

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Testování adheze tenkých vrstev metodou cross hatch

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Josef RAJTMAJER**
Osobní číslo: **E13B0141P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Testování adheze tenkých vrstev metodou cross hatch**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Seznamte se s možnostmi zjišťování adheze tenkých vrstev.
2. Popište jednotlivé metody, jejich výhody a nevýhody.
3. Popište možnosti, jak lze zvýšit adhezi tenkých vrstev.
4. Proveďte stanovení adheze metodou cross hatch pro vybrané substráty a vrstvy.



Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**

Rozsah kvalifikační práce: **30 - 40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Charles A. Bishop, 9 - Adhesion and Adhesion Tests, In Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (Second Edition), edited by Charles A. Bishop, William Andrew Publishing, Oxford, 2011, Pages 177-185, ISBN 9781437778670, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4377-7867-0.00009-X>.
2. NOVOTNÝ, Tomáš. Studium mechanických vlastností tenkých vrstev [online]. 2012. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
3. Datasheety a návody výrobců (Dyne Testing)

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jiří Navrátil

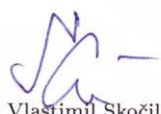
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2016**


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




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2015

Abstrakt

Práce je věnována studiu a popisu tenkých vrstev a to především testování jejich adheze k substrátu. Úvodní část práce se zaměřuje na obecný popis, předdepoziční úpravy povrchů a následně na samotnou depozici tenkých vrstev. V druhé polovině práce jsou popsány metody testování adheze tenkých vrstev jako je např. vrypová zkouška, odtrhová zkouška, Mercedes test, zkouška smykem, atd. Největší důraz je kladen na metodu zkoušení adheze tenkých vrstev nazývanou cross hatch test neboli zkouška mřížkovým řezem. Tato metoda je zde podrobně popsána a v závěru práce i experimentálně odzkoušena na několika vzorcích lišících se materiálem vrstvy a substrátem, na němž je vrstva nanášena.

Klíčová slova

Tenká vrstva, testování, zkouška, adheze, cross hatch, mřížkový řez, cross hatch cutter, substrát, indenter, experiment, depozice, předdepoziční úprava

Abstract

This thesis is focused on the description of thin films and especially on the testing of their adhesion to the substrate. The opening part of this thesis contains a general description of thin films, pre-deposition surface modification and the deposition itself. The second part is focused on the adhesion tests such as scratch test, pull-off test, mercedes test, etc. The greatest emphasis is placed on the cross hatch adhesion test which is based on the principle of creating grid cut in the thin film and subsequent evaluation of the results by comparison with standard adhesive classes. This method is described in detail and experimentally tested on several samples.

Key words

Thin film, testing, adhesion, cross hatch, grid cut, cross hatch cutter, substrate, indenter, experiment, deposition, surface modification

Prohlášení

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

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

.....

podpis

V Plzni dne 27. května 2016

Josef Rajtmajer

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Navrátilovi za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 TENKÉ VRSTVY	11
1.1 OBECNÝ POPIS TENKÝCH VRSTEV	11
2 PŘEDDEPOZIČNÍ ÚPRAVY POVRCHŮ	13
2.1 MECHANICKÉ ÚPRAVY	13
2.1.1 Broušení.....	13
2.1.2 Otryskání.....	13
2.1.3 Omílání.....	13
2.1.4 Kartáčování.....	14
2.1.5 Finišování pomocí gumových disků	14
2.1.6 Leštění.....	14
2.2 CHEMICKÉ ÚPRAVY.....	14
2.2.1 Odmašťování.....	15
2.2.2 Moření	15
2.2.3 Odrezování.....	15
2.3 IONTOVÉ ČIŠTĚNÍ	15
2.4 ULTRAZVUKOVÉ ČIŠTĚNÍ.....	16
2.5 ÚPRAVA POVRCHU PLAZMOU.....	16
2.6 STRIPPING	17
3 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV	18
3.1 VAKUOVÉ METODY	18
3.1.1 Physical Vapour Deposition (PVD).....	18
3.1.2 Chemical Vapour Deposition (CVD).....	19
3.2 NEVAKUOVÉ METODY	20
3.2.1 Metody sol-gel.....	20
3.2.2 Elektrodepozice	20
4 TESTY ADHEZE	21
4.1 VRYPOVÁ ZKOUŠKA – SCRATCH TEST	22
4.1.1 Určení kritického zatížení.....	23
4.1.2 Typy porušení.....	23
4.2 MERCEDES TEST	24
4.3 ODTRHOVÁ ZKOUŠKA	25
4.4 ZKOUŠKA SMYKEM	25
4.5 TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	26
4.6 ZKOUŠKA OHYBEM	26
4.7 TRIBOLOGICKÉ TESTY	27
4.7.1 Pin on disk.....	27
4.7.2 Fretting test.....	27
5 CROSS HATCH METODA	28
5.1 POSTUP METODY	29

6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	32
6.1	POPIS EXPERIMENTU	33
6.2	TESTOVANÉ VZORKY	35
6.2.1	AG 530 PLASMA.....	35
6.2.2	AG 530 NO PLASMA.....	36
6.2.3	AG-UV PLASMA	36
6.2.4	AG-UV NO PLASMA.....	38
6.2.5	PEDOT	39
6.2.6	SÍTOTISKOVÁ BARVA	40
	DISKUZE	41
	ZÁVĚR.....	42
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....	43

Seznam symbolů a zkratek

AG 530	stříbrný inkoust
AG-UV	Fabink UV-AG2, stříbrná vodivá pasta
CVD	Chemical Vapour Deposition, chemická depozice z plynné fáze
F_n	přítlačná síla [N] (Scratch test)
F_t	tečná síla [N] (Scratch test)
HF 1-6	adhezní třídy (Mercedes test)
HV	tvrdost podle Vickerse [Pa]
ISO	International Organization for Standardization
L_c	kritické zatížení [N] (Scratch test)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyren sulfonát
PEN	polyethylennaftalát
PET	polyethylentereftalát
PVD	Physical Vapour Deposition, fyzikální depozice z plynné fáze

Úvod

Materiály jsou často velmi zatěžovány působením okolních mechanických a chemických vlivů, proto je důležité, aby byl povrch materiálů proti těmto vlivům co možná nejodolnější. Z tohoto důvodu se povrch materiálů ošetřuje nanesením slabé vrstvy jiného materiálu, který má i přes svoji malou tloušťku, zpravidla jen několik mikrometrů, lepší užité vlastnosti než samotný materiál výrobku (substrát). Právě pro svoji tloušťku je tento nanesený materiál označován jako tenká vrstva. Aplikace tenkých vrstev se tak využívá ve většině průmyslových odvětví, jako je například obráběcí průmysl, automobilový průmysl, strojírenství nebo také optika, lékařství a v neposlední řadě i elektrotechnika.

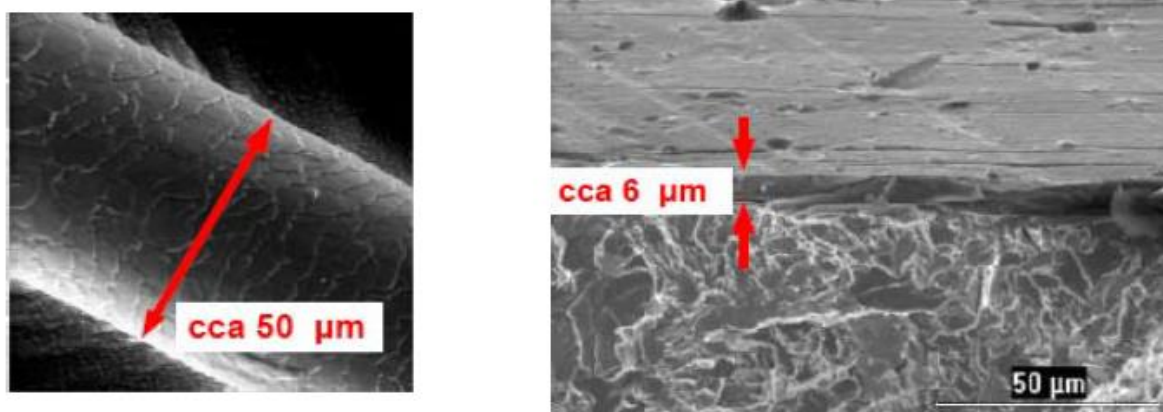
Hlavním tématem této práce jsou tenké vrstvy a především testování jejich adheze, neboli přilnavosti, k povrchu substrátu. Adheze je jedna z nejdůležitějších vlastností, které jsou u tenkých vrstev sledovány, protože pokud by byla vrstva s výbornými mechanickými vlastnostmi, ale nízkou adhezí, tak se poté může stát, že se vrstva na substrátu „neudrží“, a tím by byl celý proces aplikace tenké vrstvy zcela zbytečný.

V úvodní části práce je obecný popis tenkých vrstev, za kterým následuje popis předdepozičních úprav a procesů samotné depozice. Předdepoziční úpravy jsou procesy ošetřování povrchu substrátu před samotnou depozicí tenké vrstvy. Tyto úpravy zajišťují lepší spojení materiálu tenké vrstvy a substrátu, a tím zlepšují adhezi. Mezi předdepoziční procesy se řadí mechanické broušení, omílání nebo třeba otryskávání, chemické moření či odmašťování, ale také další procesy jako je ultrazvukové a iontové čištění. Poté následuje popis samotných depozičních procesů, které slouží k nanášení materiálů tenkých vrstev na povrch substrátu a v základu se dělí na vakuové a nevakuové metody. Ve čtvrté kapitole jsou popsány samotné testy adheze jako je vrypová zkouška Scratch Test, Mercedes test, zkouška ohybem a tahem, nebo také tribologické testy Pin on disk a Fretting test. Pátá kapitola se podrobně věnuje poslední metodě testování adheze tenkých vrstev, která se nazývá metoda cross hatch test neboli metoda mřížkovým řezem. Tato metoda je zde podrobně popsána, vysvětlena a nechybí ani popis cross hatch cutteru, což je řezný nástroj, který se při tomto testu adheze používá. Poslední kapitola je věnována experimentální části, ve které je vyhodnoceno několik vzorků tenkých vrstev, na kterých byla provedena zkouška adheze metodou cross hatch.

1 Tenké vrstvy

1.1 Obecný popis tenkých vrstev

Tenké vrstvy jsou materiály o tloušťkách od desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů, sloužící k povrchovým úpravám jiných materiálů, tj. substrátů. Důvodem nanášení tenkých vrstev je zlepšení vlastností povrchu jako například chemická odolnost, mechanická pevnost nebo i trvanlivost. [1]



Obr. 1.1 - Porovnání tloušťky vlasu a tenké vrstvy nanášené metodou PVD, (převzato z [1])

Využití tenkých vrstev je v celé řadě průmyslových odvětví. Jedna z nejčastějších úprav povrchu materiálů je nanášení tenkých vrstev nitridů kovů na řezné a obráběcí nástroje. Touto vysoce odolnou vrstvou se zvyšuje životnost nástrojů a s tím i spojená kvalita prováděných operací. Před samotným nanášením tenké vrstvy je však potřeba kvalitně opracovat substrát, aby výsledný systém vrstva-substrát dosahoval nejvyšších kvalit. [1], [2] Tímto způsobem ošetřený nástroj vede k možnosti zkvalitnění obráběných výrobků, zvýšení obráběcí rychlosti, prodloužení životnosti nástrojů a snížení nutnosti použití procesních kapalin (chladiwa, maziva) [3].

Další využití tenkých vrstev můžeme najít v optice. Tenké vrstvy se používají jako reflexní vrstvy u zrcadel, antireflexní vrstvy čoček nebo jako interferenční filtry. Pro optické aplikace jsou také rozšířené tenké vrstvy průhledné ve viditelné oblasti záření a přitom elektricky vodivé (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO). Tyto sloučeniny lze použít k povrchové úpravě skel nebo průhledných fólií, kde slouží jako odporové vrstvy určené k vyhřívání Jouleovým teplem nebo jako transparentní elektrody u plochých zobrazovacích prvků. [1], [2]

Neméně důležité využití tenkých vrstev najdeme v elektrotechnice, kde se kovové vrstvy (Al, Au, Cu) používají například na vodivé cesty plošných spojů nebo elektrické kontakty. Mezi zde nejvíce sledované parametry tenkých vrstev patří elektrická vodivost a teplotní závislost.

V poslední době jsou tenké vrstvy stále více využívány také v automobilovém průmyslu a to nejen u laků karosérie, ale především uvnitř zážehových a vznětových motorů, kde otěru odolné vrstvy slouží jako ochrana ventilů, zdvihátek a dalších pohyblivých součástí. Díky nízkému koeficientu tření se tak daří zvyšovat efektivnost spalovacího procesu, čímž se snižuje spotřeba paliva a snižují se i vzniklé emise. [3]

Deponovanou tenkou vrstvou a substrát je nutné chápat jako jeden systém, protože vrstva dosahuje společně se substrátem specifických vlastností a chování. Samotná vrstva má totiž z důvodů své tloušťky rozdílné vlastnosti od objemových materiálů (substrátu). Pokud by tento fakt nebyl vzat v úvahu, mohly by se negativně projevit rozdílné vlastnosti obou materiálů a tím by mohlo dojít k porušení adheze nebo k povrchovému poškození tenké vrstvy. [1]

2 Předdepoziční úpravy povrchů

Pro získání co nejkvalitnějšího systému vrstva-substrát se před samotou depozicí tenké vrstvy provádějí tzv. předdepoziční procesy [4]. Předdepozičními procesy se rozumí veškeré procesy, kterým je substrát vystaven před depozicí a jejichž provedení jakkoli ovlivňuje povrch substrátu [5]. Tyto úpravy pozitivně ovlivňují chemické složení, čistotu a morfologii povrchu substrátu, kvalitu depozice tenké vrstvy a s tím spojenou životnost výrobku [6]. Předdepoziční procesy se dělí především na mechanické a chemické úpravy povrchu, díky kterým se zajišťují dva základní požadavky předdepozičních úprav, kterými jsou zajištění kvality (příprava určité požadované mikrostruktury povrchu) a čistoty povrchu [7].

2.1 Mechanické úpravy

Účelem předběžných mechanických úprav je především očistit povrch od nečistot, vytvořit povrch odpovídající vzhledovým požadavkům a zajistit podmínky pro vyhovující přilnavost tenkých vrstev [7].

2.1.1 Broušení

Postup broušení se volí podle stupně nerovnosti povrchu opracovávaného materiálu, kdy hlavním účelem této mechanické úpravy je postupný úběr materiálu a tím odstranění nerovností povrchu. [8]

2.1.2 Otryskání

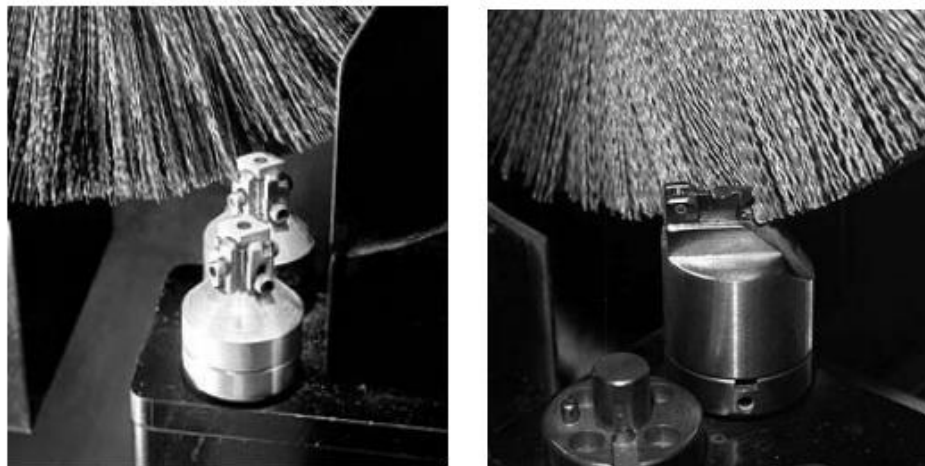
Provádí se proudem vzduchu, který unáší jemné abrazivo (přírodní oxidy, diamantový prášek, kovová abraziva). Dopadem částic dochází k abrazivnímu opotřebení povrchu substrátu, přičemž rozsah opotřebení závisí na tvaru a hmotnosti částic a také jejich rychlosti a úhlu dopadu. [4]

2.1.3 Omílání

Vzájemným působením omílacích prostředků a omílaných výrobků v bubnu dochází k mechanickému úběru materiálu a jeho vyhlazování. Tato metoda je vhodná především pro velké série tvarově nenáročných výrobků. [7]

2.1.4 Kartáčování

Používá se k odstranění hrubých nečistot (např. rzi, starých nátěrů) nebo k zjemnění a sjednocení opracovávaného povrchu. Kartáčování se provádí různými druhy kartáčů, které se mohou lišit tvarem, velikostí nebo materiálem použitým na štětiny kartáče (kovová nebo polymerní vlákna). [8]



Obr. 2.1 - kartáčování výrobku kovovým kartáčem (převzato z [4])

2.1.5 Finišování pomocí gumových disků

Jednou z finálních forem úpravy povrchu je finišování pomocí gumových disků za přítomnosti abrazivního média, jako je např. vápencová kaše. [4], [9]

2.1.6 Leštění

Operace, při které dochází k nejmenšímu úběru materiálu. Jedná se tedy o odstraňování nejjemnějších mechanických nerovností a nečistot po předchozích operacích za dosažení velmi nízké drsnosti a vysokého lesku. [7]

2.2 Chemické úpravy

Cílem chemické úpravy povrchů substrátů je chemické čištění výrobků, které zbavuje povrch zejména organických nečistot nebo jiných pevných částic [4]. Nečistoty, které mohou ulpět na povrchu lze rozdělit na **ulpělé nečistoty**, které jsou k povrchu vázány pouze adhezivními silami (mastnota, prach, zbytky abraziva) a **vlastní nečistoty**, které jsou s materiálem substrátu spojeny určitou chemickou vazbou (např. rez na kovu) [7].

2.2.1 Odmašťování

Souhrnný proces pro odstraňování všech druhů ulpělých nečistot z povrchu substrátu, které jsou buď tukového charakteru (mastnota) nebo jsou vázány adhezivními silami (pevné částice - prach, kovové hobliny apod.) [7]. Čistící kapaliny nejčastěji používané na odmašťování jsou různé alifatické uhlovodíky - alkoholy na ropné bázi a mastné kyseliny [4].

2.2.2 Moření

Odstraňování korozních produktů z povrchu kovu chemickým nebo elektrochemickým způsobem. Nejčastěji se k moření používají kyseliny (kyselina sírová, kyselina chlorovodíková) a kyselé soli. [7]

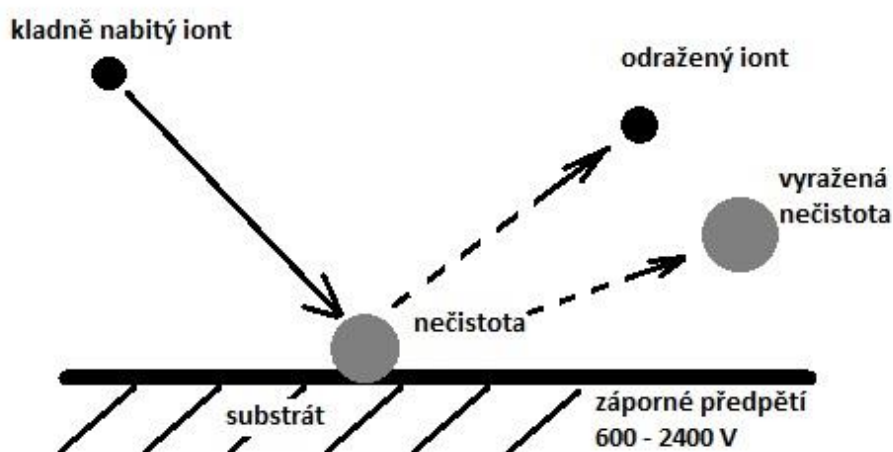
2.2.3 Odrezování

Technologie, při níž se z povrchu předmětů, které jsou pokryty rzi, odstraňují korozní produkty. Rez je možno odstraňovat roztoky kyseliny fosforečné nebo odrezovači. [7]

Mezi modernější metody předdepozicičních úprav povrchu substrátů patří iontové čištění, ultrazvukové čištění, plazmatická úprava povrchu a stripping neboli odpovlakování.

2.3 Iontové čištění

Iontový bombard, jak se také jinak říká iontovému čištění, je založen na principu vyrážení mikronečistot ulpělých na povrchu substrátu urychlenými ionty. Iontový bombard má většinou dvě fáze. V první fázi dochází k ionizaci atomů plynu v komoře, například argonu. Tyto ionizované atomy jsou záporným předpětím substrátu urychlovány a dopadem na substrát vysokou rychlostí vyrážejí atomy nečistot. Druhá fáze slouží k dočištění substrátu opět pomocí urychlených iontů, jejichž zdrojem je nyní katodová skvrna vytvořená na katodě vypuštěním komory a přiložením nízkonapěťového zdroje elektrického oblouku. [4]



Obr. 2.2 - princip iontového bombardu (převzato a upraveno z [1])

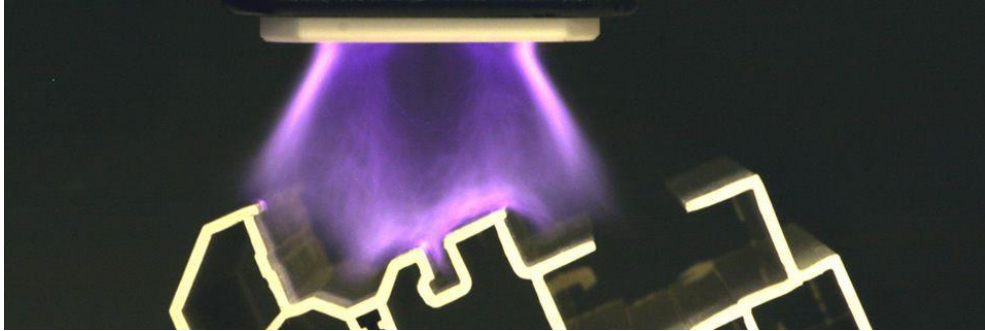
2.4 Ultrazvukové čištění

Tato metoda je vhodná pro odstraňování všech typů nečistot, jako jsou například prachové částice, biologické materiály (bakterie) nebo mastnoty. Přístroje používané na ultrazvukové čištění jsou ultrazvukové čističky, které se skládají z kovové nádržky naplněné vodným roztokem s čisticím prostředkem a piezo keramickými prvky na stěnách nádržky. Tyto prvky mají schopnost okamžitě měnit svoji velikost po vybuzení elektrickým signálem, to způsobuje kompresní vlnu kapaliny v nádrži – vznikají vysokofrekvenční zvukové vlny. Čističky pracují s kmitočkem okolo 40 kHz, kapalina se tedy v nádržce střídavě zhušťuje a rozpíná 40 000 krát za vteřinu. V oblastech podtlaku se vytvářejí mikroskopické vakuové bubliny, které okamžitě zanikají. Během tohoto procesu, známý jako kavitace, se vytváření oblasti s vysokým tlakem a vysokou teplotou (5000 °C), což vede k čištění povrchu materiálu. [8], [10]

2.5 Úprava povrchu plazmou

Nízkoteplotní plazmová úprava povrchu představuje velmi efektivní metodu, při které jsou dle požadavků modifikovány povrchové vlastnosti materiálů beze změny vnitřní struktury a objemových vlastností materiálů. Velké využití našla tato metoda při předdepoziční úpravě povrchů fólií či různých plastových dílů, protože se jedná o technologicky jednoduchý a časově i finančně nenáročný postup. Podstatou plazmových

procesů je vytváření aktivních částic (ionty, radikály, excitované atomy) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou na povrchu materiálu vyvolávat chemické reakce, nebo se jich aktivně zúčastnit a tím dochází k požadované změně povrchové energie, která se projevuje například zvýšením smáčivosti, adhezních vlastností polymerů k jiným materiálům, nebo schopnosti disperze materiálu. [11]



Obr. 2.3 –plazmatická úprava povrchu (převzato z [37])

2.6 Stripping

Stripping neboli odpovlakování není přímo metoda předdepoziční úpravy povrchu substrátu. Touto metodou se rozumí odstranění staré vrstvy z již použitého nástroje a následnou depozicí vrstvy nové. Postup odpovlakování se tedy provádí ve třech krocích, kdy je nejdříve odstraněna stará vrstva, poté je nástroj znovu povrchově upraven a na závěr se deponuje vrstva nová. [4]

3 Depozice tenkých vrstev

Depozicí tenkých vrstev je myšleno nanesení materiálu tenké vrstvy na hotový, již tepelně zpracovaný substrát. Kvalita depozice následně udává adhezní vlastnosti systému vrstva-substrát, proto je důležité, aby byl povrch substrátu před depozicí zbaven veškerých organických i anorganických nečistot. [12]

Základní dělení depozice tenkých vrstev je na metody vakuové a nevakuové. [13]

3.1 Vakuové metody

3.1.1 Physical Vapour Deposition (PVD)

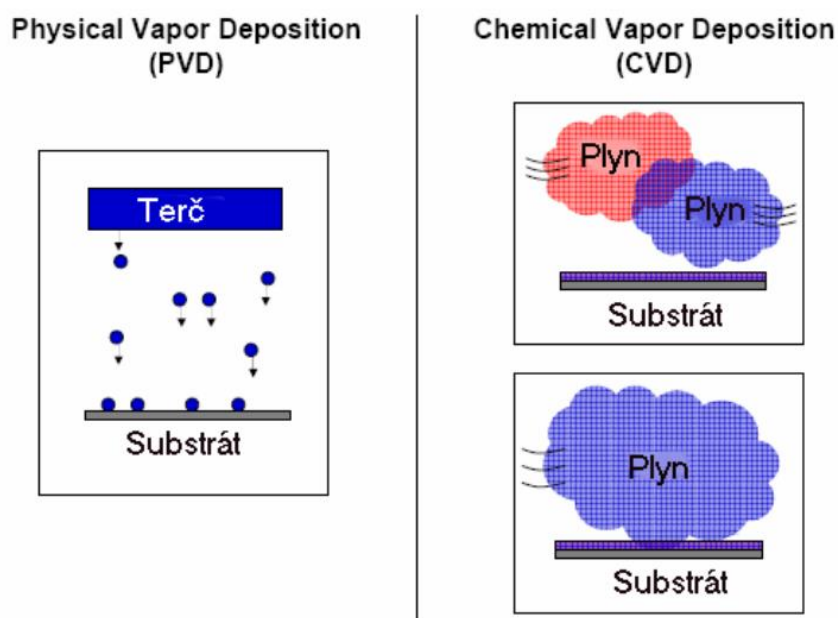
Metoda fyzikální depozice z plynné fáze je založena na principu nanášení tenké vrstvy pevného materiálu (např. Ti, Al, Si, atd.) na povrch substrátu. Pevný materiál, jenž je určen k povlakování, je v prostředí vysokého vakua a vysoké teploty (150 – 500 °C) převeden do plynného stavu. Současně je do depoziční komory vpuštěn aktivní plyn (např. dusík), který reaguje s kovovými parami, čímž se vytvoří chemická sloučenina, která se následně deponuje na povrch substrátu v podobě tenké, vysoce přilnavé vrstvy. Výhodou této metody je vysoká odolnost vrstev, nízký koeficient tření, malá a snadno nastavitelná tloušťka deponované vrstvy a v neposlední řadě její ekologická šetrnost, jelikož se při procesu depozice neuvolňují žádné toxické látky.[1], [12]

K přeměně pevného materiálu určeného k deponování jsou použity dvě základní metody. **Napařování** je metoda, při které se nanášený materiál uvede do plynného stavu dodáním tepla. K dodání tepla může být použit odporový ohřev, obloukový výboj nebo laserový svazek. Terč s odpařovaným materiálem je umístěn pod substrátem, a tak se molekuly mohou přímočarým pohybem dostat až na povrch substrátu, kde kondenzují a vytvářejí tenkou vrstvu. [6], [12] Druhou metodou je metoda **naprašování**, která se používá pro materiály s vysokým bodem tání. Metoda je založena na rozprašování materiálu katody energetickými ionty a kondenzací částic odprašovaného materiálu na substrátu [12].

3.1.2 Chemical Vapour Deposition (CVD)

Metoda chemické depozice využívá pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např. CH_4 , C_2H_2 , atd.). Tenká vrstva se na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, za vysokých teplot ($900 - 1100\text{ }^\circ\text{C}$) se rozkládají a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Výhodou této metody je vysoká odolnost vrstvy vůči opotřebení, možnost nanášení silných vrstev a možnost povlakovat i nepřístupné dutiny a drážky. Mezi nevýhody CVD metody patří především vysoká teplota při deponování, která může poškodit substrát, použití toxických chloridů kovů a skutečnost, že při povlakování se kvůli silné vrstvě všechny hrany zaoblují. [1], [12]

Následující obrázek (*Obr. 3.1*) představuje základní rozdíl mezi metodou PVD a CVD, který spočívá ve skupenství deponovaného materiálu. U PVD je deponovaný materiál ve formě terče z pevného materiálu, zatímco u metody CVD jsou to plyny, jejichž reakcemi vznikají deponované sloučeniny. [6], [12]



Obr. 3.1 - Schéma principu PVD a CVD, (převzato z [12])

3.2 Nevakuové metody

3.2.1 Metody sol-gel

Tuto metodu lze stručně popsat jako nízkoteplotní způsob přípravy vrstev z anorganických materiálů [14]. Základem metod je příprava koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál [8]. Hlavními metodami využívající tento princip jsou **metoda dip-coating**, kde je nanášení tenkých vrstev založeno na namáčení substrátu v roztoku deponované látky, a **metoda spin-coating**, při které dochází k nanášení roztoku deponované látky na rotující substrát [15].

3.2.2 Elektrodepozice

Elektrodepozice je proces, při kterém se za použití elektrického proudu kationtů z požadovaného materiálu v roztoku ukládají na vodivý substrát (sklíčko s elektronovou vodivou tenkou vrstvou) žádané tenké vrstvy. Tato metoda je určena hlavně na deponování vrstvy materiálu požadovaných vlastností na povrch objektu, od kterého jsou tyto vlastnosti vyžadovány. [13], [14] Objekt na který se deponuje tenká vrstva je katoda, anodou je příslušný materiál tenké vrstvy určený k deponování [8].

4 Testy adheze

Mezi nejdůležitější vlastnosti tenkých vrstev patří jejich adheze, neboli přilnavost k substrátu, na který je tenká vrstva nanášena. K dosažení co možná nejlepšího spojení obou materiálů je potřeba zaměřit se především na vytvoření vazebních sil mezi materiály. Velikost vazebních sil je závislá na typu depozice tenké vrstvy na materiál, hodnotě energie dopadajících atomů a iontů na povrch a kvalitě substrátu. Vlastnosti substrátu výrazně ovlivňují výslednou velikost vazebních sil, a proto se substráty v ideálním případě před samotnou depozicí vyhlazují, leští a následně chemicky čistí. Ovšem pouhé dokonalé spojení tenké vrstvy se substrátem nestačí, je potřeba se také zaměřit na fyzikální vlastnosti obou materiálů, neboť i například kvůli rozdílným koeficientům teplotních roztažností může vznikat napětí mezi substrátem a materiálem tenké vrstvy. [1], [16]

Z důvodů zvýšení kvality adheze tenkých vrstev se proto provádí testy adheze, které zkoumají velikost vazebních sil vytvořených mezi vrstvou a substrátem. Pro hodnocení adheze je rozhodující energie nutná k porušení vazeb na rozhraní vrstva - substrát. Adheze se stanovuje na základě stanovení kritické hodnoty napětí, při níž dochází k porušení rozhraní a odloupení tenké vrstvy. Z výsledků testů je možné zjistit, jaké vlivy negativně působí na velikost vazebních sil a jakými procesy je možné adhezi tenkých vrstev navýšit. [1]

4.1 Vrypová zkouška – Scratch test

Vrypová zkouška patří mezi základní testy adheze tenkých vrstev. Tato metoda je založena na jednoduchém principu postupného vrypování indentoru (těleso z dostatečně tvrdého materiálu, které je zatlačováno do zkoušeného materiálu) do testovaného vzorku. Ke vrypu dochází pomocí vzájemného rovnoběžného pohybu indentoru a vzorku s tenkou vrstvou tak, že hrot indentoru je vlečen po povrchu s konstantní, nebo skokově či plynule narůstající silou F_n . Na rozhraní vrstva-substrát se zvyšuje pnutí, které způsobuje postupné porušování integrity vzorku a při kritickém zatížení L_c dochází k oddělení vrstvy od substrátu, nebo k jinému podstatnému porušení vzorku. [17]

Velikost kritického zatížení L_c určuje míru adheze systému vrstva-substrát [18]. Tato veličina je ale závislá na několika okolních parametrech, ať už se jedná o parametry testovaného vzorku, nebo parametry samotné zkoušky. Parametry testovaného vzorku jsou především tvrdost a tloušťka systému vrstva-substrát. Podle normy ASTM C1624-05 je možné tuto zkoušku provádět pouze pro tenké vrstvy s tvrdostí nejméně $HV = 5$ GPa a tloušťkou do 30 μm , deponované na kovové nebo keramické substráty [19]. Důležitým parametrem je také drsnost povrchu, která by neměla překročit hodnotu 0,25 μm [20]. Mezi parametry zkoušky ovlivňující výslednou hodnotu kritického zatížení patří geometrie a opotřebení indentoru, rychlost posuvu hrotu vůči vzorku, rychlost nárůstu zatěžovací síly a vnější okolí (teplota, vlhkost).

Hrot indentoru je diamantový Rockwellův kužel (*Obr. 4.3*), který se kontroluje a čistí před každou sérií měření. Každá série se skládá minimálně z pěti po sobě následujících vrypů. Hroty indentorů by se měly měnit po každých 10 provedených vrypech. Před zahájením testů je možné povrch vzorku vyleštit, sníží se tím drsnost povrchu a s tím spojené nepřesnosti. Vzdálenost vrypu od hrany vzorku je minimálně 2 mm a vzdálenost jednotlivých vrypů poté 1 mm. Použitá přitlačná síla je buď konstantní, nebo lineárně narůstající v intervalu od 0 do 200 N přičemž maximální délka vrypu je 20 mm a hloubka 1 mm. [1]

4.1.1 Určení kritického zatížení

- Zkoumání vrypu pomocí optického nebo elektronového mikroskopu. Za kritické zatížení se považuje taková hodnota, při které lze pozorovat zřetelné porušení vrstvy. Porušení vrstvy může být ve formě vrásnění, trhlin nebo odtržení vrstvy od substrátu. [17]
- Měření závislosti tečné síly F_t působící na indentor a přítláčné síly. Mez kritického zatížení se pozná podle prudkého nárůstu tečné síly, který je způsobem skokovým zvýšením odporových sil působících na hrot indentoru. Velikost odporových sil poté může kolísat v závislosti na struktuře materiálu substrátu. [17]
- Měření intenzity akustické emise. Na tělese držáku indentoru je upevněn rezonanční snímač akustické emise a je registrována závislost intenzity akustické emise na velikosti přítláčné síly. Za kritické zatížení L_c je považována hodnota vnikající síly, při níž je pozorován náhlý nárůst intenzity akustické emise. [17], [21]

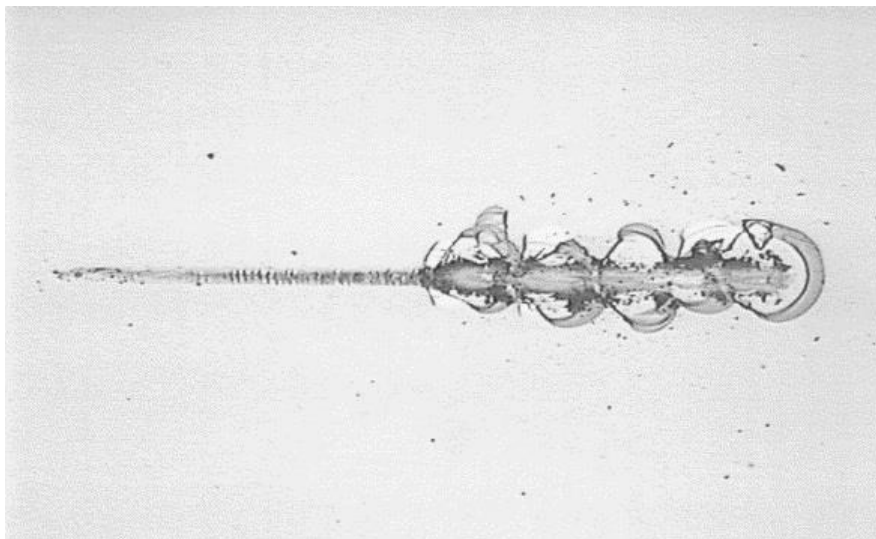
4.1.2 Typy porušení

Jednotlivé typy porušení tenkých vrstev záleží především na kvalitě systému vrstva-substrát, ale také na vlastnostech jak samotné vrstvy, tak i substrátu. Základní typy porušení jsou praskliny, vrásnění a odlupování: [22]

Hertzovy praskliny – v důsledku pnutí na hraně kontaktu indentoru s vrstvou vznikají praskliny, které mohou vést až k odlupování vrstvy;

Vrásnění – k tomuto jevu dochází především u měkkých tenkých vrstev, které se působením indentoru plasticky deformují;

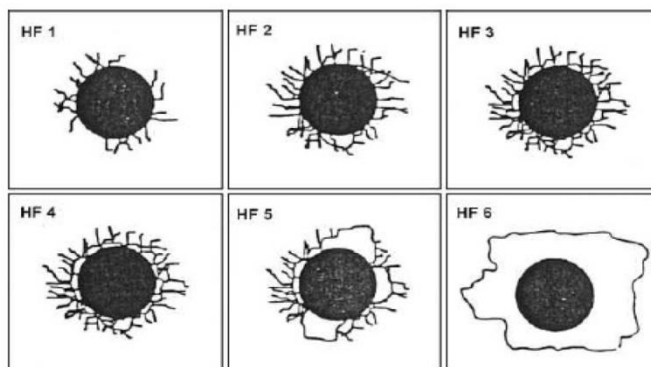
Odlupování – pokud je vrstva dostatečně tlustá a neelastická, nahromaděné pnutí nemůže vytvářet praskliny ani vrásnění, a tak dochází k porušení systému vrstva-substrát odloupením celé vrstvy od substrátu.



*Obr. 4.1 - Ukázka výsledku scratch testu, na začátku vrypu je vidět vrásnění, které dále přechází v popraskání a odlupování tenké vrstvy v okolí vrypu
převzato z [34]*

4.2 Mercedes test

Mercedes test neboli vnikací zkouška, je statická zkouška adheze tenké vrstvy založená na principu vtlačování indentoru (*Obr. 4.3*) do vzorku s vrstvou. Rockwellův indentor se do vzorku vtlačuje silou až 1500 N [16]. Iniciované napětí vyvolává na rozhraní vrstva-substrát pnutí, které vytváří drobné trhlinky šířící se k povrchu vrstvy. Tyto trhlinky se v závislosti na hodnotě použité síly a velikosti poškození následně dělí do šesti tříd (*Obr. 4.2*) jenž se vyhodnocují pomocí mikroskopu a tabulky adhezních tříd pro Mercedes test. Třídy HF1 až HF3 popisují pouze drobné trhlinky, které reprezentují vyhovující vzorky. Naopak u vzorků ze tříd HF4 až HF6 dochází k rozsáhlému šíření trhlinek a odlupování tenké vrstvy od substrátu. Výhodou této metody je její jednoduchost a možnost snadno pozorovat průběh vzniku poškození tenké vrstvy. [3]



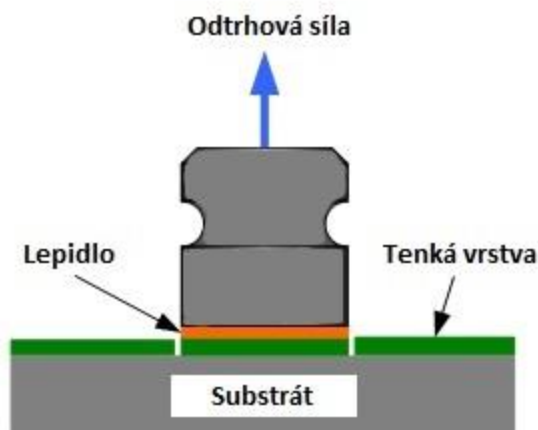
Obr. 4.2 - Adhezní třídy HF1 až HF6 pro Mercedes Test (převzato z [17])



Obr. 4.3 - Příklady typů indentorů, Rockwellův kužel čtvrtý zleva (převzato z [23])

4.3 Odtrhová zkouška

Odtrhová zkouška je další z jednoduchých zkoušek adheze tenkých vrstev. Tato metoda spočívá v přilepení rovinného čela trhacího stroje k tenké vrstvě a následném působení odtrhové síly ve směru kolmém k rovině tenké vrstvy. Jako trhací stroj může být použit univerzální zkušební stroj, který sám zaznamená hodnotu síly, potřebné k porušení adheze přechodu obou materiálů. Podmínkou úspěšného otestování síly potřebné k odtržení vrstvy od substrátu je použití lepidla s vyšší pevností, než je vazební síla na přechodu vrstva-substrát. [17]



Obr. 4.4 - schéma odtrhové zkoušky (převzato a upraveno z [35])

4.4 Zkouška smykem

Na stejném principu jako odtrhová zkouška funguje i zkouška smykem. Rozdíl je pouze ve směru působení síly. Zde odtrhová síla nepůsobí kolmo k tenké vrstvě, ale působí ve směru rovnoběžném k povrchu tenké vrstvy. Důležité je působit na vrstvu pouze touto rovnoběžnou silou, aby docházelo pouze ke smykovému namáhání. [17]

4.5 Tahová zkouška

Trhací stroj může být použit i pro tahovou zkoušku adheze tenkých vrstev. Tato metoda spočívá v tahovém namáhání vzorku s tenkou vrstvou, který je upevněn do úchytů stroje a poté je zatěžován narůstající silou. Při působení tahové síly je možné pomocí mikroskopu pozorovat vznik a rozvoj trhlinek vytvářejících se na povrchu vrstvy. Největší vliv bude mít tato zkouška na vzorek, u kterého je na substrát použit materiál s výrazně rozdílnými mechanickými vlastnostmi, než má materiál tenké vrstvy. [17]

4.6 Zkouška ohybem

Při této zkoušce je testovaný vzorek ohýbán přes cylindrické trny (*Obr. 4.5*) a opět je pomocí mikroskopu pozorováno vytváření a šíření se trhlinek na povrchu vrstvy. U cylindrického trnu je možnost stále snižovat průměry trnů a tím zjišťovat, při jakém průměru ohybu začne docházet ke vzniku prasklin a kdy začne docházet i k odlupování tenké vrstvy. [17]



Obr. 4.5 - Cylindrický trn se sadou trnů o různém průměru, (převzato z [36])

4.7 Tribologické testy

Tribologické testy se zabývají chováním dvou dotýkajících se povrchů při vzájemném pohybu nebo při pokusu o vzájemný pohyb, který může být valivý, kluzný nebo kmitavý. Při těchto testech se sleduje především součinitel tření těchto materiálů, při bližším zkoumání povrchů, kde docházelo ke tření, se může z míry opotřebení odvodit i adhezivní chování těchto materiálů. [17]

4.7.1 Pin on disk

Základem této metody je vzorek testovaného materiálu diskovitěho tvaru, který se otáčí konstantní rychlostí. Na vzorek je přitlačováno Pin tělísko, které je přichyceno na pružném rameni. Jako Pin tělísko může být použita plochá podstava válce, nebo nerotující kulička. Základním parametrem zjišťovaným pomocí této metody je součinitel tření, který se odvozuje z náklonu pružného ramene [1]. Podrobným zkoumáním povrchu, kde docházelo ke styku Pin tělíska s diskem, můžeme ale odvodit i míru adhezivního poškození vzorku, které se projevuje prasklinami nebo odlupováním tenké vrstvy od substrátu. Největší vliv na výsledek testu má materiál a tvar Pin tělíska, zanedbat se nesmí ani ostatní vlivy jako jsou teplota a povrch vzorku nebo vlhkost okolí. [16], [17]

4.7.2 Fretting test

Fretting test je založen na stejném vyhodnocování výsledků jako tomu je u metody Pin on disk. Rozdíl je v tom, že k abrazi povrchu nedochází kruhovým pohybem, ale nízkofrekvenčními kmity Pin tělísek. Tento test je tedy napodobením únavového opotřebení, které vzniká u kontaktů ovlivněných mechanickými vibracemi. [1]

5 Cross Hatch metoda

Metoda cross hatch test, neboli zkouška adheze tenkých vrstev mřížkovým řezem, je široce rozšířená, snadno a rychle aplikovatelná metoda zjišťování adheze tenkých vrstev. Princip metody je založen na vytvoření mřížkové sítě v tenké vrstvě pomocí speciálního řezného nástroje a následným porovnáním vzorku se standardizovanými vzory [24]. Zjišťování adheze tenkých vrstev touto metodou se řídí mezinárodní normou ISO 2409: Paints and varnishes. Cross-cut test (Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška).

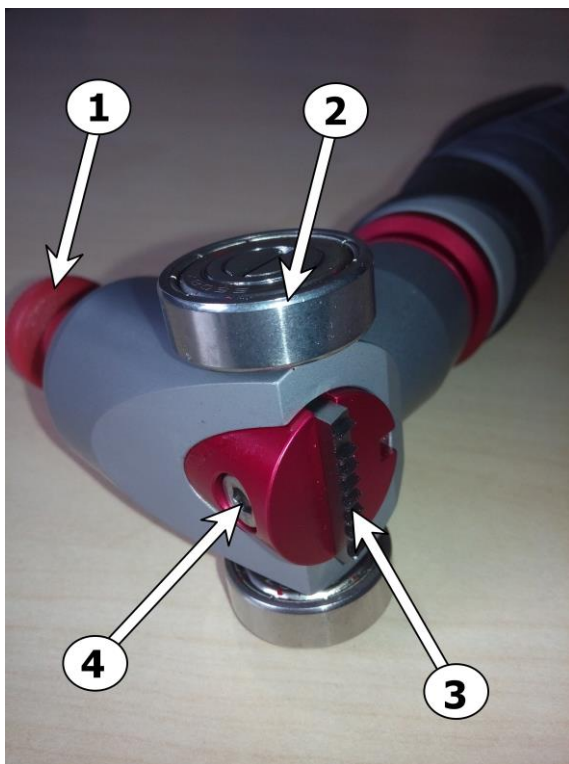
Nástrojem používaným při této metodě je speciální vícečepelový řezný nástroj (*Obr. 5.1*), díky němuž lze v tenké vrstvě vytvořit pravidelnou pravoúhlou mřížkovou síť provedením pouze dvou tahů. Nejčastějším provedením řezné hlavice je čepel s řadou osmi ostří, přičemž postranní ostří jsou více odstoupena od ostatních (*Obr. 5.8*). Tyto postranní ostří slouží k lepší stabilizaci čepele na vzorku. Výsledná mřížka je tak tvořena šesti řezy, které zajišťují síť o rozměrech 5 x 5 čtverečků. [24], [25]



Obr. 5.1 - Cross hatch cutter

Důležitou součástí sady na testování adheze metodou cross hatch je i speciální zkušební lepicí páska, která se využívá na přesnější určení adheze tenké vrstvy. Poté co je vytvořena mřížková síť, jsou řezy očištěny a pečlivě přelepeny. Tato lepicí páska zajišťuje

předepsanou adhezivní pevnost a je průsvitná, proto je dobře vidět, jestli je celá plocha pásky správně přilepena [25].



Obr. 5.2 - popis hlavice cross hatch cutteru

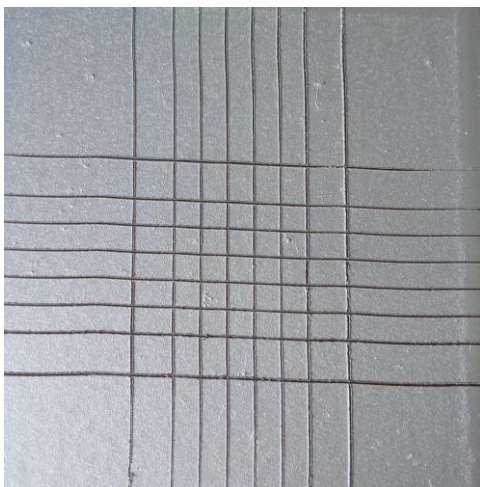
1. *Nastavování hloubky řezu*
2. *Vodící kolečka, slouží ke stabilizaci a zajištění stejné přítláčivé síly po celou dobu řezu*
3. *Speciální ostří s osmi břity, postranní břity slouží ke stabilizaci nože (u některých typů cutterů nejsou vodící kolečka)*
4. *Šroub upevňující ostří*

5.1 Postup metody

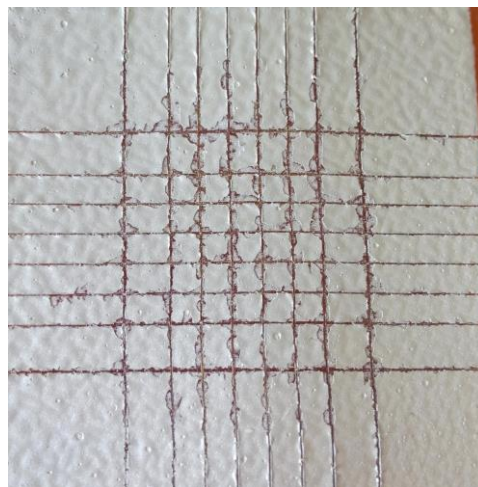
Postup testování adheze metodou cross hatch je následující: [26], [27]

Nejdříve je potřeba podle tvrdosti substrátu a tloušťky tenké vrstvy vybrat správné ostří. Poté co ostří upevníme v cross hatch cutteru a nastavíme si správnou hloubku řezu, můžeme začít se samotným řezáním. První řez skrz tenkou vrstvu vedeme v jakémkoli směru, druhý řez ale musí být veden kolmo na první řez. Důležité je, aby byl řez proveden jedním tahem, a abychom po celou dobu řezu nůž přitlačovali stejnou silou a nijak s ním neviklali. Těmito dvěma řezy si v tenké vrstvě vytvoříme mřížku (Obr. 5.3), kterou následně lehce očistíme pomocí nylonového kartáče. Už v této fázi se může objevovat odlupování tenké vrstvy od substrátu. Při postupu podle normy ISO 2409 se adheze tenké vrstvy přesněji zjistí pomocí lepicí pásky, kterou se vytvořená mřížka pečlivě přelepí (Obr. 5.5) a poté je jedním tahem, bez trhání a během jedné až dvou vteřin, pod úhlem 60° k substrátu (Obr. 5.7), odlepena. Tímto odlepením je metoda testování adheze tenkých

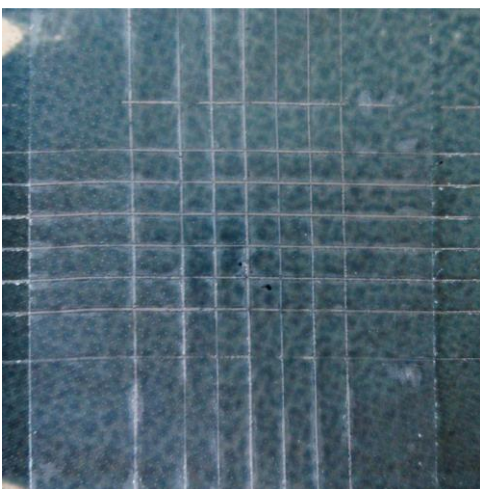
vrstev metodou cross hatch dokončena a zbývá jen vyhodnotit výsledky (Obr. 5.4). Výslednou adhezní třídu získáme snadno a rychle pomocí optického porovnání s tabulkou adhezních tříd (Tab. 5.1).



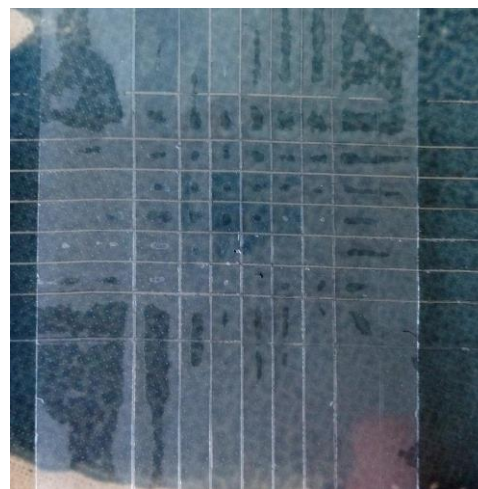
Obr. 5.3 - vzniklá mřížka, po provedení dvou na sebe kolmých řezů



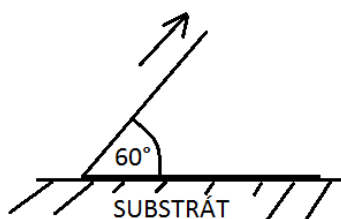
Obr. 5.4 - výsledek testu, po odlepení pásky je vidět částečné porušení adheze tenké vrstvy a to především v rozích jednotlivých čtverečků a podél hran řezů



Obr. 5.5 – správné přelepení mřížky lepicí páskou, je zajištěna dobrá adheze na všech čtverečcích z mřížky



Obr. 5.6 - ukázka špatného přelepení mřížky lepicí páskou, není zajištěna dostatečná adheze na všech čtverečcích mřížky


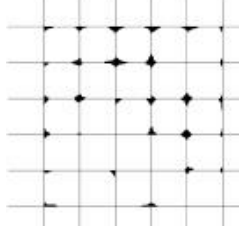
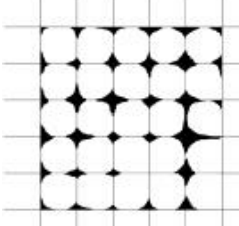
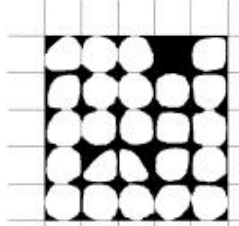
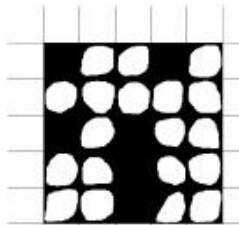
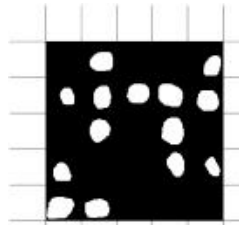


Obr. 5.7 - náčrt postupu odlepování lepicí pásky, šipka ukazuje směr odtrhávání lepicí pásky



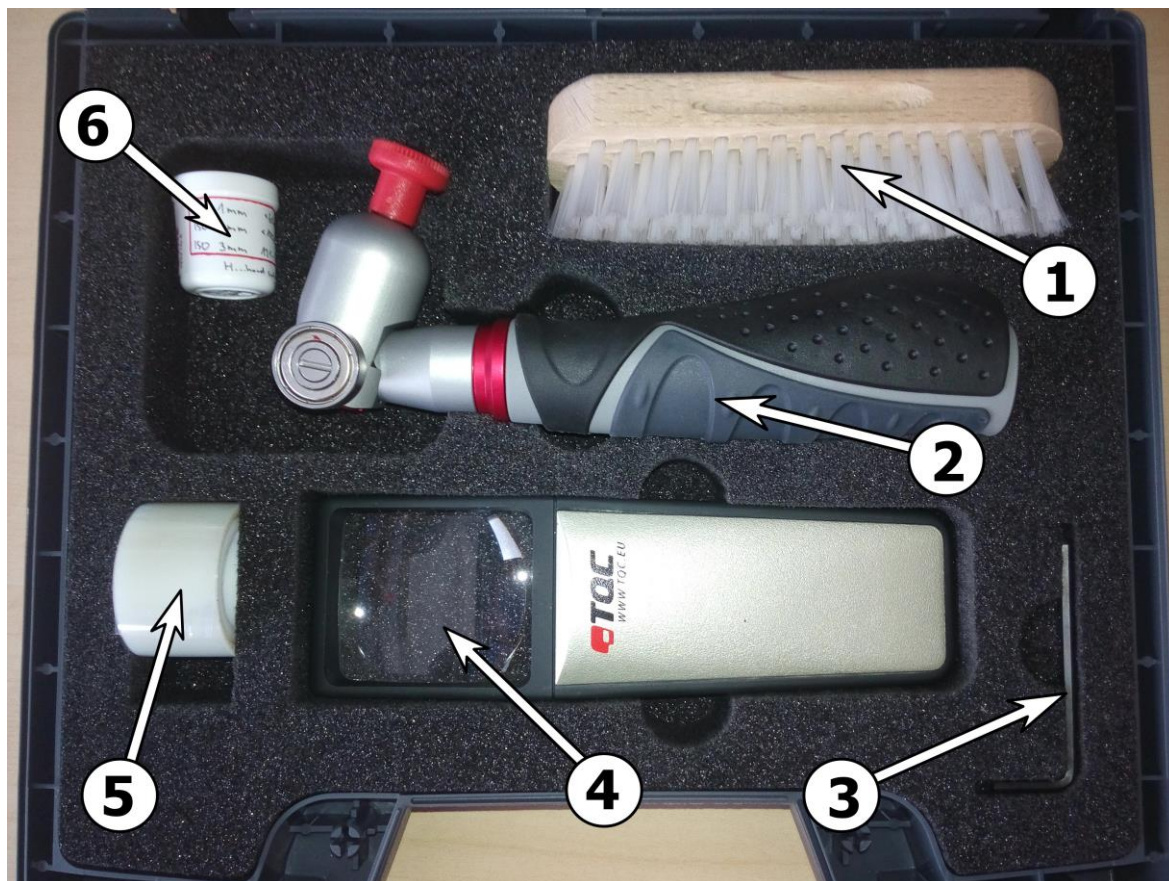
Obr. 5.8 - speciální řezací nůž, osm břitů, postranní bříty slouží ke stabilizaci

Tab. 5.1 - adhezní třídy cross hatch testu podle normy ISO 2409 [27]

Adhezní třídy	Popis	Vzhled testované plochy po provedení testu adheze (šest paralelních řezů)
0	Hrany řezů jsou absolutně hladké, žádný ze čtverečků v mřížce se neodlupuje.	
1	Tenká vrstva je porušena jen minimálně, k porušení dochází především v rozích čtverečků. Celková velikost porušení není větší než 5 % z celkové plochy mřížky.	
2	Dochází k většímu odlupování tenké vrstvy v rozích čtverečků a/nebo podél hran řezů. Velikost porušení zůstává v rozsahu od 5 % do 15 % z celkové plochy mřížky.	
3	Vrstva se odlupuje ve velkém rozsahu v rozích čtverečků i podél hran řezů. Některé čtverečky mohou zcela odpadnout. Porušení mřížky je mnohem větší než 15 %, ale nepřesahuje 35 % celkové plochy mřížky.	
4	Některé čtverečky úplně odpadly, zbytek testované plochy je značně poškozen jak v rozích, tak i podél hran řezů. Poškození v rozsahu 35 % až 65 %.	
5	Nejhorší stupeň adheze, který signalizuje natolik závažné poškození testované plochy, že jeho rozsah nejde ohodnotit ani podle adhezní třídy 4.	

6 Experimentální část

Pro účely experimentu byl použit cross hatch cutter CC3000 – Cross Hatch Adhesion Test Kit with Guide Wheel.



Obr. 6.1 - testovací souprava CC3000

1. Nylonový kartáč, slouží k očištění řezů
2. Cross hatch cutter; testovací, více břitový nůž s měkčeným držadlem
3. Imbusový klíč, používá se při výměně ostří
4. Lupa
5. Testovací lepicí páska s adhezivní pevností 4,3N/cm
6. Náhradní břity pro různé tloušťky tenkých vrstev a typy substrátů

Testovací nůž byl během testu osazen více čepelovým břitem, který odpovídá normě ISO 2409. Použitý břit se používá pro měkké i tvrdé substráty, na nichž je deponovaná tenká vrstva o tloušťce od 61 do 120 μm a výslednou mřížku o rozměrech 5 x 5 tvoří čtverečky s hranou velkou 2 mm [27]. Břit nebyl viditelně opotřebený a po každém řezu byl pečlivě očištěn od ulpělých nečistot.

6.1 Popis experimentu

Testování probíhalo dle normy ISO 2409. Účelem experimentu bylo prakticky se seznámit a následně určit a porovnat adhezní třídy několika vzorků.

Všechny vzorky byly na substrát nanášeny sítotiskovou metodou, důvodem byla především rychlost a snadnost provedení. Každý materiál tenkých vrstev byl vždy nanesen na tři připravené substráty PET, PEN a Kapton®, výjimku tvoří jen vzorek s dielektrickou sítotiskovou barvou, který byl nanesen pouze na PET substrát. U vzorků označených PLASMA došlo ještě před samotným sítotiskem k plazmatické úpravě povrchu substrátu. Každá vrstva byla na stejný substrát nanášena vždy čtyřikrát. Tím se dosáhlo většího počtu vzorků, díky kterým se poté mohly porovnávat výsledky a případně eliminovat vzniklé chyby v měření.

V následující tabulce (*Tab. 6.1*) je uveden přehled použitých substrátů, na které byly vrstvy nanášeny.

Tab. 6.1- přehled substrátů použitých u testovaných vzorků

PET	Polyethyltereftalát je termoplast ze skupiny polyesterů, který vyniká svojí nemačkovostí a malou navlhavostí. Nejčastěji se používá na výrobu plastových lahví nebo jiných obalů a fólií. [28]
PEN	Polyethylnaftalát je také termoplast ze skupiny polyesterů. Vytváří se modifikací PET, od kterého se liší vyšší těsností plynů, tepelnou odolností a lepšími mechanickými vlastnostmi jako je pevnost a pružnost. [29]
KAPTON®	Tento materiál je tvořen z polyimidových vláken, které mají výbornou odolnost proti vysokým teplotám a některým chemikáliím. Je charakteristický svojí tmavě oranžovou barvou. [30]

Tabulka (Tab. 6.2) představuje použité materiály tenkých vrstev. U vzorku AG-UV mohou být výsledky ovlivněny stářím materiálu a dobou vytvrzování, která byla několikanásobně delší, než je předepsáno.

Tab. 6.2 - přehled materiálů tenkých vrstev použitých u testovaných vzorků

AG 530	AG 530 je velmi flexibilní, stříbrný vodivý inkoust s malou rezistivitou a vysokou adhezivní přilnavostí k polyesterům a polyimidům. [31]
AG-UV	Takto označené vzorky byly opatřeny matnou, stříbrně šedou vodivou pastou, nesoucí označení Fabink UV-AG2. Vyznačuje se dobrou flexibilitou a adhezí. [32]
PEDOT:PSS	Transparentní polymer s velmi dobrou vodivostí, který se díky své transparentnosti používá především na transparentní elektrody nebo jako materiál solárních článků. [33]
SÍTOTISKOVÁ BARVA	Jeden ze vzorků byl také opatřen dielektrickou sítotiskovou barvou.

Tato tabulka (Tab. 6.3) popisuje předdepoziciční povrchovou úpravu substrátu, která byla u některých vzorků provedena.

Tab. 6.3 - přehled povrchových úprav povrchů použitých u testovaných vzorků

PLASMA	U takto označených vzorků došlo před nanesením tenké vrstvy k povrchové úpravě plazmou. Účelem bylo zvýšení adheze tištěné pasty.
NO PLASMA	Vzorky označené NO PLASMA nebyly před depozicí povrchově upraveny plazmatickým procesem.

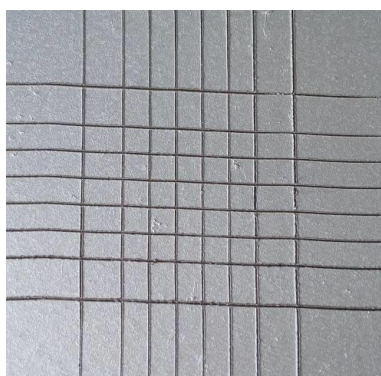
6.2 Testované vzorky

6.2.1 AG 530 PLASMA

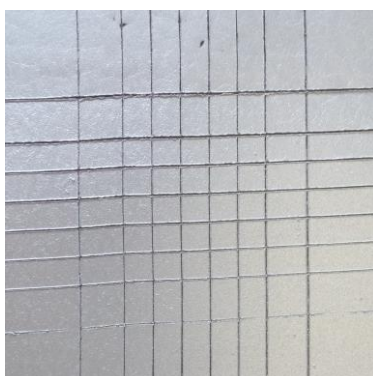
Vzorek s vrstvou AG 530, u kterého byla před nanesením vrstvy provedena plazmatická úprava povrchu substrátu.

Tab. 6.4- výsledky testu pro vzorek AG 530 PLASMA

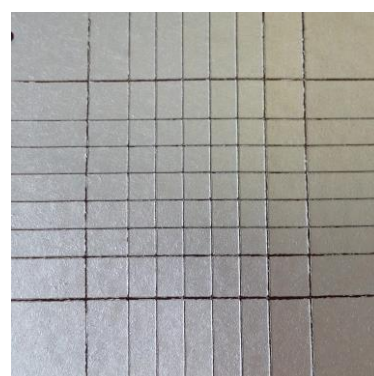
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	Hrany řezů po proříznutí čisté, ani po použití kartáče a lepicí pásky se neobjevují žádné známky špatné adheze.	0
PEN	I pro substrát PEN se neobjevily žádné známky adhezního porušení.	0
KAPTON®	Stejný výsledek jako u předchozích vzorků.	0



Obr. 6.2
AG 530 PET PLASMA



Obr. 6.3
AG 530 PEN PLASMA



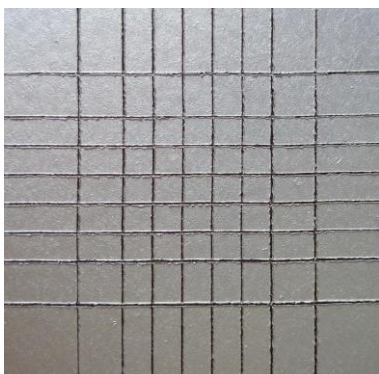
Obr. 6.4
AG 530 KAPTON® PLASMA

6.2.2 AG 530 NO PLASMA

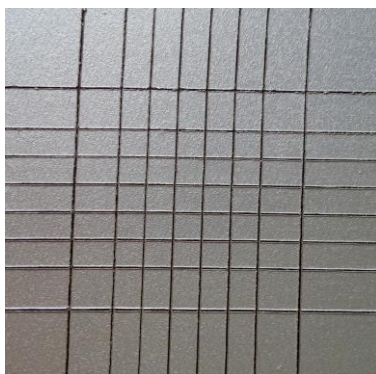
Vzorek s vrstvou AG 530, u kterého nebyla provedena plazmatická úprava povrchu substrátu.

Tab. 6.5 – výsledky testu pro vzorek AG 530 NO PLASMA

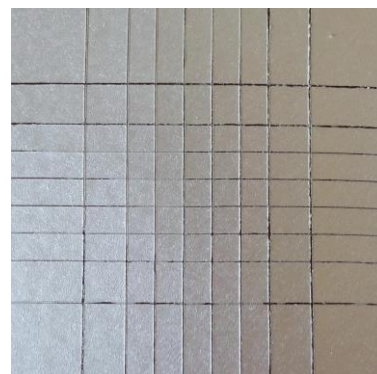
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	I přes absenci plazmatické úpravy povrchu substrátu není vidět žádná známka porušení adheze po provedení croos hatch testu.	0
PEN	Hrany řezu jsou ještě čistější než v případě substrátu PET, adheze tenké vrstvy výborná.	0
KAPTON®	Stejný výsledek jako u předchozích dvou substrátů.	0



*Obr. 6.5
AG 530 PET NO PLASMA*



*Obr. 6.6
AG 530 PEN NO PLASMA*



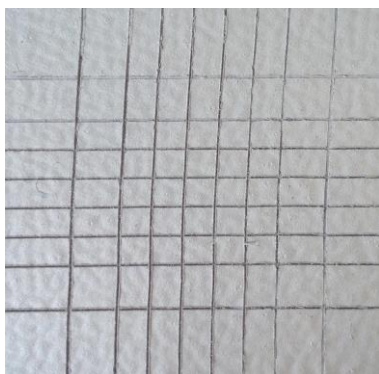
*Obr. 6.7
AG 530 KAPTON® NO PLASMA*

AG-UV PLASMA

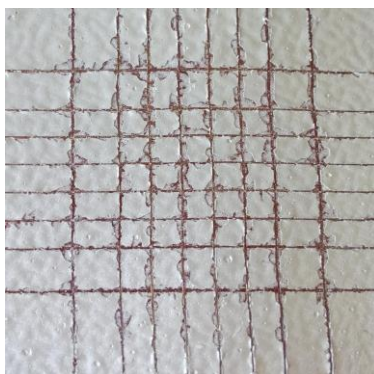
Vzorek s vrstvou AG-UV, u kterého byla provedena plazmatická úprava povrchu substrátu. Výsledek testu mohl být značně ovlivněn stářím materiálu deponované vrstvy a dobou vytvrzování, která byla několikrát delší než je předepsané.

Tab. 6.6 - výsledky testu pro vzorek AG-UV PLASMA

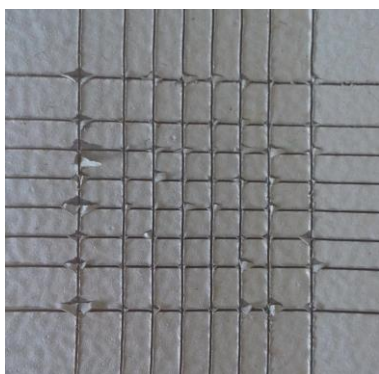
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	Hrany řezů nejsou tak čisté jako u vzorků AG 530, ale adheze stále zůstává výborná.	0
PEN	Už po provedení řezů se vrstva začíná odlupovat, po očištění kartáčem se dostáváme na adhezní třídu 1 až 2, ovšem po provedení dodatečné zkoušky lepicí páskou se strhne celá plocha testované mřížky.	5
KAPTON®	Provedení řezů proběhlo bez problému, po aplikaci lepicí pásky se ale odtrhly rohy čtverečků. Výsledné adhezní třída je proto 2.	2



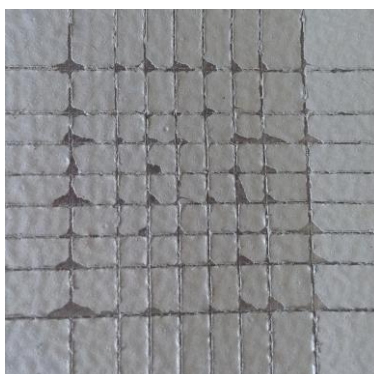
Obr. 6.8
AG-UV PET PLASMA



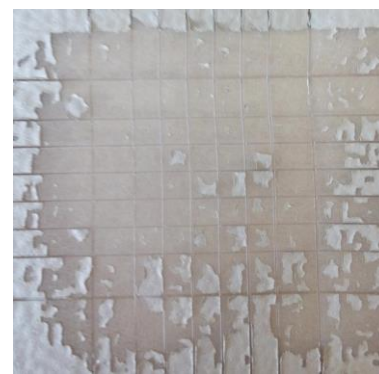
Obr. 6.9
AG-UV KAPTON® PLASMA



Obr. 6.10
AG-UV PEN PLASMA
Po proříznutí



Obr. 6.11
AG-UV PEN PLASMA
po okartáčování



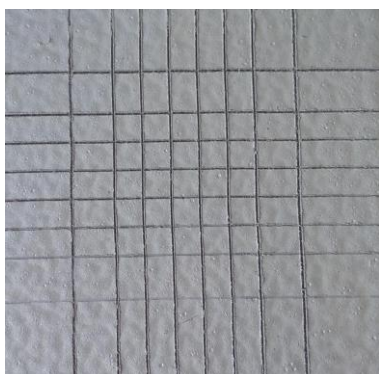
Obr. 6.12
AG-UV PEN PLASMA
po odlepení

6.2.4 AG-UV NO PLASMA

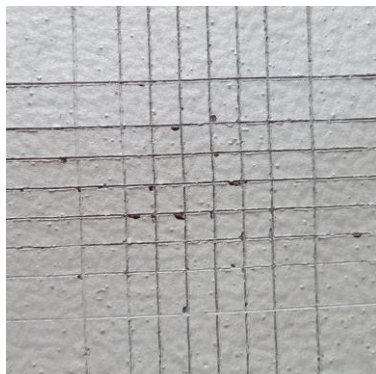
Vzorek s vrstvou AG-UV bez plazmatické úpravy povrchu substrátu. Stejně jako v předchozím případě, i zde může být výsledek ovlivněn stářím materiálu deponované vrstvy.

Tab. 6.7 - výsledky testu pro vzorek AG-UV NO PLASMA

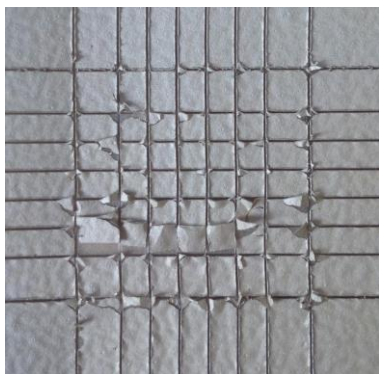
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	Řezy čistě, žádná známka porušení adheze.	0
PEN	Stejně jako v případě vzorku AG-UV PEN PLASMA je i zde vidět špatná adheze tenké vrstvy už po samotném proříznutí. Po očištění se dostáváme na adhezní třídu 2 až 3 a po odlepení lepicí pásky se odloupla nejen testovací mřížka, ale i celé její okolí.	5
KAPTON®	Po odlepení lepicí pásky hodnotíme adhezi tohoto vzorku třídou 1.	1



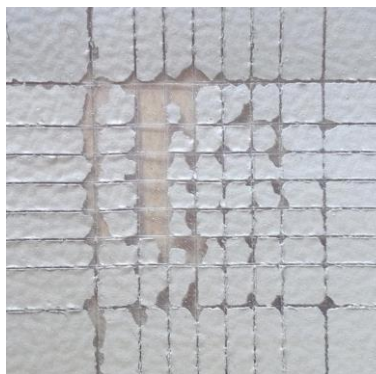
*Obr. 6.13
AG-UV PET NO PLASMA*



*Obr. 6.14
AG-UV KAPTON® NO PLASMA*



*Obr. 6.15
AG-UV PEN NO PLASMA
po proříznutí*



*Obr. 6.16
AG-UV PEN NO PLASMA
po okartáčování*



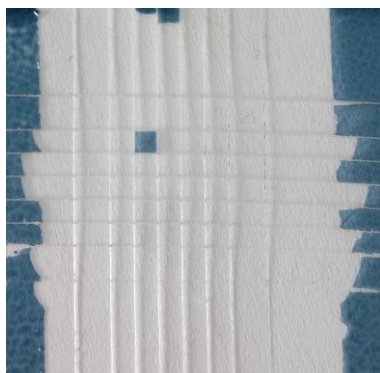
*Obr. 6.17
AG-UV PEN NO PLASMA
po odlepení*

6.2.5 PEDOT

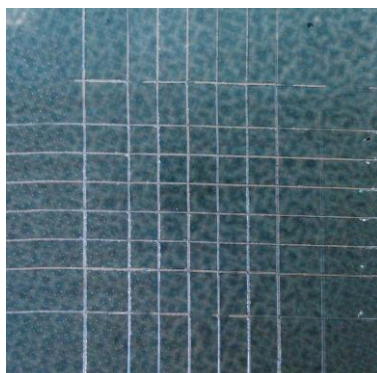
U tohoto vzorku byla na plazmaticky neupravený substrát nanesena vrstva PEDOT:PSS.

Tab. 6.8 - výsledky testu pro vzorky PEDOT

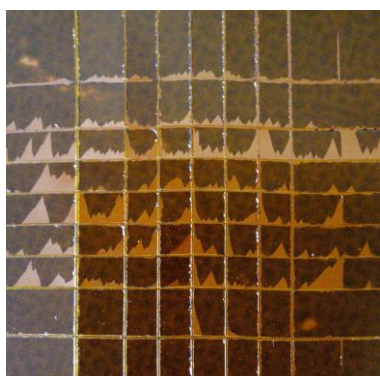
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	Po proříznutí a okartáčování nebyl vzorek nijak poškozený, řezy byly čisté, ale po přelepení páskou a následném odlepení se strhl veškerý materiál tenké vrstvy, přičemž s sebou odtrhl i části, které nebyly přelepeny.	5
PEN	Adheze i po odlepení lepicí pásky výborná.	0
KAPTON®	U tohoto vzorku bylo dosaženo zvláštního výsledku, protože i přesto, že všechny vzorky byly na stejném substrátu a byly testovány hned po sobě, tak se výsledky velmi lišily. Na vzorcích je vidět odloupení, které je ve směru odtrhávání pásky.	3, 4, 5



*Obr. 6.18
PEDOT PET*



*Obr. 6.19
PEDOT PEN*



*Obr. 6.20
PEDOT KAPTON®
adheze třídy 3*



*Obr. 6.21
PEDOT KAPTON®
adheze třídy 4*



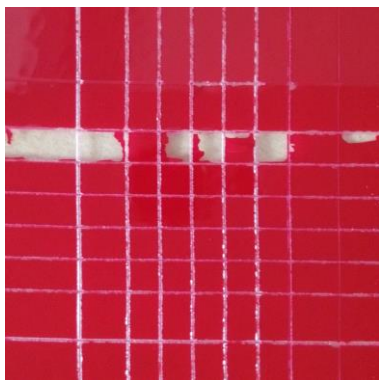
*Obr. 6.22
PEDOT KAPTON®
adheze třídy 5*

6.2.6 SÍTOTISKOVÁ BARVA

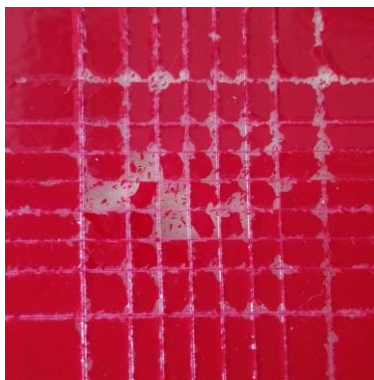
Na poslední vzorek byla použita dielektrická sítotisková barva, která byla nanášena pouze na PET substrát.

Tab. 6.9 - výsledky testu pro vzorky se sítotiskovou barvou

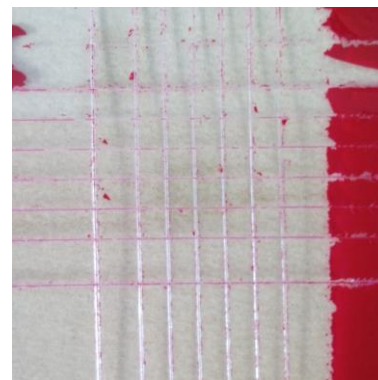
Substrát	Popis	Třída adheze
PET	U těchto vzorků se opět dosáhlo rozdílných výsledků i přesto, že všechny vrstvy byly nanášeny stejnou metodou na stejný substrát. Rozdíl může být daný jiným stářím jednotlivých vzorků, protože tyto vzorky nebyly primárně dělány pro náš test.	2,3,5



Obr. 6.23
sítotisková barva PET
třída adheze 2



Obr. 6.24
sítotisková barva PET
třída adheze 3



Obr. 6.25
sítotisková barva PET
třída adheze 5

Diskuze

Experimentální část práce se věnovala testování adheze tenkých vrstev metodou cross hatch. Jedná se o velice jednoduchou a rychlou metodu zjišťování adheze, která zde byla podrobně popsána a byl představen i cross hatch cutter, nástroj, který se při této metodě používá. Metoda byla prakticky odzkoušena na několika vzorcích. Výsledky testů jsou doplněny fotografiemi vzorků, protože metoda cross hatch je založena na vizuálním porovnávání výsledků s normovanými vzory, podle nichž se určují jednotlivé adhezní třídy. Vzorky s vrstvou AG 530 vykazovaly výborné adhezní vlastnosti na všech substrátech nehledě na plazmatickou úpravu povrchu (*Obr. 6.2 – 6.7*). Potvrdilo se tím tvrzení výrobce, který zaručoval vysokou adhezivní přilnavost pasty AG 530 k polyesterům a polyimidům. Výsledná adheze vzorků AG-UV byla pravděpodobně ovlivněna stářím materiálu (4 roky), ale i přesto je výsledná adheze vzorků na substrátu PET velmi vysoká (*Obr. 6.8 a 6.13*). U substrátů Kapton® se adheze pohybuje ve třídách 2 (*Obr. 6.9*) a 1 (*Obr. 6.14*), paradoxně lepší adheze je u vzorků bez plazmatické úpravy povrchu, což naznačuje, že vrstva AG-UV má lepší adhezivní vlastnosti na plazmaticky neupraveném povrchu Kaptonu®. PEN substráty se zdají být pro vrstvu AG-UV nejhorší variantou, jelikož u všech vzorků došlo po provedení cross hatch testu k úplnému odloupení tenké vrstvy (*Obr. 6.12 a 6.17*), je zde ovšem vidět nepatrně lepší adheze u vzorků s plazmatickou úpravou povrchu. PEDOT vzorky ukázaly opačný trend, než tomu bylo u předchozích vzorků, protože substrát PET se ukázal jako nevhodný, když se po provedení testu odloupala celá vrstva (*Obr. 6.18*), zatímco u vzorku PEN zůstala vrstva neporušená (*Obr. 6.19*). Tento jev může být způsobem tloušťkou vrstvy PEDOT:PSS, která byla značně slabší než tomu bylo u vrstev AG 530 a AG-UV, a tak lépe přilnul k povrchově hladšímu a kompaktnějšímu substrátu PEN. Ani u vzorků na substrátu Kapton® nebyla adheze dobrá. Sice došlo k rozdílným výsledkům u jednotlivých vzorků, ale všechny spadaly do adhezních tříd 3 až 5 (*Obr. 6.20 až 6.22*). Vzorky síťotiskové barvy nanesené na PET substrát dosahovaly špatných adhezních vlastností, výrazně se ale lišily adhezní třídy u jednotlivých vzorků (*Obr. 6.23 až 6.25*). To může být způsobeno například rozdílným stářím jednotlivých vzorků a s tím spojeným působením chemických a fyzikálních vlivů okolí.

Z našich testovaných vzorků tedy vychází nejlépe vzorky se stříbrnou vrstvou AG 530, které i přes dodatečné mechanické namáhání vykazovaly stále bezproblémovou adhezi ke všem typům testovaných substrátů.

Závěr

Tato práce obsahuje přehled metod používaných při testování adheze tenkých vrstev. V úvodu byla ale zaměřena i na obecný popis tenkých vrstev a možnosti jejich využití. Následoval popis předdepozičních úprav povrchu substrátů, který se věnoval jak mechanickým úpravám, jako je broušení, omílání, kartáčování nebo otryskávání, tak i chemickému moření, odmašťování a odrezování. Z modernějších metod byly popsány metody iontového a ultrazvukového čištění, nebo plazmatická úprava povrchu. Předdepoziční úpravy povrchu by měly být nedílnou součástí každého procesu povlakování, protože se tak značně zvyšuje kvalita adheze tenké vrstvy k substrátu. Dále byly popsány vakuové (PVD, CVD) a nevakuové (metoda sol-gel a elektrodepozice) depoziční metody, které slouží k nanesení materiálu tenké vrstvy na povrch substrátu. S kvalitou depozice úzce souvisí i výsledná velikost adheze tenké vrstvy. Právě testování adheze tenkých vrstev bylo důležitou náplní této práce. Byly zde popsány metody jako scratch test, Mercedes test, zkouška ohybem, tahem, smykem, tribologické testy a cross hatch test. Metoda cross hatch test byla hlavní náplní celé práce, a proto jí byla věnována i experimentální část, ve které se testovala adheze tenkých vrstev několika vzorků.

Experiment ukázal, že nejlepší adhezní vlastnosti mají vzorky s vrstvou AG 530, které u všech testovaných substrátů spadají do adhezní třídy 0. U ostatních vzorků bylo nejlepších adhezních vlastností dosaženo na substrátu PET, výjimku tvoří vrstva PEDOT, která měla nejlepší adhezi na substrátu PEN. Z testů nelze s přesností určit, jaký má plazmatická úprava povrchu vliv na výslednou adhezi. Pro přesnější výsledky by bylo potřeba většího počtu vzorků, nebo by se mohlo využít i jiných předdepozičních procesů, kterými by byly ošetřeny i jiné typy substrátů. Adheze některých materiálů tenkých vrstev by mohla být zvýšena například mechanickým zdrsňením povrchu substrátu, nebo dokonalejším chemickým čištěním.

Seznam použité literatury a informačních zdrojů

- [1] SOSNOVÁ, M. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně - kohezivního a tribologického chování*, Západočeská univerzita v Plzni, 2006.
- [2] ZIMMERMANN, H. *Optical coatings in watch industry*, Vrstvy a povlaky, 2006.
- [3] FOŘT, T. *Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi*, Doktorská práce, Vysoké učení technické v Brně Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, , 2009.
- [4] PODANÝ, P. a A. KŘÍŽ. *Předdepoziční procesy při výrobě tenkých vrstev* [online]. ZČU v Plzni, 2006 [cit. 2016-03-03] dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/podany_metal06.pdf
- [5] PODANÝ, P. *Studium vlivu předdepozičních procesů na vlastnosti progresivních tenkých materiálů*, ZČU v Plzni.
- [6] GÜNZEL, M. *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*, Diplomová práce, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice, 2013, vedoucí DP doc. RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.
- [7] KRAUS, V. *Povrchy jejich úpravy*, ZČU v Plzni, 2000, ISBN 80-7082-668-1.
- [8] ČEJKA, M. *Optimalizace tvorby tenkých vrstev kovových materiálů*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Šubarda.
- [9] SOSNOVÁ, M. a A. KŘÍŽ, *Vliv mechanických úprav substrátu na adhezi tenkých vrstev* [online]. ZČU v Plzni, 2007 [cit. 2016-04-12] Dostupné z: www.ateam.zcu.cz/download/sosnova.pdf
- [10] *Ultrazvuková čistička-vlastnosti a výběr vhodného typu*. [online] [cit. 2016-02-22] Dostupné z: <http://www.deramax.cz/ultrazvukova-cisticka-vlastnosti-a-vyber-vhodneho-typu>
- [11] *Plazma – efektivní nástroj pro povrchové úpravy* [online]. [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/aktualni-cislo-technik/plazma-efektivni-nastroj-pro-povrchove-upravy_26707.html
- [12] *Tenké vrstvy* [online]. [cit.2016-02-22]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [13] VÍTEK, J. *Optimalizace tenkých oxidových vrstev kovových materiálů*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Šubarda.
- [14] JAKUBIS, I. *Příprava tenkých vrstev oxidů titanu*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011, Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [15] EKRT, O. *Přednáška - Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [cit. 2016-03-07]
- [16] KŘÍŽ, A. *Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu* [online]. ZČU v Plzni. [cit. 2016-03-07] Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf

- [17] NOVOTNÝ, T. *Studium mechanických vlastností tenkých vrstev*, [online] Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká Fakulta, 2012.
- [18] BLÁHOVÁ, O. *Mechanické vlastnosti tenkých vrstev deponovaných obloukovým odpařováním*, Disertační práce, 1998.
- [19] ASTM C1624-05 - Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.
- [20] *Metody měření a hodnocení adhezivně kohezivního chování systému tenká vrstva-substrát*. [online] [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: <http://www.ateam.zcu.cz/adheze.html>
- [21] NOVÁK, R. *Adheze tenkých vrstev k podložce*, Škola vákuovej techniky, 1999. ISBN 80-227-1192-6.
- [22] BULL, S. J. *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*, Tribology International, vol. 30, no. 7, 1997.
- [23] *Indenter, Vickers* [online]. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <https://shop.buehler.com/indenter-vickers>
- [24] *Dyne Testing Ltd, Cross Hatch adhesion testing*. [online]. [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <http://www.dynetesting.com/wp-content/uploads/2014/03/Cross-Hatch-Adhesion-Tester-CC3000-Range.pdf>
- [25] *Cross Hatch Cutter* [online]. Data sheet výrobce [cit. 2016-03-03]. Dostupné z: <http://paint-test-equipment.co.uk/files/Cross%20Hatch%20Cutter.pdf>.
- [26] BYKGardnerUSA. *Cross-Cut (Crosshatch) Testing for Paint Adhesion with BYK Cross-Cut Tester*, In: Youtube [online]. zveřejněno 10. 08. 2010 [vid. 2016-5-8]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=5RPOBzQBha4>.
- [27] *Cross Cut Adhesion Test Kit CC3000* [online]. Data sheet výrobce, www.tqc.eu.
- [28] *Polyethylene terephthalate (PET or PETE)* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>.
- [29] *Polyethylene Naphthalate (PEN) - Data Supplied by Goodfellow* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1933>.
- [30] *KAPTON® POLYIMIDE FILM* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film.html>.
- [31] *AG-530 Flexible Silver Conductive Ink* [online]. [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <http://www.conductivecompounds.com/silver-inks/ag-530-silver-conductive-ink.html>.
- [32] *Fabink UV-AG2 - Fabric conductor paste*, Data sheet výrobce, Smart Fabric Inks Ltd
- [33] *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=en&ion=CZ&gclid=CO-vyaa29cwCFYTGGwod0MMHEw>.
- [34] KRAUS, V., O. BLÁHOVÁ a M. POLÁK. *Povrchy a jejich úpravy*, ZČU v Plzni, 2005.

- [35] *Adhesion tests* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=adhesion_tests.
- [36] *Elcometer 1506, Cylindrický ohyb přes trn*. [online]. [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <http://www.gamin.cz/katalog/merici-a-laboratorni-pristroje/mechanicke-testovani-povlaku/elcometer-1506-cylindricky-ohyb-pres-trn>.
- [37] *Corona and Plasma Treating Systems for Improved Surface Adhesion* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.3dtllc.com/en/>.