A STUDY AND DEVELOPMENT OF COATING TITANIUM DIOXIDE FILMS ON 316L STAINLESS STEEL BY A DUAL CATHODE DC UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING FOR MEDICAL APPLICATIONS

MR. PRASERTSAK KASEMANANKUL

A DISSERTATION SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PHYSICS)
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2010

A Study and Development of Coating Titanium Dioxide Films on 316L Stainless Steel by a Dual Cathode DC Unbalanced Magnetron Sputtering for Medical Applications

Mr. Prasertsak Kasemanankul M.Eng. (Chemical Engineering)

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Doctor of Philosophy (Physics)
Faculty of Science
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2010

Dissertation Committee

.... Chairman of Dissertation Committee
(Voravit Kosalathip, Ph.D.)

.... Member and Dissertation Advisor
(Prof.Pichet Limsuwan, Ph.D.)

.... Member
(Kittisakchai Namchanthara, Ph.D.)

.... Member
(Assoc.Prof.Surasing Chaiyakun, Ph.D.)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาและพัฒนาการเคลือบฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์บนสเตนเลส สตีล เกรด 316L โดยวิธี ดูโอ แคโทด ดีซี อัลบาลาซ์เมกนีตรอนสปัตเตอริ่ง สำหรับประยุกต์ใช้ทางการแพทย์
หน่วยกิต	48
ผู้เขียน	นายประเสริฐศักดิ์ เกษมอนันต์กูล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศ.ดร.พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ
หลักสูตร	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขา	ฟิสิกส์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
พ.ศ.	2554

บทคัดย่อ

การเกิดอุบัติเหตุเกี่ยวกับกระดูกส่งผลกระทบโดยตรงต่อคุณภาพชีวิตของผู้ประสบเหตุ ในหลายๆ ปีที่ผ่านมามีการใช้โลหะ และโลหะผสมสำหรับใช้แทนที่หรือรักษากระดูกที่เกิดอุบัติเหตุ ซึ่งโลหะที่ใช้จะมีอยู่ด้วยกัน 3 ชนิด คือ สเตนเลส สตีล, โคบอล-โครเมี่ยม และ ไททาเนียม รวมถึงโลหะผสมของไททาเนียม ในจำนวนโลหะทั้ง 3 ชนิด สเตนเลส สตีล มีการใช้งานมากที่สุด เนื่องจากผลิตง่าย และมีราคาถูก เมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นๆ แต่การใช้สเตนเลส สตีล เป็นเวลานานจะเกิดการปลดปล่อยไอออนอิสระออกมาสู่ร่างกาย และทำให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพ

รูไทท์โลหะไททาเนียมเป็นโลหะที่มีความสามารถเข้าได้ดีกับเนื้อเยื่อของร่ายกาย โดยที่ผิวของไททาเนียมจะถูกทำให้กลายเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเนี่ยวนำให้เกิดเซลล์กระดูกบนผิวของไททาเนียม แต่ไททาเนียมเป็นโลหะที่มีราคาแพงมาก และไททาเนียมไดออกไซด์ก็ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เองภายใต้สภาวะของร่ายกายของสิ่งมีชีวิต ดังนั้นจึงต้องทำการเคลือบผิวด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ก่อน

ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยดูโอแคโทด ดีซี อัลบาลาซ์เมกนีตรอนสปัตเตอริ่ง ภายใต้สภาวะการเปลี่ยนแปลงเวลาเคลือบ, ระยะทางระหว่างเป้ากับผิวเคลือบ และการใช้ความต่างศักย์ไบแอสที่ผิวเคลือบ พบว่าความขลุขละ, ความหนา และขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบ และลดระยะห่างระหว่างเป้ากับผิวเคลือบลง มากไปกว่านั้นระนาบของ (110) รูไทท์ สามารถเปลี่ยนไปเป็น (101) รูไทท์ เมื่อทำการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสที่ผิวเคลือบ

สำหรับการทดลองจำลองการปลูกกระดูก (สารประกอบอปาไทท์) พบว่าพื้นที่ผิว และโครงสร้างของผิวมีผลต่อการเกิดสารประกอบอปาไทท์ โดยสารประกอบอปาไทท์สามารถเกิดได้ง่ายบนพื้นผิวที่มีพื้นที่ผิวมาก และมีโครงสร้างที่อยู่ระหว่าง (110) รูไทท์ และ (101) รูไทท์

คำสำคัญ: TiO_2/ รูไทท์/ อปาไทท์/ SBF/ ฟิล์มบาง

Dissertation Title	A Study and Development of Coating Titanium Dioxide Films on 316L Stainless Steel by a Dual Cathode DC Unbalanced Magnetron Sputtering for Medical Applications
Dissertation Credits	48
Candidate	Mr. Prasertsak Kasemanankul
Dissertation Advisor	Prof. Dr. Pichet Limsuwan
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Physics
Department	Physics
Faculty	Science
B.E.	2553

Abstract

Bone damage is a serious health condition that has a direct impact on the quality of life of sufferers. In recent years, metals and alloys are widely used for restoration of bone damage. However, the degradation of most metals implanted in human body has narrowed the choice of clinically usable metals and alloys to mainly stainless steel, cobalt-chromium and titanium and its alloys. Among all the metallic materials, the austenitic stainless steel type 316L are the most popular materials because of their relatively low cost, ease of fabrication and reasonable corrosion resistance. However, clinical experience has shown that they are susceptible the localized attack in long-term.

Titanium and its alloys are thought to be highly biocompatible materials. The excellent biocompatibility of titanium and its alloys is associated with the properties of their protective surface oxide, titanium dioxide (TiO_2). However, the natural oxide films may not be protective enough in the aggressive biologic environment, and there have recently been some clinical papers reporting hypersensitivity and allergic reactions to titanium. One way to solve this problem is to coat TiO_2 thin films directly and test *in vitro*.

Rutile TiO_2 thin films were deposited using dual cathode dc unbalanced magnetron sputtering with various deposition times, target to substrate distance (d_{t-s}) and applied substrate bias voltage (V_{sb}) to investigate the structure of TiO_2 films. It was found that the surface roughness, thickness and average grain size of rutile TiO_2 films increased with decreasing the d_{t-s} and increasing the coating times. Moreover, the (110) rutile plane shift to (101) plane with increasing the V_{sb}

In vitro, the apatite can be found on all samples. However, the surface area and the surface structure were affected on the formation of apatite layer. The apatite easy formed on the high surface area and balanced plane of (110) and (101) properties.

Keywords: TiO_2/ Rutile/ Apatite/ SBF/ Thin Film

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank my supervisor, Prof.Dr.Pichet Limsuwan, and my teacher, Assit.Prof.Nirun Witit-Anun, they provided remarkable assistance and the opportunity to prepare me professionally in the future. They showed me different ways to approach a research problem and the need to be persistent to accomplish any goals. Also, I would like to thank Assoc.Prof.Dr.Surasing Chaiyakun for his support and beneficial discussion and Mrs.Nutthakitta Fuckprapi the general laboratory management for her assisting in the general detail in my dissertation. I would like to thank my further dissertation committee: Dr.Voravit Kosalathip and Dr.Kittisakchai Namchanthara for corporative encouragements and reviews of my dissertation manuscript. Moreover, I am grateful to Assit.Prof.Dr.Patama Visuttipitukul and Assit.Prof.Dr.Tachai Luangvaranunt of metallurgical engineering department, the faculty of engineering, Chulalongkorn University for assistance in TF-XRD analysis. This work had partially been supported by Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP).

Particularly, my dissertation cannot be completed if without them. I would like to thank all my parents: Mr.Naris Kasemanankul and Mrs.Thitiporn Kasemanankul who encouraged inspiration and aspiration in my mind. Also, I would thank my young brother and sister: Mr.Nuttapon Kasemanankul and Ms.Phassanun Kasemanankul for unconditional support. Last but not least, I would like to thank my beloved, Ms.Rutsiri Kulkitikovit, who always helps me to throughout in anything.

CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

LIST OF SYMBOLS

A	Apatite
Ar	Argon
Ar^+	Argon ion
cm	Centimeter
°C	Degree Clausius
d_{t-s}	Distant of target to substrate
R	Rutile
SBF	Simulated body fluid
Ti	Titanium
Ti^+	Titanium ion
TiO_2	Titanium dioxide
V_{sb}	Substrate bias voltage

LIST OF ABBREVIATIONS

2D	Two-dimensional
3D	Three-dimensional
AFM	Atomic force microscopy
mtorr	Milli-torr
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffraction