

RF 스퍼터링용 Hydroxyapatite 타겟의 제조 및 Hydroxyapatite/Ti-6Al-4V 합금 박막의 특성(I)

정찬희[†] · 김명한
충북대학교 재료공학과

The Fabrication of Hydroxyapatite Targets and the Characteristics of Hydroxyapatite/Ti-6Al-4V Alloy Thin Films by RF Sputtering(I)

Chan-Hoi Jung[†] and Myung-Han Kim

Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University, 48, Gaeshin-dong, Cheongju Chungbuk, Korea, 361-763

(2003년 3월 6일 받음, 2003년 3월 28일 최종수정본 받음)

Abstract RF sputtering process was applied to produce thin hydroxyapatite[HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] films on Ti-6Al-4V alloy substrates. To make a 101.6 mm dia. \times 5 mm HA target, the commercial HA powder was first calcinated for 3h at 200°C. A certain amount of the calcinated HA powder was pressed under a pressure of 20,000 psi by the cold isostatic press(CIP) and the pressed HA target was sintered for 6 h at 1,200°C. The effects of different heat treating conditions on the bonding strength between HA thin films and Ti-6Al-4V alloy substrates were studied. Before deposition, the alloy substrates were annealed for 1 h at 850°C under 3.0×10^{-3} torr, and after deposition, the hydroxyapatite/Ti-6Al-4V alloy thin films were annealed for 1 h at 400, 600 and 800°C under the atmosphere, respectively. Experimental results represented that the HA thin films on the annealed substrates had higher hardness than non-heat treated substrates before the deposition.

Key words Hydroxyapatite, Ti-6Al-4V alloy, RF sputtering, Cold isostatic press

1. 서 론

좁은 의미의 생체재료(biomaterials)는 생체와의 상호작용 없이 생체의 기능을 보완, 대체하기 위하여 생체 내에 이식될 수 있고, 생체 내외에서 혈액, 체액, 또는 생체조직과 접촉 시 생체의 거부반응, 이상반응 등을 일으키지 않고 의도된 기능을 수행할 수 있는 재료로서 의료용 목적으로 사용되는 물질로 정의될 수 있으나, 넓게는 생체 내외에서 혈액, 체액, 또는 생체 조직과 접촉 시 생체의 거부반응이나 생체에 이상반응 등을 일으키지 않고 의도된 기능을 수행할 수 있는 재료로서 의료용 목적으로 사용되는 물질로 정의될 수 있다. 이러한 생체재료의 초보적인 시작은 18세기 후반부터 골절된 뼈를 연결, 고정시키기 위한 수단(bone, plate, screw, pin 등)으로 금속재료가 사용되기 시작하였으며, 현재에는 금속재료 이외에도 생체 적합성을 고려하여 고분자(특히 생분해성 고분자재료), 세라믹, 복합재료 등을 이용하여 신경계, 피부, 감각기관, 간, 뼈, 연골, 근육, 심혈관계, 비뇨생식기계, 장, 치아 등으로 그 응용범위는 날로 확대되어 가고 있다. 또한 생체조직 및 재료공학은 개념이 정립되지 약 15년 밖에 되지 않으므로 그 잠재력이 무한하여 미래의

생명과학 및 의학 분야를 선도해 나아갈 중요한 신기술의 하나로 주목받고 있다.¹⁾

그 중, 생체적합 금속재료는 강도와 연성이 우수하므로 뼈나 관절 대체용으로 주로 사용되며, 스테인레스 스틸, 코발트-크롬계 합금, 그리고, 티타늄과 티타늄 합금이 주종을 이루고 있으나, 상기의 금속재료는 장시간 사용할 경우, 약 1 wt% NaCl과 함량이 비교적 적은 다른 염분 및 유기질 화합물을 함유하며 공기가 용해된 따뜻한 용액인 체액으로 인한 부식이 발생하여 금속합금에 균일부식을 발생시킬 뿐만 아니라 틈새부식, 피팅을 유발시키고, 응력이 존재하는 경우에는 침식, 응력부식 및 부식피로를 일으키게 한다. 부식의 또 다른 악영향은 독성이 있거나 정상적인 인체기능에 악영향을 미치는 부식생성물의 발생으로써 어떤 물질은 체내에 빠르게 전달되고, 일부는 특정기관에 누적되기도 한다. 금속 부식생성물은 신체 밖으로 배설되기도 하지만 부식이 계속하여 발생하기 때문에 체내 부식생성물의 농도가 상당히 높아져 문제화되고 있기는 하나, 높은 강도 및 연성과 일년 이상 장기간 체내에 삽입을 요구하는 경우에는 금속재료 이외에는 마땅한 대체재료가 없어 스테인레스 스틸보다는 티타늄이나 코발트 합금이 생체적합재료로써 받아들여지고 있다.²⁾

그리고, 금속재료보다 생체적합성과 압축성형이 우수한

[†]E-Mail : jungpius@chungbuk.ac.kr

세라믹은 고밀도, 고순도의 알루미늄(Al_2O_3)로 대표되는 생불활성 세라믹(bioinert ceramic)과 생활성 세라믹(bioactive ceramic)으로 구분되는데 생불활성 세라믹은 주위의 생체조직과 아무런 생화학적 반응을 하지 않는 것을 의미하며, 생활성 세라믹은 표면 주위의 생체조직을 자극하여 칼슘의 축적을 촉진시켜 삽입된 세라믹과 생체조직과의 접착력이 증가되도록 하는 재료이다. 생활성 세라믹재료 중에서 고밀도의 hydroxyapatite(HA) 세라믹은 다공성의 tricalciumphosphate(TCP) 세라믹에 비하여 인체 내에서 상대적으로 안정하지만 기계적 강도가 낮으며 약화현상에 의하여 강도가 저하되어 깨지거나 부러지기 쉬우므로 응용의 폭이 제한되고 있다. 반면에 고밀도 HA 세라믹의 뼈조직에 대한 접착력은 수년에 걸쳐 유지되므로 주로 하중이 걸리지 않는 신체 부분에 응용되고 있으며, 기계적 강도를 높이는데 연구가 집중되고 있다.

이에 따라 금속재료의 높은 강도와 고밀도 HA 세라믹재료의 우수한 생체적합성에 대한 장점만을 결합시키고자 하는 노력의 일환으로 각종 증착공정을 이용하여 금속재료의 표면에 HA 세라믹재료를 코팅시키는 방법이 시도되고 있다. 특히 중력 등과 같은 요인에 의하여 발생하는 힘을 지탱하고, 보행과 같은 근육 운동에서 발생하는 힘을 전달하며, 마찰에 의한 과다하거나 불균일한 마모를 최소화하여 보철재료의 오작동을 방지하고, 마모에 의해 발생한 입자상의 부스러기에 의한 마멸의 촉진과 주위 조직의 염증 발생을 최소화하기 위하여 인공골반의 볼-컵(ball-cup) 관절표면 등에서의 적용시도가 이루어지고 있다. 그러나, 증착공정에 의한 인공관절의 제조는 금속재료와 세라믹재료 사이의 구조론적 차이에 의하여 대부분의 공정에서 증착률이 작고, 특히 증착 후 어닐링 열처리를 행하여도 박막과 기판 사이의 접착강도가 낮은 단점이 있다. 또한 RF 스퍼터링의 경우, HA 박막을 제조하고 우수한 증착률을 기대할 수 있는 건전한 HA 타겟의 제조에 대한 연구와 보고가 거의 전무한 실정이다.

그러므로, 본 연구에서는 cold isostatic press(CIP)와 소결법을 이용하여 건전한 RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조에 관한 연구를 하였다. 또한, RF 스퍼터링시 Ti-6Al-4V 합금 기판과 HA 세라믹 박막 사이의 낮은 접착강도를 개선시키기 위한 방법으로 증착 전 기판의 열처리와 증착 후 HA/Ti-6Al-4V 코팅의 열처리 효과에 관한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

RF 스퍼터링용 HA 타겟을 제조하기 위하여 HA [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)$, Strem Chemicals Inc.] 분말을 이용하여 $200^\circ C$ 에서 3시간 동안 건조 후, 소정량의 분말을 금형에 넣어 1차 예비성형을 행하고 진공팩에 밀봉하여 각각 5,000, 10,000, 15,000, 그리고, 20,000 psi의 압력으로 10분간 CIP를 행하였다. CIP를 통하여 견고해진 성

형체를 900, 1,000, 1,100, 그리고, $1,200^\circ C$ 에서 6시간 동안 대기 중 소결처리를 행하여 101.6 mm dia.×5 mm의 HA 타겟을 제조하였다.

제조된 HA 타겟을 이용하여 글라스 기판 위에 예비 증착실험을 하였고, 알파스텝(Tencor Inc. Alpha-step 500 Surface Profiler)을 이용하여 시간당 증착율을 확인하였다. 증착 후 어닐링 열처리시 HA 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 내부 및 표면의 조직변화에 따른 재결화 및 열팽창계수 차이가 접착강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 10 mm×10 mm×2.54 mm의 Ti-6Al-4V 합금기판을 RF 스퍼터링 증착 전에 3.0×10^{-3} torr의 진공 하에서 $850^\circ C$, 1시간 열처리를 행한 것과 행하지 않은 기판으로 각각 준비하여 #4,000까지 표면 연마한 후 아세톤을 이용하여 초음파 세척을 행하였다. 또한, RF 스퍼터링법에 의해 박막을 제조한 후 각각 비열처리, 400, 600, 그리고, $800^\circ C$ 에서 1시간 동안 대기 중 어닐링 열처리를 행하였다. RF 스퍼터링 조건은 Table 1에 나타내었다.

건전한 RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조조건은 CIP 공정 중의 작업압력과 승압속도, 소결 공정 중의 소결온도, 승온 및 냉각속도로 기준을 제시하였으며, 타겟의 특성은 FTIR(Bruker, IFS-66/FRA106S)과 XRD(Scintag, DMS2000)를 이용하여 HA 원료분말과 비교를 하였다. 그리고, 제조된 박막의 조직은 SEM(Hitachi, S-2500C)으로 관찰하였으며, EDX(Hitachi, Sigma MS2)를 이용하여 HA 원료분말, HA 타겟, 그리고, 증착된 HA 박막에 대한 Ca/P 비를 stoichiometric ratio(1.67)와 비교하였다. 또한 증착 전 기판의 열처리 유무가 증착 후 어닐링 열처리시 접착강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 나노 인덴터(MTS, XP)를 이용하여 미소경도를 측정하였다. 나노 인덴터의 시험조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. The deposition parameters of RF sputtering process.

Parameter (Units)	Value
HA target size(mm)	101.6 dia.×5t
Sputtering power(W)	300
Sputtering time(min)	60
Working pressure(torr)	2.0×10^{-2}
Sputtering distance(mm)	50
Substrate size(mm)	10×10×2.54t

Table 2. The test input of Nano Indenter.

Parameter (Units)	Value
Allowable drift rate(nm/s)	0.050
Depth limit(nm)	2000.000
Frequency target(Hz)	45.000
Harmonic displacement target(nm)	2.000
Strain rate target(1/s)	0.050

3. 결과 및 고찰

3.1. RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조 및 특성

Fig. 1에 CIP 공정 중 승압속도 조건의 차이에 의해 제조된 HA 압축체를 나타내었다. 두 압축체 모두 20,000 psi 에서 10분간 유지하였지만 (a)는 승압속도가 667 psi/min 이상인 경우로써 디스크 형태의 HA 압축체에 비틀림 현상이 발생하여 RF 스퍼터링 장치에 결합할 수 없는 형태의 HA 압축체가 된다. 따라서 (b)와 같은 건전한 형태의 HA 압축체를 얻기 위해서는 승압속도가 667 psi/min을 넘지 말아야 한다. 즉 실제 작업압력인 20,000psi에 도달하는 시간은 적어도 30분 이상의 승압시간을 유지해야만 비틀림이 없는 건전한 형태의 HA 압축체를 얻을 수 있다. 그리고, 667 psi/min 이하의 승압속도를 유지하며 5,000, 10,000, 그리고, 15,000 psi의 작업압력을 유지하였을 경우에도 HA 압축체는 건전하게 제조되었으나, 소결시 Fig. 2의 (a)에 나타난 것처럼 소결체에 크랙이 발생하고, 점차 크랙의 전파로 인해 HA 소결체가 파괴되는 현상이 발생하였고, RF 스퍼터링시에도 HA 타겟에 발생된 크랙이 성장하고, 또한 성장하는 크랙으로 인하여 작은 조각으로 파괴되어 떨어지는 현상으로 인하여 증착시 생성된 플라즈마가 심하게 불안정해지며 소멸되는 현상이 발생되었다. 그러므로, CIP 작업압력과 승압속도는 20,000 psi 이상, 667 psi/min 이하를 유지해야 한다.

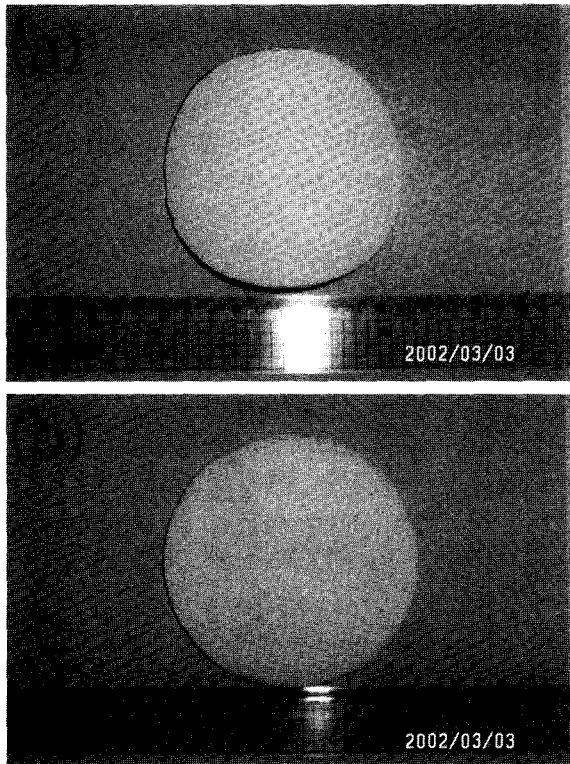


Fig. 1. The shapes of HA targets pressed at 20,000 psi ; (a) above 667 psi/min press speed and (b) below 667 psi/min press speed.

Fig. 2에는 667 psi/min 이하의 승압속도를 유지하며 20,000 psi에서 10분간 유지한 CIP 공정조건에서 얻어진 건전한 HA 압축체를 이용하여 1,200°C에서 6시간 소결시 가열 및 냉각속도 조건의 차이에 의해 제조된 HA 타겟을 나타내었다. (a)는 가열 및 냉각속도가 2°C/min 이상인 경우이고, (b)는 가열 및 냉각속도가 2°C/min 이하인 경우로써, 소결시 승온 및 냉각속도가 2°C/min 이상을 유지하게 되면 (a)의 경우와 마찬가지로 크랙이 발생, 전파되어 HA 소결체가 깨지는 현상이 발생하였다. 또한 900, 1,000, 그리고, 1,100°C에서 승온 및 냉각속도를 2°C/min 이하로 유지하였을 경우에 HA 타겟은 건전하게 제조되었으나, 전술한 바와 같이 RF 스퍼터링시 타겟에 크랙이 발생, 성장 및 파괴로 인하여 플라즈마가 불안정해지며 소멸되는 현상이 마찬가지로 발생하였다. 그러므로, 소결온도와 승온 및 냉각속도는 1,200와 2°C/min 이하를 유지해야 한다. 그리고, 최대 소결온도를 1,200°C로 제한한 이유는 HA 원료분말을 가열하면 1,300°C 부근에서 분해반응이 일어나므로 HA 소결은 1,300°C보다 낮은 온도에서 이루어져야 한다.

Fig. 3은 HA 원료분말과 2시간에서 10시간 동안 1,200°C에서 소결된 HA 타겟의 FTIR 분석결과를 보여주고 있다. 각종 기의 변화는 소결시간에 관계없이 소결과 더불어 OH기, CO₂, CO₃²⁻기, 그리고, H₂O가 사라지고, 소결시간의 증가에 따른 PO₄³⁻기, P-O기의 변화는 거의 없음이 기존 타 연구자의 결과와 일치하고 있다.^{3,10)}

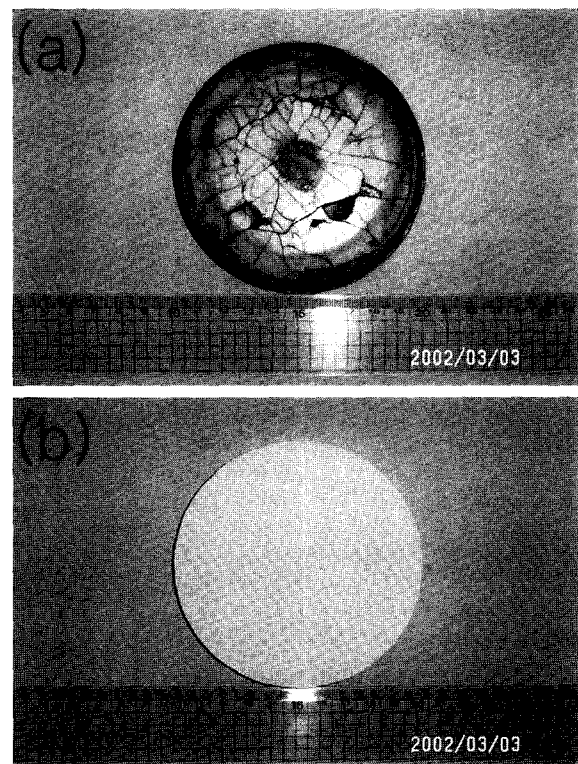


Fig. 2. The target images sintered at 1,200°C; (a) above 2°C/min heating and cooling rate and (b) below 2°C/min heating and cooling rate.

그러나, HA 원료분말과 거의 동일한 FTIR 결과를 가진 타겟을 얻기 위해 소결시간을 4시간 미만으로 유지하였을 경우에 HA 타겟은 건전하게 제조되었으나 RF 스퍼터링시 Fig. 2의 (a)와 같이 HA 타겟이 크랙의 발생, 성장 및 파괴로 인하여 플라즈마가 소멸되는 현상이 이 경우에도 마찬가지로 발생하였다. 이런 현상을 방지하기 위해서는 4시간 이상의 소결시간을 유지하여야 한다.

Fig. 4는 HA 원료분말, CIP 공정 후 HA 압축체, 그리고, 각각 1,000°C와 1,200°C에서 6시간 동안 소결된 HA 타겟의 XRD 패턴으로써 소결과정이 진행됨에 따라 HA 타겟의 결정화가 이루어지고 있음을 알 수 있다.⁴⁾ RF 스퍼터링시 박막의 특성을 양호하게 하기 위해 타겟을 비정질상태나 균일하고 미세한 조직을 갖게 하는 것이 일반적이나, HA 타겟의 경우는 스퍼터링시 타겟의 열

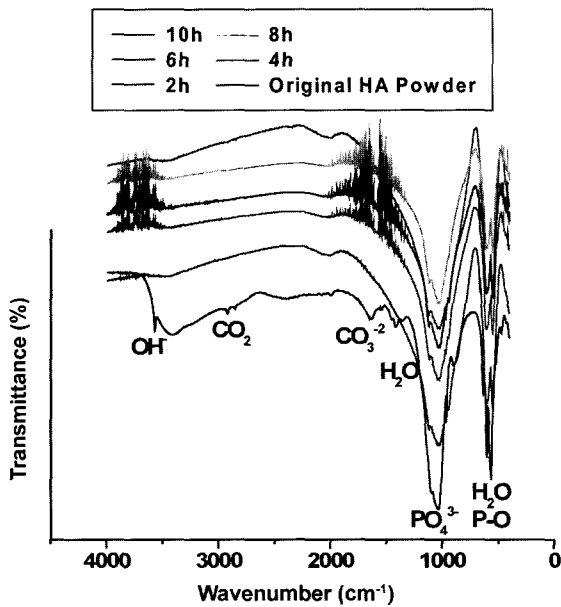


Fig. 3. The FTIR results of the sintered HA targets at 1,200°C and original HA powder.

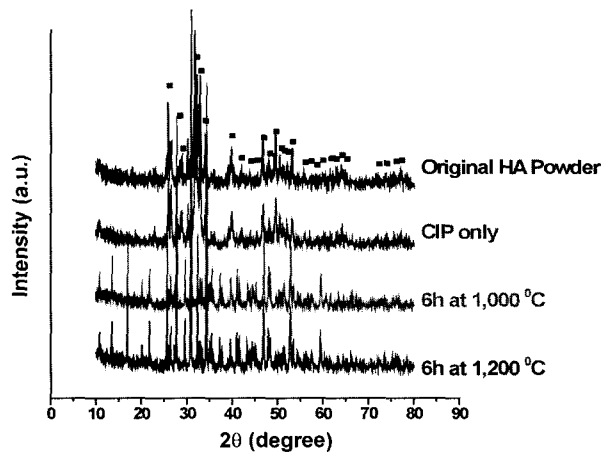


Fig. 4. The XRD patterns of the sintered HA target, CIP target and original HA powder. The peaks marked with solid circles show the diffraction of HA.

충격에 의한 크랙의 발생 및 전파로 인한 파괴에 기인하여 플라즈마가 불안정하거나 소멸되는 현상이 발생되기 때문에 이를 방지하기 위해서는 오히려 일정한 결정화가 이루어지는 것이 증착에 유리함을 보여주고 있다.

이상의 결과, 건전한 RF 스퍼터링용 HA 타겟을 얻기 위해서는 CIP 공정시 667 psi/min 이하의 승압속도를 유지하며 20,000 psi 이상의 CIP 작업압력이 필요하고, 소결시 2°C/min 이하의 승온 및 냉각속도를 유지하며 1,200°C에서 4시간 이상 소결해야 하고, 상기 조건에서 제조된 타겟 성형체는 최초 성형체의 체적보다 약 45%의 체적감소율이 있다.

3.2. HA 박막의 제조 및 조직특성

Fig. 5는 667 psi/min 이하의 속도로 승압하여 20,000 psi에서 10분간 CIP를 행한 HA 압축체를 2°C/min 이하의 승온 및 냉각속도를 유지하며 1,200°C에서 6시간 소결하여 제조한 건전한 HA 타겟을 이용하여 증착시 RF 스퍼터링을 조사하고자 글라스에 HA 박막을 증착한 코팅의 SEM 이미지이다. Table 1에 나타낸 RF 스퍼터링 조건하에서 제조된 타겟의 증착율을 확인하고자 각각 (a) 30분, (b) 60분간 증착을 행하여 얻은 박막의 이미지로써 알파스텝을 이용하여 측정한 평균 증착두께는 각각 (a) 1.0 μm, (b) 2.3 μm로 스퍼터링율의 직선적인 관계에 의하여 평균 약 2.15 μm/h의 증착율을 얻을 수 있었다. 이러한 시간당 2 μm대의 증착율은 전술한 타겟의 제조조건에서 CIP 작업압력을 더욱 높이면 보다 더 우수한 증착율을 기대할 수 있고, 기존 타 연구자의 결과에서 알려진 0.2-0.5 μm/h의 경우⁵⁻¹⁰⁾에 비해 매우 우수한 RF 스퍼터링 증착율을 보여주고 있으므로 증착특성에 관하여 우수한 RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조가 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 6은 금속재료와 세라믹재료 사이의 낮은 접착강도를 개선시킬 목적으로 RF 스퍼터링 공정 이전에 850°C에서 1시간 동안 진공열처리를 행한 기판과 행하지 않은 기판에 각각 HA 박막을 증착시키고, 증착 후 800°C에서 1시간 어닐링 열처리를 하여 HA 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 내부 및 계면의 조직 변화에 따른

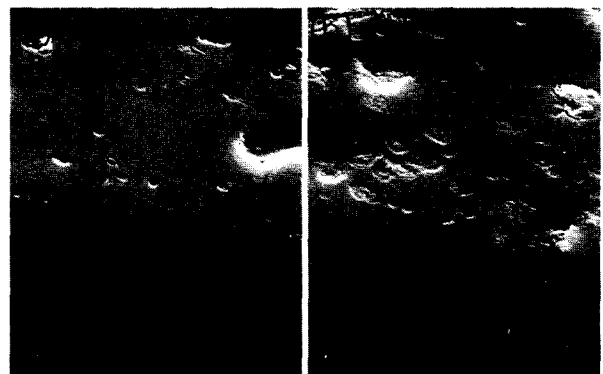


Fig. 5. The SEM images of HA thin film on the glass sputtered at 300 W ; (a) 30 min and (b) 60 min.(×2,000)

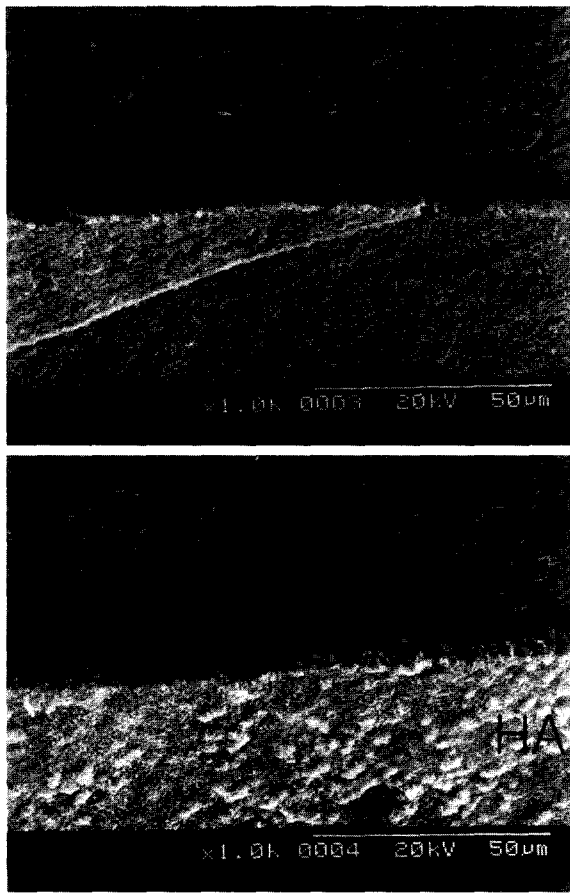


Fig. 6. The coated structure annealed for 1h at 800°C after depositing on the Ti-6Al-4V alloy substrates ; (a) non-heat treated substrates and (b) heat treated substrates for 1h at 850°C before deposition.(×1,000)

재결정화 및 선형 열팽창계수 차이가 접착강도에 미칠 영향에 관한 조직적 관찰을 위한 SEM 이미지이다. (a)는 증착 전 기판을 무열처리 한 경우이고, (b)는 증착 전 3.0×10^{-3} torr 진공 하에서 850°C, 1시간 열처리를 행한 경우로서 타 연구자에 의해 보고된 바와 같이 박피현상과 돌기형태의 조직이 발생되었다.¹¹⁾ 그러나, 각각의 조직사진에서 확인되는 바와 같이 증착 전 열처리를 행한 기판의 경우가 증착 전 무열처리 기판보다 HA 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판 사이의 박피 정도가 감소한다. 이는 증착 전 열처리로 인하여 증착 후 어닐링 열처리시 기판의 재결정화에 따른 입자크기 변화의 최소화와 세라믹재료인 HA 박막과 금속재료인 Ti-6Al-4V 합금 기판의 선형 열팽창계수(Ti-6Al-4V 합금의 선형 열팽창계수는 20-815°C일 때 $12.6 \mu\text{m}/\text{m} \cdot \text{K}$ 이다.)의 차이를 최소화시키는데 기인한다고 사려된다. 이러한 결과는 HA 박막의 낮은 기계적 특성을 증가시키기 위한 일반적인 방법인 증착 후 어닐링 열처리를 행할 때 증착 전 어닐링 열처리된 기판을 사용함으로써 증착 후 어닐링 열처리시 서로 다른 재결정화 및 선형 열팽창계수를 가진 Ti-6Al-4V 합금 기판과 HA 박막의 내부 및 계면의 표면조직 변화를 최소화함으로써 박피현상을 줄이는 것이 효과적

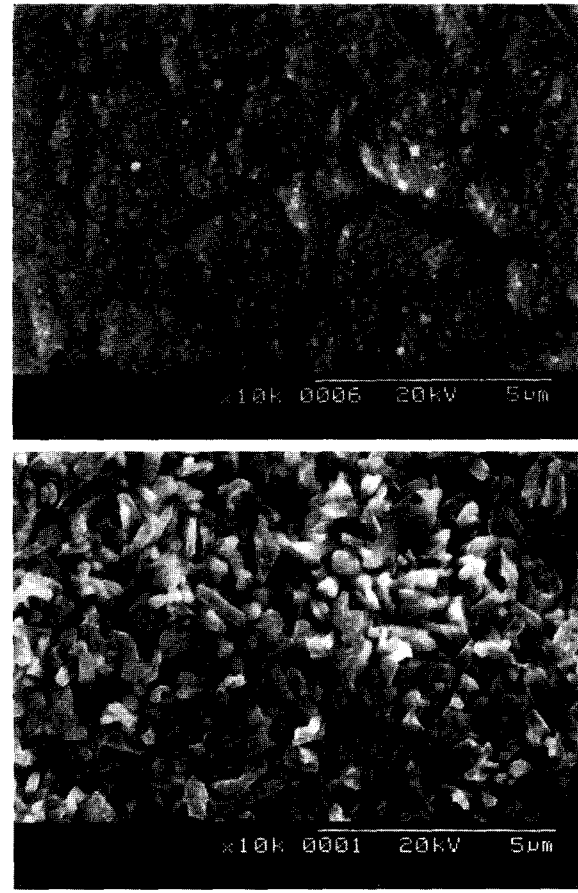


Fig. 7. The coated structure of HA thin films deposited on the Ti-6Al-4V alloy substrate ; (a) annealed for 1h at 600°C and (b) annealed for 1h at 800°C.(×10 K)

인 접착강도 증가방법임을 제시하고 있다.

Fig. 7은 증착 전 비열처리 된 Ti-6Al-4V 합금 기판 위에 1시간 동안 증착한 후 각각 (a) 600°C와 (b) 800°C에서 1시간 어닐링 열처리를 행한 박막의 조직사진으로써 기존의 타 연구자의 결과와 마찬가지로 600°C 이하의 경우에는 HA 박막층이 어닐링 열처리에 의하여 결정화가 진행 중에 있음을 보여주고 있고, 800°C에서는 결정화가 완료되었음을 보여준다.^{7,8)} 특히 (b)는 Fig. 6(a)를 확대한 조직사진으로써 여기에 나타나는 다공성 HA 표면조직은 뼈나 관절 대체용으로 인체 삽입시 재생되는 근골 및 근육세포와의 접착력을 좋게하는 장점이 있다. 그리고, Fig. 8은 증착 전 850°C에서 1시간 진공열처리를 행하고, 증착 후 800°C에서 1시간 어닐링 열처리를 행한 경우[Fig. 6(b)의 확대 조직사진]로써 증착 전 기판의 열처리를 행하지 않은 Fig. 7(b)의 경우보다 증착 전 열처리로 인한 기판의 입자 조대화에 따라 Fig. 6(b)에서 보여주듯이 기판과 박막 사이의 박피현상은 적으며 보다 더 다공성 조직을 형성함을 보여준다.

이상의 조직관찰로써 RF 스퍼터링법을 이용한 HA 박막의 제조시, 증착 전에 기판의 열처리를 행하는 단순한 준비만으로도 증착 후 어닐링 열처리시 기판과 박막 계면에서의 조직변화에 따른 박피현상과 서로 다른 재결정

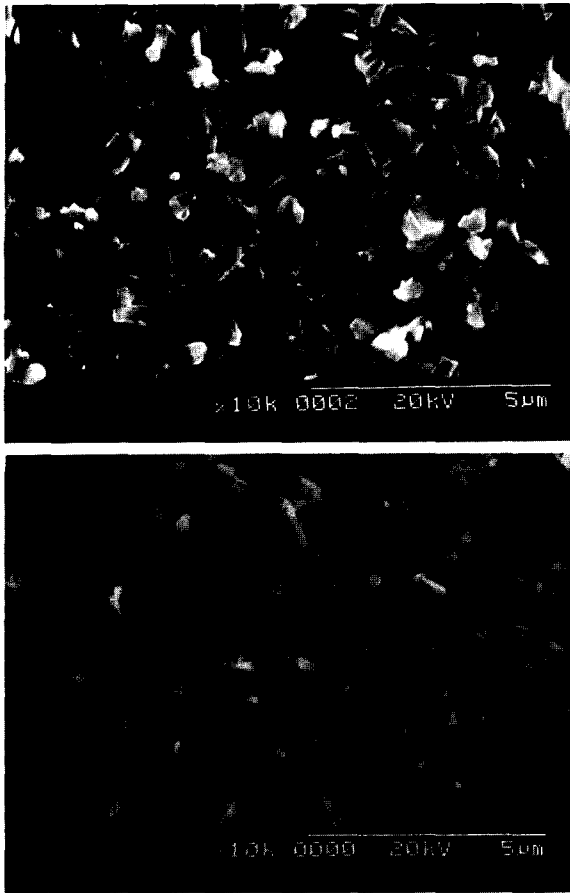


Fig. 8. The coated structures of annealing heat treatment for 1 h at 800°C deposited on the Ti-6Al-4V alloy substrate for 1 h at 850°C before deposition; (a) normal structure and (b) protruded structure.(×10 K)

화 및 선형 열팽창계수에 의한 계면의 파괴를 감소시켜 접착강도를 증가시키고, 생체적합성에 유리한 다공성 HA 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한 HA 박막의 제조 이외에도 증착 후 어닐링 열처리가 있는 공정이라면 증착 전 기판의 열처리를 행함으로써 기판과 박막 사이의 접착강도를 증가시킬 수 있는 가능성이 있으므로 그 적용대상을 기타 이종재료의 증착 공정으로 확대할 수 있다.

3.3. HA 박막의 분석 및 기계적 특성

Fig. 9는 HA 원료분말, 전술한 공정으로 제조된 HA 타겟, 그리고, 증착 전 열처리를 행하지 않은 Ti-6Al-4V 합금 기판에 HA 박막을 증착한 후 비열처리, 400, 600, 그리고, 800°C에서 어닐링 열처리를 행한 HA 박막들을 EDX를 이용하여 Ca/P 비를 조사하여 stoichiometric ratio(1.67)와 비교를 한 그림이다. 각각의 결과값은 HA 원료분말, 제조된 HA 타겟, 그리고, HA 박막이 증착된 Ti-6Al-4V 합금 기판들의 다섯 군데를 임의로 선택하여 측정된 후 평균한 값이다. 그림에서 나타나듯이 HA 원료분말을 이용하여 HA 타겟을 제조할 때 Ca/P 비의 변화가 없었으나, 증착 후에는 어닐링 열처리 유무와 어닐

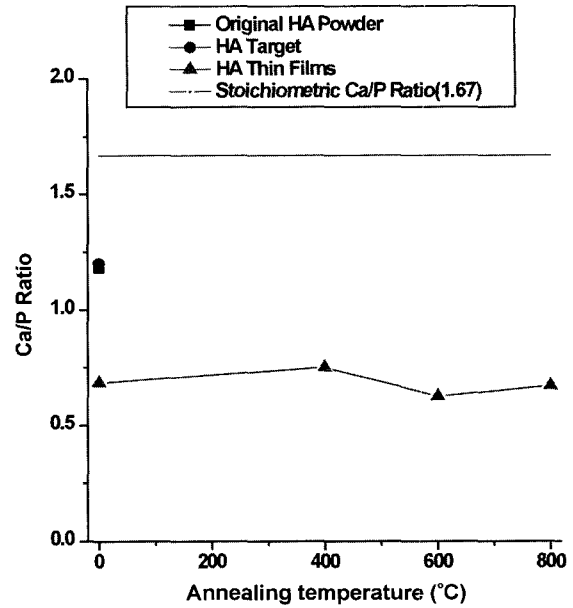


Fig. 9. The Ca/P ratios of various HA products by the EDX analysis.

링 열처리 온도에 관계없이 약 0.7 정도로 일정하게 감소되어 유지되고 있다. 일반적으로 Ca/P 비는 박막의 두께가 10 μm 이하인 경우 스퍼터링 파워와 Ar 압력의 증가에 비례하여 증가하는 경향이 보고되어 있으며, 본 연구에서 측정된 약 0.7의 Ca/P 비는 기존에 보고된 Ca/P 비의 범위(0.6-2.6) 내에 속하고 있음을 보여준다.^{3-7,10)} 이상의 결과는 본 연구에서 RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조와 스퍼터링 공정은 제대로 이루어졌으나, RF 스퍼터링 공정시 발생하는 Ca/P 비의 감소를 방지하고 stoichiometric ratio를 유지하기 위해서는 반응성 스퍼터링의 필요성을 보여주고 있다.

Fig. 10과 11은 증착 전 Ti-6Al-4V 합금 기판의 850°C, 1시간 진공 열처리의 유무와 증착 후 무열처리, 400, 600, 그리고, 800°C에서 각각 1시간 대기 중 어닐링 열처리를 행하였을 때 나노 인덴터를 이용하여 측정된 hardness와 modulus를 측정한 그림이다. 각각의 결과값은 12회씩 측정하여 최대와 최소값을 제외한 나머지의 값을 평균한 결과이다. 나노 인덴터 측정시 본 연구에서 제조된 박막의 평균 증착율(2.15 μm/h)과 증착 전의 열처리 효과와 이에 따른 증착 후 어닐링 열처리 조건이 박막과 기판의 접착강도에 미치는 영향에 대하여 간접적인 판단을 하고자 Table 2에 나타내었듯이 depth limit를 기판에 도달하기 직전인 2,000 nm로 설정하였다. Fig. 10과 11의 결과는 증착 전 기판을 850°C에서 1시간 진공열처리를 행한 경우가 증착 후 어닐링 열처리시, 박막의 결정화와 기판의 재결정화에 따른 HA 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 내부 및 표면의 조직변화에 따른 계면의 변형 및 파괴를 최대한 억제함으로써, 증착 전 열처리를 행하지 않고 증착 후 어닐링 열처리를 행한 경우에 비해 800°C 미만에서 어닐링 열처리 온도의 변화와

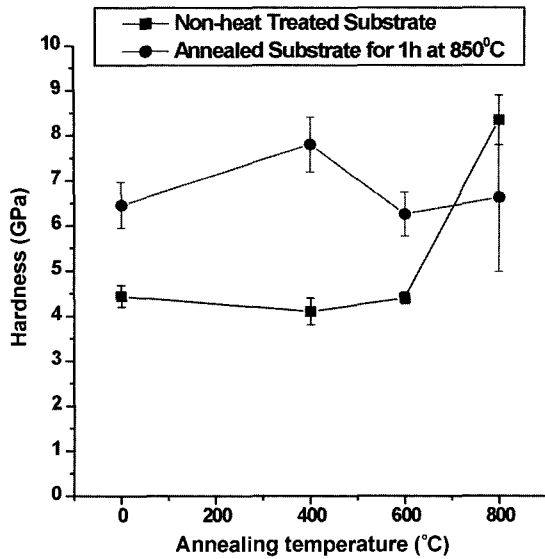


Fig. 10. The hardness vs. annealing temperature in non-heat treated substrates and annealed substrates before deposition.

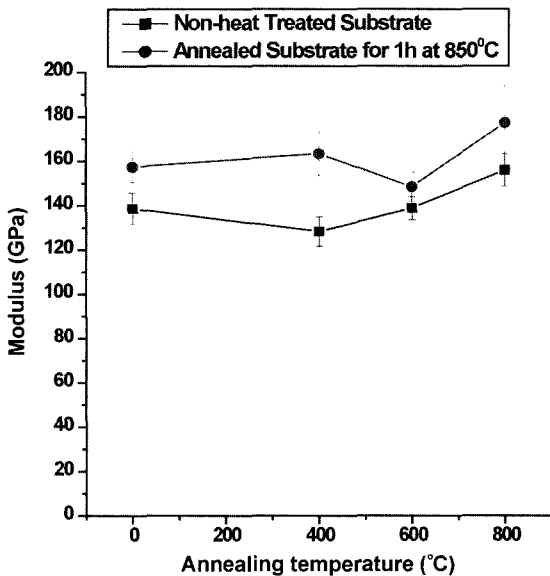


Fig. 11. The modulus vs. annealing temperature in non-heat treated substrates and annealed substrates before deposition.

HA 박막의 결정화 정도에 큰 영향없이 일정하게 높은 hardness와 modulus를 보여주고 있다. 이러한 나노 인덴터에 의한 hardness와 modulus의 결과는 기존의 타 연 구자의 접착강도 결과^{4,7,12)}와 직접적인 비교는 할 수 없으나, 증착 전 기판의 열처리에 의해 증착 후 어닐링 열 처리시 접착강도의 증가를 간접적으로 예측 가능하게 한다. 이는 증착 후 어닐링 열처리시 HA 세라믹 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 서로 다른 결정화에 따른 조직 적 변화에 의한 계면의 파괴를 최소화함으로써 HA/Ti-6Al-4V 합금 박막의 접착강도를 증가시키고자 한 본 연구의 목적에 정확하게 부합된다. 특히 800°C의 경우는 조 직관찰에서 제시된 HA 박막의 결정화와 박피현상의 발

생에 의해 높지만 불균일한 경도값을 보여주고 있으나, 무열처리 또는 400°C의 저온 어닐링 열처리의 경우, 증착 후 어닐링 열처리시 기판의 재결정화가 발생되기 이전의 어닐링 온도에서 HA 박막의 hardness가 증가한 결과값은 Ti-6Al-4V 합금 기판의 재결정화와 서로 다른 선형 열팽창계수 차이의 최소화에 의해 HA/Ti-6Al-4V 합금 박막의 접착강도를 증가시키고자 한 본 연구의 목적을 명확하게 확인시켜준다.

4. 결 론

RF 스퍼터링용 HA 타겟의 제조와 제조된 HA 타겟을 이용하여 증착된 HA 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 접착강도를 증가시킬 수 있는 방법에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) RF 스퍼터링용 HA 타겟은 CIP 공정시 작업압력, 승압속도 및 유지시간을 20,000 psi 이상, 667 psi/min 이하, 그리고, 10분의 조건에서 제조하여야 하고, 소결 공정시 소결온도, 승온 및 냉각속도, 그리고, 유지시간은 1,200°C, 2°C/min 이하, 그리고, 4시간 이상 유지하여야 건전한 형태와 우수한 증착율(2.15 $\mu\text{m}/\text{h}$)을 갖는 HA 타겟의 제조가 가능하며, 이상의 공정으로 타겟 제조시 최초 성형체로부터의 체적수축율은 약 45%이다.

2) 소결을 행하였을 경우 Ca/P 비가 거의 변하지 않지만, RF 스퍼터링을 행하였을 경우는 Ca/P 비가 약 0.7 로써 stoichiometric ratio(1.67)보다 약 60% 감소하므로 일정한 stoichiometric ratio를 유지하기 위해서는 반응성 스퍼터링이 요구된다.

3) HA/Ti-6Al-4V 합금 박막의 기계적 특성은 증착 후 어닐링 열처리를 행하였을 때, 기판을 증착 전 850°C에서 1시간 진공열처리를 행한 경우가 행하지 않은 경우보다 어닐링 열처리 온도 800°C 미만의 전 온도범위에서 일정하게 증가하였다.

4) HA/Ti-6Al-4V 합금 박막의 기계적 특성은 증착 후 어닐링 열처리시, HA 세라믹 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판의 서로 다른 결정화 및 선형 열팽창계수에 의한 계면에서의 박피현상과 파괴를 최소화시킴으로써 증가시킬 수 있다.

감사의 글

본 연구에 도움을 주신 한국에너지기술연구원의 우상국 박사님과 이상훈님께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. James J. Yoo and Il-Woo Lee, Tissue Engineering ; Concept and Applications, p.45, Korea Medical Publishing Company, Seoul, Korea, (1998).
2. William D. Callister Jr, Materials Science and Engineering an Introduction, 5th ed., p. 841, SciTech Media, Seoul,

- Korea, (2000).
3. K. van Dijk, H. G. Schaeken, J. G. G. Wolke and J. A. Jansen, *Biomaterials*, **17**, 405 (1998).
 4. J. D. Long, S. Xu, J. W. Jiang, J. H. Lu, K. N. Ostrikov and C. H. Diong, *Materials Science and Engineering C*, **20**, 175 (2002).
 5. K. van Dijk, J. Verhoeven, C. H. M. Mar e, F. H. P. M. Habraken and J. A. Jansen, *The Solis Films*, **309**, 191 (1997).
 6. J. L. Ong, D. R. Villarreal, R. Kavin and K. Ma, *Journal of Materials Science : Materials Medicine*, **12**, 491 (2001).
 7. Sjinn-Jyh Ding, Chien-Ping Ju, Jiin-Huey Chern Lin and John Wiley & Sons, Inc. *J Biomed Mater Res*, **44**, 266 (1999).
 8. W. J. Lo, D. M. Grant and John Wiley & Sons, Inc. *J Biomed Mater Res*, **46**, 408 (1999).
 9. Sjinn-Jyh Ding, Chien-Ping Ju, Jiin-Huey Chern Lin and John Wiley & Sons, Inc. *J Biomed Mater Res*, **47**, 551, (1999).
 10. K. van Dijk, H. G. Schaeken, C. H. M. Mar e, J. Verhoeven, J. G. G. Wolke, F. H. P. M. Habraken and J. A. Jansen, *Surface and Coatings Technology*, **76-77**, 206 (1995).
 11. W. J. Lo, D. M. Grant, M. D. Ball, B. S. Welsh, S. M. Howdle, E. N. Antonov, V. N. Bagratashvili, V. K. Popov and John Wiley & Sons, Inc. *J Biomed Mater Res*, **50**, 536 (2000).
 12. Kimihiro Yamashita, Motohide Matsuda, Tomohiro Arashi and Takao Umegaki, *Biomaterials*, **19**, 1239 (1998).