

Tenké polymerní filmy a jejich vlastnosti a využití

Patrik Piska

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: **Patrik Piska**
Osobní číslo: **T17033**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Tenké polymerní filmy a jejich vlastnosti a využití**

Zásady pro vypracování

V rámci BP student/ka provede rešerši na téma tenké filmy (tj. s tloušťkou v řádech nm) připravené z polymerů. Obsah práce bude zaměřen na polymery a jejich specifika, díky kterým je lze využít pro přípravu tenkých filmů. Dále bude práce obsahovat aktuální rešerši o využití tenkých filmů v praxi a také přehledný popis experimentálních metod (především spektroskopických), kterými lze vzorky tenkých vrstev studovat.

Problematika tenkých filmů je aktuální téma, protože polymerní filmy lze využít pro přípravu polymerní elektroniky a také jako cenný zdroj informací o struktuře a chování polymeru.

BP je pouze teoretická – rešeršní a je možno ji vypracovat v anglickém jazyce.

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 19. 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, považují 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: 18.5.2020

Jméno a příjmení studenta: Patrik Piska

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku tenkých polymerních filmů, jejichž tloušťka nepřesahuje rozměr několika desítek nanometrů. Soustředí se zejména na popis vlastností samotných polymerních filmů, ale také na vlastnosti polymerů, z nichž jsou tyto filmy připravovány. Dalším tématem, které je diskutováno, jsou možnosti přípravy těchto filmů, konkrétně porovnání jednotlivých metod a jejich výhod a nevýhod v praxi. V neposlední řadě jsou zde shrnuty základní oblasti aplikací a jejich aktuální trendy. Závěrem jsou popsány jednotlivé laboratorní metody využívané ke zkoumání fyzikálních a chemických vlastností těchto filmů.

Klíčová slova: tenké polymerní filmy, depozice, polymerní elektronika, infračervená spektroskopie, profilometrie, fluorimetrie

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on thin polymer films, the thickness of which does not exceed the size of several tens of nanometres. It focuses mainly on the description of the properties of the polymer films themselves, but also on the properties of the polymers from which these films are prepared. Another topic that is involved deals with the preparation methods of these films, specifically the comparison of individual methods and their advantages and disadvantages in practice. The basic areas of applications and their current trends are also summarized here. Finally, the individual laboratory methods used to investigate the physical and chemical properties of these films are described.

Keywords: thin polymer films, deposition, polymer electronics, infrared spectroscopy, profilometry, fluorimetry

Chtěl bych poděkovat především Ing. Barboře Hanulíkové, PhD. za její odbornou pomoc při zpracovávání této práce, a také mojí rodině a přítelkyni, za jejich výdrž a podporu.

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 FILMY	11
1.1 DEFINICE A ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI TENKÝCH FILMŮ.....	11
2 POLYMERY VYUŽÍVANÉ PRO VÝROBU TENKÝCH FILMŮ	12
2.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI POLYMERŮ VE FORMĚ TENKÝCH VRSTEV	12
2.2 POLYMETHYLMETHAKRYLÁT	14
2.3 POLYVINYLALKOHOL	14
2.4 POLYSTYREN.....	15
2.5 POLYSILANY.....	16
3 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ	18
3.1 PŘÍMÉ ODLÉVÁNÍ.....	18
3.2 PŘÍPRAVA Z ROZTOKU	18
3.2.1 Rotační odlévání.....	19
3.2.2 Langmuir-Blodgettové metoda	20
3.3 PLAZMOVÁ POLYMERACE.....	21
3.4 DEPOZICE PAR	21
3.5 UV POLYMERACE.....	22
3.6 POLYMERACE POMOCÍ ELEKTRONOVÉHO BOMBARDOVÁNÍ	22
4 APLIKACE TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ	24
4.1 TEXTILNÍ PRŮMYSL	24
4.2 OBALOVÝ PRŮMYSL	25
4.3 POLYMERNÍ ELEKTRONIKA	26
5 METODY ZKOUMÁNÍ POLYMERNÍCH FILMŮ	27
5.1 MĚŘENÍ TLOUŠTKY POLYMERNÍCH FILMŮ	27
5.1.1 Spektroskopická elipsometrie	27
5.1.2 Interferometrie.....	28
5.1.3 Optická profilometrie	29
5.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA POLYMERNÍCH FILMŮ A JEJICH POVRCHŮ	30
5.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	30
5.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	31
5.3 SPEKTROSKOPICKÉ ANALÝZY POLYMERNÍCH FILMŮ A JEJICH POVRCHŮ	33
5.3.1 Infračervená spektroskopie (IR).....	33
5.3.2 Fluorescenční spektroskopie	34
ZÁVĚR	36

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	37
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	41
SEZNAM OBRÁZKŮ	42

ÚVOD

Tenké filmy se stávají čím dál oblíbenějším odvětvím polymerní vědy, což z nich činí velmi rychle se rozvíjející trend. Právě oblíbenost a dynamický rozvoj můžeme sledovat ve většině vědeckých prací a článků publikovaných v odborných časopisech a na internetových portálech zabývajících se vědeckým výzkumem. Pokroky v technikách nanášení tenkých vrstev během 20. století umožnily širokou škálu technologických průlomů v oblastech, jako jsou magnetická záznamová média, elektronická polovodičová zařízení, LED diody, optické povlaky (antireflexní vrstvy) a tvrdé povlaky na řezných nástrojích. Další uplatnění našly tenké filmy při výrobě energie (tenkovrstvé solární články) a jejím skladování (tenkovrstvé baterie) a v neposlední řadě také při výrobě tenkovrstvých léčiv. Tenké filmy se tak již pomalu dostaly do spousty předmětů každodenního použití, kde hrají větší či menší roli v zajišťování funkčnosti těchto předmětů. Pro přípravu tenkých filmů může být použita celá řada přírodních či syntetických materiálů různých vlastností s různými oblastmi aplikací.

Vzhledem k současnému technologickému pokroku se pak pro výrobu většiny tenkých filmů používají polymery z důvodu jejich snadné modifikovatelnosti. Je zřejmé, že vlastnosti těchto tenkých filmů závisí hlavně na typu polymeru a jeho tloušťce. Některé polymery jsou lepší pro zlepšení bariérových vlastností, jiné nabízejí velmi dobré těsnicí funkce. Speciální skupinou jsou pak polymery používané v polymerní elektronice.

Právě široká oblast aplikací a neúplná probádanost tenkých filmů připravovaných z polymerů je důvodem k věnování jim dostatečné vědecké pozornosti. V práci jsou nastíněny základní polymery používané pro výrobu tenkých polymerních filmů a jejich základní vlastnosti. Dále se pozornost ubírá na rozdílné vlastnosti polymerních filmů ve srovnání s jejich vlastnostmi v kompaktním stavu. Další téma, které je velice zajímavé, je způsob, jakým tyto polymerní filmy vůbec vznikají. Spousta metod je totiž proveditelná pouze v malých měřítcích a tak světlo průmyslového světa nejspíš nikdy nespátří. Tenké polymerní fólie jsou čím dál více využívány ve všech oblastech našeho běžného života, a proto byla pozornost věnována také oblastem jejich nejdůležitějšího využití. V práci jsou také shrnuty základní metody zkoumání již vytvořených filmů, které nám mohou pomoci s jejich následným výzkumem a vývojem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TENKÉ FILMY

1.1 Definice a základní vlastnosti tenkých filmů

Tenký film je vrstva materiálu, jehož jeden rozměr je o mnoho řádů menší než zbylé dva. Takto vytvořený film pak má v některých případech zdaleka odlišné fyzikální vlastnosti (např. vodivost, koeficient reflexe atd.) ve srovnání s vlastnostmi výrobku v kompaktním stavu vytvořeného z téže látky. Vrstvu můžeme označit za tenkou právě, pokud se při určité tloušťce začnou projevovat tyto fyzikální anomálie. Jelikož však je tato mez pro různé fyzikální vlastnosti různá, je i pojem „tenké filmy“ nebo také „tenké vrstvy“ relativní. V praxi se pak můžeme setkat s vrstvami o tloušťce od desetin nm až po stovky nm. Kromě tohoto čistě fyzikálního vymezení pojmu se pak můžeme setkat s aspektem, který je čistě praktický. V průmyslu se proto používají tenké vrstvy, které ještě nevykazují zásadní odlišnosti ve fyzikálních vlastnostech, avšak jsou svými rozměry vhodné při některých aplikacích. Například při výrobě plošných a často i tvarově velmi složitých výrobků jako jsou kontakty nebo některé spojovací vodiče a tištěné čipy. [1]

Pro přípravu tenkých filmů může být použita celá řada přírodních či syntetických materiálů různých vlastností s různými oblastmi aplikací. Vzhledem k současnému technologickému pokroku se pak pro výrobu většiny tenkých filmů používají polymery z důvodu jejich snadné modifikovatelnosti. Je zřejmé, že vlastnosti těchto tenkých filmů závisí hlavně na typu polymeru a jeho tloušťce. Některé polymery jsou vhodné pro zlepšení bariérových vlastností, jiné nabízejí velmi dobré těsnicí funkce. Komerčně se pak nejčastěji využívají jako dielektrika v kondenzátorech, jako bariérové povlaky pro polovodičová zařízení, izolace mikroobvodů nebo třeba antikorozi povlaky. [2-3]

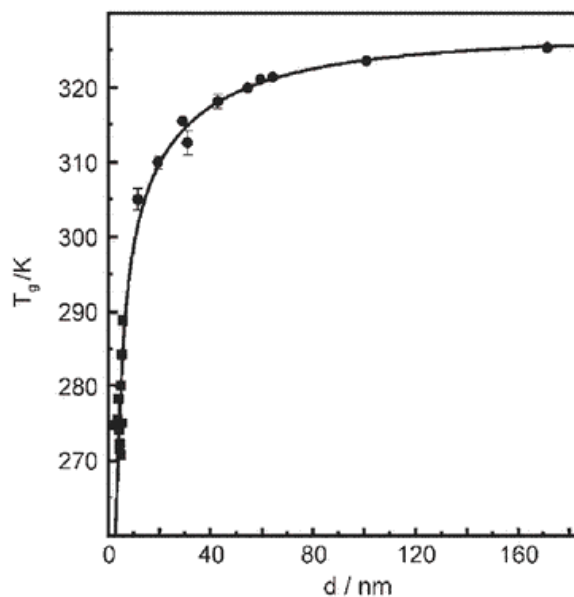
Organické polymerní tenké filmy tak na poli polovodičů vystřídaly ještě donedávna majoritně využívané anorganické materiály. Výhodou oproti anorganickým materiálům je například schopnost tvorby ultratenkých vrstev. Další velikou výhodou je pak produkce souvislého filmu bez trhlin a také vysoká čistota, která zabraňuje případným únikům proudu. Mezi jejich nevýhody patří tepelná a oxidační nestabilita, které jsou vlastní většině polymerních látek. [2]

2 POLYMERY VYUŽÍVANÉ PRO VÝROBU TENKÝCH FILMŮ

2.1 Struktura a vlastnosti polymerů ve formě tenkých vrstev

Polymery od sebe můžeme rozlišit díky jejich rozdílné struktuře. Strukturou obecně rozumíme rozložení části hmoty navzájem v prostoru podle určitých pravidel či zákonů. Právě tyto zákony určují konstituci, konfiguraci a konformaci jednotlivých polymerních řetězců. Tyto struktury se označují za struktury molekulární. V případě semikrystalických polymerů pak můžeme mluvit i o struktuře nadmolekulární. [4]

Již zmíněná struktura ovlivňuje charakteristické vlastnosti polymerů, které mohou být využity při přípravě tenkých polymerních filmů, a které se oproti výrobkům v kompaktním stavu někdy i značně liší. Mezi charakteristické vlastnosti, které bývají u jednotlivých polymerů odlišné, patří molekulová hmotnost a její distribuce, dále pak teplota skelného přechodu (u amorfních) a teplota tání (u semikrystalických) polymerů. Pro každý polymer je potom typická takzvaná termomechanická křivka. Zejména pokles teploty skelného přechodu může u některých amorfních polymerů způsobit rozšíření teplotního okna, v němž se chovají pseudoplasticky a rozšířit tak pole jejich využitelnosti. Například u volně stojících polystyrenových filmů s tloušťkou 5 nm klesá teplota skelného přechodu až o 50 K. Graf závislosti teploty skelného přechodu polystyrenových filmů na jejich tloušťce můžeme vidět na Obrázku 1. Neméně podstatná je také smáčivost substrátu, na který bývají polymerní filmy nanášeny. Za účelem dosažení co nejlepších smáčecích vlastností se proto používají techniky ošetření povrchu substrátu, a to zejména plazmování a silanizace, které upravují elektrostatické síly na rozhraní fází. [5-8]



Obrázek 1 - Graf závislosti teploty skelného přechodu PS filmu na jeho tloušťce [7]

Nutnost zkoumání těchto charakteristických vlastností na nanoúrovni je patrná například ve vývoji nových informačních technologií. V uplynulých desetiletích totiž došlo k velkému pokroku při výrobě mikročipů, na které jsou kladeny čím dál větší nároky, a to především na jejich velikost. Za účelem výroby obvodů ve velikostech blízkých se desítkám nanometrů je důležité porozumět také mechanickým vlastnostem polymerů, jejichž rozměry se budou pohybovat na nanoúrovni. Jedním z prvních, kdo zkoumal změny vlastností a především změnu hodnoty skelného přechodu byl Keddie. [9] Volně stojící filmy s tloušťkou menší než 70 nm vykazují snížení teploty skelného přechodu oproti té, která je měřitelná u kompaktního materiálu (např. stanovení z granule). Naopak filmy, které byly podporované substrátem, vykazovaly snížení, zvýšení nebo dokonce nevykazovaly žádnou změnu v teplotě skelného přechodu právě v závislosti na interakci mezi polymerem a substrátem. Spousta měření však byla provedena v „pseudotermodynamickém režimu“, kde byla teplota skelného přechodu považována za přerušeni teplotní závislosti vlastností. [10]

Polymerů využívaných pro přípravu tenkých filmů existuje celá řada. V následujících kapitolách je uveden podrobnější popis několika z nich.

2.2 Polymethylmethakrylát

Polymethylmethakrylát (PMMA), označovaný jako organické sklo, či plexisklo je čirý a velice odolný akrylátový homopolymer. Dobře odolává zředěným roztokům kyselin, zásad a solí. Značná je také jeho odolnost vůči oxidační atmosféře, alifatickým uhlovodíkům a minerálním olejům. Při výrobě tenké vrstvy z roztoku můžeme využít jeho rozpustnost v ketonech a esterech, méně pak v chlorovaných uhlovodících z důvodu časté toxicity rozpouštědla. V různých prostředích jako je například monomerní methakrylát, benzen nebo třeba alkoholy s nižšími počty uhlíkových atomů podléhá korozi za zvýšeného napětí. Svoje uplatnění nachází především ve stavebnictví, spotřebním průmyslu, lékařství, optice, elektrotechnice a elektronice nebo také v bižuterii. [6, 11-13]

Nejčastěji používanou metodou pro výrobu tenkých polymerních filmů z PMMA je rotační odlévání, avšak je možné použít i jiné běžné, či méně běžné metody jako třeba metoda Langmuir-Blodgettové. Například Semaltianos ve své práci z roku 2007 experimentálně připravoval filmy s tloušťkami okolo několika nm metodou rotačního odlévání z 1,25% roztoku rychlostí 8000 RPM (rotations per minute, otáčky za minutu) na silikonový substrát. Substráty s filmem byly poté zahřívány na podložce s teplotou 200 °C po dobu 2 min. Při těchto podmínkách se tvořily filmy, jejichž povrchová morfologie byla beztvářá. Další filmy byly připravovány z 2% roztoku rychlostí 7000 RPM a odlévány na skleněný substrát, který byl poté znovu zahříván na 200 °C po dobu 2 min. U těchto vzorků byly patrné morfologické změny v podobě děr s průměry od 10 do 20 nm a hloubkou přibližně 2 nm. Nakonec vytvořil vzorky, které obsahovaly pouze malé dírký, čehož dosáhl pomocí 1,25% roztoku nanášeného rychlostí 8000 RPM na silikonový substrát, který byl poté ponechán v sušárně s teplotou 170 °C po dobu 30 min nebo ve vakuové komoře po dobu několik dní. Ve své práci pak popisuje vliv určitých parametrů na tloušťku a morfologii tenkých filmů připravovaných z PMMA. Hlavní vliv na celkovou strukturu filmu určoval především výběr substrátu. Dále zjistil, že vyšší rychlosti používané při nanášení zajišťují lepší odpaření rozpouštědla, které je častou příčinou vzniku děr a povrchových nerovností. [11, 14]

2.3 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVAL) patří do skupiny polymerů, které nelze vytvořit z monomeru. Teoretický monomer totiž vlivem molekulárního přesmyku přechází ve stabilnější acetaldehyd. V praxi je proto nutné jej vyrábět polymeranalogickou reakcí (hydrolyzou) z polyvinylacetátu. Jelikož nikdy nedojde k reakci všech polyvinylacetátových skupin, jsou

vlastnosti výsledného produktu velmi proměnlivé. Vzniklý PVAL je bílý prášek, zřetelně krystalického charakteru, jehož odolnost vůči rozpouštědlům závisí právě na obsahu nezreagovaného polyvinylacetátu, na teplotě a v neposlední řadě také na střední molekulové hmotnosti. Běžná je jeho odolnost vůči olejům. V jednosytných alkoholech botná a ve vícesytných se rozpouští. Odolává organickým kyselinám. Ve vodných roztocích anorganických kyselin a jejich solí přechází při teplotách nad 160 °C na viskózní až nerozpustnou hmotu. Rozmezí teplot použití je od -50 °C do 130 °C. Při 200 °C dochází k termickému rozkladu. PVAL lze síťovat pomocí dialdehydů, dikarboxylových kyselin a dianhydridů, které reagují s hydroxylovou skupinou obsaženou v jeho struktuře. [6, 13-15]

Svým chováním PVAL připomíná želatinu, a proto je hojně využíván například v potravinářství pro přípravu ovocného želé nebo jako ochranný koloid při suspenzních polymeracích v průmyslu chemickém. Další využití nachází jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, při výrobě lepidel a impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Vyrábí se z něj také obalové fólie, chirurgické nitě, textilní vlákna, těsnění, hadice a řada dalších výrobků. [6]

Z hlediska aplikací v oblasti tenkých filmů byl PVAL studován pro své bariérové vlastnosti jako součást tenkovrstvých kompozitních nanofiltračních membrán Gohilem a Rayem. Ti zkoumali vliv síťovacího činidla, kterým byla kyselina maleinová, na propustnost chloridu sodného, síranu hořečnatého a jiných solí. Hlavním cílem jejich práce bylo použití nové techniky pro přípravu tenkovrstvých membrán, které měly jako podkladovou podporu porézní polysulfon a jako selektivní bariérovou vrstvu již zmíněný PVAL. Vzniklé membrány byly poté zkoumány běžnými analytickými metodami. Gohil a Ray došli k závěru, že tyto membrány by mohly najít uplatnění při odstraňování rozpuštěných síranů a částečně také při odsolování brakické vody. Pokud by se podařilo tento objev přenést do praxe, mohlo by to usnadnit získávání pitné vody obydleným oblastem vyskytujících se v blízkosti brakických vod. [15]

2.4 Polystyren

Polystyren je jedním z nejstarších uměle vyrobených polymerů. Polymerace styrenu byla objevena již v roce 1893, ale na své průmyslové využití si musela počkat celé století. V současnosti patří polystyren společně s běžnými polyolefiny a polyvinylchloridem k nejpoužívanějším polymerům na celém světě. Jeho příprava je poměrně snadná a dá se vyrobit všemi známými polymeračními metodami. Při výrobě se však nejčastěji používá

polymerace radikálová. Ta je prováděna buď v monomerní fázi, anebo v suspenzi. Reakce, při níž dochází k narůstání makromolekulárního řetězce, probíhá dokonce i samovolně. [6, 13-14]

Typickými vlastnostmi PS jsou jeho tvrdost a křehkost. Je velmi lesklý a průhledný a za běžných podmínek má vynikající elektroizolační vlastnosti. Dále je do určité míry odolný vůči oxidaci. Při vystavení ultrafialovému záření křehne a žloutne, a proto je využíván především v budovách nebo na místech, kde není vystaven přímému slunečnímu svitu. [6, 13-14]

Má poměrně dobrou rozpustnost v aromatických a chlorovaných uhlovodících ale například i v esterech a ketonech. Odolný je vůči účinkům alkoholů a minerálních olejů a zásad. Dlouhodobě je použitelný do 75 °C. [6, 12, 14]

Díky snadnému převedení do taveniny lze při vstřikování jednoduše vybarvit téměř jakoukoliv barvou. Navzdory své křehkosti nachází uplatnění v širokém spektru nenáročného spotřebního zboží, jakým jsou různé jednorázové kelímky, misky, podnosy, dětské hračky ale i třeba ozdobné předměty. Nepatrné množství PS se pak spotřebuje k výrobě elektrotechnických součástí a polystyrenových nátěrových hmot odolných kyselinám a zásadám. Dalším výrobkem jsou pak měkčené polystyrenové fólie, zvláště ty orientované, které úspěšně konkurují polyethylenovým a polyvinylchloridovým. Vynikají leskem, průhledností a odolností vůči vodě. Mají také dobré elektroizolační vlastnosti, které jsou společné téměř všem polymerům. [6, 12]

Široké spektrum použití našel především pěnový polystyren, a to především ve stavebnictví, kde slouží jako tepelná a zvuková izolace, a v obalové technice, kde chrání přístroje a křehké věci proti nárazu při manipulaci a dopravě. [6, 12]

Jeho vlastnosti ve formě ultratenkého filmu zkoumali například Yang a Takahashi. Konkrétně sledovali jeho nezvyklý nárůst tloušťky u původně 7 nm tlustého filmu při pokojové teplotě i přesto, že by v jeho struktuře nemělo docházet k relaxačním procesům. K výzkumu použili dva různé substráty a různé parametry umělého fyzického stárnutí. Překvapivé také je, že okolo teploty skelného přechodu k těmto relaxacím nedocházelo. [16]

2.5 Polysilany

Dalšími důležitými polymery v oblasti přípravy polymerních filmů jsou polysilany. Jedná se o napůl organické napůl anorganické polymery, které jsou tvořeny atomy křemíku v hlavním

řetězci a uhlovodíkovými zbytky nebo pouze vodíky v podobě postranních řetězců. Právě díky atomům křemíku se jedná o velmi zajímavé polymery s unikátními vlastnostmi. Atomy křemíku umožňují díky svým delokalizovaným elektronům přenos elektrického proudu. Mezi jejich další, ale ne pozitivní, vlastnosti patří rychlá degradace při vystavení účinkům UV záření a tvorba tzv. metastabilních stavů. [17-18]

Polysilany byly pravděpodobně poprvé syntetizovány F. S. Kippingem a jeho spolupracovníky již ve 20. letech minulého století reakcí difenyldichlorsilanu se sodíkem. První jasný popis struktury polysilanů přišel však až v roce 1949 s Burkhardem, který uskutečnil syntézu jak polymethylsilylenu, tak i některých dalších polysilanů. Vytvořený polymethylsilylen se však v době svého objevu velké slávy nedočkal. Burkhardem byl popisován jako bílý prášek nerozpustný v organických rozpouštědlech, který se rozkládal při zahřátí nad teplotu 250 °C, u kterého nedocházelo k tání. Dalším průkopníkem byl Kumada, který připravil lineární permethylpolysilany. [17]

Za zmínku také stojí práce z roku 2000, na které se podílel Ichino a jeho tým, a při níž zkoumali elektroluminiscenční vlastnosti v té době nově syntetizovaného polysilanu poly[(p-butoxyfeny)fenylsilanu]. Ten nanášeli pomocí metody rotačního odlévání na substrát složený z jednoose orientovaného poly(diethylsilanu) ve formě tenké vrstvy. Při jejich experimentu se jim podařilo vytvořit zařízení, které emitovalo polarizované ultrafialové záření při pokojových teplotách. [19]

Polymerů využívaných pro tvorbu jejich tenkých filmů je celá řada. Mnohem častěji se však objevují vědecké články, kde se spíše využívají ve formě kompozitů. Polymery v nich zastávají funkci matrice a pojiva a vhodně zvolené nanočástice pak funkci plniva.

3 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ

3.1 Přímé odlévání

Odlévání je jeden z nejstarších procesů zpracování plastů. Podstatným předmětem celého procesu je forma/miska požadovaného tvaru, která se vyplní kapalným materiálem. Jedná se o přetržitý proces, který se v průmyslu nepoužívá. Rozdělujeme pět způsobů odlévání: atmosférické, podtlakové, přetlakové, odstředivé a polymerační. Avšak nejběžnějším způsobem vhodným i pro výrobu tenkých polymerních filmů a běžných laboratorních vzorků je odlévání atmosférické. Použití tohoto způsobu zpracování je však limitováno určitými požadavky na zpracováváný polymer, který musí mít velmi nízkou viskozitu a při tuhnutí by neměl vytvářet žádné bubliny v objemu ani na povrchu. Odlévat můžeme roztok polymeru v rozpouštědle, taveninu již vyrobeného polymeru, nebo můžeme ve formě smíchat monomer s přísádkem katalyzátoru a provádět polymerizaci přímo ve formě. Je možné odlévat jak termoplasty tak reaktoplasty. [20]

3.2 Příprava z roztoku

Organické povlaky připravované z roztoku (tj. mokkými metodami) patří mezi jedny z nejčastějších z důvodu jejich snadné výroby v malých měřítcích. Obvykle se vyrábějí z podkladových substrátů s tenkými vrstvami kapaliny nebo suspenze. Ty jsou pak přeměněny v pevné látky pomocí sušení, gelace nebo zesíťování. Takto vzniklé struktury jsou pak důležitými součástmi extrémně široké škály průmyslových výrobků od zcela běžně dostupných tenkých polymerních fólií přes selektivní membrány a fotografický film, až po mikroelektronické součástky a integrované obvody. Rozdílné využití obvykle vyžaduje rozdílné vlastnosti a fyzikálně-chemickou odolnost. Nutné je také zmínit některé procesní parametry, které mají vliv na výsledné vlastnosti filmu. Tyto vlastnosti pak často silně závisí na celkové kvalitě a integritě vrstvy. Například procesní teplota se upravuje jak podle druhu pevné fáze, tak podle druhu použitého rozpouštědla. Neméně důležité je pak také zvládnutí vlivu teplotního gradientu, který se tvoří z důvodu odpařování rozpouštědla na povrchu kapaliny. Pokud bude teplotní gradient příliš vysoký, dojde k velkému proudění kapaliny a po vysušení bude povrch filmu zvrásněný a nehomogenní. [3, 8]

Hlavními parametry, které rozhodují o finální aplikaci filmů, obvykle bývá odolnost vůči teplotě, rozpouštědlu nebo ionizujícímu záření. Nutné je také počítat s jinými, speciálními

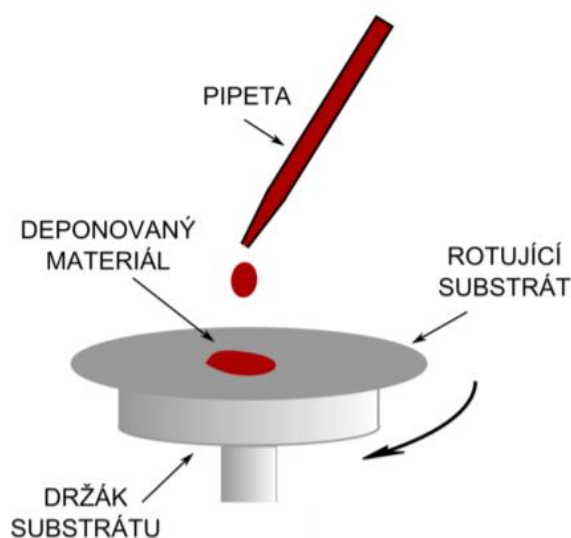
vlivy v neobvyklých prostředích (např. kyselost prostředí, umělá atmosféra) a s případnou interakcí filmu se substrátem. Typické aplikace filmů můžeme rozdělit na tři hlavní oblasti:

- Exteriérové aplikace (prefabrikovaná ocel a hliníkové konstrukce)
- Dekorativní prvky, domácí spotřebiče atd.
- Obaly pro potravinové produkty, kosmetika atd.

Technologie depozice se však mohou v závislosti na konečné aplikaci výrazně lišit. Mezi rutinní způsoby přípravy polymerních filmů z roztoku v laboratorních podmínkách patří díky své nenáročnosti na provedení rotační odlévání (spin coating). [3]

3.2.1 Rotační odlévání

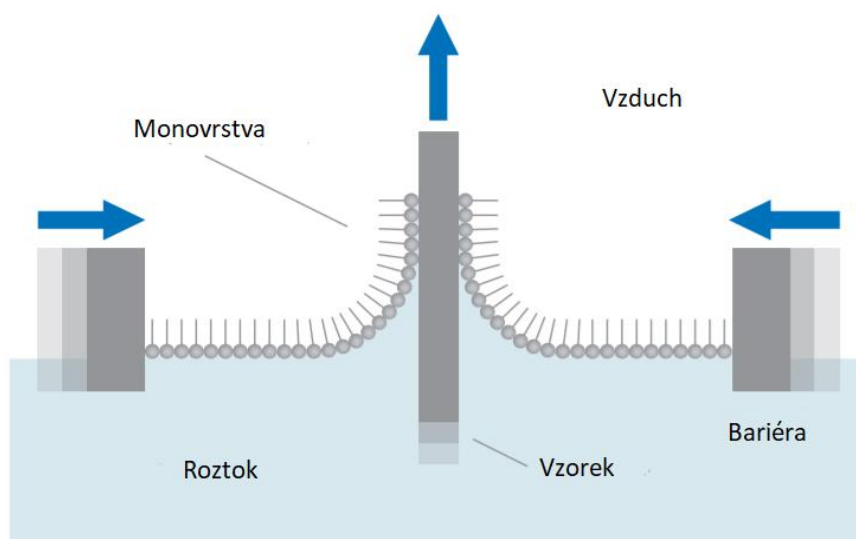
Technologie rotačního odlévání patří mezi jednu z nejrozšířenějších a nejjednodušších metod používaných k přípravě polymerních filmů z roztoku. Pro vytvoření tenkého filmu se nejprve polymer rozpustí ve vhodném rozpouštědle. Takto připravený roztok se poté nanese na střed uchyceného substrátu. Objem roztoku se obvykle pohybuje v řádech desetin až jednotek ml. Substrát je poté roztočen s velmi vysokou frekvencí (zpravidla okolo tisíců otáček za minutu). Vzniklá odstředivá síla poté rozprostře roztok po povrchu substrátu a umožní rychlejší odpaření rozpouštědla. Výsledkem je velmi tenká polymerní vrstva s téměř jednotnou tloušťkou. Zařízení používané při rotačním odlévání se nazývá spin coater (popř. spinner) a nachází využití při vědeckém vývoji nových mikrostruktur. Schéma rotačního odlévání je uvedeno na Obrázku 2. [2, 21-22]



Obrázek 2 – Schéma spin coateru [22]

3.2.2 Langmuir-Blodgettové metoda

Langmuir-Blodgettové metoda, která byla poprvé popsána Irvingem Langmuirem a následně aplikována Katharine Blodgettovou, přinesla do vědy tenkých filmů obrovský přínos. Filmy tvořené touto metodou vznikají z roztoku na povrchu pevných substrátů. Toho je docíleno vertikálním pohybem substrátu skrz monovrstvu, která je umístěná na rozhraní fází mezi kapalinou a plynem. Na substrát je tak možné nanést i více vrstev z organického materiálu najednou. Monovrstva je při vertikálním pohybu adsorbována homogenně, což umožňuje vytvoření filmu s přesně definovanou tloušťkou. Depozici monovrstvy můžeme vidět na Obrázku 3. [23-24]



Obrázek 3 – Depozice monovrstvy na substrát [24]

Monovrstvy jsou na substrát umísťovány v jednotlivých vrstvách a obvykle se skládají z látek, které obsahují jak hydrofilní, tak hydrofobní část (např. mastné kyseliny) nebo z nanočástic. V průběhu let bylo navrženo několik možných aplikací, které využívaly tuto metodu. Charakteristickými vlastnostmi takto vytvořených filmů jsou pak extrémně malá tloušťka nebo například vysoký stupeň strukturálního uspořádání. Jednotlivé filmy se od sebe liší různými optickými, elektrickými a biologickými vlastnostmi, které určují látky použité při výrobě filmu. Filmy vytvořené touto metodou mohou být použity při výrobě funkčních povlaků, biologických membrán a biologických senzorů. Velký potenciál nabízí také možnost využití této techniky k produkci velkoplošných filmů. [23-24]

3.3 Plazmová polymerace

Další způsob tvorby tenkého polymerního filmu je pomocí plazmové polymerace. Plazma, někdy označovaná jako čtvrté skupenství, je ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů a případně i neutrálních atomů a molekul. Ionizování těchto plynů vyžaduje velké množství energie. Plazma tvoří více než 99% námi prozkoumaného vesmíru. Kromě jejího přirozeného výskytu ve vesmíru ji lze vytvořit v malých množstvích i uměle v laboratoři. Díky vysoké energii a také svému složení je schopná reagovat s povrchem polymerů, kde může upravovat jejich morfologii. Tento proces se nazývá plazmování. Pokud však mluvíme o reakci plazmy s parami některých organických látek, především monomerů, dochází k procesu zvanému plazmová polymerace. [25-27]

K tvorbě makromolekul dochází při srážce elektronu s monomerem za vzniku radikálů a iontů. Tyto adsorbované aktivované fragmenty poté vzájemně rekombinují a začnou tvořit tenký polymerní film na námi zvoleném substrátu. Na rozdíl od běžné konvenční polymerace je však složení takto zformovaných polymerů často velmi odlišné. K plazmové polymeraci je také nutné vybrat správný plyn, kterým se ionizuje. Plazma tvořená anorganickými látkami jako jsou kyslík, dusík nebo argon vedou pouze k tvorbě radikálů. K plazmové polymeraci je tedy nutné použít plazmu složenou z organických látek, jako jsou uhlovodíky nebo alkylsilany. [25-27]

3.4 Depozice par

Parní nebo vakuová depozice, ačkoliv je to metoda při tvorbě tenkých filmů často využívaná, je na rozdíl od kovů u polymerů metoda velmi limitovaná. Problémem je velmi vysoká teplota odpaření polymeru, která je často mnohem vyšší než jejich teplota rozkladu. Většina polymerů tak nemůže být tímto způsobem nanášena bez hrubého rozkladu jejich fyzikálních a elektrických vlastností. To platí zejména pro dvousložkové vysoce zesíťované termosety (epoxydy, polyurethany). U těchto systémů totiž dochází k zuhelnatění nebo karbonizaci. [8]

Metoda napařování proto bývá využívána pouze u polymerů s nízkou molekulární hmotností. Avšak i u těchto polymerů vykazují vzniklé filmy velmi špatné fyzikální vlastnosti. Touto metodou byl například v 90. letech minulého století nanášen polyethylen při teplotě 290 °C a tlaku 10^{-4} torr. Dále bylo zjištěno, že vysoké depoziční rychlosti vedly k tvorbě nehomogenních necelistvých polymerních vrstev. Dalším polymerem, který byl využit při této metodě, byl například polytetrafluorethylen. Ten byl depolymerizován při teplotě 538 °C ve vakuové komoře při tlaku od 10^{-5} do 10^{-6} torr a následně repolymerizován

jako přilnavý film na chladném substrátu. Největší úspěch však tento experiment slavil při nanášení dimeru p-xylynu v podtlaku. Ten tvořil biradikál a poté polymeroval za tvorby dlouhých lineárních polymerních řetězců. [2]

3.5 UV polymerace

Plynné monomery adsorbované na povrchu mohou být polymerizovány expozicí ultrafialového záření a to buď v přítomnosti, nebo nepřítomnosti vzduchu. Plynné molekuly se nejprve adsorbují na substrát a poté jsou aktivovány UV zářením. Monomery vhodné pro tento typ nanášení bývají nejčastěji ty, které obsahují nenasycené dvojnásobné vazby. U nich totiž dochází k polymeraci radikálové. Mezi ně patří například tetrafluorethylen, methylnmethakrylát, styren nebo třeba butadien. První záznamy o UV polymeraci PMMA jsou již z roku 1938. Výhodou této metody je nízká náročnost na provedení a také nízké náklady. [2]

3.6 Polymerace pomocí elektronového bombardování

Polymerace některých organických látek v podobě plynů působením elektronového paprsku byla původně objevena náhodně. Během používání elektronových paprsků byla zaznamenána tvorba tenkých filmů na používaném vybavení. Tyto filmy byly následně podrobeny studiím, při kterých bylo zjištěno, že jsou tvořeny především zbytky výparů pocházejících například ze silikonového oleje. Po mnoho let byly tyto filmy považovány za nežádoucí kontaminanty a nikdo jim nevěnoval přílišnou pozornost. To se změnilo roku 1954, kdy byl tento fenomén využit při přípravě prvních polymerních filmů a roku 1958 byla tato nově objevená metoda aplikována na výrobu mikroelektronických obvodů a zařízení. [2]

Při polymeraci dochází vlivem elektronového paprsku k tvorbě volných radikálů a jiných částic z kapalin nebo plynů adsorbovaných na povrchu. Tyto aktivované částice nemají dlouhou životnost a rychle reagují za tvorby polymerů. V tomto ohledu je metoda elektronového bombardování velmi podobná metodě UV polymerace. Podobná je také možnost cíleného nanášení. Toho je dosaženo buď přiložením krycí vrstvy s požadovaným vzorem, nebo pomocí nastavení působícího paprsku. Monomery, které lze takto polymerovat musí být ve formě plynu nebo kapaliny a musí obsahovat dvojnásobné nenasycené vazby. Typickým příkladem je opět tetrafluorethylen. Vysokorychlostními elektrony však můžeme bombardovat i jeho kopolymery. Například kopolymer s hexafluorpropenem nebo jinými

ethylenovými monomery. Davison například touto metodou kontinuálně a poměrně rychle vytvrzoval polymery na bázi styrenu ale i polyestery a diallylfthaláty. Dále lze takto polymerovat i polyvinylchloridové plastisoly, organopolysiloxany, epoxyakryláty, akrylonitrily a akrylátové monomery obecně. [2]

Výhodou nanášení a vytvrzování povlaků tímto způsobem je rychlost metody a skutečnost, že není vyžadováno žádné tepelné působení, čehož se využívá například u substrátů a zařízení citlivých právě na teplo. Mezi nevýhody patří relativně vysoké pořizovací náklady, vysoké náklady během provozu a problémy se stíněním. Pokud by navíc energie proudu elektronů byla příliš vysoká, může docházet k přehřívání a poškození substrátu. V neposlední řadě je také důležité zmínit, že v prostředí atmosférického kyslíku dochází někdy pouze k částečné polymeraci, a tenký film poté zůstane ve formě neuniformního, lepkavého povlaku. K prevenci posledního zmíněného problému lze využít například vakuovou komoru, inertní plyn nebo látky vychytávající vzdušný kyslík. [2]

4 APLIKACE TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ

Tenké polymerní filmy nachází své praktické využití napříč všemi vrstvami průmyslu. Ať už slouží pouze jako dekorační prvek běžných předmětů, nebo jako funkční bariéra při úpravě vlastností povrchů jiných materiálů, nebo dokonce jako náhrada klasických omezených surovin pro výrobu elektroniky.

Mohlo by se zdát, že při úpravě povrchu bychom si měli pečlivě zvážít, jaké vlastnosti doopravdy na povrchu potřebujeme a jaké ne, protože jsme omezeni výběrem pouze jednoho typu filmu. Opak je ale pravdou. Materiál, který již nějakým filmem disponuje lze opakovaně pokrýt novou vrstvou i velmi rozlišného polymeru. Takovéto jedinečné struktury nám poskytují pozoruhodné optické efekty a vlastnosti a často nachází uplatnění při změně přenosové charakteristiky světla. Mohou být vodivé, které se nejčastěji používají k odvodu statické elektřiny, ale i nevodivé, které propůjčují materiálu chování izolantů. Díky jejich mikroskopickým rozměrům si jich často ani nevšimneme, ale již v dnešní době se vyskytují všude kolem nás. [28]

4.1 Textilní průmysl

Díky neustálému vývoji procesů sloužících k výrobě tenkých polymerních filmů je dnes již možné upravit povrch nejrůznějších textilií velice pokrokovými metodami. Jednou z nich je například metoda samouspořádávání (Self-assembly). Samouspořádávání je autonomní organizace součástí do pravidelných tvarů či struktury bez zásahu člověka. V posledních desetiletích je pojem samouspořádávání stále více rozšířen ve všech možných vědních disciplínách. Samouspořádávání je společné pro mnoho dynamických, vícekomponentních systémů, od inteligentních materiálů až po léčivé struktury a počítačové sítě. Tkanina vylepšená právě tímto inteligentním materiálem je schopná v případě protržení po ozáření UV paprsky sama nastartovat polymeraci a díru zacelit. [29]

Další úzce souvisejícím technologickým postupem úpravy povrchu tkaných i netkaných textilií je chemické roubování polymerů. Při vylepšování povrchových vlastností textilu se využívá především *roubování do* a *roubování z*. [30]

První z metod vyžaduje polymer s funkční skupinou na konci řetězce a komplementární funkční skupiny na povrchu textilu. Po propojení dojde k vytvoření vazeb a tenké vrstvy polymerního filmu. [30]

Technika *roubování* z má princip fungování téměř opačný. Jde o polymeraci iniciovanou z povrchu substrátu připojením (obvykle kovalentní vazby) iniciační skupiny. [30]

4.2 Obalový průmysl

Další využití tenkých filmů lze nalézt například v obalovém průmyslu, který se stal každodenní součástí v životě všech lidí žijících v rozvinutých zemích. V posledních letech totiž došlo ke změně stravovacích návyků a nároků na trvanlivost potravin. Tuto změnu zapříčinila především změna životního stylu většiny z nás. S touto změnou souvisí především růst tržní nabídky balených a předpřipravených pokrmů a potravin. Důležitým nástrojem k zajištění kvality tohoto rychle se rozvíjejícího trendu se proto staly vysoce kvalitní obaly, které mají za úkol uspokojit pohodlnost zákazníka, ale i bezpečnost a nezávadnost produktu. Společnými cíli většiny potravinářských společností se tedy stalo prodloužení trvanlivosti, ochrana před vnějšími vlivy (ultrafialové záření, vzduch, kontaminace mikroby), odolnost vůči výkyvům teploty při transportu a skladování, odolnost proti mechanickým vlivům a poškození a v neposlední řadě také uchování původního aroma a kvality produktu. [31]

K dosažení těchto cílů byly na trhu představeny různé koncepty balení a balících metod. Typickým příkladem je třeba jednotnost firem v používání PET láhví jako univerzálních obalů a nádob pro uchovávání nápojů a jiných tekutin. Jak již bylo zmíněno, potřeby trhu se v posledních letech dynamicky mění. Spotřebitelé jsou stále selektivnější, přísnější a kritičtější v jejich požadavcích na čerstvost a zdravotní nezávadnost a v souvislosti s tím se musí dynamicky měnit i trh. Nutné je také zmínit, že tyto požadavky se netýkají pouze potravin, ale celého spektra produktů a zboží. Dalším moderním trendem se například stalo nakupování na internetu, které způsobuje prodloužení dopravního řetězce mnohdy i o více než jeden článek. Kvalita produktu by se však během celého procesu dopravy a skladování měla měnit minimálně a v nejlepším případě neměla měnit vůbec. Z pohledu trhu je pak žádoucí omezit spotřebu obalového materiálu na minimum při zachování stejných obalových vlastností, což vede k rozvoji nanotechnologických metod. [31]

Typickou volbou materiálu dnešních výrobců tedy bývají nejčastěji polymery, jelikož v sobě kombinují hned několik potřebných vlastností, jako jsou flexibilita, relativně nízká hmotnost, mechanická odolnost a chemická stálost, dobré bariérové vlastnosti, proměnná velikost a tvar a nízká výrobní cena. Pomocí vakuového nanášení bylo v roce 2011 pokryto okolo 15 miliard metrů čtverečních po celém světě a tato čísla neustále rostou. [31]

Ačkoliv je stále nejpoužívanějším materiálem v obalovém průmyslu hliník, postupně jej nahrazují nejrůznější druhy plastů a kompozitů. Nevýhodou hliníku je totiž jeho vcelku vysoký negativní vliv na životní prostředí a jeho neprůhlednost. Jelikož ale jeden druh polymeru nemůže zajišťovat dobrou ochranu proti všem nežádoucím vlivům, skládají se dnešní obaly z několika různých vrstev materiálů s různými vlastnostmi. Ten polymer, který je v obalu zastoupen nejvíce pak většinou určuje jeho výrobní náklady a oblast použití. Právě posun k mnohvrstvému systému a kompozitům vytváří tlak na různé výzkumné a vývojové týmy zabývající se touto tematikou. V současnosti se například využívají průsvitné metaloxidy na bázi křemíku, které díky své transparentnosti a zároveň nízké rychlosti prostupu kyslíku skýtají mnoho výhod. [31]

4.3 Polymerní elektronika

Většina polymerů byla dříve využívána spíše jako izolující materiály k ochraně uživatele před smrtící energií elektrického proudu a k ochraně elektrického vedení před nepříznivými vlivy prostředí. V posledních letech se však výzkum zaměřil opačným směrem a dochází k objevům stále více polymerů, které vykazují vlastnosti blízké anorganickým polovodičům. Polymery sdílející tyto vlastnosti obvykle obsahují tzv. konjugovaný systém dvojných vazeb, které umožňují delokalizaci π elektronů, a tedy jejich volných pohyb. Další skupinou, která sice vykazuje elektrickou vodivost, avšak neobsahuje násobné vazby je skupina polysilanů. Podmiňujícím faktorem, který určuje, zda bude polymer vodivý či nikoliv, je potom nositel náboje, který umožňuje přenos elektrického náboje po polymerním řetězci. Typickými příklady vodivých polymerů jsou polyacetylen, polyanilin a polypyrrol. [32]

Nejnovějším trendem v oblasti polymerní elektroniky jsou OLED displeje. Zkratka OLED znamená „organic light emitting diod.“ V takovýchto displejích nahradily vodivé polymery dnes již zastaralé polovodiče. Novinkou na trhu jsou také displeje, které je možné ohýbat, a jsou tedy více skladné a přizpůsobivé. Díky své flexibilitě je možné integrovat elektronické komponenty i do textilních vláken a vyrobit tak fotovoltaický textil. Ze všech odvětví využívajících tenké filmy je tak tohle nejrychleji se rozvíjejícím, nejmladším a zároveň nejperspektivnějším. [32-33]

5 METODY ZKOUMÁNÍ POLYMERNÍCH FILMŮ

Pokud již polymerní film máme vytvořený, je důležité podrobit ho důkladnějšímu pozorování. Často zkoumanými vlastnostmi bývají tloušťka, morfologie, složení, molekulová hmotnost, popřípadě i teplota skelného přechodu.

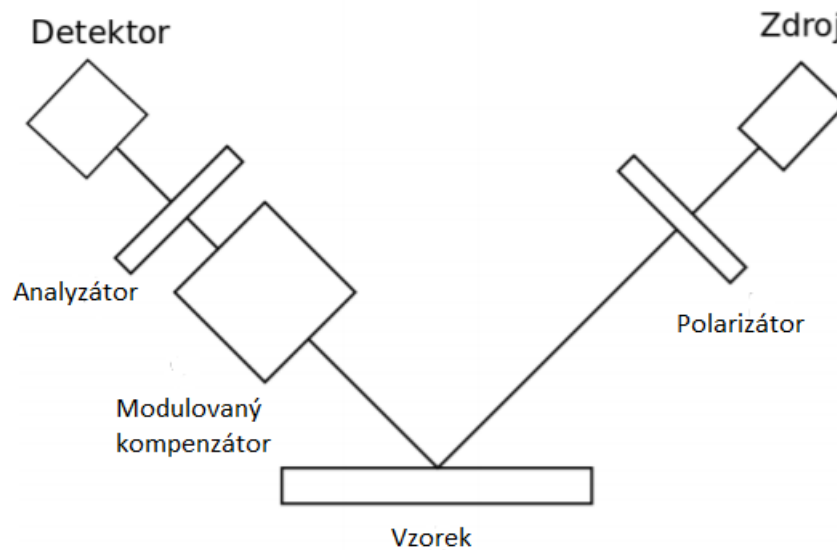
5.1 Měření tloušťky polymerních filmů

Tloušťka polymerního filmu je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících jeho vlastnosti. Metod, kterých můžeme využít je mnoho a je možné je rozdělit do několika skupin podle způsobu provedení. Nejpoužívanějšími metodami ke stanovení tloušťky filmu jsou však metody optické, jelikož většina polymerů je transparentních. Tyto metody bývají přesné, rychlé a nedestruktivní. [26]

5.1.1 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je velmi přesná optická metoda využívaná pro určování strukturní charakterizace tenkých vrstev. Při měření využíváme změny polarizace elektromagnetického záření způsobené odrazem od vzorku. Umožňuje nám určit tloušťku zkoumaného filmu, mikrostrukturu a morfologii povrchu, ale i některé optické vlastnosti jako jsou index lomu a absorpce vrstvy. Právě nedestruktivní povaha elipsometrie a možnost takto opakovaně zkoumat jednotlivé části mnohovrstvy u vícevrstevých a monovrstvy u jednovrstevých polymerních filmů patří k zásadním výhodám této metody. [26, 34]

Principem metody je využití již zmíněného šikmého dopadu paprsků, které po odrazu na rozhraní dvou rozdílných prostředí změny polaritu. Poté se proměřuje poměr amplitudy odražených paprsků, které jsou polarizované v rovině dopadu a paprsků polarizovaných kolmo k rovině dopadu a jejich případný fázový rozdíl. Naměřená data z proběhlé analýzy je poté nutno vyhodnotit pomocí počítače, který data zpracuje a poskytne nám přehledný popis některých charakteristik námi studovaného vzorku, jako jsou například tloušťka, index lomu a absorpce vlny. Soustava pro měření obsahuje laser vyzařující elektromagnetické záření a polarizátor, který toto záření lineárně polarizuje. Po odražení od zkoumané polymerní vrstvy prochází záření druhým polarizátorem. Druhý polarizátor slouží jako analyzátor k detektoru a pomáhá určit intenzitu světla. Schéma elipsometru je znázorněno na Obrázku 4. [26, 34]



Obrázek 4 – Schéma elipsometru [34]

5.1.2 Interferometrie

Nedestruktivní metodou využívající charakteristického chování elektromagnetického záření je interferometrie. Ta je založena na principu interference dvou, popřípadě více paprsků světla na optických rozhraní. Tloušťka vrstvy poté souvisí s rozdílem optických drah. K interferenci dochází při interakci koherentních vln, což jsou ty vlny, které mají vlnění o stejné frekvenci, stejném směru a stejné fázi popřípadě stejný fázový rozdíl. Další nutností je monochromatický zdroj těchto vln. Interference se poté projevuje zesílením, případně zeslabením odraženého záření v určitých směrech. Rozdíl optických drah se vypočítá pomocí vzorce (1):

$$\Delta l = 2t(n^2 - \sin^2\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

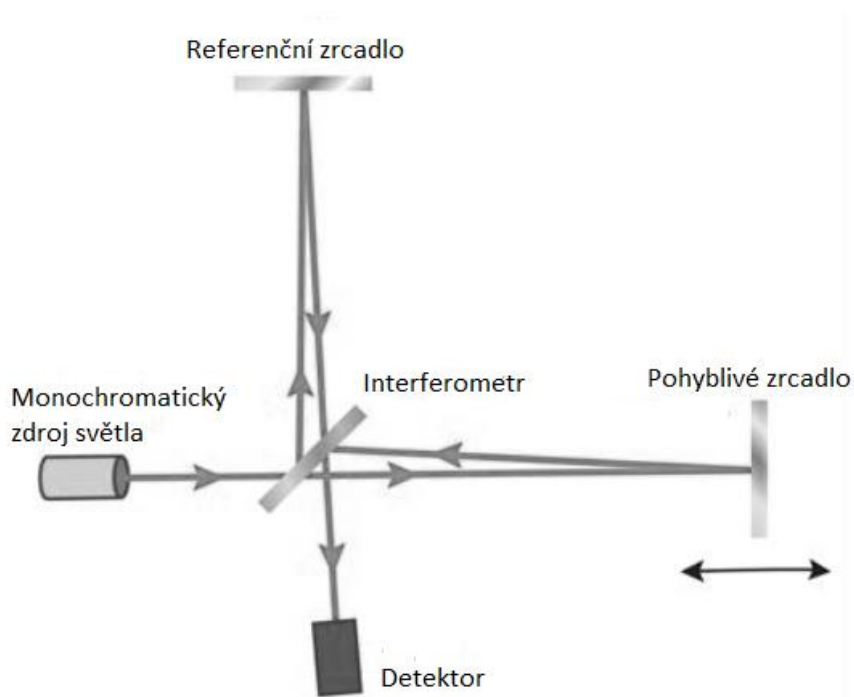
kde n je index lomu vrstvy, t je vzdálenost rozhraní a α úhel dopadu paprsku na povrch vzorku. Pokud se námi vypočítaný dráhový rozdíl Δl rovná sudému násobku poloviny vlnové délky, dochází k interferenčnímu maximu dle rovnice (2):

$$\Delta l = 2k \frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

Pokud je však tento rozdíl roven lichému násobku, nastává interferenční minimum popsanému v rovnici (3):

$$\Delta l = (2k - 1) \frac{\lambda}{2} \quad (3)$$

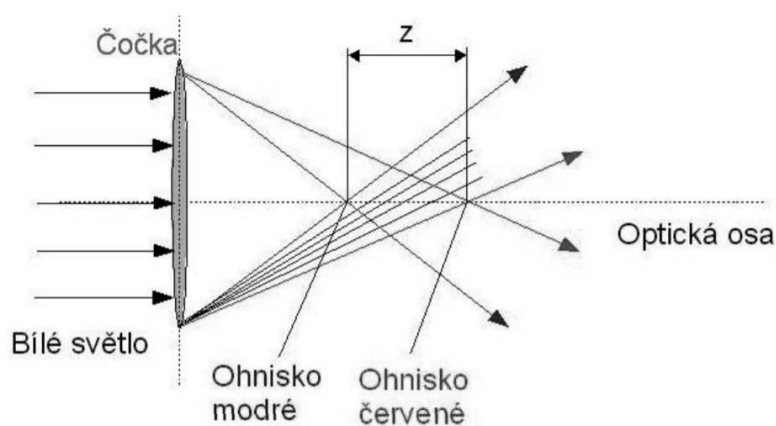
Veličina k je tzv. řád maxima nebo minima. Princip interferometrického měření je znázorněn na Obrázku 5. [26]



Obrázek 5 – Schéma interferometru [35]

5.1.3 Optická profilometrie

Optická profilometrie je nekontaktní metoda používaná k měření profilu povrchů. K jejímu měření se používá profilometr, což je přístroj, který využívá interferenčních vln podobně jako interferometr. Princip optického profilometru je znázorněn na Obrázku 6. Použití této metody je relativně snadné, jelikož jde o bezkontaktní metodu, a nemůže být tedy poničen jak tenký film, tak přístroj samotný. Rozlišení profilu ve vertikálním směru bývá při zkoumání tenkých filmů v řádech nanometrů. Oproti tomu laterální rozlišení je podstatně nižší, jelikož je omezené vlnovou délkou laseru. [36]

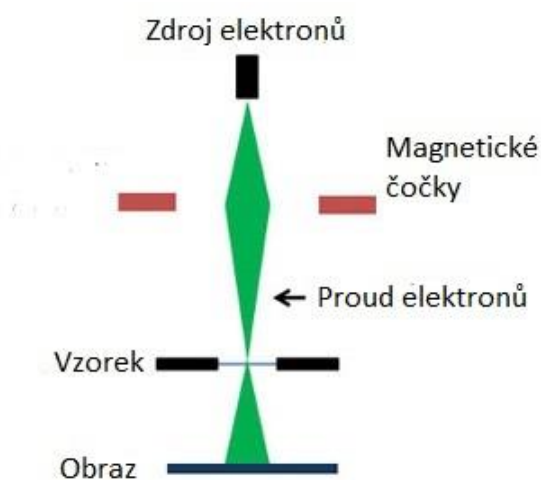


Obrázek 6 – Schéma optického profilometru [36]

5.2 Strukturní analýza polymerních filmů a jejich povrchů

5.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

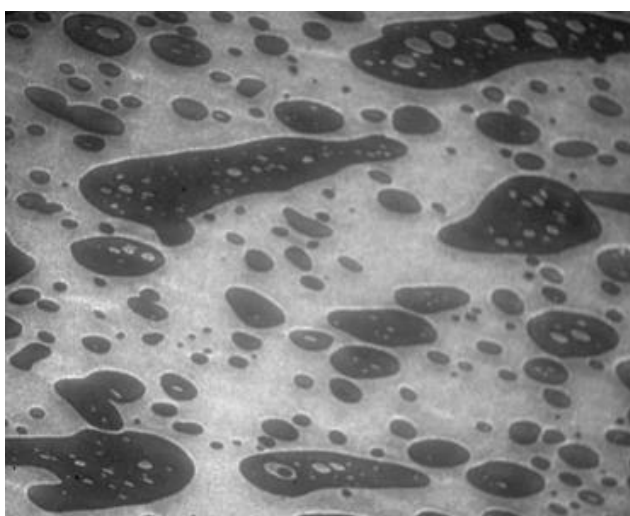
První z metod, kterou je nutno zmínit, je TEM. Tato nedestruktivní metoda ve svém principu využívá urychlený proud elektronů. Ten je emitován katodou, která je obklopená zápornou elektrodou a poté je urychlován anodou. Proud je pomocí kondenzačních čoček koncentrován do tenkého elektronového svazku, který dopadá na vzorek, jak je tomu na Obrázku 7. [26, 37]



Obrázek 7 – Schéma TEM [38]

Část svazku, která vzorkem prošla, sebou dále nese informaci o vnitřní struktuře. Bezprostředně za vzorkem je umístěn objektiv, který poskytuje pozorovateli první zvětšený

náhled na vzorek. Obraz bývá zvětšen a zobrazen na obrazovce a je možné ho i vyfotografovat. Elektrony sebou také nesou informaci, která popisuje atomární strukturu jednoho popřípadě více materiálů ve vzorku. Dále poskytuje informaci o defektech ve vzorku. Energie urychlených elektronů bývá v rozsahu od 125 do 300 keV a někdy i vyšší. Jediným problémem při výběru této metody pak mnohdy bývá nutnost přípravy extrémně tenkého vzorku v řádech desítek, maximálně stovek nanometrů. Příklad možného pozorovaného obrazu je na Obrázku 8 (směs polykarbonátu a poly(styren-co-akrylonitrilu) v poměru 1:1, šířka obrazu 6,3 μm). [26, 37]

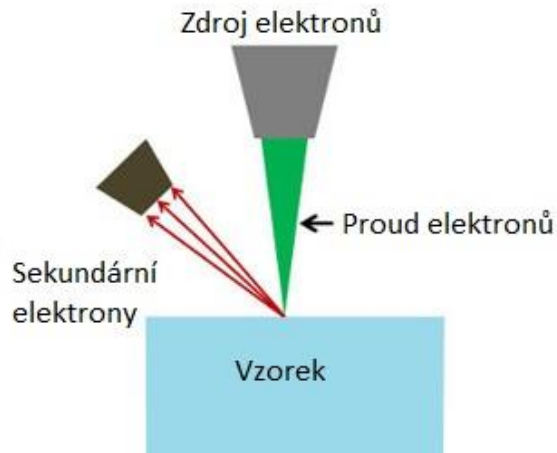


Obrázek 8 – TEM snímek směsi polykarbonátu a poly(styren-co-akrylonitrilu) v poměru 1:1, šířka obrazu 6,3 μm [39]

5.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

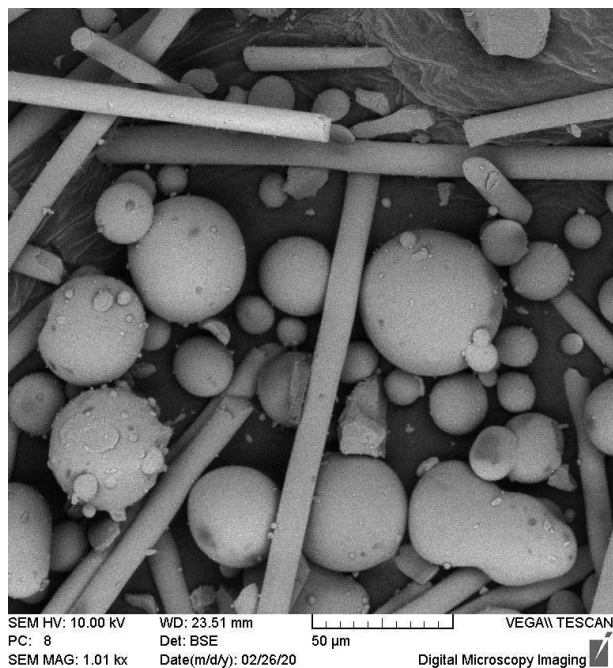
Další hojně využívanou analytickou metodou je skenovací elektronová mikroskopie. Nevýhodou oproti TEM je menší rozlišovací schopnost. Nutná je také tvorba tenkého vzorku, což ale u polymerních filmů obvykle nebývá zdaleka největší problém. Stejně jako u TEM i zde je k popisu struktury vzorku využíván proud elektronů. Ty jsou emitovány termicky z wolframového, popřípadě jiného vlákna katody a urychlovány opět anodou. Dvě po sobě jdoucí kondenzační čočky soustředí takto urychlené elektrony do úzkého svazku. Ten poté prochází dvěma skenovacími cívkami umístěnými na čočce objektivu, které tento proud elektronů odráží buď lineárně, nebo v rastrovém módu přes obdélníkovou oblast povrchu vzorku. Následuje dopad na vzorek a dochází k interakci elektronů s povrchem,

případně těsně pod ním. Po interakci můžeme zkoumat sekundární, ale i primární (XRays, zpětně odražené) elektrony. Zjednodušené schéma SEM zachycující pouze sekundární elektrony je možné vidět na Obrázku 9. [26, 37]



Obrázek 9 – Schéma SEM [38]

Na počítači následně pozorujeme mnohokrát zvětšený obraz, který je podobný tomu z běžných optických mikroskopů, avšak bez barev a s jistým šumem. Příklad pozorovaného obrazu můžeme vidět na Obrázku 10 (Polyamid 6 plněný skleněnými vlákny a kuličkami). Energie elektronového svazku je zde oproti TEM o něco menší. Konkrétně jde o hodnoty jednotek, maximálně desítek keV. [26, 37]



Obrázek 10 – SEM snímek plněného polyamidu 6

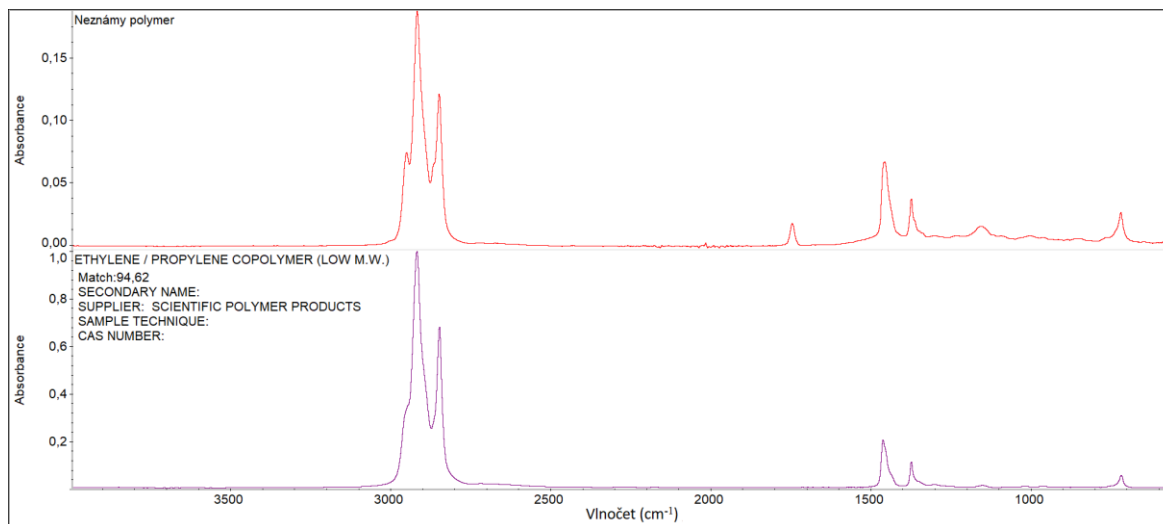
5.3 Spektroskopické analýzy polymerních filmů a jejich povrchů

5.3.1 Infračervená spektroskopie (IR)

Infračervená spektroskopie je kvalitativní analýza, jejíž princip se zakládá na interakci infračerveného záření se zkoumaným vzorkem. Rozlišujeme dva druhy, a to absorpční infračervenou spektroskopii, v případě pohlcení fotonu studovanou hmotou, a emisní infračervenou spektroskopii, v případě, kdy je foton polymerním vzorkem vyzářen. Elektromagnetické spektrum, které toto záření pokrývá je v rozsahu od 0,78 do 1000 μm . Energie infračerveného záření způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Při vyšších energiích by totiž docházelo ke změnám elektronových stavů. V infračervené spektroskopii tedy sledujeme závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Z vlnočtu jsou získány informace pro kvalitativní analýzu absorbovaného záření. Absorbuje se právě ta část záření, jejíž energie odpovídá příslušným rotačně-vibračním přechodům. Tyto přechody jsou různé pro různé skupiny atomů. Vlnočty se poté srovnávají s literaturou nebo v lepším případě má již měřicí přístroj přímo knihovnu vlnočtů, které sám porovná a navrhne pravděpodobný výsledek měření. K tomu je samozřejmě zapotřebí počítač s příslušným programem. K měření se běžně využívají infračervené spektrometry s Fourierovou transformací, které používají Michelsonův interferometr. Ten na principu interference zesiluje a zeslabuje paprsky z polychromatického zdroje. Výsledek z měření z infračerveného spektrometru můžeme vidět na Obrázku 11. Červeně je znázorněn zkoumaný vzorek a fialově pak navrhnutý materiál z databáze. [26]

Infračervenou spektroskopii jako analytickou metodu používal například vědecký tým Hyeon Suk Shina, který zkoumal filmy tvořené z 1% roztoku PMMA v toluenu. Filmy byly vytvářeny metodou rotačního odlévání při rychlosti 1000 RPM po dobu 30 s na substrát tvořený z pozlaceného silikonu. Tloušťka filmu závisela na takticitě a filmy vytvořené z izotaktického, syndiotaktického a ataktického PMMA měly tloušťku 371, 228 a 280 Å. FTIR spektra byla zaznamenávána při spektrálním rozlišení 4 cm^{-1} a v intervalech po 10 °C v rozmezí 30 – 140 °C (160 °C pro syndiotaktický PMMA) spektrometrem Bomem DA8 FTIR. Všechna externí FTIR spektra odrazů byla získána p – polarizovaným zářením (elektrické pole záření bylo rovnoběžné s rovinou dopadu) pod úhlem dopadu 82°. Ze získaných dat následně vytvořily dvojrozměrné mapy prvních derivací infračervené absorbance s ohledem na teplotu. Tyto mapy jim pomohly při určení teploty skelného přechodu na základě celého makromolekulárního stavu a byly použity k prozkoumání

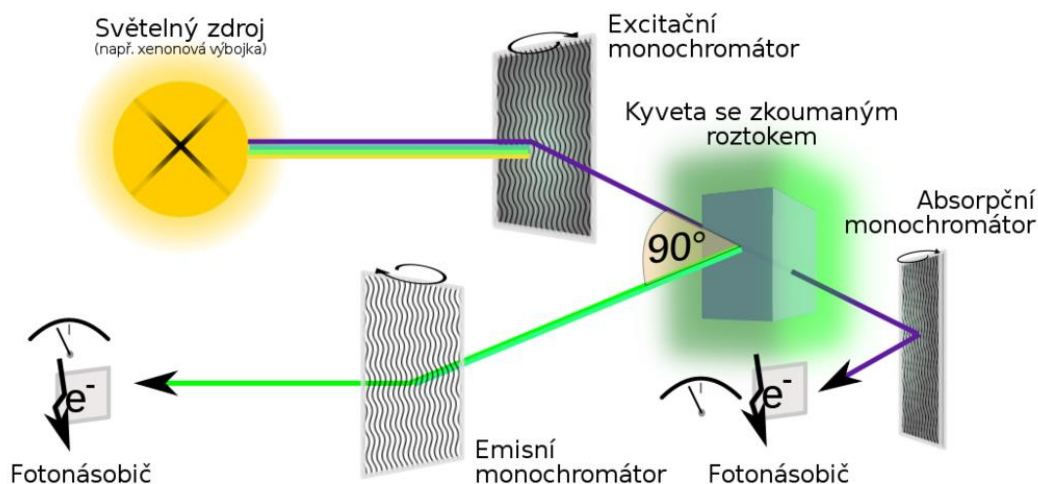
teplotně indukovaných konformačních změn. Metoda těchto 2D map poskytuje také hlubší vhled do spektrálních změn vyvolaných i jinými proměnnými jako je tlak nebo koncentrace. [40]



Obrázek 11 – Výsledný graf z měření infračerveným spektrometrem

5.3.2 Fluorescenční spektroskopie

Další spektroskopickou metodou je fluorimetrie. Ta využívá jevu fotoluminiscence, při kterém jsou valenční elektrony fluoreskující látky excitovány pomocí monochromatického světla do vyšší energetické hladiny. K tomu se nejčastěji používá ultrafialové nebo běžné viditelné záření. Po vypnutí světelného zdroje pak dojde k návratu elektronu zpět do původního energetického stavu, při kterém dojde k tvorbě tepla a k vyzáření fotonu. Energie emitovaného záření je tedy vždy nižší než energie potřebná k excitaci, což vede ke zvětšení vlnové délky záření. Emitované záření poté prochází emisním monochromátorem a je snímáno fotonásobičem v kolmém směru na excitační paprsek. Jako monochromátory se používají interferenční filtry. U některých přístrojů se můžeme setkat také s optickými mřížkami, které se využívají k plynulému nastavování emisní i excitační vlnové délky. Schéma fluorimetru můžeme vidět na Obrázku 12. [41-42]



Obrázek 12 – Schéma fluorimetru [41]

K výhodám této metody patří vyšší specifičnost, kdy kromě absorpčního spektra pracujeme i s emisním spektrem dané látky, ale také citlivost. Použitím fotonásobiče lze totiž měřit i velmi malé intenzity světla. Na druhé straně musíme počítat s jistými úskalími jako je velká citlivost fluorescenčních činidel na byt' jen nepatrné změny pH, polaritu a iontové síly. Musíme také vzít v úvahu působení tzv. zhášeců a oxidačních činidel. Zhášecé jsou látky, které umožňují sestup elektronu, aniž by vyzářil foton. Těmito látkami bývají nejčastěji stopová množství některých přechodných kovů. [41]

Při studii polymerních filmů se tato analytická metoda používá například při zkoumání optických vlastností u π -konjugovaných polymerů. Zajímavá je například jedna ze starších prací Drobizheva, Sapozhnikova a Kobryankiiho, ve které se zaměřili na zkoumání právě optických vlastností poly(p-fenylvinylenu). Ti studovali jeho fluorescenční vlastnosti napřed při pokojových teplotách a poté při teplotách kapalného hélia. Při experimentu používali filmy o tloušťce 100 nm vytvořené vakuovou depozicí na křemenu a jako zdroj záření byl použit argonový laser a xenonová výbojka. Došli k závěru, že monochromatické excitace tenkých filmů se stávají selektivní, pokud leží excitační frekvence pod frekvencí prahovou. Selektivní excitace byla prováděna pomocí širokých postranních fononových pásem a byla pozorována při obou teplotách. Tuto metodu je možné využít ke studiu přenosu energie u neuspořádaných systémů při všech teplotách. [43]

ZÁVĚR

V práci byly na základě zadání shrnuty základní poznatky z fyziky tenkých vrstev a z fyziky a chemie polymerů, které nás uvedly do současné problematiky a fenoménů vyskytujících se na poli vědy v oblasti tenkých polymerních filmů. Následně byly osvěženy některé základní poznatky o polymerech používaných při laboratorní i průmyslové tvorbě tenkých filmů a jejich dřívější i současné studie. Dále byly popsány možnosti tvorby polymerních filmů v laboratorních podmínkách. V poslední části pak byly shrnuty tradiční metody zkoumání vlastností polymerních filmů.

Práce obsahuje historické i moderní poznatky z vědeckých článků, ale i knih. Je zde citováno několik experimentálních prací, které se zabývaly právě tematikou tenkých polymerních filmů, a to jak jejich tvorbou z nově syntetizovaných polymerů, tak jejími metodami zkoumání s využitím nejnovějšího analytického vybavení. Právě tyto práce mi umožnily nastínit postupný vývoj tohoto polymerního odvětví.

Z mého pohledu je problematika tenkých polymerních filmů jedno z nejrychleji se rozvíjejících odvětví z důvodu neustálého zmenšování mikročipů a jiných elektronických a elektrotechnických zařízení, ve kterých jsou polymery, často v nanoúrovni, velmi často obsaženy. Ať už jako nosiče kovových obvodů nebo jako samotné obvody ve formě polymerní elektroniky. Z ekologického hlediska jsou tenké polymerní filmy výhodné především z důvodu nízké spotřeby materiálu, kdy dokáží efektivně a poměrně levně upravovat a vylepšovat povrch nejrůznějších anorganických i organických materiálů, kde mohou bránit případné oxidaci na povrchu. Výhodou je také možnost využití jiných polymerů jako substrátů, což umožňuje tvorbu vícevrstvých filmů. Aplikovány mohou být také bez problému na jiné výrobky z polymerů, které se nejčastěji vyskytují v kompaktních stavech, a mohou jim tak propůjčit své jedinečné povrchové vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ECKERTO VÁ, L. Tenké vrstvy. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. Vydání 6. Svazek 17. Praha: Jednota českých matematiků a fyziků, 1972. s. 323-330 [cit. 10.12.2019]. ISSN: 00322423
- [2] LICKARI, J. *Handbook of Polymer Coatings for Electronics – Chemistry, Technology and Applications*. [online]. Vydání 2. William Andrew Publishing/Noyes, 1990. s. 191. ISBN: 9780815512356. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [3] QIN, Yi. *Micromanufacturing Engineering and Technology*. [online]. Vydání 2. Elsevier, 2015. s. 394-421. ISBN: 9780323311496. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [4] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Skripta UTB. Zlín, 2006.
- [5] KRATOCHVÍL, B., Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 8070805684.
- [6] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vydání 2., přeprac. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 8070806176.
- [7] RODUNER, E. *Nanoscope Materials – Size-dependent Phenomena*. [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006. s. 235-236. ISBN: 9781849739078. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [8] BRADÁČOVÁ, M. *Příprava a testování polymerních folií solidifikovaných z roztoků polysacharidů*. Zlín, 2015. Bakalářská práce. UTB
- [9] KEDDIE, J. L. aj. Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films. *Europhysics Letters*. [online]. Svazek 27. Europhysics Letters, 1994, s. 59-64 [cit. 17.5.2020]. ISSN: 02955075. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1209/0295-5075/27/1/011>
- [10] *ANTEC 2007 Plastics: Annual Technical Conference Proceeding*. [online]. Society of Plastics Engineers, 2007. s. 138-140. ISBN: 9780975370759. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>

- [11] SEMALTIANOS, N. G. Spin-coated PMMA films. *Microelectronics Journal*. [online]. Vydání 6-7. Svazek 38. Elsevier, 2007, s. 754-761 [cit. 3.5.2020]. ISSN: 00262692. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [12] STUHLÍK, P. *Polymery jako konstrukční materiály*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. UTB
- [13] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vydání 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 9788070807880.
- [14] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [15] GOHIL, J. M. a P. RAY, Polyvinyl alcohol as the barrier layer in thin film composite nanofiltration membranes: Preparation, characterization, and performance evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*. [online]. Svazek 338. Elsevier, 2009, s. 121-127 [cit. 21.4.2020]. ISSN: 00219797. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [16] CHUNMING, Y a I. TAKAHASHI. Unusual thickness relaxation of spin-coated polystyrene ultrathin films in the glassy state. *Polymer*. [online]. Svazek 186. Elsevier, 2020, [cit. 21.4.2020]. ISSN: 00323861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [17] WEST, R. The polysilane high polymers. *Journal of Organometallic Chemistry*. [online]. Vydání 1-2. Svazek 300. Elsevier, 1986, s. 327-346 [cit. 21.4.2020]. ISSN: 0022328X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [18] URBÁNEK, P., *Příprava a vlastnosti tenkých vrstev polysilanů*. Zlín, 2008. Bakalářská práce. UTB
- [19] ICHINO, Y. aj. Polarized electroluminescence from a uniaxially oriented polysilane thin film. *Thin Solid Films*. [online]. Vydání 1-2. Svazek 376. Elsevier, 2000, s. 220-224 [cit. 21.4.2020]. ISSN: 00406090. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [20] AUSPERGER, A. *Technologie zpracování plastů*. [online]. 2015. Dostupné z: <https://etul.publi.cz/?book=183-technologie-zpracovani-plastu>. ISBN 9788088058724
- [21] DANGLAD-FLORES, J. aj. Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis. *Chemical Engineering Science*. [online]. Svazek 179. Elsevier, 2018, s. 257-264 [cit. 21.4.2020]. ISSN: 00092509. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>

- [22] KOPECKÝ, D. *Návod na laboratorní práci Spin Coating*. [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2015. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected>
- [23] PETTY, M. C. *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press, 1996. ISBN: 9780521424509.
- [24] Fabricating Highly Organized Nanoparticles Thin Films. *Biolin Scientific* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20170802165555/http://www.biolinscientific.com/zafepress.php?url=%2Fpdf%2FKSV%20NIMA%2FAplication%20Overviews%2Ffabricating-highly-organized-nanoparticle-thin-films.pdf>
- [25] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN: 9781566763370.
- [26] MALÁ, M. *Depozice plazmových polymerů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. VUT.
- [27] BLACKBURN, R. S. *Sustainable Textiles: Life Cycle and Environmental Impact*. [online]. Woodhead Publishing, 2009. s. 171-174. ISBN: 9781845694531. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [28] ASHBY, M. F. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design – An Introduction for Engineers and Architects*. [online]. Elsevier, 2009. s. 436-438. ISBN: 97805750681490. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [29] HU, J. *Adaptive and Functional Polymers, Textiles and their Applications*. [online]. World Scientific, 2011. s. 215-245. ISBN: 9781848164758. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [30] BROWN, P. J. *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*. [online]. Woodhead Publishing, 2007. s. 407-490. ISBN: 9781845691059. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [31] LAGARÓN, J. *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*. [online]. Woodhead Publishing, 2011. s. 285-298. ISBN: 9781845697389. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/>
- [32] KADLČEK, M. *Tenké vrstvy pro polymerní elektroniku*. Zlín, 2011. Diplomová práce. UTB.

- [33] PFLEGER, J. Polymerní polovodiče In: *Vesmír*. [online]. Copyright © VESMÍR, spol. s.r.o. [cit. 5.4.2020]. ISSN: 12144029 Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2012/cislo-12/polymerni-polovodice.html>
- [34] ŠKLÍBOVÁ, V. *Určování tloušťek a optických konstant neuniformních polymerních tenkých vrstev*. Brno, 2019. Bakalářská práce. MUNI.
- [35] Jak funguje interferometrický systém? *Renishaw* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.renishaw.cz/cs/jak-funguje-interferometricky-system--38612>
- [36] HORÁKOVÁ, R. *Měření ultra-tenkých vrstev deponovaných na povrch polymerních desek*. Zlín, 2013. Diplomová práce. UTB.
- [37] PATÁK, L. *Aplikace přírodních látek v obalových foliích a metody jejich hodnocení*. Zlín, 2014. Bakalářská práce. UTB.
- [38] What is an Electron Microscope? - Definition, Types & Uses. *Study.com* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://study.com/academy/lesson/what-is-an-electron-microscope-definition-types-uses.html>
- [39] LEDNICKÝ, F. aj. Low-voltage TEM imaging of polymer blends. *Polymer*. [online]. Vydání 13. Svazek 41. Elsevier, 2000, s. 4909-4914 [cit. 17.5.2020]. ISSN: 00323861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [40] SHIN, H. S. aj. 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. *Langmuir*. Washington: American Chemical Society, 2002, s. 5953-5958 [cit. 20.5.2020]. ISSN: 07437463.
- [41] GORE, M. G. *Spectrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach*. Oxford: Oxford University Press, 2000. ISBN 0199638128.
- [42] Fluorimetrie. *WikiSkripta.eu*. [online]. [cit. 19.5.2020]. Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/w/Fluorimetrie>
- [43] DROBIZHEV, M. A. Exciton localization in thin polymer films probed by selective fluorescence spectroscopy. *Journal of Luminescence*. [online]. Svazek 72-74. Elsevier, 1997, s. 490-493 [cit. 17.5.2020]. ISSN: 00222313. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PET	Polyethyltereftalát
PMMA	Polymethylmethakrylát
PVAL	Polyvinylalkohol
PS	Polystyren
RPM	rotates per minute
nm	nanometr
μm	mikrometr
cm	centimetr
2D	dvoudimenzionální
Å	Ångström
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Graf závislosti teploty skelného přechodu PS filmu na jeho tloušťce [7]	13
Obrázek 2 – Schéma spin coateru [22]	19
Obrázek 3 – Depozice monovrstvy na substrát [24].....	20
Obrázek 4 – Schéma elipsometru [34].....	28
Obrázek 5 – Schéma interferometru [35]	29
Obrázek 6 – Schéma optického profilometru [36].....	30
Obrázek 7 – Schéma TEM [38]	30
Obrázek 8 – TEM snímek směsi polykarbonátu a poly(styren-co-akrylonitrilu) v poměru 1:1, šířka obrazu 6,3 μm [39].....	31
Obrázek 9 – Schéma SEM [38]	32
Obrázek 10 – SEM snímek plněného polyamidu 6	32
Obrázek 11 – Výsledný graf z měření infračerveným spektrometrem	34
Obrázek 12 – Schéma fluorimetru [41]	35