中華民國第 64 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組　工程學(二)科

第三名

052406

以電漿沉積氟化聚矽氮烷優化不鏽鋼材表面性質及其應用性之研究

學校名稱： 臺北市立第一女子高級中學

作者：	指導老師：
高二 吳亞希	周芳妃
高二 楊詠晴	劉宛欣

關鍵詞： 抗腐蝕、不鏽鋼、六甲基二矽氮烷 (HMDSZ)

摘要

不鏽鋼材（SS）表面改質與優化可提升抗蝕性，故極具應用價值，目前多使用昂貴合金或低成本的塗層方法。電漿沉積為先進塗層技術，其所發展的聚矽氮烷薄膜可提升抗蝕性，但表面疏水性限制其應用範圍。本研究以 CF_4 電漿改質不鏽鋼材表面的聚矽氮烷，以調控表面之親、疏水性。浸泡模擬體液發現最佳化製程條件為：流率 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr 之 CF_4 電漿處理 ppHMDSZ 聚矽氮烷 1 分鐘，將薄膜改質為親水性並維持 94%抗蝕性。分別在體液與海水環境，改質後薄膜仍具抗蝕性與親、疏水穩定性，且表面可抗蛋白質沾黏。本研究結果可發展為風機水下結構之抗蝕材料，此親水表面於金屬醫材應用亦具突破。

壹、 前言

一、研究動機

不鏽鋼材是當代重要的金屬材料，具有良好的機械強度與韌性，被廣泛使用於各大領域。然而，若作為植入人體的生醫材料，如：骨釘、人工關節、血管支架，或是需長時間浸泡於海水中的風力發電機基座，不鏽鋼仍會受到鹽類溶液腐蝕，造成材料的使用年限下降，此對於人類的健康與經濟效益都造成了危害。

目前使不鏽鋼材提升抗腐蝕能力之主要方法為 [1]： (1) 在表面鍍上一層活性低或氧化層緻密的合金，此方法價格昂貴； (2) 在不鏽鋼材表面以塗料塗裝，如：油漆，雖然低成本但效果有限，且塗料易脫落、附著性不佳； (3) 塗覆無機或有機物，例如：無機鹽類、瀝青、橡膠等，然而塗層厚度較厚，不適用精密材料。與以上方法相比，以電漿沉積之薄膜厚度僅數百奈米、平整緻密、附著性佳，可在直接選用昂貴合金之外，另外提供一種較低成本的抗蝕技術，具有很好的發展潛力。

前人研究中 [2]，電漿聚合六甲基二矽氮烷 (ppHMDSZ) 薄膜具疏水性與抗腐蝕性，因此在前置研究部分，我們綜合疏水性、抗腐蝕性與電漿穩定性考量，優化出 ppHMDSZ 薄膜的沉積參數。我們欲探討 ppHMDSZ 薄膜於室溫與海水環境中的穩定性，並以四氟化碳 (CF_4) 電漿改質 ppHMDSZ 薄膜表面，探討處理後其表面親疏水性質的改變，並分析 ppHMDSZ 與 CF_4/ ppHMDSZ 兩種薄膜的抗蛋白質沾黏性，如圖 1。

二、研究目的

(一)探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於室溫環境中之穩定性

(二)探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於人工海水中之穩定性

(三)優化 CF_4 電漿對六甲基二矽氮烷薄膜表面改質之工作條件

(四)探討 CF_4/ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於人工海水中之穩定性

(五)探討 ppHMDSZ 薄膜與 CF_4/ppHMDSZ 薄膜表面抗蛋白質沾黏能力

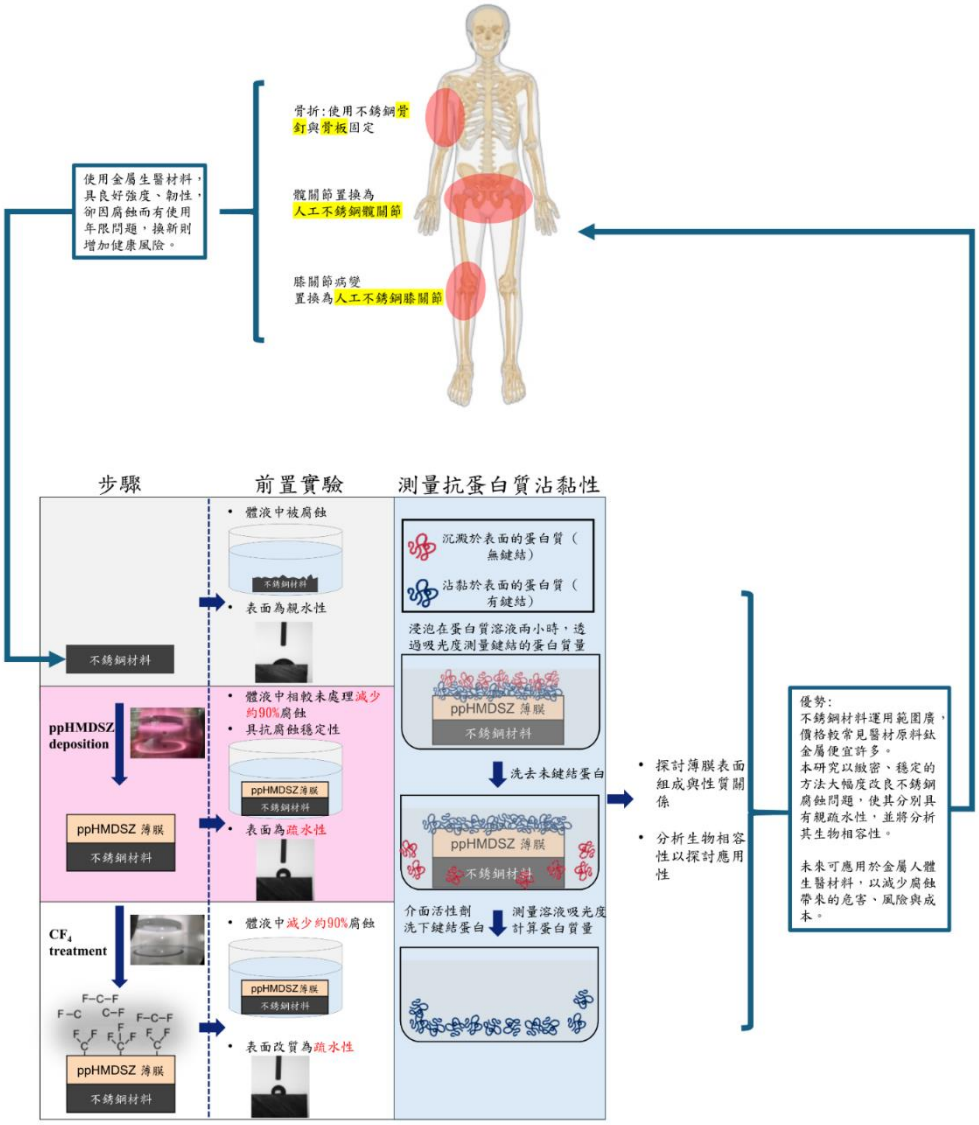


圖 1 研究流程圖 (作者自行繪製)

三、文獻回顧

(一)什麼是腐蝕

腐蝕是指材料與環境介質發生反應而崩解、損耗的過程，根據不同的材料與環境介質，又可細分為金屬腐蝕、細菌腐蝕、與非金屬腐蝕 [3]：

其中，**金屬腐蝕**主要是指因金屬材料與環境中物質接觸，而發生的電化學腐蝕現象。活性高的金屬被氧化而造成材料結構的改變 [4]，如產生孔洞或裂縫。此種腐蝕的過程是一種擴散機制，可能在較大的區域均勻出現，或局部集中在某些區域，因此僅能透過先行鈍化處理來增加材料的耐腐蝕性。

細菌腐蝕，主要是透過微生物寄生，在無氧的情況下產生化學物質 [5]。**非金屬腐蝕**主要是指非金屬材料，如：橡膠和塑膠，和有機溶劑作用產生的腐蝕反應。藉由非金屬材料和溶劑接觸，溶劑由表面逐擴散至內部，產生材料溶解或溶脹，以致材料表面變粗糙或變色等 [3]。

(二)生醫材料的定義與性質：

生醫材料指，無論天然或人工合成，只要能在一段時間內對人體的部分或整體提

供醫療效果的材料，即稱為生醫材料 [6]。由於生醫材料裝置於生物體內時，會接觸到體液或生物組織等，可能誘發產生化學反應，因此理想的生醫材料應具有下列性質，包含 (1) 好的生物相容性，即植入體內後，不會使周遭組織細胞產生局部或全身性免疫排斥反應、及不造成溶血或凝血反應等； (2) 化學安定性、耐腐蝕、不與水反應、高強度、抗彎折且具耐磨耗性等 [7]；各種醫材的分類與比較如表 1 所示 [6]：

表 1 常見的生醫材料及其性質比較 [1]

生醫材料	金屬 (例如：不銹鋼、鈷鉻合金與鈦合金)	高分子	陶瓷
具韌性	是	是	否
具足夠強度	是	否	是
對生物無害	不完全是。部分金屬釋出離子，將對人體造成危害。但若經特出處理，增加材料的抗腐蝕能力，可避免此問題。	是，具耐腐蝕性質	是，具耐腐蝕性質
具生物相容性	否	是	是

(三)人體中的材料腐蝕

在人體中由於體液的成分複雜，因此可能造成生醫材料的腐蝕：

1. 以金屬材料而言：因體液中含有許多電解質，如 OH^-、 Cl^-、 HCO^{3-}、 PO_4^{3-}和 SO_4^{2-}，故可能造成金屬材料的腐蝕 [8]，此外，當醫材植入體內時，因血液中有病理感染而影響體液的酸鹼度，可能造成醫材的局部嚴重腐蝕。
2. 以高分子材料而言：較為知名的途徑例如：人體中的水解降解反應，或者透過酶催化的降解反應。因血清中的免疫細胞與醫材的接觸，可能活化細胞產生活性氧 (reactive oxygen species, ROS)，使材料進行氧化降解 [9]。

(四)塗料疏水性的測量

1. 一般材料的疏水性可透過測量水接觸角而知 [10]，接觸角是指一液體與固體接觸時，液體表面與固體表面之間的夾角，如圖 2 所示 [10]。
2. 接觸角的理論值可由 0 度至 180 度，當一薄膜材料與水滴的接觸角越小，該材料的親水性越佳；反之，水接觸角越大，則材料疏水性越大。根據水接觸角的大小，材料可分為：
   (1) 超親水性材料：水滴在表面所形成的接觸角小於 10 度；
   (2) 親水性材料：水接觸角介於 10 至 90 度之間；
   (3) 疏水性材料：水接觸角介於 90 至 120 度之間者；
   (4) 超疏水性材料：水接觸角超過 120 度以上者。如荷葉。
3. 接觸角的量測可分為：靜態接觸角及動態接觸角。本研究中所採取的方式為靜態接觸角。即將微量液體滴至待測表面，待表面形成熱力學平衡時之接觸角 [11]。

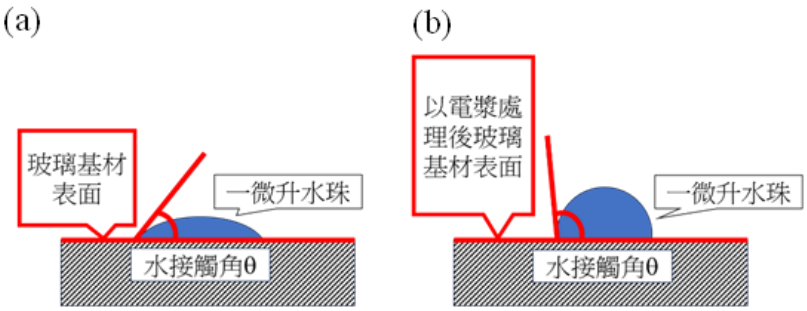


圖 2 測量水接觸角示意圖：
(a) 一般的固體表面與水的接觸角, (b) 以電漿處理過的玻璃基材表面與水的接觸角
(作者自行繪製)

(五)以電化學分析儀測量腐蝕電位與塔佛外插法計算腐蝕電流密度

1. 電化學分析儀測量腐蝕電位：
   (1) 當樣本開始氧化所測得的電位稱為腐蝕電位。
   (2) 化工中用來測量腐蝕電位的電化學分析儀，其三電極系統由參考電極、工作電極及輔助電極構成。其中，工作電極為待測樣品，輔助電極則為鈍態材料，如白金或石墨 [12]。利用工作電極與參考電極可測量環境下的電位 [13]，而輔助電極則與試片形成迴路，供電流導通。
   (3) 通電時，以電位相對於淨電流的對數繪圖，所得曲線稱為極化曲線。曲線由陰極極化曲線與陽極極化曲線構成，陰極極化曲線即氫氣的還原，而陽極極化曲線為樣本的氧化。陰極極化曲線與陽極極化曲線的交點即為金屬的腐蝕電位 (E_{corr})。
2. 以塔佛外插法計算腐蝕電流密度：
   (1) 在腐蝕電位± 50 mV 附近的曲線為一線性區域，稱為塔佛直線區 (Tafel region)，塔佛直線區切線外插交於橫軸，即得腐蝕電流 (I_{corr})，可代表腐蝕速率。
   (2) 可再由測得之腐蝕電流得到腐蝕電流密度，並得知不同材料之抗腐蝕性。因腐蝕電流密度越小，表單位時間內通過單位面積的電子數越少，故抗腐蝕性較佳。

(六)以 HMDSZ 沉積抗腐蝕薄膜

化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition，簡稱 CVD) 是一種常用於產生高純度薄膜的技術。其中的電漿增強化學氣相沉積 (PECVD) 可在低溫、較短時間內，製備高密度的奈米級薄膜。聚矽氮烷為基礎的塗料，具有良好耐刮磨性、耐候性、抗沾黏性，若以 HMDSZ 產生有機矽薄膜塗覆在金屬表面，可提高金屬的疏水性與抗腐蝕性 [14]。

(七)以 CF_4 電漿進行表面改質

使用 CF_4 電漿進行材料表面改質時，可賦予材料表面疏水性並提供類似鐵氟龍的性能 [15]，包括：耐高低溫、不沾黏、化學穩定性等。在 CF_4 電漿中，CF_4 氣體會分解產生氟原子和氟碳自由基和氟碳離子沉積於基材表面 [16]，如：CF、CF_2 和 CF_3，使基材表面粗糙達良好疏水性。若改變 CF_4 電漿處理時間，可將沉積作用轉為蝕刻 [15] 使材料表面更粗糙。常見的 CF_4 電漿蝕刻方法包含：改變氣體進量、CF_4 電漿處理參數，或反應中 F 原子和 CF_2 分子的濃度等。

貳、 研究設備及器材

一、設備

(一)真空電漿系統

(二)水接觸角測量儀

(三)超音波震盪器

(四)掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

(五)電化學感測分析系統

二、藥品

(一)六甲基二矽氮烷 (hexamethyldisilazane, HMDSZ)

(二)模擬人體體液 (simulated body fluid, SBF)，pH = 7.25，如表 2

表 2 SBF 溶液配方

藥品名稱	每公升 SBF
Ultra-pure water	750 mL
NaCl	7.996 g
$NaHCO_3$	0.350 g
KCl	0.224 g
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0.228 g
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.305 g
1 kmol/m^3 HCl	40 cm^3
$CaCl_2$	0.278 g
Na_2SO_4	0.071 g
$(CH_2OH)_3CNH_2$	6.507 g
1 kmol/m^3 HCl	Appropriate amount for adjusting pH

(三)人工海水(artificial seawater)，pH = 8.44，如表 3

表 3 人工海水配方

藥品名稱	g/ 每公升人工海水
NaCl	24.53
$MgCl_2$	5.2
Na_2SO_4	4.09
$CaCl_2$	1.16
KCl	0.695
$NaHCO_3$	0.201
KBr	0.101

(四)異丙醇
(五)丙酮
(六)乙醇
(七)PBS 緩衝溶液，pH = 7.4，如表 4

表 4 PBS 緩衝溶液配方

藥品名稱	g/ 每公升 PBS
NaCl	8.00
KCl	0.20
Na_2HPO_4	1.44
KH_2PO_4	0.25

三、器材與其他

(一)燒杯
(二)玻璃基材
(三)氮氣 (N_2) 氣體鋼瓶
(四)四氟化碳 (CF_4) 氣體鋼瓶
(五)載玻片
(六)不鏽鋼基材
(七)橡膠吸管
(八)微量吸管
(九)六孔盤
(十)二十四孔盤
(十一)玻璃抽氣活栓
(十二)細口單體瓶
(十三)手套

參、 研究過程或方法

一、實驗前準備：

(一)基材清理：使用酒精、丙酮/異丙醇來溶解基材表面的油脂與其他有機雜質汙染，以確保後續沉積或處理時材料能均勻覆蓋在基材表面。

1. 將基材浸泡於酒精、水、丙酮/異丙醇中，分別以超音波震盪 15 分鐘。
2. 將清洗過的基材置於丙酮/異丙醇中保存。
3. 使用前將基材從丙酮/異丙醇中夾出，並用高壓氮氣吹乾。

(二)腔體清潔：使用氬氣與氧氣電漿來清理腔體內部，防止實驗時因污染引起 arc (因氣體分布不均，導致電場在某區特別強而引起的電漿不均勻現象，如圖 3)。

1. 將 40 sccm 氧氣、10 sccm 氬氣之混成氣體通入腔體中，以 100 W 功率點燃電漿，處理 10 分鐘。

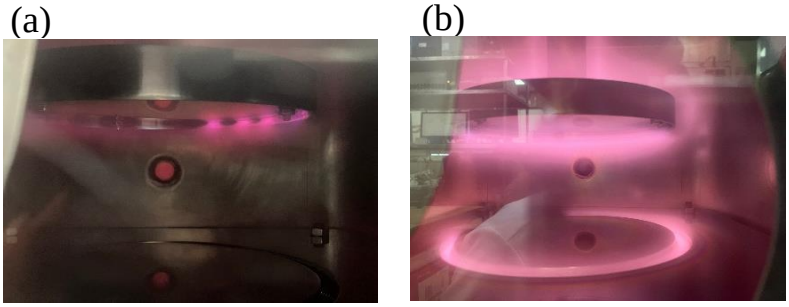


圖 3 電漿照片：(a) 有 arc 的電漿, (b) 均勻的電漿 (作者自行拍攝)

二、ppHMDSZ 薄膜沉積：

(一)腔體預沉積：事先沉積一層薄膜在腔體表面，來確保實驗過程中，高分子能均勻沉積於置入的基材上。

1. 關閉腔門，以真空幫浦將腔體壓力抽置 20 mTorr。
2. 通入 HMDSZ，調整單體壓力與功率。
3. 開啟射頻機點燃電漿，將腔內工作壓力 (總壓) 控制在 100 mTorr。
4. 倒計時所需時間。
5. 關閉單體通入之閥門，將腔內壓力重新抽至 20 mTorr (抽去腔體內殘餘單體)。
6. 鎖緊幫浦閥門，通入氮氣，使腔內壓力恢復至 1 大氣壓。
7. 開啟閥門。

(二)ppHMDSZ 薄膜沉積：將高分子材料 HMDSZ 沉積至基材表面，來改變基材的親疏水性與抗腐蝕性。實驗流程同 1.，惟在關閉腔體前須將欲沉積之基材置入腔體中。

三、CF_4 表面處理：

透過 CF_4 電漿處理基材表面，可能造成蝕刻基材表面或沉積聚合兩種結果，取決於選用實驗參數的不同。

(一)將欲處理之基材置於腔體中。

(二)關閉腔門，以真空幫浦將腔體壓力抽置 20 mTorr。

(三)開啟流量計，通入 CF4 氣體，調整流率與功率。

(四)將工作壓力控制在 100 mTorr，開啟射頻機點燃電漿。

(五)倒計時所需時間。

(六)關閉 CF4 流量計，將腔內壓力重新抽至 20 mTorr (抽去腔體內殘餘氣體)。

(七)鎖緊幫浦閥門，通入氮氣，使腔內壓力恢復至 1 大氣壓。

(八)開啟閥門。

(九)取出處理後的樣本。

四、水接觸角的量測：

將 1 μL 的水珠置於薄膜表面，以水接觸角測量儀測量水珠在材料表面的左、右接觸角 θ ，如上圖 2，以下實驗中，每個薄膜會選擇三個表面位置，測量接觸角，並取平均值作為代表，藉此得出薄膜的疏水性。

(一)將樣本置於載玻片上，任選一樣本邊緣貼齊載玻片邊緣。

(二)將載玻片置於水接觸角測量儀之載台上。

(三)調整光源亮度，並移動載玻片至畫面可清楚對焦。

(四)在樣本表面滴上 1 μL 水珠。

(五)使用軟體功能測量水珠與樣本表面之接觸角。

(六)每一片樣本任選三個位置各測量 1 次，將得到的結果平均並算出標準差。

五、測量腐蝕電流密度

(一)電化學分析說明：

1. 開路電位：當作基準值，開路電位 ±0.5 V 為該樣本測量範圍。
2. 線性伏安法：測量工作電極上的電流，同時掃描工作電極與參考電極的電位。

(二)測量樣本之電流

1. 加入 10 mL SBF 溶液至容器中。
2. 連接三電極系統 (工作電極為待測樣本、參考電極為 Ag/AgCl、輔助電極為白金)。
3. 測量開路電位。
4. 使用線性伏安法測量樣本之電流。
5. 得到電位 (V) 對電流 (A) 作圖。

(三)計算腐蝕電流密度

1. 將由電化學分析系統所測得之電流值除以電極工作面積 (cm2) 得電流密度 (A/cm2)。
2. 將電流密度取對數，得塔佛曲線。
3. 使用 Origin 內建 Tafel Extrapolation 功能，在陰、陽極極化曲線上各找一條近似於直線的區域 (塔佛直線區)。
4. 兩直線交點對應之電位即為腐蝕電位 (V)。
5. 將兩直線交點對應之電流密度反對數，再乘以 106 (將 A/cm2 換算為 μA/cm2)，所得之值即為腐蝕電流密度 (Icorr, μA/cm2)。

(四)計算腐蝕下降比例

腐蝕下降比例為處理後樣本相對於不鏽鋼基材腐蝕下降的比例，利用兩者之腐蝕電流密度差值計算，當腐蝕下降比例越高，代表其相對於不鏽鋼減少越多腐蝕反應。

1. 計算兩者腐蝕電流密度差值。
2. 將差值除以不鏽鋼基材的腐蝕電流密度。
3. 所得即為腐蝕下降比例 (%) 。

六、抗蛋白質沾黏分析

本研究使用人體中常見的溶菌酶 (Lysozyme) 作為分析材料，使用 ELISA Plate Readers 測量吸光度，並配置標準溶液，製作濃度對應吸光度之檢量線。每個分析樣本四重複。

(一)製備分析所需藥品

1. 製備 PBS 緩衝溶液 (pH = 7.4)，配方如表 2：
2. 製備溶菌酶標準溶液 (秤取 1.0 mg 溶菌酶，加入 1 mL 含 1 % SDS 的 PBS 溶液，製備成 1.0 mg/ mL 的溶菌酶標準溶液，並稀釋濃度至 0.5、1、2、4、6、8、10、15、20、25 μg/ mL)。

(二)置備樣品測試溶液

1. 將樣本分別放置於 24 孔盤中，每孔加入 1 mL PBS 緩衝溶液，靜置於 37 °C 細胞培養箱中一夜。
2. 利用 pipette 移除孔內溶液後，在每孔中加入以 1 mL PBS 緩衝溶液為溶劑，濃度為 0.5 μg/ mL 的溶菌酶溶液，放置於 37 °C 細胞培養箱中 2 小時，使薄膜表面接觸蛋白質。
3. 將樣本移至新的孔盤中，每孔加入 1 mL PBS 緩衝溶液，置於迴轉式震盪器上，設定轉數為 60 ~ 70 rpm。搖晃十分鐘後，更換新的 PBS 緩衝溶液，此步驟重複三次。
4. 移除孔內溶液，改加入 1 mL 含 1 % SDS 界面活性劑之 PBS 緩衝溶液，置於迴轉式震盪器上，調高轉速至 120 ~ 130 rpm，搖晃 1 小時。

(三)測量吸光度並推算蛋白質含量

1. 取 50 μL 濃度為 0.5、1、2、4、6、8、10、15、20、25 μg/ mL 之溶菌酶標準溶液與樣本測試溶液至 ELISA plate 中，於每孔中加入 200 μL BCA Protein Assay Reagent (A:B ratio = 50：1)，此試劑與蛋白質反應後會因蛋白質濃度不同而呈色，放置於 37 °C 細胞培養箱中 1 小時。
2. 將 ELISA plate 送入 ELISA Plate Readers，測量在波長 562 nm 的吸光度，並以溶菌酶標準溶液之濃度對吸光度作圖，可得檢量線。
3. 將樣本溶液之於 562 nm 時的吸光度帶入檢量線中，即可得蛋白質含量。吸光度數值越小，可知樣本表面沾黏蛋白質沾黏越少，抗沾黏能力越佳。

肆、 研究結果與討論

一、前置研究：優化 ppHMDSZ 薄膜沉積參數

在文獻中 [2]，ppHMDSZ 薄膜的疏水性，與其表面抗腐蝕性呈現正相關。因此前置研究將 ppHMDSZ 薄膜沉積於不鏽鋼基材上，並以薄膜疏水性、抗腐蝕性與電漿穩定性來優化 ppHMDSZ 薄膜的沉積參數，依序優化 HMDSZ 電漿的單體壓力、功率與沉積時間。

(一)優化單體壓力

單體壓力為通入腔體中單體的量，即單體的濃度，改變工作壓力為 20、40、60、70 mTorr 並進行實驗，從圖 4 可看到，薄膜隨單體壓力增加而漸趨疏水，其中當單體壓力大於 60 mTorr 時，水接觸角較無明顯變化，推測應已達到單體壓力對 ppHMDSZ 薄膜疏水性影響的極限，且 70 mTorr 電漿較不穩定，此會影響沉積之薄膜的平整與均勻度，因此綜合上述因素，本研究挑選 60 mTorr 單體壓力為最佳化條件。

(二)優化電漿功率

功率會影響氣體游離後所帶有的能量，改變功率為 10、20、30、40、50 W 進行實驗，由圖 4 可知，以 10、20、30 W 所沉積出的 ppHMDSZ 薄膜，水接觸角並未有明顯的差別，以 40 W、50 W 所沉積出的薄膜疏水性則下降，在 10 ~ 30 W 中，又以 30 W 電漿穩定性最佳，因此挑選 30 W 作為最佳條件。

(三)優化沉積時間

沉積時間會影響薄膜的厚度，從圖 4 可看到，沉積時間並未對水接觸角造成明顯影響，因為親疏水性僅與薄膜表面相關，所以膜厚並不會影響水接觸角。見圖 5 與圖 6，透過掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察薄膜沉積狀況，並搭配 ImageJ 計算薄膜厚度，可看到當沉積時間超過 5 mins，薄膜表面會越來越平整，且膜厚與沉積時間呈線性相關。見圖 7 與表 5，以電化學分析薄膜抗腐蝕性，則可看到沉積時間增加會使不鏽鋼材抗腐蝕性提升，與膜厚結果對應，可知 ppHMDSZ 薄膜厚度與其抗腐蝕應呈正相關，其中以沉積時間為 30 mins 具最佳抗腐蝕性，腐蝕電流密度由 5.942 下降至 0.240 μA/cm^2，下降比例達 95.961 %，故挑選 30 mins 為沉積時間的最佳化條件。

(四)最佳化沉積條件

此部分前置實驗優化出的沉積條件為：以 60 mTorr 單體壓力、30 W 電漿功率、沉積 30 mins 之 ppHDMSZ 薄膜具最佳抗腐蝕性與疏水性。

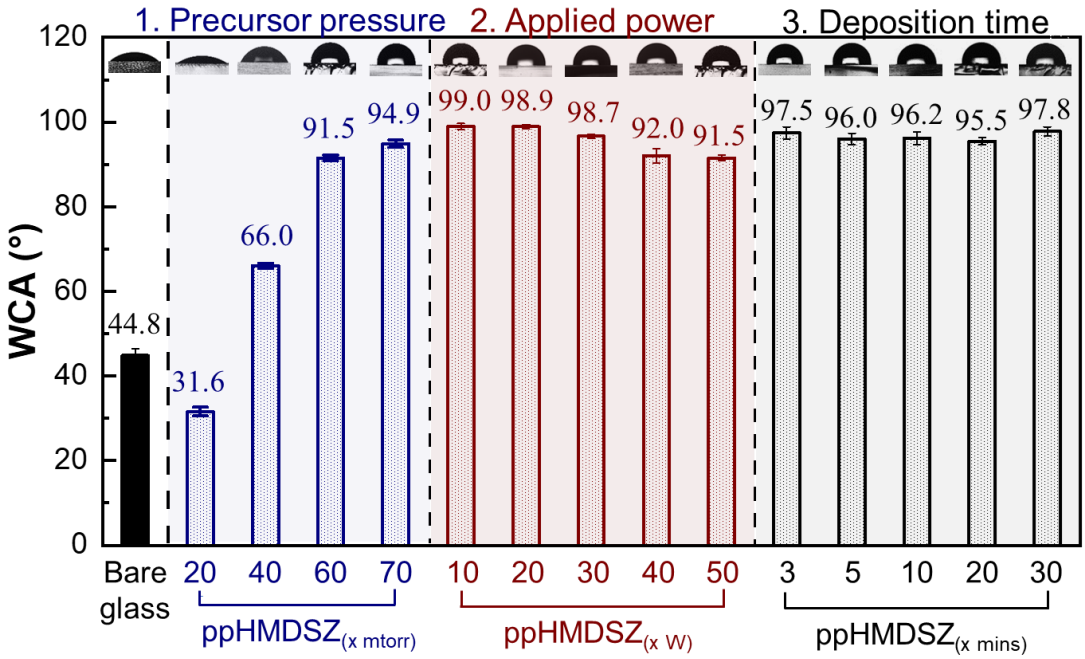


圖 4 不同沉積條件之 **ppHMDSZ** 薄膜與水接觸角之關係 **(**作者自行繪製**)**

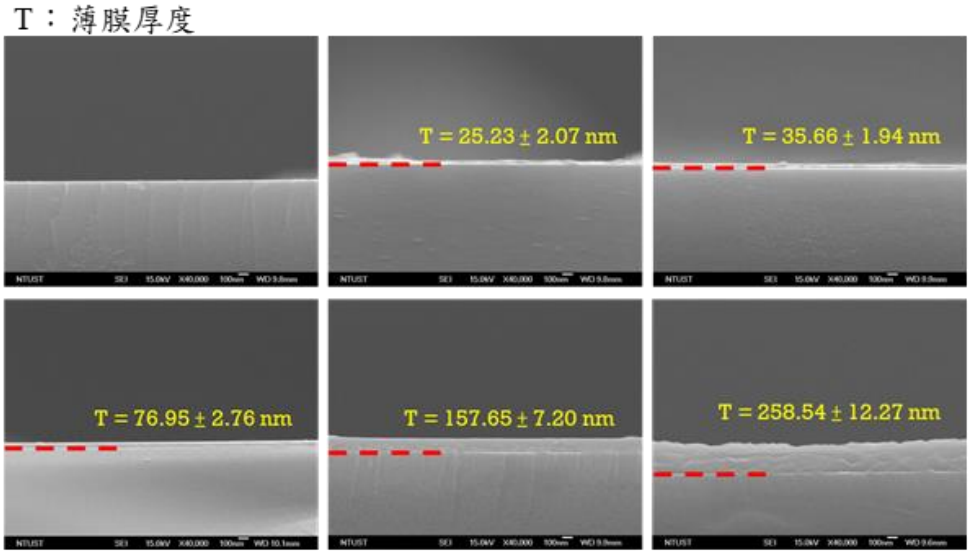


圖 5 以 **SEM** 觀察不同沉積時間之 **ppHMDSZ** 薄膜 **(**單體壓力 **60 mTorr**、功率 **30 W**、工作壓力 **100 mTorr)**：**(a) bare glass, (b) 3 mins, (c) 5 mins, (d) 10 mins, (e) 20 mins, (f) 30 mins. (**作者自行繪製**)**

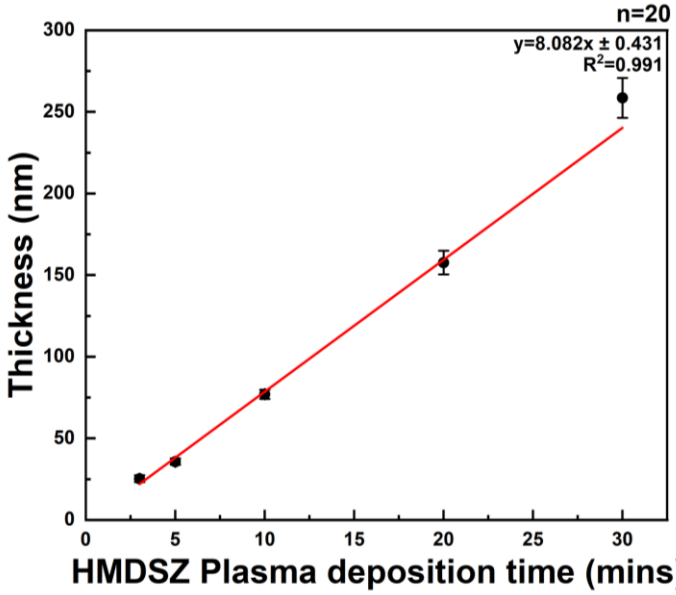


圖 6 沉積時間與薄膜厚度：條件同圖 5 (作者自行繪製)

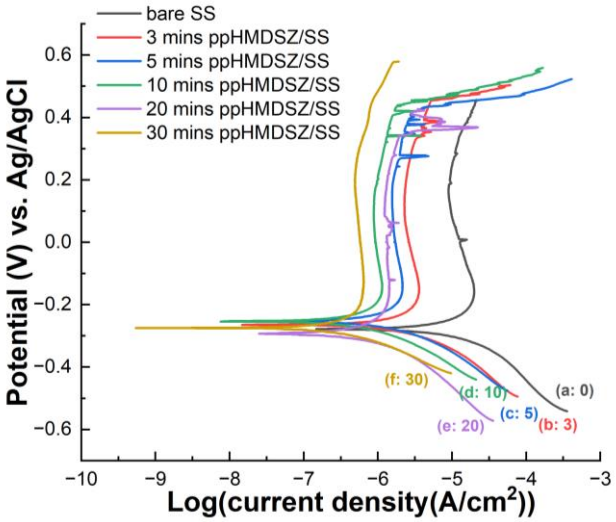


圖 7 不同沉積時間下之塔佛曲線：條件同圖 5

(a) bare SS, (b) 3 mins, (c) 5 mins, (d) 10 mins, (e) 20 mins, (f) 30 mins. (作者自行繪製)

表 5 不同沉積時間之腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同圖 5

Deposition time (mins)	**E_{corr} (V)**	**I_{corr} (μA/cm²)**	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
Bare SS	-0.280	5.942	-
3	-0.263	1.173	80.259
5	-0.253	0.838	85.902
10	-0.254	0.402	93.231
20	-0.293	0.440	92.599
30	-0.275	0.240	95.961

二、探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於室溫環境中之穩定性

(一) 為進一步了解上述實驗中沉積的 ppHMDSZ 薄膜若長時間儲存在室溫環境下，是否會對其疏水性與抗腐蝕性造成影響，故此部分實驗使用優化後的沉積參數，統一沉積 ppHMDSZ 薄膜於 12 片基材上，並將其分別放置於二十四孔盤中，分別在實驗當天 (Day 0)、一週後 (Day 7)、二週後 (Day 14)、三週後 (Day 21) 與四週後 (Day 28) 測量其水接觸角與腐蝕電流密度。

(二) 室溫下，ppHMDSZ 薄膜疏水性與抗腐蝕性在不同時間的變化：

由表 6 與圖 8 的結果顯示，室溫下，放置時間長短對 ppHMDSZ 薄膜的水接觸角雖造成些微影響，皆位於 (90±5)° 之間，但相較於未經處理之 bare glass 仍具良好的疏水性。如圖 9 和表 7 顯示，在進一步確認腐蝕電流密度後可發現，儲存於室溫環境下的時間並未對 ppHMDSZ 薄膜的抗腐蝕性造成明顯的影響，腐蝕下降比例依然維持在 (95±5) % 之間。由上述結果可知，ppHMDSZ 薄膜在室溫環境下，具有良好的疏水與抗腐蝕穩定性。

表 6 儲存於室溫環境不同時間之 ppHMDSZ 薄膜水接觸角結果
(單體壓力 60 mTorr、功率 30 W、工作壓力 100 mTorr、沉積時間 30 mins)

儲存於室溫環境之時間 (天)	WCA (°)
Bare glass	26.49±4.64
0	86.30±0.90
7	94.10±0.50
14	87.86±0.70
21	94.81±2.35
28	93.79±0.54

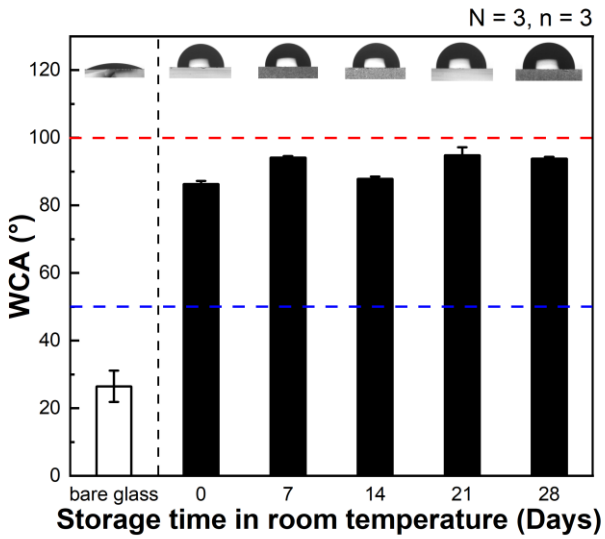


圖 8 儲存於室溫環境不同時間對 ppHMDSZ 薄膜水接觸角之影響：條件同表 6
(作者自行繪製)

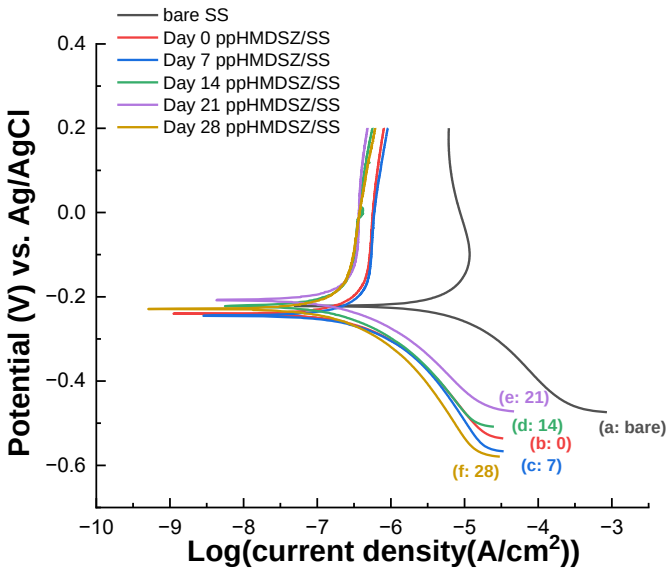


圖 9 不同室溫環境儲存時間下之塔佛曲線：條件同表 6
(a) bare SS, (b) Day0, (c) Day7, (d) Day14, (e) Day21, (f) Day28. (作者自行繪製)

表 7 不同室溫環境儲存時間下的 ppHMDSZ 薄膜之腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同表 6

儲存於室溫環境之時間 (天)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
Bare SS	-0.225	3.313	-
0	-0.243	0.182	94.494
7	-0.243	0.166	95.002
14	-0.223	0.123	96.296
21	-0.223	0.119	94.421
28	-0.230	0.164	95.055

三、探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於人工海水中之穩定性

(一) 本研究希望 ppHMDSZ 薄膜能運用在海水中風機水下結構的抗腐蝕，因此進一步將薄膜長時間儲存於人工海水中 56 天，每隔一週左右將 ppHDMSZ 薄膜取出，並測量材料表面水接觸角及腐蝕電流密度，以探討 ppHMDSZ 薄膜在嚴峻的海水環境下，是否仍能擁有良好的穩定性。

(二) 儲存於人工海水中，ppHMDSZ 薄膜疏水性與抗腐蝕性的變化：

由表 8 與圖 10 中可看到，隨著儲存於人工海水中的時間增加，ppHMDSZ 薄膜的水接觸角會從第 0 天的 96.97 ° 下降，隨後在 31 天時達穩定，約維持在 (72±1) ° 左右。推測為海水中的水分子與離子滲入薄膜的空隙所導致，然而當空隙被填滿，亦即達飽和之後，薄膜水接觸角便不再受影響。

從圖 11 與表 9 則可之，ppHMDSZ 之抗腐蝕性在 31 天內隨儲存時間而下降，從 96.121 %下降至 88.443 %，隨後維持在約 86%，此部分結果與水接觸角相呼應。由此可歸納出，ppHMDSZ 薄膜的抗腐蝕性與疏水性，兩者呈現正相關。

綜合上述結果，隨著儲存於海水中的時間增加，ppHMDSZ 薄膜疏水性與抗腐蝕性會些微下降，然而在儲存約一個月後趨於穩定，儲存在人工海水中兩個月後，ppHMDSZ 薄膜的水接觸角約為 72 °，且腐蝕下降比例仍可維持在約 86 %，由此可知 ppHMDSZ 薄膜在海水中很穩定，具有良好的發展潛力。

表 8 儲存於人工海水中不同時間之 ppHMDSZ 薄膜水接觸角結果
(單體壓力 60 mTorr、功率 30 W、工作壓力 100 mTorr、沉積時間 30 mins)

儲存於人工海水之時間 (天)	WCA (°)
bare glass	15.34±1.28
0	96.97±1.95
7	85.20±2.14
14	80.24±4.35
23	75.94±1.76
31	72.30±3.54
35	69.34±1.93
42	72.97±1.80
49	72.28±3.71
56	71.40±2.48

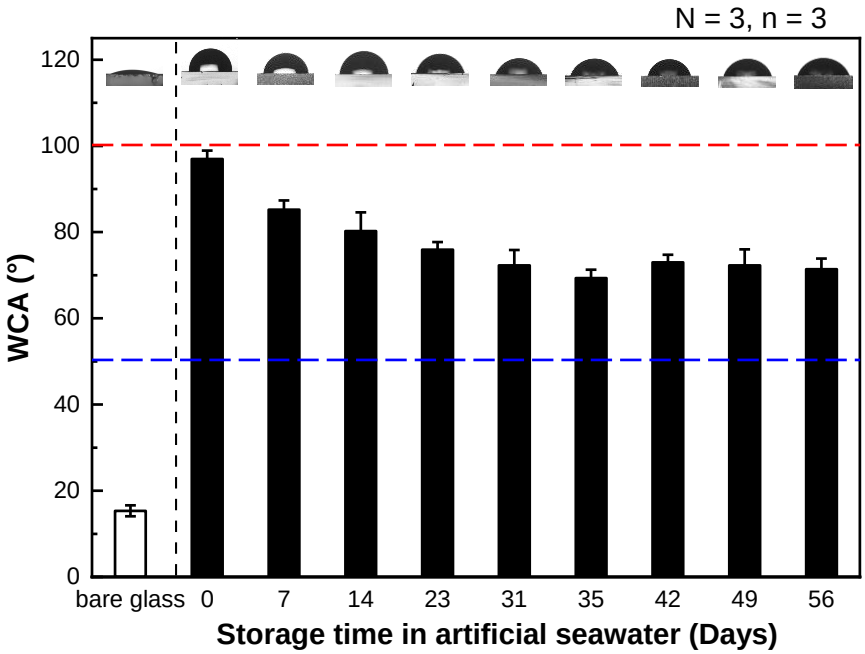


圖 10 儲存於人工海水中不同時間對 ppHMDSZ 薄膜水接觸角之影響：條件同表 8
(作者自行繪製)

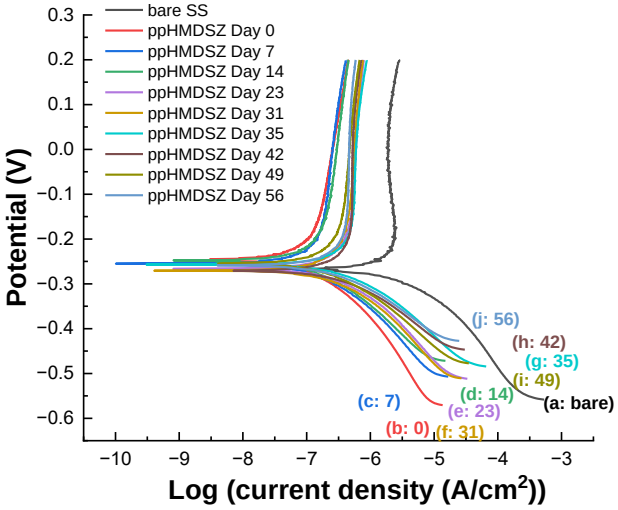


圖 11 儲存於人工海水中不同時間下之塔佛曲線：條件同表 8 (a) bare SS, (b) Day0, (c) Day7, (d) Day14, (e) Day21, (f) Day28, (g) Day35, (h) Day42, (i) Day 49, (j) Day 56. (作者自行繪製)

表 9 儲存於人工海水中不同時間的 ppHMDSZ 薄膜之腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同表 8 (作者自行繪製)

儲存於人工海水之時間 (天)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
bare glass	-0.267	1.247	-
0	-0.262	0.048	96.121
7	-0.261	0.084	93.236
14	-0.231	0.070	94.348
23	-0.246	0.113	90.918
31	-0.263	0.140	88.443
35	-0.250	0.146	88.261
42	-0.272	0.174	86.071
49	-0.262	0.149	88.063
56	-0.263	0.172	86.225

四、優化 CF4 電漿對 ppHMDSZ 薄膜表面改質之工作條件

根據第一部分實驗結果，ppHMDSZ 薄膜可有效提升不鏽鋼基材的抗腐蝕性，腐蝕下降比例提升至約 96%。

將本研究與文獻進行比較後，觀察到以 CF_4 電漿提升疏水性的實驗，多使用含碳高分子材料(如：再生纖維 [17]、細菌纖維 [18]等)作為基材。結合第一部分實驗，ppHMDSZ 薄膜同樣為含碳高分子材料，且其具有良好抗腐蝕性，因此，此部分實驗設計使用 CF_4 電漿處理先前優化具最佳抗腐蝕性的 ppHMDSZ 薄膜，觀察薄膜表面親疏水性的變化，並優化使材料具更加抗腐蝕性的工作條件。

(一) 探討不同 CF_4 電漿功率對薄膜疏水性之影響

1. 探討 CF_4 電漿功率對 HMDSZ 薄膜的疏水性影響：
   將電漿參數固定為流率 10 sccm，處理時間 2 分鐘，工作壓力 100 mTorr，並以 20、30、50、70 W 之 CF_4 電漿分別處理 ppHMDSZ 薄膜，處理四氟化碳電漿後薄膜表面皆變得較親水，水接觸角下降至 44 度至 56 度之間，如表 10 和圖 18。處理後水接觸角較處理前的 93.5 度下降，表示材料親水性提升。在此參數下，CF_4 電漿在 ppHMDSZ 薄膜表面增加親水性質。
2. 探討 CF_4 電漿功率對 ppHMDSZ 薄膜抗腐蝕性之影響：
   在抗腐蝕結果中，經 CF_4 電漿處理後之 ppHMDSZ 薄膜腐蝕電流密度皆增加，即抗腐蝕性下降，如圖 13 與表 11。處理前 ppHMDSZ 薄膜的腐蝕電流密度為 0.237 $\mu A/cm^2$，而經由 CF_4 電漿處理後抗腐蝕性最佳的結果為 30 W，腐蝕電流密度為 0.368$\mu A/cm^2$，其次則是 50 W 與 70 W 的抗腐蝕效果，腐蝕電流密度分別為 0.624 $\mu A/cm^2$ 與 1.132 $\mu A/cm^2$，而 70 W 的 CF_4 處理後則會使腐蝕電流密度上升至 1.945 $\mu A/cm^2$。因此選擇經 CF_4 電漿處理後具最佳抗腐蝕性之 30 W 結果優化接下來的參數，以提升 ppHMDSZ 薄膜之抗腐蝕性。

表 10 不同 CF_4 電漿功率之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角結果：
(氣體流率 10 sccm、處理時間 2 mins、工作壓力 100 mTorr)

CF_4 電漿功率 (W)	WCA (°)
Bare glass	15.66±1.51
ppHMDSZ	94.35±0.97
20	48.02±0.99
30	56.33±2.25
50	44.78±2.35
70	49.53±2.06

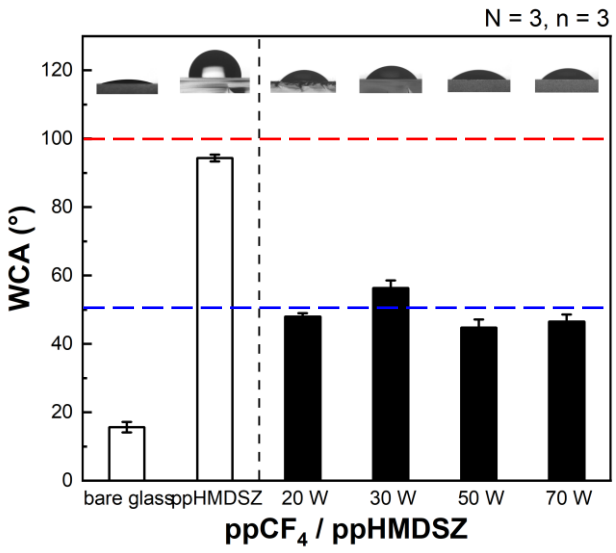


圖 12 CF_4 電漿功率對 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角之影響：
條件同表 10 (作者自行繪製)

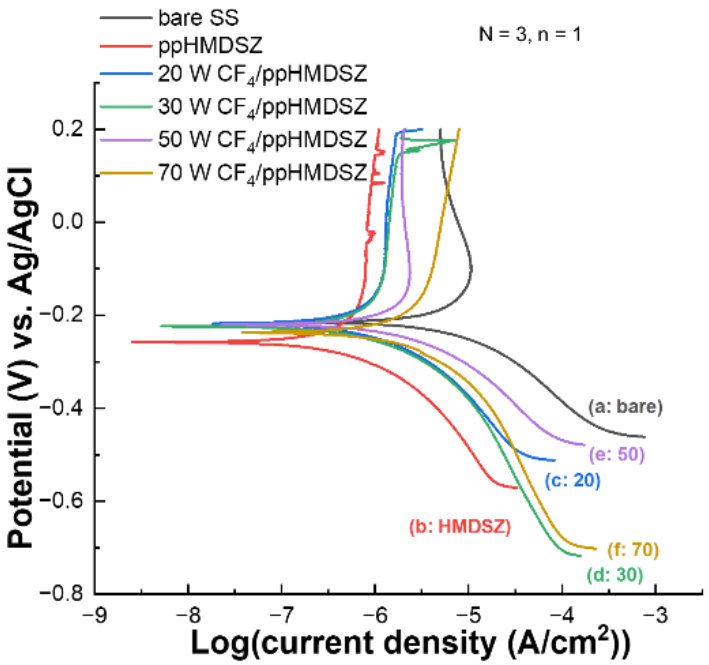


圖 13 不同 CF_4 電漿功率之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜塔佛曲線：條件同表 10
(a) bare SS, (b) ppHMDSZ, (c) 20 W, (d) 30 W, (e) 50 W, (f) 70 W. (作者自行繪製)

表 11 不同 CF_4 電漿功率之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同表 10

CF_4 功率(W)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
Bare SS	-0.215	3.471	-
ppHMDSZ	-0.257	0.237	93.168
20	-0.214±0.006	1.945±2.158	43.965
30	-0.216±0.007	0.368±0.081	89.392
50	-0.216±0.005	0.624±0.452	82.013
70	-0.238±0.001	1.132±0.054	67.400

(二) 探討不同 CF_4 電漿工作壓力對薄膜疏水性及抗腐蝕性之影響

1. 探討 CF_4 電漿工作壓力對 ppHMDSZ 薄膜疏水性之影響
   工作壓力為腔體中的總壓，影響到 CF_4 在腔體內的停留時間。當工作壓力越大，通入氣體停留之時間越長。分別以 80、100、120 mTorr 之四氟化碳電漿工作壓力處理 ppHMDSZ 薄膜，得如圖 20 之結果。相較於處理前 ppHMDSZ 薄膜之水接觸角 97.8 度，處理後薄膜表面親水性皆提升，其中水接觸角最大的是 80 mTorr 與 100 mTorr 的結果，水接觸角分別為 35.4 與 35.2 度，其次是 120 mTorr 的水接觸角 25.5 度。當 CF_4 電漿工作壓力越大，HMDSZ 薄膜表面越親水，推測為 CF_4 電漿在腔體內停留時間越長，對 ppHMDSZ 薄膜親疏水性影響較大。
2. 探討 CF_4 電漿工作壓力對 ppHMDSZ 薄膜抗腐蝕性之影響：

以 80 mTorr 之 CF_4 工作壓力處理薄膜，腐蝕電流密度為 0.297 μA/cm^2，較處理前 ppHMDSZ 薄膜之腐蝕電流密度 0.237 μA/cm^2 略增，腐蝕下降比例為 92 %，如圖 21 與表 15。而以 100 mTorr 與 120 mTorr 工作壓力處理之薄膜，腐蝕電流密度分別為 0.297 與 0.796 μA/cm^2，抗腐蝕性差於處理前，但腐蝕電流密度仍低於 bare SS 之 3.803 μA/cm^2。本實驗選擇處理後腐蝕下降最佳的 80 mTorr 作為 CF_4 處理之工作壓力。

表 12 不同 CF_4 電漿工作壓力之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角結果：(氣體流率 10 sccm、功率 30 W、處理時間 2 mins)

CF_4 電漿工作壓力 (mTorr)	WCA (°)
Bare glass	24.70±1.99
ppHMDSZ	94.35±0.97
80	35.43±2.60
100	35.17±3.11
120	25.46±1.13

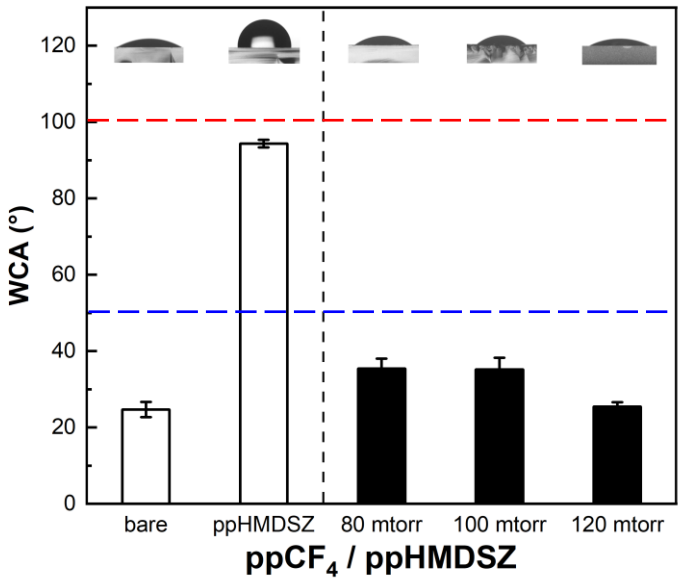


圖 14 CF_4 電漿工作壓力對 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角之影響：條件同表 12 (作者自行繪製)

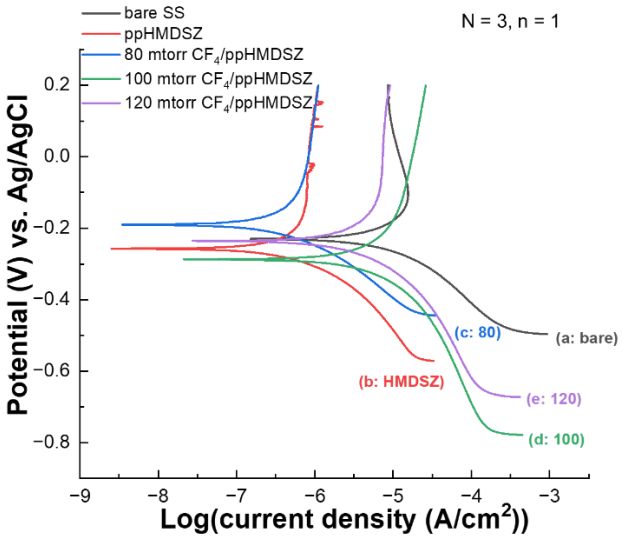


圖 15 不同 CF_4 電漿工作壓力之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜塔佛曲線：條件同表 12 (a) bare SS, (b) ppHMDSZ, (c) 80 mTorr, (d) 100 mTorr(e) 120 mTorr. (作者自行繪製)

表 13 不同 CF_4 電漿工作壓力之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同表 12

CF_4 工作壓力 (mTorr)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
Bare SS	-0.230	3.803	-
ppHMDSZ	-0.257	0.237	93.765
80	-0.209±0.017	0.297±0.112	92.191
100	-0.230±0.049	1.123±0.898	70.469
120	-0.216±0.011	0.796±0.051	74.074

(三) 探討不同 CF_4 電漿處理時間對薄膜疏水性及抗腐蝕性之影響

1. 探討不同四氟化碳電漿處理時間對 ppHMDSZ 薄膜疏水性之影響：
   使用先前優化之參數，將 CF_4 電漿流率固定為 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr，處理優化後的 ppHMDSZ 薄膜表面 0.5、1、2、5、10 分鐘，從圖 22 可看到，經過 CF_4 處理的 ppHMDSZ 薄膜皆較處理前親水，水接觸角介於 49.8 ~ 66.9 度之間，低於未處理之 ppHMDSZ 薄膜的 97.8 度。
2. 不同 CF_4 電漿處理時間對 ppHMDSZ 薄膜抗腐蝕性之影響：
   如圖 23 與表 16，以 0.5 分鐘 CF_4 電漿處理的 ppHMDSZ 薄膜，腐蝕電流密度較處理前之 0.237 μA/cm^2 下降，即具有更佳的抗腐蝕性，可將腐蝕下降比例由 95% 再提升至 96 %，以 5 和 10 分鐘處理的薄膜，抗腐蝕性則明顯變差。其中，以 CF_4 電漿處理 1 分鐘後，能維持與處理前相近之抗腐蝕性，腐蝕電流密度為 0.263±0.075 μA/cm^2，腐蝕下降比例為 94 %，且其電漿穩定性與親水性皆較以 0.5 min 處理之薄膜佳，綜合考量後挑選 1 min 作為 CF_4 電漿處理時間的最佳化參數。

3. 經此部分實驗得出的優化結果為：

使用 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr 之 CF_4 電漿，處理 ppHMDSZ 薄膜表面 1 分鐘，可使 ppHMDSZ 薄膜維持與處理前相近的抗腐蝕性，同時將表面改質為親水性。

表 14 不同 CF_4 電漿處理時間之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角結果：(氣體流率 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr)

CF_4 電漿處理時間 (W)	WCA (°)
Bare glass	15.69±0.20
ppHMDSZ	94.35±0.97
0.5	61.02±5.44
1	51.54±4.07
2	49.79±3.98
5	60.98±2.37
10	66.90±1.36

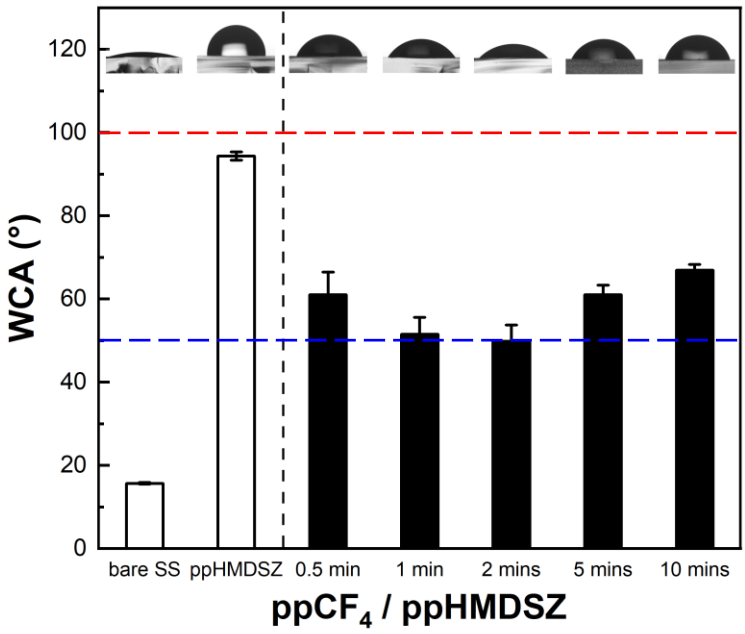


圖 16 CF_4 電漿處理時間對 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜水接觸角之影響：條件同表 14 (作者自行繪製)

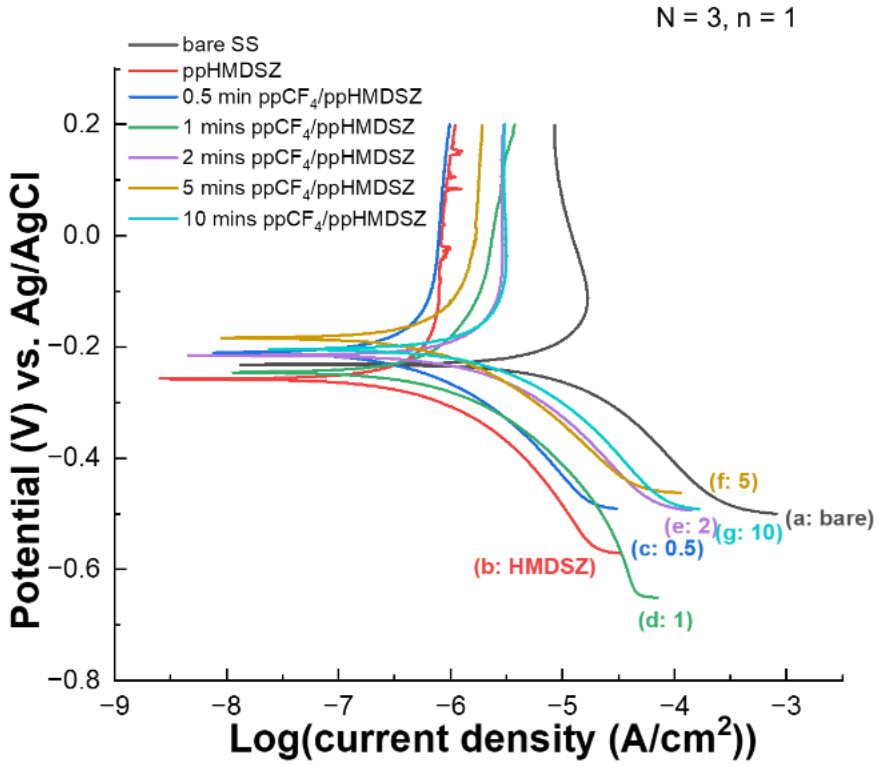


圖 17 不同 CF_4 電漿處理時間之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜塔佛曲線：條件同表 14
(a) bare SS, (b) ppHMDSZ, (c) 0.5 min, (d) 1 min, (e) 2 mins, (f) 5 mins, (g) 10 mins.
(作者自行繪製)

表 15 不同 CF_4 電漿處理時間之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜腐蝕電位與腐蝕電流密度：條件同表 14

CF_4 處理時間 (mins)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μA/cm^2)	相較於不鏽鋼基材之腐蝕下降比例 (%)
Bare SS	-0.232	4.384	-
ppHMDSZ	-0.257	0.237	94.591
0.5	-0.184±0.032	0.183±0.034	95.821
1	-0.206±0.039	0.263±0.075	93.991
2	-0.195±0.014	0.473±0.304	89.212
5	-0.194±0.014	1.062±0.812	75.783
10	-0.214±0.008	1.301±0.563	70.315

五、探討 CF_4/ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於人工海水中之穩定性

為探討 CF_4/ppHMDSZ 薄膜於人工海水中之表面性質穩定性，本實驗製備表面沉積 CF_4/ppHMDSZ 薄膜之不鏽鋼材，以前一實驗優化之 CF_4 電漿參數，表面處理前置研究中最佳抗蝕性的 ppHMDSZ 薄膜，長時間浸泡、儲存在配置之人工海水環境中，約每七天測量隨放置時間增加，薄膜之抗腐蝕性與表面親、疏水性。

CF_4/ppHMDSZ 薄膜之水接觸角在放置於海水環境 28 天內，皆低於 ppHMDSZ 薄膜。ppHMDSZ 薄膜之水接觸角在放置中前兩週有明顯下降趨勢，而 CF_4/ppHMDSZ 薄膜則相較維持較穩定的親水表面特性，水接觸角四週內介於 75°至 85°之間，如圖 18，展現較 ppHMDSZ 薄膜更佳的親水穩定性。

如圖 19 與圖 20，在探討不同儲存時間之抗腐蝕性結果中，CF_4/ppHMDSZ 薄膜在海水中之腐蝕下降比例略低於氟化前之 ppHMDSZ 薄膜，然而 CF_4/ppHMDSZ 薄膜在 28 內展現更佳之抗時穩定性，腐蝕下降比例隨放置時間的增加，呈現較平緩的趨勢，腐蝕下降比例在 28 天後仍具 88.5%。

綜合上述水接觸角與抗腐蝕之結果，在海水中，CF_4/ppHMDSZ 薄膜之親水表面性質與抗腐蝕性皆展現較氟化前更佳穩定性，可增加長時間浸泡於鹽類溶液的金屬材料應用價值。

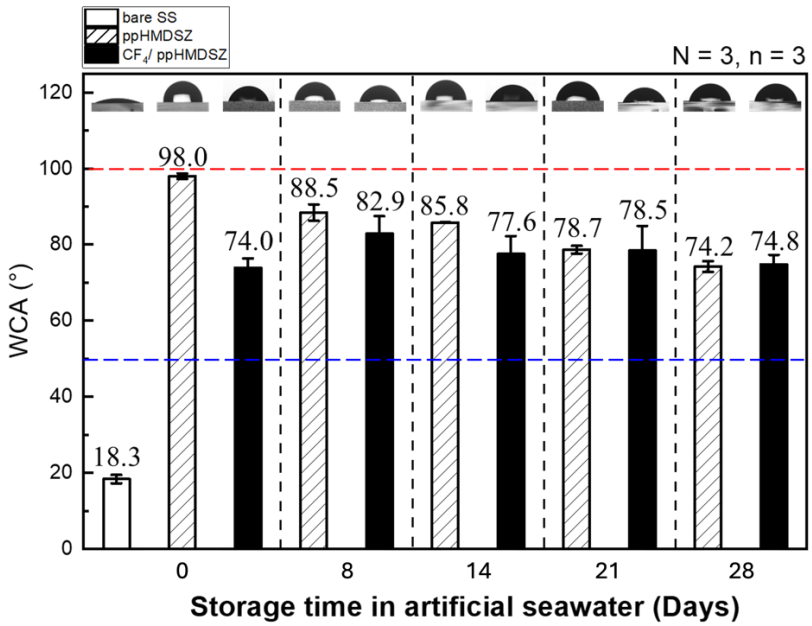


圖 18 氟化前後，聚矽氮烷薄膜於海水中不同放置時間之表面水接觸角 (作者自行繪製)

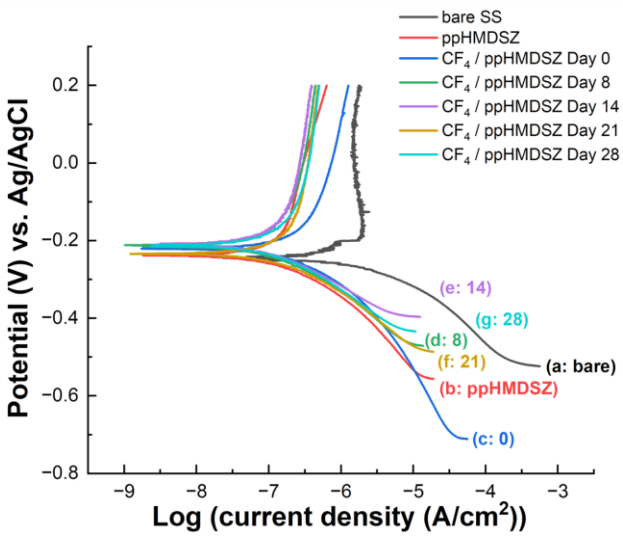


圖 19 氟化前後，聚矽氮烷薄膜於海水中不同放置時間之塔佛曲線：(a) bare SS, (b) ppHMDSZ, (c) Day 0, (d) Day 8, (e) Day14, (f) Day21, (g) Day28. **(作者自行繪製)**

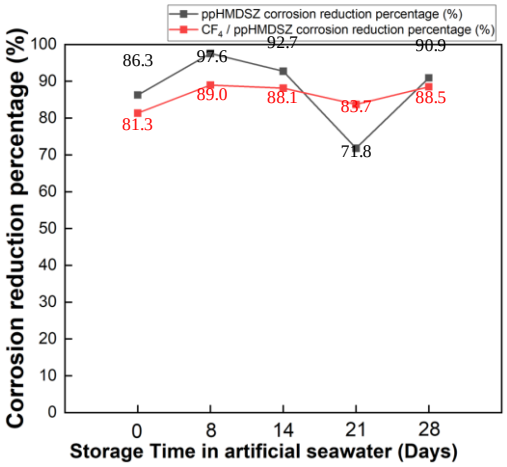


圖 20 氟化前後，聚矽氮烷薄膜儲存於海水中不同時間下，薄膜之腐蝕下降比例 (作者自行繪製)

六、探討 ppHMDSZ 薄膜與 CF_4/ppHMDSZ 薄膜表面抗蛋白質沾黏能力

探討抗蛋白質沾黏能力之實驗中，欲觀察薄膜表面與蛋白質接觸後事否會發生沾黏，因此將樣本浸泡在含有蛋白質的 PBS 緩衝溶液 2 小時，再觀察溶液中蛋白質是否會與表面鍵結。洗下鍵結於樣本表面的鍵結蛋白質，藉其於試劑中因濃度不同導致顯色差異，分析吸光度，推測薄膜表面的抗蛋白質沾黏性。

本實驗已完成定性之抗沾黏分析，如圖 21。圖中虛線標示處為波長 562 nm 所測得的吸光值。由溶菌酶標準溶液吸光度中 (紅色框部分，由左而右溶菌酶濃度分別是 0、2、4、6、8、10、15、20、25 μg/ mL，每個濃度進行四重複實驗)，可看到波長為 562 nm 時的吸光度隨著濃度增加而上升，而 ppHMDSZ 薄膜與 CF_4/ppHMDSZ 薄膜樣本皆未在 562 nm 時出現明顯峰值，代表樣本皆具有良好的抗蛋白質沾黏性。

目前正在優化定性分析蛋白質沾黏量測定之方法，欲排除因浸泡不銹鋼材後背景吸光值改變之影響，調整減量線。

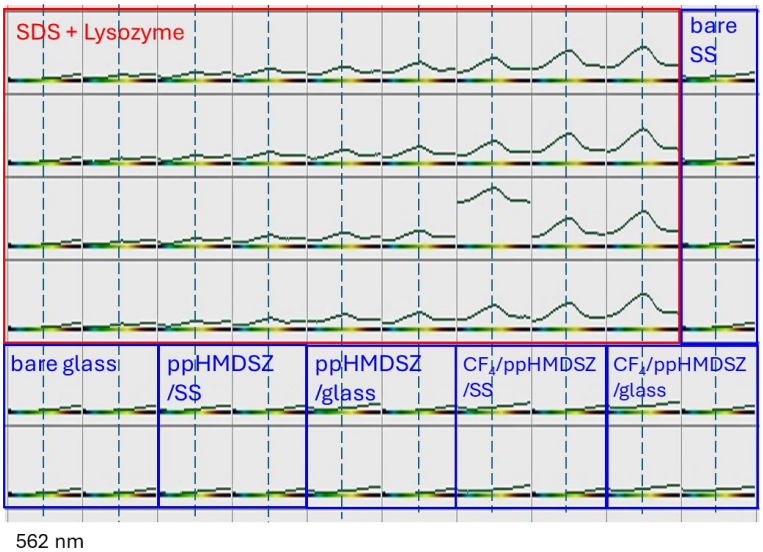


圖 21 不同樣本洗下沾黏蛋白質之溶液，在波長 562 nm 所測得知吸光值：紅色框線為標準配置之蛋白質溶液，藍色則為樣本 (作者自行繪製)

七、綜合歸納與討論

(一) 前置研究：優化 ppHMDSZ 薄膜沉積參數：

1. 將六甲基二矽氮烷以真空電漿沉積在玻璃與不鏽鋼上，皆會在材料表面形成一層疏水薄膜，並且在不同的工作條件下可改變薄膜的疏水性質與抗腐蝕性。
2. 使用單體六甲基二矽氮烷，以單體壓力 60 mTorr、工作壓力 100 mTorr 、功率 30 W、沉積時間 30 mins 的工作條件下，沉積在不銹鋼材料上的高分子薄膜具有最佳的疏水性與抗腐蝕性，腐蝕下降比例可達 96 %。

(二) 探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於室溫環境中之穩定性

將電漿聚合六甲基二矽氮烷 (ppHMDSZ) 薄膜儲存於室溫空氣環境下，薄膜水接觸角可持續維持在 90 °左右，且腐蝕下降比例在四週內皆介於 94%至 96%，第 28 天腐蝕下降比例仍有約 95%，代表 ppHMDSZ 薄膜在室溫環境中具有良好的疏水與抗腐蝕穩定性，可應用於暴露在空氣環境下之不鏽鋼材的抗蝕。

(三) 探討 ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於室溫環境中之穩定性

將 ppHMDSZ 薄膜儲存於人工海水中兩個月內，薄膜疏水性與抗腐蝕性會下降並在 31 天時達穩定，水接觸角約為 72 °，腐蝕下降比例維持在 88 %，在海水中 ppHMDSZ 薄膜仍具穩定性。

(四) 優化 CF_4 電漿對六甲基二矽氮烷薄膜表面改質之工作條件

1. 使用 CF_4 電漿處理優化過後的 ppHMDSZ 薄膜，使表面從疏水改質為親水性，同時在短時間 (0.5、1 min) 處理下，ppHMDSZ 薄膜的抗腐蝕性不會受到明顯影響。推測為 CF_4 電漿中的 F 與 ppHMDSZ 薄膜上的 Si 鍵結，並對薄膜造成蝕刻，然而短時間的處理蝕刻現象尚不明顯。
2. 使用 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr 之 CF_4 電漿，處理前置實驗優化之 ppHMDSZ 薄膜表面 1 分鐘，可維持 ppHMDSZ 薄膜的抗腐蝕性，腐蝕下降比例從處理前之 94.591 %略為下降至 93.991 %。

(五) 探討 CF_4/ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於人工海水中之穩定性

經改質後之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜雖相較於處理前抗腐蝕性略降，但具有更佳的親水與抗腐蝕穩定性，可提升材料的應用價值。

伍、 結論

一、ppHMDSZ/SS 在室溫空氣環境儲存 28 天內具抗蝕與疏水穩定性，此特性可應用於暴露在空氣中之不鏽鋼防腐。

二、ppHMDSZ/SS 儲存在海水 56 天後，水接觸角下降並穩定地維持於約 72°，腐蝕下降比例仍具約 86%，良好穩定性可應用於海水中材料抗腐蝕。

三、優化 CF_4 電漿，以流率 10 sccm、功率 30 W、工作壓力 80 mTorr 之 CF_4 電漿處理 ppHMDSZ 薄膜 1 分鐘，抗蝕性可維持 92 %，且表面改質為親水性，水接觸角從氟化前 94°下降至約 50°至 60°。

四、CF_4/ppHMDSZ 薄膜儲存於人工海水中 28 天，親水性與抗腐蝕性皆較氟化前展現更佳穩定性。腐蝕下降比例在海水中雖會略低於 ppHMDSZ/SS，CF_4/ppHMDSZ 薄膜之穩定性卻使其具有更高應用價值。

五、ppHMDSZ 薄膜與 CF_4/ppHMDSZ 薄膜表面皆具有抗蛋白質沾黏能力，可作為生醫材料應用。

六、本實驗優化出兩種性質之抗腐蝕薄膜，分別為疏水且具良好抗蝕性的 ppHMDSZ 薄膜，與經 CF_4 改質後的親水 ppHMDSZ 薄膜，且分別皆在空氣室環境與海水皆具良好親、疏水性和抗腐蝕穩定性，長時間儲存仍有穩定腐蝕下降比例，薄膜亦具抗蛋白沾黏之表面性質。CF_4/ppHMDSZ 薄膜的親水性質，使抗腐蝕薄膜之應用價值擴展至不同環境中不鏽鋼防腐需求。

陸、 未來展望

一、使用 ESCA 定量分析經過 CF_4 處理後薄膜表面化學結構的改變，探討 CF_4 電漿處理對抗蝕性與疏水性之影響與其表面化學結構之關聯。

二、將沉積 ppHMDSZ 與 CF_4/ ppHMDSZ 之不鏽鋼材料，與同為市面運用範圍廣之金屬材料鈦，進行抗腐蝕性之比較。

柒、 參考文獻資料

1. 陳正平 (2014)。淺談「鋼材腐蝕類型與防蝕方法」。技師報。
2. Wei-Ting Ting, Ko-Shao Chen, Meng-Jiy Wang. (2021) Dense and anti-corrosion thin films prepared by plasma polymerization of hexamethyldisilazane for applications in metallic implants. *Surface and Coatings Technology, vol 410.*
3. 維基百科：腐蝕。
4. 金宏毅 (1985)。金屬腐蝕概述。
5. 羅俊雄 (1994)。細菌腐蝕的原因與防治。*防蝕工程第八卷第三期（149-155）。*
6. 吳勇霖 (2004)。電解沉積氫氧基磷灰石/奈米碳管複合鍍層之特性研究。
7. 何鎮揚 (2009)。生物陶瓷。
8. Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials (Basel), 12(3), 407.*
9. M.C.P. Brugmans, S.H.M. Söntjens , M.A.J. Cox, A. Nandakumar , A.W. Bosman, T. Mes , H.M. Janssen , C.V.C. Bouten, F.P.T. Baaijens, A. Driessen-Mol. (2015) Hydrolytic and oxidative degradation of electrospun supramolecular biomaterials: In vitro degradation pathways. *Acta Biomaterialia, vol 27,* 21-31.
10. 精志科技。接觸角原理。
11. 王怡婷 (2005)。 超疏水表面之製備及其學理研究。
12. 莊東漢 (1990)。電化學原理於腐蝕研究上之應用。*防蝕工程第四卷第三期（14-28）。*
13. 劉佳杰 (2009)。The Study of Metal Film Strength of Surface Layer and Electric Properties with Composite Bipolar Plate for Fuel Cell.
14. Wei-Ting Ting, Ko-Shao Chen, Meng-Jiy Wang. (2021) Dense and anti-corrosion thin films

prepared by plasma polymerization of hexamethyldisilazane for applications in metallic implants. *Surface and Coatings Technology, vol 410.*

15. Hao-Min Huang, Chien-Hung Liu, Vincent Lee , Chiapyng Lee, Meng-Jiy Wang. Highly sensitive glucose biosensor based on CF_4-plasma-modified interdigital transducer array (IDA) microelectrode.
16. Jin Huiliang, Zheng Nan, Deng Wenhui , and Chen Xianhua. Research on the chemical reaction in CF_4 plasma during fused silica processing.
17. Tessei Kawano, Meng-Jiy Wang, and Yoshito Andou. (2022) Surface Modification of a Regenerated Cellulose Film Using LowPressure Plasma Treatment with Various Reactive Gases. *ACS Omega 2022, 7, 44085−44092.*
18. Hengky Kurniawan, Jinn-Tsyy Lai, Meng-Jiy Wang. Biofunctionalized bacterial cellulose membranes by cold plasmas.

【評語】052406

本作品是延續性研究工作，透過電漿沉積法(真空電漿與 CF_4 電漿)將「氟化聚矽氮烷」於不鏽鋼表面形成防鏽膜。延續過去研究其在室溫下的行為至其在海水中的抗腐蝕特性。採用 CF_4 電漿改質不鏽鋼材之表面，所生成聚矽氮烷薄膜可提升不鏽鋼材之抗蝕性，同時，可改質優化其表面親水性。藉由浸泡模擬人體體液中之實驗結果發現，得到最佳化製程條件。研究動機清楚，結果可發展為風機水下結構之抗蝕材料，其親水表面特性亦可應用於金屬醫材。摘要對於研究目標的敘述清楚，想要獲得表面親水性(接觸角小)且抗腐蝕能力佳之薄膜。作品內容運用很多圖與表格呈現，數據完善，容易瞭解。實驗結果顯示 CF_4/ppHMDSZ 的薄膜較好，但作品報告內容仍有些錯誤(例如第 17 頁)，也未說明不同電漿所造成效應的機制。此外，對於電化學儀器特性和腐蝕電流意義的解釋亦不多；未能呈現經過 CF_4 處理後薄膜表面化學結構有何改變之資料，進而解釋改變親疏水性機制，宜再深入探討 CF_4 電漿處理對抗蝕性與親水性之影響與其表面化學結構之關聯。

作品簡報

以電漿沉積氟化聚矽氮烷
優化不鏽鋼材表面性質及其應用性之研究

簡介

不鏽鋼材 (SS) 是當代重要金屬材料，被廣泛運用於各領域，例如海水中的風力發電機基座，然而長期置於鹽類溶液中，即使是不鏽鋼，其抗蝕效果也有限。**電漿聚合六甲基二矽氮烷 (ppHMDSZ)** 已被證實可在模擬體液中提升材料抗腐蝕性，並使表面呈**疏水** [2]，然而對於薄膜穩定性及在海水中的應用尚未有更進一步之研究。我們的研究透過在 ppHMDSZ 薄膜上增加 **CF_4 電漿氟化處理**，使薄膜表面**改質為親水性**，同時具備更佳抗蝕**穩定性**，將薄膜應用面從生醫材料拓展至海水中的鋼材，令便宜且擁有高機械強度的 304 不鏽鋼材能具備比 316 不鏽鋼與鋁金屬更佳的抗蝕性，可作為海水中的新興抗蝕材料，具極佳的發展潛力。

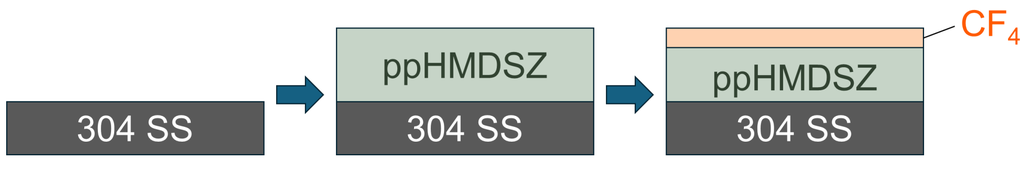


圖1　電漿沉積/ 表面改質示意圖

研究目的

- 優化 ppHMDSZ 沉積與 CF_4 電漿改質薄膜表面的參數
- 探討改質薄膜後，不鏽鋼材的親疏水性與抗腐蝕性變化
- 探討 ppHMDSZ 與 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜長時間儲存於於室溫與模擬海水中的穩定性
- 比較經過沉積後之 304 不鏽鋼與市面上現有抗蝕材料之抗腐蝕性

研究方法與文獻探討

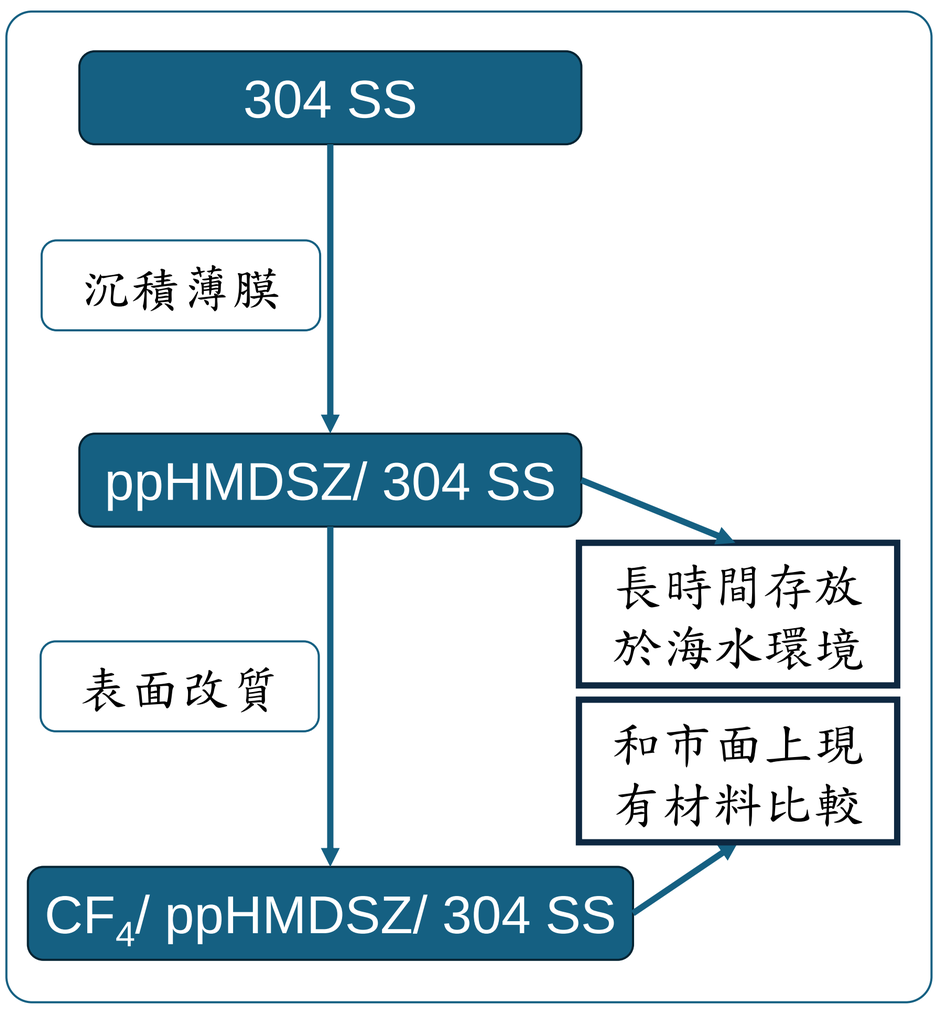


圖2 研究流程圖

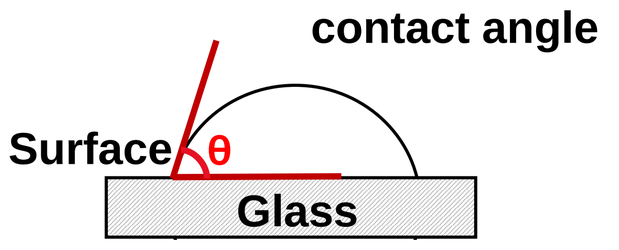


圖3 水接觸角示意圖

藉由水接觸角可判斷材料親疏水性：

- 親水：$10^\circ < \theta < 90^\circ$
- 疏水：$90^\circ < \theta < 120^\circ$

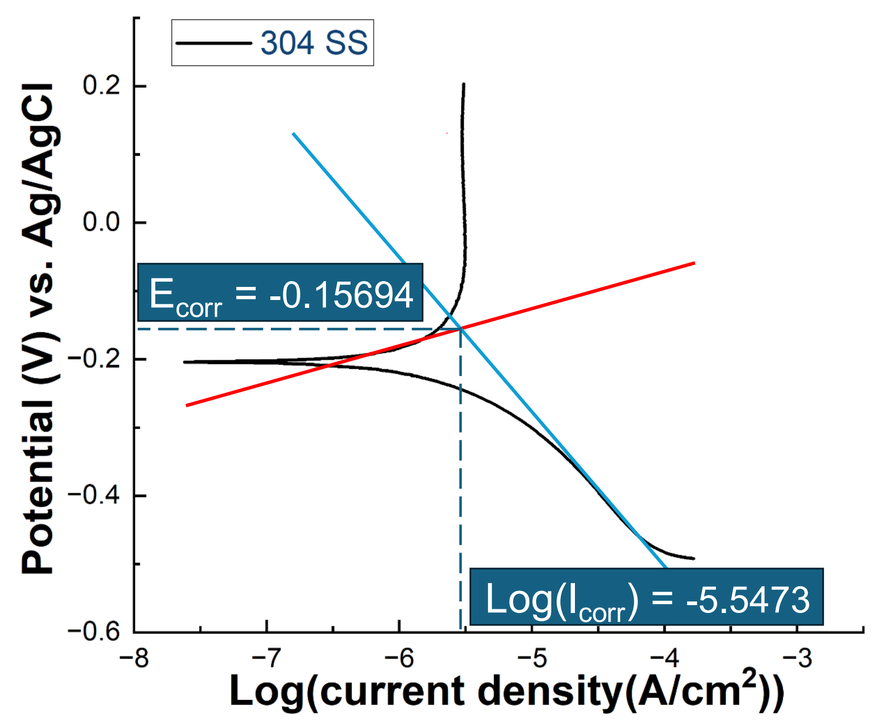


圖4 塔佛曲線與塔佛外插法

- 腐蝕電流密度 (I_{corr}) 越低，代表材料抗腐蝕性越佳

研究結果與討論

前置研究：ppHMDSZ 薄膜可提升疏水性與抗腐蝕性

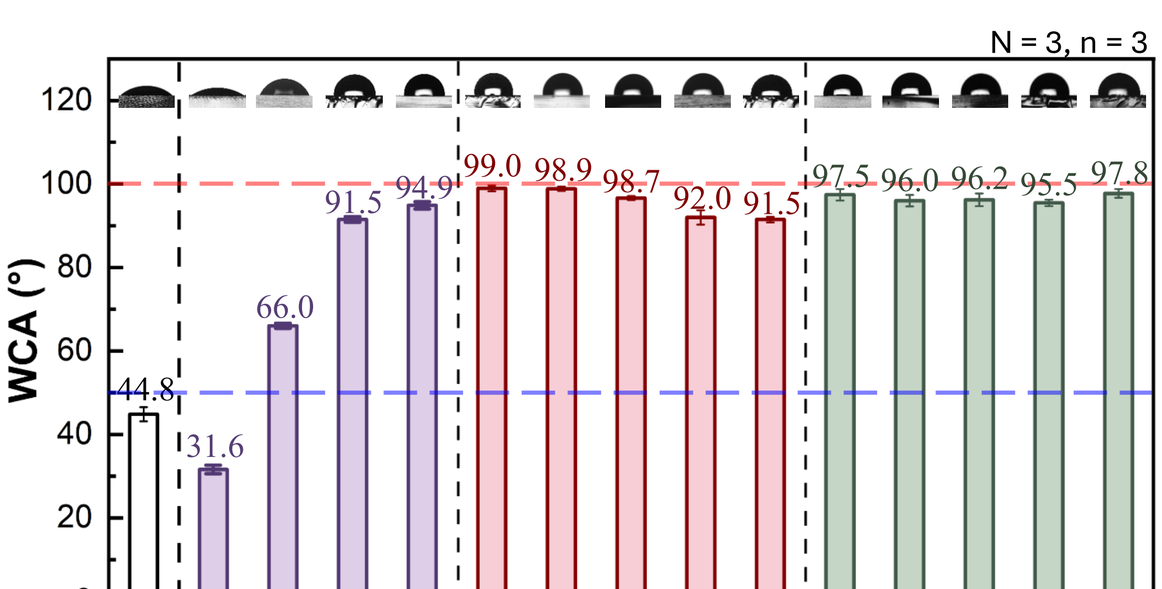


圖5 不同工作條件之水接觸角：ppHMDSZ/ glass

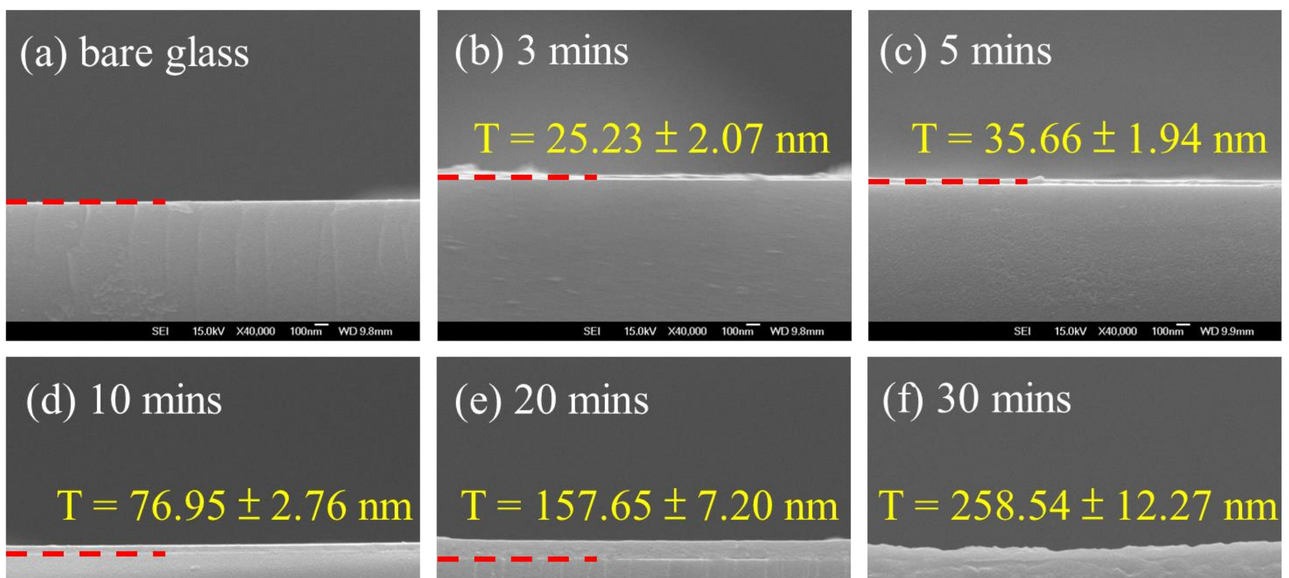


圖6 不同沉積時間下橫切面：T= ppHMDSZ 薄膜厚度

(a) 文獻 [2]　　**(b) 本研究**

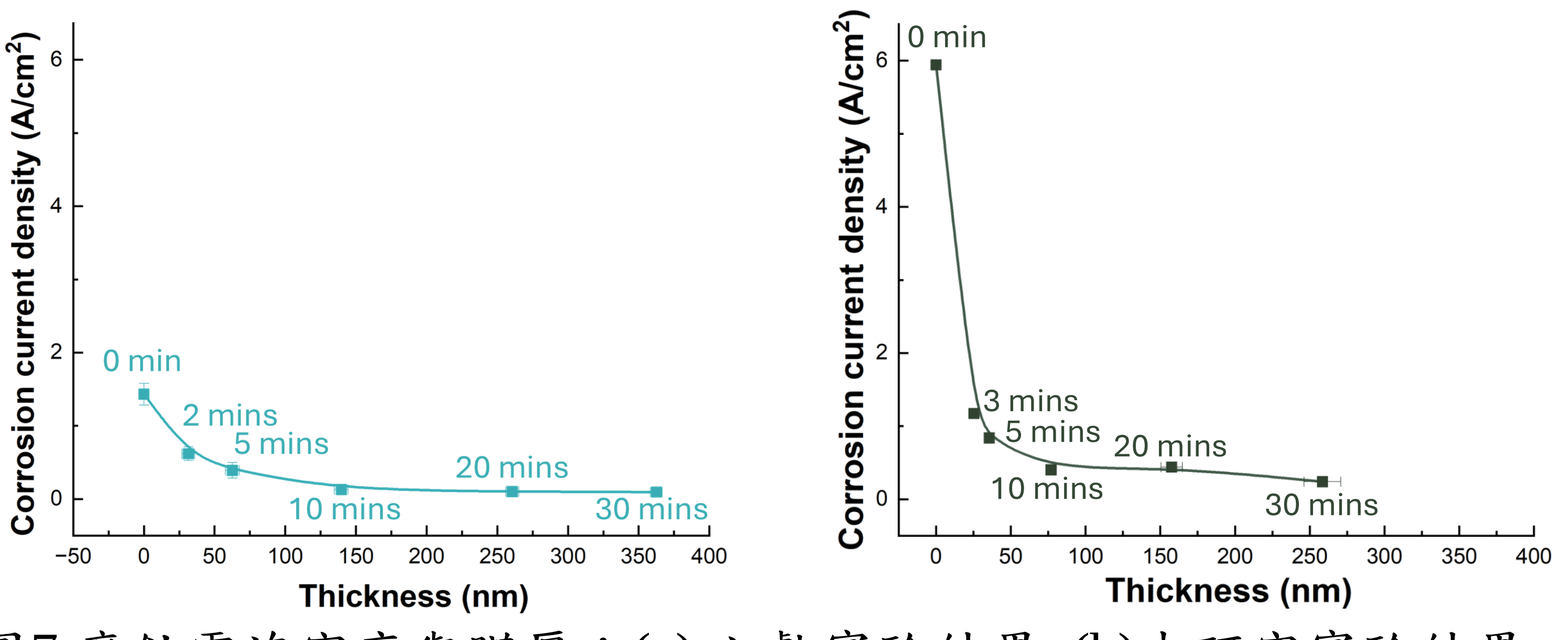


圖7 腐蝕電流密度與膜厚：(a) 文獻實驗結果, (b)本研究實驗結果

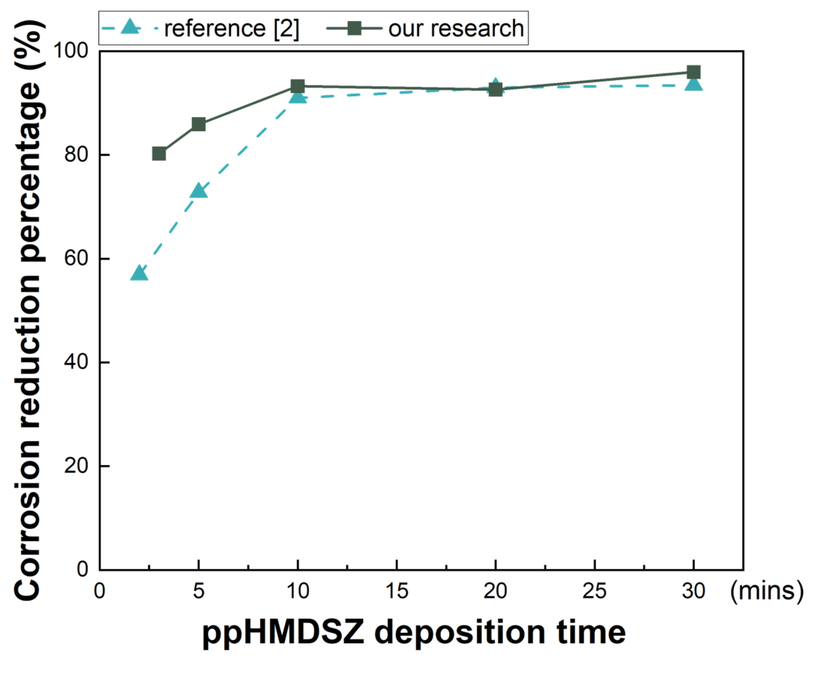


圖8 文獻與本研究之腐蝕下降比例

- 與文獻相比，本研究優化的 ppHMDSZ 薄膜抗蝕性更佳。
- ppHMDSZ 薄膜可提升基材疏水性，水接觸角從 44.8°上升至 97.8°。
- 以 60 mtorr 單體壓力、30 W 功率、沉積 30 mins 之 ppHMDSZ 薄膜為優化後的最佳沉積條件。

儲存於室溫空氣環境 28 天，ppHMDSZ 薄膜維持良好疏水性與抗腐蝕性

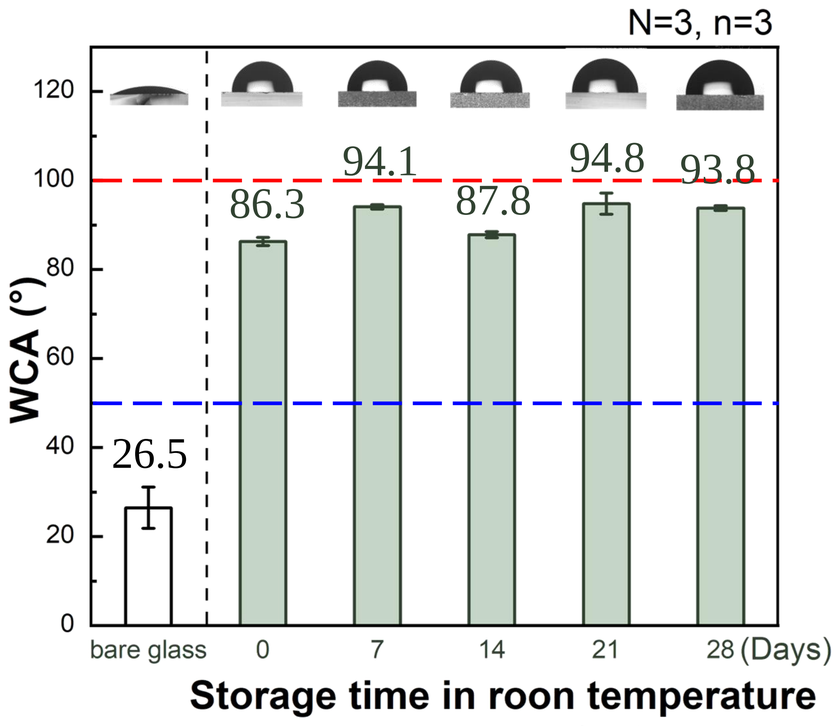


圖9 室溫環境中，不同儲存時間的 ppHMDSZ 薄膜水接觸角

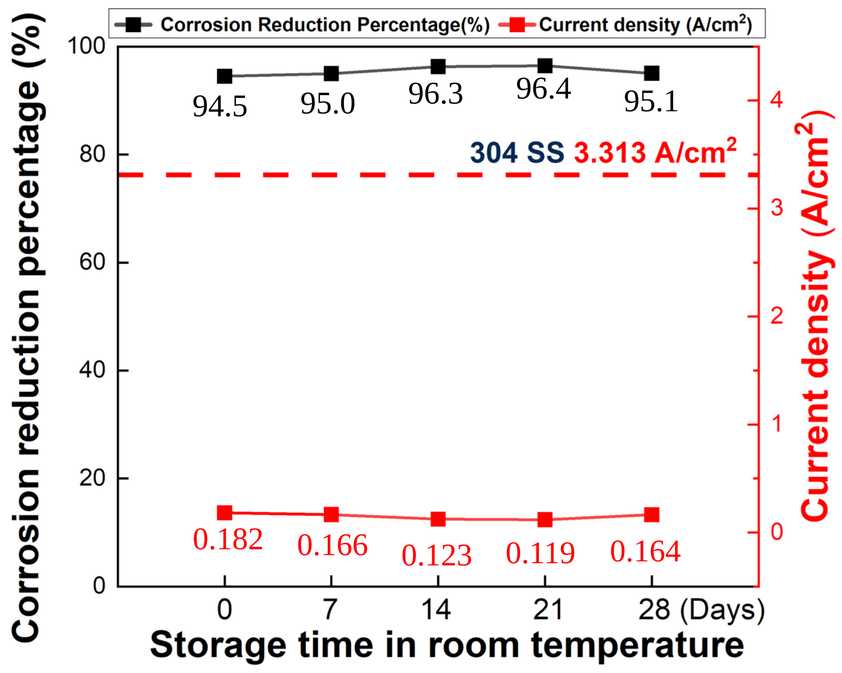


圖10 室溫環境中，不同儲存時間的 ppHMDSZ 薄膜腐蝕電流密度與腐蝕下降比例

- 儲存在室溫環境下28 天，ppHMDSZ 薄膜表面仍維持良好疏水性，水接觸角約 90°。
- 儲存 28 天內，ppHMDSZ 薄膜相較於 bare SS，腐蝕下降比例穩定維持約 **95 %** ，即存放四週後薄膜具良好抗腐蝕性。

ppHMDSZ 薄膜於海水中具良好抗腐蝕性，長期儲存於海水中具穩定性

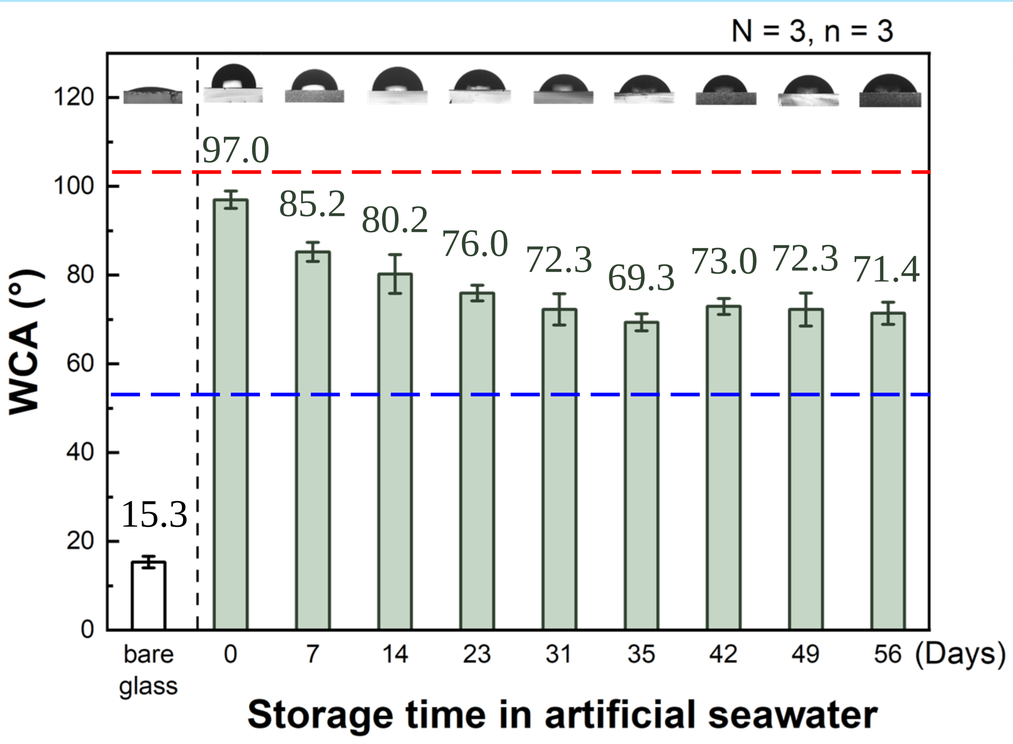


圖11 儲存於海水不同時間之 ppHMDSZ 薄膜水接觸角

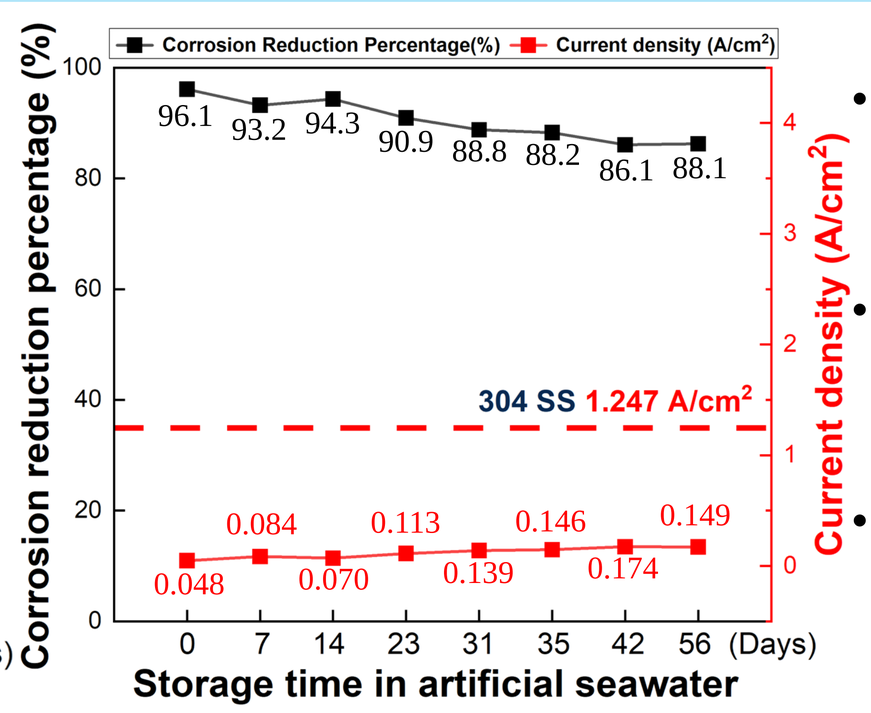


圖12 儲存於海水不同時間之 ppHMDSZ 薄膜腐蝕電流密度與腐蝕下降比例

- 薄膜表面親水性隨儲存於海水時間延長而上升，56 天內水接觸角從 97.0° 下降至 71.4°。
- Day 0 之 ppHMDSZ 薄膜使不鏽鋼在海水環境增加 96% 腐蝕下降比例。
- ppHMDSZ 薄膜相較於bare SS，儲存於海水**八週後仍具約 90 %** 的腐蝕下降比例，此薄膜在海水中可有效長期保護不鏽鋼，具良好穩定性。

以 CF_4 電漿處理 ppHMDSZ 薄膜，可維持薄膜抗腐蝕性，並將表面改質為親水性

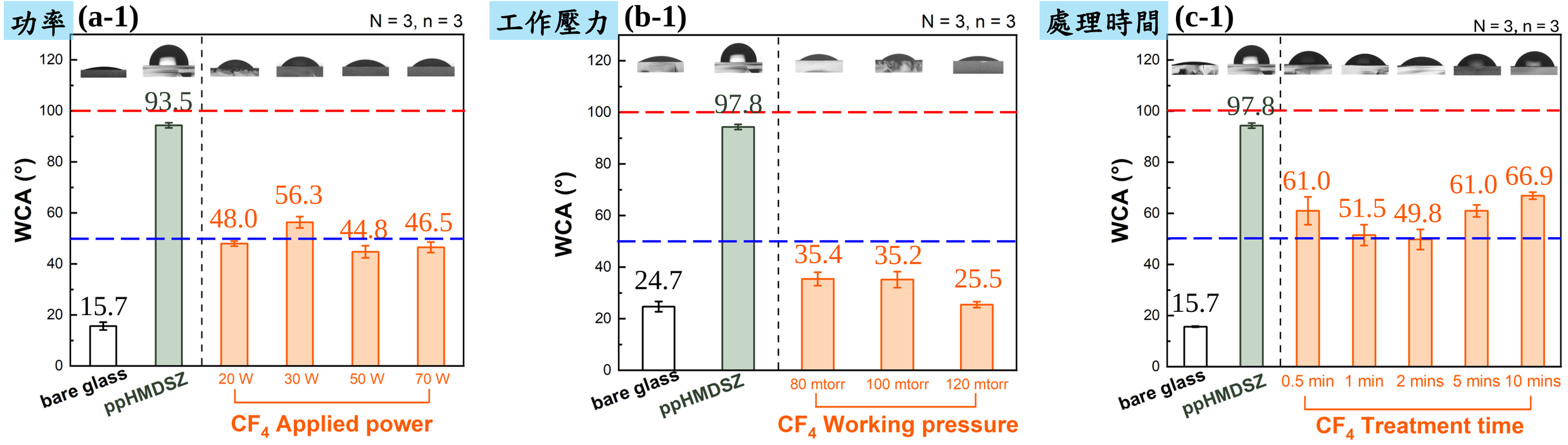


圖13 不同 CF_4 電漿參數對 ppHMDSZ 薄膜表面親疏水性之影響: **(a-1)**不同功率, **(b-1)**不同工作壓力, **(c-1)**不同處理時間

- 經不同參數之 CF_4 電漿表面處理後，ppHMDSZ薄膜水接觸角自約 95°下降至 25°～ 60°，疏水性改質為**親水性**。

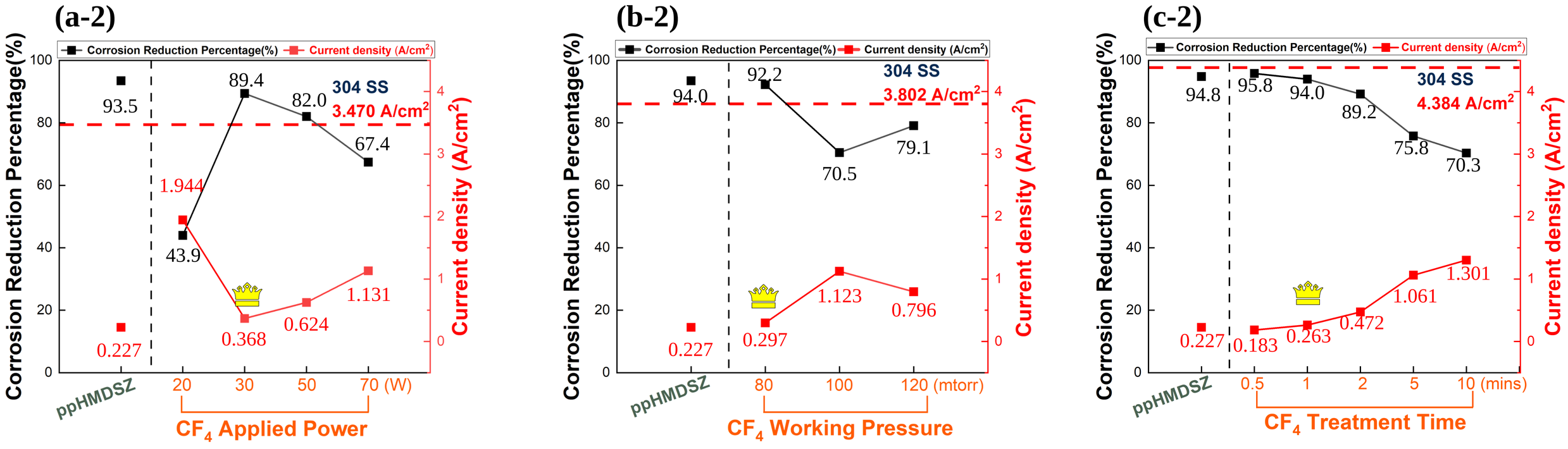


圖14 不同 CF_4 電漿參數處理後之 ppHMDSZ 薄膜腐蝕電流密度與腐蝕下降比例：
(a-2)不同功率, **(b-2)**不同工作壓力, **(c-2)**不同處理時間

- **(a-2)**、**(b-2)**中，以 30 W 功率與 80 mTorr 工作壓力 CF_4 電漿處理後，能最有效維持 ppHMDSZ 薄膜抗腐蝕性，腐蝕下降比例約 90 %。
- **(c-2)** 中，以前兩項結果中優化之 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜。0.5 分鐘與 1 分鐘處理使腐蝕下降比例維持與處理前相近，約 95 %。考量電漿穩定性，最終挑選 1 分鐘為優化處理參數。
- 以最佳抗蝕性與電漿穩定性優化 CF_4 參數為 **30 W 功率、80 mTorr 工作壓力處理 1 分鐘**，並改質表面為親水性。

CF_4/ ppHMDSZ 薄膜於海水中具良好抗腐蝕性與親水穩定性

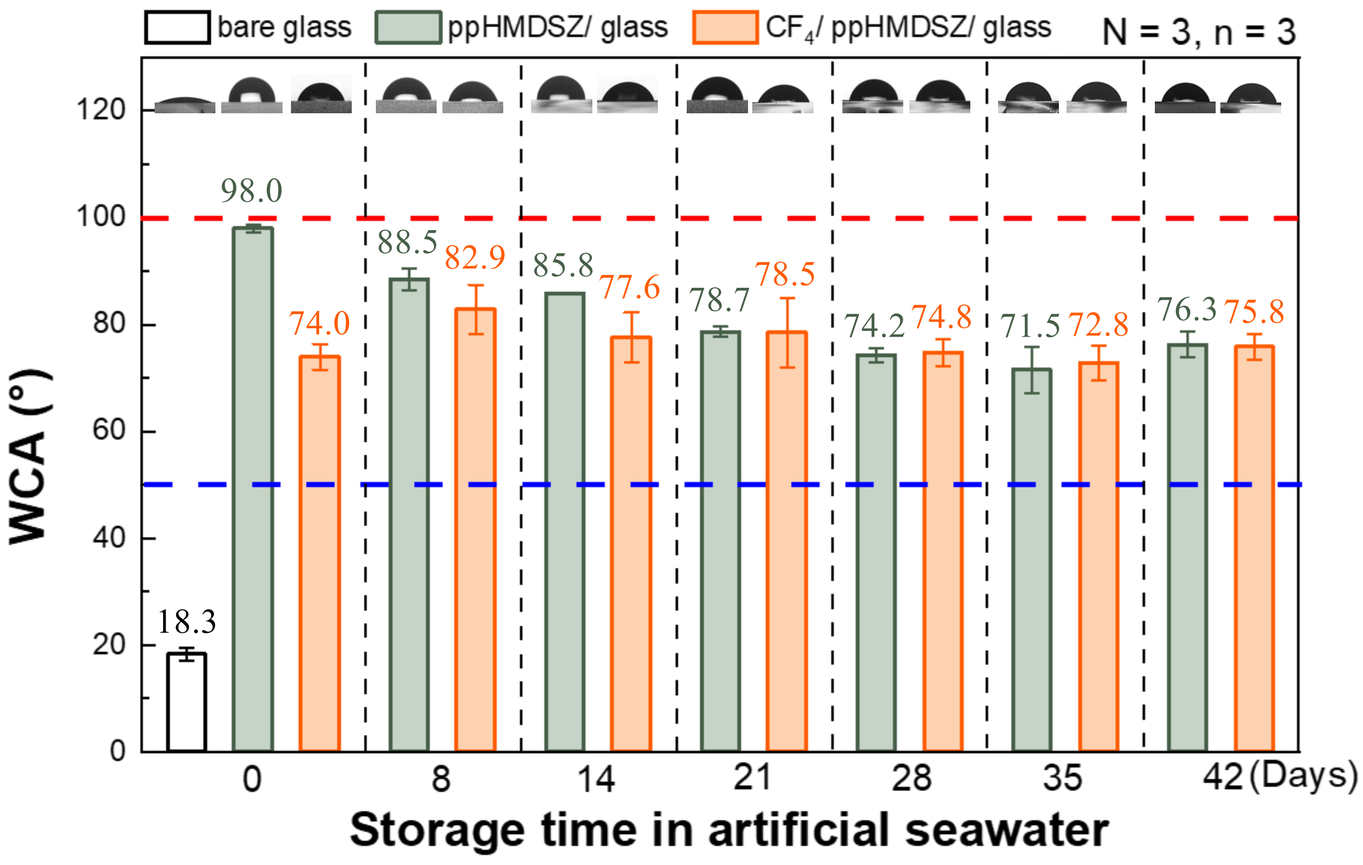


圖15 儲存於海水不同時間之 CF_4/ ppHMDSZ 與 ppHMDSZ 薄膜水接觸角

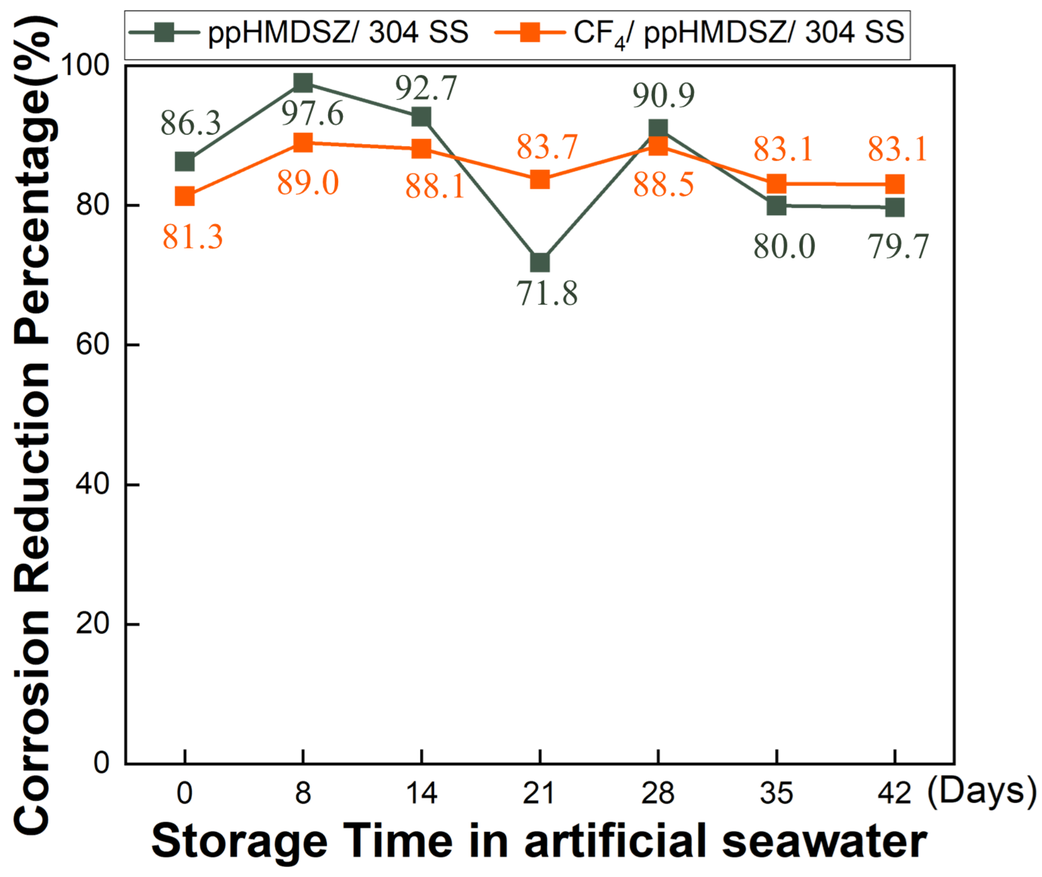


圖16 儲存於海水不同時間之CF_4/ ppHMDSZ 與 ppHMDSZ薄膜腐蝕下降比例

- 相較於氟化前之 ppHMDSZ 薄膜在四週內水接觸角持續下降，CF_4/ ppHMDSZ 薄膜展現更穩定的親水性。
- Day 0 的結果中， CF_4/ ppHMDSZ 薄膜可在海水中使不鏽鋼材具良好抗腐蝕性，腐蝕下降比例為 81.3 %，略低於未改質前之 ppHMDSZ 薄膜。
- 氟化後之 **CF_4/ ppHMDSZ 薄膜**在海水中具**更穩定**之長時間抗腐蝕性。

沉積薄膜後之 304 不鏽鋼，較市面上抗蝕材料具更佳抗腐蝕性

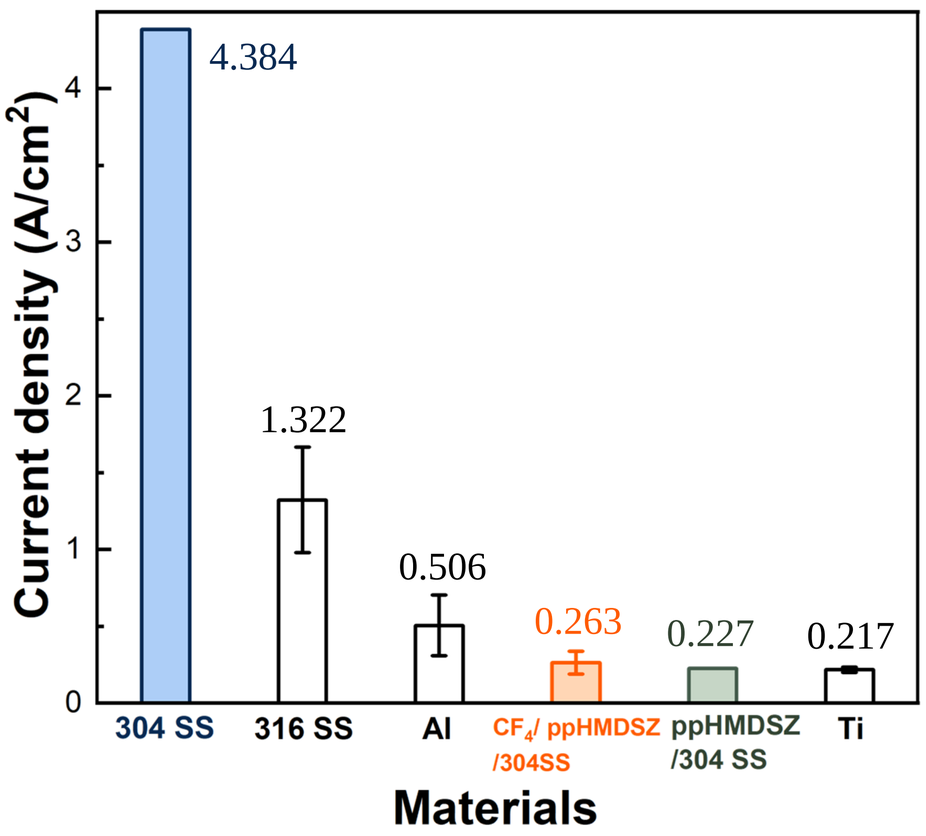


圖17 ppHMDSZ/ 304 SS、CF_4/ ppHMDSZ / 304 SS與不同材料之腐蝕電流密度

- 海水中普遍使用具有良好抗腐蝕性但昂貴的鋁合金與鈦合金作為材料，而 316 不鏽鋼則因其優異抗蝕性常見於生醫材料。
- ppHMDSZ 薄膜與 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜，可使 304 SS 具有比 316 SS、Al 金屬更佳的抗腐蝕性。
- 304 不鏽鋼在沉積薄膜之後，其**抗蝕性可提升至接近 Ti 金屬**、具有良好的機械強度與低廉的成本、更可隨使用需求選用疏水的 ppHMDSZ 或親水的 CF_4/ ppHMDSZ，應用價值極高。

結論

結論與應用

- 疏水性 ppHMDSZ 薄膜最佳沉積條件為：60 mtorr 單體壓力、30 W 功率、 30 mins 沉積時間。
- 親水性 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜最佳改質條件為：30 W 功率、80 mtorr 工作壓力、1 min 處理時間。
- 兩薄膜於海水環境中皆具良好穩定性，但氟化處理後之 **CF_4/ ppHMDSZ 薄膜穩定性更佳**。
- 沉積後之 304 不鏽鋼，具備比 316 不鏽鋼、鋁金屬更加的抗蝕性，且擁有**價格低廉**、**高機械強度**等優點，更可隨使用需求**調控表面親疏水性**，可作為海水中抗蝕金屬材料的新選擇。



圖18 親水 CF_4/ ppHMDSZ/ 304 SS 和疏水 ppHMDSZ/ 304 SS 展現**相當於鈦金屬**的抗腐蝕性

未來展望

- 以 ESCA 分析薄膜，探討經 CF_4 改質後，ppHMDSZ 薄膜表面化學結構改變與薄膜性質的關係。
- 將細胞培養於 ppHMDSZ 與 CF_4/ ppHMDSZ 薄膜上，探討薄膜的生物相容性，以應用於金屬生醫材料抗腐蝕。

參考文獻

[1] (2024) 探討電漿沉積六甲基二矽氮烷與四氟化碳對材料疏水性與抗腐蝕性之影響。
[2] Wei-Ting Ting, Ko-Shao Chen, Meng-Jiy Wang (2021) Dense and anti-corrosion thin films prepared by plasma polymerization of hexamethyldisilazane for applications in metallic implants. *Surface and Coatings Technology, vol 410.* https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126932
[3] Liqin Wang, Zhiming Gao , Yingjie Liu et al. (2018) Effect of Temperature on Corrosion Behavior of X65 Steel in Simulated Deep Sea Environment. *International Journal of Electrochemical Science, Vol 14, 161-172.* https://doi.org/10.20964/2019.01.29

所有圖表皆由作者繪製