

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

### 1-1-1 生醫材料簡介

隨著時代之進步，人類的壽命也隨之延長，然而病痛、衰老、意外事故的發生，造成人體某些機能產生障礙，情況輕微者，可藉由人體自身的免疫再生系統及藥物而復原，重者則須以醫療方式來取代或修補原有的組織或器官，以恢復其應有的機能。基於以上背景促使人類開始發展各種的生醫材料<sup>[1]</sup>(Biomaterials)。

廣義的生醫材料被認定為使用於功能性器官、臟器，或量測、醫療儀器等各種與醫學相關的材料，狹義而言則是指用以代替人體部份的組織與功能，而與體液有所接觸或作用的材料。對於生醫材料，一個比較廣義的定義為：任何物質的組合（藥物除外），不論是天然或合成，只要能對人體的整個或部份組織器官提供某段時間的醫療、增大或置換的效果，即稱生醫材料。軟組織方面的研究有人工心臟、瓣膜、血管、皮膚等，而硬組織則以骨骼、牙齒的由於生醫材料應用於生物體內，會與體液或其他組織接觸，因此於選擇生醫材料時，除了考慮材料本身的性質外，還須注意材料於生物體內的適應性，所以一個理想的生醫植入材料應具備以下條件：(1)無毒性、無刺激性、無血栓性、不發炎、不被排斥等，不會對生物產生有害作用。(2)具有生物親和性，能與生物體作緊密的結合。(3)機械性質必

須符合人體的要求，有足夠的強度及耐磨耗性。(4) 能長期植入生物體內，有良好的抗蝕性。(5) 易於成形、加工、造價低。

### 1-1-2 生醫材料的分類

生醫材料的分類有許多不同的依據，若依照材料本身的特性可分類如下：

#### (一)金屬材料：

具有高強度、高韌性與耐磨耗性，且具有優良的加工性，因此可用來作為骨架材料或關節材料，如316L 系不鏽鋼、鈷鉻合金、鈦合金等。而其缺點則是與生物組織差異太大、高密度且在人體體液中會因疲勞、腐蝕，而造成離子的釋出，如鋁離子會影響腦與造成阿茲海莫氏腦脊髓症，鉻離子則較具毒性，會使肝臟和腎臟產生病變並具致癌性，釔離子有很強的毒性效應，並影響酵素系統，且高溶解度更會增加其毒性。因此金屬植人物須經過表面處理，以增加其抗蝕性。

#### (二)高分子材料：

易加工、耐腐蝕、密度與人體組織相近，且有足夠的彈性以配合人體組織活動所產生的形變，如矽樹脂、高密度聚乙烯、PMMA 等。但是其機械強度不足以用於承重之處，會隨時間退化及在製造時聚合反應所遺留下來的單體(monomer)是其缺點。

#### (三)陶瓷材料：

具有高強度、抗腐蝕性、抗壓強度、良好的生物相容性但是受限於韌性不足、製作不易，現多用於牙齒及骨骼方面的植入物，如氧化鋁、氧化鋯、氫氧基磷灰石、磷酸三鈣、磷酸鈣系玻璃等。若依照它們於生理環境內的化學活性來分類，則可分為以下三類：

(1) 惰性材料(inert)：

例如氧化鋁、氧化鋯。它們的特性是在體內生理環境下，縱使長時間的接觸，也不會產生化學變化。其間偶有材料變質或化學變化，然其量甚微，十分容易經由人體的新陳代謝作用機制來控制排出體外。

(2) 可吸收材料(absorbable)：

天然骨頭的礦物質能因為骨細胞的作用不斷的沉積、流失或再吸收(resorption)，再吸收指的是礦物質的溶解、再吸收回體液。因此，以其相似性而言，可吸收性生醫陶瓷是一很好的骨科植入材，此類材質在植入後，破骨細胞(osteoclast)的活動能使植入物不斷改形(remodeled)，且最後被類骨質(osteoid)所取代，在此之後便沒有生物相容性的問題。然而此類材料的缺點是在改形過程中，植入物的機械強度減低，可能會造成破壞(failure)，故必須予以暫時固定，日後再拆除。另一大限制為材料的組成須是人體原有的生理成分，因為再吸收過程中會有大量的離子由材料中適放出來。

燒石膏(plaster of paris)是再吸收速率很高的陶瓷材料，於狗的動物實驗中比天然的骨移植還快<sup>[2]</sup>；而且植入後引起的組織反應溫和，不會引來巨大

細胞(foreign body giant-cells)。缺點在吸收速率變化大和機械強度欠佳，使用途大受限制。

磷酸鈣類(Ca-P)亦有優良的再吸收性，包括磷酸鈣(CP)、三磷酸鈣(TCP)、四磷酸鈣(TECP)及氫氧基磷灰石(HAp)等，這類材料的壓縮強度約30.0MPa，可應用於非負荷的用途。

### (3) 表面活性材料(surface active)：

例如生醫玻璃、氫氧基磷灰石等。此等材料的表面能夠與生理環境進行選擇性的化學變化，導致移植材料表面與附近生理組織間，形成化學鍵結。如此不但可幫助植入材料與生物組織間的定位，並可保護材料免於變質，或進行逐步取代。



### (4) 複合材料(composite)：

如將生物活性材料覆蓋在金屬、高分子、或高強度陶瓷材料上，主要是以金屬的高強度結合陶瓷的組織親和性及優良的生物適應性，可結合不同材料的優點，但是缺乏固定的製程及長期使用的穩定性。

### (5) 天然材料(natural)：

如自體或他人的骨骼，與人體成份最為接近，但是加工及取得不易。

## 1-1-3 鈦合金

鈦屬於過渡金屬，其原子序為22，原子量47.9，熱傳導性、熱膨脹係數及導電率均低，鈦有兩種同素異構的相，一種為低溫穩定的 $\alpha$ 相，為六方最

密堆積結構(HCP， $c/a=1.587$  )，另一種為高溫穩定的 $\beta$ 相，具有體心立方的結構(FCC， $a=3.32\text{\AA}$  )，兩相的轉變溫度約為880 $^{\circ}\text{C}$ ，其融點高達1660 $^{\circ}\text{C}$ 。鈦金屬在許多方面具有一般金屬所沒有的優點甚多，比如優良的生物相容性，在醫學上被廣泛的應用在骨科、牙科植體及整形外科上，另外由於它的密度低( $4.512 \text{ g/cm}^3$ )及極佳抗蝕性<sup>[3]</sup>，超高度的強度、重量比及耐高溫，是良好的太空材料，又因其低的彈性係數(Low modulus of elasticity)，以Ti-6Al-4V而言，其彈性係數為 $16.5 \times 10^6 \text{ psi}$ ，比鋁高( $10.2 \times 10^6 \text{ psi}$ )，比銅低( $18.8 \times 10^6 \text{ psi}$ )，對航太工業來說，幾乎不可能沒有它，對牙科植體而言，更是完全仰賴鈦及鈦合金(Ti-6Al-4V)，表1-1<sup>[4]</sup>與表1-2<sup>[4]</sup>為幾種不同的金屬與鈦及鈦合金之比較對照，可幫助了解其物理性質。

表1-1<sup>[4]</sup> 鈦及鈦合金與其他常用金屬密度、熔點之比較

Element	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Melting Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Boiling point ( $^{\circ}\text{C}$ )
Tungsten	19.25	$3410 \pm 20$	5930
Mercury	13.546	-38.4	357
Silver	10.49	961	2210
Zinc	7.13	419.50	906
Titanium Grade I~	4.50~4.54	$1668 \pm 10$	3260
Ti-6Al-4V	4.43	$1660 \pm 14$	3057

表1-2<sup>[4]</sup> 鈦及鈦合金與其他常用金屬機械性質之比較

Metal	Young's Modulus. (In Tension) $10^6$ psi	Bulk Modulus. (In Compression) $10^6$ psi	Shear Modulus. (In Rigidity) $10^6$ psi
Aluminum	10.2	10.9	3.08
Silver	12.0	15.0	4.3
Copper	18.8	20.0	7.01
Iron	22.1	15.9	8.7
Titanium	15.01	15.7	6.61
Ti-6Al-4V	16.5	17	6.02

鈦及鈦合金因極易與氧作用產生一緻密之 $TiO_2$  氧化層，由於此氧化層於人體環境中相當穩定，提供良好的生物適應性，彈性模數與人體骨骼較接近，因而也廣泛的應用在生醫用途，雖然316L不鏽鋼、鈷鉻合金也可以同樣的機制來預防氧化，然而鈦的氧化層對電化學環境更不具活性。故當鈦產生緻密的氧化層，就能防止其下的鈦繼續的腐蝕。其密度較低可減輕病患負擔，且其彈性係數較低可降低與骨骼之彈性係數之差異，以避免應力集中與骨質衰落之現象，因此是目前最受矚目的材料之一。

#### 1-1-4 氢氧基磷灰石(hydroxyapatite, HAp)

生物體骨與牙組織內所含氫氧基磷灰石主要化學式為 $Ca_5(PO_4)_6(OH)_2$ ，氫氧基磷灰石族之化學通式為 $A_{10}(BO_4)_6X_2$ ，是一種六方晶系菱柱體(hexagonal rhombic prisms)，晶格常數為 $a=9.432\text{ \AA}$ 、 $c=6.881\text{ \AA}$ 。

將氫氧基磷灰石沿c軸投影於底面(base plane) 之原子結構圖如圖1-1<sup>[5]</sup>所示。氫氧基離子(hydroxyl ion) 位於投影面之角落，沿著縱軸或平行於c軸(垂直於底面) 等距排列( $3.44\text{\AA}$ )，單位晶胞(unit cell)中含十個鈣離子，其中有六個鈣離子位於氫氧基離子的周圍，氫氧基磷灰石理論鈣磷比約為1.6，密度為 $3.129\text{g/cm}^3$ ，在體液中於正常體溫範圍，pH 值大於4.2 下可以穩定的存在，在升高溫度或是pH 值小於4.2 時，會轉變成其他的磷酸鈣化合物如三鈣磷酸鹽 ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ， Tricalcium Phosphate) 與四鈣磷酸鹽 ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ， Tetracalcium Phosphate)。

HAp 的特性：



- (1)具有良好的生物相容性，不會造成全身性或是局部性的毒性，且不會引起發炎反應或排斥反應。
- (2)與骨頭有強大的結合能力。可與骨頭功能性的合而為一，而不會有纖維組織的包圍，且不會改變正常骨頭之礦化過程。
- (3)在非骨組織，例如在肌肉中，不會誘導新的骨頭生成，也不會刺激骨頭生長加快。
- (4)有特殊的骨傳導( osteoconductive ) 特性，提供一種具引導性生長性質且適於新骨沉積的物理性基質而使骨頭擴散生長進入原來不會生長的區域。

氫氧基磷灰石在生物體中的分解有以下三種因素：

(1)生物體內環境的pH值會影響氫氧基磷灰石的溶解度，氫氧基磷灰石只溶解於酸性環境之下。

(2)生理性的分解，如骨頭即為動態的平衡，而非固定不會改變。

(3)巨嗜作用( phagocytosis )。加速氫氧基磷灰石在生物體中分解的因素有：材料表面積的增加，結晶度降低、結晶的區域大小降低、以及碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ )、鎂離子( $\text{Mg}^{2+}$ )、及鈦離子( $\text{Sr}^{2+}$ )的存在。

而降低氫氧基磷灰石分解的因素有：氟離子( $\text{F}^-$ )，以及 $\beta$ -TCP 的存在。氫氧基磷灰石分解的原理是氫氧基磷灰石的Ca/P 比值為1.67，當Ca/P 比小於1.5 時會造成氫氧基磷灰石溶解，而在Ca/P 比在1.5 至1.67 之間時生物體中的氫氧基磷灰石會吸收鈣而使得Ca/P 比成為1.67 的最穩定狀態。所以當鈣離子的濃度改變時，會破壞氫氧基磷灰石穩定的結構，使得結晶度下降而造成分解。另外，氫氧基磷灰石在高溫下可能會轉變為 $\alpha$ 或 $\beta$ -TCP，而促進分解。

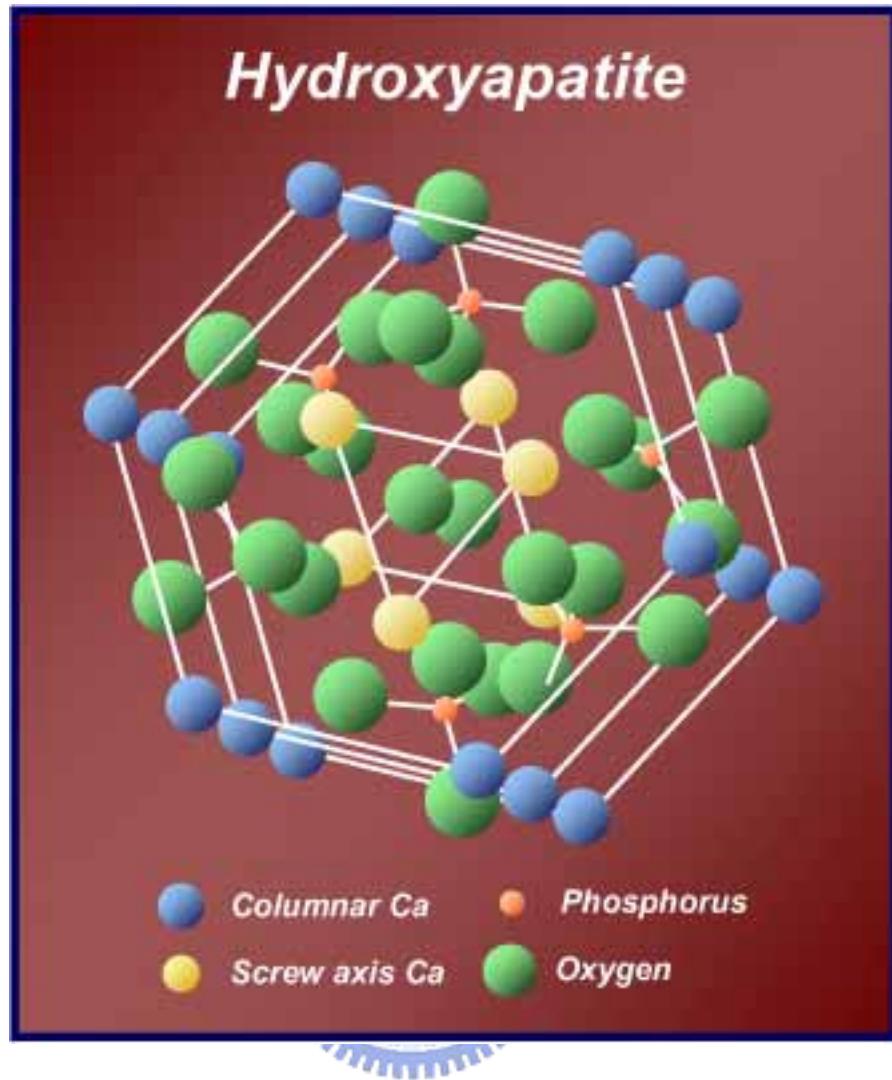


圖 1-1 氢氧基磷灰石之結晶結構<sup>[5]</sup>

## 1-2 氢氧基磷灰石之應用與優缺點

天然骨骼中的礦物質以氫氧基磷灰石為主，由生理溶液(physiological solution) 中的鈣及磷酸根離子結合生成氫氧基磷灰石的過程，比想像中單純的結晶成長過程複雜許多。基本上氫氧基磷灰石的成長證實會受生理液溫度、PH值、各種離子濃度、過飽和度或有機分子之影響，而這些因素又會受到附近細胞組織的控制，因此當控制系統出了問題，不正常部位組織也就會生長氫氧基磷灰石之類的結晶，造成結石或關節炎性質的疾病。

氫氧化磷酸鈣的應用受其機械性質的限制，在臨牀上通常只用於非應力承受部位。所以目前的使用範圍侷限於：

- (1) 粉末狀氫氧化磷酸鈣，做為骨填充物(filling materials)。
- (2) 小型而不承受較大應力之部位，如人工耳骨、面頰骨等。
- (3) 將氫氧化磷酸鈣披覆於金屬表面，改進金屬表面之生物適應性，增加活性。

為了治療骨骼碎裂病人，我們常需要用小而特別形狀之人工取代物。緻密性氫氧化磷酸鈣其機械性質將受成品孔隙度及粒徑大小之影響，由於化學成分及燒結處理條件不同，以致成品的機械強度也有所出入。以抗壓強度為例(compressive strength)，其數值自400MPa 至 970MPa 都有被報導過，與天然骨骼88.3~96.8MPa、牙齒的295MPa、或琺瑯質的384MPa 都要好許多。在氫氧化磷酸鈣的彈性係數方面(elastic modulus)，從30GPa ~ 117GPa 都有報導。雖然上述所提氫氧化磷酸鈣之機械強度優於天然骨骼或牙齒，可是在潮濕的環境與長期的應力下，會導致材料微裂縫之成長，使其機械強度隨著與體液接觸時間而迅速減少，兩週之內可能下降至原有機械強度之30%以下，因而不適合用於取代受應力較大之部位。到目前為止，氫氧化磷酸鈣主要以多孔質顆粒態用於牙科或骨科填充材料、不承受應力之整形外科、披覆於金屬表面做為人工關節組件、或添加陶瓷纖維增加強度用於脊椎等。

### 1-3 研究動機與目的

鈦金屬植體的表面與骨組織的成長與癒合扮演著更重要的角色。因此有許多學者對鈦金屬植體之表面改質有廣泛的研究。而其中最廣為大家注意與使用的表面改質增進骨癒合之方式，是以氫氧化基磷灰石(hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 簡稱HAp)來作為表面披覆材料，其為一種鈣磷酸鹽無機物，是脊椎動物牙齒及骨質的主要成份。人工合成的氫氧化基磷灰石植入人體後，可與骨骼組織形成化學鍵結，不引起毒性，不刺激組織，無致瘤性且兼具引導骨骼向內成長的功能等優點。

過去數十年許多學者致力於在金屬(如鈦，鈦合金，Co-Cr 合金，或不鏽鋼)上披覆鈣磷酸鹽鍍層作為承受負荷之植材，而整個鈣磷酸鹽系列中最受重視的鍍層莫過於氫氧化基磷灰石。因而將氫氧化基磷灰石披覆在金屬基材上的技術應運而生，如離子束促進沉積法(ion-beam-assisted deposition, IBAD)<sup>[6]</sup>、電泳沉積法(electrophoretic deposition)<sup>[7]</sup>、溶膠—凝膠沉積(sol-gel deposition)<sup>[8]</sup>、電漿噴塗法(plasma spraying)<sup>[9]</sup>、陰極電合成法(cathodic electrosynthesis method)<sup>[10]</sup>等。鈦或鈦合金基材因氫氧化基磷灰石鍍層的存在可減少金屬離子釋出，提高骨頭成長速度，加強骨組織與植材鍵結，再加上臨床研究証實氫氧化基磷灰石鍍層表面上有新生骨形成，可改善金屬材的表面生物活性，廣為生醫界採用。但一般生物活性陶瓷的材料往往有強度低與附著力差的缺點，而無法充分的使用在有荷重大狀態的環境，目前

市面上有些標榜鈦合金外層塗佈HAp的植體，稱其與骨結合性可以在更短時間內達到較高之比例，並認為HAp塗層對引導骨生長之能力亦比鈦金屬強，然而HAp與鈦金屬之結合界面至今仍是其弱點，其結合力約只有6至7MPa<sup>[4]</sup>，遠小於咬合力20MPa，植體失敗常發生於此界面之崩裂，因此HAp雖有強化與骨結合之能力，但未來更強的HAp與金屬之結合力的技術開發，仍是必要的，因此如何增強生物活性陶瓷材料披覆鈦或鈦合金基材是極待建立與研究。

奈米碳管具有優良之機械性質，且由Kay Teraoka<sup>[11]</sup>的研究中指出，HAp中含有碳化合物可以增強HAp之抗彎強度與破裂韌性，且奈米材料因體積縮小比表面積增大，故有助於增加複合材料之強度與鍵結，因此我們在本實驗中選擇以奈米碳管作為增強材料。

本研究採用牙科植體中最常用的鈦金屬(ASTM F67)基材為材料，是採取陰極電合成法(cathodic electrosynthesis method) 沉積所須的 HAp/CNTs 鍍層以改善金屬基材的表面性質，再以 SEM、XRD 等方式來分析鍍層的表面型態、橫截面微結構和組成成分分布；並以微硬度試驗機及附著力測試系統測試鍍層之機械性質與附著力；最後在生物相容性方面則以類人類骨母細胞(Osteoblast like cell, MG63)進行細胞培養，觀察細胞生長附著貼附情形與其生物相容性。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 披覆氫氧基磷灰石之方法

#### 2-1-1 電漿噴塗法(plasma spraying)

電漿熔射<sup>[9]</sup>的原理係利用一銅製的噴嘴當陽極，鎢金屬為陰極，導入一高電流、低電壓的電位能後，使兩極間產生電弧。此時通入電漿氣體(Ar、He、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)進入噴嘴，氣體經過此電弧後，部份被游離形成電漿，部份未游離的氣體因此受熱膨脹，伴隨著電漿而形成高速之氣流噴出，在此同時，將粉末送至槍口高溫位置使之熔融，並隨電漿氣流而加速撞擊至粗糙之金屬表面，經急速凝固後與金屬表面產生機械式咬合鍵結，而形成塗層。

#### 2-1-2 燒結法 (sintering)



燒結<sup>[12]</sup>(sintering)是一群粉粒(powder)受壓力成型或是置於一容器內，由於加熱效應，粉粒處於不穩定狀態，為消耗過多的能量使之穩定，而使粉粒彼此結合，而變成堅硬固體的過程。整個燒結的過程只產生物理變化，沒有化學變化，因此反應的前後，物質的成分沒有變化。一般利用高壓將材料於特製的模具中壓製成形，壓製的方法一般是單軸加壓的方式。另外，若要求生胚有較高的強度或較均勻的結構，亦可經由水壓做均壓處理或於燒結時以熱均壓的方式燒結，生胚壓製後於燒結爐中加熱，高溫燒結。

上述兩種方法的優點為製作過程相當快速，但由於氫氧基磷灰石經過高溫熔融後急速冷卻，因此會造成相分解，產生高溫型三鈣磷酸鹽

( $\alpha$ -TCP)、低溫型三鈣磷酸鹽( $\beta$ -TCP)、四鈣磷酸鹽(TP)、氧化鈣(CaO)等雜相，且經熔融後急冷的HAp 覆層會形成較低的結晶度。以下介紹以低溫製程合成HAp之方法。

#### 2-1-3 溶膠—凝膠沉積(sol-gel deposition)

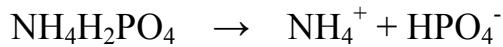
溶膠—凝膠法<sup>[13][14]</sup>即是利用將金屬醇鹽或其它金屬鹽類溶入醇類或其它溶劑中，而後進行水解反應及縮合反應，形成凝膠。再經過表面處理而得到所需之塊材(bulk)或薄膜(film)。該方法包括前驅物的水解、縮合(或膠化)及煅燒三個主要步驟。三價或五價的磷酸酯是最常用來作為前驅物的磷來源。鈣的來源包括硝酸鈣、醋酸鈣、烷氧基鈣等。在水解步驟中，前驅物中的羥基會與烷氧基鈣進行親核取代反應，然後烷氧基與羥基反應成酯類，並離開羥基鈣(Ca-OH)。隨後的膠化步驟(乾燥)讓羥基鈣與磷酸酯反應生成網絡結構。而這時候鈣與磷可以分子層級的方式分散在凝膠中。此凝膠在煅燒時，有機物質被分解並揮發，所以鈣與磷接觸並生成磷酸鈣材料。

#### 2-1-4 電解沉積法(electrolytic deposition)：

此法所披覆的陶瓷鍍層具有(1) 低製程溫度；(2) 附著力佳；(3) 能沉積在多孔或複雜形狀的基材上；(4) 鍍層厚度容易控制；(5) 製程成本較低等優點。

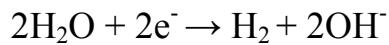
由S. K. Yen等人<sup>[15]</sup>的研究討論中得知，電解沉積氫氧基磷灰石的反應機制如下：

### (1) 解離

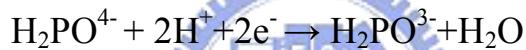
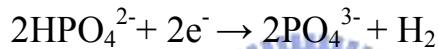
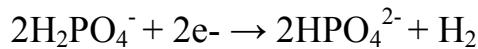
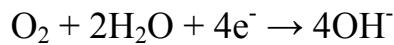


### (2) 陰極還原反應：

主要反應：



次要反應：



### (3) 合成反應：



## 2-2 改善氫氧基磷灰石剝落之方法

氫氧基磷灰石為生物活性陶瓷，因其與動物骨骼成分相似，有利於骨細胞的貼附與成長<sup>[16]</sup>，故被用來被披覆於植入材表面，以改善其鬆脫與腐蝕的問題，但其有強度低與附著力差的缺點，使其在實際使用上受到限制。在近期研究報告中指出，利用混合材料產生不同形式的第二相來改善氫氧基磷灰石的強度及破裂韌性。例如添加高分子膠質或金屬使其兼具強度與韌性，如Xuebin Zheng<sup>[17]</sup>人以電漿噴塗的方式將HAp/Ti之複合鍍層披覆於Ti6Al4V上，當Ti的含量由0%增加至60%，HAp與Ti6Al4V之鍵結強度也由

12.9MPa提升至17.3MPa；此外，添加陶瓷亦具有增強氫氧基磷灰石附著力的效果，其中近惰性的生醫陶瓷如氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦等，不僅可提升氫氧基磷灰石的強度及破裂韌性<sup>[18][19]</sup>，且不會對人體造成危害。如Hae-Won Kim<sup>[20]</sup>等以溶膠—凝膠法於鈦片上披覆氧化鈦作為HAp與基材之間的熱轉換層，並經高溫燒結，實驗結果顯示，與單層HAp鍍層比比較，在經過400°C熱處理後，鍵結強度由22MPa提升至25MPa，若經500°C熱處理後，熱處理後更提升至55MPa。

## 2-3 奈米碳管(carbon nanotube, CNT)

### 2-3-1 奈米碳管簡介



碳原子可形成好幾種不同的化學鍵，目前已發現碳的同素異構物包括：石墨(Graphite)以sp<sup>2</sup>鍵結成具非等向性六重對稱的層狀結構、鑽石(Diamond)以sp<sup>3</sup>鍵構成具有等方向性三維空間結構，硬度是所有礦物中最堅硬及近年來掀起研究熱潮的C<sub>60</sub>(Fullerene)和奈米碳管。

奈米碳管是指由石墨片捲曲成直徑只有幾十奈米，長可達數微米的高長徑比(High-Aspect-Ratio)奈米結構材料<sup>[21]</sup>，由實驗及理論分析顯示該材料，具有優異的電子、機械及結構特性，深具應用潛力，引起學術及產業界的重視。其發展歷史可以追溯至1950年代，太空及航空工業的興起，需要質輕但卻強韌的材料，碳纖維成為熱門的材料，使碳纖維變的更強韌其主要關鍵是在其軸向形成碳六角形網狀結構，當時主要是以高分子為基

礎，連續的製備碳纖維，包括人造絲(Rayon)、聚丙烯晴(Polyacrylonitrile)、PAN、Mesophase Pitch……等，這些研究也刺激了碳鬚晶(Carbon Whisker)的成長，同時其它的鬚晶材料也相繼被發現。當時研究的主要目標為合成完美結晶的碳纖維，以提高其抗破裂化(Crack Propagation)，但是以高分子為基礎所合成的碳纖維一直無法克服其缺陷問題，因此在1960 年代，新的合成技術觸媒化學氣相沉積(CVD)法被提出來改善碳纖維的缺陷，可以得到機械性質更佳的碳纖維。

奈米碳管關鍵性的突破是在1991年Iijima<sup>[22]</sup>用電弧放電法製備C<sub>60</sub>時，由TEM所觀察到的奈米碳管(圖2-1)，此後有關奈米碳管的研究如雨後春筍般的展開，也帶動了奈米科技的發展。

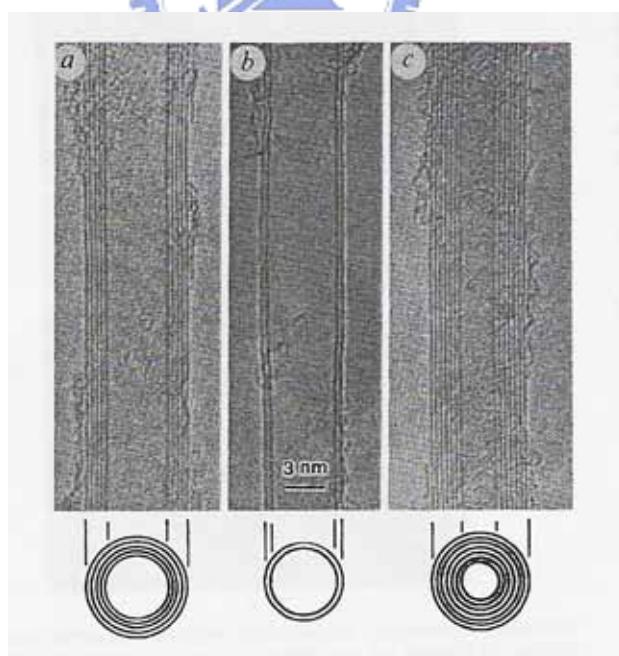


圖2-1 奈米碳管HREM電子顯微結構

目前合成奈米碳管的方法有很多，如電弧放電法、雷射汽化法、觸媒

輔助化學氣相沉積法。其中電弧放電法雖然可大量生產奈米碳管，但是有  $C_{60}$ 、碳粒及非晶質碳產生，需要進一步的純化，然而純化的步驟麻煩且需要的費用高。電射汽化法為製備單層奈米碳管有效的方法，但操作溫度太高且仍有上述的缺點，直到 Yacaman <sup>[23]</sup> 仿六、七十年代氣相成長碳纖維的方法來製備奈米碳管，並於顯微鏡下發現氣相成長奈米碳管與電弧放電法所成長的奈米碳管相同，由於此法可以大範圍在特定位置上成長奈米碳管，並能和半導體技術整合，使得用化學氣相沉積法成長奈米碳管的研究進入了新紀元。

### 2-3-2 奈米碳管的獨特機械性質

 奈米碳管具有很大的機械強度，Overney <sup>[24]</sup> 等人模擬奈米碳管的楊氏係數可達  $5\text{TPa}$ ，其硬度比鋼強 100 倍，但密度卻只有鋼的  $1/6$ 。Wang <sup>[25]</sup> 等人以原子力顯微鏡探針的針尖將多壁奈米碳管壓彎（圖 2-2），根據探針在不同位置所須力的大小，透過一定的模型處理計算得到其楊氏係數平均為  $1.28\text{TPa}$ ，並且具有高彈性應變及高支撑破斷應變。因此，一般預期奈米碳管將是非常好的填充材料，可用來加強複合材料的強度。

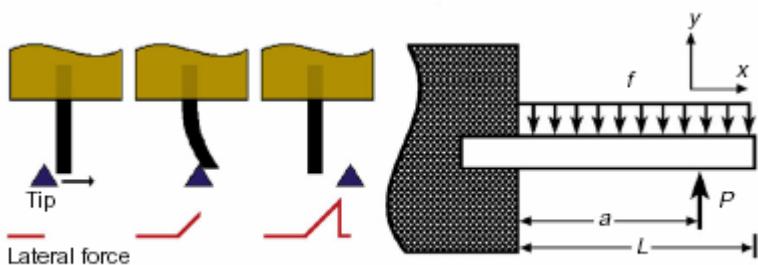


圖 2-2 一端固定一端自由之楊氏係數測量模型

在應用方面，這個新興的材料展示出具有高度潛力在探針應用<sup>[26]</sup>，儲氫材料應用<sup>[27]</sup>與場發射材料應用<sup>[28]</sup>，導因於其特殊的電學性質與及其特別的材料結構。

### 2-3-3 奈米碳管之應用

自從 1991 年奈米碳管由 Iijima 發現以後，對於奈米碳管各種應用的研究如火如荼的展開，其中由於其特別的機械性質，將其應用於複合材料的研究也不在少數。奈米碳管是一種新型碳結構，理論預測其強度大約為鋼的一百倍，且奈米材料因體積縮小比表面積增大，故有助於增加複合材料之強度與鍵結；奈米碳管可作為金屬的增強材料來提高金屬的強度、硬度、磨耗度及磨損性能，L. Y. Wang<sup>[29]</sup> 等以無電鍍法 (electroless plating) 把奈米碳管鍍於中碳鋼表面，實驗證實中碳鋼的摩擦係數隨著奈米碳管重量百分比的增加而減少，而達到自潤滑的效果，如圖 2-3 所示。R. Z. Ma<sup>[30]</sup> 等用熱壓法製造奈米碳管/奈米碳化系陶瓷基複合材料，將奈米碳化矽粉末和奈米碳管在丁醇 (butanol) 中進行超音波震盪分散，並在 2000 、 25MPa 壓力、氮氣氛保護條件下熱壓 1 小時，得到相對密度大於 95% 的奈米碳管/奈米碳化矽塊體複合材料，其抗彎強度與斷裂韌度 (toughness) 比相同條件下製造的奈米碳化矽陶瓷提高了 10%，可能是奈米碳管在基材中增強的同時，又起了增韌作用。Jiwei Ning<sup>[31]</sup> 等亦以熱壓燒結法製造 CNT/SiO<sub>2</sub> 複合材料，將二氧化矽粉末與奈米碳管在乙醇中以超音波震盪分散，在 1300 、

25MPa氮氣氛保護條件下熱壓燒結(圖 2-4)，發現 5vol.% 奈米碳管/二氧化矽複合材料相對於二氧化矽提高了 65%的抗彎強度以及 100%的斷裂韌度(圖 2-5)，其中也顯示奈米碳管的體積百分比有其飽和度。

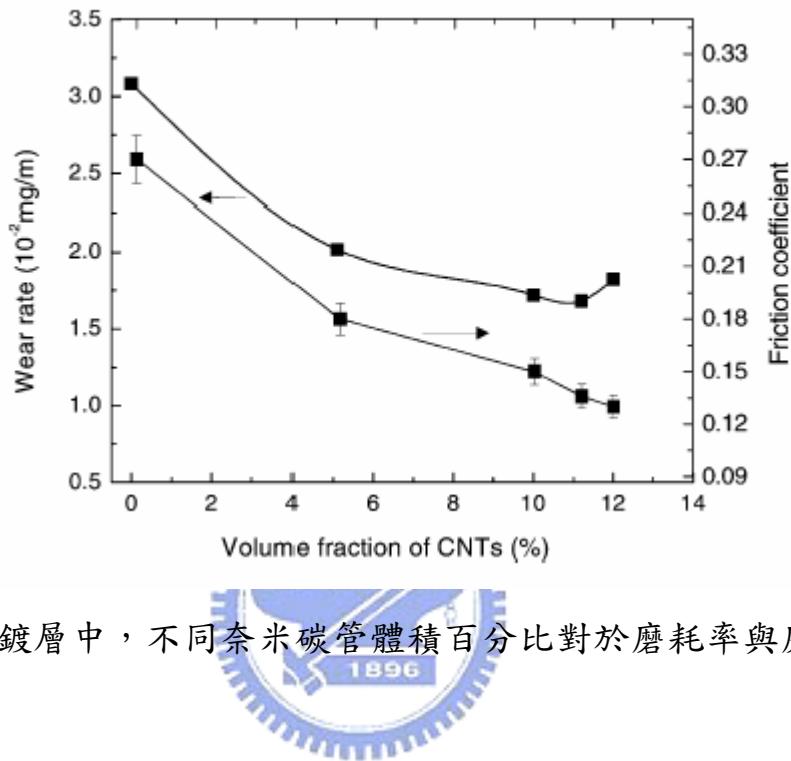


圖2-3 複合鍍層中，不同奈米碳管體積百分比對於磨耗率與磨擦係數之影響。

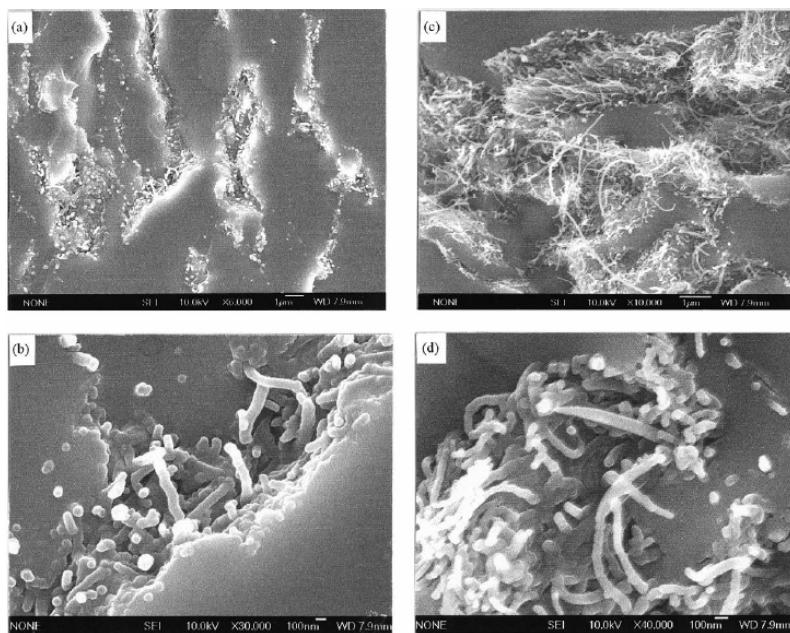


圖2-4 CNT/SiO<sub>2</sub>複合材料顯微結構SEM照片<sup>[31]</sup>

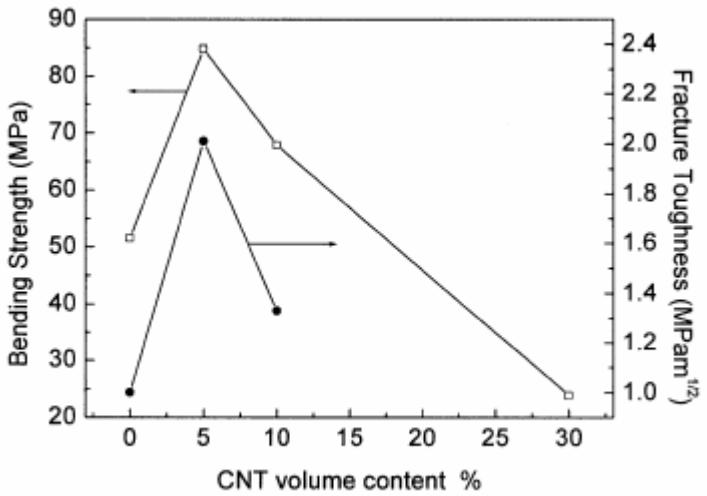


圖2-5 CNT/SiO<sub>2</sub>複合材料中，奈米碳管的體積百分比對於機械性質的影響<sup>[31]</sup>

#### 2-4 奈米碳管電泳沉積原理

電泳沉積(electrophoretic deposition, EPD)是一種沉積薄膜與成長鍍層與底材的膠體處理技術，是一種設備簡單、價格低廉並且環境條件要求低的製程。此法包含兩個步驟：

- (1) 帶電粒子或於懸浮液中取得電子之粒子(0.2~40 μm)，在懸浮液中經由電場的作用泳向基材。
- (2) 粒子於基材沉積(放電或釋放出氣體)。

電泳沉積的優點包括沉積效率高、鍍膜緻密且均勻、膜後可由沉積條件控制以及製程簡單設備低廉。

在2002年Chenshung Du<sup>[32]</sup>等人使用來電泳沉積法塗佈一層奈米碳管薄膜於基材上，將奈米碳管加入以丙酮(acetone) 與酒精(alcohol) 以不同混合

比例所調配的鍍液，實驗發現(圖2-6)可得到均勻分部的奈米碳管薄膜，圖2-7為奈米碳管電泳沉積之示意圖。

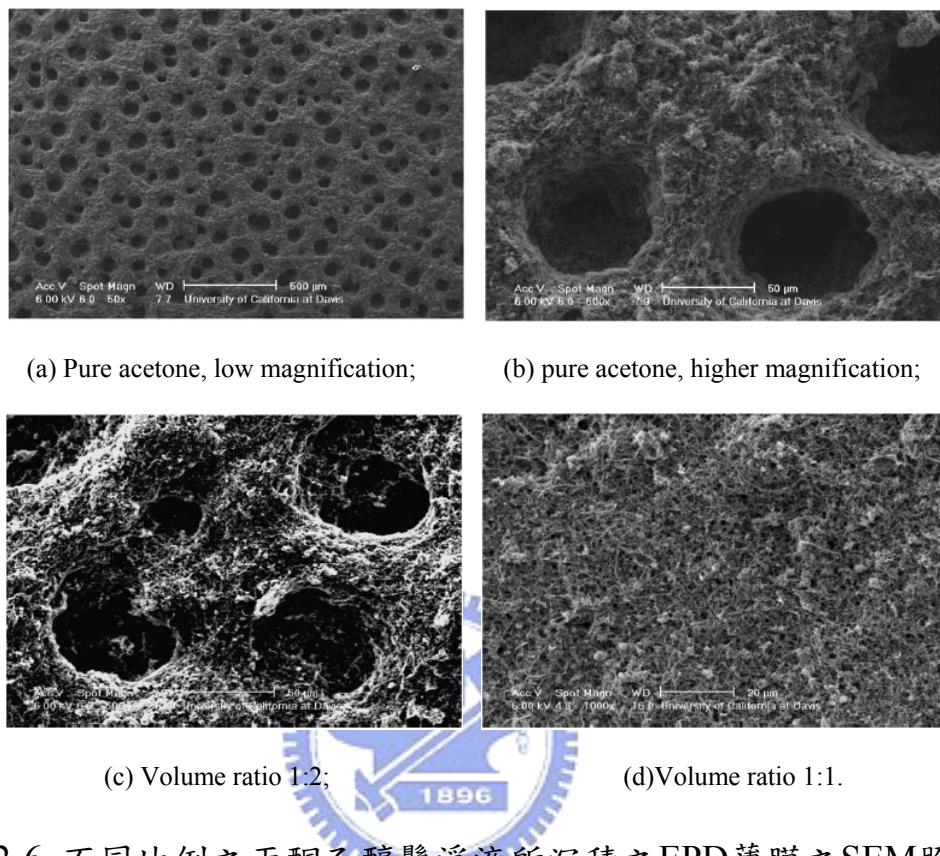


圖2-6 不同比例之丙酮乙醇懸浮液所沉積之EPD薄膜之SEM照片

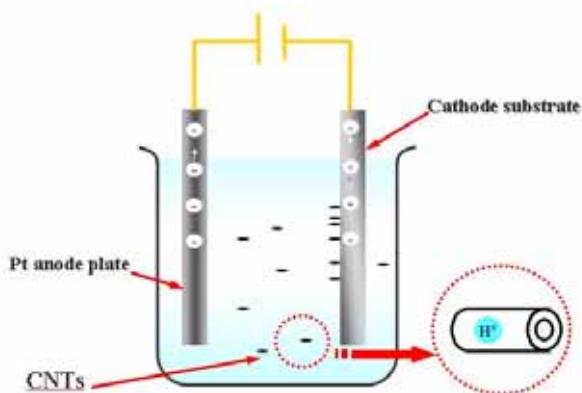


圖2-7 奈米碳管電泳沉積之示意圖

### 第三章 實驗方法

實驗流程如圖3-1，本實驗採用生醫用純鈦(CP titanium-ASTM F67) ( $\pi^*7 * 7 * 1 \text{ mm}^3$ )為材料，分別調製 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  與CNTs 電解液進行電解沉積，沉積HAp與HAp/CNTs的試片經過乾燥、熱處理後再進行各項材料分析與生物評估，針對其製程參數及塗層性質作有系統的分析與探討，並進行細胞培養實驗，評估其生物活性。

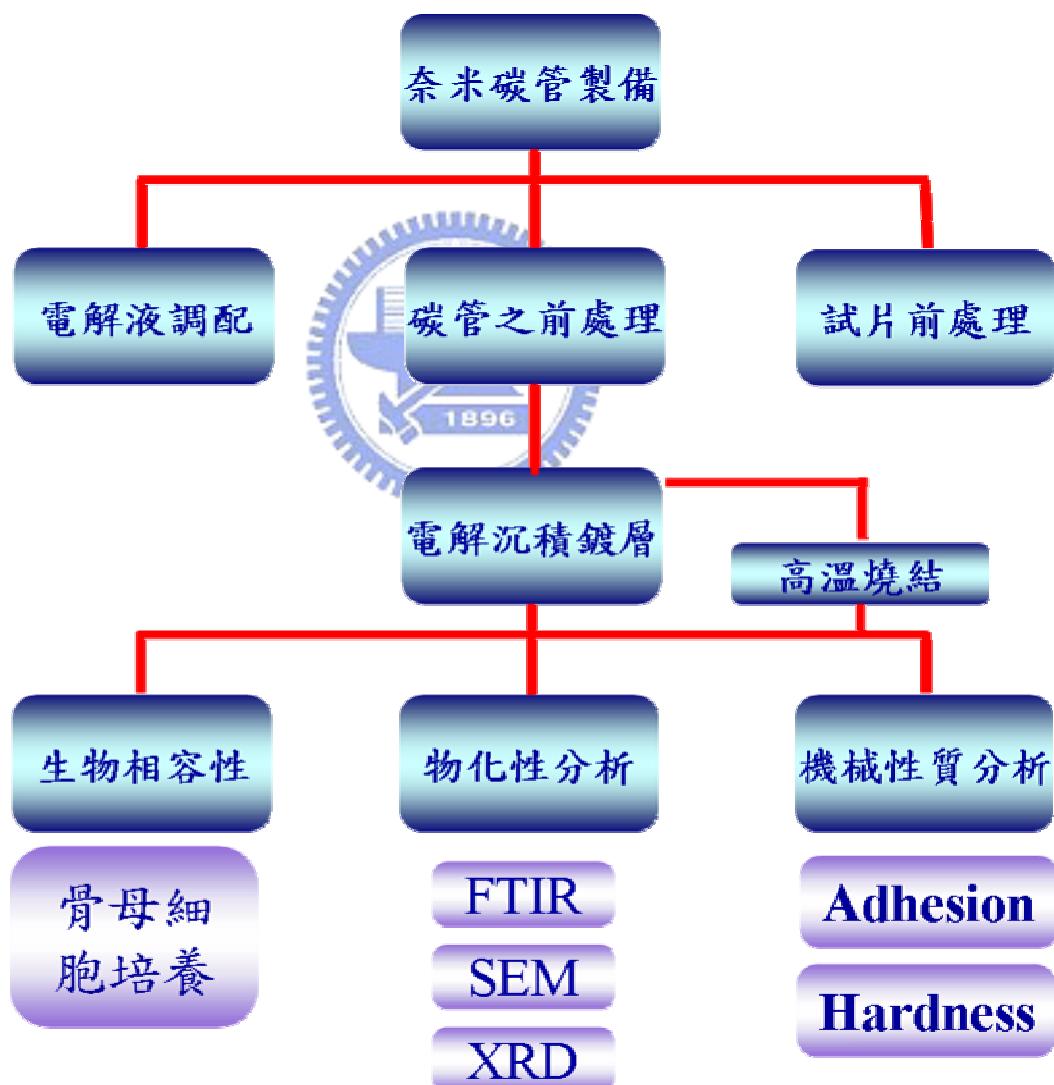


圖3-1 實驗流程圖

#### 3-1 實驗耗材與儀器

### 3-1-1 實驗耗材

- (1) 純鈦金屬薄圓片(Grade Titanium, BioTech One Inc., Taipei, Taiwan)。
- (2) Ca(OH)<sub>2</sub>: Calcium hydroxide, 氢氧化鈣，分子量：74.09(g/mole)，純度96%以上，Riedel-de Haën 藥品公司 (德國)。
- (3) NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : Ammonium Phosphate，磷酸二氫氨，分子量：115.05 (g/mole)，純度98.9%以上，J. T. Baker 藥品公司 (美國)。
- (4) HNO<sub>3</sub>: Nitric acid, 硝酸，分子量：63.01(g/mole)，純度65%以上，Riedel-de Haën 藥品公司 (德國)。

### 3-1-2 實驗儀器

- (1) 抛光研磨機(Polishing machine)

Struers Dap-V 機型



- (2) 直流電源供應器(DC power supply)

BaSyTec power supply system 機型

- (3) 場發射掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)：

HITACHI S-4000 機型，加速電壓 0.5~30kV，冷陰極場發射電子源，放大倍率 X40~X300000，可偵測二次電子影像、x-ray Mapping。

- (4) 附著力測試系統(Adhesion test system)：

Romulus III-A Universal test 機型，為電腦控制，半自動量測功能，藉由一 Breaking point test platform(force system and force transducer)提供一

0-100kg 向下之拉力，經由電腦量測薄膜之最大附著力。

(5) 微硬度試驗機(Micro hardness test)：

Tainan Nakazawa Micro hardness tester FM-700 機型。

(6) X光繞射儀(X-Ray Diffraction)：

PHILIPS X'Pert Pro (MRD) 機型

(7) 微波電漿化學氣相沉積系統(MPCVD)：

實驗機型：ASTeX PDS-17 System 電漿沉積系統，裝置包括微波源系統，功率可達1500W，真空腔體內裝載一4吋石墨盤，通以高電流使其發熱，以熱輻射加熱基板，可加熱至930°C，反應氣體包括氰氣、甲烷、氮氣。

### 3-2 奈米碳管之製備



3-2-1 砂基材標準清洗流程(standard cleaning)：

清洗流程說明如下(如圖3-2):

(1)去離子水清洗(DI Water Rinse)：清洗時間 10 分鐘

(2)氨酸(NH<sub>4</sub>OH)：(a)去除有機物與金屬離子

(b)比例：NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 0.25 : 1 : 5

(c)溫度：75

(d)時間：600 sec

(3)去離子水清洗(DI Water Rinse)：清洗時間 10 分鐘

(4)鹽酸(HCl)：(a)去除有機物與金屬離子

(b) 比例 : HCl: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 6

(c) 溫度 : 75

(d) 時間 : 600 sec

(5) 去離子水清洗(DI Water Rinse) : 清洗時間10分鐘

(6) 氢氟酸(HF) : (a)去除有機物與金屬離子

(b) 比例 : H<sub>2</sub>O: HF = 50 : 1

(c) 溫度 : 常溫

(d) 時間 : 晶背不沾水

(7) 晶片置入旋乾機並加氮氣使乾燥(N<sub>2</sub> spin dry) : 時間5分鐘

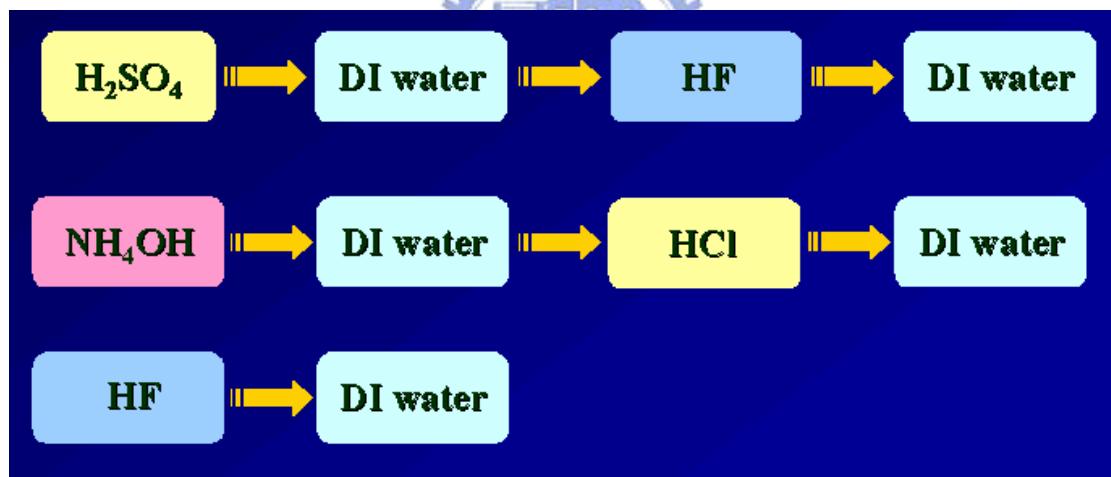


圖3-2 晶圓標準清洗流程

3-2-2 物理氣相沉積觸媒(Physical vapor deposition) :

以物理氣相沉積法沉積鈷(Cobalt)觸媒薄膜於矽基材上。物理氣相沉積

工作如下(圖)：

1. 預濺鍍(presputtering)：當真空度到達  $5 \times 10^{-6}$  torr 以下，調整氮氣、氬

氣流量，通入腔體中，並將閥門關小，調整至欲濺鍍之操作壓力進行預濺鍍，此步驟歷時 10 分鐘。主要目的是為除去鈷靶表面污染物以及使氬氣在腔體中的分布均勻以便進行反應。

## 2. 濃鍍鈷：預濺鍍 10 分鐘後，打開遮欄(shutter)開始沈積鈷薄膜。

### 3-2-3 CVD 氢裂解還原與通入甲烷氣體裂解使碳管成長

將鍍好鈷觸媒的晶片以微波電漿化學氣相沉積系統成長奈米碳管。當反應氣體包括氬氣( $H_2$ )、甲烷( $CH_4$ )、氮氣( $N_2$ )由電漿球進行解離到達晶圓表面的氣體粒子需能在表面停留一定的時間，這些氣態碳粒子在晶圓表面失去部分的動能之後，因碳原子具有親金屬介面所以產生吸附作用(sorption)，吸附性碳粒子基本上消耗在晶圓表面的觸媒。這些被吸附性碳粒子與觸媒，吸附性粒子因交互作用產生碳與金屬鍵基底鍵結，從而產生向上碳與碳鍵結之底部成長機構，或碳與金屬鍵為基頂鍵結產生向上碳與碳鍵結之頂部成長機構，終而化學性地被吸附在觸媒表面上，形成奈米碳管。

#### 奈米碳管沉積步驟及流程：

(1) 將前處理好的試片置入載台上，關閉反應室門與洩氣閥門。

(2) 啓動機械幫浦抽真空壓達 $10^{-3}$  torr 以下，此時可先將氬氣流量閥打開將氬氣送入反應室內。

(3) 開啟微波電源供應器鈕，並且設定氣體與流量(氬氣、甲烷、氮氣)。

(4) 通入氫氣，改變蝴蝶閥控制反應室內的壓力達20torr，設定微波功率(W)，以氫氣點燃電漿，利用氫電漿前處理表面5~10分鐘。

(5) 設定工作壓力，通入甲烷、氮氣或氬氣。再逐漸提昇微波功率至設定值，並隨時調整調節鈕鍵控制功率，避免電漿因太高功率而熄掉，使電漿球穩定，之後即可開始進行沉積。

(6) 達預定沉積時間後，關閉微波源及反應氣體，將反應室抽真空，試片於真空的環境下冷卻10分鐘後(避免試片於高溫的環境下與外界氣體反應成多餘的氧化層)，將壓力控制閥關到零度並設定關掉機械幫浦，即可自動破真空取出試片。

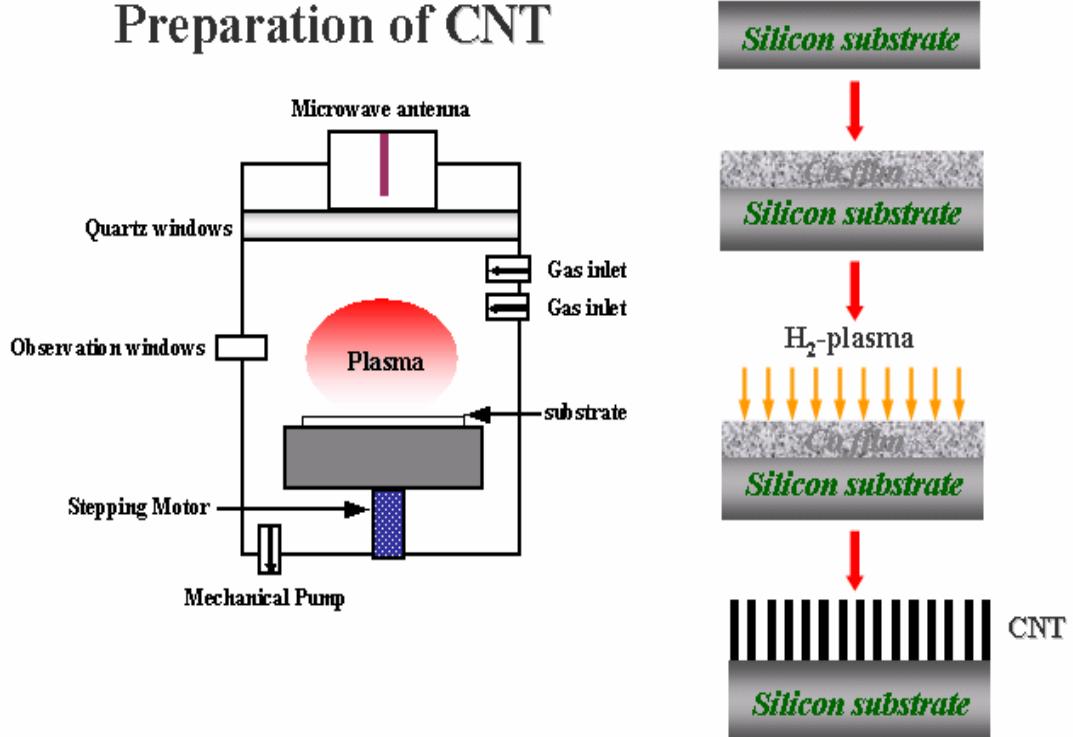


圖3-3 PECVD機台示意圖與成長碳管簡易流程圖

### 3-3 電解液之調配

#### 3-3-1 氧氣基磷灰石電解液之調配

將硝酸鈣 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 與磷酸二氫氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 藥品加入0.5公升的去離子水，使其濃度分別為0.042mole 與0.025mole，並以磁石攪拌器將其攪拌均勻。

#### 3-3-2 奈米碳管懸浮液之調配

將沉積奈米碳管之晶圓置入乙醇及丙酮溶液(以體積百分比1:1配製)燒杯中，並將此燒杯放入超音波震盪器內震盪30分鐘，將晶圓取出即可得到奈米碳管懸浮溶液。

### 3-4 試片之製作



將薄片狀的商用鈦金屬( $\pi * 7 * 7 * 1 \text{ mm}^3$ )，以水砂紙研磨，依序為#320、#600、#800、#1000、#1200、#1500、#2000、#2400、#4000，最後以 $1\mu\text{m}$ 之氧化鋁粉末拋光至鏡面並以清潔劑清洗乾淨，再將試片置入丙酮溶液之燒杯中以超音波振盪器中震盪洗滌，去除其油脂，最後以去離子水沖洗乾淨並使其自然蔭乾。

### 3-5 氧氣基磷灰石電解沉積鈦金屬片

(1) 將製備完成的氧氣基磷灰石電解液注入電解槽中，並將試片固定在陰極上，陽極為白金片(20mm\*40mm)，使用直流電源供應器進行電解沉積處理。

(2)本實驗以三種不同電流密度，分別為 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 鍍在商用鈦片上，並且控制電解液溫度，分別為 $25^\circ\text{C}$ 和 $65^\circ\text{C}$ 兩種，進行電解沉積，沉積時間為1000秒，沉積時間到達後將試片取出進行乾燥。

(3)接著將試片分成兩組，一組進行鍍膜分析而另一組以高溫燒結爐將試片進行燒結。

(4)將高溫燒結爐從室溫以每分鐘 $2^\circ\text{C}$ 升溫至 $100^\circ\text{C}$ 後，持溫二個小時後再以每分鐘 $2^\circ\text{C}$ 升溫至 $200^\circ\text{C}$ ，持溫二個小時後再以每分鐘 $2^\circ\text{C}$ 升溫至 $300^\circ\text{C}$ 持溫二個小時，最後進行爐冷(Overnight)至室溫後取出試片進行鍍層分析。

### 3-6 奈米碳管與氫氧基磷灰石電解沉積鈦金屬片

(1)將製備完成的奈米碳管懸浮液注入電解槽中，並將試片固定在陰極上，陽極為白金片( $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ )，使用直流電源供應器進行電解沉積處理。

(2)本實驗以三種不同電流密度，分別為定電壓 $25\text{V}$ 鍍在商用鈦片上，進行電解沉積，沉積時間為三十分鐘，沉積時間到達後將試片取出進行乾燥。

(3)將製備完成的氫氧基磷灰石電解液注入電解槽中，並將試片固定在陰極上，陽極為白金片( $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ )，使用直流電源供應器進行電解沉積處理。

(4)以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度，鍍在商用鈦片上，並且控制電解液溫度，分別為 $25^\circ\text{C}$ 和 $65^\circ\text{C}$ 兩種，進行電解沉積，沉積時間為1000秒，沉積時間到達後將試片取出進行乾燥。

(5)接著將試片分成兩組，一組進行鍍膜分析而另一組以高溫燒結爐將試片進行燒結。

(6)將高溫燒結爐從室溫以每分鐘 $2^{\circ}\text{C}$ 升溫至 $100^{\circ}\text{C}$ 後，持溫二個小時後再以每分鐘 $2^{\circ}\text{C}$ 升溫至 $200^{\circ}\text{C}$ ，持溫二個小時後再以每分鐘 $2^{\circ}\text{C}$ 升溫至 $300^{\circ}\text{C}$ 持溫二個小時，最後進行爐冷(Overnight)至室溫後取出試片進行鍍膜分析。

### 3-7 鍍層之分析

鍍好之薄片狀試片的小試片，利用以下方法作薄膜物化性分析。

#### 3-7-1 SEM 電子顯微分析

分析鍍層的外部顯微結構，掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)是相當不錯的選擇，利用掃描式電子顯微鏡可以觀察各種電解沉積條件下鍍層的表面結構、剖面結構與平整度，原理微電子槍產生電子束，電子束與試片交互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測器偵測到之後，經由訊號處理放大後送到CRT，CRT上的亮度與對比則根據所偵測到的電子訊號的強度而調變，由於試片表面任意點所產生訊號的強度是一一對應到CRT螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面形貌、特徵....等，可藉由此種亮點同步的方式，而一一表現出來。

#### 3-7-2 XRD 相鑑定：

X光繞射儀(X-ray diffraction—XRD)是以高能量的電子撞擊材料表面來產生X光，不同成分與結構的材料會有其特性的X光光譜。利用實驗所得到

的特性光譜與國際性粉末繞射標準委員會(Joint Committee on Powder Diffraction Standards—JCPDS)所建立的粉末繞射資料庫(Powder Diffraction File—PDF)比對，則可得出待測物的成分與結構。

X-ray 光源：銅靶( $k\alpha$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ )

detector：平行版準直器

電流：30mA

電壓：40KV

掃描速度： $0.05^\circ/\text{sec}$

掃描範圍： $10\text{~}70^\circ$

由 Bragg's law 可知：

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d：晶體之原子面間距離

$\theta$ ：繞射角度

$\lambda$ ：入射X光的波長

由繞射圖(X-ray diffraction pattern) 所求得繞射峰(peak) 之 $\theta$ 角，再利用 Bragg's law 換算出d值，與JCPD data card 比對來判斷繞射峰之晶體結構。

### 3-7-3 FITR 傅立葉轉換紅外線光譜分析：

所謂紅外光，一般定義是指波長在可見光( $0.78\mu\text{m}$ )和微波( $1000\mu\text{m}$ )間的電磁波。從微觀的角度來看，分子是隨時保持著振

動或轉動，若吸收適當頻率的紅外光，會使躍升為激發態的分子，所以我們可以透過紅外光譜來瞭解分子的結構，作為鑑定分子結構的工具。我們所研究的是屬於固體樣品，分子和分子間彼此會束縛，所以看不到轉動譜峰，只有振動譜峰。紅外光檢測對於樣品來說，是屬於一種非破壞性的分析，樣品在進行紅外光譜量測之後，並不會造成原本結構的破壞或改變。

#### 3-7-4 Micro Hardness 微硬度試驗：

材料之硬度是機械性質中很重要的性質之一，因硬度試驗方法簡單，其硬度值較易求得，且從硬度值，大概可以推想出其他機械性質，如抗拉強度、疲勞強度等機械性質。微硬度試驗機在原理上與維氏硬度相同，差別只在其所用的試驗荷重小(1kg以下，自3g~500g使用最多)，因此其凹痕更小，需用高倍率顯微鏡量測。

#### 3-7-5 Adhesion Test 附著力測試：

如圖3-4 所示，將薄膜附著力試驗用鋁銷( $d=0.269\text{mm}$ )由低溫儲藏櫃中取出置於大氣環境下10分鐘，避免水氣影響鋁銷與試片的貼覆性，以彈簧夾將鋁銷固定於試片中央，並利用加熱板以 $150^\circ\text{C}$ 加溫90分鐘使鋁銷上的膠完全融合於薄膜上，取下冷卻至室溫，藉由一破壞點測試平台提供一 $0\sim100\text{kg}$ 向下之拉力，經由電腦量測薄膜之最大附著力。

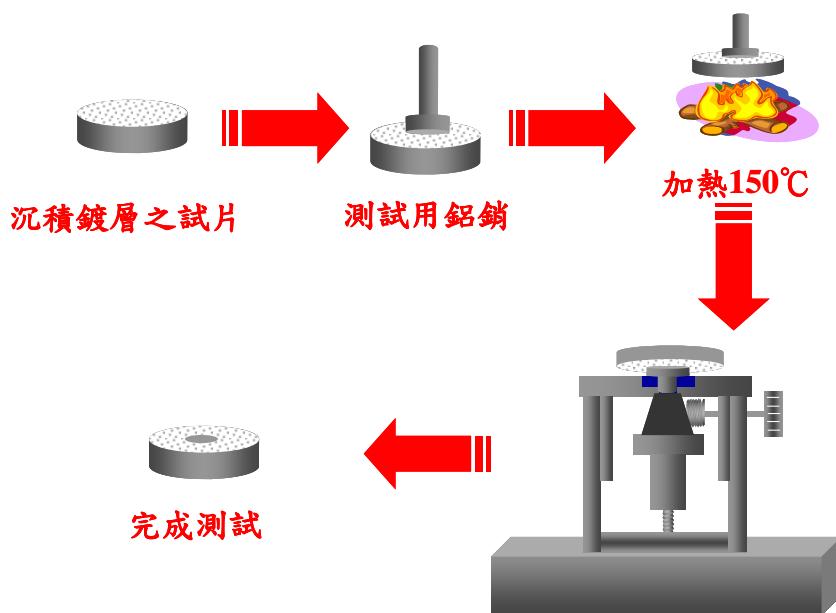


圖3-4 薄膜附著力測試流程簡圖

### 3-8 類人類成骨細胞培養：

樣本以紫外燈照射滅菌後，利用類人類成骨細胞 (osteoblast-like cell, MG 63, Institute for Fermentation, Osaka (IFO) Animal Cell Bank, Osaka, Japan, 14-year-old male, Human bone, osteosarcoma)以  $5 \times 10^4$  cell/ml的濃度分別培養在未經處理的純鈦金屬圓片、電解沉積處理後純鈦金屬圓片、及戊二醛處理後固定白蛋白(Albumin)之純鈦金屬圓片，經 1 小時、4 小時、24 小時、3 天及 7 天，以 3% 戊二醛固定細胞，再以場發射電子顯微鏡(FE-SEM)觀察。