

磁控溅射 WCu 抗菌薄膜的结构与性能

王应杰¹, 王丽君¹, 宁攀¹, 梁洛绮¹, 沈步云², 付涛¹

(1. 西安交通大学 生命科学与技术学院 生物医学信息工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 朝日集团有限公司, 香港 999077)

摘要: 采用磁控溅射技术在载玻片上制备了钨铜薄膜, 研究了薄膜的结构与性能。结果表明, 薄膜的沉积速率和铜含量随铜靶电流的增大而升高, 晶粒尺寸和显微硬度随铜靶电流的增大而下降。钨铜薄膜形成了固溶体, 在铜含量较高时也有铜颗粒析出。WCu 薄膜具有较高的疏水性, 薄膜润湿性、液滴尺寸和环境温湿度都影响水滴和水膜的干燥时间。平板计数和菌液喷雾抗菌实验表明, WCu 薄膜对大肠杆菌具有良好的抗菌作用。WCu 薄膜有望用于环境设施的抗微生物表面改性。

关键词: 薄膜; 溅射; 钨; 铜; 抗菌

中图分类号: TG146.4⁺11; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0197-06

在人们的生活环境中存在大量的微生物, 医院、电梯、公交、车站、商场等公共场合人口聚集, 为致病微生物的传播提供了便利条件。大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、流感病毒、新冠病毒等致病微生物在医院、电梯等环境场所通过飞沫、接触等方式传播^[1-3]。据报道, 新冠病毒在合适的温度和湿度(20℃和40%~50%)下可存活5d, 在25℃以上很快会失去传染性, 而在冬天的体外环境中存活时间会较长。

在具有抗菌性能的银、铜、锌等金属中, 银是一种古老而有效的抗菌剂, 对多种致病菌具有强的抗菌活性^[4-6], 但银价格较高, 且在较高浓度时存在生物安全性问题。铜是人体的必需微量元素之一, 也是一种良好的广谱抗菌剂, 铜增强了不锈钢^[7,8]、钴基合金^[9]、钛^[10]以及金属镀/渗层^[11-14]、陶瓷涂层^[15]的抗菌性能。铜和银的硬度较低, 使其耐磨性较差。钨金属具有硬度高、耐磨性好、密度大等优点, 也具有良好的生物相容性和一定的抗菌性能^[5,16]。研究表明, 磁控溅射钨银薄膜形成了固溶体, 膜层的硬度很高^[5], 而且克服了含银陶瓷薄膜的银析出问题^[4,17]。本研究采用磁控溅射方法制备了不同铜含量的钨铜薄膜, 研究了膜层的结构形貌、润湿性和抗菌性能, 以期用作门把手、电梯按钮、扶手、空调滤网等环境设施表面的抗微生物涂层。

1 实验

采用磁控溅射方法在载玻片上沉积 WCu 薄膜。对基体进行脱脂、清洗和离子溅射后开始沉积薄膜, 镀膜时基体偏压-50/-60 V, 钨靶电流 4.0 A, 铜靶电流 0~1.0 A, 沉积时间 35~50 min(表1)。表1中的试样名对应于镀膜时的铜靶电流。溅射清洗和镀膜时样品架的转速均是 10 r/min。

采用台阶轮廓仪测量试样的膜厚和表面粗糙度。采用扫描电镜(SEM)观察试样的表面形貌, 电子能谱(EDS)分析表面元素组成。采用 X 射线衍射(XRD)仪分析膜层的晶体结构。采用 Fischerscope HM2000 微纳硬度计测量膜层的显微硬度(维氏压头, 载荷 10 mN)。在试样表面滴加 5 μL 纯水, 采用接触角测量仪测量试样的水接触角。在试样表面分别滴加一滴 1、2 和 3 μL 的纯水, 采用喷壶在试样表面喷一层水膜, 用显微镜观察不同环境条件下水滴和水膜的干燥过程。

采用平板计数法评价试样对大肠杆菌的抗菌性能。实验前对所需的器具进行 121℃蒸汽灭菌, 对试样采用 75%乙醇浸泡和紫外线照射灭菌。取 10 μL 浓度为 10⁵ CFU/mL 的细菌培养液滴加到试样表面, 迅速用无菌滤膜覆盖试样表面, 在室温和潮湿条件下作用 3 h 后把试样和滤膜一起放入细菌培养管, 加入 3 mL 无菌水, 充分震荡洗涤后, 吸取适量洗涤液滴加到培养基上, 涂布均匀。把接种的培养基在 37℃恒温培养箱中培养, 观察菌落生长情况, 并拍照计数。

采用喷雾菌液-平板计数法评价试样对大肠杆菌

收稿日期: 2021-01-10

基金项目: 广东省顺德市容桂区产学研合作项目(201701); 广东省高效医疗器械产品工程技术研究中心项目(2018110100310005409); 广东诚辉医疗科技股份有限公司科技特派员工作站项目(2018240100180010683)

作者简介: 王应杰, 女, 1997年生, 硕士生, 西安交通大学生命科学与技术学院, 陕西 西安 710049, E-mail: 3251883887@qq.com

的抗菌性能。实验前对所需器具和试样进行灭菌。取浓度为 10^3 CFU/mL 的细菌培养液置于喷壶中，摇匀后在试样表面均匀喷雾，把试样放在有盖（保持潮湿）或无盖（干燥）的培养皿中，然后把培养皿放置于 20 °C 培养箱中分别作用 15、30 和 60 min，作用完后进行平板培养和拍照观察。

2 结果与分析

2.1 膜层结构和成分分析

通过外观观察发现，纯钨试样 G00 表面较为平整，而试样 G00 和 G02 都出现部分膜层剥落，这与残余应力影响膜层附着性等因素有关。试样 G06~G10 表面平滑，附着较好，这与软质铜舒缓了膜层残余应力有关。膜层的沉积速率和铜含量随着铜靶电流的增大而升高（表 1）。图 1 为 WCu 薄膜试样表面的 SEM 形貌。扫描电镜的二次电子像中纯钨薄膜表面较为粗糙，由致密的细小晶粒组成（图 1a），这与其柱状晶结构有关。含铜薄膜表面较为平滑，但随着铜靶电

流的增大，膜层表面出现少量颗粒，尺寸为 100~230 nm（图 1b~1d）。背散射电子像分析表明，这些颗粒的铜含量高于整个膜层（图 1e）。虽然铜与钨的互溶性较好，但在高的铜含量（38.1 at%）下表面仍发生了析出，聚集生长成较大的铜晶粒。

各试样的 XRD 图谱如图 2 所示。试样 G00 在 $2\theta = 40.07^\circ$ 处出现强的 α -W(110) 衍射峰，随着铜含量升高，该峰依次右移到 40.20° 、 40.44° 和 40.47° 。各试样都未检测到铜的衍射峰，这表明钨和铜主要形成了置换固溶体（如 $W_{0.6}Cu_{0.4}$ ，ICDD #50-1451）。铜的原子半径（117 pm）小于钨（130 pm），因此铜的固溶使钨的衍射角稍微变大。如果忽略残余应变，根据 Debye-Scherrer 公式和 W(110) 衍射峰，计算出试样 G00、G06、G08 和 G10 中钨的晶粒尺寸分别为 23.6、14.9、9.8 和 8.6 nm（表 1）。镀膜时氩离子的轰击作用促进了原子扩散和固溶扩展；由于铜原子量较小但扩散迁移激活能较高^[18]，膜层中仍有铜晶粒形成，从而抑制了钨晶粒的长大。

表 1 WCu 薄膜试样的偏压、铜靶电流、厚度、沉积速率、粗糙度、铜含量、钨晶粒尺寸和显微硬度

Table 1 Bias, copper target current (*I*), thickness (*T*), deposition rate (*R*), roughness (*R_a*), copper content ([Cu]), tungsten grain size (*G*) and microhardness (HV) of WCu film samples

Sample	Bias/V	<i>I</i> /A	<i>T</i> /nm	<i>R</i> /nm·min ⁻¹	<i>R_a</i> /nm	[Cu]/at%	<i>G</i> /nm	HV _{0.001} /×10 MPa
G00	-50	0	380	7.6	2.6	0	23.6	2077
G02	-60	0.2	-	-	-	0.29	-	-
G06	-60	0.6	14.8	14.8	1.0	15.0	14.9	1237
G08	-60	0.8	17.9	17.9	2.0	30.7	9.8	1040
G10	-60	1.0	19.6	19.6	6.0	38.1	8.6	953

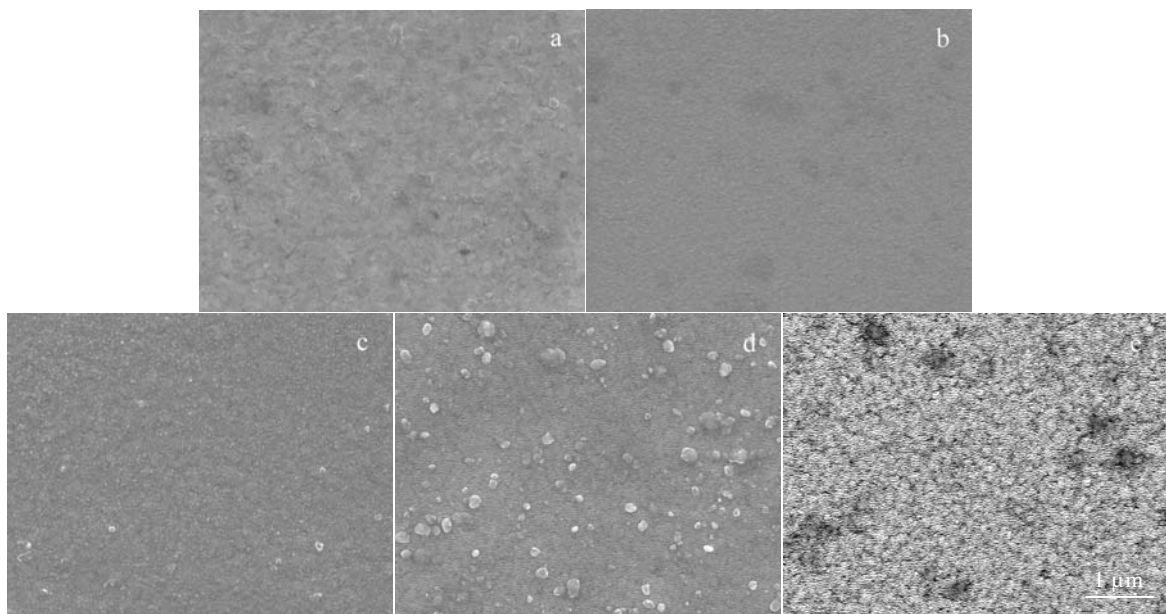


图 1 WCu 薄膜试样表面的 SEM 形貌

Fig.1 Secondary electron images (a~d) and back scattered electron image (e) of WCu film samples: (a) G00, (b) G06, (c) G08, and (d, e) G10

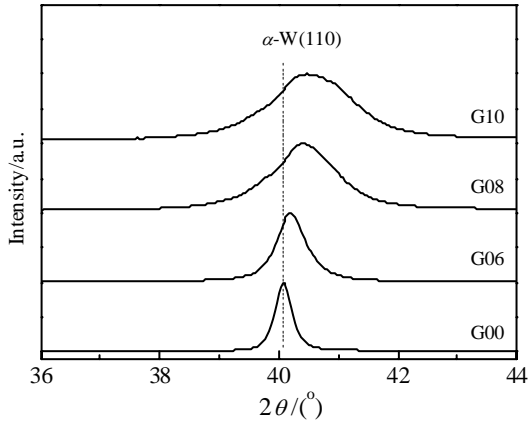


图 2 WCu 薄膜试样的 XRD 归一化图谱

Fig.2 XRD normalized patterns of WCu film samples (α -W: ICDD #04-0806)

2.2 显微硬度、接触角和水的干燥过程

纯钨薄膜的 HV 硬度为 20.77 GPa, 高于类金刚石薄膜 (13.3 GPa^[4])。虽然加入铜降低了膜层的显微硬度, 但试样 G10 的显微硬度 (9.53 GPa, 表 1) 仍远高于不锈钢 (约 2.5 GPa) 和纯铜 (0.5~ 0.65 GPa)。高的硬度有利于提高 WCu 薄膜的耐磨性。

润湿性和表面能会影响材料的抗菌性能及细胞行

为^[19]。玻璃、薄膜试样 G00、G06、G08 和 G10 的平均水接触角依次为 32.5°、87.3°、95.7°、100.3°和 103.3°。以 65°为亲水-疏水的分界线, 则各薄膜试样表面都是疏水性的。在玻璃和 WCu 试样表面滴加 2 μ L 水滴, 使用 2 个显微镜同时从水平侧面和竖直上方观察水滴的干燥过程, 采集的典型侧视和顶视图像如图 3 所示。可以看出水滴随时间延长而逐渐蒸发, 在固定的环境温湿度条件下, 由于试样 G06~G10 的水接触角大、界面张力较小, 其水滴总表面积相对较小, 因此完全干燥的时间长于玻璃试样 (图 4a)。实验结果还表明, 水滴在环境中的干燥时间随水滴体积增加和环境湿度升高而延长 (图 4b, 4c)。

分别在玻璃和薄膜试样表面喷雾一层水膜, 以模拟材料在人们打喷嚏、咳嗽情况下的液滴干燥动力学过程^[20,21]。结果表明, 在同样的喷雾条件下, 玻璃试样表面形成了尺寸较大的水花, 薄膜试样表面形成了大量的细小水珠 (图 5); 薄膜试样的水膜干燥时间均长于玻璃试样 (图 4d), 这与单个液滴的观察结果一致。由于水花和水珠的尺寸都小于单个 2 μ L 液滴, 2 种试样喷雾水膜的干燥时间均短于单个 2 μ L 液滴 (图 4b, 4d)。而在冰箱中放置时, 喷雾水膜的干燥时间显著延长 (图 4d)。综上所述, 试样润湿性、液滴尺寸和环境温湿度都会影响喷雾水膜的干燥时间。

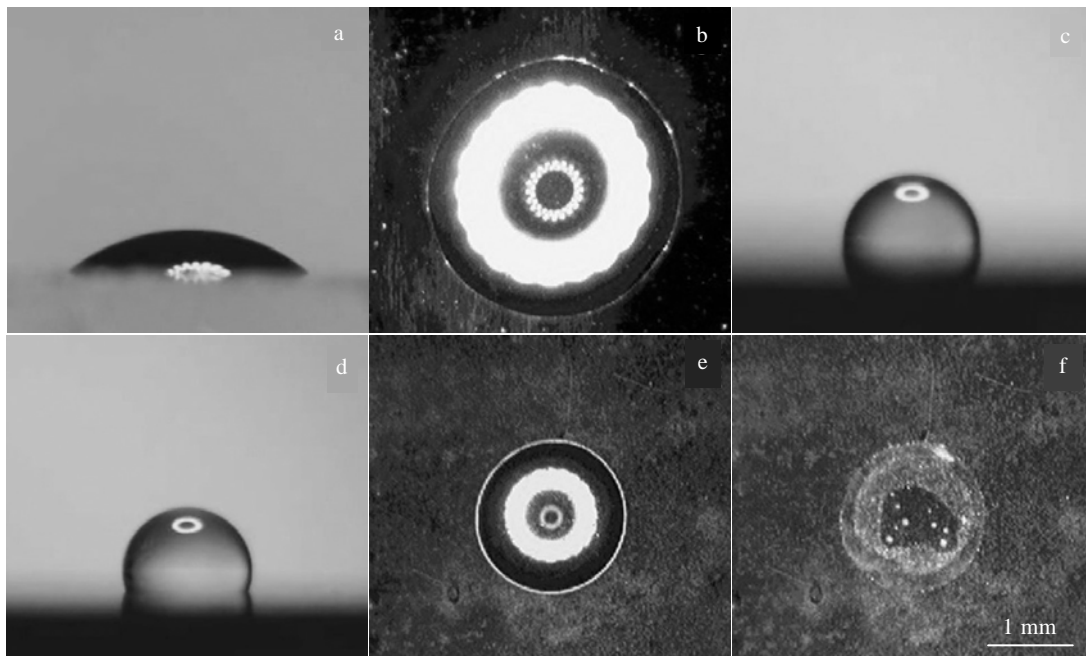


图 3 玻璃和 WCu 试样表面 2 μ L 水滴在干燥过程中的典型侧视和俯视图像

Fig.3 Representative side (a, c, d) and vertical view (b, e, f) images of 2 μ L water droplet on glass and WCu samples during drying process: (a, b) glass, as dropped; (c) G00, as dropped; (d, e) G10, as dropped; (f) G10, nearly dried

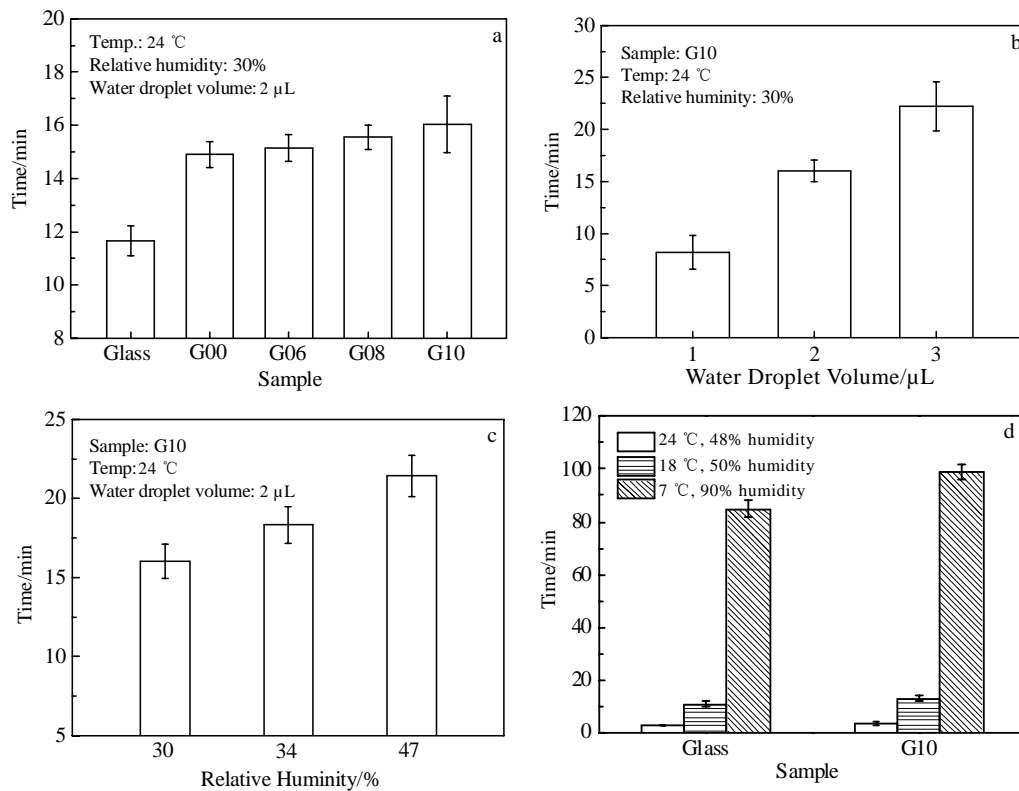


图 4 玻璃和薄膜试样表面 2 μL 水滴和喷雾水膜的干燥时间

Fig.4 Drying time of 2 μL water droplet (a-c) and sprayed water film (d) on glass and film samples

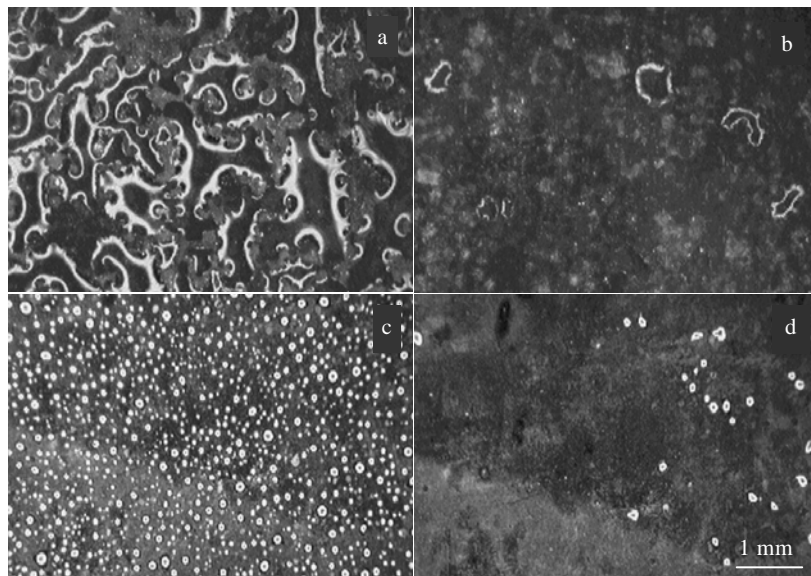


图 5 玻璃和 WCu 薄膜试样 G10 在表面喷雾水膜干燥过程中的典型俯视图

Fig.5 Representative vertical view images of sprayed water film on glass (a, b) and WCu film sample G10 (c, d) during spraying (a, c) and almost drying (b, d)

2.3 抗菌性能

薄膜试样对大肠杆菌的平板计数试验结果如图 6 所示。菌液与材料作用 3 h 后，玻璃对照和纯钨薄膜表面

有细菌存活，而 3 种含铜薄膜表面都没有细菌存活。在 3 h 作用时间内，铜离子从薄膜中扩散到菌液中，从而产生抗菌作用。同时，钨离子也有一定的抗菌作用^[5,16]。

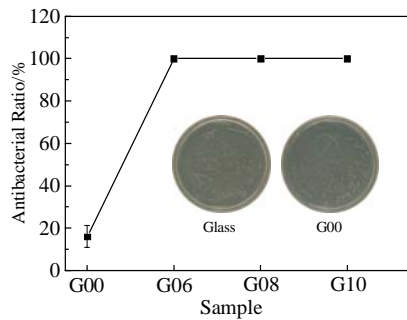


图 6 WCu 薄膜试样的平板计数法抗菌测试结果

Fig.6 Antibacterial test results of WCu film samples by agar plate counting method

在喷雾抗菌实验中, 在保持潮湿的培养皿中, 玻璃试样表面在作用 60 min 时仍有较多大肠杆菌存活, 而薄膜试样 G06 在作用 60 min 后仅有几个细菌存活 (图 7)。

在室温、敞开的培养皿中, 作用 15 min 时 2 种试样表面已经干燥(图 4a), 但仍有少量细菌存活, 而在 30 min 时几乎没有细菌存活 (图 8)。因此, 大肠杆菌在培养液干燥后仍能存活一段时间, 而含铜的钨薄膜 G06 对大肠杆菌有较强的抗菌作用。

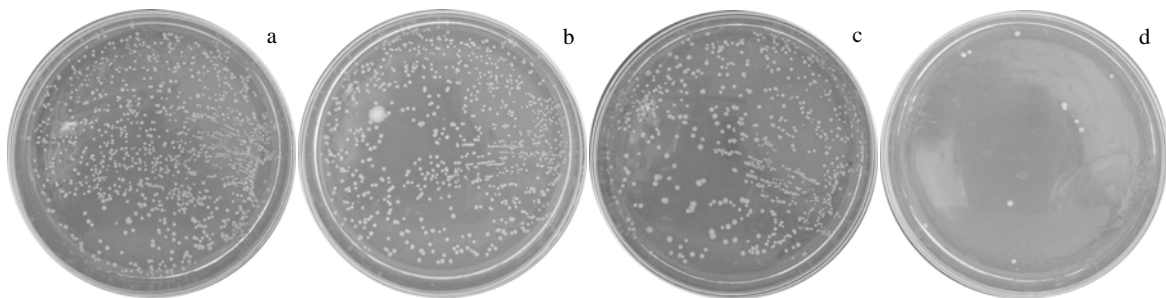


图 7 玻璃和 WCu 薄膜试样 G06 在喷雾菌液和潮湿条件下作用不同时间后的平板计数法测试结果

Fig.7 Test result of glass (a, b) and WCu film sample G06 (c, d) sprayed with bacterial suspension under wet condition after 30 min (a, c) and 60 min (b, d) of action by agar plate counting method

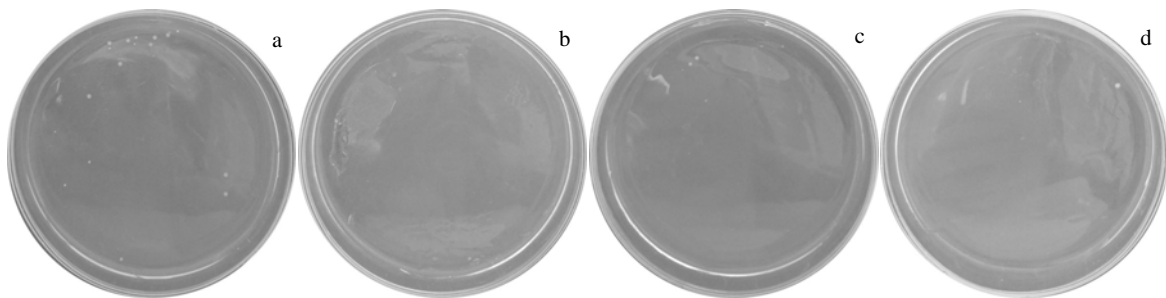


图 8 玻璃和 WCu 薄膜试样 G06 在喷雾菌液和敞开条件下作用不同时间后的平板计数法测试结果

Fig.8 Test result of glass (a, b) and WCu film sample G06 (c, d) sprayed with bacterial suspension under open condition after 15 min (a, c) and 30 min (b, d) of action by agar plate counting method, with the colony number of 17 (a), 0 (b), 5 (c) and 1 (d)

3 结 论

1) 随着铜靶电流的增大, WCu 薄膜的沉积速率和铜含量升高, 而晶粒尺寸和显微硬度下降; 铜和钨形成了固溶体, 铜含量较高时膜层表面有铜颗粒析出。

2) WCu 薄膜具有较高的疏水性, 膜层润湿性、液滴尺寸和环境温湿度都会影响水滴和水膜的干燥时间。

3) WCu 薄膜对大肠杆菌具有良好的抗菌作用, 薄

膜 G06 在作用 60 min 后几乎可完全杀灭大肠杆菌。

参考文献 References

- [1] Yuen J W M, Chung T W K, Loke A Y. *International Journal of Environmental Research and Public Health*[J], 2015, 12: 3026
- [2] Mannelli I, Reigada R, Suarez I *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(24): 15 058

- [3] Chang Y J, Lee J W, Lin C H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205: 328
- [4] Wang L J, Zhang F, Fong A *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2018, 650: 58
- [5] Wang L J, Zhang F, Fong A *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53: 10 640
- [6] Yu Sen(余 森), Yu Zhentao(于振涛), Zhang Qiang(张 强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 328
- [7] Zhang X R, Yang C G, Yang K. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12: 361
- [8] Yin Y, Zhang X, Wang D *et al.* *Materials Technology*[J], 2015, 30(B2): 104
- [9] Wang Shuai(王 帅), Yang Ke(杨 柯), Ren Ling(任 玲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2496
- [10] Zhang Erlin(张二林), Liu Boqun(刘博群). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 973
- [11] Huang B, Jing F J, Akhavan B *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 104: 109 969
- [12] Wojcieszak D, Kaczmarek D, Antosiak A *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 56: 48
- [13] Jin X M, Gao L Z, Liu E Q *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2015, 50: 23
- [14] Yao Xiaohong(姚晓红), Zhang Xiangyu(张翔宇), Ma Yong(马 永) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 559
- [15] Rtimi S, Giannakis S, Pulgarin C. *Molecules*[J], 2017, 22: 1074
- [16] Cheng J, Liu B, Wu Y H *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(7): 619
- [17] Calderon Velasco S, Cavaleiro A, Carvalho S. *Progress in Materials Science*[J], 2016, 84: 158
- [18] Zhou Cheng(周 铖), Sun Yong(孙 勇), Guo Zhongzheng(郭中正) *et al.* *Materials Review B*(材料导报 B)[J], 2011, 25: 97
- [19] Lan W C, Ou S F, Lin M H *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(4): 4099
- [20] Fontes D, Reyes J, Ahmed K *et al.* *Physics of Fluids*[J], 2020, 32(11): 111 904
- [21] Ma Xiaoyan(马晓燕). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Tianjin: Tianjin Commercial University, 2016

Structure and Properties of Magnetron Sputtered WCu Antibacterial Films

Wang Yingjie¹, Wang Lijun¹, Ning Pan¹, Liang Luoqi¹, Shum P. W.², Fu Tao¹

(1. Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, School of Life Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Asahi Group Co., Ltd, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Tungsten-copper films were prepared on slide glass by magnetron sputtering and the structure and properties of the films were studied. The results show that with the increase of copper target current, the deposition rate and copper content of the film increase, while grain size and microhardness of the film decrease. Solid solution is formed for the WCu films and Cu particles are segregated at high Cu content. WCu films have high hydrophobicity and film wettability, droplet size and ambient temperature/humidity all affect the drying time of water droplet and water film. The antibacterial tests by plate counting and spraying of bacterial suspension show that WCu films have good antibacterial activity against *E. coli*. WCu films are expected to be used in antimicrobial surface modification of environmental facilities.

Key words: film; sputter; tungsten; copper; antibacterial

Corresponding author: Fu Tao, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Biomedical Information Engineering of Ministry of Education, School of Life Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82669021, E-mail: taofu@xjtu.edu.cn