

冷電漿沉積有機膜在不銹鋼表面以提升其耐蝕性

邱思蓉、陳素真、吳臺一*、陳克紹

Cold Plasma Deposition Organic Film on Stainless Steel to Improve Corrosion Resistance

S. J. Chiu, S. C. Chen, T. I. Wu*, K. S. Chen

摘 要

不銹鋼因具有良好的機械強度和導電性質而被廣泛應用在生醫材料上。然而，當不銹鋼長期置入生體內會產生腐蝕及金屬離子溶釋(dissolution)等現象，且因本身不具生物適應性而影響其生醫用途。為改善上述缺點，本實驗利用化學氣相沉積法在不銹鋼表面沉積六甲基二矽胺烷(Hexamethyldisilazane; HMDSZ)以形成保護膜後，再進一步利用氧電漿或空氣爐氧化處理，探討其耐蝕性。極化曲線之結果顯示不銹鋼表面經電漿沉積 HMDSZ 膜可提升其抗蝕性，再經氧電漿或空氣爐氧化處理者則否。進一步探討電漿沉積膜的抗蝕性，其中以 20W 處理 20min 者可獲致最佳之抗蝕性。由水接觸角測量顯示，經電漿沉積處理後其表面變為疏水性，再經氧化處理後則變為親水性。

關鍵詞：電漿化學氣相沉積；304 不銹鋼；六甲基二矽胺烷；耐蝕性。

ABSTRACT

Recently, metal stent or wire were widely used in biomaterials fields due to their good mechanical strength and electric conductive properties. However, they were corroded in moisture atmosphere and non-biocompatible will limited their medical application. It could be improved by surface modification. Cold plasma polymerized organic layers is one of the surface modification methods that have many advantageous properties, as e.g. good adhesion to most substrates, excellent uniformity and thickness control, no pin-hole formation. Their elemental composition and their physical and chemical properties can be varied in a wide range. In this study, we use plasma deposition methods to obtain insulator and anticorrosion films. The result showed that HMDSZ plasma deposition on stainless steel surface becomes hydrophobic, but through oxygen plasma post-treatment or air heat treatment become hydrophilic. The polarization curves showed that corrosion resistance can be enhanced by HMDSZ plasma deposition while it decrease after oxygen plasma processing or air furnace thermal degradation.

Keywords: Plasma chemical vapor deposition; 304 stainless steel; Hexamethyldisilazane; Corrosion resistance.

大同大學材料工程學系

Department of Materials Engineering of Tatung University

* 連絡作者：tiwu@ttu.edu.tw

1. 前言

生醫用金屬與合金支架可分為三種：(1) 以鐵為基礎，例如：不銹鋼；(2) 鈷合金材料；(3) 鈦合金材料，此三種材料均可以應用於心血管支架、硬組織修復工程中。金屬因其具延展性、導電性等優點，常被應用於心血管支架或神經刺激導線等，當植入人體內時，則需要考慮耐蝕性及其生醫適合性。本實驗使用不銹鋼作為基材，因不銹鋼具有良好的機械性質和導電性質，然而植入生體時卻因金屬與合金材料表面本身惰性，不易使細胞貼附、生長在表面且不具有生物相容性^[2]。此外，長期置入生體內潮濕的環境會造成腐蝕及金屬離子析出等現象。一般不銹鋼抗腐蝕的方法大致上可分為四種：非金屬保護層、金屬保護層、電化學保護和加入緩蝕劑。另外，亦可利用離子輻射接枝聚合、電漿氣體放電、光化學接枝反應、臭氧接枝反應等表面改質技術於金屬表面作改質，以改善金屬材料抗腐蝕性，其中又以電漿活化處理及表面接枝聚合可得到具均勻性及功能性等特點，最富有產業應用價值。電漿表面改質反應只需於室溫下反應，使其應用範圍提昇，且使用含矽之有機單體沉積所得之膜，對材料附著性優，不影響基材的整體性質，僅改變其表面性質。因此為了改善材料抗蝕性，本實驗利用冷電漿沉積 HMDSZ^[3]於不銹鋼表面形成一保護膜，再利用氧電漿或空氣爐熱分解處理，主要探討不同表面處理方式對不銹鋼抗蝕性提升之影響。

2. 實驗

2.1 材料

基材：不銹鋼片(30 mm × 30 mm × 1 mm)

單體：HMDSZ(Hexamethyldisilazane, 六甲基二矽氮烷)

2.2 電漿沉積 HMDSZ 膜

使用 Samco.Japan 製 PD-2S 設備(圖 1)，將基材置於電漿反應器內下電極上抽真空至 30 mtorr 後，先通入 Ar 氣 200 mtorr、功率 50 W、處理時間 1 min，作為清潔表面用；再度抽真空後通入單體 HMDSZ 60 mtorr，功率為 20-50 W，電漿沉積時間為 3-30 min。

2.3 氧電漿後處理

將電漿沉積處理過的不銹鋼片置於下電極上抽真空至 50 mtorr 後，通入氧氣 200 mtorr、功率 50 W、處理時間 3 min。

2.4 空氣爐熱分解處理

將電漿沉積處理過的不銹鋼片置於空氣爐內，以每分鐘 4.75 °C 升溫至 500 °C 後持溫 30 分鐘後爐冷，使不銹鋼表面的有機物分解。

2.5 表面性質分析

以水接觸角變化來評估親疏水性。以 FTIR 光譜儀來作化學結構分析；以 GDS 輝光放電儀測量其深度成分分析；以電化學極化曲線法測量膜的耐蝕性，並以 OM 觀察表面腐蝕情形。

3. 結果與討論

3.1 親疏水性測試

以電漿沉積 HMDSZ 膜為一疏水性薄膜，故由表 1 及表 2 可知，不銹鋼經過短暫的 3 min 處理(不論瓦數為何)其水接觸角皆會由 68° 上升至 95° 以上，

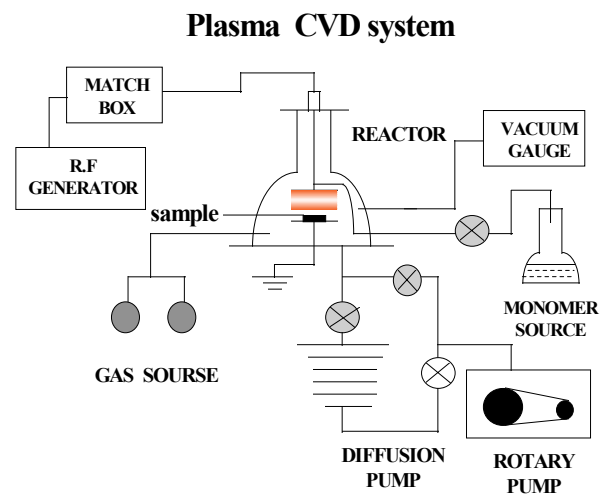


圖 1 電漿沉積處理設備示意圖。

Figure 1 Schematic diagram of HMDSZ plasma deposition system.

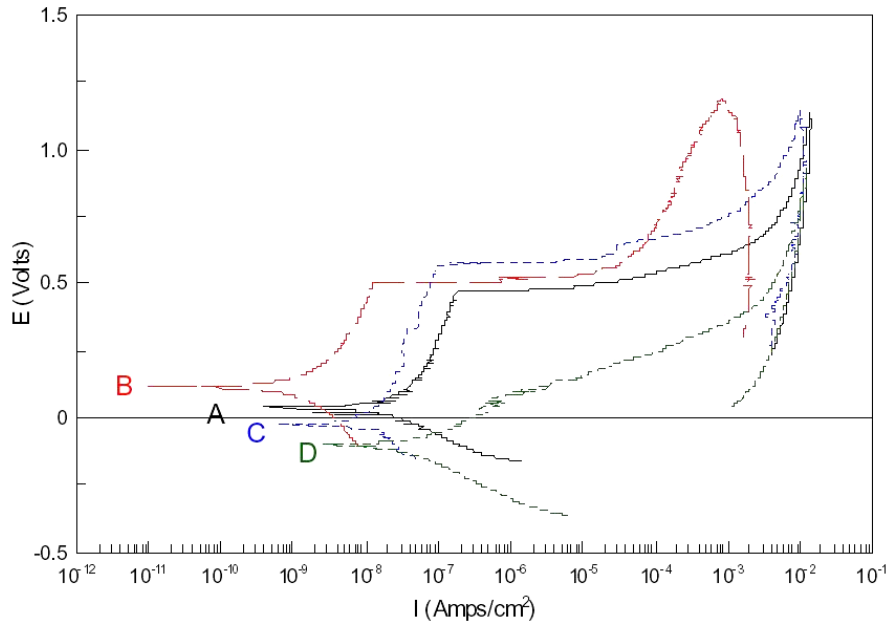


圖 2 電化學腐蝕測試之極化曲線圖，線：(A) 未處理，(B) 電漿沉積，(C) 電漿處理+O₂ 電漿處理，(D) 電漿處理+空氣爐熱分解。

Figure 2 Potential dynamic test, line (A) untreated; (B) plasma treated; (C) plasma treated followed by oxygen plasma post-treatment; (D) plasma treated followed by air heat treatment.

變為疏水性，證實 HMDSZ 確實可藉由電漿沉積方式於不銹鋼表面形成一疏水性保護薄膜。而由水接觸角變化情形可知，電漿處理時間及處理功率並不會對 HMDSZ 膜的親疏水性產生影響，顯示只需電漿處理 20 W-3 min 即可得到一疏水性保護膜。若再經氧電漿處理或空氣爐熱分解處理，其表面均變為親水性(分別為小於 5 度和 9.1 度)。

3.2 電化學極化曲線測試

圖 2 為不銹鋼經 HMDSZ 20 W-20 min 電漿沉積及再經氧電漿或空氣爐熱分解處理之極化曲線變化圖，發現不銹鋼只經 HMDSZ 沉積處理者其腐蝕電位變大及腐蝕電流變小(表 3)而知其抗蝕性有提升，而再經後處理者則否。圖 3 為不銹鋼經 20 W、3-30 min 電漿處理後其極化曲線變化圖，由圖 3 可知不銹鋼經電漿處理後發現除了 30 min 之外，其餘

表 1. 不銹鋼經 HMDSZ 電漿沉積處理(20W-20min)後再經氧電漿處理或空氣爐熱分解後之水接觸角變化(未處理為 68.0 ± 3.8°)。

Table 1 The water contact angle of HMDSZ plasma deposited (20W-20min) on stainless steel and followed by oxygen plasma post-treatment or air heat treatment (untreated: 68.0 ± 3.8°).

處理方法	HMDSZ 電漿沉積	氧電漿處理	空氣爐熱分解
接觸角(度)	98.3 ± 2.1	< 5	9.1 ± 1.5

表 2. 不銹鋼經電漿處理之水接觸角變化。

Table 2 The water contact angle of plasma treated stainless steel.

條件	未處理	20W-3min	20W-10min	20W-20min	20W-30min	50W-3min	50W-10min	50W-20min	50W-30min
接觸角(度)	68.0 ± 3.8	98.3 ± 2.1	96.3 ± 2.3	96.7 ± 0.9	93.8 ± 2.2	95.5 ± 1.5	103.1 ± 3.7	100.5 ± 3.7	100.7 ± 2.1

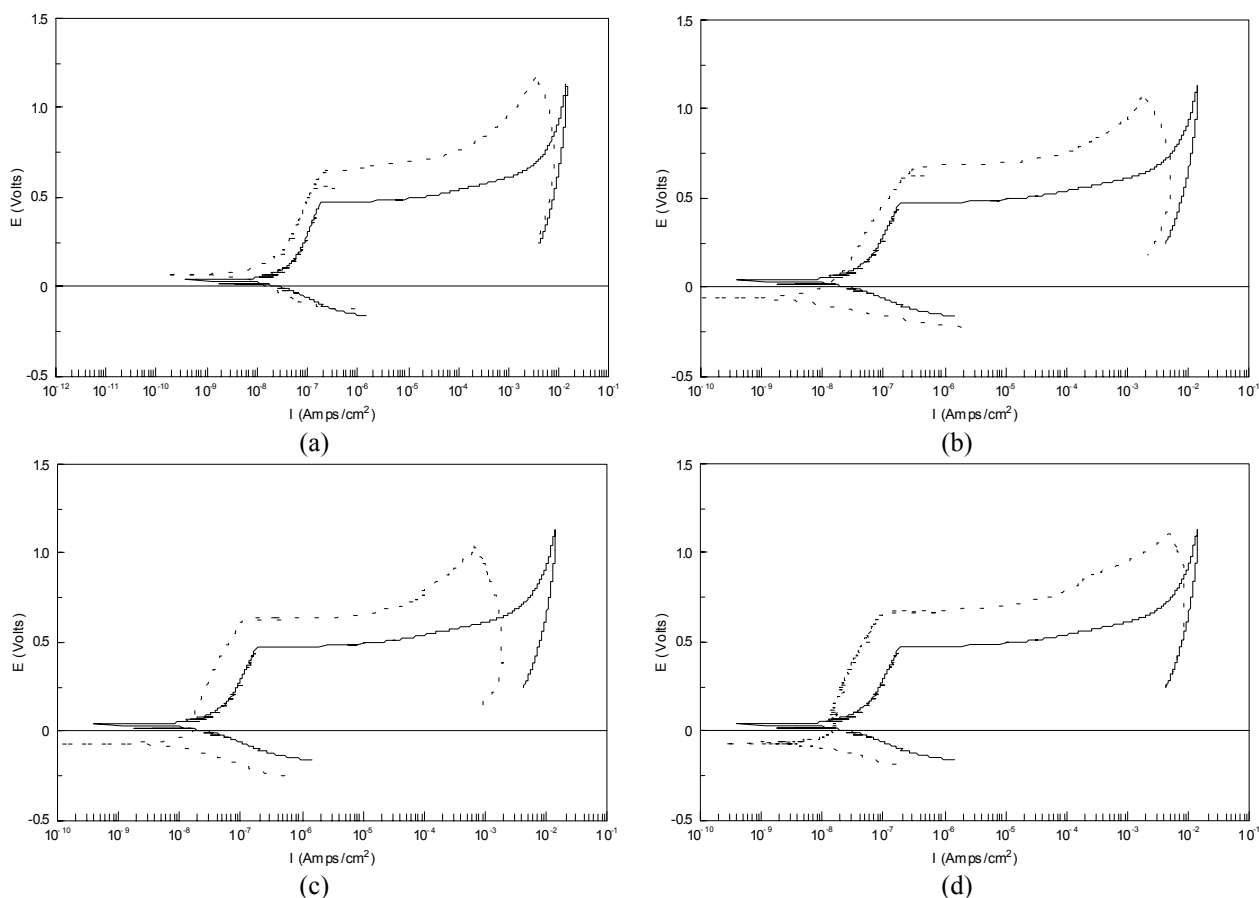


圖 3 不銹鋼經 20W 電漿沉積處理之極化曲線圖(實線-未處理)，(a) 3min，(b) 10min，(c) 20min，(d) 30min。
 Figure 3 The potential dynamic test of 20W plasma treated stainless steel with different time (solid line: untreated) and (a) 3min, (b) 10min, (c) 20min, (d) 30min.

參數的抗蝕性均有提升^[4-6]，其中又以 20 W-20 min 膜的抗蝕性最佳；圖 4 則為不銹鋼經 50 W、3-30 min 電漿處理後其極化曲線變化圖，而由圖 4 則發現不銹鋼經 50W 電漿處理，不論處理時間長短，其抗蝕性均不會提升，顯示不銹鋼只經 HMDSZ 電漿沉積 20 W、20 min 會得到具有最佳抗腐蝕性薄膜。由圖 5 發現不銹鋼經電漿沉積 HMDSZ 再經電化學極化

曲線測試後其表面產生孔蝕的情形。

3.3 FTIR 表面結構分析

將紅外線以 80 度斜角照在不銹鋼基材上，經過多次反射後所得之吸收值對波數的關係如圖 6(A) 不銹鋼經不同處理之 FTIR 圖(以未處理基材做為 background)。

表 3. 不銹鋼表面處理的極化曲線所求得之腐蝕電位和腐蝕電流。

Table 3 The corrosion potential and corrosion current of stainless steel with different condition.

處理條件	腐蝕電位 E_{corr} (volts)	腐蝕電流 I_{corr} (Amp/cm ²)
未處理	0.038389	1.9995×10^{-8}
電漿沉積 HMDSZ (20W-20 min.-60 mtorr)	0.11496	2.387×10^{-9}
電漿沉積 HMDSZ + O ₂ 電漿處理	-0.023155	9.0759×10^{-9}
電漿沉積 HMDSZ + 空氣爐熱分解	-0.10105	3.844×10^{-8}

冷電漿沉積有機膜在不銹鋼表面以提升其耐蝕性

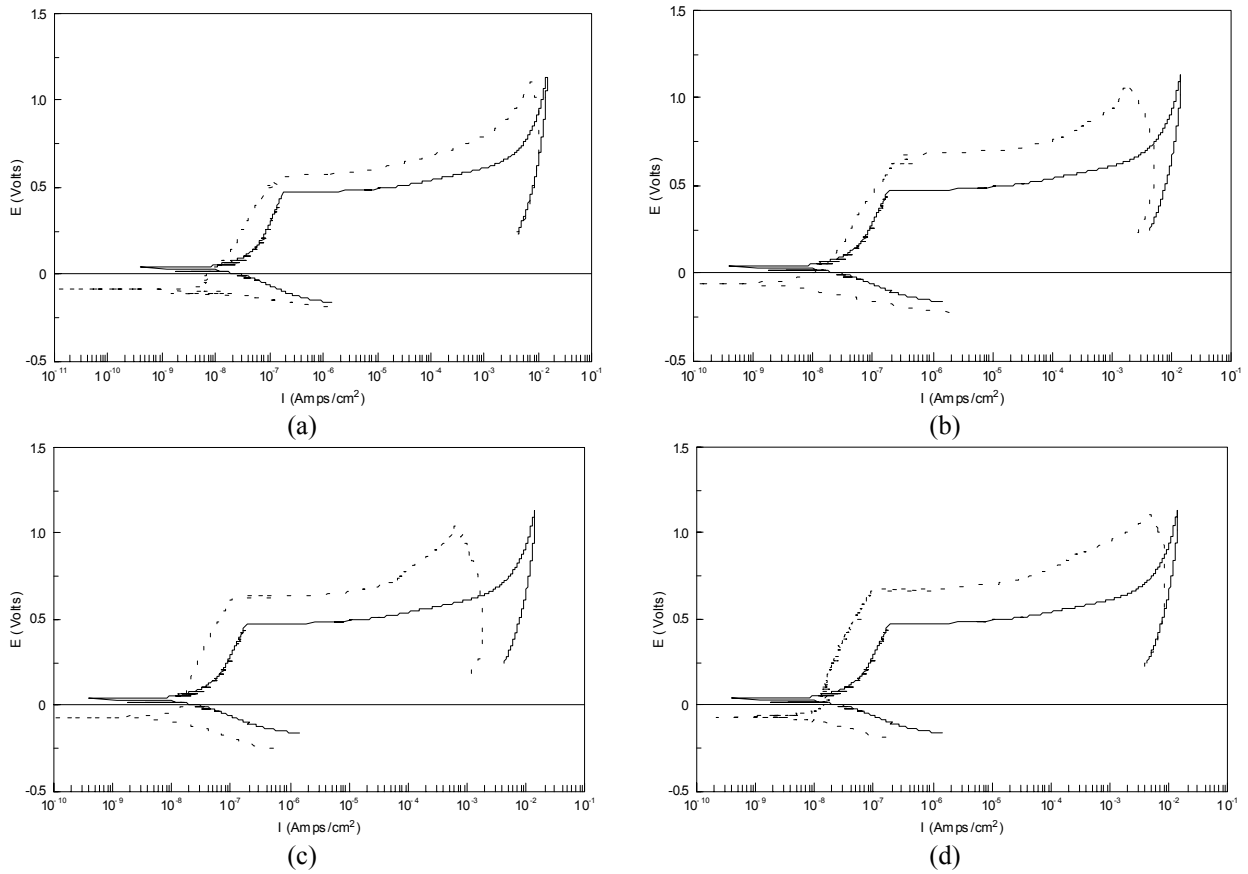


圖 4 不銹鋼經 50W 電漿沉積處理之極化曲線圖(實線-未處理)，(a) 3min，(b) 10min，(c) 20min，(d) 30min。
Figure 4 The potential dynamic test of 50W plasma treated stainless steel with different time (solid line: untreated) and (a) 3min, (b) 10min, (c) 20min, (d) 30min.

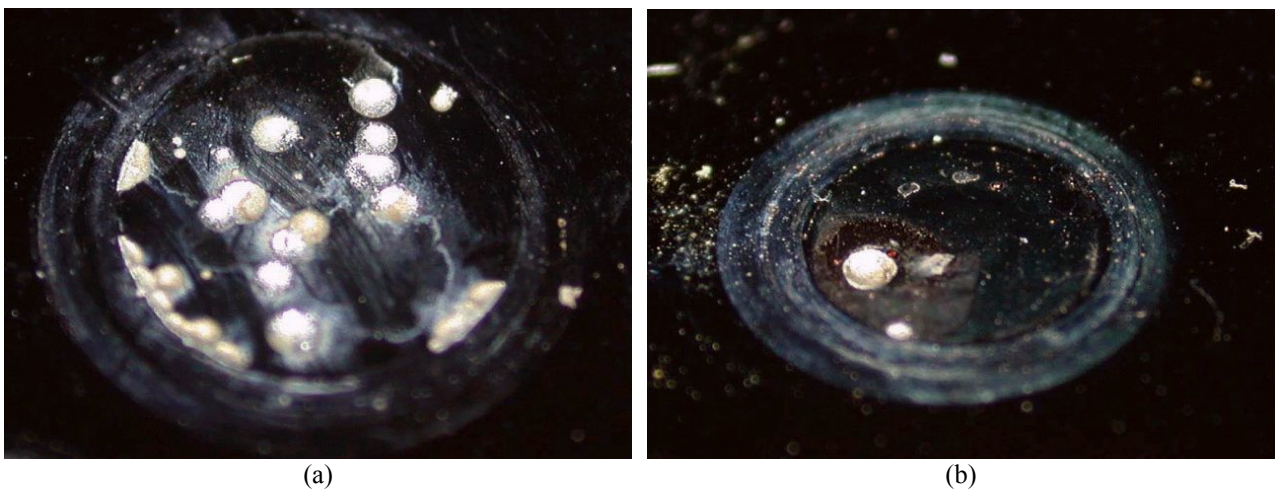


圖 5 不銹鋼鍍膜再經電化學腐蝕測試後，表面孔蝕之情形，(a) 未處理，(b) 電漿沉積 20W-20min。
Figure 5 The surface morphology of plasma treated stainless steel after potential dynamic test, (a) untreated; (b) 20W-20min plasma deposition.

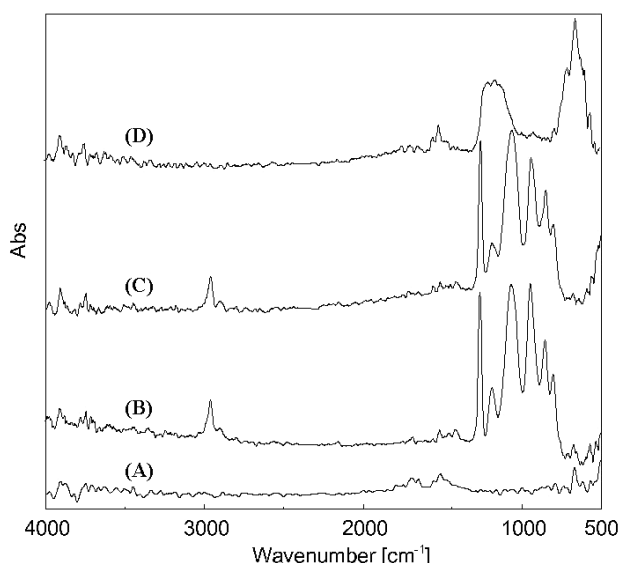


圖 6 不銹鋼表面經不同處理之 FTIR 圖：(A) 未處理，(B) 電漿沉積 20W-20min，(C) B 再經氧電漿處理，(D) B 再經空氣爐熱分解。

Figure 6 FTIR characteristic analyses of (A) untreated (B) plasma treated (C) plasma treated followed by oxygen plasma post-treatment (D) plasma treated followed by air heat treatment.

由吸收 peak 值發現，不銹鋼經電漿處理後，如圖 6(B)，會產生許多吸收峰值，大致可分為 770 ~ 875、900 ~ 1180、1180 ~ 1270 和 2800 ~ 3200 cm^{-1} 這四個區間，由 handbook 查詢發現這些區間所代表鍵結分別是 SiCH_3 、 Si-NH-Si 、 SiCH_2 和 CH_3 (或 CH_2)。當鍍上 HMDSZ 膜的不銹鋼片再經過氧電漿處理後，如圖 6(C)，其吸收峰值出現的位置並沒有改變且其吸收值亦沒很大改變，表示其鍵結並沒有改變；但若將鍍有 HMDSZ 膜的不銹鋼使用空氣爐熱分解處理後，由圖 6(D) 發現其吸收峰值改變很多，最明顯的就是 2800 ~ 3200 cm^{-1} 的 CH_3 或 CH_2 鍵結峰值的消失，其餘的峰值區間亦改變或者是消失，取而代之的是在 1100 ~ 1200 cm^{-1} 處有吸收峰值出現，由 handbook 判斷它應為 Si-O-CH_3 鍵結。此外，還有在 1500~1550 cm^{-1} 處有吸收峰值，判斷它為 Si-NH_2 鍵結，至於在 600 ~ 700 cm^{-1} 處的吸收峰值，判斷它可能為 Si-H 鍵結。

3.4 GDS 輝光放電分析

圖 7 為不銹鋼經 HMDSZ 電漿沉積處理之 GDS 分析圖。不銹鋼經過電漿處理沉積 HMDSZ 膜後，

會有 Si 成分曲線的出現，是因為所沉積的膜含有 Si 成分，由此 Si 成分的含量曲線，可大約估計 HMDSZ 膜的厚度為 0.13 μm 左右，而其 Si 含量的最高值約

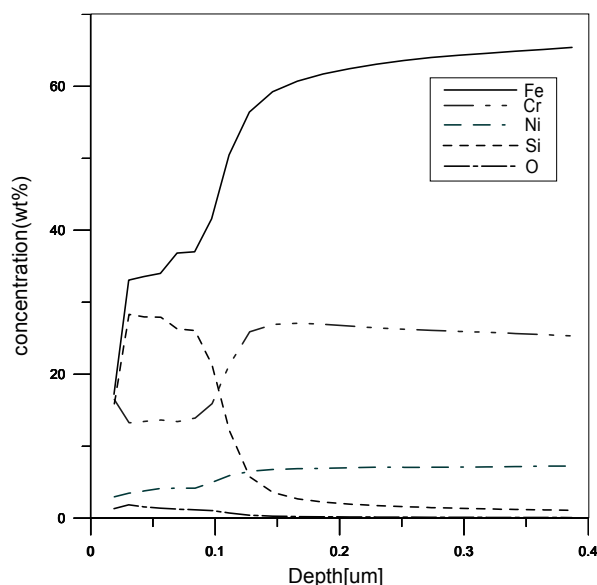


圖 7 不銹鋼表面經電漿沉積處理的 GDS 縱深成分分析圖。

Figure 7 GDS analyses of plasma treated specimen.

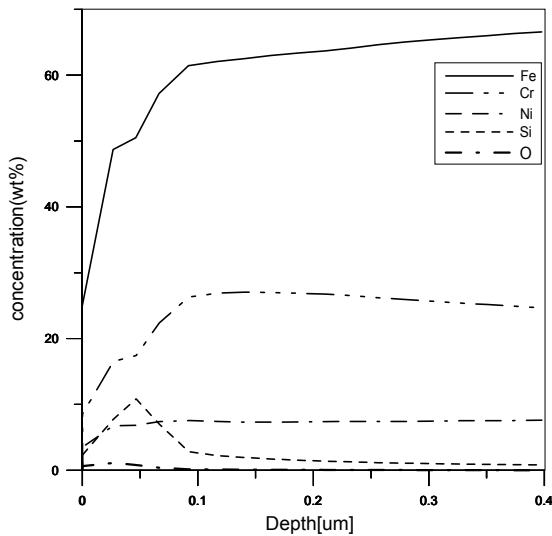


圖 8 不銹鋼表面經電漿沉積處理，再經 O₂ 電漿後處理的 GDS 縱深成分分析圖。

Figure 8 GDS analyses of plasma treated followed by oxygen plasma post-treated specimen.

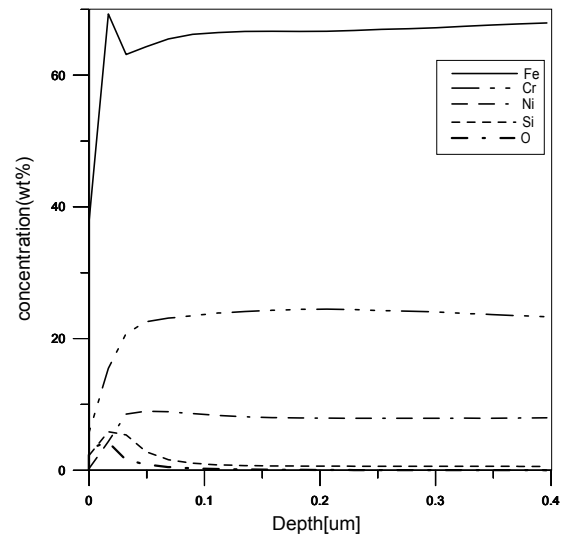


圖 9 不銹鋼表面經電漿沉積處理，再經空氣熱分解處理的 GDS 縱深成分分析圖。

Figure 9 GDS analyses of plasma treated followed by air furnace treated specimen.

在深度 0.3 ~ 0.4 μm 時為 29 wt%。將鍍有 HMDSZ 膜的不銹鋼再經過 O₂ 電漿處理，如圖 8 不銹鋼表面經電漿沉積處理，再經 O₂ 電漿後處理的 GDS 縱深成分分析圖所示，其膜厚變薄，大約為 0.09 μm，而其最大含量值則降低(0.05 μm 時約為 11 wt%)，其氧含量和圖 4 不銹鋼表面經電漿沉積處理的 GDS 縱深成分分析圖比較，並沒有因為氧電漿處理而變得較多。再比較圖 7 不銹鋼表面經電漿沉積處理的 GDS 縱深成分分析圖和圖 9 不銹鋼表面經電漿沉積處理，再經熱分解處理的 GDS 縱深成分分析圖，其膜後亦變薄，約為 0.5 μm，其最大含量值也降低(0.03 μm 時約為 7 wt%)，而其含氧量卻增加了一些，最大含氧量為 3 wt%。

4. 結論

1. 不銹鋼經 HMDSZ 電漿沉積處理後，其表面變為疏水性；再經氧電漿或空氣爐熱分解處理，其表面又變為親水性。
2. 經過適當的 HMDSZ 電漿沉積處理，可提昇其表面抗蝕性，其中以電漿處理 20 W、20 min 可得到最佳抗蝕性薄膜；若再經氧電漿處理或空氣熱分解處理，其抗蝕性則會降低。

參考資料

1. 陳克紹、古元安，“低溫電漿表面改質技術在生醫組織工程材料之應用”，材料會訊，第 10 卷，第 2 期，2003 年，第 29 ~ 40 頁。
2. 王盈錦等編著，生物醫學材料，合記圖書出版社，2002。
3. 陳克紹、劉家菁、顏聰榮、林鴻儒、陳天牧、邱天華、林瀚佐，“聚乳酸聚甘醇酸(PLGA)多孔性支架表面固定軟骨素及其生物相容性之研究”，the 9th Conf. Biochemical Engineering and Sym. Agri. Bioindustry (2004, June), p.88 (大葉大學，彰化)。
4. 萬其超，電化學，台灣商務印書館股份有限公司，1980。
5. 熊楚強、王月，電化學，文京圖書有限公司，1996。
6. Mu-Rong Yang and S. K. Wu, "DC plasma-polymerized hexamethyldisilazane coatings of an equiatomic TiNi shape memory alloy", *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000) pp. 274-281.

收到日期：2005 年 8 月 25 日

修訂日期：2006 年 1 月 11 日

接受日期：2006 年 2 月 13 日

