

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/48

C23C 14/34 C23C 14/24

C23C 14/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97107606.5

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165636C

[22] 申请日 1997.7.24 [21] 申请号 97107606.5

[71] 专利权人 西南交通大学

地址 610031 四川省成都市

[72] 发明人 黄楠 冷永祥 杨萍 程璇

审查员 张群锋

[74] 专利代理机构 成都博通专利事务所

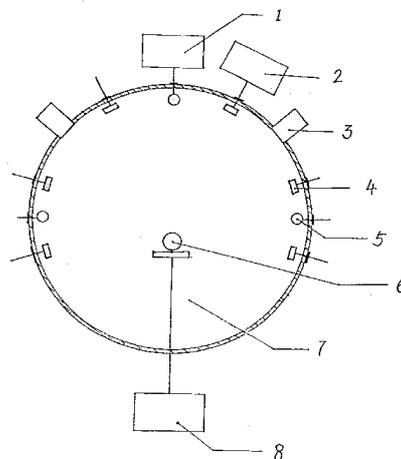
代理人 陈坚

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种心血管系人工器官表面改性方法

[57] 摘要

本发明通过采用特殊的等离子体浸没离子注入技术，即利用钛作为金属等离子体源，以氧为气氛环境，通过特定的制备过程，在人工器官表面的 TiN 涂层上合成 TiO_2-x 表面改性层，本发明可以实现对形状复杂、曲面的人工器官进行均匀的全方位表面镀膜。经本发明所述的方法处理的人工器官，其抗凝血性能、抗疲劳性能、抗腐蚀性能和耐磨损性能得到全面改善。本发明主要用于提高与血液接触的人工器官或其他材料的表面改性。



ISSN 1008-4274

1、一种心血管系人工器官表面改性方法，钛作为金属等离子体源，通过等离子体源离子注入，在人工器官表面 TiN 涂层上制备 TiO_{2-x} 薄膜；其特征在于以氧为气氛环境，使真空室中产生氧等离子体，氧等离子体密度为 $10^8-10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ，真空室氧气压力为 $10^{-3}-10^{-1} \text{ Pa}$ ，氧离子能量为 0.1-100KeV，氧原子注入剂量为 $10^{16}-10^{19} \text{ atom/cm}^2$ ，脉冲负高压重复频率 10-500Hz，脉冲宽度为 2-50 μs ，脉冲电压幅值为 0.1-100KV；作为金属等离子体源的钛等离子体，其密度为 $10^8-10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ，能量为 0.1-100KeV；制备的 TiO_{2-x} 薄膜厚度为 0.1-10 μm ，成分为 TiO_{2-x}/TiN ，X 为 0.05-0.5。

一种心血管系人工器官表面改性方法

所属技术领域

本发明涉及无机材料表面改性技术领域，特别涉及心血管系人工器官材料的表面改性技术。

背景技术

人工器官的生物相容性和耐久性是人造器官用于临床的根本保证，尤其是人工心脏、人工心脏瓣膜和左心室辅助泵等重要的心血管系统人工器官对耐久性和血液相容性有更高的要求。用天然材料（猪、牛心胞）、高分子材料制成的人工心脏及人工心脏瓣膜由于耐久性尚不能完全满足上述要求，见文献1（德永皓一等，繁用人工脏器 现状将来，一人工弁一，人工脏器，1990，19（3），100-102等），而以热解碳、钛合金、钴合金和不锈钢等无机材料为主体的人工心脏瓣膜在植入人体后仍可能发生疲劳、腐蚀、磨损及脆性断裂。具有最好血液相容性的热解碳代表了以机械瓣为主体的已用于临床的人工心脏瓣膜的最高水平，但对临床要求来说，其血液相容性仍不是足够高，其韧性仅为金属的1/100。本领域的多年研究表明，在以金属等无机材料为主体的心血管系人工器官表面覆以血液相容性极好的材料，可以综合其金属材料机械强度高、耐久性好和覆膜材料血液相容性好的优点，从而成为有相当应用前景的人工器官材料发展的重要趋势。文献2（Mitamura.Y et al, Development of a Ceramic Valve, Journal of Biomaterials Applications, 1989, 4(11), 33-55）论述了在钛人工心脏瓣膜表面用物理气相沉积方法覆膜TiN的技术。目前在心血管系人工器官上采用物理气相沉积、等离子体化学气相沉积等方面在心脏瓣膜材料表面沉积TiN、类金刚石膜等现有覆膜技术存在两个方面的问题：一是经覆膜处理后的材料的血液相容性的改善程度有限，二是由于沉积方法的物理本质局限性，薄膜同基体的结合强度较低。文献3（中国专利申请号95111386.0）给出了用离子束增强沉积方法（IBED）在心血管系人工器官上制备TiO_{2-x}/TiN复合膜的方法，这种方法只能实现对平面的、简单的人工心血管器官覆膜，如人工心脏瓣膜的叶片，无法对形状复杂的、曲面的人工心血管器官进行均匀的全方位覆膜，如人工心脏瓣膜的瓣架表面或血管支架表面，而对人工器官的所有与血液接触的表面都进行改性处理才是稳定、可靠提高人工器官性能和安全性保证。

等离子体源离子注入（Plasma Source Ion Implantation 简写成PSII）是一种新的表面改性技术，其基本工作原理是将导电的工件直接浸泡在等离子体中，由于等离子体的基本性质，此时在工件周围形成一层很薄的“鞘层”，当脉冲负高压加到工件时，

鞘层向外扩散,电子被排斥,正离子被加速并近似垂直地注入工件表面,使工件表面得到改性处理。它是一种非“视线”加工,离子能全方位均匀注入到工件表面。文献4(J.R.Conrad et. al, Plasma source Ion-Implantation technique for surface modification of materials, J. Appl. Phys., vol. 62, No. 11, 1 December 1987 P4591-4596)提到M2冲头经PSII技术氮离子注入后寿命提高70倍,材料为Ti6Al4V的人工关节经PSII技术氮离子注入后,其显微硬度、耐磨性都有提高。这种技术还未见用于人工心脏及人工心脏瓣膜表面改性处理。也未见用PSII技术采用氧离子处理材料表面的报导。

发明内容

本发明的目的是提供一种心血管系人工器官表面改性方法,它能有效地提高人工心脏、人工心脏瓣膜和左心室辅助泵等表面复杂的人工器官的耐久性和血液相容性。

本发明解决其技术问题,所采用的技术方案为:一种心血管系人工器官表面改性方法,钛作为金属等离子体源,通过等离子体源离子注入,在人工器官表面TiN涂层上制备TiO_{2-x}薄膜;其特征在于以氧为气氛环境,使真空室中产生氧等离子体,氧等离子体密度为10⁸-10¹² cm⁻³,真空室氧气压力为10⁻³-10⁻¹ Pa,氧离子能量为0.1-100KeV,氧原子注入剂量为10¹⁶-10¹⁹ atom/cm²,脉冲负高压重复频率10-500Hz,脉冲宽度为2-50 μs,脉冲电压幅值为0.1-100KV;作为金属等离子体源的钛等离子体,其密度为10⁸-10¹³ cm⁻³,能量为0.1-100KeV;制备的TiO_{2-x}薄膜厚度为0.1-10 μm,成分为TiO_{2-x}/TiN, X为0.05-0.5。

本发明采用特定的等离子体源离子注入(PSII)技术,在人工器官表面覆以TiO_{2-x}/TiN复合膜或表面改性层。复合膜或表面改性层的制成可以通过以下具体方案实现:

1. 首先在人工器官表面沉积TiN薄膜

A. 将氮气通入真空室,产生氮的等离子体,同时将金属钛等离子体从金属等离子体源中引入真空室,在工件上脉冲负高压作用下,Ti和N离子将同时轰击工件表面形成TiN涂层。

B. 将氮气通入真空室产生氮等离子体。加热Ti蒸发源,在工件上脉冲负高压作用下,工件表面形成TiN涂层。

2. 在TiN涂层表面制备TiO_{2-x}薄膜

A、加热Ti蒸发源,钛以薄发方式沉积于人工器官表面的TiN涂层上,在此同时或Ti沉积停止后通入O₂,产生氧等离子体,在人工器官上施加脉冲负高压,使氧正离子加速轰击人工器官,从而在人工器官表面形成TiO_{2-x}膜。控制膜性能的参数是钛的蒸发速率(0.1-20A/S),氧等离子体密度(10⁸-10¹² Cm⁻³),真空室氧气压力(10⁻³-10⁻¹Pa),氧离子能量(0.1-100KeV),

氧原子注入剂量 (10^{16} - 10^{19} atom/cm²), 脉冲负高压重复频率 (10-500Hz), 脉冲宽度 (2-50 μ s), 脉冲电压幅值 (0.1-100KV)。

B. 向真空室中通入惰性气体 (如氩, 氙等), 放电产生等离子体使 Ti 靶溅射或利用外加离子源使钛靶溅射, 钛以溅射方式沉积于人工器官表面的 TiN 涂层上, 在溅射沉积停止后通入 O₂, 产生氧等离子体, 利用等离子体源离子注入技术, 使氧离子轰击人工器官, 形成 TiO_{2-x} 薄膜。控制 TiO_{2-x} 薄膜性能的参数是钛的溅射速率 (0.1-5.0 \AA /S), 真空室氧气压力 (10^{-3} - 10^{-1} Pa), 氧等离子体密度 (10^8 - 10^{12} Cm⁻³), 氧离子能量 (0.1-100KeV), 氧离子注入剂量 (10^{16} - 10^{19} atom/cm²), 脉冲负高压重复频率 (10-500Hz), 脉冲宽度 (2-50 μ S), 脉冲电压幅值 (0.1-100KV)。

C. 往真空室中通入氧气, 在工件台上施加脉冲负高压, 以一定方式, 产生氧等离子体, 打开 Ti 金属等离子体源, 把钛作为金属等离子体源引入真空室, 在工件上脉冲负高压作用下, Ti、O 离子同时轰击工件表面, 形成 TiO_{2-x} 薄膜。控制薄膜性能的参数是 Ti 等离子体密度 (10^8 - 10^{13} Cm⁻³)、钛离子能量 (0.1-100KeV)、氧等离子体密度 (10^8 - 10^{12} Cm⁻³), 氧离子能量 (0.1-100KeV), 氧离子注入剂量 (10^{16} - 10^{19} atom/cm²), 真空室氧气压力 (10^{-3} - 10^{-1} Pa), 脉冲负高压重复频率 (10-500Hz), 脉冲宽度 (2-50 μ s), 脉冲电压幅值 (0.1-100KV)。

D. 若人工器官由钛或钛合金制成, 除可以通过上述 A、B 或 C 方法制备 TiO_{2-x} 薄膜外, 还可以利用下述方法:

以氩为工作气体, 采用一定方法生成氩等离子体, 在高脉冲负高压下 (如 100KV) 采用等离子体源离子注入技术向人工器官高能注入氩离子形成 TiN 表面改性层, 然后停止通入氩气, 通入氧气, 产生氧等离子体, 在较低脉冲电压下 (如 50KV), 利用等离子体源离子注入技术注入氧离子, 形成 TiO_{2-x} 改性层。控制 TiO_{2-x} 薄膜性能的参数是氧等离子体密度 (10^8 - 10^{12} cm⁻³), 氧离子能量 (0.1-100KeV), 氧离子注入剂量 (10^{16} - 10^{18} atom/cm²), 真空室氧气压力 (10^{-3} - 10^{-1} Pa)、脉冲负高压重复频率 (10-500HZ)、脉冲宽度 (2-50 μ S) 脉冲电压幅值 (0.1-100KV)。

利用等离子体源离子注入技术所合成的 TiO_{2-x}/TiN 复合膜或表面改性层氧含量低于标准化学计量, X 的范围为 0.05-0.5。

本发明与现有技术相比的优点和效果在于,本发明可以对形状复杂的心血管系人工器官进行全方位改性,所合成的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiN}$ 复合膜均匀可靠,血液相容性极好,并可实现工业化应用,并且: 1.覆膜及表面改性层与基体结合强度高于现有的已用于人工心脏瓣膜材料表面覆膜的方法(如物理气相沉积、等离子体化学气相沉积等)形成的薄膜。2.本方法所用等离子体源离子注入技术装置简单、成本低廉、实验重复性好,本发明制备 $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiN}$ 复合膜或表面改性层的方法可以进入工业化生产。3. $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiN}$ 复合膜或表面改性层血液相容性优于热解碳及其它人工心脏瓣膜材料。经本明所述的方法处理所获得的人工器官的血液相容性、抗疲劳、抗腐蚀的耐磨损性能得到全面提高。

本发明的附图说明如下,图1为本发明的真空室示意图。

以下结合附图对本发明作进一步说明:

1.在人工器官表面制备 TiN 薄膜

方法 A: 将表面抛光,清洗干净的人工器官放入真空室 7, 密闭真空室 7, 抽真空至气压小于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$ 高纯氮气, 打开脉冲电源 8, 打开灯丝电源, 利用灯丝放电产生氮等离子体, 打开金属源 3, 把 Ti 金属等离子体引入真空室 7, 在人工器官 6 上脉冲负高压作用下, Ti、N 离子同时轰击人工器官表面形成 TiN。

方法 B: 将表面抛光,清洗干净的人工器官放入真空室 7, 密闭真空室 7, 抽真空至气压小于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$ 高纯氮气, 打开脉冲源 8, 打开灯丝电源, 利用灯丝放电产生氮等离子体。打开 Ti 加热蒸发电源 1, 在人工器官 6 上脉冲负高压作用下, 人工器官 6 表面形成 TiN 薄膜。

2.在人工器官表面 TiN 薄膜上制备 TiO_{2-x} 膜。

方法 A: 制备 TiN 薄膜后, 抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 接通蒸发电源 1, 使金属 Ti 5 蒸发到人工器官表面, 蒸发速率为 $0.1 \sim 20 \text{Å/S}$, 同时或 Ti 5 蒸发沉积结束后, 充入高纯氧气 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$, 打开脉冲电源 8, 对人工器官 6 施加 $0.1 - 100\text{KV}$ 负高压, 脉冲频率为 $10 - 500\text{Hz}$, 脉冲宽度为 $2 - 50\mu\text{S}$, 打开灯丝电源, 利用灯丝放电得到 $10^8 - 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 氧等离子体, 1 小时后结束沉积, 得到 TiO_{2-x} 涂层。

方法 B: 制备 TiN 涂层后, 抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 通入高纯 Ar $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$, 打开溅射电源 2, 调节溅射电压使 Ti 4 靶溅射沉积 Ti 原子至人

工器官, 得到 $0.1 - 0.5\mu\text{mTi}$ 膜, 然后停止溅射, 抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入高纯氧 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$, 打开脉冲电源 8, 打开灯丝电源, 用灯丝放电得到 $10^8 - 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 密度氧等离子体, 对人工器官 6 施加 $30 - 100\text{kV}$ 负高压, 脉冲频率为 $10 - 500\text{Hz}$, 脉冲密度为 $2 - 50\mu\text{s}$, 实施氧离子注入, 注入剂量为 $10^{16} - 10^{19}\text{atom}/\text{cm}^2$ 得到 TiO_{2-x} 涂层。

也可以利用外加离子源如离子枪使 Ti 靶 4 溅射, 同时或交替进行氧离子注入。Ti 靶溅射速率为 $(0.1 - 5.0\text{A}/\text{S})$, 氧离子注入剂量为 $10^{16} - 10^{19}\text{atom}/\text{cm}^2$, 注入能量为 $0.1 - 100\text{KeV}$, 脉冲电压为 $0.1 - 100\text{KV}$, 脉冲频率为 $10 - 500\text{Hz}$, 脉冲宽度为 $2 - 50\mu\text{s}$ 。

方法 C: 利用一定方法制备 TiN 涂层后, 抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入高纯氧气 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$, 打开脉冲电源 8, 打开灯丝电源, 利用灯丝放电得到 $10^8 - 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 密度氧等离子体, 对人工器官 6 施加 $0.1 - 100\text{KV}$ 负高压, 脉冲频率为 $10 - 500\text{Hz}$, 脉冲宽度为 $2 - 50\mu\text{s}$, 在起动产生氧等离子体后, 打开 Ti 金属源 3, 向真空室引入 Ti 等离子体, 密度为 $10^8 - 10^{13}\text{cm}^{-3}$, 2 小时后, 结束沉积, 得到 TiO_{2-x} 涂层。

Ti 金属源沉积和氧离子注入也可以交替进行。先沉积一定厚度 Ti 膜后, 注入一定剂量氧, 再沉积 Ti 膜, 可重复数次。氧注入剂量为 $10^{16} - 10^{19}\text{atom}/\text{cm}^2$ 。

方法 D: 若人工器官由 Ti 或 Ti 合金制成, 除可以通过上述 A、B、C 方法制备 $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiN}$ 复合膜外, 还可以利用下述方法:

将表面抛光、清洗干净人工器官放入真空室 7 中, 经过一个半小时抽真空后, 气压为 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入高纯氮气, 打开脉冲电源 8, 在高脉冲负高压下 (如 100KV) 采用等离子体源离子注入技术注入 N 原子, 形成 TiN 改性层, 1 小时后停止氮注入, 抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 充入高纯氧至 $10^{-3} - 10^{-1}\text{Pa}$, 利用灯丝放电得到 $10^8 - 10^{12}\text{cm}^{-3}$ 密度氧等离子体, 施加 $0.1 - 100\text{KV}$ 脉冲负高压, 脉冲负高压重复频率为 $10 - 500\text{Hz}$, 脉冲宽度 $2 - 50\mu\text{s}$, 利用等离子体源离子注入技术注入氧离子, 注入剂量为 $10^{16} - 10^{19}\text{atom}/\text{cm}^2$, 形成 TiO_{2-x} 改性层。

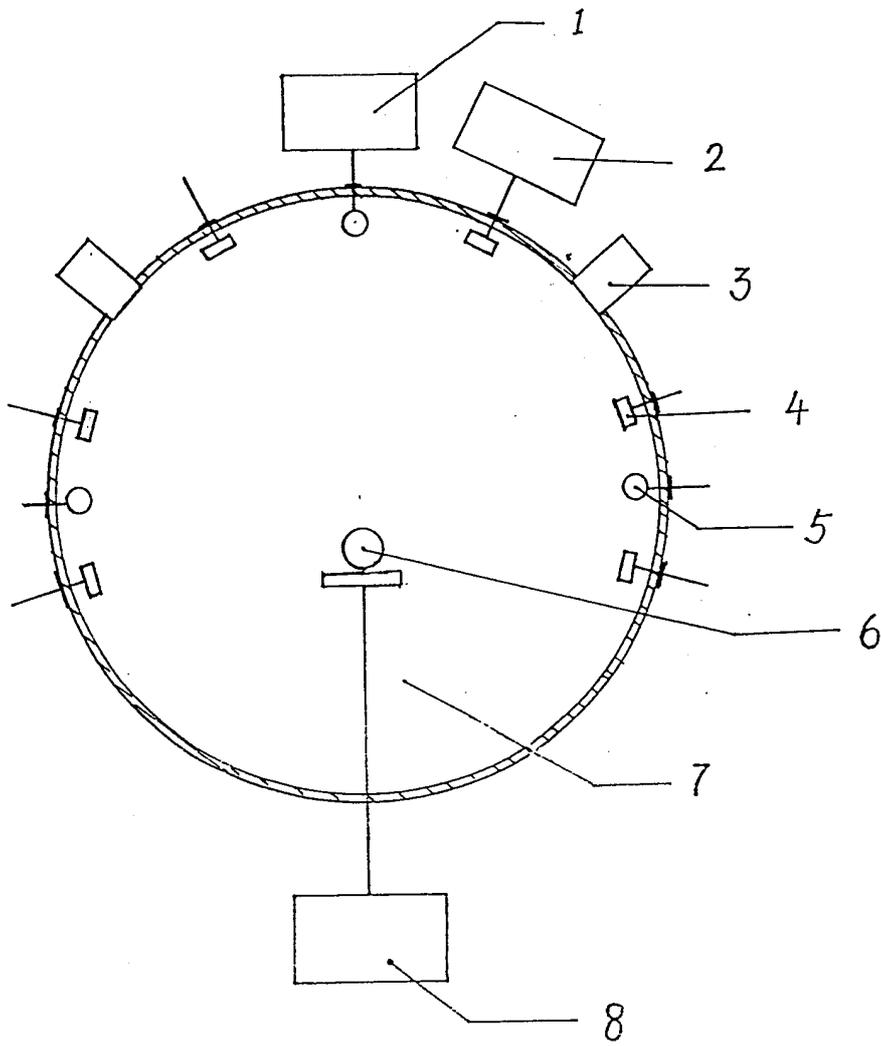


图 1