

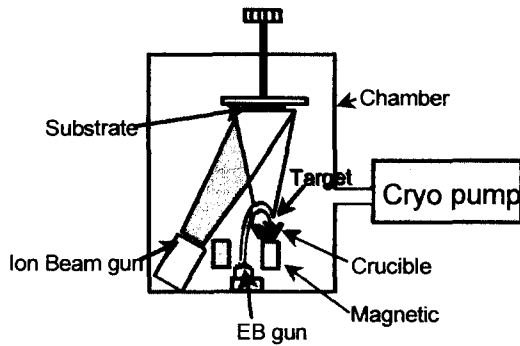
이온빔 보조 증착에 의한 Calcium phosphate 성장에 관한 연구

최재만, 김현이, 송점식*, 이인섭*

서울대학교 무기재료공학과

*산재의료관리원 재활공학연구센터

Calcium phosphate의 일종인 수산화아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 이하 HAp)는 뼈의 무기질 성분과 화학적, 결정학적으로 동일한 물질로서 이식 후 주변세포들과 잘 어울리고 접합부위의 뼈와 화학적 결합을 하는 생체활성을 지닌다. 그러나 HAp 소결체는 금속재료에 비해 열악한 역학적 특성을 지니기 때문에 금속 임플란트에 코팅하여 사용되고 있다. 현재까지는 주로 plasma-spray technique을 통해 calcium phosphate coating을 만들고 있다. 그러나 plasma-spray technique에 의해 생성된 코팅층은 다공성의 불균일한 두께와 금속 임플란트와의 낮은 결합력 등의 문제를 안고 있다.¹⁾⁻³⁾ 본 연구에서는 plasma-spray technique의 이러한 문제들을 해결하기 위하여 ion beam assisted deposition (IBAD) system을 이용하여 Ti-6Al-4V 기판 위에 HAp 층을 코팅하였다.



Schematic of the IBAD

IBAD는 PVD의 일종으로 전자빔으로 target을 녹여 증발시킨 뒤 이것을 기판에 증착하는 방법으로 이온 빔으로 코팅층을 기판에 밀착시켜 주는 특징이 있다.⁴⁾ 왼쪽 그림에서 보듯이 10^{-7} Torr 수준의 진공 상태에서 EB gun에서 주사된 전자빔은 Magnetic에 의해 휘어져 Target에 닿게 되고 이때 전자빔의 운동에너지가 열에너지로 바뀌면서 Target을 녹여 증발시키게 된다. 여기서 생성되는 Target의 증기가 기판에 증착됨으로써 코팅이 이루어진다. 이온 빔은 증착 전에는 기판의 표면을 예취해줄

수 있고, 증착 중 또는 후에는 코팅층의 밀착력을 높이기 위해 사용될 수 있다.

HAp 코팅에서 제기될 수 있는 문제점에는 금속과 HAp간의 밀착력, Ca/P ratio, crystallinity로 요약될 수 있다. 밀착성이 낮으면 이식된 상태에서 주로 큰 하중이 걸리는 hip joint나 dental root로의 사용이 어렵다. 다양한 Ca:P의 당량비율의 calcium phosphate는 각기 그 생체 내에서의 용해도, 생체친화성이 달라 코팅층의 Ca/P 비는 임플란트의 수명에 큰 영향을 미친다. 또한 HAp 층은 비정질상태일 때는 용해도가 크고 결정질일 때는 작아서 생체 내에 안정한 형태로 존재하기 위해서는 crystallinity가 좋아야 한다.

본 연구에서는 증착 전후 또는 증착 도중에 ion beam bombardment를 이용하여 HAp의 증기

의 부착을 도와 좀더 나은 밀착력을 도모하였고, Ca/P=1.67의 코팅층을 만들기 위해 여러 Ca/P ratio의 target을 이용하여 증착시켰으며 crystallinity를 높이기 위해 630°C에서 1h동안 열처리하였다.

Ca의 증기압이 P의 증기압 보다 낮은 관계로 Ca보다 P가 더 활발히 증착되어, 코팅층은 Ca에 비해 P의 함량이 높아 Ca/P비는 1.67보다 낮은 값을 가진다. 이것은 열처리 온도나 시간이 길어질수록 P의 활발한 증발로 인한 함량감소로 인해 상대적으로 Ca의 비율이 높아지는 것과 일치한다. Ca/P 비가 1.67이 되는 코팅 조건을 찾기 위해 Ca와 P의 함량 비율이 각기 다른 calcium phosphate의 소결체를 source로 하여 코팅하였고 X-ray energy dispersive spectrometry(XEDS)분석을 통해 코팅층의 Ca/P 비와의 경향을 관찰하였다.

또한 HAP는 고온, 건조분위기에서 TCP(tricalcium phosphate, α -, β -), TeCP(tetracalcium phosphate), CaO(calcium oxide)로 분해하므로 열처리 시에 분해반응이 일어나지 않게 하기 위해 Ar gas를 95°C의 물이 채워져 있는 버블러를 통과시켜 만든 humid Ar 분위기를 사용하였다.⁵⁾

주사전자현미경(SEM) 사진을 통해 코팅표면의 형상을 plasma-spray technique에 의한 코팅과 비교하였고 코팅층과 Ti-6Al-4V 기판 사이의 밀착력을 시험하기 위해 tensile bond strength test를 실시하였다. 열처리 후에 XRD를 통해 생성된 상을 분석하였고 그 peak의 높낮이로부터 crystallinity를 측정하였으며 그에 따른 용해도를 조사하였다.

또한 생체친화성을 알아보기 위해 cultured cell medium 속에서 세포독성 실험을 행하였다.

References

1. M. Yoshinari, Y. Ohtsuka, T. Dérand, "Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method," *Biomaterials*, [15] 529-535 (1994)
2. R. K. Singh, F. Qian, V. Nagabushnam, R. Damodaran, B. M. Moudgil, "Eximer laser deposition of hydroxyapatite thin films," *Biomaterials*, [15] 522-528 (1994)
3. J. L. Ong, L. C. Lucas, W. R. Lacefield, E. D. Rigney, "Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition," *Biomaterials*, [13] 249-254 (1992)
4. F. Z. Cui, Z. S. Luo, Q. L. Feng, "Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition," *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, [8] 403-405 (1997)
5. J. Chen, W. Tong, Y. Cao, J. Feng, X. Zhang, "Effect of atmosphere on phase transformation in plasma sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment," *J. Biomed. Mater. Res.*, [34] 15-20 (1997)

Acknowledgments

본 연구는 보건복지부 연구부 지원에 의하여 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.