

Analýza chemického zloženia deponovanej vrstvy bola uskutočnená metódou ATR-FTIR spektrometrie. Spektroskopické merania potvrdili prítomnosť vibračných hladín primárnych amino-skupín (NH, NH₂), vibračnej hladiny vodíka (C-H, O-H) ako aj metylové skupiny (CH_n) vytvorené fragmentáciou monoméru v plazme a naviazaním na povrch hliníka.

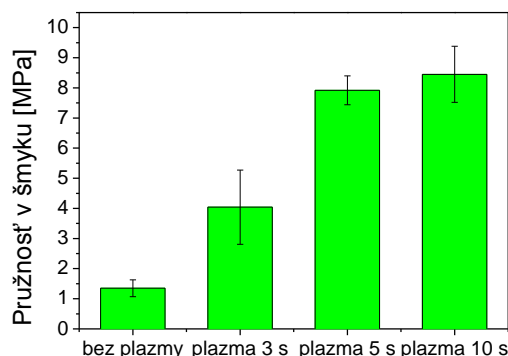
V našich experimentoch sme sa zaoberali aj testovaním antikorošnej ochrany nami pripravenej vrstvy HMDSO na hliníku. Vzorky hliníka bez aj s nadeponovanou polymérnou vrstvou na povrchu boli ponorené v 5% roztoku NaCl s teplotou 35 °C po dobu 120 h. Pomocou ATR-FTIR spektroskopie sme vyšetrili zmeny polymérnej vrstvy deponovanej na hliníku ako aj vzorky nepokrytej polymérnou vrstvou po teste slanou vodou.

Existenciu a zloženie polymérnej vrstvy sme skúmali aj využitím metódy SIMS. Hmotnostnými spektrami sme potvrdili prítomnosť polymerizovanej vrstvy HMDSO nameraním fragmentačného radu SiO₂C_nH_{3n} – {CH₂}_n a taktiež metylových skupín viazaných na Si alebo SiO.

Meranie adhézných vlastností hliníkového spoja

Na demonštrovanie zlepšenia adhézných vlastností plazmou aktivovaného povrchu hliníka sme použili meranie pružnosti v šmyku hliníkového spoja. Pri tomto teste boli vzorky zrkadlovo lešteného hliníka zlepené dvojjložkovým lepidlom Termopol (Ústav polymérov, SAV) a zaťažené konštantným zaťažením po dobu 24 h. Aby bolo možné overiť účinnosť plazmovej predúpravy, testované boli vzorky neopracované plazmou pred lepením ako aj vzorky pred lepením opracované plazmou v DCSBD výboji pri časoch opracovania 3 s, 5 s a 10 s. Vzorky boli od povrchu výboja vo vzdialenosti 0,3 mm a príkon mal hodnotu 400 W. Z každého typu vzoriek bolo testovaných 5 ks lepených spojov. Pri meraní plazmou opracovaných vzoriek (5 s ako aj 10 s) bola pevnosť spoja taká vysoká, že pri niektorých vzorkách sa pretrhol materiál (hliník) skôr ako samotný lepený spoj.

Na grafe na Obr. 8. je zobrazená závislosť pružnosti lepeného spoja v šmyku od dĺžky opracovania povrchu pred lepením v plazme. Kým plazmou neopracované lepené vzorky mali silu pružnosti v šmyku na úrovni 1,35 MPa, tak v prípade plazmou opracovaných vzoriek sila pružnosti v šmyku narastá so zvyšujúcim sa časom opracovania. Dosiagnuté výsledky jasne poukázali na výrazné zlepšenie adhézie povrchu v dôsledku opracovania plazmou.



Obr. 8. Meranie pružnosti v šmyku vzoriek opracovaných plazmou po dobu 3, 5 a 10 s ako aj vzoriek neopracovaných plazmou

Záver

Cieľom predloženej práce bolo overiť použitie nerovnovážnej plazmy pri opracovaní povrchu hliníka. Výber vhodného zdroja nerovnovážnej plazmy bol uskutočnený v prvej

etape experimentov, ktorými bola porovnaná účinnosť nerovnovážnej plazmy generovanej pri nízkom tlaku pomocou RF výboja a pri atmosférickom tlaku pomocou DCSBD výboja. Opracovanie plazmou viedlo k zníženiu povrchovej kontaminácie organickými zlúčeninami, ktoré sa prejavilo zvýšením povrchovej energie, určovanej meraním kontaktného uhla. Ako je uvedené v experimentálnej časti, výsledky merania kontaktného uhla sú pre opracovanie plazmou v RF výboji a DCSBD výboji porovnateľné, avšak na dosiahnutie rovnakej hodnoty kontaktného uhla a hydrofilného povrchu postačuje v DCSBD výboji čas pôsobenia plazmy 3 sekundy a v RF výboji najkratší čas opracovania bol 5 minút, vzhľadom na potrebný čas stabilizácie plazmy pri nízkom tlaku. Zmeny morfológie povrchu pri pôsobení plazmy v DCSBD výboji sú porovnateľné so zmenami drsnosti povrchu po pôsobení plazmy v RF výboji.

Vhodné parametre pre dosiahnutie hydrofilného povrchu hliníka, ktoré sme používali aj v ďalších experimentoch sú: pracovný plyn – vzduch, vzdialenosť vzorky od povrchu výbojky 0,3 mm, elektrický príkon 400 W (tomu zodpovedá výkon dodávaný do plazmy 330 W).

V práci bola vypočítaná hustota povrchovej energie na základe použitých pracovných parametrov oboch výbojov, geometrie výbojov a času opracovania v plazme, potrebného na dosiahnutie požadovaných zmien povrchu hliníka. Hustota povrchovej energie mala pre RF výboj hodnotu $0,26 \text{ Wcm}^{-2}$ a pre DCSBD výboj hodnotu $2,3 \text{ Wcm}^{-2}$. Spotreba energie, určená ako násobok hustoty povrchovej energie a času opracovania v plazme, je pre RF výboj 78 W.s.cm^{-2} a pre DCSBD výboj $6,9 \text{ W.s.cm}^{-2}$, čo dokazuje energetickú výhodnosť výboja generovaného pri atmosférickom tlaku.

Analýzou povrchu metódou XPS sme zistili, že plazma generovaná DCSBD výbojom je vhodná na odstraňovanie organickej kontaminácie z povrchu hliníka. Opracovanie v plazme prispieva k efektívnejšiemu odstraňovaniu uhlíkových nečistôt z povrchu, opracovanie v plazme vedie k nárastu reaktívnych skupín na povrchu (-OH, dusíkatých skupín), ktoré spôsobujú zvýšenie adhézie povrchu.

Ďalším krokom bolo štúdium súvislostí parametrov plazmy a jej účinkov na povrch hliníka s cieľom stanoviť optimálne podmienky pre plazmovú aktiváciu, dobu opracovania, druh pracovného plynu ako aj čistenie povrchu hliníka znečisteného definovaným znečistením. Výsledky meraní kontaktných uhlov a EDX analýzy nám potvrdili, že plazma generovaná DCSBD účinne odstraňuje aj silné znečistenie modelovou olejovou vrstvou z povrchu hliníka. Výsledky získané FTIR analýzou sú v súlade s predchádzajúcimi výsledkami, kde už niekoľkosekundové opracovanie v plazme prispieva k výraznému zníženiu uhlíkových nečistôt. Tieto výsledky poukazujú na vhodné aplikačné možnosti DCSBD plazmy pri aktivácii a čistení kovových povrchov.

V ďalšej časti dizertačnej práce sme sa zaoberali nanášaním silánových vrstiev na povrch hliníka. Metódami merania kontaktných uhlov sme ukázali, že plazmová predúprava pred silanizáciou prispieva k zlepšeniu adhézie a následnej depozícii vrstiev s hydrofilnými alebo aj hydrofóbnymi vlastnosťami v závislosti od druhu použitého silánu.

Samostatnú časť pri nanášaní organosilánových vrstiev tvorí plazmová depozícia antikorošnej vrstvy metódou plazmovej polymerizácie v dusíku s použitím monoméru HMDSO. Metódou merania kontaktných uhlov sme zistili najvhodnejšiu koncentráciu monoméru HMDSO v dusíku. Metódou FTIR analýzy sme zisťovali vhodný čas polymerizácie ako aj testovanie antikorošnej ochrany po teste slanou vodou. Existenciu polymérnej vrstvy a jej zloženie sme skúmali aj meraniami využitím metódy SIMS a XPS.

Súčasťou dizertačnej práce sú aj merania adhézných vlastností plazmou predupraveného hliníkového spoja, ktoré sme uskutočnili pomocou meraní pružnosti v šmyku. Ukázali sme, že opracovanie plazmou prispieva k výraznému zlepšeniu adhézie lepených spojov hliníka, s narastajúcim časom opracovania sa zvyšuje sila potrebná na odtrhnutie spojov. V poslednej časti práce je uvedené aj meranie nabíjania hliníkových vzoriek. Sledovali sme efekt

povrchového nabíjania vzoriek vystavených účinkom DCSBD výboja meraním náboja nanocoulombmetrom.

Experimentálne výsledky dizertačnej práce potvrdili možnosti využitia plazmy generovanej DCSBD výbojom pri aktivácii, čistení, zlepšení adhézie ako aj pri nanášaní vrstiev na hladké, rovné hliníkové povrchy. Výhodou je generovanie plazmy pri atmosférickom tlaku na vzduchu a vďaka vysokej povrchovej hustote výkonu sú postačujúce krátke časy pôsobenia plazmy na dosiahnutie potrebných povrchových vlastností. To vedie k vysokej efektívnosti použitia uvedeného DCSBD zdroja plazmy v porovnaní s energetickou a technickou náročnosťou iných používaných zdrojov plazmy.

Literatúra

- [1] D. Kováčik: Surface Modification of Polymer Materials by Atmospheric-Pressure Plasma Induced Grafting, Dizertačná práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2006
- [2] T. Homola: Nanomodifikácia povrchu skla nerovnovážnou plazmou generovanou pri atmosférickom tlaku, Diplomová práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2008
- [3] A. Buček: Úprava povrchu kremíka a povrchu niektorých oxidov s využitím plazmy koplanárneho povrchového bariérového výboja, Dizertačná práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2007
- [4] M. Odrášková: Účinky elektrickej plazmy na povrch drevených materiálov, Dizertačná práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2008
- [5] G. Buytaert, B. Kernig, H.J. Brinkman, H. Terryn, Surface and Coatings Technology **201** (2006) 2587-2598
- [6] H. Steffen, J. Schwarz, H. Kersten, J.F. Behnke, C. Eggs, Thin Solid Films **283** (1996) 158-164
- [7] C. Darteville, E. McAlpine, G. E. Thompson, M. R. Alexander, Surface and Coatings Technology **173** (2003) 249-158
- [8] A.N. Rider, R.N. Lamb, M.H. Koch, Surface and Interface Analysis **31** (2001), 302-312
- [9] A. Ohl, H. Strobel, J. Ropcke, H. Kammerstetter, A. Pries, M. Schneider, Surface and Coatings Technology **74-75** (1995) 59-62
- [10] M. Hansen et al., TAPPI Journal **76** (1993) 171-177
- [11] G. Olafsson, I. Hildingssod, J. Agric. Food Chem. **43** (1995) 306-312
- [12] J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering, Vol. 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Inst. of Phys. Publishing, Bristol and Philadelphia 2001
- [13] R. Wolf: Roll aluminum surface preparation for packaging applications, Enercon Tech.Paper
<http://www.enerconind.com/treating/eLibrary/techart/rollAluminumSurfacePreparationForPackagingApplications.html>
- [14] Guidance document for implementing REACH in aluminium plants European Aluminium Association
http://www.eaa.net/eea/downloads/REACH_UserGuideline270607.pdf
- [15] A.P. Napartovich, Plasmas and Polymers **6** (2001) 1-14
- [16] T. Yamamoto et al., IEEE Trans. on Industry Applications **40** (2004) 1220-1225
- [17] J.L. Richardson, A.K. Carr, J.R. Roth: Increasing the surface energy of materials with a one atmosphere uniform glow discharge plasma, Plasma Science, 1997. IEEE Conference Record - Abstracts., 1997 IEEE International Conference on, 229-230
- [18] M.C. Kim et al., Surface and Coatings Technology **174-174** (2003) 839-844
- [19] J. F. Behnke, H. Steffen, A. Sonnenfeld et al., Proc. Int. Symp. On High Pressure Low Temperature Plasma Chem., HAKONE VIII, Estónsko (2002) 410-414
- [20] Y. Ling, T. Huang, Ch. Chang, Vacuum **81** (2006) 91-100

- [21] P. Bialucki, S. Kozerski, *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 2061-2064
- [22] H.K. Yasuda, S.Y. Yu, C.M. Reddy, C.E. Moffitt, D.M. Wieliczka, *Journal of Applied Polymer Science* **85** (2002) 1387-1396
- [23] A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, *Surface and Interface Analysis* **36** (2004) 681-684
- [24] D. Susac, X. Sun, K.A.R. Mitchell, *Applied Surface Science* **207** (2003) 40-50
- [25] J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, R.N.S. Sodhi, K.A.R. Mitchell, *Applied Surface Science* **253** (2007) 3133-3143
- [26] M. Teo, J. Kim, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell, *Applied Surface Science* **252** (2005) 1293-1312
- [27] A. Batan et al., *Progress in Organic Coatings* **69** (2) (2010) 126-132
- [28] A. Batan et al., *Chemical Physics Letters* **493** (1-3) (2010) 107-112
- [29] H. Wang, D. Dai, X. Wu, *Applied Surface Science* **254** (17) (2008) 5599-5601
- [30] L. Domingues, C. Oliveira, J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 2253-2258
- [31] A. Azioune, M. Marcozzi, V. Revello, J.J. Pireaux, *Surface and Interface Analysis* **39** (2007) 615-623
- [32] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, M. Schmidt, *Surface and Coatings Technology* **163-164** (2003) 323-330
- [33] U. Lommatzsch, J. Ihde, *Plasma Processes and Polymers* **6** (2009) 642-648
- [34] J. Bardon et al., *Plasma Processes and Polymers* **4** (2007) 445-449
- [35] J. Bour et al., *Plasma Processes and Polymers* **5** (2008) 788-796
- [36] D. Trunec et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010)
- [37] M. Šimor, J. Ráhel', P. Vojtek, A. Brablec, M. Černák, *Applied Physics Letters* **81** (2002), pp. 2716-2718
- [38] M. Černák, D. Kováčik, A. Brablec, P. St'ahel, A. Buček, D. Chorvát: Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge as a Source of Nonthermal Atmospheric Plasma, *SAPP XV, Slovensko* (2005), 139-140
- [39] M. Černák, I. Černáková, I. Hudec, D. Kováčik, A. Zahoranová, *European Physics Journal Applied Physics* **47** (2009) 22806
- [40] R. Krumpolec: Modifikácia SiO₂ povrchov plazmovou polymerizáciou pri atmosférickom tlaku, Diplomová práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2011
- [41] V. Medvecká: Využitie plazmy generovanej pri atmosférickom tlaku na čistenie a aktiváciu substrátov, Diplomová práca, Univerzita Komenského, Bratislava 2011
- [42] R. J. Shul, S.J. Pearton: *Handbook of advanced plasma processing techniques*, Springer, Berlin (2000) 653

Zoznam publikácií

Publikované články

1. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Kováčik Dušan, Černák Mirko: Deposition of polymer films on aluminium surface using atmospheric-pressure plasma In: *Chemické listy - Vol. 106, Suppl.*, (2012), s. s1431-s1434
2. **Bónová Lucia**, Buček Andrej, Plecenik Tomáš, Zahoranová Anna, Černák Mirko: Cleaning of aluminium surface using diffuse coplanar surface barrier discharge In: *Chemické listy. - Vol. 102, No. 16, Sp. Iss.* (2008), s. s1452-s1454
3. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Kováčik Dušan, Zahoran Miroslav, Mičušík Matej, Černák Mirko: Low temperature atmospheric pressure plasma treatment of flat aluminium surface using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge. (zaslaný do: *Europ. Phys. Jour. AP*)

Konferenčné príspevky

1. **Bónová Lucia**, Zahoran Miroslav: Prúdové oscilácie pozorované v RF výboji budenom na frekvencii 400 kHz v dusíku In: The 3rd Seminar on New Trends in Plasma Physics and Solid State Physics. - Bratislava : Knižničné a edičné centrum FMFI UK, 2007. - S. 7-12. - ISBN 978-80-89186-24-2
2. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Zahoran Miroslav, Černák Mirko: Application of DCSBD discharge for aluminium surface In: 17th Conference of Slovak Physicists Proceedings (CD ROM). - Bratislava : Slovak Physical Society, 2009. - S. 201-202. - ISBN 978-80-969124-7-6
3. Zahoranová Anna, Kováčik Dušan, Homola Tomáš, **Bónová Lucia**, Černáková Ľudmila, Černák Mirko: Diffuse coplanar surface barrier discharge and its application for in-line plasma treatment In: 17th Conference of Slovak Physicists Proceedings (CD ROM). - Bratislava : Slovak Physical Society, 2009. - S. 197-198. - ISBN 978-80-969124-7-6
4. Buček Andrej, **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Zahoran Miroslav, Černák Mirko: Modification of aluminium surfaces using atmospheric-pressure and low-pressure plasma In: 2nd Central European Symposium on Plasma Chemistry: Book of Extended Abstracts. - Brno : Masaryk University, 2008. - S. 44-45
5. Homola Tomáš, Zahoranová Anna, **Bónová Lucia**, Kováčik Dušan, Zahoran Miroslav, Černák Mirko: Modification of aluminium surface using atmospheric-pressure non-equilibrium plasma In: CIP 2009 : Abstract Booklet. - Paris : Société Francaise du Vide, 2009. - S. 219. - ISBN 978-2-918641-00-1
6. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Zahoran Miroslav, Černák Mirko: Influence of atmospheric-pressure plasma treatment of aluminium surface on the different organosilane coatings In: 20th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases: Proceedings (CD ROM). - Mulhouse : Euroepan Physical Society, 2010. - ISBN 2-914771-63-0. - (Europhysics Conference Abstracts ; Vol. 34B)
7. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Kováčik Dušan, Černák Mirko: Deposition of polymer films on aluminium surface using atmospheric-pressure plasma In: The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry. Belgrade : Faculty of Physics, University of Belgrade, 2011. - S. 57-58 - ISBN 978-86-84539-08-5
8. Zahoran Miroslav, Konôpka Peter, Jašík Juraj, Labanc A, **Bónová Lucia**: Oscillating hollow cathode discharge with plasma anode In: SAPP: 16th Symposium on Applications of Plasma Processes. - Bratislava : FMFI UK, 2007. - S. 279-280. - ISBN 978-80-89186-13-6
9. Buček Andrej, **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Zahoran Miroslav, Černák Mirko: Comparison of low-pressure plasma with atmospheric-pressure plasma treatment of aluminum surfaces In: Programme & Abstract Book of the 23rd Symposium on Plasma Physics and Technology. - Praha : České vysoké učení technické, 2008. - S. 139-140. - ISBN 978-80-01-04030-0
10. **Bónová Lucia**, Medvecká Veronika, Zahoranová Anna, Plecenik Tomáš, Greguš Ján, Černák Mirko: Modification of aluminium surface by dielectric coplanar surface barrier discharge In: The Third Central European Symposium on Plasma Chemistry : Book of Abstracts. - Kyiv : National Taras Shevchenko University, 2009. - S. 144-145
11. Prysiashnyi Vadim, Černák Mirko, Zahoranová Anna, **Bónová Lucia**: Hydrophobic recovery of ambient-air-plasma-activated aluminium surfaces In: HTPP-11: European Plasma Conference. - [Brusel] 2010
12. Zahoranová Anna, **Bónová Lucia**, Homola Tomáš, Kováčik Dušan, Zahoran Miroslav: Atmospheric-pressure non-equilibrium plasma treatment of aluminium surface In: 17th Symposium on Application of Plasma Processes (CD ROM) - Bratislava : Knižničné a edičné centrum FMFI UK, 2009. - S. 267-268. - ISBN 978-80-89186-45-7
13. **Bónová Lucia**, Zahoranová Anna, Zahoran Miroslav, Kováčik Dušan, Plecenik Tomáš,

- Černák, Mirko: Study of aluminium surface treatment using atmospheric-pressure and low-pressure plasma In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics, Bratislava: Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - S. 319-322 [CD-ROM]. - ISBN 978-80-8147-004-2
14. Hergelová Beáta, Kováčik Dušan, Zahoranová Anna, **Bónová Lucia**, Plecenik Tomáš, Černák Mirko: PTFE sheets surface cleaning and activation via low-temperature plasmas In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics, - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - S. 166-170 [CD-ROM]. - ISBN 978-80-8147-004-2
15. Medvecká Veronika, Zahoranová Anna, Kováčik Dušan, **Bónová Lucia**, Buček Andrej, Plecenik Tomáš, Černák Mirko: Comparison of low pressure and atmospheric pressure plasma treatment of silicon wafers for fusion wafer bonding In: 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics, - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - S. 254-257 [CD-ROM]. - ISBN 978-80-8147-004

Summary

This dissertation thesis is focused on the atmospheric pressure plasma and low-pressure plasma treatment of aluminium surface. The so-called Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge (DCSBD) and Radio-Frequency (RF) discharge were used as sources of non-equilibrium low-temperature plasma. The properties of the discharges were investigated by means of electrical measurements. Plasma treatment of the aluminium samples was conducted in a variety of working gases, i.e. air, nitrogen, oxygen and mixtures of these with water vapor. The optimal plasma treatment conditions (discharge power, treatment time, distance) were studied as well. The results of plasma treated aluminium samples were investigated by means of contact angle measurements, surface free energy measurements, Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDX), Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) measurements. Various aging effects, depending on the plasma treatment conditions were observed and discussed. The ability of DCSBD plasma to clean and activate the treated aluminium surface is shown. Moreover the plasma pretreatment was used to activate the aluminium surface before the deposition of different organosilane films. Anticorrosion properties of the plasma polymerized film deposited in the aluminium surface using Hexamethyldisiloxane (HMDSO) as a primer were tested. The effect of plasma treatment of aluminium surface on its adhesion bond was verified by the lap shear test and charging of the aluminium surface after the interaction with plasma particles was also studied. The presented results indicate that the plasma generated using DCSBD discharge is suitable for cleaning, activation and deposition of organosilane coatings on aluminium surface. Comparing to RF discharge, DCSBD plasma source has a significant commercial potential for high-speed in-line processing.