

## RF 스퍼터링으로 증착된 하이드록시아파타이트 박막의 열처리 특성

정찬희 · 이준희<sup>†</sup> · 신윤학\* · 김명한\* · 최석환\*\* · 김승언\*\*\*

동아대학교 신소재공학과, \*충북대학교 재료공학과  
\*\*한국생산기술연구원, \*\*\*한국기계연구원

## The Heat Treatment Characteristics of Hydroxyapatite Thin Films Deposited by RF Sputtering

Chan-Hoi Jung, Jun-Hee Lee<sup>†</sup>, Myung-Han Kim\*, Youn-Hak Shin\*,  
Sok-Hwan, Choi\*\* and Seung-Eon Kim\*\*\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Donga University

\*Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University

\*\*Korea Institute of Industrial Technology

\*\*\*Korea Institute Machinery & Materials

(2005년 10월 14일 접수, 2006년 3월 13일 최종수정본 접수)

**Abstract** RF sputtering process was applied to produce thin hydroxyapatite(HAp) films on Ti-6Al-4V alloy substrates. The effects of different heat treatment conditions on the hardness between HAp thin films and Ti-6Al-4V alloy substrates were studied. Before deposition, the Ti-6Al-4V alloy substrates were heat treated for 1h at 850°C under  $3.0 \times 10^{-3}$  torr, and after deposition, the HAp thin films were heat treated for 1h at 400°C, 600°C and 800°C under the atmosphere, and analyzed FESEM-EDX, FTIR, XRD, nano-indentor, micro-vickers hardness, respectively. Experimental results represented that the surface defects of thin films decreased by relaxation of internal stress and control of substrate structure followed by heat treatment of substrates before the deposition, and the HAp thin films on the heat-treated substrates had higher hardness than none heat-treated substrates before the deposition, and the hardness properties of HAp thin films and Ti-6Al-4V alloy substrates appeared independent behavior, and the hardness of HAp thin films decreased by formation of  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ .

**Key words** Hydroxyapatite, Ti-6Al-4V Alloy, RF Sputtering, Heat Treatment.

### 1. 서 론

21세기에 이르러 심세하고 정교하며 비교적 높은 수준에 이르는 의료공학 기술이 급속한 성장을 보이고 있음에도 불구하고 인체 상기나 조직이 손상되는 질병은 심각한 문제로 사회 전반에 걸쳐 대두되고 있다. 이에 신체의 일부분이 질병이나 사고에 의해서 손상을 입었을 경우에는 인공 배식물(artificial implant)을 이용하여 환자들의 질병을 치료한다. 1890년경 Lane<sup>1)</sup>이 뼈의 골절에 대한 고정으로 금속제 나사와 모친관 등을 사용한 이후 현재까지 지속적으로 인체에 적합한 생체재료의 개발에 주력하고 있다.

금속재료는 강도와 인성이 우수하여 뼈나 관절 대체용으로 주로 사용되며 스테인리스 스틸, 코발트-크롬계 합

금 및 티타늄과 티타늄 합금이 주종을 이루고 있다. 그러나 금속재료는 장시간 사용할 경우 인체 내부의 체액으로 인한 부식을 발생시킬 뿐만 아니라 응력이 존재하는 경우에는 침식, 응력부식 및 부식피해를 일으킨다. 또한 부식으로 인한 부식생성물의 발생과 지속적인 부식으로 인한 체내 부식생성물의 농도가 높아지면 인체에 해로운 문제를 발생시킬 수 있으나 높은 강도 및 인성과 장기간의 체내 삽입기간을 요할 때는 금속재료 이외에는 마땅한 대체 재료가 없다.<sup>2)</sup>

그리고 금속재료보다 생체적합성과 안축성형이 우수한 세라믹은 생체불활성 세라믹(bioinert ceramic)과 생체활성 세라믹(bioactive ceramic)으로 나뉘는데 생체불활성 세라믹은 주위의 생체조직과 아무런 생화학적 반응을 하지 않고 생체활성 세라믹은 표면 주위의 생체조직을 자극하여 칼슘의 축적을 촉진시켜 삽입된 세라믹과 생체조직과의 접착력이 증가되도록 한다. 생체활성 세라믹재료

<sup>†</sup>E-Mail : jhlee@dau.ac.kr

중 고밀도 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite: HAp)는 인체 내에서 상대적으로 안정하지만 기계적 강도가 낮으며 약화현상에 의하여 강도가 저하되어 깨지거나 부러지기 쉬운 단점이 있다. 그러나 고밀도 HAp 세라믹의 뼈 조직에 대한 접착력은 수년에 걸쳐 유지되므로 주로 하중이 걸리지 않는 신체 부분에 응용되고 있으며 기계적 강도를 높이는 연구가 집중되고 있다.

이에 따라 금속재료의 높은 강도와 고밀도 HAp의 우수한 생체적합성에 대한 장점을 결합시켜 인공관절에 적용할 목적으로 각종 증착공정을 이용하여 금속재료 표면에 HAp를 증착시키는 방법이 시도되고 있다. 그러나 증착공정에 의한 인공관절의 계층은 금속재료와 세라믹 재료 사이의 구조론적 차이에 의하여 박막과 기판 사이의 접착력이 낮은 단점이 있다.

그러므로 본 연구에서는 대표적인 증착 공정인 RF 스퍼터링을 통하여 Ti-6Al-4V 합금기판 표면에 HAp 증착 시 박막의 특성을 개선시킬 수 있는 가능성을 찾고자 하였다. 이러한 목적으로 다음의 가정을 하였다. 일반적으로 증착 후 박막의 특성을 위하여 수행하는 열처리는 필연적으로 금속기판의 열 변형 및 내부응력과 조직변화를 유발시킬 것이다. 또한 이것은 기판과 박막의 서로 다른 열팽창계수와 조직변화를 통해 상대적으로 기판보다 체적이 매우 작은 박막에 결합을 발생시킬 것이다. 이때 만약 증착 전에 인체의 온도로 기판을 미리 열처리하고 열처리 된 기판에 증착을 한 다음 박막의 열처리를 한다면 표면과 계면에서 결합발생을 줄이고 박막의 특성을 개선시킬 수 있을 것인가이다. 따라서 본 연구는 증착 전 Ti-6Al-4V 합금기판을 850°C에서 1시간 열처리 한 것과 하지 않은 것 두 가지를 준비하였고 RF 스퍼터링을 통하여 HAp 박막을 증착하였으며 증착 후 각각 부열처리, 400°C, 600°C 및 800°C에서 1시간씩 HAp 박막을 열처리하여 계면특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 타겟의 제조

RF 스퍼터링용 HAp 타겟의 제조는 HAp(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Strem Chemicals Inc.) 분말을 이용하여 200°C에서 3시간 동안 진공 후 20,000 psi의 압력으로 10분간 CIP(Cold Isostatic Press) 하였다. 제조된 성형체를 1,200°C에서 6시간 동안 소결하여 101.6(φ)×5(Tmm)의 HAp 타겟을 제조하였다.

### 2.2 열처리

Ti는 Zr, Hf과 함께 IV A족에 속하는 전이금속으로 서온영역에서는 조밀육방정의 α상으로 존재하고, 882°C에서 체심입방정의 β상으로 동소변태한다. 그리고 Ti-6Al-

4V 합금은 β변태점 이하에서 α상과 β상의 2상구조를 보이며 그 상의 양은 온도에 의해 변화한다. 따라서 열처리 시 HAp 박막과 Ti-6Al-4V 합금기판의 내부응력 존재유무, 조직변화 및 열팽창계수 차이가 박막에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 10(W)×10(L)×2.54(Tmm) Ti-6Al-4V 합금기판을 증착 전에 3.0×10<sup>-3</sup> torr의 진공 하에서 850°C, 1시간 열처리 후 서냉시킨 기판과 열처리하지 않은 기판으로 각각 준비하였다. 그리고 SiC 인마지 #4,000까지 표면 연마한 후 아세톤을 이용하여 초음파 세정하였다. 준비된 두 가지 기판은 RF 스퍼터링으로 HAp 박막을 증착시킨 후 각각 부열처리, 400°C, 600°C 및 800°C에서 1시간 동안 HAp 박막을 열처리하였다.

### 2.3 증착조건 및 HAp 박막 특성

RF 스퍼터링은 작업압력 2.0×10<sup>-2</sup> torr, 증착시간 60 min, 증착파워 300 W, 증착거리 50 mm의 조건 하에서 증착하였다. 증착 및 열처리 된 HAp 박막과 Ti-6Al-4V 합금 기판은 Field Emission Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FESEM-EDX, LEO 1530FE), 광학현미경, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, MIDAC 2200, USA) 및 X-Ray Diffractometer (XRD, SCINTAG MODEL XDS 2000)를 이용하여 특성을 조사하였다. 증착 전 기판의 열처리 유무가 증착 후 HAp 박막의 열처리 시 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Nano Indenter (MTS, XP)와 마이크로하드니스 경도기를 이용하여 각각 HAp 박막과 Ti-6Al-4V 합금기판의 미세경도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 HAp 박막의 미세조직특성

Fig. 1은 HAp 박막의 조직으로 (a)~(d)는 증착 전 열처리 안한 Ti-6Al-4V 합금기판에 HAp 박막을 증착한 후 (a) 부열처리, (b) 400°C, (c) 600°C 및 (d) 800°C로 각각 1시간씩 열처리를 한 경우이고, (e)~(h)는 증착 전 850°C에서 1시간 열처리 한 Ti-6Al-4V 합금기판에 HAp 박막을 증착한 후 (e) 부열처리, (f) 400°C, (g) 600°C 및 (h) 800°C로 각각 1시간씩 열처리를 한 경우이다. HAp 박막의 시간당 평균 증착률은 이전에 보고<sup>3)</sup>한 바와 같이 2.15 μm/hr이다.

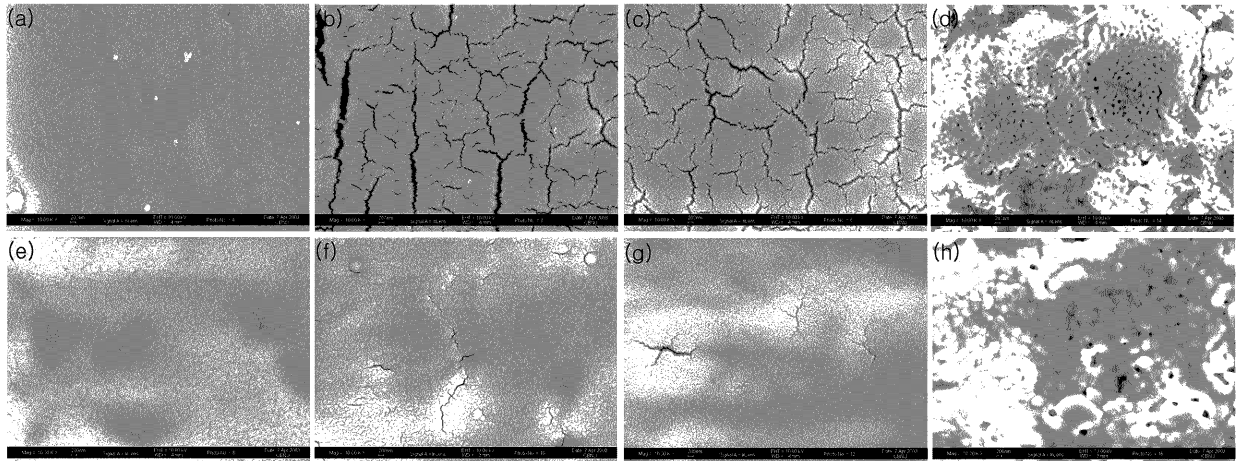
증착 후 HAp 박막을 부열처리 한 경우에는 증착 전 기판의 열처리 유무에 관계없이 박막의 균열현상이 전혀 발생하지 않았으나(Fig. 1의 a와 e) 증착 전 열처리 하지 않은 기판에 증착 후 400°C와 600°C로 열처리된 때 박막에 심한 균열 현상이 발생하였다(Fig. 1의 b와 c). 그

러나 증착 전 850°C에서 1시간 열처리한 기판의 경우에는 증착 후 열처리 시 박막의 파괴 및 균열 등의 표면결함이 크게 감소하였다(Fig. 1의 f와 g). 그리고 800°C의 경우 열처리 하지 않은 기판은 박막의 표면결함 상태를 유지하면서 입자성장을 하고 있고 열처리한 기판은 다른 열처리 조건에 비해 상대적으로 매우 조대한 입자로 성장을 하며 표면결함을 감소시키고 다공성 HAp 박막을 형성하고 있다(Fig. 1의 d와 h).

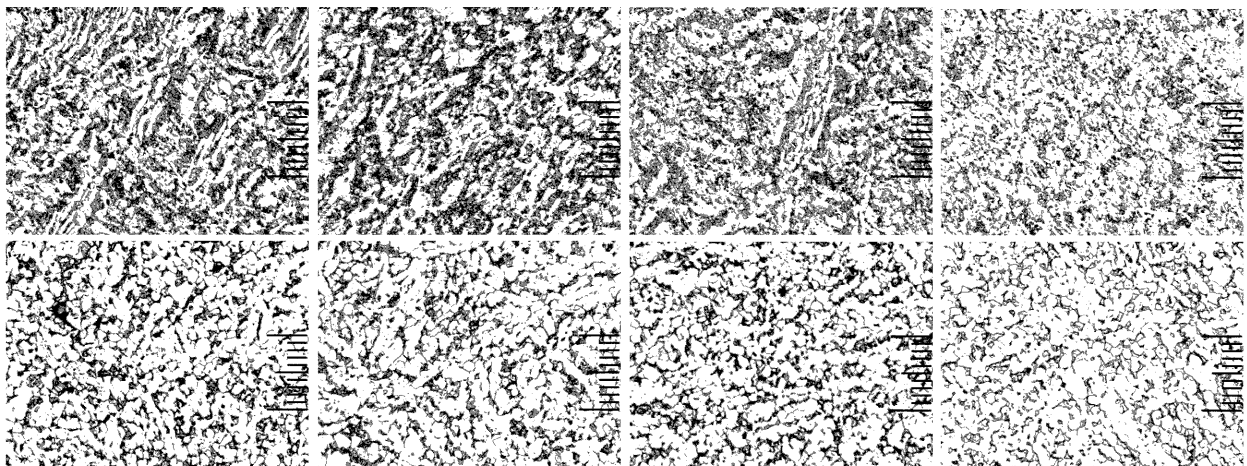
Fig. 2는 Fig. 1의 HAp 박막을 SiC 연마지를 이용하여 제거하였을 때 Ti-6Al-4V 합금기판의 미세조직이다.  $\alpha/\beta$ 조직이며 압연 가공된 Ti-6Al-4V 합금기판을 증착 전 850°C에서 1시간 열처리 후 서빙을 통하여 기판내부의 응력제거 및 조직변화를 최소화하고자 하였다. 기판의 조직관찰결과 증착 전 기판을 열처리하지 않은 경우에는 증

착 후 박막을 열처리하였을 때 열처리 온도의 증가에 따라 가공조직이 감소되는 경향을 보여주지만 800°C에서도 가공조직이 사라지지 않고 남아 있다(Fig. 2의 a~d). 그러나 증착 전 기판을 열처리한 경우에는 등축조직이 생성되었고 증착 후 박막을 열처리할 때 열처리 온도의 증가에도 불구하고 조직의 변화가 크게 나타나지 않았다(Fig. 2의 e~h).

이상의 조직관찰 결과는 증착 후 박막의 특성 향상을 위한 열처리 시 기판과 박막의 조직변화와 기판의 내부응력 완화유무가 박막의 특성에 큰 영향을 미치고 있음을 보여준다. 즉 기판의 내부응력을 완화시키고 조직변화를 억제함으로써 박막의 표면결함을 크게 감소시킬 수 있었다. 그리고 증착된 박막은 기판에 비해 상대적으로 그 체적이 매우 작다. 이러한 관계는 증착 후 열처리 온



**Fig. 1.** The structures of HAp thin film heat-treated at various temperature( $\times 10$  K). (a) as-deposited (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C : none heat-treated substrate (e) as-deposited (f) 400°C (g) 600°C (h) 800°C : substrates heat-treated for 1 hr at 850°C



**Fig. 2.** The structures of Ti-6Al-4V alloy substrate heat-treated at various temperature( $\times 200$ ). (a) as-deposited (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C : none heat-treated substrate (e) as-deposited (f) 400°C (g) 600°C (h) 800°C : substrates heat-treated for 1hr at 850°C

도 조건에 따른 금속기판과 세라믹박막의 열팽창 계수 차이(Ti-6Al-4V 합금의 경우  $20\sim 425^\circ\text{C}$ 일 때  $8.6\ \mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,  $20\sim 650^\circ\text{C}$ 일 때  $9.7\ \mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ )<sup>4)</sup>로 인하여 약  $2\ \mu\text{m}$  정도 두께인 박막과 계면에 심각한 표면균열 및 파괴 현상을 발생시킬 수 있으며 Fig. 1에 그 결과가 잘 나타나 있다. 그러나 비록 증착 전 기판을 열처리하였어도 증착 후 박막을 열처리할 때 서로 다른 열팽창 계수 차이에 의한 박막과 계면에서의 파괴현상은 피할 수 없을 것이다. 따라서 Fig 1의 (e)~(h) 결과는 기판의 내부응력 완화와 조직변화 억제, 기판과 박막의 열팽창계수 차이 이외에 박막의 표면과 계면에 영향을 미치는 추가 요소가 존재하는 것으로 사료된다.

### 3.2 HAp 박막의 FTIR

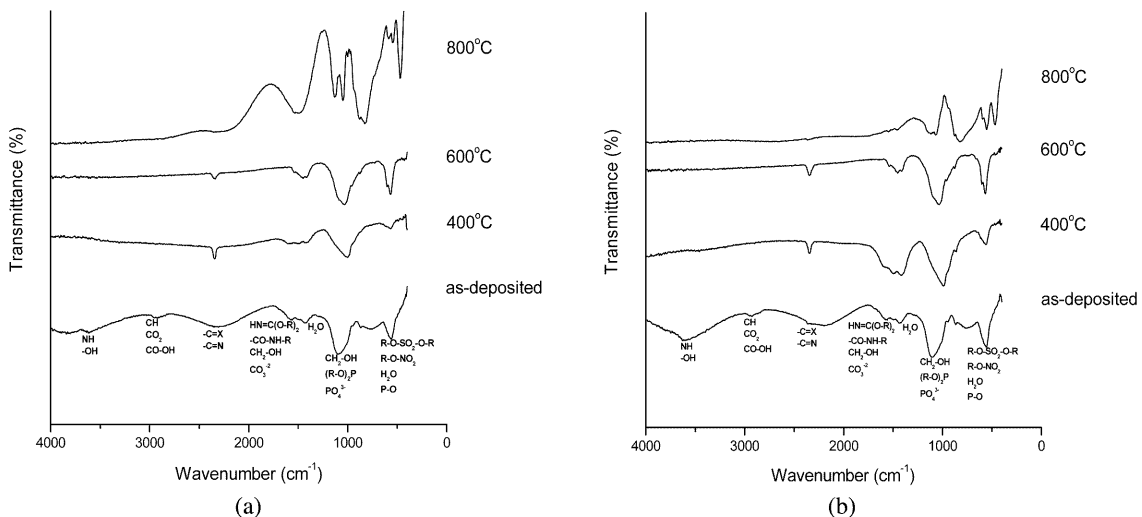
Fig. 3은 증착 전 기판의 열처리 유무와 증착 후 박막의 열처리 온도에 따른 FTIR 결과이다.  $600^\circ\text{C}$ 까지는 거의 동일한 패턴을 나타내다가  $800^\circ\text{C}$ 에서 새로운 패턴을 보여주고 있으나 이는 새로운 기의 검출이 아니라 그림에 표기된 각종 기의 또 다른 존재범위를 나타낸다. 즉 HAp 박막의 기 변화는 증착 전 기판의 열처리 유무에 관계없이 동일한 패턴을 보여주고 있으며 증착 후 박막을 열처리하면  $400^\circ\text{C}$ 에서 -OH,  $\text{CO}_2$ , CO-OH, CH가 사라지고  $800^\circ\text{C}$ 로 증가하면  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 사라진다. 그리고  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서 -C=X, -C=N이 나타났다가  $800^\circ\text{C}$ 에서 다시 사라짐을 보여주고 있다. 또한 열처리 온도 증가에 따른 HAp 박막의 주요 기인  $\text{PO}_4^{3-}$ , P-O의 변화는 거의 없음이 기존의 논문<sup>5,6)</sup>과 일치하고 있다.

이러한 결과는 증착 전 기판의 열처리 유무에 따른 기 특성변화는 없고 증착 후 박막의 열처리 온도에 따른 기

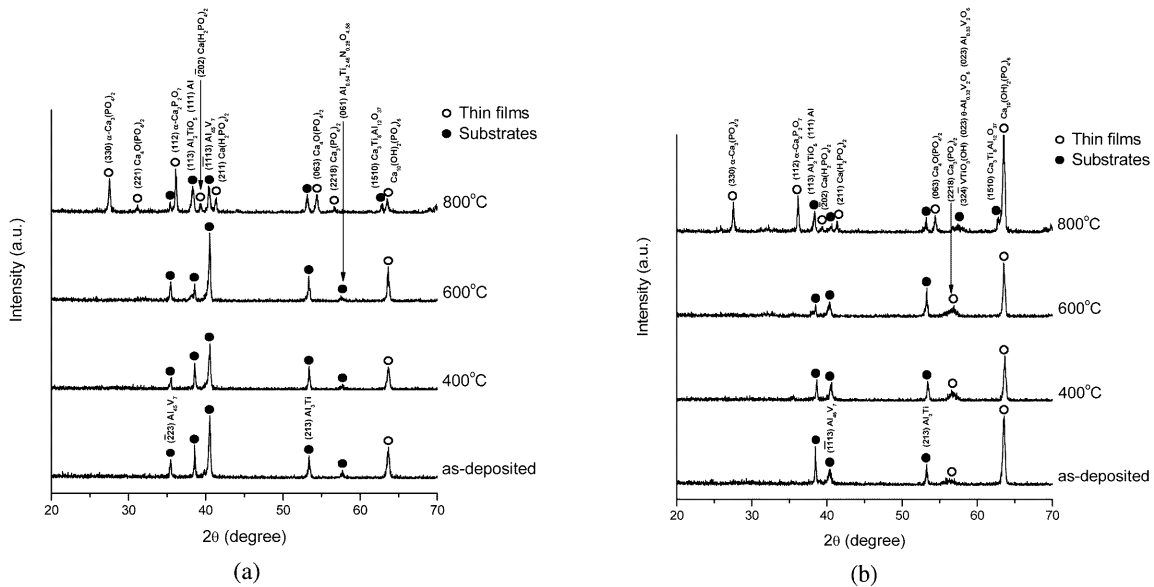
특성변화는 동일한 과정을 보여주고 있다. 증착 후 박막을 열처리할 때 기판의 열처리 유무에 관계없이  $400^\circ\text{C}$ 에서 -OH,  $\text{CO}_2$ , CO-OH, CH가 사라지고  $800^\circ\text{C}$ 로 증가하면  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 사라졌다. 또한  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서 -C=X, -C=N이 발달하였고  $800^\circ\text{C}$ 에서 동일하게 사라졌다. 즉 증착 전 기판의 열처리 유무와 증착 후 박막의 열처리 조건에 의해 특이한 기 특성이 관찰되지 않았고 동일한 결과를 보여주었으므로 박막의 기 특성은 조직관찰에서 보여준 박막의 표면결함 발생여부에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

### 3.3 HAp 박막의 XRD

Fig. 4는 증착 전 기판의 열처리 유무와 증착 후 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. 증착 전 기판의 열처리 유무에 관계없이 증착 후 박막의 열처리 온도가  $600^\circ\text{C}$ 에 이를 때까지 peak의 패턴변화가 없다. 그리고 증착 전 기판을 열처리 한 경우  $\text{Al}_{1.5}\text{V}_7$ ,  $\text{Al}_{0.54}\text{Ti}_{2.46}\text{N}_{0.28}\text{O}_{4.58}$ 가 적게 나타나거나 검출되지 않았으며  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 가 나타났다. 그러나  $800^\circ\text{C}$ 에서는 다양한 peak를 보여준다. 증착 전 열처리 안한 기판의 경우에는  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ 가 나타났다.<sup>7-12)</sup> 그리고 열처리 한 기판의 경우에는 거의 동일하게  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ 가 나타났고  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 가 새로이 나타났다.<sup>13,14)</sup> 특히 조직사진 관찰결과 박막 표면의 균열 및 파괴가 크게 감소된 경우(Fig. 1의 e~h)인 Fig. 4(b)를 살펴보면 모든 열처리 온도에서  $\text{Al}_{1.5}\text{V}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 가 감소하였고  $600^\circ\text{C}$  이하에서는  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ 가 보이지 않고  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 나타났다.



**Fig. 3.** The FTIR spectra of HAp thin films heat-treated at various temperature. (a) none heat-treated substrates (b) substrates heat-treated for 1 hr at  $850^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.** The XRD patterns of HAp thin films heat-treated at various temperature. (a) none heat-treated substrates (b) substrates heat-treated for 1 hr at 850°C.

800°C에서는  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 가 나타났으며 열처리 중 기판과 박막성분의 확산에 의해 형성되었을  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ 도 보여준다.

Fig. 4에서 증착 전 기판의 열처리 유무와 증착 후 박막의 열처리 온도에 따른 peak의 변화를 비교해보면 증착 전 기판을 열처리 하지 않은 경우 600°C 이하에서  $\text{Al}_{0.54}\text{Ti}_{2.46}\text{N}_{0.28}\text{O}_{4.58}$ 가 보이다가 800°C에서 사라지고  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 나타난다. 또한 800°C에서 다양한 인산칼슘의 존재를 보여주고 있으며  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 의 peak 상당량 감소된다. 그러나 이와는 반대로 열처리한 경우에는 600°C 이하에서  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 나타나지만 800°C에서 사라지며  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 가 나타난다. 그리고 보다 적은 인산칼슘의 존재를 나타내고 있고  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 의 peak가 오히려 증가한다. 이러한 현상은 증착 전 기판을 열처리하지 않은 경우에는 600°C 이하에서 박막을 열처리할 때 열에너지가 우선적으로 기판의 응력완화와 조직안정화의 구동력으로 사용되어 박막의 핵생성 및 성장은 800°C가 되어야 시작될 수 있음을 보여준다. 그러나 증착 전 기판을 열처리한 경우에는 기판의 안정화에 구동력으로 사용될 열에너지가 필요 없으므로 600°C 이하에서도 충분히 표면결함이 적은 박막조직을 형성할 수 있음을 보여준다. 이는 증착 전 기판을 열처리한 경우가 하지 않은 경우에 비해 인산칼슘보다 안정한  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 를 보다 잘 형성하고 있는 XRD 결과로 나타난다. 그리고 800°C에서 나타나는 화합물인  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ 은 어떠한 형태로든 기판의 기계적 특성에 영향을 미칠 것으로 사료되며 그 중  $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$  peak

는 비록 금속기판과 세라믹박막 사이의 낮은 확산능에도 불구하고 계면에서 확산에 의한 화합물을 형성하고 있음을 보여준다.

### 3.4 HAp 박막의 경도특성

Fig. 5는 나노 인덴터와 마이크로 비커스를 이용하여 HAp 박막과 Ti-6Al-4V 합금기판의 경도를 측정된 결과이다. 측정값은 각각 12회씩 측정하여 최대·최소값을 제외한 나머지 값을 평균한 결과이다. 나노 인덴터 측정은 평균 증착률(2.15  $\mu\text{m}/\text{h}$ )을 고려하여 depth limit를 기판에 도달하기 전인 2  $\mu\text{m}$ 로 설정하였다.

Fig. 5(a)에서 HAp 박막의 경도측정결과는 조직관찰결과(Fig. 1)에서 예상할 수 있듯이 증착 전 기판을 열처리한 경우가 하지 않은 경우보다 모든 박막의 열처리 온도에서 일정하게 높은 경도값을 보여주고 있으며 열처리하지 않은 경우는 800°C에서만 높은 경도값을 나타내고 있다. 이러한 박막의 경도값 결과를 Fig. 5(b)의 Ti-6Al-4V 합금기판 경도값과 비교하면 증착 전 열처리를 하지 않은 기판이 열처리한 경우보다 높은 경도값을 보여주고 있으며 박막의 열처리 온도 증가에 따라 일정하게 감소하고 있다.

일반적으로 박막의 경도값은 기판의 특성에 가장 큰 영향을 받지만 Fig. 5의 결과는 이러한 일반적인 특성을 따르지 않고 열처리를 하여 연화된 기판에 증착된 박막의 경도값이 더 우수함을 보여준다. 이러한 결과는 박막의 경도특성 향상의 방법으로 증착 전 기판의 열처리를 통하여 기판과 박막의 조직변화와 기판의 내부응력을 완화 시킴으로써 박막의 경도특성을 크게 증가시킬 수 있음을

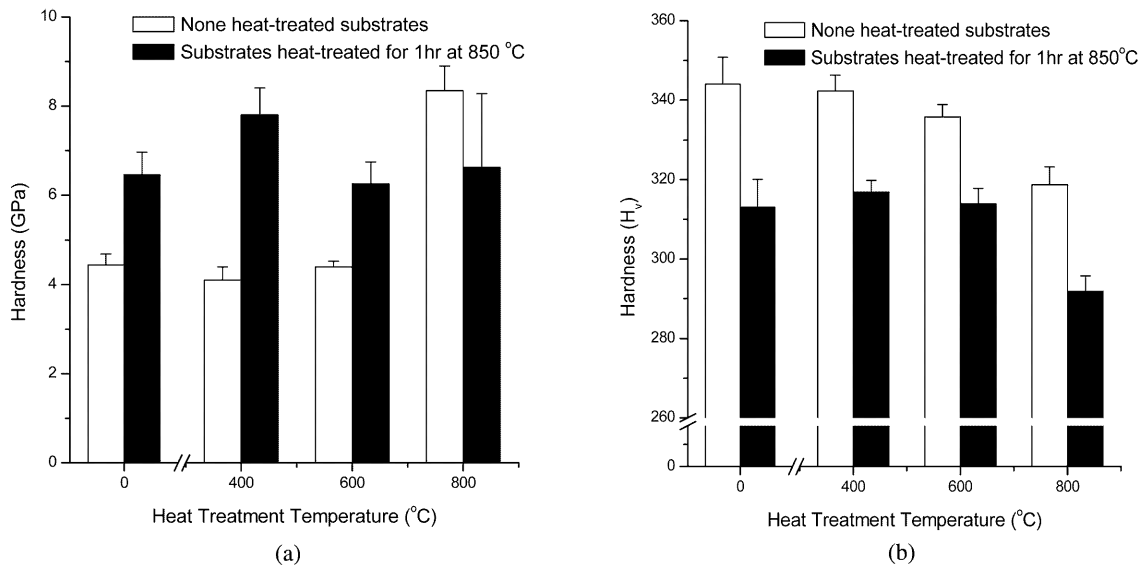


Fig. 5. The hardness of thin films and substrates heat-treated at various temperature. (a) HAp thin films (b) Ti-6Al-4V alloy substrates.

말한다. 기관의 내부응력 완화와 조직변화를 억제함으로써 박막의 표면결함을 크게 감소시킬 수 있었고 이는 경도값 증가에 직접적인 영향을 주었다. 그리고 증착 전 기관의 열처리는 증착 후 박막의 열처리 시 기관의 안정화에 필요한 에너지를 필요하지 않으므로 600°C 이하에서도 박막조직을 치밀하게 구성할 수 있었다. 이것은 인산칼슘보다 안정한  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 를 생성시켜 표면결합이 적은 박막을 형성하여 박막의 경도값 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 800°C의 경우 열처리하지 않은 기관보다 경도값이 낮게 나타난 이유는  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 와 같은 생성 화합물이 박막의 경도특성에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이러한 경도측정 결과는 기존에 보고된 접착력 시험결과<sup>6,15-16</sup>와 직접적인 비교는 될 수 없으나 증착 전 기관의 열처리를 통하여 증착 후 박막의 열처리 시 박막의 표면결합 발생을 억제하여 물성특성 증가를 꾀할 수 있다고 판단한 본 연구의 목적을 명확히 확인시켜준다.

#### 4. 결 론

RF 스퍼터링으로 증착된 HAp 박막의 열처리 특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-6Al-4V 합금기관을 증착 전 850°C에서 1시간 진공 열처리한 후 HAp 박막을 증착시켜 박막의 열처리를 행한 경우가 증착 전 기관을 열처리하지 않은 경우보다 우수한 경도 특성을 보였다.
2. 증착 전 기관의 열처리를 통하여 기관의 내부응력 완화와 조직변화를 억제함으로써 HAp 박막의 표면결합

을 크게 감소시켰다.

3. 증착 전 기관의 열처리에 따른 기관의 경도값 저하는 HAp 박막의 경도값 저하에 전혀 영향을 미치지 않았고 박막의 경도특성은 기관의 경도특성과 독립적인 변화거동을 보였다.

4. 증착 전 기관의 열처리 유무에 따른 HAp 박막의 기 특성변화는 없었고 증착 후 박막의 열처리 온도에 따른 기 특성변화는 동일한 과정을 보여주고 있으며 박막의 표면결합 발생여부에는 영향을 주지 않았다.

5. 증착 전 기관을 열처리한 후 800°C에서 HAp 박막을 열처리하였을 때 생성되는  $\text{VTiO}_3(\text{OH})$ ,  $\theta\text{-Al}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  화합물은 박막의 경도특성을 저하 시킨다

#### 감사의 글

본 연구는 2005년 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2005-037-D00091)과 산업자원부 지방기술혁신사업의 지원(RTI04-01-03)으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. J. Yoo and I. W. Lee, Tissue Engineering : Concept and Applications, p.61, 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. C. H. Jung and M. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **13**(4), 205 (2003).
4. ASM International, Metals Handbook : Properties and

- Selection - Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials Vol. 2, 10th ed., p.620, USA, (1990).
5. K. van Dijk, H. G. Schaeken, J. G. G. Wolke and J. A. Jansen, *Biomaterials*, **17**, 405 (1998).
  6. K. van Dijk, H. G. Schaeken, C. H. M. Maree, J. Verhoeven, J. G. G. Wolke, F. H. P. M. Habraken and J. A. Jansen, *Surface and Coatings Technology*, **76-77**, 206 (1995).
  7. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **25**, 15, 108 (1978).
  8. Perera, O. and Bowden, M., *J. Mater. Sci.*, **26**, 1585 (1991).
  9. De Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid, (1957).
  10. Smith, D., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1978).
  11. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 12, 17 (1975).
  12. Morgan, P., Rockwell International Science Center, California, USA, Private Communication (1985).
  13. Gray, I., *Nickel*, *Am. Mineral.*, **66**, 866 (1981).
  14. Hagenmuller et al., *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **262**, 99 (1966).
  15. J. L. Ong, D. R. Villarreal, R. and Ma K. Kavin, *Journal of Materials Science : Materials Medicine*, **12**, 491 (2001).
  16. W. J. Lo, D. M. Grant, M. D. Ball, B. S. Welsh, S. M. Howdle, E. N. Antonov, V. N. Bagratashvili and V. K. Popov, *John Wiley & Sons, Inc. J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, 536 (2000).