

类金刚石薄膜的制备 及其抗凝血性能研究

文峰◎著

Deoxyribonucleic acid (DNA) is a nucleic acid that carries genetic information. It is a long chain of nucleotides, each consisting of a sugar, a phosphate group, and a nitrogenous base. The sequence of these bases determines the genetic code, which is used to synthesize proteins. DNA is found in the nucleus of eukaryotic cells and in the cytoplasm of prokaryotic cells. It is also found in mitochondria and chloroplasts. DNA is a double helix structure, with two strands twisted around each other. The strands are held together by hydrogen bonds between the nitrogenous bases. The bases are paired in a specific way: Adenine (A) pairs with Thymine (T), and Guanine (G) pairs with Cytosine (C). This pairing is known as base pairing. The sequence of bases on one strand determines the sequence of bases on the other strand. This is how genetic information is passed from one generation to the next.

Chemically, DNA consists of a sugar-phosphate backbone and a nitrogenous base. The sugar is deoxyribose, and the phosphate group is attached to the 5' carbon of the sugar. The nitrogenous base is attached to the 1' carbon of the sugar. The bases are paired in a specific way: Adenine (A) pairs with Thymine (T), and Guanine (G) pairs with Cytosine (C). This pairing is known as base pairing. The sequence of bases on one strand determines the sequence of bases on the other strand. This is how genetic information is passed from one generation to the next.

Within cells, DNA is organized into a structure called chromatin. Chromatin is made up of DNA and proteins. The DNA is wrapped around proteins called histones. The histones are arranged in a regular pattern, and the DNA is wound around them. This structure allows the DNA to fit into the nucleus of the cell. The DNA is also organized into a structure called a chromosome. A chromosome is a single molecule of DNA that has been replicated. It is made up of two sister chromatids, which are identical copies of the DNA molecule. The chromatids are held together by a protein called cohesin. The chromosome is the structure that is passed from one generation to the next.

There are many possible conformations that DNA can take. The most common is the B-DNA form, which is a right-handed helix. Other forms include A-DNA, which is a compact, wide helix, and Z-DNA, which is a left-handed helix. The conformation of DNA is determined by the sequence of its bases and the presence of various proteins. The conformation of DNA is important for its function. For example, the B-DNA form is the most stable and is the most common. The A-DNA form is found in regions of the genome that are highly transcribed. The Z-DNA form is found in regions of the genome that are involved in gene regulation.

The first published reports of a DNA X-ray diffraction pattern were published in 1953 by James Watson and Francis Crick. They used the data to propose the structure of DNA as a double helix. This was a major breakthrough in the understanding of DNA. The structure of DNA is now well understood, and it is the basis of modern genetics. The structure of DNA is also the basis of many modern technologies, including DNA sequencing and DNA microarrays.

The B-DNA form is the most common under physiological conditions. It is a right-handed helix with a pitch of 3.4 nm. The bases are stacked on top of each other, and the distance between the bases is 0.34 nm. The structure of DNA is determined by the sequence of its bases and the presence of various proteins. The structure of DNA is important for its function. For example, the B-DNA form is the most stable and is the most common. The A-DNA form is found in regions of the genome that are highly transcribed. The Z-DNA form is found in regions of the genome that are involved in gene regulation.

The B-DNA form is a right-handed helix with a pitch of 3.4 nm. The bases are stacked on top of each other, and the distance between the bases is 0.34 nm. The structure of DNA is determined by the sequence of its bases and the presence of various proteins. The structure of DNA is important for its function. For example, the B-DNA form is the most stable and is the most common. The A-DNA form is found in regions of the genome that are highly transcribed. The Z-DNA form is found in regions of the genome that are involved in gene regulation.

中国物资出版社

本书由海南大学“211 工程”重点学科建设项目资助出版

类金刚石薄膜的制备及其 抗凝血性能研究

文 峰 著

中国物资出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

类金刚石薄膜的制备及其抗凝血性能研究/文峰著. —北京: 中国物资出版社, 2012. 8

ISBN 978 - 7 - 5047 - 4338 - 1

I. ①类… II. ①文… III. ①类金刚石膜—应用—抗凝疗法—研究 IV. ①R318. 021

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 131424 号

策划编辑 王宏琴

责任编辑 赵 静

责任印制 方朋远

责任校对 孙会香 杨小静

出版发行 中国物资出版社

社 址 北京市丰台区南四环西路 188 号 5 区 20 楼 邮政编码 100070

电 话 010 - 52227568 (发行部) 010 - 52227588 转 307 (总编室)

010 - 68589540 (读者服务部) 010 - 52227588 转 305 (质检部)

网 址 <http://www.clph.cn>

经 销 新华书店

印 刷 三河市西华印务有限公司

书 号 ISBN 978 - 7 - 5047 - 4338 - 1/R • 0093

开 本 710mm×1000mm 1/16

印 张 13

版 次 2012 年 8 月第 1 版

字 数 145 千字

印 次 2012 年 8 月第 1 次印刷

印 数 0001—1000 册

定 价 26.00 元

版权所有 · 侵权必究 · 印装差错 · 负责调换



前 言

类金刚石 (DLC) 薄膜材料因其良好的生物相容性、高耐磨性、高硬度等诸多优点在生物材料领域备受关注。已有采用该类材料对人工心脏瓣膜、血管支架等进行了表面改性的研究报道,但目前制备出的具有高硬度和低摩擦系数的无氢 DLC 薄膜具有很大的内应力,结合力差,超过 100nm 将发生剥落,成为 DLC 薄膜作为涂覆改性材料应用于生物材料研究领域的一个难题。

至今为止对 DLC 薄膜的研究主要集中在物理学性能等方面,有关该类材料抗凝血性能的研究报道还很少,对该类材料与血液接触相互间的作用机理还缺乏认识。DLC 薄膜材料与血液相互作用的机理研究已成为目前生物材料领域极为重要的课题之一。

本书的研究内容正是针对以上两点展开工作,制备出了具有高结合强度的不同元素掺杂的 DLC 薄膜,并对其抗凝血性能进行了研究。

本书由热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室、海南大学材料与化工学院文峰博士撰写完成。全书共分 8 章,第 1 章对 DLC 薄



膜常用的制备方法及其在生物材料领域的研究做了介绍,并说明了本书的研究目的和意义;第2章着重介绍了作者开展研究所采用的两种制备 DLC 薄膜的方法、分析 DLC 薄膜的测试手段以及抗凝血性能检测方法;第3章重点介绍采用等离子浸没离子注入和沉积技术制备 C、H 元素掺杂的 DLC 薄膜,深入研究了薄膜的成分、结构、力学性能、电学性能、表面性能和抗凝血性能,并对结果进行了分析和解释,得到了一些有用的结论;第4章至第6章介绍了直流磁过滤阴极真空弧源技术沉积一系列 DLC 薄膜的研究,包括不同基体负偏压,掺杂 C 和 N 元素, C、N 共掺杂以及 O 元素掺杂,研究了基体偏压、掺杂气体及气体分压等对 DLC 薄膜成分、结构和性能的影响。

本书中提出的对 DLC 系列薄膜抗凝血机理的一些认识,为 DLC 薄膜在抗凝血方面的进一步研究提供了参考。该研究成果将有益于推动无机抗凝血生物材料的研究,并有望运用于对人工心脏瓣膜和血管支架等心血管人工器官表面改性,提高抗凝血性能。

本书中的研究工作和取得的成果得益于西南交通大学黄楠教授的精心指导和支持。另外,冷永祥教授、杨革教授、孙鸿高级工程师、景凤娟副教授、王进教授等对本书的科研工作给予了支持与帮助。西北工业大学的介万奇教授对书中所述的霍尔效应测试给予了大力的支持。在此,我谨向他们表示由衷的感谢。

本书既可作为材料类研究生从事科学研究、学习科研方法的参考书,也可供从事无机生物材料研究的科研人员参考使用。



鉴于作者本人的理论知识、研究水平有限，分析测试中的不确定因素，得出的结果和分析难免有错漏之处，还请各位专家和读者给予批评指正。

本书的出版得到了海南大学“211 工程”重点学科建设项目的资助，在此表示感谢。

作 者

2012 年 5 月



目 录

1 绪 论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 DLC 薄膜的制备方法	(3)
1.2.1 物理气相沉积 (PVD)	(3)
1.2.2 化学气相沉积 (CVD)	(10)
1.3 DLC 薄膜在生物材料领域的研究现状	(12)
1.4 本论著研究工作的意义和目的	(16)
1.4.1 研究意义	(16)
1.4.2 研究目的	(17)
2 DLC 薄膜的制备和表征	(19)
2.1 前言	(19)
2.2 研究方案	(19)
2.3 DLC 薄膜的制备	(20)
2.3.1 等离子浸没离子注入和沉积 (PIII—D)	(20)
2.3.2 直流磁过滤阴极真空弧源沉积 (DC—MFCVAD) ...	(21)



2.4	DLC 薄膜的表征	(22)
2.4.1	X 射线光电子能谱 (XPS)	(22)
2.4.2	红外吸收光谱和拉曼光谱	(26)
2.4.3	薄膜硬度测定	(27)
2.4.4	薄膜结合强度	(31)
2.4.5	薄膜耐磨性	(32)
2.4.6	表面形貌观察	(32)
2.4.7	材料表面性能	(33)
2.4.8	电学性能表征	(35)
2.5	DLC 薄膜抗凝血性能评价	(38)
2.5.1	血小板黏附试验	(39)
2.5.2	部分凝血活酶之鞣花酸活化法 (EA—APTT)	(39)
2.5.3	纤维蛋白原变性程度检测	(39)
2.6	本章小结	(40)
3	PIII—D 方法制备 N、H 掺杂 DLC 薄膜及其性能研究	(41)
3.1	前言	(41)
3.2	PIII—D 控制系统改进	(41)
3.3	PIII—D 方法合成 DLC 薄膜	(44)
3.3.1	样品准备	(44)
3.3.2	薄膜的制备	(44)
3.4	薄膜的成分和结构表征	(46)



3.4.1 Raman 光谱	(46)
3.4.2 XPS 分析	(54)
3.4.3 傅立叶红外光谱 (FTIR) 分析	(60)
3.4.4 价带 XPS 能谱研究	(61)
3.5 薄膜的机械性能研究	(63)
3.5.1 纳米硬度测试	(63)
3.5.2 耐磨性能表征	(67)
3.5.3 膜基结合强度	(70)
3.6 薄膜的电学性能表征	(73)
3.7 薄膜表面能研究	(75)
3.8 薄膜抗凝血性能评价	(78)
3.8.1 血小板黏附试验	(78)
3.8.2 EA—APTT 检测试验和纤维蛋白原变性程度测定	(84)
3.9 本章小结	(88)
4 DC—MFCVAD 法在不同基体偏压下制备 DLC 薄膜	(89)
4.1 前言	(89)
4.2 在不同偏压下制备 DLC 薄膜	(90)
4.3 薄膜的成分和结构表征	(92)
4.3.1 Raman 光谱	(92)
4.3.2 XPS 分析	(94)
4.4 机械性能	(96)



4.4.1	薄膜显微硬度测试	(96)
4.4.2	薄膜耐磨性	(97)
4.4.3	薄膜结合强度	(98)
4.5	薄膜电阻率	(100)
4.6	薄膜表面能研究	(101)
4.7	血小板黏附试验	(102)
4.8	本章小结	(103)
5	DC—MFCVAD 合成 N 掺杂 DLC 薄膜	(105)
5.1	前言	(105)
5.2	N 掺杂 DLC 薄膜的合成	(105)
5.3	成分和结构表征	(106)
5.3.1	Raman 光谱	(106)
5.3.2	XPS 的 C1s 和 N1s 谱分析	(108)
5.3.3	价带 XPS 能谱分析	(112)
5.4	机械性能	(114)
5.4.1	薄膜显微硬度	(114)
5.4.2	薄膜耐磨性能研究	(115)
5.5	薄膜的电学性能表征	(118)
5.6	薄膜表面能研究	(120)
5.7	薄膜抗凝血性能评价	(122)
5.7.1	血小板黏附试验	(122)



5.7.2 EA—APTT 检测试验和纤维蛋白原变性程度的测定·····	(128)
5.8 本章小结·····	(130)
6 C : H、C : N : H 和 C : O 系 DLC 薄膜的初步研究·····	(131)
6.1 前言·····	(131)
6.2 薄膜制备·····	(132)
6.3 Raman 光谱分析·····	(133)
6.3.1 C : H 系 DLC 薄膜的 Raman 光谱·····	(133)
6.3.2 C : N : H 系 DLC 薄膜的 Raman 光谱·····	(135)
6.3.3 C : O 系 DLC 薄膜的 Raman 光谱·····	(136)
6.3.4 Raman 光谱结果的讨论·····	(138)
6.4 XPS 研究·····	(140)
6.5 表面能和界面张力研究·····	(144)
6.6 抗凝血性能研究·····	(147)
6.6.1 血小板黏附试验·····	(147)
6.6.2 纤维蛋白原变性程度的测定·····	(154)
6.7 C : O 薄膜耐磨性初步研究·····	(156)
6.8 本章小结·····	(158)
7 研究总结·····	(160)



8 国内外其他相关研究和展望	(163)
8.1 国内外其他相关研究	(163)
8.2 展望	(169)
参考文献	(171)



1 绪 论

1.1 引言

类金刚石 (DLC) 薄膜是一种含有一定量金刚石键 (sp^3) 的非晶碳的亚稳类型的薄膜^[1]。薄膜主要成分为碳, 因为碳能够以三种不同的杂化方式 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 存在 (见图 1-1), 所以碳可以形成不同晶体的和无序的结构^[2]。这也使得对碳基薄膜的研究变得复杂化。在 sp^3 杂化结构中, 一个碳原子的四个价电子被分配到具有四面体结构的定向的 sp^3 轨道中, 碳原子与相邻的原子形成很强的 σ 键, 这种键合方式我们通常也称之为金刚石键。在像石墨一样的 sp^2 杂化结构中, 碳的四个价电子中的三个进入三角形的定向的 sp^2 轨道中, 并在一个平面上形成 σ 键, 第四个电子位于同 σ 键一个平面的 $p\pi$ 轨道。 π 轨道同一个或多个相邻的原子形成弱的 π 键。而在 sp^1 结构中, 四个价电子中的两个进入 π 轨道后各自在沿着 x 轴的方向上形成 σ 键, 而另外两个价电子则进入 y 轴和 z 轴的 $p\pi$ 轨道形成 π 键。

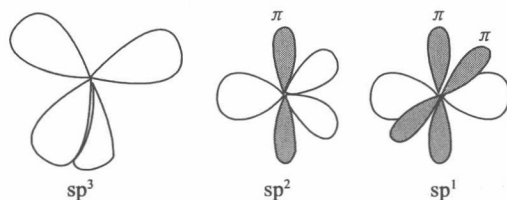


图 1-1 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 杂化键示意

DLC 碳膜可以被掺杂不同的元素得到掺杂的 DLC (N—DLC) 薄膜。如掺杂氮 (N) 可获得碳氮 (CN_x) 薄膜^[3,4], 掺杂硅 (Si) 可以获得 DLC—Si 薄膜^[5], 掺杂硼 (B) 和氮可以获得 BCN 薄膜^[6,7]等。不论是 DLC 薄膜还是 N—DLC 薄膜, 它们中的 C 都是以 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 的键合方式而存在, 因而有诸多与金刚石膜相似的性能^[8]。DLC 薄膜具有高的机械硬度, 很好的耐磨性和化学惰性, 低的摩擦系数和电子亲和能 (有时候甚至是负值), 而且透光度高, 是一种宽带隙的半导体材料^[3,9]。DLC 薄膜具有可以大面积沉积、成本低、表面平整等一系列优点^[10], 而且能够在较低的温度下沉积 (IBM 公司在 77K 沉积了 DLC 薄膜^[11]), 工艺比较成熟。DLC 薄膜发展到今天, 已经为越来越多的研究者和工业界所熟知和关注。例如在 1993 年, 有关碳氮薄膜的文章还不到 25 篇^[12], 而现在, 这个数字已经迅速增长到 7000 多篇。目前 DLC 薄膜已经在精密机械、微电子机械装置、磁盘存储器、汽车零部件、航空航天、光学器件和生物医学等多个领域有了较为广泛的应用^[13-19], 是一类具有重要应用前景的高性能薄膜材料。



1.2 DLC 薄膜的制备方法

1971 年, Aisenberg^[20]第一个利用离子束设备, 在 Ar 等离子体中通过溅射碳电极合成了无氢的 DLC 薄膜, 但合成的薄膜质量不高。此前人们一度认为氢是稳定 DLC 所必需的, 而且还建立了 sp^3 成分与氢含量的关系。直到 1989 年, 人们利用脉冲激光熔融碳形成了高质量的 DLC, 从而证明对于稳定 sp^3 键, 氢不是必需的。无氢 DLC 的概念也随之出现^[21]。

DLC 薄膜的制备方法分为化学气相沉积和物理气相沉积两大类。在此基础上, 目前已经发展出基于化学气相沉积和物理气相沉积以及两者结合的多种 DLC 薄膜制备方法。最常用的是离子束沉积、溅射、阴极弧源、脉冲激光沉积和等离子体化学气相沉积等。

下面就对两大类制备方法中的几种主要方法做一简单介绍。

1.2.1 物理气相沉积 (PVD)

1.2.1.1 离子束沉积 (Ion Beam Deposition, IBD)

IBD 是最早用来尝试制备 DLC 薄膜和金刚石薄膜的方法^[8]。在典型的离子束沉积系统中, 离子束有两种基本组态用于沉积薄膜。在 IBD 中, 离子束在低能 ($\approx 100\text{eV}$) 情况下直接沉积到基片上, 碳离子沉积材料的能量可直接控制。而在离子束溅射过程中, 高能



离子束轰击靶材，将靶材溅射并沉积到相邻的基片上。

质量分析离子束沉积 (MSIB) 是另外一种新的离子束沉积技术，它能够实现在沉积过程中对具有确定能量的单一离子的控制。在这项技术中，碳离子产生于石墨靶离子源，然后离子被加速到 (5~40) kV 通过磁过滤管。磁过滤管将中性粒子滤掉，同时选择具有碳离子荷质比的离子。由于库仑力的作用，离子束被分散，并通过静电透镜减速到期望的离子能量值后在 10^{-8} 托真空下被聚焦到基体上形成四面体非晶碳 (ta-C) 薄膜。Lifshitz^[22]、Hofsass 和 Ronning^[23] 等详细研究了 MSIB 这种方法及其使用。

1.2.1.2 溅射

溅射现象早在 19 世纪就被发现^[24]。溅射是指具有足够高能量的粒子轰击固体 (称为靶) 表面使其中的原子发射出来^[25,26]。溅射镀膜是指在真空室中，利用荷能粒子轰击镀料表面使被轰击出的粒子在基片上沉积的技术。

溅射是在工业上沉积 DLC 薄膜^[27-29]最常用的方法，而目前最常用的溅射方法是射频溅射 (见图 1-2) 和磁控溅射 (见图 1-3)。

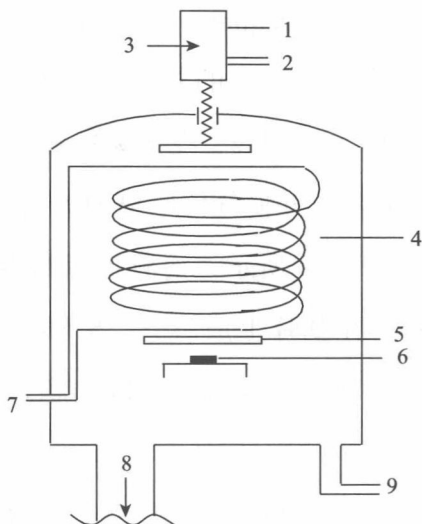


图 1-2 射频溅射原理示意

1—高频电源；2—冷却水；3—振荡电路匹配箱；

4—产生磁场线圈；5—挡板；6—基片；7—直流；

8—抽气系统；9—气体入口

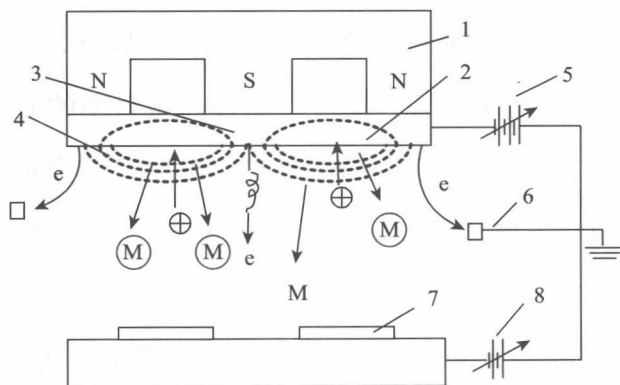


图 1-3 磁控溅射原理示意

1—磁铁；2—刻蚀区；3—靶；4—磁力线；5—溅射靶电源；6—探针；7—基片；

8—偏压电源；e—电子；⊕—正离子；⊙—溅射出来的物质