



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

BARIÉROVÉ VRSTVY PRO OCHRANU PŘEDMĚTŮ KULTURNÍHO DĚDICTVÍ

BARRIERE LAYERS FOR CULTURE HERRITAGE OBJECTS PRESERVATION

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michal Procházka

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Ing. Michal Procházka**
Studijní program: Fyzikální chemie
Studijní obor: Fyzikální chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název dizertační práce:

Bariérové vrstvy pro ochranu předmětů kulturního dědictví

Zadání dizertační práce:

Cílem práce je výzkum a vývoj tenkých bariérových vrstev použitelných pro antikorozi ochranu kovových archeologických předmětů. Při práci se předpokládá využití a kombinace známých technologických postupů a procesů využívaných v jiných oborech lidské činnosti.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.6.2017

Ing. Michal Procházka
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Každý rok je objeveno značné množství archeologických nálezů. Ze země vyzvednuté předměty je potřeba zdokumentovat a zakonzervovat. Archeologové a konzervátoři však nezvládají příliv nově nalezených předmětů zpracovávat. Tato práce nabízí alternativní přístup ke standardním konzervátorským technikám, za současného navýšení procesní kapacity a snížení nákladů na konzervaci předmětů. Zároveň je kladen důraz na dodržení konzervátorských zásad a požadavků na konzervační proces.

Studovanou alternativou pro ochranu zejména železných archeologických nálezů jsou tenké vrstvy na bázi parylenu a organokřemičitanů. Vrstvy byly připravovány na dvou experimentálních aparaturách. Obě aparatury byly sestrojeny na Fakultě chemické VUT v Brně a obě jsme před započítím experimentů konstrukčně upravovali a ladili pro bezproblémový průběh depozic. Parylenové vrstvy se deponovaly metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Produktem byly vrstvy parylenu C. Organokřemičitanové vrstvy byly nanášeny pomocí plazmatem iniciované chemické depozice z plynné fáze (PECVD). Aparatura pro PECVD využívá kapacitně vázané radiofrekvenčně buzené plazma. Jako prekurzor sloužil hexamethyldisiloxan. Výsledné vrstvy jsou pro svou podobnost s oxidem křemičitým označovány SiO_x . Připravené vrstvy byly charakterizovány řadou metod a srovnány se standardními konzervátorskými vrstvami – s tanátovou vrstvou, akrylovým lakem Paraloid B72 a mikrokrystalickým voskem Revax 30.

Na železném substrátu vykazovaly parylenové vrstvy výbornou kompaktnost a odolnost vůči korozi. První známky koroze byly pozorovány po 24 hodinách v solné mlze u vrstev o tloušťce 5 μm . U vrstev SiO_x se koroze prudce šířila už během 1. hodiny korozního testu. Pravděpodobná příčina tkví v procesu nanášení, kdy teplota dosahuje 80-100 $^\circ\text{C}$. Vrstva SiO_x má jinou teplotní roztažnost než železný substrát a během chladnutí dochází k praskání tenké vrstvy. U standardních vrstev se koroze objevila po 1-3 hodinách testu. Jejich korozní ochrana byla značně nehomogenní, kvůli nerovnoměrnému nanášení štětcem.

Měření rychlosti prostupu kyslíku (OTR) na polypropylénovém substrátu potvrdila dobré bariérové vlastnosti parylenu C. Nejlepší parylenové vrstvy měly OTR 170 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Vrstvy SiO_x dosáhly také dobrých výsledků s OTR přibližně 300 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$ v porovnání s čistým substrátem, který měl OTR 1700 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Standardní konzervátorské vrstvy nebylo možno na polypropylénový substrát nanést a jejich OTR se tedy neměřila. Jiný substrát, kompatibilní pro všechny vrstvy, se nepodařilo nalézt.

Byla posuzována i změna optického vzhledu. Zatímco tanát mění vzhled kompletně (vytvoří černou vrstvu), Paraloid B72 a mikrokrystalický vosk mají barevnou odchylku přibližně 6, tedy stále jasně postřehnutelnou. Barevná odchylka vrstev parylenu C a SiO_x nepřesáhla hodnotu 1,5 značící pouze těžko postřehnutelnou změnu barvy.

Časová náročnost nanášení nově studovaných vrstev je výrazně nižší než u klasických konzervátorských postupů. Standardní vrstvy vyžadují 2-20 dní, dle složitosti celé povrchové úpravy. Nanést vrstvu SiO_x trvá 2-3 hodiny, parylen C lze nadeponovat během 24 hodin. Depoziční procesy rovněž skýtají výhodu povlakování více předmětů naráz za asistence pouze jednoho jediného operátora. Celkové náklady na ošetření jednoho předmětu se pak významně snižují o ušetřené lidské zdroje, kterých je dlouhodobě nedostatek.

Studie se zaměřila i na různé kombinace vrstev seskládané do sendvičové struktury. V korozních testech se neosvědčila žádná z nich, všechny substráty korodovaly již během 1. hodiny. Důvodem

byla nedostatečná tloušťka vrstev, způsobující jejich nekompaktnost, a také praskliny ve vrstvách způsobené rozdílnou tepelnou roztažností železného substrátu a vrstev SiO_x . Přestože vrstvy SiO_x nebyly přímo deponovány na substrát, mají výbornou adhezi k parylenu a mohly jej vlivem tepla roztrhat. Měření OTR však zaznamenala značné zlepšení bariérových vlastností. Multivrstva parylenu C – SiO_x – parylenu C – SiO_x měla OTR $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$.

Výsledkem je, že vrstvy parylenu C mají lepší vlastnosti než standardně užívané vrstvy a jsou tedy vhodné pro konzervaci kovových archeologických nálezů. Vrstvy SiO_x a studované multivrstvy se pro ochranu kovových předmětů neosvědčily, mají však dobré bariérové a chemické vlastnosti pro jiné typy substrátů. Zejména ve spojení s polymery mohou najít široké uplatnění, nejen v konzervátorství. Další výzkum by byl zaměřen na nové substráty pro SiO_x a na zlepšení UV stability parylenových vrstev.

KLÍČOVÁ SLOVA

Parylen, organokřemičitany, bariérové vrstvy, antikoroziní ochrana.

ABSTRACT

Every year, many archeological findings are discovered. It is necessary to document and conserve these items dug up from the ground. However, archeologists and conservators cannot handle such a big amount of newly found items. This work offers an alternative approach to standard conservation techniques, increasing the processing capacity and lowering the cost on items' conservation. Stress is laid on following conservators' principles and on requirements on conservation process.

Studied alternative, mainly for protection of metallic artefacts, includes thin films based on parylene and organosilicons. Thin films were prepared on two experimental apparatuses. Both devices were constructed at Faculty of chemistry BUT and both had been modified (regarding their construction) and tuned for smooth run of depositions. Parylene films were deposited by chemical vapour deposition (CVD). Final product was a thin film of parylene C. Organosilicon thin films were deposited via plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). PECVD apparatus operates with capacitively coupled radiofrequently initiated plasma. Using hexamethyldisiloxane, thin films very similar to silicon dioxide were produced, thus called SiO_x. Thin films were characterized by several methods and compared to standard treatment used by conservators – tannate layer, acrylic furnish Paraloid B72 and microcrystalline wax Revax 30.

Parylene films showed excellent conformity and resistance to corrosion on iron substrate. First signs of corrosion were observed on layer of 5 μm thickness after 24 hours in salt fog. On samples coated by SiO_x films, corrosion was spreading wide even during 1st hour of the corrosion test. Most probable cause was identified while analyzing the deposition process. Temperature during the process reaches 80-100 °C. SiO_x film has thermal expansion coefficient different from iron substrate and due to this fact cracking occurs during cooling down of the treated substrate. On samples coated by standard treatment, corrosion occurred after 1-3 hours of the test. Standard anticorrosion protection was highly inhomogeneous because of non-uniform application by a brush.

Oxygen transmission rate (OTR) measurements (performed on polypropylene substrate) confirmed good barrier properties of parylene C. Best parylene thin films had OTR approximately 170 cm³·m⁻²·atm⁻¹·day⁻¹. SiO_x films reached good results with OTR 300 cm³·m⁻²·atm⁻¹·day⁻¹, compared to clean polypropylene substrate with OTR 1700 cm³·m⁻²·atm⁻¹·day⁻¹. Standard conservation layers could not be applied on polypropylene substrate, thus their OTR was not measured. We did not succeed in finding a substrate which is compatible for all types of treatments.

Change of visual appearance of treated items was being evaluated. Tannate changes the appearance completely (forming black layer). Paraloid B72 and microcrystalline wax showed colour change cca 6, i.e. change is noticed clearly. Parylene C and SiO_x thin films caused colour change lower than 1,5, i.e. barely noticeable.

Newly studied thin film deposition is much less time-consuming than standard conservation techniques. Standard conservation treatment requires 2-20 days, depending on treatment complexity. SiO_x deposition takes 2-3 hours, parylene C can be deposited within 24 hours. Moreover, more items can be coated during one deposition at once. And still only one operator is required to control the process. Cost of treatment of archeological items are then decreased greatly by saved human resources.

Next, the study focused on combinations of thin films forming sandwich structures. None of them was able to withstand the corrosion test. All types let the corrosion attack the substrate during the

1st hour of the test. The cause was insufficient film thickness as well as crack ing of SiO_x films due to different thermal expansion properties from the iron substrate. Although SiO_x thin films were not deposited on substrate directly, they have excellent adhesion to parylenu and thus they could tear parylenu films due to thermal expansion. However, OTR measurements showed improvement in barrier properties. Multilayer parylene C–SiO_x–parylene C–SiO_x had OTR 5 cm³·m⁻²·atm⁻¹·day⁻¹.

Final result is that parylene C thin films have better barrier properties than standard coatings and are suitable for conservation of metallic archaeological artefacts. SiO_x films and multilayers showed poor anticorrosion protection of metallic substrates but they have good barrier and chemical properties in combination with other types of substrates. Mainly deposited on polymers, there is great potential for their application in many fields. Further research would be focused on new substrates for SiO_x thin films and on the improvement of UV stability of parylene films.

KEYWORDS

Parylene, organosilicones, barrier films, anticorrosion protection.

PROCHÁZKA, M. *Bariérové vrstvy pro ochranu předmětů kulturního dědictví*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 90 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. a Mgr. Radku Příkrylovi, Ph.D. za odbornou pomoc a vedení během vypracování dizertační práce. Také děkuji Ing. Radce Veverkové, Ing. Lucii Blahové, Ing. Jakubu Horákovi a Ing. Přemyslu Menčíkovi za skvělou týmovou práci při společném výzkumu.

Dále děkuji své rodině za podporu během studia, zejména své ženě Vladěce za nekonečnou trpělivost a všestrannou pomoc.

V neposlední řadě patří poděkování také Ministerstvu kultury České republiky, bez jehož finanční podpory by tento výzkum nemohl být realizován. Výzkum byl součástí programu Národní a kulturní identity, projekt č. DF11P01OVV004 Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů.

OBSAH

1	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
2	TENKÉ VRSTVY	11
2.1	Vlastnosti tenkých vrstev	11
2.1.1	<i>Difúze</i>	12
2.2	Metody přípravy tenkých vrstev	13
2.3	Charakterizace tenkých vrstev	14
2.3.1	<i>Korozní testy</i>	16
2.3.2	<i>Rychlost prostupu kyslíku</i>	16
2.3.3	<i>Měření tloušťky</i>	21
2.3.4	<i>Kolorimetrie</i>	22
3	PARYLEN.....	24
3.1	Typy parylenu	24
3.2	Vlastnosti parylenu	25
3.3	Depozice parylenu.....	26
3.4	Vlastní experiment	26
3.4.1	<i>Depozice a depoziční aparatura</i>	28
3.5	Charakterizace vrstev	30
3.5.1	<i>Korozní testy</i>	30
3.5.2	<i>Rychlost prostupu kyslíku</i>	34
3.5.3	<i>Měření tloušťky</i>	38
4	ORGANOKŘEMIČITANOVÉ VRSTVY	40
4.1	Prekurzory pro tenké vrstvy	40
4.2	Vlastnosti organokřemičitanových vrstev	41
4.3	Depozice organokřemičitanových vrstev	42
4.3.1	<i>Plazma a plazmové technologie</i>	42
4.3.2	<i>Plazmatem iniciovaná chemická depozice z plynné fáze</i>	43
4.3.3	<i>Optická emisní spektrometrie</i>	44
4.4	Vlastní experiment	45
4.4.1	<i>Depozice a depoziční aparatura pro PECVD</i>	45
4.5	Charakterizace vrstev	48
4.5.1	<i>Korozní testy</i>	48
4.5.2	<i>Rychlost prostupu kyslíku</i>	49
4.5.3	<i>Měření tloušťky</i>	53
5	TENKÉ VRSTVY PRO POUŽITÍ V ARCHEOLOGII	54
5.1	Standardně využívané vrstvy	55
5.1.1	<i>Konverzní povrchové úpravy</i>	56
5.1.2	<i>Oleje</i>	57
5.1.3	<i>Laky</i>	58
5.1.4	<i>Vosky</i>	58

5.1.5	<i>Multivrstva</i>	61
5.2	Nově zkoumané vrstvy.....	62
5.2.1	<i>Parylen C</i>	62
5.2.2	<i>Organokřemičitanové vrstvy</i>	63
5.2.3	<i>Multivrstva Parylenu C a SiO_x</i>	64
5.3	Srovnání standardního a nového přístupu	65
5.3.1	<i>Korozní testy</i>	66
5.3.2	<i>Rychlost prostupu kyslíku</i>	72
5.3.3	<i>Kolorimetrie</i>	74
5.3.4	<i>Časová náročnost konzervace</i>	75
6	ZÁVĚR.....	76
7	LITERATURA.....	78
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	84
9	PUBLIKACE.....	86

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Potřeba ochrany předmětů před zkázou je stará téměř jako lidstvo samo. Za celou historii naší civilizace bylo vyvinuto velké množství metod a postupů, jak různé předměty konzervovat. Mnoho z nich se stále ve větší či menší míře používá.

Odedávna se ochrana předmětů řešila nanesením ochranné vrstvy. Zprvu se jednalo o tuky, oleje a vosky. Později se začaly objevovat vícevrstvé úpravy (např. základní a vrchní nátěr na kovech), až se vyvinuly několikavrstvé systémy ochrany.

Moderním trendem je naopak zjednodušování – hledání jediné úpravy/vrstvy, za účelem maximálního snížení výrobních nákladů a zvýšení zisku. V moderní konzumní společnosti je dlouhodobá trvanlivost předmětů dokonce nežádoucí. Snaha o precizní ochranu předmětů kontinuálně přetrvala snad pouze v archeologii.

Archeologie řeší jiný problém. Každý rok je nalezeno značné množství historických předmětů. Po vyzvednutí z místa nálezů musí tyto předměty čelit vlivům prostředí a podmínkám odlišným od těch, v kterých byly uloženy. Předměty se proto musí co nejdříve zakonzervovat. Bohužel současné kapacity archeologů a konzervátorů nestačí na příliv nově nalezených předmětů a spousta cenných historických kusů pomalu podléhá degradaci či korozi ve skladech, čekaje na ošetření.

Problém by mohla vyřešit nebo alespoň zmírnit implementace nových metod, šetřících čas i lidské zdroje. Věda dnes nabízí nepřeberné množství možností povrchových úprav. Nejžádanějšími jsou tenké funkční povlaky. Ačkoliv jsou obvykle náročné na přístrojové vybavení, počáteční investice se rychle vrátí a kvalitní povrchové úpravy jsou tak produkovány ve velkém měřítku v automobilovém průmyslu, strojírenství, elektronice i v lékařství. Zkušenosti z těchto odvětví je možno aplikovat na nové případy, většinou pouze s malými úpravami.

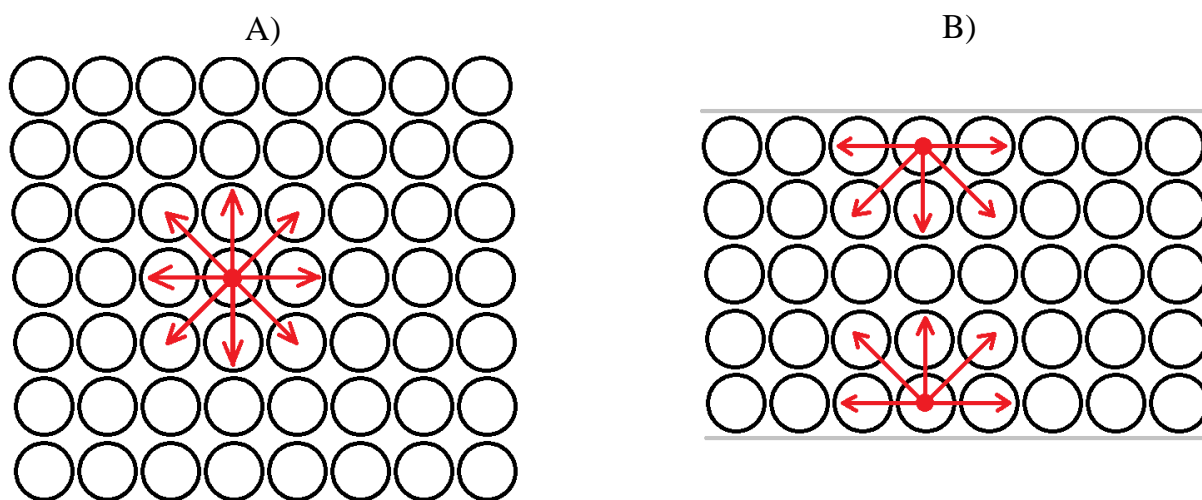
Tenké vrstvy s bariérovými vlastnostmi dokážou odolávat korozi, povětrnostním vlivům i agresivnímu prostředí. Bariérové vrstvy mají dnes hlavní využití v medicíně a v polovodičovém průmyslu. Obě oblasti na ně kladou značné nároky a je investováno mnoho úsilí i prostředků ke zdokonalení stávajících povlaků a vývoji nových typů. I přes současný trend vše zjednodušovat za účelem snížení nákladů se zkoumají možnosti, které nabízí kombinace různých typů vrstev.

Cílem této práce je prozkoumat bariérové vlastnosti dvou typů moderních povrchových úprav – tenkých vrstev parylenu C a SiO_x – a jejich kombinací, naměřená data a získané znalosti pak aplikovat v oblasti konzervování archeologických předmětů, pro které mají vybrané povrchové úpravy výborné předpoklady, ověřené v mnoha jiných oblastech. Porovnání těchto ochranných vrstev s tradičními konzervátorskými postupy ověří, zda by bylo možné užití těchto nových vrstev v konzervátorství, čímž by se, alespoň částečně, dal zvrátit současný neudržitelný stav v konzervování nových archeologických nálezů.

2 TENKÉ VRSTVY

Tenké vrstvy byly objeveny už v druhé polovině 18. století jako produkty na skle při vybíjení kondenzátoru (J. Priestly, 1776). Průmyslově využívány jsou od 30. let 20. století a využívají se dodnes. Co tedy tenké vrstvy jsou? Jak je možné, že nacházejí uplatnění v praxi už více než 80 let? Abychom pochopili, čím jsou tenké vrstvy tak unikátní, je nezbytné podívat se mnohem blíže na jejich fyzikální a chemickou podstatu.

Obecně je tenká vrstva definována jako útvar, jehož 2 rozměry významně převyšují ten třetí. Jaká má být maximální tloušťka vrstvy, aby byla považována za tenkou, je sporné. Většina odborníků považuje vrstvu za tenkou, pokud je její tloušťka menší než 10 mikrometrů. Dnes jsou běžně produkovány vrstvy o tloušťce několika desítek nanometrů a pomalu se začínají prosazovat monoatomární vrstvy, v řádu jednotek Ångströmu (desetin nanometru). Tloušťka vrstvy je bezesporu důležitým parametrem, ovšem mnohem důležitější je rozložení sil v tenké vrstvě. Na Obr. 1 můžete vidět srovnání rozložení sil v objemu látky a na jejím okraji. Jedná se o síly, kterými na sebe působí jednotlivé atomy. Zatímco v objemu je rozložení sil vyváжено ve všech směrech, na okraji látky, tedy na jejím povrchu, vznikají díky „chybějícím“ atomům specifické podmínky. Ty jsou ještě umocněny, pokud se dva povrchy látky vyskytují blízko sebe a navzájem se ovlivňují. Z fyzikálního hlediska lze právě toto považovat za definici tenké vrstvy.



Obr. 1: Rozložení sil A) v objemu látky, B) v tenké vrstvě.

2.1 Vlastnosti tenkých vrstev

U tenkých vrstev je možné charakterizovat řadu vlastností, které více či méně ovlivňují výslednou funkčnost vrstvy. Jedná se zejména o vlastnosti fyzikální, chemické a optické.

K nejdůležitějším fyzikálním vlastnostem patří tloušťka, pružnost, pevnost a tvrdost. Na jejich základě se obvykle vybírá vhodný typ substrátu a často i finální aplikace tenké vrstvy. Výhodné je využít některé vlastnosti, která substrátu schází a tenká vrstva ji zastoupí v dostatečné míře. Tvrdé (ale také málo pružné) vrstvy se nanášejí na měkčí (a také pružnější) podklad a zvyšují tak mechanickou odolnost předmětu. Typickým příkladem je povlakování ocelových vrtáků nebo kloubních náhrad tvrdými otěruvzdornými vrstvami¹. Tloušťka navíc ovlivňuje také optické a bariérové vlastnosti vrstvy. Kromě výše uvedených je třeba vzít v úvahu tepelnou roztažnost

materiálů tenké vrstvy a substrátu. Při výkyvech okolní teploty může vlivem různé roztažnosti docházet k pnutí a ztrátě adheze mezi tenkou vrstvou a substrátem².

Adheze je dalším rozhodujícím prvkem při volbě tenké vrstvy pro konkrétní aplikaci. Závisí hlavně na morfologii povrchu a chemickém složení tenké vrstvy a (povrchu) substrátu. Pokud kombinované materiály tenké vrstvy a substrátu nejsou dostatečně kompatibilní, užívá se promotorů adheze, zpravidla na principu změny chemických vlastností povrchu nebo tenké vrstvy (např. polarita)³. U některých materiálů lze stejného efektu spolu se změnou smáčivosti povrchu dosáhnout opracováním v plazmatu⁴.

Optické vlastnosti nezahrnují jen to, jak tenká vrstva vypadá (tedy jakou má barvu), ale i schopnost absorbovat jednotlivé druhy záření nebo je odrážet. Na to vše má značný vliv tloušťka vrstvy, morfologie povrchu a chemické složení a struktura tenké vrstvy.

Chemické vlastnosti vycházejí z prvkového složení tenké vrstvy, z charakteru vazeb mezi těmito prvky a přístupnosti reaktivních center. Pro interakci s okolím (se substrátem) mají největší podíl funkční skupiny na povrchu tenké vrstvy. Často určují reaktivitu povrchu, jeho polaritu a značně ovlivňují míru adheze k substrátu. Prvkovým složením vrstvy lze samozřejmě řídit mechanické i optické vlastnosti tenké vrstvy, stejně jako chemickou odolnost a stabilitu vrstvy v čase, což je důležité zejména pro antikorozi úpravy povrchů.

Bariérové vlastnosti tenké vrstvy závisejí především na její struktuře, chemickém složení a její propustnosti. Struktura vrstvy primárně určuje, jak velké částice jí mohou projít. Velmi tenké vrstvy s rozvětvenou vnitřní strukturou mívají značné množství defektů, děr a prasklin, kterými mohou volně pronikat i větší částice. Malé částice dokážou proniknout i samotnou strukturou tenké vrstvy bez defektů. Větší hustota, vysoký stupeň zesíťování (v případě polymerů) a menší velikost základních stavebních jednotek tenké vrstvy výrazně zvyšují její nepropustnost. Pro bariérové vlastnosti hraje důležitou roli afinita pronikající látky k tenké vrstvě. V případě vysoké afinity se pronikající látka nasorbuje na povrch tenké vrstvy, čímž může ucpat některé kanálky a snižovat propustnost sama pro sebe. Naopak velmi nízká afinita vede k odpudivosti povrchu tenké vrstvy vůči pronikající látce a omezení schopnosti průchodu tenkou vrstvou. Obě tyto možnosti však závisejí rovněž na struktuře a kompaktnosti tenké vrstvy. Zvláštní pozornost v rámci bariérových vlastností zasluhuje difúze.

2.1.1 Difúze

Pronikání částic skrze ochrannou tenkou vrstvou není nic jiného než difúze. Jedná se o samovolné přemísťování částic do prostoru s jejich menší koncentrací. Postupně se koncentrace látky všude v prostoru vyrovnává a nasává rovnovážný stav. Difúze látky nadále probíhá, ovšem nyní také opačným směrem než původně, a koncentrace látky se v čase již nemění.

Rychlost difúze ovlivňuje řada faktorů, které jsou shrnuty Fickovými zákony.

První Fickův zákon definuje difúzní tok. Jedná se o tok částic skrze určitou plochu. Vše se děje v ustáleném stavu, tzn., že se koncentrační gradient nemění v čase. Částice se pohybují kolmo k dané ploše ve směru od vyšší koncentrace k nižší. V případě jednorozměrné difúze (např. přes kapiláru nebo membránu) lze difúzní tok definovat jako

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.1)$$

kde $\frac{\partial c}{\partial x}$ je koncentrační gradient a D je difúzní koeficient.

2.2 Metody přípravy tenkých vrstev

Povlakování tenkými vrstvami se prosadilo jako velmi úspěšná metoda pro zlepšení nejrůznějších vlastností nosného materiálu. Nízké výrobní náklady spolu s vysokou efektivitou jsou těmi největšími klady, z nichž těží průmyslová výroba. Vrstvy s funkčními vlastnostmi a vysokou čistotou nachází uplatnění v medicíně, ve výzkumu a speciálních aplikacích. Přitom záleží jak na použitém materiálu, tak na způsobu, jakým byla vrstva připravena.

Způsobů výroby tenkých vrstev je dnes velké množství. Nové metody se stále vyvíjejí za účelem odstranění nedostatků v těch již používaných, např. snížení provozní teploty nebo použití jiného typu prekurzoru.

Největší skupinu technik tvoří depozice z plynné fáze. Ty se ještě dělí na fyzikální (PVD) a chemické depozice (CVD). PVD jsou procesy, kdy je materiál převeden z pevného nebo kapalného stavu do plynné fáze a pak je transportován k substrátu, kde kondenzuje. Mezi PVD procesy se řadí zejména vakuové napařování, napařování, epitaxe a iontové plátování.⁵

Napařování využívá jednoduchého principu ohřevu deponovaného materiálu a jeho kondenzaci na substrátu. Používá se zejména pro depozici kovů, jejich slitin, oxidů a také polovodičů. U sloučenin nastávají komplikace se zachováním stechiometrie. Uplatnění nalézá tato metoda zejména v mikroelektronice a polovodičovém průmyslu, optice, ale také např. při výrobě videokazet jako magnetické kobaltové vrstvy s vysokou kapacitou záznamu⁶.

Napařováním se získávají tvrdé, mechanicky odolné vrstvy, které prodlužují životnost produktu. Deponovaný materiál je nejprve odprášen z terče paprskem částic, poté je transportován k substrátu. Touto technikou se nanášejí čisté prvky i sloučeniny, zejména kovy a jejich slitiny a kombinace. Nejčastěji se vyrábí vysoce mechanicky odolné povlaky nitridové (TiN, TiCN, CrN, ZrN)⁷, využívané pro zvýšení životnosti obráběcích nástrojů a v automobilovém průmyslu. Mezi další aplikace patří magnetické povlaky, reflexní vrstvy na kompaktních discích a vrstvy pro dekorativní účely⁵.

Epitaxe molekulárním svazkem (MBE) je technologie umožňující růst monokrystalických vrstev materiálů velmi vysoké čistoty. Procesy často probíhají za ultra-vysokého vakua. Během nich je možné velmi přesně řídit tloušťku, složení a morfologii deponované vrstvy.⁸ Uplatnění v průmyslu nachází hlavně při výrobě LED a polovodičových laserů.⁹ Při aplikaci MBE ve výrobě solárních článků bylo dosaženo zlepšení účinnosti zachycení sluneční energie, bohužel rychlost depozice je pro průmyslovou výrobu příliš nízká.¹⁰

Iontové plátování využívá princip oprašování deponovaného materiálu iontovým svazkem inertního nebo reaktivního plynu.⁵ Používá se k deponování tvrdých vrstev ze sloučenin, adhezních metalických vrstev, optických vrstev s vysokou hustotou a konformních povlaků na komplexních površích. Vrstvy mají 5-8krát vyšší odolnost vůči korozi a opotřebení ve srovnání s jinými tradičními metodami přípravy.¹¹

CVD procesy se od těch fyzikálních liší tím, že dochází k chemickým reakcím během depozice tenké vrstvy. Často se jedná o termický rozklad prekurzoru na aktivní částice, které spolu reagují a tvoří tenkou vrstvu. Aktivace částic může probíhat také pomocí plazmatu. Modifikací CVD procesů je celá řada, proto uvedu jen ty nejčastější. Vybrané CVD procesy tvoří hlavní náplň této práce a budou podrobněji rozebrány v následující kapitole.

Termální CVD je standardní metodou založenou na chemické reakci. Vrstvy jsou vytvářeny za vysoké teploty 800-2000 °C.¹² Lze deponovat za nízkého (LPCVD) i atmosférického tlaku

(APCVD), vrstvy deponované pomocí LPCVD mají lepší uniformitu a překrytí nerovností. Využití nacházejí např. v polovodičovém průmyslu¹³ a pro úpravu povrchu řezných a obráběcích nástrojů¹².

Plazmatem iniciované CVD procesy (PECVD) využívají k iniciaci energii plazmového výboje a snižují tím provozní teplotu procesu na 150-300 °C. Pomocí PECVD se vyrábí dielektrické a bariérové vrstvy. Více se této metodě budeme věnovat v kapitole 4.3.2.

CVD epitaxe (někdy také epitaxe z plynné fáze, VPE) a metalo-organická CVD (MOCVD) se používají pro výrobu monokrystalických vrstev ze sloučenin. Takto vyrobené kompozitní vrstvy o přesně kontrolované tloušťce a složení¹⁴ jsou vyžadovány zejména pro optoelektronické aplikace¹².

CVD za asistence laseru (LACVD) nebo s iniciací laserem (LICVD) jsou moderním trendem v této oblasti produkce tenkých vrstev. Laser velmi přesně iniciuje/aktivuje vybranou oblast, což lze docílit nejen velikostí paprsku, ale i selektivní absorpcí částic pro určité vlnové délky laseru. Výsledkem jsou vrstvy o vysoké čistotě. Lze tak produkovat např. uhlíkové nanotrubky¹⁵ nebo uhlíko-wolframové mikrospirály pro pohon mikroraket¹⁶.

Další kategorií procesů pro depozice tenkých vrstev tvoří mokré procesy. Nejpoužívanější jsou rotační lití (spin coating) a povlakování ponořením (dip coating). Tenká vrstva je vytvářena z kapaliny aplikované na povrch substrátu. Procesy lze provádět za normální teploty, nevýhodou je neuniformní tloušťka vrstvy. Přesto se jedná o rychlé a levné metody. Aplikaci nacházejí ve výrobě anti-reflexních vrstev¹⁷.

K mokrým procesům se také řadí galvanické pokovení. Kov se redukuje z elektrolytu na povrchu substrátu, který je zároveň elektrodou. Takto se vyrábějí povlaky chrómu, mědi, niklu, zinku, stříbra, zlata, rhodia a celé řady dvoukovových slitin. Bezproudové pokovení (electroless plating) probíhá podobně, ovšem místo elektrického proudu redukuje deponovaný kov činidlo přidané do roztoku elektrolytu. Nejčastěji se deponuje nikl a jeho slitiny.¹⁴ Obecně se tyto povlaky používají jako protikorozní ochrana, v elektroprůmyslu a pro dekorální účely.

Termální a studené nástřiky (spray coating) využívají tlaku nosného plynu k transportu a uchycení deponované látky na substrát. Za normální teploty jsou nanášeny povlaky mědi a hliníku, při předehřátí deponovaného materiálu je možno deponovat kovy, slitiny, plasty, keramiku nebo kompozitní materiály⁹. Svojí tloušťkou se tyto povlaky pohybují na hranici tenkých vrstev, mívají okolo 20 μm i více. Uplatňují se v povlakování komponent pro přístroje užívané v lékařství, zpracování potravin, výrobě papíru a v automobilovém průmyslu.¹⁸

Pro depozice tenkých vrstev se používá ještě množství specializovaných a odvozených technik, např. různé úpravy povrchu (mechanické, chemické, tepelné, elektrolytické). Pro nedostatek prostoru se jimi v této práci nebudeme zabývat. Zaměříme se na techniky, které prokázaly, že tenké vrstvy jimi připravované mají požadované vlastnosti a vyhovují podmínkám naší konkrétní aplikace.

2.3 Charakterizace tenkých vrstev

Stanovení vlastností tenkých vrstev je důležitou součástí procesu jejich produkce. Vlastností, které můžeme charakterizovat, je celá řada, stejně tak metod k jejich stanovení. V rámci jedné kapitoly není možné pokrýt tak rozsáhlé téma, proto je zde uveden přehled těch nejpoužívanějších metod a vybrané metody, které byly používány při vypracování dizertační práce, jsou rozepsány detailněji.

Primární skupinou vlastností pro průmyslové aplikace jsou vlastnosti fyzikální a mechanické. Stanovuje se pevnost materiálu (v tahu, v tlaku, ve smyku), pružnost (Youngův modul), jeho hustota

a tvrdost (Vickers, Rockwell), koeficient tření (statický a dynamický) nebo také absorpce vody za 24 hodin. Tyto vlastnosti jsou důležité zejména při fyzickém namáhání substrátu.

K fyzikálním vlastnostem patří i tloušťka tenké vrstvy. Stanovuje se jak *in-situ* (QCM¹⁹, elipsometrie, reflektometrie), tak po ukončení depozice. Tehdy už je možno zasáhnout do nanesené vrstvy. Okraje tenké vrstvy nebo vrypu využívá interferenční mikroskopie, rastrovací elektronová mikroskopie, kontaktní profilometrie aj. Bez nutnosti zásahu do vrstvy je možné použít také např. rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM) v kombinaci s energiově disperzní rentgenovou spektrometrií²⁰ (EDX), ovšem tato metoda je velmi náročná na přístrojové vybavení.

Termální vlastnosti popisují teplotní chování vrstvy, ať už se jedná o tepelnou roztažnost, tepelnou vodivost, tepelnou kapacitu nebo tepelnou stabilitu reprezentovanou různými teplotami (krátkodobá a dlouhodobá servisní teplota, bod tání, bod varu, bod skelného přechodu). U organických vrstev můžeme hovořit také o teplotě degradace, která může nastat namísto odpařování. Nejpoužívanějšími metodami jsou diferenciální kompenzační kalorimetrie²¹ (DSC), termogravimetrická analýza²² (TGA) a termomechanická analýza²³ (TMA).

Elektrické vlastnosti vrstev jsou významné hlavně v polovodičovém průmyslu. Stanovuje se zejména elektrická vodivost (případně odpor, metoda ASTM D 257²⁴) a elektrická pevnost (metoda ASTM D 149²⁵).

Optické vlastnosti mohou hrát důležitou roli právě pro aplikaci tenkých vrstev pro konzervaci archeologických nálezů. Jednou z podmínek konzervace je i zachování původního vzhledu objektu bez změny barvy. Barevná odchylka i barva jako taková se stanovuje standardně kolorimetrií (podle normy ČSN EN ISO 11664-5²⁶). Dalšími důležitými optickými vlastnostmi jsou také index lomu (stanovovaný refraktometrií) a schopnost absorpce v IČ, UV a viditelné oblasti spektra (UV-Vis a IČ spektrometrie).

Charakterizaci povrchu tenké vrstvy získáváme informace o jeho členitosti, drsnosti a případně i o různých defektech. Morfologie povrchu bývá obvykle měřena rastrovacími mikroskopickými metodami (SPM) pracujícími na různých principech, např. měření odražených a prošlých elektronů (SEM a TEM), atomárních sil (AFM), elektrostatických a magnetických sil (EFM a MFM), nebo princip tzv. blízkého pole (SNOM). Tyto metody, s rozlišením na atomární úrovni, nám poskytují trojrozměrný obraz povrchu tenké vrstvy. Další povrchovou vlastností je smáčivost pro jednotlivé kapaliny. Ta se stanovuje metodou měření kontaktního úhlu, z níž získáváme informace i o povrchové energii včetně polární a disperzní složky.

S tím souvisí i adheze tenké vrstvy k substrátu či jiným vrstvám. Měřena je většinou mechanickými metodami, které narušují nebo odtrhují tenkou vrstvu, např. metoda nože (Knife test), metoda definovaného vrypu (Scratch test), mřížková metoda (Tape test), tahová metoda (Pull-off test).

Adhezi významně ovlivňuje složení tenké vrstvy. Částečné informace o složení i struktuře nám podává infračervená spektrometrie. Atomární složení můžeme zjistit pomocí SEM-EDX nebo jiné varianty rentgenové spektrometrie (např. XPS). Rovněž se úspěšně používá Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu (RBS)⁵.

Bariérové vlastnosti tenkých vrstev nacházejí uplatnění hlavně v potravinářství a medicíně. Stanovují se metodami testujícími propustnost pro jednotlivé plyny. Tyto vlastnosti mají zásadní význam pro konzervaci archeologických nálezů, a proto se jimi budeme podrobně zabývat v kapitole 2.3.2.

Chemická odolnost je pro konzervátorství stejně důležitá jako v průmyslových aplikacích pro ochranu povrchů vystavovaných agresivnímu prostředí. Odolnost se testuje vůči jednotlivým chemikáliím. Speciální třídu tvoří korozní testy detailněji popsané v kapitole 2.3.1.

V následujících kapitolách jsou detailněji popsány vybrané metody charakterizace tenkých vrstev, které byly použity pro vypracování dizertační práce.

2.3.1 Korozní testy

Korozní zkoušky jsou nejrozšířenější skupinou metod pro stanovení chemické odolnosti. Ochrana před korozi je velmi žádanou vlastností. Antikorozní povlaky nacházejí uplatnění u elektronických zařízení (proti korozi kontaktů), kovových povrchů vystavených nepříznivým podmínkám nebo agresivnímu prostředí a také v medicíně, kde musí implantáty potažené tenkými vrstvami zůstat stabilní v prostředí živého organismu po několik desítek let. Podobnou stabilitu vyžaduje i aplikace tenkých vrstev na archeologické nálezy.

Mnoho existujících typů korozi (uniformní, kyselá, důlková, mezikrystalická, galvanická, způsobená zbloudilým elektrickým proudem nebo koroze opotřebením) a nejrůznějších aplikací mělo za následek vytvoření široké škály norem pro korozní testy. Je proto nutné provést správný výběr metody s ohledem na substrát, předúpravu, předpokládaný typ koroze a finální úpravu vzorku.

Odolnost vůči korozi se testuje zátěžovými testy kondenzované vlhkosti, mlhou a solnou mlhou. Také se provádějí cyklické korozní testy.

Zátěžový test kondenzované vlhkosti se používá pro testování vlhkostní permeability tenkých vrstev a korozní odolnosti povlaků rozpustných ve vodě. Test může trvat od 24 hodin po několik týdnů.²⁷ Normy pro tento typ testu jsou např. ASTM D2247 nebo DIN 50 017-KK.

Vlhkostní zátěžový test mlhou se používá velmi vzácně. Jeho aplikace je tudíž velmi omezená. Normy, vztahující se k těmto testům, jsou např. ASTM D1735 a GM4465P.

Zkoušku solnou mlhou je možné provádět buď v neutrálním, nebo v kyselém prostředí. Čistota používané soli bývá specifikována v každé normě zvlášť, obecně se pohybuje v rozmezí 95,5-95,8 % NaCl. Sůl nesmí obsahovat měď, nikl, aditiva proti spékání a více než 0,1 % jiných halogenidů.²⁷ Testy jsou používány pro železné kovy, kyselé testy s kyselinou octovou hlavně pro hliník. Normy týkající se toho typu jsou ASTM B117, ISO 3768, ČSN ISO 9227²⁸ a další.

Cyklické korozní testy (CCT) mají největší požadavky jak na testované vzorky, tak na přístrojové vybavení. Cyklický test je kombinací předchozích metod a norem. Podmínky v testovací komoře se mění v průběhu přesně definovaných period.²⁷ Proměnná je teplota, relativní vlhkost, přítomnost soli, do korozní komory je možné připouštět i definované množství znečišťujících plynů (SO₂, H₂S, Cl₂)²⁹. Tyto klimatické změny způsobují urychlenou korozi testovaných vzorků. Norma vztahující se k tomuto typu testu je např. ČSN EN ISO ³⁰ nebo ČSN EN ISO 10062²⁹.

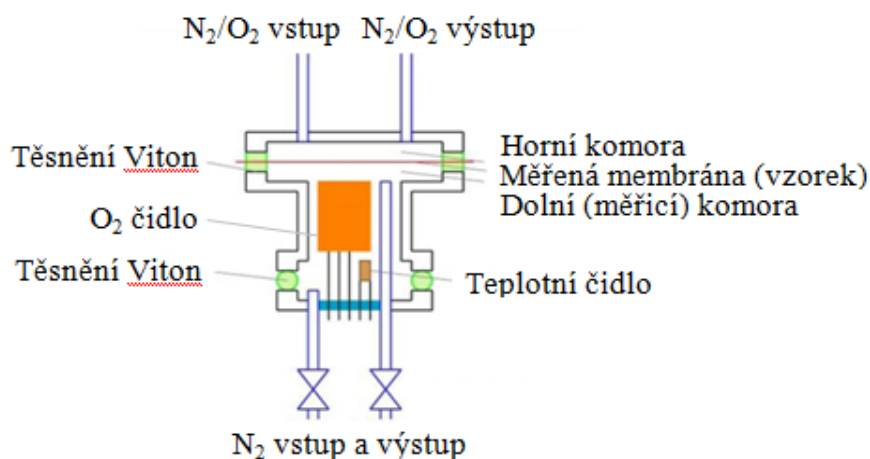
2.3.2 Rychlost prostupu kyslíku

Bariérové vlastnosti se stanovují zvlášť pro každou látku, před níž má připravená vrstva substrát ochránit. Nejběžnější metodou je stanovení prostupu vodní páry skrze materiál (water vapour transmission rate, WVTR). Metoda vystavuje testovaný materiál obtížným podmínkám: malé molekuly plynu o vysoké teplotě se snaží projít skrz něj. Tato metoda je velmi rozšířená, avšak náročná na přístrojové vybavení. Mnohem dostupnější je podobná metoda stanovení rychlosti prostupu kyslíku (oxygen transmission rate, OTR). Pracovní plyn zde není nutno přehřívát.

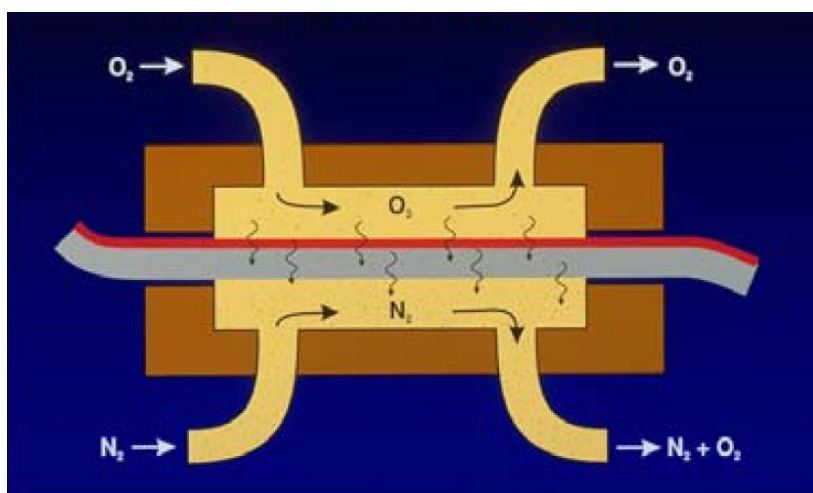
Metoda je levnější a dostupnější, proto byla zvolena pro charakterizaci bariérových vlastností v rámci této dizertační práce.

Rychlost prostupu kyslíku je definována jako rychlost prostupu plynného kyslíku skrz pevný neporézní materiál. Udává se nejčastěji v jednotkách $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den})$. Vrstvy s dobrými bariérovými vlastnostmi mají OTR v rozmezí 1-10 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den})$. Měření se provádí podle schválených norem: DIN 53380, ASTM D3985, ISO 14663-2.³¹

Měření propustnosti kyslíku funguje na jednoduchém principu, má však svá omezení. Na Obr. 2 můžete vidět schéma jednoduché aparatury pro měření OTR. Vzorek s tenkou vrstvou je umístěn doprostřed měřicí cely. Celá aparatura se propláchne čistým inertním plynem (např. dusíkem) a poté se spodní část cely (dolní komora) uzavře. Horní část je pak promývána kyslíkem, který proniká přes vzorek do dolní komory s definovaným objemem a nulovou koncentrací kyslíku na počátku. Koncentraci O_2 měří čidlo, které obsahuje elektrolyt, jehož koncentrace se snižuje reakcí s kyslíkem. Úbytek koncentrace je měřen nepřímo jako změna elektrického proudu, který elektrolytem prochází. Měření probíhá integrálně, ze směrnice závislosti koncentrace O_2 na čase se pak vypočítá celková hodnota OTR. Reakcí s kyslíkem se elektrolyt postupně znehodnocuje a čidlo je nutné cca jednou ročně vyměnit. Čidlo má spodní hranici stanovení koncentrace kyslíku 0,01 %. Senzory



Obr. 2: Experimentální zařízení pro měření OTR



Obr. 3: Isostatická permeační cela.³¹



Obr. 4 : Experimentální aparatura pro měření OTR

měřící na jiném principu jsou schopny dosáhnout vyšší přesnosti a nižší spodní meze, jsou však mnohem nákladnější na pořízení. Například čidlo od společnosti MOCON měří rovnovážnou koncentraci kyslíku v té části cely, která je promývána inertním plynem. Schéma takové měřicí cely je na Obr. 3.

Experimentální zařízení pro měření OTR na Chemické fakultě VUT v Brně využívalo principu měření odpovídající schématu na Obr. 2. Postupně jsme zařízení přebudovali a pro měření pomocí čidla od společnosti MOCON (viz Obr. 4). Spodní hranice stanovení OTR se snížila z původních $10 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den})$ na $1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den})$.

Výstupem z čidla jsou hodnoty koncentrace kyslíku v % v závislosti na čase. OTR pak získáme výpočtem podle následující rovnice:

$$OTR = \frac{V_{O_2}}{S \cdot p_{O_2}} \quad (2.2)$$

kde V_{O_2} je objem kyslíku v dolní komoře, S je plocha membrány a p_{O_2} je přetlak kyslíku. Objem kyslíku v dolní komoře lze spočítat z parametrů komory a naměřených dat:

$$OTR = \frac{V \cdot K \cdot t}{S \cdot p_{O_2}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den}} \right) \quad (2.3)$$

kde V je objem prostoru pod membránou, K je směrnice závislosti koncentrace kyslíku na čase, t reprezentuje dobu natékání kyslíku do dolní komory (dle zvolených jednotek zpravidla 1 den = 86 400 s).

Z hodnot rychlosti prostupu kyslíku pak můžeme určit hodnotu difúzního koeficientu kyslíku pro konkrétní tenkou vrstvu. Toho lze dosáhnout za použití 1. Fickova zákona.

Nejprve z OTR vyjádříme průtok plochou vzorku $\frac{Q_V}{S}$ a výraz převedeme na potřebné jednotky (času a objemu). OTR se zde udává ve standardně užívaných jednotkách $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{den}}$. Přetlak kyslíku p_{O_2} se při měření uvádí v atmosférách. Vše je vztažené na čas jeden den (86 400 s).

$$\frac{Q_V}{S} = \frac{OTR \cdot p_{O_2}}{t} \quad (2.4)$$

$$\frac{Q_V}{S} = \frac{V \cdot K \cdot t \cdot p_{O_2}}{p_{O_2} \cdot S \cdot t} \quad (2.5)$$

$$\frac{Q_V}{S} = \frac{V \cdot K}{S} \quad (2.6)$$

V dalším kroku celý vztah vynásobíme molární koncentrací kyslíku a získáme tak difúzní tok J .

$$J = \frac{Q_V}{S} \cdot c_{O_2} \quad (2.7)$$

$$J = \frac{V \cdot K \cdot c_{O_2}}{S} \quad (2.8)$$

Dále je potřeba převést změnu koncentrace kyslíku na molární koncentraci. Vyjdeme ze vztahu mezi molární koncentrací c_{O_2} a hmotnostním zlomkem w_{O_2} :

$$c_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot \rho_s}{M_{O_2}} \quad (2.9)$$

kde ρ_s je hustota směsi a M_{O_2} molární hmotnost kyslíku. Hustotu plynné směsi vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$\rho_s = \frac{p_s \cdot M_s}{R \cdot T} \quad (2.10)$$

$$c_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot p_s \cdot M_s}{R \cdot T \cdot M_{O_2}} \quad (2.11)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, p_s je tlak směsi plynů a T je termodynamická teplota. Molární hmotnost směsi M_s se spočítá z hmotnostních zlomků a molárních hmotností jednotlivých složek směsi, v našem případě kyslíku a dusíku:

$$M_s = \frac{1}{\frac{w_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{w_{N_2}}{M_{N_2}}} \quad (2.12)$$

$$M_s = \frac{1}{\frac{w_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{1 - w_{O_2}}{M_{N_2}}} \quad (2.13)$$

$$M_s = \frac{M_{O_2} \cdot M_{N_2}}{M_{N_2} \cdot w_{O_2} + M_{O_2} \cdot (1 - w_{O_2})} \quad (2.14)$$

Dosazením molární hmotnosti směsi do rovnice (2.11) získáme výraz:

$$c_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot p_s \cdot M_{N_2}}{R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot w_{O_2} + M_{O_2} \cdot (1 - w_{O_2}))} \quad (2.15)$$

Tlak směsi plynů p_s spočítáme z výchozího tlaku dusíku p_{N_2} v měřicí cele (1 atm) pomocí stavové rovnice ideálního plynu.

$$p_s = \frac{p_{N_2} \cdot n_s}{n_{N_2}} \quad (2.16)$$

$$p_s = \frac{p_{N_2} \cdot (n_{N_2} + n_{O_2})}{n_{N_2}} \quad (2.17)$$

Látkové množství kyslíku vyjádříme pomocí hmotnostního zlomku kyslíku a látkového množství dusíku za využití vztahu s hmotností a molární hmotností.

$$w_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_s} = \frac{m_{O_2}}{m_{N_2} + m_{O_2}} \quad (2.18)$$

$$m_{O_2} = w_{O_2} \cdot (m_{N_2} + m_{O_2}) \quad (2.19)$$

$$m_{O_2} \cdot (1 - w_{O_2}) = w_{O_2} \cdot m_{N_2} \quad (2.20)$$

$$m_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot m_{N_2}}{1 - w_{O_2}} \quad (2.21)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (2.22)$$

$$n_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot n_{N_2} \cdot M_{N_2}}{(1 - w_{O_2}) \cdot M_{O_2}} \quad (2.23)$$

$$p_s = \frac{p_{N_2} \cdot \left(n_{N_2} + \frac{w_{O_2} \cdot n_{N_2} \cdot M_{N_2}}{(1 - w_{O_2}) \cdot M_{O_2}} \right)}{n_{N_2}} \quad (2.24)$$

$$p_s = p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{w_{O_2} \cdot M_{N_2}}{(1 - w_{O_2}) \cdot M_{O_2}} \right) \quad (2.25)$$

Tlak směsi dosadíme do vztahu (2.15).

$$c_{O_2} = \frac{w_{O_2} \cdot M_{N_2} \cdot p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{w_{O_2} \cdot M_{N_2}}{(1 - w_{O_2}) \cdot M_{O_2}} \right)}{R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot w_{O_2} + M_{O_2} \cdot (1 - w_{O_2}))} \quad (2.26)$$

Hmotnostní zlomek kyslíku nahradíme směrnici K vynásobenou časem.

$$w_{O_2} = K \cdot t \quad (2.27)$$

$$c_{O_2} = \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2} \cdot p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2}}{(1 - K \cdot t) \cdot M_{O_2}}\right)}{R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot K \cdot t + M_{O_2} \cdot (1 - K \cdot t))} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (2.28)$$

Po dosazení do výrazu (2.8) získáme výsledný vztah pro difúzní tok:

$$J = \frac{V \cdot K \cdot \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2} \cdot p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2}}{(1 - K \cdot t) \cdot M_{O_2}}\right)}{R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot K \cdot t + M_{O_2} \cdot (1 - K \cdot t))}}{S} \quad (2.29)$$

$$J = \frac{V \cdot K^2 \cdot t \cdot M_{N_2} \cdot p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2}}{(1 - K \cdot t) \cdot M_{O_2}}\right)}{S \cdot R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot K \cdot t + M_{O_2} \cdot (1 - K \cdot t))} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2.30)$$

Difúzní koeficient můžeme vyjádřit z 1. Fickova zákona (vztah (2.1)):

$$J dx = -D dc \quad (2.31)$$

Difúzní tok není závislý na x , stejně tak difúzní koeficient nezávisí na koncentraci. Rovnici zintegrujeme a vyjádříme z ní difúzní koeficient:

$$\int_0^x J dx = \int_0^{c_{O_2}} -D dc \quad (2.32)$$

$$Jx = -Dc_{O_2} \quad (2.33)$$

$$D = -\frac{Jx}{c_{O_2}} \quad (2.34)$$

Za x dosadíme tloušťku tenké vrstvy h a za difúzní tok výraz (2.8):

$$D = -\frac{\frac{V \cdot K \cdot c_{O_2} \cdot h}{S}}{c_{O_2}} \quad (2.35)$$

Výsledkem pak bude vztah pro výpočet difúzního koeficientu.

$$D = -\frac{V \cdot K \cdot h}{S} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2.36)$$

2.3.3 Měření tloušťky

Tloušťku tenké vrstvy je možné měřit velkým množstvím metod, které dělíme do několika skupin.

Gravimetrické metody se často používají *in-situ* pro monitorování tloušťky vrstvy již během procesu jejího vytváření. Měření se provádí na základě příbytku hmotnosti na měřicím senzoru. Deponující se vrstva mění buď vlastnosti senzoru (např. elektrické) nebo měřicí přístroj reaguje na

příbytek hmoty. Mezi gravimetrické metody patří zejména mikrováhy a měření krystalovým oscilátorem, které jsme využili při naší přípravě tenkých vrstev.

Optické metody jsou bezkontaktní a využívají změny paprsku světla dopadajícího na substrát vlivem optických vlastností tenké vrstvy. Řadí se sem např. Tolanského interferometrie, metoda FECO (proužky stejného chromatického řádu), interferenční mikroskopie nebo elipsometrie. Posledními dvěma zmíněnými metodami jsme měřili tloušťku námi nadeponovaných vrstev.

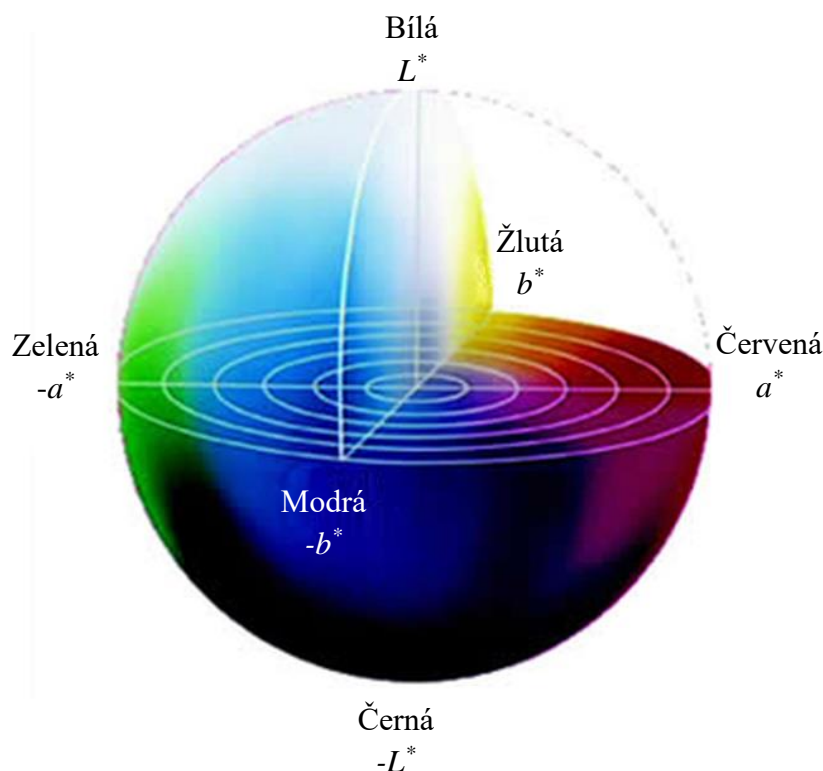
Přímé metody umožňují stanovení tloušťky měřením profilu nebo pozorování mikroskopem. Profilování hrotem po povrchu vrstvy vyžaduje schodek či vryp ve vrstvě až na substrát. Při nízké adhezi se však může stát, že se okraje vrypu odchlípují a zkreslují tak měření. Přesto je možné získat výsledky s poměrně dobrým rozlišením. Mikroskopy, a zejména ty elektronové, mají špičkové rozlišení a velkou přesnost stanovení.

Metod na principu měření elektrických či magnetických vlastností je celá škála. Měří se změna elektrického odporu, kapacity nebo magnetické přitažlivé síly. Mnohé lze použít *in-situ* při depozici tenkých vrstev.

2.3.4 Kolorimetrie

Kolorimetrie je metoda ke stanovení barvy nebo barevné odchylky. Barva je vjem závislý na optických vlastnostech pozorovaného předmětu (hlavně co se týká absorpce záření a lomu světla), osvětlení a tzv. pozorovateli (senzoru přijímajícím vjem). Definici barvy v barvovém prostoru, podmínky stanovení barvy a její zápis upravuje norma ČSN EN ISO 13655³².

Princip metody spočívá ve snímání spektra světla (z definovaného zdroje) odraženého od pozorovaného předmětu a převod signálu na souřadnice CIE $L^* a^* b^*$. Každá barva má v barvovém prostoru CIE $L^* a^* b^*$ 1976 unikátní pozici určenou třemi souřadnicemi (viz Obr. 5³³). Souřadnice



Obr. 5: Barvový prostor CIE $L^* a^* b^*$ ³³

a^* udává barvu od zelené po červenou, souřadnice b^* od modré po žlutou. Na svislá osa L^* pak reprezentuje světlost.

Barevná odchylka se stanovuje výpočtem ze souřadnic L^* a^* b^* ze dvou měření, jak ukazuje rovnice (2.37).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.37)$$

Odchylka udává, nakolik jsou od sebe jednotlivé barvy vzdáleny v prostoru CIE L^* a^* b^* . Závažnost výsledné odchylky se pak posuzuje podle následující tabulky:

Tabulka 1: Hodnocení barevné odchylky.

ΔE^*	Barevná změna
0,2-0,5	Velmi slabá
0,5-1,5	Slabá
1,5-3	Jasně postřehnutelná
3-6	Střední
6 a více	Výrazná nebo mírně rušící

3 PARYLEN

Parylen je obchodní název pro polymery na bázi poly-para-xylylenu, tvořící kompaktní tenké vrstvy bez defektů. Původně tento název vznikl pouze pro poly-para-xylylen. Při vývoji jeho derivátů se však název přenesl i na ně. Pro jejich rozlišení se pak připojuje další značení, zpravidla jedno až třípísmenné.

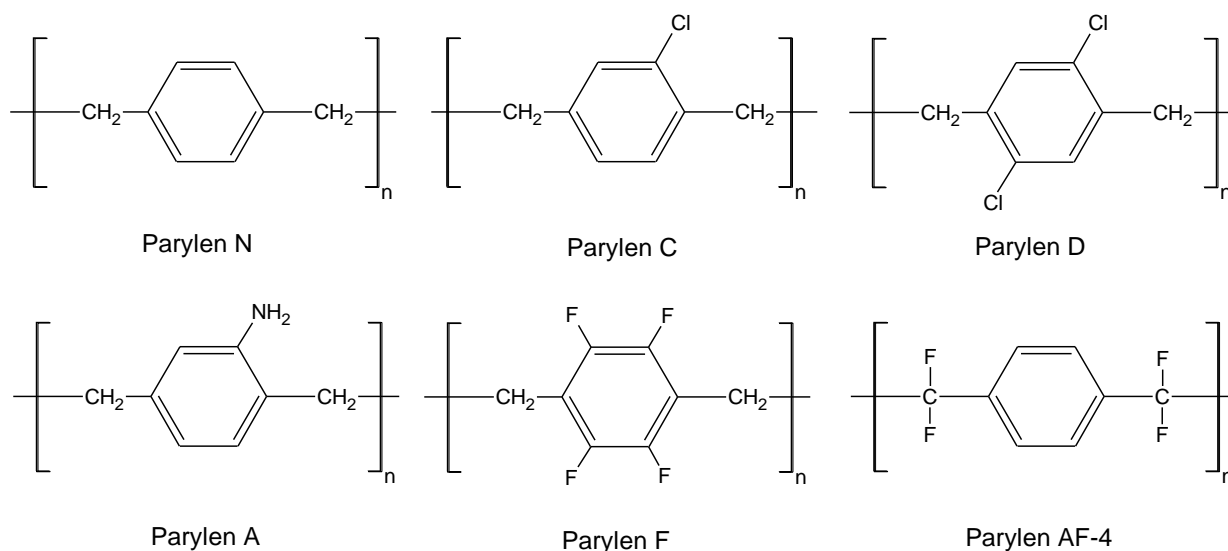
Parylen byl objeven roku 1947 polským chemikem Michaelem M. Szwarcem jako jeden z produktů vakuové pyrolýzy para-xylylenu, běžného rozpouštědla. Szwarc postuloval, že za vznik polymeru je zodpovědný poly-para-xylylen, což následně i prokázal reakcí s jódovými parami.³⁴ Proces přípravy parylenu zdokonalil Američan William F. Gorham, který získal parylen pyrolýzou [2,2]-paracyklofanu³⁵. Gorhamův proces se stal standardem pro výrobu parylenových vrstev. Parylen se díky novému postupu přípravy rozšířil do mnoha odvětví průmyslu. Dnes najdeme parylen v mikroelektronice³⁶, automobilovém průmyslu³⁷ i ve zdravotnictví^{38,39}. Jeho rozšíření do dalších odvětví napomohlo zejména vyvinutí řady derivátů s unikátními vlastnostmi.

3.1 Typy parylenu

Původním typem parylenu je parylen N. Jedná se o polymerizovaný *p*-xylylen bez jakýchkoliv funkčních skupin navázaných na benzenovém jádru či alifatických uhlících. Jako všechny ostatní typy parylenu (zobrazeny na Obr. 6) tvoří kompaktní vrstvy bez defektů. Navíc je nevodivý, což našlo využití zejména v elektronice jako vrchní dielektrická vrstva⁴⁰.

Parylen C má oproti parylenu N další zajímavé vlastnosti. Atomy chlóru v jeho struktuře z něj dělají biokompatibilní povlak. V lékařství se díky tomu uplatnil při výrobě mozkových sond^{41,42} a jako povlak do mikrokanálů pro mikro-plynovou chromatografii³⁹. Parylen C má rovněž skvělé bariérové vlastnosti, které se využívají např. v zapouzdření mikroelektroniky.

Parylen D se dvěma atomy chlóru ve své struktuře a s podobnými vlastnostmi jako parylen C se uplatňuje zejména v elektronice na tištěné obvody a v lékařství jako biokompatibilní povlak. Oproti parylenu C má sice vyšší propustnost pro plyny, výhodou může být jeho lepší teplotní stabilita.



Obr. 6: Základní deriváty parylenu.⁴³

Parylen AF-4 mívá různá označení podle výrobců: HT, SF, AF-4. Zvláštností tohoto typu parylenu jsou nasubstituované fluory na alifatických uhlících. Svými vlastnostmi i strukturou je velmi podobný teflonu, má i poměrně vysokou teplotní stabilitu, při krátkodobé expozici nedegraduje až do teploty 450 °C. Navíc je stabilní při použití UV záření. Stejně jako jeho předchůdce je i tento typ parylenu biokompatibilní a slouží jako dielektrikum v tištěných obvodech a v automobilovém průmyslu⁴⁴.

Parylen A je jedním z prvních derivátů, kde se plně využívá potenciálu funkční skupiny navázané na benzenové jádro. Aminoskupina získala zatím největší uplatnění v medicíně. Parylen A se používá na zlepšení povrchových vlastností polystyrenových destiček pro imunologické testy. Parylenová vrstva několikanásobně zlepšuje schopnost zachycení proteinů⁴⁵.

3.2 Vlastnosti parylenu

Fyzikální a chemické vlastnosti parylenových tenkých vrstev se mohou významně lišit v závislosti na použitém typu parylenu (viz Obr. 6).

Všechny deriváty tvoří bezbarvé až bílé povlaky (dle tloušťky vrstvy) bez děr a defektů. Kompaktní vrstva parylenu zakrývá téměř ve stejné tloušťce i rohy a výstupky na substrátu, deponuje se i v těžko přístupných místech: byla nadeponována vrstva parylenu C o tloušťce 1-2,5 μm do mikrokanálu o délce 4 mm a průměru pouze 200 μm⁴⁶.

Bariérové vlastnosti těchto vrstev jsou velmi dobré. Spolu s dalšími vlastnostmi je ukazuje Tabulka 2. Vrstvy jsou chemicky odolné a stabilní. Např. stabilita parylenu C na vzduchu při 100 °C se předpokládá na 100 000 hodin. Díky těmto vlastnostem se parylenové povlaky uplatnily v lékařství a mikroelektronice, kde se využívá navíc nízká elektrická vodivost parylenu i jeho hydrofobita. Parylenové tenké vrstvy ovšem vykazují poměrně nízkou adhezi k substrátu, což limituje jeho použití v povlakování zejména anorganických substrátů. Tato zdánlivě negativní vlastnost nachází využití v mikroelektronice při přenosu tištěných kovových struktur⁴⁷. Zlepšení adheze lze dosáhnout pomocí speciálních činidel (např. silanových), aktivací povrchu substrátu plazmovým výbojem nebo jinou implementací plazmatu do přípravy parylenové vrstvy⁴⁸.

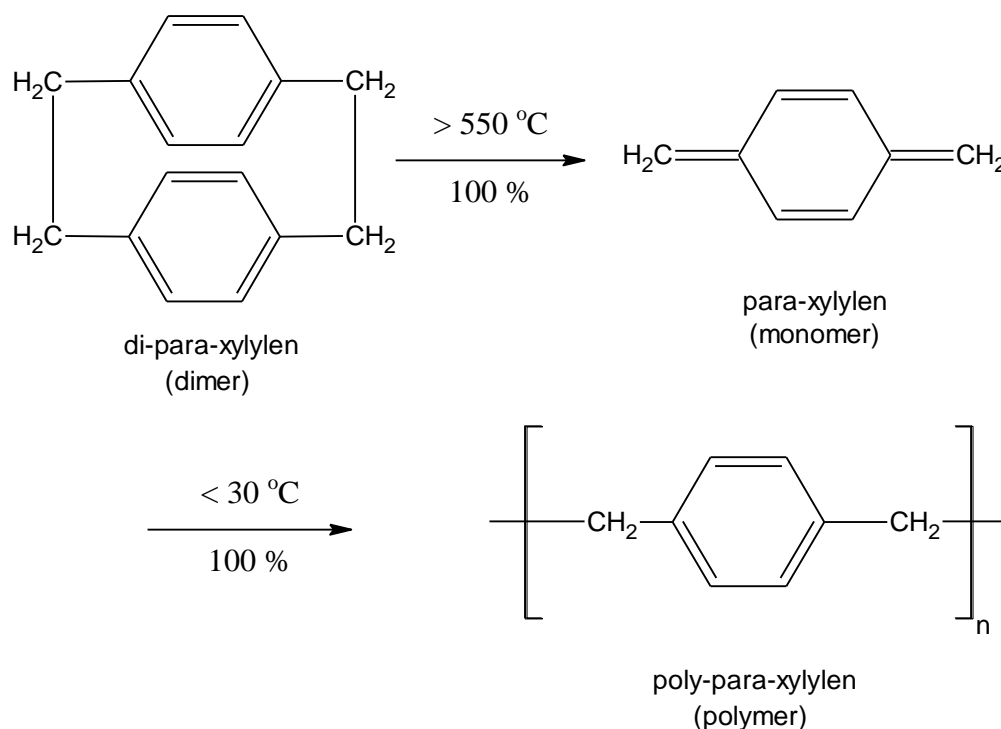
Tabulka 2: Vlastnosti různých typů parylenu^{49,50}

Typ parylenu	N	C	D	AF-4
Mol. hmotnost monomeru (g·mol ⁻¹)	104,15	138,59	173,04	176,11
Molekulový vzorec	(C ₈ H ₈) _n	(C ₈ H ₇ Cl) _n	(C ₈ H ₆ Cl ₂) _n	(C ₈ H ₄ F ₄) _n
Hustota (při 20 °C) (g·cm ⁻³)	1,2-1,12	1,289	1,418	1,32
Teplota tání (°C)	420	290	380	>500
Dlouhodobá provozní teplota (°C)	60	80	100	350
Krátkodobá provozní teplota (°C)	80	100	120	450
Index lomu světla n_D^{23}	1,661	1,639	1,669	1,559
WVTR (g·m·mm ⁻² ·den ⁻¹)	0,59	0,08	0,09	0,22
OTR (mm ³ ·m ⁻² ·atm ⁻¹ ·den ⁻¹)	15,4	2,8	12,6	23,5
Povrchový odpor (při 23 °C) (Ω)	1,0·10 ¹³	1,0·10 ¹⁴	1,0·10 ¹⁶	5,0·10 ¹⁵

3.3 Depozice parylenu

Jak již bylo zmíněno, technologie přípravy parylenových vrstev je známa už od poloviny 20. století. Depozice parylenu na povrch substrátu za použití plynného prekursoru byla poprvé pozorována Swarzem roku 1947. Gorham později našel mnohem efektivnější cestu depozice parylenu pyrolýzou di-para-xylylenu, označovaného jako dimer a známého rovněž jako [2,2]-paracyklofan. Zjistil, že při teplotě nad 550 °C a tlaku nižším než 1 torr se dimer kvantitativně štěpí na dvě para-xylylenové monomerní jednotky, které adsorbují na povrch substrátu při pokojové teplotě a spontánně polymerizují za tvorby tenké vrstvy lineárního parylenu s vysokou molekulovou hmotností⁴³, viz Obr. 7.

Celý proces probíhá ve třech stupních. Nejprve je nutné sublimovat prekursor. To se provádí buď přímým ohřevem, nebo radiací. V závislosti na použitém prekursoru se teplota sublimace pohybuje v rozmezí 110-240 °C. Druhým krokem je pyrolytické štěpení prekursoru při teplotě 550-700 °C. Reaktivní monomer pak vstupuje do depoziční komory, kde adsorbuje na povrch substrátu a tvoří polymer. Pro zvýšení selektivity depozice na substrát lze substrát chladit (doporučovaná teplota substrátu je 0-25 °C) a naopak stěny reaktoru vyhřívat (na cca 210 °C⁴³). Tok par je řízen buď tlakovým spádem, nebo je možné do reaktoru připouštět neutrální pracovní plyn (např. argon), který slouží jako nosné médium. Tlak v depoziční komoře se pohybuje v řádu 10¹ Pa. Rychlost depozice výrazně závisí na rozměrech a uspořádání aparatury, na prekursoru i na použitých teplotách a depozičním tlaku, běžná rychlost v praxi bývá okolo 2 μm/hod (pro parylen C)⁵¹.



Obr. 7: Gorhamův proces přípravy parylenových tenkých vrstev⁴³

3.4 Vlastní experiment

Práce si klade za cíl otestovat bariérové vlastnosti vybraných vrstev a jejich vzájemné kombinace, ověřit, zda jejich chování souhlasí s teoretickým modelem, a porovnat testované vrstvy s povlaky užívanými v oblasti potenciální aplikace námi testovaných vrstev.

Testované vrstvy jsou určeny pro kovové substráty. Ochranou kovových substrátů se zabývá automobilový a elektrotechnický průmysl, ale také archeologové a konzervátoři. Při studiu dokumentací jsme zjistili, že podmínky, které si konzervátoři kladou, jsou na rozdíl od jiných odvětví velmi přísné, a proto jsme je zvolili jako kritérium kvality pro naše experimenty.

Podmínky pro ochranné vrstvy archeologických nálezů říkají, že takovéto vrstvy musejí předmět ochránit proti atmosférickým vlivům po dlouhou dobu, musejí být stabilní, transparentní, nesmějí měnit optický vzhled předmětu a musejí být odstranitelné jednoduchým technologickým postupem bez poškození ošetřeného předmětu. Zároveň proces jejich nanášení nesmí předmět nijak poškodit. Zde jsme narazili zejména na teplotní omezení: na železných substrátech může docházet k metalografickým změnám při teplotě nad 140 °C.

Po rozsáhlé rešerši byly vybrány 2 vhodné vrstvy: parylen C a organokřemičitanová vrstva na bázi hexamethyldisiloxanu. V této kapitole je dále rozvedena depozice parylenu C, druhé vybrané vrstvě se budeme věnovat v kapitole 4.

Parylen C se již komerčně používá k zapouzdření integrovaných obvodů, kde vyniknou jeho dielektrické a bariérové vlastnosti. Zejména bariérové vlastnosti, které má lepší než ostatní deriváty parylenu, byly hlavní motivací k volbě tohoto typu tenké vrstvy. Známá je rovněž jeho špatná adheze ke kovům, čehož jsme se rozhodli využít při případném odstraňování parylenu z kovových substrátů. Všechny tyto vlastnosti spolu s biokompatibilitou a chemickou stabilitou vyhovují konzervátorským požadavkům. Následujícími zkouškami jsme se rozhodli prověřit tyto vlastnosti a srovnat je s teoretickými předpoklady.

Prvně však bylo nutné samotné vrstvy připravit. Jak již bylo zmíněno výše, depozice parylenu C probíhala standardním Gorhamovým procesem. Pro potřeby jednotlivých testů bylo zvoleno několik typů substrátů, splňujících specifické podmínky charakterizačních metod: křemík, ocel, sklo, polypropylénová fólie.

Kovové vzorky byly destičky 50×50×1 mm. Jako výchozí materiál pro železné vzorky byla po konzultaci s archeology a konzervátory zvolena nelegovaná ocel válcovaná za studena dle normy ČSN 4263 15 o jakosti 11321.21. V jednom rohu vzorku byla vždy vyvrtána dírka pro jeho uchycení.

Před první depozicí bylo nutné železné vzorky zbavit koroze. Vzorky byly dle normy ČSN ISO 8407⁵² po dobu 2 hodin ponořeny v 18% roztoku kyseliny chlorovodíkové s rozpuštěným urotropinem (0,25 g/100 ml). Urotropin (hexamethylentetramin) zde působil jako inhibitor koroze⁵³. Po odbourání koroze byly vzorky okamžitě opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a vysušeny tlakovým vzduchem. Takto připravené vzorky byly vloženy do reaktoru, kde na ně byla bez zbytečné prodlevy nanášena tenká vrstva.

Ostatní vzorky již nevyžadovaly tak složitou předúpravu. Skleněné vzorky (podložní sklo o rozměrech 75×25×1 mm) a polypropylénová fólie (100×100×0,1 mm) byly opláchnuty ethanolem a vysušeny tlakovým vzduchem. Leštěný křemíkový substrát o velikosti 10×10×0,6 mm (SUMCO corp. C126-001) byl čistý již z výroby.

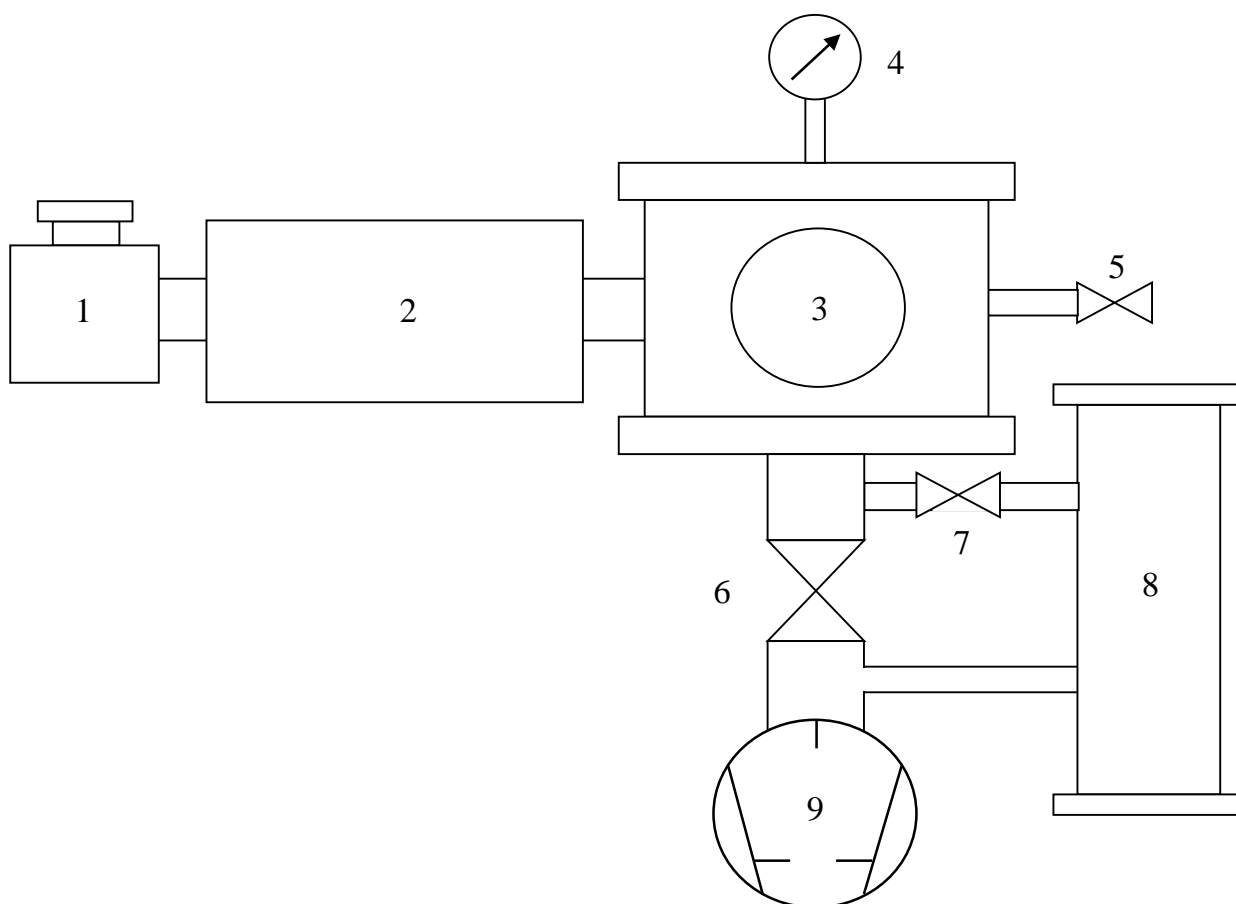
Byly připraveny vrstvy o různých tloušťkách. Ostatní parametry depozice zůstaly neměnné, aby byla co nejvíce zachována kompaktnost a uniformita nanášené vrstvy. Předchozí výzkum ukázal, že změna jiných parametrů (např. teploty či tlaku) může mít za následek nerovnoměrně tlusté vrstvy nebo nedokonalý pyrolytický rozklad prekurzoru, způsobující bělání výsledné vrstvy a zhoršení jejích vlastností.

3.4.1 Depozice a depoziční aparatura

Depozice probíhaly metodou CVD. Jako prekurzor pro všechny depozice parylenu sloužil dichloro-[2,2]-*p*-cyklofan čistoty 99,5 %, tedy prekurzor parylenu C.

Na část vzorků byla tenká vrstva parylenu C nadeponována na externím pracovišti: v laboratoři Centra SIX na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně. Laboratoř disponuje přístrojem SCSLabcoater pro depozici parylenu od společnosti Specialty Coating Systems. Přístroj využívá standardního Gorhamova procesu: teplota vypařování dimeru 175 °C; teplota pyrolýzy 690 °C; teplota v depoziční komoře 25 °C; tlak v depoziční komoře 13-19 Pa.

Naše laboratoř disponuje obdobným přístrojem vlastní konstrukce. Na větší část vzorků byla vrstva parylenu nanášena v domovské laboratoři. Náš přístroj rovněž využívá Gorhamova procesu s podobnými podmínkami jako SCSLabcoater. Schéma experimentální depoziční aparatury je zobrazeno na Obr. 8. Aparatura je zhotovena z nerezové oceli. Centrální trubice, vystavovaná vysokým teplotám, je vyrobena ze speciální nerez oceli určené pro vysokoteplotní aplikace. Vypařovací komora a potrubí pod depoziční komorou jsou vyhřívány topnými kabely. Potrubí pod komorou je konstantně vyhříváno na teplotu 200 °C, aby nedocházelo k depozici parylenu v potrubí,



Obr. 8: Aparatura pro depozice parylenu.

1) Vypařovací komora; 2) Pyrolytická komora; 3) Depoziční komora; 4) Manometr; 5) Zavzdušňovací ventil; 6) Hlavní čerpací ventil; 7) Vedlejší čerpací ventil; 8) Vymrazovací nádoba; 9) Rotační olejová vývěva.



Obr. 9: Aparatura pro depozice parylenu

ale přednostně v depoziční komoře. Pyrolytickou trubici vyhřívá keramická pec na bázi odporového ohřevu. Pec je schopná dosáhnout teploty až 1100 °C. Depoziční komora je vybavena stolkem pro vzorky a závěsným systémem pro jejich alternativní uchycení. Tlak je měřen kapacitní tlakovou měrkou vyhřívanou na 200 °C. Aparatura je čerpána rotační olejovou vývěvou. Před ní je ještě předřazena vymrazovací nádoba plněná kapalným dusíkem, aby během depozice nedošlo k poškození vývěvy.

Aparaturu jsme několikrát přestavovali, abychom eliminovali problémy při depozicích. Od původního konceptu byla implementována řada změn. Vypařovací komora byla přesunuta tak, aby nebyla v přímé linii s pyrolytickou trubicí. V původní konfiguraci totiž docházelo k ohřevu dimeru teplem z pyrolytické trubice a odpařování prekursoru nemohlo být řízeno. Ohřev pyrolytické trubice, dříve řešený topnými kabely, byl zaměněn za pece, které mají větší výkon, lepší izolaci a ovladatelnost. Na vstupu depoziční komory byl instalován štít, rozptylující páry pyrolyzovaného prekursoru do všech směrů. Štít tak zlepšuje homogenitu vrstev na všech substrátech a zároveň je chrání před tepelným zářením z pyrolytické trubice. K vedlejšímu čerpacímu ventilu přibyl škrtící ventil, sloužící k řízení tlaku v aparatuře během depozice. Aparatura byla původně čerpána i difúzní vývěvou. Pro používaný pracovní tlak však difúzní vývěva nebyla svým rozsahem vhodná a byla

proto z čerpání vyřazena. Po těchto úpravách už bylo možno velmi dobře řídit depoziční proces a zaručit tak jeho hladký průběh.

Základní nastavení naší experimentální aparatury se téměř neliší od přístroje SCSLabcoater. Pyrolytická komora je vyhřívána na 690 °C. Vrstva je na vzorky deponována za laboratorní teploty. Tlak během depozice se pohybuje rozmezí 12-20 Pa. Jediný rozdíl je v zahřívání vypařovací komory. SCSLabcoater spouští zahřívání dimeru nastavené trvale na 175 °C, když tlak v depoziční komoře klesne pod 14 Pa. Zahřívání pak vypíná, když tlak překročí hranici 18 Pa. Naše aparatura zvyšuje vypařovací teplotu plynule od 135 °C po konečných 175 °C v průběhu celé depozice. Nižší počáteční vypařovací teplota by neměla být na závadu, dimer parylenu C totiž začíná sublimovat při tlaku do 20 Pa už při teplotě 120 °C. Díky průběžnému ohřevu vypařovací komory je tak zaručena plynulost celého procesu. Podmínky depozice přehledně zobrazuje Tabulka 3.

Depozice s přístrojem SCSLabcoater je plně automatizovaná. Stačí vložit vzorky a navážku a zbytek procesu je již řízen nastaveným programem. Naše experimentální zařízení pro depozice parylenu vyžaduje obsluhu.

Tabulka 3: Depoziční podmínky pro nanášení vrstev parylenu C

Přístroj	SCSLabcoater	Experimentální zařízení
Navážka	5,00-6,00 g	4,00-8,00 g
Teplota vypařovací komory	175 °C	135-175 °C
Teplota pyrolytické komory	690 °C	690 °C
Teplota depoziční komory	25-30 °C	25-30 °C
Tlak při depozici	13-19 Pa	12-20 Pa
Typy substrátů	Křemík Ocel	Křemík Ocel Mikroskopové sklo Polypropylenová fólie
Prekurzor	dichloro-[2,2]- <i>p</i> -cyklofan	dichloro-[2,2]- <i>p</i> -cyklofan

3.5 Charakterizace vrstev

Zaměřili jsme se na vlastnosti, které jsou nezbytné pro splnění výše zvolených kritérií. Každá vlastnost byla podrobena testům dle běžně užívaných norem, aby byla zaručena správnost provedení testů v souladu s certifikovanými standardy.

3.5.1 Korozní testy

Korozní zkoušky byly prováděny v cyklické korozní komoře Ascot CC 450ip. Komora má vnitřní objem 200 l. Je vybavena několika možnostmi simulace nepříznivých vlivů prostředí a stimulace koroze. Komora má nastavitelnou vlhkost prostředí, teplotu (v rozmezí 20-70 °C), lze použít mlhu, solnou mlhu (vznikající z vodného roztoku NaCl o koncentraci 50 g·l⁻¹), případně připouštět oxid siřičitý pro simulaci kyselých dešťů.

Pro testování korozní odolnosti byla zvolena solná mlha, vysoká vlhkost a zvýšená teplota, podle normy ČSN ISO 9227. Nastavení testů uvádí Tabulka 4. Indikuje se zpravidla první výskyt koroze

Tabulka 4: Podmínky korozních zkoušek

Doba trvání testů	3 měsíce, u některých vzorků až 10 měsíců
Teplota	35 °C
Vlhkost	100 %
Solná mlha	Rozprašovaný roztok NaCl o koncentraci 50 g·l ⁻¹
Typ substrátu	železný plech
Počet vzorků	4 od každého typu povrchové úpravy

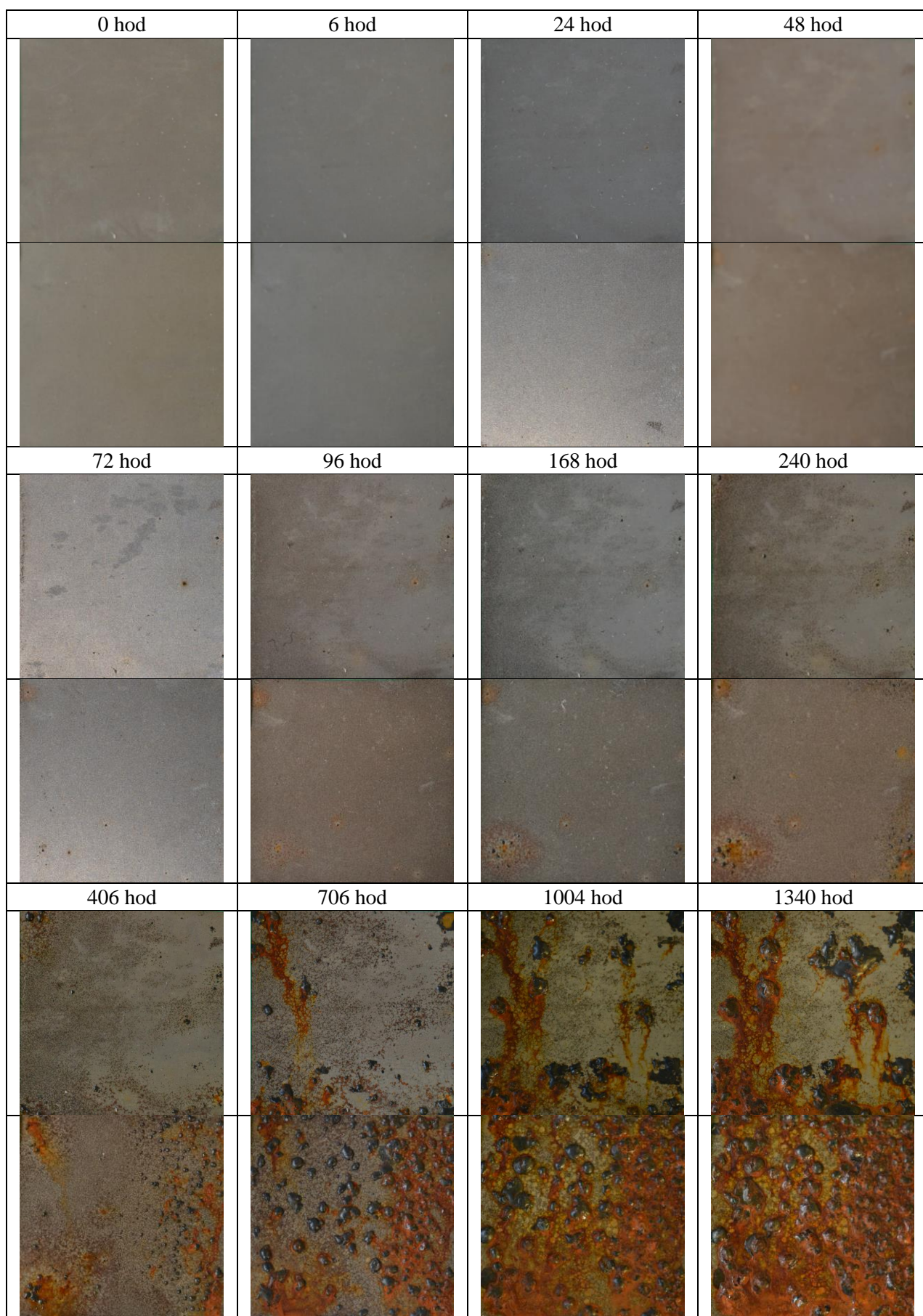
na vzorku. Některé vzorky zkorodovaly dříve, jiné později. Pro vzájemné srovnání byly všechny vzorky ponechány v testu až do jeho ukončení.

Vzorky byly během testů kontrolovány v pravidelných intervalech a postup koroze byl dokumentován fotografiemi.


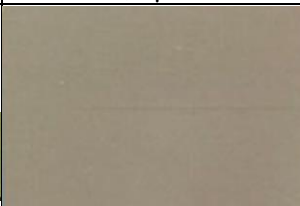
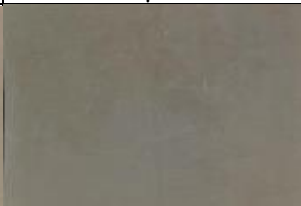

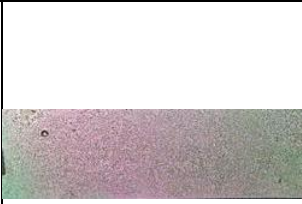


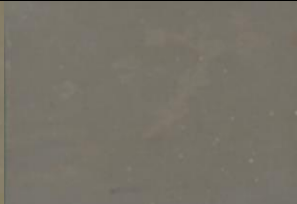





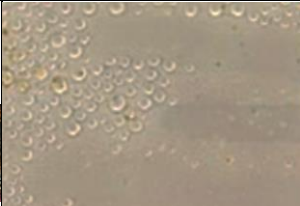
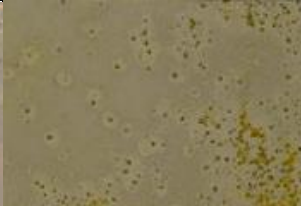


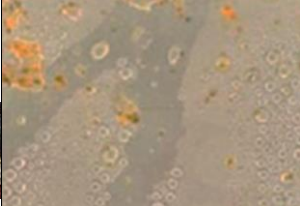
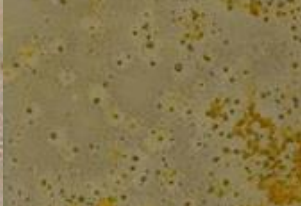

Obr. 10 ukazuje vývoj koroze na dvou vzorcích se stejnou úpravou (vrstva parylenu C o tloušťce 5 μm) v závislosti na čase. První známky koroze byly objeveny už po 24 hodinách testování. Na obou vzorcích byla zpozorována bodová koroze na jednom až třech místech. Postupem času začala místa s bodovou korozí přibývat a od těchto míst se koroze šířila dále do okolí. Test byl ukončen po 1340 hodinách. Objevená prvotní koroze byla bodového charakteru, což lze přičítat jednak možnému znečištění substrátů před depozicí (např. smítkem prachu), jednak nedostatečně tlusté, a tudíž nekompaktní vrstvě.

Tloušťka vrstvy hraje důležitou roli při zapouzdření předmětů. Antikorozi vlastnosti se zpravidla zlepšují s rostoucí tloušťkou tenké vrstvy. Příliš velká tloušťka má však za následek změnu optického vzhledu (barvy) substrátu, výrazné prodloužení doby depozice a nákladů na povlakování. Zejména poslední zmíněný bod motivuje výrobce povlaků nejen v soukromém sektoru k hledání co nejtenčí vrstvy s požadovanými vlastnostmi.

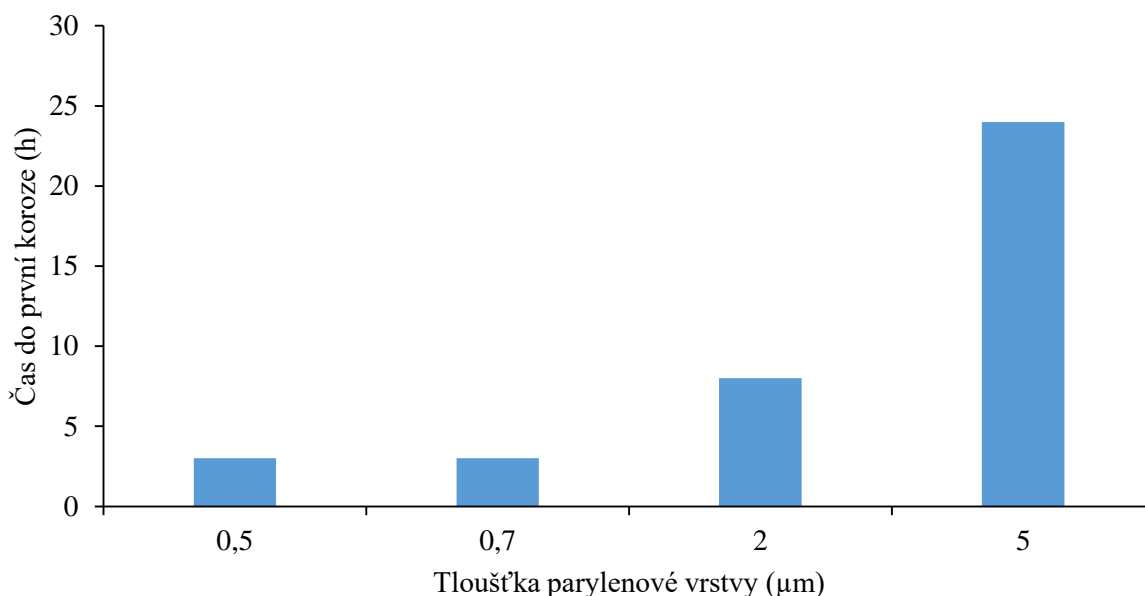
Vhodnou tloušťku vrstvy při zachování dostatečných bariérových vlastností jsme testovali taktéž. Při prvních depozicích byly připraveny vrstvy o tloušťce 0,5 μm. Tato tloušťka se ukázala jako nedostatečná, proto byly následně připraveny vrstvy silnější, o tloušťkách 2 μm a 5 μm. Tyto vrstvy již byly deponovány na větší substráty pro potřeby pozdější analýzy. Parylenové vrstvy o tloušťce 0,5 μm a 0,7 μm začaly korodovat již po 3 hodinách, zatím co u 2-μm vrstvy byly první známky koroze pozorovány po 8 hodinách a u 5-μm vrstvy po 24 hodinách. Výsledky shrnuje Obr. 12.



Obr. 10: Korozní test parylenové vrstvy o tloušťce 5 μm .

	Tloušťka parylenové vrstvy			
	0,5 μm	0,7 μm	2 μm	5 μm
0 hod				
3 hod				
8 hod				
24 hod				
48 hod				

Obr. 11: Výsledky korozních testů pro různé tloušťky parylenové vrstvy.



Obr. 12: Výsledky korozních testů - čas do první koroze v závislosti na tloušťce parylenové vrstvy.

3.5.2 Rychlost prostupu kyslíku

Rychlost prostupu kyslíku (OTR) byla měřena na experimentálním zařízení sestaveném na FCH VUT v Brně. Aparatura odpovídá schématu na Obr. 2. Vzorek byl vložen doprostřed měřicí cely. Pro zlepšení těsnících schopností bylo těsnění po obvodu měřicí cely namazáno vakuovým tukem. Po uzavření cely byla aparatura promývána inertním plynem, dokud koncentrace kyslíku neklesla pod 0,01 %. Dolní komora byla pak uzavřena, horní komorou stále proudil inertní plyn. Po stanovenou dobu (2 hodiny) bylo měřeno pozadí – tedy natékání kyslíku do dolní komory skrz netěsnosti aparatury. Následně byl prostor nad měřeným vzorkem zaplněn čistým kyslíkem. Čidlo pod vzorkem pak měřilo koncentraci kyslíku prošlého skrze vzorek ve spodní části měřicí cely. Podmínky měření shrnuje Tabulka 5.

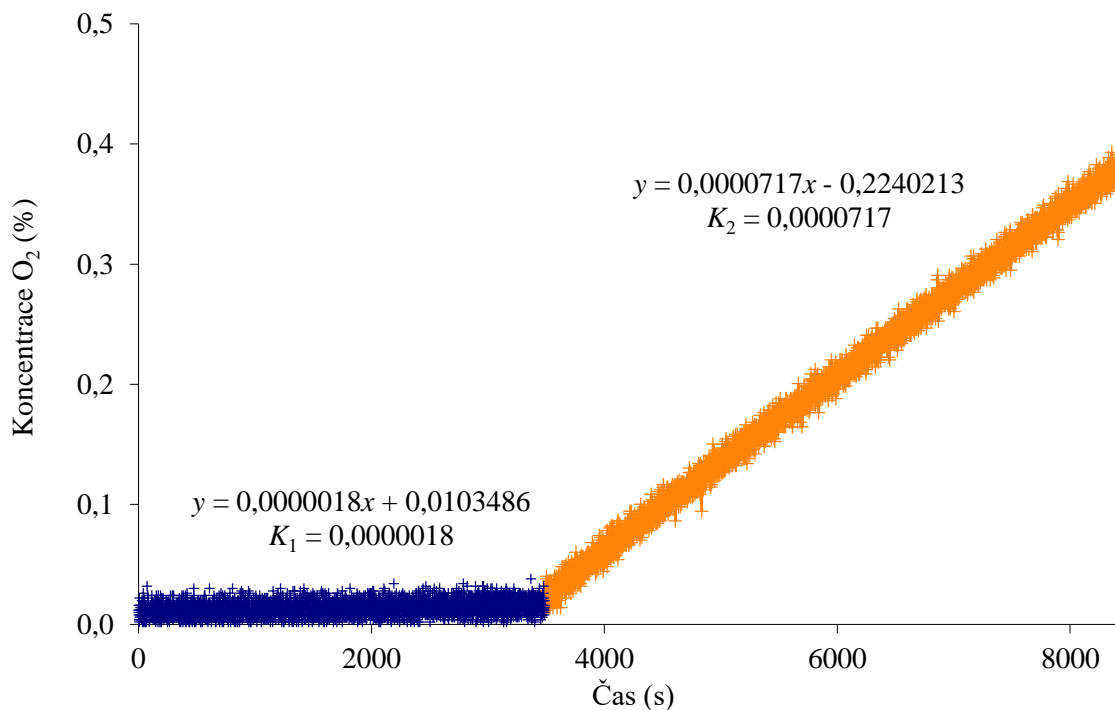
Pro vyhodnocení měření byla použita závislost koncentrace kyslíku na čase. Od směrnice této závislosti K_2 (viz Obr. 13) bylo nejprve nutno odečíst pozadí (směrnici K_1), aby nedocházelo ke zkreslení měření netěsnostmi aparatury. Výslednou směrnici K pak s ostatními parametry dosadíme do vztahu (2.3) pro výpočet OTR a do vztahu (2.36) pro výpočet difúzního koeficientu kyslíku pro danou tenkou vrstvu.

Pro potřeby měření byly vrstvy deponovány na polypropylénovou fólii (PP) o tloušťce 40 μm. Tento typ substrátu byl po řadě předchozích experimentů zvolen jako nejvhodnější. I přes svou uniformitu je ještě dostatečně prodyšný, což např. polyethylenová fólie nesplňovala. Zároveň však polypropylén nemá příliš velké póry, které připravovaná vrstva snadno překryje. Tady neuspěl např. polyethylenvinylacetát, jehož póry jsou tak velké, že je parylenová vrstva v námi testovaných tloušťkách nedokázala zcela zadeponovat.

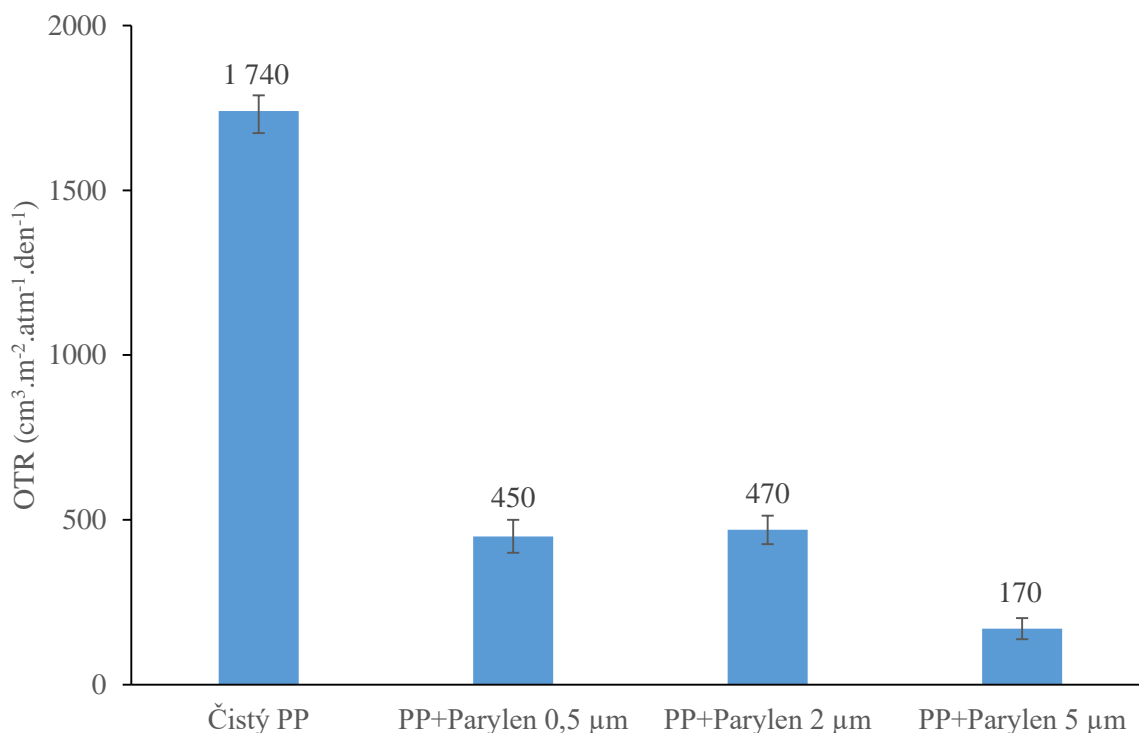
Nejprve jsme měřili čistý substrát, abychom mohli posoudit, nakolik nadeponovaná vrstva změní rychlost prostupu kyslíku přes vzorek. Poté byly měřeny jednotlivé vrstvy. V prvních experimentech jsme se zaměřovali na tloušťku vrstvy. Naměřené hodnoty ukazuje Obr. 14. Jak už napovídají výsledky z korozních testů, tenčí vrstvy nemají příliš dobré bariérové vlastnosti. Oproti čistému

Tabulka 5: Podmínky měření OTR

Inertní plyn	dusík
Čistota inertního plynu	99,999 %
Měřicí plyn	kyslík
Čistota měřicího plynu	99,99 %
Promývání inertním plynem	dokud koncentrace O ₂ neklesne pod 0,01 %
Substrát	polypropylénová fólie 100 μm
Vzorkovací frekvence	2 Hz
Měření pozadí	2 h
Měření vlastního vzorku	3 h
Celková doba měření	5 h
Objem dolní komory V	16,5 cm ³
Plocha vzorku S	0,001385 m ²
Čas t	86 400 s
Teplota T	296,15 K (23 °C)
Tlak p_0	101 325 Pa
Přetlak kyslíku p_{O_2}	1 atm (101 325 Pa)



Obr. 13: Měření OTR



Obr. 14: Rychlost prostupu kyslíku v závislosti na tloušťce parylenové vrstvy.

substrátu můžeme pozorovat jisté zlepšení, ovšem tenčí vrstvy nejsou dostatečně kompaktní. Teprve od tloušťky 5 μm jsou parylenové vrstvy bez defektů a děr. V literatuře jsme dokonce pozorovali trend používat tloušťku minimálně 7-8 μm³⁹, aby byla zajištěna 100% kompaktnost vrstvy. Bohužel, takovou tloušťku nám konstrukce depoziční aparatury nedovolovala nadeponovat, byť jsme to samozřejmě zkoušeli.

Z naměřených dat můžeme spočítat hodnoty difúzního toku a difúzního koeficientu a porovnat je s teoretickým modelem. Pro difúzní tok a difúzní koeficient jsme již v kapitole 2.3.2 odvodili příslušné vztahy:

$$J = \frac{V \cdot K^2 \cdot t \cdot M_{N_2} \cdot p_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{K \cdot t \cdot M_{N_2}}{(1 - K \cdot t) \cdot M_{O_2}}\right)}{S \cdot R \cdot T \cdot (M_{N_2} \cdot K \cdot t + M_{O_2} \cdot (1 - K \cdot t))} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3.1)$$

$$D = -\frac{V \cdot K \cdot h}{S} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3.2)$$

Jednotlivé proměnné jsou popsány v kapitole 2.3.2. Jejich hodnoty ukazuje Tabulka 6. Hodnoty uvedených veličin jednoduše dosadíme do rovnic, stejně jako naměřené hodnoty tloušťky vrstvy h a směrnice závislosti koncentrace kyslíku K . Zde je příklad výpočtu pro vrstvu parylenu C o tloušťce 0,529 μm. Její směrnice K je $4,393 \cdot 10^{-5} \% \cdot \text{s}^{-1}$. Všechny veličiny jsou dosazovány v základních jednotkách.

Tabulka 6: Hodnoty jednotlivých veličin pro výpočet difúzního toku a difúzního koeficientu.

V	0,00001650 m ³
S	0,001385 m ²
p_{N_2}	101 325 Pa
T	296,15 K
t	86 400 s
M_{O_2}	0,03200 kg·mol ⁻¹
M_{N_2}	0,02802 kg·mol ⁻¹
R	8,3144598 kg·m ² ·s ⁻² ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹

$$J = \frac{0,0000165 \cdot (4,393 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 86400 \cdot 0,02802 \cdot 101325 \cdot \left(1 + \frac{4,393 \cdot 10^{-7} \cdot 86400 \cdot 0,02802}{(1 - 4,393 \cdot 10^{-7} \cdot 86400) \cdot 0,032}\right)}{0,001385 \cdot 8,3144598 \cdot 296,15 \cdot (0,02802 \cdot 4,393 \cdot 10^{-7} \cdot 86400 + 0,032 \cdot (1 - 4,393 \cdot 10^{-7} \cdot 86400))} \quad (3.3)$$

$$J = 7,436 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.4)$$

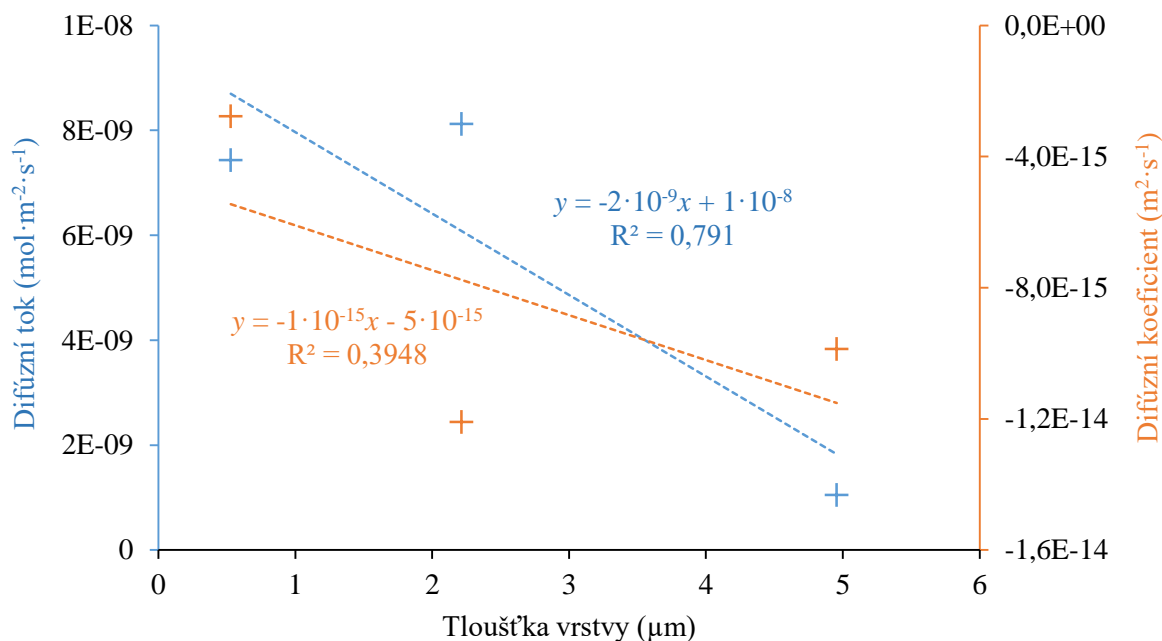
$$D = -\frac{0,0000165 \cdot 4,393 \cdot 10^{-7} \cdot 0,529 \cdot 10^{-6}}{0,001385} \quad (3.5)$$

$$D = -2,767 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.6)$$

V následující tabulce (Tabulka 7) jsou shrnuty výsledky pro různé tloušťky parylenové vrstvy. Čistý polypropylénový substrát má o dva řády vyšší difúzní koeficient než parylenové vrstvy, tudíž rychlost difúze určuje nanosená tenká vrstva. Difúzní koeficienty parylenových vrstev se od sebe lišily v rámci jednoho řádu. Závislost tloušťky vrstvy na difúzním koeficientu není jednoznačná. Pokud by reálná měření odpovídala teoretickému modelu, jednalo by se o závislost lineární. Na Obr. 15 jsou vyneseny difúzní toky a difúzní koeficienty v závislosti na tloušťce tenké vrstvy. Obě závislosti jsou proloženy přímkami lineární regrese. Spolehlivost regrese vyjádřená pomocí R^2 není příliš velká, proto nemůžeme říci, že vzájemné závislosti jsou lineární. Pro přesnější určení by bylo zapotřebí většího statistického souboru naměřených hodnot.

Tabulka 7: Difúzní toky a difúzní koeficienty pro různé tloušťky parylenové vrstvy.

	h (μm)	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$)	J ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Čistý PP 40 μm	40	1737	$1,237 \cdot 10^{-7}$	$-8,042 \cdot 10^{-13}$
Parylen 0,5 μm	0,529	452	$7,436 \cdot 10^{-9}$	$-2,767 \cdot 10^{-15}$
Parylen 2 μm	2,214	472	$8,123 \cdot 10^{-9}$	$-1,210 \cdot 10^{-14}$
Parylen 5 μm	4,956	172	$1,051 \cdot 10^{-9}$	$-9,866 \cdot 10^{-15}$



Obr. 15: Závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na tloušťce parylenové vrstvy.

3.5.3 Měření tloušťky

Tloušťka nadeponovaných vrstev byla měřena profilometricky. Do nanosené vrstvy byl udělán vryp, na jehož rozhraní byla tloušťka změřena. Měření bylo prováděno kontaktním profilometrem DektakXT (Bruker). Nastavení měřicího přístroje ukazuje Tabulka 8.

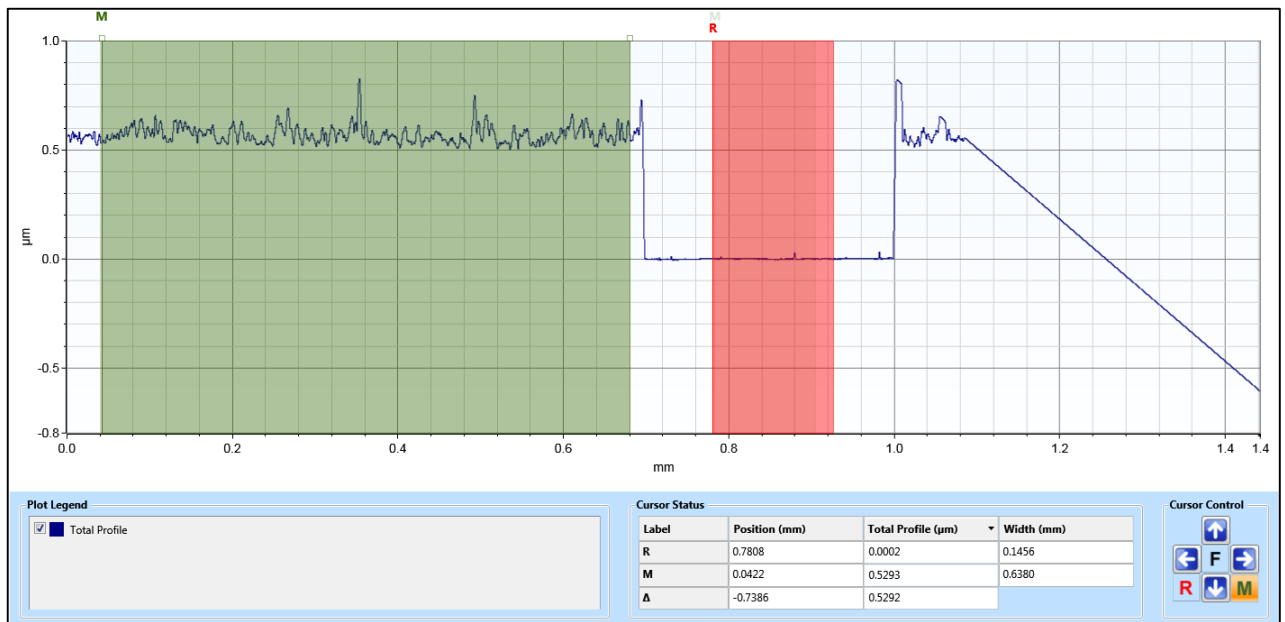
Profilometrem jsme ověřovali tloušťku nanosených vrstev. Přestože navážka při depozicích i procesní teploty a tlak zůstávaly stejné, mohlo dojít např. k jiné orientaci substrátu v depoziciční komoře, mající za následek odlišnou tloušťku vrstvy. Na Obr. 16 je příklad měření vrstvy o tloušťce přibližně 0,5 μm.

Tabulka 8: Podmínky měření tloušťky tenkých vrstev.

Profil	Vrcholy a údolí
Doba skenování	120 s
Síla hrotu	1,5 mg
Typ hrotu	Radius 12,5 μm
Rozlišení	0,01-0,05 μm

Tabulka 9: Výsledky měření tloušťky parylenových vrstev

Předpokládaná tloušťka	Naměřená tloušťka
0,5 μm	0,529 μm
0,7 μm	0,718 μm
2 μm	2,214 μm
5 μm	4,956 μm



Obr. 16: Měření tloušťky parylenové vrstvy

4 ORGANOKŘEMIČITANOVÉ VRSTVY

Od formálního rozdělení chemie na anorganickou a organickou se vědci z celého světa zabývají tím, jak tyto dvě oblasti spojit a vytěžit z obou to nejlepší. Tato snaha pronikla také do přípravy tenkých vrstev. Myšlenka vytvořit vrstvu částečně anorganickou a částečně organickou, avšak navenek uniformní, vyžadovala jiný přístup k řešení problému.

Nové možnosti se otevřely zavedením plazmatu do procesu přípravy tenkých vrstev. Pomocí plazmatu bylo možno kombinovat různé materiály a vytvářet vrstvy se strukturou, které lze jinak docílit jen s obtížemi. Nové materiály byly zkoumány coby potenciální kandidáti pro plazmové depozice. Do hledáčku se tak dostaly i organokřemičitanové sloučeniny.

Jak už název sám napovídá, jedná o látky, které obsahují křemík navázaný na organický uhlík. Prvním připraveným organokřemičitanem byl tetraethylsilan, syntetizovaný Ch. Friedelem a J. Craftsem v roce 1863. E. Frankland, C. Pape, A. Ladenburg a další rozšířili jejich práci a syntetizovali nové organosilany a organochlorosilany. Největšího průlomu dosáhl na začátku 20. století F. S. Kipping, který začal připravovat organosilany Grignardovou reakcí. O pozdější masovou produkci organosilanů se zasloužili v letech 1941-1942 E. Rochow a R. Müller připravující organosilany přímou reakcí křemíku s organochloridy katalyzovanou mědí.⁵⁴

Dnes se organokřemičitany používají jako složky tmelů, temovacích hmot a adheziv. V menší míře se s nimi můžeme setkat i v zemědělství v různých herbicidech a fungicidech. V 80. letech 20. století se začaly používat jako prekurzory pro depozice tenkých vrstev, zejména metodou plazmatem iniciované chemická depozice z plynné fáze (PECVD).

4.1 Prekurzory pro tenké vrstvy

Metoda PECVD plně využívá potenciálu, který nabízejí organokřemičitany. Kombinace křemíku s téměř nekonečnými možnostmi substituce na organických řetězcích dává prostor pro depozice vrstev s různými funkčními skupinami na povrchu a kompaktní, zesíťovanou strukturou uvnitř. Vlastnosti výsledné vrstvy jsou tedy do jisté míry určeny vybraným prekurzorem a jeho vlastnostmi.

Organokřemičitany se jako prekurzory pro PECVD osvědčily a nyní ve formě tenkých vrstev pronikají do nejrůznějších odvětví. Je jich opravdu nepřeberné množství, proto se budeme zabývat jen těmi nejdůležitějšími. Jejich strukturní vzorce ukazují Obr. 17.

Tetraethylsilan (TES) byl prvním připraveným organokřemičitanem. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která nereaguje s vodou ani se vzduchem. Nicméně má nízký bod vznícení – 25 °C. Přestože syntéza TES znamenala průlom v chemii křemíku, TES jako takový dnes již nenachází uplatnění, snad jen při přípravě jeho derivátů.

Hexamethyldisiloxan (HMDSO) naproti tomu má použití řadu. Vazba Si-O se využívá např. v polovodičovém průmyslu nebo pro bariérové tenké vrstvy. Tato bezbarvá kapalina je vysoce hořlavá, hydrofobní a dokáže nasorbovat poměrně velké množství plynů. Mimo jiné se také používá na kalibraci chemického posunu ¹H v NMR spektrometrii.

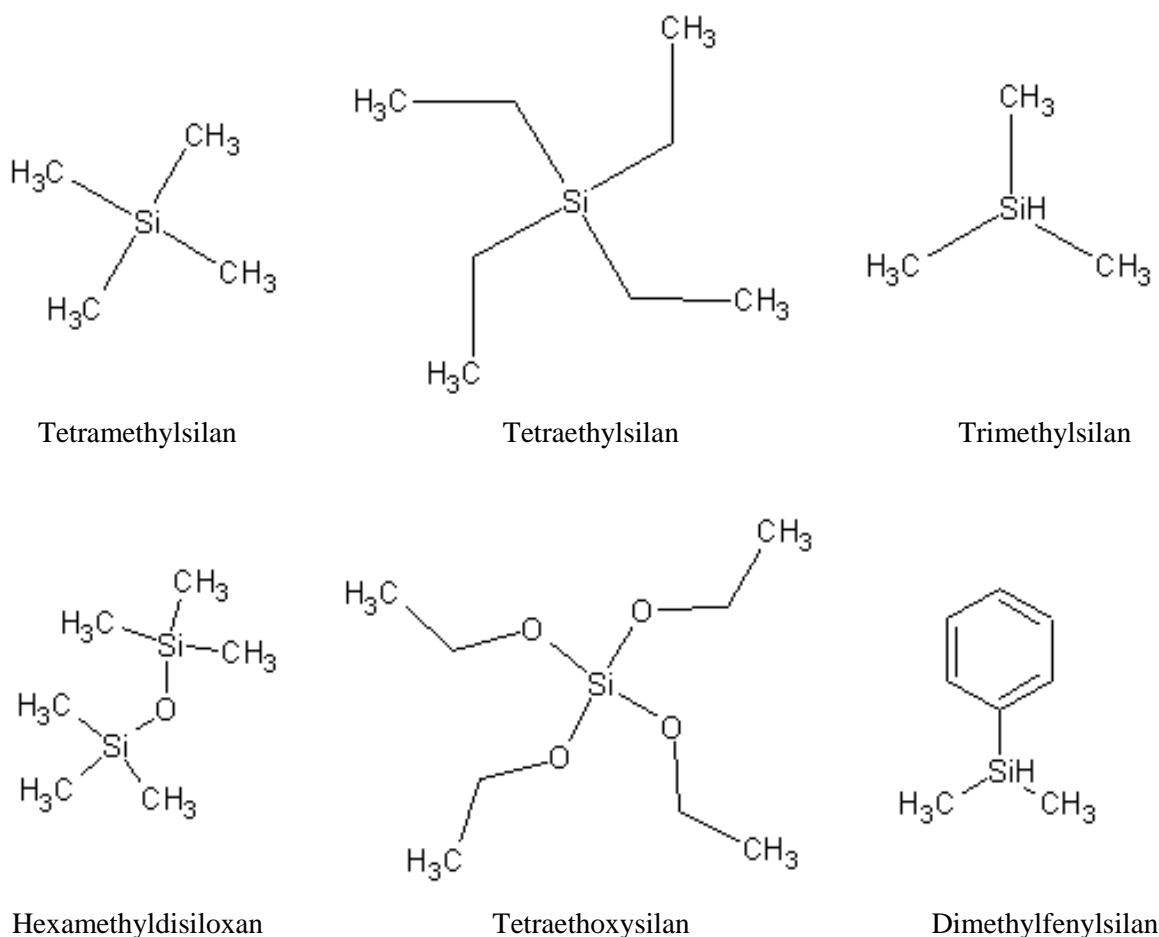
Tetraethoxysilan (tetraethylorthosilikát, TEOS) obsahuje ještě více kyslíku v poměru ke křemíku než HMDSO. Jedná se o nejrozšířenější alkoxyd křemíku. Za standardních podmínek je to bezbarvá, vysoce hořlavá kapalina ostrého zápachu. TEOS se používá zejména jako síťovací činidlo a prekurzor pro SiO₂ v polovodičovém průmyslu.

Tetramethylsilan (TMS, 4MS) je vysoce hořlavá, bezbarvá kapalina, jako drtivá většina zástupců této skupiny. TMS je uznávaným mezinárodním standardem pro kalibraci chemického posunu ¹H,

^{13}C a ^{29}Si v organických rozpouštědlech v NMR spektrometrii. Kromě toho se používá např. pro depozici bariérových vrstev.⁵⁵

Trimethylsilan (3MS) je rovněž vysoce hořlavý a stejně jako TMS našel použití při přípravě bariérových vrstev.⁵⁵

Dimethylfenylsilan (DMPS) zde zastupuje aromatické organokřemičitany. Benzenové jádro se za vhodných podmínek zabuduje do tenké vrstvy a lze tak těžit z jeho unikátních vlastností. Aromatický charakter se projevuje také výrazným zápachem. V kombinaci s kyselinami se používá jako redukční činidlo.



Obr. 17: Strukturální vzorce organokřemičitanových prekurzorů.⁵⁶

4.2 Vlastnosti organokřemičitanových vrstev

Vrstvy připravené z organokřemičitanů mohou mít celou řadu zajímavých vlastností. Vlastnosti deponované vrstvy lze řídit jak výběrem prekurzoru, tak parametry depozičního procesu, výběrem substrátu a také použitím pracovního plynu. Stejně jako u jiných tenkých vrstev, i zde můžeme charakterizovat tloušťku, tvrdost, pružnost, pevnost, (di)elektrické vlastnosti, permeabilitu atd. V následujících odstavcích vyzdvihnu pouze to, čím organokřemičitanové vrstvy vynikají.

Z fyzikálně-chemických vlastností je nejzajímavější adheze. Ta výrazně závisí na typu substrátu a složení tenké vrstvy. Unikátní je adheze ke skleněnému substrátu. Výbornou vazbu na sklo umožňuje křemík zabudovaný do struktury tenké vrstvy. Organokřemičitaný tak lze využívat nejen k potahování skleněných substrátů⁵⁷, ale i jako promotory adheze formou mezivrstvy.

Další perspektivní oblastí jsou bariérové vlastnosti a permeabilita pro různé látky. Vhodným nastavením depozičního procesu lze produkovat vrstvy, které mají velmi nízkou propustnost pro kyslík, oxid uhličitý i vodní páru. Právě tato schopnost je zcela zásadní pro tuto práci, ovšem našla uplatnění v různých jiných odvětvích, např. v potravinářském průmyslu při povlakování PET lahví⁵⁸ nebo jako ochranná vrstva proti průniku nežádoucích plynů⁵⁹.

Organokřemičitanové vrstvy vykazují také výbornou chemickou stabilitu. Odolávají kyselinám i hydroxidům, nereagují s většinou organických rozpouštědel. Teplotní stabilita těchto tenkých vrstev je natolik vysoká, že byly zkoumány možnosti povlakování organokřemičitanovými vrstvami za účelem snížení hořlavosti a termální degradability substrátů⁶⁰.

Z technického i ekonomického hlediska je zajímavá i tloušťka těchto tenkých vrstev. Je možné připravit vrstvy o tloušťce pouze několik desítek nanometrů při současném zachování požadovaných vlastností. To výrazně šetří náklady u průmyslových aplikací a prakticky nemění rozměry povlakovaného předmětu.

Samozřejmě nesmíme zapomenout na organickou část molekul prekurzorů. Substitucí vodíků v organických řetězcích lze připravit prekurzory, které následně dodají tenkým vrstvám funkční skupiny s požadovanými vlastnostmi, ať už například větší teplotní odolnost v případě fluoroorganokřemičitanů nebo aromatický charakter díky fenylovým skupinám na povrchu⁶¹.

4.3 Depozice organokřemičitanových vrstev

Existuje několik způsobů, jak deponovat organokřemičitanové vrstvy. Klasickou metodou je depozice z plynné fáze, ať už na fyzikálním principu, či s využitím chemické afinity povlakovaného povrchu.

Fyzikální depozice z plynné fáze zahrnuje metody nanášení tenkých vrstev hlavně na principu odpařování nebo odprašování výchozího materiálu z terčíku a jeho transport na substrát. Vrstvy takto připravené jsou plně funkční, narážíme však na omezení co do typu substrátu i konkrétní vrstvy. V některých případech, je výhodné zvolit jinou metodu nanášení daného typu vrstvy za účelem rychlejší depozice nebo vyššího výtěžku⁶².

Chemická depozice z plynné fáze obchází některé problémy metod PVD, nicméně obvykle vyžaduje vysokou procesní teplotu. Toto omezení se podařilo odbourat předúpravou substrátu⁶³ a/nebo aplikací plazmatu během procesu nanášení. Jiným přístupem je depozice z kapalně fáze využívající chemické reakce organosilanů s funkčními skupinami na povrchu substrátu⁶³ nebo mezivrstvy (tzv. roubování). My se soustředíme na nanášení vrstev za asistence plazmatu.

4.3.1 Plazma a plazmové technologie

Plazma je považováno za 4. skupenství hmoty. Jedná se o směs atomů, molekul, iontů, elektronů a radikálů, která je navenek elektricky neutrální.

S plazmatem se běžný člověk setká zejména ve formě plamene, nebo při bouřce ve formě blesků, příkladem uměle vyrobeného plazmatu jsou zářivky, neonové reklamy apod. Ve vesmíru plazma tvoří více než 99 % hmoty.

V praxi se plazma hojně využívá v průmyslu. Plazmatem je možno řezat i svářet materiály, v plazmatu se nastříkují tzv. samonosné povlaky (free-standing parts). Většího rozšíření se dočkaly i nejrůznější urychlovače částic, trysky a plazmová děla. V elektronice se využívá plazmové leptání při výrobě integrovaných obvodů. Moderním trendem je v rámci likvidace odpadů zaměření

plazmatu na rozklad stabilních chemických látek a zplyňování biomasy na CO + H₂ (SynGas). V neposlední řadě se v praxi využívá plazmová syntéza.⁶⁴

Pro jednotlivé procesy jsou vlastnosti použitého plazmatu velmi důležité a jejich změnou lze dosáhnout různých vlastností výsledného produktu (struktura, pevnost, pružnost, odolnost vůči vnějším vlivům, vodivost, smáčivost). Závisí na nich, jakou kvalitu bude mít požadovaný výrobek. Zkoumá se zejména teplota plazmatu (jak teplota neutrálních částic a iontů, tak teplota elektronů), vodivost, stupeň ionizace, tlak a složení plazmatu.

Podle teploty se plazma dělí na vysokoteplotní (teplota částic je vyšší než 10⁷ K) a nízkoteplotní. Nízkoteplotní plazma lze ještě rozdělit na horké (izotermické), kdy teplota částic dosahuje až 2·10⁴ K, a studené (neizotermické) plazma, v němž se teplota částic pohybuje okolo 300 K, teplota elektronů dosahuje řádově až 10⁵ K. Průmyslové technologie využívají převážně nízkoteplotního plazmatu.⁶⁴

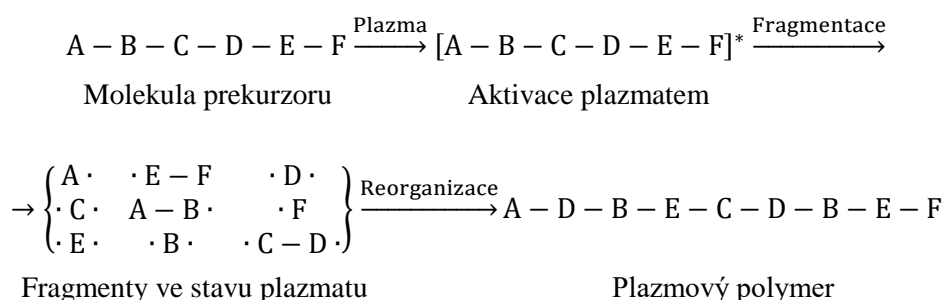
4.3.2 Plazmatem iniciovaná chemická depozice z plynné fáze

Jednou z těchto technologií je chemická depozice z plynné fáze iniciovaná plazmatem. Jak již bylo řečeno v kapitole 2.2, jedná se o variantu CVD. Implementací plazmatu do klasického procesu se dosáhlo podstatného snížení energie potřebné k iniciaci filmotvorné chemické reakce. Iniciační energie je na reakční směs přenášena v efektivnější formě (plazma).

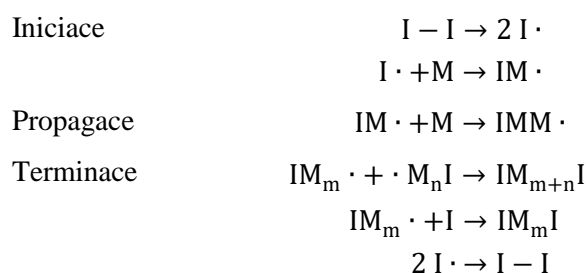
Princip metody, tak jak jej popisuje N. Inagaki⁶⁵, spočívá v aktivaci plynných molekul prekurzoru energií z plazmatu a v rozkladu těchto molekul na radikály. Radikály pak spolu vytvoří nové vazby. V případě, že je v blízkosti reakce substrát, vazby radikálů se vytváří i na něm a vzniká vrstva. Schéma mechanismu vzniku vrstvy můžeme vidět na Obr. 18. Míra fragmentace prekurzoru závisí na výkonu dodanému plazmatu a také na typu výboje. Výkon rovněž ovlivňuje bombardování substrátu ionty, které z povrchu substrátu odstřelují osamocené a vyčnívající zárodky vrstvy. Vytvořená vrstva je obvykle zesíťovaná, připomínající svou strukturou polymer. Proto se pro tento typ depozic také vžil název „plazmová polymerizace“.

Název samotný se stal diskutovaným tématem u odborníků v oblasti plastů. Mnozí argumentovali tím, že se jedná pouze o radikálovou polymerizaci. Při srovnání mechanismů plazmové a radikálové polymerizace (Obr. 18 a Obr. 19) je rozdíl zjevný. Na rozdíl od tradičních polymerizací zde nemůžeme rozlišit základní fáze tak, jak jsme zvyklí. Propagační fáze jako taková zde vlastně neexistuje.

Rozdíly najdeme i při srovnání plazmové polymerizace s klasickou CVD. CVD se potýká s problémem vhodného nastavení teploty procesu tak, aby se iniciovala reakce mezi všemi potřebnými reagenty. Tato komplikace v plazmatu odpadá. Kvalita vrstev je přitom srovnatelná.



Obr. 18: Mechanismus plazmové polymerizace⁶⁵



Obr. 19: Mechanismus radikálové polymerizace

Sama metoda PECVD má mnoho variant. Zavedením nového typu výboje vždy alespoň jedna nová varianta vznikne. Nejběžnější typy výbojů jsou kapacitně vázané plazma (CCP) a indukčně vázané plazma (ICP). Do popředí se dnes dostávají atmosférické výboje hořákového typu (torch, jet, brush, pen, pencil). Další varianty vznikají implementací různých druhů buzení plazmatu (radiofrekvenční (RF), mikrovlnné (MW), aj.), pracovních plynů (ať už jen nosných, nebo reaktivních) a změny pracovního tlaku (atmosférického nebo vakua).

Zajímavým prvkem je substrát a jeho držák. Jakýkoliv předmět vložený do plazmatu se automaticky záporně nabíjí. To je způsobeno tím, že elektrony se pohybují výrazně rychleji než kationty a právě elektrony obklopí okamžitě cizí předmět v plazmatu. Tím se generuje záporné napětí na substrátu. Toto stejnosměrné záporné napětí (BIAS) má výrazný vliv na kvalitu vrstev. Při vyšším BIASu dochází k urychlení kationtů směrem k substrátu a tím i k jeho účinnějšímu bombardování. Výsledné vrstvy mají vyšší hustotu, hladší povrch a jsou mnohem kompaktnější. Pokud se dostatečné napětí negeneruje samo, můžeme aplikovat vnější zdroj napětí na držák substrátu a tím BIAS vytvořit.

Sledování tvorby vrstev během depozice komplikuje zejména fakt, že každý předmět v plazmatu plazma samotné ovlivňuje a zkresluje tak případné měření. Existují však i metody, které jsou schopné podávat informace korespondující se složením vrstvy už během procesu jejího vytváření bez ovlivnění procesu samého.

4.3.3 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie (OES) měří intenzitu záření v závislosti na jeho vlnové délce. Měřený objekt tedy musí být zdrojem záření, proto se tato metoda používá k monitorování plazmatu v PECVD procesech. Optické emisní spektrometry pracují v celé viditelné části spektra, v části IČ a v části UV oblasti spektra (180-900 nm). Hlavní předností této techniky je, že se jedná o neinvazivní metodu, která nijak neovlivňuje vlastní depozici. Nevýhodou je neschopnost měřit nezářící částice a náročná interpretace spekter.

Optická emisní spektra nám mohou poskytnout mnoho informací o vlastnostech zkoumaného plazmatu. Lze identifikovat druh částic, které plazma tvoří, teploty těchto částic a rozdělení energií. Pro takovéto stanovení je ovšem nutná správná interpretace. V případě známého plynu tvořícího dvouatomové molekuly, jako je např. N_2 , interpretace spekter nečiní potíže. Komplikace mohou nastat u složitějších molekul, které se štěpí na různorodé fragmenty, jejichž emisní spektra se navzájem překrývají. Rovněž je nutno brát v potaz, že spektrální přechody jsou tabelované prakticky jen u dvouatomových molekul. Proto se vedle OES používá řada jiných identifikačních metod, např. hmotnostní spektrometrie, infračervená spektrometrie, kapalinová či plynová chromatografie aj.

Optická emisní spektrometrie se tudíž využívá zejména pro stanovení teplot částic, rozdělení energie v plazmatu a k řízení depozičních procesů monitorováním vybraných fragmentů.

4.4 Vlastní experiment

Cílem depozic organokřemičitanových vrstev bylo připravit na kovové substráty povlaky, které mají dobré bariérové vlastnosti. Charakterizace těchto vrstev a porovnání s teoretickým modelem je pak výstupem této části experimentu.

Byla provedena rešerše odborné literatury a následně byl vybrán vhodný prekurzor pro depozice – hexamethyldisiloxan. Odborné články hovoří jak o jeho výborných bariérových vlastnostech (v kombinaci s jinými substráty), tak o dalších důležitých aspektech, jako je chemická stabilita připravených vrstev, jejich transparentnost a dielektrické vlastnosti. To vše splňuje kritéria stanovená na začátku celé práce.

Příprava substrátů pro depozice probíhala tak, jak byla popsána v kapitole 3.4. Opět byly použity kovové substráty z nelegované oceli válcované za studena dle normy ČSN 426315 o jakosti 11321.21, křemík, sklo a polypropylenová fólie, aby mohly být vrstvy dobře charakterizovány.

4.4.1 Depozice a depoziční aparatura pro PECVD

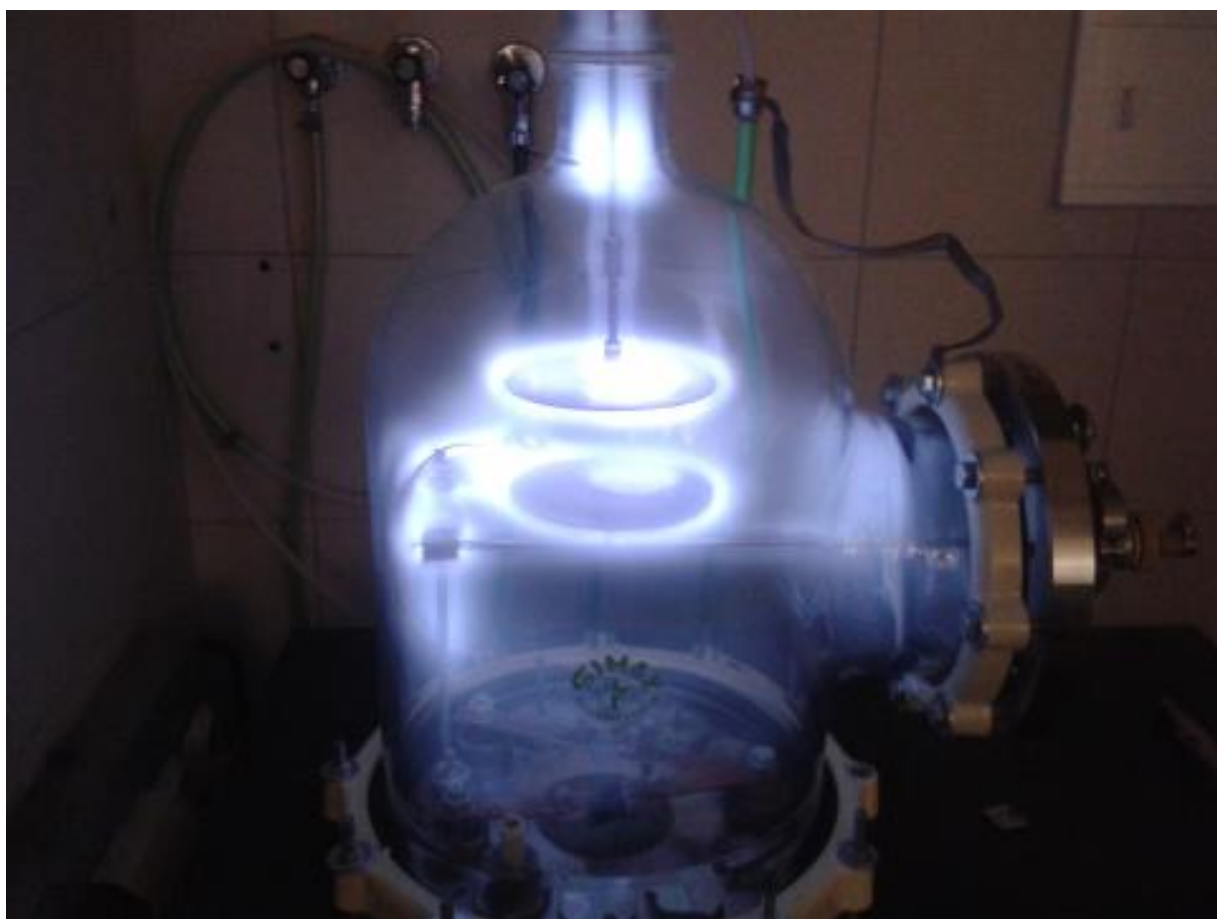
Depozice organokřemičitanových vrstev byly prováděny metodou PECVD ve skleněné aparatuře tvaru zvonu. Schéma aparatury je zobrazeno na Obr. 21. Aparatura využívá kapacitně vázané plazma s radiofrekvenčním buzením. RF zdroj o frekvenci 13,56 MHz může disponovat výkonem až 500 W. Výboj je udržován mezi dvěma planárními kruhovými elektrodami (o průměru 13 cm) v horizontální konfiguraci. Vzdálenost elektrod je 7 cm. Vzorky jsou přichycovány k horní, napájené elektrodě. Během depozice bylo této na elektrodě měřeno záporné předpětí generované plazmatem (Self-BIAS). Přívod plynu je přiváděn přírubou ve dnu reaktoru. Kapalný prekurzor se nachází ve vyhřívaném termostatu. Prekurzor je zahříváním převeden do plynného stavu a před vstupem do reaktoru se smísí s kyslíkem v požadovaném poměru. Výstup plynu z reaktoru je umístěn rovněž ve dně zvonové nádoby. Aparatura je odsávána dvoustupňovým vakuovým systémem, skládajícím se z rotační olejové vývěvy a turbomolekulární vývěvy. Měření tlaku zajišťují Penningův a kapacitní manometr. Tloušťka je během depozice měřena křemenným krystalovým oscilátorem, umístěným na úrovni elektrod. Optický kabel pro měření optických emisních spekter je připojen přes přírubu v boční stěně reaktoru. Naměřená data jsou zpracována počítačem.

Aparaturu jsme několikrát upravovali za účelem optimalizace depozičního procesu. V přítomnosti magnetického a elektrického pole plazmatu docházelo k ovlivnění měření tlaku. Pro zpřesnění měření byl k aparatuře připojen Piraniho manometr. Vliv plazmatu na přístroje byl redukován uzemněnou kovovou klecí. Zároveň došlo i ke stabilizaci výboje a jeho lokalizaci do středu aparatury. Držák pro vzorky byl umístěn na horní napájenou elektrodu a bylo tak možné využívat stejnosměrného záporného předpětí elektrody (BIAS) pro zvýšení kvality vrstev. Rovněž jsme zefektivnili čerpací systém. Pomocí několika ventilů bylo možno uzavřít větev s turbomolekulární vývěvou a spustit depozici ihned po vyčerpání aparatury, bez nutnosti čekat na zastavení turbomolekulární vývěvy. Tím jsme zkrátily přípravnou fázi před depozicí o půl hodiny. Přebudováním čerpacího systému jsme také redukovali počet rotačních olejových vývěv z původních dvou na jednu. Uvedené úpravy značně přispěly ke stabilizaci a zefektivnění celého depozičního procesu.

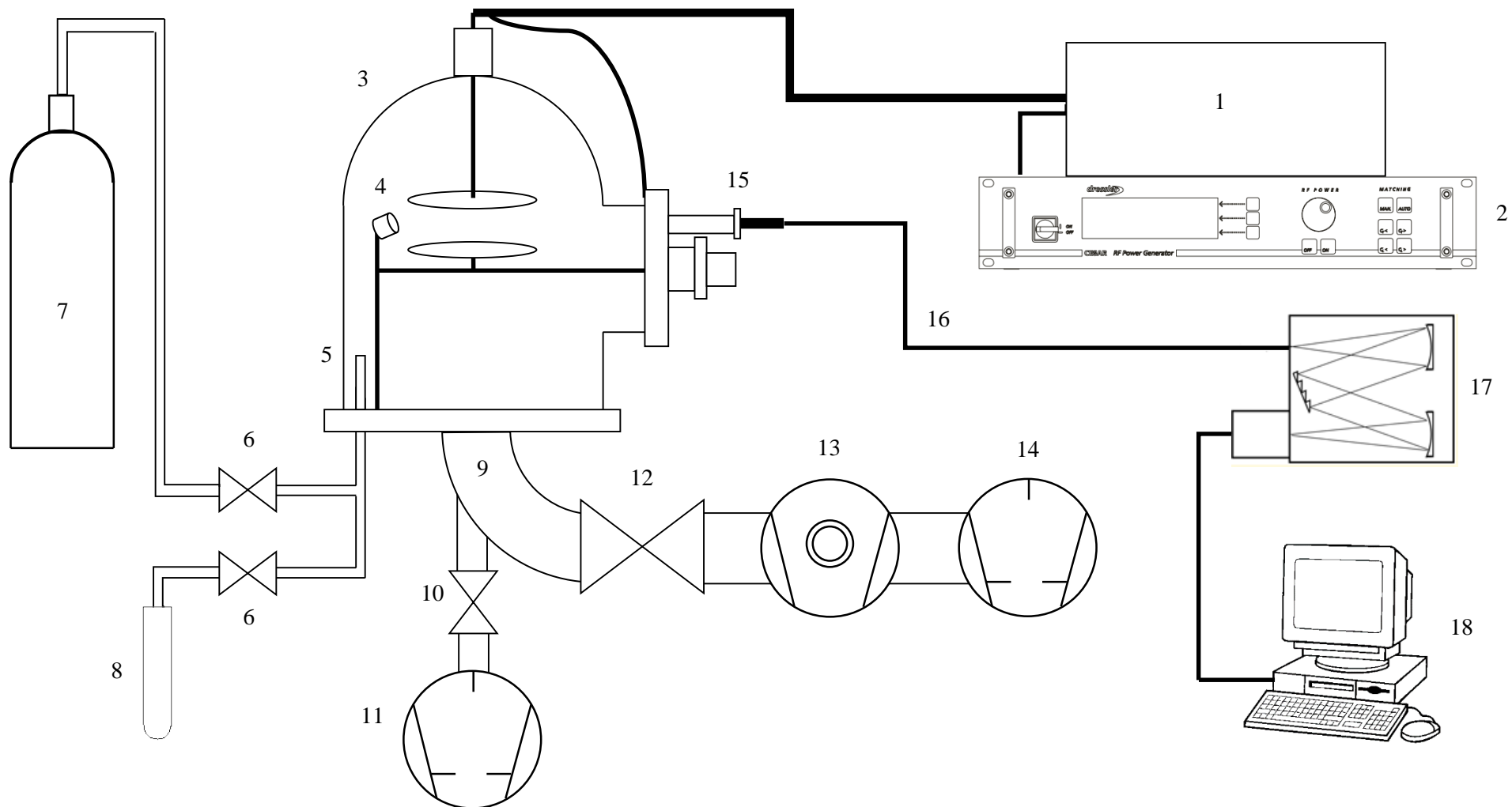
Všechny depozice byly prováděny za nízkého tlaku. V rámci hledání optimálních vlastností deponované vrstvy se v každé sérii vždy jeden parametr měnil a ostatní zůstaly konstantní. Všechny nastavované parametry zobrazuje Tabulka 10.

Tabulka 10: Parametry pro depozice organokřemičitanových vrstev

	Série – výkon	Série – složení reakční směsi
Tlak (Pa)	30-35	30-35
Dodaný výkon (W)	10-300	50
Celkový průtok (sccm)	10	10
Průtok kyslíku (sccm)	9,5	6-9,8
Prekurzor	HMDSO	HMDSO
Průtok prekurzoru (sccm)	0,5	0,2-4
Pulzní mód	ne	ne



Obr. 20: Depozice vrstvy SiO_x



Obr. 21: Aparatura pro procesy využívající kapacitně vázané plazma s RF buzením.

- 1) přizpůsobovací člen; 2) RF generátor; 3) reaktor; 4) krystalový měřič tloušťky; 5) vstup plynu do reaktoru; 6) hmotnostní průtokoměr; 7) láhev s kyslíkem; 8) zásobník s prekurzorem; 9) výstup plynu z reaktoru; 10) kulový ventil; 11) rotační olejová vývěva; 12) deskový ventil; 13) turbomolekulární vývěva; 14) rotační olejová vývěva; 15) křemenné okénko; 16) optické vlákno; 17) optický emisní spektrometr; 18) počítač.

4.5 Charakterizace vrstev

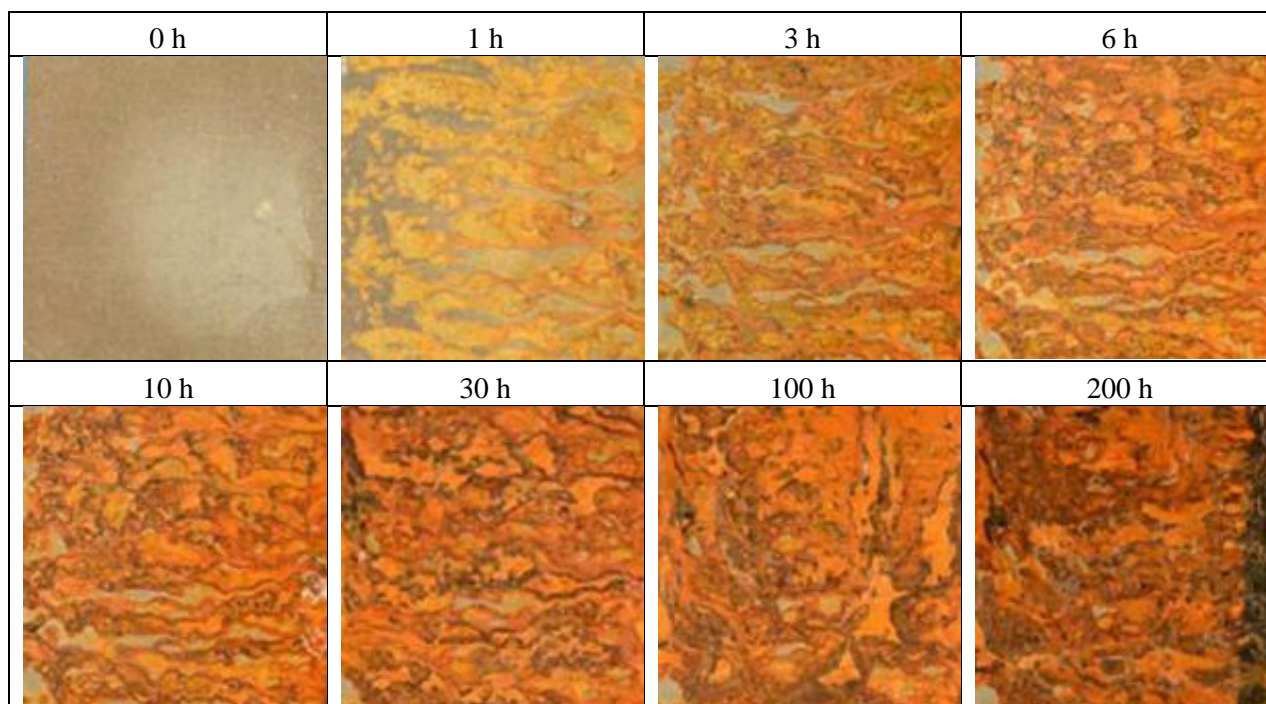
4.5.1 Korozní testy

Korozní zkoušky byly prováděny v cyklické korozní komoře Ascot CC 450ip. Testy probíhaly současně s testy parylenových vrstev (popsanými v kapitole 3.5.1), tudíž podmínky byly totožné (zobrazuje je Tabulka 11).

Tabulka 11: Podmínky korozních zkoušek

Doba trvání testů	3 měsíce, u některých vzorků až 10 měsíců
Teplota	35 °C
Vlhkost	100 %
Solná mlha	Rozprašovaný roztok NaCl o koncentraci 50 g·l ⁻¹
Typ substrátu	železný plech
Počet vzorků	4 od každého typu povrchové úpravy

Výsledky korozních testů byly vzhledem ke zkušenostem s různými typy bariérových vrstev překvapivé (viz Obr. 22). Vzorky ochráněné organokřemičitanovými vrstvami nevydržely v agresivním prostředí korozní komory ani hodinu bez známky koroze. Po 6 hodinách již byly vzorky kompletně zkorodované. Příčinou byla pravděpodobně jiná tepelná roztažnost vrstvy a substrátu. Teplota při depozici dosahovala 80-100 °C. Při chladnutí po depozici vlivem rozdílné tepelné roztažnosti vrstva popraskala. Další charakterizace vrstev na jiných substrátech nepotvrdily bariérovou nefunkčnost vrstev, lze tedy předpokládat, že v kombinaci s jiným substrátem, nebo flexibilní mezivrstvou by SiO_x vrstvy plnily svou úlohu bariérového povlaku dobře.



Obr. 22: Výsledky korozního testu SiO_x vrstvy o tloušťce 40 nm.

4.5.2 Rychlost prostupu kyslíku

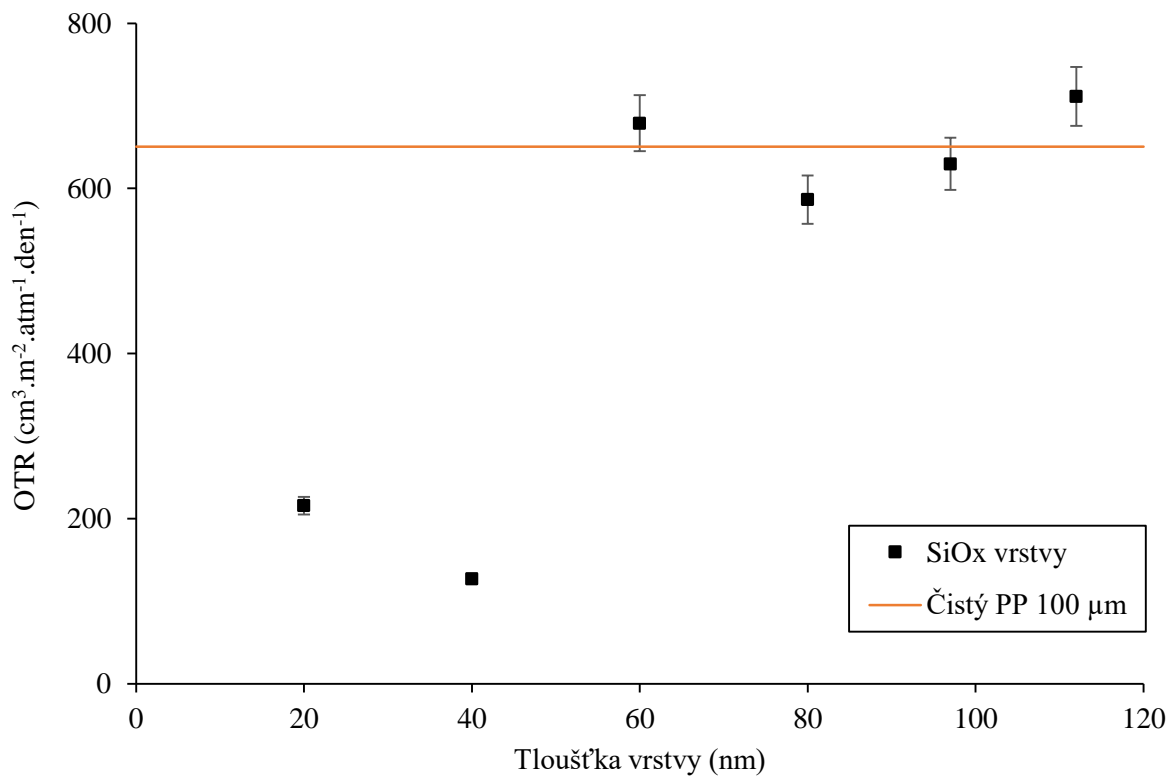
Organokřemičitanové vrstvy byly na rychlost prostupu kyslíku měřeny stejným způsobem jako vrstvy parylenové (viz kapitola 3.5.2). Podmínky pro měření OTR, které zobrazuje Tabulka 12, jsou platné i pro vrstvy typu SiO_x pouze s jedinou změnou. Tato měření byla prováděna mnohem dříve než měření parylenových vrstev. Pro tato měření byl použit jiný substrát, a to polypropylenová fólie o tloušťce 100 μm . Rozdíl je vidět již u měření čistého substrátu, kdy 100-mikronová fólie má OTR kolem $650 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$, zatímco 40-mikronová fólie kolem $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Výsledky proto není možné s parylenovými vrstvami porovnávat absolutně, trendy však srovnávat lze.

Byla provedena řada depozic s cílem najít optimální parametry depozičního procesu pro daný účel. Hlavním kritériem byly bariérové vlastnosti, vyhodnocované pomocí měření OTR. Následující grafy ukazují OTR pro různé parametry depozičního procesu. Měření jsem prováděl společně s Ing. Lucií Blahovou. Na základě tohoto výzkumu pak bylo možné navrhnout testy a kombinovat depoziční techniky pro další výzkum. Výsledky již byly publikovány v člancích⁶⁶, jsou však důležité pro testy v rámci této dizertační práce. Proto v krátkosti zmíním pouze zásadní body společného výzkumu.

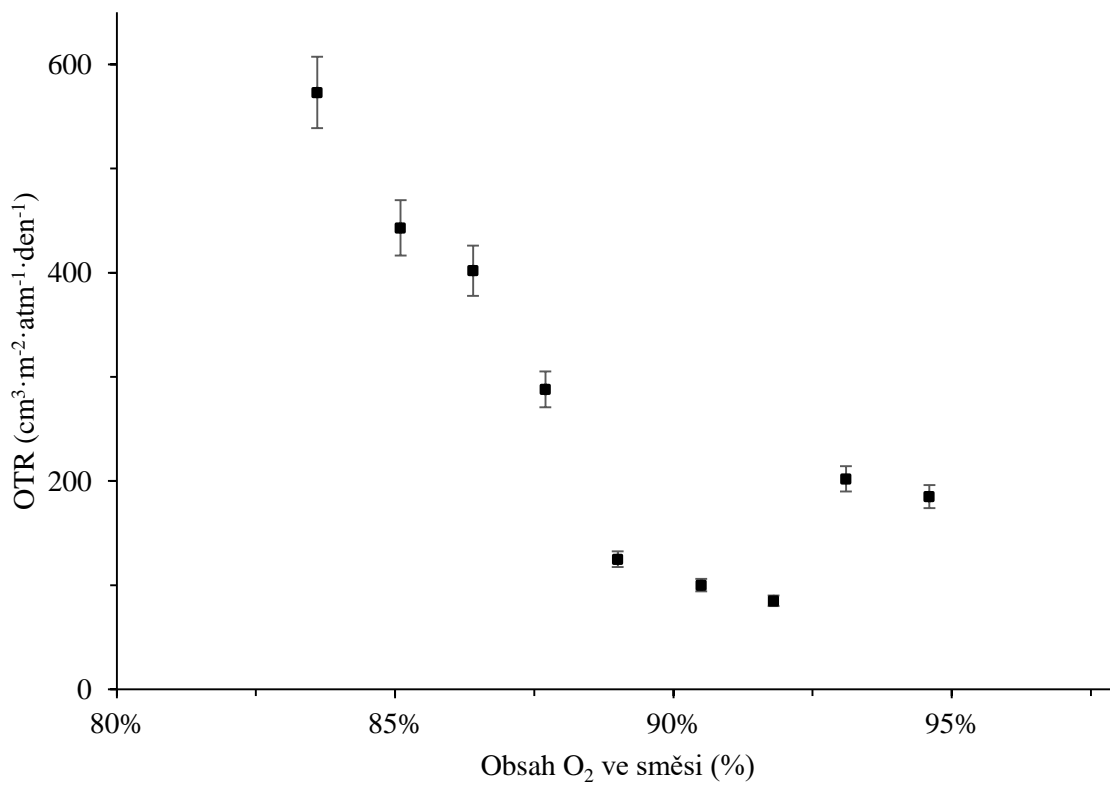
Byly testovány vrstvy o různé tloušťce. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 23. Základní předpoklad byl, že čím je vrstva tlustší, tím je neprodyšnější. Ovšem všechny vrstvy o tloušťce 60 nm a vyšší vykazovaly stejnou propustnost pro kyslík jako čistý substrát. Až snímky z mikroskopu odhalily praskliny ve vrstvách, které vznikly pravděpodobně vlivem různé tepelné roztažnosti nadeponované vrstvy a substrátu.

Tabulka 12: Podmínky měření OTR

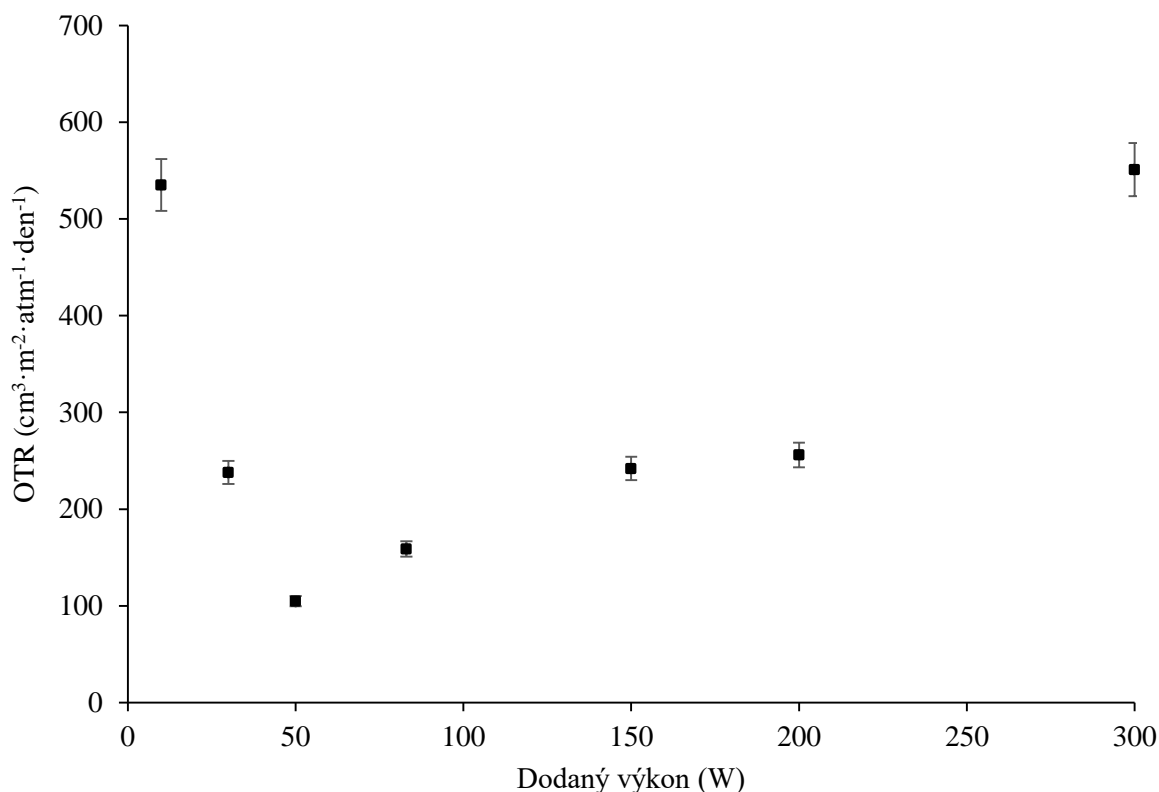
Inertní plyn	dusík
Čistota inertního plynu	99,999 %
Měřicí plyn	kyslík
Čistota měřicího plynu	99,99 %
Promývání inertním plynem	dokud koncentrace O_2 neklesne pod 0,01 %
Substrát	polypropylenová fólie 40 μm
Vzorkovací frekvence	2 Hz
Měření pozadí	2 h
Měření vlastního vzorku	3 h
Celková doba měření	5 h
Objem dolní komory V	16,5 cm^3
Plocha vzorku S	0,001385 m^2
Čas t	86 400 s
Teplota T	296,15 K (23 °C)
Tlak p_0	101 325 Pa
Přetlak kyslíku p_{O_2}	1 atm (101 325 Pa)



Obr. 23: OTR vrstev SiO_x v závislosti na tloušťce vrstvy.



Obr. 24: OTR vrstev SiO_x v závislosti na obsahu kyslíku v reakční směsi.⁶⁶



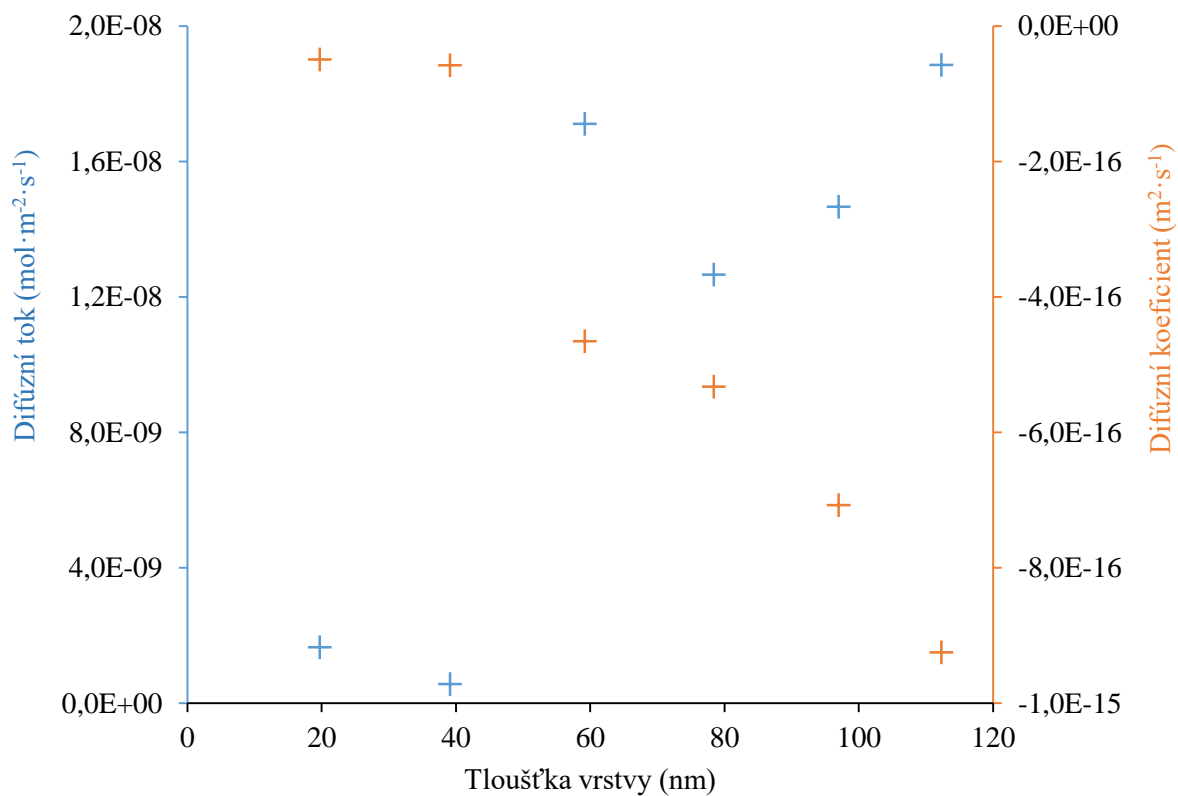
Obr. 25: OTR vrstev SiO_x v závislosti na výkonu dodaném plazmatu. ⁶⁶

Experimentovali jsme rovněž se složením reakční směsi (kyslík+HMDSO) a výkonem dodávaným do plazmatu, přičemž tloušťka vrstev se pohybovala mezi 35 a 45 nm. Nejlépe se osvědčily vrstvy s obsahem 92 % kyslíku ve směsi a dodaným výkonem 50 W (Obr. 24 a Obr. 25). Vrstvy připravené v takovéto konfiguraci měly nejlepší bariérové vlastnosti a složením byly téměř anorganické. Kromě kyslíku a křemíku obsahovaly ještě přibližně 4 % uhlíku, který jim dodal částečnou pružnost. Tyto vrstvy byly nadále využity v testech popsáných v kapitole 5.

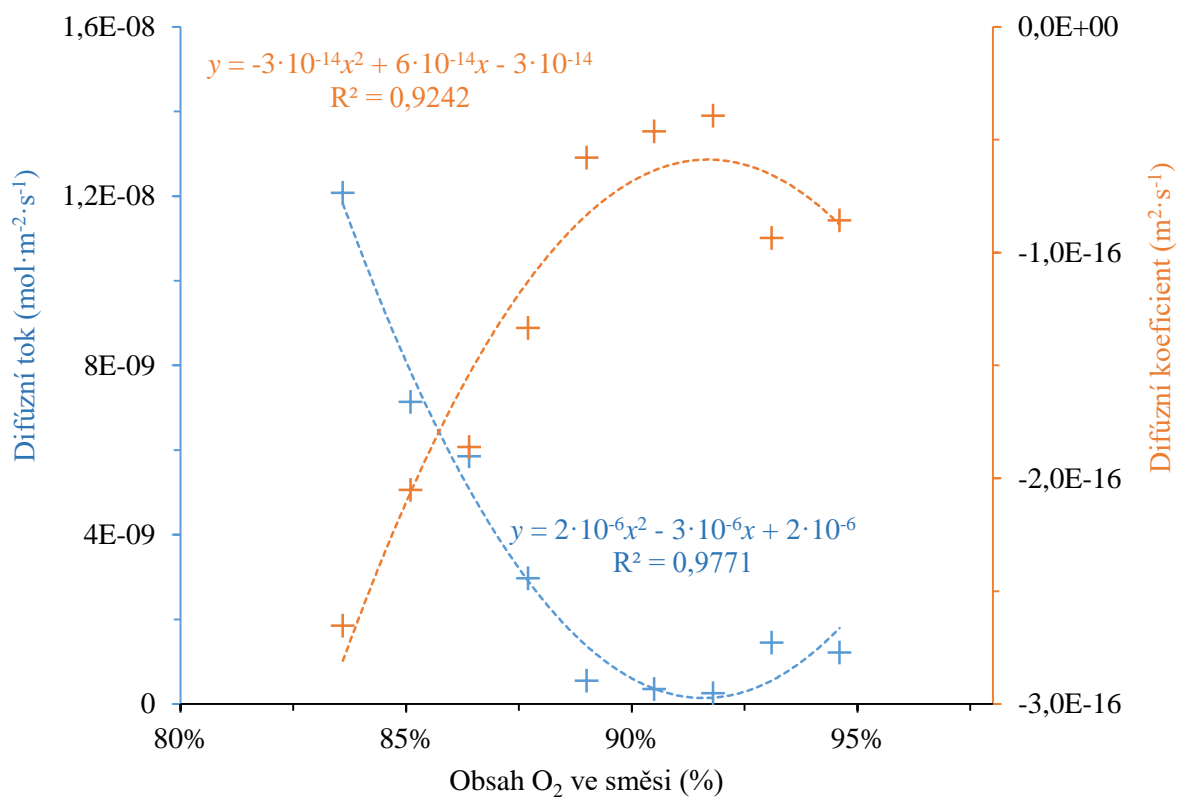
Na Obr. 26 je znázorněna závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na tloušťce tenké vrstvy. Přestože zde určitý vývoj můžeme pozorovat, je nutno mít na paměti, že vrstvy od tloušťky (přibližně) 60 nm praskají a neplní tak svou ochrannou funkci. Proto jsou pro nás důležité jen hodnoty difúzního toku a difúzního koeficientu pro vrstvy s tloušťkou pod 60 nm. U série měření s měnícím se obsahem kyslíku ve směsi a s měnícím se výkonem difúzní tok a difúzní koeficient vyhodnotit můžeme.

Difúzní tok v závislosti na obsahu kyslíku ve směsi poměrně věrně kopíruje parabolickou křivku (viz Obr. 27). Lokální minimum u 92 % kyslíku odpovídá vrstvě s nejlepšími bariérovými vlastnostmi. Závislost difúzního koeficientu na obsahu kyslíku je opačná a také parabolická.

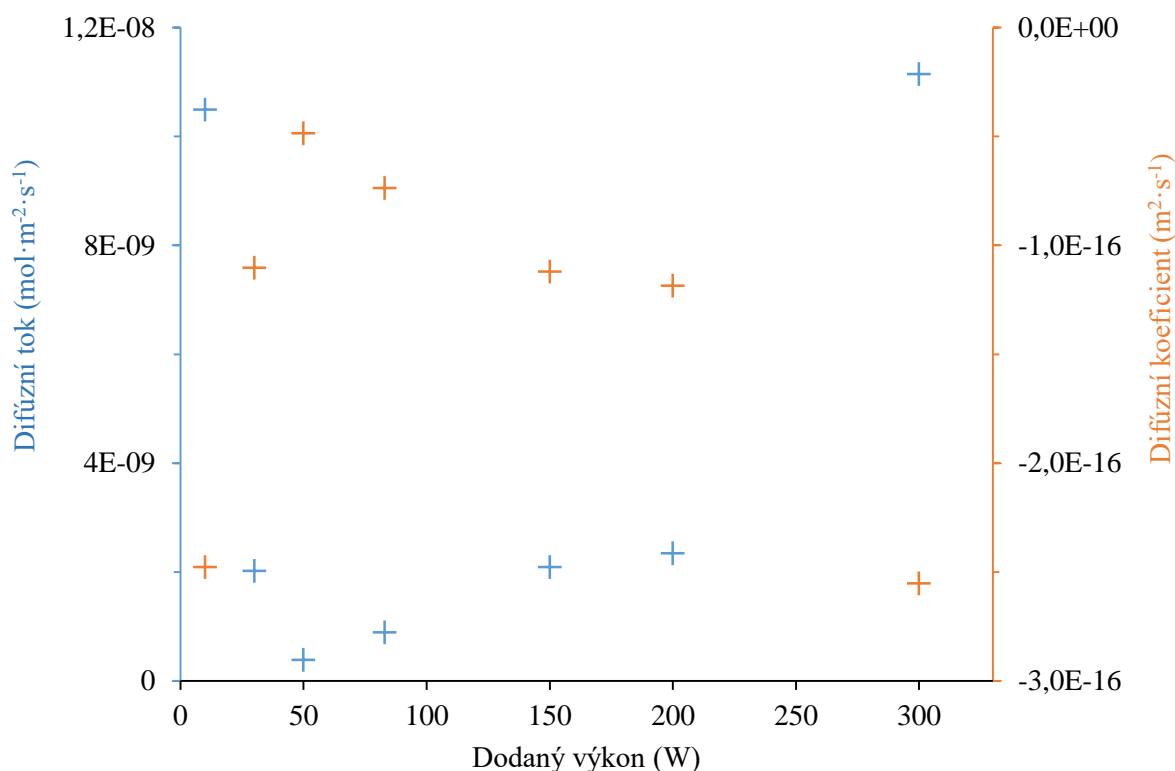
U výkonové série závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na dodaném výkonu nemůžeme popsat jednoduchou funkcí. U difúzního toku (Obr. 28) můžeme podobně jako u OTR (Obr. 25) pozorovat lokální minimum korespondující s nejlepšími bariérovými vlastnostmi ve výkonové sérii.



Obr. 26: Závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na tloušťce vrstvy SiO_x



Obr. 27: Závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na množství O₂ ve směsi



Obr. 28: Závislost difúzního toku a difúzního koeficientu na dodaném výkonu.

4.5.3 Měření tloušťky

Tloušťka připravených vrstev byla měřena několika způsoby. Již během vlastní depozice jsme zaznamenávali změnu tloušťky vrstvy pomocí křemenného krystalového oscilátoru. Jak se vrstva deponovala na substrát i krystalový oscilátor zároveň, měnila se frekvence krystalového oscilátoru a právě změna frekvence byla sledována.

Po depozici byla tloušťka pro ověření měřena stejně jako u parylenových vrstev, tedy kontaktním profilometrem Dektak XT. Nastavení měřicího přístroje ukazuje Tabulka 8.

Byla deponovaná série vrstev s různou tloušťkou. Zamýšlenou a skutečnou tloušťku vrstev zobrazuje Tabulka 13. I přes monitorování tloušťky během depozice se nám zejména u tlustších vrstev nedařilo zcela přesně nastavit depoziční podmínky a některé vrstvy jsou tedy tenčí, než bylo zamýšleno. Všechny ostatní vrstvy byly deponovány tak, aby jejich výsledná tloušťka byla přibližně 40 nm. Následující tabulka ukazuje skutečnou tloušťku vrstev SiO_x. Přestože jsme zachovali všechny depoziční parametry stejné, tloušťka deponovaných vrstev se liší, a to v jednotkách nanometrů. Důvodem je neustálá proměnlivost procesu plazmové depozice.

Tabulka 13: Tloušťka série organokřemičitanových vrstev.

Zamýšlená tloušťka (nm)	20	40	60	80	100	120
Skutečná tloušťka (nm)	19,7	39,1	59,2	78,4	97,0	112,3

Tabulka 14: Tloušťka SiO_x vrstev - zamýšlených 40 μm.

Zamýšlená tloušťka (nm)	40				
Skutečná tloušťka (nm)	42,6	47,7	33,8	35,2	32,7

5 TENKÉ VRSTVY PRO POUŽITÍ V ARCHEOLOGII

Archeologie dnes stojí před zásadním rozhodnutím. Každý rok jsou učiněny nové nálezy a každý rok putuje do depozitářů velké množství čerstvě objevených historických předmětů. Tyto předměty však po vyjmutí z jejich úložiště ztrácí stabilní podmínky, ve kterých přečkávaly staletí, a jsou vystaveny novému, agresivnímu prostředí. Zejména kovové artefakty podléhají zkáze brzy po vyjmutí z místa nálezu. Pro jejich záchranu je bezpodmínečně nutné stabilizovat jejich rozklad a vhodně je ochránit proti vnějším vlivům. Proces stabilizace je náročný na čas, prostor i personál. Kovové artefakty se po odstranění hrubých nečistot nejprve desalinují (zbavují se chloridových iontů coby primárních iniciátorů koroze). Desalinace probíhá ve vodě, kterou je nutno pravidelně měnit, když její salinita dosáhne určité meze. Proces trvá 3-6 měsíců podle míry kontaminace nalezeného předmětu. Zde můžeme vidět, že pouhá desalinace všech nálezů vyžaduje dost úložného prostoru a pravidelnou údržbu. Následuje buď speciální skladování v ochranné atmosféře, nebo ošetření povrchu předmětu stabilizačním a antikoročním činidlem (např. taniny), nanesení ochranných laků a vosků a uskladnění za stabilních podmínek. Celý tento proces vyžaduje značné množství lidské práce a současné lidské zdroje nestačí zpracovávat množství neustále přibývajících archeologických nálezů.

Samozřejmě existují cesty, jak se s takovou situací vypořádat. Moderní technologie nabízí nejrůznější řešení. V opozici však stojí konzervátoři, obávající se nestability moderních způsobů ochrany archeologických nálezů v dlouhodobém horizontu. A proto ono zásadní rozhodnutí: zachránit pouze ty nejcennější kusy historie a věřit, že se stihnou zachránit i ty ostatní? Anebo důvěřovat moderním technologiím, které se mohou za třicet či padesát let ukázat jako nesprávné, mající za následek nevratné poškození nebo dokonce úplné zničení ošetřených předmětů?

Čas urychlit nemůžeme, abychom zjistili případné následky už teď. Máme dnes však nástroje a metody simulující zrychlené plynutí času a těmi se snažíme co nejvíce se přiblížit stavu, v jakém bude ošetřený předmět v budoucnosti.

Když máme tedy způsob, jakým otestovat nové postupy konzervování, můžeme je porovnat s těmi stávajícími. Důležité je splňovat novými postupy podmínky stanovené konzervátory. Tyto podmínky byly stanoveny za účelem ochrany historických předmětů při minimálním zásahu do těchto předmětů.

Předně, použité látky a metody nesmí nijak poškodit ošetřovaný předmět, ani pozměnit jeho vlastnosti. Sem spadají jak chemické reakce předmětu s ošetřujícími látkami, tak i teplotní a vlhkostní vlivy na předmět. Např. pro železné předměty je maximální povolená procesní teplota okolo 150 °C. Nad tuto teplotu dochází u železa a prvních typů oceli ke krystalografickým změnám a ztrátě informací o způsobu výroby ošetřovaného předmětu. Je tedy nutné při navrhování technologických postupů dbát na nejrůznější detaily nového procesu a zvážit možná rizika pro ošetřovaný předmět.

S tím souvisí i reverzibilita procesu. Tedy, po vytvoření ochranné vrstvy musí být tato vrstva odstranitelná jednoduchým technologickým postupem. Například konzervační vosk lze z předmětu odstranit zahřátím nad 80 °C. Pro proces odstranění platí rovněž pravidlo o nepoškozování ošetřeného předmětu a změně jeho vlastností.

Ochranná vrstva musí být mechanicky i chemicky stabilní (za skladovacích a přepravních podmínek), a to po mnoho desítek až stovek let. Stabilita se odhaduje na základě měření různými metodami urychleného stárnutí (diferenční kompenzační kalorimetrie, termogravimetrická analýza,

UV degradace aj.). Zde je potřeba zdůraznit UV stabilitu ochranné vrstvy. Ošetřené předměty bývají v muzeích osvětleny zářivkami, které emitují UV – byť v nepatrném množství, avšak po velmi dlouhou dobu (výsledná expozice tudíž není zanedbatelná). Kromě rezistence vůči UV záření musí vrstva odolávat i zemské atmosféře jako takové, zejména vzdušnému kyslíku a dennímu světlu. Vrstva by neměla křehnout, praskat, či degradovat (jak strukturou, tak např. barevně).

Na barvu jako takovou existuje samostatný požadavek: ochranná vrstva nesmí měnit optický vzhled předmětu. Změnu optického vzhledu lze stanovit na základě stanovení barevné odchylky. Ochranná vrstva by neměla absorbovat záření ve viditelné oblasti spektra. Vedou se diskuze také o lesku/matu ochranné vrstvy. Finální povrch by měl co nejlépe opticky odpovídat původnímu vzezření předmětu. Byl-li povrch lesklý, pak by i finální ochranná vrstva měla být lesklá. Pro matný povrch to platí rovněž.

Co se funkčnosti vrstvy týká, musí ochranná vrstva spolehlivě chránit ošetřený předmět. Primárně se jedná o ochranu před vzdušným kyslíkem a vlhkostí. K posouzení ochrany a stanovení bariérových vlastností se využívají zejména korozní testy, případně testy propustnosti různých plynů.

Nanesená ochranná vrstva musí splňovat všechny výše uvedené podmínky. Najít jediný materiál splňující vše beze zbytku se zatím nepodařilo. Jaké vrstvy se tedy používaly dříve a jaké se používají dnes?

5.1 Standardně využívané vrstvy

Potřeba konzervace předmětů sahá v historii velmi hluboko. Už od pravěku se lidé snažili ochránit předměty, které vyrobili, před působením okolních vlivů. Zejména voda byla v tomto ohledu považována za největší nebezpečí a potenciální zkázu většiny výrobků, počínaje potravou (upravenou i neupravenou), přes odění a dřevěné předměty, až po věci kovové (bronzové, železné). Prvotním způsobem ošetření předmětů bylo jejich mazání tukem. Vrstva sádla vytvořila ochranný film, bránící vlhkosti v degradaci materiálu. Později se začaly používat oleje. Lépe se s nimi manipulovalo, ochranná vrstva byla tenčí než v případě podkožního tuku, esteticky příjemnější na pohled a hlavně se olej dostal i do malých otvorů, chráně kompletně celý povrch předmětu. Tento přístup se s malými obměnami dochoval dodnes a stal se základem pro pokročilejší technologie. Například při zpracování oceli se dnes výrobky kalí často ponořením do oleje. Olej vytvoří na povrchu předmětu s ocelí speciální vrstvu, která je nejen tvrdá (původní účel kalení) ale i chemicky odolná.

Mazání jako povrchová úprava inspirovalo lidstvo ke zkoumání technologií na podobné bázi. S postupujícím poznáním chemie a chemických procesů v přírodě byly objeveny nové látky chránící proti povětrnostním vlivům. Využitím chemických reakcí bylo možno změnit dlouhodobou stabilitu látek. Mezi první pokusy o chemické zpracování výrobků za účelem konzervace patří činění kůží. Již primitivní činění mozkem měnilo na molekulární úrovni chemické vlastnosti kůže tak, aby byla měkká a tvárná. Využití různých solí a chemikálií učinilo tento proces pouze čistším či rychlejším, podstava se však nezměnila.

Přesto právě činění kůží je příkladem procesu, kde chemická úprava nestačí a kde se tato technologie kombinuje s mazáním. Myšlenka vícevrstvé ochrany předmětů (nejen kůží), kdy každá z vrstev plní jednu či více funkcí, byla postupně rozvíjena. V dnešní době je naprosto běžné např. užití základního a vrchního nátěru pro ochranu kovů. Do popředí zájmu se dostávají i složitější struktury ochranných vrstev, které se staly cenově dostupné pro široké spektrum aplikací.

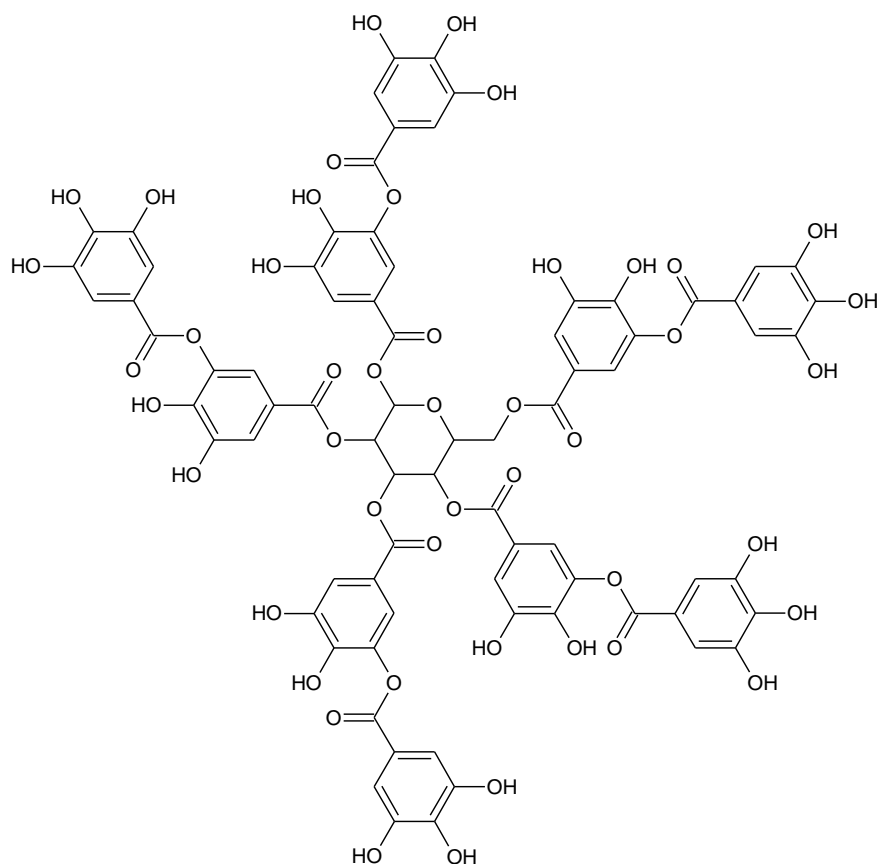
Stejný trend sleduje i komunita archeologů a konzervátorů. Od jednoduchých ochranných vrstev postupně přešli konzervátoři na systémy několika vrstev se specifickými vlastnostmi. Pro konzervaci se využívá několika typů látek, které lze vzájemně kombinovat.

5.1.1 Konverzní povrchové úpravy

Nejprve se podíváme na možnost modifikace povrchu ošetřovaného předmětu na chemické bázi. Budeme-li uvažovat ošetření očištěného železného archeologického nálezu, musíme vzít v potaz to, že je očištěný povrch chemicky nestabilní a velmi náchylný k opětovné korozi. Před nanesením ochranných vrstev je proto vhodné povrch stabilizovat, aby se případné zárodky koroze, které zůstaly na povrchu předmětu po očištění, nešířily pod antikorozi vrstvou. Stabilizace se provádí konverzní povrchovou úpravou. Předmět se pokryje vrstvou látky, která se chemicky naváže na jeho povrch a vytvoří tak velmi stabilní sloučeninu. Mezi nejpoužívanější konverzní úpravy patří chromátování, tanátování, fosfátování a karboxylátování.

V konzervátorství si získalo značnou oblibu tanátování. Vrstva tanátu nejen že konvertuje zbytky koroze na stabilní produkt, ale i opticky sjednotí vzhled předmětu, čehož si konzervátoři cení. Vrstva tanátu se vytváří nanesením taninu na očištěný předmět.

Taniny (nebo také třísloviny) jsou rostlinné polyfenoly, obsahující několik skupin kyseliny gallové navázaných esterifikací. Esterifikované mohou být pouze některé, nebo všechny skupiny. Na Obr. 29 můžeme vidět příklad jednoho z taninů – kyselinu tříslovou. Molekulová hmotnost taninů se různí od 500 do 3000 g·mol⁻¹. Taniny se vyskytují v kůře a dřevě stromů, ale také ve víně, čaji, chmelu, luštěninách a slupkách ořechů. Získávají se louhováním rostlinných částí v horké vodě.



Obr. 29: Tanin - kyselina tříslová - strukturní vzorec⁶⁷

Dodávají se v práškové formě. Z prášku se připravuje vodný roztok s přídatkem ethanolu (pro zvýšení smáčivosti), případně kyseliny orthofosforečné (k úpravě pH). Při pH 2,2-2,4 dochází ke konverzi korozních produktů výrazně rychleji. Někteří konzervátoři obohacují roztok ještě o dithionitan sodný, silné redukční činidlo podporující redukci iontů železa do oxidačního stavu +II.

Taniny se aplikují jako vodný roztok, nejčastěji tuhým štětcem. Štětec pomáhá proniknout roztoku taninu do všech záhybů a děr na povrchu předmětu a zároveň zabraňuje tvorbě katodických míst způsobujících vznik plynného vodíku. Taniny reagují s korozními produkty za tvorby komplexů železa v oxidačním stavu +II. Následně železo v těchto komplexech oxiduje vlivem vzdušného kyslíku na oxidační stav +III. Výsledné komplexy jsou mnohem stabilnější a nerozpustnější.⁶⁸

Na první pohled se může zdát, že veškerá snaha o předcházení kontaktu očištěného předmětu s vodou zde přijde na zmar. Voda však hraje při tanátování důležitou roli. Kvalitu výsledné tanátové vrstvy lze zvýšit tzv. vyžráním, kterému napomáhá právě voda. Tanátová vrstva se exponuje vlhké atmosféře po dobu 1-3 dní. V tomto čase doreagují nezreagované molekuly taninu a všechny molekuly tanátu přejdou do stabilního oxidačního stavu +III. Po vyžrání se mechanicky odstraní přebytečné taniny, následný oplach destilovanou vodou zaručí, aby žádné nezreagované taniny nezůstaly na povrchu ošetřovaného předmětu. Takto ošetřený předmět má dobře stabilizovaný povrch a je připraven pro aplikaci jedné či více ochranných vrstev, o nichž si povíme v následujících kapitolách.

V praktické části této práce jsme tanátovou vrstvu testovali. Pro tvorbu tanátové vrstvy byl použit vodný roztok taninu s přídatkem ethanolu a kyseliny fosforečné. Složení ukazuje Tabulka 15. Roztok byl aplikován štětcem na očištěný povrch železného substrátu. Jako substrát byl použit jak čistý, tak zkorodovaný a následně očištěný železný plech.

Nyní se již zaměříme na jednotlivé typy ochranných vrstev a jejich vlastnosti.

Tabulka 15: Složení roztoku taninu.

Tanin	200 g
Voda	1000 ml
Ethanol (96%)	150 ml
Kys. fosforečná (85%)	100 ml

5.1.2 Oleje

Oleje poskytují pouze krátkodobou ochranu ošetřovanému předmětu, zpravidla do 6 měsíců dle typu oleje a způsobu uložení předmětu. Nemají žádné otěruvzdorné vlastnosti a při časté manipulaci se setrou. Nanášejí se nátěrem nebo ponorem. Používají se hlavně oleje minerální, méně už silikonové.

Minerální (též ropný) olej se vyrábí frakční destilací ropy. Jedná se o směs vyšších alkanů a cyklických parafinů. Čistý je průhledný a bezbarvý, s hustotou okolo $0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výhodou minerálních olejů je jejich snadná odstranitelnost. Následnou rafinací vznikají 3 druhy rafinovaných minerálních olejů:

- Parafínový olej – obsahuje převážně necyklické alkany. Je bez zápachu a poměrně stabilní za běžných podmínek. Oproti dalším druhům má lepší tepelnou odolnost, vyšší teplotu vzplanutí i stabilitu proti stárnutí.⁶⁹
- Naftenový olej – má coby do složení výrazný procentuální podíl alicyklických uhlovodíků. Střední až nízká viskozita a vyšší polarita zaručuje lepší smáčecí schopnost.⁶⁹ Ovšem naftenový olej je také méně odolný vůči oxidaci.
- Aromatický olej – obsahuje aromatické uhlovodíky, které nebyly při rafinaci v takové míře hydrogenovány. V praxi se tento typ oleje nepoužívá.

Silikonové oleje, skládající se z organokřemičitanových řetězců, mají výborné mazací schopnosti. Jsou bezbarvé, nehořlavé, tepelně stabilní a teplo i dobře vedou.

I přes mnohá pozitiva se oleji dlouhodobě nekonzervuje. Olejová vrstva se musí pro správnou funkčnost pravidelně (a hlavně často) obnovovat.

5.1.3 Laky

Podobně jako na dřevo, i na ochranu kovů lze použít laky. Lak se skládá z filmotvorné části (vysychající olej, pryskyřice) a rozpouštědla (ředidlo, alkohol). Po odpaření rozpouštědla vytvoří filmotvorná část pevnou, pružnou vrstvu. Laky jsou zpravidla bezbarvé, případně lehce zbarvené. Povrch laku bývá lesklý, lze jej učinit pololesklým přidávkem zmatňujících látek.

Laků existuje mnoho druhů, mezi základní typy patří:

- Šelak – přírodní živice z výměšků červce lakového. Dnes se často nahrazuje acetaldehydovou živicí. Přírodní je zlato-žlutý, někdy až červenohnědý, dá se však vybělit. Je velmi citlivý na zvýšenou teplotu.
- Polyuretanový lak – dvousložkový lak, u kterého pevná vrstva vzniká kopolymerací izokyanátů a vícesytných alkoholů. Vyrábí se ve variantách s různými rozpouštědly.
- Akrylátový lak – základem je methylakrylát, methyl-methakrylát, ethylakrylát, butylakrylát apod. Výsledná vrstva bývá často kopolymerem uvedených prekurzorů.
- Nitrocelulózoový lak – filmotvornou částí je nitrát celulózy. Rozpouštědlem bývá směs toluenu, ethyl- a butylacetátu a butanolu, případně acetonu.

Pro konzervátorské účely se velmi osvědčily akrylátové laky. Používají se buď jako finální ochranná vrstva, antikoroční mezivrstva, nebo jako mezivrstva adhezní. Pro tuto práci byl vybrán Paraloid B72. Jedná se o kopolymer ethylmethakrylátu (70 %) a methylakrylátu (30 %). Jako rozpouštědlo slouží toluen. Paraloid tvoří bezbarvé až lehce zbarvené filmy s dobrými antikorozními vlastnostmi. Je také odolný vůči UV záření, ani při dlouhodobé expozici nežloutne. Další fyzikální a chemické vlastnosti uvádí Tabulka 16. Restaurátory a konzervátory je používán pro různé druhy substrátů – kovy, mramor, papír, dřevo, sklo, keramiku i pro malby, kresby a grafiky. Běžně se dodává jako granulát. Nanáší se natíráním, ponorem nebo stříkáním. Nanesená vrstva pak vyžrává obvykle 24 hodin.

5.1.4 Vosky

Vosky jsou estery vyšších mastných kyselin (kyselina palmitová, stearová, laurová aj.) a vyšších primárních nebo sekundárních alifatických alkoholů (např. cetylalkohol). Ve vodě jsou nerozpustné, rozpustit je lze v nepolárních organických rozpouštědlech. Mají nízkou teplotu tání, nad touto teplotou tvoří kapalinu o malé viskozitě. V přírodě jsou produkovány rostlinami i živočichy, některé

Tabulka 16: Vlastnosti Paraloidu B72 ^{70,71}

Obchodní označení	Paraloid B72
Složení	Ethyl-methakrylát (70 %) Methylakrylát (30 %)
Molekulový vzorec	$(C_9H_{14}O_4)_n$
Strukturní vzorec	
Teplota skelného přechodu (°C)	40
Index lomu světla n_D^{23}	1,479-1,489
Hustota (při 20 °C) ($g \cdot cm^{-3}$)	0,66
Rozpouštědla	toluen xylen aceton tetrachlormethan butanon
Dynamická viskozita (40% roztok při 25 °C)	
Aceton	200 cP
Toluen	600 cP
Xylen	980 cP

typy se připravují synteticky. Pro konzervaci předmětů se používají již několik tisíc let. Vosků je nepřehledné množství, proto zde uvedeme pouze ty, které našly uplatnění při ochraně (nejen) archeologických předmětů.

- Včelí vosk – je nejstarším typem vosku používaného pro konzervování. Získává se z včelích pláství přetavením a čištěním. Přírodní barva včelího vosku je sytě žlutá, jednoduchým postupem se však dá vosk vybělit. Taje při 62-64 °C, rozpouští se v toluenu, benzínu a terpentýnu. Chemicky je stálý i v dlouhodobém horizontu.
- Lanolín – si vytváří zvířata pro ochranu svojí kůže a vlny před nepřízní počasí. Z vlny se vypírá v horké vodě a následně separuje v centrifuze. Teplota tání lanolínu se pohybuje v rozmezí 37-43 °C. Je rozpustný v etheru, petroletheru a benzínu. S vodou tvoří stabilní emulzi.

- Karnaubský vosk – je produkován listy brazilské palmy *Copernicia prunifera*. Vosk se odštěďuje, čistí a bělí. Taje při 82-86 °C, rozpouští se v ethylacetátu a xylenu. Často se kombinuje s včelím voskem.
- Parafín – se získává při frakční destilaci ropy. Surový je žlutý, až nahnědlý, rafinovaný bílý. Teplota tání se pohybuje mezi 42 °C (měkký parafín) a 65 °C (tvrdý parafín). Je rozpustný v etheru, benzenu a některých esterech. Chemicky je stabilní, avšak snadno hoří.
- Mikrokrystalický vosk – vzniká jako jeden z produktů při rafinaci ropy. Na rozdíl od parafínu obsahuje větší podíl isoparafinových (rozvětvených) a naftenových uhlovodíků. Jeho struktura je tvořena malými krystalky, čehož se využívá např. pro vylepšení krystalických i jiných vlastností parafínu. Teplota tání velmi závisí na míře rafinace a pokrývá rozpětí 60-93 °C. Rozpouští se v benzínu a petroleji.
- Ozokerit – také známý jako zemní vosk. Jedná se o nerost, tvořící ložiska v podobě žil. Vzniká, podobně jako jiné nerosty: pomalým odpařováním materiálu (v tomto případě ropy) a jeho oxidací. Těží se od konce 19. století. Přírodní barva se různí (od světle žluté po tmavě hnědou), stejně tak jeho tvrdost (od měkkého vosku až po kusy tvrdé jako sádrovec) a teplota tání (58-100 °C). Ozokerit je rozpustný v benzenu, petroleji, etheru, terpentýnu, chloroformu aj.
- Ceresin – se získává rafinací ozokeritu, a to reakcí s kyselinou sírovou a následnou filtrací přes živočišné uhlí. Je nažloutlé barvy, velmi podobný parafínu. Ceresin je však tvrdší a má i vyšší bod varu (61-78 °C). Jako rozpouštědlo lze použít benzín nebo terpentýn.
- Montánní vosk – se extrahuje z lignitu a hnědého uhlí. Obsahuje estery kyseliny montanové, podle které dostal název. Opět může mít světle žlutou až tmavě hnědou barvu, po rafinaci pak bílou. Taje v rozmezí teplot 72-92 °C. Rozpouští se v benzolu, terpentýnu, chloroformu a dalších organických rozpouštědlech. Používá se jako náhrada za včelí a karnaubský vosk.

Tabulka 17: Vlastnosti mikrokrystalického vosku Revax 30. ^{72,73}

Obchodní označení	Revax 30
Typ vosku	Mikrokrystalický vosk
Teplota skápnutí pevného podílu (°C)	75
Index lomu světla n_D^{23}	1,441
Hustota (při 20 °C) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,915-0,941
Rozpouštědlo	Benzín (80 %) Benzotriazol (1 %) (inhibitor koroze)

Pro experimentální část byl zvolen mikrokrystalický vosk Revax 30, běžně užívaný konzervátory pro ochranu kovových předmětů. Tento vosk má světle hnědou barvu, která téměř není znatelná při nanesení tenké vrstvy. Další vlastnosti ukazuje Tabulka 17. Vosk se aplikuje jako vrchní ochranná vrstva stříkáním, namáčením nebo natíráním. Poskytuje ochranu přibližně po dobu 5 let, pak musí být vrstva vosku obnovena. Případné odstranění vosku se provádí teplou vodou se saponátem.

5.1.5 Multivrstva

Výše uvedené typy ochrany mohou fungovat samostatně a v určitých případech se tato cesta volí. Výhodné je však různé typy kombinovat a těžit ze všech jejich výhod. Zpravidla každá vrstva, která se použije, má alespoň jednu unikátní funkci, kterou ostatní vrstvy nemají. Volba typu či typů ochrany je specifická pro každý archeologický nález. Vždy se volí takové typy, které poskytují dostatečnou ochranu a zároveň jsou šetrné k ošetřovanému předmětu.

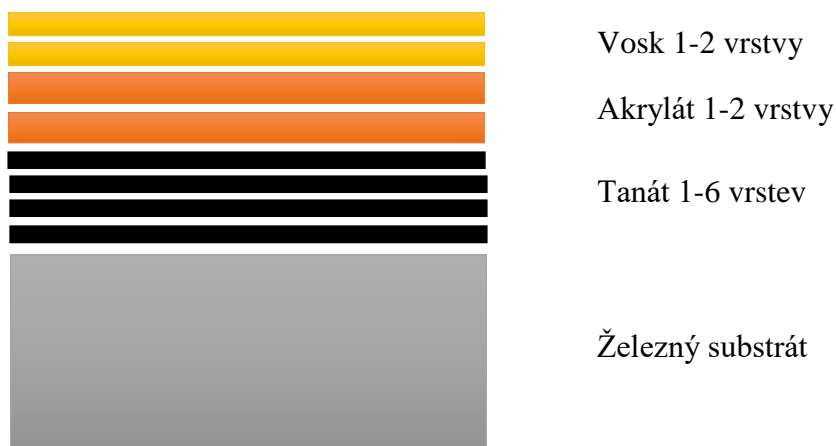
Železné předměty se po očištění a zdokumentování stavu obvykle nejprve natírají taninem. Tanin se chemicky naváže na povrch předmětu a stabilizuje jej. Eliminuje korozní produkty a navíc opticky sjednotí vzhled předmětu. Obvykle se nanáší několik vrstev taninu, aby bylo zaručeno 100% pokrytí povrchu a jeho stabilizace.

Následuje nanášení ochranné vrstvy, nejčastěji akrylátového typu. Běžný je např. Paraloid B72 nebo Paraloid B44. Pro dostatečnou ochranu stačí 1-2 nátěry. Akrylátové vrstvy se často kombinují navzájem. Jejich primární funkcí je zapouzdření předmětu nepropustnou vrstvou. Zároveň slouží jako adhezni mezivrstva, vážící se dobře jak na tanát železa, tak na případnou další vrstvu. Důležitou vlastností je i ochrana proti UV záření.

Pro finální úpravu se používají vosky. Z ryze přírodních vosků se volí včelí nebo karnaubský vosk, z chemicky upravených je oblíbený mikrokrystalický vosk. Finální vosková vrstva poskytuje povrchu hydrofobní vlastnosti, značnou odolnost vůči mnohým chemickým látkám a v neposlední řadě matný vzhled. Podkladové akrylátové vrstvy jsou lesklé a tuto vlastnost lze voskem do jisté míry potlačit.

Jak vypadá struktura celé konzervační úpravy, můžeme vidět na Obr. 30. Celková pracnost závisí na počtu nanášených vrstev. Na jednu tanátovou vrstvu je potřeba vyhradit alespoň 1 den kvůli vyžrávání, nejlépe však 3 dny. Každá akrylátová vrstva vyžrává 24 hodin. U vosku se rozpouštědlo odpařuje přibližně 15 minut. V nejjednodušším případě (1 vrstva tanátu, 1 vrstva akrylátu a 1 vrstva vosku) je časová náročnost ošetření 2-5 dní, podle doby vyžrávání tanátové vrstvy. Nejsložitější případ vyžaduje pro aplikaci všech vrstev (6× tanát, 2× akrylát, 2× vosk) 8-20 dní času, v závislosti na zvolené době vyžrávání tanátu.

Pro naši studii byl zvolen nejjednodušší případ – tedy 1 vrstva tanátu, 1 vrstva Paraloidu B72 a 1 vrstva mikrokrystalického vosku Revax 30. Tanát vyžrával 48 hodin, Paraloid B72 se síťoval 24 hodin.



Obr. 30: Struktura multivrstvy běžně užívané konzervátory.

5.2 Nově zkoumané vrstvy

Tradiční technologie ochrany archeologických nálezů jsou osvědčené a fungují velmi dobře. Ovšem kapacitně nepokrývají přísun nově objevených předmětů, které vyžadují konzervaci. Existují nové, moderní přístupy, s jejichž pomocí by bylo možné příliv nových předmětů zpracovávat a zachovat tak naše kulturní dědictví pro příští generace. Tato část práce si klade za cíl prozkoumat moderní možnosti konzervace a nabídnout alternativu k současnému systému.

Moderních metod je celá řada. Ne všechny ale dokážou splnit všechny konzervátorské požadavky, o kterých jsme hovořili na začátku 5. kapitoly. Nejvíce diskutovaným bodem a zároveň příčinou, proč nechtějí konzervátoři akceptovat nové technologie, je chemická stabilita a funkčnost ochrany v dlouhodobém horizontu. Jejich argumenty jsou oprávněné. Pokud ochranná vrstva zdegraduje a přestane plnit svou funkci, předmět podlehne zkáze. A protože stále neumíme cestovat v čase, nedokážeme říct, zda použitá ochranná vrstva bude funkční za 30, 50 nebo 100 let. Vše můžeme pouze odhadovat na základě dostupných údajů, měření, simulací a zkoušek urychleného stárnutí. I přes rozsáhlé studie jsou odhady jen přibližné, s určitým rizikem nepřesného stanovení. Většina konzervátorů toto riziko není ochotna podstoupit, a proto raději zůstává u tradičních způsobů konzervace archeologických předmětů.

Níže jsou popsány vrstvy, u nichž je riziko rozkladu či chemické nestability velmi nízké. Porovnejme tedy jejich vlastnosti s podmínkami kladenými konzervátory i současně užívanými konzervačními technikami.

5.2.1 Parylen C

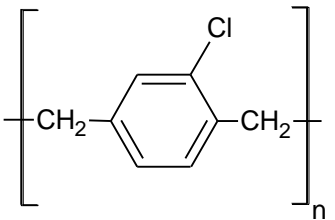
O parylenu rozsáhle pojednává kapitola 3. Pro konzervátorské účely shrneme alespoň nejdůležitější fakta, vztahující se k této problematice.

Parylen je komerční označení pro skupinu derivátů polyparaxylylenu. Objeven byl v 19. století jako produkt pyrolýzy *p*-xylylenu, širší uplatnění našly parylenové vrstvy až v polovině minulého století po nalezení efektivnějšího způsobu přípravy – tzv. Gorhamova procesu. Ten spočívá v pyrolýze [2,2]-paracyklofanu (a jeho derivátů) a následné depozici tenké vrstvy na chladnějším substrátu. Celý proces probíhá za vakua. Paryleny tvoří tenké kompaktní vrstvy bez defektů. Barva vrstev je bílá, případně mírně nažloutlá, při malé tloušťce však vrstvu není vidět.

Parylen našel uplatnění v mnoha odvětvích. Zapouzdření předmětů parylenem se provádí hlavně v oblasti integrovaných obvodů, v lékařství a automobilovém průmyslu. V konzervátorství se parylen používal na papírové pozůstatky a dokumenty vyzvednuté z vraku Titanicu a také na židovské bible z období 2. světové války.⁷⁴

Pro naši studii byl z derivátů parylenu vybrán parylen C. Oproti ostatním derivátům má lepší bariérové vlastnosti a váže se na velké množství substrátů. Přestože ve své molekule obsahuje chlór (a jak je známo, chloridy bývají primárním zdrojem koroze), chlór se z jeho struktury neuvolňuje. Naopak poskytuje biokompatibilitu, potřebnou zejména v lékařství. Parylen C je chemicky velmi stabilní, odolává většině chemikálií a jen těžko se rozpouští (v chlornaftalenu při 175 °C). To komplikuje případné odstranění vrstvy ze substrátu, ovšem jsou i jiné cesty. K železném substrátu nemá vrstva příliš dobrou adhezi, takže ji lze odstranit např. kartáčováním nebo pískováním. Jinou možností je nanesení rozpustné adhezní mezivrstvy mezi substrát a parylen. Po narušení povrchu parylenu pak rozpouštědlo pronikne k adhezní mezivrstvě a po rozpuštění mezivrstvy můžeme bez poškození substrátu parylen odstranit. Další vlastnosti parylenu C ukazuje Tabulka 18. Důležitá je teplota substrátu značící, že substrát – archeologický nález – nebude při depozici tepelně namáhaný.

Tabulka 18: Vlastnosti parylenu C ^{49,50}

Obchodní označení	Parylen C
Strukturní vzorec	
Prekursor	Dichloro-[2,2]-paracyklofan
Teplota vypařování prekursoru (°C)	135-175
Teplota pyrolýzy (°C)	690
Teplota substrátu (°C)	0-25
Teplota tání vrstvy (°C)	290
Index lomu světla n_D^{23}	1,639
Hustota vrstvy (při 20 °C) (g·cm ⁻³)	1,289
Rozpouštědlo	Chloronaftalen (při 175 °C)

5.2.2 Organokřemičitanové vrstvy

Organokřemičitanovým vrstvám byla věnována kapitola 4. Opět pro konzervátorské účely zdůrazníme nejdůležitější poznatky o těchto vrstvách.

Organokřemičitanové vrstvy jsou povlaky na bázi organických sloučenin obsahujících křemík. Zpravidla se deponují v plazmatu nebo za asistence plazmatu (metodami PECVD či PACVD). Proces probíhá ve vakuu. Vlastnosti a složení deponované vrstvy jsou určeny parametry plazmatu, použitým pracovním plynem, strukturou prekursoru a také pracovním tlakem. Při optimálním tlaku, výkonu plazmatu a při složení pracovní směsi bohaté na kyslík se deponují vrstvy, které svou strukturou a složením téměř odpovídají anorganickému oxidu křemičitému. Protože se však malá část organického uhlíku do vrstvy zabuduje, používá se označení SiO_x. Organický uhlík dodává vrstvám flexibilitu, zatímco křemík umožňuje vazbu např. na sklo.

Vrstvy SiO_x mají dobré bariérové vlastnosti již při tloušťce několika desítek nanometrů. Pouhým okem je není vidět, při správném osvětlení můžeme pouze pozorovat interferenci na tenké vrstvě v podobě duhových map. Chemicky jsou ještě stabilnější a odolnější než vrstvy parylenové. Rozpustit je nelze, odstraňují se zpravidla mechanicky. K železným substrátům mají poměrně dobrou adhezi. Pro zvýšení adheze je vhodná předúprava povrchu substrátu plazmatem.⁷⁵

V této práci jsme se zaměřili na vrstvy SiO_x na bázi hexamethyldisiloxanu. Tento prekursor je často využívaným typem organokřemičitanu pro své dielektrické a bariérové vlastnosti⁵⁸. Ve směsi s kyslíkem tvoří téměř anorganické vrstvy pouze s nízkým obsahem uhlíku. Vrstvy jsou průhledné a lehce nažloutlé, světle žlutá barva je zřetelná až při větších tloušťkách vrstev SiO_x.

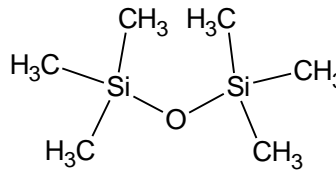
Vrstvy se připravují metodou PECVD za sníženého tlaku. Detailní popis metody i vlastní depozice naleznete v kapitole 4.3. V krátkosti shrňme alespoň nejdůležitější aspekty procesu, vlastnosti vrstvy a prekursoru.

Kritickými parametry z pohledu konzervátorství jsou teploty. Teplota substrátu při depozici dosahuje hodnoty v rozmezí 80-100 °C. Přestože aparatura pro depozice SiO_x vrstev postrádá jakýkoliv topný element, dochází vlivem energie z plazmového výboje k zahřívání substrátu. Železný substrát není touto teplotou nijak ovlivněn. První metalografické změny ve struktuře železa probíhají od 140 °C. Dlouhá doba depozice však může poškodit případné jiné vrstvy, deponované na substrát dříve.

Bodu varu prekurzoru (101 °C) není nutno dosáhnout. HMDSO je velmi těkavá látka, běžně skladovaná v chladu. Odpařuje se při pokojové teplotě, při depozici pro zrychlení odparu stačí jen mírné zahřátí. Při zahřívání a manipulaci s prekurzorem musíme dbát na bezpečnost, HMDSO je vysoce hořlavý. Nanesená vrstva je už tepelně i chemicky stabilní a rozkládá se až při 450 °C.⁷⁶

Odstranění vrstvy ze substrátu je komplikované. Pokud má vrstva nízkou adhezi k substrátu, lze ji jednoduše sloupnout. To však není případ vrstvy SiO_x na železe. Zde nepomohou žádná rozpouštědla, ani zvýšená teplota. Řešením je odstranitelná mezivrstva mezi substrátem a vrstvou SiO_x. Organokřemičitanové vrstvy lze také odstranit plazmovým leptáním, tento proces se ale špatně řídí, pokud neznáme tloušťku odstraňované vrstvy.

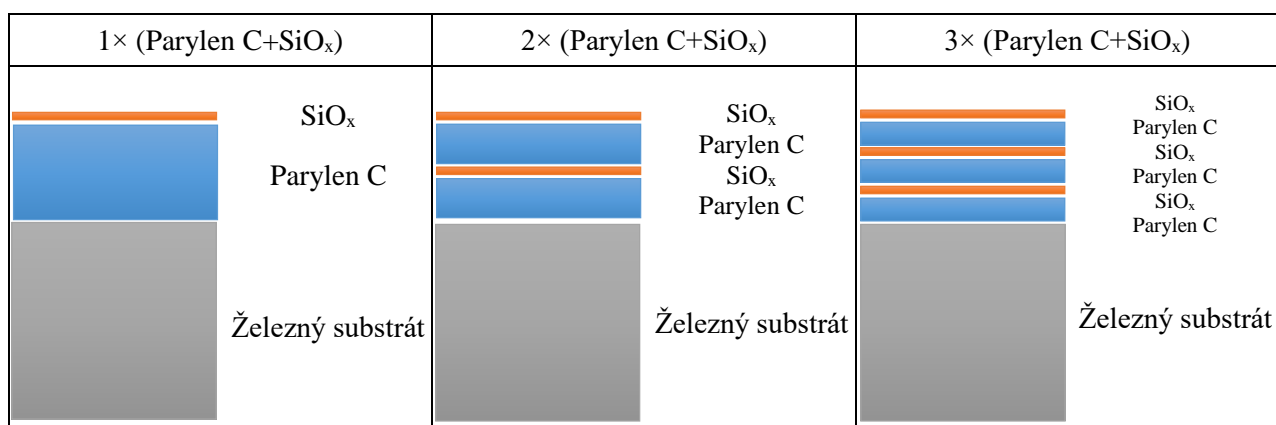
Tabulka 19: Vlastnosti SiO_x vrstev na bázi HMDSO.^{76,77}

Obchodní označení	SiO _x
Prekurzor	hexamethyldisiloxan
Strukturní vzorec prekurzoru	
Bod varu prekurzoru (°C)	101
Teplota degradace vrstvy (°C)	450
Index lomu světla n_D^{23}	1,460
Hustota vrstvy (při 20 °C) (g·cm ⁻³)	1,2-1,3

5.2.3 Multivrstva Parylenu C a SiO_x

Stejně jako standardní přístup kombinuje několik typů vrstev, i my jsme se rozhodli pro kombinaci nových vrstev a využití všech pozitiv, které nám tyto vrstvy nabízejí. Na rozdíl od standardních vrstev, ani jedna z nových vrstev nedokáže povrch předmětu stabilizovat před další korozí. V tomto ohledu se musíme spolehnout na tradiční metody stabilizace, ať už na tanátování, či jinou konverzní úpravu povrchu. Pokud však předmět korozí dosud netrpěl a chceme jej pouze zakonzervovat, tento krok z procesu ošetření odpadá.

Přejdeme tedy rovnou k zapouzdření ošetřovaného předmětu. Nejjednodušší možnou kombinací nově zkoumaných vrstev je 1 vrstva parylenu C a 1 vrstva SiO_x. Parylen C vytvoří kompaktní nepropustnou vrstvu po celém povrchu předmětu. Zároveň slouží jako odstranitelná mezivrstva pro následné nadeponování SiO_x. Organokřemičitanová vrstva dodá povrchové úpravě chemickou



Obr. 31: Struktura zkoumaných multivrstev.

odolnost a zlepši bariérové vlastnosti. Tloušťku vrstvy (ať už parylenu nebo SiO_x) si můžeme zvolit a nanést ji během jedné depozice. Nemusíme čekat na nanesení další vrstvy, než předchozí vrstva dozraje tak, jako je tomu u klasických konzervátorských postupů.

Depozice parylenu C trvá včetně přípravy 24 hodin. Při přípravě je nutno rozhodnout o tloušťce budoucí vrstvy a adekvátně tomu přichystat navážku prekursoru. Depozice SiO_x se dá provést přibližně během 2-3 hodin. Důležitým faktem je, že během jedné depozice lze povlakovat více předmětů najednou. V případě použití průmyslových zařízení o objemu depozici komory až několik jednotek krychlových metrů už hovoříme o desítkách povlakovaných předmětů. Náklady na ošetření jednoho předmětu tím výrazně klesají, přičemž pro obsluhu aparatury je potřeba stále pouze jeden operátor.

Kromě základní kombinace nás zaujala myšlenka vrstev sendvičového typu. Průchod cizorodé látky (vlhkosti, plynu, soli) skrze více vrstev by měl dle odborné literatury probíhat jinou rychlostí a u některých typů vrstev se hovoří o „houbovém“ efektu. Premisa je taková, že prostřední ze tří vrstev je pro danou látku prostupnější. Díky krajním těsnějším vrstvám pak dojde k nakupení cizorodé látky v prostřední vrstvě a tím i k ucpání průchozích cest pro další molekuly této látky. Rozhodli jsme se prozkoumat, zda tento fenomén může vzniknout i u námi studovaných vrstev. Navrhli jsme proto strukturované multivrstvy (viz Obr. 31) a nanесли je na testované substráty. Aby výsledky byly porovnatelné s ostatními povrchovými úpravami, byla zvolená celková tloušťka multivrstev vždy stejná, tedy přibližně 5 μm.

Časová náročnost nanášení těchto multivrstev byla samozřejmě mnohem vyšší. Multivrstva složená ze 2 vrstev parylenu C a 2 vrstev SiO_x byla vytvářena ve 4 po sobě následujících dnech. Multivrstva o 3 vrstvách parylenu C a 3 vrstvách SiO_x se připravovala 6 dní.

5.3 Srovnání standardního a nového přístupu

V předchozích kapitolách jsme probrali vlastnosti standardních konzervátorských i nově zkoumaných vrstev. Dle rešerše a provedených experimentů všechny splňují nároky na ně kladené. Nyní porovnejme výsledky těchto vrstev v jednotlivých testech. Nově zkoumané vrstvy by měly dosáhnout minimálně stejných výsledků jako standardně užívané vrstvy, aby byla zaručená ochrana artefaktů v případě použití nových vrstev na reálné předměty.

5.3.1 Korozní testy

Základní metodou charakterizace ochrany archeologických předmětů je pro konzervátory korozní zkouška. Jedná se o test zrychleného stárnutí vlivem několika činitelů, významně přispívajících ke vzniku koroze. Pro naši aplikaci byl vybrán cyklický korozní test se solnou mlhou. Sůl (konkrétně NaCl) zde funguje jako primární iniciátor koroze. K urychlení stárnutí testovaných vzorků rovněž přispívají změny teploty a vlhkosti prostředí. Tento typ testu patří k nejnáročnějším korozním testům vůbec.

Všechny vzorky podstupovaly korozní testy v komoře Ascot CC 450ip za stejných podmínek (viz Tabulka 20). Testovány byly všechny vrstvy jak samostatně, tak vzájemně kombinované.

Pro porovnání byl do testů přidán i referenční vzorek čistého, neupraveného ocelového plechu. Na Obr. 32 můžeme vidět, že vzorek velmi rychle zkorodoval. Už po jedné hodině byl vzorek značně zkorodovaný, po třech hodinách bylo korozi pokryto více než 96 % vzorku.

Dále byly testovány vrstvy současně využívané v archeologii. Tanátovaný vzorek vykazoval první známky bodové koroze po jedné hodině (Obr. 33). Identifikaci postupující koroze bránila barva tanátové vrstvy, která většinu začínající koroze skryla. Od 6 hodin jsou při detailním zkoumání fotografií patrné ostrůvky koroze. Větší zkorodovanou plochu je možno lépe pozorovat po 10 hodinách testu.

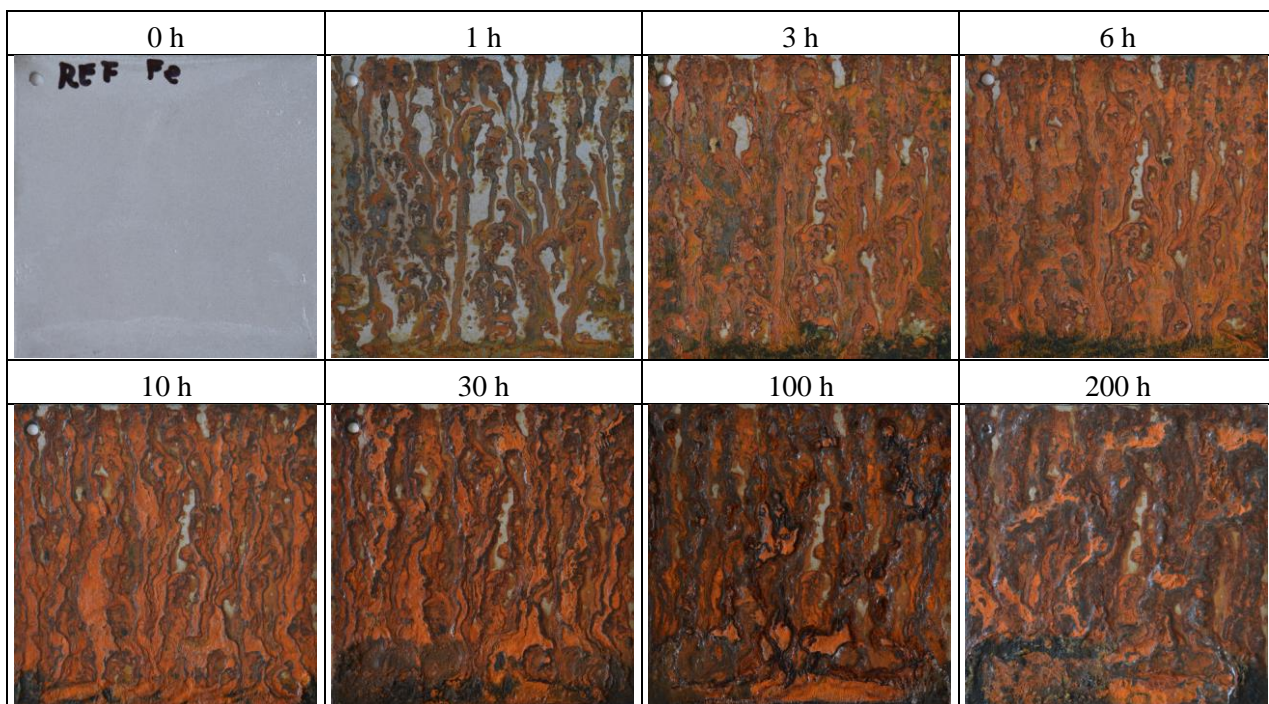
U Paraloidu B72 se bodová koroze objevila také po 1 hodině. Po 3 hodinách již vzorek korodoval přibližně v polovině plochy. Paraloid B72 byl na kovový substrát nanášen štětcem stejným postupem, jaký je využíván k ošetření archeologických nálezů v Technickém muzeu v Brně. Jak můžeme vidět na Obr. 34, nanášení štětcem není homogenní a každá polovina vzorku je ochráněna jinou měrou. Toto je další úskalí manuálního procesu konzervace archeologických nálezů. Pro správné ošetření předmětů je třeba důslednost a pečlivost, ne vždy jsou tyto podmínky dodrženy. Na lépe ošetřené části se koroze objevila až po 3 hodinách.

Samotný mikrokrytalický vosk měl o něco horší výsledky než Paraloid B72. Koroze se objevila již po první hodině testu (Obr. 35), ale její míra odpovídá 3 hodinám u Paraloidu B72.

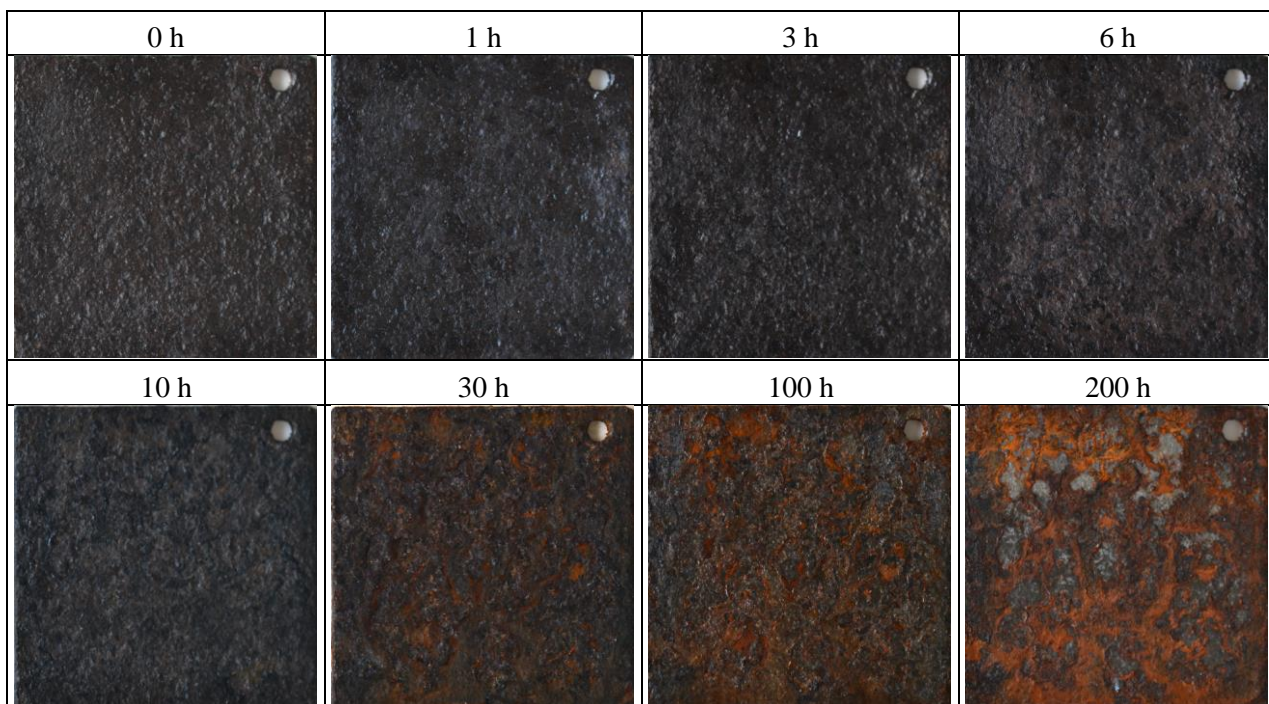
Kombinací Paraloidu B72 a mikrokrytalického vosku jsme dosáhli zlepšení antikorozních vlastností celkové povrchové úpravy. První známky koroze byly sice identifikovatelné po 1 hodině testu (Obr. 36), ale stav po 6 hodinách odpovídá vzorku se samotným Paraloidem po 3 hodinách.

Tabulka 20: Podmínky korozních zkoušek

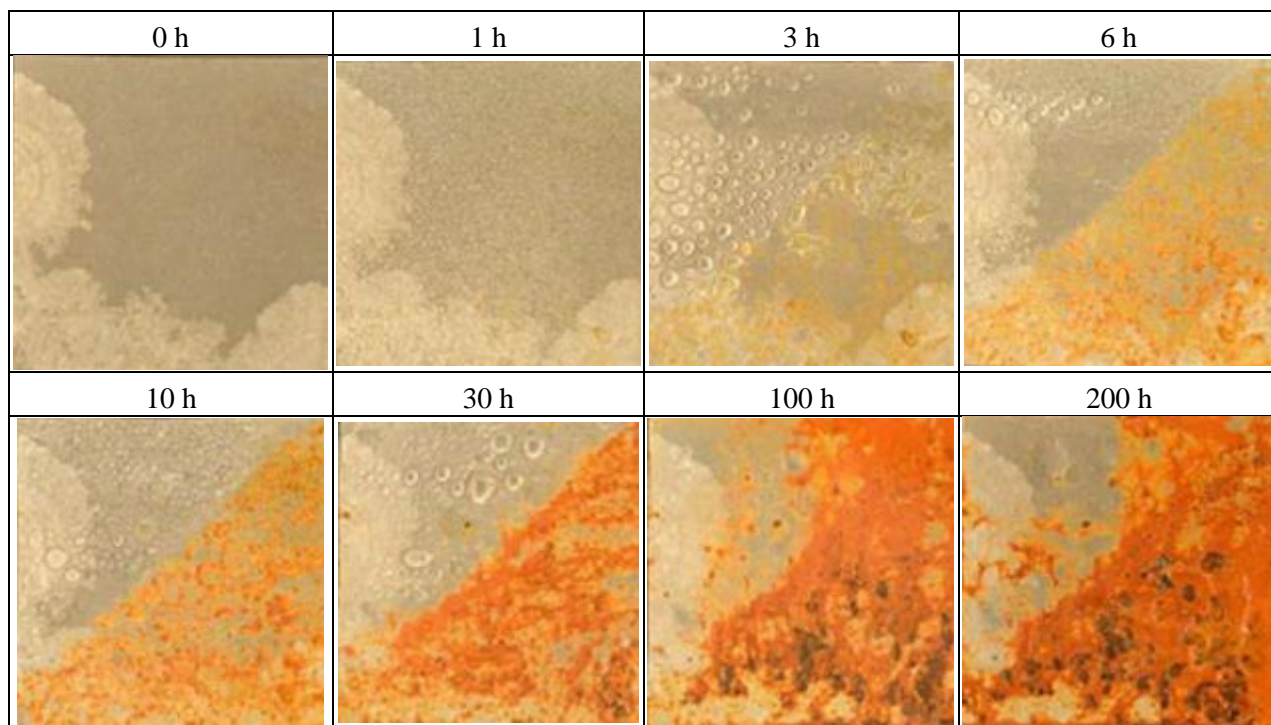
Doba trvání testů	3 měsíce, u některých vzorků až 10 měsíců
Teplota	35 °C
Vlhkost	100 %
Solná mlha	Rozprašovaný roztok NaCl o koncentraci 50 g·l ⁻¹
Typ substrátů	železný plech
Počet vzorků	4 od každého typu povrchové úpravy
Povrchové úpravy	tanátování Paraloid B72 Mikrokrytalický vosk Parylen C SiO _x



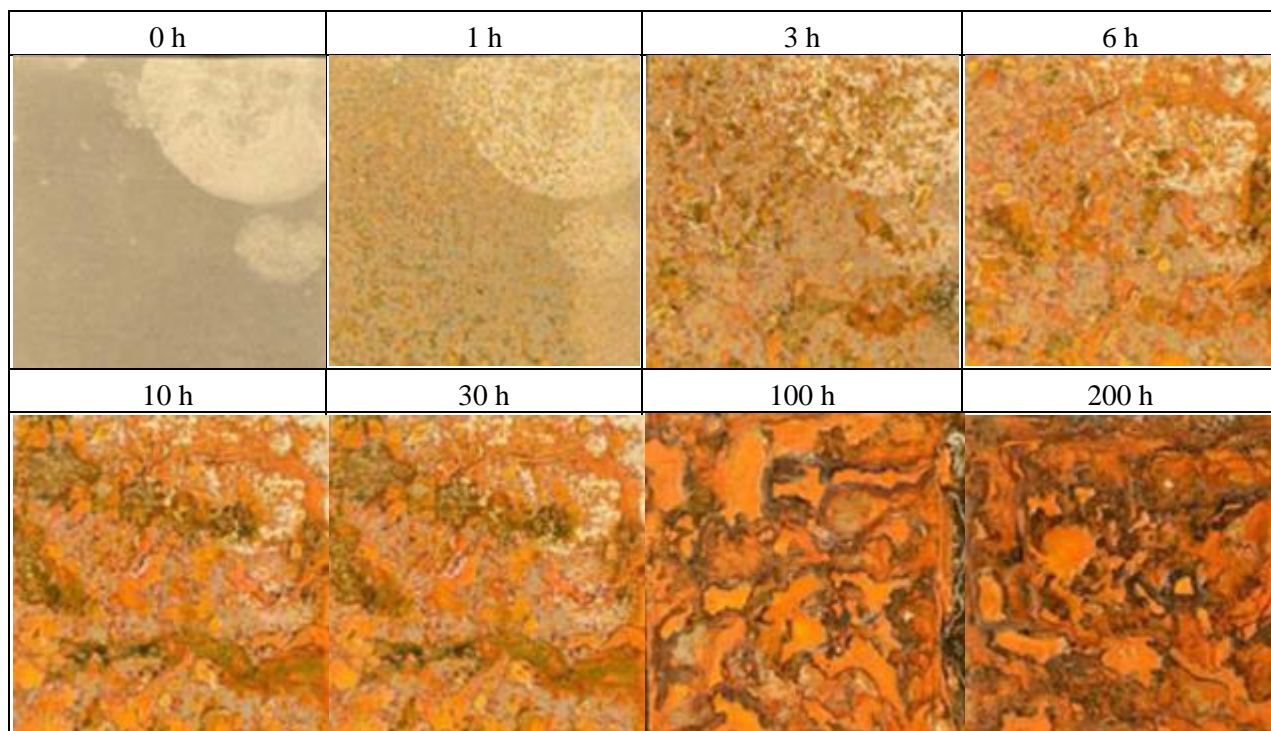
Obr. 32: Výsledky korozních testů - čistá ocel bez povrchové úpravy - referenční vzorek.



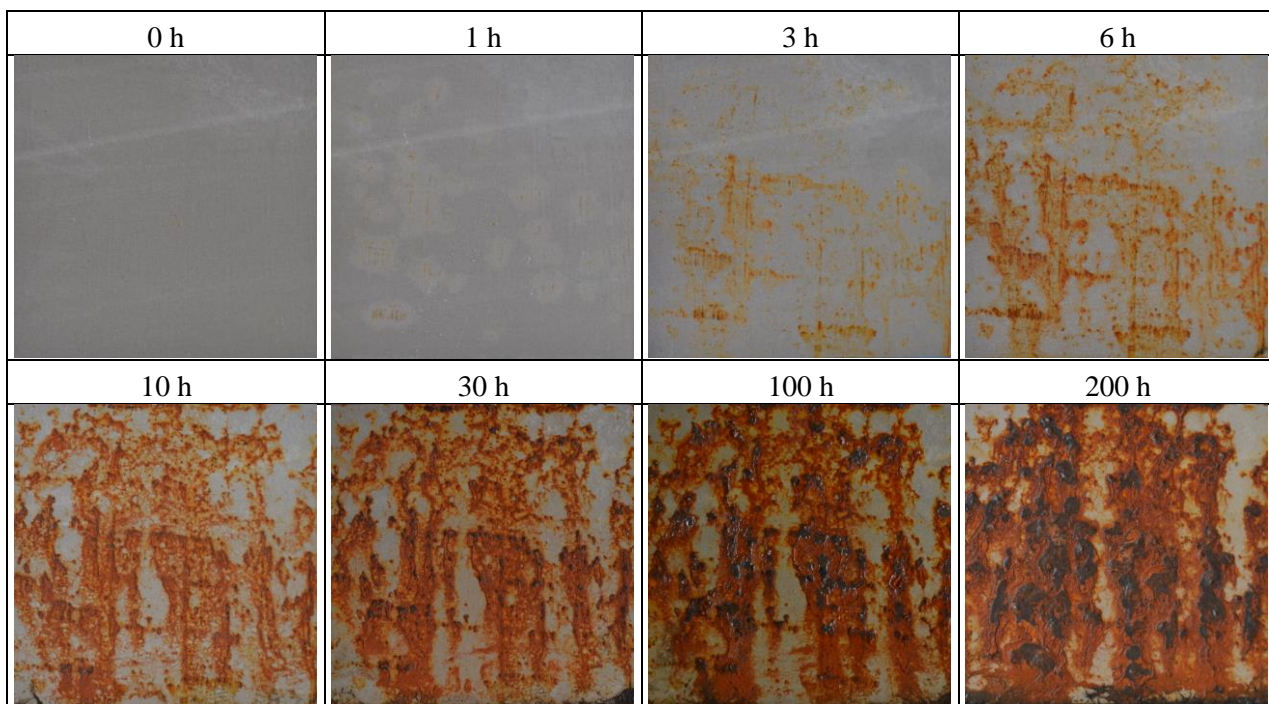
Obr. 33: Výsledky korozních testů - tanát



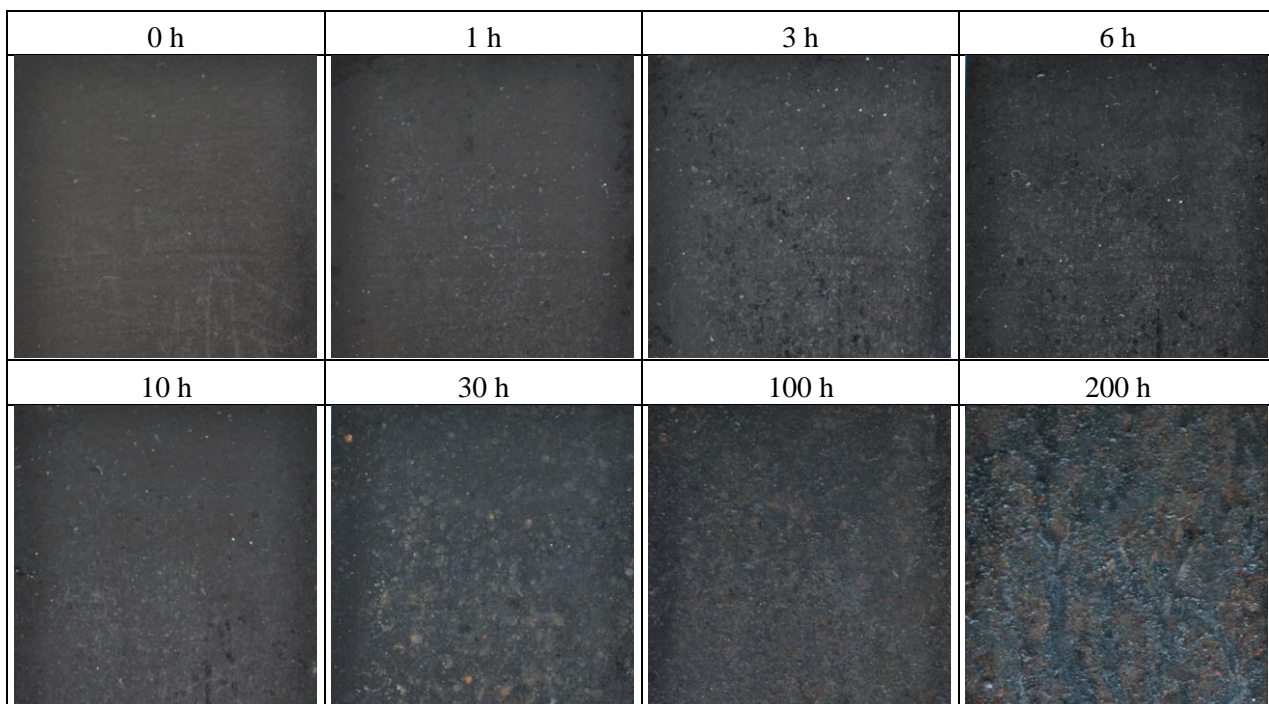
Obr. 34: Výsledky korozních testů - Paraloid B72



Obr. 35: Výsledky korozních testů - mikrokrystalický vosk



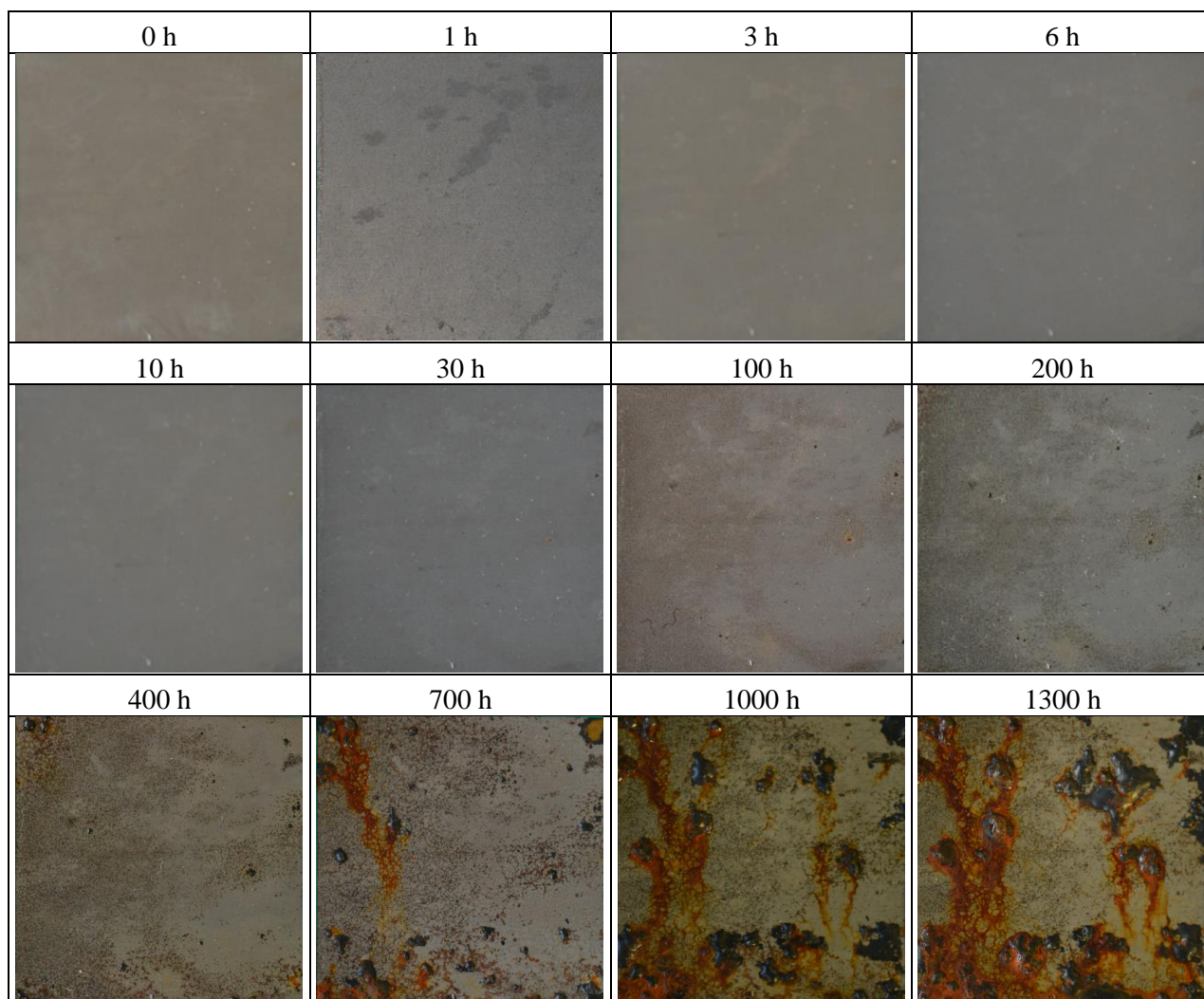
Obr. 36: Výsledky korozních testů - Paraloid B72 + mikrokrystalický vosk



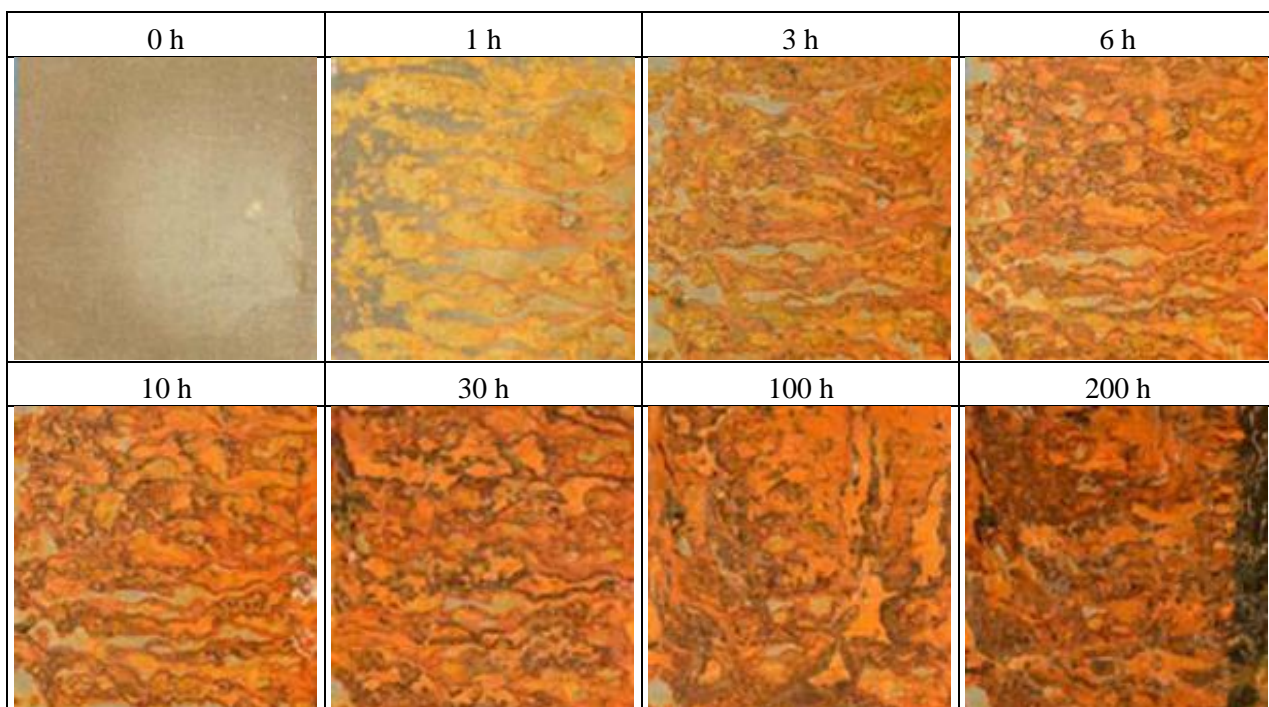
Obr. 37: Výsledky korozních testů - tanát + Paraloid B72 + mikrokrystalický vosk

Nově zkoumané vrstvy měly navzájem velmi odlišné výsledky. Vrstva parylenu C o tloušťce 5 μm odolávala korozi velmi dlouho (viz Obr. 38). Po 30 hodinách byla sice pozorována bodová koroze, ale ta se po dlouhou dobu testu nešířila dál. Pravděpodobně šlo o nerovnost nebo nečistotu na povrchu vzorku, která nebyla parylenovou vrstvou dostatečně překryta. Až po 200 h se začalo objevovat více ohnisek bodové koroze počínající korozi v celé ploše. Stav po 400 h odpovídá vzorku s tanátem, Paraloidem B72 a mikrokrystalickým voskem po 100 h.

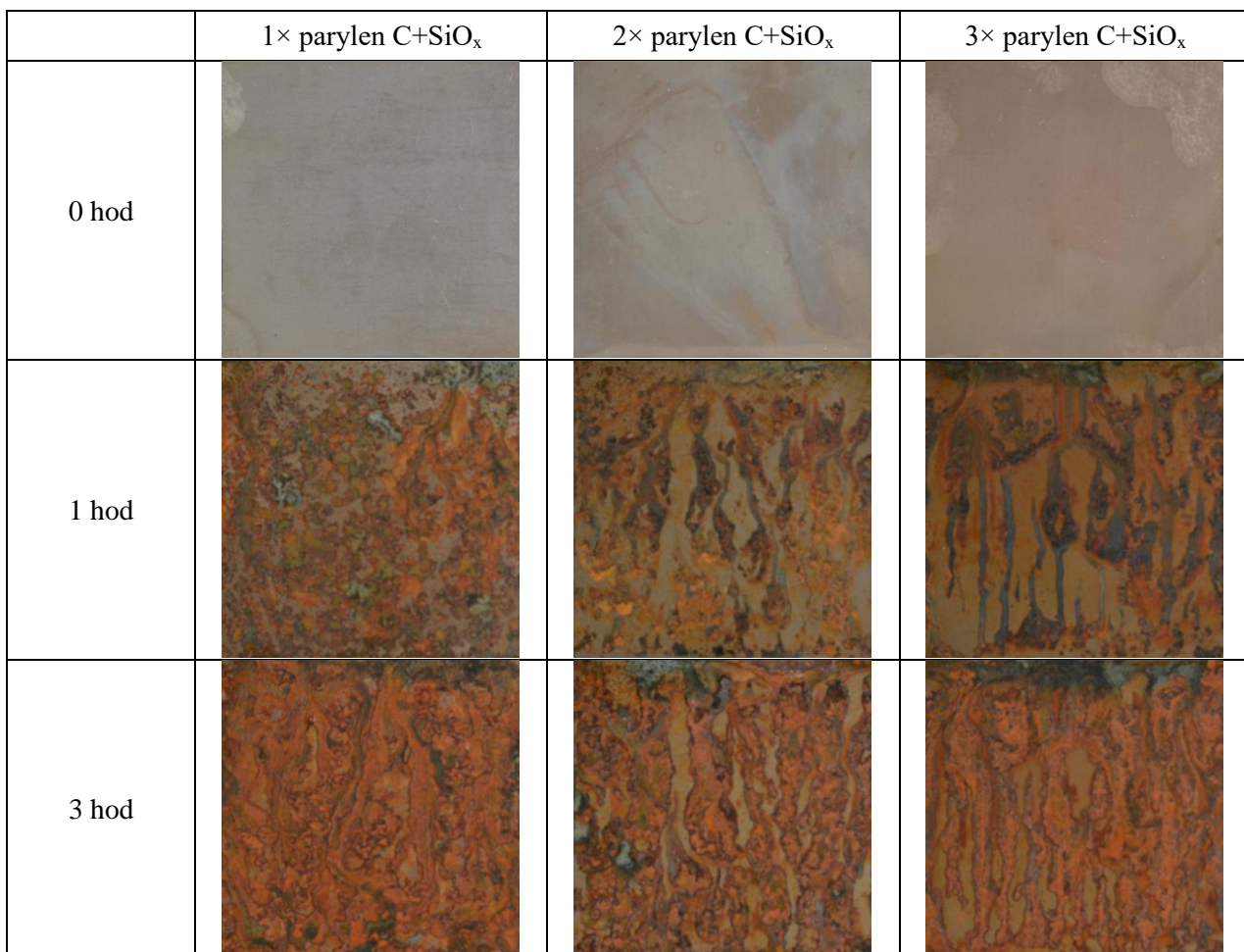
Naproti tomu druhá nově testovaná vrstva SiO_x o tloušťce 40 nm nebyla příliš úspěšná. Po 1 hodině bylo zkorodováno přibližně 80 % plochy vzorku (Obr. 39). Tento případ téměř odpovídá neošetřenému referenčnímu vzorku. Příčinou takových výsledků je pravděpodobně dobrá adheze vrstvy SiO_x k parylenu a rozdílná teplotní roztažnost vrstev SiO_x a železného substrátu. Během depozice dosahuje teplota 80-100 $^\circ\text{C}$. Když substrát chladne po depozici, rozdílná tepelná roztažnost způsobuje praskání vrstev SiO_x a s nimi i vrstev parylenu C. Vliv typu substrátu byl potvrzen dalšími testy, které na jiném typu substrátu prokázaly dobré bariérové vlastnosti sendvičových vrstev.



Obr. 38: Výsledky korozních testů - Parylen C 5 μm



Obr. 39: Výsledky korozních testů - vrstva SiO_x 40 nm



Obr. 40: Výsledky korozních testů multivrstev SiO_x a parylenu C

Tabulka 21: Multivrstvy parylenu C a SiO_x

1× parylen C+SiO _x			2× parylen C+SiO _x			3× parylen C+SiO _x		
struktura vrstvy	tloušťka vrstvy		struktura vrstvy	tloušťka vrstvy		struktura vrstvy	tloušťka vrstvy	
	zamýšlená	skutečná		zamýšlená	skutečná		zamýšlená	skutečná
SiO _x	0,040 μm	0,035 μm	SiO _x	0,040 μm	0,034 μm	SiO _x	0,040 μm	0,048 μm
<u>Parylen C</u>	<u>5 μm</u>	<u>0,955 μm</u>	Parylen C	2,5 μm	0,529 μm	Parylen C	1,7 μm	0,364 μm
Substrát			Substrát			Substrát		
			SiO _x	0,040 μm	0,043 μm	SiO _x	0,040 μm	0,030 μm
			Parylen C	2,5 μm	0,536 μm	Parylen C	1,7 μm	0,242 μm
			Substrát			Substrát		
						SiO _x	0,040 μm	0,035 μm
						Parylen C	1,7 μm	0,317 μm

U kombinace parylenu C s vrstvou SiO_x jsme očekávali zlepšení oproti samostatné parylenové vrstvě. Výsledek byl naprosto obrácený. Všechny vzorky zkorodovaly již během první hodiny, během 3 hodin pokryla koroze povrch vzorků kompletně (viz Obr. 40).

Kromě jednoduché kombinace nás zajímala i možnost sendvičové struktury povrchové úpravy substrátů, tzn. vrstvení tenkých vrstev na sebe. Základní předpoklad byl, že by látka pronikající multivrstvou (plyn, sůl, vlhkost) zaplnila póry v některé z prostředních vrstev a ucpáním pórů by se ještě více snížila rychlost difúze skrz multivrstvu na substrát. Otestovali jsme kombinace vrstev, které uvádí Tabulka 21.

Při tvorbě multivrstev se vždy začínalo depozicí vrstvy parylenu C. Účelem experimentu bylo porovnat multivrstvy o přibližně stejné výsledné tloušťce. Jak po depozicích ukázala následná měření tloušťky, výsledné multivrstvy byly tenčí, než bylo zamýšleno. S tím korespondují i výsledky korozních testů na Obr. 40. Všechny typy nových multivrstev korodovaly stejně jako neošetřený referenční vzorek, tudíž ani jeden typ neposkytoval jakoukoliv ochranu proti korozi. Vrstvy byly díky své malé tloušťce nekompaktní, s množstvím nezadeponovaných míst, která byla korozi okamžitě napadena. Experiment nebylo možné zopakovat s tlustšími vrstvami. Na depoziční aparatuře vznikla závažná závada, která vyřadila aparaturu z provozu.

Nejllepší antikorozi ochranu z výše uvedených vrstev tedy poskytuje parylen C o tloušťce alespoň 5 μm. Při menší tloušťce není možno zaručit kompaktnost vrstvy a tím i vyhovující bariérové vlastnosti.

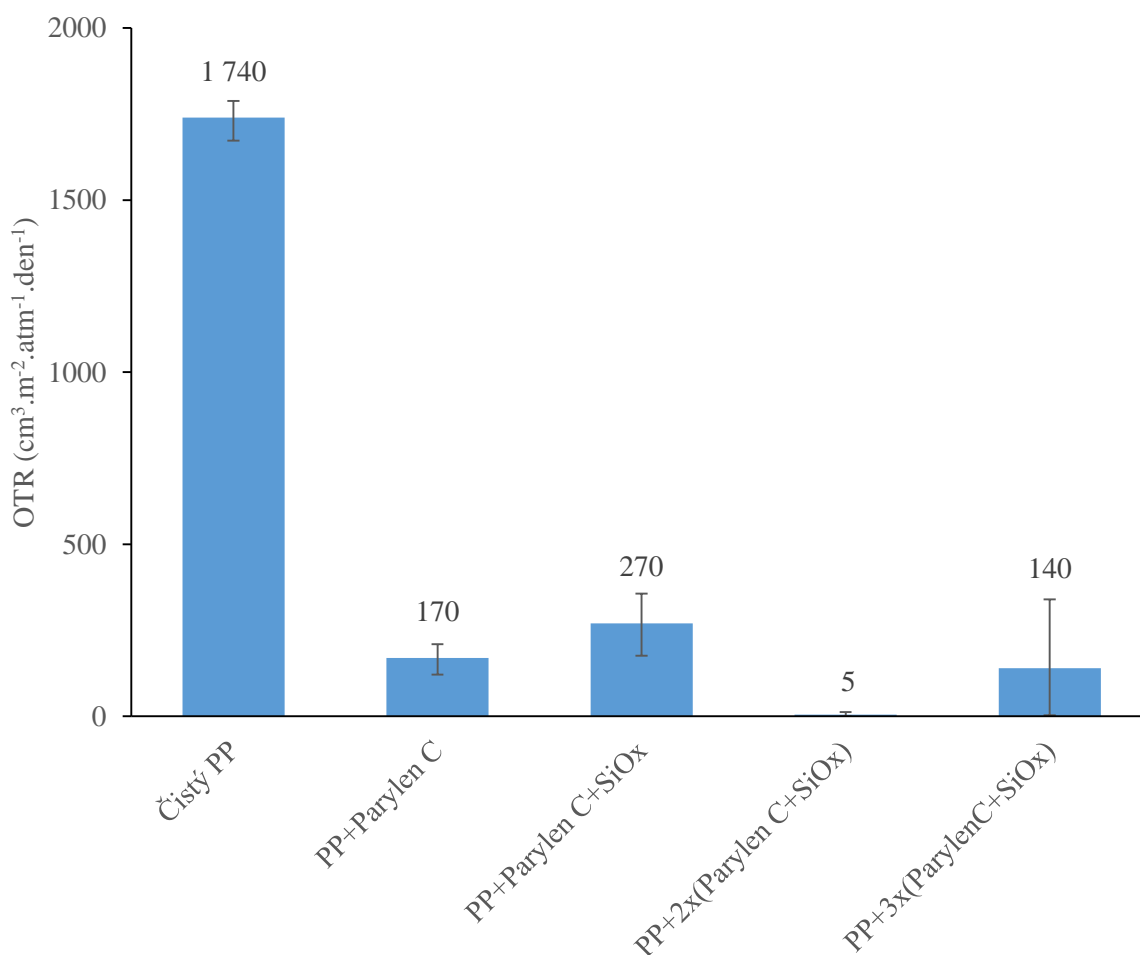
5.3.2 Rychlost prostupu kyslíku

Jinou metodou pro stanovení bariérových vlastností je měření propustnosti kyslíku. Metoda vypovídá o průniku plynných látek ochrannou vrstvou. Pro kovové substráty jsou kritickými plyny kyslík a vodní pára.

Všechny vrstvy byl měřeny na polypropylénovém substrátu (PP) za podmínek, které shrnuje Tabulka 5. Standardně užívané vrstvy nebylo možno změřit. Tanátová vrstva se na povrchu polypropylénu nevytvoří, protože potřebuje jako substrát železo. Paraloid B72 sice PP substrát potáhne tenkou vrstvou, ovšem v Paraloidu je obsažen i toluen, který rozpouští polypropylén. To změnilo povrchovou strukturu substrátu a může významně ovlivnit měření. Přesto jsme se pokusili vrstvu Paraloidu na PP nanést. Po zaschnutí se vzorek zdeformoval, tudíž nebylo možno OTR změřit. Mikrokrystalický vosk se nám nepodařilo kvůli nízké adhezi na PP nanést tak, aby vosk na

substrátu držel. Měření na jiných substrátech jsme vzali v úvahu, avšak nenalezli jsme žádný jiný vhodný substrát pro standardně užívané vrstvy. Měření tedy proběhla pouze pro nově zkoumané vrstvy.

Na Obr. 41 jsou zobrazeny výsledky těchto měření. Informace ohledně tloušťky vrstev doplňuje Tabulka 22. Samotný parylen C o tloušťce přibližně 5 μm vykazoval OTR v rozpětí 121-210 ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$). Obdobné rozpětí hodnot jsme pozorovali také u ostatních měřených vrstev. Rozptyl měření byl způsoben zejména kvalitou substrátu, která se liší i v rámci jednoho archu fólie a je daná technologií výroby polypropylénu. Nejlepší výsledky vykazovala multivrstva složená ze 2 vrstev parylenu C a 2 vrstev SiO_x . V porovnání s korozními testy dopadlo měření OTR u multivrstev velmi dobře. Důvodem je nejen to, že Parylen C má k polypropylenu dobrou adhezi, ale i fakt, že polypropylenová fólie má hladký povrch s póry přiměřené velikosti. Právě zateponování těchto pórů je mnohem jednodušší než zateponování prasklin a nerovností na kovovém substrátu. Výsledky samostatné vrstvy SiO_x zde nejsou uvedeny, protože měření byla prováděna na substrátu o jiné tloušťce a kvalitě. Pravděpodobná hodnota OTR pro SiO_x vrstvy na tomto substrátu by byla okolo $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$.



Obr. 41: Rychlost prostupu kyslíku multivrstev.

Tabulka 22: Výsledky měření prostupu kyslíku a tloušťky vrstev

	Tloušťka (μm)	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$)		
		průměr	maximum	minimum
Parylen C	4,956	172	210	121
1× (Parylen C+SiO _x)	0,990	265	357	176
2× (Parylen C+SiO _x)	1,142	5	12	0
3× (Parylen C+SiO _x)	1,036	144	340	3

5.3.3 Kolorimetrie

Dalším srovnávaným parametrem byla změna barvy předmětu po nanesení ochranných vrstev. Jednou ze základních konzervátorských podmínek je, že ochranná vrstva nesmí měnit optický vzhled předmětu. Změna optického vzhledu, tedy barvy, byla stanovována kolorimetricky pomocí přístroje Gretag McBeth Eye One. Jako substrát sloužila podložní sklička, na která byly nadeponovány jednotlivé vrstvy. Kolorimetr pak zaznamenal barvu vrstvy na substrátu pod definovaným osvětlením. Nastavení kolorimetru ukazuje Tabulka 23. Každá vrstva byla měřena několikrát a výsledky byly zprůměrovány. Z barvových souřadnic $L^* a^* b^*$ byla spočítána barevná odchylka od neošetřeného předmětu.

Tabulka 23: Podmínky kolorimetrických měření.

Spektrální rozsah	380-730 nm
Měřicí rozsah	0,2-300 cd/m^2
Osvětlení	D50
Úhel pozorovatele	2°
Osvit	DIN
Režim	absolutní
Kalibrace	bílý standard

Byly měřeny jak vrstvy nové, tak standardně využívané. Výsledky ukazuje Tabulka 24. Obě nové vrstvy měly hodnotu barevné odchylky menší než 1,5. To podle hodnotící tabulky (Tabulka 1) odpovídá změně slabé, postřehnutelné pouze za dobrého osvětlení při přímém porovnání ošetřeného a neošetřeného substrátu. Paraloid B72 s voskem mohou, avšak nemusí měnit původní barvu substrátu. Závisejí to zejména na typu substrátu a tloušťce vrstvy. Podle studií je barevná odchylka užitím Paraloidu B72 na mramoru přibližně 6,6⁷⁸. Na oceli jsme v kombinaci Paraloidu s mikrokrystallickým voskem dosáhli podobných hodnot (průměr 6,38). Jedná se již velmi dobře postřehnutelnou barevnou odchylku. Uvedené hodnoty hovoří proti použití Paraloidu B72 a mikrokrystallického vosku v konzervátorství, neboť nesplňují podmínku uvedenou na začátku této kapitoly. V případě železných substrátů je však i takováto odchylka zanedbatelná v porovnání

s vrstvou tanátu. Tanátováním povrch železného substrátu zčerná a celková odchylka dosahuje hodnot kolem 70. Překvapivě, nanesením Paraloidu B72 a mikrokrytalického vosku na tanát se barevná odchylka zmenší přibližně na 40. Dokud se tedy nevyřeší, jak odbourat značnou barevnou změnu při tanátování, nebudou se konzervátoři zaobírat barevnou odchylkou Paraloidu B72 a vosku. Nově studované vrstvy vykazují pouze slabou barevnou odchylku a splňují proto danou konzervátorskou podmínku pro změnu optického vzhledu ošetřovaného předmětu.

Tabulka 24: Výsledky kolorimetrických měření pro jednotlivé typy vrstev.

	vrstva			reference			ΔE
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	
parylen C	93,69	-0,59	0,63	94,92	-0,61	0,21	1,31
SiO _x	101,26	0,36	1,37	100,77	0,03	0,58	0,99
Tanát	24,15	-0,95	0,69	94,92	-0,61	0,21	70,78
Paraloid B72+Vosk	105,14	-0,15	5,21	100,77	0,03	0,58	6,38
Tanát+Paraloid B72+Vosk	55,73	-3,63	-5,62	94,92	-0,61	0,21	39,74

5.3.4 Časová náročnost konzervace

Posledním sledovaným faktorem, v dnešní době velmi zohledňovaným, byla časová náročnost konzervace a s ní související náklady na ošetření předmětů. Celková pracnost závisí zejména na počtu nanášených vrstev a na použité technologii.

Standardní vrstvy se nanášejí obvykle štětcem, stříkáním nebo ponorem. Na jednu tanátovou vrstvu je potřeba vyhradit alespoň 1 den kvůli vyžrávání, nejlépe však 3 dny. Každá akrylátová vrstva vyžrává 24 hodin. U vosku se rozpouštědlo odpařuje přibližně 15 minut. V nejjednodušším případě (1 vrstva tanátu, 1 vrstva akrylátu a 1 vrstva vosku) je časová náročnost ošetření 2-5 dní, podle doby vyžrávání tanátové vrstvy. Nejsložitější případ vyžaduje pro aplikaci všech vrstev (6× tanát, 2× akrylát, 2× vosk) 8-20 dní času, v závislosti na zvolené době vyžrávání tanátu.

Depozice parylenu C trvá včetně přípravy 24 hodin. Depozice SiO_x se dá provést přibližně během 2-3 hodin. Ochrana složená z 1 vrstvy parylenu C a 1 vrstvy SiO_x se tedy připravuje 2 dny. Multivrstva složená ze 2 vrstev parylenu C a 2 vrstev SiO_x byla vytvářena ve 4 po sobě následujících dnech. Multivrstva o 3 vrstvách parylenu C a 3 vrstvách SiO_x se připravovala 6 dní.

Nově zkoumané způsoby nanášení ochranných vrstev jsou tedy časově méně náročné než standardní konzervátorské postupy. Úspora nákladů je ještě vyšší při povlakování většího množství předmětů najednou během jediné depozice, při stejné době trvání a nárocích na lidské zdroje jako u povlakování jednoho předmětu.

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium bariérových vlastností vrstev na bázi parylenu a organokřemičitanových sloučenin a možnosti jejich uplatnění při konzervování železných archeologických nálezů. Výsledky byly porovnávány jak s teoretickým modelem, tak s vrstvami aktuálně využívanými v konzervátorství. Teoretický model předpokládal difúzi řízené pronikání látek skrze tenkou vrstvu.

Pro značnou rozdílnost testů bylo nutno pracovat s různými substráty, aby mohly být deponované vrstvy dobře charakterizovány. Jako substráty byla použita mikroskopická skla, křemík, polypropylénová fólie a železný plech. Železný plech byl vyroben z nelegované oceli válcované za studena, neboť ta se dle vyjádření archeologů nejvíce materiálově podobá skutečným železným historickým předmětům.

Vrstvy byly připravovány na dvou experimentálních aparaturách. Obě aparatury byly sestrojeny na Fakultě chemické VUT v Brně a obě jsme před započítím experimentů konstrukčně upravovali a ladili pro bezproblémový průběh depozic. Parylenové vrstvy se deponovaly metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Produktem byly vrstvy parylenu C. Organokřemičitanové vrstvy byly nanášeny pomocí plazmatem iniciované chemické depozice z plynné fáze (PECVD). Aparatura pro PECVD využívá kapacitně vázané radiofrekvenčně buzené plazma. Jako prekurzor sloužil hexamethyldisiloxan. Výsledné vrstvy pro svou podobnost s oxidem křemičitým získaly označení SiO_x .

Parylenové vrstvy vykazovaly výbornou kompaktnost a odolnost vůči korozi. Tato odolnost výrazně závisí na tloušťce vrstvy. První známky koroze byly pozorovány po 3 hodinách korozního testu u vrstev o tloušťce 0,5-0,7 μm a po 24 hodinách u vrstev o tloušťce 5 μm . Jednalo se o korozi bodového charakteru, která se začala u pětimikrometrové vrstvy šířit rychleji až po 200 hodinách v solné mlze.

Měření prostupu kyslíku (OTR) skrze tenkou vrstvu potvrdila výsledky korozních testů. Tenčí vrstvy vykazovaly OTR v rozmezí 400-500 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$, zatímco pětimikrometrová vrstva měla OTR v průměru přibližně 170 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Z naměřených dat byl spočítán difúzní tok a difúzní koeficient pro dané vrstvy. Lineární závislost difúzního koeficientu na tloušťce nebyla potvrzena.

Organokřemičitanové vrstvy byly deponovány v plazmatu směsi hexamethyldisiloxanu a kyslíku. Byly měněny různé parametry depozičního procesu za účelem optimalizace depozice pro produkci vrstev s nejlepšími bariérovými vlastnostmi. Několik sérií měření ukázalo, že nejlepší bariérové vlastnosti má vrstva SiO_x o tloušťce 40-45 nm deponovaná ze směsi kyslíku a HMDSO v poměru 23:2 při výkonu 50 W. Tento typ organokřemičitanové vrstvy byl pak používán v dalších testech.

V korozních zkouškách se na vzorcích koroze objevila už po 1. hodině v solné mlze. Vlivem rozdílné tepelné roztažnosti vrstvy a železného substrátu vrstva SiO_x popraskala a neplnila tak svou funkci.

Měření prostupu kyslíku vrstvou, prováděné s polypropylénovým substrátem, však ukázalo odlišné výsledky. Nejlepší bariérová vrstva, která v solné mlze neobstála ani hodinu, měla OTR 85 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Měření však probíhala na substrátu odlišné tloušťky. Na substrátu, který byl použit pro parylenové vrstvy, by hodnota OTR byla přibližně 300 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Opět byly stanoveny hodnoty difúzního toku a difúzního koeficientu pro jednotlivé vrstvy. Byla pozorována

kvadratická závislost difúzního koeficientu na obsahu kyslíku v reakční směsi pro obsah 82-96 % kyslíku.

Výše popsané vrstvy byly srovnány s tradičně užívanými vrstvami při konzervaci archeologických nálezů – tanátovou vrstvou, Paraloidem B72 a mikrokrytalickým voskem. Byl kladen důraz na následující kritéria stanovená konzervátory:

Ochranná vrstva musí zabránit napadení předmětu korozí. Měla by být průhledná, chemicky stabilní a odstranitelná jednoduchým technologickým postupem. Zároveň nesmí dojít k poškození ošetřovaného předmětu, a to ani při případném odstraňování vrstvy. K poškození se řadí také např. metalografické změny, které u železa probíhají při teplotách nad 150 °C.

Všechny srovnávané vrstvy splňovaly teplotní podmínku i při procesu jejich nanášení.

Antikorozi ochrana současných vrstev je výrazně nižší než ochrana, jakou poskytuje parylen C. Samostatné SiO_x vrstvy díky pnutí ve vrstvě popraskaly a neposkytovaly ochranu prakticky žádnou. Byly zkoumány i kombinace vrstev parylenu C a SiO_x. Nadeponované vrstvy však byly příliš tenké (tenčí než bylo zamýšleno) a vlivem pnutí ve vrstvě SiO_x, způsobeného rozdílnou tepelnou roztažností železného substrátu a vrstev SiO_x, popraskaly multivrstvy tak, že nebyly schopny chránit substrát před korozí.

Měření prostupu kyslíku bylo prováděno pouze pro vrstvy parylenu C a SiO_x a jejich kombinace. Důvodem byla nekompatibilita tradičních konzervátorských vrstev s polypropylénovým substrátem, jiný vhodný substrát se najít nepodařilo. Z měřených vrstev měla nejlepší výsledky multivrstva Parylen C – SiO_x – Parylen C – SiO_x. OTR této vrstvy bylo průměrně 5 cm³·m⁻²·atm⁻¹·den⁻¹.

Průhlednost vrstev byla stanovována kolorimetricky. Barevná odchylka tanátové vrstvy byla extrémně vysoká (cca 70 pro samotnou vrstvu, 40 v kombinaci s jinými vrstvami). Přesto je tato povrchová úprava s oblibou využívána pro své stabilizační vlastnosti. Paraloid B72 v kombinaci s voskem měly celkovou odchylku přibližně 6, což značí stále jasně rozpoznatelnou změnu vzhledu. Parylen C a SiO_x vrstvy vykazovaly barevnou odchylku do 1,5, která je postřehnutelná jen při přímém porovnání s původní barvou.

Časová náročnost je mnohem nižší u nově zkoumaných vrstev. Standardní konzervátorské postupy vyžadují 2-20 dní v závislosti na počtu nanesených vrstev a zvolené době vyzrávání. Multivrstvy parylenu C a SiO_x lze nanést během 2-6 dní (v závislosti na počtu nanášených vrstev). Parylen C a SiO_x lze deponovat na několik předmětů najednou, což dále snižuje náklady na ošetření.

Parylen C dle testovaných konzervátorských kritérií obstál. Diskutovaným tématem je ještě jeho stabilita a odstranitelnost. Chemická stabilita parylenu byla prokázána řadou studií. Konzervátoři se obávají pouze možné degradace parylenu při dlouhodobé expozici UV záření. Právě UV záření by mohlo naopak pomáhat při odstraňování parylenu. Jiným přístupem by byla depozice rozpustné mezivrstvy mezi substrát a parylen.

Samostatné vrstvy SiO_x nejsou pro konzervování železných archeologických nálezů vhodné. Přesto vykazují dobré bariérové vlastnosti s jinými substráty. Kombinace s paralenem by byla možná pravděpodobně při vyšší tloušťce parylenových vrstev, ověření vlastností silnějších multivrstev však vyžaduje další zkoumání.

Uvedené výsledky dizertační práce sloužily jako podklady pro vypracování metodiky pro konzervaci archeologických nálezů novými metodami. Staly se součástí více než 20 publikací a byly prezentovány na 15 mezinárodních konferencích. Získané poznatky je možno využít při dalším výzkumu bariérových vrstev a při jejich aplikaci pro ochranu nejen kovových substrátů.

7 LITERATURA

- ¹ TERESA RAIMONDI, Manuela a Riccardo PIETRABISSA. The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating. *Biomaterials*. 2000, **21** (9), 907-913. DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00246-X. ISSN 01429612.
- ² HOFFMAN, R. W. Stress distributions and thin film mechanical properties. *Surface and Interface Analysis*. 1981, **3** (1), 62-66. DOI: 10.1002/sia.740030113. ISSN 0142-2421.
- ³ JANG, Daehwan, Dongjo KIM, Byoungyoon LEE, Sungsoo KIM, Minsoo KANG, Dongki MIN a JooHo MOON. Nanosized Glass Frit as an Adhesion Promoter for Ink-Jet Printed Conductive Patterns on Glass Substrates Annealed at High Temperatures. *Advanced Functional Materials*. 2008, **18** (19), 2862-2868. DOI: 10.1002/adfm.200800238. ISSN 1616301x.
- ⁴ HEGEMANN, Dirk, Herwig BRUNNER a Christian OEHR. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, **208** (1), 281-286. DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X. ISSN 0168583x.
- ⁵ MATTOX, D. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998, xxvii, 917 p. ISBN 08-155-1422-0.
- ⁶ Advanced Master Quality Tape. *Panasonic* [online]. 2007 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: ftp://ftp.panasonic.com/pub/panasonic/drivers/PBTS/brochures/B_DVAMQTApe.pdf
- ⁷ PVD centrum Brno: Povlakování. *HVM Plasma* [online]. 2017 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.hvm.cz/?id=cz050002>
- ⁸ Molecular Beam Epitaxy. In: PLOOG, Klaus. *27th International Conference on the Physics of Semiconductors* [online]. 2004 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.aps.org/units/fiap/meetings/presentations/upload/ploog.pdf>
- ⁹ EKRT, Ondřej. Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory. *Fakulta chemického inženýrství VŠCHT v Praze* [online]. 2010 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/05_TechnologieCVD_+PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf?redirected
- ¹⁰ BIRNIE, Dunbar P. Molecular Beam Epitaxy and Applications in Solar Cell Fabrication. In: *Solar Cell Design and Processing* [online]. 2012 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.rci.rutgers.edu/~dbirnie/solarclass/MBEgrowth.pdf>
- ¹¹ Ion plating. *TMP Company* [online]. 2001 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.tmpco.com/ionplating.html>
- ¹² PIERSON, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications*. 2nd ed. Norwich: Noyes Publications, 1999, xxiv., 482 s. ISBN 08-155-1432-8.
- ¹³ TEOS / Ozone Thermal CVD. *Eigmatic Consulting*. [online]. 2016 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: http://www.enigmatic-consulting.com/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/films/TEOS_O3_thermal.html

-
- ¹⁴ SESHAN, Krishna. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. Norwich, N. Y.: Noyes Publications, 2002, xxviii, 629 p. ISBN 08-155-1442-5.
- ¹⁵ BONDI, S. N., W. J. LACKEY, R. W. JOHNSON, X. WANG a Z. L. WANG. Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization. *Carbon*. 2006, **44** (8), s. 1393-1403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.023>.
- ¹⁶ WILLIAMS, Kirk L. *Laser-assisted CVD fabrication and characterization of carbon and tungsten microhelices for microthrusters*. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2006. ISBN 91-554-6480-7. Dizertační práce. Uppsala Universitet.
- ¹⁷ YTC A's Anti-reflection coating technology. *YTC America* [online]. 2008 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: http://www.ytca.com/spin_coating
- ¹⁸ Thermal Spray Coatings. *Thermal Spray Technologies* [online]. 2017 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.tstcoatings.com/industries-1>
- ¹⁹ ARNAU, Antonio. *Piezoelectric transducers and applications*. 2nd ed. New York: Springer, 2008, s. 42-59. ISBN 978-3-540-77507-2.
- ²⁰ SHARP, S., S. BURGESS, C. HODSON a Q. FANG. Thin Film Properties Measurement using SEM-based Energy Dispersive Spectroscopy for Nanoscience Studies. *Microscopy and Microanalysis*. 2008, vol. 14, č. 2, s. 336-337. DOI: 10.1017/S1431927608084596. Dostupné z: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1431927608084596
- ²¹ DSC Testing of Polymers and Plastics. *Intertek Group plc*. [online]. 2017 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <http://www.intertek.com/polymers/testing/dsc/>
- ²² Thermogravimetric Analysis. *PerkinElmer, Inc.* [online]. 2010 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf
- ²³ EHRENSTEIN, Gottfried W. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Hanser, 2004, s. 172-182. ISBN 3-446-22673-7.
- ²⁴ ASTM D 257. *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2007.
- ²⁵ ASTM D 149. *Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
- ²⁶ ČSN EN ISO 11664-5. *Kolorimetrie - Část 5: Kolorimetrický prostor CIE 1976 L*u*v* a rovnoměrný diagram chromatičnosti u', v'*. Praha: ÚNMZ, 2011.
- ²⁷ FRANKHUIZEN, Nico. *TQC. Corrosion Testing Handbook*. Surbiton, 2007.
- ²⁸ ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- ²⁹ ČSN ISO 10062. *Korozní zkoušky v umělé atmosféře při velmi nízkých koncentracích znečišťujících plynů*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- ³⁰ ČSN EN ISO 16151. *Koroze kovů a slitin - Urychlené korozní zkoušky s expozicí v podmínkách okyselené solné mlhy, osychání a ovlhčení*. Praha: ÚNMZ, 2009.

-
- ³¹ GU, Jiajian G. Concept of Barrier Properties of Packaging Materials: Its Impact in Food Packaging. *MOCON, Inc.* 2007, č. 1, s. 1-13.
- ³² ISO 13655:2009. *Graphic technology — Spectral measurement and colorimetric computation for graphic arts images*. 2nd ed. Geneva: International Organization for Standardization, 2009.
- ³³ Color Space Color Model. *ColorCodeHex* [online]. 2014 [cit. 2017-06-23]. Dostupné z: <https://www.colorcodehex.com/color-model.html>
- ³⁴ SZWARC, M. Some remarks on the CH₂[graphic omitted]CH₂ molecule. *Discussions of the Faraday Society*. 1947, (2): 46-49. DOI: 10.1039/df9470200046. ISSN 0366-9033. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=df9470200046>
- ³⁵ GORHAM, William F. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-pylylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1966, **4** (12): 3027-3039. DOI: 10.1002/pol.1966.150041209. ISSN 0449296x.
- ³⁶ ZHENG, Yang, Xuming SUN, Zhongliang LI, Xiuhan LI, Haixia (, N.A. ALICE) a N.A. ZHANG. Integrated flexible parylene-based inductor with magnetic core for wireless power transmission system. *International Journal of Nanotechnology*. 2014, **11** (5-8): 704-. DOI: 10.1504/IJNT.2014.060593. ISSN 1475-7435.
- ³⁷ NOORDEGRAAF, J. a H. HULL. C-shield parylene allows major weight saving for EM shielding of microelectronics. In: *Proceedings. The First IEEE International Symposium on Polymeric Electronics Packaging, PEP '97 (Cat. No.97TH8268)*. Norrkoping: IEEE, 1997, s. 189-196. DOI: 10.1109/PEP.1997.656489. ISBN 0-7803-3865-0.
- ³⁸ ZHOU, Lin, Zhongchun TONG, Guofeng WU, Zhihong FENG, Shizhu BAI, Yan DONG, Longxing NI a Yimin ZHAO. Parylene coating hinders *Candida albicans* adhesion to silicone elastomers and denture bases resin. *Archives of Oral Biology*. 2010, **55** (6): 401-409. DOI: 10.1016/j.archoralbio.2010.03.013. ISSN 00039969.
- ³⁹ CHEN, Po-Jui, Chi-Yuan SHIH a Yu-Chong TAI. Design, fabrication and characterization of monolithic embedded parylene microchannels in silicon substrate. *Lab on a Chip*. 2006, **6** (6): 803-810. DOI: 10.1039/b600224b. ISSN 1473-0197.
- ⁴⁰ MOORE, J. A., Chi-I LANG, T.-M. LU a G.-R. YANG. Vapor-Depositible Polymers with Low Dielectric Constants. *Microelectronics Technology*. 1995, č. 614, s. 449-470. DOI: 10.1021/bk-1995-0614.ch030. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1995-0614.ch030>
- ⁴¹ EGERT, Daniel, Rebecca L. PETERSON a Khalil NAJAFI. Parylene microprobes with engineered stiffness and shape for improved insertion. *16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. 2011, M3P.046, s. 198-201. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/transducers.2011.5969352>.
- ⁴² HOLSCHNEIDER, Daniel P., Jean-Michel I. MAAREK, Canan BAŞAR-EROĞLU a Erol BAŞAR. Mapping brain function in freely moving subjects. *Neuroscience*. 2004, **28** (5), s. 229-241. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-59893-7_17.
- ⁴³ FORTIN, Jeffrey B. a Toh-Ming LU. *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, xvi, 102 p. ISBN 14-020-7688-6.

-
- ⁴⁴ SCS Automotive coatings. SPECIALTY COATING SYSTEMS. *SCS Parylene Coatings* [online]. 2010 [cit. 2017-06-18].
Dostupné z: https://scscoatings.com/docs/brochures/auto_coatings.pdf
- ⁴⁵ JEON, Byung-Jin, Moo-Hwan KIM a Jae-Chul PYUN. Parylene-A coated microplate for covalent immobilization of proteins and peptides. *Journal of Immunological Methods*. 2010, **353** (1-2), s. 44-48. DOI: 10.1016/j.jim.2009.11.015.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022175909003512>
- ⁴⁶ FLUECKIGER, Jonas, Vahid BAZARGAN, Boris STOEBER a Karen C. CHEUNG. Characterization of postfabricated parylene C coatings inside PDMS microdevices. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, **160** (1), s. 864-874. DOI: 10.1016/j.snb.2011.08.073. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511007969>
- ⁴⁷ BAVIER, J., J. CUMINGS a D.R. HINES. Transfer printing of patterned metal films using parylene C coated surfaces. *Microelectronic Engineering*. 2013, (104): 18-21. DOI: 10.1016/j.mee.2012.10.020. ISSN 01679317.
- ⁴⁸ GOŁDA, M., M. BRZYCHCZY-WŁOCH, M. FARYNA, K. ENGVALL a A. KOTARBA. Oxygen plasma functionalization of parylene C coating for implants surface: Nanotopography and active sites for drug anchoring. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, **33** (7), 4221-4227. DOI: 10.1016/j.msec.2013.06.014. ISSN 09284931.
- ⁴⁹ SCS Parylene properties. SPECIALTY COATING SYSTEMS. *SCS Parylene Coatings* [online]. 2011 [cit. 2017-06-18].
Dostupné z: http://scscoatings.com/docs/brochures/parylene_properties.pdf
- ⁵⁰ Parylene Properties Chart for Parylene N, C, D. *Para Tech Coating* [online]. Aliso Viejo: Para Tech Coating, 2014 [cit. 2017-06-11]. Dostupné z: http://www.parylene.com/pdfs/PTC-Parylene_Properties_Chart.pdf
- ⁵¹ Parylene Conformal Coating Specifications & Properties. In: *Specialty Coating Systems* [online]. 2005 [cit. 2017-06-18]. Dostupné z: <https://www.nbtc.cornell.edu/sites/default/files/Parylene%20Information%20Sheets.pdf>
- ⁵² ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin - Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- ⁵³ BAYOL, E., K. KAYAKIRILMAZ a M. ERBIL. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, **104** (1), 74-82. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.073. ISSN 02540584.
- ⁵⁴ WEIS, Johann. a Norbert. AUNER. *Organosilicon chemistry V: from molecules to materials*. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 978-352-7306-701.
- ⁵⁵ CHEN, Sheng-Wen, Yu-Sheng WANG, Shao-Yu HU, Wen-Hsi LEE, Chieh-Cheng CHI a Ying-Lang WANG. A Study of Trimethylsilane (3MS) and Tetramethylsilane (4MS) Based α -SiCN: H/ α -SiCO. *Materials*. 2012, **5** (12), 377-384. DOI: 10.3390/ma5030377. ISSN 1996-1944.
- ⁵⁶ HASHMI, S., G. F. BATALHA, C. J. VAN TYNE a B. S. YILBAS. *Comprehensive Materials Processing*. 1. Oxford: Elsevier, 2014, 5634 s. ISBN 978-0-08-096532-1.

-
- ⁵⁷ ČECH, V., A. KNOB, H.-A. HOSEIN, A. BÁBIK, P. LEPCIO, F. ONDREAS a L.T. DRŽAL. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014, **58** (1), 84-89. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.12.003. ISSN 1359835x.
- ⁵⁸ NAKAYA, Masaki, Akira UEDONO a Atsushi HOTTA. Recent Progress in Gas Barrier Thin Film Coatings on PET Bottles in Food and Beverage Applications. *Coatings*. 2015, **5** (4), 987-1001. DOI: 10.3390/coatings5040987. ISSN 2079-6412.
- ⁵⁹ PŘIKRYL, R., OBŠEL, V., REK, A., SEDLÁČEK, O., PROCHÁZKA, M. Resistance of nanostructured films to permeation by industrial pollutants. *Chemical Papers*. 2012, **66** (10). DOI: 10.2478/s11696-012-0217-4. ISSN 1336-9075.
- ⁶⁰ JAMA, C., A. QUÉDÉ, P. GOUDMAND, et al. Fire Retardancy and Thermal Stability of Materials Coated by Organosilicon Thin Films Using a Cold Remote Plasma Process. *ACS Symposium Series*. 2001, **1** (797), 200-213. DOI: 10.1021/bk-2001-0797.ch016.
- ⁶¹ MOINEAU, Johanne, Michel GRANIER a Gerard F. LANNEAU. Organized Self-Assembled Monolayers from Organosilanes Containing Rigid π -Conjugated Aromatic Segments. *Langmuir*. 2004, **20** (8), 3202-3207. DOI: 10.1021/la030334c. ISSN 0743-7463.
- ⁶² BÖKE, F., GINER, I., KELLER, A., GRUNDMEIER, G., FISCHER, H. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD) yields better Hydrolytical Stability of Biocompatible SiO_x Thin Films on Implant Alumina Ceramics compared to Rapid Thermal Evaporation Physical Vapor Deposition (PVD). *ACS Applied Materials*. 2016, **8** (28), 17805-17816. DOI: 10.1021/acsami.6b04421. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b04421>
- ⁶³ GLASS, Nick R., Ricky TJEUNG, Peggy CHAN, Leslie Y. YEO a James R. FRIEND. Organosilane deposition for microfluidic applications. *Biomicrofluidics*. 2011, **5** (3), 036501-7. DOI: 10.1063/1.3625605. ISSN 1932-1058. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3625605>
- ⁶⁴ ELIEZER, Yaffa. a Shalom. ELIEZER. *The fourth state of matter: an introduction to plasma science*. 2nd ed. Philadelphia: IOP, 2001. ISBN 07-503-0740-4.
- ⁶⁵ INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. 1. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co., 1996. ISBN 15-667-6337-1.
- ⁶⁶ PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeology. In *Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*. Belgrade: 2014. p. 218-221. ISBN: 978-86-7762-600-6.
- ⁶⁷ TANNIC ACID. *National Center for Biotechnology Information: PubChem Compound Database* [online]. Bethesda: National Center for Biotechnology Information, 2007 [cit. 2017-06-23]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16129778>
- ⁶⁸ POKORNÝ, Petr a Jan STOULIL. *Tanátování a stabilizace korozních produktů železa*. In: *TriboTechnika* [online]. Žilina: TechPark, 2013 [cit. 2017-06-09]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22013/tanatovani-a-stabilizace-koroznich-produktu-zeleza.html>
- ⁶⁹ BENEŠOVÁ, Jaroslava. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. 1. Brno: Technické muzeum v Brně - Metodické centrum konzervace, 2011. ISBN 978-808-6413-709.

-
- ⁷⁰ *Paraloid B72 - technický list* [online]. Dřevčice: IMESTA, 2013, 1 s. [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: <http://www.imesta.com/dokumenty/Paraloid-b72.pdf>
- ⁷¹ Paraloid B-72. *The Conservation and Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO)* [online]. Boston: Museum of Fine Arts, 2016 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: http://cameo.mfa.org/wiki/Paraloid_B-72
- ⁷² EKOLINE S.R.O. *Revax 30 - bezpečnostní list* [online]. Brno, 2008, 7 s. [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: http://www.avioncz.cz/bezplist/revax_30.pdf
- ⁷³ Microcrystalline wax. *The Conservation and Art Materials Encyclopedia Online (CAMEO)* [online]. Boston: Museum of Fine Arts, 2016 [cit. 2017-06-08]. Dostupné z: http://cameo.mfa.org/wiki/Microcrystalline_wax
- ⁷⁴ SCS Hall of Fame. *Specialty Coating Systems* [online]. Indianapolis: Specialty Coating Systems, 2017 [cit. 2017-06-11]. Dostupné z: <https://scscoatings.com/about/scs-hall-of-fame/>
- ⁷⁵ VAN OOIJ, W. J., N. TANG, K. D. CONNERS a P. J. BARTO. Polymer-metal interface modification by plasma-polymerized films. In: *Adhesion Science and Technology: Proceedings of the International Adhesion Symposium, Japan*. Boca Raton: CRC Press, 1997, s. 111-119. ISBN 90-5699-588-X.
- ⁷⁶ CHOUDHURY, Arup Jyoti, Joyanti CHUTIA, Hemen KAKATI, Shruti A. BARVE, Arup Ratan PAL, Neelotpal Sen SARMA, Devasish CHOWDHURY a Dinkar S. PATIL. Studies of radiofrequency plasma deposition of hexamethyldisiloxane films and their thermal stability and corrosion resistance behavior. *Vacuum*. 2010, **84** (11), 1327-1333. DOI: 10.1016/j.vacuum.2010.02.013. ISSN 0042207x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X10001089>
- ⁷⁷ Material safety data sheet: Hexamethyldisiloxane. *ChemBlink* [online]. Cary: ChemBlink, 2011 [cit. 2017-06-12]. Dostupné z: http://www.chemblink.com/MSDS/MSDSFiles/107-46-0_Fisher%20Scientific.pdf
- ⁷⁸ PERSIA, F., L. CAVENE, P. CONTI, C. BOSCO a F. GRIMALDI. Study of aging effects on treated marbles by colorimetry and laser induced fluorescence. In: *PROCEEDINGS 4th International Congress on "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin"*. 2. Káhira: Institute of Chemical Methodologies, 2010, s. 329-334. ISBN 978-88-96680-32-2.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

3MS	trimethylsilan
4MS	tetramethylsilan
AFM	mikroskopie atomárních sil
ASTM	Americká sekce mezinárodní asociace pro testování materiálů
APVCD	chemická depozice z plynné fáze za atmosférického tlaku
BIAS	stejnoseměrné záporné napětí
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení
CCP	kapacitně vázané
CCT	cyklický korozní test
CVD	chemická depozice z plynné fáze
ČSN	česká technická norma
DIN	Německý ústav pro normalizaci; německá národní norma
DMPS	dimethylfenylsilan
DSC	diferenciální rastrovací kalorimetrie
EDX	energiově disperzní rentgenová spektrometrie
EFM	mikroskopie elektrostatických sil
HMDSO	hexamethyldisiloxan
ICP	indukčně vázané plazma
IČ	infračervený
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
L* a* b*	Barevný prostor se souřadnicemi L*, a*, b*
LACVD	chemická depozice z plynné fáze za asistence laseru
LED	světlo-emitující dioda
LICVD	chemická depozice z plynné fáze iniciovaná laserem
LPCVD	chemická depozice z plynné fáze za nízkého tlaku
MBE	epitaxe molekulárním svazkem
MFM	mikroskopie magnetických sil
MOCVD	metalo-organická chemická depozice z plynné fáze
MW	mikrovlnný
OES	optická emisní spektrometrie
OTR	rychlost prostupu kyslíku
PE	polyethylen
PECVD	plazmatem iniciovaná chemická depozice z plynné fáze
PET	polyethylentereftalát
PEVA	polyethylenvinylacetát
PP	polypropylen
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze
QCM	křemenné mikrováhy
RBS	Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu
RF	radiofrekvenční
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
sccm	standardní kubický centimetr

SNOM	optická skenovací mikroskopie v blízkém poli
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethoxysilan, tetraethylorthosilikát
TES	tetraethylsilan
TGA	termogravimetrická analýza
TMA	termomechanická analýza
TMS	tetramethylsilan
UV	ultrafialový
UV-Vis	ultrafialová a viditelná (část spektra)
VPE	epitaxe z plynné fáze
WVTR	rychlost prostupu vodní páry
XPS	rentgenová fotoelektronová spektrometrie

9 PUBLIKACE

2016

SÁZAVSKÁ, V.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M. Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, **715** (1), p. (012012-1)-(012012-6). DOI: 10.1088/1742-6596/715/1/012012. ISSN 1742-6588.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Barrier SiO₂- like coatings for archaeological artefacts preservation. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, **768** (1), p. (012013-1)-(012013-6). DOI: 10.1088/1742-6596/768/1/012013. ISSN 1742-6588.

SVOBODA, V.; DVORNOVA, A.; DEJARNAC, R.; PROCHÁZKA, M.; ZAPRYANOV, S.; AKHMETZHANOV, R.; BOGDANOVA, M.; DIMITROVA, M.; DIMITROV, Z.; HLAVATÁ, L.; IVANOV, K.; KRUGLOV, K.; MARINOVA, P.; MASHEROV, P.; MOGULKIN, A.; MLYNÁŘ, J.; STÖCKEL, J.; VOLYNETS, A. Remote operation of the GOLEM tokamak with hydrogen and helium plasmas. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, **768** (1), p. (012002-1)-(012002-8). DOI: 10.1088/1742-6596/768/1/012002. ISSN 1742-6588.

2015

PŘIKRYL, R.; OBŠEL, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.; ŠTEFKA, K.: OTR- 02; Systém pro měření rychlosti permeace kyslíku membránou (OTR). Systém pro měření OTR, OTR-2, je umístěn v laboratoři 002 na FCH VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno. URL: <http://www.plasmaconservation.cz/soubory/2015/funkcni-vzor-01-system-pro-mereni-rychlosti-permeace-kysliku-membranou.pdf>. (funkční vzor)

BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts. *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2014. p. 55-55. ISBN: 978-80-214-5077-6.

BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014. p. 187-192. ISBN: 978-80-214-5078-3.

KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; GRAHAM, W.; GROSSMANNOVÁ, H.; HLOCHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D.; KELSEY, C.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; PROCHÁZKA, M.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; VAŠÍČEK, M.; VEVERKOVÁ, R.; ZMRZLÝ, M. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, **565** (1), p. (012012-1)-(012012-10). ISSN: 1742-6596.

KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.; VEVERKOVÁ, R.; KREJSKOVÁ, E. Study of Ozone Thermal Decomposition on Metal Surfaces. In *20th Symposium on Application of Plasma Processes & COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids – Book of Contributed Papers*. Bratislava: Society for Plasma Research and Applications, 2015. p. 190-194. ISBN: 978-80-8147-027-1.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Artefact Conservation Using Thin Films Based on Parylene C and Silicone- acrylate Resin. *Chemistry & Live 2015 – Book of abstracts*. Brno: FCH VUT, 2015. p. 177. ISBN: 978-80-214-5228-2.

HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Hardcoating of parylene protective layers. *6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Scientific Program & Book of Abstracts*. Padova: Padova University, 2015. p. 93. ISBN: 978-88-6938-045-7.

HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Hardcoating of parylene protective layers. *6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Full Texts*. Padova: Padova University, 2015. p. (P-28-1)-(P-28-7).

BLAHOVÁ, L.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; KRČMA, F. Removable Parylene Based Barrier Multilayers for Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts. *Proceedings of EUROCORR 2015*. Graz: Graz University, 2015. p. (18-523-01)-(18-523-10).

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Vrstvy na bázi parylenu C a Laksilu pro konzervování archeologických nálezů. *Fórum pro konzervátory- restaurátory*, 2015, **2015** (1), s. 66-68. ISSN: 1805-0050.

HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Parylene C and SiO_x bilayers for archaeological artefacts preservation. In *Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2015, Book of Contributed Papers*. Brno: Masarykova univerzita, 2015. p. 33-36. ISBN: 978-80-210-8053-9.

2014

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Barrier coatings for archaeological artefacts preservation. *6th International Workshop and SummerSchool on Plasma Physics – Book of Abstracts*. Sofia: 2014. p. 60.

KLÍMA, M.; SOMER, J.; BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; SZENDIUCH, I. Usage of Low-Temperature Co- Fired Ceramic In Hermetic Packaging. *Advances in Electronic System Integration - Book of Abstracts 37th International Spring Seminar on Electronics Technology*. 2014. p. 99-103. DOI: 10.1109/ISSE.2014.6887571. ISBN: 978-3-934142-49-7.

KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D. Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/ Conservation of Archaeological Objects. *Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*. Belgrade: 2014. p. 252. ISBN: 978-86-7762-600-6.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeology. In *Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*. Belgrade: 2014. p. 218-221. ISBN: 978-86-7762-600-6.

2013

TÖRÖKOVÁ, L.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. Atmospheric Pressure DC Glow Discharge in Nitrogen-Methane Mixtures: Analysis of the Discharge Products by PTR- MS. *10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics – Book of Abstracts*. Eindhoven: Eindhoven University, 2013. p. P1-23.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Thin Film Deposition of HMDSO for Barrier Applications in Archaeological Artefacts Preservation. *5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts*. Budapest: 2013. p. 198-199. ISBN: 978-615-5270-04-8.

SÁZAVSKÁ, V.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron. *EUROCORR 2013 - Book of Abstracts*. Estoril: 2013. p. 1128.

SÁZAVSKÁ, V.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron. *Proceedings of EUROCORR 2013*. Estoril: 2013. p. 1-5.

KLÍMA, M.; SZENDIUCH, I.; SOMER, J.; PROCHÁZKA, M. Hermetic Properties Of Low-Temperature Co- Fired Ceramic Applications. In *Sborník příspěvků Mezinárodní Masarykovy konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky*. 2013. Hradec Králové: MAGNANIMITAS, 2013. p. 1-8. ISBN: 978-80-87952-00-9.

2012

PŘIKRYL, R.; OBŠEL, V.; REK, A.; SEDLÁČEK, O.; PROCHÁZKA, M. Resistance of nanostructured films to permeation by industrial pollutants. *Chemical Papers*, 2012, **86** (10), p. 964-971. DOI: 10.2478/s11696-012-0217-4. ISSN: 0366-6352.

BALAŠTIKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Films. *Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha: 2012. p. 139. ISSN: 1805-7594.

SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; BALAŠTIKOVÁ, R.; PŘIKRYL, R. Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects. *5 IWSSPP - Book of Abstracts*. Sofia: 2012. p. 1.

PROCHÁZKA, M.; SÁZAVSKÁ, V.; PŘIKRYL, R.; BALAŠTIKOVÁ, R.; FOJTÍKOVÁ, P.; KRČMA, F. Plasma Treatment of Metallic Artefacts. *ICOPS 39 - Book of Abstracts*. Edinburg: 2012. p. 1.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. In- situ Monitoring of Thin Film Depositon Process Using Optical Emission Spectroscopy. In *Europhysics Conference Abstracts*. Lisbon: EPS, 2012. p. (P3.5.71)-(P3.5.72). ISBN: 2-914771-74-6.

BALAŠTIKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Films. *EUROCORR 2012 - Proceedings*. Istanbul: 2012. p. 1331-1340.

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports*. Beograd: 2012. p. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.

BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Films. *EUROCORR 2012 - Book of Abstracts*. Istanbul: 2012. p. 629.

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *VII Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers*. Minsk: 2012. p. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.

BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Films. In *Potential and Applications of Surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Abstracts*. Brno: 2012. p. 32-34. ISBN: 978-80-210-5979-5.

HORÁK, J.; MENČÍK, P.; PROCHÁZKA, M. Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 94-99. ISBN: 978-80-214-4644-1.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of SiO₂-Like Films: Monitoring and Optimization of the Process. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 405-408. ISBN: 978-80-214-4644-1.

PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of SiO₂-Like Films: Monitoring and Optimization of the Process. *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 120. ISBN: 978-80-214-4545-8.

BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Layers. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 267-270. ISBN: 978-80-214-4644-1.

BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection by Deposition of Parylene and SiO_x Thin Layers. *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012. p. 96-96. ISBN: 978-80-214-4545-8.

HORÁK, J.; MENČÍK, P.; PROCHÁZKA, M. Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev. *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 63-63. ISBN: 978-80-214-4545-8.

2011

PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F.; PŘIKRYL, R. Spectroscopy of Plasma Deposition Processes Using Dimethylphenylsilane Precursor. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava: 2011. p. 247-251. ISBN: 978-80-89186-77-8.

BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. PECVD of hexamethyldisiloxane: Pulsed mode. In *CESPC IV Book of Abstracts*. Beograd: Fizicki fakultet Beograd, 2011. p. 111-112. ISBN: 978-86-84539-08-5.

PŘIKRYL, R.; OBŠEL, V.; SEDLÁČEK, O.; PROCHÁZKA, M. INDUSTRIAL POLLUTANTS PERMEATION RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED FILMS. *Chemické listy*. 2011. p. 945. ISSN: 0009-2770.

BLAHOVÁ, L.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Pulse mode in plasma polymerization of hexamethyldisiloxane. *Chemické Listy* 105. *Chemické listy*. Brno: 2011. p. 901-902. ISSN: 0009-2770.