

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VODIVÉ POLYMERY PRO ESD OCHRANY

Vedoucí práce: Ing. Jan ŘEBOUN, Ph.D.

Vypracoval: Bc. Pavel Macek

2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel MACEK**
Osobní číslo: **E10N0121P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Vodivé polymery pro ESD ochrany**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Stanovte požadavky na ESD ochrany a prostudujte způsoby vedení elektrického proudu v polymerních materiálech s vlastní a nevlastní vodivostí.
2. Seznamte se s možnostmi a metodami depozice vodivých polymerních materiálů pro potřeby ESD.
3. Proměřte elektrické parametry vybraných vodivých polymerních materiálů.
4. Diskutujte dosažené výsledky, proveďte jejich porovnání a nastiňte možné aplikace vodivých polymerů pro ESD.

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- 1. Elektrické informační zdroje**
- 2. normy ČSN EN 61340-5-3, ČSN EN 61340-2-3**
- 3. R. Farchioni, G. Grosso: Organic Electronic Materials, Springer, ISBN 3-540-66721-0**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Řeboun, Ph.D.**
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **17. října 2011**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2012**

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na rozbor dnes dostupných ochran proti ESD a nových ESD ochran, tvořených pomocí vodivých polymerů s vlastní vodivostí, jejich využití, požadavků pro ESD ochrany a měření různých elektrických vlastností vybraných polymerů. Popisuje obecně polymery, jako jsou polyacetylen, polyetylen, polypropylen nebo polymethylmetakrylát, které jsou v normálním stavu izolanty, ale mohou sloužit jako polymerní matrice pro kompozity nebo po modifikaci i jako konjugovaný vodivý polymer.

Dále popisuje výrobu vodivých polymerů, kompozitních či konjugovaných. Konjugované polymery se dále dopují dalšími chemickými prvky či sloučeninami, které polymeru odebírají či přidávají volné elektrony a tím umožňují nastavit jeho požadovanou vodivost.

Následující kapitola této práce pojednává o možnostech a metodách depozice vodivých polymerních materiálů a poslední část práce je praktická. Jde o měření elektrických vlastností vybraných polymerů s různými chemickými stavbami, shrnutí výsledků a vyvození závěrů, který polymer je vhodný pro určitou aplikaci.

Klíčová slova

Vodivý, polymer, dopování, dopant, polyacetylen, polyetylen, polymethylmetakrylát, polyacetylen, polyanilin, polytiofen, polyfenylénsulfid, polypyrrol, epoxy, elektrická vodivost, anorganický, organický, polovodič, izolant, rezistance, rezistivita

Abstract

The thesis is focused on the analysis of conductive polymers available today, their use and requirements for ESD protection and measurements of various electrical properties of selected polymers.

Describes common organic polymers such as: polyacetylene, polyethylene, or polymethylmethacrylate, which are insulators in the normal state.

Thesis also describes the production of conductive polymers, which are designed for conjugated polymers (regular alternation of single and double bonds). Conjugated polymers are further doping other chemical elements or compounds that are added or withdrawn polymer free electrons and thus allow the different conductivity.

The following chapter discusses the possibilities and methods for deposition of conductive polymer materials and the last part is the measurement of electrical properties of selected polymers with different chemical structures, a summary of the results and draw conclusions that the polymer is suitable for a particular application.

Key words

Conducting, conductive, coating, polymer, electric, electronic, polyacetylen, polyethylen, polymethylmetakrylate, polyacetylen, polyanilin, polythiofen, polyfenylensulfid, polypyrrol, epoxy, organic, dissipative, discharge, conjugated, electrical rezistivity, resistance, measuring, dopping

Seznam zkratek

ES - Elektrostatický

ESD - Electrostatic discharge - ES výboj

EMI – Elektromagnetic interference - Elektrostatické rušení

ESDS - Electrostatic sensitive devices - Elektrostaticky citlivé součástky

VP – Vodivé polymery

CF – Carbon fibers - uhlíková vlákna

CB – Carbon blacks - uhlíkové saze

PA - Polyacetylen

PANI - Polyanilin

PPP - Polyparaphenylen

PP - PolyPropylen

PE - PolyEtylen

PVC -PolyVinilChlorid

PPV - Polyparaphenylen-vinylen

PT - Polythiophene

P3HT - Poly(3-hexyl)thiophene

MEH-PPV - Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl- hexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]

PEDOT - Polyethylenedioxythiophen

PCDTBT - Poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1',3'-benzothiadiazole)]

ČSN - Česká norma

EN - Anglická norma

ISO - International Standard Organisation - Mezinárodní Norma podle mezinárodní standardizační organizace

EIC - Mezinárodní norma

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr magisterského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Řebounovi, Ph.D., za cenné profesionální rady, poskytnuté materiály, připomínky, připravené vzorky k měření, profesionální a vstřícný přístup, korekce a metodické vedení mé práce.

Obsah

Úvod	1
1. Úvod do tématu vodivých polymerů	2
1.1. Polymery obecně	2
1.2. Vodivé polymery a jejich druhy	3
1.2.1. Polymery s Izolačními vlastnostmi (např. izolace vodičů)	4
1.2.2. Polymery s Disipativními vlastnostmi ("anti-statické" polymery).....	4
1.2.3. Polymery s Vodivými vlastnostmi	5
2. Požadavky na ESD ochrany	9
2.1. Co je to ESD, proč je nežádoucí?	9
2.2. Normy	12
2.3. Metody docílení ESD ochrany	24
3. Možnosti a metody depozice vodivých polymerních materiálů.....	25
3.1. Nátěr	26
3.2. Nástřik	26
3.3. Rotační nanášení	26
3.4. Namáčení	27
3.5. Namáčení „Layer-by-Layer“	27
4. Měření elektrických parametrů vybraných polymerních materiálů	28
4.1 Zadání měření:	28
4.2 Teoretický úvod	28
4.2.1 Rozbor měřených vzorků	28
Soupis vzorků:	30
4.2.2. Rozbor měřicí metody	30
4.3. Chyby měření	32
4.4. Schéma zapojení	33
4.5. Postup měření	34

4.6.	Vzorce.....	36
4.7.	Naměřené hodnoty a grafy	37
4.8.	Použité přístroje	41
4.9.	Závěr měření	43
5.	Teoretický závěr, nástin možných aplikací	44
6.	Použitá literatura / Informační zdroje.....	45
7.	Přílohy	47
	Tabulky a grafy měření rezistance polymerů:	47
	Měření při vyschnutých vzorcích:	49
	Měření V-A charakteristik:	51
	Měření frekv. charakteristik - Grafy.....	53
	Přímé měření velikosti rezistance a jejího fázového úhlu:.....	53
	Grafy hodnot Reálné a Imaginární složky vypočítaných z dat z přímého měření.	56

Úvod

Běžné organické polymery, jako např. polystyren, polyetylen či polymethylmetakrylát jsou v normálním stavu izolanty. Vodivými se polymery stanou, pokud u nich chemicky vytvoříme pravidelné střídání jednoduché a dvojně vazby (konjugované polymery) a dopujeme je určitými chemickými prvky či sloučeninami, které ovlivňují počet volných nosičů náboje v polymeru (např. alkalické kovy nebo halogeny).

Příkladem takových konjugovaných polymerů jsou polyacetylen, polyanilin, polythiofen, polyfenylsulfid, polypyrrol, polyfenylen nebo poly(p-fenylenvinylen). Mechanismus působení dopantů je podobný jako u anorganických polovodičů, kdy se nevodivý křemík dopuje tří nebo pětimocnými prvky (P, In...). Tyto dopanty nemají uzavřenou elektronovou valenční sféru a tím poskytují křemíku volné nosiče elektrického náboje, čímž vzniká polovodivost. U polymerů je to obdobné. Nevodivý polymer se dopuje příměsí, která se v rámci molekuly polymeru chová jako kladný či záporný iont a tím umožňuje polymeru vést elektrický proud. Výhodou polymerů je, že vodivost se dá výrazně měnit přidáváním různých dopantů. V těchto případech se vodivost může měnit až o několik řádů, kdy může dosáhnout vodivosti téměř kovových vodičů. Výhoda těchto polymerů oproti pevným polovodičům tkví v strukturální flexibilitě, neboli jsou ohybné a deponovatelné na jakékoli tvary podkladu.

V této práci je rozebrána celková problematika jednotlivých polymerů, jejich použití, vlastnosti, chemická stavba, vhodnost pro dané aplikace, metody depozice a jsou vybrány polymery, vhodné pro použití pro ESD ochranu. Praktická část obsahuje měření rezistance polymerů na 22 vzorcích a vyvození závěrů jejich chování při měření různých napětích a frekvencích.

1. Úvod do tématu vodivých polymerů

1.1. Polymery obecně

Co si představit pod pojmem vodivý polymer? Polymery jsou všeobecně známy jako plasty, a to pružné či pevné izolanty. Konjugované polymery jsou založeny na bázi uhlovodíků, které chemicky vychází z molekulárního řetězce nebo také z benzenového jádra (C_6H_6) při stálém střídání jednoduchých a dvojných (trojných) vazeb. Stále jsou to ale izolanty. Proto, aby přestaly být pouze izolanty, dopujeme jejich chemické vazby dalšími prvky a upravujeme jejich vazby na vlastnosti, které potřebujeme. V běžných případech se elektrická vodivost polymerních materiálů zvyšuje přidáním vodivého anorganického plniva (často jde o uhlíkové saze nebo grafit). Výsledkem je **polymerní kompozit**. Plniva se často používají také pro zlepšení jiných vlastností polymerů, zejména mechanických. Kompozity jsou zajímavé a z praktického hlediska významné systémy. Nejsou to ale pravé vodivé polymery.

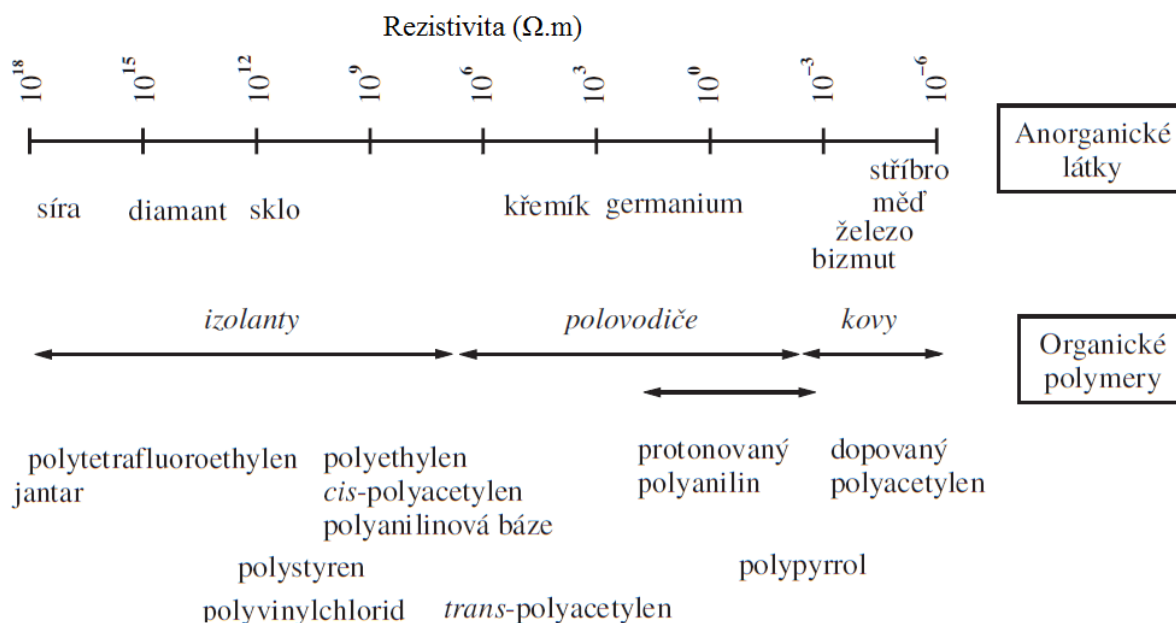
Existuje totiž skupina polymerů, jejichž vlastní vodivost může dosahovat hodnot o 10 i více řádů vyšších, než je vodivost běžných izolantů (a naopak o 4 až 6 řádů nižších než je vodivost kovů). Příprava vodivého polymeru je analogií přípravy anorganického dopovaného polovodiče.

Základem pro vodivé polymery jsou nejčastěji polymery s **konjugovanými** vazbami (pravidelné střídání jednoduchých a dvojných vazeb), kde p-orbitaly příslušející jednotlivým atomům uhlíku umožňují v ideálním případě delokalizaci π -elektronů po celé délce řetězce (podobně jako jsou delokalizovány π -elektrony v benzenovém jádru). Elektronové stavy takto vzniklého energetického pásu by měly být zaplněny právě z jedné poloviny (každý původní p-orbital přinesl dva stavy, ale jen jeden elektron). Zcela symetrický stav ale není za běžných teplot energeticky výhodný. Systém snižuje energii elektronů na úkor zvýšení deformační energie polymerního řetězce. Důsledkem je tzv. Peierlsovo rozštěpení na pás, zcela zaplněný elektrony, a na pás, který je zcela neobsazen. Mezi nimi leží pás zakázaných energií. To připomíná strukturu energetických pásů intrinsického (nedopovaného) polovodiče. Popsaný materiál se za běžné teploty chová jako izolant. Podobně jako při dopování anorganických polovodičů lze vytvořit uvnitř zakázaného pásu příměsové stavy, které zvýší elektrickou vodivost. V případě polymerů jako dopanty slouží různé ionty. Často se provádí dopování kyselinami. Vodivost polymeru se tak může zvýšit o 10 řádů i více, záleží to na konkrétním postupu

přípravy.[7] V dnešní době mají velký potenciál polymery na bázi Polyanilinu, Polypyrrolu a PEDOTu pro jejich jednoduchou dopovatelnost a obecně jejich mechanické a elektrické vlastnosti.

1.2. Vodivé polymery a jejich druhy

Základní rozdělení polymerů je na 3 skupiny, a to nevodivé (izolanty), disipativní (s nízkou vodivostí) a vodivé (dosahující téměř vodivosti kovů).



Obr. 1.1 Rezistivita materiálů

Vodivé můžeme dále rozdělit na polymery s vlastní vodivostí (konjugované s vodivými molekulami polymeru) a polymery kompozitní (spojení polymeru a vodivých zrn či vláken). Porovnání rezistivit běžných anorganických izolantů, polovodičů a vodičů s polymerními materiály můžete vidět na obrázku nahoře.

Vybrané polymery s vlastní vodivostí:

POLYMER	Vodivost ($S^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Stabilita (dopov. stav)	zpracovatelnost
Polyacetylen	$10^3 - 10^5$	nízká	limitovaná
Polyfenylen	1000	nízká	limitovaná
PPS	100	nízká	výborná
PPV	1000	nízká	limitovaná
Ppy	100	dobrá	výborná
PT	100	dobrá	výborná
PAN	10	dobrá	výborná

1.2.1. Polymery s Izolačními vlastnostmi (např. izolace vodičů)

Klasické polymery, jako jsou polyetylén nebo polyvinylchlorid, jsou nevodivé, proto se používají jako kvalitní elektrické izolanty. Jediný zástupce anorganických polymerů, který není chemicky stavěn na uhlíku, ale na křemíku, je silikon. Silikon se také používá pro izolace kabelů, kdy mívá i lepší mechanické a teplotní vlastnosti než organické polymery výše zmíněné.

1.2.2. Polymery s Disipativními vlastnostmi ("anti-statické" polymery)

Pod pojmem disipativní si můžeme představit takovou vlastnost polymeru (určitou vodivost), která pomalu rozptyluje nahromaděný náboj v jednom místě, do plochy tohoto materiálu, čímž se stává antistatickým. Pokud si uvědomíme, že polymery mohou být elektricky vodivé, vzniká tím možnost vytvořit lehké vodiče, které v mnoha aplikacích mohou nahradit kovy. Vývoj vysoce vodivých polymerů s odpovídajícími mechanickými vlastnostmi a stabilitou je třeba ještě nechat probíhat. Lze však použít materiály s nižší vodivostí (100-200 S/cm), které lze jednoduše vyrábět pro neustále se zdokonalující aplikace v elektromagnetickém stínění. Další oblastí, které využívá polovodičovou povahu vodivých polymerů, je antistatická aplikace. Díky tomu mohou být všechny elektronické součástky citlivé na elektrostatický výboj dodávány v antistatickém obalovém materiálu. Mnohdy je výhodou, aby byl obalový materiál kromě antistatických vlastností také průhledný pro viditelnost obsahu.

Další výzvou v tomto oboru jsou antistatické nátěry, které poskytnou jak požadované úrovně povrchové vodivosti a průhlednosti, tak spojení přilnavosti a odolnosti proti poškrábání. Řada společností se snaží překonat omezení stávajících materiálů pomocí aplikace vodivých polymerů pro ESD ochrany. Hlavní materiály, které jsou v současnosti používány, jsou iontové vodiče, sazemi plněné (kompozitní) plasty a vakuově metalizované umělé hmoty.

Iontové vodiče působí tak, že absorbují vlhkost z ovzduší a tím na sobě vytváří vodivý povrch (10^{11} – 10^{12} Ω/\square). Jedná se zde o vysoce transparentní nátěry, které jsou ale velmi citlivé na vlhkost a stávají se neefektivními, pokud je vlhkost vzduchu nízká. Tyto iontové vodiče jsou také jednoduše odstranitelné omytím, takže opětovné použití obalového materiálu je následně obtížné. V některých aplikacích to může být naopak výhodou. Uhlíkovými sazemi plněné polymery snižují povrchovou rezistivitu až na hodnotu 10^3 - 10^5 Ω/\square . Jsou vhodné pro stínění proti elektromagnetickému rušení, ale na druhou stranu, se jejich rezistivita dá nastavit koncentrací plniva a následně použít i jako

antistatický materiál. Uhlíkovými sazemi plněné polymery jsou také intenzivně probarvené a někdy trpí ztrátou uhlíkových částic při tření (vážný problém v aplikaci v čistých prostorách). Naopak metalizované plasty jsou průhledné jen při velmi tenkých vrstvách povrchové metalizace. Navíc přilnavost k polymeru je mnohdy obtížně dosažitelná. Další vývoj na poli metalizovaných plastů, mimo jiné, zlepšuje povrchový měrný odpor (zejména v závislosti na čase a po opakovaném otěru či čištění) a přilnavost k podkladu. V budoucnu se předpokládá překonání mnoho takovýchto technologických omezení stávajících metod výroby kompozitních polymerů pro ESD ochrany. Při měření byly měřeny všechny zde uvedené typy polymerů.

Podobně jsou zkoumány vysoce vodivé polymerní materiály pro odstínění elektromagnetického rušení (EMI). Vodivé polymery jsou silné absorbéry EM záření v širokém frekvenčním rozsahu a navíc byly již vyvinuty vodivými polymery potahované textilní materiály pro aplikaci v oblasti EM stínění. [1]

1.2.3. Polymery s Vodivými vlastnostmi

1.2.3.1. Nevlastní vodivost – Kompozitní polymery

Určité elektronické součástky jsou náchylné k poškození elektrostatickým výbojem (ESD). Výroční ztráty firem v produktech obsahujících citlivé elektronické součástky se odhadují až na jednotky miliard dolarů. Můžou za to ESD, které poškodily součástky již během výroby, osazování, skladování nebo přepravě. Zatím bylo vyvinuto mnoho různorodých materiálů k balení citlivých elektronických součástek a zařízení či zabraňujících škodám během uskladnění a přepravy, materiálů pro vytváření ESD podlah a dalších povrchů či nátěrů nebo materiálů stínění v krytech citlivé elektroniky. Asociace elektronického průmyslu (EIA) klasifikuje obalové materiály podle jejich měrného povrchového odporu na: vodivý, disipativní, či izolační.

Podle EIA standardu mají měrný povrchový odpor:

- vodivé materiály - méně než $10^4 \Omega/\square$
- disipativní materiály - 10^4 až $10^{11} \Omega/\square$
- izolační materiály - větší než $10^{11} \Omega/\square$

Pro většinu aplikací v chráněném ESD prostředí stačí rozsah rezistivit mezi 10^6 až $10^9 \Omega/\square$. Dokonce jsou přijatelné i vyšší hodnoty pokud je materiál schopný dostatečně rychle rozptýlovat statický náboj. Příliš vysoký měrný povrchový odpor má ale za následek nekontrolovatelný výboj do okolního prostředí, čemuž se snažíme zabránit.

Existuje více mechanismů, kterými lze polymerní materiál vyrobit vodivý, disipativní nebo antistatický. Konvenční metody výroby polymerních kompozitů jsou buď přidáním (interním nebo externím) hygroskopických materiálů nebo vodivé výplně do pojiva.

ESD termoplastické směsi umí úspěšně eliminovat elektrostatický výboj způsobující škody v mnoha aplikacích v elektronickém průmyslu. Inženýrům pracujícím v tomto oboru je v současné době k dispozici řada vodivých výplní, včetně sazí (CB – carbon blacks), uhlíkových vláken (CF – carbon fibers), kovových prášků, vloček či vláken, nebo dále pokovených skleněných kuliček a vláken.

Pro dané polymerní látky, závisí elektrická vodivost na množství, druhu a tvaru vodivých výplní. Kritické množství náplně potřebné k navázání kontinuální vodivé sítě je označováno jako **perkolační** (infiltrační) **práh**, který se u různých výplní polymerů rapidně liší. Další nárůst plnidla má ale mnohem menší vliv na celkovou rezistivitu materiálů, než by se dalo předpokládat. Přestože polymerní systémy s vodivým plnivem dokáží produkovat vysoce vodivé látky, je obtížné spolehlivě dosáhnout požadované úrovně střední vodivosti potřebné pro ESD aplikace, vzhledem k strmosti odporu ke křivce koncentrace CB. Vodivost těchto látek závisí nejen na koncentraci CB a její morfologii, ale také na konkrétní použité polymerní matici a generované morfologii. Sazemi plněné statické kontrolní přípravky obvykle obsahují 15 až 20% hmotnosti CB. Místní variace koncentrace vodivých přísad může mít za následek vodivé ale i nevodivé regiony ve stejném výrobku. Znečištění okolního prostředí je také důležitá otázka, neboť ve vysoce koncentrovaných CB směsích má uhlíkový prášek tendenci se odlupovat, a tím kontaminovat okolní prostředí. V tomto odvětví zpracování plastů býval ale problém ve vývoji čistších vstřikem tvarovatelných sloučenin s konzistentním povrchovým odporem ve staticky disipativním rozsahu.

Tento problém řeší nová technologie se jménem CarmelStat. Je založena na kombinaci několika polymerních materiálů se skelnými vlákny a uhlíkatými zrnky, vhodná k produkci normovaného vícefázového termoplastického kompozitu s konzistentními elektrickými a mechanickými vlastnostmi. Ve srovnání s aktuálně dostupnými staticky disipativními plasty, založené na CB, CF, nebo povrchové vrstvy z výlisků, tato nová technologie nabízí mnoho výhod, tj. kombinace stálé a konzistentní rezistivity úrovně 10^6 - $10^9 \Omega/\square$, dosažené asi v 1% hm. CB, dále definovatelné tuhosti /křehkosti, či vysoké teploty tání. Dále lze použít nové termoplastické kompozity pro vstřikování plastů, kdy obsahují plnidla CB nebo CB/CF ve vztahu k jejich elektrickému a mechanickému chování ve srovnání se stávajícími CB plněnými do termoplastických sloučenin.

1.2.3.2. Vlastní vodivost – Konjugované polymery

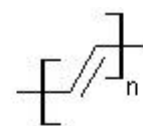
Běžné organické polymery, jako například polystyren, polyetylen jsou elektrické izolanty s pevně vázanými valenčními sp^3 hybridizovanými elektrony. Pokud se ve struktuře (hlavním řetězci) polymeru pravidelně střídají jednoduché a dvojně (případně trojně) chemické vazby, jde o konjugovaný polymer. Elektrony (v sp^2 hybridizaci) jsou v takovém polymeru více či méně delokalizovány, což mj. vede k tomu, že se povaha jednoduchých vazeb začne podobat dvojným vazbám a naopak – podobně jako v molekule benzenu a dalších aromatických uhlovodíků. Přesto jsou takové polymery obvykle v čistém stavu izolanty nebo polovodiče a elektrické vodiče se z nich stávají až účinkem dopování sloučeninami, které polymeru odebírají elektrony nebo je naopak do polymeru dodávají (např.: alkalické kovy nebo halogeny). Pohyblivost elektronů a/nebo dalších nosičů elektrického náboje po polymerním řetězci se tím výrazně zvýší. Elektrická vodivost může dopováním vzrůst o několik řádů a dosáhnout vodivosti až jednotek ohmů.

Mezi jedny z dnes nejpoužívanějších konjugovaných polymerů patří polymery na bázi PEDOT. Nové typy vodivých polymerů na bázi PEDOT jsou monomery různých druhů (sulfonovaný EDOT, stylovaný EDOT) s tím, že tyto monomery budou podrobeny in-situ (místní) polymeraci - budou nastaveny nové vlastnosti těchto látek (vodivost, morfologie povrchu, adheze, rozpustnost). U nadějných monomerů bude v budoucnu prováděn výzkum přípravy disperzí na bázi PEDOT s lepšími užitnými vlastnostmi než má systém PEDOT/PSS.

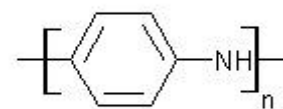
Příklady dalších vodivých polymerů:

Polyacetylen, s ohledem na nejjednodušší molekulární rámec, přitahuje největší pozornost, zejména fyziků zkoumajících mechanismus vodivosti. Nicméně, jeho nerozpustnosti, obtížné dopovatelnosti a špatné stability jej činí poněkud neatraktivní pro technické aplikace. Technologicky důležití hlavní zástupci patří do **pěti skupin:**

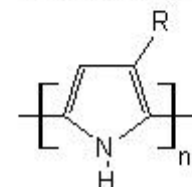
- trans-polyacetylen (tPA)
- polyanilin (PAN)
- polypyrrol (PPy)



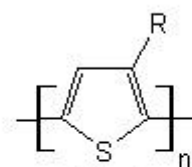
trans -polyacetylen



polyanilin (báze)



polypyrrol



polythiofen

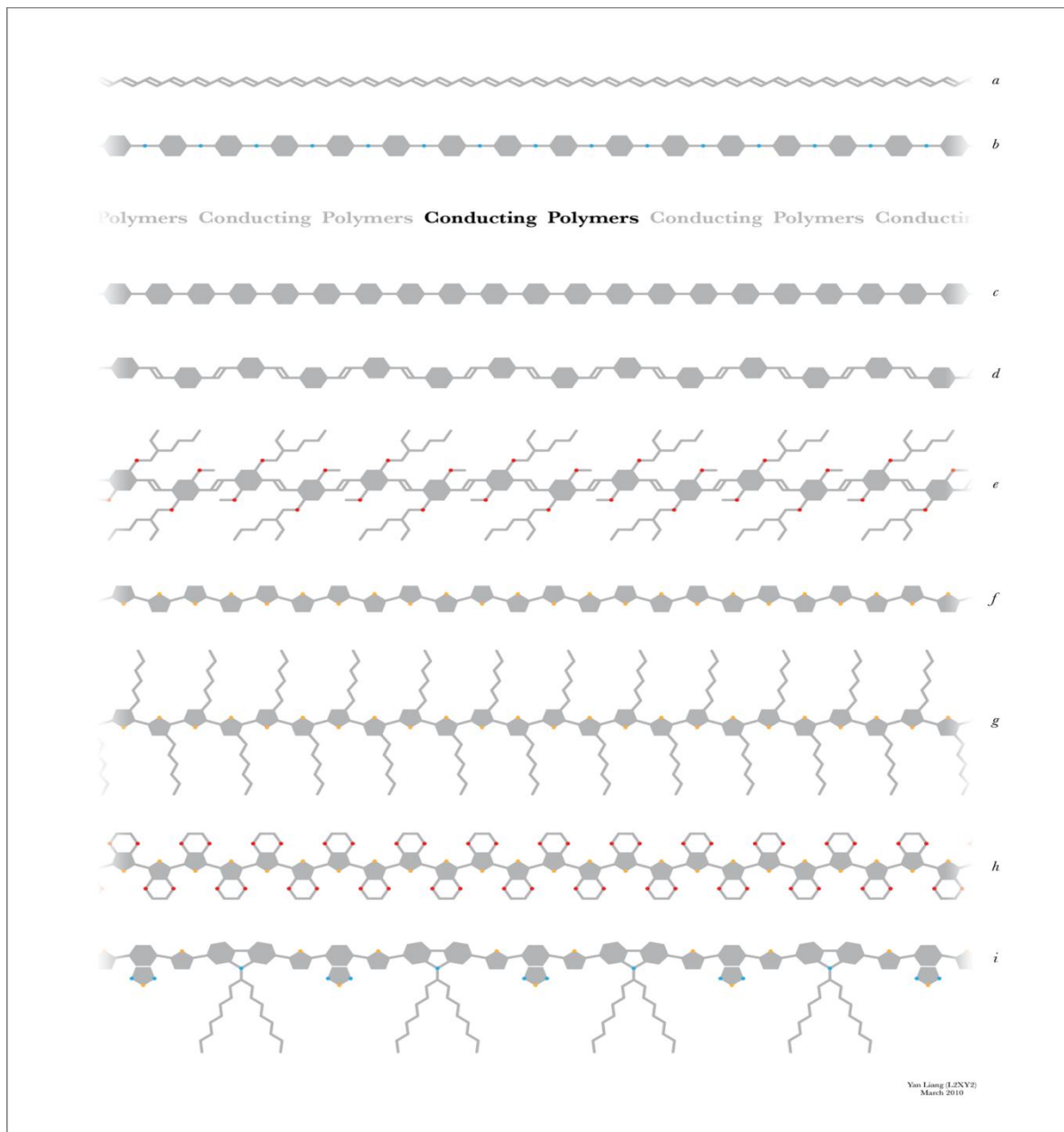


poly(p-fenylenvinilen)

Obr. 1.2 Hlavní vodivé polymery

- polythiofen (PT)
- polyfenylen-vinylen (PPV)

Polyanilin je poměrně unikátní, protože je to jediný polymer, který může být aditivovaný kyselinou a může se vyskytovat v různých formách v závislosti na pH média. Zatímco polyanilin je rozpustný v neutrální emeraldinové podobě pouze ve vysoce polárním aprotickém rozpouštědle (např. NMP), všechny ostatní polymery jsou nerozpustné.



Obr. 1.3 Perspektivní vodivé polymery

- | | | |
|---|--|--------------------------------------|
| a. Polyacetylen (PA) | b. Polyanilin (PANI) | c. Polyparaphenylene (PPP) |
| d. Polyparaphenylene vinylen (PPV) | e. Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylen] (MEH-PPV) | |
| f. Polythiophene (PT) | g. Poly(3-hexyl)thiophene (P3HT) | h. Polyethylenedioxythiophen (PEDOT) |
| i. Poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) | | |

Příčně substituované deriváty zbývajících třech tříd jsou rozpustné v původní podobě a v této podobě jsou i zpracovatelné. Typickým příkladem bočně substituovaných konjugovaných polymerů, které byly rozsáhle prozkoumány, je poly(3-hexyl thiofen) (P3-HT). PolyAnilin, PolyPyrol a PolyThiofen mohou být připraveny buď prostřednictvím chemické, nebo elektrochemické oxidace, kdy většinou bývá volena druhá možnost. Při této přípravě je výhoda ukládajících se polymerních filmů na povrchu anody, které lze následně „sloupnout“ a použít. Elektrochemická metoda se kromě toho také dobře hodí pro výrobu mikroelektronických zařízení, ve kterých jsou polymerní vrstvy přímo uloženy na kovových kontaktech. Ačkoli chemické oxidace vytváří prášek, reakce se provádí v přítomnosti povrchově aktivních látek. V některých případech umožňuje přípravu emulzí, které po vysušení vytváří souvislou tenkou vrstvu. V případě substituovaných derivátů, jsou často přednostní chemické metody, protože výsledné polymery jsou rozpustné, a proto mohou být čištěny jednoduchou filtrací tohoto roztoku. V posledních letech také přitahoval velkou pozornost PPV, kdy vzhledem k dostupnosti syntézy, která dává možnost rozpustit ve vodě předchůdce jeho polyelektrolytu, který při zahřátí na 200 ° C za vakua vytváří zcela konjugovaný polymer. Na základě tohoto směru - rozpustného prekurzoru, jsou nyní dostupné PPV vrstvy a vlákna pro nejrůznější aplikace. [9]

2. Požadavky na ESD ochrany

2.1. Co je to ESD, proč je nežádoucí?

ESD je anglická zkratka pro „Electrostatic Discharge“, česky elektrostatický výboj.

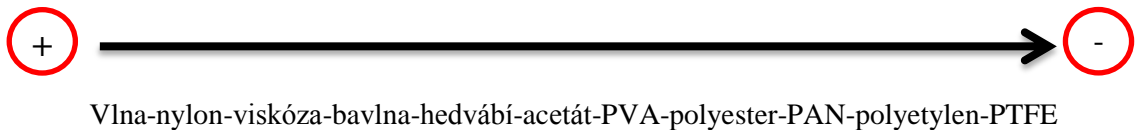
Elektrostatický výboj je náhlý a krátkodobý elektrický proud mezi dvěma objekty s různým elektrickým potenciálem. Napětí nutné pro přeskok výboje je v řádech kilovoltů, naopak elektrický proud je velmi malý. Příkladem elektrostatického výboje v přírodě je blesk. V našem životě známe výboje například jako jiskry zapalování sporáku.

V technice elektronických součástek se ale jedná o vážný problém a to hlavně u integrovaných obvodů, kde během krátkodobého okamžiku dochází k zničení obvodu. Pouhým dotykem s objektem o odlišném elektrickém potenciálu, jímž pro integrované obvody může být i sám člověk. Lidské tělo se může nabít, například při sundávání oblečeného svetrů, jehož materiál se tře s vlasy atd. Tělo poté zůstane kladně nabitě a

při doteku s citlivou elektronikou přeskočí výboj, který ji může poškodit. Lidské tělo se také může nabíjet pouhou chůzí po určité podlahové krytině, viz norma níže. Pro ochranu elektronických přístrojů před elektrostatickým výbojem existují různá antistatická zařízení, která mají zajistit bezpečné uzemnění elektrostatického náboje.

Fyzikální mechanismy vzniku náboje:

1. V případě, že je nevodivé vlákno (např. z vlny) ve styku s kovem, nemohou volné elektrony odcházet z kovu, ale z izolátoru (vlákna). To vede ke stavu, kdy se vlákna nabíjejí kladně (mechanicky ztrácejí povrchové elektrony)
2. Pokud jsou na povrchu vlákna skupiny kyselé, resp. zásadité, dochází při kontaktu s jinými polymery k jejich redistribuci podle Boltzmanova statistického principu. Počet pohybujících se částic exponenciálně roste s růstem teploty. Při styku dvou polymerů se podle typu povrchových skupin nabíjí jeden kladně a druhý záporně. Podle velikosti těchto nábojů se konstruují triboelektrické řady. Například: Čím jsou v řadě polymery vzdálenější, tím větší náboj vzniká:



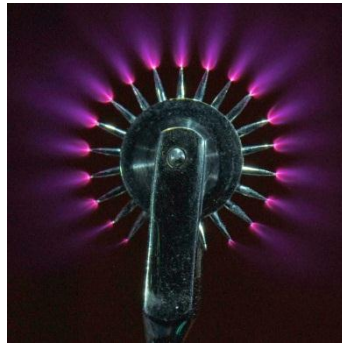
3. Vlivem tření dochází ke vzniku teplotního gradientu a pohyblivý náboj (elektrony) přechází z teplejších míst na studenější. Tento mechanismus nevyžaduje dva různé materiály.
4. Pokud má jeden materiál na povrchu elektricky nabitou vrstvu, může při vzájemném kontaktu s jiným materiálem dojít k jejímu „stírání“ na původně nenabitý materiál.
5. U některých materiálů dochází ke generování náboje při mechanickém napětí (piezoelektrický jev). Většina orientovaných vláken má piezoelektrické projevy (např. vlna).
6. Většina vláken má také pyroelektrické vlastnosti, tj. náboj se generuje vlivem zvýšené teploty

Druhy výbojů

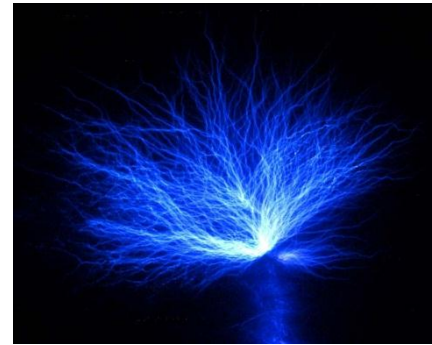
- Jiskra – vzniká ve vzduchu už od 4kV/cm mezi dvěma nabitými objekty, kdy po překročení hranice elektrické pevnosti vzduchu velmi rychle vzroste počet volných nosičů náboje mezi objekty, které následně vytvoří vodivý kanál, kudy přeskočí výboj [Obr. 1.4]
- Koróna - sršení mezi špičatou elektrodou a rovnou, opačně nabitou plochou díky vysokému napěťovému gradientu na špičce jehly [Obr. 1.5]
- Hřebenový výboj - např. u dvou kulatých elektrod se zakřivením mezi 5 mm a 50 mm a napětí okolo 5kV/cm [Obr. 1.6]



Obr. 1.4



Obr. 1.5



Obr. 1.6

Proces tvorby statické elektřiny se dá rozdělit do tří fází:

- 1) při kontaktu dvou povrchů dochází k pohybu elektrického náboje tak, že se na jednom povrchu hromadí přebytek elektronů;
- 2) na kontaktním mezi-povrchu vzniká elektrická dvojvrstva, ale elektro-statická elektřina se neprojevuje, protože díky kontaktu obou povrchů se celý systém jeví elektricky neutrální;
- 3) při mechanickém oddělení povrchů dochází ke vzniku statické elektřiny a jejímu postupnému snižování vlivem neutralizace a disipace (rozptýlení) v závislosti na elektrickém měrném odporu materiálu.

Na materiálech, kde je vytvořen elektrický náboj, dochází k těmto jevům:

- Statická přitažlivost - důsledek je vzájemné přitažlivosti textilních vrstev, akumulace prachu na povrchu, špinění atd.;
- Statická odpudivost - špatná adheze při nanášení, vrstvení a pojení více vrstev;
- Statické vybíjení - výboj vytváří elektrické šoky při vybíjení přes vodiče, tvorba jiskry způsobuje hoření až explozi, poškození elektronických přístrojů, vznik elektronického šumu;
- Fyziologické změny - růst krevního tlaku a pH krve, zvýšení únavy, snížení obsahu vápníku v moči.

2.2. Normy

Norma související s ESD a vodivými polymery je nejsilněji zastoupena normou

ČSN EN 61340, která obsahuje části:

- ČSN EN 61340-2-1:2003 (34 6440) Elektrostatika - Část 2-1: Metody měření - Schopnost materiálů a výrobků odvádět elektrostatický náboj
- ČSN EN 61340-2-3:2001 (34 6440) Elektrostatika - Část 2-3: Metody zkoušek pro stanovení rezistance a rezistivity tuhých rovinných materiálů, používaných k zabránění akumulace elektrostatického náboje
- ČSN EN 61340-3-1:2003 (34 6440) Elektrostatika - Část 3-1: Metody simulace elektrostatických jevů - Model lidského těla (HBM) - Zkoušení součástek
- ČSN EN 61340-3-2:2003 (34 6440) Elektrostatika - Část 3-2: Metody simulace elektrostatických jevů - Strojový model (MM) - Zkoušení součástek
- ČSN EN 61340-4-1:2004 (34 6440) Elektrostatika - Část 4-1: Standardní zkušební metody pro specifické aplikace - Elektrická rezistance podlahových krytin a instalovaných podlah
- ČSN EN 61340-4-3:2002 (34 6440) Elektrostatika - Část 4-3: Standardní zkušební metody pro specifické aplikace - Obuv
- ČSN EN 61340-4-5 (346440) Elektrostatika - Část 4-5: Standardní zkušební metody pro specifické aplikace - Metody charakterizování elektrostatické ochrany obuví a podlahou v kombinaci s osobou
- ČSN EN 61340-5-1:2001 (34 6440) Elektrostatika - Část 5-1: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Všeobecné požadavky
- ČSN EN 61340-5-2:2001 (34 6440) Elektrostatika - Část 5-2: Ochrana

elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Uživatelský návod

- ČSN EN 61340-5-3 - Elektrostatika - Část 5-3: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Klasifikace vlastností a požadavky na obaly určené pro součástky citlivé na elektrostatické výboje.

Dále existuje norma (ČSN EN 61000-4-2 ed. 2), která sice uvádí, co se může stát, při účincích výboje mezi zařízením, jinými objekty popř. obsluhou, ale pracovníci zkoumající tyto jevy by mohli v budoucnu použít tuto normu pro předcházení takovýmto stavům použití ESD ochran jako například vodivého nátěru zařízení, jeho krytů či součástí a dalších podobných ochran, aby se ušetřilo zbytečným a nevědomým úrazům uživatelů takovýchto zařízení. Norma, na kterou narážím, je:

1. ČSN EN 61000-4-2 ed. 2 (333432) - Elektromagnetická kompatibilita (EMC) - Část 4-2: Zkušební a měřicí technika - Elektrostatický výboj - Zkouška odolnosti

Dále se ESD oblasti týká také starší československá norma:

2. ČSN 34 1382:1988 - Zkoušení elektrostatických vlastností materiálů a výrobků.

Díky pokroku v měřících technologiích a materiálovému inženýrství se můžou některé limity lehce lišit, ale její obsah je řečen dostatečně „nadčasově“. Vážou se na ní 3 opravy, které ruší články z předchozích let či odkazují zkoušení daných podlahových ESD krytin na jinou normu (ČSN EN 14041)

Popis norem souvisejících s ESD, jeho definováním, předcházením a měřením vyplývá z jejich anotací dostupných z [10]:

ČSN EN 61340-2-1 - Elektrostatika - Část 2-1: Metody měření - Schopnost materiálů a výrobků odvádět elektrostatický náboj.

Norma sděluje a sjednocuje postup, na měření rychlosti odvádění elektrostatického náboje. Toto měření patří k základním měřícím technikám v oblasti elektrostatiky. Pro homogenní vodivé materiály může být tato vlastnost vyhodnocena změřením rezistance nebo rezistivity. Pro materiály v rozsahu disipativním nebo izolačním a zejména pro vysokoohmové materiály, které zahrnují vodivá vlákna (např. textilie s kovovou sítí), nemusí být měření rezistance dostatečně spolehlivé nebo nemusí dávat dostatečnou informaci, proto musí být změřena rychlost odvádění elektrostatického náboje. Pro řadu nekovových materiálů, jako jsou plasty, závisí transport nábojů na intenzitě působícího

elektrického pole v průběhu měření, např. měření rezistance vykazuje nelineární závislost na přiloženém zkušebním napětí. Problémy jsou rovněž s prostorovou nehomogenitou, při použití měřících metod, užívajících kontaktní elektrody. Tyto aspekty jsou zahrnuty při měření rychlosti odvádění náboje. Tato část IEC 61340 popisuje zkušební metody pro měření rychlosti odvádění elektrostatického náboje z izolačních a elektrostaticky disipativních materiálů a výrobků, zahrnuje obecný popis zkušebních metod a podrobnosti zkušebních postupů pro specifické aplikace. [10]

ČSN EN 61340-2-3 - Elektrostatika - Část 2-3: Metody zkoušek pro stanovení rezistance a rezistivity tuhých rovinných materiálů, používaných k zabránění akumulace elektrostatického náboje.

Anotace: Norma popisuje metody zkoušení a stanovení povrchové a vnitřní elektrické rezistance a rezistivity tuhých rovinných materiálů používaných k zabránění akumulace elektrostatického náboje tj. materiálů s elektrostatickými ztrátami, mající povrchovou rezistanci mezi $10^4 \Omega$ a $10^{12} \Omega$ (přesněji "ohmů na čtverec"). Norma bere na zřetel existující normy IEC/ISO a další publikované informace a dává doporučení a návod na vhodnou metodu. Rezistance tuhých izolačních plastových materiálů se měří podle ČSN IEC 93:1993. Měření odporu vodivých plastů popisuje ČSN EN ISO 3915:2000. Metody měření pro antistatickou podlahu, obuv atp. jsou obsaženy v IEC 61340-4-1 a dalších částech této mezinárodní normy, které budou postupně zaváděny do soustavy ČSN. [10]

Důležitá fakta normy, týkající se tématu této diplomové práce:

Platnost: Pro měření tuhých materiálů, mající povrchovou rezistanci mezi $10^4 \Omega$ a $10^{12} \Omega$, k ESD aplikacím.

Definice:

Povrchová rezistance - R_s (Ω) (surface resistance): poměr stejnosměrného napětí (V) přiloženého mezi 2 elektrody na povrchu vzorku a proudu (A) mezi elektrodami.

Povrchová rezistivita - též česky měrný elektrický odpor ρ (Ω) (surface resistivity):

Povrchová rezistivita je ekvivalent k povrchové rezistanci čtvercové oblasti (Ω / \square), která má elektrody na dvou opačných stranách.

Objemová rezistance – vnitřní odpor (Ω) (volume resistance): poměr ss. napětí (V) přiloženého mezi 2 elektrody na dvou protilehlých površích vzorku a proudu (A), který protéká mezi elektrodami

Aklimatizace a zkušební prostředí:

Zkušební prostředí – měřený vzorek by měl být měřen v prostředí podobném, v jakém bude výsledný materiál použit. Tím se myslí hlavně teplota a vlhkost okolního vzduchu.

Aklimatizace – vzorek po deponování může vykazovat určité pnutí, nebo povrchové napětí. Proto je vhodné ho nechat před měřením vyschnout v peci či klimatizační komoře, které podporují nucenou cirkulaci okolního nebo vyhřívaného vzduchu.

Výběr zkušební metody:

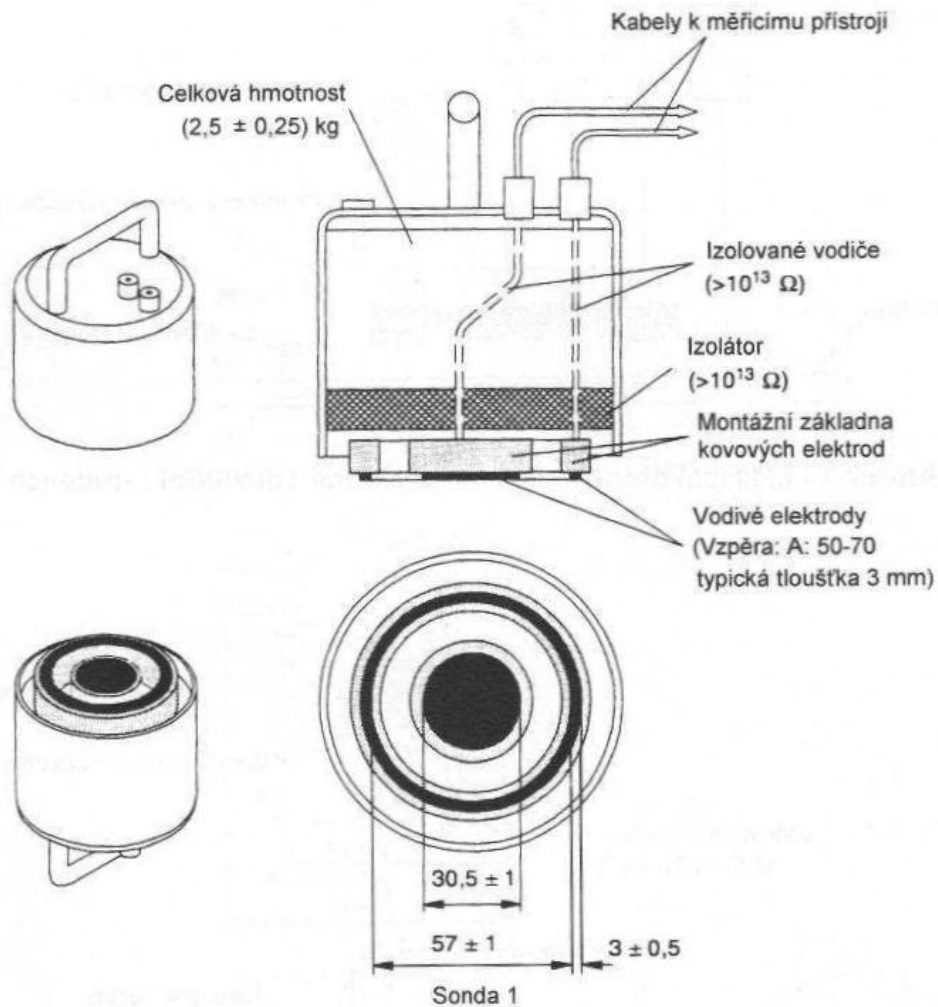
Pokud je znám rozsah elektrické rezistance zkoušeného materiálu, měří se dle příslušné normy či předpisu. Pokud rozsah znám není, započne se měřit, jako by šlo o vodivý materiál podle kapitoly 6 této normy.

Pro materiály s nižší rezistivitou než $1 \times 10^6 \Omega$ se použije 10V naprázdno, s vyšší, 100V.

Měření disipativních materiálů:

Přístroje: Voltmetr + Ampérmetr s přesností $\pm 5\%$ nebo Ohmmetr s rozsahem 1×10^3 až $1 \times 10^{13} \Omega$

Sestavy elektrod: Chemicky nereagují se vzorkem, mají zanedbatelnou rezistanci oproti vzorku, umožňují se vzorkem těsný kontakt. Sestavy musí odpovídat českým nebo mezinárodním předpisům. Následující obrázek znázorňuje sestavu soustředných elektrod vyhovující této normě. Kontaktní povrchový materiál musí mít při měření na nerezové desce (ověření vnitřního odporu sondy) při měření napětím 10V vnitřní rezistanci méně než $1 \text{ k}\Omega$.



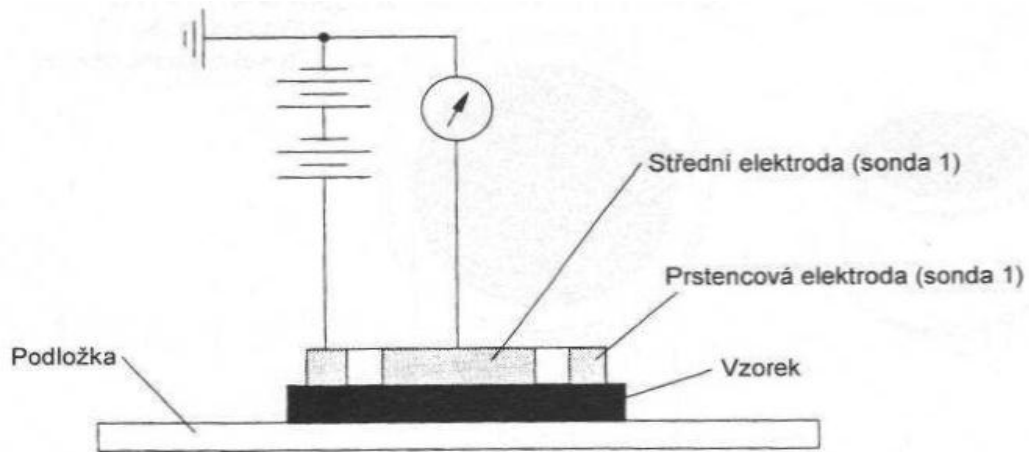
Obr. 2.1. Sestava soustředných elektrod pro měření povrchové rezistance materiálu
[ČSN EN 61340-2-3]

Zkušební podložka:

Měření je prováděno na zkušební podložce s rozměry minimálně o 10mm širší a delší než měřený vzorek. S tloušťkou min. 1mm. Rezistanci musí mít větší než $1 \times 10^{13} \Omega$ při 500V, ve shodě s EIC 60093, EIC 60167.

Měření povrchové rezistance:

Výše popsaná elektroda (Obr. 2.1) se připojí k přístroji, viz obr. 2.2. Vzorek musí být umístěn na zkušební podložku, zkoušeným povrchem nahoru. Sonda se umístí přibližně doprostřed vzorku nebo nejméně 10mm od hran. Přístroj se zapne nejdříve na 10V a zaznamená se hodnota po 15s, pokud není stanoveno jinak. Pokud je rezistance větší než $1 \times 10^6 \Omega$ přístroj se vypne, zapne, nastaví na 100V a měření se opakuje při tomto vyšším napětí.



Obr. 2.2 Zapojení elektrod pro měření povrchové rezistivity [ČSN EN 61340-2-3]

Převod hodnot povrchové rezistivity:**Rezistivita** - přepočítání rezistance získané

měřením na ekvivalentní rezistivitu (dle: IEC 60093)

$$\rho_s = R_x (d_1 + g) \cdot \frac{\pi}{g}$$

Rce 2.1 Rezistivita

- kde: ρ_s je povrchová rezistivita (Ω)
 R_x měřená povrchová rezistance (Ω)
 d_1 průměr vnitřní kontaktní elektrody (m)
 g vzdálenost (mezera) mezi kontakty elektrod (m)

Opakovatelnost a reprodukovatelnost:

Rezistance vzorku se mění v závislosti na okolních podmínkách, nečistotách apod. Je běžné, že se mohou vyskytnout rozptyly hodnot až ve velikosti poloviny řádu i více, dle použitého materiálu aktivní vrstvy.

Protokol o zkoušce musí obsahovat:

1. popis a ID materiálu
2. tvar, rozměry, počet vzorků
3. typ, materiál, rozměry sond (elektrod), pokud jsou jiné než v této normě
4. aklimatizaci vzorků, postup čištění
5. zkušební podmínky, pokud se liší od specifikace výrobku
6. měřicí přístroje
7. zkušební napětí a dobu působení
8. počet měření, jednotlivé výsledky, průměrnou hodnotu
9. časové údaje o přípravě vzorku a provádění zkoušky
10. další specifická pozorování o průběhu zkoušky (např. jevy polarizace)

ČSN EN 61340-3-1 ED.2 - Elektrostatika - Část 3-1: Metody simulace elektrostatických jevů - Časové průběhy elektrostatického výboje pro model lidského těla (HBM)

Tato norma popisuje časové průběhy proudu výboje, použité pro simulaci elektrostatických výbojů (ESD), které odpovídají modelu lidského těla (HBM) a základní požadavky na přístroje, používané pro vytváření a ověřování takových průběhů. Dále popisuje také časové průběhy HBM - ESD pro použití v obecných zkušebních metodách při zkoušení materiálů nebo objektů, elektronických součástek a dalších prvků na odolnost proti ESD nebo pro účely vyhodnocení funkce. Časové průběhy popisované v této normě nejsou určeny pro zkoušení elektromagnetické kompatibility (EMC) napájených elektronických systémů. Takové zkoušení je předmětem IEC 61000-4-2 (popis níže). [10]

ČSN EN 61340-3-2 ED.2 - Elektrostatika - Část 3-2: Metody simulace elektrostatických jevů - Časové průběhy elektrostatického výboje pro strojový model (MM)

Norma je zaměřena na popis časových průběhů proudu výboje, který je použit pro simulaci strojového modelu (MM) elektrostatických výbojů (ESD) a základní požadavky na přístroje, používané pro vytváření takových průběhů. Tato norma popisuje časové průběhy MM ESD a pro zkoušení odolnosti materiálů, předmětů a dalších předmětů proti ESD nebo pro účely vyhodnocení provedení. Specifické aplikace časových průběhů MM ESD pro nevýkonové polovodičové součástky jsou předmětem normy IEC 60749-27. [10]

**ČSN EN 61000-4-2 ed. 2:2009 - Elektromagnetická kompatibilita (EMC) –
Část 4-2: Zkušební a měřicí technika - Elektrostatický výboj - Zkouška odolnosti**

Tato norma se týká požadavků na odolnost a způsobů zkoušky elektrického a elektronického zařízení vystaveného elektrostatickým výbojům, způsobených přímo obsluhou. Jsou definovány rozsahy zkušebních úrovní, které závisí na různých podmínkách prostředí a instalace. Cílem normy je vytvoření společné a reprodukovatelné základny pro vyhodnocování funkce elektrického a elektronického zařízení vystaveného elektrostatickým výbojům. Jsou zahrnuty také elektrostatické

výboje, které se mohou vyskytnout mezi obsluhou a objekty v blízkosti vyšetřovaného zařízení. Tato norma definuje také typický tvar vlny vybíjecího proudu, rozsah zkušebních úrovní, zkušební zařízení, zkušební sestavu, zkušební postup, kalibraci a nejistotu měření. Jsou uvedeny specifikace zkoušky prováděné v "laboratořích" a po "instalaci" prováděné na zařízení při finální instalaci. [10]

ČSN EN 61340-4-5 (346440) Elektrostatika - Část 4-5: Standardní zkušební metody pro specifické aplikace - Metody charakterizování elektrostatické ochrany obuvi a podlahou v kombinaci s osobou

Tato mezinárodní norma IEC 61340-4-5 je identická s EN 61340-4-5. Norma stanoví zkušební metody pro hodnocení elektrostatické ochrany poskytované systémem obuvi a podlahy v kombinaci s osobou. Prosté měření rezistance obuvi a rezistance instalované podlahové krytiny je doplněno o měření napětí těla pracovníka. Tělo se nabíjí při definované chůzi v elektrostaticky ochranné obuvi, po elektrostaticky vhodné podlaze. Zkušební metody nejsou určeny pro klasifikační účely jednotlivých materiálů nebo systémů. [10]

Důležitá fakta normy ČSN EN 61340-4-5, týkající se tématu této diplomové práce, při použití vodivých polymerů pro ošetření nebo výrobu ESD podlah:

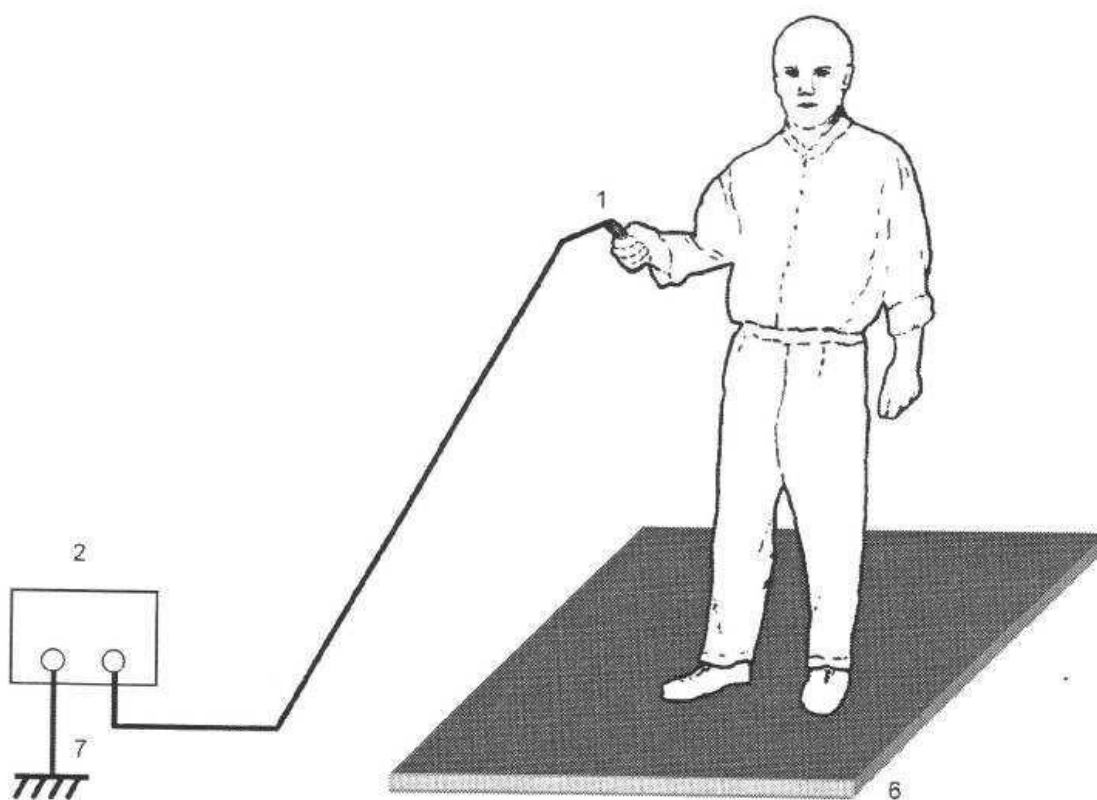
Princip: Měření se týká problému schopnosti elektrostatického nabíjení systému obuvi + podlahy (země) v kombinaci s osobou. Schopnost nabíjení je určována pomocí chůze v průběhu měření.

Aklimatizace: Pro laboratorní hodnocení – při teplotě $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ a $12\pm 3\%$ relativní vlhkosti (r.h.) Aklimatizace před zkouškou trvá min. 48h. Pro textilní podlahové krytiny se doporučuje 24h při teplotě $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ a $65\pm 3\%$ r.h. před vlastní expozicí a zkoušením. Při provádění zkoušky při neřízených podmínkách (na již instalovaných podlahách) se zaznamená teplota a vlhkost. ESD obuv musí být obuta alespoň 10 minut před začátkem měření.

Výběr a příprava měřeného vzorku: Rozměry vzorků jsou $2(\pm 0,1)\text{m} \times 1(\pm 0,1)\text{m}$. Účelné měření systémové rezistance systému osoba-obuv-zem přístroje musí být prováděno na již instalované podlahové krytině.

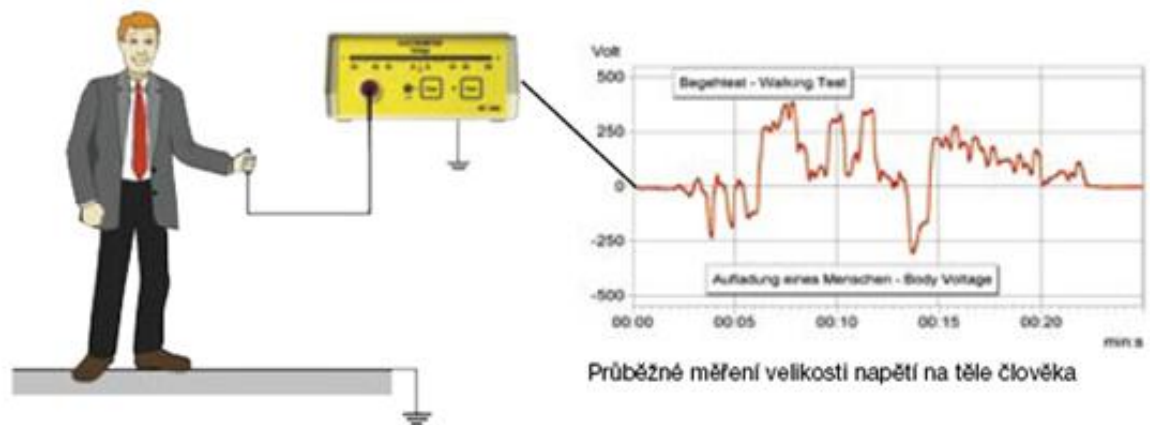
Postup měření: Obdobný jako u měření povrchové rezistance v normě ČSN EN 61340-2-3. Limity napětí jsou také stejné. Pro materiály s nižší rezistancí než $1 \times 10^6 \Omega$ se použije měřící napětí 10V naprázdno, s vyšší rezistancí 100V. Měří se zvlášť levá noha (pravá 15cm nad podlahou), pravá noha, a obě nohy.

Výsledek měření může silně ovlivnit nečistota na krytině, nebo její chemická úprava či ochrana. Veškeré čištění krytiny a bot musí být prováděno před aklimatizací vzorku. Podmínky testování musí odpovídat cílovému použití.



Obr. 2.3 Schéma měření systémové rezistance [ČSN EN 61340-4-5]

Dále je možné měřit napětí těla. Využívá se elektrostatický voltmetr (ideálně s automatickým záznamem měřených dat) a ruční nerezová měřící elektroda (viz. Obr. 2.4). Přesné postup měření a požadavky na měřící aparaturu jsou v ČSN EN 61340-4-5. Napětí těla se měří při chůzi, 2 kroky za sekundu a směr těla zůstává konstantní. Při měření se postupuje kalibrováním staticky a dynamicky (ss. a stf. napětí 100-500V nebo 1-5kV) pro obě polarity zkoušecího napětí.



Obr. 2.4 Měření napětí těla při chůzi

ČSN EN 61340-5-1 ED.2 - Elektrostatika - Část 5-1: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Všeobecné požadavky

Tato norma se vztahuje na výrobu, zpracování, sestavování, instalování, balení, opatření štítky, provádění servisu, zkoušení, kontrolování, přepravování nebo jinou manipulaci s elektrickými nebo elektronickými díly, sestavami a přístroji citlivými na poškození elektrostatickým výbojem větším než nebo shodným s výbojem 100V modelu lidského těla (HBM). Účelem této normy je poskytnout administrativní a technické požadavky pro sestavení, zavedení a udržování programu potlačování ESD (dále v textu pouze "program"). Ačkoli norma nezahrnuje požadavky na bezpečnost personálu, je věnována pozornost potřebám všech zainteresovaných tak, aby byly splněny příslušné místní závazné požadavky, které se vztahují na ochranu zdraví a bezpečnost všech osob na všech pracovních místech včetně těch, na které se vztahuje tato norma. Všeobecně neexistuje minimální hodnota rezistance pro ochranu součástek ESDS, avšak pro bezpečnost personálu může být požadována minimální hodnota rezistance. Viz příslušné požadavky příslušné národní požadavky a/nebo IEC 61010-1, IEC/TS 60479-1, IEC/TS 60479-2, IEC 61140 a soubor IEC 60364. [10]

ČSN CLC/TR 61340-5-2 - Elektrostatika - Část 5-2: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Uživatelský návod

Dokument ČSN CLC/TR 61340-5-2:2008 je uživatelským návodem pro jednotlivce a organizace, které jsou vystaveny problémům s potlačováním elektrostatického výboje (ESD). Poskytuje směrnici, použitelnou při vypracování, zavádění a monitorování programu potlačování ESD podle IEC 61340-5-1:2007. Kontroly a meze citované v této normě byly vypracovány tak, aby chránily součástky citlivé na výboj odpovídající zkušební metodě podle modelu lidského těla s napětím 100V nebo vyšším. Avšak obecné zásady platí i pro součástky, které jsou citlivé na výboj odpovídající napětí nižšímu než 100V. Tento uživatelský návod platí pro následující činnosti: výroba, zpracování, montáž, instalování, balení, označování, servis, zkoušení, kontrolování nebo pro jiné manipulace s elektrickými nebo elektronickými díly, sestavami a zařízeními, které mají práh citlivosti na poškození elektrostatickým výbojem, který je větší nebo je roven výboji podle 100V modelu lidského těla (100V HBM). Mez 100V HBM byla zvolena pro IEC 61340-5-1 jako základní prahová citlivost, jelikož velká většina ESD výrobků na trhu má práh citlivosti vyšší než 100V. [10]

ČSN EN 61340-5-3 - Elektrostatika - Část 5-3: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy - Klasifikace vlastností a požadavky na obaly určené pro součástky citlivé na elektrostatické výboje.

Tato část IEC 61340 definuje vlastnosti ESD ochranných obalů, které jsou potřebné pro ochranu součástek citlivých na elektrostatický výboj (ESDS) v průběhu všech fází výroby, přepravy a skladování. Jsou citovány zkušební metody pro hodnocení obalů a materiálů obalů pro tyto výrobky a vlastnosti materiálů. Rovněž jsou uvedeny požadované meze vlastností. Tato norma se nevztahuje na ochranu před elektromagnetickým rušením (EMI), radiofrekvenčním rušením (RFI), elektromagnetickými impulzy (EMP) nebo na ochranu před těkavými látkami. [10]

Důležitá fakta normy ČSN EN 61340-5-3, týkající se tématu práce, při použití vodivých polymerů jako ESD ochranného obalového materiálu:

Definice:

Elektrostatický výboj (ESD) - Přenos náboje mezi tělesy s různými elektrostatickými potenciály.

Součástka citlivá na ESD (ESDS) - diskrétní součástka či integrovaný obvod, který může poškodit elektrostatické pole nebo elektrostatický výboj.

Prostor EPA – prostor chráněný proti ESD (ESD Protected Area) – prostor, v němž lze manipulovat s ESD součástkami při přijatelném riziku poškození v důsledku ESD nebo ES polí.

Nechráněná oblast UPA (UnProtected Area) – Oblast mimo oblast EPA.

Povrchová rezistivita (Ω) (surface resistivity) - Povrchová rezistivita je ekvivalent k povrchové rezistanci čtvercové oblasti (Ω / \square), mající elektrody na dvou opačných stranách.

Rezistance vodivých materiálů pro stínění	$<1 \times 10^3 \Omega$
Rezistance vodivých materiálů	$<1 \times 10^4 \Omega$
Rezistance disipativních materiálů	$1 \times 10^4 \Omega$ až $1 \times 10^{11} \Omega$
Rezistance izolačních materiálů	$>1 \times 10^{11} \Omega$

Požadavky na používání obalů:

- Uvnitř EPA: musí mít disipativní nebo vodivý materiál, je dimenzován na napětí lidského těla max. 100V, při náročnějším použití musí být vylepšena i ochrana
- Vně EPA: musí mít disipativní nebo vodivý materiál pro přímý kontakt s výbojem a zároveň obsahovat opatření, které poskytuje odstínění elektrostatického výboje

Značení:

Obr. 2.5 Chráněno proti ESD



Obr. 2.6 Citlivé na ESD

U značek bývá i písmeno označující další vlastnosti obalu :

S – odstínění ElektroStatického výboje

F – odstínění ES pole

C – ES vodivé

D – ES disipativní

ČSN 34 1382:1988 - Zkoušení elektrostatických vlastností materiálů a výrobků.

Norma platí pro zkoušení elektrostatických vlastností materiálů a výrobků, které jsou určeny pro použití v prostorech s nebezpečím výbuchu a v provozech s nebezpečnými nebo obtěžujícími účinky elektrostatických nábojů. Norma se týká materiálů tuhých, textilních, plastových, gumových (dopravníkové pásy, hadice, řemeny, pneumatiky, antistatická obuv) podlahovin a práškových materiálů. Jsou normalizovány elektrody, přípravy vzorků ke zkouškám a vlastní provedení zkoušek.

[10]

2.3. Metody docílení ESD ochrany

Pro omezení vzniku elektrostatického náboje lze využít především vhodný výběr materiálu, snížení vzájemného tření, snížení kontaktního tlaku a rychlosti vzájemného pohybu mezi materiály. Další metody zabránění vzniku náboje mohou být například:

- odvod již vzniklého elektrostatického náboje (lze docílit buď použitím vodičů nebo zvýšením navlhavosti - hydrofilizace). Zvýšení vlhkosti okolí napomáhá i odstranění elektrostatického náboje.
- k neutralizaci elektrostatického náboje dochází řízeným pohybem volných iontů v blízkosti nabitě látky. V případě vodivých vláken je náboj neutralizován vlivem korónového vybíjení.
- k blokování elektrostatického náboje dochází pokrytím nabitého tělesa vodivou vrstvou. [9]

3. Možnosti a metody depozice vodivých polymerních materiálů

Tato kapitola pojednává o možnostech jak jednotlivé polymery nanášet na cílové povrchy, kterým chceme vytvořit ESD ochranu. Buď můžeme v určité koncentraci daný polymer v práškové formě spojit s plnivem a nanášet tuto směs jako barvu, ať už staticky jako při nanášení práškové barvy a následném vypálení, nebo také, bezpečněji pro daný polymer, jednoduchým nátěrem či nástřikem barvy v kapalném skupenství.

Další možností depozice je namáčení, napařování, přímá elektropolymerace, apod. Jednou z nejnovějších možností je depozice vodivých polymerů laserovým napařováním technologií MAPLE nebo PLD [13,14]. Pro zaměření této práce, vzhledem k použité technologii nanášení měřených vzorků bude popsáno, nejvíce používaných, prvních 5 technologií depozice.

Možnosti depozice polymerů:

- nátěr
- nástřik
- rotační nanášení („spin coating“)
- namáčení („dip coating“)
- namáčení „Layer-by-Layer“
- elektropolymerace
- tisk (jehličkový, sítotisk, hlubokotisk)
- Langmuir-Blodgettova (LB) technika
- napařování (chemické, termální, plasmové)
- laserové napařování (mechanismus PLD, MAPLE)

3.1. Nátěr

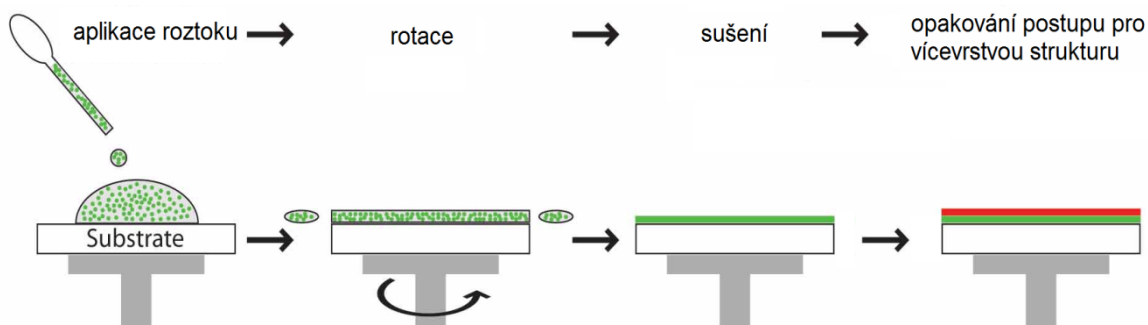
Jedná se o nejjednodušší techniku nanášení. Příprava vodivé barvy je v použití pojiva s dobrou přilnavostí, nízkým povrchovým napětím, a dalšími charakteristickými vlastnostmi vhodnými pro použití jako ESD ochrany. Do takto vhodného pojiva se přimíchá určitá koncentrace plniva, které může být například uhlíkový prach (carbon black), uhlíková vlákna (carbon fibers), kovový prášek či jiné vodivé plnidlo. Druhý způsob je přímé použití např epoxidového pojiva a plniva z vodivého polymeru, také v určité koncentraci, což silně ovlivňuje výslednou rezistivitu vrstvy. Tato metoda je vhodná pro malé série, například zkušební vzorky, může se využít hustší viskozity nátěru pro vytvoření přibližné tloušťky vrstvy. Na druhou stranu je takováto vrstva značně nehomogenní s různou tloušťkou na různých místech.

3.2. Nástřik

Příprava barvy je obdobná, jen je potřeba nižší viskozita při použití mokré cesty nanesení. Je možné použití i suché cesty, neboli statické nanesení a následné vypálení okolo 150-250°C. Tato technologie ale může být problematická právě u statického nabíjení stříkané směsi, protože se jedná o vodivý polymer, nemusí tak dobře držet náboj jako konvenční práškové barvy. Další problém by mohl být v teplotním vypalování barvy, kdy to určité vodivé polymery nemusí tepelně vydržet a jejich vodivé vazby se tím mohou poškodit či zničit.

3.3. Rotační nanášení

Anglicky „spin coating“ spočívá v nanesení barvy s nízkou viskozitou doprostřed otáčivého vzorku. Odstředivá síla následně rozprostře barvu v tenké a relativně homogenní vrstvě po celém vzorku.

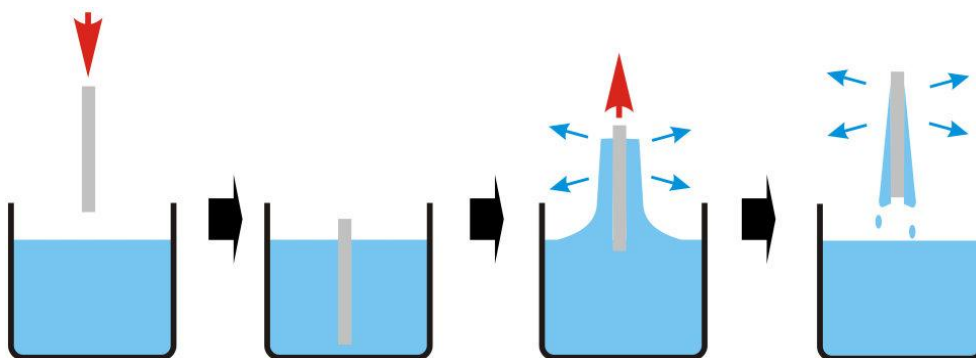


Obr. 3.1 Rotační nanášení vodivé vrstvy

Také rotační nanášení má v sobě určitá úskalí, kdy mohou vznikat chyby povrchu například dopadem prachu (nečistoty ve vrstvě), zpěněným roztokem (bubliny až dírky ve vrstvě), špatnými časovými rozestupy či špatnou viskozitou roztoku (pruhy, nevyplněná místa) a další defekty.

3.4. Namáčení

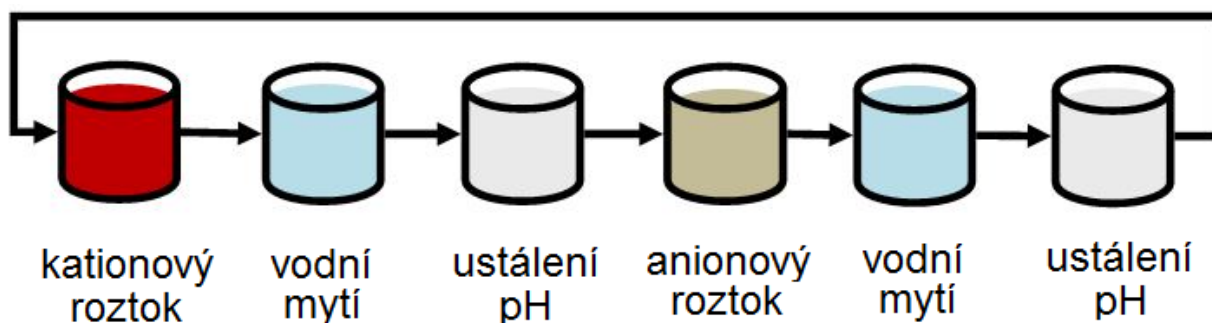
Angl. „dip coating“. Tato metoda se provádí namáčením celého vzorku do roztoku s rozpuštěnou aktivní vrstvou, kdy je na celý povrch namáčeného předmětu nanesena vrstva, která silně závisí na kritériích, jako jsou rychlost a délka ponoření a vynoření, počet opakování, drsnost a tvar matrice, dále viskozita, koncentrace, smáčivost, teplota roztoku a okolního prostředí, vlhkost okolního prostředí apod. Nanášení tímto způsobem obsahuje 4 základní fáze: ponoření, depozice, vynoření, vysychání.



Obr. 3.2 Namáčení

3.5. Namáčení „Layer-by-Layer“

LBL technologie spočívá v postupném nanášení iontově opačných polymerových roztoků, které následně na matrici vytvářejí tenkou vrstvu složenou ze dvou polymerových elektrolytů. Matrice jsou střídavě ponořeny do koloidních roztoků obsahující aniontový a kationtový polymer. LBL technika je založena na máčení plochých substrátů ve vodných roztocích, takže zde není žádné omezení ve velikosti a tvaru těchto substrátů. Oplach substrátů v deionizované vodě odstraní volně vázané částice.



Obr. 3.3 Namáčení LBL

Průběžné míchání a kontrola pH koloidních roztoků a adsorbovaných vrstev během procesu LBL se dále zlepšuje oplachy v jednotlivých pH ustalovačích, čímž se zlepšuje vstřebávání nanášených tenkých vrstev.

4. Měření elektrických parametrů vybraných polymerních materiálů

Měření vodivých polymerů, jakožto relativně nových materiálů může ovlivnit mnoho různých faktorů. Vodivé polymery jsou sice používány více jak 30 let, první normy pro jejich měření a použití vznikly již za dob ČSSR, ale jejich vývoj jde stále tak rychle kupředu, že se jedná stále o zkoumání nových vlastností nedávno vyvinutých materiálů. Měření samo o sobě bylo pojmáno jako zkoumání neznámého materiálu, protože jsem měřil nové a experimentální vzorky, pro které zatím nebyly stanoveny bližší materiálové vlastnosti.

4.1 Zadání měření:

Proměřte elektrické parametry vybraných vodivých polymerních materiálů.

4.2 Teoretický úvod

4.2.1 Rozbor měřených vzorků

K dispozici bylo dohromady 22 vzorků sedmnácti různých materiálů.

Jako matrice třinácti hlavních materiálů byla použita skleněná destička s rozměry 100x100mm a tloušťkou 5mm. Na této destičce byly po celém jejím

povrchu nanесeny vodivé polymery různých typů a vlastností. Obecně je rezistivita skla při 20°C v rozmezí 10^{12} až 10^{18} $\Omega\cdot\text{m}$.

Depozice byla prováděna nástřikem či nátěrem, poté byly vzorky vysušeny při laboratorní teplotě a vlhkosti. Následně byly dosušeny při teplotě 80°C po dobu 1 hodiny. Vzorky tedy byly složeny ze skleněné matrice, epoxidového pojiva, a polymerového plniva. Pojivo a deponování směsi disipativní vrstvy na matrici zajistila firma Sincolor Plzeň, zabývající se výrobou epoxidových nátěrů. Vodivý polymer dodala firma COC Rybitví.

Vzorky se dělí do čtyř skupin:

- **Kompozitní polymery Carbocond** (Epoxy 521-2712) které byly složeny z epoxidového pojiva (521-2712) a uhlíkového prachu v koncentracích:
 - 0%
 - 50%
 - 70%
 - 90%

- **Konjugované polymery na bázi PEDOT**
 - PEDOT:PSS
 - PEDOT:PDDA
 - Epoxy:CLP

- **Konjugované polymery H870-CP** v koncentracích
 - 0%
 - každý vzorek vyroben a měřen 2x - 4,2%
 - koncentrace - poměr pojivo/plnivo
 - 14,4%
 - 24,2%
 - 34,2%

- **ESD obaly**, běžně dostupné a používané, 4 typy
 - černý kompozitový (PP)
 - stříbrný pokovený (PP)
 - růžový disipativní (PE)
 - růžový pěnový disip. (PE)

Soupis vzorků:

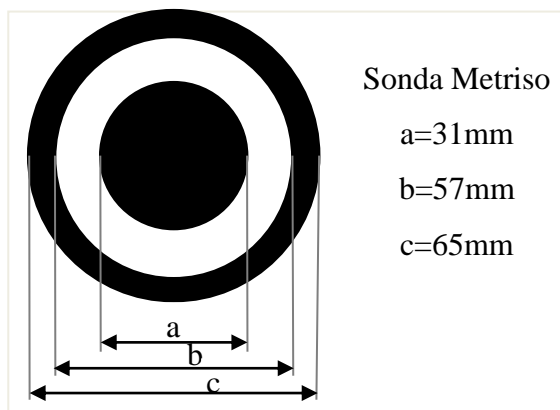
n	Název	Popis vzorku	Materiál	Technologie nanášení vrstvy	Datum nanášení vrstvy
1	Carbocond 0	120202_S1(Čisté)	Epoxy 521-2712 Carbocond čisté	nátěr	25.11.2011
2	Carbocond 50	120202_S2(50%)	Epoxy 521-2712 Carbocond 50%	nátěr	25.11.2011
3	Carbocond 70	120202_S3(70%)	Epoxy 521-2712 Carbocond 70%	nátěr	25.11.2011
4	Carbocond 90	120202_S4(90%)	Epoxy 521-2712 Carbocond 90%	nátěr	25.11.2011
5	Pedot PSS	120202_S5(PEDOT:PSS)	Pedot:PSS-Epoxy; 10:2 WB 70/30	nátěr	27.1.2012
6	Pedot PDDA	120202_S6(PEDOT:PDDA)	Pedot:PDDA-Epoxy; WB 70/30	nátěr	27.1.2012
7	Epoxy CLP	120202_S7(CLP:EPOXY)	CLP:Epoxy; WB 70/30	nástřik	26.1.2012
8	Matrice	H870-ČISTÝ STANDART	Skleněná destička bez vrstvy	čisté	19.9.2011
9	H870 0	H870-PURE-O	H870-CP-0%	nástřik	20.9.2011
10	H870 4,2	H870-CP-4,2	H870-CP-4,2%	nástřik	21.9.2011
11	H870 14,4	H870-CP-14,4	H870-CP-14,4%	nástřik	22.9.2011
12	H870 24,2	H870-CP-24,2	H870-CP-24,2%	nástřik	23.9.2011
13	H870 34,2	H870-CP-34,2	H870-CP-34,2%	nástřik	24.9.2011

n	Název	Popis vzorku	Materiál
14	black	ESD obal černý	PP
15	silver	ESD obal stříbrný	PP
16	pink	ESD obal růžový	PE
17	pinkFm	ESD obal růžový - pěna	pěnový PE

Tab 4.1 a 4.2 - soupis vzorků

4.2.2. Rozbor měřicí metody

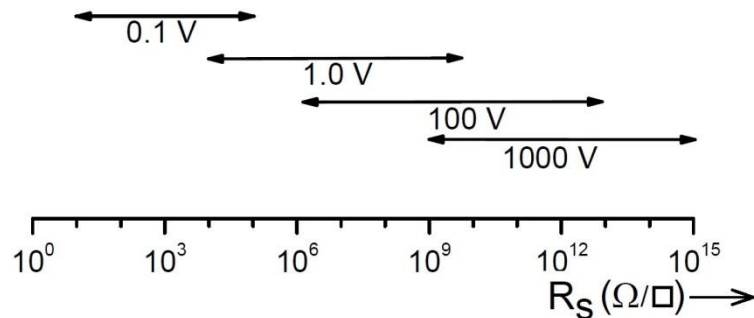
Měření rezistance pomocí přístroje Metrisko 2000 a sondy model 880, která odpovídá normě ČSN EN 61340-2-3 pro měření ESD materiálů. Měření probíhalo na 22 vzorcích a na každém minimálně 3 měření. Měřicí obvod byl analogický jako při měření velkého odporu ohmmetrem, čímž Metrisko je. Schéma zapojení viz níže. Jednotlivá měření se dle výše zmíněné normy provádějí od 10V a po zjištění větší rezistivity než $1M\Omega$



Obr 4.1 Rozměry elektrod sondy Metrisko

po 15s ustálení se přístroj vypne, zapne, přepne na vyšší rozsah a to 100V (dále umí 250 a 500V).

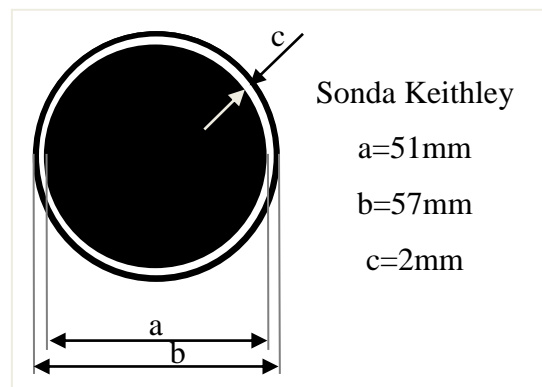
Obdobné rozsahy měřicího napětí pro měření určitých povrchových rezistancí uvádí firma Heraeus v jeho návodu pro měření vodivých polymerů (viz obr. 4.2).



Obr. 4.2. Rozsah měřicího napětí vzhledem k rezistanci materiálu

Paralelně bylo uskutečněno i měření na Elektrometru Keithley, který má širší měřicí rozsah a dovoľoval měřit i polymery typu H870, které měly ve čtyřech případech rezistanci vyšší než $1\text{T}\Omega$, což už Metrisko nedovoluje měřit. Jako Sonda byla použita Keithley 8009, která je přímo určena pro měření povrchových a objemových rezistivit.

Elektrometr 6517A obsahuje vzorec na přepočítání velikosti jejich elektrod a umí s ním pracovat tak, že rovnou zobrazuje měřenou rezistanci daného vzorku v jednotkách $\Omega\cdot\text{cm}$ nebo Ω/\square , dle měření objemové či povrchové rezistivity.



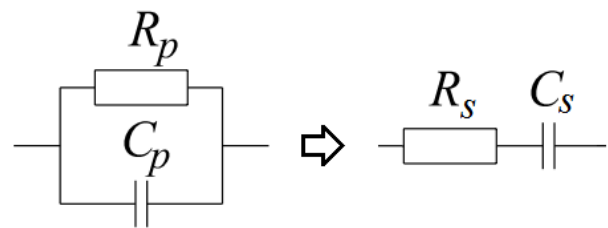
Obr.4.3 – Rozložení elektrod sondy Keithley

Měření Volt-Ampérové charakteristiky probíhalo pomocí Elektrometru Keithley 6517A, na kterém lze nastavit měřicí napětí po 0.001V od -1000V do +1000V a přímo také zobrazuje proud protékající vzorkem. Jako Sonda byla použita Keithley 8009.

Lze na ní pohodlně měřit i V-A charakteristiku. Rezistivita vlastní sondy je k velikosti rezistivity vzorku zanedbatelná a pohybuje se okolo desítek ohmů. Měření probíhalo v rozmezí 0-1000V.

Měření frekvenční charakteristiky probíhalo na automatizovaném pracovišti složeného z Notebooku, externě připojené sondy Keithley 8009 ve čtyřbodovém zapojení a RLC můstku Agilent E4980A. Měření bylo nastaveno na maximální rozsah, který můstek zvládl, neboli 20Hz – 2MHz při 1V. Při měření pomocí programu v Excelu, který ovládal detaily měření můstku, bylo nastaveno 124 frekvencí, při kterých se měřila délka vektoru komplexní impedance $|Z|$ a fázový úhel φ .

Tím jsme změřili vlastnosti vzorků v paralelním RC módu. Pro separaci rezistance a kapacity byl následně nutný přepočít na sériový mód.



Obr. 4.4 – Přepočít z paralelního na sériový mód

4.3. Chyby měření

Hlavní rozdělení faktorů ovlivňujících měření:

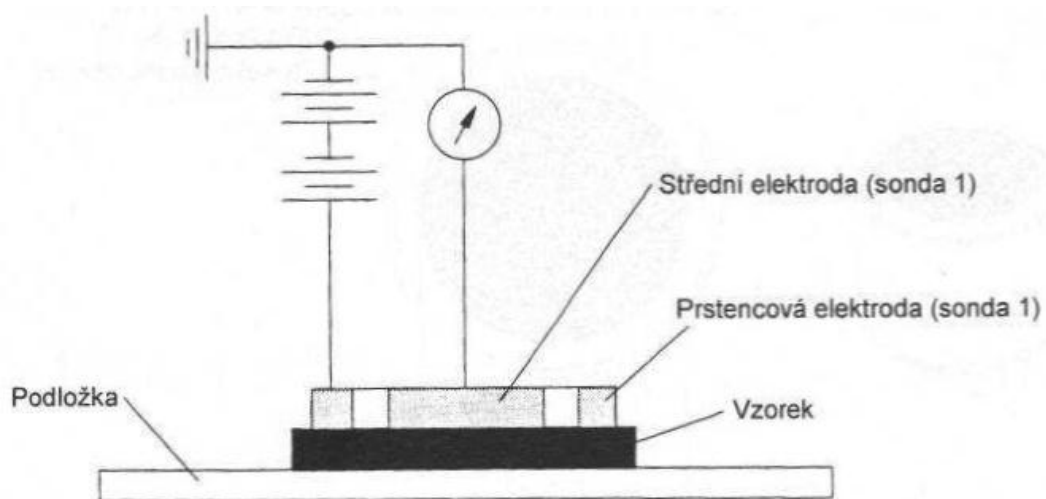
Vnitřní faktory:

- vnitřní struktura materiálu/chemické složení
- typ polymeru (konjugovaný/kompozitní)
- rezistivita
- velikost elektrické absorpce
- odezva na proudový impulz
- frekvenční charakteristika
- velikost absorpce vlhkosti / rozpustnost
- adheze

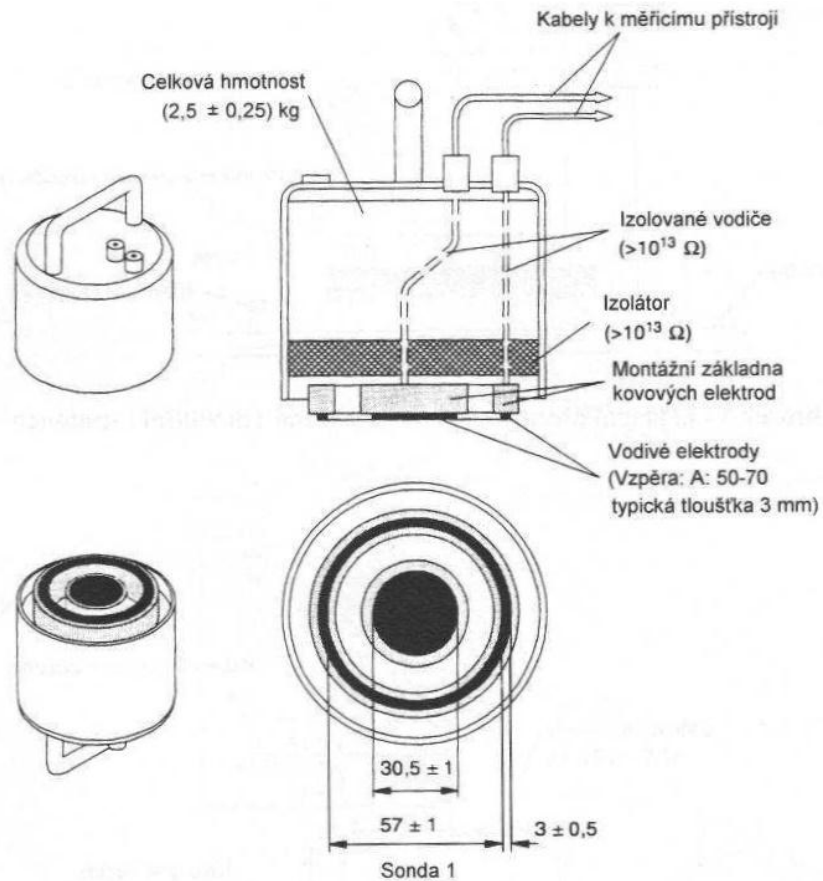
Vnější faktory:

- rozměry vzorku/měřicí sondy
- teplota/vlhkost prostředí
- stáří vzorku
- způsob nanášení / nedokonalost nanesení
- morfologie povrchu
- velikost povrchové napětí
- zvolený způsob měřicí metody

Do externích patří čas (stárnutí vzorku), teplota okolí, vlhkost a další vlivy. Naopak interními vlastnostmi jsou rezistivita, odezva na proudový impulz, frekvenční odezva, absorpce, elektrická pevnost a další vlastnosti závislé na rozměrech vzorku, jeho chemickém složení, na způsobu použité technologie při výrobě a nanášení atp.

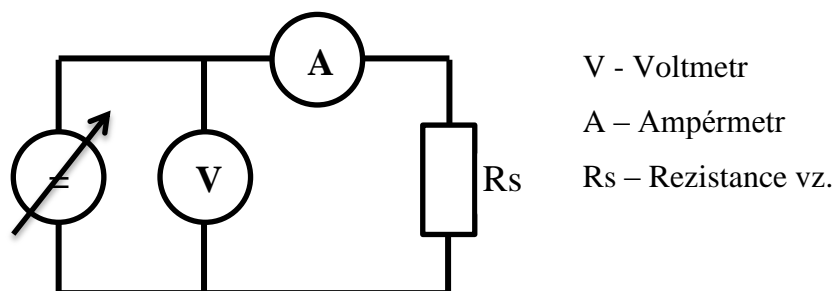
4.4. Schéma zapojení**Měření povrchové rezistivity**

Obr. 4.5 Schéma zapojení pro měření povrchové rezistance dle normy [ČSN EN 61340-2-3]



Obr. 4.6 Schéma zapojení pro měření povrchové rezistance [ČSN EN 61340-2-3]

Měření V-A charakteristiky



Obr 4.7 Schéma měření V-A char.

4.5. Postup měření

Základní vlastností různých vzorků vodivých polymerů, kterou jsem začal měřit, byla **povrchová rezistivita**. Ta byla měřena v „normálním“ stavu, kdy byly vzorky několik měsíců po aplikaci aktivní vrstvy na skleněnou destičku s rozměry 100x100mm, ponechány v laboratorním prostředí se stabilním klimatem. Takto jsem změřil první sérii vzorků (22ks). Měření bylo prováděno podle normy ČSN EN 61340-2-3, kdy vlastnosti sondy a měřidla Metriso této normě přímo odpovídají.

Následující krok byl nechat vzorky vyschnout v peci při 85 °C podobu 16 hodin. Po vyndání z pece byly vzorky nechány 1 hodinu na běžné laboratorní teplotě pro aklimatizaci a následně provedeno nové měření rezistivity. Rozdíl v rezistivitách vzorků je patrný v tabulkách. Měření poněkud komplikoval fakt, že Polymery typu H870 měly rezistivitu mimo rámec daný normou pro disipativní materiály, neboli větší než 1 TΩ ($1 \times 10^{12} \Omega$). Proto je nestačilo měřit přístrojem Metriso, ale musely se měřit Elektrometrem značky Keithley, kdy pro měření byla použita jiná sonda. Její výhodou bylo rozložení a vlastnosti elektrodového systému, které bylo v databázi elektrometru, kdy následně elektrometr umožňoval zobrazit přímo rezistance v jednotkách ohm/čtverec [Ω/\square]. Rozdíl v rezistancích sond je jen několik desítek Ohmů, což je k velikosti rezistancí vzorků zanedbatelná hodnota.

Dalším měřením bylo proměření **Volt-Ampérové charakteristiky** jednotlivých vzorků. Každé měření bylo provedeno 3x pro následné zprůměrování hodnot a vynesení do grafů. Toto měření bylo provedeno pouze u vzorků typu Carbocond a PEDOT. Vzorky typu H870, jak jsem zjistil měřením rezistivit, neodpovídají rámci pro disipativní materiály, protože mají více jak $1 \times 10^{12} \Omega$, a proto u nich nebyla měřena V-A charakteristika z důvodu limitních vlastností měřidel.

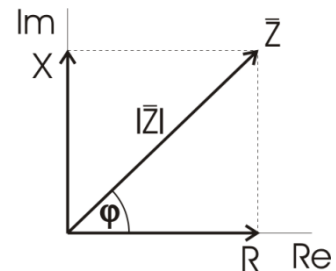
Posledním měřením bylo **měření frekvenčních charakteristik** všech vzorků na automatizovaném měřícím pracovišti s PC a RLC můstkem Agilent E4980A. Měření bylo nastaveno programem v MS Excel na 124 frekvencí v rozsahu 20Hz až 2MHz a do téhož tabulkového souboru byly zaznamenávány délka vektoru impedance $|Z|$ a jeho fázový úhel Φ . Každý z 22 vzorků byl měřen 3x kvůli statistické optimalizaci chyb a také pro nehomogenitu nanosené vrstvy na matici. Tzn. s každým vzorkem bylo při dalším měření o několik milimetrů v měřící sondě pohnuto, pro dosažení relevantních výsledků. Takto vzniklo cca 8200 hodnot $|Z|$ a Φ , které byly následně přepočítávány na průměr z 3 až 4 měření jednotlivého vzorku, směrodatné odchylky a zpracovávány do grafů. Nadále byly přepočteny hodnoty z paralelního módu na sériový, kvůli separaci hodnot rezistance a kapacitance a opět vytvořeny grafy reálné a imaginární části rezistivity.

4.6. Vzorce

Rezistivita – Metriso - přepočítání rezistance získané měřením na ekvivalentní rezistivitu (dle: IEC 60093) $\rho_s = R_x(d_1 + g) \cdot \frac{\pi}{g}$ Rce 4.1. Rezistivita

kde: ρ_s je povrchová rezistivita (Ω)
 R_x měřená povrchová rezistance (Ω)
 d_1 průměr vnitřní kontaktní elektrody (m)
 g vzdálenost (mezera) mezi kontakty elektrod (m)

Frekvenční charakteristika – Bylo změřeno - délka vektoru komplexní impedance $|Z|$ a fázový úhel φ .



Z těchto hodnot lze spočítat:

Obr. 4.8 rezistance

- Reálná složka: $R_p = |Z| \cdot \cos \varphi$ Rce 4.2. Re.sl. R
- Imaginární složka: $X_p = |Z| \cdot \sin \varphi$ Rce 4.3. Im.sl. R

Tyto polární složky jsou změřeny v paralelním módu, což odpovídá náhradnímu schématu měřeného vzorku. Pro separaci čisté rezistance R_s a její kapacitní složky X_s bylo nutné zavést -

Přepočítání paralelního RC módu na sériový:

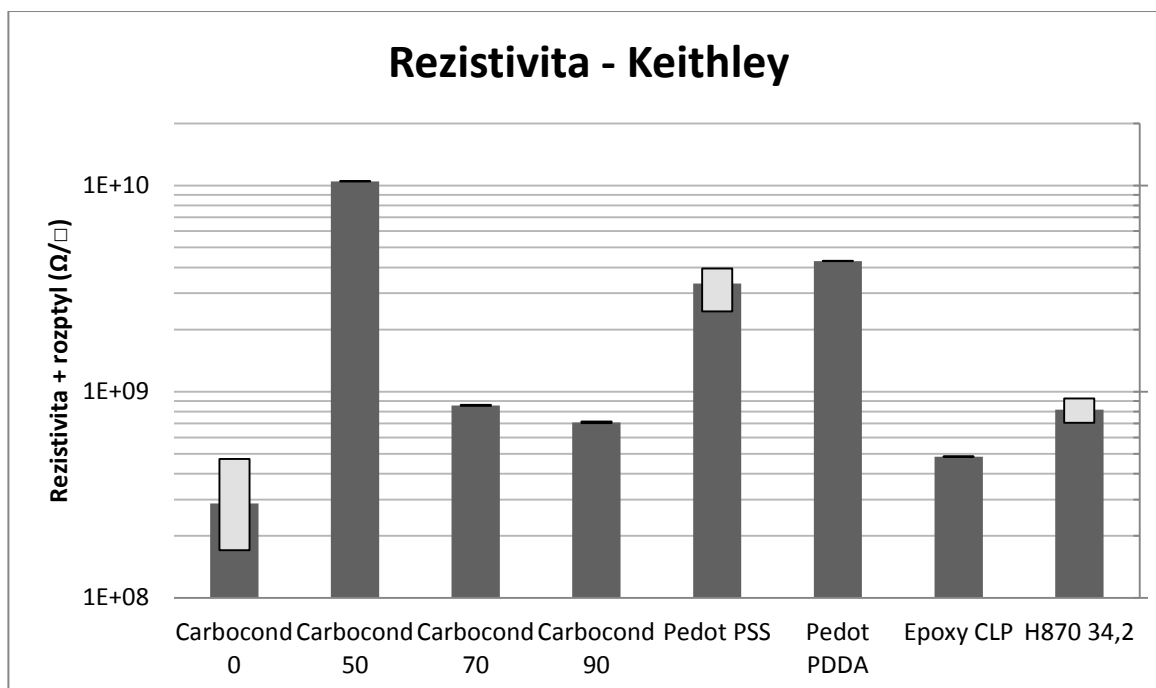
Sériová rezistance: $R_s = \frac{R_p}{Q^2 + 1}$ Rce 4.4. R_s

Sériová kapacitance: $X_s = \frac{X_p \cdot Q^2}{Q^2 + 1}$ Rce 4.5. X_s

Poměr Q: $Q = \frac{R_p}{X_p} = \frac{X_s}{R_s}$ Rce 4.6. Q

4.7. Naměřené hodnoty a grafy

Rezistance:

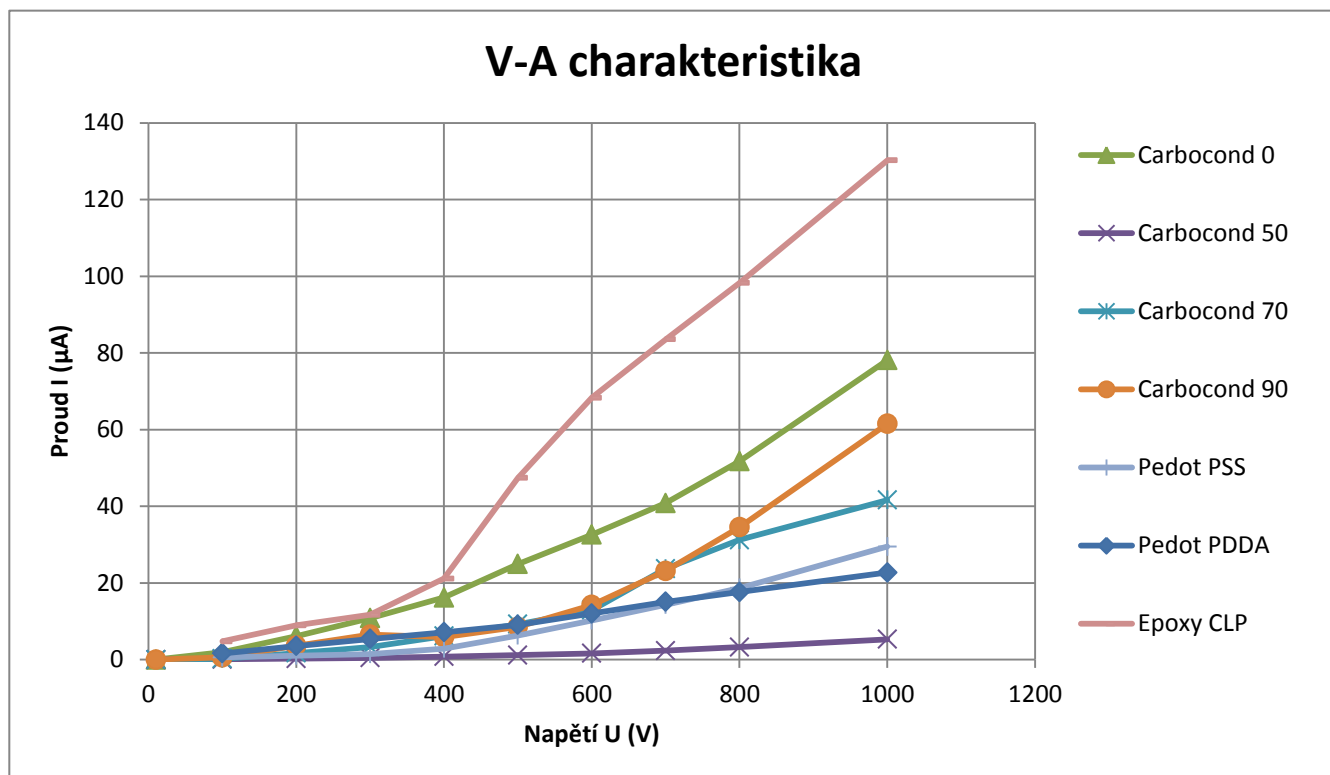


Graf 4.1. Měření rezistance, normální prostředí, Elektrometr Keithley

číslo vzorku N	Keithley	Rezistivita v závislosti na čase					
	15s	30s	45s	60s	průměr	exponent	Ω/\square
1	170	229	277	471	286,75	1E+06	2,868E+07
2	10,5	10,4	10,4	10,5	10,45	1E+08	1,045E+08
3	862	858	855	854	857,25	1E+06	8,573E+07
4	716	710	706	704	709,0	1E+06	7,090E+07
5	2,45	3,3	3,68	3,96	3,348	1E+09	3,348E+08
6	4,29	4,32	4,26	4,31	4,295	1E+09	4,295E+08
7	485	483	483	484	483,75	1E+06	4,838E+07
8	146	189	222	246	200,75	1E+14	2,008E+15
9	197	300	324	325	286,5	1E+12	2,865E+13
10	89	127	153	181	137,5	1E+12	1,375E+13
11	89	160	205	242	174,0	1E+12	1,740E+13
12	186	286	308	331	277,75	1E+12	2,778E+13
13	707	782	861	926	819,0	1E+09	8,190E+10

Tab. 4.3. Měření rezistance, normální prostředí, Elektrometr Keithley

Volt-Ampérové charakteristiky:



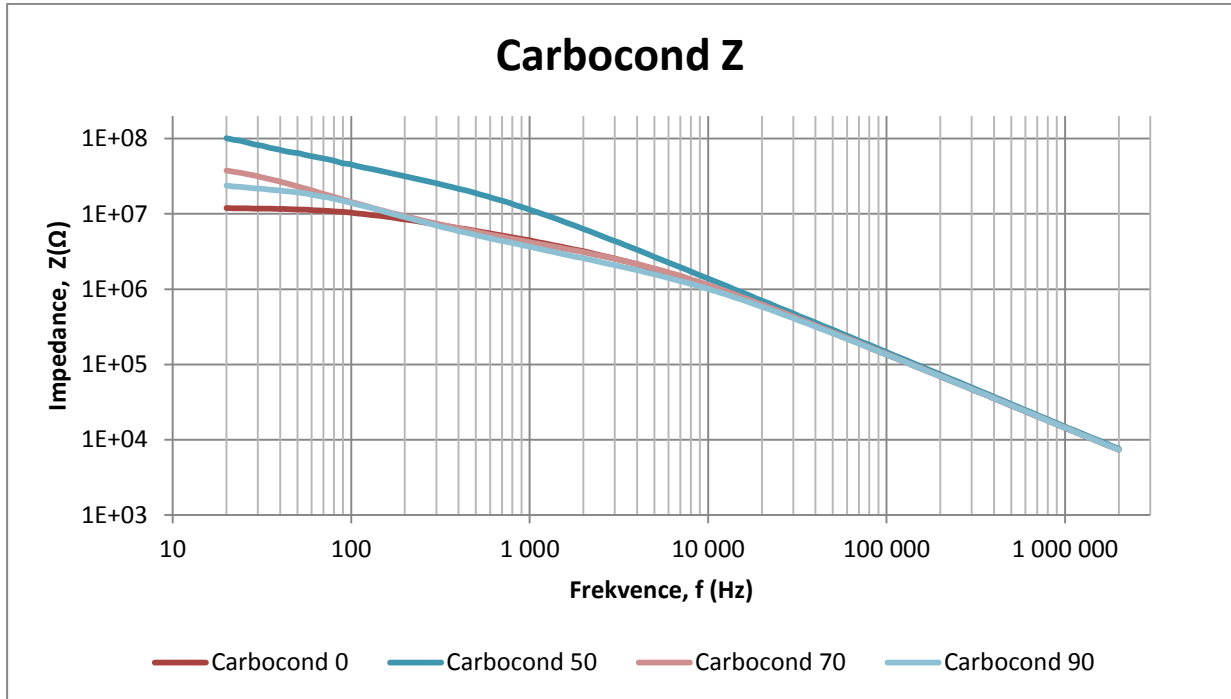
Graf 4.2. Měření V-A char., normální prostředí, Elektrometr Keithley

název	n	U(V)	10	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
Carbocond 0	1	I(µA)	0	1,9	6,1	10,8	16,2	24,9	32,6	40,8	51,7	78,1
Carbocond 50	2	I(µA)	0	0,05	0,23	0,46	0,76	1,16	1,6	2,32	3,25	5,3
Carbocond 70	3	I(µA)	0	0,20	1,71	3,29	6,11	9,2	12,9	23,7	31,2	41,6
Carbocond 90	4	I(µA)	0	0,56	3,6	6,5	5,81	8,49	14,2	23,1	34,5	61,5
Pedot PSS	5	I(µA)	0	0,57	1,04	1,45	2,88	6,28	10,2	14,3	18,6	29,5
Pedot PDDA	6	I(µA)	0	1,62	3,52	5,35	7,13	9,06	12,0	15,1	17,6	22,7
Epoxy CLP	7	I(µA)	0	4,76	8,91	11,7	21,1	47,4	68,3	83,5	98,3	130,2

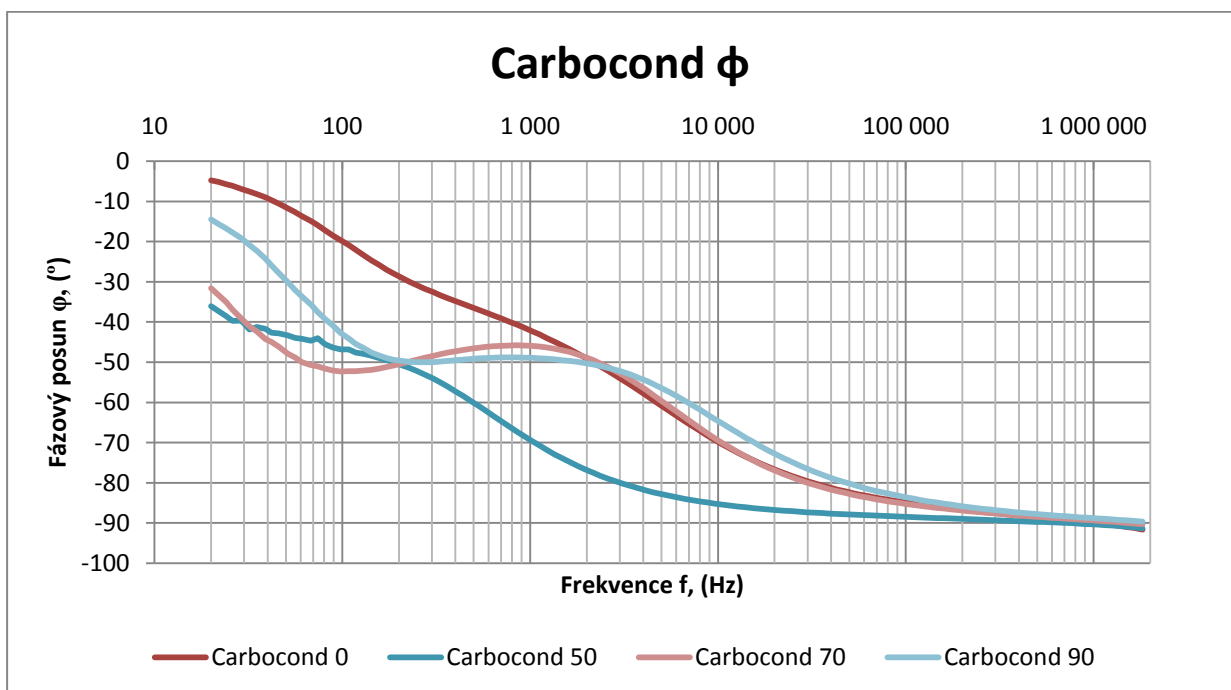
Tab. 4.4. Měření V-A char., normální prostředí, Elektrometr Keithley

Frekvenční charakteristiky:

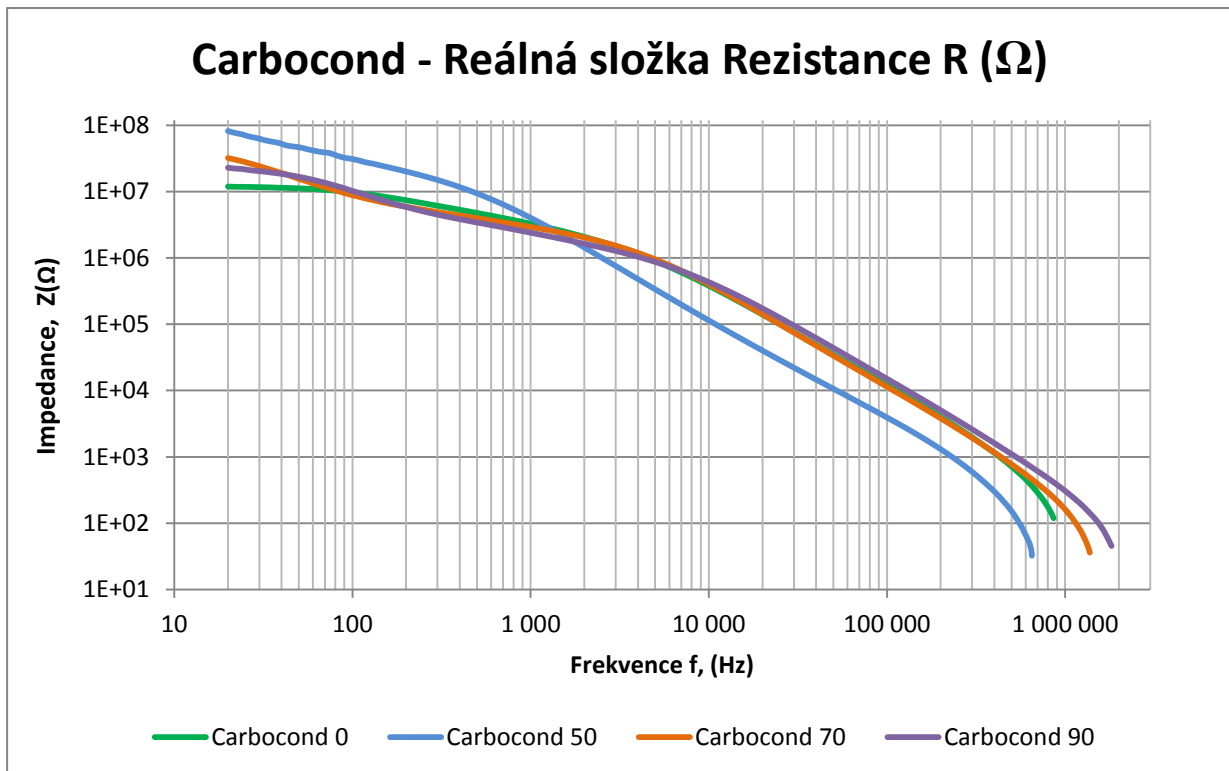
Tabulka obsahuje několik tisíc hodnot, proto není zobrazena zde ani na konci práce, je zahrnuta v datové příloze na příloženém CD. Zde jsou uvedeny grafy jen pro ilustraci, pro typ vzorků Carbocond, kompletní obsah je v příloze.



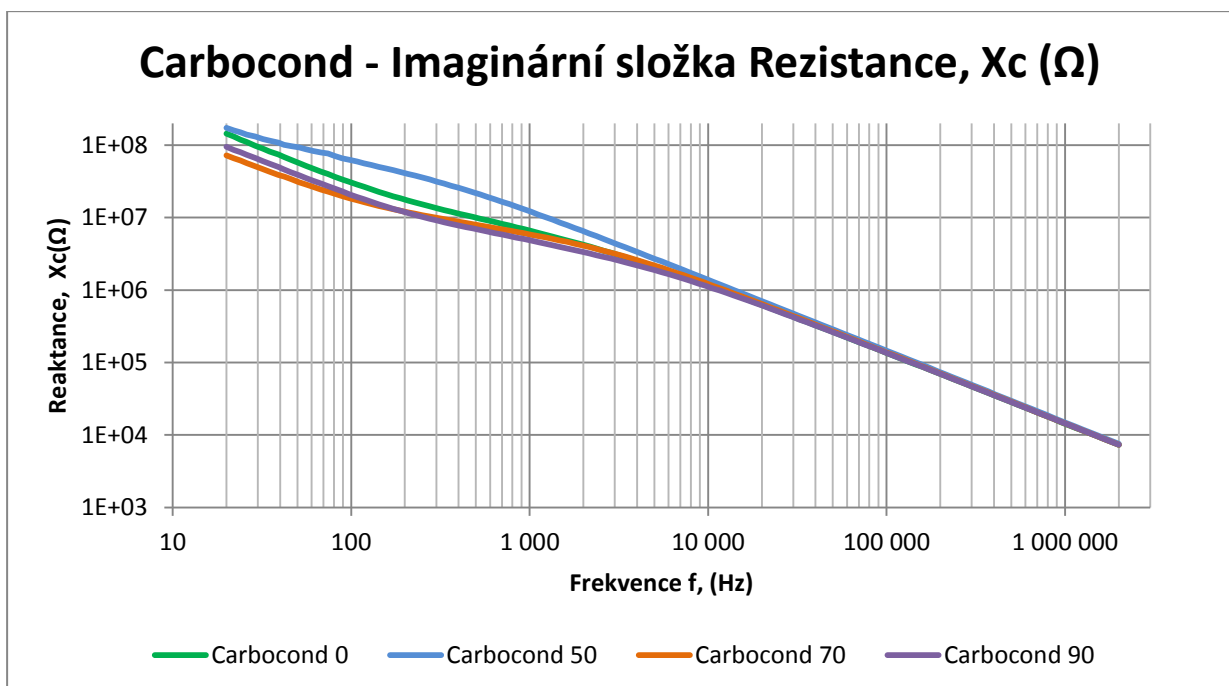
Graf 4.3. Měření frekvenční char., rezistance



Graf 4.4. Měření frekvenční char., fázový posun



Graf 4.5. Měření frekvenční char., Reálná složka Rezistance



Graf 4.6. Měření frekvenční char., Imaginární složka Rezistance

Další tabulky a grafy jsou pro jejich počet a rozměrnost uvedeny v příloze na konci práce. Naměřené a vypočítané tabulky frekvenčních charakteristik jsou uvedeny jen na CD, kvůli jejich počtu hodnot převyšující několik desítek tisíc hodnot, díky automatickému měření.

4.8. Použité přístroje

Metriso 2000 - Digitální TeraOhmMetr



Obr. 4.9. Metriso 2000

- obsahuje senzor pro měření teploty a relativní vlhkosti
- určen pro měření rezistance mezi dvěma body a rezistance k zemi
- měřicí rozsah: 10^3 až 10^{12} Ohm
- testovací napětí: 10V, 100V, 250V, 500V ss
- sondy: 2 x model 850 (hmotnost 2,27 kg, průměr 63,5 mm) s kontaktní vodivou gumou + 1 x sonda do ruky model 45
- Odpovídá IEC 61340-4-1, IEC 61340-2-3, IEC 61340-4-5

Metriso 880 – soustředná sonda:



Obr. 4.10. Metriso 880

- měření povrchové a objemové rezistivity
- soustředný kruh s vodivou gumou ($R < 5$ ohm) s přísadami ze stříbra
- normovanou hmotnost lze docílit umístěním přídavné hmoty (např. sondy model 850)
- sada obsahuje také nerez desku, izolační podložky a kalibračního certifikátu
- odpovídá IEC 61340-2-3

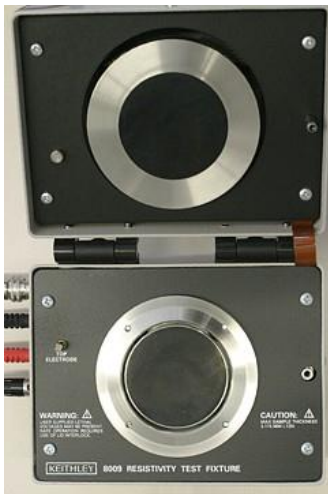
Elektrometr Keithley 6517A



Obr. 4.11. Keithley 6517A

- Vlastnosti:
- Měří rezistance až do 1×10^{17} Ohmů
 - proud 100aA do 20mA
 - měří napětí $< 20 \mu\text{V}$ na zátěži na nejnižším proudovém rozsahu
 - $200\text{T}\Omega$ vstupní impedance
 - $< 2\text{fA}$ klidový proud
 - výstup až 125 hodnot/s
 - 0.75fA šum špička-špička
 - vestavěný $\pm 1\text{kV}$ napěťový zdroj

Sonda Keithley 8009



- Vlastnosti:
- Model 8009 je bezpečný zkušební přípravek pro měření objemové a povrchové rezistivity s elektrometrem 6517A nebo 6517B, který potom umí zobrazit hodnoty rovnou v jednotkách $\Omega \cdot \text{cm}$ nebo Ω/\square
 - zajišťuje dobré elektrostatické stínění a vysoký izolační odpor až
 - rozměry vzorku - 64 mm až 102 mm v průměru, až 3,2 mm tlusté.
 - umožňuje přímé měření objemové rezistivity $1 \times 10^3 - 1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ (na vzorcích 0.1 cm tlustých) a povrchové rezistivity do $10^{17} \Omega/\square$.
 - max. špičkové napětí až 1kV nebo proud 0,1A

Obr. 4.12. Keithley 8009

RLC můstek - Agilent E4980A



Vlastnosti:

Obr. 4.13. Agilent E4980A

- 20Hz – 2MHz s 4-místným rozlišením v každé řadě
- 0,05% základní přesnost, s vynikající reprodukovatelností měření při nízké i vysoké impedanci
- Vysokorychlostní měření až 5,6 ms
- Měření parametrů: $|Z|$, $|Y|$, θ , R, X, G, B, L, C, D, Q, RDC, IDC, Vdc
- 20 Vrms testovací signál
- Vestavěný 40V DC zdroj s podporou pro řadu Agilent 42841A zdroje proudu
- rozhraní GPIB, USB, LAN (LXI-C)

(obrázky a katalogové informace jsou použity z webů a datasheetů výrobců)

4.9. Závěr měření

Měření bylo dlouhodobé analyzování neznámých vzorků. Ověřil jsem jím chování vodivých polymerů a jejich poživ na skleněné matrici. Při měření rezistancí se ukázala vhodnost polymerů typu Carbocond A PEDOT pro použití jako ESD disipativních ochranných materiálů. Polymery typu H870 vykazovali kromě koncentrace 34,2% plniva, nevhodnost jako ESD materiálu, kvůli jejich rezistanci vyšší, než $1 \times 10^{11} \Omega$. Tím spadaly do kategorie izolantů.

Při měření 4 vzorků běžně dostupných ESD pytlíků pro ochranu elektrostaticky citlivých součástek jsem zjistil, že černý kompozitní materiál má vodivost naopak velmi nízkou, v řádu jednotek $k\Omega$, což je pro ESD také nežádoucí hodnota. Stříbrný obal z IT odvětví vykazoval rezistanci v řádu cca 20×10^9 což je pro ESD obaly ideální hodnota. Zbylé 2 obaly, růžové pytlíky z firmy GM-Electronic vykazovaly rezistanci mimo rozsah ESD, což bylo možná způsobeno stářím vzorků.

Při proměření Volt-Ampérových charakteristik jsem zjistil nelinearitu průběhů rezistivit způsobenou iontovým nabíjením polymeru (absorpcí), kdy toto nabíjení bylo tím vyšší, čím vyšší byla rezistance materiálu.

Poslední měření, a to měření frekvenčních charakteristik všech vzorků, které bylo následně časově náročné na zpracování do relevantních matematických forem a následné tvorby grafů ukázalo, že měření při vyšších frekvencích na takovémto systému je měření značně ovlivňováno kapacitou elektrod sondy, vlastnostmi přívodních kabelů. naměřenými strojovými daty, která také nebyla vždy bezchybná, a občas se musela doladit ručně. Grafická reprezentace měření ukázala, že polymery obecně mají při frekvenční charakteristice rezistance průběh podobný filtru, kdy jsou patrné 1 až 2 zlomové kmitočty. První je brzy po jednotkách Hz z konstantního útlumu na pokles o 20dB/dek. a další je při desítkách až stovkách kHz na 40dB/dek. Při pohledu na všechny polymery vychází závislost: čím vyšší vodivost - tím razantnější změny vektoru rezistance, fáze, reálné či imaginární složky rezistance v průběhu zvyšování měřicí frekvence. Naopak polymery s velmi vysokou rezistancí hraničící s ESD rámcem pro izolanty, vykazují téměř lineární chování ve všech zkoumaných pohledech.

5. Teoretický závěr, nástin možných aplikací

Vodivé polymery mají za sebou dlouhou cestu od čistě laboratorní kuriozity ke skupině materiálů, které můžete najít v nejrůznějších komerčních produktech pro konečné využití, jako např. od baterií k biosenzorům.

Využití vodivých polymerů:

Ve srovnání s anorganickými polovodiči nebo vodiči jsou organické polymerní polovodiče či vodiče obecně méně stabilní vůči vyšším teplotám a účinkům kyslíku i dalších chemikálií. Naopak mezi jejich výhody patří podstatně nižší energetická náročnost výroby, u některých z nich dobrá zpracovatelnost běžnými plastikářskými technologiemi (lití, lisování a vstřikování) či deponování nástřikem, Dip a Spin Coatingem atd. Dále lepší mechanické vlastnosti (pružnost, ohebnost) a možnost jemně ladit jejich vlastnosti úpravou chemické struktury. Některé vodivé polymery se už komerčně vyrábějí, například poly(3,4-ethylendioxythiofen) neboli PEDOT. Tento průhledný vodivý polymer se ve formě směsi se sodnou solí posterensulfonové kyseliny využívá např. jako antistatický prostředek. Já jsem podobný měřil pod názvem CLP Epoxy. Jeho základem byl vodivý polymer firmy Heraeus s názvem Clevios P. Další takovéto zkoumané konjugované/vodivé polymery jsou nadějnými kandidáty pro využití v displejích na bázi organických svítivých diod, neboli OLED, v polymerních fotovoltaických člancích (fotovoltaické folie), ale bohužel je zde stále malá účinnost (cca. Do 5%), dále v organických tranzistorech, v biochemických a chemických senzorech.

Takovýto vývoj je standartní případ pro širokou škálu odborných produktů od chemiků, fyziků, biologů až po technology, pro které je zvykem zrození konečného produktu od nuly, od teoretického aparátu, rovnic, vzorců, přes vývojovou laboratoř až po konečný produkt na policích obchodů či katalogy e-shopů.

6. Použitá literatura / Informační zdroje

- [1] Wallace, Gordon G.: *Conductive electroactive polymers*, CRS Press, New York, 2009
- [2] Farchioni, R., Grosso G.: *Organic electronic materials*, Springer, Italy, 2001
- [3] <http://www.ce-mag.com/> [online], [cit. 2011-12-01].
Conductive Materials for ESD Applications: Dostupné z WWW: < <http://www.ce-mag.com/archive/01/Spring/Rosner.html>>.
- [4] Vodivé polymery a polovodiče. *Univerzita Karlova* [online]. [cit. 2012-02-19].
Dostupné z: http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyzkum/index.php?id=conductive_polymers
- [5] BLECHA, Tomáš; HAMÁČEK, Aleš; ŘEBOUN, Jan Electropolymerization on interdigital structures for vapours detection. University of West Bohemia, Pilsen : Proceedings EDS 08 IMAPS CS International Conference, 2008. s. 224-229.
- [6] Nanorex. MERGL, Martin. *Blogspot.com: Nanorex* [online]. 31. března 2010 [cit. 2012-02-19]. Dostupné z: <http://mmergl0.blogspot.com/2010/03/vodive-polymery-na-bazi-pedot-v-nynejsi.html>
- [7] Ramakrishnan, S. From a Laboratory Curiosity to the Market Place. [online]. [cit. 2012-02-19].
Dostupné z: <http://www.ias.ac.in/resonance/Nov1997/pdf/Nov1997p48-58.pdf>
- [9] RUPPRECHT, Larry. PLASTICS DESIGN LIBRARY. *CONDUCTIVE POLYMERS AND PLASTICS: in Industrial Applications*. 13 Eaton Avenue, Norwich, NY: Plastics Design Library, 1997. ISBN 1-884207-77-4.
- [10] NORMY.BIZ. *Technické normy: Prodej přes internet* [online]. Brno, Vranovská 16: Ing. Jiří Hrazdil, 2012 [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: <http://shop.normy.biz/>
- [11] ČSN EN 61340-2-1. *Elektrostatika - Část 2-1: Metody měření - Schopnost materiálů a výrobků odvádět elektrostatický náboj*. 4.2003. Dostupné z: http://csnonlinefirmy.unmz.cz/html_nahledy/34/66950/66950_nahled.htm...
- [12] Technická univerzita v Liberci: Katedra textilních materiálů. [online]. [cit. 2012-02-19]. Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska6.pdf>
- [13] JOHNSON, S.L. Johnson. *Properties of conductive polymer films deposited by infrared laser ablation* [online]. Volume 253, Issue 15. Nashville, United States: Elsevier, 2007, 6430–6434 [cit. 2012-05-10].
- [14] PIQUÉ, A. *Processing of functional polymers and organic thin films by the matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique* [online]. Volume 186, Issues 1–4. Washington, DC, USA: Elsevier, 2002, 408–415 [cit. 2012-05-10].

Zdroje grafiky:

- [Obr.1.1] <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>,
- [Obr.1.2] <http://www.flickr.com/photos/12xy2/4458665924/>
- [Obr.1.3] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Conductive-polymers.PNG>
- [Obr 1.4] <http://www.electrotherapymuseum.com/2010/04Aug10/Single5.jpg>
- [Obr 1.5] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/c/c2/Plasma_wheel_2_med_DSIR2018.jpg
- [Obr 1.6] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Thunder_rym.png
-
- [Obr 2.1] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Conductive-polymers.PNG>
- [Obr 2.4] <http://www.smtronic.cz/editor/filestore/Image/pristroje/meridla/mereni.jpg>
- [Obr 2.5] <http://us.daylightcompany.com/a/files/product/secondary/original/501.jpg>
- [Obr 2.6] <http://www.interfacebus.com/ESD-Industrial-Warning-Symbol-EIA-STD-471.jpg>
-
- [Obr 3.1] *Paul Scherrer Institute* [online]. [cit. 2011-01-27]. Spin Coating. Dostupné z WWW: <http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm>
- [Obr 3.2] http://www.free-photos.biz/images/science/chemistry/solgel_dipcoating1.jpg
- [Obr 3.3] http://www.nano.ait.ac.th/index.php?option=com_content&view=article&id=364:layer-by-layer-dip-coating-technique&catid=75:protocol-front-page&Itemid=72
-
- [Obr.4.2] http://clevios.com/media/webmedia_local/media/home/technical_informations_flyer/clevios_resistivity.pdf přepracován
- [Obr.4.5] Viz norma ČSN EN 61340-2-3
- [Obr 4.6] Viz norma ČSN EN 61340-2-3
- [Obr 4.8] http://www.wikiskripta.eu/images/thumb/c/c4/Complex_Impedance_var.svg/200px-Complex_Impedance_var.svg.png
- [Obr 4.9] <http://www.smtronic.cz/editor/filestore/Image/pristroje/meridla/7100.2000.g.jpg>
- [Obr 4.10] <http://www.smtronic.cz/editor/filestore/Image/pristroje/sondy/sonda2.jpg>
- [Obr 4.11] http://www.keithley.com/kei_assets/images/15567.JPEG
- [Obr 4.12] http://www.kunststofftechnik.uni-halle.de/im/1200385928_532_0.jpg
- [Obr 4.13] <http://prphotos.tm.agilent.com/2006/10jan-em06001/image005.jpg>

7. Přílohy

Výstup z měření vodivých polymerů. Tabulky a Grafy. Měřily se:

- Rezistance za normální teploty a vlhkosti
- Rezistance po vyschnutí

- V-A charakteristiky

- Frekvenční charakteristiky
 - Rezistance a fázový úhel
 - Vypočítané hodnoty - Re. a Im. složka rezistance v sériovém módu.

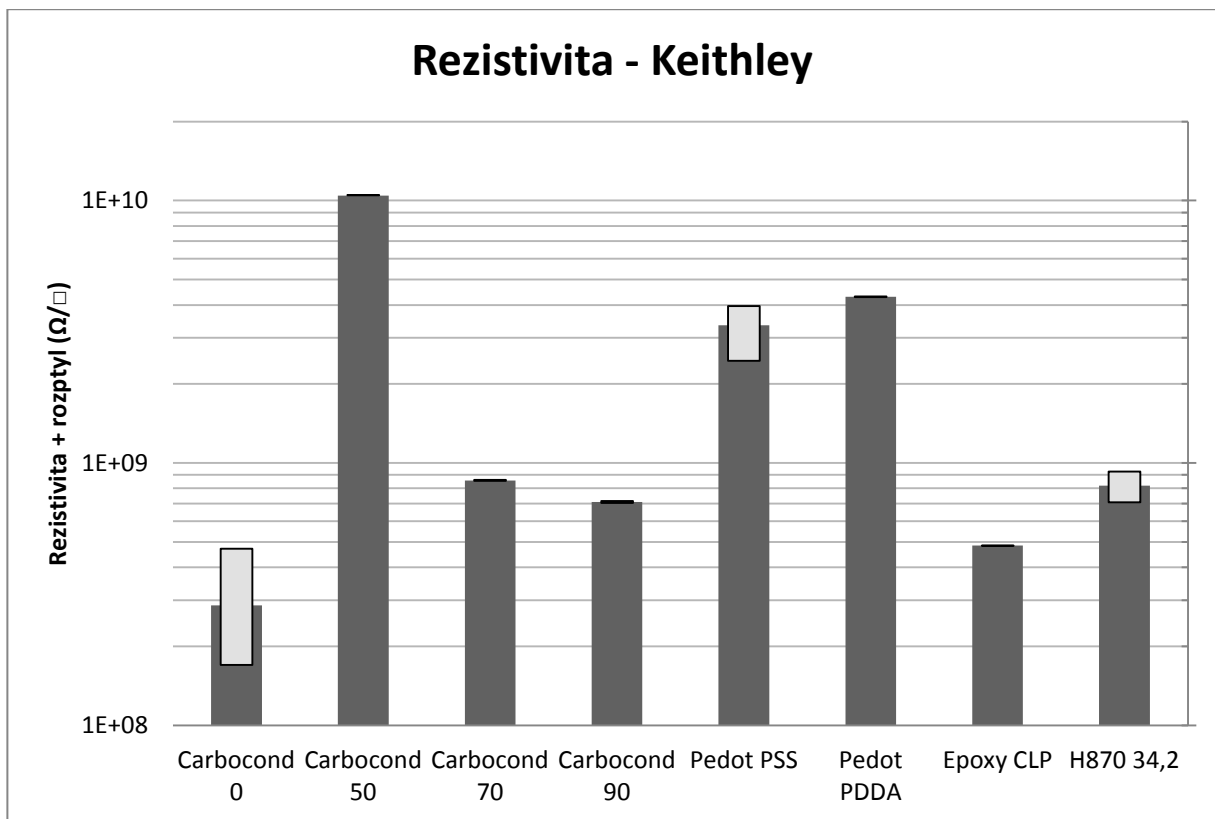
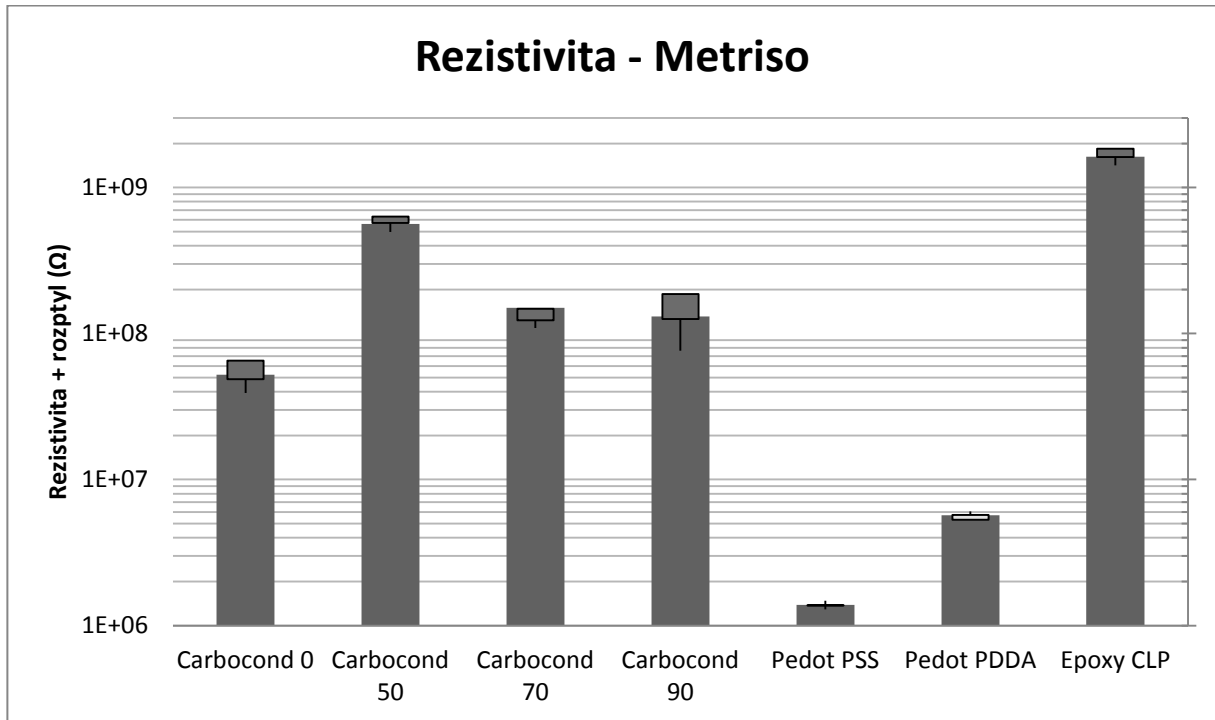
Tabulky a grafy měření rezistance polymerů:

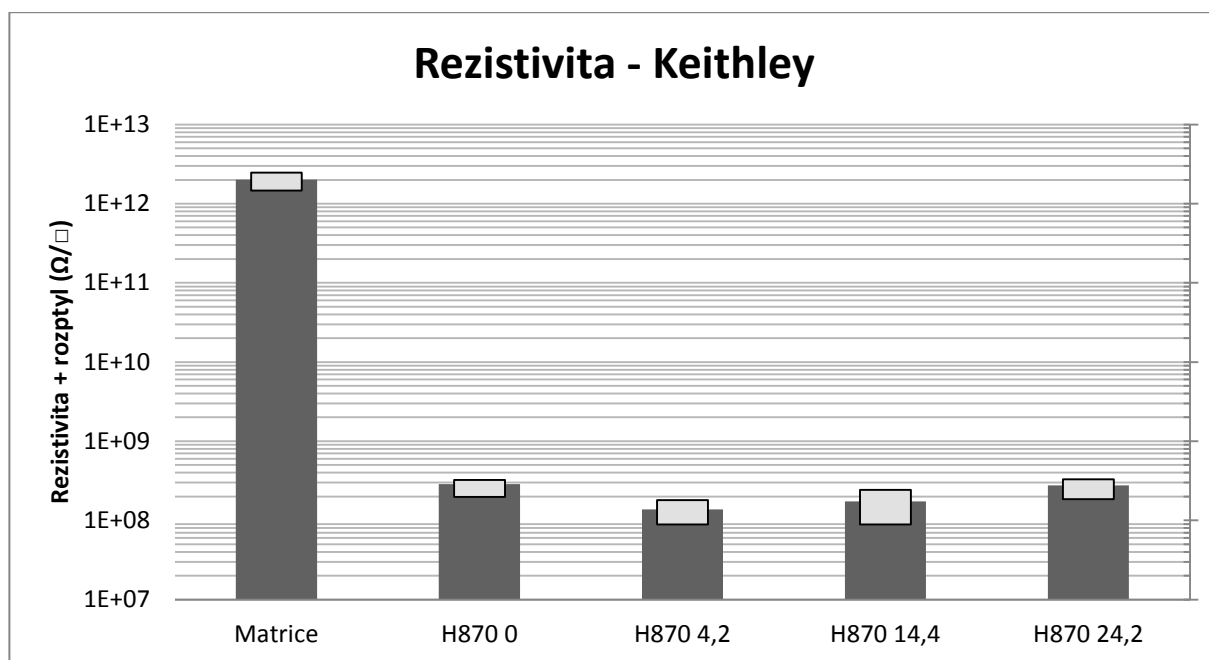
12.4.2012 21,5stC 33% 100V

číslo vzorku N	Metriso	Povrchový odpor			
	hodnota 1	hodnota 2	hodnota 3	průměr	exponent
1	65,2	41,5	39,2	48,63	1E+06
2	631	497	588	572,0	1E+06
3	148	109	112	123,0	1E+06
4	186	116	76,1	126,03	1E+06
5	1,37	1,48	1,29	1,380	1E+06
6	5,32	6,06	5,83	5,737	1E+06
7	1841	1417	1584	1614	1E+06

číslo vzorku N	Keithley	Rezistivita v závislosti na čase				
	15s	30s	45s	60s	průměr	exponent
1	170	229	277	471	286,75	1E+06
2	10,5	10,4	10,4	10,5	10,45	1E+08
3	862	858	855	854	857,25	1E+06
4	716	710	706	704	709,0	1E+06
5	2,45	3,3	3,68	3,96	3,348	1E+09
6	4,29	4,32	4,26	4,31	4,295	1E+09
7	485	483	483	484	483,75	1E+06
8	146	189	222	246	200,75	1E+14
9	197	300	324	325	286,5	1E+12
10	89	127	153	181	137,5	1E+12
11	89	160	205	242	174,0	1E+12
12	186	286	308	331	277,75	1E+12
13	707	782	861	926	819,0	1E+09

ESD obaly	R1	R2	R3	R4	při U (V)	exponent	přístroj	průměr
black	2,61	2,54	2,81	2,59	10	1E+03	Metriso	2,64
silver	41,5	38,3	12,2	6,18	100	1E+09	Metriso	24,55
pink	448,6	204	308,4	414,3	100	1E+12	Keithley	343,83
pinkFm	7,791	8,423	8,904	9,278	100	1E+12	Keithley	8,60





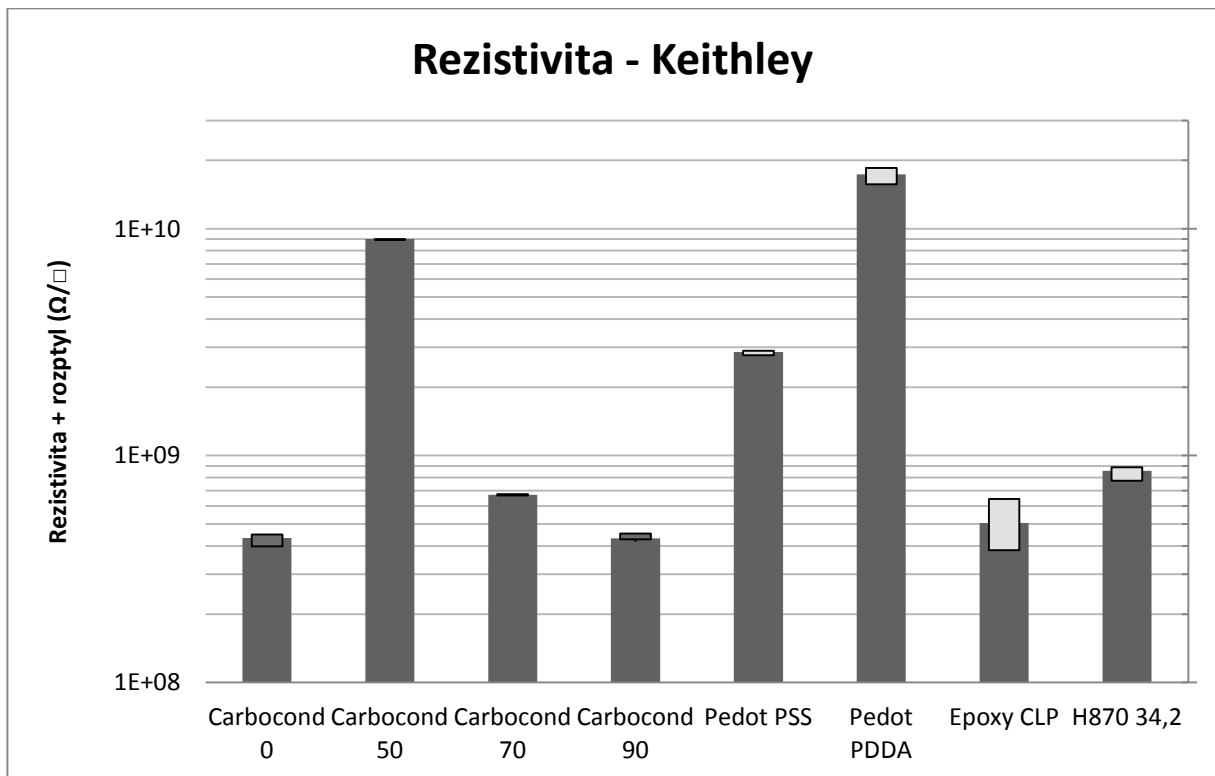
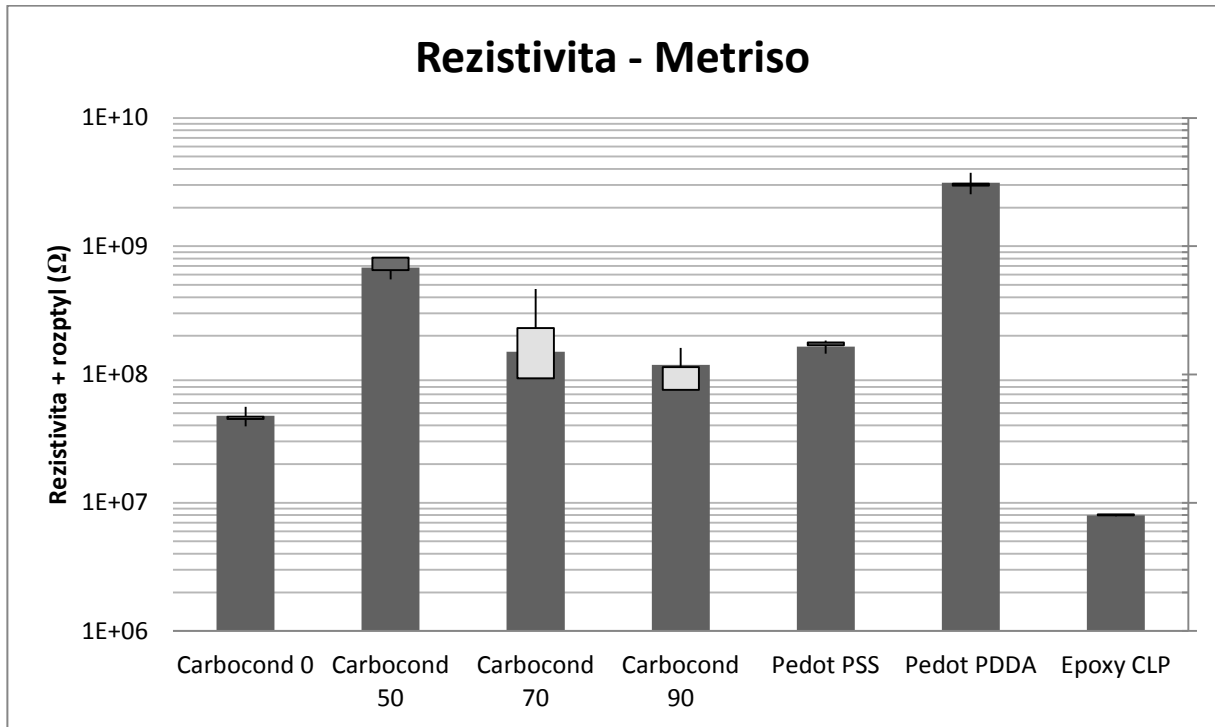
Měření při vyschnutých vzorcích:

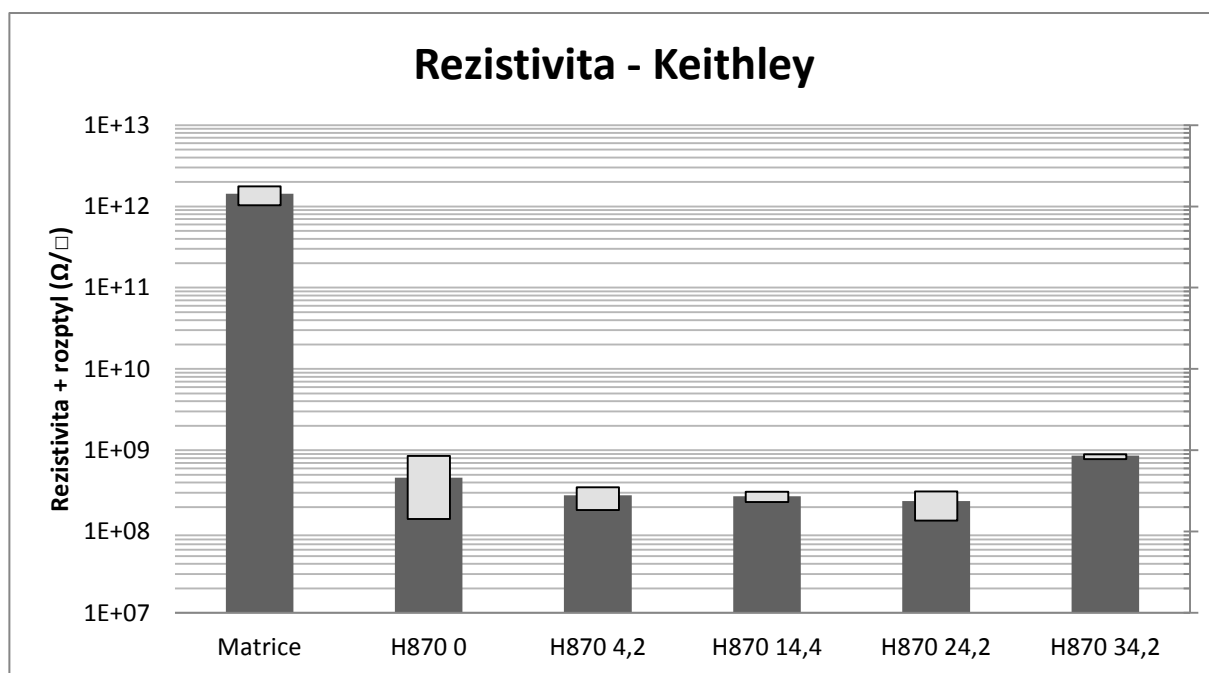
13.4.2012 21,5°C 33,2%RH Při 100V vypáleno 17h na 85st

číslo vzorku	Metriso	Povrchový odpor			
	N	hodnota 1	hodnota 2	hodnota 3	průměr
1	45,1	39,3	56,1	46,83	1E+06
2	813	590	552	651,7	1E+06
3	93,1	465	133	230,4	1E+06
4	76	161	105	114,00	1E+06
5	178	184	145	169	1E+06
6	2961	2540	3729	3076,67	1E+06
7	8,11	7,93	7,84	7,960	1E+06

číslo vzorku	Keithley	Rezistivita v závislosti na čase				průměr	exponent
		15s	30s	45s	60s		
1	449	442	441	398	432,5	1E+06	
2	8,98	9,02	9,02	8,99	9,003	1E+09	
3	676	674	669	667	671,5	1E+06	
4	454	416	432	427	432,3	1E+06	
5	2,77	2,87	2,89	2,9	2,858	1E+09	
6	15,7	17	18,2	18,5	17,35	1E+09	
7	383	453	540	643	504,8	1E+06	
8	103	137	158	176	143,5	1E+14	

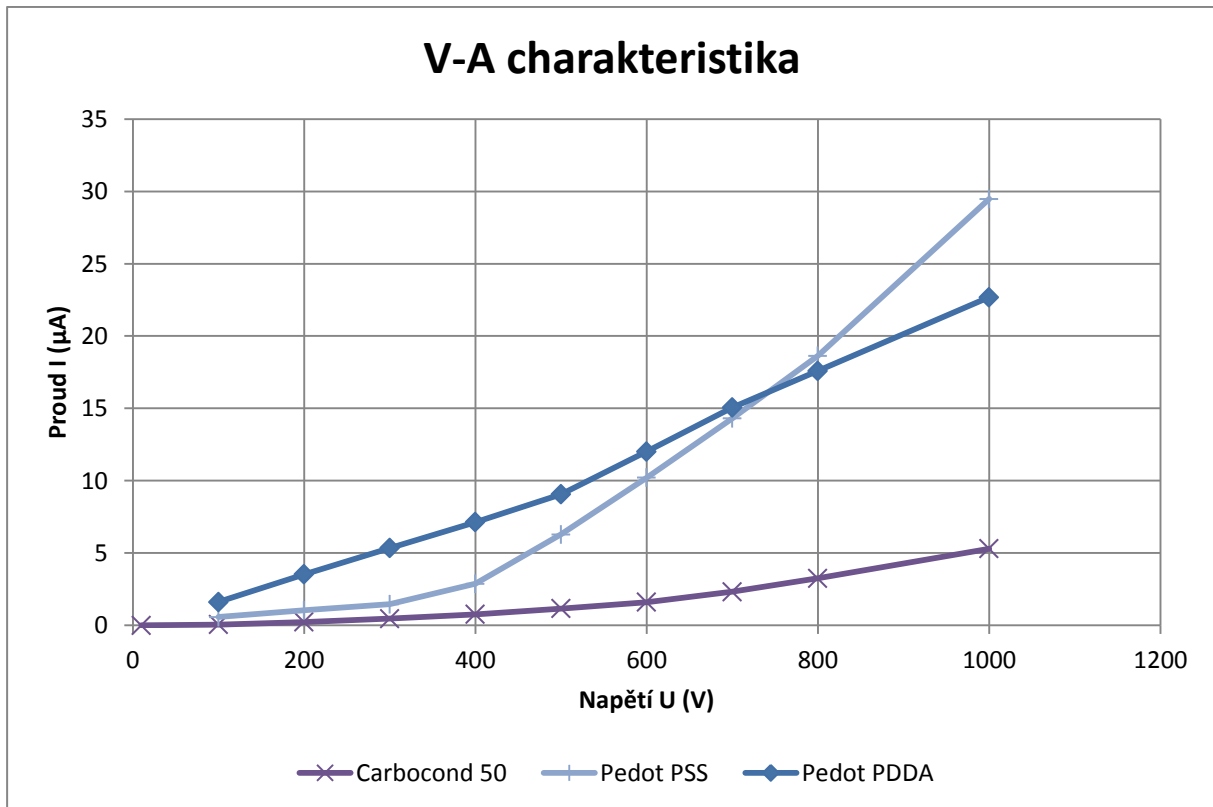
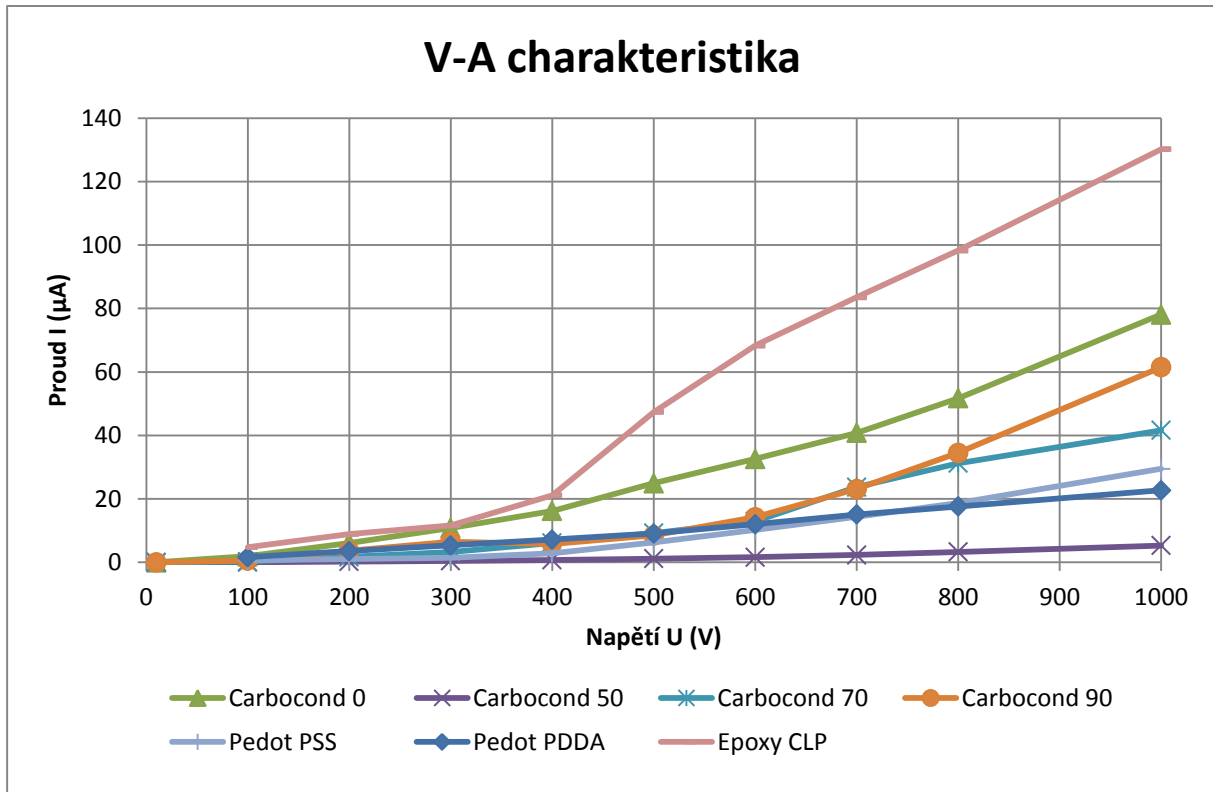
9	143	293	550	854	460,0	1E+12
10	184	273	315	349	280,3	1E+12
11	231	265	284	309	272,3	1E+12
12	136	231	275	310	238,0	1E+12
13	775	876	883	889	855,8	1E+06





Měření V-A charakteristik:

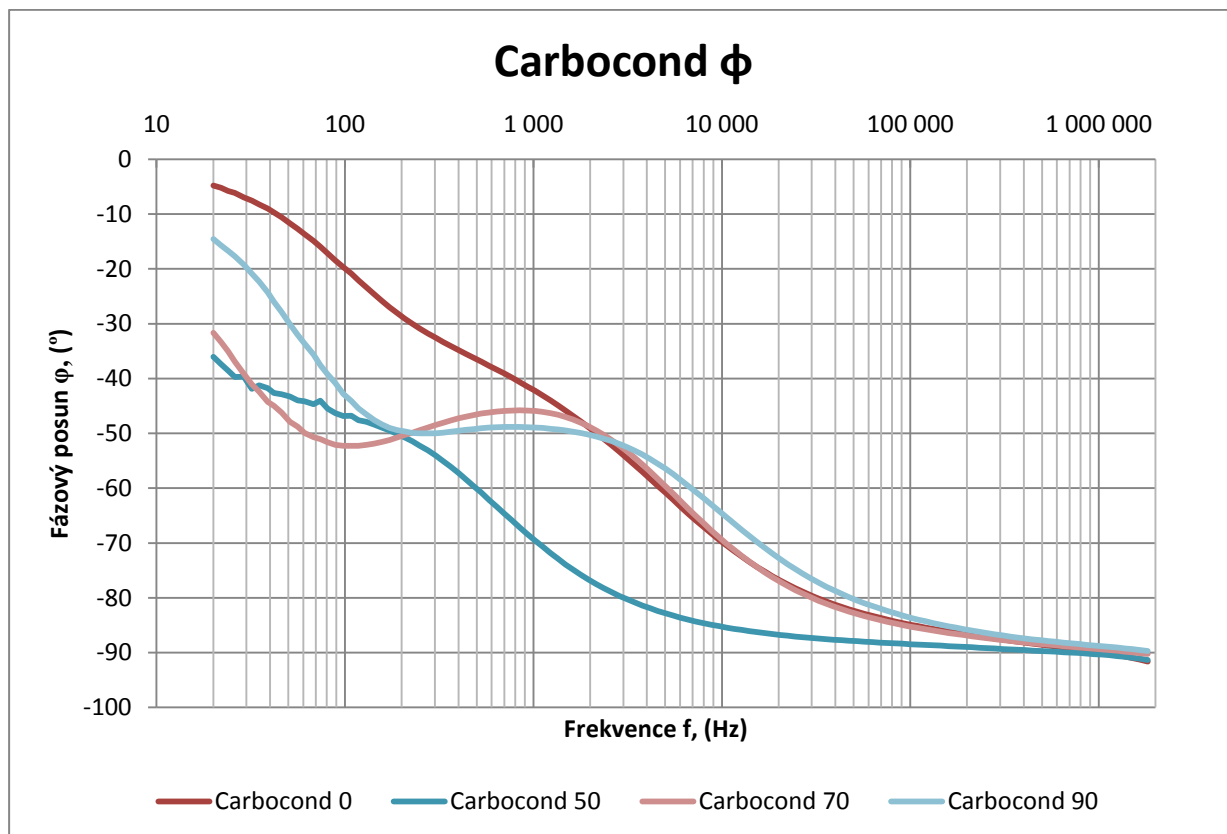
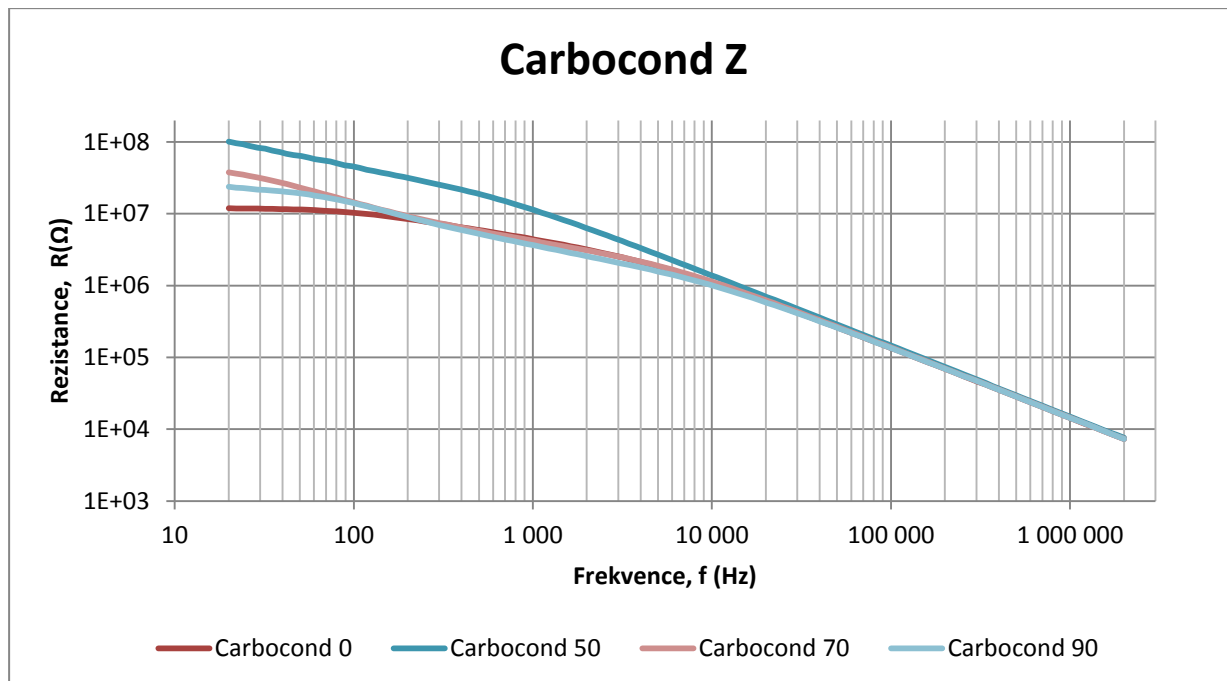
20.4.2012	22,3°C	32,1%RH										
název	n	U(V)	10	100	200	300	400	500	600	700	800	1000
Carbocond 0	1	I(μ A)	0	1,9	6,1	10,8	16,2	24,9	32,6	40,8	51,7	78,1
Carbocond 50	2	I(μ A)	0	0,05	0,23	0,46	0,76	1,16	1,6	2,32	3,25	5,3
Carbocond 70	3	I(μ A)	0	0,20	1,71	3,29	6,11	9,2	12,9	23,7	31,2	41,6
Carbocond 90	4	I(μ A)	0	0,56	3,6	6,5	5,81	8,49	14,2	23,1	34,5	61,5
Pedot PSS	5	I(μ A)	0	0,57	1,04	1,45	2,88	6,28	10,2	14,3	18,6	29,5
Pedot PDDA	6	I(μ A)	0	1,62	3,52	5,35	7,13	9,06	12,0	15,1	17,6	22,7
Epoxy CLP	7	I(μ A)	0	4,76	8,91	11,7	21,1	47,4	68,3	83,5	98,3	130,2

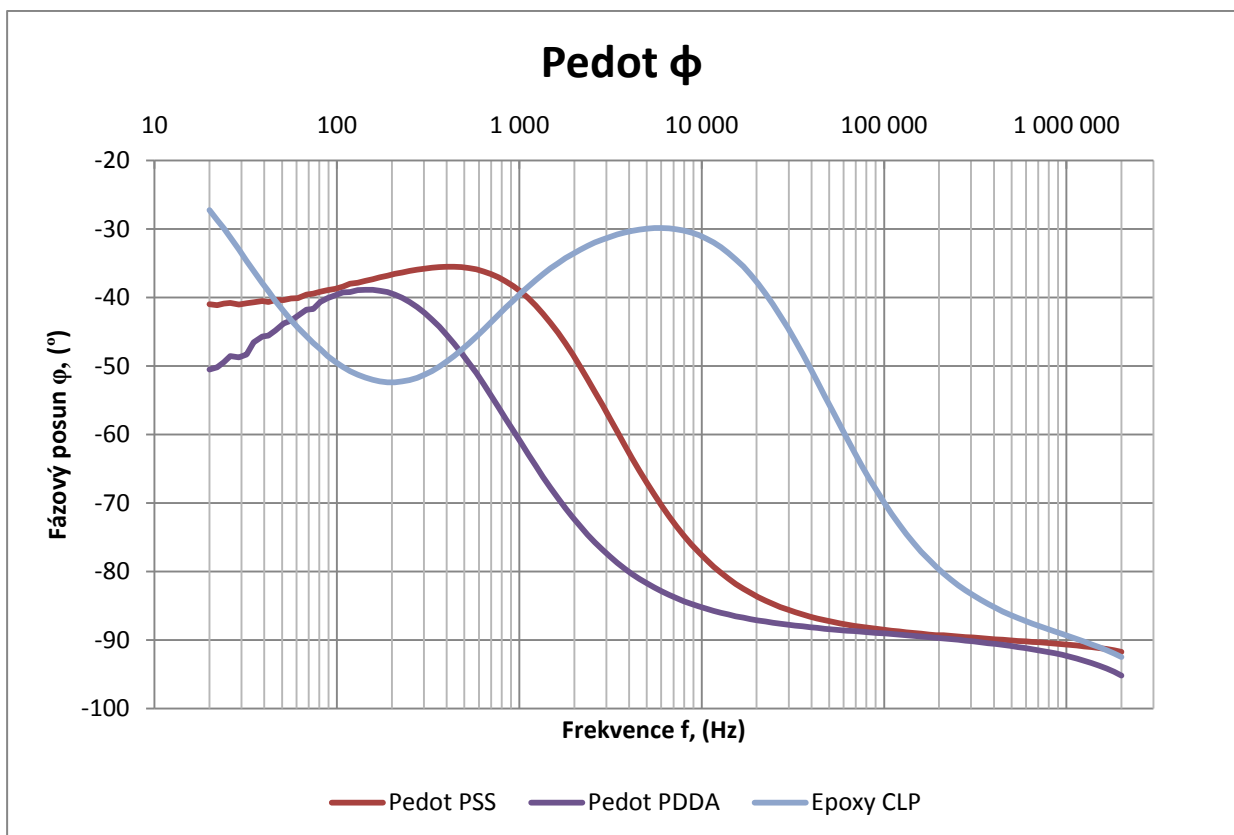
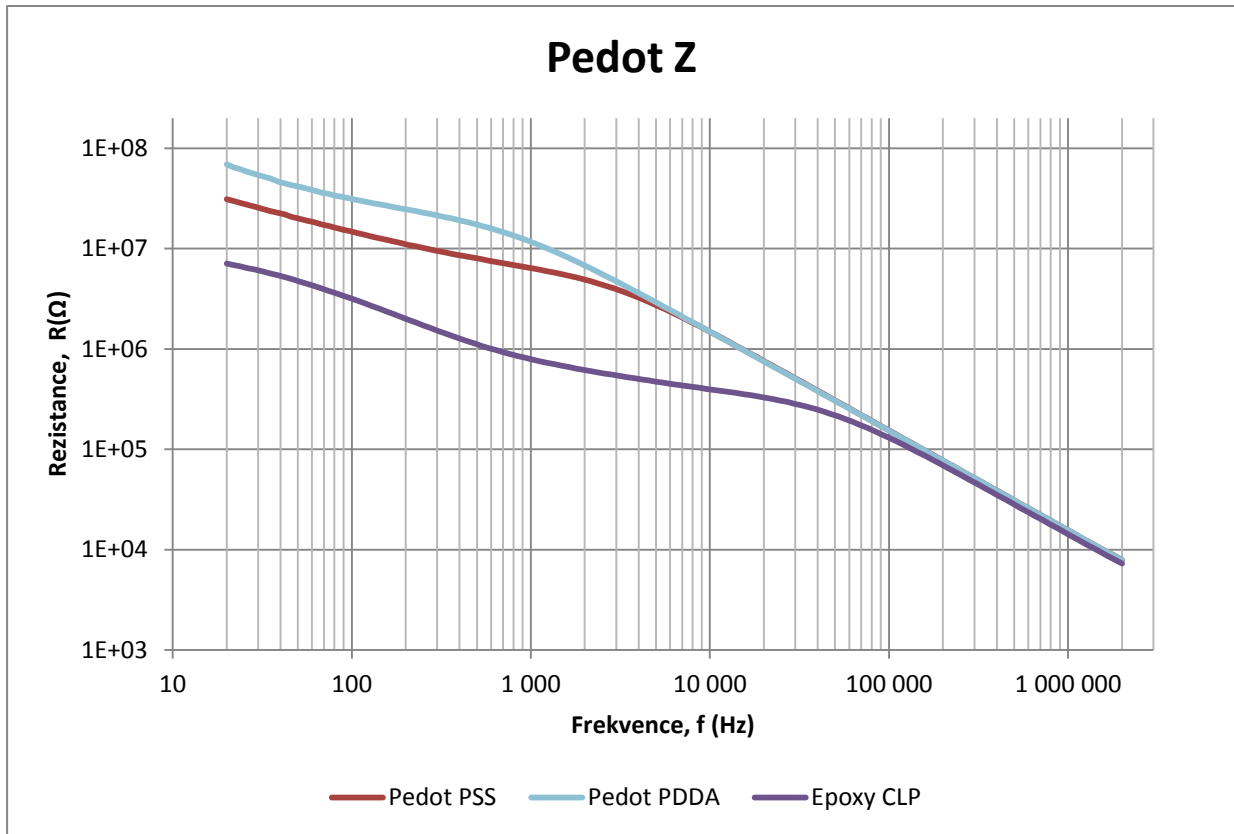


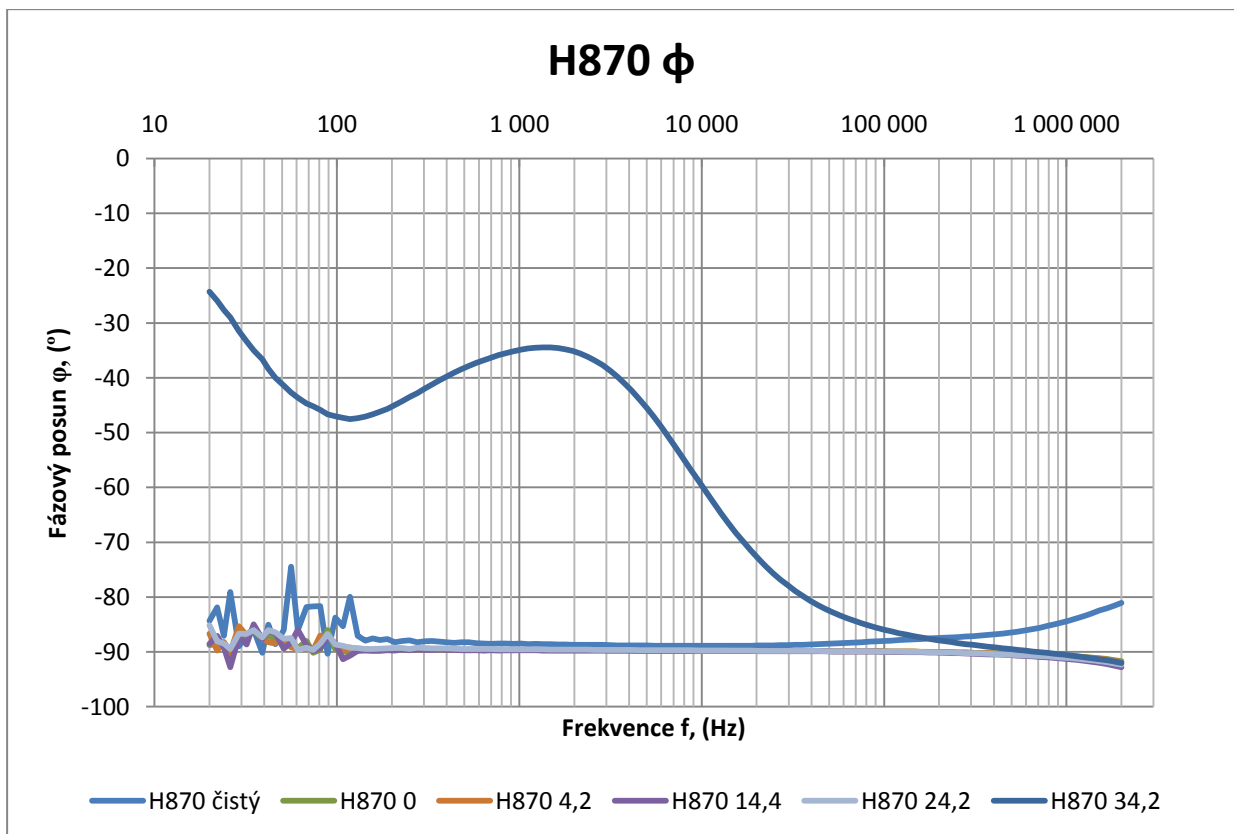
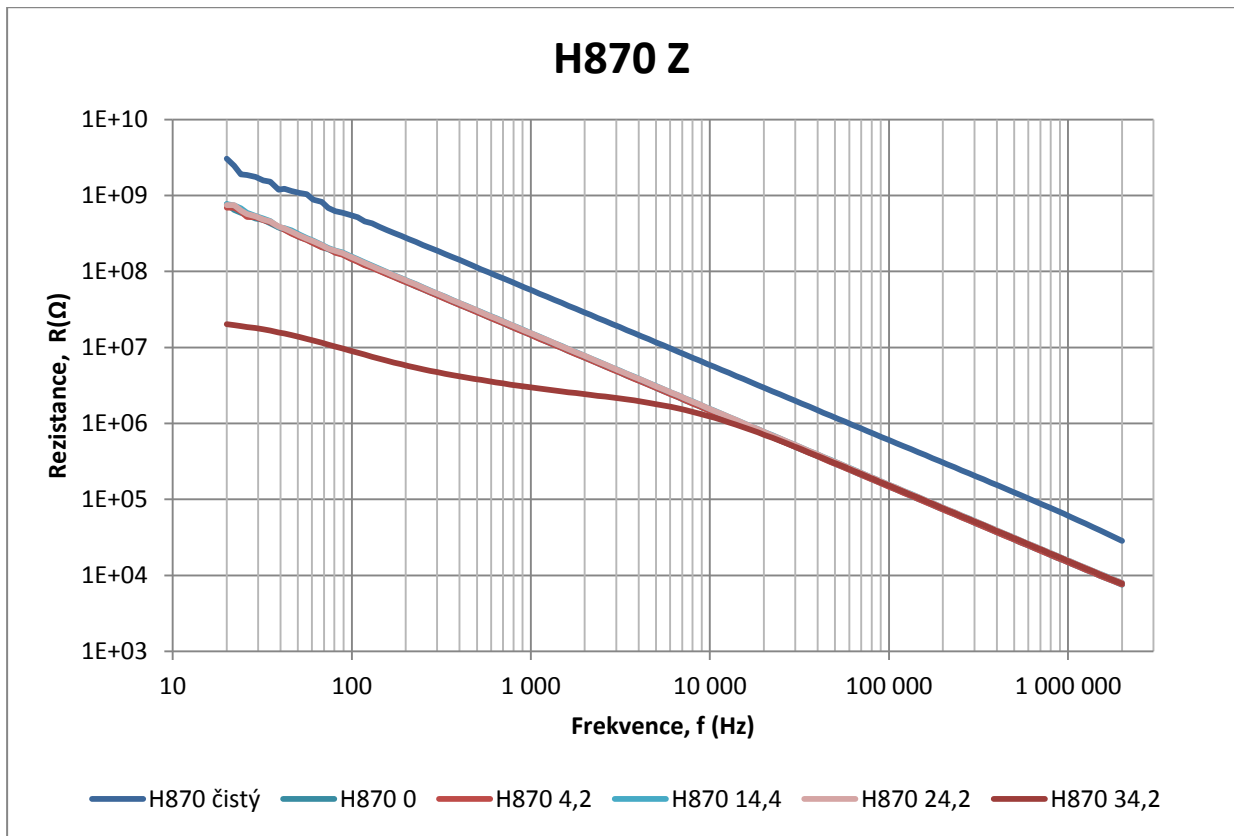
Měření frekv. charakteristik - Grafy

Přímé měření velikosti rezistance a jejího fázového úhlu:

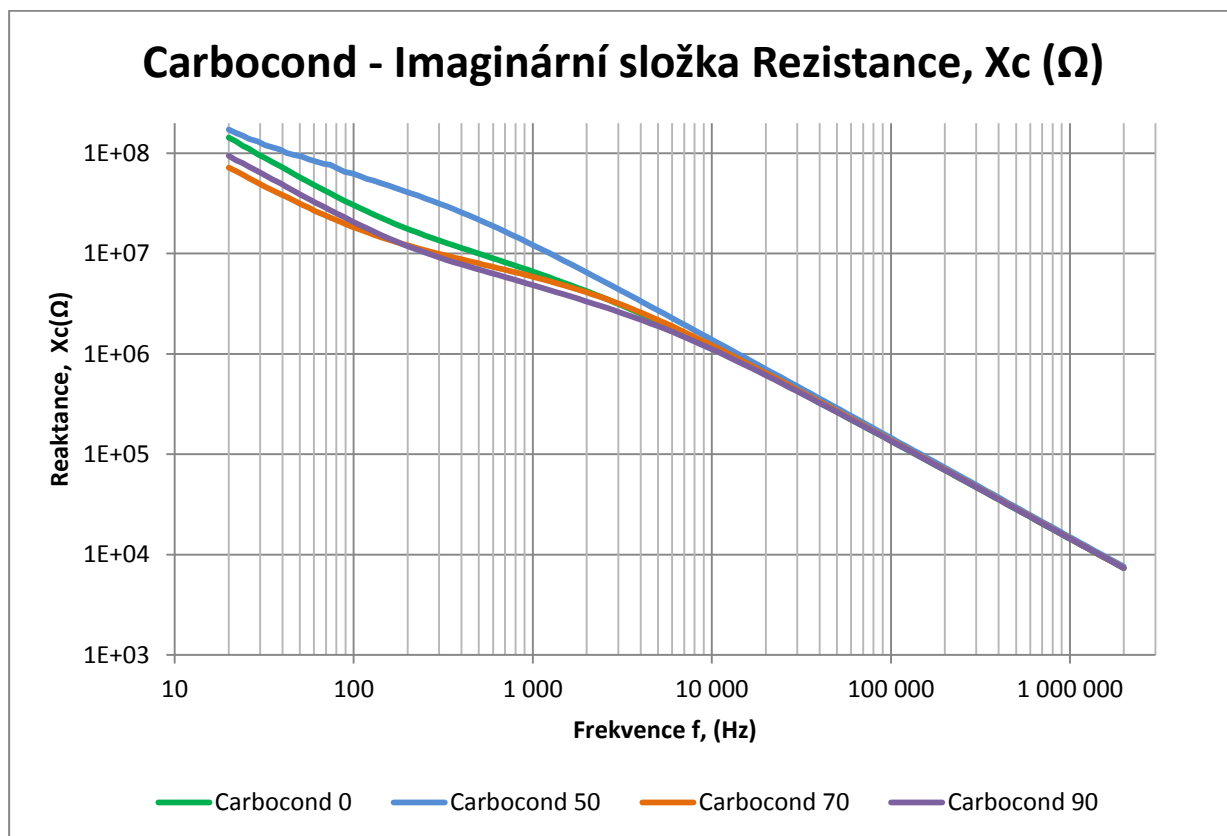
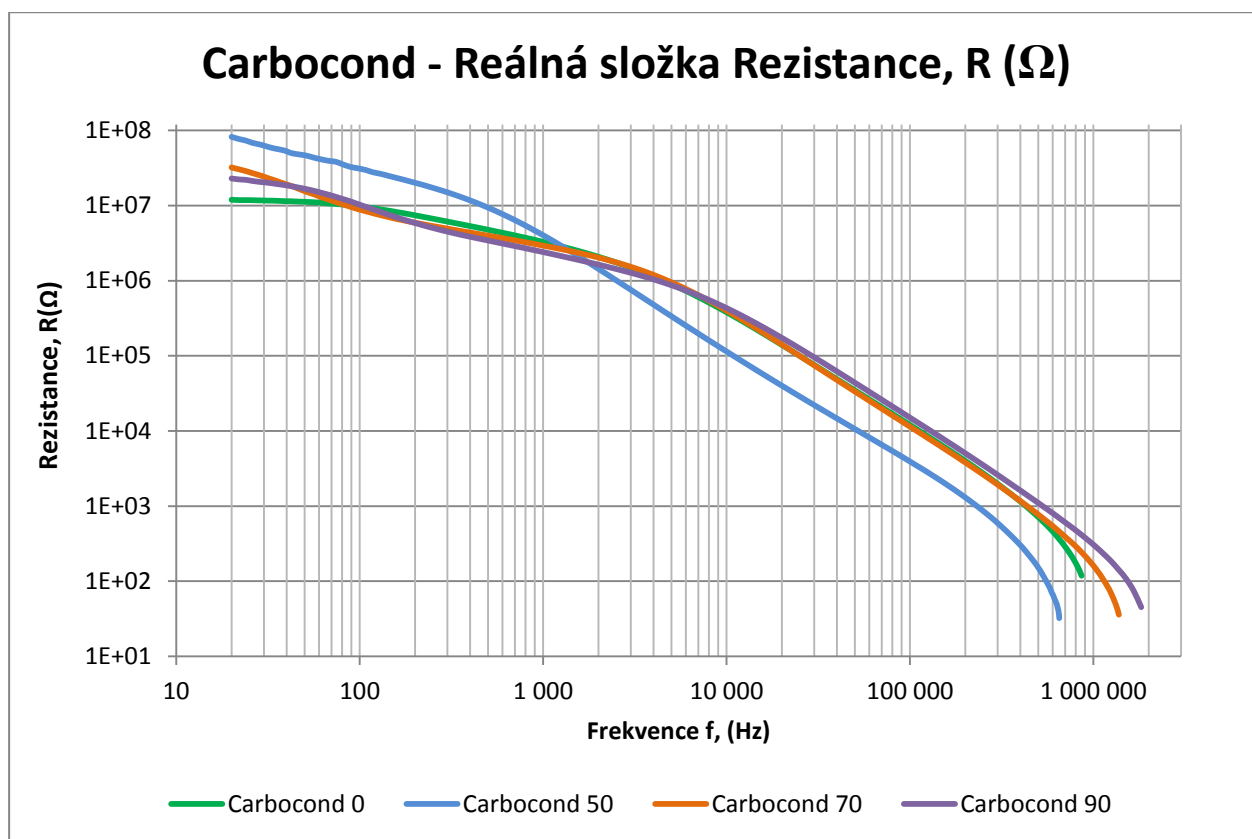
Tabulka bude na příloženém CD, tisknutí by bylo zdlouhavé, obsahuje několik desítek tisíc hodnot.

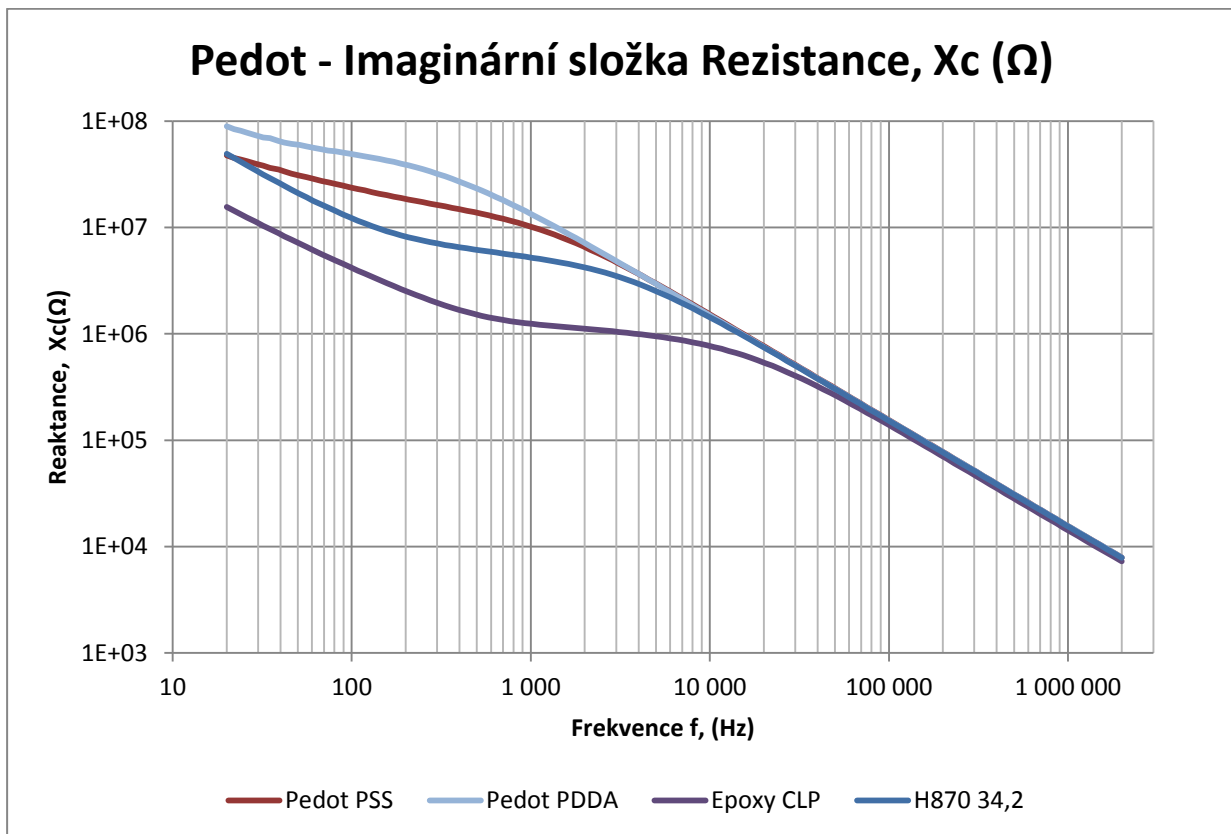
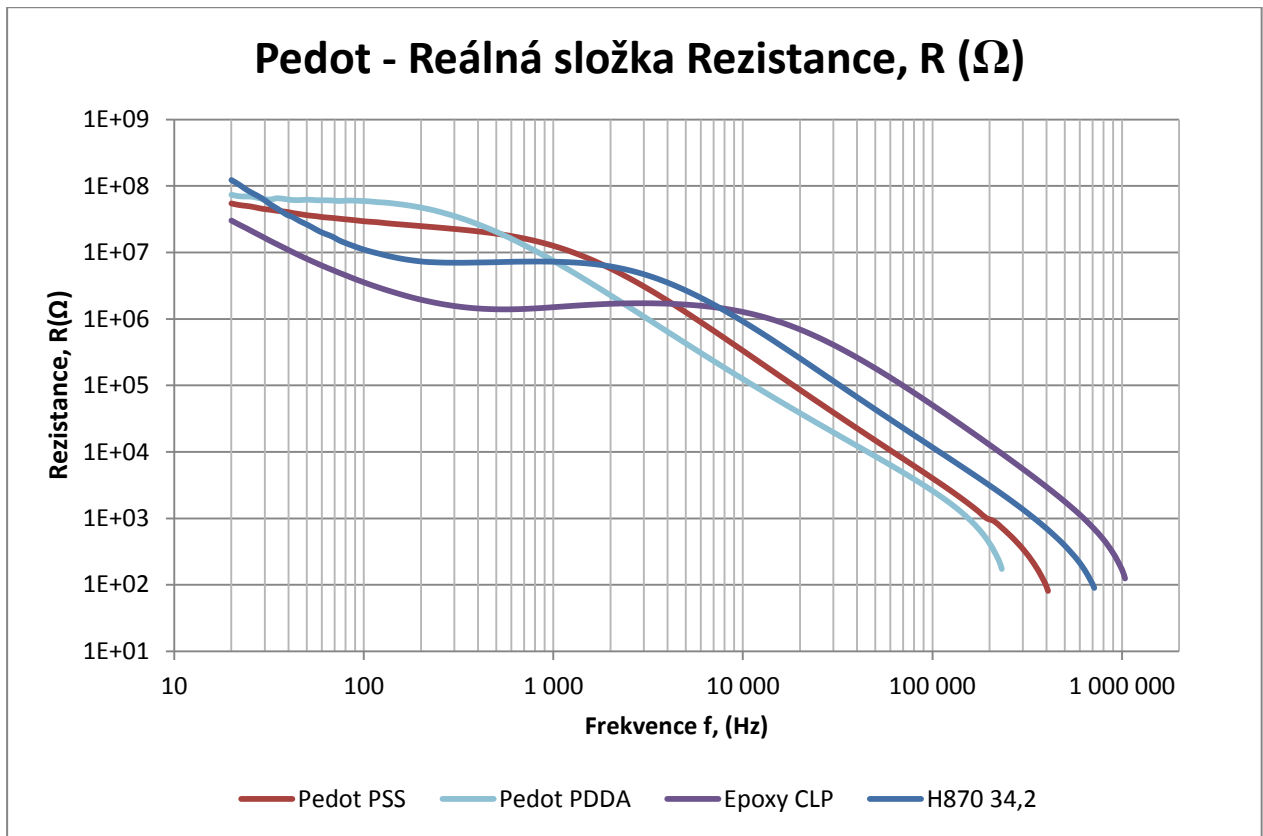


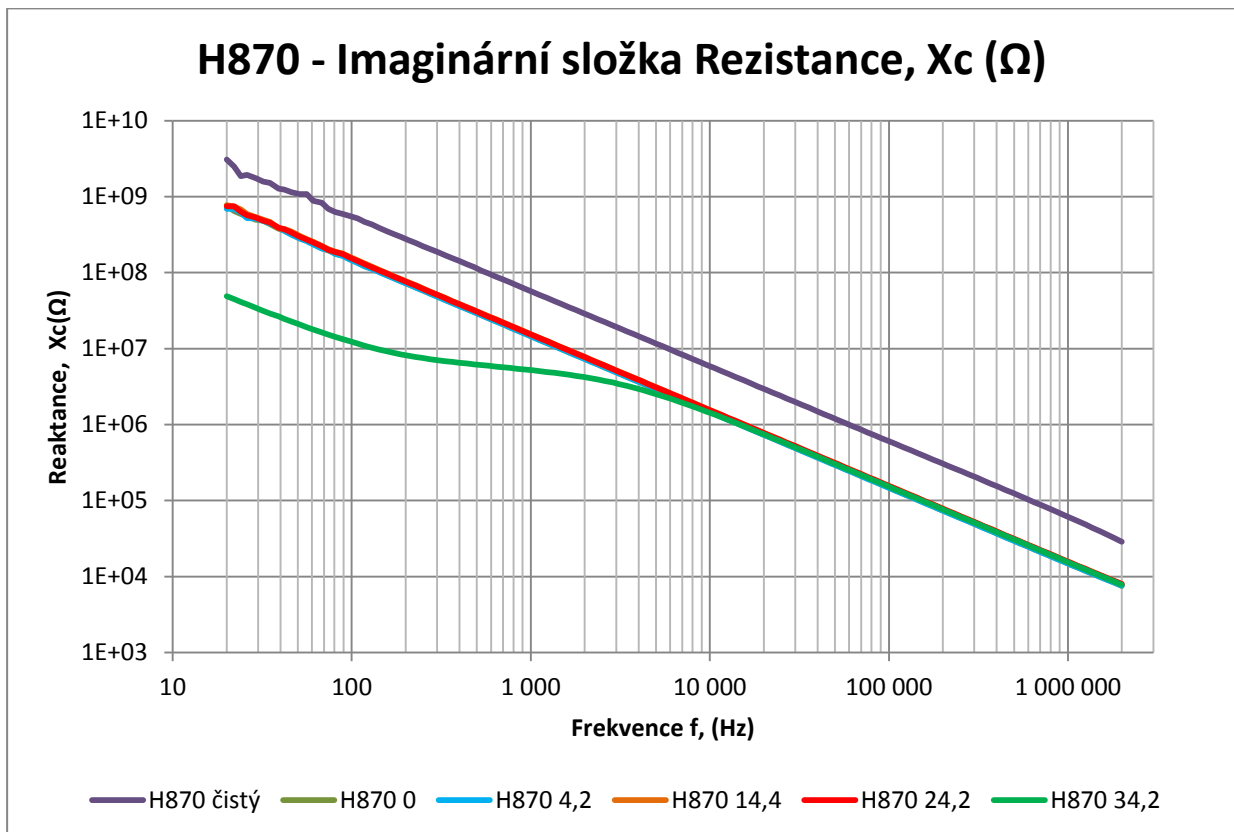
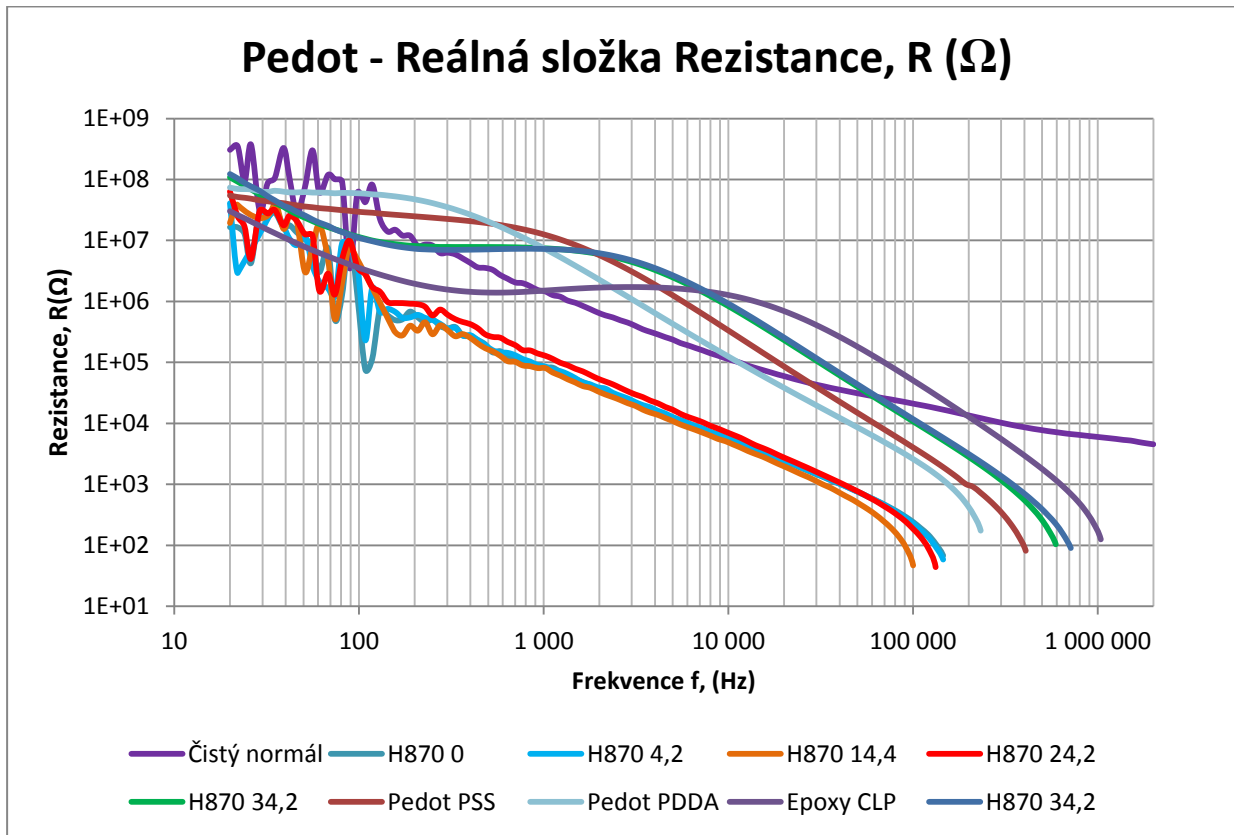




Grafy hodnot Reálné a Imaginární složky vypočítaných z dat z přímého měření.







Evidenční list

Souhlasím s tím, aby moje diplomová práce byla půjčována studentům ZČU v prezenčním studiu v Univerzitní knihovně ZČU v Plzni.

Datum:

Podpis:

Uživatel stvrzuje svým čitelným podpisem, že tuto bakalářskou práci použil ke studijním účelům a prohlašuje, že ji uvede mezi použitými prameny.

Jméno	Fakulta/katedra	Datum	Podpis