



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114196937 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(21) 申请号 202111544750.1

G23C 14/34 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.16

G23C 14/58 (2006.01)

(71) 申请人 浙江大学杭州国际科创中心

地址 311200 浙江省杭州市萧山区市心北路99号5楼

(72) 发明人 吴春春 杨挺 王涛 张云飞

(74) 专利代理机构 合肥汇融专利代理有限公司
34141

代理人 张雁

(51) Int. Cl.

G23C 16/26 (2006.01)

G23C 16/56 (2006.01)

G23C 16/50 (2006.01)

G23C 14/06 (2006.01)

G23C 14/22 (2006.01)

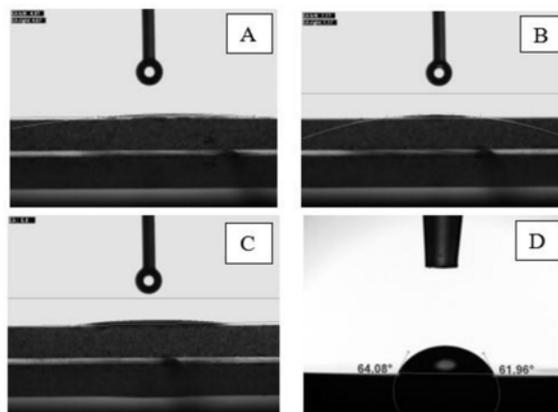
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种亲水非晶碳膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种亲水非晶碳膜及其制备方法,涉及金属涂层材料制备技术。所述亲水非晶碳膜为含硅的类金刚石碳薄膜,且亲水非晶碳膜的制备方法包括在非晶碳膜中掺杂硅原子,然后通过等离子氧或氧的离子束对薄膜进行活化等步骤。本发明克服了现有技术的不足,所制得的薄膜具有优异耐腐蚀性同时具有永久亲水性,使涂层可应用于三类医疗器械表面亲水改性。



1. 一种亲水非晶碳膜,其特征在于,所述亲水非晶碳膜为含硅的类金刚石碳薄膜。
2. 根据权利要求1所述的一种亲水非晶碳膜,其特征在于:所述薄膜中的硅含量范围为1.0at.%至2.5at.%。
3. 根据权利要求1所述的一种亲水非晶碳膜,其特征在于:所述薄膜表面粗糙度为10nm至20nm。
4. 根据权利要求1所述的一种亲水非晶碳膜,其特征在于:所述薄膜表面Si-O键占比范围为30%至60%。
5. 一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述亲水非晶碳膜的制备方法包括以下步骤:
 - (1) 薄膜的形成:使用基板将硅原子掺入类金刚石薄膜中,形成掺硅类金刚石薄膜备用;
 - (2) 活化处理:采用等离子体或离子束对在上述薄膜表面进行活化激活处理,产生存在于膜表面的碳原子和硅原子的化学键。
6. 根据权利要求5所述的一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中形成掺硅类金刚石薄膜的原料为苯气体和硅烷混合。
7. 根据权利要求5所述的一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中掺硅类金刚石薄膜的制备方法为等离子体化学气相沉积、等离子体合成、溅射合成、自滤波电弧合成或离子束沉积中的任意一种或其任何组合。
8. 根据权利要求5所述的一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用等离子体处理时腔室内的压力范围为0.1Pa至10Pa,偏置电压范围为-100V至-800V。
9. 根据权利要求5所述的一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用离子束激活薄膜表面的时,腔室内的压力为 10^{-7} Pa-10Pa,电压为100V-50kV。
10. 根据权利要求5所述的一种亲水非晶碳膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用的等离子体、离子束分别为等离子氧和氧的离子束。

一种亲水非晶碳膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属涂层材料制备技术,具体涉及一种亲水非晶碳膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于类金刚石(DLC)薄膜具有高硬度、润滑性、电阻和良好的耐磨性,表面光滑,并且可以在低温下合成,因此它是一种用于各种工业领域的涂层材料。此外,DLC薄膜具有其表面的优异化学稳定性、优异的生物相容性和对血液的相容性,当其在体内与细胞等接触时不会引起副作用。

[0003] 因此,已尝试将其用作生物涂层,例如用于活体的插入或替换材料的表面层,这就要求涂层具有较好的亲水性能,才能防止(血液等)液体在表面附着从而防止血栓的产生。

[0004] 目前,类金刚石薄膜的亲水性能较差,接触角大都在 60° 左右,很难满足第三类医疗器械的亲水性要求。

[0005] 有人用等离子体氧或者氮,对非晶碳膜进行活化处理,碳膜表面的亲水性得到改善,但其持续时间不长,24h后会恢复原有亲水性,这种方法对于涂层的应用带来很大挑战。

发明内容

[0006] 针对现有技术不足,本发明提供一种亲水非晶碳膜及其制备方法,通过在非晶碳膜中掺杂硅原子,然后通过等离子氧或氧的离子束对薄膜进行活化。硅的掺杂提高了非晶碳膜的耐腐蚀性能,而氧原子活化使非晶碳膜形成永久亲水性,使涂层可应用于三类医疗器械表面亲水改性。

[0007] 为实现以上目的,本发明的技术方案通过以下技术方案予以实现:

[0008] 一种亲水非晶碳膜,所述亲水非晶碳膜为含硅的类金刚石碳薄膜,其含有存在于薄膜表面上的碳原子和硅原子的化学键,且所述薄膜内部和表面含有硅原子,该原子向所述薄膜表面提供亲水性。

[0009] 优选的,所述薄膜中的硅含量范围为 $1.0\text{at.}\%$ 至 $2.5\text{at.}\%$,如果硅含量过小,非晶碳膜的耐腐蚀性能较低,表面的亲水性容易消失,而如果硅含量超过 $17\text{at.}\%$,薄膜中SiC团簇的尺寸过大,则导致力学和化学特性恶化。

[0010] 优选的,所述薄膜表面粗糙度为 10nm 至 20nm 。

[0011] 优选的,所述薄膜表面Si-O键占比范围为 30% 至 60% 。

[0012] 所述亲水非晶碳膜的制备方法包括以下步骤:

[0013] (1) 薄膜的形成:使用基板将硅原子掺入类金刚石薄膜中,形成掺硅类金刚石薄膜备用;

[0014] (2) 活化处理:采用等离子体或离子束对在上述薄膜表面进行活化激活处理,产生存在于膜表面的碳原子和硅原子的化学键。

[0015] 优选的,所述步骤(1)中形成掺硅类金刚石薄膜的原料为苯气体和硅烷混合。

[0016] 优选的,所述步骤(1)中掺硅类金刚石薄膜的制备方法为等离子体化学气相沉积、

等离子体合成、溅射合成、自滤波电弧合成或离子束沉积中的任意一种或其任何组合。

[0017] 优选的,所述步骤(2)中采用等离子体处理时腔室内的压力范围为0.1Pa至10Pa,偏置电压范围为-100V至-800V。

[0018] 优选的,所述步骤(2)中采用离子束激活薄膜表面的时,腔室内的压力为 10^{-7} Pa-10Pa,电压为100V-50kV。

[0019] 优选的,所述步骤(2)中采用的等离子体、离子束分别为等离子氧和氧的离子束。

[0020] 本发明提供一种亲水非晶碳膜及其制备方法,与现有技术相比优点在于:

[0021] 本发明使用具有优异耐腐蚀性的掺硅DLC薄膜代替纯DLC薄膜,掺硅DLC薄膜包含大小为几到几十纳米的团簇形式的硅原子,这些团簇分布在DLC薄膜内部和表面上,与DLC薄膜相比,可以减少DLC薄膜特有的应变,提高耐久性和生物相容性,通过含有氧气的等离子体或离子束激发薄膜表面形成Si-O键,氧原子提供涂层的亲水性能,使得薄膜表面的接触角范围在 $0.5\sim 20^\circ$,达到良好的亲水性。

附图说明:

[0022] 图1为本发明不同实施例和对比例样品对水接触角照片。

具体实施方式

[0023] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合本发明实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 实施例1:

[0025] 掺硅非晶碳膜制备:

[0026] (1) 使用超声波清洗剂,清洗载玻片基板20分钟,然后将其安装在真空反应室内的电极上,并用水冷却;

[0027] (2) 使用真空泵将反应室内部保持在 10^{-5} 托的真空中,将氩气引入反应室,然后用等离子体对基板进行干洗,等离子体是通过向电极施加-400V的无线电波功率产生;

[0028] (3) 将苯(C_6H_6)气体和硅烷(SiH_4)以20:1的气体流量比引入腔室内部,使待形成薄膜中的Si含量为1.2at%,然后施加无线电波功率以形成掺Si非晶碳薄膜。

[0029] (4) 掺硅薄膜的表面活化:将上述的掺Si非晶薄膜放入反应器中,然后用氧离子体处理其表面10分钟,其中等离子体处理中的偏压为-100V,压力为10Pa,得到活化后的掺硅非晶碳膜。

[0030] 实施例2:

[0031] 掺硅非晶碳膜制备:

[0032] (1) 使用超声波清洗剂,清洗载玻片基板20分钟,然后将其安装在真空反应室内的电极上,并用水冷却;

[0033] (2) 使用真空泵将反应室内部保持在 10^{-5} 托的真空中,将氩气引入反应室,然后用等离子体对基板进行干洗,等离子体是通过向电极施加-400V的无线电波功率产生;

[0034] (3) 将苯(C_6H_6)气体和硅烷(SiH_4)以5:1的气体流量比引入腔室内部,使待形成薄

膜中的Si含量为17at%，然后施加无线电波功率以形成掺Si非晶碳薄膜。

[0035] (4) 掺硅薄膜的表面活化：将上述的掺Si非晶薄膜放入反应器中，然后用氧离子体处理其表面10分钟，其中等离子体处理中的偏压为-800V，压力为1.33Pa，得到活化后的掺硅非晶碳膜。

[0036] 对比例：

[0037] 非晶碳膜制备：

[0038] (1) 使用超声波清洗剂，清洗载玻片基板20分钟，然后将其安装在真空反应室内的电极上，并用水冷却；

[0039] (2) 使用真空泵将反应室内部保持在 10^{-5} 托的真空中，将氩气引入反应室，然后用等离子体对基板进行干洗，等离子体是通过向电极施加-400V的无线电波功率产生；

[0040] (3) 将苯(C_6H_6)气体引入腔室内部，沉积形成纯非晶碳膜；

[0041] (4) 非晶碳薄膜的表面活化：将上述的非晶薄膜放入反应器中，然后用氧离子体处理其表面10分钟，其中等离子体处理中的偏压为-800V，压力为1.33Pa，得到成品非晶碳膜。

[0042] 检测：

[0043] 对上述实施例1-2和对比例所得到的薄膜通过接触角测试仪分别在1h和48h后进行接触角测试，结果如图1所示，可以看出，经过氧原子活化1h后，掺杂硅的非晶碳膜(图1A)和纯非晶碳膜(图1C)对水的接触角分别是 4° 、 7° ，活化48h后，掺杂硅的非晶碳膜(图1B)接触角为 6.6° ，而未掺杂非晶碳膜则恢复到 64° ，即本申请所制得的含硅的类金刚石碳薄膜具有长效的亲水性能。

[0044] 需要说明的是，在本文中，诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0045] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

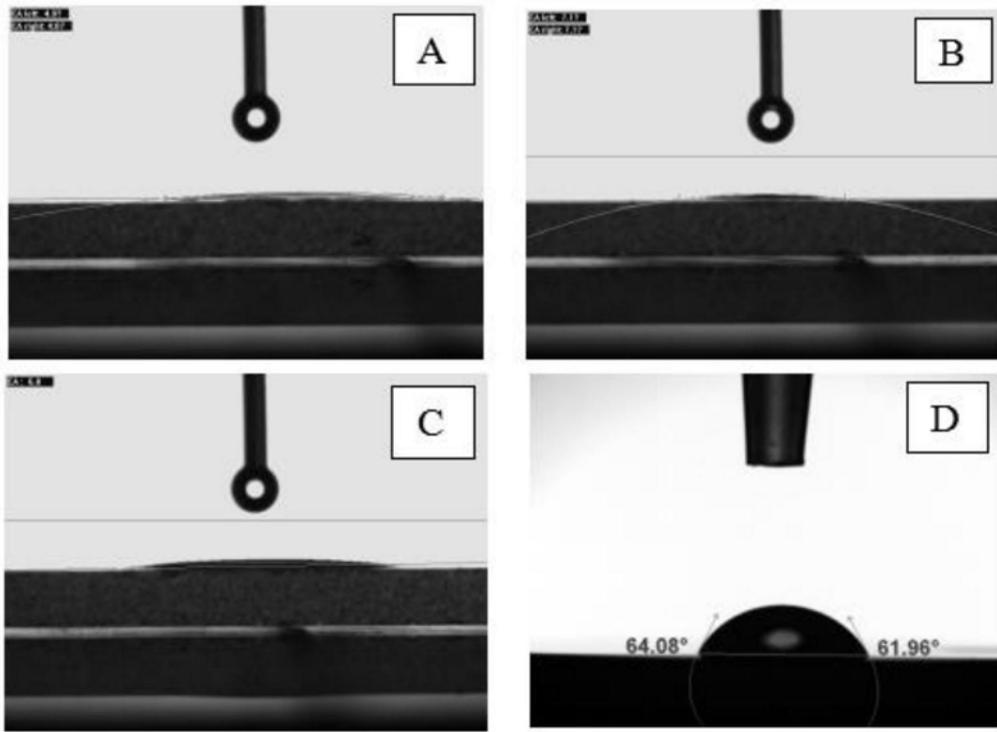


图1