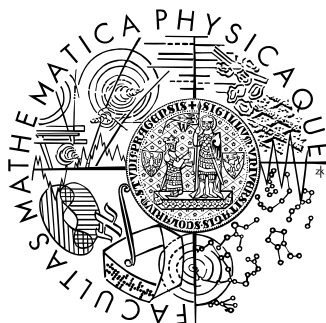


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Martin Petr

Příprava hydrofobních flurouhlíkových vrstev pomocí metod plazmové polymerace

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D.

Studijní program: Fyzika reálných povrchů

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2012

Rád bych na tomto místě poděkoval především RNDr. Ondrovi Kyliánovi, Ph.D., neboť lepšího vedoucího jsem si nemohl přát. Poděkování patří také dalším spolupracovníkům z KMF MFF – Ing. Anně Artemenko za měření XPS scanů a RNDr. Pavlu Solařovi za pomoc při měřeních a depozici nanočástic. Dále děkuji Mgr. Martě Vandrovcové z Fyziologického ústavu AV ČR za provedení biotestů a Dr. Karolu Lelukovi z Wrocław University of Technology za měření propustnosti potravinářských fólií.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V

dne.....

podpis

Název práce: Příprava hydrofobních fluoruhlíkových vrstev pomocí metod plazmové polymerace

Autor: Martin Petr

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Katedra makromolekulární fyziky

Abstrakt: Práce se věnuje přípravě hydrofobních fluoruhlíkových tenkých vrstev metodou magnetronového naprašování polymerního PTFE terče. Ukazuje vliv depozičních podmínek, hlavně tlaku pracovního plynu a výkonu dodaného do systému, na vlastnosti deponovaných CF_x vrstev – na jejich chemické složení, morfologii, smáčivost, bariérové a optické vlastnosti, stabilitu i možnost jejich bioaplikace. V práci je využit i nový způsob nezávislé kontroly morfologie a chemického složení povrchu vrstev pomocí depozice podložní vrstvy nanočástic – a to jak kovových (Pt, Cu, Al), tak i polymerních (C:H, nylon). To vede ke kontrole hydrofobicity vrstev a k depozici vrstev super-hydrofobních.

Práce má experimentální charakter.

Klíčová slova: tenké vrstvy, plazmový polymer, PTFE, hydrofobicita

Title: Deposition of hydrophobic fluorocarbon coatings by plasma polymerization methods

Author: Martin Petr

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Department of Macromolecular Physics

Abstract: In this work we study the deposition of hydrophobic fluorocarbon coatings by magnetron sputtering of polymeric PTFE target. We show what is the influence of the conditions of the deposition process – the pressure in the chamber, the RF power – on the properties of the resulting CF_x thin films (their chemical composition, morphology, wettability, barrier and optical properties, stability and possible bio-applications). In this work we use a novel way to control the morphology and the chemical composition of the surface of thin films independently by using nano-particles, both metal (Pt, Cu, Al) and polymeric (C:H, Nylon). With nano-particles we can control the hydrophobicity of thin films and we can prepare super-hydrophobic films.

Work has an experimental character.

Keywords: plasma polymer films, PTFE, hydrophobicity

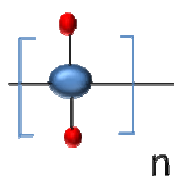
1 Úvod	1
1.1 Plazmové polymery	1
1.2 Příprava plazmových polymerů.....	2
1.3 Tenké vrstvy plazmových polymerů na bázi fluorouhlíků.....	6
1.4 Cíle práce.....	11
2 Popis experimentu	12
2.1 Aparatura k přípravě pPTFE vrstev.....	12
2.2 Příprava nanočástic.....	13
2.3 Charakterizace tenkých vrstev.....	14
2.3.1 Elipsometrie	15
2.3.2 XPS	15
2.3.3 AFM.....	16
2.3.4 Smáčivost.....	18
2.3.5 UV-VIS	20
2.3.6 Měření bariérových vlastností.....	20
2.3.7 Biotesty	20
3 Výsledky	21
3.1 Charakteristika depozičního procesu.....	21
3.1.1 Depoziční rychlost	21
3.1.2 Měření předpětí.....	24
3.2 Vlastnosti připravených vrstev pPTFE.....	26
3.2.1 Chemické složení	26
3.2.2 Morfologie	34
3.2.3 Smáčivost.....	35
3.2.4 Stabilita vrstev.....	39
3.2.5 UV-VIS	40
3.2.6 Mechanické vlastnosti.....	41
3.2.7 Bariérové vlastnosti.....	41
3.2.8 Biotesty	43
3.3 Kompozitní vrstvy pPTFE s nanočásticemi	47
3.3.1 Depozice nanočástic ke kontrole smáčivosti vrstev.....	47
3.3.2 Depozice kompozitních vrstev s bioaplikačními vlastnostmi (C:H + Ti + pPTFE na TiAlIV substrát).....	53
4 Závěr.....	58

Seznam použité literatury.....	60
Seznam tabulek	62
Seznam použitých zkratk.....	65

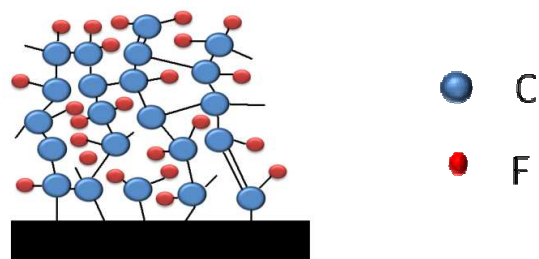
1 Úvod

1.1 Plazmové polymery

Plazmový polymer vzniká průchodem organických par nebo plynu plazmatem a jejich následnou kondenzací na substrátu. Oproti konvenčnímu polymeru vykazuje vyšší stupeň zesíťování a složitější strukturu obsahující i volné radikály. Jako příklad je možné uvést strukturu konvenčního polytetrafluorethylenu (PTFE) a plazmového polymeru na bázi PTFE, které jsou uvedeny na Obr. 1.1 a 1.2 (podle [1]). Pro odlišení plazmového polymeru na bázi PTFE od konvenčního PTFE budeme dále v práci pro připravené plazmové polymery používat zkratku pPTFE.



Obr. 1.1 Struktura polytetrafluorethylenu

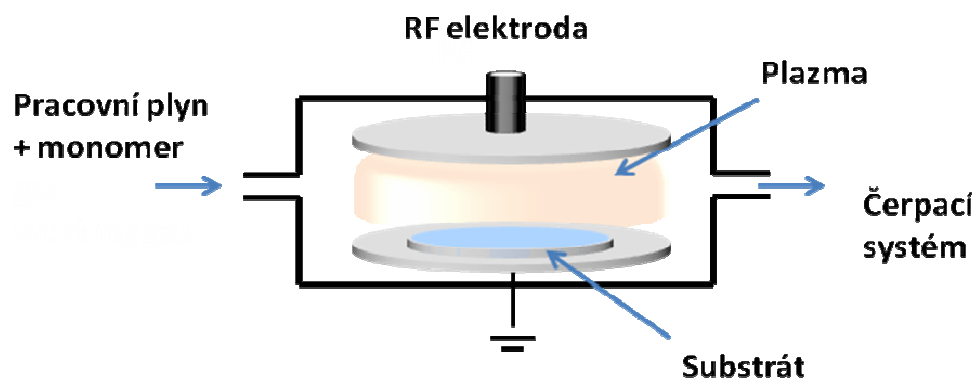


Obr. 1.2 Struktura plazmového polymeru pPTFE (podle [1])

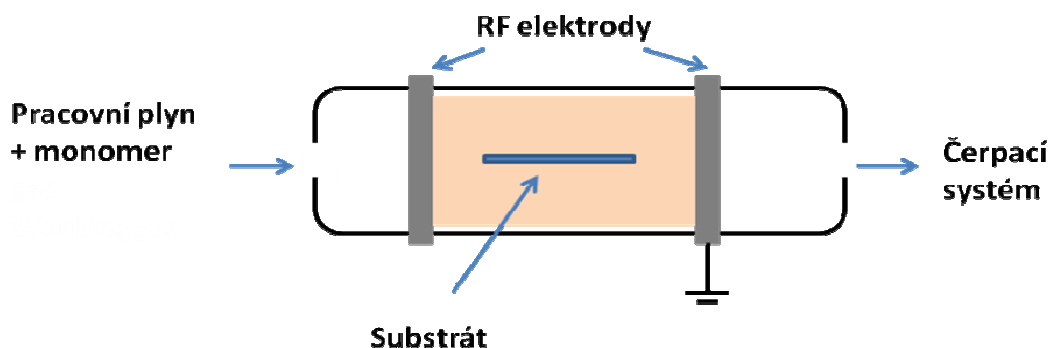
Obecně jsou tenké vrstvy plazmových polymerů předmětem vědeckých publikací už od 2. poloviny 19. století a větší zájem o jejich aplikace je projeven od padesátých let 20. století [2]. V té době byly tenké vrstvy plazmového polymeru C_xH_y navrženy k použití jako uhlíkové fólie. V průběhu šedesátých let se do centra zájmu dostala možnost použít plazmové polymery jako dielektrické vrstvy [3]. Plazmové polymery se dále využívají jako ochranné či bariérové vrstvy, popřípadě se využívá jejich optických a elektrických vlastností. Už od šedesátých let se tenké vrstvy plazmových polymerů také používají v biologických aplikacích (například pro povlakování kontaktních čoček, kloubních a cévních náhrad, katétrů ...) [3], kde slouží k regulaci adsorbce biomolekul či buněk.

1.2 Příprava plazmových polymerů

Nejběžnějším způsobem, kterým se připravují plazmové polymery, je plazmová polymerace, neboli plazmatem zvýšená chemická depozice z plynné fáze za použití organických prekurzorů (PE-CVD, plasma enhanced chemical vapor deposition). Na Obr. 1.3 a Obr. 1.4 (podle [3]), vidíme dvě základní uspořádání pro PE-CVD - tzv. planparalelní uspořádání (Obr. 1.3) a tubulární uspořádání (Obr. 1.4).



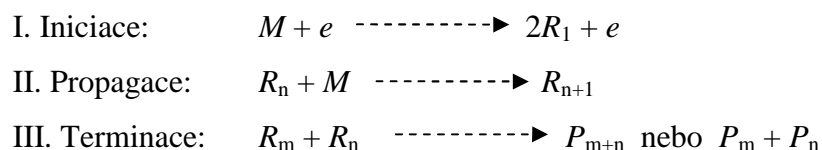
Obr. 1.3 Depozice PE-CVD, paralelní uspořádání elektrod



Obr. 1.4 Depozice PE-CVD, tubulární uspořádání

Při plazmové polymeraci probíhá depozice za nízkého tlaku (řádově jednotky až stovky Pa). Působením plazmatu, které vzniká po přivedení radiofrekvenčního (RF) napětí na elektrody, dochází k fragmentaci molekul monomeru, k jejich ionizaci a ke vzniku radikálů. Na substrátu roste vrstva plazmového polymeru. Proces polymerace probíhá podle obecného schématu navrženého už v sedmdesátých letech 20. století D. K. Lamem: iniciace monomerní molekuly proběhne nárazem elektronu a poté následuje propagace a terminace polymerního řetězce podobně jako u

konvenční polymerace. Schématické znázornění je tohoto procesu uvedeno na Obr. 1.5 (podle [2]).



Obr. 1.5 Schéma plazmové polymerace, podle [2]:

M označuje molekulu monomeru, R_n radikál o počtu n monomerních jednotek, P_n označuje řetězec polymeru o počtu n monomerních jednotek

Skupina D. K. Lama se také zabývala tím, kde jednotlivé kroky polymerace probíhají, jestli v plynné fázi, nebo až na substrátu. Výsledky jsou uvedené v Tab. 1.1 (podle [2]):

Model	I	II	III
1	G	G	G
2	G	G	S
3	G	S	S
4	S	S	S

Tab. 1.1 Model plazmové polymerace, podle [2]:

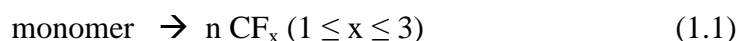
I – iniciace, II – propagace, III – terminace, G – plynná fáze, S – substrát

Porovnáním jednotlivých modelů dospěli autoři k závěru, že nejlépe vyhovuje model číslo 3, a tedy že pro běžné depoziční podmínky (za nízkého tlaku jednotek Pa) probíhá iniciace monomeru v oblasti plazmatu, a proces propagace a terminace na substrátu. Jak později uvidíme, například za vyšších tlaků (desítky Pa) může proces propagace probíhat už v plynné fázi.

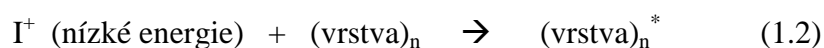
Tento způsob přípravy plazmovou polymerací byl použit například pro depozici uhlovodíkových vrstev (například [4,5]), fluoruhlíkových vrstev (například [6,7,8]), či vrstev obsahujících dusík (například [9,10,11,12]).

Konkrétně pro fluoruhlíkové vrstvy byl R. d'Agostinem zaveden novější model plazmové polymerace nazvaný AGM – Activated Growth model (Aktivovaný růstový model), jehož schématické znázornění je následující (podle [3]):

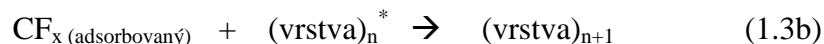
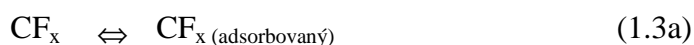
Fragmentace monomeru v plazmatu



Iontová aktivace vrstvy (substrátu)



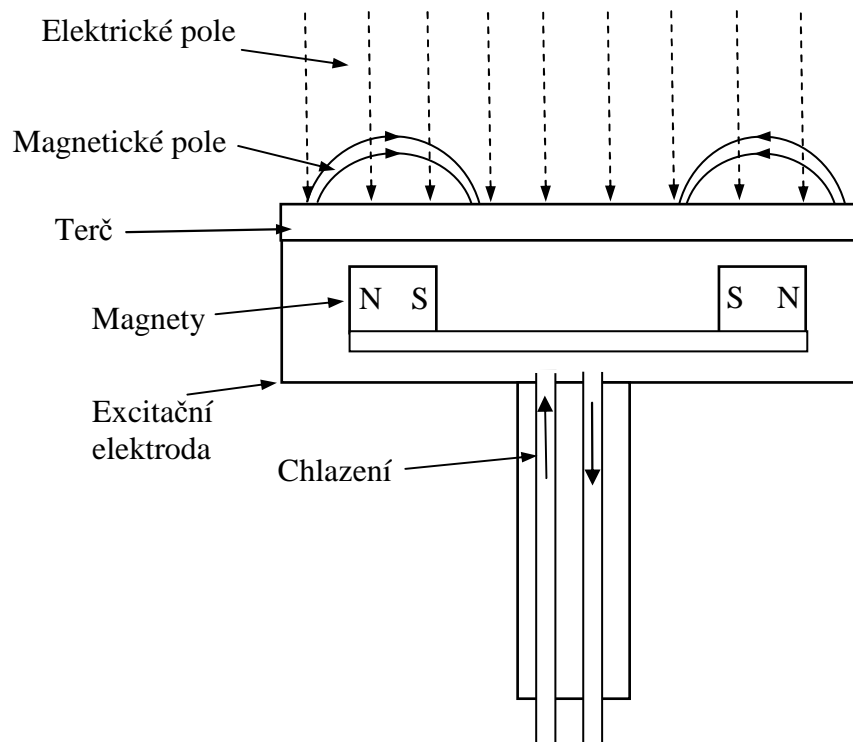
Růst vrstvy



Podrobný popis k jednotlivým krokům polymerace lze nalézt v [3]. Pro růst vrstvy je zřejmá klíčová role iontů i jejich energie v reakci (1.2). Při nízkých energiích v řádu jednotek eV dopadající ionty vytvářejí na povrchu rostoucí vrstvy aktivní místa, tzv. „dangling bonds“ (ve schématu znázorněná hvězdičkou *), na která se potom mohou navázat fragmenty CF_x vznikající v plazmatu (1.1). Při vyšších energiích dopadajících iontů převažují procesy desorpce, nebo i rozprašování rostoucí vrstvy. Reakce (1.2), tedy iontový bombard, hraje klíčovou roli pro výslednou depoziční rychlost i charakter rostoucí vrstvy [3].

Při námi využívaném způsobu přípravy, magnetronovém naprašování, je nízkoteplotní plazma vytvořeno RF výbojem nad magnetronem s polymerním terčem, přičemž depozice opět probíhá za nízkého tlaku (několik Pa). Magnetron slouží v systému jako excitační elektroda a uzemněnou elektrodou jsou stěny komory. Schematický obrázek magnetronu je uveden na Obr. 1.6.

Po zapálení výboje se na rozprašovaném nevodivém polymerním terči vytvoří záporné předpětí v řádu desítek až stovek voltů, které urychluje ionty pracovního plynu nacházející se v plazmatu (v našem případě ionty argonu). Ty následně bombardují povrch terče, přerušují jeho pravidelnou strukturu a vyrážejí z něj fragmenty, které potom slouží jako prekurzory plazmové polymerace probíhající podle modelu AGM, který byl uveden výše. Vrstva rostoucí na substrátu je svoji chemickou strukturou podobná struktuře uvedené na Obr. 1.2 [1].



Obr. 1.6 Schéma použitého magnetronu

Soustava magnetů umístěných pod terčem (v našem případě je to osm krychlových magnetů uspořádaných do kruhu) vytváří v oblasti nad magnetronem magnetickou past zabraňující úniku elektronů. Její princip je jednoduchý, elektron pohybující se směrem od magnetronu je vlivem působení Lorentzovy síly stočen zpět k terči a od něj se odráží efektem tzv. „magnetického zrcadla“ (v důsledku kladného gradientu intenzity magnetického pole směrem k terči). V oblasti magnetické pasti je tedy zvýšená koncentrace elektronů, díky čemuž dochází k častější ionizaci molekul pracovního plynu, tedy i ke zvýšení koncentrace iontů, které následně bombardují povrch terče. Materiál terče je tak odprašován především v oblasti nad magnety, čímž vzniká kruhová tzv. „erozní dráha“.

RF magnetronové naprašování bylo úspěšně použito pro depozici různých plazmových polymerů (například [13,14,15,16,17,18,19]). Pro fyzikální i chemické vlastnosti výsledné tenké vrstvy plazmových polymerů a pro rychlost její depozice při RF magnetronovém naprašování je však klíčové nastavení depozičních parametrů, jako například:

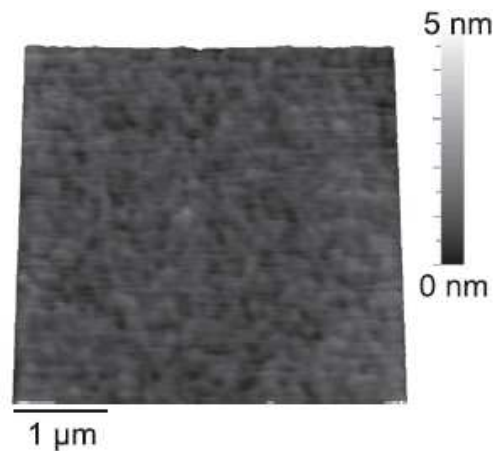
- a) materiál terče na magnetronu
- b) uspořádání aparatury – především vzdálenost substrátu od magnetronu,

- c) složení pracovního plynu a jeho průtok,
- d) výkon dodaný do systému,
- e) tlak v depoziční komoře,
- f) teplota substrátu.

1.3 Tenké vrstvy plazmových polymerů na bázi fluorouhlíků

Polytetrafluorethylen (PTFE) je polymerní materiál s mnoha aplikačně výhodnými vlastnostmi – jako je například vysoká tepelná stabilita, nízký koeficient tření, inertnost, nízká relativní permitivita, biokompatibilita nebo vysoká hydrofobicita [20,21]. Ukazuje se, že tenké vrstvy na bázi fluorouhlíků (PTFE) připravené metodami plazmové polymerace mohou tyto vlastnosti dále zlepšit (viz. například [21]). Jednou z vlastností plazmově polymerizovaných fluorouhlíkových vrstev, která je v ohnisku zájmu, a která je částečně i předmětem této práce, je jejich hydrofobicita, která je dána nízkou povrchovou energií fluorouhlíků.

Pro přípravu tenkých vrstev fluorouhlíkových plazmových polymerů se používá jak metoda PE-CVD využívající různé prekurzory (například C_2F_4 [22] nebo C_3F_6O [23]), tak i magnetronové naprašování z PTFE terče (například [24,25,26]). Vrstvy připravené těmito metodami mají za klasických depozičních podmínek (tj. depozice na substrát umístěný několik cm od magnetronu nebo v aktivním plazmatu za nízkého tlaku) kontaktní úhel vody v rozmezí $105-115^\circ$ [21] a jsou hladké, viz AFM (Atomic Force Microscopy) scan na Obr. 1.7 převzatý z [21]:

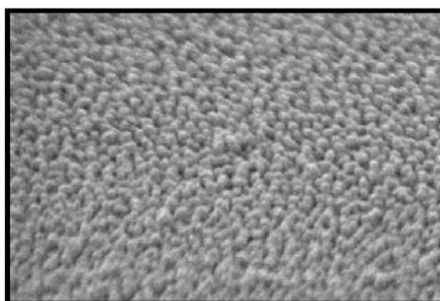


Obr. 1.7 AFM scan hladké vrstvy pPTFE (plazmového polymeru na bázi PTFE), [21]

Pro snížení smáčivosti, popřípadě pro dosažení super-hydrofobního charakteru vrstev, tj. vrstev s kontaktním úhlem vody přesahujícím 160° , je nutné jednak zvýšit podíl $-\text{CF}_2$ funkčních skupin, které mají nižší povrchovou energii ve srovnání s $-\text{CF}$ skupinami [27], jednak zvýšit jejich drsnost [28,29]. Podívejme se na způsoby, jakými byly vrstvy mající tyto vlastnosti připravovány.

1. Leptáním povrchů plazmatem a jejich následným překrytím pPTFE vrstvou (plazmového polymeru na bázi PTFE).

Tento postup byl použit například v práci [30], kde bylo provedeno leptání povrchu polystyrenu plazmatem zapáleným s přísunem monomeru CF_4 za účelem zvýšení drsnosti substrátu. Následným překrytím povrchu vrstvou CF_x metodou PE-CVD autoři připravili super-hydrofobní povrchy, s kontaktním úhlem vody přesahujícím 160° . Na Obr 1.8, který je převzatý z [30], vidíme povrch takovéto vrstvy vzniklé 10 min leptáním povrchu polystyrenu. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy super-hydrofobních vrstev je jeho závislost na materiálu substrátu, který má být leptán.

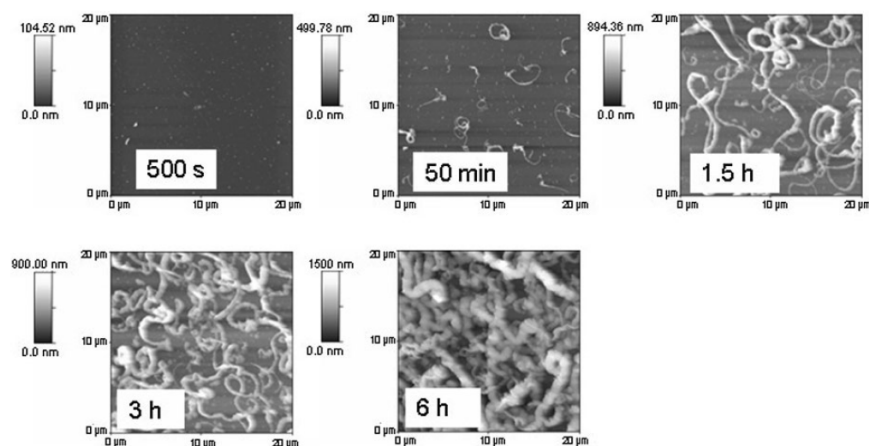


Obr. 1.8 SEM scan vrstvy pPTFE připravené leptáním povrchu polystyrenu [30]

2. Pulzním PE-CVD.

Jako příklad je možno uvést výsledky práce [22], kde byl jako prekurzor polymerace použitý C_2F_4 , viz Obr. 1.9 převzatý z [22]. V metodě pulzní PE-CVD se zapíná a vypíná výboj s určitou periodou, jejíž doba (i podíl zapnutí výboje) je pro vlastnosti výsledné deponované vrstvy důležitá. Vrstvy na Obr. 1.9 byly deponovány

pro 5% duty cycle, což znamená, že po dobu 5% z celkové doby jedné periody 320 ms byl výboj zapnutý. Relativně dlouhá doba, po kterou je výboj zhasnutý, vede ke snížení koncentrace radikálů v plazmatu (které jsou poté zastoupené především radikály CF_2 , které mají delší dobu života oproti jiným CF_x radikálům [3]) a také ke zvýšení role objemové polymerace, díky čemuž na substrát dopadají delší C_xF_y molekuly se stechiometrií blízkou nCF_2 , čímž se dosáhne vhodného chemického složení povrchu. Pulzování výboje dále omezí bombard povrchu rostoucí vrstvy energetickými ionty, jenž vede ke vzniku chemicky aktivních míst na povrchu vrstvy schopných interagovat s dopadajícími radikály. To má za následek, že proces růstu pPTFE vrstvy je určen difúzí radikálů po povrchu vrstvy, což vede ke vzniku nanoskrukturovaného povrchu. Pro depoziční čas 1,5 h měla připravená vrstva super-hydrofobní charakter, s kontaktním úhlem přibližně 160° . Vrstvy na Obr. 1.9 jsou tvořeny nano-stužkovitými útvary z krystalického teflonu, a jsou vhodné mj. pro tkáňové inženýrství [30].

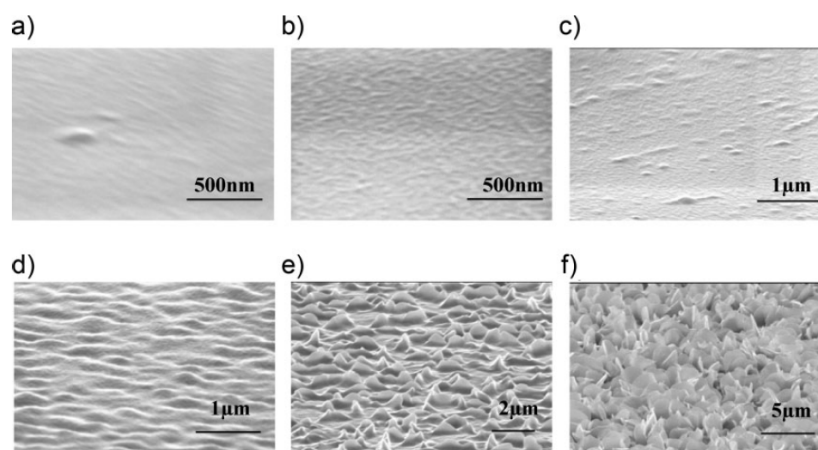


Obr. 1.9. Časový vývoj morfologie povrchu fluorouhlíkových vrstev deponovaných pro 5% duty cycle a 320 ms periodu. Převzato z práce [22].

3. Depozice v oblasti dohasínajícího plazmatu.

Tento postup byl použit například v práci [23], kde byla vrstva pPTFE připravována metodou PE-CVD z prekurzoru C_3F_6O , přičemž substrát, na který se pPTFE vrstva deponovala, byl umístěn do oblasti dohasínajícího plazmatu (tzv. plasma afterglow). Připravené vrstvy vidíme na Obr. 1.10, převzatém z [23].

Povrchy pPTFE připravované v AfterGlow oblasti vykazují zvýšenou drsnost a charakteristické chemické složení podobné konvenčnímu PTFE s vysokým zastoupením $-\text{CF}_2$ skupin, což lze vysvětlit následujícími důvody: Kvůli větší vzdálenosti k substrátu na něj dopadají především radikály CF_2 , které mají delší dobu života oproti jiným CF_x radikálům [3], nebo delší řetězce C_xF_y s vysokým zastoupením $-\text{CF}_2$ skupin. Dále, v oblasti AfterGlow je menší koncentrace iontů, a rostoucí tenká vrstva je jimi méně bombardována. To má za následek nižší tvorbu aktivních míst na povrchu a růst vrstvy probíhá za současné difúze dopadajících částic po substrátu (hledajících energeticky výhodné místo), což vede ke vzniku charakteristické nanostrukturované drsné struktury povrchu.



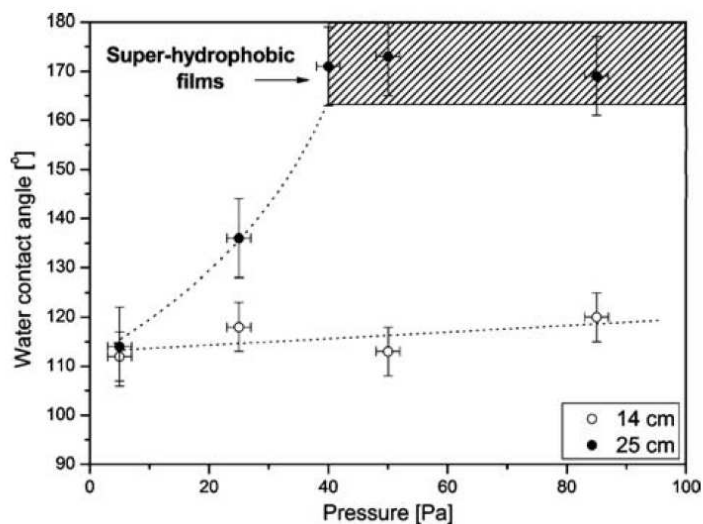
Obr. 1.10 Fluorouhlíkové vrstvy připravené metodou PE-CVD v oblasti dohasínajícího plasmatu [23], depozice

a) 1 cm, b) 3 cm, c) 5 cm, d) 8 cm, e) 11 cm f) 18 cm od oblasti plazmatu

4. Magnetronovým naprašováním na substráty umístěné ve větší vzdálenosti od magnetronu.

Při tomto způsobu přípravy, který byl použit na MFF UK [21,24] je možné za vyšších tlaků a vzdálenosti mezi magnetronem a substrátem pozorovat růst vrstev s chemickou strukturou a morfologií umožňující dosažení super-hydrofobního charakteru deponovaných vrstev, jak je vidět na Obr. 1.11 převzatém z [24]. Tento jev je možné vysvětlit obdobně jako u předchozího způsobu přípravy super-hydrofobních vrstev – a to jednak zvýšením role CF_2 radikálů při umístění substrátu do delší vzdálenosti, průběhem polymerace v objemu plazmatu, a také snížením

bombardu povrchu rostoucí vrstvy energetickými ionty, což vede ke snížení povrchové koncentrace aktivních míst schopných interagovat s dopadajícími radikály, čímž se zvyšuje role povrchové difúze.



Obr. 1.11 Fluorouhlíkové vrstvy připravené magnetronovým naprašováním v oblasti AfterGlow [24]

5) Depozice vrstev plazmově polymerizovaného PTFE.

Tato metoda byla poprvé představena v práci [31] a je založena na použití agregačního zdroje nanočástic využívajícího jako zdroj materiálu pro tvorbu nanočástic RF magnetron osazený PTFE terčem. Při tomto způsobu přípravy se v agregační komoře vytvářejí za vyšších tlaků pPTFE částice, které jsou následně unášeny proudem pracovního plynu skrze štěrbinu do nízkotlaké depoziční komory a deponovány na substrát.

Nevýhodou všech posledně uvedených čtyř způsobů přípravy superhydrofobních povrchů v bodech 2) – 5) je relativně dlouhá depoziční doba, která se pohybuje v rozmezí od desítek minut až do několika hodin. Mimoto, v případě přímé depozice pPTFE nanočástic je omezující i velmi malá plocha, na kterou se nanočástice deponují a jejich špatná adheze k povrchu, což vede například k rozpouštění vrstev nanočástic při kontaktu s kapalinou.

1.4 Cíle práce

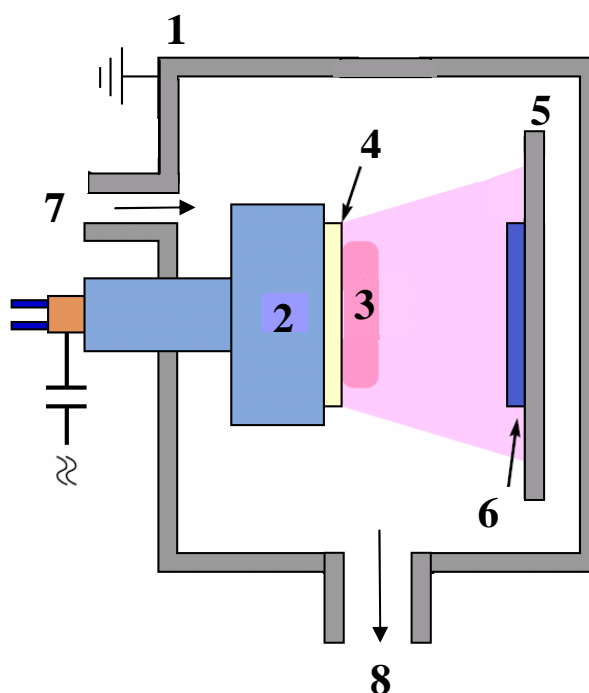
Naším cílem je příprava a charakterizace fluorouhlíkových vrstev magnetronovým naprašováním PTFE. Budeme studovat vliv depozičních podmínek, především tlaku pracovního plynu a výkonu dodaného do systému, na vlastnosti deponovaných CF_x vrstev, konkrétně na jejich chemické složení, morfologii a smáčivost, ale i na méně studované bariérové a optické vlastnosti pPTFE vrstev, jejich stabilitu i bioadhesivní vlastnosti. Těmto tématům bude věnována první část této práce.

V druhé části pak bude testován alternativní postup pro přípravu vrstev s nízkou smáčivostí založený na využití nanočástic. Konkrétně budou deponovány vrstvy nanočástic, a to jak kovových (Pt, Cu, Al), tak polymerních (Nylon, C:H), o různé povrchové hustotě, které budou následně překryty vrstvou pPTFE. Tato metoda byla poprvé představená v práci [32] pro kontrolu smáčivosti uhlovodíkových a dusík obsahujících plazmových polymerů, a v práci [33] pro přípravu nanostrukturovaných pTi povrchů pro studium vlivu nanodrsnosti na růst osteoblastům podobných buněk. Jak bylo ukázáno, tato metoda umožňuje nezávisle na sobě kontrolovat nanodrsnost povrchu vrstev (množstvím nanočástic a jejich velikostí) a jeho chemické složení (vlastnostmi překryvové vrstvy).

2 Popis experimentu

2.1 Aparatura k přípravě pPTFE vrstev

Schéma aparatury používané k depozici vrstev je uvedeno na Obr. 2.1 a její fotografie na Obr 2.2:



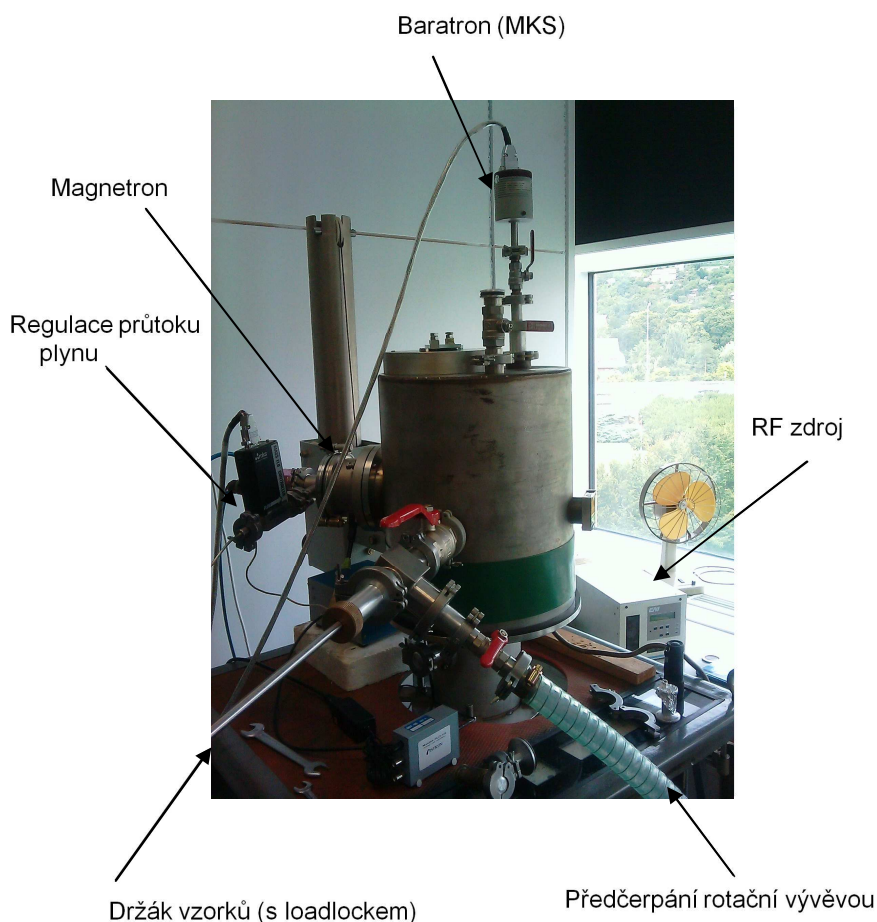
Obr. 2.1 Schéma aparatury:

1 – vakuová komora, 2 – vodou chlazený magnetron, 3 – plasma, 4 – PTFE terč, 5 – držák vzorků, 6 – vzorek, 7 – přívod pracovního plynu, 8 – čerpání

Objem nerezové vakuové komory je přibližně 40 l. Systém ventilů umožňuje předčerpání komory rotační vývěvou bez zavzdušnění difúzní vývěvy, kterou je následně komora zčerpána na vysoké vakuum. Tlak v komoře je měřen kapacitním vakuometrem Baratron 626A (MKS). Pracovní tlak byl v průběhu experimentů regulován od 2 do 40 Pa. Jako pracovní plyn byl používán argon, jehož tok byl regulován pomocí Flow Controlleru 1179A (MKS).

Plazma bylo buzeno pomocí vodou chlazeného planárního magnetronu osazeného Teflonovým terčem (Goodfellow, průměr 81 mm, tloušťka 5 mm). Přes ladící jednotku TU 500 se na magnetron přivádělo RF napětí o frekvenci 13,56 MHz generované zdrojem ENI-3b 300 (MKS). Výkon dodaný do systému jsme měnili od

40 W do 150 W. Výkonem zde i dále v práci rozumíme v anglických pracích běžné „Power delivered to the discharge“, tedy výkon RF napětí měřený za zdrojem již s odečteným odraženým výkonem.



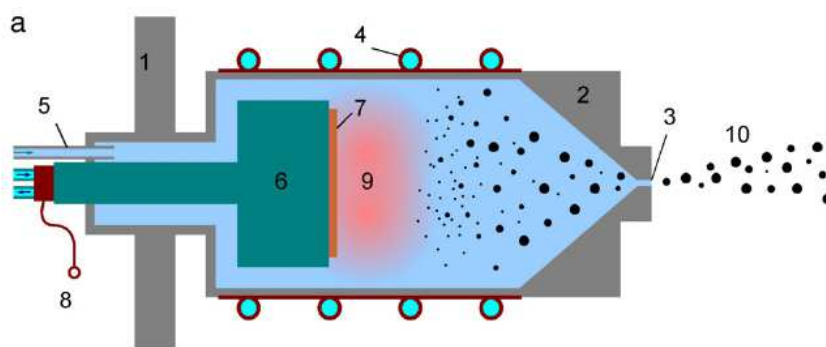
Obr. 2.2 Fotografie depoziční aparatury

2.2 Příprava nanočástic

Podkladové vrstvy nanočástic (kovových i polymerních) byly připravovány pomocí nanočásticových zdrojů založených na magnetronovém napařování využívající koncept navržený H. Haberlandem [34]. Typické uspořádání je uvedeno na Obr. 2.3 [35]. Planární magnetron je umístěn do vodou chlazené agregační komory, která je oddělena od depoziční komory úzkou štěrbinou (průměr 1-4 mm). Toto uspořádání umožňuje dosažení dostatečně vysokého tlaku pracovního plynu v agregační komoře, který je potřeba ke vzniku stabilních zárodků nanočástic. Ty mohou dále narůstat buď připojováním jednotlivých atomů či radikálů, případně se

slévat do větších celků. Ty pak vyletují tryskou ve formě nanočástic a jsou deponovány na substrát umístěný v nízkotlaké depoziční komoře. Velikost těchto nanočástic může být různá, od jednotek nm (např. kovové klastry Pt) až po desítky a stovky nm (např. polymerní klastry z nylonu).

Kovové nanočástice byly připravovány v DC režimu, polymerní v RF režimu. Pracovní tlak v oblasti magnetronu se lišil podle materiálu terče – pro Pt terč byl 100 Pa, pro Cu 25 Pa, Al 25 Pa, Ny 60 Pa a pro C:H 160 Pa. DC proud byl pro kovové nanočástice 0,2 až 0,4 A. Výkon RF napětí pro polymerní nanočástice 60 W pro nylonový a 100 W pro C:H terč. Tyto podmínky byly zvoleny na základě předchozích experimentů, při kterých bylo prokázáno, že za těchto depozičních parametrů dochází k efektivní, stabilní a reprodukovatelné depozici nanočástic.



Obr. 2.3 Schéma nanočásticového zdroje

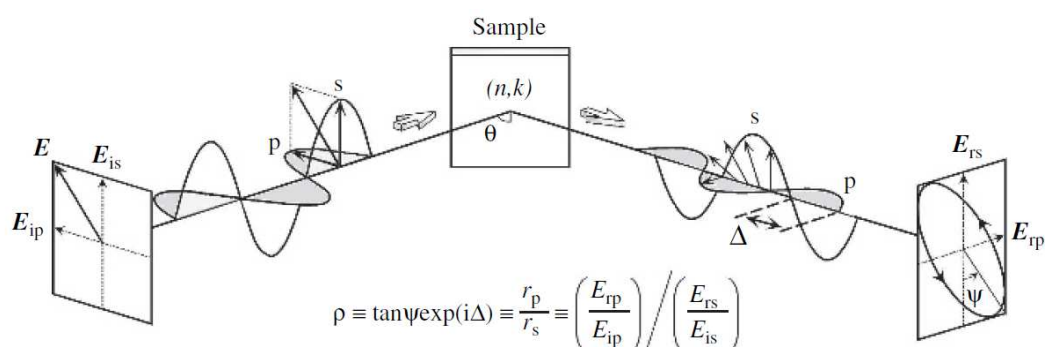
1 – baratron, 2 – kuželovitá tryska, 3 – štěrba, 4 – chlazení, 5 – přívod pracovního plynu, 6 – magnetron, 7 – terč, 9 – plazma, 10 - nanočástice

2.3 Charakterizace tenkých vrstev

K charakterizaci připravených vrstev byly v této práci použity různé metody, zahrnující měření tloušťky vrstev – pomocí elipsometrie, chemického složení vrstev – XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), morfologie vrstev – AFM (atomic force microscopy), jejich smáčivosti, bariérových a bioadhezivních vlastností. Podrobnější popis metod i použitých měřicích přístrojů viz dále.

2.3.1 Elipsometrie

Základním parametrem tenkých vrstev je jejich tloušťka. Tu jsme v rámci naší práce měřili metodou elipsometrie na přístroji ESM 300 (J. A. Woollam Co., Inc.). Metoda elipsometrie je založená na srovnání stavu polarizace světla před dopadem na vzorek a po jeho odrazu (méně častěji průchodu), viz Obr. 2.3, převzatý z [36]:



Obr. 2.4 Princip elipsometrického měření

V Obr. 2.4, který ukazuje princip měření, na vzorek dopadá světlo lineárně polarizované se sklonem 45° vůči rovině dopadu (obecně jde o světlo elipticky polarizované), a po odrazu se detektorem měří změna této polarizace. Konkrétně ji zastupují parametry ψ a Δ , které vyjadřují poměr amplitud a fázový rozdíl mezi na sebe kolnými složkami světla (s a p polarizace znázorněné na Obr. 2.4). Z dat, která jsou měřená pro tři úhly dopadu svazku a mnoho vlnových délek, můžeme fitem v programu CompleteEASE[®] získat údaje o tloušťce vrstvy, jejím indexu lomu n a koeficientem absorpce k . V této práci byla elipsometrická měření prováděna ve spektrálním rozsahu 192 – 1680 nm a úhlu dopadu 50 - 80° na vzduchu a při pokojové teplotě. Vrstvy byly modelovány jako třívrstvá struktura Si-SiO₂-plasmový polymer.

2.3.2 XPS

Důležitým parametrem charakterizujícím tenké vrstvy je jejich chemické složení. V naší práci jsme k jeho určení používali metodu XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, čili rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Pro metodu se používá

také zkratka ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Po dopadu rentgenového záření na vzorek se z něj na základě fotoelektrického jevu uvolňují elektrony. Měřením jejich výstupních kinetických energií lze získat informaci o chemickém složení povrchu, neboť vazebné energie elektronů v jednotlivých prvcích mají charakteristické hodnoty. Z uvedeného je zřejmé, že aparaturu musíme zčerpávat na vysoké vakuu, aby nedocházelo ke srážkám elektronů cestou k detektoru. Používané záření má v našem případě energii 1486,6 eV - rentgenová čára Al K α . Spektrum kinetických energií můžeme přepočítat na vazebné energie podle vzorce

$$E_B = h\nu - \chi - E_{kin} \quad (2.2),$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence dopadajícího rentgenového záření, χ je výstupní práce elektronů z povrchu vzorku a E_{kin} je kinetická energie uvolněného elektronu.

Vazebná energie závisí i na okolí příslušného atomu - v důsledku chemických vazeb se měřené vazebné energie pro daný prvek mohou lišit v řádu desetin až jednotek eV. Hloubka, ze které můžeme získat informaci, je dána střední volnou dráhou elektronu v dané látce, což jsou řádově jednotky nm.

Vzorky se v průběhu měření mírně nabíjejí, což se projeví jako posun energií ve spektru. Výsledná spektra proto kalibrujeme na známou polohu nějakého významného píku. Pro naše vrstvy dobře vyhovuje pík -CF₂, který leží na 292 eV [21].

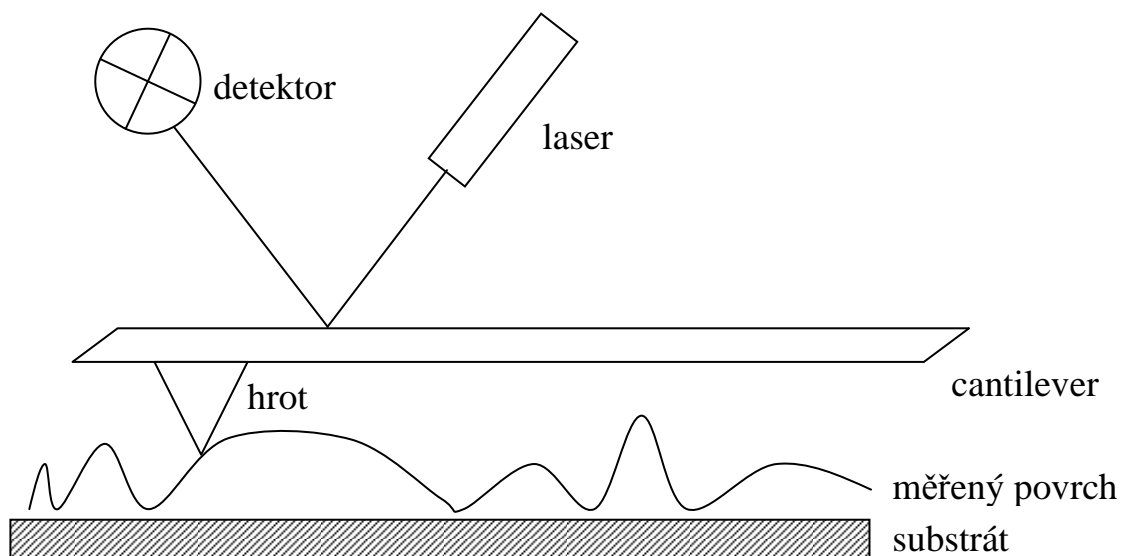
2.3.3 AFM

Dalším důležitým parametrem charakterizujícím tenké vrstvy plazmových polymerů je jejich morfologie. V této práci jsme využívali mikroskopii atomových sil (AFM). Tato metoda slouží k zobrazování povrchu vzorků. Skenování povrchu probíhá pomocí ostrého hrotu, který je umístěn na pružném raménku (cantilever), a jehož poloha se detekuje pomocí laseru – viz Obr. 2.4.

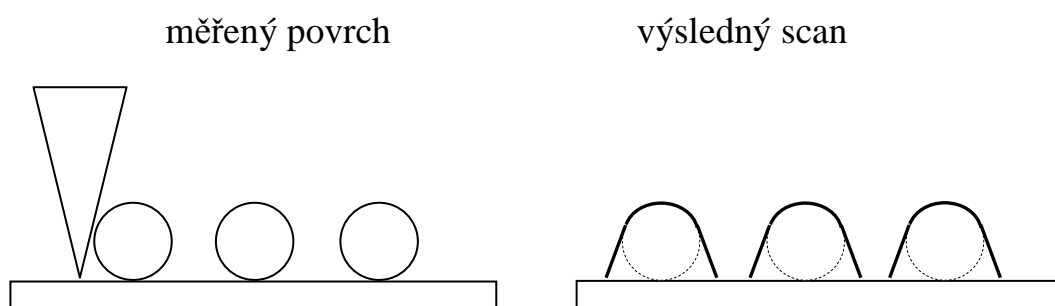
Přístroj může pracovat v kontaktním nebo semi-kontaktním módu. V kontaktním módu je hrot celou dobu v kontaktu s povrchem. Pro naše použití je vhodnější semi-kontaktní mód, kdy je rameno s hrotem rozvibrováno na určité frekvenci (mezi 70 a 200 kHz) a výška hrotu nad povrchem je určována z amplitud oscilací interakce povrchu s hrotem. V semi-kontaktním módu dochází k menšímu

poškození skenovaného povrchu, je méně pravděpodobné ulpívání částic povrchu na hrotu.

V případě skenování povrchů s nano-drsností je nutné uvědomit si principiální omezení zobrazování přístroje, viz Obr. 2.5. Díky tvaru hrotu se struktury na povrchu jeví větší, než ve skutečnosti jsou a poněkud mění svůj tvar, neboť hrot není schopen přesně kopírovat všechny nerovnosti povrchu.



Obr. 2.4 Schéma detekce polohy hrotu AFM



Obr. 2.5 Schéma zobrazování pomocí AFM

Drsnost povrchu popisujeme většinou parametrem RMS (root mean square), tedy podle vzorce:

$$x_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{n} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} \quad (2.1)$$

Kde x_1 až x_n jsou odchylky velkého množství bodů od průměru vertikální úrovně povrchu.

Měření Youngova modulu vrstev pPTFE bylo provedeno přístrojem Ntegra Prima (NT-MDT) metodou nanoindentace. Přístroj, sloužící primárně k měření scanů AFM, byl nastaven do módu měření závislosti síly zpětné vazby na vertikálním posunu cantileveru. Pro kalibraci byl použit Si substrát, kde předpokládáme, že je průnik hrotu do podložky je zanedbatelný. Srovnáním referenčního měření Si substrátu při zvyšování zátěže na cantilever s vrstvou plazmového polymeru (kde dochází k indentaci hrotu do vrstvy) můžeme vypočítat její Youngův modul. Detaily výpočtu lze nalézt v práci [37].

2.3.4 Smáčivost

Smáčivost je schopnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Míru smáčivosti vyjadřujeme kontaktním úhlem, jehož znázornění je vidět na Obr. 1. 3. Kontaktní úhel závisí především na chemickém složení povrchu dané látky a na tvaru jejího povrchu.

Pro ideálně hladké povrchy se kontaktní úhel řídí Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{lv} \cos \vartheta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.1),$$

kde γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} , jak ukazuje Obr. 2.6, jsou po řadě povrchová napětí rozhraní mezi kapalinou a plynem, pevnou látkou a plynem, pevnou látkou a kapalinou.

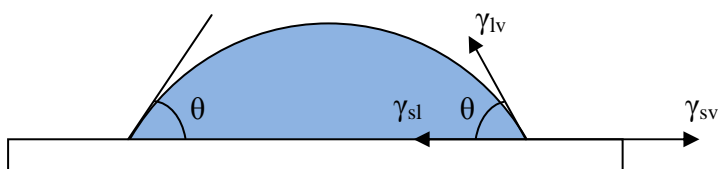
Je-li kontaktní úhel vody na látce menší než 90° , nazýváme látku hydrofilní, je-li větší než 90° , nazýváme látku hydrofobní.

Pokud má pevná látka drsný povrch, velikost výsledného kontaktního úhlu závisí na tom, zda je kapalina v kontaktu s celým povrchem, či pouze s jeho částí. V prvním případě se kontaktní úhel řídí Wenzelovou rovnicí [28]:

$$\cos \vartheta_R = r \cos \vartheta \quad (2.2),$$

kde ϑ_R je skutečně měřený kontaktní úhel, ϑ by byl kontaktní úhel na ideálně hladkém povrchu a r je faktor drsnosti – poměr plochy povrchu pod kapkou a plochy průmětu povrchu do roviny.

Z Wenzelovy rovnice vyplývá, že zdrsněním hydrofobního povrchu dostaneme povrch ještě hydrofobnější. Rovnice platí, pokud je kapka všude v kontaktu s povrchem a nejsou pod ní žádné vzduchové bubliny.



Obr. 2.6 Kontaktní úhel θ

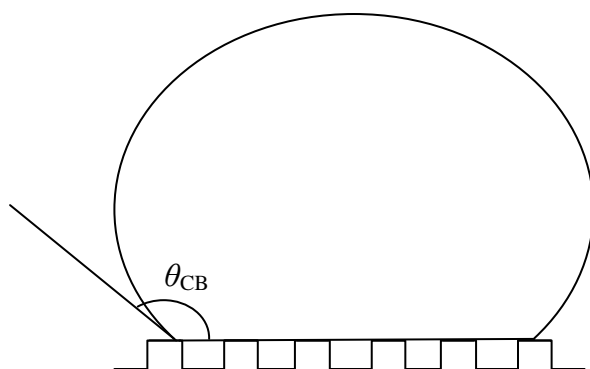
Je možné rozlišovat tzv. „advancing“ a „receding“ WCA (water contact angle). První můžeme popsat jako kontaktní úhel kapky, kterou postupně zvětšujeme, a ta se zvětšuje po povrchu. Druhý charakterizuje obrácený proces, tedy zmenšování kapky. Tyto dva úhly se od statického WCA obvykle liší v řádu jednotek až desítek stupňů, v závislosti na druhu povrchu a jeho vlastnostech.

Pokud kapka není celá v kontaktu s povrchem, mluvíme o tzv. režimu Cassieho-Baxtera [29], viz Obr 2.7. Kontaktní úhel se pro tento režim řídí rovnicí [29]:

$$\cos \theta_R = r_f f \cos \theta + f - 1 \quad (2.3),$$

kde θ_R značí skutečně měřený kontaktní úhel, θ by byl kontaktní úhel na ideálně hladkém povrchu, r_f je faktor drsnosti pro část povrchu v kontaktu s kapkou a f poměr plochy povrchu pod kapkou a plochy povrchu. Pokud by bylo $f = 1$ a $r_f = r$, přešla by rovnice (2.3) na rovnici (2.2).

Kapka má v režimu Cassieho-Baxtera větší mobilitu po povrchu a rozdíl mezi advancing a receding WCA je menší než pro režim Wenzela (v řádu stupňů).



Obr. 2.7 Cassie-Baxter režim hydrofobního povrchu

K měření kontaktního úhlu byla na našem pracovišti sestrojena jednoduchá aparatura. Pomocí kapiláry se na povrch vzorku kápne kapka vhodné velikosti, poté se kapka na povrchu vyfotografuje a na počítači se z fotografie odečte kontaktní

úhel, jak je vidět na Obr. 2.6. Zařízením je možné měřit i advancing a receding WCA postupným zvětšováním (zmenšováním) kapky na vzorku.

2.3.5 UV-VIS

Pro mnoho aplikací tenkých vrstev – např. povlaky na sklech, čočkách – je důležité, zda tyto vrstvy ovlivňují absorpci světla ve viditelné a UV oblasti. V našem případě jsme zkoumali absorpci světla ve vrstvách PTFE deponovaných na potravinářské fólie. Transmittanci záření přes vložený vzorek jsme měřili spektrofotometrem Hitachi U-3300. Více o metodě UV-VIS a jejím použití viz například [38].

2.3.6 Měření bariérových vlastností

Zajímavým aspektem tenkých vrstev jsou jejich bariérové vlastnosti. Měření propustnosti potravinářských fólií vůči kyslíku bylo provedeno na „Wrocław University of Technology“ Dr. Karolem Lelukem pomocí aparatury ExtraSolution MultiPerm. Měření bylo provedeno za 0 % vlhkosti, teploty 25 °C a průtoku nosného plynu N₂ 75 ml/min.

2.3.7 Biotesty

Plazmové polymery na bázi pPTFE mají rozsáhlé použití v bioaplikacích [3], [20], [30]. Námi připravené vzorky byly testovány na Fyziologickém ústavu AV ČR Mgr. Martou Vandrovcovou. Byl na nich ověřován růst osteoblastům podobných buněk MG63. Buňky byly pěstovány ve 37 °C zvlhčené atmosféře obsahující 5% CO₂. Po 1., 3. a 7. dni růstu byly udělány mikrofotografie buněk na vzorku a z nich byl spočten počet buněk na cm² vzorku.

K měření efektu sterilizace na připravené vzorky byly použity tři běžné sterilizační techniky: 2h UV záření, 2h 160 °C suchého tepla a 1h autoklávu (tj. sterilizace v prostředí 121 °C par de-ionizované vody).

3 Výsledky

V této části budou shrnuty a diskutovány výsledky dosažené v rámci této práce, přičemž budou rozděleny do tří oddílů. V prvním oddíle bude pozornost věnována charakterizaci depozičního procesu (určení depoziční rychlosti, stability depozice a její reprodukovatelnosti). Následně budou studovány vlastnosti magnetronově naprašovaných vrstev pPTFE z hlediska jejich chemického složení, morfologie, smáčivosti, mechanických a bariérových vlastností i jejich bioadhezního charakteru. V posledním oddíle pak budou uvedeny výsledky dosažené při experimentech využívajících různé nanočástice jako podkladové vrstvy pro následnou depozici pPTFE.

3.1 Charakteristika depozičního procesu

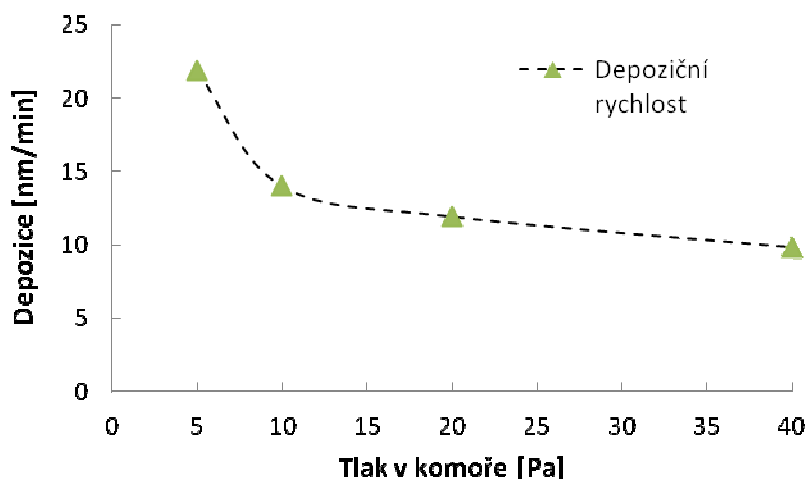
3.1.1 Depoziční rychlost

Prvním studovaným parametrem byla závislost depoziční rychlosti na depozičních podmínkách, což je parametr důležitý s ohledem na možné aplikace. Závislost tloušťky nadeponované vrstvy na tlaku určené pomocí elipsometrie ukazuje Obr. 3.1 – byla měřena pro vzdálenost substrátu od magnetronu 12 cm, čas depozice 5 min a výkon dodaný do systému 100 W.

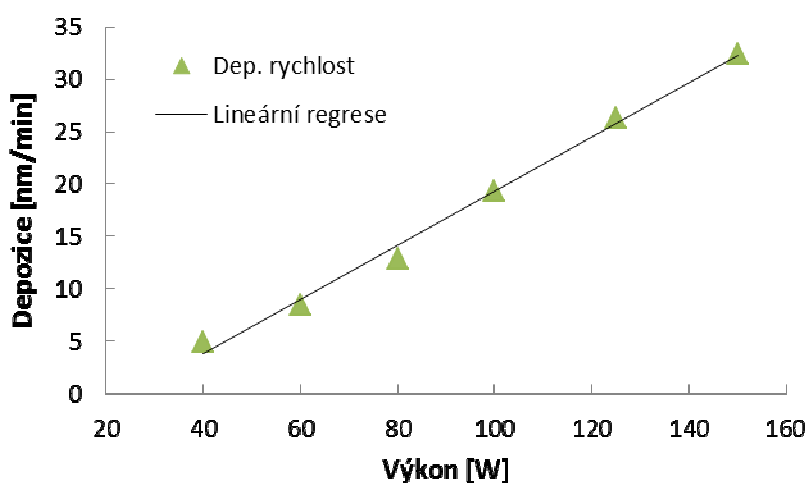
Pro depozici za tlaku 5 Pa byl průtok pracovního plynu argonu zvolen jako 12 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute), tento průtok jsme použili i pro všechny ostatní depozice za tlaku 5 Pa v naší práci. Průtok plynu byl zvolen odpovídající uspořádání aparatury a čerpací rychlosti vakuového systému, abychom mohli ventilem mezi komorou a difúzní vývěvou ovlivňovat rychlost čerpání a tím i tlak právě v oblasti kolem 5 Pa. Pro depozice za vyšších tlaků bylo nutné průtok argonu zvýšit, abychom dosáhli požadovaného tlaku. Otázkou je, jak průtok plynu ovlivňuje vlastnosti výsledné vrstvy. Protože depozice vrstvy probíhá magnetronovým naprašováním z terče, je možné se domnívat, že průtok pracovního plynu vlastnosti výsledné vrstvy ovlivňuje méně, než kdyby šlo o depozici z monomerního prekurzoru [2].

Jak vidíme na Obr. 3.1, s rostoucím tlakem depoziční rychlost klesá. To je v souladu s předpoklady [2]. Při vyšším tlaku dochází k více srážkám mezi

argonovými ionty a jejich dopadu na terč s nižší energií, a tím k odprášení nižšího množství materiálu. Tento i naše další výsledky dobře souhlasí s předchozím výzkumem magnetonového naprašování pPTFE na naší katedře, viz práce [39].



Obr. 3.1 Tloušťka vrstvy pPTFE v závislosti na tlaku v komoře (5 min depozice, 100 W)

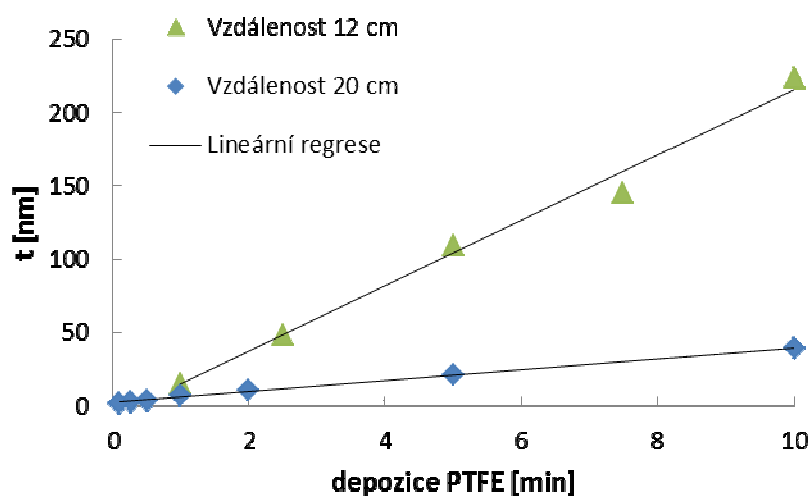


Obr. 3.2 Depoziční rychlost pPTFE v závislosti na výkonu (tlak 5 Pa)

V závislosti na výkonu je depoziční rychlost dobře lineární, jak ukazuje Obr. 3.2. Závislost byla naměřena pro tlak 5 Pa a vzdálenost substrátu od magnetronu 12 cm. S rostoucím RF výkonem, který přivádíme na excitační elektrodu, roste depoziční rychlost, což je možné vysvětlit zvyšujícím se předpětím na PTFE terči: se

zvyšujícím se předpětím roste energie iontů dopadajících na terč a tím se zvyšuje množství odprášeného materiálu a v důsledku i depoziční rychlost.

Pro dobrou opakovatelnost výsledků je důležitá i linearita depoziční rychlosti s rostoucím depozičním časem. Jak je vidět na Obr. 3.3, tloušťka deponované pPTFE vrstvy na Si substrát je v závislosti na depozičním čase dobře lineární. Pro srovnání je na Obr. 3.3. uvedena i časová závislost tloušťky pPTFE vrstvy deponované při vyšší vzdálenosti substrátu od magnetronu d_{sm} . Je vidět, že s rostoucí vzdáleností d_{sm} výrazně klesá depoziční rychlost (pokles při zvýšení d_{sm} z 12 na 20 cm vedl k více než čtyřnásobnému poklesu depoziční rychlosti). Tento výsledek, spolu s poklesem depoziční rychlosti s tlakem (Obr. 3.1), také ilustruje nevýhodu přípravy super-hydrofobních pPTFE vrstev, pro které je nutné pracovat při vysokém tlaku a velké vzdálenosti d_{sm} [24,31]. Linearita depoziční rychlosti nesouhlasí s prací [40], kde bylo ovšem rozprašování PTFE terče prováděno za použití dusíku jako pracovního plynu, což zásadním způsobem mění podmínky depozice.



Obr. 3.3 Tloušťka vrstvy pPTFE pro dvě různé vzdálenosti substrátu od magnetronu (12 a 20 cm)

Posledním parametrem, který je důležitý pro možnou aplikaci daného depozičního procesu, je homogenita připravených vrstev. Pro ověření homogenity jsme deponovali PTFE vrstvu na pruh Si, na kterém byla v různých místech metodou spektrální elipsometrie změřena tloušťka vrstvy. Depoziční podmínky byly: 2,5 min depozice, 5 Pa, 100 W, 12 sccm Ar. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 3.1 (x je vzdálenost od okraje pruhu Si, na který bylo deponováno). Vidíme, že depozit je

zhruba 3 cm dobře homogenní, rozdíl v tloušťce je menší než 6 %. To je pro přípravu našich vzorků zcela dostačující.

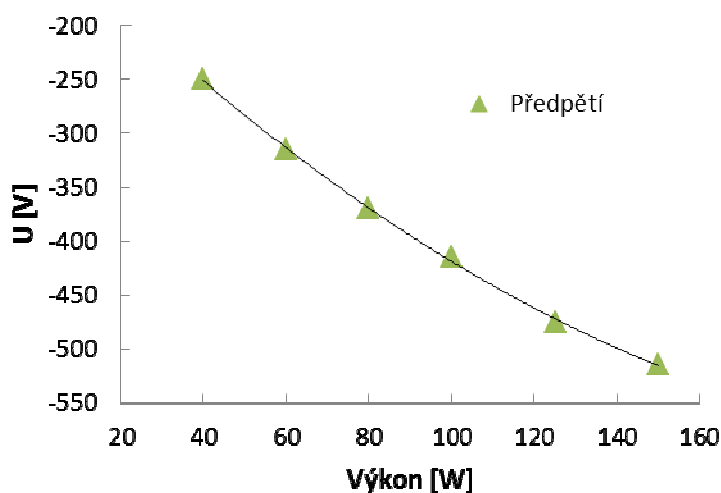
x [cm]	0,5	1	1,5	2	2,5	2,9	3,5	3,8
t [nm]	49,1	49,5	49,8	50,4	50	49,1	47,7	46,9

Tab. 3.1 Tloušťka vrstvy pPTFE v závislosti na místě měření na substrátu (tlak 5 Pa, RF příkon 100 W, depoziční čas 2,5 min)

3.1.2 Měření předpětí

Důležitým parametrem při přípravě vrstev RF magnetronovým rozprašováním nevodivých materiálů je předpětí na terči. Předpětí na PTFE terči ovlivňuje urychlení iontů, které na magnetron dopadají, a tím proces rozprašování terče. Obecně lze říci, že za jinak stejných podmínek při vyšším předpětí terče na něj ionty z plazmatu dopadají s vyšší energií, a tím dochází k rychlejšímu procesu rozprašování terče. K vytvoření předpětí na terči dochází kvůli vyšší pohyblivosti elektronů v plazmatu oproti iontům, záporným předpětím terče se vzájemně vyrovnává jejich proud na terč, který je dielektrický.

Obr. 3.4 a Obr. 3.5 ukazují závislost předpětí na výkonu a tlaku.

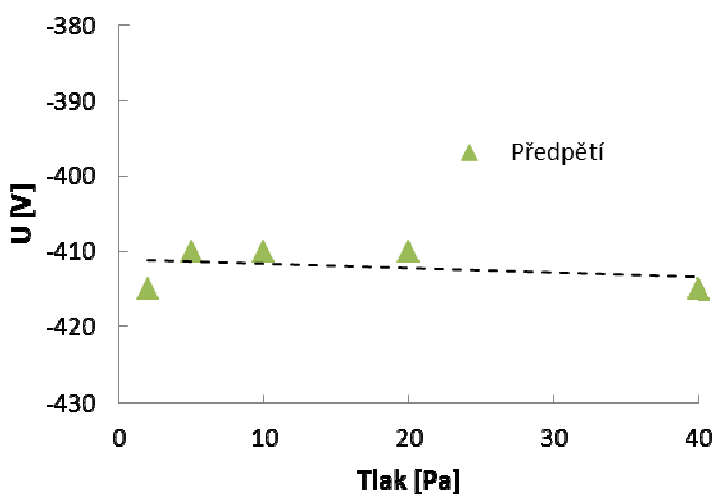


Obr. 3.4 Záporné předpětí terče v závislosti na výkonu (za tlaku 5 Pa)

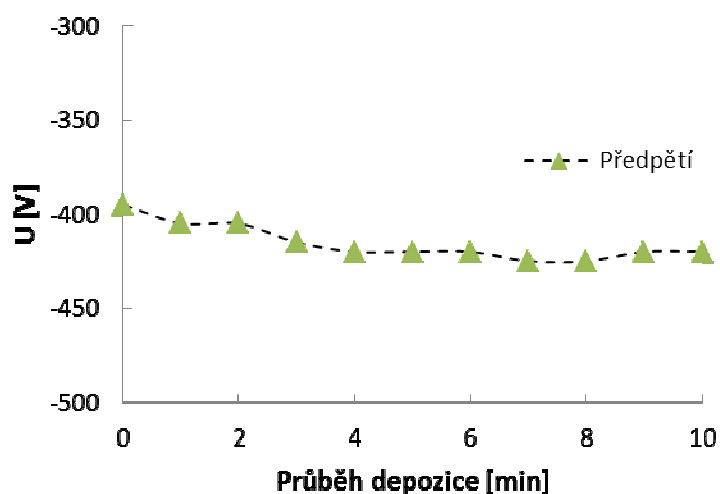
Z Obr. 3.4 vidíme, že záporné předpětí terče se zvyšuje s rostoucím výkonem. Přibližně lineární růst záporného předpětí dobře odpovídá lineární závislosti rychlosti depozice pPTFE vrstvy na výkonu (předchozí Obr 3.3.).

V rozsahu tlaků použitých během našich depozic, tzn. 5-40 Pa, je předpětí terče na tlaku nezávislé, viz Obr 3.5. Se zvyšujícím tlakem jsou ale argonové ionty v plazmatu vystavovány většímu množství srážek, a na terč magnetronu dopadají průměrně s menší energií, než za nízkého tlaku, čímž se i pro stejnou velikost předpětí snižuje depoziční rychlost.

V průběhu depozice je předpětí terče relativně stabilní, viz Obr 3.6: během depozice dochází ke změně předpětí pouze v rozsahu 6 %. Tím můžeme vysvětlit stabilní depoziční rychlost z Obr. 3.3. Depoziční proces je dobře reprodukovatelný.



Obr. 3.5 Záporné předpětí terče v závislosti na tlaku (výkon 100 W)



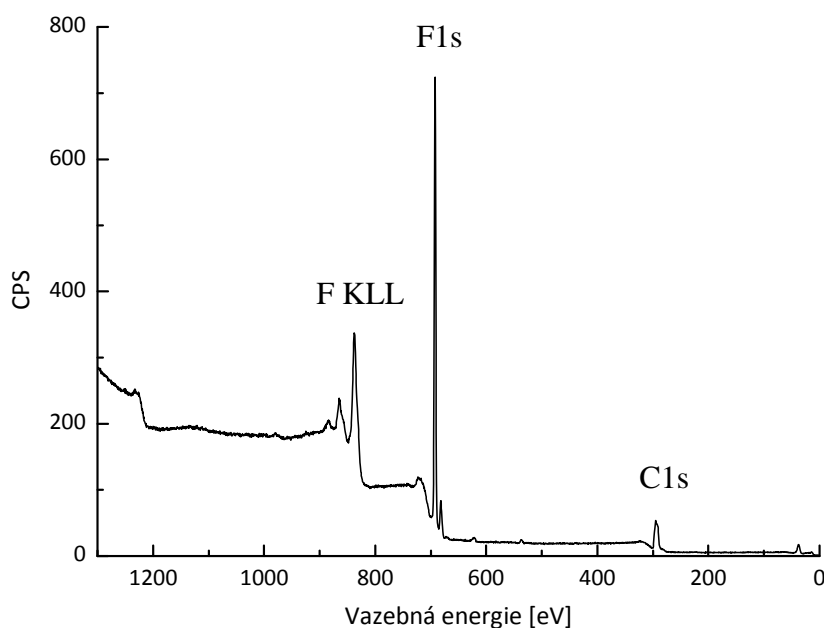
Obr. 3.6 Záporné předpětí terče v závislosti na depozičním čase (100 W, 5 Pa)

3.2 Vlastnosti připravených vrstev pPTFE

Vrstvy pPTFE byly deponovány na různé substráty, konkrétně na Si, Ti, Ti-Al-Vdisky a na polymerní fólie PP (polypropylen), PE (polyetylen) PET (polyethylentereftalát). Depoziční rychlosti jsou za zachování stejných depozičních podmínek v rámci chyby měření stejné (rozdíl < 5 %). Jak uvidíme dále, deponované vrstvy pPTFE mají reprodukovatelné a dobře kontrolovatelné vlastnosti, které výrazně nezávisí na materiálu substrátu.

3.2.1 Chemické složení

Chemické složení nadeponovaných vrstev bylo měřeno metodou XPS. Na Obr. 3.7, na kterém je uvedeno XPS spektrum získané pro vrstvy připravené za tlaku 5 Pa a příkonu 100 W, je vidět, že deponované vrstvy se skládají pouze z fluoru a uhlíku. Další prvky jako je například dusík, kyslík, nebyly detekovány, respektive jejich podíl byl nižší než 1%. Opakovaná depozice za stejných podmínek vedla ke zjištění, že poměr F/C, tj. parametr charakterizující fluorouhlíkové vrstvy, se liší v rozsahu $\pm 8\%$. Tento rozptyl, který je stále dostatečně malý pro účely této práce, může být dán jednak mírně odlišným chemickým složením vrstev, jednak i analýzou XPS spekter, zejména vymezením integračních oblastí F1s a C1s peaků.



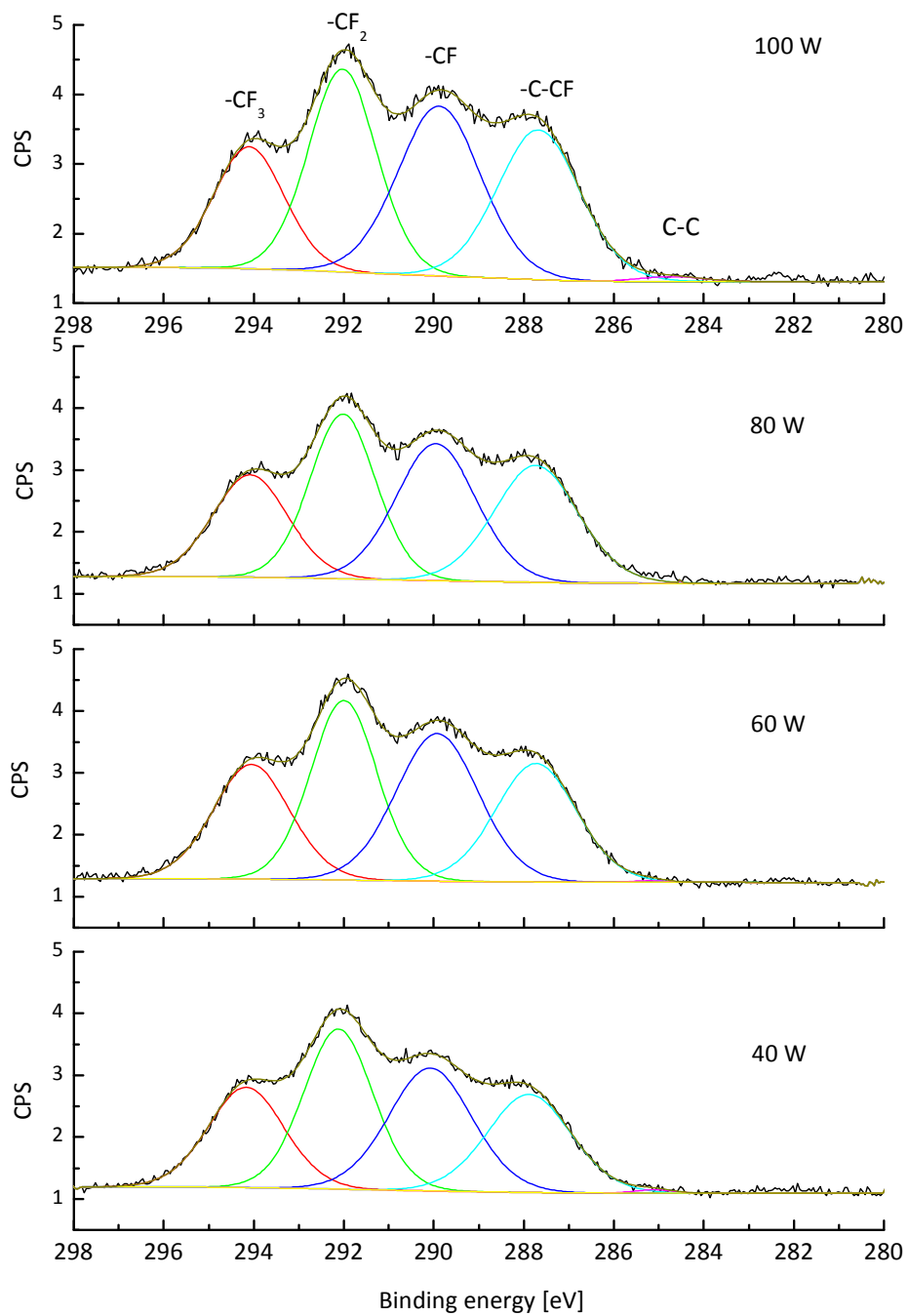
Obr. 3.7 XPS spektrum pPTFE vrstvy (100W, 5 Pa)

Na Obr. 3.8 vidíme změřená spektra C1s píku s proloženým fitem pomocí programu CasaXPS. Spektra byla normována na pík $-\text{CF}_2$ na 292 eV [5] a jednotlivé píky $-\text{CF}_3$ s vazebnou energií $(294 \pm 0,5)$ eV, $-\text{CF}_2$, $-\text{CF}$ $(290 \pm 0,5)$ eV, C–CF $(287,5 \pm 0,5)$ eV, a C–C $(285 \pm 0,5)$ eV byly fitovány v souladu s daty dostupnými v literatuře [21]. Vrstvy, jejichž XPS spektrum C1s píku je uvedeno na Obr. 3.8, byly nadeponovány na Si substrát za tlaku 5 Pa. Vidíme velkou změnu chemického složení pPTFE vrstvy oproti konvenčnímu PTFE (spektrum na Obr 3.9), kde jsou zastoupeny pouze $-\text{CF}_2$ a C–C vazby. Tento rozdíl, který ukazuje na vyšší stupeň zesíťování pPTFE ve srovnání s konvenčním PTFE a složitější strukturu plazmového polymeru plně odpovídá předpokladům, viz např. [2] a Obr. 1.2 [1]. Dále je možné v Tab. 3.2 vidět, že s rostoucím výkonem poměr F/C klesá, což znamená, že ve vrstvách vzrůstá relativní obsah uhlíku. Taková změna v chemickém složení vrstvy ale nestačí na větší změnu v kontaktním úhlu, jak bude ukázáno dále (viz kapitola 1.2.3 Smáčivost).

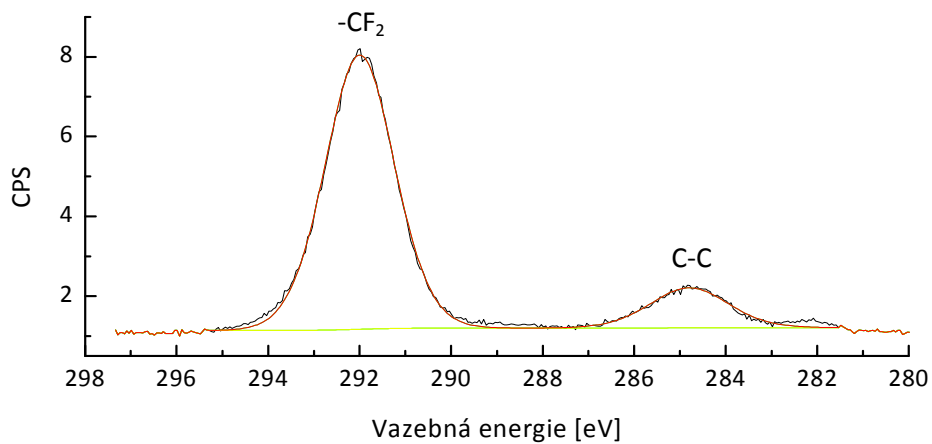
Výkon [W]	CF_3 [%]	CF_2 [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
100	18	28	29	25	0,6	53	45	1,17
80	20	28	28	25	0,1	56	44	1,28
60	21	28	29	23	0,2	57	42	1,37
40	21	30	27	22	0,3	59	41	1,42

Tab. 3.2 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F a C ve vrstvě pPTFE v závislosti na výkonu

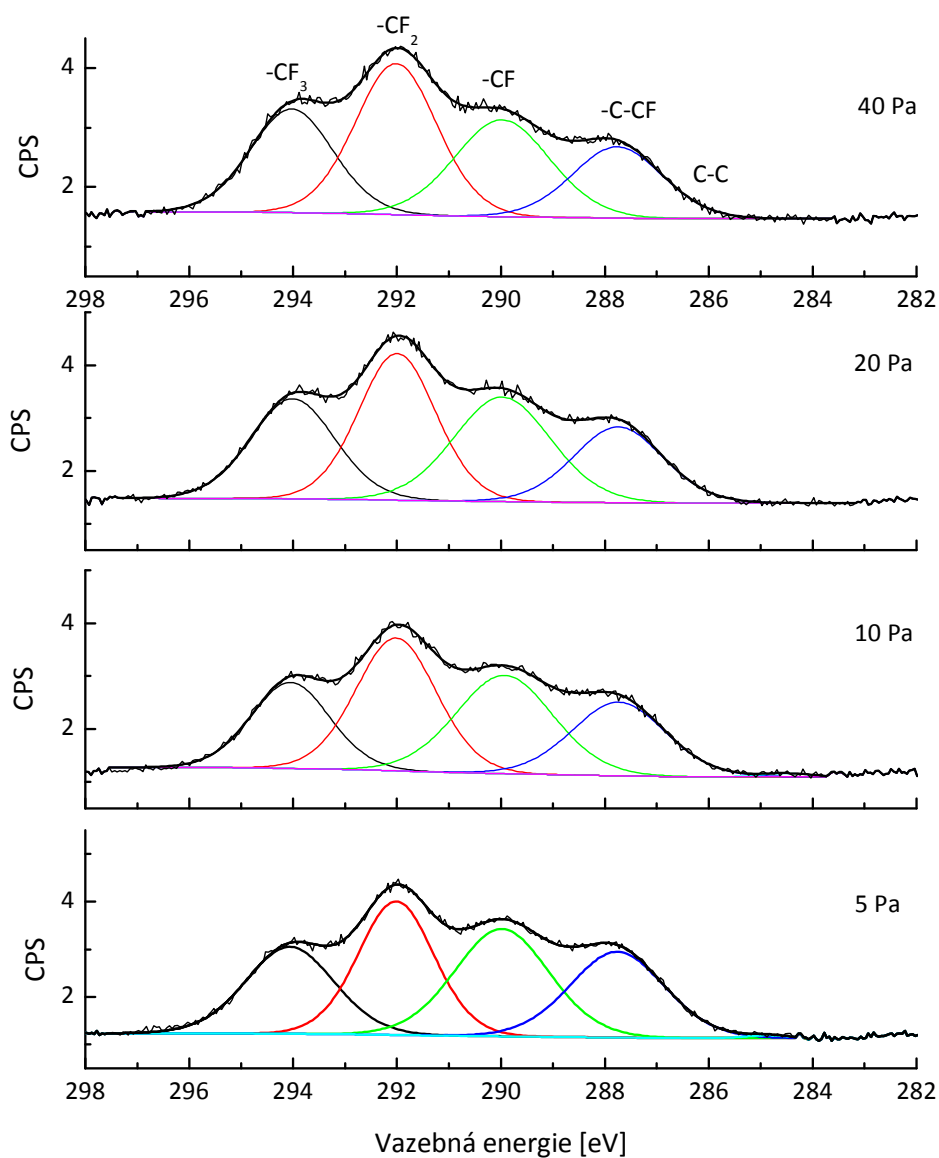
Při zvyšování tlaku při depozici se poměr F/C ve vrstvě zvyšuje, viz XPS scany o vysokém rozlišení C1s píku na Obr 3.10 a Tab. 3.3. Vrstvy byly deponované na Si substrát, při výkonu 100 W, průtoku argonu 12 sccm a jejich tloušťka je přibližně 30 nm (pro vrstvy deponované za vyšších tlaků byl volen vyšší depoziční čas, neboť depoziční rychlost je nižší, viz Obr. 3.2). Přes zvýšení poměru F/C ve vrstvě se kontaktní úhel nemění – jak bude ukázáno dále, viz kapitola 1.2.3 Smáčivost.



Obr. 3.8 XPS scany C1s píku pro vrstvy připravené za různých výkonů



Obr. 3.9 XPS scan C1s píku klasického PTFE

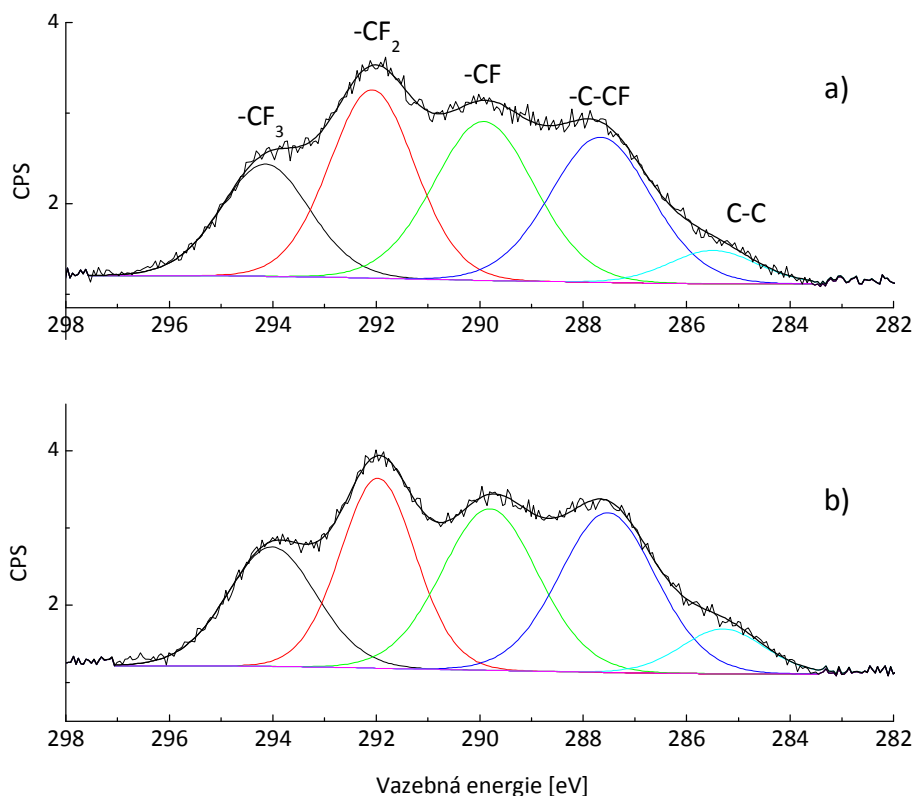


Obr. 3.10 XPS scany C1s píku pro vrstvy připravené za různých tlaků

Tlak [Pa]	CF ₃ [%]	CF ₂ [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
5	21	28	28	22	0,3	58	42	1,38
10	20	32	28	20	0,5	59	41	1,44
20	23	31	28	18	0,0	60	39	1,54
40	24	34	25	18	0,0	63	37	1,70

Tab. 3.3 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F a C ve vrstvě pPTFE v závislosti na tlaku

Chemické složení vrstev o dostatečné tloušťce (tj. tloušťce větší, než je tloušťka, ze které je získáván XPS signál) nezávisí ani na použitém substrátu. Kromě Si substrátu byla měřena XPS spektra vrstev na polypropylenové (PP) fólii i na Ti podkladu, mezi kterými za zachování stejných depozičních podmínek nejsou významnější rozdíly, viz následující Obr. 3.11 – Obr. 3.12. Nezávislost chemického složení na materiálu substrátu představuje jednu ze zásadních výhod přípravy tenkých vrstev založeného na aplikaci nízkoteplotního plazmatu.



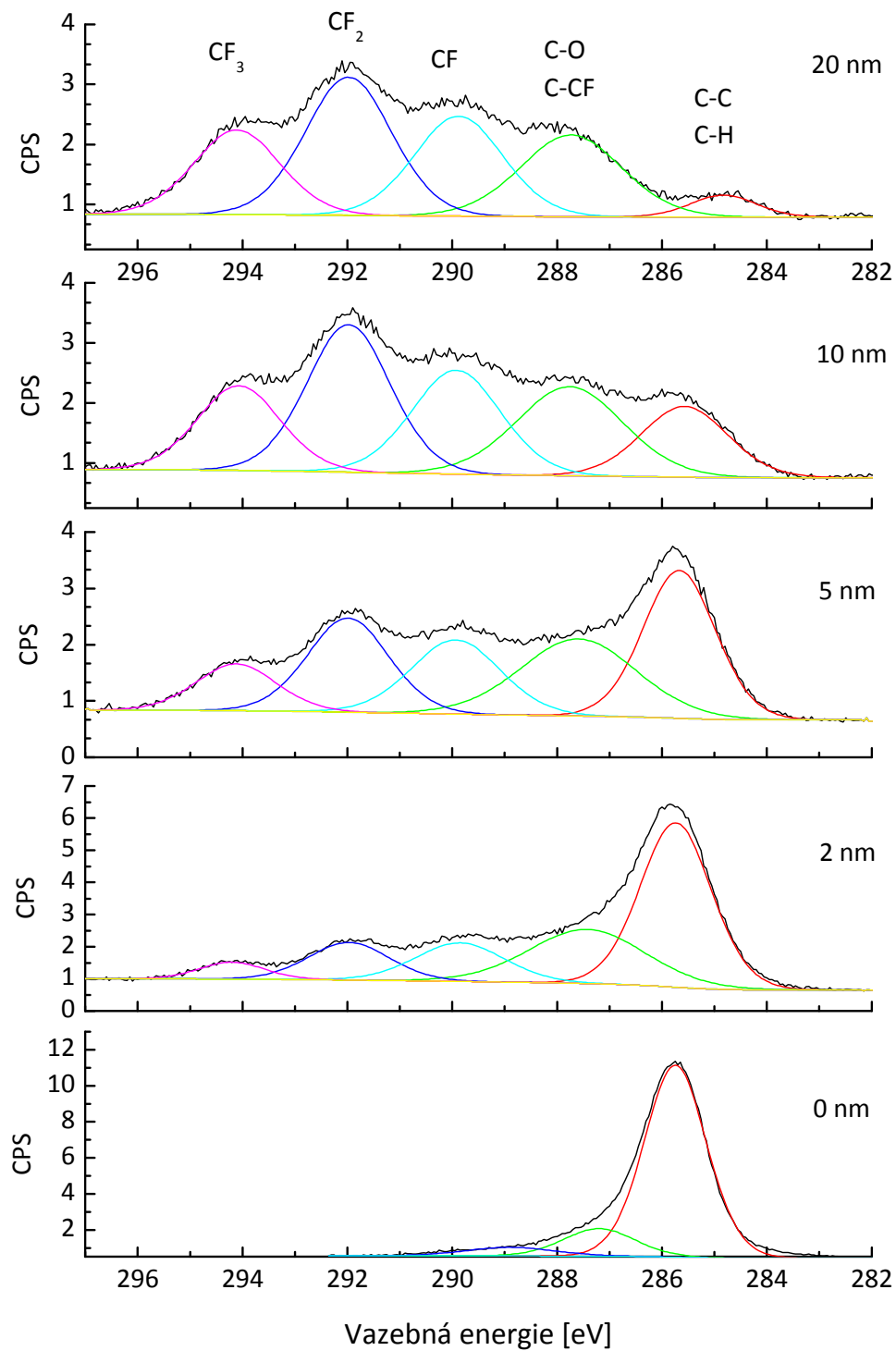
Obr. 3.11 Měření XPS C1s píku pro pPTFE vrstvu:
a) na 8 min C:H nanočástic překrytých Ti, b) na Ti podkladu

Depozice podložních C:H nanočástic [min]	CF ₃ [%]	CF ₂ [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
0	18	24	26	26	6	55	43	1,27
8	17	27	27	25	5	56	44	1,28

Tab. 3.4 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F, C ve vrstvě pPTFE na Ti podkladu v závislosti na čase depozice podložních C:H nanočástic

Chemické složení vrstvy pPTFE také nezávisí na podkladové drsnosti povrchu, jak ukazuje Obr. 3.11 a Tabulka 3.4. Obě spektra jsou téměř identická, ačkoli RMS drsnost vzorku a) byla přes 100 nm. Tento výsledek je důležitý zejména s ohledem na možnost použití nanočástic pro přípravu nanostrukturovaných vrstev pPTFE, který bude diskutován v kapitole 3.3.

Jak bylo ukázáno výše, chemické složení deponované vrstvy nezávisí na podkladovém materiálu. Nicméně toto tvrzení platí jen pro vrstvy dostatečně tlusté, kde substrát už nehraje důležitější roli. Pro studium počáteční fáze růstu pPTFE vrstev, tj. studiu chemického složení pPTFE v závislosti na tloušťce deponované vrstvy, byl podrobněji studován případ depozice na PP fólii, viz Obr. 3.12. Jak je vidět v Tab. 3.5, s rostoucí tloušťkou nadeponované vrstvy pPTFE postupně klesá zastoupení C-C a C-H vazeb ve spektru – z hodnoty 83 % pro PP folii bez pPTFE vrstvy na hodnotu 4 % pro vrstvu pPTFE o tloušťce 20 nm. Tyto vazby jsou sice také součástí pPTFE vrstvy, ale pouze do cca 5 %. Vyšší zastoupení těchto vazeb naznačuje, že metoda XPS „vidí“ podložní vrstvu PP fólie. Ta je zastoupená právě píkem C-C a C-H vazeb. Dále bylo zjištěno, že vzájemný poměr různých funkčních skupin CF_x se s tloušťkou vrstvy mění. V počátečních stádiích růstu vrstvy pPTFE je větší zastoupení skupiny CF (případně C-CF, jejíž peak se v XPS spektru překrývá s peakem C-O) oproti skupinám CF₂ nebo CF₃. Zatímco ve vrstvě o tloušťce 2 nm byl poměr zastoupení skupiny CF ku poměru zastoupení skupiny CF₃ roven **3,25**, ve vrstvě o tloušťce 20 nm byl tento poměr již jen **1,21**. Při nižším obsahu fluoru ve vrstvě se tedy vytvářejí nejprve vazby CF, a až později s dalším růstem vrstvy vazby CF₂ a CF₃. Další experimenty charakterizující počáteční stádia růstu vrstev jsou plánovány.



Obr. 3.12 Měření XPS C1s píku pro vrstvy pTFE různých tlouštěk nadeponovaných na PP fólii: a) 20 nm, b) 10 nm c) 5 nm d) 2 nm e) PP fólie bez pTFE

Tloušťka vrstvy pPTFE [nm]	CF ₃ [%]	CF ₂ [%]	CF [%]	C-O, C-CF [%]	C-C, C-H [%]	F [%]	C [%]	O [%]	F/C
0	0	0	0	16	83	0	87	12	0
2	4	12	13	25	46	41	55	3	0,74
5	10	20	18	24	28	51	46	3	1,09
10	16	28	21	21	14	53	45	1	1,16
20	19	32	23	22	4	55	44	1	1,26

Tab. 3.5 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F, C, O ve vrstvě pPTFE na PP fólii v závislosti na tloušťce vrstvy

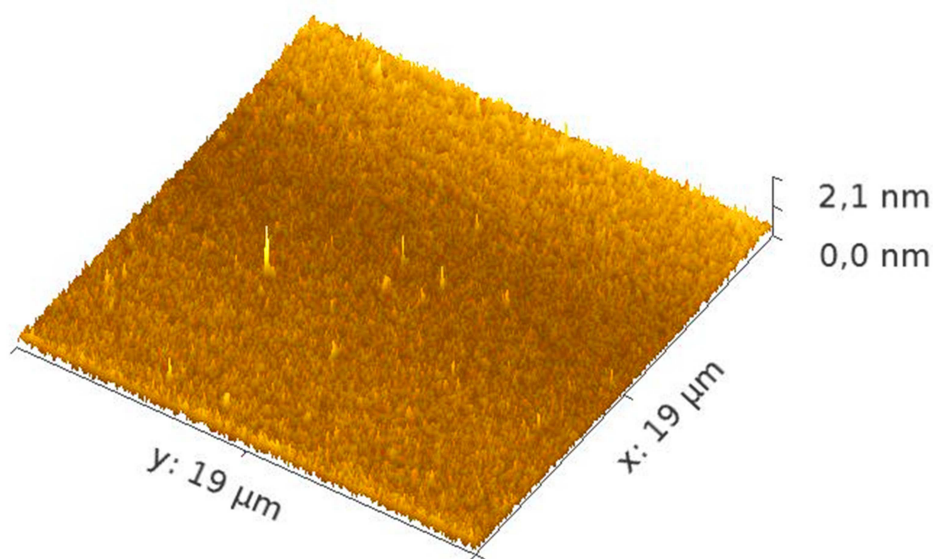
Na závěr bylo metodou XPS změřeno chemické složení povrchu série vzorků, z nichž první byl z vakuové komory ihned po depozici vytažen a vystaven atmosféře, druhý byl po depozici 30 minut ponechán ve vakuu a třetí byl ve vakuu ponechán 24 hodin. Depoziční podmínky byly ve všech případech 100 W, 5 Pa a 2,5 min depozice, což znamená tloušťku vrstvy zhruba 50 nm. Měření mělo za cíl ověřit chemickou stabilitu PTFE plazmových polymerů. Především to, zda volné radikály vznikající ve struktuře vrstvy během depozice [2], [3] reagují s atmosférickým kyslíkem a vodou a jestli je nutný nějaký čas po depozici ponechat vzorek ve vakuu k rekombinaci těchto radikálů. Ukazuje se, že mezi vzorky nejsou podstatné rozdíly v chemickém složení povrchu (měření XPS byla provedena dva dny po depozici). Lze tedy říci, že v případě námi připravovaného plazmového polymeru PTFE nenastávají reakce volných radikálů zachycených v jeho struktuře s atmosférickým kyslíkem, popřípadě vodní párou. Koncentrace kyslíku byla na povrchu všech tří vzorků zanedbatelná. Výsledky XPS měření vysokého rozlišení pro C1s pík byly fitovány programem CasaXPS, výsledky procentuální zastoupení jednotlivých skupin viz Tab. 3.6:

Čas, po který byly vzorky po depozici ponechány v depoziční komoře	CF ₃	CF ₂	CF	C- CF	C-C, C-H
0 min	18	28	29	24	0,67
30 min	18	28	29	25	0,67
24 h	20	25	29	25	0,74

Tab. 3.6 Procentuální zastoupení skupin uhlíku ve vzorcích s čekáním ve vakuu po depozici

3.2.2 Morfologie

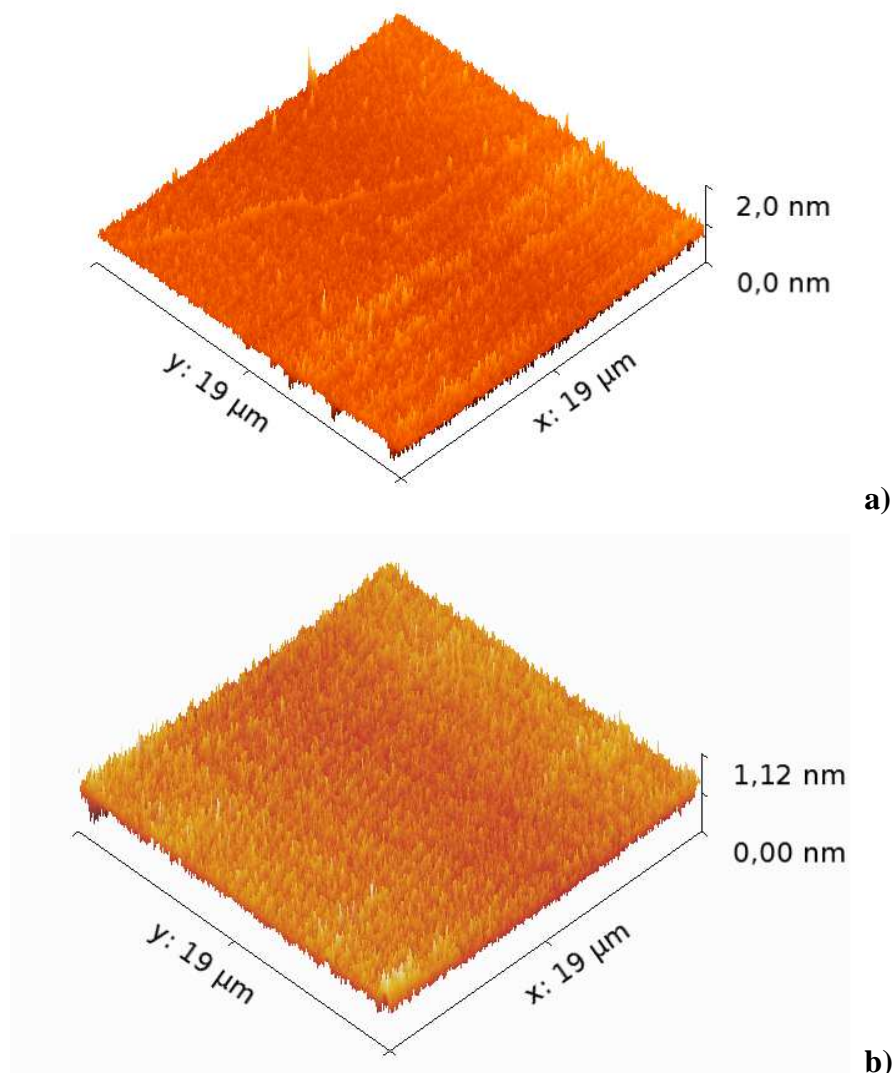
Dalším důležitým parametrem připravovaných pPTFE vrstev je jejich drsnost, která může výrazným způsobem změnit interakci deponovaných vrstev s okolním prostředím (např. jejich smáčivost). Obr. 3.13 ukazuje, že deponovaná vrstva pPTFE je hladká, s parametrem drsnosti RMS menším než 0,3 nm. Výpočet RMS byl proveden freeware programem Gwyddion 2.26. Vrstva na Obr. 3.13 byla deponovaná na Si substrát za podmínek 5 Pa, 100 W a její tloušťka je přibližně 10 nm.



Obr. 3.13 AFM scan vrstvy pPTFE na Si substrátu
(5 Pa, 100 W, 30 s depozice)

Vidíme, že i pro takto malou tloušťku dostáváme souvislou hladkou vrstvu. To, že růst vrstvy pPTFE probíhá souvisle a na substrátu se netvoří ostrůvky (což je také možný mechanismus růstu tenké vrstvy) dokazují i měření, která byla provedena na různé podkladové vrstvy – PEO (polyethylenoxid) a C:H plazmový polymer, tj. vrstvy mající výrazně odlišnou smáčivost (C:H vrstva má kontaktní úhel přibližně 90° a PEO 36°), která by mohla ovlivnit průběh růstu tenkých pPTFE vrstev. Na Obr. 3.14 vidíme AFM scany vrstev deponované s časem 5 s, výkonem 100 W, tlak 5 Pa. Tloušťka výsledné pPTFE vrstvy je 2 nm a již při takové tloušťce dostáváme souvislou vrstvu, která je schopná změnit kontaktní úhel vrstvy na přibližně 110°

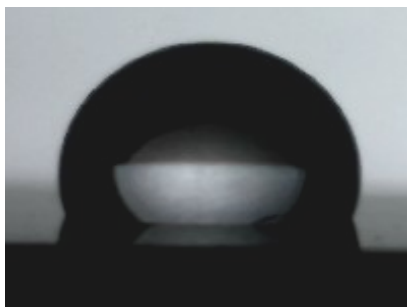
(klasický kontaktní úhel pro pPTFE), nezávisle na substrátu – výsledek je stejný pro Si substrát i podkladové vrstvy plazmových polymerů C:H nebo PEO.



Obr. 3.14 AFM scany vrstev na podkladové vrstvě
a) pPEO b) C:H plazmovém polymeru

3.2.3 Smáčivost

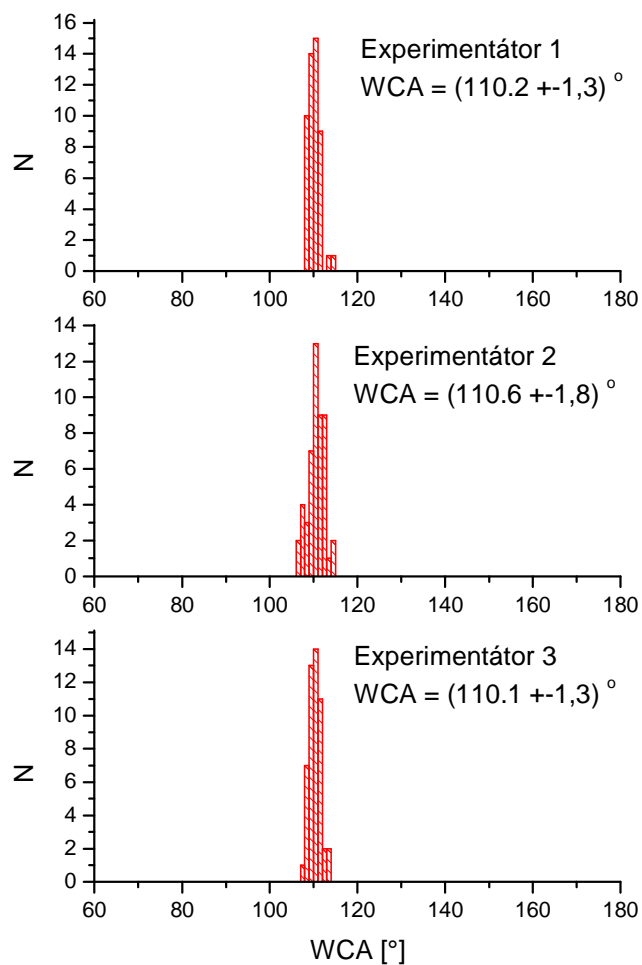
Kontaktní úhel nadeponovaných vrstev na Si substrát se s depozičními podmínkami nemění a pohybuje se v rozmezí 109°-115°, advancing WCA se pohybuje kolem 119° a receding kolem 90°. Příklad fotografie kapky vody na nadeponované pPTFE vrstvě je uveden na Obr. 3.15.



Obr. 3.15 Příklad kapky vody na pPTFE vrstvě (5 Pa, 100 W, 12 sccm Ar)

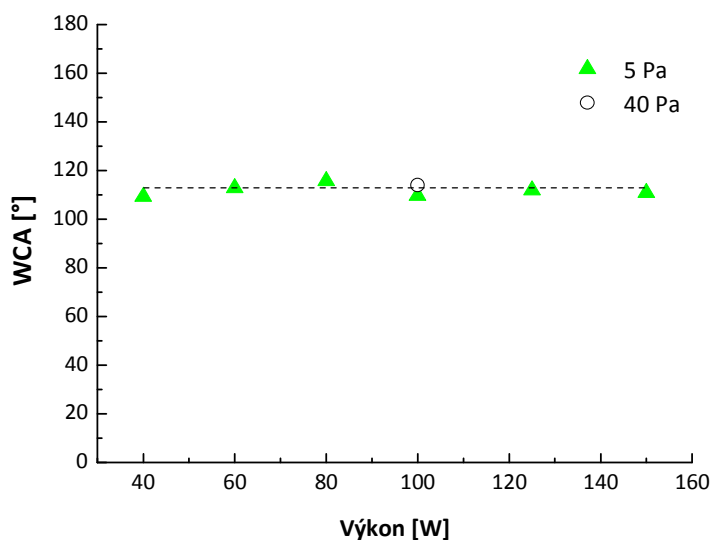
Vzledem k probíhající diskuzi, která se týká vhodnosti použití statického kontaktního úhlu pro charakterizaci smáčivosti povrchů [41,42,43], kde je argumentováno, že statický kontaktní úhel nabývá náhodných hodnot mezi advancing a receding kontaktním úhlem, bylo provedeno větší množství měření kontaktních úhlů (počet měření byl 50). Ke zjištění chyby měření byl statický kontaktní úhel vrstvy pPTFE deponované za 5 Pa a 100 W měřen i různými experimentátory.

Celkovou chybu měření kontaktního úhlu můžeme určit jako 2° , je způsobená statistickou chybou odečtu hranice kapky a její tečny a vlivem subjektivního vyhodnocení různými experimentátory. Pro srovnání uvedeme na Obr. 3.16 histogramy měření provedených jednotlivými experimentátory. Z těchto výsledků je patrné, že předpoklad o náhodnosti kontaktního úhlu nebyl potvrzen a tudíž statický kontaktní úhel je vhodný pro popis smáčivosti povrchů. Z tohoto důvodu bude dále uváděna jen hodnota statického kontaktního úhlu.



Obr. 3.16 Měření kontaktního úhlu pPTFE vrstvy různými experimentátory

Statický kontaktní úhel vrstev nezávisí významnějším způsobem na tlaku v komoře ani na výkonu RF výboje (alespoň ne v rozsahu tlaků a výkonů použitých v této práci), jak ukazuje Obr. 3.17. Dalším možným experimentem by bylo ověření, zda na depozičních podmínkách závisejí advancing a receding kontaktní úhel.

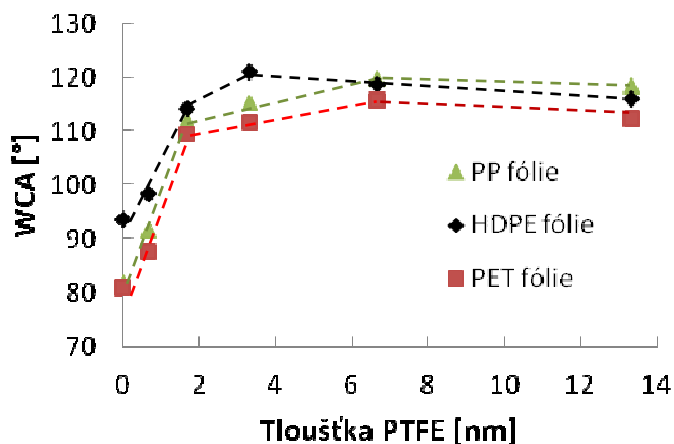


Obr. 3.17 Kontaktní úhel PTFE vrstev v závislosti na výkonu a tlaku

Ke změně kontaktního úhlu bychom museli významnějším způsobem změnit chemické složení nebo morfologii vrstvy, například depozicí v oblasti dohasínajícího plazmatu (AfterGlow) nebo přípravou vrstev s pomocí nanočástic. Tyto postupy byly rozebrány v úvodní kapitole a přípravou vrstev s nanočásticemi se budeme také dále zabývat. Ukazuje se, že změnou výkonu a změnou tlaku v rozsahu 5 Pa až 40 Pa při zachování stejné vzdálenosti substrátu od magnetronu (12 cm) dostáváme stále hladké vrstvy pPTFE s kontaktním úhlem v rozmezí 109°-115°, pokud byly deponovány na hladký substrát.

Vrstvy deponované na polymerní fólie měly mírně větší statický kontaktní úhel, dosahující až ke 120°. Důvodem je pravděpodobně větší drsnost povrchu fólie oproti používanému Si leštěnému substrátu.

K výrazné změně původního kontaktního úhlu PP fólie dochází už při depozici vrstvy pPTFE o tloušťce přibližně 2 nm. To je ve shodě s XPS měření na Obr. 3.18, kde bylo pozorováno, že i pro tloušťku vrstvy pPTFE 2 nm jsou ve spektru zastoupeny vazby CF_x , které jsou primárně příčinou hydrofobicity povrchu.



Obr. 3.18 Kontaktní úhly pPTFE vrstev deponovaných na polymerní fólie

Pro větší tloušťku vrstvy pPTFE (200 nm) zůstává kontaktní úhel kolem 119°, přesněji byla měření kontaktního úhlu provedena pro vrstvu deponovanou na PP fólii.

3.2.4 Stabilita vrstev

Pro aplikaci pPTFE vrstev je důležitá i časová stabilita jejich vlastností a odolnost vůči vodnému prostředí (např. například pro pokrytí skel hydrofobní vrstvou). Ohledně časové stálosti bylo zjištěno, že statický kontaktní úhel zůstává stabilní, po půl roce od depozice byl pro hladké vrstvy pPTFE měřen stále mezi 109°-115°.

Byla ověřena odolnost nadeponovaných vrstev vůči vodě a ethanolu. Jak vrstvy na Si substrátu, tak na Ti-Al-V substrátu po 1 dni ve vodě nebo ethanolu výrazněji nezměnily svoji tloušťku, tj. nerozpouštěly se. Měření pro Si substrát je uvedeno v Tab 3.7.

Po depozici [nm]	1 den ve vodě [nm]	1 den v ethanolu [nm]
49,1	50,9	50,8
42,5	42,7	44,9
45,2	45,3	46,5
223,6	224	

Tab. 3.7 Odolnost pPTFE vrstev vůči vodě a ethanolu (5 Pa, 100 W)

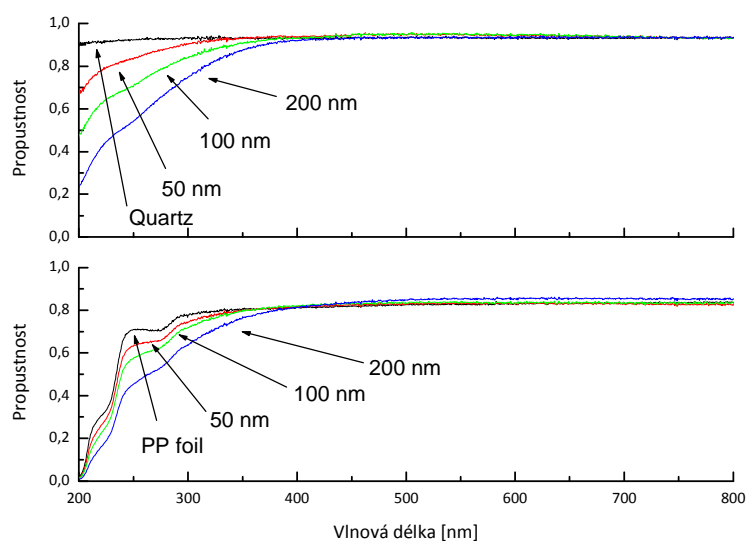
Vrstvy jsou ve vodném prostředí stabilní dlouhodobě, nezávisle na tlaku při depozici, viz Tab. 3.8:

Tlak při depozici [Pa]	Tloušťka po depozici [nm]	1 den ve vodě [nm]	3 dny ve vodě [nm]	7 dní ve vodě [nm]	15 dní ve vodě [nm]
5	108,5	111,8	111,8	114,0	114,2
10	71,1	70,0	72,6	73,2	72,9
20	61,8	60,3	62,0	62,8	63,1
40	50,4	51,0	53,3	52,5	52,9

Tab. 3.8 Dlouhodobá stabilita pPTFE vrstev ve vodě (5 Pa, 100 W)

3.2.5 UV-VIS

Měření UV-VIS ukázalo, že vrstva pPTFE absorbuje záření pro vlnové délky pod 400 nm. Depozice pPTFE vrstvy na polymerní fólie nicméně nezmění jejich propustnost pro záření ve viditelné oblasti, viz Obr. 3.19 dole. Fólie zůstávají transparentní pro všechny tloušťky pPTFE vrstvy (50 až 200 nm):



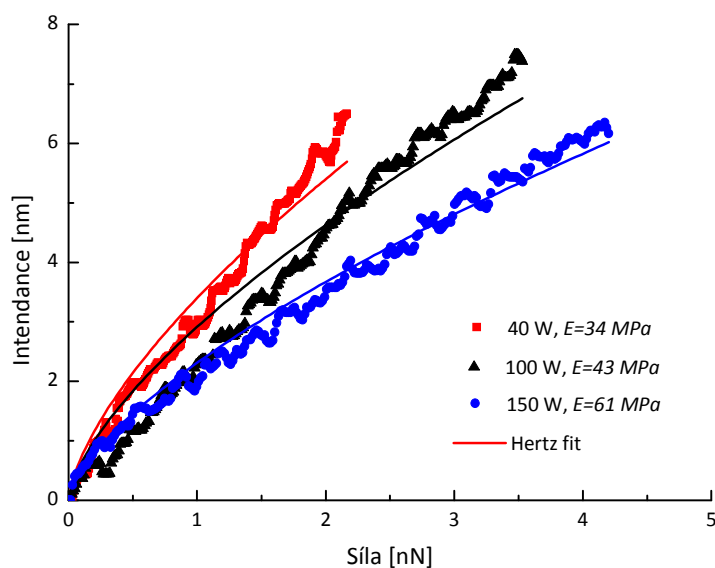
Obr. 3.19 UV-VIS spektra pPTFE vrstev nadeponovaných na křemenné sklo (nahore) a na PP folii (dole)

To je velmi důležitý výsledek pro možnou aplikaci pPTFE vrstev jako bariérových vrstev na potravinářské obalové fólie (snižujících jejich propustnost kyslíku), neboť chceme, aby po pokrytí bariérovou vrstvou zůstaly průhledné.

Tloušťka pPTFE vrstvy ovlivňuje propustnost vrstvy pouze v oblasti pod 400 nm vlnové délky.

3.2.6 Mechanické vlastnosti

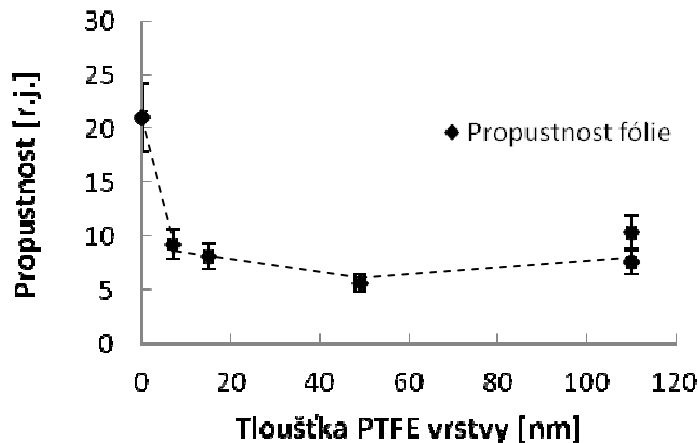
Pomocí přístroje Ntegra Prima (NT-MDT) byly nanoindentací změřeny Youngovy moduly deponovaných PTFE vrstev – na Obr. 3.20 vidíme, že Youngův modul roste s rostoucím výkonem. To je v dobré shodě s naším očekáváním, že s rostoucím výkonem budou vrstvy PTFE více zesíťované. Uvedme dva pravděpodobné důvody – zvyšuje se předpětí terče (Obr 3.4) a tím i energie iontů dopadajících na terč, které vyrážejí fragmenty PTFE. Ty pak dopadají na substrát s větší energií, čímž dochází k vyššímu zesíťování rostoucí vrstvy. Dalším důvodem je větší koncentrace nabitých částí v plazmatu při zvýšení výkonu, i větší koncentrace radikálů [44], které se zabudovávají do rostoucí vrstvy a následně vzájemně reagují, čímž vytvářejí složitější strukturu vrstvy.



Obr. 3.20 Měření Youngova modulu pPTFE vrstev

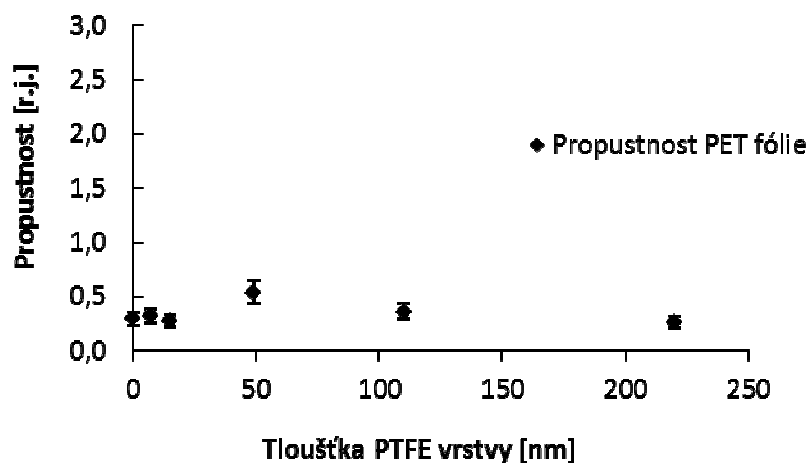
3.2.7 Bariérové vlastnosti

Vrstvy pPTFE byly deponované na polymerní fólie, které se používají v potravinářském průmyslu, s cílem snížit jejich propustnost vůči kyslíku. Výsledky měření propustnosti PP fólie viz Obr. 3.21:



Obr. 3.21 Propustnost PP fólie pokryté pPTFE vrstvou

Vidíme, že již vrstva o tloušťce přibližně 7 nm stačí k snížení propustnosti fólie o více než o polovinu, a bariérový efekt vrstvy pPTFE nezávisí příliš na její tloušťce. Propustnost PET fólie s vrstvou pPTFE viz Obr 3.22:

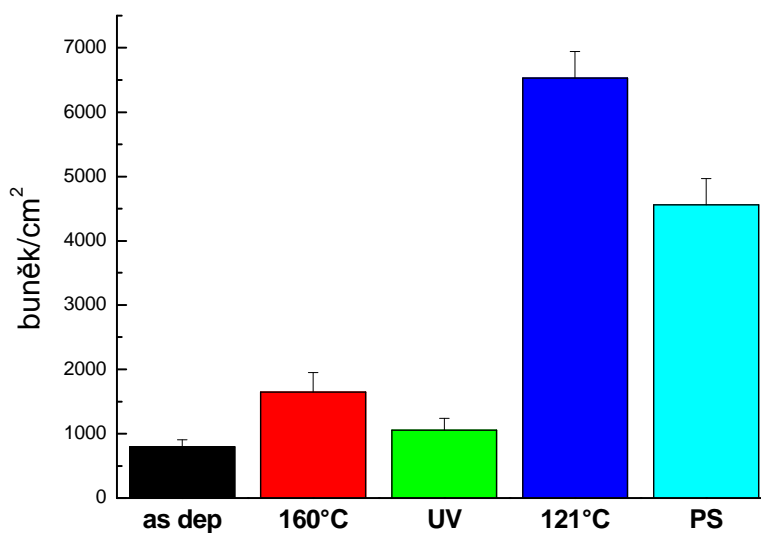


Obr. 3.22 Propustnost PET fólie pokryté pPTFE vrstvou

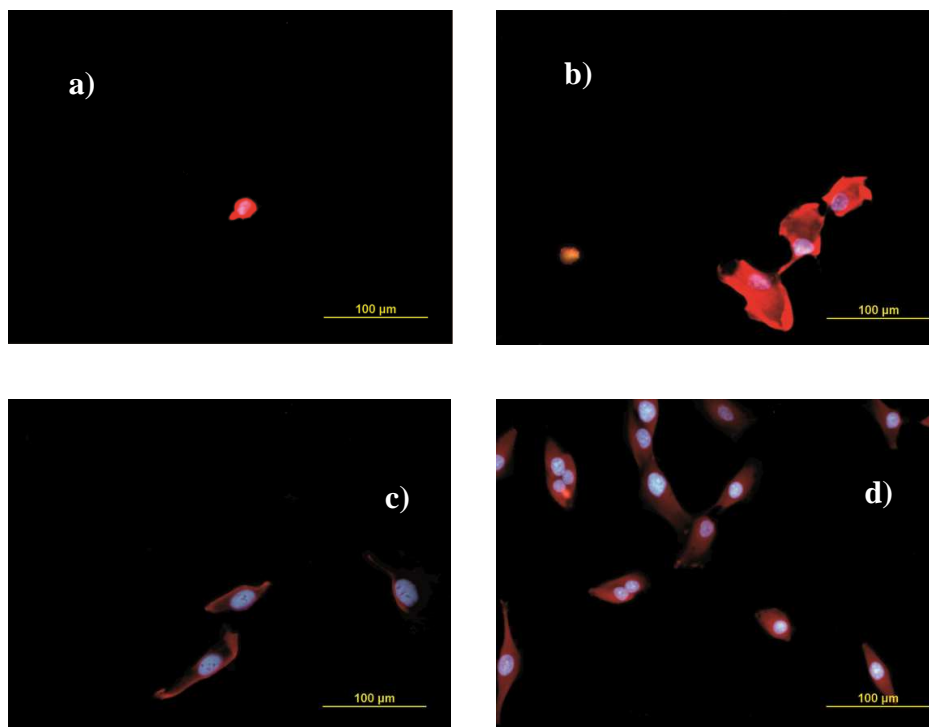
Jednotky na ose y jsou v obou grafech (Obr. 3.21 a 3.22) stejné, jsou vztažené k míře propustnosti fólie normované na jednotku její plochy a čas měření (přesněji $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h}$). Vrstva pPTFE je schopná snížit propustnost PP fólie z 21 na 6, zatímco propustnost PET fólie, která je sama o sobě nízká – přibližně 0,3, se depozicí pPTFE vrstvy nezmění. Další experimenty na tomto poli, zahrnující depozici pPTFE vrstev na PP, PET a HDPE fólie, či stabilitu a mechanickou odolnost vrstev, jsou plánovány.

3.2.8 Biotesty

Na vrstvách pPTFE byl studován růst buněk (MG63 osteoblast-like) a byla měřena odolnost vrstev vůči různým sterilizačním metodám. Ukazuje se, že buňky na pPTFE vrstvě rostou pomaleji než na polystyrenu, viz Obr. 3.23. Na tuto vlastnost nemá výraznější vliv sterilizace UV zářením nebo suchým teplem 160 °C. Po sterilizaci autoklávem (tj. vlhkých 121 °C) ale dochází k prudkému zvýšení růstu buněk, což vidíme i na mikrofotografiích buněk na Obr. 3.24.

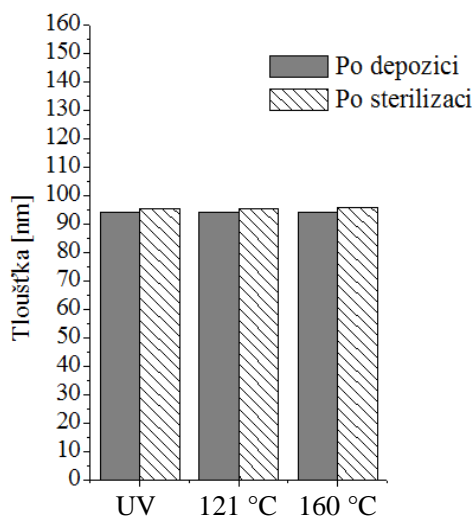


Obr. 3.23 Počet buněk na pPTFE vrstvách (sterilizovaných) po jednom dni



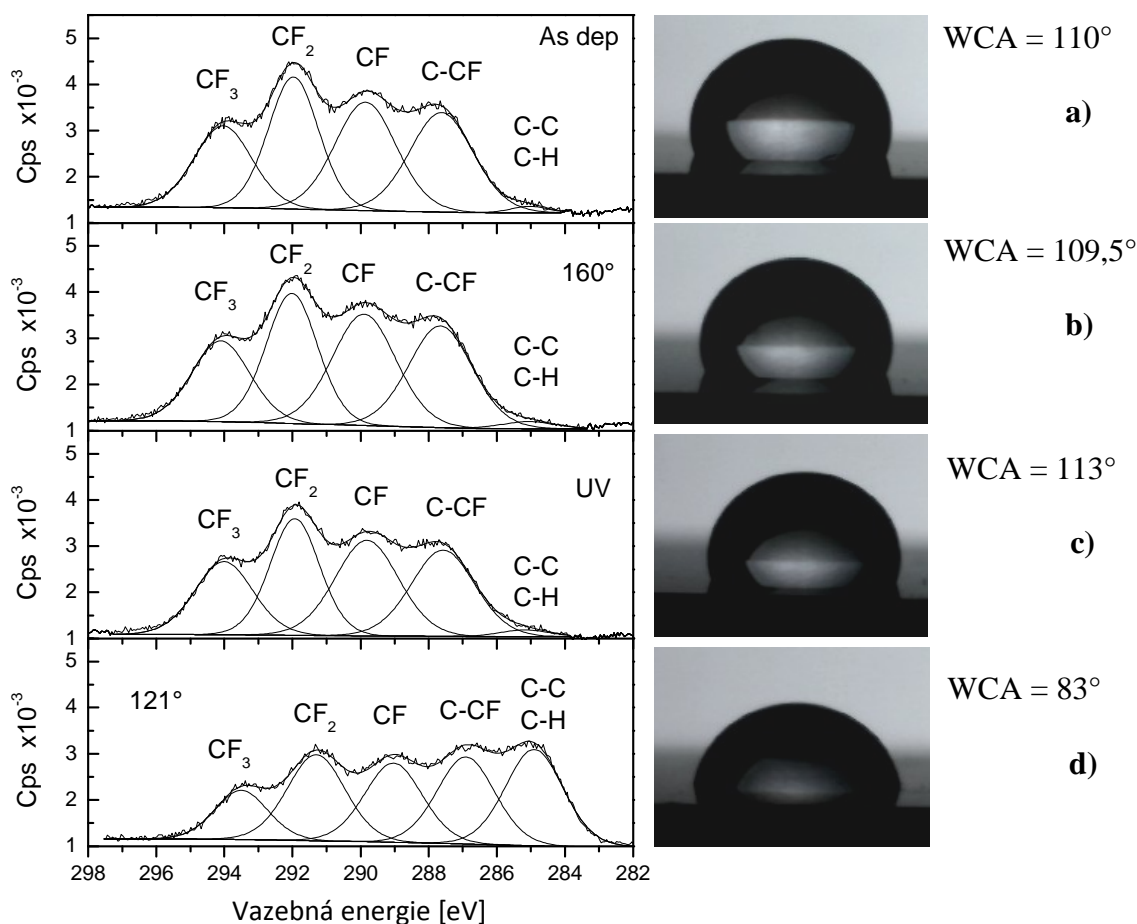
Obr. 3.24 Fotografie buněk na površích pPTFE: a) bez sterilizace a sterilizovaných vrstev: b) suchým teplem 160 °C c) UV zářením d) autoklávem 121 °C

Tato měření můžeme vysvětlit vlivem sterilizačních procedur na chemické složení povrchu vrstvy. Zatímco tloušťka pPTFE vrstvy zůstává přibližně stejná po všech sterilizačních procedurách (viz Obr 3.25), její chemické složení a tím i její kontaktní úhel se velmi mění právě po sterilizaci autoklávem, viz Obr 3.26.



Obr. 3.25 Tloušťka pPTFE vrstvy po sterilizaci různými metodami

Na Obr. 3.26 vidíme XPS spektra vysokého rozlišení pro C1s pík. V původní vrstvě je poměr atomů F/C přibližně 1,09 a tento poměr se výrazněji nemění sterilizací UV zářením nebo suchým teplem 160 °C (1,07 resp. 1,09). Výrazná změna chemického složení povrchu nastává po sterilizaci autoklávem, kdy poměr F/C na povrchu vrstvy klesá na 0,93 a poměr zastoupení kyslíku vzrůstá z 1 % na 5 %. Na povrchu vrstvy dochází k nárůstu podílu C-C vazeb s vazebnou energií 285 eV na úkor vazeb obsahujících fluor (-CF na 287.4 eV, C-F na 290 eV, CF₂ na 292 eV, CF₃ na 294.1 eV). Tyto změny jsou příčinou poklesu kontaktního úhlu z původních přibližně 110° na 83°, což je hodnota blízká hodnotě pozorované pro uhlovodíkové vrstvy.



Obr. 3.26 Chemická struktura a kontaktní úhel původní (As dep) a sterilizovaných vrstev: b) suchým teplem 160 °C c) UV zářením d) autoklávem 121 °C

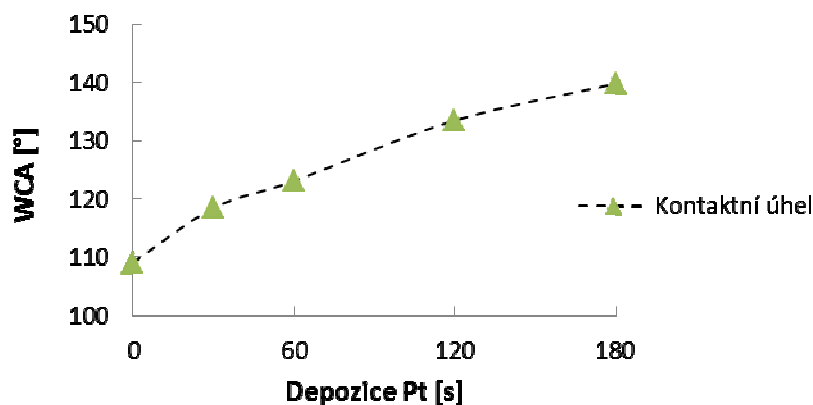
Pokusme se nyní blíže podívat na důvody, díky kterým dochází ke změně chemického složení povrchu pPTFE vrstvy právě po sterilizaci autoklávem, a nikoli ostatními sterilizačními metodami. Po sterilizaci autoklávem došlo k poklesu F/C poměru a vzrůstu obsahu C-C vazeb na povrchu pPTFE vrstvy. Jelikož se nezměnila tloušťka vrstvy (viz Obr. 3.25), můžeme říci, že se chybějící fluor musel nějakým způsobem nahradit. Byla provedena XPS měření, která ukazují, že ve vrstvě po sterilizaci autoklávem vzrostl obsah kyslíku z přibližně 1 % na 5 %. Sterilizace probíhá v prostředí vodní páry, která je zodpovědná za změnu chemického složení vrstvy - při sterilizaci suchým teplem se chemické složení vrstvy nemění. Můžeme se domnívat, že za úbytek fluoru ve vrstvě je zodpovědné uvolňování fragmentů HF, neboť k uvolňování fragmentů obsahujících uhlík nedocházelo (tloušťka vrstev zůstala zachována). Působením molekuly vody na fluorouhlíkový řetězec za zvýšené teploty je přerušena C-F vazba na povrchu, zformuje se molekula HF a do struktury plazmového polymeru se naváže kyslík.

3.3 Kompozitní vrstvy pPTFE s nanočásticemi

V této kapitole budou prezentovány výsledky charakterizace kompozitních vrstev pPTFE s nanočásticemi z různých materiálů – kovovými (Pt, Cu, Al) i polymerními (C:H, nylon). V první části se podíváme na to, jak různá velikost nanočástic a různý čas jejich depozice ovlivňují výslednou smáčivost kompozitní vrstvy a její morfologii. V druhé části budou prezentovány výsledky charakterizace připravených kompozitních vrstev C:H + Ti + pPTFE na substrátu TiAlV, včetně provedených biotestů.

3.3.1 Depozice nanočástic ke kontrole smáčivosti vrstev

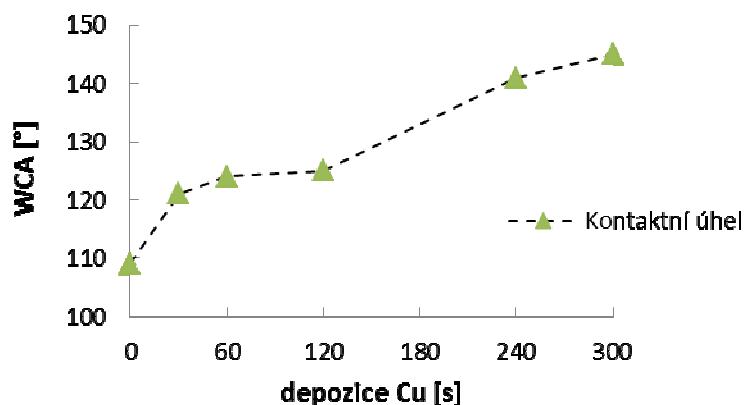
První z připravených kompozitních vrstev byly vrstvy s podkladovou vrstvou nanočástic platiny (o střední velikosti přibližně 4 nm) s následnou depozicí překryvové vrstvy pPTFE o tloušťce přibližně 40 nm, která byla deponovaná za 5 Pa a 100 W. Se zvyšováním depozičního času nanočástic Pt roste kontaktní úhel nadeponovaných vrstev, viz Obr 3.27. V grafu není vynesena chyba měření kontaktního úhlu, která se pohybuje kolem 2°, neboť nás zajímá spíše trend závislosti. Růst kontaktního úhlu je způsoben zvyšující se drsností povrchu při větším depozičním čase nanočástic, jak bude ukázáno dále.



Obr. 3.27 Kontaktní úhel kompozitních vrstev

Pt (podmínky depozice 0,2 A a 100 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Podobné chování vykazují vrstvy s Cu nanočásticemi (o střední velikosti přibližně 6 nm), kde se v závislosti na depozičním čase nanočástic kontaktní úhel vrstev pohybuje v rozmezí od 121° do 145°.



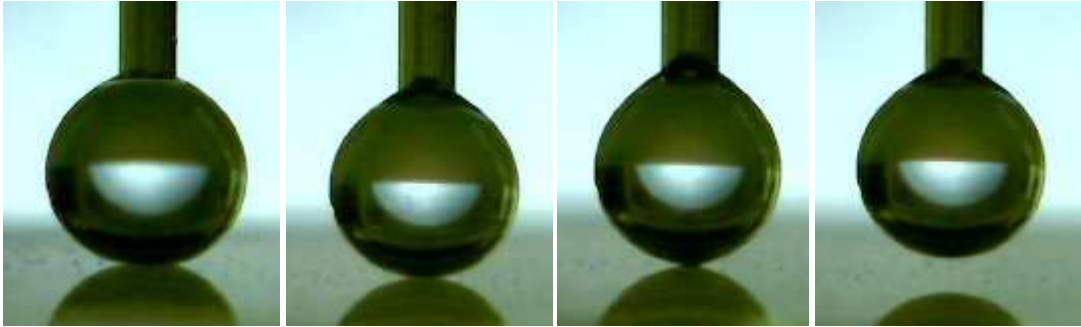
Obr. 3.28 Kontaktní úhel kompozitních vrstev Cu (podmínky depozice 0,2 A a 25 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Vrstvy s podkladovou vrstvou větších hliníkových nanočástic měly kontaktní úhel až 160°, jak je vidět v Tab. 3.9.

Střední velikost Al nanočástic	Tloušťka pPTFE vrstvy	Kontaktní úhel
30 nm	80 nm	151,8°
55 nm	80 nm	160,6°

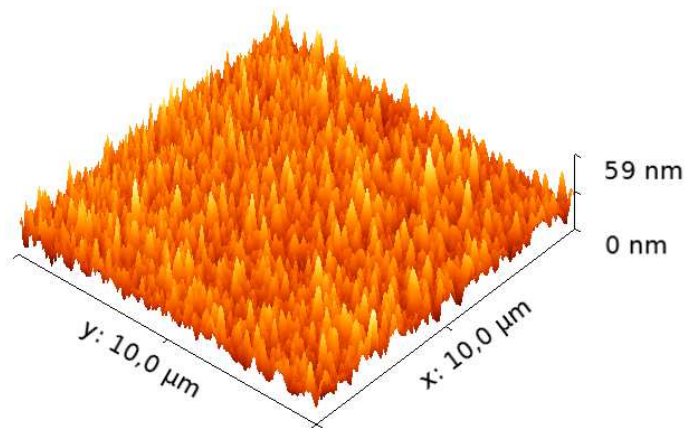
Tab. 3.9 Kontaktní úhly vrstev Al (0,4 A a 25 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Pro velikost polymerních nanočástic 120 nm (na bázi nylonu) a jejich následných překrytím pPTFE vrstvou o tloušťce 120 nm jsme připravili super-hydrofobní vrstvu, viz Obr. 3.29 a Video1 v příloze.



Obr. 3.29 Měření kontaktního úhlu SHF vrstvy – kapka k povrchu nepřílně

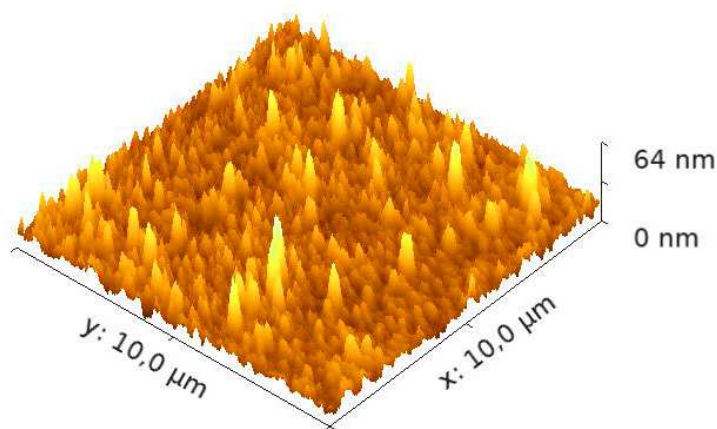
Jak ukazují AFM scany, kontaktní úhel závisí na drsnosti vrstev, která se zvyšuje se zvyšujícím se depozičním časem nanočástic. Pro vrstvy s Pt nanočásticemi se RMS drsnost povrchu zvyšuje od 4 nm (pro 30 s depozici) do 5 nm (pro 180 s depozici). Můžeme říci, že pro počáteční stádium depozice nanočástic každá nanočástice přispívá ke zvýšení drsnosti vrstvy celým objemem, po vytvoření alespoň monovrstvy nanočástic je další příspěvek k drsnosti vrstvy menší. Ukázku takové kompozitní vrstvy viz AFM scan na Obr. 3.30, kde je nanočástic více než monovrstva.



Obr. 3.30 AFM scan vrstvy Pt (180 s) + pPTFE

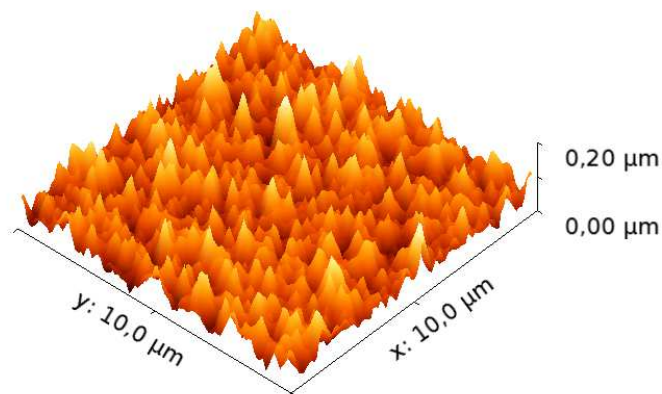
Příklad kompozitní vrstvy s Cu nanočásticemi viz AFM scan na Obr. 3.31, RMS drsnost vrstvy byla přibližně 6 nm. Překryvová vrstva pPTFE o tloušťce přibližně 40 nm byla deponována za tlaku 5 Pa a výkonu 100 W. Pro vrstvy s Cu nanočásticemi se RMS drsnost vrstev pohybovala od 2 nm (pro 30 s depozici) do 6 nm (pro 300 s depozici). Na tomto místě je užitečné poznamenat, že statistická

chyba v určení RMS je přibližně 15 %, takže místo absolutních hodnot nás zde zajímá spíše trend závislosti.



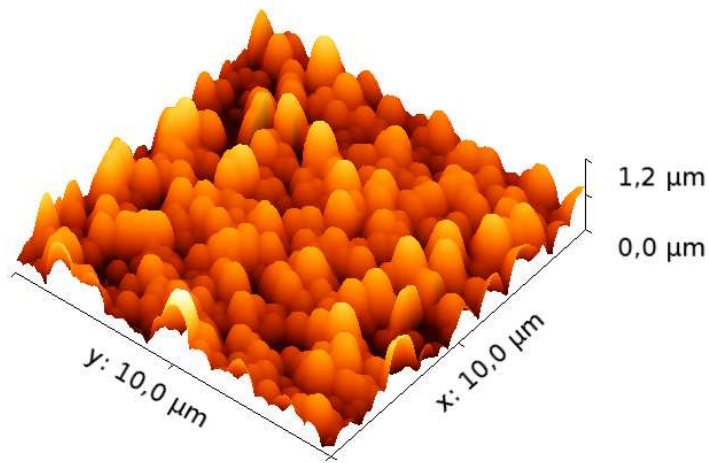
Obr. 3.31 AFM scan vrstvy Cu (300s) + pPTFE

Drsnosti vrstev s hliníkovými nanočásticemi se pohybovaly v rozmezí RMS 25 až 30 nm. AFM scan vrstvy s nanočásticemi o střední velikosti 30 nm a 80 nm překryvovou vrstvou pPTFE deponovanou za 100 W a 5Pa je uveden na Obr. 3.32:



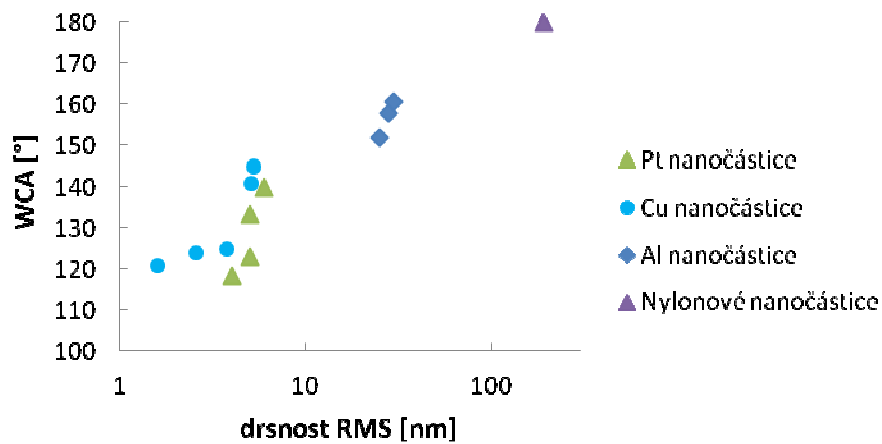
Obr. 3.32 AFM scan kompozitní vrstvy Al + pPTFE

AFM scan povrchu připravené super-hydrofobní vrstvy s nylonovými nanočásticemi o střední velikosti přibližně 120 nm viz Obr 3.33, drsnost měřená v místě scanu $RMS = (190 \pm 30) \text{ nm}$ je dostatečná pro super-hydrofobní charakter vrstvy.



Obr. 3.33 AFM scan připravené super-hydrofobní vrstvy nylonových nanočástic + pPTFE

Souhrnný graf závislosti kontaktního úhlu na drsnosti námi připravených kompozitních vrstev s nanočásticemi je uveden na Obr. 3.34.



Obr. 3.34 Závislost kontaktního úhlu na drsnosti připravených nano-kompozitních vrstev

Zajímavým experimentem bylo měření kontaktního úhlu vrstev v závislosti na tloušťce překryvové vrstvy pPTFE. Výsledky v Tabulce 3.10 ukazují, že s rostoucí tloušťkou pPTFE vrstvy kontaktní úhel klesá. Důvodem je, že při delší depozici překryvové vrstvy klesá drsnost povrchu – útvary na povrchu se „zahladí“.

Depoziční čas Cu nanočástic	Tloušťka pPTFE vrstvy	Kontaktní úhel	RMS drsnost
4 minuty	10 nm	150°	7,1 nm
4 minuty	20 nm	143°	5,2 nm
4 minuty	40 nm	141°	5,3 nm
4 minuty	80 nm	134°	4,5 nm

Tab. 3.10 Kontaktní úhel kompozitních vrstev

Cu (podmínky depozice 0,2 A a 25 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Vidíme, že je potvrzen obecný trend růstu kontaktního úhlu vrstev s rostoucí povrchovou drsností. Na tomto místě je nutné zdůraznit, že depoziční podmínky a tudíž i výsledné chemické složení překryvové pPTFE vrstvy byly ve všech zmiňovaných experimentech totožné a tudíž je možné vyloučit vliv chemického složení na smáčivost, která je tedy dána výlučně nanodrsností povrchu. Druhým důležitým faktem je, že se podařilo prokázat možnost přípravy super-hydrofobních vrstev s využitím nanočástic jako podkladové vrstvy. Tento způsob přípravy má několik zásadních výhod:

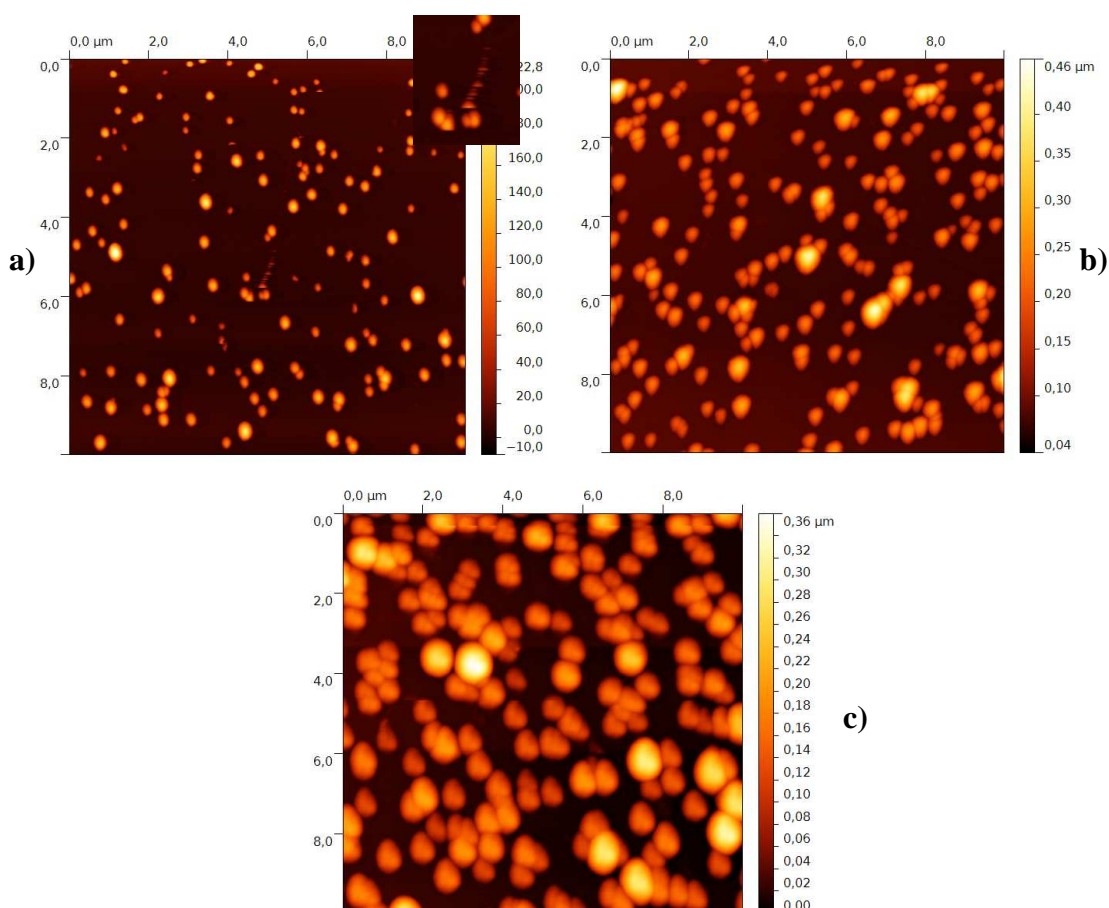
- Tato metoda přípravy super-hydrofobních vrstev nezávisí na podkladovém materiálu.
- Doba potřebná pro přípravu super-hydrofobních vrstev je výrazně kratší ve srovnání s dalšími technikami zmiňovanými v úvodu. Vzhledem k tomu, že jak depozice nanočástic, tak i překryvové pPTFE vrstvy probíhá ve vakuu, tento proces je vhodný pro in-line produkci super-hydrofobních vrstev, čímž by bylo možné dosáhnout i dalšího snížení celkového depozičního času.
- Na rozdíl od postupu založeného přímo na depozici pPTFE nanočástic [31], přítomnost překryvové vrstvy výrazně zvyšuje odolnost vrstev.

Další experimenty se plánují pro depozici vrstev s C:H i nylonovými nanočásticemi pro stanovení rozsahu depozičních podmínek vedoucích k přípravě super-hydrofobních vrstev. Důležitou otázkou je také stabilita těchto vrstev, především zda a do jaké míry dochází ke stárnutí a změně kontaktního úhlu s časem.

3.3.2 Depozice kompozitních vrstev s bioaplikačními vlastnostmi (C:H + Ti + pPTFE na TiAlV substrát)

Na závěr bude uveden jeden příklad využití nanočástic v kombinaci s pPTFE vrstvou pro studium vlivu drsnosti na růst buněk. V tomto případě byly využity C:H částice připravované postupem popsaném v práci [33,35].

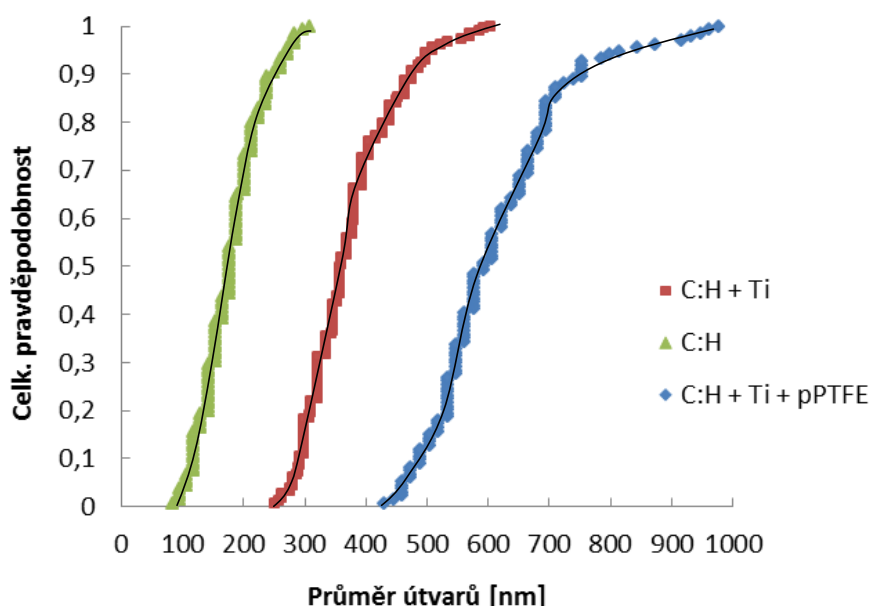
Po depozici C:H nanočástic (za podmínek 120 W a 160 Pa) na TiAlV substrát musely být částice ukotveny překryvovou vrstvou – byl zvolen Ti – neboť přilnutí nanočástic k povrchu nebylo dostatečné. To můžeme vidět z měření AFM – hrot AFM s nanočásticemi během měření pohybuje a mění je (viz detail rozmazání z prostřední části scanu na Obr 3.35 a)). Dále byla kompozitní vrstva překryta vrstvou pPTFE tloušťky 100 nm, deponovanou za výkonu 100 W a tlaku 5 Pa, aby bylo zajištěno požadované chemické složení povrchu pro biologické testy.



Obr. 3.35 AFM scany vrstev na TiAlV substrátu: a) C:H nanočástice (s detailem z prostřední části grafu) b) C:H + Ti c) C:H + Ti + pPTFE

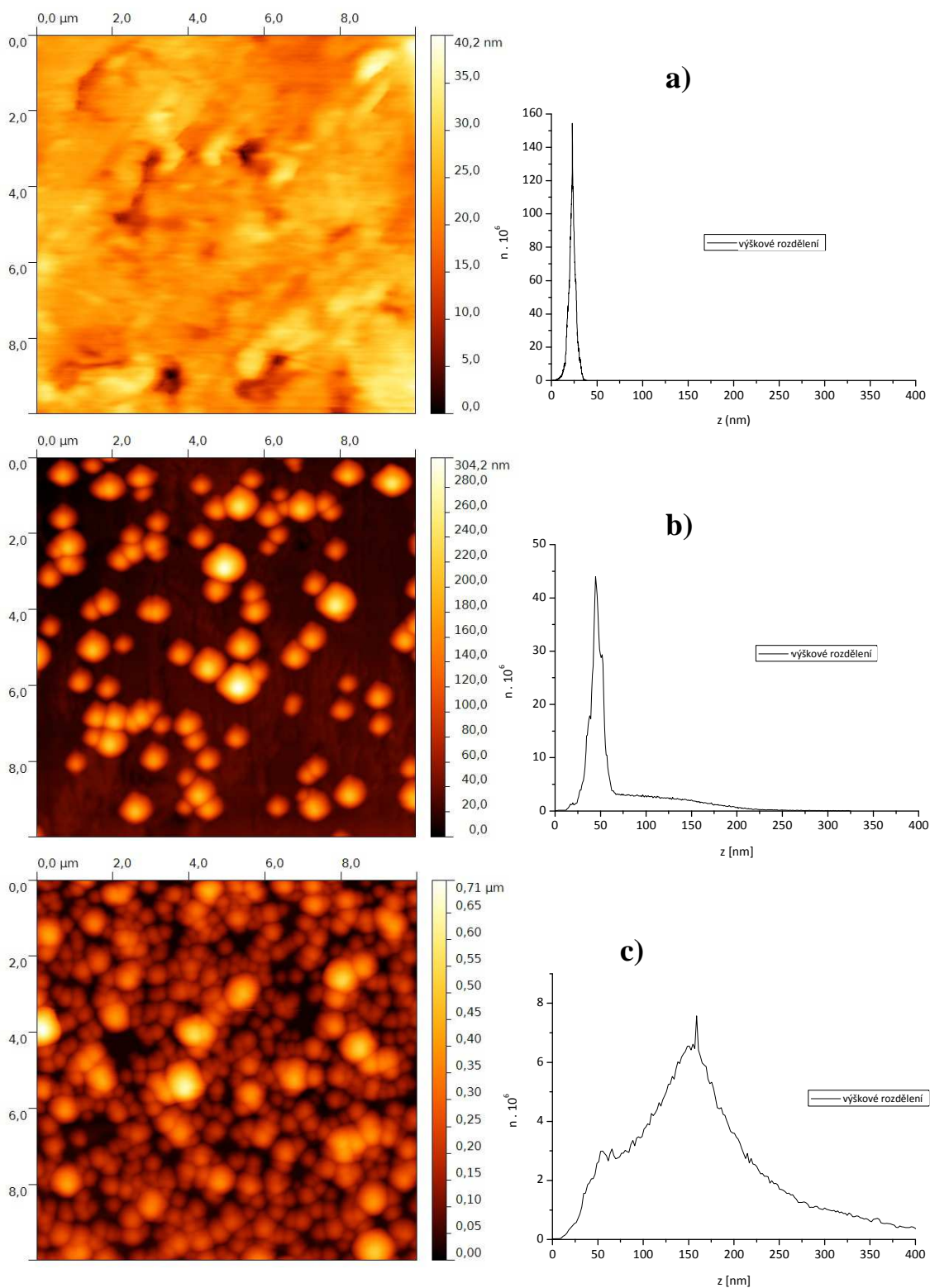
Ze scanů AFM na Obr 3.35 bylo určeno rozdělení velikostí deponovaných C:H nanočástic a útvarů, které vznikly na povrchu jejich překrytím vrstvou Ti, respektive Ti + pPTFE. Vidíme, jak se překryvovými vrstvami Ti a pPTFE útvary na povrchu zvětšují. Změřené velikosti byly vyneseny do distribučních funkcí na Obr. 3.36.

Střední hodnota velikosti je pro C:H nanočástice 181 nm, pro C:H nanočástice překryté Ti vrstvou 375 nm, a pro C:H + Ti + pPTFE vrstvu 618 nm. Odlišný tvar distribuční funkce pro kompozitní vrstvu s pPTFE můžeme vysvětlit tím, že se útvary svým dalším zvětšením začaly shlukovat a při měření bylo obtížné určit, kde jsou jednotlivé hranice útvarů. Zvětšení útvarů řádově odpovídá tloušťce vrstvy pPTFE, která byla 100 nm.



Obr. 3.36 Distribuční funkce velikosti C:H nanočástic a útvarů vzniklých překryvovými vrstvami

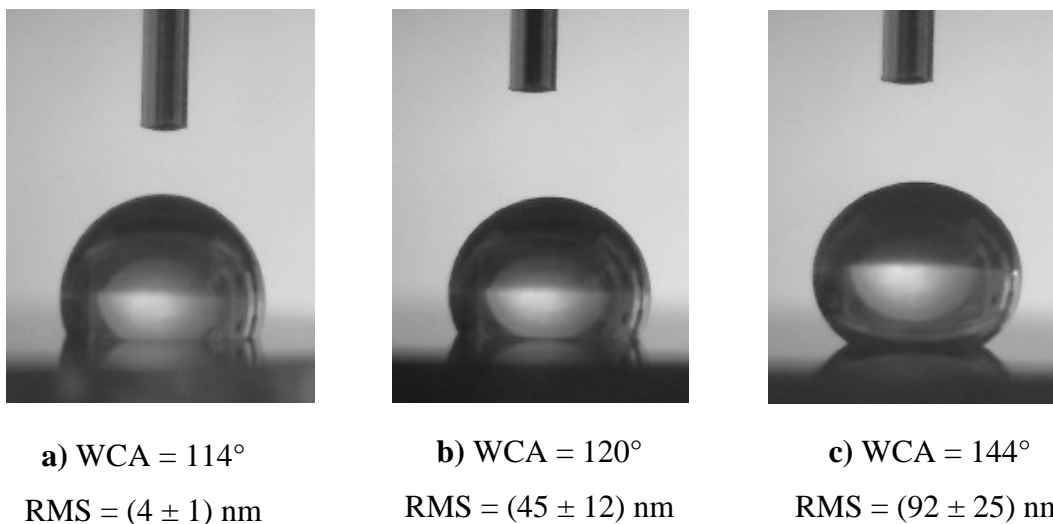
AFM scany výsledných kompozitních vrstev s různým depozičním časem C:H nanočástic jsou uvedeny na Obr. 3.37. Společně se scany je v pravé části uvedeno jejich výškové rozdělení. Vidíme, že při malém depozičním čase nanočástic je v rozdělení ostrý pík pro malé výšky, tj. pro místa, kde je hladká vrstva pPTFE. Při zvyšování depozičního času nanočástic roste pravá část rozdělení (příslušná větším výškám) a nakonec dojde k tomu, že se útvary na povrchu shlukují a překrývají a počáteční pík hladké vrstvy pPTFE vymizí. Rozdělení výšek se pak posouvá doprava se zvyšujícím se depozičním časem nanočástic C:H.



Obr. 3.37 AFM scany vrstev C:H nanočástic + Ti + pPTFE (vlevo) + jejich výškové rozdělení (vpravo) pro různé časy depozice C:H nanočástic:

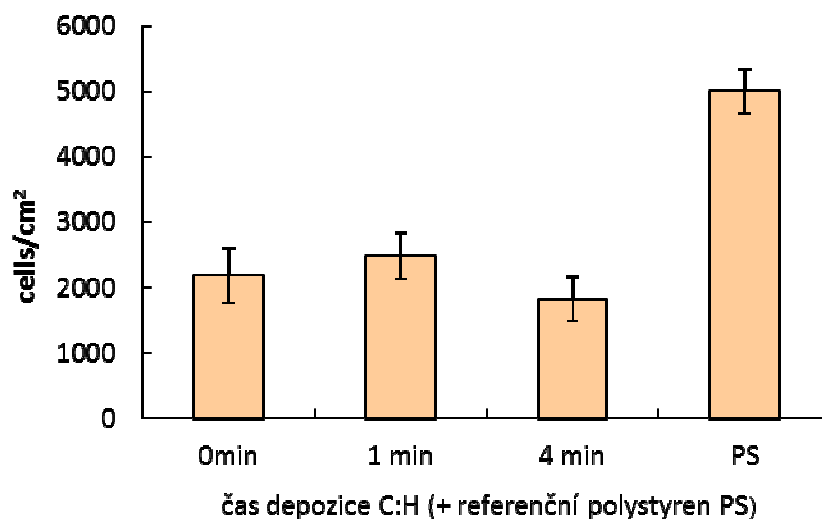
a) bez C:H b) 1 min c) 4 min

Se zvyšujícím se depozičním časem C:H nanočástic roste drsnost povrchu až na RMS kolem 90 nm a statický kontaktní úhel vrstev vzrůstá až na 144°, viz Obr 3.38.

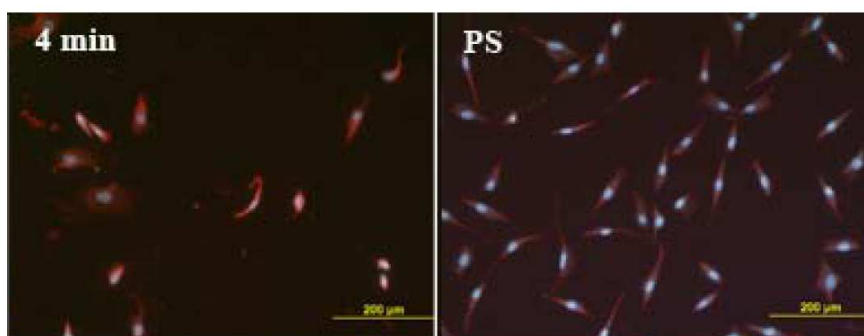


Obr. 3.38 Kontaktní úhly a RMS drsnosti C:H + Ti + pPTFE vrstev pro různé časy depozice C:H nanočástic: a) bez C:H b) 1 min c) 4 min

Na kompozitních vrstvách C:H + Ti + pPTFE byly provedeny biologické testy, s účelem vyšetřit závislost růstu buněk na drsnosti vrstev. Výsledky (viz Obr. 3.39 a Obr. 3.40) ale nejsou příliš průkazné, závislost na drsnosti vrstev je malá a buňky na PTFE povrchu ve všech případech rostou méně než na referenčním polystyrenu, což odpovídá výsledkům v kapitole 3.2.



Obr. 3.39 Růst buněk na kompozitních vrstvách C:H + Ti + pPTFE s různým depozičním časem C:H nanočástic (po 1. dni růstu)



Obr. 3.40 Růst buněk na vrstvě se 4min depozicí C:H nanočástic (+ Ti + pPTFE) a referenčním polystyrenu - po 1.

Je zřejmé, že pPTFE povrch buňkám nevyhovuje a nerostou na něm, což potvrzuje předešlé výsledky v literatuře [3].

4 Závěr

V rámci této diplomové práce byly metodou magnetronového naprašování PTFE terče připraveny hydrofobní tenké vrstvy plazmového polymeru pPTFE. Byl studován vliv depozičních podmínek, hlavně vzdálenosti substrátu od magnetronu, tlaku pracovního plynu a výkonu dodaného do systému, na vlastnosti deponovaných CF_x vrstev – na jejich chemické složení, morfologii, smáčivost, bariérové a optické vlastnosti, stabilitu i možnost jejich bioaplikace. Byla změřena depoziční rychlost pPTFE vrstev i předpětí na rozprašovaném terči, které proces depozice ovlivňuje.

Ukazuje se, že vlastnosti deponovaných pPTFE vrstev jsou dobře reprodukovatelné, a souhlasí s aktuálními publikacemi v oboru. Chemické složení vrstev nezávisí na materiálu substrátu ani na drsnosti jeho povrchu, deponované vrstvy jsou v použitém rozsahu tlaků (5 až 40 Pa) a vzdálenost 12 cm od magnetronu hladké a již pro tloušťku kolem 2 nm mění původní kontaktní úhel substrátu na hodnoty mezi 109° - 120° podle drsnosti původního substrátu. S rostoucím výkonem RF napětí zapalujícího výboj nad magnetronem se zvyšuje Youngův modul pružnosti deponovaných vrstev.

Vrstvy pPTFE jsou pro vlnové délky nad 400 nm transparentní a při depozici na potravinářské fólie snižují jejich propustnost vůči kyslíku až na třetinu. V této oblasti bariérových vlastností vrstev plazmových polymerů se plánují další měření, v rámci grantů COST FA0904 a COST CZ LD11032.

Byla testována stabilita pPTFE vrstev, ukazuje se, že vrstvy jsou nerozpustné ve vodném prostředí i v ethanolu. Biologické testy ukazují, že buňky na površích pPTFE rostou méně než na referenčním polystyrenu, a na tuto vlastnost nemá vliv sterilizace UV zářením nebo suchým teplem při 160°C , ale po sterilizaci autoklávem se růst buněk na vrstvě prudce zvyšuje. Tyto výsledky jsou velmi důležité pro možné bioaplikace pPTFE vrstev.

Dále byly připraveny kompozitní vrstvy pPTFE s nanočásticemi z různých materiálů – kovovými (Al, Cu, Pt) i polymerními (C:H, nylon). Různou velikostí těchto nanočástic a jejich depozičním časem můžeme kontrolovat drsnost povrchu, následným překrytím vrstvou pPTFE nezávisle na drsnosti jeho chemické složení. To nám umožňuje definovaně měnit hydrofobicitu vrstev, v rozsahu od původních cca 110° až do super-hydrofobních vrstev s kontaktním úhlem přes 160° .

Depozice vrstev s nanočásticemi pro kontrolu hydrofobicity povrchu je v oblasti plazmových polymerů aktuální, viz publikace [32,33]. V rámci této práce byly připraveny kompozitní super-hydrofobní vrstvy z polymerních nylonových nanočástic překrytých vrstvou pPTFE. Společně s dalšími původními měřeními zahrnujícími stabilitu pPTFE vrstev, jejich bariérové vlastnosti a možnosti bioaplikace se připravuje publikace výsledků této diplomové práce v odborném impaktovaném časopise.

Seznam použité literatury

- [1] H. Biederman, et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **218** (1997) 44-49.
- [2] H. Biederman, Y. Osada, *Plasma Polymerisation Processes*, Elsevier, Amsterdam (1992), 210p.
- [3] H. Biederman (editor), *Plasma Polymer Films*, World Scientific Publishing Company, London (2004), 392p.
- [4] D. Hegemann, *Thin Solid Films* **515** (2006) 2173-2178.
- [5] R. G. Pierce, et al., *Plasma Chem. Plasma Process.* **29** (2009) 1-11.
- [6] R. Lamendola, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** (1992) 256-262.
- [7] M. S. Silverstein, et al., *Polymer engineering and science* **36** (1996) 2542-2549.
- [8] S. Agraharam, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999) 3265-3271.
- [9] A. Harsch, et al., *Journal of Neuroscience Methods* **98** (2000) 135-144.
- [10] A. Choukourov, et al., *Journal of Applied Polymer Science* **92** (2004) 979-990.
- [11] F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, *Plasma Process. Polym.* **5** (2008), 44-57.
- [12] L. Denis, et al., *Plasma Process. Polym.* **6** (2009) 199-208.
- [13] M. White, *Thin Solid Films*, **18** (1973) 157-172.
- [14] G. A. Hishmeh, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (1996) 1330-1338.
- [15] H. Biederman, *Vacuum* **59** (2000) 594-599.
- [16] I. Kholodkov, et al., *Vacuum* **70** (2003) 505-509.
- [17] H. Biederman, et al., *Surface and Coatings Technology* **174-175** (2003) 27-32.
- [18] O. Kylián, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 1-4.
- [19] O. Kylián, et al., *Surface and Coatings Technology* **205** (2011) 558-561.
- [20] P.K. Chu, et al., *Materials Science and Engineering R* **36** (2002) 143-206.
- [21] O. Kylián, et al., *Thin Solid Films* **519** (2011) 6426-6431.
- [22] A. Millela, et al., *Plasma Process. Polym.* **6** (2009) 460-466.
- [23] F. Intraruovo, et al., *Chem. Vap. Deposition* **15** (2009) 95-100.
- [24] M. Drábik, et al., *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 544-551.
- [25] V. Stelmashuk, et al., *Vacuum* **77** (2005) 131-137.
- [26] S. Iwamori, K. Noda, *Materials Letters* **66** (2012) 349-352.
- [27] T. Nishino, et al., *Langmuir* **15** (1999) 4321.
- [28] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28** (1936) 988.
- [29] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 546.

- [30] R. Di Mundo, et al., *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 212-223.
- [31] M. Drábik, et al., *Plasma Process. Polym.* (2012), DOI: 10.1002/ppap.201100147
- [32] O. Kylián, et al., *Plasma Process. Polym.* **9** (2012) 180-187.
- [33] P. Solař, et al., *Surface and Coatings Technology* (2012), DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.005
- [34] H. Haberland, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 2925.
- [35] P. Solař, et al., *Surface & Coatings Technology* **205** (2011) 42-47.
- [36] H. Fujiwara: *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex (2007), 369p.
- [37] A. Choukourov, et al., *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 445–458.
- [38] M. Drábik: *Preparation of Nanocomposites TiO₂ / Plasma Polymer and Study of Their Properties*, Doktorská práce, MFF UK Praha (2010).
- [39] V. Stelmashuk, et al., *Vacuum* **77** (2005) 131-137.
- [40] H. Biederman, et al., *Thin Solid Films* **392** (2001) 208-213.
- [41] M. Strobel, Ch. S. Lyons, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 8–13.
- [42] R. Di Mundo, F. Palumbo, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 14–18.
- [43] M. Müller, Ch. Oehr, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 19–24.
- [44] M. Petr, *Hmotnostní spektrometrie chemicky aktivního plazmatu*, Bakalářská práce, MFF UK Praha (2010), 35p.

Seznam tabulek

Model	I	II	III
1	G	G	G
2	G	G	S
3	G	S	S
4	S	S	S

Tab. 1.1 Model plazmové polymerace, podle [2]:

I – iniciace, II – propagace, III – terminace, G – plynná fáze, S – substrát

x [cm]	0,5	1	1,5	2	2,5	2,9	3,5	3,8
t [nm]	49,1	49,5	49,8	50,4	50	49,1	47,7	46,9

Tab. 3.1 Tloušťka vrstvy pPTFE v závislosti na místě měření na substrátu

(tlak 5 Pa, RF příkon 100 W, depoziční čas 2,5 min)

Výkon [W]	CF ₃ [%]	CF ₂ [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
100	18	28	29	25	0,6	53	45	1,17
80	20	28	28	25	0,1	56	44	1,28
60	21	28	29	23	0,2	57	42	1,37
40	21	30	27	22	0,3	59	41	1,42

Tab. 3.2 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku

a prvků F a C ve vrstvě pPTFE v závislosti na výkonu

Tlak [Pa]	CF ₃ [%]	CF ₂ [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
5	21	28	28	22	0,3	58	42	1,38
10	20	32	28	20	0,5	59	41	1,44
20	23	31	28	18	0,0	60	39	1,54
40	24	34	25	18	0,0	63	37	1,70

Tab. 3.3 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku

a prvků F a C ve vrstvě pPTFE v závislosti na tlaku

Depozice podložních C:H nanočástic [min]	CF₃ [%]	CF₂ [%]	CF [%]	C-CF [%]	C-C [%]	F [%]	C [%]	F/C
0	18	24	26	26	6	55	43	1,27
8	17	27	27	25	5	56	44	1,28

Tab. 3.4 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F, C ve vrstvě pPTFE na Ti podkladu v závislosti na čase depozice podložních C:H nanočástic

Tloušťka vrstvy pPTFE [nm]	CF₃ [%]	CF₂ [%]	CF [%]	C-O, C-CF [%]	C-C, C-H [%]	F [%]	C [%]	O [%]	F/C
0	0	0	0	16	83	0	87	12	0
2	4	12	13	25	46	41	55	3	0,74
5	10	20	18	24	28	51	46	3	1,09
10	16	28	21	21	14	53	45	1	1,16
20	19	32	23	22	4	55	44	1	1,26

Tab. 3.5 Zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku a prvků F, C, O ve vrstvě pPTFE na PP fólii v závislosti na tloušťce vrstvy

Čas, po který byly vzorky po depozici ponechány v depoziční komoře	CF₃	CF₂	CF	C- CF	C-C, C-H
0 min	18	28	29	24	0,67
30 min	18	28	29	25	0,67
24 h	20	25	29	25	0,74

Tab. 3.6 Procentuální zastoupení skupin uhlíku ve vzorcích s čekáním ve vakuu po depozici

Po depozici [nm]	1 den ve vodě [nm]	1 den v ethanolu [nm]
49,1	50,9	50,8
42,5	42,7	44,9
45,2	45,3	46,5
223,6	224	

Tab. 3.7 Odolnost pPTFE vrstev vůči vodě a ethanolu (5 Pa, 100 W)

Tlak při depozici [Pa]	Tloušťka po depozici [nm]	1 den ve vodě [nm]	3 dny ve vodě [nm]	7 dní ve vodě [nm]	15 dní ve vodě [nm]
5	108,5	111,8	111,8	114,0	114,2
10	71,1	70,0	72,6	73,2	72,9
20	61,8	60,3	62,0	62,8	63,1
40	50,4	51,0	53,3	52,5	52,9

Tab. 3.8 Dlouhodobá stabilita pPTFE vrstev ve vodě (5 Pa, 100 W)

Střední velikost Al nanočástic	Tloušťka pPTFE vrstvy	Kontaktní úhel
30 nm	80 nm	151,8°
55 nm	80 nm	160,6°

Tab. 3.9 Kontaktní úhly vrstev Al (0,4 A a 25 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Depoziční čas Cu nanočástic [min]	Tloušťka pPTFE vrstvy	Kontaktní úhel
4 minuty	10 nm	150°
4 minuty	20 nm	143°
4 minuty	40 nm	141°
4 minuty	80 nm	134°

Tab. 3.10 Kontaktní úhel kompozitních vrstev

Cu (podmínky depozice 0,2 A a 25 Pa) + pPTFE (100 W, 5 Pa)

Seznam použitých zkratek

PTFE – polytetrafluorethylen

pPTFE – plazmový polymer na bázi PTFE

PE-CVD – plasma enhanced chemical vapor deposition, plazmatem aktivovaná chemická depozice z plynné fáze

RF (napětí) – radiofrekvenční napětí, používaná frekvence 13,56 MHz

AGM – Activated Growth model (Aktivovaný růstový model)

AFM – atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil

DC – direct current, stejnosměrný elektrický proud

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis, elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu

RMS – root mean square, střední kvadratická hodnota

WCA – water contact angle, kontaktní úhel vody

UV-VIS – ultraviolet-visible spectroscopy, ultrafialovo-viditelná spektroskopie

scm - standard cubic centimeter per minute, standardní centimetr krychlový za minutu

PP – polypropylen

PE – polyethylen

PET – polyethylentereftalát

PEO – polyethylenoxid

HDPE – High-density polyethylene, vysokohustotní polyethylen

CPS – counts per second, počet impulsů za vteřinu

Přílohy

Přílohou diplomové práce je Video1.wmv na CD, které zachycuje chování vody na připraveném super-hydrofobním povrchu.