

Měření tloušťky tenkých vrstev, drsnosti a povrchové energie

Přednášející: Jan Hanuš, Ph.D.
*Katedra makromolekulární fyziky MFF UK, KO Troja, tel. 951552335,
jan.hanus@gmail.com*

- **Měření tloušťek vrstev**

- hmotnostní metody - QCM
- optické metody - Tolanského metoda, Spektroskopická elipsometrie
- Zobrazovací metody – profilometrie, AFM, SEM

- **Morfologie povrchu**

- parametry drsnosti Ra, Rz, Rq,
- příklady vyhodnocení morfologie povrchu ze zobrazení pomocí AFM, SEM.

- **Povrchová energie, energie rozhraní**

- povrchové napětí a povrchová energie
- povrchové napětí mezi dvěma fázemi
- metody měření – smáčivost
- vliv drsnosti na smáčivost
- jak to umí příroda

Měření tloušťek vrstev

Tloušťka vrstvy t je charakteristický parametr tenké vrstvy

Přímá metoda měření

Nepřímé metody založené na změně fyzikálních vlastností vrstvy v závislosti na t

Hmotnostní (QCM)

Optické

Elektrické

Založené na absorpci a emisi záření

Tenzometrické

Kontrola růstu vrstvy v průběhu procesu přípravy

Charakterizace výsledného produktu přípravy

Obor t tenkých vrstev

Tenká vrstva , vrstva funkčního materiálu takové tloušťky, že vykazuje anomální fyzikální vlastnosti.

Mikroelektronika 100 až 1 μm , submikronové tloušťky

Nanostruktury 100 nm a níže

Metoda kmitajícího křemenného krystalu- krystalový měřič tloušťek- QMC

Dynamické vážení

Destička vybroušená z krystalu křemene opatřená na protilehlých stranách elektrodami je zapojena do oscilačního obvodu. Při tloušťce krystalu t je frekvence vlastních kmitů destičky

$$f = v_p / 2t = N/t$$

v_p je rychlost příčných elastických vln a N je frekvenční konstanta (pro AT řez je to 1 670 kHz mm).

Při depozici vzniká přírůstek hmotnosti dm , změní se tloušťka o

$$dt = dm / S \cdot \rho$$

kde ρ je hustota vrstvy a S plocha vrstvy.

Frekvence se změní o $df = (-N/t^2) dt = (-f^2 / N \cdot \rho \cdot S) dm$

kde

$$dm = t_v \cdot S \cdot \rho_v$$

$$df = C_k \cdot \rho_v \cdot t_v$$

kde C_k je konstanta charakterizující citlivost krystalu pro měření hmotnosti, ρ_v je hustota nanášené vrstvy a t_v její tloušťka.

Předpoklad – mechanické vlastnosti vrstvy blízké krystalu

Omezení – měříme množství materiálu na plochu krystalu, někdy obtížnější interpretace.

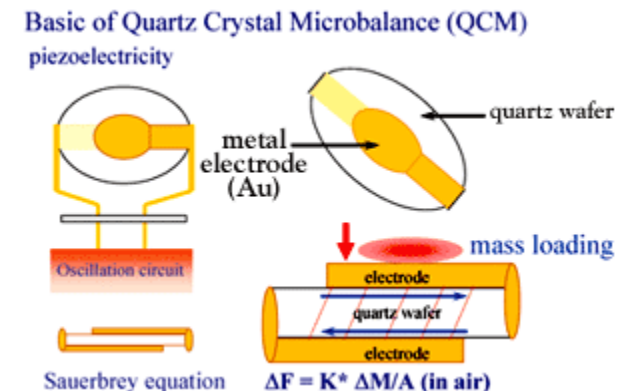


Schéma interiéru depoziční aparatury a způsob umístění krystalu pro průběžné měření tloušťky vrstvy

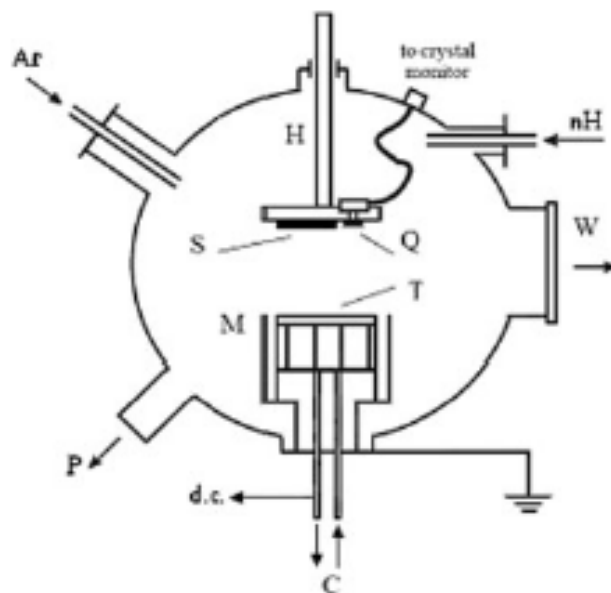
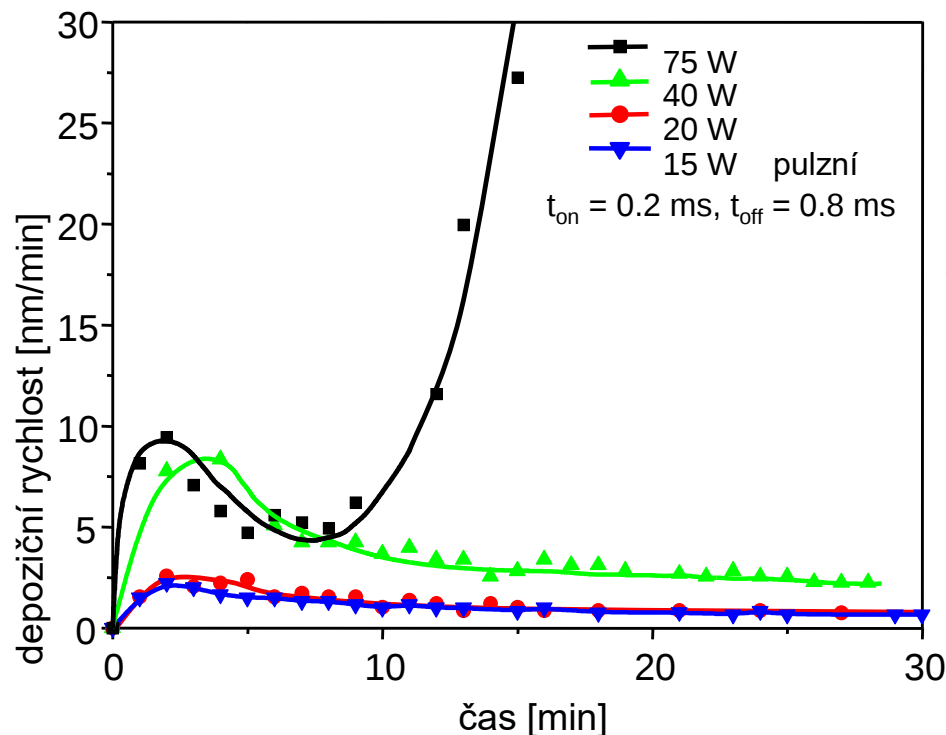


Figure 1. Deposition arrangement (T, titanium target; M, magnetron; W, window; Ar, argon inlet; nH, *n*-hexane inlet; P, pumps; S, substrate; Q, quartz crystal monitor head; H, substrate holder; C, cooling).

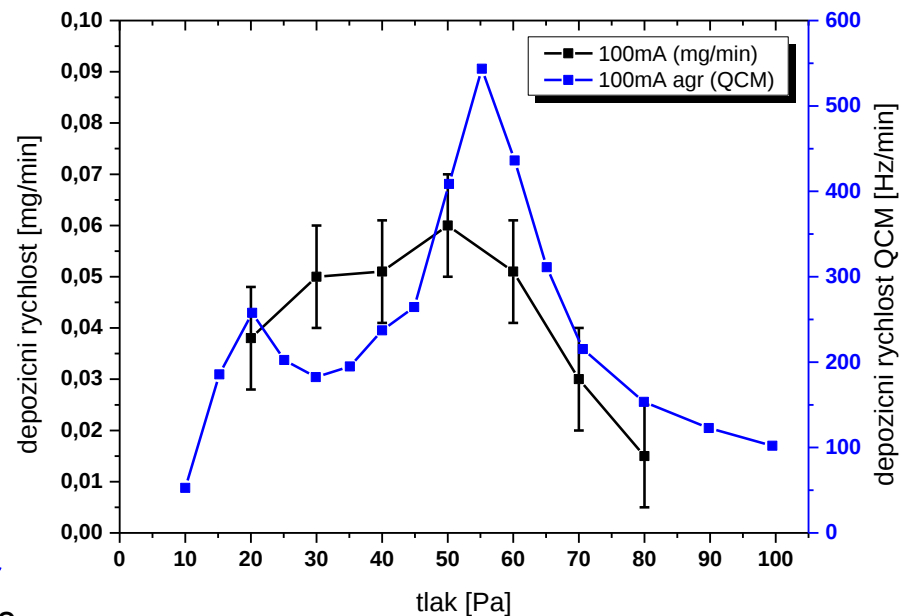
Měření depoziční rychlosti

Depoziční rychlost vrstvy v_d je vyhodnocována z průběžného měření tloušťky vrstvy t v závislosti na době depozice τ .

$$v_d = dt/d\tau$$



Depoziční rychlost nanočástic v závislosti na tlaku. S rostoucím tlakem dochází k fokusaci svazku částic. Vážení – informace o celkovém množství deponovaných částic. QCM – informace o množství částic na plochu.



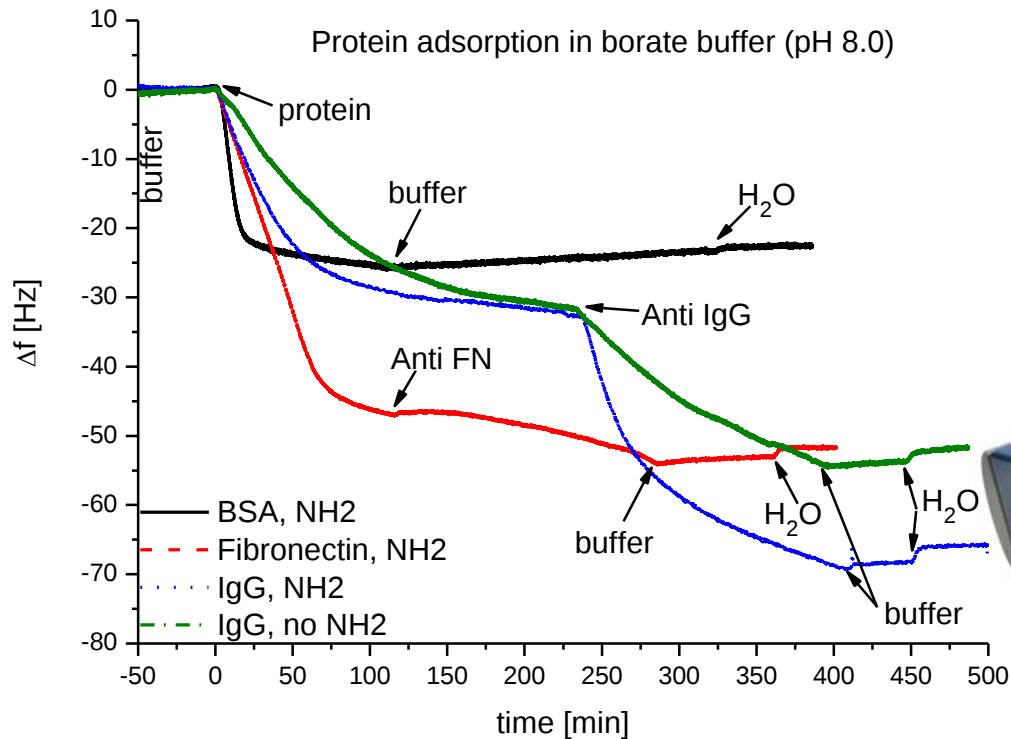
Měření adsorpce proteinů

Měření v kapalinách – interakce tenké vrstvy a roztoku proteinů.

QCM-D Qsense měří frekvence i na vyšších harmonikách a umožňuje měřit i disipační energii, až 4 měřicí kanály současně, perfektní teplotní stabilizace a peristaltická pumpa s minimálním pulzováním.

Disipační energie – informace o mechanických vlastnostech vrstvy.

Jednokanálová cela lze integrovat s dalšími přístroji, např. elipsometrem – možnost odlišit botnění vrstvy a adsorpci proteinu z roztoku.



Optické metody měření tloušťek

Metoda založená na měření koeficientu absorpce světla α Lambertův zákon

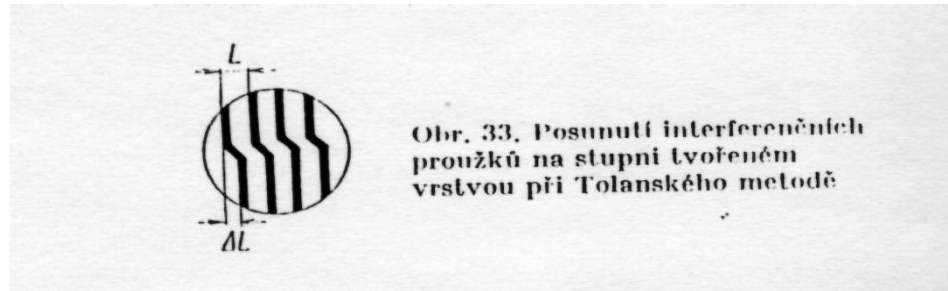
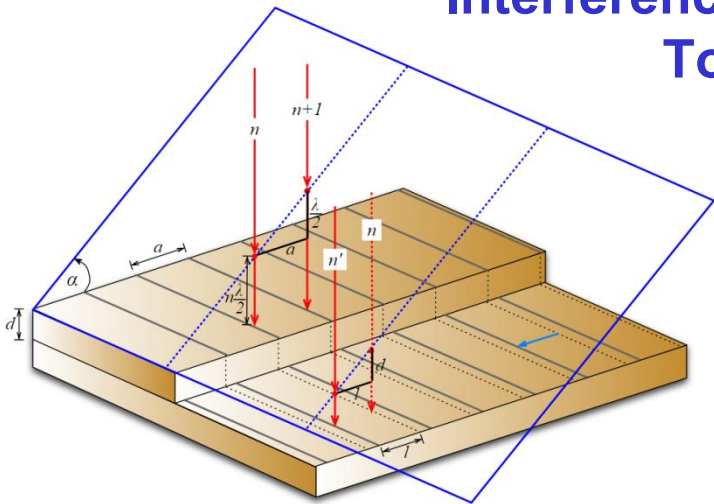
Světlo o intenzitě I_0 dopadá na vrstvu, intenzita světla se průchodem vrstvou zeslabí na hodnotu I dle vztahu:

$$I = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha \cdot t)$$

kde R je odrazivost rozhraní vzduch vrstva.

často neznáme R ani α , lze spíše použít pro kvalitativní srovnání vrstev ze stejného materiálu o různé tloušťce

Interferenční metody měření tloušťek Tolanského metoda



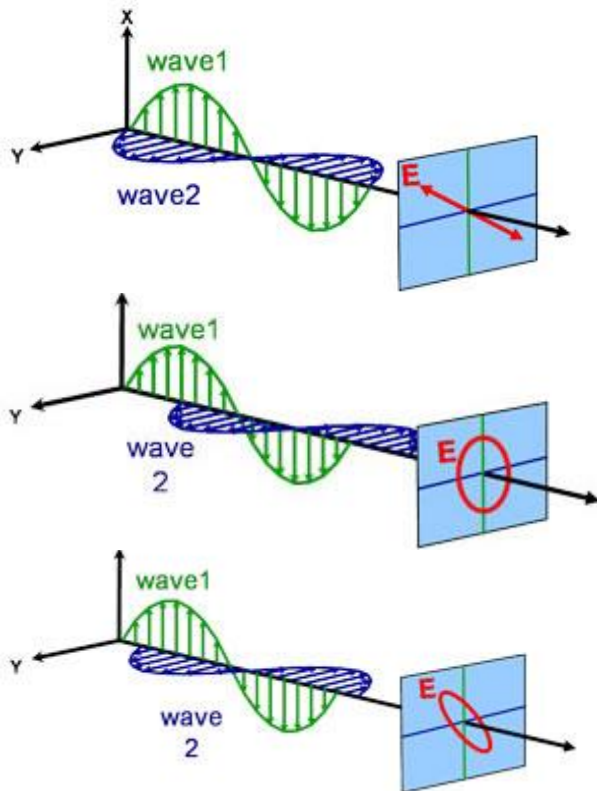
Měřicí systém tvoří monochromatický zdroj, ze kterého dopadá rovnoběžný svazek paprsků pod úhlem 45° na polopropustné zrcadlo a částečně se odráží na interferenční systém. Ten sestává ze dvou pokovených povrchů, skloněných proti sobě o malý úhel, takže je mezi nimi vzduchová rovina. Jeden z povrchů nese pod pokovením měřenou vrstvu se stupněm o velikosti tloušťky vrstvy. V interferenčním systému vznikají proužky stejné tloušťky, vzdálené od sebe o $0,5\lambda$ a jsou pozorovány mikroskopem. V místě stupně vrstvy dojde k posunutí proužků.

Tloušťku vrstvy spočítáme podle vztahu: **$t = 0,5\lambda \cdot \Delta L / L$**

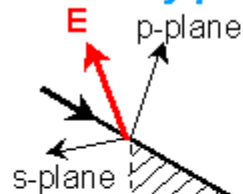
kde L je vzdálenost proužků a ΔL jejich posunutí.

Dnes se prakticky nepoužívá – složitá realizace, nutnost pokovení, obtížné pro velmi tenké vrstvy.

Spektroskopická elipsometrie (Polarimetrie)

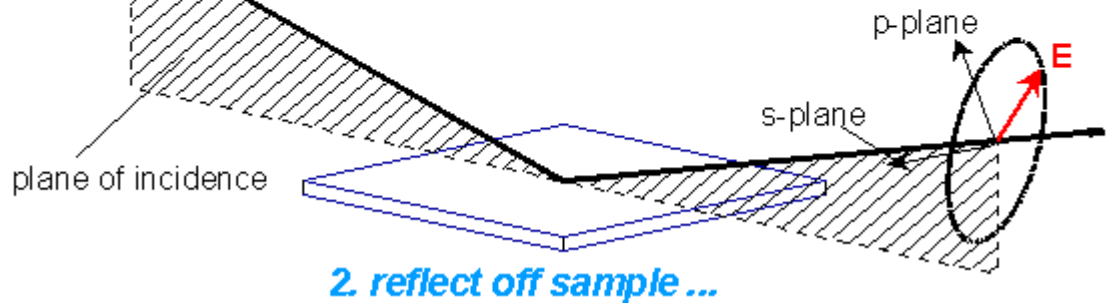


1. linearly polarized light ...



J. A. Woollam Co., Inc

3. elliptically polarized light !

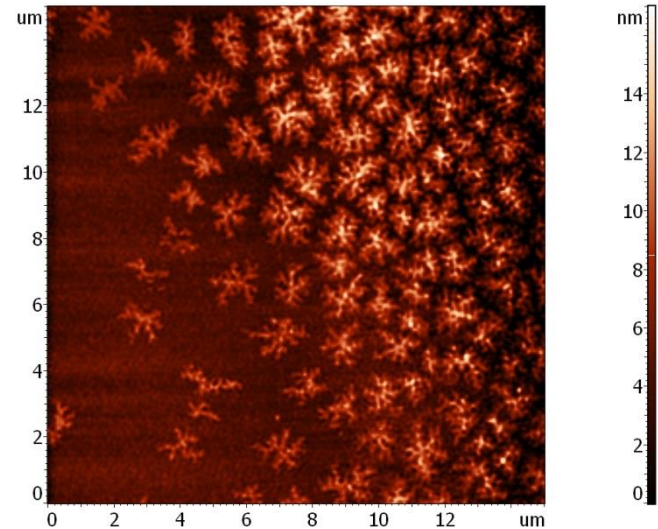
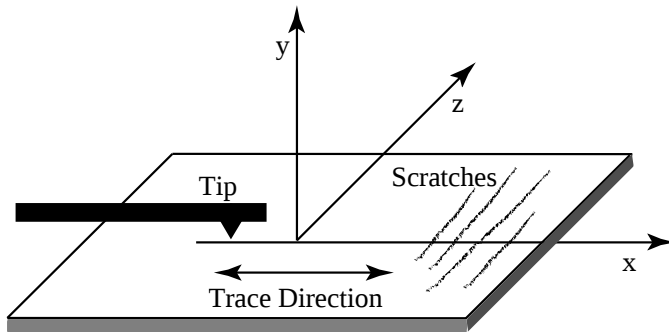


2. reflect off sample ...

- ♦ velmi citlivá měřicí technika k charakterizaci tenkých vrstev, využívající polarizovaného světla. Měří se poměr amplitudy odraženého světla polarizovaného v rovině dopadu a světla polarizovaného kolmo k rovině dopadu a jejich fázový rozdíl.

Detailněji na přednášce s Dr. Kousalem

Zobrazování pomocí hrotu



Profilometrie – 2D, 3D, útvary v rozmezí desítek nm až desítek μm .

AFM – 3D, útvary v rozmezí jednotek nm až jednotek μm .
(tunelový mikroskop – 3D, angstromy až desítky nm, jen vodivé povrchy)

Řádově větší rozlišení v horizontálním směru než v laterálním.

Konvoluce tvaru hrotu se zkoumanými strukturami.

Zkreslený obraz v důsledku natažení osy Z.

Možnost statistické analýzy obrazu, zejména vyhodnocování drsnosti.

Drsnost

- Y_i jsou odchylky profilu od střední hodnoty
- R_a je drsnost určená z aritmetického průměru odchylek profilu
- R_q je drsnost určená jako střední kvadratická odchylka Y_i

$$R_q = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$



Statistické parametry povrchu

R_a aritmetický průměr $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$

R_q, R_{RMS}, w střední kvadratická odchylka $R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$

R_v, R_p, R_t největší důl, vrchol, rozdíl $R_v = \min_i y_i$ $R_p = \max_i y_i$ $R_t = R_p - R_v$

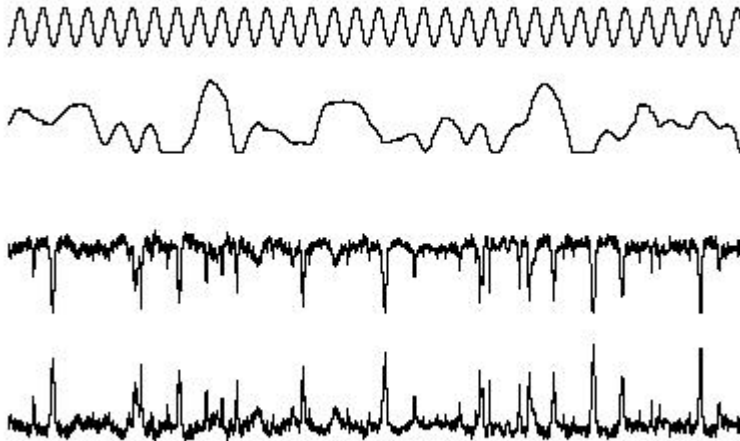
R_{sk} koeficient šikmosti $R_{sk} = \frac{1}{nR_q^3} \sum_{i=1}^n y_i^3$

R_{ku} koeficient špičatosti $R_{ku} = \frac{1}{nR_q^4} \sum_{i=1}^n y_i^4$

+ mnoho dalších....

Statistické parametry povrchu

Statistické parametry jako je střední výška, R_a , R_q měří vertikální vlastnosti povrchu, neříkají ale nic o laterálním rozložení nerovností



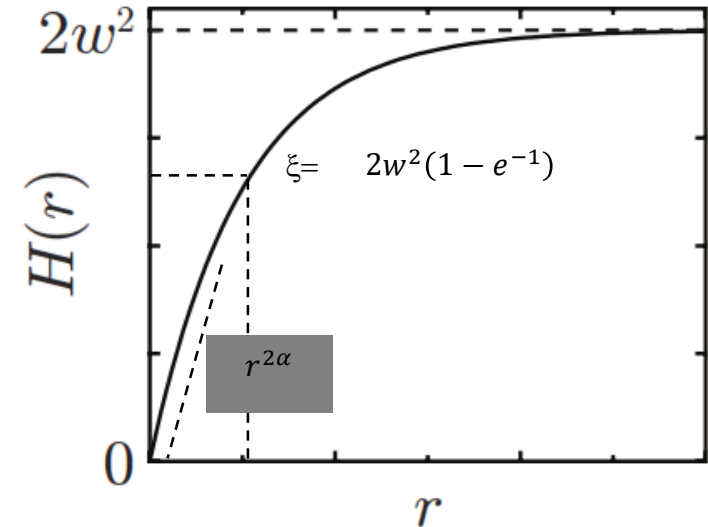
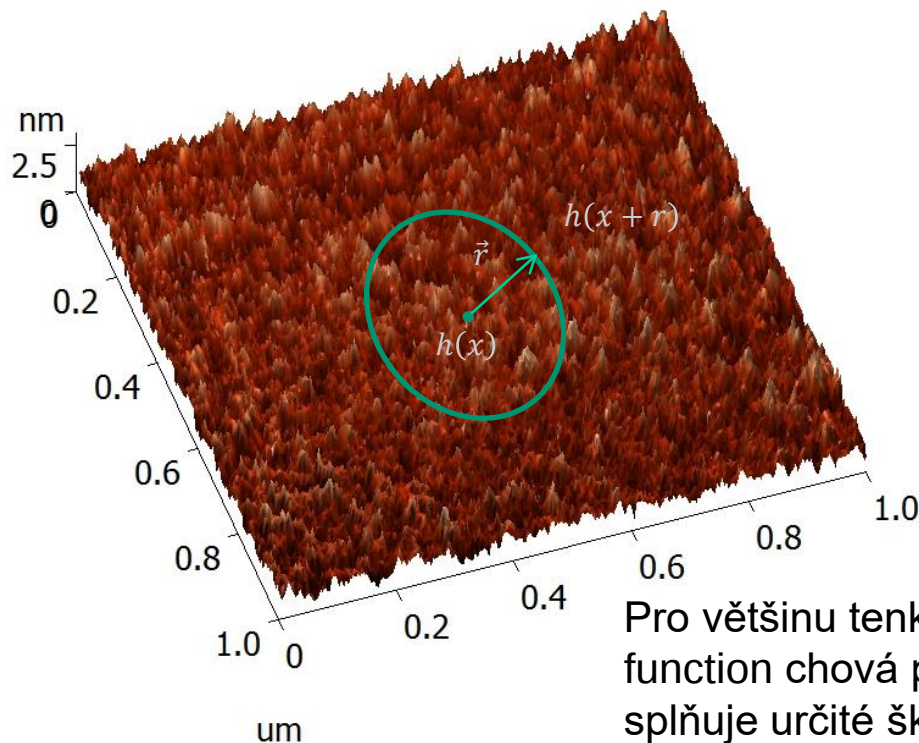
Protože je R_a jen „průmerná vzdálenost“ od střední hodnoty, mohou mít rozdílné povrchy stejnou R_a .

Vždy je důležité ukázat nejen statistické veličiny ale i naměřený obrázek.

Popis morfologie vrstvy

Height-height correlation function. $H(r) = \langle [h(\vec{x}) - h(\vec{x} - \vec{r})]^2 \rangle$

Fenomenologický popis $H'(r) = 2w^2 \left[1 - e^{-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2\alpha}} \right]$
 w – drsnost, ξ – korelační délka, α – Hurstův parametr



$$H'(r) = \begin{cases} \sim r^{2\alpha} & \text{if } r \ll \xi \\ 2w^2 & \text{if } r \gg \xi \end{cases}$$

Pro většinu tenkých vrstev se height–height correlation function chová pro malá r jako mocnná funkce která splňuje určité škálovací vlastnosti.

Profilometer – mechanický

Computerised Surface Profiling SF 220 Surface Profiler

A powerful, flexible and effective instrument for determining roughness and surface profile in many applications including: thick and thin films; surface mount; power semiconductors; integrated optics; photo emulsions and printing technology.

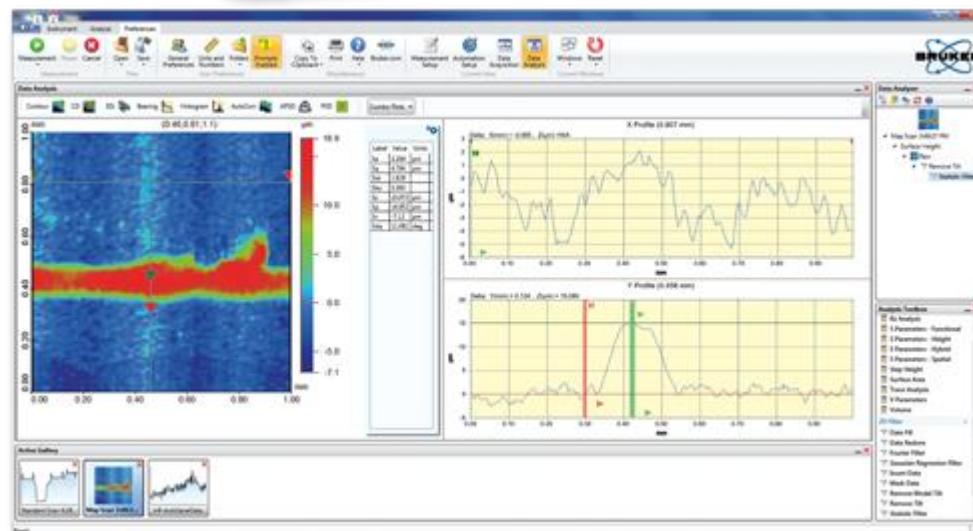


Technology today requires increasing precision in manufacturing, testing and quality control. Tighter tolerances and decreasing dimensions have led designers, Q.C. engineers and researchers to demand equipment that will quickly, accurately and easily measure thickness and roughness to less than 1µm.

The SF 220 Profiler was developed to meet this need at an economic cost. It uses a low force diamond stylus to provide a vertical resolution of better than 100Å over a 20mm scan length. The resulting profile is displayed on VDU, and extensive measuring and manipulation routines are easily undertaken using the advanced software package.

- 6 Vertical Ranges – 2µm to 100µm
- Resolution better than 100 Å
- Low stylus force for non-destructive use
- Automatic levelling
- Powerful software for trace manipulation
- Easy to use
- Optional Disc Storage of profiles

PLANER INDUSTRIAL

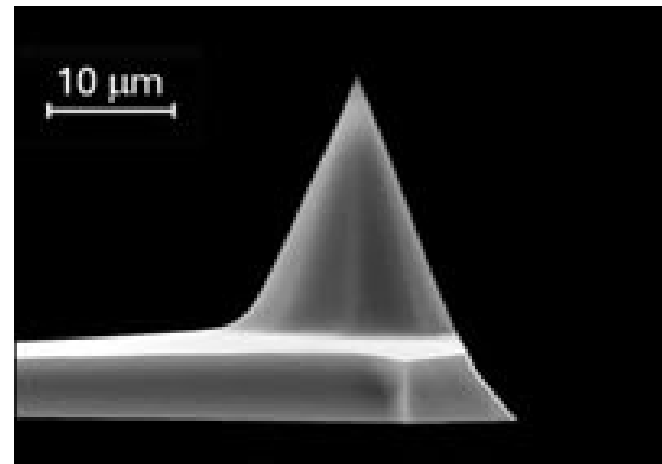
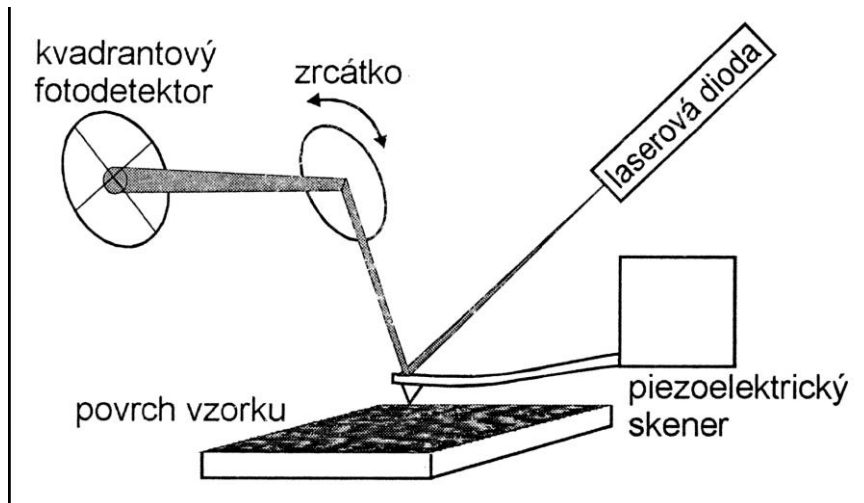


AFM NT-MDT NTEGRA

Measuring modes and techniques

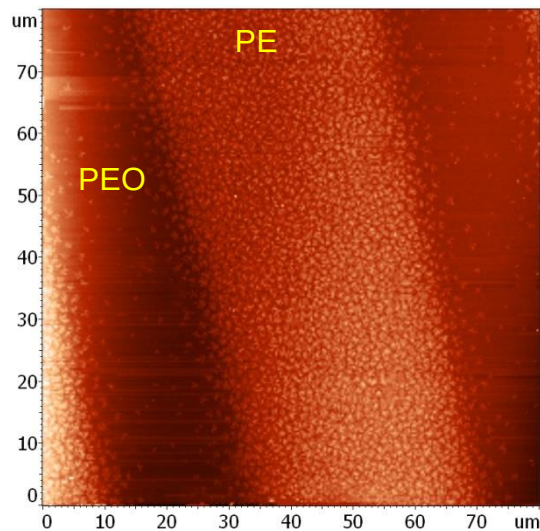
STM/ AFM (contact + semi-contact + non-contact) / Lateral Force Microscopy / Phase Imaging/Force Modulation/ Adhesion Force Imaging/ Magnetic Force Microscopy/ Electrostatic Force Microscopy/ Scanning Capacitance Microscopy/ Kelvin Probe Microscopy/ Spreading Resistance Imaging/ Lithography: AFM (Force and Current), STM

<http://www.ntmdt.com/spm-principles>

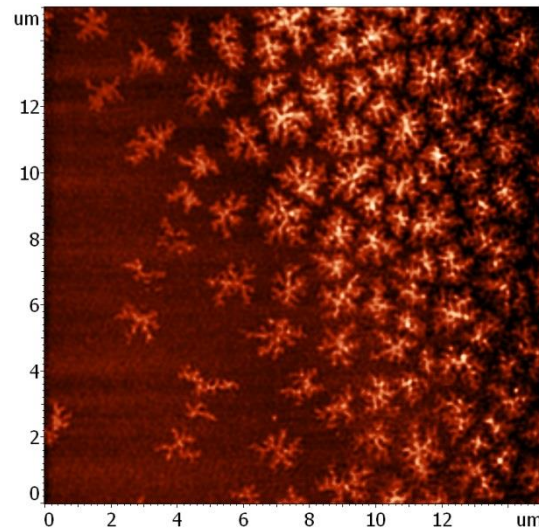


Příklady topografie povrchu měřeného AFM

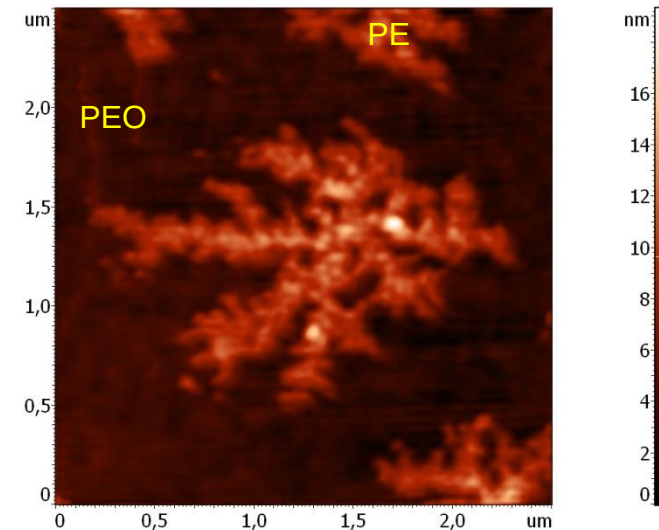
napařovaný PE na vrstvu PEO



80 x 80 μm^2



15 x 15 μm^2



2,5 x 2,5 μm^2

Důležité je uvědomit, si jaký je reálný počet měřených bodů, resp. jejich vzdálenost. Např. pro scan 15x15 μm^2 a rozlišení 256 vychází vzdálenost měřených bodů skoro 60 nm!

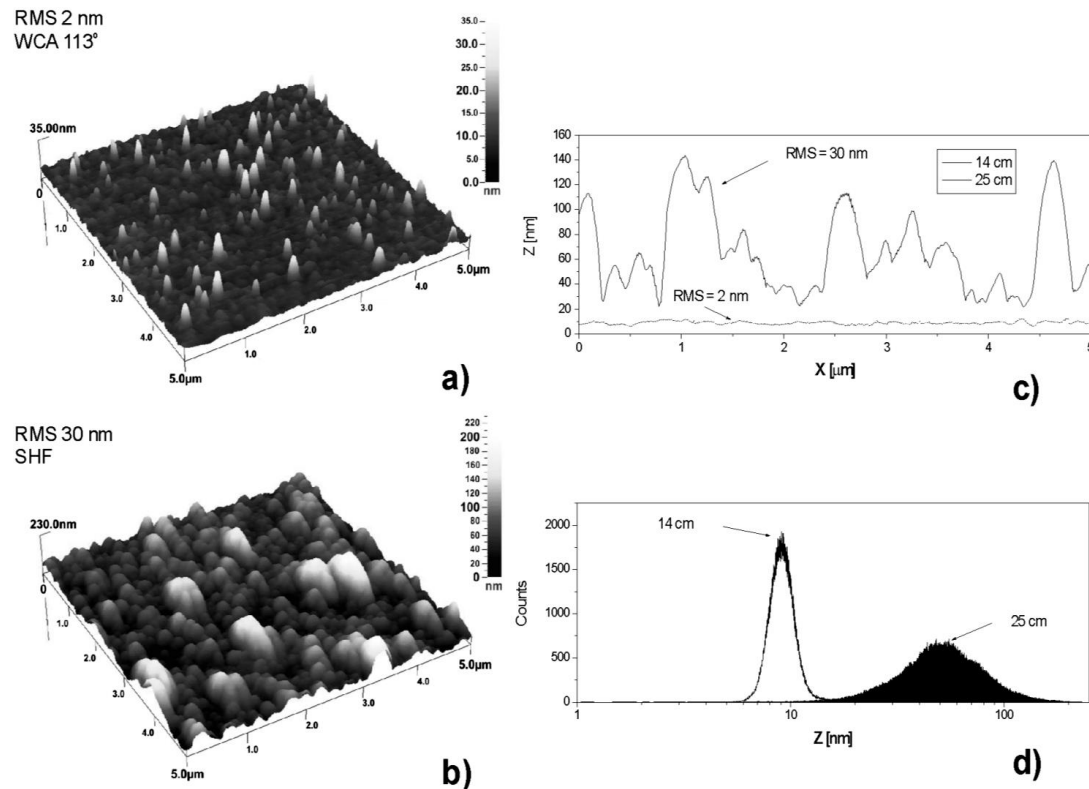
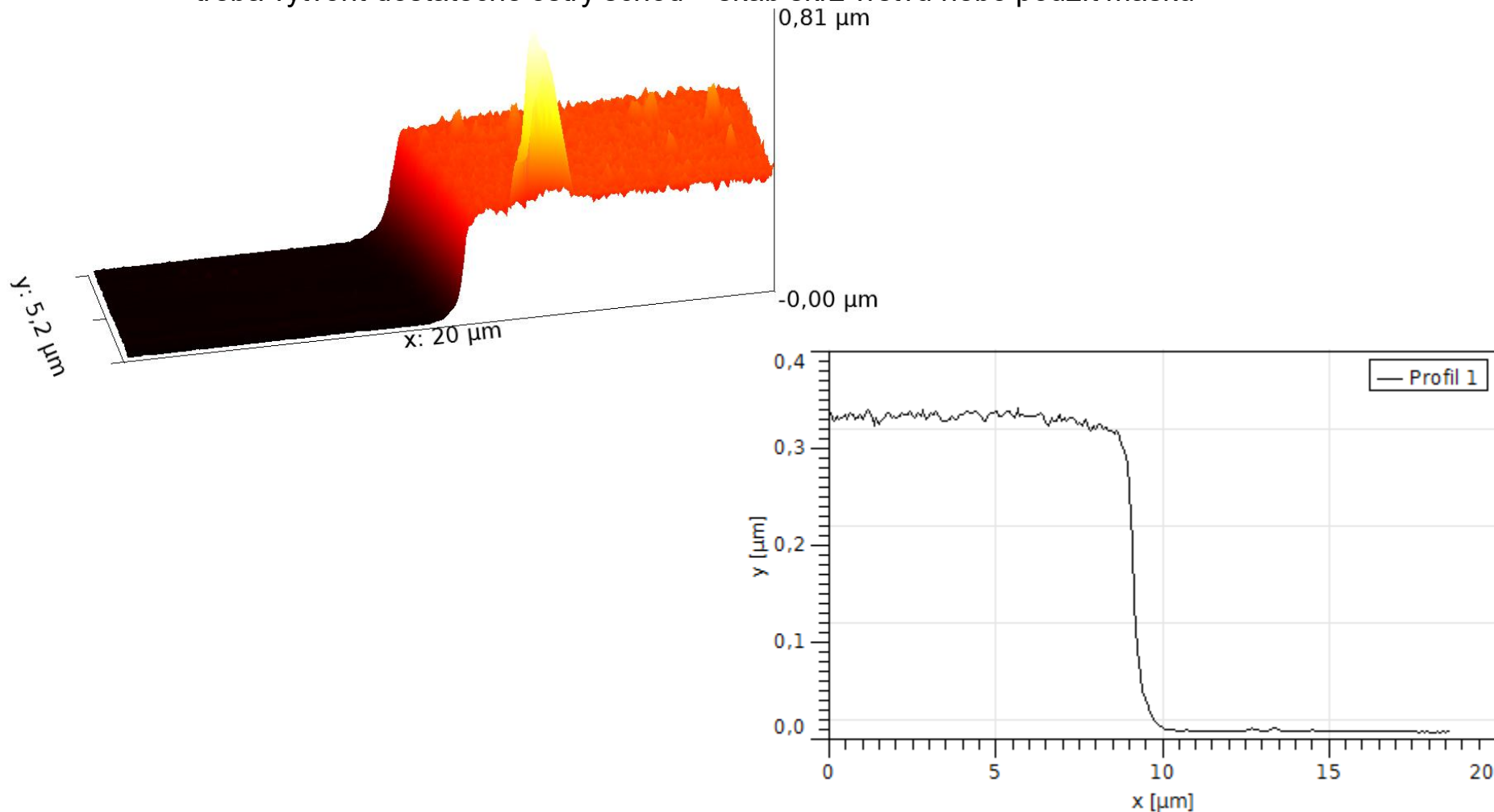


Figure 3. Atomic force microscope scan images (5x5 μm area) of fluorocarbon plasma polymer thin films deposited at 200 W and 50 Pa. Comparison of morphology of thin films prepared at different distance from target: a) 14 cm, b) 25 cm; c) cross-sections of these (a) and b)) samples; d) histograms of measured heights.

Martin Drábik, Oleksandr Polonskyi, Ondřej Kylián, Juraj Čechvala, Anna Artemenko, Ivan Gordeev, Andrei Choukourov, Danka Slavínská, Iva Matolínová, Hynek Biederman: **Super-hydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE**, *Plasma polymers and Processes* 2010

Měření tloušťky vrstvy pomocí AFM

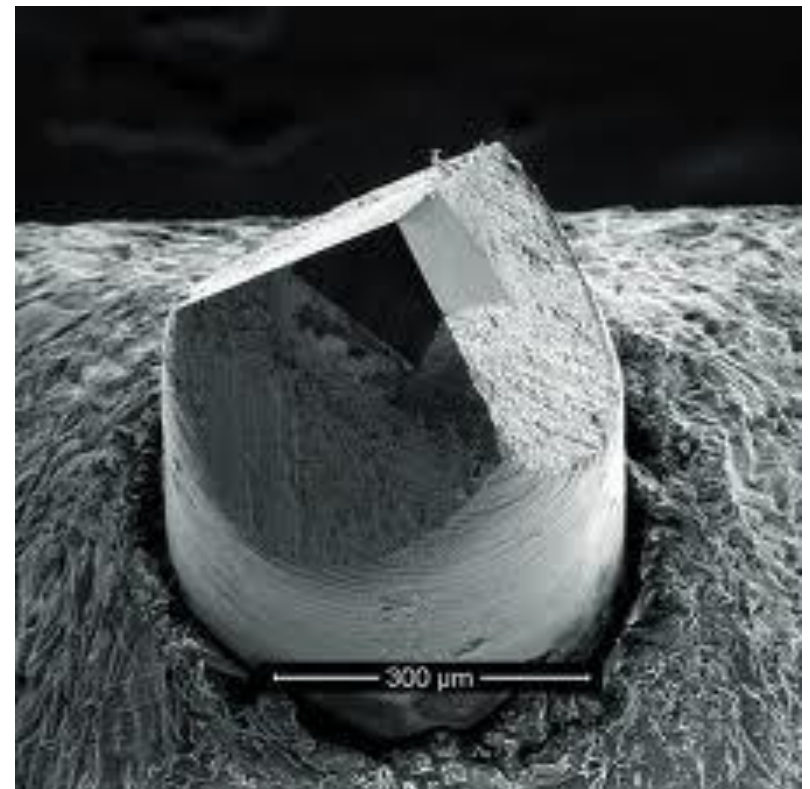
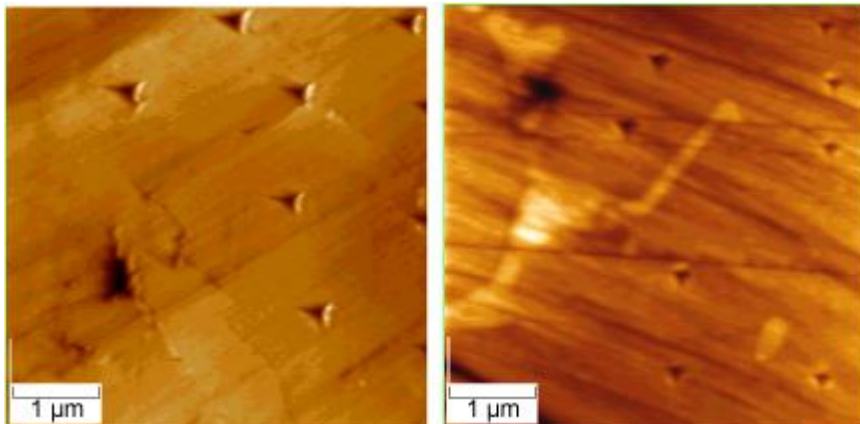
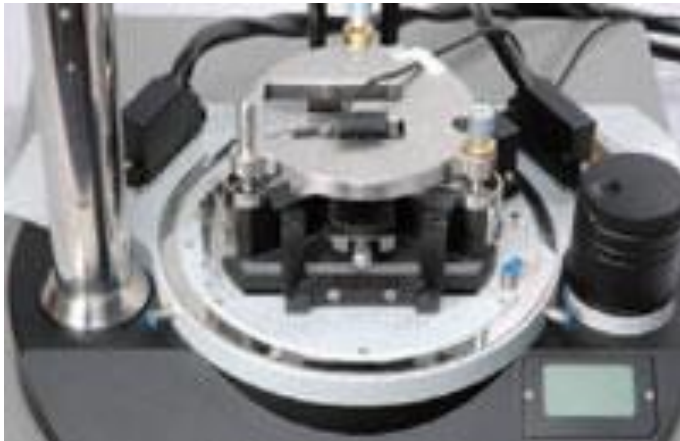
třeba vytvořit dostatečně ostrý schod – škáb skrz vrstvu nebo použít masku



Nanoindentace – měření tvrdosti na nanoúrovni

Kombinace AFM NTEGRA a indentoru Hysitron TriboScope

Měření topografie a tvrdosti indentačním hrotem (Berkovitch)
– možnost přesného stanovení místa indentace



Skenovací elektronová mikroskopie

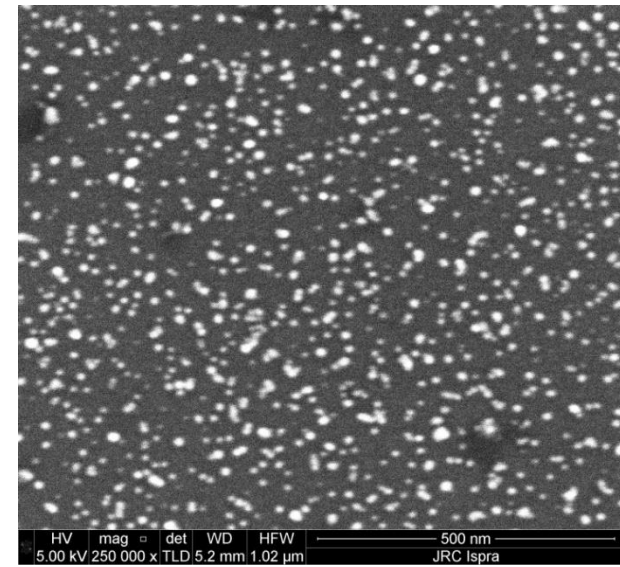
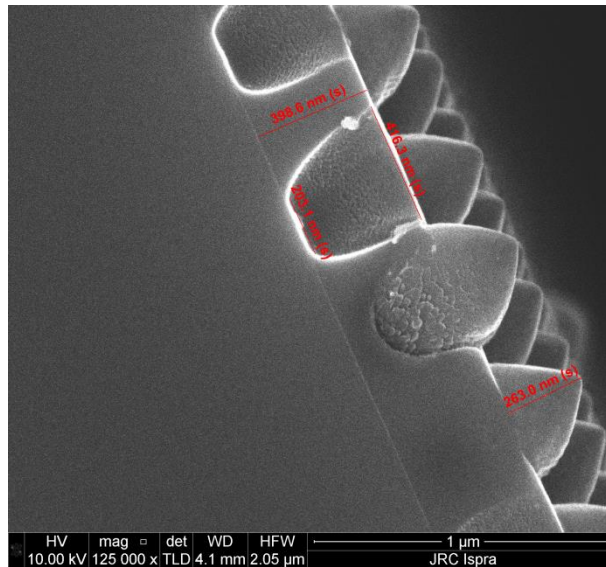
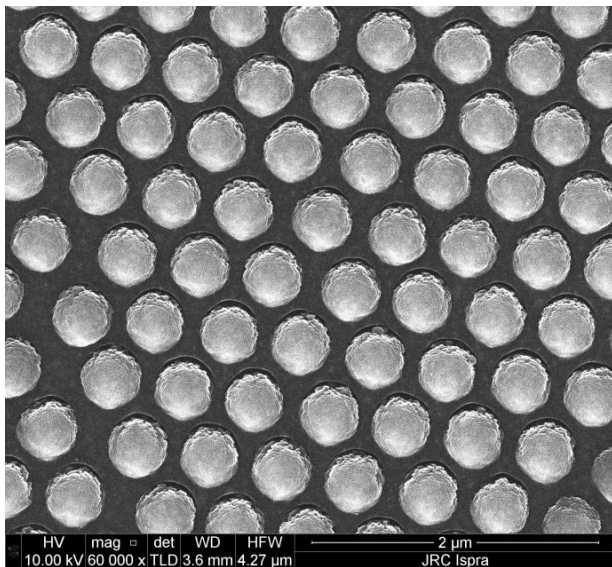
Reálný obraz, rozlišení až jednotky nm.

Problém s dielektrickými vzorky.

Obtížné statistické vyhodnocování obrazu.

Možnost relativně přesného měření vzdáleností.

Vysokovakuová metoda.



Skenovací elektronová mikroskopie

Nanostrukturované povrchy

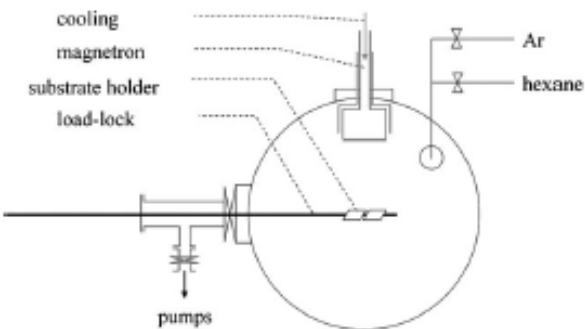


Figure 1. The experimental setup for GLAD of nanocomposite films by magnetron sputtering.

Plasma Process. Polym. 2009, 6, 000–000

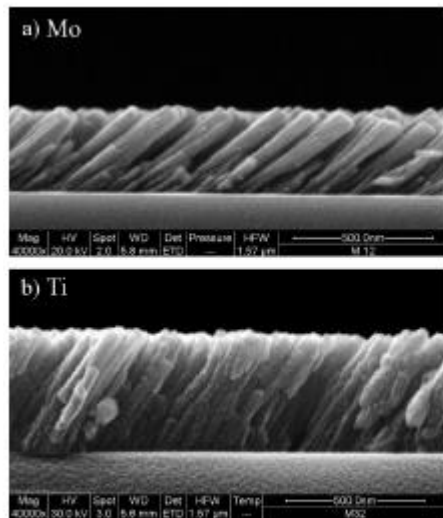


Figure 2. The SEM of metal films deposited by GLAD on glass using DC magnetron sputtering, Ar pressure 0.08 Pa: a) molybdenum, deposition angle 75° b) titanium, deposition angle 70°.

Andrei Choukourov, Pavel Solar, Oleksandr Polonskyi, Jan Hanus, Martin Drabik, Ondrej Kylian, Ewa Pavlova, Danka Slavinska, Hynek Biederman, **Structured Ti/Hydrocarbon Plasma Polymer Nanocomposites Produced By Magnetron Sputtering with Glancing Angle Deposition**, *PPP* 7 (2010)

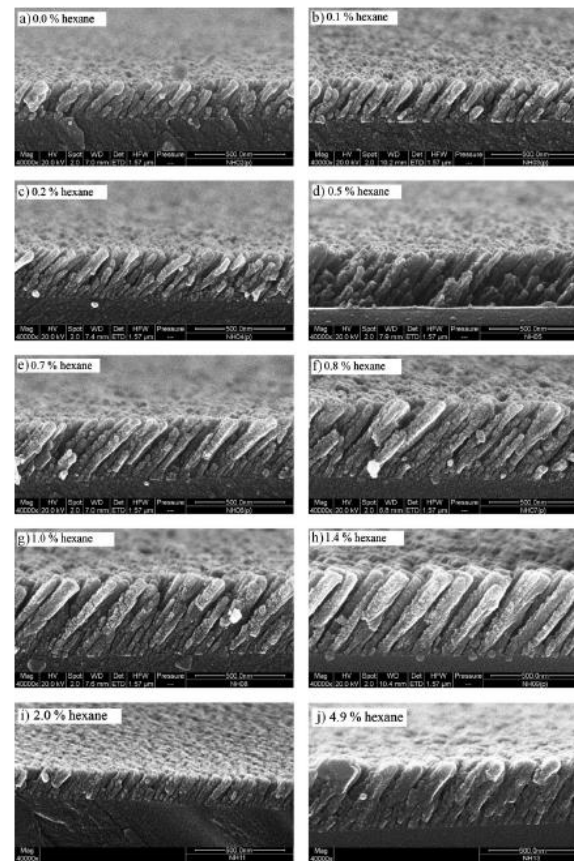
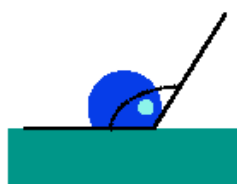


Figure 3. The SEM of nanocomposite Ti/hydrocarbon plasma polymer films deposited with increasing concentration of hexane in the working gas mixture: a) 0.0%, b) 0.1%, c) 0.2%, d) 0.5%, e) 0.7%, f) 0.8%, g) 1.0%, h) 1.4%, i) 2.0%, j) 4.9%.

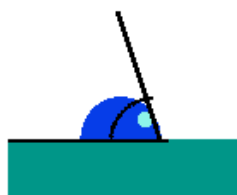
Smáčivost

- Modifikace povrchu
- Změna fyzikálních a chemických vlastností povrchu
- Možnost nanášení modifikačních vrstev procesy plazmové polymerace
- Hydrofilita, hydrofobnost



$$\theta > 90^\circ$$

hydrofobní
povrch



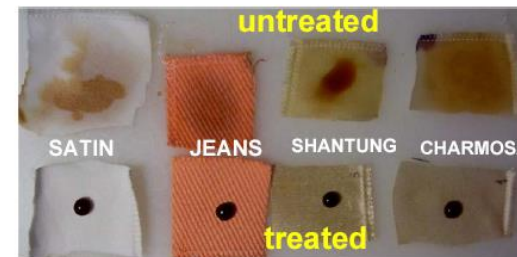
$$\theta < 90^\circ$$

hydrofilní
povrch

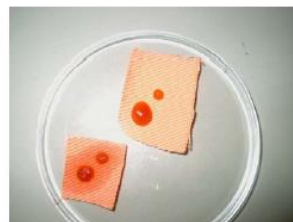
Paper for food packaging



Coffee on different textiles



Tomato sauce on jeans



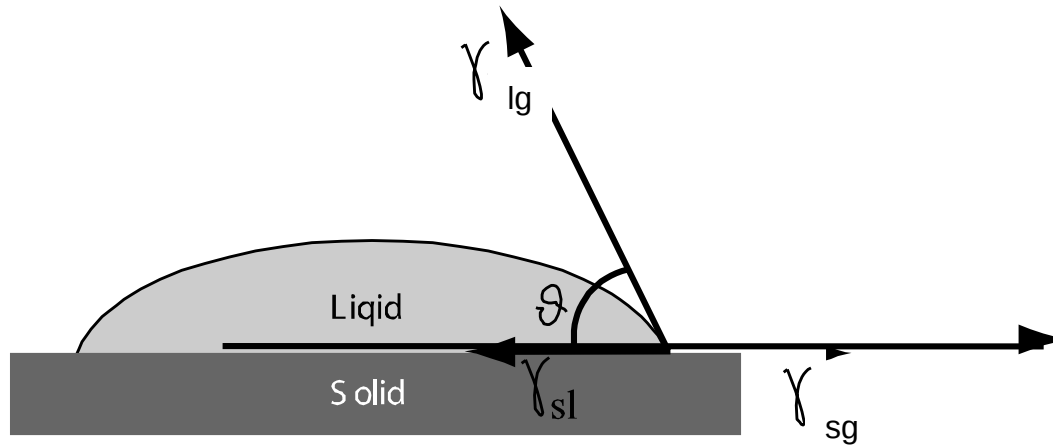
OIL ON JEANS



PLASMA SOLUTION srl
spin off dell'Università di Bari



Povrchové napětí



- Podmínky rovnováhy na rozhraní kapalina pevný povrch
- Youngova rovnice (1805 Thomas Young)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta$$

- Povrch
- Rozhraní
- Měření kontaktního úhlu – metoda měření povrchového napětí

Povrchové napětí a termodynamické potenciály

Pro systémy bez elektrického náboje mají známé spojené formulace I. a II. věty termodynamické tvar:

$$\begin{aligned}dU &= T dS - p dV + \gamma dA \\dH &= T dS + V dp + \gamma dA \\dF &= -S dT - p dV + \gamma dA \\dG &= -S dT + V dp + \gamma dA\end{aligned}$$

Za konstantního složení pro termodynamickou definici mezifázové energie plyne

$$\gamma = \left(\frac{dF}{d\Omega} \right)_{V,T,N_i} \quad \gamma = \left(\frac{dU}{d\Omega} \right)_{V,S,N_i} \quad \gamma = \left(\frac{dG}{d\Omega} \right)_{p,T,N_i} \quad \gamma = \left(\frac{dH}{d\Omega} \right)_{S,p,N_i}$$

A – povrchová práce, Ω – plocha, F – Helmholtzova volná energie (izotermicko-izochorický děj). Předpokládá se ideálně hladký povrch a zanedbává se změna objemu V, teplotní roztažnost povrchu a chemické reakce.

Mezifázová energie je tedy rovna pro izotermicko-izochorické děje Helmholtzově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní, pro izotermicko-izobarické děje pak Gibbsově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní.

Povrchové napětí mezi dvěma fázemi

Povrchové napětí mezi fází s a l lze hrubě odhadnout použitím **Antonowova pravidla** (doporučováno pro mezifázi kapalina-kapalina a kapalina-pevná látka)

$$\gamma_{sl} = |\gamma_{sg} - \gamma_{lg}|$$

Povrchové napětí je definováno jako volná povrchová energie vztažená k jednotce plochy.

V modelu beroucím v úvahu interakci mezi fázemi pomocí parametru Φ (**Good a Girifalco**) je povrchové napětí mezi dvěma fázemi

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2\Phi (\gamma_{sg} \gamma_{lg})^{0.5}$$

Φ lze určit empiricky z většího počtu měření

K γ přispívá část disperzní a část polární

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Fowkes za předpokladu $\Phi=1$ dostal

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 2(\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d)^{0.5} + 2(\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p)^{0.5}$$

Disperzní a polární část povrchového napětí jsou pro kapaliny tabelované

	γ_{lg} [mJm ⁻²]	γ_{lg}^d [mJm ⁻²]	γ_{lg}^p [mJm ⁻²]
hexan	18.4	18.4	0
voda	72.8	21.8	51.0

Změření kontaktních úhlů s více kapalinami lze vyhodnotit polární a dispersní člen pevného povrchu.

Metody měření povrchového a mezifázového napětí

Měření:

statické x dynamické

Kontaktní úhel **statický**

Kontaktní úhel **postupující**

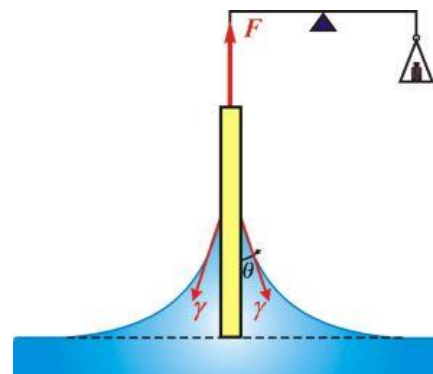
Kontaktní úhel **ustupující**

Měření zasychání kapky – časový vývoj
ustupujícího úhlu a kontaktní plochy

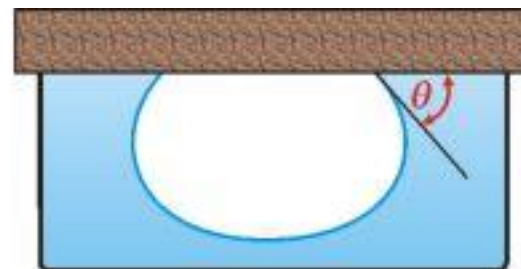
Metody:

Kapková, bublinková, Wilhelmyho destička

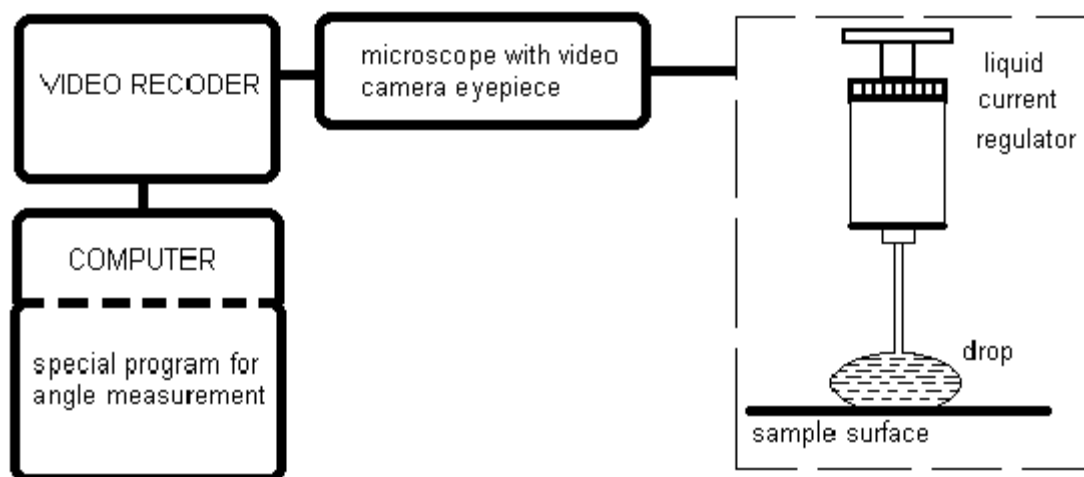
(a)



(b)



Schema aparatury na měření kontaktních úhlů kapkovou metodou



Yasudův model pro polymery s velkou pohyblivostí bočních skupin - vysvětlení rozdílu mezi postupujícím a ustupujícím úhlem

Postupující kontaktní úhel θ_A



Ustupující kontaktní úhel θ_R



H. Yasuda: Plasma Polymerization Academic Press, Inc. 1985.

Vliv drsnosti na smáčivost Wenzelova rovnice

[1] R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28 (1936) 988.

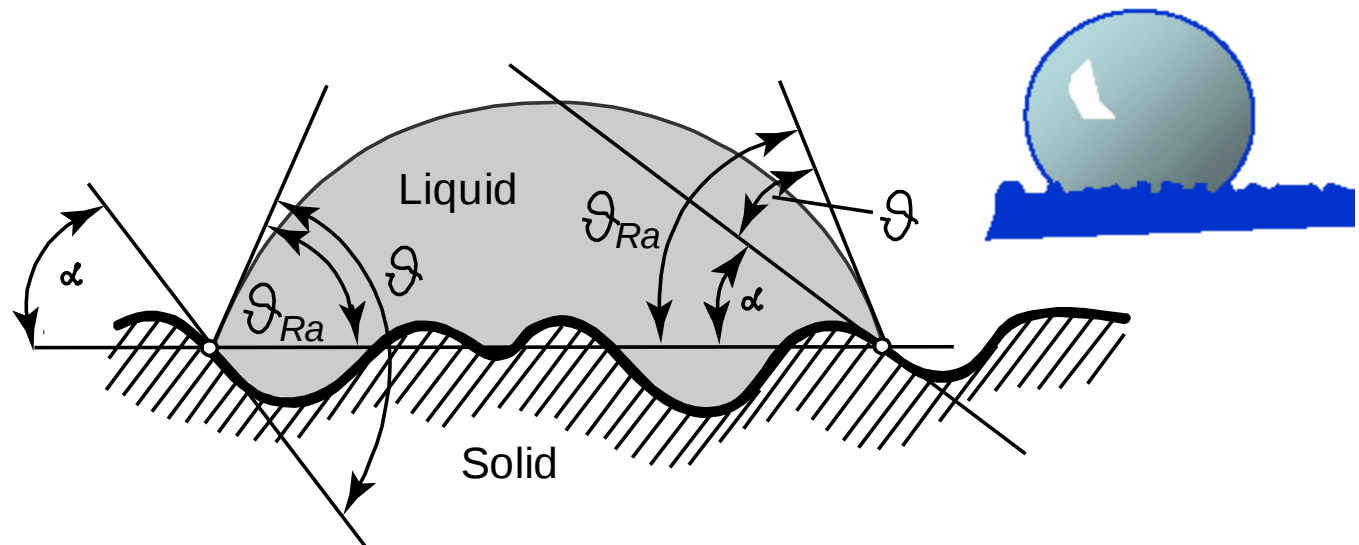
[2] R.N. Wenzel, J. Phys. Colloid Chem. 53 (1949) 1466.

$$\cos \vartheta_{Ra}^w = r \cos \vartheta$$

- Měřený kontaktní úhel u povrchů smáčivých s drsností klesá, smáčivost roste
- Měřený kontaktní úhel u povrchů nesmáčivých s rostoucí drsností roste - jedna z cest pro přípravu superhydrofobních vrstev.

Mokrý rozhraní,
kapalina je v
kontaktu s povrchem

Rovnice selhává pro
porézní povrchy
nebo povrchy s
vysokou drsností



Vliv drsnosti na smáčivost Cassie –Baxterova rovnice

A. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 546.

$$\cos \vartheta_{Ra}^{CB} = f_1 \cos \vartheta_s + f_2 \cos \vartheta_g$$

$$\cos \vartheta_g = -1$$

$$\cos \vartheta_{Ra}^{CB} = f_1 \cos \vartheta_s - f_2$$



Kapalina není v kontaktu s celým povrchem . Vzduch je zachycen v porech. f_1 a f_2 jsou části rozhraní povrchu s kapalinou a se vzduchem.

Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces

J. Kijlstra ^{a,*}, K. Reihs ^b, A. Klamt ^c

^a Bayer AG, Kaiser-Wilhelm-Allee, D-51368 Leverkusen, Germany

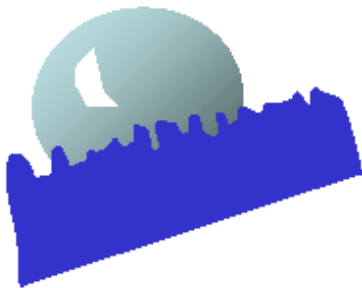
^b SuNvx GmbH, Stolberger Str. 370, D-50933 Köln, Germany

Colloids and Surfaces

A: Physicochemical and Engineering Aspects 206 (2002) 521–529

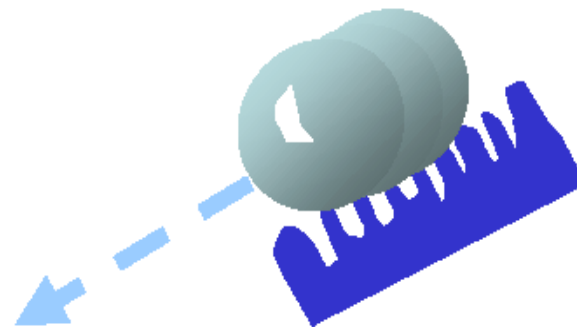
Dva režimy kontaktu kapaliny s drsným povrchem

Wenzlův povrch



Kapka povrch namočí, je do jisté míry na povrchu fixována.

Cassie- Baxterův povrch

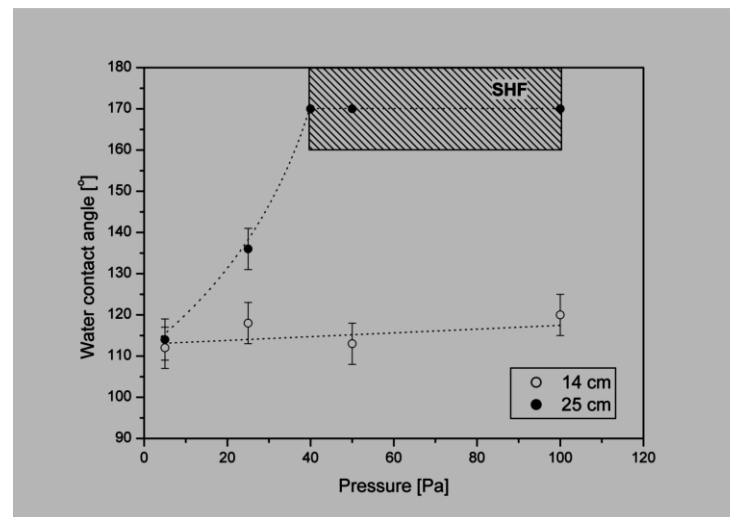
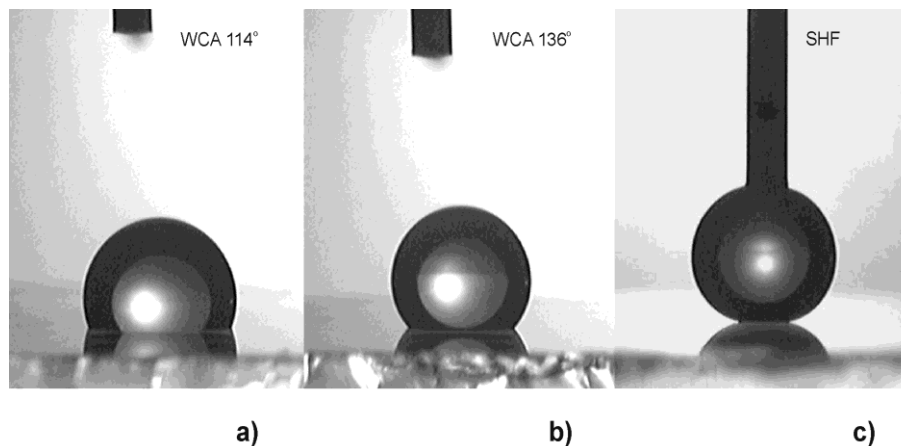


Kapka se po nakloněném povrchu rychle odvalí, unáší případné nečistoty, neulpívá na povrchu.

Povrchy samočistící, proti námrazové.

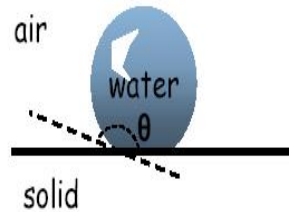
Příklad superhydrofóbní vrstvy

Martin Drábik, Oleksandr Polonskyi, Ondřej Kylián, Juraj Čechvala, Anna Artemenko, Ivan Gordeev, Andrei Choukourov, Danka Slavínská, Iva Matolínová, Hynek Biederman: **Superhydrophobic coatings prepared by RF magnetron sputtering of PTFE**, *Plasma polymers and Processes* 2010



Superhydrofobní povrchy

Superhydrophobicity $\theta > 150^\circ$



- The most hydrophobic material

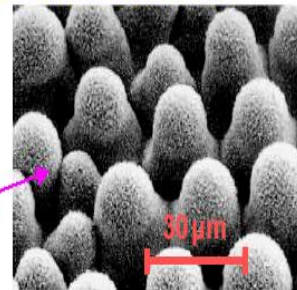
With a smooth surface is TEFLON® (110-120°)

“Lotus effect”

is a natural evidence that **nano structured texture** increases hydrophobic character of solids



Water droplets roll down the leaf of the Lotus flower



Micro/nano-texture on the surface

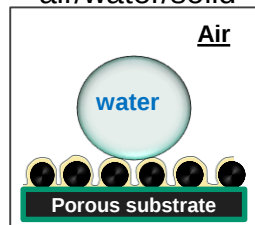
Kapka vody na listu lotosu po aplikaci páry

Velikost mikrovýstupků na lotosu je oproti miniaturním kapkám vody v páře velká, a nemůže tak ovlivnit smáčivost

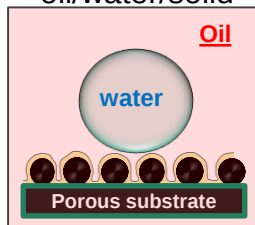


III. Superamphiphilic - Smart Separation

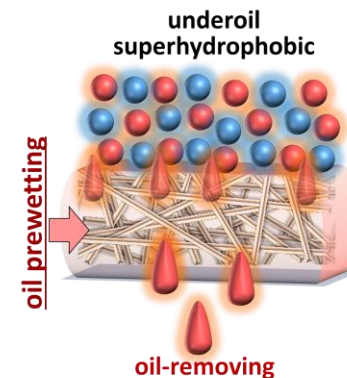
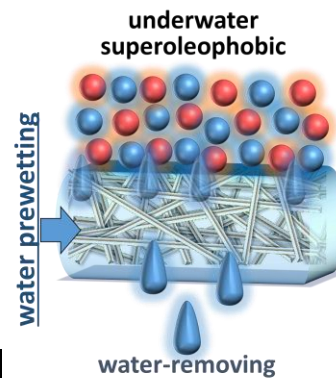
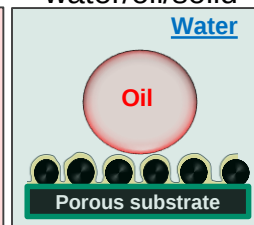
Superhydrophobic
air/water/solid



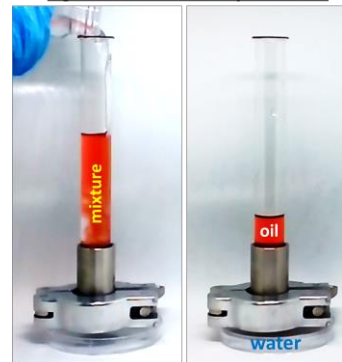
Superamphiphilic
oil/water/solid



water/oil/solid



light oil/water separation



heavy oil/water separation

