

Tenké polymerní filmy a jejich studium pomocí reflexně-absorpční infračervené spektroskopie

Ing. Slavomír Bušina

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Ing. Slavomír Bušina
Osobní číslo:	T17473
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Tenké polymerní filmy a jejich studium pomocí reflexně-absorpční infračervené spektroskopie

Zásady pro vypracování

- 1. Zpracování rešerše na téma tenké polymerní filmy.**
- 2. Zvládnutí teorie IČ spektroskopie.**
- 3. Výběr polymeru a příprava vzorků tenkých filmů.**
- 4. Analýzy vzorků, jejich vyhodnocení a zpracování dat.**

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

Seznam doporučené literatury:

1. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS et al. Introduction to Spectroscopy. USA:Brooks/Cole. 2009,2001. ISBN-13: 978-0-495-11478-9.
2. Böhm S. Strukturní analýza organických sloučenin. Praha:VŠCHT, 1995. ISBN 807-0-80235-9
3. Grohens Y, Brogly M, Labbe C et al. Polymer. 1997, 38, 5913-5929.
4. Shin HS, Jung YM, Oh TY et al. Langmuir. 2002. 18, 5953-5958.
5. Peng Y-J, Liu J-L, Wu Q et al. Analytical Sciences. 2017.33, 1071-1076.
6. Zhang Y, Zhang J, Lu Y et al. Macromolecules. 2004. 37, 2532-2537.
7. Terasaki M, Khasnah, Ozaki Y et al. Polymer. 2018. 135, 69-75.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Hanulíková, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta: Slavomír Bušina

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této práce je seznámit čtenáře s tenkými polymerními filmy, jejich způsoby nanášení a ověřování jejich vlastností. Dále se práce zabývá metodami spektrální analýzy, které jsou vhodné pro studium vlastností tenkých filmů. Práce se zaměřuje na zjišťování teploty skelného přechodu (T_g) tenkých filmů z polymethylmetakrylátu, a to použitím reflexně-absorpční infračervené spektroskopie. Je zde zhodnocena možnost využití této spektroskopické metody pro zjišťování T_g tenkých filmů a dosažené výsledky jsou srovnány s hodnotou T_g stanovenou standardní kalorimetrickým měřením.

Klíčová slova: tenký film, reflexně-absorpční infračervená spektroskopie, polymethylmethakrylát, teplota skelného přechodu

ABSTRACT

The aim of this Bachelor thesis is an introduction of a reader with thin polymer films, methods of their deposition and evaluation of their properties. The work describes methods of spectroscopic analysis, which are suitable for thin film characterisation. The work focuses on determination of glass transition temperature (T_g) of poly[(methyl)methacrylate] thin films with reflection-absorption infrared spectroscopy. This method and its suitability for T_g determination is evaluated and obtained T_g are compared with value obtained from calorimetric measurement.

Keywords: thin film, reflection-absorption infrared spectroscopy, poly[(methyl)methacrylate], glass transition temperature

Chtěl bych poděkovat paní Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za velkou trpělivost a vstřícnost při vedení vzniku této bakalářské práce a také Ing. Tereze Čapkové za cenné rady při práci v laboratoři.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 TENKÉ POLYMERNÍ FILMY	11
1.1 TENKÉ FILMY	11
1.1.1 Polymethylmethakrylát (PMMA)	12
1.1.2 Polytetrafluorethylen (PTFE).....	13
1.1.3 Polyethylen (PE)	13
2 PŘÍPRAVA TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ	14
2.1 METODY PŘÍPRAVY POLYMERNÍCH TENKÝCH FILMŮ	14
2.1.1 Rotační odlévání (spin coating)	15
2.1.2 Vytahování z roztoku (dip coating).....	17
2.1.3 Přímé odlévání (drop casting)	18
2.1.4 Metoda Langmuir-Blodgett.....	19
2.1.5 Fotolitografie.....	19
3 ANALÝZA TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ	21
3.1 ANALÝZA STRUKTURY TENKÝCH FILMŮ.....	22
3.1.1 Rentgenová difraktometrie (XRD).....	22
3.1.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	23
3.2 ANALÝZA POVRCHU A TLOUŠTKY TENKÝCH FILMŮ	23
3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	23
3.3 SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA TENKÝCH FILMŮ	26
3.3.1 Infračervená spektroskopie	26
3.4 ANALÝZA TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU POLYMERŮ.....	33
3.4.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 PŘÍPRAVA TENKÉHO POLYMERNÍHO FILMU	37
4.1 POLYMER	37
4.2 PŘÍPRAVA POVRCHU SUBSTRÁTU.....	38
4.3 PŘÍPRAVA ROZTOKU POLYMERU.....	39
4.4 NANÁŠENÍ ROZTOKU POLYMERU NA SUBSTRÁT.....	39
5 FYZIKÁLNÍ ANALÝZA TENKÉHO FILMU	41
5.1 MĚŘENÍ TLOUŠTKY TENKÉHO FILMU	41
5.2 VIZUÁLNÍ ANALÝZA POVRCHU TENKÉHO FILMU	42
6 ANALÝZA TENKÉHO FILMU POMOCÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE	44
6.1 INFRAČERVENÉ SPEKTRUM PMMA.....	46

6.2 ZPRACOVÁNÍ INFRAČERVENÝCH SPEKTER PRO STANOVENÍ TG	48
ZÁVĚR	58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
SEZNAM OBRÁZKŮ	66
SEZNAM TABULEK	68

ÚVOD

Znalost tepelně mechanických vlastností polymerů je zásadním předpokladem při volbě vhodného materiálu pro technickou aplikaci. Současně vlastnosti polymeru v podobě tenkého filmu se liší od vlastností polymeru v běžně používaných tloušťkách. Ověřovat vlastnosti takto použitého polymeru lze většinou jen ve vazbě s nosným substrátem, běžné metody odběru vzorků polymeru z tenkého filmu pro analýzu ztrácí svůj význam.

Jako vhodné metody použitelné pro takto speciální aplikace se nabízí metody spektrální analýzy, konkrétně metody infračervené spektroskopie, které jsou schopny detekovat změny v uspořádání molekul polymeru (např. tepelně vyvolané konformační změny). V odborné literatuře byla k tomuto tématu vydána řada článků, které se zabývají využitím spektrální analýzy pro studium vlastností polymerů v závislosti na teplotě. Z těchto studií vyplývá, že teplota skelného přechodu (T_g) je zpravidla o několik stupňů nižší, než je T_g standardní formy polymeru. Rozdíl je závislý na tloušťce tenkého filmu a může dosahovat až několika desítek stupňů Celsia.

Tato práce si bere za cíl, zhodnotit použitelnost reflexně-absorpční metody infračervené spektroskopie (IRRAS) pro stanovení teploty skelného přechodu polymethylmethakrylátu, který nachází velice často své uplatnění v různých technických aplikacích. Výsledky získané pomocí IRRAS byly také porovnány s hodnotou teploty skelného přechodu získanou pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.

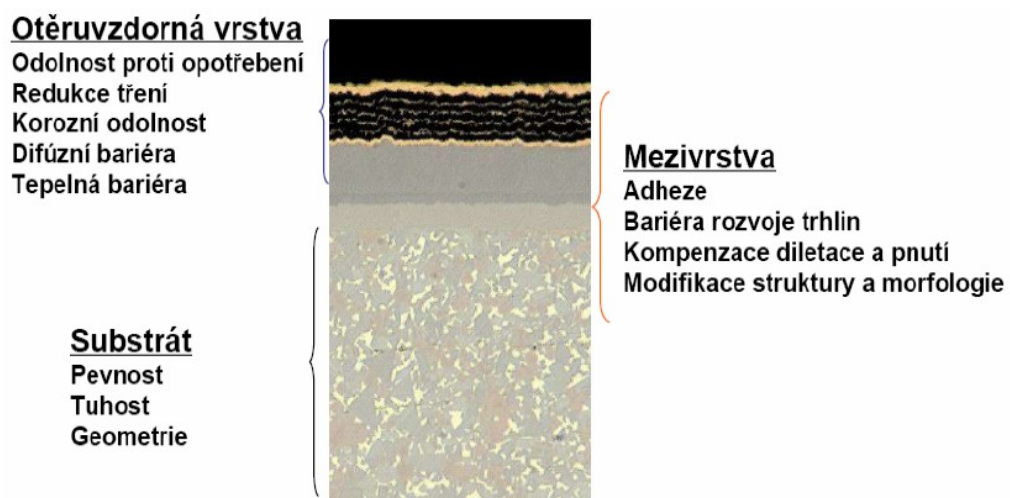
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TENKÉ POLYMERNÍ FILMY

1.1 Tenké filmy

Tenké filmy nebo také tenké vrstvy jsou útvary, jejichž jeden rozměr je o mnohokrát menší než zbývající dva rozměry. Nejmenším rozměrem je obvykle jejich tloušťka pohybující se v řádu nano- nebo mikrometrů. Tyto objekty jsou zkoumány nejen ryze teoreticky a laboratorně, ale mají dnes již velmi široké a důležité uplatnění v průmyslu. Jejich malá tloušťka ovlivňuje vlastnosti celé vrstvy natolik, že dnes je fyzika a technika tenkých vrstev široce rozvinutým oborem a svými aplikacemi zasahuje do nejrůznějších oblastí lidské činnosti. Když pozorujeme libovolnou fyzikální vlastnost (např. vodivost, koeficient reflexe atd.), dojdeme při zmenšování tloušťky vzorku k určité hranici, kdy tato vlastnost začne jevit anomálie ve srovnání s vlastnostmi téže látky v kompaktním stavu (tj. ve vrstvě dostatečně vysoké). Například začne růst specifický odpor nebo se objeví interferenční barvy při osvětlení bílým světlem apod. Tuto tloušťku můžeme označit za mez, kdy vrstva začíná být „tenká“. Vytvoření tenké vrstvy dané tloušťky a dané struktury je prvořadý problém, jehož vyřešení vyžaduje dokonalé zvládnutí nejen samotné techniky přípravy, ale též zvládnutí metod měření tloušťky a ohodnocení struktury vrstvy. Tenké vrstvy se používají k realizaci elektronických komponent a obvodů [1]. Přitom se využívá jejich změn elektrických vlastností, např. kovové vrstvy se v tenké vrstvě chovají jako odpory.

Materiály lze také povrchově upravovat pomocí nanesení tenkého filmu nesoucího jiné vlastnosti a tím ošetřenému materiálu zaručit vyšší odolnost, například jako při aplikaci ošetrudorné tenké vrstvy, jejíž příklad s popsáním složením je uveden na Obrázku 1.



Obrázek 1: Zobrazení jednotlivých vrstev tenkého filmu [2]

Tenké filmy lze připravit z různých materiálů – kovů, anorganických i organických látek a polymerů. Polymery jsou využívány pro své specifické vlastnosti, které je odlišují od jiných materiálů, nicméně i polymerní tenké filmy vykazují při malých tloušťkách změny specifických vlastností, jako je T_g , která může být v tenké vrstvě i o 30°C nižší než u běžné formy polymeru kvůli tzv. „chain confinement“ efektu – omezení prostoru pro pohyb polymerních řetězců vlivem malé tloušťky filmu a přítomnosti substrátu [3]. Z tohoto důvodu jsou tenké polymerní filmy vystaveny řadě nestandardních postupů a studií evaluace jejich vlastností, a to nepřímými metodami, kdy se sleduje určitá vlastnost v závislosti na teplotě a již zmíněná T_g se odečítá jako zlom v teplotní závislosti dané vlastnosti (např. absorpčního či emisního maxima, nebo změny v poměrech pásů infračervených spekter [4]. V následujících kapitolách jsou shrnuty vlastnosti některých polymerů, které lze pro přípravu tenkých filmů využít.

1.1.1 Polymethylmethakrylát (PMMA)

PMMA vzniká polymerací esterů kyseliny methakrylové blokovou polymerací nebo polymerací suspenzní. Jedná se o termoplast s teplotou T_g 106°C , teplotou tání (T_m) 160°C a molární hmotností (M_w) $100,1$ g/mol. Tyto hodnoty se mohou u různých typů PMMA lišit, a to vzhledem k citlivosti na konkrétní distribuci M_w a stupeň polymerace. Vlastnosti PMMA jsou podobné sklu. Je to čirý materiál, který je bezbarvý i v silnějších vrstvách. Má vysokou odolnost vůči povětrnostním vlivům. Pozitivní vlastností tohoto materiálu je vysoká tvarová paměť, po zahřátí na teplotu tání se plast vrací do původního tvaru před tvarováním. PMMA je odolný vodě a kyselinám, ale rozpustný v aromatických uhlovodících. Současně má oproti jiným polymerům dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti. Tenké vrstvy z PMMA nacházejí své uplatnění při úpravě povrchu implantátů v medicíně např. zubní náhrady, intraokulární čočky, kostní cementy. Úkolem tenké vrstvy je vytvořit antibakteriální bariéru a také zabránit adsorpci bílkovin na povrchu implantátu. Další uplatnění tenkých filmů z PMMA je jako izolační vrstva u elektronických součástek např. tranzistorů [5].

1.1.2 Polytetrafluorethylen (PTFE)

PTFE vzniká polymerací tetrafluorethylenu ve vodní disperzi (při polymerační reakci se vyvíjí značné polymerační teplo, které je nutné intenzivně odvádět). Jedná se o krystalický polymer odolný rozpouštědlům se specifickými teplotami 327 °C (T_m) a 260 °C (T_g). Pro vytváření tenkých vrstev se používají různé metody, přičemž pro PTFE je vhodná metoda nanášení magnetronovým naprašováním. Díky vysoké energii vazby mezi uhlíkem a fluorem 520 kJ/mol má PTFE svoje ojedinělé vlastnosti – dobrou rázovou houževnatost, mrazuvzdornost, a mechanickou pevnost do teploty 260 °C. Další důležitou vlastností tohoto polymeru je nízký koeficient tření, který jej předurčuje pro použití v oblasti kluzných ložisek. Jeho vlastnosti ovšem způsobují problémy při zpracování PTFE ve výrobních procesech. Polymer je zpracováván v podobě prášku, který je lisován do budoucího tvaru polotovaru a za teploty nad T_m je spékán. PTFE v podobě disperze se používá v elektroprůmyslu na impregnaci sklotextilových izolací. Tenké filmy z PTFE nacházejí své využití i v dílech určených pro běžné užívání např. pojezdy posuvných vrat, povrchy závěsů kyvných zařízení, pružiny [6].

1.1.3 Polyethylen (PE)

Polyolefiny (nizkohustotní a vysokohustotní polyethylen) vznikají radikálovou polymerací ethenu v trubkových reaktorech. Jedná se o termoplasty s T_m mezi 105 - 136 °C a T_g od -130 až -120 °C. Z mechanických vlastností vykazují vysokou houževnatost a tažnost. Při teplotě nad 50°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Polyolefiny prostupují některé plyny a tuhy. Limitujícím faktorem pro použití v průmyslu je jejich sklon k praskání za studena a studenému toku. Polymery jsou citlivé na působení UV záření. Výrobky bez UV stabilizace výrazně ztrácí na přímém slunečním záření své mechanické vlastnosti. Fólie z polyolefinů se stabilizují antioxidanty např. deriváty hydroxybenzofenu, které zvýší u fólií použitelnost z 1 roku na 10 let [7]. Pro použití v oblasti tenkých filmů a fólií se používá rozvětvený PE, kdy nižší hustota, a tedy větší vzdálenost jednotlivých polymerních řetězců v objemu látky, způsobuje snadnější zpracovatelnost do podoby fólií. Aplikace tenkých filmů PE lze nalézt při nanášení povlaků na různé podkladové materiály např. papír [8] nebo nanášení na obalové materiály např. hliníkové.

2 PŘÍPRAVA TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ

Tenké filmy musí pro plnění očekávaných vlastností, jako jsou elektromagnetické vlastnosti či separační vlastnosti, splňovat řadu kritérií:

- rovnoměrná tloušťka vrstvy
- homogenost polymerního filmu
- izotropní charakter filmu

Pro dosažení těchto vlastností je nutné zvolit optimální metodu přípravy dle charakteru požadovaných vlastností a vlastností polymeru samotného.

Tenké filmy při svém vzniku prochází několika mezistavami:

- tvoření zárodků tenké vrstvy na substrátu
- narůstání ostrůvků tenké vrstvy
- spojování lokálních center nově vznikající vrstvy
- vyplňování defektů v ploše tenké vrstvy pro vytvoření max. homogenní vrstvy[2]

2.1 Metody přípravy polymerních tenkých filmů

Tenké filmy lze připravovat různými typy metod především v závislosti na použitém materiálu filmu (polymer, kov, aj.). V případě polymerních tenkých filmů je velmi častá příprava filmu z roztoku, která je poměrně nenáročná na vybavení a umožňuje studium vlivu výchozího roztoku (jeho složení, koncentrace) na výslednou podobu filmu. Největší pozornost je věnována metodě rotačního odlévání, která je často využívanou metodou ve vědeckých studiích, a byla rovněž využita pro přípravu tenkých filmů v Praktické části této práce. Mimo metody přípravy z roztoku je popsána i metoda fotolitografie, která je pro svou povahu vhodná pro polymerní materiály.

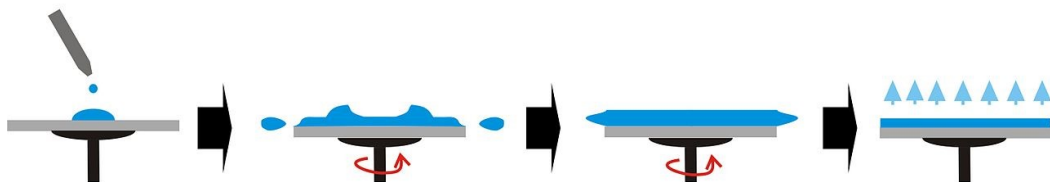
Další metody přípravy, např. fyzikální či chemická depozice par (naprašování, napařování, plazmatická depozice) nejsou většinou pro polymery díky vysokým pracovním teplotám vhodné, a proto nejsou v práci diskutovány.

2.1.1 Rotační odlévání (spin coating)

Tato metoda umožňuje vytvářet tenké filmy v tloušťce nm až μm . Polymer je na připravený substrát nanášen ve formě roztoku či suspenze. Tato metoda je využívána v různých oblastech průmyslu:

- nanolitografie
- vodivé a polovodivé vrstvy v elektronice
- solární energie – fotovoltaické vrstvy
- aktivní vrstva záznamových médií
- vytváření aktivních povrchů průmyslových výrobků - antikorozi, antibakteriální

Princip metody spin coatingu spočívá v nanesení roztoku polymeru pipetou na připravený substrát do středu substrátu a pomocí rotačního urychlení substrátu se docílí přesunu roztoku polymeru od středu substrátu k okraji a současně odtoku přebytečného roztoku z povrchu substrátu [9]. Další rotací substrátu se dosáhne homogenizace vrstvy roztoku polymeru a dosažení konstantní tloušťky. V posledním kroku je již mechanická přestavba tenkého filmu ukončena, substrát již nerotuje a dochází k odpaření rozpouštědla z filmu. Grafické zobrazení uvedených kroků lze nalézt na Obrázku 2.



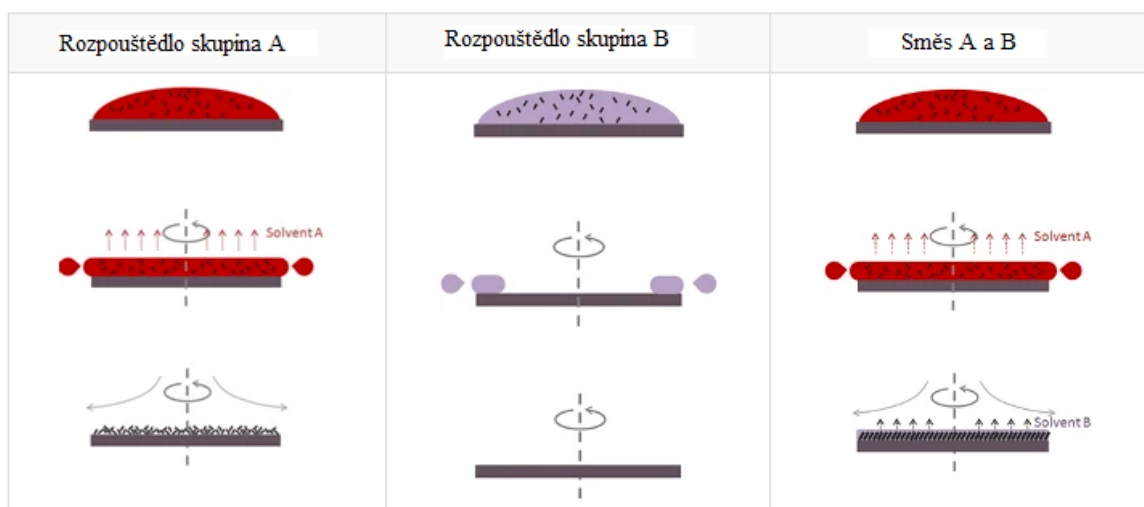
Obrázek 2: Mechanismus vytvoření tenkého filmu metodou spin coating [10]

Rovnoměrnost výsledné vrstvy polymeru je závislá na smáčivosti povrchu substrátu a také na viskozitě roztoku polymeru. Roztok polymeru je na povrch substrátu nanášen nakápnutím. Výhodou této metody je nízká technologická náročnost. Jako nevýhoda se může jevit závislost výsledné tloušťky a homogenity tenkého filmu na použitém rozpouštědle, koncentraci výchozího polymerního roztoku či otáčkách, při kterých se tenký film tvoří [11]. V Tabulce 1 je uveden přehled některých rozpouštědel ve vztahu k optimální době rotace pro vytvoření tenkého filmu metodou spin coating.

Tabulka 1: Rozdělení rozpouštědel dle vlivu na dobu rotace spinneru [12]

Skupina A - krátká doba rotace (cca 30 s)	Skupina B – delší doba rotace (> 30 s)
Voda	Dichlorbenzen
Chlorbenzen	Trichlorbenzen
Etanol	Glycerol
Aceton	
Toluen	

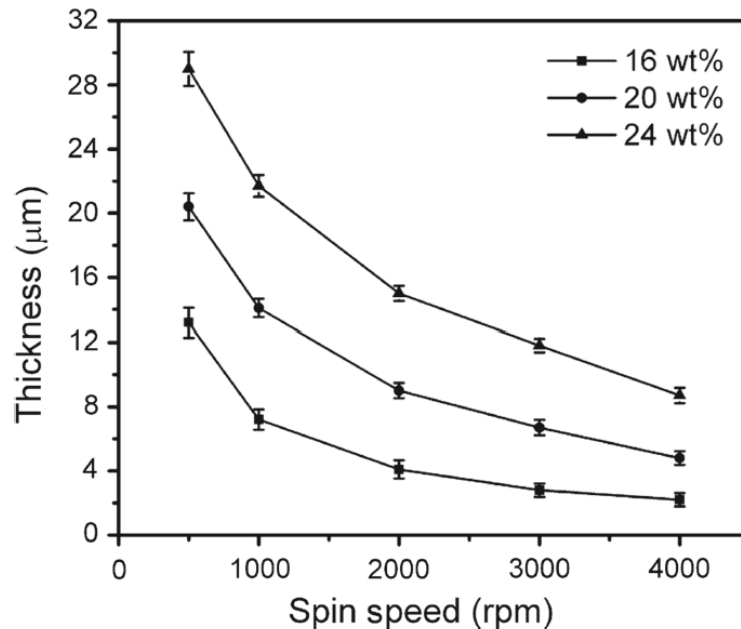
Vhodnou kombinací obou typů rozpouštědel je možné podpořit optimální vlastnosti tenkého filmu. Rozpouštědlo ze skupiny A se rychle odpařuje, a tím přispívá k rychlému pokrytí substrátu polymerem a vzniku homogenního filmu. Rozpouštědlo ze skupiny B prodlužuje dobu plasticity vznikajícího filmu, a tím prodlužuje čas pro ideální uspořádání řetězců polymeru. Např. sloučením 98% chlorbenzenu a 2% trichlorbenzenu vznikne rozpouštědlo, které eliminuje horší filmotvorné vlastnosti chlorbenzenu za současného zachování dobré smáčivosti substrátu [12]. Schéma kombinace rozpouštědel je znázorněno na Obrázku 3.



Obrázek 3: Působení směsi rozpouštědel na tvorbu tenkého filmu [12]

Důležitým parametrem pro dosažení homogenního filmu je akcelerace rotačního pohybu. K odpařování rozpouštědla z roztoku dochází okamžitě po jeho nanesení na substrát, tzn. proces je ovlivněn teplotou varu rozpouštědla nebo interakcí polymer-rozpouštědlo. Naopak při volbě nevhodného rozpouštědla může vznikat film, který nemá hladký povrch a obsahuje díry různých tvarů či bubliny. Proto je nutné pro každý polymer a také zamýšlenou aplikaci tenkého filmu zvolit vhodné rozpouštědlo a zvládnout samotný proces spin coatingu. Na Obrázku 4 je znázorněna závislost tloušťky filmu na rychlosti rotace spinneru a množství

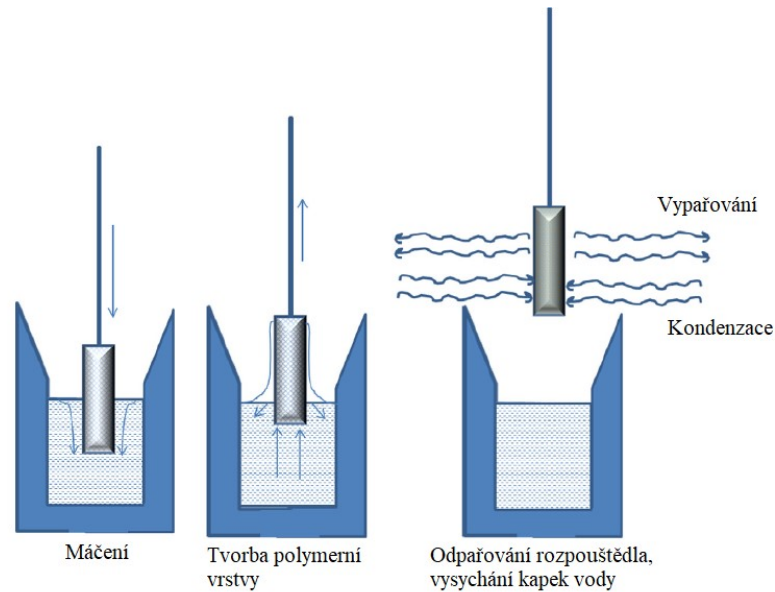
polymeru v rozpouštědle. Tloušťka filmu narůstá se zvyšujícím se hmotnostním obsahem polymeru v rozpouštědle a se snižování otáček spinneru [12].



Obrázek 4: Vliv koncentrace roztoku a rychlosti otáčení na tloušťku tenkého filmu [13]

2.1.2 Vytahování z roztoku (dip coating)

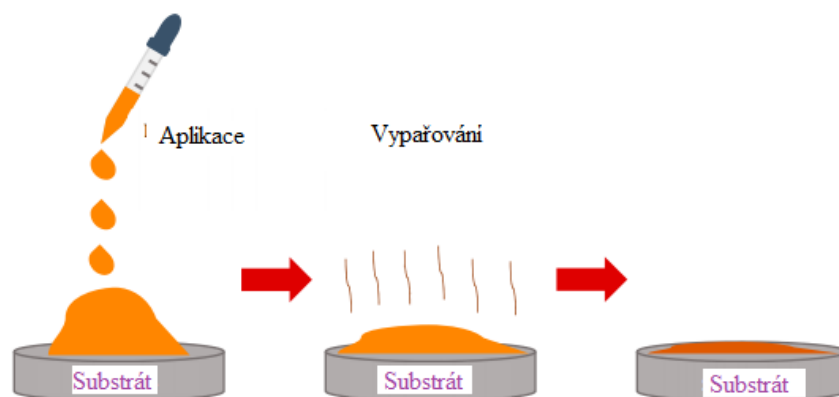
Vytahování z roztoku je proces, při kterém je substrát namáčen do roztoku polymeru. Rovnoměrná vrstva je docílena kontinuálním vytahováním substrátu z roztoku, jak je uvedeno na Obrázku 5. Touto metodou je dosahováno homogenních tenkých filmů. Určitým rizikem je vytvoření nerovnoměrné tloušťky filmu např. vlivem změny rychlosti pohybu substrátu při jeho vytahování z roztoku. Tato metoda se např. používá pro nanášení polymerních povlaků při výrobě ochranných pomůcek (zdravotnictví, průmysl) [14].



Obrázek 5: Metoda vytahování z roztoku (dip coating) [15]

2.1.3 Přímé odlévání (drop casting)

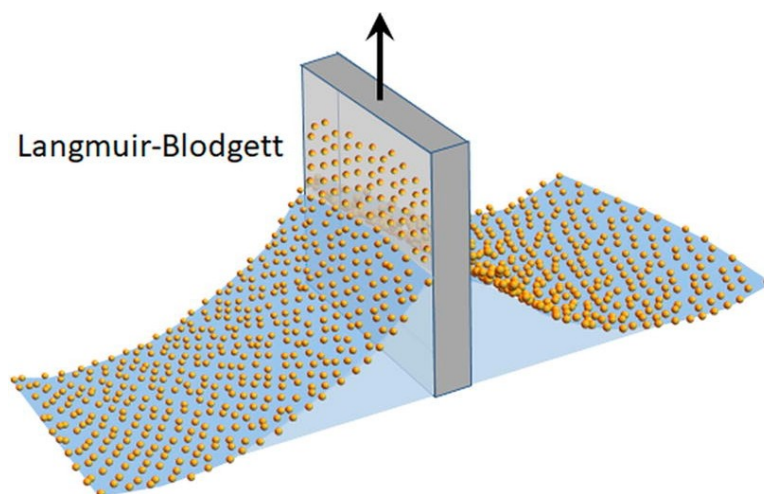
Principem této metody je nalití roztoku polymeru na připravený substrát dle Obrázku 6. Vytvoření tenkého filmu je iniciováno pouze gravitační silou. Při této metodě je důležitá dokonalá předúprava povrchu substrátu, a tím docílení ideálního smáčení povrchu substrátu roztokem polymeru. Další podmínkou vytvoření rovnoměrné vrstvy je umístění substrátu do vodorovné polohy. Metoda je primárně vhodná pro roztoky filmotvorných polymerů. Jedná se o polymery s vlastností samovolné krystalizace – polyamid, polyethylen, polypropylen [16].



Obrázek 6: Metoda přímého odlévání (drop casting) [17]

2.1.4 Metoda Langmuir-Blodgett

Tato metoda je principiálně podobná metodě dip coating. Pouze filmotvorný polymeru není rozpuštěn v celé nádobce, ale „plave“ na hladině nosné kapaliny. Roztok polymeru musí mít vlastnosti amfifilní molekuly tj. roztok je částečně hydrofilní i hydrofobní. Tím vytváří tenké polymerní filmy na nosné kapalině. Pevný nosný substrát je kolmo vytahován z kapaliny a filmotvorná látka se přenáší z povrchu kapaliny na povrch substrátu, jak je ukázáno na Obrázku 7. Tento jev byl v roce 1918 objeven Irvinem Langmuirem. V roce 1934 Katherine Blodgett zjistila, že tímto způsobem je možné vytvářet vícevrstvé filmy [18].

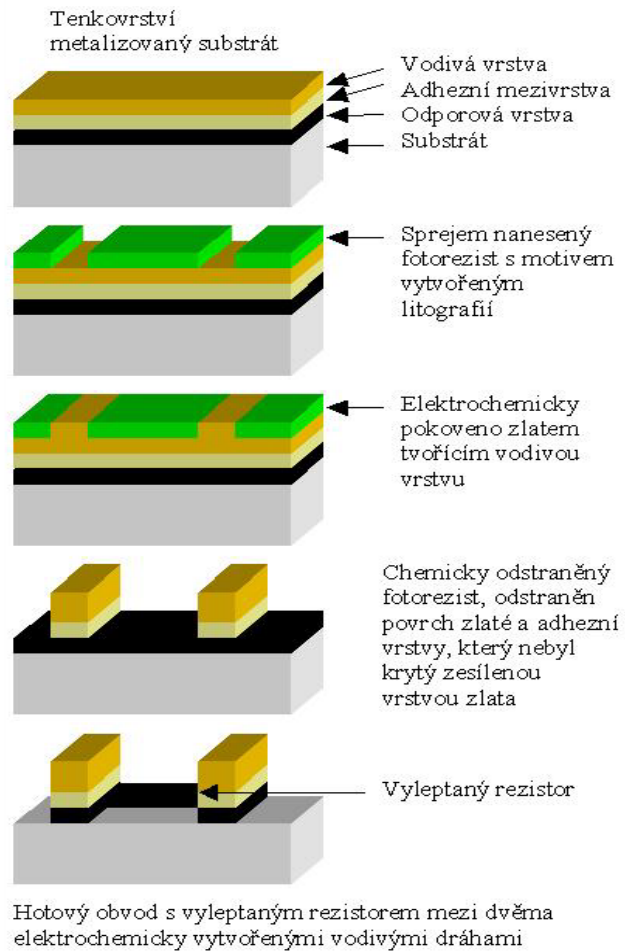


Obrázek 7: Metoda Langmuir-Blodgett [19]

2.1.5 Fotolitografie

Princip litografie spočívá v narušování či nanášení povrchu cílového předmětu dle přesně specifikované hranice - původní povrch versus nově vytvořený povrch. V případě fotolitografie se pro vytvoření hranice mezi dvěma stavy povrchu substrátu využívá působení např. UV záření na fotochemicky citlivý povrch tzv. fotorezist. Fotorezist lze na rovinné substráty nanášet pomocí spin coatingu [20]. UV záření působí na fotorezist přes šablonu zobrazující určitý požadovaný vzor na povrchu fotorezistu (vznik ovlivněných a neovlivněných zón). Ve fotorezistu ovlivněném UV zářením dochází ke změně rozpustnosti v určitých činidlech. Dle způsobu metody následuje buď chemické odstranění ovlivněné oblasti fotorezistu, nebo naopak neovlivněné. Další operací je leptání povrchu substrátu, kdy plochy nechráněné fotorezistem jsou odstraněny. K leptání se používá metoda „mokrý“ – leptání kapalinou nebo „suchá“ – odstranění nežádoucích částí substrátu pomocí

plazmy. Tato metoda je využívána při výrobě elektronických součástek, kdy je možné opakovaně vytvářet přes sebe různé tvary šablon substrátu, jak je znázorněno na Obrázku 8.



Obrázek 8: Proces výroby rezistoru [21]

3 ANALÝZA TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ

Tenké filmy jsou připravovány různými způsoby, které mají společný postup v rozptýlení základního materiálu tenké vrstvy na elementární části a opětovné uspořádání materiálu do tenké vrstvy na substrátu. Cílem je maximální zachování vlastností materiálu tenké vrstvy před a po nanesení na substrát. Nově vzniklá vrstva obsahuje řadu nehomogenit a poruch, které mohou snižovat funkční vlastnosti tenkého filmu [22], kterými jsou:

- životnost
- el. izolační schopnosti
- bariérový efekt vůči okolní atmosféře
- přilnavost tenké vrstvy k substrátu
- mechanickou pevnost a odolnost tenké vrstvy

Současně u některých aplikací mohou být poruchy tenkého filmu žádány, např. při využití tenké vrstvy jako předúpravy substrátu pro nanesení finálního povrchu. Přítomnost poruch ve formě povrchově otevřených pórů zvyšuje plochu pro chemickou reakci s další reaktivní vrstvou. Praskliny a poruchy soudržnosti tenké vrstvy umožňují zvýšenou tzv. fyzikální adhezi pro nanesení další vrstvy. Důležitými parametry, které ovlivňují budoucí vzhled a soudržnost tenké vrstvy jsou např. tyto vlastnosti substrátu [23],[24]:

- teplota substrátu v okamžiku vzniku tenké vrstvy
- rychlost nanášení částic tenké vrstvy na substrát
- chemické složení substrátu
- drsnost povrchu substrátu

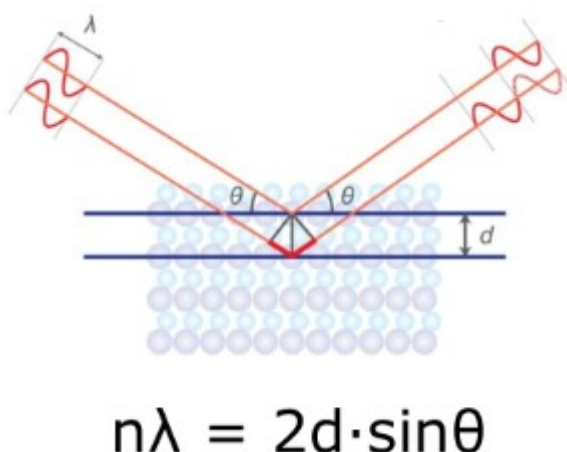
Co se týká polymerních materiálů, tak je pro vytvoření kvalitního a hladkého tenkého filmu důležité, aby byl polymer při aplikaci rovnoměrně rozptýlen po celém povrchu substrátu. Pokud se tenká vrstva vytváří ze směsi s rozpouštědlem, je nutné, aby bylo technologicky umožněno dokonalé odtěknání rozpouštědla. Dalším významným aspektem kvality povrchové vrstvy je příprava povrchu substrátu. Zde má zásadní vliv zajištění úplného smáčení povrchu substrátu směsí rozpouštědla a polymeru. Nedokonalé smáčení způsobí nehomogenitu tenké vrstvy a narušení funkcí tenké vrstvy (bariérový efekt, izolace, snížení tření). Pro úpravy povrchu substrátu lze využít několik metod mechanického či chemického odstraňování nečistot. Při mechanickém čištění povrchu lze použít jemné brusné materiály jako je např. brusná houba pro jemné broušení Superfine [25] nebo arch pro ruční broušení Scotch-Brite [26]. Tyto materiály odstraní z povrchu jemné nečistoty a současně vnášejí do

povrchu substrátu energii, která přispěje ke smáčivosti polymerního roztoku na povrchu substrátu. Mezi speciální metody patří využití ultrazvuku nebo plazmy. I v těchto případech kromě odstranění nečistot dochází ke zvyšování povrchové energie substrátu. Čištění plazmou se využívá při výrobě filmových povlaků na polovodičích, při výrobě zdravotnického a biologického materiálu [27]. Chemicky je možné povrchy čistit organickými rozpouštědly jako aceton, metanol, etanol dále neutrálními čisticími prostředky a destilovanou vodou [28].

3.1 Analýza struktury tenkých filmů

3.1.1 Rentgenová difraktometrie (XRD)

Rentgenová difraktometrie (X-Ray Diffractometry) je metoda vhodná pro látky s pravidelnou atomovou strukturou, v případě polymerů se jedná o semikrystalické, které mají pravidelné vzdálenosti mezi jednotlivými atomy ve struktuře. Na základě odrazu rentgenového záření při průchodu materiálu a jeho následné interferenci se získává jedinečná „stopa“ struktury materiálu [29]. Jedním z klíčových zákonů pro popsání XRD je Braggova rovnice, která je uvedena na Obrázku 9, kde n je index lomu, λ je vlnová délka záření, d je vzdálenost krystalových rovin, a θ je úhel dopadu záření.



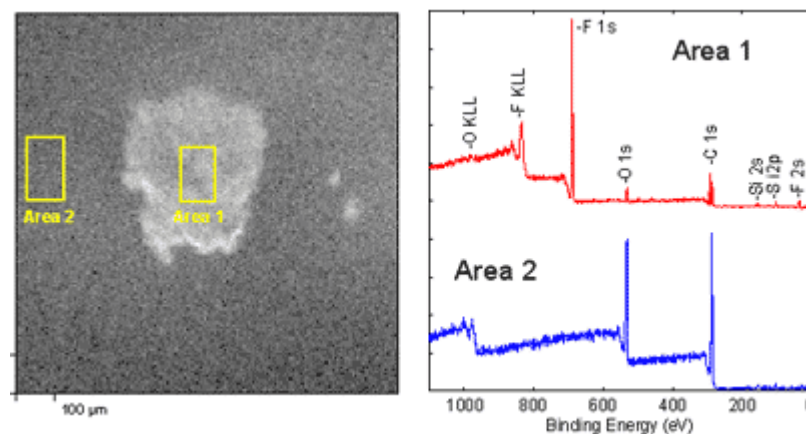
Obrázek 9: Schéma XRD a Braggova rovnice [30]

Pravidelně uspořádané atomy vytváří ve struktuře materiálu rovnoběžné roviny. Při průchodu primárního rentgenového záření dochází k rozkmitání elektronů, které je zdrojem sekundárního vlnění o stejné frekvenci jako má primární záření. Sekundární záření je fázově

posunuto a dochází k jeho vzájemné interferenci. Výsledný odraz záření je obrazem atomové struktury materiálu – krystalu.

3.1.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Tato metoda využívá fotoelektrického jevu. Za popsání tohoto jevu získal Albert Einstein v roce 1921 Nobelovu cenu. Při této metodě se využívá rentgenové záření, které dopadá na zkoumaný vzorek a interaguje s elektrony v obalu atomů. Energie rentgenového záření způsobí uvolnění elektronu z jeho polohy v atomovém obalu a současně je zdrojem kinetické energie uvolněného elektronu. Limitujícím faktorem pro tento jev je překonání tzv. potenciálové jámy tj. minimální množství energie, které je nutné pro uvolnění elektronu z jeho polohy. Celý děj se řídí zákonem zachování energie. Na základě rozdílné absorpce rentgenového záření jednotlivými chemickými prvky je možné dle uvolněné emise sekundárních elektronů detekovat strukturu tenkého filmu, jak je zobrazeno na Obrázku 10.



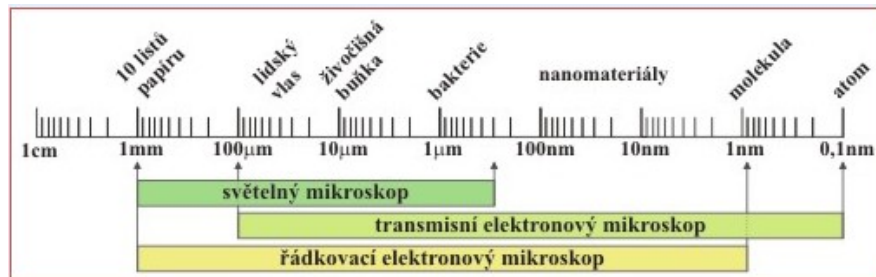
Obrázek 10: Výstup metody RTG fotoelektronové spektroskopie [31]

3.2 Analýza povrchu a tloušťky tenkých filmů

3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

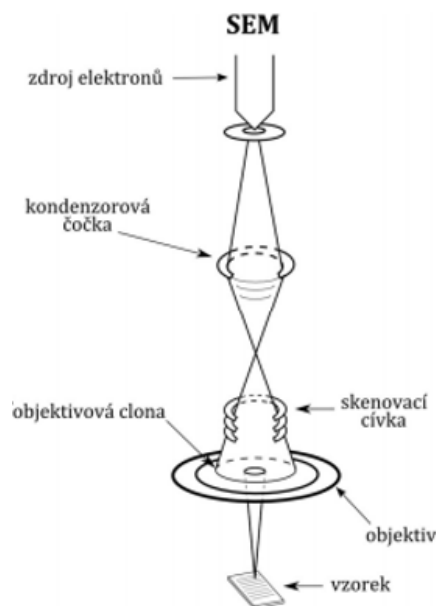
Mikroskop slouží ke zvětšení povrchu materiálu pro jeho analýzu či studium. Na Obrázku 11 jsou zobrazeny rozlišovací možnosti jednotlivých typů mikroskopů. Pro studium tenkých filmů je možné využití jak optického, tak elektronového mikroskopu. U elektronových mikroskopů se oproti světelným nevyužívá světelného paprsku, ale svazku elektronů. Elektrony jsou urychlovány elektromagnetickým polem a jsou směřovány pomocí elektromagnetických čoček. Z důvodu možného ovlivnění dráhy elektronů v atmosféře musí

být měření prováděno ve vakuu. Elektronová mikroskopie umožňuje zobrazit hranice zrn krystalických materiálů.



Obrázek 11: Rozlišovací schopnosti mikroskopů

Na Obrázku 12 je zobrazen princip metody SEM. Proud elektronů dopadá těsně pod povrch vzorku, kde dochází ke vzájemné interakci mezi jednotlivými částicemi. Tento pohyb generuje elektromagnetické vlnění, které se snímá a na základě jeho matematického vyhodnocení se získá obraz o materiálové struktuře vzorku [32].



Obrázek 12: Princip metody SEM

3.2.2 Profilometrie

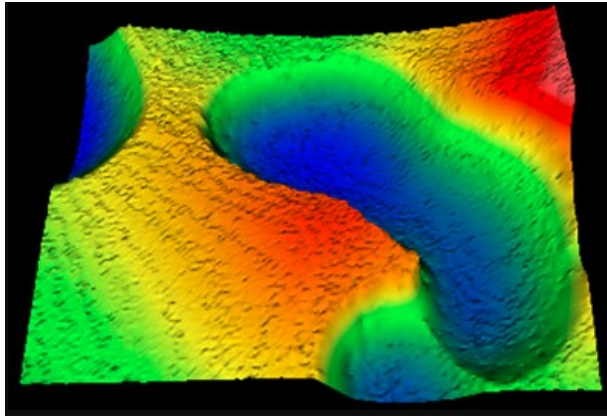
Profilometrie je metoda sloužící k analýze profilu povrchu i plošného skenování povrchu. S jejím využitím lze změřit tloušťku či vypočítat drsnost zkoumaného filmu. Dělí se na dva základní typy, mechanickou a optickou profilometrii, které jsou popsány níže.

Mechanický profilometr je zobrazen na Obrázku 13. Po zkoumaném povrchu se pohybuje snímací hrot, který kopíruje jeho profil. Vertikální pohyb snímacího hrotu je převáděn na elektronický signál, který se dále zpracovává buď na číselné hodnoty, nebo grafický záznam. Převodníky mechanického pohybu snímacího hrotu na elektronický signál pracují na principu piezoelektrickém, magnetoelektrickém nebo indukčním. Důležitým parametrem této metody je odpovídající rychlost pohybu snímacího hrotu podél zkoumaného vzorku (v závislosti na profilu zkoumaného materiálu) a také přitlačná síla snímacího hrotu.



Obrázek 13 Mechanický profilometr [33]

Principem optického profilometru je průmět rovnoběžného svazku paprsků viditelného světla procházející úzkou štěrbinou mikroskopu a dopadající na zkoumaný povrch pod úhlem 45° . Profil povrchu vytvoří obraz na stínítku mikroskopu. Další metoda využívá paprsku vycházejícího ze světelného mikroskopu, který se na polopropustném zrcadle rozdělí na dva paprsky. Jeden paprsek směřuje ke zkoumanému povrchu, druhý paprsek k odraznému zrcadlu. Odražené paprsky interferují a na monitoru přístroje se zobrazí profil povrchu součásti [34], což je uvedeno na Obrázku 14.



Obrázek 14: Výsledek měření optickým profilometrem [35]

3.3 Spektroskopická analýza tenkých filmů

3.3.1 Infračervená spektroskopie

Infračervené záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou od 760 nm až 1 mm. Proniká-li látkou, která jej nepohlcuje, nedochází prakticky k žádné interakci s částicemi látky, pouze dochází ke změně rychlosti záření. Poměr rychlosti šíření záření ve vakuu a rychlosti šíření záření v látce dává index lomu dané látky. Neexistuje ovšem látka, která by propouštěla záření v celém jeho rozsahu dle Rovnice (1) pro výpočet propustnosti (transmittance, T). Záření je vždy v určité vlnové oblasti pohlcováno. Na základě intenzity absorpce infračerveného záření látkou, které je definováno jako absorbance (A) dle Rovnice (2) [36], se vyhodnocují tzv. absorpční pásy. Při měření absorpce se určuje propustnost záření látkou na základě podílu intenzity dopadajícího záření a záření prošlého látkou. Absorbance se vynáší v závislosti na vlnočtu záření, který se rovná převrácené hodnotě vlnové délky záření.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (1)$$

Ttransmittance

Φ_0tok záření před vstupem do vzorku

Φtok záření po průchodu vzorkem

$$A = -\log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (2)$$

Aabsorbance

Infračervené záření při interakci s dvouatomovou molekulou způsobuje pouze změnu rotačních a vibračních stavů molekul [36]. Při dopadu na materiál je záření absorbováno, a pokud dochází ke změně dipólového momentu molekuly, dochází ke vzniku rotačně-vibračního absorpčního spektra. Přejít z jednoho vibračního stavu do vyššího stavu se řídí zákony kvantové mechaniky. U molekul dochází navíc k deformacím, tzv. vibracím molekuly.

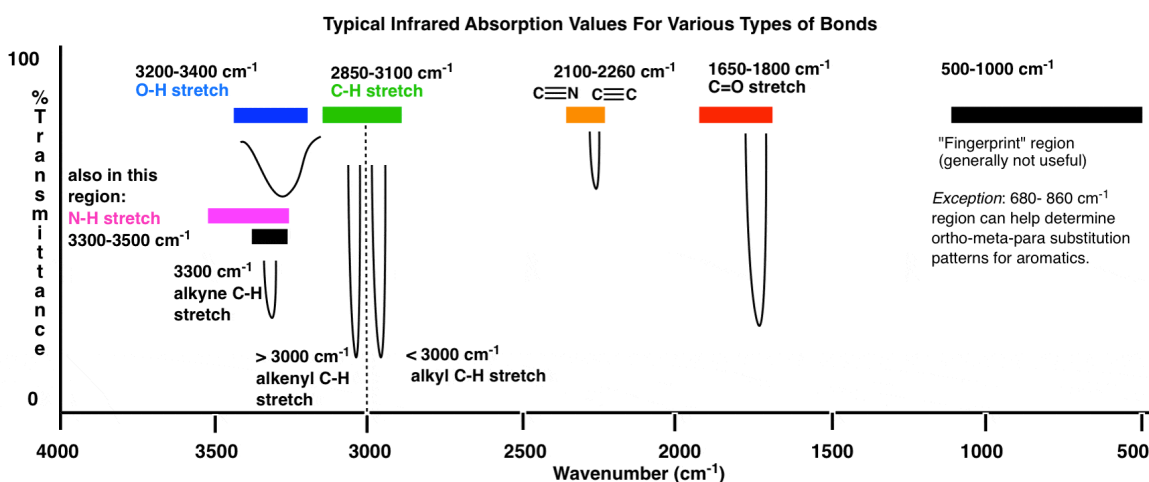
Při interakci molekuly s elektromagnetickým zářením přijímá molekula energii E dle Rovnice (3) [37].

$$\Delta E = h \cdot f \quad (3)$$

hPlanckova konstanta

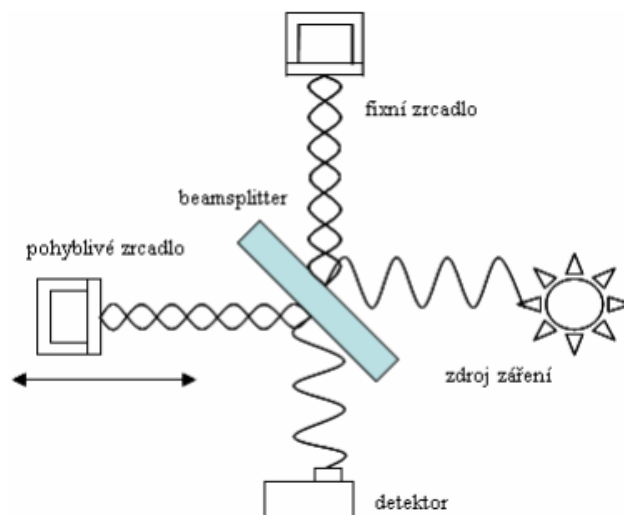
f frekvence záření

Přejít mezi rotačními hladinami se ve spektru projeví rozdělením absorpčního pásu v řádu maxim. Infračervené spektrum je rozděleno na oblast základních vibrací a oblast tzv. otisku palce. V první uvedené nalezneme především vibrace valenční spojené s energetickým přechodem o jednu vibrační hladinu. V oblasti otisku palce, 1000cm^{-1} a níže nalezneme jak valenční, tak deformační vibrace včetně jejich kombinací, které jsou spojeny s energetickým přechodem i o více než jednu vibrační hladinu. Oblast otisku palce umožňuje identifikovat organickou látku např. porovnáním naměřeného spektra s dostupnými spektry v infračervených knihovnách [38]. Na Obrázku 15 je uvedeno schéma vlnočtů a funkčních skupin, které najdeme ve střední infračervené oblasti, která je pro studium organických látek nejvyužívanější.



Obrázek 15: Identifikace chemických látek pomocí absorpčních pásů [39]

Při měření infračervených spekter je každá chemická skupina detekována na základě absorpce infračerveného záření, kdy intenzita absorbování záření je ukazatelem množství chemické skupiny ve vzorku. Pro měření spekter se používá infračervený spektrometr, který obsahuje Michelsonův interferometr s následnou Fourierovou transformací signálu (FT-IR, Fourier Transform InfraRed Spectroscopy). Fourierova transformace je integrální transformací převádějící signál z časově závislé funkce na funkci frekvenčně závislou. Na Obrázku 16 je znázorněn Michelsonův interferometr. Infračervené záření nejdříve přichází na polopropustný dělič paprsků (beamsplitter). Na děliči paprsků dochází k rozdělení toku paprsků na dva směry. Polovina paprsků pokračuje dále přes dělič paprsků k pohyblivému zrcadlu. Druhá polovina paprsků se odráží od děliče paprsků k pevnému zrcadlu. Rozdělené paprsky se od zrcadel odráží zpět k děliči a na základě posunutí pohyblivého zrcadla dochází na děliči k interferenci záření. Na základě změny rozdílu délky dráhy δ jednotlivých paprsků se generuje interferogram [40].



Obrázek 16: Michelsonův interferometr [41]

Pro monochromatické záření lze signál dopadající na detektor popsat kosinovou funkcí polohy pohyblivého zrcadla. Při konstantní rychlosti změny polohy pohyblivého zrcadla je frekvence signálu závislá na vlnočtu záření. U polychromatického záření je signál na detektoru součtem interferencí všech frekvencí. Integrací s ostatními frekvencemi vzniká multiplexní interferogram. Výhodou FTIR spektrometrů je velká rozlišovací schopnost a vysoká rychlost měření.

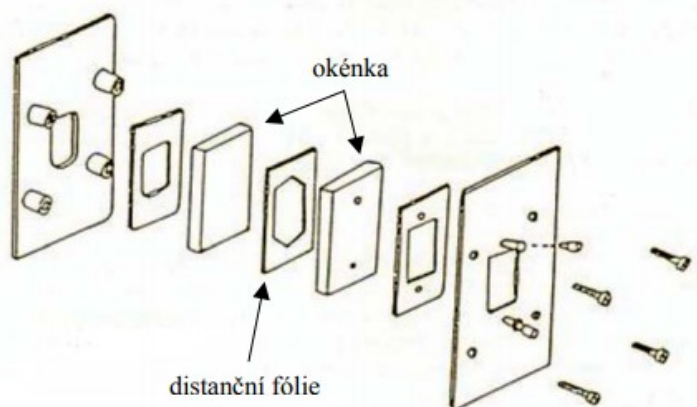
3.3.1.1 Metody měření infračervených spekter

a) Metody transmisní

Je-li zkoumaný vzorek v plynném skupenství s výhodou se používá kyveta, která je vybavena po obvodě odrazovými skly, které prodlužují dráhu infračerveného záření při prostupu vzorkem, nebo je vzorek zahříván v uzavřené komoře a zjišťuje se absorpce plynů unikajících ze vzorku.

Pokud je zkoumaný vzorek v kapalném stavu, je umístěn v rozebíratelné kyvetě, která je znázorněna na Obrázku 17. Kyveta se plní injekční stříkačkou. U nízko viskózních vzorků je možné použít měření v kapilární vrstvě, kdy je zkoumán vzorek v množství několika mililitrů. Důležitým faktorem pro úspěch této metody je volba vhodného rozpouštědla. Rozpouštědlo by mělo mít co nejmenší absorpci infračerveného záření a současně být inertní vůči materiálu kyvet.

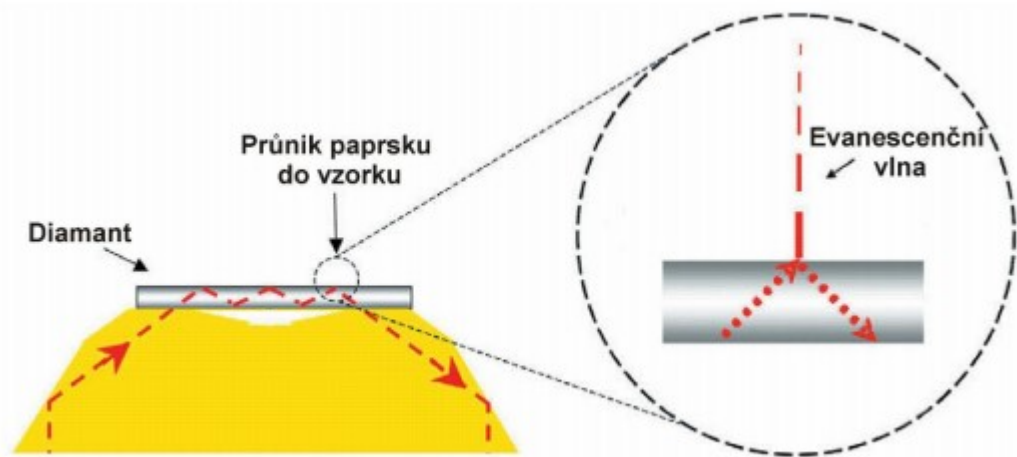
Při zkoumání tenkých polymerních fólií je možné použít přímé prozařování vzorku infračerveným zářením. Další možností pro zkoumání materiálu v pevném stavu je jeho smísení ve formě prášku s opticky vhodným materiálem, kterým nejčastěji bývá bromid draselný (KBr). Podíl zkoumaného materiálu v celém vzorku je pouze 0,5 hmotnostních %. Oba materiály se dobře promíchají a lisují pod tlakem cca 2 GPa do tvaru tablet. Je-li za opticky vhodný materiál zvolena vysoce viskózní látka, jedná se o zkoumání v suspenzi. Jako viskózní látka je často používán parafinový olej, u kterého je nutno počítat s vlastním projevem v infračerveném spektru v oblasti CH vibrací [36].



Obrázek 17: Rozebíratelná kyveta

b) Metoda zeslabené totální reflexe ATR (Attenuated Total Reflectance)

Jedná se o metodu vhodnou pro zkoumání povrchových vrstev materiálů. Princip metody je založen na úplném odrazu infračerveného záření na rozhraní fází, jak je zobrazeno na Obrázku 18.



Obrázek 18: Odraz infračerveného paprsku na ATR krystalu [42]

Podmínkou metody je těsný kontakt ATR krystalu (opticky hustší prostředí) se zkoumaným vzorkem (opticky řidší prostředí). Ve vzorku vzniká zeslabující se absorpční vlna, jejíž intenzita se snižuje exponenciálně od fázového rozhraní. Podmínkou totálního odrazu je, že úhel dopadu infračerveného záření θ na vzorek musí být menší než mezní úhel θ_m . Mezní úhel θ_m je definován dle Rovnice (4).

$$\sin \theta_m = \frac{n_2}{n_1} \quad (4)$$

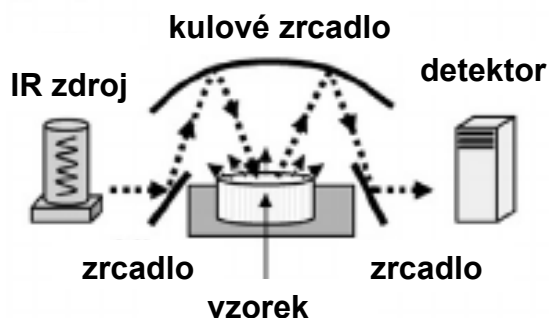
n_1index lomu prostředí, kterým záření prochází

n_2index lomu prostředí, do kterého záření vstupuje

Tedy úhel dopadu infračerveného záření musí být větší, než je kritický úhel totální reflexe. Současně úhel dopadu určuje počet odrazů v krystalu. Materiál krystalu (diamant, selenid zinečnatý, germanium) a úhel dopadu záření na vzorek ovlivňuje, jak hluboko záření pronikne do vzorku. Vzhledem k popsaným podmínkám měření je metoda ATR vhodná pro všechna skupenství a tvary vzorků, které umožňují vytvořit ideální kontakt s krystalem [43].

c) Metoda difúzní reflexe - DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)

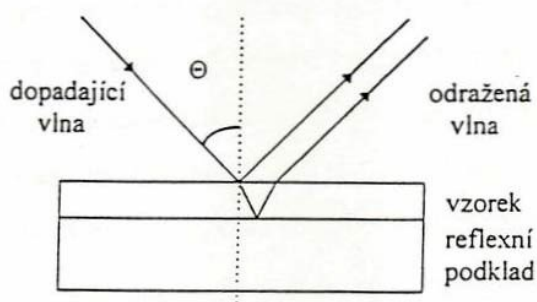
Jedná se o metodu, která neklade velké nároky na přípravu vzorků. Měření probíhá na vzorku v práškovém stavu, který je např. možné vytvořit obroušením zkoumaného materiálu smirkovým papírem, není nutné materiál vzorku rozpouštět nebo lisovat do předepsaného tvaru. Vzorky se analyzují buď přímo, anebo ve směsi s opticky vhodným materiálem (KBr). Při kontaktu záření se vzorkem je jeho část zrcadlově odražena a u zbytku záření dochází k tzv. difúzní reflexi, jak je znázorněno na Obrázku 19, kdy k difúznímu odrazu záření dochází na částic vzorku. Vzorek musí být homogenizován na velikost částic menší, než je vlnová délka opadajícího záření, aby nedocházelo k jeho lomu a nežádoucím artefaktům ve spektru. Měřicí přístroj vyhodnocuje odražené záření z difúzní reflexe, které nese informaci o chemickém složení vzorku [44]. Velkou výhodou této metody jsou nízké nároky na přípravu vzorku, možnost analyzovat neprůhledné a silně absorbující materiály a také analyzovat nepravidelné povlaky např. polymerní vrstvy.



Obrázek 19: Princip difúzní reflexe [45]

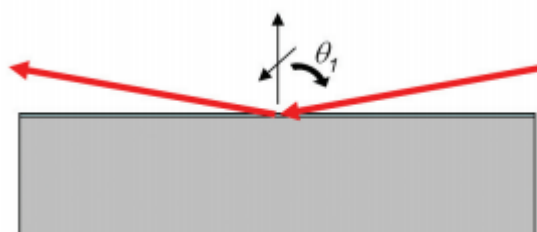
d) Metoda reflexně-absorpční (IRRAS)

Metoda reflexně-absorpční formálně spadá pod metodu zrcadlového odrazu, kdy je vzorek nanesen na odrazivý substrát a infračervené záření proniká zkoumaným vzorkem až k substrátu s opticky zrcadlicím povrchem, od kterého se záření odráží zpět a prochází vzorkem k detektoru, jak je zobrazeno na Obrázku 20, nebo se odráží přímo od povrchu vzorku.



Obrázek 20: Princip reflexně absorpční metody

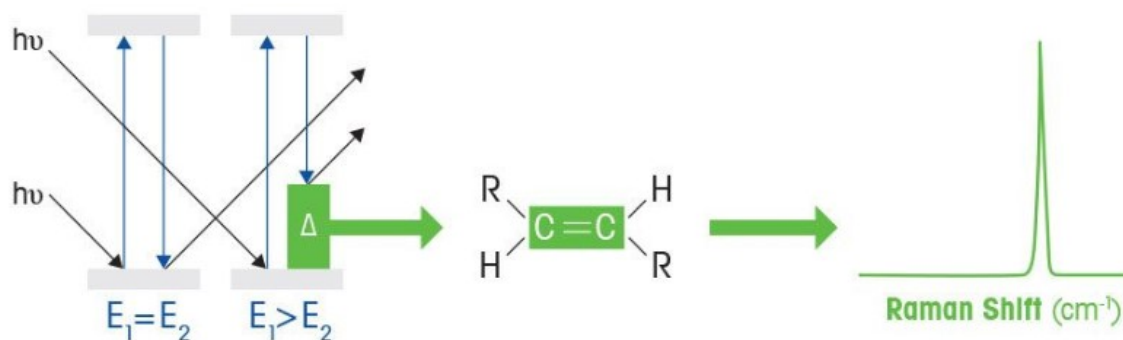
Čím větší je úhel dopadu infračerveného záření na vzorek, tím tenčí vrstva vzorku bude analyzována. U extrémně vysokých úhlů dopadu (80°) je teoreticky možno analyzovat až monomolekulární vrstvu. V tomto uspořádání vysokého úhlu se metoda nazývá Grazing Angle zrcadlová reflexe, což je naznačeno na Obrázek 21. Ve spojení zrcadlového odrazu a vysokého úhlu dopadu ($70-80^\circ$) je tato metoda vhodná pro analýzu tenkých vrstev aplikovaných na kovových odrazivých substrátech.



Obrázek 21: Zrcadlová reflexe Grazing Angle

3.3.1 Ramanova spektroskopie

Metoda, která je charakterem podobná infračervené spektroskopii, i když je založena na jiném principu získání spektra, je Ramanova spektroskopie. Jejím jádrem je nepružný rozptyl elektromagnetického záření v interakci se vzorkem, kdy dochází k výměně energie mezi zářením a molekulami vzorku. Při této metodě je zdrojem záření laser, který může být různých vlnových délek (UV záření, viditelné světlo, NIR záření). Při interakci částice záření s molekulou vzorku dojde ke změně vibračně-rotačního stavu molekuly. Rozdíl mezi energií dopadajícího záření a rozptýleným zářením je charakteristický pro každou konkrétní chemickou vazbu v molekulách, a odpovídá energii vibračního přechodu. Princip metody je schematicky zobrazen na Obrázku 22.



Obrázek 22 Ramanova spektroskopie [46]

Aby se daný přechod projevil v Ramanském spektru musí při působení vnějšího elektromagnetického záření docházet ke změně polarizovatelnosti molekul. To tuto metodu odlišuje od infračervené spektroskopie, která využívá sledování změn dipólových momentů molekul. Své uplatnění nachází převážně u vzorků, které ve své struktuře obsahují homonukleární vazby (např. C-C, N-N). Také je vhodná pro zkoumání jednotlivých částic v roztoku a pro pozorování zahájení a ukončení chemické reakce. Rozptýlené Ramanovo záření patří mezi energeticky slabá záření, tedy je nebezpečí, že by mohlo být pohlceno fluorescenční aktivitou vzorku. Tuto vlastnost je nutné zvážit při každé analýze a je možno ji ovlivnit změnou excitačního laseru nebo snížením jeho výkonu. Silnou stránkou metody je schopnost poskytovat informace o hlavním řetězci organické molekuly a poskytovat informace i o nízkofrekvenčních vibracích molekul.

3.4 Analýza teploty skelného přechodu polymerů

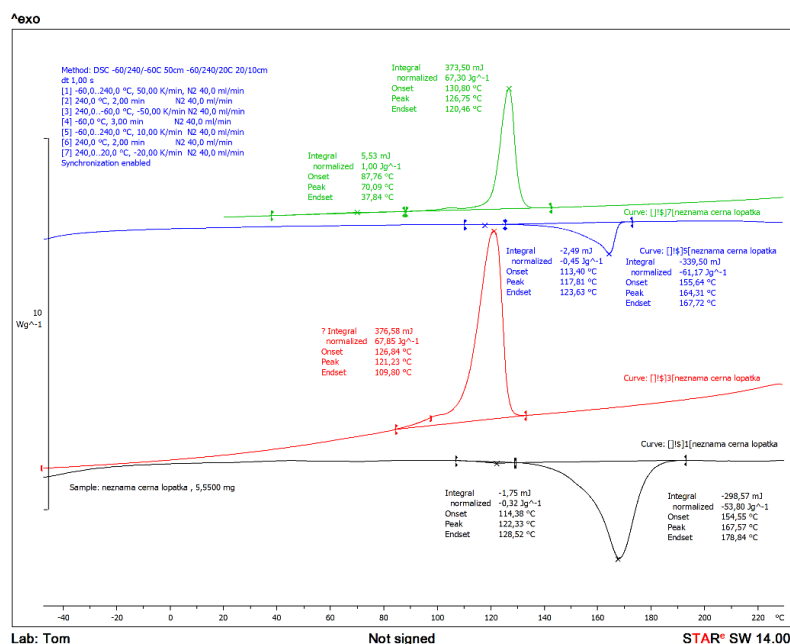
Teplota skelného přechodu T_g je významným parametrem pro praktické použití polymerních filmů. Řetězce molekul polymeru zaujímají vzájemnou polohu s podmínkou dosažení co nejnižší energetické náročnosti - kohezní energie. Při ohřevu polymeru dochází k tepelnému pohybu molekul, který působí proti působení kohezní energie. Limitní teplotou je teplota T_g , kdy skokově dochází k uvolnění vnitřní vazby molekul. Současně při této teplotě dochází k uvolnění volného objemu kolem řetězců molekul, který umožní konformační pohyby segmentů řetězců. Při teplotě T_g dochází k zásadním změnám mechanických vlastností polymeru, jako je pevnost, tvrdost a s tím spojená soudržnost polymerní vrstvy. Také dochází ke změně tepelné kapacity polymeru. Současně je T_g jedním

z ukazatelů pro identifikaci neznámého polymeru. Pro zjištění teploty T_g se využívají termické analýzy. Diferenciální snímací kalorimetrie DSC sleduje změny měrné tepelné kapacity vzorku v průběhu teplotního zatěžování. Další metodou je dynamická mechanická analýza DMA, která kombinuje teplotní a cyklické mechanické zatěžování vzorku. Pro určení teploty T_g je možné využít i termomechanickou analýzu, která kombinuje teplotní zatěžování vzorku se současným tlakovým působením sondy na vzorek [47].

3.4.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Jedná se o metodu, při níž se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Tato metoda se široce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. Konkrétní aplikace nachází ve studiu polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů. Při zkoumání polymerů musí být vzorek ve formě prášku či granulí. DSC metoda měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (chlazení) dvou nádob, jedna nádoba je prázdná (referenční) a druhá obsahuje zkoumaný vzorek. Řídící jednotka neustále zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou nádob po celou dobu experimentu.

Jelikož jedna nádoba je prázdná a druhá obsahuje vzorek, bude se lišit tepelný tok do jednotlivých nádob, a to z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku. Měříme tedy rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob. Tento údaj je v grafu vynášen proti teplotě. Výstupem zkoušky jsou křivky zobrazené na Obrázku 23.



Obrázek 23: Výstup zkoušky DSC

Pro identifikaci přechodových teplot polymeru jsou stěžejní píky zobrazující teplotní průběh. Krystalizace je exotermní proces, dochází tedy ke snížení dodávaného tepla do systému, což se projeví záporným píkem na DSC křivce. Teplota skelného přechodu T_g je signalizována jako první plynulý nárůst tepelného toku, kdy konkrétní teplota T_g je uprostřed tohoto nárůstu. Teplota krystalizace (T_c) se určuje v lokálním minimu píku a teplo krystalizace lze získat integrací píku. Tání materiálu je endotermický proces. Teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání, dochází tedy k absorpci tepla do vzorku a přeměně této energie na teplo tání vzorku. Na DSC křivce se tento jev projeví stejným tvarem píku jako krystalizace, avšak v opačném směru. Teplota tání (T_m) je deklarována jako vrchol píku a energie spotřebovaná na tání se získá integrací píku [48].

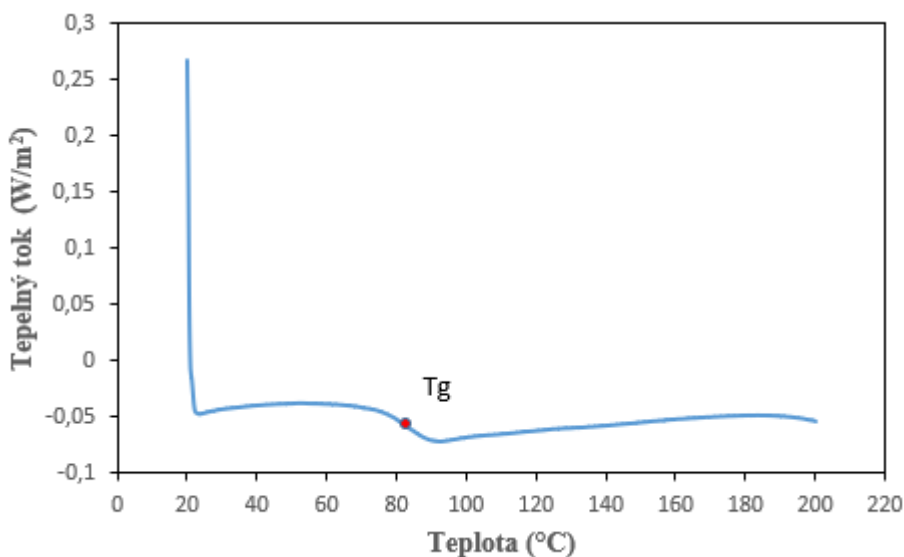
V případě tenkého filmu na substrátu nelze tuto metodu použít a je nutné T_g polymerů v tenkých filmech zkoumat nepřímo, například pomocí IRRAS, jak je uvedeno v [49] nebo také fluorimetrie [50]. U těchto spektroskopických metod se měří spektra tenkého filmu v závislosti na teplotě. Poté se vyhodnotí oblasti spekter citlivé na teplotu a vynese se zpravidla plocha konkrétního pásu na teplotě. T_g se odečte z této závislosti v bodě, kdy dochází ke zlomu v průběhu sledované vlastnosti.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA TENKÉHO POLYMERNÍHO FILMU

4.1 Polymer

Pro přípravu tenkého filmu byl zvolen polymer PMMA. Pro vytvoření optimální tenké vrstvy s očekávanými vlastnostmi bylo stěžejní použít čistý polymer bez technologických přísad a aditiv. V tomto konkrétním případě byl použit PMMA s M_w 15000 od Acros Organics, jehož T_g bylo stanoveno metodou DSC a tato hodnota byla využita dále pro porovnání s T_g tenkého filmu. Pro DSC měření byl využit přístroj DSC 1 Star^e System (Mettler Toledo). PMMA byl zahříván standardně ve dvou teplotních cyklech. Při prvním teplotním cyklu byl polymer zahříván z teploty 20 °C na teplotu 200 °C rychlostí 10 °C/min. Po krátké 5 min izotermě byl vzorek stejnou rychlostí ochlazován na teplotu 20 °C, a poté opět po izotermě (5 min) byl vzorek zahříván na teplotu 200 °C. První ohřev umožnil uvolnění uzavřených napětí ve struktuře polymeru vzniklých při výrobě polymerního granulátu (např. směrová orientace řetězců polymeru). Tyto vnesená napětí by mohla negativně ovlivnit výsledek měření. Druhý teplotní cyklus byl zkušební. Na Obrázku 24 je uvedena závislost tepelného toku na teplotě z druhého ohřevu vzorku, ze kterého byla stanovena T_g na hodnotě 83 °C.



Obrázek 24: Graf závislosti tepelného toku na teplotě, zkouška DSC

4.2 Příprava povrchu substrátu

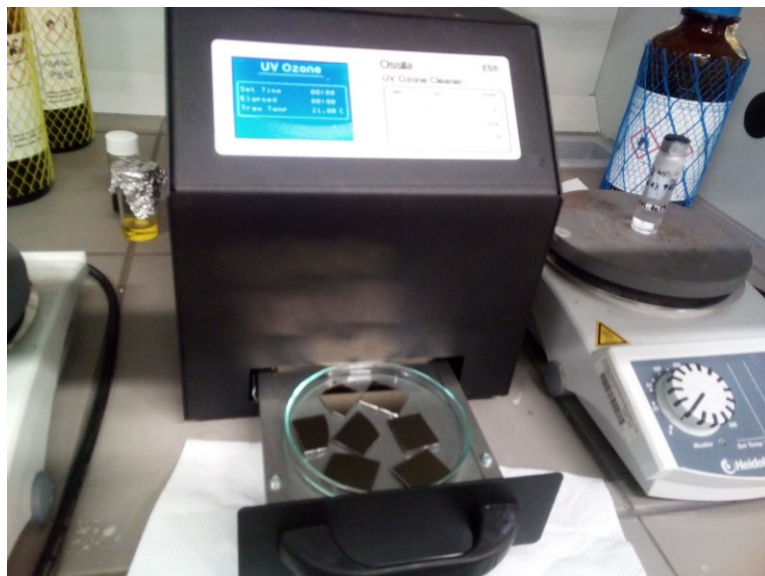
Další důležitou podmínkou pro přípravu tenkého filmu byla úprava povrchu substrátu, na který byla polymerní vrstva deponována. Obecně jsou důležitými faktory podmínky přípravy roztoku polymeru, nanášení polymeru na substrát a konečného vytvrzení polymerní vrstvy, které jsou uvedeny dále.

Pro nanášení tenké vrstvy PMMA byly jako základní substráty vybrány čisté křemíkové destičky (dále v textu Si) a pozlacené křemíkové destičky (dále v textu Au). Z polotovaru desek byly pomocí nože s tvrdokovem nařezány destičky o rozměrech 25 x 15 mm. Poté byly destičky substrátu ponořeny do kádinky naplněné 400 ml směsí destilované vody a čistícího přípravku Hellmanex III (Sigma-Aldrich) v směšovací poměru objemově 30:1. Kádinka se substráty a čistícím roztokem byla umístěna do ultrazvukové lázně, kde proběhl čistící proces po dobu 10 min., což je zobrazeno na Obrázku 25.



Obrázek 25: Čistění substrátů v ultrazvukové čistícíce

Poté byl čistící roztok v kádince nahrazen 400 ml čisté destilované vody a opět proběhl čistící proces po dobu 10 min. V dalším kroku byla destilovaná voda v kádince nahrazena 400 ml acetonu (Penta), a opět následoval čistící proces po dobu 10 min. Na závěr na posledních 10 min čištění byl aceton nahrazen 400 ml izopropyl alkoholu (VWR). Po ukončení čištění ultrazvukem byly destičky umístěny na laboratorní misky a umístěny do vakuové sušárny. Pro zajištění optimálního pokrytí povrchu substrátu roztokem polymeru byly destičky těsně před nanášením polymeru umístěny na 10 min do ozónového čistícího zařízení Ossila UV Ozone cleaner (Ossila), který je zobrazen na Obrázku 26.



Obrázek 26: Umístění substrátu do ozónového čističe

4.3 Příprava roztoku polymeru

Pro vytvoření tenké vrstvy polymeru byl připraven 1% (hmotnostně) roztok PMMA v 10 ml toluenu (MicroChem). Teoreticky mělo být v 10 ml toluenu rozpuštěno 0,1 g PMMA. Navážená hmotnost PMMA byla 0,0978 g a skutečná koncentrace roztoku byla tedy prakticky stejná 0,99 %. Do kádinky s 10 ml toluenu bylo přidáno navážené množství PMMA a magnetické míchadlo. K úplnému rozpuštění polymeru v toluenu byla použita laboratorní magnetická míchačka. Roztok byl míchán 1h při teplotě 35 °C.

4.4 Nanášení roztoku polymeru na substrát

Pro vytvoření rovnoměrné a maximálně homogenní tenké vrstvy PMMA na substrátu byla použita metoda spin coating zajištěna přístrojem Laurell WS-650Mz-23NPP (Laurell). Jednotlivé substráty byly postupně vkládány do pracovního prostoru přístroje. Na umístěný substrát byl v množství 5 ml aplikován pipetou roztok polymeru, což je zobrazeno na Obrázku 27.



Obrázek 27: Aplikace roztoku polymeru na substrát

Z důvodu ověření vlivu rychlosti otáčení spinneru na tloušťku tenké vrstvy polymeru byly zvoleny 3 rychlosti otáčení – 1000 ot/min, 3000 ot/min, 12000 ot/min. Doba otáčení byla u všech vzorků zvolena 5 min. U všech vzorků byla nastavena stejná hodnota akcelerace 500 ot/s. Po nanesení roztoku polymeru byly vzorky umístěny ve vakuové sušárně. Teplota sušení byla zvolena 21 °C a sušení probíhalo po dobu 24 hod.

Při celkovém počtu 12 vzorků připadají na jednu zvolenou rychlost otáčení spinneru dva vzorky Si a dva vzorky Au. Pro další identifikaci byly vzorky připravených tenkých vrstev označeny následujícím způsobem, který je uveden v Tabulce 2. Vzorky filmů připravených na Si substrátech byly následně využity k analýze tloušťky filmu, zatímco vzorky připravené na Au substrátech byly použity pro změření infračervených spekter tenkých filmů v závislosti na teplotě.

Tabulka 2: Značení vzorků tenkých filmů

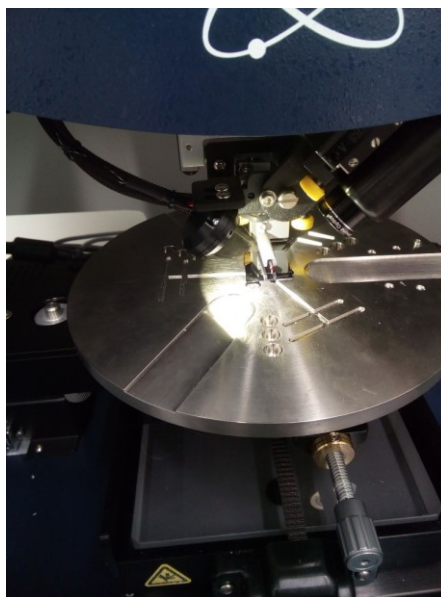
Otáčky spinneru Materiál substrátu	1000 ot/min		3000 ot/min		12000 ot/min	
	Si	SiA1000	SiB1000	SiA3000	SiB3000	SiA12000
Au	AuA1000	AuB1000	AuA3000	AuB3000	AuA12000	AuB12000

5 FYZIKÁLNÍ ANALÝZA TENKÉHO FILMU

Cílem fyzikální analýzy vytvořených tenkých filmů polymeru je ověření, zda některý z tenkých filmů připravených při třech různých hodnotách otáček spinneru vykazuje výrazně odlišné fyzikální vlastnosti v porovnání s ostatními.

5.1 Měření tloušťky tenkého filmu

Pro zjištění tloušťky tenkého filmu byl použit mechanický profilometr Dektak XT-E (Bruker), jehož vzorkový prostor, je zobrazen na Obrázku 28. Pro měření bylo nastaveno rozlišení 1 nm, síla přitlaku 3mg, radius hrotu 2,5 μ m, délka měřeného úseku 200 μ m, doba jednoho měření 30 s. Pro analýzy byly použity tenké filmy na Si substrátech. Zkoumaný vzorek byl před umístěním do pracovního prostoru profilometru přímočaře narušen jehlou tak, aby byl na vzorku vytvořen vryp, který byl dále podroben měření.



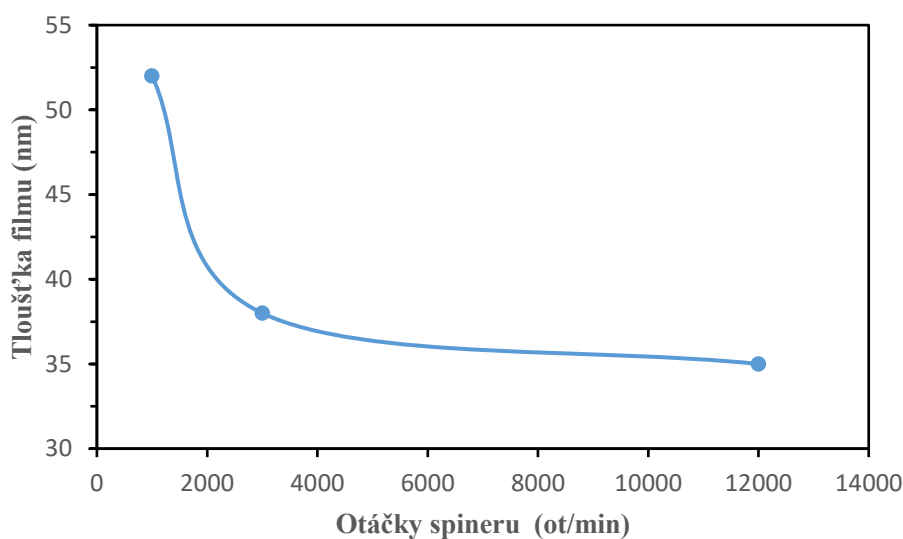
Obrázek 28: Měření tloušťky tenkého filmu

Pomocí digitální zvětšovací kamery byl hrot naveden do místa bez viditelných poruch celistvosti tenké vrstvy (bubliny, nečistoty), tj. před vryp, a poté bylo spuštěno měření, při kterém profilometr projel měřícím hrotem po povrchu vzorku stanovenou dráhu přes vryp. Na jednotlivých vzorcích tenkých filmů byla provedena 3 měření pro ověření konstantní výšky vrstvy. Při vertikálním rozlišení snímače profilometru 1nm byly zjištěny hodnoty tloušťky tenkých vrstev, které jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3 Hodnoty změřené tloušťky tenkých filmů

Označení vzorku	Tloušťka (nm)			Průměrná tloušťka (nm)	
	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Ze třech měření	Ze stejných vzorků
SiA1000	49	50	50	50	52
SiB1000	48	52	58	53	
SiA3000	35	42	38	38	38
SiB3000	38	38	37	38	
SiA12000	34	36	35	35	38
SiB12000	41	37	42	40	

Dle zjištěných hodnot tlouštěk tenkých filmů se potvrdila předpokládaná závislost zvyšující se tloušťky filmu se snižujícími se otáčkami, který je uveden na Obrázku 29. Současně nebyla prokázána závislost mezi tloušťkovou rovnoměrností tenkého filmu a zvolenými otáčkami spinneru, protože u každého vzorku byly pozorovány drobné výkyvy v tloušťce.

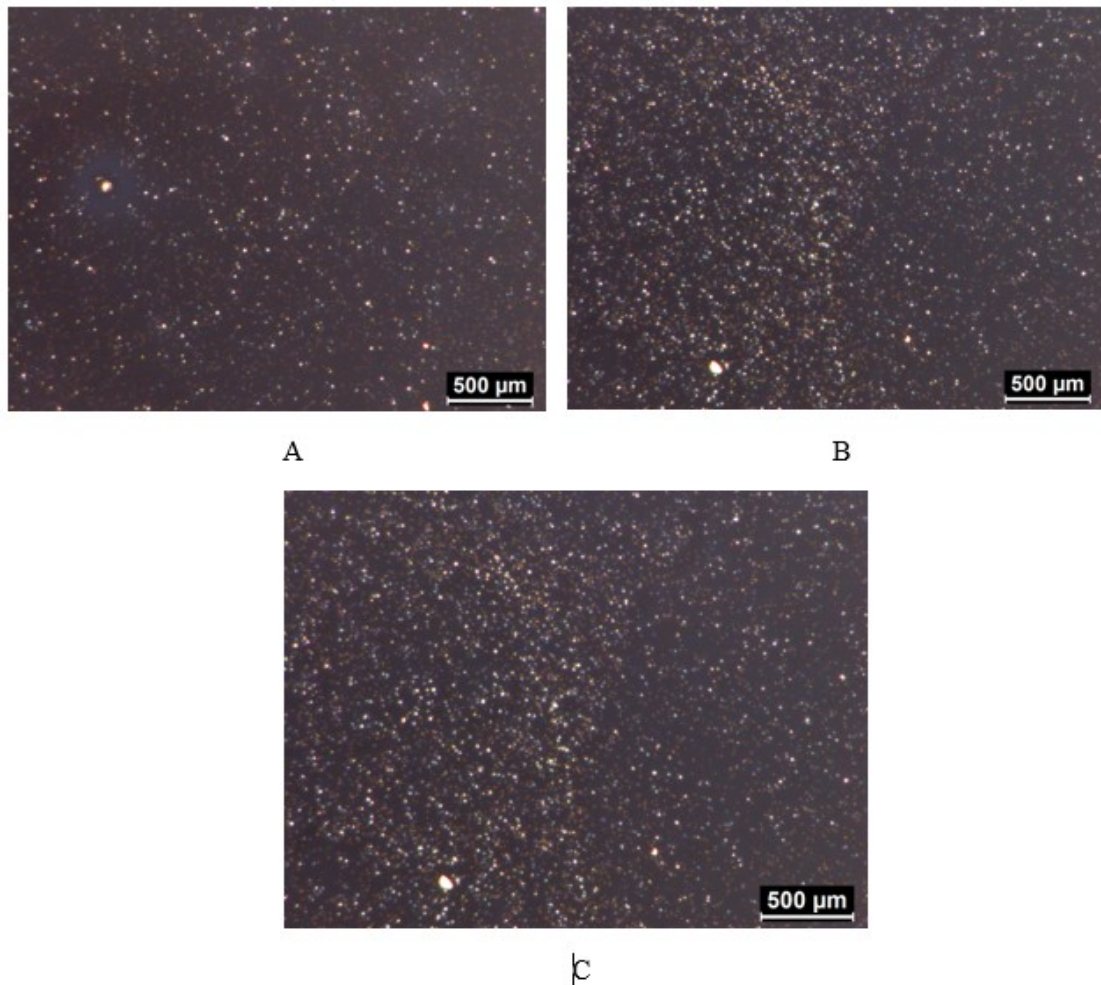


Obrázek 29: Závislost tloušťky filmu na otáčkách spinneru

5.2 Vizuální analýza povrchu tenkého filmu

Rovnoměrnost tenké vrstvy polymeru byla vizuálně ověřena za pomoci optického mikroskopu Leica DVM 2500 Digital Camera (Leica). Každý ze zkoumaných vzorků byl nasnímán se 100 násobným zvětšením. Při dalším zvětšování zobrazení se snižovala možnost posouzení homogenity tenkého filmu, ale naopak bylo zjištěno, že ve vzorcích nejsou žádné

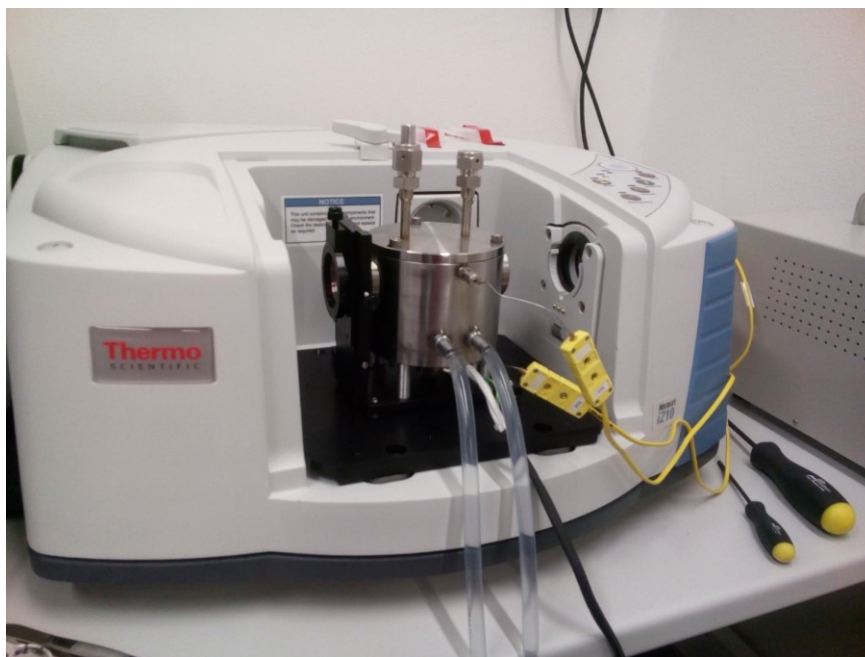
díry a PMMA film je hladký. Na Obrázku 30 jsou uvedeny snímky tenkého filmu PMMA pořízené na vzorcích připravených na Si substrátu připravené při 1000, 3000 a 12000 ot/min. Na všech snímcích jsou viditelné drobné světlejší body, které mohou znamenat, že při vysychání tenkých filmů došlo k tvorbě drobných bublinek, nebo také mohlo dojít k lehké kontaminaci prachem, i když bylo se vzorky zacházeno opatrně a byly uchovávány v exsikátoru.



Obrázek 30: Snímky tenkých filmů A- SiA1000, B- SiA3000, C-SiA12000

6 ANALÝZA TENKÉHO FILMU POMOCÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE

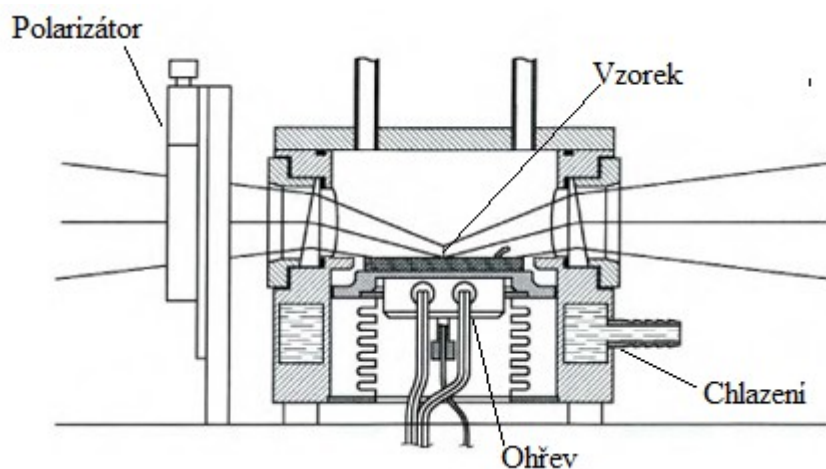
Pro analýzu vzorků pomocí infračervené spektroskopie byl použit přístroj Nicolet iN10/iZ10 (Thermo Scientific). Na Obrázku 31 je znázorněn spektroskop s vloženým nástavcem Refractor-Reactor (Harrick) pro měření IRRAS, ve kterém byl vzorek při měření umístěn a tepelně zatěžován. Pro zajištění kontinuálního ohřevu a následného chlazení byl plášť Refractoru-Reactoru napojen na průtočnou vodní lázeň.



Obrázek 31: Spektroskop Nicolet IZ10 se zařízením Refractor-Reactor

Po vložení vzorku do měřicí komory byl vzorek uchycen pomocí otočných jazýčků k základní vytápěné desce. Poté byl na povrch na kraji vzorku umístěn dotykový teploměr pro snímání teploty vzorku. Infračervené spektrum je měřeno na středu vzorku. Jelikož se jedná o plošný vzorek z polymeru, byla zvlášť změřena i teplota ve středu vzorku, tedy v oblasti, kde přímo probíhá měření. K tomu bylo využito druhé externí teplotní čidlo a z naměřených hodnot na středu a na kraji byla vynesena lineární závislost, jejíž rovnice byla posléze využita ke korekci teploty naměřené na okraji. Při analýze byl použit

polarizátor KRS-5 (Harrick), který byl nastaven na 90° a byl vložen za vzorek. Schéma s vnitřním uspořádáním Refractoru-Reactoru je uvedeno na Obrázku 32.



Obrázek 32: Refractor-Reactor

Snímání infračervených spekter probíhalo při dvou rychlostech ohřevu, a to $1^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Důvodem bylo hodnocení vlivu rychlosti ohřevu na teplotně vyvolané strukturní změny PMMA v tenkém filmu a jejich projevu v infračerveném spektru. Při nastavených parametrech snímání infračervených spekter (tj. rozlišení spektra 4cm^{-1} a počet skenů 32) při ohřevu rychlostí $1^\circ\text{C}/\text{min}$ odpovídalo změření jednoho spektra ohřevu filmu o necelý 1°C . Zatímco při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ se teplota vzorku filmu během měření jednoho spektra zvýšila o 4°C , což mělo větší vliv na změnu intenzit spektrálních pásů během jednoho měření. Ohřev vzorků v obou případech probíhal od teploty 30°C až do teploty 150°C . Spuštění skenování bylo prováděno manuálně dle ukazatele teploty vzorku.

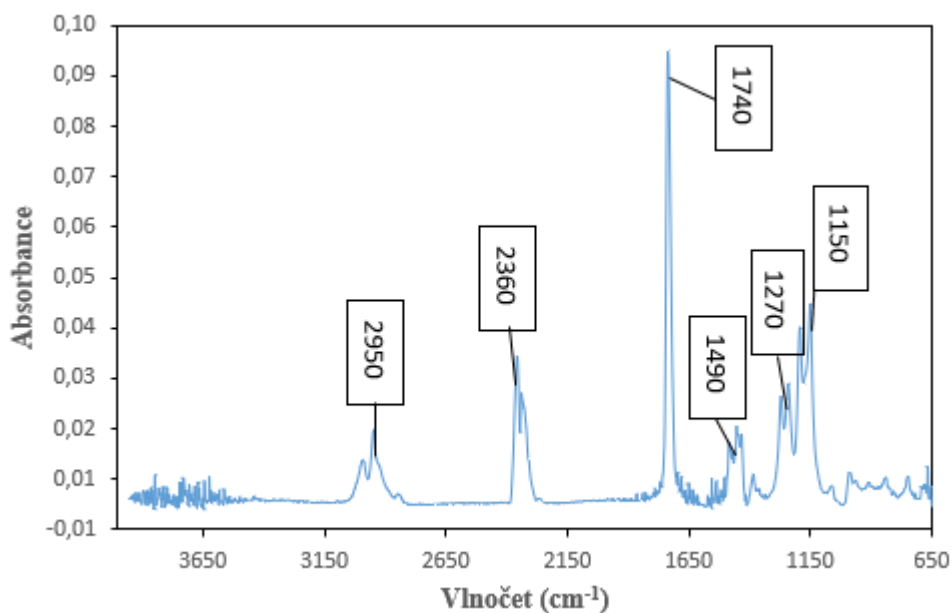
Před zahájením měření byl do pracovní komory Refractoru-Reactoru vložen referenční vzorek čistý zlatý substrát a bylo provedeno skenování spektra prostředí uvnitř tzv. pozadí (laboratorní atmosféry). Při výměně jednotlivých vzorků v pracovní komoře bylo nutné postupovat obezřetně z důvodu omezení zvýšení koncentrace oxidu uhličitého (CO_2) vlivem vydechování obsluhy přístroje. Současně bylo nutné používat ochranné rukavice a vzorky přemisťovat pouze pinzetou, aby nedošlo ke kontaminaci jak vzorku, tak pracovního prostředí Refractoru-Reactoru. Na závěr bylo uchyceno víko pro uzavření měřicího prostoru k tělu třemi šrouby, a po změření bylo každé spektrum uloženo pod označením vzorku a teploty měření na disk počítače.

6.1 Infračervené spektrum PMMA

Na Obrázku 33 je znázorněno infračervené spektrum změřené na tenkém filmu PMMA při laboratorní teplotě. V obrázku jsou zvýrazněny hodnoty vlnočtů některých významných chemických skupin, které je možné infračervenou spektroskopií u PMMA sledovat. Výčet těchto skupin je uveden v Tabulce 4.

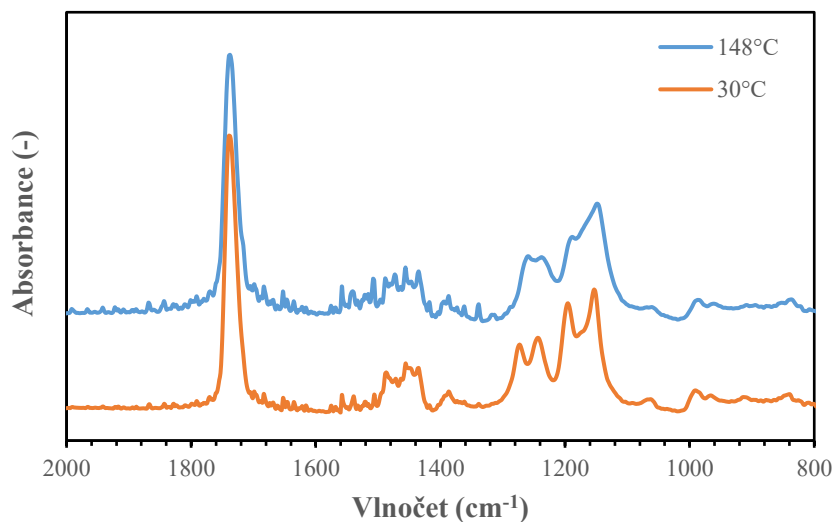
Tabulka 4: Výčet významných infračervených vlnočtů přítomných ve struktuře PMMA [51]

Označení chemické skupiny	Vlnočet (cm^{-1})	Popis
C-C-O C-O-C	1280-1150	valenční vibrace (detailní popis této oblasti níže)
C=O (ester)	1740	valenční vibrace
CO ₂ (ze vzduchu), nerelevantní	2360	nesymetrická valenční vibrace
C-H	3000-2850	symetrická a nesymetrická valenční vibrace



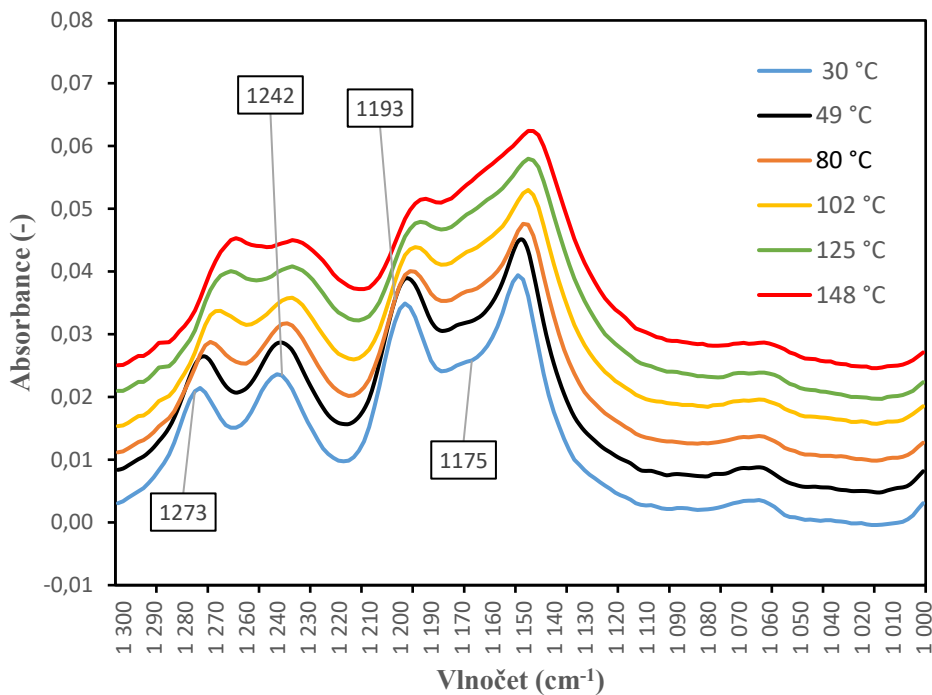
Obrázek 33: Infračervené spektrum PMMA při laboratorní teplotě

Následující Obrázek 34 zobrazuje oblast 2000-800 cm^{-1} spekter PMMA naměřených při 30°C a 148°C. Jak lze vidět, zvýšení teploty nemá vliv na polohu pásu karbonylové skupiny (1735 cm^{-1}), ale silně ovlivňuje oblast vibrací C-O skupin.



Obrázek 34: Zvětšená oblast spektra 2000-800 cm⁻¹ vzorku AuA1000 při 30°C a 148°C

Na dalším Obrázku 35 je uvedena část spektra týkající se oblasti 1330-1020 cm⁻¹, tedy právě valenční vibrace C-O z esterové skupiny, které jsou citlivé na změny teploty, a tudíž je tato oblast pro analýzu spekter a určování T_g tenkého filmu nejdůležitější. Na obrázku jsou rovněž vyznačeny vlnočty těchto pásů a je patrný jejich posun a deformace vlivem teploty.



Obrázek 35: IR spektra tenkého filmu (1000 – 1300 cm⁻¹) naměřená při teplotě 30 – 148 °C AuA1000

V Tabulce 5 jsou uvedeny konkrétní konformace esterové a okolní skupiny (C^{α} -CH₃, O-CH₃), které jednotlivé pásy reprezentují. Dosažení teploty T_g je spojeno s uvolněním volného pohybu a umožnění konformačních pohybů molekul. Tato změna tvaru molekuly je spojena se změnou absorpce infračerveného záření, které lze pozorovat také jako teplotně vyvolanou změnu plochy daného pásu.

Tabulka 5: Vlnočty absorbance karboxylových skupin [51]

Chemická skupina	Vlnočet cm ⁻¹	Typ konformace
C-C-O	1273	Trans
C-C-O	1242	Cis
C-O-C	1193	Cis
C-O-C	1175	Trans

6.2 Zpracování infračervených spekter pro stanovení T_g

První zpracování dat ze spektrometru bylo provedeno v programu Omnic 9. Pro potřeby této práce nebylo nutné dále pracovat s celým rozsahem naměřených spekter, ale jak už bylo uvedeno výše, stěžejní pro analýzu změny teploty T_g je oblast spekter na vlnočtu 1330 – 1020 cm⁻¹. Pomocí programu Omnic 9 byla změřená spektrální data nad 1330 cm⁻¹ a pod 1020 cm⁻¹ smazána. Nově vytvořené soubory dat byly na disk uloženy jako textové soubory CSV pro další zpracování. Výhodou uložení dat v textovém formátu je vhodnost pro další úpravu dat a jednoduchý náhled dat.

Dalším krokem bylo provedení matematické korekce základní linie spekter. Ukazatelem míry absorpce infračerveného záření vzorkem je plocha, šířka, a poloha absorpčních pásů spektru. Ze získaného spektra není zřejmé, kde přesně a s jakým tvarem se pásy nachází. Proto byla pro identifikaci jednotlivých pásů ve studované oblasti provedena separace pásů – fitování. Pro účely této procedury byla pro vyjádření jednotlivých pásů použita Lorentzova funkce (LF), jejíž vzorec je uveden v Rovnici (5). Grafické vysvětlení parametrů této funkce je uvedeno na Obrázku 36.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x-x_c)^2 + w^2} \quad (5)$$

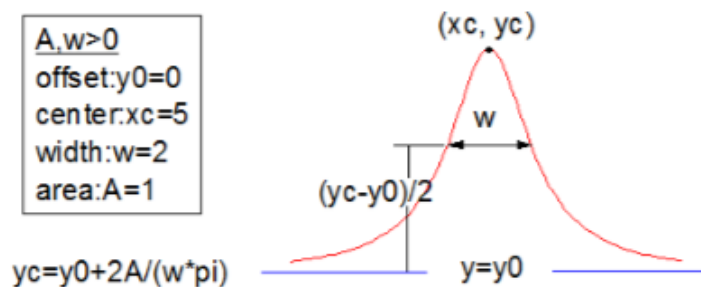
Rozhodující parametry pro fitování jsou

w..... šířka pásu v polovině jeho výšky

x_c souřadnice vrcholu pásu

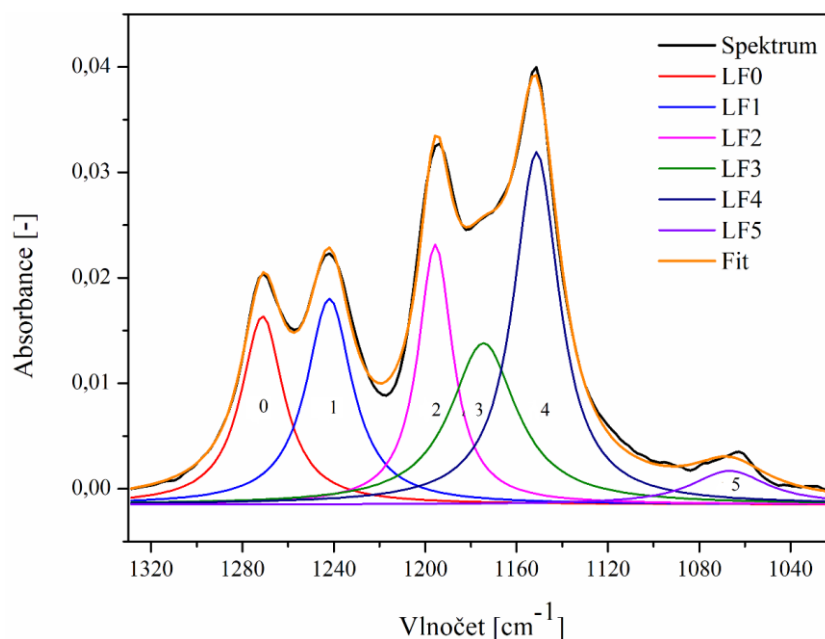
y_0 pozice základní linie

A plocha pásu



Obrázek 36: Parametry Lorentzovy funkce

Na Obrázku 37 je znázorněn výsledek procesu fitování se zobrazením jednotlivých pásů ve vytyčené oblasti spektra vzorku AuA3000. Každá Lorentzova funkce reprezentující jeden pás byla očíslována postupně od 0 do 5 (LF0-LF5), přičemž označení 0 patří pro pás na nejvyšším vlnočtu (1279cm^{-1}) a 6 pásu na nejnižším vlnočtu (1060cm^{-1}). Označení vypočítaných parametrů každé LF je očíslováno analogicky, plochá pásu je tedy označena A0-A5. Jako příklad výstupu jsou pro toto spektrum uvedeny v Tabulce 6 všechny parametry a jejich hodnoty získané při fitování.



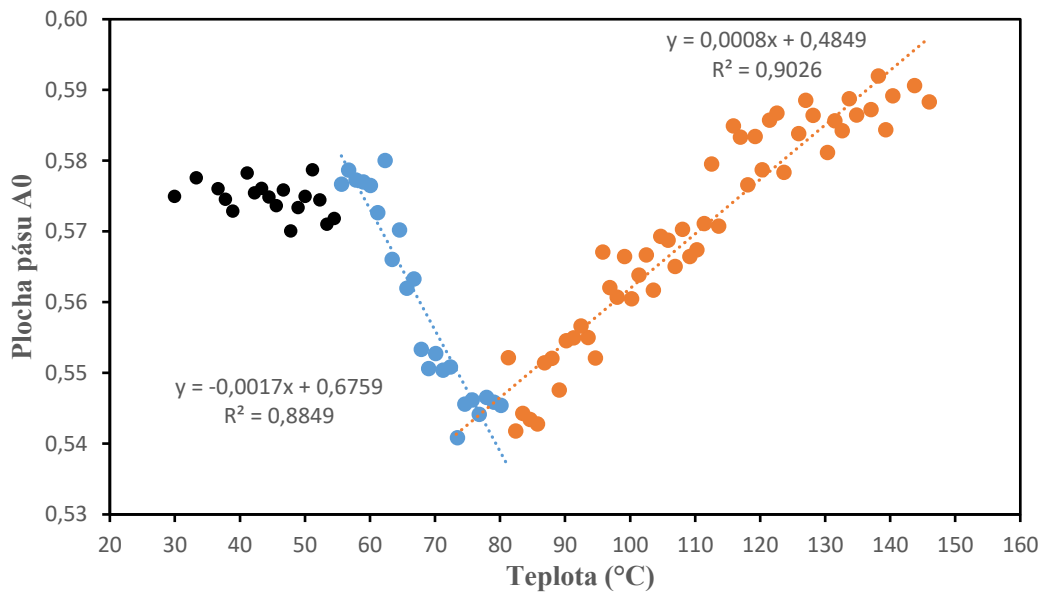
Obrázek 37: Výsledek fitování u vzorku AuA3000, kde původní spektrum (Spektrum) černě, jednotlivé pásy (LF0-LF5) barevně, obalová křivka (Fit) oranžově

Tabulka 6: Hodnoty parametrů LF vzorku AuA3000

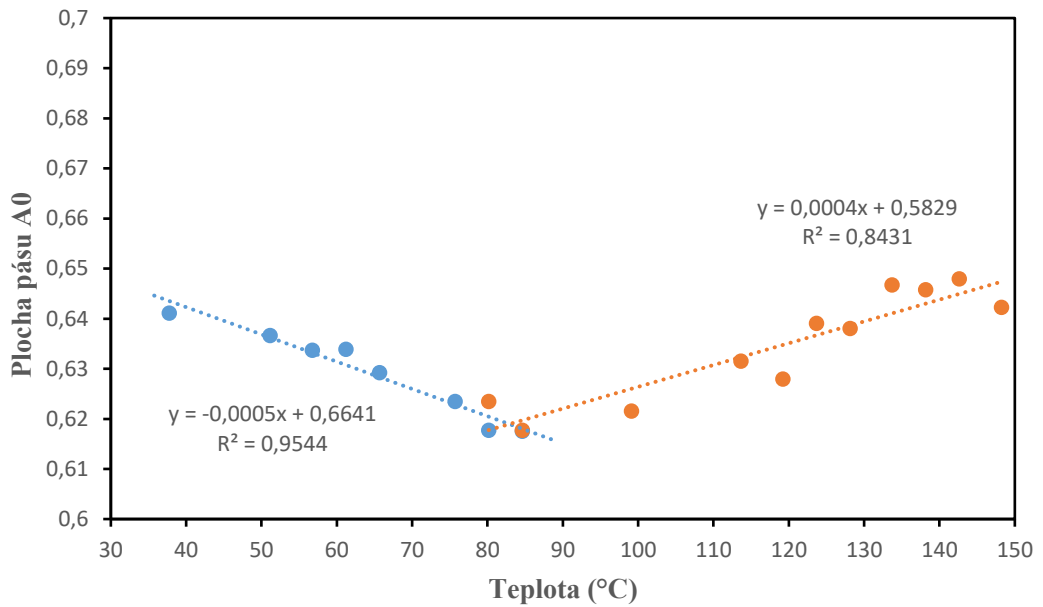
Označení pásu	Parametry Lorentzovy funkce			
	y_0	xc	w	A
0	-0,0172	1261,551	27,15087	0,56934
1	-0,00177	1236,19903	35,38957	0,74735
2	-0,00107	1196,31897	18,07831	0,66414
3	-0,00188	1169,73699	44,67673	1,11377

6.3 Stanovení Tg polymeru ve formě tenkého filmu a porovnání s hodnotou Tg získanou metodou DSC

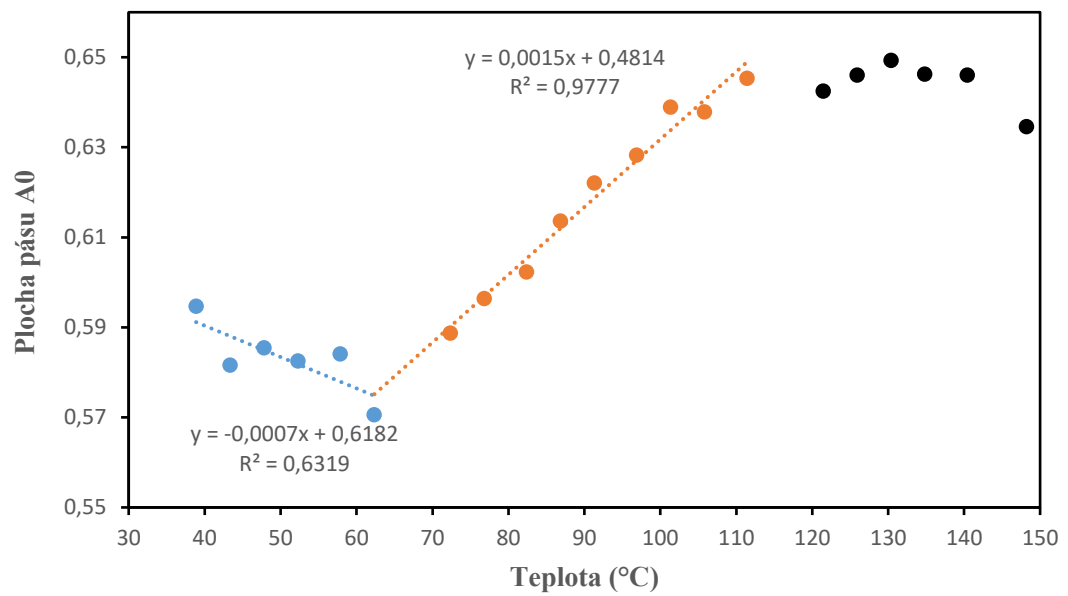
PMMA je za pokojové teploty v tzv. zamrzlém stavu. Polymerní řetězce jsou zakotveny v pevných polohách, pouze dochází k vibracím molekul. Postupným zvyšováním teploty polymeru dochází ke zvyšování vnitřní energie v materiálu, které se projevuje změnou intenzity vibračních molekul. Tyto vibrační změny se odráží i do míry absorpce infračerveného záření molekulami polymeru. Na Obrázcích 38-47 je znázorněna závislost plochy A0 spektrálního pásu 1273 cm^{-1} na teplotě. Při určité teplotě dojde ke skokové změně závislosti plochy pásu na teplotě vzorku. Tato skoková změna ukazuje na zásadní změnu ve struktuře polymeru. Vlivem ohřevu vzorku docházelo k postupnému zvětšování volného objemu v okolí polymerních řetězců a při dosažení specifické teploty došlo k náhlému uvolnění vzájemných vazeb v polymerních řetězcích. Tímto způsobem je možné identifikovat teplotu skelného přechodu Tg, kdy při jejím dosažení dochází k uvolnění a rotaci funkčních skupin v polymeru, konkrétně vlnčet 1273 cm^{-1} detekuje změnu vazby C-C-O, a to její přechod z polohy trans do polohy cis. V uvedených grafech je teplota Tg určena průsečíkem jednotlivých spojnic závislosti plochy pásu A0 na teplotě. Přiřazení zjištěných teplot Tg pro jednotlivé vzorky je uvedeno v Tabulce 7.



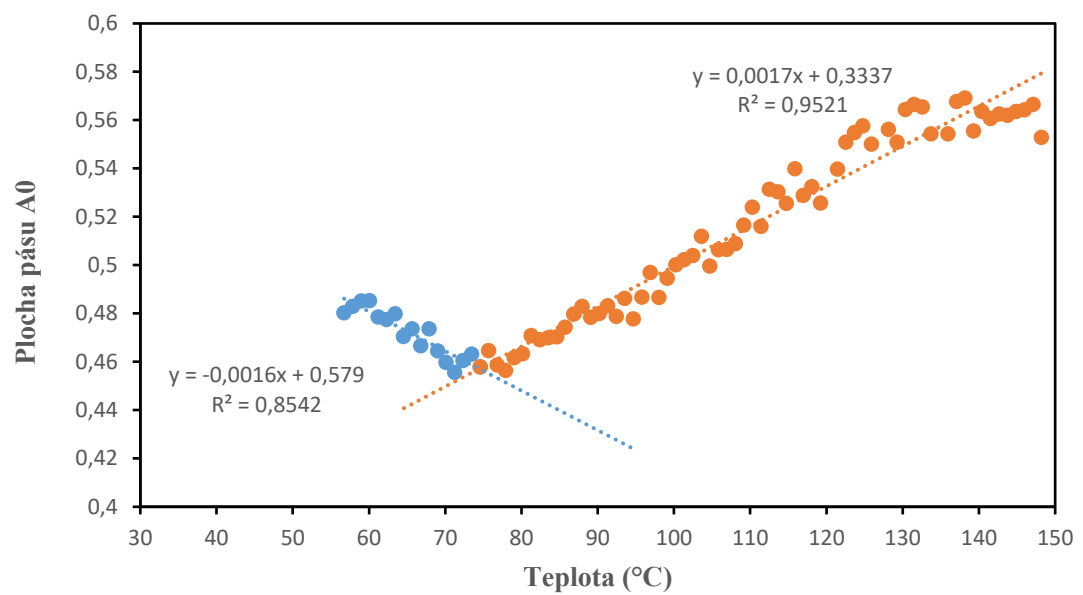
Obrázek 38: Závislost plochy pásu absorbance A0 na teplotě, AuA1000 1°C/min



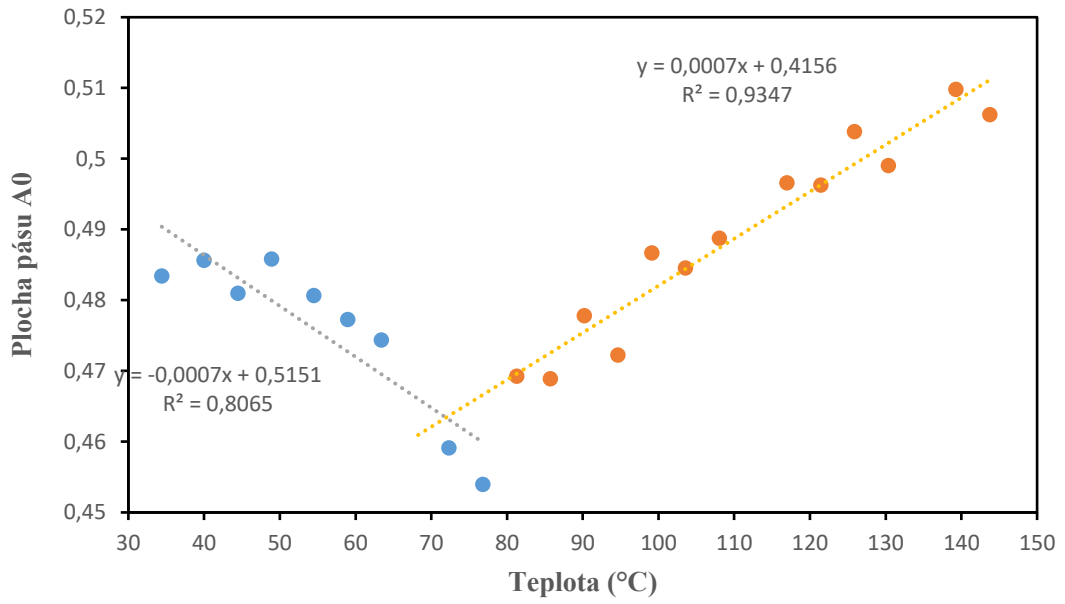
Obrázek 39: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB1000 5°C/min – 1. ohřev



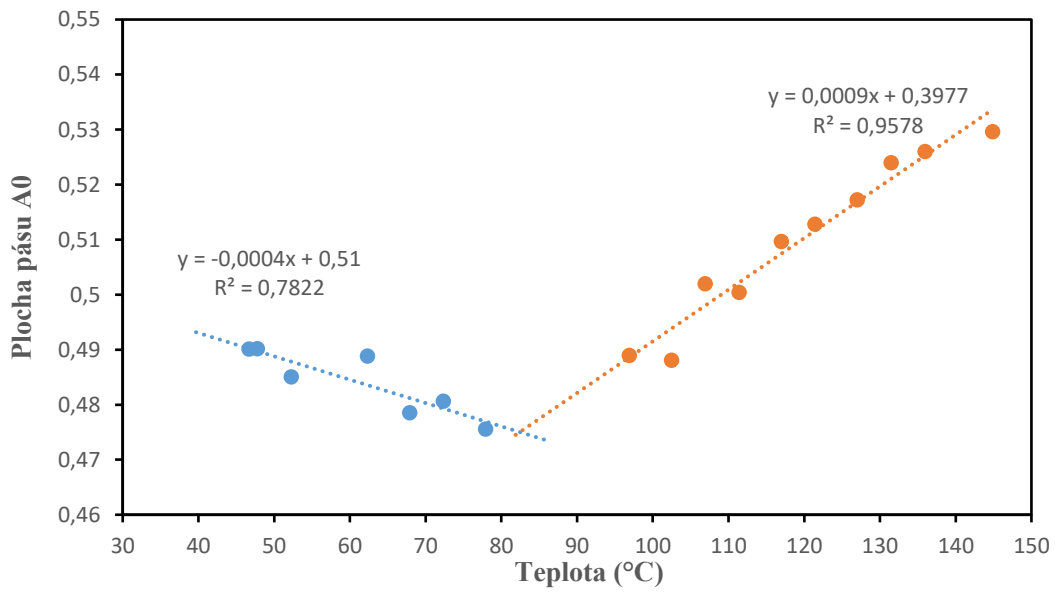
Obrázek 40: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB1000 5°C/min – 2. ohřev



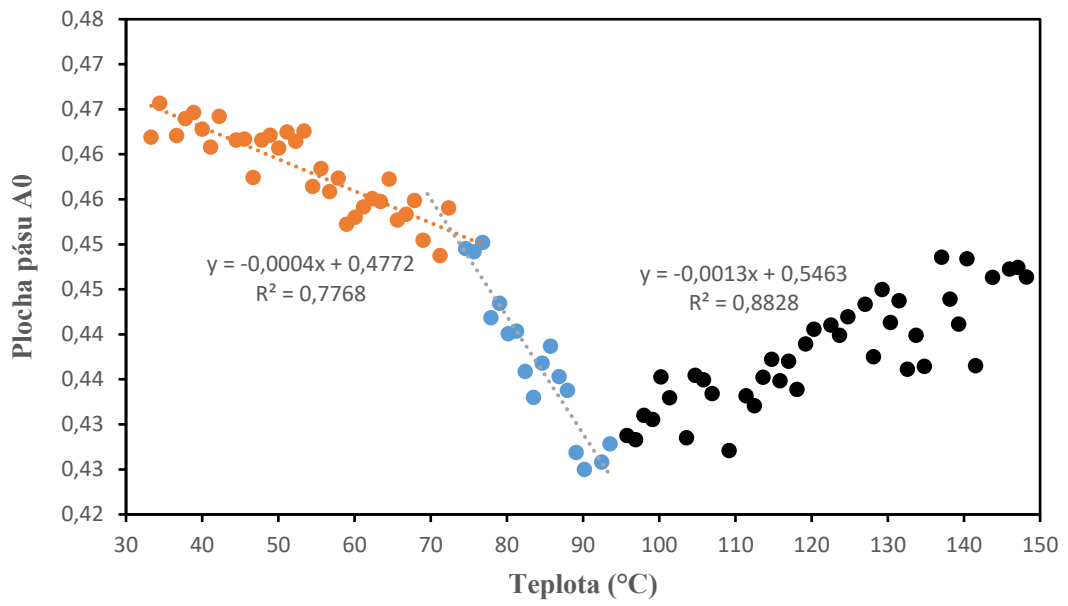
Obrázek 41: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuA3000 1°C/min



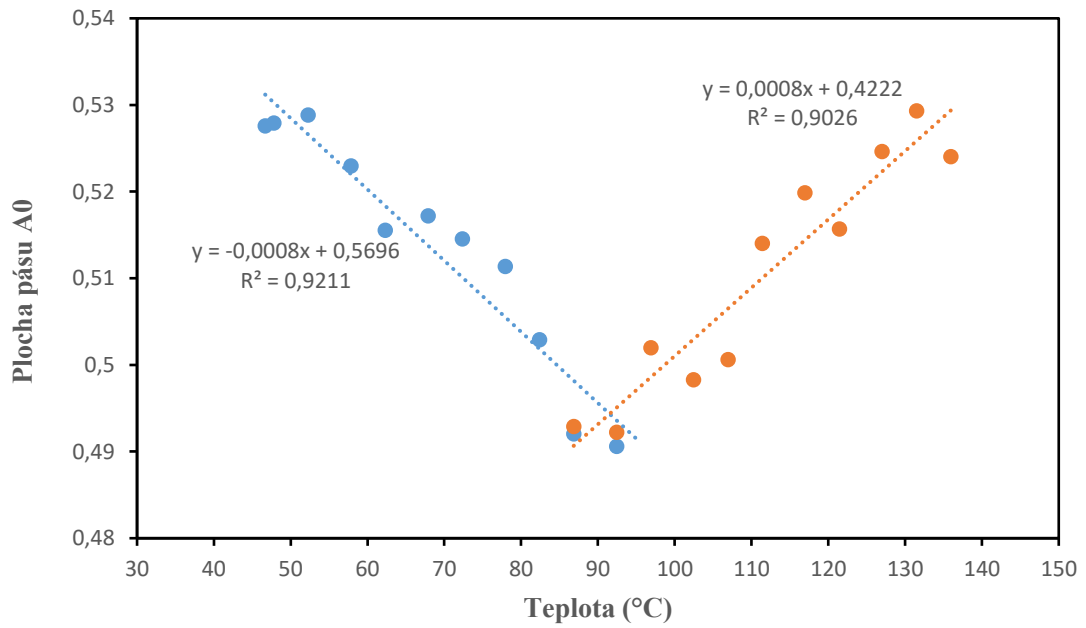
Obrázek 42: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB3000 5°C/min – 1. ohřev



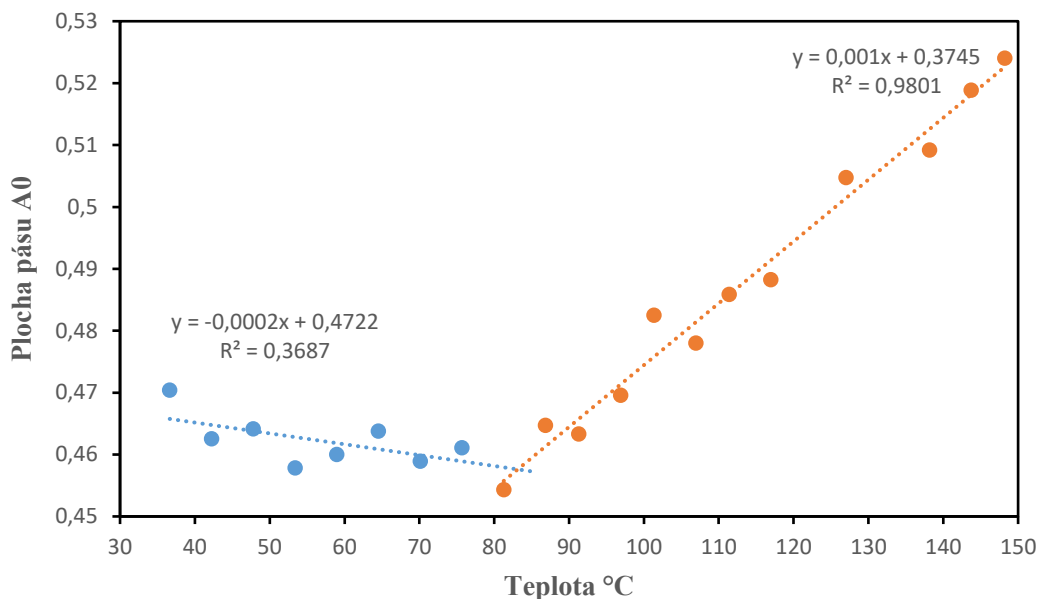
Obrázek 43: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB3000 5°C/min – 2. ohřev



Obrázek 44: Závislost plochy pásu absorpance na teplotě, AuA12000 1°C/min



Obrázek 45: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB12000 5°C/min – 1. ohřev



Obrázek 46: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB12000 5°C/min – 2. ohřev

Při srovnání T_g z IRRAS měření, kde byla zvolena rychlost ohřevu 1°C/min, a DSC měření byla potvrzena závislost dle literatury, tzn., tenké filmy mají nižší T_g než polymer ve formě granule či prášku, a se snižující se tloušťkou tenkého filmu klesá jeho T_g . Vzorčky AuA1000 (50nm), AuA3000 (38nm) a AuA12000(35nm) mají T_g dle IRRAS 78°C, 73°C a 72°C. Rozdíl mezi vzorky AuA3000 a AuA12000 není příliš velký, což je v souladu s tím, že jejich tloušťkový rozdíl je také minimální 3nm. T_g PMMA dle DSC bylo stanoveno 83°C, což je o 5-11°C vyšší než pro tenké filmy.

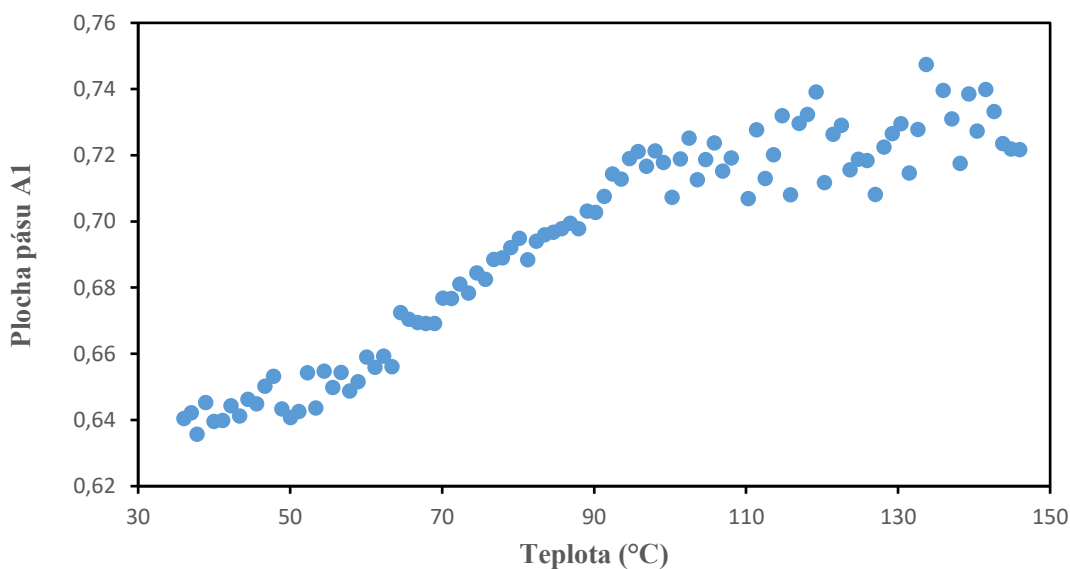
Tabulka 7: Zjištěné teploty T_g

Označení vzorku	Rychlost ohřevu (°C/min)	T_g (°C)	Průměr T_g (°C)	Tloušťka (nm)
AuA1000	1	78	75	50
AuB1000-1.ohřev	5	82		53
AuB1000-2.ohřev	5	65		53
AuA3000	1	73	76	38
AuB3000-1.ohřev	5	73		38
AuB3000-2.ohřev	5	82		38
AuA12000	1	72	82	35
AuB12000-1.ohřev	5	90		40
AuB12000-2.ohřev	5	82		40

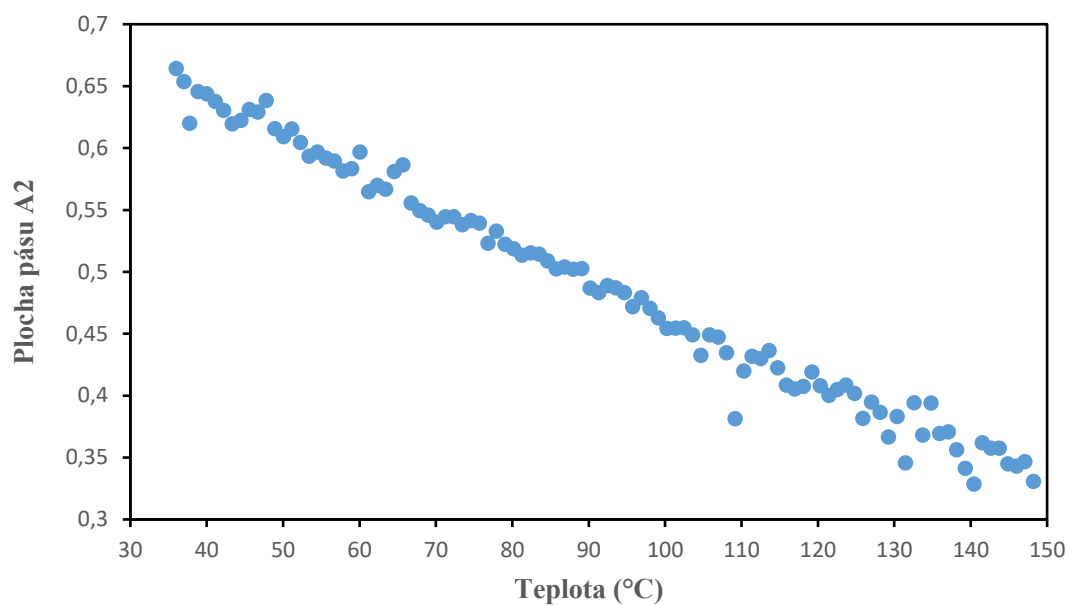
Co se týká výsledků T_g z IRRAS, kde byla zvolena rychlost ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ je zřejmé, že nelze stanovit konkrétní závislost na tloušťce. V některých případech vyšla T_g tenkého filmu (AuB12000-1.ohřev) dokonce vyšší než T_g PMMA dle DSC, což je v rozporu s dosavadní literaturou. Vyšší rychlost ohřevu tenkých filmů při měření měl negativní vliv na výsledné stanovení T_g jednak proto, že naměřených bodů k vyhodnocování je mnohem méně a hrozí nepřesná identifikace jejich zlomu, a také proto, že během měření jednoho infračerveného spektra docházelo k ohřevu vzorku (cca 4°C).

U vzorků AuB1000, AuB3000 a AuB12000 byla navíc provedena dvě měření. Během prvního měření (první teplotní cyklus) došlo k uvolnění možných napěťových stavů v polymeru vzniklých při vytváření tenkých filmů. Tato vnesená napětí přispívala spolu se zvyšující se teplotou polymeru k uvolnění vazeb v polymerních řetězcích. Z výše uvedených důvodů ale není možné přesně ozřejmit pozitivní vliv druhého ohřevu, i když je vzhledem k dosavadním zkušenostem předpokládán.

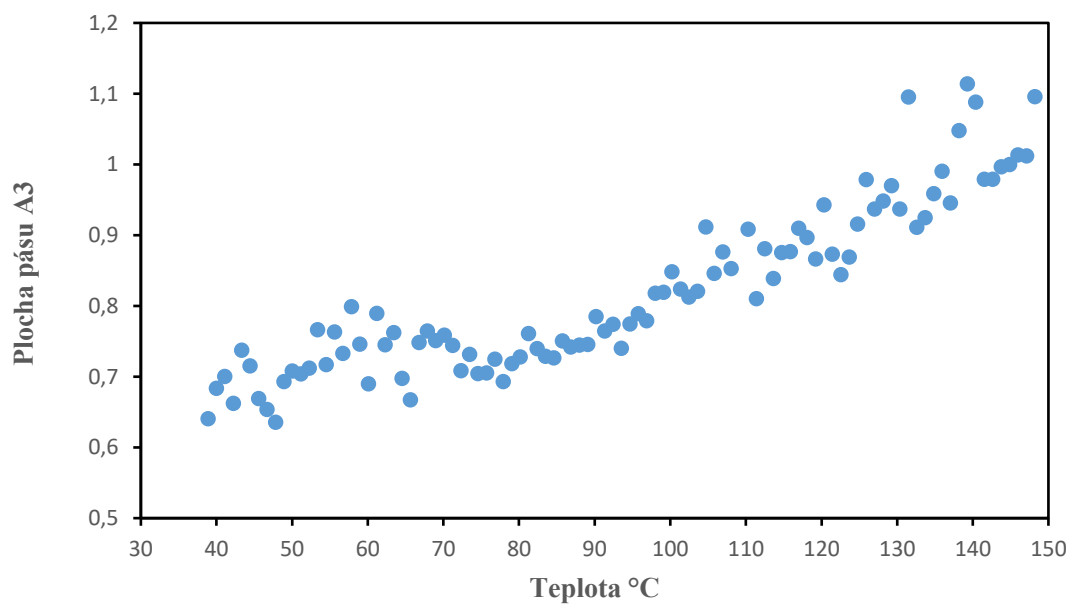
Na Obrázku 48 - 50 je znázorněna závislost ploch pásů A1 až A3 u vzorku AuA3000 s ohřevem $1^\circ\text{C}/\text{min}$, které jsou dle literatury rovněž citlivé na změny teplot, ale v práci nebyly využity pro stanovení T_g .



Obrázek 47: Závislost plochy pásu absorbance A1 na teplotě, AuA3000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$



Obrázek 48: Závislost plochy pásu absorbance A2 na teplotě, AuA3000 1°C/min



Obrázek 49: Závislost plochy pásu absorbance A3 na teplotě, AuA3000 1°C/min

ZÁVĚR

Cílem práce bylo zhodnocení metody IRRAS pro stanovení T_g PMMA ve formě tenkého filmu. Dle získaných výsledků bylo zjištěno, že významným faktorem je rychlost ohřevu vzorku tenkého filmu při měření IRRAS spekter. Zatímco z vyhodnocení spekter naměřených při rychlosti $1^\circ\text{C}/\text{min}$, kdy změření jednoho spektra odpovídalo ohřevu filmu o cca 1°C , vyšla závislost T_g na tloušťce filmu i v porovnání s T_g dle DSC podle předpokladu z nastudované literatury, při rychlejším ohřevu vzorku $5^\circ\text{C}/\text{min}$, kdy změření jednoho spektra bylo zatíženo ohřevem o cca 4°C , není možné stanovit konkrétní tloušťkové závislosti. Mimo to, z tohoto měření bylo získáno i značně menší množství experimentálních dat a nebylo možné dobře ohodnotit vliv prvního a druhého ohřevu vzorku. T_g tenkých filmů s tloušťkou 50nm, 38nm a 35 nm bylo dle IRRAS stanoveno na 78°C , 73°C a 72°C z měření s rychlostí ohřevu $1^\circ\text{C}/\text{min}$ v rozsahu 30°C až 150°C . T_g byla vyhodnocena ze závislosti plochy pásu 1273cm^{-1} na teplotě, jako průsečík spojnic bodů před a za zlomem. Tento pás reprezentuje teplotně závislou konformační změnu C-C-O skupiny. T_g PMMA dle DSC byla stanovena 83°C .

Závěrem je tedy možné potvrdit, že metodu IRRAS lze použít na stanovení T_g tenkých filmů, ale je nutno při měření dodržovat nízkou rychlost ohřevu a snížit tím vliv teploty na jednotlivá spektra. Je také třeba tuto problematiku více prozkoumat a ověřit její výsledky opakovaným měřením a potvrdit výhodu stanovení T_g tenkého filmu z druhého ohřevu vzorku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KADLČEK, Milan. *Tenké vrstvy pro polymerní elektroniku*. Zlín, 2011. Bakalářská. UTB Zlín. Vedoucí práce Doc.Ing.Ivo Kuřitka PhD.
- [2] *Tenké vrstvy* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/34504/mod_resource/content/1/Tenke_vrstvy.pdf
- [3] SUK SHIN, Hyeon. *Transition temperatures and molecular structures of poly(methyl methacrylate) thin films by principal component analysis: comparison of isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate)* [online]. 2004, , 7 [cit. 2020-05-13].
- [4] SUK SHIN, Hyeon. *Glass Transition Temperature and Conformational Changes of Poly(methyl methacrylate) Thin Films Determined by a Two-Dimensional Map Representation of Temperature-Dependent Reflection-Absorption FTIR Spectra* [online]. 2002, , 6 [cit. 2020-05-13].
- [5] SHEKAR, B. Chandar. *Spin Coated Nano Scale PMMA Films for Organic Thin Film Transistors* [online]. 2013, , 13 [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389213005889?via%3Dihub>
- [6] *Www.crestcoating.com* [online]. [cit. 2020-05-14].
- [7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [8] *ZUŠLECHOVÁNÍ PAPÍRŮ, KARTONŮ A LEPENEK (PRO VÝROBU OBALOVÝCH MATERIÁLŮ A OBALŮ)* [online]. [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/odbornaskola/pdf/Obalovatechnika1/kapitola8_zulechovn.pdf
- [9] *Fzyika.upol.cz* [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: <https://fzyika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/semCVN/2011/SpinCoating.pdf>
- [10] *Www.spincoater.com* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>

- [11] TYONA, M.D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research* [online]. 2013, 2(4), 195-208 [cit. 2020-05-16]. DOI: 10.12989/amr.2013.2.4.195. ISSN 2234-0912
- [12] *Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-with-solvent-blends>
- [13] MAHALE, Bhoopesh, Dhananjay BODAS a S A GANGAL. Study of β -phase development in spin-coated PVDF thick films. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2017, 40(3), 569-575 [cit. 2020-05-16]. DOI: 10.1007/s12034-017-1390-4. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12034-017-1390-4>
- [14] HOWE, Bill. *Developments in Polymer Coatings for Dipped Goods* [online]. , 12 [cit. 2020-05-13]. Dostupné z: <https://studylib.net/doc/7451858/update-on-polymer-coatings-for-latex-dipped-goods>
- [15] MANSOURI, Jaleh, Evi YAPIT a Vicki CHEN. Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. *Journal of Membrane Science* [online]. 2013, 444, 237-251 [cit. 2020-05-16]. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.05.022. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738813004092>
- [16] ŠVORČÍK, V. *Struktura a vlastnosti polymerů* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf
- [17] BORMASHENKO, BORMASHENKO a FRENKEL. *Formation of Hierarchical Porous Films with Breath-Figures Self-Assembly Performed on Oil-Lubricated Substrates* [online]. , 13 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Sketch-of-the-drop-casting-process-is-depicted_fig1_335924740
- [18] BLODGETT, Katharine B. *Monomolecular films of fatty acids on glass* [online]. 1. 2.1934 [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01317a513>

- [19] TAHGHIGHI, M., I. MANNELLI, D. JANNER a J. IGNÉS-MULLOL. *Tailoring plasmonic response by Langmuir–Blodgett gold nanoparticle templating for the fabrication of SERS substrates* [online]. 2018 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433218309346#!>
- [20] KOPECKÝ, Dušan. *Spin-coating - [SC]* [online]. , 16 [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0048~~C3aODwtRSE3JLAEA.pdf>
- [21] *Technologie výroby a používané materiály* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_2_3_2.htm
- [22] URBÁNEK, Pavel. *Elektronické vlastnosti tenkých polymerních vrstev: Studie struktury mezi nano-a mikroškálou*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, 124 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/30709>. Disertační. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Centrum polymerních materiálů. Vedoucí práce Kuřitka, Ivo.
- [23] PETR, Martin. *Ultra tenké vrstvy nanášené magnetronovým naprašováním a jejich charakterizace*. Praha, 2016. Disertační. Univerzita Karlova.
- [24] BRONCOVÁ, Gabriela, Tatiana v. SHISHKANOVA, Pavel MATĚJKA, David KUBÁČ a Vladimír KRÁL. *POLY(NEUTRÁLNÍ ČERVENĚ) VE VÍCEVRSTVÉM ELEKTRODOVÉM USPOŘÁDÁNÍ* [online]. , 7 [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_11_800-807.pdf
- [25] *3M Brusná houba pro jemné broušení - Superfine* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.advasro.cz/3m-brusna-houba-pro-jemne-brouseni-superfine-115-mm-x-140-mm03810>
- [26] *3M 7447 Scotch-Brite 158x224mm červený* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://www.nosek-obchod.cz/eshop/3m-7447-scotch-brite-158x224mm-cervený-detail-871?gclid=EAIaIQobChMI4snam_S66QIVQrTVCh0KOQUHEAQYAiABEGlujfD_BwE
- [27] BERLIN, Alex, Carla LOEFFLER a Dave SELESTAK. *Čištění plazmou před nanosením povlaku odstranilo problémy* [online]. 2017 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/vyroba/id:53543/cistení-plazmou-před-nanesením-povlaku-odstranilo-problemy>

- [28] STELLMAN, Jeanne Mager Stellman. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, Svazek 3 [online]. 1998 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=nDhpLa1rl44C&pg=PT730&lpg=PT730&dq=dry+chemical+cleaning+spincoating&source=bl&ots=zNZqVQzyhW&sig=ACfU3U2jgmqb8QbpDThsIPg0p_zhq_V5gA&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwiR04ix-rrpAhWNLewKHXdSCHIQ6AEwEXoECAkQAQ#v=onepage&q=dry%20chemical%20cleaning%20spincoating&f=false
- [29] NAVAROVÁ, Viktorie. *Užití in situ rentgenové difrakce na studie vazby ligandů*. Praha, 2019. Bakalářská. ČVUT v Praze. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Kolenko, Ph.D.
- [30] *X-RAY DIFFRACTION (XRD): DETERMINE THE THREE DIMENSIONAL STRUCTURE OF MATTER* [online]. [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/es/node/713>
- [31] Rentgenová fotoelektronová spektroskopie. *Www.edlin.cz* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <https://www.edlin.cz/phi-rentgenova-fotoelektronova-spektroskopie-xps.html>
- [32] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Skenovací elektronový mikroskop* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [33] *Stylus Type 3D Surface Profilometer* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://scientificservices.eu/item/stylus-type-3d-surface-profilometer/1524>
- [34] MANDÁT, Dušan. *Optické bezkontaktní topografické metody* [online]. 2012, , 35 [cit.2020-05-21].Dostupné z: https://fyzika.upol.cz/system/files/slo/rcptm/texty/Mandat-Opticke_bezkontaktni_topograficke_metody.pdf
- [35] Optical Profilometry. <https://www.psu.edu/> [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/optical-profilometry>
- [36] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z:

- <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [37] NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Spektrální metody studia chemických látek* [online]. In: . s. 107 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/Spektralni_metody.pdf
- [38] KO, Frank K. Wan, Yuqin. (2014). *Introduction to Nanofiber Materials*. Cambridge University Press. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpINM00001/introduction-nanofiber/introduction-nanofiber>
- [39] Infrared Spectroscopy: A Quick Primer On Interpreting Spectra. <https://www.masterorganicchemistry.com/> [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/
- [40] 4. *Interference* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: http://fu.mff.cuni.cz/semicond/media/files/courses/kapitola-4-interference-text-18-12-19_6g5aVpw.pdf
- [41] *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://ftp.zcu.cz/files/projects/frvs-3892007/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf
- [42] WHARTON, D. A., L. PETRONE, A. DUNCAN a A.J. MCQUILLAN. *A surface lipid may control the permeability slump associated with entry into anhydrobiosis in the plant parasitic nematode Ditylenchus dipsaci* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <https://jeb.biologists.org/content/jexbio/211/18/2901.full.pdf>
- [43] *Reflektanční techniky: Zeslabená úplná reflektance (ATR)* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Atr.htm>
- [44] MACHOVIČ, Vladimír a František NOVÁK. *DIFUZNĚ-REFLEXNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE PŮDNÍCH BITUMENŮ Z OBLASTI ŠUMAVY* [online]. , 6 [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/download/2733/2731/>
- [45] PARIKH, Sanjai J., Keith W. GOYNE, Andrew J. MARGENOT, Fungai N.D. MUKOME a Francisco J. CALDERÓN. *Soil Chemical Insights Provided through*

- Vibrational Spectroscopy* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 1-148 [cit. 2020-05-20]. Advances in Agronomy. DOI: 10.1016/B978-0-12-800132-5.00001-8. ISBN 9780128001325. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128001325000018>
- [46] *Mt.com* [online]. [cit. 2020-04-09]. Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html
- [47] *TERMICKÉ ANALÝZY* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [48] PODIVÍNSKÁ, Martina a Simon JANTAČ. *Diferenciální skenovací kalorimetrie – [DSC]* [online]. [cit. 2020-05-21]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0064~~cw12jg8LUUhNySwBAA.pdf?redirected>
- [49] *Infrared Reflection Absorption Spectroscopy* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/infrared-reflection-absorption-spectroscopy>
- [50] VIDRMANOVÁ, Martina. *FLUORIMETRICKÉ STANOVENÍ FLUORESCINU* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://www.vernier.cz/experimenty/vidrmanova/stanoveni_fluoresceinu.pdf
- [51] TRETINNIKOV, Oleg a Koji OHTA. *Conformation-Sensitive Infrared Bands and Conformational Characteristics of Stereoregular Poly(methyl methacrylate)s by Variable-Temperature FTIR Spectroscopy* [online]. 2002 [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma020411v>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

T _g	Teplota skelného přechodu
IRRAS	Infračervená reflexně absorpční spektroskopie
PMMA	Polymethylmethakrylát
T _m	Teplota tání
M _w	Molární hmotnost
PTFE	Polytetrafluorethylen
PE	Polyethylen
XRD	Rentgenová difraktometrie
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
FT-IR	Fourier Transform InfraRed Spectroscopy
KBr	Bromid draselný
ATR	Metoda zeslabené totální reflexe
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
DMA	Dynamická mechanická analýza
T _c	Teplota krystalizace
T _m	Teplota tání
Si	Křemík
Au	Zlato

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Zobrazení jednotlivých vrstev tenkého filmu [2].....	11
Obrázek 2: Mechanismus vytvoření tenkého filmu metodou spin coating [10].....	15
Obrázek 3: Působení směsi rozpouštědel na tvorbu tenkého filmu [12]	16
Obrázek 4: Vliv koncentrace roztoku a rychlosti otáčení na tloušťku tenkého filmu [13]..	17
Obrázek 5: Metoda vytahování z roztoku (dip coating) [15].....	18
Obrázek 6: Metoda přímého odlévání (drop casting) [17]	18
Obrázek 7: Metoda Langmuir-Blodgett [19]	19
Obrázek 8: Proces výroby rezistoru [21]	20
Obrázek 9: Schéma XRD a Braggova rovnice [30].....	22
Obrázek 10: Výstup metody RTG fotoelektronové spektroskopie [31]	23
Obrázek 11: Rozlišovací schopnosti mikroskopů.....	24
Obrázek 12: Princip metody SEM	24
Obrázek 13 Mechanický profilometr [33]	25
Obrázek 14: Výsledek měření optickým profilometrem [35].....	26
Obrázek 15: Identifikace chemických látek pomocí absorpčních pásů [39]	27
Obrázek 16: Michelsonův interferometr [41]	28
Obrázek 17: Rozebíratelná kyveta	29
Obrázek 18: Odraz infračerveného paprsku na ATR krystalu [42]	30
Obrázek 19: Princip difúzní reflexe [45]	31
Obrázek 20: Princip reflexně absorpční metody.....	32
Obrázek 21: Zrcadlová reflexe Grazing Angle.....	32
Obrázek 22 Ramanova spektroskopie [46]	33
Obrázek 23: Výstup zkoušky DSC	34
Obrázek 24: Graf závislosti tepelného toku na teplotě, zkouška DSC	37
Obrázek 25: Čistění substrátů v ultrazvukové čističce	38
Obrázek 26: Umístění substrátu do ozónového čističe	39
Obrázek 27: Aplikace roztoku polymeru na substrát.....	40
Obrázek 28: Měření tloušťky tenkého filmu	41
Obrázek 29: Závislost tloušťky filmu na otáčkách spinneru	42
Obrázek 30: Snímky tenkých filmů A- SiA1000, B- SiA3000, C-SiA12000	43
Obrázek 31: Spektroskop Nicolet IZ10 se zařízením Refractor-Reactor	44
Obrázek 32: Refractor-Reactor	45
Obrázek 33: Infračervené spektrum PMMA při laboratorní teplotě.....	46
Obrázek 34: Zvětšená oblast spektra 2000-800 cm ⁻¹ vzorku AuA1000 při 30°C a 148°C .	47

Obrázek 35: IR spektra tenkého filmu ($1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) naměřená při teplotě $30 - 148 \text{ }^\circ\text{C}$ AuA1000.....	47
Obrázek 36: Parametry Lorentzovy funkce	49
Obrázek 37: Výsledek fitování u vzorku AuA3000, kde původní spektrum (Spektrum) černě, jednotlivé pásy (LF0-LF5) barevně, obalová křivka (Fit) oranžově	49
Obrázek 38: Závislost plochy pásu absorbance A0 na teplotě, AuA1000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	51
Obrázek 39: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB1000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 1. ohřev	51
Obrázek 40: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB1000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 2. ohřev	52
Obrázek 41: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuA3000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	52
Obrázek 42: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB3000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 1. ohřev	53
Obrázek 43: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB3000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 2. ohřev	53
Obrázek 44: Závislost plochy pásu absorbance na teplotě, AuA12000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	54
Obrázek 45: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB12000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 1. ohřev	54
Obrázek 46: Závislost plochy pásu A0 na teplotě, AuB12000 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ – 2. ohřev	55
Obrázek 47: Závislost plochy pásu absorbance A1 na teplotě, AuA3000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	56
Obrázek 48: Závislost plochy pásu absorbance A2 na teplotě, AuA3000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	57
Obrázek 49: Závislost plochy pásu absorbance A3 na teplotě, AuA3000 $1^\circ\text{C}/\text{min}$	57

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Rozdělení rozpouštědel dle vlivu na dobu rotace spinneru [12]	16
Tabulka 2: Značení vzorků tenkých filmů	40
Tabulka 3: Hodnoty změřené tloušťky tenkých filmů	42
Tabulka 4: Výčet významných infračervených vlnočtů přítomných ve struktuře PMMA [51]	46
Tabulka 5: Vlnočty absorpance karboxylových skupin [51]	48
Tabulka 6: Hodnoty parametrů LF vzorku AuA3000	50
Tabulka 7: Zjištěné teploty T_g	55