

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

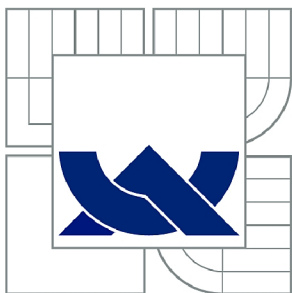
TENKÉ VRSTVY PLAZMOVÉHO POLYMERU NA KOVOVÝCH
SUBSTRÁTECH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

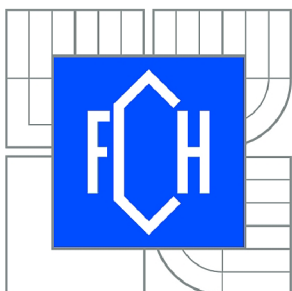
Bc. PAVEL MACH

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TENKÉ VRSTVY PLAZMOVÉHO POLYMERU NA KOVOVÝCH SUBSTRÁTECH

THIN PLASMA POLYMER FILMS ON METAL SUBSTRATES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PAVEL MACH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0389/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Pavel Mach	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Tenké vrstvy plazmového polymeru na kovových substrátech

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše z oblasti polymerace v plazmatu a povrchových úprav kovových materiálů.

Zvládnutí technologie polymerace v plazmatu

Charakterizace vlastností vrstvy na křemíkovém a kovovém substrátu.

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Pavel Mach
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce je v teoretické části zaměřena na povrchové úpravy, jejich hodnocení z hlediska vzhledových vlastností, plazmochemickou depozici z plynné fáze a na analýzu tenkých vrstev připravených plazmovou polymerací. V experimentální části se práce zabývá povrchovou úpravou korozivzdorné oceli AISI 304. Na povrch oceli jsou deponovány tenké vrstvy pp-HMDSO (plazma-polymer) a DLC za účelem přípravy transparentní vrstvy, která bude chránit povrch oceli před zviditelňováním otisků prstů. Jako objektivní metoda je zvolen ponorný test v roztoku umělého potu podle normy ČSN EN ISO 105-E04. Hodnocení testu je měřeno leskoměrem a kolorimetrem. Připravené vrstvy jsou identifikovány metodou FTIR.

ABSTRACT

The theoretical part of the thesis is focused on surface treatments, their evaluation from the point of view visual properties, plasma-enhanced chemical vapor deposition and analysis of thin layers prepared by plasma polymerization. The experimental part of the thesis deals with surface treatment of stainless steel AISI 304. Thin layers of pp-HMDSO (plasma-polymer) and of DLC are deposited on the steel's surface for the purpose of preparing transparent layer, which protect steel's surface against of making finger prints visible. As an objective method is chosen an immersion test in artificial sweat solution according to standard ČSN EN ISO 105-E04. Evaluation of the test is measured by a gloss-meter and by a colorimeter. Prepared layers are identified by FTIR method.

KLÍČOVÁ SLOVA

Rf plazmová polymerace (PECVD), AISI 304, HMDSO, DLC, umělý pot

KEYWORDS

Rf plasma polymerization (PECVD), AISI 304, HMDSO, DLC, artificial sweat

MACH, P. *Tenké vrstvy plazmového polymeru na kovových substrátech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 63 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Radek Příkryl, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Za ochotu a možnost měření bych rád poděkoval pánům z Mendelovy univerzity v Brně doc. Ing. Vlastimilu Chrástovi, CSc. a Ing. Zbyňku Šochovi.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	9
2.1	Kontrola jakosti povrchových úprav.....	9
2.2	Povrchové úpravy.....	10
2.2.1	Mechanické povrchové úpravy.....	11
2.2.2	Chemické povrchové úpravy.....	11
2.2.3	Anorganické nekovové povlaky a vrstvy.....	12
2.2.4	Organické povlaky.....	12
2.2.5	Elektrochemické povrchové úpravy.....	15
2.2.6	Tepelné povrchové úpravy.....	15
2.2.7	Vakuové povlakování.....	16
2.3	Hodnocení vzhledových vlastností.....	17
2.3.1	Lesk.....	17
2.3.2	Barevný prostor CIE L*a*b*.....	18
2.3.3	Zviditelňování daktyloskopických stop.....	19
2.4	Hodnocení funkčních vlastností.....	19
2.4.1	Testy přilnavosti.....	19
2.5	Plazmochemická depozice z plynné fáze.....	20
2.5.1	Plazma.....	20
2.5.2	Charakterizace plazmatu.....	23
2.5.3	Plazmová polymerace.....	25
2.5.4	Vrstvy DLC.....	27
2.6	Analýza připravených vrstev.....	28
2.6.1	Elipsometrie.....	29
2.6.2	Mikroskopie skenující sondou.....	29
2.6.3	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací.....	30
2.6.4	Ultrafialová a viditelná spektrometrie.....	31
2.6.5	Nukleární magnetická rezonance.....	32
2.6.6	Volná povrchová energie a kontaktní úhel.....	32
2.6.7	Augerova elektronová a Rentgenová fotoelektronová spektrometrie.....	33
2.6.8	Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu.....	33
2.6.9	Nanoindentace.....	34
2.6.10	Elektronová mikroskopie.....	34

3	Experimentální část.....	36
3.1	Kovový substrát.....	37
3.2	Vrstvy plazmového polymeru	39
3.2.1	Depoziční aparatura.....	39
3.2.2	Infračervená spektrometrie.....	40
3.2.3	Elipsometrie.....	41
3.2.4	Optická emisní spektrometrie.....	42
3.3	Ponorný test v umělém potu.....	42
3.4	Hodnocení vzhledu	43
3.4.1	Leskoměrem	43
3.4.2	Kolorimetrem	43
4	Výsledky a diskuze	44
4.1	Infračervená spektrometrie.....	45
4.2	Optická emisní spektrometrie.....	50
4.3	Leskoměr	53
4.4	Kolorimetrie	53
4.5	Mikroskopie.....	54
4.6	Scratch test	56
5	Závěr	58
6	Seznam použitých zdrojů	59
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	62

1 ÚVOD

Povrchové úpravy jako obor se nevyvíjel separátně, ale v návaznosti na rozvoj průmyslu jako celku. Začátky historie většiny velkých průmyslových firem na našem území se datují od počátku průmyslové revoluce, resp. od druhé poloviny 19. století. Na přelomu 19. a 20. století vznikají pak celé nové obory a jsou zakládány další provozy i firmy. Bez ohledu na politické změny i válečné konflikty dochází v celém 20. století k dynamickému rozvoji všech průmyslových odvětví, hlavně pak velmi silného strojírenství. Vzhledem k technicky úspěšnému historickému vývoji na našem území patřily v minulosti Čechy, Morava a Slezsko, později i Slovensko, vždy k průmyslově vyspělým zemím s vysokou kvalifikací, odborností a technickou zručností obyvatelstva. To především, díky vlastnímu vyspělému všeobecnému, ale i technickému školství, postupně i díky vlastnímu výzkumu a vývojové základně na všech úrovních a v oborech, a to i ve všech větších firmách. Důkazem toho byla výroba a úspěšný export tvářecích, obráběcích, energetických a textilních strojů, nástrojů, letadel, zbraní, lokomotiv, automobilů a motocyklů a s tím související rozvoj výroby hutních materiálů, chemie a celé součástkové základny. Všechna tato zařízení a stroje potřebovaly vždy zajistit celou škálu různých povrchových úprav s řadou vlastností a významů. Můžeme tedy prokazatelně konstatovat, že obor povrchových úprav má v našich zemích nejen svou historii a tradici, ale především výsledky, a že průběžně v souladu s vývojem a potřebami plnil vždy požadavky na něj kladené [1].

Pozitivní směry rozvoje povrchových úprav u nás i ve světě lze spatřovat ve zvyšování objemu úprav povrchu již při výrobě polotovárů. Příznivý rozvoj je patrný v oblasti žárového zinkování výstavbou nových kapacit i technologií. Zavedení pokrokových technologií žárových nástřiků, především plazmových, umožnilo nanášení speciálních slitin i keramických materiálů. Ke značnému kvalitativnímu rozvoji došlo v oblasti galvanotechniky zavedením slitinových a zaváděním kompozitních povlaků, respektive jejich kombinací. Značný rozvoj probíhá u povlaků a vrstev připravených metodami chemické a fyzikální depozice ve vakuu s využitím plynných fází a jejich reakcí. V řadě aplikací s praktickým využitím jsou používány již i nanomateriály, které jsou používány i v předúpravě povrchů. Úspěšně jsou zaváděny technologie nových chemicko-tepelných procesů s cílem nových parametrů povrchů. V řadě procesů úprav povrchů jsou používány nové technologie s využitím laserové techniky. Rozvojem výrobní základny organických materiálů došlo k rozšíření možností i těchto klasických povlaků, hlavně pak v oblasti práškových technologií. Obor povrchových úprav svými aplikacemi zasahuje do všech oblastí lidské činnosti. Povrchy jsou záležitostí jak funkční, tak i vzhledovou [1].

Na dodržování předem stanovené jakosti výrobků se značnou měrou podílí technická normalizace, metrologie a zkušebnictví. Tyto činnosti se vzájemně doplňují, v některých případech dochází k jejímu prolínání. Technické normy musí obsahovat parametry technické úrovně, jakosti a užitkovosti výrobku, dále pak metody jejich zkoušení a měření. Parametr, který není možno promítnout do měřitelné roviny, který není možno vztáhnout k definované referenční hladině, nemá žádoucí význam. Toto se ovšem nevztahuje na estetický vzhled výrobků, který je sice neměřitelný v metrologickém slova smyslu, ale přesto má pro jakost velký význam [2].

Tato práce se zaměřuje převážně právě na vzhled povrchů vytvořených na korozivzdorných ocelích a jejich charakterizaci. Korozivzdorné oceli jsou bez povrchové úpravy při manipulaci velmi náchylné na ztrátu pohledových vlastností, jako je lesk a odstín. Povrchy vytvořené chemickou depozicí z plynné fáze, respektive polymerací v plazmatu, jsou hodnoceny jak subjektivními, tak objektivními

metodami, z nichž jsou mnohé normované, ale pouze pro organické nátěry. Vzhled finálního výrobku se ve většině případů hodnotí pouze pohledem, tedy subjektivně. Je zde proto snaha o nalezení objektivní metody.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Korozivzdorné oceli jsou materiály se zvýšenou odolností proti koroznímu napadení. Jedná se o vysokolegované oceli, u nichž hlavním legujícím prvkem je chrom. Působení chromu spočívá v usnadnění tvorby tenké ochranné oxidické vrstvy s vyšším podílem oxidu chromitého na povrchu oceli, která brání přístupu agresivního prostředí k povrchu materiálu. Tento jev, kterému vděčí za svoji korozní odolnost kromě korozivzdorných ocelí řada dalších kovů (Al, Ti, Zn atd.), je nazýván pasivita. K tomu, aby se pasivní ochranná vrstva oxidu vytvořila rovnoměrně po celém povrchu, je třeba, aby ocel obsahovala v tuhém roztoku minimálně 12 hm. % chromu [3].

Optické vlastnosti jsou důsledkem interakce kovu s viditelným zářením, tzn. elektromagnetickým vlněním o vlnové délce cca 390-790 nm. Pokud foton (kvantum) takového záření dopadne na povrch kovu, dochází k excitaci elektronu v tenké povrchové vrstvě kovu do vyšší energetické hladiny. Tím je dopadající záření kovem absorbováno. Excitovaný stav je však nestabilní a velmi rychle dochází k návratu elektronu do původní energetické hladiny (deexcitace), což je spojeno s vyzářením (reemisi) fotonu o stejné energii (vlnové délce), jako měl původní. Navenek se takové chování jeví jako odraz viditelného záření od povrchu kovu a způsobuje pro kovy typický kovový lesk. Pro viditelné záření jsou tedy kovy prakticky nepropustné. Pouze velmi tenké kovové fólie (méně než 1 μm) mohou část viditelného záření propouštět [3].

Fyzikálně je barva směsí záření o různých vlnových délkách, respektive jde o část spektra viditelného záření odraženého předmětem, jehož barvu posuzujeme okem pozorovatele (člověk vnímá pouze omezený rozsah vlnových délek zhruba od 360 nm do 660 nm). Barva, přesněji řečeno to, co člověk jako barvu vnímá, je závislá na mnoha okolních podmínkách. Mezi hlavní patří spektrální složení dopadajícího světla a směr jeho dopadu, směr pohledu pozorovatele, vlastnosti povrchu a vlastnosti pozorovatele, například kvalita zraku, přizpůsobení okolnímu světlu, věk pozorovatele. Pokud jde o vlastnosti pozorovatele, objektivní posuzování barev dále komplikuje skutečnost (mimo to, že asi 10 % populace trpí poruchami barvocitu), že se naše smysly nechávají oklamat očekáváním a paměti – při běžném pohledu nevnímáme barevné změny známých předmětů v závislosti na změnách okolního osvětlení. Člověk si totiž automaticky dorovnává jak intenzitu osvětlení, tak i hodnotu bílé barvy. Z výzkumů je rovněž známo, že vnímání barvy ovlivňují barvy v okolí pozorovaného místa. Vyplývá z toho, že pokud chceme barvy sdílet s ostatními, začlenit je do komunikace, nutně potřebujeme objektivní a přesný návod, jak je popisovat, měřit a kontrolovat [4].

2.1 Kontrola jakosti povrchových úprav

Požadavky na jakost povrchových úprav se liší podle poslání jednotlivých typů úprav a lze je dělit do dvou kategorií:

1. Povrchové vrstvy chránící proti účinkům koroze, tedy chemickým vlivům prostředí. Jedná se v převážné většině případů o ochranu proti korozi elektrochemické a používané povlaky lze odlišit podle jejich chemického charakteru – anorganické a organické. Tento typ povlaků se vyznačuje nepříliš velkými tloušťkami. Jelikož cena provedené ochranné operace stoupá s tloušťkou, je voleno vždy optimum chránící povrch součásti po dobu její požadované životnosti. Tento typ povlaků bývá značen zkratkou KOP – korozně ochranné povlaky. Při výběru vhodného povlaku je třeba vycházet z poznatků nauky o korozi. Jako slabina každého povlaku se může stát především jeho poretita. Pokud je povlak porézní, dvě nutné podmínky pro průběh elektrochemického korozního procesu – tj. přítomnost vody a kyslíku, jsou splněny.

Ochranná funkce povlaku je tím narušena a korozi není zamezeno. Další slabinou se může stát poškození povlaku ať mechanické, či chemické. Tak vznikne analogie předchozího případu.

2. Ve většině případů mají tyto povlaky rovněž součásti poskytovat určitý vzhled. Vzhledová funkce je tedy podobné závažnosti jako funkce korozně ochranná. V případě vzhledu je nutno také uvažovat dlouhodobost tohoto parametru. Ochranné povlaky tedy musejí mít svou vlastní korozní odolnost. To je jeden z důvodů, proč se např. povlaky, které jsou v ochranném systému na ocelích anodické, dále zpracovávají např. konverzními procesy, jako je chromátování (zde je třeba poznamenat, že vzhledem k toxicitě solí šestimocného chromu je snaha nalézt ekologicky méně škodlivou variantu). Příkladem toho je zinek, ale v některých případech i kadmium, které má vlastní korozní odolnost daleko lepší než zinek. Povrchové vrstvy chráníci proti fyzikálnímu působení na povrch součásti. Jedná se především o vlivy mechanické, které rezultují v postupném úběru povrchu součásti. Nauka, která studuje tyto jevy, se nazývá tribologie. Obecně vzato tloušťka takových povlaků bývá i řádově vyšší než u povlaků KOP. Sotva mohou tribologickým požadavkům vyhovět povlaky organické, pro svou nízkou tvrdost, která je základním, i když ne univerzálním ukazatelem vhodnosti toho kterého povlaku. Mezi anorganickými povlaky mají v tomto oboru převládající použití povlaky kovové, protože povlaky na bázi silikátů se sice vyznačují vysokou tvrdostí, ale jsou křehké. Mezi povlaky kovovými pak přicházejí různé možnosti. Jsou to zejména nástříky kovů, mohou přicházet v úvahu i návarů. Každý z nich má své přednosti, ale i nevýhody. U nástříků je hlavním nedostatkem pórovitost, která v tomto případě obvykle snižuje tribologickou odolnost. V případě návarů zase dochází k tepelnému ovlivnění základního materiálu. Proto jsou v této oblasti nejrozšířenější povlaky galvanické, především druhé a třetí generace, tj. binární nebo ternární pseudoslitiny a kompozitní povlaky s galvanicky vylučovanou maticí. Tento typ povlaků bývá označen FGP – funkční galvanické povlaky. Oba tyto způsoby značení (KOP, FGP) je třeba pojímat jako schéma. Je nepochybné, že i KOP mají svou funkci, tedy chránit povrch součásti před korozi [5].

2.2 Povrchové úpravy

Povrchové úpravy zahrnují řadu postupů aplikovaných velmi často jako finální operace výroby kovových součástí. Protože je tato kapitola velice rozsáhlá, je následující rozdělení bráno spíše jako přehled. Mezi hlavní cíle povrchových úprav patří zejména:

- zvýšení korozní odolnosti výrobku,
- dosažení požadovaného vzhledu,
- zlepšení mechanických vlastností povrchu.

Podle použitých metod můžeme rozlišit následující skupiny povrchových úprav:

- mechanické,
- chemické,
- anorganické nekovové povlaky,
- organickými povlaky,
- elektrochemické,
- tepelné,
- vakuové.

2.2.1 Mechanické povrchové úpravy

U těchto postupů na povrch materiálu působíme mechanicky. Obvykle jsou mechanické úpravy předběžnými úpravami před dalším zpracováním. Do této skupiny patří např. otryskávání, kartáčování, omílání, broušení, leštění atd.

Leštění chápeme jako operaci, při níž dochází k velmi malému úběru materiálu a dochází navíc k plastické deformaci povrchové vrstvy, jedná se tedy o odstraňování nejjemnějších stop po předchozích operacích za dosažení velmi nízké drsnosti (po 0,1 μm Ra) a vysokého lesku. Právě leštění udává výrobku finální vzhled, pokud je požadován. Na výši lesku má kromě lešticího nástroje a jeho obvodové rychlosti vliv i použitá lešticí pasta. Jako lešticí materiály se používají technická tkanina, kaliko, bruno, flanel, molino atd. Lešticí pasty jsou většinou diamantové, korundové (Al_2O_3), nebo s obsahem karbidu křemíku (SiC) [6].

Dosavadní metody leštění povrchu, které jsou nutnou dokončovací operací u řady výrobních procesů, se doposud opírají většinou o mechanické postupy s převážujícím podílem ruční práce. Dynamický rozvoj laserové techniky a laserových technologií přinesl žádoucí změnu i do tohoto procesu. Naznačily to již zkušenosti získané s laserem při čištění a odstraňování povrchových vrstev. Tyto metody se dnes už běžně používají např. při odmašťování povrchu či jeho čištění od rzi nebo starých nátěrů [7].

2.2.1.1 Čištění s využitím pulzního laseru

Ke všem těmto postupům odstraňování vrstev nebo čištění povrchu se většinou používá pulzních laserů s mikrosekundovou, případně i nanosekundovou délkou trvání paprsku, kdy jeho absorpci v povrchové vrstvě a odpařením nežádoucích částic nemůže ještě dojít k tepelnému ovlivnění struktury základního materiálu. Energii pulzu paprsku, jeho délkou a pohybem samotného laseru je možné ovládat hloubku odpařované vrstvy i průběh celkového rozsahu úpravy.

Od technologie čištění má však leštění laserem přece jen některé odlišnosti. Spočívá v přetavení sice také tenké povrchové vrstvy ($\leq 100 \mu\text{m}$), ale s cílem jejího povrchového leštění a vyhlazení za působení povrchového pnutí. Většinou jde o leštění kovových materiálů, zvláště pak nástrojových ocelí za použití pevnolátkových Nd: YAG a Nd: YVO₄ laserů. K určitým procesním odlišnostem dochází za provozu těchto laserů buď v trvalém, nebo pulzním režimu, kde při pulzním vedle přetavení vrstvy se částečně nejvyšší nerovnosti povrchu odpaří. Laserovým leštěním se dosahuje výrazného snížení drsnosti obráběných povrchů s Ra 1–3 μm na přibližně Ra 0,1 až 0,2 μm , bezdefektního povrchu a povrchu bez mikroskopických zbytků lešticích prostředků, což bývá obvyklé při mechanickém leštění. Výhodou je i možnost selektivního leštění ploch a možnost víceúrovňového procesu, po ekonomické stránce vyšší produktivita procesu a možnost jeho automatizace. Dobrých praktických výsledků se s laserovým leštěním dosáhlo např. u tvářecích nástrojů a forem při zpracování plastů, pryže nebo skla. Pokud je třeba dojít k ještě vyššímu snížení drsnosti, než jakého se dosáhne samotným laserovým leštěním, lze postup laserového leštění považovat za základní a v hybridním procesu ho kombinovat s dodatečným krátkým manuálním postupem a dosáhnout tak drsnosti povrchu Ra až 0,05 μm [7].

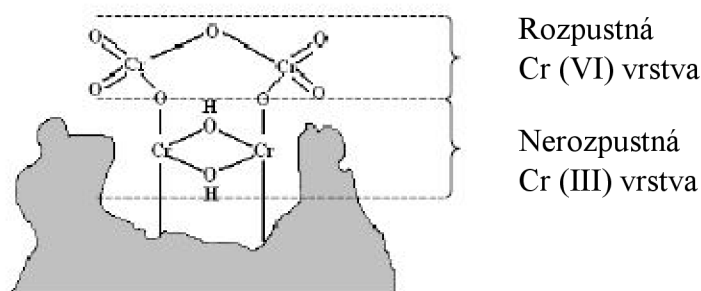
2.2.2 Chemické povrchové úpravy

Chemické úpravy povrchu mají především význam v odstraňování nečistot z povrchu materiálů před úpravami následujícími. Mezi chemické povrchové úpravy patří např. moření, odmašťování, odrezování.

2.2.3 Anorganické nekovové povlaky a vrstvy

Ochranná funkce nekovových anorganických povlaků a vrstev vychází z charakteru materiálů a způsobu jejich vytváření, přičemž chrání především bariérovým způsobem (např. smalty), případně změnou korozní odolnosti (např. pasivací, oxidací) materiálu i dalšími způsoby (např. katodicky u materiálů anorganických s obsahem zinku) [6].

Konverzní vrstvy – barvení (oxidace) kovů, fosfátování, chromátování (viz obr. 1)



Obr. 1: Schéma korozní ochrany kovu chromovým konverzním povlakem

2.2.4 Organické povlaky

Organické povlaky jsou nejběžnější metodou využívanou pro zpomalení korozního napadení kovových součástí. Tyto nátěry mohou být transparentní nebo barevné. Jejich základem jsou zejména filmotvorná složka neboli pojivo (asfalty, polyestery, deriváty celulózy, kaučuky), rozpouštědlo a pigment. Nátěry se nanášejí ručně, stříkáním, ponořením, v elektrickém poli.

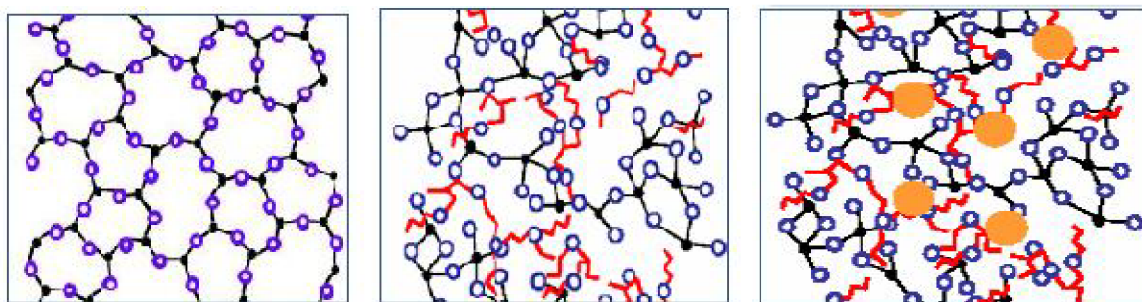
2.2.4.1 Povlaky z plastů

Povlaky z plastů se vytvářejí z řady polymerů jako např. polyvinylchloridu, polyetylenu, polyamidu, teflonu, teflexu, akrylátů a celulózy, nejen jako protikorozní ochrana, ale i jako ochrana proti opotřebení, lepidlosti atd. Vlastnosti a odolnost k různým prostředím těchto povlaků jsou dány především charakterem použitého plastu.

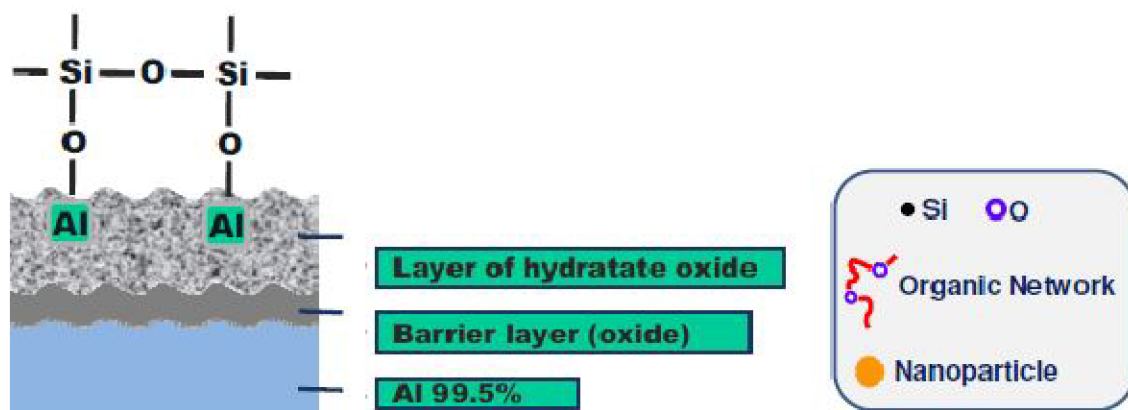
- *Žárové stříkání plastů* – je v podstatě podobné práškové metalizaci, rozdíl je ve způsobu tavení prášku.
- *Bezplamenné stříkání plastů* – vůči předchozí metodě nejsou částice plastů ohřívány v pistoli nebo injektoru. Natavení a slnutí částic prášku je uskutečněno teplem předehřátého předmětu.
- *Disperzní nanášení* – metoda spočívá ve stříkání jemných částic rozptýlených v kapalině. Podíl tuhých částic (do 0,005 mm) v této suspenzi je 10 až 40 %. Po vysušení kapaliny následuje roztavení plastické hmoty a slití prášku v souvislý povlak ohřevem.
- *Vířivé nanášení* – princip této metody spočívá v tom, že se předehřáté předměty ponořují do zčeřeného prášku. Předehřátý předmět se ve zčeřeném prášku plastu obalí a vlivem akumulovaného tepla se tento obal slévá v celistvý povlak.
- *Naprašování prášku z plastů v elektrostatickém poli* – touto technologií lze nanášet široký sortiment práškových hmot, přičemž pro své všestranné uplatnění jsou nejvhodnější především epoxidy. Používá se i k nanášení na předměty členité a rozměrné, k vytváření povlaků korozivzdorných, elektroizolačních a dekorativních. Za studena lze vytvářet povlaky o tloušťce 0,02 až 0,15 mm, při předehřívání tloušťek vyšších. Použitím elektrostatického zařízení se docílí téměř bezztrátového využití prášku [6].

2.2.4.2 Sol – gel metoda

Jedná se o roztokovou metodu a sol-gel proces může být popsán jako tvorba oxidické sítě (viz obr. 2) kondenzační reakcí molekulárních prekurzorů v tekutém médiu. Principálně jsou dvě metody přípravy sol-gel povlaků: anorganická a organická. U anorganického způsobu se tvorba oxidických sítí skládá ze vzniku koloidní suspenze (obvykle oxidy) a z gelace solu (koloidní suspenze velmi malých částic, 1 – 100 nm). Ale více využívaná metoda je organická, která začíná roztokem monomerního kovu nebo prekurzoru metalického alkoxidu $M(OR)_n$ v alkoholu nebo jiném nízkomolekulárním organickém rozpouštědle. M představuje síťotvorný prvek jako Si, Ti, Zn, Al, Fe, B a R je typicky alkylová skupina. Odpařením disperzního prostředí z gelu vzniká xerogel (viz obr. 4) [8].



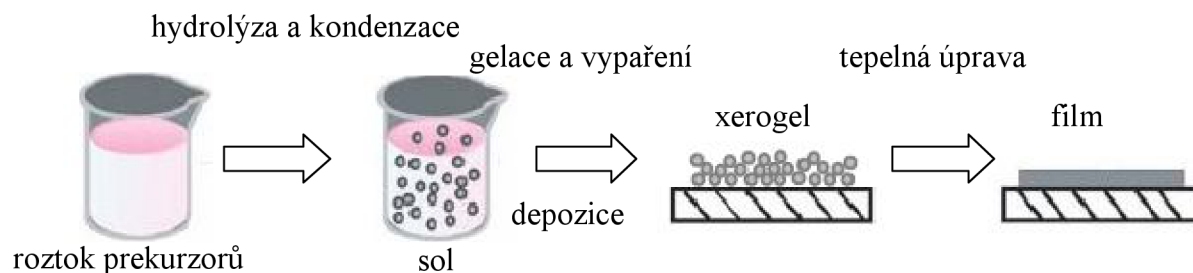
Obr. 2: Síť Si-O (vlevo), hybridní síť (uprostřed), nanostrukturovaná síť [9]



Obr. 3: Schéma spojení sol-gel povlaku s povrchem hliníku (vlevo) [9]

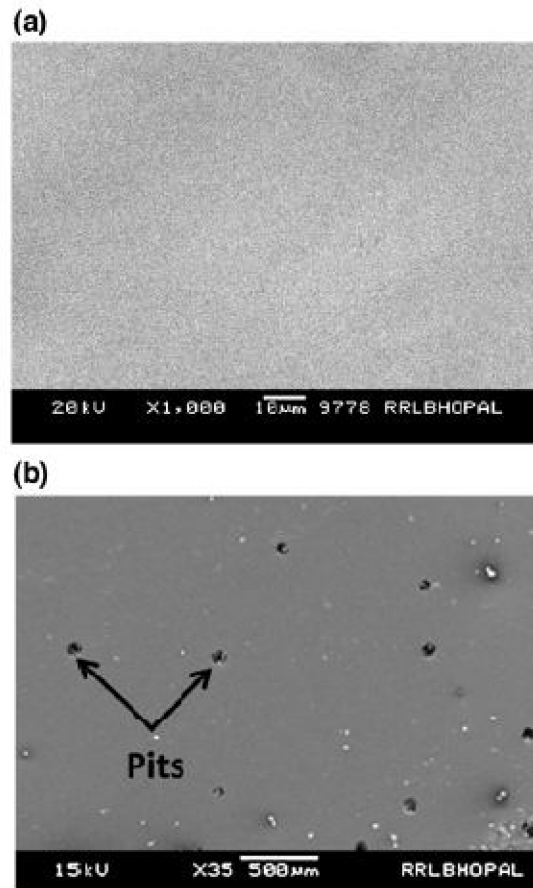
Obecně se sol-gel proces skládá ze 4 částí:

- hydrolyza
- kondenzace a polymerizace monomerů za vzniku řetězců a částic
- růst částic
- shlukování polymerních struktur následované vznikem sítí a vznikem gelu [10]



Obr. 4: Kroky přípravy vrstvy [9]

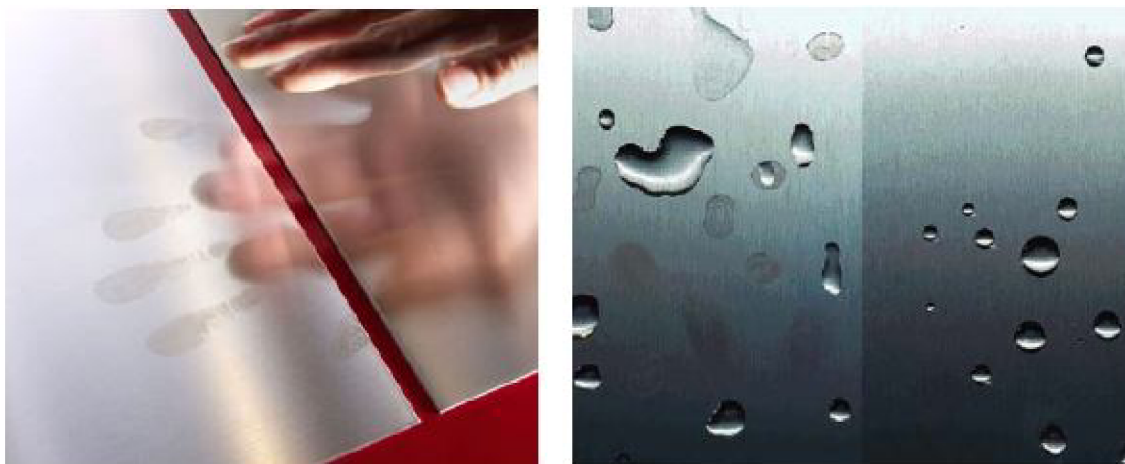
Sol-gel povlaky mohou být tvořeny na kovových substrátech různými technikami, z nichž dip-coating a spin-coating jsou nejčastěji používané. Nezávisle na technice se u vrstev objevuje objemová kontrakce a tím se kumulují vnitřní napětí. Tento nežádoucí jev vzniká vypařováním rozpouštědel a vody. Díky vnitřnímu napětí se lehce vytvářejí trhliny, což je jedna z největších nevýhod metody. Výhodou je, že proces je nízkoteplotní. Sol-gel ochranné povlaky mají vynikající chemickou stabilitu a přinášejí vylepšenou korozní odolnost pro kovové substráty (viz obr. 5) [10].



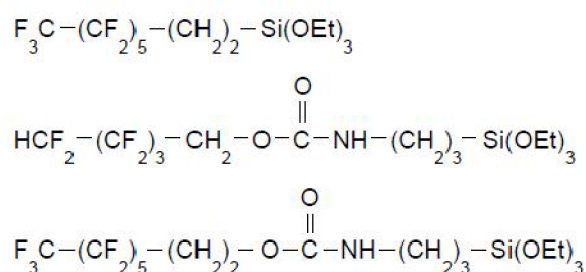
Obr. 5: SEM snímek po polarizačním testu v roztoku 100 ppm Cl⁻ a) s povlakem sol-gel, b) bez povlaku s viditelnou důlkovou korozi [11]

Sol-gel ochranné povlaky na kovech a slitinách umožňují vylepšení korozní odolnosti v různých korozních prostředích. Tyto sol-gel povlaky, které jsou velmi ohleduplné k životnímu prostředí, by měli nahradit tradiční chromátové povlaky. Vedle korozní odolnosti nabízejí sol-gel povlaky odolnost proti vysokoteplotní oxidaci, abrazi a vodě [11].

Touto metodou lze na povrchu nerez ocelí vytvořit hybridní ochranný povlak se zabudovaným fluorem, který zabraňuje ulpívání otisků prstů a jiných nečistot [9]:



Obr. 6: Na snímcích vždy vpravo povlak sol-gel [9]



Obr. 7: Strukturní vzorce prekurzorů pro přípravu povlaků sol-gel s fluorem [9]

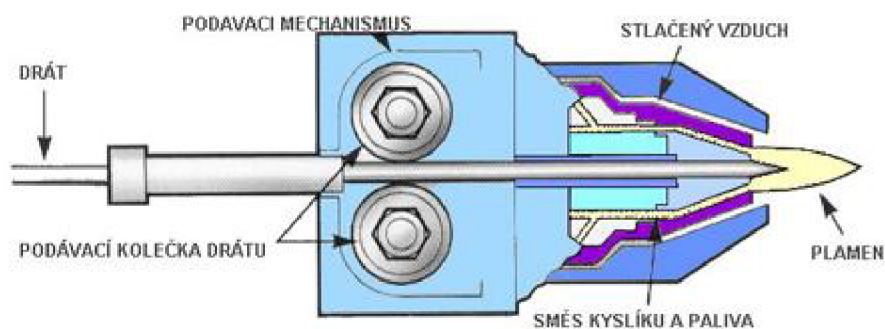
2.2.5 Elektrochemické povrchové úpravy

Elektrochemické povrchové úpravy zahrnují zejména galvanické pokovování. Technologie galvanicky vylučovaných kovů a slitin je známa velmi dlouho, a to jak pro vytváření povlaků na modelech složitých tvarů (galvanoplastika), tak i tenkých povlaků na předmětech s cílem ochrany povrchu především proti korozi (galvanostegie). Základní důležitost pro tento obor mají elektrochemické děje a to zejména elektrolýza a pochody probíhající v galvanických člancích [5].

2.2.6 Tepelné povrchové úpravy

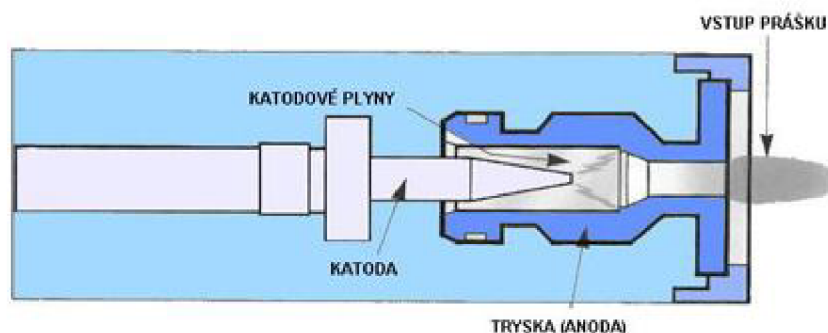
Tepelné povrchové úpravy se provádějí za zvýšených teplot a řadíme sem např. žárové pokovení, plazmové nástřiky, nebo smaltování. Skupina se částečně překrývá se skupinou anorganických povlaků.

Žárové pokovení spočívá v ponoření dané součásti do roztaveného kovu a slouží k získání poměrně silných a kompaktních vrstev. Někdy se realizuje rovněž nástřikem roztaveného kovu na pokovovaný materiál. V tomto případě vstupuje kov ve formě drátu do plamene, kde se roztaví a tlakem plynu je nanesen na předmět (viz obr. 8).



Obr. 8: Schéma zařízení pro nástřik plamenem [12]

Plazmové nástřiky jsou využívány k získání tvrdých a chemicky odolných keramických povrchových vrstev. Potřebné teplo zde vzniká v elektrickém oblouku hořícím mezi wolframovou katodou a vodou chlazenou anodou. Do tohoto oblouku je přiváděn nanášený materiál ve formě prášku a inertní plyn, kterým je roztavený materiál nanesen na předmět (viz obr. 9).



Obr. 9: Schéma zařízení pro plazmatický nástřik [13]

2.2.7 Vakuové povlakování

Povlakování ve vakuu slouží zejména k získání velmi tvrdých povrchových vrstev na kovových součástkách. Metody se dělí do dvou skupin:

- chemická depozice z plynné fáze (CVD-Chemical Vapour Deposition)
- fyzikální depozice z plynné fáze (PVD-Physical Vapour Deposition).

Metody CVD jsou realizovány v reaktoru, ve kterém jsou umístěny povlakované součástky a do kterého jsou za nízkého tlaku přiváděny vhodné plynné látky. Vlastní tvrdé sloučeniny vznikají vysokoteplotními chemickými reakcemi plynných látek a jsou deponovány na povrch součástek.

Mezi metody PVD patří např. tzv. reaktivní katodové naprašování, u kterého jsou povlakované předměty umístěny ve vakuové komoře a zapojeny jako anoda (+). Katodou (-) je terč z čistého kovu (např. titanu) a do komory je za nízkého tlaku přiváděna směs Ar + N₂. Mezi katodou a anodou hoří doutnavý výboj, ve kterém se ionizují atomy Ar za vzniku iontů Ar⁺. Tyto ionty dopadají s vysokou kinetickou energií na kovový terč a odprašují z něj atomy čistého kovu. V plynné fázi tyto atomy reagují s dusíkem a na povlakovaných předmětech se deponuje jejich sloučenina (TiN) [14].

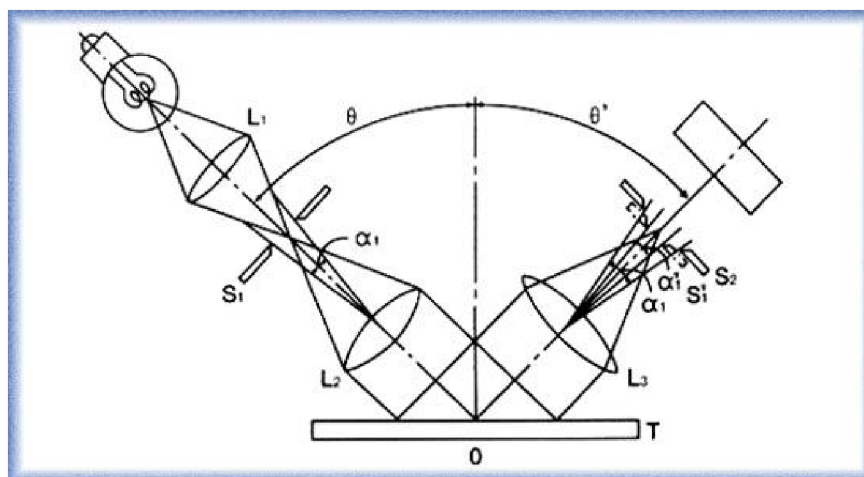
2.3 Hodnocení vzhledových vlastností

Při hodnocení výsledné kvality povrchové úpravy se většinou zaměřujeme na odstín, strukturu, přilnavost a další parametry. Méně se však mluví o lesku. Přitom samotný stupeň lesku dokáže výrazně ovlivnit výsledný povrchový efekt.

2.3.1 Lesk

Lesk povrchu se měří reflektometrickou metodou. Ta spočívá ve zjištění stupně lesku povrchu dílce jako světla, odraženého od jeho plochy (*obr. 10*). Stupeň lesku lze definovat jako poměr mezi intenzitou dopadajícího a odraženého světelného záření určitého spektra od sledovaného povrchu. V praxi se setkáváme převážně s přenosnými měřicími systémy, které se kalibrují podle standardu z černého skla v určitém indexu lomu (obvykle 1,567), který odpovídá 100 GU (gloss unit). Reflektometry lze dále rozdělit podle úhlu dopadu osvětlujícího mechanismu. Geometrie jsou standardně nastaveny na 20°, 60° a 85°. U kovových povrchů se používají nejen jednotky lesku (gloss units), ale často se reflektometrem naměřená hodnota vztahuje k množství vyzařeného světla a vyjadřuje se v % [15].

Za normálních podmínek se lesk měří pod úhlem 60°, což je také nejčastější varianta. Tato geometrie se hodí pro běžné povrchy a naměřené hodnoty by se měly pohybovat v rozmezí 10 až 70 jednotek lesku (gloss units). Optický dojem lesklého povrchu závisí nejen na samotném skutečném lesku materiálu, ale i na typu povrchu, jaký tento materiál má. Stejná barva může vykazovat různé stupně lesku v závislosti na tom, zda jde o rovný povrch a nebo například jemnou strukturu. Je to způsobeno rozdílným odrazem paprsku od povrchu materiálu, a byť jde o lesklou barvu, číselně může lesk odpovídat barvě matné (dochází k výraznému zkreslení stupně lesku z důvodu rozptylu a nerovnoměrného odrazu paprsku na nerovném povrchu). Jako doplňkové měření pro vysoce reflexní povrchy, u nichž naměřené hodnoty při použití 60° geometrie přesahují 70 jednotek, lze doporučit měření v úhlu 20°. Na druhou stranu matné povrchy, u nichž se naměřené hodnoty pohybují pod 10 jednotek, by se měly měřit 85° geometrií [15].



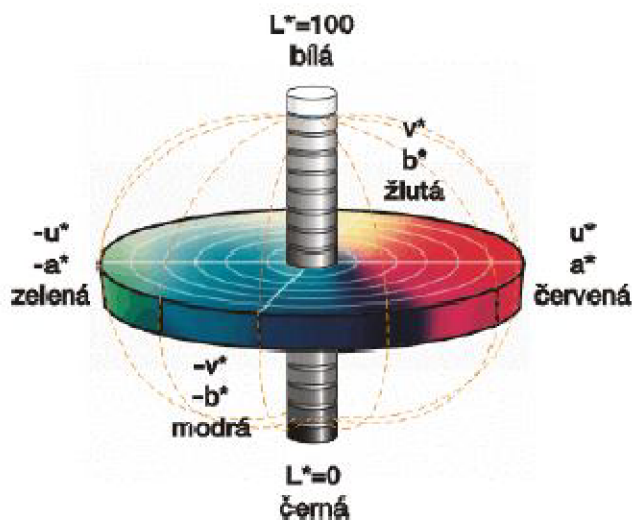
Obr. 10: Schéma soustavy leskoměru

Jelikož výsledná úroveň lesku vychází z poměru dopadajícího a odraženého záření, mohou mít na konečnou hodnotu vliv například různé povrchové kazy sledovaného místa. Dopadající paprsek je v místě defektu sice odražen ze svého směru, avšak vychýlením paprsku na defektu se vnáší do měření chyba, která může dále ovlivnit zaznamenané hodnoty. Mezi takovéto defekty lze zařadit prach, špínu, otisky prstů a další. Dalším faktorem, který má vliv na výslednou hodnotu lesku práškových barev, je

teplota měřeného povrchu. Matná prášková barva je ve své podstatě ihned po vytažení z pece lesklá, a teprve chladnutím nabývá matného efektu. Proto se doporučuje měřit lesk na vychladlém výrobku. Za samostatnou kapitolu lze považovat vliv barvy jako podkladového materiálu a vliv metalické barvy, kdy dochází k vícenásobnému odrazu světelného paprsku (barva a kovový pigment, barva a transparentní lak, prosvítající kovový materiál). Pokud není prášková barva dostatečně vypálená, ztrácí nejen na svých chemicko-fyzikálních vlastnostech a parametrech, ale lze vysledovat i rozdílný stupeň lesku. Matné barvy získávají svůj matný efekt až vlivem působení tepla a při nedostatečném vypálení se může stát, že výrobek zůstane (místy) lesklý, nebo naopak vlivem přepálení může dojít ke ztrátě. Pokud tedy vyžadujeme lesk měřit a testovaný povrch je členitý, poškozený nebo jinak nerovnoměrný, doporučuje se měřit odrazivost na několika místech a zároveň by měl být definován úhel dopadu a specifikace testovaného vzorku [15].

2.3.2 Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$

Barevná stupnice CIE LAB (1976) je přibližně jednotný standardní barevný prostor pro porovnávání. Starší systémy CIE xyY a CIE XYZ měly určité nedostatky, které vedly k vývoji nových modelů CIE. Nové modely přinesly značné zlepšení korelací mezi vizuálním posudkem a objektivním hodnocením barevného vzhledu. Rozdíl mezi vnesenými body v barevném prostoru korespondují vizuálním změnám mezi vnesenými barvami. Barevný prostor CIE LAB je reprezentován jako koule. Svislá osa L^* definující jas má měřítko; spodní bod (minimum) má hodnotu 0 (představuje černou); horní bod (maximum) má přiřazenou hodnotu 100 (bílá), který odpovídá dokonalému odrazu. Osy a^* a b^* nemají určité číselné hodnoty. Kladná a^* je červená, záporná a^* je zelená. Kladná b^* je žlutá a záporná b^* modrá (viz obr. 11). Hodnoty ΔL^* , Δa^* a Δb^* značí, jak hodně se vzorek liší od standardu. Rozdíly jednotlivých složek potom říkají, zda je vzorek světlejší nebo tmavší, červenější nebo zelenější a žlutější nebo modřejší. Hodnoty delta jsou často používány pro kontrolu kvality (pokud je Δa^* kladné, vzorek je více červený než standard). Celkový barevný rozdíl ΔE^* (rovnice 11, kap. 3.4.2) může být spočítán a zahrnuje všechny změny mezi L , a , b vzorku a standardu, ale neříká nám, který parametr se vychyluje. Z naměřených hodnot ΔL^* , Δa^* a Δb^* lze dále vypočítat ΔC^* a ΔH^* , které vyjadřují rozdíl v sytosti vzorku a standardu, respektive rozdíl odstínu vzorku a standardu a jsou vyjádřeny v polárních souřadnicích. Měření pod úhly 2° nebo 10° , transmitance nebo odrazivosti. Barevná stupnice CIE LAB může být použita na kterýkoliv objekt, jehož barva má být měřena. CIE LAB je primárně určen pro použití v oboru barevných povrchů [16].



Obr. 11: Barevný prostor $L^*a^*b^*$ [17]

2.3.3 Zviditelňování daktyloskopických stop

Neviditelné, latentní stopy se zviditelňují fyzikálními, fyzikálně-chemickými nebo chemickými metodami. Mezi nejpoužívanější prostředky patří daktyloskopické prášky a ninhydrin. Stále větší prostor si získávají např. kyanoakrylátové páry nebo DFO, stejně jako techniky, využívající luminiscence a zvyšující kontrast stopy proti podkladovému materiálu. Nejjednodušší způsob spočívá ve využití vhodného světelného zdroje, kterým se pod různými úhly osvětluje prohledávaný objekt nebo konkrétní místo. Tento způsob je vhodný zejména při vyhledávání latentních stop na skle, kovech a lakovaných předmětech [18, 19].

Daktyloskopické prášky snadno ulpívají na odparku potu, nanáší se na předmět jemným štětečkem. Prášek, který ulpí na odparku potu, vykreslí tvar i vzhled daktyloskopického otisku. Prášky se vyrábějí z jemně mletých kovů např. hliníku (argentorát), železa, různých druhů mosazí nebo bronzu. Používají se i prášky nekovové, jako například grafit nebo karborafin. Poměrně univerzální metodou k vyhledávání a zviditelňování daktyloskopických stop a otisků představuje použití kyanoakrylátových par. Páry těchto látek po krátké době působení zviditelňují daktyloskopické otisky a stopy na nejrůznějších nosičích. Laserové záření představuje moderní metodu, kdy její aplikací předchází chemická úprava povrchu předmětu, který se rozprašovačem postříká vhodnou chemickou sloučeninou a následně se osvětluje rozptýleným světlem argonového laseru [18, 19].

2.4 Hodnocení funkčních vlastností

Cílem materiálového inženýra není pouze příprava povrchové úpravy dle vzhledových požadavků zákazníka, ale je také potřeba brát ohled na přilnavost vrstvy k podkladu. Vedle klasických testů přilnavosti existují metody pro testování přilnavosti tenkých vrstev.

Pevnost spojení povlaku s podložkou bývá označována jako adheze, kdežto pevnost spojení částic v povlaku jako koheze. Pevnost spojení je výsledkem sil mechanického působení, sil fyzikálního působení a sil chemického působení.

2.4.1 Testy přilnavosti

Zkouška mřížkovým řezem

Nejpoužívanější metoda stanovení přilnavosti organických nátěrů dle ČSN ISO 2409. Při zkoušce se povlak nařízne na podklad šesti na sebe kolmými řezy vzdálenými od sebe podle tloušťky nátěru a hodnotí se pěti stupni [20].

Zkouška seřezáváním

Přilnavost nátěrů zaschlých na skleněné desce je možno hodnotit seřezáváním holicí čepelkou. Přilnavost se hodnotí podle způsobu seřezávání a podle potřebného tlaku [20].

Zkouška vtlačováním

Další metodou hodnocení přilnavosti nátěrů i kovových povlaků je zkouška vtlačováním. Na střed křížového řezu se vtlačuje standardním Erichsenovým přístrojem razník do hloubky 8 mm a hodnotí se procento odloupenutého povlaku [20].

Zkouška ohybem

Zkouška přilnavosti se provádí v Erichsenově přístroji. Změny v povlaku u této zkoušky se pozorují opticky ev. pro neporézní a nevodivé materiály elektricky [20].

Vrypová zkouška (scratch test)

Laboratorní metodou měření přilnavosti povlaků je vrypová zkouška. Jako indenter se používá diamantového hrotu o vrcholovém úhlu 120° . Měřicí aparatura je vybavena možností plynulého zvyšování zátěžné síly, posuvu vzorku a snímání tečné síly spolu se sledováním akustické emise. Indenter je posouván po povrchu a zatěžován rostoucí silou kolmo k povrchu. Při určitém zatížení dojde k odtržení povlaku, jež je hodnotou k porovnání adheze (tenké povlaky). Při hodnocení přilnavosti tlustých povlaků je indenter posouván na ploše řezu kolmém k rozhraní vytvořeného povlaku. K porušení přilnavosti povlaku, ev. jeho kohezni pevnosti, dochází nejen vlivem přitlačné síly, ale i působením smykových napětí [20, 21, 22].

Metody kolmého odtrhu (pull-off methods)

Metody kolmého odtrhu jsou vhodné pro zkoušení adheze kovových povlaků i povlaků práškových plastů. Přilnavost zkušební povlaku (pevnost spoje) je stanovena ze síly nutné k oddělení povlaku od jednotkové plochy podkladu. Lepidlo musí mít vyšší pevnost než vlastní spoj a nesmí vyvolávat změny v povlaku [20].

2.5 Plazmochemická depozice z plynné fáze

2.5.1 Plazma

2.5.1.1 Úvod a rozdělení

Plazma je soubor záporně nabitých elektronů a kladně nabitých iontů, které se zpravidla nacházejí uvnitř plynu z částic o neutrálním náboji. Částice jsou poměrně volné a kmitají neuspořádaným tepelným pohybem. Na plazma mohou působit vnitřní i vnější síly. Vnější síly jsou takové, které mají původ mimo plazma, vnitřní síly mají původ v plazmatu samotném. Na soubor částic působí vnější i vnitřní silové pole. Je to gravitační pole a síly elektromagnetického původu. Kromě elektronů, kladných iontů a neutrálních atomů jako dominantních částic se v plazmatu mohou nacházet ještě jiné částice, jakými jsou např. fotony, vzbuzené atomy, disociované molekuly a další. Plazma rozeznáváme:

- *slabě ionizované* – převládá hustota neutrálních částic nad hustotou záporně nabitých elektronů a kladně nabitých částic, a tak dochází převážně ke srážkám mezi nabitými a neutrálními částicemi.
- *silně ionizované* – převládají nabitě částice a dominují srážky nabitých částic.

Podle teploty se plazma tradičně dělí na:

- *vysokoteplotní* – silně ionizované; teplota elektronů i ionizovaných částic se řádově pohybuje kolem 10^6 K a více.
- *nizkoteplotní* – plazma se dále dělí na izotermické a neizotermické; u izotermického plazmatu je teplota všech částí systému přibližně stejná a řádově nepřesahuje 10^4 K; u neizotermického plazmatu dosahují pouze elektrony vyšších teplot a ionizované a neutrální částice mají teplotu pokojovou (nizkotlaký doutnavý výboj) [23].

2.5.1.2 Popis a vznik

Každá z komponent plazmatu je charakterizována svou koncentrací (hustotou) a teplotou. Další veličiny charakterizující plazma:

Stupeň ionizace – stupeň ionizace x je roven poměru hustot ionizovaných částic n_i k součtu hustot neutrálních částic n_0 a ionizovaných:

$$x = \frac{n_i}{n_0 + n_i} \quad (1)$$

Teplota plazmatu a stupeň ionizace vzájemně souvisí podle vztahu:

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} \cdot e^{-eU_i/kT}, \quad (2)$$

kde m je hmotnost elektronu, h Planckova konstanta, k Boltzmannova konstanta, T teplota plazmatu, e náboj elektronu, U_i ionizační napětí.

Debyeova-Huckelova teorie stínění náboje předpokládá homogenní plazma bez působení vnějšího elektrického pole se stejnou hustotou elektronů a iontů n . Při vložení nepohyblivého náboje q se plazma polarizuje a nastává odstínění elektrického pole vloženého náboje.

Rozložení elektrostatického potenciálu $\varphi(r)$ se vzdáleností r je dle Debyeovy-Huckelovy teorie:

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-r/\lambda_D\right), \quad (3)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua a λ_D se nazývá Debyeova délka.

Debyeova délka při termodynamické rovnováze:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n}}, \quad (4)$$

kde T_e je teplota elektronů.

Kritéria pro plazma:

1. Kvazineutralita plazmatu – ionizovaný plyn je tehdy plazmatem, jestliže společná hustota nábojů je natolik vysoká, že λ_D je mnohem menší než rozměr systému L .
2. Počet nabitých částic v Debyeově sféře (koule o poloměru λ_D) – mechanismus Debyeova stínění platí jenom tehdy, je-li v nábojovém oblaku dostatek částic. Stínění nastává pro N_D mnohem větší než 1:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (5)$$

3. Oscilace plazmatu – popis pomocí tlumených harmonických kmitů s kruhovou frekvencí ω :

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (6)$$

kde m_e je hmotnost elektronu. Ionizovaný plyn je plazmatem pouze v případě, že:

$$\omega\tau > 1, \quad (7)$$

kde τ je střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy.

$$\text{Plazma tedy musí splňovat 3 podmínky: } \lambda_D \ll L \quad N_D \gg 1 \quad \omega\tau > 1 \quad (8)$$

K nárazové ionizaci molekul dochází tehdy, jestliže elektron, který do molekuly narazí, má energii větší než je ionizační energie molekul. Tuto energii musí elektron získat na své střední volné dráze. Jestliže vezmeme střední srážkovou rychlost elektronu, pak v případě, že kmitočet budícího napětí bude vyšší než je střední srážková rychlost elektronu, elektron nemůže získat na své střední volné dráze dostatečnou energii a nebude docházet k ionizaci. Ionizační energie některých plynů a par jsou uvedeny v tabulce [24].

Tab. 1: Ionizační energie některých plynů [24]

Plynná fáze	Ar	O ₂	N ₂	H ₂	H ₂ O	CO ₂
Ionizační energie [eV]	15,8	13,5	15,8	15,8	13,0	14,4

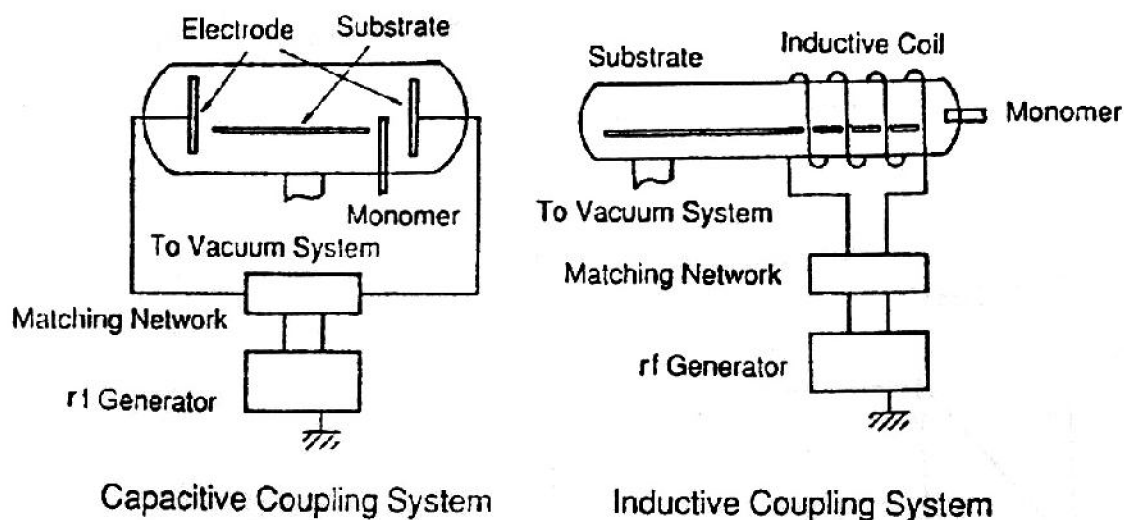
2.5.1.3 Generace plazmatu

Vznik plazmatu může být vyvolán teplotou, elektrickým výbojem, tlakovou nárazovou vlnou nebo jadernou reakcí či jinými vlivy. Abychom udrželi plazmatický stav atomů a molekul, je třeba dodávat energii pro ionizaci z vnějšího zdroje. Pro generování kontinuálního plazmatického stavu po delší dobu se nejběžněji používá elektrické pole. Existuje mnoho druhů elektrických výbojů charakterizovaných přítomností volných elektronů nebo elektrických polí, ale pro plazmovou polymeraci se nejčastěji používá doutnavého výboje. Doutnavý výboj může být realizován pomocí stejnosměrného nebo střídavého napětí vloženého mezi 2 elektrody nebo cívky v plynu při sníženém tlaku. V technologiích polymerace v plazmatu se většinou používá místo stejnosměrného elektrického pole střídavé pole. Pro generaci nízkoteplotního plazmatu při nízkých tlacích se využívá stejnosměrných a střídavých proudů s frekvencemi 10-20 kHz (audio frekvence), 13,56 MHz (rádio frekvence) nebo 2,45 GHz (mikrovlnné frekvence) [14].

V nejjednodušším případě lze elektrický výboj realizovat přiložením dostatečně vysokého stejnosměrného napětí mezi dvě elektrody umístěné v plynu za nízkého tlaku. Tehdy dochází mezi elektrodami ke zvětšování kinetické energie primárních elektronů, které po získání dostatečné energie vytváří ionty z atomů, se kterými se srazily a popř. i další volné elektrony. Je-li mechanismus ionizace dostatečně rychlý vzhledem k probíhající rekombinaci, mezi elektrodami se objeví zóna vyzářující i v oblasti viditelného záření. Distribuce záření je velmi významná a závislá na voltampérové (V-A) charakteristice výboje [14].

Plazmatický výboj tedy může být realizován v reaktoru pomocí elektrického výboje dvěma způsoby. Buď indukčně, plazma je buzeno pomocí cívky umístěné vně reaktoru, nebo kapacitně, plazma je buzeno pomocí dvou elektrod umístěných uvnitř nebo vně reaktoru (obvykle je jedna elektroda uzemněna a na druhou je přiváděno stejnosměrné nebo střídavé napětí). Indukčně generovaná plazma vykazuje symetrii a homogennost podél osy buzené cívky. Indukčně vázané plazma je možné vytvářet při vysokých frekvencích nad 1 MHz. Naopak kapacitně vázané plazma vykazuje plošnou homogenitu podél elektrody (vlastnosti plazmatického výboje se se vzdáleností od

elektrody mění), proto je kapacitně vázané plazma vhodné pro plazmatickou modifikaci povrchů plošných vzorků [14].



Obr. 12: Schéma aparatury pro kapacitně vázané plazma (vlevo) a induktivně vázané plazma (vpravo) [33]

2.5.1.4 Vlastnosti a výskyt

Na rozdíl od plynu se plazma liší tím, že je elektricky i tepelně vodivá a má značnou tepelnou kapacitu. V důsledku svého složení podléhá působení elektrického a magnetického pole. V mechanických vlastnostech se odlišuje zejména tím, že vazby mezi částicemi jsou elektrického původu.

Plazma je nejběžnější forma hmoty. 99 % vesmírné hmoty, jako hvězdy, meziplanetární a mezihvězdný prostor, je tvořen vysokoteplotním plazmatem. Teplota elektronů se může pohybovat okolo 10^6 K. Naopak, nízkoteplotní plazma našlo uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti a postupem času technologie s využitím nízkoteplotního plazmatu definitivně nahradily starší technologie v mnoha provozech. Denně se s plazmatem setkáváme v podobě zářivek, výbojek, plazmových obrazovek. V přírodě na něj narazíme v podobě blesků a polárních září [14, 24].

2.5.2 Charakterizace plazmatu

2.5.2.1 Langmuirova sonda

Elektrická Langmuirova sonda umožňuje měření elektronové hustoty a teploty plazmatu. Sonda se skládá z jedné nebo více kovových elektrod vložených do plazmatu, které jsou spojeny s anodou generátoru plazmatu. V případě jednoduché sondy na ni dopadají elektrony a ionty. Proud procházející sondou bude nulový (četnost dopadů kladně nabitých iontů a elektronů dosáhne rovnováhy), je-li sonda nabitá na tzv. plovoucí potenciál plazmatu. Vůči této hodnotě je pak vztahován potenciál sondy. Při měření voltampérové charakteristiky sondy se pak vypočítají důležité parametry plazmatu [34].

2.5.2.2 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (*Mass spectrometry* – MS) je separační technika, která převádí vzorek na ionizovanou plynnou fázi a vzniklé ionty separuje podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z . Měřenou veličinou je poměr molekulové hmotnosti částice a jejího náboje. Základní kroky

techniky jsou ionizace, akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru, separace iontů hmotnostním filtrem a detekce. Ionizace vzorku nastává zpravidla nárazem prudce letících elektronů, nebo je využita chemická ionizace. Vznikající kationty přicházejí do akcelerační komory, kde jsou urychleny napětím 3 až 10 kV. Kvadrupólový analyzátor obsahuje čtyři rovnoběžné tyčové elektrody. Na každou tyč je přiváděna stejnosměrná složka napětí a současně složka radiofrekvenčního pole. Nastavení hodnot veličin (stejnosměrného napětí, amplitudy a frekvence radiofrekvenčního pole) předurčují trajektorie drah, po kterých se mezi tyčemi budou pohybovat ionty s určitou hodnotou m/z . Při daném nastavení mají stabilní trajektorii vedoucí k detektoru ionty právě určité hodnoty m/z . Ostatní ionty k detektoru neprojdou. Nastavení veličin kvadrupólu se postupně mění a detektor zachycuje ionty o různých hodnotách m/z . Iontové detektory převádějí proud dopadajících iontů na proud elektronů. Používají se elektronové násobiče nebo detektory s konverzní dynodou a fotonásobičem [25].

Hmotnostní spektrometrie je všestranná, rychlá a citlivá analytická metoda, která je často využívána ke kvalitativní i kvantitativní chemické analýze. Napomáhá k identifikaci, určení struktury organické látky (viz *obr. 14*) a určení její relativní molekulové hmotnosti a využívá se pro kontrolu čistoty vakua, inertních plynů a monomerů v reaktoru. Hmotnostní spektrometrii sekundárních iontů provádíme kvalitativní i kvantitativní analýzu povrchu látek. Povrch vzorku se ve vakuu bombarduje svazkem primárních iontů (ionizovaný vzácný plyn). Z povrchu vzorku se uvolňují sekundární ionty, a ty se analyzují [25].

2.5.2.3 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie (*Optical emission spectrometry* – OES) využívá ke studiu procesu v plazmatu zářivých přechodů atomů a molekul z vyšších excitovaných stavů na nižší energetické hladiny. Při těchto přechodech dochází k emisi elektromagnetického záření o určité vlnové délce.

Atomová emisní spektrometrie (*Atomic emission spectrometry* – AES) – záření emitované excitovanými atomy a ionty prvků. Působením vysokých teplot nebo energetických částic je zkoumaná látka převedena do excitovaného atomárního stavu. V takovém stavu atom zpravidla nesetrvává dlouho. Přechodem do nižšího energetického stavu vyzařuje atom charakteristické polychromatické záření. Toto záření se skládá ze záření různých vlnových délek, které je pro určité prvky charakteristické. V nízkotlakém plazmatu užívaném k plazmochemickým depozicím se vždy objevují charakteristické emisní čáry odpovídající prvkům obsažených v reakčních směsích plynů. Podle vlnových délek, na nichž jsou emisní čáry pozorovány, je lze pomocí atlasů čar identifikovat a tím získat představu o přesném prvkovém složení plazmatu.

Molekulová emisní spektrometrie využívá záření emitované jednoduchými dvouatomovými molekulami. Protože molekuly na rozdíl od atomů mohou i vibrovat a rotovat, přičemž oba tyto pohyby jsou kvantovány, je množství energií, do nichž mohou být molekuly excitovány mnohem vyšší a i počet přechodů v molekulách je mnohem větší, než u atomů. Proto molekulová spektra vykazují poměrně komplikovanou strukturu [25].

Ze změřeného a identifikovaného atomárního spektra lze stanovit řadu základních parametrů charakterizující plazma. Jde o stanovení teploty neutrálního plynu z intenzit spektrálních čar a z rozšíření spektrálních čar, stanovení teploty elektronů z intenzit spektrálních čar a stanovení koncentrace elektronů z rozšíření spektrálních čar a z intenzit spektrálních čar. Výpočet teploty neutrálního plynu vychází z předpokladu, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány tepelně, a tedy rozdělení populací v jednotlivých elektronových stavech je popsáno Boltzmannovým rozdělením. Tento předpoklad je splněn v případě izotermického plazmatu, např. obloukový výboj, ale

v nízkotlakém plazmatu obvykle nebývá izotermičnost splněna ani v omezeném objemu. Výpočet elektronové teploty vychází z předpokladu, že jednotlivé atomární stavy jsou excitovány ze základního stavu přímou interakcí s elektrony, jejichž kinetická energie odpovídá podle Maxwellova rozdělení určité nejpravděpodobnější teplotě (odtud termín teplota elektronů, resp. elektronová teplota). Vlastní výpočet je identický s případem výpočtu teploty neutrálního plynu z intenzit atomových čar [26].

2.5.3 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace neboli plazmochemická depozice z plynné fáze (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD) je proces přípravy tenkých polymerních vrstev a svým principem se liší od konvenční polymerace. To s sebou také přináší jiné vlastnosti. Připravené vrstvy mají výbornou adhezi k substrátu a silnou chemickou odolnost vůči většině chemikálií. Proces vytváření tenké vrstvy plazmového polymeru sestává ze tří procesů: (1) chemická aktivace molekuly prostřednictvím elektronové nárazové disociace, (2) transport vytvořených radikálů k substrátu, (3) jejich chemická reakce na povrchu vrstvy plazmového polymeru.

Základní koncepce konvenční polymerace je založena na molekulárních procesech, při kterých velikost molekuly narůstá. Uspořádání atomů v molekulách monomeru je dosaženo během organické syntézy monomeru. Během polymerace monomeru už většinou k přeuspořádání nedochází.

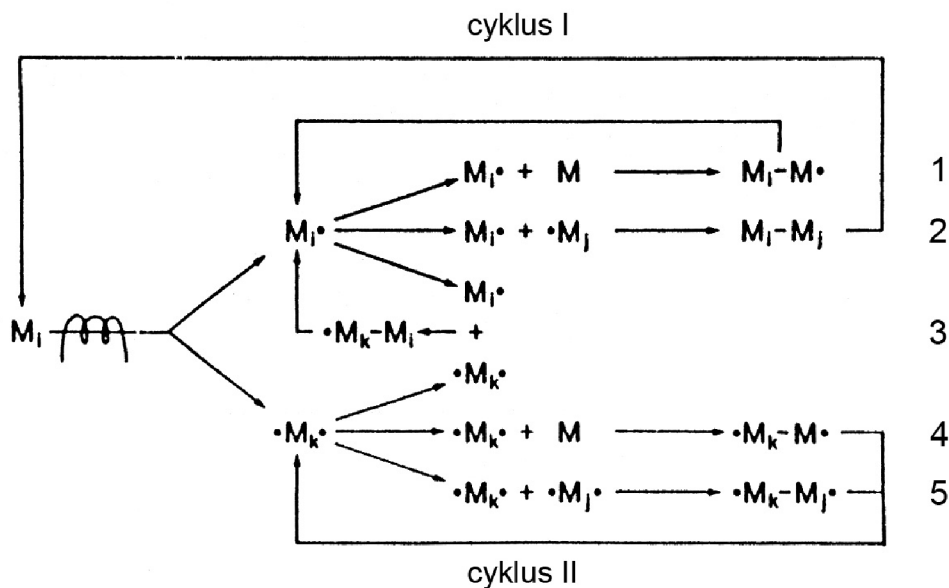
Na rozdíl od těchto molekulárních procesů, je formace polymeru v plazmatu považována za důsledek atomárních (ne molekulárních) procesů. Jde tedy o atomární procesy, kdy reakce nových kovalentních vazeb mezi atomy hrají dominantní roli. Materiály připravené plazmovou polymerací jsou výrazně odlišné od konvenčních polymerů a jsou také odlišné od většiny anorganických materiálů. Jejich výhodou a jedinečností je jejich nerozpustnost a netavitelnost. Plazmové polymery jsou většinou značně rozvětvené a vysoce zesíťované (viz *obr. 15*). Stačí využít poměrně jednoduchý plyn, který ani často není považován za monomer pro polymeraci.

2.5.3.1 Fragmentace molekul monomeru

Pojmem fragmentace rozumíme disociaci molekuly na menší části–fragmenty (radikály). Děje se tak pomocí srážky urychlené částice (elektron, iont) s monomerem. Fragmentace je reprezentována dvěma typy reakcí: eliminace vodíku a rozštěpením vazby C-C. Rozsah fragmentace molekul monomeru na aktivované malé fragmenty je dán energetickou úrovní plazmatu a charakterem původních molekul. To je také důvodem, proč plazmové polymery vykazují rozdílné chemické složení, když plazmová polymerace probíhá za různých depozičních podmínek (proud monomeru/plynu, výkon generátoru, tlak, geometrický faktor), i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro polymeraci [27].

2.5.3.2 Reakční mechanismus plazmové polymerace

Při plazmové polymeraci je proces vytváření polymeru stupňovitou reakcí mezi radikály (viz *obr. 13*). Proces vytváření polymeru může být v rovnováze s procesem ablace, nebo může převládat buď tvorba polymeru, nebo ablace materiálu v závislosti na výkonu výboje. Plazmová polymerace obvykle probíhá v doutnavém výboji za sníženého tlaku [27].



Obr. 13: Možné mechanizmy spojování radikálů [27]

2.5.3.3 Vlastnosti a použití pp – organokřemičitých vrstev

Vzhledem k četným aplikacím vrstev v roli mezivrstvy či ochranné vrstvy jsou velmi podstatné mechanické vlastnosti vrstev. Obecným problémem pp-vrstev (plazma-polymer) je jejich vnitřní pnutí. Pokud je vrstva připravena na ohebnou podložku (např. polymerní folie), po uvolnění fixace podložky se díky němu celý komplex zkroutí. Mechanické vlastnosti pp-organokřemičitých vrstev včetně elasticity jsou silně závislé na koncentraci organických skupin a jejich struktuře. Filmy vykazují největší elasticitu, pokud je 1–5 % všech uhlíkových atomů ve vrstvě obsažených v methylových skupinách. Youngův modul pružnosti pp-HMDSO (hexametyldisiloxan) počítaný z měření vnitřního pnutí byl stanoven na $E = 1,4 \text{ GPa}$ [28], což je o dva až tři řády, než u konvenčních polyolefinů. Polymeraci v plazmatu se připravují vrstvy i za účelem hard-coating aplikací, kde je důležitou vlastností jejich tvrdost. Ta se zpravidla na skleněných substrátech zvyšuje s rostoucí koncentrací kyslíku v reaktivní směsi plynů při depozici. Informace získané z měření mikrotvrdosti ukazují na skutečnost, že tvrdost vrstvy závisí nejen na podmínkách přípravy, ale také na materiálu substrátu. Mezi ne méně často zjišťované mechanické vlastnosti plazmatických vrstev patří také otěruvzdornost. Důležitou vlastností vrstev s ohledem na aplikace je adheze vrstev k substrátu. Byla vyzkoušena její závislost na základních faktorech depozice jako depoziční rychlost, tloušťka vrstvy a povaha povrchu substrátu. Lepší adheze je pak při pomalých depozicích, u malé tloušťky vrstev a polárního povrchu substrátu. Adheze je většinou nepřímě měřena použitím různých testů (pevností ve smyku lepených spojů, „peel“ testy, „scratch test“, „pull-out test“ apod). Vynikající adhezi vykazuje pp-TMDSO na skle. Ta je obecně způsobena chemickou vazbou mezi atomy Si pp-polymeru a skla uskutečněnou skrze Si-O-Si. Z mnoha publikovaných výsledků se ukazuje, že pp-organokřemičité vrstvy lze použít k modifikaci povrchů polymerů, skla a kovů [28].

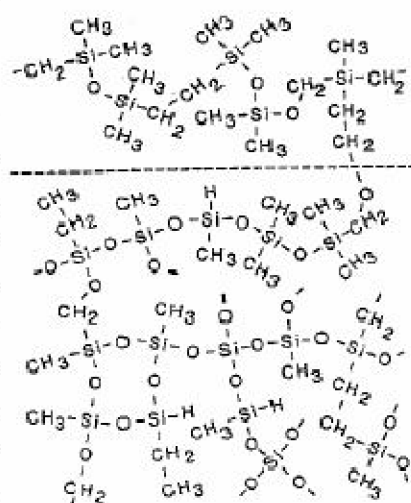
Technologie tenkých vrstev se úspěšně aplikuje v mnoha odvětvích lidské činnosti. Díky jejich vlastnostem našly uplatnění nejen v mikroelektronice, ale i v biotechnologii, metalurgii a dalších. Z hlediska optických aplikací jsou vrstvy (díky optické průhlednosti, nízké absorpci, možnosti přizpůsobení koeficientu odrazivosti a tvrdosti spolu s otěruvzdorností) nasazovány jako ochranné vrstvy optických zařízení nebo do integrované optiky. Elektrické vlastnosti jsou využívány

v elektrotechnice a elektronice. V mikroelektronice se vrstvy používají jako izolační, ve snímací technice jako kapacitní senzory a snímače relativní vlhkosti. V elektrochemických aplikacích se tyto vrstvy používají k modifikaci elektrod. V poslední době pronikají pp-vrstvy do biomedicíny jako hydrofobní ochranné vrstvy biodegradabilních materiálů, jako membrány se selektivní propustností pro kapaliny a plyny i jako ochranné vrstvy kovů [33].

Monomer	Nízkomolekulární produkty vzniklé zahříváním plazmově polymerizovaného monomeru při teplotě 300 °C
Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	$\text{Me}_2\text{HSi}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{HSi}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Me} \end{array}$

Obr. 14: pp-HMDSO získané pyrolýzou detekované GC MS [36]

Typ resonance	ppm	Skupina	Relativní intenzita piku
^{13}C -NMR	1,5	-CH ₃	23
	10 až 40	-CH ₂ -	15
^{29}Si -NMR	0	Si(CH ₃) ₄	1
	7	-O-Si(CH ₃) ₃	4
	-5	-O-SiH(CH ₃) ₂	velmi nízká
	10 až -30	(-O) ₂ Si(CH ₃) ₂	8
	-33	(-O) ₂ SiHCH ₃	velmi nízká
	-58 až -66	(-O) ₃ SiCH ₃	5
-99 až -109	(-O) ₄ Si	2	



Obr. 15: Výsledky NMR analýzy pp-HMDSO s hypotetickou strukturou vrstvy [33]

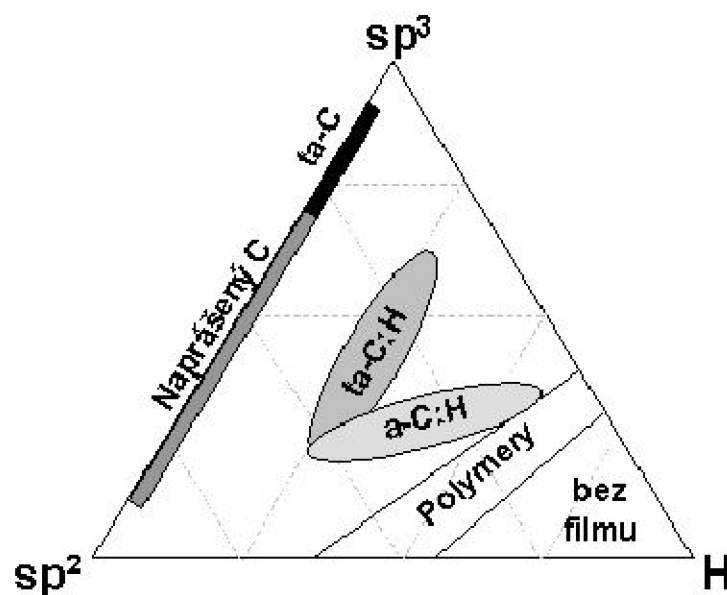
2.5.4 Vrstvy DLC

Všeobecně řečeno jsou tenké vrstvy Diamond-Like Carbon (DLC) tvořené amorfni strukturou, složenou hlavně z grafitického uhlíku, diamantového uhlíku a z vodíku v různých poměrech, v závislosti na daném procesu. Obr. 16 ukazuje ternární fázový diagram vrstev DLC, který se obvykle používá pro znázornění širokého spektra složení povlaků DLC. Tento obrázek představuje hlavní možné skupiny pro DLC, v rozdělení podle obsahu vodíku a podle vazby uhlíkových atomů (bod sp^2 odpovídá grafitovému typu vazby atomů a bod sp^3 potom odpovídá diamantovému typu vazby atomů) [29, 30].

Zhruba se může připustit, že amorfni uhlíková tenká vrstva je tvořena nanokompozitem grafitu, diamantu a uhlovodíkových polymerů. Na základě nastavení různých poměrů se mohou modifikovat mechanické a chemické vlastnosti těchto tenkých vrstev a může se dosahovat široká nabídka hodnot Youngova modulu, tvrdosti, lomové houževnatosti, součinitele tření, chemické reaktivnosti a tak dále. Tyto uhlíkaté tenké vrstvy se mohou získávat různými procesy, které možná představují hlavní rozdíl mezi povlaky DLC od různých dodavatelů. Je možné uvést hlavně obloukové napařování, iontové nanášení, fyzikální nanášení z par (PVD) nebo plazmově obohacené chemické nanášení z par (PECVD). K hlavní skupině patří:

- *Hydrogenované povlaky DLC (a-C:H)* se získávají použitím nosiče C a H, jako je metan nebo acetylén, a jejich rozkladem v plazmě. Dalšími možnostmi jsou benzen, hexan a cyklohexan. Z hlediska depoziční rychlosti je metan nejpomalejší a to až 10x oproti cyklohexanu, 5x oproti acetylénu. Napětí vrstvy je největší u metanu. Je to v důsledku vysoké iontové energie a větším poměru volného H ku C.
- *Bezvodkové povlaky DLC (ta-C a a-C)* se získávají použitím grafitového terčíku a laseru nebo obloukového napařování [30, 31].

Všeobecně hlavní těžkost spočívá v získání pevné styčné vazby. Pro oceli se adheze filmu DLC všeobecně dosahuje použitím přechodných vrstev na bázi titanu, chrómu, wolframu nebo křemíku. Povlaky DLC vykazují vysokou tvrdost (více než 70 GPa), jsou chemicky inertní, nevodivé a mají velmi nízký součinitel tření proti oceli a proti sobě samým [30, 32]. Depoziční rychlosti se u technologie CVD pohybují od 0,5 do 2 $\mu\text{m}/\text{hod}$. [31].



Obr. 16: Ternární fázový diagram povlaků DLC [30]

2.6 Analýza připravených vrstev

Mezi základní analýzy připravených povlaků patří zjišťování tloušťky a chemického složení vrstvy. Podle potřeb zkoumáme chemickou strukturu, morfologii povrchu, přilnavost vrstvy k substrátu, tvrdost, drsnost, odolnost v korozním prostředí, pórovitost, lesk a vzhled, což je subjektivní parametr. Všechny metody lze dělit do skupin podle principu na fyzikální metody optické, elektronické a mechanické, popřípadě chemické, dále jsou metody děleny na destruktivní a nedestruktivní. Většina metod je normována.

2.6.1 Elipsometrie

Elipsometrie je optická nedestruktivní metoda určená k analýze tenkých vrstev. Lze zjistit tloušťku vrstvy, index lomu a koeficient absorpce. Ve srovnání s ostatními optickými metodami má relativně jednoduché experimentální uspořádání; je možno měřit přímo, bez nutnosti provádět referenční měření a jde o metodu velmi přesnou. Podstatou metody je proměření poměru amplitudy odraženého světla polarizovaného v rovině dopadu a světla polarizovaného kolmo k rovině dopadu a jejich fázový rozdíl. Elipsometrická měření je možné provádět dvěma základními způsoby. Může se měřit ve světle odraženém, nebo ve světle prošlém. Měří se polarizační stav odraženého respektive prošlého polarizačního světla vzhledem k původnímu stavu. Metoda je vhodná pro vrstvy o tloušťce od jedné do několika stovek nm. Měříme-li multivrstvu, můžeme určit tloušťky jednotlivých lišících se vrstev.

Požívá-li se fázově modulovaná elipsometrie, jsou části elipsometru (polarizátor, modulátor a analyzátor) zafixovány ve známých pozicích. Fázové zpoždění kompenzátoru δ je funkcí času. Veličina, která je v tomto uspořádání měřena, je modulovaná intenzita světla:

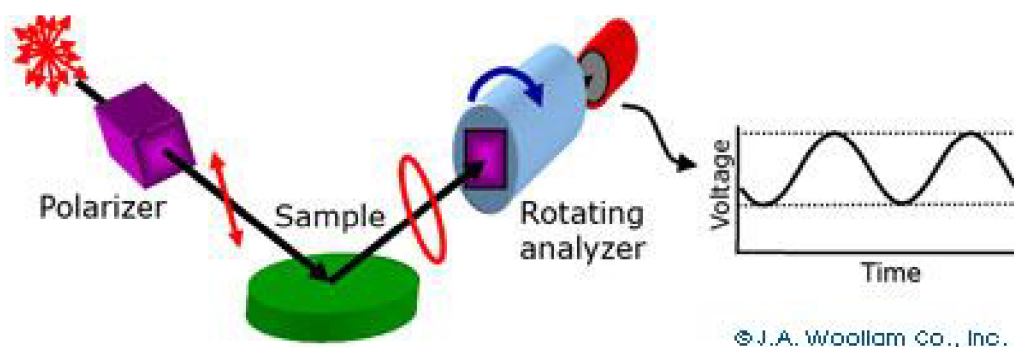
$$I(\lambda, t) = I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t), \quad (9)$$

kde $\delta(t) = A_0 \sin(\omega t)$, přičemž A_0 je modulovaná amplituda úměrná V / λ (V je excitační napětí a λ je vlnová délka světla), $I_0 = 1$ je intenzita pozadí, I_S a I_C jsou takzvané přidružené elipsometrické parametry.

Při obvyklém měření je nastavení jednotlivých úhlů následující: modulátor 0° , analyzátor 45° a polarizátor 45° . Pro tento případ pro parametry I_S a I_C platí:

$$I_S = \sin 2\psi \sin \Delta, \quad I_C = \cos \Delta, \quad (10)$$

kde Δ je fázový posun a ψ je azimut [37].



Obr. 17: Schéma elipsometrie [39]

2.6.2 Mikroskopie skenující sondou

SPM (*Scanning Probe Microscopy*) – rastrovací sondová mikroskopie je analýza povrchů tenkých vrstev pomocí atomárních sil, magnetické a elektromagnetické interakce. Na rozdíl od klasické elektronové mikroskopie, SPM dává přímou informaci o vertikálních rozměrech atomárních

a molekulárních struktur povrchu. Mezi metody SPM patří: STM, AFM, MFM, EFM a jejich modifikace.

STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) – rastrovací tunelovací mikroskopie slouží k analýze pouze elektricky vodivých povrchů. Metoda slouží k získání topografie povrchu s rozlišením nerovností 0,01 nm. Měřit lze ve vakuu, na vzduchu, v kapalném heliu, ve vodě a dokonce v elektrolytických roztocích. Elektricky vodivý hrot (wolfram) s atomárním zakřivením je umístěn přibližně 1 nm nad povrchem zkoumaného rovinného (na atomární úrovni) vzorku. Měřící hrot rastruje pomocí piezoelektrických měničů podél os x a y rovnoběžných s povrchem vzorku. Mezi vzorek a hrot se přivádí malé napětí (mikrovolty až volty) a měří se tunelovací proud. STM využívá dvou měřících módů. V prvním případě je udržována konstantní vzdálenost hrotu nad vzorkem, tunelovací proud se mění a vyhodnocuje. V druhém případě se vzdálenost hrotu nad vzorkem mění tak, aby tunelovací proud byl konstantní, a vzdálenost hrotu se přímo vyhodnocuje [38].

AFM (*Atomic Force Microscopy*) – rastrovací mikroskopie atomárních sil. Analýza je založena na detekci změn síly mezi ostrým hrotem sondy (křemík, nitrid křemíku; průměr hrotu 5-20 nm) a povrchem vzorku se změnou vzdálenosti hrotu od povrchu. Při interakci hrotu se vzorkem se uplatňují především van der Waalsovy síly, odpuzivé nebo přitažlivé. Vzorek a hrot tedy musí být v takové vzdálenosti, aby se tyto síly uplatnily – jedná se o vzdálenost 50 až 100 nm. Dosahuje se rozlišení na atomární úrovni, získává se 3D obraz povrchu. Na rozdíl od STM je metoda využitelná i pro nevodivé vzorky.

Ostrý hrot rastruje nad povrchem vzorku v osách x a y pomocí piezoelektrických měničů a výchylka hrotu je sledována laserovým paprskem. AFM může pracovat v kontaktním (statickém) režimu, hrot je v přímém kontaktu s povrchem materiálu a je možné pracovat v režimu konstantní výšky nebo konstantní síly mezi hrotem a vzorkem. Dochází však k opotřebení hrotu a poškození povrchu. Nebo je možno pracovat v bezkontaktním (dynamickém) režimu, hrot kmitá nad povrchem a pomocí změny amplitudy a fáze výchylky se vypočítá atomární interakce s hrotem. AFM nám dává informaci o morfologii povrchu (drsnosti), můžeme však mapovat magnetické nebo elektrostatické domény, popřípadě v kontaktním režimu lze provádět scratch testy a měřit lokální parametry materiálu jako je tvrdost a Youngův modul pružnosti [38].

2.6.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (*Fourier Transform Infrared Spectrometry* – FTIR) je jednoduchá a dostupná metoda založená na absorpci infračerveného záření o vlnových délkách 2,5 až 1000 μm (4000 až 10 cm^{-1}) molekulami. Energie infračerveného záření již nestačí na změny elektronových stavů, ale způsobuje změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto infračervená absorpční spektra jsou spektra vibračně-rotační. Zásadní podmínkou pro měření infračervených spekter je změna dipólového momentu při vibraci molekul. Chemické složení lze zjistit z infračervených spekter na základě přítomnosti pásů odpovídajících charakteristickým vibracím určitých vazeb chemických skupin a z jejich posuvu. Každá látka je jedinečná (pohlcuje pouze fotony o daných vlnočtech) a proto lze látku z výsledného výstupu jednoznačně identifikovat. Z absorpčního spektra lze zjistit nejen složení vzorku, ale i další informace jako např. intra- a intermolekulární interakce, či efekty krystalových polí [25].

Infračervená spektrometrie se používá v kvalitativní i kvantitativní analýze. Nejdůležitější je použití ve strukturní analýze a identifikaci organických i anorganických sloučenin. Lze pracovat se vzorky všech skupenství. Metodou můžeme také kontrolovat čistotu monomeru, popřípadě jeho

spektrum porovnávat s plazmovým polymerem a sledovat změny charakteristických skupin před a po polymeraci, popřípadě můžeme sledovat rozdíly při různých podmínkách plazmové polymerace [25].

Tab. 2 Publikované interpretace některých charakteristických absorpčních pásů IČ spekter [35]

Vlnočet [cm ⁻¹]	Vazba mezi atomy	konfigurace
622	Si-C	
680-690	Si-C	
750-758	Si-C	
790	Si-C	
791-922	Si-C Si-H	Si-H _x
800	Si-O	
804-857	Si-C	Si(CH ₃) _x
840,865	Si-C	Si(CH ₃)
820	Si-C	Si-C síť
1015,1040	Si-C	Si-CH ₂ -Si
1100	Si-O	Si-O-Si
1020-1067	Si-O	Si-O-Si, Si-O-R
1100	Si-C	Si-CH ₂ -Si
1247	Si-C	Si(CH ₃)
1280-1320	Si-C	Si(CH ₃)
1360-1398	C-CH ₃	
1400-1420	Si-C	Si(CH ₃) _x
1430	Si-C _{arom.} -CH ₂ -	Si-fenyl Si-CH ₂ -Si
1480	-CH ₂ -	
2100-2156	Si-H	Si-H _x
2852-2930	C-H	CH ₂ , CH ₃
2950-2960	C-H	
2971 2998	C-H	CH ₃
3006-3077	C-H	aromatický kruh
3056,3074	C-OH	aromatický kruh
3400	C-OH	
3620	OH	absorbovaná H ₂ O

2.6.4 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrometrie (*Ultraviolet-visible spectrometry* – UV-VIS) je absorpce elektromagnetického záření v rozmezí 200 až 800 nm při průchodu vzorkem. Analyzovaným vzorkem je obvykle zředěný roztok molekul, zdrojem záření bývá deuteriová lampa, halogenová nebo wolframová žárovka. Molekula se za běžných podmínek nachází na základní vibrační hladině a její

elektrony nejsou excitovány. Absorpcí fotonu přijme energii, která vede k přechodu elektronu na excitovanou hladinu a molekula přejde na jednu z mnoha vibračních a rotačních hladin. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů, a proto jsou UV-VIS spektra svou podstatou elektronová. Jako detektory záření se používají fotonásobiče, polovodičové fotoelektrické články, diodová pole a detektory CCD [25].

Ultrafialová a viditelná spektra se doplňkově využívají k identifikaci neznámé organické látky a řešení strukturních otázek porovnáním změřeného průběhu spektra se známými spektry. Nevýhodou metody je, že vytvořený signál pro svou obecnost často nestačí k úplné identifikaci vzorku. Podklady doplňují informace z měření infračervených spekter, NMR a hmotnostních spekter. Tato obecnost má ovšem jednu výhodu, a to možnost využít UV/VIS spektrofotometr jako detektor k určení změny intenzity světla při průchodu vzorkem pro danou vlnovou délku. Absorpce vzorku se pro danou vlnovou délku řídí Lambert-Beerovým zákonem [25].

2.6.5 Nukleární magnetická rezonance

NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) – Princip nukleární magnetické rezonance spočívá na interakci elektromagnetického vlnění v oblasti krátkovlnného rádiového záření s atomovými jádry měřené látky. Při interakci absorbovaná energie způsobuje přechody nenulových magnetických momentů na vyšší energetické stavy. Ve spektrech NMR se projevují magnetické momenty jaderných spinů. Jádra prvků a jejich izotopů mají tzv. vnitřní moment hybnosti, označovaný jako spin. U těch jader, která mají nenulový spin je vzbuzováno magnetické pole. Nenulový magnetický moment mají ta jádra, jejichž spinové kvantové číslo je různé od nuly. Číselná hodnota spinového kvantového čísla je závislá na hmotnostním a atomovém čísle každého izotopu.

NMR slouží k identifikaci a strukturní analýze organických látek, studiu chemických dějů a rovnovah v organické chemii, studiu vodíkových vazeb. Pro neznámé sloučeniny se využívají knihovny spekter k nalezení základní struktury. Výška signálu roste s koncentrací, proto nachází NMR využití i v kvantitativní analýze ke stanovení obsahu a čistoty látky ve vzorku. S využitím NMR je možné kvantitativně analyzovat směs, která obsahuje známé sloučeniny [25].

2.6.6 Volná povrchová energie a kontaktní úhel

Síly, které drží kapku na povrchu pevného materiálu a působí proti zvětšování povrchu styku s materiálem, se nazývají povrchové napětí. Povrchové napětí je tangenciální napětí na povrchu vrstvy. Povrchová energie je rovna reverzibilní práci, která je potřeba k vytvoření nového povrchu rozdělením původního materiálu. Jednotkou povrchového napětí je N/m, která také udává práci, potřebnou k vytvoření 1 m² nového povrchu. Hodnota povrchového napětí v J/m² je považována za hodnotu specifické volné povrchové energie.

Povrchové napětí kapalin může být měřeno přímou metodou (měření práce potřebné pro vytvoření nového povrchu), ale pevné látky musí být zkoumány metodou nepřímou. Mnoho nepřímých empirických a semi-empirických metod je založeno na měření kontaktního úhlu. Kapalina v kontaktu s pevným materiálem vytváří kontaktní úhel. Když je soustava v klidu, docílíme statického kontaktního úhlu, když se soustava pohybuje, dostáváme dynamický kontaktní úhel. Kapka tekutiny umístěná na povrch materiálu zaujme takový tvar, aby dosáhla rovnováhy.

Kontaktní úhel je mírou smáčivosti. Malý kontaktní úhel svírají smáčivé materiály (kapalina se rozestírá na pevném povrchu) a velký kontaktní úhel svírají materiály nesmáčivé (kapalina se

nerozestírá). Měření kontaktního úhlu je nejběžnější metoda k měření povrchového napětí pevných materiálů [33].

2.6.7 Augerova elektronová a Rentgenová fotoelektronová spektrometrie

AES (*Auger Electron Spectrometry*) – Augerova elektronová spektrometrie využívá Augerova jevu, který spočívá v nezářivé rekombinaci díry na vnitřní hladině daného atomu vzniklé vnějším působením kvanta elektromagnetického záření nebo elektronu s dostatečně velkou kinetickou energií (1 – 10 keV). Vytvořená díra může být zaplněna elektronem z vyšší hladiny za současného uvolnění energie buď pomocí kvanta elektromagnetického záření, nebo uvolněná energie může být předána jinému elektronu na stejné nebo vyšší hladině, který může opustit atom a případně i povrch vzorku. Tento způsob nezářivé rekombinace tvoří základ AES. Zářivá a nezářivá relaxace díry představuje dva konkurující si rekombinační procesy. U prvků s atomovým číslem nižším než asi 20 je pravděpodobnější procesem Augerova deexcitace, u prvků těžších je převládajícím mechanismem zářivá deexcitace. Augerova spektra zaznamenáváme tak, že měříme rozdělení elektronů opouštějících povrch vzorku podle jejich kinetické energie. Poloha linií je charakteristická pro daný prvek, intenzita linie je pak úměrná výskytu daného prvku. AES je povrchově citlivá metoda, informační hloubka je 0,5 – 6 nm [33].

XPS (*X-ray Photoelectron Spectrometry*) – fotoelektronová spektrometrie využívá fotoelektrického jevu (absorpce fotonu vyvolává uvolnění elektronů). Vlastní metoda je založena na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vzorku vlivem jeho ozáření primárními fotony. Jako budící zdroj se používá Mg a Al. Hodnoty vazebných energií elektronů různých prvků se liší a každý prvek tak poskytuje v elektronovém spektru sérii linií s charakteristickými hodnotami vazebných energií, což umožňuje jeho identifikaci. Intenzita fotoelektronového toku umožňuje kvantitativní prvkovou analýzu. Budící záření proniká do hloubky řádově mikrometrů. Průniková hloubka emitovaných elektronů, a tedy i tloušťka analyzované povrchové vrstvy je podstatně menší a činí 1 – 5 nm. Metoda XPS je tedy povrchově selektivní metodou. Ze spekter zaznamenaných při různých úhlech detekce elektronů lze získat informace o rozložení prvků ve směru kolmém k povrchu (nedestruktivní hloubkový koncentrační profil). Odprašováním atomů z povrchové oblasti vzorku pomocí svazku urychlených iontů a záznamem spekter lze získat informace o hloubkovém koncentračním profilu destruktivně [33].

2.6.8 Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu

RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) je důležitá diagnostická metoda založena na bombardování terčíku ve vakuu se vzorkem paprskem iontů s malou hmotností (obvykle He^+) a s vysokou energií (MeV). Tyto ionty mají schopnost pronikat stovky nanometrů nebo dokonce několik mikrometrů do hloubky tenkých vrstev nebo substrátu. Primární ionty ztrácí svoji energii při částečných interakcích s atomy látky a způsobují excitaci a ionizaci atomů vzorku. Energetické ztráty iontů s hloubkou lze považovat za spojité se měnící. Některé velmi rychle letící ionty proniknou elektronovým oblakem obalu atomu a interagují přímo s jádrem atomu. Vlivem odpuzování mezi jádrem a primárním iontem dojde k rozptylu iontu a tento jev se nazývá Rutherfordův rozptyl. Z měření energie zpětně rozptýlených částic He je možno určit hloubkový profil a hmotnost zkoumaného atomu, přičemž počet zpětně odražených částic odpovídá koncentraci zkoumaného atomu [38].

2.6.9 Nanoindentace

Při nanoindentačním testu je tenký diamantový hrot vlačován do vzorku, přičemž se zaznamenává hloubka průniku indentoru v závislosti na jeho zatížení, měříme tuhost vrstvy. Tímto způsobem lze získat celou řadu informací o mechanických vlastnostech vrstvy (viskoelastické chování vrstvy, creep, Youngův modul pružnosti, tvrdost).

2.6.10 Elektronová mikroskopie

Při dopadu primárního svazku elektronů na pevnou látku dochází k několika dějům. Pokud je látka dostatečně tenká, část elektronů jí projde – prošlé elektrony. Tyto elektrony jsou rozptýlené díky interakcím s atomy pevné látky. Část primárních elektronů se pružně odrazí (tzv. pružný rozptyl) od atomů látky za velmi malých energetických ztrát a postupně jsou tyto elektrony vyzářeny jako tzv. odražené elektrony. Odražené elektrony mají vysokou kinetickou energii. Pokud elektrony primárního svazku způsobí emisi slabě vázaných elektronů vnějších energetických hladin atomů v pevné látce, pak se tyto emitované elektrony nazývají sekundární elektrony (neelastická kolize). Díky tomu, že část energie primárního svazku byla spotřebována na uvolnění sekundárních elektronů, je jejich kinetická energie nižší v porovnání s elektrony odraženými. Charakteristické rtg. záření vzniká díky excitaci elektronů v pevné látce ze svých energetických hladin. Dojde-li k takové excitaci, je prázdná energetická hladina velmi rychle zaplněna elektronem z některé vyšší hladiny za současného vyzáření fotonu rtg. záření. Z uvedených dějů jsou ve skenovací elektronové mikroskopii využívány emise elektronů sekundárních a odražených, zatímco v transmisní elektronové mikroskopii elektronů prošlých [3].

Skenovací elektronová mikroskopie (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) umožňuje pozorování topografie vzorku. Nutnou podmínkou je vodivost vzorku, které se nejčastěji dosahuje pokovením vrstvou uhlíku nebo směsí zlato-paladium (C, Au/Pd). Povrch vzorku musí být zbaven organických látek a umístěn ve vakuové komoře, aby dopadající elektronový svazek i odražené elektrony nebyly rozptylovány srážkami s molekulami vzduchu. Vzorek interaguje se svazkem elektronů o vlnové délce $3,7 - 1,6 \cdot 10^{-3}$ nm.

Elektronová tryska emituje svazek elektronů, které jsou urychlovány anodou. Svazek je zaměřen na vzorek soustavou elektromagnetických čoček a šterbin. Svazek je bodový o průměru 0,4 – 5 nm. Pomocí vychylovacích cívek elektronový svazek přejíždí po povrchu pozorovaného vzorku v řádcích. Dopadem primárního paprsku jsou ze vzorku vyráženy sekundární elektrony. Ty jsou přitahovány k detektoru a dopadají na scintilátor s fotonásobičem. Elektrický signál z fotonásobiče je zesílen a určuje intenzitu elektronového paprsku na obrazovce. Existuje několik druhů interakcí elektronů s povrchem. Největšího rozlišení při pozorování topografie vzorku se dosahuje při detekci sekundárních elektronů. Určit se dá také druh atomu na povrchu vzorku z detekce odražených elektronů. Tato mikroskopie vyniká velkou hloubkou ostrosti; rozlišení se pohybuje v rozmezí 1 – 20 nm [3].

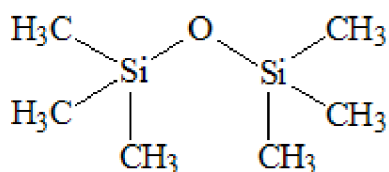
Transmisní elektronová mikroskopie (*Transmission Electron Microscopy – TEM*) využívá signálu elektronů prošlých tenkým vzorkem. Vzorek opět interaguje se svazkem elektronů, ale kontrast je výsledkem rozptylu nebo difrakce elektronů, které vzorkem procházejí. Tloušťka vzorku je 10 – 100 nm, aby nedošlo k přílišné absorpci elektronů. To způsobuje zahřívání vzorku a vícenásobný rozptyl. Výhodou oproti SEM je vyšší dosažitelné zvětšení, avšak nevýhodou je náročnější příprava vzorku. Zdrojem elektronů je podobně jako u SEM např. wolframové žhavené vlákno. Elektrony jsou ve vakuu urychleny a soustavou elektromagnetických čoček v tubusu fokusovány na zkoumaný

vzorek. Při průchodu elektronů vzorkem dochází k jejich rozptylu a prošlé elektrony jsou pomocí další soustavy elektromagnetických čoček zobrazeny na fluorescenčním stínítku pod vzorkem. Mikroskopy se využívají k pozorování mikrostruktury [3].

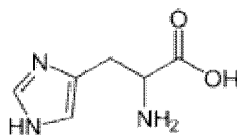
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tab. 3: Materiál a chemikálie

Monomer	Název	Zkratka	Sumární vzorec	Výrobce
	<i>Hexamethyldisiloxan</i>	<i>HMDSO</i>	$C_6H_{18}OSi_2$	<i>Sigma Aldrich</i>
	Čistota	CAS	Index lomu	Hustota
	<i>99,5 %</i>	<i>107-46-0</i>	<i>1,3772</i>	<i>0,764 g/cm³</i>
	Bod varu	Bod tání	Molekulová hm.	Třída nebezpeč.
<i>101 °C</i>	<i>-59 °C</i>	<i>162,38 g/mol</i>	<i>F</i>	
Substrát	Materiál	Druh	Povrch	Výrobce
	<i>Nerezová ocel</i>	<i>AISI 304</i>	<i>Oboustranně matný</i>	<i>Italinox</i>
	<i>Křemík</i>	<i><100></i>	<i>Jednostranně leštěný</i>	<i>ON Semiconductor</i>
Nosný plyn	Označení	Sumární vzorec	Výrobce	Čistota
	<i>Kyslík 4.5</i>	O_2	<i>Linde Gas</i>	<i>99,995 %</i>
	<i>Methan 4.5 Grade</i>	CH_4	<i>Air Products</i>	<i>99,5 %</i>
Chemikálie	Název	Sumární vzorec	CAS	Výrobce
	<i>DL-hystidin monohydrochlorid monohydrát</i>	$C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$	<i>123333-71-1</i>	<i>Sigma Aldrich</i>
		Molekulová hm.		



Obr. 18: Struktura HMDSO



Obr. 19: Struktura hystidinu

3.1 Kovový substrát

Pro práci byla k dispozici za studena válcovaná korozivzdorná ocel typu AISI 304 s matným povrchem o tloušťce 0,5 mm (viz obr. 20). V tab. 4 jsou uvedeny limitní hodnoty obsahů sledovaných prvků dle uvedených norem a v tab. 5 jsou pro přesnější představu uvedena skutečná množství [40].



Obr. 20: Srovnání matné (vlevo) a lesklé oceli (150 a 580 GU)

AISI 304 – za studena válcovaná, žíhaná, mořená ocel s hladkým matným povrchem. Ocel je odolná proti vodě, vodní páře, vlhkosti vzduchu, jedlým kyselinám i slabým organickým a anorganickým kyselinám [41].

Tab. 4: Množství sledovaných prvků dle uvedených norem

DRUH OCELI			MNOŽSTVÍ V %						
DIN	ČSN	W-Nr.	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	S
X5CrNi18-10	17 241	1,4301	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	8,00- 10,00	17,00- 19,50	≤ 0,11	≤ 0,03

Tab. 5: Informativní množství sledovaných prvků uvedené výrobcem [40]

DRUH OCELI		MNOŽSTVÍ V %						
AISI		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S
304		0,036	0,49	0,81	8,65	18,18	0,26	0,0069

Metalografický výbrus

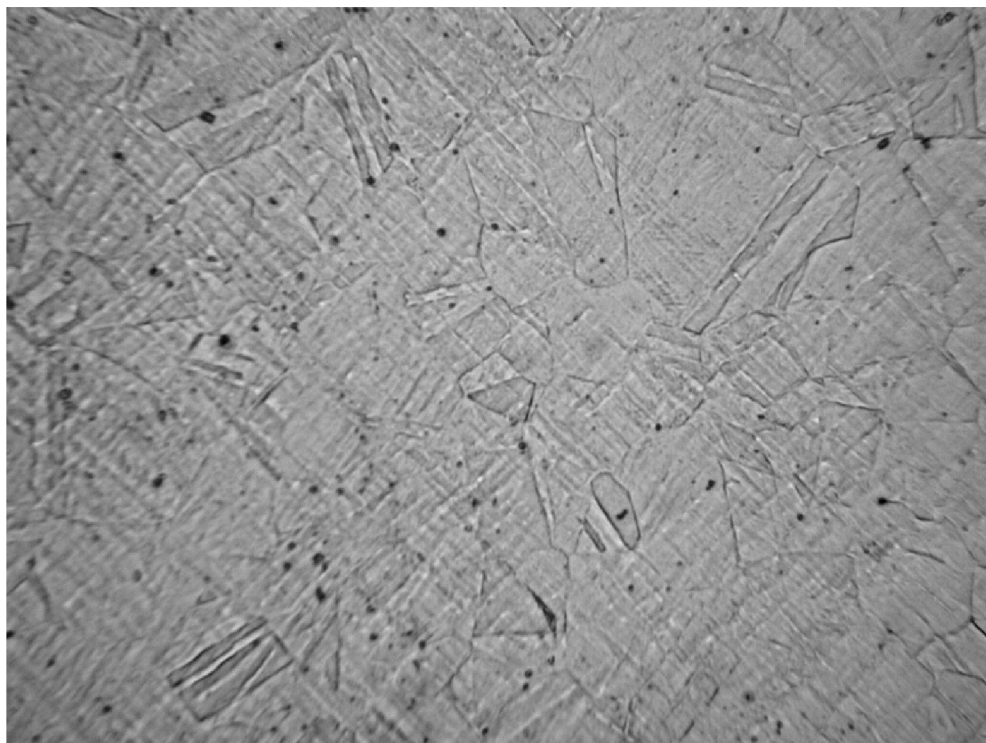
Byl zhotoven standardní metalografický výbrus. Plátek oceli o rozměrech 1 x 1 cm byl vlisován do bakelitové tablety o průměru 30 mm tak, aby bylo následně možno pozorovat řeznou hranu. Tableta byla postupně broušena na brusných papírových kotoučích o zrnitosti P280, P800, P1200 a P2500. Rychlost broušení se pohybovala od 250 do 300 otáček za minutu. Broušení bylo doprovázeno chlazením vodou, aby nedocházelo ke vzniku Beilbyho vrstvy, která zakrývá strukturu, kterou chceme pozorovat [3]. Zbroušený povrch byl dále vyleštěn do lesku a vzhledu bez škrábanců na látkových kotoučích s přidavkem diamantové pasty se zrnitostí D 0,7. Rychlost leštění se pohybovala od 150 do 200 otáček za minutu a chlazení bylo prováděno postříkem etanolu.

Výbrus byl vystaven různým leptacím roztokům pro vyvolání struktury oceli. Struktura oceli byla pozorována na světelném mikroskopu Neophot 21 (viz obr. 21). Bylo zjištěno, že daná ocel velmi

dobře odolává většině leptacím roztokům (expoziční doba do 10 minut). Reprodukovatelného vzhledu se podařilo dosáhnout roztokem typu 2-2-1 (viz *tab. 6*). Ze snímku lze zjistit, že se jedná o jednofázovou austenitickou ocel a jsou patrné oblasti s typickým dvojčatěním zrn.

Tab. 6: Složení leptacích roztoků [3, 19]

NÁZEV	SLOŽENÍ	POUŽITÍ
VILELLA-BAIN	Kys. pikrová 1 g HCl 5 ml Etanol 95 ml	Vysokolegované korozivzdorné oceli, manganové
VOGEL	HCl 18 ml HNO ₃ 1,8 ml H ₂ O 18 ml	Chromové oceli, δ-ferit v austenitu
MARBLE	HCl 50 ml H ₂ O 50 ml CuSO ₄ 10 g	Železonikelnaté oceli a kobaltnaté slitiny
2-2-1	HF 2 ml Glycerol 2 ml HNO ₃ 1 ml	Chromniklové oceli austenitické
SMĚS KYSELIN A GLYCERINU	HCl 15 ml Glycerol 10 ml HNO ₃ 5 ml	Chromniklové oceli austenitické



Obr. 21: Struktura austenitické oceli pod optickým mikroskopem (1000x)

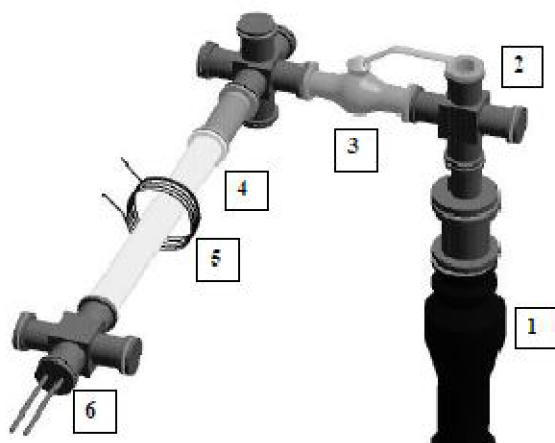
Příprava kovového substrátu pro depozici

Ocelové destičky byly nařezány na rozměr 2,5 x 5 cm, což jim umožňuje vstup do depoziční aparatury, pohodlnou manipulaci a zároveň destičky nabízí dostatečnou plochu jednak pro připevnění křemíkového substrátu a jednak pro další hodnocení vzhledu. Ocel byla v teplé vodě s přídavkem průmyslového prostředku na odmašťování Star 75 PN (Everstar) omyta a odmaštěna. Následovalo čištění v destilované vodě ultrazvukem po dobu 1 minuty. Po oplachu etanolem a vysušení byly vzorky utřeny vatou namočenou v acetonu.

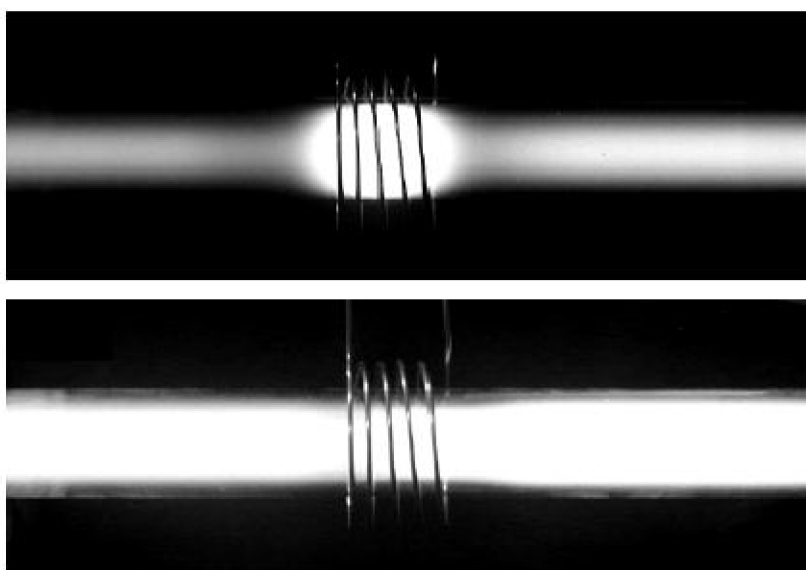
3.2 Vrstvy plazmového polymeru

3.2.1 Depoziční aparatura

Reaktor aparatury pro přípravu tenkých vrstev plazmových polymerů se skládá z válcové skleněné trubice Simax (40 mm x 400 mm) s kompenzátorem vložené mezi dva nosné nerezové díly, které jsou dále propojeny s čerpacím a dávkovacím systémem a s měřicím zařízením (viz obr. 22). Manipulátor pro vkládání substrátu je od reaktoru oddělen kulovým ventilem. Mezi reaktorem a čerpacím systémem je umístěn kryogenní lapač par (vymrazovačka). Čerpací systém je tvořen rotační olejovou vývěvou v 1. stupni a difúzní olejovou vývěvou s třicestným ventilem v 2. stupni. Měření tlaku čerpacího systému je zajištěno vakuometry typu Pirani (10^5 - 10^{-1} Pa) a Penning (10^{-1} - 10^{-6} Pa) a spolu s programátorem vakua PV01 je vše řízeno vysokovakuovou aparaturou AV63 (Laboratorní Přístroje Praha). Tlak v reaktoru je zjišťován absolutní membránovou měrkou Ceravac CTR 90 (Leybold Vakuum) s rozsahem 1 Torr a zobrazován na přístroji Capacitron DM21. Plazma je generováno pomocí elektronkového krystalově řízeného generátoru PG 503 (Elservis Praha) a měděné cívky o pěti závitěch (\varnothing 60 mm) umístěné souose s reaktorem připojené přes přizpůsobovací člen TU 500. Generátor pracuje na frekvenci rádiových vln (13,56 MHz) s maximálním výkonem 500 W. Pomocí přizpůsobovacího členu lze rf-výboj ladit do dvou módů (viz obr. 23). Dávkování monomerů a pracovních plynů je zajišťováno pomocí mass flow meter/controler EI-Flow (Bronkhorst Hi-Tec) 100 mln/min.



Obr. 22: Geometrické uspořádání komponent aparatury (1-difúzní vývěva, 2-kryogenní lapač par, 3-ventil omezení čerpací rychlosti, 4-skleněný reaktor, 5-budicí cívka, 6-vstup par monomeru a plynů)[42]



Obr. 23: Módy plazmatického výboje [42]

Postup při depozici vrstvy:

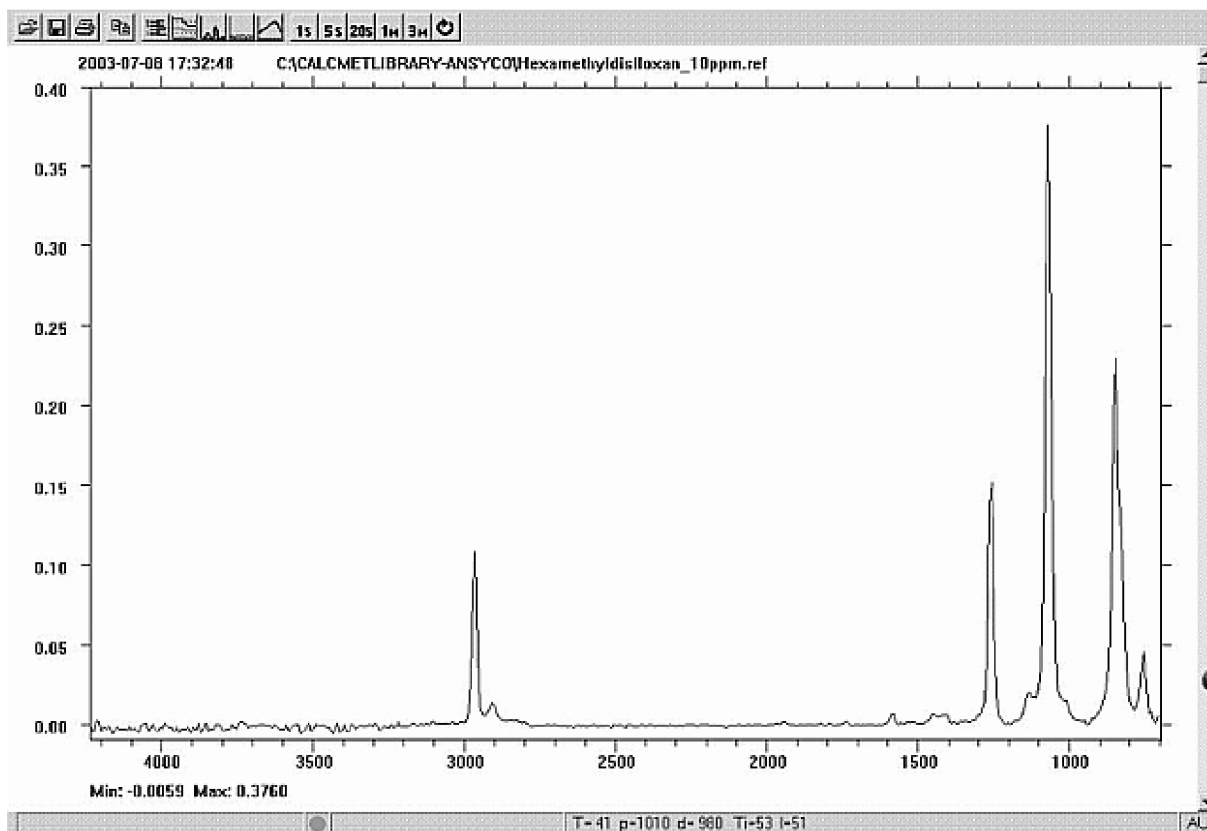
- vložení substrátu do reaktoru
- vyčerpání reaktoru rotační vývěvou a poté difúzní vývěvou na tlak asi $2 \cdot 10^{-2}$ Pa
- nastavení průtoku pracovního plynu a monomeru
- zapálení výboje
- depozice vrstvy
- vypnutí výboje, uzavření plynu a monomeru
- chlazení substrátu
- zavzdušnění reaktoru
- vyjmutí vzorku

Vrstvy byly připravovány při různých podmínkách. Hodnoty výkonu rf generátoru se pohybovaly v rozmezí 25-300 W. Průtok monomeru HMDSO byl nastavován na 5, 10, 15 nebo 20 sccm. Průtoky kyslíku a metanu se pohybovaly až do hodnoty 50 sccm. Doby depozice se nejčastěji pohybovaly podle podmínek od 10 do 30 minut. Byly tvořeny různé série, které byly vyhodnocovány a porovnávány.

3.2.2 Infračervená spektrometrie

Infračervené spektrum připravených vrstev bylo vyhodnocováno na spektrofotometru NICOLET IS 10 (FTIR), software OMNIC. Vrstvy byly zároveň deponovány na jednostranně leštěné křemíkové substráty, které byly měřeny. Vždy bylo provedeno 128 skenů v rozmezí 4000 až 400 cm^{-1} . Měření bylo prováděno na vzduchu. Na *obr. 24* je zobrazeno IČ spektrum monomeru HMDSO, na kterém dominují 4 charakteristické vibrační pásy. Vibrační pás s největší intenzitou v oblasti $1020\text{-}1067 \text{ cm}^{-1}$ náleží uspořádání Si-O-Si nebo Si-O-R. Druhou největší intenzitu má vibrační pás $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ v oblasti $804\text{-}857 \text{ cm}^{-1}$. Další charakteristické oblasti jsou 1247 cm^{-1} a $1280\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$ pro uspořádání Si-CH₃ a oblast pásů vibrací $2850\text{-}2960 \text{ cm}^{-1}$ pro skupiny CH₃ a -CH₂- (viz *tab. 2*). Spektrum monomeru bylo dále porovnáno se spektrem připravené pp-HMDSO vrstvy. Pro vrstvy DLC je charakteristická oblast

vibrační v rozmezí 2800 až 3150 cm^{-1} (C-H, sp^3) a dále pak oblast v rozmezí 1230 až 1539 cm^{-1} (C-C, sp^2 i sp^3) [43]. DLC vrstvy se určují Ramanovskou spektrometrií, kde vazby sp^3 a sp^2 odpovídají posunu přibližně 1330 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} [30].



Obr. 24: IČ spektrum HMDSO (Sigma Aldrich)

3.2.3 Elipsometrie

Na několika vzorcích byla elipsometricky změřena přibližná tloušťka deponované vrstvy. Ze zjištěných údajů byly vypočítány depoziční rychlosti pro dané nastavení výkonu a průtoků. Měření bylo provedeno na Masarykově univerzitě, Přírodovědecké fakultě..

Tab. 7: Tloušťka vrstev pp-HMDSO a příslušné depoziční rychlosti

Čas [s]	Tloušťka [nm]	Depoziční rychlost [nm/s]
300	~115	0,38
600	~150	0,25
900	~242	0,27
1200	~480	0,40

3.2.4 Optická emisní spektrometrie

Optické emisní spektrum plazmatu bylo měřeno na přístroji Ocean Optics HR 4000 – High Resolution spectrometer v rozsahu 330-790 nm při různých integračních dobách. Výsledky se shodnou měřenou integrační dobou lze srovnávat.

Tab. 8: Parametry optického spektrometru

Integrační doba:	3,8 ms – 10 s
Spektrální rozsah detektoru:	200 – 1100 nm
Rozlišení přístroje:	0,02 – 8,4 nm FWHM

3.3 Ponorný test v umělém potu

Hodnocení vzhledu vrstev bylo prováděno pomocí ponorného testu, ve kterém byl použit roztok umělého potu. *Tab. 9* ukazuje chemické složení dvou různých roztoků umělého potu vytvořených podle standardu ISO 105-E04 pro textilní stálobarevnost [44].

Složení roztoků dle normy ČSN EN ISO 105-E04

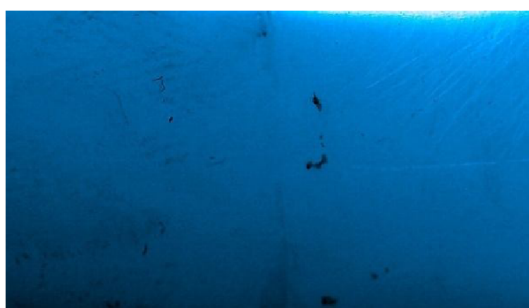
Textilie – Zkoušky stálobarevnosti – Část E04: Stálobarevnost v potu

Tab. 9: Chemické složení roztoků dle normy

Alkalický roztok	Kyselý roztok
0,5 g $C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$	0,5 g $C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$
5 g NaCl	5 g NaCl
5 g $Na_2HPO_4.12H_2O$	2,2 g $NaH_2PO_4.2H_2O$
1 l H_2O	1 l H_2O
pH 8 ($\pm 0,2$)	pH 5,5 ($\pm 0,2$)

Expozice v testovacím roztoku

Pro daný typ oceli byl jako vhodnější roztok dle normy ISO 105-E04 zvolen kyselý roztok, který zanechal viditelnější změnu vzhledu. Část vzorku byla pro srovnání překryta PVC páskou, která má excelentní chemickou odolnost. Vzorky byly ponořeny na 96 hodin, vyndány a vysušeny (viz *obr. 25*).



Obr. 25: Srovnání ponorné části čisté oceli (vlevo) a části překryté páskou po expozici 96 hodin. Barveno

3.4 Hodnocení vzhledu

3.4.1 Leskoměrem

Hodnocení bylo prováděno pomocí leskoměru ELCOMETER 406 Novo-Gloss Lite™ s jednoduchou geometrií měřicího úhlu 60° (univerzální úhel pro měření matných, středně i vysoce lesklých povrchů). Přístroj je určený pro měření lesku na povrchu rovných ploch. Vzorčky byly měřeny jak po expozici v testovacím roztoku tak bez expozice a porovnány.



Obr. 26: Leskoměr Elcometer 406 [45]

Tab. 10: Parametry leskoměru

Měřicí rozsah – oblast měření:	60° - elipsa 8 x 15 mm
Přesnost přístroje:	Reprodukovatelnost ± 0,5 GU
Rozlišení přístroje:	0,1 GU
Rozsah:	0-1000 GU

3.4.2 Kolorimetrem

Hodnocení bylo prováděno na spektrálním kolorimetru Gretag Macbeth Eye One při osvětlení D50, 2° pozorovatel a absolutním režimu (kalibrace na bílý standard). Vzorčky byly měřeny jak po expozici v testovacím roztoku tak bez expozice a porovnány. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření.

Tab. 11: Parametry kolorimetru

Spektrální rozsah:	380 – 730 nm
Měřicí rozsah:	0,2 – 300 cd/m ²

Tab. 12: Hodnocení pro výslednou změnu E* [17]

Odchylka ΔE^*	Změna
0,2 – 0,5	Velmi slabá
0,5 – 1,5	Slabá
1,5 – 3	Jasně postřehnutelná
3 – 6	Střední
Přes 6	Výrazná nebo mírně rušící

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (11)$$

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na *obr. 27* je zobrazen výsledný vzhled povrchově upravené oceli. Transparentní vrstva pp-HMDSO má tloušťku asi 480 nm (*tab. 7*). Byla připravena za těchto podmínek: průtok kyslíku 10 sccm, průtok par monomeru 10 sccm, celkový tlak 11 Pa, výkon zdroje 100 W, depoziční doba 20 minut. Přítomnost vazeb byla potvrzena měřením IČ (infračerveného) spektra (*kap. 4.1*) a struktura mikroskopicky (*kap. 4.5*). Po ponorném testu nebyl okem vidět rozdíl. Hodnoty byly odvozeny ze zkušeností a výsledků při měření různých sad vzorků. Výkon 100 W poskytoval dostatečnou depoziční rychlost a zbytečně nevystavoval vrstvu vyšším teplotám. Při daném výkonu přírůstek průtoku kyslíku neměl vliv na intenzity jednotlivých piků, jejich poměry jsou konstantní. Na dalším *obr. 28* je vidět srovnání viditelnosti otisku prstu původní neupravené oceli a oceli s výše popsaným povlakem pp-HMDSO. Vrstva je o něco málo tmavší než původní ocel (viz *tab. 15*), ale podle ponorného testu (*kap. 3.3*) a výsledků v *tab. 14* a *15* (*kap. 4.3* a *4.4*) je vrstva více chemicky odolná proti účinkům tohoto roztoku umělého potu. Ačkoli samotná primární funkce použitého druhu korozivzdorné oceli (tedy vysoká korozní odolnost) může být přítomností vrstvy narušena, standardní korozní zkoušky nebyly provedeny, protože se nepředpokládá použití v korozním prostředí. Přílnavost povlaku k původnímu povrchu byla zjišťována scratch testem (*kap. 4.6*).

Z metanu byly deponovány hydrogenované vrstvy (a-C:H) a v některých případech vykazovaly podobné výsledky jako u vrstev pp-HMDSO, na vrstvě nezviditelňovaly otisky prstů při manipulaci. V rozmezí výkonů 50 až 300 W, depozičních časů 10 až 120 minut a průtoků 5 až 30 sccm se nepodařilo nalézt optimální podmínky. Vrstvy měly tendenci žloutnout, ale jsou obecně transparentní v rozmezí délek 2,5 – 18 μm , ale mají tmavší barvu, nebo mohou mít žlutý vzhled [29, 31]. Vrstvy DLC jsou složitější na přípravu a vyžadují více zkušeností, pouze z metanu a v použité dostupné konfiguraci depozičního systému se těžko vytvářejí.



Obr. 27: Snímek výsledné vrstvy



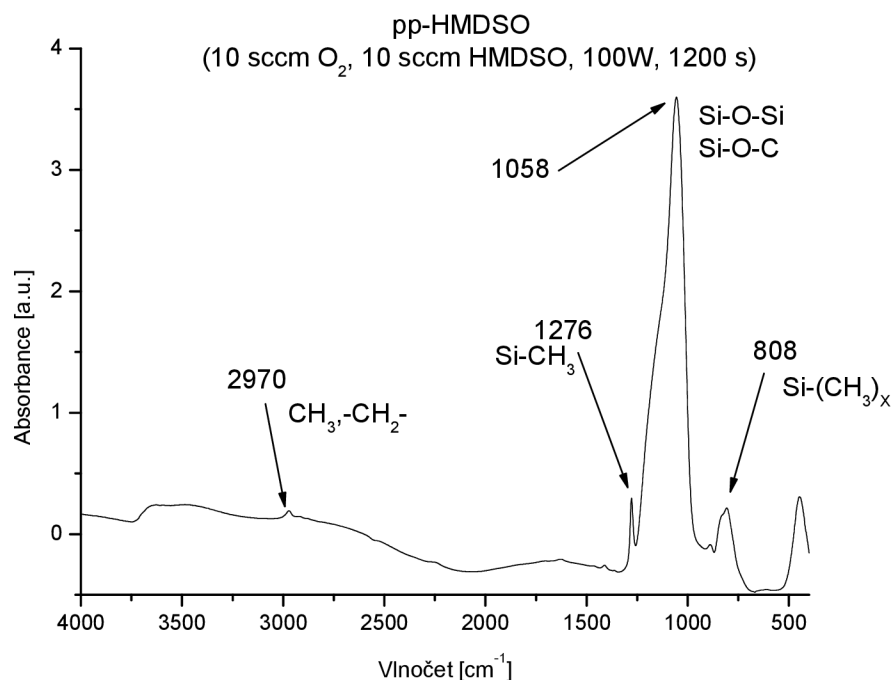
Obr. 28: Srovnání otisku prstu na nepokryté a pokryté oceli vrstvou pp-HMDSO

4.1 Infračervená spektrometrie

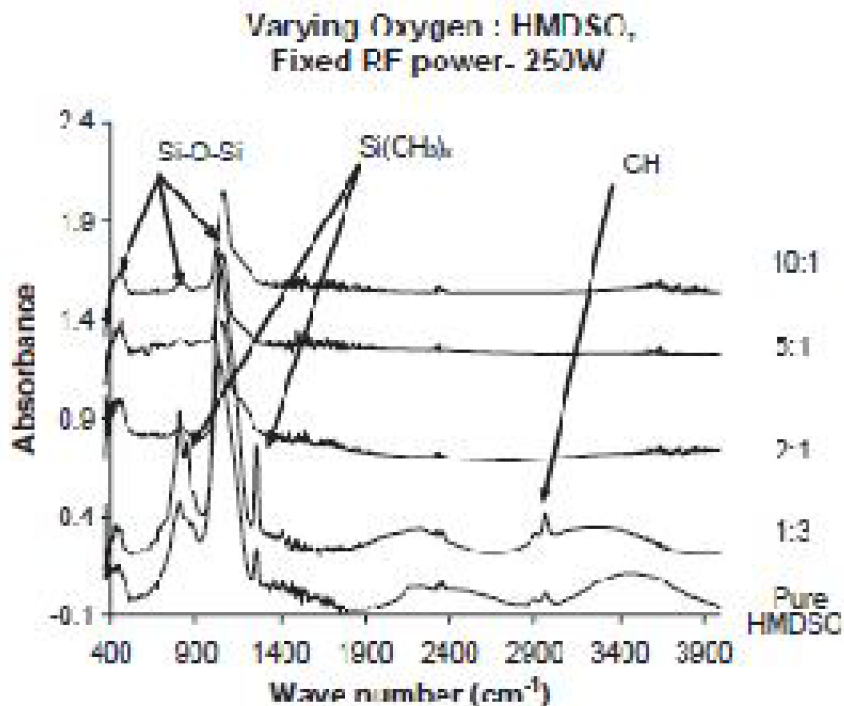
Na *grafu 1* je vyhodnoceno IČ spektrum připravené vrstvy vytvořené za znázorněných podmínek. Při srovnání s původním HMDSO (viz *obr. 24*) si všimneme, že jsou zde 3 charakteristické vibrační pásy v oblastech $1290\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ a $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ s maximálními intenzitami v hodnotách 1276 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} a 808 cm^{-1} , které náleží skupinám postupně Si-CH₃, Si-O-Si a Si-O-R a nakonec Si-(CH₃)_x. Intenzivní je ale pouze vibrační pás s vrcholem 1058 cm^{-1} . Oba pásy po stranách nejsou tak intenzivní, což je rozdíl oproti spektru na *obr. 24*. Skupiny CH₃, -CH₂- v rozmezí $2850\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ a $2960\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ nejsou také intenzivní, ale jsou rozpoznatelné. Pík na hodnotě 480 cm^{-1} nebyl identifikován. Na *grafu 2* se dva vibrační pásy slévají dohromady. I z dalších grafů vyplývá, že je to způsobeno malým průtokem par monomeru HMDSO.

Graf 3 ukazuje, že se intenzity a složení při stejných podmínkách časově výrazně nemění. Poměr intenzit píků je shodný v *grafech 2,3 a 4* (stejně průtoky par monomeru a různé průtoky kyslíku). V *grafu 5* je srovnání dvou sérií při stejných časech depozice. Poměr intenzit pásů zůstává stejný.

V *grafu 6* je vyhodnocení připravené hydrogenované a-C:H vrstvy. Je pozorovatelná charakteristická skupina vibrací v rozmezí $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. DLC vrstvy se určují Ramanovskou spektrometrií, kde vazby sp³ a sp² odpovídají posunu přibližně 1330 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} [30]. Intenzity píků rostou s rostoucí dobou depozice [55].

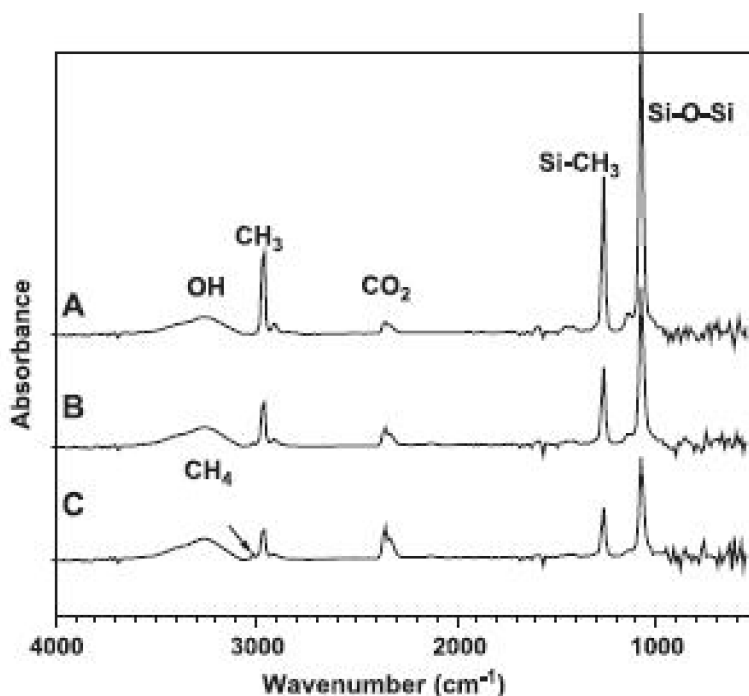


Graf 1: IČ spektrum připravené transparentní vrstvy pp-HMDSO

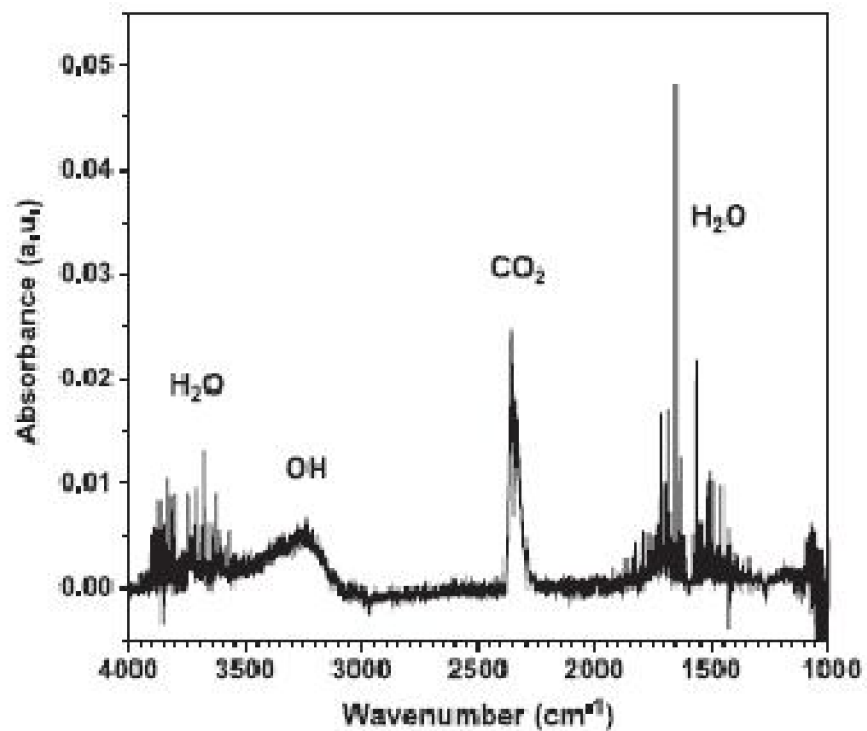


Obr. 29: IČ spektrum různých poměrů O_2/HMDSO [53]

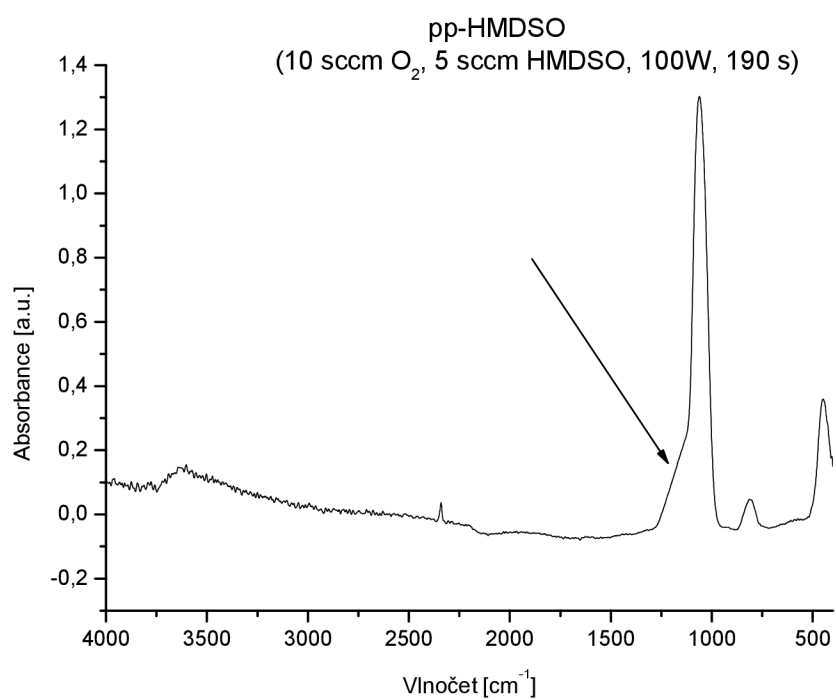
Na obr. 29 je srovnání spekter při různých poměrech O_2/HMDSO . Je vidět že vrstva z čistého HMDSO doznala určitých změn oproti spektru HMDSO udaném výrobcem (viz obr. 24). Vazby CH kolem posunu 2900 cm^{-1} se skoro ztrácejí a skupiny Si s C se také zmenšují. Narůstajícím poměrem kyslíku se stávají dominantní vazby Si-O v oblasti 1100 cm^{-1} a skupiny kolem posunu 1267 cm^{-1} se slévají, čím vzniká charakteristický úkos (viz graf 2). Na obr. 30 je možné vidět klesající intenzity charakteristických skupin při rostoucím výkonu.



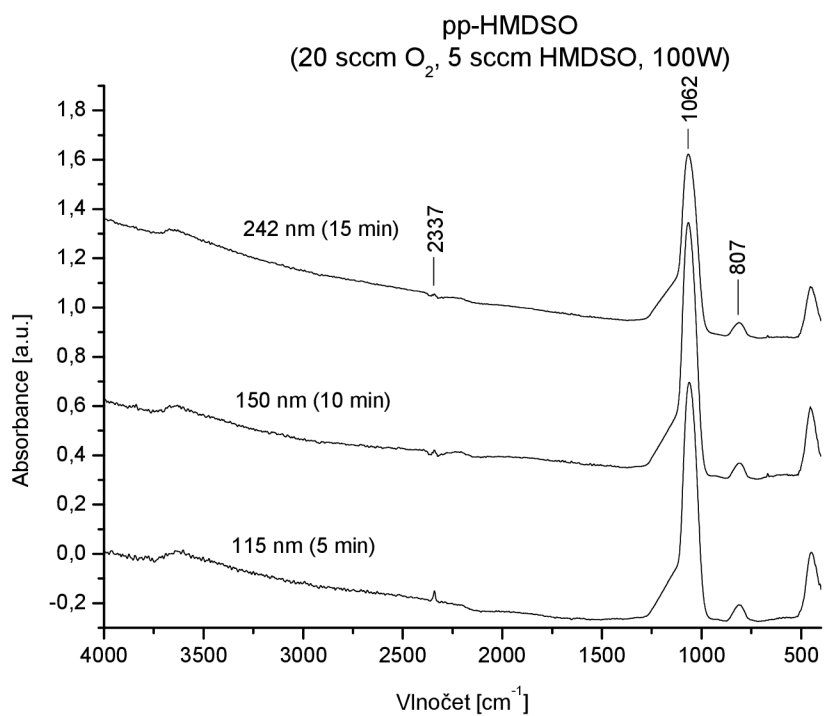
Obr. 30: IČ spektrum čistého HMDSO. (A) vypnuté plazma, (B) 100 W, (C) 150 W [52]



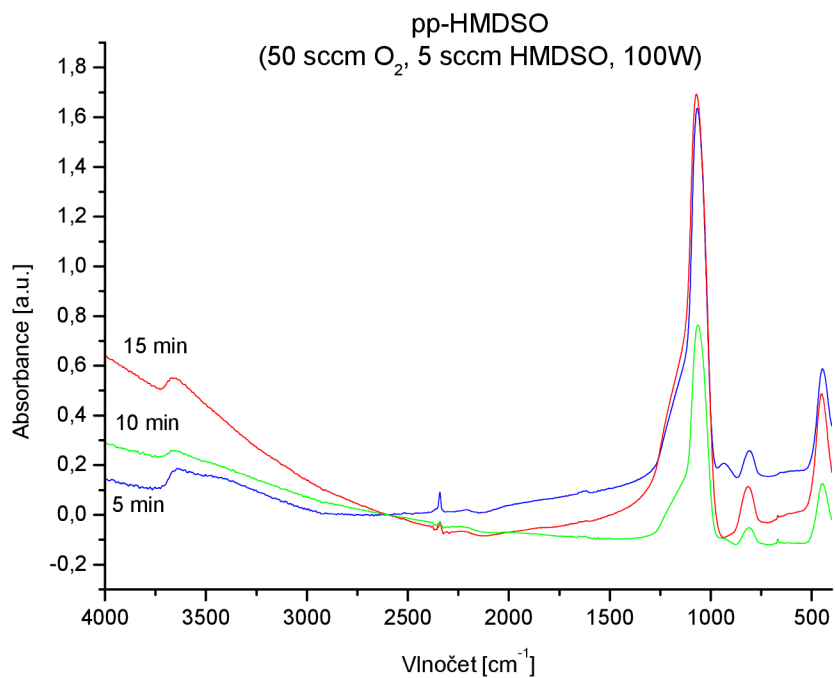
Obr. 31: IČ spektrum čistého kyslíkového plazma. RF výkon 100 W [52]



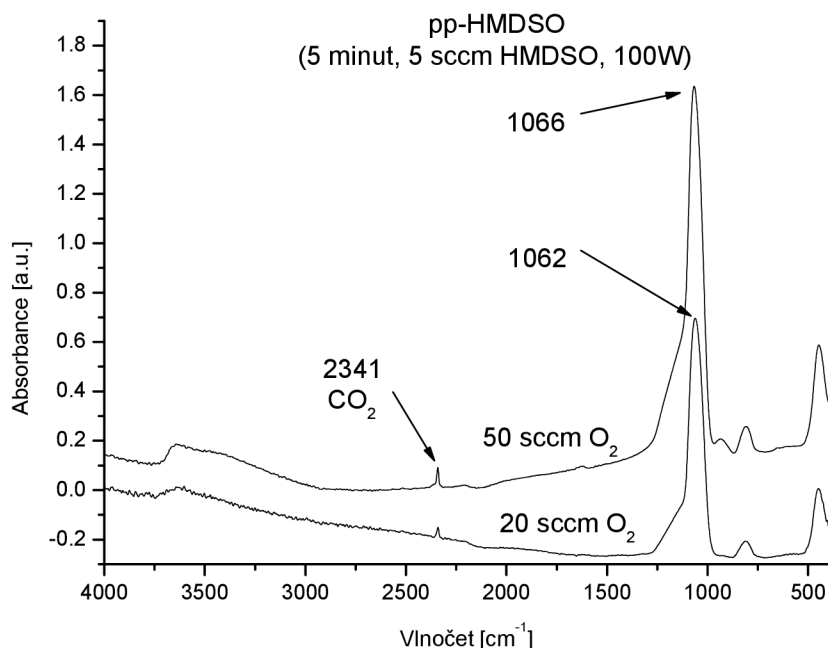
Graf 2: IČ spektrum pp-HMDSO s úkosem



Graf 3: Srovnání IČ spekter pp-HMDSO různých tloušťek



Graf 4: Srovnání IČ spekter vzorků různých tloušťek



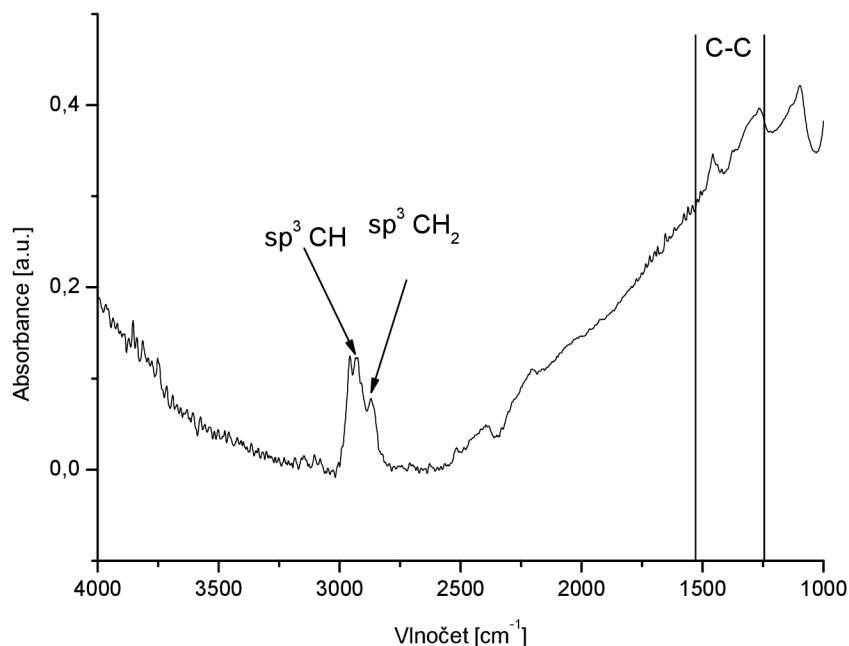
Graf 5: Srovnání IČ spekter různých průtoků O₂

Čím větší je poměr HMDSO/O₂, tím se ve vrstvě objevuje více vazeb typu (CH_x)-Si-O-Si-(CH_x) a méně vazeb SiO_x a Si-O-Si. Naopak se zvětšujícím se poměrem kyslíku je vrstva tvořena především vazbami SiO_x a Si-O-Si. Tab. 13 ukazuje zjištěné množství sledovaných prvků podle poměru HMDSO/O₂. Lze z toho usuzovat, že vlivem zvyšujícího se podílu kyslíku, se vazby budou tvořeny především mezi Si a O. Vliv poměru O₂ má velký význam na složení a strukturu polymeru. Si-O-Si vazby se mohou na povrchu vlivem atakujícího kyslíku měnit ve vazby SiO_x. Pokud není ve směsi kyslík, ve vrstvách se objevuje málo C a H. Vrstvy jsou nebarevné a transparentní a obvykle nemění optické vlastnosti substrátu [51], což potvrzuje kolorimetrické měření (graf 11).

Tab. 13: Atomové poměry ve vrstvě [51]

Objemový podíl O ₂ ve směsi [%]	Si [%]	O [%]	C [%]
0	12,2	16,9	70,8
25	16,1	23,9	59,9
50	28,7	41,1	20,3
75	34,3	42,2	23,5

Bylo zjištěno, že poměr kyslíku má vliv na posun maxima piků. Sledováním posunu vibrace Si-O se zjistilo, že 10% příměs kyslíku ve směsi se projeví maximem na 1042 cm⁻¹, při 20% obsahu na 1059 cm⁻¹ a při 40% obsahu na 1075 cm⁻¹ [54]. V našem měření vrstvy (graf 5) byla zjištěná stejná tendence. Posun byl pozorován z hodnoty 1062 cm⁻¹ (20 sccm) na 1066 cm⁻¹ (50 sccm).



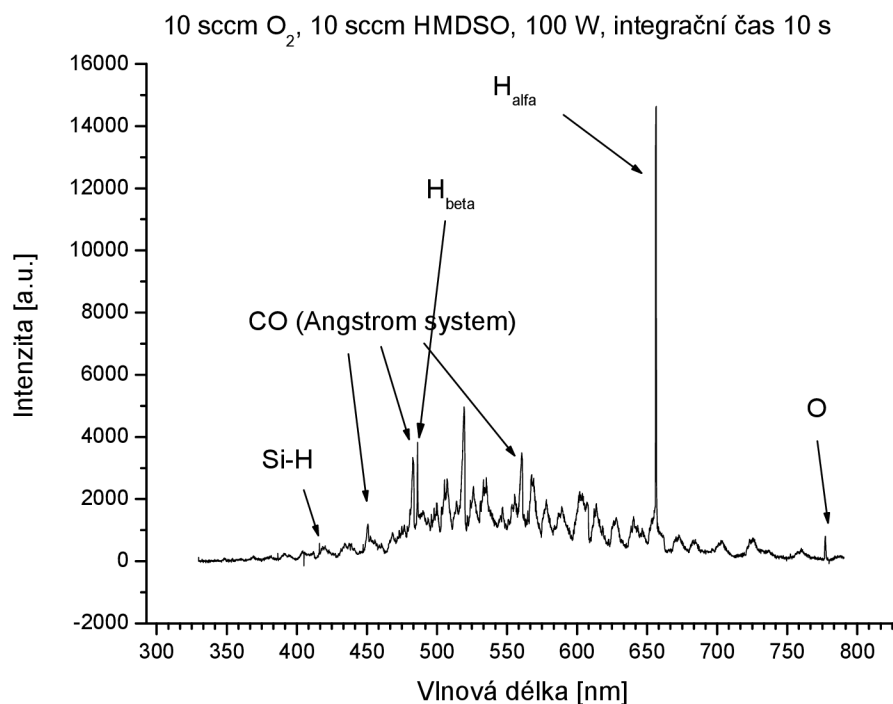
Graf 6: IČ spektrum hydrogenované a-C:H vrstvy

V grafu 6 je vyhodnocení připravené hydrogenované a-C:H vrstvy. Je pozorovatelná charakteristická skupina vibrací v rozmezí 3000-2800 cm^{-1} . Skupina C-H byla identifikována na vlnové délce 2926 cm^{-1} a CH_2 na 2869 cm^{-1} . Podle Robertsona jsou tyto píky na hodnotách asi 2920 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} . Další charakteristická oblast se nachází v rozmezí 1230 až 1539 cm^{-1} [43]. Intenzity píků se zvětšují s rostoucí dobou depozice [55].

4.2 Optická emisní spektrometrie

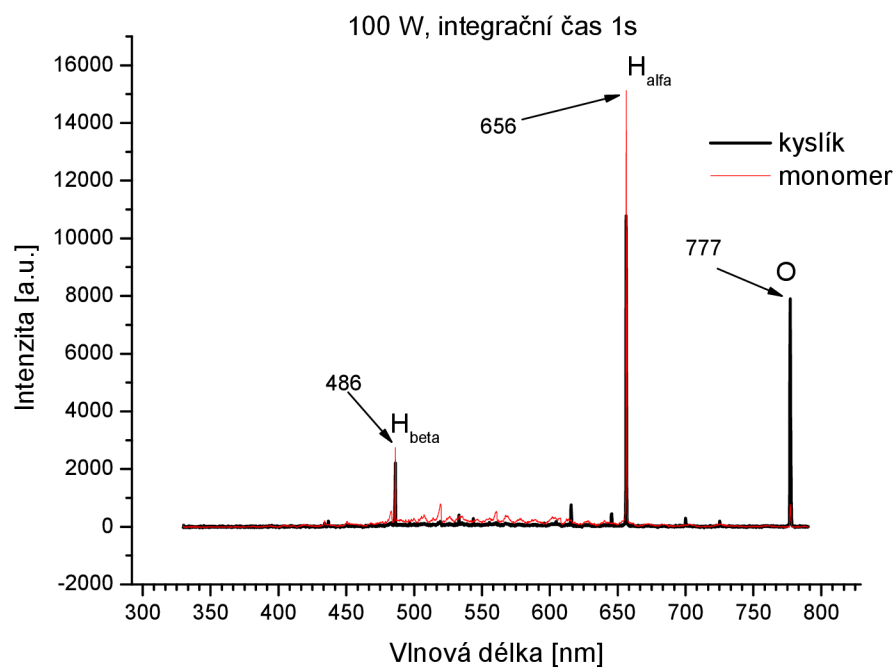
Při daném měření rozsahu bylo možné sledovat pouze atomy kyslíku, vodíku a určitých systémů s uhlíkem. Křemík nebylo možné až na jednu výjimku (SiH, 414 nm) sledovat. Na grafu 7 je vyhodnocení spektra směsi monomeru a kyslíku. Ve spektru je možné najít typický pík pro kyslík (O-777 nm), píky pro vodíky z Balmérovovy série (H_α -656 nm, H_β -486 nm, H_γ -434 nm, H_δ -410 nm). Z intenzit Balmérovovy série se dá s pomocí tabelovaných údajů vypočítat elektronová teplota. Dále je viditelný pík 414 nm (SiH) a je pozorovatelný systém CO. Právě H a O jsou v dalších spektrech sledovány [26, 47].

V grafu 8 je vidět, že systém bez monomeru neobsahuje pouze kyslík, ale i nezanedbatelné množství vodíku. Tento jev je nejspíše způsoben ablací vodíku ze stěn aparatury vlivem vysokého výkonu. U systému kyslíku s monomerem rapidně narůstá čarové spektrum H (intenzita O klesá). V grafu 9 je viditelná celá Balmérovova série v řadě s průtokem par monomeru HMDSO 5 sccm. Lze si všimnout změn intenzit při nižších průtocích. Pro srovnání je uvedeno v grafu 10 spektrum metanu. V něm je navíc možno identifikovat skupinu CH (430 nm) a rotační čáry molekuly H_2 (530-650 nm).

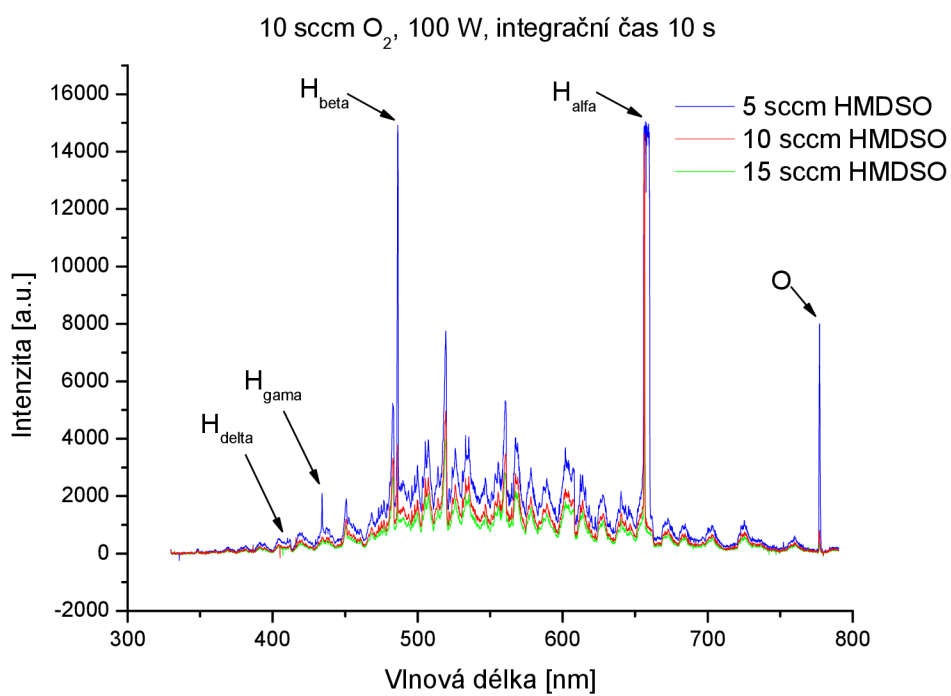


Graf 7: OES spektrum HMDSO s O₂

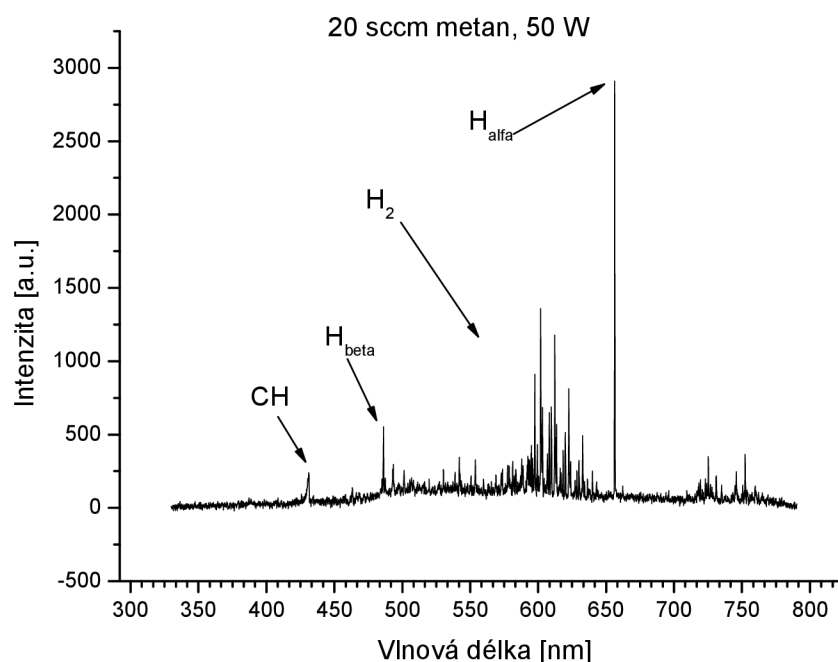
Hlavní píky skupin se křemíkem se nacházejí v oblasti 180 až 340 nm, což nám bohužel spektrometr neumožnil sledovat (měřený rozsah byl 330 až 790 nm). Píky křemíku mají vlnovou délku 243,5; 251,6; 288,2 a 302,0 nm. Hlavní skupina vazby Si-O se nachází v rozmezí 216 až 293 nm a skupinu SiH nalézáme na hodnotě 414,2 nm. Z prvků obsažených v HMDSO lze dále pozorovat skupinu CH (431,4 nm) a Swanův systém C₂ (512,9 až 516,5 nm) [50]. Z měření zobrazeném na *grafu 7* bylo zjištěno, že SiH se nachází na hodnotě 414,1 nm, což odpovídá tabelované hodnotě. Sledovaný kyslík má vlnovou délku 777, 2 nm a dále je možno pozorovat Angstrom systém CO [26].



Graf 8: OES spektrum srovnání HMDSO s O₂ a samotného O₂



Graf 9: OES spektra srovnání při různých průtocích par monomeru



Graf 10: OES spektrum metanu

4.3 Leskoměr

Z výsledků měření lesku vyplývá, že vzorky po expozici v testovacím roztoku ztrácejí lesk (viz *tab. 14*). Ocel bez úpravy ztrácí lesk více než ocel, na které je deponovaná vrstva pp-HMDSO. Rozdíl ve ztrátě lesku je u neupravené oceli 16,3 GU a u upravené 5,4 GU. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření.

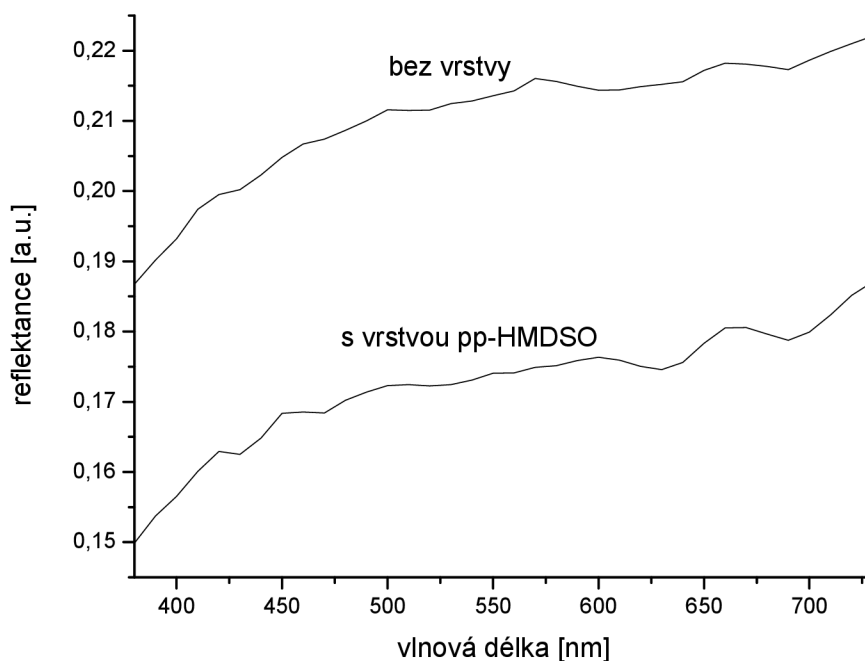
Tab. 14: Výsledky měření leskoměrem

Vzorek		GU	Rozdíl
Ocel bez úpravy	Bez expozice	152,7 ± 1,9	16,3
	S expozicí	136,4 ± 2,1	
Ocel s vrstvou PHMDSO	Bez expozice	72,8 ± 2,1	5,4
	S expozicí	67,4 ± 2,0	

4.4 Kolorimetrie

Kolorimetrickým měřením byla ověřena ztráta lesku povrchu (ztmavnutí). Poukazuje na to pokles hodnoty L^* (viz *tab. 15*). Pokles hodnoty jasu po ponorném testu je větší u původní ničí neupravené oceli než u oceli pokryté vrstvou pp-HMDSO. Zbylé dvě hodnoty změny barev a^* a b^* se výrazně nemění. Byla vypočítána celková změna (*rov. 11*), která podle *tab. 12* vychází pro ocel s vrstvou pp-HMDSO jako slabá (0,681), zatímco pro normální ocel je změna jasně postřehnutelná (2,585).

Z grafu 11 je viditelné, že vrstva pp-HMDSO na oceli výrazně nemění optické vlastnosti v měřeném rozsahu, pouze došlo k poklesu odrazivosti.



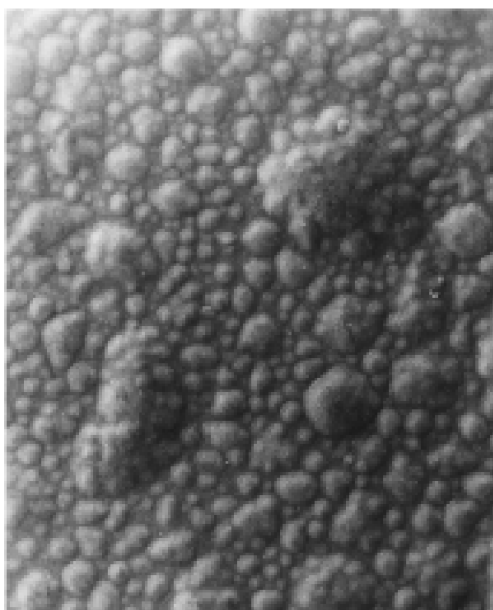
Graf 11: Spektrum měřené kolorimetrem

Tab. 15: Výsledky z měření kolorimetrie

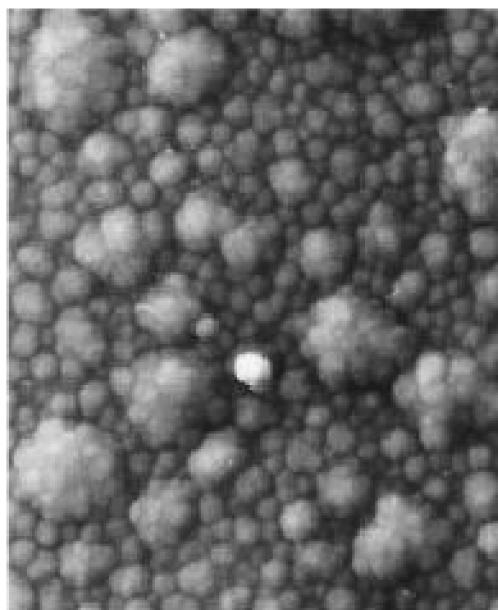
Vzorek		L*	a*	b*	ΔE^*
Ocel bez úpravy	Bez expozice	53,350	-0,095	1,578	2,585
	S expozicí	50,766	-0,026	1,622	
Ocel s vrstvou pp-HMDSO	Bez expozice	48,761	0,082	1,427	0,681
	S expozicí	48,379	0,069	1,991	

4.5 Mikroskopie

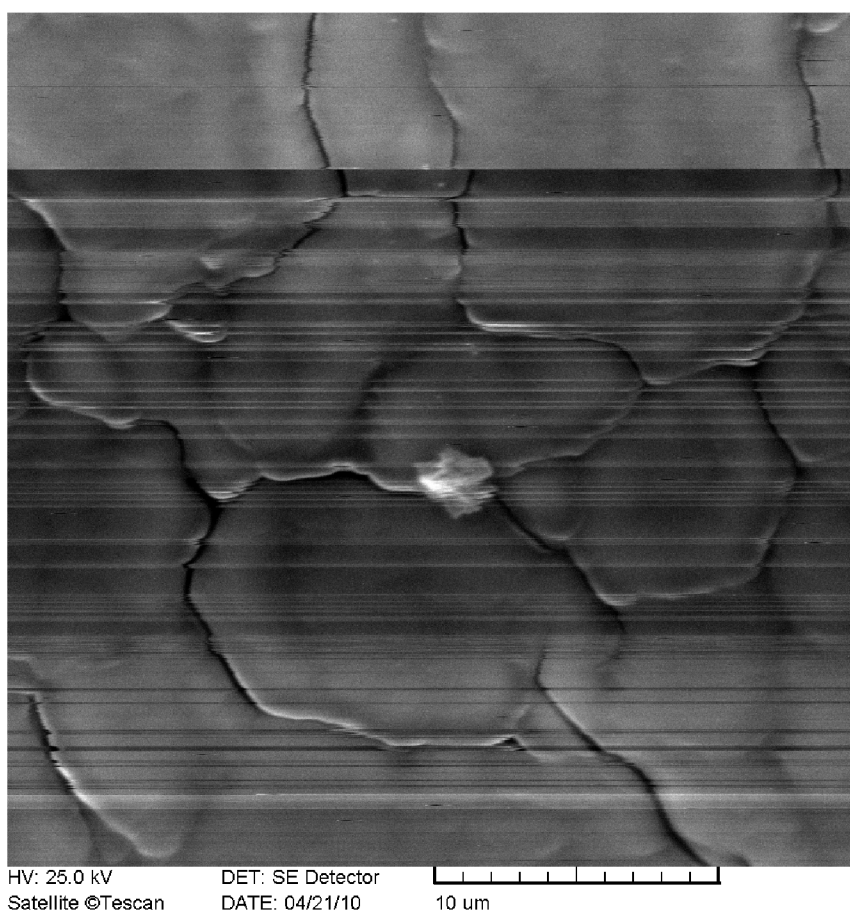
Morfologie povrchu připravené pp-HMDSO vrstvy byla pozorována na elektronovém mikroskopu BS 340. Snímky byly pořízeny v módu sekundárních elektronů s napětím 25 kV. Z důvodu nutné vodivosti byl povrch pokoven 3nm vrstvou Au/Pd (40/60). Na obr.32 a 33 je možné sledovat růst vrstvy pp-HMDSO. Snímky jsou pořízeny po 5 a 15 minutách depozice. Povrch tvořený z malých sférických částic s průměrem 0,05 až 4 μm . Některé z nich se shlukují v aglomeráty. Zvětšení doby vede ke zvýšení počtu aglomerátů na jednotku plochy [48]. Na obr.34 je zachycena připravená vrstva s větším zvětšením. Další snímek (obr. 35) byl pořízen konfokálním mikroskopem. Konfokální mikroskop zobrazuje spíše pouze jenom strukturu oceli.



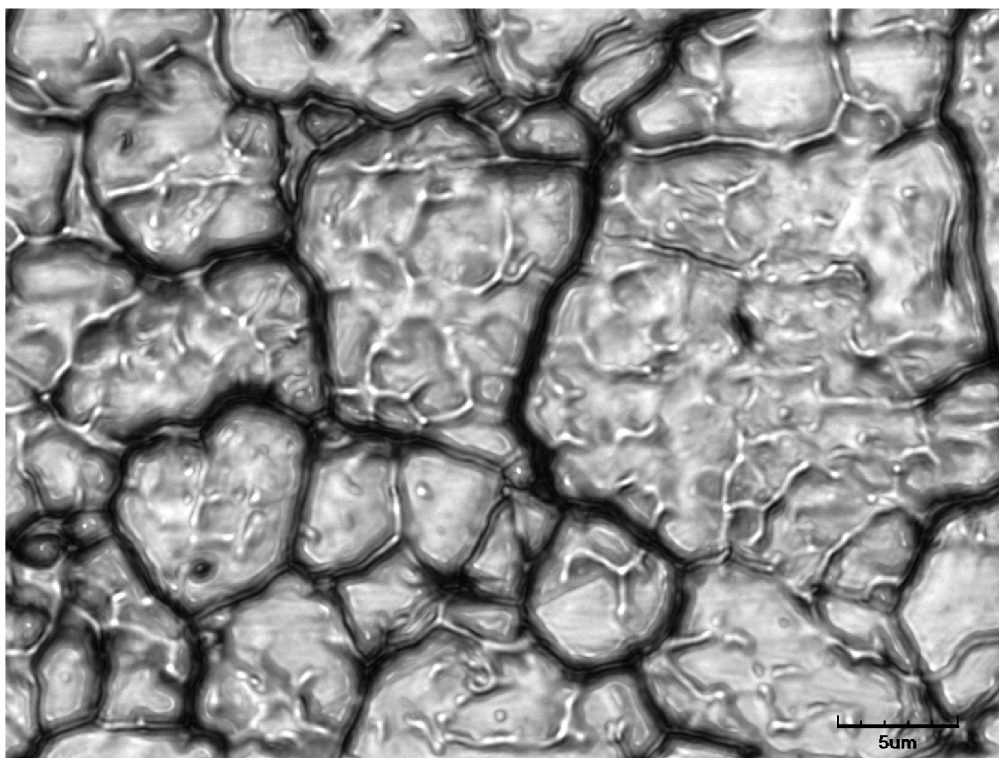
Obr. 32: 5 minut depozice (pp-HMDSO)



Obr. 33: 15 minut depozice (pp-HMDSO)



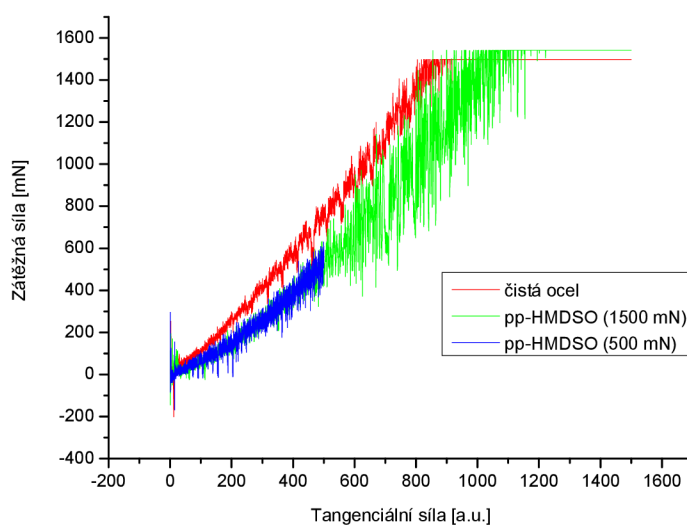
Obr. 34: Snímek připravené vrstvy pp-HMDSO z elektronového mikroskopu



Obr. 35: Snímek připravené vrstvy pp-HMDSO z konfokálního mikroskopu

4.6 Scratch test

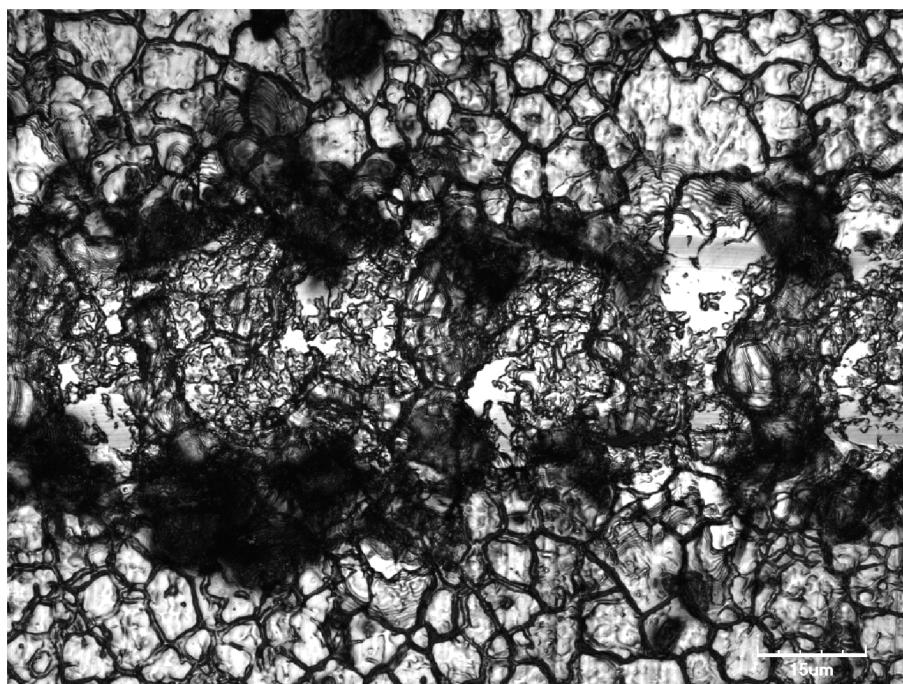
Jednou z nepřímých metod určování adheze je scratch test založený na zjištění hodnoty kritického zatížení L_C . Po povrchu filmu se pohybuje diamantový hrot za současného zvyšování zatížení. Vytvořené vrypy byly sledovány na konfokálním mikroskopu. Pomocí něj a v konfrontaci se signálem tečné síly hrotu se stanovuje kritická hodnota zatížení L_C , při které dojde k porušení adheze mezi vrstvou a substrátem [42]. V *grafu 12* je zobrazen záznam ze scratch testu. Ze záznamu je vidět, že k poškrábání oceli, je třeba více zátěže. Je třeba brát v úvahu, že metoda je vhodná spíše pro hrubší vrstvy povlaků (nad 500 nm). Nepodařilo se zjistit místo porušení povlaku – nevhodná metoda.



Graf 12: Záznam ze scratch testu



Obr. 36: Snímek čisté oceli z konfokálního mikroskopu po scratch testu. Rýha je hladká po celé délce vrypu. Nejsou viditelné nánosy materiálu. Dochází k vtlačení materiálu. Průřez rýhy je kruhový.



Obr. 37: Snímek pokryté oceli z konfokálního mikroskopu po scratch testu. Rýha je vrásčitá po celé délce vrypu – není možné najít místo, kde dochází k porušení povlaku, proto se tato metoda neosvědčila. Po krajích vrypu jsou viditelné nánosy materiálu. Průřez rýhy je zvrásněný. Světlá místa odkrývají původní ocel (odkryto asi 10 %).

5 ZÁVĚR

Na daném typu korozivzdorné oceli, která má na jednu stranu vynikající odolnost proti vzniku koroze, ale na druhou stranu při manipulaci vykazuje vzhledovou vadu (zanechává nevzhledné otisky prstů), byla plazmovou polymerací (PECVD) vytvořena tenká transparentní vrstva pp-HMDSO. Tyto vrstvy tloušťky do 500 nm zamezují zviditelňování otisků prstů při manipulaci. Subjektivní porovnání s původní ocelí bylo doplněno o ponorný test v umělém potu, ze kterého vzešlo, že vrstva pp-HMDSO na ocelovém substrátu je odolnější proti tomuto roztoku umělého potu, tedy nedocházelo k tak velkému tmavnutí jako u nepokryté oceli. Tento jev byl potvrzen měřením lesku a kolorimetrií. Vrstva pp-HMDSO sice zlepšuje pohledovou vlastnost proti otiskům prstů, ale na úkor lesku a barevného tónu. Nepokrytá ocel má 153 GU (jednotek lesku) a s vrstvou pp-HMDSO 73 GU. Tento pokles odrazivosti nějak výrazně neovlivňuje optické vlastnosti v rozmezí 380-730 nm. Vrstvy jsou tmavší asi o 4,5 jednotky jasu (L^*) stupnice CIE $L^*a^*b^*$. Při měření adheze povlaku k substrátu se ukázalo, že scratch test není vhodná metoda k měření adheze na daném kovovém substrátu. Dále byly připravovány na stejný ocelový substrát i tenké hydrogenované a-C:H vrstvy podobné DLC. I když se s používanou technologií nepodařilo připravit pohledově přijatelné vrstvy, povlaky byly transparentní a v některých případech vykazovaly stejně příznivé účinky jako vrstvy pp-HMDSO. Povlaky dále nebyly zkoumány. Ve výzkumu jsou i hybridní vrstvy DLC: SiO₂, které zlepšují adhezi DLC vrstev k ocelovým substrátům [49]. Plazmové technologie spolu s technologiemi sol-gel, které používají někteří inovativní výrobci moderních nerezových domácích spotřebičů [9], dostávají prostor v povrchových úpravách nerezových ocelí tam, kde je požadováno zachování vzhledu při manipulaci.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Kreibich, V.: Zvládnout nové technologie a vývojové změny. *MM Průmyslové spektrum*, 2010, č. 3, s. 18-19. ISSN 1212-2572.
- [2] Vlk, M.: *Měření barevnosti a vzhledu – 1. část*. Světlo, 2001, č. 1, s. 14-16.
- [3] Vojtěch, D.: *Kovové materiály*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2008. ISBN 80-7080-600-1.
- [4] Vlk, M.: *Základy měření barevnosti*. I. díl. Skripta. Liberec, TU 1995.
- [5] Kristofory, F.: *Legislativa a řízení jakosti v povrchových úpravách*. Ostrava 2009.
- [6] Kraus, V.: *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Západočeská univerzita, Plzeň, 2000.
- [7] Šmíd, J.: Leštění povrchu laserem. *MM Průmyslové spektrum*, 2009, č. 4, s. 54. ISSN 1212-2572.
- [8] Zlochová, V.: *Vliv substituce Si^{IV+} na strukturu a slinovací pásma spodumenu eucryptové keramiky připravené sol-gel metodou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2006, 67 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [9] Katalog TecnoMarche S.c.ar.l. Ascoli Piceno (Itálie), 2009.
- [10] Duhua Wang, Gorgon, P. Bierwagen: *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Progress in Organic Coatings 64 (2009) p. 327-338.
- [11] Runi, G., Modi, O. P., Singh, I. B.: *Corrosion behavior of nano-structured sol-gel alumina coated 9 Cr-1 Mo ferritic steel in chloride Bering environments*. Surface & Coating Technology 204 (2009) p. 359-365.
- [12] http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/8_1.html
- [13] http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/8_4.html
- [14] Kuba, J., Mach, P.: *Technologické procesy*. ČVUT Praha, 2007. ISBN 978-80-01-03617-4.
- [15] Kigle-Boeckler. G.: *Measurement of Gloss and Reflection Properties of Surfaces*. Metal Finishing, 1995.
- [16] Kaiser, J.: *Colorimetric Aspects of the Future Imaging Systems*. Ph.D thesis, FEE CTU in Prague, 2005.
- [17] http://www.printing.cz/art/colormanagement/barvy_a_modely_2.html
- [18] Ptáček, M.: *Teoretické základy kriminalistické identifikace a možnosti využití v SBS*. Zlín, 2009. 80 s. Diplomová práce na fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Baťi ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce JUDr. Vladislav Štefka.

- [19] Panca, L.: *Kriminalistické zkoumání vad kovových materiálů*. Zlín, 2008. 58 s. Bakalářská práce na fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Baťi ve Zlíně. Vedoucí bakalářské práce JUDr. Vladislav Štefka.
- [20] Bláhová, O.: *Kontrola jakosti povlakovaných systémů*. Západočeská univerzita, Plzeň 2008.
- [21] Kinbara, A., Kondo, I.: *Adhesion measurement of thin metal films by scratch, peel and pull methods*. Adhesion measurement of films and coatings (K. L. Mittal (Ed.) VSP 1995).
- [22] Ollivier, B., Matthews, A.: *Adhesion of diamid-like carbon films on polymers: an assessment of the validity of the scratch test technique applied to flexible substrates*. Adhesion measurement of films and coatings (K. L. Mittal (Ed.) VSP 1995) ISBN 90-6764-182-0.
- [23] Goldston, R.J., Rutherford, P.H.: *Introduction to plasma physics*. IOP Publishing Ltd, 1995. ISBN 0-7503-0325-5.
- [24] Martišovits, V.: *Základy fyziky plazmy*. UK Bratislava, 2006. ISBN 80-223-1983-X p.8-22.
- [25] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [26] Krčma, F., Slaviček, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti. Sborník letní školy vakuové techniky, 2005, roč. 13., č. 2, s. 6-16, Malá Morávka 2005.
- [27] Yasuda, Y.: *Plasma Polymerization*. Academic Press, Inc, NY 1985.
- [28] Dams, R.: *Plasma deposition of conjugated polymers at atmospheric pressure, 2007*.
- [29] Aisenberg, S., Kimock, F. M.: *Material Science Forum*, 52&53:1-40, Transtech Publications, Switzerland, 1989.
- [30] Ledrappier, F., Houze, L., Heau, C., Gerstenberger, J.: *Thin coatings for reduction of frictional losses: tribology of DLC films*.
- [31] Pierson, H. O.: *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ. 1992.
- [32] Haubner, R., Lux, B.: *Diamond deposition on steel substrates using intermediate layers*. University of Technology Vienna. 2005.
- [33] Wróbel, A. M., Wertheimer, M. R.: *Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics, Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*. Academic Press, Inc. 1990.
- [34] Kuřitka, I.: *Využití hmotnostního spektrometru při plazmatické depozici a charakterizaci organických látek*. Diplomová práce, FCH VUT v Brně, Brno, 2000.
- [35] *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academia Press, Inc.
- [36] Gazicky, M., Wróbel, A. M., Kryszewski, M.: *Pyrolysis as a means of structural studies on plasma-polymerized organosilicones*. Journal of Applied Polymer Science 38 (1984), p. 1-19.

- [37] Tompkins, H. G., Irene, E. A.: *Handbook of Ellipsometry*. Springer, 2005. 870 p.
- [38] Ohring, M.: *Materials science of thin films, deposition and structure*. San Diego, Academic Press, Inc., 2002. ISBN 0-12-524975-6.
- [39] http://www.jawoollam.com/tutorial_4.html
- [40] <http://www.euro-inox.org/>
- [41] <http://www.italinox.cz/?p1=plechy&p2=p2>
- [42] Příkryl, R.: *Plazmové polymery na bázi křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003, 141 s.
- [43] Robertson, J.: *Material Science Engineering, R. Rep. 271 (2002)*.
- [44] ČSN EN ISO 105-E04: 2008. Textilie – Zkoušky stálobarevnosti – Část E04: Stálobarevnost v potu. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. 8 s.
- [45] <http://www.elcometer.cz/vzhled/lesk/elcometer-406-novo-gloss>
- [46] Li, Y. S., Hirose, A.: *The effects of substrate composition on adhesion of diamid films deposited on Fe-base alloys*. University of Saskatchewan, 2007.
- [47] Flamíková, K.: *Studium procesů během depozice tenkých organosilikonových vrstev*. Brno 2008. 39 s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. F. Kréma Ph.D.
- [48] Radeva, E.: *Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for acoustoelectronic humidity sensors*. Sensors and Actuators B 44 (1997), p. 275-278.
- [49] Zajíčková, L., Buršíková, V. a kol.: *Correlation between SiO_x content and properties of DLC: SiO_x films prepared by PECVD*. Surface & Coatings Technology (2003), p. 281-285.
- [50] Granier: *Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition*. Plasma Sources Science and Technology 12 (2003), p. 89-96.
- [51] Jingy, W.: *Deposition and characteristics of atomic oxygen protective coating using plasma polymerized HMDSO*. Chinese Academy of Space Technology.
- [52] Goujon, M., Belmonte, T., Henrion, G.: *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma*. Surface & Coatings Technology (2004), p. 756-761.
- [53] Ram Prasad. G.: *PECVD of biocompatible coatings on 316 L stainless steel*. Surface & Coatings Technology 200 (2005), p. 1031-1035.
- [54] Sahli. S.: *Rf. plasma deposition from hexamethyldisiloxane-oxygen mixtures*. Thin solid films 250 (1994), p. 206-212.
- [55] Rishi Sharma, P. K. Barhai, Neelam Kumari: *Corrosion resistant behaviour of DLC films*. Birla Institute of Technology, 2007.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

- AES – Atomic Emission Spectrometry
AES – Auger Electron Spectrometry
AFM – Atomic Force Microscopy
AISI – American Iron and Steel Institute
CAS – Chemical Abstracts Service
CCD – Charge-Coupled Device
CIE – Commission International de l'Eclairage
CVD – Chemical Vapor Deposition
ČSN – Česká Norma
DFO – 1,8-Diazafluoren-9-one
DIN – Deutsches Institut für Normung
DLC – Diamond-Like Carbon
EFM – Electrostatic Force Microscopy
FGP – Funkční Galvanické Povlaky
FTIR – Fourier Transform Infrared Spectrometry
FWHM – Full Width at Half Maximum
GC – Gas Chromatography
GU – Gloss Unit
HMDSO - Hexamethyldisiloxane
IČ – infračervená
ISO – International Organization for Standardization
KOP – Korozně Ochranné Povlaky
MFM – Magnetic Force Microscopy
MS – Mass Spectrometry
NMR – Nuclear Magnetic Resonance
OES – Optical Emission Spectrometry
PECVD – Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
pp – Plazma-Polymer
ppm – parts per million
PVC – polyvinylchlorid
PVD – Physical Vapor Deposition
RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

rtg – rentgen
rf – radiofrekvence
sccm – standard cubic centimeter per minute
SEM – Scanning Electron Microscopy
SPM – Scanning Probe Microscopy
STM – Scanning Tunneling Microscopy
TEM – Transmission Electron Microscopy
TMDSO - Tetramethyldisiloxane
UV-VIS – Ultraviolet-Visible Spectrometry
XPS – X-ray Photoelectron Spectrometry

ε_o – permitivita vakua
 λ_D – Debyeova délka
 π – Ludolfovo číslo
 φ – elektrostatický potenciál
 ω – frekvence
 a^* – červenozelená stupnice systému CIE LAB
 b^* – žlutomodrá stupnice systému CIE LAB
 C^* – sytost
 e – náboj elektronu
 E – Youngův modul pružnosti v tahu
 h – Planckova konstanta
 H^* – odstín
 k – Boltzmannova konstanta
 L^* – jas
 L_C – kritická hodnota zatížení
 m, m_e – hmotnost elektronu
 n_i – hustota ionizovaných částic
 n_o – součet hustot neutrálních i ionizovaných částic
 q – náboj
 Ra – hodnota drsnosti (střední aritmetická úchylka profilu)
 T – termodynamická teplota
 T_e – teplota elektronů
 U_i – ionizační napětí
 x – stupeň ionizace