

STRESZCZENIE

Wytwarzane obecnie różnego rodzaju przedmioty są w większości pokrywane powłokami nanoszonymi z fazy gazowej lub ciekłej. Warstwy te mogą spełniać różne funkcje i są wykonywane różnymi technikami (np. pędzel, natrysk). Jedną z unikalnych technik jest proces chemicznego nanoszenia z fazy gazowej w wodorowej plazmie zdalnej (RP CVD). Technika ta pozwala pokrywać przedmioty o skomplikowanym kształcie w skali nawet nanoskopowej, co przy postępującej miniaturyzacji ma ogromne znaczenie. Coraz więcej elementów wykorzystywanych w przeróżnego rodzaju urządzeniach stanowi połączenie materiału stanowiącego rdzeń i jego pokrycie, które jednocześnie podwyższa właściwości użytkowe, nadaje mu pożądane nowe cechy, ale również przedłuża jego trwałość.

W pracy do wytwarzania warstw użyto monomerów krzemowych: 1,1,3,3-tetrametylodisiloksanu (TMDSO), 1,1,3,3-tetrametylodisilazanu (TMDSN) i 1,1,3,3-tetrametylodisilaetanu (TMDSE), przy czym szczegółowe badania przeprowadzono dla warstw wykonanych z zastosowanego po raz pierwszy prekursora TMDSO. Warstwy badane były w funkcji temperatury podłoża (T_s), która ma decydujący wpływ na kinetykę wzrostu oraz ich strukturę. Dla temp. pokojowej szybkość wzrostu wynosiła $r_d = 7.3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ i malała do wartości $r_d = 1.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ dla $T_s = 350 \text{ }^\circ\text{C}$. W temp. nanoszenia poniżej $200 \text{ }^\circ\text{C}$ warstwy miały charakter materiału polimeropodobnego (uwodornionego). Wraz ze wzrostem temp. podłoża ich struktura zbliża się do ceramicznego tlenowęgla krzemu, przy jednocześnie zmniejszającym się udziale grup organicznych (wodoru) połączonym z sieciowaniem warstwy. Potwierdzają to wyniki uzyskane metodami spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz analiza pierwiastkowa metodami spektroskopii fotoelektronów promieniowania rentgenowskiego (XPS) i spektroskopii rozpraszania wstecznego Rutherforda (RBS). Badania elipsometryczne dostarczyły informacji na temat współczynnika załamania światła, który wraz ze wzrostem temp. depozycji warstwy również wzrasta od około 1.5 do ponad 1.7 i jest ściśle powiązany ze zmianami gęstości warstwy od $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ do $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Analiza powierzchni za pomocą AFM wykazała, że warstwy CVD mają ziarnistą morfologię. Ziarna wraz ze wzrostem temperatury nakładania ulegają zmniejszeniu prowadząc do wygładzenia powierzchni warstwy.

Przedmioty pokryte taką warstwą znakomicie zabezpieczają przed zewnętrznymi czynnikami korozyjnymi, a w przypadku implantów zabezpieczają organizm przed przenikaniem jonów metali do organizmu. Zależnie od zastosowań, warstwy CVD mogą zostać dodatkowo funkcjonalizowane, co w przypadku przedmiotów niepokrytych warstwą

(np. wykonanego z metalu) może być niemożliwe. Powierzchnia warstwy do funkcjonalizacji powinna zawierać ugrupowania chemiczne zdolne do dalszych reakcji z wybranymi do tego celu związkami.

W niniejszej pracy wytworzone warstwy CVD były poddawane bezpośrednio procesowi plazmowemu, który był zasilany mieszaniną argonu i pary wodnej (Ar/H₂O) w wyniku którego następowała aktywacja poprzez wytworzenie grup hydroksylowych. Warunki aktywacji były tak dobrane, aby nie powodować trawienia i defektów w aktywowanych warstwach CVD. W procesie tym powstaje nowa warstwa tlenku krzemu SiO_x, której wzrost analizowano za pomocą spektroskopii odbiciowej FTIR i elipsometrii. Powstająca struktura SiO_x tworzy się w plazmie Ar/H₂O kosztem warstwy krzemowego podłoża. Stwierdzono, że kształtowanie się aktywowanej warstewki wierzchniej następuje już dla stosunkowo krótkich czasów aktywacji, poniżej 25 sekund.

Kolejnym etapem modyfikacji warstw CVD była immobilizacja 3-amino-propylotrietoksylanu (APTES). Związek APTES został użyty jako łącznik tworzący kowalencyjny interfejs pomiędzy nieorganicznym podłożem a organiczną warstwą. Przyłączenie APTES do aktywowanej powierzchni CVD obserwowano jako przyrost dodatkowej warstewki SiO_x na aktywowanej powierzchni. Zastosowane metody silanizacji APTES-em z fazy gazowej pozwoliło na wytwarzanie pokryć w zakresie monowarstwowym w przedziale grubości 1 – 2 nm (metoda odparowania APTES pod obniżonym ciśnieniem), albo grubszych warstw rzędu ~10 nm (swobodne odparowanie w atmosferze azotu). Analiza za pomocą mikroskopii AFM pokazała, że nakładane warstwy APTES są jednorodne. Brak jest aglomeratów charakterystycznych dla procesów silanizacji z roztworów. Dla małych grubości (< 2 nm) profil nierówności AFM ma charakter ostrych zmian i wraz ze wzrostem grubości APTES zmienia się na bardziej wygładzony.

Końcowym etapem modyfikacji wytwarzanych warstw CVD, po ich aktywacji z wytworzeniem grup –OH i silanizacji APTES, była organiczna funkcjonalizacja związkami fluorescencyjnymi przyłączonymi kowalencyjnie do grup aminowych APTES za pomocą estru imidowego kwasu butyrowego pirenu (PyNHS). Uzyskane wyniki potwierdziły przyłączenie się PyNHS i wykazały osiągnięcie założonego celu pracy.

Badania modyfikacji warstw CVD wykonywano również na stosowanej w medycynie stali austenitycznej 316L, prowadząc analogiczne etapy prac jak w przypadku warstw modelowych. Proces immobilizacji przeprowadzony był dla kilku silanowych związków sprzęgających różniących się końcowymi grupami. Porównanie wyników pomiarów kątów zwilżania pokazało, że rodzaj podłoża (stali) nie wpływa na dalsze reakcje prowadzone na

nałożonej warstwie CVD. Kluczowym parametrem w takich przypadkach jest dobra adhezja warstw do podłoża.

W uzupełnieniu do wyników badań uzyskanych dla pokryć krzemotlenowęglowych (prekursor TMDSO) pokazano, że w podobny sposób można modyfikować warstwy krzemowęglowe wykonane z tetrametylodisilaetanu (TMDSE) oraz krzemoozotowęglowe wykonane z tetrametylodisilazanu (TMDSN).

Przeprowadzono również przykładowe badania biozgodności dla warstw TMDSN wytwarzanych w temp. $T_s = 50$ i $T_s = 300$ °C. Na podstawie otrzymanych wyników hodowli komórkowej *E. Coli* oraz oddziaływania warstw w kontakcie ze składnikami krwi można stwierdzić, że wytworzone warstwy CVD nie nadają się do bezpośredniego kontaktu z krwią, mogą jednak być przydatne do pokryć implantów przeznaczonych do osteointegracji, gdzie trombogenność nie jest uważana za wadę. Należy zauważyć, że czysta warstwa CVD w małym stopniu może mieć bezpośredni kontakt z otaczającymi ją tkankami i płynami ustrojowymi. Taki kontakt będzie mieć raczej warstwa modyfikująca.