

## RF 스퍼터링으로 증착된 하이드록시아파타이트 박막의 ESCA 분석

정찬희 · 이준희<sup>†</sup> · 김순국 · 김명한\* · 유재근\*\* · 김승언\*\*\*

동아대학교 신소재공학부

\*충북대학교 재료공학부

\*\*호서대학교 신소재공학 전공

\*\*\*한국기계연구원

### The ESCA Analysis of Hydroxyapatite Thin Films Deposited by RF Sputtering

Chan-Hoi Jung, Jun-Hee Lee<sup>†</sup>, Soon-Kook Kim, Myung-Han Kim\*,  
Jae-Keun Yu\*\* and Seung-Eon Kim\*\*\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Donga University

\*Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University

\*\*Dept. of Advanced Materials Engineering, Hoseo University

\*\*\*Korea Institute Machinery & Materials

(2005년 12월 13일 접수, 2006년 4월 3일 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 chemical composites between HAp thin films and Ti-6Al-4V alloy substrates were studied. After deposition, the HAp thin films were heat treated for 1h at 400°C, 600°C and 800°C under the atmosphere, and analyzed O/M, FESEM-EDX and ESCA, respectively. Experimental results represented that interface of HAp thin films and Ti-6Al-4V alloy substrates was composed Ti-OH, TiO, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, pyrophosphate and decreased carbide followed by the increase of heat treatment temperature.

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

## 1. 서 론

금속재료의 높은 강도와 고밀도 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HAp) 세라믹재료의 우수한 생체적합성에 대한 상질만을 결합시켜 생체재료로 응용하고자 하는 노력의 일환으로 각종 증착공정을 이용하여 금속재료 표면에 HAp를 코팅시키는 방법이 시도되고 있다. 그러나 이러한 시도는 금속기판과 세라믹박막의 원자 구조적 차이 등에 의하여 접착력이 낮은 단점을 가지고 있으므로 이러한 단점을 보완하고자 기판 표면개질처리, 박막 열처리, 다중 및 경사기능박막 제조 등의 방법이 연구되고 있다.<sup>1-4)</sup>

그리고 HAp 박막의 특성을 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)로 분석한 연구<sup>5-8)</sup>가 다수 있으나 RF 스퍼터링으로 금속기판에 HAp를 증착한 경우에 대한 분석은 몇몇 특정 원소에 대해서만 이루어져

있고 그 수도 많지 않다. ESCA는 시료표면에 X-선 및 전자빔을 입사하여 방출하는 광전자의 에너지를 측정함으로써 시료표면의 조성분석 및 화학적 결합상태 등을 알 수 있고 에너지원으로 X-선이 사용되어 절연체에 적용이 가능하므로 도체 및 반도체 절연박막 분석할 수 있으며 이온빔으로 표면을 식각하여 깊이에 대한 분포도를 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구는 RF 스퍼터링을 이용하여 Ti-6Al-4V 합금기판에 HAp 세라믹박막을 증착하였을 때 HAp 박막의 특성에 영향을 미칠 수 있는 화합물을 ESCA를 이용하여 분석하고자 하였다. 특히 증착된 박막을 400°C, 600°C 및 800°C로 각각 열처리하였을 때 온도에 따른 Ti-6Al-4V 합금기판의 조직적 변화가 HAp 박막에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였으며 열처리 시 발생하였을 박막과 기판성분의 확산과 반응에 의해 생성된 각종 화합물을 ESCA로 분석하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : jhlee@dau.ac.kr

## 2. 실험 방법

기판은 10(W)×10(L)×2.54(T)mm Ti-6Al-4V 합금을 SiC 인마지틀 이용하여 #4,000까지 표면연마한 후 아세톤을 이용하여 초음파 세척하였다. 그리고 타겟은 소정량의 HAp( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , Strem Chemicals Inc.) 분말을 예비성형 후 진공 포장하여  $1,400 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 10분간 CIP(Cold Isostatic Press)하였다. CIP를 통하여 건조해진 성형체를  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 소결 처리하여  $101.6(\phi) \times 5(\text{T})\text{mm}$  HAp 타겟을 제조하였다. 이상의 방법으로 준비된 기판과 타겟을 이용하여 RF 스퍼터링 하였고 HAp 박막이 증착된 기판을 부열처리,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 열처리하였다. 그리고 FESEM-EDX(Field Emission Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, LEO 1530FE)와 광학현미경으로 HAp 박막과 Ti-6Al-4V 합금기판의 조직 및 Ca/P비를 조사하였으며 ESCA(ESCALAB 210)를 이용하여 표면에 형성된 화합물을 분석하였다. RF 스퍼터링과 ESCA 분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직관찰

Fig. 1은 HAp 증착 후 부열처리,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 열처리한 HAp 박막(Fig. 1(a)~(d))과 Ti-6Al-4V 합금기판(Fig. 1(e)~(h))의 미세조직이다. HAp 박막의 시간당 증착율은 기존의 보고와 같이 약  $2.15 \mu\text{m/h}$ 이다.<sup>9)</sup> HAp 박막을 열처리한 경우(Fig. 1(a))는 증착된 상태 그대로 미정질로 존재하는 것으로 판단되지만  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서는 결정화가 진행되면서 신형 균열현상이 발생하였다(Fig. 1(b)와 (c)). 그러나  $800^\circ\text{C}$ 에서는 초대형 다공성 입자로 성장하였으며  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서 발생한 박막의 표면균열까지 감소시키고 있다(Fig. 1(d)). 기판의 경우 열처리하지 않았을 때에는 압연 가공된 Ti-6Al-4V 합금의  $\alpha/\beta$ 조직을 보여준다(Fig. 1(e)). 그리고  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 에서는 열처리에 따른 조직

변화가 거의 없이 가공된 조직(Fig. 1(f)와 (g))을 나타내지만  $800^\circ\text{C}$ 에서는 등축조직이 형성되었다(Fig. 1(h)).

이러한 박막과 기판의 미세조직은 증착 후 열처리 시 각각의 열팽창계수차이와 기판의 내부응력 완화가 박막의 표면결함발생여부에 큰 영향을 미치고 있음을 보여준다. 박막은 기판에 비해 체적이 상대적으로 매우 작으므로 열처리 시 급속기판과 세라믹박막의 열팽창계수 차이<sup>10)</sup>에 의해 박막과 기판에서 균열 및 파괴가 발생할 수 있다. 또한 Fig 1(f)와 (g)에서 보여주듯이 기판은  $600^\circ\text{C}$ 까지 압연 가공된 조직을 유지하고 있으므로 열처리에 따른 기판의 불안정한 조직과 내부응력변화는 박막의 표면결함 발생을 촉진시켰을 것이다(Fig. 1(b)와 (c)). 이에 반해 Fig. 1(d)와 같이  $800^\circ\text{C}$ 에서는 HAp 박막이 재결정화 및 성장하여 초대형 다공성막을 형성하고 이미 발생한 표면 균열까지 감소시키고 있다. 이는 열처리온도에 따른 박막과 기판의 열팽창계수 차이에 관계없이  $800^\circ\text{C}$ 에서 기판이 안정된 등축조직을 형성(Fig. 1(h))함에 따라 기판의 압연가공 시 발생하여 잔존하는 불안정한 내부응력이 완화됨으로써 박막이 충분히 재결정 및 성장할 수 있었기 때문으로 판단된다.

따라서 이상의 조직관찰 결과 Ti-6Al-4V 합금기판에 증착된 HAp 박막이 생체친화성 다공성박막을 형성하기 위해서는  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리해야하며 또한 급속기판의 성형 가공 시 발생한 내부응력을 완화 또는 제거함으로써 HAp 박막의 표면결함을 크게 감소시킬 수 있음을 보여준다.

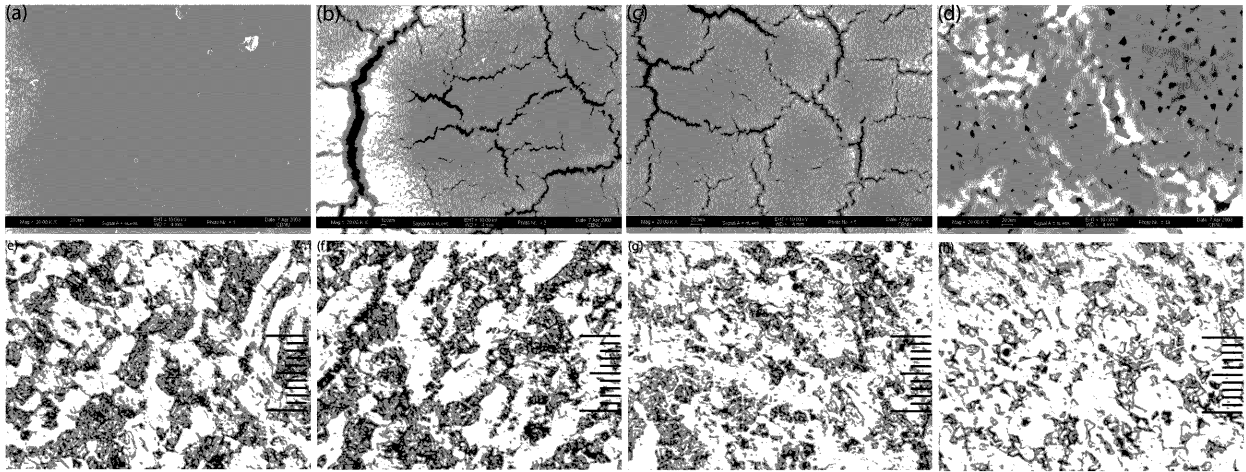
### 3.2 AES (Auger Electron Spectroscopy) Depth Profiles

Fig. 2는 HAp 증착 후 부열처리,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $800^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 열처리한 경우 HAp 박막표면에서 Ti-6Al-4V 합금기판까지 직각을 행하면서 검출된 원소들의 depth profile이다. 박막, 기판 및 기판의 범위는 ESCA 분석의 기준이 되는 C, 증착 및 열처리 과정에서 생성되었을 각종 산화물 중의 O, 그리고 기판의 주 성분인 Ti를 기준하였다.

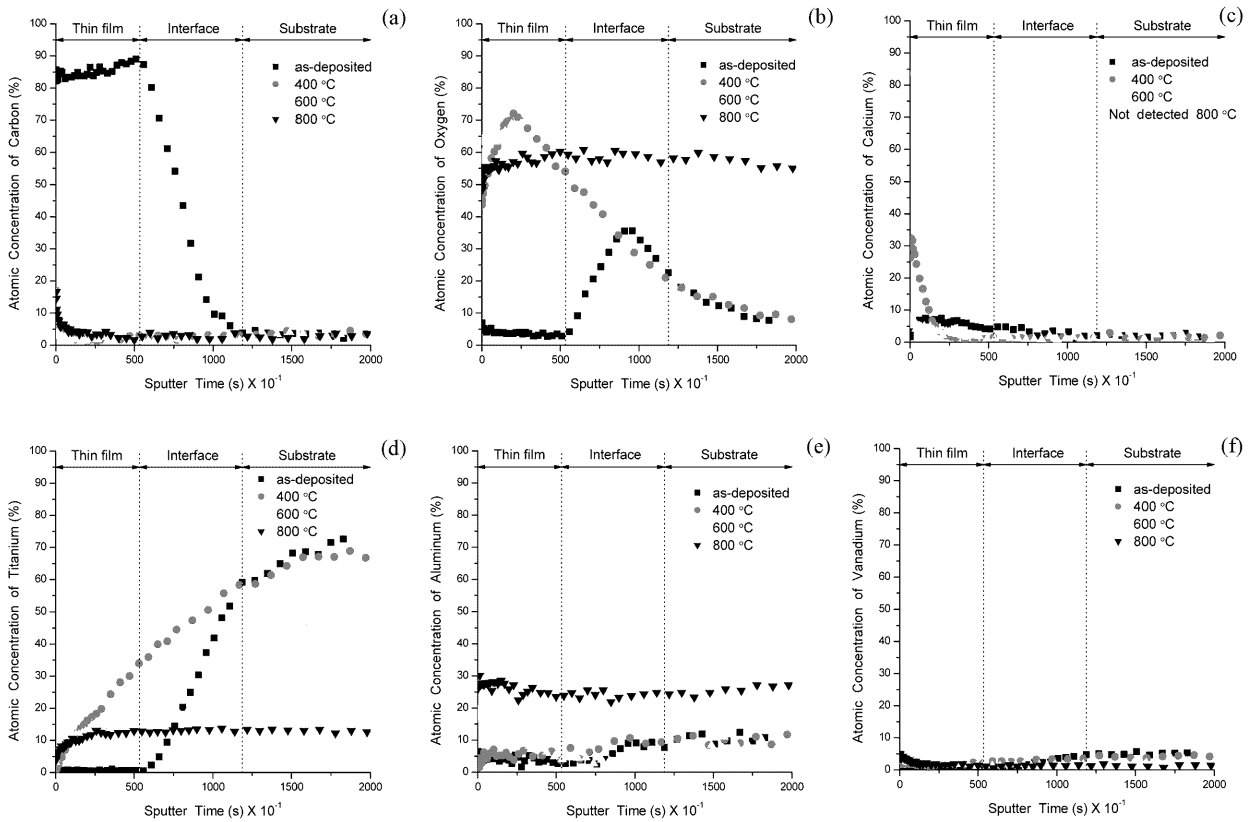
Fig. 2(a)의 C는 열처리한 경우 박막에서 농도가 높게 나타나고 기판에서 급격히 감소하여 기판에서 매우 낮

Table 1. The conditions of RF sputtering and ESCA analysis.

RF Sputtering		ESCA Analysis	
HAp Target Size	101.6( $\phi$ )×5(T) mm	Source	Mg K $\alpha$
Sputtering Power	300 W	Beam Current	0.28 $\mu\text{A}$
Sputtering Time	60 min	Working Pressure	$2.5 \times 10^{-7}$ torr
Working Pressure	$2.0 \times 10^{-2}$ torr	Filament Current	2.5 A
Sputtering Distance	50 mm	Emission Current	5 mA
Substrate Size	10(W)×10(L)×2.54(T) mm	Energy	3 kV



**Fig. 1.** The structures of HAp thin film and Ti-6Al-4V alloy substrate heat-treated at various temperature. (a) as-deposited (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C : HAp thin films( $\times 20K$ ) (e) as-deposited (f) 400°C (g) 600°C (h) 800°C : Ti-6Al-4V alloy substrates ( $\times 500$ )



**Fig. 2.** The AES depth profiles of HAp thin film heat-treated at various temperature. (a) C (b) O (c) Ca (d) Ti (e) Al (f) V

게 나타났다. 400°C, 600°C 및 800°C로 열처리한 경우는 모두 박막의 최외각 부분에서만 나타났고 나머지 모든 범위에서는 거의 검출되지 않았다. Fig 2(b)의 O는 열처리안한 경우 박막에서는 거의 검출되지 않았고 계면

에서 농도가 급격히 증가하여 최대치를 보인 후 기관으로 갈수록 서서히 연속적으로 감소되고 있다. 400°C에서는 O의 농도최대치가 박막으로 이동하였고 최대치 이후의 농도감소거동은 열처리안한 경우와 동일하게 계면과

기관에서 연속적으로 감소되고 있다. 600°C에서는 급격한 농도변화를 나타내는 농도최대치가 사라지고 막표면과 세면에서 높지만 완만한 농도구배를 보여주고 있으며 800°C에서 막표면의 최외각을 제외한 모든 범위에서 균일한 농도분포를 나타내었다.

이상의 결과를 고찰하면 C의 경우 열처리 온도증가에 따라 확산이 이루어졌고 그 결과 C가 막표면 및 기관성분과 반응하여 각종 탄화물을 형성할 것으로 예상된다. 그러나 400°C 이상의 온도에서 열처리한 모든 경우 C가 막표면 최외각에서만 소량 검출되고 나머지 막표면과 기관 모든 범위에서는 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 열처리 중 C가 막표면 및 기관성분과 반응하여 탄화물을 형성하기보다는  $2C+O_2=2CO$ ,  $C+O_2=CO_2$ ,  $2H_2+O_2=2H_2O$ ,  $2CO+O_2=2CO_2$  등의 반응이 우선적으로 일어나 탄화물 형성이 억제된 것으로 사료된다. 그러나 O의 농도변화거동은 C의 경우와는 대조적이다. 열처리안한 경우 O는 HAp 막표면을 증착하기 전 Ti-6Al-4V 합금 기관의 표면에 TiO, TiO<sub>2</sub> 등으로 존재하므로 세면과 기관표면에서 O의 농도가 높게 나타났다. 그리고 400°C에서 O는 막표면과  $2Ca+O_2=2CaO$  등의 반응을 통하여 산화물을 형성하므로 O의 최대농도치가 막표면에서 나타났다. 그리고 열처리온도 600°C부터 O는 서서히 기관성분과  $Ti+O_2=TiO_2$ ,  $4/3Al+O_2=2/3Al_2O_3$  등의 반응을 통하여 세면에서 산화물을 형성하기 시작하여 800°C에서는 막표면과 기관성분의 각종 산화물을 전반위에 걸쳐 일정하게 형성하였음을 보여 준다.<sup>11)</sup>

Fig. 2(c)는 Ca의 경우로써 HAp 막표면 주성분 중의 하나인 P는 검출되지 않았다. Ca는 열처리안한 경우 막표면과 세면에서 일정량 나타났다. 그리고 400°C에서는 막표면에서 높은 농도를 보이다가 급격히 감소하였고 600°C에서는 400°C에서 나타난 급격한 농도변화가 사라지고 800°C에서는 검출되지 않았다(Ca와 P의 결과를 고찰하기 전에 우선 이전의 보고<sup>9)</sup> 중 잘못된 부분을 정정하고자 한다. 이전의 보고에서 Ca/P비는 원료분말 1.18, 타겟 1.20, 막표면 0.63~0.75이므로 증착 중 Ca/P비가 감소된다고 하였으나 이는 잘못된 결과이다. 본 연구에서 이전의 보고와 동일한 실험방법으로 재현 및 반복한 결과 원료분말 1.69, 타겟 1.70, 막표면 1.49~1.73이었다. 따라서 800°C에서 Ca와 P가 검출되지 않은 이유는 실험오차일 가능성이 크다. 그리고 다음 절에서 논할 XPS 결과에는 Ca와 P가 검출되었다. 그러므로 본 연구의 목적인 열처리 시 발생하였을 막표면과 기관성분의 확산과 반응에 의해 생성된 각종 화합물을 파악하는데 중점을 두어 고찰하고자 한다).

열처리안한 경우 Ca는 막표면과 세면에서 존재하고 있으며 400°C와 600°C에서 Ca의 농도변화는 O의 거동과 연관된 거동을 보여준다. 400°C에서 막표면의 Ca 농도증

가와 동시에 O의 농도최대치도 세면에서 막표면으로 이동하였다. 그리고 600°C에서 Ca의 급격한 농도변화가 감소됨과 동시에 O의 농도구배도 높지만 완만해졌다. 이는 O가 400°C에서 기관성분보다 Ca와 우선적으로 반응하여 막표면의 표면에 CaO 등의 화합물을 형성하고 있음을 나타낸다.

Fig. 2(d), (e) 및 (f)는 각각 Ti, Al 및 V의 경우로써 Ti는 열처리안한 경우 막표면에서는 검출되지 않았고 세면에서 농도가 급격히 증가하며 세면과 기관 강계에서 농도증가거동이 잠시 완화된 후 기관내부로 가면서 다시 서서히 증가하였다. 400°C에서는 막표면에서 세면까지 일정하게 증가하였고 열처리안한 경우와 마찬가지로 세면과 기관강계에서 농도증가거동이 잠시 완화되었다가 다시 서서히 증가하였다. 600°C에서는 막표면의 최외각표면을 제외하고는 막표면과 세면에서 일정한 농도를 유지하다가 기관에 가까워지면서 다시 급격히 증가하였다. 800°C에서는 막표면의 최외각표면을 제외하고 모든 범위에서 일정한 농도를 유지하였다. 그리고 Al은 Ti와 마찬가지로 세면과 기관에서만 존재하고 있다. 그리고 400°C에서 세면에서 약간의 농도증가를 보여주며 600°C에서는 막표면의 표면에서 농도가 크게 증가하였다. 800°C에서는 모든 범위에서 일정한 농도분포를 보여주고 있다. 그리고 V의 경우 열처리 온도에 따른 두드러진 농도변화는 나타나지 않았다. 그러나 열처리 온도 증가에 따라 기관에서 농도가 낮아지는 경향이 있고 막표면 최외각표면에서 소량의 농도증가가 나타났다.

이상의 결과를 고찰하면 다음과 같이 설명할 수 있다. 열처리안한 경우 Ti 농도가 세면에서 급격히 증가하다가 세면과 기관의 강계에서 증가거동이 완만해진 이유는 기관의 표면에 Ti 산화물이 존재하므로 Ti의 농도가 기관 내부보다 약간 낮게 나타난다. 그리고 400°C에서는 Ti가 막표면과 세면을 통하여 OH, O, N, S 등과 반응하여 화합물을 형성함에 따라 막표면과 기관에서 Ti 농도가 연속적으로 증가하고 있으므로 이는 막표면과 세면에서 확산이 이루어지고 있다고 생각할 수 있다. 그리고 600°C로 증가함에 따라 TiO, TiN, Ti-OH 등과 같은 화합물이 막표면과 세면에서 일정하게 형성되며 800°C에서는 막표면 이외의 모든 범위에서 TiO와 Ti-OH 등의 화합물이 균일하게 형성되었음을 보여준다. 이러한 Ti 농도변화거동은 Ca와 마찬가지로 O의 농도변화거동과도 연관된다. 열처리 온도증가에 따라 세면과 막표면에서 농도가 증가하고 800°C에서 모든 범위에 걸쳐 일정한 농도를 유지하고 있다. 이는 Ti가 열처리온도 증가에 따라 OH, O, N과 반응하여 모든 범위에서 Ti-OH, TiO, TiN 등의 화합물을 일정량 형성하였음을 나타낸다. 그리고 Al은 Ti와 동일하게 열처리 온도증가에 따라 O, S 등과의 반응과 확산이 발생하여 그 결과 800°C에서 모든 범위에 걸쳐 균

일한 농도분포를 보여준다. 또한 V는 기판내부에서 소량 감소하고 박막의 최외각부분에서 미량 증가하는 경향을 보여주고 있으므로 Ti와 Al의 경우처럼 박막으로의 확산과 O와의 반응을 통하여 VO<sub>2</sub> 등의 화합물을 형성하였음을 의미한다.

**3.3 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) Peak Fitting**

Fig. 3(a)는 HAp 증착 후 부열처리, 400°C, 600°C 및 800°C에서 각각 1시간 열처리 하였을 때 HAp 박막과

Ti-6Al-4V 합금기판 세면에서 C 1s의 XPS spectra이다 (C 1s=284.5 eV). 열처리안한 경우에는 C만 검출되었고 400°C에서는 C-H(281.4 eV)<sup>12-15)</sup>와 -C=O, C-F, CHF (289.2 eV)<sup>16)</sup>가 나타났다. 그러나 600°C이상에서는 다시 C만 검출되었다.

C의 가동을 고찰하면 열처리안한 경우에는 오직 C만 나타났다. 그리고 400°C에서는 -C=O, C-F, CHF, C-H가 나타났으며 이는 O, F, H 등의 성분과 반응하여 생성되었을 것이다. 따라서 열처리온도가 증가할수록 보다 더 활발하게 박막 및 기판성분과 반응하여 탄화물(carbide),

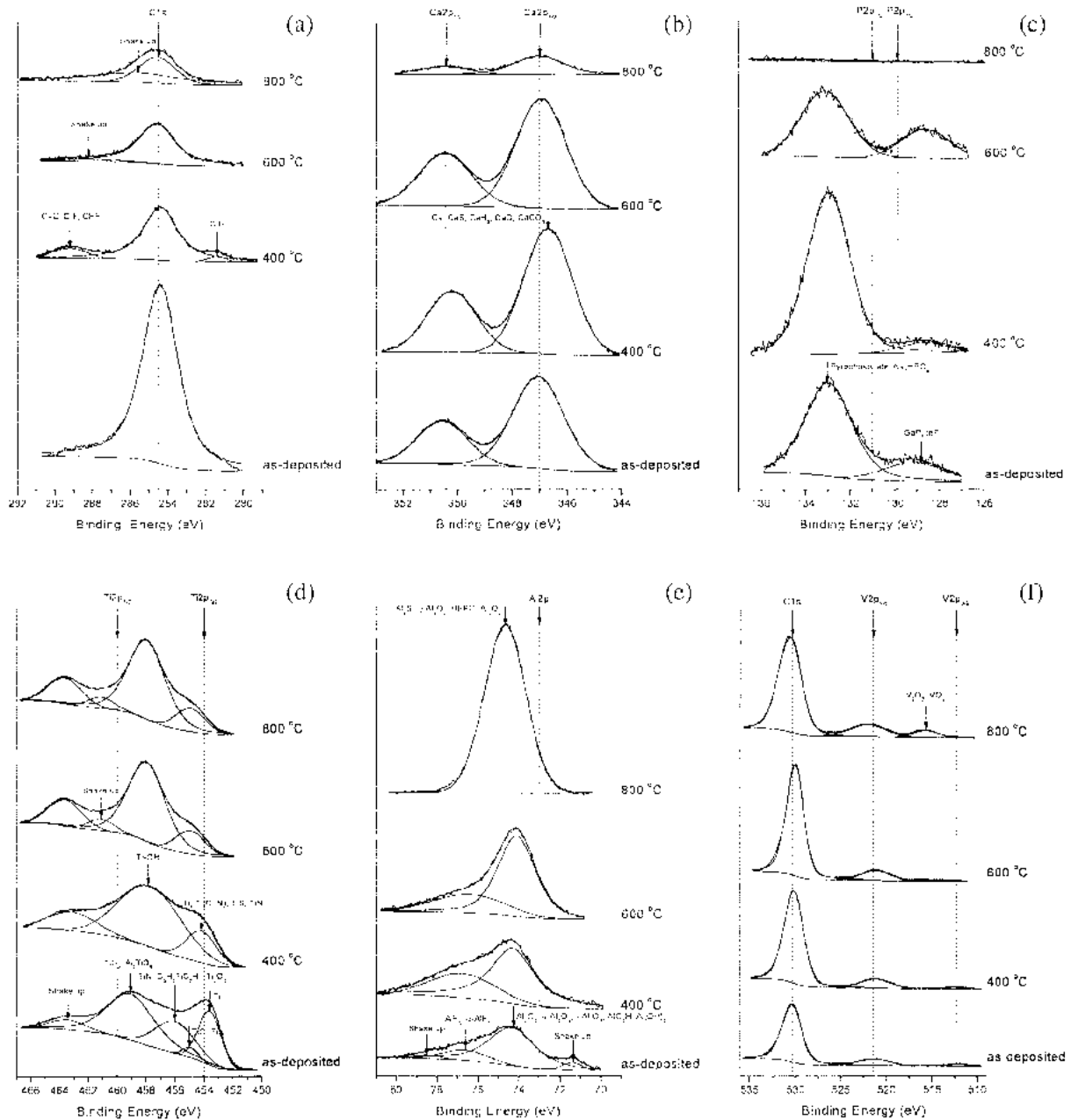


Fig. 3. The XPS spectra of HAp thin film heat-treated at various temperature. (a) C (b) Ca (c) P (d) Ti (e) Al (f) V

카복실기(carboxyls), 카르보닐기(carbonyl), 탄산염(carbonates) 등을 형성할 것으로 예상하였다. 그러나 600°C와 800°C에서는 오히려 400°C에서 나타난 화합물들이 사라지고 오직 C만 나타났다. 따라서 이러한 결과는 전술하였듯이 열처리 온도의 증가에 따라 C가 막막 및 기판성분과 반응하기보다는  $2C+O_2=2CO$ ,  $C+O_2=CO_2$ ,  $2CO+O_2=2CO_2$  등의 반응이 우선적으로 일어나 막막과 기판에 각종 탄화물의 형성을 억제하였음을 보여준다.

Fig. 3(b)와 (c)는 각각 Ca 2p(Ca 2p<sub>1/2</sub>=351 eV, Ca 2p<sub>3/2</sub>=347 eV)와 P 2p(P 2p<sub>1/2</sub>=131 eV, P 2p<sub>3/2</sub>=129.9 eV)의 경우이다. Ca는 열처리안한 경우 오직 Ca만 검출되었다. 400°C에서는 Ca 이외에 CaS, CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaH<sub>2</sub>(346.7 eV)<sup>17)</sup>가 나타났다. 그러나 600°C 이상에서는 400°C에서 형성된 화합물이 다시 사라졌으며 800°C에서는 peak의 민감도가 매우 낮아졌다. 그리고 다른 연구 논문<sup>18,19)</sup>에 의하면 cpTi와 CaCO<sub>3</sub>가 Ca 2p<sub>3/2</sub>와 동일한 347 eV에서 나타난다는 결과도 있다. 그리고 P는 600°C 이하에서 GaP, InP(128.8 eV)<sup>20-22)</sup>와 열화인산염(pyrophosphate), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(133 eV)<sup>18,20,23,24)</sup>가 나타났다.

Ca의 경우는 C와 마찬가지로 400°C에서 O, H, S 등과 우선적으로 반응하여 화합물을 형성하였지만 600°C와 800°C에서 생성된 화합물이 소멸하였다. 이것은 Fig. 2(c)에서 Ca의 농도가 400°C에서 막막의 표면에 갑자기 증가하였다가 600°C 이상에서 다시 감소하는 거동과 관련된다. 특히 800°C에서 Ca의 peak가 크게 감소되었는데 이는 800°C에서 Ca가 손실되어 여분의 OH가 다른 성분과 화합물을 형성할 수 있게 한다. 그러나 이러한 고찰은 다음과 같이 다르게 고찰될 수 있다. Fig. 3(b)의 400°C에 표시된 Ca 화합물들의 binding energy는 Ca 2p의 값과 차이가 크지 않으며 때로는 서로 중복되어 보고되었다.<sup>17-19)</sup> 그리고 만약 Ca가 CaCO<sub>3</sub>와 같은 화합물로 존재한다면 주어진 온도에서 Ca가 손실될 수 없다. 따라서 Ca는 Fig. 3(b)에 표시된 여러 가지 화합물로 혼합되어 HAp 막막을 구성하고 있다고 판단하는 것이 적당하다. 그리고 P는 열처리조건에 관계없이 600°C 이하에서 열화인산염으로 존재하고 있으며 GaP, InP, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>는 증착 중 HAp 타겟에 관여가 발생하여 백플레이트와의 결합에 사용된 In이 HAp와 동시에 증착되고 분석 중 일부 오염되어 검출된 경우로 판단된다. 그리고 800°C의 결과는 전술한바와 같이 막막의 Ca/P비가 1.49~1.73이므로 실험오차로 판단되며 존재하는 화합물은 600°C의 경우와 동일하다고 예상된다.

Fig. 3(d), (e) 및 (f)는 각각 Ti 2p(Ti 2p<sub>1/2</sub>=460 eV, Ti 2p<sub>3/2</sub>=454 eV), Al 2p(Al 2p=73 eV), V 2p(V 2p<sub>1/2</sub>=520 eV, V 2p<sub>3/2</sub>=512 eV) 및 O 1s(O 1s=531 eV)의 XPS spectra이다. Ti의 경우 열처리안한 경우 Ti(453.6 eV),<sup>25,26)</sup> TiO, TiN(455 eV),<sup>27-29)</sup> Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(456 eV),<sup>13,30)</sup>

TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>(459.1 eV)<sup>19,31-33)</sup>가 나타났다. 400°C에서는 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>가 사라지고 Ti, Ti(C, N), TiS(454.2 eV)<sup>12,13,30,34)</sup>와 Ti-OH(457.9 eV)<sup>35)</sup>가 나타났다. 600°C에서는 Ti, TiS, TiC가 사라지고 TiO, TiN, Ti-OH가 나타나며 800°C까지 존재하고 있다. Al은 열처리안한 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO<sub>2</sub>H, Al(OH)<sub>3</sub>(74.2 eV)<sup>36-42)</sup>와 AlF<sub>3</sub>, α-AlF<sub>3</sub>(76.6 eV)<sup>43)</sup>가 형성되었다. 이러한 거동은 600°C까지 유지되지만 800°C에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO<sub>2</sub>H, Al(OH)<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, α-AlF<sub>3</sub>가 사라지고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, HFPO<sup>37,43-45)</sup>가 나타났다. V은 오직 V(512.3 eV)<sup>24,30)</sup>로 존재하고 이러한 거동은 600°C까지 유지된다. 그러나 800°C에서는 순수한 V와 더불어 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>(515.7 eV)<sup>33,46-48)</sup>가 나타나고 있다. O의 경우는 모든 열처리 온도 범위에서 균일하게 나타나고 있으며 다른 논문<sup>49-52)</sup>에 의하면 O의 peak인 530.3 eV에서 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, O<sup>2-</sup>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 나타난다는 보고도 있다.

Ti의 경우 Fig. 2(d)의 결과와 같이 고찰하면 HAp 막막을 열처리하기 전에는 Ti, TiO, TiN, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 등의 화합물이 존재하고 있다. 그러나 400°C에서는 Ti가 막막과 계면을 통하여 OH, C, N, S 등과 반응하여 Ti, Ti(C, N), TiS, Ti-OH 등의 화합물을 형성함에 따라 막막과 기판에서 Ti 농도가 증가하고 이는 막막과 계면으로의 확산이 발생하였음을 의미한다. 그러나 600°C에서는 열처리안한 경우와 400°C 경우에 존재하는 화합물이 모두 사라지고 오직 Ti-OH, TiO 및 TiN으로만 존재하며 막막에서 기판 쪽으로 화합물 형성이 서서히 진행된다. 그리고 600°C에 존재하는 화합물은 800°C까지 그대로 유지되고 있으며 화합물 형성이 기판 내부까지 충분히 진행되어 균일하게 존재한다. 즉 HAp 막막은 800°C에서 열처리함으로써 Ti, OH, O, N 성분의 상호확산과 계면에서의 반응을 용이하게 하여 TiO, TiN, Ti-OH를 형성하게 한다. 이러한 결과는 HAp 세라믹 막막과 Ti-6Al-4V 합금기판의 낮은 접착력을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여주고 있으며 Fig. 1의 미세구조 관찰결과에서 제시한 HAp 막막의 열처리조건 800°C와 정확히 일치한다. 그리고 Al의 경우 부열처리, 400°C 및 600°C에서는 산화물, 불화물, boehmite 및 bayerite로 존재하지만 800°C에서는 산화물과 할로겐화물(halides)로 안정적으로 존재하고 있으며 Fig. 2(e)에서 알 수 있듯이 형성된 화합물은 Ti와 마찬가지로 열처리 온도가 증가함에 따라 막막과 기판 모든 범위에서 균일하게 존재한다. 그러나 Ti와는 달리 막막성분과 화합물을 형성하지 않는다. V의 경우 600°C에서 O와 반응하기 시작하여 800°C에서 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>를 형성하지만 Al과 동일하게 막막성분과 화합물을 형성하지 않는다.

따라서 400°C 이상에서 일정하게 나타나는 Ti-OH는 막막 및 기판성분의 확산과 반응을 통하여 HAp 막막의

낮은 접착력을 증가시킬 수 있는 가능성을 찾으자 한 분 연구의 목적을 확인해 주고 있으며 800°C에서 일정하게 존재하는 CaCO<sub>3</sub>, 연화인산염, Ti-OH, TiO, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 킬로센화물 등은 안정적인 생체재료의 적용을 가능하게 한다.

#### 4. 결 론

RF 스퍼터링으로 제조된 HAp 박막의 ESCA 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생체친화성 다공성 HAp 박막을 형성하기 위해서는 800°C에서 열처리해야하며 Ti-6Al-4V 합금기판의 내부응력을 완화 또는 제거함으로써 HAp 박막의 표면결함을 크게 감소시킬 수 있다.
2. C는 400°C 이상에서 박막 및 기판성분과 반응하기 보다는 -C=O, C-F, CHF, C-H 등을 형성하여 박막, 기판 및 기판에 탄화물 형성을 억제 또는 감소시킨다.
3. O는 모든 열처리조건에서 안정된 산화물을 형성하고 특히 800°C에서 박막, 기판 및 기판의 모든 범위에 균일하게 존재한다.
4. Al과 V은 800°C에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 킬로센화물, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> 등을 형성하지만 Ti와는 달리 HAp 박막성분과 반응하여 화합물을 형성하지 않는다.
5. 400°C 이상에서 일정하게 나타난 Ti-OH는 기판에서의 확산과 반응을 통해 낮은 HAp 박막의 접착력을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여 준다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2005-037-D00091)과 산업자원부 신소재개발공정개발연구센터의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. van Dijk, H. G. Schaeken, J. G. G. Wolke and J. A. Jansen, *Biomaterials*, **17**, 405-410 (1998).
2. 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**, 206-210 (1995).
3. J. L. Ong, D. R. Villarreal, R. and Ma K. Kavin, *Journal of Materials Science : Materials Medicine*, **12**, 491 (2001).
4. 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).
5. M. Okazaki, Y. Yoshida, S. Yamaguchi, M. Kaneno and J. C. Elliott, *Biomaterials*, **22**, 2459-2464 (2001).
6. M. Okazaki, Y. Miake, H. Tohda, T. Yanagisawa, T. Matsumoto and J. Takahashi, *Biomaterials*, **20**, 1421-1426 (1999).
7. M. Okazaki and J. Takahashi, *Biomaterials*, **20**, 1073-1078 (1999).
8. Qing Liua, Jiang Dingb, F. K. Mantec, S. L. Wunderb and G. R. Barana, *Biomaterials*, **23**, 3103-3111 (2002).
9. C. H. Jung and M. H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(4), 205-212 (2003).
10. *Metals Handbook : Properties and Selection-Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Vol. 2, Tenth Edition, p.620, ASM International, USA, (1990).
11. D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, 3th ed., p.538-539, SciTech Media, Seoul, Korea, (1999).
12. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA, (1995).
13. A. Casagrande, A. Glisenti, E. Lanzoni, E. Tondello, L. Mirengi, M. Casarin and R. Bertocello, *Surface and Interface Analysis*, **18**, 525-531 (1992).
14. H. I. P. Johansson, K. L. Hakansson and L. I. Johansson, *Physical Review B*, **48**(19), 14520-14523 (1993).
15. C. Landron, D. Billard, D. Massiot, G. Peraudeau, J. P. Coutures and R. Erre, *Radiation Effects*, **98**, 83-91 (1986).
16. A. Tressaud, E. Papirer, F. Moguet, G. Nanse and P. Fioux, *Carbon*, **35**(2), 175-194 (1997).
17. H. F. Franzen, J. Merrick, M. Umana, A. S. Khan, D. T. Peterson, J. R. Mc-Creary and R. J. Thorn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **11**, 439 (1977).
18. T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 1793-1805 (1991).
19. B. F. Lowenberg, B. W. Callen, J. E. Davies, R. N. S. Sodhi and S. Lugowski, *Journal of Biomedical Materials Research*, **29**, 279-290 (1995).
20. C. D. Wagner and J. A. Taylor, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **20**, 83 (1980).
21. H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura, *Surf. Sci.*, **86**, 811 (1979).
22. R. Nishitani, H. Iwasaki, Y. Mizokawa and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 321 (1978).
23. P. Swift, *Surf. Interface Anal.*, **4**, 47 (1982).
24. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN (1979).
25. C. R. Anderson, R. N. Lee, J. F. Morar and R. L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 617 (1982).
26. D. Briggs and M. P. Seah, *John WILLEY & SONS*. Vol. 1, second edition (1993).
27. E. C. Onyiriuka, *Applied Spectroscopy*, **47**(1) (1993).
28. C. H. Cardinaud, G. Lemperiere, M. C. Peignon and P. Y. Jouan, *Applied Surface Science*, **68**, 595-603 (1993).
29. D. Simon, C. Perrin and J. Bardolle, *Microsc. Electron*, **1**, 175 (1976).
30. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mullenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN (1992).

31. S. Sato, S. Shin, S. Suzuki, T. Ejima, T. Ishii and Y. Tezuka, *Journal of the Physical Society of Japan*, **63**(1), 347-357 (1994).
32. A. Fernandez, A. R. Gonzalez-Elipé, D. Leinen, J. P. Espinos and J. P. Holgado, *Applied Surface Science*, **68**, 453-459 (1993).
33. Tetsuya Tateishi, Yoshimasa Ito and Yoshimitsu Okazaki, *Materials Transactions, JIM*, **38**(1), 78-84 (1997).
34. A. E. Miller, C. Ernsberger, D. Banks, J. Nickerson and T. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(6), 2784-2788 (1986).
35. A. Weninger, J. E. Davies, K. Sreenivas and R. N. S. Sodhi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 1329-1333 (1991).
36. J. A. Tayler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 751 (1982).
37. C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen and J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 933 (1982).
38. E. Ollivier and F. Cordier, *Surface and Interface Analysis*, **23**, 601-608 (1995).
39. K. T. Ng and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2095 (1976).
40. V. L. Nefedov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25**, 29 (1982).
41. G. E. McGuire, G. F. F. Schweitzer and T. A. Carlson, *Inorg. Chem.*, **12**, 2451 (1973).
42. V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt and R. Scheibe, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **10**, 121 (1977).
43. T. L. Barr, *Appl. Surf. Sci.*, **15**, 1 (1983).
44. J. C. Klein and D. M. Hercules, *J. Catal.*, **82**, 424 (1983).
45. V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, Y. V. Salyn and *Zh. Neorg. Khim.*, **20**, 2307 (1975).
46. R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, **49**, 409 (1978).
47. D. Briggs and M. P. Seah, *John WILEY & SONS*. Vol. 1, second edition (1993).
48. D. Borgmann, E. Hums, G. Hopfengartner, G. Wedler, G. W. Spitznagel and I. Rademacher, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **63**, 91-116 (1993).
49. W. E. Morgan, J. R. Van Wazer and W. J. Stec, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 751 (1973).
50. R. Gresch, W. Mueller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 127 (1979).
51. D. Costa, P. Marcus and W. P. YANG, *Journal Electrochem. Soc.*, **141**(10), 2669-2676 (1994).
52. B. F. Dzhurinskii, D. Gati, N. P. Sergushin, V. I. Nefedov and YA. V. Salyn, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **20**, 2307-2314 (1975).