

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

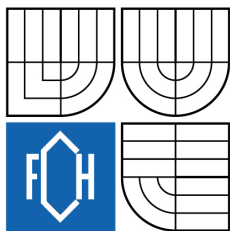
CHARAKTERIZACE ADHEZE TENKÝCH VRSTEV PLAZMOVÝCH  
POLYMERŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ERIK PÁLESCH

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0401/2009** Akademický rok: **2009/2010**  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student(ka): **Bc. Erik Pálesch**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)  
Vedoucí práce **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název diplomové práce:

Charakterizace adheze tenkých vrstev plazmových polymerů

### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše z problematiky vrypové zkoušky  
Seznámení se s plazmovou polymerací  
Praktické zvládnutí vrypové zkoušky  
Posouzení vlivu depozičních podmínek na adhezi vrstev

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Erik Pálesch  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá charakterizáciou adhézie tenkých vrstiev plazmových polymérov na plošných kremíkových substrátoch. Použité vzorky zahrňovali organosilikonové filmy na bázi monoméru tetravinylsilánu pripravené plazmochemickou depozíciou z plynnej fázy. Zvolenou metódou charakterizácie adhézie bola vrypová skúška. Pre testy adhézie filmov bolo použité nanoindentáčné zariadenie. Na základe nameraných signálov normálových, laterálnych síl a frikčného koeficientu, ako aj snímok vrypov získaných skenovacím sondovým mikroskopom pracujúcim v režime mikroskopie atomárnych síl, bola popísaná a posúdená adhézia niekoľkých vzorkov plazmových polymérov líšiacich sa mechanickými vlastnosťami a hrúbkou filmu.

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with characterization of adhesion of plasma polymer films deposited on silicon wafers. The samples included organosilicon thin films based on tetravinylsilane monomer prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. Scratch test was used to characterize film adhesion employing nanoindentation measurements. Adhesion of plasma polymer films of different mechanical properties and film thickness was analyzed by normal and lateral forces, friction coefficient, and scratch images obtained by scanning probe microscope working in atomic force microscopy mode.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

plazmový polymér, adhézia, vrypová skúška, mikroskopia atomárnych síl

## **KEYWORDS**

plasma polymer, adhesion, scratch test, atomic force microscopy

PÁLESCH, E.: *Charakterizace adheze tenkých vrstev plazmových polymerů*. Brno. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010, 68 s. Vedúci diplomovej práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovával samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

Rád by som poďakoval svojmu vedúcemu prof. RNDr. Vladimírovi Čechovi, Ph.D. za odborné vedenie a cenné podnety pri vypracovávaní diplomovej práce. Ďalej moje ďakujem patrí Rutulovi Trivedimu, M.Sc. za výbornú spoluprácu pri riešení tohto projektu a Ing. Soni Lichovnikovej za depozíciu vzoriek.

## OBSAH

1 ÚVOD.....	6
2 TEORETICKÁ ČASŤ .....	7
2.1 Sklenené vláknové výstuže .....	7
2.1.1 Štruktúra a vlastnosti sklenených vláken .....	7
2.1.2 Priemyselná výroba vláken.....	8
2.1.3 Povrchové úpravy vláken .....	9
2.1.4 Význam medzifází .....	10
2.2 Základy plazmovej polymerácie.....	11
2.2.1 Úvod do fyziky plazmy .....	11
2.2.2 Príprava tenkých polymérnych vrstiev metódou plazmovej polymerácie .....	13
2.2.3 Význam organosilikonových filmov.....	16
2.3 Adhézia a metódy jej skúmania.....	17
2.3.1 Definícia adhézie .....	17
2.3.2 Prehľad metód používaných pre zisťovanie miery adhézie tenkých vrstiev.....	17
2.4 Vrypová skúška .....	26
2.4.1 Úvod do problematiky vrypovej skúšky .....	26
2.4.2 Niektoré nedávne štúdie aplikujúce vrypovú skúšku.....	28
2.4.3 Stručný úvod do mikroskopie atomárných síl (AFM) .....	31
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	33
3.1 Vzorky.....	33
3.2 Použité prístroje a postupy meraní .....	35
3.2.1 Popis SPM mikroskopu NTEGRA Prima .....	35
3.2.2 Popis nanoindentačného zariadenia Hysitron TriboScope.....	37
4 VÝSLEDKY A DISKUSIE .....	42
4.1 Úvod.....	42
4.2 Vplyv rýchlosti zaťažovania na hodnotu kritickej normálovej sily.....	44
4.3 Zhodnotenie reprodukovateľnosti technológie PECVD z hľadiska adhézie filmov .....	46
4.4 Výsledky vzoriek s rôznymi mechanickými vlastnosťami .....	47
4.5 Vplyv hrúbky filmu .....	59
5 ZÁVER .....	64
6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....	65
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK .....	67

## 1 ÚVOD

Kompozitné materiály patria medzi pokročilé materiály súčasnosti. Sú zložené z polymérnej matrice a vystužujúceho komponentu, ktorým môže byť buď minerálne časticové plnivo, alebo krátke či dlhé vlákna vyrábané z viacerých materiálov. Najčastejšie používané sú sklenené vlákna. Dôležitým aspektom u vláknových kompozitov je adhézia medzi vláknami a matricou, ktorá je kľúčovým faktorom kvality vystužujúceho efektu vlákien. Určuje, ako účinne sa napätie v matrici prenesie do vlákna. Adhéziu, čiže príľnavosť, je možné modifikovať za pomoci tenkej vrstvy, ktorá je aplikovaná na povrch skleneného vlákna počas výrobného procesu. Modernou a efektívnou metódou plazmovej depozície z plynnej fázy je možné na povrch vlákien nadeponovať organosilikonové filmy kontrolovaných vlastností. Organosilikonové filmy majú výhodu v tom, že sa môžu pomocou funkčných skupín chemicky viazať ku vláknu aj k matrici, a vytvoriť tak najsilnejší typ väzby pre zabezpečenie dobrej vzájomnej adhézie.

Predložená práca sa v teoretickej časti venuje popisu sklenených vlákien a plazmovej polymerácie, ale hlavne sa zaoberá problematikou testovania adhézie tenkých filmov, kde predstavuje širokú škálu dnes používaných testovacích metód. Špeciálna kapitola pojednáva o vrypovej skúške, ktorá bola využitá v experimentálnej časti pre otestovanie kvality adhézie tenkých vrstiev plazmových polymérov na bázi monoméru tetravinylsilánu (TVS) deponovaných plazmovou aparátúrou na kremíkové substráty. Výsledky vrypových testov získaných za pomoci nanoindentáčného zariadenia spolu s dodatočne získanými snímkami z SPM mikroskopu boli základom pre posúdenie adhézie daných vrstiev k substrátu. Znalosť adhezívneho správania sa vrstiev môže byť v budúcnosti prakticky využitá pri ich aplikácií na povrch sklenených vlákien, čím sa docieli lepších úžitkových vlastností výsledných kompozitov.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

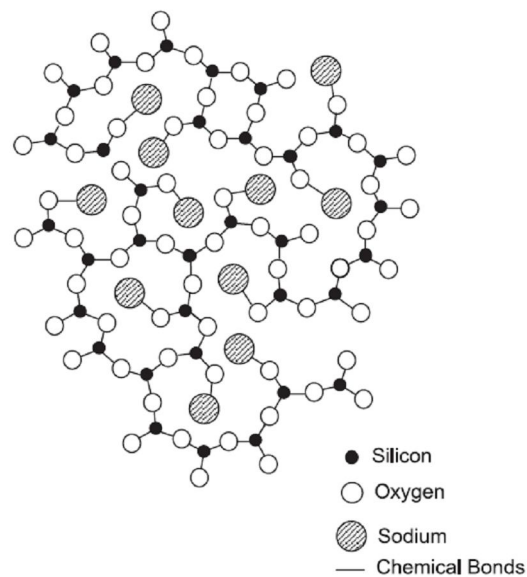
### 2.1 Sklenené vláknové výstuže

Sklenené vlákna patria medzi najpoužívanejšie vláknové výstuže v kompozitoch. 90 % všetkých používaných vláken sú práve sklenené vlákna. Populárne sú hlavne kvôli výhodným technickým parametrom pri nízkej cene, ako sú vysoká pevnosť v ťahu, teplotná odolnosť, nehorľavosť, dobrá chemická odolnosť a dobré elektrické vlastnosti. V stavebníctve sa cenia ich výborné tepelne a zvukovo-izolačné vlastnosti.

#### 2.1.1 Štruktúra a vlastnosti sklenených vláken

Sklenené vlákna sú tvorené z amorfného  $\text{SiO}_2$ , okrem neho obsahujú ešte menšie množstvá oxidov Ca, B, Mg, Al a Fe. Sklo sa podľa obsahu týchto oxidov označuje rôzne – E, S, C a D sklo, pričom vlákna sa vyrábajú najčastejšie z E-skla (tab. 1).

Amorfny oxid kremičitý v skle tvorí tetraédry  $\text{SiO}_4$ , ktoré sú vzájomne kovalentne previazané atómami kyslíku a tvoria pevnú 3D štruktúru (obr. 1). Kremík sa nachádza v strede tetraédru, atómy kyslíku okupujú jeho rohy. Štruktúra je rozhodujúca pre modul pružnosti a výslednú pevnosť sklenených vláken.



Obr. 1: Idealizovaný model amorfnej štruktúry skla [1]

Prítomnosť menejvalenčných prvkov, ako sú napr. alkalické kovy a kovy alkalických zemín, narušuje pevnú tetraedrickú štruktúru amorfného  $\text{SiO}_2$  tvorením iónových väzieb s kyslíkom. Tetraédry tak potom nemôžu pevne držať pohromade, čo vedie síce k zníženiu pevnosti, ale k zlepšeniu tvarovateľnosti skla. Pri výrobe skla a vláken nedochádza ku kryštalizácii kvôli nízkej kryštalizačnej rýchlosti zmesi vyššie uvedených oxidov pri ochladzovaní taveniny. Nežiadúca následná kryštalizácia má za následok zníženie mechanických vlastností (modul, pevnosť...). Môže k nej dôjsť pri dlhšom ohreve alebo všeobecne pôsobením vysokých teplôt. Sklenené vlákna sú zaujímavé tým, že majú izotropné vlastnosti, teda napr. modul pružnosti je ten istý v smere rovnobežnom s vláknami, ako aj v smere k nim kolmom [2]. Pevnosť sklenených vláken závisí okrem spomínanej atomárnej štruktúry aj na ich priemere. Vlákno s menším priemerom bude pevnejšie, pretože má menší povrch, a teda obsahuje aj menší

počet defektov. Ak použijeme vlákna s menším priemerom, napr. 3 – 4  $\mu\text{m}$ , získame u kompozitov vyššiu pevnosť v ťahu než s použitím vlákien bežných priemerov. Naprotitomu pri použití vlákien s priemerom 60  $\mu\text{m}$  a viac získame väčšiu pevnosť v tlaku v smere vlákien. V praxi sa stretávame s vláknami s priemerom 10 – 25  $\mu\text{m}$ , pretože roving z takýchto vlákien sa lepšie impregnuje živicom, ako keby mali vlákna priemer menší [3].

Tab. 1: Mechanické vlastnosti vlákien z rôznych typov skla [1]

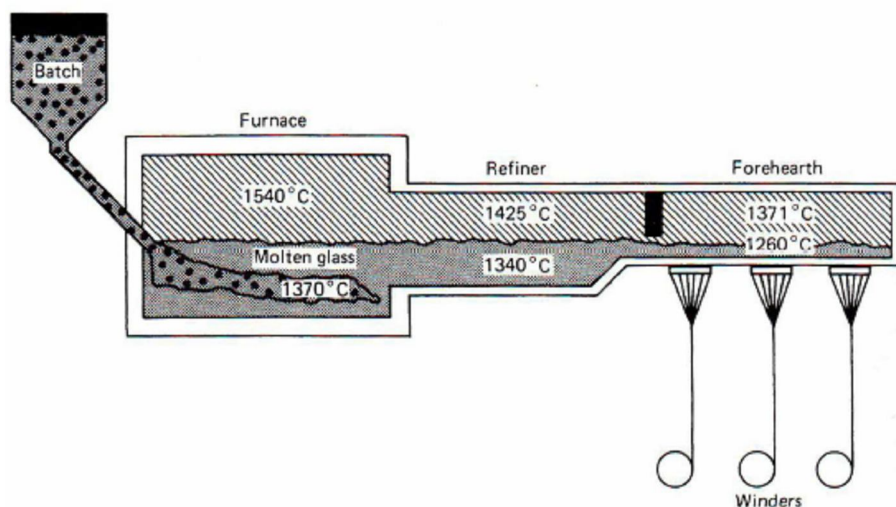
Vlastnosti	E-sklo	S-sklo	D-sklo	C-sklo
Hustota( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,58	2,46	2,11	2,52
Pevnosť v ťahu (MPa)	3445	4890	2415	3310
Modul pružnosti (GPa)	72,3	86,9	51,7	68,9
Ťažnosť (%)	4,8	5,7	4,6	4,8

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim pevnosť vlákien je odlišná štruktúra jadra a povrchových vrstiev vlákna. Zatiaľčo jadro obsahuje náhodnú sieť kovalentne viazaných atómov, tak povrchové vrstvy sú pravdepodobne semi-orientované. Na povrchu tak vzniká vysoké tlakové napätie v pozdĺžnom smere, ktoré bráni šíreniu trhlien pri ťahovom namáhaní. Ak je teda povrchová vrstva narušená, dochádza k zníženiu pevnosti v ťahu vlákna.

Teplota mäknutia sklenených vlákien sa pohybuje okolo hodnoty 850  $^{\circ}\text{C}$ , avšak modul pružnosti výrazne klesá už od teploty 250  $^{\circ}\text{C}$ . V polymerných kompozitoch to nepredstavuje problém (kvôli relatívne nízkej teplote použiteľnosti kompozitov), avšak obmedzuje to použitie sklenených vlákien v anorganických kompozitoch.

Nevýhodou sklenených vlákien je znížená zmáčavosť ich hydrofilného povrchu matricou. Povrch je hydrofilný v dôsledku prítomnosti niektorých oxidov, ako sú  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a hlavne  $\text{SiO}_2$ , ktoré v prítomnosti vody tvoria väzby k hydroxylovým skupinám, a tým pádom povrch ľahko viaže vodu. Prítomná vlhkosť na povrchu vlákna výrazne zníži jeho povrchové napätie, v dôsledku čoho matrica pri tvorbe kompozitu zle zmáča vlákno [2].

### 2.1.2 Priemyselná výroba vlákien

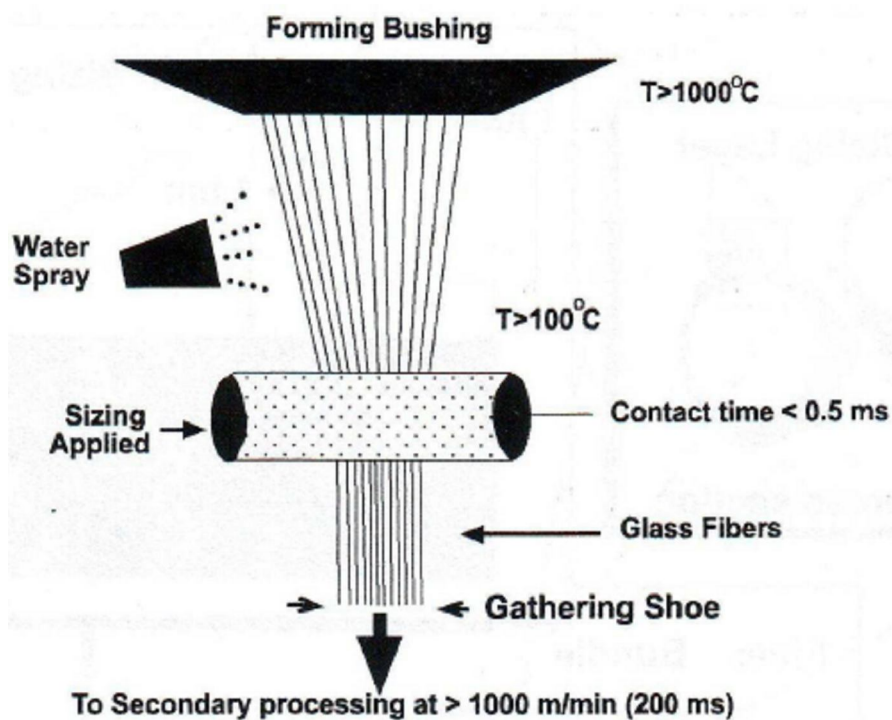


Obr. 2: Schéma výroby sklenených vlákien [4]



Sklenené vlákna sa vyrábajú tavením sklárskeho kmeňa, čo je zmes asi 70 % kremenného piesku, vápenca, potaša a kolemanitu ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Chemické zloženie sklárskeho kmeňa sa líši v závislosti na type skla vyrábaných vlákien. Pre polymerné kompozity sa používa hlavne E-sklo, čiže tzv. bezalkalické sklo II. hydrolytickej triedy. Takáto zmes sa taví pri  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Z taveniny, ktorá prechádza cez platinovú piecku, sa cez jemné mikrosito vytťahujú vlákna vysokou rýchlosťou až niekoľko tisíc metrov za minútu. Potom sa vlákna poťahujú tenkou vrstvou materiálu (označuje sa „sizing“), ktorá okrem iného chráni povrch vlákna pred mechanickým poškodením, spojuje vlákna dokopy, poskytuje antistatické vlastnosti a umožňuje chemické previazanie povrchu vlákna s polymernou matricou. Kontrola priemeru vlákna je zaisťovaná rýchlosťou odťahu, veľkosťou dier mikrosita a viskozitou skla, ktorá je závislá na teplote a chemickom zložení skelnej taveniny. Výsledný priemer je v rozsahu  $8 - 15\text{ }\mu\text{m}$ . Takto opracované vlákna sa ďalej spracovávajú do formy prameňov, z ktorých sa vyrábajú rúna, tkaniny, pleteniny, rohože a pod [2].

### 2.1.3 Povrchové úpravy vlákien



Obr. 3: Schéma povrchovej úpravy vlákien [1]

Vlákna sa ešte počas výrobného procesu, ako bolo skôr uvedené, za rôznym účelom povrchovo modifikujú. Komerčné vlákna obsahujú približne  $0,2 - 2\text{ hm. \%}$  povrchového filmu (ďalej už len sizing) aplikovaného počas ich tvorby. Množstvo sizing-u je úmerné obsahu pevných častíc v nanášacej suspenzii, ktorý činí  $3 - 10\text{ hm. \%}$ . Hrúbka a uniformita vzniknutého filmu je závislá hlavne na povahe filmotvornej látky (polymér - hlavný komponent), ďalej na vzájomnej kompatibilite zložiek sizing-u, a na LOI hodnote. Povrchové vrstvy sú teda zvyčajne heterogénne, s hrúbkou v rozsahu  $10\text{ nm}$  až  $\geq 1\text{ }\mu\text{m}$  [1].

Tab. 2: Zložky sizing-filmu vláken a ich funkcie [1]

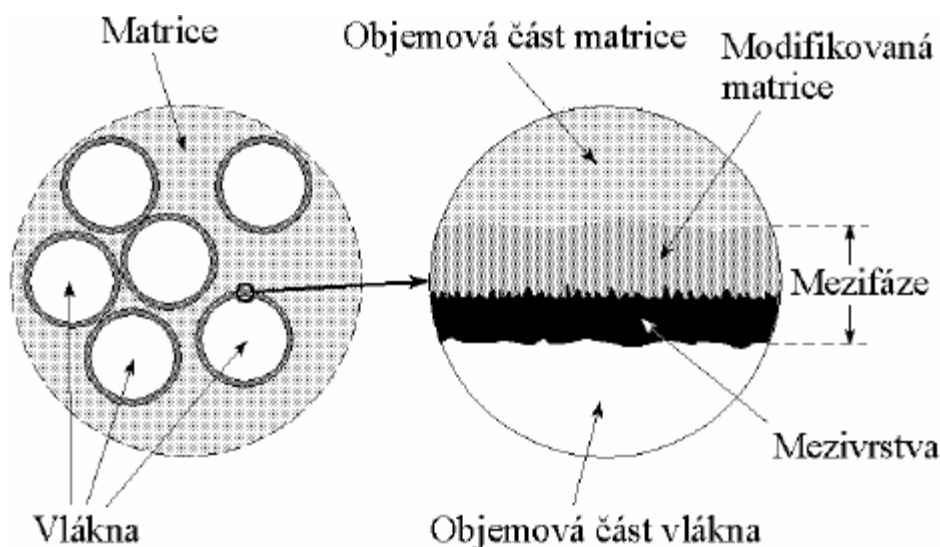
Zložka	Funkcia	Povaha
<b>Filmotvorné látky</b>	Ochrana vláken, zabezpečenie integrity, zosúladenie s matricou	PVAc, epoxidy, polyestery, polyuretány, polyolefíny atď.
<b>Lubrikanty</b>	Ochrana vláken, zlepšenie tvorby zväzkov	Imidazolíny, stearáty, uhl'ovodíkové vosky, minerálne oleje a pod.
<b>Väzbové činidlá</b>	Zlepšenie väzby sklo – matrica, zlepšenie vodoodolnosti	Organosilány, chromáty, titanáty, zirkonáty
<b>Antistatiká</b>	Zamedzovanie tvorby náboja v dôsledku adsorpcie vlhkosti	Kvartérne amóniové zlúčeniny, halidy
<b>Nukleačné činidlá</b>	Zvýšenie počtu sférolitov v semikryštalických matriciach	Maleinovaný PP
<b>Detergenty</b>	Emulzifikácia živice, zvýšenie viskozity, protipenivý efekt	Glykolétery
<b>Kyseliny, zásady</b>	Úprava pH	Octová kyselina, čpavok

Väčšina vláknových sizing-filmov obsahuje aspoň 2 hlavné komponenty, ktorými sú organometalické väzbové činidlo a polymérna filmotvorná látka (viď tab. 2). Často sa používajú lubrikanty, emulzifikačné činidlá sú dôležité pre udržanie vodných disperzií filmotvorných polymérov, lubrikantov, prípadne iných vo vode nerozpustných organických komponentov. Zriedkavo sa využívajú aj nevodné filmy, ktoré môžu mať výhodné vlastnosti pre niektoré aplikácie, limitujúcim faktorom pre použite v praxi je ich potenciálna horľavosť a problémy kontroly uvoľňovania emisií do životného prostredia [1].

#### 2.1.4 Význam medzifázií

Sizing vlákna je súčasťou tzv. medzifázy, čo je tenká oblasť medzi vláknom a vlákno obklopujúcou matricou. Táto oblasť má výrazný vplyv na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu, pretože prenáša napätie z matrice do vlákna. Tento vplyv je tým výraznejší, čím väčší podiel vláken kompozit obsahuje. Pri bežnom obsahu vláken 50 – 70 hm. % s priemerom 5 – 25  $\mu\text{m}$  je vplyv medzifázy kompozitu dominantný. Kľúčová je v tomto prípade adhézia medzi matricou a vláknami, čiže ich príľnavosť, ktorá je zabezpečovaná práve medzivrstvou. Táto sa aplikuje na vlákno pri jeho komerčnej výrobe. Ak je adhézia dokonalá, takmer všetko napätie z matrice sa preniesie do vlákna. Naopak, pri zlej príľnavosti dochádza k strate vystužujúceho efektu vláken [5, 6].

Pri vzájomnom styku vlákna a matrice dochádza k ich vzájomnému ovplyvneniu. Ak sú vlákna povrchovo neupravené, tak časť matrice v kontakte s vláknom môže byť modifikovaná a vznikne medzivrstva rovnakého chemického zloženia ako má matrica, avšak inej fyzikálnej štruktúry [7]. Takúto medzifázu nazývame neriadenu. V podstate je veľmi ťažké predpovedať a riadiť povahu takýchto medzifázií. Pri povrchovej úprave vláken vznikne riadená medzifáza, ktorá má definovanú štruktúru a vlastnosti (obr. 4). V takejto medzivrstve môžu byť zakomponované zložky, ktoré dokážu vytvoriť chemické väzby k matrici aj vláknu, čím sa výrazne zvýši adhézia vlákna k matrici, ktorá by v prípade neupravených vláken, alebo nevhodnej povrchovej úpravy bola zabezpečená len pomocou slabých van der Waalsových interakcií alebo difúziou prepletených reťazcov.



Obr. 4: Schematické znázornenie riadenej mezifázy [8]

Difúzne prepletenie koncov reťazcov spevní väzbu významne a využíva sa u termoplastických matric. Menšiu rolu pri adhezivite vlákna a matrice môže mať drsnosť povrchov – tá spôsobí mechanické previazanie. Ak sú dva povrchy opačne nabité, väzba bude spevnená aj elektrostatickou príťažlivou silou [7]. Najsilnejšou väzbou je však už spomenutá chemická väzba, preto je u vysokopevnostných a odolných kompozitov snaha cielene upraviť povrch sklenených vlákien vhodnou alternatívnou technikou (najčastejšie plazmovou polymeráciou – bližšie pojednané v ďalšom texte) tak, aby vznikla bifunkčná tenká vrstva (hrúbka v desiatkách až stovkách nm rádovo) definovaných vlastností schopná zreagovať prostredníctvom svojich funkčných skupín ako s vláknom na jednej strane, tak s matricou na strane druhej.

## 2.2 Základy plazmovej polymerácie

### 2.2.1 Úvod do fyziky plazmy

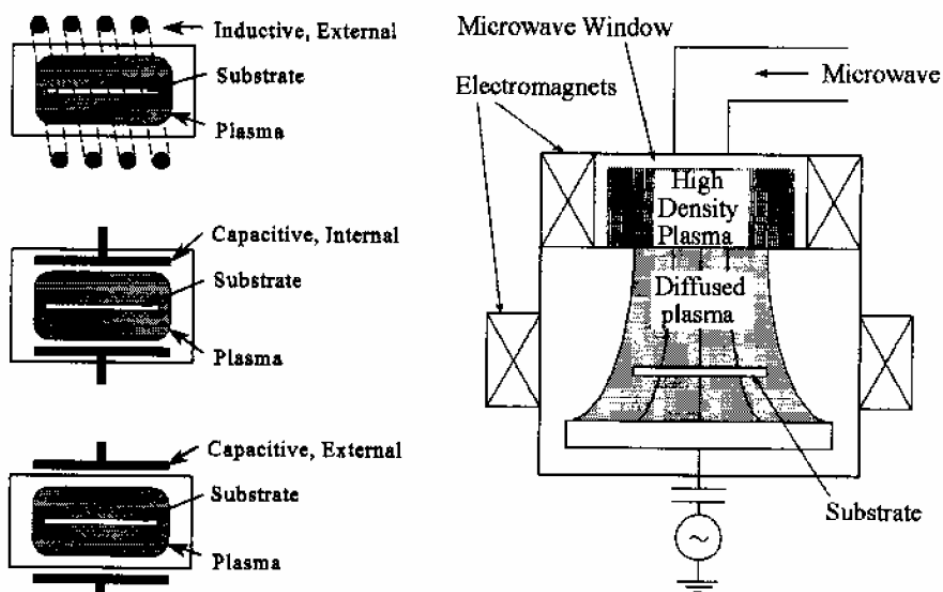
Plazma, ktorá je najbežnejšou formou hmoty univerza, je zmesou elektrónov, rôzne nabitých iónov a neutrálnych častíc. Charakter plazmy sa mení od relatívne chladnej a málo hustej až po hustú a veľmi horúcu plazmu. Bežné látky v pevnom, kvapalnom a plynnom skupenstve sú veľmi husté a zároveň chladné aby mohli tvoriť plazmu. Preto sa plazma na Zemi vyskytuje vo veľmi málo prípadoch prirodzene (blesky, polárne žiary, príp. oheň).

Hlavnou zložkou plazmy sú teda nabité častice vzniknuté ionizáciou ich vzájomnými zrážkami pri dostatočnej energii. Slabo ionizovaná plazma obsahuje omnoho viac neutrálnych častíc ako častíc s nábojom, takže tieto sa zrážajú hlavne s neutrálnymi časticami. V silne ionizovanej plazme prevládajú nabité častice, takže zrážky sa odohrávajú hlavne medzi nimi. Silne ionizovaná plazma sa nazýva tiež vysokoteplotná, ktorej  $T_i$  je rovné  $T_e$ , a je to cca  $10^7$  K ( $T_e$  je teplota elektrónov a  $T_i$  teplota iónov). Prebiehajú v nej napr. fúzne reakcie. Tzv. nízokoteplotná plazma sa ďalej delí na horúcu ( $T_e$  a  $T_i$  cca  $2 \times 10^4$  K, napr. plazma výboja pri normálnom tlaku) a studenú, neizotermickú plazmu, ktorá sa nachádza v nízkotlakom tlejivom výboji, a jej parametre sú  $T_i$  cca 300 K a  $T_e$   $10^5$  K. Pri tlaku 1 torr nízokoteplotná plazma obsahuje  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> molekúl plynu,  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> neutrálnych radikálov a  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup> nabitých častíc (elektrónov a iónov) [9].

Napriektomu, že je plazma voľne definovaná ako elektricky neutrálne médium pozostávajúce z nabitých a neutrálnych častíc, používajú sa pre jej vymedzenie tri kritériá. Prvé z nich hovorí, že nábojový oblak (tzv. Debyeova sféra) musí obsahovať dostatok častíc, pre ktorých počet platí  $N_D \gg 1$ . Tieto nabité častice musia byť k sebe veľmi blízko, aby mohli vzájomne interagovať. Pre Debyeovu sféru o polomere  $\lambda_D$  ďalej musí platiť, že  $\lambda_D \ll L$ , čo je rozmer systému. Význam tohto kritéria spočíva v tom, že ak niekde v plazme vznikne nejaká lokálna koncentrácia náboja, jej efekt bude odtienený a plazma navonok zostane bez vonkajších potenciálov. Toto je splnené pri veľmi vysokej hustote nábojov. Posledné kritérium udáva podmienku pre vznikajúce tlmené harmonické kmity v plazme, ktoré sú dôsledkom rozdielných tepelných rýchlostí elektrónov a kladných iónov. Toto kmitanie sa dá popísať kruhovou frekvenciou  $\omega$ , a pre plazmu musí platiť, že  $\omega \cdot \tau = 1$ , kde  $\tau$  vyjadruje strednú dobu medzi zrážkami s neutrálnymi atómami [9].

Ľahké elektróny sa dajú urýchliť elektrickým poľom. Urýchlenie efektívne funguje len na elektróny, nie na kladné ióny, kvôli ich podstatne väčšej hmotnosti. Pri zrážkach s neutrálnymi molekulami plynu interagujú elektróny kvôli veľkému hmotnostnému rozdielu oproti molekulám pružne. Elektrón medzi jednotlivými zrážkami získava energiu vďaka silovému pôsobeniu elektrického poľa. Pri dostatočnej energii bude ďalšia zrážka elektrónu s molekulou nepružná, a elektrón predá časť energie (niekoľko eV) molekule, ktorú môže rozvibrovať, ale hlavne excitovať, ionizovať, molekula môže tiež disociovať. Takýmto spôsobom narastá chemická aktivita molekúl vysokým tempom a môže vzrásť až o niekoľko rádov.

V umelých podmienkach je potrebné dodávať energiu pre ionizáciu z vonkajšieho zdroja za účelom udržania plazmatického stavu. Podľa formy generovania plazmy sa tieto aj rozlišujú. Na tvorbu plazmy možno použiť pár vnútorných alebo vonkajších elektród u kapacitne viazaných systémov CCP. Plazmu je možné generovať pomocou sústavy cievok v magnetickom poli v indukčne viazaných ICP systémoch. Mikrovlnná plazma s frekvenciou okolo 2 GHz je generovaná formou tzv. electron cyclotron resonance výboja ECR (obr. 5) [9].



Obr. 5: Vľavo odhora nadol schémy ICP a oboch foriem CCP systému, vpravo zariadenie na tvorbu mikrovlnnej plazmy [9]

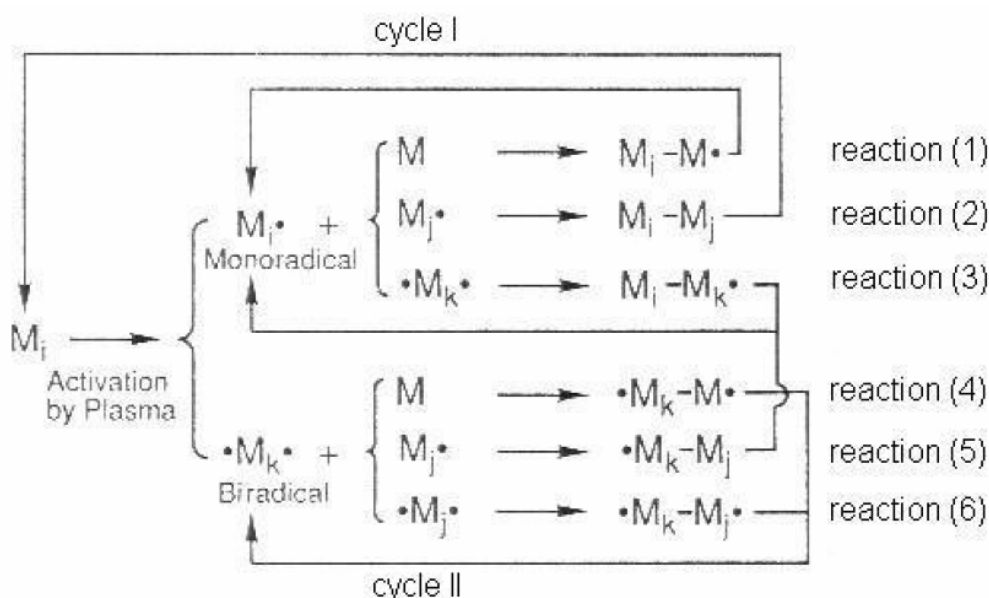
## 2.2.2 Príprava tenkých polymérnych vrstiev metódou plazmovej polymerácie

Plazmová polymerácia je relatívne mladým technologickým postupom prípravy hlavne tenkých polymérnych filmov. Polyméry takto pripravené sa vyznačujú odlišnou štruktúrou a celkovo inými vlastnosťami ako klasické polyméry pripravované konvenčnými metódami polymerácie, čo vyplýva zo samotnej podstaty techniky. Jedná sa o technológiu, nie o druh polymerácie. Pri klasickej polymerácii, ktorá je založená na molekulárnych procesoch, nedochádza k preusporiadaniu atómov, ktorých miesto v molekule je zaistené už pri syntéze monoméru. Pri reakciách v plazme je tvorba polyméru výsledkom atomárnych procesov, kde tvorba nových kovalentných väzieb medzi atómami hrá dominantnú úlohu [10].

V plazme dochádza k viacerým reakciám, ktoré sú aktivované nárazom excitovaného energeticky bohatého elektrónu, ktorý sa nepružne zrazí s danou molekulou (monoméru):

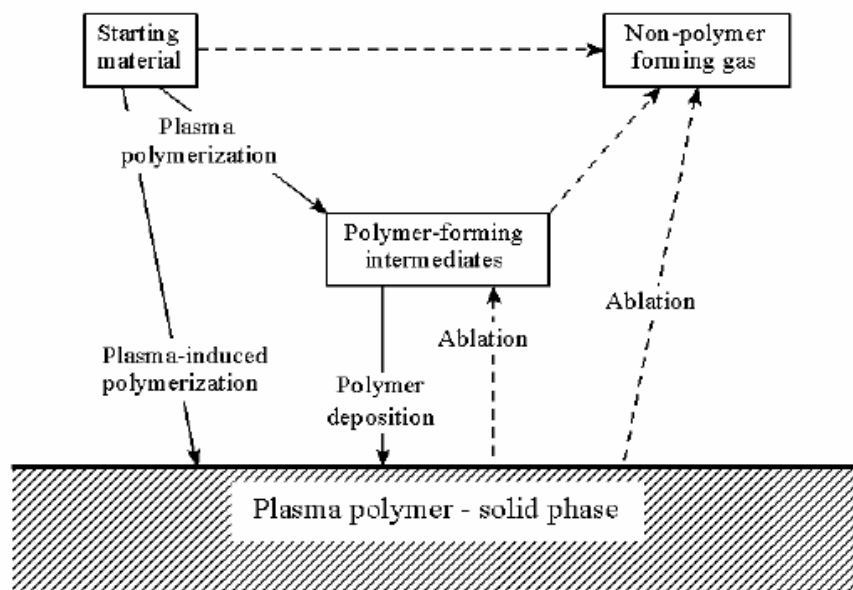
- disociácia molekuly:  $e^* + AB \leftrightarrow A + B + e^-$
- ionizácia atómu:  $e^* + A \leftrightarrow A^+ + 2 e^-$
- ionizácia molekuly:  $e^* + AB \leftrightarrow AB^+ + 2 e^-$
- excitovanie atómu:  $e^* + A \leftrightarrow A^* + e^-$
- excitovanie molekuly:  $e^* + AB \leftrightarrow AB^* + e^-$ ,

kde  $e^*$  značí excitovaný elektrón. Kombináciou a rekombináciou takto vzniknutých radikálov potom vznikajú na povrchu substrátu v plazmovom reaktore vysokomolekulárne produkty označované ako plazmové polyméry. Pri plazmovej polymerácii je proces vytvárania polyméru stupňovitou reakciou (obr. 6) medzi radikálmi na rozdiel od klasickej polymerácie, ktorá je reťazovou reakciou, adíciou molekúl k reaktívnym centrárom. Vo vzniknutom plazmovom polyméru sa zachytávajú ďalšie radikály, ktoré reagujú so vzniknutou sieťou a ďalej prispievajú k budovaniu čoraz hustejšej polymérnej siete [11]. Radikálové reťazové reakcie sú veľmi zriedkavé vzhľadom k nízkej polymeračnej teplote. Vďaka tejto odlišnosti sú získané polyméry vlastnostne odlišné, aj keď by bola ako východzia látka použitý ten istý monomér [10].



Obr. 6: Reakcie prebiehajúce počas polymerácie v plazme [10]

Tvorbe plazmového polyméru konkuruje proces jeho ablácie, čiže uvoľňovania z povrchu. Tieto dve reakcie môžu byť v rovnováhe, alebo prevláda jedna alebo druhá v závislosti na výkone výboja (obr. 7) [10].



Obr. 7: Schéma pochodov prebiehajúcich pri tvorbe plazmového polyméru [10]

Fragmentácia východzieho monoméru je závislá okrem charakteru tejto látky hlavne na procesných parametroch, ktorých nastavením sa dá výrazne ovplyvniť výsledná štruktúra polyméru, resp. polymérnej vrstvy [11]. Medzi tieto parametre patria [12]:

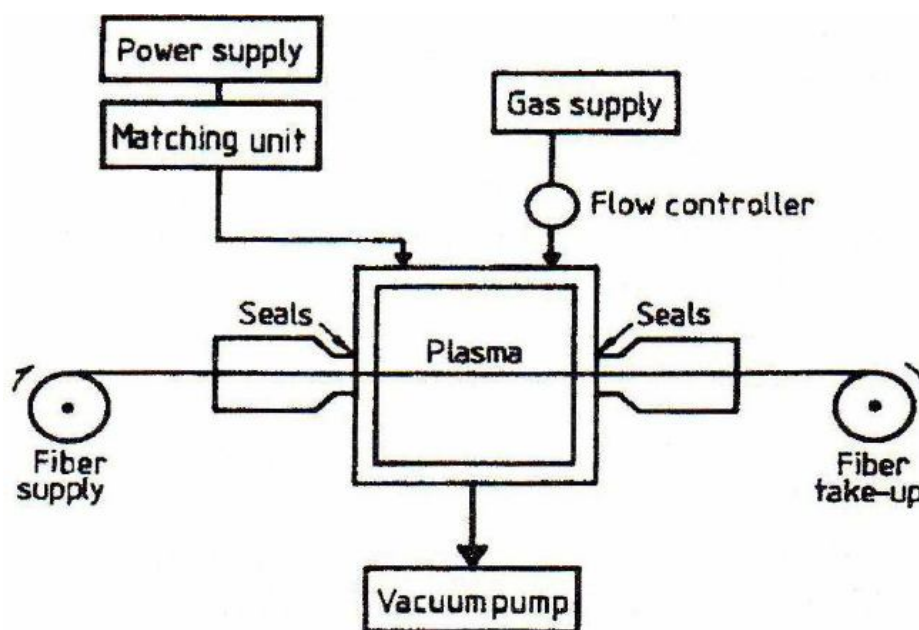
1. typ reaktora (geometria reakčného systému)
2. frekvencia výboja ( $10^3 - 10^9$  Hz)
3. výkonová hustota výboja ( $0,001 - 2,5$  W/cm<sup>3</sup>)
4. prietok monoméru (1 - 100 ml/min)
5. tlak pracovného plynu (0,1 - 100 Pa)
6. teplota substrátu, jeho veľkosť a umiestnenie v reaktore

Väčšinou býva posledný parameter, čiže vplyv substrátu fixný, a prvé dva parametre, týkajúce sa reaktora a výboja sú dopredu známe. Premennými, nastaviteľnými faktormi procesu teda zostávajú výkon výboja, prietok, a tlak pracovného plynu. Pri potrebe zistiť závislosť štruktúry výsledného polyméru alebo vlastnosti procesu na nejakom premennom parametri sa dva z týchto troch činiteľov ponechajú konštantné a mení sa len požadovaný parameter. Depozičná rýchlosť napr. môže začať klesať pri vysokom výkone, pokiaľ začne dominovať ablácia materiálu zo substrátu. Závislosť depozičnej rýchlosti na prietoku pracovného plynu vykazuje maximum. Je to spôsobené tým, že pri príliš vysokom prietoku monoméru zostávajú molekuly v oblasti výboja len krátku dobu, ktorá nie je dostačujúca na efektívnu fragmentáciu molekúl [12]. Depozičná rýchlosť sa typicky pohybuje v rozmedzí 0,1 - 10  $\mu$ m/h [10].

Podľa Yasuda [13], ktorý študoval plazmovú polymeráciu v tlejivom výboji, môže mať táto dva rôzne režimy – energiovo nedostatkový a monomérom nedostatkový. Kombinovaný procesný parameter  $W/FM$  (kde  $W$  je výkon výboja,  $F$  je hmotnostný prietok monoméru a  $M$

jeho molekulová hmotnosť) tu hrá významnú rolu a je veľmi efektívny pri kontrolovaní výslednej chemickej povahy polyméru. Výsledkom Yasudovej teórie bolo zistenie, že pri nízkej energii výboja, teda v energiovo nedostatkovom režime sa získajú polyméry podobné štruktúrou a vlastnosťami konvenčným polymérom. Pri vysokom  $W/FM$ , teda v monoméne nedostatkovom režime, je kvôli vysokej energii narážajúcich častíc polymér charakterizovaný usporiadaním na krátku vzdialenosť kombinovanou s vysokou hustotou sieťovania.

Plazmová polymerácia je bežne praktizovaná v nízkoteplotnej plazme za nízkeho tlaku, ktorá je produkovaná tlejivým výbojom cez plyn alebo pary organického materiálu. Ako zdroj sa okrem jednosmerného elektrického poľa využíva aj striedavé pole s frekvenciami 50 - 60 Hz, ale aj viac ako 60 Hz, napr. 10 a 20 kHz (audiofrekvencie), 13,56 MHz (rádiové frekvencie) a 2,45 GHz (mikrovlnné frekvencie - najúčinnnejšie). Systém indukčného viazania je tiež možné použiť u elektrických generátorov s frekvenciou vyššou ako je 1 MHz. Plazmové aparatúry sú vybavené zariadeniami na tvorbu potrebného vákuua. Často používanou je kombinácia olejovej a rotačnej vývevy. Používané typy reaktorov sa hodia na rôzne typy substrátov. Veľké reaktory s vnútornými rovnobežnými doskovými elektródami sú vhodné pre veľké substráty, tubulárne reakčné komory s vonkajšími kruhovými elektródami alebo externou cievkou sú lepšie pre podlhovasté substráty typu vlákien [11].



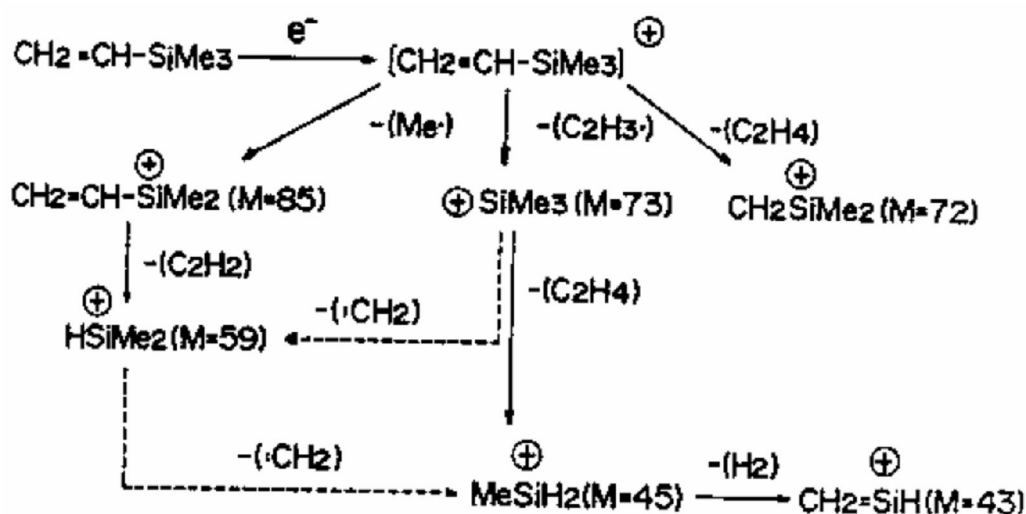
Obr. 8: Schéma reaktoru pre tvorbu plazmatických polymérnych vrstiev na vláknach [5]

Plazmovou polymeráciou pripravené vrstvy majú rozličné využitie. Jedná sa o antikorozívne povlaky, vlhkosťné senzory, elektrické odpory, povrchy odolávajúce poškrabaniu, ochranné povlaky, optické filtre. Pokovované povlaky syntetických materiálov sa dajú ochrániť proti korózií tenkou vrstvou plazmového polyméru. Proces je možno optimalizovať tak, aby sme získali hydrofilné alebo hydrofóbne povrchy (s protizahmlievacím efektom). Je pomerne jednoduché aplikovať vrypuodolné povlaky na optické šošovky, technika však narazí na svoje limity pri pokrývaní zložitých 3D predmetov, ako sú napr. reflektory pre automobily, pretože výkon v oblúku nemusí byť uniformný nad celým povrchom substrátu [14, 11].

### 2.2.3 Význam organosilikonových filmov

Tenké vrstvy pripravené z organosilánov sú funkčnými vrstvami, ktoré je možné aplikovať na sklenené vlákna predtým, ako sa impregnujú živicom. Systém sa následne nechá vytvrdiť pri zvýšenej teplote, čím vznikne kompozitný materiál. Kľúčovú rolu pri získavaní čo najvyššej tuhosti a pevnosti kompozitu hrá adhézia medzi vláknom a matricou. Pri dobrej adhézii napätie vyvíjané na matricu sa efektívne prenesie do vlákien, ktoré jej takto poskytujú oporu, majú vystužovací efekt. V ideálnom prípade je zaťažená matrica kompozitu bez napätia.

Organosilány sú organické deriváty obsahujúce kremík, patria sem napr. tetravinylsilán (TVS)  $\text{Si}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ , hexamethyldisiloxán (HMDSO)  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$  a vinyltriethoxysilán (VTES)  $\text{CH}_2=\text{CH-Si-(O-CH}_2\text{-CH}_3)_3$ . Uvedené zlúčeniny sú vhodné ako východzie látky pre tvorbu tenkých vrstiev metódou plazmovej polymerácie, pri použití TVS sa tento môže miešať s kyslíkom. Štruktúra takto vytvorených filmov by sa dala opísať ako hydrogenizované amorfné kremíkové oxykarbidy so všeobecným vzorcom  $(\text{a-SiOC:H})$  [15]. Výhodou plazmových polymérov pripravených z organosilánov je obsah funkčných skupín zabezpečujúcich chemickú väzbu ako s matricou, tak aj s vláknom. Ich fragmenotvaním v plazme (príklad na obr. 9) vznikajú reaktívne radikály, ktoré po nadeponovaní vytvoria tenký polymérny film obsahujúci spomínané potrebné skupiny schopné zabezpečiť dobrú príľnavosť vlákien k matrici.



Obr. 9: Schéma fragmentácie vinyltrimethylsilánu v plazme [10]

V polymérnom filme vzniknú vinylové skupiny, ktoré zabezpečia dobrú väzbu chemickej povahy s matricou, ktorou môže byť polyesterová alebo epoxidová živica. Na druhej strane väzby typu Si-O-Si, ktoré obsahujú kyslík, sú schopné pomerne dobre zreagovať so skleneným vláknom, a spevnia medzifázu na strane vlákna [15]. U zlúčenín neobsahujúcich kyslík sa v plazmovom procese pridáva samostatný plynný kyslík, aby sa dosiahlo významného podielu tohto prvku vo výslednom filme.

S podobným účelom ako plazmovo pripravované organosilanové vrstvy sa pripravujú aj siloxanové vrstvy metódou sol-gel. Pri nej sa najprv prekurzory typu  $\text{R-SiX}_3$ , kde R je alkylová skupina a X hydrolyzovateľná skupina (halogén, ethoxy, methoxy...), nechajú hydrolyzovať vo vode, kedy sa halogénové skupiny nahradia skupinami  $-\text{OH}$  schopnými reagovať s povrchom skleneného vlákna a kondenzovať navzájom medzi sebou tak, že po



zahustení prekursorového roztoku a jeho nadeponovaní na substrát (vlákno) sa utvorí po odparení rozpúšťadla dobre priľnavá polymérna vrstva. Alkylové skupiny sú potom schopné reagovať s matricou (dajú sa podľa potreby syntetizovať). Takto pripravené vrstvy však vykazujú menšiu adhéziu k substrátu ako tie nadeponované v plazme a takisto kompozity dosahujú horšie mechanické vlastnosti.

## **2.3 Adhézia a metódy jej skúmania**

### **2.3.1 Definícia adhézie**

Laicky povedané, je adhézia mierou toho, ako dobre dva rôzne materiály spolu držia pokope, a jej meranie slúži ako indikácia sily potrebnej na ich separovanie. Iným výrazom pre adhéziu je priľnavosť.

Takéto zadefinovanie pojmu adhézie je však nedostačujúce pre technické účely, nakoľko je to pomerne komplexná materiálová vlastnosť, závislá v diskutovanom prípade tenkých filmov napr. na ich hrúbke, na móde namáhania (hrubšie filmy sa odlupujú ľahšie, filmy rýchlejšie podliehajú ťahovému ako šmykovému namáhaniu, a pod.) alebo na metóde prípravy týchto filmov. R. Lacombe definuje adhéziu aj s ohľadom na jej meranie ako relatívnu hodnotu indikujúcu snahu materiálu A prilepiť sa na materiál B odvodenú z pozorovaní alebo meraní, ktoré môžu byť kvalitatívne (dobrá/zlá adhézia na základe pozorovaní – empirický charakter), semi-kvantitatívne (záver typu 2 % filmu boli odstránené počas toho a toho testu) alebo úplne kvantitatívne (napr. údaj o adhéznej sile  $10 \text{ J/m}^2$  u daného typu testu pri daných podmienkach). Celková adhézia je ďalej podľa takejto definície úplne závislá na detailoch použitej experimentálnej techniky a takisto na podmienkach, pri ktorých bola miera adhézie zisťovaná.

Existuje množstvo techník na určovanie miery adhézie, z ktorých najvýznamnejšie sú popísané v ďalšom texte. Ideálny test miery adhézie by mal byť plne kvantitatívny, čiže podávať jasne interpretovateľné numerické údaje, a tieto údaje musia byť relevantné pre použitie v reálnych aplikáciach. Kritériom ideálneho testu je aj jednoduchá príprava vzorku. V podstate žiadna technika nespĺňa tieto požiadavky úplne, ale môže poskytnúť užitočné a spoľahlivé výsledky, pokiaľ sa vhodne aplikuje.

Techniky merania adhézie môžu byť deštruktívne, kedy sa rôznym spôsobom aplikuje sila na povlak, resp. film a vyhodnocuje sa vzniknuté poškodenie. Týchto techník je väčšina. V menšej miere sa uplatňujú nedeštruktívne spôsoby, kedy sa pôsobí energetickým pulzom na systém povlaku a substrátu a potom sa identifikuje špecifická časť energie, ktorá sa dá prísúdiť stratám kvôli mechanizmom prebiehajúcim len na povrchu [16].

### **2.3.2 Prehľad metód používaných pre zisťovanie miery adhézie tenkých vrstiev [16]**

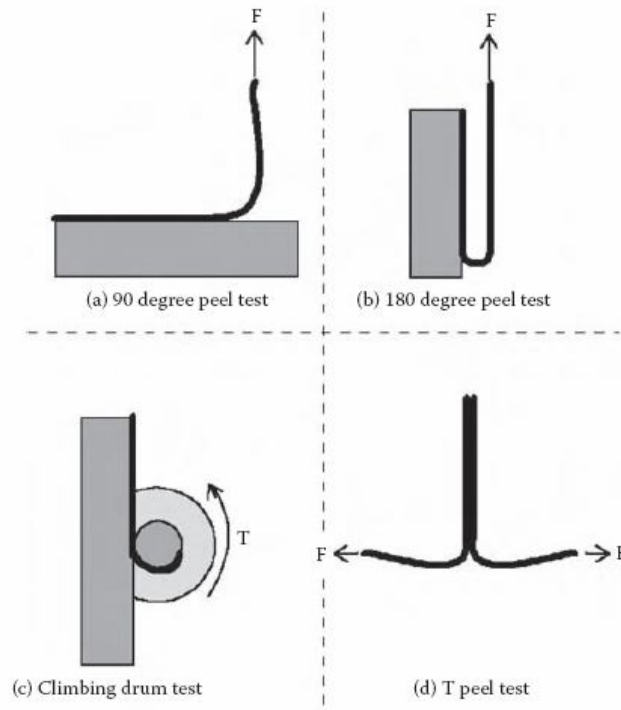
Nasledujúci text pojedná o najpoužívanejších metódach merania a charakterizácie adhézie tenkých vrstiev.

#### ***Peel Test (Odlupovací test)***

Je najbežnejším adhéznym testom pre použitie u mäkkých húževnatých filmov (napr. nátery na báze polymérov). Jeho princípom je postupné odlupovanie iniciovanej tenkej vrstvy filmu z rigidného substrátu. Problémom metódy je jeho šandardizácia a kvantifikácia (test je štandardne kvalitatívny). Druhý menovaný problém sa dá vyriešiť použitím vhodného

ťahového zariadenia s hardvérom schopným aplikovať odlupovaciu silu a udržiavať prednastavený uhol odlupovania.

Odlupovať sa dá pod akýmkoľvek uhlom, najviac sa používajú uhly 90 a 180° (obr. 10a, b). Testy vykonávané pod uhlom 90° sú najčastejšie.



Obr. 10: štyri konfigurácie peel-testu [16]

Test pri 180° sa použije, ak nie je dostatok priestoru pre vykonanie 90° skúšky. Odlupovanie za pomoci valca (obr. 10c) má výhodu v kontrole polomeru zakrivenia odlupovanej vrstvy (použitie pri testovaní gumi v priemysle pneumatík), a konečne T-peel test (obr. 10d) sa použije pre charakterizáciu adhézie 2 flexibilných filmov.

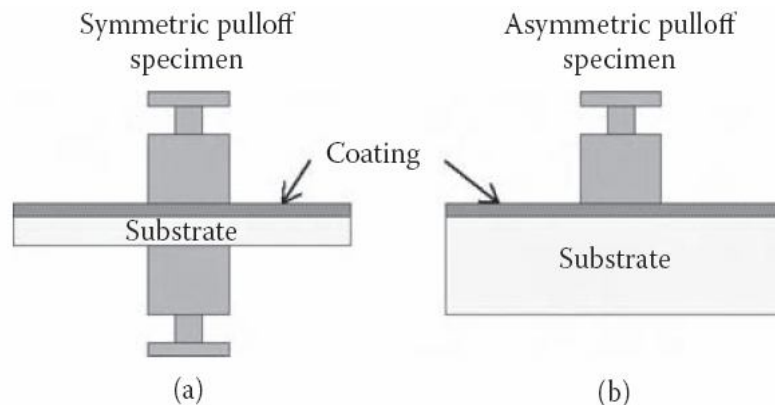
Test je pomerne jednoducho uskutočniteľný, kladie minimálne nároky na prípravu vzorky. Sily pri odlupovaní sú semikvantitatívnou mierou adhézie filmu. Ďalšou výhodou je pomerne dobrá kontrola rýchlosti delaminácie, čiže odlupovania filmu. Nevýhodami metódy je limitácia použitia len na húževnaté flexibilné filmy a problémy s iniciovaním odlupovanej vrstvy, ak je medzi ňou a substrátom silná príľnavosť.

Modifikáciou tohto typu testu je tzv. *tape peel test*, čiže odlupovanie vrstvy filmu za pomoci na neho nalepenej špeciálnej pásky. Po odlúpení filmu je tento pozorovaný za účelom zistenia povrchových väd spôsobených týmto odlúpnutím. Takisto je to maximálne semikvantitatívny test, poskytujúci výsledky typu vyhovujúci/nehovujúci. Použitie nachádza v štúdiu príľnavosti atramentových filmov, či strieborných ftopovlakov na PET filmoch. Pre oba testy platí zvýšená pozornosť pri vyhodnocovaní nameraných dát.

### **Pull test**

Tento test je schopný poskytnúť ako kvalitatívne, tak semikvantitatívne výsledky. Veľkou výhodou je jeho aplikovateľnosť na flexibilné aj krehké tvrdé povlaky. Podobne ako *peel test* disponuje jednoduchou prípravou vzorky. Meracie usporiadanie môže byť symetrické pre tenký substrát alebo asymetrické, ak je substrát väčších rozmerov. Menšou nevýhodou je

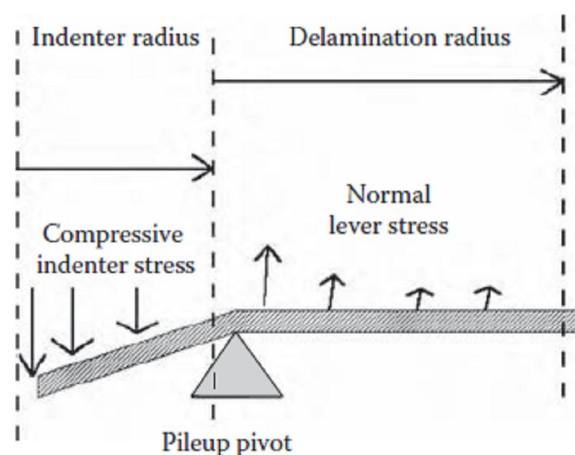
potreba lepidla medzi tenkú vrstvu a kolík, ktorým sa vrstva pri kontrolovanom ťahovom namáhaní zo substrátu odtrhuje (obr. 11). Kvalitatívnu informáciu o adhézii získame pozorovaním povrchu po odtrhnutí filmu. Kvantitatívnu informáciu posúdime z povahy spôsobu porušenia vrstvy, ktorý je závislý na distribúcií defektov vo vzorke. Aplikované napätie vyhl'adá najväčší defekt, od ktorého sa porušenie šíri rýchlosťou zvuku do úplnej separácie kolíka a substrátu. *Pull test* nachádza uplatnenie pri vyhodnocovaní trvanlivosti pinov na mikroelektronickom substráte. Nevýhodou tohto typu testu je veľký rozptyl v nameraných dátach, ktorý je v dôsledku výskytu veľkého počtu rôznych módov porušovania povlaku pri namáhaní.



Obr. 11: Symetrické (a) a asymetrické (b) usporiadanie pull testu [16]

### **Indentation debonding test**

V tomto teste sa do tenkého filmu kontrolovane vtláča hemisférický indentor za účelom stlačenia materiálu pod ním. Napät'ovú situáciu pri takomto usporiadaní znázorňuje obr. 12.



Obr. 12: Napätia pôsobiace pri indentačnom teste [16]

Vytláčanie materiálu spod indentora spôsobuje jeho hromadenie na okrajoch indentora a tvorbu akéhosi pivoťu. Materiál na pravo od pivoťu (viď obr. 12) je pod pôsobením normálového napätia kvôli pákovému efektu povlaku, ktorý sa chová ako jednoduchý nosník. Takéto silové pôsobenie dokáže vyvolať delamináciu povlaku začínajúcu na okrajoch indentora (napr. do vzdialenosti 2 mm od 0,2 mm hrotu indentora).

Test nekladie nároky na prípravu vzorky, je aplikovateľný na širokú škálu filmov a poskytuje kvalitatívne aj kvantitatívne ohodnotenie miery adhézie filmu, avšak kvantitatívna analýza je pomerne náročná. Nevýhody spočívajú v komplexnom móde zaťaženia zahrňujúcom rozsiahle tlakové napätia a veľké šmykové deformácie, a nedostatočne preskúmanom mechanizme delaminácie. Rôzne módy delaminácie komplikujú interpretáciu nameraných dát.

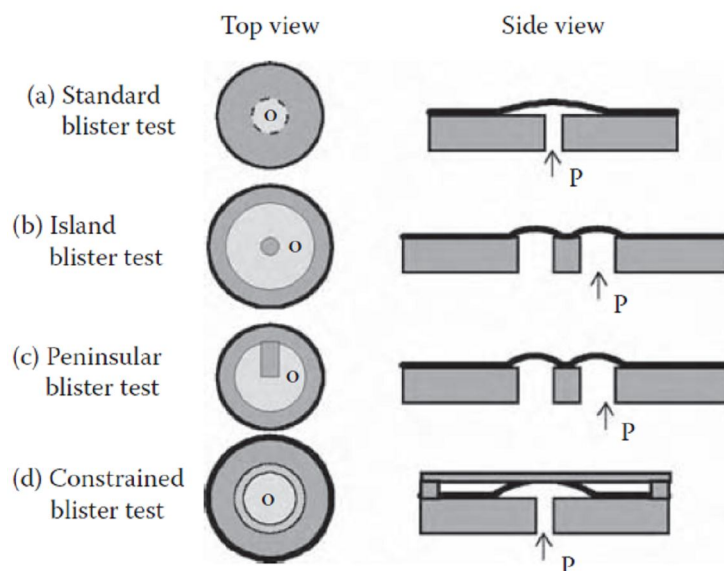
Test je možné s výhodou použiť pre vrstvy, ktoré musia odolať abrazívnym podmienkam a vydržať kontakt s potencionálne penetrujúcimi povrchmi.

### **Scratch test (Vrypová skúška)**

Vrypová skúška napriek svojej relatívnej mechanickej komplexnosti patrí k najpopulárnejším testom pre skúmanie adhézie hlavne tvrdých povlakov. Na mäkké povlaky sa používa už sporadickejšie. V základe sa jedná o rozšírenie indentačného testu pre charakterizáciu mechanických vlastností tenkých vrstiev, ako sú modul pružnosti a tvrdosť. Toto rozšírenie spočíva v pridanom pohybe hrotu v smere osi  $x$  oproti jednoduchému pohybu v smere osi  $z$ . Pre lepšie vyhodnotenie výsledkov sa táto technika spravidla dopĺňa vhodným druhom mikroskopie pre bližšie preskúmanie stopy vrypu. O vrypovej skúške bude v práci pojednané podrobne na inom mieste (viď kapitolu 2.4).

### **Blister test**

Podstatou tohto testu je tvorba vydutiny vo vrstve definovaným spôsobom, ktorá iniciuje kontrolovanú delamináciu medzi substrátom a vrstvou za použitia miernych deformačných podmienok. Je možné ho použiť pre testovanie polymérnych vrstiev. Problémom je predčasné prasknutie filmu (pred delamináciou). Toto je limitujúci faktor, a *blister test* je tak vhodný pre filmy s vysokou lomovou húževnatosťou alebo slabou adhéziou k substrátu. Existujú viaceré modifikácie tohto testu (viď obr. 13), ktoré dokážu obísť problém predčasného prasknutia vrstvičky.



Obr. 13: Modifikácie blister testu [16]

„Ostrovčekový“ *blister test* (obr. 13b) uvažuje utvorenie ostrovčeka v strede dutinky, takže vznikne vlastne dvojdutinka, pričom hybná sila delaminácie je omnoho vyššia práve na tomto ostrovčeku, ako na periférii. Podobný prípad je *poloostrovčekový blister test* (obr. 13c). V poslednom prípade (obr. 13d), využiteľnom napr. u elektropolymerizovaných polymérnych filmov na Cu-substráte, sa tesne nad meraný film zavedie priesvitné krytie, ktoré zabráni rastu vydutinky a umožňuje teda lepšie kontrolovať stav delaminácie. U všetkých variant okrem varianty na obr. 13a ide o zabezpečenie stabilného delaminačného frontu.

Test poskytuje vďaka malým vyvýjaným deformáciám plne kvantitatívnu analýzu založenú na metódach lomovej mechaniky. Príprava vzorku je pomerne náročná, musí sa vyvrtať alebo vyleptať otvor pre prívod plynu, ktorý by zdvihol film zo substrátu. V prípade kremíkových substrátov je možné otvory vyhotoviť pomocou mikroelektronickej litografie. Ako už bolo spomínané, test je vhodný hlavne pre húževnaté filmy, ako napr. farbivá založené na polymerných pojivách a mäkké kovové filmy.

### **Ohybové skúšky**

Najvýraznejšou vlastnosťou všetkých ohybových skúšok (prehľad na obr. 14) je fakt, že napät'ové pole indukované ohybovou operáciou je pomerne jednoduché a dá sa jednoducho analyzovať.

*Trojbodová ohybová skúška* (obr. 14a) dokáže veľmi dobre zistiť efekt rôznych typov príprav povrchových vrstiev. Obe klasické ohybové skúšky – trojbodová aj štvorbodová, sú vhodné pre získanie plne kvantitatívnej informácie adhéznej sily tenkých vrstiev vďaka relatívne jednoduchej mechanike ohybu trámčeka.

Obrázky 14c a 14d znázorňujú pôvodnú a pokročilejšiu variantu testu, známeho ako *double cantilevered beam test*, čiže ohybová skúška pevne ukotveného dvojtrámčeka. Tento typ testov sa zaviedol z potreby testovať moderné lepidlá schopné spájať ľahké vysokopevnostné kompozitné materiály. Vzorky sa pripravujú opatrným zlepením dvoch substrátov daným lepidlom, pričom lepená hrúbka je fixovaná na koncoch vzorku rozperami z inertného materiálu, napr. Teflonu. Tento sa zavádza aj z potreby dobrej kontroly nad dĺžkou iniciačnej trhliny.

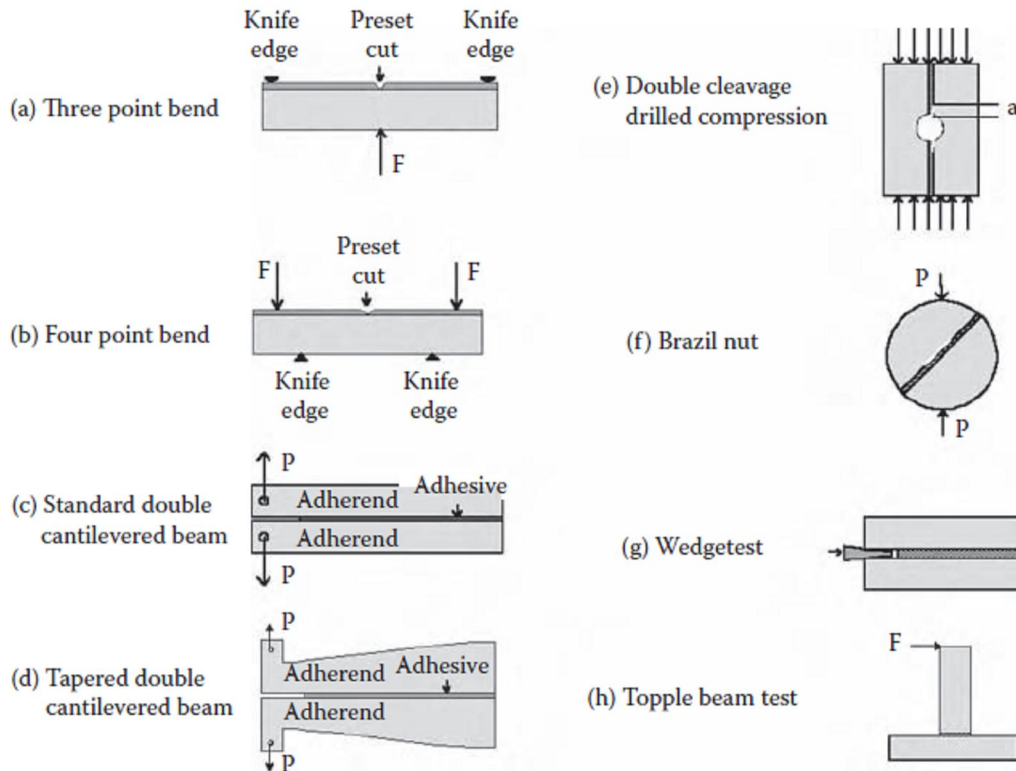
Obr. 14e znázorňuje *double-cleavage drilled compression test*. Vzorka sa pripraví podobne ako u predošlého typu testu, ale v strede sa vyvrta diera symetricky vzhľadom k počiatočným trhlinám. Na vzorku sa aplikuje tlaková záťaž a vyhnutie spôsobené vrtnom zväčšuje medzipovrchovú trhlinu. Metóda má viaceré výhody a používa sa napr. na vyhodnotenie zlomového chovania kremíkového skla.

Vzorka u *brazil nut kompresného testu* je vlastne cez celý priemer prerezaný valec, pričom tento prierez je zaplnený adhezívom, konce sú zabezpečené znova rozperami. Výhodou je kontrola módu propagácie trhliny úpravou uhla medzi aplikovaným tlakovým napätím a adhéznej línie.

Klinový *wedge test* je charakteristický tým, že sa vtláča klin na jeden koniec sendvičového laminátu (podľa obr. 14g v mieste, kde je adhezívum). Týmto spôsobom sa aplikuje napätie tesne pod hodnotou potrebnou pre propagáciu trhliny. Ďalší postup trhliny môže byť zaznamenávaný ako funkcia času. Ak je väzba dobrá, trhlina je krátka a obsiahnutá v adhezíve, pri zlej viazanosti je trhlina relatívne dlhá a propaguje sa pozdĺž styčnej plochy kovu/adhezíva. Test sa používa hlavne v zisťovaní trvanlivosti lepidiel.

Posledným typom testu založenom na mechanike ohýbaného trámčeka je *topple beam test*, ktorý je svojim usporiadaním podobný skôr zmieňovanému *pull testu* s tým hlavným

rozdielom, že namáhanie je tu čiste ohybového rázu. Odkazujúc na obr. 14h, je záťaž aplikovaná horizontálne na vrchu trámčeka. Na rozdiel od pull testu nie je potrebné až tak dokonalé uchytenie trámčeka. Test je doporučený pre zhodnotenie adhézie pinov na keramických substrátoch.



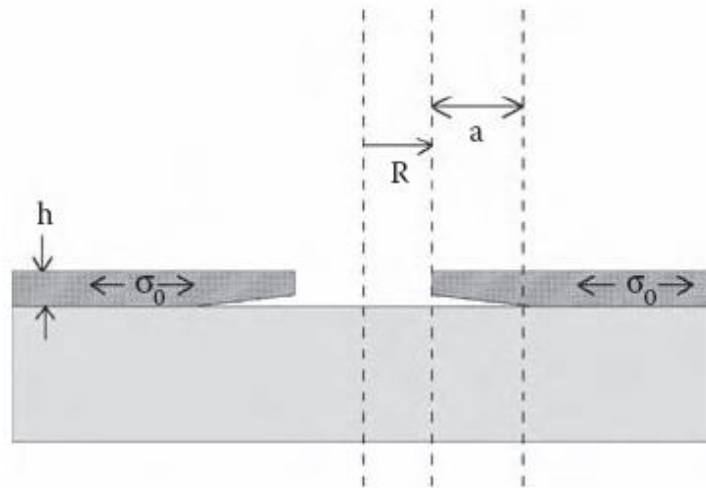
Obr. 14: Schematický prehľad skupiny ohybových testov [16]

Ako už bolo spomenuté, všetky ohybové skúšky sú ľahko kvantitatívne vyhodnotiteľné aplikáciou lomovej mechaniky. Záťažovo-deformačné dáta sa dajú skonvertovať do hodnôt lomovej húževnatosti alebo povrchovej lomovej energie, ktoré sú priamo úmerné zisťovanému módu porušenia príľnavosti. Nevýhodou je meranie len obmedzenej geometrie vzoriek, takže ohybové skúšky sú lepšie uskutočniteľné v laboratórnych ako prevádzkových podmienkach.

### ***Samozáťažové testy***

Samozáťažové testy využívajú fakt, že vnútorné napätie vo vrstve dokáže spôsobiť jeho spontánnu delamináciu zo substrátu. Cieľom je sledovanie delaminačného frontu pri známej a pevnej úrovni vnútorného napätia. Nespornou výhodou takýchto testov je podobnosť záťažových podmienok s tými, aké povlaky zažívajú v reálnych podmienkach.

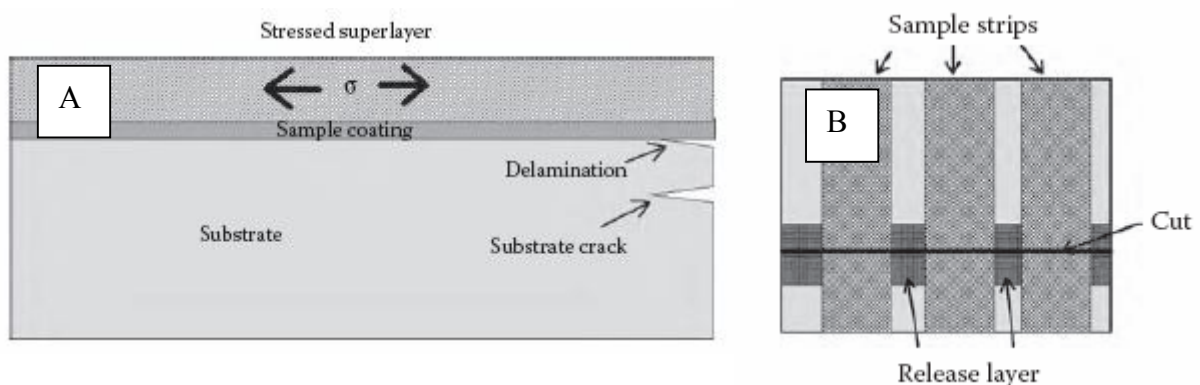
Jedným z takýchto testov je *circular cut test* (obr. 15), pri ktorom sa do vzorky nadeponovanej vrstvy urobí okrúhly rez. Tento akt spôsobí tvorbu napät'ovej singularity na konci rezu. Ak je adhézia filmu pomerne slabá, tak tento sa odlepí od substrátu, pričom vytvorí prstencový kruh delaminovaného materiálu. Polomer rezu a delaminovaného kruhového regiónu sa potom merajú optickými alebo inými metódami, ktoré spolu so známym vnútorným napätím a elastickými vlastnosťami materiálu filmu slúžia k výpočtu kritickej povrchovej lomovej energie. Test je vhodný hlavne pre filmy z nízkou adhéziou.



Obr. 15: Schéma vzorky podrobenej circular cut testu. Pôvodný rez vo filme s hodnotou vnútorného stresu  $\sigma_0$  má polomer  $R$ . Po delaminácii sa  $R$  navýši o hodnotu  $a$  [16]

*Modified edge liftoff test* používa vrstvu materiálu so známym vnútorným napätím na vrchu testovaného materiálu, ktorá dokáže dať potrebnú hybnú silu pre delamináciu akéhokoľvek filmu. U tejto varianty je však pravdepodobné, že dôjde ku vzniku trhliny skôr v substráte ako na rozhraní substrát-testovaný film (obr. 16A).

Podobný princíp použitia pomocnej nadvrstvy využíva *microstrip test* (obr. 16B). Na povrchu substrátu sú najprv nadeponované tenké pruhy uvoľňovacieho materiálu, ku ktorému má testovaný film slabú adhéziu. Testovaný film sa následne naniesie na tieto pruhy a tenké prúžky tohto filmu sú litografickými metódami vyleptané v smere kolmom na pruhy uvoľňovacieho materiálu. V mieste pretnutia pruhu testovaného filmu s pruhom uvoľňovacieho materiálu sa vytvorí rez, ktorý okamžite zahájí delamináciu, ktorá postupuje smerom do pruhu. Delaminácia vždy skončí predtým, ako sa odlúpi celý pruh testovaného filmu, takže je možné použiť dĺžku zostatkového ligamentu adherendu pre výpočet povrchovej lomovej energie.

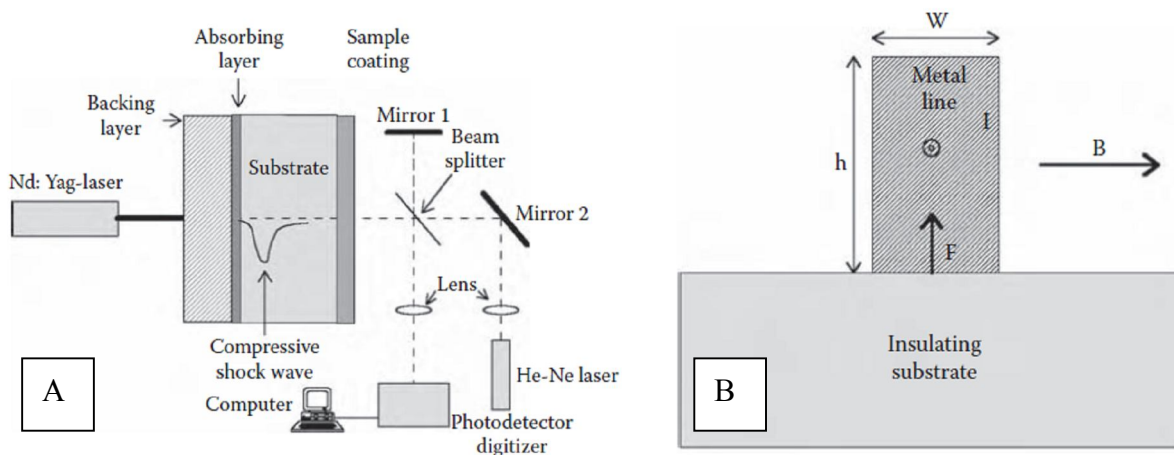


Obr. 16: A) ukážka situácie pri modified edge liftoff teste, B) znázornenie microstrip testu [16]

Nevýhodou všetkých samozáťažových testov je to, že treba poznať vnútorné napätie a mechanické vlastnosti filmov, ktoré chceme testovať. Ďalšou komplikáciou je implementácia pomocných vrstiev nad testovanú vrstvu, čo robí prípravu vzoriek náročnejšou.

### Ďalšie metódy merania adhézie

Medzi takéto metódy patrí napr. *laserové odštiepovanie* využívané pri vyšetovaní adhézie kovových vrstiev na skle. Typické experimentálne usporiadanie je na obr. 17A. Vysokoenergetický lúč je v pulzoch vystreľovaný na opačnú stranu pokoveného substrátu opatrenú absorbovacou titánovou vrstvou pokrytou ešte vrstvou pohlcujúcou prebytočné teplo. Po náraze pulzu na titánovú vrstvu sa vygeneruje tlaková vlna šíriaca sa cez substrát, ktorá narazí a následne sa odrazí od skúmanej vrstvy, ktorú môže odlúpiť. Za týmto účelom sa energia laseru zvyšuje, kým sa odlupovanie nepozoruje. Moderné varianty tejto techniky dokážu za pomoci interferometru získať a vyhodnotiť dáta výchylky vrstvy v reálnom čase a určiť tak kritickú hodnotu napätia, pri ktorom dôjde k odštiepeniu.



Obr. 17: A) Schéma laserového odštiepovacieho testu, B) Schéma elektromagnetického testu [16]

Ďalším postupom využívajúcim laser je tzv. „*laser-induced decohesion spectroscopy experiment*“. V experimentálnom usporiadaní je na substrát pokrytý absorpčnou vrstvou a testovaným filmom namierený laserový lúč, ktorý prejde pre tento typ žiarenia priepustným testovaným filmom a odparuje absorpčnú vrstvu. Plyny takto vznikajúce utvoria vydutinu (tzv. *blister* podobne ako u *blister testu*, viď vyššie), ktorá môže ďalej pri dostatočnej energii laseru delaminovať. Zväčšovanie vydutiny je možné sledovať vychýlením laserového lúča vo fotodetektore.

Výhodou laserových techník je okrem zanedbania viskoelastického, resp. viskoplastického chovania vrstiev, možnosť plne kvantitatívnej analýzy vďaka pokročilým prístrojom, ako je napr. Dopplerov interferometer. Taktiež je ich možné ľahko automatizovať, a tým pádom použiť ako kontrolné postupy pri sériovej výrobe produktov. Nevýhody vyplývajú z výhod, sú to hlavne drahá inštrumentácia a neľahká príprava vzorkov.

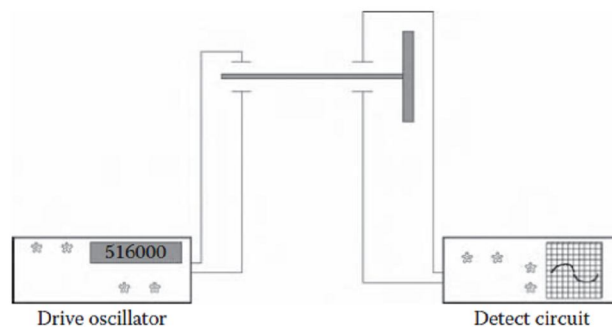
Pri elektromagnetickom teste (obr. 17B) prechádza v kovovom drôte prichyteným k izolujúcemu substrátu v magnetickom poli elektrický prúd. Pokiaľ sú pole a prúd dostatočne silné, dôjde k vyzdvihnutiu drôtu zo substrátu kvôli indukovanej Lorentzovej sile. Výhodou



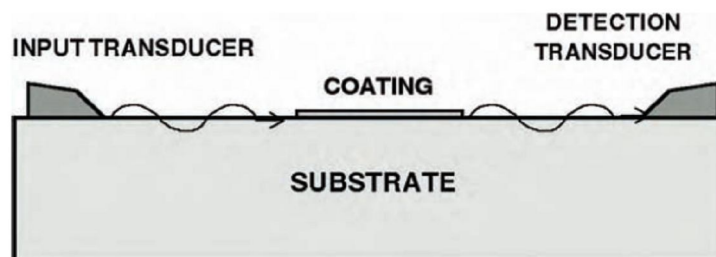
testu je podobne ako u laserových techník potlačenie viskoplastických efektov vďaka vysokej deformačnej rýchlosti a automatizácia pre potreby zavedenia kontroly do výroby. Hlavná limitujúca nevýhoda vyplýva zo samotného princípu, a to, že je ju možné použiť len u vodivých vzorkov.

Špeciálnou skupinou sú nedeštruktívne testy. Jedným z nich je experiment s vibrujúcim nosníkom, ktorým sa dá merať vnútorné trenie a dynamický modul (obr. 18). Využíva sa tu prenos deformácie naprieč medzivrstvou. Voľný koniec konzolového nosníka sa nechá rozvibrovať pomocou prvého páru elektród. Po vypnutí zdroja vibrácií sa tlmené vibrácie nosníka detekujú druhým párom elektród blízko bázy nosníka. Tlmenie je závislé na vnútornom trení materiálu nosníka a týmto spôsobom je možné určiť dynamický modul nadeponovanej vrstvy. Test sa dá použiť na testovanie adhézie v reálnom čase vo výrobe a je vhodný aj na detekciu skelného prechodu a sekundárnych relaxačných procesov v polymérnych povlakoch.

Ďalší nedeštruktívny test využíva povrchové akustické vlny vysokej frekvencie vysielané vhodným zariadením, ktoré sa šíria len povrchom, resp. medzivrstvou medzi substrátom a filmom (obr. 19). Zmeny v rýchlosti a amplitúde vlny sú zaznamenávané detekčným zariadením a môžu odhaliť dôležité informácie týkajúce sa interakcií medzi vrstvou a substrátom. Výhody metódy sú podobné ako u predošlých testov, experiment je možné nakalibrovať oproti štandardným deštruktívnym metódam pre poskytnutie kvantitatívnych výsledkov vzťahnutých ku povrchovým lomovým energiám.



Obr. 18: Usporiadanie pri dynamic modulus teste [16]

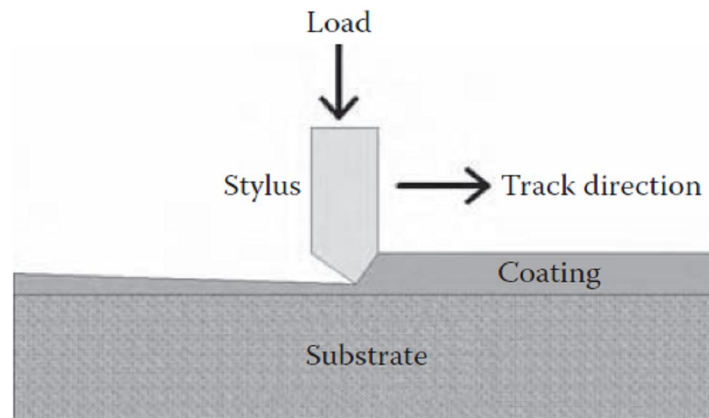


Obr. 19: Usporiadanie pri akustickom teste [16]

## 2.4 Vrypová skúška

### 2.4.1 Úvod do problematiky vrypovej skúšky [16]

Vrypová skúška je vlastne rozšírenie indentačného testu, ako už bolo spomenuté v odstavci v kapitole 2.3. Indentor je posúvaný po povrchu vzorky a zároveň sa do neho zahľbuje podľa nastaveného záťažového programu (obr. 20).



Obr. 20: Schéma vrypového testu [16]

Počas posuvu hrotu sa napätie (lineárne) zvyšuje, pričom sa zaznamenávajú posuvné a trecie sily (tzv. normálové a laterálne sily), ktoré sa v digitálnej forme ukladajú v obslužnom počítači. Po presiahnutí určitej kritickej hodnoty spôsobí táto sila určitý druh narušenia filmu alebo substrátu, ktoré sa prejaví ako diskontinuita v závislosti meraných síl. Presnú povahu tohto javu je však potrebné v každom prípade vyhodnotiť za pomoci mikroskopu alebo akustických detektorov počas alebo až po teste (o jednej z techník, mikroskopii atomárnych síl, ktorá bola využitá v experimentálnej časti, bude pojednávať samostatná kapitola 2.4.3). Zvyšujúce sa napätie spôsobí ďalšie prejavy porušenia systému film - substrát, ktoré naberajú na intenzite. Test býva spravidla ukončený, keď si hrot prerazí cestu až k substrátu. Z hľadiska testovania adhézie sú v záujme také prejavy porušenia filmu, ktoré spôsobia jeho odstránenie zo substrátu, čiže delamináciu. Vyhodnocovanie adhéznej sily z vrypovej skúšky nie je jednoznačné a v mnohých prípadoch nemožné.

V histórii tejto metódy sa objavili viaceré prístupy k vyhodnoteniu získaných dát [11]. Ako jedni z prvých sa problémom zaoberali Benjamin a Weaver v roku 1960, ktorí uskutočnili elementárnu mechanickú analýzu tejto metódy a odvodili vzorec pre šmykovú silu, ktorú prekonáva vrypový hrot:

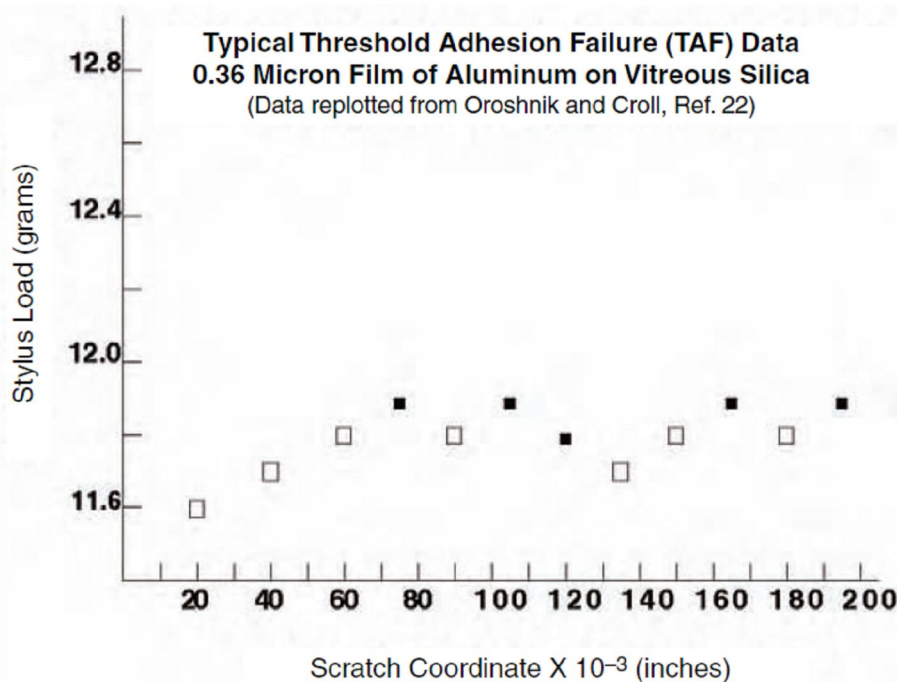
$$F = \frac{AH}{\sqrt{(R^2 - A^2)}}, \quad (1)$$

$$A = \sqrt{\frac{W}{\pi H}}, \quad (2)$$

kde  $A$  je polomer kontaktného kruhu hrotu,  $R$  je polomer vrcholu hrotu,  $W$  je aplikované napätie kolmé k povrchu povlaku,  $H$  je indentačná tvrdosť substrátu a  $F$  je šmyková sila, ktorá brzdí pohyb hrotu po vzorke. Predpokladali, že normálové napätie  $W$ , ktoré je potrebné na odstránenie povlaku, môžu zobrať ako mieru adhézie jeho vzťahnutím ku šmykovej sile  $F$ . Takéto výpočty však nedávali presné výsledky hlavne kvôli komplikujúcim javom samotného

testu, medzi ktoré patria utlačenie vrstvy až na medzu jej transparentnosti a neodstrániteľnosti, ďalej komplexné elastoplastické chovanie vrstvy a substrátu rozhodujúce pre charakter vrypovej stopy, a behom skúšky sú pozorované viaceré prejavy porušenia vrstvy a substrátu okrem samotnej delaminácie.

Ďalšou dôležitou dvojicou boli Oroshnik a Croll, ktorí pri skúmaní tenkých hliníkových filmov prišli s konceptom „Threshold Adhesion Failure (ďalej TAF)“, čiže akéhosi prahového zlyhania adhézie, ktoré zadefinovali nasledovným spôsobom: TAF sa vyskytne, ak v hraniciach vrypu alebo počas jeho 1 cm stopy, sa dá transmisívnym optickým mikroskopom so 40-násobným zväčšením pozorovať odstránenie filmu zo substrátu na jednom bode, pričom nezáleží na jeho veľkosti. Napätie, pri ktorom sa takéto malé stopy delaminácie objavajú, považovali za mieru adhézie filmu. Ich výsledky boli veľmi konzistentné a reprodukovateľné. Zároveň z ich pokusu vyplynulo, že kľúčovým faktorom vrypovej skúšky je povaha hrotu, kedy rôzne výsledky rôznych testovacích hrotov sú podmienené ich materiálom a presnou topografiou oblasti vrcholu hrotu. Postup pre zistenie TAF spočíval v postupnom zvyšovaní napätia do bodu, kedy sa objavili prvé stopy bodovej delaminácie. Potom sa napätie znižovalo do bodu, kedy sa delaminácia prestala prejavovať. Takto sa to postupne opakovalo, kým sa obe napätia približne nerovnali jednej hodnote (obr. 21).



Obr. 21: Schéma výsledkov z experimentu pre zistenie TAF [16]

Po zavedení možnosti prepojenia akustickej spektroskopie so zariadením na vykonanie vrypovej skúšky uskutočnil Vaughn a jeho kolektív vrypový test na medených a DLC filmoch (DLC – diamondlike carbon). Zistili, že plastický medený film vykazoval monotónny vzrast napätia na dĺžke vrypu, bez diskontinuit, pričom hrot nevydal ani žiadny akustický signál typický pre delamináciu. Naprotitomu DLC film vykazoval skok v tejto závislosti aj s patričným zvukovým signálom, keď došlo k lomu povlaku kvôli vysokým ťahovým napätiam vznikajúcim v tomto filme tesne za postupujúcim hrotom. Inovatívny prístup ku vrypovej skúške mal aj Sarin, ktorý ju vykonal na vyleštenom priečnom reze substrátu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + TiC s nadeponovaným filmom TiC. Výhodou takéhoto prístupu je, že pri určitých

podmienkach je možné izolovať mód porušenia na rozhraní film/substrát, a je ho možné ľahko nájsť a charakterizovať pod mikroskopom.

Mnoho ďalších vykonaných testov preukázalo, že pre kvantitatívne výsledky je potrebné zistiť napäťový stav vzorky, ktorý vedie k delaminácií, buď priamym meraním alebo patričnými výpočtami. Ďalej je potrebné, aby mód delaminácie pri bežných testovacích podmienkach bol dobre definovaný. Pozorovaním sa zistilo, že vrypová skúška je naspoľahlivejšia na takých vzorkách, kde aspoň jeden komponent je pomerne tvrdý materiál, pretože u mäkkých filmov nie sú jasne pozorovateľné módy porušenia filmu. Navyše u takýchto filmov sa vylučuje použitie akustickej spektroskopie. Okrem tejto nevýhody je treba sa zmieniť o mechanickej komplexnosti testu, kedy sa na vzorku vyvíjajú tlačením hrotu vysoké napätia, spôsobujúce vysoko nelineárnu viskoplastickú odozvu materiálu. Výsledky získané skúsenosťami na danom systéme substrátu s filmom sa nedajú spoľahlivo preniesť aj na iné testované systémy. Výhodou je ale jednoduchá príprava vzorku. Semikvantitatívna informácia o adhézií je ľahko získateľná zaznamenaním kritickej sily pri delaminácií a plne kvantitatívna analýza lomovej energie daného testovaného systému sa dá získať, ak sú zmerané všetky relevantné mechanické vlastnosti a uskutočnené výpočty lomovej mechaniky.

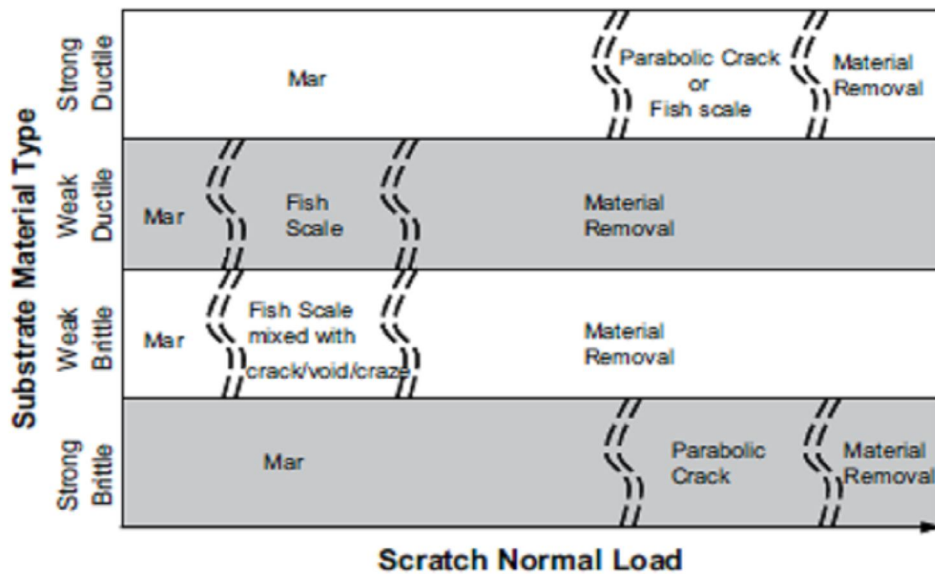
V súčasnej dobe miniaturizácie rôznych technických komponentov a ich aplikácií, napr. v oblasti elektroniky, sa významne uplatňuje nanovrypová skúška, ktorá vďaka malým rozmerom testovacích prvkov a ich citlivosti je schopná charakterizovať adhéziu tenkých vrstiev s hrúbkou v škále nanometrov. Ďalší text pojedná o niektorých prípadoch použitia vrypového typu testu v praxi. Charakterizácia tenkých vrstiev vrypovou skúškou bude taktiež predmetom experimentálnej časti.

#### **2.4.2 Niektoré nedávne štúdie aplikujúce vrypovú skúšku**

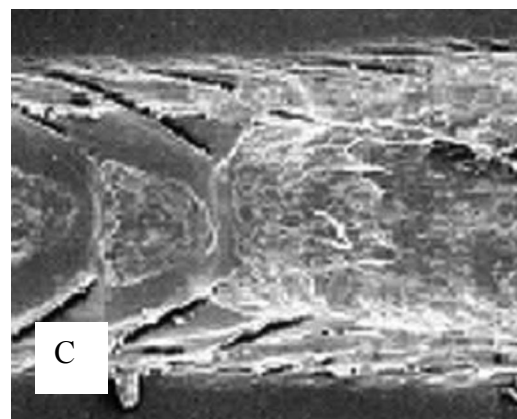
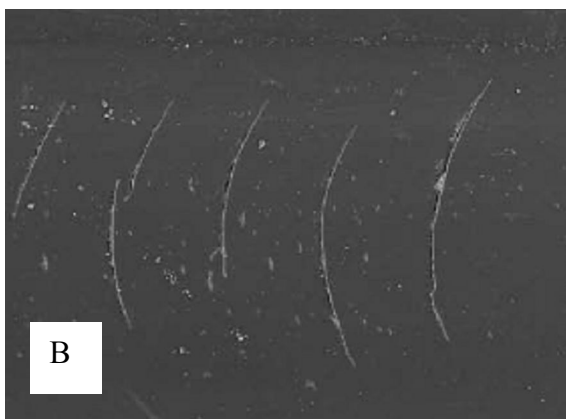
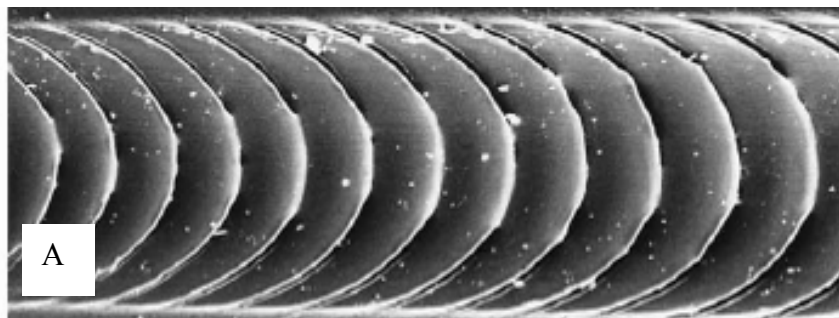
Kolektív okolo B.D. Beaka skúmal vplyv experimentálnych parametrov a hrúbky filmu na merané kritické napätie v nanovrypovom teste [17]. Skúmaným systémom bol a-C:H film obsahujúci kremík na sklenenom substráte. Nanovrypovú skúšku vykonali pomocou prístroja NanoTest s diamantovým hrotom s polomerom 0,5  $\mu\text{m}$  na dráhe 100  $\mu\text{m}$ . Postup spočíval v prvotnom topografickom skene pri sile 0,05 mN, za ktorým nasledoval vryp, kde bola aplikovaná sila konštantná do dosiahnutia 20  $\mu\text{m}$  dráhy. Potom bola sila zvyšovaná konštantnou rýchlosťou v rozsahu 0,5 – 4 mN/s na maximálnu hodnotu 100 mN. Tretím krokom bol opakovaný topografický sken znova pri 0,05 mN. Takýto postup je pre túto metódu pomerne bežný. Testy boli uskutočnené pre rôzne série experimentálnych parametrov. Výsledkom ich štúdie bolo zistenie, že kritické napätie nezávisí jasne na rýchlosti zahľbovania hrotu do vzorky, rýchlosti zaťažovania, ani na parametre  $dL/dx$  (dáva do vzťahu prírastok sily na jednotke dráhy vrypu), pokiaľ je tento omnoho menší ako 1 N/mm, pričom sa len mierne zvyšuje pri  $dL/dx$  v rozsahu 1 – 5 N/mm. Takisto objavili, že výrazný vplyv na kritické napätie má hrúbka filmu. Tieto zistenia kontrastujú s výsledkami pre mikrovrypovú skúšku, kde je parameter  $dL/dx$  nastavený na 10 a výsledky sú silne závislé na rýchlosti namáhania ako aj rýchlosti vrypu.

H. Jiang a kol. sa zaoberali charakterizáciou mechanizmov vrypového poškodenia u polymérov [18]. Vrypy boli uskutočnené pomocou vlastne vyrobeného zariadenia, ku objasneniu vrypov boli použité optický a elektrónový mikroskop. Na tvrdé polyméry bol použitý hrot z karbidu wolfrámu, pre mäkké polyméry bol použitý hrot z nehrdzavejúcej oceli. Hlavným výstupom ich práce je nimi zostavená mapa vývoja poruchových javov

v mechanicky rôznych druhov polymérov (obr. 22), ktorá ukazuje, pri akom napätí sa daný poruchový jav začína vyskytovať.



Obr. 22: Mapa poškodenia polymérneho povrchu pri zvyšujúcom sa normálovom napätí u rôznych druhov polymérov podľa štúdie H. Jianga [18]



Obr. 23: Ukážka „fish-scale“ poškodenia u TPO (A), parabolického zlomu (B) a regiónu odstraňovania materiálu (C) [18]

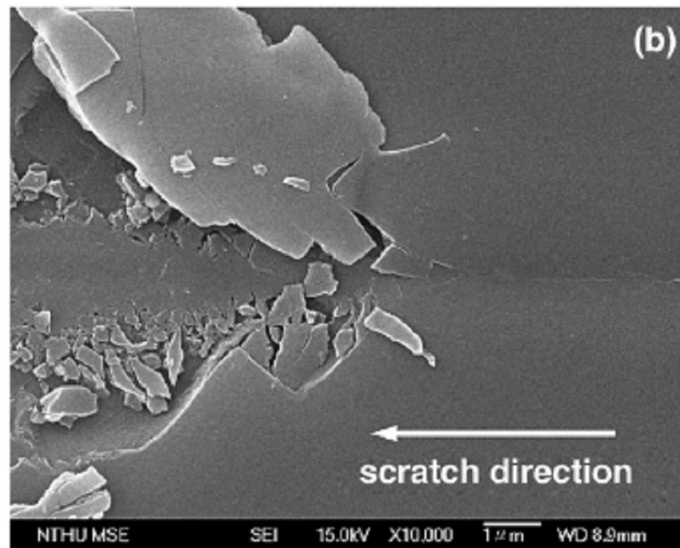
Nanovrypová skúška bola využitá aj v práci Shou-Yi Changa a kol., kde konkrétne touto metódou skúmali adhéziu medzi poréznym SiOCH filmom a SiCN stop vrstvou [19]. Použitým prístrojom bol UMIS nanoindenter s modulom pre vykonanie nanovrypovej skúšky

vybavený Berkovichovým diamantovým hrotom. Vrypy boli dlhé 1500  $\mu\text{m}$ , použitá rýchlosť záťaže bola v rozsahu 0 – 30 mN/s a rýchlosť pohybu hrotu bola 50  $\mu\text{m/s}$ . Po vykonaní testu boli vrypy pozorované za pomoci SEM (obr. 24) a techniky fokusovaného iónového lúča FIB. Pri vyhodnocovaní kritického napätia pre delamináciu využili vzťah:

$$\sigma_c = \left( \frac{2P_c}{\pi d_c^2} \right) \cdot \left[ \frac{(4 + \nu_f)\beta\pi\mu}{8} - (1 - 2\nu_f) \right], \quad (3)$$

kde  $\sigma_c$  je hľadané kritické napätie,  $P_c$  je vyvíjaná sila,  $d_c$  je šírka vrypu a  $\mu$  frikčný koeficient. Zo známej hodnoty kritického napätia potom mohli podľa vzorca (4) určiť adhéznú energiu na jednotkovú plochu, ktorá vyšla 0,91 J/m<sup>2</sup>.

$$G_c = \frac{\sigma_c^2 t}{2E_f} \quad (4)$$



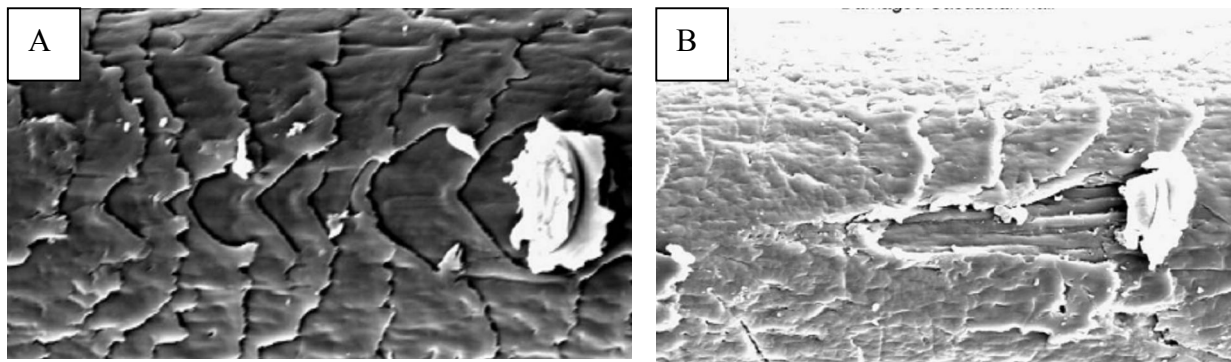
Obr. 24: Ukážka delaminácie spôsobenej vrypovou skúškou pozorovaná pod elektrónovým mikroskopom [19]

B.R. Kim a M.J. Ko sa zaoberali tenkými vrstvami kopolymérov MTMS-BTMSE, konkrétne chceli zistiť adekvátne množstvo BTMSE, ktoré by zvýšilo mechanické vlastnosti tohto kopolyméru [20]. Pomocou zariadenia na vykonanie nanovrypov zisťovali ich adhéziu na kremíkových substrátoch. Pri experimente použili Triboindenter od firmy Hysitron, Inc. s 1 mm sférickým hrotom s uhlom kužela 60°. Rýchlosť vrypu bola 1 mN/mm a rýchlosť zatážovania 0,1 mN/s. Po vykonaní testov boli vrypy štandardne zobrazené ešte pomocou skenovacej sondovej a skenovacej elektrónovej mikroskopie. Napriek nemožnosti priameho vyhodnotenia vzťahov medzi nameranými kritickými napätiami a materiálovými vlastnosťami, vyhodnotili nanovrypovú skúšku ako spôsobilú pre zisťovanie odolnosti daných filmov, hlavne pre porovnávacie účely. Nanovrypová skúška je tu porovnávaná s *modified edge lift-off testom*, kde je možné vykonať plne kvantitatívnu analýzu, na rozdiel od nej však vrypový test disponuje jednoduchou prípravou vzorku.

Vrypové správanie sa filmu perovskitu La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3+δ</sub> bolo predmetom záujmu tímu pod vedením S. Jianga [21]. Skúšky boli uskutočnené na zariadení Nanoindenter XP s možnosťou vrypovej skúšky. Boli vytvorené 700  $\mu\text{m}$  dlhé vrypy a normálová sila sa počas testu

pohybovala v rozmedzí od 20  $\mu\text{N}$  do 80 mN. Zistilo sa, že frikčný koeficient (pomer medzi normálovou a laterálnou silou) medzi filmom a diamantovým hrotom je závislý na kritickom napätí. Ak bolo normálové napätie menšie ako kritické napätie, tak bol frikčný koeficient medzi 0,08 – 0,12. Takéto filmy vykazovali elastické obnovenie po odstránení záťaže. Ak sa u napätí jednalo o opačnú situáciu, frikčný koeficient nadobúdal hodnoty okolo 0,43 a film bol kompletne plasticke poničený. Dané perovskitové filmy boli deponované pri pomere  $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{Ar})$  4,4 – 45,6 %, a experimentom bolo zistené, že pri pomere daných plynov rovnajúcim sa 25 % vykazovali filmy lepšiu odolnosť voči vrypom kvôli dobre elastickej obnove materiálu a vysokej nanotvrdoosti.

Zaujímavú ukážku aplikácie nanovrypovej skúšky poskytuje štúdia vypracovaná W. Guo a B. Bhushanom [22], ktorá je príkladom použitia tejto metódy u biomateriálov. Zaoberali sa nanomechanickým štúdiom ľudského vlasu, ako aj samostatných buniek povrchu vlasu a zisťovali koeficient trenia a odolnosť voči poškrabaniu u rôzne upravených vlasov europoidnej a mongoloidnej rasy. Experiment bol uskutočnený na prístroji Nano Indenter II od MTS Systems Corp. s kónickým diamantovým hrotom o polomere 1  $\mu\text{m}$  a s uhlom kužeľa 60°. Takisto bol použitý optický mikroskop pre lokalizáciu vykonaných vrypov.



Obr. 25: Príklady vrypu na vzorke vlasu človeka ázijskej rasy (A) a človeka europoidnej rasy (B) zobrazené na SEM mikroskope [22]

Jedným zo záverov uvedeného experimentu bolo zistenie, že vlasový povrch sa porušuje rôzne v závislosti na druhu povrchových buniek. Ak sú tieto tvrdé, majú tendenciu praskať počas vrypu. Ak sú naopak mäkké, hrot odhrňa postupne bunky, až kým nenarazí na dreň vlasu. Vyššie zmienení výskumníci preukázali užitočnosť nanovrypovej skúšky pri vyšetovaní vrypuodolnosti jednotlivých vlasových vláken a predpokladajú širšie využitie tejto metódy v určovaní nanotribologických vlastností biologických materiálov.

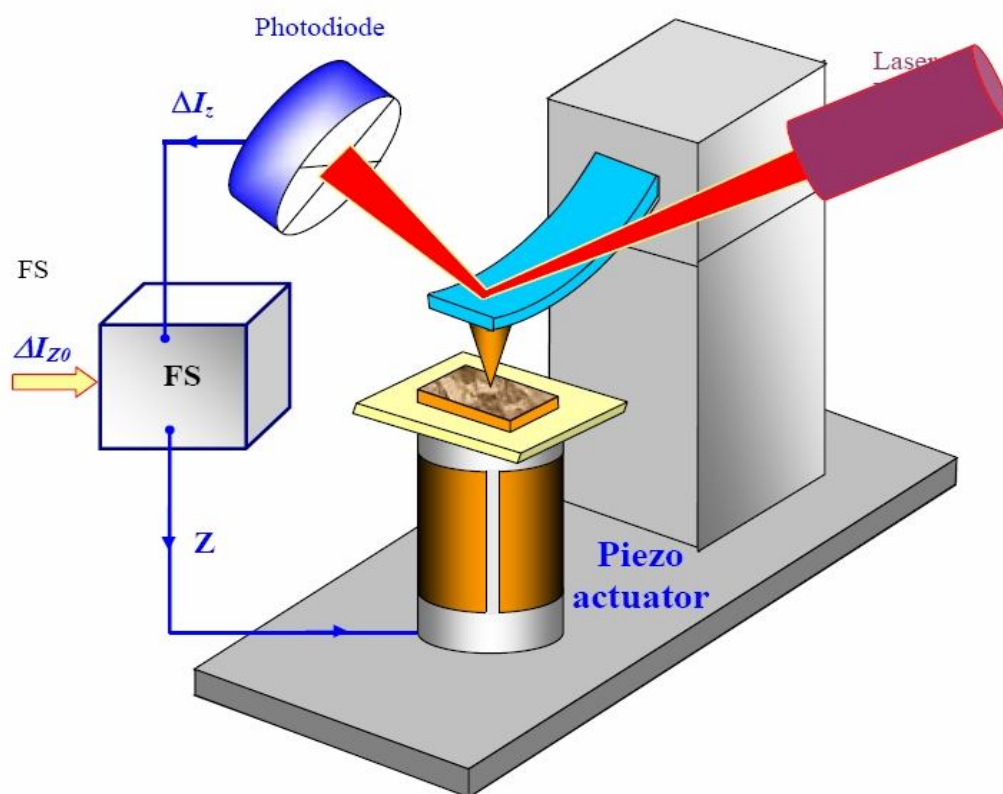
### 2.4.3 Stručný úvod do mikroskopie atomárnych síl (AFM)

Mikroskopia atomárnych síl (ďalej AFM), je jednou z techník skenovacej sondovej mikroskopie. Vo všeobecnosti sa jedná o spätnoväzbový elektronicko-mechanický systém, kde sa sonda (hrot), umiestnená do tesnej blízkosti vzorky, pohybuje po riadkoch po povrchu vzorky. Pri pohybe (rastrovaní, skenovaní) zmeny kontaktného parametru (v prípade AFM je to interakčná sila) slúžia ako vstupný signál pre systém spätnej väzby, ktorý generuje protisignál. Ten následne slúži k vertikálnemu polohovaniu sondy tak, aby bola vždy zachovaná konštantná poloha sondy zadaná operátorom. Signály spätnej väzby sa tak dajú zobrazit' ako topografické mapy povrchu danej vzorky. Pohyb sondy, resp. vzorky je

zabezpečený citlivými piezokeramickými prevodníkmi. Týmto je umožnené skenovanie v rovine  $xy$  a spätnou väzbou ovládaný pohyb sondy v smere osi  $z$ . [23].

Konkrétne metóda AFM využíva pre detailné zobrazenie povrchu vzorky mapovanie rozloženia atomárnych síl na jej povrchu. Tieto interakcie, príťažlivé van der Waalsove sily a odpudivé sily elektrostatického pôvodu, je možné zaznamenať po priblížení ostrého hrotu, vyrobeného z dopovaného kremíku, k povrchu na vzdialenosť niekoľko nanometrov [23]. Ostrosť hrotu je kľúčovým parametrom pre získanie snímok s čo najvyššou ostrosťou. Rozlíšenie v smere osí  $x$  a  $y$  je 0,1 nm až 200  $\mu\text{m}$  a v smere osi  $z$  0,05 nm až 20  $\mu\text{m}$  [24].

Zaznamenávanie výchylky hrotu je uskutočnené odrazom laserového lúča od špičky nosníka, ktorý z opačnej strany obsahuje daný hrot. Laserový lúč je utvorený diódou, a jeho svetlo po odraze dopadá na citlivý, na 4 kvadranty rozdelený fotodetektor. V stave nečinnosti (pred začiatkom merania) je lúč nastavený čo najpresnejšie na stred detektora tak, aby energie boli vo všetkých 4 kvadrantoch rovnaké. Pri skenovaní sa lúč rôzne vychyluje, aj do strán, tým pádom sa mení aj pozícia lúča, čoho dôsledkom sú rôzne energie v kvadrantoch detektora. Na základe týchto zmien je následne generovaný signál spätnej väzby, ktorý udržiava vzdialenosť prvkov (hrot a vzorka) tak, aby bola zachovaná konštantná hodnota interakčného parametru (atomárnej sily v prípade AFM) [23].



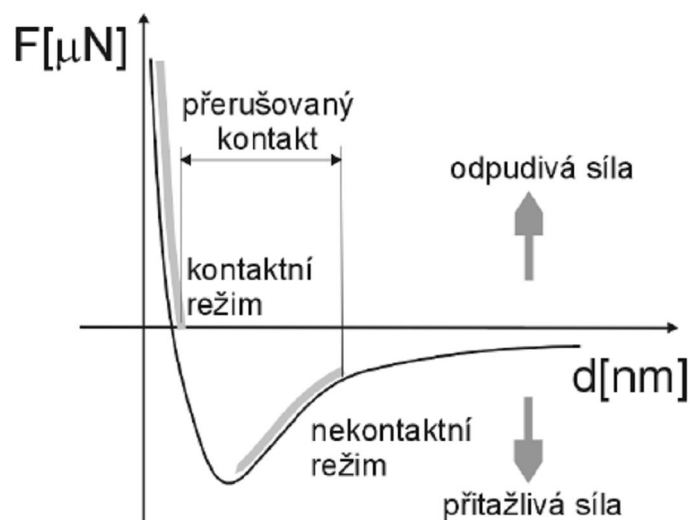
Obr. 26: Schéma meracej hlavy AFM mikroskopu (vzorka umiestnená na piezokeramickom regulátore, ktorý mení výšku na základe signálu zo spätoväzbového prevodníka FS) [25]

AFM je možné prevádzkovať vo viacerých módoch. V kontaktnom móde je sondovací hrot v bezprostrednom kontakte s povrchom. Kontaktný mód je uskutočňovaný v režime konštantnej sily, kedy je systémom spätnej väzby udržiavaná konštantná hodnota ohybu ramienka, a tým pádom aj interakčnej sily. Signály produkované systémom spätnej väzby slúžia ako údaje pre zostavenie topografickej mapy. Pre povrchy s malou drsnosťou (niekoľko



Angstromov) je možné použiť režim konštantnej výšky, kedy sa hrot pohybuje v nastavenej vzdialenosti od hrotu a zaznamenáva sa ohyb ramienka, ktorý je úmerný aplikovanej sile. Obráz takto získaný popisuje priestorové rozloženie interakčnej sily [25].

Je možné zvoliť oscilačný mód AFM mikroskopu, keď je potrebné pracovať s mäkkými vzorkami, napr. biologickými. V bezdotykovom režime je hrot umiestnený v oblasti príťažlivých van der Waalsových síl (viď obr. 27), pričom nosník je rozkmitaný na frekvenciu blízko jeho rezonančnej. Amplitúda kmitania je v tomto prípade len okolo 1 nm. Počas skenovania je kmitanie ovplyvňované zmenami pôsobiacich van der Waalsových síl. Signály spätnej väzby musia byť produkované veľmi stabilným systémom a slúžia k udržaniu nastavenej amplitúdy kmitania, na ich základe je možné vytvoriť topografický obraz povrchu. Okrem toho je možné vytvoriť obraz povrchu na základe zmien fázy pri kmitaní nosníka, keď hrot prechádza povrchom s rôznym zložením (fázový kontrast). Tzv. semi-kontaktný režim skenovania kladie menšie nároky na stabilitu a efektivitu systému spätnej väzby. Nosník je podobne ako v predošlom prípade rozkmitaný blízko jeho rezonančnej frekvencie, ale amplitúda je 10 – 100 nm. V dolnej polovici kmitu sa teda hrot dostáva do kontaktu s povrchom. Zaznamenávanie zmien parametrov a funkcia spätnej väzby je rovnaká ako v prípade bezdotykového režimu. Táto metóda je vhodná, ak chceme predísť poškodeniu povrchu ťahaním hrotu [23]. Semi-kontaktný režim AFM bol využitý i v experimentálnej časti diskutovanom prípade organosilikonových filmov, keďže sa jedná o relatívne mäkký materiál.



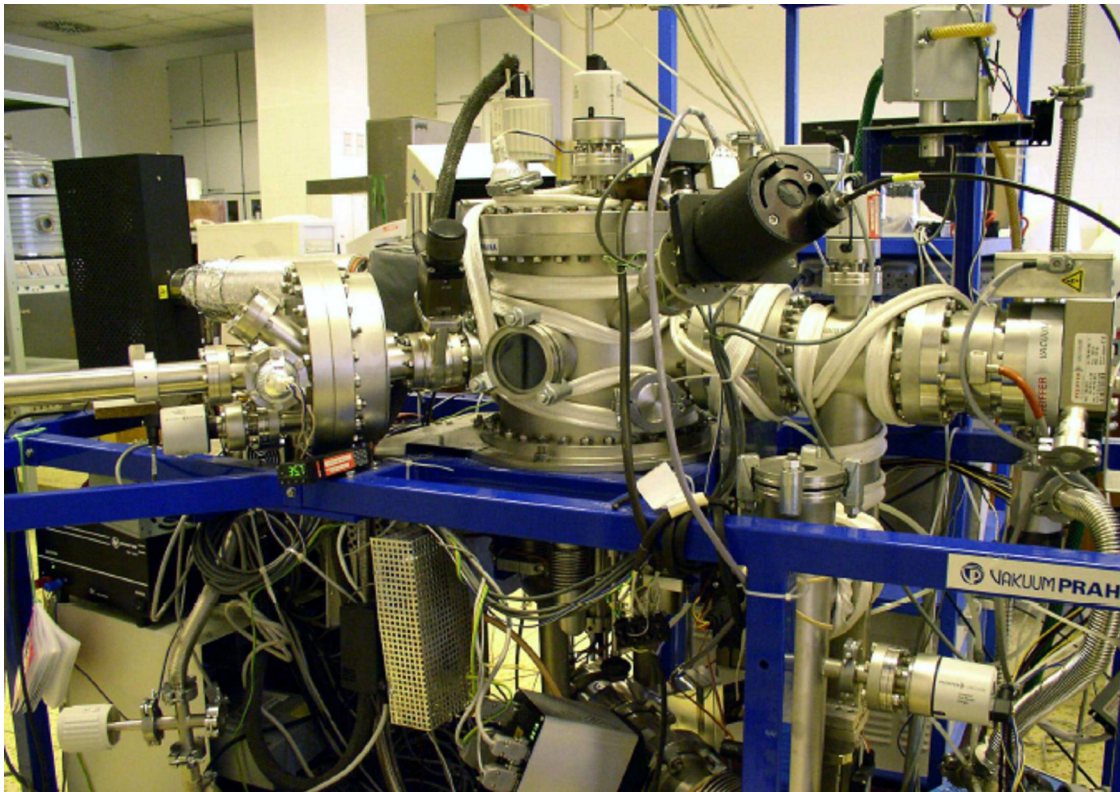
Obr. 27: Prehľad oblasti síl, v ktorých sa nachádzajú jednotlivé módy AFM [23]

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### 3.1 Vzorky

Tenké organosilikonové vrstvy charakterizované v tejto práci boli pripravené v plazmochemickom reaktore A3 (obr. 28), ktorý je konštruovaný pre kapacitne viazanú plazmu a plošnú prípravu vzoriek. Východzí monomér pre tvorbu týchto filmov bol plyn tetravinylsilán (TVS) so sumárnym vzorcom  $C_8H_{12}Si$  od firmy Sigma-Aldrich s čistotou 97 %. Ako substrát bol vo všetkých prípadoch použitý obojstranne leštený kremík s rozmermi 10 x 10 x 0,6 mm od výrobcu ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC, s.r.o. z Rožňova pod Radhoštem.

Hlavnou časťou aparatury A3 je valcová komora reaktoru s rozmermi 25 x 25 cm, ktorá obsahuje 2 planparalelné elektródy z OFHC (Oxygen Free High Conductivity) medi. Hornou elektródou sa privádzajú plyny. Je uzemnená. Dolnou elektródou sa do systému privádza rádiový výkon (je možno voliť v rozsahu 1 – 1000 W) a je možno na ňu uložiť až 6 plošných substrátov upevnených v tzv. lodičkách. Lodičky sa do elektródy zasúvajú z oddeľovacej komory pomocou magnetického manipulátoru. Aparatúra obsahuje na reaktor pripojený hmotnostný spektrometer, ktorým sa zisťuje čistota systému a priebeh plazmových reakcií, a spektroskopický elipsometer, ktorým sa zisťuje hrúbka filmu počas depozície (*in situ*) a optické vlastnosti vznikajúcich vrstiev [26].



*Obr. 28: Fotografia aparatury A3 (v strede reaktor s okienkom, vľavo čierna skriňa analyzátoru hmotnostného spektrometru, bližšie vpravo čierny modulátor elipsometru) [26]*

K depozícii je možné pristúpiť po vyčerpaní aparatury systémom vývev na vákuum s tlakom menším ako  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa a po kontrole čistoty reaktoru hmotnostným spektrometrom. Najprv je treba povrch substrátov aktivovať za pomoci argónovej plazmy s výkonom výboja 5 W pri prietoku argónu 10 sccm a tlaku v systéme 5,0 Pa. Vzniknú aktívne radikály, ktoré uľahčia naviazanie aktivovaných fragmentov molekuly monoméru v ďalšej fáze depozičného procesu. Po vyčerpaní argónu a počkaní asi 10 min je možné zaviesť plynný monoméru do reaktoru a zahájiť plazmovú polymeráciu pri požadovanom výkone. Po dokončení depozície je reakčný systém naplnený znova argónom na dobu cca 1 hodiny. Vzorky s čerstvo pripravenými tenkými vrstvami sa ponechávajú v reaktore do druhého dňa za účelom vyhasnutia reaktívnych radikálov, ktoré by mohli viazať častice zo vzduchu a tým modifikovať vrstvu [26].

Vzorky vrstiev *A 3077 d*, *A 3091 a*, *A 3092 a* boli pripravené v plazme vytvorenej výbojom o výkone 10 W (prietok TVS činil 3,8 sccm a tlak bol 3,0 Pa). Charakterizácia ich adhézie bola kľúčom k utvoreniu si predstavy o spoľahlivosti, resp. reprodukovateľnosti aparatury, ktorou boli nadeponované. Každá z nich bola pripravená v rôznom období, kedy najstaršou vzorkou bola *A 3077 d* a najnovšia *A 3092 a*. Vzorka *A 3091 a* tiež poslúžila ako testovacia pri zisťovaní možností prístroja, a bol na nej uskutočnený experiment pri použití rôznych rýchlostí zaťažovania pri vrype. Vzorky *A 3101 a*, *A 3106 a*, *A 3089 f* boli deponované postupne pri výkone 25 W, 50 W a 70 W. Tieto poslúžili spolu so spomenutým vzorkom *A 3092 a* na charakterizáciu adhézie vrstiev s rôznym modulom pružnosti (údaje o module pružnosti boli zistené už vopred pomocou nanoindentácie). Všetky doteraz spomenuté vrstvy mali hrúbku približne 100 nm (zistené metódou elipsometrie pri deponovaní filmu). Pre porovnanie adhézie vrstiev s rôznou hrúbkou poslúžili navyše vzorky s označením *A 3095 a* (hrúbka 25 nm) a *A 3118 d* (hrúbka 470 nm). Tiež sa jednalo o vrstvy deponované pri 10 W. Kremíkovú podložku (substrát) s nadeponovanou vrstvou bolo pred vlastným vložením do mikroskopu nutné prilepiť z netestovanej strany pomocou rýchloschnúceho lepidla na kruhovú kovovú podložku, ktorá po uschnutí lepidla mohla byť vpravená do mikroskopu.

### **3.2 Použité prístroje a postupy meraní**

Vrypové skúšky boli uskutočnené pomocou špeciálnej hlavy od firmy Hysitron, Inc. pre vykonávanie indentačných meraní, ktorá je zabudovateľná na platformu AFM mikroskopu NTEGRA Prima od firmy NT-MDT. Pomocou tohto mikroskopu boli následne vrypy zobrazované a ich snímky boli korelované s výsledkami vrypového testu získaných pomocou zmieneneho indentačného zariadenia. Ďalší text bližšie pojedná o používaných prístrojoch a ozrejmi postupy používané pri získavaní dát.

#### **3.2.1 Popis SPM mikroskopu NTEGRA Prima**

Vyobrazený prístroj od firmy NT-MDT (obr. 29) je schopný vo vzdušnom prostredí vykonávať funkcie skenovacej tunelovacej mikroskopie (STM), mikroskopie atomárnych, magnetických a elektrických síl (AFM/MFM/EFM), kapacitných meraní a meraní Kelvinovou sondou a takisto litografické funkcie. V kvapalnom prostredí je možné okrem AFM a litografie prevádzkovať mikroskopiu laterálnych síl a zobrazovanie adhézných síl [29].



Obr. 29: A – kompletne zariadenie AFM platformy NTEGRA Prima [27], B – detail na miesto umiestnenia vzorky (v strede) [28], C – detail na základnú skenovaciu hlavu [27]

Základná jednotka mikroskopu je umiestnená na vibrácie tlmiacom zariadení TS-150 od firmy Table Stable, Ltd., ktoré je nutné aktivovať pred započatím meraní. Základná jednotka je v podstate podstavcom pre uchytienie meracích hláv. Obsahuje manuálny polohovač vo vertikálnom smere (veľká čierna skrutka na obr. 29A vpravo), ďalej skrutky pre manuálne polohovanie vzorky v rovine  $xy$  (je možné ich vidieť na obr. 29B, príp. v dolnej časti obr. 29C v strede) a hlavne miesto pre uchytienie vzorky. Vzorka sa po úprave (viď kap.3.1) upevní na magnetickú kruhovú podložku, vďaka ktorej je potom uchytaná na magnetický podstavec v tele prístroja (v strede obr. 29B). Táto časť prístroja je vhodná pre skenovanie, ako aj indentačné testy pomocou špeciálnej hlavy (viď kap. 3.2.2). Skenovať je možné vzorkovým podstavcom alebo skenovacou hlavou. Univerzálna skenovacia hlava (obr. 29C) sa pokladá pomocou 3 nožičiek na základnú jednotku. Nosník s hrotom je upevnený v spodnej časti, vo vrchnej časti sú skrutky na upresnenie pozície laserového lúča, ktorý sa pred meraním musí namieriť na koniec nosníka (viď kap. 2.4.3). Hlavu je potrebné pomocou kábla pripojiť k základnej jednotke. Celý prístroj je napojený na ovládaciu elektronickú jednotku a PC s obslužným software Nova. Na predbežné vybratie plochy skenu a hrubé zhodnotenie vzorky slúži optický mikroskop, ktorý je súčasťou prístroja a jeho tubus je upevnený na podstavci z boku základnej jednotky. Stručná technická špecifikácia zariadenia je uvedená v tab. 3.

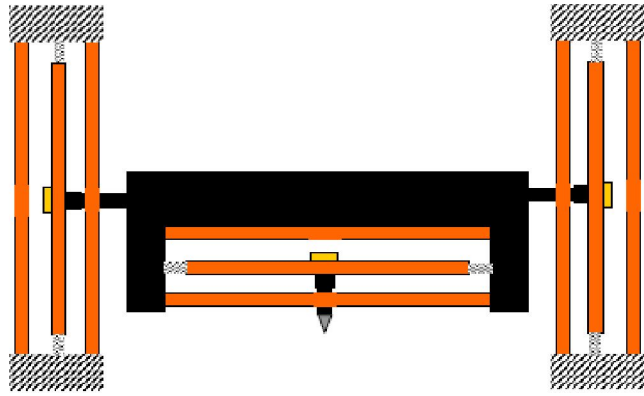
Ako už bolo spomenuté, topografické snímky boli získané v semi-kontaktnom režime. Za týmto účelom bolo treba v obslužnom software nastaviť požadované parametre a následne zapnúť elektronickú jednotku, čím sa aktivoval mikroskop. Po vykonaní predbežných krokov, ako napr. zaistenie presnej polohy laseru, bola pomocou optického mikroskopu nájdená oblasť s vopred pripravenými vrypami. Po prístrojovo riadenom prísune hrotu k povrchu nasledovalo skenovanie v horizontálnom smere. Výsledkom boli snímky povrchu vzorky s vrypami získané na základe snímania rôznych signálov. Okrem základného topografického výškového obrázku (jedná sa o tzv. relatívnu výšku povrchu, ktorej meranie je kalibrované oproti výškovým štandardom) boli využité amplitúdové obrázky, ktoré boli tvorené na základe signálu, ktorým systém spätnej väzby zachovával konštantnú polohu nosníka hrotu. Najlepšie snímky boli vybraté a boli podrobené spracovaniu v obrázkovom editore obslužného programu.

Tab. 3: Vybrané technické údaje prístroja NTEGRA Prima [29]

typ skenu		skenovanie vzorkou	skenovanie sondou
<b>špecifikácia</b>			
<b>veľkosť vzorky</b>		do 40 mm v priemere, do 15 mm vo výške	do 100 mm v priemere, do 15 mm vo výške
<b>hmotnosť vzorky</b>		Do 100 g	do 300 g
<b>rozsah polohovania vzorky v rovine xy, rozlíšenie</b>		5 x 5 mm, 5 $\mu$ m	
<b>polohovacia citlivosť</b>		2 $\mu$ m	
<b>skenovací rozsah</b>		100 x 100 x 10 $\mu$ m 3 x 3 x 2,6 $\mu$ m	100 x 100 x 10 $\mu$ m 50 x 50 x 5 $\mu$ m
<b>parametre optického mikroskopu</b>	<b>optické rozlíšenie</b>	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m
	<b>zorné pole</b>	4,5 – 0,4 mm	2 – 0,4 mm
	<b>kontinuálny zoom</b>	dostupný	
<b>protivibračná izolácia</b>	<b>aktívna</b>	0,7 – 1000 Hz	
	<b>pasívna</b>	nad 1 kHz	

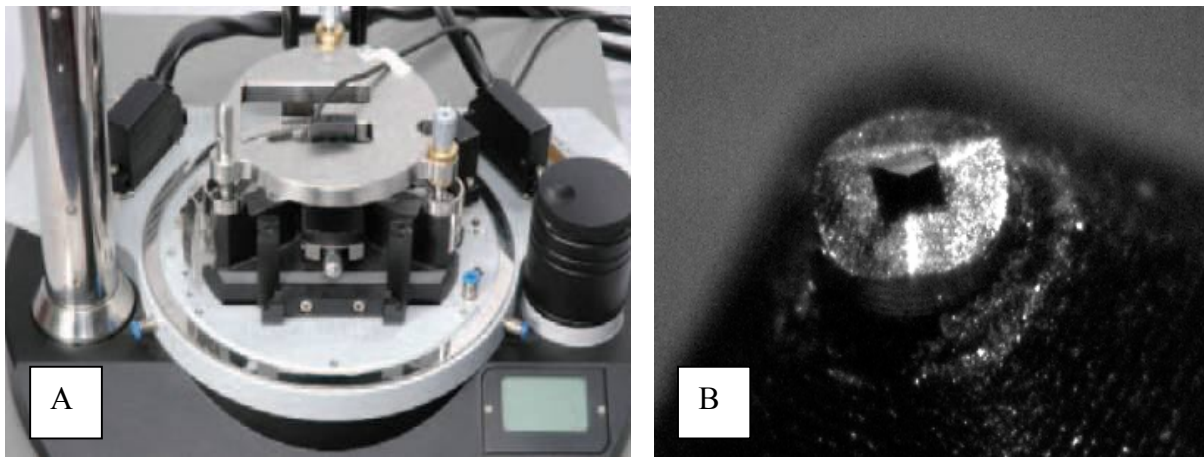
### 3.2.2 Popis nanoindentačného zariadenia Hysitron TriboScope

Použitý zariadenie na vykonávanie vrypových skúšok je model TriboScope TS-75 od firmy Hysitron, Inc. z Indianapolisu v Minnesote, USA. V tomto prípade sa jedná o špeciálnej hlavu usporiadanú tak, aby mohla spolupracovať so systémom od firmy NT-MDT. Hlavnou časťou tejto hlavy je citlivý prevodník zložený z 3 rovnobežných platní, vďaka ktorým je možné pohybovať meracím hrotom v osiach x a z. Nosník hrotu je upevnený k stredu centrálnej platne (obr. 30).



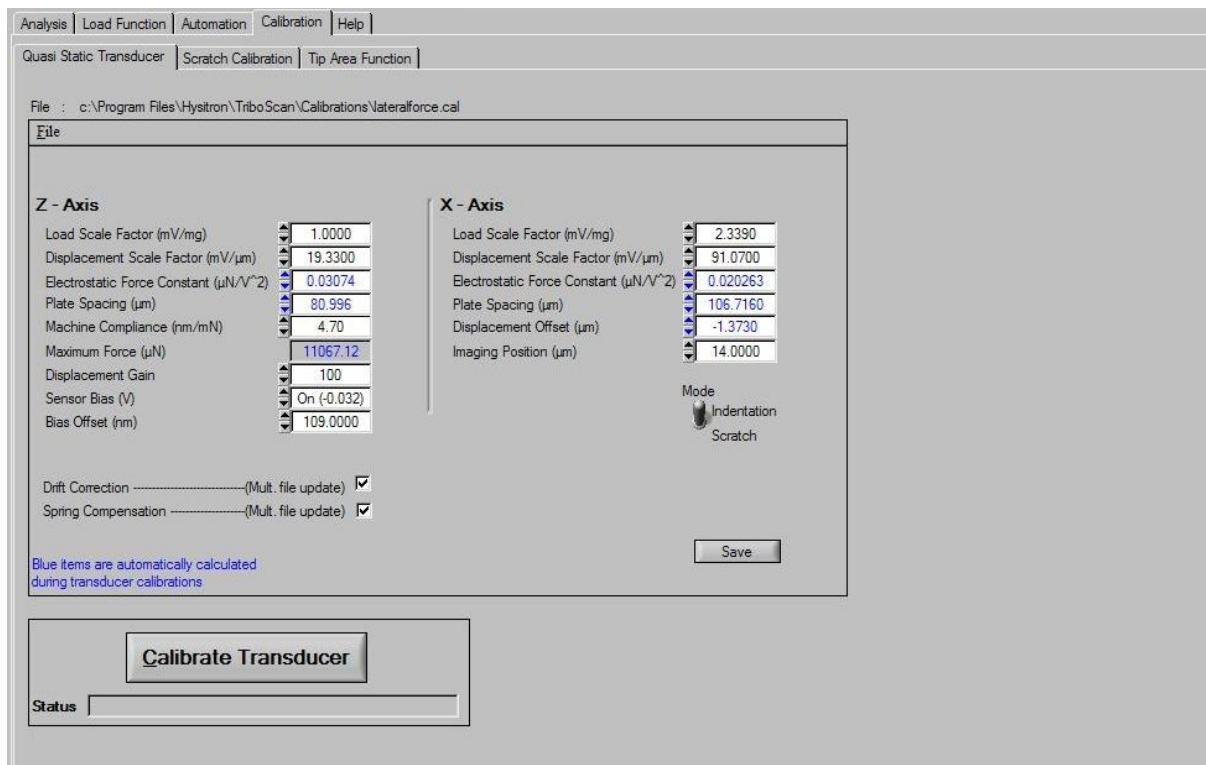
Obr. 30: Schéma mechanickej časti meracej hlavy modelu TriboScope (2D prevodník) [30]

Pre merania bol použitý štandardný Berkovichov hrot (obr. 31B), ktorý má pyramídálny tvar s tromi stenami. Vonkajší uhol medzi jednotlivými stenami je  $142,35^\circ$ . Jeho polomer zakrivenia je 150 nm [30]. SPM snímky boli uskutočnené pomocou extra AFM hlavy (viď kap. 3.2.1), ktorá vďaka ostrejšiemu hrotu oproti spomenutému Berkovichovmu hrotu poskytovala detailnejšie obrázky aj napriek tomu, že hlavou TriboScope je možné získavať SPM snímky v kontaktnom móde.

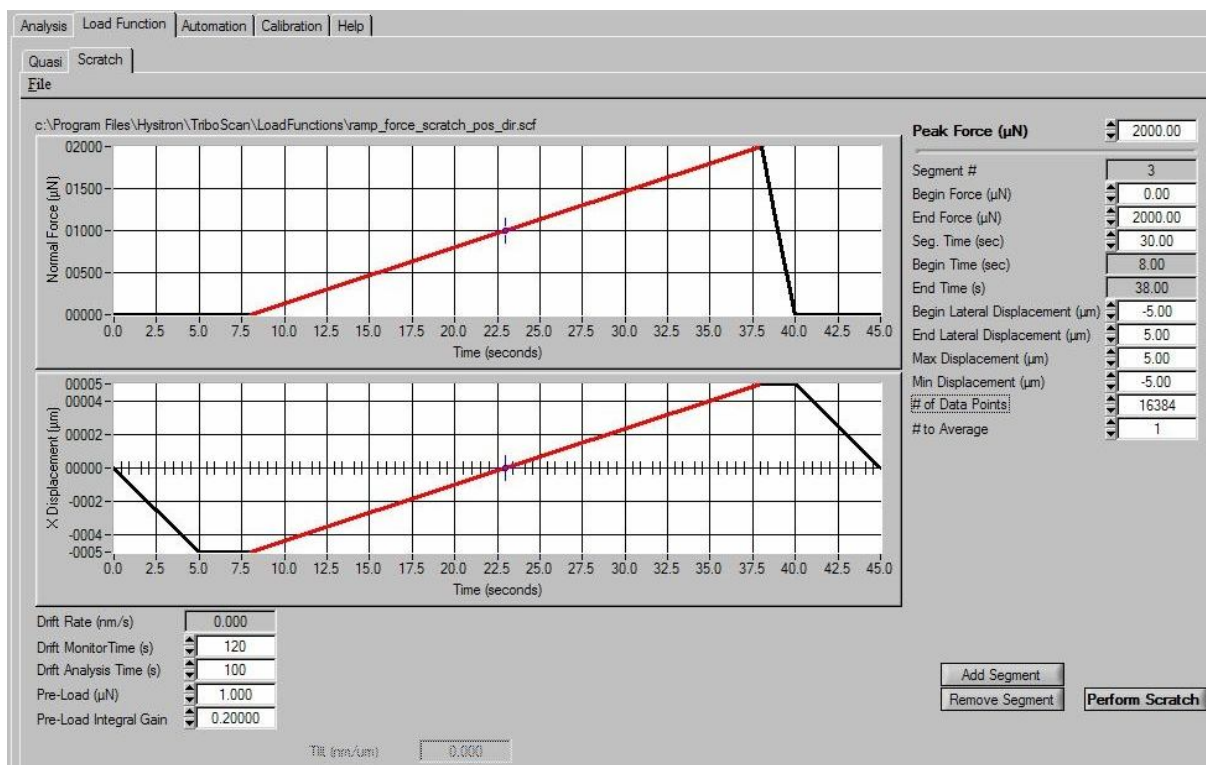


Obr. 31: A) Pohľad na meraciu hlavu upevnenú na platformu od NT-MDT [31], B) detail optického mikroskopu na Berkovichov hrot [30]

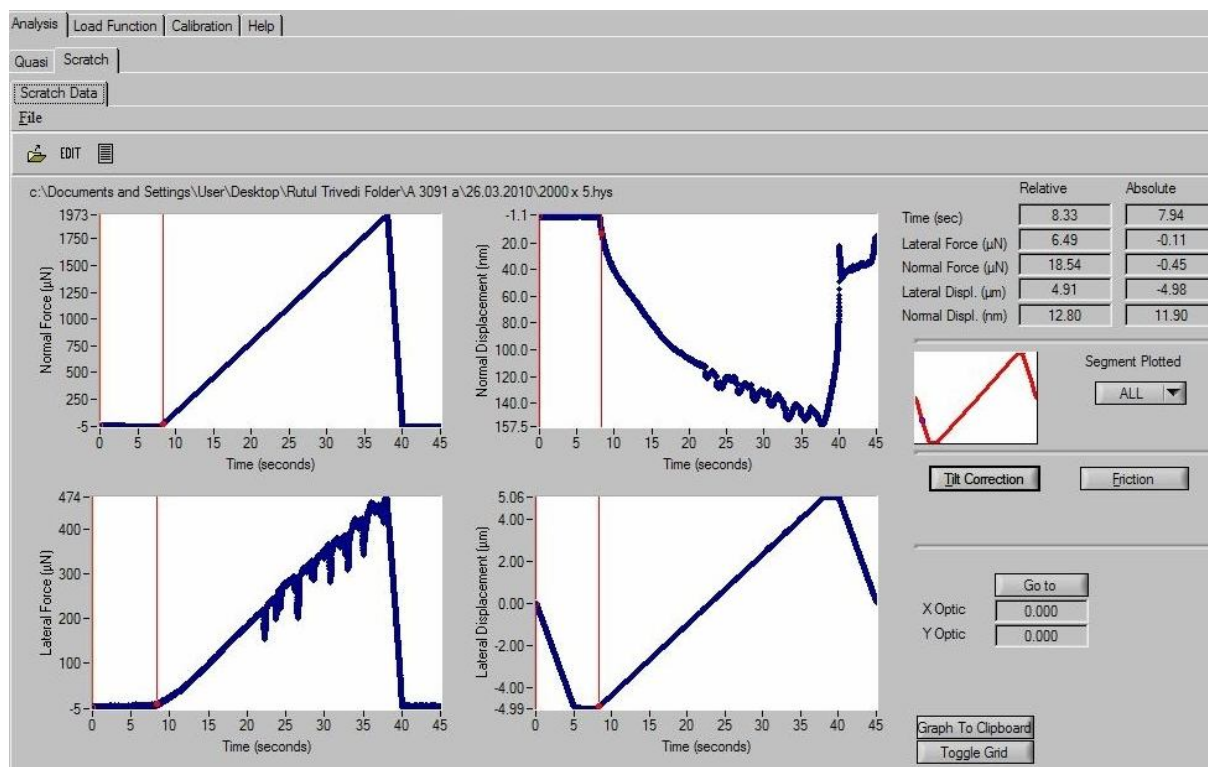
Okrem meracej hlavy je súčasťou nanoindentačného zariadenia aj box s ovládacou elektronikou a počítač s obslužným software TriboScan 8.0, ktorý bol využívaný na ovládanie prístroja. Celý komplet je prepojený s obslužnou elektronikou SPM mikroskopu, ako už bolo skôr spomenuté. Prístroj je schopný vyvinúť maximálnu normálovú silu pre nanoindentáciu, a poťažmo vrypové testy 10 mN. Rozlíšenie, s akým dokáže prístroj zaznamenávať silu je menej ako 1 nN, u výchylky hrotu je rozlíšenie 0,0004 nm [32]. Rôzne vzorky vyžadovali použitie rôznej stropnej normálovej sily, ktorú bolo možné jednoducho zmeniť v obslužnom programe (*Peak Force* na obr. 33 vpravo hore).



Obr. 32: Menu kalibrácie programu TriboScan s preddefinovanými hodnotami prístrojových konštánt



Obr. 33: Menu nastavení parametrov vrypu v programe TriboScan. Význačné sú graf záťažovej funkcie a nastavenie parametrov vrypu v pravej časti obrazovky.



Obr. 34: Okno analýzy programu TriboScan po vykonaní vrypu

Pred započatím série meraní bolo vždy nutné vykonať kalibráciu prevodníka pre pohyb v ose  $z$  a v ose  $x$ . Počas tejto kalibrácie (vo vzduchu) sa poupravili v obr. 32 namodro vyznačené konštanty. Ostatné parametre sú nastavené výrobcom a pri vzdušnej kalibrácii sa nemenia. Po vybratí príslušnej kalibračnej funkcie (v menu na obr. 33 - záložka *Quasi* vľavo hore) bolo najprv nutné vykonať kalibráciu v ose  $z$  (*Mode Indentation*, nastavené na obr. 32), a potom, po prepnutí na *Mode Scratch* a vybratí kalibračnej funkcie (v menu *Scratch*, obr. 33) bola vykonaná kalibrácia v ose  $x$ .

Po kalibrácii bola v programe vybraná záťažová funkcia, v tomto prípade *ramped force in positive direction* (na obr. 33). Tento typ funkcie je vhodný pre adhézne testy, keďže postupne s laterálnym posuvom hrotu sa tento čoraz viac zahľbuje do skúmaného filmu. Normálová sila sa pri tejto funkcii mení od nastavenej minimálnej hodnoty (základné nastavenie  $0 \mu\text{N}$ ) až po zvolenú stropnú silu (*Peak Force*, obr. 33). Vryp pri tejto funkcii smeroval zdola nahor. Taktiež je možné túto funkciu použiť v opačnom smere. Na výber je ešte záťažová funkcia *Constant force in positive/negative direction*, čiže vryp s konštantnou hodnotou normálovej sily. Tento typ sa skôr hodí pre frikčné merania. V menu na obr. 33 je okrem nastavenia stropnej sily možné meniť aj ďalšie parametre vrypovej záťažovej funkcie, ako sú dĺžka vrypu, prípadne čas vrypu, ktorým je charakterizovaná rýchlosť vrypovej skúšky. Doporučená maximálna dĺžka vrypu je  $50 \mu\text{m}$ , vrypy vykonané v tejto práci mali všetky dĺžku  $10 \mu\text{m}$ , čo je zároveň aj základné nastavenie. Prístroj vykonáva vryp tak, že sa hrot presunie zo svojej základnej stredovej pozície  $5 \mu\text{m}$  dozadu a začne postupne vytvárať po priamke vryp. V koncovom bode vrypu, čo je  $5 \mu\text{m}$  za východiskovým bodom hrotu, sa tento odtiahne od vzorky a presunie sa naspäť do východiskovej pozície. Preto pre  $10 \mu\text{m}$  dlhý vryp je v programe nastavenie *Begin Lateral Displacement*  $-5 \mu\text{m}$  a *End Lateral Displacement*  $5 \mu\text{m}$  (obr. 33). Dôležitým nastaviteľným parametrom je aj čas vrypu (*segment time*, vid' obr. 33), kde bolo zväčša používané základné nastavenie 30 sekúnd. Výnimku tvorili niektoré série



vrypov vo vzorke *A 3091 a*, uskutočnené za účelom získania informácie o zmene kritickej normálovej sily pri rôznej rýchlosti zaťažovania pri vrypovej skúške, kde testované časy vrypu predstavovali okrem spomenutých 30 s aj 7, 15, 60 a 120 s. V nastaveniach sa dala zvoliť aj hustota zobrazovaných bodov (v obr. 33 voľba *Data Points*) v rozsahu 512 -131072 bodov. Zvolená hodnota činila 16384 bodov. Parametre *Drift Monitor Time* a *Drift Analysis Time* (obr. 33 vľavo dole) boli každý zvlášť nastavované na 120 a 100 sekúnd. Určujú, ako dlho má prístroj snímať systémový drift (stanovený drift je potom eliminovaný z merania) tesne pred započatím vrypu. Analýza sa aktivuje bezprostredne po stlačení tlačidla *Perform Scratch* (obr. 33 vpravo dole) a hneď na ňu naväzuje vlastný vryp.

Po vykonaní popísaných nastavení vrypu nasledovalo preskenovanie oblasti, do ktorej sa neskôr hĺbili vrypy. Po vybratí miesta pre vryp bolo potrebné počkať 2 – 5 min (hrot je po túto dobu v kontakte s povrchom), v závislosti od ambientných podmienok v laboratóriu pre minimalizáciu systémového driftu v mieste, kde by sa hrot zaryl do skúmaného filmu. Po tomto čase bolo možné spustiť vrypovú skúšku. Po vykonaní 2 – 3 vrypov v danej vybranej oblasti bola táto znova preskenovaná, aby sa hrubo zistilo, ako dané vrypy vyzerajú. Presnejšie snímky poskytla až následná analýza pomocou AFM mikroskopu. Namerané dáta obslužného programu (zobrazené vo forme grafov na obr. 34) obsahujúce informácie o normálových, laterálnych silách, ďalej normálovom, laterálnom posune a frikčnom koeficiente (pomer medzi laterálnou a normálovou silou), boli exportované vo forme textových súborov a spracované do grafov závislostí laterálnych síl (všetky merania), normálového posunu a frikčného koeficientu (niektoré merania, pre demonštračné účely) na normálovej sile v programe OriginPro, z ktorých bolo vo väčšine prípadov možné ľahko odčítať hľadanú hodnotu kritickej normálovej sily ( $L_C$ , bežné označenie pre túto veličinu v literatúre, napr. v [17]), pri ktorej sa na krivkách uvedených závislostí po prvý krát prejavili diskontinuity (je možné vidieť napr. na obr. 34 alebo na obrázkoch v kapitole 4).



*Obr. 35: Pohľad na prístroj NTEGRA počas vykonávania vrypovej skúšky (kryt je kvôli odizolovaniu od možných zdrojov okolných vibrácií)*

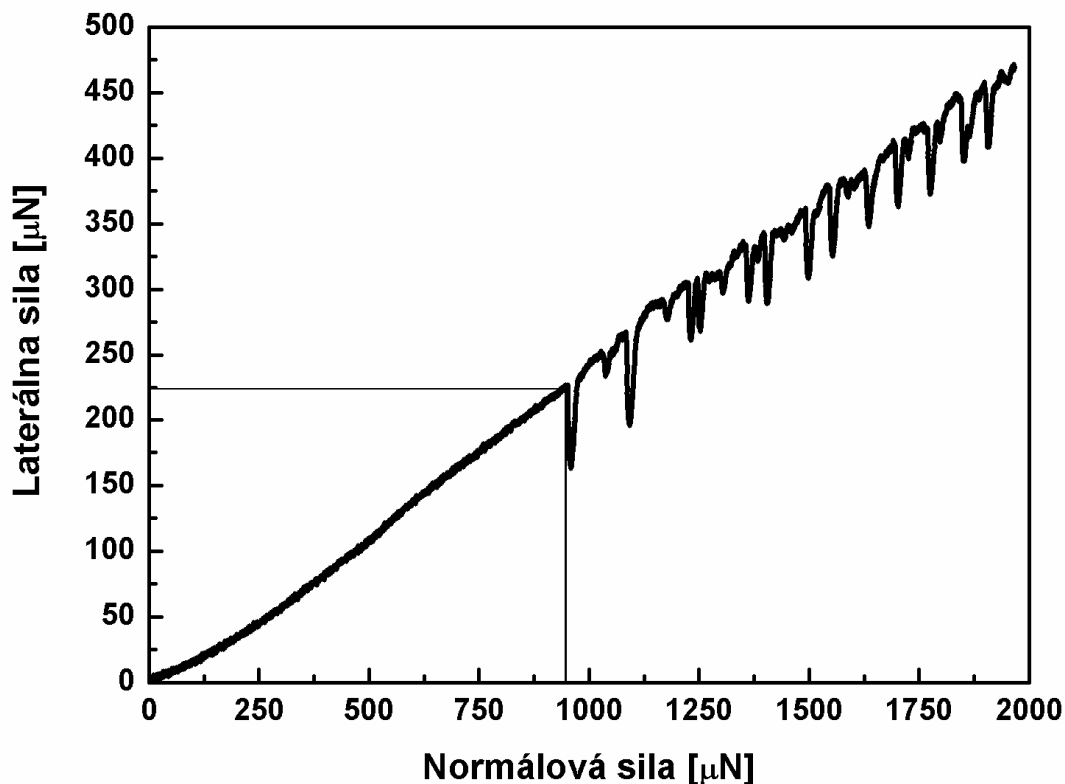
## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIE

### 4.1 Úvod

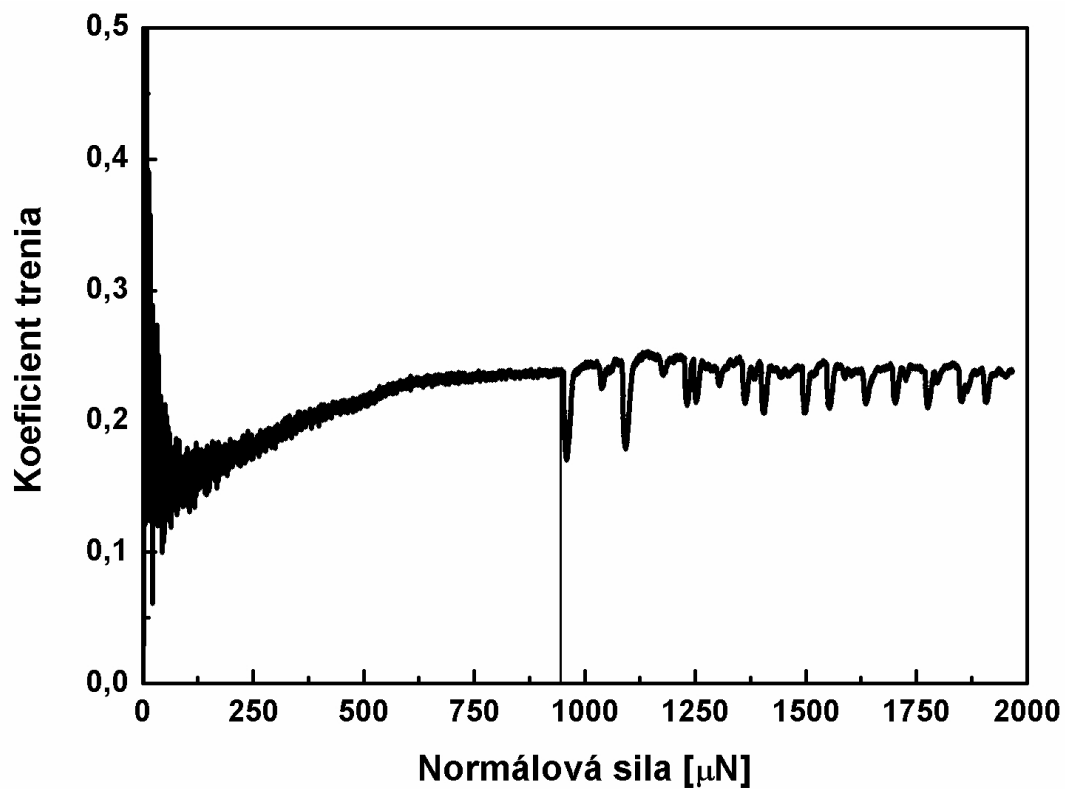
V rámci experimentálnej práce boli na vzorkách filmov uvedených v kapitole 3.1 uskutočnené nasledujúce série testov:

- rýchlostná séria (rôzne časy trvania vrypu: 7, 15, 30, 60 a 120 sekúnd)
- séria vzoriek filmov deponovaných za identických depozičných podmienok pripravených v rôznom období (otestovanie reprodukovateľnosti adhézie filmov pri používanej technológii PECVD)
- séria vzoriek s rôznymi mechanickými vlastnosťami (modul pružnosti 12, 33, 63 a 81 GPa)
- séria zohľadňujúca hrúbku filmu (vzorky s hrúbkou 25, 100 a 470 nm)

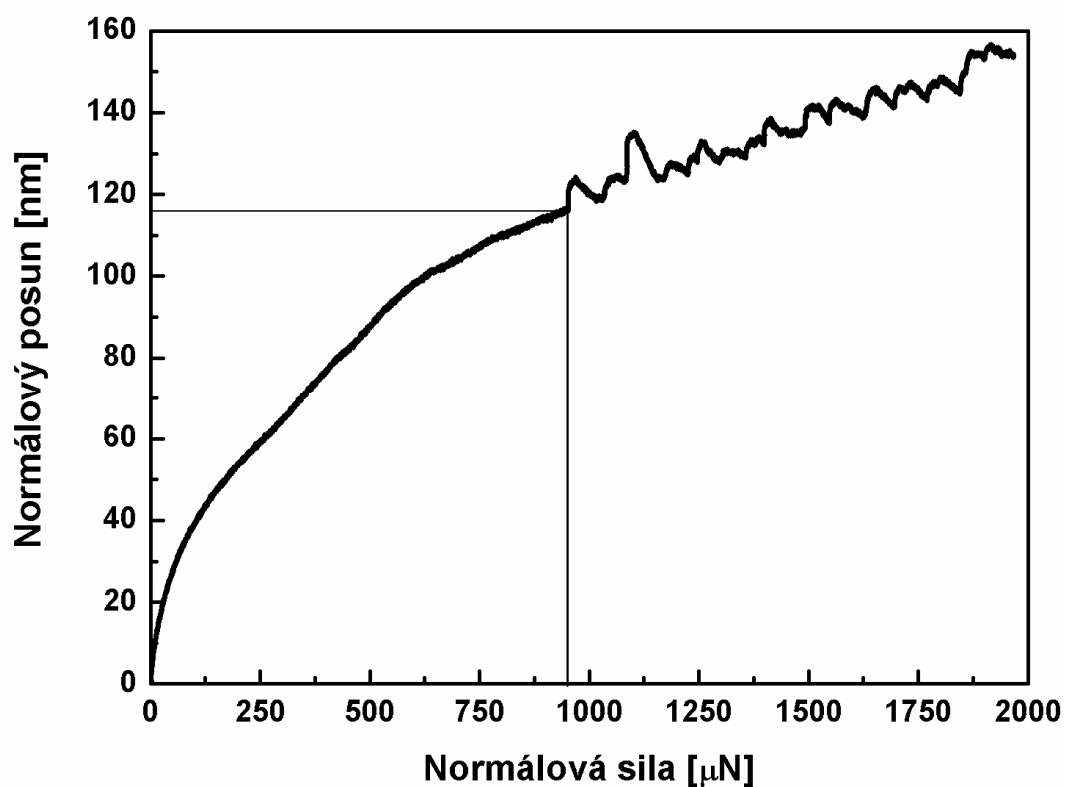
Pre každú rozdielnu vzorku (resp. zmenený parameter u prvej spomenutej série) bolo vykonaných 10 vrypov, ktorých zistené hodnoty kritických normálových síl charakterizujúcich adhéziu filmu k povrchu substrátu boli v programe MS Excel spriemerované a bola vypočítaná smerodajná odchýlka merania. Z exportovaných dát obslužného programu TriboScan bolo možné v programe OriginPro vytvoriť grafy závislostí laterálnej sily (odporová sila pôsobiaca proti pohybu hrotu v ose  $x$ ), koeficientu trenia a normáloveho posunu (prienik do hĺbky) na normálovej sile (sila, ktorou tlačí hrot), ktoré je možné vidieť na obr. 36 – 38.



Obr. 36: Graf závislosti laterálnej sily na sile normálovej pre vzorku A 3091 a (12 GPa, 100 nm)



Obr. 37: Graf závislosti koeficientu trenia na normálovej sile u vzorky A 3091 a



Obr. 38: Graf závislosti normálového posunu hrotu na normálovej sile (vzorka A 3091 a)

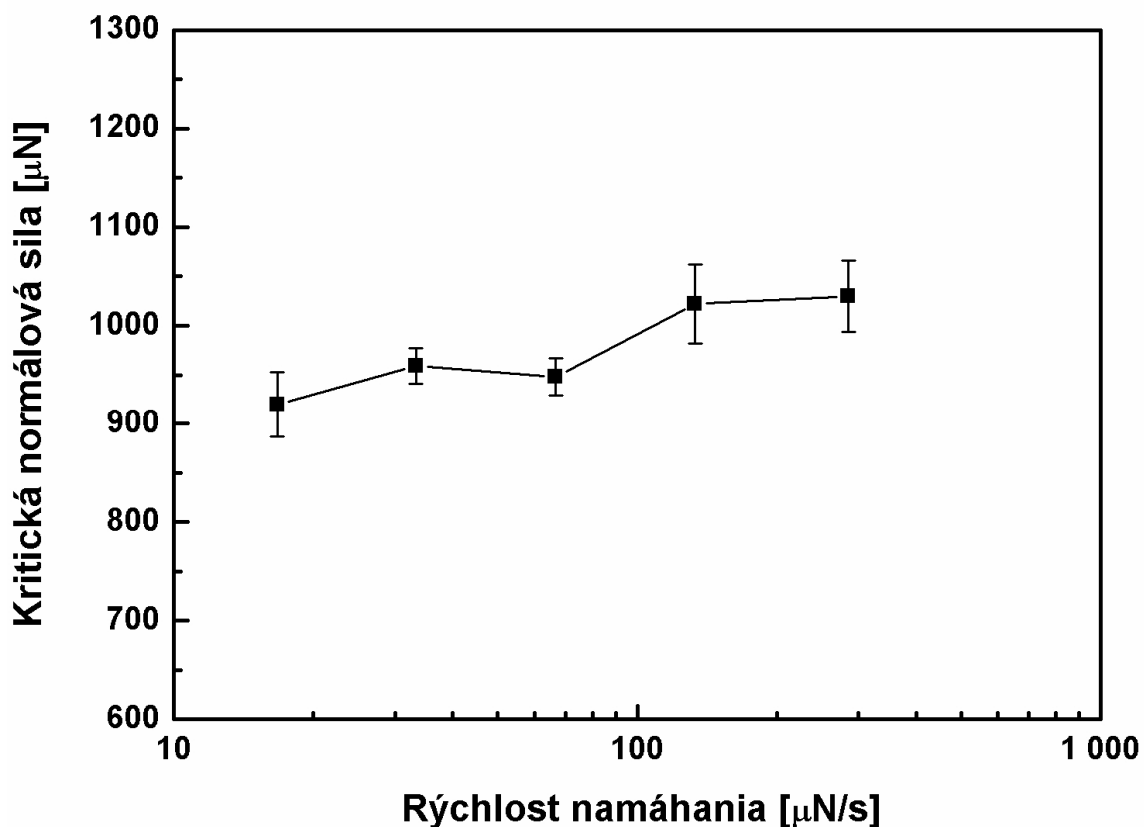
Na obr. 36 je pomocou čiar na grafe závislostí znázornené stanovenie kritickej normálovej sily, pri ktorej došlo ku zlyhaniu adhézie tenkej vrstvy. Hodnota tejto kritickej sily je stanovená pred prvou výraznou zmenou (fluktuáciou) laterálnej sily a dobre odpovedá pozícií prvých zmien frikčného koeficientu (obr. 37) a normálového posunu (obr. 38). Z grafov bolo možné pomocou funkcie čítača polohy bodov v programe OriginPro odčítať kritickú hodnotu danej veličiny. Pre každý z uvedených grafov je spoločnou normálová sila, ktorej kritická hodnota ( $L_C$ , vid' kap. 3.2.2) bola použitá ako merítko adhézie daného filmu k substrátu. V uvedenom typickom prípade tvar závislostí korešponduje s predstavou, že sa hrot v mieste zlyhania adhézie filmu náhle zanorí hlbšie do vzorky, čo dokazuje skokový pokles laterálnej sily a koeficientu trenia na obr. 36 a 37. Naopak u grafu na obr. 38 vidno náhle zvýšenie normálového posunu, čiže zväčšenie hĺbky penetrácie. Laterálna sila (poťažmo koeficient trenia) po prekonaní tohto bodu prudko vzrastie, pretože hrot musí prekonať nepoškodenú časť filmu (jeho odstránením). Táto situácia sa opakuje až do skončenia vrypovej skúšky.

Pri niektorých testoch (u iných filmov) sa stávalo, že závislosť normálového posunu nevykazovala výrazný bod zlyhania, alebo ho nebolo vidno vôbec, na rozdiel od vždy si odpovedajúcich závislostí laterálnej sily a frikčného koeficientu. Preto nie je vhodné tento typ závislosti používať ako smerodajný pri určovaní kritickej normálovej sily. V prípadoch, kde kritický bod je viditeľný, je možné tento typ grafu použiť pre kontrolu hrúbky filmu zistenej napr. elipsometricky, keďže  $y$ -ová súradnica určuje hrúbku filmu v mieste, kde sa hrot prederie až k substrátu. V uvedenom prípade vzorky s hrúbkou filmu cca 100 nm je teda podľa tohto grafu hodnota hrúbky odhadom 118 nm (obr. 38).

#### 4.2 Vplyv rýchlosti zaťažovania na hodnotu kritickej normálovej sily

Tab. 4: Výsledkov vrypov vykonaných pri rôznej rýchlosti zaťažovania

rýchlosť zaťažovania [ $\mu\text{N/s}$ ]	16,7	33,3	66,7	133,3	285,7
číslo merania					
1	930	955	1025	1124	1042
2	948	950	896	1035	975
3	957	973	953	1005	1000
4	923	967	957	996	1083
5	911	933	923	1035	1055
6	878	969	940	1019	1065
7	905	990	940	997	1034
8	858	966	927	984	1039
9	936	945	966	1027	975
10	957	937	979	995	1036
priemerná hodnota [ $\mu\text{N}$ ]	920	959	948	1022	1030
smerodajná odchýlka [ $\mu\text{N}$ ]	33	18	19	40	36



Obr. 39: Závislosť kritickej normálovej sily na rýchlosti zaťažovania (os x je logaritmická)

Tento experiment bol uskutočnený na vzorke *A 3091 a*, ktorého modul pružnosti bol 12 GPa a hrúbka činila cca 100 nm. Jednalo sa o pomerne mäkký film. Rýchlosť zaťažovania bola vypočítaná ako podiel stropnej normálovej sily nastavenej v programe (2000  $\mu\text{N}$ , postačujúca pre túto vzorku) a času trvania vrypu (*segment time*, vid' 3.2.2), ktorý predstavoval 7, 15, 30, 60 a 120 sekúnd. Rýchlosť zaťažovania v tabuľke 4 je teda zľava doprava v opačnom poradí ako uvedené poradie časov, keďže stúpa od najpomalšej k najrýchlejšej.

Zo sumarizačného grafu na obr. 39 je možné vyčítať, že pri vyšších rýchlostiach namáhania (v tomto prípade odpovedajúce časom 7 a 15 sekúnd) sú hodnoty kritickej normálovej sily mierne vyššie ako hodnoty namerané pri nižších rýchlostiach odpovedajúcich časom 30, 60 a 120 sekúnd. Zlom nastáva v oblasti hodnoty rýchlosti namáhania okolo 100  $\mu\text{N/s}$ . Nad a pod týmto zlomom je možno výsledky považovať za konzistentné, prekrývajúce sa v rozsahu chyby merania (vid' chybové úsečky na obr. 39). Nárast sily u vyšších rýchlostí (kratších použitých časov) sa dá vysvetliť tým, že materiál nestíha zareagovať na vonkajší podnet (v tomto prípade pohyb prítomného hrotu), takže nameraná kritická sila bude mať vyššiu hodnotu ako by tomu bolo u nižšej rýchlosti. Táto vlastnosť je charakteristická pre polymérne materiály, takže skúmaný organosilikonový film nie je výnimkou.

Zvolený čas vrypu používaný pre ďalšie experimenty činilo základné prístrojové nastavenie 30 sekúnd pre vryp s dĺžkou 10  $\mu\text{m}$ . Toto nastavenie sa javí ako vhodné, pretože sa u neho ešte neprejavuje nárast sily popísaný v predošlom odstavci.

### 4.3 Zhodnotenie reprodukovateľnosti technológie PECVD z hľadiska adhézie filmov

Všetky vzorky pre tento experiment boli pripravené v plazmovom výboji o výkone 10 W a majú rovnaké mechanické vlastnosti (modul pružnosti 12 GPa, tvrdosť 0,8 GPa) a hrúbku filmu približne 100 nm. Líšia sa dobou prípravy, kedy vzorka *A 3077 d* bola pripravená 13.6.2008, vzorka *A 3091 a* 26.10.2009 a najnovšia vzorka, ktorou je *A 3092 a* bola pripravená krátko po nej 2.11.2009. Test bol zameraný na zhodnotenie spoľahlivosti plazmochemickej aparatury a technologického postupu pri depozícii tenkej vrstvy (viď kapitola 3.2).

Tab. 5: Výsledky vzoriek s rovnakými vlastnosťami, deponovanými v inom čase

označenie vzorky	A 3077 d	A 3091 a	A 3092 a
číslo merania			
1	859	1025	910
2	826	896	966
3	758	953	833
4	772	957	902
5	795	923	895
6	852	940	885
7	810	940	915
8	743	927	906
9	825	966	821
10	871	979	893
<b>priemerná hodnota [<math>\mu\text{N}</math>]</b>	<b>811</b>	<b>948</b>	<b>893</b>
<b>smerodajná odchýlka [<math>\mu\text{N}</math>]</b>	44	19	41

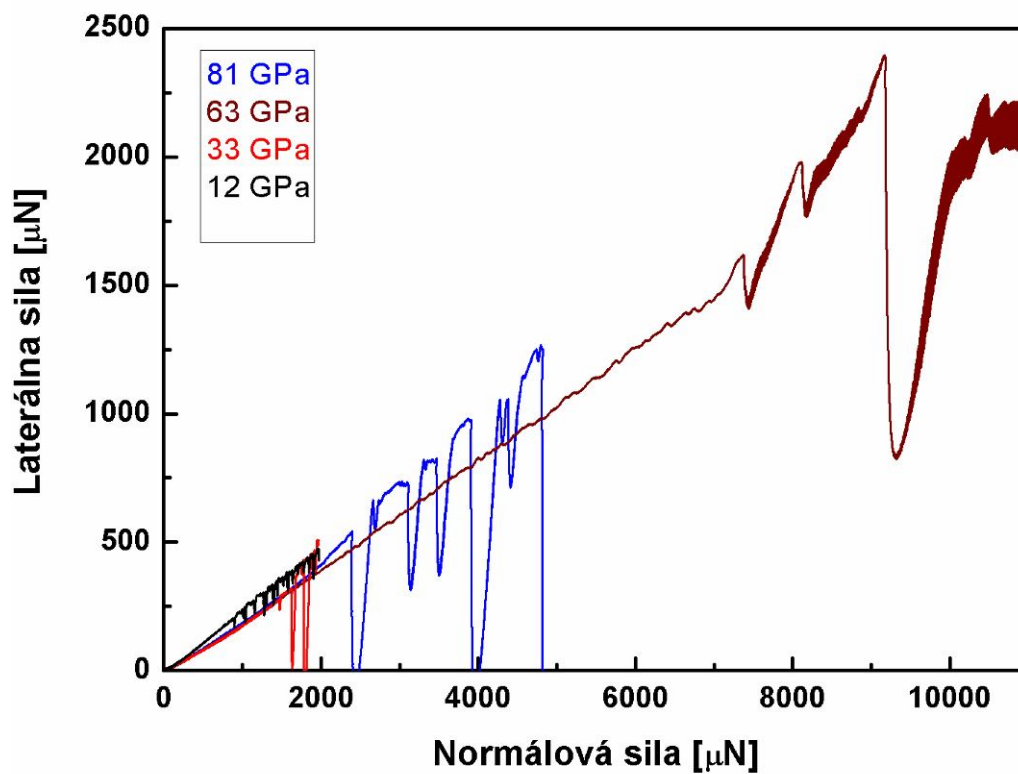
Stredná hodnota kritickej normálovej sily pre tieto tri vzorky je približne 888  $\mu\text{N}$ . Priemerné hodnoty získané z meraní neprekračujú akceptovateľný rozsah chyby merania predstavujúci 10 %. Vzhľadom k rozličnej dobe prípravy uvedených vzoriek sa dá povedať, že použité zariadenie je schopné reprodukovateľne deponovať tenké organosilikonové vrstvy, ktorých adhézia sa nebude výrazne odlišovať.

#### 4.4 Výsledky vzoriek s rôznymi mechanickými vlastnosťami

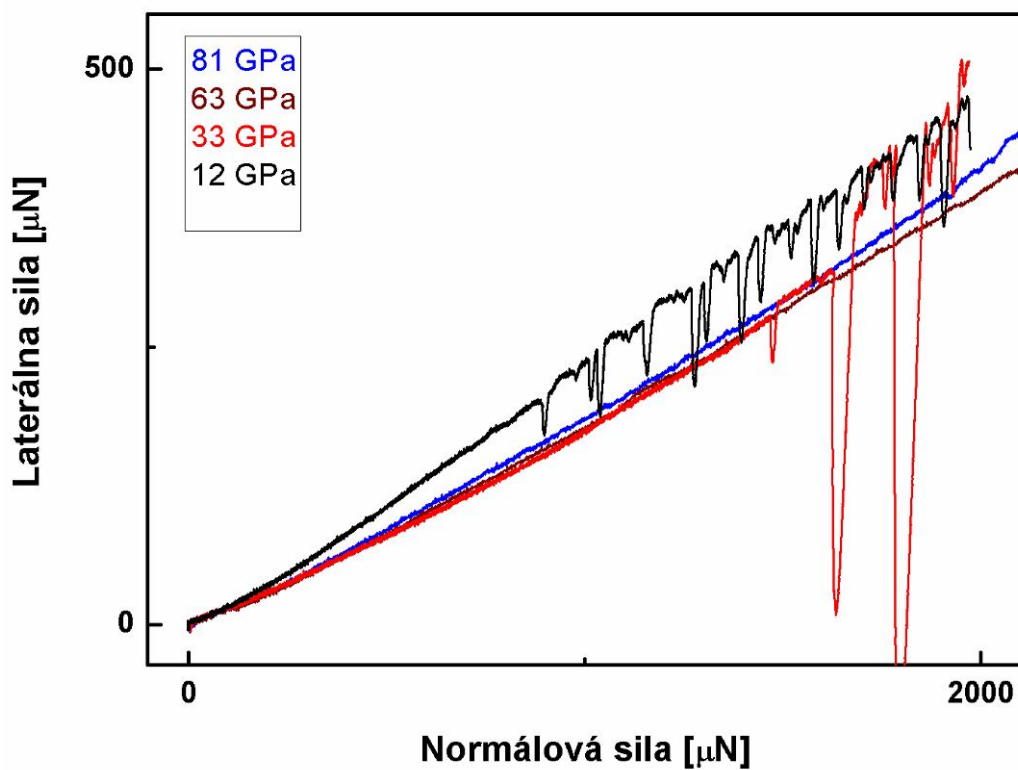
Tab. 6 podáva prehľad nameraných kritických normálových síl u vzoriek *A 3092 a*, *A 3101 a*, *A 3106 a*, *A 3089 f* s postupne narastajúcimi mechanickými vlastnosťami (moduly pružnosti v rade  $E = 12, 33, 63$  a  $81$  GPa a tvrdosti postupne  $H = 0,8; 4,6; 7,4$  a  $8,8$  GPa, tvrdosti v tabuľke a nasledujúcich grafoch neuvádzané). Rozdielne mechanické vlastnosti sú dôsledkom použitia rôzne výkonného výboja počas ich depozície, konkrétne v tejto rade sa jednalo o výkony  $10, 25, 50$  a  $70$  W. Všetky vzorky majú približnú hrúbku  $100$  nm. Okrem závislostí laterálnych síl (viď napr. na obr. 40 a 41), prípadne frikčného koeficientu (viď napr. obr. 48) na normálovej sile boli pre tieto vzorky vyhotovené AFM snímky na základe výškového a amplitúdového (chybového) signálu (viď kap. 3.2.1), na ktorých bol viditeľný bod zlyhania adhézie filmu (miesto, kde si hrot prerazil cestu až ku substrátu) a celkový tvar vrypu so zobrazením poškodenia filmu. U vzoriek s modulom pružnosti  $12$  a  $63$  GPa boli vyhotovené u oboch 3 priečne hĺbkové profily, pričom každý profil sa nachádza na inom mieste vrypu, konkrétne postupne kúsok od začiatku vrypu, v mieste zlyhania adhézie filmu a v mieste už porušeného filmu (viď obr. 46 a 47). U každého z prezentovaných vzoriek boli navyše vytvorené obrázky, kde sú skorelované výsledky vrypovej skúšky vo forme už spomenutých závislostí laterálnej sily a koeficientu trenia na normálovej sile so snímkami získanými na základe amplitúdového signálu (obr. 48 až 51).

Tab. 6: Výsledky pre vzorky s rôznym modulom pružnosti

<b>E [GPa]</b>				
<b>číslo merania</b>	<b>12</b>	<b>33</b>	<b>63</b>	<b>81</b>
<b>1</b>	910	1370	6681	2786
<b>2</b>	966	1355	6615	2575
<b>3</b>	833	1687	7102	2385
<b>4</b>	902	1368	5515	2106
<b>5</b>	895	1654	8741	2362
<b>6</b>	885	1563	9661	2577
<b>7</b>	915	1469	7537	2259
<b>8</b>	906	1538	7375	1994
<b>9</b>	821	1364	7535	2518
<b>10</b>	893	1360	7801	2401
<b>priemerná hodnota [<math>\mu</math>N]</b>	<b>893</b>	<b>1473</b>	<b>7456</b>	<b>2396</b>
<b>smerodajná odchýlka [<math>\mu</math>N]</b>	41	129	1147	235

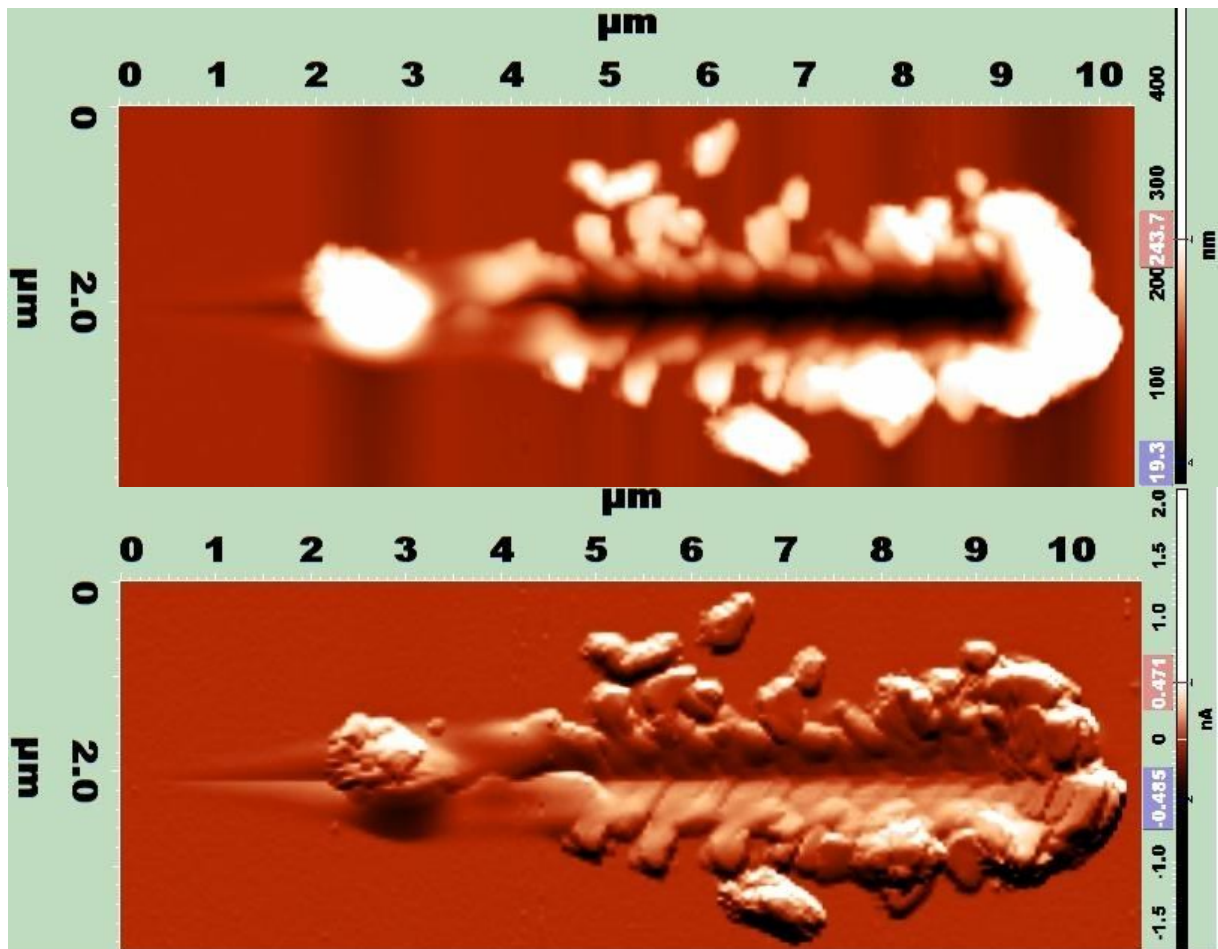


Obr. 40: Porovnanie závislosti laterálnej sily na sile normálovej u vzoriek s rôznym modulom pružnosti



Obr. 41: Detailný pohľad na počiatočnú časť predošlého grafu s dobre viditeľným tvarom závislosti vzoriek s modulom pružnosti 12 a 33 GPa

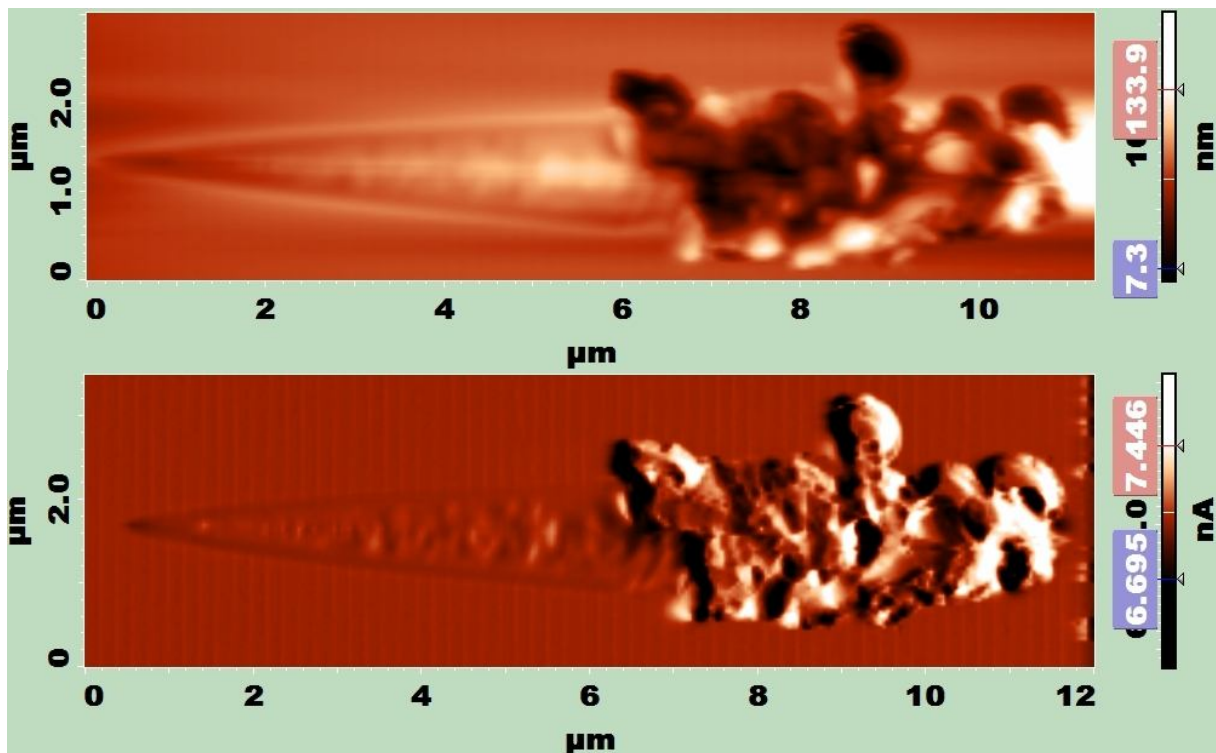




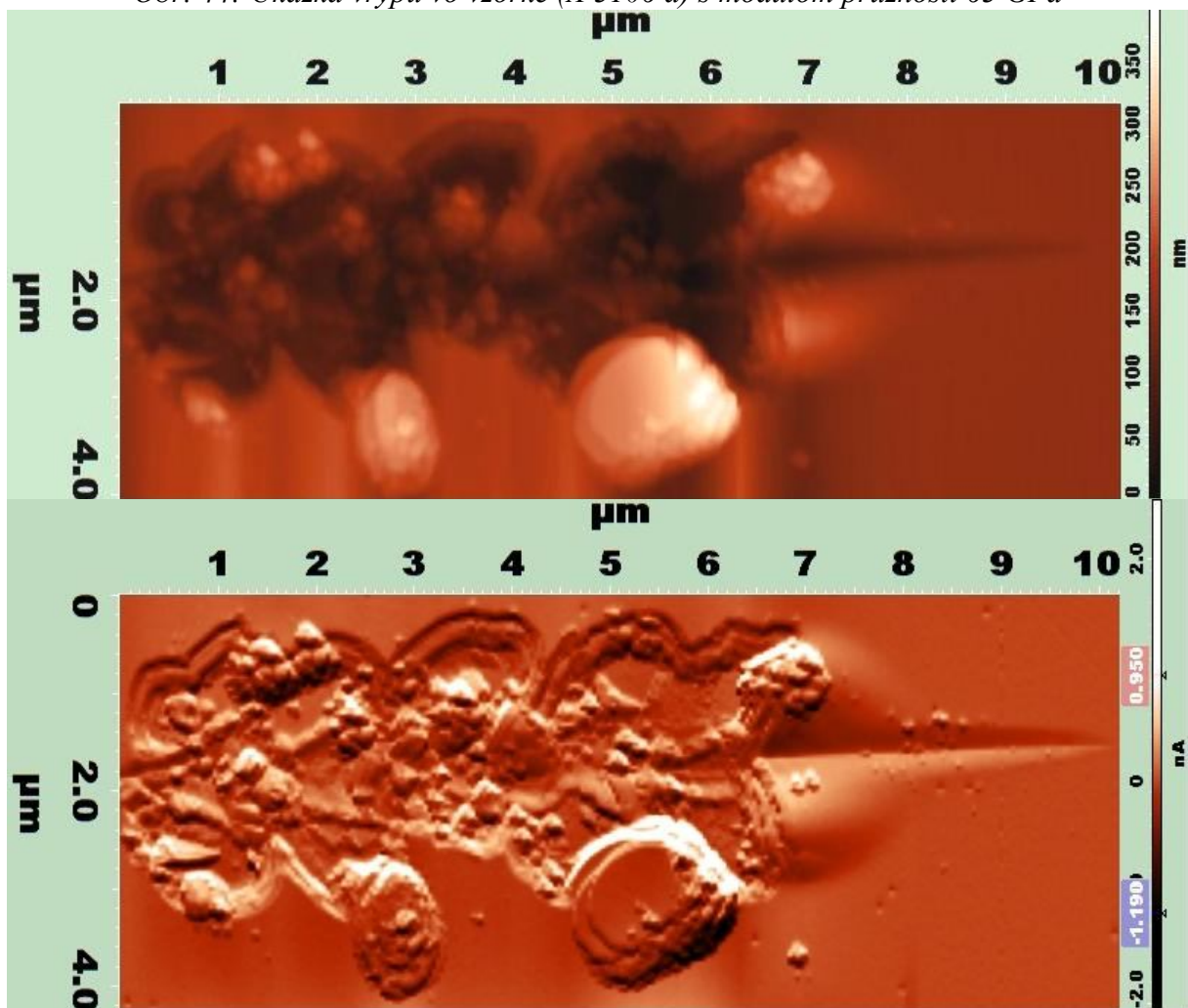
Obr. 42: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3092 a) s modulom pružnosti 12 GPa. Hore výškový obrázok, dole amplitúdový obrázok (podobne u ďalších)



Obr. 43: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3101 a) s modulom pružnosti 33 GPa



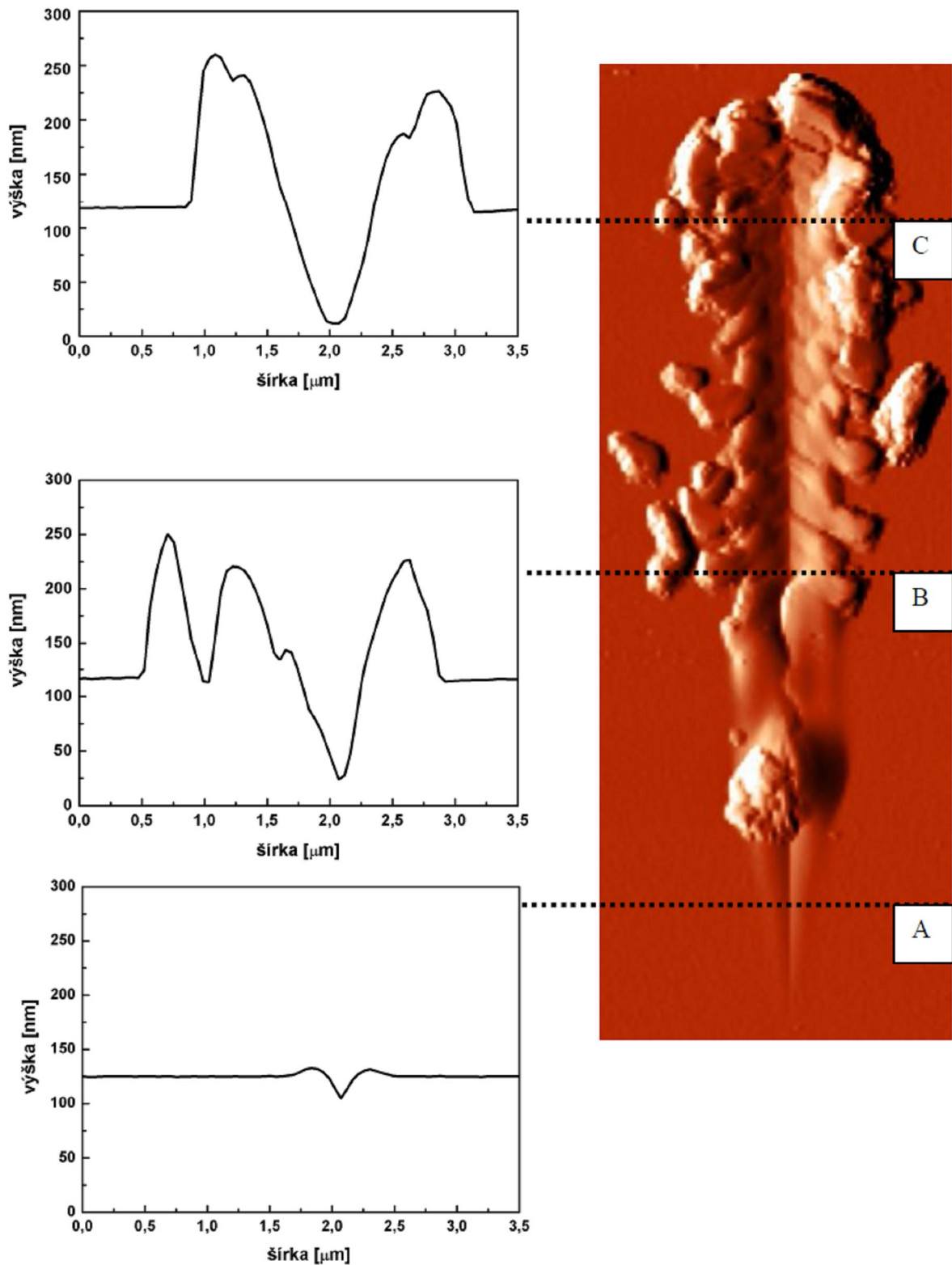
Obr. 44: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3106 a) s modulom pružnosti 63 GPa



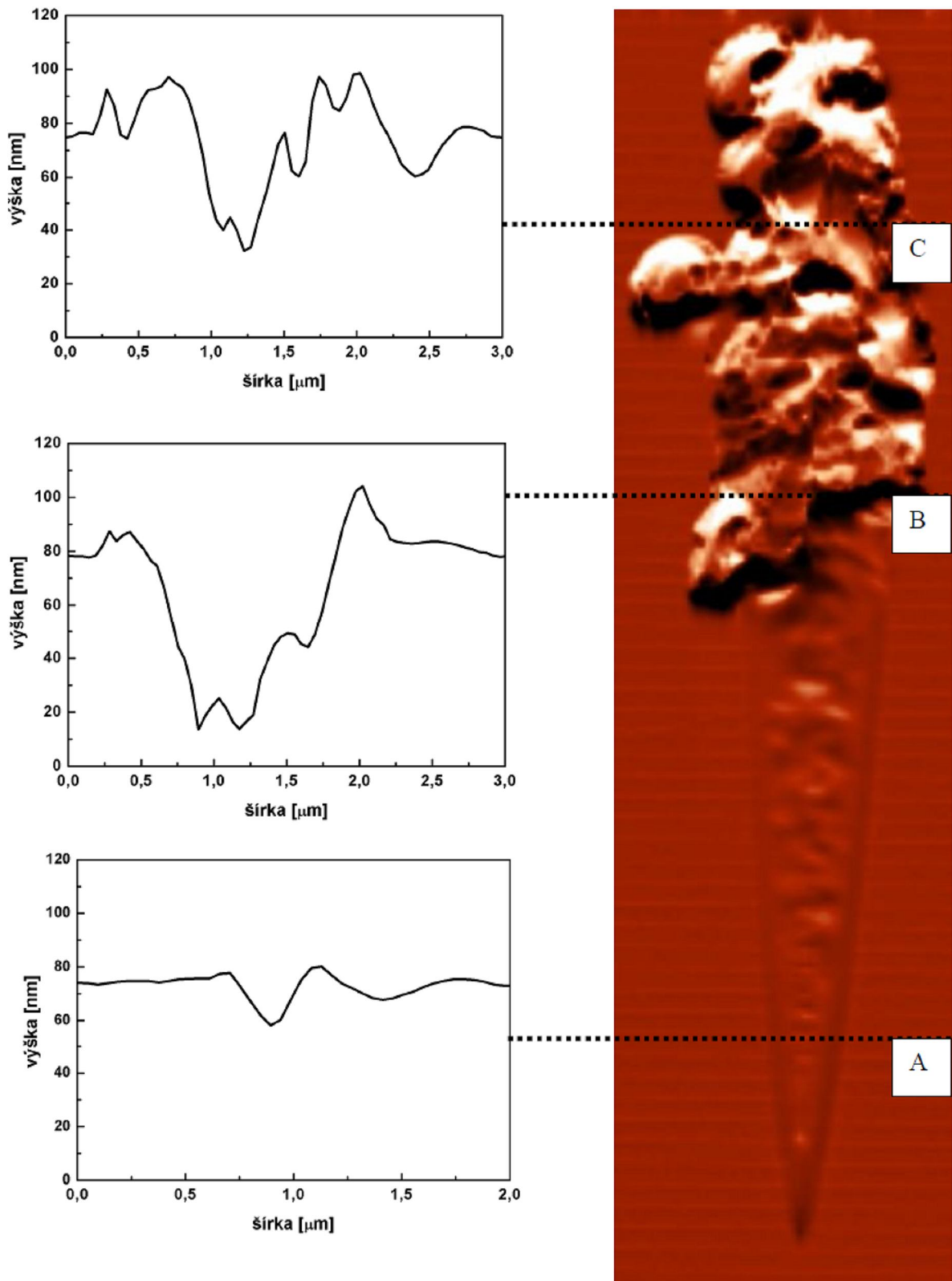
Obr. 45: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3089 f) s modulom pružnosti 81 GPa (opačný smer)

Na obrázkoch 42 až 45 sú vyobrazené viditeľné časti vrypov. Nutno podotknúť, že úplne počiatočnú fázu vrypu nie je možné vidieť, keďže pri veľmi malej sile, ktorá v počiatku na film pôsobí, je film po zdeformovaní obnovený vďaka čiastočným elastickým vlastnostiam, takže viditeľná časť vrypu vyobrazená na AFM snímkoch je o čosi kratšia ako nastavená dĺžka vrypu činiaca 10  $\mu\text{m}$ . U vzorky *A 3092 a* s modulom pružnosti 12 GPa je podľa snímkov vryp viditeľne odlišný od zbytku vzoriek s vyššími modulmi pružnosti. Taktiež je možné si všimnúť odlišnosť v závislosti laterálnej sily na sile normálovej (obr. 41, resp. 40), kde prepad laterálnej sily v mieste zlyhania adhézie a za ním je výrazne menší ako v ostatných prípadoch. Jednalo sa o mäkký a nepríliš húževnatý film. V dráhe jeho vrypu (zľava doprava) je v mieste postupného zahľbovania sa hrotu badať vyvýšenú časť (jasné biele miesto u výškového obrázku), ktorou je nahromadený materiál z vrypového kanálu. Tvorba vyvýšení po stranách vrypu je typická. V mieste zlyhania adhézie (naznačené na obr. 48) si vryp v podstate zachováva svoju šírku (týmto sa mierne podobá na vryp u vzorky s 63 GPa) a materiál je po tejto udalosti odhrňaný do strán, prípadne sa rozmiestni po filme (lepšie vidno na obr. 42). Hĺbkové profily ukazujú spomenuté nahromadeniny materiálu filmu po bokoch vrypu (obr. 46).

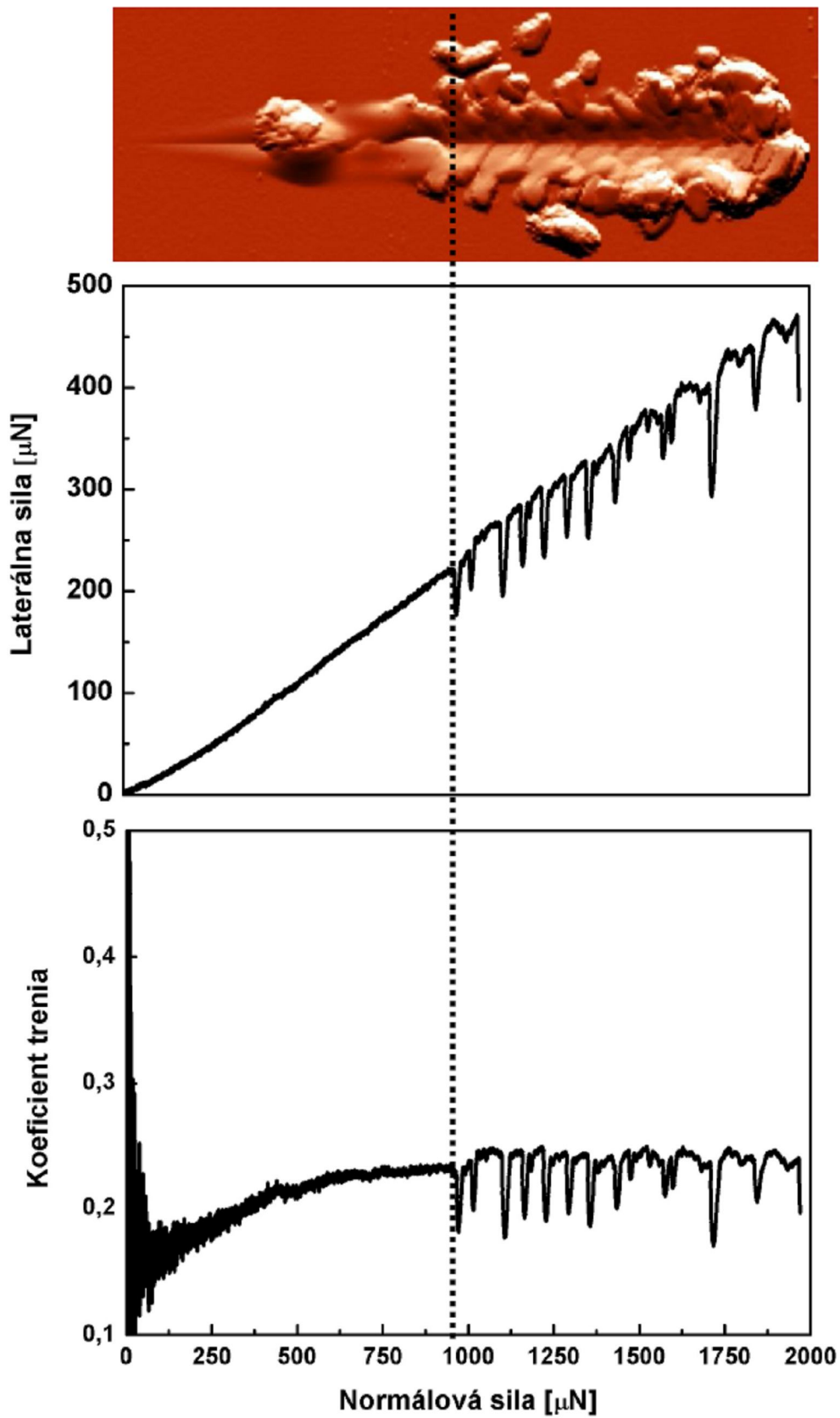
U ďalších filmov počnúc tým s modulom pružnosti 33 GPa je badať odlišnosť oproti práve diskutovanému prípadu v tom, že v mieste zlyhania adhézie dôjde k rozsiahlejšiemu poškodeniu, čo je možné vidieť na obr. 43 až 45. Na snímkoch je vidno prázdne oblasti, kde je film odlúpnutý, alebo sa nahromadený poničený film rozprestiera práve v týchto oblastiach. U vzorky *A 3101 a* presne nezodpovedá vrypovou skúškou nájdený kritický bod bodu podľa AFM snímku, takže sa dá predpokladať, že sa film v tomto prípade zdvihol zo substrátu smerom za hrot (viď obr. 49). Nakoľko vzorky *A 3101 a* a *A 3106 a* (33 a 63 GPa) vykazovali vyššie hodnoty kritických normálových síl ako vzorka *A 3092 a* s 12 GPa (druhá menovaná dokonca ďaleko vyššiu hodnotu), dá sa predpokladať, že sa jedná o húževnate filmy, ktoré však po dosiahnutí svojej kritickej hodnoty normálovej (poľažmo laterálnej) sily podstúpia pomerne výrazné poškodenie. Súvisieť s tým môže fakt, že sa jedná o výrazne tvrdšie vzorky ako bola vzorka *A 3092 a* (4,6 a 7,4 GPa oproti 0,8 GPa). Hĺbkové profily u vrypu vo vzorke *A 3106 a* znázornené na obr. 47 poukazujú na mierne komplikovanejší reliéf oproti vrypu vzorky *A 3092 a*. U vzorky *A 3089 f* je badať výrazný pokles kritickej normálovej sily vzhľadom k faktu, že táto vzorka bola pripravená pri najvyššom výkone (70 W) a má teda najvyšší modul pružnosti a tvrdosť. Z toho sa dá usúdiť, že sa jedná v tomto prípade o krehký film (a pravdepodobne nehomogénny), kde po dosiahnutí kritického bodu dôjde k rozsiahlej delaminácii, ako je možné vidieť na obr. 45.



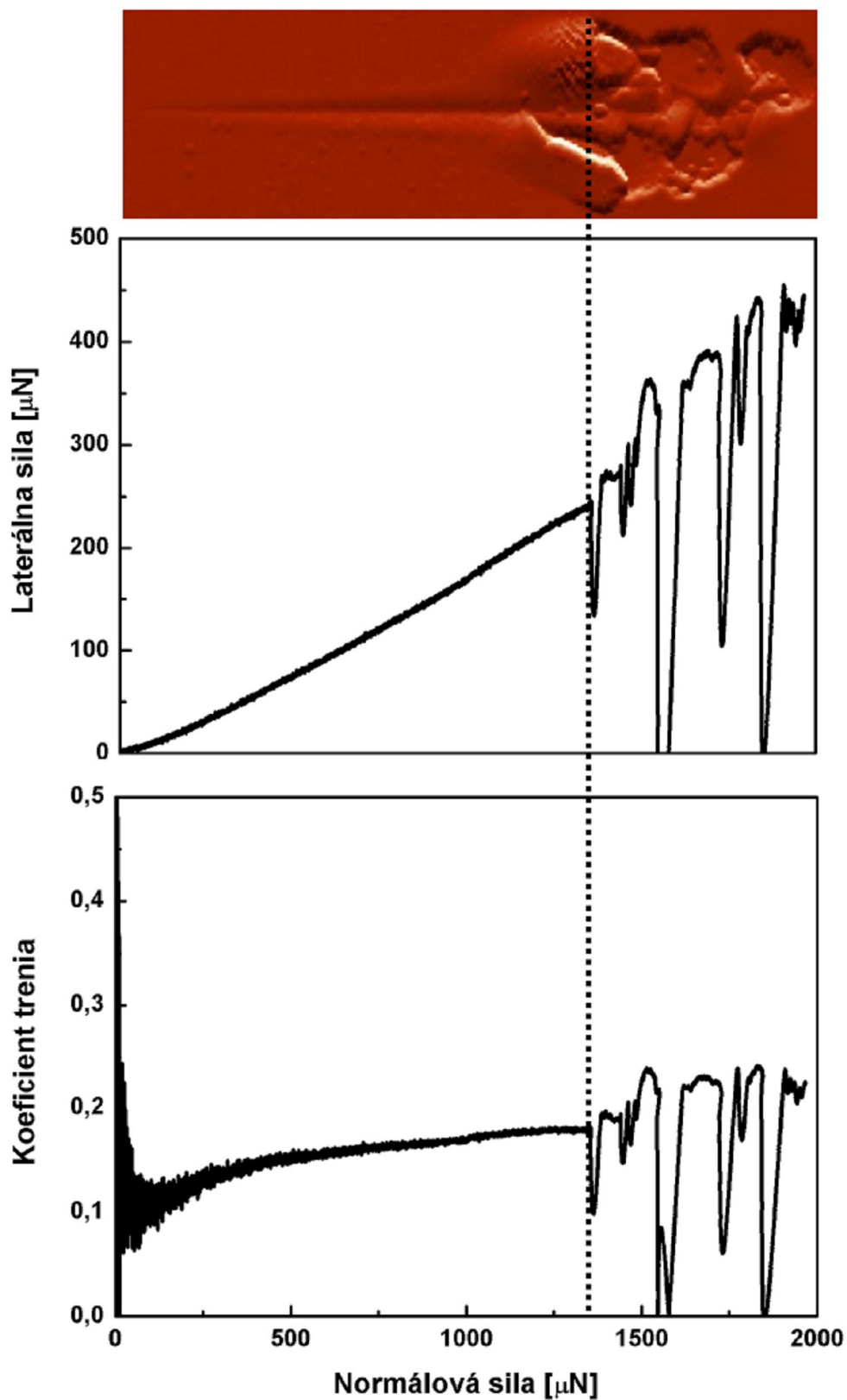
Obr. 46: Ukážka priečných výškových profilov vrypu vzorky (A 3092 a) v 3 význačných miestach (pri začiatku vrypu A, v mieste zlyhania adhézie filmu B, pri konci vrypu C)



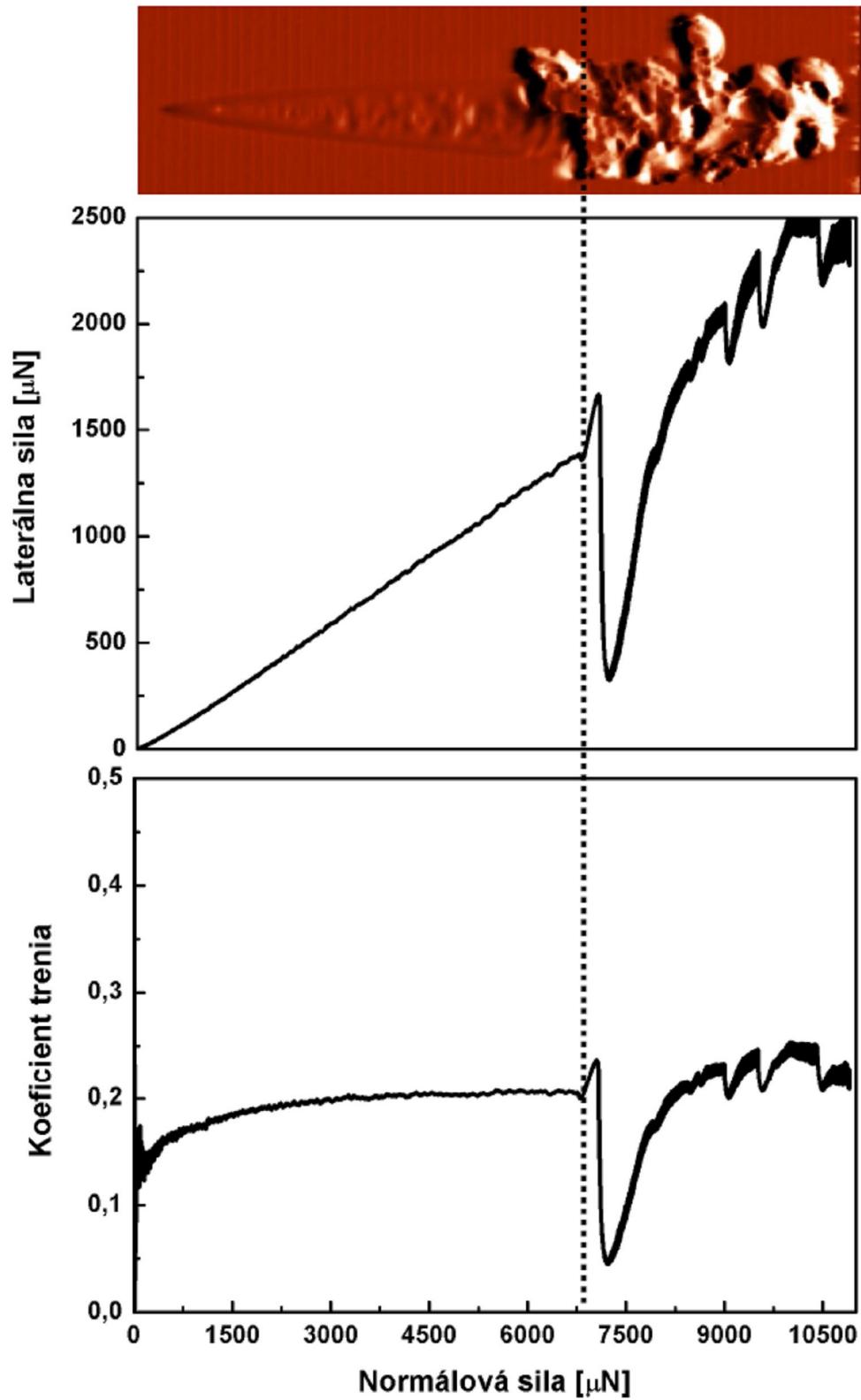
Obr. 47: Ukážka priečných výškových profilov vrypu vzorky (A 3106 a) v 3 význačných miestach (pri začiatku vrypu A, v mieste zlyhania adhézie filmu B, pri konci vrypu C)



Obr. 48: Približné poukázanie na miesto zlyhania adhézie filmu s naznačením kritických bodov na krivkách závislosti laterálnej sily a koeficientu trenia na normálovej sile u vzorky A 3092 a (10 W; 12 GPa)

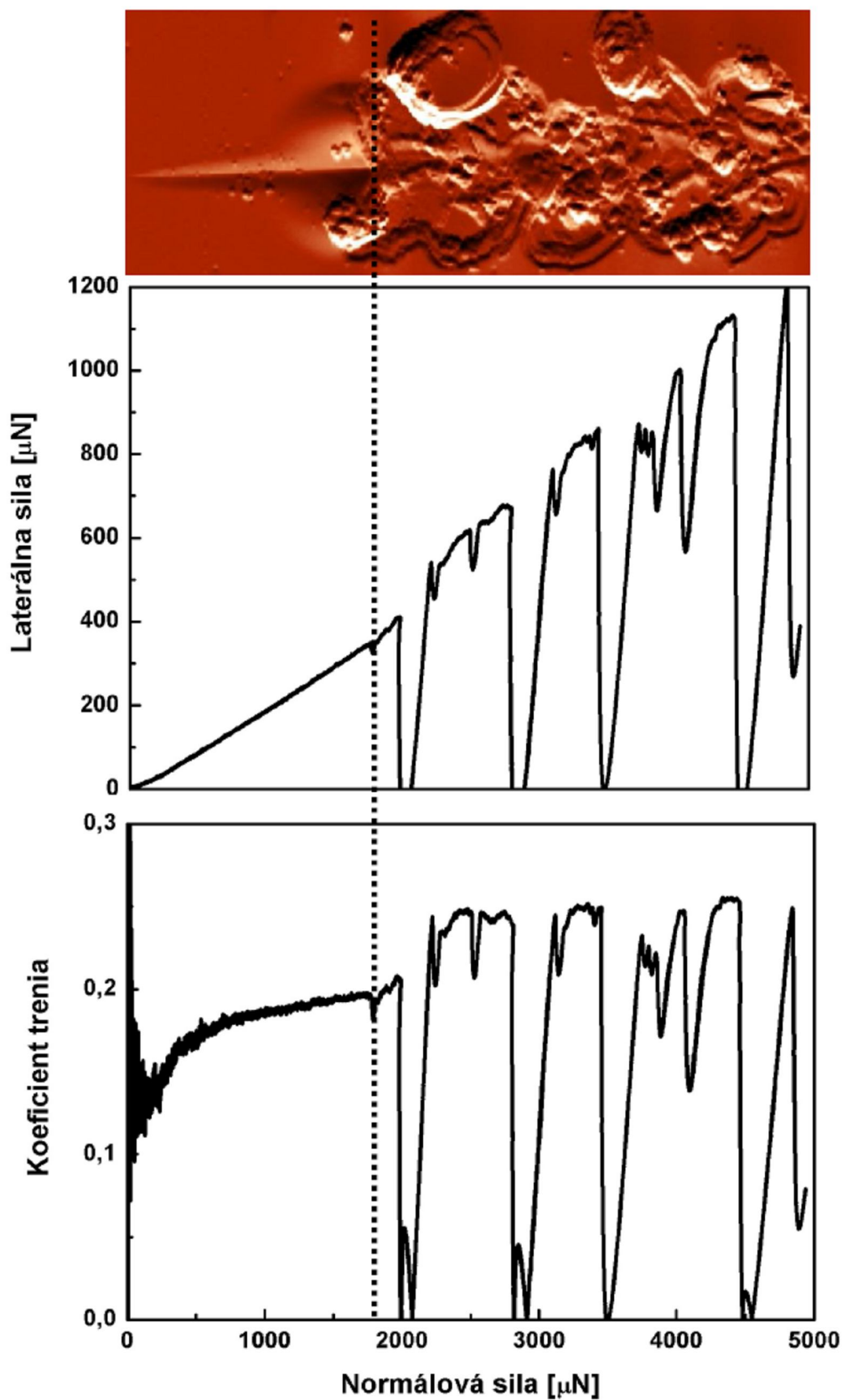


Obr. 49: Približné poukázanie na miesto zlyhania adhézie filmu s naznačením kritických bodov na krivkách závislostí laterálnej sily a koeficientu trenia na normálovej sile u vzorky A 3101 a (25 W; 33 GPa)

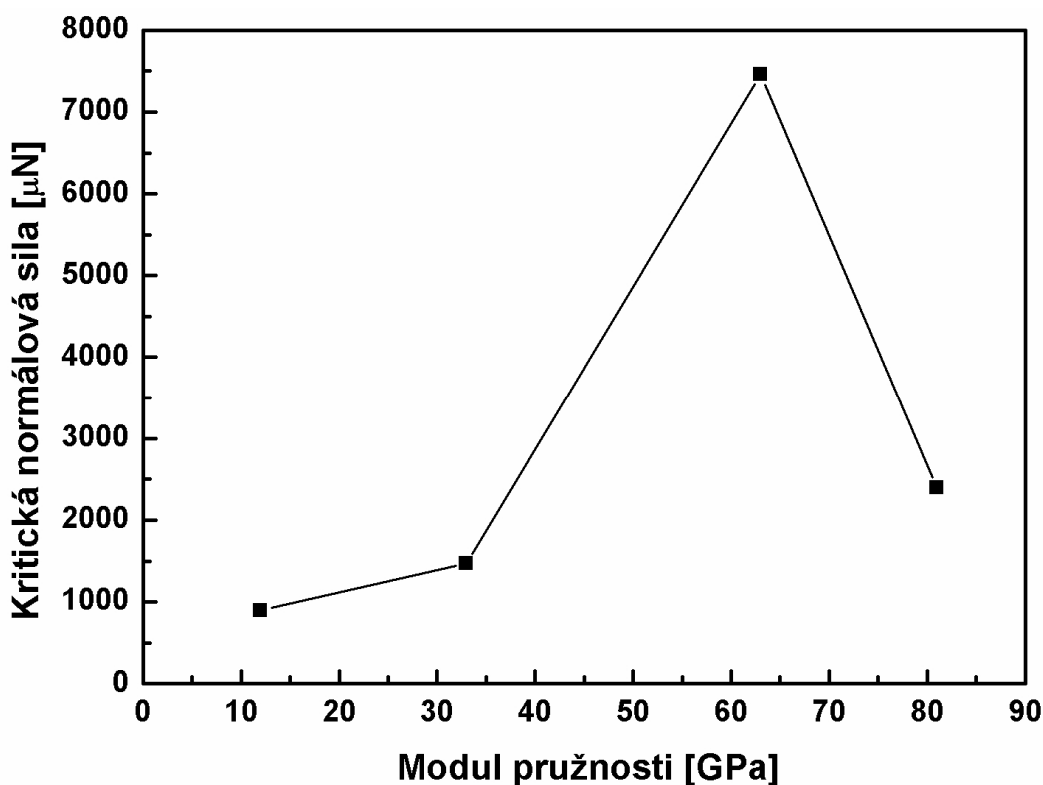


Obr. 50: Približné poukázanie na miesto zlyhania adhézie filmu s naznačením kritických bodov na krivkách závislostí laterálnej sily a koeficientu trenia na normálovej sile u vzorky A 3106 a (50 W; 63 GPa)





Obr. 51: Približné poukázanie na miesto zlyhania adhézie filmu s naznačením kritických bodov na krivkách závislosti laterálnej sily a koeficientu trenia na normálovej sile u vzorky A 3089 f (70 W; 81 GPa)



Obr. 52: Závislosť kritickej normálovej sily na module pružnosti

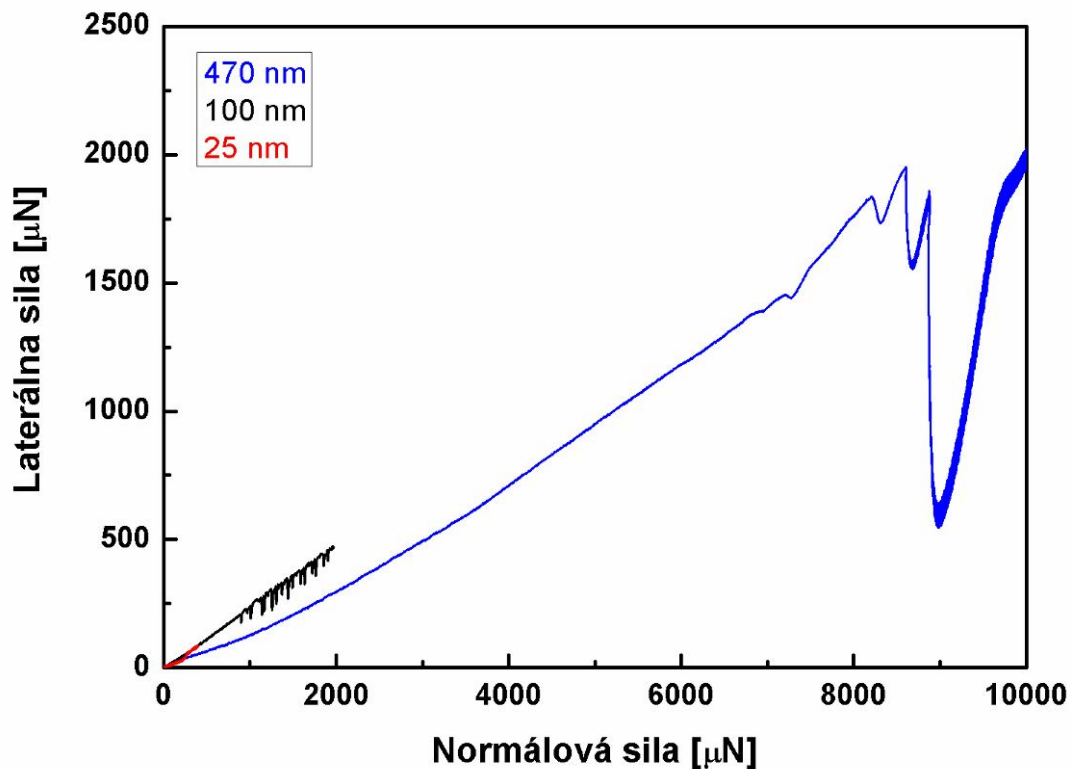
Vzorky s rôznymi mechanickými vlastnosťami boli otestované za účelom zistenia vhodného výkonu plazmového výboja nastaviteľného pri depozícii za účelom zabezpečenia vhodnej adhézie tenkej vrstvy organosilikonového filmu na kremíkovom substráte. Vzhľadom k vyššie popísaným skutočnostiam sa zdá byť najvhodnejším riešením použitie výboja o výkone 10 W. Pri vyšších výkonoch (povedzme, že do 50 W) síce vzniknú tuhšie vrstvy vďaka vyššiemu zosieteniu polyméru, ktorých dôsledkom je vyššia sila potrebná k ich delaminácií, ale ak ku zlyhaniu prínavosti filmu dôjde, jedná sa o rozsiahle poškodenie, ktoré môže v diskutovanom prípade zasahovať aj ďalej od miesta vrypu. Pri 70 W výboji okrem veľkého poškodenia v oblasti blízkej vrypu dochádza ku zlyhaniu pri výrazne nižšej sile, čo je spôsobené krehkosťou filmu a prípadne väčším vnútorným pnutím vo filme. Je teda možné, že zvyšovaním výkonu nedôjde k lepšiemu previazaniu medzi vrstvou a substrátom, ale spevní sa sieť v rámci filmu. O tom, ako film zlyhá, je možno bez použitia AFM snímkov vypovedať na základe závislostí laterálnej sily, resp. koeficientu trenia na normálovej sile, kedy veľké skoky v závislosti vypovedajú o veľkom poničení filmu, ktoré môže prebiehať formou delaminácie, oproti malým skokom, ktoré naznačujú mierny priebeh zlyhania adhézie, napr. odrhňovaním materiálu zo substrátu.

#### 4.5 Vplyv hrúbky filmu

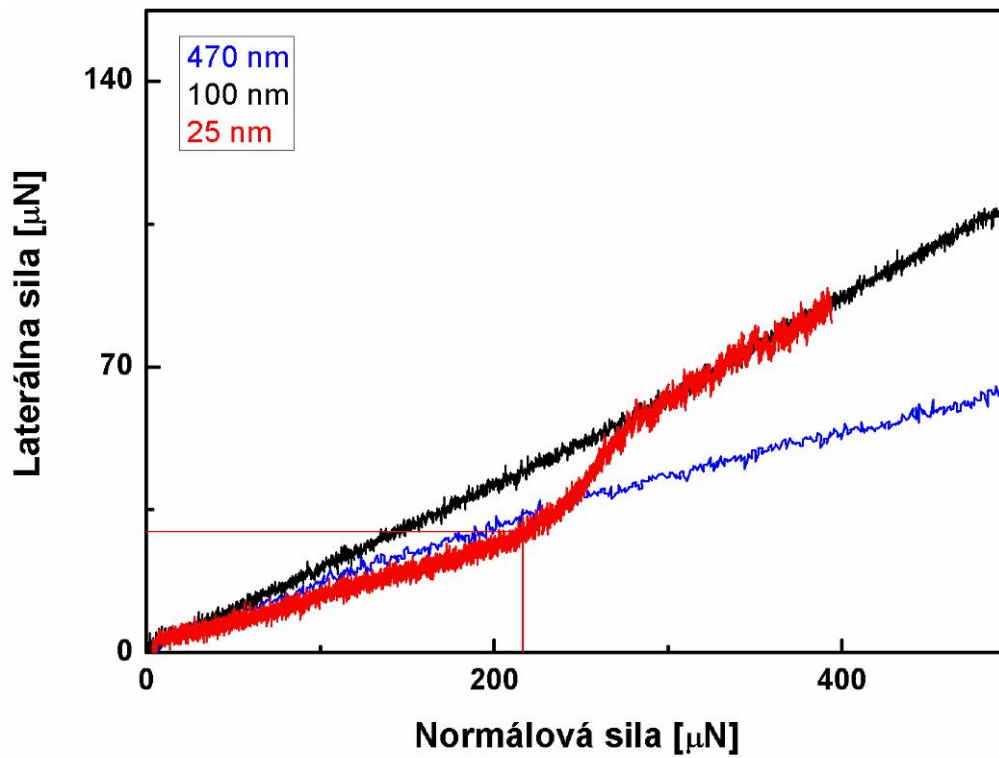
Pre tento experiment poslúžili okrem vzorky *A 3092 a* (hrúbka 100 nm) vzorky s označením *A 3095 a* (hrúbka 25 nm) a *A 3118 d* (hrúbka 470 nm), pripravené pri 10 W výboji. Pre obe nové vzorky boli taktiež zhotovené AFM snímky na základe výškového a amplitúdového signálu.

Tab. 7: Výsledky vzoriek s rôznou hrúbkou tenkej vrstvy

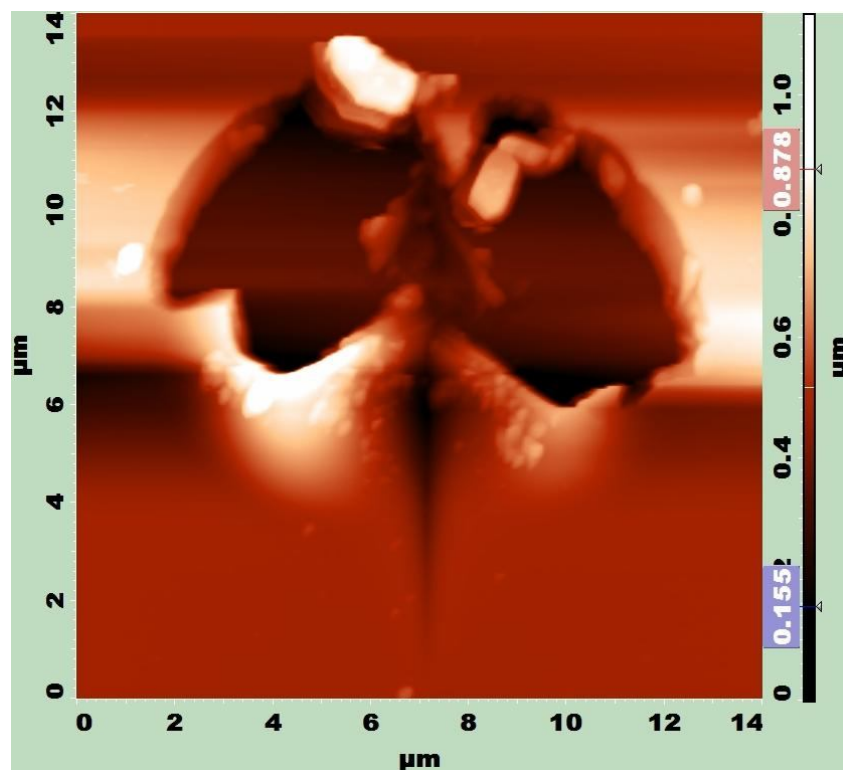
hrúbka filmu [nm]	25	100	470
číslo merania			
1	217	910	8589
2	194	966	8603
3	212	833	8534
4	223	902	8563
5	210	895	8942
6	212	885	9382
7	236	915	10442
8	208	906	8555
9	178	821	8457
10	202	893	8568
priemerná hodnota [ $\mu\text{N}$ ]	216	893	8864
smerodajná odchýlka [ $\mu\text{N}$ ]	13	41	620



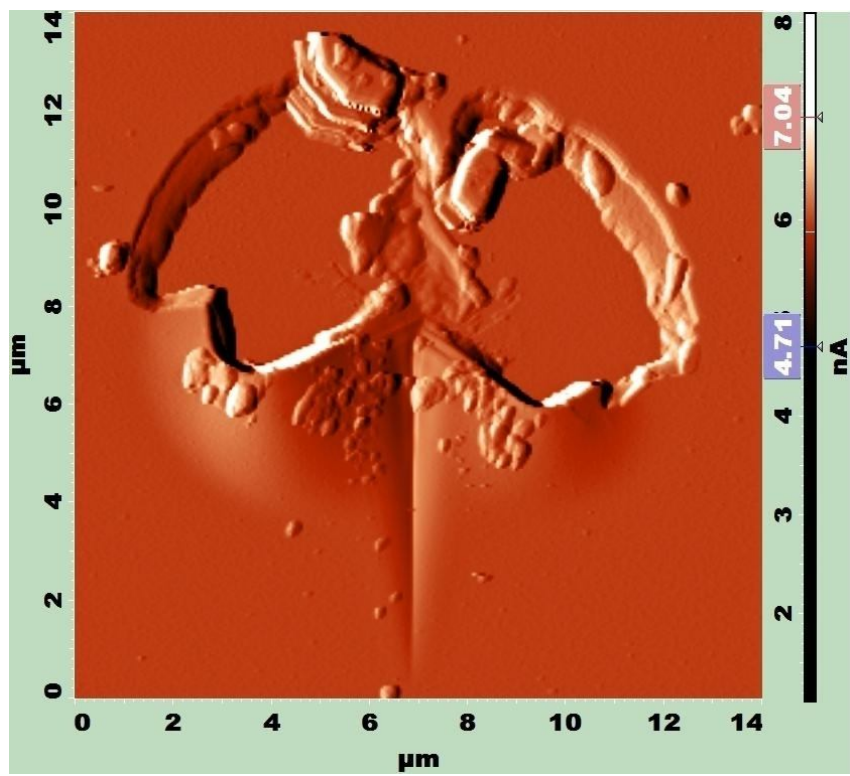
Obr. 53: Zrovnanie závislostí laterálnej sily na normálovej sile u vzoriek s rôznou hrúbkou



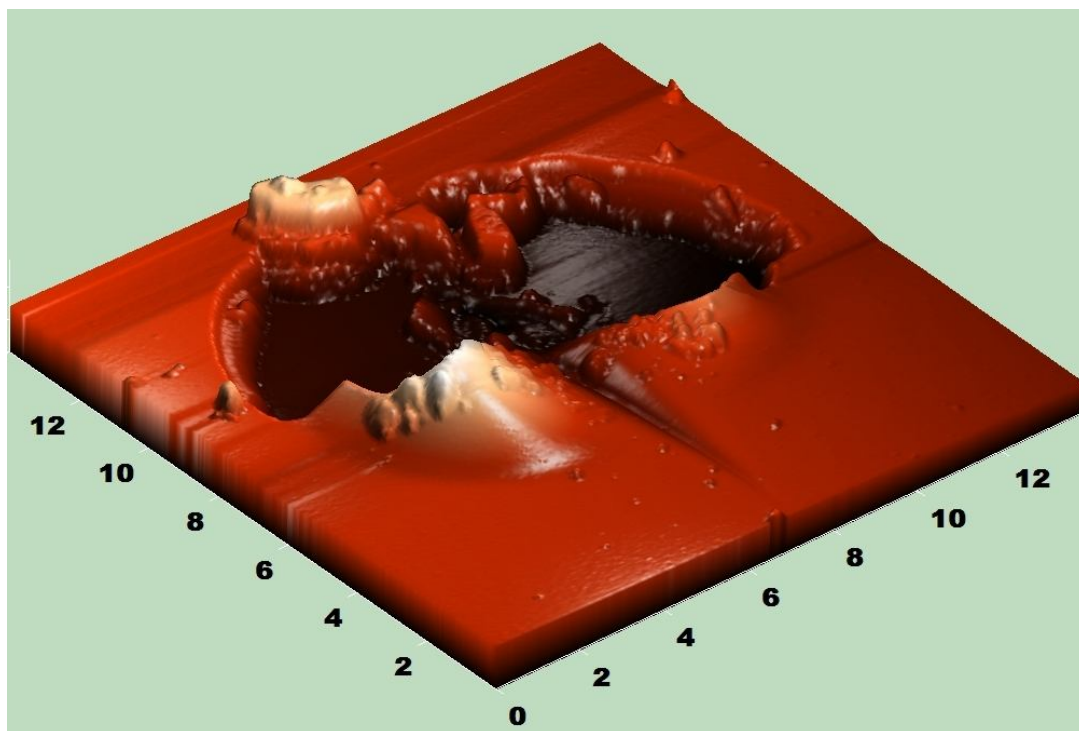
Obr. 54: Detail na počiatok predošlého grafu obsahujúci krivku vzorky s hrúbkou filmu 25 nm



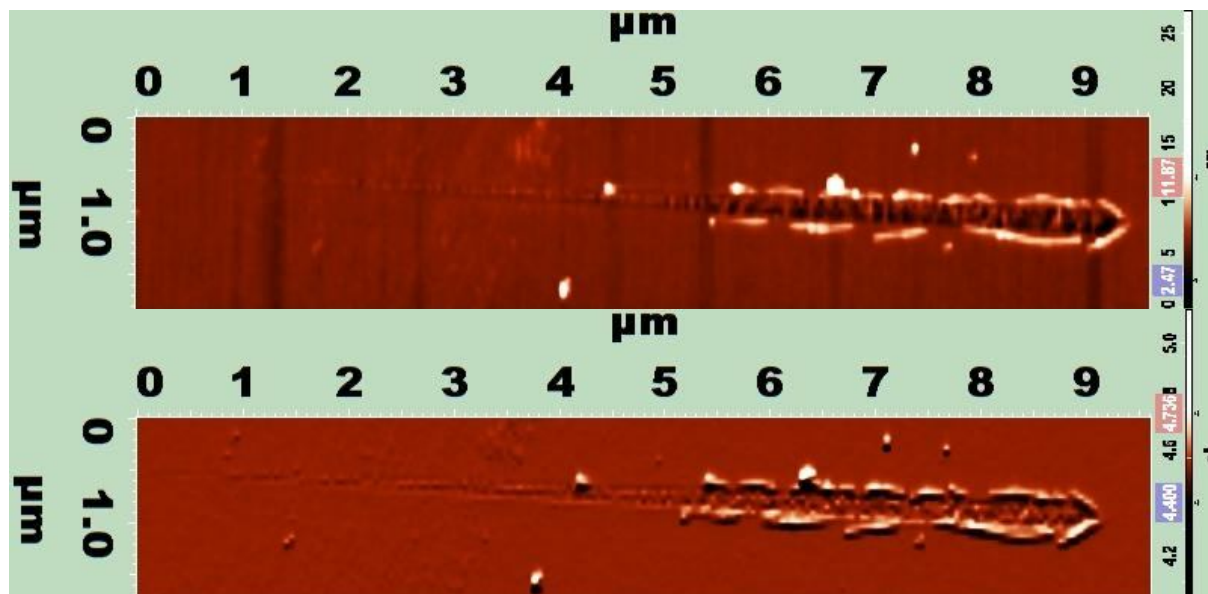
Obr. 55: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3118 d) s hrúbkou 470 nm, výškový obraz



Obr. 56: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3118 d) s hrúbkou 470 nm, amplitúdový obraz



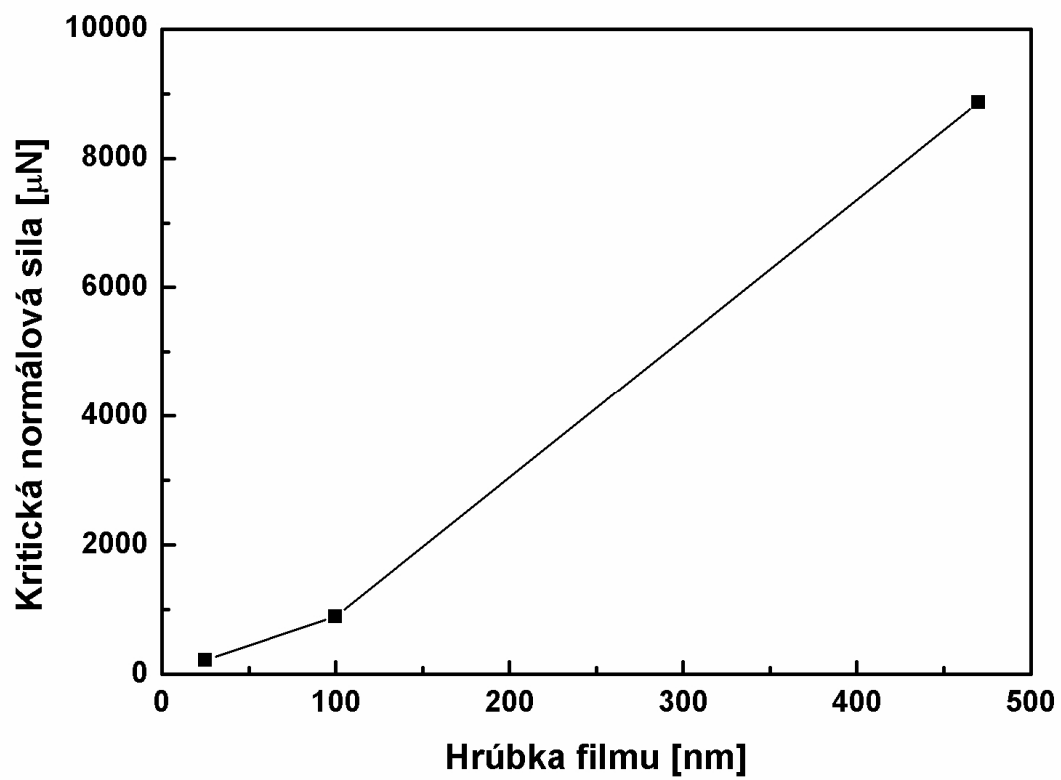
Obr. 57: 3D pohľad na vryp vo vzorke A 3118 d



Obr. 58: Ukážka vrypu vo vzorke (A 3095 a) s hrúbkou 25 nm

Na základe vykonanej vrypovej skúšky a zosnímaných AFM zobrazení je možné tvrdiť, že hrúbka filmu má značný vplyv na nameranú kritickú normálovú silu. Ak sa má hrot predať cez hrubú vrstvu materiálu, bude potrebná vyššia normálová sila ako v prípade tenkého filmu. Toto očakávanie splňujú namerané výsledky, kedy vzorka hrubá 470 nm vykazovala kritickú normálovú silu omnoho vyššiu ako vzorka so 100 nm, ktorej hodnota kritickej sily je zas vyššia ako u filmu o hrúbke 25 nm (viď tab. 7). Vryp v 470 nm hrubej vzorke filmu *A 3118 d* je znázornený na obr. 55 a 56. Je vidno veľkú oblasť v okolí druhej polovice vrypu, kde je film úplne delaminovaný. Odlúpnutie veľkej časti filmu dokazuje aj veľký prepád v závislosti laterálnej sily na normálovej sile, ktorý je vidieť na obr. 53. Podobne veľký skok v grafoch bolo možné pozorovať u vzoriek *A 3106 a* a *A 3089 f* pripravenými vo výboji 50 a 70 W, kde podľa AFM snímok došlo aj k podobnej forme poničenia filmu. V tomto prípade je výrazné odlúpnutie spôsobené veľkou hrúbkou filmou, prípadne vnútorným pnutím, a dá sa teda usudzovať, že film nemá k substrátu vyššiu adhéziu napriektomu, že k jej zlyhaniu dôjde pri vysokej normálovej sile. Rozsah poškodenia je dobre vidieť aj z 3D pohľadu na obr. 57.

Vryp u 100 nm filmu vzorky *A 3092 a* je popísaný v predchádzajúcej kapitole. U vzorky *A 3095 a* s hrúbkou 25 nm bola zvolená stropná sila 400  $\mu\text{N}$ . Vykonaním vrypu pri tomto nastavení sa v závislosti zvýraznila prechodná oblasť krivky so zmenenou smernicou, ktorej počiatok bol považovaný za miesto zlyhania adhézie filmu (viď obr. 54). Toto miesto potvrdila aj závislosť normálového posunu na normálovej sile, kde  $y$ -ová súradnica približne odpovedala známej hrúbke 25 nm. Napriektomu, že merania podľa tohto postupu sa zdajú byť dobre reprodukovateľné, zo snímok typického vrypu v 25 nm hrubom filme je veľmi ťažké určiť miesto, kde dôjde ku zlyhaniu adhézie filmu (obr. 58). Vryp je vďaka použitiu veľmi nízkej stropnej sily veľmi nevýrazný a o polohe kritického bodu by mohli vypovedať prvé známky zjavovania sa nabok odvrhnutého materiálu, čo je približne v polovici dráhy vrypu (zľava doprava). Tomu by odpovedala aj poloha kritického bodu v závislosti nameranej nanoindentačným zariadením (obr. 54). Napriektomu je vhodné tieto výsledky brať s rezervou.



*Obr. 59: Závislosť kritickej normálovej sily na hrúbke filmu*

## 5 ZÁVER

V rámci diplomovej práce bolo otestované adhezívne správanie sa tenkých filmov organosilikonového charakteru na kremíkových substrátoch. Skúmané polymérne filmy boli pripravené z monoméru tetravinylsilánu pomocou technológie plazmochemickej depozície z plynnej fázy. Na základe parametru kritickej sily  $L_C$  získaného vykonaním vrypových testov pomocou nanoindentačného zariadenia a posúdenia snímok vrypov zo skenovacieho sondového mikroskopu bolo možné popísať mieru adhézie vrstvy k substrátu. Konkrétne bolo preskúmané, aký vplyv na kritickú silu pre zlyhanie filmu má použitie rôznej rýchlosti zaťažovania pri vrypovej skúške, ďalej boli porovnané vzorky identických filmov deponované v časovej postupnosti, a bol sledovaný vplyv mechanických vlastností a hrúbky filmu na ich adhéziu.

U rýchlostnej série boli pre vrypy použité časy 7, 15, 30, 60 a 120 sekúnd pri použitej normálovej sile 2 mN. Hodnoty kritickej sily boli až do rýchlosti odpovedajúcej 30 sekundám pomerne stále. Pri použití rýchlejšieho vrypu (15 sekúnd) sa kritická sila zvýšila a na podobne zvýšenej hodnote zostala aj pri vrype s dobou trvania 7 sekúnd. Bol teda preukázaný vplyv rýchlosti namáhania na kritickú normálovú silu pre zaťažovanie  $\geq 133 \mu\text{N/s}$ .

Ďalej bolo na príklade vzoriek deponovaných pri tých istých depozičných podmienkach, ale v rozličnom čase ukázané, že používanou PECVD aparátúrou je možné reprodukovateľne pripravovať tenké vrstvy, ktoré sa nebudú významne odlišovať, čo sa týka ich adhézných vlastností. Výsledky pre dané vzorky sa líšili len v rozsahu odchýlky merania.

Bol tiež preukázaný vplyv depozičných podmienok na kritickú normálovú silu. Filmy pripravené pri rôznom výkone plazmového výboja sa líšia mechanickými vlastnosťami (modul pružnosti, tvrdosť). Bol pozorovaný vzostup kritickej normálovej sily v rade vzoriek pripravených pri výkonoch 10, 25 a 50 W, ale následný prepád u filmu deponovaného pri 70 W, spôsobený pravdepodobne krehkosťou a vysokým vnútorným pnutím. AFM snímky ukázali odlišný druh poškodenia u najmäkšieho filmu deponovaného pri 10 W (odstránenie, odhrnutie materiálu) oproti ostatným trom (odlupovanie), medzi ktorými sú zase rozdiely v rozsahu poškodenia, kde najrozsiahlejšia deštrukcia prebehla u filmu deponovaného pri 70 W.

Významný dopad na kritickú silu bol pozorovaný v závislosti na hrúbke filmu, testovaný na filmoch s hrúbkami 25, 100 a 470 nm. Kritická sila sa zvyšuje so zväčšujúcou sa hrúbkou filmu. Pri hrúbke 25 nm bol signál odozvy laterálnej sily na normálovú silu nejednoznačný a určenie hodnoty kritickej sily bolo obtiažne. Takisto AFM snímky boli v tomto prípade ťažko interpretovateľné a neukazovali žiadny výrazný bod adhézneho zlyhania filmu. V prípade 470 nm filmu sa jednalo o rozsiahle poškodenie zasahujúce ďaleko od centra vrypu.

Záverom sa dá zhrnúť, že použité nanoindentačné zariadenie spolu s mikroskopom atomárnych síl je vhodná kombinácia pre zhodnotenie adhézných vlastností tenkých filmov plazmových polymérov na bázi tetravinylsilánu. Vrypová skúška bude v blízkej budúcnosti využitá ako nástroj charakterizácie adhézie týchto vrstiev priamo na sklenenom vlákne.



## 6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Dwight, D.W.: *Glass Fiber Reinforcements*. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C., Vol. 1, p. 231 – 261. ISBN 0-080437192
- [2] Hull, D., Clyne, T.W.: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996. ISBN 0-521-38855-4
- [3] Tomková, B.: *Vlastnosti vystužujících vláken I*. Prednáška z predmetu Kompozity s textilní výstuží na TU Liberec 2009 [PDF dokument], dostupné z: [http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20091104/06\\_Prednaska.pdf](http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20091104/06_Prednaska.pdf) [cit. 17. 12. 2009]
- [4] Miracle, D.B., Donaldson, S.B.: *ASM Handbook Volume 21: Composites*, ASM International, OH, USA, 2001. ISBN 0-87170-703-9
- [5] Jančár, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2003. ISBN 80-214-2443-5
- [6] Eckgold, G.: *Design and Manufacture of Composite Structures*. McGraw-Hill, New York, 1994. ISBN 1-85573-051-0
- [7] Čech, V., Příkryl, R., Bálková, R., Vaněk, J. and Grycová, A.: *The Influence of Surface Modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties*. *J. Adhesion Sci. Technol.* 17 (2003), p. 1299 - 1320
- [8] Čech, V.: *Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech*. XX. Vystužené plasty (zborník z konferencie), Karlovy Vary, 1999, 98 - 105
- [9] Čech, V.: *Úvod do fyziky plazmatu* [PDF dokument]. E-Learningový materiál pre podporu výuky predmetu Tenké vrstvy na FCH VUT v Brne, marec 2008 [cit. 25. 2. 2010]
- [10] Čech, V.: *Plazmochemická depozice z plynné fáze – Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)* [PDF dokument]. E-Learningový materiál pre podporu výuky predmetu Tenké vrstvy na FCH VUT v Brne, marec 2008 [cit. 25. 2. 2010]
- [11] Křípal, L.: *Adhesion of thin organosilicon films on selected substrates*, Brno, 2004, 81 s. Diplomová práca na Fakulte chemické Vysokého učení technického v Brně. Vedúci diplomovej práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [12] Biederman, H.: *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press, London, 2004. ISBN 1-86094-467-1
- [13] Arefi, F., Andre, V., Montazer-Rahmati, P., Amouroux, J.: *Plasma polymerization and surface treatment of polymers*. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 64, No. 5, p. 715 - 723, Great Britain, 1992
- [14] Gaur, S., Vergason, G.: *Plasma Polymerisation: Theory and Practice* [PDF dokument]. Článok z konferencie 43rd Annual Technical Conference Proceedings, Denver, April 15 - 20, 2000, ISSN 0737-5921, dostupné z: [http://www.vergason.com/pdf/Plasma\\_Polymerization\\_Theory.pdf](http://www.vergason.com/pdf/Plasma_Polymerization_Theory.pdf) [cit. 26. 2. 2010]
- [15] Čech, V.: *Plasma-polymerized organosilicones as engineered interlayers in glass fiber/polyester composites*, *Composite Interfaces*, Vol. 14, No. 4, p. 321-334, VSP 2007
- [16] Lacombe, R.: *Adhesion Measurement methods: Theory and Practice*. CRC Press, 2006. ISBN 0-8247-5361-5
- [17] Beake, B.D., Ogwu, A.A., Wagner, T.: *Influence of experimental factors and film thickness on the measured critical load in the nanoscratch test*. *Materials Science and Engineering A* 423, Elsevier, 2006, p. 70 – 73
- [18] Jiang, H., Browning, R., Sue, H.-J.: *Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers*. *Polymer* 50, Elsevier, 2009, p. 4056 - 4065

- [19] Chang, S.-Y., Tsai, H.-Ch., Chang, J.-Y., Lin, S.-J., Chang, Y.-S.: *Analyses of interface adhesion between porous SiOCH low-k film and SiCN layers by nanoindentation and nanoscratch tests*. Thin Solid Films 516, Elsevier, 2008, p. 5334 – 5338
- [20] Kim, B.R., Ko, M.J.: *The assessment of the fracture behavior in spin-on organosilicates by nanoindentation and nanoscratch tests*. Thin Solid Films 517, Elsevier, 2009, p. 3216 – 3221
- [21] JIANG, S., MA X., TANG, G., SUN, M., WANG, G.: *Nanoscratch behaviours of  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3+\delta}$  thin films*. Journal of rare earths, Vol. 26, No. 6, Dec. 2008, p. 809
- [22] Guohua W., Bhushan, B.: *Nanotribological and nanomechanical characterization of human hair using a nanoscratch technique*. Ultramicroscopy 106, Elsevier, 2006, p. 742 – 754
- [23] Kubínek, R., Vůjtek, M., Holubová, R.: *Mikroskopie atomárních sil* [PDF dokument]. Informačný článok Laboratoře mikroskopie atomárních sil na pôde Katedry experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci, přístupné z: <http://www.atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf> [cit. 11. 4. 2010]
- [24] Čech, V.: *Rastrovací sondová mikroskopie* [PDF dokument]. E-Learningový materiál pre podporu výuky predmetu Tenké vrstvy na FCH VUT v Brne, marec 2008 [cit. 11. 4. 2010]
- [25] Mironov, V.L.: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions* [PDF dokument]. The Russian academy of sciences, Institute for physics of microstructures, Nizhniy Novgorod, Russia, 2004, dostupné z: [http://www.padova.infm.it/torzo/Mironov\\_SPM.pdf](http://www.padova.infm.it/torzo/Mironov_SPM.pdf) [cit. 11. 4. 2010]
- [26] Hoferek, L.: *Příprava vrstevnatých struktur technologií PE CVD*. Brno. 2008, 66 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [27] *Products* [online]. NT-MDT, Zelenograd, Moskva, Rusko. Dostupné z: <http://www.ntmdt.com/devices/text/configurations> [prebraté 11.4.2010]
- [28] *Přístroje a metody* [online], Ústav chemie materiálů FCH VUT v Brne, dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/cs/fakulta/ustav-chemie-materialu/vyzkum/pristroje-a-metody.html>, posl. modifikácia stránky 17.10.2008 [prebraté 11.4.2010]
- [29] *NTEGRA Prima* [PDF dokument], NT-MDT v Moskve, Rusko, Copyright © NT-MDT, 2007. Dostupné z: <http://www.ntmdt.com/device/ntegra-prima> [cit. 12.4.2010]
- [30] *TriboScope Software Version 8.0 User Manual* [PDF dokument], příručka k používaniu obslužného programu k prístroju Hysitron, Hysitron Inc., Minneapolis, USA, 2006 [cit. 14.4.2010]
- [31] *Material testing at nanometer scale* [PDF dokument], NT-MDT, Zelenograd, Moskva, Rusko. Dostupné z: <http://www.ntmdt.com/download/NanoSclerometry.pdf> [cit. 14.4.2010]
- [32] *TS 75 TriboScope* [PDF dokument], Hysitron, Inc., Minneapolis, USA. Dostupné z: <http://www.hysitron.com/products/ts-series-triboscope/ts-75/> [cit. 14.4.2010]

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

$\lambda_D$	polomer Debyeovej sféry
$\mu$	frikčný koeficient
$\sigma_c$	kritické napätie
$\tau$	stredná doba medzi zrážkami elektrónov s neutrálnymi atómami
$\omega$	frekvencia harmonických kmitov v plazme
$A$	polomer kontaktného kruhu hrotu
AFM	atomic force microscopy, mikroskopia atomárnych síl
BTMSE	bis(trimethoxysilyl)etán
CCP	kapacitne viazaná plazma
$d_c$	šírka vrypu
DLC	diamondlike carbon
$dL/dx$	prírastok sily na jednotke dráhy vrypu
$E$	modul pružnosti
ECR	electron cyclotron resonance výboj
EFM	electric force microscopy, mikroskopia elektrických síl
$F$	hmotnostný prietok monoméru šmyková sila brzdiaca pohyb hrotu po vzorke
FIB	focused ion beam, fokusovaný iónový lúč
FS	feedback system, systém spätnej väzby
$G_c$	adhézna energia
$H$	indentačná tvrdosť substrátu tvrdosť materiálu tenkej vrstvy
HMDSO	hexamethyldisiloxán
ICP	indukčne viazaná plazma
$L$	rozmer systému
$L_c$	kritická (normálová) sila
LOI	limitné kyslíkové číslo, percento $O_2$ v smesi s $N_2$ , kedy vlákna ešte horia, údaj charakteristický pre dané vlákno
$M$	molekulová hmotnosť monoméru
MFM	magnetic force microscopy, mikroskopia magnetických síl
MTMSE	methyltrimethoxysilán
$N_D$	počet nabitých častíc v plazme
OFHC	Oxygen Free High Conductivity (označenie pre druh medi)
$P_c$	vyvíjaná sila
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition, chemická depozícia v plazme
PET	polyetyléntereftalát
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrácie vodíkových katiónov
PP	polypropylén
PVAc	polyvinylacetát
$R$	polomer vrcholu hrotu
sccm	štandardný kubický centimeter
SEM	scanning electron microscopy, skenovacia elektrónová mikroskopia
SPM	scanning probe microscopy, skenovacia sondová mikroskopia
STM	scanning tunneling microscopy, skenovacia tunelovacia mikroskopia

$T_e$	teplota elektrónov v plazme
$T_i$	teplota iónov v plazme
TAF	Threshold Adhesion Failure, prahové zlyhanie adhézie
TPO	termoplastický olefin, zmes polyetylénu PE, polypropylénu PP, blokového kopolyméru PP, kaučuku a vystužujúceho plniva
TVS	tetravinylsilán
VTES	vinyltriethoxysilán
$W$	aplikované napätie kolmé k povrchu povlaku výkon plazmového výboja