

SiC过渡层制备温度对碳化硅/氟化类金刚石复合薄膜血液相容性的影响*

余清 江美福[†] 钱依 潘越

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2014年2月13日收到; 2014年4月29日收到修改稿)

以316L不锈钢为基底, SiC晶体为靶材, Ar为源气体, 采用磁控溅射法在不同温度下制备出系列SiC过渡层. 然后以高纯石墨作靶, Ar和CHF₃为源气体, 在同一工艺条件下再续镀一层氟化类金刚石(F-DLC)薄膜, 形成SiC/F-DLC复合薄膜. 研究表明, 相比于F-DLC薄膜, 复合薄膜的附着力显著增加, 血液相容性明显改善. 通过样品的拉曼和红外光谱分析了不同温度下制备的SiC过渡层以及复合薄膜结构的演变. 结果表明, 控制SiC过渡层制备温度可以有效调制过渡层中C=C键的比例以及—C—C—不饱和键的密度, 复合薄膜中保留较高比例的芳香环式结构以及合适的F/C比是薄膜的血液相容性得以进一步改善的原因, SiC过渡层制备温度控制在500 °C左右效果尤为明显. SiC薄膜和F-DLC两种薄膜的界面处形成一定比例的Si—C键和C=C键是导致复合薄膜附着力显著上升的直接原因. 适当条件下在316L不锈钢和F-DLC薄膜之间增加SiC过渡层对于增强薄膜的附着力、改善其血液相容性是可行、有效的.

关键词: 磁控溅射, 血液相容性, 附着力, SiC/F-DLC复合薄膜

PACS: 52.80.Pi, 52.80.Vp, 81.05.Uw, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.63.185204

1 引言

生物医用材料(biomedical materials)是用于生物系统疾病的诊断、治疗、修复或替换生物体组织或器官、增进或修复其功能的材料, 包括天然材料和人工合成材料. 目前已在临床使用的生物医用材料包括316L不锈钢、NiTi合金、钴基合金、钽金属、镁合金及高分子降解材料等. 316L不锈钢以其良好的耐腐蚀性、冷变形性能、焊接性能、高韧性以及低廉的加工成本, 在1960年被美国ASTMF4委员会确定为外科植入标准化材料, 已广泛用于各种植入电极、人工关节、心脏瓣膜、血管支架等^[1,2].

但人体内环境是具有化学的、电的和力学活性的特殊环境, 植入的生物医用材料与体内界面存在许多反应和生物力学的动力学过程. 因此植入体应具有良好的生物相容性, 若植入体如血管支架等

在体内长期与血液接触, 对其血液相容性的要求将会格外重要. 根据现阶段的研究发现, 与其他体内材料一样, 316L不锈钢在人体也存在金属离子的渗出和表面形成血栓等问题, 导致其血液相容性并不理想, 限制了相关器械的使用寿命^[3,4]. 目前有许多关于如何改善它的血液相容性, 包括掺杂、增加表面涂层等研究. 其中尤为引人关注的是在316L材料表面形成一层致密的、性能稳定、耐腐蚀、血液相容性也好的薄膜, 将可能有效防止有害离子渗出, 同时提高抗血栓能力, 从而改善其血液相容性^[5-8].

薄膜材料在材料领域的重要性日渐增强, 吸引国内外大量学者对其进行了研究. Han等^[9]在关于SiC/Cu混合金刚石复合材料的研究中发现, 当金刚石颗粒的体积分数高于56%, 或者金刚石和SiC的体积比高于13:12时, 复合材料的热导

* 国家自然科学基金(批准号: 11275136)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn

率能达到 $500 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$, 并且发现, Ti 能够显著提高 SiC 和 Cu 的亲水性, SiC 掺入 Ti 的 SiC/Cu 混合金刚石的复合材料的热导率是未掺入前的两倍. Huang 等^[10] 在硅和玻璃基片上沉积了不同厚度的类金刚石 (DLC) 薄膜, 随着薄膜厚度的增加, sp^3 键态含量和 sp^3/sp^2 含量比会减少, 摩擦系数也呈现相同的变化趋势. Wang 等^[11] 对含 Si/SiC 过渡层的 DLC 薄膜进行了研究, 研究结果表明, Si 的掺入抑制了 DLC 薄膜中 sp^2 键态的形成, 增加 sp^3 键的含量, 同时导致薄膜硬度和弹性模量的降低, C—C 键向 C—Si 键的转化会导致残余应力的松弛从而降低薄膜的硬度和粗糙度. 氟化类金刚石 (F-DLC) 薄膜以其优异的耐磨性、热稳定性、疏水性和耐腐蚀性, 有望在提高植入体的血液相容性方面发挥重要作用^[12-15]. 但 F-DLC 薄膜也存在诸如在 316L 不锈钢上的附着力不够理想等问题. 为此, 本课题组尝试在 316L 不锈钢与 F-DLC 薄膜之间增加过渡层, 如非晶 Si, 结果不甚理想^[16]. 考虑到 SiC 本身优异的特性, 如好的膜基结合性、较高的硬度和好的耐磨特性^[17-19], 特别是 SiC 可能进一步与 F-DLC 薄膜形成 Si—C, C=C 等键, 可以期待增强薄膜的整体附着力. 值得一提的是 SiC 即使析出也不会血液形成毒性, 在 316L 不锈钢基片和 F-DLC 薄膜之间增加一层 SiC 过渡层可能是增强膜基附着力的一个有效途径. 为此, 本小组在 F-DLC 薄膜和 316L 不锈钢之间通过改变射频输入功率引入了 SiC 过渡层系列, 结果表明附着力确实明显改善, 但相应 SiC 过渡层的引入对薄膜的血液相容性有何影响有待进一步测试^[20].

考虑到现有条件下小范围改变射频输入功率对 SiC 薄膜结构影响不很明显, 制备温度对 SiC 薄膜结构的影响可能更明显, 作为前期工作的延续, 本文通过改变基片温度, 在 F-DLC 薄膜和 316L 不锈钢之间制备系列 SiC 薄膜作为过渡层, 形成系列 SiC/F-DLC 复合薄膜, 测试了复合薄膜的附着力和血液相容性的演变规律, 并通过拉曼光谱、红外光谱探讨 SiC 过渡层的制备温度影响复合薄膜附着力和血液相容性的相关机理, 为下一步的临床实验提供科学依据.

2 实验材料与方法

实验薄膜样品是以 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 双面抛光的 316L 不锈钢作为基片, 在中国科学院沈阳

科学仪器有限公司生产的 JPG-450A8 型高真空多功能磁控溅射镀膜仪上制备. 镀膜时本底真空 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 极间距设定在 4.5 cm , 射频频率 13.56 MHz , 输入功率均为 180 W , 工作气压固定在 2 Pa . 制备 SiC 薄膜时采用 SiC 晶体作为靶材, Ar 为源气体, 流量为 10 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$), 通过温度控制器对基片加热, 分别在 $320, 400, 480, 560, 640, 720 \text{ }^\circ\text{C}$ 六个温度下制备 SiC 薄膜, 厚度均在 60 nm 左右 (控制沉积时间). 采用高纯石墨作靶材, CHF_3 和 Ar 两路源气体, 经两路流量计先期在混气室混合然后进入真空室, 流量比 $\text{CHF}_3 : \text{Ar}$ 固定为 $2 : 1$, 相同工艺条件下 (180 W 射频输入功率, 2 Pa 工作气压) 在先期制备的 SiC 薄膜上用磁控溅射法常温制备一层 F-DLC, 厚度均控制在 100 nm 左右, 形成系列 SiC/F-DLC 复合薄膜.

按照测试要求, 用于拉曼光谱和红外光谱测试以及厚度测试的样品采用的是双面抛光的 Si 基片, 是与不锈钢基片上的相应样品同步制备的.

在沉积薄膜之前, 不锈钢基片清洗程序如下: 先将不锈钢基片置于无水乙醇中, 用棉签清除表面污渍后放入化学纯丙酮溶液中, 超声清洗 15 min 进一步去除表面油污; 经去离子水清洗两次后放入 0.2 mol/L 的稀盐酸溶液中, 超声清洗 15 min , 去除表面氧化层; 经去离子水冲洗两次, 用氮气喷枪吹干后置于无水乙醇溶液中待用.

薄膜的拉曼光谱测量使用的是 JY-HR800 型拉曼光谱仪, 激发光源是波长为 514.5 nm 的 Ar^+ 激光器; 采用 JASCO 600PLus 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 测量 SiC 薄膜和 SiC/F-DLC 复合薄膜的红外透射光谱, 波数范围为 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$; 采用日本 Kosaka Laboratory 公司的 ET-350 表面轮廓测试仪测量膜厚; 采用中国科学院兰州化学研究所的 WS-2005 型划痕测试仪测量样品的附着力, 测试时, 半球形金刚石压头在膜表面上滑动, 同时加载在压头上的垂直压力以 20 N/min 的速度均匀增加, 当压头完全划穿膜层, 薄膜从基底上开始连续剥落时的载荷压力即为临界载荷 L_c , 该值用来度量膜/基结合强度的大小^[21], 划痕的长度为 3 mm .

薄膜的蛋白吸附测量流程: 先将牛血清白蛋白、牛血浆纤维蛋白原溶于磷酸盐缓冲液 (PBS), 按生理浓度分别配制成 30 mg/mL 和 3 mg/mL 的溶液, 将样品置于小试管内, 取 1 mL 白蛋白溶液或 1 mL 纤维蛋白原溶液浸泡样品, 在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$, $5\% \text{ CO}_2$

(模仿人体内环境) 条件下培养 1 h 后, 用 pH 7.4 的 PBS 将样品漂洗两次. 再将样品置于 1% 十二烷基硫酸钠 (SDS) 的 PBS 中培养 1 h, 洗涤吸附的蛋白, 用分光光度计 Folin-酚试剂法测试样品中的白蛋白含量.

薄膜的血小板黏附测试流程: 取 1% 肝素溶液 0.5 mL 于试瓶内, 抽取 45 mL 兔子全血混合配制成抗凝全血. 经离心机分离, 先后获取富血小板血浆 (PRP) 和贫血小板血浆 (PPP). 用 PPP 稀释 PRP, 配置成浓度约为 1.5×10^5 个/ μL 的血小板悬液. 测试样品用 pH 7.4 的 PBS 漂洗后置于 24 孔板内, 取血小板悬液 2 mL 种于样品表面, 于 37°C , 5% CO_2 条件下培养 1 h 后, 样品用 pH 7.4 的 PBS 漂洗, 2.5% 戊二醛固定 1 h, 再由乙醇系列 (20%, 40%, 60%, 80%, 100%, 每次 15 min) 脱水, 在 CO_2 干燥箱中干燥 1 h. 利用高倍数字显微镜 (400 倍) 对干燥后的样品进行观察, 在显微镜视场中对每个样品随机选取 5 个等面积方格区域进行拍照、计数并平均.

3 结果与讨论

3.1 薄膜的血小板黏附

生物材料与血液接触后先是血浆蛋白竞争附着, 尔后出现血小板在吸附蛋白的材料上贴壁附着, 然后出现白细胞附着. 当血小板附着达到一定密度, 发生一相聚集、释放、形成白血栓; 二相聚集发生时纤维蛋白原变成纤维蛋白, 导致凝血形成红

血栓. 因此, 血小板黏附是血液凝固中的重要一环, 黏附程度是材料表面血液相容性的重要表征 [22,23].

316L 不锈钢裸基及 SiC/F-DLC 系列复合薄膜的血小板黏附显微图像如图 1 所示. 其中不同温度下制备的 SiC 过渡层的厚度均控制在 60 nm 左右 (控制沉积时间), F-DLC 薄膜的沉积条件均为 180 W 射频输入功率, 2 Pa 工作气压, $\text{CHF}_3 : \text{Ar} = 2 : 1$, 厚度控制在 100 nm 左右.

从图 1 可以直观地发现, 所有 SiC/F-DLC 复合薄膜表面黏附的血小板, 无论是吸附的数量还是变形程度均明显优于不锈钢裸基表面 (图 1(a)) 的情形, 甚至优于早期测试的 F-DLC 薄膜表面的血小板黏附结果 [13]. 从图 1(b)–(f) 的演变来看, SiC 过渡层的制备温度影响了复合薄膜的血小板黏附. 制备温度在 500°C 左右时, 血小板吸附最少; 700°C 时血小板吸附数量有所增加, 也能看到血小板的部分变形. 可见 SiC 过渡层的引入并未降低复合薄膜表面的血小板的黏附特性, 控制过渡层的制备温度还可能改善复合薄膜血小板的黏附特性.

3.2 SiC/F-DLC 复合薄膜的白蛋白和纤维蛋白原吸附结果

实验和临床现象均证实, 当血液与生物医用材料接触后, 先是蛋白质层和脂质层快速吸附到材料表面, 约 5 min 后蛋白质的沉积不再显著增加. 然后吸附在材料表面的蛋白质分子将发生构象上的变化, 血液中血小板、红血球等细胞成分再吸附在蛋白质层上.

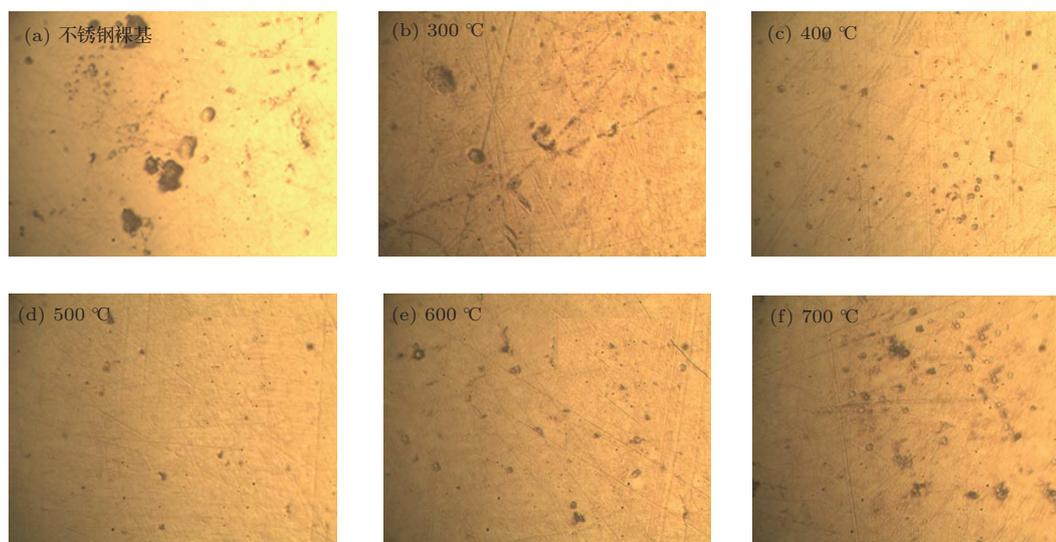


图 1 SiC/F-DLC 复合薄膜的血小板黏附显微图像

不同的蛋白质对血小板表现出不同的黏附性, 吸附在材料表面的白蛋白能减少血小板黏附, 而材料吸附纤维蛋白原越多, 就越增加对血小板的吸附, 导致凝血的可能性就越大. 因此, 可以用白蛋白与纤维蛋白原在材料表面的吸附比值来表征材料的血液相容性, 比值越高, 血液相容性就越好, 反之则越差.

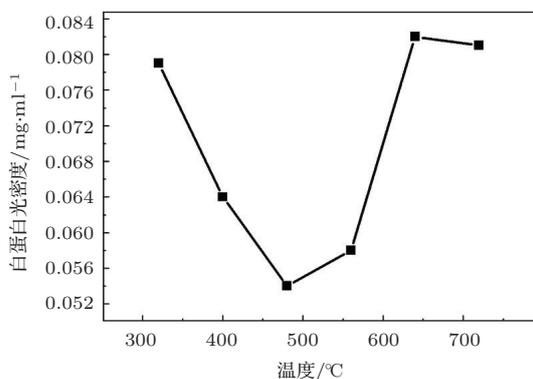


图2 复合薄膜白蛋白吸附量随 SiC 制备温度的变化

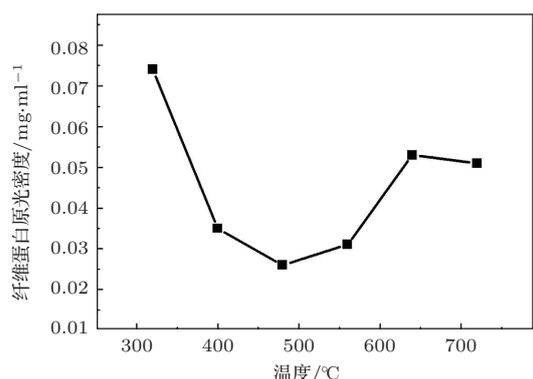


图3 复合薄膜纤维蛋白原吸附量随 SiC 制备温度的变化

SiC/F-DLC 复合薄膜的白蛋白吸附和纤维蛋白原吸附随 SiC 过渡层制备温度的变化曲线分别如图 2 和图 3 所示. 不难看出, SiC 过渡层制备温度在 500 °C 左右时, 相应的复合薄膜的白蛋白和纤维蛋白原吸附均明显小于其他温度下制备的复合薄膜, 表现出很优异的抗凝聚特性, 温度高于 600 °C 左右时, 样品的白蛋白和纤维蛋白原吸附均又有所上升, 这些趋势与图 1 给出的样品的血小板黏附结果相符合.

图 4 给出了复合薄膜的白蛋白与纤维蛋白原吸附比随 SiC 过渡层制备温度的变化曲线, 结果显示, 除了 SiC 制备温度在 320 °C 附近时相应复合薄膜的吸附比为 1.07, 略高于 316L 不锈钢裸基的吸

附比值 (1.05) 外, 其他制备温度 (400 °C 以上) 对应的所有复合薄膜的吸附比均显著高于 (1.05) 外, 表明 SiC/F-DLC 复合薄膜的血液相容性比 316L 不锈钢有了显著改善, 控制 SiC 过渡层的制备温度可以使复合薄膜获得优异的血液相容性.

3.3 SiC 过渡层的制备温度对复合薄膜膜基附着力的影响

SiC 过渡层的制备温度对复合薄膜最终的膜基附着力有何影响是一个必须关注的参数. 镀有 SiC 过渡层的 F-DLC 薄膜的膜基附着力随 SiC 制备温度的变化曲线如图 5 所示. 相比于未加过渡层的 F-DLC 薄膜在不锈钢表面 4 N 左右的附着力 [12], SiC/F-DLC 复合薄膜附着力显著增加, 即使 500 °C 下的最小值也达到了 7.9 N, 几乎是未加过渡层时的两倍. 可见, SiC 过渡层的引入可大大提高薄膜在不锈钢基片上的附着力. 其中 500 °C 左右制备的 SiC 过渡层上镀 F-FLC 薄膜的附着力相对较低, 其中缘由值得探讨.

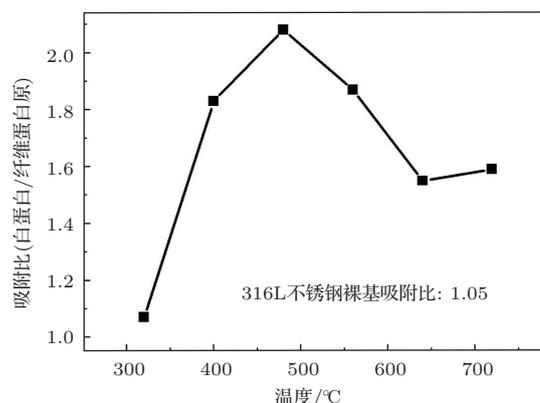


图4 复合薄膜白蛋白与纤维蛋白原吸附比随 SiC 制备温度的变化

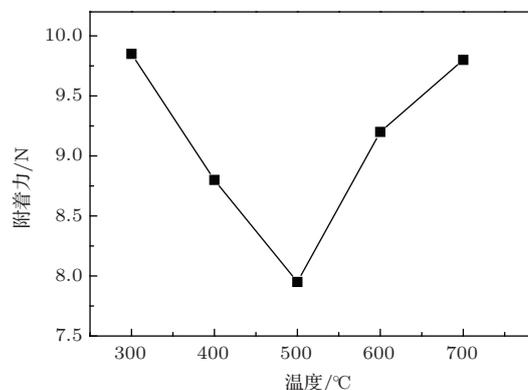


图5 复合薄膜膜基附着力随 SiC 制备温度的变化

3.4 薄膜的拉曼光谱研究

相比于316L不锈钢裸基, 复合薄膜的血小板黏附以及白蛋白、纤维蛋白原的吸附特性出现了显著改善, 改善的程度随SiC过渡层的制备温度而存在明显差异. 为了探讨工艺条件影响复合薄膜的血液相容性的机理, 需要对薄膜的结构进行测量分析. 为此, 对复合薄膜进行了拉曼光谱和红外光谱测试.

不同温度下制备的SiC薄膜和SiC/F-DLC复合薄膜的拉曼光谱分别如图6和图7所示, 展宽的散射峰显示所沉积的SiC薄膜和SiC/F-DLC复合薄膜均属于非晶或微晶结构. 800—1000 cm^{-1} 区域的谱峰为Si的二级拉曼峰, 不难看出, 随着制备温度的上升, 相比于右边的非晶碳峰, 该峰强度在减弱, 可能是由于随着SiC制备温度的升高相应薄膜更致密所致. 1180 cm^{-1} 附近的峰来自于Si—O键, 源于SiC薄膜表面的氧化层. 1400和1570 cm^{-1} 附近的宽峰分别对应非晶碳的“D”峰和“G”峰. 而SiC最常见的拉曼峰包括790 cm^{-1} 附近的FTO模和980 cm^{-1} 附近的LOPC模并未清晰地出现. 可能的原因有: Si的二级拉曼峰太强, 且位置与SiC的拉曼峰重叠; 对称性较高的C=C键的拉曼活性要比Si—C键强近40倍, 薄膜中非晶碳的存在制约了Si—C键拉曼峰的显现. 虽然如此, 拉曼图谱中D峰和G峰的明显变化已透露了薄膜结构演变的相关信息.

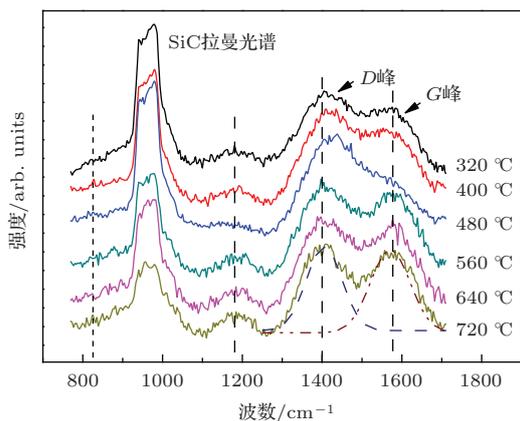


图6 不同温度下制备的SiC薄膜的拉曼光谱

由于拉曼测试中对称性较高的C=C键比C—C键灵敏得多, 通常认为, 1400—1700 cm^{-1} 区间的宽峰(G峰), 可以表征 sp^2 键的所有伸缩振动模式(包括芳香环结构和烯烃结构); 在

1200—1500 cm^{-1} 区间的宽峰(D峰), 仅源于芳香环式结构. D峰与G峰的强度之比 I_D/I_G 上升将意味着薄膜中烯烃结构(sp^3 键态)比例降低、 sp^2 键态(芳香环式结构)含量的增加^[24]. 对拉曼光谱进行高斯拟合后得出的SiC薄膜和SiC/F-DLC复合薄膜中D峰与G峰的强度(面积)之比 I_D/I_G 随SiC制备温度的演变如图8所示.

图8显示, 对于SiC薄膜而言, 除了480 °C制备的样品外, 随制备温度上升薄膜中 I_D/I_G 值自1.31缓慢下降至1.13, 表明所制备的SiC薄膜中C=C比例(sp^2 键含量)相比于Si—C和C—C键(sp^3 键态)随温度上升略有降低, 意味着将有更多的Si—C和C—C键形成, 这可由薄膜的红外谱图中Si—C的强度变化进一步证实. 480 °C时薄膜中 I_D/I_G 值陡升至2.64, 说明500 °C左右更有利于C=C键的形成, 可以推测此时薄膜中存在较多的芳香环式结构, 薄膜中C—C不饱和键密度较小.

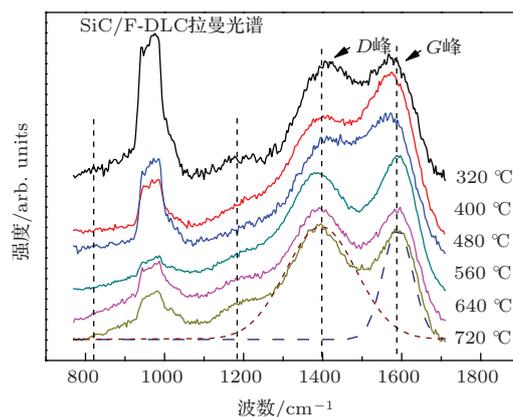


图7 SiC/F-DLC复合薄膜的拉曼光谱随SiC制备温度的演变

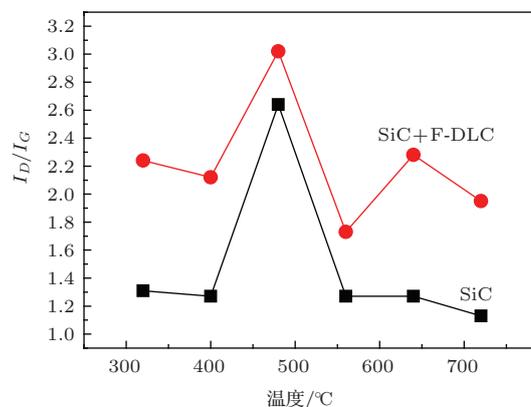


图8 薄膜的拉曼谱中 I_D/I_G 随SiC制备温度的演变

在SiC薄膜上再镀上一层F-DLC薄膜形成SiC/F-DLC复合薄膜后, 薄膜中 I_D/I_G 值在1.73

至3.02之间,所有样品较之前的SiC薄膜均明显上升,但随SiC制备温度的变化趋势基本相同,只是480, 560 °C (或说500 °C左右)对应的差距相对减小,640 °C左右相差最大. 由于所有样品镀F-DLC薄膜的工艺条件完全一样,造成此差别的原因应该来自SiC与F-DLC之间的过渡层. 事实上影响复合薄膜中 sp^3 键和 sp^2 键比例的因素来自界面处SiC薄膜中悬挂键(—C—C—不饱和键)的密度. SiC过渡层中的Si原子与后续C原子可继续形成Si—C键, —C—C—不饱和键与后续C原子作用将形成C=C键,与F原子结合(作为封端原子)则形成烯烃结构(sp^3 键). 不管是形成哪一种化学键(化学附着),无疑都将提升复合薄膜的附着力,形成的化学附着越多,附着力会越好. 前述附着力测试结果证实了此推测.

500 °C左右制备的SiC薄膜 I_D/I_G 值最大,与F-DLC薄膜结合后 I_D/I_G 增加不多,可以推测此时SiC样品中—C—C—不饱和键密度相对较小,与后续F-DLC薄膜之间形成的C=C键相对较少,总的附着力也因此略有降低;600 °C以上时相应SiC过渡层中的—C—C—不饱和键密度增加,导致复合薄膜中芳香环式结构比例明显升高. 对此,将结合薄膜的红外光谱进一步分析.

3.5 薄膜的红外光谱研究

如前所述,对于对称性好的C=C键,由于其极化率容易改变,拉曼活性较强,而Si—C和C—C键极化率不容易改变,拉曼活性弱;对称性欠缺的Si—C和C—C键相应的偶极矩变化敏感,所以红外活性较强,C=C键正好相反. 因此薄膜的红外光谱与拉曼光谱相互补充,两者结合就可以较全面地分析薄膜的结构演变.

SiC薄膜以及SiC/F-DLC复合薄膜的红外透射光谱如图9和图10所示,可分为三个区域:其中800 cm^{-1} 附近区域对应的是Si—C伸缩振动;1300—1800 cm^{-1} 区域为C=C(骨架)振动区,如前所述,由于C=C对于红外信号不敏感,所以该区域信号微弱;900—1300 cm^{-1} 区域的峰包通过高斯拟合进行解谱后发现该区域谱峰是由1000 cm^{-1} 附近的C—F反对称伸缩振动、1030 cm^{-1} 附近的C—C伸缩振动、1100 cm^{-1} 附近的小凸起对应的Si—O键吸收峰以及1160 cm^{-1} 附近的C—O—C伸缩振动等叠加的结果[25—27].

比较SiC薄膜以及SiC/F-DLC复合薄膜的红外透射光谱可以发现:SiC/F-DLC复合薄膜的900—1300 cm^{-1} 区域明显宽于SiC薄膜的对应区域;对应于480 °C左右的曲线中Si—C键的峰强明显强于其他条件下的峰强. 将SiC/F-DLC薄膜的红外透射率与相应的SiC薄膜的红外透射率相减,可以更详细地探讨镀F-DLC薄膜前后薄膜结构的演变规律. 取图9和图10中SiC过渡层三个典型的制备温度分别为320 °C, 480 °C和720 °C条件下相应的透射率相减,结果如图11所示. 图11同时给出了相同制备条件下没有SiC过渡层的F-DLC薄膜的红外透射谱(2 Pa工作气压,180 W射频输入功率,流量比 $CHF_3 : Ar = 2 : 1$).

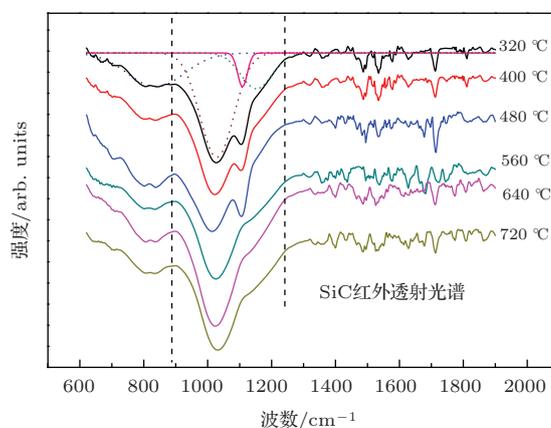


图9 SiC薄膜的红外透射光谱随制备温度的演变

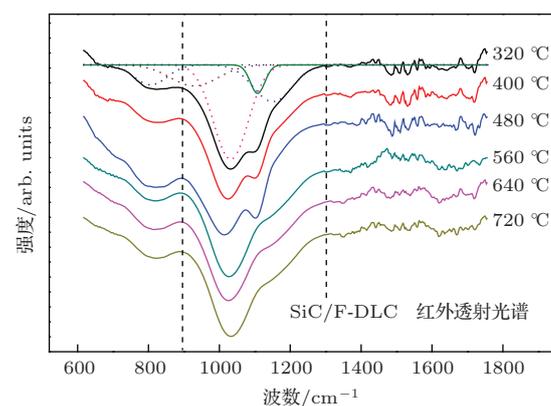


图10 复合薄膜的红外透射光谱随SiC制备温度的演变

通过高斯拟合可以将图11中1000—1450 cm^{-1} 区域的振动分解成1160 cm^{-1} 附近的C—O—C伸缩振动、1270 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动和1360 cm^{-1} 附近的C—F伸缩(链式)振动[28]. 图中显示C—O—C振动峰较强,是由于—C—O—键振动在红外区域灵敏度明显高于

C—C, C—F 以及 Si—C 等振动. 图 11 显示, 有了 SiC 过渡层后, $1450\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 区域的 C=C (骨架) 振动明显加强, 该区域振动对应于芳香环振动, 该振动模式在样品无序度较低时(如石墨中)在红外区域是不被激活的. 该振动模式的出现来自于对称性破缺, 如 Si 原子和 F 原子的介入、相应键长发生变化、键角发生畸变、薄膜具有非晶结构以致无序度上升. 不难看出, $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对应的样品 C=C 振动相对较弱, Si—C 振动较强, 这也验证了拉曼光谱分析 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右制备的 SiC 薄膜样品中 —C—C— 不饱和键密度相对较小, 与 F-DLC 薄膜结合后, Si—C 键增加明显, C=C 增加相对较少, I_D/I_G 增加不多, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时相应的 —C—C— 不饱和键密度增加, 导致复合薄膜中芳香环式结构比例明显升高的推论.

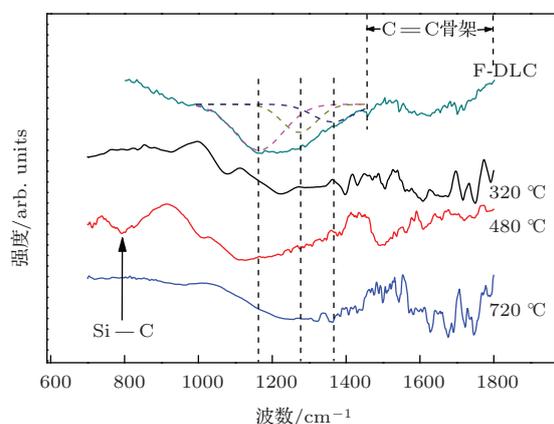


图 11 复合薄膜扣除 SiC 透射谱后与 F-DLC 薄膜红外谱的对比

进一步比较图 11 中曲线的演变还可以发现, $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对应的样品扣除 SiC 红外谱后 $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 区域与未加 SiC 过渡层的 F-DLC 薄膜的红外谱最为相似, $1000\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 的 C—F 振动区域与 $1450\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 的 C=C (骨架) 振动区域面积比值(近似等价于 F/C 值)最接近, 其他温度下 $1450\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 区域的 C=C 振动、 1270 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动和 1360 cm^{-1} 附近的 C—F 伸缩(链式)振动明显加强.

综上所述, 所有复合薄膜的附着力比单纯的 F-DLC 薄膜显著提高, 应归因于 SiC 过渡层与 F-DLC 薄膜之间形成了很好的化学附着(形成 C=C 键、Si—C 键等); $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近对应样品的附着力相对较小, 可能是该温度下制备的 SiC 中的不饱和键相对较少, 以及与后续的 F-DLC 薄膜之间形成

较多的 Si—C 键, 生成的 C=C 键相对较少的缘故; $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近对应样品的血小板黏附最少, 白蛋白与纤维蛋白原吸附比最大, 可能归因于此条件下过渡层对后续 F-DLC 薄膜 F/C 比值影响最小. 复合薄膜保留了合适的 C—F 键以及芳香环(C=C)含量, 使得此条件下 F-DLC 薄膜良好的血液相容性得以保留甚至改善.

4 结 论

1) 相比于 316L 不锈钢裸基和 F-DLC 薄膜, SiC/F-DLC 复合薄膜的血小板黏附明显减少, 薄膜的白蛋白与纤维蛋白原吸附比显著增加, 薄膜的血液相容性得以明显改善, 同时薄膜的附着力也得以显著增强, 表明增加 SiC 过渡层是有效的, 效果是可控的.

2) 控制 SiC 过渡层的制备温度可以有效调制非晶 SiC 薄膜中 C=C 以及 —C—C— 不饱和键的密度. SiC 过渡层的制备温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时, 过渡层中生成了较大比例的 C=C 键, 形成了较多的芳香环式结构, —C—C— 不饱和键密度相对较小, 有利于后续的 F-DLC 薄膜中保留合适的 F/C 比, SiC/F-DLC 复合薄膜中的 C—F 键以及芳香环式结构(C=C)含量维持在合理的比例, 有助于保留甚至进一步改善薄膜的血液相容性.

3) SiC 薄膜和 F-DLC 两种薄膜的界面处形成一定比例的 Si—C 键和 C=C 键是导致复合薄膜附着力显著上升的直接原因.

4) 有关 SiC/F-DLC 复合薄膜在血液环境下是否会引发 F、C 原子的析出, 由此可能引起的血液成分和功能的变化程度等实验正在进行, 相关影响将在后续论文中加以讨论.

参考文献

- [1] Park J B, Kim Y K 2003 *Biomaterials Principles and Applications* (Boca Raton: CRC Press) p1
- [2] Brunski J B 2004 *Biomaterials Science an Introduction to Materials in Medicine* (San Diego: Elsevier Academic Press) p137
- [3] Haidopoulos M, Turgeon S, Sarra-Bournet C 2006 *Mater. Sci.: Mater. Med.* **17** 647
- [4] Yu Y T 2000 *Bio-medical Materials* (Tianjin: Tianjin University Press) p20 (in Chinese) [俞耀庭 2000 生物医用材料 (天津: 天津大学出版社) 第 20 页]

- [5] Gutensohn K, Beythien C, Bau J, Fenner T, Grewe P, Koester R, Padmanaban K, Kuehnl P 2000 *Thrombosis Research* **99** 577
- [6] Ding M H, Wang B L, Li L, Zheng Y F 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 2519
- [7] Gorbet M B, Sefton M V 2004 *Biomaterials* **25** 5681
- [8] Armitage D A, Parker T L, Grant D M 2003 *Biomed. Mater. Res. A* **66** 129
- [9] Han Y Y, Guo H, Yin F Z, Zhang X M, Chu K, Fan Y M 2012 *Rare Metals* **31** 58
- [10] Huang Y J, Wang Q, Wang M, Fei Z Y, Li M S 2011 *Rare Metals* **31** 198
- [11] Wang J, Liu G C, Wang L D, Deng X L, Xu J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3113
- [12] Wang P J, Jiang M F, Xin Y, Du J L, Dai Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8902 (in Chinese) [王培君, 江美福, 辛煜, 杜记龙, 戴永丰 2010 物理学报 **59** 8902]
- [13] Dai Y F, Jiang M F, Yiang Y S, Zhou Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 118101 (in Chinese) [戴永丰, 江美福, 杨亦赏, 周杨 2011 物理学报 **60** 118101]
- [14] Hakovirta M, He X M, Nastasi M 2000 *Appl. Phys.* **88** 1456
- [15] Hasebe T, Ishimaru T, Kamijo A, Yoshimoto Y, Yoshimura T, Yohena S, Kodama H, Hotta A, Takahashi K, Suzuki T 2007 *Diamond Relat. Mater* **16** 1343
- [16] Yang Y S, Jiang G, Zhou Y, Jiang M F 2012 *J. Suzhou Univ.* **28** 51 (in Chinese) [杨亦赏, 江舸, 周杨, 江美福 2012 苏州大学学报 **28** 51]
- [17] Cooper J A, Agarwal A K, Hara K 1999 *IEEE Trans. Electron Dev.* **46** 442
- [18] Son J I, Shim J H, Cho N H 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** S365
- [19] Lin S H, Chen Z M, Li L B, Ba Y T, Liu S J, Yang M C 2012 *Physica. B* **407** 670
- [20] Pan Y, Zhao Q, Jiang G, Zhou Y, Jiang M F, Yang Y S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 015209 (in Chinese) [潘越, 赵强, 江舸, 周杨, 江美福, 杨亦赏 2013 物理学报 **62** 015209]
- [21] Ollendorf H, Schneider D 1999 *Surf. Coat. Tech* **113** 86
- [22] Gorbet M B, Sefton M V 2004 *Biomaterials* **25** 5681
- [23] Armitage D A, Parker T L, Grant D M 2003 *Biomed. Mater. Res. A* **66** 129
- [24] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng. R* **37** 129
- [25] Hobert H, Dunken H H, Meinschien J, Stafast H 1999 *Vib. Spectrosc.* **19** 205
- [26] Kuntumalla M K, Ojha H, Srikanth V V S S 2013 *Thin Solid Films* **541** 62
- [27] Jiang M F, Ning Z Y 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3682
- [28] Jiang M F, Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1588 (in Chinese) [江美福, 宁兆元 2004 物理学报 **53** 1588]

Effects of preparation temperature of SiC intermediate layers on the hemocompatibility of SiC/F-DLC composite film^{*}

She Qing Jiang Mei-Fu[†] Qian Nong Pan Yue

(School of Physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 13 February 2014; revised manuscript received 29 April 2014)

Abstract

A series of SiC intermediate layers with different preparation temperatures is prepared by radio frequency magnetron sputtering on 316L stainless steel substrates by use of SiC crystal target and Argon as source gases. And then depositing fluorinated diamond-like carbon films (F-DLC) on a series of SiC intermediate layers under the same deposition condition with trifluoromethane (CHF₃) and Argon as source gases, and pure graphite as a target, a series of SiC/F-DLC composite films are obtained. The results show that the composite films have stronger adhesion and better hemocompatibility than that of the F-DLC films. The structure evolves with preparation temperatures of SiC intermediate layers and SiC/F-DLC composite films are studied by their Raman and Infrared transmission spectra. The results show that the proportion of C=C bonds and density of C-C unsaturated bonds in the SiC intermediate layers can be modulated by controlling the preparation temperature of SiC intermediate layers. The composite films have better hemocompatibility, especially with about 500 °C preparation temperature, may be attributed to holding higher proportion of aromatic ring structure and higher ratio of F/C in the composite films than the others. Formation of a considerable number of Si-C bonds and C=C bonds between SiC and F-DLC films may be the direct cause of strong adhesion. The addition of modest SiC intermediate layers between 316L stainless steel substrates and F-DLC films is feasible and effective to enhance films adhesion and improve film hemocompatibility.

Keywords: magnetron sputtering, hemocompatibility, adhesion, SiC/F-DLC composite films

PACS: 52.80.Pi, 52.80.Vp, 81.05.Uw, 81.15.Cd

DOI: [10.7498/aps.63.185204](https://doi.org/10.7498/aps.63.185204)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11275136).

[†] Corresponding author. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn