



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

POKOVOVÁNÍ POLYETYLENTEREFTALÁTU MĚDÍ A REALIZACE VODIVÝCH STRUKTUR

POLYETHYLENTEREPHTALATE COPPER PLATING FOR CONDUCTIVE STRUCTURES
REALISATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

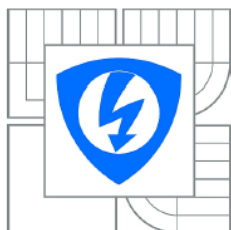
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ CHMELA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ STARÝ, Ph.D.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Bc. Ondřej Chmela

ID: 119453

Ročník: 2

Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Pokovování polyetylentereftalátu mědí a realizace vodivých struktur

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

- 1) Prostudujte problematiku předúprav PET pro pokovení galvanickou mědí a zpracujte přehled v současnosti používaných metod.
- 2) Zpracujte metody kontroly kvality předupraveného povrchu a na vybraných předúpravách je prakticky odzkoušejte.
- 3) Navrhněte a dle možností prakticky ověřte technologický postup realizace vodivých struktur vhodný pro laboratorní aplikace.
- 4) Navrhněte metody zkoušek kvality pokovení.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle doporučení vedoucího práce

Termín zadání: 11.2.2013

Termín odevzdání: 30.5.2013

Vedoucí práce: Ing. Jiří Starý, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Obsahem této diplomové práce jsou metody předúprav a pokovování povrchu PET pro vytvoření měděné vodivé struktury a kontrolou kvality. Součástí je teoretický rozbor metod těchto metod.

V teoretické části jsou rozebrány techniky chemické a fyzikální předúpravy povrchu, metody zvodivění povrchu substrátu, následného pokovení galvanickou mědí, zkoušky kontroly kvality pokovení a vzájemné přilnavosti vrstev.

V experimentální části byly vybrány dvě metody předúprav a aplikovány na povrch polymerního materiálu. Vlastnosti předúprav byly vyhodnocovány pomocí metody mikroskopie atomárních sil a zjišťováním povrchové energie kontaktním úhlem smáčení. Dále jsme metodou katodového naprašování vytvořili vodivou vrstvu mědi, kterou následně galvanicky zesílíme. Přilnavost vrstev je kontrolována hlavně vrypovou zkouškou, ale i jinými metodami. Výsledky těchto dílčích operací budou použity pro realizaci vícevrstvé vodivé struktury.

Klíčová slova

Polyetylentereftalát, polykarbonát, předúprava povrchu, chemické pokovení, fyzikální pokovení, galvanické pokovení, mikroskopie atomárních sil, kontaktní úhel smáčení, povrchové napětí, adheze, vrypová zkouška, vícevrstvá vodivá struktura

Abstract

The content of this master's thesis are methods of pretreatment and coating of the surface of PET to produce conductive copper structure and quality control. Thesis also includes theoretical analysis of these methods.

Physical and chemical techniques of surface pretreatment methods are discussed in the theoretical part as well as methods making surface of substrate conductive, the subsequent galvanic copper plating and quality control of coating and testing of the adhesion between layers.

The experimental part focuses on two methods of the polymer material surface pretreatments. The properties of these pretreatments were evaluated by using the atomic force microscopy and detection of surface energy by wetting and contact angle measurements. The surface is making conductive with cathode sputtering and electrochemical coating of copper. Adhesion of layers is tested mainly with scratch test and other methods. The results of these sub-operations are used for the realization of multi-layer conductive structures.

Keywords

Polyethylenetereftalate, polycarbonate, surface pretreatment, chemical plating, physical plating, electrochemical plating, atomic force microscopy, contact angle of wetting, surface energy, adhesion, scratch test, multi-layer conductive structure

Bibliografická citace práce

CHMELA, O. *Pokovování polyetylentereftalátu mědí a realizace vodivých struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 87 s. Vedoucí semestrální práce Ing. Jiří Starý, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma **Pokovování polyetylentereftalátu mědí a realizace vodivých struktur** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 30. května 2013

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Starému, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc při zpracování práce a udělení cenných rad při návrhu koncepce směřování práce a zpracování technologických procesů. Dále bych chtěl poděkovat firmě TT klávesnice s.r.o, za poskytnutí vzorků materiálu, Ing. Pavlu Čudkovi, Ing. Jiřímu Šubardovi a Ing. Janu Čížkovi, Ph.D. za odbornou asistenci při prováděných měřeních.

V Brně dne 30. května 2013

.....
podpis autora

Obsah

ÚVOD	7
TEORETICKÁ ČÁST	8
1. CHEMICKÉ METODY PŘEDÚPRAV A POKOVENÍ PET	8
1.1 CHEMICKÉ POKOVENÍ (PET) CU-NI-P	8
1.2 CHEMICKÉ POKOVENÍ (PET) MĚDÍ PŘES VRSTVU POLYANILINU	11
1.3 CHEMICKÉ POKOVENÍ (PET) NI-FE-B	13
1.4 CHEMICKÉ POKOVENÍ (PET) NI-AG.....	14
1.5 VÝBĚR MOŽNÝCH METOD PŘEDÚPRAV A POKOVENÍ PET PRO LABORATORNÍ APLIKACE	17
1.5.1 <i>Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET metodou Cu – Ni – P</i>	<i>17</i>
1.5.2 <i>Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET metodou Ni – Fe – B.....</i>	<i>18</i>
2. FYZIKÁLNÍ METODY PŘEDÚPRAV A POKOVENÍ PET.....	19
2.1 PŘEDÚPRAVA POVRCHU NÍZKOTLAKOU PLAZMOU	19
2.2 PŘEDÚPRAVA POVRCHU KORONOVÝM VÝBOJEM	22
2.3 PŘEDÚPRAVA POVRCHU ULTRAZVUKOVÝM ČIŠTĚNÍM	24
2.4 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV VAKUOVÝM NAPAŘOVÁNÍM.....	26
2.5 DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV KATODOVÝM NAPRAŠOVÁNÍM	27
2.6 ZESÍLENÍ VODIVÉ VRSTVY GALVANICKÝM POKOVENÍM	30
2.6.1 <i>Technologický postup galvanického pokovení mědí</i>	<i>33</i>
3. PŘEHLED METOD KONTROLY KVALITY PŘEDUPRAVENÉHO POVRCHU.....	34
3.1 KONTROLA PŘEDUPRAVENÉHO POVRCHU MIKROSKOPIÍ RASTRUJÍCÍ SONDOU.....	34
3.1.1 <i>Mikroskopie atomárních sil (AFM).....</i>	<i>36</i>
3.2 KONTROLA PŘEDUPRAVENÉHO POVRCHU METODOU SMÁČECÍCH ÚHLŮ	37
3.2.1 <i>Povrchová energie pevných látek.....</i>	<i>37</i>
3.2.2 <i>Polarita povrchu pevných látek.....</i>	<i>37</i>
3.2.3 <i>Definice kontaktního úhlu smáčení a smáčivosti látek</i>	<i>38</i>
3.2.4 <i>Určování povrchové energie metodou Owens – Wendt – Rabel – Kaelble</i>	<i>40</i>
4. PŘEHLED METOD ZKOUŠEK KVALITY POKOVENÍ	41
4.1 SLEDOVÁNÍ PŘILNAVOSTI VRSTEV VRYPOVOU ZKOUŠKOU „SCRATCH TEST“	41
4.2 SLEDOVÁNÍ PŘILNAVOSTI VRSTEV ZKOUŠKOU VNÍKÁNÍ „MERCEDES TEST“	42
4.3 SLEDOVÁNÍ STRUKTURY POVRCHU POMOCÍ SEM	43
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
5. VÝBĚR MATERIÁLŮ A JEJICH CHARAKTERISTIKA	45
5.1 CHARAKTERISTIKA VLASTNOSTÍ HOSTAPHANU.....	46
5.2 CHARAKTERISTIKA VLASTNOSTI LEXANU	47
6. PŘEDÚPRAVA A KONTROLA POVRCHU.....	48
6.1 KONTROLA PŘEDUPRAVENÉHO POVRCHU MIKROSKOPIÍ ATOMÁRNÍCH SIL	48
6.1.1 <i>Čištění povrchu izopropylalkoholem (IPA).....</i>	<i>49</i>
6.1.2 <i>Chemická předúprava povrchu hydroxidem sodným (NaOH)</i>	<i>51</i>
6.1.3 <i>Fyzikální předúprava povrchu plazmatickým leptáním argonem (Ar)</i>	<i>53</i>
6.1.4 <i>Shrnutí výsledků jednotlivých předúprav povrchu (AFM).....</i>	<i>55</i>
6.2 KONTROLA PŘEDUPRAVENÉHO POVRCHU MĚŘENÍM KONTAKTNÍHO ÚHLU.....	58
6.2.1 <i>Měření kontaktního úhlu.....</i>	<i>58</i>
6.2.2 <i>Zjištění povrchových energií pomocí grafického znázornění</i>	<i>59</i>

6.2.3	<i>Výpočet povrchových energií substrátů podle „OWRK“</i>	60
6.2.4	<i>Shrnutí výsledků měření předúprav povrchu metodou kontaktního úhlu</i>	62
7.	ZVODIVĚNÍ POVRCHU A ZKOUŠKY KVALITY POKOVENÍ	63
7.1	ZKOUŠKY KVALITY POKOVENÍ VRYPOVOU ZKOUŠKOU „SCRATCH TEST“	64
7.1.1	<i>Příprava vzorků pro měření adheze vrstev</i>	64
7.1.2	<i>Průběh měření a získané výsledky</i>	66
7.1.3	<i>Shrnutí výsledků měření vrypovou zkouškou</i>	70
7.2	KVALITA POKOVENÍ POZOROVANÁ MIKROSKOPIÍ AFM A SEM	72
7.2.1	<i>Kontrola kvality pokovení mikroskopií atomárních sil</i>	72
7.2.2	<i>Kontrola kvality pokovení skenovací elektronovou mikroskopií</i>	74
8.	NÁVRH TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU PRO LABORATORNÍ APLIKACE	76
8.1	NÁVRH VÍCEVRSTVÉ VODIVÉ STRUKTURY	76
8.2	NÁVRH TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU PRO VÍCEVRSTVÉ STRUKTURY	78
8.3	VYHODNOCENÍ ÚSPĚŠNOSTI TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU	80
9.	ZÁVĚR	81
10.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	82
11.	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
12.	SEZNAM TABULEK	86
13.	SEZNAM PŘÍLOH	86
14.	SEZNAM ZKRATEK, SYMBOLŮ	87

Úvod

Vývoj lidstva výrazně ovlivňují materiály a materiálové inženýrství. Nejvýznamnější období v novodobé historii nastalo po vynálezu polymerních materiálů, tedy plastů, začátkem 30. let 20. století. Od té doby pokrok v této oblasti zaznamenal nebývalý růst a můžeme prohlásit, že kromě dalšího velkého objevu polovodičového jevu a s tím souvisejícím vynález tranzistoru, bylo objevení polymerních materiálů převratným vynálezem 20. století, potažmo výrazně ovlivnilo vývoj lidstva. Plasty nás dnes obklopují na každém kroku a poskytují nám řadu výhod, které bychom bez nich neměly. Na druhou stranu je jejich velký rozmach současnou nevýhodou, protože, jak to tak u nových technologií bývá, člověk je zavede a na pravidla pro jejich užívání a recyklaci myslí až s odstupem času.

V této práci se budeme zabývat možností využít dobrých vlastností těchto materiálů, konkrétně polyetylentereftalát (PET). Polyetylentereftalát patří mezi celosvětově nejrozšířenější i mezi nejvýznamnější plastové materiály používané v technických oborech, hlavně díky vysoké tepelné stabilitě, nízké hodnotě součinitele tepelné roztažnosti, výborné mechanické pevnosti, dobrým elektrickým vlastnostem, vysoké odolnosti proti chemickým činidlům a v neposlední řadě flexibilitě.

Díky jeho velkému rozšíření je materiálem velice běžným, tudíž i levným. To je zřejmý důvod pro podrobnější studium vlastností povrchu základního materiálu, ale i předúpraveného různými technikami s následným využitím těchto poznatků pro realizace vodivých struktur. Základní materiál je nevodivý, budeme se zabývat i technikami vhodnými k uvedení povrchu substrátu do vodivého stavu.

Tato práce poskytuje, pomocí různých metod zkoušek kvality předupraveného povrchu a pokovení substrátu, analýzu nejvhodnější metody pro daný materiál s následným využitím sestaveného technologického postupu pro realizaci vícevrstevných struktur.

Teoretická část

1. Chemické metody předúprav a pokovení PET

1.1 Chemické pokovení (PET) Cu-Ni-P

Vzhledem k vysoké vodivosti mědi je chemické pokovování mědi v současné době používáno pro výrobu vodivých tkanin. Účinnost stínění mědi pokovených tkanin není více než 75 dB a pro chemické pokovování mědi se používá formaldehyd jako redukční činidlo. Ten je udržován na hodnotách nad pH 11 a tato lázeň může uvolňovat nebezpečné plyny při provozu. Z tohoto důvodu se jako redukční činidlo zavádí fosforan sodný, je atraktivnější hlavně kvůli nízké ceně, nízkému pH a reaktivní bezpečnosti.

Některé výzkumy studovaly působení fosforanu sodného jako redukčního činidla, zaměřené především na působení přísad na vlastnosti vodivých vrstev a jeho následného použití pro výrobu desek plošných spojů.

Nicméně, chemické pokovování na základě fosforanu sodného je daleko komplikovanější než na základě formaldehydu, protože měď není dobrý katalyzátor pro oxidaci s fosforanem sodným a výsledek je malé nebo žádné pokovení mědi. Jedním ze způsobů urychlení oxidace fosforanu je přidání niklových iontů do lázně, což vede k uložení velmi malého množství ve výsledné vrstvě. Nikl slouží k urychlení oxidace fosforanu a umožňuje nepřetržité ukládání mědi. Ukládání chemické mědi pomocí fosforanu jako redukčního činidla je vlastně slitina Cu-Ni-P. Cílem této studie je využití chemického pokovování slitinou Cu-Ni-P na PET materiálech užitím fosforanu jako redukčního činidla k přípravě vodivých textilií a zkoumání vlivů provozních parametrů na rychlost ukládání, složení a vlastnosti uložených vrstev, krystalové struktury, tvary povrchů a povrchovou rezistivitu. [1]

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně

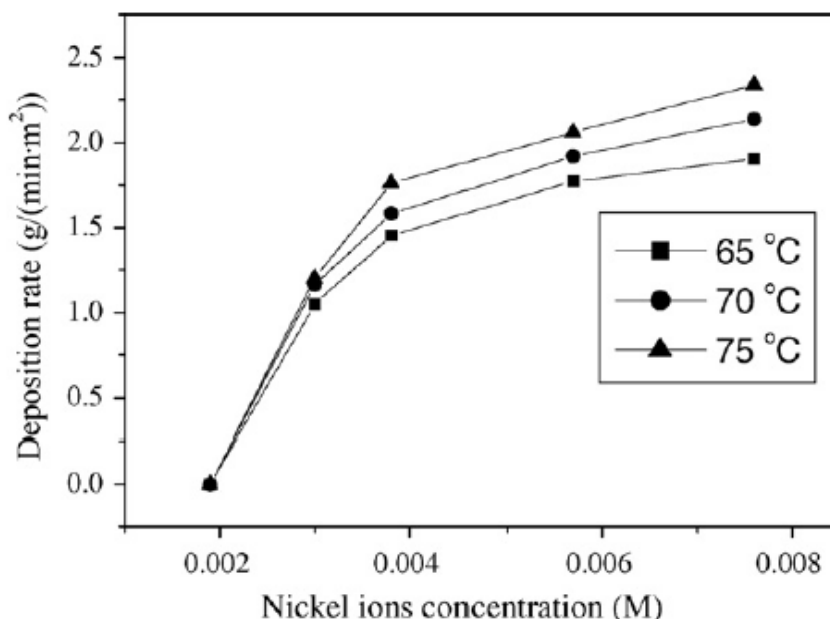
Pokovení je provedeno ve více krocích, které zahrnují: zdrsnění povrchu, oplach, leptání, oplach, senzibilizace, oplach, aktivaci, chemické pokovení, oplach a sušení.

- **Čištění** - vzorek se ponechá v lázni 10 g/litr roztoku NaOH při teplotě 70°C po dobu 3 minut. Následuje oplach v destilované vodě.
- **Leptání** - lázeň směsi 15 g/litr KMnO_4 a 40 ml/litr H_2SO_4 po dobu 3 minut.
- **Senzibilizace** - lázeň vodného roztoku 1litru, který obsahuje 10 g/litr SnCl_2 a 40 ml/litr 38 % HCl vyhřáté na 30°C po dobu 3 minut.
- **Aktivace** - oplach po senzibilizaci a následné ponoření do roztoku aktivátoru 1litru, který obsahuje 0,5 g/litr PdCl_2 a 20 ml/litr 38 % HCl ohřáté na 40°C po dobu 5 minut.

- **Chemické pokovení měď-nikl** - aby se zabránilo kontaminaci lázně, tak se vzorek opláchne v destilované vodě podobu 5 minut. Vzorek je ponořen do lázně na 10 minut. Složení lázně obsahuje (3 litry): 0,032M (mol/litr)sulfát mědi, 0,0019 - 0,0076 M sulfát niklu, 0,283 M fosfornan sodný, 0,071M citronan sodný, 0,493 M kyseliny boritá a 0 – 6 ppm $K_4Fe(CN)_6$. Deionizovanou vodou s pomocí NaOH nebo H_2SO_4 upravíme potom pH roztoku na konečnou hodnotu 8,5-10,5. Teplota lázně je 65 - 75°C. Následuje oplach deionizovanou vodou a ethanolem.
- **Sušení** - při 55°C. [1]

Vliv pH a teploty na vylučovací rychlost

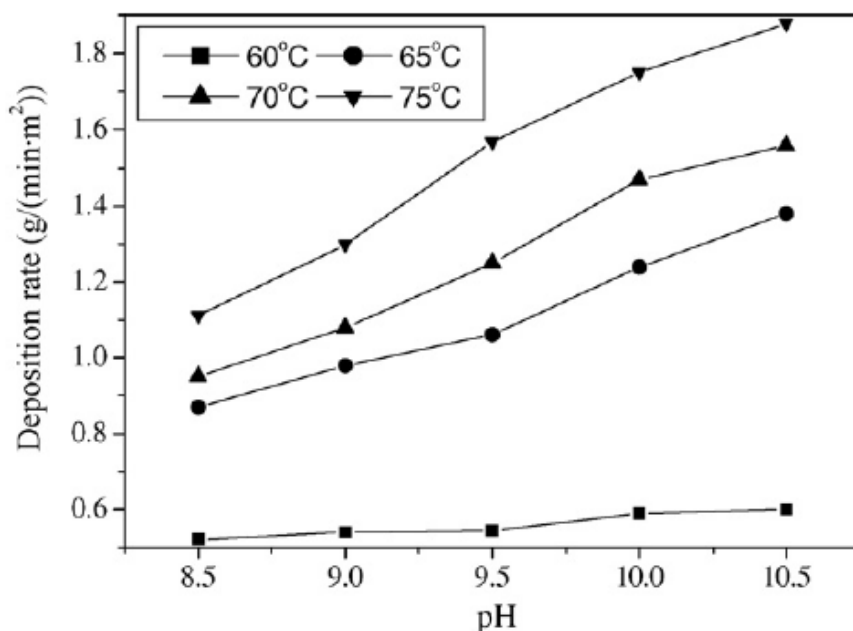
Do lázně byly přidány ionty niklu, aby urychlily oxidaci fosforanu. Když je koncentrace niklu v lázni nízká, vylučovací rychlost pokovování s časem klesá, až se úplně zastaví, protože hladina katalycké aktivity nebyla doplněna. Proto je nutné, udržovat koncentraci iontů niklu nad kritickou hodnotu, aby byla zachována vylučovací rychlost. Obrázek 1.1 ukazuje vliv koncentrace iontů v lázni na vylučovací rychlost při různých teplotách.



Obrázek 1.1: Vliv koncentrace iontů niklu v lázni na vylučovací rychlost [1]

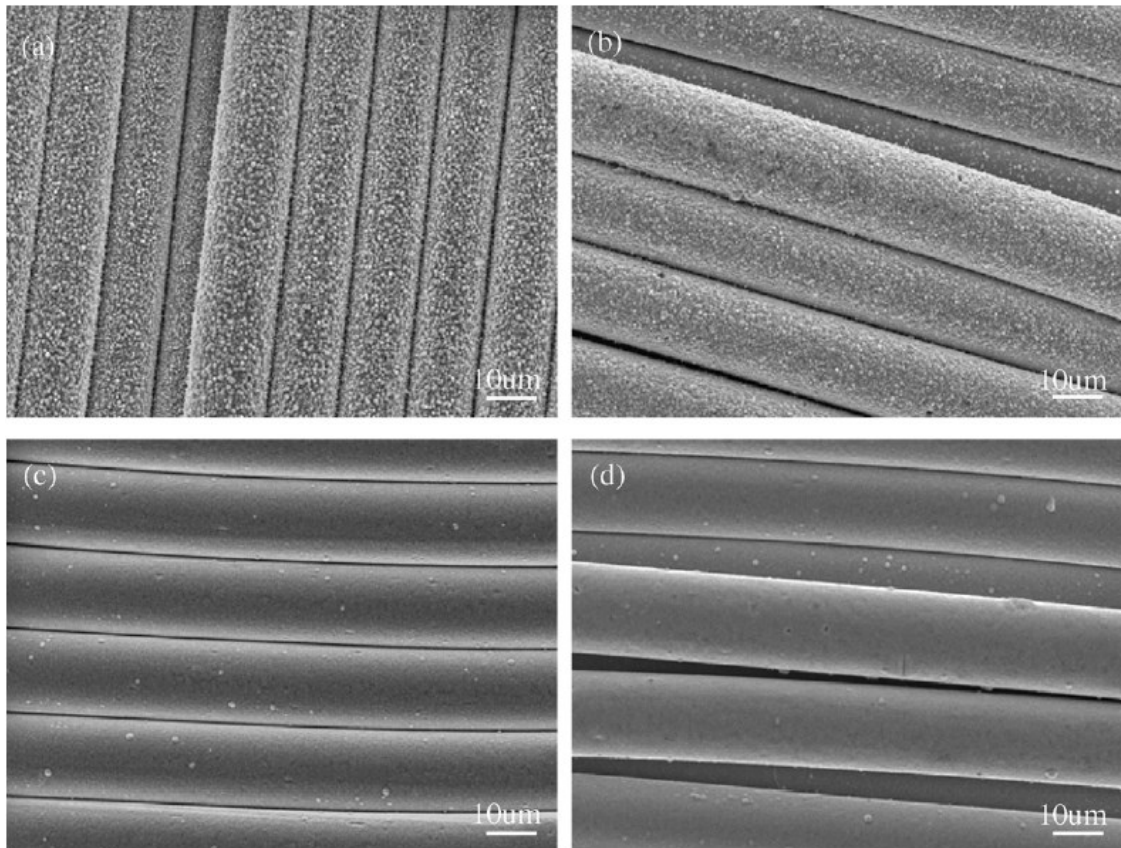
Ukazuje se, že při zvýšení koncentrace iontů niklu z 0,0030 M na 0,0076 M se zvýšila vylučovací rychlost. Nicméně, při koncentraci iontů niklu menší než 0,0030 M jsme sice dosáhli tenké vrstvy, ale vylučování se zastavilo. Z toho důvodu je nutné, aby jsme koncentraci iontů niklu v lázni udržovali nejméně na hodnotě 0,0030 M. [1]

Závislost vylučovací rychlosti na hodnotě pH pro různé teploty je znázorněna na Obrázku 1.2.



Obrázek 1.2: Vliv zvyšování hodnoty pH lázně na vylučovací rychlost [1]

Depoziční rychlost při teplotě 60°C je velmi nízká. Při teplotě 65°C a výše je vylučovací rychlost mnohem vyšší a vzrůstá se vzrůstajícím pH roztoku. Při koncentraci iontů niklu 0,0038 M a teplotě 70°C měla vyloučená vrstva mědi tmavě hnědou barvu. To obvykle znamená špatné mechanické a elektrické vlastnosti. Proto se ke zlepšení vlastností vrstvy používá $K_4Fe(CN)_6$. [1]



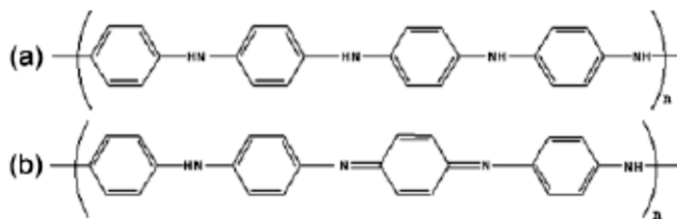
Obrázek 1.3: SEM snímky pokoveného PET (Cu-Ni-P)s různou koncentrací $K_4Fe(CN)_6$ v lázni (Ni iontů: 0.0038 M; pH 10; T: 70°C): (a) 0 ppm; (b) 1 ppm; (c) 2 ppm; (d) 4 ppm [1]

Optimální poměry iontů Ni a $K_2Fe(CN)_6$ byly stanoveny:

- 0,0038 M iontů Ni
- 2 ppm $K_2Fe(CN)_6 \approx 2$ mg/litr

1.2 Chemické pokovení (PET) mědi přes vrstvu polyanilinu

Chemické pokovení vodivými polymery s řetězci dusíku, jako je polyanilin (PANI) a polypyrrol, mají zvláštní význam vzhledem k možnosti spontánního pokovení povrchu. PANI používá vzácné kovy (např. Au, Pd), které snižují závislost na oxidačním stavu. Úplně snížený leucoemeraldinový základ PANI (PANI-LB) představuje více efektivní chování pokoveného povrchu než napůl oxidovaný emeraldinový základ PANI (PANI-EB) nebo zcela oxidovaná forma pernigranilin. Chemické struktury PANI-LB a PANI-EB jsou uvedeny na Obrázku 1.4. [2]



Obrázek 1.4: Různé použité redoxní formy PANI: (a) PANI-LB; (b) PANI-EB [2]

Pokovené tkaniny mohou zvýšit použitelnost kovových polymerů díky své výhodné flexibilitě.

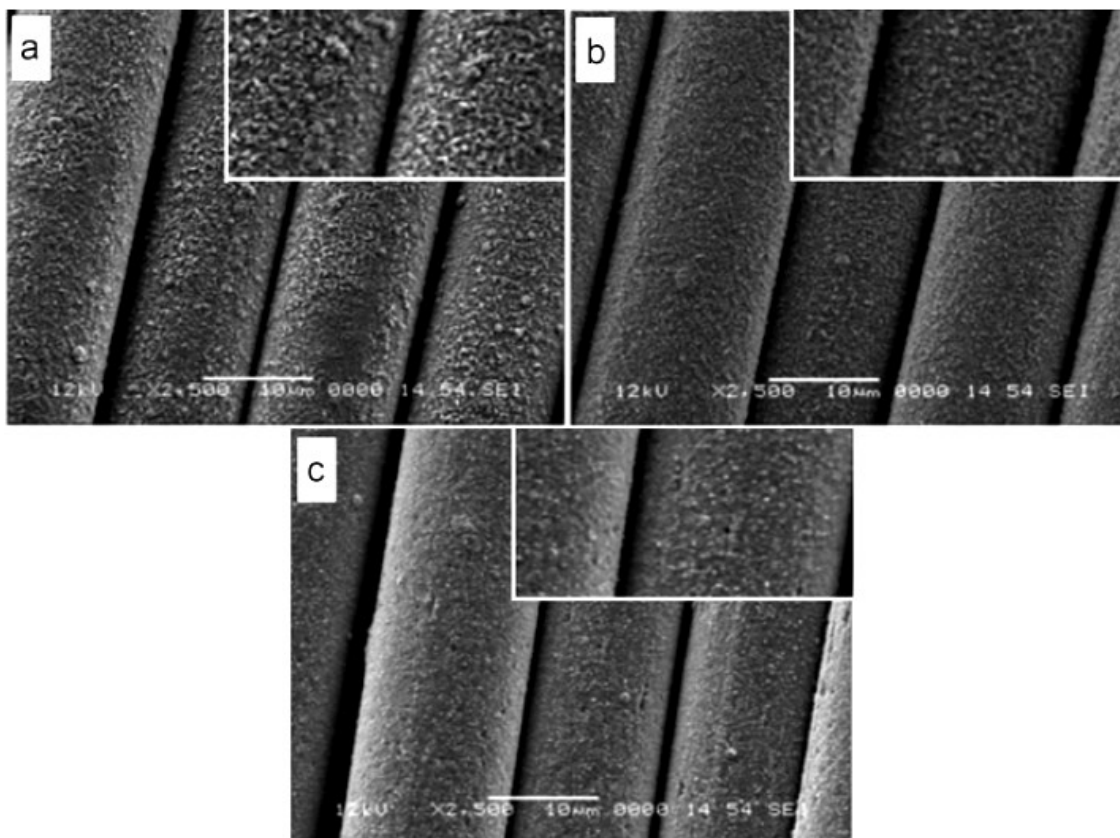
V této technice chemického pokovení se na substrát PET nanáší vrstva polyanilinu (PANI) s různou mírou oxidace.

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně

Pokovování probíhá v několika krocích: čištění alkalických zbytků, nanesení PANI povlaku, Pd aktivace, pokovení mědí.

- **Čištění** - povrch PET je čištěn v 0,3 % vodném roztoku Triton X-100 (oktylfenoethoxylát) po dobu 30 minut při 40°C. Následuje důkladné opláchnutí deionizovanou vodou ohřátou na 80°C. Po vysušení, čistá tkanina je upravena 5 % roztokem NaOH po dobu 40 minut při 60°C. Následuje opět opláchnutí v deionizované vodě při 80°C a sušení.
- **PANI povlak** - nanesení vrstvy PANI roztoku na očištěný povrch (1,2 a 3 % hm v N-methyl-2-pyrrolidon, NMP). Byly použity různé oxidační stavy PANI vrstvy spojené s PET: PANI-EB a PANI-LB. PANI-EB bylo připraveno oxidační polymerizací anilinu persulfátu amonného v 1 M HCl roztoku následovaná úpravou na roztok hydroxidu amonného.
- **Aktivace povrchu** - PET s vrstvou PANI se ponoří do koloidního roztoku Pd - Sn na 10 minut. Koloidní roztok s deionizovanou vodou obsahuje: 0,01 M PdCl₂, 0,04 M SnCl₂ a 0,72 M HCl. Poté následoval oplach deionizovanou vodou a sušení.
- **Chemické pokovení mědí** - aktivovaný povrch se pokoví mědí. Pokovovací roztok obsahuje (100 ml deionizovaná voda): 0,875 g CuSO₄ · 5H₂O, 3,125 g Rochovy soli (vinan sodno-draselný), 0,5 g NaOH a 0,5 g HCHO (37 %). Po 10 minutách pokovování následuje oplach a sušení horkým vzduchem. [2]

Struktura povrchu pokoveného PET je znázorněna na Obrázku 1.5.



Obrázek 1.5: Povrchová struktura tkaniny pokovená Cu (10 min): (a) bez PANI; (b) PANI-EB (3% hm), (c) PANI-LB (3%hm) [2]

Na všech vzorcích byla aplikována aktivace palládiem, ale jen vzorky b, c byly opatřeny vrstvou PANI. Jak jde vidět, tak vrstva bez použití PANI vrstvy má daleko drsnější strukturu. Pro tuto technologii je vhodné použít mezivrstvu PANI-LB.

1.3 Chemické pokovení (PET) Ni-Fe-B

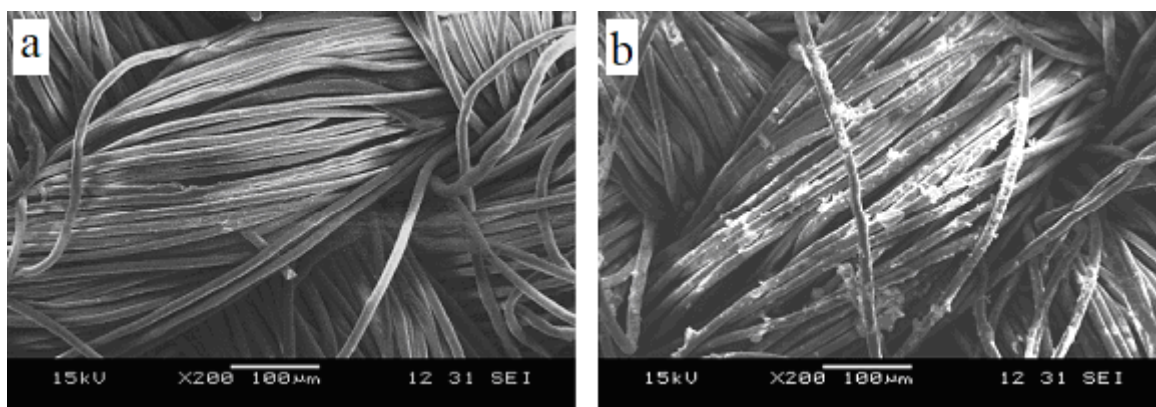
Železo - niklové slitiny patří k magneticky měkkým materiálům a díky jejím zvláštním magnetickým vlastnostem, dobrým technologickým využitím se stávají velmi atraktivními. Lepší magnetické vlastnosti získaly nanesené vrstvy navýšením obsahu železa. Jak se ukázalo, pokovovací parametry mají zásadní vliv na nanesenou strukturu a složení vrstvy. Základní vlivy jsou: poměry molů látek $\text{NiSO}_4/[\text{NiSO}_4+(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, hodnota pH a koncentrace HBO_3 v povrchové struktuře. [3]

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně

Pokovování probíhá ve více krocích: čištění, oplach, leptání, oplach, aktivace, oplach, sušení, pokovení, oplach a sušení.

- **Čištění** - vzorky čištěny pomocí mycího prášku. Následuje oplach destilovanou vodou.
- **Leptání** - 200 g/litru NaOH ve 40ml destilované vody, lázeň ohřátá na 70°C po dobu 30 minut. Následuje oplach.

- **Aktivace povrchu** - provedena ponořením do metanolu (10 ml) obsahující 2 g nikl acetátu OP-10 na 30 minut. Nikl acetát by se měl plně absorbovat. Dále ponoříme vzorek do roztoku metanolu s obsahem 1 g borohydridu draselného po dobu 30 minut. Následuje oplach velkým množstvím deionizované vody, poté sušení při 60°C.
- **Chemické pokovení nikl-železo** - probíhá v lázni (40 ml) při teplotě 75 - 80°C po dobu 40 minut. Složení lázně je následující: 0,07 mol/litr NiSO₄ · 6H₂O; 0,03 mol/litr (NH₄)₂ Fe (SO₄)₂ · 6H₂O; 0,3 mol/litr NaH₂PO₂ · H₂O; 0,16 mol/litr citronan sodný; 0,05 mol/litr vinanu sodno-draselného; 0,5 mol/litr kyseliny borité; 0,04 mol/litr kyseliny jantarové; 0,06 mol/litr maltózy; 0,03 - 0,06 mmol/litr sulfocarbamidu. Deionizovanou vodou s pomocí NaOH nebo H₂SO₄ upravíme poté pH roztoku na konečnou hodnotu kolem 9,5. Nakonec vzorek důkladně opláchneme v deionizované vodě a sušíme při teplotě 60°C.
- **Sušení** - při 60°C. [3]



Obrázek 1.6: SEM snímky PET (Ni-Fe-P) po aktivaci [3]

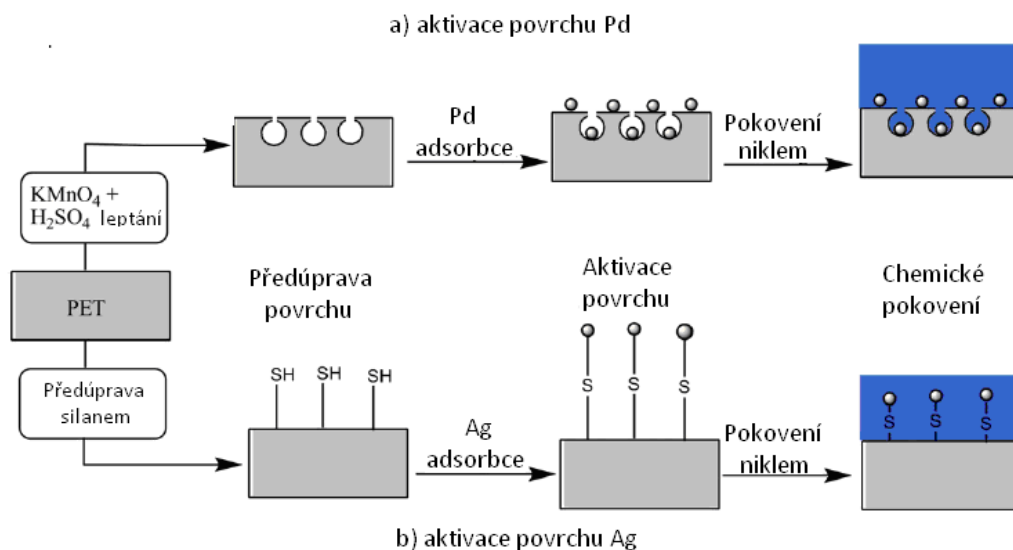
Jeden z hlavních faktorů ovlivňující úspěšnost celého procesu je dodržení hodnoty pH, která se musí pohybovat okolo hodnoty 9,5. Dalším je kontrola vyloučeného fosforu obsaženého ve vrstvě.

1.4 Chemické pokovení (PET) Ni-Ag

Tato metoda byla vynalezena za účelem náhrady klasické metody aktivace povrchu palládiovou cestou. Koloidní roztok palládia, komerčně využíván jako katalyzátor, je v pokovovacím procesu přítomen kvůli své výborné aktivaci povrchu. Bohužel použití koloidního palládia v delším časovém horizontu je nákladné, protože jeho stabilita výrazně klesá s časem a používání celý proces pokovování výrazně prodražuje.

Klíčem k vyšší spolehlivosti a výkonnosti na přechodu kov-plast je zajištění vysoké přilnavosti mezi oběma materiály. Dosažení hladkého přechodu je velmi náročné, protože přilnavost mezi kovem a plastem je tvořena kombinací chemické

vazby a mechanickým kotvením. Cílem této metody je využít chemické vazby pro zvýšení přilnavosti a zároveň minimalizovat potřebu zdrsnění povrchu podkladového materiálu.



Obrázek 1.7: Porovnání metod aktivace povrchu Pd a Ag [4]

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně Ag (katalyzátor)

Pokovování probíhá v několika krocích: čištění, sušení, nanesení silanu, vytvrzení, expozice UV, nanesení silanu, čištění, aktivace Ag, pokovení Ni.

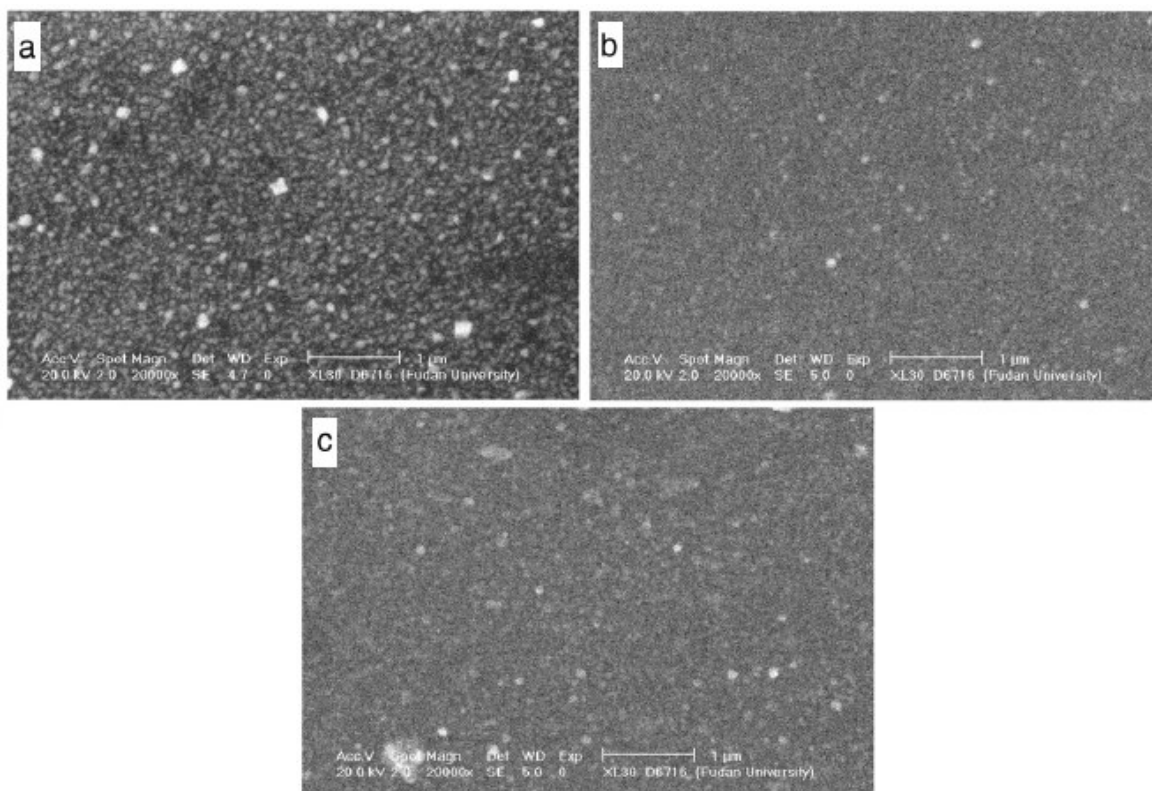
- **Čištění** - PET čistíme ultrazvukově (libovolné nastavení) v roztoku acetonu s destilovanou vodou po dobu 30 minut a sušen při 60°C .
- **Nanesení silanu** - vyčištěný PET ponoříme do acetonového roztoku obsahující 0,1% objemu 3 – aminopropyltrimetoxysilanu a vytvrzen při 125°C po dobu 2 hodin. Tento proces se nazývá dip-coating.
- **Expozice** - zahájíme osvětlení pod UV (185 nm) po dobu 1 hodiny.
- **Nanesení silanu** - vzorek se silanem ponoříme do bezvodného roztoku xylenu obsahující 0,1% objemu 3 – mercaptopropyltriethoxysilane po dobu 2 hodin.
- **Čištění** - poté opláchneme v xylen etanolu a vodě. Výsledný film vysušíme při teplotě 125°C po dobu 1 hodiny kvůli odstranění rezidualních zbytků.
- **Aktivace Ag** - vzorek s předupraveným povrchem ponoříme do vodného roztoku (50 ml) obsahující 3,5 g/litr AgNO_3 , 3,5 ml/litr $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28% hmotnosti) a 8 g /litr glukózy při pokojové teplotě po dobu 5 sekund. Následuje oplach v deionizované vodě, ethanolu a sušíme při teplotě 50°C po dobu 10 minut.
- **Chemické pokovení niklem** - vzorek ponoříme do niklové lázně (100 ml) k nanesení tenké vrstvy Ni při pokojové teplotě po dobu 40 minut. Složení pokovovací lázně: 40 g/litr sulfát niklu, 20 g/litr

tetrasodumpyrofosfát a 2 g/litr dimethylaminoboran (DMAB) s deionizovanou vodou. Po pokovení opláchneme opatrně v deionizované vodě, ethanolu a sušíme při teplotě 50°C po dobu 1 hodiny. [4]

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně Pd (katalyzátor)

Pokovování probíhá v několika krocích: čištění, oplach, leptání, oplach, senzibilizace, oplach, aktivace Pd, pokovení Ni, oplach, sušení.

- **Čištění** - vzorek se ponechá v lázni 10 g/litr roztoku NaOH při teplotě 70°C po dobu 10 minut. Následuje oplach v destilované vodě.
- **Leptání** - lázeň směsi 15 g/litr KMnO_4 a 40 ml/litr H_2SO_4 (100 ml) po dobu 10 minut.
- **Senzibilace** - lázeň vodného roztoku (100 ml), který obsahuje 10 g/litr SnCl_2 a 40ml/litr 38 % HCl vyhřáté na 50°C po dobu 10 minut. Následuje oplach v deionizované vodě.
- **Aktivace** - vzorek ponoříme do aktivačního roztoku (100 ml), který obsahuje 0,5 g/litr PdCl_2 a 20 ml/litr 38% HCl ohřáté na 50°C po dobu 10 minut. Následuje oplach v deionizované vodě, ethanolu a sušíme při teplotě 50°C po dobu 10 minut.
- **Chemické pokovení niklem** - následuje stejný postup jako v případě stříbra. [4]



Obrázek 1.8: SEM snímky PET: (a) po aktivaci Ag; (b) po aktivaci Ag, pokovený Ni; (c) po aktivaci Pd, pokovený Ni [4]

1.5 Výběr možných metod předúprav a pokovení PET pro laboratorní aplikace

Pro laboratorní aplikace budou vybrány dvě metody předúpravy a pokovení PET fólií z již zmiňovaných, které jsou z hlediska náročnosti vhodné pro laboratorní podmínky a zároveň i cenově přijatelné. Jedná se o metody nanášení vodivých povlaků na bázi Cu – Ni – P a Ni – Fe – B. K těm bude zpracován technologický postup využitelný pro laboratorní zkoušky. Další dvě uvedené metody zvodivění povrchu PET substrátu vystupují jako technologicky i finančně náročnější, tudíž nebudou dále rozebírány.

1.5.1 Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET metodou Cu – Ni – P

Tabulka 1.1 uvádí technologický postup první zvolené metody včetně doporučených optimálních hodnot časových intervalů i teplot jednotlivých kroků. Hodnoty jak teplotních, tak i časových optimálních intervalů byly součástí návodů k lázním, ale budou dle potřeby taktéž předmětem zkoušek.

Celý proces se skládá z několika dílčích kroků, které bude nutné přizpůsobit laboratorním podmínkám. Časová nenáročnost je zde neodmyslitelně obrovskou výhodou tohoto technologického procesu. I z toho důvodu byla tato metoda vybrána k důkladnějšímu testování.

Po stránce teplotního namáhání základního materiálu, v tomto případě substrátu na bázi PET, jsou hodnoty uvedené v Tabulce 1.1 vyhovující. Literatura uvádí, že maximální teplota dlouhodobá se pohybuje kolem 100°C a maximální teplota krátkodobá může být až v rozmezí 180 - 190°C.

Tabulka 1.1: Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET (Cu – Ni – P)

TECHNOLOGICKÝ POSTUP PRO PŘEDÚPRAVU A CHEMICKÉ POKOVENÍ PET					
Číslo kroku	Proces	Čas (min)		Teplota (°C)	
		Optimum	Rozmezí	Optimum	Rozmezí
Cu - Ni - P					
1	Čištění - lázeň NaOH	3	1 - 5	70	60 - 75
2	Oplach vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
3	Leptání (KMnO ₄ + H ₂ SO ₄)	3	2 - 5	Pokožová	20 - 25
4	Oplach vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
5	Senzibilace (SnCl ₂ + HCl)	3	2 - 5	30	25 - 35
6	Aktivace (PdCl ₂ + HCl)	5	4 - 10	40	30 - 50
7	Oplach deionizovanou vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
8	Úprava pH lázně (NaOH nebo H ₂ SO ₄)				
9	Chemické pokovení	10	7 - 15	70	60 - 75
10	Oplach vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
11	Sušení	5	2 - 10	55	50 - 60
12	Testování adheze a vodivosti				

1.5.2 Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET metodou Ni – Fe – B

V Tabulce 1.2 je uveden technologický postup druhé použité metody předúpravy a pokovení PET včetně doporučených optimálních hodnot časových intervalů i teplot při jednotlivých krocích.

Tato metoda je podstatně časově náročnější než předchozí. Zatímco u první metody jsme se pohybovaly v řádu desítek minut, zde bude technologický proces probíhat více než dvě hodiny. Z toho důvodu můžeme říci, že tato skutečnost je jednou z hlavních nevýhod této techniky.

V otázce teplotního namáhání se jedná téměř o stejný případ jako v předchozím případě.

Tabulka 1.2: Technologický postup pro předúpravu a chemické pokovení PET (Ni – Fe – B)

TECHNOLOGICKÝ POSTUP PRO PŘEDÚPRAVU A CHEMICKÉ POKOVENÍ PET					
Číslo kroku	Proces	Čas (min)		Teplota (°C)	
		Optimum	Rozmezí	Optimum	Rozmezí
Ni - Fe - B					
1	Čistění - čistící prášek	3	1 - 3	Pokožová	20 - 25
2	Oplach vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
3	Leptání (NaOH)	30	25 - 45	70	60 - 75
4	Aktivace 1 (methanol + nikl acetát)	30	20 - 40	Pokožová	20 - 25
5	Aktivace 2 (methanol + borohydrid draselný)	30	20 - 40	Pokožová	20 - 25
6	Oplach deionizovanou vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
7	Úprava pH lázně (NaOH nebo H ₂ SO ₄)				
8	Chemické pokovení	40	35 - 45	77	75 - 80
9	Oplach vodou	1	1 - 3	Pokožová	20 - 25
10	Sušení	5	2 - 10	60	55 - 65
11	Testování adheze a vodivosti				

Technologické postupy se budou testovat v rámci laboratorních aplikací nejprve na menších vzorcích, na kterých se bude seznamovat s technologií, provádět kontrolu kvality pokovení, zkoušky adheze vrstev, případně dolaďovat technologický postup.

Obrázek 1.9 ukazuje možné uspořádání pracoviště pro předúpravu a pokovení PET.



Obrázek 1.9: Ukázka možného uspořádání pracoviště pro předúpravu a pokovení PET [5]

2. Fyzikální metody předúprav a pokovení PET

V současnosti jsou nejvíce rozšířeny různé chemické metody předúprav povrchů, díky jejich snadné aplikaci na upravované povrchy substrátů. Jeden z důvodů jejich masivního rozšíření spočívá i ve skutečnosti, že jsou stále levnější variantou v závislosti na jejich složení. Nicméně s přihlédnutím k jejich výhodným vlastnostem sebou většinou tyto metody nesou daleko závažnější problémy. Složení roztoků pro realizaci různých předúprav obsahují toxické látky, které poškozují jak zdraví lidí, přicházejících s nimi do přímého kontaktu, tak i životní prostředí. Často zde vyvstává otázka, jakým způsobem tyto látky ekologicky zlikvidovat, tím samozřejmě náklady na celé technologické procesy rostou. Navíc tento problém nahrává, hlavně v době úspor, k porušování ekologických standardů a tím výrazně přispívá ke zhoršení situace životního prostředí.

Jako dobré řešení nahrazující chemické metody se jeví fyzikální metody předúprav povrchů. Jedná se o metody, kdy je povrch substrátu čištěn, modifikován působením nábojů o vysoké energii nebo jiných iontového typu. Mezi nejčastější metody předúpravy povrchů patří metoda opalování plamenem, koronárním výbojem, doutnavým výbojem, ultrazvukem nebo nízkotlakou plazmou. Mohou být rozděleny podle principu funkce, ale hlavním kritériem pro rozdělení v rámci fyzikálních metod je tlak. [10]

Metodu opalování plamenem nemůžeme použít z důvodů teplotní limitace plastových materiálů, takže dále budou rozebrány pouze použitelné metody pro úpravu PET.

2.1 Předúprava povrchu nízkotlakou plazmou

Plazmatické leptání je relativně nová technologie, která se v dnešní době používá při výrobě integrovaných obvodů. Byla vynalezena v 70. letech 20. století hlavně pro stripování rezistů. V 80. letech se tato technika stala dostatečně vyspělou pro leptání vrstev a byla poprvé představena pro výrobu integrovaných obvodů. V té době bylo hlavní metodou reaktivní iontové leptání (RIE) a později byly vynalezeny novější, jako je elektronová cyklotronová rezonance (ECR) nebo indukčně vázaná plazma (ICP).

Používání plazmatu se obecně zvyšuje i pro jiné aplikace. V polovodičovém průmyslu se plazma využívá např. pro naprašování a plazmou zesílené chemické depozice (PECVD). Jiné průmysly stále více spoléhají, že tato metoda jim pomůže ke zlepšení svých produktů. Jednou z nejnovějších aplikací plazmatu je snížení znečištění ovzduší, kde plazma neutralizuje škodlivé složky některých výfukových plynů. Dále je hojně užívána v metalurgii pro zlepšování tribologických vlastností, odolnosti vůči korozi, tepelné odolnosti, úpravě plastových povrchů z hlediska změny navlhavosti adheze a elektroforetických vlastností. [12] [13]

Princip nízkotlakého plazmového leptání

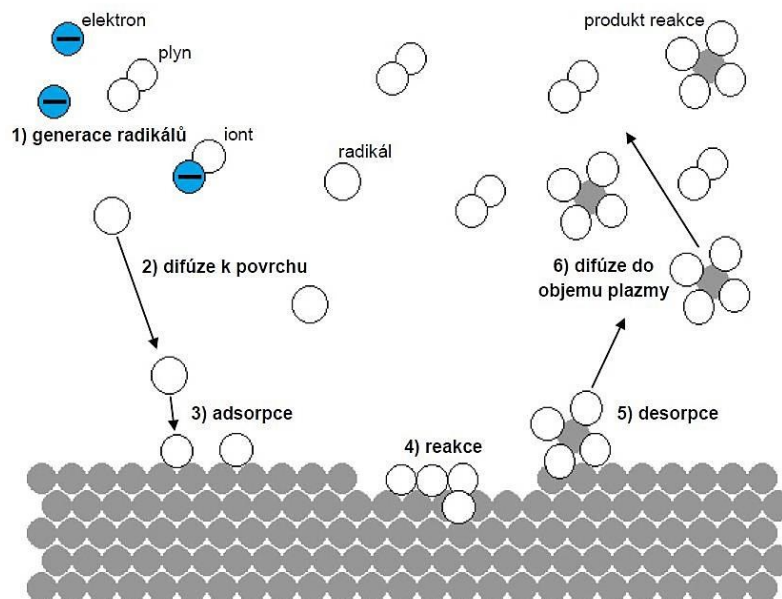
Plazma je stav hmoty odborně nazývaný jako ionizovaný plyn. K ionizaci plynu dochází, pokud je mu dodáno dostatečné množství energie. Ta se většinou získává pomocí stejnosměrného nebo střídavého generátoru napětí s velkým potenciálem (řádově kV). Volné elektrony se srážejí s neutrálními atomy resp. molekulami a prostřednictvím disociativního procesu mohou odstranit jeden elektron z obalu atomu resp. molekuly a výsledkem této srážky jsou dva elektrony a jeden iont. Tyto kolize mohou mít za následek také jiné druhy v závislosti na energii příchozího elektronu, jako jsou negativní ionty, kvůli elektronovému sdružování negativních molekul, neutrálních atomů a iontů, zvané též radikály. Tedy důležitým úkolem plasmy je tvorba dostatečného množství radikálů, které reagují s atomy resp. molekulami leptaného substrátu a tím dochází k jeho uvolňování (desorpci).

Světlo vyzařované plazmou je způsobeno elektrony, které se navracejí do svých počátečních energetických stavů. Vzhledem k tomu, že tyto stavy jsou pro každý prvek jasně definovány, každý použitý plyn vyzařuje světlo určitých vlnových délek, podle kterých je můžeme analyzovat. [11] [12]

Obecně platí, že samotný proces plazmového leptání můžeme považovat za chemický proces, ne fyzikální. Tím je myšleno to, že chemická reakce probíhá mezi atomy, ze kterých se skládá substrát, a atomy plynu za vzniku molekuly, která je odstraněna ze substrátu. Protože je tu přítomnost stejnosměrného napětí, dochází na elektrodách k částečnému odprašování. Pro velkou většinu leptacích procesů můžeme tento faktor prakticky zanedbat. [12]

Hlavní kroky v procesu nízkotlakého plazmatického leptání jsou:

1. Generace radikálů srážkami plynu s elektrony
2. Difúze radikálů k povrchu leptaného materiálu
3. Adsorpce radikálů na povrchu leptaného materiálu
4. Chemická reakce mezi radikálem a atomem resp. molekulou leptaného materiálu, tj. chemická vazba je vytvořena
5. Desorpce produktu z leptaného materiálu
6. Difuze produktu do objemu plazmy [11]



Obrázek 2.1: Reakční procesy plazmatického leptání [11]

Podpůrné plyny využívané při plazmatických procesech [13]

- Inertní plyny
 - Převážně He, Ar, Ne
 - Velmi kvalitní a homogenní plazma
 - Energie vzniká především srážkami
 - Naprašování, ale i předúpravy povrchů a čištění
 - Zlepšují adhezi, štěpí nebo vážou H_2
- Kyslíkaté plyny
 - Mimo kyslíkaté také CO, CO_2 , SO_2 nebo H_2O plazma
 - Nejčastěji na modifikaci povrchů
 - O_2 reaguje s mnoha polymery za vzniku karboxylových, karbonylových, hydroxylových aj. skupin
 - Dochází k fyzikálnímu narušení povrchu
- Dusíkaté a fluoridové plyny
 - Nejčastěji N_2 , NH_3
 - Dále pak H_2 , HF pro zvýšení hydrofobity
 - Smáčivost, tiskuschopnost, biokompatibilita
- Uhlovodíkové plyny
 - Metan, etan, etylén, acetylén, benzen
 - Generace hydrogenovaných uhlíkatých filmů
 - Mimořádná mikrotvrdość, antireflexní, nepropustnost pro páry
- Organosilikátové plyny
 - Silany (Si), disilany (SiSi), disiloxany (SiOSi), disilanazaty (SiNHSi)
 - Především pro plazmovou polymeraci
 - Pouzdření pro mikroelektroniku, dielektrika, antireflexní povlaky, tenkostěnné povlaky vedoucí světlo v integrované optoelektronice

Shrnutí poznatků využití nízkotlaké plazmy pro úpravu vlastností povrchu

- Podstata úpravy povrchu
 - Přidání / ubrání povrchové vrstvy nebo povrchového náboje
 - Změna chemické struktury povrchu
 - Změna povrchových vlastností po fyzikální stránce
- Charakterizace vhodných výrobků pro úpravu
 - Tenké filmy a fólie
 - Tkaniny a netkané textilie
 - Přírodní i syntetická vlákna
 - Sypké směsi
 - Objemné výrobky
- Dělení podle substrátu
 - Aktivní – substrát zastupuje pozici elektrody
 - Pasivní – substrát je nevodivý, volně vložený do prostoru plazmy
- Dělení podle tlaku
 - Pracující při středně nízkých tlacích ($< 1,3 \cdot 10^{-2} - 1,3$ kPa)
 - Pracující při nízkých tlacích ($< 1,3 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-2}$ kPa)
 - Pracující při velmi nízkých tlacích ($< 1,3 \cdot 10^{-5}$ kPa)
- Výhody
 - Nepoškozuje nebo nemění vlastnosti v objemu materiálu
 - Neimplementuje do povrchu ionty či atomy
 - Neodstraňuje z povrchu větší množství materiálu
 - Šetrnější k životnímu prostředí
 - Konvenčními metodami nenapodobitelné procesy
- Nevýhody
 - Nepřenáší na povrch více jak několik monovrstev
 - Potřeba drahých plynů
 - Vyšší cena zařízení

2.2 Předúprava povrchu koronovým výbojem

S příchodem snadno dostupných substrátů počátkem 50. let, jako jsou plasty a fólie, vznikl požadavek na spolehlivý a rychlý povrchový čistící proces. Úprava povrchů fólií koronovým výbojem se stala průmyslově nejrozšířenější metodou. Používá se pro úpravu povrchů polymerů, papíru, hliníkových fólií a kartónů před aplikací potisku, laminování a povlakování, kde upravuje jejich povrchové napětí a zvětšuje přilnavost mezi vrstvami. Tím narůstá i kvalita výrobků i rychlost výroby. [14]

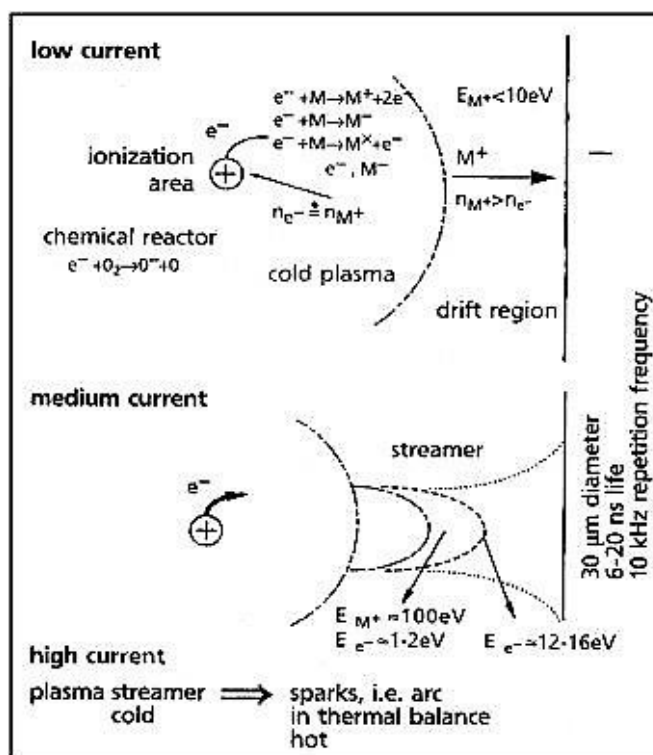
Na rozdíl od plazmy, kde ve většině případů proces probíhá za přispění nějakého reaktivního plynu a hlavně v přítomnosti nízkých tlaků, koronový výboj funguje již při běžném atmosférickém tlaku. Tudíž má tato metoda značnou výhodu oproti plazmě. Kvalita předupraveného povrchu koronovým výbojem je závislá na několika faktorech:

- Intenzita korónového výboje
- Druh materiálu
- Délka aplikace výboje
- Fyzikální vlastnosti povrchu
- Teplota a vlhkost

Princip korónového výboje pro předúpravu povrchu

Korónový výboj je tvořen pomocí ionizace vzduchu mezi dvěma elektrodami, na které je přiváděno velmi vysoké napětí (desítky kV). Obsahuje kyslíkaté a dusíkové radikály, malé množství elektronů, které jsou urychlovány elektrickým polem a předávají svou energii povrchu substrátu. Vytvořené ionty vnikají do povrchu v závislosti na své kinetické energii. Tyto ionty narušují polymerní řetězce na povrchu materiálu a vznikají produkty reakce jako ketony, karboxyly a jiné sloučeniny v závislosti na materiálu.

Napětí potřebné pro vytvoření vodivé plazmy závisí na šířce vzduchové mezery mezi elektrodami. Pokud napětí dosáhne určité hodnoty, ionizovaný vzduch se stává vodivým a napětí prudce poklesne. Vzniká světelný oblouk s charakteristickou barvou. [14]



Obrázek 2.2: Schématický diagram procesu korónárního výboje, pozitivní vodič proti záporné elektrodě [15]

Shrnutí poznatků využití korónového výboje pro úpravu vlastností povrchu

- Podstata úpravy povrchu
 - Ubrání povrchové vrstvy nebo povrchového náboje
 - Změna chemické struktury povrchu
 - Změna povrchových vlastností po fyzikální stránce

- Charakterizace vhodných výrobků pro úpravu
 - Plasty, tenké filmy a fólie
 - Tkaniny a netkané textilie
 - Přírodní i syntetická vlákna
 - Papír, kartón
- Dělení podle druhu elektrod
 - Elektrody s břitem
 - Drátové elektrody
 - Elektrody ve tvaru U
 - Křemíkové a keramické elektrody
- Výhody
 - Nepoškozuje nebo nemění vlastnosti v objemu materiálu
 - Neimplementuje do povrchu ionty či atomy
 - Neodstraňuje z povrchu větší množství materiálu
 - Není třeba vývěv pro tvorbu nízkých tlaků
 - Není třeba drahých plynů
 - Účinná a ekonomická metoda
- Nevýhody
 - Vytváření ozónu (vedlejší produkt reakce)
 - Nutnost filtrace ozónu pomocí katalyzátoru

2.3 Předúprava povrchu ultrazvukovým čištěním

Ultrazvukové čističe jsou používány v různých aplikacích pro čištění povrchů substrátů. Typický sestavy čistících systémů obsahují nádrž, ve které je uchováno kapalně médium, obvykle vodný roztok s různými čistícími přísadami, dále síto pro ponoření vzorků do čistící lázně, generátor střídavého napětí, piezo-keramické prvky, topné tělísko a řídicí panel. Tyto přísady zvyšují čistící schopnost systému. Dokáže čistit předměty neagresivním způsobem bez jejich poškození a také členité předměty, jejichž čištění konvenčními metodami by bylo obtížné, případně nutné použít velmi agresivní chemikálie. [16] [17]

Ultrazvuková čistička je schopná z povrchů materiálu odstranit různé druhy nečistot, mezi ně patří např.:

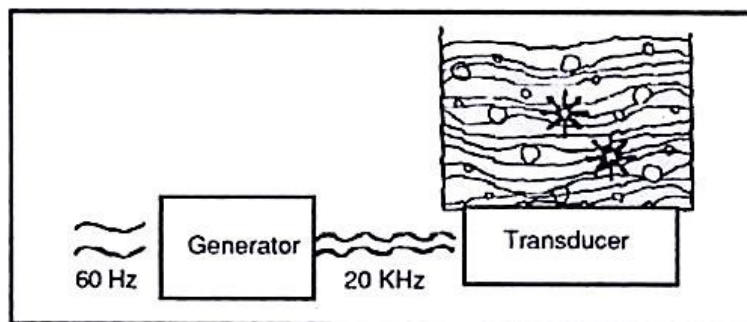
- Prachové částice, usazeniny
- Všechny typy mastnot
- Leštící látky, separační činidla
- Biologické materiály, bakterie

Princip ultrazvukového čištění povrchu

Vysokofrekvenční zvukové vlny jsou aplikovány do kapalného čistícího roztoku. Tyto zvukové vlny vytvářejí v celém objemu kapaliny oblasti s vysokým a nízkým tlakem. V oblastech podtlaku se vytvářejí mikroskopické vakuové bubliny mající vysokou teplotu. Po vzniku bubliny se za stálého působení zvukových vln vytvoří oblast přetlaku, což vede naopak k zániku bubliny. Tento jev se nazývá kavitace a je základní příčinou ultrazvukového čištění. Jak už bylo řečeno, při kavitaci působí obrovské tlaky (řádově 5000 kg na čtvereční palec) a teploty (přibližně 10000 °C v mikroskopickém měřítku). Těmito tlaky a teplotami dochází k čištění povrchu materiálu ultrazvukem. Nastavení provozní teploty má největší vliv na úspěšnost celého procesu. Správná teplota kapaliny vede ke zvýšení intenzity kavitace a lepšímu čištění. V blízkosti bodu varu kapaliny se pohybujeme v oblasti podtlaku zvukových vln, což má za následek nulový efekt kavitace.

Pro dosažení maximální účinnosti by měl mít proces celkem tři části: smočení materiálu, čištění pomocí kavitace a oplachování. V první části se materiál vloží do vyhřívané lázně, která by měla odstranit hrubé nečistoty. Ve druhé části, která je hlavní pro ultrazvukové čištění, dochází k čištění povrchu pomocí kavitace. V třetí části následuje oplach.

Ultrazvukový čistící systém obsahuje tři hlavní komponenty: nádrž s vodným roztokem, ultrazvukový generátor (zdroj elektrické energie) a měnič (převádí elektrickou energii na mechanickou). Stanovená frekvence kmitů ultrazvukového čištění pro elektrotechnický průmysl je 40 kHz. [18]



Obrázek 2.3: Nastínění obecného systému pro ultrazvukové čištění [18]

Shrnutí poznatků využití ultrazvukového čištění pro úpravu povrchu

- Podstata úpravy povrchu
 - Čištění povrchu od mechanických nečistot a povlaků pomocí kavitace
 - Změna povrchových vlastností po fyzikální stránce
- Charakterizace podle využití v průmyslu
 - Elektronika – čištění DPS, čištění základních substrátů, kontaktů
 - Strojírenství – čištění výrobků pro následnou povrchovou úpravu
 - Lékařství – čištění laboratorních pomůcek, nástrojů

- Výhody
 - Nepoškozuje nebo nemění vlastnosti v objemu materiálu
 - Může působit i v malých otvorech a dírách
 - Odstraňuje z povrchu anorganické částice i hrubé nečistoty
 - Rychlost zpracování je možné měnit
 - Není třeba přítomnosti žádných toxických látek v lázni
 - Účinná metoda čištění povrchů
- Nevýhody
 - Vyšší pořizovací náklady
 - Nutnost použití sušičky
 - Optimální nastavení kavitace a koncentrace čistícího média musí být získáno testováním
 - Provozní nastavení musí být pečlivě sledováno

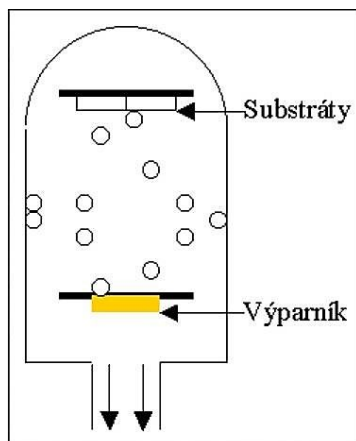
2.4 Depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním

Tenké vrstvy jsou amorfni, polykrystalické a monokrystalické struktury vytvářené řízeným nanášením materiálů v uzavřeném vakuovém prostoru. Tloušťka tenkých vrstev se pohybuje v rozmezí desetin až jednotek μm , v důsledku čehož neplatí tytéž fyzikální konstanty a vlastnosti jako u běžných objemů materiálů. To předurčuje jejich mimořádné elektrické vlastnosti (vrstvový odpor, teplotní součinitel odporu apod.). Toho je právě v elektronice při realizaci struktur hojně využíváno.

Princip depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním

Vakuové napařování je nejjednodušší technologií výroby tenkých vrstev. Částice nanášeného materiálu jsou uvolňovány z materiálu důsledkem jeho zahřívání v uzavřeném systému. V něm se ustaví rovnovážný tlak nazývaný tenze nasycených par. Je-li v tomto systému porušena rovnováha a v určitém místě je teplota nižší, dochází v tomto místě ke kondenzaci par. Tím jsou vytvořeny podmínky pro přenos materiálu z místa o vyšší teplotě (výparníku) do místa o teplotě nižší (substrát), na kterém roste tenká vrstva. Činitel kondenzace bývá obvykle menší než jedna (na substrátu se usazuje pouze určitá část dopadajících molekul. U řady materiálů se tlaku potřebného k dostatečně rychlému odpařování dosahuje i při teplotách nižších než je bod tání – materiál v tomto případě sublimuje.

Ohřívání materiálu pro vypařování může být zajištěno odporovým ohřevem, iontovým svazkem, vysokofrekvenčním ohřevem atd. Celý proces napařování probíhá ve vakuu 10^{-4} - 10^{-6} Pa z důvodu zvětšení střední volné dráhy molekul nanášeného materiálu. [19]



Obrázek 2.4: Zjednodušená ukázka systému pro vakuové napařování [20]

Výhody depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním

- Není potřeba žádného pracovního inertního plynu
- Samotný proces depozice tenké vrstvy je velmi rychlý
- Zvýšením napětí na výparníku můžeme proces depozice urychlit

Nevýhody depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním [19]

- U některých vrstev se vyskytuje problém s adhezí, a pokud nedochází k chemické reakci se substrátem, je vrstva vázána především působením vazebních sil. Při zvýšení teploty v komoře se zvýší i kvalita vrstvy a v řadě případů i adheze. Vystává zde problém v uplatňování rozdílu koeficientů roztažnosti.
- Energie molekul dopadajících na substrát při napařování je v řádu desetin elektronvoltů. Tato energie v podstatě odpovídá jejich tepelné energii získané při odpařování. Vrstva deponovaná při běžných teplotách (300 K) má proto porézní charakter a pro dosažení kvalitních homogenních vrstev je třeba vyhřívat substrát.
- Při odpařování slitin se jednotlivé složky odpařují podle svých tlaků nasycených par a složení vrstvy poté neodpovídá složení materiálu. [19]

2.5 Depozice tenkých vrstev katodovým napařováním

Zařízení, která jsou založena na principu katodového napařování, v současné době vytlačila většinu zařízení založených na technikách napařování tenkých vrstev ve vakuu. Je to způsobeno hlavně lepším technologickým procesem, potřebou dosažení daleko nižšího vakua, kvalitnějšími a homogenními strukturami povlaků a v neposlední řadě proces nevyžaduje přítomnost vysokých teplot. Tento poslední parametr je velmi důležitý pro tvorbu vícevrstevých struktur, protože díky zvýšenému teplotnímu namáhání by je nebylo možno realizovat. Princip katodového odpařování se také využívá pro leptání tenkých vrstev.

Princip depozice tenkých vrstev katodovým naprašováním

Katodové naprašování se provádí pomocí výboje plynu při tlacích v rozmezí 10^{-2} – 1 Pa. Obvykle se jako pracovní médium používá inertní plyn, argon. Nanášený materiál tvoří katodu elektrodového systému a substrát, na který má být vrstva vytvořena je umístěn na anodě. V pracovním prostoru je vytvořen doutnavý výboj, jehož důsledkem je nerovnoměrné rozložení potenciálu v prostoru a tzv. katodový spád v oblasti katody. Kladné ionty vznikající ve výboji jsou unášeny směrem ke katodě. V oblasti katodového spádu jsou poté urychleny tak, že po dopadu na katodu z ní vyrazejí částice naprašovaného materiálu. Částice se šíří prostorem a usazují se na okolních tělesech, tedy i na anodě.

Kladné ionty z výboje dopadají na katodu, kde způsobují rozvibrování povrchových vrstev. Část těchto vrstev získá energii dostatečnou k opuštění povrchu katody. Energie dopadajících iontů se pohybuje u běžných metod naprašování v řádu několik set elektronvoltů. Energie částic, které opouštějí povrch katody a dopadají na substrát je v řádu jednotek elektronvoltů. Pro vlastní proces odprašování částic katody se tedy spotřebuje jen zlomek energie dopadajících iontů, zbytek se uvolní ve formě energie tepelné:

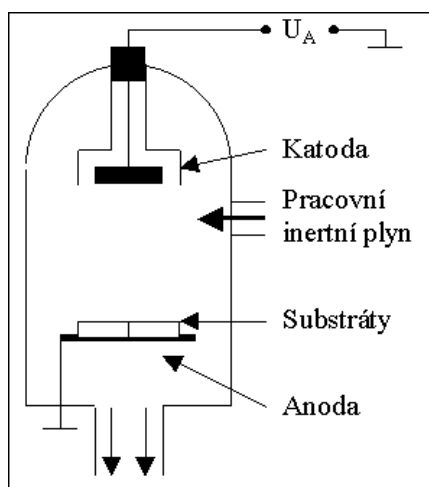
- Protože dochází k rovnoměrnému odprašování povrchových vrstev, odpovídá deponovaná vrstva na substrátu složení katody.
- Vyšší energie dopadajících částic umožňuje migraci atomů po substrátu a jejich zachycení v energeticky výhodných polohách. Deponované vrstvy dosahují výborné adheze a jejich hustota se blíží hustotě výchozího substrátu i při teplotách kolem 300 K.
- Při použití vysokofrekvenčního naprašování je možné odprašovat i nevodivé substráty a tak vytvářet i dielektrické vrstvy. [19] [20]

Zvýšení proudové hustoty je možné lze dosáhnout několika způsoby. Jedním ze způsobů je zvýšení pracovního tlaku, dalším způsobem je zvýšit pracovního napětí. Oba způsoby nenabízejí žádné výhody ve smyslu zvýšení depoziční rychlosti ani zkvalitnění struktury deponovaných vrstev. Jediný způsob zvýšení depoziční rychlosti je tedy zajistit zvýšení hustoty plazmatu jinými způsoby:

- Zvýšením počtu primárních elektronů pomocí žhavené katody (triódový systém).
- Prodloužením dráhy elektronů pomocí magnetického pole (magnetronový systém).
- Prodloužením dráhy elektronů pomocí vysokofrekvenčního pole (vysokofrekvenční systém).
- Kombinací uvedených systémů (vysokofrekvenční magnetronový systém). [19]

Konstrukce zařízení pro katodové naprašování

- **Vakuová část** – Kombinací rotační a turbomolekulární vývěvy zajišťujeme vysoké mezní vakuum a tedy i čistotu celého procesu. Pro regulaci průtoku plynů se používají hmotnostní průtokoměry. Ty jsou nezbytné, provádíme-li reaktivní naprašování.
- **Katoda** – Jako izolace katody a průchodek se používá teflon nebo keramické materiály. Izolace katody na rozdíl od stěny aparatury nebo uzemněným držákům nemůže být provedena z izolačního materiálu. Během naprašování by postupně docházelo ke znečišťování povrchu izolace, následné ztrátě izolačních vlastností a zvýšení povrchového náboje. Izolace ve výbojovém prostoru je z toho důvodů provedena přiblížením ploch s různým potenciálem na takovou vzdálenost, aby zde k zapálení náboje nedocházelo (tzv. izolace Faradayovým temným prostorem).
- **Chlazení** – Jelikož je většina energie dopadajících iontů vyzářena ve formě tepla a na vlastní proces naprašování je spotřebována jen část energie, je nutné katodu odpovídající způsobem chladit. Pokud se katoda nachází v prostředí s velmi malou tepelnou vodivostí, je zapotřebí katodu chladit vodou. Napěťové úrovně se oddělí pomocí vodních odporů. Voda se přivádí hadicemi z izolačního materiálu.
- **Naprašovaný materiál** – Kvůli nutnosti chlazení a důkladného provedení izolace je výroba katody poměrně náročná. Při odprašování je využita poměrně malá část materiálu katody. Většinou se používá uspořádání, ve kterém je katoda vyrobena ze snadno obrobitelného materiálu s dobrými vakuovými vlastnostmi a dobrou tepelnou vodivostí. K těmto účelům se zdá být nejvhodnější měď. Materiál, který je potřebný pro odprašování je poté na tělo katody připevněn pájením nebo speciálními tmely. Nevylučuje ale ani možnost, že se katoda vyrobí z konkrétního požadovaného materiálu. Nicméně v této kombinaci musí vyhovovat nárokům vakuové komory. [19]



Obrázek 2.5: Zjednodušená ukázka systému pro katodové naprašování [20]

Výhody depozice tenkých vrstev katodovým naprašováním

- Nanesené vrstvy mají velmi homogenní strukturu povrchu
- Není zapotřebí vysokého vakua
- Dochází k přesnému nanášení na substrát
- Je možné realizovat vícevrstvé struktury, díky možnosti depozice při nízkých teplotách
- Pracovní teplota v komoře je nastavitelná
- Deponované vrstvy mohou mít i dielektrický charakter

Nevýhody depozice tenkých vrstev katodovým naprašováním

- Je zapotřebí pracovního inertního plynu
- Samotný proces depozice tenké vrstvy je pomalý, lze ho ale urychlit speciálním provedením systému
- Nutnost chladicího systému katody

2.6 Zesílení vodivé vrstvy galvanickým pokovením

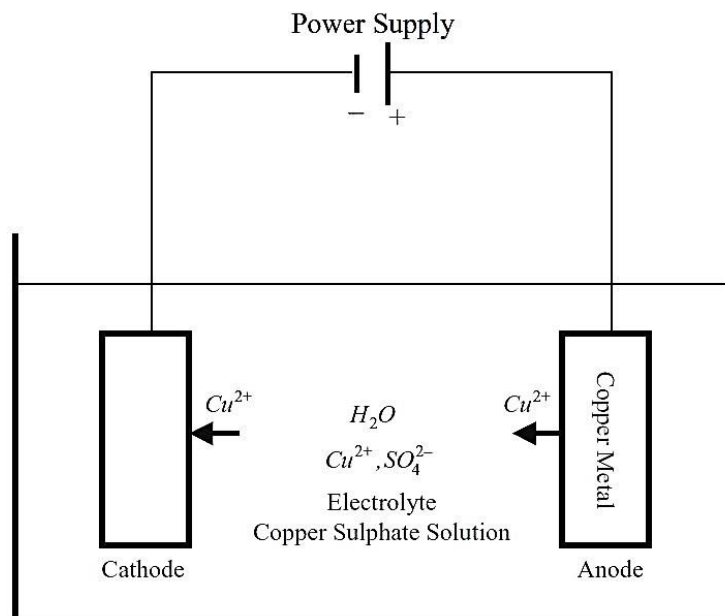
Galvanické pokovení, obecně nazývané elektrochemické, je elektrolytický proces tvořící hustý, jednotný a přilnavý povlak obvykle z kovu nebo slitin na povrchu vodivého materiálu, vycházejícího z definice průtoku elektrického proudu. Utvořený povlak plní funkci dekorativní, pro ochranné účely, nebo za účelem zvýšení specifických vlastností povrchu. Substrátem může být vodič, jako je kov, nebo nevodič, jako je plast s vodivým povrchem). Galvanické upravené výrobky jsou široce používány v mnoha průmyslových odvětvích, jako je automobilový průmysl, průmysl strojírenský, elektrotechnický a další. Hlavním prvkem galvanického pokovování je elektrolytický článek (galvanická jednotka). V elektrolytickém článku obsahující anodu a katodu, prochází proud elektrolytem (lázní).

Princip galvanického pokovování

Pokovovaný vzorek tvoří katodu (záporný pól) a anodou může být jeden z těchto dvou typů: obětovaná (rozpuštěná) anoda nebo trvalá (inertní). Rozpustné anody jsou vyrobeny z kovu, který má být vyloučen na pokovovaný materiál. Trvalé anody, většinou platina nebo uhlík, zakončují elektrický obvod, ale nemohou sloužit jako zdroj čerstvého kovu nahrazující množství vyloučeného kovu usazeného na katodě.

Elektrolyt zastupuje v lázni funkci vodiče, kde se vedení elektrického proudu realizuje prostřednictvím iontů a dokončuje elektrický obvod mezi dvěma elektrodami. Působením elektrického proudu, pak pozitivní ionty v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a záporně nabití ionty směrem k anodě. Tato migrace iontů v elektrolytu představuje elektrický proud v této části. Migrace elektronů na anodě po vodiči a generátor proudu, představuje proud vnějším obvodem. Kovové ionty soli nesou kladný náboj a jsou tedy přitahovány ke katodě, a když se dostanou na záporný potenciál pokovovaného vzorku, usadí se na něm.

Obrázek 2.6 znázorňuje typické pokovovací zařízení pro pokovování mědi z roztoku síranu měďnatého (kovové soli CuSO_4). Katoda, na které je pokovovaný vzorek, je nabitá negativně. Některé elektrony z katody jsou přeměněny na kladně nabité ionty mědi (Cu^{2+}) a stávají se volnými atomy mědi. Tyto atomy mědi zaujmou místo na povrchu katody a pokovují ji. Současně je stejný počet sulfátových iontů (SO_4^{2-}) vyloučeno na měděnou anodu. Tím se vytvoří nové množství síranu měďnatého, které se rozpouští v lázni a obnovuje se původní složení. Tento postup je typický pro běžné galvanické pokovování s obětovanou anodou, kde se stejnou mírou rozpouští usazeniny na katodě resp. anodě. Tímto efektem je lázeň samovolně obnovována a drží si tak míru své koncentrace na téměř původních hodnotách. [21] [22]



Obrázek 2.6: Princip galvanického pokovování [21]

Anodická a katodická reakce

Galvanické či elektrochemické depozice (kovů nebo slitin) zahrnuje redukcí kovových iontů z elektrolytu. Na katodě jsou elektrony transformovány na kationty, které migrují na anodu. Nejjednodušší forma odpovídající katodové reakci ve vodném roztoku je reprezentována následující rovnicí:



Na anodě jsou elektrony transformovány na anionty, které migrují k anodě. Materiál anody je rozpuštěná anoda nebo trvalá anoda. Pro anodu platí anodová reakce:



V tomto případě se elektroda rozpouští a nepřetržitě dodává kovové ionty. [21]

Faradayův zákon elektrolýzy

Faradayův zákon elektrolýzy definuje, že množství vyloučeného materiálu na elektrodě je úměrné množství spotřebované elektrické energie. Jednotka množství elektrické energie odpovídá, podle soustavy SI, elektrickému náboji (C), kde se 1 Coulomb rovná 1 Ampéru protékajícímu za 1 sekundu ($1 \text{ C} = 1 \text{ A}\cdot\text{s}$). Elektrochemický ekvivalent prvku je jeho atomová hmotnost podělená změnou valence podílející se na reakci. V závislosti na konkrétní reakci může mít jeden prvek různé ekvivalentní hmotnosti, i když má pouze jednu atomovou hmotnost. [21]

Tudíž je třeba redukovat jeden mol daného kovu z iontu kovu s valenčním nábojem n^+ , n molů elektronů. To znamená, že katodový náboj při depozici Q (C) je součinem počtu gramů molů naneseného kovu m , počtu elektronů podílejících se na redukci n , Avogadrovy konstanty N_A (počet atomů v 1 molu) a náboje elektronů Q_E (C). V následující rovnici vyjadřuje náboj potřebný k redukci m molů kovu:

$$Q = m \cdot n \cdot N_A \cdot Q_E \quad (3)$$

Produkt posledních dvou výrazů rovnice (3) je Faradayova konstanta F . Počet molů redukovaného náboje kovu (Q) lze získat:

$$m = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (4)$$

Faradayova konstanta představuje množství elektrického náboje nesoucí 1 mol, nebo Avogadrovo číslo pro elektrony. Faradayova konstanta může být reprezentována dělením Avogadrova čísla, počtem elektronů na 1 mol, nebo počtem elektronů na Coulomb. První z nich se přibližně rovná $6,02 \cdot 10^{23}$ a druhý je přibližně $6,24 \cdot 10^{18}$. Z toho důvodu:

$$F = \frac{(6,02 \cdot 10^{23})}{(6,24 \cdot 10^{18})} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol} \quad (5)$$

Na druhé straně, lze celkový náboj depozice získat jako produkt proudu I (A) a doby depozice t (s), v případě že je při depozici konstantní. Jestli se proud během depozice mění:

$$Q = \int I dt \quad (6)$$

Hmotnost nanesené vrstvy W (g) může být vypočítána vynásobením počtu redukovaných molů kovu a atomovou hmotností M_W , uloženého kovu:

$$W = \frac{M_W}{n \cdot F} \cdot \int I dt \quad (7)$$

V ideálním případě může být vypočítána tloušťka nanesené vrstvy δ (cm):

$$\delta = \frac{W}{\rho \cdot A} = \frac{M_W}{n \cdot F \cdot \rho \cdot A} \cdot \int I dt \quad (8)$$

kde ρ je hustota kovu (g/cm^3) a A je plocha nanesené vrstvy (cm^2). [21]

2.6.1 Technologický postup galvanického pokovení mědi

Pokovování bude probíhat na vzorcích s fyzikálně pokoveným povrchem. Tento postup bude aplikován kvůli zesílení tloušťky vodivé vrstvy. Před zahájením galvanického pokovení mědi bude změřena vodivost každého vzorku. Jelikož byl každý vzorek po technologických procesech předpokovení vystaven působení vnějšího prostředí, je nutné, kvůli dobré adhezi mezi vrstvami, řádně očistit povrch od nečistot a oxidačních zbytků pomocí velmi slabého mikroleptu s následným osušením proudem vzduchu pod tlakem.

Před zahájením pokovování je potřeba následující:

1. Zdroj stejnosměrného napájení s přípojnými vodiči.



2. Pokovovací linku s roztokem složeného ze síranu měďnatého, kyseliny sírové a leskutvorných přísad ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 +$ leskutvorné přísady).



3. Stojan s držákem pro upevnění substrátu.

Jakmile je vše připraveno začneme pokovovat:

4. Pokovovaný vzorek připojíme jako katodu - a anoda + je tvořena měděnými elektrodami, které se postupně rozpouští do lázně a nahrazují ionty vylučující se z lázně na katodu.



5. Nastavíme vypočítanou hodnotu proudu na zdroji.



6. Ponoříme vzorek do lázně.



7. Za stálého míchání lázně pokovujeme dobu v závislosti na požadované tloušťce vrstvy, vytáhneme vzorek a provedeme optickou kontrolu, jestli pokovování probíhá správně => případně test vodivosti.



8. Pokud pokovení funguje, postup opakujeme až do ustálení vodivosti na určité hodnotě. [5]

3. Přehled metod kontroly kvality předupraveného povrchu

Pro efektivní vyhodnocení předúprav povrchu, ať už upraveného chemickými metodami předúprav, nebo fyzikálními, je nutné tyto předúpravy kvantitativně i kvalitativně vyhodnotit. Úprava povrchu je důležitá pro následující aplikace, hlavně pro zvodivění povrchu základní vrstvou.

Jelikož je výhradní zaměření této práce na zdokonalení technologických postupů při výrobě vícevrstvých struktur na PET fóliích, který je materiálem flexibilním a to sebou nese řadu komplikací, souvisejících především s dokonalou adhezí mezi jednotlivými vrstvami.

Kvalitu předupraveného povrchu budeme kvantifikovat metodou smáčecích úhlů. Měřitelným výsledkem bude velikost kontaktního úhlu po aplikaci kapky kapaliny s definovanou polární a disperzní složkou a povrchové napětí substrátu.

Další metodou pro vyhodnocení kvality předúprav povrchu je kontrola povrchu mikroskopií rastrující sondou. Metoda umožňuje kvalitativní vyhodnocení struktury povrchu pomocí 3D zobrazení výsledků měření. Získáme tak dokonalý přehled o drsnosti a morfologii povrchu materiálu po aplikaci námi zvolených předúprav.

3.1 Kontrola předupraveného povrchu mikroskopií rastrující sondou

V 80. letech 20. století byly publikovány první prostorové snímky povrchu křemíku a poté se tato metoda rychle rozšířila. Mikroskopie rastrující sondou (SPM) je souborem experimentálních metod stanovování struktury povrchů se subatomárním rozlišením ve směru kolmém k povrchu. V současné době využívá tuto technologii řada vědních oborů k diagnostice povrchu, analýze drsnosti povrchu nebo trojrozměrnému zobrazení útvarů povrchu buněk.

Tato metoda je jako jedna z mála schopna dosáhnout atomárního rozlišení. Ve své podstatě je přitom velmi jednoduchá v porovnání s ostatními metodami (transmisní elektronová mikroskopie, autoemisní iontová mikroskopie). Nevyžaduje totiž nijak náročnou přípravu vzorku, ale poskytuje jen informaci o struktuře povrchu. SPM je primárně určena pro studium povrchových vlastností materiálů na atomární úrovni. Za určitých podmínek ji lze použít i pro získání fyzikálních vlastností vzorků, jako je vodivost, statický náboj, tření, magnetické pole apod. [23]

Princip funkce mikroskopu s rastrující sondou

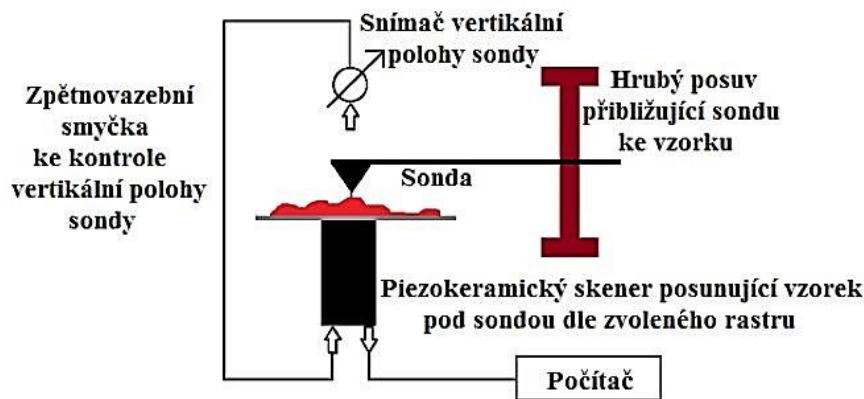
Sonda mikroskopu označovaná jako hrot (TIP) má poloměr zakřivení většinou jednotky až desítky nm. Nachází se v blízkém kontaktu, přerušovaném kontaktu nebo v kontaktu trvalém, rastruje po povrchu vzorku. Vzájemné působení mezi vzorkem a hrotem je detekováno a zaznamenáváno. Podle použitého režimu můžeme získávat různé vlastnosti povrchu vzorku (adheze, topografie, pružnost atd.).

Velikost hrotu je klíčová pro dosažení vysokého rozlišení a vzhledem k tomu, že je hrot velmi malý, je třeba jemného rastrování a to výrazně prodlužuje následný proces zobrazení. SPM technika využívá tzv. „rastr scanning“, ve kterém pohony

(piezoelektrické materiály) pohybují sondou po vzorku z jedné strany na druhou pro každou řádku oblasti vzorku. Tyto souřadnice X, Y jsou zaznamenávány jako jediný datový bod. Celkový soubor datových bodů je syntetizován do 3D mapy povrchové charakteristiky získané z naměřených dat (obraz SPM). [23]

Konstrukce zařízení pro mikroskopii rastrovací sondou

Každý SPM mikroskop se skládá ze tří mechanických částí: stolku pro upevnění vzorku, sondy (hrot) a polohovacího zařízení umožňující pohyb. Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Aby bylo možno udržet přesnou polohu hrotu, tělo mikroskopu je velmi mechanicky pevné a bývají umístěny na antivibračních stolech. Elektrická část obsahuje: napájení, zpětné vazby sběru signálu a ovládání pohybu, Mikroskop může být dále vybaven dalším pomocným vybavením jako je vakuová komora, kryostat apod. [23] [24]



Obrázek 3.1: Schéma mikroskopie rastrovací sondou [23]

Výhody mikroskopie rastrovací sondou [23]

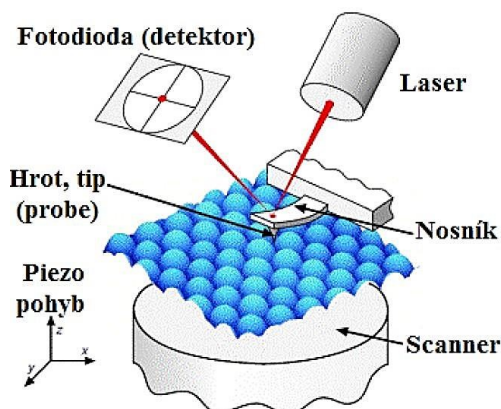
- Atomární rozlišení zobrazení v přímém prostoru
- Trojrozměrné zobrazení v reálném čase
- Použití v různých prostředích (inertní atmosféra)
- Není třeba speciálních úprav vzorku
- Velký rozsah zvětšení

Nevýhody mikroskopie rastrovací sondou [23]

- Velká citlivost k vibracím a teplotním driftům
- SPM je citlivá pouze na některé povrchové vrstvy
- Obtížnost zobrazení stejného místa
- Vliv adsorbované vody na povrchu vzorku
- Velké množství falešných odrazů (zrcadlení hrotu)
- Obraz neobsahuje informaci o zbytku povrchu vzorku

3.1.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

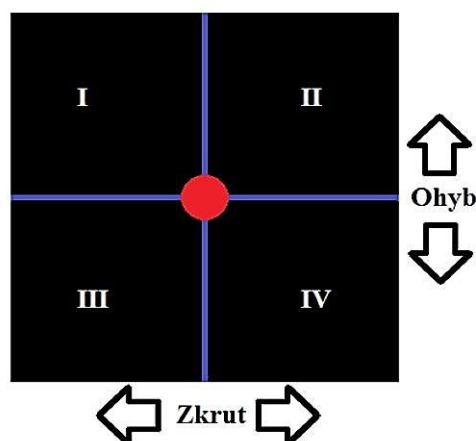
Mikroskopie atomárních sil (AFM) je jednou z modifikací mikroskopie rastrovací sondou. Zakládá se na mapování rozložení atomárních sil těsným přiblížením hrotu k povrchu vzorku s délkou několika μm a průměru do 10 nm. Tím vzniká přitažlivá nebo odpudivá síla, která vyvolá ohnutí nebo „zkroucení“ nosníku. Hrot je umístěn na jeho konci dlouhém 100 – 200 μm . Ohnutí i zkroucení je snímáno citlivým detektorem (laser) a vytváří měronosnou veličinu.



Obrázek 3.2: Schéma mikroskopie atomárních sil [23]

Princip detekce mikroskopie atomárních sil

Detektor ohnutí je tvořen laserovou diodou. Ta vytváří světelný bod konečné velikosti, která dopadá na špičku nosníku a od něj se odráží. Odražené světlo dopadá na fotodetektor, který je zpravidla rozdělen na čtyři části. Před samotným měřením se systém mechanicky vyváží tak, aby energie svazku dopadající do všech čtyř částí byla stejná. Během měření se ohyb projeví posunem odrazu ve dvou částech, takže energie v těchto oblastech již nebudou stejné a z jejich vzájemných poměrů je možno určit vychýlení nosníku. Ve zbývajících dvou částech je zaznamenáván zkrut nosníku. [23]



Obrázek 3.3: Princip detekce mikroskopie atomárních sil [23]

Síly, které ohýbají nosník, mohou mít různou fyzikální podstatu. Především se však uplatňuje van der Waalsova síla působící mezi dvěma atomy na větší vzdálenosti a odpuzivá síla plynoucí z Pauliho principu, která působí na menších vzdálenostech. Celková působící síla může mít charakter jak odpuzivé, tak přitažlivé síly, v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku.

Z toho plyne i rozdělení pracovního režimu mikroskopie atomárních sil na kontaktní a bezkontaktní, nebo variaci těchto dvou pokleповý režim. [23]

3.2 Kontrola předupraveného povrchu metodou smáčecích úhlů

3.2.1 Povrchová energie pevných látek

Pevnou látku můžeme charakterizovat jako hmotu, která je tuhá a odolává působení napětí. Účinkem vnější síly se elasticky deformuje. Její tvar je dán více předchozí historií než povrchovými silami jako u kapalin. Pevná látka obvykle nemůže zaujmout tvar o nejmenším povrchu, protože za běžných teplot jsou atomy pevných látek relativně nepohyblivé a vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Existence povrchové energie se projevuje při rozměňování tuhých látek (např. mletím, štípáním apod.), kdy dochází ke zvětšování povrchu tuhých látek. Jak známo, je na tento pochod nutno vynaložit mechanickou práci. U pevných látek však proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích:

- Vznik nového povrchu rozdělením materiálu (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi.
- Poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh. [25]

U pevných látek na rozdíl od kapalin probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu, takže rovnovážná hodnota povrchové energie se může ustavovat velmi dlouho. [26]

V současné době neexistují žádné universální přímé, spolehlivé metody pro určení povrchové energie či povrchového napětí pevných látek. Avšak bylo objeveno množství nepřímých empirických metod založených na měření kontaktního úhlu. Volba vhodného postupu závisí na typu měřeného materiálu i okolních podmínkách. [25]

3.2.2 Polarita povrchu pevných látek

Polární povrchy jsou například dřevo, papír, a jiné deriváty celulózy, mírně povrchově oxidované kovy, přírodní textilie, ale i sklo a další. Naopak nepolární povrchy jsou mnohé plasty, vosk a syntetické textilie. Polarita povrchu látek je příčinou vzniku již zmiňované povrchové energie, kterou vyjadřujeme pomocí povrchového napětí. Čím vyšší hodnota povrchového napětí, tím je pevný povrch polárnější. [25]

3.2.3 Definice kontaktního úhlu smáčení a smáčivosti látek

Měření kontaktního úhlu smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka – kapalina – plyn. Jedná se o úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku s rozhraním. Metoda je ale citlivá na chemickou stavbu vrchní vrstvy molekul. Je relativně levnou, jednoduchou technikou rozšířenou pro charakteristiku polymerních povrchů, jako dobrý nástroj vypočtení povrchové energie. Metoda je vhodná pro fyzikální smáčení povrchu, kdy nedochází k chemické reakci mezi kapalinou a substrátem. V našem případě předpokládáme, že se bude jednat o adhezní typ smáčení.

Úhel smáčení kapky závisí na mezipovrchových energiích tří současně existujících fázových rozhraní:

- mezi tuhou a kapalnou fází (γ_{sl})
- mezi tuhou a plynnou fází (γ_{sg})
- mezi kapalnou a plynnou fází (γ_{lg}) [25]

Umístíme-li na povrch pevné látky kapku kapaliny, mohou nastat 2 případy smáčení:

1. Pokud je povrchová energie pevné látky větší než povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka – kapalina, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$, kapalina se po povrchu pevné látky rozprostře do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka – plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními, pevná látka – kapalina a kapalina – plyn a výsledná energie systému je nižší. [26]



Obrázek 3.4: Dokonalé smáčení [26]

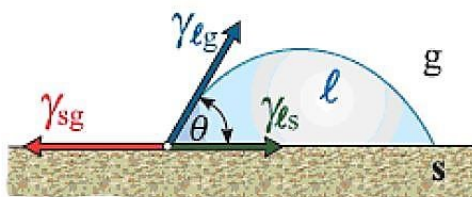
Mezním případem je situace, kdy $\theta = 0$, se nazývá dokonalé smáčení. [25]

2. Jestli naopak platí, $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ k rozprostření kapky nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný tzv. kontaktním úhlem smáčení. Úhel svírající tečny k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka – kapalina v bodě linie smáčení. Velikost kontaktního úhlu je dána rovnovážnou podmínkou, známou jako Youngova rovnice: součet mezifázových napětí je nulový. [25]

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (9)$$

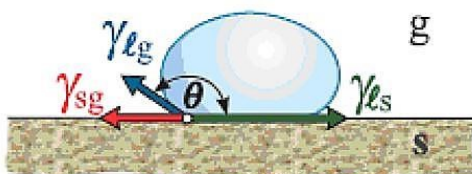
Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, který pevný povrch:

- **smáčejí**, tzn. tvoří ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos \theta < 1$). V tomto případě je $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$. [25]



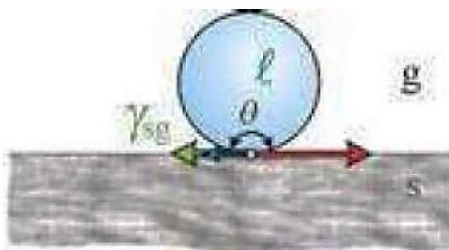
Obrázek 3.5: Dobré smáčení [26]

- **nesmáčejí**, tzn. tvoří tupý úhel smáčení, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos \theta > -1$). V tomto případě je $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$. [25]



Obrázek 3.6: Špatné smáčení (nesmáčení) [26]

- **dokonalé nesmáčení**, mezní situace, kdy $\theta = 180^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$. [25]



Obrázek 3.7: Dokonalé nesmáčení [26]

Povrchy smáčené kapalinami se nazývají lyofilní, v případě vody hydrofilní. Povrchy nesmáčené kapalinami lyofobní, v případě vody hydrofobní. [25]

Smáčivost lze definovat jako vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některé pevné látky. Rozlišujeme tři typy smáčení:

1. Rozestírací smáčení (spreading wetting)
2. Adhezní smáčení (adhesional wetting)
3. Imerzní smáčení (immersional wetting)

3.2.4 Určování povrchové energie metodou Owens – Wendt – Rabel – Kaelble

Celková povrchová energie pevných látek a kapalin závisí na různých typech molekulárních interakcí, jako jsou disperzní (van der Waalsovy), polární a acidobazické. Metoda OWRK vychází z Fowkesovy metody, dokážeme jí spočítat povrchovou energii v jednom kroku, na rozdíl od jiných metod. K určení volné povrchové energie stačí dvě kapaliny se známými polárními a disperzními složkami – pár polární a nepolární kapalina. Za předpokladu, že povrchové napětí kapaliny γ_l má vyšší povrchové napětí než pevná látka γ_s . Jejich disperzní složka γ^d a jejich polární složka γ^p . Všechny vyjádřené energie mají jednotku mN/m resp. mJ/m².

Pro kapalinu tedy platí:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (10)$$

Pro pevnou látku platí:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (11)$$

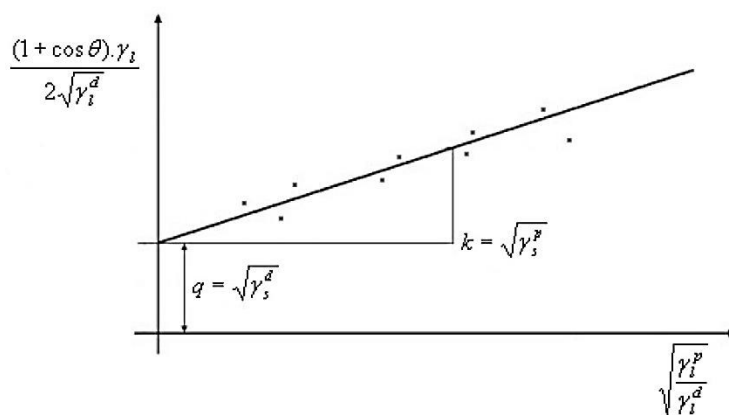
Dále použijeme předchozí rovnice v kombinaci s Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left[\left(\gamma_s^d \gamma_l^d \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^p \gamma_l^p \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

$$\frac{\gamma_l (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (13)$$

$\dots \downarrow \dots \downarrow \dots \downarrow \dots \downarrow$
 $y \qquad k \quad x \qquad q$

Dvě neznámé γ_s^d a γ_s^p , které obsahuje rovnice (13), mohou být určeny pomocí měření kontaktního úhlu na daném povrchu při použití nejméně dvou odlišných kapalin, u nichž známe hodnoty γ_l^d a γ_l^p . Metoda OWRK se běžně používá pro určení povrchového napětí polymerních vrstev. [25]



Obrázek 3.8: Určení polární a disperzní složky pomocí metody OWRK [25]

4. Přehled metod zkoušek kvality pokovení

Velmi důležité pro výsledné zhodnocení úspěšnosti jednotlivých operací během výroby vodivých vrstev je sledování jejich vlastností např. mechanické pevnosti přilnutí vrstev, struktury a tloušťky nanesených vrstev.

Proto je vhodné se seznámit s některými diagnostickými metodami zabývajícími se jejich kontrolou a metodikou zkoušek běžně používaných v praxi.

Výčet možných metod zkoušek kvality nanesených vrstev:

- sledování přilnavosti vrstev tzv. „mřížková zkouška“
- sledování přilnavosti vrstev tzv. „scratch test“
- sledování přilnavosti vrstev tzv. „mercedes test“
- sledování struktury povrchu metodou SEM
- sledování drsnosti povrchu metodou AFM
- sledování přilnavosti vrstev metodou 180° úhlu ohybu
- sledování kvality nanesených vrstev mikroskopem
- sledování tloušťky nanesených vrstev mikrovýbrusem
- sledování tloušťky nanesených vrstev metodou vážení.

Některé metody budou následně nastíněny detailněji kvůli budoucímu využití těchto metod pro zkoušky kvality pokovení.

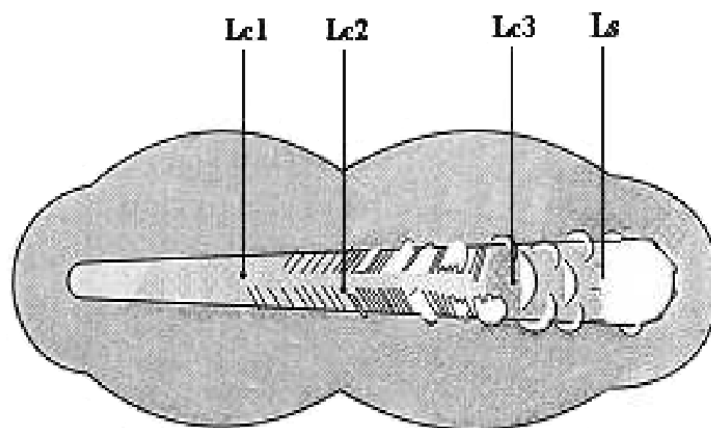
4.1 Sledování přilnavosti vrstev vrypovou zkouškou „scratch test“

Jedna z nejdůležitějších vlastností nanesených povlaků je adheze. Mezi dvěma povrchy, v tomto případě mezi substrátem a nanesenou vrstvou, vzniká mezifázové pnutí. Nejrozšířenější metodou, jak testovat přilnavost povrchu, je vrypová zkouška tzv. „scratch test“.

Tato zkouška probíhá zatěžováním tzv. „indentoru“, většinou diamantový hrot o vrcholném úhlu 120°, který se pohybuje kolmo na nanesenou vrstvu, proniká do ní a vytváří vryp. Hrot je zatěžován konstantní nebo souvisle se zvyšující silou. Tímto se na rozhraní nanesené vrstvy a substrátu vytváří pnutí, které při dosažení určité hodnoty zatížení způsobí odtržení vrstvy od substrátu. Hodnota, při níž dojde k poškození vrstvy, se nazývá kritické zatížení L_s a je používána jako míra adheze dané vrstvy.

Často je adheze vrstev popisována kromě kritické hodnoty zatížení L_s i dalšími hodnotami, při kterých nedochází ještě k oddělení vrstvy od substrátu. Z praktického hlediska je výhodné znát míru zatížení, při kterém došlo k prvnímu porušení vrstvy L_{c1} , k porušení vrstvy většího rozsahu L_{c2} a k prvnímu odhalení substrátu L_{c3} . [6]

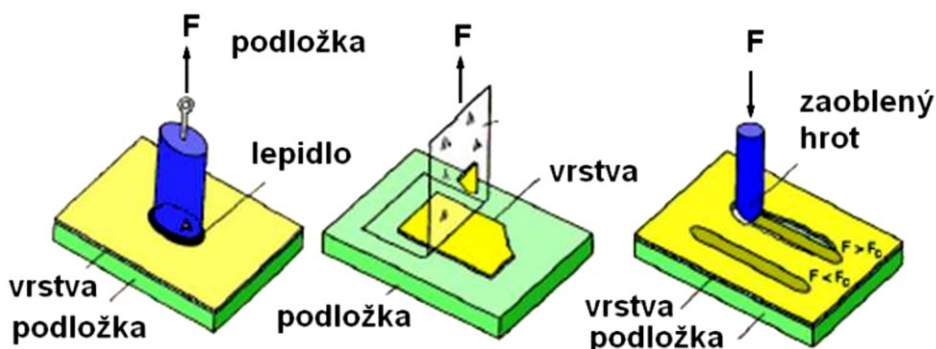
Obrázek 4.1 ukazuje kvalitativní stupně zatížení materiálu při vrypových zkouškách.



Obrázek 4.1: Kvalitativní popis stupňů zatížení materiálu při zkouškách vrypem [6]

V praxi se používá několik dalších testů adheze, jedním z nich je test pomocí lepicí pásky. Další je pomocí válečku přilepeného epoxidovým lepidlem. Oproti „scratch testu“ jsou vhodné převážně pro vrstvy s adhezí menší než je adheze lepidla na pásce nebo válečku. [6]

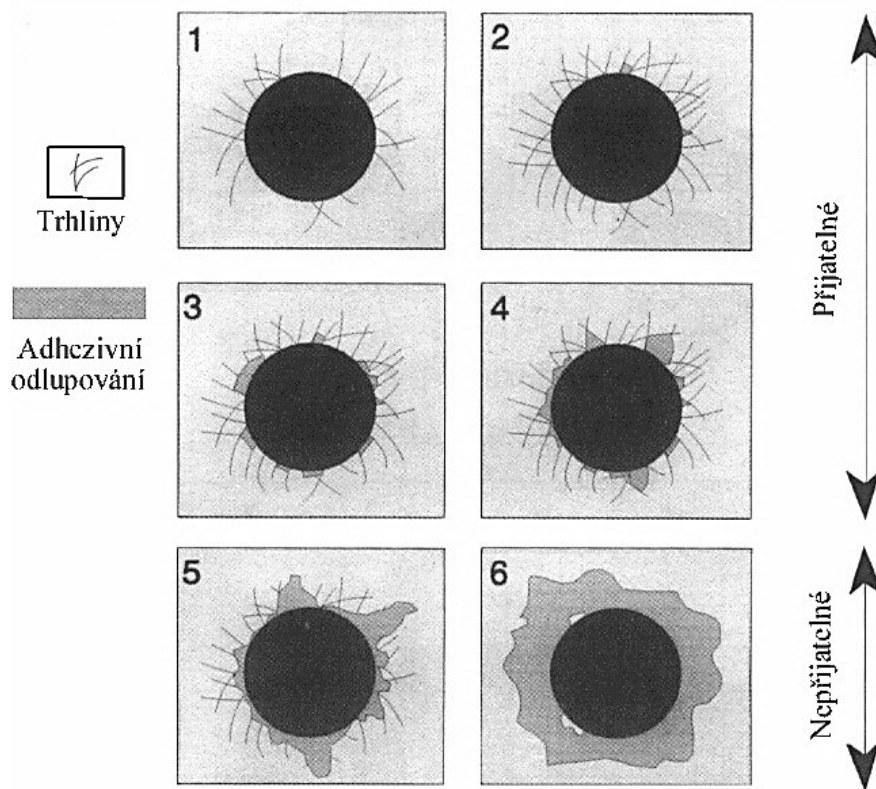
Obrázek 4.2 popisuje další metody zkoušek přilnavosti i metodu vrypovou.



Obrázek 4.2: Metody zkoušek přilnavosti nanesené vrstvy k substrátu [6]

4.2 Sledování přilnavosti vrstev zkouškou vnikání „Mercedes test“

Metoda patří mezi velmi rozšířené a slouží ke zjišťování kvality spojení mezi nanesenou tenkou vrstvou a substrátem. Jedná se o nenáročnou techniku, při které je pnutí na rozhraní systému tenká vrstva – substrát způsobeno statickým vtlačováním diamantového indentoru (běžné tvrdoměry). Iniciované napětí vyvolá na rozhraní vrstva – substrát vznik trhlinek, které se šíří povrchem substrátu. Vyhodnocení vtisků se provádí přiřazením vtisků do jednotlivých kategorií (tříd) s adhezním číslem, které charakterizuje stupeň popraskání či odloupení vrstvy. [7]



Obrázek 4.3: Znárodnění popraskání povrchu u zkoušky vnikáním při stejném zatížení (1,5 kN) [8]

Adhezní číslo charakterizuje stupeň popraskání a odloupení vrstvy:

- HF = 1 – dobrá adheze – malé množství trhlin
- HF = 2 – vyhovující adheze – malá odloupení mezi trhlinami
- HF = 3 – vyhovující adheze - odloupení přes více než dvě trhliny
- HF = 4 – vyhovující adheze - odloupení okolo okraje vtisku
- HF = 5 – nevyhovující adheze – odlup. i ve větší vzdál. od okraje vtisku
- HF = 6 – nevyhovující adheze - kompletní odloupení okolo vtisku. [8]

Zatížení nastavuje individuálně podle vlastností substrátu.

4.3 Sledování struktury povrchu pomocí SEM

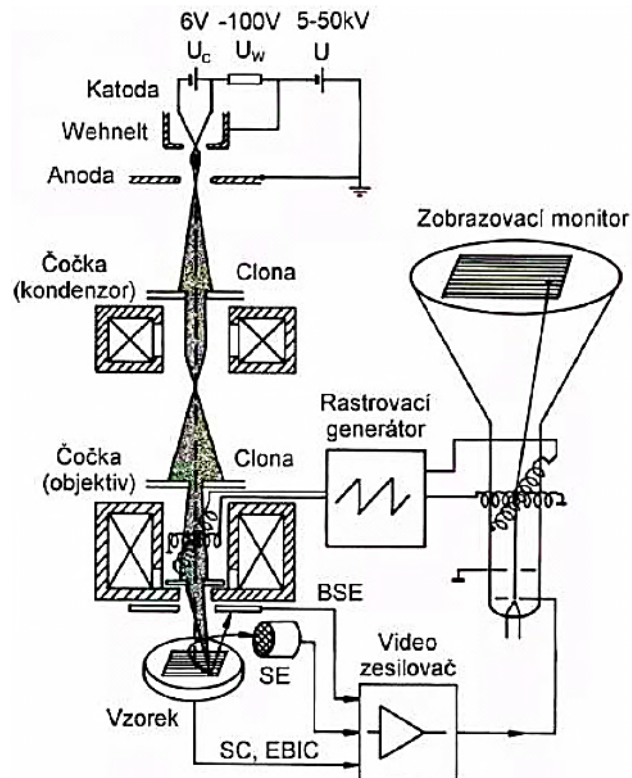
Tato technologie slouží k ověření výstupů z vrypových zkoušek a sledování struktury po pokovovacích technologických krocích. Bylo by tudíž vhodné se s ní blíže obeznámit a stručně uvést její princip.

Princip skenovací (rastrovací) elektronové mikroskopie SEM

Spočívá ve sledování povrchů zkoumaných objektů při velkém zvětšení. K zobrazení topografie povrchu vzorku jsou využívány sekundární elektrony. Zpětně odražené elektrony, které se od sekundárních liší svojí energií blízkou původní hodnotě primárních elektronů, jsou velmi citlivé na změny atomového čísla, a proto se používají k získání informací o prvkovém složení preparátu, stejně jako rentgenové záření. Synchronně s primárním elektronovým svazkem řádkuje i svazek elektronů tvořící

obraz na monitoru mikroskopu. Jas tohoto paprsku je dán intenzitou detekovaného signálu, který v každém bodě své dráhy po povrchu preparátu uvolní sekundární svazek elektronů. Pokud jsou detekovány emitované sekundární elektrony s velmi nízkou energií, dostane se jich k detektoru z vyvýšených oblastí na vzorku více než z prohlubní. Ve výsledném obrazu povrchu vzorku, tedy vyvýšené oblasti, budou světlé, zatímco prohlubně tmavé. Fotografie ze skenovacího mikroskopu mají daleko větší hloubku ostrosti oproti světelným mikroskopům (TEM) a působí tak prostorovým dojmem. [9]

Mikrostruktura je v rastrovacím elektronovém mikroskopu studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Optická soustava u SEM se skládá z osvětlovacího systému, kam patří elektronová tryska a kondenzor. Zobrazovací systém tvoří vychylovací cívký a objektiv. Dalšími komponentami SEM jsou detektor, modulační systém, obrazovka a výpočetní technika. Elektrony jsou emitovány z katody. Emise je založena na dvou mechanismech, autoemisi a termoemisi. Zdroje elektronů mohou být dále autoemisní, termoemisní a Schottkyho. Emitované elektrony jsou urychlovány elektrostatickým polem v elektronové trysce. Termoemisní elektronovou trysku tvoří katoda, Wehneltův válec a anoda. Elektronový svazek vycházející z katody je upravován a zaostřován elektromagnetickými čočkami a následně rozmítán po povrchu vzorku. Elektrony interakcí s hmotou vyrážejí ze vzorku elektrony, nebo se samy odrážejí. Signální elektrony jsou vhodným potenciálem přitahovány na detektor, který vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. [6]



Obrázek 4.4: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [6]

Experimentální část

5. Výběr materiálů a jejich charakteristika

Plastové fólie jsou ideálním materiálem s širokým uplatněním v automobilovém, elektrotechnickém a tiskařském průmyslu. Pozornost jsme soustředili výhradně na termoplastové polymerní fólie. Jednalo se o polyethylentereftalát, s obchodním označením Hostaphan, a dle doporučení též i polykarbonát, s průmyslově zavedeným názvem Lexan. Vzorky materiálu včetně technické specifikace jsme obdrželi z firmy TT klávesnice Jihlava a.s. Tyto základní substráty mají řadu výhod, mezi které patří zejména:

- Nízká pořizovací cena v porovnání s ostatními (FR – 4, keramika)
- Ohebnost (teoreticky 0 – 180°C v závislosti na tloušťce)
- Dobrá zpracovatelnost
- Výborné elektrické a mechanické vlastnosti

Bohužel sebou nesou i řadu nevýhod, se kterými se budeme muset potýkat a musíme s nimi počítat při následných aplikacích a přizpůsobit pro ně technologické postupy. Mezi nevýhody patří:

- Teplotní limitace (teplota tání kolem 150°C (PC), 250°C (PET))
- Nemožnost pájení konvenčními metodami (PC, PET)
- Nutnost volit speciální pájky / lepidla (PC, PET)
- Kvalitní technologické postupy předúprav a následného zvodivění
- Ohebnost materiálu

Paradoxně je ohebnost těchto polymerních materiálů zároveň výhodou, ale také nevýhodou. Tudíž je hodně důležité zvolit optimální aplikaci, ve které můžeme maximálně využít jejich výhod a na druhou stranu, co nejvíce potlačit jejich nevýhody.

Dále budou blíže specifikovány vlastnosti základních materiálů popsaných výše.

5.1 Charakteristika vlastností Hostaphanu

Hostaphan je registrovaná ochranná známka pro polyesterové filmy firmou Mitsubishi složené z polyethylentereftalátu (PET). V průmyslu se můžeme potkat ještě jinými s obchodními názvy jako Mylar a Melinex.

V závislosti na jeho předchozím tepelném zpracování se může vyskytovat v amorfnní formě (průhledné), nebo jako semikrystalický (neprůhledný, bílý). Je velmi pevný, tvarově stabilní materiál, který absorbuje jen velmi málo vody a má dobrou chemickou odolnost vůči alkáliím.

Hostaphan se používá v elektrotechnice jako dielektrikum pro kondenzátory, dále pro magnetofonové pásky, různé druhy vláken a filmové předlohy. Má také široké využití v textilním průmyslu a lékařství.

V Tabulce 5.1 jsou uvedeny charakteristické vlastnosti Hostaphanu (dále jen HOST) pro tloušťky 125 μm , kterou budeme používat. Po elektrické stránce je HOST velice dobrým dielektrikem, díky svému malému ztrátovému činiteli $\tan \delta$ a relativní permitivitě. Obě hodnoty dosahují nižších hodnot než je tomu i jiných základních substrátů (FR – 4, keramika). Velmi dobrých hodnot vykazují i mechanické a fyzikální vlastnosti, kde stojí za zmínku hlavně nízká nasákavost.

Tepelné vlastnosti HOST jako základního materiálu nejsou už tak dobré. Nízká teplota tání představuje problém hlavně v oblasti povrchové montáže SMD. Je nutné používat nízkotavné pájky nebo vodivá lepidla. Tepelná vodivost vykazuje velmi nízkých hodnot, tzn. že substrát není příliš schopný odvádět teplo (aktivní, pasivní součástky).

Pro realizaci vícevrstevných struktur musíme tyto nevýhody brát v potaz a přizpůsobit tomu technologii.

Tabulka 5.1: Vlastnosti hostaphanu [27]

Vlastnosti Hostaphanu (Polyethylentereftalát)				
	Jednotka	Hodnota	Metoda	Podmínky
Mechanické				
Pevnost v tahu	MPa	180	ISO 527-1-2 a ISO 527-3	23°C, 50%
Prodloužení při přetržení	%	185		
Modul pružnosti v tahu	MPa	4100		
Elektrické				
Ztrátový činitel $\tan \delta$	-	0,021	DIN 40634 nebo VDE 0345	23°C, 1 MHz
Relativní permitivita	-	3,2		23°C / 150°C
Měrný odpor	$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{18}/10^{13}$		kapalina, 1 kHz
Vodivost	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2		
Fyzikální				
Hustota	g/cm^3	1,4	ASTM D 1505-68-C	23°C
Absorpce vody	%	0,5	DIN 40634, VDE 0345	kapalina, 4 dny, 23°C
Tepelné				
Teplota tání	°C	250	ISO 306	
Koeficient teplotní roztažnosti	$1/^\circ\text{C}$	$7 \cdot 10^{-5}$	DIN 53752	
Tepelná vodivost	$\text{W}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	0,15 - 0,24	DIN 52612	
Měrná tepelná kapacita	$\text{kJ}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$	1	ASTM C361	

5.2 Charakteristika vlastnosti Lexanu

Lexan (dále jen LEX) je unikátní termoplast kombinující vysokou úroveň mechanické pevnosti, optických a tepelných vlastností. Má výbornou rázovou pevnost, nízkou hmotnost a rozměrovou stabilitu při vyšších teplotách. Nabízí také možnost dobré tiskuschopnosti bez předúprav, takže je vhodná pro vícevrstvé aplikace. Námi používaný materiál má jednu stranu leštěnou, krytou separační fólií a druhou stranu ponechanou bez úprav o celkové tloušťce 250 μm .

Využití pro elektrotechnický průmysl nachází v dnešní době hlavně jako základní materiál pro flexibilní solární panely, ale v budoucnu se má uplatnit i v oblasti mikroelektroniky a počítačové techniky. Dále je používán ve stavebním a automobilovém průmyslu.

Tabulka 5.2 zobrazuje vlastnosti LEX. V porovnání s HOST vykazuje LEX poloviční pevnost v tahu a o třetinu menší prodloužení při přetržení. Což znamená, že je LEX daleko méně tažný, tudíž je křehčí. Po elektrické stránce má menší ztrátový činitel $\tan \delta$ a menší relativní permitivitu. Fyzikální vlastnosti se téměř shodují.

Za kritickou bychom mohli označit hodnotu teploty tání. Aplikace nízkotavných pájek pro SMD je prakticky nemožná. Jedinou variantou připevnění SMD se zde nabízí využití elektricky vodivých lepidel, to by znamenalo výrazné zvýšení nákladů na výrobu. LEX se tady jeví jako dobrý materiál v rámci elektrických vlastností, ale co se týče zhodnocení vlastností z komplexního hlediska pro následné vícevrstvé aplikace v kombinaci s SMD technologií, kde bude zapotřebí zvýšené teploty nad 130°C, musíme ho označit za materiál nevyhovující. Výhodných vlastností můžeme využít u technologií nenáročných na potřebu zvýšených teplot.

Tabulka 5.2: Vlastnosti lexanu [28]

Vlastnosti Lexan (Polykarbonát)				
	Jednotka	Hodnota	Metoda	Podmínky
Mechanické				
Pevnost v tahu	MPa	70	ISO 527-1-2 a ISO 527-3	23°C, 50%
Prodloužení při přetržení	%	120		
Modul pružnosti v tahu	MPa	2350		
Elektrické				
Ztrátový činitel $\tan \delta$	-	0,010	IEC 250	23°C, 1 MHz
Relativní permitivita	-	2,9		
Měrný odpor	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{15}	IEC 93	-
Fyzikální				
Hustota	g/cm^3	1,2	ISO 1183	23°C
Absorpce vody	%	0,5	ISO 62	kapalina, 4 dny, 23°C
Tepelné				
Teplota tání	°C	145	ISO 306	
Koeficient teplotní roztažnosti	$1/^\circ\text{C}$	$7 \cdot 10^{-5}$	DIN 53752	
Tepelná vodivost	$\text{W/m} \cdot ^\circ\text{C}$	<0,2	DIN 52612	
Měrná tepelná kapacita	$\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$	1,25	ASTM C361	

6. Předúprava a kontrola povrchu

Jak už bylo řečeno v teoretické části, předúprava povrchu pro následné aplikace zvodivění povrchu a galvanické zesílení, jsou kritické operace technologického procesu tvorby vodivých struktur.

V následujících částech použijeme několik typů předúprav námi zvolených základních substrátů (HOST a LEX), tyto poté vyhodnotíme pomocí kvalitativní metody, mikroskopie atomárních sil (AFM), která poskytuje přehled o drsnosti, textuře a zvlnění povrchu 3D zobrazením výsledků měření.

Jako kvantitativní metodu vyhodnocení úspěšnosti předúprav volíme zjišťování povrchového napětí substrátu měřením kontaktního úhlu smáčení.

6.1 Kontrola předupraveného povrchu mikroskopií atomárních sil

V kapitole 3.1 a 3.1.1 je popsán princip funkce této technologie, která je dostupná na ústavu elektrotechnologie.

Měření probíhalo na zařízení Agilent 5500 SPM s hroty z karbidu křemíku (šířka hrotu 1 – 10 nm) v pokleповém režimu při rezonanční frekvenci 325 kHz. Vzorky pro měření struktury povrchu HOST a LEX měli rozměr 2 x 4 cm.

Po aplikování jednotlivých předúprav jsme vzorku vložili do uzavíratelných sáčků, které částečně minimalizují další znečištění okolními vlivy. Před samotným měřením jsou vzorky vždy vystaveny proudu stlačeného vzduchu odstraňující hrubé nečistoty z povrchu. Výskyt hrubých nečistot na povrchu by způsobil chyby měření, které tímto můžeme eliminovat.

Měření všech získaných hodnot veličin a zobrazení jsme prováděli analyzačním softwarem Qwyddion, který je v omezené verzi volně dostupný z internetových stránek. [31]

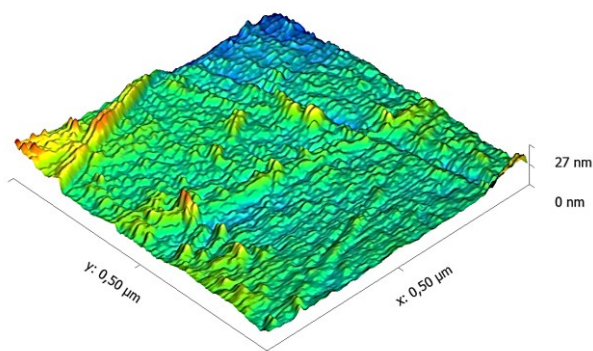
Všechny změřené hodnoty vyskytující se u jednotlivých předúprav se shodují s konkrétním grafickým znázorněním. Výsledek je do značné míry závislý individuálním nastavením obsluhy vybrané oblasti. Tyto hodnoty musíme pro daný případ pokládat za orientační. Pro přesnější vyhodnocení uvedených veličin musíme provést zprůměrování změřených výsledků opakovaným měřením.

6.1.1 Čištění povrchu izopropylalkoholem (IPA)

Čištění povrchu izopropylalkoholem probíhalo v laboratorních podmínkách při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Čas ponechání vzorků v lázni byl několik jednotek sekund, poté jsme vzorky ofoukli proudem vzduchu a uložili do uzavíratelného sáčku.

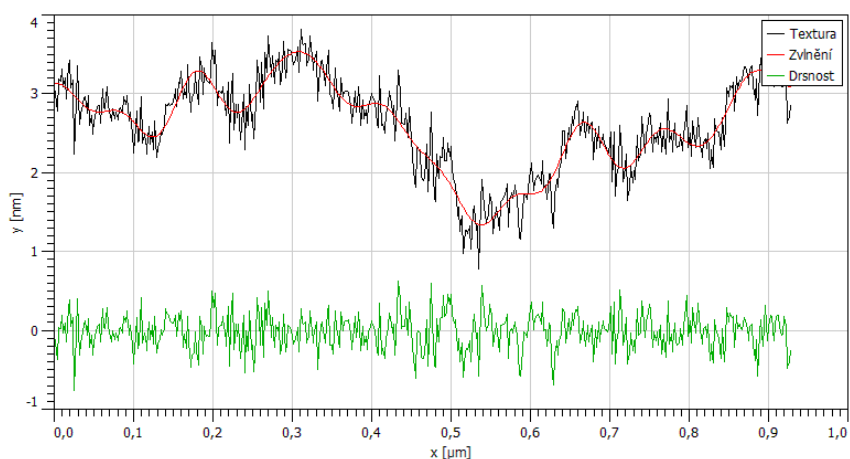
Čištění povrchu HOST (IPA)

Na Obrázku 6.1 je zobrazen výsledný povrch HOST po aplikaci IPA. Zobrazení $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ je nestandardně použito právě z důvodů výskytu povrchové nečistoty o velikosti 320 nm. Výsledky měření musely být upraveny, aby mohly být objektivně reprodukovány.



Obrázek 6.1: Zobrazení povrchu HOST po aplikaci IPA (AFM)

Získaná data o změřeném povrchu nám umožňují jak vyhodnotit povrch pomocí 3D zobrazení, tak i měření charakteru povrchu po stránce drsnosti, textury a zvlnění (Obrázek 6.2).

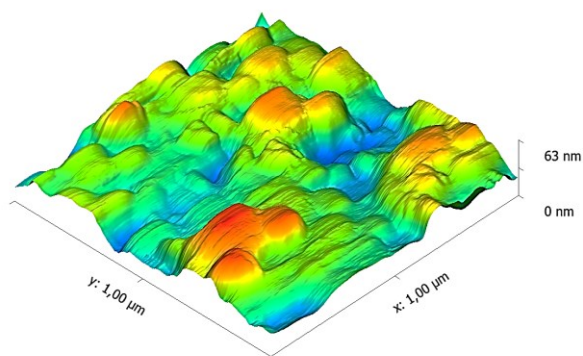


Obrázek 6.2: Výstup měření povrchu HOST čištěného IPA (AFM)

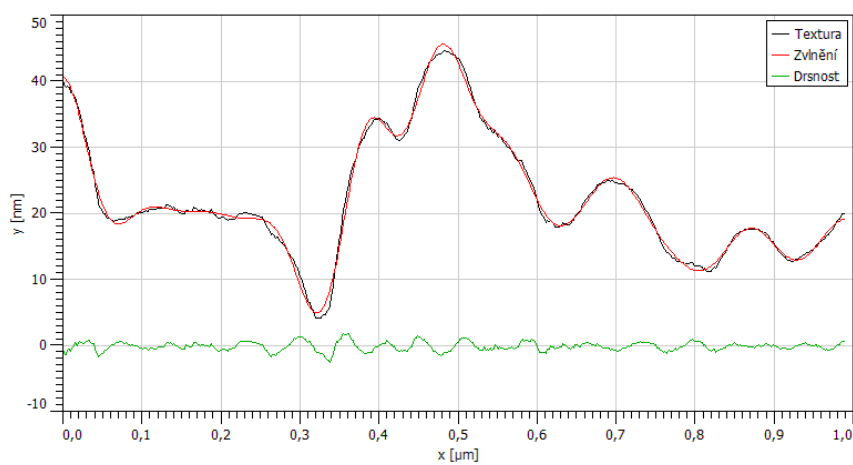
Měřením byla zjištěna výsledná střední drsnost povrchu čištěného IPA $R_a = 0,18 \text{ nm}$. Střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 10 \text{ nm}$ a střední zvlněnost povrchu $W_a = 2,62 \text{ nm}$ (viz. Obrázek 6.2).

Čištění povrchu LEX (IPA)

Obrázek 6.3 ukazuje výsledný povrch LEX po aplikaci IPA, se standartním zobrazením (1 x 1 μm).



Obrázek 6.3: Zobrazení povrchu LEX po aplikaci IPA (AFM)



Obrázek 6.4: Výstup měření povrchu LEX upraveného IPA (AFM)

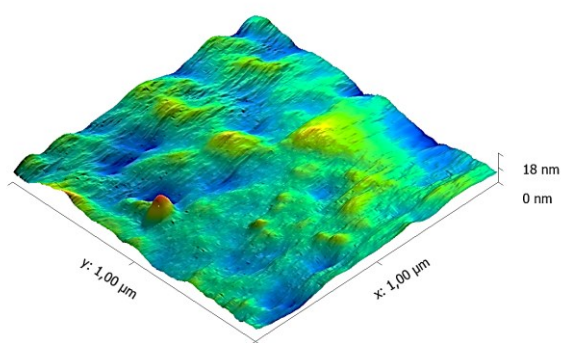
Měřením byla zjištěna výsledná střední drsnost povrchu čištěného IPA $R_a = 0,52 \text{ nm}$. Střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 35 \text{ nm}$ a střední zvlňenost povrchu $W_a = 22,39 \text{ nm}$ (viz. Obrázek 6.4).

6.1.2 Chemická předúprava povrchu hydroxidem sodným (NaOH)

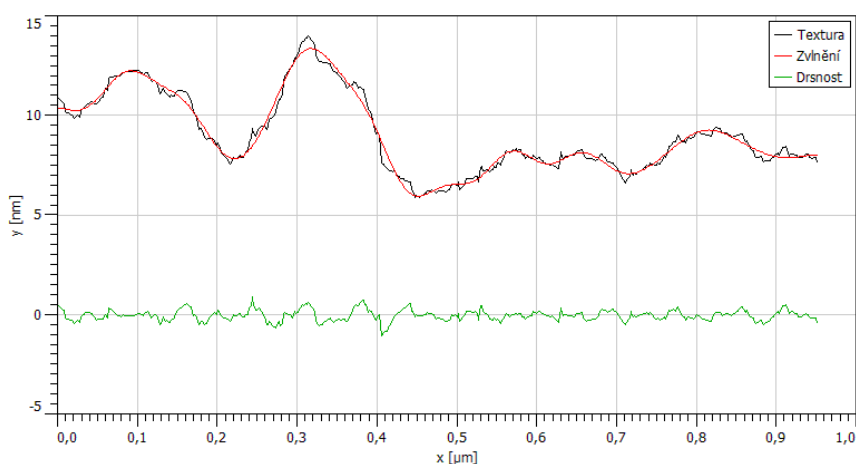
Předúprava povrchu chemickým leptáním probíhala v laboratořích PROTOCAD za běžných atmosférických podmínek. Byl použit 20% vodný roztok hydroxidu sodného (NaOH) vyhřátý na teplotu 70°C po dobu 30 minut, podle technologického postupu uvedeného v Tabulce 1.2. Poté byl proveden dvoustupňový oplach a ofouknutí proudem vzduchu.

Předúprava povrchu HOST (NaOH)

Obrázek 6.5 zobrazuje výsledný povrch předúpravy HOST chemickým leptáním NaOH 20%, zobrazen se standartním přiblížením (1 x 1 μm).



Obrázek 6.5: Zobrazení povrchu HOST po aplikaci NaOH (AFM)

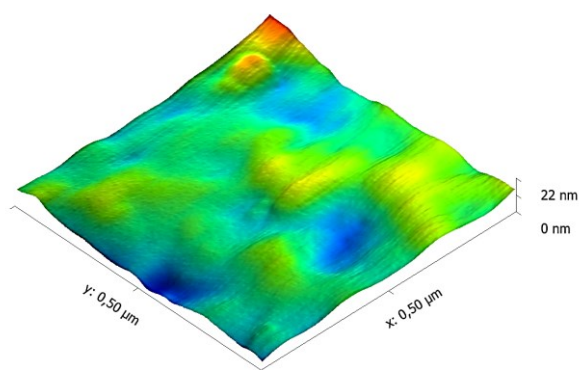


Obrázek 6.6: Výstup měření povrchu HOST upraveného NaOH (AFM)

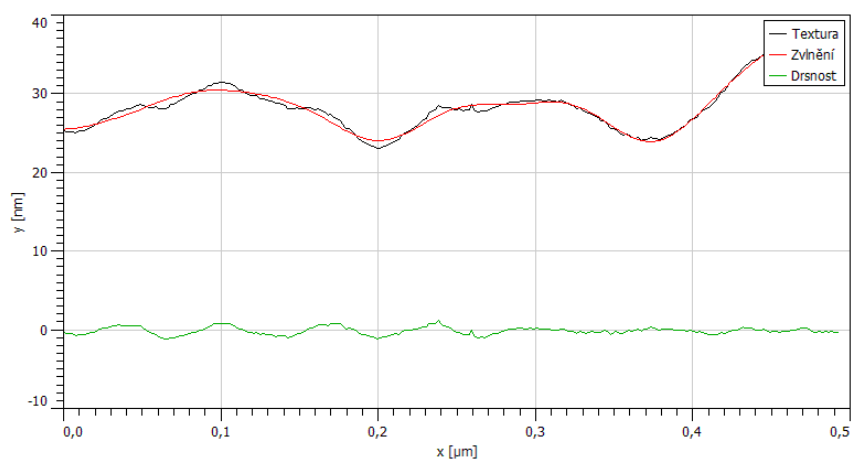
Pomocí měření byly získány tyto výsledné hodnoty o struktuře povrchu: střední drsnost povrchu $R_a = 0,20 \text{ nm}$, střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 27 \text{ nm}$, střední zvlňenost povrchu $W_a = 8,15 \text{ nm}$ (viz. Obrázek 6.6).

Předúprava povrchu LEX (NaOH)

Obrázek 6.7 znázorňuje povrch upravený chemickým leptáním NaOH a je opět využito měřeného výseku z důvodu velké kontaminace povrchu a také přítomnosti vertikálního šrámu, s nestandardním zobrazením 0,5 x 0,5 μm .



Obrázek 6.7: Zobrazení povrchu LEX po aplikaci NaOH (AFM)



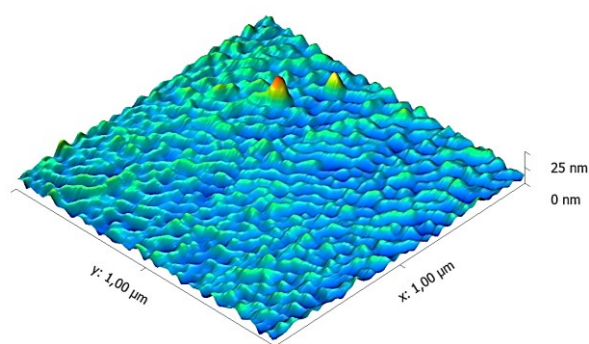
Obrázek 6.8: Výstup měření povrchu LEX upraveného NaOH (AFM)

Měřením byla zjištěna výsledná střední drsnost povrchu čištěného IPA $R_a = 0,38 \text{ nm}$. Střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 36 \text{ nm}$, střední zvlněnost povrchu $W_a = 28,84 \text{ nm}$ (viz. Obrázek 6.8).

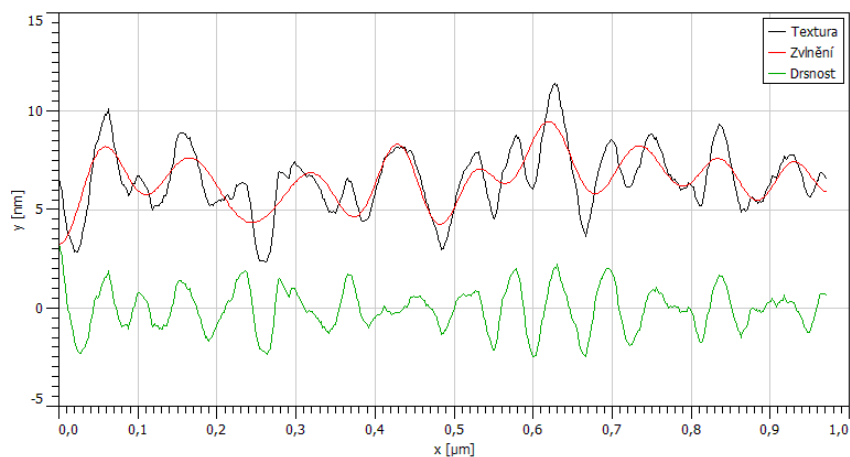
6.1.3 Fyzikální předúprava povrchu plazmatickým leptáním argonem (Ar)

Fyzikální předúprava povrchu plazmatickým leptáním probíhala v laboratořích NANOSENS s využitím zařízení pro plazmatické aplikace Tesla 214 VT. Nastavené hodnoty plazmatického zařízení: výkon = 200 W, čas = 30 minut, tlak = $0,5 \cdot 10^{-3}$ Pa, působící reaktivní plyn argon, průtok = 0,5 ml/min.

Předúprava povrchu HOST (plazma)



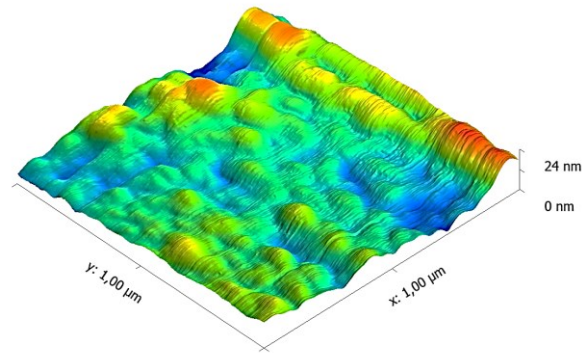
Obrázek 6.9: Zobrazení povrchu HOST po aplikaci plazmy (AFM)



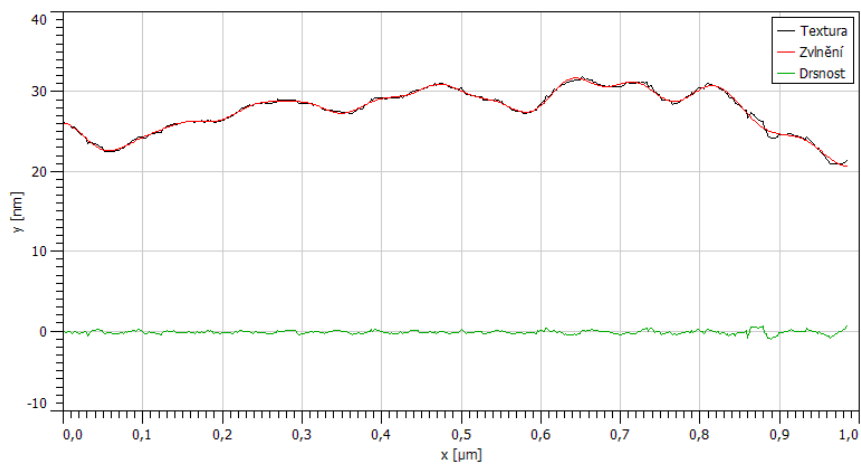
Obrázek 6.10: Výstup měření povrchu HOST upraveného plazmou (AFM)

Měřením byly získány tyto výsledné hodnoty struktury povrchu: střední drsnost povrchu $R_a = 0,88$ nm, střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 52$ nm, střední zvlněnost povrchu $W_a = 6,57$ nm (viz. Obrázek 6.10).

Předúprava povrchu LEX (plazma)



Obrázek 6.11: Zobrazení povrchu LEX po aplikaci plazmy (AFM)



Obrázek 6.12: Výstup měření povrchu LEX upraveného plazmou (AFM)

Pomocí měření byly získány tyto výsledné hodnoty o struktuře povrchu: střední drsnost povrchu $R_a = 0,22$ nm, střední vlnová délka profilu $\lambda_a = 22$ nm, střední zvlněnost povrchu $W_a = 27,83$ nm (viz. Obrázek 6.12).

6.1.4 Shrnutí výsledků jednotlivých předúprav povrchu (AFM)

Mikroskopie atomárních sil nám poskytla velmi jasný přehled o struktuře původního povrchu substrátů a jeho následných změnách po aplikaci předúprav. Kromě grafického zobrazení jsme získali i některé měřitelné veličiny, podle kterých můžeme posuzovat vhodnost povrchu pro následné operace.

Střední drsnost povrchu (R_a) je pro nás nejdůležitějším parametrem vzhledem k tomu, že budeme na povrch nanášet zvodivující povlak, který musí dokonale přilnout. Určuje velikost velmi malých hrubostí na povrchu materiálu. Tudíž čím větší bude drsnost povrchu, tím větší adheze docílíme. Dalším parametrem je střední zvlňenost povrchu (W_a), která je průměrnou hodnotou rovinnosti (nerovinnosti) povrchu. Poslední zmiňovanou hodnotou je střední vlnová délka (λ_a) definující střední vzdálenost mezi jednotlivými nerovnostmi.

V Tabulce 6.1 jsou uvedeny průměrné výsledky měřených povrchů získané opakovaným měřením každého z nich. Tímto jsme získaly relevantnější vyhodnocení změřených dat pomocí AFM.

Jako první vyhodnotíme základní materiály po očištění zejména od organických, částečně od anorganických nečistot a prachových částic. Po aplikaci předúpravy porovnáme povrch vzhledem k povrchu výchozímu. Nakonec uděláme kompletní zhodnocení materiálu a vhodnosti podstoupených předúprav pro následné technologické operace.

Tabulka 6.1: Získání průměrných výsledků změřených veličin AFM

Získání průměrných výsledků změřených veličin z AFM							
		Předúprava					
		IPA		NaOH		Plazma	
Měření č.	Veličina	HOST	LEX	HOST	LEX	HOST	LEX
1	R_a [nm]	0,15	0,56	0,22	0,30	1,03	0,16
	W_a [nm]	2,80	13,80	8,30	32,75	6,81	30,02
	λ_a [nm]	11	36	32	39	49	19
2	R_a [nm]	0,14	0,60	0,18	0,27	0,88	0,18
	W_a [nm]	3,11	8,72	6,42	22,99	5,60	30,31
	λ_a [nm]	15	37	27	39	47	30
3	R_a [nm]	0,14	0,38	0,17	0,29	0,52	0,26
	W_a [nm]	2,69	16,47	6,42	15,41	5,41	30,27
	λ_a [nm]	12	25	29	39	51	61
4	R_a [nm]	0,22	0,45	0,15	0,21	1,13	0,18
	W_a [nm]	2,90	10,64	6,57	24,58	6,87	31,30
	λ_a [nm]	9	48	26	41	49	37
5	R_a [nm]	0,16	0,47	0,21	0,16	1,10	0,16
	W_a [nm]	3,35	10,52	7,82	21,68	6,11	27,69
	λ_a [nm]	12	38	32	36	60	22
Průměr R_a [nm]		0,16	0,50	0,19	0,25	0,93	0,19
Průměr W_a [nm]		2,97	12,03	7,11	23,48	6,16	29,92
Průměr λ_a [nm]		11,80	36,80	29,20	38,80	51,20	33,80

Zhodnocení povrchů po čištění IPA

Zobrazení povrchu po čištění povrchu IPA je výchozím zobrazením. Povrch byl tímto zabaven různých druhů mastnot a nečistot. Obrázek 6.1 a Obrázek 6.3 ukazuje povrch HOST a LEX. Z těchto obrázků můžeme říct, že povrch HOST je bez jakékoliv předúpravy povrchu, zatímco na povrch LEX byla aplikována nějaká forma předúpravy. Toto vyhodnocení můžeme doložit pomocí naměřených hodnot (Tabulka 6.1):

- Naměřené průměrné hodnoty HOST: $R_a = 0,16$ nm, $W_a = 2,97$ nm, $\lambda_a = 11,80$ nm
- Naměřené průměrné hodnoty LEX: $R_a = 0,50$ nm, $W_a = 12,03$ nm, $\lambda_a = 36,80$ nm

Povrch HOST má daleko menší drsnost, nicméně vykazuje menší nerovnost povrchu ale také menší vzdálenost mezi jednotlivými malými nerovnostmi. To potvrzuje předchozí výrok, že základní dodaný substrát HOST je neupravený a v případě LEX upravený. LEX je po očištění ihned vhodný pro aplikaci zvodivění povrchu, ale HOST je nutno předúpravit.

Zhodnocení povrchů po úpravě povrchu NaOH

Po aplikaci chemické metody leptání základního polymerního materiálu hydroxidem sodným je výsledný povrch zobrazen na Obrázku 6.5 a Obrázku 6.7. HOST se po úpravě jeví více drsnější, pokud bereme v potaz poloviční rozměr Obrázek 6.1., a je na něm vidět větší počet větších povrchových nerovností. To odpovídá i mírnému nárůstu drsnosti, větší zvlňnosti a vzdálenosti povrchových „špiček“.

LEX upravený NaOH vykazuje známky úplné změny struktury povrchu. Jeho povrch má menší drsnost, zvlňnost se zvětšila o půlku, ale vzdálenost mezi jednotlivými nerovnostmi zůstala téměř stejná (Tabulka 6.1):

- Naměřené průměrné hodnoty HOST: $R_a = 0,19$ nm, $W_a = 7,11$ nm, $\lambda_a = 29,20$ nm
- Naměřené průměrné hodnoty LEX: $R_a = 0,25$ nm, $W_a = 23,48$ nm, $\lambda_a = 38,80$ nm

Zhodnocení povrchů po úpravě povrchu plazmou

Na Obrázku 6.9 a Obrázku 6.11 vidíme předupravený povrch HOST a LEX plazmatickým leptáním argonem. Od plazmy jsme očekávali největší projevení zejména u HOST, což se potvrdilo. Povrch HOST vykazuje typické účinky plazmatického leptání. Povrch je rovnoměrně drsnější, vzhledem k původnímu téměř pětinasobně, oproti NaOH se zmenšila zvlňnost a vzdálenost jednotlivých nerovností povrchu se navýšila až na pětinasobek původní hodnoty.

V případě LEX vidíme, že povrch vykazuje většího zvlňení, zmenšila se drsnost a vzdálenost mezi „špičkami“ (Tabulka 6.1):

- Naměřené průměrné hodnoty HOST: $R_a = 0,93$ nm, $W_a = 6,16$ nm, $\lambda_a = 51,20$ nm
- Naměřené průměrné hodnoty LEX: $R_a = 0,19$ nm, $W_a = 29,92$ nm, $\lambda_a = 33,80$ nm

Shrnutí vhodnosti předúprav pro další operace podle výsledků měření z AFM

Pro následné technologické procesy zvodivění substrátu a galvanické zesílení lze na základě výsledků získaných metodou AFM prohlásit, které techniky předúpravy jsou vhodné:

- HOST – jednoznačně plazma, kde je vidět nárůst drsnosti povrchu na pětinasobek původní hodnoty a možné zlepšení vlastností by mohl mít po aplikaci koncentrovanějšího roztoku NaOH, nebo využít jiné leptadlo, např. manganistan draselný s kyselinou sírovou uvedené v technologickém postupu v Tabulce 1.1).
- LEX – jelikož se projevilo, že již základní neupravený materiál vykazuje známky dobré adhezeschopnosti, můžeme předběžně prohlásit materiál za vhodný pro následné aplikace bez dalších úprav. Jedinou operací před zvodivěním povrchu by mohlo být ultrazvukové čištění v deionizované vodě s neionogenním detergentem, které by odstranilo případně vniklé nečistoty při manipulaci s materiálem.

Podle výsledků jednoho měření ale nemůžeme jednoznačně stanovit vhodnou metodu předúpravy, alespoň co se týče LEX. U HOST lze prohlásit, že nejlepší účinky na vlastnosti povrchu měla plazma. Z grafických zobrazení pomocí AFM je toto naprosto patrné. V tomto případě plazmatické leptání úplně změnilo strukturu povrchu materiálu. U LEX budeme muset vhodnost předúprav dokázat i jinými dostupnými metodami, díky kterým budeme moci komplexněji vyhodnotit získané výsledky a vzájemně je porovnat.

6.2 Kontrola předupraveného povrchu měřením kontaktního úhlu

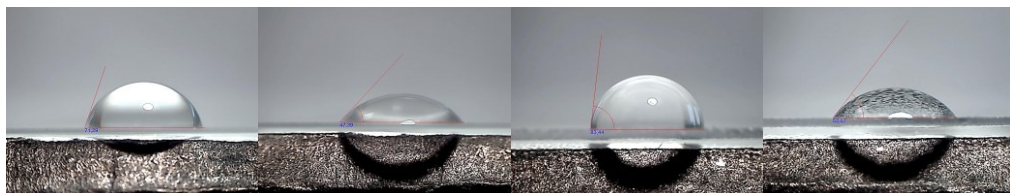
Metoda měření povrchového napětí mezi kapkou kapaliny a substrátem kontaktním úhlem je jedna z kvantitativních metod kontroly kvality aplikovaných předúprav povrchů. V kapitole 3.2 jsou popsány teoretické principy této metody, nabízející, i když v omezené míře, možnost získání určitého přehledu o změnách vlastností předupraveného povrchu jak grafickým zobrazením, tak i využitím naměřených veličin jako tomu bylo u předchozí metody AFM.

6.2.1 Měření kontaktního úhlu

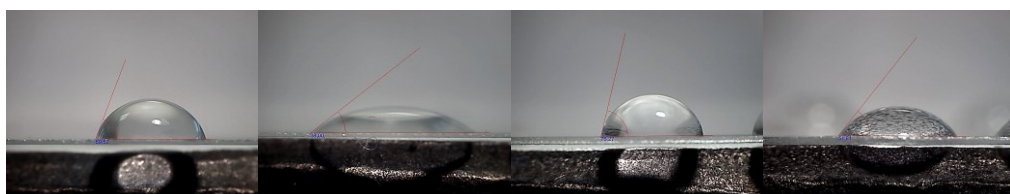
Měření probíhalo za běžných atmosférických podmínek v laboratoři PROTOCAD. Pro snímání kontaktního úhlu je použita CCD kamera propojená s PC. Získané výsledky úhlů vyhodnocujeme pomocí programu MicroCapture, který umožňuje v poskytnutém grafickém zobrazení měření úhlů mezi substrátem a tečnou kapky kapaliny.

Na již mnohokrát zmiňované úpravy povrchu dvou substrátů je postupně nanášeno definované množství kapky kapaliny, v tomto případě mikropipetou v množství 10 μl , s definovanými polárními a disperzními složkami povrchových energií. Konkrétně bylo užito deionizované vody a ethylen glykolu.

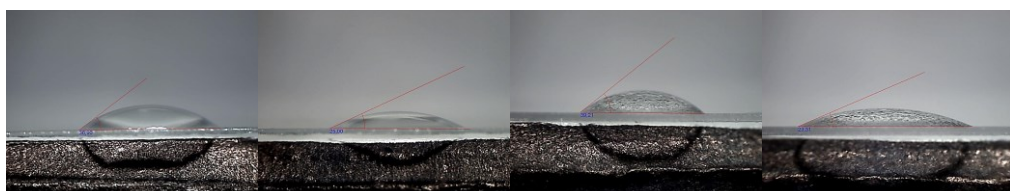
Kapky byly nanášeny ve větším počtu z důvodů minimalizace chyb měření. Každý smáčecí úhel mezi substrátem a kapkou byl změřen a zapsán do Tabulky 6.2. Na Obrázku 6.13, 6.14 a 6.15 můžeme vidět průběh jednotlivých měření.



Obrázek 6.13: Měření kontaktního úhlu, čištění IPA (zleva: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG)



Obrázek 6.14: Měření kontaktního úhlu, předúprava NaOH (zleva: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG)



Obrázek 6.15: Měření kontaktního úhlu, předúprava plazmou (zleva: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG)

Tabulka 6.2: Získání průměrných výsledků měření kontaktního úhlu smáčení

Získání průměrných výsledků měření kontaktního úhlu smáčení									
Úprava	Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	Průměr
IPA	HOST DI [°]	71,29	60,10	66,24	70,31	69,64	71,86	69,01	68,24
	HOST EG [°]	47,39	43,24	45,97	45,39	44,20	46,66	47,87	45,48
	LEX DI [°]	76,05	80,27	82,18	79,58	80,12	83,44	81,66	80,27
	LEX EG [°]	50,34	50,97	52,40	52,07	56,16	51,11	51,32	52,18
Plazma	HOST DI [°]	41,17	36,90	34,38	28,93	33,59	30,48	33,84	34,24
	HOST EG [°]	18,95	16,70	18,50	17,19	25,00	25,88	27,17	20,37
	LEX DI [°]	34,72	37,56	39,21	41,70	37,73	41,66	36,96	38,76
	LEX EG [°]	23,02	20,37	22,13	22,27	26,88	29,15	23,31	23,97
NaOH	HOST DI [°]	65,19	68,17	69,52	69,96	71,67	71,72	68,52	69,25
	HOST EG [°]	49,84	40,65	39,82	37,35	38,00	33,30	39,18	39,73
	LEX DI [°]	74,05	76,27	77,60	75,47	77,45	76,39	72,99	75,75
	LEX EG [°]	51,06	53,67	55,74	51,09	51,81	52,22	51,61	52,46

6.2.2 Zjištění povrchových energií pomocí grafického znázornění

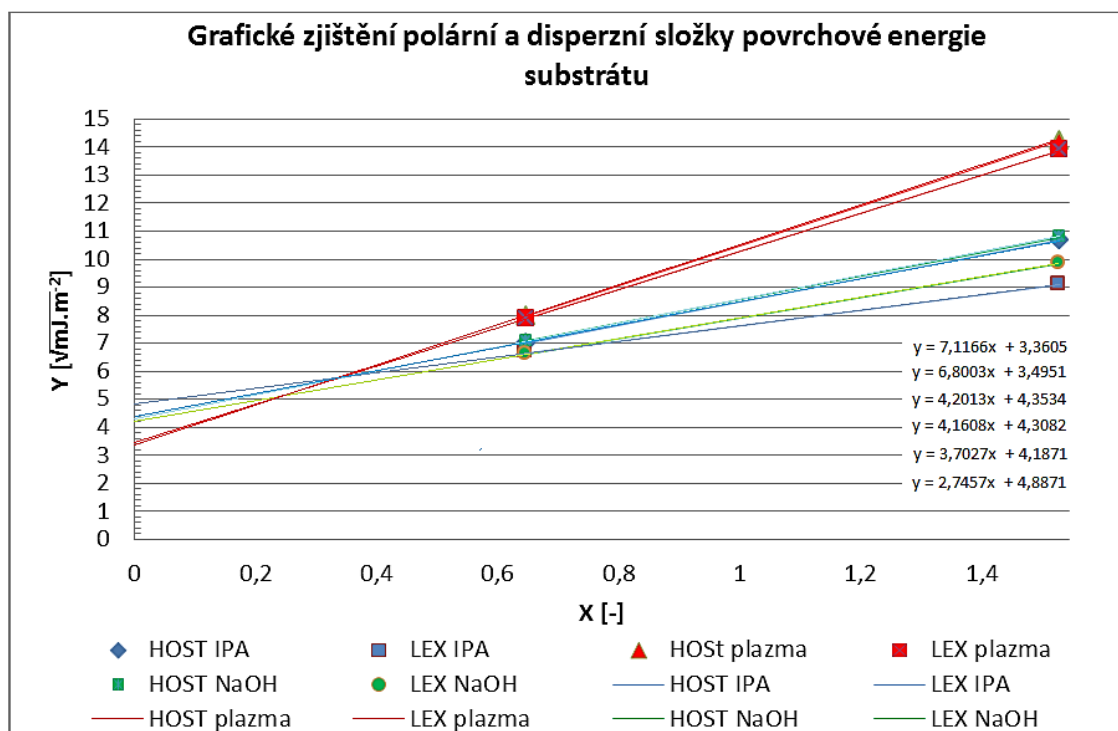
Jednou z možných metod výpočtu celkové povrchové energie substrátu je proložení bodů, získaných měřeními a výpočtem známých polárních a disperzních složek definované kapaliny, přímkou.

- Deionizovaná voda - $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p = 21,8 + 51 = 72,8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
- Ethylen glykol - $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p = 33,8 + 14,2 = 48 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$

V tuto chvíli se nám nabízejí dva způsoby provedení výpočtu. Tím jednodušším je využitím funkcí MS Excelu, který poskytuje přímé vyhodnocení rovnice přímky. Druhým způsobem, složitějším, je stanovení polární a disperzní složky graficky podle Obrázek 3.8, kde se uvádí jako výsledek disperzní složky umocněný na druhou ($q^2 = \gamma_s^d$), což odpovídá protnutí osy y přímkou. Výsledek polární složky povrchové energie je poté stanoven jako rozdíl hodnot na ose y a x ($k = dy/dx$) umocněný na druhou ($k^2 = \gamma_s^p$).

Dá se předpokládat, že první uvedený způsob bude daleko přesnější než druhý, jelikož první způsob je závislý čistě na výpočtu, zatímco druhý je zatížen ještě graficko – početní chybou.

Obrázek 6.16 znázorňuje grafické zjištění disperzní a polární složky povrchové energie substrátu pomocí obou uvedených metod. Disperzní složka v případě graficko – početní metody je zatížena chybou vyhodnocení styku přímky a osou y. Tudíž je disperzní i polární složka je spočítána v MS Excel, rozdílem vypočítaných hodnot x_1, x_2, y_1, y_2 .



Obrázek 6.16: Grafické zjištění polární a disperzní složky povrchové energie substrátu

Zpracované hodnoty pomocí grafického zobrazení odpovídají hodnotám uvedených v Tabulce 6.4.

6.2.3 Výpočet povrchových energií substrátů podle „OWRK“

Příklad výpočtu pro HOST čištění IPA podle směrnice přímky $y = k \cdot x + q$:

- Výpočet $\cos \theta$ pro deionizovanou vodu a ethylen glykol:

$$\cos \theta (DI) = \cos 68,35^\circ = 0,37$$

$$\cos \theta (EG) = \cos 45,82^\circ = 0,70$$

- Výpočet γ (DI) a γ (EG) podle definice rovnice přímky (13):

$$\gamma (DI) = \frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos \theta (DI))}{2 \cdot \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{72,8 \cdot (1 + 0,37)}{2 \cdot \sqrt{21,8}} = \frac{99,74}{9,34} = 10,67 \sqrt{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}}$$

$$\gamma (EG) = \frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos \theta (EG))}{2 \cdot \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{48 \cdot (1 + 0,70)}{2 \cdot \sqrt{33,8}} = \frac{81,60}{11,63} = 7,01 \sqrt{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}}$$

- Výpočet $x(DI)$ a $x(EG)$ získáme podílem odmocnin polární s disperzní složkou kapaliny podle (13):

$$x(DI) = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{51}{21,8}} = 1,53$$

$$x(EG) = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{14,2}{33,8}} = 0,65$$

- Výpočet $k(DI)$ a $k(EG)$, která má význam polární složky energie substrátu získáme jako podíl rozdílu složek y a x :

$$k(DI) = dy/dx = \frac{y(DI) - y(EG)}{x(DI) - x(EG)} = \frac{10,67 - 7,01}{1,53 - 0,65} = 4,16 \sqrt{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}}$$

- Výpočet $q(DI)$ a $q(EG)$, která má význam disperzní složky energie substrátu získáme dosazením do směrnice přímky:

$$q(DI) = y(DI) - k(DI) \cdot x(DI) = 10,67 - 4,16 \cdot 1,53 = 4,31 \sqrt{\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}}$$

- Celkovou povrchovou energii substrátu získáme jak součet mocnin disperzní a polární složky ($q^2 = \gamma_s^d$ a $k^2 = \gamma_s^p$):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p = q^2 + k^2 = 4,31^2 + 4,16^2 = 35,84 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

Výsledek odpovídá výsledku celkové povrchové energie substrátu pro HOST čištěný IPA. V Tabulce 6.3 jsou počítány jednotlivé dílčí mezioperace jako je \cos úhlu měřeného a výpočet y složky. Jelikož je složka x konstantou, není v tabulce uvedena.

Tabulka 6.3: Pomocná tabulka s výpočty \cos a y složky

Pomocná tabulka s výpočty \cos a y složky							
Úprava	Vzorek	$\theta(DI)$ [°]	$\theta(EG)$ [°]	$\cos \theta(DI)$	$\cos \theta(EG)$	$y_2(DI)$	$y_1(EG)$
IPA	HOST	68,35	45,82	0,37	0,70	10,67	7,01
	LEX	80,47	52,05	0,17	0,61	9,08	6,67
Plazma	HOST	34,18	21,34	0,83	0,93	14,24	7,97
	LEX	38,51	23,88	0,78	0,91	13,89	7,90
Striper	HOST	67,50	44,42	0,38	0,71	10,78	7,08
	LEX	74,72	53,44	0,26	0,60	9,85	6,59
NaOH	HOST	69,25	39,73	0,35	0,77	10,56	7,30
	LEX	75,75	52,46	0,25	0,61	9,71	6,64

Tabulka 6.4: Výpočet polární, disperzní složky a celkové povrchové energie substrátů

Výpočet polární, disperzní složky a povrchové energie substrátů								
Úprava	Vzorek	θ_{DI} [°]	θ_{EG} [°]	Polární $k = dy/dx$ [$\sqrt{\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}}$]	Disperzní $q = y_1 - k \cdot x_1$ [$\sqrt{\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}}$]	$k^2 = \gamma_s^p$ [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	$q^2 = \gamma_s^d$ [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	Celková energie $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]
IPA	HOST	68,35	45,82	4,16	4,31	17,31	18,58	35,84
	LEX	80,47	52,05	2,71	4,94	7,33	24,37	31,71
Plazma	HOST	34,18	21,34	7,04	3,46	49,63	11,98	61,61
	LEX	38,51	23,88	6,73	3,59	45,30	12,91	58,20
Striper	HOST	67,50	44,42	4,16	4,42	17,28	19,53	36,81
	LEX	74,72	53,44	3,66	4,25	13,42	18,03	31,44
NaOH	HOST	69,25	39,73	3,65	4,96	13,36	24,64	38,00
	LEX	75,75	52,46	3,45	4,44	11,89	19,68	31,58

6.2.4 Shrnutí výsledků měření předúprav povrchu metodou kontaktního úhlu

Pomocí výsledků z Tabulky 6.4 můžeme vyhodnotit změny povrchových energií po aplikaci různých předúprav.

Vše napovídá tomu, že celkové povrchové energie výrazně vzrostly u obou materiálů v případě předúpravy plazmatickým leptáním. Polární složka vzrostla u HOST o více než $30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. V případě LEX narostla tato hodnota na $45,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ z původních $7,33 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

U ostatních druhů předúprav se změny projeví jen zanedbatelně. To jde ostatně vidět i z pohledu na snímky pořízené CCD kamerou. Výrazné změny jsou pozorovatelné pouze na Obrázku 6.15. Úhly svírané mezi základním substrátem a tečnou kapky se zmenšily o polovinu v obou případech oproti úhlům při předúpravě NaOH a čištěné IPA.

K výsledkům je ještě přidána reakčnost striperu, který je používán na snímání fotorezistu při operacích tvorby desek plošných spojů. Jedná se o 5% roztok hydroxidu sodného (NaOH). Vzhledem k tomu, že ho budeme dále využívat při výrobě vícevrstevných struktur, zajímalo nás, jakým způsobem ovlivňuje základní substráty. Jelikož je tento roztok koncentrovanější než použitý roztok u předúpravy NaOH (20%), což by se mělo projevit výrazněji, než je tomu ve skutečnosti. Celkové povrchové energie jsou téměř totožné, lehce se liší pouze dílčí složky.

Metoda nám poskytla kvantifikované výsledky jednotlivých předúprav. Zjistili jsme, že největší změny související s povrchem substrátu se odehrály po úpravě plazmou. Nicméně s porovnáním s metodou AFM, která nám prozradila daleko více o struktuře povrchu materiálu, je metoda měření kontaktního úhlu zajímavá zejména s pohledu povrchové energie a podílu polárních i disperzních složek. Výsledky jsou jen částečně kompatibilní se závěry získané AFM.

7. Zvodivění povrchu a zkoušky kvality pokovení

V této části řešíme problematiku adheze nanesených vodivých vrstev na základní předupravený substrát. Již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, že důležitým krokem je dokonalé vyhodnocení vhodnosti předúprav pro následující operace. A proto prvním krokem k úspěšnosti technologických procesů využitých pro realizaci vícevrstevných struktur je výběr kvalitní metody úpravy povrchu pro daný materiál. Jelikož pracujeme s dokonale ohebnými substráty, adheze mezi vrstvami musí dosahovat maximálních možných hodnot.

Dobrym nástrojem splňujícím požadavky kvalitativního vyhodnocování adheze se jeví metoda vrypovou zkouškou („scratch test“). Touto metodou je možno definovat při jaké působené síle se vrstva poprvé utrhla i kdy došlo k totální deadhezi vrstvy. Vzhledem k tomu, že byly použity různé druhy předúprav, je možno výsledky kvantifikovat vzájemným srovnáním.

Dalšími možnými technikami pro sledování kvality pokoveného povrchu základního substrátu jsou mikroskopie atomárních sil a skenovací elektronová mikroskopie. Měření pomocí AFM jsme využili již při sledování povrchu po předúpravě, tudíž spolu se vzorky upraveného povrchu jsme změřili i povrch pokovený. Skenovací elektronová mikroskopie bude uvedena jen jako kontrola výsledků z AFM. Obě tyto metody lze označit pouze za kontrolní, z důvodů získání téměř žádného měřitelného údaje o adhezi vrstev.

Díky dostupným zařízením volíme pro zvodivění povrchu polymerních materiálů technologii nanášení velmi jemných částic mědi katodovým naprašováním (magnetron) s následným zesílením vrstvy galvanickou mědí.

7.1 Zkoušky kvality pokovení vrypovou zkouškou „scratch test“

Metoda scratch je založena na pronikání diamantového indentoru, mající vrcholový úhel kolem 120° , do vrstvy naneseného povlaku konstantní nebo zvětšující se silou až k substrátu. Pomocí optické kontroly vyhodnocujeme první náznaky utržení naneseného povlaku od substrátu až po úplné odtržení vrstvy od substrátu.

7.1.1 Příprava vzorků pro měření adheze vrstev

Četným testováním ideální tloušťky nanesené vrstvy zvodivující základní substrát, která by nejevila známky odlupování nebo naopak příliš malému zvodivění, postačujícímu k dalšímu pokovení galvanickou mědí, jsme stanovili ideální vodivou vrstvu základní mědi po naprášení na 50 až 100 nm. Tato tloušťka se ukázala jako vyhovující pro další technologické kroky aplikované před galvanickým pokovením i během něho. Všechny vzorky mají téměř stejnou vrstvu naprášené mědi a to 60 nm.

Po zvodivění předupravených povrchů jsme provedli galvanické zesílení mědi. Stejně jako u testování ideální vrstvy naprášené mědi jsme měli již zkušenost i s galvanickým pokovováním povrchu HOST i LEX. Nezbytnou nutností k získání jednoznačných výsledků vrypové zkoušky je nanesení definované vodivé vrstvy.

Budeme-li porovnávat adhezi základního substrátu s vrstvou mědi na provedených předúpravách, je třeba vzít v úvahu, že každý vzorek musí obsahovat stejné množství galvanické mědi, tedy musí mít stejnou tloušťku vrstvy. V tomto případě závisí pouze na vrstvě galvanické mědi, která se pohybuje v řádu μm , zatímco vrstva naprášené v řádu nm.

Technologie galvanického pokovování v laboratořích PROTOCAD není vybavena automatickým měřením vyloučené vrstvy, je nutné provádět průběžná měření. Tímto můžeme dosáhnout definované tloušťky měděného povlaku. Pro měření tloušťky výsledné vrstvy použijeme metodu vážení vzorků, kdy rozdíl hmotnosti vzorku před nanesením vrstvy je vztažen k přírůstku v gramech na jednotku objemu. Hustota mědi je dle tabulkových hodnot přesně definována na $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$. Této skutečnosti využijeme při počítání nanesené vrstvy mědi. Předpokladem správného výsledku je vzorek s přesně stanovenou plochou.

Výpočtem podle klasických metod galvanického pokovování bylo zjištěno, že nastavení proudové hustoty i doby pokovování, je hodně závislé jak na technologickém provedení pokovovacího zařízení, tak i na kvalitě lázně. Z toho důvodu použijeme pro nanesení definovaného množství mědi metodu testování s přispěním již nabytých zkušeností.

V úvahu je nutné vzít i skutečnost, že vrstva zvodivující základní substráty je příliš malá na to, aby byla vystavena delšímu působení lázně. Chceme docílit co nejlepších výsledků pokovené vrstvy, tudíž nemůžeme výrazně překročit maximální mez proudu, kvůli hrozícímu „přepalování“ vrstvy a ani výrazně prodlužovat dobu pokovování. Tím pádem musíme volit kompromis, který získáme měřením.

Pokovování probíhalo dle technologického postupu uvedeného v kapitole 2.6.1. Počáteční nastavený proud volíme menší, kvůli eliminaci počátečního velkého přírůstku (40 mA). Dále zvyšujeme po 20 mA až na 80 mA. Všechny proudy necháme působit stejně dlouhou dobu.

Vážení vzorků probíhalo na přesných analytických vahách (Pioneer OHAUS) s přesností na 0,1 tisícinu gramu. Tabulka 7.1 ukazuje výsledky testování ideální tloušťky vrstvy mědi, stanovené na 1 μm .

Tabulka 7.1: Naměřené a vypočítané hodnoty pokovování vzorků galvanickou mědí

Naměřené a vypočítané hodnoty nastavení ideální tloušťky vrstvy									
Úprava	Vzorek	m_1	m_2	Δm	Plocha	Objem	Tloušťka	Tloušťka	Čas
		[g]	[g]	[g]	[cm^2]	[cm^3]	[cm]	[μm]	[s]
	Test1	3,66E-02	3,75E-02	9,00E-04	2,00	1,00E-04	5,02E-05	0,50	3x60
	Test2	3,58E-02	3,71E-02	1,30E-03	1,95	1,45E-04	7,44E-05	0,74	3x80
	Test3	3,48E-02	3,67E-02	1,90E-03	2,00	2,12E-04	1,06E-04	1,06	3x100
Plazma	LEX	5,80E-02	5,99E-02	1,90E-03	2,10	2,12E-04	1,01E-04	1,01	3x100
	HOST	3,44E-02	3,61E-02	1,70E-03	1,96	1,90E-04	9,68E-05	0,97	3x100
IPA	LEX	5,54E-02	5,74E-02	2,00E-03	2,00	2,23E-04	1,12E-04	1,12	3x100
	HOST	3,51E-02	3,69E-02	1,80E-03	2,00	2,01E-04	1,00E-04	1,00	3x100
NaOH	LEX	5,83E-02	6,03E-02	2,00E-03	2,10	2,23E-04	1,06E-04	1,06	3x100
	HOST	3,47E-02	3,65E-02	1,80E-03	1,90	2,01E-04	1,06E-04	1,06	3x100

- Jednoduchým výpočtem pomocí definice hustoty mědi $\rho = 8,96 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ získáme tloušťku povlaku, pomocí definované plochy a objemu. Výpočet je proveden pro vzorek LEX upravený plazmou s rozměry ($a = 2,1 \text{ cm}$, $b = 1 \text{ cm}$):

$$S = a \cdot b = 2,1 \cdot 1,0 = 2,1 \text{ cm}^2$$

- Objem a tloušťku nanesené vrstvy získáme přírůstkem hmotnosti vyloučené mědi:

$$\Delta m = m_2 - m_1 = 0,0599 - 0,0580 = 0,0019 \text{ g}$$

$$8,96 \text{ g} = 1 \text{ cm}^3$$

$$\frac{8,96}{0,0019} = \frac{1}{x} \rightarrow x = \frac{0,0019}{8,96} = 0,000212 \text{ cm}^3$$

$$V = S \cdot h \rightarrow h = \frac{V}{S} = \frac{0,000212}{2,1} = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 1,01 \mu\text{m}$$

Po nanesení vrstvy mědi tloušťky 1 μm , jsme vzorky nalepili vteřinovým lepidlem na substrát FR – 4, kvůli upevnění vzorku do patice zařízení. Tento substrát nám poskytuje zároveň i mechanickou pevnost proti síle působené indentorem.

Tabulka 7.2: Definování parametrů předúprav a pokovování

Parametry předúprav a pokovování				
Úprava	Podmínky			
	Čas	Teplota	Tlak	Ostatní
IPA	1 min	Pokožová	Atmosférický	-
NaOH	30 min	70°C	Atmosférický	200 g/l
Plazma	30 min	-	0,5.10 ⁻³ Pa	P = 200 W, Ar 0,5
Naprašování	Individuální	30°C	0,45 Pa	U = 1 kV, Ar = 100%
Galv. pokovování	100/100/100 s	Pokožová	Atmosférický	I = 40/60/80 mA

7.1.2 Průběh měření a získané výsledky

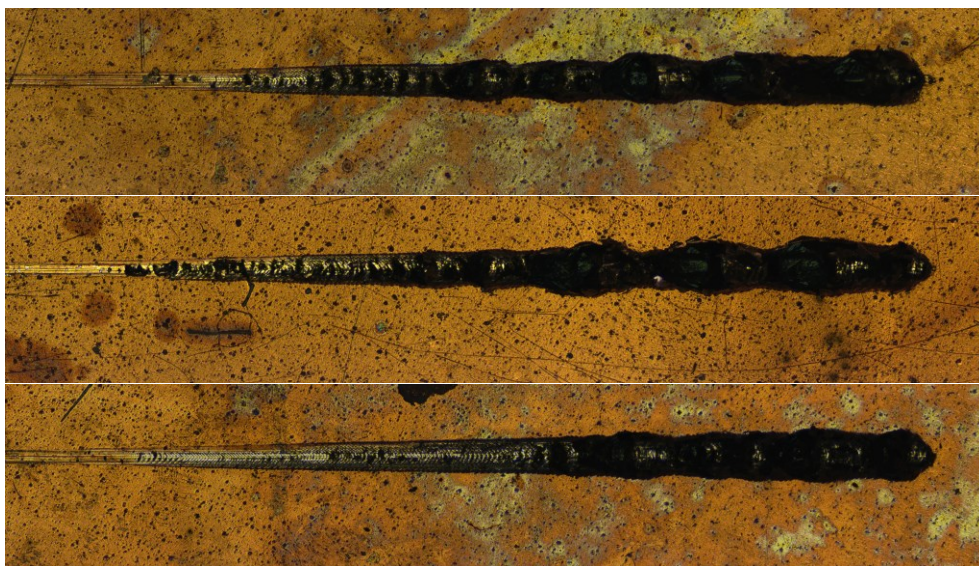
Měření adheze vrstev probíhalo na zařízení CSM REVETEST [32], zobrazení průběhu vrypu pomocí čoček se zvětšením 5x a 20x, použitý indentor H270 při běžných atmosférických podmínkách. Tento přístroj je poměrně nový, metoda je známá již delší dobu, nicméně dříve nebyla dostupná technologie pro automatické nastavování průběhu vrypu s následným vyhodnocováním pomocí odpovídajících programů.

Počáteční nastavená síla je omezena technologickým provedením zařízení. V našem případě je minimální nastavitelnou silou 1 N. Konečnou sílu jsme museli vyzkoušet na připravených vzorcích, aby výsledky byly korektní. Při špatném nastavení krokování síly indentoru by mohlo dojít k tomu, že by se nanesená vrstva utrhla příliš brzy, nebo naopak příliš pozdě. Na testovacích vzorcích bylo zjištěno ideální nastavení měřicí metody. Standartní délka vrypu, dle technického listu, je 2 mm. Ideální délka vrypu zjištěná zkouškami na testovacích vzorcích se ukázala být délka 5 mm s postupným nárůstem působené síly do 10 N.

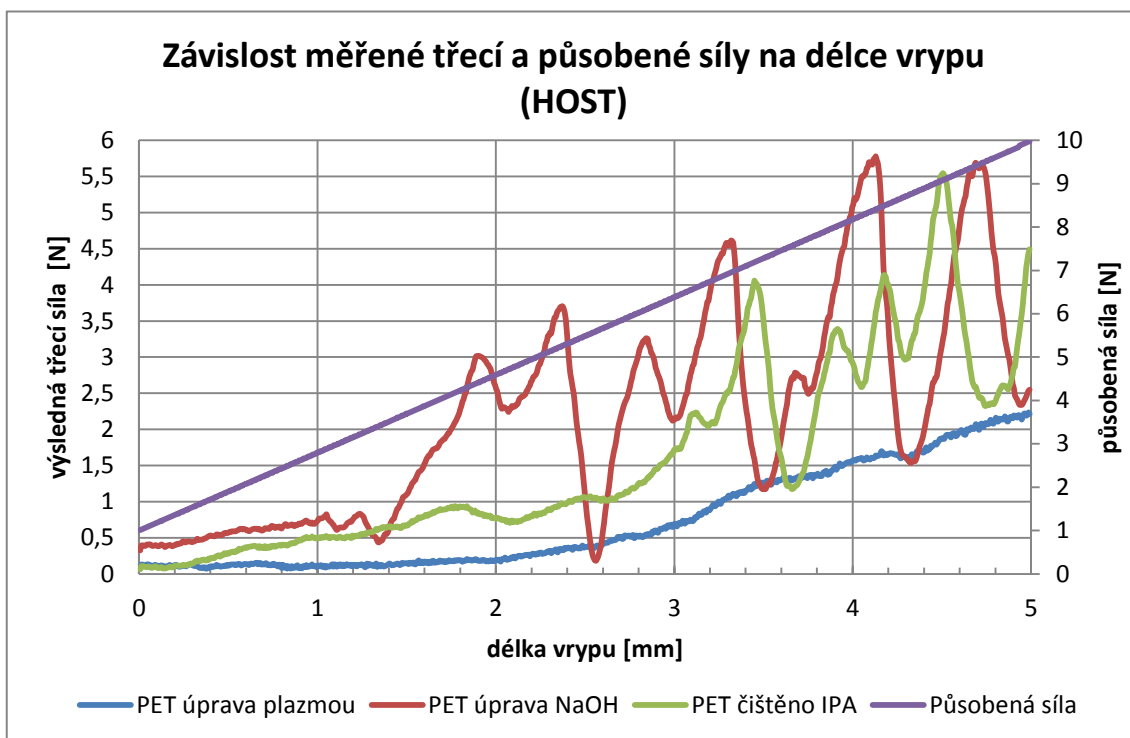
Součástí technologického vybavení zařízení vrypové zkoušky je tzv. pokročilý mód měření, ve kterém si indentor nejprve zjistí rovinnost daného úseku vrypové zkoušky, výsledky měření si uloží, a po provedení vrypu data využije ke zpracování výsledků měření. Tento nástroj slouží pro stanovení počátečních podmínek. Pro každý vzorek byly provedeny celkem dvě měření v různých místech kvůli přesnějšímu vyhodnocení výsledků.

Vrypová zkouška pro HOST

Obrázek 7.1 ukazuje celkový pohled vrypových zkoušek pro všechny typy předúprav provedené na HOST. Vrchní obrázek představuje pokovený substrát 1 μ m galvanické mědi, který byl pouze čištěn IPA. Pod ním se nacházející obrázky pak předúpravu povrchu chemickým leptáním (NaOH) a plazmatickým leptáním argonem. Tento obrázek se vztahuje k Obrázku 7.2, na kterém jsou zobrazeny výsledné třecí síly působící během vrypu na každý vzorek.



Obrázek 7.1: Zobrazení průběhu vrypu HOST, vztaženo k Obrázku 7.2 (od vrchního: IPA, NaOH, plazma)

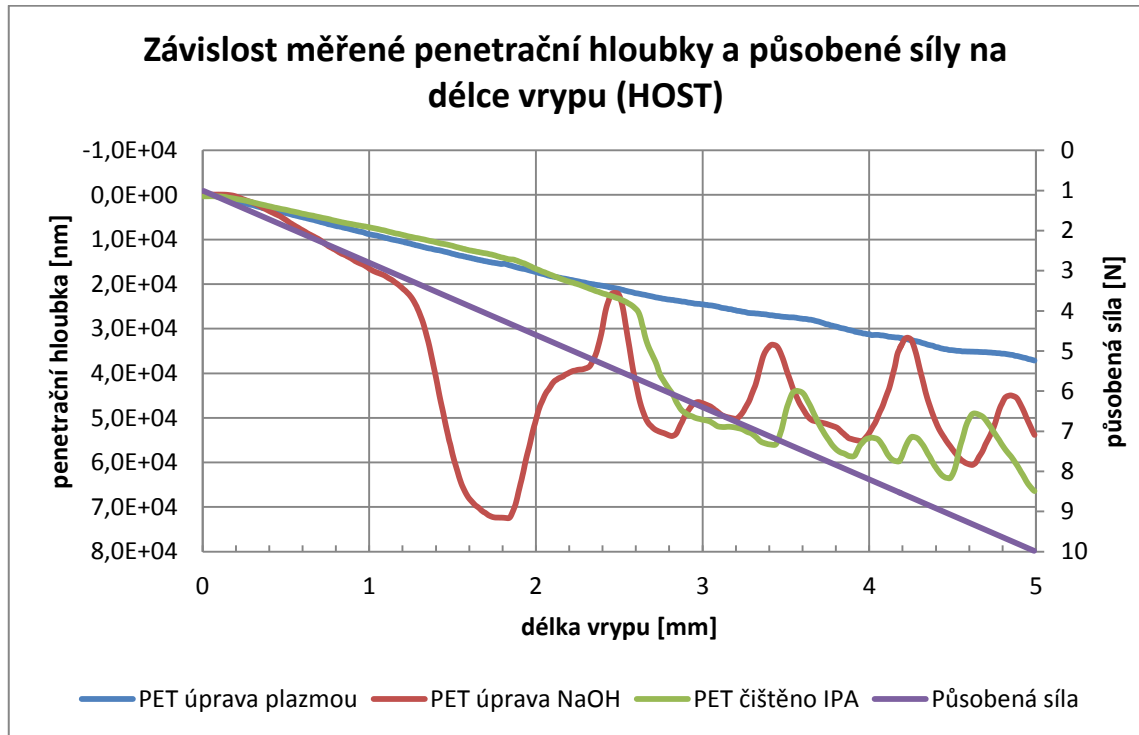


Obrázek 7.2: Závislost měřené třecí a působené síly na délce vrypu (HOST)

Na výše uvedeném grafu vidíme zřejmé následky působení indentoru. Závislost, která reprezentuje chemické leptání je výrazně nestabilní, stejně tak od určité oblasti i závislost pro čištění IPA. Tyto výkyvy v měřené třecí síle jsou způsobené trháním vodivé vrstvy od základního substrátu. V okamžiku utržení vrstvy rapidně poklesne třecí síla, která opět vzroste v po najetí indentoru na původní vrstvu. Jediná závislost, která nevykazuje tyto vlastnosti je závislost pro předúpravu plazmou.

Efekt utržení vrstvy můžeme pozorovat na níže přiloženém grafu. Jak už bylo zmíněno, po utržení vrstvy indentor narazí na substrát. Tady chvíli klouže po substrátu a poté narazí na vrstvu mědi, konkrétně se tak děje v případě NaOH přibližně na délce vrypu 1,2 mm a síle přibližně 3,5 N (Obrázek 7.3).

U závislosti úpravy plazmou nedošlo k žádnému takovému jevu a závislost IPA vykazuje tyto známky až na délce 2,6 mm při síle kolem 4 N.



Obrázek 7.3: Závislost měřené penetrační hloubky a působené síly na délce vrypu (HOST)

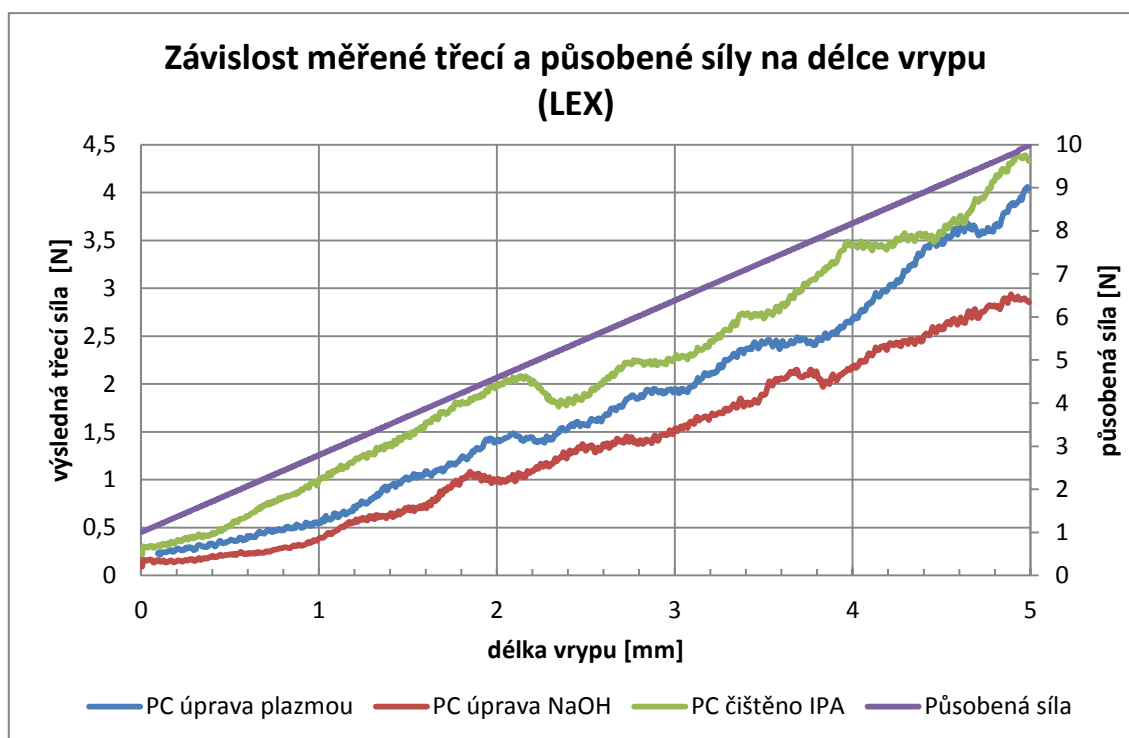
Různá penetrační hloubka závislostí může být způsobená komplexní pevností vrstvy v závislosti na kvalitě předúpravy. To znamená, že pokud má vrstva k substrátu dostatečnou přilnavost, tak vzhledem k délce prováděného vrypu má vrstva větší pevnost a dosahuje menších hodnot hloubky vniku.

Vrypová zkouška pro LEX

V případě LEX je postupováno stejnými technikami, a již po zhlédnutí přiložených obrázků vrypových zkoušek je jasné, že výsledky budou naprosto odlišné. Povrch pokoveného substrátu nevykazuje žádné okrajové deformace, jako tomu bylo u HOST. Můžeme prohlásit, že vrypová zkouška proběhla daleko klidněji, bez nějakých výrazných výkyvů hodnot. Ostatně to napovídají i výsledky měření třecí síly (Obrázek 7.5).



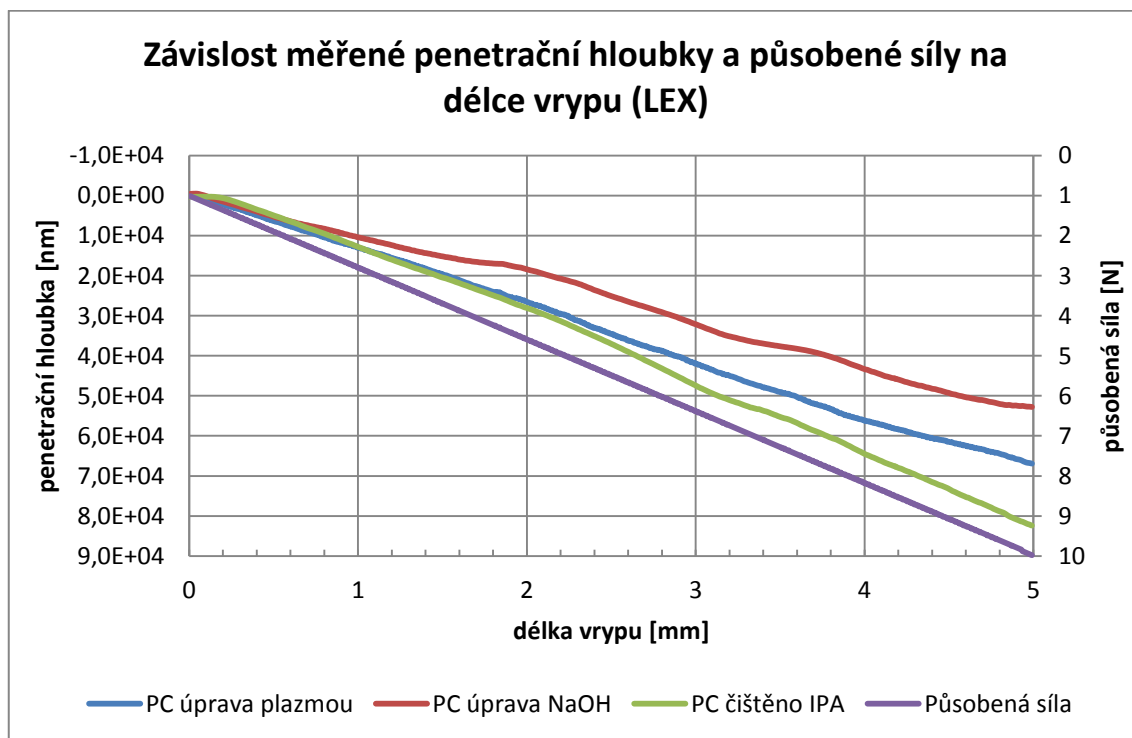
Obrázek 7.4: Zobrazení průběhu vrypu LEX, vztaheno k Obrázku 7.5 (od vrchního: IPA, NaOH, plazma)



Obrázek 7.5: Závislost měřené třecí a působené síly na délce vrypu (LEX)

Obrázek 7.6 ukazuje, že závislosti jednotlivých předúprav probíhaly téměř se stejnými podmínkami. Liší se v případě povrchu čištěného IPA, který při zatížení 4 N na délce 2,2 mm, vykazuje příznaky kritického utržení vrstvy, kdy nárazově poklesla třecí síla.

Naopak neočekávaných hodnot zde dosahuje předúprava NaOH, disponující nejnižší třecí silou v průběhu měření.



Obrázek 7.6: Závislost měřené penetrační hloubky a působené síly na délce vrypu (LEX)

Závislost penetrační hloubky v případě LEX nezobrazuje žádné velké kritické body jako tomu bylo u HOST. Téměř totožné hodnoty vniku mají závislosti IPA a plazma předúpravy, až při délce 2 mm a síly 3,75 N se začínají rozcházet. V tomto místě ale začíná strměji klesat i penetrační hloubka NaOH. Originální výsledky z měřicího softwaru jsou k vidění v Příloze 2.

7.1.3 Shrnutí výsledků měření vrypovou zkouškou

Pokud se jedná o HOST, tak výsledky měření metodou vrypu potvrdily získané výsledky z předchozích částí. Nejvhodnější přeúpravou pro PET je plazmatické leptání. Vrstva nanosené mědi vykazovala velkou vzájemnou adhezi k substrátu, úplné kritické utržení vrstvy nastalo jen velmi zřídka. Vrstva byla velice pevná díky této předúpravě.

Co se dalo naopak očekávat, byla špatná adheze u čištění povrchu IPA. S tím jsme do jisté míry počítali předem. Skoro až zarážející, ale byly výsledky měření po aplikaci chemického leptání NaOH, které dopadlo v porovnání s pouhým čištěním

povrchu od mastnot a hrubších nečistot daleko hůř. Nanesená vodivá vrstva mědi se trhala už při nízkých hodnotách zatížení indentoru. První známky utržení vrstvy byly již při zatížení 1,8 N a úplné selhání přilnavosti vrstvy při 2,34 N (Tabulka 7.3). Když tyto hodnoty porovnáme například s plazmou, u které nastává první chyba vrstvy až při 4,05 N a úplná selhání vrstvy při 6,23 N, můžeme říci, že tato předúprava není absolutně vhodná pro předúpravu PET.

V případě LEX již nemůžeme počítat s úplně jednoznačným vyhodnocením, která předúprava je špatná, a která naopak nikoliv. Na druhou stranu, můžeme prohlásit, že ani jediná zvolená předúprava povrchu LEX není kritická. Nejhorších hodnot chyb při dané síle vykazoval povrch čištěný IPA, s čímž bylo částečně počítáno. Nejlepších výsledků podle tabulky výskytu chyb, v závislosti na působené síle, dosáhla předúprava plazmou. Podle grafického zobrazení tomu tak ale není. Protože jsou hodnoty výsledků téměř identické, není příliš objektivní je posuzovat pomocí této tabulky (Tabulka 7.3).

Abychom mohli definovat nejlepší metodu předúpravy pro LEX, bylo by nutné udělat více měření s větší četností dat. Povrch LEX se zdá daleko více přístupným pro aplikaci vodivých vrstev než je tomu u HOST, kde k dosažení dobrých výsledků adheze vrstev musíme nutně použít metodu plazmatickým leptání, jak bylo zjištěno.

Tabulka 7.3: Vyhodnocení průběhu vyskytnutých chyb v závislosti na působící síle

Průběh vyskytnutých chyb v závislosti na působící síle							
		Měření chyby vrstvy č.				Průměr	Průměr
		1		2			
		První	Úplná	První	Úplná	První	Úplná
Úprava	Materiál	F _p [N]	F _p [N]	F _p [N]	F _p [N]	F _p [N]	F _p [N]
IPA	HOST	2,81	6,34	2,68	3,95	2,75	5,15
	LEX	2,81	4,42	2,33	4,75	2,57	4,59
NaOH	HOST	1,53	2,06	2,07	2,62	1,80	2,34
	LEX	4,13	7,58	3,34	4,87	3,74	6,23
Plazma	HOST	2,7	5,87	5,4	6,79	4,05	6,33
	LEX	3,64	7,24	3,15	7,92	3,40	7,58

Díky metodě zkoušky přilnavosti vrstev vrypem jsme získali lepší přehled pro potvrzení a porovnání výsledků jednotlivých provedených metod kontroly kvality předúprav. Bylo zjištěno, že nejlepší vhodná metoda předúpravy povrchu HOST je plazmou. Tento závěr plyne z výsledků snímání povrchu pomocí AFM i z výsledků kontroly povrchu kontaktním úhlem smáčení.

Naopak pro LEX se jako nejvhodnější metoda předúpravy povrchu podle vrypové zkoušky jeví NaOH. Podle metody měření kontaktního úhlu a ani podle výsledků z AFM nemůžeme vzájemným srovnáním označit jejich výsledky za shodné. Vrypová zkouška nám ale jednoznačně určuje adhezeschopnost vrstev, tudíž budeme výsledku této zkoušky přikládat největší váhu.

7.2 Kvalita pokovení pozorovaná mikroskopii AFM a SEM

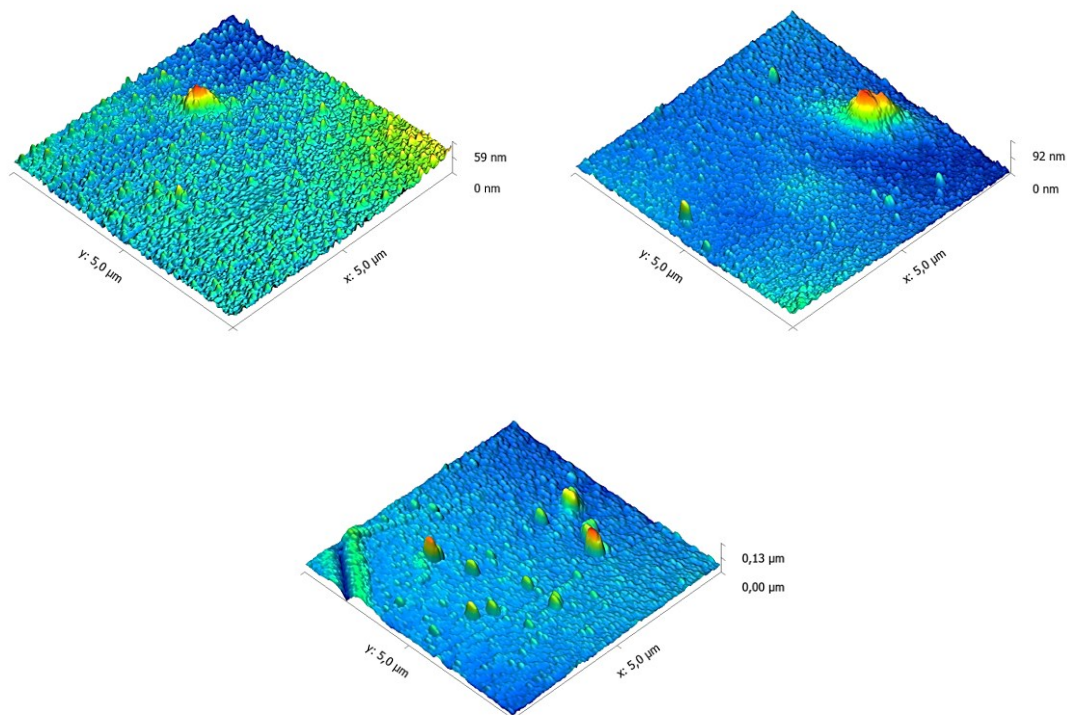
Jako nástroje kontroly kvality pokovení slouží technologie různých mikroskopii. Vzhledem k prováděným kontrolám předupravených povrchů substrátů získáme přehled o kvalitě pokovení hlavně pomocí mikroskopie atomárních sil, ale i skenovací elektronovou mikroskopii. Princip poslední zmíněné metody je blíže specifikován v kapitole 4.3.

Veškeré snímané vzorky obsahovaly definované množství naprášené mědi celkem 100 nm. Vrstva naprášené mědi je základem pro pokovení galvanickou mědí a proto budeme sledovat pouze tento povrch. Pokud totiž vrstva zvodivující substrát nemá dostatečnou adhezi, ovlivnění vrstvou dalšího povlaku už není tak podstatné, protože celková nanosená vrstva bude nepřilnavá a bude mít tendenci se loupat.

7.2.1 Kontrola kvality pokovení mikroskopii atomárních sil

Měření probíhalo opět pomocí zařízení Agilent 5500 SPM, kterým je vybavena laboratoř mikroskopických technik na ústavu elektrotechnologie. Rozlišení jsme zvolili 5 x 5 μm , kvůli zobrazení většího úseku povrchu a získání ucelenějšího náhledu.

Povrch pokoveného HOST

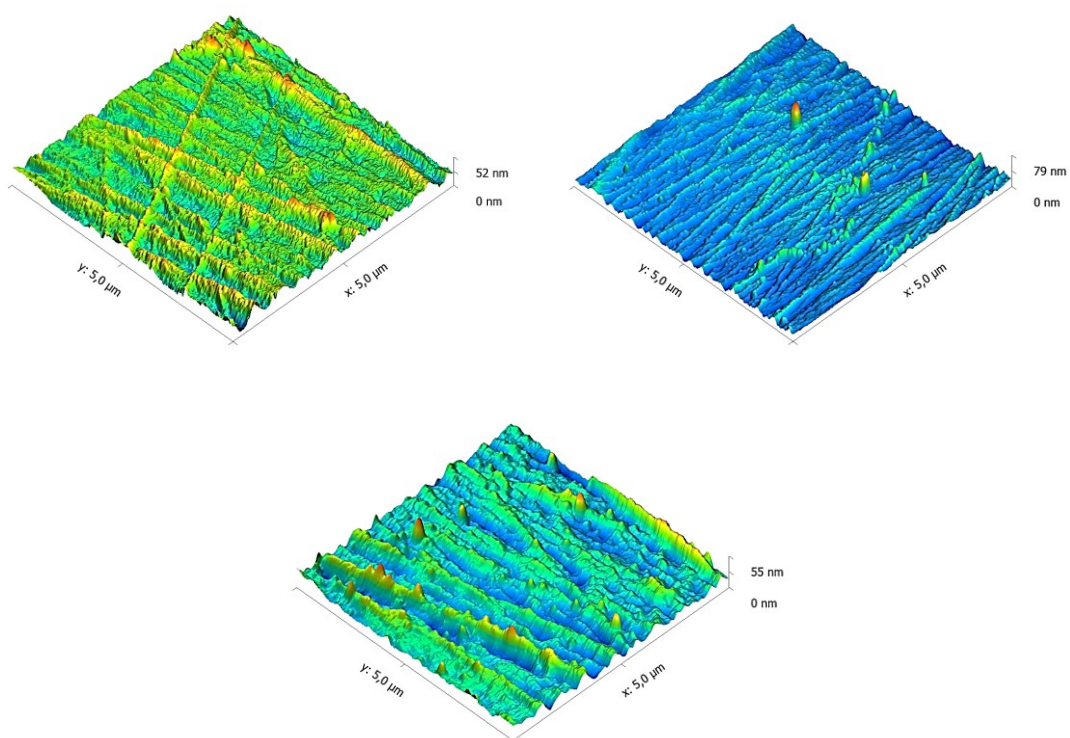


Obrázek 7.7: Zobrazení výsledné struktury povrchu HOST z AFM, Cu = 100 nm (levý:IPA, pravý:NaOH, spodní:plazma)

Obrázek 7.7 ukazuje výsledné zobrazení povrchů AFM po zvolených předúpravách povrchu s následným pokovením naprášenou mědí. Pomocí této metody a předchozích získaných výsledků metod kontroly úspěšnosti předúprav můžeme vyhodnotit výsledek pokovení pro další aplikaci zesilující vrstvy galvanické mědi.

Nejvhodnějším se zdá být povrch čištěný IPA, který se jeví být více drsným, než je tomu u ostatních předúprav. To ale pouze nasvědčuje tomu, že jemné částice naprášené mědi nejsou dokonale spojeny v kompaktní povlak a tudíž je zvodivěný povrch daleko nestabilnější, což by mohlo být i částečně ve shodě se změnou polární složky povrchové energie. Povrchy předupravené plazmou a NaOH se jen na první pohled zdají být totožné. To je způsobeno malým zobrazením obrázků. U plazmy nejsou jednotlivé špičky vrcholových částic tak ostré a výsledná struktura povrchu odpovídá strukturám zjištěným v kapitole 6.1.3, kde řešíme kontrolu předupraveného povrchu plazmou pomocí AFM.

Povrch pokoveného LEX



Obrázek 7.8: Zobrazení výsledné struktury povrchu LEX z AFM, Cu = 100 nm (levý:IPA, pravý:NaOH, spodní:plazma)

Povrch LEX vykazuje známky určitého horizontálního resp. vertikálního zvlnění. Podle výsledků vrypové zkoušky, kde nejvyšších hodnoty třecí síly dosahovala předúprava čištěním IPA, je na první pohled patrné, čím to bylo způsobeno. Tento vodivý povlak je proti ostatním více drsný, vrcholy malých nerovností jsou daleko ostřejší. V případě úpravy NaOH se kromě menšího počtu hrubších nečistot tyto „spičky“ v podstatě nevyskytují. Povrch naprášeného substrátu předupraveného plazmou můžeme vyhodnotit jako mezistupněm mezi IPA a NaOH.

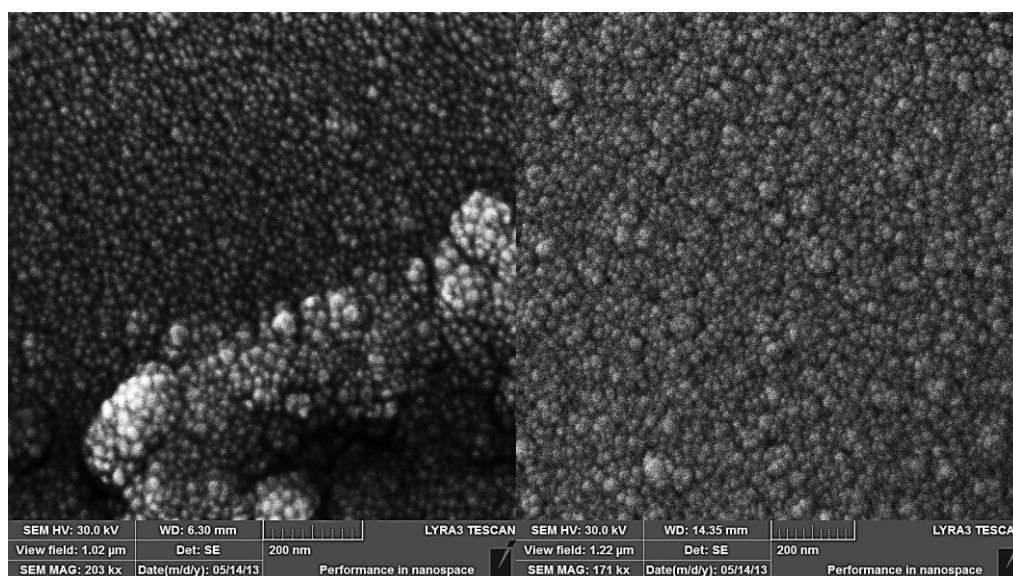
7.2.2 Kontrola kvality pokovení skenovací elektronovou mikroskopií

Pomocí této metody si potvrdíme výsledky získané metodou AFM. Vzorky, které byly použity, obsahují stejné předúpravy povrchů jako u AFM a je na ně nanášena vodivá vrstva mědi naprašováním s tloušťkou 100nm. Chybící výsledky předúprav povrchu chemickým leptáním NaOH jsou způsobeny jiným obdobím přípravy vzorků pro měření.

Měření probíhalo na zařízení Tescan LYRA – FIB (FE/SEM), které má k dispozici ústav fyziky. Poněvadž jsou používány materiály velice dobrými dielektriky, vyskytl se problém s neustálým nabíjením povrchu substrátu, a proto se nám nedařilo získat dobré výsledky měření. Nakonec se podařilo najít postup, jak zamezit tomuto jevu, několikanásobným uzemněním vodivé vrstvy karbonovou páskou přes kostru zařízení. Postup se ukázal jako postačující pro získání alespoň středně kvalitních snímků.

Povrch pokoveného HOST

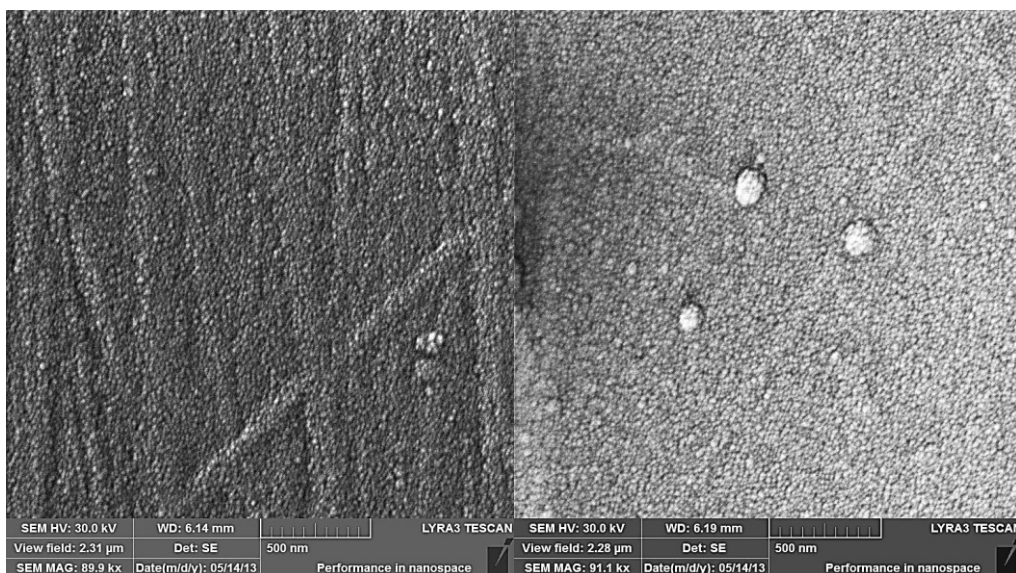
Obrázek 7.9 zobrazuje povrch HOST po naprášení Cu = 100 nm po čištění IPA a předúpravou plazmou. Zobrazovaný úsek měření je v případě IPA větší než u plazmy, které je vyvoláno jevem nabíjení substrátu, kvůli tomu se nám nedařilo dokonale zaostřit vzorek. Ale i po těchto problémech jej můžeme použít pro vyhodnocení získaných výsledků, které souhlasí se závěry z AFM. Povrch je dokonale pokoven částicemi mědi, které zaujímaly své výhodnější polohy pro usazení povrchu na substrátu spíše v případě předúpravy plazmou. Povrch se zdá být kompaktnějším.



Obrázek 7.9: Zobrazení výsledné struktury povrchu HOST ze SEM, Cu = 100 nm (levý:IPA, pravý:plazma)

Povrch pokoveného LEX

Obrázek 7.10 zobrazuje povrch naprášeného LEX předupraveného plazmou a IPA. Na předúpravě IPA vidíme v tomto případě spoustu vertikálních nerovností („šrámů“), které u plazmy téměř nejsou viditelné. Povrch upravený plazmou je ucelenější a nenesou známky velkých nerovností způsobené šrámy.



Obrázek 7.10: Zobrazení výsledné struktury povrchu LEX ze SEM, Cu = 100 nm (levý:IPA, pravý:plazma)

Technologie kontroly kvality pokovení povrchu substrátu pomocí skenovací elektronové mikroskopie nám nabídla srovnání výsledků s výsledky z AFM. Díky nim můžeme prohlásit, že se tyto shodují s AFM výsledky i jejími závěry. Další snímky ze SEM i AFM jsou k vidění v Příloze 1.

8. Návrh technologického postupu pro laboratorní aplikace

Výsledkem předchozího podrobného zkoumání chování základních polymerních materiálů po různých typech předúpravy povrchu, by měla být realizace vodivé vícevrstvé struktury. Na jednoduché vícevrstvé propojovací strukturu si ověříme námi navržený technologický postup, který byl podroben důkladným testováním a během výroby vícevrstvé struktury musel být několikrát modifikován a postupně zdokonalen.

Vzhledem k tomu, že jsme ještě v té době neměli výsledky všech zmíněných zkoušek předúprav a zkoušek adheze vrstev, můžeme říct, že všechny probíhaly prakticky současně, byli jsme nuceni vytvářet návrh technologického postupu pro vícevrstvé aplikace bez nich. Z toho důvodu jsme udělali větší množství testovacích vzorků, na kterých bylo zkoušeno ideální nastavení technologického postupu.

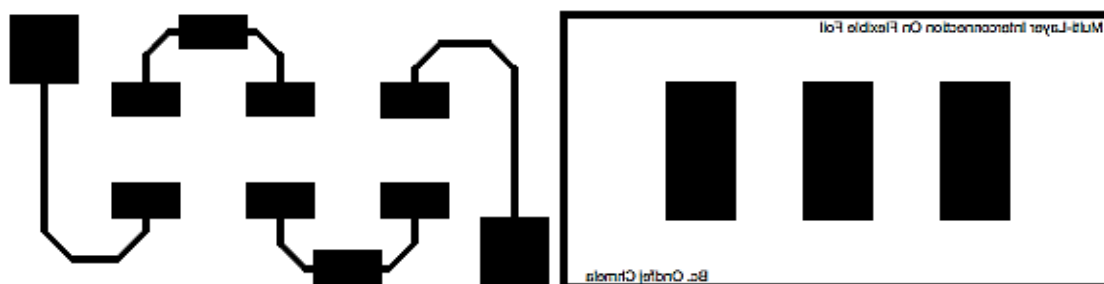
Technologický postup realizace vícevrstvých vodivých struktur na námi zvolené základní substráty z polymerů (HOST, LEX) sebou nese řadu kritických technologických operací, které je nutno potlačit, nebo v nejlepším případě je úplně eliminovat.

V dalších částech si navrhujeme jednoduchou propojovací strukturu a uvedeme zde již zdokonalený technologický postup vhodný pro laboratorní aplikace.

8.1 Návrh vícevrstvé vodivé struktury

Problematika tvorby vodivých struktur na polymerní materiály nám otevřela nové možnosti realizace elektronických obvodů. Nicméně zde vyvstala otázka během zpracovávání této práce, jestli vůbec budeme schopni nějaký realizovat. Vzhledem k této skutečnosti se vydáme cestou, která bude mít základy v jednoduché struktuře, na ní si ověříme, jestli je možné vytvořit i struktury složitější.

Obrázek 8.1 představuje pozitivní filmovou předlohu pro vodivé cesty jednotlivých vrstev. Obrázek vlevo je vodivá vrstva na základním substrátu a vpravo je propojovací vrstva, která je druhou vodivou vrstvou struktury. Jedná se o testovací struktury a jednotlivé pady slouží jako testovací piny pro elektrický test vodivosti mezi dílčími úseky motivu. Pady mají reálné rozměry 0,5 x 0,25 cm v případě vnitřních a 0,5 x 0,5 cm v případě krajních. Rozměry propojovací druhé vrstvy jsou totožné s pady první vrstvy a vzájemně je propojují (0,5 x 1 cm). Rozměry struktury jako takové jsou 2 x 4 cm.



Obrázek 8.1: Vodivé vrstvy realizované vícevrstvou technologií (zleva: první vrstva, druhá vrstva)

Základním substrátem druhé vrstvy bude nepájivá maska, běžně používaná pro realizaci desek plošných spojů v laboratoři PROTOCAD [30]. Zároveň jako základní substrát druhé vodivé vrstvy je i izolační dielektrickou vrstvou oddělující jednotlivé vodivé vrstvy struktury od sebe. Obrázek 8.2 představuje filmovou předlohu pro nanesení negativní tuhé fotocitlivé nepájivé masky. Vlevo je předloha izolační vrstvy mezi první a druhou vodivou vrstvou a vpravo je výsledná krycí vrstva pro testování elektrické vodivosti.



Obrázek 8.2: Izolační vrstvy pro realizaci vícevrstvé struktury (zleva: izolační vrstva mezi první a druhou vrstvou, izolační vrstva mezi druhou a třetí vrstvou)

8.2 Návrh technologického postupu pro vícevrstvé struktury

Jak už bylo řešeno v úvodu do této kapitoly, námi vytvořený technologický proces procházel v průběhu jeho testování na zvolené struktuře mnoha změnami, které byly nutné pro jeho zdokonalení. Výsledný konečný technologický postup realizace vícevrstvých struktur na polymerní materiály HOST a LEX je k vidění jako Tabulka 8.1.

Obsahuje celkem 8 základních procesů, kterými jsme rozdělili dílčí aplikace. Při testování tohoto technologického postupu se projevila řada kritických operací, v rámci těchto dílčích aplikací, které většinou mají vliv na úspěšnost celé výsledné struktury. Následně se tedy s jednotlivými kritickými operacemi obeznámíme detailněji:

- **Předúprava povrchu substrátu** – čištění IPA je v průběhu testování ukázalo jako nevhodným. Lepším řešením je čistit povrch etylalkoholem.
- **Zvodivění základního substrátu mědí** – následná operace naprášení by měla proběhnout co nejdříve po předúpravě povrchu a to nejlépe v bezprašném prostředí, kvůli kontaminaci povrchu prachovými částicemi ev. oxidací.
- **Aplikace krycí vrstvy pro tvorbu vodivého motivu** – zde je kritickou operací kromě působených chemických činidel (vývojka), hlavně odstranění separační fólie fotorezistu, protože hrozí jednak delaminace a s ní spojené odstranění vodivé vrstvy.
- **Zesílení vrstvy galvanickým pokovením mědí** – jelikož je měď velmi reaktivní při pobytu v běžné atmosféře, téměř ihned nastává oxidace povrchu, musíme tuto vrstvu odstranit procesem leptání velmi koncentrovaného leptadla, abychom zajistili dokonalou adhezi galvanické a naprášené mědi. Čas leptání nesmí být dlouhý, chceme docílit pouze odstranění oxidů, proto musíme postupovat velmi obezřetně a nepřekročit maximální časový limit.
- **Diferenční leptání pro získání vodivého motivu** – tento proces je základem našeho technologického postupu. Po nanesení fotorezistu, který slouží jako krycí vrstva pro oblast nevodivých částí, jsou vodivé cesty zesíleny galvanickou mědí u řádu μm . Poté je fotorezist odstripován (odstraněn), 5 % vodným roztokem NaOH. Tady nastává kritické místo, jehož následkem může být deadheze základní zvodivěné vrstvy. Je nutno tudíž udržovat tuto lázeň na stejné koncentraci, protože jinak se čas stripování prodlužuje.
- **Dielektrické oddělení vrstev** – stejně jako tomu bylo u fotorezistu, je zde v případě tuhé nepájivé masky kritickou operací oddělení separační fólie. Další je nutnost dlouhodobých vyšších teplot pro vytvrzení nepájivé masky, to se stává problémem hlavně u LEX. Problém řešíme delším pobytem LEX ve vytvrzovacím zařízení při námi zvolené teplotě.
- **Nanesení dalších vrstev** – dalším výskytem možných chyb v propojení vrstev, je oblast přechodu mezi nepájivou maskou a vodivým spojením. Z toho důvodu volíme vrstvu naprášené mědi minimálně o 1/3 větší, jako eliminace případného neideálního nastaveného nanoleptu.

Tabulka 8.1: Návrh technologického postupu pro realizaci vícevrstvé vodivé struktury na polymerních materiálech

POSTUP REALIZACE VÍCEVRSTVÝCH STRUKTUR NA POLYMERNÍCH MATERIÁLECH				
Číslo kroku	Proces	Čas	Teplota	Tlak
PŘEDÚPRAVA POVRCHU SUBSTRÁTU			[°C]	[Pa]
1	Čištění anorganických nečistot (etylalkohol)	1 min	Pokoj.	Atmos.
2	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
3	Plazmatické leptání argonem (HOST), leptání NaOH (LEX)	30 min	Individ.	Individ.
4	Čištění povrchu ultrazvukem (DI voda + neion. detergent)	5 - 10 min	30 - 50	Atmos.
5	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Individ.
ZVODIVĚNÍ ZÁKLADNÍHO SUBSTRÁTU MĚDÍ		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
6	Magnetronové naprašování mědi (P = 1 kV, Ar = 100 %) (tloušťka nanesené vrstvy mědi = 50 - 100 nm)	Individ.	< 150°C	0,5
APLIKACE KRYCÍ VRSTVY PRO TVORBU VODIVÉHO MOTIVU [29]		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
7	Laminování fotorezistu	5 cm/min	105°C	0,4 M
8	Ustálení fotorezistu (< 60 % R.H.)	15 min	Pokoj.	Atmos.
9	Expozice (čas dle typu zařízení)	-	Pokoj.	Atmos.
10	Vyvolání (1% Na ₂ CO ₃)	1 - 3 min	35°C	Atmos.
ZESÍLENÍ VRSTVY GALVANICKÝM POKOVENÍM MĚDÍ		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
11	Nanolept (kyselý oplach H ₂ SO ₄ (3g/l) + H ₂ O ₂ (9g/l))	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
12	Oplach vodou (2 stupňový – deionizovaná)	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
13	Galv. pokovování (vzorek: 2 cm ² , I = 40/60/80 mA, M = A.I.t) (výpočet odpovídá tloušťce nanesené vrstvy mědi = 1 μm)	100/100/ 100 s	Pokoj.	Atmos.
14	Oplach vodou (2 stupňový – deionizovaná)	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
15	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Individ.
DIFERENČNÍ LEPTÁNÍ PRO ZÍSKÁNÍ VODIVÉHO MOTIVU		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
16	Stripování fotorezistu (5% NaOH)	< 5 min	Pokoj.	Atmos.
17	Leptání (síranová lázeň viz. [5])	< 1 min	Pokoj.	Atmos.
18	Oplach vodou (2 stupňový – deionizovaná)	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
19	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Individ.
DIELEKTRICKÉ ODDĚLENÍ VODIVÝCH VRSTEV [30]		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
20	Laminace nepájivé masky			
21	Ustálení nepájivé masky (< 60 % R.H.)	45 min	Pokoj.	Atmos.
22	Expozice (čas dle typu zařízení)	-	Pokoj.	Atmos.
23	Vyvolání (1% Na ₂ CO ₃)	1 - 3 min	35°C	Atmos.
24	Vytvrzení (HOST/LEX)	1/1,5 hod.	130°C	Atmos.

ELEKTRICKÁ A OPTICKÁ KONTROLA		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
25	Zkouška vodivosti resp. odporu (testovací piny)	Individ.	Pokoj.	Atmos.
26	Optická kontrola (mikroskop, rentgen)	Individ.	Individ.	Individ.
NANESENÍ DALŠÍCH VRSTEV		Čas	Teplota	Tlak
			[°C]	[Pa]
27	Čištění anorganických nečistot (etylalkohol)	1 min	Pokoj.	Atmos.
28	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
29	Nanolept (kyselý oplach H ₂ SO ₄ (3g/l) + H ₂ O ₂ (9g/l))	< 10 s	Pokoj.	Atmos.
30	Čištění povrchu ultrazvukem (DI voda + neion. detergent)	5 - 10 min	30 - 50	Atmos.
31	Sušení (vícenásobný vzduchový nůž)	< 10 s	Pokoj.	Individ.
32	Opakování technologického postupu od kroku 6			

8.3 Vyhodnocení úspěšnosti technologického postupu

Dle technologického postupu, který je uvedený výše, jsme realizovali vícevrstvou vodivou strukturu. Podařilo se nám úplně nebo alespoň částečně minimalizovat řadu kritických operací.

Výslednou strukturu můžeme vidět na Obrázku 8.3, kde je nejdříve zobrazena výsledná struktura první vodivé vrstvy a poté kompletní realizovaná struktura. Na první zmiňované pozorujeme známky deadheze naprášené vrstvy mědi a tedy i celého vodivého úseku. Druhá zmíněná už žádné tyto známky nevykazuje.

Technologický postup se dá považovat za realizovatelný, pokud dodržíme všechny jmenované zásady.



Obrázek 8.3: Zobrazení výsledné struktury (vlevo: první vodivá vrstva, vpravo: kompletní vodivá struktura)

9. Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s metodami předúprav povrchu PET a jeho pokovení galvanickou mědí a zpracování přehledu v současnosti používaných metod. Byly zde teoreticky rozebrány metody chemického a fyzikálního pokovení, které je možné požit pro zvodivění základního substrátu. Součástí teoretické části jsou i metody kontroly kvality předupraveného a zvodivěného povrchu, jejichž principů bylo následně využito při zpracování praktické části.

V experimentální části byly vybrány dva typy polymerních materiálů, kterými jsme se dále zabývali. Vlastnosti povrchových změn po aplikování námi zvolených předúprav jsme kontrolovali pomocí mikroskopie atomárních sil a metodou kontaktního úhlu smáčení mezi povrchem substrátu a kapkou kapaliny. Dalším nástrojem pro vyhodnocení vhodnosti zvolených předúprav povrchu pro dané materiály je metoda měření vzájemné přilnavosti vrypovou zkouškou. Pro kontrolu povrchu zvodivěného materiálu bylo využito již zmiňované mikroskopie atomárních sil a skenovací elektronové mikroskopie.

Mikroskopie atomárních sil prokázala, že nejvhodnější předúpravou povrchu PET je plazma, což následně potvrdila i metoda kontaktního úhlu smáčení, podle zjištěných změn velikostí povrchových energií, ale i zkouška adhezeschopnosti vrstev vrypovou zkouškou. Co se týče polykarbonátu, pro něj už výsledky jednotlivých měření tak jednoznačné nebyly. Nakonec se ale pomocí vrypové zkoušky povedlo vzájemně porovnat výsledky, dle kterých je nejvhodnější předúpravou povrchu chemické leptání NaOH.

Kvantitativních i kvalitativních výsledků ze všech provedených zkoušek kontroly kvality předúprav a pokovení substrátu mědí, bylo poté užito ke zdokonalení navrženého technologického postupu pro realizaci vícevrstevných vodivých struktur, kterou jsme následně zrealizovali na polyetylentereftalát a polykarbonát. Tím bylo potvrzeno, že je tato technika vhodná pro laboratorní aplikace a je pomocí ní možno realizovat vícevrstvou vodivou strukturu.

10. Seznam použité literatury

- [1] XUEPING, G., et al. *Electroless plating of Cu–Ni–P alloy on PET fabrics and effect of plating parameters on the properties of conductive fabrics*. Journal of Alloys and Compounds. 2007, 455 (2008) 308–313, p. 6.
- [2] NOWOO, P., IL WON, K., JOOYONG, K. *Copper Metallization of Poly(ethylene terephthalate) Fabrics via Intermediate Polyaniline Layers*. Fibers and Polymers. 2009, Vol. 10, No.3, 310-314, p. 5.
- [3] ZHENG, L., JINGDI, Z., YINGZHI, Z. *Fabrication of PET Fabric/Ni-Fe-B Alloy Composite through a Electroless Plating Process with a Novel Activating Method*. Advanced Materials Research Vols. 2011, 189-193 (2011) pp 217-221, p. 7.
- [4] YINXIANG, L., LONGLONG, X., FENG, L. *Silver nanoparticle catalyst for electroless Ni deposition and the promotion of its adsorption onto PET substrate*. Surface & Coatings Technology. 2010, 205 (2010) 519–524, p. 6.
- [5] CHMELA, O. *Laboratorní a malosériová výroba dvouvrstvých desek s plošnými spoji v laboratoři PROTOCAD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 55 s.
- [6] FOŘT, T. *Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 90 s. [online]. [cit. 2012-04-11]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=20198
- [7] ATEAM. *Tenké vrstvy – aplikace, metody přípravy, hodnocení vlastností*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. [online]. [cit. 2012-04-14]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf
- [8] BLÁHOVÁ. *Kontrola jakosti povlakových systému* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní [cit. 2012-04-14]. Dostupné z: http://www.kmm.zcu.cz/Blahova/CDPOU/content/data/cviceni_5.pdf
- [9] JURAČKA, P., NEBESÁŘOVÁ, J. *Moderní zobrazovací metody v biologii – Skenovací elektronový mikroskop (SEM) ve službách biologie*. Ostrava: Ostravská univerzita v Ostravě: Přírodovědecká fakulta. [online]. [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: http://www.petr.juracka.eu/user_files/skripta/ZOBME_Juracka_Nebesarova_SEM.pdf
- [10] Adhesives.org. *Technologie předúpravy povrchů*. Technický návod. [online]. [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: http://www.adhesives.org/docs/default-document-library/surfaceprep_adhesives-org.pdf
- [11] KRÁTKÝ, S. *Technologie leptání křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 77 s. [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/13482/technologie_leptani_kremiku_kratky.pdf?sequence=1

- [12] VERDONCK, P. *Technology of plasma etching*. Technical report. [online]. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap10.pdf>
- [13] HUDEČEK, O., SEDLÁČEK, T. *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou*. přednáškové skriptum. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 52 s. [online]. [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: http://www.plastr.cz/files/new35/144-povrchove_upravy_plastovych_vyrobku_plazmou.pdf
- [14] AHBRANDT SYSTEM. *Úprava povrchů fólií koronou*. Technický návod, 14. 5. 2005. 6 s. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.lontech.cz/files/novinky/uprava-povrchu-folie-koronou.pdf>
- [15] SOFTAL ELECTRONIC. *Corona pretreatment to obtain wettability and adhesion*. Technical report Nr.102 E. [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: http://www.softal.de/content/en/downloads/Report_102e.pdf
- [16] Deramax.cz *Ultrazvuková čistička – princip, vlastnosti a výběr vhodného typu*. [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.deramax.cz/jak-vybrat-ultrazvukovou-cisticku/t-139/>
- [17] LAWRENCE, A. *Cavitation in ultrasonic cleaning and cell disruption*. Technical report. 14. 2. 2009. [online]. [cit. 2013-05-13]. Dostupné z: <http://www.absotecthailand.com/Cavitation.pdf>
- [18] Books.google.cz. *Guide to cleaner technologies – cleaning and degreasing proces changes*. Enviromental protection agency. 1994. 18-20 p, 38p. [online]. [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=hVeitHI6pM4C&pg=PA18&dq=ultrasonic+cleaning&hl=en&sa=X&ei=Tz3wTsHPNuWaiAKp65ScDg&redir_esc=y#v=onepage&q=ultrasonic%20cleaning&f=false
- [19] BOUŠEK, J., ŠANDERA, J. *Elektrovakuové přístroje a technika nízkých teplot*, skriptum, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003. 123 s. [cit. 2013-05-19].
- [20] ADÁMEK, M. *Technologie výroby a používané materiály*. [online]. [cit. 2013-05-19]. Dostupné z: http://147.229.68.118/~adamek/uceb/DATA/s_2_3_2.htm
- [21] LOU, H., HUANG Y. *Electroplating*. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z: http://chem1.eng.wayne.edu/~yhuang/Papers/Book_Plating_ECHP.pdf
- [22] ČVUT. *Stanovení elektrochemického ekvivalentu mědi a Faradayovy konstanty*, návod k laboratornímu cvičení z fyziky. [online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupné z: <http://herodes.feld.cvut.cz/mereni/downloads/navody/faraday.pdf>
- [23] ČUDEK, P. *Úvod do mikroskopie rastrující sondou*, laboratorní skriptum. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. [online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: <https://skydrive.live.com/?cid=96B107FAF15925FD&id=96B107FAF15925FD%21189#!/view.aspx?cid=96B107FAF15925FD&resid=96B107FAF15925FD%21189&pp=WordPdf>

- [24] KUSÁK, I. *AFM mikroskop*, technické skriptum. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojní. [online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf
- [25] KRÁSNÝ, I. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2010. 217 s. [online]. [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14169/kr%C3%A1sn%C3%BD_2_010_dp.pdf?sequence=1
- [26] NOVAK J. a kol. *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz. 1. vydání*. VŠCHT Praha, 2008. 738 s. [online]. [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.view.pdf>
- [27] MITSUBISHI PLASTICS. *Hostaphan RN, technický list*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www.m-petfilm.com/upload/Europe_111ENG.pdf
- [28] METAL PROCES. *Lexan 8A35, technický list*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www.metal-process.fr/Documents/Lexan_8A35.pdf
- [29] DUPONT. *Riston 200, technický list*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www2.dupont.com/Imaging_Materials/en_US/assets/downloads/datasheets/riston200.pdf
- [30] ETHONE. *Raytec FR – 5700 Series*, technický list. 6s
- [31] GWYDDION. *Softwarový analyzátor dat*. [online]. [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://gwyddion.net/>
- [32] ASI-TEAM. *CSM Revetest, technický návod*. [online]. [cit. 2013-05-25]. Dostupné z: <http://www.asi-team.com/asi%20team/csm/csm%20data/revetest.pdf>
- [33] Eos-do.com. *Tescan – LYRA Focused Ion Beam (FE-SEM)*, technický list. [online]. [cit. 2013-05-26]. Dostupné z: <http://www.eos-do.com/html/lyra-fe01.html>

11. Seznam obrázků

OBRÁZEK 1.1: VLIV KONCENTRACE IONTŮ NIKLU V LÁZNI NA VYLUČOVACÍ RYCHLOST [1]	9
OBRÁZEK 1.2: VLIV ZVYŠOVÁNÍ HODNOTY PH LÁZNĚ NA VYLUČOVACÍ RYCHLOST [1]	10
OBRÁZEK 1.3: SEM SNÍMKY POKOVENÉHO PET (CU-NI-P)S RŮZNOU KONCENTRACÍ $K_4FE(CN)_6$ V LÁZNI (NI IONTŮ: 0.0038 M; PH 10; T: 70°C): (A) 0 PPM; (B);1 PPM; (C) 2 PPM; (D) 4 PPM [1].....	11
OBRÁZEK 1.4: RŮZNÉ POUŽITÉ REDOXNÍ FORMY PANI: (A) PANI-LB; (B) PANI-EB [2]	12
OBRÁZEK 1.5: POVRCHOVÁ STRUKTURA TKANINY POKOVENÁ CU (10 MIN): (A) BEZ PANI; (B) PANI-EB (3% HM), (C) PANI-LB (3%HM) [2]	13
OBRÁZEK 1.6: SEM SNÍMKY PET (NI-FE-P) PO AKTIVACI [3].....	14
OBRÁZEK 1.7: POROVNÁNÍ METOD AKTIVACE POVRCHU PD A AG [4].....	15
OBRÁZEK 1.8: SEM SNÍMKY PET: (A) PO AKTIVACI AG; (B) PO AKTIVACI AG, POKOVENÝ NI; (C) PO AKTIVACI PD, POKOVENÝ NI [4].....	16
OBRÁZEK 1.9: UKÁZKA MOŽNÉHO USPOŘÁDÁNÍ PRACOVNÍHO MÍSTA PRO PŘEDÚPRAVU A POKOVENÍ PET [5].....	18
OBRÁZEK 2.1: REAKČNÍ PROCESY PLAZMATICKÉHO LEPTÁNÍ [11].....	21
OBRÁZEK 2.2: SCHÉMATICKÝ DIAGRAM PROCESU KORONÁRNÍHO VÝBOJE, POZITIVNÍ VODIČ PROTI ZÁPORNÉ ELEKTRODĚ [15]	23
OBRÁZEK 2.3: NASTÍNĚNÍ OBECNÉHO SYSTÉMU PRO ULTRAZVUKOVÉ ČIŠTĚNÍ [18]	25
OBRÁZEK 2.4: ZJEDNODUŠENÁ UKÁZKA SYSTÉMU PRO VAKUOVÉ NAPAŘOVÁNÍ [20]	27
OBRÁZEK 2.5: ZJEDNODUŠENÁ UKÁZKA SYSTÉMU PRO KATODOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ [20].....	29
OBRÁZEK 2.6: PRINCIP GALVANICKÉHO POKOVÁNÍ [21]	31
OBRÁZEK 3.1: SCHÉMA MIKROSKOPIE RASTROVACÍ SONDOU [23]	35
OBRÁZEK 3.2: SCHÉMA MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL [23].....	36
OBRÁZEK 3.3: PRINCIP DETEKCE MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL [23]	36
OBRÁZEK 3.4: DOKONALÉ SMÁČENÍ [26]	38
OBRÁZEK 3.5: DOBRÉ SMÁČENÍ [26]	39
OBRÁZEK 3.6: ŠPATNÉ SMÁČENÍ (NESMÁČENÍ) [26].....	39
OBRÁZEK 3.7: DOKONALÉ NESMÁČENÍ [26].....	39
OBRÁZEK 3.8: URČENÍ POLÁRNÍ A DISPERZNÍ SLOŽKY POMOCÍ METODY OWRK [25]	40
OBRÁZEK 4.1: KVALITATIVNÍ POPIS STUPŇŮ ZATÍŽENÍ MATERIÁLU PŘI ZKOUŠKÁCH VRYPEM [6].....	42
OBRÁZEK 4.2: METODY ZKOUŠEK PŘILNAVOSTI NANESENÉ VRSTVY K SUBSTRÁTU [6]	42
OBRÁZEK 4.3: ZNÁZORNĚNÍ POPRASKÁNÍ POVRCHU U ZKOUŠKY VNIKÁNÍM PŘI STEJNÉM ZATÍŽENÍ (1,5 KN) [8].....	43
OBRÁZEK 4.4: SCHÉMA RASTROVACÍHO ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU [6].....	44
OBRÁZEK 6.1: ZOBRAZENÍ POVRCHU HOST PO APLIKACI IPA (AFM)	49
OBRÁZEK 6.2: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU HOST ČIŠTĚNÉHO IPA (AFM).....	49
OBRÁZEK 6.3: ZOBRAZENÍ POVRCHU LEX PO APLIKACI IPA (AFM)	50
OBRÁZEK 6.4: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU LEX UPRAVENÉHO IPA (AFM)	50
OBRÁZEK 6.5: ZOBRAZENÍ POVRCHU HOST PO APLIKACI NAOH (AFM).....	51
OBRÁZEK 6.6: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU HOST UPRAVENÉHO NAOH (AFM).....	51
OBRÁZEK 6.7: ZOBRAZENÍ POVRCHU LEX PO APLIKACI NAOH (AFM)	52
OBRÁZEK 6.8: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU LEX UPRAVENÉHO NAOH (AFM)	52
OBRÁZEK 6.9: ZOBRAZENÍ POVRCHU HOST PO APLIKACI PLAZMY (AFM)	53
OBRÁZEK 6.10: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU HOST UPRAVENÉHO PLAZMOU (AFM).....	53
OBRÁZEK 6.11: ZOBRAZENÍ POVRCHU LEX PO APLIKACI PLAZMY (AFM).....	54
OBRÁZEK 6.12: VÝSTUP MĚŘENÍ POVRCHU LEX UPRAVENÉHO PLAZMOU (AFM)	54
OBRÁZEK 6.13: MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU, ČIŠTĚNO IPA (ZLEVA: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG).....	58
OBRÁZEK 6.14: MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU, PŘEDÚPRAVA NAOH (ZLEVA: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG).....	58
OBRÁZEK 6.15: MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU, PŘEDÚPRAVA PLAZMOU (ZLEVA: HOST:DI, HOST:EG, LEX:DI, LEX:EG).....	58

OBRÁZEK 6.16: GRAFICKÉ ZJIŠTĚNÍ POLÁRNÍ A DISPERZNÍ SLOŽKY POVRCHOVÉ ENERGIE SUBSTRÁTU	60
OBRÁZEK 7.1: ZOBRAZENÍ PRŮBĚHU VRYPY HOST, VZTAŽENO K OBRÁZKU 7.2 (OD VRCHNÍHO: IPA, NAOH, PLAZMA).....	67
OBRÁZEK 7.2: ZÁVISLOST MĚŘENÉ TŘECÍ A PŮSOBENÉ SÍLY NA DÉLCE VRYPY (HOST).....	67
OBRÁZEK 7.3: ZÁVISLOST MĚŘENÉ PENETRAČNÍ HLOUBKY A PŮSOBENÉ SÍLY NA DÉLCE VRYPY (HOST).....	68
OBRÁZEK 7.4: ZOBRAZENÍ PRŮBĚHU VRYPY LEX, VZTAŽENO K OBRÁZKU 7.5 (OD VRCHNÍHO: IPA, NAOH, PLAZMA).....	69
OBRÁZEK 7.5: ZÁVISLOST MĚŘENÉ TŘECÍ A PŮSOBENÉ SÍLY NA DÉLCE VRYPY (LEX).....	69
OBRÁZEK 7.6: ZÁVISLOST MĚŘENÉ PENETRAČNÍ HLOUBKY A PŮSOBENÉ SÍLY NA DÉLCE VRYPY (LEX).....	70
OBRÁZEK 7.7: ZOBRAZENÍ VÝLEDNÉ STRUKTURY POVRCHU HOST Z AFM, CU = 100 NM (LEVÝ:IPA, PRAVÝ:NAOH, SPODNÍ:PLAZMA).....	72
OBRÁZEK 7.8: ZOBRAZENÍ VÝLEDNÉ STRUKTURY POVRCHU LEX Z AFM, CU = 100 NM (LEVÝ:IPA, PRAVÝ:NAOH, SPODNÍ:PLAZMA).....	73
OBRÁZEK 7.9: ZOBRAZENÍ VÝLEDNÉ STRUKTURY POVRCHU HOST ZE SEM, CU = 100 NM (LEVÝ:IPA, PRAVÝ:PLAZMA).....	74
OBRÁZEK 7.10: ZOBRAZENÍ VÝLEDNÉ STRUKTURY POVRCHU LEX ZE SEM, CU = 100 NM (LEVÝ:IPA, PRAVÝ:PLAZMA).....	75
OBRÁZEK 8.1: VODIVÉ VRSTVY REALIZOVANÉ VÍCEVRSTVOU TECHNOLOGIÍ (ZLEVA: PRVNÍ VRSTVA, DRUHÁ VRSTVA).....	77
OBRÁZEK 8.2: IZOLAČNÍ VRSTVY PRO REALIZACI VÍCEVRSTVÉ STRUKTURY (ZLEVA: IZOLAČNÍ VRSTVA MEZI PRVNÍ A DRUHOU VRSTVOU, IZOLAČNÍ VRSTVY MEZI DRUHOU A TŘETÍ VRSTVOU).....	77
OBRÁZEK 8.3: ZOBRAZENÍ VÝLEDNÉ STRUKTURY (VLEVO: PRVNÍ VODIVÁ VRSTVA, VPRAVO: KOMPLETNÍ VODIVÁ STRUKTURA).....	80

12. Seznam tabulek

TABULKA 1.1: TECHNOLOGICKÝ POSTUP PRO PŘEDÚPRAVU A CHEMICKÉ POKOVENÍ PET (Cu – Ni – P).....	17
TABULKA 1.2: TECHNOLOGICKÝ POSTUP PRO PŘEDÚPRAVU A CHEMICKÉ POKOVENÍ PET (Ni – Fe – B)	18
TABULKA 5.1: VLASTNOSTI HOSTAPHANU [27].....	46
TABULKA 5.2: VLASTNOSTI LEXANU [28].....	47
TABULKA 6.1: ZÍSKÁNÍ PRŮMĚRNÝCH VÝLEDKŮ ZMĚŘENÝCH VELIČIN AFM.....	55
TABULKA 6.2: ZÍSKÁNÍ PRŮMĚRNÝCH VÝLEDKŮ MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ.....	59
TABULKA 6.3: POMOCNÁ TABULKA S VÝPOČTY COS A Y SLOŽKY.....	61
TABULKA 6.4: VÝPOČET POLÁRNÍ, DISPERZNÍ SLOŽKY A CELKOVÉ POVRCHOVÉ ENERGIE SUBSTRÁTŮ	62
TABULKA 7.1: NAMĚŘENÉ A VYPOČÍTANÉ HODNOTY POKOVOVÁNÍ VZORKŮ GALVANICKOU MĚDÍ	65
TABULKA 7.2: DEFINOVÁNÍ PARAMETRŮ PŘEDÚPRAV A POKOVOVÁNÍ	66
TABULKA 7.3: VÝHODNOCENÍ PRŮBĚHU VYSKYTNUTÝCH CHYB V ZÁVISLOSTI NA PŮSOBÍCÍ SÍLE	71
TABULKA 8.1: NÁVRH TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU PRO REALIZACI VÍCEVRSTVÉ VODIVÉ STRUKTURY NA POLYMERNÍCH MATERIÁLECH.....	79

13. Seznam příloh

Příloha 1 – snímky kontroly kvality pokovení z AFM a SEM

Příloha 2 – snímky z kontroly adheze vrypovou zkouškou

Příloha 3 – snímky ze zkoušek technologického procesu realizace vícevrstvé struktury

14. Seznam zkratek, symbolů

PET – polyetylentereftalát

PE – polyetylen

PC – polykarbonát

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie

AFM – Mikroskopie atomárních sil

SPM – mikroskopie rastrovací sondou

HOST – Hostaphan

LEX – Lexan

3D – trojrozměrné zobrazení

CCD – zařízení s vázanými náboji

PC – osobní počítač

OWRK – metoda výpočtu povrchové energie podle Owens – Wendt – Rabel - Kaelble

Cu – měď

Ni – nikl

Fe – železo

Ag – stříbro

Pd – palládium

P – fosfor

Au – zlato

M – mol/litr

ppm – mg/litr

PANI – polyanilin

PANI-LB – úplně snížený leucoemeraldinový základ PANI

PANI-EB – emeraldinový základ PANI

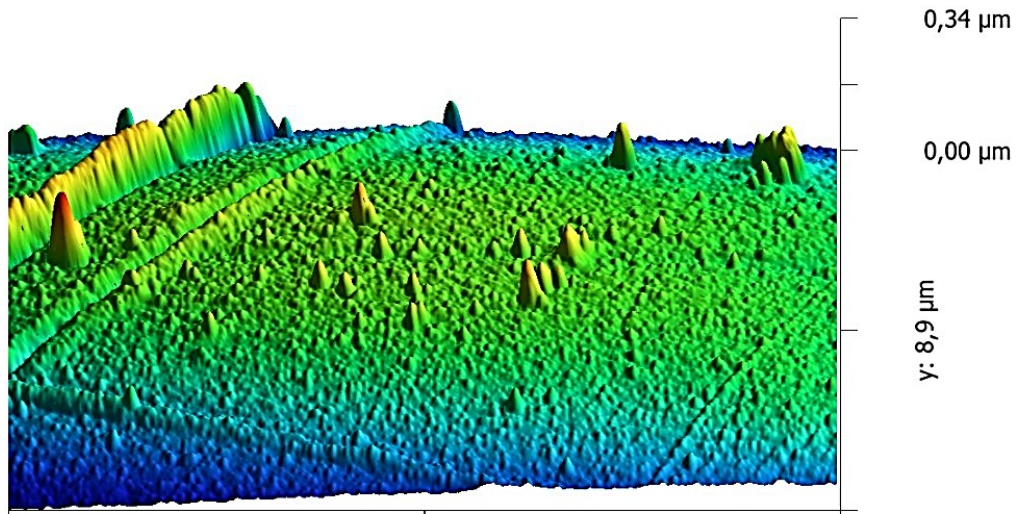
hm – hmotnost

UV – ultra violet

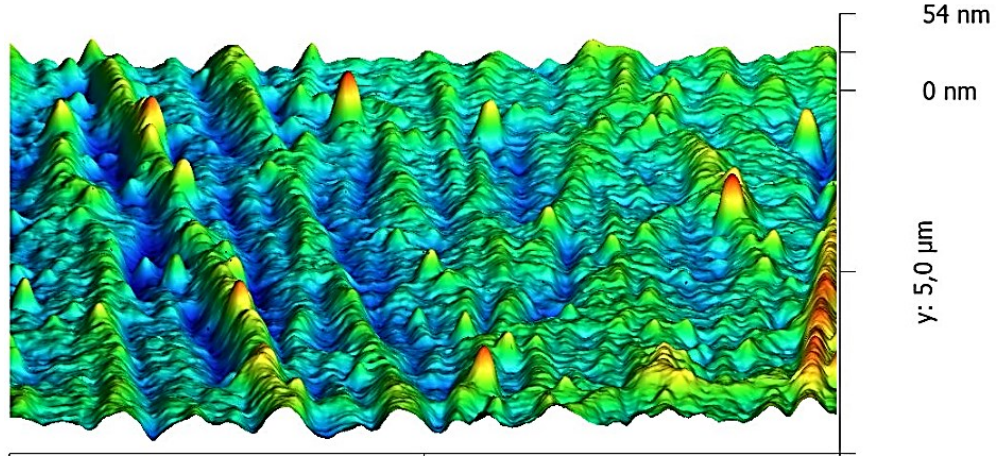
NaOH – hydroxid sodný

Příloha 1 – snímky kontroly kvality pomocí AFM a SEM

1. HOST – plazma + 100 nm Cu, 2. LEX – plazma + 100 nm Cu

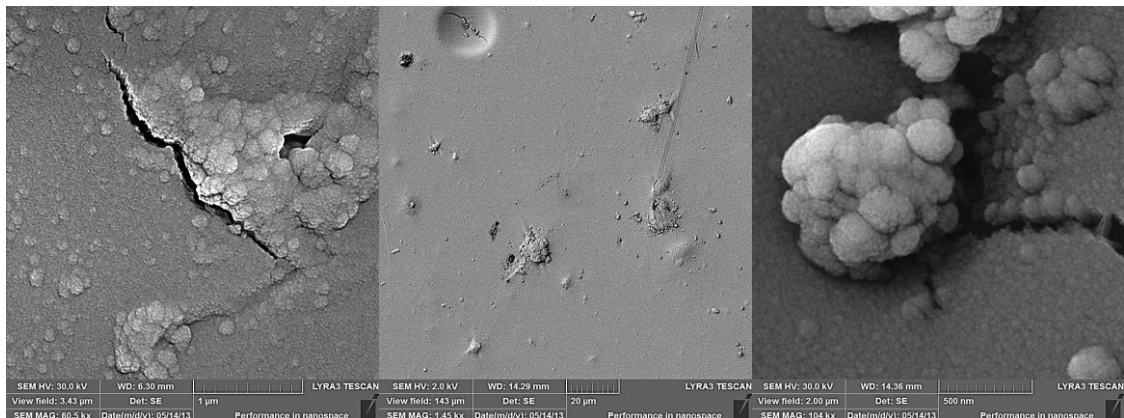


x: 10,0 μm



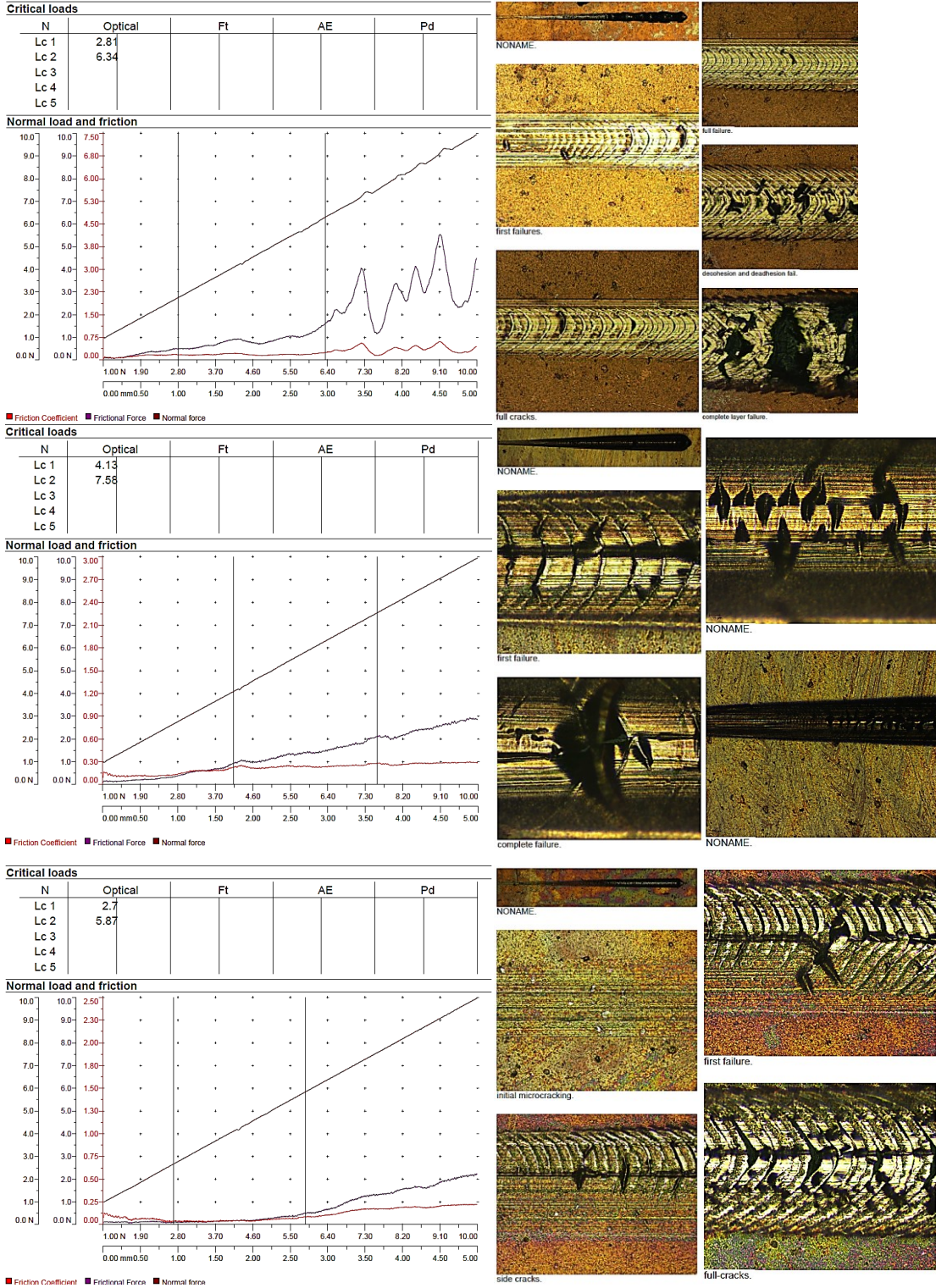
x: 5,0 μm

3. HOST – ukázka poškození povrchu po naprášení (vlevo: IPA, uprostřed: plazma, vpravo: IPA – detail nečistoty)



Příloha 2 – snímky z kontroly adheze vrypovou zkouškou

1. HOST – IPA, 2. LEX – NaOH, 3. HOST - plazma



Příloha 3 – snímky ze zkoušek technologického procesu realizace vícevrstvé struktury

Snímky obsahují různý výskyt kritických chyb a postupů během zdokonalování technologického procesu realizace vícevrstvých struktur. Od vrchního, zleva po řádku doprava: 1.narušení adheze vrstvy, 2.nehomogenní nárůst galv. mědi, 3,4.galvanické pokovení – princip diferenčního leptání, 5.nepájivá maska – izolační vrstva mezi vrstvami, 6,7.propojení vodivých vrstev, 8,9.princip difečenčního leptání, 10.špatně sesouhlasená předloha pro napájecí masky, po zvodivění druhé vrstvy, 11,12. špatné vzájemné propojení vodivých struktur.

