2009년 2월 박사학위논문

2009년

2 월

박사학위논문

분무열분해법에 의한 TiO2 및 doped-TiO2 박막성장과 물성연구

0]

승 호

분무열분해법에 의한 TiO₂ 및 doped-TiO₂ 박막성장과 물성연구

조선대학교 대학원

치의학과

이 승 호

분무열분해법에 의한 TiO₂ 및 doped-TiO₂ 박막성장과 물성연구

Growth and Physical Properties of TiO₂ and doped - TiO₂ films deposited by Spray Pyrolysis

2009년 2월 25 일

조선대학교 대학원

치의학과

이 승 호

분무열분해법에 의한 TiO₂ 및 doped-TiO₂ 박막성장과 물성연구

지도교수 강 동 완

이 논문을 박사학위신청 논문으로 제출함

2008년 10월 일

조선대학교 대학원

치의학과

이 승 호

이승호의 박사학위 논문을 인준함

심사 위원장 조선대학교 교수 서동주 인 심사위원 조선대학교 교수 정해만 인 심사위원 조선대학교 교수 정재헌 인 심사위원 조선대학교 교수 김진수 인

2008년 12월 일

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT v
I.서 론1
 Ⅱ. 이 론
Ⅲ. 연구 재료 및 방법
Ⅳ. 연구 결과
V. 총괄 및 고안
Ⅵ. 결 론
참고문헌

표목차

도목차

Fig. 1. Schematic representation of the deposition processes initiated
with increasing substrate temperature
Fig. 2. Schematic diagram of analytical model for droplets4
Fig. 3. Direct and indirect transition in semiconductor (a) direct
transition (b) indirect transition9
Fig. 4. Spray pyrolysis system for preparing TiO_2 , TiO_2 :Ca and
TiO ₂ :P films10
Fig, 5. X-ray diffraction patterns of TiO_2 films deposited at different
substrate temperature18
Fig, 6. X-ray diffraction patterns of post-annealed $\rm TiO_2$ films in the
air for 2 hours18
Fig, 7. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ :Ca films18
Fig, 8. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ :P films18
Fig, 9. Surface morphologies of TiO_2 films deposited at substrate
temperature of 450 $^\circ\!\mathrm{C}$ (a) and post-annealed at 600 $^\circ\!\mathrm{C}$ (b) 19
Fig,10. EDS spectra of TiO_2 films deposited at substrate tempera-
ture of 450 $^\circ \!\!\! C$ and post – annealed at 600 $^\circ \!\!\! C$
Fig.11. Surface morphologies of TiO ₂ :Ca films deposited at substrate
temperature of 450 $^{\circ}\mathrm{C}$ and post-annealed at 600 $^{\circ}\mathrm{C}$ 20
Fig.12. Surface morphologies of TiO_2 : P films deposited at substrate
temperature of 450 $^{\circ}\!\!\!{\rm C}$ and post-annealed at 600 $^{\circ}\!\!\!{\rm C}$ 21
Fig.13. EDS spectra of TiO_2 :Ca films deposited at substrate
temperature of 450 $^\circ\!\!{\rm C}$ and post -annealed at 600 $^\circ\!\!{\rm C}$
Fig.14. EDS spectra of TiO_2 : P films deposited at substrate tempera-
ture of 450 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ and post-annealed at 600 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ 22

- Fig.16. Optical absorption spectrum of TiO_2 films at 293 K (as grown at 450 °C, post annealed at 600 °C for 2 hours) 22
- Fig.17. Plot of $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{hv})^2$ the incident photon energy \mathbf{hv} in TiO₂ films at 293 K (as grown at 450 °C) -------23
- Fig.19. Optical transmission spectrum of TiO₂:Ca films at 300 K ······ 23
- Fig.20. Optical transmission spectrum of TiO₂:P films at 300 K ······ 23
- Ca concentration -------24 Fig.23. Plot of $(a \cdot hv)^2$ the incident photon energy hv in TiO₂:P films (1 wt%) at 293 K------24
- Fig.24. Variation of optical energy gap of TiO₂:P films with P concentration -------24

ABSTRACT

Growth and Physical Properties of TiO₂ and doped - TiO₂ films deposited by Spray Pyrolysis

Lee, Seug-Ho, D.D.S., M.S.D.

Advisor : Prof. Kang, Dong-Wan , D.D.S., M.S.D., Ph. D. Department of Dentistry, Graduate School of Chosun University

The purpose of this study was to grow TiO_2 and doped - TiO_2 films and investigate physical properties.

TiO₂. TiO₂:Ca and TiO₂:P films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis. Structural, morphological, stoichiometric, and optical properties of TiO₂. TiO₂:Ca and TiO₂:P films have been studied using XRD(X-ray diffractometry), SEM(scanning electron microscope), EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy), and UV-VIS spectrophotometer. The TiO₂ films prepared with substrate temperature of 450 °C and then post-annealed at the tepmerature of 600 °C in air for 2 hours were identified as tetragonal structure of TiO₂ films with (101) preferred orientation. The crystal structure of TiO₂:Ca and TiO₂:P films were the same as that of TiO₂ film and the crystallity of the samples increased with increasing the concentration of doped Ca and P.

The morphologies of TiO_2 films were not nearly changed and the grain density of the samples increased with increasing annealing temperature. The surface morphologies of grains in the TiO_2 :Ca and

 TiO_2 :P films were changed round-shape for rod-shape increasing with the concentration of doped Ca and P. The metal ion ratio of TiO_2 . TiO_2 :Ca and TiO_2 :P films were nearly accorded with those of the spray solution in the error limit of EDS resolution.

The optical transmittance of TiO₂. TiO₂:Ca and TiO₂:P films were 70-90 % in the wavelength ranging from 320 nm to 820 nm. The optical transmittance of TiO₂:Ca and TiO₂:P films were slightly decreased with increasing with the concentration of Ca and P. The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edges of TiO_2 : Ca and TiO_2 : P films slightly shifted into longer wavelength in VIS region with increasing the concentration of Ca and P. The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edge showed that these compounds had a direct energy band gaps. The direct energy gaps of TiO_2 films (prepared at 450 °C) and TiO₂ films at 293 K (prepared at 450° C and postannealed at 600 $^{\circ}$ C in the air for 2 hours) were 3.260 eV and 3.497 eV, respectively. The direct energy gaps of TiO₂:Ca films increased with up to the concentration of 6.25 wt% and then decreased. The direct energy gaps of TiO₂:P films were nearly constant in the range of the concentration of P in the samples.

I. 서 론

Brånemark 등¹⁾ 에 의해 처음 발표된 임플란트는 초창기 시도 되었던 완전 무치악 뿐만 아니라 부분 무치악 이나 단일치아 수복에서도 널리 이용되는 치과 의 보편적인 술식이 되어 가고 있다. Brånemark 타입의 임플란트로 불려지는 선반 가공된 매끈한 표면을 가진 티타늄 임플란트는 오랜기간 성공적으로 사용되 어 왔으나 골 밀도가 낮은 type IV 골에서 55-85%의 낮은 성공률을 나타내었 다.²⁾ 또한 최근 환자들은 빠른 기간 내 치료가 마무리 되기를 원하고 있어 이를 위해 조기부하나 치료기간의 단축, 불량한 골질에서도 안정된 결과를 나타낼 수 있는 임플란트의 표면처리 방법이 연구되고 있다.

표면 처리 방법은 크게 세 가지로 분류가 가능하다. 첫째, 표면에 물질을 첨가 하는 방법으로 티타늄과 같은 입자를 플라스마 분사하거나 물리, 화학적 방법으 로 진공 침착하는 방법이다. 둘째, 산이나 알카리를 이용한 화학적 부식, 전기적 부식이나 미세 입자를 이용해 블라스팅 하는 등의 기계적 부식 방법이 있으며 셋 째, 표면의 성상을 변경하는 방법으로 레이저 처리나 e-beam 열처리, 양극 산 화법 등의 방법이 소개되었다.³⁾

공기중에 노출된 임플란트는 표면에 산화막이 형성되는데 이러한 산화막의 존 재로 인해 티타늄 임플란트가 낮은 수준의 전자 전도도로 우수한 생체 친화성을 보이며 높은 부식저항성과 생리적 pH수준에서 열역학의 안정 상태를 유지 할 수 있다.⁴⁾ 임플란트 표면에 형성된 산화막의 두께를 증가시키기 위한 많은 노력이 계속 되고 있는데 최근 연구되고 있는 양극 산화법은 전기적 산화를 통해 티타늄 표면에 다공성의 산화막을 형성하고 그 속으로 골이 성장하여 임플란트와 골 사 이의 강한 결합을 얻는 방법으로 결과의 재현성이 높고 산화막의 두께, 구조, 조 성, 형태 등 을 조절할 수 있으며 제작 과정이 비교적 간단하다.^{5.6)} 칼슘과 인이 포함된 전해질 용액에서 양극 산화 시킨 후 300 ℃의 고압 스팀을 통한 열수 처 리는 피막층에 이온상태로 존재하는 칼슘과 인의 부분 결정화를 유도할 수 있어 수산화인회석, 세라믹과 비슷한 골 침착을 유도할 수 있다.^{7.8)} Ca-P 결정을 임 플란트 표면에 코팅하기 위한 많은 전기 화학적 방법이 연구되어 왔지만 문제점 을 나타내었다. 균일한 두께의 코팅 이외에도 임플란트와의 결합력이 약했고 Ca-P 이외의 다른 부산물을 형성하는 문제점이 보고 되고 있다.⁹⁾ 최근에는 이 외에도 양극 산화막의 특성을 이용한 다양한 시도들이 이뤄지고 있는데 티타늄이 나 Ti6A14V 합금에서 금속이온의 방출을 차단하거나¹⁰⁾ 두꺼운 양극 산화막을 통한 부식 저항성의 향상¹¹⁾, 보다 빠른 골 융합을 위한 골 형성 단백질¹²⁾ 이나 술후 감염을 감소시키기 위해 항생제의 운반체로의 역할¹³⁾ 등이 연구되고 있다. TiO₂ 막을 제조하는 방법에는 양극 산화법 외에도 sol-gel^{14,15)}, chemical vapor deposition ¹⁶⁾, 진공증착¹⁷⁾, sputtering법^{18,19)}, pulsed laser deposi -tion²⁰⁾, 분무열분해법과 같은 화학적 방법^{21,22,23)} 등이 있다. 분무열분해법은 고용체 용액을 가열된 기판 위에 분무하여 박막을 성장시키는 방법으로서 박막제 조 과정이 다른 방법에 비하여 간단해 상용의 전도성 박막제조 등에 많이 이용되 고 있다. 아직까지 분무열분해법으로 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막을 제조하 여 그 물성을 연구한 보고는 없었다.

본 실험에서는 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 여러 물리학적 특성을 규명 하기 위하여 성장기판의 온도를 변화시키면서 유리기판 위에 용액을 분무하여 박 막을 성장시켰다. 성장온도와 후 열처리 온도를 변화 하면서 성장시킨 박막의 결 정구조를 규명하기 위하여 X-선 회절분광기(X-ray diffracto -meter, XRD)를 이용하였고 20 를 10 - 70° 까지 변화시키면서 측정한 회절무늬로 부터 조사하 였다. 성장온도와 후 열처리 온도에 따른 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 표 면과 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였고 에너지 분산 X-선 분석기(Energy Dispersive X-ray Analysis, EDS)를 이용하여 박막내의 금속이온의 원자 농도비를 결정하였다. UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키며 광투과율과 광흡수 스펙트럼을 측정하였고 광학적인 특성과 광학적 에너지 간격을 계산하였다.

Ⅱ.이 론

1. 분무열분해법에 의한 박막성장 기구

분무열분해법은 가열된 기판위에 용액을 분무하여 열분해 과정을 통하여 기판위에 박막을 성장시키는 방법으로 특히 산화물의 증착에 많이 사용되고 있으며, In₂O₃:Sn, SnO₂등 전도성 산화물 박막 성장과 CuMO₂ (M = In, Ga, Sc, Al) 등 투명한 전도성 산화물 박막에 많이 이용되어 왔다. CVD (chemical vapor deposition) 방법은 반응 물질이 가스 상인 반면, 분무열 분해법에서는 반응 물질이 작은 방울에서 덩어리까지 범위이다. 반응 물질들 은 운반자 기체에 의하여 일정한 온도로 유지되어 있는 전기로 속의 기판 위 로 수송되어 박막이 형성되는데 그 과정은 Fig. 1과 같다.²⁴⁾ Fig. 1에서 A 는 기판에 도달한 작은 방울이 건조된 다음 기판위에 반응하여 박막이 형성 되며, B는 작은 방울이 기판에 접근함에 따라 용매는 기화하고 고체는 승화 한 다음 기판위에 녹아 응축되고 기체는 이종 반응이 일어나는 기판 표면위 에 확산된다. C는 CVD방법으로 용매가 없는 증기를 기판 표면에 불어넣는 경우로 기판 표면에서 이종반응이 일어난다. 마지막으로 가장 높은 온도영역 인 D는 작은 방울이 기판 위에 도달하기 전에 기화하여 증착되고 이종의 화 학 반응은 증기 상에서 일어난다.



Fig. 1. Schematic representation of the deposition processes initiated with increasing substrate temperature.

분무 용액은 금속 염화물이나 금속 질산염을 증류수, 부탄올, 에탄올 등에 용 해시켜 제조하며, 제조된 용액을 빠른 기체의 흐름이나 초음파 발진자를 이용하 여 미세한 연무로 전환한 후 운반자 기체로 기판에 분무한다. 이 때 연무는 초음 파 진동을 증가시킴에 따라 작은 방울의 직경이 감소하며, 공기 변환기를 이용하 면 작은 방울의 직경이 작은 연무로 만들어질 수 있으므로 박막의 균질성을 향상 시킬 수 있다. 전기로 내에서 기판을 향하여 이동하는 작은 방울의 끌림 상수 C_D는 운동 중에 찌그러짐 때문에 강체구의 값과 다르다.²⁵⁾ 그 차이는 작은 방울 의 직경이 1.5 mm보다 클 때 또는 Reynolds수가 700 이상일 때 커진다.



Fig. 2. Schematic diagram of analytical model for droplets.

그러므로 강체구의 끌림 상수 C_D를 제한된 조건하에서 분무된 작은방울이 이 용할 수 있다. Fig. 2에서 작은 방울의 운동방정식은²⁶⁾

$$m\frac{dU}{dt} = -R'\sin\theta \qquad -----(1-1)$$

$$m \frac{dV}{dt} = mg(\frac{\rho_t - \rho_g}{\rho_t}) - R' \cos \theta \qquad -----(1-2)$$

로 주어진다. 여기서, U는 작은 방울의 수평 속도성분, R은 끌림 힘, V는 작은 방울의 수직 속도성분, θ 는 분무각, ρ_{t} 은 액체밀도, ρ_{r} 는 기체밀도이고

$$R' = C_D A \frac{\rho_x W^2}{2} = C_D \times \pi R^2 \times \frac{\rho_x W^2}{2} \qquad ------(1-3)$$

$$C_D = 24/Re_d \quad : \quad Re_d < 2$$

$$C_D = 10/Re_d \quad : \quad 2 < Re_d < 500 \qquad -------(1-4)$$

$$C_D = 0.44 \qquad : \quad 500 < Re_d < 10^5$$

이다. 여기서, R_{ed}는 작은 방울의 Reynolds 수이고, W는 작은 방울의 속도이 다. 이 때 열분해법으로 박막을 형성하는 과정은 운반자 기체의 흐름, 용액의 농 도 C, 용액의 흐름q, 연무의 반경, 노즐과 기판 사이의 거리, 가스분위기, 기판 의 온도 T_s, 가열된 통로를 지나는 속도 등의 매개변수들로 설명될 수 있고 대표 적인 값은 Table 1과 같다.

Parameter	Piezoelectric transducer	Pneumatic transducer
Flow of carrier gas	$3 \sim 6 \ell min^{-1}$	$3{\sim}6$ ℓ $^{-1}$
Solution concentration	$0.1 \sim 0.4 \ell^{-1}$	$0.1\!\sim\!0.4~\ell^{-\!1}$
Solution flow	$30 \sim 60 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$	$500 \sim 800 \ \mathrm{cm}^2 \ \mathrm{h}^{-1}$
Droplet radius	$1 \sim 4 \ \mu m$	$5 \sim 50 \ \mu m$
Distance nozzle to substrate	$3 \sim 5 mm$	40 mm
Temperature of the gaseous environment	$380 \sim 520 \ ^{\circ}{ m C}$	$380 \sim 520$ °C
Speed of substrate through furnace	$10 \sim 40 mm \min^{-1}$	$10 \sim 40 mm$ min $^{-1}$

Table 1. Parameters of spray deposition

또한, 분무열분해법은 반응 가스와 운반자 기체의 혼합물 그리고 유기 또는 무 기 화합물로 형성되어 있는 시작물질(starting material)이 가열된 기판 표면에 서 화학적으로 환원 또는 가수분해 반응에 의하여 금속 또는 산화물 박막으로 성 장되며, 기판의 온도는 박막 형성 시 중요한 인자가 된다. 기판의 온도가 박막 성장 시 최적 온도보다 높으면 증착 효율이 감소하여 박막의 두께가 얇아진다. 박막의 두께가 균일하지 않을 경우에는 기판을 회전시키는 방법이 이용될 수 있 다. 박막 성장 시 산소의 흡착이 문제일 경우는 운반자 기체를 공기가 아닌 Ar 같은 불활성 기체를 사용하며 기판의 크기와 모양에 제한을 받지 않는다.

2. 결정구조

일반적으로 결정구조를 분석하기 위해 X-ray 회절법이 많이 이용되고 있다. 단결정 시료의 원자면에 입사한 단색 X-ray는 회절되고, 회절된 X-ray의 방향 과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다.²⁷⁾ 원자면에 X-ray를 θ의 각 으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

 $2 d \sin \theta = n \lambda$ (1)

식으로 주어지는데 여기서 d는 두 격자면 간의 거리, λ 는 입사 X-ray의 파장, 0는 결정면에 입사하는 X-ray의 입사각, n은 1, 2, 3, ···· 등의 정수이며 각 0에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절 된 X-ray가 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란 각 20를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-ray의 강도를 20의 함수로 기록할 때 회절 X-ray 세기 I는

$$I \simeq \delta(\overrightarrow{\Delta k} - \overrightarrow{G_{hkl}}) |\overrightarrow{F_{hkl}}|^2 \cdot N(\frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta}) \quad -----(2)$$

이다. 여기서 $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector 이며, $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 Bragg Equation, N은 동 일한 Bragg angle θ 를 갖는 결정면의 수, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자이다.²⁸⁾ 모든 결정체는 결정체 특유의 결정구조를 가지고 있으며 본 실험에서 제조한 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막은 단위세포가 tetragonal(정방정계) 구조를 이루므로 면간거리 d와 격자상수와의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \dots$$
(3)

여기에서 *h,k,l* 은 Miller 지수이다. 식 (1)에서 20를 알면 d값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수(*hkl*)값을 식 (3)에 대입하여 In₂O₃:Cr 박막의 격자상수를 계산할 수 있다. 이 때, 격자상수 값은 θ값에 따라 서 보정해야 하며 식 (1)의 양변을 미분하면 다음과 같이 된다.

 $\Delta \lambda = 2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta \quad -----(4)$

여기서 양변을 2
$$d \sin \theta (=n\lambda)$$
로 나누면
$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad -----(5)$$

이 되고 사용된 X-ray 파장은 단일 파장이므로 ⊿λ=0 이고 식 (5)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \quad -----(6)$$

따라서 θ가 90°에 가까워짐에 따라 cotθ가 0에 가까워지므로 Δd/d 가 0에 근 사되어 θ=90°부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산 하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는 θ=90°에서는 측정이 불가능하므로 통계 처리하는데 θ의 여러값에 대하여 격자상수를 구하고 θ=90°에 근접시키는 방법이 사용되며 Nelson-Riley의 보정식²⁹⁾을 이용할 수 있다.

$$\frac{-\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right) -\dots -(7)$$

식 (3)를 이용하여 구한 격자상수 값들을 식 (7)을 이용하여 보정하고 최소자승 법으로 격자상수를 구하였다.

3. 반도체의 광흡수

에너지 띠 간격은 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수 ^{30,31)} 과정은 반도체 내의 전자가 조사된 광자 에너지 $h\nu$ 에 의해 여기되어 보 다 높은 에너지 준위로 전이하게 됨에 따라 일어난다. 이러한 전이가 같은 종류 의 띠 사이에서 일어나면 띠내 전이(intraband transition)라고 하고, 다른 종 류의 띠 사이에서 일어나면 띠간 전이(interband transition)라고 한다. 띠간 전이는 반도체의 에너지 띠 간격을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수 가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로 부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간 격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다.

반도체에서 전자의 전이 과정은 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너 지 띠 간격 Eg와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자띠에서 전도 띠로 전이할 때 일어나며, 광자에너지(photon energy)만을 수반하는 직접전이 (Fig. 3-a)와 포논 에너지(phonon energy) E_p를 함께 수반하는 간접전이 (Fig. 3-b)로 구분된다. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 포논 은 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광 자 에너지와 광학적 에너지 띠 간격 E_g 사이에는

 $(\alpha \cdot h\nu) \sim (h\nu - E_{g})^{n}$ -----(8)

이 성립한다. 여기서 *h*는 Planck 상수, *ν*는 시료에 입사한 빛의 진동수, E_g 는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. n은 광학적 전이에 의존하며 직접 허 용된 전이의 경우 1/2, 직접 금지된 전이의 경우 3/2, 간접 허용된 전이의 경우 2, 간접 금지된 전이의 경우 3이다. In₂O₃:Cr 박막은 직접 허용된 전이형 반도 체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자에 에너지 대 광흡수 그래프로부터 (*α* · *hν*)² = 0 인 점을 외삽하여 구할 수 있다.



Fig. 3. Direct and indirect transition in semiconductor. (a) direct transition (b) indirect transition

Ⅲ. 연구 재료 및 방법

1. 실 험

1) 분무열분해장치 제작

본 연구에서는 자체 제작한 분무열분해장치를 이용하였다. 분무열분해장치는 전기로, 자동온도조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있고 Fig. 4 와 같다. 전기로는 석영관 (직경 70 mm) 에 칸탈선을 감고 내화 벽돌과 고온용 석면으로 절연 및 차폐한 원통형으로 외부는 stainless steel로 되어 있다. 자동 온도조절장치는 프로그램화하여 일정한 시간동안 전기로의 온도를 ±1 ℃ 이내 에서 일정하게 유지되도록 만들었다. 초음파 무화장치는 상업용 가습기 발진자 (TDK KU-3394 HB T, Japan)를 삼각 플라스크 바닥에 부착한 것으로 전력 조절에 의하여 무화량을 조절하도록 하였다. 가스제어 장치는 기판이 일정한 온 도로 유지되면 밸브가 자동적으로 열려 무화된 분무용액을 운반자 가스(공기, 질 소, 아르곤 등)에 의하여 기판에 도달하도록 제어 한다.



Fig. 4. Spray pyrolysis system for preparing TiO₂, TiO₂:Ca and TiO₂:P films.

2) TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막성장

분무열분해법으로 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막을 유리기판위에 성장시켰 고 titanyl acetly acetonate (TiC₁₀H₁₄O₅)를 시약으로 사용하여 methanol 과 이차증류수에 녹여 0.01 mole의 분무용액을 만들었다. 분무 시 기판과 분무 기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지시켰고, 기판의 온도는 450~ 550℃ 영역에서 25℃씩 변화시키면서 약 2 mL/min의 분무율로 분무용액을 가열된 유리기판 위에 분무한 다음 전기로 내에서 냉각시켜 유리기판 위에 투명한 박막 을 성장시켰고 박막 성장 반응식은 다음과 같다.³²⁾

 $\begin{array}{rcl} TiC_{10}H_{14}O_5 &+& CH_3OH\\ &\longrightarrow & TiO_{2-x} \ (film \) + \ 11 \ CO_2 \ \uparrow &+ \ 9H_2 \ O \ \uparrow \end{array}$

또한 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막성장시 titanyl acetly acetonate (TiC₁₀H₁₄O₅), methanol, calcium acetate, phosphorus atomic absorption standard solution이 시약으로 사용되었다. TiO₂ 박막을 성장 시 사용한 분무용액에 calcium acetate, phosphorus atomic absorption standard solution을 0-10 atomic percentage (at%) 로 첨가하여 가열된 유리기판위에 분무한 후 냉각시키면 투명한 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막이 유리기판 위에 성장되었다.

2. TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막 특성 측정

1) 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 결 정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, PANalytical. X`pert pro mpd, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X선은 CuK_α선 (λ = 1.5418Å) 이고, 가속 전압은 50 kV, 필라멘트 전류는 50 mA, scanning speed는 2°/min, 측정각도 범위는 20를 10°~70° 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. X-선 회절무늬는 실온에서 측정한 후 시료에 대한 X-선 회절각 20에 따른 면간격 d와 Miller 지수(hkl)로부터 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 격자상수를 구하여 Nelson-Riley의 보정식을 이용하였고, 결정구조를 확인하였다.

2) SEM 및 EDS분석

TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 성장 온도와 Ca과 P 불순물 함량에 따른 시료의 표면형태는 주사전자현미경(JEOL, JSM 840-A, Japan)으로 관찰하였 다. 시료를 지지대에 부착하고 가속전압 10 kV, 전자 비임의 전류를 0.01 _µA 로 하여 시료에 주사하면서 박막의 표면을 관찰하였다. 성장된 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 화학 양론적 조성비는 에너지분산 X-선 분광기 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : Oxford)를 이용하여 표준시료로서 O K-line (quartz), In L-line (InAs), Cu K-line (copper), Ca K-line (Wollas)을 통해 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 각 원소에서 방출되는 EDS 스펙트럼 으로부터 Cu, In, O, Ca의 특성 X-선의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있 는 각 원소를 정량 분석하였다.

3. 광 투과율과 광흡수 특성

분무열분해법으로 제조된 TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 광흡수 및 투과 특성 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3051, Japan) 를 이용하여 200 ~ 1200 nm 영역에서 측정하였고, 광 흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지 (*hν*)에 대응하는 광 흡수계수 (*α*)를 측정하였다. 광자 에너지 대 광흡수 그래프로부터 (*α* · *hν*)² = 0 인 점을 외삽법으로 TiO₂, TiO₂: Ca 및 TiO₂:P 박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

Ⅳ. 연구 결과

1. TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 결정구조

1) TiO₂ 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂ 박막의 성장온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 (a)~(e)는 기판의 온도를 각각 450 ℃, 475 ℃, 500 ℃, 525 ℃, 550 ℃에서 성장한 시료의 X-선 회절무늬이 다. 성장온도가 450 ℃에서 550 ℃까지는 성장온도에 관계없이 시료는 비정질 특성을 나타내고 있으며, 450 ℃에서 성장 시킨 시료의 경우 TiO₂ 결정의 (101)면이 성장되었고, TiO₂ 박막의 결정구조는 tetragonal 구조를 보였다.

Fig. 6 은 450 ℃에서 성장 시킨 시료를 500 ℃~625 ℃ 범위에서 공기 중 에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂ 박막의 X-선 회절무늬이다. 600 ℃에서 열처 리한 시료의 경우 (101), (004), (200) 면이 성장된 다결정형태의 박막으로 나타났다.

2) TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 Ca과 P의 농도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 Fig. 7, 8과 같다.

Fig. 7 에서 (a)~g)는 기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하고 Ca의 농도를 0~10 at% 변화시키면서 성장한 시료를 공기 중 에서 2 시간동안 600 ℃로 열처리한 TiO₂:Ca 박막의 X-선 회절무늬이다. Ca의 농도가 0 at%에서 10 at%까지 변화함에 따라서 TiO₂ 격자의 (101)면의 세기가 증가였고 TiO₂:Ca 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 8 에서 (a)~(f)는 기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하고 P의 농 도를 0~10 at% 변화시키면서 성장한 시료를 공기 중에서 2 시간동안 600 ℃ 로 열처리한 TiO₂:P 박막의 X-선 회절무늬이다. P의 농도가 0 at% 에서 10 at% 까지 변화함에 따라서 TiO₂ 격자의 (101)면의 세기가 증가하였고 TiO₂:P 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

2. TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 표면형태와 화학적 조성

1) TiO2 박막의 표면형태와 화학적 조성

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂ 박막의 성장온도에 따른 표면 형태를 주사전자현미경을 이용하여 150,000배로 관찰한 결과는 Fig. 9와 같다. (a)는 기판의 온도를 450 ℃로 유지하면서 유리기판위에 성장시킨 TiO₂ 박막의 표면사진으로서 TiO₂ 박막이 유리기판 위에 낱알 형태로 조밀하고 균일하게 성 장됨을 알 수 있다. 또한 (b)는 450 ℃에서 성장시킨 시료를 600℃로 2 시간 동안 공기중에서 열처리한 TiO₂ 박막의 표면형태로 TiO₂ 박막의 결정입자의 모 형은 거의 변화하지 않았고 결정입자의 밀도가 증가함을 알 수 있다. TiO₂ 박막 의 결정입자 크기는 평균 40-50 nm 였다.

기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 성장시킨 TiO₂ 박막과 600 ℃ 에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂ 박막의 EDS 스펙트럼은 Fig. 10 과 같다. 표 준시료로서 산소(O)의 K-line (quartz), Ti 를 사용하여 TiO₂ 박막의 각 원소에 서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였고, Ti과 O 봉우리 이외에 Si, Na, Ca 등의 봉우리가 관측되었다.

2) TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 표면형태와 화학적 조성

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂:Ca 박막의 Ca 농도변화에 따른 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 100,000배로 관찰한 결과는 Fig. 11 과 같다. (a) 는 Ca 농도를 0 at% 로 하여 기판의 온도를 450 ℃로 유지 하면서 유리기판위에 성장시킨 TiO₂:Ca 박막을 600 ℃로 2 시간 동안 공기 중 에서 열처리한 시료의 표면사진으로 TiO₂:Ca 결정입자가 유리기판 위에 낱알 형태로 조밀하고 균일하게 성장됨을 알 수 있다. (b)~(e)는 Ca 농도를 2.5at%, 5 at%, 7.5 at%, 10 at% 각각 불순물로 첨가하여 성장시킨 TiO₂:Ca 박막의 표면형태로서 Ca 농도가 증가함에 따라 결정입장의 모양이 둥근 형태에서 막대 모양으로 변화하며 결정입자의 밀도가 약간 증가함을 알 수 있다. TiO₂:Ca 박

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂:P 박막의 P 농도변화에 따른 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 100,000배로 관찰한 결과는 Fig. 12와

같다. (a) 는 P 농도를 1 at% 불순물로 첨가하여 기판의 온도를 450 ℃로 유 지하면서 유리기판위에 성장시킨 TiO₂:P 박막을 600℃로 2 시간 동안 공기 중 에서 열처리한 시료의 표면사진으로 TiO₂:P 결정입자가 유리기판 위에 낱알 형 태로 조밀하고 균일하게 성장됨을 알 수 있다. (b)~(e)는 P 농도를 3 at%, 5 at%, 7 at%, 9 at% 각각 불순물로 첨가하여 성장시킨 TiO₂:P 박막의 표면형 태로 P 농도변화에 따른 결정입자의 형태의 변화는 거의 나타나지 않았고 P의 농도가 증가함에 따라 TiO₂:P 박막의 표면의 결정입자의 밀도가 약간 감소함 을 알 수 있다. TiO₂:P 박막의 결정입자 크기는 평균 25-50 nm 였다.

기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 성장시킨 다음 600 ℃ 공기 중 에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 EDS 스펙트럼은 Fig. 13, 14 와 같다. TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 원소분석 시에 표준시료로서 산 소(O)의 K-line (quartz), Ti의 K-line Ca의 K-line (wollas), P의 K-line (GaP) 사용하였고 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였고 Ti, O, Ca, P 봉우리 이외에 Si, Na의 봉우리가 관측되었다.

3. TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 광학적 특성

1) TiO₂ 박막의 광흡수 특성

450℃에서 성장한 TiO₂ 박막의 기초흡수단 영역에서 측정한 광흡수 스펙트럼은 Fig. 15 와 같다. 293 K에서 TiO₂ 박막의 광흡수 스펙트럼은 380 nm 영역 에서 광흡수 증가가 일어나고 있다. 450℃에서 성장한 박막을 600 ℃에서 2시 간 후 열처리한 박막의 광흡수 스펙트럼은 Fig. 16 과 같다. 293 K에서 TiO₂ 박막의 광흡수 스펙트럼에서도 기초흡수단 영역인 354 nm 영역에서 광흡수 증 가가 나타났다. Fig. 15, 16의 광흡수 스펙트럼을 비교해보면 450℃에서 성장 하여 600℃에서 2시간 후 열처리한 박막이 더 결정화 되어 광흡수 영역이 단파 장 영역으로 이동함을 알 수 있다.

밴드 간 광흡수 이론에 의하면 기초 흡수단 영역에서 광흡수계수(a)는 입사 광의 에너지(*hv*)에 따라 변화하며, 광흡수계수(a)와 입사광의 에너지(*hv*)와의 관계를 구하면³³⁾

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad -----(1)$$

이 된다. 여기서, A는 전이과정을 결정하는 상수이다. (1)식에서 n = 2일 때 직 접전이 에너지 간격(E_{gd}), n = ½일 때 간접전이 에너지 간격(E_{gi})을 구할 수 있다. 450℃에서 유리 기판에 성장한 TiO₂ 박막에서 (α·hν)²과 hv와의 관계는 Fig. 17 과 같다. Fig. 17 에서 외삽법으로 (α·hν)² = 0인 점을 구하면 직접 전이 에너지 간격이 되며, 293 K에서 구한 TiO₂ 박막의 직접전이 에너지 간격 E_{gd} = 3.260 eV 이다. 450℃에서 유리기판위에 성장하여 600 ℃ 온도에서 2 시간 동안 공기 중 에서 후 열처리한 TiO₂ 박막에서 (α·hν)²과 hv와의 관계는 Fig. 18 과 같다. Fig. 18에서 외삽법으로 (α·hν)² = 0인 점을 구하면 직접전 이 에너지 간격이 되며, 293 K에서 구한 TiO₂ 박막의 직접전이 에너지 간격

2) TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 광투과 특성

기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 성장시킨 다음 600 ℃, 공기 중 에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂:Ca 박막에 입사한 빛의 파장 변화에 따른 TiO₂:Ca 박막의 광투과율 스펙트럼은 Fig. 19 와 같다. Fig. 19 에 나타낸 바 와 같이 350~820 nm 파장 영역에서 광투과율은 평균적으로 70~90 %의 높은 투과율을 보이고 있고 불순물로 첨가한 Ca의 농도가 증가함에 따라 TiO₂:Ca 박막의 광투과율이 감소함을 알 수 있다. 또한 Ca의 농도가 증가함에 따라 TiO₂:Ca 박막의 광 흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

유리기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하면서 성장시킨 다음 600 ℃, 공 기중에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂:P 박막에 입사한 빛의 파장 변화에 따른 TiO₂:P 박막의 광투과율 스펙트럼은 Fig. 20 에 나타낸 바와 같이 350~820 nm 파장 영역에서 광투과율은 평균적으로 70~90 %의 높은 투과율을 보이고 있고 불순물로 첨가한 P의 농도가 증가함에 따라 TiO₂:P 박막의 광투과율이 감 소함을 알 수 있다. 또한 P의 농도가 증가함에 따라 TiO₂:P 박막의 광 흡수단 이 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다.

3) TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 광학적 에너지 갭

유리 기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하고 Ca을 1 at% 첨가하여 성장 한 TiO₂:Ca 박막에서 (*α*·*hν*)²과 광자 에너지 *hv*와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 21 과 같다. Fig. 21 에서 외삽법으로 (*α*·*hν*)² = 0인 점을 구하면 직접 전이 에너지 간격이 되며, 300 K에서 구한 TiO₂:Ca 박막 직접전이 에너지 간 격 E_{gd} = 3.623 eV이다. TiO₂:Ca 박막의 Ca 농도변화에 다른 TiO₂:Ca 박막 의 광학적 에너지 갭의 변화는 Fig. 22 와 같다. TiO₂:Ca 박막의 광학적 에너 지 갭은 Ca 농도가 0 at%에서 6.25 at까지는 증가하는 반면 그 이상의 농도에 서는 TiO₂:Ca 박막의 광학적 에너지 갭이 감소함을 알 수 있다.

유리 기판의 온도를 450℃로 일정하게 유지하고, P를 1 at% 첨가하여 성장 한 TiO₂:P 박막에서 (*α* · *hν*)²과 광자 에너지 *h*v와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 23 과 같다. Fig. 23 에서 외삽법으로 (*α* · *hν*)² = 0인 점을 구하면 직접 전이 에너지 간격이 되며, 300 K에서 구한 TiO₂:P 박막 직접전이 에너지 간격 E_{gd} = 3.531 eV 이다. TiO₂:P 박막의 P 농도변화에 따른 광학적 에너지 캡의 변화는 Fig. 24 와 같다. TiO₂:P 박막의 광학적 에너지 캡은 P 농도가 변화해 도 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

- Fig. 5. X-ray diffraction patterns Fig. 6. X-ray diffraction patterns of TiO₂ films deposited at different substrate temperature.
 - of post-annealed TiO₂ films in the air for 2 hours.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of TiO₂:Ca films. Fig. 8 . X-ray diffraction patterns of TiO₂:P films.



Fig. 9. Surface morphologies of TiO_2 films deposited at substrate temperature of 450 °C (a) and post-annealed at 600 °C (b).

Fig. 10. EDS spectra of $\rm TiO_2$ films deposited at substrate temperature of 450 $^\circ\!\!C$ and post – annealed at 600 $^\circ\!\!C.$



- (a) 0 at% of Ca concentration
- (b) 2.5 at% of Ca concentration



- (c) 5 at% of Ca concentration
- (d) 7.5 at% of Ca concentration



(e) 10 at% of Ca concentration

Fig. 11. Surface morphologies of TiO_2 : Ca films deposited at substrate temperature of 450 °C and post-annealed at 600 °C.



(a) 1 at% of P concentration



(b) 3 at% of P concentration



- (c) 5 at% of P concentration
- (d) 7 at% of P concentration



(e) 9 at% of P concentration

Fig. 12. Surface morphologies of TiO_2 :P films deposited at substrate temperature of 450 °C and post-annealed at 600 °C.

- Fig. 13. EDS spectra of TiO_2 :Ca films deposited at substrate temperature of 450 °C and post -annealed at 600 °C.
- Fig. 14. EDS spectra of TiO₂:P films deposited at substrate temperature of 450 ℃ and post-annealed at 600 ℃.











Fig. 17. Plot of $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{hv})^2$ the incident photon energy hv in TiO₂ films at 293 K (as grown at 450 ℃).



Fig. 18. Plot of $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{hv})^2$ the incident photon energy hv in TiO₂ films at 293 K (as grown at 450 °C, post - Annealed at 600 $^{\circ}$ C for 2 hours).

- trum of TiO₂:Ca films at 300 K.
- Fig. 19. Optical transmission spec- Fig. 20. Optical transmission spectrum of TiO₂:P films at 300 K.

Fig. 21. Plot of (a • hv)² the inci- Fig. 22. Variation of optical energy dent photon energy hv in TiO₂
Ca films at 293 K.
Ca concentration.

Fig. 23. Plot of (a • hv)² the incident photon energy hv in TiO₂
P films (1 wt%) at 293 K.
Fig. 24. Variation of optical energy gap of TiO₂:P films with P concentration.

V. 총괄 및 고안

Brånemark 등¹⁾ 이 티타늄과의 골 유착 개념을 발표한 이후 임플란트와 골간 의 유착을 증진시키고 빠른 골 유착을 얻어내기 위한 많은 연구가 진행되고 있 다. 성공적인 골 유착에 영향을 미치는 중요 요소로 Albrektsson 등³⁴⁾ 은 임플 란트 재료의 생체 적합성, 임플란트 디자인, 임플란트의 표면특성, 식립 부위의 골 상태, 외과적 수술 방법, 수술 후 임플란트에 대한 하중조건 등 6가지를 발표 하였고, 그 중 표면 특성을 변화시켜 골과 임플란트 사이의 골 융합을 증가 시키 려는 많은 연구가 진행되고 있다.

Buser 등³⁵⁾ 은 매끈한 표면을 갖는 임플란트에서 보다 거친 표면을 갖는 임 플란트에서 골 금속간의 접촉이 더 증가한다고 보고 하였고 Esposito 등³⁶⁾ 은 매끈한 표면의 임플란트가 거친 표면의 임플란트보다 초기 실패율이 높다고 발표 하였다. Martin 등³⁷⁾ 은 조골세포의 반응 실험을 통해 매끈한 면의 임플란트 보다 거친 표면의 임플란트에서 세포 접촉이 더 잘된다고 보고 하였고 조직학적 연구에서 임플란트 표면 거칠기와 접촉하는 골의 양 사이에 상관관계가 있다고 하였다. 또한 표면 거칠기는 금속의 젖음성에 영향을 줄 수 있는데 임플란트 표 면에 침착되는 단백질의 형상과 구성, 세포유착에도 관여한다고 하였다.³⁸⁾ 하지 만 표면 거칠기가 증가하면 잠재적으로 금속이온의 유출 가능성이 더 커지게 되 고 표면 거칠기가 증가할수록 초기 안정성이 오히려 떨어져 임플란트 고정에 불 리 할 수 있다.³⁹⁾ Wennerberg 등⁴⁰⁾ 은 표면 거칠기가 약 1.4 µm 정도의 타이 타늄 임플란트가 덜 거친 (0.7~1.2 ,m) 경우나 더 거친 (2.2 ,m) 경우의 임플 란트 표면보다 골 접촉률이 더 높다고 발표하였다. 이는 거친 표면의 임플란트가 골 창상 부위에서 치유 능력이 우수하며 골 접촉률과 뒤틀림 제거력에서 높게 나 타나 안정된 골 유착을 보인다고 생각되지만 일정 한도를 넘어선 표면 거칠기의 임플란트는 골 창상 치유 능력이 오히려 제한되고 골 접촉률이 떨어져 골 유착에 불리하다는 것을 보여준다. 임플란트의 안정성에 가장 적합한 표면 거칠기는 아 직 논란의 여지가 많지만 단순한 거친 정도의 비교뿐만 아니라 표면처리 방법에 따른 세포반응이나 생화학적 반응도 충분히 고려되어야 한다.

티타늄 임플란트는 공기중에 노출되면 바로 표면에 자연 산화막이 만들어 지는

데 주로 TiO₂로 구성되며 무정형을 나타낸다. 기존의 spectroscope 연구에 의 하면 1.8~17nm의 두께를 보이며 TopScan 3D measuring system에서는 0.53~0.67 µm의 표면 조도를 갖는다고 발표되었다. 임플란트 표면의 산화막은 임플란트의 생물학적 성질에 큰 영향을 끼치며 두께는 임플란트 제작시 절삭방법, 절삭시 사용한 냉각제, 표면 거칠기, 멸균방법 등에 의해 결정된다고 Lautenschlager 등⁴¹⁾은 발표하였다. 임플란트 표면에서 산화막의 두께가 증가할수록 골 유 착이 잘 일어난다고 알려져 있고 이는 산화막이 두꺼울수록 매식 후 금속이온 방 출이 감소하는 점과 수술로 인해 발생하는 reactive oxygen 을 제거해 초기 염 증반응을 감소시키는 것으로 설명된다.⁴²⁾

자연 산화막에 열이나 전기 화학적 산화과정을 가하면 산화막의 두께를 더욱 증가시킬 수 있다. 이때 나타나는 주된 산화물은 TiO₂ 이며 anatase, rutile, brookite 3 종류의 결정구조가 있고 anatase, rutile form 이 주로 발견된 다.⁴³⁾ 본 연구에서는 X-선 회절무늬를 통해 박막의 결정구조를 분석하였고 Fig. 6 에서 450 ℃에서 성장 시킨 시료를 500 ℃~625 ℃ 범위에서 공기 중에서 2시간 동안 열처리한 경우 (101), (004), (200) 면이 성장된 다결정형태의 박 막으로 나타났는데, 이 결과는 JCPDS 카드 (21-1272)의 회절무늬의 봉우리 위치와 일치하였고, 격자상수 $a_o = 3.873A$. $c_o = 9.515A$ 이며 anatase 상으로 성장됨을 알 수 있다. (101)면의 봉우리 세기는 강한 반면 (200), (004) 면의 봉우리 세기는 약하였다. 이들 봉우리의 상대적인 세기는 JCPDS 카드 (21-1272)의 봉우리 세기와 다름을 알 수 있다. 이것은 결정화된 TiO₂ 박막 이 열처리 과정에서 결정입자들이 주로 (101)면 방향으로 재배열되어 성장되기 때문이다. 이 결과는 분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 TiO₂ : Fe 박 막의 X-선 회절무늬와도 잘 일치하였다.⁴⁴⁾

Fig. 7, 8 에서 기판의 온도를 450 ℃로 일정하게 유지하고 Ca과 P의 농도 를 변화시키면서 성장한 시료를 공기 중에서 2 시간 동안 600 ℃로 열처리한 경 우 Ca과 p의 농도가 증가함에 따라 TiO₂ 격자의 (101)면의 세기가 증가였고 TiO₂:Ca 과 TiO₂:P 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 또한 본 실험에서 불순물로 첨가한 Ca과 P의 농도 범위 내에서 성장한 시료의 경우 XRD 회절무 늬의 세기는 변화하지만 봉우리의 위치는 변화하지 않음을 알 수 있다. 이는 TiO₂ 격자에서 Ti 자리에 Ca과 P으로 대치되어 TiO₂:Ca 과 TiO₂:P 박막의 결정구조에 변화가 없는 것으로 설명된다. Ca의 농도가 증가함에 따라서 격자상 수는 약간 증가함을 알 수 있는데 이는 Ti 원자의 반경 (200x10⁻¹²m)과 Ca 원 자의 반경(223x10⁻¹²m)과 비교하면 타당하다고 생각된다. P의 농도가 증가함에 따라서 격자상수는 약간 감소하였고 이는 Ti 원자의 반경(200x10⁻¹²m)과 P 원 자의 반경(123x10⁻¹²m)과 비교하면 타당하다고 생각된다.

산화처리에 의한 표면의 구조적 변화는 골 유도를 위한 골 기질에 영향을 미치 고 간엽세포를 자극해 골모세포로 분화하게 한다. Tayler 등⁴²⁾ 은 자연 산화막 에 전기 화학적 산 처리를 가하여 산화막의 두께를 증가시키는 경우 산화막 내부 결정화도 함께 증가하며 우수한 골 유착 결과를 보인다고 발표하였다. Ivanoff 등⁴⁵⁾ 은 산화처리된 임플란트에서 강한 골반응이 나타나는 4가지 이유를 발표하 였는데 첫째로 두꺼운 산화층 자체를 말하였고, 둘째로 표면 거칠기의 증가, 셋 째로 표면의 형태 변화로 구멍의 크기와 배열이 변한다고 하였고 마지막으로 anatase와 rutile로의 결정구조의 변화를 들었다. Larsson 등³⁸⁾ 은 산화막 두 께의 증가는 임플란트 식립 초기 골 조직과 반응할 때 이점이 있지만 1년이 경 과 후 관찰에서는 특이한 점이 없다고 하였는데 이는 양극 산화시키지 않은 기계 절삭 임플란트 표면에서도 식립 후 1년 동안 생리적인 반응으로 산화막이 두꺼 위졌기 때문이라고 하였다.

양극 산화법은 결과의 재현성이 높고 산화막의 두께, 구조, 조성, 형태 등 을 쉽게 조절할 수 있으며 비교적 간단한 제작 과정을 통해 임플란트 표면에 우수한 TiO₂ 층을 만들어 낼 수 있다. 미세 관찰시 표면에 많은 소공이 형성되어 있어 내부로 골의 성장이 일어나 3차원 적인 골 유착을 가능하게 하고 이는 임플란트 의 초기 고정을 향상 시킬 수 있다. Sul 등⁴⁾ 은 양극 형성 전압과 양극 산화 형 성률을 변화시켜 산화막의 특징을 보고하였는데 산화막은 많은 소공이 존재하였 고 구멍의 크기는 8_μm 이하의 직경을 나타내고 열리는 부위에서 1.27~2.1_μ m²의 면적을 보이며 12.7~24.4%의 다공성을 나타낸다고 하였다. 화학적 조성 에서 양극산화는 주로 anatase상을 만들어 내는데 양극 형성 전압의 증가를 통 한 산화막의 두께가 커질수록 anatase상 내부로 rutile의 혼합물이 증가한다고 하였다. Ito 등⁴⁶⁾ 은 산화막의 두께는 일정한 전해질의 농도에서 전기 분해시키 는 전압에 의해 거의 결정되고 전류의 세기나 양극 산화의 시간과는 관계가 없다 고 발표하였다. Lee 등⁴⁷⁾ 은 전류, 전압, 주파수, 전해질, 열처리 등 양극 산화 의 조건을 다르게 해서 다양한 산화막의 표면 형상, 미세 기공도, 결정의 구조, 두께 등의 물리적 성질은 물론 생체 활성도와 같은 생물학적 성질까지 변화가 가 능하다고 보고하였다. 본 연구에서 분무열분해법을 통한 산화막 성장에서 성장온 도와 시약의 농도를 변화시켜 결정성과 입자의 밀도가 달라짐을 관찰할 수 있었 다. 600 ℃ 로 후 열처리를 가한 후 결정입자의 밀도가 증가하였고, 전해질의 농도와 관련하여 Ca의 경우 농도가 증가할수록 입자의 밀도가 증가하였고 P의 경우 농도가 증가할수록 오히려 밀도가 감소하는 모습을 보였는데 이는 각각의 원소에서 나타나는 고유한 성질로 생각된다.

Fig. 9, 11, 12 에서 TiO₂ 박막의 결정입자 크기는 평균 40~50 nm, TiO₂:Ca 박막의 결정입자 크기는 평균 25~50 nm, TiO₂:P 박막의 결정입자 크기는 평균 25~50 nm 로 나타났고 이 결과는 Debye-Scherrer 식을 사용하 여 TiO₂ 박막의 (101)면 X-선 회절무늬의 세기와 반치폭(FWHM)으로부터 계 산하여 구한 결정입자의 크기와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 10, 13, 14 에서 박막의 구성 원소를 정량 분석하였고 Ti과 O, Ca, P 봉우리 이외에 Si, Na 등의 봉우리가 관측되었는데 이들 봉우리는 유리기판의 구성 원소로부터 방출된 봉우리로 판단되며 TiO₂ 및 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박 막의 금속이온의 비는 오차 범위 내에서 분무용액속의 금속이온의 비와 거의 일 치하였다.

Ishizawa 등⁷⁾ 은 SEM을 통한 양극 산화막의 관찰에서 전해 전압이 증가 할 수록 매끈한 표면이 거칠어지고 구멍이 많아진다고 하였고 소공의 직경과 미세융 기의 높이 또한 증가한다고 하였다. 열수 처리를 한 양극 산화막의 관찰에서 주 사 바늘과 같은 결정으로 덮여 있다고 하였고 수산화 인회석 결정은 육각 기둥 형태로 산화막에 침전 된다고 하였다. Sul 등⁴⁾ 은 형성 전압이 다른 양극 산화 막의 표면을 SEM을 통해 관찰하였는데 산 처럼 융기된 표면에 분화구와 같은 모습을 하였고 소공은 상대적으로 평편한 표면에 형성된 불규칙한 cauliflower 와 같은 모습을 보였고, 형성 전압이 증가 할 수록 소공의 밀도와 소공의 면적은 증가한다고 하였다. Orton 등⁴⁸⁾ 은 다공성 표면의 임플란트에서 뒤틀림 제거력 이 크게 나타난다고 하였고 그 이유는 기계적 맞물림이 크고, 응력분산에 유리하 며, 임플란트 나사와 골 조직의 탄성계수 차이를 완충해주기 때문이라고 발표하 였다. 본 연구에서 분무 열분해법으로 성장시킨 TiO₂ 박막의 표면형태를 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 낱알의 형태가 조밀하게 연결되며 성장해 포도송이 와 같은 모습을 보였는데 이는 소공 속으로 성장한 골 조직이 3차원적으로 연결 되어 임플란트의 고정을 촉진 시킬수 있고 보철물이 연결되고 하중이 가해 졌을 때 인접 골로의 응력 분산이 유리 할 것으로 생각된다.

하지만 본 연구는 유리기판 위에 산화막을 형성하여 관찰 하였으므로 실제 티 타늄 임플란트에 적용은 다를 수 있다. 임플란트 표면에 산화막 형성 온도나 칼 슘과 인산이온의 농도 등 의 조건을 다르게 하여 산화막을 형성시키고 이를 실제 생물체에 적용하여 식립 기간에 따른 골 융합 정도가 평가 되어야 한다. 조직학 적 관찰을 통한 골 접촉률 및 공진 주파수, 회전 제거력 등 을 평가하여 다른 방 법으로 표면 처리된 임플란트와 안정성 비교가 필요하다.

Ⅵ.결 론

TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막을 분무열분해법으로 유리기판위에 성장시켰 다. TiO₂, TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 성장 온도와 후 열처리, 불순물로 첨가 한 Ca과 P의 농도 변화 등에 따른 결정구조, 박막의 표면형태와 화학적 조성을 조사하였고, 시료에 대한 박막의 광투과율과 광흡수 스펙트럼을 측정하여 광학적 에너지 띠 간격을 구하였다.

- 450 ℃ 에서 성장한 후 600℃에서 2시간 동안 공기 중 에서 열처리한 TiO₂
 막은 (101), (004), (200) 면이 성장한 다결정의 tetragonal 구조를 보였고
 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막의 결정구조는 TiO₂의 결정 구조와 거의 같았다.
- 3. 450 ℃에서 성장시킨 시료를 600℃로 2 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였
 을 때 TiO₂ 박막의 결정입자의 모형은 거의 변화하지 않았고, 결정입자의 밀 도가 증가하였다.
- 4. TiO₂:Ca 박막은 Ca 농도가 증가함에 따라 결정입장의 모양이 둥근형태에 서 막대모양의 형태로 변화하며 결정입자의 밀도가 약간 증가하였고, TiO₂:P 박막은 P농도변화에 따른 결정입자의 형태는 거의 변화하지 않았고 결정입자 의 밀도가 약간 감소하였다.
- 6. TiO₂ 박막은 Ti과 O 외에 Si, Na, Ca 등의 원소가 관찰되었고 TiO₂:Ca 및 TiO₂:P 박막은 Ti, O, Ca, P 외에 Si, Na 등이 관찰되었으며 금속이 온의 비는 거의 일치하였다.
- 5. TiO₂, TiO₂:Ca, TiO₂:P 박막의 광투과율은 350~820 nm 파장 영역에서 평균적으로 70~90 %의 높은 투과율을 보이고 있고 Ca과 P의 농도가 증가 함에 따라 TiO₂:Ca 박막과 TiO₂:P 박막의 광투과율이 약간 감소하였다.
- 6. 600℃로 2 시간 동안 공기 중에서 열처리한 TiO₂ 박막의 광학적 에너지 갭 은 3.497 eV였고, TiO₂:Ca 박막의 광학적 에너지 갭은 Ca 농도가 0 wt% 에서 6.25 wt까지는 증가하는 반면 그 이상의 농도에서는 TiO₂:Ca 박막의 광학적 에너지 갭이 감소였다. TiO₂:P박막의 광학적 에너지 갭은 P 농도가 변화해도 거의 변화가 없었다.

분무열분해법을 통한 TiO₂ 및 TiO₂:Ca, TiO₂:P 박막 성장이 가능하였고 열 처리 온도와 불순물로 첨가하는 여러 이온의 농도를 다르게 하였을때 박막의 성 질에 차이를 나타내었다. 여러 조건에서 성장한 박막을 실제 임플란트 매식체의 표면에 적용하는 과정이 필요하고 다른 방법으로 표면처리된 임플란트와의 비교 에 관한 연구가 계속 되어야 한다고 사료된다.

참고문 헌

- Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindstorm J, Hallen O. Osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. Experience from a 10-years period. Scan J Plast Reconstr Surg 1977;Suppl 16:7-127.
- Hutton JE, Health MR, Chai JY, Harnett J, Jemt T, Johns RB. Factors related to success and failure rates at 4-year follow up in a multicenter study of overdentures supported by Branemark implants. Int J Oral Maxillofac Implants 1995:10:33-42.
- Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT. Surface characterizations of variously treated titanium materials. Int J Oral Maxillofac Implants 2001;16:333-342.
- 4. Sul YT, Johansson CB, Petronis S, Krozer A, Jeong Y, Wennerberg A, Albrektsson T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidizes pure titanium implants up to dielectric breakdown:the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. Biomaterials 2002:23:491-501.
- 5. Zhu X, Ong JL, Kim SK, Kim KH. Surface characteristics and structure of anodic oxide films containing Ca and P on a titanium implant material. J Biomed Mater Res 2002;60:333-338.
- Yang B, Uchida M, Kim HM, Zhang X, Kokubo T. Preperation of bioactive metal via anodic oxidation treatment. Biomaterials 2004;25:1003-1010.
- Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. J Biomedical Materials Research 1995;29:65-72.
- 8. Ishizawa H, Ogino M. Characterization of thin hydroxyapatite

layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. J Biomedical Materials Research 1995:29:1071-1079.

- Ducheyne P, Raemdonck WV, Heughebaert JC, Heughebaert M. Structural analysis of hydroxy apatite coatings on titanium. Biomaterials 1986;7:97-103.
- Ask M, Lausmaa J, Kasemo B. Preperation and surface Preperation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti16A14V. Appl Surf Sci 1988;35:283-301.
- Cigada A, Cabrini M, Pedeferri P. Increasing of corrosion resistance of the Ti16A14V alloy by high thickness anodic oxidation. J Mater Sci Mater Med 1992;3:408-412.
- 12. Kato M, Naganuma K, Yamada M, Sonoda T, Kakimi H, Kotake S, Kawai T. On the dental application of titanium-base alloy (part5), Anodic oxidation aiming at the clinical use of the material as a carrier for bone morphogenetic protein. Nagoyakogyoshikenjohoukoku 1991:40:269-281.
- Dunn DS, Raghavan S, Volz RG. Gentamicin sulfate attachment and release from anodized Ti16A14V orthopedic materials. J Biomed Mater Res 1993;27:895-900.
- Brinker CJ, Harrington MS. Sol-Gel derived antireflective coatings for silicon. Sol Energy Mater 1981;5:159-172.
- Vicente GS, Morales A, Gutierrez MT. Preparation and characterization characterization of sol - gel TiO₂ antireflective coatings for silicon. Thin Solid Films 2001;391:133-137.
- 16. Won DY, Wang CH, Jang HK, Choi DJ. Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties. Appl Phys 2001;A73:595-600.

- Lobl P, Huppertz M, Mergel D. Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. Thin Sold Films 1994;251:72-79.
- Meng LJ, M P dos Santos. Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures. Thin Solid Films 1993;226:22-29.
- K Okimura. Low temperature growth of rutile TiO₂ films in modified rf magnetron sputtering. Surf Coat Technol 2001;135: 286-290.
- 20. M P Moret, R Zallen, D P Vijay, S B Desu. Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. Thin Solid Films 2000: 366:8-10.
- M O Abou-Helal, W T Seeber. Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst. Appl Surf Sci 2002;195:53-62.
- 22. K D rogers, D W lane, J D painter, A Champman. Structural characterisation of sprayed TiO₂ films for extremely thin absorber layer solar cells. Thin Solid Films 2004;466:97-102.
- Golego N, Studenikin SA, Cocivera M, Joshep T. Spray pyrolysis preparation of porous polycrystalline thin films of titanium dioxide containing. J Mater Res 1999;14:698-707.
- 24. Pulker HK, Coating on glass (Elsevier Amsterdam, 1984) Chapter 6.
- 25. Shrotsuka T, Hiratm A. Behavior of single droplet in engineering of bubble and droplet (in japan) 1969:27.
- 26. Tamaka M, Watanabe H, Hashimoto K, Motoki Y, Naritomi M, Mishio G, Kitani S. Performance of containment sprays for light water reactors and evaluation of the heat transfer. Nuclear technology 1981:54:54-67.
- 27. Kawazoe H, Ueda K. Transparent Conducting Oxides Based on

the Spinel Structure. J Am Ceram Soc 1999;82:3330-36.

- Otabe T, Ueda K, Kudoh A, Hosono H, Kawazoe H. n-type electrical conduction in transparent thin films of delafossite-type AgInO₂. Appl Phys Lett 1998;72:1036-1038.
- Ohta H, Kawamura K, Orita M, Hirano M, Sarukura N, Hosono H. Transparent conducting Indium-Tin-Oxide Thin film with extremely flatted surface J Appl Phys Lett 2000;36:984-985.
- 30. Ibuki S, Yanagi H, Ueda K, Hosono H. Preparation of n-type conductive transparent thin films of AgInO₂ :Sn with delafossitetype structure by pulsed laser deposition. J Appl Phys 2000:88: 3067-3069.
- Chrisey DB, Hubler GK. Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Wiley-Interscience, New York, 1994) chapter 1.
- Deshmukh HP, Shinde PS, Patil PS. Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films. Mater Sci Eng 2006;B130:220-227.
- Pankove JI. Optical Process in Semiconductors (Dover Pub. Inc. New York, 1971) Chapter 3.
- 34. Albrektsson T, Branemark PI, Hasson HA, Lindstorm J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a longlasting direct bone to implant anchorage in man. Acta Orthp Scand 1981;52:155-170.
- 35. Buser D, Schenk RK, Steinmann S, Fiorollini JP, Fox CH, Stich H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature. J Biomed Master Res 1991;25:889-902.
- 36. Esposito M, Hirsh JM, Lekholm U, Thomsen P. Failure patterns of four osseointegrated oral implant system. J Mater Sci Mat Med 1997;8:843-847.

- 37. Martin J, Schwartz Z, Hummert T. Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation and protein synthesis of human osteoblast-like cells. J Biomed Master Res 1995:29: 389-401.
- 38. Larsson C, Thomsen P, Aronsson BO. Bone response to surface modified titanium implants. Studies on the tissue response after one year to machined and electropelished implants with different thickness. J of Mat Sci Mat Med 1997;8:721-729.
- Carlsson L, Rostlund T, Albrektsson B, Albrektsson T. Implant fixation improved by close fit. Acta Orthop Scand 1988;59:272-275.
- 40. Wennerberg A, Ektessabi A, Albrektsson T, Johansson C, Andresson B. A 1-year follow-up of implants of differing surface roughness placed in rabbit bonr. Int J Oral Maxillofac Implants 1997;12: 486-494.
- 41. Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. Int Dental J 1993:43:245.
- 42. Taylor GC, Waddington RJ, Moseley R, Willams KR, Embery G. Influence of titanium oxide and titanium peroxy gel on the breakdown of hyaluronan by reactive oxygen species. Biomaterials 1996:13: 1313-1319.
- 43. Ask M, Lausmaa J, Kasemo B. Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti16A14V. Applied Surface Science 1989;35:283-301.
- 44. Weng W, Ma M, Du P, Zhao G, Shen G, Wang J, Han G. Superhydrophilic Fe doped titanium dioxide thin films prepared by a spray pyrolysis deposition. Surf Coat Technol 2005;198:340-344.
- 45. Ivanoff CJ, Widmark G, Johansson C, Wennerberg A. Histologic evaluation of bone response to oxidized and turned titanium micro-implants in human jaw bone. Int J Oral Maxillofac Implants

2003;18:341-348.

- 46. Ito S, Koizuka K, Hirochi M, Onaka T, Matsunaga H, Hanada T. Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid-sulfate acid system electrolytic bath. Shikizai 1988;61:599-605.
- 47. Lee SH, Cho IH. Surface characteristics and bioactivity of anodically oxidized titanium surfaces. J Korean Acad Prosthodont 2007;45:85-96.
- 48. Orton EC, Polher O, Shenk R, Hohn RB. Comparison of porous titanium-surfaced and standard smooth-surfaced bone plates and screws in an unstable fracture model in dogs. Am J Vet Res 1986:47:677-682.

	저작물 이용 허락서	
 학 과	치의학과 학 번 20057493 과 정 박사	
성명	한글: 이 승호 한문 : 영문 : Lee Seung Ho	
주 소	광주시 동구 운림동 라인 아파트 101-406	
연락처	017-651-7898 E-MAIL konuskrone@hanmail.net	
논문제목	한글 : 치과용 임플란트 doped-TiO ₂ 박막성장과 물성연구 영문 : Structural, morphological and optical properties of doped-TiO ₂ deposited by spray pyrolysis	
본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.		
 - 다 음 - 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집ㆍ형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포ㆍ전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송ㆍ출력을 허락함. 		
	동의여부 : 동의(〇) 반대()	
	2009년 2월 일	
	저작자: 이 승 호 (서명 또는 인)	
	조선대학교 총장 귀하	