Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta - katedra aplikované fyziky a techniky

Gliding arc Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Pavel Kříž, Ph.D.

Autor: Jaroslav Kala

Anotace

Cílem diplomové práce je působením plazmatu dosáhnout zvýšení povrchového napětí polyethylenu. Pro tuto povrchovou úpravu byl zvolen gliding arc. V teoretické části práce je uveden přehled elektrických výbojů, jejich klasifikace, vlastnosti a aplikace v technické praxi. Je vysvětlen vliv povrchového napětí na povrchové úpravy materiálů. V praktické části práce je vysvětlen experiment, je popsána analýza trysky prováděná před vlastním experimentem a jsou uvedeny výsledky experimentu.

Klíčová slova: výboj, plazma, gliding arc, povrchové napětí, úprava povrchu

Abstract

The thesis is focused on increasing the surface tension of polyethylen, using plasma. A gliding arc was chosen for this surface modification. The theoretical part includes an overview of gas discharges, their classification, properties and technical applications, and deals with an influence of surface tension on surface modifications of materials. The experiment is explained in the practical part, a jet analysis carried out before the experiment is described. Results of the experiment are presented.

Key words: discharge, plasma, gliding arc, surface tension, surface modification

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

27.4.2012

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Pavlu Křížovi, Ph.D. za vedení diplomové práce, cenné konzultace a připomínky, které mi poskytl.

Prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. děkuji za inspiraci, rady a za příležitost k provedení experimentu.

Obsah

1	Úvo	od		7
2	Teo	retická	část	9
	2.1	Elektri	ické výboje v plynu	9
		2.1.1	D.c. doutnavý výboj (direct current glow discharge)	9
		2.1.2	C.c. (capacitively coupled) radio-frekvenční r.f. výboj	11
		2.1.3	Pulzní doutnavý výboj (pulsed glow discharge)	11
		2.1.4	Doutnavý výboj za atmosférického tlaku, APGD	
			$(atmospheric pressure glow discharge) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	12
		2.1.5	Dielektrický bariérový výboj DBD	
			$({\rm dielectric\ barrier\ discharge})\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\$	13
		2.1.6	Koróna (corona discharge)	14
		2.1.7	Magnetronový výboj (magnetron discharge)	15
		2.1.8	Nízkotlaké plazma, plazma o vysoké hustotě	
			(Low-pressure, high-density plasma)	16
		2.1.9	Elektronové cyklotronové rezonanční plazma, ECR	
			(Electron cyclotron resonance plasma)	17
		2.1.10	Helicon	17
		2.1.11	Indukčně vázané plazma, ICP	
			(Inductively coupled plasma)	18
		2.1.12	Plazma indukované mikrovlnami, MIP	
			(Microwave induced plasma)	20
		2.1.13	Tryskou expandující plazma	
			(The expanding plasma jet)	21
		2.1.14	Prachové plazma (Dusty plasma)	22

		2.1.15	Plazma vytvářené elektronovým paprskem			
			(Electron-beam-produced plasma)	23		
		2.1.16	Klouzavý oblouk - gliding arc	24		
	2.2	Aplika	ce výbojů v plynu	27		
		2.2.1	Úprava povrchů materiálů užitím non-LTE plazmatu	27		
	2.3	Vliv p	lazmatu na povrchové napětí pevných látek	33		
		2.3.1	Kontaktní úhel	34		
		2.3.2	Zjišťování povrchového napětí	34		
3	Pra	ktická	část	37		
	3.1	Experi	ment	37		
		3.1.1	Cíle experimentu	37		
		3.1.2	Analýza trysky	38		
		3.1.3	Měření kontaktního úhlu vody na polyethylenu	43		
		3.1.4	Ověřování změny povrchového napětí testovacím inkoustem	51		
4	Záv	ěr		54		
\mathbf{Se}	znan	n obráz	zků	56		
Se	znan	n tabul	lek	57		
\mathbf{Li}_{1}	terat	ura		58		
\mathbf{A}	Foto	ografie	klouzavého výboje	60		
в	Test	ovací	tužka pro zjišťování povrchového napětí	61		
\mathbf{C}	C SEE System 62					

Kapitola 1

Úvod

Tématem předkládané diplomové práce je aplikace plazmatu pro úpravu povrchu pevného vzorku. Podrobný a srozumitelný přehled o plazmatu je popsán v [1], odkud je také čerpán úvod a teoretická část této práce.

Plazma je ionizovaný plyn, vykazující kolektivní chování částic. Skládá se z kladně nabitých iontů, záporně nabitých elektronů i neutrálních částic. Vzniká ionizací, tj. roztržením molekul a atomů nebo odtržením elektronů z elektronového obalu atomu. Název plazma se často používá k označení čtvrtého skupenství hmoty. Ve stavu plazmatu se vyskytují hvězdy i velká část mezihvězdné hmoty. Kromě astroplazmatu lze také uvažovat dvě hlavní skupiny plazmatu laboratorního, plazma vysokoteplotní (fúzní) a nízkoteplotní (tzv. plynový výboj).

Obecně lze říci, že plazma lze rozdělit do dvou skupin podle toho, zda je nebo není v tepelné rovnováze (ekvilibriu). Částice plazmatu v tepelném ekvilibriu mají stejnou teplotu. Toto je případ hvězdného a fúzního plazmatu. Teploty potřebné k jeho vytvoření jsou v rozsahu 4000 K (pro prvky, které lze snadno ionizovat, jako je např. cesium) až 20000 K (např. helium). V případě, že teplota všech částic plazmatu je stejná jen v lokalizovaných oblastech, používá se termín lokální tepelné ekvilibrium (local thermal equilibrium, LTE). Mezihvězdné plazma typicky není v tepelné rovnováze a bývá označováno non-LTE. Nejvyšší teplotu mají v tomto případě nejlehčí částice - elektrony.

Do uvedených skupin, LTE a non-LTE plazma, lze také rozdělit plynové výboje. Toto rozdělení obvykle závisí na tlaku v plazmatu. V plynu za vysokého tlaku dochází k většímu počtu srážek molekul, což vede k efektivní výměně energie mezi částicemi plazmatu. Za nižších teplot lze zaznamenat malý počet srážek částic, neefektivní přenos energie a následně různé rozložení teplot částic v různých částech plazmatu. Samozřejmě existují výjimky z tohoto pravidla. Kromě tlaku je nutné ještě uvažovat délku výboje nebo vzdálenost elektrod.

V poslední době byl zaznamenán rychlý vývoj v oblasti aplikací nízkoteplotního plazmatu. Tento pokrok je umožněn uvažováním chemických aspektů. Chemické nerovnovážné podmínky lze jakožto externí parametry ovlivňovat a modifikovat. Patří mezi ně např. - chemický vstup, tj. pracovní látka (plyn) - určuje a ovlivňuje složení částic v plazmatu elektrony, atomy, molekuly, ionty, radikály, shluky částic (clustery);

- tlak v rozsahu od 0.1 Pascalu až po tlak atmosférický - jak bylo již uvedeno, vyšší tlaky typicky redukují kolize a způsobují vznik teplotního ekvilibria v plazmatu;

- struktura elektromagnetického pole - vnější elektrické a magnetické pole mohou být použita k ovlivnění struktury plazmatu;

- konfigurace výboje - např. přítomnost diody nebo objem výboje (malý objem typicky znamená menší gradient a tím odklon od rovnováhy).

V důsledku velkého počtu parametrů a podmínek existuje velké množství výbojů v plynech, které lze využít v rozličných technologických aplikacích plazmatu.

LTE výboje, charakterizované spíše vysokými teplotami, se využívají v aplikacích, kde jsou požadovány právě vysoké teploty, např. při svařování, vstřikování, řezání nebo např. odpařování materiálů. Naopak, non-LTE plazma se využívá v aplikacích, kde vysoké teploty nejsou žádoucí, např. při leptání, nanášení tenkých vrstev atd. Teplota těžkých částic je nižší, častěji ne o mnoho vyšší než je pokojová teplota. Lehké elektrony lze snáze akcelerovat vnějším polem. Teplota elektronů může tak být mnohem vyšší. Vysoká teplota elektronů způsobuje nepružné srážky, které jednak udržují plazma - např. ovlivňují ionizaci plynu a dále chemicky obohacují prostředí. Elektrony jsou proto považovány za primární částice v plazmatu. Na druhou stranu, většina aplikací vychází z kinetiky těžkých částic, např. naprašování, nanášení atd.

V teoretické části této diplomové práce je uveden přehled výbojů, jejich klasifikace, popis, vlastnosti a aplikace v technické praxi. Je popsán vliv plazmatu na povrchové napětí pevných látek.

Praktická část této práce se zabývá popisem a vyhodnocením experimentu, jehož hlavním cílem bylo zvětšit povrchové napětí polyethylenové destičky užitím gliding arc. Práce obsahuje ilustrující obrázky, schémata a tabulky s výsledky experimentální části. V přílohách jsou pak fotografie související s praktickou částí práce.

Kapitola 2

Teoretická část

2.1 Elektrické výboje v plynu

Při průchodu elektrického proudu plynem vzniká elektrický výboj. Pro vznik výboje je nutná existence volných nosičů náboje a plynu musí být dodávána elektrická energie. Výboje lze dělit do skupin podle různých kritérií, např. podle délky jejich trvání, tlaku, typu buzení nebo přítomnosti ionizačního činidla [2]. Podle [3] lze výboje rozdělit např. na nesamostané a samostatné. Pro existenci nesamostatného výboje je nutná přítomnost ionizátoru, který způsobí ionizaci částic. Ionizátorem může být rentgenové záření, gama záření nebo např. proud alfa částic. Plyny lze ionizovat např. také zahřátím na vysokou teplotu. Pokud ionizátor přestane působit, nesamostatný výboj zaniká. Pro vytvoření elektronů a iontů při samostatném výboji stačí zajistit napětí mezi elektrodami. Samostatný výboj se udržuje vlastní ionizací částic. Vlastnosti výbojů závisí na tlaku, teplotě, na druhu plynu, velikosti přiloženého napětí a na vlastnostech a geometrii elektrod přivádějících napětí.

2.1.1 D.c. doutnavý výboj (direct current glow discharge)

Rozhodující význam např. pro technologie vytváření tenkých vrstev nebo úpravu povrchů má doutnavý výboj v plazmatu, charakterizovaný malými proudy (řádově miliampéry) a nižšími tlaky. Pokud je mezi elektrodami umístěnými v plynu vhodný rozdíl potenciálů, dochází ke vzniku iontů a elektronů. Malé množství elektronů je emitováno z katody i vlivem kosmického záření. Bez přítomnosti rozdílu potenciálů by ale elektrony nebyly schopny udržet elektrický výboj. Aplikací rozdílů potenciálů dochází pak k urychlování elektronů elektrickým polem a vznikají kolize elektronů a atomů plynu. Nejdůležitějšími

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

kolizemi jsou kolize nepružné (neelastické), vedoucí k excitaci a ionizaci. Právě excitace následované de-excitacemi s emisí záření daly tomuto typu výboje název doutnavý výboj.

Kolizemi vznikají nové elektrony a ionty. Ionty jsou urychlovány elektrickým polem směrem ke katodě a způsobují sekundární elektronové emise. Elektrony vyvolají další kolize. Doutnavý výboj je tak výbojem samostatným. Při vzniku výboje v důsledku malého množství volných nosičů náboje v plynu nejprve tečou malé proudy. V důsledku ionizace plynu a srážek kladných iontů s katodou jsou z katody emitovány sekundární elektrony, dochází k lavinovité ionizaci a proud roste. Vzniká tzv. d.c. doutnavý výboj, tj. stejnosměrný doutnavý výboj (direct current glow discharges), pro jehož udržení jsou nezbytné právě sekundární elektrony.

Za dostatečně vysokého napětí se vyskytuje další důležitý proces. Ionty a rychlé atomy plazmatu při bombardování katody způsobí vznik sekundárních elektronů, ale mohou také uvolnit atomy z katody. Tento jev se nazývá naprašování a je jednou ze základních aplikací doutnavého výboje.

Na obr. 2.1 je znázorněno základní uspořádání při procesu nanášení tenkých vrstev za použití doutnavého výboje v plazmatu [3]. Katoda (terč) je vyrobena z upravovaného materiálu, napětí na terči je v rozsahu stovky voltů až kilovolty. Pracovním plynem je typicky argon, tlak bývá nižší než 10 Pa. Po vzniku výboje v plynu se z materiálu terče vytváří povrch na substrátech.



Obrázek 2.1: Schéma doutnavého výboje (převzato z [3])

2.1.2 C.c. (capacitively coupled) radio-frekvenční r.f. výboj

K udržení d.c. doutnavého výboje jsou nezbytné vodivé elektrody. Pokud jedna nebo obě elektrody jsou nevodivé, např. když je doutnavý výboj použit pro spektrochemickou analýzu nevodivých materiálů nebo pokud se např. elektrody pokrývají postupně při nějakém procesu izolačním materiálem, výboj zhasne. Tento problém lze překonat použitím střídavého napětí mezi elektrodami, kdy každá z elektrod se bude chovat střídavě jako katoda i anoda. Obecně používané frekvence jsou v radiofrekvenčním rozsahu 1 kHz - 10³ MHz. C.c. výboj tedy může být generován střídavým napětím a název a.c. (alternating current) je vhodnější než d.c. (direct current). Frekvence by měly být dost vysoké, aby první polovina periody střídavého napětí byla menší než čas, během něhož se nabije izolátor. V opačném případě by mohlo dojít ke vzniku série krátkodobých výbojů s elektrodami postupně měnícími polaritu namísto kvazi-spojitého výboje. Dá se spočítat, že výboj bude spojitý, pokud budou použity frekvence nad 100 kHz [1]. V praxi se často používá povolená průmyslová frekvence 13.56 MHz, která je podle mezinárodních dohod vhodná k použití bez zásahu do komunikačních sítí.

Název capacitively coupled, c.c., odkazuje na způsob zapojení vstupu do výboje, kdy elektrody s příslušenstvím tvoří kondenzátor.

2.1.3 Pulzní doutnavý výboj (pulsed glow discharge)

K udržení napětí mezi elektrodami mohou být také použity krátké diskrétní pulzy, typicky o délce v řádech mili-mikrosekund. V těchto případech dochází k mnohem vyšší ionizaci a excitaci a zvyšuje se tak efektivita výboje. Důvodem je to, že základní jevy v plazmatu, ionizace a excitace, mají vysoce nelineární závislost na elektrickém poli. Vhodné podmínky pro mikrosekundový pulz jsou napětí kolem 2 kV, které se aplikuje během pulzů o délce 10 milisekund, s pulzní frekvencí 200 Hz. Výhodou je, že průměrná elekrická síla je poměrně malá a nedochází k nadměrnému zahřívání. V polovodičovém průmyslu se použití tohoto typu výboje ukazuje jako slibná technika k redukci poškození vznikajících při spojitém výboji. Další výhodou d.c. pulzního výboje ve srovnání s r.f. technologií je např. nižší cena napájecích zdrojů.

Typické provozní podmínky pro tuto technologii zahrnují pulz délky řádově 100 ms. Vrchol napětí se pohybuje kolem 500 V a tlak je přibližně kolem 100 Pa. Reaktory jsou obvykle u těchto technologií mnohem větší, v řádech několika m³. Pokud jde o plazmové procesy, pulzní doutnavý výboj je podobný d.c. doutnavému výboji. Pulzní výboje mohou být považovány za krátkodobé d.c. doutnavé výboje.

Při pulzním doutnavém výboji se snáze dosáhne stavu non-LTE, protože nedochází k nadměrnému zahřívání a teplota plynu je nižší než teplota elektronů. Navíc vzniká i chemická nerovnováha, k ionizaci dochází v jiném časovém měřítku než k rekombinaci.

2.1.4 Doutnavý výboj za atmosférického tlaku, APGD (atmospheric pressure glow discharge)

Doutnavý výboj může vznikat v širokém rozsahu tlaků, standardně pak kolem 100 Pa. Je možné použít i vyšší tlaky, v tomto případě však snáze dochází k zahřívání a jiskření mezi plynem a katodou. Vzhledem k podobnosti se zákony klasické teorie je možné zvýšit tlak plynu p, pokud klesá lineární rozměr zařízení D. Součin pD je jedním z parametrů, který je udržován konstantní. Doutnavý výboj může být tedy generován za atmosférického (nebo i vyššího) tlaku za současné miniaturizace zařízení, v němž výboj probíhá. Výboje vytvořené za atmosférického tlaku jsou popsány v [1]. Popsáno bylo i použití d.c. doutnavého výboje v héliu na mikročipu za atmosférického tlaku pro účely plynové chromatografie. Pro analytické účely byl několikrát použit a popsán také c.c.r.f. výboj za atmosférického tlaku.

Při APGD výboji je typické, že nejméně jedna elektroda je pokryta dielektrikem a výboj probíhá za střídavého napětí. Druh pracovního plynu pak určuje stabilitu doutnavého výboje.



Obrázek 2.2: Schéma APGD výboje (převzato z [1])

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

Na obrázku 2.2 je znázorněno schéma typického APGD výboje používaného při plazmové polymeraci. Doutnavý výboj je generován mezi dvěma paralelními elektrodami pokrytými dielektrickou vrstvou (např. aluminiovou). V tomto případě je plazma zdrojem energie, který způsobí polymerní reakci. Dochází k plazmové polymeraci specifických monomerů, pracovním plynem je helium. Použité střídavé napětí má velikost 20 kV, vzdálenost mezi elektrodami je několik mm. Vzhledem k chemickým procesům v plazmatu může vzniknout na diodách polymerový film.

Hlavní výhodou APGD je nepřítomnost vakua, což značně redukuje náklady na použití tohoto typu výboje. S výhodou pak mohou být upravovány materiály jako je guma, textil nebo biomateriály.

2.1.5 Dielektrický bariérový výboj DBD (dielectric barrier discharge)

Historicky je dielektrický bariérový výboj nazýván tichý výboj. Stejně jako APGD probíhá při atmosférickém tlaku, (typicky 0.1-1 atmosféra). Aplikováno je střídavé napětí s amplitudou 1-100 kV a frekvencí několika Hz až MHz. Stejně jako u APGD je elektroda pokryta dielektrikem (sklo, keramický materiál, polymery). Vnitřní vzdálenost elektrod se mění od 0.1 mm do několika cm. Dielektrická bariéra má funkci kondenzátoru připojeného sériově. Dielektrikum omezuje elektrický proud v prostoru mezi elektrodami. Bariéra se lokálně nabije, dojde k poklesu napětí v plynu (řádově za desítky nanosekund) a zániku výboje. Změnou polarity výboje pak dojde k dalšímu výboji (proto se používá střídavé napětí). Za atmosférického tlaku je výbojové plazma lokalizované v tenkých výbojových kanálech o průměru řádově desetin milimetru, nazývaných mikrofilamenty.

Za základní rozdíl mezi APGD a DBD se považuje, že APGD je obecně stejnorodý podél elektrod, zatímco DBD se skládá z více mikrovýbojů délky nanosekund. Toto rozdělení je ale umělé, ve skutečnosti mají oba zmíněné druhy výbojů stejnou konfiguraci elektrod, která může vést k APGD stejně jako k DBD. Dokonce se objevují indikace, že APGD ve skutečnosti není homogenní a může být tak považován za typ DBD.

U DBD jsou obvyklé dva druhy uspořádání elektrod. Schéma těchto uspořádání znázorňuje obrázek 2.3.

Objemový výboj (volume discharges, VD) má dvě paralelní elektrody. Kolmo na rovinu dielektrika pokrývajícího elektrodu jsou generovány výboje, jejichž počet závisí na amplitudě napětí. Výhodou objemového výboje je jednoduchost technického provedení zařízení, nízké nároky na dielektrickou pevnost bariéry a relativně velký objem vzniklého plazmatu.



Obrázek 2.3: Schéma DBD objemového (nahoře) a povrchového (dole) [1]

Nevýhodou tohoto uspořádání je pak nemožnost opracovávání materiálů tlustších než je vzdálenost mezi elektrodami (typicky 110 mm) [4].

Povrchový výboj se skládá z několika povrchových elektrod na dielektrické vrstvě. Jednoznačně není definována velikost prostoru, ve kterém má výboj probíhat. Toto uspořádání tak umožňuje povrchově opracovávat materiály libovolné tloušťky, protože tloušťka vzniklého plazmatu odpovídá tloušťce mikrofilamentů (desetiny milimetru).

Vzniklé plazma je díky vysoké teplotě elektronů (desetitisíce kelvinů) a nízké teplotě těžkých částic označováno jako neizotermické, non-LTE.

V současné době se DBD využívá při výrobě ozónu, při tvorbě intenzivního koherentního záření v CO_2 laserech, v plochých plazmových obrazovkách, při rozkladu plynných škodlivin a při povrchové úpravě materiálů včetně nanášení tenkých vrstev [4].

2.1.6 Koróna (corona discharge)

Kromě doutnavého výboje se dvěma elektrodami existují za atmosférického tlaku další typy pulzních d.c. výbojů, se zakřivenou katodou. Koróna vzniká po překročení počátečního napětí (při kterém výboj začíná být samostatný) a ionizací vznikají nově nabité částice. Počáteční napětí závisí na povrchu, zakřivení vodiče a na atmosférických podmínkách (tlak vzduchu, vlhkost vzduchu a pod.) Název koróna se používá proto, že výboj je doprovázen viditelným modrofialovým světlem. Výboj se projevuje také slyšitelným praskáním (je možno jej identifikovat ultrazvukovým mikrofonem). Koróna je silně nerovnovážný výboj, z hlediska teploty i chemických procesů. Hlavní příčinou jsou krátké pulsy (z časového hlediska).

Koróna vytváří na vysokonapěťových vedeních ztráty energie, způsobuje rušení vysokofrekvenčního přenosu, je zdrojem ozónu, který je ve spojení se vzduchem velmi agresivní a silně zvyšuje korozi kovových částí vedení. Naopak, v případě vzniku přepětí na vedení koróna účinně tlumí přepěťovou vlnu [5].

2.1.7 Magnetronový výboj (magnetron discharge)

Kromě d.c. nebo r.f. metod bývá pro vyvolání doutnavého výboje aplikováno také magnetické pole. Nejznámějším typem výboje charakterizovaným zkříženým magnetickým a elektrickým polem je magnetronový výboj. Lze rozlišit tři typy magnetronové konfigurace - rovinnou, kruhovou a válcovou.

V tzv. vyváženém rovinném magnetronu je za katodu umístěn permanentní magnet, který má stejný tvar jako katoda. Magnetické pole je osově souměrné, uprostřed je jeden pól, druhý pól je pak tvořen kruhovým magnetem. Magnetické siločáry vycházejí z centrálního magnetu a končí v okrajových magnetech. Magnetické pole zachycuje elektrony, které jsou urychlovány podél siločar a pohybují se v plazmatu po delší cestě. Zvyšuje se tak pravděpodobnost kolizí a ionizace plynu. Elektrony jsou odváděny na rovnoběžnou anodu. Ionty, které jsou vzhledem k vyšší hmotnosti méně ovlivňovány magnetickým polem, bombardují katodu a ve srovnání s běžným doutnavým výbojem způsobují vyšší sekundární emisi elektronů. Při tomto typu výboje vzniká husté plazma. Výboj lze udržet při nižším tlaku (přibližně 1 Pa), nižším napětí (kolem 500 V) a vyšších proudech (standardně 1 A). Schéma uspořádání vyváženého rovinného magnetronu je znázorněno na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Schéma uspořádání vyváženého rovinného magnetronu [1]

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

Rovinné magnetrony se využívají např. při depozici vrstev nebo magnetronovém naprašování, které má široké využití ve výrobě tenkých vrstev. V případě vyváženého rovinného magnetronu s uzavřenými magnetickými siločarami jsou elektrony plazmatu magnetickým polem drženy v blízkosti povrchu katody. Při umístění substrátu dovnitř hustého plazmatu dochází často znovu k rozprašování. Pokud bude naopak substrát umístěn do oblasti s nízkou hustotou plazmatu, nebude docházet k dostatečnému naprašování. Užitím vyváženého rovinného magnetronu je tak náročné nanášet souvislé vrstvy na rozsáhlé substráty.

Růstu vrstvy lze dosáhnout změnou konfigurace magnetického pole použitím tzv. nevyváženého rovinného magnetronu. V tomto případě jsou vnější magnety silnější než je magnet centrální. Některé magnetické siločáry tak budou otevřené a směřují až k substrátu. Podél těchto siločar dochází k zakřivení dráhy sekundárních elektronů. Elektrony mohou doletět až na substrát a mohou zionizovat pracovní plyn v jeho okolí. V této oblasti se tak zvyšuje hustota plazmatu, plazma vyplní celý prostor mezi katodou a substrátem, který slouží jako přídavná anoda. Je tak dosaženo vysokého iontového proudu, což následně pozitivně ovlivňuje vlastnosti rostoucí vrstvy [6].

2.1.8 Nízkotlaké plazma, plazma o vysoké hustotě (Low-pressure, high-density plasma)

Jako alternativa r.f. výbojů a jejich variant byl v posledních letech vyvinut velký počet nízkotlakých výbojů a výbojů v plazmatu s vysokou hustotou. Mezi nevýhody použití r.f. diod patří, že není možné nezávisle ovládat napětí a proud a tím nezávisle na sobě měnit tok iontů a jejich bombardovací energii (s výjimkou ne vždy příliš praktického použití různých frekvencí). Proto pro získání vhodného toku iontů musí být na řídících elektrodách vysoké napětí, což může způsobovat nežádoucí poškození na zařízení i upravovaném materiálu. Je tedy vhodné dosáhnout nezávislosti kontroly toku částic na jejich energii.

K odstranění těchto problémů byly vyvíjeny různé metody. Nová generace nízkotlakého plazmatu s vysokou hustotou byla vyvinuta při tlacích 0.1-10 Pa. Hustota částic se pohybuje v rozmezích $10^{11}-10^{13}$ cm⁻³ a je tedy větší než u c.c. a r.f. výbojů při srovnatelných tlacích. Napětí (stejnosměrné) se pohybuje kolem 20 až 30 V. Elektrody jsou nezávisle ovládány a je tak umožněno řízení toku iontů. Ačkoliv byl v posledních letech učiněn velký pokrok ve vyvíjení nízkotlakého plazmatu, zbývá vyřešit stále ještě mnoho nedořešených otázek. Kritickým bodem je dosažení požadované procesní uniformity pro velké povrchy, např. o průměru 20-30 cm. Na rozdíl od téměř jednorozměrné geometrie typických r.f. diod (dvě rovnoběžné elektrody umístěné blízko sebe), válcové tvary, používané v těchto případech,

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

komplikují průmyslovou výrobu plazmatu. Dalším kritickým místem je efektivita přenosu energie skrz dielektrikum. Náročné a nákladné je také vytvoření nízkotlakého prostředí (potřeba vakuové pumpy).

Nízkotlaké plazma se v praxi využívá k ošetřování povrchů, tvorbě ochranných vrstev, čištění znečištěných zařízení nebo nanášení vrstev. Proto je plazmová technologie používána pro různé aplikace, kde je třeba kombinovat různé materiály nebo povrchy vyžadující speciální modifikaci [7, 8].

2.1.9 Elektronové cyklotronové rezonanční plazma, ECR (Electron cyclotron resonance plasma)

Elektronové cyklotronové rezonanční plazma je generováno interakcí mezi elektrickým polem o mikrovlnné frekvenci a magnetickým polem, kde elektrony a mikrovlny jsou v rezonanci. ECR reaktor se skládá ze dvou částí (viz schéma na obrázku 2.5). První částí je oblast rezonanční a druhou částí je oblast upravovaného povrchu, tzv. procesní oblast. Plazma proudí podél magnetických siločar do oblasti rezonance, kde ionty a volné radikály plazmatu mohou bombardovat povrch. Při použití magnetického pole se kolem magnetických siločar začnou otáčet nabité částice s úhlovou cyklotronovu frekvencí, která je nezávislá na rychlosti částice. Charakteristickým parametrem systému je cyklotronová frekvence elektronu.

Stejnosměrné magnetické pole je v ECR generováno dvěma nebo více elektromagnetickými cívkami. Navíc je přes dielektrikum do plazmatu aplikováno lineárně polarizované mikrovlnné pole. Toto pole může být rozloženo do dvou kruhových vln rotujících v opačných směrech - pravotočivé (RHP) a levotočivé (LHP) kruhově polarizované vlny. Vektor RHP vlny pravotočivě rotuje kolem magnetického pole, stejně jako elektrony. Pokud se rovnají úhlové frekvence vlny i elektronu, je elektron na své kruhové dráze urychlován. Mezi elektrony a mikrovlnami se projevuje rezonance. LHP pole naproti tomu vytváří oscilující sílu, která je v průměru nulová a nevede k energetickému zisku. Energetický zisk z RHP vlny je ale pro elektrony způsobující ionizaci dostatečný.

2.1.10 Helicon

Helicon je typ výboje - nízkofrekvenční elektromagnetická vlna, který může existovat v plazmatu za působení magnetického pole. Schéma uspořádání je znázorněno na obrázku 2.6. Dielektrický válec, který vytváří oblast zdroje, je obklopen magnetickou cívkou. R.f.



Obrázek 2.5: Schéma uspořádání ECR výboje (převzato z [1])

anténa vysílá podél plazmové oblasti r.f. vlny. Elektrony v plazmatu absorbují vlny a přenos energie má formu interakce vlna-částice. Podobně jako při ECR výboji, plazma opět proudí od zdroje k procesní části. Ve srovnání s ECR výbojem je ale magnetické pole mnohem menší a místo mikrovln je použit r.f. zdroj např. 13.56 MHz. Tyto okolnosti činí helicon mnohem levnějším než je ECR. Naproti tomu však vlivem heliconu na anténě může docházet k nerovnoměrné hustotě plazmatu v důsledku měnících se parametrů zdroje.

2.1.11 Indukčně vázané plazma, ICP (Inductively coupled plasma)

V případě ICP výboje je oblast zdroje také obtočena cívkou. R.f. proudy v cívce, která je indukčním prvkem, generují r.f. magnetický tok, který proniká do oblasti plazmatu. Časově proměnné magnetické pole indukuje elektrické pole, které urychluje elektrony a zachovává výboj. Indukční zdroje mají stejné výhody jako zdroje pro ECR a helicon včetně jednoduchosti, nepožadují d.c. magnetické pole a používají více r.f. než mikrovlny. Na rozdíl od ECR a heliconu, které mohou být konfigurovány pro vytvoření plazmatu o hustotě větší než 10^{13} cm⁻³, induktivní výboje mají za stejného tlaku (přibližně 1 Pa) přirozenou hranici hustoty nižší, typicky od 10^{11} cm⁻³ do 10^{12} cm⁻³. ICP výboj není ve skutečnosti čistě induktivní, ale má také kapacitní součást.



Obrázek 2.6: Helicon - schéma uspořádání (převzato z [1])



Obrázek 2.7: Schéma uspořádání ICP (převzato z [1])

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

ICP neslouží jenom k úpravě materiálů. Tento typ výboje je využíván i v jiných oblastech. Je nejpopulárnějším zdrojem plazmatu ve spektrální chemii.

Schéma ICP je znázorněno na obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Schéma uspořádání analytického ICP hořáku (převzato z [1])

2.1.12 Plazma indukované mikrovlnami, MIP (Microwave induced plasma)

Veškeré plazma, vytvořené mikrovlnami, např. elektromagnetickou radiací v rozsahu frekvencí od 300 MHz do 10 GHz, je možné označit jako plazma indukované mikrovlnami. Tento obecný termín však zahrnuje různé typy plazmatu, jako např. plazma indukované dutinou (cavity induced plasmas), volně expandující atmosférické plazma (free expanding athmospheric plasma torches), ECR atd. Tato různá plazmata vznikají a působí za širokého rozsahu podmínek, např. při tlacích v rozsahu méně než 0.1 Pa až po několik atmosfér, při výkonech od několika wattů do několika set wattů. Podrobný popis různých druhů plazmatu indukovaného mikrovlnami je podán v [1].

2.1.13 Tryskou expandující plazma (The expanding plasma jet)

Plazmové trysky jsou založené na gradientu tlaku. K výboji dochází uvnitř trysky mezi vysokonapěťovou elektrodou a zemnící elektrodou, která tvoří plášť trysky. Hlavní výhodou je oddělení oblasti, kde se vytváří plazma, od prostoru, který slouží k úpravě materiálů. Příkladem tohoto typu výboje je plazma generované tepelným vysokohustotním kaskádovým obloukem. Hustota elektronů je velmi velká $(10^{15} - 10^{18} \text{ cm}^{-3})$. Kaskádový oblouk je podstatně odlišný od většiny dosud popsaných zdrojů plazmatu. Jde o LTE d.c. plazma, které se vyznačuje stejnou teplotou plynu a elektronů (přibližně 10⁴ K). Rozsah tlaků, při nichž k výboji dochází, je 0.1-100 atmosfér, rozpětí proudů je pak 5-2000 A [1]. Takové plazma má rozsáhlé využití např. pro depozice tenkých vrstev. Typické uspořádání kaskádového oblouku používaného pro depozici vrstev je ilustrováno na obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: Schéma uspořádání kaskádovitého oblouku (převzato z [1])

Kaskádovitý oblouk je tvořen anodou, elektricky izolovanými měděnými deskami (tzv. kaskádové desky) a třemi katodami umístěnými pod úhlem 45°. Plazma expanduje nadzvukovou rychlostí do oblasti nízkého tlaku (obvykle několik stovek Pascalů). Výboj je z ústí

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

trysky vyfoukáván velmi silným proudem pracovního plynu (zpravidla vzduch nebo dusík, méně často argon nebo helium) při průtocích řádově v desítkách litrů za minutu na jednu trysku. Vyfoukávané plazma vně trysky má pouze dohasínající charakter s minimální koncentrací elektronů a iontů. Dohasínající plazma je non-LTE, má nízkou teplotu neutrálního plynu (maximálně do 120 °C) a téměř se v něm nevyskytují volné náboje a neteče zde tak elektrický proud [9].

2.1.14 Prachové plazma (Dusty plasma)

Prachové plazma ve skutečnosti není druhem výboje, ale jde spíše o vlastnost mnohých výbojů. Prachové plazma je tvořeno částicemi o rozměrech v řádu nanometrů až jednotek milimetrů a o hmotnostech od cca 10 - 21 gramů až do jednotek miligramů. Prachová zrna jsou v plazmatu nabíjena na různý povrchový potenciál a jsou tak ovlivňována elektrickým i magnetickým polem. Kolem nabitého tělesa se v plazmatu vytvoří vrstva prostorového náboje. Je-li její tloušťka větší než vzdálenost zrn, zrna na sebe působí Lorentzovou silou a vykazují kolektivní chování. Při malých koncentracích zrn jsou naopak vzájemně odstíněna (citováno z [2]). Vlastnosti prachového plazmatu lze rozdělit podle způsobu pohybu částic v plazmatu, který může být ovlivňován různými silami působícími na částice.

Elektrická síla: Každý volný objekt v plazmatu je ovlivněn proudem iontů a elektronů. Vzhledem k mnohem větší pohyblivosti elektronů ve srovnání s ionty budou tak stěny zařízení, elektrody a také prachové částice přítomné v plazmatu vykazovat záporný náboj. *Gravitační síla*: Na prachové částice působí směrem dolů gravitační síla. Její vliv se projevuje pouze při průměru částic větším než 10 μ m.

Proudění plynu při výboji ovlivňuje částice v důsledku tření.

Iontový vítr: Při pohybu iontů v jistém směru jsou prachové částice vzhledem ke kolizím unášeny společně s proudem iontů.

Termodifúze: Pokud teplota plynu vykazuje gradient, částice se budou pohybovat ve směru nižších teplot.

Kombinace uvedených sil určuje chování prachových částic. Z tohoto hlediska lze rozlišit tři skupiny (viz obrázek 2.10):

1. Největší částice (o průměru několika μm) se vlivem gravitační síly soustředí v okolí spodní elektrody.

2. Malé částice se vlivem iontového větru rozptýlí kolem obou elektrod.

3. Nejmenší částice (o průměru menším než 0.1 μ m) jsou ovlivněny elektrickými silami. Většinou jsou rovnoměrně rozmístěny v celém objemu. Dostatečně velké částice lze pozorovat pouhým okem (rozptyl částic - scattering z HeNe laseru).



Obrázek 2.10: Rozmístění prachových částic v plazmatu. (převzato z [1])

Malé rozměry prachových částic mohou způsobovat poškození zařízení a jsou tak považovány za nevýhody. V důsledku růstu částic (tzv. koagulace) vlivem elektrických vlivů však tato nevýhoda mizí. Pokud jsou částice dostatečně velké, roste jejich elektronegativita (tj. schopnost přitahovat elektrony). Hustota elektronů se začne zvětšovat, roste i teplota. Pokud by se podařilo ovlivnit vlastnosti prachových částic v plazmatu, bylo by možné zdokonalit procesy probíhající v plazmatu. Příkladem takové aplikace je produkce stabilních solárních článků s nanokrystaly, výroba fotoluminiscenčních a elektroluminiscenčních materiálů nebo nanotrubic.

2.1.15 Plazma vytvářené elektronovým paprskem (Electron-beam-produced plasma)

Vzhledem k velké důležitosti pro aplikace plazmatu pro větší plochy (LAPP - largearea plasma processing) je vhodné k uvedenému výčtu elektrických výbojů zařadit také plazmový výboj vytvořený interakcí mezi elektronovým paprskem a plynem. V tomto případě je plazma generováno elektronovými paprsky s napětím v řádu kilovoltů a proudovou hustotou v jednotkách mA cm⁻². Plazma může mít rozměry kolem 1 m² a tloušťku několik cm. Paprsek je vyvoláván magnetickým polem o indukci 0.005 - 0.03 Tesla. Tyto elektronové paprsky efektivně ionizují plyn. Při tlacích rozsahu 4 - 10 Pa jsou jednoduše generovány elektrony o hustotě až 10^{12} - 10^{13} cm⁻³.

Mezi výhody LAPP, kromě velké plochy plazmatu a vysoké elektronové hustoty, patří vysoká uniformita částic, nízká teplota elektronů a výhodné geometrické uspořádání pro mnohé aplikace (leptání, depozice a povrchové úpravy).

2.1.16 Klouzavý oblouk - gliding arc

Gliding arc je neizotermické slabě ionizované plazma. Probíhá za atmosférického nebo vyššího tlaku. Tento výboj lze vybudit dvěma elektrodami z různých materiálů. Typické schéma vhodného obvodu je znázorněno na obrázku 2.11. Na jednu elektrodu je k zapálení výboje přivedeno vysoké napětí (až do 5 kV), na druhé elektrodě bývá napětí do 1 kV. Obvodem protéká stejnosměrný proud do 60 A. Rezistor o odporu 0 - 25 Ω je sériově zapojený s cívkou o vlastní indukčnosti L = 25 mH. Pro vytvoření klouzavého výboje se dají použít složitější konfigurace, např. střídavý nebo třífázový oblouk, obvody s několika sériovými nebo paralelními elektrodami atd. Pro vysvětlení fyzikální podstaty klouzavého výboje ale stačí použít znázorněný jednoduchý obvod.



Obrázek 2.11: Schéma typického Gliding arc výboje (převzato z [10])

Po zapnutí vysokonapěťového zdroje dochází v místě nejmenší vzdálenosti mezi elektrodami k *průrazu*. Při vzdálenosti elektrod 1 mm je pro vzduch při atmosférickém tlaku k průrazu potřebné napětí přibližně $V_{\rm b}=3$ kV ($V_{\rm b}$ je break-down voltage). Čas $\tau_{\rm i}$, charakteristický pro vytvoření výboje, lze definovat pomocí kinetické rovnice elektronové koncentrace [10]:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_{\mathrm{i}}n_{\mathrm{e}}n_{0} = \frac{n_{\mathrm{e}}}{\tau_{\mathrm{i}}},\tag{2.1}$$

kde k_i je ionizační konstanta, n_e a n_0 je koncentrace elektronů a plynu. Pro čistý vzduch při stejnosměrném proudu J = 1 A lze odhadnout čas $\tau_i = 1\mu$ s. Za čas 1μ s se vytvoří v plazmatu malý odpor a mezi elektrodami začne padat napětí. Po vzniku stabilního plazmového kanálu vzniká *rovnovážný stav.* Proud plynu je tvořen malým objemem rovnovážného plazmatu s rychlostí kolem 10 ms⁻¹ a délka sloupce oblouku roste s napětím. Elektrický proud roste k maximální hodnotě $J_{\rm m} = \frac{V_0}{R} \approx 40$ A. Časovou závislost proudu v průběhu fáze růstu lze popsat vztahem:

$$J(T) = (V_0/R)(1 - e^{-tR/L}).$$
(2.2)

V rovnici (2.2) je $L/R = \tau_L \approx 1$ ms. V tomto kvazirovnovážném stavu klouzavého výboje se významně nemění teplota plynu, která se v popisovaném případě pohybuje v rozmezí 7000 $\leq T_0 \leq 10000$ K. Pro experimenty za nižšího elektrického proudu a výkonu může být teplota odlišná. Kvazirovnovážný oblouk plazmatu se pohybuje společně s proudem plynu. Rychlosti proudícího plynu a oblouku jsou velmi blízké. Pokud výška oblouku dosáhne 15 cm, rozdíly rychlostí se snižují na hodnoty několika metrů za sekundu. Přestože pohyb oblouku není příliš dobře geometricky definován a nejsou uspokojivě vyvinuty kvantitativní modely pro popis relativních rychlostí oblouku a plynu, je možné stanovit, že rozdíl mezi rychlostí plynu a oblouku se zvyšuje s nárůstem výkonu oblouku a doslouku a bolouku a energie spotřebovaná v obvodu se zvyšují až do okamžiku, kdy elektrický výkon dosáhne maximální dosažitelné hodnoty P_{max} .



Obrázek 2.12: Fáze klouzavého výboje (převzato z [10])

2.1. ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNU

Nerovnovážný stav začíná, když délka oblouku přesáhne kritickou hodnotu $l_{\rm crit}$. Tepelné ztráty sloupce plazmatu přesáhnou energii dodanou zdrojem a plazma není možné udržet ve stavu tepelné rovnováhy. Důsledkem je prudké ochlazení výboje na teplotu plynu ($T_0\approx 2000$ K), zatímco vodivost plazmatu je udržována vysokou teplotou elektronů ($T_{\rm e}\approx 11000$ K).

Po zániku nerovnovážného výboje dochází k novému průrazu v krátké vzdálenosti mezi elektrodami a cyklus se opakuje.

Během popsaného procesu prochází plazma různými fázemi gliding arc. Během každého cyklu tohoto nestacionárního elektrického výboje se objevují fyzikální jevy jako změny proudu a napětí, přenosy tepla, nestabilita systému atd.

Fáze gliding arc jsou znázorněny na obrázku 2.12. V části (A) dochází ke vzniku výboje, oblast (B) je oblastí rovnovážného stavu a oblast (C) představuje nerovnovážnou fázi.

Fotografie klouzavého výboje lze nalézt v příloze A.

2.2 Aplikace výbojů v plynu

Plazma nachází četná využití v průmyslu (úprava povrchů, lasery, osvětlování, plazmové displeje, generování ozónu...), na významu ale také nabývají výzkumy a užití v přírodních vědách a biomedicínské aplikace. Podrobný přehled a popis aplikací lze nalézt v [1]. Vzhledem k tématu této diplomové práce bude následující část zaměřena na úpravu povrchů plazmatem.

Z vědeckého hlediska dochází v plazmatu k transformacím částic a jejich hybnosti a energie. Z tohoto hlediska lze rozdělit aplikace do následujících skupin: [1]

1. Transformace částic: reakcemi ve velkém rozmezí tlaků (od ultravysokého vakua až po tlak atmosférický) a teplot (řádově od jednotek až po desetitisíce kelvinů) se zabývá plazmová chemie. V těchto případech se reaktivními stávají také látky, které za normálních okolností nereagují, například vzácné plyny. Touto cestou je možné např. připravit exotické sloučeniny, které by podle klasické chemie ani neměly existovat. [2]. Transformace částic na povrchu se využívá k povrchovým úpravám materiálů, transformace částic uvnitř plazmatu nachází aplikace např. v naprašování, generování ozónu nebo environmentálních disciplinách.

2. Transformace hybnosti se využívá např. v laserových technologiích nebo pohonných jednotkách (např. plazmové motory).

3. Transformace energie je využívána pro osvětlovací systémy (např. lampy, plazmové displeje, lasery).

2.2.1 Úprava povrchů materiálů užitím non-LTE plazmatu

Povrchové úpravy hrají rozhodující roli v mikroelektronice. Při výrobě integrovaných obvodů je třetina operací založena na využití plazmatu pro depozici tenkých vrstev a leptání povrchů [1].

Další důležitou aplikací je úprava povrchů materiálů v materiálových technologiích. Užitím plazmatu mohou být upraveny nebo vyrobeny materiály s jedinečnou povrchovou strukturou, která je jiným komerčním způsobem nedosažitelná. V dalším textu bude uveden výčet aplikací non-LTE plazmatu. (Existují ale také povrchové úpravy, při kterých je využíváno LTE plazma, např. svařování, řezání atd.)

Depozice tenkých vrstev

Depozice tenkých vrstev se provádí na očištěném povrchu tepelně upraveného materiálu. Depozice tenkých vrstev za použití plazmatu lze rozdělit do dvou skupin [11].

1. Podstatou fyzikální metody (Physical vapor deposition, PVD) je vypařování materiálu (který vytváří vrstvu) ve vakuu nebo rozprašování ve výboji udržovaném za nízkých tlaků. PVD proces se uskutečňuje v prostředí vysokého vakua při teplotách mezi 150 - 500°C. Jedná se o ekologicky velmi šetrnou metodu depozice vrstev, protože při procesu se neuvolňují toxické látky. Vysoká čistota procesu je dosažena tepelným odpařováním použitého materiálu (z kovů např. titan, chrom, nebo hliník) a jeho bombardováním ionty (naprašování). Současně je vpuštěn aktivní plyn (např. dusík), který reaguje s kovovými parami, čímž se vytvoří chemická sloučenina. Tato sloučenina se následně deponuje na substrát v podobě tenké, vysoce přilnavé vrstvy [11]. Nejpoužívanějšími fyzikálními metodami je napařování, naprašování a iontové plátování.

Na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci jeho par na substrátu je založeno *reaktivní napařování*. Odpařování terče lze provádět elektronovým svazkem, obloukovým výbojem nebo použitím laseru.

Principem *naprašování vrstev* je rozprašování materiálu katody (terče) energetickými ionty a kondenzací částic odprášeného materiálu na substrátu. Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch naprašovaného materiálu, který je ve formě plochého nebo válcového terče. Jejich účinkem jsou z povrchu vytrhávány atomy terče, které se často průchodem oblasti ionizovaného pracovního plynu samy ionizují a dopadají na povrch povlakovaných součástí [11].

Rozprašování probíhá buď v přítomnosti plazmatu inertního plynu (obvykle argon), který chemicky nereaguje s látkou povlaku (depozice vrstev stejného složení jako má rozprašovaný terč) nebo v přítomnosti směsi inertního a reaktivního plynu (reaktivní depozice vrstev různých chemických sloučenin).

Nejjednodušším zdrojem pro tyto techniky je doutnavý d.c. výboj, který ale není vhodný pro depozice nevodivých materiálů. V těchto případech lze použít r.f. výboje. Pro naprašování se také používají magnetronové výboje vedoucí následně k mnohem vyššímu stupni depozice a větší flexibilitě v geometrickém uspořádání substrátu.

2. Jinou metodou depozice je *chemická metoda* (Chemical vapor deposition, CVD). Tato metoda využívá pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např. metan), která je zahřátá na vysoké teploty 900 – 1100°C. Tenká vrstva se na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi

plazmatem a povrchem substrátu. Nejpodstatnějším charakteristickým rozdílem mezi PVD CVD je způsob přípravy vrstvy - u PVD metod je použit pevný terč, u CVD plyn. Schéma obou procesů je znázorněno na obrázku 2.13



Obrázek 2.13: PVD metoda - vlevo, CVD metoda - vpravo. (převzato z [11])

CVD proces je ekonomicky nejvýhodnější pro tvorbu silných vrstev a je tak vhodný pro velkovýrobu i střední výrobu. Mezi nevýhody procesu patří používání toxických chloridů kovů a vysoká teplota při deponování (950 – 1050°C). Často nelze tuto metodu použít, aby nedošlo k teplenému poškození základního materiálu. Nevýhodou je také délka pracovního procesu (8 – 10 hodin). Jinou metodou depozice je PE-CVD, plazmaticky aktivovaná CVD metoda (plasma enhanced chemical vapor deposition). V tomto případě výboj působí v reaktivním plynu. Chemickými reakcemi v plazmatu (často vlivem elektrony ovlivňované ionizace a disociace) vznikají různé ionty a radikály, které jsou následně ukládány chemickými reakcemi na povrch. Metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry její ionizací a aktivací v plazmatickém výboji, což umožňuje snížení teploty potřebné pro vznik vrstvy na povrchu substrátu. Největší výhodou oproti metodě CVD jsou tak značně nižší teploty procesu. Např. některé nátěry, které není možné provést standardní CVD metodou vzhledem k problémům tání, lze s úspěchem vytvořit právě procesem PE-CVD. Pro tyto aplikace lze použít různé druhy plazmatu, d.c., r.f., c.c.-r.f., pulzní výboj, plazma indukované mikrovlnami, tryskou expandující plazma, atd.

Leptání

Plazmové leptání se používá k odstraňování materiálů z povrchu. Používají se různé vysokorychlostní výboje, d.c., r.f., ICP a ECR. Pro popis vlastností leptání jsou nejdůležitější tři parametry - rychlost, anizotropie a selektivita.

Rychlost leptání je důležitým ukazatelem při zpracování polovodičů.

Při *anizotropním leptání* je materiál posunován pouze ve svislém směru. Opakem je izotropní leptání, které je charakterizováno rovnoměrnými pohyby ve vodorovném i svislém směru. Jedinou technologií schopnou regulovat anizotropii při komerčním zpracování jsou plazmové procesy. Požadavek na anizotropii byl tak hlavní hnací silou při rozvoji plazmových technologií.

Dalším kritickým parametrem ve výrobním procesu je *selektivita*, tedy požadavek na odstranění jednoho druhu materiálu bez porušení ostatních materiálů.

Existují čtyři základní různé nízkotlakové plazmové mechanismy leptání: leptání naprašováním, chemické leptání, leptání způsobené zvýšenou iontovou energií, leptání pomocí iontových inhibitorů. Stupeň anizotropie a selektivity závisí na použitém mechanismu leptání.

Proces *leptání naprašováním* je totožný s depozicí naprašováním. Jsou ale optimalizovány parametry výboje pro efektivní odstraňování vrstev, místo pro jejich nanášení na podklad. Naprašování je víceméně selektivní proces. Závisí na energii bombardujících částic, jejich hmotnosti a hmotnosti cílových částic a povrchové vazební energii. Není velký rozdíl mezi naprašováním různých materiálů. Naprašování je ale anizotropní proces, který závisí na úhlu dopadu bombardujících iontů. K maximálnímu naprašování dochází pod úhlem 60 – 80°. Pod menšími úhly se naprašování snižuje vzhledem ke zvyšování pravděpodobnosti vzniku kolizí částic. Při úhlech dopadu větších než 60 – 80° se částice více odráždějí od povrchu a proces naprašování se stává nepravděpodobným.

Druhým mechanizmem je čisté *chemické leptání*. Atomy nebo radikály z výboje mohou chemicky reagovat s cílovým povrchem. Chemické leptání je v podstatě izotropní, protože leptající atomy dorazí na cílový povrch téměř pod jednotným rozdělením úhlů. Anizotropní leptání je možné pouze při reakci mezi leptajícími atomy a krystaly, kdy rychlost leptání závisí na krystalografické orientaci. Stupeň leptání obecně není určen proudem částic, ale spíše souborem reakcí na povrchu.

Třetím mechanizmem leptání je *zvýšení iontové energie*. Cástice a energetické ionty pro proces leptání jsou poskytnuty výbojem. Zdá se, že kombinace leptajících atomů a energetických iontů je mnohem účinnější než oddělené mechanizmy naprašování a chemického

leptání. Tato třetí metoda leptání může být velmi anizotropní, ale selektivita je obecně nižší než při metodě čistého chemického leptání.

Posledním mechanizmem je *leptání pomocí iontových inhibitorů*. Výboj neposkytuje pouze leptající atomy a energetické ionty, ale také inhibitory, které jsou uloženy na cílovém materiálu, kde tvoří ochrannou vrstvu. Proud bombardujících iontů pak zabraňuje vytvoření vrstvy inhibitorů a přesunuje tuto vrstvu tak, aby povrch mohl být vystaven leptajícím atomům. Tento způsob leptání je tak velmi selektivní a anizotropní, protože k leptání dochází pouze na tom místě povrchu, kde je odstraněna vrstva inhibitorů.

K dosažení kompromisu mezi efektivitou leptání, přesností, selektivitou a anizotropií jsou používány postupně různé metody leptání.

Aplikace iontové implantace na plazmovém základě, PIII (Plasma-immersion ion implantation)

Proces iontové implantace způsobí vstřikování proudu iontů do materiálu a změnu složení částic, struktury a tím i vlastností povrchových vrstev materiálu. Běžný proces iontové implantace je prováděn ve vakuové komoře, kde je vytvořen intenzivní paprsek iontů materiálu, který má být upravován. Iontový paprsek je urychlen rozdílem potenciálů od několika desítek do stovek kV, což činí tento proces finančně náročným. PIII je rutinným procesem v polovodičovém průmyslu. Jako zdroj je obvykle používáno elektronové cyklotronové plazma (ECR), typicky s frekvencí 2.45 GHz a tlakem 0.1 Pa nebo nižším. Tato technologie nabývá na významu také v metalurgickém průmyslu při vytváření nových povrchových slitin se zvýšenou tvrdostí a ochranou proti korozi a opotřebení.

Povrchová aktivace polymerů

Kontakt plazmatu s polymery může vést k chemickým a fyzikálním změnám na povrchu. Tímto způsobem lze ovlivnit vlatnosti matriálu, např. smáčivost, adhezi atd. Povrchové úpravy plazmatem umožňují modifikování konkrétních vlastností polymerů bez ovlivnění vlastností ostatních. (Podrobněji např. v [1].)

Plazmová polymerace

Při plazmové polymeraci dochází k vytvoření tenké vrstvy na povrchu polymeru v důsledku polymerace nějakého organického monomeru (např. metanu) obsaženého v plazmatu. Vytvořené vrstvy mají tloušťku od několika desítek do několika tisíc angstrémů. Jde o depo-

ziční PE-CVD proces. Polymery vytvořené plazmovou polymerací jsou ve většině případech velmi rozvětvené a fyzikálně odlišné od polymerů vzniklých běžnou polymerací. (Podrobněji např. v [1].)

Čištění povrchů

Při čištění povrchů dochází k odstranění všech nežádoucích materiálů, např. oxidů nebo kovových a organických nečistot. Tato metoda nachází využití např. v polovodičovém průmyslu. Použití plazmatu při čištění povrchů je alternativou k obvyklému "mokrému, chemickému" čištění povrchů. Plazma používané k čištění povrchů obsahuje oxidační plyny (např. kyslík), které mění povrch odstraňovaných látek. Složitější je odstraňování nečistot z kovových povrchů. (Podrobněji např. v [1].)

Plazmová oxidace

Oxidace je forma povrchové úpravy. Pokud je kov nebo polovodič ponořen do plazmatu (argon nebo kyslík), na povrchu se může vytvořit vrstva oxidu. Částice plazmatu mohou difúzí proniknout k substrátu a stimulovat růst oxidové vrstvy, která obecně dosahuje tloušťky menší než 10 nm. Pokud je na povrchu materiálu vytvořen kladný náboj, elektrony a záporné ionty jsou urychlovány k substrátu a stimulují růst oxidové vrstvy. Tento proces je obecně nazýván "plazmová anodizace". Oxidová vrstva může dosáhnout tloušťky až několika μ m. V některých případech je na povrchu vytvářen záporný náboj. Tloušťka oxidové vrstvy je pak řízena difúzí, která může být doplněna bombardováním kladnými ionty. Výhodu plazmové oxidace a anodizace je to, že mohou být prováděny při nižších teplotách než teplená oxidace. Teplota plazmové oxidace se pohybuje v rozmezí 300-500°C.

2.3 Vliv plazmatu na povrchové napětí pevných látek

Hraniční oblast mezi dvěma prostředími se nazývá rozhraní. Při povrchu nejsou atomy symetricky obklopeny jinými atomy. Na rozhraní, které mívá objem několika molekul, tak dochází ke změnám vlastností. Povrchová vrstva má tendenci zaujmout co nejmenší velikost a vzniká v ní tedy povrchové napětí. Povrchové napětí je skalární fyzikální veličina, která vyjadřuje pružnost povrchové vrstvy. Uvádí se v jednotkách Nm⁻¹ a je definována jako podíl velikosti síly ležící v povrchu kapaliny (povrchová síla) a délky fázového rozhraní, na které povrchová síla působí. Energie potřebná ke zvětšení fázového rozhraní o jednotkovou plochu se nazývá povrchová energie. Z fyzikálního hlediska jsou povrchové napětí i povrchová energie zaměnitelné pojmy, popisují stejný jev, mají stejné jednotky.

Povrchové napětí je jedním z rozhodujících kritérií pro adhezi (přilnavost) tiskařské barvy, lepidel, laků, nátěrů atd. na jakémkoli plastovém povrchu. Platí pravidlo, že čím vyšší je povrchové napětí materiálu, tím lepší je přilnavost při fixaci na povrch [12]. Z tohoto hlediska lze vymezit materiály dvou typů. První skupinu tvoří materiály, jejichž povrch je částečně narušován rozpouštědly obsaženými v nanášené látce. Tím dojde ke změně povrchového napětí a spojení podkladu s nanášenou vrstvou. Sem patří např. PVC, polystyren, plexisklo. Do druhé skupiny lze zařadit materiály, které nejsou narušeny působením nanášené látky, a u kterých tak musí nanášená vrstva držet adhezí. Do této druhé skupiny patří mj. polyethylen. Z polyethylenu je vyráběno mnoho produktů, např. tašky, fólie, plastové láhve, přepravky. Potiskovat nebo polepovat materiály ze druhé skupiny není možné bez předchozí úpravy povrchu vedoucí ke změně povrchového napětí a 13] dosahují hodnoty povrchového napětí neupravených povrchů přibližně 30 mNm⁻¹. Pro potisk jsou zapotřebí hodnoty 38 - 40 mNm⁻¹. Materiály s povrchovým napětím nižším než 37 mNm⁻¹ způsobují problémy s přilnavostí nanášené vrstvy.

Povrchové napětí lze měnit aplikací plazmatu na povrch materiálu. Na obrázku 2.14 je ukázka obalu z polypropylenu, u kterého bylo aplikací plazmatu zvýšeno povrchové napětí. Na upravený povrch byl potom nanesen potisk.

Specifickou vlastností plastů je tendence k návratu do původního stavu, tvarového, ale také v souvislosti s hodnotou povrchového napětí, které má tendenci pomalu se vracet ke své původní hodnotě. Po povrchové úpravě dojde ke zvýšení povrchového napětí, které však rychle klesne. Klesání se potom začne zpomalovat a asymptoticky pokračuje až k trvalému stavu. Většinou však končí na hodnotách vyšších než u neupraveného materiálu [14].

2.3. VLIV PLAZMATU NA POVRCHOVÉ NAPĚTÍ PEVNÝCH LÁTEK



Obrázek 2.14: Polypropylen upravený plazmatem (vpravo před úpravou)

2.3.1 Kontaktní úhel

S pojmem povrchové napětí úzce souvisí pojem kontaktní úhel (úhel smáčení, contact angle). Je důležitou charakteristikou tvaru kapky kapaliny umístěné na povrchu pevné látky. Tento úhel svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním [15]. Ilustrace je na obrázku 2.15.

Vztah mezi kontaktním úhlem θ a povrchovými energiemi je dán Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{\rm l} \cdot \cos \theta = \gamma_{\rm s} - \gamma_{\rm sl.} \tag{2.3}$$

V této rovnici je γ_l, γ_s povrchové napětí kapaliny a pevné látky, γ_{sl} je mezifázová energie. Z rovnice vyplývá, že s rostoucím povrchovým napětím kontaktní úhel klesá.

2.3.2 Zjišťování povrchového napětí

K měření povrchového napětí se používají speciální přístroje a metody porovnávání smáčivosti speciální zkušební kapalinou s přesně známým povrchovým napětím [16]. Pokud je povrchové napětí příliš nízké, musí se zvýšit pomocí některého ze způsobů předúprav. Mezi takové předúpravy patří např. úprava plazmatem, která se používá pro úpravu výlisků, tvarových dílů atd. Zvláště v automobilovém průmyslu je běžné používání materiálů s nízkým povrchovým napětím pro vytvoření tvarově náročných 3D výrobků [14]. Ve většině případů není vhodné zasahovat do vlastností barvy. V praxi nejvyužívanějším a nejosvědčenějším způsobem je zvyšování povrchového napětí plastového dílce.

Měření povrchového napětí se provádí měřením úhlu smáčení nebo použitím zkušebního inkoustu.

Použití zkušebního inkoustu

Přesnost měření těmito inkousty je $\pm 1 \text{ mNm}^{-1}$. Pro snadnější manipulaci a jednodušší značení je možné použít testovací tekutiny v popisovačích. Standardně lze použít inkoust 38 mNm⁻¹. Pro některé druhy barev je nutné povrchové napětí vyšších hodnot, např. pro UV barvy. Pro tyto účely jsou k dispozici inkousty s 30 - 44 mNm⁻¹ [13]. Ukázky testovacích tužek jsou na obrázku v příloze B.

Měření kontaktního úhlu - SEE System

SEE System (Surface Energy Evaluation System) slouží k určení kontaktního úhlu smáčení mezi kapalinou a pevnou fází. Vlastní snímání se provádí pomocí kamery a je přenášeno do PC, kde je snímaný kontaktní úhel dále analyzován a zpracováván. Měření jsou automaticky vyhodnocována speciálně vyvinutým softwarem [12]. Z kontaktního úhlu se potom vypočte hodnota povrchové energie. Profily kapek je možno exportovat ve formě obrázků. Tvar kapky je vytvořen metodou tří nebo více bodů, kterými je použitím metody nejmenších čtverců proložena kružnice charakterizující tvar kapky. Současně je vyznačeno rozhraní mezi kapalinou a pevnou látkou (ilustrace na obrázku 2.16). Kontaktní úhel je pak vyhodnocen jako tangenta opsané kružnice [17].

Pro naše testování bylo použito zařízení SEE system Advex Instruments. Reference o uvedeném zařízení lze nalézt v [18]. Obrázek zařízení je v příloze C.

2.3. VLIV PLAZMATU NA POVRCHOVÉ NAPĚTÍ PEVNÝCH LÁTEK



Obrázek 2.15: Kapka kapaliny na pevném povrchu



Obrázek 2.16: Kapka vyhodnocená SEE systémem

Kapitola 3

Praktická část

3.1 Experiment

3.1.1 Cíle experimentu

Hlavním cílem experimentu bylo užitím výboje glidinc arc dosáhnout maximálního možného zvýšení povrchového napětí polyethylenové destičky.

Polyethylen je v praxi celosvětově nejpoužívanějším polymerem. Využívá se pro technické účely (pláště kabelů, trubky), vyrábí se z něho hračky nebo např. různé domácí potřeby. Je to velmi rozšířený materiál pro výrobu obalových materiálů.

Podle způsobu výroby lze např. rozlišit nízkotlaký a vysokotlaký polyethylen. Historicky později se podařilo vytvořit polymery, které mají i za nízkého tlaku vlastnosti vysokotlakých polymerů a naopak. Proto se začala používat jiná klasifikace - podle hustoty.

Existují i jiná rozlišující kritéria, např. podle prostorového uspořádání molekul atd.

Polyethylen je široce používaným materiálem z důvodu jeho vhodných vlastností. Přesto je však pro některé účely třeba provádět jeho povrchové úpravy (viz např. kapitola 2.3 této práce).

Polyethylen je dobře odolný vůči nízkým teplotám, křehne kolem -120° C. Při zvyšování teploty však v blízkosti teploty 110° C dochází k měknutí a tím k deformaci polyethylenu.

Z důvodu zamezení deformace nebo zničení vzorků používaných pro experiment bylo jako první úkol stanoveno otestovat, do jaké vzdálenosti bude možné přiblížit k destičce trysku používanou pro gliding arc. Dalším cílem bylo zjištění závislosti teploty vzduchu na průtoku tryskou. Hlavním cílem bylo pak zjišťování změny povrchového napětí polyethylenové destičky použitím gliding arc. Úprava povrchového napětí byla použita jako

metoda pro hledání optimálního nastavení parametrů výboje a jejich ověření a tedy pro charakteristiku plazmového zdroje.



Obrázek 3.1: Sestava, na které byl prováděn experiment

3.1.2 Analýza trysky

Sestava, na které byl prováděn experiment, je znázorněna na obr. 3.1.

Nejprve byla provedena analýzy trysky. Fotografii samotné trysky s výbojem typickým při průtoku 30 scfh lze nalézt na obr. 3.2.

Testována byla závislost teploty proudu vzduchu na vzdálenosti od trysky a na průtoku vzduchu.

Závislost teploty proudu vzduchu na vzdálenosti od trysky byla měřena termočlánkem postupně pro vzdálenosti 0 cm až 6 cm od okraje pouzdra trysky s krokem 1 cm a pro různé hodnoty konstantního průtoku vzduchu tvořícího výboj. Průtok byl ekvidistantně měněn v rozsahu 30 scfh (standard cubic feet per hour) až 60 scfh s krokem 10.

Závislost teploty proudu vzduchu na průtoku byla měřena termočlánkem postupně pro průtok v rozsahu 30 scfh až 60 scfh s krokem 10 a pro různé vzdálenosti. Vzdálenost byla



Obrázek 3.2: Testovaná tryska použitá v experimentech

ekvidistantně měněna v rozsahu 0 cm - 6 cm s krokem 1. Průtok byl mechanicky regulován a měřen rotametrem.

Sonda termočlánku byla vložena pod trysku. V důsledku proudění vzduchu byla vychylována z požadované polohy. Proto bylo nutné sondu fixovat. Této fixace bylo dosaženo použitím kapiláry upevněné na stojanu, kterou byla sonda prostrčena. Z kapiláry vyčníval pouze konec sondy, kterým byla měřena teplota proudu vzduchu. Termočlánek, použitý k měření teploty vzduchu při experimentu, je vyobrazen na obr. 3.3.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 3.1 a graficky znázorněny na grafech 3.4 a 3.5.

Vzdálenost [cm]	0	1	2	3	4	5	6
Teplota $[^{\circ}C]$							
Průtok [scfh]							
30	130	120	135	110	105	85	90
40	110	100	95	85	85	70	77
50	85	80	80	70	65	57	63
60	65	70	65	60	50	45	50

Tabulka 3.1: Závislost teploty proudu vzduchu na vzdálenosti od trysky a na průtoku



Obrázek 3.3: Termočlánek k měření teploty proudu vzduchu

Z grafu 3.4 je vidět, že teplota vzduchu pro všechny testované průtoky znatelně klesá s rostoucí vzdáleností od trysky, jak bylo očekáváno. Ve vzdálenosti 6 cm je teplota až o třetinu nižší než ve vzdálenosti 0 cm. Tento trend byl pozorován pro všechny průtoky s výjimkou průtoku 30 scfh. V tomto případě docházelo ke skokovému nárůstu teploty pro vzdálenost 2 cm. Tato vzdálenost odpovídá konci zářící oblasti plazmatu - "plamínku", části plazmatu zářící ve viditelné oblasti spektra (viz obrázek 3.6). S rostoucím průtokem se charakter výboje mění. Od "plamínku" přechází výboj k "filamentům" (viz obrázek 3.7). Potvrdil se předpoklad, že pro vlastní aplikaci gliding arc na upravovaný povrch je nutné nastavit trysku do vhodné vzdálenosti.

Z grafu 3.5 je vidět, že teplota vzduchu pro všechny testované vzdálenosti znatelně klesá s rostoucím průtokem tryskou. Při zdvojnásobení průtoku se teplota sníží až na polovinu. Při průtoku 40 scfh byla opět pozorována změna charakteru výboje od "plamínku" k "filamentům".

Teplota se tedy mění se změnou vzdálenosti a také se změnou průtoku.



Obrázek 3.4: Závislost teploty na vzdálenosti od trysky



Obrázek 3.5: Závislost teploty na průtoku tryskou



 $Obrázek \ 3.6: \texttt{Gliding}$ arc při průtoku 30 scfh – plamínek



Obrázek 3.7: Gliding arc při průtoku 60 scfh - filamenty

3.1.3 Měření kontaktního úhlu vody na polyethylenu

Průběh experimentu

K experimentu bylo použito cca 40 referenčních vzorků - polyethylenových destiček. Vzorky byly vyřezány z polyethylenové desky tloušťky 2 mm. Každý vzorek měl tvar čtverce o rozměru 4 cm. Hrany vzorků byly začištěny seříznutím z důvodu pozdější analýzy vzorku SEE systémem. Destičky byly před vlastní úpravou plazmatem očištěny technickým lihem.

Podle výsledků zjištěných při popsaném testování trysky a vzhledem k technickým možnostem a omezením při vlastním experimentu byly zvoleny dvě vzdálenosti. U prvních čtyřech vzorků byla tryska nastavena do vzdálenosti 6.5 cm. Při následné analýze kapkovou metodou však nebylo podle předpokladu zjištěno významné zmenšení kontaktního úhlu a z toho plynoucího zvětšení povrchového napětí. Pro všechny další vzorky pak proto byla tryska nastavena do vzdálenosti 1.5 cm.

Pro aplikaci gliding arc při vlastním experimentu byly použity postupně všechny otestované průtoky 30, 40, 50 a 60 scfh.

Dalším parametrem ovlivňujícím průběh experimentu byla doba opracování vzorku plazmatem. Byla testována doba působení plazmatu na povrch 20 sekund, 30 sekund, 90 sekund a 180 sekund. Po 180ti sekundách docházelo k nežádoucí deformaci upravovaných povrchů vlivem tepla. V dalších pokusech pak bylo plazma aplikováno na povrch jen po dobu 30 sekund nebo 90 sekund.

Pro úpravu povrchového napětí polyethylenové destičky byl testován vliv vlhkosti povrchu nebo přiváděného vzduchu na velikost kontaktního úhlu. Vlhkost tak byla dalším vstupním parametrem.

Vzduch byl tlačen kompresorem přes trysku na suchý povrch (metoda V1) nebo byl upravovaný vzorek ponořen v destilované vodě (metoda V2). V několika případech byla nanesena na povrch kapka vody (metoda V3). Dále byl testován vzduch zvlhčovaný z ohřívané vodní lázně, přes kterou byl probubláván kompresorem. Teplota vody na začátku pokusu byla 70°C a postupně klesla na 47°C. Tato teplota byla udržována topným pásem. Takto zvlhčovaný vzduch byl přiváděn postupně dvěma způsoby. Jednou z možností bylo zvlhčovat přímo vzduch tvořící výboj, vlhký vzduch byl tedy přiváděn přímo do trysky (metoda V4). Druhý způsob spočíval v tom, že se vlhký vzduch přiváděl pod trysku, kterou navíc procházel nezvlhčený vzduch z kompresoru (metoda V5).

Aby byl plazmatem rovnoměrně upraven celý povrch destičky a ne jenom její část, bylo třeba zajistit pohyb destičky. Tryska byla staticky upevněna a pohyb byl zajišťován ručně,

Vzorek	průtok	doba působení	vlhkost	vzdálenost trysky	
1	40	30	V1		
2	40	180	V1	6.5.cm	
3	60	30	V1	0.5 Cm	
4	60	180	V1		
5	40	30	V1		
6	40	180	V1		
7	60	30	V1		
8	60	180	V1		
9	40	20	V3		
10	40	30	V4		
11	40	90	V4		
12	40	180	V4		
13	60	30	V4		V1 – boz přidaná vlhkosti
14	60	90	V4		vi - bez pridane vinkosti
15	60	180	V4		V2 – vzorek v destilované vodě
16	40	30	V2		v2 - vzorek v destnovane vode
17	40	90	V2	1.5 cm	 V3 - kanka nanesená na novr
18	40	180	V2		
19	60	30	V2	1.0 CIII	V4 probublávání do výbojo
20	60	90	V2		14 - probublavalli do vyboje
21	60	180	V2		V5 - probublávání pod výboj
22	30	30	V1		vo - probablavani pod vyboj
23	30	90	V1		
24	50	30	V1		
25	50	90	V1		
26	30	30	V4		
27	30	90	V4		
28	50	30	V4		
29	50	90	V4		
30	30	30	V5		
31	30	90	V5		
32	40	30	V5		
33	40	90	V5		
34	50	30	V5		
35	50	90	V5		
36	60	30	V5		
37	60	90	V5		

Tabulka 3.2: Přehled vzorků

posunováním stojánku se vzorkem pod tryskou. Byl dodržován stejný pohyb pro všechny vzorky.

Po ožehnutí plazmatem byly vzorky očíslovány, jejich přehled s označením použitých metod je uveden v tabulce 3.2.

Výsledky experimentu

Aby bylo možné zjistit, jak se po úpravě povrchu polyethylenové destičky plazmatem změnilo povrchové napětí, byl na upravených vzorcích měřen kontaktní úhel. K analýze vzorků byl použit SEE systém. Postup probíhal v následujících krocích:

 na dvě různá místa každé testované destičky byla laboratorní pipetou ručně nanesena kapička destilované vody pokojové teploty o objemu 10 mikrolitrů

- pomocí SEE systému byla vyfocena destička s těmito dvěma kapkami

- na fotce v počítači spojeném se SEE systémem byla kapka analyzována měřením kontaktního úhlu.

Pro každý vzorek byly pořízeny snímky dvou kapek. Každý z těchto dvou snímků byl SEE systémem čtyřikrát analyzován. Pro každý vzorek tak bylo zjištěno 8 hodnot kontaktního úhlu.

Výsledky analýz jsou zaznamenány v tabulce 3.3. První sloupec označuje vzorek. Číslicí 0 byl označen referenční vzorek, který nebyl upraven.

Vzorek			Velikost	kontak	tního ú	hlu ve °		
0	85.39	83.64	81.67	83.89	82.27	80.16	80.33	79.39
1	81.95	76.22	85.45	87.29	78.11	82.20	82.30	80.07
2	70.35	69.13	69.64	70.30	81.23	79.33	80.51	77.04
3	62.93	66.28	62.08	66.77	73.72	73.52	75.58	72.94
4	78.95	73.38	79.76	79.14	69.73	70.92	82.02	71.07
5	49.63	50.10	48.37	55.92	46.79	51.05	51.92	51.87
6	21.39	27.74	30.73	27.94	19.23	22.17	24.84	29.25
7	59.63	61.01	62.58	62.37	70.84	68.55	71.18	68.58
8	55.97	56.05	55.65	54.70	64.60	65.75	63.34	65.16
9	55.95	58.80	57.38	59.42	57.67	58.99	55.82	56.11
10	60.76	61.85	59.40	59.50	57.14	55.85	56.83	57.28
11	48.01	47.76	46.21	45.15	46.05	51.41	48.02	48.25
12	42.85	46.28	39.63	40.59	40.59	43.77	43.76	47.62
13	85.40	81.57	83.92	68.45	78.31	81.81	82.54	79.30
14	82.14	77.22	80.63	82.17	72.11	70.44	72.87	72.22
15	66.04	65.89	67.54	65.60	66.18	64.80	63.99	61.52
16	30.74	30.44	28.12	30.08	22.19	22.68	22.46	22.61
17	28.80	32.74	28.09	28.38	26.93	30.30	31.95	35.59
18	51.02	52.93	46.83	50.38	25.78	26.33	28.04	29.13
19	28.32	27.48	26.14	26.76	49.46	39.24	41.24	39.11
20	27.81	27.80	25.50	26.97	44.99	46.26	45.49	46.40
21	42.74	49.78	42.21	41.75	43.47	46.44	47.14	47.17
22	49.21	47.40	46.52	48.80	49.41	52.93	52.15	50.97
23	23.98	30.41	24.91	22.40	22.98	29.53	28.60	28.91
24	73.53	64.73	65.54	65.31	74.17	75.41	72.54	63.27
25	38.06	32.09	37.28	36.73	38.80	31.12	32.44	31.91
26	71.21	66.90	72.77	72.27	41.09	40.61	40.86	41.28
27	37.54	32.32	36.60	34.56	34.94	37.48	34.91	35.66
28	74.18	70.97	69.63	64.37	73.87	73.11	74.68	71.35
29	58.89	62.70	62.03	60.00	63.13	61.83	59.69	66.13
30	40.56	32.12	36.74	28.90	37.29	39.08	40.89	29.15
31	21.44	19.40	20.94	23.49	21.15	20.94	21.92	21.19
32	23.23	25.00	26.12	19.48	22.30	23.49	19.57	25.13
33	34.52	27.51	33.56	33.73	33.93	28.15	29.62	27.56
34	23.94	25.88	30.34	33.22	18.91	18.30	20.94	25.01
35	34.07	35.38	30.71	30.94	30.39	36.04	35.93	37.38
36	30.31	30.69	28.70	28.70	28.35	27.58	27.03	27.78
37	20.98	23.72	19.72	20.27	19.57	23.64	23.08	23.45

Tabulka 3.3: Velikosti kontaktních úhlů pro upravené vzorky

Vyhodnocení výsledků

V tabulce 3.4 je pro každý vzorek vypočten aritmetický průměr velikostí kontaktního úhlu a směrodatná odchylka aritmetických průměrů.

Vzorek 18 byl při úpravě plazmatem poškozen. V tabulce 3.2 lze najít, že tento vzorek byl upravován po dobu 180 s při průtoku 40 scfh. Na základě tohoto poznatku byly PE destičky upravovány jen po dobu 30 s a 90 s. Vzorky 19, 20 a 26 byly nerovnoměrně opracovány, pravděpodobně v důsledku ručního pohybu. U vzorků 18, 19, 20 a 26 jsou tak směrodatné odchylky větší než u ostatních vzorků. Nejlepší výsledky byly zjištěny u vzorků 31 a 32, které byly upraveny po dobu 30 s a 90 s metodou V5 při průtoku 30 scfh ve vzdálenosti 1.5 cm od okraje pouzdra trysky.

Graf závislosti velikosti kontaktního úhlu na délce doby opracování při použití metody V2 je na obrázku 3.8. Je vidět, že metoda V2 (upravovaný vzorek byl ponořen v destilované vodě) není příliš vhodná pro delší dobu působení plazmatem. Docházelo k velkému zahřívání vody, v důsledku čehož byl vzorek tepelně poškozen. Následně měřené kontaktní úhly nedosahovaly očekávaných hodnot. Z tabulek 3.2 a 3.3 lze zjistit, že po 30 s došlo u vzorků upravených plazmatem ke znatelnému poklesu hodnot kontaktního úhlu. V grafu 3.8 je vidět, že s rostoucím časem a tedy s rostoucí teplotou vody docházelo ke zvětšování hodnot kontaktního úhlu. Závislost je vyobrazena pro průtok 40 scfh a 60 scfh. V obou případech má závislost podobný trend.

Graf závislosti velikosti kontaktního úhlu na délce doby opracování při použití metody V4 (probublávání do výboje) je na obrázku 3.9. V tomto případě nedocházelo k tepelné deformaci vzorku na rozdíl od předchozího případu V2. Výsledné hodnoty kontaktního úhlu byly ale vyšší než u předchozí metody V2 a nedošlo tedy k dostatečnému zvýšení povrchového napětí. Je vidět, že pro metodu V4 klesá velikost kontaktního úhlu s rostoucím časem. Průběh závislosti velikosti kontaktního úhlu na délce doby opracování při konstantním průtoku 40 scfh a 60 scfh je podobný.

Na obrázku 3.10 je znázorněna závislost velikosti kontaktního úhlu na délce doby opracování při průtoku 40 scfh a vlhkostech V2 a V4. Pro tyto dvě metody (vzorek ponořený v destilované vodě, probublávání do výboje) je vidět různý průběh závislostí, což potvrzuje závěry z předchozích dvou grafů.

Na obrázku 3.11 je znázorněna závislost velikosti kontaktního úhlu na průtoku pro vlhkosti V1, V4, V5 a dobu opracování 30 s. Pro srovnání je zobrazena velikost kontaktního úhlu pro referenční vzorek 0. Z grafu je vidět, že nejlepších výsledků pro všechny průtoky bylo dosaženo při použití V5 (probublávání pod výboj).

Vzorek	Aritm. prům. kontakt. úhlu (A)	Směrodat. odch. (A)	
0	82.1	0.7	
1	82	1	
2	75	2	
3	69	2	
4	76	2	
5	50.7	1.0	
6	25	1	
7	66	2	
8	60	2	
9	57.5	0.5	
10	58.6	0.7	
11	47.6	0.7	
12	43	1	
13	80	2	
14	76	2	
15	65.2	0.6	
16	26	1	
17	30	1	
18	39	4	nežádoucí tepelný efekt
19	35	3	nerovnoměrně opracováno
20	36	4	nerovnoměrně opracováno
21	45	1	
22	49.7	0.8	
23	26	1	
24	69	2	
25	35	1	
26	56	6	nerovnoměrně opracováno
27	35.5	0.6	
28	72	1	
29	61.8	0.8	
30	36	2	
31	21.3	0.4	
32	23.0	0.9	
33	31	1	
34	25	2	
35	33.9	1.0	
36	28.6	0.5	
37	21.8	0.7	

Tabulka 3.4: Přehled výsledků



 $Obrázek \ 3.8:$ Závislost kontaktního úhlu na délce doby opracování při V2



Obrázek 3.9: Závislost kontaktního úhlu na délce doby opracování při V4



Obrázek 3.10: Závislost úhlu na délce doby opracování při průtoku 40 scfh



 $Obrázek \ 3.11:$ Závislost kontaktního úhlu na průtoku

3.1.4 Ověřování změny povrchového napětí testovacím inkoustem

Kromě metody měření kontaktního úhlu SEE systémem byla pro vybrané PE vzorky testována změna povrchového napětí také použitím testovacích inkoustů. K tomuto účelu byly využity testovací popisovače. Testování probíhá nanesením inkoustu tahem fixu po povrchu. Během několika sekund lze pak určit výsledek. Jestliže se inkoust nanesený na povrch materiálu neslije do kapek, testovaný vzorek má stejné nebo vyšší povrchové napětí než je hodnota uvedená na popisovači.

Pro testování byl vybrán neupravený vzorek 0 s kontaktním úhlem 82.1°, vzorek 11, u kterého byla po úpravě plazmatem vypočtena průměrná hodnota kontaktního úhlu 47.6° a vzorek 32 s hodnotou kontaktního úhlu 23.0°. Pro každý z těchto vzorků byly použity popisovače s hodnotami povrchového napětí 30 mNm⁻¹, 36 mNm⁻¹, 38 mNm⁻¹, 42 mNm⁻¹.



Obrázek 3.12: Neopracovaný vzorek

Z obrázku 3.12 je patrné, že neopracovaný povrch (vzorek 0) má nízké povrchové napětí. Inkousty nanesené popisovači 42, 38, 36 se hned po nanesení na povrch slily do kapek. Hodnota povrchového napětí neopracovaného vzorku se tedy nepřibližuje ani k nejmenší z těchto tří hodnot. Inkoust z popisovače s hodnotou povrchového napětí 30 mNm⁻¹ zůstal po nanesení v souvislé vrstvě. Lze tedy usuzovat, že povrchové napětí neopracovaného PE vzorku bylo minimálně 30 mNm⁻¹.

Stejnou metodou bylo pro vzorek 11 zjištěno povrchové napětí minimálně 38 mNm⁻¹. Na obrázku 3.13 je vidět, že inkoust 30, 36 a 38 zůstal na PE destičce v souvislé vrstvě, inkoust 42 se už slil do kapek.

Pro vzorek 32, upravovaný po dobu 30 s při průtoku 40 scfh ve vzdálenosti 1.5 cm metodou V5, bylo určeno povrchové napětí minimálně 42 mNm⁻¹. Na obrázku 3.14 je vidět, že inkoust 30, 36, 38 i 42 zůstal na PE destičce v souvislé vrstvě. Inkoust 30 se rozlil do větší plochy, než na kterou byl nanesen. Pro inkoust 42 se na vzorku 32 vytvořila nerovnoměrná vrstva. Tento jev nebyl způsoben nízkou hodnotou povrchového napětí, ale nepřesným nanesením testovacího inkoustu.

Testovacím inkoustem byla zjištěna znatelná změna povrchového napětí PE vzorků. Použití této metody je ale nevhodné z důvodu znehodnocení vzorků inkoustem, který nelze odstranit bez nebezpečí porušení povrchové úpravy provedené aplikací plazmatu.



Obrázek 3.13: Vzorek upravovaný za podmínek 40 scfh, 90 s, V4, 1.5 cm



Obrázek 3.14: Vzorek upravovaný za podmínek 40 scfh, 30 s, V5, 1.5 cm

Kapitola 4

Závěr

V teoretické části této diplomové práce je uveden přehled výbojů, jejich klasifikace, popis, vlastnosti a aplikace v technické praxi. Je popsán vliv plazmatu na povrchové napětí pevných látek.

Praktická část této práce se zabývá popisem a vyhodnocením experimentu, jehož cílem bylo zvětšit povrchové napětí polyethylenové destičky užitím gliding arc.

Bylo nutné otestovat vliv nastavení parametrů experimentu (doba opracování, průtok vzduchu tryskou, vzdálenost vzorku od pouzdra trysky, vlhkost pracovního prostředí).

Z analýzy výsledků plyne, že popsanými metodami je možné dosáhnout zmenšení hodnoty kontaktního úhlu mezi kapalnou fází, která byla reprezentována destilovanou vodou, a pevnou fází, zastoupenou polyethylenovou destičkou.

Nejlepších výsledků při měření kontaktního úhlu bylo dosaženo u vzorků 31, 32. Vzorek 31 byl upraven při průtoku 30 scfh, doba opracování plazmatem byla 90 s, vlhkost pracovního prostředí V5 - probublávání pod výboj a vzorek byl ve vzdálenosti 1.5 cm od pouzdra trysky. Vzorek 32 byl upraven při průtoku 40 scfh, doba opracování plazmatem byla 30 s, vlhkost pracovního prostředí V5 - probublávání pod výboj a vzorek byl ve vzdálenosti 1.5 cm od pouzdra trysky. Z hlediska technických aplikací se jeví vhodnější parametry nastavené při úpravě vzorku 32, vzhledem k třikrát kratší době působení plazmatem na povrch materiálu.

Bylo by vhodné dále otestovat stárnutí vzorku. Po povrchové úpravě dojde ke zvýšení povrchového napětí. U plastů se ale může projevit tendence pomalého návratu hodnot povrchového napětí k původnímu stavu.

Dalším testováním je třeba ověřit vliv jiných pracovních plynů na velikost kontaktního úhlu (např. argon, páry peroxidu vodíku, hélium, dusík, kyslík a jejich směsi atd.).

Seznam obrázků

2.1	Schéma doutnavého výboje (převzato z [3])	10
2.2	Schéma APGD výboje (převzato z [1])	12
2.3	Schéma DBD objemového (nahoře) a povrchového (dole) [1]	14
2.4	Schéma uspořádání vyváženého rovinného magnetronu [1]	15
2.5	Schéma uspořádání ECR výboje (převzato z [1]) $\ldots \ldots \ldots$	18
2.6	Helicon – schéma uspořádání (převzato z [1])	19
2.7	Schéma uspořádání ICP (převzato z [1])	19
2.8	Schéma uspořádání analytického ICP hořáku (převzato z [1])	20
2.9	Schéma uspořádání kaskádovitého oblouku (převzato z [1])	21
2.10	Rozmístění prachových částic v plazmatu. (převzato z [1])	23
2.11	Schéma typického Gliding arc výboje (převzato z [10])	24
2.12	Fáze klouzavého výboje (převzato z [10])	25
2.13	PVD metoda - vlevo, CVD metoda - vpravo. (převzato z [11])	29
2.14	Polypropylen upravený plazmatem (vpravo před úpravou)	34
2.15	Kapka kapaliny na pevném povrchu	36
2.16	Kapka vyhodnocená SEE systémem	36
3.1	Sestava, na které byl prováděn experiment	38
3.2	Testovaná tryska použitá v experimentech	39
3.3	Termočlánek k měření teploty proudu vzduchu	40
3.4	Závislost teploty na vzdálenosti od trysky	41
3.5	Závislost teploty na průtoku tryskou	41
3.6	Gliding arc při průtoku 30 scfh – plamínek	42
3.7	Gliding arc při průtoku 60 scfh – filamenty	42
3.8	Závislost kontaktního úhlu na délce doby opracování při V2	49
3.9	Závislost kontaktního úhlu na délce doby opracování při V4	49

SEZNAM OBRÁZKŮ

3.10	Závislost úhlu na délce doby opracování při průtoku 40 scfh	50
3.11	Závislost kontaktního úhlu na průtoku	50
3.12	Neopracovaný vzorek	51
3.13	Vzorek upravovaný za podmínek 40 scfh, 90 s, V4, 1.5 cm	53
3.14	Vzorek upravovaný za podmínek 40 scfh, 30 s, V5, 1.5 cm	53
A.1	Gliding arc za atmosférického tlaku (převzato z [19])	60
B.1	Popisovač Quicktest (převzato z [13])	61
C.1	Advex SEE System k testování vlastností neporézních povrchů měřen	ím 62
<i>a</i> .		02
C.2	SEE System	62

Seznam tabulek

3.1	Závislost teploty proudu vzduchu na vzdálenosti od trysky a na průtoku $% \mathcal{A}$.	39
3.2	Přehled vzorků	44
3.3	Velikosti kontaktních úhlů pro upravené vzorky	46
3.4	Přehled výsledků	48

Literatura

- BOGAERTS,A. NEYTS,E. GIJBELS,R. VAN DER MULLEN,J. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta*, Part B, 57, str. 609–658, Elsevier, 2002
- [2] Fyzika plazmatu. URL:<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/>[cit.2012-02-10]
- [3] RUSNÁK,K. Fyzikální základy plazmového inženýrství.
 URL:<http://www.kfy.zcu.cz/Rusnak/sylabus.afy.Rus_12.htm> [cit. 2012-02-10]
- [4] PROCHÁZKA, V. Studium a příprava vodních filtrů na bázi chitosanu pro odstraňování těžkých kovů. Bakalářská práce, MU Brno, 2008, URL:<http://is.muni.cz/th/175688/prif b/bakalarka.pdf> [cit. 2012-04-13]
- [5] Koróna (elektrotechnika).
 URL:<http://cs.wikipedia.org/wiki/Koróna (elektrotechnika)> [cit. 2012-02-09]
- [6] HANUSOVÁ, J. Vyvážené a nevyvážené magnetické pole pro průmyslový depoziční reaktor Alcatel SCM 650. Bakalářská práce, MU Brno, 2009, URL:<http://is.muni.cz/th/211910/prif_b/Bakal.is.pdf> [cit. 2012-04-06]
- [7] Plazmové systémy.
 URL:<http://www.plasma.de/cz/plasmasystems/lowpressure_plasma.html>
 [cit. 2012-04-24]
- [8] SÍRA,M. Vytváření tenkých vrstev a úprava povrchů ve výbojích za atmosférického tlaku. Dizertační práce, MU Brno, 2009, URL:<http://is.muni.cz/th/13705/prif d/dis-is.muni.cz.pdf> [cit. 2012-02-26]

LITERATURA

- [9] MAKOVEC,M. Sestavení a testování vysokofrekvenčních plazmových trysek s aerosoly. Bakalářská práce, MU Brno, 2011, URL:<http://is.muni.cz/th/63983/prif_b/bakalarska_prace_zkracena_verze.doc> [cit. 2012-04-24]
- [10] FRIDMAN,A. NESTER,S. KENNEDY,L.A. SAVELIEV,A. MUTAF-YARDIMICI,O. - Gliding arc gas discharge, *Progress in Energy and Combustion Science*. 25, str. 211-231, Pergamon, 1999
- [11] Tenké vrstvy. URL:<http://ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf> [cit. 2012-03-10]
- [12] Smáčivost povrchů 3D objektů.
 URL:<http://www.surface-treat.com/?q=smacivost-3d-objekty> [cit. 2012-04-02]
- [13] Povrchové napětí a jeho úprava.
 URL:<http://www.sc-brno.cz/povrchove-napeti/-/> [cit. 2012-03-10]
- [14] Lakování plastů. URL:<http://www.salum.cz/index.php/salum-praskove-lakovanipraskova-lakovna-komaxitovani-komaxit-5/24-salum-lakovani-plastu-cast-1> [cit. 2012-03-10]
- [15] Uhel smáčení. URL:<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html> [cit. 2012-04-10]
- [16] Sítotiskové barvy. Svět tisku, 09/2006 43
- [17] KRÁSNÝ,I. Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2010
 URL:<http://dspace.k.utb.cz/handle/10563/14169> [cit. 2012-03-25]
- [18] Advex Instruments. URL:<http://www.advex-instruments.cz/> [cit. 2012-03-11]
- [19] SKÁCELOVÁ,D. Spektrální diagnostika klouzavých výbojů typu Glid-arc. Bakalářská práce, MU Brno, 2007
 URL:<http://is.muni.cz/th/106528/prif b/bakalarka.pdf> [cit. 2012-02-02]
- [20] Výzkumné aktivity centra Nanopin. URL:<http://www.nanopin.cz/cz/cz_page02.html> [cit. 2012-03-08]

Příloha A

Fotografie klouzavého výboje

Klouzavý výboj při rychlostech průtoku vzduchu 4.3 l/min, 7.2 l/min, 11.4 l/min.



Obrázek A.1: Gliding arc za atmosférického tlaku (převzato z [19])

Příloha B

Testovací tužka pro zjišťování povrchového napětí



Obrázek B.1: Popisovač Quicktest (převzato z [13])

Příloha C

SEE System



Obrázek C.1: Advex SEE System k testování vlastností neporézních povrchů měřením kontaktního úhlu kapkovou metodou



 $Obrázek \ C.2:$ SEE System