

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Plasmatická úprava substrátů

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Václav MATOUŠEK**
Osobní číslo: **E15B0125P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Plasmatická úprava substrátů**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s možnostmi povrchových úprav substrátů, popište důležité parametry.
2. Detailně popište čištění a úpravu povrchového napětí substrátu pomocí plasmu.
3. Pro vybrané substráty a úpravy povrchů stanovte povrchové napětí pomocí sady testovacích inkoustů.
4. Vyhodnoťte přínos úpravy povrchů z bodu 3.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 30 - 40 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Faze Chen, Jiyu Liu, Yao Cui, Shuai Huang, Jinlong Song, Jing Sun, Wenji Xu, Xin Liu, Stability of plasma treated superhydrophobic surfaces under different ambient conditions, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 470, 15 May 2016, Pages 221-228, ISSN 0021-9797, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.058>.

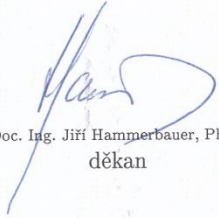
Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jiří Navrátil

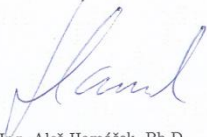
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **14. října 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **8. června 2017**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2016

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na povrchové úpravy substrátů, především plasmovou, stárnutí plasmy po zpracování, využití plasmy v lékařství a potravinářském průmyslu.

Klíčová slova

Plasma, povrchová úprava, substrát, povrchové napětí, smáčivost, stárnutí plasmy, plasma v lékařství, plasma v potravinářství.

Abstract

The bachelor thesis is focused on surface treatment of substrates, especially plasma treatment, plasma aging after processing, plasma use in medicine and food industry.

Key words

Plasma, surface modification, substrate, surface tension, wettability, plasma aging, plasma in medicine, plasma in food industry.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 7.6.2017

Václav Matoušek

Obsah

OBSAH	7
ÚVOD	9
1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY SUBSTRÁTŮ	10
1.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ.....	10
1.2 METODY ÚPRAV POVRCHŮ SUBSTRÁTŮ.....	10
1.2.1 <i>Mechanické metody</i>	11
1.2.2 <i>Chemické metody</i>	11
1.2.3 <i>Fyzické metody</i>	11
2 PLASMA	13
2.1 GENERACE PLASMY.....	13
2.2 TYPY PLASMOVÝCH SYSTÉMŮ.....	14
2.2.1 <i>Plasma s bariérovými výboji (DBD)</i>	14
2.2.2 <i>Atmosférické tlakové plasmové trysky (APPJ)</i>	14
2.3 ROZDĚLENÍ PLASMY.....	15
2.3.1 <i>Tepelné plasm</i> y.....	15
2.3.2 <i>Netepelné plasm</i> y.....	15
2.3.3 <i>Nízkotlaké plasm</i> y.....	16
2.3.4 <i>Plasm</i> y s atmosférickým tlakem.....	16
2.4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLASMOU.....	17
2.4.1 <i>Čištění povrchu</i>	18
2.4.2 <i>Leptání</i>	19
2.4.3 <i>Povrchová aktivace</i>	19
2.4.4 <i>Nanášení vrstvy</i>	19
2.5 MĚŘENÍ SMÁČIVOSTI POVRCHU SUBSTRÁTU.....	20
2.6 STÁRNUTÍ PO ÚPRAVĚ PLASMOU.....	21
2.6.1 <i>Vliv relativní vlhkosti</i>	22
2.6.2 <i>Vliv teploty</i>	23
2.6.3 <i>Vliv přidané vodní páry</i>	24
2.6.4 <i>Vliv ponoření do vody</i>	24
2.6.5 <i>Vliv tlaku</i>	24
2.6.6 <i>Vliv vzdálenosti úpravy</i>	25
2.6.7 <i>Atomové složení</i>	25
2.6.8 <i>Změny povrchu</i>	26
3 PLASMA V DALŠÍCH ODVĚTVÍCH	27
3.1 APLIKACE PLASMY V LÉKAŘSTVÍ.....	27
3.1.1 <i>Elektrochirurgie</i>	28
3.1.2 <i>Stomatologie</i>	29
3.2 VYUŽITÍ PLASMY V POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU.....	31
4 EXPERIMENT	34
4.1 POUŽITÉ SUBSTRÁTY, PLASMA A TESTOVACÍ INKOSTY.....	34
4.2 MĚŘENÍ.....	36
4.2.1 <i>Povrchové napětí substrátů bez úpravy</i>	36
4.2.2 <i>Vliv zahřátí na povrchové napětí substrátů</i>	39
4.2.3 <i>Vliv Isopropylalkoholu na povrchové napětí substrátů</i>	40
4.2.4 <i>Vliv plasm</i> y na povrchové napětí substrátů.....	40
4.2.5 <i>Porovnání jednotlivých úprav, diskuze výsledků</i>	44
ZÁVĚR	47
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	48

Seznam zkratk

- SFT - povrchové napětí
- WCA – vodní kontaktní úhel
- DBD – dielektrický bariérový výboj
- APPJ – atmosférická tlaková plasmová tryska
- CAP – studená atmosférická plasma
- SH – superhydrofobní
- RH – relativní vlhkost
- RF - vysokofrekvenční
- DC - stejnosměrný proud
- AC - střídavý proud
- UV – ultrafialové záření
- Pa – Pascal
- Hz - Hertz
- PET – polyethylentereftalát
- LDPE – polyethylen s nízkou hustotou
- Al – hliník
- He – helium
- Ar – argon
- O – kyslík
- N – dusík
- F - fluor

Úvod

Plasmové zpracování substrátů se v posledních letech velice rozšířilo a další využití plasmů najdeme v odvětvích, ve kterých bychom to ani neočekávali a nejedná se pouze o povrchové úpravy za účelem zvýšení smáčivosti.

1 Povrchové úpravy substrátů

1.1 Povrchové napětí

Povrchovým napětím (SFT) je myšlena síla, která "drží" kapalinu společně za přítomnosti vzduchu. Povrchové napětí určuje, zda povlak bude smáčivý a rozptýlí se nebo se odtáhne z pevného povrchu. Do kapaliny nanášené na povrch lze přidat přísady pro zlepšení smáčení. Pokud nelze použít jinou kapalinu s vhodnějším povrchovým napětím, lze ovlivnit povrchovou energii samotného substrátu pro lepší smáčivost. Pojem povrchové napětí se používá pro kapaliny v místě styku s pevným podkladem, je vyjádřeno jako síla na jednotku šířky v N/m nebo J/m², pokud se jedná o pevné látky, značí se jako povrchová energie se stejnými jednotkami a určuje se pro celý povrch substrátu. Povrchové napětí inkoustů musí být nižší než napětí substrátů, aby bylo dosaženo dobré potisknutelnosti či lepidlosti inkoustu. Některé aplikace naopak vyžadují snížení povrchové energie a tím i snížení smáčivosti, např. při vystavení vlhkosti, vody nebo nečistotám. Hydrofobní povrch odpuzuje vodu, nenachází se na něm souvislá vrstva vody, pouze kapky, které odtékají z povrchu, což vede také ke snížení koroze. V praxi se toho využívá např. u tekutých stěračů, proti zamlžování skel (u brýlí), zrcadel. Hydrofobnosti lze dosáhnout kromě skla i na kovech, keramice, plastech i dřevu.[1][2][3]

1.2 Metody úprav povrchů substrátů

Kontaminanty

Kontaminanty na kovových površích jsou mastnota, prach, špína, olej a oxidy způsobené vzdušnou korozi. Mastnota a olej ovlivňují chemickou úpravu a spojování různých materiálů. Plastové povrchy jsou vystaveny podobným kontaminacím jako kov a složky z plastu se mohou přesouvat na povrch. Změna povrchu chemickými nebo fyzickými metodami je zvláště důležitá v případě plastů s nízkou povrchovou energií, která je u plastů obecně nižší než u kovů. [4]

Příprava povrchu

Při přípravě povrchu se může použít čisticí prostředek nebo rozpouštědlo, podle

druhu substrátu a rozsahu kontaminace, případně použít jen stlačený vzduch k odstranění prachu a nečistot. Jako nejlevnější a nejjednodušší čisticí prostředky se používají různá mýdla, saponáty či žíravina jako je louh sodný. Nanášejí se postříkem nebo ponořením a mohou odstranit některé druhy nečistot a oleje. Po čištění je nutný důkladný oplach vodou a vysušení. Čištění rozpouštědlem se provádí hadříkem navlhčeným v rozpouštědle, ponořením materiálu do rozpouštědla nebo vystavením páry rozpouštědla. Keton (methylethylketon) je dobrým rozpouštědlem pro čištění kovů, ale může být příliš agresivní pro mnoho plastů, pro které se používají spíše alkoholy, jako je Isopropylalkohol. Čištění rozpouštědlem by se mělo provést před dalšími úpravami povrchu, protože při dalším zpracování mohou kontaminující látky proniknout do objemu materiálu.[4][5]

1.2.1 Mechanické metody

Mechanické metody zahrnují použití brusného papíru, kartáčů, škrabek, případně elektrického nářadí nebo pískování. Jsou vhodné k odstranění rzi, barvy a zvlnění u kovů. Zdrsnění povrchu a zbroušení má stejný účel jak u kovů, tak u plastů, kdy jsou odstraněny z povrchu uvolněné a nestabilní polymery a tím zvýšena kontaktní plocha. Zbylé částice z brusného materiálu, povrchových nečistot a samotného povrchu materiálu se hromadí na obroušené ploše a musí být odstraněny štětcem, hadrem či stlačeným vzduchem. Vhodné je také po očištění použít na povrch znovu rozpouštědlo.[4][5]

1.2.2 Chemické metody

V chemických úpravách je část substrátu ponořena do chemicky aktivního roztoku, který buď rozpouští část povrchu nebo ho změní, čímž je chemicky aktivnější. Při ponoření kovu do roztoku kyseliny se odstraní uvolněná vrstva oxidu z jeho povrchu. Použitá kyselina závisí na typu kovu a oxidu, který se má odstranit. Leptání v kyselině může být také použito s určitými plasty, kdy leptání oxiduje povrch plastu, kyselina chromová se používá pro leptání povrchu polyethylenu a polypropylenu. Zvýšením doby leptání a teploty se zesiluje stupeň a hloubka oxidace.[4][5]

1.2.3 Fyzické metody

Zpracování povrchu substrátu s plamenem (modrým) obsahující atomy kyslíku (O,

NO, OH) dojde k začlenění skupin obsahujících kyslík na povrch a dochází k termální oxidaci polymerního povrchu. Tím se zlepšují smáčivé vlastnosti a tím i adheze. Může dojít také k čištění povrchu a odpaření povrchových kontaminací a nízkomolekulárních polymerů. Účinnost použití plamene je závislá na typu plynu, hořáku, průtoku plynu, vzdálenosti a době zpracování, kdy dlouhá doba může způsobit poškození povrchu a krátká doba naopak zhoršit adhezi. Zpracování plamenem se používá téměř výhradně pro polymery jako je polyetylen a polypropylen, dále také na kovy a kompozity. Účinek je krátkodobý, takže substráty by měly být následně ihned použity. Mezi další fyzické úpravy patří korónový výboj a plasma.[4][5]

2 Plasma

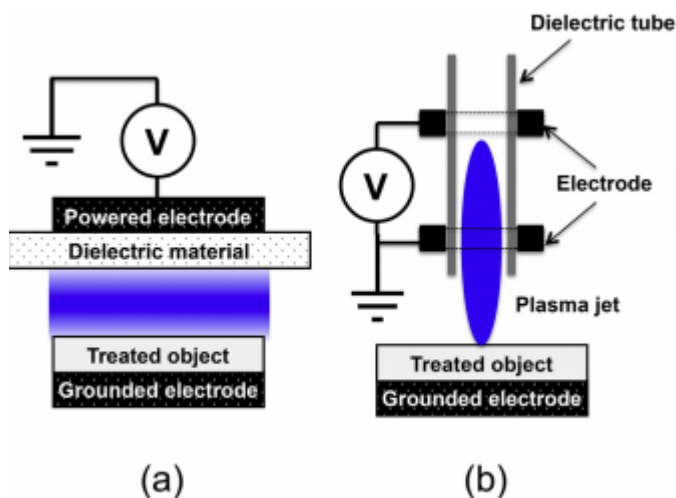
Plasma je čtvrté skupenství hmoty, doplňuje pevné, kapalné a plynné látky. Jedná se o více či méně ionizovaný plyn a tvoří více než 99 % vesmíru, jako jsou nitra a obálky hvězd, mlhoviny a Slunce. Skládá se z elektronů, iontů a neutronů. Plasma je elektricky neutrální, ale obsahuje volné nosiče náboje a je elektricky vodivá a chemicky aktivní. Své pojmenování získala od Irwinga Langmuira v roce 1928 kvůli podobnosti chování s krevní plasmou. [6][7][8]

2.1 Generace plasmy

Plasma se vytvoří působením vstupní energie na plyn, reorganizuje se elektronová struktura atomů, molekul a vytvoří se dostatečné množství nabitých nosičů mezi které patří elektrony a ionty. Vstupní energií může být teplo, elektrický proud nebo elektromagnetické záření (UV či laserové). U atmosférické plasmy generované z elektrické energie elektrické pole přenáší energii do plynových elektronů. Tato elektrická energie je poté přenášena do neutrálních druhů srážkami, kdy u pružných srážek se nezmění vnitřní energie neutrálních druhů, ale mírně se zvýší kinetická energie. U nepružné srážky se při dostatečně velké elektronické energii upraví elektronová struktura neutrálních druhů. Při dostatečné energii kolize vzniknou excitované ionty nebo druhy, které mají velmi krátkou životnost a emitují foton. Technická plasma je nejčastěji vytvořena elektrickým výbojem v plynu. V závislosti na elektrickém zdroji, buď stejnosměrného proudu (DC) nebo střídavého proudu (AC) je výboj v nepřetržitém (DC) nebo pulzním režimu (AC). Frekvenční rozsah AC napětí je od frekvence v elektrické zásuvce (50Hz), nízkých frekvencí (několik kHz), rádiových frekvencí (1-100MHz), přičemž technicky preferované frekvence jsou 13.56 a 27.12 MHz až po mikrovlnné frekvence, kdy se nejčastěji používá frekvence 2.54 GHz. Plasmové zdroje pracují při velmi nízkých tlacích (10^{-2} mbar), nízkých tlacích (1 mbar) až při atmosférických tlacích (1 bar). Vybíjecí proud je od 10^{-3} A až po více než 10A velké proudové výboje. [7][8]

2.2 Typy plasmových systémů

Dle typu zpracovávaného substrátu a především tvaru je nutné použít vhodný typ plasmového systému, dva nejběžněji používané jsou popsány níže a vyobrazeny na obr. 1.



Obr. 1: Typy plasmových systémů: a) DBD, b) APPJ [9]

2.2.1 Plasma s bariérovými výboji (DBD)

Bariérové výboje (BD) jsou charakterizovány přítomností alespoň jedné izolační vrstvy ve vybíjecí mezeře, kdy vzdálenost mezery mezi elektrodami je řádově v milimetrech až několika málo centimetrech, viz obr. 1. Výboj je charakterizován silným zvýšením elektrického pole vůči katodě a vysokým elektrickým polem kolem katody důsledkem distribuce pole prostorovým nábojem. DBD se používá při nejrůznějších tlacích (mbar až atmosférický tlak) se sinusovým nebo obdélníkovým zdrojem napětí s frekvenčním rozsahem od Hz do stovky kHz. Aplikace DBD s atmosférickým tlakem je omezeno na tenké a ploché substráty, naopak od APPJ, který se hodí pro trojrozměrné substráty. Protože DBD je omezeno velikostí vzdálenosti mezi napájenou elektrodou a zpracovávaným objektem, tak jsou zapotřebí plasmové zdroje generované v otevřeném prostoru. V případě, že zpracovávaný objekt tvoří protielektrodu (uzemněná elektroda), objemové bariérové výboje umožní přímé zpracování předmětu. DBD může být také miniaturizováno a vytvořit tak pole mikroplasm.[8][10][9]

2.2.2 Atmosférické tlakové plasmové trysky (APPJ)

Atmosférické tlakové plasmové trysky (APPJ trysky) se skládají z plynové trysky s

jednou nebo dvěma elektrodami. Plasma je generována uvnitř výbojové trubice trysky, většinou se vzácnými plyny jako je Helium (He) nebo Argon (Ar) a následně je transportována do vnějšího prostředí. Plasmový světelný oblak je vysunutý z výtlačné trubice do otevřeného prostoru, má délku několik cm a jeho podstatou je pohybová ionizační vlna, která přímo reaguje se zpracovávaným předmětem elektrickým polem větším než 10 kV/cm. Plasmové trysky se dělí na vzdálené, které jsou charakteristické tím, že plasma je bezpotenciálová a aktivní druhy rekombinují uvnitř trysky a aktivní plasmové trysky, kdy expandující plasma obsahuje volné, vysoce energetické elektrony a substrát tvoří druhou nebo třetí elektrodu (potenciál). Zpracovávaný předmět je ozařován reaktivními druhy (kyslík, dusík), především radikály, které jsou generované v plynné fázi během ionizační vlny. Plasmové trysky jsou schopny proniknout i do malých mezer a zpracovat malou oblast, ale zpracování větších ploch je nutné pohybem plasmové trysky po povrchu, což může být zdlouhavé. Je možnost použití dvou nebo třírozměrných plasmových tryskových polí s různým uspořádáním pro efektivní zpracování větších ploch. APPJ jsou generovány aplikací s pulzním DC nebo sinusovým napětím na frekvencích v rozmezí od několika set Hz do desítek MHz. [10][9]

2.3 Rozdělení plasmy

2.3.1 Tepelné plasmy

Tepelné plasmy působí především jako generátory tepelné energie a jsou nejrozšířenějšími přirozeně se vyskytujícími jevy. Pracují typicky při výkonech od kW do MW, vysokých teplotách (10^3 - 10^4 K). Chemické reakce probíhají v blízkosti tepelné rovnováhy, proto se také nazývají termodynamické rovnovážné plasmy (LTE). Chemické reakce jsou řízené kolizí, kdy kolize musí být v rovnováze vůči své inverzi (excitace/deexcitace, ionizace/rekombinace). Elektrony a ionty mají stejnou energii. Parametry jako teplota, tepelná vodivost a hustota plasmy musí být dostatečně nízké, což většina plasem nesplní. Výstup reakčních produktů musí být optimalizován potlačením a separací od směsi plynu. [7][8][10]

2.3.2 Netepelné plasmy

U netepelné plasmy (non-LTE) je rozdíl hmotností mezi elektrony a těžkými

částicemi. Elektrony se pohybují velmi rychle, mají vysokou energii a řídí kolize. Za to těžké částice (ionty a neutrální druhy) jsou téměř nepohyblivé a zůstávají chladné. To umožňuje silnou nerovnovážnou chemii, chemické přeměny jsou inicializovány vysokou teplotou volných elektronů (větší než 10^4 K) při relativně nízké teplotě plynu (menší než 10^3 K). Teplé elektrony, energetické ionty, studené excitované druhy, volné atomy a radikály jsou produkovány v tzv. aktivní fázi různých druhů netermálních výbojů plynu. Netepelné plasmy jsou většinou technické s možnou změnou složení a teploty při nastavení vstupní energie a výkonu, typu a tlaku plynu a jsou generovány aplikací elektrického pole na směs plynu nebo neutrální plyn. Netepelné plasmy jsou často provozovány při nízkém tlaku, což sebou nese určité nevýhody, které jsou popsány níže, ale mohou být provozovány také s atmosférickým tlakem. Výhodou je zpracování teplotně citlivých materiálů. [7][8][10]

2.3.3 Nízkotlaké plasmy

Mezi největší nevýhodu nízkotlaké plasmy je nutnost použití vakuové komory (zařízení) potřebné pro generování plasmy při sníženém tlaku plynu, proto nemohou být přímo aplikovány pro zpracování a to limituje nasazení plasmového procesu v technologických linkách. Naopak výhodou je mnohem lepší kontrolovatelnost a reprodukovatelnost oproti plasmám při atmosférického tlaku. Nízkotlaké plasmy pracují při tlaku plynu v rozmezí 10^{-1} až 10^2 Pa a jsou charakterizovány velkou volnou cestou plasmových částic. Tyto plasmy jsou vhodné pro vytvoření přímých proudů iontů na cílový povrch. Používání nízkotlakých plasem vyžaduje dávkovací proces a usnadňuje používání čistých plynů. Používá se DC, AC napětí a většinou rádiové frekvence nebo mikrovlny. Na konci 20. století byly nízkoteplotní plasmy uplatněny v široké oblasti technologických aplikacích např. nízkoenergetické žárovky, úpravy polymerních materiálů, lakování a lepení, zlepšení obalových materiálů, několik technologií povrchových úprav, mikroelektronika a ploché displeje. [8][10]

2.3.4 Plasmy s atmosférickým tlakem

Plasmou s atmosférickým tlakem může být realizováno netepelné zpracování povrchů bez nutnosti dalšího vakuového zařízení a to v praxi znamená i nižší náklady. Další výhodou je vysoká hustota neutrálních částic umožňující vyšší reakční míru pro

určité procesy v plynné fázi. Na rozdíl od převážně homogenní nízkotlaké plasmy je aktivita plasem s atmosférickým tlakem striktně zaměřená na jeden bod. V důsledku toho každá možnost zpracování větších povrchů silně závisí na typu zdroje plasmy a na parametrech zpracování. Generování plasmy při atmosférickém tlaku vyžaduje vysoké napětí pro rozložení plynu a má tendenci vykazovat oblouk a plynové vytápění v důsledku zvýšených kolizí mezi elektrony a molekulami plynu. Aby se tomu zabránilo, snížila se teplota plynu a tedy dosáhlo nízkoteplotního zdroje, používá se několik zapojení elektrod pro omezení výboje jako je dielektrický bariérový výboj (DBD), pulzního napětí nebo vysokofrekvenčního napětí pro excitaci výboje namísto stejnosměrného napětí, kdy vybíjecí proud způsobuje značné zahřívání elektrod a je tedy jednou z hlavních příčin generace oblouku. Obě nebo jen jedna elektroda se pokrývá dielektrickým materiálem, pro zdroje s kovovými elektrodami bez dielektrického materiálu se používá pulzní nebo vysokofrekvenční napětí, kdy je doba trvání výboje řízena prostřednictvím časových průběhů a teploty elektrody mohou být udržovány pod úrovněmi způsobujícími oblouky. [8][10][9]

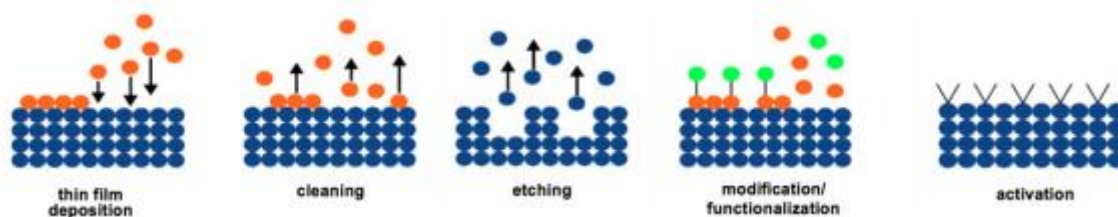


Obr. 2: Využití plasmy v různých odvětvích [10]

2.4 Povrchové úpravy plasmou

Jednou z nejdůležitějších výhod plasmové úpravy je pouze povrchová úprava materiálu, zatímco objemové vlastnosti materiálu se nezmění. Hlavním cílem plasmového

zpracování je naprosto čistý povrch až na molekulární úrovni, odstraní se nečistoty založené na uhlovodících, silikonech a značně se zvýší adheze povrchu. Jedná se o jednoduchý, vysoce účinný a poměrně nízkonákladový nástroj ke zvýšení povrchového napětí a tím i zlepšení smáčivosti substrátu. Na upravené povrchy plasmou se mohou aplikovat lepidla, povlaky, inkousty, barvy, jedná se o spolehlivý a dlouhodobý spoj, v některých případech lepší než tradiční úpravy povrchů. V závislosti na několika parametrech plasmy, jako je vstup energie, tlak, složení plynu, přidání základních látek a povaze substrátu, mohou být různé interakce založené na chemické reakci s materiály posíleny nebo dokonce umožněny. Na obr. 2 lze vidět využití plasmy v různých odvětvích. Nízkoteplotní plasmy jsou efektivním nástrojem pro úpravu povrchů materiálů v širokém poli aplikací a jako suchý proces s nízkým přidáním materiálu a nízkou energií jsou ekologicky přívětivé. Na obr. 3 jsou vidět jednotlivé povrchové úpravy plasmou. [7][8][10][11][12]



Obr. 3: Povrchové úpravy plasmou: nanášení vrstvy, čištění, leptání, modifikace, aktivace [10]

2.4.1 Čištění povrchu

Při čištění povrchu substrátu se odstraní kontaminace jako je prach, olej, oxidy, biologické, chemické látky a připraví povrch před dalším zpracováním, jako je nátěr, malování nebo lepení. V elektrotechnice se také provádí plasmové čištění před spojením kondenzátorů, spojů, drátů s povrchem substrátu bez dalšího nežádoucího materiálu a v neposlední řadě také lisování. Při fyzickém čištění je plyn ionizován a povrch substrátu je rozprašováním zasahován ionty s vysokou rychlostí a energií, které způsobí odstranění kontaminace substrátu. Při chemickém čištění volné radikály nebo vedlejší produkty chemicky reagují se sloučeninami na substrátech. U obou způsobů se používá vakuová pumpa k odčerpání nežádoucích molekul po čištění. Při porovnávání povrchové energie je fyzické a chemické plasmové čištění stejně účinné. Čištění probíhá při nízké teplotě, což umožňuje čištění materiálů, které by při vyšších teplotách degradovali, např.

polyethylentereftalát (PET), vyšší teplota čištění nepřináší znatelně lepší výsledky. Metastabilní energetické druhy plynu jako je N_2 , He přispívají k výraznému zvýšení dekontaminace. Nejsou-li během aplikace plasmy na povrch vzorku žádné nátěry, zpracování nemá často trvalý charakter a povrch stárne. [1][13][14][15][16]

2.4.2 Leptání

Mokrý leptání je dlouho používaná se technika, která využívá agresivní chemické tekutiny jako kyseliny, zásady nebo další chemické sloučeniny. Naopak plasmové leptání je suchý proces, kde plasma generuje energetické ionty, které reagují s povrchem fyzickým nebo chemickým procesem. Povrchové leptání slouží k odstranění materiálu z povrchu, např. pro vytvoření otvoru v dielektrickém materiálu, který bude následně pokoven. Rychlost leptání závisí na složení plasmy, typu substrátu, výkonu, průtoku plynu nebo poloze substrátu. Jako plasmový plyn ke stabilizaci výboje se používá He. Leptání plasmou vodíkem je účinné při odstranění povrchových oxidů nízkou teplotu a účinnější než heliová plasma. [1][8][17][18]

2.4.3 Povrchová aktivace

Při povrchové aktivaci se přidávají chemické látky na povrch materiálu ke změně požadované povrchové energie a získání specifických vlastností. Používá se argon a kyslík, který zvýší energii povrchu úpravou polárních a hydrofilních funkcí. Tento typ aktivace se používá jako příprava povrchu před dalšími úpravami jako je pokovení, potisk, nanášení vrstvy, lepení. Plasma $Ar-CF_4$ vede k povrchové fluorizaci a má antiadhezivní vlastnosti. Plasmy He/O_2 s atmosférickým tlakem jsou účinné při odstraňování organických kontaminací jako je uhlík (C) a při aktivaci substrátů jako je pevné a ohebné sklo, plech z nerezové oceli a ohebné polymerní podklady, používající se pro fotovoltaiku. Aktivace DBD plasmou je účinná na kovové povrchy jako je hliník, ocel a chrom.[1][19][20][21]

2.4.4 Nanášení vrstvy

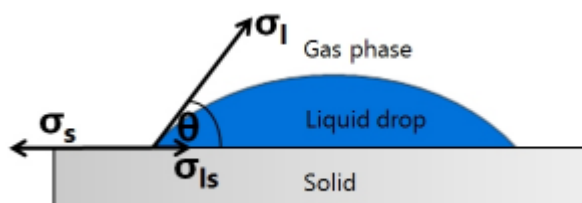
Jemný prášek v nosném plynu se vstříkuje do plasmového paprsku, kde se částice prášku zrychlují a zahřívají. Částečně nebo úplně roztavené částice narazí na povrch substrátu, kde se zploští a ztuhnou. Samotný povlak vznikne, když jsou na sebe uloženy

miliony částic. Jedná se o lamelární strukturu s pórovitostí, která může dosáhnout 30%. Tloušťka se pohybuje od 50 μm do několika mm. Teplota plasmové trysky může dosahovat 15 000 K a mohou být za předpokladu, že se roztaví rozprašovány nejružnější materiály, jako jsou kovy (sloučeniny), keramika. Ukládání tenké vrstvy čistých kovů nebo jednoduchý sloučenin kovů je možné rozprašováním v nízkotlakém výboji inertního plynu. [1][8]

2.5 Měření smáčivosti povrchu substrátu

Metoda měření statického kontaktního úhlu

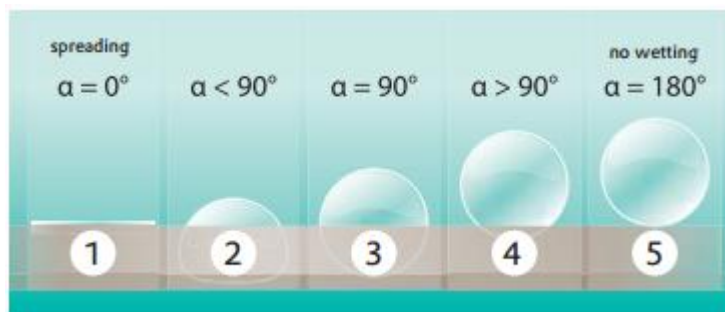
Smáčivost povrchů před a po plasmatické úpravě se může vyhodnotit měřením statického vodního kontaktního úhlu (WCA) např. pomocí systému Krüss Easy Drop nanášením kapky destilované vody o objemu 2 μl na povrch materiálu a jsou zachyceny snímky, z kterých se vyhodnotí hodnota WCA viz obr. 3. Měření se několikrát opakuje dle potřeby a mění se také umístění kapky na povrchu materiálu. Rozdíly smáčivosti při různém kontaktním úhlu lze vidět na obr. 4. [22][23][24]



Obr. 3: Měření WCA [25]

Metoda měření s použitím testovacích inkoustů

Testovací inkousty se nanášejí přímo na povrch substrátu a smáčivost je vizuálně hodnocena měřící osobou. Testovací inkousty mohou být zdravotně závadné (toxické), je potřeba větších ploch testovacích substrátů a může dojít ke kontaminaci jednotlivých inkoustů. Alkohol testovacích inkoustů se může částečně vypařovat při nechání otevření testovací lahvičky nebo častém otevírání, především při vyšší teplotách. [25]



Obr. 4: Úplná smáčivost kapaliny na povrchu (vlevo), žádná smáčivost kapaliny (vpravo) [3]

Srovnání jednotlivých metod

Při porovnání [25] přesnosti testovacích inkoustů a kontaktního úhlu pomocí Krüss Drop Shape Analyzer na 13 materiálech se shodovaly výsledky povrchového napětí pouze u neupraveného Polyethylenu (32.2 mN/m) a Polypropylenu (29.6 mN/m), u ostatních měření byly větší nepřesnosti pomocí testovacích inkoustů, přesné výsledky inkoustů byly pouze u nepolárních materiálů s nízkou energií. V případě dvou velmi nízkoenergetických polymerů PDMS (21.6 mN/m) a PTFE (16.1 mN/m) byly hodnoty povrchového napětí menší než 30 mN/m a nemohly být tak přesně určeny pomocí testovacích inkoustů, naopak hodnota u skla byla vyšší (64.6 mN/m) než rozsah použitých inkoustů. Po úpravě plasmou testovací inkousty zcela nezměřily nárůst povrchového napětí u PDMS (32 mN/m oproti 67.9 mN/m) a PVC (38 mN/m oproti 61.7 mN/m), v případě PET bylo měření inkoustem lehce přesnější (55.4 mN/m oproti 70.2 mN/m).

2.6 Stárnutí po úpravě plasmou

Nárůst povrchové smáčivosti po zpracování plasmou je pouze dočasné a dochází k hydrofobní obnově materiálu (stárnutí), povrch materiálu má tendenci reorganizovat. Opětovné zvýšení WCA u polymeru při stárnutí je způsobeno především ztrátou funkčních skupin obsahujících kyslík na povrchu. Důležitou roli hrají skladovací podmínky jako je teplota a vlhkost. [12][22][23]

Ztráta účinnosti zpracování L (%) během skladování se může vypočítat podle následující rovnice:

$$L = \frac{\theta_{s1} - \theta_{s2}}{\theta_{s1} - \theta_{\text{untreated}}} [\%]$$

kde θ_{s1} je hodnota nasycení (saturační) WCA po ošetření plasmou, θ_{s2} je mezní hodnota WCA po skladování na vzduchu a $\theta_{untreated}$ je hodnota WCA z neošetřeného materiálu. [22][24]

WCA u polyethylenu s nízkou hustotou (LDPE) zpracovaného DBD plasmou s argonem [22] prudce vzrostl během prvních hodin od úpravy plasmou, až se po 24 hodinách téměř ustálil na konstantní hodnotu. Nutno podotknout, že i po 14 dnech byla stále hodnota WCA o dost menší, než neupraveného substrátu. ($103.8 \pm 0.8^\circ$). WCA LDPE ihned po úpravě plasmovou tryskou APPJ s argonem při atmosférickém tlaku [24] bylo $43.2 \pm 2.7^\circ$ a ustálilo se na hodnotě $58.4 \pm 1.0^\circ$ po 4 dnech stárnutí, ztráta účinnosti zpracování byla tedy $25 \pm 4\%$, oproti úpravě plasmou DBD také s argonem, kdy byla hodnota WCA ihned po ošetření $50.5 \pm 1.6^\circ$ a ztráta účinnosti $50.0 \pm 3.4\%$ už po 2 dnech stárnutí. Stárnutí APPJ zpracovaných vzorků bylo poměrně pomalé, ztráta účinnosti byla mnohem nižší ve srovnání s jinými metodami.

U LDPE zpracovaného DBD plasmou [8] s atmosférickým tlakem WCA klesl z 102.2° na 54.3° . Podobné chování bylo zjištěno pro ostatní polymery (polyethylen s vysokou hustotou, polystyren, polymethylpenten). Naopak malý účinek byl prokázán na polytetrafluorethylenu (Teflon).

Po zpracování PET plasmou ve vzduchu [23] se významně snížil WCA na $33,4^\circ$ oproti původnímu úhlu, který činil $74,8^\circ$. Během prvních hodin skladování při teplotě 20°C a relativní vlhkosti 30% se významně zvýšil kontaktní úhel, až se po osmi dnech se hodnota WCA zastavila na hodnotě 58° .

Superhydrofobní (SH) povrch leštěného hliníku (Al) s WCA 158° se po úpravě APPJ plasmou [12] po dobu 50s stal superhydrofilní (WCA 0°). Po 6 hodinách ve vzduchu WCA vzrostlo na 60° , po 24 h na 85° , po 150 h 135° , až se po 190h povrch stal opět superhydrofobní.

2.6.1 Vliv relativní vlhkosti

Při zvyšující se relativní vlhkosti (RH) se na materiál přenáší voda a zvyšuje se

prostor mezi řetězcí polymeru, jedná se o plastifikační účinek vody. V plasmách s vodní párou je plastifikační účinek vody vyšší. Dojde k pohybu polymerních řetězců, protože se zvýší volný objem, indukované polární skupiny se přeorientují do objemu materiálu a tím dochází k rychlejšímu stárnutí. [22][23][24][12]

Při úpravě LDPE čistým argonem plasmou [24] byl vliv RH na stárnutí menší než 20%. Proces stárnutí u PET [23] byl rychlejší při větší relativní vlhkosti, kdy při 90% relativní vlhkosti dosáhl po 180h hodnoty WCA kolem 65° oproti 50° při 30% relativní vlhkosti. Při RH 30% u Al [12] trvalo více než 200h než se dostal na původní WCA před ošetřením, při 90% to trvalo jen 120 h.

2.6.2 Vliv teploty

Zvýšením teploty se zlepši pohyblivost polymerního řetězce a urychlí se povrchové přestavování polárních funkcí obsahujících kyslík. Úměrně zvýšením teploty přechází více polárních skupin do materiálu. [22][23]

Teplota měla mnohem větší vliv u LDPE [24] na stárnutí než relativní vlhkost, čím větší teplota, tím větší byla hodnota WCA a větší ztráta účinnosti zpracování. Skladováním při 90°C dosáhlo WCA upravovaného LDPE dokonce hodnoty substrátu neupravovaného.

Zvyšování teploty u PET [23] vedlo zpočátku k rychlému zvýšení WCA, až se postupem času ustálilo a po 8 dnech již bylo téměř konstantní. Pro skladovací teplotu 70°C byl WCA po 8 dnech už téměř stejný jako u neošetřeného povrchu plasmou (75°).

Skldování LDPE [24] nejprve při nízké teplotě (-10°C) a později při pokojové teplotě (20°C) nezastavilo proces stárnutí, skladování při teplotách pod 0°C nezajistilo polární skupiny na povrchu LDPE, tedy samotná teplota byla zodpovědná za obnovení materiálu. To však neplatilo u Al [12], kdy vzorek uchovaný okamžitě po zpracování při teplotě 20°C získal superhydrofobnost po 200 hodinovém stárnutí, zatímco vzorek nejprve uchovávaný při teplotě -10°C po dobu 16 dní a následném skladování při 20°C neobnovil svoji superhydrofobnost ani za dalších 16 dní (WCA 145°).

V některých aplikacích je naopak žádoucí zvýšení WCA. WCA mědi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ je 5° a povrch je superhydrofilní, kdy po chemické aplikaci kyseliny stearové se změni

povrch na superhydrofobní s hodnotou WCA 159°. Po plasmové úpravě po dobu 1 minuty se superhydrofobní povrch změnil opět na superhydrofilní a po zahřání 110°C po dobu 20 minut je opět povrch superhydrofobní. Při čtvrtém zopakování byl však WCA 150° a při dalších pokusech dále klesal, musela se znovu aplikovat kyselina stearová. Nebyly zjištěny žádné změny povrchové struktury a změny smáčivosti byly způsobeny chemickými změnami povrchu přidáním kyseliny stearové a působením plasmy. Řízenou změnu smáčivosti lze využít pro řízenou dopravu kapalin a vodotěsné povlaky pro elektronická zařízení. [29]

2.6.3 Vliv přidané vodní páry

Polární skupiny jsou silněji a déle vázány na povrchu z důvodu větší koncentrace kyslíku při ošetření plasmou s vodou a projeví se plastifikační účinek vody i teplotní účinek, na rozdíl od plasmy bez vody, kde je jen teplotní účinek. [24]

Hodnota WCA LDPE [24] zůstala nižší při vyšší koncentraci vodní páry plynu při relativní vlhkosti 20% a i po 350h byla stále nižší (61°) při zpracování plasmou s obsahem 41% vodní páry, než hodnota zpracování čistým argonem (63°) těsně po plasmovém zpracování. Pozitivní vliv přídavku vodní páry do plasmy zmizel při relativní vlhkosti 90%, kdy byly hodnoty WCA jen lehce nižší při vyšších koncentraci vodní páry.

2.6.4 Vliv ponoření do vody

Mědi stačila kratší doba ponoření k výraznému zvýšení hydrofilnosti, zatímco u zlata byla potřeba delší doba a s menším účinkem. [26] Ponoření vzorků do deionizované vody po plasmovém zpracování a ponechání dva dny na vzduchu nevedlo k trvalému zvýšení hydrofilnosti, po opětovném vystavení vzduchu se opět hydrofilnost snížila jako u povrchů zpracovaných pouze plasmou. Delší doba zpracování plasmou také nepomohla.

2.6.5 Vliv tlaku

Dle provedeného experimentu [23] neměl tlak vzduchu žádný vliv na stárnutí PET, pohyblivost indukovaných polárních skupin nebyla ovlivněna tlakem skladování.

2.6.6 Vliv vzdálenosti úpravy

Vzhledem k rekombinačnímu procesu OH a O, který je narušen molekulami dusíku a kyslíku z okolního vzduchu dosáhne při delší vzdálenosti povrchu menší množství těchto druhů a povrch je méně hydrofilní a s nižším poměrem O/C. [23]

Při zpracování kapilárních fólií [23] ve vzdálenosti plasmy mezi 5 a 15 mm se smáčivost LDPE vysoce zvýšila a WCA se snížilo o 73% (z 103,8° na 28,1°). Při zpracování ve vzdálenosti větší než 15 mm, plasmový účinek však začal klesat. Vizuální délka plasmového dosvitu byla 22 mm od kapiláry, což vysvětlovalo vysoce sníženou smáčivost od vzdálenosti 25 mm, při vzdálenosti 45 mm byl úhel WCA 95°.

2.6.7 Atomové složení

Atomové složení materiálů se zkoumá rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS), použité zařízení v následujících experimentech byly PHI VersaProbe II/VG Escalab 220 XL. [22][23][24]

Zvýšení poměru O/C ihned po plasmové úpravě je dáno vytvořením nových skupiny obsahující kyslík, kdy při použití vody je ještě vyšší. Při stárnutí naopak dochází ke snížení poměru O/C vlivem přeorientování indukovaných polárních skupin do objemu materiálu a tím i snížení skupin obsahujících O. [23][24]

Zvýšením relativní vlhkosti a teploty vedlo ke snížení poměru O/C u LDPE [24], přičemž teplota měla mnohem výraznější vliv. Při změně relativní vlhkosti z 20% na 90% se poměr O/C snížil maximálně o 4%, při zvýšení teploty už to bylo až 14%. Čím více vody bylo v plasmovém plynu, tím vyšší byl při stárnutí poměr O/C, při plasmovém zpracování s čistým argonem poměr O/C klesal konstantě v průběhu stárnutí. Obsah O byl překvapivě vyšší při teplotě 90°C než při skladování při teplotě 60°C v důsledku tepelné oxidace při této vysoké teplotě.

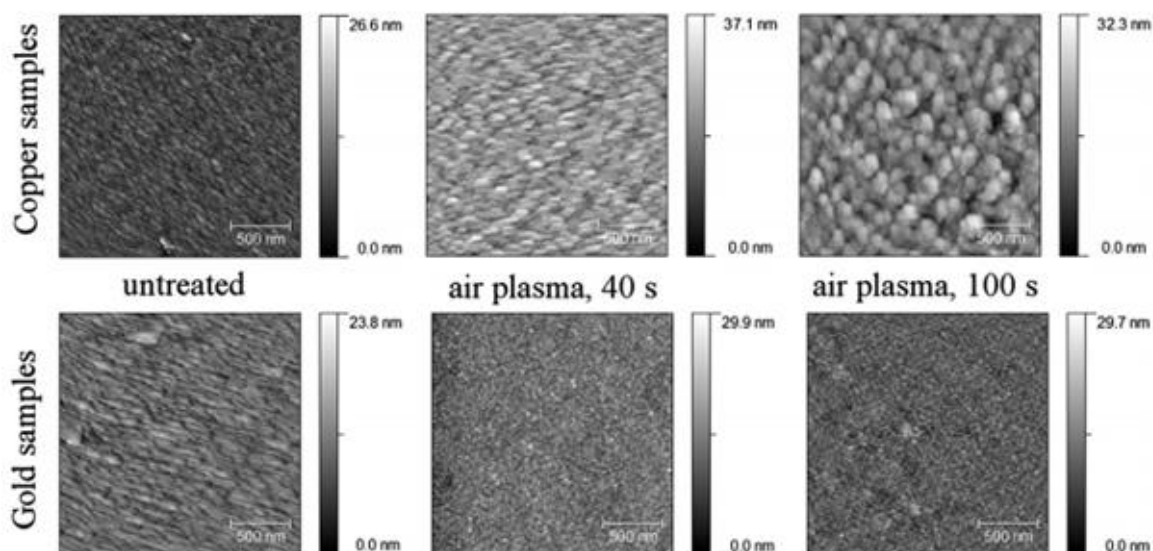
Největší atomový pokles O/C u PET [23] byl po prvních hodinách od zpracování plasmou, následně začal pokles klesat až se nakonec zastavil na stabilní hodnotě. Neošetřený PET měl poměr O/C 34.9%, po zpracování plasmou ve vzduchu poměr O/C vzrostl na 48.4%. Ani po osmi dnech se atomová hodnota O/C nevrátila na původní

hodnoty neošetřeného PET vzorku, tedy na povrchu stále zůstala určitá koncentrace kyslíku a povrch se zcela nezotavil..

Neošetřený Al [12] měl 20.31% O a 30.45% F a poměr O/C 0.72 a F/C 1.07, kdy se poměr po plasmovém zpracování zvýšil u O/C na 1.91 a snížil u F/C na 0.23. Při stárnutí po dobu 150h se snížil obsah O a tedy i poměr O/C na 0.9, naopak obsah F a poměr F/C vzrostl na 1.05 a dosáhl tak téměř původního stavu před zpracováním.

2.6.8 Změny povrchu

Drsnost povrchu mědi byla vyšší po plasmové úpravě, u zlata naopak mírně klesla [26]. U mědi také došlo ke změně zbarvení povrchovou oxidací, což mělo za následek zvětšování malých ostrůvků na povrchu při delším zpracování plasmou, jak lze vidět na obr. 9 a tím i zvýšení drsnosti. Povrch zlata se příliš nezměnil, kvůli jeho pasivní povaze.



Obr. 9: Morfologie povrchů mědi (nahore) a zlata (dole) při různé době zpracování plasmou [26]

3 Plasma v dalších odvětvích

Kromě využití plasmy pro zvýšení smáčivosti povrchu substrátů, nachází plasma uplatnění i pro jiné aplikace a obory, které jsou popsány níže.

3.1 Aplikace plasmy v lékařství

Od poloviny 19. století se začala plasma používat v elektroterapii, čištěním biologicky kontaminované vody, léčbou vysokého krevního tlaku uhlíkovými obloukovými lampami a elektroterapeutické přístroje. [10]

Plasma s atmosférickým tlakem je účinná pro odstranění mikroorganismů na tepelně citlivých površích bez změny povrchových vlastností. Na lidské kůži se používá pro lokální léčbu, především k odstranění infekčních mikroorganismů, které způsobují kožní onemocnění nebo snižují hojení ran, přičemž nedojde k poškození okolní tkáně. Plasmou s atmosférickým tlakem lze dosáhnout účinku na přesně zaměřené na místo, které se má léčit a lze tak léčit těžko dosažitelné oblasti, jako je vnitřní prostor cév a porézní povrchy. [9][10]

Plasmatická léčba se rozděluje na přímou, kdy biologické vzorky nebo živá tkáň slouží jako jedna z elektrod. Při nepřímém plasmovém ošetření jsou elektrody pouze součástí zařízení generujícího plasmu a neexistuje přímý elektrický kontakt. Velký rozdíl mezi přímým a nepřímým plasmatickým zpracováním spočívá v tom, že při přímém plasmovém zpracování kromě toku reaktivních druhů, ke kterému dojde i při nepřímém plasmovém zpracování, dojde k významnému toku nabitých druhů (elektronů, iontů) na povrchu zpracovaného substrátu. Množství UV a jiného elektromagnetického záření dosahujícího cílový vzorek nebo povrch závisí alespoň částečně na tom, zda je realizována přímé nebo nepřímé plasmatické zpracování. [10]

Důležitou oblastí aplikace plasmy je sterilizace nebo biologickou dekontaminace materiálů nebo zařízení pro lékařské účely, především kvůli rostoucí náhradě skla a oceli polymerními materiály od poloviny minulého století. Používají se sterilizační postupy

plasmou, které nejsou založeny na tepelném zpracování, využívá se ionizující záření a antimikrobiálně účinné plyny (etylen oxid). Lékařský implantát je abiotický a po ošetření (sterilizaci) přichází do styku s živými buňkami jako jsou mikroorganismy nebo jiné znečišťující látky biologického původu. Pro sterilizaci se používají plasmasy s nízkým tlakem místo atmosférického. První použití plasmasy pro sterilizaci byla v roce 1968.[9][10]

3.1.1 Elektrochirurgie

V elektrochirurgii se při řezání tkání, kdy ošetřovaná tkáň slouží jako proteielektroda, používá tkáňové zahřívání a vysoušení buněk, denaturace proteinů nebo devitalizace tkáně. Ohmické (odporové) ohřívání biologických tkání je vysokofrekvenčními (RF) proudy, kdy lze na tkáních provádět různé typy operací dle množství tepelné energie a době zpracování. Používá se plasmový nůž, který odpaří tkáň v místě řezu, zvyšuje se koagulační efekt a snižuje poškození kůže. Koagulace se provádí při nízkém výkonu a přerušované operaci. Využívá se argonová plasmatická koagulace (APC) s využitím argonových výbojů při atmosférickém tlaku pro tkáňovou koagulaci a to hlavně v gastroenterologii, chirurgii, urologii, gynekologii a nebyly zaznamenány jakékoliv zprávy o vedlejších účincích této léčby. Přímé plasmatické aplikace na živé tkáni v elektrochirurgii jsou založeny na velmi drastických interakcích plasmasy s buňkami a tkání, kdy dojde k buněčné destrukci a utěsnění tkáně. Snahou je dosáhnout mírných plasmatických účinků, interakce specifických plasmatických složek se specifickými strukturálními prvky. Při nízkoteplotní plasmě s atmosférickým tlakem jsou hlavní reaktivní druhy kyslíku a dusíku, UV záření a elektrický proud. UV záření má terapeutické účinky nejen kvůli vitamínu D, ale také se používá k léčbě lupénky (psoriázy) nebo vitiligu (ztráta buněk tvořící kožních pigment). Elektrický proud tekoucí ve většině plasmových zdrojů, nejvíce v přímých výbojích typu DBD, ale také u některých typů plasmových trysek musí být omezen na neškodnou úroveň, která byla určena hranicí pro vnímání lidského těla na 25 mA při 100 kHz/1 MHz. Problém je s asymetrickými vysokofrekvenčními proudy, které indukují stejnosměrný proud v tkáni a mohou tak způsobit stimulaci svalů a nervů a to i navzdory blokovacímu kondenzátoru. Pro snížení této asymetrie se používá Ar nebo He plyn, nižší napětí a nižší rychlost nože provádějící zákrok. Použitím RF kmitočtového rozsahu 0,1 - 5 MHz nedojde k nervové ani svalové stimulaci. [10][31]

3.1.2 Stomatologie

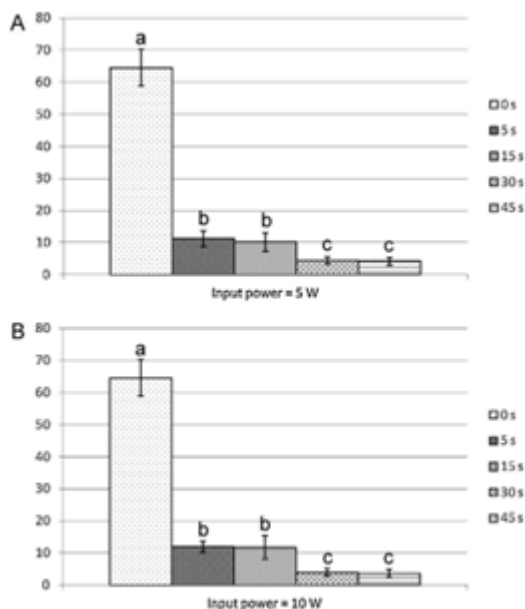
Plasmová jehla se používá k čištění a dezinfekci tkání v zubní dutině nebo kořenu. Výhodou je malá velikost a zničení bakterií při malém elektrickém napětí, nízké teploty plynu a bez chemicky agresivních látek. Účinné zničení perorálních bakterií a mikrobiálních vrstev na lidských zubech nebo materiálech zubních implantátů, jako je titan je při použití různých plasmových zdrojů s atmosférickým tlakem. Vrstvy vytvořené plasmovou polymerací mají vzhledem k síťové struktuře dobrou adhezi, dobrou odolnost vůči chemii a dalšímu zpracování. Plasma s atmosférickým tlakem se také používá při bělení zubů, poskytuje účinné bělení bez tepelného poškození, používá se v kombinaci s peroxidem vodíku (H_2O_2), který je účinný a bezpečný, používá se ho 30-44 % a zahřátím se může zvýšit jeho účinnost. Plasma obsahující fluorid je vysoce účinná pro pokles povrchové hydrofilnosti a chemie obsahující fluorid poskytuje další výhody, jako je například prevence zubního kazu a zničení bakterií. [10][32][33]

Dříve se pro úpravu používalo mechanické broušení, mokré chemický proces, plamen ohně a ohřev v oxidačním prostředí. Neslo to ale určitá úskalí, při mechanickém broušení se mohla změnit morfologie povrchu a při mokré chemické úpravě vzniklo velké množství škodlivého odpadu. Na rozdíl od rozpouštědel nebo agresivních chemikálií, plasmové čištění nezanechává žádné zbytky, a pokud je optimalizováno, typicky vytváří pouze CO_2 , H_2O a N_2 jako plynný odpad. Plynové plasmové ošetření má výhody jako je absence toxických účinků, použitelnost pro sterilizaci nástrojů citlivých na teplo a vlhkost. Úprava povrchů plasmou se osvědčila, především kvůli lepším povrchovým vlastnostem než u předchozích metod, vlastnosti materiálu se nezmění a jsou dobře udržovatelné. [32][33]

V zubním lékařství se většinou spoje (zubních náhrad) skládají ze dvou přilnavých vrstev. Pro jednu vrstvu se používají materiály jako je sklovina (enamel), dentin, tmel a pro druhou vrstvu amalgám nebo keramika. Dobrá přilnavost je nutná pro co největší kontakt mezi lepidlem a povrchem vrstvy. Povrchu skloviny nebo dentinu jsou obvykle hydrofilní, zatímco většina kompozitů je relativně hydrofobní. Dentin se skládá ze 70 % z anorganického materiálu (minerální), 20 % organického materiálu (kolagen), a 10 % vody. Sklovina je vysoce mineralizovaná tkáň složená převážně z hydroxyapatitního minerálu (96 %), 3 % vody a 1 % stopové organické matrice. Dentin je více hydrofobní než

sklovina, kvůli množství organického materiálu. [32][33]

Po ošetření dentinu plasmou [33] po dobu 5s WCA kleslo z původních $64,5^\circ$ na $11,2$ při 5W a na $11,8$ při 10 W. Při ošetření po dobu 30s WCA klesl hodnotu kolem 4° , delší doba už neměla větší účinek, stejně jako vyšší výkon, viz obrázek 10.

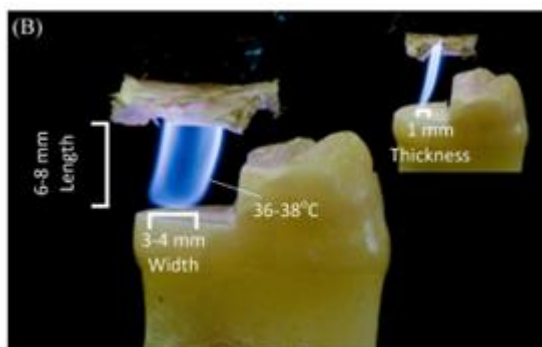


Obr. 10: WCA dentinu v závislosti na čase a výkonu úpravy plasmou [33]

WCA skloviny [33] se po 30s snížil z $24,0^\circ$ na $3,3^\circ$. Pro Z250 kompozit klesl z $46,0^\circ$ na $5,5^\circ$ a u LS kompozitu klesl z $102,0^\circ$ na $4,0^\circ$ obojí po 30s. Výsledné kontaktní úhly jsou blízké hodnotám typickým pro superhydrofilní povrchy. Atomová procenta uhlíku se snížila z $24,70\%$ na $14,57\%$ u dentinu, $46,11\%$ na $10,61\%$ u skloviny, $79,22\%$ na $59,43\%$ pro Z250, a $78,89\%$ na $46,96\%$ LS. U dentinu a skloviny se snížil také počet dusíku. Atomové procento kyslíku se zvýšilo ve všech substrátech, vápník (Ca) a fosfor (P) v dentinu a sklovině. Velmi se zvýšil poměr O/C ve všech materiálech, což naznačuje vytvoření nových skupin obsahující kyslík po ošetření plasmou. Povrch byl pozorován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Žádné významné morfologické rozdíly nebyly zaznamenány až na poněkud hrubší povrch při delším plasmové zpracování po 30s. Netepelná plasma tedy znatelně nepoškozuje nebo neleptá povrch.

Netepelná atmosférické plasma může být použita v zařízeních kompaktní velikosti a tedy pohodlně ovladatelná lékaři přímo na zubních klinikách. Plasmový kartáč viz obr. 11 má velký povrch vůči objemu a nízkou teplotu, kterou lze ovládat a nedojde k popálení

lidské pokožky. Při průtoku plynu 2.0 L/min s příkonem 5W je teplota plynu menší než 38°C. [33]



Obr. 11: Plasmový kartáč [33]

3.2 Využití plasmy v potravinářském průmyslu

Aby se zabránilo výskytu patogenních mikroorganismů v potravinách, jsou tepelné ošetření, jako je pasterizace, velmi účinné při odstranění většiny mikroorganismů. Teplotní úpravy ovšem ovlivňují kvalitu potravin nutričními ztrátami a změnami organoleptických vlastností, u masa dochází k tvorbě nežádoucích sloučenin, oxidaci a otázkou jsou také rakovinotvorné účinky. Proto se v potravinářském průmyslu využívá především studená plasma, aby nedošlo k zahřívání ošetřovaných produktů. Dalšími používanými potravinářskými procesy u masných výrobky jsou mrazení, chlazení, úprava pH, použití soli, antimikrobiálních látek. Při chemickém ošetření používajícího u plodin buď před sklizní nebo po sklizni či během zpracování je tvorba karcinogenních halogenových sloučenin. Sklizeň, manipulace a skladování vedou k růstu plísní a vytvoření mykotoxinů, způsobují kontaminaci mnoha zemědělských plodin, kdy poškození povrchu plodiny usnadňuje průnik mykotoxinů dovnitř. [34][35][36]

Důležitými výhodami použití studené atmosférické plasmy (CAP) je vysoká reaktivita, bez zbytků zůstávajících na povrchu, dále nízká teplota během ošetření, nízká energetická náročnost a krátká doba zpracování. Buňky byly uloženy v kapalném nosiči, na pevném povrchu nebo na filtru a ošetřeny DBD plasmou s He a O₂ po dobu 10 minut. *Listeria monocytogenes* byla odolnější vůči ošetření oproti *Salmonella Typhimurium*, avšak s podobným chováním při odstranění. U *Salmonella Typhimurium* byla logaritrická

redukce 1-2,9 a u *Listeria monocytogenes* 0.2-2.2. Buňky v kapalině jsou obtížněji odstranitelné v důsledku menší prostupitelnosti reaktivních druhů plasmy ve srovnání s buňkami na pevném povrchu, tedy je vyšší účinnost CAP na buňkách uložených na pevném povrchu. Struktura potravin významně ovlivňuje chování a účinnost CAP a musí být zohledněna při ošetření potravinářských výrobků, aby byla dostatečně účinná.[35]

Na maso působí patogeny jako *Salmonella*, *Listeria* způsobující vážné zdravotní problémy a jedná se o nejvíce odolné lidské patogeny nalezené v mase a masných výrobcích. Studená plasma nezvyšují teplotu ošetřovaných potravin a vytváří biologicky účinné látky (antibakteriální) jako jsou reaktivní druhy kyslíku (ROS) a dusíku (RNS), jejich koncentrace však nesmí být moc vysoká, aby neovlivnila kvalitu výsledného produktu. Studená plasma se používá také k dekontaminaci potravin uvnitř uzavřeného obalu, umožňující prevenci kontaminace i po zpracování. DBD plasmový systém je nejen podstatně jednodušší, ale také efektivnější při odstraňování patogenů, ale také lepší v generaci ROS a RNS ve vzduchu a směsích obsahujících O₂/N₂. Zkažení syrového masa je způsobeno růstem psychrotrofických bakterií, které lze snížit He + O₂ DBD plasmou a prodloužit tak trvanlivost, včetně snížení počtu bakterií na kůži masa. Složení plynu hraje významnou roli při rozhodování o kvalitě masa. Nízkotlaká plasma s N₂ je méně účinná při snižování celkového počtu bakterií a psychrotrofů ve srovnání s He nebo Ar. Plasmatické ošetření při okolním tlaku je účinné pro odstranění patogenů *Listeria monocytogenes* s průměrnou redukcí 2,5 log₁₀, menší účinnost byla u patogenu *Escherichia coli*. Při ošetření plasmovým paprskem se doporučuje vystavení obou stran povrchu masa plasmě, aby se zajistila rovnoměrnost léčby a vyšší účinnost. Účinnost ničení bakteriálních buněk po zpracování plasmou pokračuje i nadále po zpracování a jsou závislé na následné skladovací teplotě, bakteriální buňky nejsou schopné úplné obnovy. Neméně důležité jsou také povrchy a nástroje, které přichází do styku s masem a mohou být zdrojem kontaminace, provádí se dezinfekce řezacího nože přímo v provozu pomocí plasmy v okolním vzduchu a samotný kovový nůž slouží jako zemnicí elektroda zapojení DBD. Do budoucna je v plánu zapojit několik zařízení DBD do tunelu, přes který by se dopravovali produkty a zvýšila se tak rychlost a účinek zpracování plasmou. Účinky plasmy kromě antimikrobiálního, nejsou příliš prozkoumané a potřebují další výzkum pro zjištění ovlivnění výsledné kvality masa po zpracování, kdy musí dojít ke kompromisu mezi antimikrobiálními účinky a minimálním poškozením kvality masa. [34]

Mezi známé mykotoxiny napadající podzemnici olejnou patří aflatoxiny. Jedná se o karcinogenní a toxické teratogenní sloučeniny jako je *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus*. Pro ničení růstu plísní a produkci mykotoxinů se používá chemické ošetření, tepelné ošetření, konzervační přípravky a ozařování, jedná se ale o časově náročné procesy. Zneškodnění mykotoxinů studenou plasmou při 60W po dobu 15 minut bylo účinné v odstranění 99,9% *Aspergillus parasiticus* a 99,5% *Aspergillus flavus*. Při výkonu plasmy 60W došlo k odstranění o 6 min dříve než při 40 W. Doba potřebná ke zničení aflatoxinů studenou plasmou je mnohem menší než při UV záření a gama záření. Při plasmovém zpracování jsou generovány volné radikály, vysoce reaktivní chemické druhy, nabité ionty a UV záření, všechny tyto látky mají dobrou schopnost inaktivovat mikroorganismy různými mechanismy. Je nutný další výzkum ohledně přesném principu odstranění mykotoxinů plasmou a jejich působením na chemické vlastnosti potravin a otázku toxicity. [36]

4 Experiment

Cílem experimentu bylo porovnat plasmovou úpravu povrchů různých substrátů s dalšími metodami, jako je zahřívání a omytí rozpouštědlem (Isopropylalkohol) a ověřit si účinek plasmy. Měření povrchového napětí substrátů před a po úpravě probíhalo pomocí testovacích inkoustů.

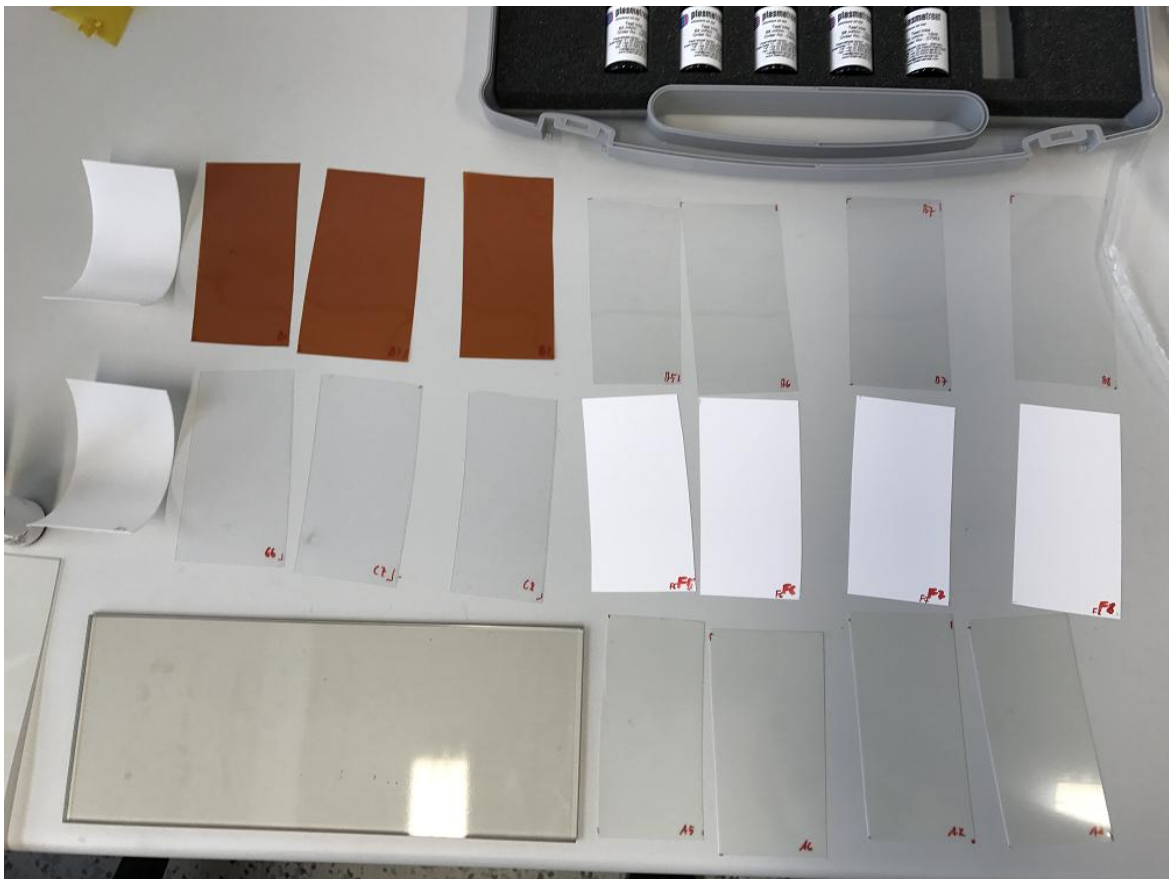
4.1 Použité substráty, plasma a testovací inkousty

Substráty

- PET Melinex White 339, polyethyltereftalátová fólie bílé barvy měla tloušťku 0,175 milimetrů a byla z výroby předošetřena neznámou adhezní vrstvou pro lepší přilnavost průmyslových nátěrů a inkoustů. Tepelná odolnost až + 260°C. [37]
- PET Melinex 506, polyethyltereftalátová čirá fólie měla tloušťku 0,175 milimetrů a byla z výroby předošetřena neznámou vrstvou pro tisk a nátěr. Tepelná odolnost až + 260°C. [38]
- PET Mylar A, polyethyltereftalátová čirá fólie měla tloušťku 0,190 milimetrů. Vyniká dobré odolnosti proti vlhkosti a většině chemikálií. Tepelná odolnost -73°C až +149°C. [39]
- Kapton 500HN, polyamidová fólie hnědé barvy měla tloušťku 0,125 milimetrů a teplotní odolnost až +200°C. [40]
- PEN Teonex Q65HA, čirý polyethylen naphthalate měl tloušťku 0,125 milimetrů a byl na jedné straně pod fólií předošetřen z výroby neznámou vrstvou. Použití pro flexibilní elektroniku (OLED, TFT displeje, solární články).[41]
- Teflon, polytetrafluoretylen (PTFE), vysoce chemicky odolný s téměř nulovou nasákavostí vody, tepelná odolnost od -260°C až do +250°C. Využití pro nepřilnavé povrchy v domácnosti (nádobí, žehličky). [42]
- Žáruvzdorné sklo odolává teplotám až +800°C a používá se např. v krbech. [43]

Testovací substráty měly velikost 5x10 cm, od každého se použily dva kusy, kromě žáruvzdorného skla, viz obr. 12. K zjišťování stárnutí po úpravě plasmou se použil pouze jeden vzorek od každého substrátu, kromě Teflonu. Substráty byly před měřením očištěny

stlačeným vzduchem od prachu a případných drobných částic, pouze PEN Teonex měl na sobě ochranou fólii, která byla před měřením odstraněna, zbytek substrátů se nacházel pouze v ochranných baleních.



Obr 12.: Použité substráty

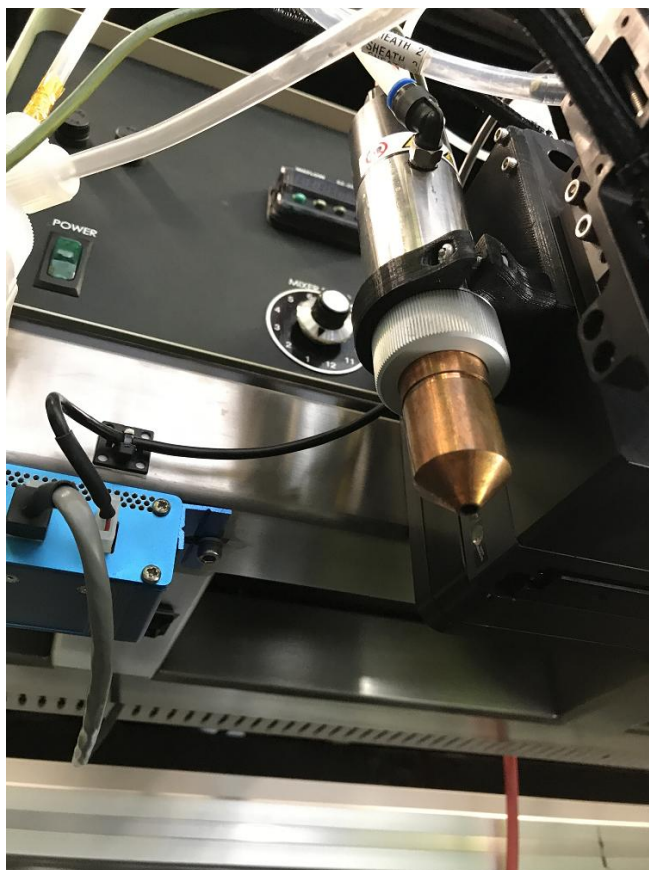
Plasma

Byla použita studená plasma od výrobce Relyon Plasma s dusíkem při frekvenci zdroje 54 kHz, výkon nastaven na 100%. Použitá tryska byla Relyon Plasma A250 [44] s délkou 40 mm a průměrem otvoru 3mm (viz obr. 13). Průtok trysky byl 35 l/min a vzdálenost trysky od testovaných substrátů byla 3 cm. Tryska plasmy byla umístěna na polohovacím zařízení pro aerosol jet.

Použité testovací inkousty

Měření povrchové napětí bylo provedeno pomocí testovací sady inkoustů pro měření povrchového napětí od firmy Plasmatreteat [45] v rozmezí od 30 do 72 mN/m po 2 mN/m, tedy i s odchylkou (chybou) 2 mN/m. Testovací inkoust se naněs štětičkou na povrch substrátu a byla vizuálně zkoumána jeho smáčivost, kdy při alespoň 2 sekundové

souvislé vrstvě na povrchu byla prohlášena za odpovídající danému povrchovému napětí testovacího inkoustu, přičemž se určovala právě ta hranice, kdy inkoust alespoň 2 sekundy smáčel povrch substrátu. Výsledkem byl průměr z měření na dvou různých vzorcích substrátu (kromě skla).



Obr. 13: Plasmová tryska A250

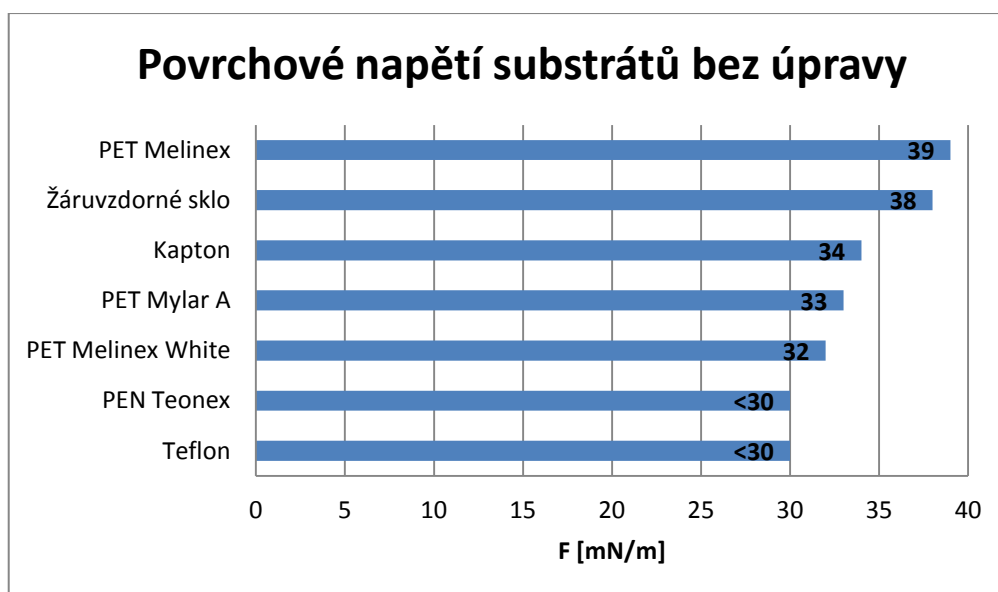
4.2 Měření

4.2.1 Povrchové napětí substrátů bez úpravy

Největší povrchové napětí substrátů bez úpravy bylo naměřeno u PET Melinex (39 mN/m) a žáruvzdorného skla (38 mN/m), jak lze vidět na obr. 14. PET Melinex White vykazoval dostatečnou smáčivost testovacího inkoustu s povrchovým napětím 32 mN/m (viz obr. 16). Přesná hodnota povrchového napětí se nedala určit u Teflonu a PEN Teonex z důvodu testovacích inkoustů od 30 mN/m, u zbytku materiálů bylo naměřeno povrchové napětí přes 30 mN/m. U Teflonu nebylo pozorováno ani přílišné vyprchání

inkoustu z povrchu jako u ostatních substrátů (viz obr. 17).

Při porovnání výsledků námi naměřených hodnot s udávanými [3] na obr. 15, lze vidět, že povrchové napětí neupraveného Teflonu je 20 mN/m, proto nemohl být přesně určen testovacími inkousty. U Polyethylenů s vysokou hustotou (HD) je udávané povrchové napětí 32 mN/m, což by odpovídalo PET Melinex White, PET Mylar A a pro Polyethylen s nízkou hustotou (LD) je udáváno 36 mN/m, což by po odečtení chyby téměř odpovídalo PET Melinex. Výrobce hustotu u svých substrátů neuváděl.



Obr. 14: Grafické znázornění povrchového napětí substrátů bez úpravy

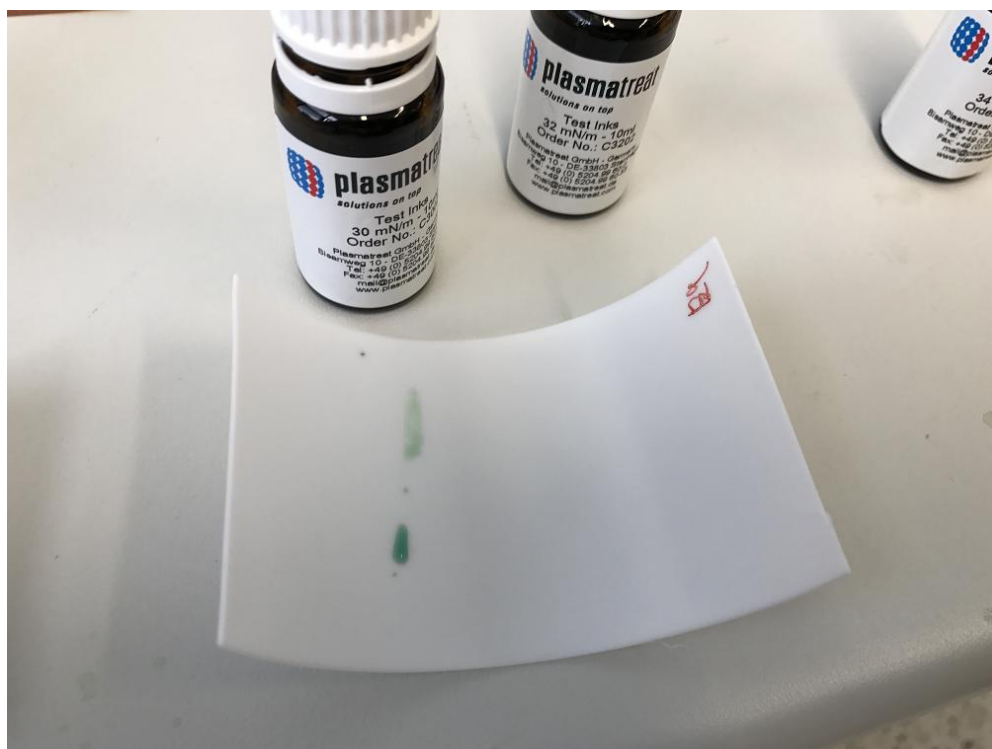
Surface energy of substrate surfaces

Substrate	Surface energy (mN/m)
Steel	~ 50
Aluminum	~ 40
Polyester	43 – 45
Polyethylene/LD	36
Polyethylene/HD	32
Polypropylene	30 – 34
Paraffin wax	26
PTFE (Teflon)	20

Obr. 15: Povrchová energie vybraných substrátů [3]



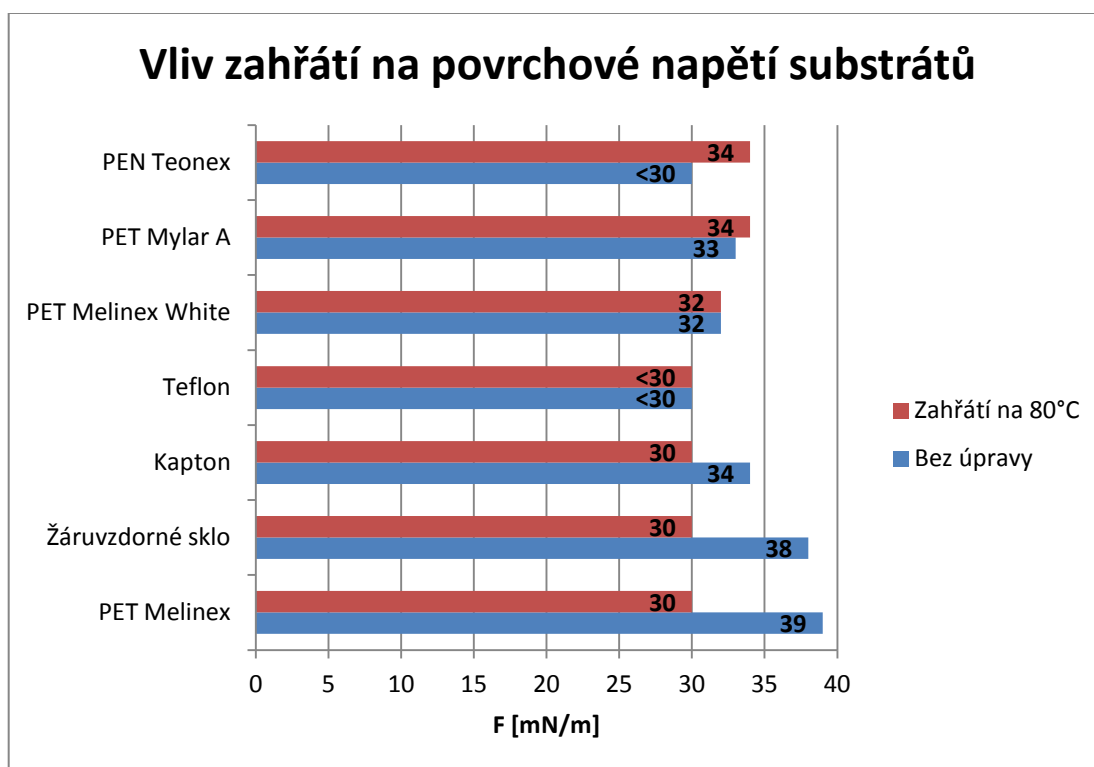
Obr. 16: Příklad špatné (vlevo) a dobré smáčivosti (vpravo) po aplikaci testovacích inkoustů s různými povrchovými napětími na PET Melinex White



Obr. 17: Smáčivost Teflonu nebyla dostatečná ani při použití inkoustu s povrchovým napětím 30 mN/m

4.2.2 Vliv zahřátí na povrchové napětí substrátů

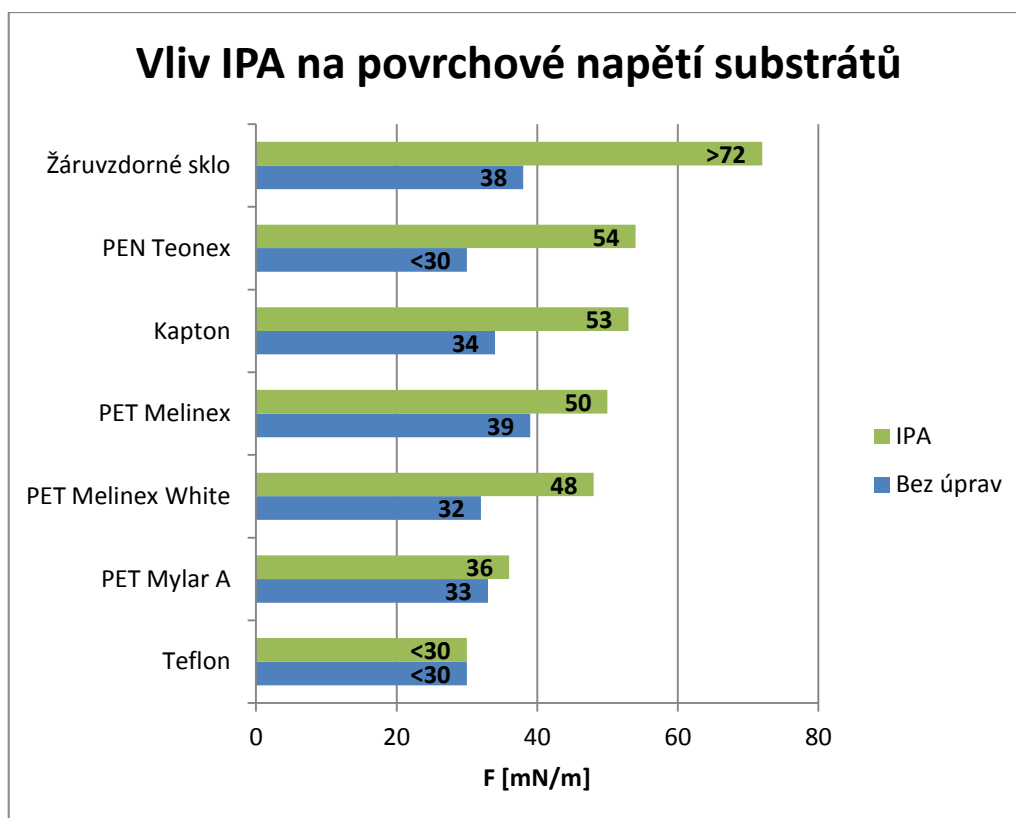
Zahřátí bylo prováděno na vyhřívaném podstavci při 80°C, který byl součástí Aerosol Jet zařízení. Jak lze vidět na obr. 18, malé zvýšení povrchového napětí při zahřátí bylo změřeno pouze u PEN Teonex a PET Mylar A. Změny povrchového napětí po zahřátí nebyly naměřeny u PET Melinex White a Teflonu. Naopak největší pokles povrchového napětí byl u PET Melinex a žáruvzdorného skla, který mohl být způsoben chybou měření. Odpařování testovacích inkoustů na povrchu substrátů bylo rychlejší, kromě Teflonu, než u jiných metod.



Obr. 18: Grafické znázornění povrchového napětí při zahřátí substrátů na 80°C.

4.2.3 Vliv Isopropylalkoholu na povrchové napětí substrátů

Povrch každého substrátu byl opláchnut Isopropylalkoholem (IPA) a následně ofoukán stlačeným vzduchem. Velmi malý účinek byl u Teflonu a Pet Mylar A, naopak jednoznačně největší účinek byl u žáruvzdorného skla, kdy povrchové napětí bylo dokonce nad rozmezí testovacích inkoustů (více než 72 mN/m). PEN Teonex, PET Melinex White a Kapton také zaznamenali výrazný nárůst povrchového napětí. U Teflonu nebyla změřena žádná změna, u PET Mylar A pouze malé zvýšení (viz obr. 19).

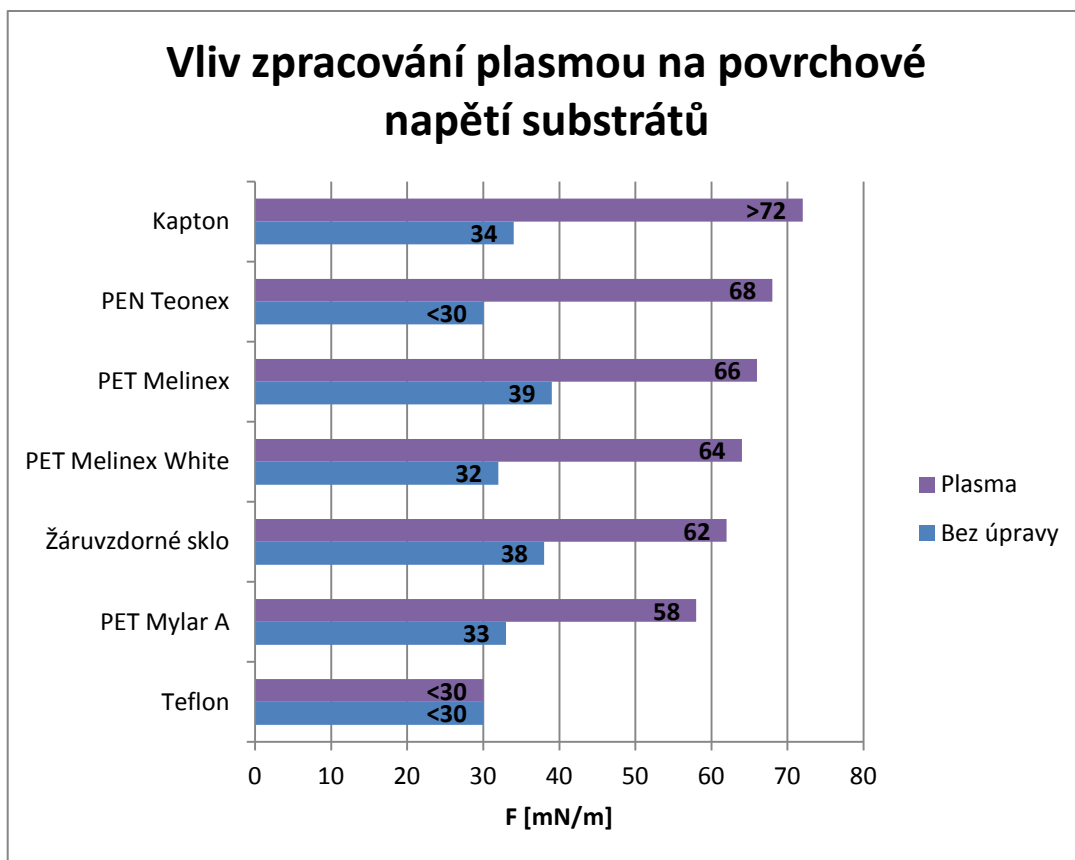


Obr. 19: Grafické znázornění vlivu IPA na povrchové napětí substrátů

4.2.4 Vliv plasmy na povrchové napětí substrátů

Testovací substráty byly přilepeny lepicí páskou na podložku Aerosol Jet zařízení po 8 kusech a následně byla provedena úprava plasmou viz obr 21. Po úpravě plasmou bylo výrazně zvýšeno povrchové napětí u všech substrátů, kromě Teflonu (viz obr. 20). K největšímu zvýšení došlo u PEN Teonex, bohužel nelze určit přesnou hodnotu z důvodu nemožnosti změřit přesnou hodnotu povrchového napětí bez úpravy pomocí testovacích inkoustů. U Kaptonu se zvýšilo povrchové napětí dokonce přes maximální měřitelnou hodnotu inkousty (72 mN/m). Žádný nárůst nebyl zaznamenán u Teflonu, u žáruvzdorného

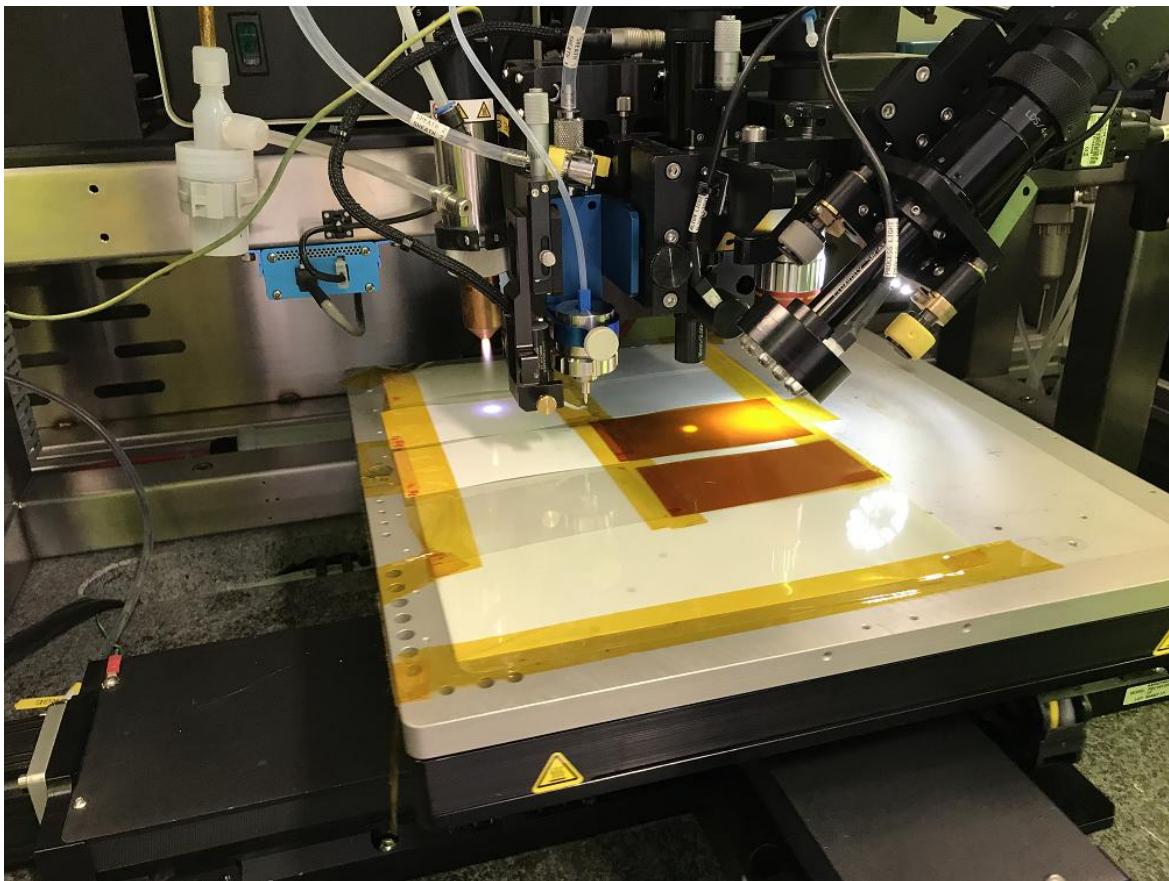
skla došlo k nejmenšímu nárůstu, spolu s PET Melinex a PET Mylar A byl nárůst po plasmové úpravě menší než 100%, narozdíl od zbytku substrátů (viz. tab. 1).



Obr. 20: Grafické znázornění vlivu zpracování plasmou na povrchové napětí substrátů

Tab.1: Nárůst povrchového napětí po zpracování plasmou

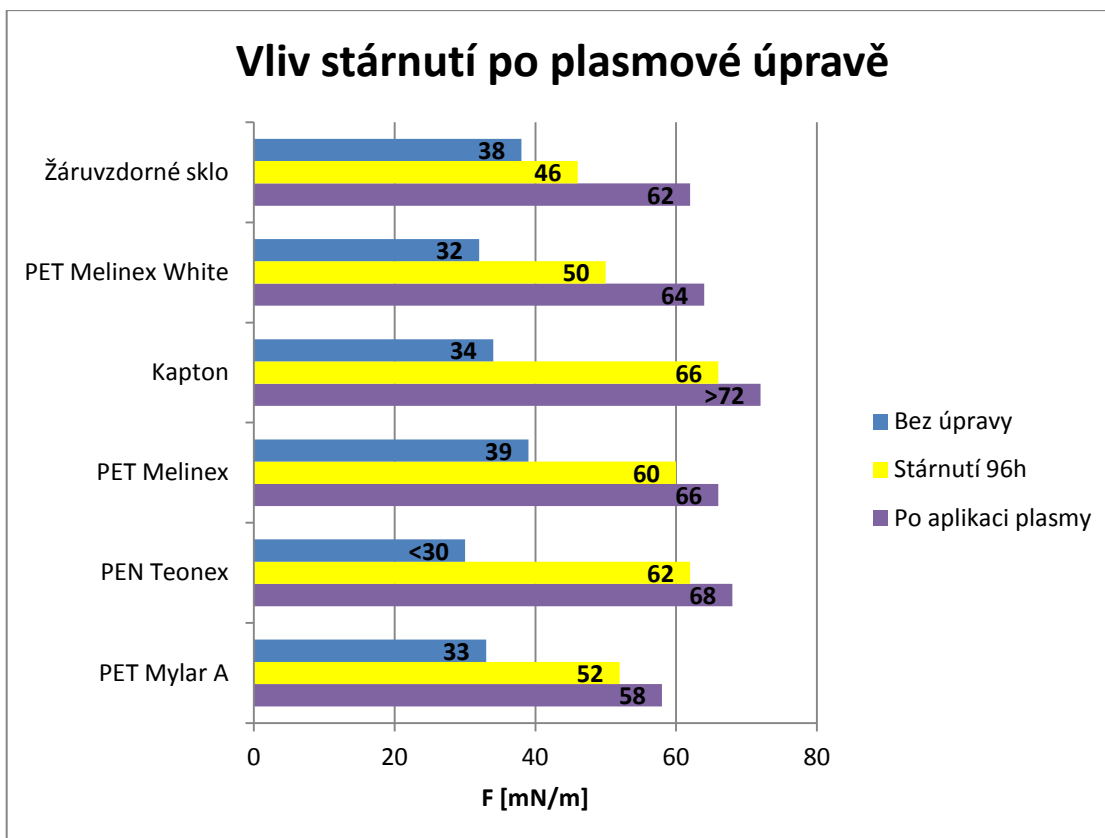
Materiál	Bez úpravy	Nárůst po plasmě	
	[mN/m]	[mN/m]	[%]
PEN Teonex	<30	38	127%
Kapton	34	>38	>112%
PET Melinex White	32	32	100%
PET Mylar A	33	25	76%
PET Melinex	39	27	69%
Žárovzdorné sklo	38	24	63%
Teflon	<30	0	0%
	Průměr	26	78%
	Průměr bez Teflonu	31	91%



Obr. 21: Průběh plasmové úpravy na povrch testovacích substrátů (plasmová tryska vlevo)

Stárnutí po úpravě plasmou

Vzorky byly uchovány po plasmovém zpracování při teplotě 23°C na vzduchu po dobu 96 hodin. Předpokládaný pokles povrchového napětí vlivem stárnutí (viz kapitola týkající se stárnutí) byl zaznamenán u všech substrátů. Teflon nebyl obsažen z důvodu, že na něj ani samotná plasmová úprava neměla vliv, tedy by bylo zbytečné sledovat pokles povrchového napětí stárnutím. Největší pokles povrchového napětí byl u žáruvzdorného skla (16 mN/m), přestože na něj nemělo plasmové zpracování největší účinek ve zvýšení povrchového napětí (24 mN/m) oproti neupravenému povrchu a ostatním substrátům (viz obr. 22). Druhý největší pokles při stárnutí byl u PET Melinex White (14 mN/m), pokles povrchového napětí u ostatních materiálů byl shodně 6 mN/m. Obnovení povrchu u žádného substrátu nebylo naměřeno, stále se jedná o účinnou metodu zpracování povrchu i po 96 hodinách oproti neupravenému substrátu. Naměřené výsledky, včetně procentního poklesu stárnutí jsou shrnuty v tab. 2.



Obr. 22: Grafické znázornění poklesu povrchového napětí při stárnutí po úpravě plasmou

Tab. 2: Pokles povrchového napětí po plasmové úpravě vlivem stárnutí

Materiál	Pokles stárnutím (96h)	
	[mN/m]	[%]
Žárovzdorné sklo	-16	-26%
PET Melinex White	-14	-22%
PET Mylar A	-6	-10%
PET Melinex	-6	-9%
PEN Teonex	-6	-9%
Kapton	-6	-8%
Průměr	-9	-14%

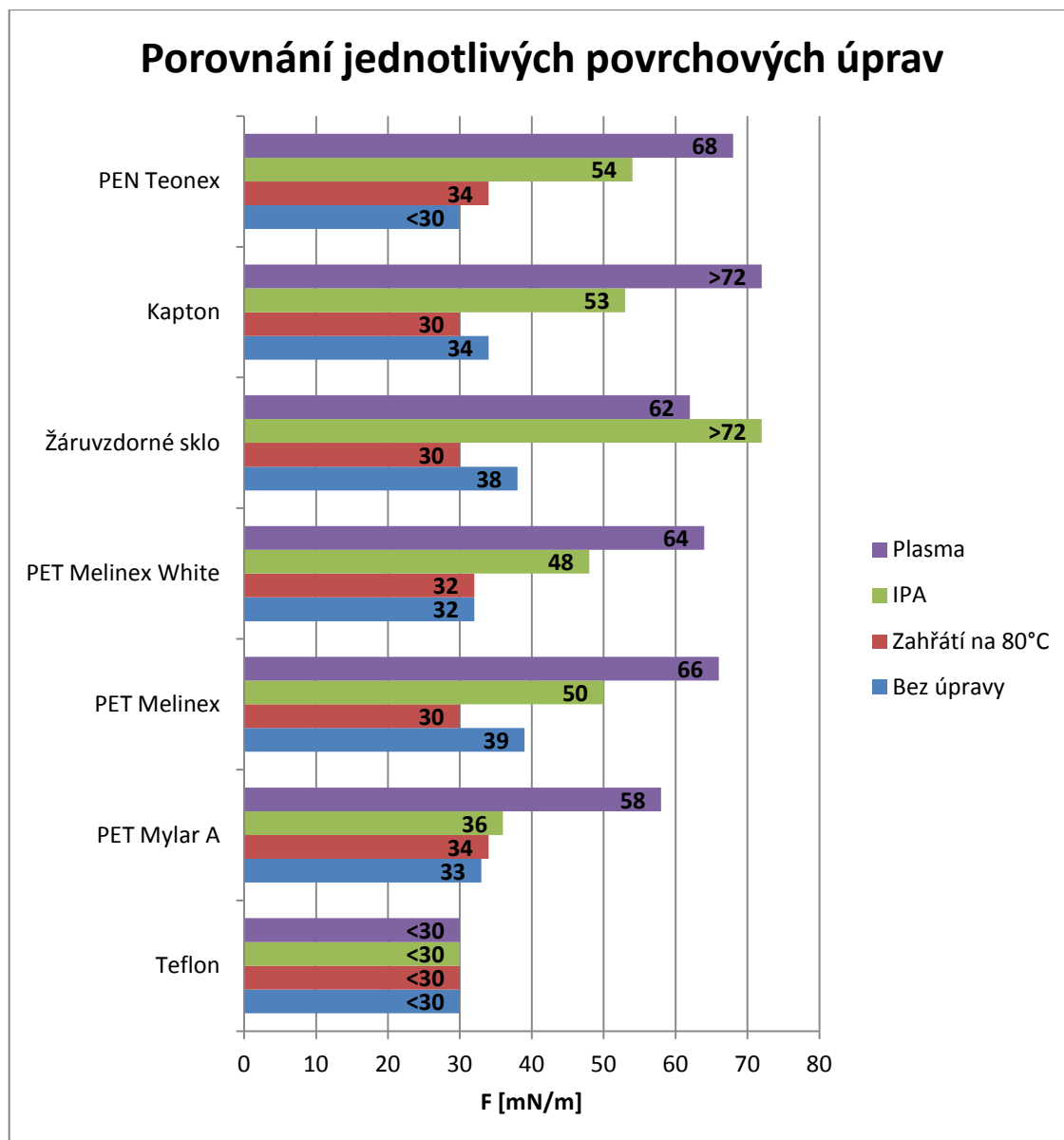
4.2.5 Porovnání jednotlivých úprav, diskuze výsledků

Tab. 3: Porovnání povrchového napětí po jednotlivých úpravách

Materiál	F [mN/m]				
	Bez úpravy	Zahřátí 80°C	IPA	Plasma	Stárnutí plasma
PET Mylar A	33	34	36	58	52
PET Melinex	39	30	50	66	60
PET Melinex White	32	32	48	64	50
PEN Teonex	<30	34	54	68	62
Kapton	34	30	53	>72	66
Žárovzdorné sklo	38	30	>72	62	46
Teflon	<30	<30	<30	<30	-

Porovnání jednotlivých úprav

U PEN Teonex došlo k největšímu nárůstu povrchového napětí ze všech testovaných substrátů, jak při použití plasmové úpravy, Isopropylalkoholu, tak i zahřátí, nelze však určit konečnou hodnotu nárůstu z důvodu nemožnosti přesného určení povrchového napětí bez úpravy substrátu testovacími inkousty. Kapton dosáhl největšího nárůstu plasmovou úpravou (přes měřitelný rozsah), úprava Isopropyl alkoholem znamenala o 19 mN/m menší hodnotu povrchového napětí. U žárovzdorného skla byla naměřena největší podobnost hodnoty povrchového napětí mezi plasmovou úpravou a Isopropylalkoholem, který byl ale přes měřitelnou mez. Povrchové napětí po úpravě povrchu Isopropylalkoholem a plasmou bylo podobné u PET Melinex a PET Melinex White, avšak povrchové napětí bez úpravy bylo změřeno větší u PET Melinex (39 mN/m oproti 32 mN/m), takže výsledný nárůst po zpracování byl menší. Pouze u PET Mylar A (společně s PEN Teonex) mělo zahřátí vliv na zvýšení povrchového napětí. U PET Mylar A zvýšila výrazně povrchové napětí pouze plasma a to ještě ze všech substrátů nejméně (společně se žárovzdorným sklem), výjimkou byl Teflon, kde nebyl prokázán nárůst povrchového napětí po jakékoliv úpravě, veškeré hodnoty byly pod měřitelnou hodnotou testovacích inkoustů (30 mN/m), udávaná hodnota povrchového napětí Teflonu je 20 mN/m. Výsledky shrnuje tab. 3 a obr. 23.



Obr. 23: Grafické znázornění vlivu jednotlivých povrchových úprav na povrchové napětí substrátu

Diskuze výsledků

Největší povrchové napětí a tím i smáčivost měl Kapton po úpravě studenou plasmou s dusíkem a žárovzdorné sklo po použití IPA. Tyto substráty se tedy vysoce hodí k následnému potisku atd., díky skvělé přilnavosti. Teflon vykazoval nejnížší povrchové napětí a tím i smáčivost a naopak se hodí k odpuzování např. kapaliny z povrchu a proto se také používá jako nepřilnavý povrch např. u kuchyňského nádobí. U PET Mylar byl nejmenší nárůst povrchového napětí po plasmové úpravě, stejně tak po použití IPA. Na tento materiál by bylo nutné použít např. tisknoucí inkousty s nižším povrchovým napětím, než u ostatních materiálů.

Největší pokles povrchového napětí po plasmové úpravě vlivem stárnutí (96h) bylo u žáruvzdorného skla (26%) a PET Melinex White (22%), tyto materiály tedy není vhodné dlouho uchovávat bez dalšího použití. Ostatní materiály, kromě Teflonu, který se netestoval, měly pokles lehce pod 10%, Kapton měl nejnižší pokles a to 8%. Dobrou zprávou je, že se ani 96h po plasmové úpravě žádný z povrchů substrátů neobnovil do původního stavu před úpravou (při pokojové teplotě).

Zahřátí na 80°C mělo výraznější vliv růstu povrchového napětí pouze u PEN Teonex. Tato metoda by se dala využít např. při současném nanášení vrstvy (např. lepidla), nutno však brát ohled na teplotní citlivost daného materiálu. Největší pokles povrchového napětí po zahřátí byl u žáruvzdorného skla u PET Melinex, kdy ostatní dva PET materiály v experimentu naopak vykazovaly stejné (PET Melinex White) nebo jen lehce zvýšené (PET Mylar A) povrchové napětí. Rozdíl mohl být způsoben tím, že PET Melinex White a PET Mylar A by odpovídaly dle naměřeným hodnotám bez úpravy Polyethylenům s nízkou hustotou, naopak PET Melinex Polyethylenu s nízkou hustotou. Výrobce však hustotu neuváděl. Bylo by vhodné přeměření tohoto materiálu z důvodu vyloučení chyby měřením.

Závěr

Plasma je čtvrté skupenství hmoty, jedná se o více či méně ionizovaný plyn obsahující volné nosiče náboje a je tedy elektricky vodivá. Plasmové zpracování povrchů substrátů částečně nahradilo běžné povrchové úpravy, jako jsou mechanické (broušení, pískování), chemické (leptání v kyselině) či fyzické (použití plamenu). Výhodou je příznivý vliv na životní prostředí s menším odpadním materiálem po úpravě či absence nebezpečných chemikálií. Plasmy se rozdělují na tepelné a netepelné, přičemž právě netepelné se hodí k úpravě povrchu substrátů převážně pro elektrotechniku, jako jsou tepelně citlivé plasty, skla, kovy. Plasmy se používají k čištění, leptání, povrchové aktivaci povrchu. Znatelně zvyšují povrchové napětí substrátů a tím i smáčivost. Nevýhodou plasmy je, že po zpracování dochází k tzv. stárnutí a zpracovaný povrch se časem obnoví do podoby před úpravou, nutné jsou co nejlepší skladovací podmínky jako je nízká teplota a vlhkost. Využití plasmy najdeme i v dalších odvětvích, jako je lékařství a potravinářství. K měření povrchového napětí se používají drahé systémy se statickým měřením vodního kontaktního úhlu nebo daleko levnější testovací inkousty na bázi alkoholu či jiných kapalin, které jsou však méně přesné a výsledek měření je subjektivním odhadem osoby, která měření provádí. Nutno však podotknout, jak bylo ověřeno i v našem experimentu, že plasmová úprava studenou plasmou s dusíkem není vždy nejúčinnější, na žáruvzdorné sklo mělo lepší výsledek očištění Isopropylalkoholem a plasma není účinná na všechny druhy povrchů, jako je například Teflon. U zbytku materiálů (PET, PEN, Kapton) došlo k výraznému zvýšení povrchového napětí po zpracování studenou plasmou, povrch žádného substrátu se ani po 96h stárnutí neobnovil do původního stavu. Zahřátí substrátů na 80°C mělo nejmenší vliv na zvýšení povrchového napětí, naopak u žáruvzdorného skla a PET Melinex došlo k jeho snížení.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] *Dynamic Surface Tension and Surface Energy in Ink Formulations and Substrates* [online]. Dostupné z: <http://www.pcmag.com/articles/85879-dynamic-surface-tension-and-surface-energy-in-ink-formulations-and-substrates>
- [2] SCHILLER, Marek. Využití ovlivnění povrchového napětí materiálů v technologiích povrchových úprav [online]. 2005. Dostupné z: <http://www.engineering.sk/CLANKY2/STROJE-A-TECHNOLOGIE/2841-VYUZITI-OVLIVNENI-POVRCHOVEHO-NAPETI-MATERIALU-V-TECHNOLOGIICH-POVRCHOVYCH-UPRAV>
- [3] DIVERS. Substrate Wetting Additives. *Divers* [online]. 2016. Dostupné z: <http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/en/Technical-Background/substrate-wetting-additives.pdf>
- [4] COUNCIL, Sealant. Surface treatment. *Metal Finishing* [online]. 2000, **98**(March), 73. ISSN 00260576. Dostupné z: doi:10.1016/S0026-0576(00)82409-5
- [5] EBNESAJJAD, Sina a Cyrus EBNESAJJAD. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. 2013. ISBN 9780323264358.
- [6] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu*. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80-904582-2-2.
- [7] TENDERO, Claire, Christelle TIXIER, Pascal TRISTANT, Jean DESMAISON a Philippe LEPRINCE. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2006, **61**(1), 2–30. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2005.10.003
- [8] MEICHSNER, Jurgen, Martin SCHMIDT, Ralf SCHNEIDER a Hans Erich WAGNER. *Nonthermal plasma chemistry and physics*. B.m.: CRC Press, 2012. ISBN 1420059165.
- [9] SETSUHARA, Yuichi. Low-temperature atmospheric-pressure plasma sources for plasma medicine. *Archives of Biochemistry and Biophysics* [online]. 2016, **605**, 3–10. ISSN 10960384. Dostupné z: doi:10.1016/j.abb.2016.04.009
- [10] VON WOEDTKE, Th, S. REUTER, K. MASUR a K. D. WELTMANN. Plasmas for medicine. *Physics Reports* [online]. 2013, **530**(4), 291–320. ISSN 03701573. Dostupné z: doi:10.1016/j.physrep.2013.05.005
- [11] PLASMATREAT, Firma. Openair® - Plasma Systems [online]. 1998. Dostupné z: https://www.lontech.cz/files/plasmatreat_/plasmatreat-co-je-plasma-1.pdf

- [12] CHEN, Faze, Jiyu LIU, Yao CUI, Shuai HUANG, Jinlong SONG, Jing SUN, Wenji XU a Xin LIU. Stability of plasma treated superhydrophobic surfaces under different ambient conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **470**, 221–228. ISSN 10957103. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2016.02.058
- [13] BÓNOVÁ, Lucia, Anna ZAHORANOVÁ, Dušan KOVÁČIK, Miroslav ZAHORAN, Matej MIČUŠÍK a Mirko ČERNÁK. Atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminum surface. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **331**, 79–86. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.030
- [14] PAMREDDY, Annapurna, Dana SKÁCELOVÁ, Martin HANIČINEC, Pavel ŠTAHEL, Monika STUPAVSKÁ, Mirko ČERNÁK a Josef HAVEL. Plasma cleaning and activation of silicon surface in Dielectric Coplanar Surface Barrier Discharge. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2013, **236**, 326–331. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.008
- [15] JIN, Ying, Chun-sheng REN, Liang YANG a Dezhen WANG. Comparative Study of the Surface Cleaning for Ar- / He-Based Plasma Jets at Atmospheric Pressure [online]. 2015, **43**(9), 3193–3199. ISSN 00933813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2015.2459080
- [16] HAO, Wong Jun a Lim Yuan MING. A comparative analysis on physical and chemical plasma cleaning effects on surfaces. *2013 IEEE 15th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC 2013)* [online]. 2013, 329–334. Dostupné z: doi:10.1109/EPTC.2013.6745737
- [17] TANG, Muzhi, Jia GE, Johnson WONG, Zhe LIU, Torsten DIPPELL, Zhenhao ZHANG, Marco HUBER, Manfred DOERR, Oliver HOHN, Peter WOHLFART, Armin G. ABERLE a Thomas MUELLER. Investigation of low-temperature hydrogen plasma-etching processes for silicon wafer solar cell surface passivation in an industrial inductively coupled plasma deposition tool. *IEEE Journal of Photovoltaics* [online]. 2016, **6**(1), 10–16. ISSN 21563381. Dostupné z: doi:10.1109/JPHOTOV.2015.2481607
- [18] MUELLER, Thomas, Muzhi TANG, Jia GE a Johnson WONG. Interface investigations of hydrogen plasma etched silicon surfaces for heterojunction silicon solar cell applications. *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015* [online]. 2015, 1–4. Dostupné z: doi:10.1109/PVSC.2015.7356324
- [19] PRYSIAZHNYI, V., V. ZAPOROJCHENKO, H. KERSTEN a M. ČERNÁK. Influence of humidity on atmospheric pressure air plasma treatment of aluminium

- surfaces. *Applied Surface Science* [online]. 2012, **258**(14), 5467–5471. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.040
- [20] LISCO, F, A SHAW, A WRIGHT, F IZA a J M WALLS. Surface Activation of Rigid and Flexible Substrates for Thin Film Photovoltaics using Atmospheric Pressure Plasma [online]. 2016, 2204–2209. ISSN 01608371. Dostupné z: doi:10.1109/PVSC.2016.7750026
- [21] MUÑOZ, J., J. A. BRAVO a M. D. CALZADA. Aluminum metal surface cleaning and activation by atmospheric-pressure remote plasma. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **407**, 72–81. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.092
- [22] VAN DEYNSE, A., P. COOLS, C. LEYS, N. DE GEYTER a R. MORENT. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **328**, 269–278. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.12.075
- [23] DE GEYTER, N., R. MORENT a C. LEYS. Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma-treated PET surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2008, **266**(12–13), 3086–3090. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/j.nimb.2008.03.167
- [24] VAN DEYNSE, Annick, Pieter COOLS, Christophe LEYS, Rino MORENT a Nathalie DE GEYTER. Influence of ambient conditions on the aging behavior of plasma-treated polyethylene surfaces. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **258**, 359–367. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.073
- [25] SANEDRIN, R a D FRESE. Application Report [online]. 2016, 1–8. Dostupné z: https://www.kruss.de/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-ar272-en.pdf
- [26] PRYSIAZHNYI, Vadym, Pavel SLAVICEK a Mirko CERNAK. Aging of plasma-activated copper and gold surfaces and its hydrophilic recovery after water immersion. *Thin Solid Films* [online]. 2014, **550**, 373–380. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2013.10.176
- [27] LUO, S, M VIDAL a C P WONG. Surface tension study of substrates in electronic packaging. *Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials Processes Properties and Interfaces Cat No00TH8507* [online]. 2000, **2**(5). Dostupné z: doi:10.1109/ISAPM.2000.869293

- [28] HAN, Duksun a Se Youn MOON. Development of superhydrophobic surface on glass substrate by multi-step atmospheric pressure plasma treatment. *Thin Solid Films* [online]. 2015, **587**, 34–38. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.11.069
- [29] ZHU, Xiaotao, Zhaozhu ZHANG, Xuehu MEN, Jin YANG, Xianghui XU a Xiaoyan ZHOU. Plasma/thermal-driven the rapid wettability transition on a copper surface. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(8), 3753–3757. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.132
- [30] SILLER, Victor P., Keller ANDREWS a Anthony B. KAYE. The effects of substrate plasma etching on the performance of thin metal films. *Thin Solid Films* [online]. 2017, **626**, 200–208. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2017.02.023
- [31] SEOL, Y. B., J. H. KIM, B. K. NA, S. J. YOU, E. H. CHOI a H. Y. CHANG. A study on asymmetric current in plasma-mediated electrosurgery. *Current Applied Physics* [online]. 2015, **15**(3), 169–173. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2014.11.019
- [32] CHA, Seunghee a Young Seok PARK. Plasma in dentistry. *Clinical Plasma Medicine* [online]. 2014, **2**(1), 4–10. ISSN 22128166. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpme.2014.04.002
- [33] CHEN, Mingsheng, Ying ZHANG, M. SKY DRIVER, Anthony N. CARUSO, Qingsong YU a Yong WANG. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush. *Dental Materials* [online]. 2013, **29**(8), 871–880. ISSN 01095641. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2013.05.002
- [34] MISRA, N. N. a Cheorun JO. Applications of Cold Plasma Technology for Microbiological Safety in Meat Industry. *Trends in Food Science and Technology* [online]. 2017, **in-press**, 74–86. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.04.005
- [35] SMET, C., E. NORIEGA, F. ROSIER, J. L. WALSH, V. P. VALDRAMIDIS a J. F. VAN IMPE. Impact of food model (micro)structure on the microbial inactivation efficacy of cold atmospheric plasma. *International Journal of Food Microbiology* [online]. 2017, **240**, 47–56. ISSN 18793460. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2016.07.024
- [36] DEVI, Yamuna, Rohit THIRUMDAS, C. SARANGAPANI, R. R. DESHMUKH a U. S. ANNAPURE. Influence of cold plasma on fungal growth and aflatoxins

- production on groundnuts. *Food Control* [online]. 2017, **77**, 187–191. ISSN 09567135. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodcont.2017.02.019
- [37] *Melinex® - PET Film - Teijin DuPont Films* [online]. [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: http://www.teijindupontfilms.jp/english/product/pet_me.html
- [38] INFORMATION, Product. Melinex polyester film. *Strain* [online]. 2009, **77**. Dostupné z: http://www.micel.fr/IMG/pdf/Melinex-506_FT_micel-4.pdf
- [39] *Mylar Type A Film* [online]. [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://catalog.cshyde.com/viewitems/films/mylar-polyester-pet-film?>
- [40] Kapton [online]. nedatováno [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-general-specs.pdf>
- [41] *Teonex® - PEN Film - Teijin DuPont Films* [online]. [vid. 2017-06-05]. Dostupné z: http://www.teijindupontfilms.jp/english/product/pen_teo.html
- [42] *Teflon* [online]. [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/polymery/polymera/teflon.htm>
- [43] Kamnařina [online]. nedatováno [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://www.kamnarina.cz/zaruvzdorne-sklo>
- [44] Static temperature characteristics A250 NOZZLE DATA SHEET Nozzle for PB3/PG31 atmospheric plasma generator [online]. 2015 [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <http://www.relyon-plasma.com/wp-content/uploads/2016/05/nozzle-a250-data-sheet-EN.pdf>
- [45] *Test Ink Method to measure surface tension / Plasmatreat* [online]. [vid. 2017-06-06]. Dostupné z: <https://www.plasmatreat.com/surface-determination/test-ink-method.html>