

지르코늄 나프테네이트를 이용한 나노결정질 ZrO_2 박막의 제조와 칼슘 포스페이트 형성 능력의 평가

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

조선대학교 화학과

*남부대학교 자동차기계공학부 생산 자동화 연구소

**전남대학교 세라믹공학과

(2002년 8월 6일 접수; 2002년 9월 11일 승인)

Preparation of Nanocrystalline ZrO_2 Film by Using a Zirconium Naphthenate and Evaluation of Calcium Phosphate Forming Ability

Jeong-Sun Oh, Jun-Hyung Ahn,* Yeon-Hum Yun*, Bo-An Kang*, Snag-Bok Kim*,
Kyu-Seog Hwang*[†] and Yeon-A Shim**

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

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

**Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 6, 2002; Accepted September 11, 2002)

초 록

나노 결정질 ZrO_2 박막을 제조하여 박막의 표면에서 인산칼슘을 유도하는 능력을 평가하기 위하여, 지르코늄 나프테네이트를 출발물질로 사용하고 화학적 용액법을 이용하여, ZrO_2/Si 구조를 제작하였다. 코팅용액을 (100)Si 기판 위에 스펀 코팅한 후, 500°C에서 10분간 전열처리와 800°C에서 30분간 최종열처리를 행하였고, 모든 열처리는 공기분위에서 실시하였다. X-ray diffraction analysis를 이용하여 열처리된 박막의 결정화도를 조사하였고, 표면의 미세구조와 표면 거칠기를 field emission-scanning electron microscope와 atomic force microscope를 이용하여 관찰하였다. 열처리 후의 박막은 표면에 미세한 ZrO_2 나노 결정이 생성되어 있었으며, 박막의 계면은 매우 균질 하였다. 유사생체용액에 1일 및 5일간 침적된 샘플의 표면위에 형성된 인산칼슘을 energy dispersive X-ray spectrometer를 이용하여 관찰하였고, fourier transform infrared spectroscopy를 이용하여 인산칼슘에 카본이 치환되어 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

In order to investigate the calcium phosphate forming ability of nanocrystalline ZrO_2 film, we prepared ZrO_2/Si structure by using a chemical solution deposition with a zirconium naphthenate as a starting material. Precursor sol was spin-coated onto the (100)Si substrate and fired at 500°C for 10 min in air, followed by final annealing at 800°C for 30 min in air. Crystallinity of the annealed film was examined by X-ray diffraction analysis. Surface morphology and surface roughness of the film were characterized by field emission-scanning electron microscope and atomic force microscope. After annealing, nanocrystalline ZrO_2 grains were obtained on the surface of the film with a homogeneous interface between the film and substrate. After immersion for 1 or 5 days in a simulated body fluid, formation of calcium phosphate was observed on ZrO_2 film annealed at 800°C by energy dispersive X-ray spectrometer. The fourier transform infrared spectroscopy revealed that carbonate was substituted into the calcium phosphate.

Key words : Nanocrystalline ZrO_2 film, Zirconium naphthenate, Calcium phosphate

1. 서 론

산화물 박막을 형성하는 여러 가지 방법들 중에서, 졸-

겔법이나 도포 열분해법과 같은 화학적 용액을 이용하는 방법은 화학조성을 조절하기 용이하며, 고순도의 박막을 쉽게 얻을 수 있고, 저온 열처리에서도 쉽게 박막의 제조가 가능하고 또한 다양한 크기나 형태의 기판에 박막의 형성이 가능한 장점을 가지고 있는 방법이며,¹⁻⁵⁾ 이들 방법을 이용한 산화물 박막의 제조에 관한 연구들이 성공적으로 수행되어 왔다.^{6,7)}

[†]Corresponding author : Kyu-Seog Hwang

E-mail : khwang@mail.nambu.ac.kr

Tel : +82-62-970-0110 Fax : +82-62-972-6200

한편, 여러 가지 바이오세라믹스 중에서, 지르코니아(ZrO₂)는 치과용 수복물⁸⁾ 등의 기계적강도와 화학적 내구성이 요구되는 재료의 사용에 있어서 티타늄의 대용으로 사용이 가능한 물질로서 관심을 끌어왔으며, 몇몇 연구자들이 ZrO₂ 세라믹 위에 아파타이트가 생성되는 것을 확인함으로써 이 물질이 생체 내에서 골유도성이 있음을 증명하였다.^{9,10)} 그러나, 아직까지 금속 나프테네이트를 출발물질로 사용하고 화학적 용액법을 이용하여 제조한 ZrO₂ 박막에 관한 연구 보고와 제조된 박막의 인산칼슘 유도 능력에 관한 연구는 거의 없었다. 특히 금속 나프테네이트는 졸-겔법에서 주로 사용하는 알콕사이드에 비하여 공기 중에서 매우 안정하여 취급이 용이하고, 가격이 저렴하며 또한 코팅용액의 제조 시 복잡한 가수분해나 중축합 반응을 일으키지 않아서 단순히 나프테네이트와 용매와의 혼합만으로 코팅용액을 제조할 수 있는 장점을 지니고 있어서, Pb(Zr,Ti)O₃, Bi₄Ti₃O₁₂, BaTiO₃ 등의 산화물 강유전 박막의 제조에 널리 이용되어 왔다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 ZrO₂의 높은 기계적 강도를 이용함과 동시에 제조된 박막이 인산칼슘(CaP, Calcium Phosphate)을 유도하는 능력을 갖도록 하기 위하여, 지르코늄 나프테네이트(zirconium naphthenate)를 출발물질로 사용하고 화학적 용액법을 이용하여 표면적이 큰 나노 결정질 ZrO₂ 박막을 제조한 후에, 유사생체용액(SBF, Simulated Body Fluid)에 침적시험을 행하여 박막의 CaP 유도 능력을 조사하였다.

2. 실험방법

코팅용액의 제조는 표면이 균질한 박막의 제조를 위하여 지르코늄 나프테네이트(Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd., Japan)에 톨루엔을 용매로 첨가한 후, 용액의 농도를 조절하여 사용하였다(농도 : 0.037 g 금속/mL 코팅 용액). 기판으로는 (100) Si 웨이퍼를 사용하였다. 기판은 아세톤으로 세척한 후, H₂O₂ 용액에 담가 초음파 세척기에서 10분간 세척하였고, 톨루엔을 이용하여 최종 세척을 행하였다. 코팅을 실시하기 전에 열처리과정 중에 발생 가능한 ZrO₂ 박막으로부터 Si 기판으로의 산소의 확산을 막기 위하여, 세척된 Si 기판을 500°C에서 10분간 열 산화하여 SiO₂/Si 구조를 만들었다.

코팅용액을 피펫을 이용하여 열 산화된 기판 위에 떨어뜨린 후, 1500 rpm에서 10초간 스핀 코팅을 행하여 전구박막을 제조하였다. 전구박막은 500°C에서 10분간 공기분위기로 전열처리를 행하여 박막내의 유기물질을 휘발하였으며, 스핀코팅과 전열처리를 3번 반복하여 원하는 박막의 두께를 얻었다. 반복 코팅과 전열처리가 완료된 박막은 800°C에서 30분간 공기분위기로 최종 열처리하였고(공기의 유속: 150 mL/min), 이 때 열처리는 미리 800°C

로 예열된 튜브형 전기로에 샘플을 넣는 금속 열처리법을 사용하였다.

열처리된 ZrO₂ 박막의 표면 미세구조와 표면 거칠기는 Field Emission-Scanning Electron Microscope(FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)과 Atomic Force Microscope(AFM, Nanoscope Multimodel SPM, SPM-Digital Instruments, U.S.A.)를 이용하여 관찰하였고, 약 ~260 kHz의 공명 주파수를 갖는 실리콘 탐침기를 이용하여 공기중에서 탭핑 모드로 분석하였다.

ZrO₂ 박막의 *in-vitro* CaP 형성에 관한 실험은 열처리한 샘플을 자체 제조한 15 mL SBF 용액에 각각 1일 및 5일간 씩 침적하여 실시하였다. 실험의 정확성을 위하여 각각 5개의 시편을 침적하여 분석에 사용하였다. SBF 용액은 NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄ · 3H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, CaCl₂ 및 Na₂SO₄를 순차적으로 증류수에 녹여서 제조하였으며, 이 용액에 완충용액으로 50 mM tris-(hydroxymethyl) aminomethane [(CH₂OCH₃)CNH₂]과 45 mM 염산(HCl)을 첨가하여 SBF 용액을 36.5°C에서 pH 7.25로 맞추어 제조하였다.¹⁴⁾ 본 실험에서 SBF 용액의 제조에 사용한 시약과 각각의 농도를 Table 1에 나타냈다.

In-vitro 실험은 36.5°C로 유지된 항온조에서 실시하였고(Model 90, Poly Science, U.S.A.), 1일 및 5일간 SBF에 침적된 샘플은 이차증류수를 이용하여 세척한 후, 실온의 데시케이터에서 건조하여 분석에 사용하였다.

침적된 박막의 표면 미세구조와 표면 조성변화를 FE-SEM과 Robinson type의 back-scattered 전자 검출기가 장착된 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)를 이용하여 관찰하였다. ZrO₂ 박막 위에 형성된 CaP의 화학적인 구조를 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR, FTS-60, BIO-RAD Digilab, U.S.A.)를 이용하여 투과법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 800°C로 열처리한 ZrO₂ 박막의 XRD 패턴을

Table 1. Regents for Preparing the SBF

Regents	Amount g/L H ₂ O
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.055
NaCl	7.995
NaHCO ₃	0.353
KCl	0.224
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0.228
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.305
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.368
Na ₂ SO ₄	0.071
2 mol/L HCl	20 mL

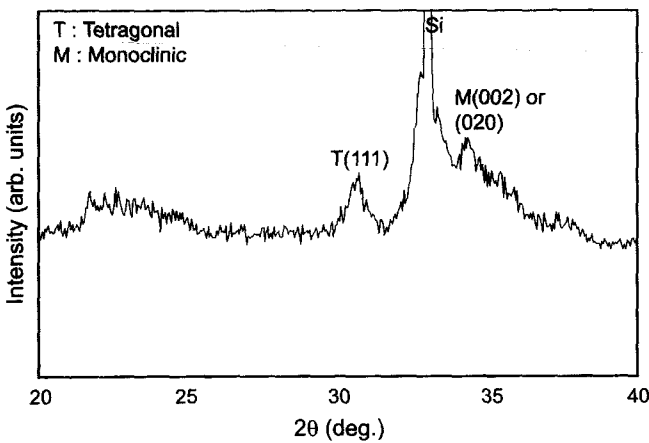


Fig. 1. XRD pattern of ZrO_2 film on (100)Si annealed at $800^\circ C$.

나타냈다. 열처리된 박막에는 30.5° 부근의 (111) 정방정상과 그 외에 (002)/(200) 단사정상의 ZrO_2 가 존재하였다. 일반적으로 소결체 상태의 ZrO_2 에서는 최종소결체의 밀도가 높고 결정이 미세할수록 인성이 높으며, 따라서 소결중의 결정성장을 되도록 억제하면서 정방정의 양을 많게 해줄수록 인성이 높아진다고 알려져 있다.

FE-SEM을 이용하여 열처리된 ZrO_2 박막의 표면 미세구조와 파단면을 관찰하였고, 이 결과를 Fig. 2(a)와 (b)에 각각 나타냈다. ZrO_2 박막의 표면에는 구상의 미세한 입자가 형성되어 있었으며, 일반적인 화학적 용액법으로 금속 나프테네이트를 사용하여 제조한 박막과 매우 유사한

형태를 나타냈다.¹⁵⁾ ZrO_2 입자 사이에 열처리 과정 중에 일어난 유기물의 휘발에 의한 것으로 사료되는 매우 미세한 크기의 기공이 박막의 표면에서 관찰되었다. 일반적으로 메탈 알콕사이드를 이용하여 졸-겔법으로 제조한 박막은 건조와 열처리 과정 중에 졸의 제조에 사용한 알콕사이드, 알콜, 증류수, 촉매 등의 많은 양이 격렬히 휘발하면서 박막에 응력을 발생시켜 결함이나 크랙이 박막에 다량 존재하는 결점이 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 메탈 나프테네이트는 메탈 알콕사이드와는 달리 코팅용액의 합성이 단순히 나프테네이트와 용매와의 혼합에 의해 완성되는 장점이 있으며, 나프테네이트에 함유된 카본성분이 금속과 강한 결합을 하고 있어 공기와의 접촉에 의해 쉽게 산화되지 않는 안정성을 보이며, 또한 열처리 과정에서 휘발물질의 격렬한 휘발이 없어서 박막의 표면에 결함과 크랙이 거의 발생하지 않고, 양질의 표면 특성을 보인다.^{6,7)} Fig. 2(b)에 나타난 것처럼 박막과 기판과의 계면은 매우 균질하고 치밀하였으며, 박막의 두께는 약 $0.13 \mu m$ 정도였다.

열처리 후의 박막의 표면 미세구조와 거칠기를 조사하기 위하여 AFM 분석을 실시하였다. Fig. 3(a)와 (b)에 Si 기판과 $800^\circ C$ 로 열처리한 ZrO_2 박막의 AFM 사진을 ($1 \times 1 \mu m$) 나타냈다. 기판인 (100)Si의 표면은 매우 균질하였으며, ZrO_2 박막의 표면은 뚜렷한 입체를 가진 미세 나노 입자의 성장이 관찰되었다. AFM $1 \times 1 \mu m$ 스캔 결과를 컴퓨터에 입력하여 $800^\circ C$ 로 열처리한 ZrO_2 박막의 평균입자크기를 구한 결과 $3.815 nm^2$ 으로 매우 미세한



Fig. 2. FE-SEM images of free surface (a) and fractured-cross section (b) of ZrO_2/Si after annealing at $800^\circ C$.

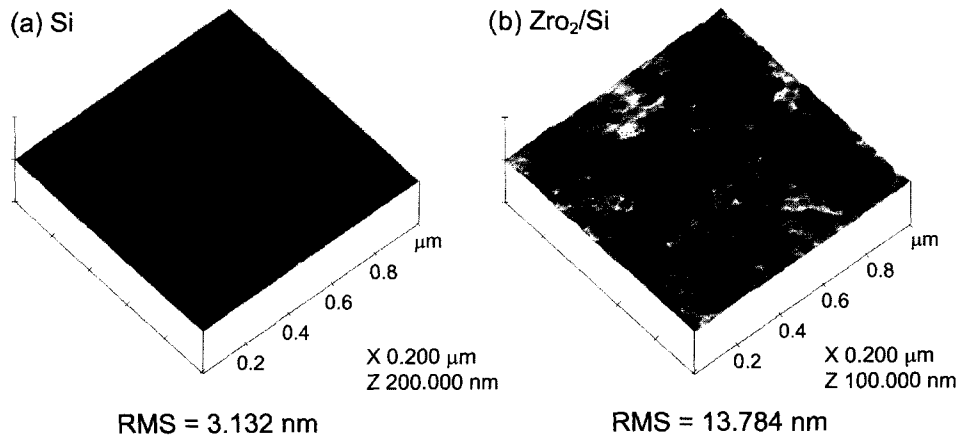


Fig. 3. AFM images of (100) Si substrate and the 800°C-annealed ZrO₂ film.

ZrO₂ 나노 입자로 이루어진 박막임을 알 수 있었다.

(100)Si 기판과 800°C로 열처리한 ZrO₂ 박막의 10×10 μm 표면 거칠기를 분석한 결과를 Fig. 3에 Root Mean Square(RMS) 표면 거칠기로 나타냈다. AFM을 이용한 대부분의 표면거칠기 분석은 line profile을 이용하여 분석해 왔다. 그러나 이 경우에는 시료의 전체적인 면에 관한 데이터 산출이 힘들고, 박막에 극부적으로 존재하는 결함이나 오염에 의해 박막의 RMS 거칠기 값이 변화하므로 정확한 표면 거칠기의 RMS 값을 얻기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 AFM에 장착된 표면 거칠기 산출 프로그램을 이용하여 박막의 면적에 대한 표면 거칠기의 RMS 값을

계산하여 보았다. 분석에 이용한 면적은 5.0×5.0 μm²이었다. Si 기판의 표면 거칠기에 대한 RMS 값은 약 3.132 nm로써 매우 균질한 표면거칠기 값을 나타냈다. 800°C로 열처리한 ZrO₂ 박막의 RMS 값은 약 13.784 nm를 보였으며, 이는 열처리 후에 나노 결정질 ZrO₂가 박막의 표면에 생성되었기 때문으로 생각되며, 본 연구에서 제조한 박막은 다른 연구자들에 의해 제조된 박막의 표면 상태에 비해 매우 균질한 것으로 이는 열처리 중에 박막 내의 ZrO₂ 입자의 성장이 효과적으로 억제된 결과로 생각된다.¹⁶⁾

열처리된 박막의 CaP 형성 능력을 실험하기 위하여 800°C로 열처리된 ZrO₂ 박막을 SBF에 1일과 5일간씩 침

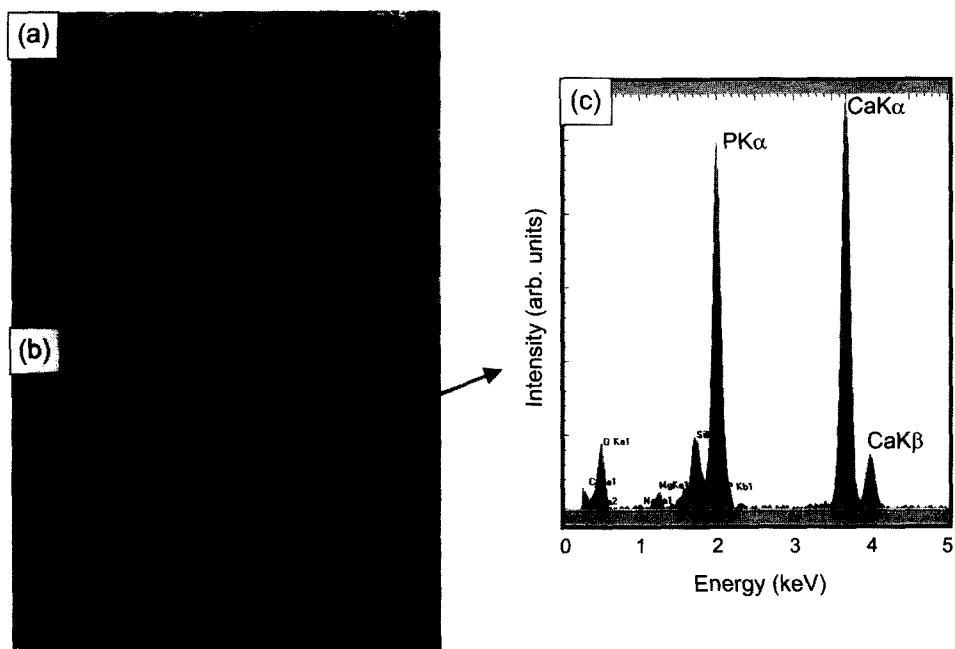


Fig. 4. FE-SEM images of the samples after immersion for 1 day (a) and 5 days (b) in SBF and EDS analysis (c) of the sample after immersion for 5 days in SBF.

적하여 *in-vitro* 실험을 행하였다(Fig. 4(a)와 (b)). Fig. 4(a)에 나타난 것처럼 1일 동안 침적한 샘플의 표면에는 부분적으로 결정입자의 생성이 확인되었으며, 침적 시간이 5일로 늘어남에 따라 ZrO_2 박막의 표면은 완전히 새롭게 생성된 입자로 도포되었다. 도포된 입자의 조성을 확인해 본 결과, Fig. 4(c)에 나타난 것처럼 Ca와 P가 주성분이었으며 SBF에 함유된 Mg, Na 및 Cl 이온 등은 거의 형성되지 않았다. 일반적으로 박막의 표면에 하이드록시 아파타이트가 형성되기 위해서는 칼슘과 포스페이트 이온들이 SBF로부터 박막의 표면에 침적되어야 하는데, 이와 같은 유사한 결과가 본 연구의 Fig. 4에 잘 나타나 있으며, 이는 (100)Si 기판에 비해 표면적이 크고 또한 표면의 RMS 거칠기가 높은 나노 결정질 ZrO_2 박막이 높은 CaP 형성 능력을 갖고 있음을 잘 나타낸 결과이다.

J. Takebe 등에¹⁷⁾ 따르면 임플란트가 체내에 이식되면 뼈와 임플란트의 계면에서는 수많은 생물학적 반응이 일어나며, 이 때 다공질의 표면이 표면에 있어서의 CaP의 형성을 촉진한다고 보고한 바 있다. D. Buser 등의¹⁸⁾ *in vivo* 연구에 의하면, 매끄러운 표면을 가진 임플란트 보다는 거친 표면의 임플란트가 훨씬 더 좋은 골과의 결합성을 나타냈으며, 이는 표면의 거칠기가 높아짐에 따라 임플란트 표면에 골의 형성이 촉진된 결과로 보고되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 ZrO_2 박막은 표면의 거칠기가 기판에 비하여 증가함으로써 CaP의 유도 능력이 향상된 것이다.

생체활성을 갖는 산화물에 있어서 표면에 하이드록시 아파타이트의 핵형성이 되기 위한 첫 번째 단계는 산화물의 표면에 이온화된 OH 기가 Ca^{2+} 를 정전기적 인력으로 흡착하는 것이며, 두 번째 단계로 흡착된 Ca^{2+} 가 포스페이트 이온을 끌어들이어서 하이드록시 아파타이트를 형성하는 것이다.¹⁹⁾ 또한, 박막의 표면 미세구조적인 측면에서 생각해 볼 때, 미세한 나노 결정질 표면을 가진 박막이 micro- 또는 macro 결정질 박막에 비하여 SBF 내에 존재하는 이온들과 접촉하는 면적이 더 넓을 것이다. 한편, 정전기적 인력의 관점에서 생각해 보면, 표면에 OH 기가 존재하는 박막이 수용액 내에서 훨씬 더 많은 칼슘 이온을 흡착한다.²⁰⁾ 본 연구에서는 약간의 미세한 기공이 존재하는 나노 결정의 존재가 ZrO_2 박막의 표면적과 표면 거칠기를 증가시켜서 박막의 CaP 형성 능력을 향상시킨 것으로 사료된다.

In vitro 형성된 박막의 결정성을 확인하기 위하여 5일 동안 SBF에 침적한 시편에 대하여 XRD 분석을 행하여 이 결과를 Fig. 5에 나타냈다. ZrO_2 박막의 표면에는 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ (JCPDS 06-0426)와 $Ca_2P_6O_{17}$ (JCPDS 43-0224) 결정이 형성되어 있었다. 그러나 박막 분석용이 아닌 일반적인 XRD로 분석한 결과이기 때문에 피크의 강도가 낮았고, 정확한 결과를 산출하기 힘들었다.

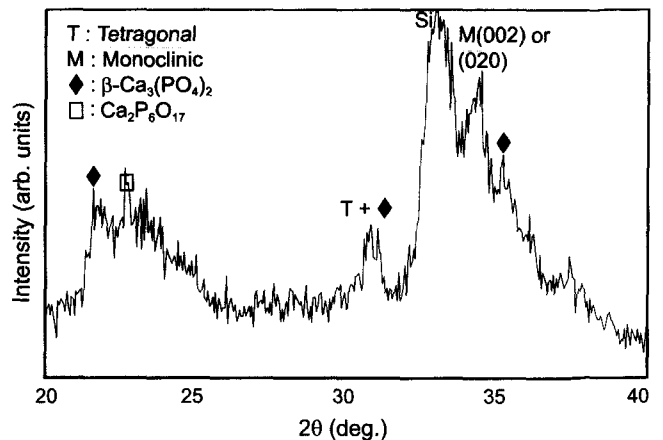


Fig. 5. XRD pattern of the sample after immersion for 5 days in SBF.

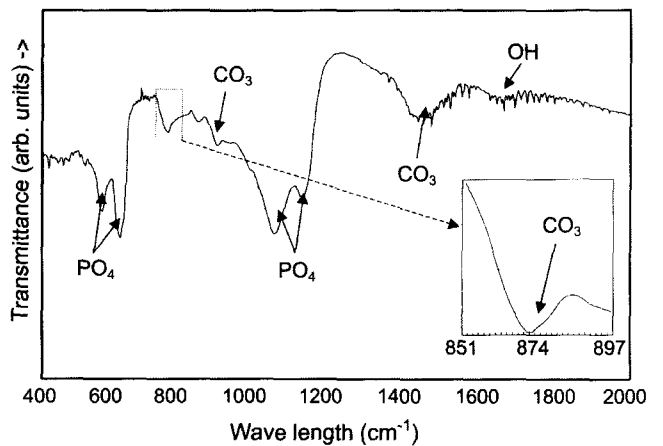


Fig. 6. FTIR spectra of the samples after immersion for 5 days in SBF.

보다 정확하게 *in vitro* 형성된 CaP의 화학적인 구조를 확인하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 $\nu_3(1050\sim1100\text{ cm}^{-1})$ 와 $\nu_4(600\sim570\text{ cm}^{-1})$ 포스페이트(PO_4^{3-}) 밴드에 의한 뚜렷한 흡수 피크가 관찰되었다. Maeyer 등²¹⁾의 보고에 의하면, 카보네이트(carbonate) 이온은 CaP와 결합하여 ν_2 진동 모드에 의한 874 cm^{-1} 의 흡수피크와 ν_3 진동모드에 의한 1419 와 1455 cm^{-1} 의 흡수피크들을 갖는다. 본 연구에서는 카본이 결합된 아파타이트의 특정 피크가 $870\sim875\text{ cm}^{-1}(CO_3^{2-}\ \nu_2)$ 와 $1400\sim1450\text{ cm}^{-1}(CO_3^{2-}\ \nu_3)$ 로 각각 나타났다. 카보네이트 아파타이트는 2가지의 형태가 존재하는 것으로 알려져 있는데, 1) A-type로서 카보네이트가 1개의 OH⁻ 자리에 위치하는 것이고, 2) B-type로서 3개의 포스페이트(PO_4^{3-}) 자리에 카보네이트가 위치하는 것이다.²²⁾ 현재까지 보고되고 있는 카보네이트 아파타이트의 FTIR 분석 결과에 의하면, A type ($1545, 1450$ 그리고 890 cm^{-1})와 B-type($1465, 1412$ 그리고 873 cm^{-1})의 두 종류의 카보네이트에 의한 흡수대가

존재한다. 본 연구의 결과에 따르면, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 *in vitro* 후에 ZrO₂의 표면에 B-type 카보네이트가 형성되었다. 또한 1650 cm⁻¹에 물리적으로 흡착된 OH⁻기에 의한 흡수피크도 관찰되었다. 흡착된 OH⁻기의 생성 시기에 관한 연구, 즉 ZrO₂ 박막의 제조 후에 보관 과정에서 박막의 표면에 OH⁻기가 흡착되어 칼슘이온의 흡착에 관여하였는지, 아니면 SBF 용액 내에서 흡착된 것인지에 관한 것은 아직 명확하지 않으며, 추가 실험을 통하여 밝힐 예정이다.

4. 결 론

지르코늄 나프테네이트를 출발물질로 사용하고, 화학적 용액법을 이용하여 생체활성을 갖는 나노 결정질 ZrO₂ 박막을 (100)Si 기판 위에 제조하였다. XRD 분석에 따르면 박막은 정방정과 단사정 ZrO₂로 구성되어 있었고, FE-SEM 분석 결과에 따르면 박막의 계면은 매우 균질하였고 표면은 미세한 나노 결정질의 ZrO₂로 이루어져 있었다. AFM 관찰 결과, 박막의 표면에는 평균입자크기가 약 3.815 nm²인 나노 결정이 형성되어 있었으며, 박막의 RMS 거칠기가 Si 기판에 비하여 증가하였다. SBF에 침적 실험을 시행한 결과, ZrO₂ 박막은 높은 CaP 형성 능력을 나타냈으며, 박막의 표면에 형성된 입자는 B-type 카보네이트 아파타이트로 밝혀졌다.

REFERENCES

1. M. Jung, Z. Lee and H. Son, "Characterization of Transparent TiO₂ Powder and Thin Films through Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 252-58 (2002).
2. E. S. Kim, B. G. Kim and Y. Kim, "Electrical Properties of YMnO₃ Thin Film by Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 511-16 (2002).
3. H. D. Kim, J. S. Choi and D. W. Shin, "Fabrication of the Conductive Fiber Coated Sb-doped SnO₂ Layer," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [4] 386-93 (2002).
4. K. S. Cho, S. D. Kim and S. Kim, "Effect of Solvent on the Stability of Aqueous TiO₂ Sol and Characteristics of its Thin Film," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 660-66 (2001).
5. K. Hwang, H. Lee and B. Kim, "Effect of Prefiring Time on Epitaxy and Crystallinity of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films in Low Temperature Pyrolysis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [9] 969-73 (1998).
6. K. Hwang and Y. Park, "Annealing Effect of In-plane Alignment and Surface Morphology of Epitaxial Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Prepared by the Chemical Solution Deposition," *J. Mater. Res.*, **16** [9] 2519-25 (2001).
7. K. Hwang, Y. Yun, H. Ryu and B. Kang, "Crystallinity and Surface Morphology of Chemical Solution Derived Epitaxial Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films on (100)LaAlO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 795-99 (2002).

8. S. F. Hulbert, An Introduction to Bioceramics, pp. 25-40, edited by L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific, Singapore, 1993.
9. P. Tengvall and A. Askendal, "Ellipsometric *in vitro* Studies on Blood Plasma and Serum Adsorption to Zirconium," *J. Biomed. Mater. Res.*, **57** 285-90 (2001).
10. S. Nakamura and K. Yamashita, "Extensive Biocompatibility of Electrically Polarized Partially Stabilized-zirconia Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **218-220** 661-64 (2002).
11. H. Ryu and K. Hwang, "Atomic Force Microscopy Study of Epitaxial Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Formed Using a Dipping-Pyrolysis Process," *J. Kor. Phys. Soc.*, **40** [3] 493-96 (2002).
12. K. Hwang, Y. Yun, B. Kang and Y. Kim, "Growth Mechanism of Chemical Solution Derived PZT Films on MgO Substrate," *J. Mater. Sci.*, **37** [2] 365-68 (2002).
13. Y. J. Park, K. S. Hwang, J. E. Song, J. L. Ong and H. R. Rawls, "Growth of Calcium Phosphate on Poling Treated Ferroelectric BaTiO₃ Ceramics," *Biomater.*, **23** 3859-64 (2002).
14. S. B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Nakamura, T. Kitsugi and T. Yamamuro, "Dependence of Apatite Formation on Silica Gel on its Structure: Effect of Heat Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [7] 1769-74 (1995).
15. K. Hwang, H. Lee, S. Min and B. Kang, "Epitaxially Grown LaSrCoO₃ Thin Films on Various Substrates by the Sol-gel Method," *J. Sol-gel Sci. & Tech.*, **18** 175-80 (2000).
16. H. Yamamura, Y. Iwata and C. Matsuno, "Synthesis of Highly Oriented Zirconia Film by Sol-gel Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105** [10] 918-21 (1997).
17. J. Takebe, S. Itoh, J. Okada and K. Ishibashi, "Anodic Oxidation and Hydrothermal Treatment of Titanium Results in a Surface that Causes Increased Attachment and Altered Cytoskeletal Morphology of Rat Bone Marrow Stromal Cells *in vitro*," *J. Biomed. Mater. Res.*, **51** 598-407 (2000).
18. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorelini, C. H. Fox and H. Stich, "Influence of Surface Characteristics on Bone Intergration of Titanium Implants. A Histomorphometric Study in Miniature Pigs," *J. Biomed. Mater. Res.*, **25** 889-901 (1991).
19. 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).
20. 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).
21. E. A. P. De Maeyer, R. M. H. Verbeeck and D. E. Nassens, "Stoichiometry of Na⁺ and CO₃²⁻ Containing Hydroxyapatite Obtained by the Hydrolysis of Monetite," *Inorg. Chem.*, **32** 5709-14 (1993).
22. P. Peltola, M. Patsi, 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).