄소 수소의 혼합 가스를 사용할 경우에는 경도가 매우 높은 다이아몬드 또는 실리카와 유사한 구조를 갖는 박막을 코팅할 수 있다. 따라서 이러한 박막들을 절삭 공구와 같은 금속 소재들의 표면에 코팅할 경우 내마모성이 크게 향상된다. 내마모성을 향상시키는 또 하나의 방법으로는 높은 마찰계수를 가지고 있는 금속의 표면에 마찰계수가 낮은 플라즈마 고분자를 코팅하는 방법도 있다.

바. 생체재료 분야

플라즈마 중합은 인공 장기들의 생체적합성 향상에 응용될 수 있는데, 두 가지 방향으로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 생체적합성이 우수한 poly(ethylene oxide)나 헤파린 등을 grafting할 수 있도록 화학적으로 반응성이 강한 박막을 코팅시키는 것으로서, 높은 밀도의 NH_2 기를 포함하고 있는 플라즈마 고분자가 이 목적에 적합한 것으로 알려져 있다. 두 번째는 그 자체가 생체적합성이 좋은 박막을 코팅하는 것이다. 혈액성분들의 흡착은 피흡착체의 표면에너지가 Baier's window로 알려진 20-30 mJ/m^2 내에 있을 때 가장 약한 접착력을 가지며, 접착력이 약하면 흡착된 단백질들이 변성되기 전에 새로운 단백질들로 교체됨으로써 platelet의 성장이 둔화된다고 알려져

있다. 이 때문에 비교적 낮은 표면에너지를 가지고 있는 organosilicon과 fluorocarbon 플라즈마 고분자들이 주로 생체적합성 박막으로 연구되고 있다. 하지만 플라즈마 고분자의 생체적합성은 화학 조성보다는 잘 발달된 3차원 구조로 가교되어 있는 구조적 안정성에 기인하다는 견해도 있다.

플라즈마 중합은 또한 콘택트렌즈들의 표면 개질에 응용되고 있는데, 주로 눈물이 잘 적시도록 친수성 박막을 코팅하는 것이 일반적이다. 콘택트렌즈들의 표면을 친수성으로 개질하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 플라즈마 중합을 이용하면 ageing 효과를 줄일 수 있다. 플라즈마 중합은 또한 소프트 렌즈의 소재인 실리콘 고무가 가지고 있는 문제점인 이물질의 흡착에 의한 오염을 방지하는데 효과적인 것으로 알려져 있다. Ho 등은 실리콘 콘택트렌즈에 얇은 메탄 플라즈마 고분자 박막을 입힘으로써 산소의 투과도에 영향을 주기 않고 이물질의 흡착에 의한 오염을 방지할 수 있었다.

6. 접촉각

가. 접촉각의 개념

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말한다. 표면과 액체사이에서 이루는 접촉각의 측정은 접착 (adhesion), 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수 Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석기술이다

가) 접촉각(θ)은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정된다.

나) 낮은 접촉각 : 높은 젖음성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면에너지를 나타낸다.

다) 높은 접촉각 : 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면에너지를 나타낸다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 접합점에서 물방울 곡선의 끝점과 고체 표면의 접촉점에서 측정된다.

나. 접촉각의 종류

(1) 정접촉각 (Static Method)

정접촉각은 일반적으로 젖음성 측정을 위해 사용되어지며 주로 Sessile drop 방법을 이용하여 측정한다. 용액을 바꾸어 가면서 표면의 특성을 알아낼 수 있다. 장점으로서는 첫째, 물체의 한쪽면 만을 측정이 용이하고 둘째, 사용하는 시약의 양이 매우 적어서 경제적이며 셋째, 시편의 크기에 대체적으로 제한을 받지않는다는 것이다. 접촉각은 일반적으로 액체와 고체의 종류에 따라 다른데, 90℃보다 크면 액체는 고체표면을 적시지 않고, 작으면 적신다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호간 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타내게 된다. 이러한 관계를 성립하게 하는 방정식이 Young의 방정식인데, Young의 방정식은 평탄하고(smooth) 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도된 식으로 하나의 안정된 접촉각을 갖는다. 그러나 실제표면에서는 표면 거칠기(surface toughness), swelling현상, 고체 표면의 화학적 불 균질성 때문에 하나 이상의 접촉각을 나타내게 된다. 똑같은 물방울을 가지고도 측정 각도나 측정 방법에 따라서 약간의 오차가 생긴다. (+/- 2도) 결국 γ_{sv} 가 크면 표면은 젖음의 상태가 되며 접촉각이 낮아지게 된다. Figure 4와 figure 5는 친수기 상태와 소수기 상태를 나타낸 것이다.

Young's equation

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

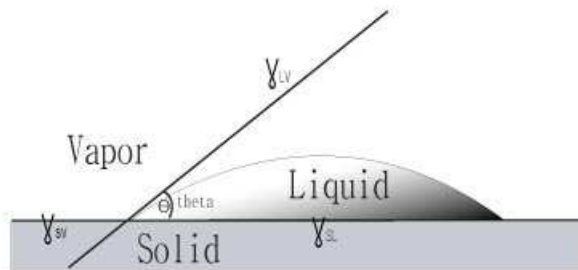


Figure 4. Hydrophilic state (High Energy).

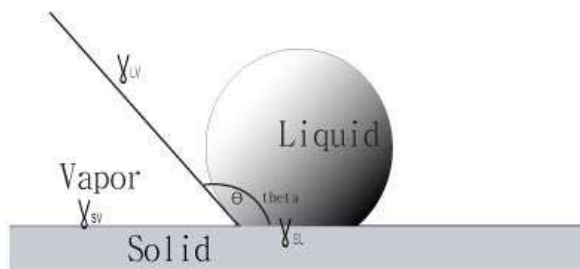


Figure 5. Hydrophobic state (Low Energy).

(2) 동접촉각

1) Wilhelmy plate method

- (가) 매우 정확하게 동접촉각을 측정해 낼 수 있다.
- (나) 시편이 시약에 들어갈 때의 각이 전진각이고 시편이 빠져나올 때의 각이 후진 각이다.
- (다) 용액의 표면장력을 측정할 경우 주로 사용된다.
- (라) 시편의 모양이 작은 직사각형의 형태를 유지, 양면이 균일해야 한다. (시편을 정확하게 만든다는 게 어렵다.)

2) Tilting method

- (가) 판을 기울임으로써 물방울이 기울어진 판에서 흐르기 직전의 값을 읽어낸다.
- (나) 흐르기 직전의 앞에 각을 전진 각, 뒤쪽의 각을 후진 각이라고 한다.
- (다) 전진각과 후진 각을 동시에 알아낼 수 있다.
- (라) 조작이 단순하다.
- (마) 판을 기울임으로 높이 차이가 생기고 이로 말미암아 중력에 기인한 오차가 증가할 수 있다.
- (바) 판을 기울일 경우 정확한 각도를 얻기가 힘들다.

3) Captive drop method

액체를 기관 위에 떨어뜨린 다음 바늘을 통해 액체의 양을 서서히 증가시키면서 고체-기체-액체의 3상의 계면을 관찰하는데 이때 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 전진 각(advancing angle), 그와 반대로 바늘을 통해 서서히 액체의 양을 감소시킴에 따라 3상의 계면이

움직이기 바로 직전의 각을 후진각 (receding angle)이라고 한다.

(가) 시편이 움직일 염려가 없어서 좋은 방법 이다.

(나) 기존 Sessil Drop 방법으로 가능하다.

제 3 장 실험

1. 실험재료

본 실험에서는 임플란트의 주요재료로 사용되는 티타늄 시편에 고분자 중합체를 코팅하고 은(Ag) 이온을 치환시켰다. 플라즈마 중합 단량체로는 AA (Acrylic Acid, 99.0%, JUNSEI. Co. Japan)를 사용하였고, 티타늄시편 표면에 카르복실기를 생성하기 위해 단량체인 아크릴산을 사용하였다. 은 이온 치환을 위한 은 용액은 AgNO_3 (0.1N, Aldrich Chemical Co.)용액을 사용하였다. 실험에 사용된 H_2O 는 2차 증류수를 사용하였고, 고순도 아르곤가스 (99.99%, 대성산업가스)를 사용하였다.

티타늄판은 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 의 크기로 절단하여 사용하였다. 아크릴판의 세척은 초음파 세척기 (ultra sonic, BRANSON-3210)로 아세톤과 에탄올용액에 20분간 세척 후 2차 증류수로 다시 10분간 세척하였다. 세척 후 건조기에 서 24시간 이상 건조시켜 사용하였다.

2. 플라즈마 반응기

플라즈마 중합반응은 관형 반응기(tublar reactor)에서 진행하였으며, 재질은 Pyrex 유리관으로 유리관의 양쪽을 스테인레스판 으로 막고 유리관의 바깥 둘레를 따라 구리판 전극을 설치하였다. 반응기 부피는 4435 cm^3 , 유리관 반응기 전체의 길이는 28 cm, 내경은 14.2 cm, 두께는 0.4 cm이고 두께 0.02 cm인 접지 전극 구리판의 너비는 11.5cm, 열 전극 구리판 너비는 5.7 cm로 하였다. 접지 전극은 진공 펌프 쪽 유리관 끝에서 2.5 cm 떨어진 위치에 고정시켰으며 접지 전극과 열 전극 사이의 거리는 2.3 cm이다. 플라즈마를 발생시키기 위해 RF 전력 공급 장치 (RF power supply, 13.56MHz, ST350)와 매칭 네트워크 (matching network, LC 1000, USA)를 이용하여 발생시켰다. 압력계이지 (Bratron 122B type, USA)와 압력기

록계(PDR-D-1 type, digital readout from MKS, USA)를 사용하여 반응기내 압력 증가량을 측정하였다. 진공펌프는 로터리 펌프 (PHI type, 3/4HP, RPM 1725, Marathon electric)를 사용하였다. Figure 6은 플라즈마 반응기의 개략도를 나타낸 것이다.

3. 플라즈마 중합반응

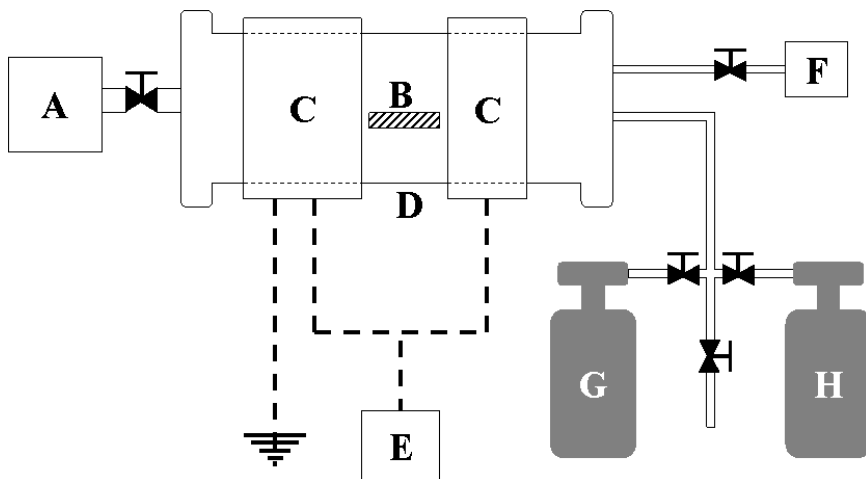
플라즈마 중합반응은 유리재질의 샘플 고정대위에 티타늄 판을 고정시키고 로터리펌프를 이용하여 50 mtorr 이하까지 배기한 후 Ar 플라즈마로 전 처리하여 표면을 활성화시킨다. 그 후 증기 상태의 아크릴산 단량체를 니들밸브를 이용하여 일정한 유량으로 유입시킨 후 RF 전력 공급 장치로 플라즈마를 발생시켜 적절한 시간동안 플라즈마 중합을 시킨다. 아크릴산 플라즈마 중합조건은 Table 2에 나타내었다. 티타늄시편표면의 유기물이나 오염물을 제거하기 위하여 플라즈마 반응기에 넣고 이르곤 가스를 주입하여 60W, 5분 동안 전처리를 하였다. 플라즈마 중합공정은 아크릴산 단량체의 유량을 일정하게하고 티타늄표면과의 접촉성과 중합도를 향상시키기 위해서 플라즈마 처리를 2 step으로 나누어 실시하였다. 제 1단계 플라즈마처리 조건은 80W에서 5분간 처리하였고, 2단계는 20W, 30W, 40W, 50W, 60W에서 각각 20분간 실시하였다. 플라즈마 표면개질 처리를 마친 티타늄시편은 표면에 생성된 폴리아크릴산의 존재를 확인하기위하여 FTIR-ATR를 이용하여 분석하였고, 접촉각을 측정하였다.

4. 은 이온(Ag^+) 치환반응

플라즈마 중합반응을 마친 티타늄표면은 폴리아크릴산이 코팅되어 카르복실기로 표면이 개질된다. 이 티타늄시편을 질산은 용액 (0.1N)에 30분 동안 침적하여 은 치환반응을 시킨다.

5. 표면분석

티타늄 표면의 폴리아크릴산은 FTIR/ATR(Jasco-430, MIRacle Accessory, Japan)을 이용하여 분석하였으며 티타늄 표면관찰은 SEM으로 분석하였다. XPS, EDX로 표면의 구성 원소들을 확인하였다. 표면의 카르복실기에 의한 친수성의 변화를 확인하기 위해 접촉각 측정(ERMA-INC, G-I, Japan)을 사용하였다.



A	: vacuum pump	E	: R.F generator
B	: sample	F	: pressure gauge
C	: electrode	G	: gas
D	: chamber	H	: gas

Figure 6. Schematic of plasma reactor.

Table 2. The experiment conditions of plasma polymerization

	Pre-treatment	First step	Second step
Used gas	Argon	Acrylic acid	Acrylic acid
Plasma discharge power	60 W	80 W	20 W - 60 W
Plasma treatment time	5 min	5 min	20 min

제 4 장 실험결과 및 고찰

1. 플라즈마 표면개질

Figure 7-9는 플라즈마 파워가 각각 30W, 40W, 50W로 변화시켰을 때 폴리아크릴산의 카르복실기(C=O) 피크의 변화를 나타내었다. 카르복실기를 나타내는 C=O 피크는 1700cm^{-1} 근처에서 관측되었다.

또한 티타늄표면에 코팅된 폴리아크릴산박막의 용해도를 조사하기위하여 PBS(phosphate buffer solution)에 60분간 넣고 건조한 후 다시 FTIR 분석한 결과, 20W와 60W 처리조건에서 코팅된 폴리아크릴산박막은 거의 용해되었음을 알 수 있었다 (C=O피크가 나타나지 않았다). 이것은 20W에서는 플라즈마파워가 너무 약해서 중합반응이 충분히 진행되지 않았다고 사료되며, 60W 이상에서는 플라즈마파워가 너무 강해서 중합반응 도중에 고분자 사슬의 가교결합이 끊어졌을 가능성이 크다고 생각된다.

결과적으로 figure 7에서 나타난 것처럼 30W의 경우에 가장 강한 C=O 피크를 보이며 플라즈마파워가 증가 할수록 C=O 피크의 크기가 감소되는 것을 알 수 있었다. Table 3은 플라즈마 파워의 변화에 따른 티타늄시편표면의 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 30W 일 때에 접촉각이 가장 낮고 플라즈마 파워가 증가 할수록 접촉각이 증가되는 것을 알 수 있었다. 이것은 표면에 카르복실기가 많이 존재 할수록 친수기로 변한다는 이론과 일치한다고 사료된다. Figure 10은 티타늄시편표면(A)과 폴리아크릴산 (PAA)이 코팅된 시편(B)의 표면형상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 사진에서 보이는 것처럼 PAA 고분자박막이 코팅되었음을 알 수 있었다.

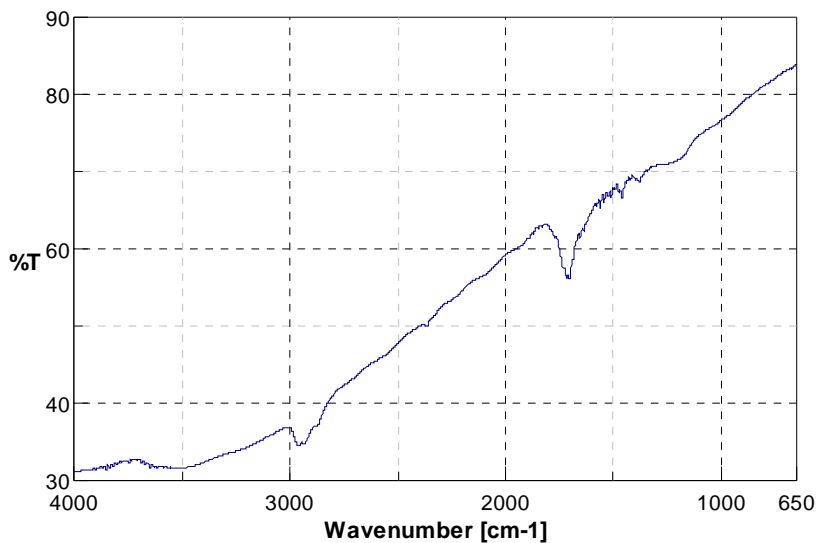


Figure 7. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 30 W for 20 min.

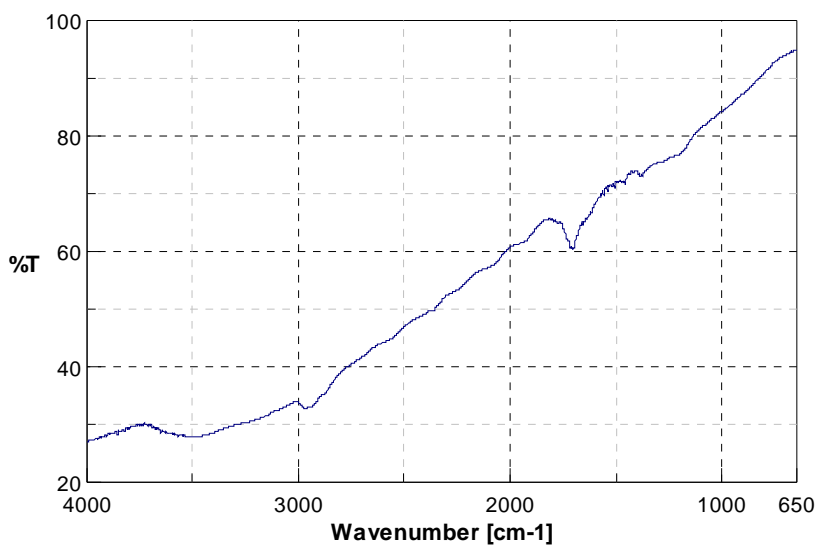


Figure 8. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 40 W for 20 min.

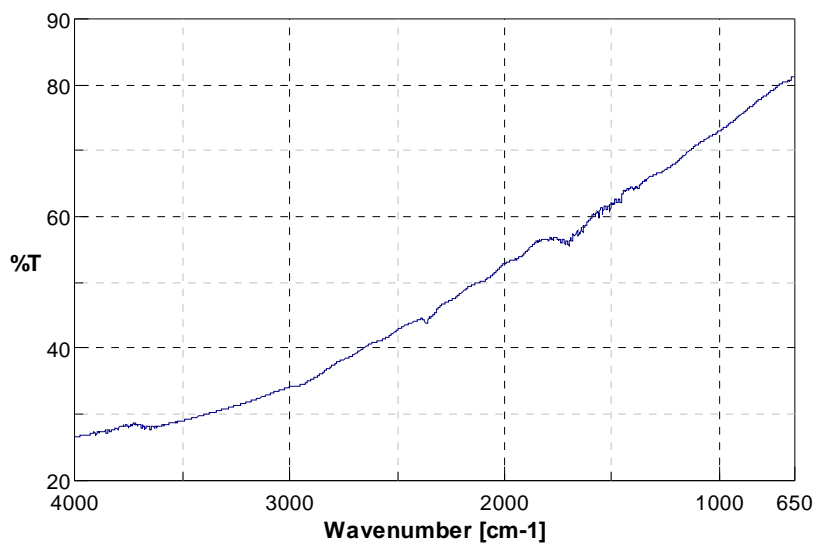


Figure 9. FTIR spectra of as PAA-coated titanium at plasma power 50 W for 20 min.

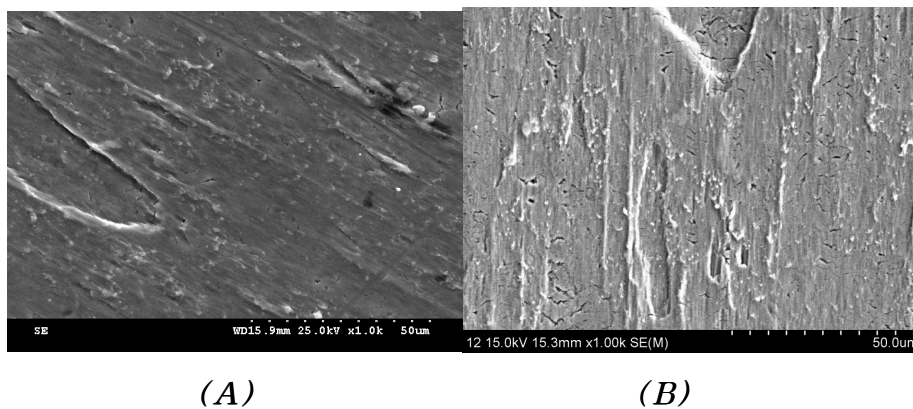


Figure 10. SEM images of cp-titanium surface (A) and PAA film coated titanium surface (B).

Table 3. Contact angle of AA coated titanium surface as a function of plasma power

Run	Plasma power (W)	Contact angle (°)
1	20 W	62
2	30 W	38
3	40 W	42
4	50 W	49
5	60 W	58

2. 은 이온 치환반응

저온 플라즈마 표면개질 처리를 하여 티타늄표면에 폴리아크릴산 (PAA)박막을 코팅하고, 이 시편을 0.1N 질산은 (AgNO_3)용액에 30분 간 침적하여 카르복실기의 수소이온(H^+)와 은 이온(Ag^+)를 치환하여 티타늄표면에 다수의 $-\text{COOAg}^+$ 그룹이 존재하여 은 이온에 의한 항균효과를 기대 할 수 있다. 또한 은 치환반응의 결과를 분석하기위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)와 EDX를 사용하였다. Figure 11은 EDX결과를 나타낸 것이다. 은 치환반응이 일어나 시료표면의 은 이온 존재를 확인 할 수 있었다. 그러나 좀 더 자세히 분석하기위하여 XPS 분석을 하였다. Figure 12는 XPS 결과 중에서 은 성분 (Ag 3d 5, Ag 3d 3)피크가 각각 368.5와 374.5 eV의 결합 에너지를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다. 이것은 은 이온이 카르복실기와 치환반응이 잘 일어나 표면이 은 이온이 존재하는 것으로 생각된다.

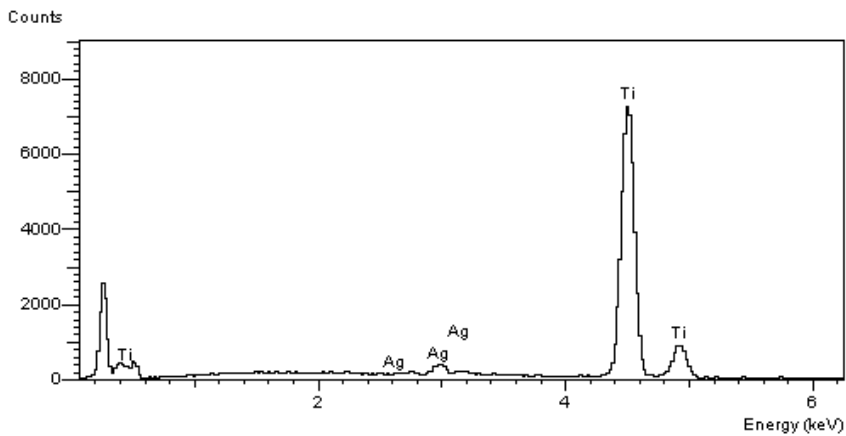


Figure 11. EDX spectra of Ag^+ ion exchanged cp-titanium surface.

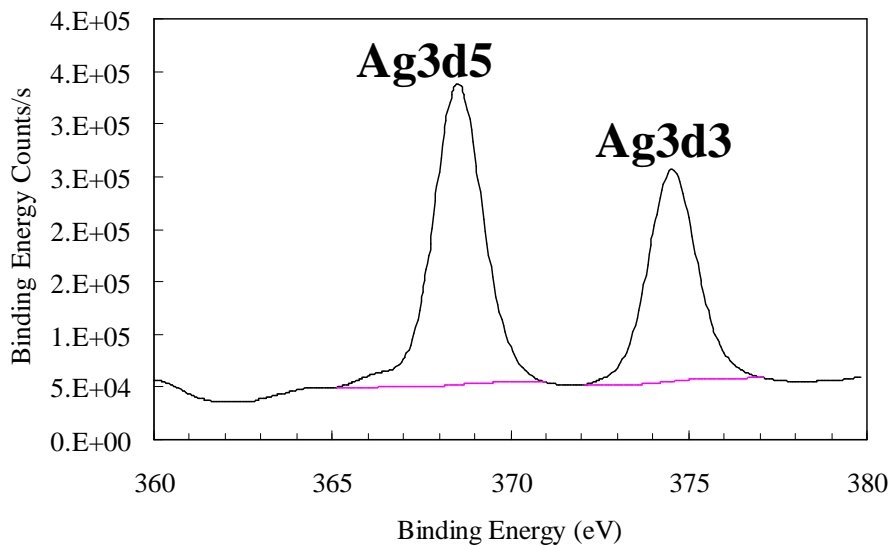


Figure 12. XPS spectra of Ag^+ ion exchanged cp-titanium surface.

3. 구강미생물에 대한 항균평가 및 세포독성평가

항균평가실험에 사용된 구강 미생물은 *Staphylococcus aureus* ATCC 29231, *Streptococcus mutans* ATCC 31989, 및 *Porphyromonas gingivalis* ATCC 33277 이며 미생물 구입은 KCCM에서 하였다. 각각의 티타늄시편 (1cm x 1cm)은 실험군과 대조군으로 나누어 12 well plate(SPL, Daejeon, Korea)에서 평가하였다. 2 ml의 미생물 희석액을 각각의 well에 넣고 37°C에서 3시간 동안 배양하였다. 3시간 후 시편의 표면에 부착되지 않은 미생물을 추출하기 위하여 PBS용액으로 부드럽게 세척하였다. 세척 후 시편은 5 ml PBS용액이 담긴 튜브에 넣고 강하게 30초 동안 교반하여 시편표면에 부착된 미생물을 떼어낸다. 살아있는 미생물은 Agar 배지에 도말 한 후 37°C에서 24 시간 동안 배양한다. 마지막으로 실험군과 대조군의 CFU(colony forming unit)를 센다. Figure 13은 *S. mutans* ATCC 31989의 항균효과를 나타내었다. 대조군은 각각 티타늄시편과 폴리아크릴산이 코팅된 시편으로 하였고, 실험군은 은 이온이 치환된 시편으로 하였다. 대조군에 비하여 실험군의 경우가 현저하게 미생물이 부착되지 않았음을 알 수 있었다. Figure 14는 *P. gingivalis* ATCC 33277의 항균효과를 나타내었다. *S. mutans*에 비해서 항균 효과가 더 좋게 나타났다. Figure 15는 *S. aureus* ATCC 29231의 항균효과를 나타내었다. 세 종류의 구강미생물 중에서 *P. gingivalis* 가 가장 좋은 항균 효과를 나타내었다.

또한 은 이온의 방출에 의한 세포독성을 조사하기 위하여 유사조골세포인 MG-63세포주를 이용하여 MTT 평가를 한 결과 실험군과 대조군의 별반 차이를 발견 할 수 없었다. Figure 16은 은 이온이 치환된 시편에 대한 MG-63 세포주 MTT 실험결과를 도시하였다.

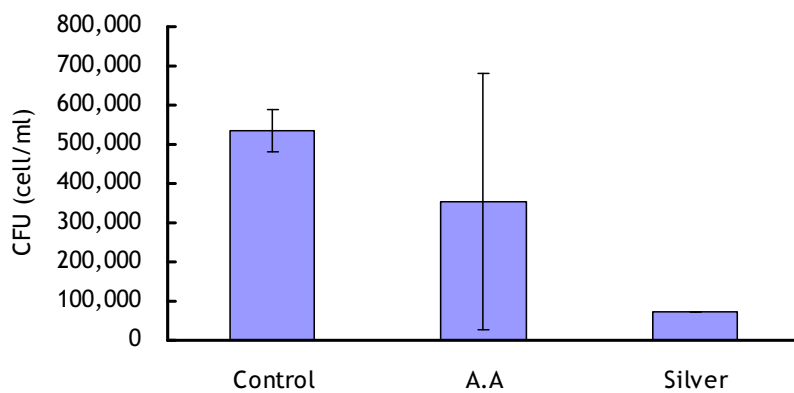
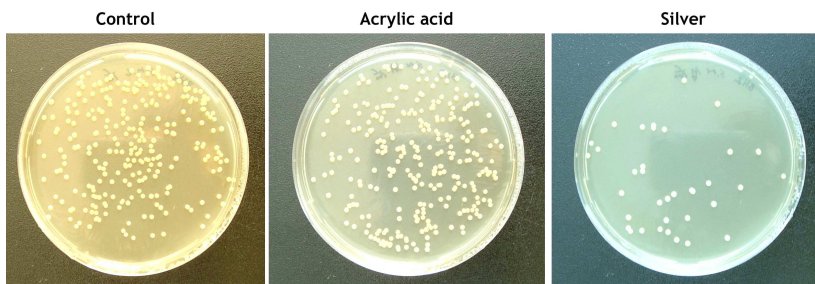


Fig. 13 Anti-adherent effect of *S. mutans* on Ag⁺ coated titanium surface.

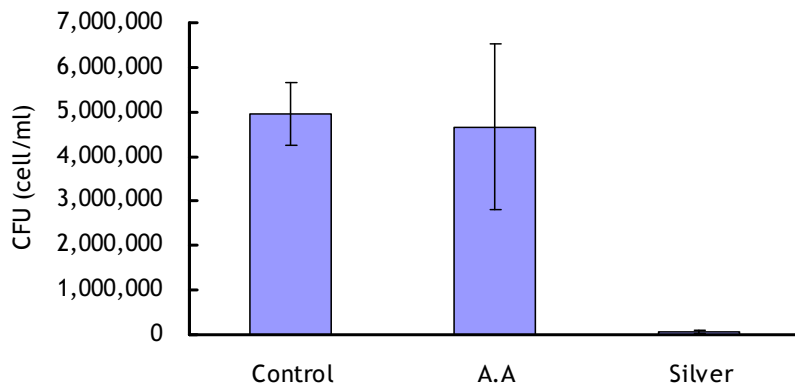
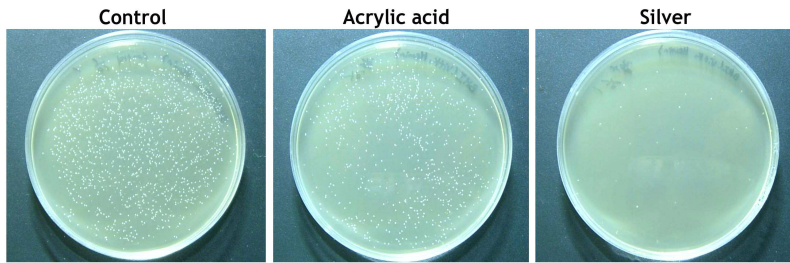


Fig. 14 Anti-adherent effect of *P. gingivalis* on Ag⁺ coated titanium surface.

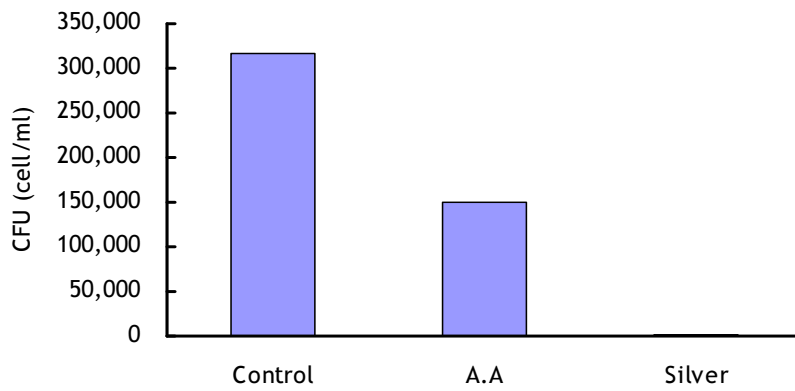


Fig. 15 Anti-adherent effect of *S. aureus* on Ag⁺ coated titanium surface.

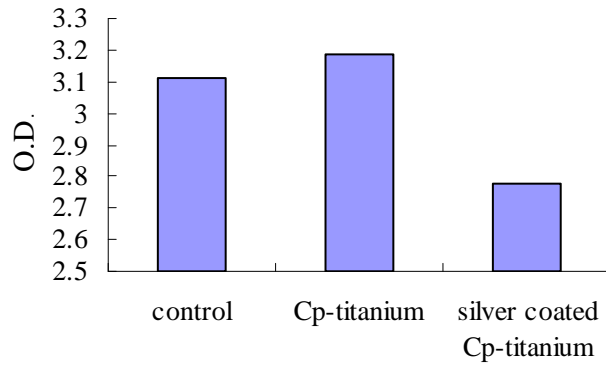


Fig. 16 The result of cytotoxicity between titanium surface and silver ion coated Ti surface.

제 5 장 결 론

임플란트의 주요재료로 사용되는 티타늄표면에 항균성을 부여하기 위하여 플라즈마 중합반응을 이용하여 티타늄표면에 카르복실기를 도입하고 은 이온을 치환하여 은 이온 코팅 티타늄을 제조하여 구강미생물에 대한 항균효과 및 MG-63 세포에 대한 독성평가를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 티타늄표면에 폴리아크릴 산 박막 코팅을 위한 플라즈마 중합반응조건은 플라즈마 파워 80W, 처리시간 5분 그 후 30W에서 20분간에서 실시하였을 때 카르복실기가 가장 많이 생성되었고 친수성이 가장 좋았다.
2. 은 이온 치환반응을 위하여 질산은 용액에 30분간 침적하여 티타늄표면을 분석한 결과 은 이온의 존재를 확인할 수 있었다.
3. 구강 미생물 *S. aureus*, *S. mutans* 및 *P. gingivalis* 에 대한 은 이온 코팅 티타늄에 대한 항균실험 결과는 *S. aureus*가 가장 좋게 나타났다.
4. 유사조골세포인 MG-63세포에 대한 은 이온 코팅 티타늄의 독성은 나타나지 않았다.

이상의 결과들에서 은 이온 코팅 치과용기자재는 구강미생물에 대하여 항균성이 우수한 것으로 사료되며 향후 의료용 기자재표면의 항균성 부여에 플라즈마 표면처리기술이 유용하게 이용될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] Uchida M. Antimicrobial zeolite and its application. Chem Ind 1995;46:48-54.
- [2] Grier N. Silver and its compounds, disinfection, sterilization and preservation, Philadelphia: Lea and Febiger, 1983. pp. 375-89.
- [3] Tokumaru-Shimizu Y, Fox CL. Antiviral activities of silver sulfadiazine in ocular infection. Res Commun Chem Pathol Pharmacol 1974;8:151-8.
- [4] Hartford CE, Ziffren SE. The use of 0.5% silver nitrate in burns results in 220 patients. J Trauma 1972;12:682-8.
- [5] Praemer A, Furner S, Rice DP. Musculoskeletal conditions in the United States. IL: American Academy of Orthopaedic Surgeons; 1992. pp. 27 - 41.
- [6] Nasser S. Prevention and treatment of sepsis in total hip replacement surgery. Orthop Clin North Am 1992;23:265 - 77.
- [7] Hendriks JG, van Horn JR, van der Mei HC, Busscher HJ. Backgrounds of antibiotic-loaded bone cement and prosthesis-related infection. Biomaterials 2004;25:545 - 56.
- [8] Tiller JC, Liao CJ, Lewis K, Klivanov AM. Designing surfaces that kill bacteria on contact. Proc Natl Acad Sci USA 2001;98:5981 - 5.
- [9] Cen L, Neoh KG, Kang ET. Antibacterial activity of cloth functionalized with N-alkylated poly(4-vinylpyridine). J Biomed Mater Res A 2004;71:70 - 80.
- [10] Shi Z, Neoh KG, Kang ET, Wang W. Antibacterial and mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles. Biomaterials 2006;27:2440 - 9.
- [11] van de Belt H, Neut D, Schenk W, van Horn JR, van der Mei HC, Busscher HJ. Infection of orthopedic implants and the use of

- antibiotic-loaded bone cements. A review. *Acta Orthop Scand* 2001; 72:557 - 71.
- [12] Schmidmaier G, Lucke M, Wildemann B, Haas NP, Raschke M. Prophylaxis and treatment of implant-related infections by antibiotic-coated implants: a review. *Injury* 2006;37:S105 - 12.
- [13] Yorganci K, Krepel C, Weigelt JA, Edmiston CE. In vitro evaluation of the antibacterial activity of three different central venous catheters against gram-positive bacteria. *Eur J Clin Microbiol Infect Dis* 2002; 21:379 - 84.
- [14] Nohr RS, Macdonald JG. New biomaterials through surface segregation phenomenon: new quaternary ammonium compounds as antibacterial agents. *J Biomater Sci Polym Ed* 1994;5:607 - 19.
- [15] Tyagi M, Singh H. Preparation and antibacterial evaluation of urinary balloon catheter. *Biomed Sci Instrum* 1997;33:240 - 5.
- [16] Bosetti M, Masse A, Tobin E, Cannas M. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials* 2002;23:887 - 92.
- [17] Dueland R, Spadaro JA, Rahn BA. Silver antibacterial bone cement. Comparison with gentamicin in experimental osteomyelitis. *Clin Orthop Relat Res* 1982;169:264 - 8.
- [18] Vik H, Andersen KJ, Julshamn K, Todnem K. Neuropathy caused by silver absorption from arthroplasty cement. *Lancet* 1985;1:872.
- [19] Chu CS, McManus AT, Pruitt Jr BA, Mason Jr AD. Therapeutic effects of silver nylon dressing with weak direct current on *Pseudomonas aeruginosa* infected burn wounds. *J Trauma* 1988;28:1488 - 92.
- [20] Deitch EA, Marino AA, Malakanok V, Albright JA. Silver nylon cloth: in vivo and in vitro evaluation of antimicrobial activity. *J Trauma* 1987;27:301 - 4.
- [21] Margraf HW, Covey Jr TH. A trial of silver-zinc-allantoin in the

treatment of leg ulcers. *Arch Surg* 1977;112:699 - 704.

[22] Wyatt D, McGowan DN, Najarian MP. Comparison of a hydrocolloid dressing and silver sulphadiazine cream in the out-patient management of second degree burns. *J Trauma* 1990;30:857 - 65.

[23] Blaker JJ, Nazhat SN, Boccaccini AR. Development and characterization of silver-doped bioactive glass-coated sutures for tissue engineering and wound healing applications. *Biomaterials* 2004;25:1319 - 29.

[24] Bechert T, Steinrucke P, Guggenbichler JP. A new method for screening antibacterial biomaterials. *Nat Med* 2000;6:1053 - 56.

[25] Alt V, Bechert T, Steinrucke P, Wagener M, Seidel P, Dingeldein E, et al. An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. *Biomaterials* 2004;25:4383 - 91.

[26] Bechert T, Boswald M, Lugauer S, Regenfus A, Greil J, Guggenbichler JP. The Erlanger Silver Catheter: In vitro results for antimicrobial activity. *Infection* 1999;27(Suppl. 1):S24 - 9.

[27] Joyce-Wohrmann RM, Munstedt H. Determination of silver ion release from polyurethanes enriched with silver. *Infection* 1999;27(Suppl. 1):S46 - 8.

[28] Strathmann M, Wingender J. Use of an oxonol dye in combination with confocal laser scanning microscopy to monitor damage to *Staphylococcus aureus* cells during colonisation of silver-coated vascular grafts. *Int J Antimicrob Agents* 2004;24:234 - 40.

[29] Darouiche RO. Anti-infective efficacy of silver-coated medical prostheses. *Clin Infect Dis* 1999;29:1371 - 7.

[30] Saint S, Elmore JG, Sullivan SD, Emerson SS, Koepsell TD. The efficacy of silver alloy-coated urinary catheters in preventing urinary tract infection: a meta-analysis. *Am J Med* 1998;105:236 - 41.

- [31] Greenfeld JI, Sampath L, Popilskis SJ, Brunnert SR, Stylianos S, Modak S. Decreased bacterial adherence and biofilm formation on chlorhexidine and silver sulfadiazine-impregnated central venous catheters implanted in swine. *Crit Care Med* 1995;23:894 - 900.
- [32] McLean RJ, Hussain AA, Sayer M, Vincent PJ, Hughes DJ, Smith TJ. Antibacterial activity of multilayer silver-copper surface films on catheter material. *Can J Microbiol* 1993;39:895 - 99.
- [33] Bishop JB, Phillips LG, Mustoe TA, VanderZee AJ, Wiersema L, Roach DE, et al. A prospective randomized evaluator-blinded trial of two potential wound healing agents for the treatment of venous stasis ulcers. *J Vasc Surg* 1992;16:251 - 7.
- [34] S. Eufinger, W.J. van Ooij and T.H. Ridgway, *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 1503, 1996.
- [35] W.J. van Ooij, S. Eufinger and T.H. Ridgway, *Plasma and Polymers* 1, 231, 1996.
- [36] W.J. van Ooij, P. France and J. Wevers, (P&G), U.S. Patent Application, July, 1998.
- [37] J.H. Lee, H.W. Jung, I.K. Kang and H. B. Lee, *Biomaterials* 15, 705, 1994.
- [38] Y.B. Zhu, C. Y. Gao and J. C. Shen, *Biomaterials* 23, 4889, 2002.
- [39] B. Gupta, C. Plummer, I. Bisson, P. Frey and J. Hilborn. *Biomaterials* 23, 863, 2002.
- [40] A. Bruil, JGA. Terlingen, T. Beugeling, WG. van Aken and J. Feijen. *Biomaterials*;13, 915, 1992.
- [41] B. Li, Y. X. Ma, S. Wang and PM. Moran *Biomaterials* 26, 487, 2005.
- [42] JMS Cabral and JF. Kennedy. In: Taylor RF, editor. *Protein immobilization: fundamentals and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 73 - 138.1991.

저작물 이용 허락서

학 과	치의학과	학 번	20067372	과 정	박사
성 명	한글: 김 영 빈 한문 : 金 暎 彬 영문 : Kim Young Bin				
주 소	대구광역시 북구 동천동 934-5 동천빌딩 4층				
연락처	053-326-6543	E-MAIL	young0601@hotmail.com		
논문제목	한글: 은 이온코팅에 의한 구강미생물 부착 억제 효과				
	영어: Anti-adherence Effect of Oral pathogen on a Silver ion Coating				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제,
기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함.
다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가
없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을
경우에는
1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에
의한
권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한
저작물의
전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대()

2007 년 12 월 일

저작자: 김 영 빈 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하