

## 磁控溅射合成 Ag/类 PEO 纳米功能性薄膜的研究

周美丽<sup>1,2</sup>, 陈强<sup>2</sup>

(1. 山东工艺美术学院, 济南 250014;

2. 北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室 等离子体物理以及材料研究室, 北京 102600)

**摘要:** 采用反应磁控溅射方法,用 Ag 作为溅射靶,用乙二醇二甲醚挥发性单体通过等离子体化学气相聚合制备含 Ag 的 PEO 杀菌薄膜;通过 FTIR 光谱、XPS 能谱、UV 可见光谱等确定薄膜中的各种成分以及含量,并研究工艺条件对薄膜结构成分的影响;XRD 衍射分析薄膜中所掺杂银的晶面结构和 Ag 的颗粒度大小;AFM 分析了表面的形貌和结构。实验发现等离子体的宏观参量如源气体流量比、工作气压、溅射功率等对所聚合的薄膜结构成分影响较大;Ag 在薄膜中以原子形态存在而且以(111)晶面为主;Ag(111)对杀菌应用起主要的作用。

**关键词:** 磁控溅射; Ag/ PEO-like; 纳米薄膜

**中图分类号:** TB333; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 3563(2008)12 - 0011 - 03

Study of Ag/ PEO-like Nano-composite Functional Film by Magnetron Sputtering

ZHOU Mei-li<sup>1</sup>, CHEN Qiang<sup>2</sup>

(1. Shandong University of Art & Design, Jinan 250014, China; 2. Lab. of Printing & Packaging Material and Technology - Beijing Area Major Laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Polymerization polyethylene oxide (PEO)-like and Ag nanocomposite was prepared by means of magnetron sputtering Ag while togetherly feeding with glycol dimethyl ethers vapor as monomer. The nanocomposite were characterized by using UV-visible spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), and atomic force microscopy (AFM) for crystal status, surface morphological, structural and chemical properties. The influence of the process conditions on the structure and compositions of the film was studied. It was found that the macro parameters of plasma, such as working pressure, Ar to monomer ratio, and sputtering power, have greater influence on the structure and compositions of the film; The particles of silver distributing uniformly in the body of nanocomposite is in atomic status and grown preferentially in facet (111), which is benefit to the antibacterial application.

**Key words:** magnetron sputtering; Ag/ PEO-like; nanocomposite

细菌的存在会引起食品、药品包装、公共卫生、医疗设备等腐败变质、疾病传播,降低全民健康质量;在医用手术及设备材料中,细菌的传播、滋生,影响控制伤口感染及疾病治疗等。所以最近,越来越多的研究致力于等离子体沉积薄膜的抗菌和无菌性能的方面,特别是在医学、包装等方面<sup>[1-2]</sup>。

现在在抗菌薄膜的制备方法有很多,例如热压法、涂布法、化学键固定法等<sup>[3]</sup>。采用 PEO-like 作为抗菌材料这是近年才有报道。PEO-like 作为抗菌材料是由于 PEO 自身有很好的亲水性,具有细胞不吸附性性能。研究表明沉积在不同的材料上的 PEO/PEG 确实有降低蛋白质、血小板和细菌的吸附的功能<sup>[4-5]</sup>。另一方面,银是非常古老的杀菌剂之一,可以通过渗透的方式穿过细胞壁进入到细胞的内部或者吸附到细胞壁上。

在进入细胞以后既可以抑制细菌中酶的活性,也可以黏附到 DNA 链上从而抑制细胞的繁殖<sup>[6-7]</sup>。由于 Ag/类 PEO 纳米薄膜结合了 PEO 的无菌性能<sup>[4-5,8]</sup>和 Ag 的杀菌性<sup>[9-10]</sup>,因此,可以在医疗设备上作为抗菌涂层和抗感染层使用。

通过等离子体聚合的方式制备这种抗菌薄膜时,在类 PEO 薄膜中尽可能多的保留功能基团 C—C—O,这就要求有合适的等离子体聚合的环境。一般而言,脉冲等离子体模式可以获得较多的功能基团 C—C—O。在制备金属的过程中采用磁控溅射的方法,反应环境是迅速变化的,反应中高能电子和离子轰击靶材产生粒子流。

为了同时聚合含有一定的功能基团 C—C—O 和一定 Ag 含量的纳米薄膜,实验将两种方法组合。论文将利用磁控溅射

收稿日期: 2008 - 08 - 20

作者简介: 周美丽(1980 - ),女,山东泰安人,硕士,山东工艺美术学院助教,主要研究方向为低温等离子体。

的方法制备纳米抗菌薄膜,同时讨论纳米银颗粒在放电参数发生变化时薄膜中纳米银颗粒的尺寸变化和晶面生长。

## 1 实验

所有的实验都是在本底气压  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下的真空腔内进行的。采用反应磁控溅射方法,用纯度为 99.99% 的 Ag 作为溅射靶,用乙二醇二甲醚挥发性单体通过等离子体化学气相聚合制备含 Ag 的 PEO 杀菌薄膜。硅片在放入腔室之前都要分别经过无水酒精、丙酮和去离子水的超声清洗。溅射靶材采用的是直流电源。

通过改变实验中反应的气压和靶间距可以对薄膜的性质得到不同结论。通过 XPS 能谱确定薄膜中的各种成分以及含量,并研究工艺条件对薄膜结构成分的影响: XRD 衍射分析薄膜中所掺杂银的晶面结构和 Ag 的颗粒度大小,利用 AFM (CSPM3000 本原)分析表面的形貌和结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag/PEO-like 薄膜的成分分析

对 C1s 峰进行高斯拟和分析,见图 1。薄膜中包含 3 种不

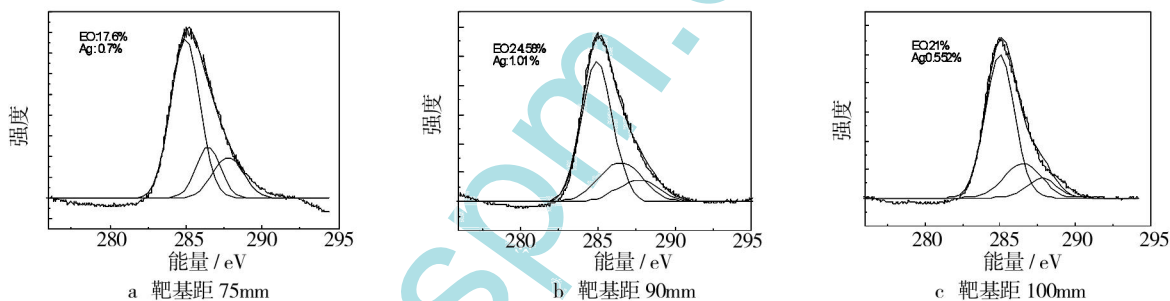


图 1 磁控溅射法在不同的靶基距下制备 Ag/PEO-like 薄膜的 XPS

Fig. 1 XPS spectrum of Ag/PEO-like coatings by magnetron sputtering in different target - substrate distance

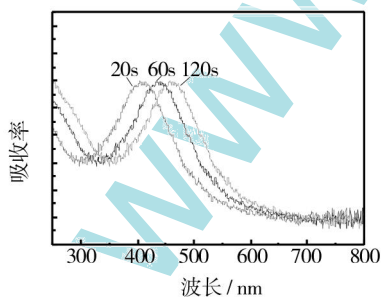


图 2 不同气压下制备的薄膜 Ag 的紫外可见光谱

Fig. 2 UV-visible spectra of Ag particles in the film prepared under different pressure

是 Ag 处于原子状态的吸收峰,随着沉积时间加大,Ag 的吸收峰会出现红移现象(当沉积时间从 30s 变化到 120s 时,Ag 的

同的峰值: C<sub>0</sub> (C—H, C—C: BE = 285.0eV)、C<sub>1</sub> (C—OH, C—O—C; BE = 286.5eV) 和 C<sub>2</sub> (O—C—O, C—O; BE = 287.8 ± 0.2eV)。假设 C<sub>1</sub> 峰是主要体现的是 C—O—C 中 C 原子的含量,那么 C<sub>1</sub> 相对于 C<sub>1s</sub> 的面积就代表着 EO 在 PEO 中的含量。C—OH 与 C—O—C 中 C 能量比较接近,但是在薄膜的沉积时 C—OH 的含量很少可以忽略不计,所以这里可以拿 C<sub>1</sub> 的拟和峰作为 C—O—C 中的 C<sup>[5,8,11-13]</sup>。

分析靶材和基片的距离对薄膜中 Ag 和 EO 的含量(质量分数,下同)的影响,见图 1。当靶基距 90mm 时可以在薄膜中获得较高的 Ag 和 EO 含量。在 FT-IR 分析中 C—O—C 峰也特别明显,这样 XPS 分析与薄膜的 FT-IR 分析结果是一致的。随着靶基距的变化,薄膜中的成分的变化也是比较快的,在靶基距 75mm 时 EO 的含量 17.5%, Ag 的含量 0.7%,当距离加大到 100mm 时,EO 的含量 21%, Ag 的含量 0.552%,这时 EO 的含量是加大的而 Ag 的含量是降低的,通过不断实验最终得到在 90mm 时,EO 的含量可以达到 24.58%, Ag 的含量 1.01%。

薄膜的在 300~800nm 下的紫外可见光光谱图(UV-visible spectra)见图 2。光谱中可以通过薄膜中 Ag 的等离子体共振吸收峰的变化分析 Ag 颗粒的变化。在 400nm 处的吸收峰

吸收峰从 410nm 红移到 460nm)。颗粒的尺寸变化或者 Ag 的氧化都会导致红移现象的发生<sup>[14]</sup>。

### 2.2 形貌

PEO-like 和 Ag/PEO-like 薄膜的 AFM 图见图 3。分析

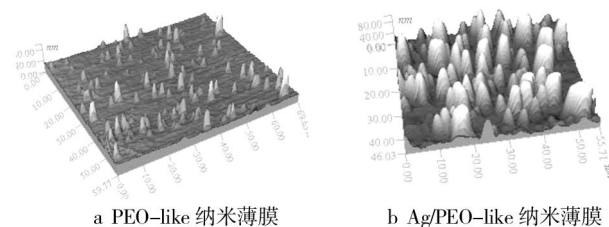


图 3 AFM 图

Fig. 3 AFM photos

可以知道 PEO-like 是以岛状模式生长的孤立的纳米颗粒组

成。而在添加了 Ag 以后薄膜和只有类 PEO 的薄膜在观察 AFM 时是明显不同的。随着 Ag 在薄膜中的含量的增加,薄膜的表面的粗糙度是不断增加的,而且孤立的颗粒不仅在直径上变大而且在高度上也增大了。分析知道 Ag 以原子的形式在沉积和薄膜的生长过程中被以矩阵的形式排列在薄膜中。粒子尺寸的变化意味着 Ag 纳米颗粒在到达基片时发生移动或者颗粒的聚集。

### 2.3 XRD 分析

磁控溅射制备的 Ag/PEO-like 薄膜的 XRD 图见图 4。

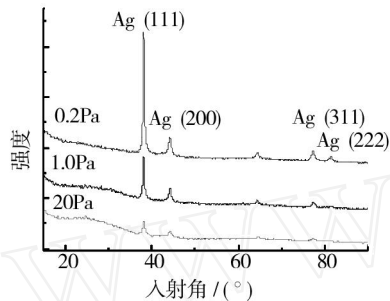


图 4 Ag/PEO-like 纳米薄膜的 XRD

Fig. 4 XRD pattern of Ag/PEO-like nanocomposite

实验对反应气压发生变化时 Ag 的变化进行分析。薄膜沉积在石英基片上,Ag 的晶面结构(111)、(200)、(311)和(222)都可以在图中看到。随着反应气压从 2.0 Pa 降低到 0.2 Pa,晶面的峰值是变强的,这也就意味着在较低的气压条件下 Ag 在薄膜中的含量是增大的。而且在 0.2 Pa 下(111)晶面的相对峰值强度也明显强了,这就代表在较低的气压条件下有利于(111)晶面的生成。气压变大(111)晶面减少,其他的晶面在增多。由有关 Ag 杀菌效果的文献报道,具有 Ag(111)晶面的 Ag 颗粒比较容易进入细胞,是杀菌活性最好的晶面。

### 3 结论

以乙二醇二甲基醚为反应单体,采用反应磁控溅射法,成功制备 Ag/PEO-like 功能薄膜。通过 XPS 的分析,PEO-like 的含量是与靶基距相关的,当靶基距在 90 mm 时可以制备 EO 含量为 24.58% 的薄膜。AFM and XRD 分析可以知道,Ag 不均一的分布在薄膜中,而且优先形成(111)晶面。根据实验结果知道,Ag 的含量、Ag 纳米晶体结构和 EO 的含量都可以通过改变放电条件而控制。对 Ag 的杀菌起主导作用的 Ag 的(111)晶粒可以通过反应的气压控制而控制。实验可知,采用反应磁控溅射的方法,把灭菌材料 Ag 加入到抗菌类 PEO 薄膜之中,从而得到抗菌杀菌的功能材料。

### 参考文献:

- [1] NA YLOR P T. Antibiotic Resistance of Biomaterial-adherent Coagulase-negative and Coagulase-positive Staphylococci [J]. Clin Orthop Related Res, 1990, 261: 126 - 127.
- [2] LIN T L, LU F M, SHEU M S. Antimicrobial Coatings: A remedy for Medical Device - related Infections [J]. Med Dev Tech, 2001, 89: 11 - 14.
- [3] FURNO F, MORLEY K S, WONG B, et al. Silver Nanoparticles And polymeric Medical Devices: a New approach to Prevention of Infection [J]. J Antimicrob Chemother, 2004, 54: 1019.
- [4] PRIME K L, WHITESIDES G M. Antibacterial Activated Carbon Fiber Derived from Phenolic Resin Containing Silver Nitrate [J]. J Am Chem Soc, 1993, 31(1): 71 - 73
- [5] JOHNSTON E E, RATNER B D, BR YERS J D. Plasma-Processing of Polymers [J]. NATO ASI Series, E: Appl Sci, 1997, (346): 123 - 125.
- [6] THURMAN R B, GERBA C P. Intermittent Use of Copper-silver iVonization for Legionella control in Water Distribution Systems [J]. CRC Crit Rev Environ Cont, 1989, 18: 295.
- [7] BRAGG P, RAINNIE D J. The Effect of Silver Ions on the Respiratory Chain of Escherichia Coli [J]. Can J Microbial, 1974, 20: 883.
- [8] LOPEZ G P, RATNER B D, TIDWELL C D, et al. Encyclopedia of Positive Psychology [J]. J Biomed Mater Res, 1992, 26: 415 - 419.
- [9] OLOFFS A, GROSSE-Siestrup C, BISSON S, et al. Biocompatibility of Silver-coated Polyurethane Catheters and Silver-coated Dacron Material [J]. Biomaterials, 1994, 15: 753 - 755.
- [10] SCHIERHOLZ J M, LUCAS L J, RUMP A, et al. Efficacy of Silver-coated Medical Devices [J]. Interface, 1998, 40: 257 - 259.
- [11] D'AGOSTINO R. Plasma Processing of Polymers, Plasma Processes and Polymers [J]. NATO ASI Series E: Appl Science, 1997. (余不详)
- [12] FOERCH R, BEAMSON G, BRIGGS D. Photoelectron Spectroscopy [J]. Surf Interface Anal, 1991, 17: 842.
- [13] EVERHART D S, REILLEY C N. Electrochemical Ag<sup>+</sup> for Preservative Use [J]. Anal Chem, 1981, 53: 665.
- [14] SEN S, MAHANTY S, ROY S. Investigation on Sol-gel Synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> Cermet Thin Films [J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 245 - 248.
- [15] MORONES J R, ELCHIGUERRA J L. Oxide Nanobelts and Nanowires-rowth [J]. Nanotechnology, 2005, 16: 1608.