

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Ochrana komponent organické elektroniky
proti vnějším vlivům**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Bohuslav MELICHAR**
Osobní číslo: **E13N0020P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Ochrana komponent organické elektroniky proti vnějším vlivům**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Na základě rešerše identifikujte klíčové faktory prostředí ovlivňující funkčnost elektronických komponent na bázi organických funkčních materiálů.
2. Vyhledejte metody ochrany proti těmto faktorům, které jsou kompatibilní s konstrukcí flexibilních systémů.
3. Zmapujte standardy a běžně používané metody hodnocení kvality ochrany.
4. Vyberte vhodné typy ochrany nanášených z tekuté fáze, vyhledejte jejich dodavatele a zpracujte cenový přehled.
5. Experimentálně ověřte kvalitu navrženého řešení.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:


1. Namsu Kim: Fabrication and characterization of thin-film encapsulation for organic electronics, Georgia Institute of Technology, December 2009
2. Jakaria Ahmad: Materials and methods for encapsulation of OPV: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 27, 2013
3. Jay S. Lewis, Michael S. Weaver: Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices, IEEE Journal of selected topics in quantum electronics, vol. 10, no. 1, 2004
4. Elektronické informační zdroje, firemní literatura

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Řeboun, Ph.D.

Katedra technologií a měření

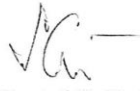
Datum zadání diplomové práce: 15. října 2014

Termín odevzdání diplomové práce: 11. května 2015


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Ochrana komponent organické elektroniky proti vnějším vlivům

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na možnosti a metody ochrany komponent organické elektroniky proti vnějším vlivům. Celá práce obsahuje čtyři hlavní části, které se rozdělují na dvě teoretické a dvě experimentální. V úvodní části je kompletní seznámení s pojmem „Organické a tištěné elektroniky“, stručný popis historie, vývoje a seznam nejpoužívanějších komponent. Obsahem druhé a zároveň hlavní teoretické části je podrobný výklad zabývající se výběrem vhodných a dostupných materiálů používaných pro ochranné vrstvy, depoziční postupy a technologie pro tenké vrstvy, měření a hodnocení kvalit nanosených vrstev, analytické metody, výzkum v oblasti bariérových vrstev a využití pro komerční účely. Třetí a čtvrtá část práce je zaměřena na souhrnnou experimentální činnost, testování, měření, srovnávání a vyhodnocení naměřených výsledků a předpokladů.

Klíčová slova

Organická elektronika, tištěná elektronika, polymerní materiály, klimatická komora, mlžná komora, UV/VIS spektroskopie, solný roztok, technologie nanášení bariérových vrstev, analytické metody

The protection components of organic electronics against outer factors

Abstract

Presented diploma thesis is focused on the possibilities and methods protection of organic electronics components against external influences. The entire work consists of four main parts, which are divided into two theoretical and experimental two. In the first part is a complete introduction to the concept of "*Organic and printed electronics*", a brief description of the history, development, and a list of the most common components. Content of the second and main theoretical part is a detailed interpretation of with the selection of suitable and available materials used for the protective layer deposition processes and technologies for thin layers. Followed by measurement and evaluation of quality coats, analytical methods, research in barrier layers and use for commercial purposes. The third and fourth part focuses on the comprehensive experimental work, testing, measurement, comparison and evaluation of the measured results and forecasts.

Keywords

Organic electronics, printed electronics, polymer materials, climatic chamber, cloud chamber, UV/VIS spectroscopy, salt solution, coating technology of barrier layers, analytical methods

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „*Ochrana komponent organické elektroniky proti vnějším vlivům*“ vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

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

.....
podpis

V Plzni dne 11.5.2015

Bc. Bohuslav Melichar

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval:

- Vedoucímu diplomové práce panu Ing. Janu Řebounovi, Ph.D., za pomoc, cenné profesionální rady, připomínky, metodické vedení práce, trpělivost a velmi přátelský přístup.
- Svým rodičům za velkou podporu, bez které bych se při svém studiu na vysoké škole neobešel.
- Pracovníkům katedry technologií a měření. Ing. Jiřímu Navrátilovi, Ing. Tomáši Džuganovi, Ph.D., Ing. Tomáši Kroupovi, Ph.D., Ing. Silvanu Pretlovi a Ing. Daniele Moravcové, Ph.D.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM ZKRATEK	9
SEZNAM SYMBOLŮ	10
SEZNAM JEDNOTEK A PŘEDPON SOUSTAVY SI	10
ÚVOD	12
1 TIŠTĚNÁ ELEKTRONIKA - OBECNĚ	13
1.1 HISTORIE A VÝVOJ	13
1.2 KOMPONENTY	14
2 OCHRANA KOMPONENT ORGANICKÉ A TIŠTĚNÉ ELEKTRONIKY	
PROTI VNĚJŠÍM VLVIVŮM	15
2.1 MATERIÁLY PRO BARIÉROVÉ A OCHRANNÉ VRSTVY	15
2.1.1 <i>Akryláty</i>	16
2.1.2 <i>Polyestery</i>	16
2.1.3 <i>Polyvinylly</i>	17
2.1.4 <i>Polystyreny</i>	17
2.1.5 <i>Diallyftaláty a ostatní allylické polymery</i>	18
2.1.6 <i>Epoxidy</i>	18
2.1.7 <i>Polyuretany</i>	18
2.1.8 <i>Křemíkové sloučeniny</i>	19
2.1.9 <i>Polyimidy</i>	20
2.1.10 <i>Benzocyklobutany a cykloteny</i>	20
2.1.11 <i>Poly-papa-xylelyny</i>	20
2.1.12 <i>Polysulfony</i>	21
2.1.13 <i>Ostatní materiály</i>	22
2.2 TECHNOLOGIE NANÁŠENÍ TENKÝCH VRSTEV.....	23
2.2.1 <i>Vodivostní a difuzní procesy</i>	24
2.2.2 <i>Chemické procesy</i>	25
2.2.3 <i>Procesy na bázi smáčení</i>	26
2.2.4 <i>Nástřikové procesy</i>	28
2.2.5 <i>Fyzikální depozice</i>	30
2.3 HODNOCENÍ KVALITY A METODY MĚŘENÍ BARIÉROVÝCH VRSTEV	32
2.3.1 <i>Měření propustnosti kyslíku</i>	33
2.3.2 <i>Měření propustnosti vodních par a vlhkosti</i>	34
2.3.3 <i>Zkoušky korozní odolnosti</i>	37
2.3.4 <i>Měření kontaktního úhlu</i>	38
2.4 ANALYTICKÉ METODY	39
2.4.1 <i>Konfokální laserová rastrovací mikroskopie</i>	39
2.4.2 <i>Mikroskopie atomárních sil</i>	40

2.4.3	Měření UV/VIS spektroskopie	40
2.4.4	Ostatní metody.....	41
2.5	SROVNÁNÍ DOSTUPNÝCH DODAVATELŮ A CEN	42
2.5.1	Dodavatelské firmy polymerních materiálů	42
2.5.2	Ceny polymerů.....	44
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	46
3.1	PŘÍPRAVA A NÁVRH VZORKŮ	46
3.2	VÝBĚR OCHRANNÝCH VRSTEV A PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	50
3.3	POUŽITÉ MĚŘÍCÍ, TESTOVACÍ A SNÍMACÍ PŘÍSTROJE	56
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	58
4.1	MĚŘENÍ PARAMETRŮ VZORKŮ	58
4.2	TESTOVÁNÍ KLIMATICKÉ KOMOŘE	60
4.3	TESTOVÁNÍ V MLŽNÉ KOMOŘE.....	66
4.4	TESTOVÁNÍ V SOLNÉM ROZTOKU	71
4.5	UV/VIS SPEKTROSKOPIE.....	78
4.6	VYHODNOCENÍ A POROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ	90
	ZÁVĚR	82
	SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	84
	PŘÍLOHY	88
1	TESTOVACÍ VZOREK BI-2 – NÁVRH V PROGRAMU AUTOCAD.....	88
2	SNÍMKY CHYBNĚ NANESENÝCH VRSTEV	89
3	HOTOVÉ VZORKY NA PET SUBSTRÁTU	90

Seznam zkratek

AMLCD.....	Active Matrix Liquid Crystal Display – <i>Displej z tekutých krystalů s aktivní maticí</i>
AMOLED.....	Active Matrix Organic Light-Emitting Diode – <i>Organická světlo-emitující dioda s aktivní maticí</i>
CIGS.....	Copper Indium Gallium Selenide – <i>Měď Indium Galium Selen</i>
CVD.....	Chemical Vapor Deposition – <i>Chemická depozice z plynné fáze</i>
EVA.....	Ethylene Vinyl Acetate – <i>Ethyl vinyl acetát</i>
EMA.....	Ethylene Methyl Acrylate – <i>Ethylen methyl akrylát</i>
FOLED.....	Flexible Organic Light-Emitting Diode – <i>Flexibilní organická světlo-emitující dioda</i>
RFID.....	Radio Frequency Identification – <i>Radiofrekvenční systém identifikace</i>
LCD.....	Liquid Crystal Display – <i>Displej z tekutých krystalů</i>
LED.....	Light-Emitting Diode – <i>Světlo-emitující dioda</i>
MVTR.....	Moisture Vapor Transmission Rate – <i>Intenzita propustnosti pro vlhkost</i>
OFET.....	Organic Field-Effect Transistor – <i>Organický tranzistor řízený elektrickým polem</i>
OLED.....	Organic Light-Emitting Diode – <i>Organická světlo-emitující dioda</i>
OPVC.....	Organic Photovoltaic Solar Cells – <i>Organický fotovoltaický článek</i>
OTR.....	Oxygen Transmission Rate – <i>Intenzita propustnosti pro kyslík</i>
PECVD.....	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – <i>Plazmochemické napařování z plynné fáze</i>
PET.....	Polyethylene terephthalate – <i>Polyethylentereftalát</i>
PHOLED.....	Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode – <i>Fosforeskující organická světlo-emitující dioda</i>
PMLCD.....	Passive Matrix Liquid Crystal Display – <i>Displej z tekutých krystalů s pasivní maticí</i>
PMOLED.....	Passive Matrix Organic Light-Emitting Diode – <i>Organická světlo-emitující dioda s pasivní maticí</i>
PVB.....	Polyvinyl Butyral – <i>Polyvinyl butyral</i>
PVC.....	Polyvinil Chloride – <i>Polyvinyl chlorid</i>
PVD.....	Physical Vapor Deposition –
TPU.....	Thermoplastic Polyurethane – <i>Termoplastický polyuretan</i>
TFT.....	Thin Film Transistor – <i>Tenkvrstvý tranzistor</i>
TOLED.....	Transparent Organic Light-Emitting Diode – <i>Transparentní organická světlo-emitující dioda</i>
UV.....	Ultraviolet - <i>Ultrafialové</i>

WOLED..... White Organic Light-Emitting Diode – *Bílá organická světlo-emitující dioda*

WVTR Water Vapor Transmission Rate – *Intenzita propustnosti pro vodní páry*

Seznam symbolů

a-Si: H..... hydrogenovaný amorfni křemík

Al₂O₃..... oxid hlinitý

CuCl₂ chlorid měďnatý

H₂O voda

NiCr nikl–chrom

Ni nikl

SiO₂..... oxid křemičitý

ZrO₂ oxid zirkoničitý

c rychlost světla ve vakuu [m.s⁻¹]

cos..... kosinus

h Planckova konstanta (h = 6,626176.10⁻³⁴ J.s⁻¹)

λ vlnová délka elektromagnetického záření

Seznam jednotek a předpon soustavy SI

°C..... stupeň Celsia

cP centiPoise (jednotka dynamické viskozity)

m²..... metr čtvereční

m³..... metr krychlový

g gram

Hz Hertz

Kč Koruna česká

l litr

m metr

N Newton

Pa Pascal

s..... sekunda

V Volt

Ω Ohm

S Siemens

M..... mega

k kilo
d deci
c centi
m mili
 μ mikro
n nano

Úvod

Tištěná elektronika zaznamenala v posledních letech velký pokrok a stala se nejrychleji rostoucím odvětvím elektronického průmyslu a nástupcem klasické (konvenční) elektroniky. Již samotný název poukazuje, jaké jsou hlavní specifikace a vlastnosti a proto může mít mnoho synonym, jako například polymerní elektronika, plastová elektronika, ohebná elektronika či polytronika. Díky velké řadě velmi dobrých vlastností jako jsou například ohebnost, pružnost, elasticnost, tisknutelnost nebo nerozbitelnost má tištěná elektronika velkou pozornost a své místo na poli dnešní a budoucí elektroniky. Velkou výhodou oproti „klasické“ elektronice je například již zmíněná flexibilita, dále je to možnost hromadné výroby a v neposlední řadě také nižší výrobní náklady. Oproti tomu nevýhodou může být nižší integrační hustota součástek, vyšší nároky na čistotu při výrobě nebo nižší životnost komponent.

Organická elektronika je nový směr ve vývoji dnešní a budoucí elektroniky. Základem je možnost nanášení vodivých polymerů, kdy při využití jejich vlastností můžeme dosáhnout vysoce užitečných a vynikajících vlastností. Vysoký zájem v komerční sféře ukazuje, že organická elektronika má nesmírný potenciál a v budoucnu se může stát nepostradatelnou součástí nejrůznějších technologií. Tempo růstu je skutečně rychlé a podle amerického institutu pro výzkum trhu IDTechEx se v roce 2022 odhadují tržby až okolo 63 miliard dolarů. Na vývoji nových a pokročilých materiálů, komponent a technologií se podílí spousta špičkových firem, které mají velký vliv na současný trh jako například firmy Samsung, LG, Sony, Phillips, Basf, Agfa, Siemens, OSRAM, Volkswagen, Merck Chemicals, Fiat a mnoho dalších. IDTechEx, NanoMarkets a Lux Research jsou americké firmy, které se zabývají průzkumem trhu a spolupracují na vzniku nových projektů. [8]

1 Tištěná elektronika – obecně

S oborem tištěné elektroniky se mnoho lidí setkává každý den, avšak málokdo si dovede představit, přesný význam tohoto oboru. Pro objasnění a přiblížení, je potřeba představit základní rozdělení.

Tištěnou elektroniku můžeme rozdělit do 4 základních podskupin

- **Tištěná elektronika**
- **Organická elektronika**
- **Flexibilní elektronika**
- **Hybridní elektronika**

Oblast, kterou se zabývá tato práce, je zaměřena na metody, způsoby a technologie ochrany vyhraněné určené pro organickou elektroniku, ale tato speciální a specifická část elektroniky patří do většího podoboru, kterým je tištěná elektronika. Pro účely a možnosti porovnání více technologií elektroniky, se práce zaměří na celý obor tištěné elektroniky.

1.1 Historie a vývoj

Vývoj a prvopočátky tištěné elektroniky sahají až do počátků 60. let 20. století, kdy ztenčováním monokrystalického křemíku až na velikosti okolo 100 μm a jeho nanesení na pružný substrát, byly vyrobeny první solární články. Energetická krize v roce 1973 zapříčinila, že bylo potřeba vyrábět levnou elektroniku, aby se snížily náklady na výrobu, čímž začali práce na tenkovrstvých solárních člancích. V roce 1976 začal vývoj Schottkyho solárních článků, kde bylo použito nerezové oceli jako tenkého a pružného substrátu. Na počátku 80. let 20. století začal rozvoj solárních článků, které byly vyrobeny z organického polymeru. Téhož roku se také začaly vyrábět solární články za použití metody „roll-to-roll“, kdy byl nanášený materiál nepřetržitě deponován na pohybující se flexibilní substrát. Od tohoto roku se tato metoda kontinuálního nanášení běžně používá u hromadné výroby. [1] [2]

Výroba prvního flexibilního TFT na bázi telluru a použití TFT matrice pro zobrazovací displeje se datuje od roku 1968. Mezi první organické polovodiče s účinky elektrického pole na základě elektrochemicky polarizovaného polythiophenu byly sestaveny v roce 1970 a jako substrát byl zde použit polyetylen. V roce 1977 byl připraven první organický polymer s vysokou vodivostí nadopovaný polyacetylenem. Polovina roku 1980 přinesla vývoj displeje z tekutých krystalů s aktivní maticí (AMLCD) pomocí výrobní technologie PECVD. Dále

v roce 1994 proběhl vývoj TFT obvodů deponovaný na polyimidovém substrátu. V roce 1996 byly vyrobeny TFT obvody na bázi hydrogenovaného amorfního křemíku (a-Si: H), který byl nanesen na ocelový flexibilní substrát. Roku 1997 byl deponován TFT založen na polykrystalickém křemíku pomocí laserového žíhání. Studie fotoelektrické vodivosti na bázi organických molekul sahá až do počátků 20. století., kdy A. J. Heegerov, A. Diarmidov a H. Širakawa jsou považováni za zakladatele oboru vodivých polymerů a roku 1977 popsali kovovou vodivost polyacetyleny dopovaného jodem, za což v roce 2000 získali Nobelovu cenu za chemii. Mezi další milníky historie patří například firma Philips, která oznámila prototyp rolovacího elektroforetického displeje a ve stejném roce firma Samsung zhotovila první 7“ palcový flexibilní LCD. [1] [2] [3] [8]

1.2 Komponenty

Zastoupení tištěné, flexibilní a organické elektroniky na dnešním trhu je velmi široké a výběr je značně rozsáhlý. Své místo nachází ve všech oblastech trhu a pro celou řadu produktů, ať se jedná o spotřební elektroniku, letectví, energetiku nebo lékařské přístroje. Pro ukázkou je zde seznam několika nejběžnějších komponent. [1] [4]

- **Logické obvody a paměti** – tištěné TFT, OFET, flexibilní memristory, uhlíkové nanovlákná, mikrokrytalické polovodičové komponenty, tištěné paměti
- **Displeje** – OLED (varianty displejů OLED - PMOLED, AMOLED, PHOLED, WOLED, FOLED, TOLED), flexibilní LED, LED, flexibilní LCD, LCD, elektroforetické, elektrowettingové, elektrochromické, termochromické
- **Fotovoltaické panely** – klasické PVC, OPVC, Grätzelův článek, CIGS, Kadmium tellurové
- **Senzory** – snímače teploty, senzory plynu, senzory tlaku a síly, dotykové senzory, biomedicínské senzory, světelné senzory, atd.
- **Flexibilní baterie**
- **RFID**
- **Tištěné rezistory a kondenzátory**
- **Detektory**

2 Ochrana komponent organické a tištěné elektroniky proti vnějším vlivům

Relativně vysoká citlivost nejen organických polymerů, ale i ostatních materiálů jako je například stříbro, měď, cín a mnoho dalších na vnější atmosférické vlivy, mezi které patří například kyslík, vodní páry, vlhkost, oxid uhličitý, oxid siřičitý, sirovodík, kyseliny, teplo či různá spektra záření, způsobují degradaci těchto materiálů a mají nepříznivý vliv nejen na jejich elektrické vlastnosti. Pro zvýšení jejich ochrany a prodloužení životnosti jsou bariérové a ochranné vrstvy nutností a ve většině případů naprosto nezbytnou záležitostí. [14]

Již více než 40 let se používají polymerní materiály k povlakování a zapouzdřování elektronických komponent. Mezi nejvíce používané materiály patřili v minulosti polyuretany, akryláty, epoxidy či silikony. S příchodem integrovaných obvodů a multičipových zařízení se začali vyvíjet organické polymerní materiály, které bylo možno nanášet přímo na samotné komponenty. [24]

2.1 Materiály pro bariérové a ochranné vrstvy

Při výběru vhodné ochranné vrstvy je velmi nutné dbát nejen na její vlastnosti, ale rovněž zohlednit skutečnost jaké komponenty chceme enkapsulovat. Téměř většina typů polymerů se může použít jako ochranná vrstva, ale nejvíce používané skupiny polymerů pro mikroelektronické aplikace jsou akryláty, epoxidy, polyuretany, silikony, solixany, polyimidy, fluorované uhlovodíky, benzocyklobuteny a polyparaxylelany. [24]

Jednovrstvé bariérové filmy

Jednovrstvé bariérové filmy jsou atraktivní možností enkapsulace vzhledem k jejich jednoduchosti při výrobním procesu. Ve srovnání s vícevrstvámi technologiemi jsou méně náročné na výrobu a s tím spojené i nižší produkční náklady. Naopak nevýhodou jsou nedostatečně kvalitní vrstvy, zvláště u anorganických materiálů, kdy ve filmech vznikají vady, a vlivem vnějšího prostředí může docházet k rychlejší degradaci chráněného materiálu. Pro snížení výskytů těchto vad se dnes ve velké míře používají organické materiály, které účinně řeší tento problém. [14] [15]

Vícevrstvé bariérové filmy

Dalším řešením problému u jednovrstvých bariérových filmů je nanášení ochranných materiálů ve více vrstvách, takzvaných „multivrstvách“. Vícevrstvé bariérové filmy se ve

většině případů nanáší tak, že se střídají organické a anorganické materiály. Tímto způsobem se zamezí vytváření vad a mikrokrystallických zrn, jak bývá častým problémem u jednovrstvých materiálů. Ve srovnání s jednovrstvými filmy je dosaženo lepší bariérových vlastností a díky tomu jsou vícevrstvé filmy více využívány v aplikačních procesech. Naproti tomu nevýhodou je vyšší ekonomická náročnost a s tím spojené vyšší produkční náklady na výrobu. [14] [15]

2.1.1 Akryláty

Akryláty patří mezi nejvíce používané bariérové filmy díky jejich nízkým výrobním nákladům, vynikajícím izolačním vlastnostem, ochranou proti vnikání vlhkosti nebo snadným následným opravám. Řadí se mezi termoplastické polymery, které se vyznačují výbornými optickými vlastnostmi a odolností vůči vnějším vlivům. Široké využití mají například v optických aplikacích, protože dosahují až 92% propustnosti světla a indexu lomu 1,48. Dalšími znaky kvality těchto vrstev je dobrá odolnost vůči povětrnostním vlivům, vysoká odolnost proti poškrábání a vynikající tepelná stálost, která se pohybuje v rozmezí od -65 do 125 °C. Důležitou výhodou akrylátových bariérových filmů je snadná opravitelnost. Akryláty je možné snadno odstranit pomocí organických rozpouštědel jako je xylen nebo freon. [24]

Zároveň nevýhodou akrylátových filmů je právě vysoká náchylnost vůči organickým rozpouštědlům, mezi které kromě xylenu a freonu patří také ketony, estery, aromatické uhlovodíky či rozpouštědla na bázi chloridů a fluoridů. [24]

Polymethylmethakrylát je materiál vytvořen z monomerů methylmethakrylátu, který polymeruje působením vzduchu s katalyzátorem (látka, která zpomaluje či zrychluje chemickou reakci) při pokojové teplotě nebo při zahřívání. Vlastnosti materiálu je možné měnit kopolymerací s jinými pryskyřicemi, které ve své chemické struktuře obsahují dvojnou vazbu. K tuhnutí a plné přilnavosti dochází až po vypaření rozpouštědla a dokonalého vysušení. Tento předpoklad je velmi důležitý pro dosažení optimálních fyzikálních a chemických vlastností. [24] [26]

2.1.2 Polyestery

Tato skupina polymerů vzniká polykondenzací karboxylové kyseliny s dihydroxy alkoholem. Polyestery se dělí do dvou typových skupin: alkydové polyestery a nenasycené polyestery. [24]

Alkydové pryskyřice jsou speciální polyestery, které se vyrábí pomocí kondenzace nenasycených dikarboxylových kyselin s vícemocnými alkoholy. Mezi nejčastěji používané

alkydomé polyestery patří skupina vyráběna z anhydridu kyseliny ftalové a glycerolu. Dle potřeby je možné alkydomé polyestery modifikovat a vytvořit požadované vlastnosti. Nejvíce používané modifikátory patří přírodní pryskyřice, fenolové pryskyřice, styreny nebo silikony. [24]

Nenasycené polyestery obsahují ve svém vzorci dlouhé lineární řetězce vinylových monomerů jako například styren, diallylftalát, methylmethakrylát, vinyl-toulen, divinylbenzen či jejich kombinaci. Tento typ polyesterů se v oblasti zapouzdřování používá jen zřídka a jeho velkou nevýhodou je vysoký koeficient smrštění po vytvrzení, které dosahuje až 10 % z původního naneseného množství. [24]

2.1.3 Polyvinylly

Tyto materiály se řadí mezi nejstarší typy polymerů, které mají velký počet variant. Mezi jejich dobré vlastnosti patří především nízká výrobní cena, ale kvůli nízké tepelné stabilitě a špatným izolačním vlastnostem se jen zřídka používají pro elektronické aplikace. Nejvíce používaný typ polyvinylu je polyvinyl-chlorid, známý také pod zkratkou PVC, který se používá jako izolace vodičů. Mezi další často používané typy polyvinylů patří polyvinyl-fluorid, polyvinyl-formal, polyvinyl-alkohol, polyvinyl-acetat a polyvinyl-aldehyd. Polyvinylové filmy se často používají pro ochranné filmy elektronických komponent, protože vynikají vysokou odolností proti vnikání vlhkosti a vodních par. [24] [26]

Polyvinylbutyral, známý pod zkratkou **PVB**, je materiál hojně využívaný v moderní hromadné výrobě (technologie roll-to-roll) tenkovrstvých solárních článků. V případě EVA (Ethyl vinyl acetát – popsáno str. 21) je elastomerní zesítní materiálu (vazba spojující jeden polymerní řetězec do druhého) aktivováno až při styku s UV zářením nebo teplem, ale PVB je termoplastický produkt, který při styku s teplem zůstává nezastíněný a díky tomu zachovává své původní chemické složení. Výhody vrstev vytvořených z PVB je vysoká optická transparentnost, dobrá přilnavost na sklo a plasty, vysoká vazební trvanlivost, odolnost proti teplu a UV záření a odolnost proti vlivům okolního prostředí. Tyto vlastnosti výrazně snižují pronikání vlhkosti a vodních par a to má za následek zvýšení životnosti enkapsulovaných komponent. [14]

2.1.4 Polystyreny

Použití polystyrenových povlaků je v oblasti elektronických aplikacích velice široké a rozšířené mimo komponent pro vysokoteplotní použití. Do kladných vlastností se řadí zvláště

nízká hodnota dielektrické konstanty a vysoká pevnost. Vzhledem k těmto skutečnostem se mohou polystyreny používat především jako dielektrika kondenzátorů. Další nezanedbatelnou vynikající vlastností je vysoká transparentnost, která se u nemodifikovaných polystyrenů, pohybuje v rozmezí 88 – 92%. Naproti tomu velkou nevýhodou je velmi nízká tepelná stabilita, která při překročení hranice 85 °C může způsobit i samovolné zapálení. [24]

2.1.5 Diallyftaláty a ostatní allylické polymery

Skupina polymerů na bázi diallyftalátu nebo monomery, které obsahují alkylovou skupinu, se nazývají *allylické polymery*. Diallyftalát je nejjednodušší a nejčastěji používaný monomer, který se skládá z esteru kyseliny orthoftalové a allylalkoholu. [24]

Znakem kvality skupiny diallyftalátů je vynikající odolnost proti chemikáliím a vysoká tepelná stabilita, která může dosahovat až 300 °C. [24]

2.1.6 Epoxidy

Použití epoxidů v oblasti bariérových vrstev je vysoce žádané, protože jsou snadno dostupné, levné, lehce zpracovatelné, mají výborné tepelné a mechanické vlastnosti spojené s vynikající vysokou ochranou proti vlhkosti. Polymerační reakce probíhá smícháním s alkalickými sloučeninami nebo se sloučeninami, které obsahují nestabilní atomy vodíku. [24]

Bisfenol A epoxidové pryskyřice patří mezi nejjednodušší epoxidové pryskyřice. Poté co reaguje s epichlorhydridem se vytváří tzv. diglycidylether bisfenolu A. Tento materiál je často komerčně využíván pro zapouzdřovací aplikace. Halogenový Bisfenol A je používán například pro komerční účely, kde je potřeba chránit komponenty proti vysokým teplotám. [24] [26]

Ve srovnání s ostatními polymerními materiály se epoxidy vyznačují vysokou odolností proti kyselinám, zásadám, průmyslovým chemikáliím, organickým rozpouštědlům, vlhkosti a solné mlze. Vynikají také vysokou houževnatostí a odolností proti oděru a poškrábání. Jako další neméně důležitá vlastnost je dobrá tepelná odolnost. Pro elektrotechnické účely je významná vysoká adheze k široké škále substrátů a materiálů. Nevýhodou epoxidových filmů je nižší koeficient flexibility, což vede k vyššímu smršťování a pnutí. [24] [26]

2.1.7 Polyuretany

V minulosti patřili polyuretany mezi nejčastěji používané materiály pro ochranu desek plošných spojů, díky jejich přednostem, mezi které se řadí houževnatost, odolnost proti

vlhkosti, přilnavost pro velké množství substrátů nebo vynikající elektroizolační vlastnosti. [24] [26]

Termoplastický polyuretan známý také pod zkratkou **TPU** je materiál hojně využíván především v hromadné výrobě OPV. Mezi dobré bariérové vlastnosti patří absorpce UV-záření či velmi dobrá přilnavost k povrchu. Mezi světové firmy, které používají tento materiál k zapouzdřování svých komponent, patří například SunWare Solartechnik GmbH nebo Bemis Worldwide. [14]

2.1.8 Křemíkové sloučeniny

Nejčastěji používané křemíkové sloučeniny, které se dají použít pro elektronické ochranné filmy, patří **silikony**. Silikony se řadí do skupiny jedinečných polymerů, vzhledem k jejich poloorganickým strukturám. Ve srovnání s ostatními polymery, jsou silikony amorfni struktury, protože kromě atomů křemíku a kyslíku obsahují alifatické nebo aromatické uhlovodíky. Vzhledem k jejich struktuře mají vysokou tepelnou odolnost a jsou vhodné pro použití ve vlhkém prostředí. Silikony patří mezi hydrofóbní materiály s nízkým koeficientem absorpce vody. Mezi klíčové vlastnosti se řadí vysoká teplotní stabilita při nízkých i vysokých teplotách (stabilní od $-54 - 204$ °C), ochrana proti pronikání α -částic, vynikající odolnost proti vnikání vlhkosti, vysoká čistota, odolnost vůči koróně a ozónu a odolnost vůči ultrafialovému záření. Naproti tomu mají silikony nevýhody v podobně vysokých finančních nákladů, nízkou pevností v tahu a mají schopnost se často trhat. [24]

Polysiloxany patří mezi další často používané křemíkové ochranné vrstvy. Polysiloxanové vrstvy jsou vytvořeny řetězcem prvků křemíku a kyslíku. Řadí se mezi anorganické siloxany nebo také do skupiny hybridních organicko–anorganických siloxanů. Jsou vysoce odolné proti UV-záření, teplotám, oxidacím a vykazují výborné mechanické, optické a elektrické vlastnosti. Díky tomu jsou na předních místech mezi ochrannými a bariérovými povlaky. Polysiloxany obecně řadíme mezi anorganicko-organické polymery se vzorcem $[R_2SiO]_n$, kde R je tzv. *organický substituent* (například - metyl, etyl, fenyl aj.) a v jehož základním řetězci se obměňují atomy křemíku a kyslíku díky tzv. siloxanové vazbě. Na vytváření polysiloxanových vrstev se podílí velká řada prekurzorů (chemické sloučeniny, které se účastní chemické reakce, při kterých vznikají jiné sloučeniny). Nejvíce používaný prekurzor pro polysiloxanové sloučeniny je hexametyldisiloxan. [19] [20]

2.1.9 Polyimidy

Polyimidy jsou známe především díky jejich vysokým tepelným stabilitám a odolností proti chemickým a radiačním vlivům. Tepelná stabilita polyimidů je na extrémní úrovni, kdy se teploty mohou pohybovat v rozmezí od -190 – 500 °C (po krátkou dobu až 600 °C). Další z řady vynikajících vlastností jsou nízká absorpce vlhkosti, vysoká odolnost proti různým druhům záření, značná odolnost proti opotřebení, odolnost vůči chemickým rozpouštědlům nebo ohnivzordnost. [24]

2.1.10 Benzocyklobutany a cykloteny

Spolu s polyimidy a paryleny jsou benzocyklobutany nejvyhledávanější materiály, které se používají v souvislosti s ochrannou elektronických aplikací. Množství výborných vlastností řadí benzocyklobutany mezi často používané materiály. Ve shrnutí, mezi tyto vlastnosti patří například, snadné zpracování tepelnou polymerací bez produkce vedlejších produktů, nízká absorpce vlhkosti (hydrofóbní povrch) a především vysoká tepelná stabilita. [24]

2.1.11 Poly-papa-xylelyny

Zkráceně se nazývají **paryleny** a představují jedinečnou třídu v oblasti bariérových vrstev díky množství vynikajících vlastností. Nejčastěji se připravují metodou CVD a jsou hojně užívané v oblasti ochranných vrstev pro širokou řadu oborů a aplikací. Paryleny vynikají vysokou polymerní čistotou, chemickou stálostí a odolností proti rozpouštědlům. Dále se vyznačují biokompatibilitou s tělesnými tkáněmi a tekutinami, tepelnou stabilitou a vyššími hodnotami WVTR a OTR. V dnešní době existuje řada parylenových derivátů a liší se rozdílnými vlastnostmi. [11] [17] [18] [24]

Deriváty parylenu:

- Parylen C
- Parylen N
- Parylen D
- Parylen AF4

V tabulce 2.1 jsou uvedeny hodnoty nejdůležitějších parametrů pro deriváty parylenu.

Vlastnosti	Derivát Parylenu				Jednotky
	N	C	D	AF4	
Dielektrická pevnost	276	220	216	213	MV/m
Měrný odpor	$1,4 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$2,0 \cdot 10^{17}$	($\Omega \cdot \text{cm}$), 23 °C
Povrchový odpor	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{16}$	$5,0 \cdot 10^{15}$	($\Omega \cdot \text{cm}$), 23 °C
Absorpce vody	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01	% po 24 hodinách
Rychlost pronikání vodních par	0,59	0,08	0,09	0,22	$\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$
Propustnost N ₂	15,4	2,0	9,0	24	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Propustnost O ₂	78,4	14,4	64,0	119,8	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Propustnost CO ₂	429,0	15,4	26,0	497,4	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Propustnost H ₂ S	1 590,0	26,0	2,9	-	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Propustnost SO ₂	3 790,0	22,0	9,5	-	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Propustnost Cl ₂	148,0	0,7	1,1	-	$\text{amol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Teplota tání	420	290	380	> 500	°C
Dlouhodobá provozní teplota	60	80	100	350	°C
Krátkodobá provozní teplota	80	100	120	450	°C
UV stabilita	> 2 000	< 100		< 100	hodiny

Tab. 2.1 - Parametry derivátů parylenu (upraveno a převzato z [11] [17] [18] [24]))

2.1.12 Polysulfony

Vzhledem k jejich aromatické struktuře mají polysulfony vysoký bod tání a nízkou hodnotu rozpustnosti. Uplatnění nachází především jako izolace pro tepelně namáhané elektrické komponenty. Do kladných vlastností se řadí především jejich vysoká odolnost vůči pronikání vlhkosti. [24]

2.1.13 Ostatní materiály

Polykarbonát

Polykarbonát se řadí do skupiny termoplastických polymerů. Vyznačuje se svojí amorfní strukturou a je vysoce transparentní. Další vlastností, kterou polykarbonát vyniká je UV stabilita a pevnost. V oblasti ochranných vrstev pro elektroniku se používá jen velmi zřídka. [37]

Ethyl vinyl acetát

V mnoha literaturách uváděné ve zkratce **EVA**. Ethyl vinyl acetát nebo také kopolymer ethylenu a vinylacetátu patří mezi nejpoužívanější materiál pro zapouzdření organických fotovoltaických článků. Mezi jeho velmi dobré vlastnosti se řadí odolnost proti povětrnostním vlivům, vysoká životnost a dlouhodobá spolehlivost. Vnitřní odpor se pohybuje v rozmezí $0,2-1,4 \cdot 10^{16} \Omega \cdot m$ a přilnavost k povrchu je 9–12 N/mm. Dalšími výhodami jsou například nízká cenová náročnost a tvarová stálost. [14]

Europiem dotované EVA

Europiem dotované EVA je pro upřesnění ethyl vinyl acetát dopovaný jediným europiem (Eu_{3+}). Tento materiál se vyznačuje velmi dobrými optickými vlastnostmi a proto je vysoce vhodný pro možnosti zapouzdření fotovoltaických článků. Tento materiál vykazuje vysoce kvalitní světelné absorpční vlastnosti v pásmu 310 nm (UV-záření). [14]

Ethylen methyl akrylát

Pojem ethylen methyl akrylát, taktéž označovaný jako **EMA**, je kopolymer ethylenu a methylakrylátu. Hlavními výhodami tohoto materiálu jsou vynikající tepelná stabilita, možnost deponování na různé druhy substrátů a jiných materiálů, chemická odolnost a dobré mechanické chování při nízkých teplotách. Nejčastěji se EMA používá pro zapouzdření organických i klasických fotovoltaických článků. [14]

Cyklizovaný perfluoropolymer (Cytop™)

Tento materiál je komerčně často využíván pro zapouzdřování flexibilních OPV a je známý pod označením **Cytop™**. Tento polymer amorfní struktury je vysoce transparentní a může se deponovat za použití běžných tenkovrstvých technologií, jako například „Spin coating“, kdy

pomocí této metody se dosahuje velmi jemných vrstev s průměrnou kvadratickou drsností 3.8 Å. Nejčastěji je dostupný ve formě vysoce viskózní pryskyřice. Měření kontaktního úhlu definuje tento materiál jako vysoce hydrofobní a hodnoty pronikání kyslíku a vodních par poukazují, že je CytopTM vhodný bariérový materiál pro vysoce náročné komponenty, jako je například organická světlo–emitující dioda. [14]

ORMOCER®

Hlavním znakem tohoto materiálu je spojení organických skupin prvků s páteřními anorganickými prvky prostřednictvím hydrolyzy a kondenzací alkoxidů. Toto spojení organických a anorganických prvků zlepšuje odolnost proti chemické degradaci. ORMOCER vykazuje antistatické vlastnosti a je vysoce transparentní. Dalšími znaky kvality je velice dobrá hodnota OTR ($0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$) a WVTR ($0,01 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$). [14]

ORMOSIL

ORMOSIL aerogel je organicky modifikovaný oxid křemičitý, který je vysoce transparentní s velmi dobrou tepelnou a mechanickou stabilitou. ORMOSIL vykazuje další neméně významné vlastnosti jako je superhydrofóbnost, pružnost a stabilita při atmosférických podmínkách a obsahuje vysoce porézní síť, které poskytují dokonalou chemickou a tepelnou stabilitu a zpomalují stárnutí materiálu. U těchto filmů není potřeba před-depozičních úprav a lze je aplikovat na velké množství povrchů pomocí běžných tenkovrstvých metod. [14]

2.2 Technologie nanášení bariérových vrstev

Počet výrobních technologií, postupů a metod nanášení tenkých vrstev je v současnosti rozsáhlý a rozmanitý. Výběr závisí na velkém množství okolností jako například na struktuře skupenství a vlastnostech nanášeného materiálu či finančních možnostech. Technologie příprav tenkých vrstev se dají rozdělit na metody fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické či mechanické. [7]

Přesné rozdělení všech výrobních technologií je velmi složité a v mnoha literaturách se může lišit. Pro členění těchto metod byly zvoleny literatury „*Handbook of deposition technologies for films and coating: science, applications and technology*“ [6], „*Výrobní technologie pro tištěnou a flexibilní elektroniku*“ [1] a „*Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*“ [7]. Použití výrobních technologií pro různé spektrum aplikací je znázorněno v tabulce 2.1.

2.2.1 Vodivostní a difuzní procesy

Jedná se především o metody nanášení elektrochemicky vodivých materiálů na elektricky vodivé substráty. Tyto technologie se využívají jen velmi zřídka a ve většině případů pouze pro velmi specifické procesy.

Elektrostatická depozice – *Electrostatic Deposition*

Tento typ procesu spočívá v nanášení roztoku, který je v kapalně formě (nanášený materiál s rozpouštědlem) a následného vytvrzení na připraveném povrchu. V tomto případě je atomizovaná a nabitá kapalina řízena pomocí elektrostatického pole směrem k substrátu. [6] [11]

Anodizace – Anodization

Tento proces je určen pouze pro několik speciálních kovů. Při této metodě reaguje anoda (odtud pochází název „Anodizace“) s negativními ionty obsaženými v elektrolytu. Tyto ionty oxidují a vytváří na povrchu tenkou ochrannou oxidační vrstvu. [6]

Plynná anodizace – Gaseous Anodization

Proces plynné anodizace je velmi podobný klasické anodizaci jen s tím rozdílem, že u této metody je kapalina elektrolytu nahrazena doutnavým výbojem v nízkém tlaku reaktivního plynu, který produkuje tenké vrstvy oxidů, karbidů a nitridů. [6]

Iontová nitridace – *Ion Nitriding*

Iontová nitridace je druh „Plynné anodizace“, při kterém je nanášený materiál v plynném stavu a vytváří na povrchu nitridovou difúzní vrstvu. Deponovaný povrch je nejčastěji kov. [6]

Iontové cementování – *Ion Carburizing*

Princip této metody je podobný jako u „Iontové nitridace“ s odlišností, že se na povrchu vytváří difúzní vrstva karbidu. [6] [11]

Plasmová oxidace – *Plasma Oxidation*

Patří mezi další typy „Plynné anodizace“ kdy se na povrchu vytváří vrstva oxidu, například oxid křemičitý (SiO_2). [6] [11]

2.2.2 Chemické procesy – CVD

CVD neboli **Chemical Vapor Deposition** obsahují metody, které jsou založené na chemických reakcích plynů. Nanášený materiál je tepelně zahříván a vystaven účinkům těkavých prekurzorů, které spolu s dalšími reakčními plyny vytváří heterogenní reakcí na povrchu substrátu tenké vrstvy. Teplota u CVD metod bývá ve srovnání s PVD metodami daleko vyšší a může se pohybovat až v rozmezí 900 – 1100 °C. [6] [7] [16]

Nejpoužívanější metody CVD:

- Nízkotlaké chemické napařování – *Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)*
- Atmosférické chemické napařování – *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD)*
- Ultravysoké vakuové chemické napařování – *Ultrahigh Vacuum Chemical Vapor Deposition (UHVCVD)*
- Chemické napařování za pomoci žhaveného vlákna – *Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD)*
- Laserem indukované chemické napařování – *Laser-Induced Chemical Vapor Deposition (LCVD/LICVD)*
- Depozice atomových vrstev – *Atomic Layer Deposition (ALD CVD)*

Další metody založené na chemických reakcích využívají elektrického výboje v plazmatu. Jedná se o plazmochemické napařování tenkých vrstev z plynného stavu. [6] [7] [23]

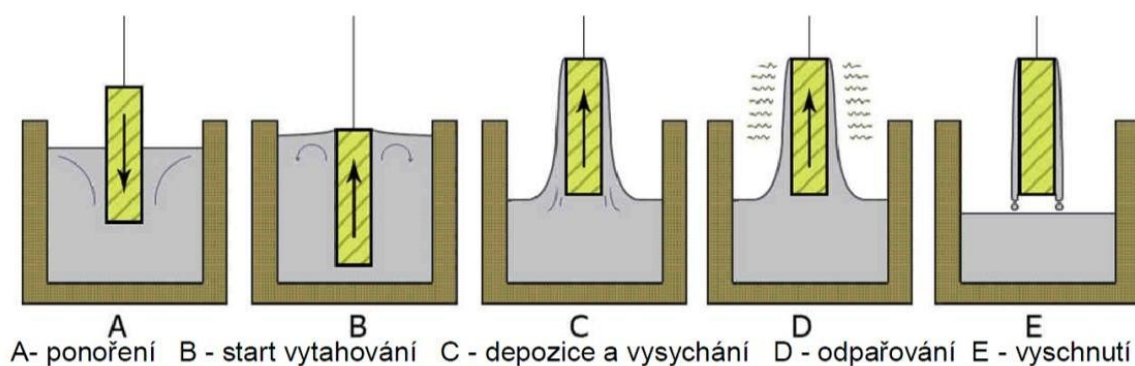
- Plazmo-chemická depozice z plynné fáze – *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)*
- Depozice z plynné fáze za pomoci plasmového výboje – *Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD)*
- Plazmo-chemická depozice z plynné fáze s využitím VF generátoru – *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD with WF)*
- Plazmo-chemická depozice z plynné fáze s využitím NF generátoru – *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD with LF)*
- Plazmo-chemická depozice z plynné fáze s využitím mikrovlnného generátoru – *Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (MWPCVD)*
- Plazmová polymerace – *Plasma polymeration*

2.2.3 Procesy na bázi smáčení

Smáčecí procesy jsou takové povlakovací procesy, kdy je nanášený materiál v kapalné formě a následně po odpaření rozpouštědla převeden do pevného stavu. Tato změna skupenství je dosažena vytvrzením, vypálením, nebo ochlazením. [6]

Nanášení ponorem – *Dip coating*

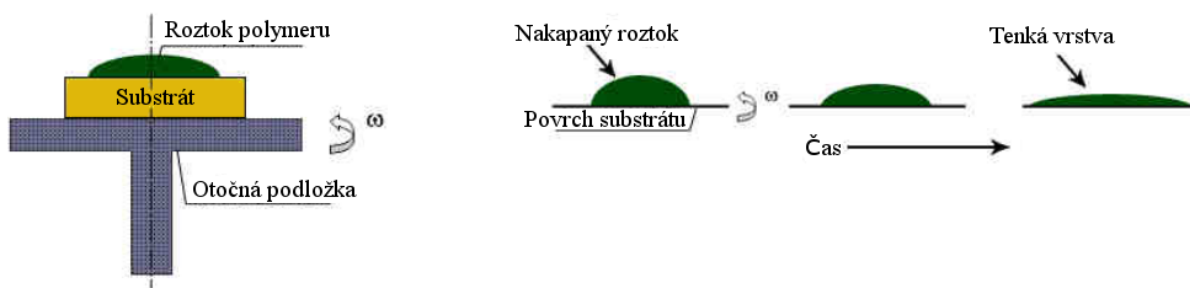
Je smáčecí proces, při kterém je deponovaná komponenta nebo její část přímo ponořena do kapaliny. Tloušťka vrstvy je ovlivněna dobou ponoru nebo počtu opakujících se cyklů. Grafické znázornění této metody je viditelné na obrázku 2.1. [1] [6]



Obrázek 2.1 – Grafické znázornění technologie *Dip coating* (upraveno a převzato z [1])

Rotační nanášení – *Spin coating*

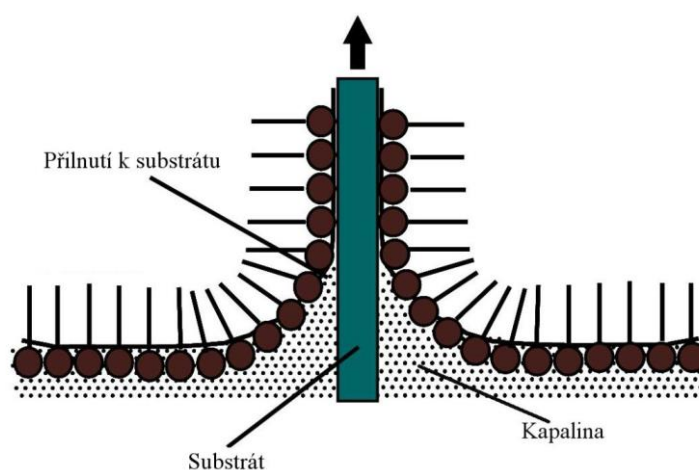
Rotační nanášení je jedna z nejpoužívanějších metod pro nanášení tenkých vrstev. Je hojně využívána v mnoha různých aplikacích a oborech. Princip spočívá v nanesení kapek většího množství roztoku polymeru na substrát, který je připevněn k rotační podložce. Následně je tento upevněný substrát roztočen a díky odstředivé síle se vrstva polymeru začne ztenčovat a rozpínat do všech stran. Pomocí regulace rychlosti otáček, časem nebo umístěním substrátu (na střed nebo na kraj osy otáčení) se ovlivňuje tloušťka vrstvy. Zjednodušený popis metody *spin coating* je na obrázku 2.2. [1] [29]



Obr. 2.2 - Grafický popis metody rotačního nanášení (převzato z [1]).

Metoda Langmuir – Blodgett

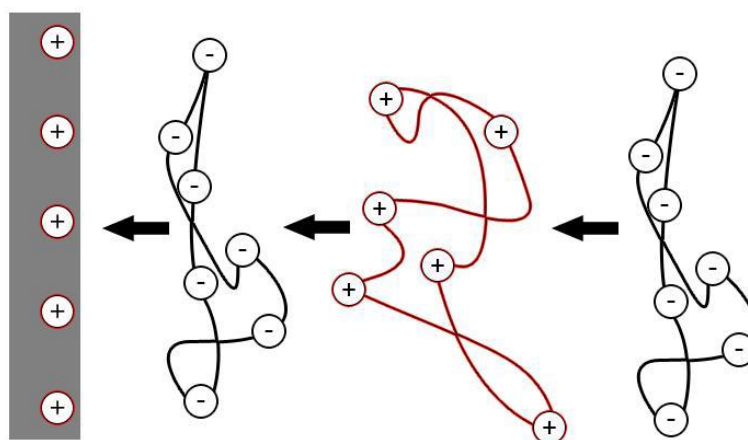
Pomocí této technologie se vytváří ultratenké a vysoce uspořádané organické vrstvy. Principem metody je rozptýlení jedné mono-molekulové (tzv. Langmuirovy) vrstvy na rozhraní vody a vzduchu. Pro nanášení vrstvy se využívá postupného vnořování a vynořování komponenty do takto připravené kapaliny s Langmuirovou vrstvou. Proces se dá opakovat, čímž se dají vytvářet vícevrstvé filmy. Zjednodušený princip metody je zobrazen na obrázku 2.3. [1] [30]



Obr. 2.3 - Popis metody Langmuir – Blodgett (upraveno a převzato z [1]).

Metoda Layer-by-layer

U této metody se využívá nanášení vrstvy pomocí střídavého namáčení v kationtovém a aniontovém roztoku. Při vytváření těchto filmů se mění vrstvy s opačnou polarizací. Tloušťka vrstev je ovlivněna počtem opakování. Jednoduchý model je zřetelný z obrázku 2.4. [1]



Obr. 2.4 - Grafický popis metody Layer-by-layer (upraveno a převzato z [1]).

2.2.4 Nástřikové procesy

Jedná se především o metody, kdy je deponovaný materiál v kapalném skupenství a následně fokusován a nanášen na substrát či jiný povrch.

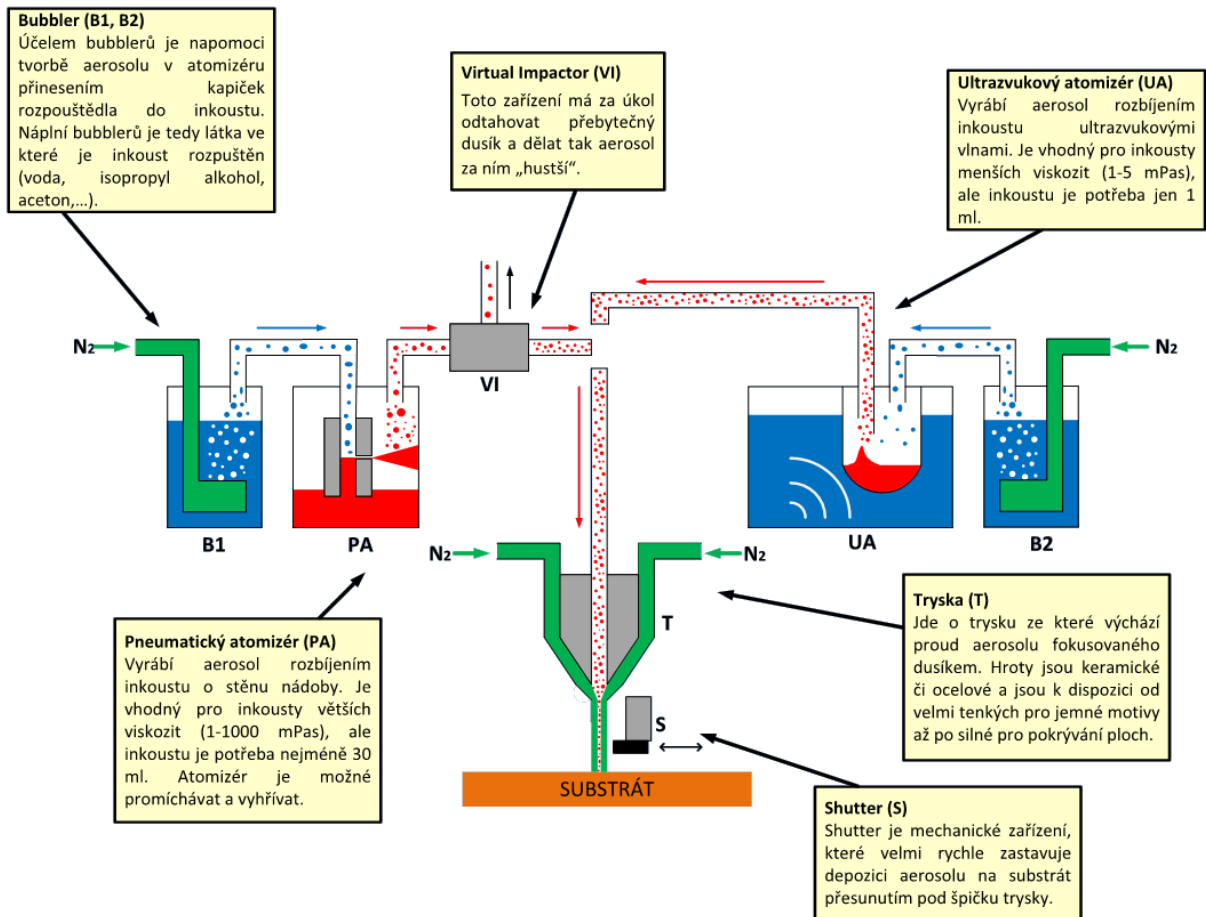
Aerosol Jet Printing

Jedná se o novou a unikátní technologii přímého tisku, který má široké uplatnění v řadě elektronických aplikací. Výrobou se zabývá výhradně firma OPTOMECH. Aerosol Jet Printing je bezkontaktní technologie, která umožňuje nanášet širokou škálu materiálů. Velkou výhodou je možnost nanášení na různě zakřivené povrchy (3D objekty). Tištěné motivy mohou být velice jemné a začínat na velikostech už od 8 μm . Tato technologie využívá materiály s nízkou viskozitou, která se pohybuje v rozmezí 1 – 2500 cP. Typickými materiály, které je možné tisknout pomocí této technologie jsou nanočástice kovových suspenzí, polymery nebo různé druhy lepidel. Kompatibilní je skoro se všemi druhy substrátů, za předpokladu, že nanášený inkoust je kompatibilní se substrátem. [28]

Výhody Aerosol Jet printing:

- Možnost nanášet motivy o velikostech od 10 μm
- Nanášení tenkých vrstev o tloušťkách 100 nm
- Kompatibilní s mnoha substráty a povrchy
- Viskozita nanášených materiálů od 1 – 2500 cP
- Schopnost nanášet na vícedimenzionální povrchy
- Nízká procesní teplota

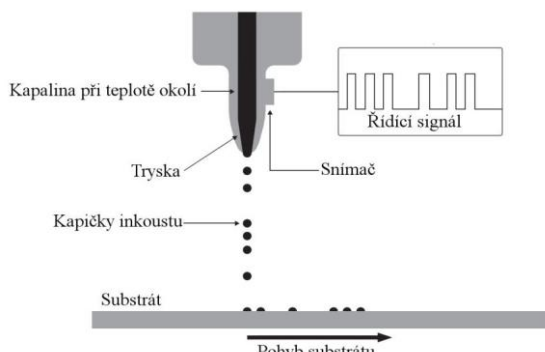
Technologie využívá aerodynamického zaostřování s vysokým rozlišením. Proud aerosolu je transponován a fokusován pomocí dusíku na připravený substrát. Aerosol se vytváří pomocí ultrazvukového nebo pneumatického rozprašovače (atomizéru). Ultrazvukový atomizér vytváří aerosol rozbíjením inkoustu pomocí ultrazvukových vln a je vhodný pro inkousty menších viskozit. Naproti tomu pneumatický atomizér vytváří aerosol rozbíjením inkoustu o stěny nádoby a je vhodný pro inkousty vyšších viskozit. Princip této technologie je patrný z obrázku 2.5. [28]



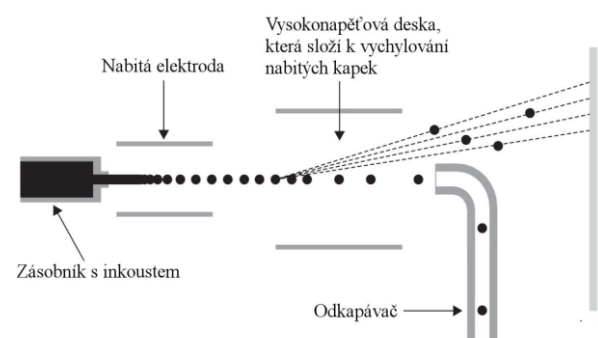
Obr. 2.5 - Metoda Aerosol Jet Printing (upraveno a převzato z [28])

Inkoustový tisk – In Jet Printing

Principem této metody je dávkování malých kapiček funkčního inkoustu na předem připravený povrch. Kapky o objemu několik pikolitřů a průměru 15 – 200 μm jsou deponovány na povrch o frekvencích jednotek Hz až do 1 MHz. *Continuous injekt* a *Drop on demand* jsou 2 přístupy, které je možné využít při výběru inkoustového tisku. Obě tyto metody jsou zobrazeny na obrázcích 2.6 a 2.7. [1] [27]



Obr. 2.6 - Technologie inkoustového tisku metodou "Continuous injekt" (převzato z [1])



Obr. 2.7 - Technologie inkoustového tisku metodou "Drop on demand" (převzato z [1])

Mezi další široce používané nástřikové metody patří

- Makroskopická rozprašovací technologie – *Macroscopic Spraying Processes*
- Mikroskopická rozprašovací technologie – *Microscopic Spraying Processes*
- Vysokotlaké bez-vzduchové rozprašování – *Airless Spraying*
- Detonační nanášení – *Detonation Coating*
- Plasmový obloukový nástřik – *Arc Plasma Spraying*
- Elektrický obloukový nástřik – *Electric-Arc Spraying*
- Vakuová polymerní depozice – *Vacuum Polymer Deposition*

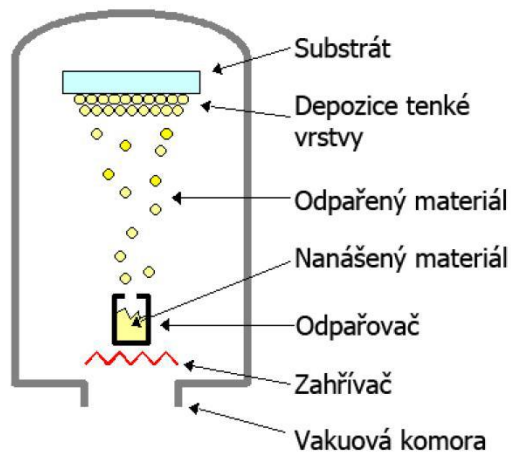
2.2.5 Fyzikální depozice – PVD

Fyzikální depozice z plynné fáze zahrnuje širokou škálu technologií a postupů, které jsou často využívány nejen v elektrotechnickém průmyslu. Český název vychází z anglického PVD neboli **Physical Vapor Deposition**. Principem všech metod PVD je nanášení materiálu, který je z pevného či kapalného stavu odpařen a převeden do skupenství plynného a následně deponován ve formě atomů a molekul na připravený substrát. U všech metod je nutné dosáhnout extrémního vakua, které se pohybuje v hodnotách od 100 do 10^{-8} Pa, nebo za pomoci plazmy. Ve srovnání s CVD metodami se pracovní teploty pohybují v rozmezí 150 – 500 °C. Šířky nanášených filmů se pohybují v rozmezí několika nanometrů až jednotek mikrometrů. U technologií PVD se využívá přístupů napařování, napařování, obloukové nanášení a iontové plátování. [6] [7] [9] [31]

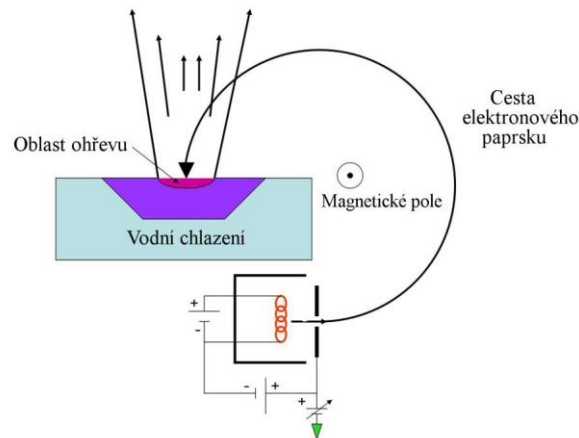
Vakuové napařování – *Vacuum Evaporation*

Vakuová depozice, známá také jako “vakuové napařování” je metoda, kdy je nanášený materiál odpařován, nejčastěji pomocí tepelného zdroje a následně ukládán na připravený substrát. Trajektorie odpařovaného materiálu je v linii přímé viditelnosti se substrátem a díky vysokému vakuu, které je v přítomnosti při tomto procesu, je znečištění deponované materiálu sníženo na minimum. Hodnoty tohoto vakua se pohybují v rozmezí 10^{-3} – 10^{-7} Pa. Tlak se volí dle požadavků na čistotu vrstvy. Jedním z nejčastějších zdrojů odpařování jsou tepelně ohřívány materiály vyrobené nejčastěji z wolgramového, molybdenového, tantalového nebo uhlíkového vlákna. Tato metoda se nazývá “**Thermal evaporation**” nebo metoda tepelného napařování. Dalším způsobem je metoda “**Electron beam physical vapor deposition**“, neboli metoda napařování pomocí elektronového paprsku, kdy zdrojem odpařování je elektronový paprsek. Mezi další zdroje napařování patří například radiofrekvenční vyhřívání zdroje. Z hlediska

vyšších teplot v okolí zdroje odpařování jsou substráty umístěny ve větší vzdálenosti, aby vlivem těchto teplot nedošlo k jejich poškození. Na obrázku 2.8 je zobrazena metoda tepelného napařování a na obrázku 2.9 je metoda napařování pomocí elektronového paprsku. [1] [9] [11]



Obrázek 2.8 – Metoda tepelného napařování (převzato z [1])



Obrázek 2.9 – Metoda napařování pomocí elektronového paprsku (převzato z [1])

Mezi další metody vakuového napařování patří:

- Žhavicí výbojové odpařování – *Glow Discharge Evaporation*
- Molekulární paprsková epitaxe – *Molecular Beam Epitaxy*
- Reaktivní napařování – *Reactive Evaporation*
- Aktivované reaktivní napařování – *Activated Reactive Evaporation*
- Trysková depozice z plynné fáze – *Jet Vapor Deposition Process*
- Odpařování pomocí elektrického pole – *Field Evaporation*
- Plynné odpařování nanočástic – *Gas Evaporation and Nanoparticles*

Naprašování – Sputter Deposition

Při této metodě není deponovaný materiál tepelně zahříván, ale je takzvaně bombardován urychlenými energetickými iontovými částicemi, pomocí plazmy nebo iontového děla. Materiál se dopadem iontů uvolňuje a v podobě jemných částic se rozprašuje na připravený substrát. V porovnání s vakuovým napařováním je zde vzdálenost substrátu s povrchem deponovaného materiálu zřetelně menší. [1] [9] [11] [22]

Mezi metody naprašování se řadí následující techniky:

- Reaktivní naprašování – *Reactive Sputter Deposition*

- Vysoce výkonný pulzní magnetronové naprašování – *High-Power Pulsed Magnetron Sputtering*
- Duálně magnetronové / středně frekvenční magnetronové naprašování – *Dual Magnetron/Mid-Frequency Magnetron Sputtering*
- Katodové naprašování pomocí stejnosměrného proudu – *Cathode Direct current (dc) diode (Non-magnetron) Sputtering*
- Radiofrekvenční naprašování – *Radio Frequency Sputtering*
- Naprašování pomocí střídavého proudu – *AC Sputtering*
- Iontové a plazmové paprskové naprašování – *Ion and Plasma Beam Sputtering*

PVD metod je široká řada a pro ukázkou je zde seznam z několika nejpoužívanějších v oblasti deponování tenkých vrstev pro elektroniku. [25]

- Oblouková depozice z plynné fáze – *Arc Vapor Deposition*
- Iontové pokovování – *Ion Plating*
- Chemické iontové pokovování – *Chemical Ion Plating*
- Iontová depozice pomocí paprsku – *Ion Beam Deposition*
- Clusterová depozice svazku iontů – *Cluster Ion Beam Deposition*
- Iontová implantace – *Ion Implementation*
- Plazmová polymerace – *Plasma Polymerization*

2.3 Hodnocení kvality a metody měření bariérových vrstev

Každý materiál, který se používá v souvislosti s možnostmi zapouzdření je svými vlastnostmi a použitelností rozdílný, a proto je nutné pomocí vhodných testovacích metod tyto atributy měřit. Na základě zjištěných výsledků, pak určit výběr vhodného materiálu. Pro hodnocení kvalit vrstev se používá velké množství testovacích metod a postupů.

V závislosti na aplikaci musí dané povlaky splňovat širokou řadu požadavků, podle kterých se vybírají pro určené komponenty. Například pronikání vlhkosti a solné mlhy je důležitý parametr pro komponenty u lodních elektronických zařízení, naproti tomu pronikání kyslíku a jiných plynů je důležité měřítko pro vysokotlaké aplikace. Dalším významným aspektem k určení kvality nanesených vrstev je přilnavost k danému povrchu. Pokud není vrstva dostatečně přilnavá, může v konečném důsledku způsobit částečnou či kompletní poruchu celého systému. [15] [24]

Kromě přilnavosti musí vrstvy splňovat další důležité technické a výrobní požadavky a vlastnosti:

- Nízká rychlost prostupnosti kyslíku, oxidu uhličitého a jiných plynů
- Nízká rychlost prostupnosti vodních par a vlhkosti
- Nízká propustnost různých spekter záření (především UV- záření)
- Vysoká adheze mezi vrstvami, nízký koeficient odlupování a tvorby puchýřů, chemická stálost a nízký dopad na životní prostředí
- Vysoká čistota bez příměsí chloridu, sodíku, draslíku či jiných amonných iontů
- Vrstvy musí být odolné vůči mikroorganismům, rozpouštědlům, solím a jiným chemikáliím
- Modul pružnosti a roztažnosti musí být kompatibilní a odpovídající substrátu či samotné aplikaci

Mezi požadované výrobními faktory patří tyto znaky:

- Nízké náklady na deponovaný materiál
- Nízké ztráty materiálu při jeho nanášení
- Dlouhá doba použitelnosti a životnosti
- Nízké náklady na výrobní a povlakovací technologie
- Látky s nízkou těkavostí, netoxické a nehořlavé

2.3.1 Měření propustnosti kyslíku

Název vychází z anglického překladu **Oxygen transmission rate (OTR)**. Propustnost kyslíku je jedním z hlavních ukazatelů kvality bariérových vrstev, který udává jejich permeační vlastnosti. Měření a vyhodnocení výsledků se řídí dle normy DIN 53380. OTR je možné definovat jako rychlost pronikání plynného kyslíku skrz deponovaný film za rovnovážného stavu, při stanovených teplotních podmínkách a relativní vlhkosti (23 °C a 0% relativní vlhkost). Tato hodnota se řídí dle uvedené normy a udává se jako objemové množství kyslíku (cm³), které pronikne skrze jednotkovou plochu (m²) materiálu za předem stanovený čas (nejčastěji 24 hodin) a při daném přetlaku kyslíkových par (1 bar). Jednotka OTR je

$\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$. Dle jiných publikací se OTR vztahuje na tloušťku deponované vrstvy a v tomto případě jsou jednotky $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot (\text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{den}^{-1})$. [11] [12] [13]

Ve srovnání s pronikáním vodních par není OTR tak kritické, avšak může chemicky měnit daný povrch. Pronikání různých plynů má za následek rozdílné degradační vlastnosti, kdy kyslík může oxidovat na tenkých kovových strukturách, sirovodík má schopnost degradovat stříbrné povrchy, zatímco oxid uhličitý a oxid siřičitý spolu s vlhkostí způsobují tvorbu kyselin. V tabulce 2.2 jsou hodnoty OTR důležitých polymerních materiálů. [24]

Materiál	Typ enkapsulace	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{den}^{-1}$)
ORMOCER®	Jednovrstvá organicko - anorganická	0,07
SiO _x / PET	Vícevrstvá anorganická	0,007 – 0,03
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	Vícevrstvá anorganická	0,0001
Organické sloučeniny křemíku/ SiO _x	Vícevrstvá organicko - anorganická	0,0069
SiO _x / SiN _x /Parylen	Vícevrstvá organicko - anorganická	$1 \cdot 10^{-6}$
Polyetylen - tereftalát	Jednovrstvá organická	1,7 – 7,7
Polyethylen	Jednovrstvá organická	54 – 80
Polyimid	Jednovrstvá organická	0,04 – 17
Polypropylen	Jednovrstvá organická	93 – 300
Polyethersulphone	Jednovrstvá organická	0,04
Polystyren	Jednovrstvá organická	200 – 540

Tab. 2.2 - Hodnoty OTR pro různé druhy materiálů

2.3.2 Měření propustnosti vodních par a vlhkosti

V anglických literaturách uváděné jako Water Vapor Transmission Rate (WVTR) nebo také Moisture Vapor Transmission Rate (MVTR). Rychlost prostupnosti vlhkosti a vodních par patří mezi další hlavní ukazatele kvality bariérových filmů. [6] [24]

MVTR uvádí 2 přístupy, které je nezbytné rozeznávat:

Moisture absorption – *Nasákavost*

Nasákavost udává množství vody vyčíslené v procentech, které se absorbuje do materiálu za předem stanovený čas a při dané teplotě. Měřený materiál se na začátku nejprve zváží a poté je ponořen do vody při určené teplotě nebo je vystaven prostředí o různých relativních vlhkostech a daných teplotách. Po stanovené době se pozorovaný materiál vyjme a znovu zváží. Hodnoty se poté porovnají a dle ustanovené normy ASTM D 570–98 se určí vhodnost a kvalita tohoto materiálu. [24]

Moisture penetration and permeation – *Pronikání a propustnost vlhkosti*

Vnikání a propustnost vlhkosti mohou zapříčinit dva hlavní faktory. Jedním z těchto příznaků mohou být vytvořené mikrotrhliny v ochranné vrstvě a druhým může být nedokonalá struktura polymeru deponovaného materiálu. Propustnost vodních par a vlhkosti se udává v gramech vody, která projde přes definovanou tloušťku a plochu materiálu, a ve stanoveném časovém úseku. [24]

MVTR je vyjádřena pomocí rovnice:

$$\text{MVTR} = \frac{Q \cdot l}{a \cdot t} \text{ [g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}\text{]}$$

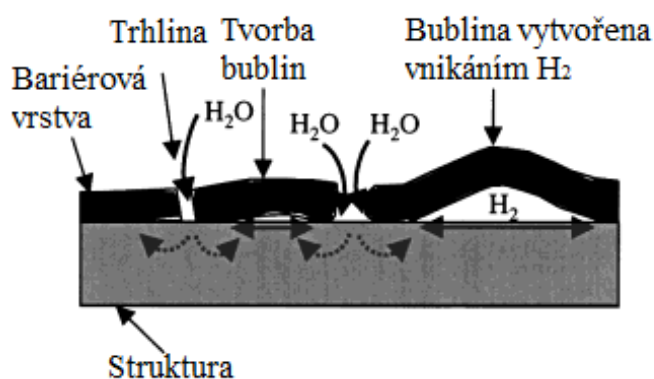
Q = množství vody pronikající vrstvou [g]

l = tloušťka povlaku [cm]

a = definovaná oblast [cm²]

t = čas [h]

Na obrázku 2.10 je patrné vnikání vlhkosti pod nedokonalou ochrannou vrstvou.



Obr. 2.10 - Pronikání vodních par přes strukturu ochranné vrstvy (upraveno a převzato z [40])

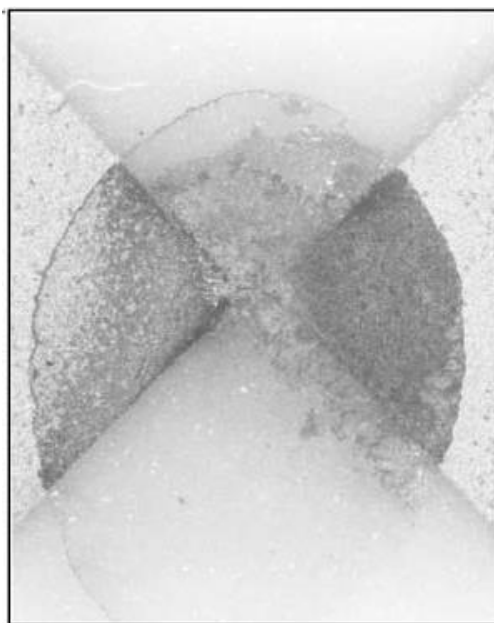
V následující tabulce 2.3 jsou zobrazeny hodnoty WVTR nejčastěji používaných materiálů.

Materiál	Typ enkapsulace	WVTR (g * m⁻² * den⁻¹ * μm⁻¹)
SiN _x	Jednovrstvá anorganická	<0,01
Al ₂ O ₃	Jednovrstvá anorganická	1,7*10 ⁻⁵
PVB	Jednovrstvá organická	~50
ORMOCER®	Jednovrstvá organicko - anorganická	0,01
SiO _x / SiN _x	Vícevrstvá anorganická	3,12*10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	Vícevrstvá anorganická	2*10 ⁻⁴
SiN _x /Parylen	Vícevrstvá organicko - anorganická	1*10 ⁻²
SiO _x / SiN _x /Parylen	Vícevrstvá organicko - anorganická	2,5*10 ⁻⁷
Polyetylen	Jednovrstvá organická	1,2 – 5,9
Polyethylen-tereftalát	Jednovrstvá organická	3,9 – 17
Polyethylen-naftalát	Jednovrstvá organická	7,3
Polyimid*	Jednovrstvá organická	0,4 – 21
Polypropylen*	Jednovrstvá organická	1,2 – 5,9
Polyethersulphone*	Jednovrstvá organická	14
Polystyren*	Jednovrstvá organická	7,9 – 40
Benzocyklobutan*	Jednovrstvá organická	24
Polykarbonát*	Jednovrstvá organická	31
Polysulfid*	Jednovrstvá organická	668
Polysulfon*	Jednovrstvá organická	279
Polyuretan*	Jednovrstvá organická	37.2
Polyvinyl chlorid*	Jednovrstvá organická	1,5 – 7
Parylen C*	Jednovrstvá organická	15,5
Parylen N*	Jednovrstvá organická	217
Epoxidy	Jednovrstvá organická	20 – 37,2
Silikony	Jednovrstvá organická	68,9 – 1872

Tab. 2.3 - Hodnoty WVTR pro různé druhy materiálů (upraveno a převzato z [5] [6] [24]). Hodnoty označené „*“ jsou vztaženy na tloušťku vrstvy 25 μm.

Migration of metal – Migrace kovů

Migrace je spojena zejména s absorpcí vody, která postihuje zejména stříbrné vodivé struktury. K této situaci dochází u velmi jemných struktur za přítomnosti vlhkosti a průchodu proudu. Vzhledem těmto okolnostem začne část vodivé struktury tzv. migrovat (vytvářet vlastní vodivé cesty) k jiné části. Tento fakt má za následek snížení izolačního odporu, zvýšení proudového svodu a v krajních případech může nastat i zkrat. Na obrázku 2.11 je dobře viditelná migrace mezi blízkými kontakty. [24]



Obr. 2.11 - Tvorba migrace mezi blízkými kontakty stříbra (převzato z [24])

2.3.3 Korozní zkoušky

Korozní zkoušky v umělých atmosférách se řídí dle normy ČSN EN ISO 9227. Tato norma stanovuje postupy, testovací zařízení a chemikálie pro korozní zkoušky:

Neutrální solnou mlhou (NSS)

Okyselenou solnou mlhou (AASS)

Okyselenou solnou mlhou s chloridem měďnatým (CASS)

Dále se norma zabývá metodami, které se používají pro stanovení korozní agresivity prostřední zkušební komory. Na rozměry vzorků, dobou zkoušky a interpretaci výsledků se norma nevztahuje. [17] [21]

Příprava roztoku chloridu sodného

Pro vytvoření roztoku chloridu sodného se používá destilovaná nebo deionizovaná voda o měrné vodivosti, která je nižší než $20 \mu\text{S}/\text{cm}$. Teplota vody při měření musí být $25 \text{ }^\circ\text{C}$ při dovolené toleranci $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. V této vodě se rozpustí takové množství chloridu sodného, aby se vytvořil roztok o koncentraci $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$. Hustota tohoto roztoku je v rozmezí 1,029 až 1,036. [21]

Zkušební komora

Velikost zkušební komory musí být nejméně $0,4 \text{ m}^3$, kvůli zajištění stejnoměrného rozprašování mlhy. Při zkouškách je nutné dodržování podmínek homogenity a rovněž zajistit rovnoměrnou distribuci mlhy ve velkokapacitních komorách. Horní část zkušební komory musí být vyrobena tak, aby kapky rozprašovaného roztoku nestékali na zkušební vzorky. [21]

Zkouška NSS

Výše pH připravené roztoku chloridu sodného se upraví tak, aby pH rozprašovaného roztoku shromážděného v komoře bylo v rozmezí 6,5 – 7,2. Tato hodnota se kontroluje potencimetrickým měřením nebo indikátorovým papírkem. Hodnota pH roztoku se upravuje pomocí kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného. [21]

Zkouška AASS

Do roztoku chloridu sodného se přidá dle potřeby ledová kyselina octová tak, aby hodnota pH rozprašovaného roztoku shromážděného v komoře bylo v rozmezí 3,1 – 3,3. Hodnota pH roztoku se měří jako u předchozího měření (potencimetrickým měřením nebo indikátorovým papírkem) a dá se upravovat přidáním roztoku ledové kyseliny octové nebo hydroxidu sodného. [21]

Zkouška CASS

Pro vytvoření výsledného roztoku se v chloridu sodném rozpustí nutné množství dihydrátu chloridu měďnatého ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tak, aby se vytvořila koncentrace $0,26 \text{ g/l} \pm 0,02 \text{ g/l}$, což odpovídá $0,205 \pm 0,015 \text{ g CuCl}_2$ na 1 dm^3 . Hodnota pH roztoku se upravuje jako u zkoušky NSS, tedy přidáním roztoku kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného. [21]

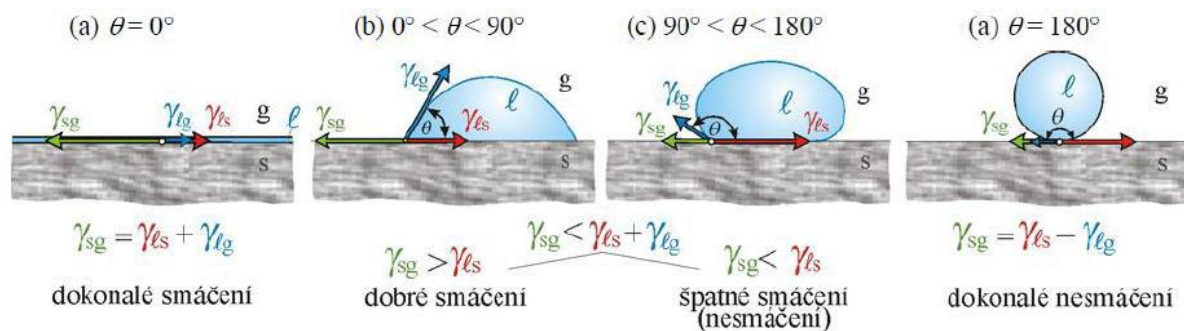
2.3.4 Měření kontaktního úhlu

Pomocí této velmi rychlé, levné a přesné metody se měří koeficient smáčení daného povrchu pomocí takzvaného kontaktního úhlu sedící kapky. Měření kontaktního úhlu patří mezi hlavní charakteristiky hodnocení kvality povrchu. Principem měření je stanovení úhlu, který svírá tečna vedena k povrchu kapky. Tato tečna je vedena v bodě styku kapky s rozhraním

povrchu. Úhel smáčení závisí na třech mezipovrchových energiích (γ_{ls} , γ_{sg} , γ_{lg}). Výpočet kontaktního úhlu je dán Youngovou rovnicí, kde (θ) je úhel smáčení:

$$\gamma_{lg} = \gamma_{ls} + \gamma_{sg} \cdot \cos(\theta)$$

Možnosti kontaktního úhlu jsou zobrazeny na obrázku 2.12. [19]



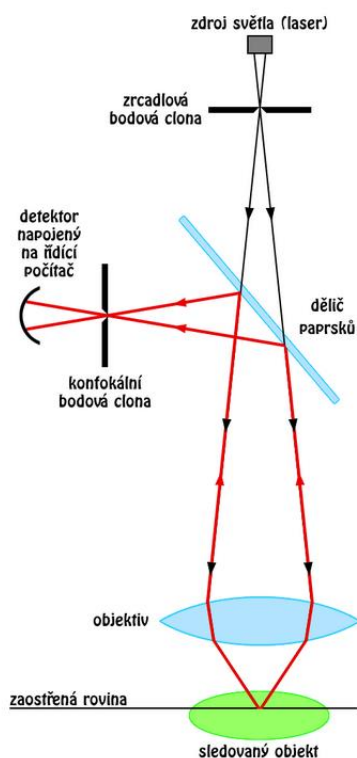
Obr. 2.12 - Jednotlivé možnosti výsledného kontaktního úhlu (převzato z [19])

2.4 Analytické metody

Pro analýzu tenkých vrstev se v dnešní době používá široká řada metod a technologií. Výběr se zcela individuální a záleží především na tom, jaký typ informace je požadován.

2.4.1 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Principem konfokální laserové rastrovací mikroskopie je osvětlování pozorovacího vzorku bodovým zdrojem světla. Zdrojem tohoto světla je laserový paprsek, který je fokusován na clonku. Tato clonka je pomocí objektivu mikroskopu zobrazena na vzorek do bodu, který má stejný průměr jako je rozlišovací schopnost mikroskopu (tzv. difrakční mez). Objektiv poté shromažďuje světlo, které je od pozorovacího vzorku odražené či rozptýlené, eventuelně jeho fluorescenci. Odražený paprsek se dále vrací zpět přes objektiv a vzniká další obraz bodové clonky. Tento obraz je prostřednictvím děliče paprsků lokalizován před fotonásobič. Na tomto místě se nachází druhá, konfokální bodová clona, která blokuje detekci záření vznikající z míst vzorku roviny ostroty. Celý obraz fokusované roviny je získán jejím rastrováním bod po bodu. Celá metoda je dobře zřetelná na obrázku 2.13. [33] [34]



Obr. 2.13. – Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (převzato z [41])

2.4.2 Mikroskopie atomárních sil

Atomic force microscopy (AFM), v překladu mikroskopie atomárních sil, je jedna z nejpoužívanějších analytických metod pro získání takzvaných výškových map nanostruktur ve vysokém rozlišení blízkém atomárním rozměrům (10^{-10} m). Principem této metody je vzájemná silová interakce mezi atomy. Toto vzájemné silové působení lze popsat Lennard–Jonesovým potenciálem U_{LJ} . [19] [32]

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]$$

kde U_0 je minimální energie, r je vzdálenost mezi atomy a r_0 je rovnovážná vzdálenost mezi atomy. AFM technologie se rozděluje na kontaktní či bezkontaktní mód. [19] [32]

2.4.3 UV/VIS spektroskopie

Prostřednictvím UV/VIS spektrometrie se měří optické vlastnosti materiálů. Absorpce pouze určitých vlnových délek elektromagnetické záření je schopnost, kterou vykazují molekuly materiálu. Tato metoda funguje na principu excitace elektronů, které jsou následně

zachyceny a změřeny pomocí absorpčního spektrometru. Pro přeskok elektronu je nutné dodat energii v podobě různého spektra záření od ultrafialového až po infračervené. Vlnová délka absorbovaného elektromagnetického záření je přímo určena vzdálenosti dvou energetických hladin, mezi nimiž nastává přechod. [36]

Hodnota této energie se vyjádří pomocí vzorce:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Pro určení propustnosti neboli transmittance τ_t se porovnává tok záření Φ_0 , které projde referenčním vzorkem, s tokem záření Φ prošlého testovaným vzorkem. [36]

2.4.4 Ostatní metody

Pro analýzu povrchů se používá široká řada metod analytické metod, které jsou seřazeny v následující tab. 2.4 podle metody snímání povrchů (fotony, ionty, elektrony). Každá technika má své specifické použití a získává různé typy informací.

Snímací paprsek	Technika	Typ informace
Fotony	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	Povrchové složení (Lithium a těžší prvky), povrchové chemické složení
	Rentgenová difrakce (XRD)	Krystalová struktura
	Rentgenová reflektance (XRR)	Tloušťka filmu a jeho drsnost
	Ramanova spektroskopie	Molekulární struktura
	Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR)	Molekulární struktura
	Elipsometrie	Tloušťka filmu
	Fotoluminiscenční spektroskopie	Luminiscenční vlastnosti
Ionty	Rutherfordova odrazová spektrometrie (RBS)	Složení a tloušťka filmu, informace o rozhraní.
	Jaderně reakční analýza (NRA)	Specifické izotopové složení a rozdělení
	Iontové „usměrnění“	Kvalita krystalické mřížky, umístění defektů a nečistot, informace o rozhraní
	Elastická zpětně-rázová detekční analýza	Světelná koncentrace prvků a hloubkové rozložení.
	SIMS/Nano-SIMS/TOFSIMS	Molekulární struktura

	Nízkoenergetický iontový rozptyl (LEIS)	Vnější povrchové složení, struktura povrchu
	Žhavicí hmotnostní spektrometrie	Hloubka profilu
	Svazek zaměřených iontů	Sekundární iontová mikroskopie
Elektrony	Augerova elektronová spektroskopie	Chemické složení
	Skenovací elektronová mikroskopie	Topografii povrchu, tloušťka filmu
	Transmisní elektronová mikroskopie	Mikrostruktura, chemické složení, tloušťka filmu
	Nízkoenergetická elektronová difrakce	Struktura povrchu
	Energetická-disperzní rentgenová spektroskopie	Složení vrstvy
Ostatní metody	Metody skenování pomocí sond (STM, AFM, atd.)	Topografie, elektronová sktruktura
	Atomová mikroskopie	Rozdělení atomů

Tab. 2.4 - Metody měření a charakterizace povrchů seřazené podle snímání povrchu (upraveno a převzato z [6])

2.5 Srovnání dostupných dodavatelů a cen

Tato část práce je zaměřena na přehled dostupných dodavatelů polymerních materiálů a firem zabývajících se nátěry polymerními vrstvami. Součástí je také cenový přehled vybraných polymerních materiálů.

2.5.1 Dodavatelské firmy polymerních materiálů

SCS Coating Center Plzeň

Specializovaná firma, která poskytuje vysoce kvalitní **parylenové** povlakové nátěry a odborné služby pro elektronický, zdravotnický, automobilový, vojenský či letecký průmysl.

BRENNTAG – Connecting Chemistry

Brenntag ČR je společnost, která se specializuje na distribuci chemikálií především pro průmyslové zákazníky. Firma nabízí široké spektrum plastů a pomocných látek určených ke zpracování plastů a pryže. [38]

Základní skupiny produktů, které firma nabízí:

- Standardní plasty
- Technické plasty
- Kaučuky
- Aditiva
- Drtě a regranuláty plastů

CREDUM spol. s r.o.

Credum je firma působící zejména v oblasti importu plastů, kaučuků, petrochemických surovin a polotovarů z technických plastů. Nabízí širokou řadu plastových granulátů a polotovarů. V České republice má firma sídlo v Praze. [38]

GPL Europlastics spol. s r.o.

Zaměření firmy je zejména na prodej plastových granulátů, regranulátů a drtí. [38]
Sortimentem firmy jsou například:

- Plastové originální granuláty
- Plastové regranuláty a drtě
- Termoplastické elastomery
- PET

Maloun s.r.o.

Patří mezi přední české dodavatele plastových granulátů a regranulátů. Firma se zabývá také výkupem plastových odpadů, které následně recykluje. Sídlo firmy je v Praze a skladové zásoby jsou v Brně a Zlíně. [38]

NEXEO SOLUTIONS

Nexeo Solutions je celosvětový distributor granulátů plastických hmot. Distribuci menších množství plastů zajišťuje ze skladu v Praze. Nabízí široké spektrum plastů, polymerních granulátů a chemikálií. [38]

RESINEX Czech Republic s.r.o.

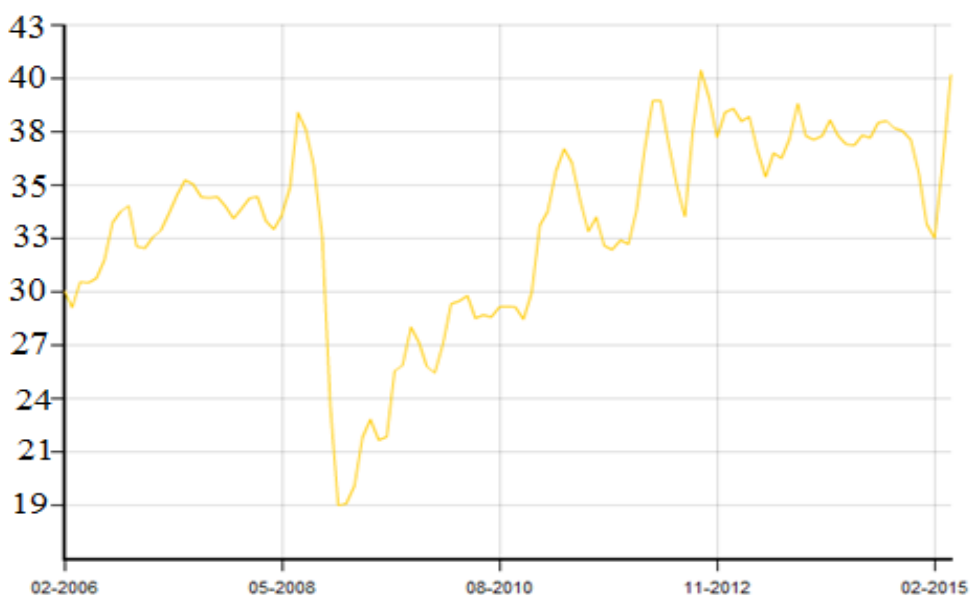
Firma RESINEX se specializuje na distribuci a prodej široké řady polymerů a kaučuků. Dodávají materiály pro zpracování metodou rotačního nanášení, suché směsi, prášky, regranuláty, materiály průmyslové kvality a řadu dalších. Firma dále nabízí možnost mletí granulátů na práškovou formu a mísení granulátů. [38]

2.5.3 Ceny polymerů

Ceny polymerů jsou uvedeny a staženy z oficiálních internetových zdrojů, zabývající se průzkumem trhu a vývojem v oblasti polymerních materiálů. Porovnání cen často používaných polymerních materiálů budou zobrazovat následující grafy, z kterých je možno pozorovat vývoj cen v rozmezí 10 let. Pro ukázkou byly vybrány především polymery, které budou použity v následující experimentální části. [38] [39]

- **Polyetylen**

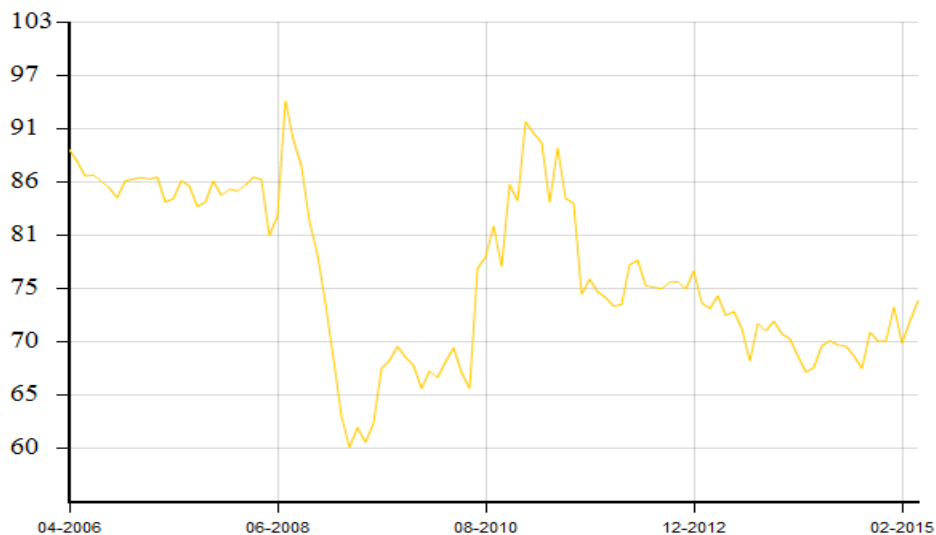
Cena polyetylenu se pohybuje v cenové hladině blízké 40 Kč/kg. Následující graf 2.1 zobrazuje vývoj cen polyetylenu od roku 2006.



Graf 2.1 - Vývoj cen polyetylenu od roku 2006 (upraveno a převzato [38])

- **Polykarbonát**

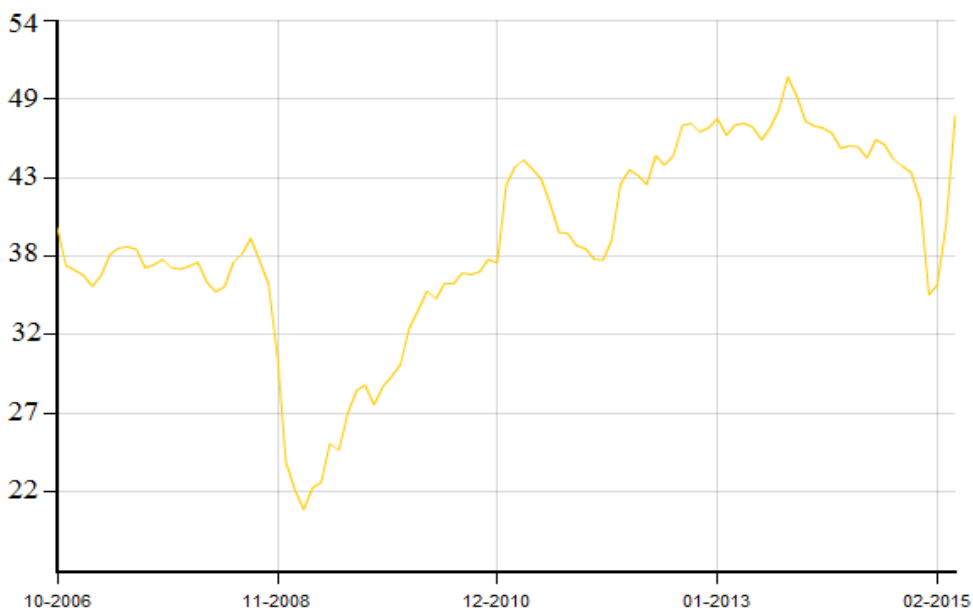
Cena polykarbonátu se pohybuje okolo 75 Kč/kg. Vývoj cen polykarbonátu od roku 2006 je zřetelný z grafu 2.2.



Graf 2.2 - Vývoj cen polykarbonátu od roku 2006 (upraveno a převzato [38])

- **Polystyren**

Nákupní cena polystyrenu se pohybuje okolo 48 Kč/kg. V grafu 2.3 je devítiletý vývoj cenové hladiny polystyrenu.



Graf 2.3 - Vývoj cen polystyrenu od roku 2006 (upraveno a převzato [38])

3 Experimentální část

Cílem experimentální části je ověření teoretických znalostí a testování předpokladů. Obsahem této části je kompletní shrnutí všech příprav a postupů, které proběhli v rámci celé diplomové práce.

3.1 Příprava a návrh vzorků

Pro experimentální účely byly použity 2 testovací typy vzorků. Jedná se přesně o zkušební senzory vlhkosti. Pro účely a možnosti porovnání je jeden typ vzorků vyroben z neohebného substrátu a druhý typ je zhotoven z ohebného, flexibilního substrátu.

První vzorek je vytvořen na jemnozrnném 96 % korundovém substrátu (Al_2O_3), který má tloušťku 0,64 mm a rozměry 9 x 6 mm. Na substrátu je pomocí metody lift-off naprášena dvojice zlatých interdigitálních elektrod. Jako adhezivní mezivrstva je použit NiCr a Ni. Šířka elektrod je 25 μm a šířka mezery mezi těmito elektrodami je 25 μm . Tloušťka elektrod je 0,4 μm . Aktivní plocha interdigitálních elektrod je 4,1 x 4,1 mm. Na obrázku 3.1 je pomocí mikroskopu **Olympus SZX10** pořízen zvětšený snímek testovacího vzorku.

Druhý vzorek je zhotoven na flexibilním polyethylen-tereftalátovém (PET) substrátu s obchodním názvem Melinex[®] ST504, který má tloušťku 175 μm a je vysoce transparentní. Vodivá vrstva je vytvořena ze stříbrného inkoustu (obchodní název - Clariant TPS50) o hustotě $1,7 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$, měrném odporu menším než $0,015 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ a vytvrzovací teplota začíná na 180 °C. Detailní strukturu testovacího senzoru je možná vidět na obrázku 3.2, který byl pořízen mikroskopem **Olympus SZX10**.

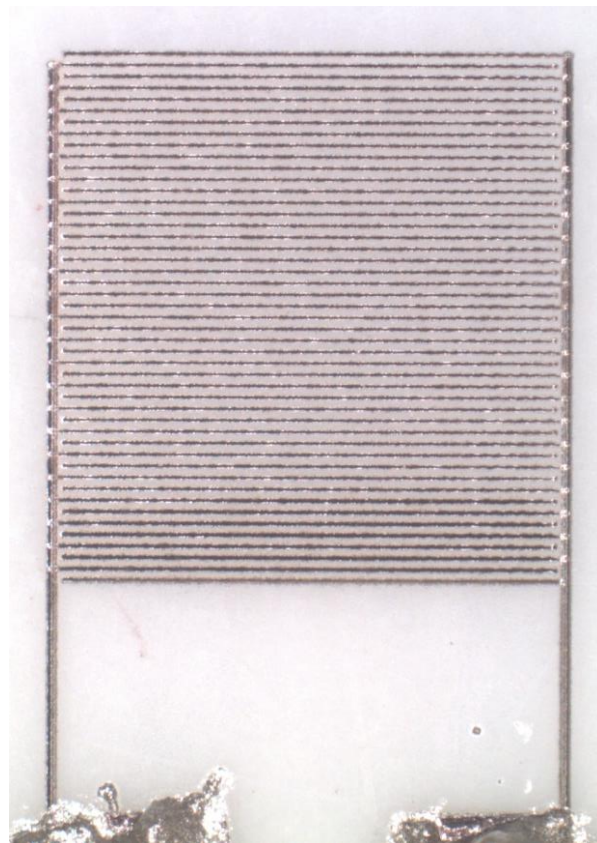
Senzory vychází z původní testovací struktury s názvem „BI-2“ a byly upraveny v programu **AutoCAD**. Šířka vodivé struktury u vzorku na keramickém substrátu je 25 μm (viz. obrázek 3.3) a šířka struktury u vzorku na PET substrátu je 50 μm (viz. obrázek 3.4).

Metoda LIFT – OFF

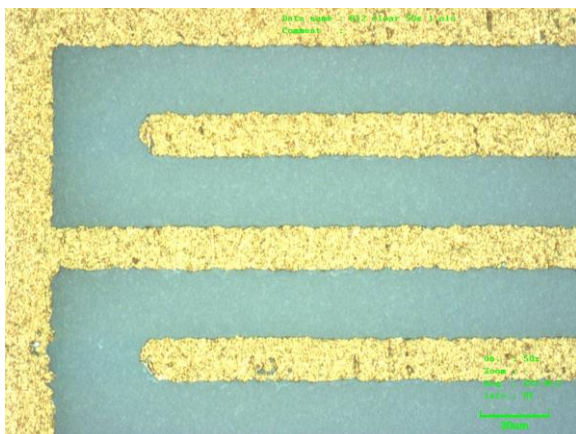
Tato metoda se využívá především u materiálů s jemným motivem. Na začátku této metody je substrát nejdříve chemicky očištěn. V dalším kroku se na tento substrát nanese fotocitlivá negativní maska, kdy se nejčastěji jedná o organický resist. Poté se nanese matrice s elektrodami a je následně osvětlena. Po vyvolání se na celý substrát rovnoměrně napráší vrstva zlata či platiny. V dalším kroku je celý substrát ponořen do leptadla, v kterém se odstraní zbytky fotoresisty a zůstane pouze naprášená struktura. [35]



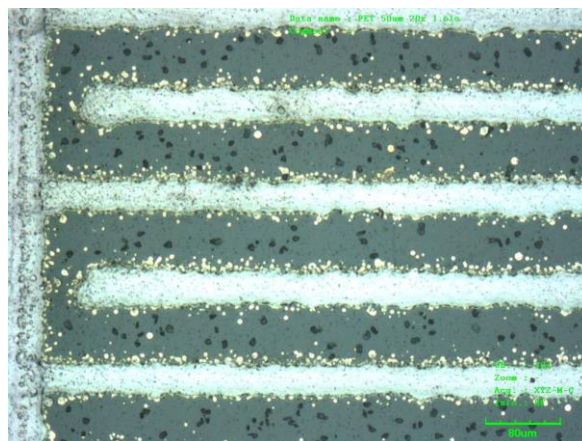
Obr. 3.1 - Testovací vzorek na keramickém substrátu



Obr. 3.2 - Testovací vzorek na polyethylen tereftalátovém substrátu

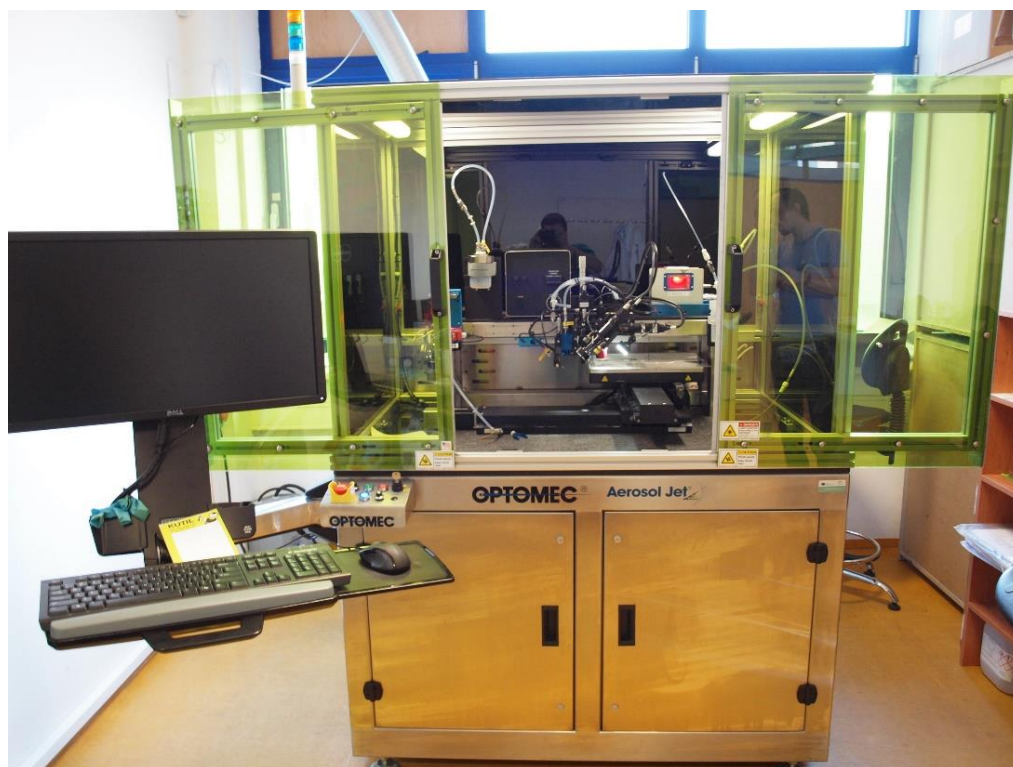


Obr. 3.3 - Keramický substrát, šířka struktury 25 μm, šířka mezery 50 μm, snímek pořízený pomocí konfokálního laserového mikroskopu Olympus LEXT OLS 3000

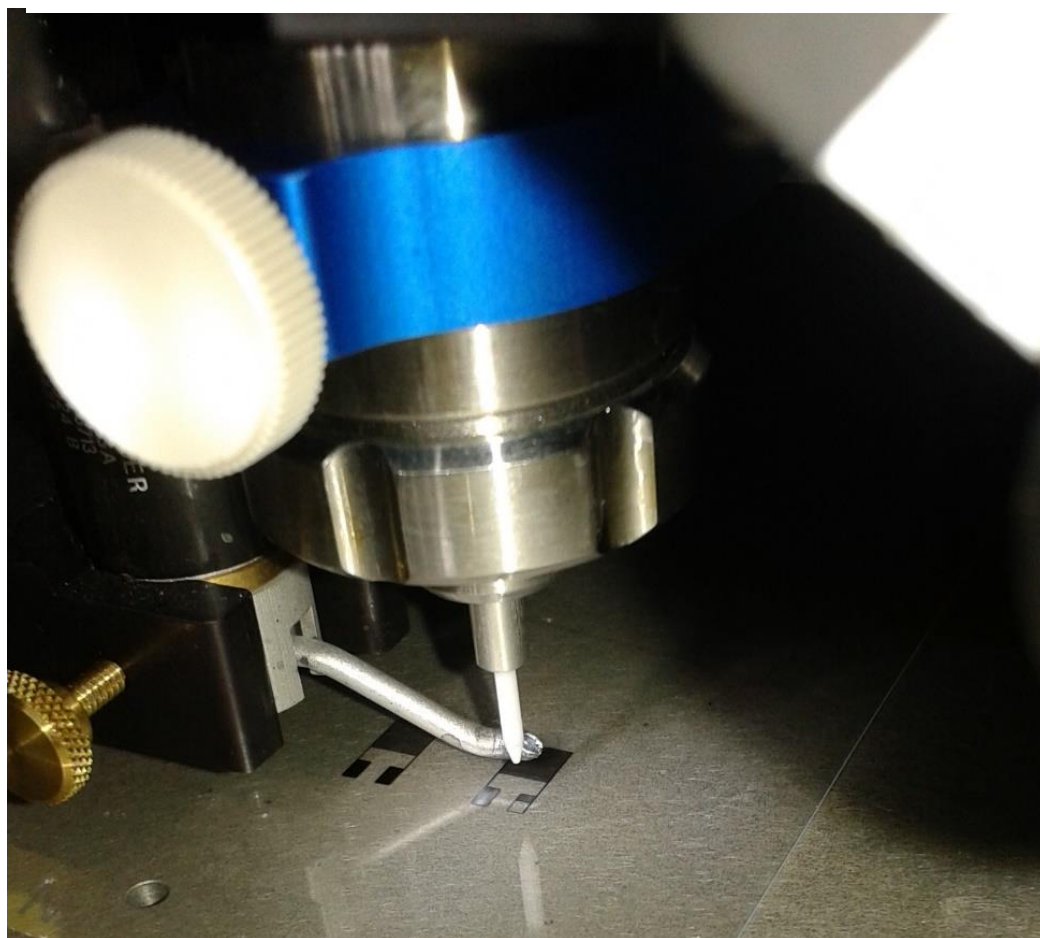


Obr. 3.4 - PET substrát, šířka struktury 50 μm, šířka mezery 100 μm, snímek pořízený pomocí konfokálního laserového mikroskopu Olympus LEXT OLS 3000

Vzorky na PET substrátu byly vytvářeny prostřednictvím technologie Aerosol Jet Printing, která se nachází v prostorách katedry technologií a měření (viz. obrázek 3.5). Na dalším obrázku 3.6 je zobrazen samotný postup při výrobě testovacího vzorku.



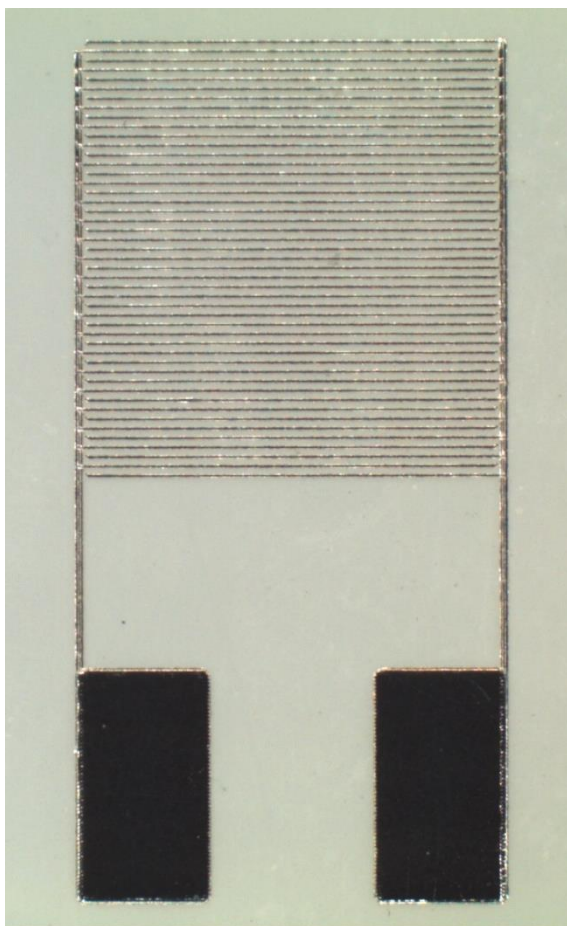
Obr. 3.5 - Aerosol Jet Printing



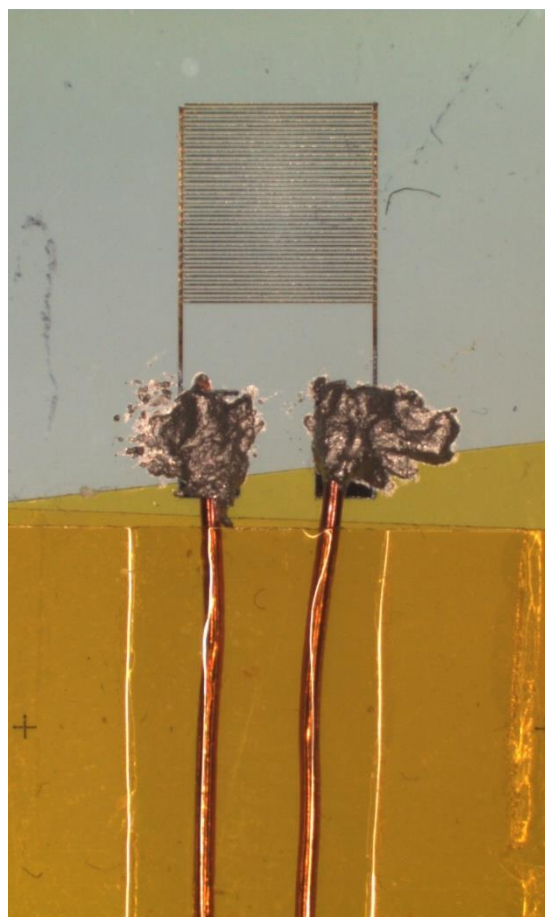
Obr. 3.6 - Aerosol Jet Printing – postup při výrobě

Výroba vzorků na PET substrátu probíhla v několika krocích. Sensory byly nejdříve vytvořeny pomocí technologie Aerosol Jet printing na PET fólii a následně po dobu 60 minut sintrovány při teplotě 100 °C, čímž došlo k slinutí jednotlivých vodivých vrstev. Na obrázku 3.7 je PET fólie s deponovaným senzorem.

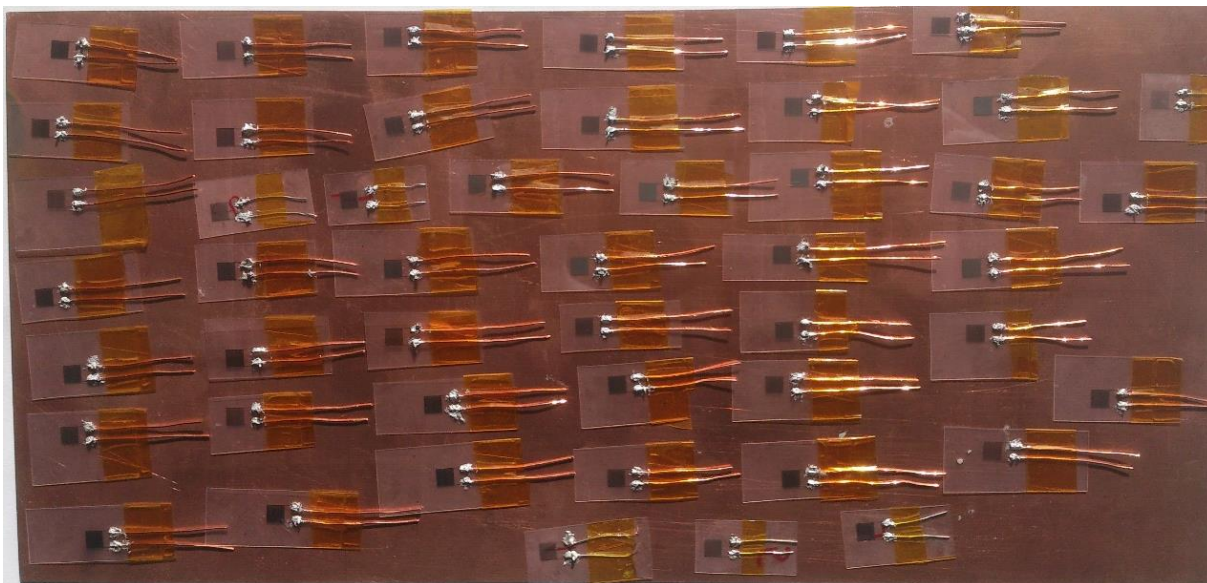
V dalším kroku byly všechny senzory rozděleny a připraveny ke kontaktování. Sensory byly kontaktovány pomocí měděných drátků, které byly přilepeny ke spodní části substrátu kaptonovou páskou, aby se docílilo vyšší pevnosti. Následně byly kontaktované plochy senzorů s měděnými drátky přilepeny pomocí vodivého lepidla a vytvrzeny při teplotě 80 °C po dobu 90 minut. Na následujícím obrázku 3.8 je kompletně hotový senzor na PET substrátu a obrázek 3.9 zobrazuje celou sérii hotových senzorů.



Obr. 3.7 – Testovací vzorek nanesený na PET substrátu



Obr. 3.8 - Kompletně hotový senzor na PET substrátu



Obr. 3.9 - Série hotových vzorků na PET substrátu

3.2 Výběr ochranných vrstev a příprava roztoků

Pro možnosti porovnání více druhů ochranných vrstev se připravilo 6 typů polymerních materiálů s odlišnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Dle požadavků byly připraveny materiály, které je možné nanášet z tekuté fáze. Následně byly všechny materiály naneseny na připravené vzorky jako testovací bariérová vrstva.

Jako ochranné polymerní vrstvy byly vybrány materiály:

- **Polyimid**
- **Polystyren**
- **Polykarbonát**
- **Parylen C s dvěmi různými tloušťka**
- **Parylen AF4**

Polyimid, polystyren a polykarbonát byly vytvořeny v laboratorních podmínkách katedry technologií a měření na Západočeské univerzitě v Plzni. Při jejich depozici byla použita technologie **Spin coating**. Před fází nanášení těchto polymerů na testovací vzorky, byly nejdříve všechny materiály testovány na zkušebních substrátech a foliích. Testována byla především dostatečná adheze a viskozita, aby bylo docíleno kvalitních vrstev, které vytvoří tenký film na celém vzorku. Při tomto testování bylo potřeba upravit správný poměr rozpouštědla s polymerem, protože při hustém roztoku se polymer nedostatečně roztékal po

celém vzorku a vznikaly nezakrytá místa a naopak řídký roztok se roztékal rychle a po následném vytvrzení vznikaly v naneseném filmu tzv. mikrotrhlíky. Tímto testováním se docílilo správného poměru polymeru s rozpouštědlem, který měl dostatečné adhezní a bariérové vlastnosti. Po vyřešení vhodné hustoty polymeru byla dalším parametrem k testování vhodná regulace otáček a doba nanášení na přístroji spin coating. Regulace otáček je důležitý parametr, neboť při nízkých otáčkách se roztok dostatečně neroztáhl po celé vodivé struktuře a vznikali nezakrytá místa a při vysokých otáčkách se roztok zcela odtrhl od substrátu a nevytvořila se žádná vrstva.

Parylen C o tloušťce 20 μm (dále značený jako Parylen C 20), Parylen C o tloušťce 5 μm (dále značený jako Parylen C 5) a Parylen AF4 byly nanášeny v technologickém ústavu za použití technologie **Chemical Vapor Deposition**. Tato technologie zajistila nanesení všech typů parylenů nejen na vodivou strukturu vzorku, ale ochranná vrstva byla deponována kompletně po celém vzorku. Tato skutečnost zajišťuje, že senzor je chráněn ze všech stran i na kontaktech.

Polyimid

Polyimid byl připraven v 15% roztoku a jako rozpouštědlo byl použit dimethylacetamin.

Vzorek na keramickém substrátu s naneseným polyimidem je nasnímán na obrázku 3.10 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém rozlišení mikroskopem **Olympus LEXT OLS3000**. Na obrázku 3.16 je tenká vrstva polyimidu v optickém módu a na obrázku 3.17 je snímek v laserovém módu.

Polystyren

Polystyren byl připraven v 7,5% roztoku a jako rozpouštědlo byl použit chloroform.

Vzorek na keramickém substrátu s naneseným polystyrenem je nasnímán na obrázku 3.11 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém rozlišení mikroskopem **Olympus LEXT OLS3000**. Na obrázku 3.18 je tenká vrstva polystyrenu v optickém módu a na obrázku 3.19 je snímek v laserovém módu.

Polykarbonát

Polykarbonát byl připraven v 7,5% roztoku a jako rozpouštědlo byl použit chloroform.

Vzorek na keramickém substrátu s naneseným polykarbonátem je nasnímán na obrázku 3.12 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém

rozlišení mikroskopem **OlympusLEXT OLS3000**. Na obrázku 3.20 je tenká vrstva polykarbonátu v optickém módu a na obrázku 3.21 je snímek v laserovém módu.

Parylen C 20

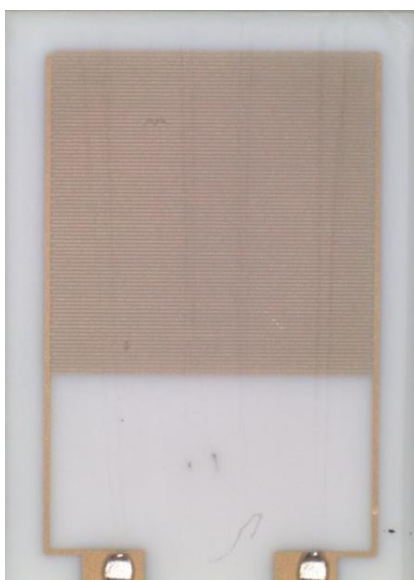
Vzorek na keramickém substrátu s naneseným parylenem C 20 je nasnímán na obrázku 3.13 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém rozlišení mikroskopem **OlympusLEXT OLS3000**. Na obrázku 3.22 je tenká vrstva polykarbonátu v optickém módu a na obrázku 3.23 je snímek v laserovém módu.

Parylen C 5

Vzorek na keramickém substrátu s naneseným parylenem C 5 je nasnímán na obrázku 3.14 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém rozlišení mikroskopem **OlympusLEXT OLS3000**. Na obrázku 3.24 je tenká vrstva polykarbonátu v optickém módu a na obrázku 3.25 je snímek v laserovém módu.

Parylen AF4

Vzorek na keramickém substrátu s naneseným parylenem AF4 je nasnímán na obrázku 3.15 pomocí mikroskopu **Olympus SZX10**. Další snímky jsou pořízeny ve vysokém rozlišení mikroskopem **OlympusLEXT OLS3000**. Na obrázku 3.26 je tenká vrstva polykarbonátu v optickém módu a na obrázku 3.27 je snímek v laserovém módu.



Obr. 3.10 - Vzorek s ochrannou vrstvou polyimidu



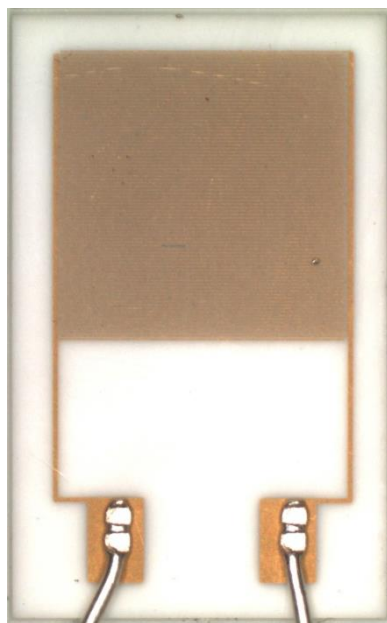
Obr. 3.11 - Vzorek s ochrannou vrstvou polystyrenu



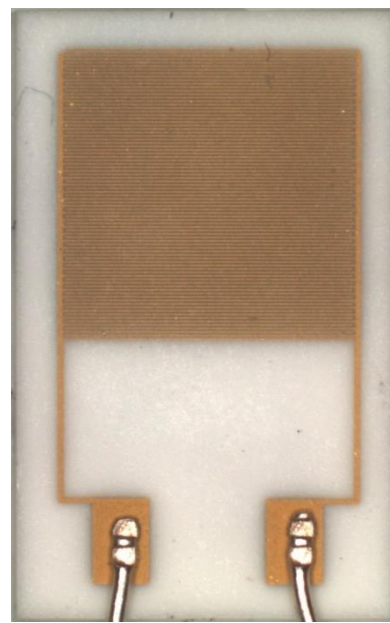
Obr. 3.12 - Vzorek s ochrannou vrstvou polykarbonátu



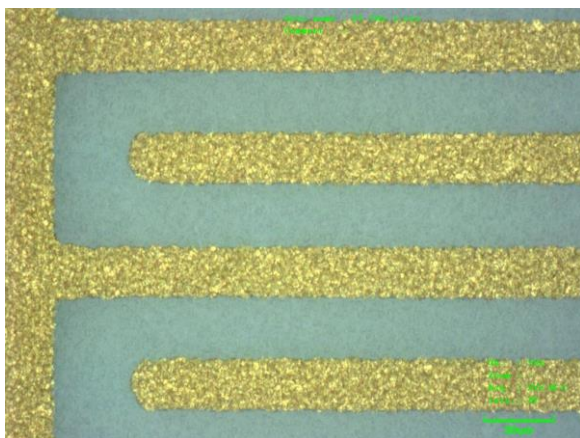
Obr. 3.13 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm



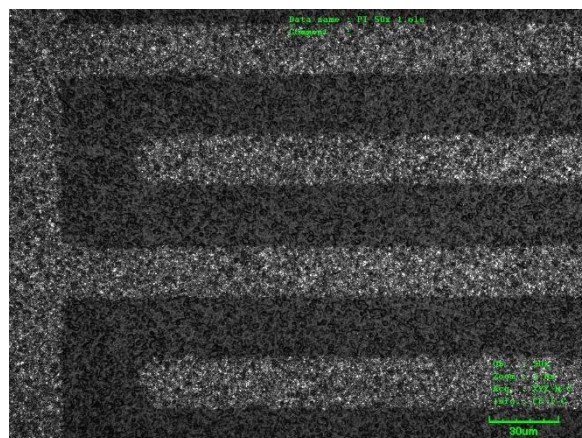
Obr. 3.14 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm



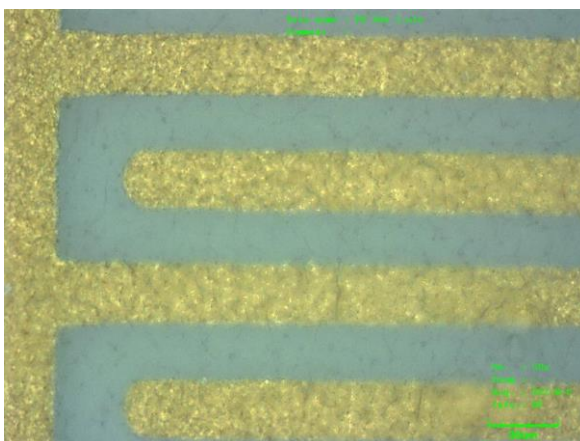
Obr. 3.15 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu AF4



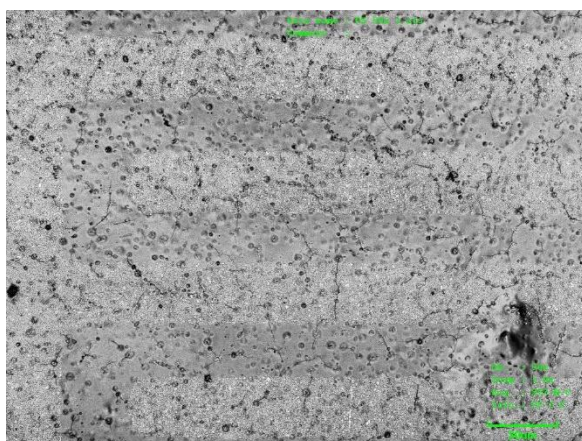
Obr. 3.16 - Vzorek s ochrannou vrstvou polyimidu v optickém módu



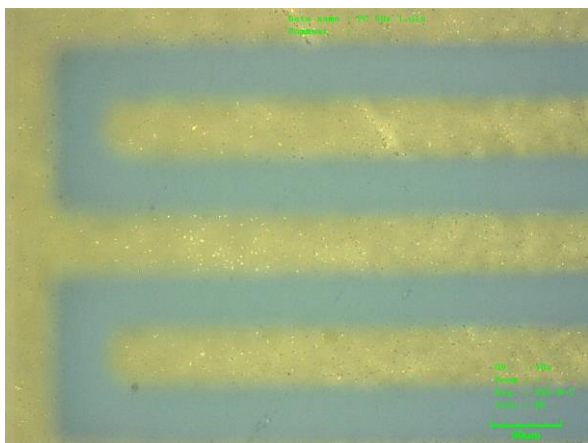
Obr. 3.17 - Vzorek s ochrannou vrstvou polyimidu v laserovém módu



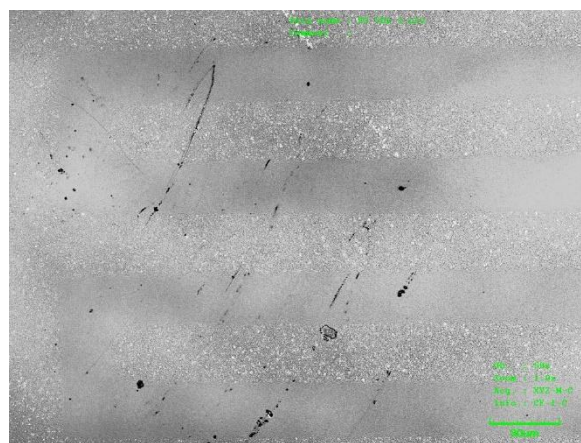
Obrázek 3.18 - Vzorek s ochrannou vrstvou polystyrenu v optickém módu



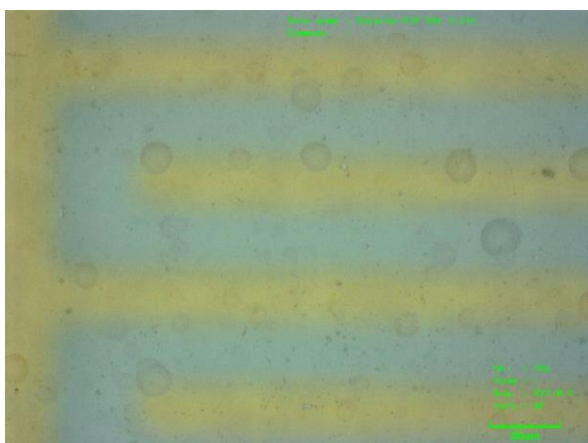
Obrázek 3.19 - Vzorek s ochrannou vrstvou polystyrenu v laserovém módu



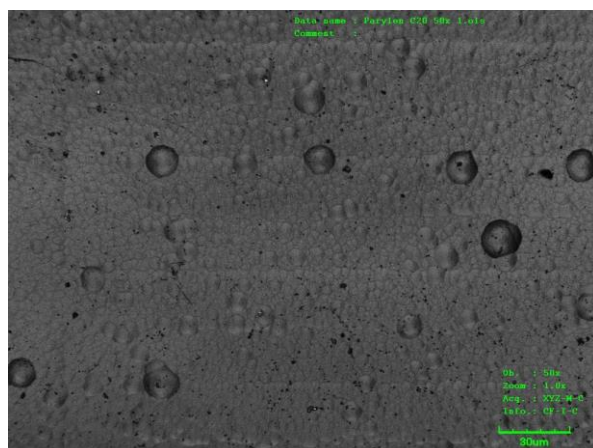
Obrázek 3.20 - Vzorek s ochrannou vrstvou polykarbonátu v optickém módu



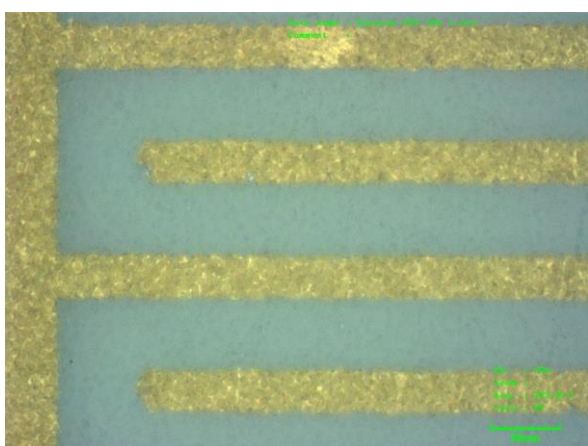
Obrázek 3.21 - Vzorek s ochrannou vrstvou polykarbonátu v laserovém módu



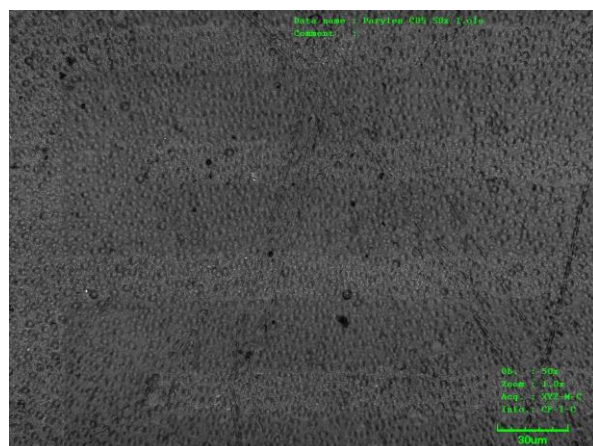
Obrázek 3.22 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm v optickém módu



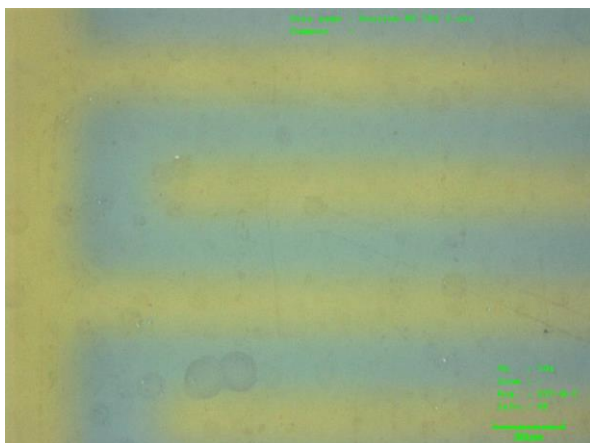
Obrázek 3.23 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm v laserovém módu



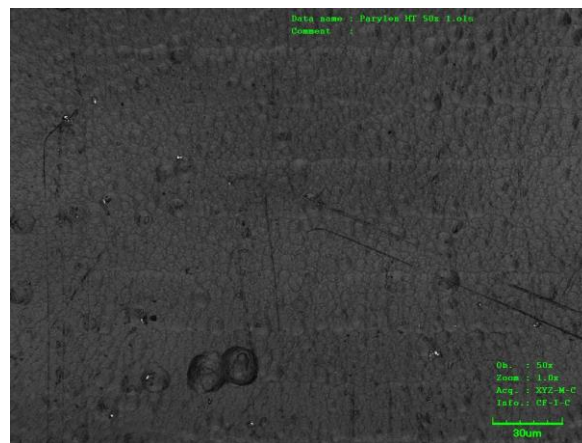
Obrázek 3.24 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm v optickém módu



Obrázek 3.25 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm v laserovém módu



Obrázek 3.26 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu AF4 v optickém módu

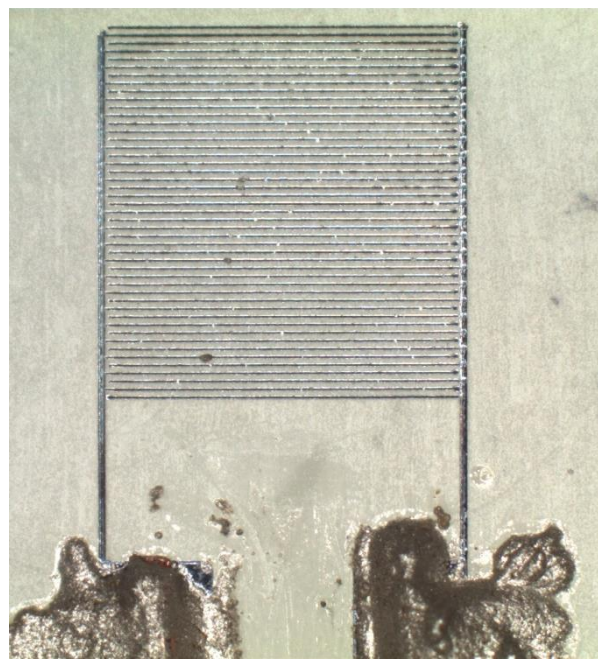


Obrázek 3.27 - Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu AF4 v laserovém módu

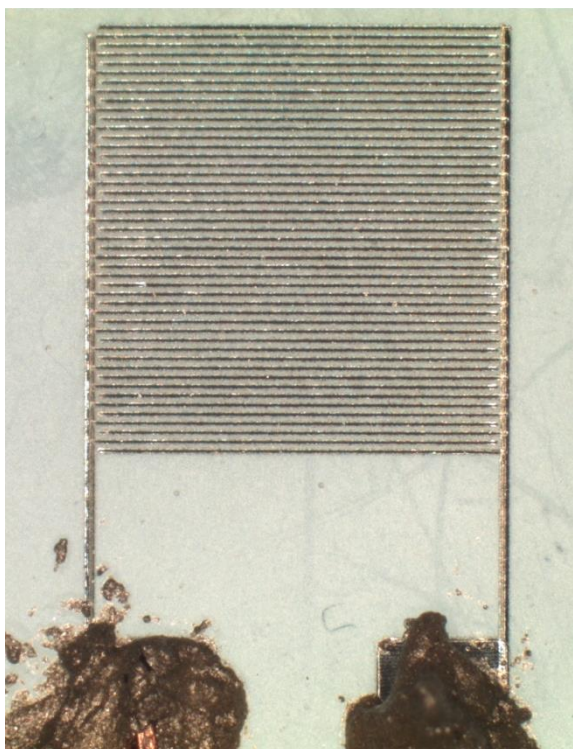
U vzorků na PET substrátu nastával problém s nanášením polystyrenových a polykarbonátových vrstev vlivem působení rozpouštědla (chloroform), které rozpouštělo vodivé lepidlo na kontaktech a poškozoval adhezi samotné vodivé struktury. Tento nechtěný efekt měl vysoce degrační účinky a vzorek byl poté zničen (obr 4.11 a 4.12 na str. 70). Z tohoto hlediska byly ochranné vrstvy polykarbonátu a polystyrenu nevhodné pro vzorky na PET substrátu. Na následujících obrázcích 3.28 – 3.31 jsou pro ukázkou zobrazeny deponované vrstvy na PET substrátu. Ochranné filmy jsou tenké a vysoce transparentní.



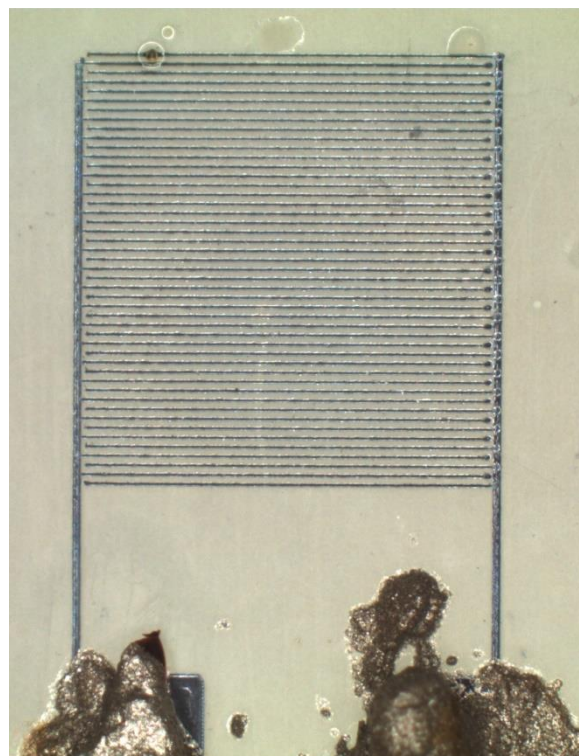
Obrázek 3.28 - Vzorek na PET substrátu s naneseným polyimidem



Obrázek 3.29 - Vzorek na PET substrátu s naneseným parylenem AF4



Obrázek 3.30 - Vzorek na PET substrátu s naneseným parylenem C 20 μm



Obrázek 3.31 - Vzorek na PET substrátu s naneseným parylenem C 5 μm

3.3 Použité měřicí, testovací a snímací přístroje

Pro potřeby práce byly použity různé druhy měřících, testovacích a snímacích zařízení, které byly poskytnuty v rámci katedry technologií a měření.

Konfokální laserový mikroskop Olympus LEXT OLS3000

- Maximální zvětšení: 14,400x (porovnatelné s SEM)
- Schopnost horizontálního rozlišení čár až 0,12 μm
- 2D měření – geometrické analýzy, měření vzdáleností, úhlů, průměrů, ploch
- 3D měření – měření tloušťky, výšky, objemů, povrchů, profilů,

Stereomikroskop Olympus SZX10

- Maximální zvětšení: 100x
- CCD kamera pro záznam fotografií
- Software pro víceúrovňové zaostřování (Multifocus) umožňující zaostřit celý obraz i při maximálním zvětšení
- Možnosti pořízení videa

LCR Metr MT 4090

- Frekvence: 100 Hz / 120 Hz / 1 kHz / 10 kHz / 100 kHz / 200 kHz
- Úroveň: 1 Vrms / 250 mVrms / 50 mVrms / 1 Vdc (DCR pouze)
- Parametry měření: Z, Ls, Lp, Cs, Cp, DCR, ESR, D, Q a θ
- Základní přesnost: 0,2 %
- Kalibrace Open/Short
- Rozhraní RS232C

Klimatická komora Vötsch VC 7018

- Teplotní rozsah: +10 °C až 95 °C
- Rozsah vlhkosti: 10 % až 98 %
- Rozmezí teplot rosného bodu: + 4 °C až + 94 °C

UV/VIS spektrometr Ocean Optics QE65 Pro High

- Ohnisková vzdálenost: 101 mm
- Rozsah vlnových délek: ~185 – 1160 nm
- Optické rozlišení: 0,07 – 20 nm (FWHM) v závislosti na nastavení
- 16 bit, 500 kHz, A/D převodník
- Výstup: RS232 a USB 2.0

4 Výsledky a diskuse

Poslední úsek této práce navazuje na předchozí experimentální část a kompletně shrnuje získané a naměřené výsledky.

4.1 Měření parametrů vzorků

U všech vzorků byly na počátku změřeny jejich elektrické vlastnosti (impedance, fázový posun a kapacita). Sensory byly pečlivě skladovány a celá experimentální činnost probíhala pouze s ochranými pomůckami, aby nedošlo k poškození vzorků.

První částí experimentální činnosti byl průběh měření počátečních hodnot vzorků na keramickém substrátu. Pro ukázkou je zde graf 4.1 a graf 4.2, kde je změřena počáteční impedance a kapacita vzorků na keramickém substrátu. Průměrná hodnota impedance je $Z = 10,055 \text{ M}\Omega$, fázový posun vzorků je v průměru $\theta = -90^\circ$ a průměrná kapacita je $C = 15,94 \text{ pF}$.

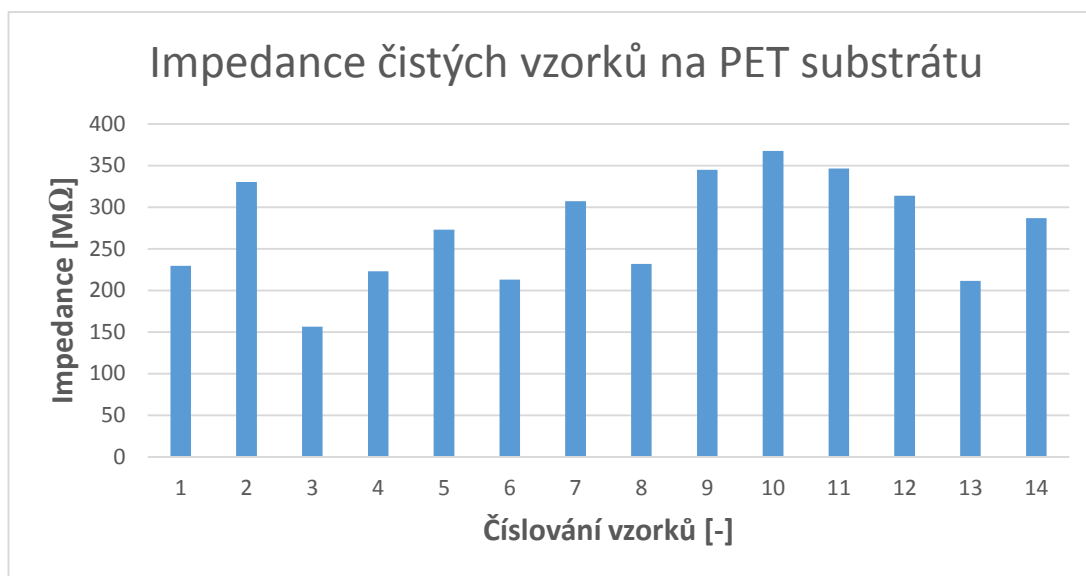


Graf 4.1 - Impedance čistých vzorků na keramickém substrátu



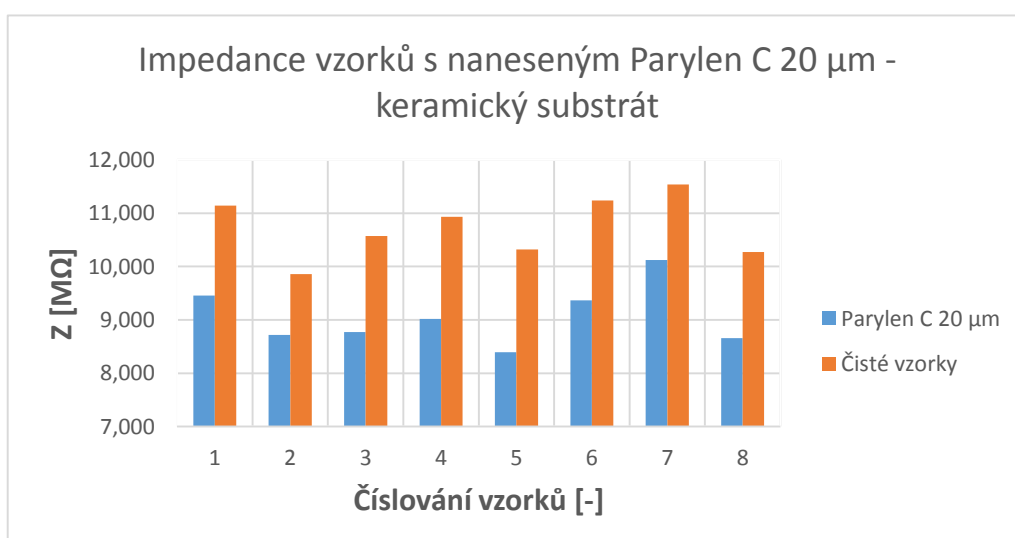
Graf 4.2 - Kapacita čistých vzorků na keramickém substrátu

Pro ukázkou a srovnání vzorků na keramickém substrátu, jsou zde i grafy vzorků na PET fólii (viz. graf 4.3). V porovnání mají vzorky na PET substrátu mnohem vyšší impedanci a nižší kapacitu. Dalším důležitým faktorem byla chybovost vzorků, kdy hodnota chybovosti byla 4 % u senzorů na Al_2O_3 substrátu, a naproti tomu vzorky na PET substrátu měli v průměru 50 % vadných vzorků.

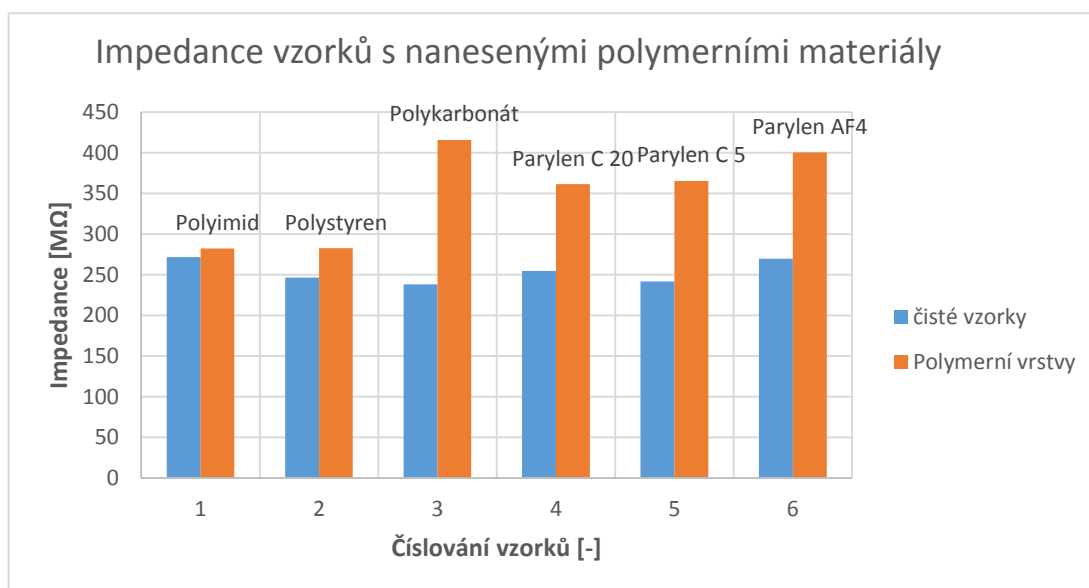


Graf 4.3 - Impedance čistých vzorků na PET substrátu

Dalším důležitým faktorem byla změna impedance vlivem nanesení ochranné vrstvy. Velikost změny impedance u vzorků na keramickém byla v řádek jednotek $\text{M}\Omega$, na rozdíl od vzorků na PET fólii, kde změna impedance byla v řádech stovek $\text{M}\Omega$. Pro ukázkou je zde srovnání změn impedancí vlivem deponování bariérové vrstvy, kde z grafu 4.4 je vidět velmi malý rozdíl změny impedance u vzorků na keramickém substrátu, naproti tomu graf 4.5 se vzorky na PET substrátu zobrazuje vysoký rozdíl impedancí.



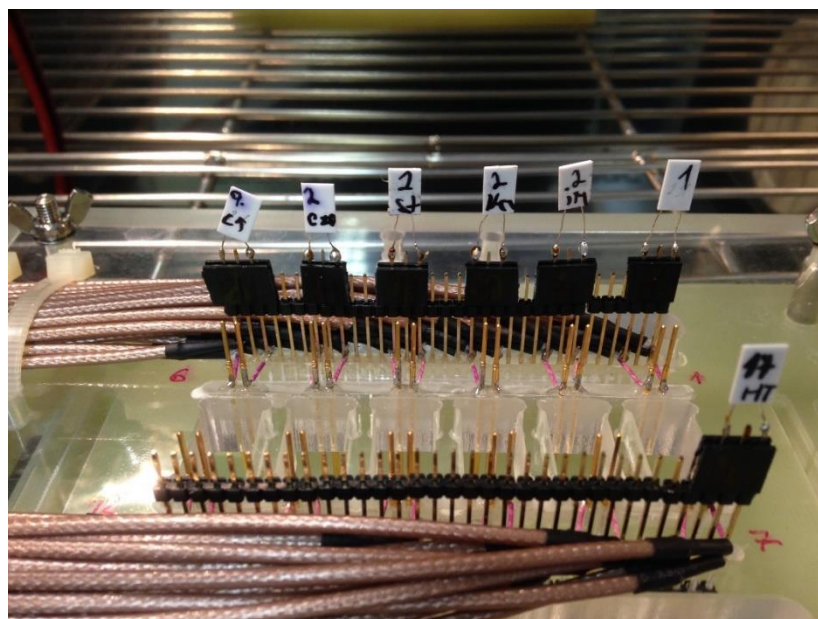
Graf 4.4 - Impedance vzorků s naneseným parylenem C 5 μm na keramickém substrátu



Graf 4.5 - Impedance vzorků s nanesenými polymerními materiály na PET substrátu

4.2 Testování v klimatické komoře

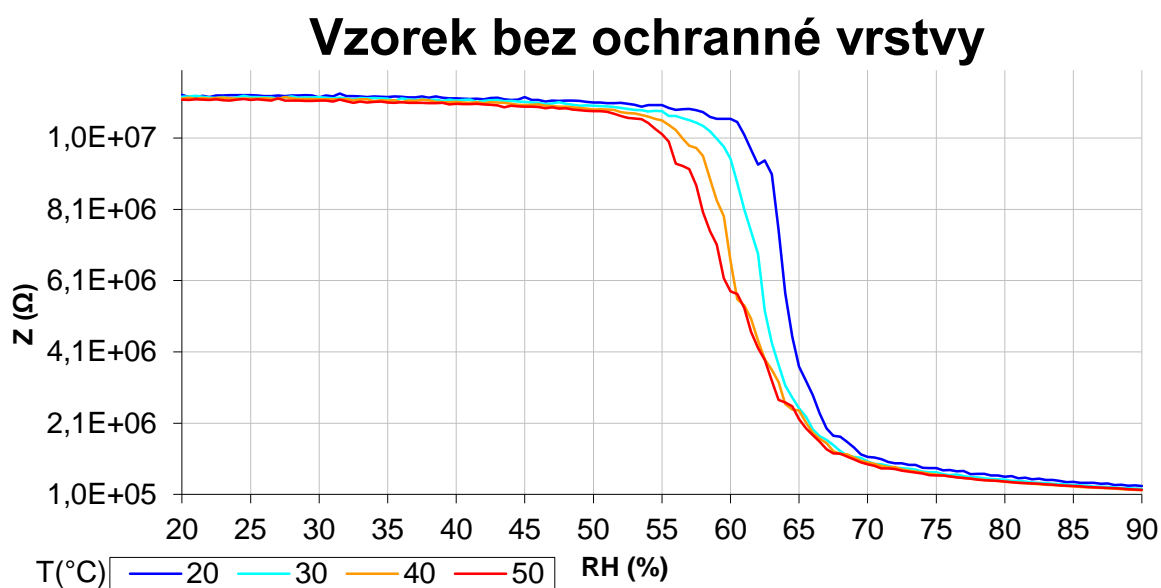
Měření v klimatické komoře probíhalo v laboratoři katedry technologií a měření. Toto měření je specifické působením relativní vlhkosti při různých teplotách. Pro potřeby tohoto testování byly použity zkušební vzorky na keramickém substrátu, kdy byl aplikován vždy jeden vzorek s různým typem ochranné vrstvy spolu s jedním vzorkem bez bariérové vrstvy. Na obrázku xx je zobrazen přípravek, kde byly testovací vzorky uchyceny a připojeny k měřicímu zařízení. Celý proces byl měřen „online“ metodou a všechny hodnoty byly zaznamenány pomocí výstupu z PC.



Obr. 4.1 - Přípravek pro měření v klimatické komoře

Cílem tohoto měření bylo zaznamenat vliv působení zvýšené relativní vlhkosti a teploty na elektrické vlastnosti senzorů a porovnat kvalitu ochranných vrstev. Kvalita ochranných vrstev je při tomto měření dána koeficientem WVTR. V rámci měření v klimatické komoře byly realizovány 2 měřicí cykly. První cyklus byl nastaven na 24 hodin a druhý na 72 hodin. Testování probíhalo při střídavém napětí 1 V a frekvencích 1 kHz a 100 kHz. Následující grafy zobrazují vliv relativní vlhkosti a teploty na impedanci senzorů a také porovnávají všechny použité ochranné vrstvy. Výsledné průběhy všech grafů jsou mírně zkreslené v důsledku chyby měření a vlivem zapojení vzorků v paralelního chodu s měřícím přípravkem, který vykazuje svou vlastní impedanci.

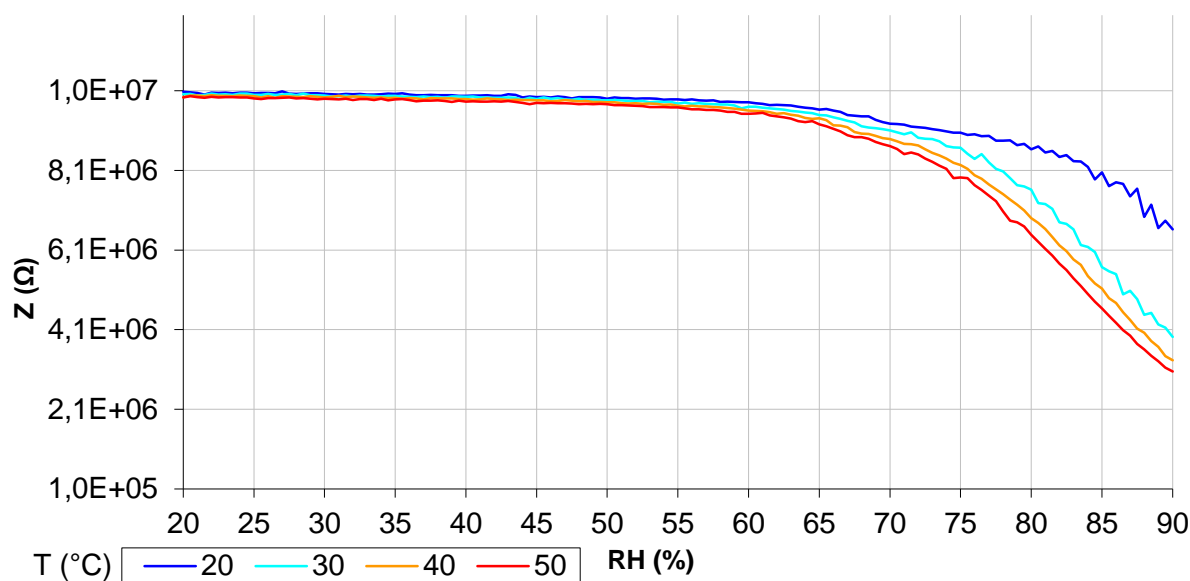
- U vzorku bez ochranné vrstvy je patrný rychlý pokles impedance už při relativní vlhkosti začínající na 55 %. Ve srovnání se vzorky s ochrannými vrstvami je pokles impedance nejen rychlý ale i prudký, protože rozdíl impedance počátečních hodnot s konečnými je až 100x nižší. Z grafu 4.6 je tento efekt a vliv relativní vlhkosti dobře zobrazený.



Graf 4.6 - Testování v klimatické komoře – Vzorek bez ochranné vrstvy – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- V případě polyimidové ochranné vrstvy je výsledek kvality ochranné vrstvy na vysoké úrovni. Pokles impedance nastává až při relativních vlhkostech okolo 70 % RH, ale tento pokles není ve srovnání s ostatními ochrannými vrstvami tolik strmý. Tato skutečnost vychází z vysoké adheze a nízkým WVTR této vrstvy. V grafu 4.7 je zobrazen průběh impedance v závislosti na zvyšování relativní vlhkosti. Polyimidová vrstva vyšla z testu jako nejlepší ochranný materiál ve srovnání s ostatními testovanými materiály.

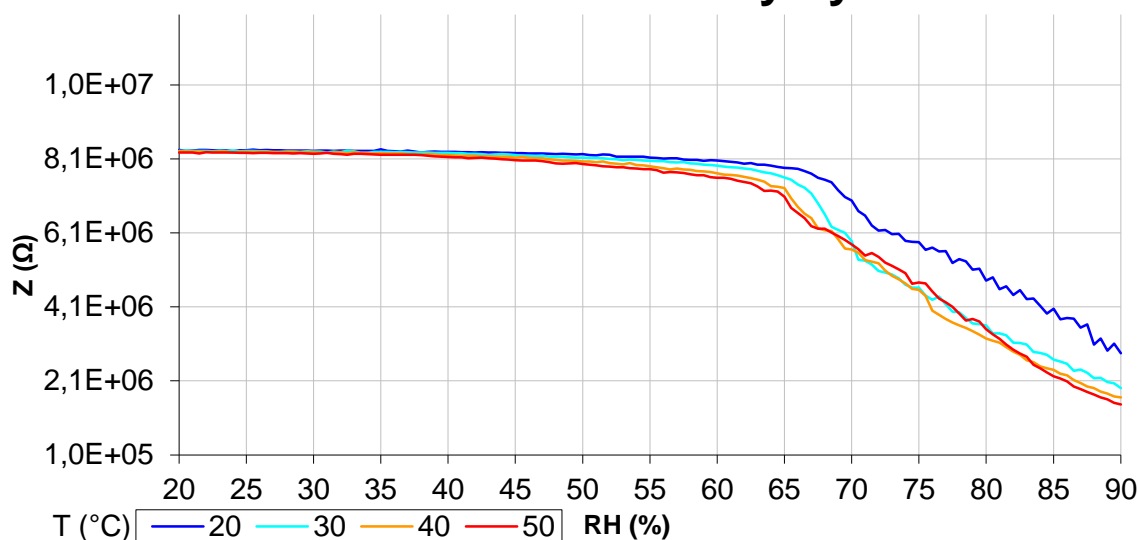
Vzorek s vrstvou Polyimidu



Graf 4.7 - Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou polyimidu – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Výsledek kvality polystyrenové vrstvy byl průměrný. K poklesu impedance začlo docházet až při relativních vlhkostech okolo 65 % RH, avšak tento pokles je strmý a konečná hodnota impedance při 90 % RH je až 4x nižší než původní hodnota při 20 % RH. Tato skutečnost vychází z nízkého koeficientu adheze a průměrným WVTR. Celý průběh testování je zobrazen v grafu 4.8.

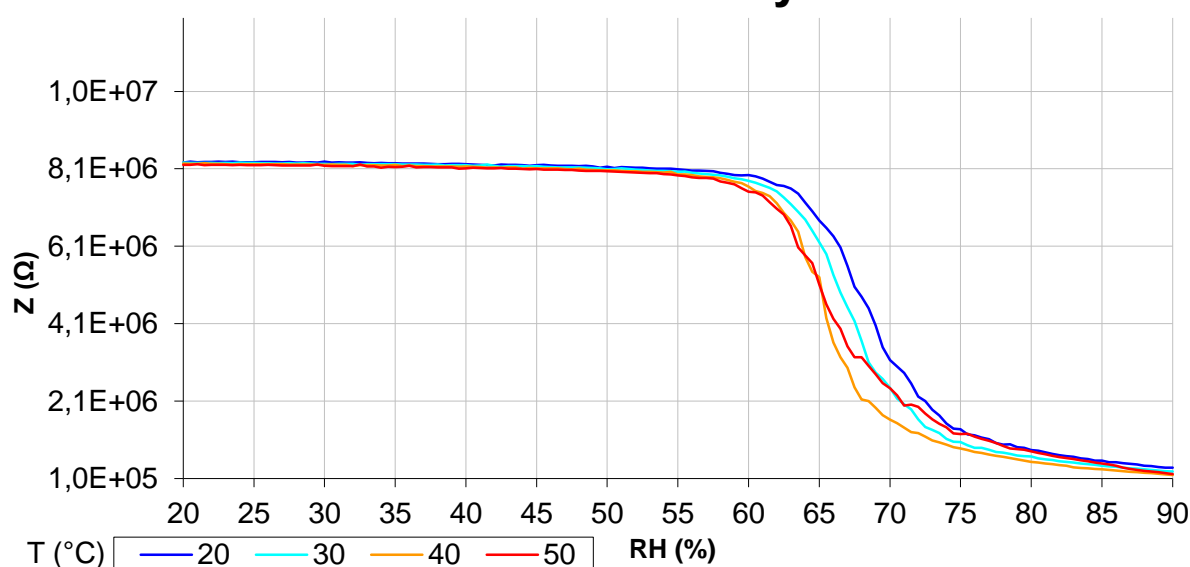
Vzorek s vrstvou Polystyrenu



Graf 4.8 - Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou polystyrenu – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Nejhuře, že všech ochranných vrstev, dopadla polykarbonátová vrstva. Ve srovnání se vzorkem bez ochranné vrstvy začala klesat impedance až při 60 % RH, ale pokles je prudký a velmi rychlý (viz. graf 4.9). Při 90 % RH je hodnota impedance několiknásobně nižší než na počátku. Vliv na tento pokles může mít nízká adheze vrstvy či její nedokonalé nanesení.

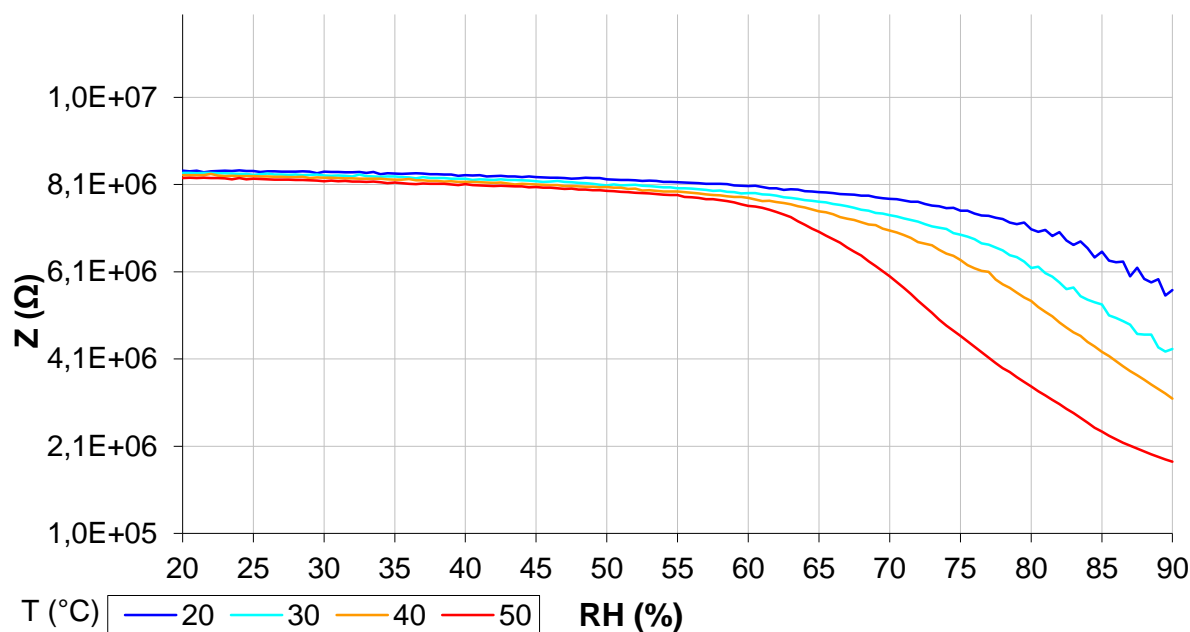
Vzorek s vrstvou Polykarbonátu



Graf 4.9 - Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou polykarbonátu – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Výsledky parylenových vrstev měli dle očekávání být neměnné a stabilní, ale tento teoretický poznatek se neprokázal a všechny parylenové vrstvy byly vlivem zvýšené relativní vlhkosti propustné. Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 μm vyšel z testu s nadprůměrnými výsledky. Pokles impedace nastává přibližně při 65 % RH a je zde patrný rozdíl rychlosti poklesu, při 50 °C a 20 °C (viz graf 4.10).

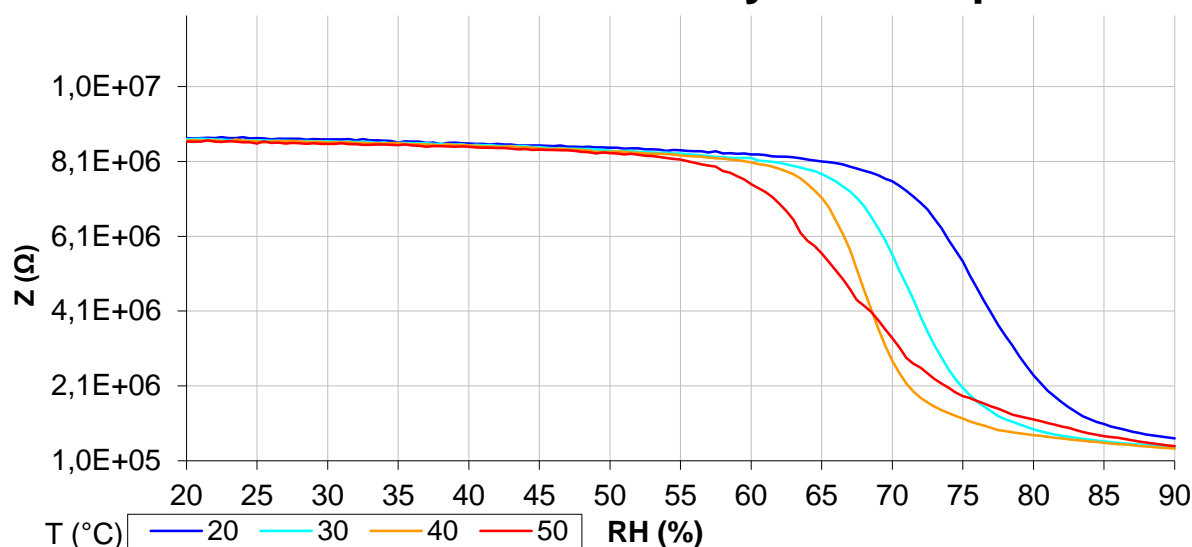
Vzorek s vrstvou Parylenu C 20 μm



Graf 4.10 - Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 μm – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Vrstva parylen C 5 μm se řadila mezi nejméně kvalitní vrstvy. Znatelný rozdíl poklesu impedance je závislý nejen na relativní vlhkosti, ale také na změně teploty (viz. graf 4.11). Tato informace vyjadřuje tepelnou závilost parylenu C. V porovnání s parylenem C 20 μm je také patrný rozdíl změny impedance na šířce deponované vrstvy.

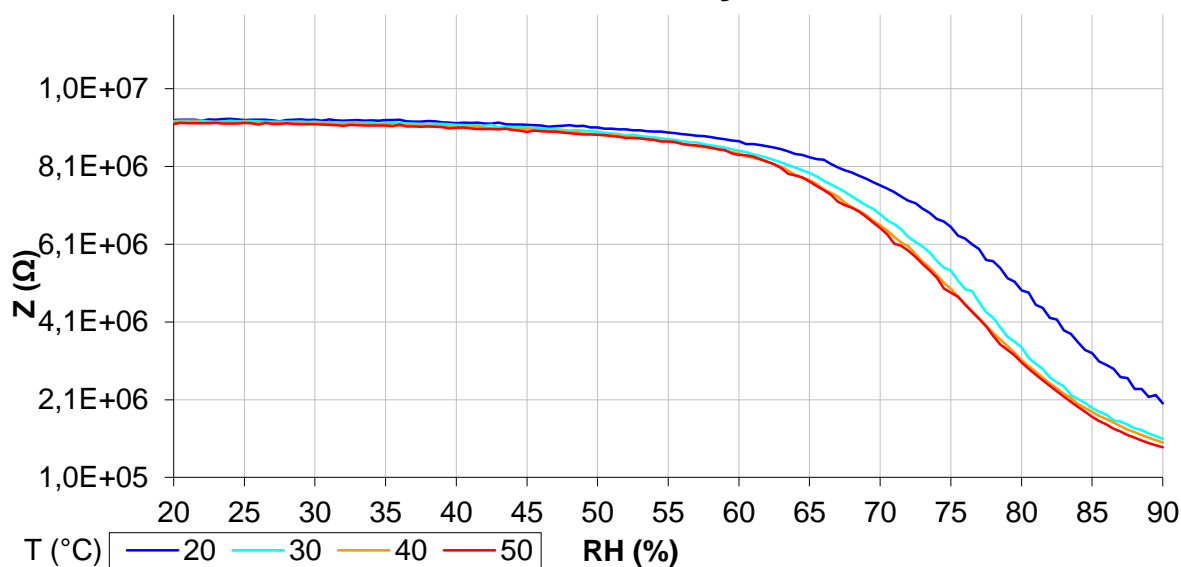
Vzorek s vrstvou Parylenu C 5 μm



Graf 4.11- Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 μm – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Poslední testovanou byla vrstva parylenu AF4. Test v klimatické komoře prokázal pokles impedance v závislosti na relativní vlhkosti. Změna impedance ve srovnání s parylenem C 5 μm je nižší (viz. graf 4.12). Parylen AF4 vyšel z testu jako podprůměrně kvalitní vrstva. Vrstva parylenu AF4 se od teoretických předpokladů odlišovala ze všech ochranných vrstev největší měrou.

Vzorek s vrstvou Parylenu AF4

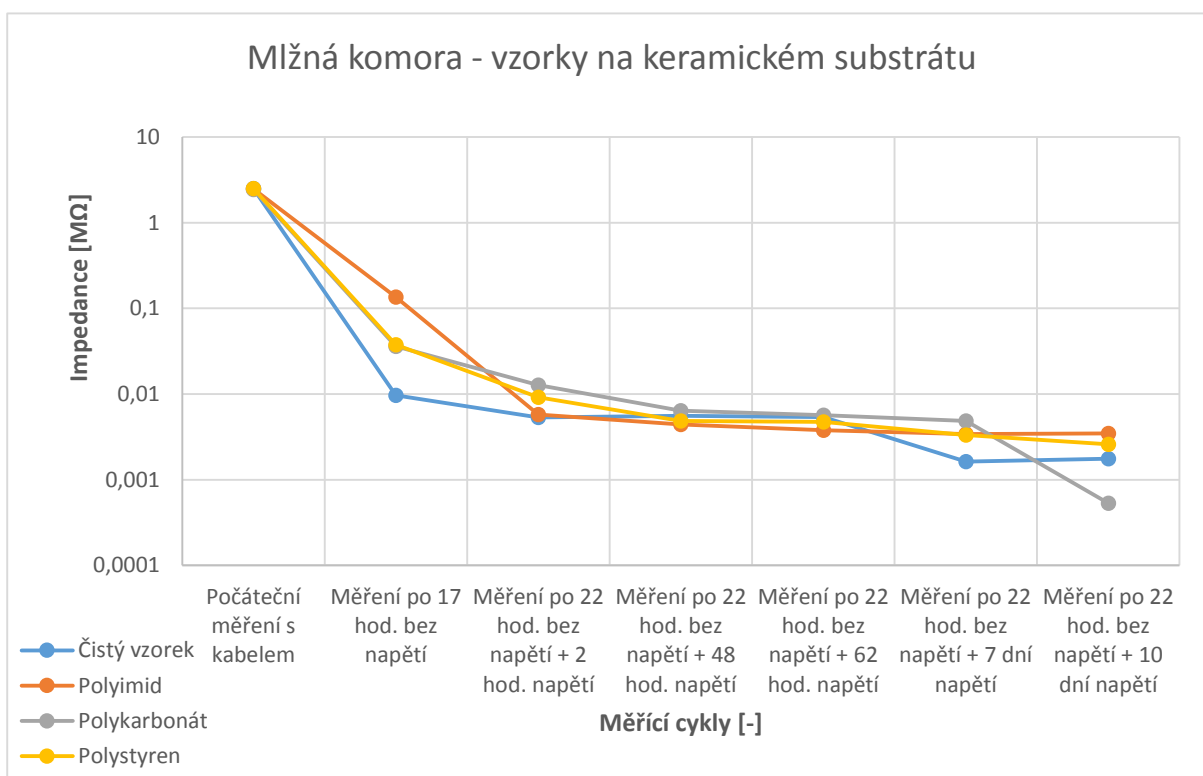


Graf 4.12 - Testování v klimatické komoře – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu AF4 – Cyklus 24 hodin – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

4.3 Testování v mlžné komoře

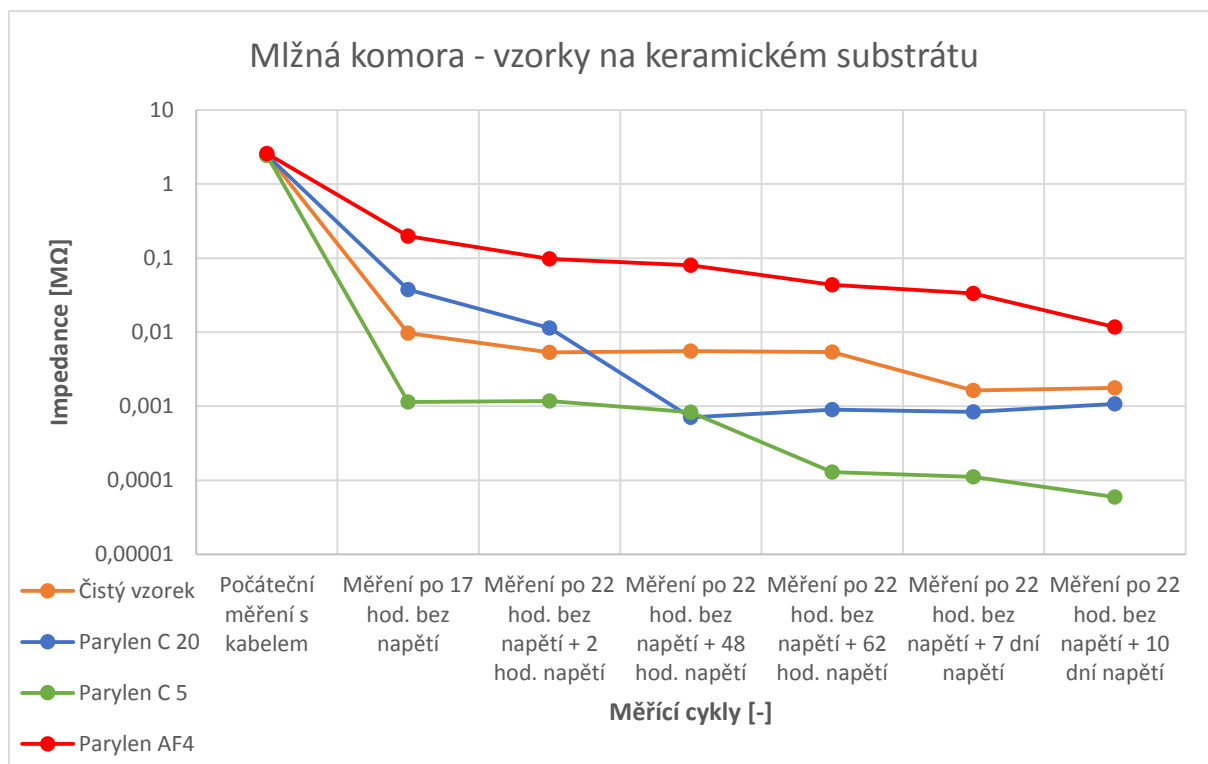
Testování vzorků v mlžné komoře, byl dlouhodobý náročný test, prováděný za účelem zkoumání prostupnosti vodních par pod ochrannou vrstvou a jejich degradačních účinků na elektrické vlastnosti senzorů. Principem tohoto testování je porovnat nejen kvalitu nanesených vrstev ale i vliv dlouhodobého působení vlhkosti na vodivou strukturu materiálů, neboť především u aplikací se stříbrným motivem dochází k tzv. „migraci“. Testování probíhalo v uzavřené mlžné komoře, která se nachází v prostorách katedry technologií a měření. Měření probíhalo při teplotě 30 – 35 °C, dlouhodobé relativní vlhkosti vyšší než 99 %, a všechno vzorky byly připojeny k napětí 5 V.

- První graf 4.13 zobrazuje a porovnává vzorky na keramickém substrátu chráněny vrstvami polyimidu, polystyrenu a polykarbonátu s čistým vzorkem. Výsledek všech materiálů je velmi podobný a nelze přesně porovnat jejich kvalitu na dlouhodobé účinky vysoké relativní vlhkosti. Při dlouhodobém účinku relativních vlhkostí vyšších než 90 % jsou degradační účinky znatelné a senzory byly na konci testování zcela nefunkční (viz obrázky 4.3 – 4.5). Jediné možné porovnání kvalit nanesených materiálů je rychlost poklesu impedance, kdy ochranná vrstva polyimidu ve srovnání s ostatními materiály měla lepší permeační vlastnosti.



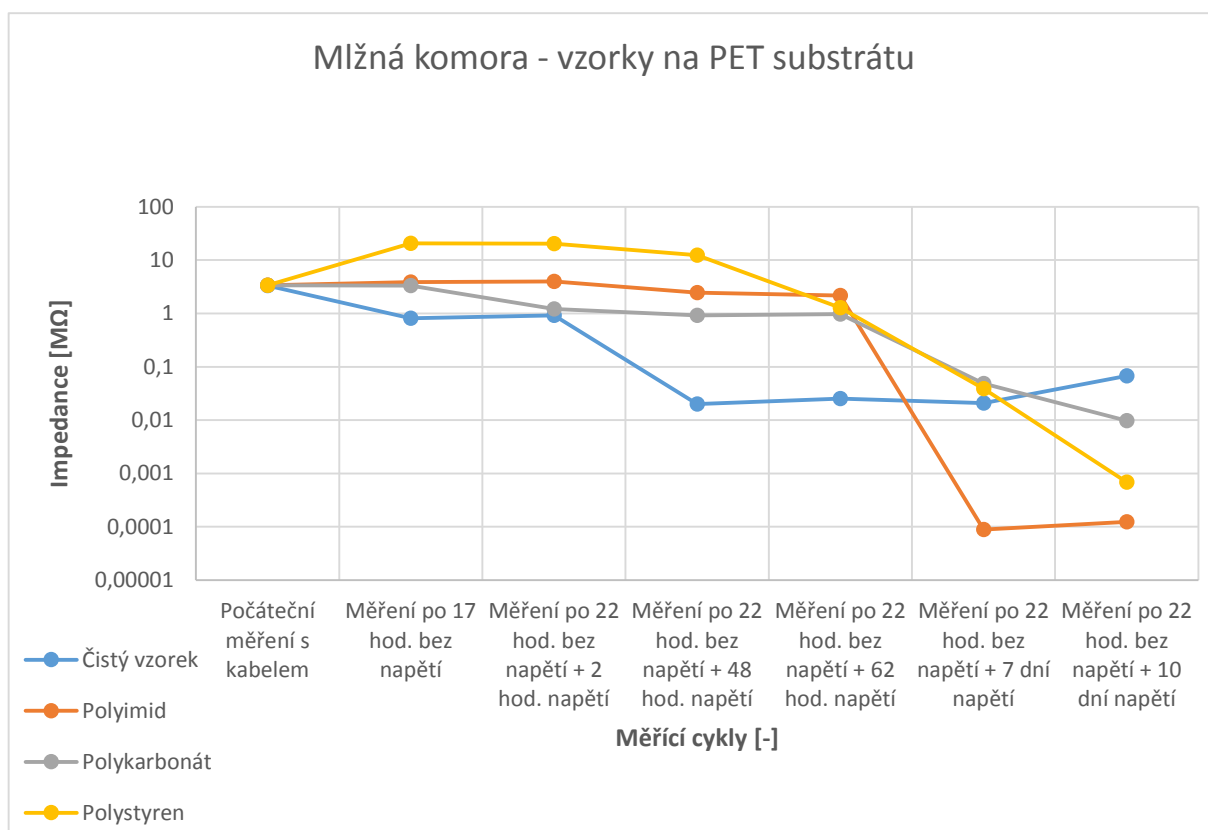
Graf 4.13 - Testování v mlžné komoře při napětí 5 V – Vzorky s ochrannými vrstvami polyimidu, polystyrenu a polykarbonátu – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Výsledky parylenových vrstev nanesených na keramickém substrátu byly značně rozdílné. Nejvyšší byla dle očekávání vrstva parylenu AF4, u které byl rozdíl impedancí na začátku a na konci testování, nejnižší (viz graf 4.14 a obr. 4.8). Výsledky parylenů C byly zvláště nekvalitní a vzorky byly na konci testování zcela degradované (viz obrázek 4.6 a 4.7).



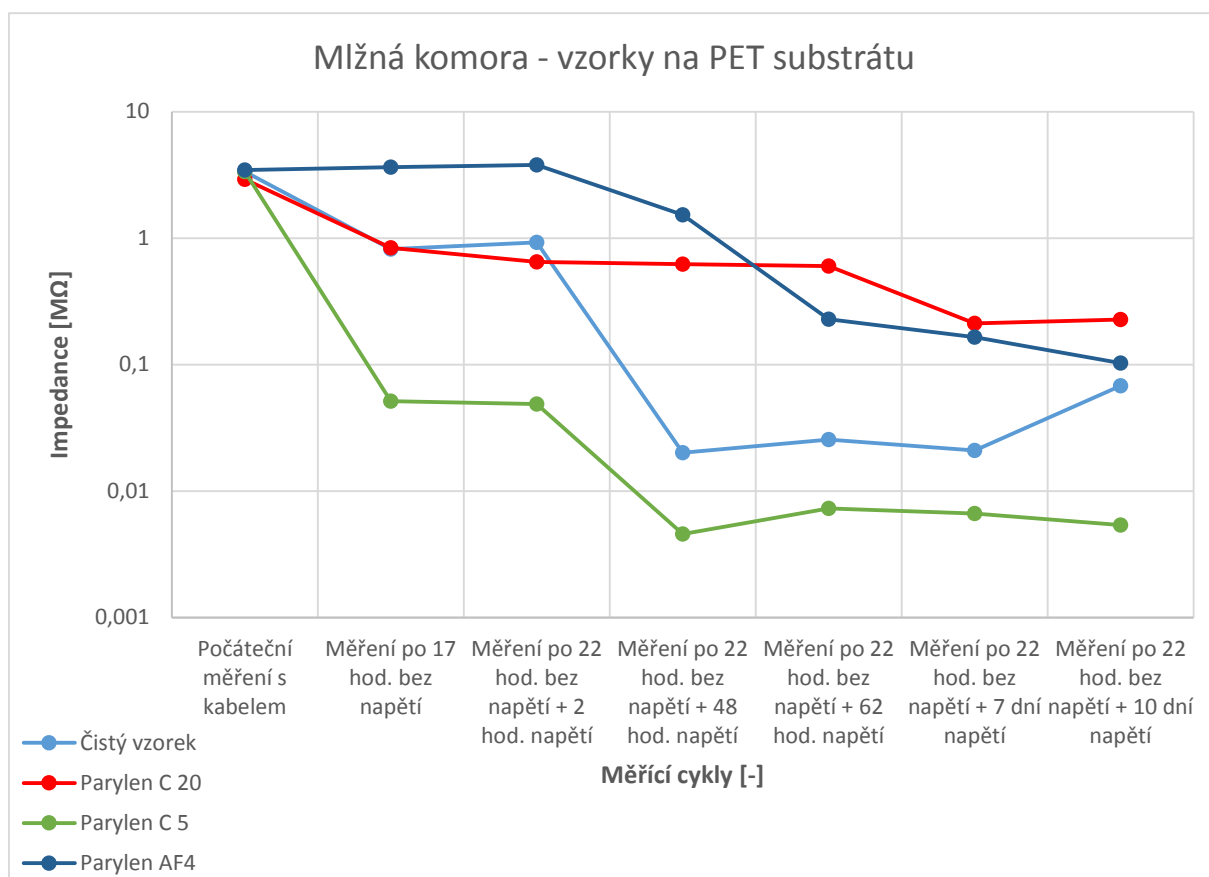
Graf 4.14 - Testování v mlžné komoře při napětí 5 V – Vzorky s ochrannými parylenovými vrstvami – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Zajímavých výsledků byly dosaženo při testování vzorků s nanesenými vrstvami polyimidu, polystyrenu a polykarbonátu na PET substrátech. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u polystyrenové vrstvy, u které nastal pokles impedance až po 62 hodinách. Tento důsledek vychází z vysoké adheze polystyrenové vrstvy k PET fólii. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo i polykarbonátovou a polyimidovou vrstvou. K poklesu impedance docházelo až v čase delších než 62 hodiny a především u polykarbonátové vrstvy nebyl tento pokles velký (viz graf 4.15). U testování ochranných vrstev na PET substrátu však nastával velký problém, způsobený oxidací mezi kontaktníma plochama vzorku a vzniklá oxidace na kontaktech testovacího propojovacího zařízení, která mohla způsobit zkreslené výsledky a chyby (obr. 4.9, obr. 4.14 a 4.15) . Vizuelní interpretace konečného stavu vzorků na PET substrátu je zobrazeno na obrázcích 4.10 – 4.12.



Graf 4.15 - Testování v mlžné komoře při napětí 5 V – Vzorky s ochrannými vrstvami polyimidu, polystyrenu a polykarbonátu – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V

- Poslední testované byly vzorky parylenů na PET substrátu. Výsledek byl podobný jako u parylenových vrstev nanesených na keramickém substrátu, neboť nejkvalitnější ochranná vrstva byla parylen AF4. Neméně kvalitních výsledků dosáhla i vrstva parylenu C 20 μm . V celkovém srovnávání všech parylenových vrstev, vyšla nejhůře vrstva parylenu C 5 μm . Vliv na výsledný průběh, který je zobrazený v grafu 4.16, může mít již zmíněný problém se vzniklou oxidací. Snímky vzorků na konci testování jsou zobrazeny na obrázcích 4.13 – 4.15.



Graf 4.16 - Testování v mlžné komoře při napětí 5 V – Vzorky s ochrannými parylenovými vrstvami – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V



Obr. 4.2 – Vzorek na keramickém substrátu bez ochranné vrstvy



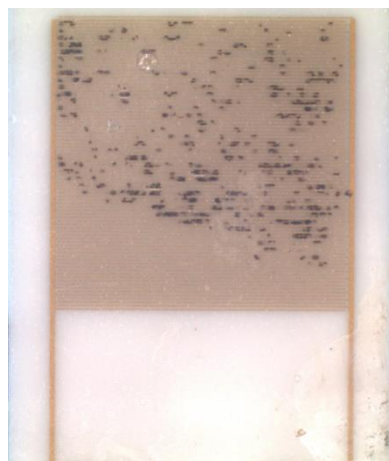
Obr. 4.3 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polyimidu



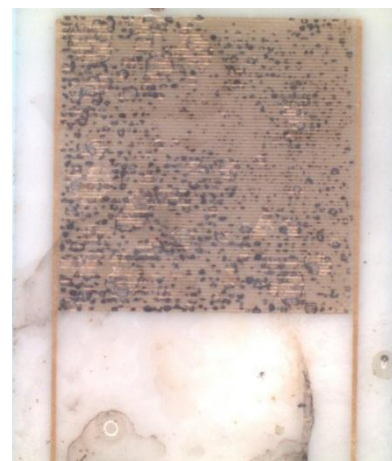
Obr. 4.4 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polystyrenu



Obr. 4.5 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polykarbonátu



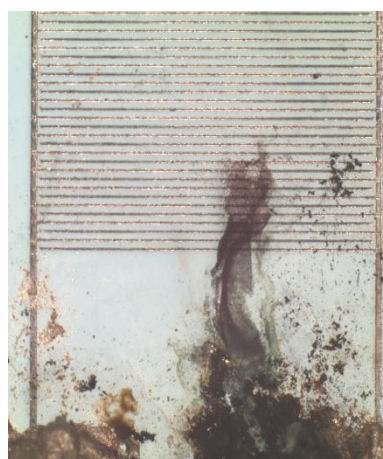
Obr. 4.6 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm



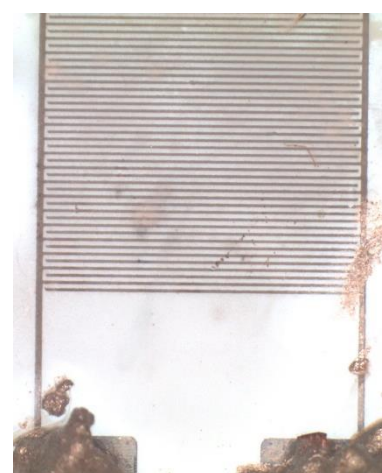
Obr. 4.7 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm



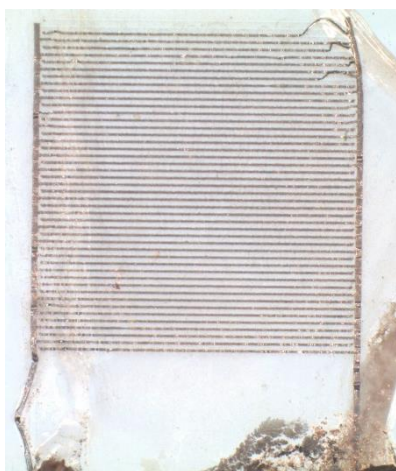
Obr. 4.8 – Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu AF4



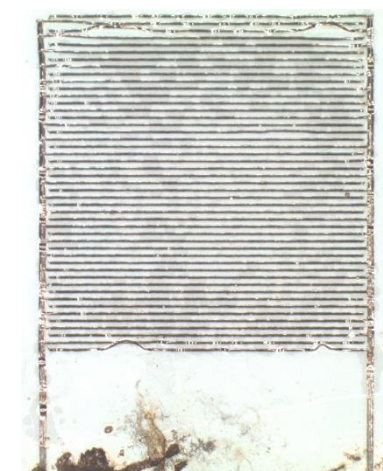
Obr. 4.9 - Vzorek na PET substrátu bez ochranné vrstvy



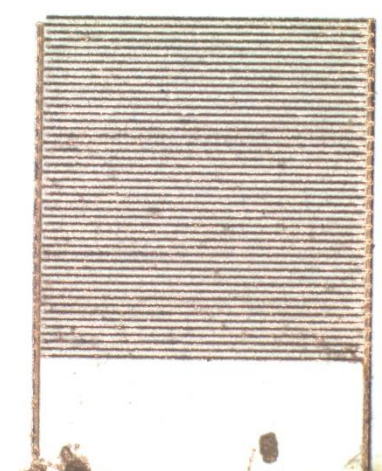
Obr. 4.10 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou polyimidu



Obr. 4.11 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou polystyrenu



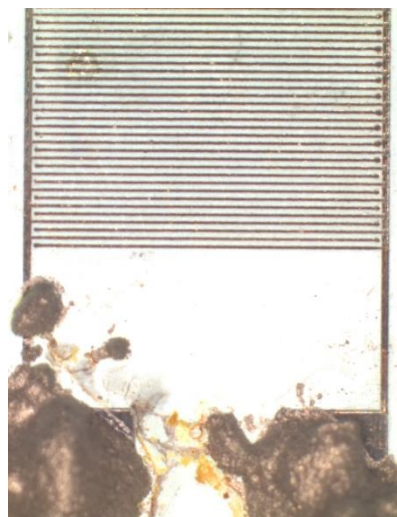
Obr. 4.12 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou polykarbonátu



Obr. 4.13 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm



Obr. 4.14 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm

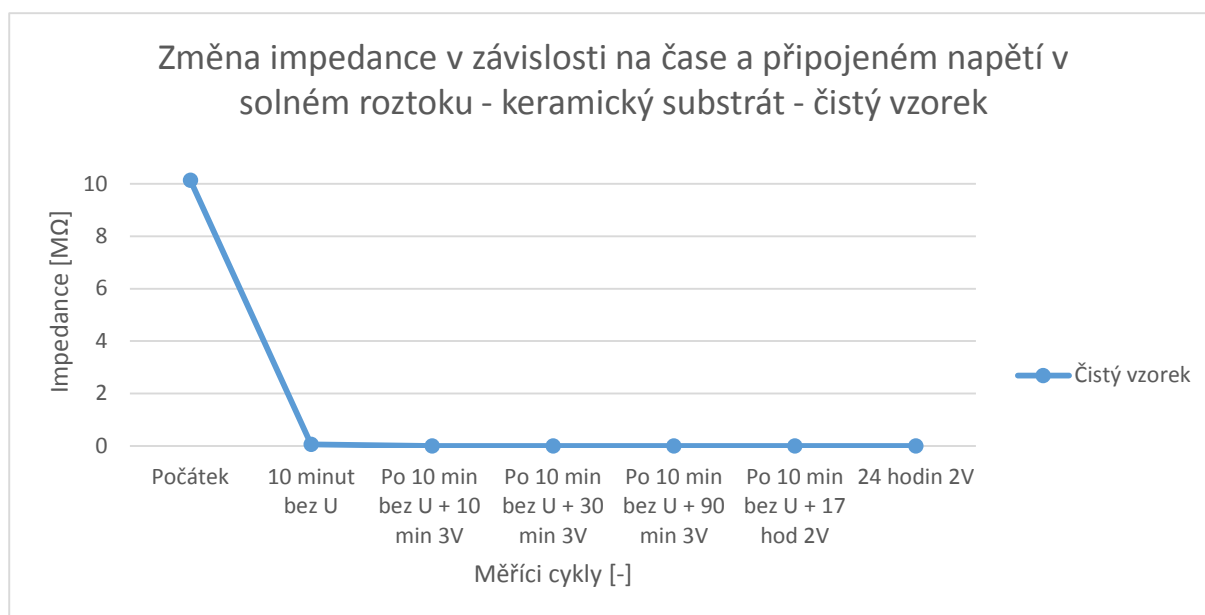


Obr. 4.15 - Vzorek na PET substrátu s ochrannou vrstvou parylenu AF4

4.4 Testování v solném roztoku

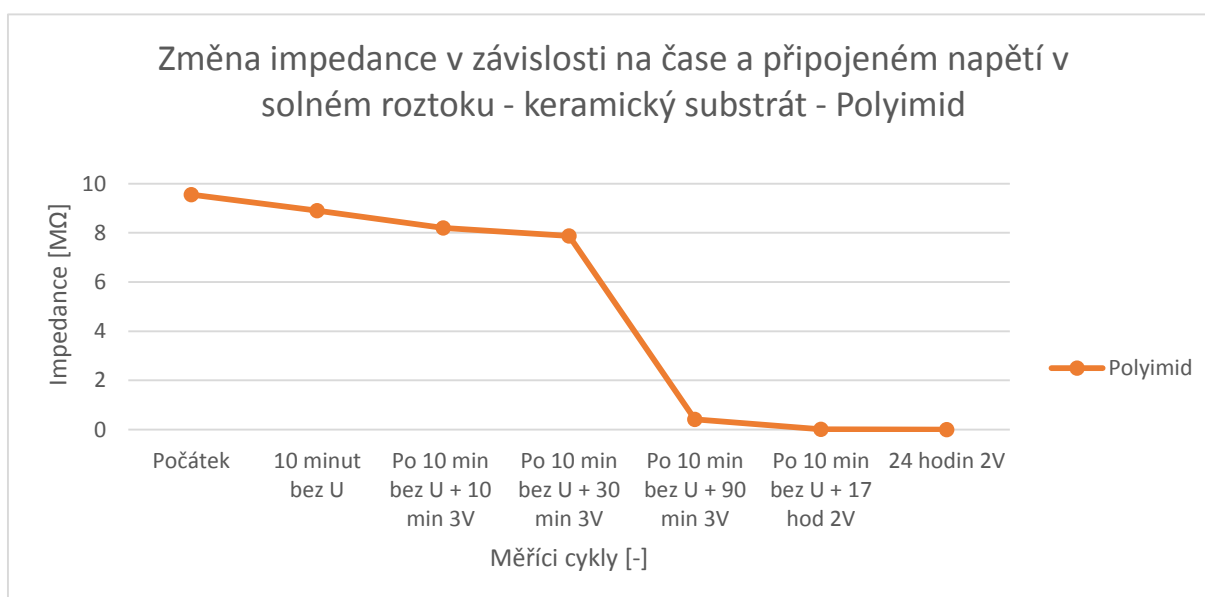
Měření v solném roztoku byl krátkodobý, ale vysoce náročný test. Po dobu 24 hodin byly vzorky vystaveny vysoce agresivnímu prostředí z roztoku vody a chloridu sodného. Koncentrace roztoku byla připravena na 50 g/l, a vycházela z normy ČSN EN ISO 9227. Před začátkem testování byly u všech vzorků změřeny hodnoty impedance, fázového posunu a kapacity. První měření proběhlo po 10 minutách, kdy byly vzorky ponořeny po okraj kontaktů do roztoku bez připojeného napětí. V následujícím kroku byly senzory připojeny k stejnosměrnému napětí o hodnotě 2 V. Dále pokračovalo měření po 10 minutách, 30 minutách, 90 minutách, 17 hodinách a 24 hodinách. Naměřené výsledky jsou zřetelné z následujících grafů. Měření impedance probíhalo na přístroji LCR Metr MT 4090 při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

- Vliv degradace solného roztoku na vzorek bez ochranné vrstvy byl rychlý, protože po připojení stejnosměrného napětí byl vzorek během 1 minuty naprosto zničen. Z grafu 4.17 je patrný rychlý pokles impedance, který po 10 minutách klesl z hodnoty $Z = 10,14 \text{ M}\Omega$ na hodnotu $56,2 \text{ k}\Omega$. Následné připojení napětí, vzorek nevratně zničilo. Tento degradační účinek je patrný z obrázku 4.16, kde je vodivá struktura úplně zničena.



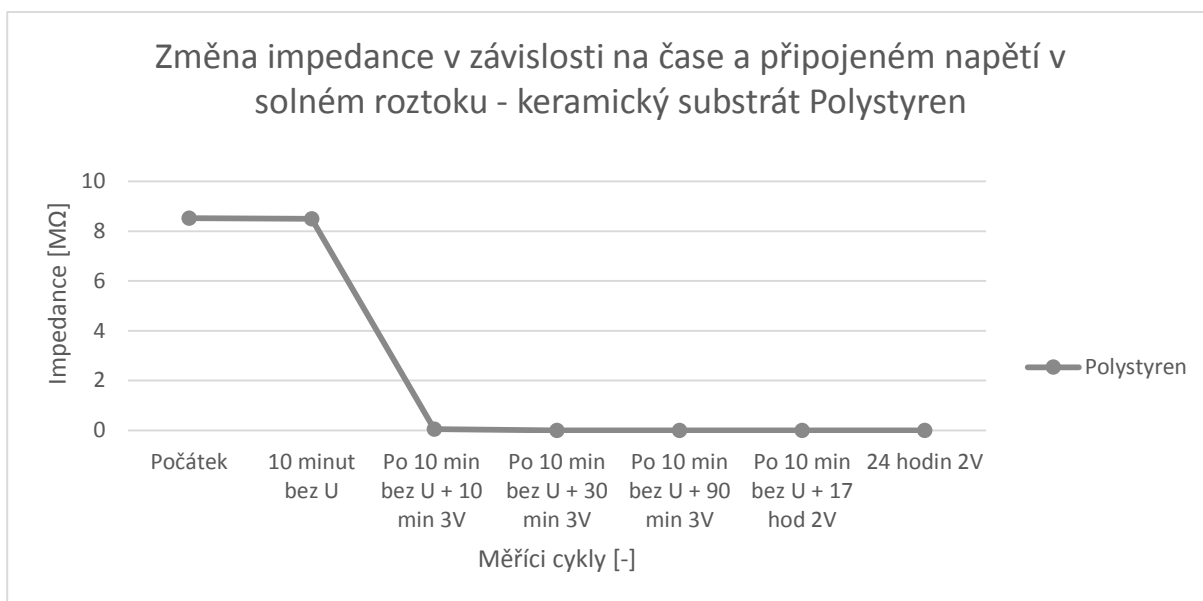
Graf 4.17 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek bez ochranné vrstvy – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

- Polyimidová vrstva vyšla s testu jako kvalitní s dobrými bariérovými vlastnostmi. Degradací účinek solného roztoku byl znatelný až po 90 minutách (viz. graf 4.17), kdy nastal rychlý pokles impedance. Tento pokles byl způsobem nedokonalým nanášením ochranné vrstvy, kdy přes mikrotrhlínky pronikl solný roztok až k vodivé struktuře. I přes tento nepatrný problém chránila polyimidová vrstva tento vzorek velmi dobře a ve srovnání s polystyrenem a polykarbonátem je nejlepší volbou. Nedokonalé nanášení a degradační účinek solného roztoku je dobře viditelný z obrázku 4.17.



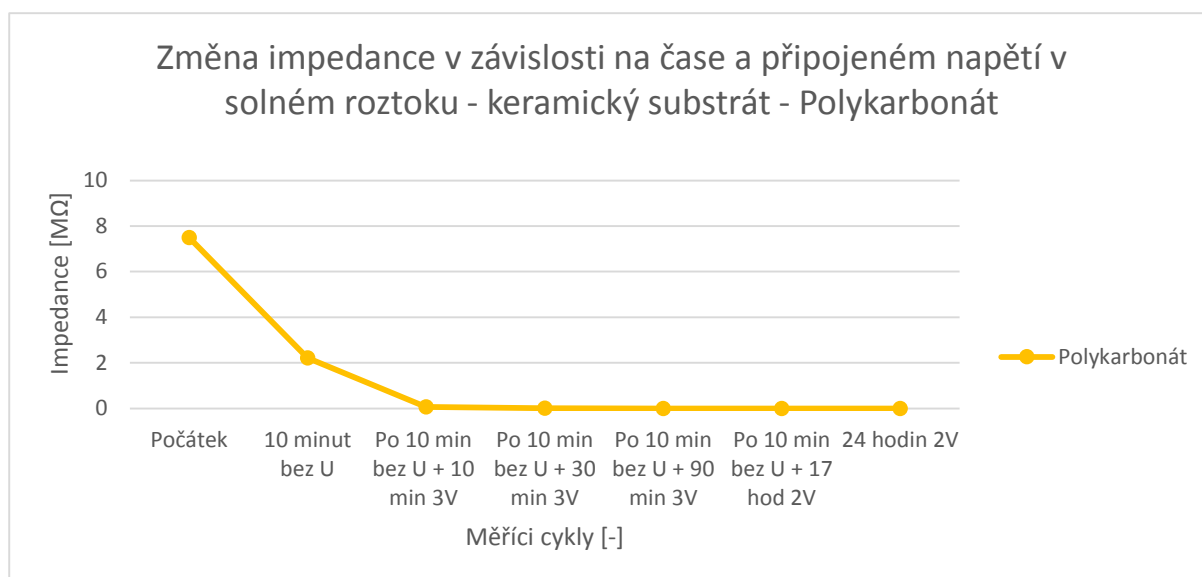
Graf 4.18 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou polyimidu – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

- Jedna z nejhorších v tomto testu vyšla polystyrenová vrstva, která se během prvních 10 minut od připojení napětí úplně odloupla a zničila. V tuto chvíli byl sensor zcela nechráněn a účinek roztoku chloridu sodného bych velmi rychlý a vzorek zcela zničil (viz. graf 4.19). Následkem této rychle degradace je špatná adheze polystyrenu s keramickým substrátem. Snímek vzorku s polystyrenovou vrstvou je zobrazen na obrázku 4.18.



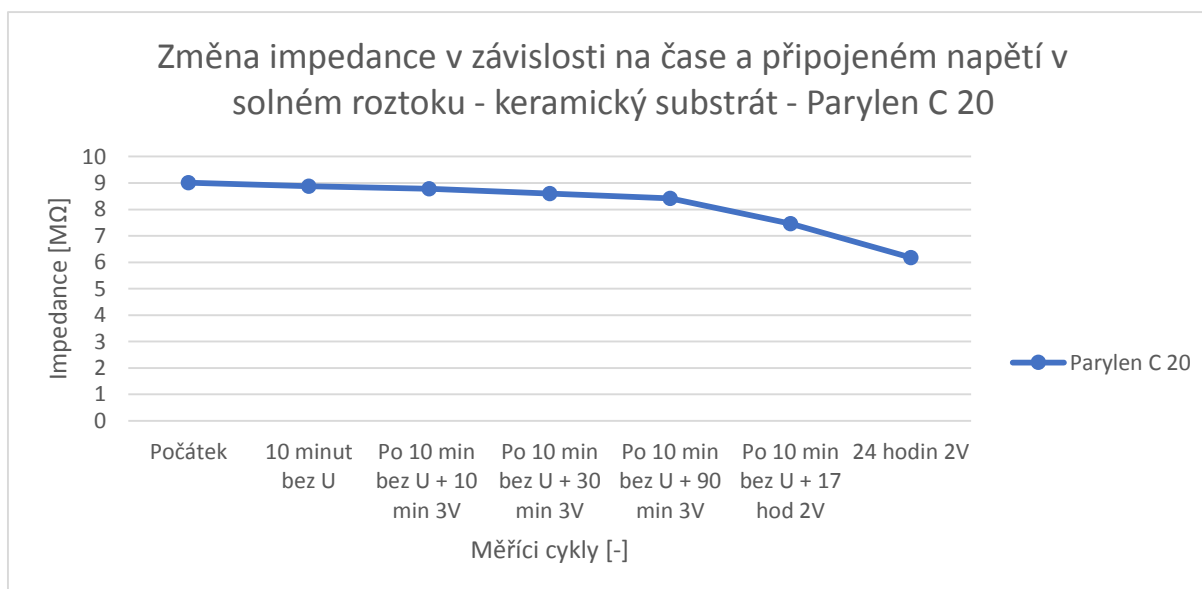
Graf 4.19 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou polystyrenu – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

- Další testovaný materiál byl polykarbonát. Výsledkem testování byl zničený vzorek, který z jedné strany vlivem nedokonalé adheze propustil část vodivého roztoku. (viz. obrázek 4.19). Tento vliv je patrný již během prvních minut bez připojeného napětí. Důsledkem nedokonalé adheze je okamžitý pokles impedance a zničení vodivé struktury vzorku ihned po připojení napětí. Tento efekt je dobře znázorněný v grafu 4.20.



Graf 4.20 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou polykarbonátu – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

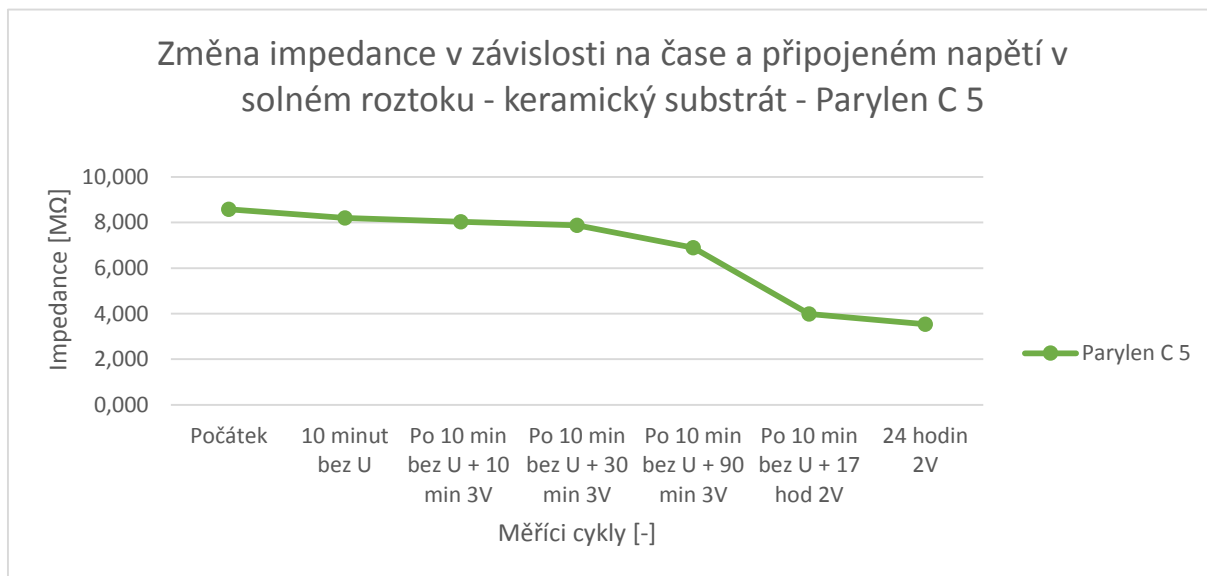
- Mezi nejlepší ochranné materiály v tomto případě patřila vrstva parylenu o tloušťce 20 μm , kde byl pokles impedance znatelný až po 17 hodinách a vzorek byl po tuto dobu ponořen do solného roztoku. Pokles impedance po 24 hodinách je malý, z původních $Z = 9,016 \text{ M}\Omega$ na $Z = 6,182 \text{ M}\Omega$ (viz. graf 4.21). Parylen C 20 vyšel z testu jako velice kvalitní ochranná vrstva s dobrými bariérovými vlastnostmi (obrázek 4.20).



Graf 4.21 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 20 μm – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

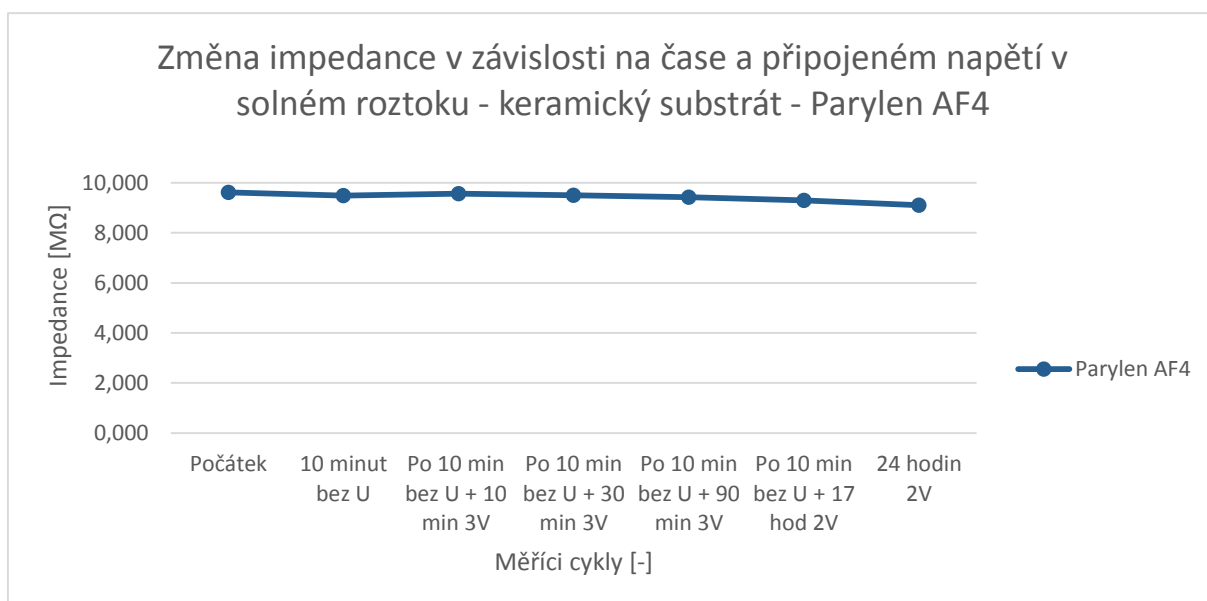
- Další ochrannou vrstvou byl parylen C o tloušťce 5 μm . Bariérové vlastnosti této vrstvy vyšli z testu na dobré úrovni, ale ve srovnání s parylenem o tloušťce 20 μm je pokles

impedance strmější a rychlejší. Z tohoto srovnání vyplývá vliv šířky ochranné vrstvy, kde Parylen C 20 μm má lepší bariérové účinky oproti parylenu C 5 μm . Výsledek testu je zobrazen v grafu 4.22 a na obrázku 4.21 je zobrazený zcela nepoškozený vzorek.



Graf 4.22 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 μm – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.

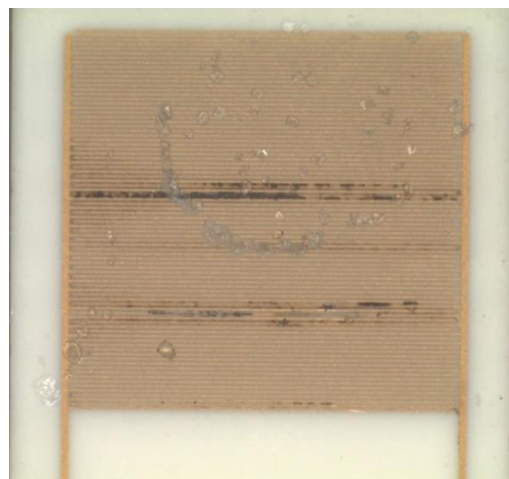
- Jako nejlepší ochranná vrstva při tomto testování byla vytvořena z parylenu AF4. Účinky solného roztoku byly naprosto minimální a vzorek byl zcela chráněn. Z grafu 4.23 je patrné, že změna impedance je minimální a obázek 4.22 zobrazuje zcela nepoškozený vzorek.



Graf 4.23 - Testování v solném roztoku při napětí 2 V – Vzorek s ochrannou vrstvou parylenu C 5 μm – Měření při frekvenci 1kHz a napětí 1V.



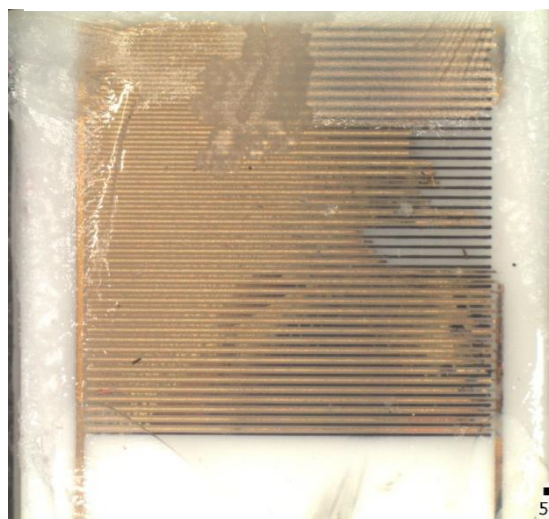
Obr. 4.16 - Vzorek na keramickém substrátu bez ochranné vrstvy



Obr. 4.17 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polyimidu



Obr. 4.18 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polystyrenu



Obr. 4.19 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou polykarbonátu



Obr. 4.20 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 20 µm

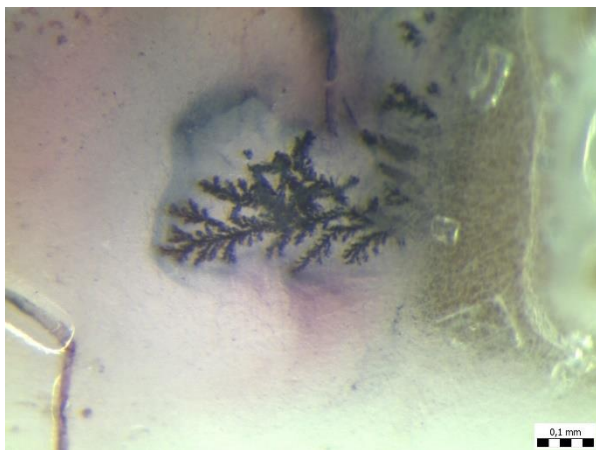


Obr. 4.21 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu C 5 µm



Obr. 4.22 - Vzorek na keramickém substrátu s ochrannou vrstvou parylenu AF4

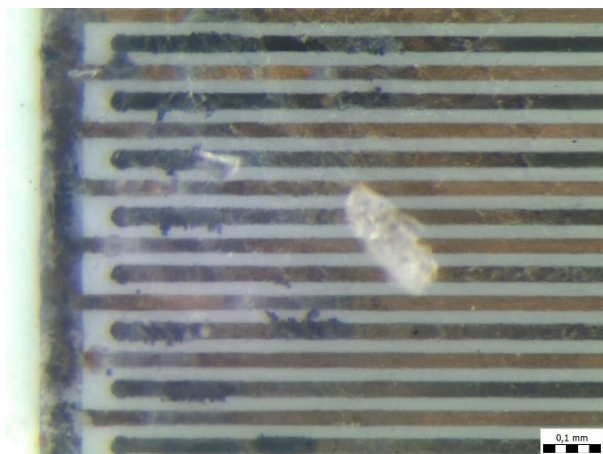
Další zajímavý vliv solného roztoku na testovací vzorky je tzv. migrační efekt, který způsobuje vytváření dendritických vodivých struktur. Na obrázku 4.23 je vytvořený dendrit z kontaktní plochy (stříbrný drátek a pájka). Následující obrázky 4.24 – 4.26 zobrazují tvorbu dendritů mezi vodivými strukturami testovaných vzorků. Tento nepříznivý efekt způsobil zkrat mezi těmito vodivými cestami a vzorky byly poté zničeny. Tvorba dendritů nastávala především u vzorků s ochrannými vrstvami polystyrenu a polykarbonátu.



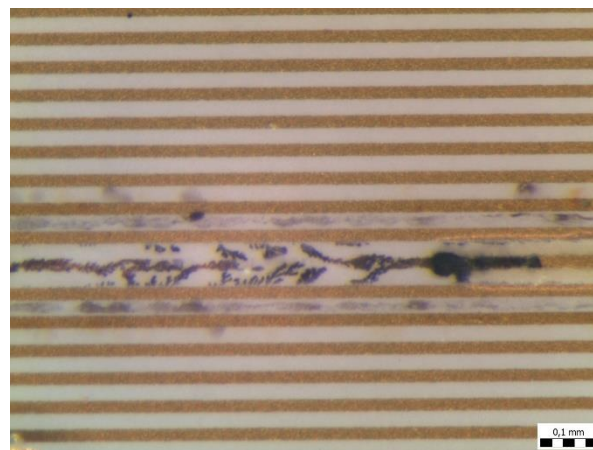
Obr. 4.23 - Vytvořený dendrit z kontaktní plochy testovacího vzorku



Obr. 4.24 - Tvorba dendritů mezi vodivými strukturami – snímek 1



Obr. 4.25 - Tvorba dendritů mezi vodivými strukturami – snímek 2



Obr. 4.26 - Tvorba dendritů mezi vodivými strukturami – snímek 3

4.5 Měření UV/VIS spektroskopie

Pro porovnání optických vlastností testovaných materiálů byla použita metoda UV/VIS spektroskopie. Měření probíhalo na přístroji UV/VIS spektrometr, který se nachází v prostorech katedry technologií a měření. Prostupnost různých spekter záření je jeden z hlavních ukazatelů kvality ochranných vrstev. Jeden z požadavků ochranných vrstev je nepropustnost spekter elektromagnetického záření především v oblasti ultrafialového záření. UV záření má pro velké množství látek a materiálů degradační účinky. Například první OLED zobrazovací jednotky, které byly nedostatečně chráněny, ztrácely své původní zobrazovací parametry.

Před začátek testování polymerních vrstev byly nejprve změřeny optické parametry substrátů. Pro účely tohoto měření byly použity substráty z PET fólie (substrát, popsáný v experimentální části) a skla. Způsob testování spočíval v měření tzv. transmitance. Transmitance je veličina popisující množství světla určité vlnové délky, které projde testovaným vzorkem a je definována jako:

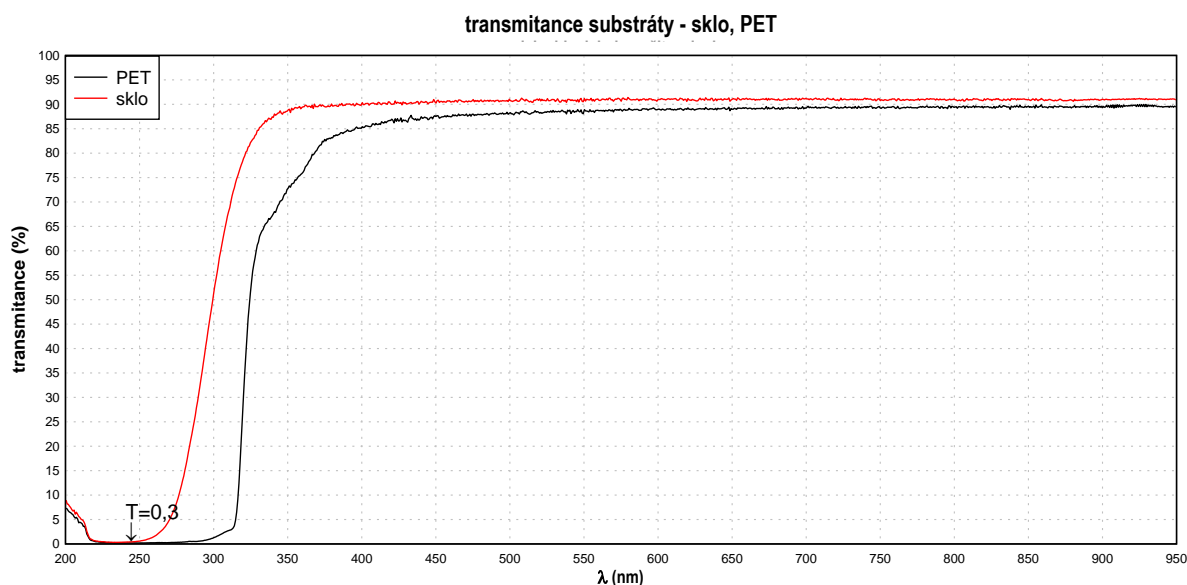
$$T = \frac{I}{I_0} [\%]$$

T – transmitance

I – intenzita světla, které prošlo vzorkem

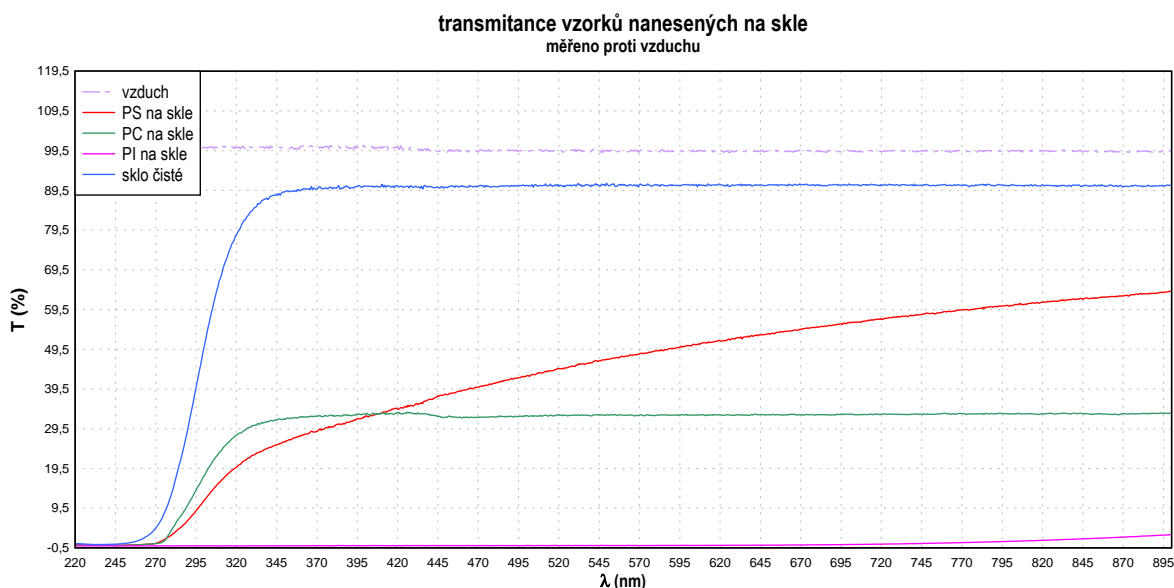
I₀ – intenzita světla, které vzorek absorboval

První graf 4.24 zobrazuje velikost transmittance skla a PET fólie v závislosti na změně vlnové délky elektromagnetického záření. Vzorek skla propustí více než 50% světla v oblasti s vlnovou délkou delší než 300 nm. Vzorek PET propustil více než 50% světla v oblasti s vlnovou délkou delší než 325 nm.



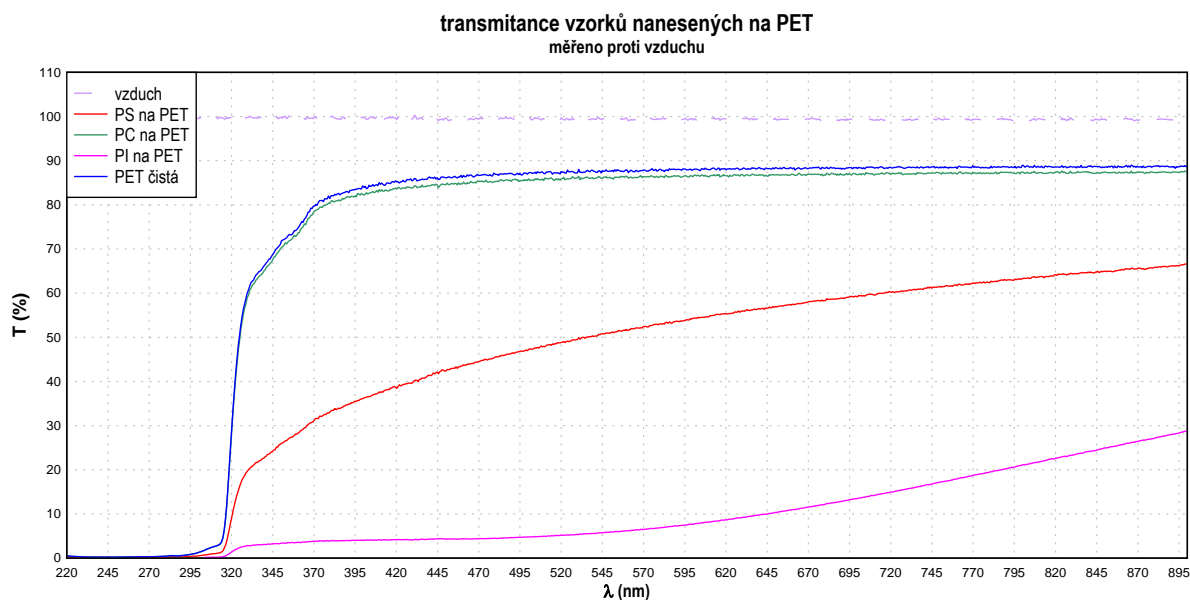
Graf 4.24 – Transmittance substrátů – sklo a PET

Měření transmittance vzorků nanesených na skelném substrátu znázorňuje graf 4.25. Z grafu vyplývá vysoká absorpce polyimidové vrstvy, která propouští velmi malé procento záření při vysokých vlnových délkách. Vzorek s polykarbonátovou vrstvou propustí více než 30% světla v oblasti s vlnovou délkou delší než 330 nm. Polystyrenová vrstva má přibližně lineární růst.



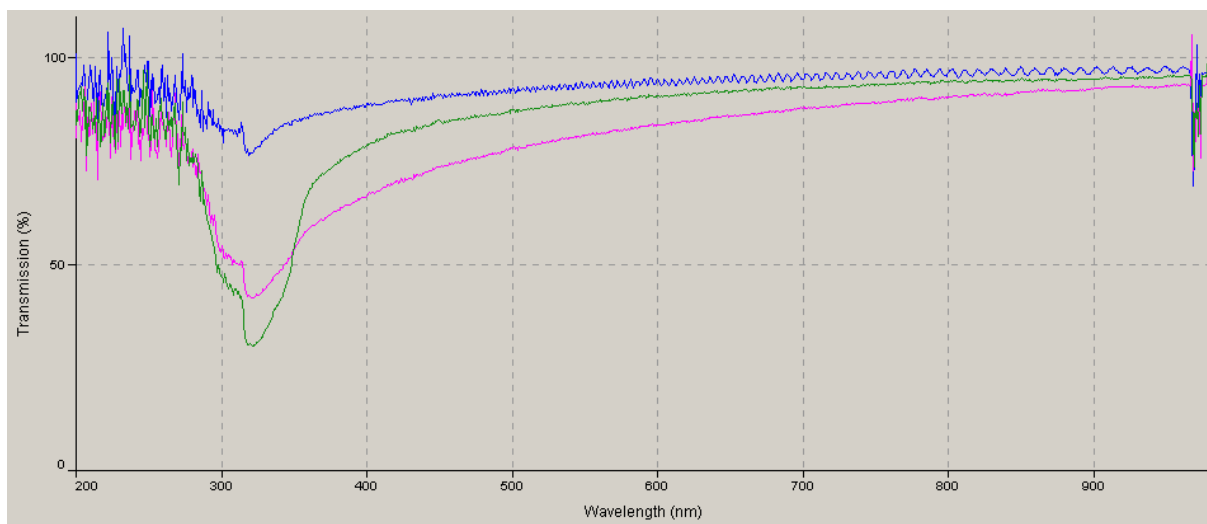
Graf 4.25 - Transmittance vzorků polyimidu, polystyrenu, polykarbonátu nanesených na skelném substrátu – měřeno proti vzduchu

Průběh měření UV/VIS spektroskopie na PET substrátu, znázorňuje graf 4.26. Ve srovnání se skelným podkladem jsou průběhy polystyrénové a polyimidové vrstvy nanesených na PET substrátu podobné jen s rozdílem vyšší propustnosti záření. Polykarbonátová vrstva propouští více než 50% světla v oblasti s vlnovou délkou delší než 300 nm a její transmitance je úplně stejná jako u PET substrátu.



Graf 4.26 - Transmitance vzorků polyimidu, polystyrenu, polykarbonátu nanesených na PET substrátu – měřeno proti vzduchu

Při měření UV/VIS spektroskopie u parylenových vrstev docházelo k chybným výsledkům. Vzhledem k tomu, že parylen má nejvyšší absorpční vlnovou délku v oblasti 220 – 280 nm, tak smysl měření jeho absorpce má pouze na substrátech propouštějících světlo v této oblasti spektra. Pokud se tedy měří transmitance parylenů v oblasti, kde substrát propouští 0,3% světla, dojdeme v podstatě k nesmyslným výsledkům, neboť vrstvy parylenů mají v tomto spektru záření propustnost stejnou jako substrát (viz. graf 4.27). Při měření parylenových materiálů by bylo nutné je nanést na substráty, které jsou zcela propustné v oblasti 220 – 280 nm.



Graf 4.27 – Transmittance parylenových vzorků – měřeno proti vzduchu

Závěr

Pokrok ve vývoji dnešní elektroniky je velice rychlý. Směr tohoto vývoje nabádá vyrábět levnou a spolehlivou elektroniku s důrazem na kvalitu a životní prostředí. Organická elektronika předurčuje tento směr a stává se novým nástupcem klasických elektronických aplikací. Aby však mohla organická elektronika plně nahradit klasickou konvenční elektroniku, je nutné zvýšit především její spolehlivost, která v dnešní době zatím nedosahuje potřebných kvalit. Základním parametrem pro zvýšení spolehlivosti je dostatečná ochranná komponent celé oblasti tištěné elektroniky. Okolních vlivů způsobujících degradaci materiálu je široká řada a je nutné používat ochranné materiály odolávající těmto vlivům.

Kvalita ochranných vrstev byla při testování rozdílná při různých okolních vlivech a výběr nejvhodnějšího materiálu je specifický a může se lišit použitím pro různé aplikace. Všechny, zde použité ochranné vrstvy, byly testovány při stejných podmínkách, aby nedocházelo ke zkresleným výsledkům.

Při prvním testování v klimatické komoře byla překvapivě nejkvalitnější vrstva polyimidu. Tento výsledek je dán nejen vysokým koeficientem WVTR, ale také vysokou adhezí k širokému spektru substrátů a povrchů. Polyimidová vrstva byla také tepelně stabilní a neměnná. Dle teoretických poznatků měli být nejkvalitnější parylenové vrstvy, ale experimentální testování potvrdilo propusnost těchto vrstev, především u velmi tenké 5 μm vrstvy parylenu C. Vrstvy polystyrenu a polykarbonátu měli podprůměrnou kvalitu s nízkým koeficientem WVTR, kterou způsobovala především nízká adheze.

Testování v mlžné komoře byl dlouhodobý vysoce náročný test, který měl ověřit stálost vrstev a jejich dlouhodobý koeficient WVTR. Zde se prokázala kvalita parylenové vrstvy AF4, u které byl pokles impedance velmi pomalý, nejen u vzorku na keramickém substrátu, ale také u vzorku na PET fólii. Po vizuelní stránce byly vzorky parylenu AF4 na konci testování v dobré kvalitě. Ve srovnání s parylenem AF4 byly parylen C 20 μm a parylen C 5 μm nekvalitní vrstvy a vysokým koeficientem WVTR. Kvalitní výsledky se projeví u polyimidové vrstvy na PET substrátu. Vrstvy polystyrenu a polykarbonátu vyšly s testu jako nekvalitní ochranné vrstvy, především kvůli jejich nízké adhezí ke keramickému substrátu. U vzorků na PET substrátu nastával problém s nanášením polystyrenových a polykarbonátových vrstev vlivem působení rozpouštědla (chloroform), které rozpouštělo vodivé lepidlo na kontaktech a poškozoval adhezí samotné vodivé struktury.

Krátkodobé, ale vysoce náročné testování probíhalo v roztoku chloridu sodného. Tento test měl ověřit stálost vrstev při působení agresivních vlivů. Vrstvy parylenu se zde osvědčily a jejich výsledek byl na vysoké úrovni. Především parylen AF4 dosáhl nejvyšší stálosti a roztok chloridu sodného ochrannou vrstvu nepoškodil. U obou parylenů C byl výsledek horší, ale po vizuelní stránce byly vzorky nepoškozeny. Ochranná vrstva polyimidu byla také vysoce odolná, ale vlivem vzniklé mikrotrhlíky pronikl roztok až k vodivé vrstvě. Výsledek polystyrenu a polykarbonátu byl vysoce podprůměrný a vrstvy byly po krátkém čase degradovány.

Poslední testování probíhalo na UV/VIS spektroskopu, kde se měřili optické vlastnosti ochranných vrstev. Vysoké absorpčních vlastností v oblastech spektra UV-záření dosahovali vrstvy parylenových typů, ale z důvodů nanesení parylenů na substráty, které mají stejné vlastnosti, nebyly tyto výsledky přesné a docházelo k chybám. Vrstvy polystyrenu a polykarbonátu se projeví jako vysoce propustné především ve viditelné části spektra elektromagnetického záření. Naproti tomu, měla vrstva polyimidu vysoké absorpční vlastnosti v celém spektru testovaného elektromagnetické záření.

Při celkovém hodnocení byla všestranně nejkvalitnější ochranná vrstva parylenu AF4, která se může použít pro širokou řadu aplikací. Nízký koeficient WVTR a OTR předurčuje vysokou kvalitu tohoto materiálu. Parylen AF4 dosahuje zároveň kvalitních optických vlastností, především v absorpci spektra UV-záření. Dalším významným znakem je vysoká adheze k mnoha substrátům a povrchům. Při testování se vrstva parylenu AF4 netrhala, neodlupovala a byla vysoce mechanicky stálá.

Velmi kvalitních výsledků dosáhla také vrstva polyimidu. Nízký WVTR a vysoká adheze byly hlavní ukazatele této vrstvy. Nevýhodou polyimidové vrstvy je především její vysoká nepropustnost v široké oblasti elektromagnetického spektra záření, čímž se nedá používat například pro fotovoltaické aplikace.

Parylen C 20 μm a parylen C 5 μm byly při testování průměrně kvalitní vrstvy a jejich výsledky zcela neodpovídali teoretickým poznatkům. Kladná vlastnost těchto materiálů byla jejich vysoká adheze a mechanická stálost. Problémy nastávaly zejména u nízkého koeficientu WVTR.

Vrstvy polystyrenu a polykarbonátu patřily k podprůměrně kvalitním a jako ochranné vrstvy pro elektronické aplikace jsou spíše nepoužitelné. Velkým problémem byla zvláště jejich nízká adheze.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] MELICHAR, Bohuslav. *Výrobní technologie pro tištěnou a flexibilní elektroniku*. Plzeň 2013. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření. Autocitace. [cit. 2014-12-12].
- [2] WONG, William S.; SALLEO, Alberto. *Flexible Electronics: Materials and Applications*. 2009. Stanford University. Department of Materials Science & Engineering. [cit. 2014-05-12].
- [3] SLADOVNÍK, Tomáš. *Organické materiály pro unipolární tranzistory*. Plzeň 2010. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření. [cit. 2014-11-12].
- [4] HARROP, Peter.; DAS, Raghu. *Printed, organic and flexible electronics forecasts, players, opportunities 2014-2024*. 2014. IDTechEx. [cit. 2014-12-12].
- [5] ZERVOS, Harry. *Barrier Layers for Flexible Electronics 2015-2025: Technologies, Markets, Forecasts*. IDTechEx. [cit. 2014-12-14].
- [6] MARTIN, Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coating: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N. Y: William Andrew, 2009, 861 s. ISBN 978-081-5520-313. [cit. 2014-12-15].
- [7] GÜNZEL, Martin. *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*. České Budějovice 2013. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Pedagogická fakulta. Katedra aplikované fyziky a techniky. [cit. 2014-12-15].
- [8] WEITER, Martin. *Pokročilé materiály pro organickou elektroniku a fotoniku*. Brno 2013. Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů. ISBN 80-214. [cit. 2014-12-16].
- [9] MATTOX, Donald M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Society of Vacuum coaters Albuquerque in New Mexico 1998. ISBN 0-8155-1422-0. [cit. 2014-12-15].
- [10] XU, Yongdong.; YAN, Xiu-Tian. *Chemical vapor deposition: An integrated engineering design for advanced materials*. 2010. ISBN 987-1-84882-893-3. [cit. 2014-12-17].
- [11] HORÁK, Jakub. *Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu a jejich vlastnosti*. Brno 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. [cit. 2014-12-29].
- [12] *Oxygen Transmission Rate (OTR) Testing for Breathable Packaging* [online]. LaserSharp FlexPak Services, LLC [cit. 2014-12-29]. Dostupný na [www](http://www.flexpakservices.com/otr.php): <http://www.flexpakservices.com/otr.php>

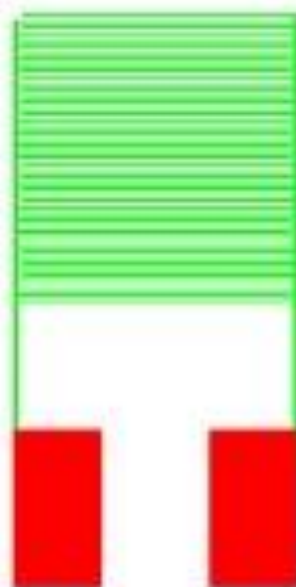
- [13] *Oxygen Transmission Rate* [online]. Poly Print, Inc. 2008, last revision 28th of December 2011. [cit. 2014-12-29]. Dostupný na [www: http://www.polyprint.com/flexographic-otr.htm](http://www.polyprint.com/flexographic-otr.htm)
- [14] AHMAD, Jakaria.; BAZAKA, Kateryna.; ANDERSON, Liam J.; WHITE, Ronald D.; JACOB Mohan V.; *Materials and methods for encapsulation of OPV: A review*. Electronic Materials Research Laboratory. School of Engineering and Physical Sciences. James Cook University. Australia 2013. [cit. 2014-12-29].
- [15] NAMSU, Kim. *Fabrication and characterization of thin-film encapsulation for organic electronics*. Prosinec 2009. Dizertační práce. Georgia Institute of Technology. School of Mechanical Engineering. [cit. 2014-12-29].
- [16] PIERSON, Hugh O.; *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): Principles, technology and applications*. New Mexico 1999. Consultant and Sandia National Laboratories Albuquerque. [cit. 2015-01-15].
- [17] SEDLÁČEK, Ondřej. *Bariérové multivrstevnaté povlaku*. Brno 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. [cit. 2015-04-03].
- [18] MENČÍK, Přemysl. *Příprava poly-para-xylylenových vrstev a charakterizace jejich vlastností*. Brno 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. [cit. 2015-04-03].
- [19] ŠURANSKÝ, Martin. *Depozice polysiloxanových vrstev v nízkoteplotním plazmatu*. Zlín 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. [cit. 2015-04-03].
- [20] BLÁHOVÁ, Lucie. *Plazmochemická příprava a charakterizace tenkých vrstev na bázi hexamethyldisiloxanu*. Brno 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. [cit. 2015-04-03].
- [21] ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Český normalizační institut, 2007. [cit. 2015-04-05].
- [21] PIERSON, Hugh O., *Handbook of chemical vapor deposition: Principles, Technology, and Applications*. Second Edition. Consultant and Sandia National Laboratories. (retired)Albuquerque, New Mexico 1999. ISBN 0-8155-1432-8. [cit. 2015-04-06].
- [22] HÉGR, Ondřej. *Charakterizace nanostruktur deponovaných vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním*. Brno 2008. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky. [cit. 2015-04-07].
- [23] BALAŠTIKOVÁ, Radka. *Plazmochemická depozice tenkých fluorocarbonových vrstev*. Brno 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. [cit. 2015-04-07].

- [24] LICARI, James J.; *Coatings materials for electronic applications: polymers, processes, reliability, testing*. AvanTeco Whittier, California 2003. ISBN 0-8155-1492-1. [cit. 2015-04-08].
- [25] ARDEBILI, Haleh; PECHT, Michael G.; *Encapsulation technologies for electronics application*. ISBN 978-0-8155-1576-0. [cit. 2015-04-10].
- [26] MLEZIVA, J.; ŠŇPÁREK, J.; *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha 2000. ISBN 80-85920-72-7. [cit. 2015-04-10].
- [27] HORMADALY, Jacob.; PRUDENYIATI, Maria. *Printed films: Materials science and applications in sensors, electronics and photonics*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. [cit. 2015-04-22].
- [28] KING, Bruce.; RENN Mike. *Aerosol Jet[®] direct write printing for mil-aero electronic applications*. Optomec, Inc., 3911 Singer, NE, Albuquerque, NM 87109, USA. [cit. 2015-04-23].
- [29] HALL, David B.; UNDERHILL Patrick.; TORKELSON John M.; *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Department of Chemical Engineering. Materials Research Center. Department of Materials Science and Engineering Northwestern University Evanston. [cit. 2015-04-23].
- [30] MOTSCGMANN, Hubert.; MOHWALD, Helmuth. *Langmuir–Blodgett Films*. Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Germany. [cit. 2015-04-23].
- [31] ŠRÁM, Vlastimil. *Funkční tenké vrstvy pro aplikace využívající pokročilé oxidační procesy*. České Budějovice 2013. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Pedagogická fakulta. Katedra aplikované fyziky a techniky. [cit. 2015-04-25].
- [32] BABOCKÝ, Jiří. *Tvorba plazmonických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie*. Brno 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav fyzikálního inženýrství. [cit. 2015-04-26].
- [33] PAWLEY, J. B.; *Handbook of Confocal Microscopy*. Plenum Press. New York 1990. [cit. 2015-05-01].
- [34] PLÁŠEK, J.; *Nové metody optické mikroskopie*. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie (1995). [cit. 2015-05-01].
- [35] VEBER, Miroslav. *Měření organických vodivých materiálů*. Plzeň 2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Katedra technologií a měření. [cit. 2015-05-01].
- [36] BUBLÍKOVÁ, Petra. *Tvorba polykrystalických křemíkových vrstev rekrytalizací amorfního křemíku deponovaného metodami PVD a CVD*. Plzeň 2012. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Katedra materiálu a strojírenské metalurgie. [cit. 2015-05-02].
- [37] RESINEX, Distribution of plastic elastomer. *Polykarbonát*. [online]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/pc.html>. [cit. 2015-05-04].

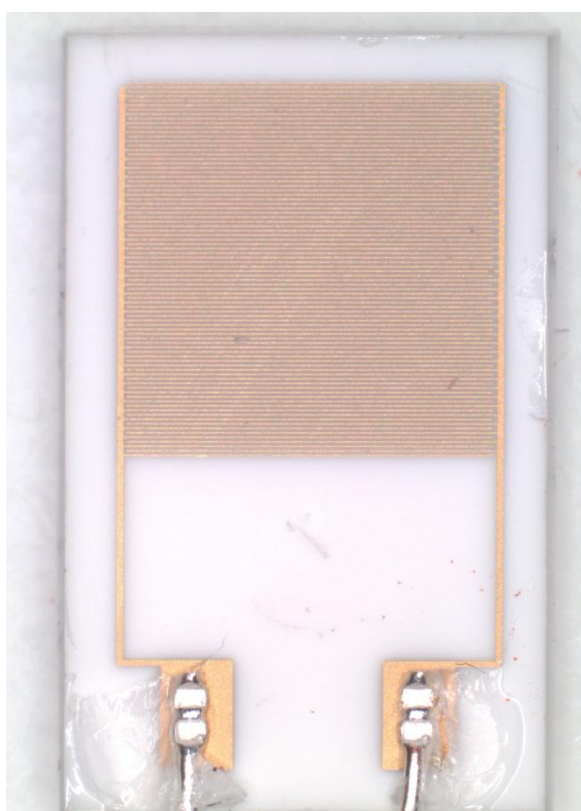
- [38] PLASTIC PORTAL. *Odborný portál pro plasty*. [online]. Dostupné z:
<http://www.plasticportal.cz/cs>. [cit. 2015-05-05].
- [39] PIEWEB. *Plastic information Europe*. [online]. Dostupné z:
<http://pieweb.plasteurope.com/default.aspx>. [cit. 2015-05-05].
- [40] LI, C. Y.; WEI, B.; ZHANG, J. H.; *Encapsulation of Organic Light-emitting Devices for the Application of Display*. Key Laboratory of Advanced Display and System Applications (Shanghai University), Ministry of Education. The School of Mechanical and Electronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai, China. [cit. 2015-05-06].
- [41] WIKISKRIPTA. *Konfokální mikroskop*. [online]. Dostupné z :
http://www.wikiskripta.eu/index.php/Konfokalni_mikroskop. [cit. 2015-05-07].

Přílohy

Příloha 1 – Testovací vzorek BI2 – 100 μm – návrh v programu AutoCAD



Příloha 2 – Snímky chybně nanesených vrstev



Příloha 3 – Hotové vzorky na PET substrátu

