

RF Magnetron Sputtering에 의해 제조된 HAp와 HAp-Ag 복합코팅층의 미세조직

이희정 · 오익현 · 박상식* · 이병택[†]

공주대학교 신소재공학부

*상주대학교 신소재공학부

(2004년 2월 2일 접수; 2004년 4월 2일 승인)

Microstructures of HAp and HAp-Ag Composite Coating Layer Prepared by RF Magnetron Sputtering

Hee-Jung Lee, Ik-Hyun Oh, Sang-Shik Park,* and Byong-Taek Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chungnam 314-702, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Sangju National University, Kyungbuk 742-711, Korea

(Received February 2, 2004; Accepted April 2, 2004)

초 록

RF magnetron sputtering법에 의해 단상의 하이드록시아파타이트와 하이드록시아파타이트-은 복합코팅층을 ZrO₂와 Si 웨이퍼 기판에 코팅하였다. 이들 코팅층들의 두께 0.7~1.0 μm 범위였으며 또한 거칠기(roughness)는 3~4 nm였다. 열처리된 HAp 코팅층은 나노크기의 결정들로 구성되어 있었으며, 반면 Ag가 함유된 복합코팅층의 경우 결정질과 비결정질이 혼재되어 있었다. 열처리 전 HAp 코팅층의 Ca/P비는 1.9였고, Ag의 함량이 증가함에 따라 비는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Ag 함량이 증가함에 따라 HAp 코팅층의 미소 경도는 감소하였다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) and HAp-Ag composite layers were coated on ZrO₂ and Si wafer substrates by RF magnetron sputtering technique. The thickness of coating layers was in the range of 0.7~1.0 μm and its roughness was 3~4 nm. The heat treated HAp coating layers were composed with nano-sized crystallines. However, the HAp-Ag composite layers showed the mixed structure with crystalline and amorphous phases. The Ca/P ratio of the as-received HAp coating layer was 1.9, but, the value was decreased as the Ag content with increased. Also, the Vickers hardness of HAp coating layer decreased as the Ag content increase.

Key words : RF magnetron sputtering, Hydroxyapatite coating, Ag coating, Si microstructure

1. 서 론

금속, 세라믹, 고분자 등의 재료가 생체 재료로서 응용되기 위해서는 생체에 무해하고, 우수한 생체 적합성 뿐만 아니라 재료학적으로도 우수한 내식성, 고강도, 내마모성 등과 같은 기계적 특성이 만족 되어야 한다. 생체 금속 재료 중에서는 스테인레스강, Co-Cr 합금, 순수티탄 및 티탄합금 등이 임플란트 재료로서 다양하게 응용되어 왔다.^{1,2)} 그러나 금속의 경우 부식성과 내마모성 등과 같은 문제점이 지적되어 왔다. 금속의 이러한 단점을 보완할 수 있는 재료로서 알루미늄(Al₂O₃), 지르코니아(ZrO₂), 생체 유리(Bio-glass), 인산칼슘(Calcium Phosphates)계와 같은 바이오세라믹 재료가 최근 각광을 받고 있다. 이러한

세라믹 재료 중에서 ZrO₂와 Al₂O₃는 고강도, 우수한 내마모성, 화학적 안정성 및 생체조직에 대한 불활성 등 비교적 우수한 특성을 지니고 있어 임플란트 재료의 응용을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 또한 인산칼슘계 세라믹인 하이드록시아파타이트 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; HAp]는 인체의 뼈와 동일한 결정학적 구조와 화학적 조성을 지니고 있어 인공치근, 인공뼈 등의 생체용 세라믹 재료로 사용되고 있다. 그러나 HAp의 낮은 파괴 인성과 강도 등의 취약한 기계적 특성으로 인하여 인공고관절과 같이 반복 하중을 지탱하여야 하는 분야의 응용에 있어서 제한이 따른다.⁵⁻⁹⁾

이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로서 금속과 세라믹을 복합화 시키는 코팅 기술을 이용하여 기계적 강도를 보다 증가시키는 방법들이 다양하게 연구되어지고 있다.^{5,7)} 따라서 최근에는 생체불활성 세라믹으로 잘 알려진 ZrO₂ 세라믹은 치과의 implant 및 정형외과용 힘조인트의 내마모 부분에 채택되고 있다. 따라서 ZrO₂의 생

[†]Corresponding author : Byong-Taek Lee

E-mail : lbt@kongju.ac.kr

Tel : +82-41-850-8677 Fax : +82-41-850-2939

치 재료로 활용하기 위해 응용분야에 따라서 생체친화성을 갖는 HAp의 코팅이 요구된다. 그러나 HAp는 상기에서 지적한바와 같이 파괴인성이 취약하여 생체금속의 분산에 의한 인성 개선이 기대되며, 이를 위해 Ag를 첨가한 HAp-Ag 복합 코팅층을 얻을 수 있다. 특히, 은(Ag)은 항균성과 골세포의 성장에도 유효하며, 인체에 무해한 금속으로 알려져 있다.

일반적으로, 세라믹-금속 복합재료의 코팅 기술로서는 plasma spraying, dip coating, Radio Frequency (RF) magnetron sputtering 등 여러 방법들이 있다. 이 중에서 RF magnetron sputtering 기술은 금속과 같은 전도체는 물론 비전도체인 세라믹도 sputtering이 가능하며, 기판과 강한 결합강도를 갖는 1 μm 이하의 균일한 thin film의 제조에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.^{1,2,5,10,11)}

본 연구는 RF magnetron sputtering을 이용하여 ZrO₂ 세라믹 기판에 HAp 및 HAp-Ag 복합 코팅층을 제조하기 위해 수행된 기초 연구의 일부이다. Sputtering시에 사용된 substrate로서는 Si wafer와 ZrO₂를 사용하였다. ZrO₂와 같은 세라믹에 비하여 Si wafer가 TEM 시편준비가 용이하고, 또한 기기 분석시 다루기 편리하기 때문에 Si wafer를 일부 사용하였고, 최적의 스퍼터링 조건 도출 후 최종적으로 ZrO₂나 Al₂O₃ 등을 substrate로서 사용하고자 하였다. 타겟은 HAp와 항균재료로서 잘 알려진 은이¹²⁻¹⁴⁾ 혼합된 HAp-Ag 타겟을 제조하여, 코팅된 HAp와 HAp-Ag 박막의 미세조직 및 기계적 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구의 실험 방법을 나타내었다. 증착을 위한 타겟은 상업용 HAp 분말(STREM, 99%)과 Ag 분말(SUN KWANG BRAZING FILLER METAL CO., SK-Ag C2)을 각각 이용하였다. 증착을 위한 HAp의 타겟을 제작하기 위하여 HAp 분말을 직경 2 cm의 몰드에 장입하여 일축응력이 걸리는 프레스를 이용하여 압력 3 ton에

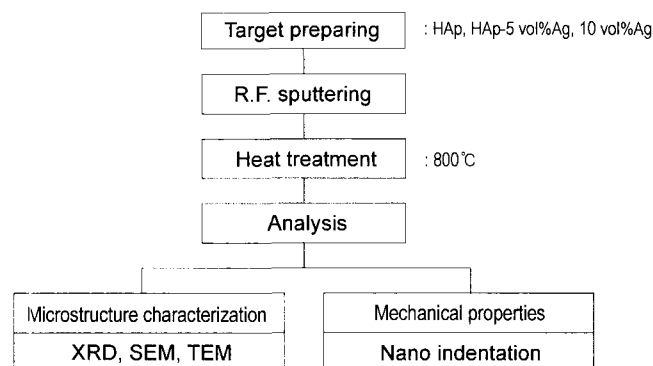


Fig. 1. Experimental procedures of RF magnetron sputtering for HAp and HAp-Ag composite coating.

Table 1. Sputtering Conditions

Target	HAp, HAp - 5, 10 vol%Ag
Substrate	ZrO ₂ , poly-Si wafer
Target-substrate distance	50 mm
Base pressure of chamber	5×10^{-6} Torr
Working pressure	5 mTorr
R.F. power	150 W
Sputtering gas	Ar
Substrate temperature	Room temperature
Annealing temperature	800°C/3 h (vacuum)

서 성형하였다. 또한 HAp-Ag의 복합코팅을 수행하기 위한 타겟의 조성은 HAp-5, 10 vol%Ag로 설정하였으며, 각 조성의 복합분말을 5시간 불 밀링한 후 HAp 분말과 동일한 조건으로 성형하였다. 이들 HAp와 HAp-Ag의 성형체는 HAp의 상분해가 발생하지 않은 1100°C에서 5시간 동안 Ar 분위기에서 소결을 행하였다.

Table 1에 HAp와 HAp-Ag 코팅층의 증착을 위한 조건을 나타내었다. 챔버내 진공은 터보펌프를 이용하여 5×10^{-6} torr로 유지한 후 Ar 가스를 이용하여 챔버내 압력을 5 mtorr로 일정하게 유지하였다. 상기한 증착 조건에서 각각의 타겟으로부터 증착된 HAp와 HAp-Ag 복합코팅층을 800°C의 진공분위기에서 3시간동안 열처리한 후 코팅층들의 특성평가를 수행하였다. 각각의 타겟과 코팅층들의 상분석은 XRD(D/MAX-250, Rigaku)를 이용하였으며 미세조직은 SEM(Topcon SM-720), TEM(JEOL-2010), 그리고 HRTEM을 이용하였다. SEM-EDS를 이용하여 코팅 층의 성분분석을 수행하였으며, 코팅층의 거칠기는 AFM(PSI. Autoprobe-CP)을 이용하였다. 또한 nano-indentor(MTS, XP)를 이용하여 각 코팅층의 경도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 1100°C에서 열처리 된 타겟들과 Si 기판에 형성된 코팅층들의 XRD 분석결과를 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 HAp와 HAp-5 vol%Ag 타겟으로서 HAp 타겟 (a)의 경우 TTCP(Ca₄(PO₄)₂O), β -TCP(Ca₃(PO₄)₂), CaO 등과 같은 비 이상적인 성분의 상 분해가 발생하지 않음을 알 수 있으며 또한 높은 결정화도를 지니고 있음을 알 수 있다. HAp-5 vol%Ag 타겟 (b)의 경우 HAp 피크 이외에 Ag 피크 또한 잘 관찰됨을 알 수 있다. (c)와 (d)는 각각 800°C에서 열처리 후 HAp 및 HAp-5 vol%Ag의 복합 코팅층으로부터 얻은 결과를 각각 나타내고 있다. 이들 코팅의 경우 (002)면으로만 HAp가 결정 성장됨을 알 수 있었고, HAp-5 vol%Ag의 복합 코팅층 (d)의 경우 타겟에서 관찰되었던 Ag 피크는 관찰되지 않았다. 또한 코팅층을 800°C에서 열처리를 수행하였음에도 불구하고 약한 회

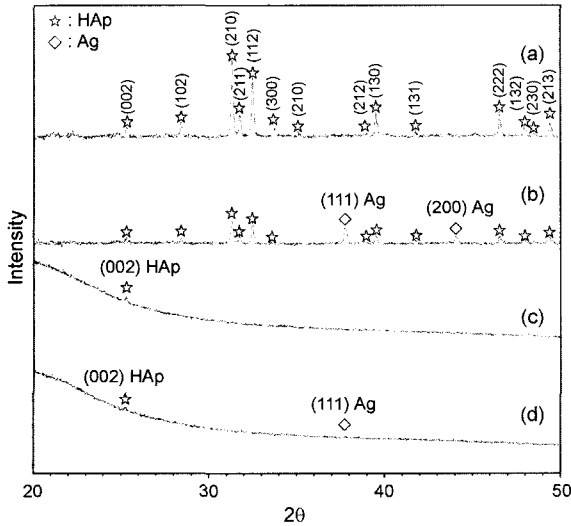


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) HAp target, (b) HAp-5 vol%Ag target, (c) HAp coating layer, and (d) HAp-5 vol%Ag coating layer.

절피크와 비정질상이 지배적으로 존재함을 알 수 있다. 기 보고된 문헌에 의하면 증착에 의해 코팅된 박막의 결정화는 스퍼터링 공정조건과 증착 또는 열처리 동안의 온도와 분위기 가스에 의해 매우 민감한 것으로 알려져 있다.^{10,15-17)}

이들 코팅들의 미세조직을 관찰하기 위해 코팅층의 단면을 TEM과 HRTEM 분석 결과를 Figs. 3과 4에 각각 나타내었다. Si 웨이퍼 기판 표면(Fig. 3(a))은 약 40 nm의 두께로 비정질의 SiO₂ 층이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. (a)의 HAp 코팅층을 HRTEM을 이용하여 관찰 (b)한 결과 결정방위가 서로 틀린 다결정들로 이루어져 있음이 관찰되었다. 한편, Fig. 4(a)의 HAp-Ag 복합 코팅층을 HRTEM을 이용하여 관찰 (b)한 결과 결정립 영역과 비정질 영역이 혼재되어 있음이 관찰되지만 XRD 결과에서처럼 비정질상이 지배적임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에 Si wafer 위에 증착된 HAp 박막을 800°C에서 2시간 열처리했을 경우의 박막 표면의 SEM 사진과 ZrO₂

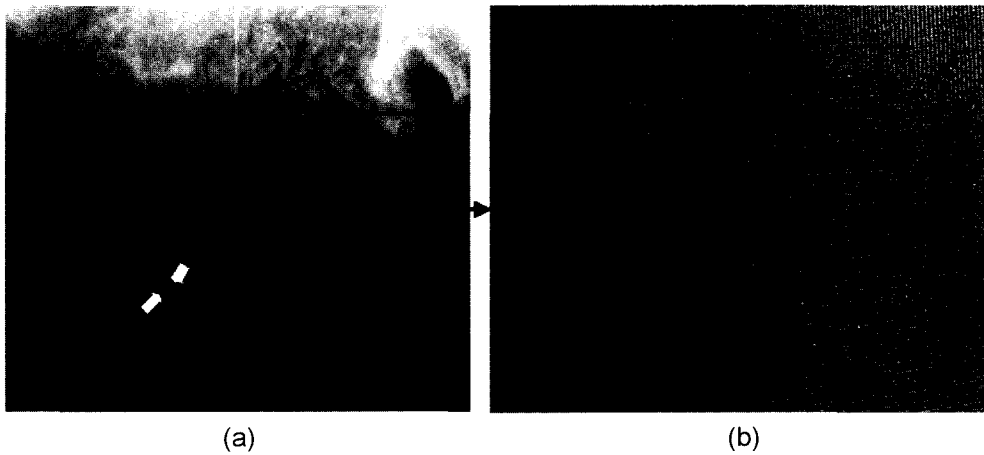


Fig. 3. (a) TEM cross-sectional image and (b) HRTEM image of HAp coating layer deposited on Si wafer (heat treated at 800°C). In (b), three grains were indicated by A, B, and C.

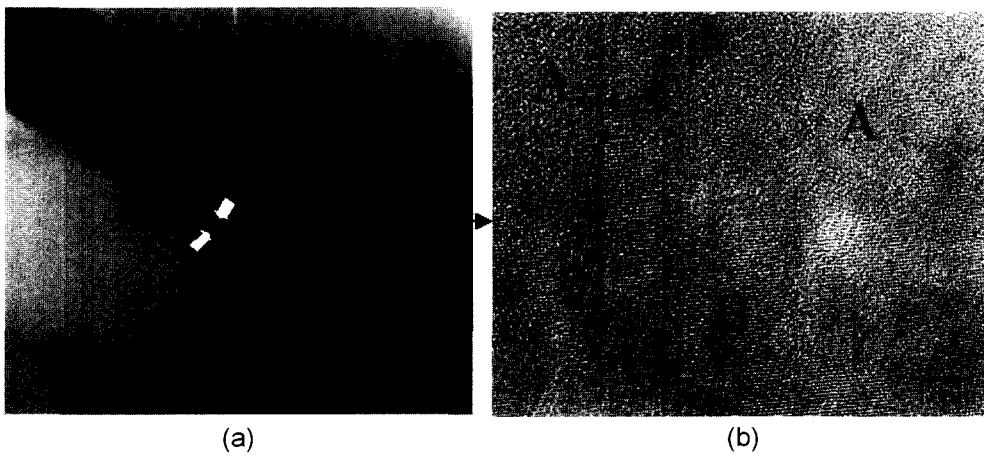


Fig. 4. (a) TEM cross-sectional image and (b) HRTEM image of HAp-5 vol%Ag coating layer deposited on Si wafer (heat treated at 800°C). In (b), amorphous and crystalline site was indicated by A and B. (A : amorphous and B : crystalline).

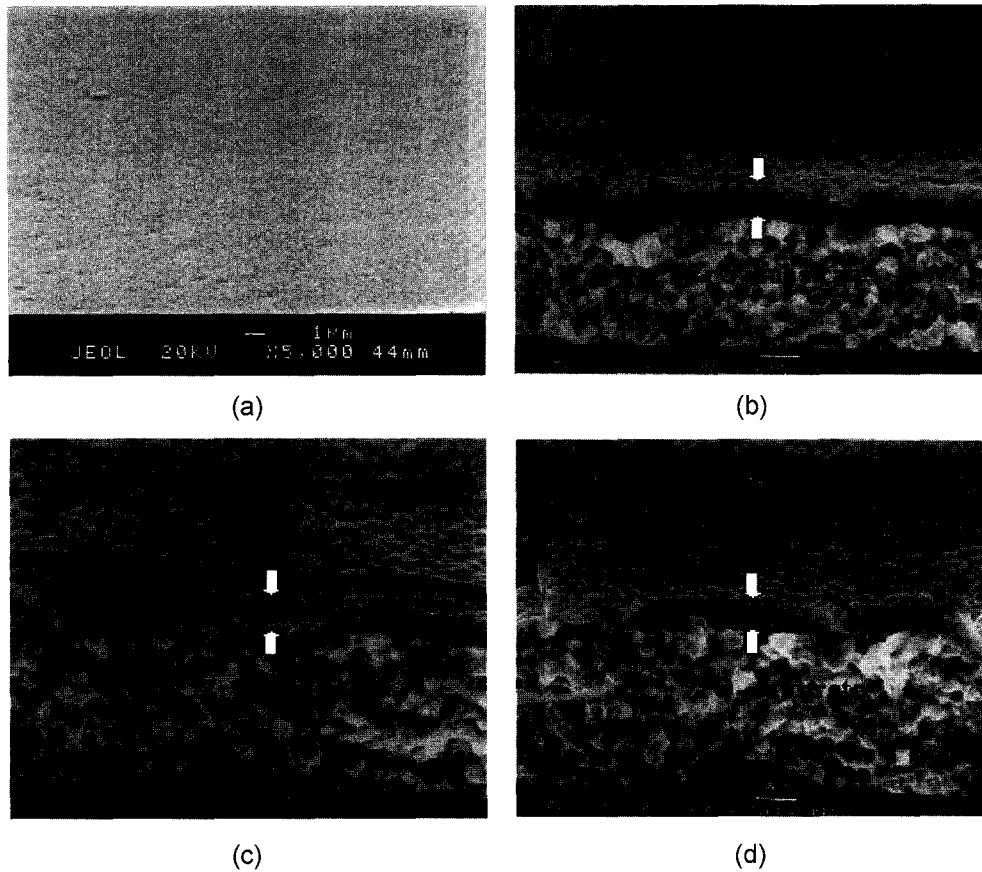


Fig. 5. (a) plane-view SEM image of HAp film on the Si wafer substrate, (b) cross-sectional SEM image of HAp coating layer, (c) HAp-5 vol%Ag coating layer, and (d) HAp-10 vol%Ag coating layer on ZrO_2 substrate (heat treatment at $800^\circ C$).

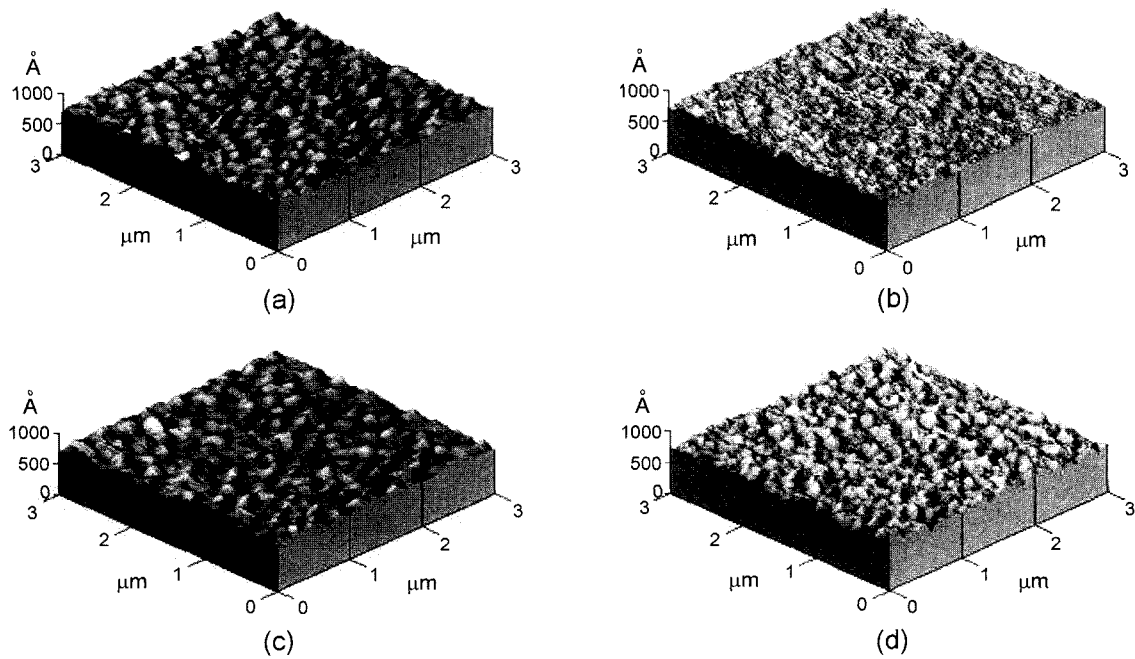


Fig. 6. AFM images of HAp and 5%Ag-doped HAp coating layer : (a) as-coated HAp, (b) heat treated HAp, (c) as-coated Ag-HAp, and (d) heat treated Ag-HAp. The rms roughness of each coating layer was (nm) : (a) 3.08, (b) 2.96, (c) 3.01, and (d) 3.84.

기관위에 증착한 단상 HAp(a)와 HAp-5(b) 및 10 vol%Ag (c)의 복합코팅층을 열처리한 후 단면조직을 각각 나타내었다. 고온의 열처리로 인한 기관과 박막의 균열은 발생되지 않았음을 확인하였다. 코팅층의 두께는 타겟의 성분과 조성에 영향을 받지 않고 약 0.7~1 μm 범위로 형성되어 있음을 확인 할 수 있고, 코팅층들은 큰 결함없이 기관에 치밀하게 증착되어 있음을 알 수 있다. 그러나 10 vol% Ag (c)의 경우 다소 코팅층이 기관으로부터 박리되는 현상이 발생하였다. 이는 과량의 Ag가 첨가되어 증착과정에서 Ag와 ZrO_2 기관과의 열팽창계수의 차이(Ag: $1.96 \times 10^{-5}/\text{K}$, ZrO_2 : $0.98 \times 10^{-5}/\text{K}$)에 의한 것으로 사료된다. 즉, Ag의 양이 증가할수록 기관에 증착되는 Ag 입자의 경우 ZrO_2 보다 상대적으로 큰 압축과 인장의 복합응력의 작용에 기인한 것이다.

Fig. 6은 AFM을 이용하여 ZrO_2 기관위에 증착된 HAp 코팅층과 복합 코팅층의 열처리 전, 후의 거칠기를 측정 한 결과를 각각 나타내었다. (a)와 (b)는 HAp 코팅층의 열처리 전, 후 거칠기 그리고 (c)와 (d)는 HAp-10 vol%Ag 복합 코팅층의 열처리 전, 후의 거칠기 이미지를 나타내고 있다. 증착된 코팅층들의 표면 거칠기의 범위는 약 3~4 nm 범위를 지니고 있으며 열처리 후 HAp 코팅층 (b)의 거칠기는 표면의 치밀화로 인하여 감소하는 경향을 나타내었으나 Ag가 증착된 복합코팅층의 경우는 오히려 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 열처리과정 동안 HAp 보다 상대적으로 높은 활성화 에너지를 지닌 Ag가 코팅층 표면 쪽으로 우선적으로 out-diffusion된 결과로 사료된다. 골세포의 생체친화성이 최종 implant의 적절한 표면 거칠기에 영향을 받으므로, Ag 첨가로 인하여 표면 거칠기가 증가하는 경향은 implant 재료로서 바람직한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 열처리전 코팅층들의 여러부분의 면 분석을 통하여 Ag 함량에 따른 HAp 코팅층의 Ca와 P의 화학 양

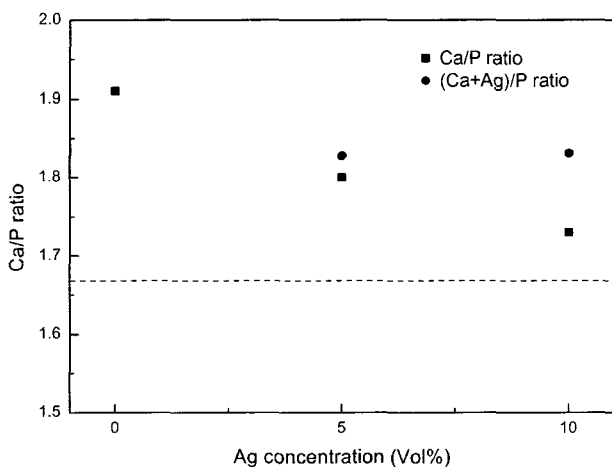


Fig. 7. Ca/P ratio of HAp thin films depending on the Ag contents.

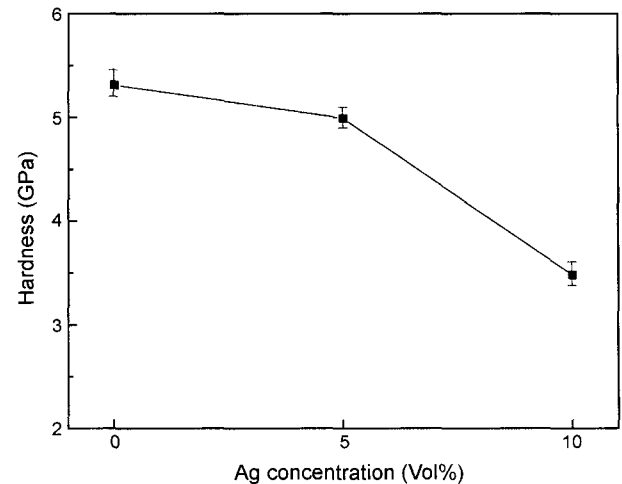


Fig. 8. Vickers hardness of HAp thin films depending on the Ag contents.

론비를 분석한 결과이다. HAp의 화학식으로부터 알 수 있듯이 Ca/P비가 1.67일 때 생체활성화에 가장 이상적이라 것은 잘 알려져 있다. 본 연구에서 얻어진 HAp 코팅층만의 비는 1.91을 나타내었다. 기 보고된 문헌에 의하면 RF magnetron sputtering에 의해 형성된 HAp 코팅층의 Ca/P비는 1.8~2.5 범위로서 1.67 보다 높은 값을 보이고 있다. 본 연구에서 Ag의 함량이 증가할수록 비가 감소하는 경향을 나타내었지만 Ag가 포함된 (Ca, Ag)/P의 비로 환산할 경우 Ag 양에 무관하게 약 1.83 정도의 일정한 비를 나타내었고, 이는 몇몇 Ca^{2+} 이온들이 Ag^+ 이온들로 치환되기 때문으로 사료되어진다.^{1,5,8,12,16,18)}

Fig. 8은 nano-indentor를 이용한 박막의 경도값 결과이다. 분석은 5초간 10 GPa의 하중을 가하여 수행하였다. 열처리전 Ag 함량에 따른 HAp 코팅층의 경도를 측정 한 결과, HAp 코팅층만의 경도는 5.3 GPa의 값을 나타내었으나 Ag의 함량이 증가할 수록 값은 감소하여 10 vol%Ag의 경우 3.5 GPa의 값을 나타내었다. 이는 세라믹 재료인 HAp에 비해서 상대적으로 경도가 낮은 Ag 금속의 영향에 기인한 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF magnetron sputtering을 이용하여 생체적합성이 탁월한 HAp와 인성이 우수한 Ag와의 복합화를 시도하여 제조된 각 코팅층의 미세구조 및 특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열처리전 HAp와 HAp-5 vol%Ag, HAp-10 vol%Ag 타겟의 경우 높은 결정화도를 갖는 아파타이트와 Ag로 구성되어 있었다.

2. 기관에 증착된 HAp와 HAp-5 vol%Ag 코팅층의 주 피크는 (002)에 나타났으며, Ag의 피크는 관찰되지 않았

다. HAp와 HAp-5 vol%Ag 코팅층은 미세구조 관찰을 위한 TEM과 HRTEM 분석결과 HAp 코팅층의 경우는 나노 크기의 결정들로 이루어져 있었으며, Ag가 함유된 HAp 코팅층은 결정질과 비결정질이 혼재된 미세구조를 보였다.

3. 기판에 증착된 코팅층의 두께는 약 0.7~1.0 μm 범위이며, 박막의 평균 거칠기는 약 3~4 nm였다.

4. 열처리된 HAp 코팅층의 Ca/P비는 1.9였으며, 이들 값은 Ag의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내어 1.83의 비를 나타내었다. 또한 Ag 함량이 증가함에 따라 HAp 코팅층의 미소 경도는 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 NRL 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. Nelea, C. Morosanu, M. Ilescu, and I. N. Mihailescu, "Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering," *Surf. and Coatings Tech.*, **173** 315-22 (2003).
2. J. D. Long, S. Xu, J. W. Cai, N. Jiang, J. H. Lu, K. N. Ostrikov, and C. H. Diong, "Structure, Bonding State and In-Vitro Study of Ca-P-Ti Film Deposited on Ti6Al4V by RF Magnetron Sputtering," *Mater. Sci. and Eng., C* **20** 175-80 (2002).
3. W. Li and L. Gao, "Fabrication of HAp-ZrO₂(3Y) Nanocomposite by SPS," *Biomaterials*, **24** [6] 937-40 (2003).
4. A. McNab, "Hydroxyapatite Orbital Implants," *Aust. NZJ. Ophthalmol.*, **23** 117-23 (1995).
5. K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, and H. Aoki, "Phase Composition of Sputtered Films from a Hydroxyapatite Target," *Surf. and Coatings Tech.*, **160** 54-61 (2002).
6. M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero, and J. M. Martinez-Duart, "Electrodeposition of Hydroxyapatite Coatings in Basic Conditions," *Biomaterials*, **21** 1755-61 (2000).
7. I. S. Lee, C. N. Whang, H. E. Kim, J. C. Park, J. H. Song, and S. R. Kim, "Various Ca/P Ratio of Thin Calcium Phosphate Films," *Mater. Sci. and Eng., C* **22** 15-20 (2002).
8. M. T. Carayon and J. L. Lacout, "Study of the Ca/P Atomic Ratio of the Amorphous Phase in Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings," *J. of Solid State Chem.*, **172** 339-50 (2003).
9. G. Goller and F. N. Oktar, "Sintering Effects on Mechanical Properties of Biologically Derived Dentine Hydroxyapatite," *Mater. Lett.*, **56** 142-47 (2002).
10. K. van Dijk, H. G. Schaeken, J. G. C. Wolke, and J. A. Jansen, "Influence of Annealing Temperature on RF Magnetron Sputtered Calcium Phosphate Coatings," *Biomaterials*, **17** 405-10 (1996).
11. R. Kumar, P. Cheang, and K. A. Khor, "Radio Frequency (RF) Suspension Plasma Sprayed Ultra-Fine Hydroxyapatite (HA)/Zirconia Composite Powders," *Biomaterials*, **24** 2611-21 (2003).
12. Q. L. Feng, T. N. Kim, J. Wu, E. S. Park, J. O. Kim, D. Y. Lim, and F. Z. Cui, "Antibacterial Effects of Ag-HAp Thin Films on Alumina Substrates," *Thin Solid Films*, **335** 214-19 (1998).
13. M. Shirkhazadeh, M. Azadegan, and G. Q. Liu, "Bioactive Delivery Systems for the Slow Release of Antibiotics: Incorporation of Ag⁺ Ions into Micro-Porous Hydroxyapatite Coatings," *Mater. Lett.*, **24** 7-12 (1995).
14. S. Katakam, D. S. R. Krishna, and T. S. S. Kumar, "Microwave Processing of Functionally Graded Bioactive Materials," *Mater. Lett.*, **57** 2716-21 (2003).
15. C. M. Cotell, "Plused Laser Deposition and Processing of Biocompatible Hydroxyapatite Thin Films," *Appl. Surf. Sci.*, **69** 140-48 (1993).
16. K. van Dijk, H. G. Schaeken, C. H. M. Maree, J. Verhoeven, J. C. G. Wolke, F. H. P. M. Habraken, and J. A. Jansen, "Influence of Ar Pressure on R.F. Magnetron-Sputtered Ca₅(PO₄)₃OH Layers," *Surf. and Coatings Tech.*, **76-77** 206-10 (1995).
17. K. Yamashita, M. Matsuda, T. Arashi, and T. Umegaki, "Crystallization, Fluoridation and Some Properties of Apatite Thin Films Prepared through RF-Sputtering from CaO-P₂O₅ Glasses," *Biomaterials*, **19** 1239-44 (1998).
18. H. Zeng and W. R. Lacefield, "XPS, EDX, and FTIR Analysis of Pulsed Laser Deposited Calcium Phosphate Bioceramic Coatings: The Effects of various Process Parameters," *Biomaterials*, **21** 23-30 (2000).