

Polymerní filamenty pro 3D tisk přípravků používaných ve výrobě SiC desek

Tomáš Bobek

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Tomáš Bobek
Osobní číslo:	T22067
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Polymerní filamenty pro 3D tisk přípravků používaných ve výrobě SiC desek

Zásady pro vypracování

Student vypracuje literární rešerši na dané téma, která bude zaměřena na technologii 3D tisku a materiály vhodné pro tento typ zpracování s ohledem na zamýšlenou aplikaci tištěných přípravků ve výrobě by SiC desek. Na základě získaných poznatků navrhne vhodné polymerní filamenty pro tyto přípravky. Z vybraných polymerních filamentů vytiskne vzorky přípravků, které budou vystaveny zpracovatelským podmínkám výroby SiC desek a následně zhodnotí jejich použitelnost v praxi.

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

1. Zhou, L.Y., J.Z. Fu, and Y. He, *A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials*. Advanced Functional Materials, 2020. 30(28).
2. Mahmood, A., et al., *Polymer Composites in 3D/4D Printing: Materials, Advances, and Prospects*. Molecules, 2024. 29(2).
3. Arefin, A.M.E., et al., *Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications*. Polymers, 2021. 13(9).
4. Chen, J.Y., et al., *3D-Printed Anisotropic Polymer Materials for Functional Applications*. Advanced Materials, 2022. 34(5).
5. Kimoto, T. and J.A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*. 2014: Wiley.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Martina Polášková, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: 2. ledna 2025
Termín odevzdání bakalářské práce: 16. května 2025

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 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(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce hodnotí vhodnost polymerních filamentů pro 3D tisk přípravků používaných při výrobě desek z karbidu křemíku, se zaměřením na chemickou odolnost a minimalizaci kovové kontaminace. Byly testovány 3D tištěné vzorky ze tří polypropylenových filamentů od různých výrobců a jednoho z polyvinylidenfluoridu, vystavené agresivním čisticím roztokům běžně používaným v prostředí polovodičové výroby. Vlastnosti materiálů byly hodnoceny pomocí měření změn hmotnosti a rozměrů, kolorimetrie, optické mikroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Všechny vzorky vykazovaly dobrou chemickou odolnost, přičemž nejlepších výsledků dosáhly vzorky připravené z filamentu od výrobce PPprint.

Klíčová slova: polymerní filamenty, 3D tisk, SiC, polovodičová výroba, chemická odolnost, kovová kontaminace, polypropylen, polyvinylidenfluorid

ABSTRACT

This bachelor's thesis evaluates the suitability of polymer filaments for 3D printing of fixtures used in the production of silicon carbide (SiC) wafers, with a focus on chemical resistance and minimization of metallic contamination. 3D-printed samples made from three polypropylene filaments by different manufacturers and one polyvinylidene fluoride filament were tested after exposure to aggressive cleaning solutions commonly used in semiconductor manufacturing environments. Material properties were assessed using weight and dimensional change measurements, colorimetry, optical microscopy, differential scanning calorimetry, and inductively coupled plasma mass spectrometry. All tested samples demonstrated good chemical resistance, with those made from the PPprint filament showing the best overall performance across all evaluations.

Keywords: polymer filaments, 3D printing, SiC, semiconductor manufacturing, chemical resistance, metallic contamination, polypropylene, polyvinylidene fluoride

Nejprve bych rád poděkoval vedoucí bakalářské práce, paní doc. Ing. Martině Poláškové, Ph.D., za odborné vedení a cenné rady při zpracování této práce. Spolupráce s ní mi poskytla řadu podnětů, jak o tématech hlouběji přemýšlet a jak své myšlenky přesněji formulovat, což jsou zkušenosti, z nichž budu jistě čerpat ještě mnoho let.

Velké poděkování patří společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. za spolupráci na této bakalářské práci. Zejména bych rád poděkoval paní Ing. Kateřině Mališové, Ph.D., za její cenné rady, ochotu a pomoc při zpracování práce, stejně jako všem zaměstnancům společnosti, kteří se podíleli na teoretické či experimentální části této práce.

Nakonec patří to největší poděkování mým rodičům, bez jejichž podpory v průběhu celého studia by tato práce nikdy nevznikla.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 VÝROBA SIC DESEK	13
1.1 RŮST KRYSTALU.....	13
1.2 MECHANICKÉ PROCESY: DĚLENÍ A OPRACOVÁNÍ DESEK, LEŠTĚNÍ	14
1.3 ČISTÍCÍ PROCESY	14
1.3.1 Kontaminace při využití 3D tisku	15
2 3D TISK.....	17
2.1 METODA TAVNÉHO NANÁŠENÍ.....	17
3 VHODNÉ POLYMERNÍ FILAMENTY	21
3.1 CHEMICKÁ ODOLNOST.....	21
3.2 POLYPROPYLEN.....	23
3.3 POLYVINYLIDENFLUORID	25
4 METODY HODNOCENÍ VHODNOSTI MATERIÁLŮ.....	27
4.1 TESTOVÁNÍ CHEMICKÉ ODOLNOSTI	27
4.1.1 Měření změn hmotnosti a rozměrů	28
4.1.2 Kolorimetrie	28
4.1.3 Digitální optická mikroskopie.....	29
4.1.4 Diferenční skenovací kalorimetrie	30
4.2 MĚŘENÍ KOVOVÉ KONTAMINACE	31
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	33
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ A PROVEDENÁ MĚŘENÍ.....	34
5.1 3D Tisk.....	34
5.2 CHEMICKÁ EXPOZICE VZORKŮ	36
5.3 MĚŘENÍ ZMĚN HMOTNOSTI A ROZMĚRŮ	37
5.4 KOLORIMETRIE.....	37
5.5 DIGITÁLNÍ OPTICKÁ MIKROSKOPIE	37
5.6 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	38
5.7 MĚŘENÍ KOVOVÉ KONTAMINACE	38
6 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
6.1 MĚŘENÍ ZMĚN HMOTNOSTI A ROZMĚRŮ	39
6.2 KOLORIMETRIE.....	40
6.3 DIGITÁLNÍ OPTICKÁ MIKROSKOPIE	42
6.4 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	46

6.5	MĚŘENÍ KOVOVÉ KONTAMINACE.....	50
ZÁVĚR.....		54
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		57
SEZNAM OBRÁZKŮ		61
SEZNAM TABULEK.....		62
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		63
SEZNAM PŘÍLOH.....		67

ÚVOD

Technologie 3D tisku transformovala rychlou přeměnu počítačového modelu do reality. Dnes nachází uplatnění napříč téměř všemi obory. Obrovskou výhodou 3D tisku ve srovnání s běžnými zpracovatelskými technologiemi je možnost výroby geometricky složitých dílů z poměrně širokého spektra polymerních materiálů umožňujících dosáhnout specifických vlastností šitých na míru pro danou aplikaci. [1]

Navzdory skutečnosti, že běžné výrobní metody dominují při výrobě většiny dílů pro systémy polovodičové výroby, 3D tisk postupně nachází své místo i v tomto oboru. Jako příklady možného využití 3D tisku ve výrobě SiC desek lze uvést systémy pro manipulaci s polovodičovou deskou, systémy pro rozvod tekutin jako výměníky tepla a v neposlední řadě taky 3D tisk vlastního designu laboratorního vybavení pro specifické aplikace v čistých prostorách. [2]

Technologie výroby polovodičových desek z karbidu křemíku je mimořádně komplexní. Kvůli potencionální kontaminaci, která by mohla desky znehodnotit, probíhá proces v čistých až superčistých prostorách odpovídajících normě ISO 3. Při zpracování jsou navíc využívány silné roztoky kyselin a zásad, jež kladou vysoké nároky na chemickou odolnost využívaného vybavení, které je díky tomu často velmi drahé a obtížně dostupné. [3]

V této práci bude největší důraz kladen především na studium vhodnosti vybraných polymerních materiálů pro 3D tisk přípravků používaných ve výrobě SiC desek.

Cílem této práce je identifikovat a otestovat vhodné polymerní filamenty pro 3D tisk těchto přípravků, aby co nejlépe splňovaly vysoké požadavky na chemickou odolnost a čistotu v polovodičovém průmyslu.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA SIC DESEK

V současnosti se substrátům z karbidu křemíku (SiC) (viz Obrázek 1) věnuje stále větší pozornost, zejména díky jejich vynikajícím fyzikálním a elektrickým vlastnostem, které jsou klíčové pro výkonovou elektroniku. Oproti tradičním křemíkovým (Si) substrátům nabízí SiC při využití ve vysokovýkonových aplikacích vyšší energetickou účinnost, což vede k nižším ztrátám a jednoduššímu chlazení. Díky tomu lze navrhovat menší a lehčí elektronické součástky s vyšší provozní efektivitou. [4; 5]

Ačkoli proces výroby SiC substrátů do určité míry vychází z metod používaných při výrobě křemíkových desek, je výrazně náročnější. To je dáno zejména odlišnými materiálovými vlastnostmi SiC, které komplikují růst monokrystalů i jejich následné technologické zpracování. [4]



Obrázek 1 SiC desky různých velikostí

(zdroj: [6])

1.1 Růst krystalu

Celý proces začíná výrobou monokrystalického SiC krystalu, nejčastěji metodou transportu z plynné fáze (PVT – angl. Physical Vapor Transport). Při této metodě vstupní materiál SiC ve formě prášku sublimuje při teplotě 2300 °C a následně kondenzuje na zárodečném krystalu udržovaném na nižší teplotě okolo 2200 °C. Při tomto procesu je zásadní pečlivě

kontrolovat teplotní gradient, tlak, kvalitu zárodečného krystalu a další parametry, v opačném případě by došlo ke vzniku krystalických defektů, které by negativně ovlivnily výkon součástek. [4; 7]

1.2 Mechanické procesy: dělení a opracování desek, leštění

Nejprve se povrch ingotu obrousí do válcového tvaru a odstraní se nerovnosti. Ingot je poté možné rozřezat na samotné desky. Běžně se využívá stejná technologie jako u křemíkových desek, kdy se monokrystal rozřeže pomocí diamantového drátořezu. SiC je však mnohem tvrdší než Si, kvůli čemuž proces zabere více času a zároveň se ztratí značný objem drahého materiálu na prořezu. Mezi nejnovější technologie patří KABRA proces, který spočívá ve využití laserového paprsku na narušení Si-C vazby z horní části ingotu a následnému oddělení pomocí ultrazvuku. Díky této technologii se proces významně zefektivní. Následně se desky mechanicky brousí pro zajištění uniformní tloušťky a zaoblují se hrany. [4]

Pro vyleštění desek se nejčastěji využívá metoda chemicko-mechanického leštění (CMP – angl. Chemical Mechanical Polishing). Tento proces kombinuje mechanické leštění s oxidačními činidly jako manganistan draselný (KMnO_4) za vzniku ultra hladkého povrchu s drsností desetin nanometru potřebného pro epitaxní růst. [7]

1.3 Čistící procesy

Při výrobě polovodičových součástek je pro jejich spolehlivost zásadní vysoká čistota substrátu, na kterou jsou tedy kladeny přísné podmínky. Z tohoto důvodu probíhá výroba SiC desek v různých třídách čistých prostor klasifikovaných normami ISO a samotné desky projdou během výroby několika procesy čištění. Účelem čistících procesů je odstranění kontaminantů, aniž by došlo k poškození povrchu materiálu. Čistící procesy bývají označovány jako „mokrý linka“ (angl. wet processing). [3; 4]

Čistící procesy pro SiC desky se neustále zdokonalují a vycházejí z metod aplikovaných při čištění Si desek. Často se využívá SPM mytí, známé taky jako Piranha. Jde o směs 96% kyseliny sírové (H_2SO_4) a 30% peroxidu vodíku (H_2O_2), běžně v objemovém poměru 4:1, které kompletně odstraňuje organické kontaminanty. Samotné mytí probíhá při teplotách okolo 120 °C po dobu 10 až 20 minut. [4; 8]

Mezi nejvyužívanější čistící roztoky křemíkových desek patří roztoky SC-1 a SC-2. Mytí pomocí SC-2 není u desek z karbidu křemíku dostatečně efektivní, proto se více využívá jen SC-1. Jde o zředěný roztok 29% hydroxidu amonného (NH_4OH), 30% peroxidu

vodíku a komplexotvorných látek – například kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), které odstraňují kovové kontaminanty tvořící rozpustné komplexy v zásaditém prostředí. Mytí probíhá při zhruba 80 °C po dobu 10 až 20 minut. [4; 8]

Kombinace kyseliny fluorovodíkové (HF) s kyselinou chlorovodíkovou (HCl) vychází ze sloučení dvou mycích procesů používaných při výrobě křemíkových desek kvůli úspoře procesního času. Zředěná HF se u Si desek používá na zleptání nativního oxidu a případných částic na povrchu desek, díky čemuž je dosaženo hydrofobního povrchu. U SiC desek se využívá stejného efektu, nicméně vzhledem k rezistentní povaze SiC je leptání nativního oxidu velmi omezené a nikdy není dosaženo stejné úrovně hydrofobity jako u Si. Kyselina chlorovodíková se využívá na odstranění kovové kontaminace, především manganu a mědi, z předcházejících procesů jako leštění a broušení. Druhým benefitem HCl je snížení pH prostředí, v důsledku čehož dochází k vyrovnaní zeta potenciálů částic lešticí suspenze a povrchu SiC. Tento efekt vede k elektrostatickému odpuzování, čímž se snižuje riziko zpětného usazení částic na povrchu desek. [9; 10]

1.3.1 Kontaminace při využití 3D tisku

Při využití 3D tisku v prostředí polovodičové výroby hrozí riziko kontaminace čistých prostor částicemi uvolňovanými z tištěných přípravků. Dalším problémem je neznámé složení filamentů, které je často patentováno výrobcem a může obsahovat prvky znehodnocující elektrické vlastnosti substrátu. [11]

Kontaminant je jakákoliv látka, která může nekontrolovatelně ovlivnit elektrické vlastnosti polovodičů. Tyto kontaminanty lze dle povahy rozdělit do několika základních skupin: organické, částicové a kovové. Tato práce se bude zaměřovat především na kovovou kontaminaci. [4; 11]

Kovové kontaminanty jsou nejzávažnější typem kontaminantů při výrobě polovodičových desek. Tyto kontaminanty jsou elektricky aktivní, což při difúzi kovových prvků do substrátu SiC desky způsobí vznik donorových nebo akceptorových hladin v zakázaném pásmu. Tento proces může následně vést k nespolehlivosti a degradaci součástek. [12]

Výhodou u SiC desek je však výrazně nižší difuzivita než u Si desek, kdy difúze kontaminantů do objemu probíhá podstatně pomaleji díky vysoké energii vazby Si-C. [4]

Kontaminace kovovými prvky z 3D tištěných přípravků je možná především z kapalně nebo pevné fáze. Při kontaminaci z kapalně fáze dochází ke kontaktu desky s kontaminovanou kapalinou. Příkladem může být kapalina používaná v mokřých procesech, jež je kontaminována přípravkem obsahujícím kovové prvky, jenž přišel do styku s touto kapalinou. Kontaminace z pevné fáze může být způsobena jakýmkoliv kontaktem desky s přípravkem obsahujícím kovové kontaminanty. U tohoto typu kontaminace hrozí především lokální kontaminace konkrétní desky. [13]

Vlastnosti kovů, které nejvíce ovlivňují jejich chování v polovodiči jsou jejich difuzivita a rozpustnost. Železo, měď a nikl jsou pro polovodičové substráty nejnebezpečnější právě kvůli vysoké difuzivitě, zatímco ostatní kovy se rozpouští v nativním oxidu a jejich vliv na funkčnost polovodiče není tak významný. Kontaminace železem může vzniknout při kontaktu s nástroji obsahujícími železo, zatímco nejčastějším zdrojem mědi jsou kontaminované chemikálie používané v mokřých procesech. Nikl se může objevit na povrchu desky po procesu jejího leštění. [4; 12]

Experimentálně bylo zjištěno, že v materiálech pro 3D tisk s přidanými barvivy je vyšší koncentrace kovů než v těch bez přidaných barviv. Tyto kovy se v elementární podobě nebo ve formě solí a oxidů běžně používají jako barviva v plastech, což vede k předpokladu, že právě tato barviva mohou být příčinou kontaminace. [11]

Široká škála barevných filamentů umožňuje nejen tisk funkčních komponent, ale také různých značkovačů. V případech, kdy jsou tištěné prvky v přímém kontaktu s polovodičovou deskou nebo jsou umístěny do chemické lázně, je však nezbytné zohlednit riziko možné kontaminace kovy.

2 3D TISK

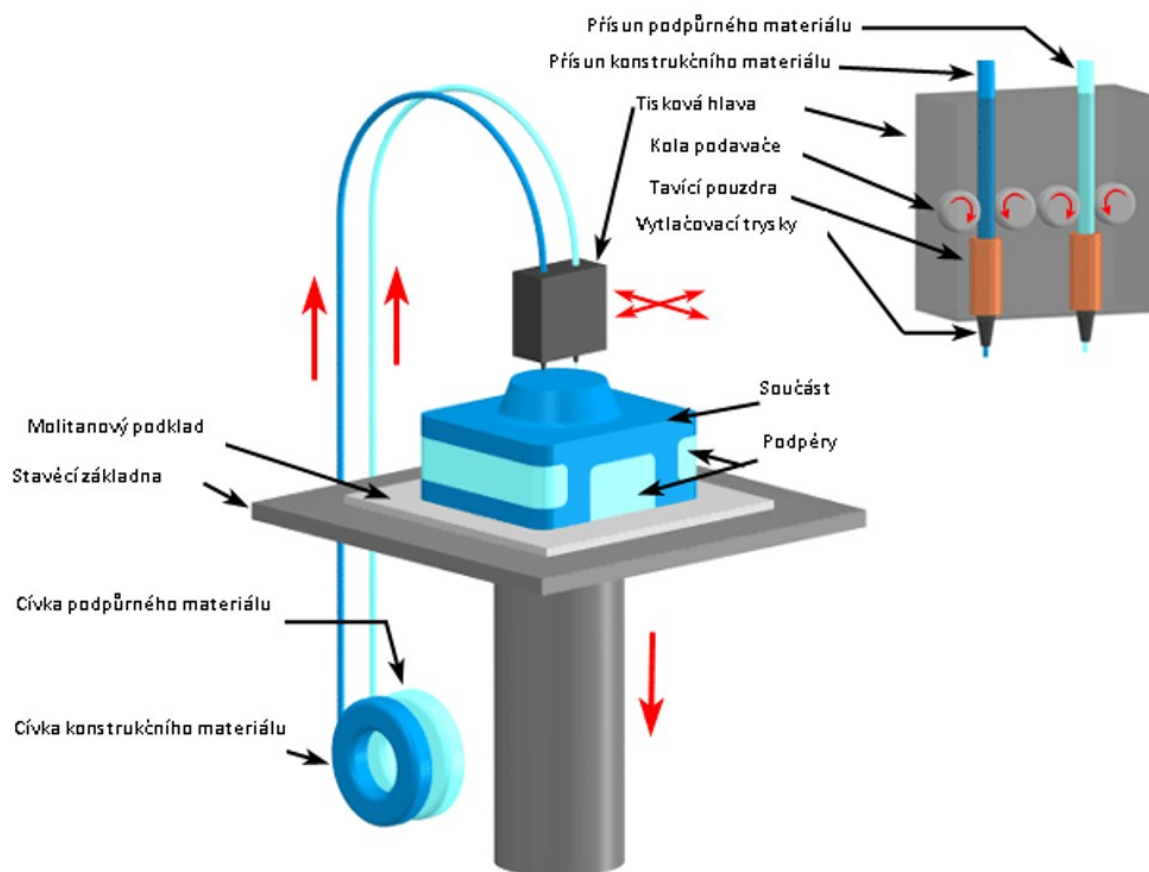
Proces 3D tisku se od konvenčních zpracovatelských technologií jako vytlačování nebo vstřikování liší především tvorbou objektů po vrstvách (layer-by-layer), možností vytvoření komplexních tvarů, kterých by se jinak nepodařilo dosáhnout a také tím, že není potřeba mít pro každý výrobek jinou formu, jako například u vstřikování. Tyto přednosti 3D tisku umožňují rychlé převedení počítačově vytvořeného 3D modelu do reality. Další výhody jsou minimalizace odpadu, spotřeby energie a celkově uhlíkové stopy výroby. [14; 15]

Podmínkou pro rozšíření a využití plného potenciálu 3D tisku jsou především polymerní materiály, které se pro své výhodné vlastnosti využívají nejčastěji. Bylo vyvinuto více technik 3D tisku, lišící se jak principem tisku, tak i typem a formou vstupního materiálu. Pro tisk polymerních materiálů se využívají především techniky spékání v tiskové loži, fotopolymerizace ve vaně, tryskání materiálu a materiálová extruze. Volba konkrétní technologie závisí na několika faktorech, jako jsou požadavky na vstupní materiál, rychlost a rozlišení tisku, cena a v neposlední řadě taky vlastnosti vzniklého objektu. Tato práce se bude zabývat metodou tavného nanášení. [14; 15; 16]

2.1 Metoda tavného nanášení

Metoda tavného nanášení (FDM), také známa jako metoda tavného nanášení vlákna (FFF), spadající pod materiálovou extruzi je v dnešní době vůbec nejvíce využívanou technologií 3D tisku, rozšířenou především pro své nízké náklady, jednoduchost a širokou dostupnost tiskáren i materiálů.

Technologie FDM, je aditivní výrobní proces, při kterém je materiál ve formě filamentu kontinuálně vedený do vyhřívané trysky, v níž se materiál roztaví a díky tlaku přívodu filamentu vytlačí na tiskovou platformu. Zde roztavený materiál tuhne, díky čemuž vzniká 3D objekt (viz Obrázek 2). Typicky se při tvorbě vrstvy pohybuje vytlačovací hlava v horizontální X-Y rovině a po dokončení vrstvy se buď tisková platforma posune dolů, nebo vytlačovací hlava nahoru, čímž se umožní tisk další vrstvy. [17]



Obrázek 2 Schéma FDM 3D tiskárny

(zdroj: [18])

Pro tento typ 3D tisku lze teoreticky použít téměř všechny druhy termoplastů díky své schopnosti změknutí při tavení během extruze a následným ztuhnutím při ochlazování po nanesení do požadovaného tvaru. Materiál se dodává ve formě filamentu (viz Obrázek 3), tedy vlákna, které se vyrábí na vytlačovacím stroji. Při výrobě filamentů se k výchozímu polymeru pro úpravu zpracovatelnosti nebo výsledných vlastností přidávají různá aditiva jako plniva, stabilizátory, plastifikátory, nebo případně i jiné polymery. Vzniklé složení se liší mezi výrobci a je zpravidla patentováno. [8; 19]



Obrázek 3 Filamenty pro FDM

(zdroj: [20])

Vlákno se běžně dodává ve standardních průměrech 1,75 mm a 2,85 mm. Většina 3D tiskáren využívá průměr vlákna 1,75 mm, jelikož při průměru 2,85 mm se hůře reguluje průtok úzkou tryskou tiskárny. Při výrobě vlákna je velmi důležité dodržet přesný rozměr průměru filamentu, jelikož tento parametr má významný vliv na výslednou kvalitu 3D tisku. [19; 21]

Nejčastěji používané materiály pro 3D tisk kyselina polymléčná (PLA), akrylonitrilbutadienstyren (ABS) a polyethyltereftalátglykol (PETG) si získaly popularitu především díky své vysoké univerzálnosti, relativně jednoduchému tisku a nízké ceně. V současné době se však na trhu objevují velmi specifické materiály pro konkrétní účely, příkladem můžou být velmi ohebné termoplastické polyuretany (TPU), vysoce teplotně odolné materiály jako polyethéretérketon (PEEK) a polyéterimid (PEI), nebo velmi pevné, technické materiály jako polykarbonát (PC) a polyoxymetylen (POM). [1; 19]

I když je základní princip FDM vcelku jednoduchý, vlastnosti výsledného tištěného dílu závisí jak na výběru vhodného materiálu, tak na množství procesních parametrů tisku. Mezi ty hlavní se řadí především tloušťka vrstvy, orientace tisku, rastrový úhel, hustota výplně, teplota trysky a rychlost tisku. [1]

Dále je potřeba počítat s omezeným průměrem vytlačovací hlavy vzhledem k vysoké viskozitě taveniny materiálu, snížení rozlišení kvůli nárustu za hubicí, nebo tím, že převislé prvky musí být podepřeny podpurnými materiály, které se buď posléze rozbijí, nebo jsou

vytvořeny z materiálu rozpustného ve vodě (například polyvinylalkohol) či jiném rozpouštědle, jež ale nesmí ovlivnit vlastnosti samotného tištěného objektu. [14; 22]

V případě použití semikrystalického polymeru hraje nadmolekulární struktura klíčovou roli jak při samotném procesu tisku, tak ve výsledných vlastnostech výrobku. Výrazně se projevuje zejména tepelným smrštěním při ochlazování, které ovlivňuje rozměrovou přesnost výtisku. Bylo prokázáno, že nižší míra krystalinity snižuje tento efekt, ale současně vede ke zhoršení mechanických vlastností materiálu. Komerčně dostupné filamenty proto často představují kompromis mezi prostorovou přesností a mechanickou odolností. [23]

Přímé využití technologie FDM v čistých prostorech je kvůli velké produkci submikronových částic velice omezeno. Množství a velikost emisí těchto částic závisí jak na procesních podmínkách tisku (například při vyšší teplotě vytlačovací hlavy se významně zvyšuje množství emitovaných částic), tak na výběru materiálu včetně jeho barvy. Využití 3D tisku je tedy možné především ve formě předem vytištěných přípravků mimo čisté prostory. [11; 24]

3 VHODNÉ POLYMERNÍ FILAMENTY

Dostupnost technologie FDM umožnila efektivní výrobu vlastního designu vědeckého vybavení s vysokou kvalitou, přizpůsobitelností a dostupnou cenou. Nicméně využití této technologie při výrobě SiC desek naráží na omezení daná vlastnostmi materiálů určených pro 3D tisk.

Jednou z největších výzev pro aplikaci 3D tisku v polovodičové výrobě je vysoká chemická náročnost některých procesů, která limituje využití některých běžně používaných materiálů. [8]

3.1 Chemická odolnost

Působení chemických látek může výrazně ovlivňovat mechanické vlastnosti, vzhled povrchu, barvu, rozměry nebo hmotnost polymeru. Proces degradace polymerních materiálů v důsledku agresivního prostředí lze rozdělit do několika fází:

- Sorpce prostředí na povrchu polymeru
- Difúze prostředí polymerem
- Vzájemná reakce mezi polymerem a pronikajícím prostředím
- Pohyb reakčních produktů z vnitřku polymeru k povrchu
- Difúze reakčních produktů do okolního prostředí [25]

Rychlost chemických reakcí závisí na mnoha faktorech, mezi které patří složení prostředí, struktura polymeru, teplota, tlak, doba expozice působící látky, její koncentrace, mechanické zatížení, vlhkost, přítomnost katalyzátorů či působení více chemických látek současně. Rychlost těchto reakcí navíc exponenciálně roste s rostoucí teplotou, zejména při překročení teploty skelného přechodu, kdy dochází ke snadnější difúzi látek do polymeru. [26]

Klíčovou roli vůči chemické degradaci hrají vlastnosti jako je molekulová hmotnost a její distribuce, krystalinita (poměr krystalické a amorfní fáze), typy vazeb v polymerním řetězci nebo míra zesítnění polymeru. Obecně platí, že vyšší stupeň krystalinity zvyšuje chemickou odolnost, zatímco vyšší míra zesítnění snižuje jeho schopnost bobtnat. Odolnost může být dále ovlivněna přítomností plniv nebo dalších přísad, a to jak pozitivně, tak negativně. [25; 26; 27]

Mechanismy lze rozdělit na fyzikálně aktivní a chemicky aktivní podle povahy interakce mezi polymerem a prostředím.

Ve fyzikálně aktivním prostředí nedochází k chemickým reakcím s polymerem ani jeho přísadami. Mechanismus působení spočívá v narušení vazeb mezi makromolekulami polymeru, což se typicky projevuje změnou mechanických vlastností (zmenšením pevnosti, snížením tvrdosti), bobtnáním (proces, při kterém je do objemu tělesa absorbována kapalina) nebo až rozpouštěním polymeru. Tyto změny jsou vratné. [25]

Míru fyzikální interakce lze přibližně odhadnout na základě polarit polymeru a prostředí. Nepochární polymery jsou odolné vůči polárním látkám, avšak v nepolárním prostředí bobtnají nebo se rozpouštějí. U polárních polymerů je tento vztah opačný. [26]

Rozpustnost polymeru je ovlivněna kohezními silami a je charakterizována parametrem rozpustnosti δ , který je tabelován pro polymer i různé sloučeniny. Čím menší je rozdíl mezi hodnotami parametru rozpustnosti polymeru a prostředí, tím větší bude bobtnání nebo rozpouštění polymeru. [26]

Chemicky aktivní prostředí reaguje s polymerem, způsobuje nevratné změny jeho vlastností a vede k nejzávažnějšímu poškození materiálu. Již malý stupeň chemické přeměny vede u polymerů k výrazným změnám jejich vlastností. [25]

Chemické reakce ovlivňují makromolekulární strukturu polymerů a probíhají podle podobných principů jako u nízkomolekulárních látek, avšak průběh reakce se liší nerovnoměrnou účastí jednotlivých skupin na reakci. [25]

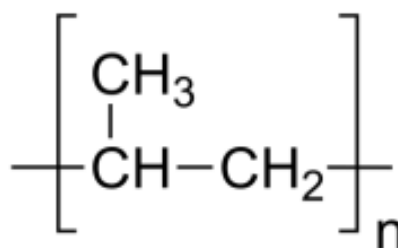
V případě současného působení chemického prostředí a mechanického namáhání může dojít ke korozi za napětí (angl. – Environmental stress cracking). Při tomto jevu vznikají mikrotrhliny, které nejsou okamžitě kritické pro mechanickou pevnost, ale mohou vést k selhání materiálu při dalším používání. [28]

Obecně platí, že polární polymery budou odolné vůči nepolárním rozpouštědlům, a opačně polární skupiny (hydroxylové, nitrilové, esterové a jiné) snižují odolnost proti kyselinám a zásadám. Výjimkou tomuto pravidlu jsou halogenové polymery, především fluoroplasty a polymery s chlórem substituujícím vodík v řetězci, které jsou velmi odolné vůči acidobazickým látkám. Polymery obsahující síru, dusík nebo kyslík v řetězci snadno podléhají hydrolytickým účinkům kyselin a zásad. Pro aplikace v polovodičovém průmyslu se tedy nejvíce hodí polymer ze skupiny polyolefinů (homopolymery nebo kopolymeru alkenů) nebo polymerů obsahující halogen. [29]

S ohledem na uvedené chemické vlastnosti a dostupnost polymerů ve formě filamentů byly pro praktickou část práce zvoleny dva materiály – polypropylen (PP) a polyvinylidenfluorid (PVDF), které v dostupné literatuře vykazují dobré předpoklady pro využití v podmínkách polovodičové výroby. [30]

3.2 Polypropylen

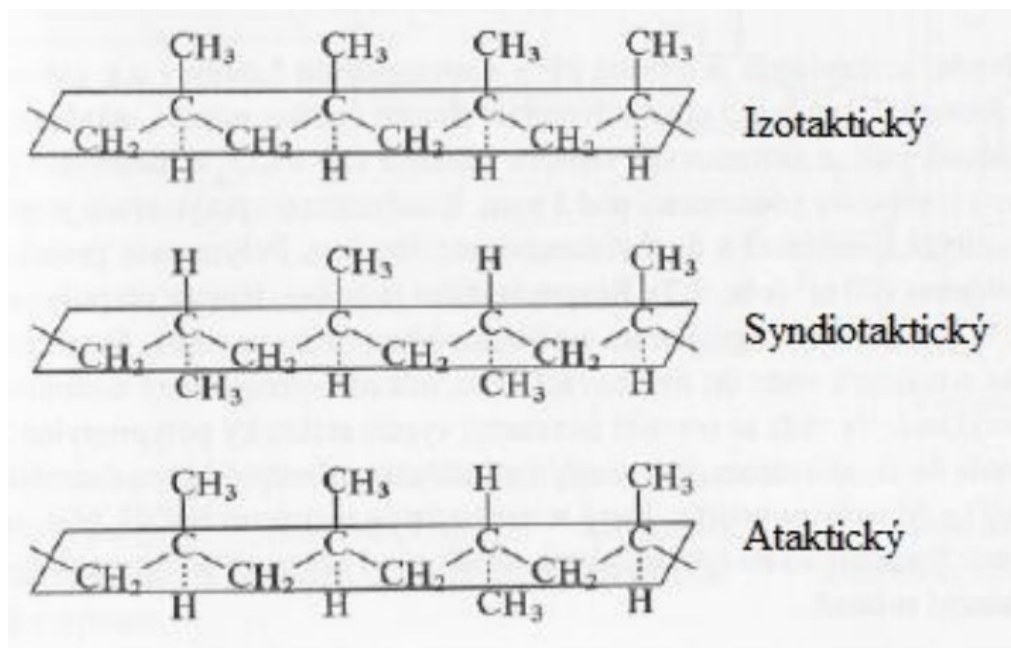
Polypropylen je semikrystalický, syntetický polymerní materiál (viz Obrázek 4). Poprvé byl syntetizován roku 1951 Johnem Paulem Hoganem a Robertem Banksem, šlo ale pouze o ataktický produkt bez přílišného využití. Giulio Natta v roce 1954 připravil první izotaktický vysokomolekulární PP stereoselektivní polymerací za použití Ziegler–Natta katalyzátorů, nezávisle na něm stejného výsledku dosáhl i Karl Rehn. [31]



Obrázek 4 Chemická struktura polypropylenu

(zdroj:[31])

Monomer polypropylenu je propen, což je za normálních podmínek plyn získáván jako vedlejší produkt při rafinaci ropy. Podle uspořádaní boční methylové ($-\text{CH}_3$) skupiny polypropylenu rozlišujeme několik stereoizomerických konformací (viz Obrázek 5), které se velmi odlišují svými vlastnostmi. [32]



Obrázek 5 Stereoizomery polypropylenu

(zdroj: [31])

Ataktický polypropylen má náhodnou distribuci methylového substituentu, ten je tedy umístěn nepravidelně na obou stranách řetězce, v důsledku čehož se řetězce k sobě nemůžou dostatečně přiblížit a tím pádem není možná krystalizace. Ataktický PP je tak zcela amorfni materiál se strukturou viskózní kapaliny bez většího využití. [31]

Při použití stereoregulárních katalyzátorů můžeme připravit syndiotaktický PP, který má substituent umístěn střídavě na obou stranách řetězce a je schopný krystalizace. Tento typ PP je však v dnešní době příliš drahý na běžné aplikace. [31]

Izotaktický polypropylen (iPP) je stereoizomerní forma polypropylenu, ve které jsou všechny methylové skupiny umístěny na stejné straně polymerního řetězce. Toto pravidelné uspořádání umožňuje vysokou krystalinitu (55–60 %), což zajišťuje vynikající mechanické vlastnosti, tepelnou odolnost a chemickou stabilitu. Řetězec izotaktického polypropylenu má šroubovicovou strukturu, kde jeden závit tvoří tři monomery, což odpovídá ternární symetrii. Methylové skupiny jsou v této struktuře pravidelně pootočeny o 120°. Je polymorfní, tvoří tři fáze (α , β , γ) odlišující se fyzikálními vlastnostmi a pravděpodobnost jejich vzniku je ovlivněna krystalizačními podmínkami. Při běžných podmínkách vzniká α fáze, která je nejvíce teplotně odolná (teplota tání je zhruba 170 °C), β fáze vzniká při přidání nukleačních činidel a vyznačuje se především vyšší rázovou houževnatostí a dloužitelností,

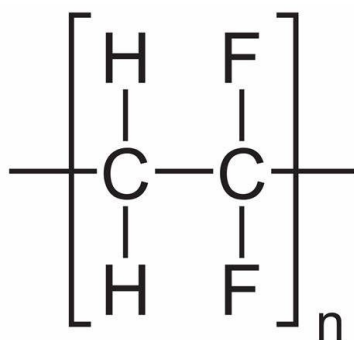
přičemž γ fáze je nejméně teplotně odolná a vzniká jen při specifických krystalizačních podmínkách. [31; 32]

PP je pro 3D tisk atraktivní díky relativně nízké ceně, dobré kombinaci mechanických vlastností jako je pevnost v tahu (25–40 MPa) a houževnatost (prodloužení při přetržení >50 %), nebo minimální navlhavosti, která může snižovat povrchovou kvalitu vytištěných dílů. Dále je inertní, netoxický, stabilní v rozsahu teplot 0–150 °C a vysoce chemicky odolný. Nevýhodou 3D tisku PP a dalších semikrystalických polymerů je výrazné smršťování výtisků, které je způsobeno tím, že se krystalická fáze smršťuje více než amorfni část polymeru. [23]

Studie chemické kompatibility 3D tištěných přípravků s roztoky používanými v čisticích procesech polovodičové výroby se zaměřila na testování vybraných běžných komerčních filamentů. Nejlepších výsledků dosáhl právě polypropylen, který vykazoval vynikající chemickou odolnost ve všech testovaných roztocích. Polyvinylidenfluorid v této studii testován nebyl. [8]

3.3 Polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid (viz Obrázek 6) je semikrystalický fluoropolymer známý pro svou vynikající chemickou odolnost, tepelnou stabilitu (teplota tání 179 °C) a mechanickou pevnost. Krystalinita dosahuje 50–70 % dle krystalizačních podmínek. Podobně jako PP je polymorfní, tvoří pět krystalických fází, přičemž β fáze je nejvýznamnější díky svým silným piezoelektrickým vlastnostem (jde o schopnost materiálů generovat elektrický náboj při mechanické deformaci a naopak), kterých se široce využívá například v senzorech, membránových separačních technologiích nebo v lithium-iontových bateriích. [33; 34]



Obrázek 6 Chemická struktura polyvinylidenfluoridu

(zdroj: [35])

PVDF patří do skupiny fluoroplastů. Tato skupina je analogická polyolefinům, kdy fluoroplast vzniká při záměně jednoho nebo více vodíků za fluor. Fluor je prvek s vysokou elektronegativitou, kvůli čemuž má vazba C-F velkou vazebnou sílu (energii potřebnou pro rozrušení vazby). Zároveň je atom fluoru mnohem větší než atom vodíku, což zapříčiňuje, že C-C páteř polymeru je zakryta atomy fluoru, které znemožňují přístup rozpouštědla právě ke slabším C-C vazbám. Díky těmto skutečnostem jsou fluoroplasty vysoce tepelně i chemicky stabilní. [36]

Samotný PVDF je plně chemicky odolný roztokům v rozsahu pH <1-12 při trvalé expozici, při krátkodobé vydrží roztoky s rozsahem pH <1-14. Zároveň jde o netoxický, biokompatibilní materiál odolný oděru, UV záření či hoření. Díky svým výjimečným vlastnostem se často využívá v zařízeních pro chemický průmysl i ve výrobě polovodičů, nebo na povlaky a nátěrové hmoty určené pro venkovní použití. [36; 37]

Ve formě filamentu pro FDM je materiál komerčně dostupný i jako homopolymer, často se ale využívá kopolymer vinylidenfluoridu s hexafluorpropylenem (HFP), kde díky snížení krystalinity získá materiál tvárnost potřebnou pro jednodušší 3D tisk bez ztráty svých jedinečných vlastností. I přes to má však PVDF 2-3x větší koeficient teplotní roztažnosti než běžné materiály 3D tisku jako PLA nebo ABS, což významně znesnadňuje tisk kvůli velkému smrštění a deformaci výtisků. Další výraznou nevýhodou je jeho vysoká cena, která je přibližně čtyřnásobná oproti ceně polypropylenových filamentů. [34; 37]

4 METODY HODNOCENÍ VHODNOSTI MATERIÁLŮ

4.1 Testování chemické odolnosti

Chemické testy jsou standardizovány normami ISO.

Norma ISO 291 upravuje standardní podmínky před provedením zkoušek. Nejběžněji se využívá standardní prostředí 23/50, kdy první číslo označuje teplotu vzduchu při měření (s povolenou odchylkou $\pm 1/2$ °C dle třídy) a druhé číslo relativní vlhkost vzduchu (povolená odchylka $\pm 5/10$ % opět dle třídy). Při měření vlastností, na které má vlhkost pouze zanedbatelný vliv nemusí být relativní vlhkost regulována, prostředí se pak označuje jen jako „teplota 23“. [38]

Norma ISO 175 upravuje metody hodnocení chemické odolnosti při ponoření do kapaliny. Odolnost je specifikována jako:

- změna hmotnosti, rozměrů nebo vzhledu po odstranění z kapaliny a jejím vysušení
- změna fyzikálních vlastností
- množství absorbované kapaliny

Preferované podmínky zkoušky jsou 23/50 dle normy ISO 291. Norma ISO 175 určuje preferované časy expozice chemikáliím: 24 hodin pro krátkodobý test, 7 dnů pro standardní test a 16 týdnů pro dlouhodobý test. [26; 39]

V průběhu testu musí být vzorky zcela ponořeny v kapalině, při vysoké nasákavosti materiálu je třeba zajistit, aby i po absorpci zůstaly zcela ponořené. Po vyjmutí z kapaliny se vzorky ponořené ve vodných roztocích důkladně omyjí vodou, vzorky ponořené v organických látkách v prchavých neagresivních látkách (např. nafta). [26; 39]

Experimentálně bylo prokázáno, že filamenty jsou obecně méně chemicky odolné než z nich připravené 3D tištěné vzorky, a že chemická kompatibilita filamentů je ve většině případů v souladu s uváděnou kompatibilitou v literatuře, což značí, že přísady přidávané do filamentů významně nezhoršují chemickou kompatibilitu ve srovnání s původními polymery. [8; 40]

4.1.1 Měření změn hmotnosti a rozměrů

Hodnocení chemické odolnosti dle normy ISO 175 obvykle zahrnuje porovnání hmotností a rozměrů vzorku před a po expozici chemikáliím a následném vysušení. Metoda vychází z jednoduchého principu: pokud materiál bobtná, případně dochází k jeho rozpouštění, projeví se to změnou hmotnosti či objemu. Chemická degradace se naopak může projevit úbytkem těchto parametrů v důsledku narušení polymerního řetězce. Změny lze vyjádřit v procentech podle následujících vztahů:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100$$

$$\Delta l(\%) = \frac{l_1 - l_0}{l_0} * 100$$

Kde:

m_0 je původní hmotnost vzorku

m_1 je hmotnost vzorku po expozici chemikáliím

l_0 je původní délka rozměru vzorku

l_1 je délka rozměru vzorku po expozici chemikáliím [39]

Tato metoda může být dále doplněna dalšími metodami jako kolorimetrie, optická mikroskopie, nebo diferenční skenovací kalorimetrie, při kterých se porovnává chemikáliím exponovaný vzorek s původním a sleduje se změna dalších fyzikálních či vzhledových vlastností, čímž je možné přesněji posoudit chemickou odolnost materiálu.

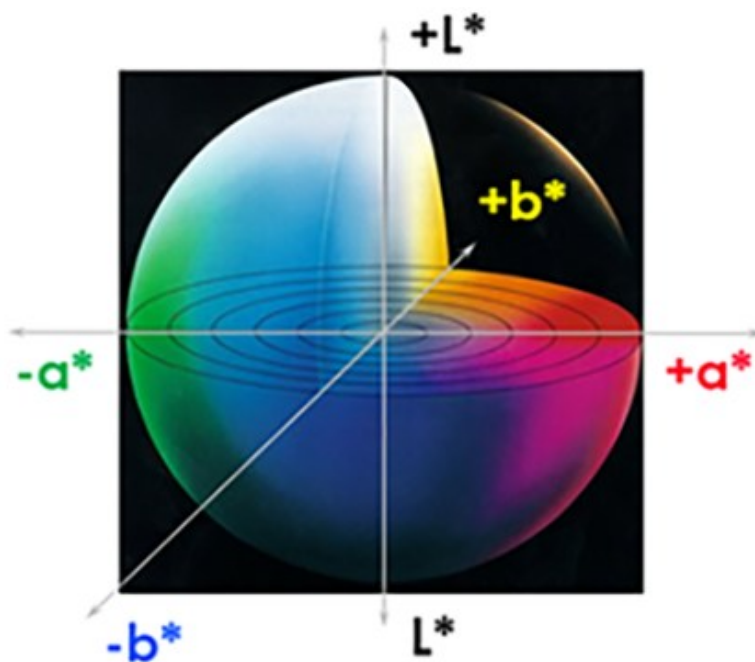
4.1.2 Kolorimetrie

Kolorimetrie je metoda měření barevnosti vzorků, pod kterou spadá několik měřených vlastností – tedy jevů, které popisují interakci testovaného vzorku s okolím a s ní spjatý vznik měřeného světla. Tyto vlastnosti jsou propustnost (angl. - transmittance), emise (angl. - emittance) a odrazivost (angl. - reflectance). Propustnost je světlo, které prochází skrz pozorovaný vzorek. Emise označuje světlo, které vzorek vytváří. Odrazivost pak vyjadřuje lom světla na povrchu vzorku. Tato vlastnost je obecně přijímaná jako barva objektu. [41]

Přístroj sloužící k měření spektra světla v závislosti na jeho vlnové délce se označuje spektrometr. Spektrometry se dále dělí na spektroradiometry, které nemají vlastní zdroj

světla a spektrofotometry. Spektrofotometr měří, jak vzorek ovlivňuje světlo na jednotlivých vlnových délkách. Vzorek je osvětlen zdrojem se známým spektrálním rozložením, přičemž přístroj analyzuje odražené světlo a určuje jeho změny. Měření je relativní a zdroj světla bývá součástí zařízení. [41]

Výsledkem měření na spektrofotometru je přesně matematicky definovaná barva dle souboru pravidel některého z barevných prostorů. V případě zařízení využitého v praktické části této práce jde o barevný prostor CIELAB (viz Obrázek 7), který je tvořen třemi hodnotami: L^* (světlost), a^* (barevná osa červená – zelená) a b^* (barevná osa žlutá – modrá). Dále lze porovnat rozdíly mezi vzorky (hodnoty dL^* , da^* , db^*) a z nich vypočítat celkové barevné rozdíly (dE CMC), nebo index žlutosti (YI), který popisuje změnu barvy vzorku z bílé na žlutou a je spojen s degradací materiálu. [42; 43]



Obrázek 7 Ilustrace barevného prostoru CIELAB

(zdroj: [44])

4.1.3 Digitální optická mikroskopie

Digitální optická mikroskopie představuje efektivní nástroj pro nedestruktivní analýzu povrchů před a po jejich expozici chemickému prostředí. Pomocí této metody lze detailně sledovat změny morfologie povrchu, jako vznik trhlin nebo povrchových nerovností, které mohou být přímým důsledkem chemické degradace. Zároveň umožňuje důkladné porovnání kvality 3D tisku testovaných materiálů.

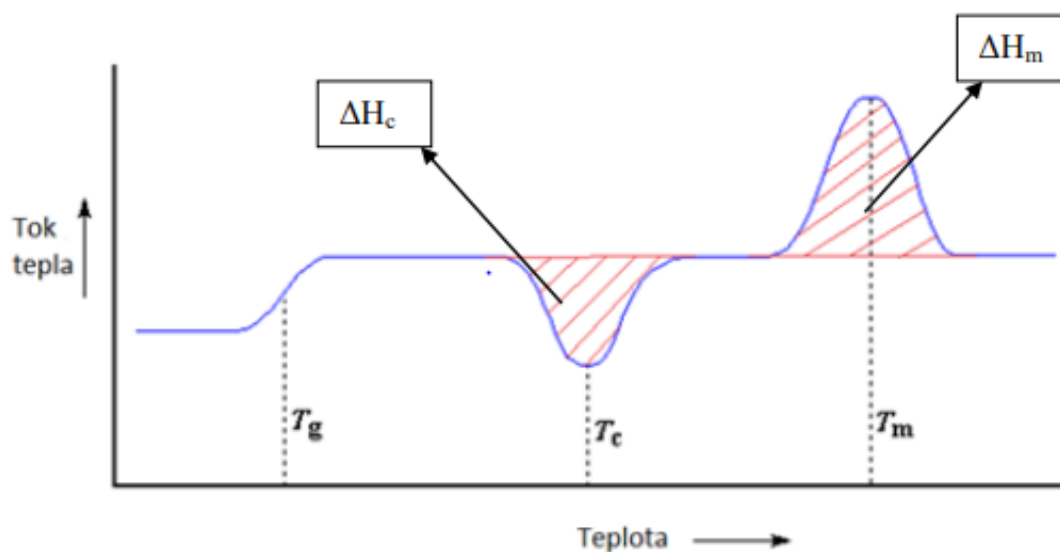
Digitální optická mikroskopie se od běžné optické mikroskopie odlišuje tím, že místo okuláru využívá integrovanou digitální kameru, která přenáší obraz na objektiv počítače. [45]

Mezi hlavní výhody digitálních mikroskopů patří především vysoké zvětšení (až 7000x) a vynikající kvalita snímku zajištěná přímou projekcí obrazu do kamery. Pokročilejší modely jsou vybaveny specializovaným softwarem, který umožňuje pokročilejší funkce, jako je automatické ostření, hloubková kompozice, jež umožňuje vytvoření ostře vykresleného snímku i u vzorku s nerovným povrchem, nebo provádění měření přímo na pořízených snímcích. [45]

4.1.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je analytická metoda, která spočívá v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku během jejich současného zahřívání dle definovaného teplotního programu. V případě DSC s tepelným tokem (*heat flux DSC*) jsou oba vzorky umístěny v jedné kalorimetrické cele na samostatných teplotních čidlech a propojeny tepelným mostem. Pokud ve studovaném vzorku dojde k teplotní změně v důsledku exotermických nebo endotermických dějů, vznikne teplotní rozdíl mezi oběma vzorky. Tento rozdíl je přístrojem zaznamenán jako tepelný tok, který je následně převeden na energetický ekvivalent. [42]

Při analýze záznamu DSC lze určit množství energie, tedy dějovou entalpii ΔH , jež je nutné do systému dodat nebo odebrat při fázové přeměně. Dějová entalpie odpovídá ploše pod píkem křivky, v případě exotermního děje pak ploše nad píkem (viz Obrázek 8). Výsledná DSC křivka vyjadřuje závislost tepelného toku na teplotě. [42]



Obrázek 8 Ukázková DSC křivka

(zdroj: [42])

Z ukázkové DSC křivky (viz Obrázek 8) můžeme určit několik veličin. T_g je teplota skelného přechodu, T_c je teplota krystalizace a T_m teplota tání. ΔH_c je entalpie krystalizace, tedy energie, která se uvolní při zkrystalizování. Opakem je tání, na nějž se spotřebuje energii okolí o velikosti ΔH_m . Porovnáním naměřených hodnot s teoretickou entalpií tání plně krystalického materiálu ΔH_m^0 lze dle rovnice níže vypočítat stupeň krystalinity daného vzorku X_c , kde w značí hmotnostní podíl matrice v kompozitu. [42]

$$X_c[\%] = \frac{\Delta H_m}{w * \Delta H_m^0} * 100$$

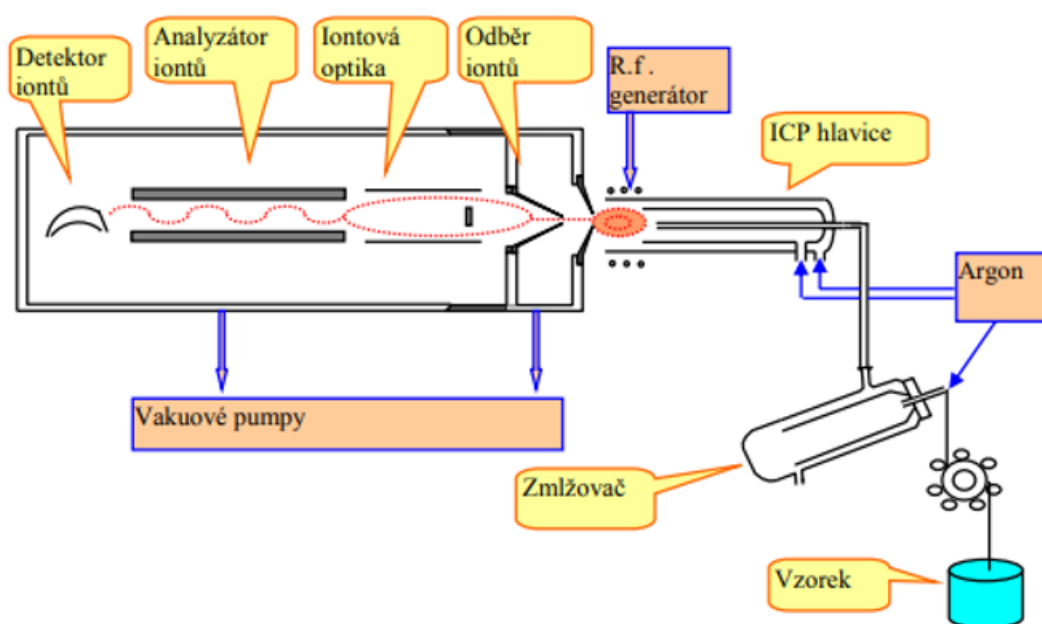
Tato metoda slouží spíše jako doplňkový nástroj, jelikož se nepředpokládá, že by expozice chemickému prostředí měla výrazný vliv na změnu tepelného chování materiálu. Nicméně umožňuje identifikovat materiál podle jeho teplotních přechodů, porovnat rozdíly mezi jednotlivými typy PP a zároveň ověřit tepelnou odolnost materiálů.

4.2 Měření kovové kontaminace

Pro detekci kovové kontaminace se dá využít několika analytických metod. V praktické části této práce byla využita metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) (viz Obrázek 9).

Analýza kapalného vzorku začíná ve zmlžovači, kde je kapalný vzorek kinetickou energií argonu rozprášen na jemný aerosol. Ten dále pokračuje do plazmové hlavičky, kde je energií elektromagnetického pole vytvořeno vysokoteplotní (až 10000 K) argonové

plazma, ve kterém je aerosol atomizován a ionizován. Při tomto procesu dochází ke tvorbě kladně nabitých iontů. Tyto ionty jsou ve formě iontového paprsku následně extrahovány z plazmového výboje do hmotnostního spektrometru. Iontový paprsek je poté usměrněn pomocí iontové optiky do kvadrupólového analyzátoru, kde jsou ionty separovány na základě jejich specifického poměru hmotnosti a náboje. Následně jsou tyto ionty detekovány na detektoru iontů, kdy dopadající kation vyrazí jeden nebo více sekundárních elektronů, které jsou znásobeny elektronovým násobičem. Pro kvantifikaci a stanovení výsledné koncentrace je nutné provést kalibraci pomocí kalibrační křivky, která je vytvořena na základě roztoků se známým složením. [46]



Obrázek 9 Schéma zařízení ICP-MS

(zdroj: [46])

II PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA VZORKŮ A PROVEDENÁ MĚŘENÍ

5.1 3D Tisk

Pro výrobu vzorků byly vybrány celkem čtyři druhy komerčně dostupných materiálů, a sice tři druhy PP od různých výrobců a jeden typ PVDF (viz Tabulka 1). Materiály byly dodány ve formě filamentu o průměru 1,75 mm.

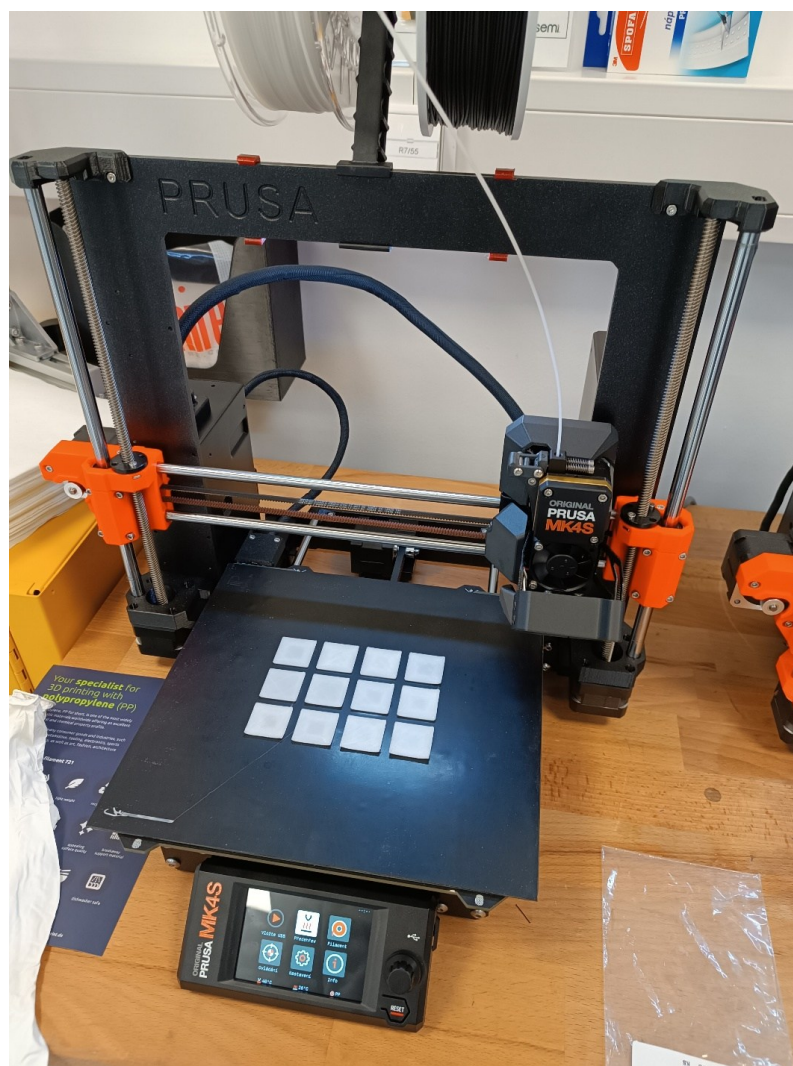
Tabulka 1 Přehled používaných filamentů

Polymer	Název produktu	Výrobce	Barva
PP	P-filament 721	PPprint	natural
PP	Fiberlogy PP	Fiberlogy	černá
PP	PP 2320	Filamentum	natural
PVDF	FluorX PVDF	3DXTech	natural

Model vzorku byl navržen v softwaru SolidWorks jako jednoduchý kvádr o rozměrech $25 \times 25 \times 1,5$ mm (kde 25 mm představuje rozměry A a B, zatímco 1,5 mm je rozměr C) se 100% výplní, shodný pro všechny použité materiály. Nastavení 3D tisku bylo provedeno v programu PrusaSlicer, přehled nejdůležitějších parametrů je uveden v tabulce 2. Všechny PP filamenty měly stejné podmínky tisku, proto jsou v tabulce uvedeny souhrnně. PVDF má při 3D tisku silnou přilnavost k tiskové podložce, což může ztížit jeho odstranění. Proto bylo jako separační činidlo použito kancelářské lepidlo, které usnadňuje odlepování tištěného objektu. Samotný tisk vzorků proběhl na komerční 3D tiskárně Prusa MK4s (viz Obrázek 10). Po tisku bylo se vzorky již manipulováno pouze v latexových rukavicích, aby nedošlo ke kontaminaci.

Tabulka 2 Nastavení 3D tisku vzorků

Nastavení	Jednotka	PP	PVDF
Výška vrstvy	mm	0,2	0,2
Teplota trysky	°C	260	275
Teplota podložky při první vrstvě	°C	105	105
Teplota podložky při dalších vrstvách	°C	110	110
Rychlost tisku perimetrů	mm/s	45	45
Rychlost tisku výplně	mm/s	120	120



Obrázek 10 Vytištěné vzorky na 3D tiskárně Prusa MK4s

5.2 Chemická expozice vzorků

Chemická expozice vzorků byla provedena ponořením připravených 3D tištěných vzorků do vybraných koncentrovaných roztoků (viz Tabulka 3), které se běžně používají při procesech čištění SiC desek. V polovodičovém průmyslu trvá expozice desek těmito chemikáliím obvykle desítky minut. V tomto experimentu však byla záměrně zvolena prodloužená expozice po dobu 14 dnů, aby bylo možné důkladně ověřit kompatibilitu 3D tištěných přípravků pro případné dlouhodobější použití v prostředí čisticích roztoků (například jako držák pro senzor). [8]

Tabulka 3 Přehled testovaných roztoků chemikálií

Roztok	Složení	Koncentrace [%]	Využití v průmyslu
SC1	NH ₄ OH	29	Odstranění komplexotvorných kovových kontaminantů
	H ₂ O ₂	30	
	H ₂ O	-	
	EDTA	-	
SPM	H ₂ SO ₄	96	Odstranění organických kontaminantů
	H ₂ O ₂	30	
HCl + HF	HCl	10	Zleptání nativního oxidu/odstranění kovových kontaminantů
	HF	10	

Před expozicí chemikáliím byly vzorky opláchnuty demineralizovanou vodou k odstranění případných nečistot a kondicionovány při laboratorní teplotě 21 ± 1 °C po dobu 6 dnů. Následně byl každý vzorek umístěn do své, chemicky odolné vzorkovnice z vysokohustotního polyethylenu (HDPE) s objemem 60 ml. Do každé vzorkovnice bylo automatickou pipetou přidáno 16 ml roztoku, vzorkovnice byly poté uzavřeny, protřepány a uloženy do digestoře. Expozice probíhala 14 dnů při laboratorní teplotě, vzorkovnice se vzorky byly každý den třikrát ručně protřepány po dobu 1 minuty. Po vyjmutí byly vzorky důkladně opláchnuty demineralizovanou vodou a sušeny po dobu 24 hodin.

Pro větší přehlednost budou v praktické části testované PP materiály označeny podle výrobce (viz Tabulka 1). Materiály po expozici jednotlivým chemikáliím budou dále rozlišeny doplněním označení příslušného chemického roztoku, jemuž byly vystaveny. Vzorky, které nebyly v kontaktu s žádnou chemikálií, budou označeny jako standard (st.). Například označení *PPprint – SC1* tedy znamená materiál od výrobce PPprint po expozici roztoku SC1.

5.3 Měření změn hmotnosti a rozměrů

Rozměry vzorků byly před chemickou expozicí změřeny posuvným měřidlem s přesností 0,01 mm, každá hodnota byla určena jako aritmetický průměr ze tří měření. Následně byly zváženy na analytických vahách s přesností 0,1 mg, opět třikrát s výpočtem průměru. Po vyjmutí z chemických roztoků a vysušení vzorků bylo opět provedeno měření rozměrů a hmotnosti stejnou metodikou.

Kritérium přijatelnosti, určující dostatečnou chemickou odolnost materiálu vůči testovanému roztoku, bylo dle literatury stanoveno na ± 1 %. U rozměrových změn bylo kritérium stanoveno na ± 3 %, jelikož vlivem zakřivení rozměrů vzorků po tisku nelze naměřené hodnoty porovnat s dostatečnou přesností. [8]

5.4 Kolorimetrie

Expozice chemikáliím podporuje oxidaci polymeru, která se může projevit změnou barvy vedoucí až k degradaci materiálu. Srovnáním změny barevnosti po vystavení chemikáliím lze tedy určit míru chemické odolnosti materiálu. [8]

Kolorimetrie byla měřena na přístroji Ultrascan Pro od společnosti HunterLAB. Pro analýzu byl použit měřicí otvor o průměru 13 mm. Byla využita metoda s vyloučením odraženého paprsku, která stanovuje pouze difúzní odrazivost. Všechny vzorky byly měřeny třikrát, přičemž výsledná hodnota byla určena jako průměr těchto měření. Změna barevnosti byla pro každý testovaný materiál hodnocena porovnáním standardu se vzorky po ponoření do testovaných chemických látek (viz Kapitola 5.2).

5.5 Digitální optická mikroskopie

V této části práce byl použit digitální mikroskop Keyence VHX 7100 s integrovanou hlavou. Stejně jako v kapitole 5.4 byly srovnávány standardní vzorky s těmi, které byly vystaveny chemickým roztokům. Analýza se zaměřila na mikroskopickou strukturu povrchu vzorků a její možné změny po působení chemikálií. Současně je okomentována kvalita 3D tisku vzorků testovaných materiálů.

5.6 Diferenční skenovací kalorimetrie

Z rohu vzorku bylo nejprve odebráno $4,5 \pm 1$ mg materiálu, který byl následně umístěn do standardní misky pro DSC analýzu. Miska byla zalisována a poté propíchnuta jehlou, aby bylo zajištěno odvádění případných plynů během měření. Takto byly připraveny vzorky všech standardů i chemicky exponovaných materiálů.

Měření bylo provedeno na přístroji Thermo Analysis od společnosti Mettler Toledo. Tepelný tok byl měřen v rozmezí 25–220 °C při ohřevu rychlostí 10 °C/min v inertní atmosféře dusíku. Nejprve byl proveden první cyklus ohřevu a chlazení za účelem odstranění tepelné historie vzorku, po kterém následoval druhý ohřev využitý pro samotné měření.

5.7 Měření kovové kontaminace

V této části práce byla pomocí metody ICP-MS (přístroj Agilent 7700s) provedena analýza výluhů chemikálií po chemické expozici polymerních vzorků (viz Kapitola 5.2). Cílem bylo zjistit, zda dochází k uvolňování kovových kontaminantů z materiálů do chemického prostředí, odkud by tyto kovy mohly následně kontaminovat povrch SiC desky, s nímž přichází chemikálie do kontaktu.

Pro vyloučení vlivu matrice byly obdobným způsobem připraveny i slepé vzorky – tedy stejné vzorkovnice naplněné použitými roztoky bez ponořených vzorků. Před použitím byly vzorkovnice louhovány 48 hodin v 2% roztoku kyseliny dusičné (HNO_3), poté důkladně vypláchnuty demineralizovanou vodou a vysušeny.

Pro stanovení koncentrace vybraných prvků byly z jednoho extraktu připravovány vždy tři vzorky. Odměrná baňka (100 ml) byla naplněna přibližně do poloviny demineralizovanou vodou, přidán 1 ml HNO_3 automatickým dávkovačem a 4 ml vzorku automatickou pipetou. Po promíchání byla baňka doplněna vodou po rysku a znovu promíchána. Vzhledem k rozsahu kalibrační křivky bylo nutné některé vzorky dodatečně ředit. Postup byl obdobný, pouze místo 4 ml vzorku byl přidán 1 ml z již naředěné 100 ml odměrné baňky. Samotná kalibrační křivka byla stanovená pomocí směsných kalibračních standardů o koncentracích 0 ng/l, 500 ng/l, 1000 ng/l a 10000 ng/l. Vzorky byly nality do 3x vzorkem vypláchnutých vialek a ty umístěny do autosampleru přístroje.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Měření změn hmotnosti a rozměrů

Výsledky experimentu jsou uvedeny v tabulce 4:

Tabulka 4 Hmotnostní a rozměrové změny po expozici chemikáliím

Vzorek	Hmotnostní rozdíl [%]	Rozdíl rozměru A [%]	Rozdíl rozměru B [%]	Rozdíl rozměru C [%]
PPprint – SC1	-0,03	0,04	-0,06	-0,92
PPprint – HCl/HF	-0,07	-0,03	-0,03	0,25
PPprint – SPM	0,19	0,01	-0,16	-0,72
Fiberlogy – SC1	0,03	0,01	-0,06	-1,04
Fiberlogy – HCl/HF	-0,04	-0,21	-0,09	-0,52
Fiberlogy – SPM	-0,07	-0,27	-0,44	-1,56
Filamentum – SC1	0,04	-0,01	0,03	-1,48
Filamentum – HCl/HF	0,32	0,11	-0,07	0,50
Filamentum – SPM	0,00	0,03	0,12	-0,28
PVDF – SC1	0,17	-0,07	0,08	-1,62
PVDF – HCl/HF	1,05	0,17	0,24	-0,88
PVDF – SPM	0,33	-0,30	-0,02	-1,06

Všechny testované materiály, s výjimkou PVDF ve směsi HF/HCl, úspěšně odolaly 14dennímu ponoření do testovaných roztoků bez výrazných změn hmotnosti. Naměřené změny hmotností <1 % jsou z hlediska praktické využitelnosti zanedbatelné. U vzorku PVDF ve směsi HF/HCl pravděpodobně došlo k částečné absorpci prostředí, což vedlo ke zvýšení hmotnosti o 1,05 %. Tímto výsledkem vzorek těsně nesplnil stanovené kritérium přijatelnosti. K nejmenší změně hmotnosti došlo u materiálu Fiberlogy. Největší vliv na hmotnost vzorků měl roztok HF/HCl, naopak nejmenší změny byly pozorovány u roztoku SC-1.

Veškeré naměřené změny rozměrů jsou pod nastaveným kritériem přijatelnosti. K největším odchylkám od původních hodnot došlo u nejkratšího rozměru C. Tato změna není s největší pravděpodobností spojena s chemickou odolností materiálu, ale je důsledkem chyby v měření způsobené zakřivením vzorků, které vzniká po 3D tisku při smrštění materiálu.

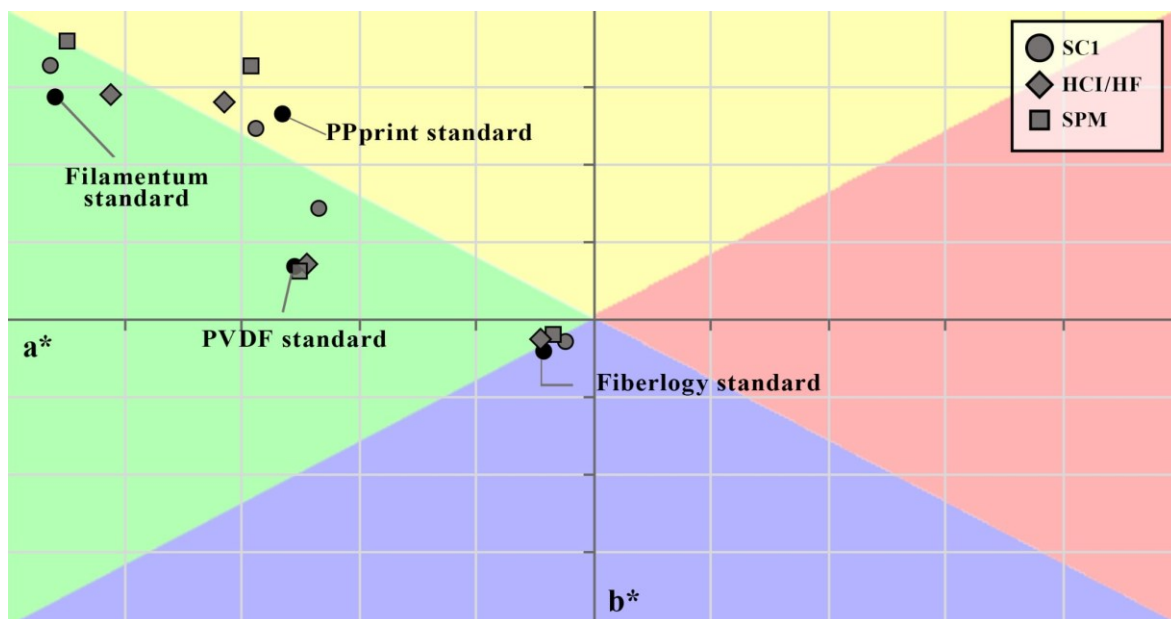
6.2 Kolorimetrie

Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5. U materiálu Fiberlogy není uveden index žlutosti (YI), jelikož původní barva vzorků je černá (viz Tabulka 1).

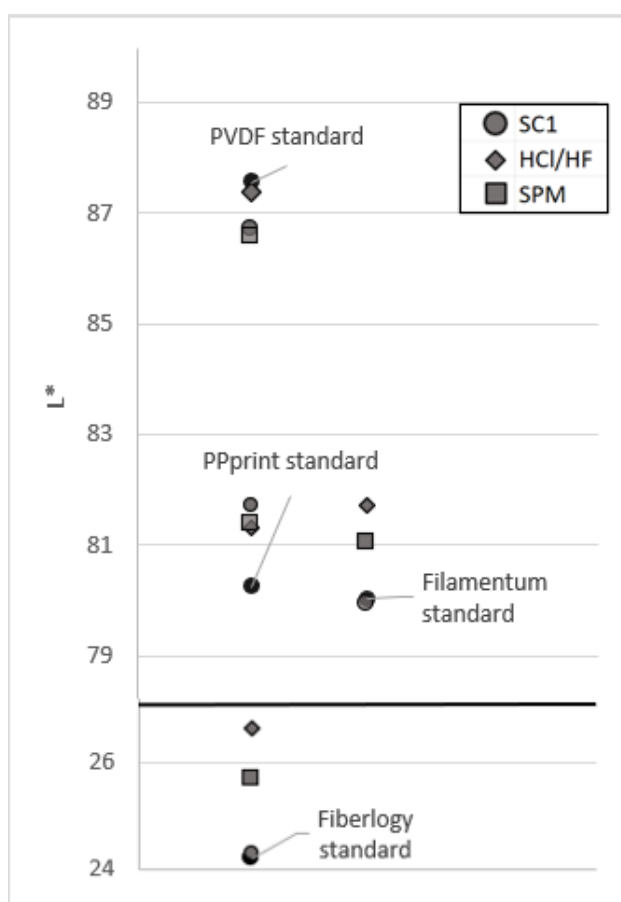
Změna barevnosti je graficky znázorněna na obrázcích 11 a 12. Kvůli lepší přehlednosti jsou v grafech uvedeny standardní vzorky testovaných materiálů (černé kolečko). Jednotlivé vzorky každého materiálu po chemické expozici jsou poté značeny dle legendy v pravém horním rohu grafů. Zároveň je důležité zdůraznit, že na obrázku 13 nemá osa x žádný rozměr a osa y není lineární, ale vyzdvihuje pouze relevantní intervaly naměřených hodnot (24–27 a 79–89) s cílem zvýraznit rozdíly mezi jednotlivými vzorky.

Tabulka 5 Naměřené hodnoty v prostoru CIELAB a vypočítané hodnoty změny barevnosti

Vzorek	L*	a*	b*	ΔE CMC	YI
PPprint st.	80,25	-1,33	5,35	-	10,35
PPprint – SC1	81,72	-1,45	5,02	0,66	9,42
PPprint – HCl/HF	81,31	-1,58	5,37	0,5	10,06
PPprint – SPM	81,39	-1,45	6,59	1,36	12,66
Fiberlogy st.	24,21	-0,22	-0,75	-	-
Fiberlogy – SC1	24,31	-0,12	-0,55	0,33	-
Fiberlogy – HCl/HF	26,64	-0,23	-0,51	1,78	-
Fiberlogy – SPM	25,67	-0,17	-0,31	1,23	-
Filamentum st.	80,03	-2,3	5,82	-	10,49
Filamentum – SC1	79,92	-2,32	6,59	0,78	12,07
Filamentum – HCl/HF	81,71	-2,07	5,88	0,68	10,64
Filamentum – SPM	81,05	-2,25	7,23	1,5	13,32
PVDF st.	87,57	-1,28	1,44	-	1,87
PVDF – SC1	86,71	-1,17	2,86	1,92	4,89
PVDF – HCl/HF	87,4	-1,23	1,46	0,1	1,98
PVDF – SPM	86,58	-1,26	1,25	0,43	1,52



Obrázek 11 Zobrazení barevných souřadnic v prostoru CIELAB



Obrázek 12 Zobrazení souřadnice světlosti v prostoru CIELAB

Z hlediska změny barevnosti vykazoval nejvyšší stabilitu materiál PPprint, u kterého byly zaznamenány pouze zanedbatelné barevné změny ve všech testovaných roztocích.

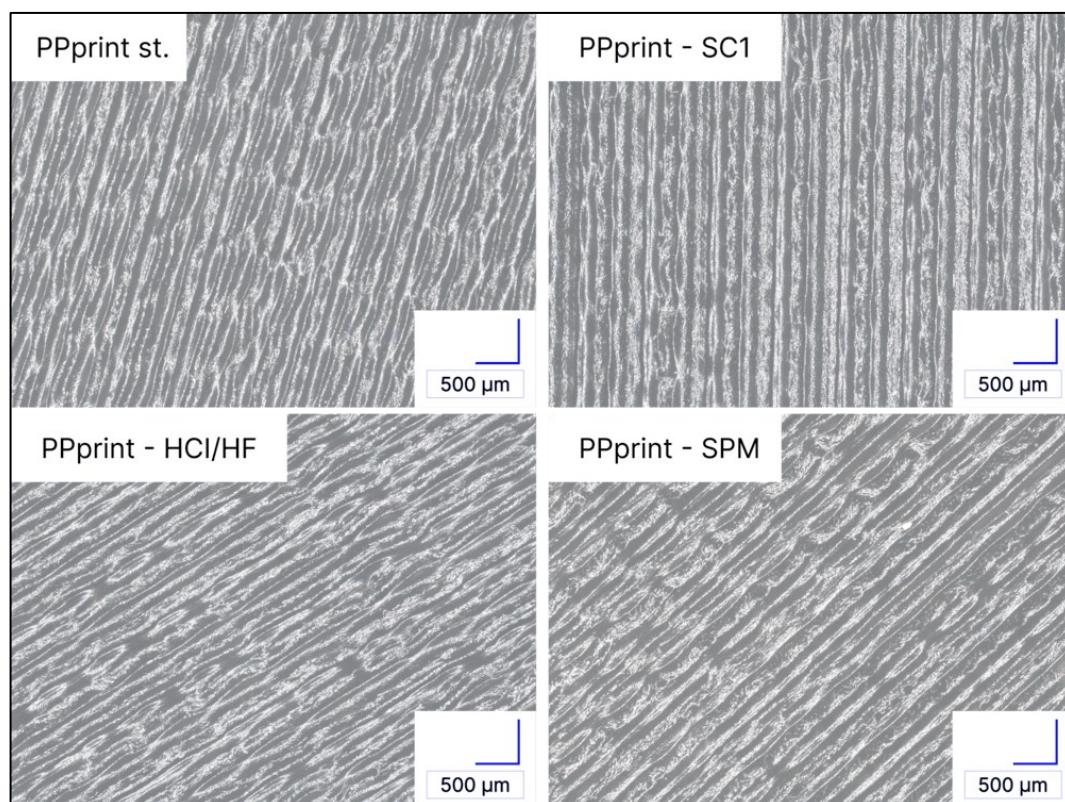
Naopak ostatní materiály vykazovaly větší změny barevnosti v závislosti na expozici jednotlivým chemikáliím:

- Vzorek Fiberlogy po působení roztoku HCl/HF dosáhl celkové změny barevnosti $\Delta E_{CMC} = 1,78$, což může být důsledkem chemických změn samotného materiálu nebo pouze degradace jeho barviv.
- Filamentum po expozici roztoku SPM dosáhl $\Delta E_{CMC} = 1,5$ s nárůstem indexu žlutosti (YI) o 2,83
- Nejvýraznější barevné změny byly zaznamenány u vzorku PVDF po působení roztoku SC1, kde ΔE_{CMC} dosáhlo hodnoty 1,92 a YI vzrostl o 3,02. Tato hodnota ΔE_{CMC} je již na hranici rozpoznatelnosti lidským okem.

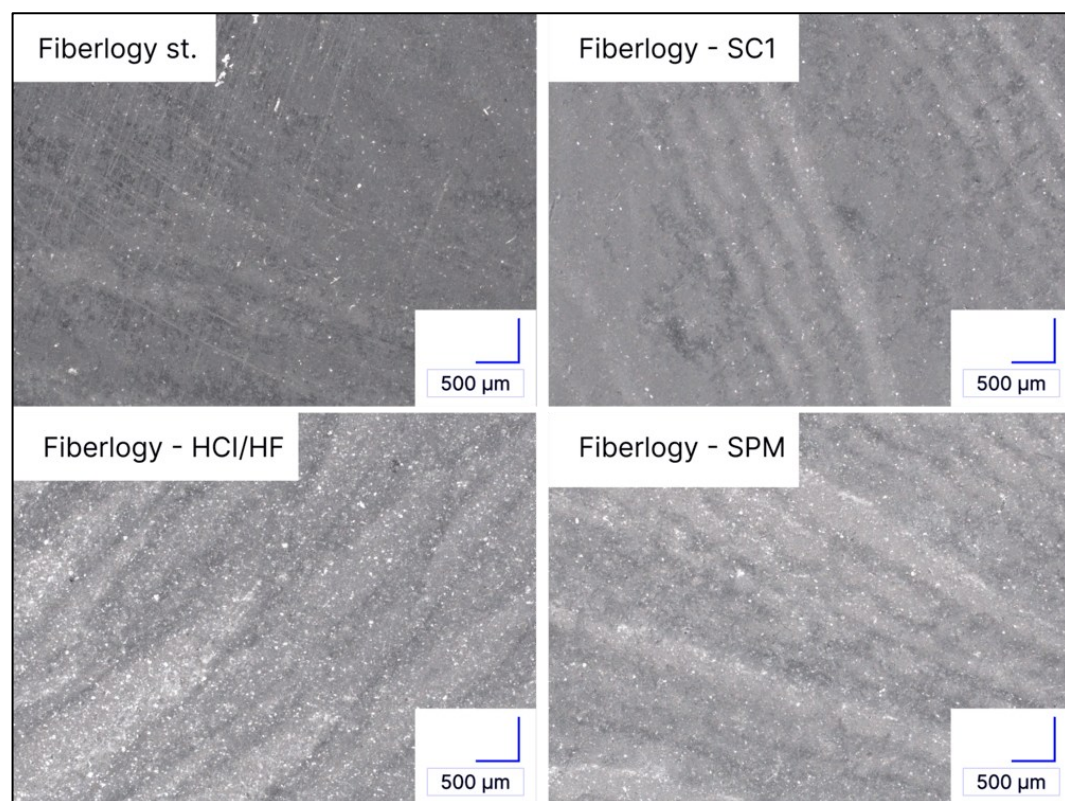
Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že PPprint je ve všech testovaných roztocích barevně stálý. Ostatní materiály vykazovaly výraznější změny barevnosti v některé z chemických směsí. Nicméně je důležité zdůraznit, že ačkoli mohou naměřené změny barevnosti naznačovat určité projevy chemické degradace, zůstávají na relativně nízké úrovni.

6.3 Digitální optická mikroskopie

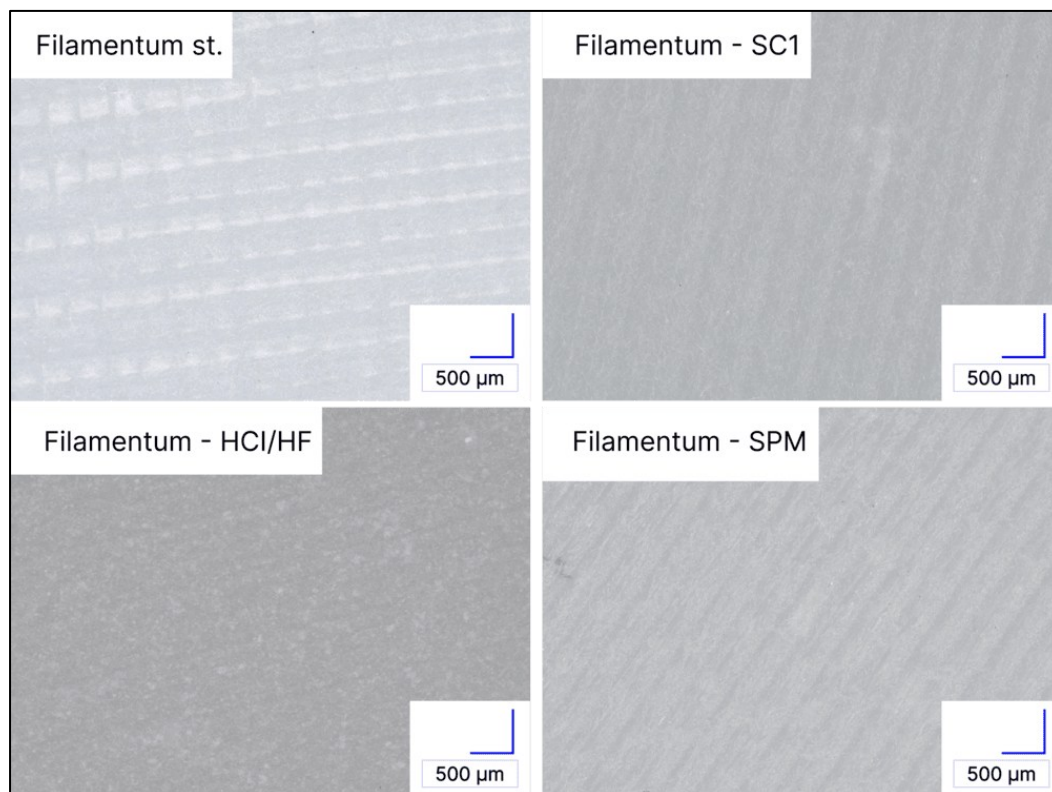
Na obrázcích 13 až 16 jsou vybrané mikrosnímky povrchu vzorků po expozici chemikáliím a jejich srovnání se standardem.



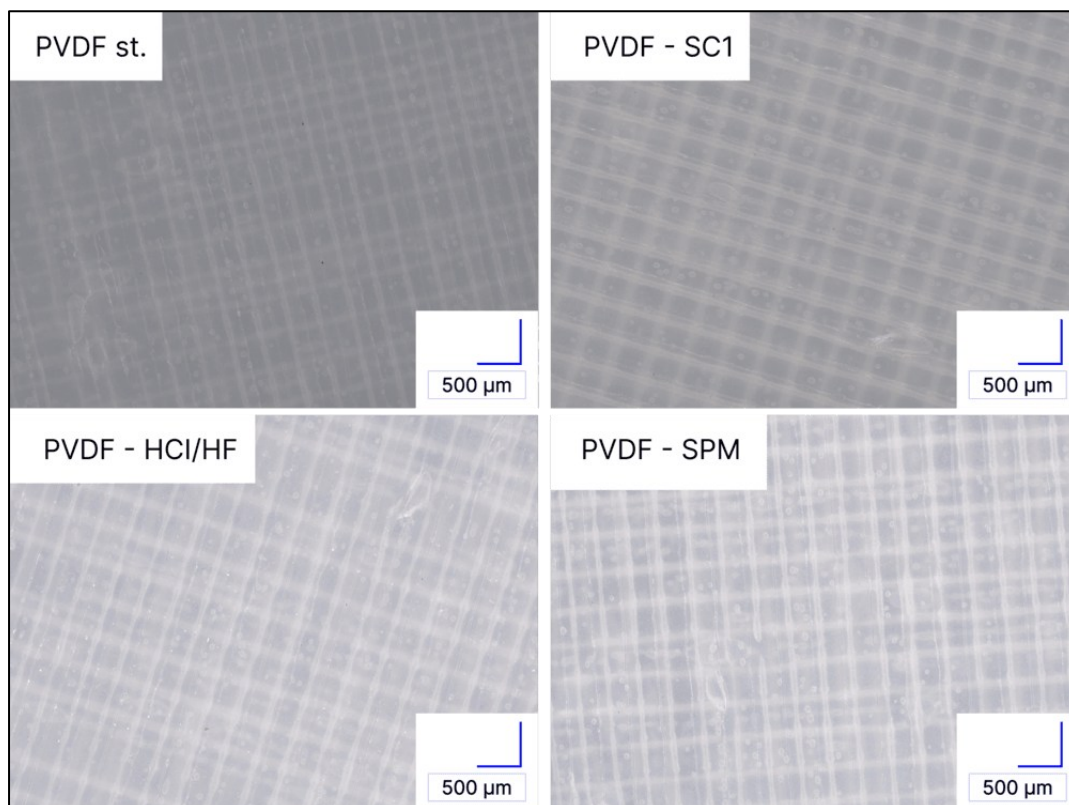
Obrázek 13 Srovnání mikrosnímků materiálu PPprint



Obrázek 14 Srovnání mikrosnímků materiálu Fiberlogy



Obrázek 15 Srovnání mikrosnímků materiálu Filamentum



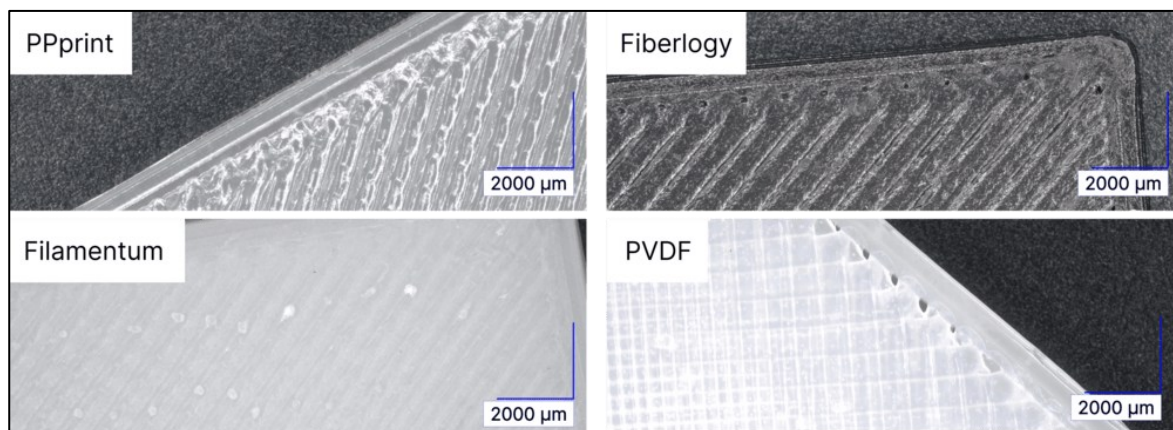
Obrázek 16 Srovnání mikrosnímků materiálu PVDF

U materiálu PPprint a PVDF nebyly při žádném zvětšení mikroskopu pozorovány viditelné změny v mikrostruktuře vzorků způsobené expozicí chemikáliím. Intenzita osvětlení se na jednotlivých snímcích liší, nicméně i přesto je patrné, že povrch zůstal srovnatelný se standardem, bez viditelných trhlin, eroze, nerovností či porézních struktur. Na základě výsledků lze usoudit, že testované chemické roztoky nevyvolaly pozorovatelné změny v mikrostruktuře povrchu vzorků, což naznačuje chemickou odolnost materiálu vůči těmto podmínkám.

Na vzorcích Fiberlogy – HCl/HF, Fiberlogy – SPM a Filamentum – HCl/HF se vyskytuje více světlých bodů oproti standardu, přičemž u vzorku Fiberlogy – HCl/HF byla tato změna potvrzena také při kolorimetrickém měření. To může značit narušení struktury a vznik mikropórů nebo zvýšení drsnosti povrchu. Nicméně může také jít o nečistoty spojené s větší manipulací těchto vzorků ve srovnání se standardem, jelikož nebyly pozorovány žádné trhliny ani jiné projevy jednoznačně svědčící o chemické degradaci.

Mikroskopická analýza dále umožňuje posoudit kvalitu 3D tisku u jednotlivých analyzovaných materiálů. Tato kvalita závisí na parametrech nastavení tisku (viz Tabulka 2) a vlastnostech použitého filamentu. Vzhledem k tomu, že všechny filameny byly tištěny za podmínek doporučených výrobcem, lze předpokládat, že tisk probíhal v optimálních podmínkách pro každý z nich. Kvalita by tedy měla být ovlivněna především vlastnostmi filamentů.

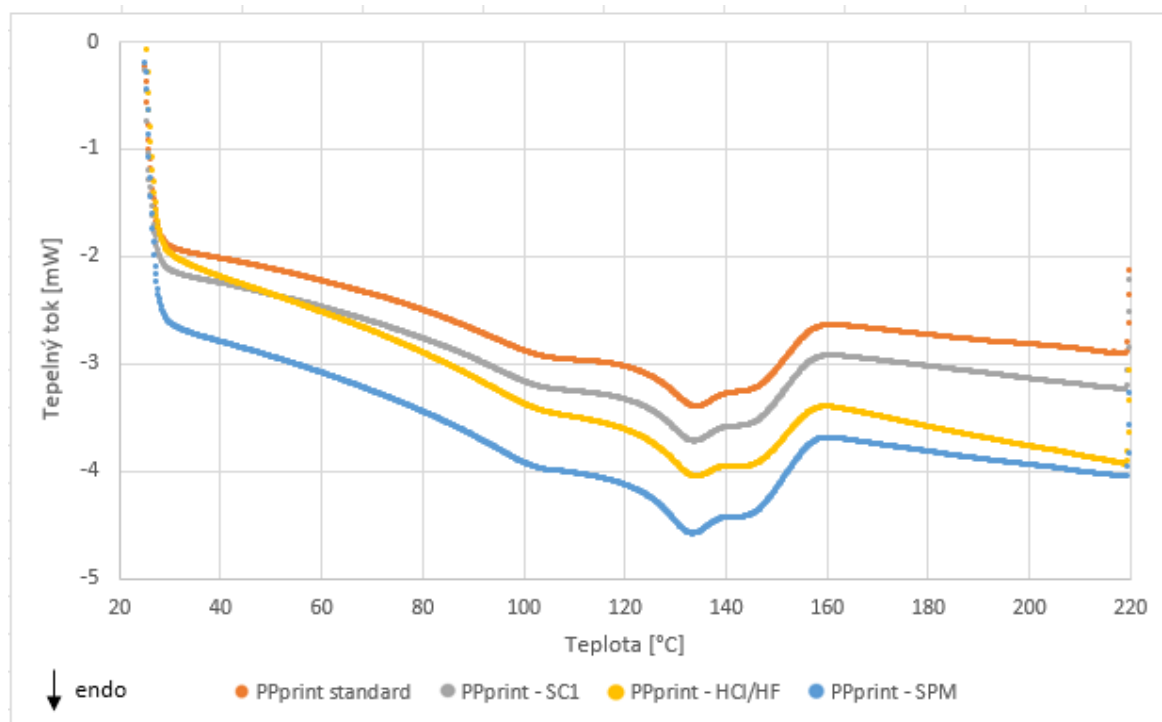
Nejkvalitnější výsledky 3D tisku byly dosaženy při použití filamentu PPprint, jehož mikrostruktura nevykazuje žádné viditelné defekty. U ostatních testovaných filamentů lze pozorovat jak pravidelné dutiny na rozhraní mezi vnější vrstvou a výplní, tak i nedokonalosti ve struktuře výplně (viz Obrázek 17). Tyto nedokonalosti pravděpodobně vznikají v důsledku nedostatečného slinutí vrstev v důsledku rychlého chladnutí a smršťování materiálu během chladnutí.



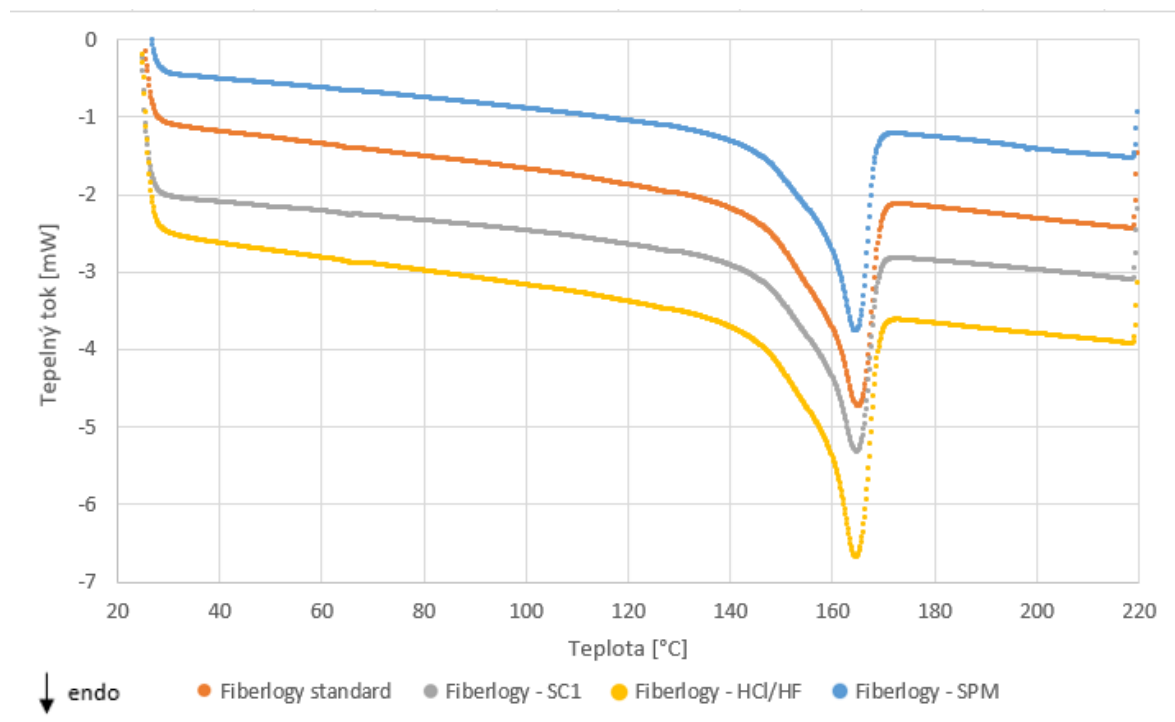
Obrázek 17 Srovnání kvality 3D tisku

6.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

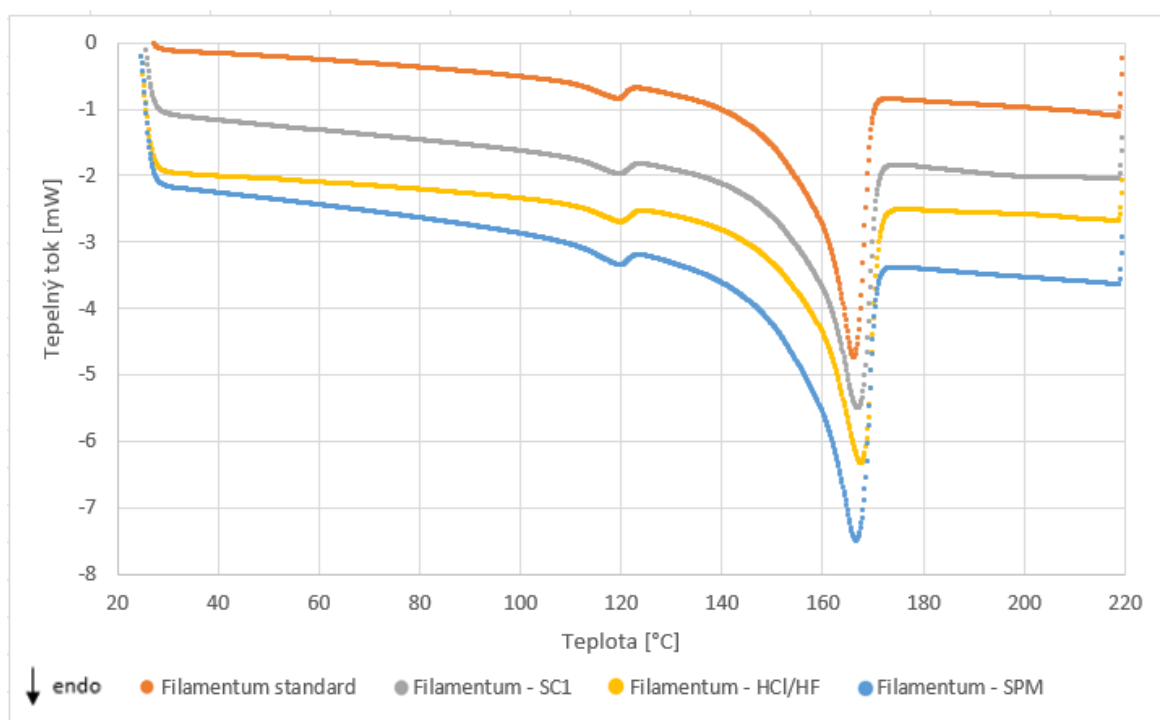
Na obrázcích 18 až 21 jsou uvedeny srovnání DSC záznamů druhého ohřevu jednotlivých materiálů před i po expozici v testovaných kapalinách. Naměřené teploty tání, odpovídající entalpie tání a z nich vypočtené hodnoty stupně krystalinity jsou přehledně uvedeny v tabulce 6.



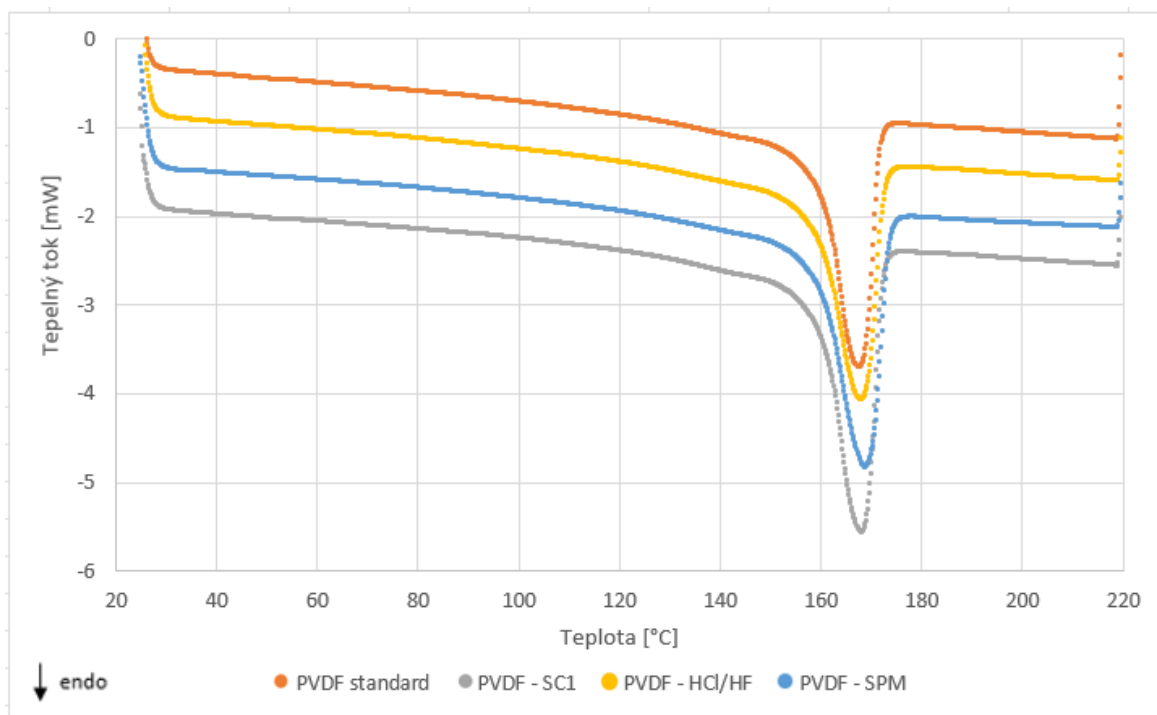
Obrázek 18 Srovnání DSC křivek materiálu PPprint



Obrázek 19 Srovnání DSC křivek materiálu Fiberlogy



Obrázek 20 Srovnání DSC křivek materiálu Filamentum



Obrázek 21 Srovnání DSC křivek materiálu PVDF

Z obrázků 19 a 21 je zřejmé, že materiály Fiberlogy a PVDF vykazují pouze jeden endotermický pík tání. Teplota tání materiálu Fiberlogy odpovídá teplotě tání PP, a teplota tání vzorku PVDF odpovídá teplotě tání čistého PVDF. [32; 36]

Naproti tomu materiál Filamentum (viz Obrázek 20) vykazuje dva oddělené endotermické píky, kdy hlavní pík při teplotě 166 °C odpovídá teplotě tání PP, zatímco menší pík při teplotě 120 °C pravděpodobně souvisí s přítomností kopolymerní složky, kterou výrobce do směsi přidává nejspíše pro úpravu vlastností materiálu nebo jeho tisknutelnosti. [32]

Křivka materiálu PPprint (viz Obrázek 18) vykazuje tři méně výrazné píky tání při teplotách 103 °C, 133 °C a 147 °C. Přesnou identifikaci polymerní struktury na základě těchto dat nelze jednoznačně provést. Výrobce uvádí, že se jedná o kopolymer (viz Příloha P I), což naznačuje, že materiál může obsahovat směs polypropylenu s dalšími složkami snižujícími teplotu tání.

Vzhledem k vysokým teplotám některých čistících procesů při výrobě SiC desek (viz Kapitola 1.3) je využití filamentů PPprint a Filamentum pro 3D tisk přípravků značně omezeno. Především u SPM mytí, kdy proces probíhá při 120 °C, by se měly upřednostnit jiné materiály.

Tabulka 6 Naměřené hodnoty teploty a entalpie tání a vypočítané hodnoty krystalinity

Vzorek	Teplota tání [°C]	Entalpie tání [J/g]	Krystalinita [%]
PPprint st.	133,4	2,3	-
PPprint – SC1	133,4	2,5	-
PPprint – HCl/HF	133,3	2,4	-
PPprint – SPM	133,0	2,5	-
Fiberlogy st.	164,9	50,3	24,3
Fiberlogy – SC1	164,6	49,2	23,8
Fiberlogy – HCl/HF	164,6	49,8	24,1
Fiberlogy – SPM	164,6	46,0	22,2
Filamentum st.	166,1	66,2	32,0
Filamentum – SC1	166,9	65,2	31,5
Filamentum – HCl/HF	167,6	63,5	30,7
Filamentum – SPM	166,5	68,6	33,1
PVDF st.	167,6	53,4	51,0
PVDF – SC1	168,1	53,4	51,0
PVDF – HCl/HF	168,0	50,1	47,8
PVDF – SPM	168,6	51,2	48,9

Pro výpočet stupně krystalinity materiálů Fiberlogy a Filamentum byla použita teoretická hodnota entalpie tání plně krystalického polypropylenu, která činí 207 J/g. Pro materiál PVDF byla použita hodnota 104,7 J/g, odpovídající plně krystalickému polyvinylidenfluoridu. [47; 48]

U materiálu PPprint nebyla krystalinita stanovena, neboť na základě DSC analýzy nelze s jistotou určit, zda se jedná o čistý polypropylen. V tomto případě je uvedena pouze teplota tání nejvýraznějšího endotermického píku a jemu odpovídající entalpie tání.

U vzorků Filamentum jsou hodnoty stupně krystalinity počítány na základě hlavního endotermického píku odpovídajícího tání polypropylenu.

Na základě naměřených hodnot teplot tání, entalpií tání a vypočítaných stupňů krystalinity lze konstatovat, že chemická expozice měla na tepelné vlastnosti sledovaných vzorků pouze mírný vliv. Ve většině případů změny nemají zásadní dopad na praktické použití materiálů.

Největší změna teploty tání byla pozorována u vzorku Filamentum – HCl/HF, kde došlo k nárůstu teploty tání o přibližně 1,4 °C. Tato změna je však z hlediska použití materiálu zanedbatelná.

Nejvyšší pokles krystalinity byl zaznamenán u vzorků PVDF – HCl/HF, PVDF – SPM a Fiberlogy – SPM, kde stupeň krystalinity klesl přibližně o 2-3 % ve srovnání se standardem. Z funkčního hlediska však tyto odchylky nepředstavují podstatné změny.

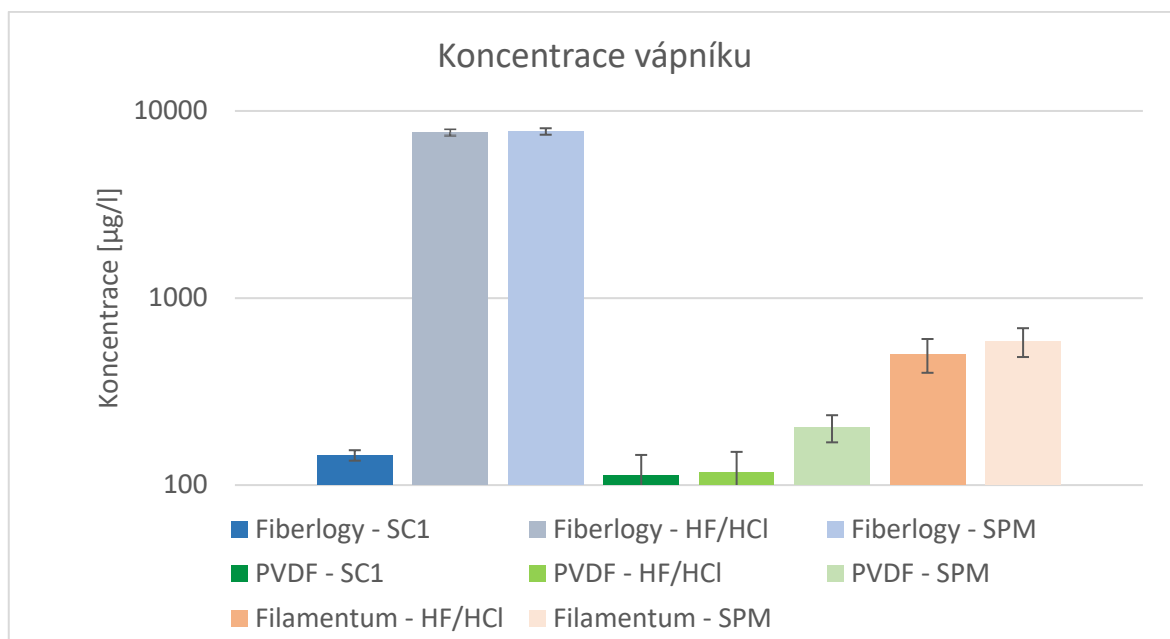
6.5 Měření kovové kontaminace

Naměřená data byla nejprve upravena korekcí na slepý vzorek. Poté byly vypočteny průměrné hodnoty ze tří měření. Z těchto průměrných hodnot byly následně určeny rozšířené standardní nejistoty průměrného výsledku $u(\bar{x})$ dle rovnice:

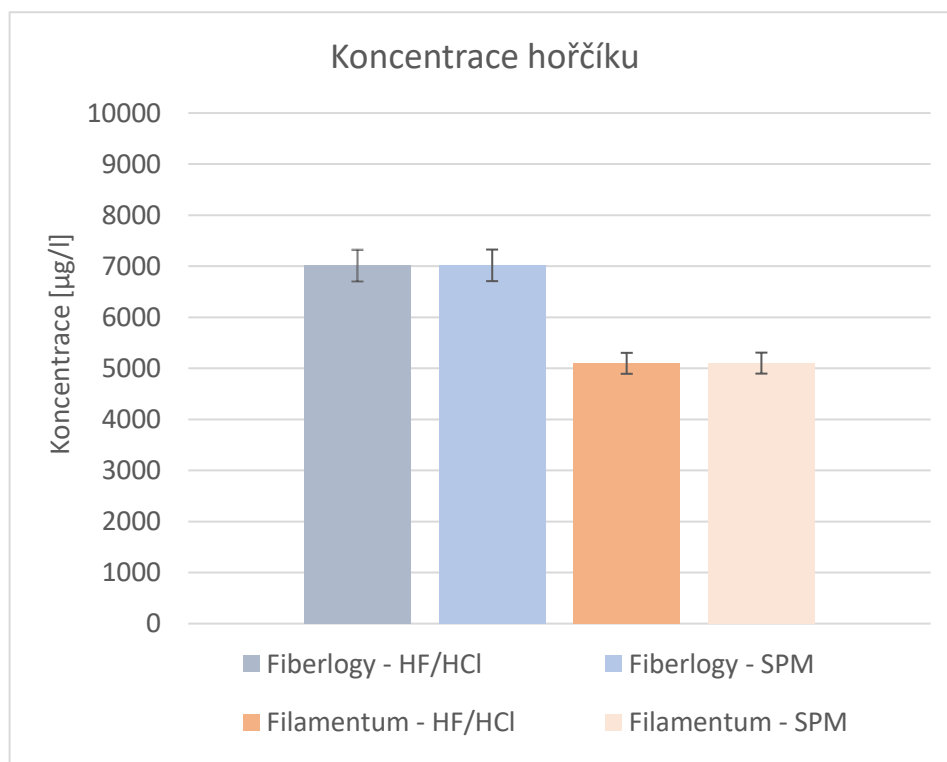
$$u(\bar{x}) = \sqrt{\frac{s^2}{n} + (0,02\bar{x})^2}$$

Kde s představuje výběrovou směrodatnou odchylku, n je počet měření (3), $\bar{x}$ označuje průměrnou hodnotu jednotlivých měření a faktor 0,02 vyjadřuje kvalifikovaný odhad nejistoty spojený se systematickými vlivy. Vypočítané hodnoty jsou v grafech znázorněny jako chybové úsečky. [49]

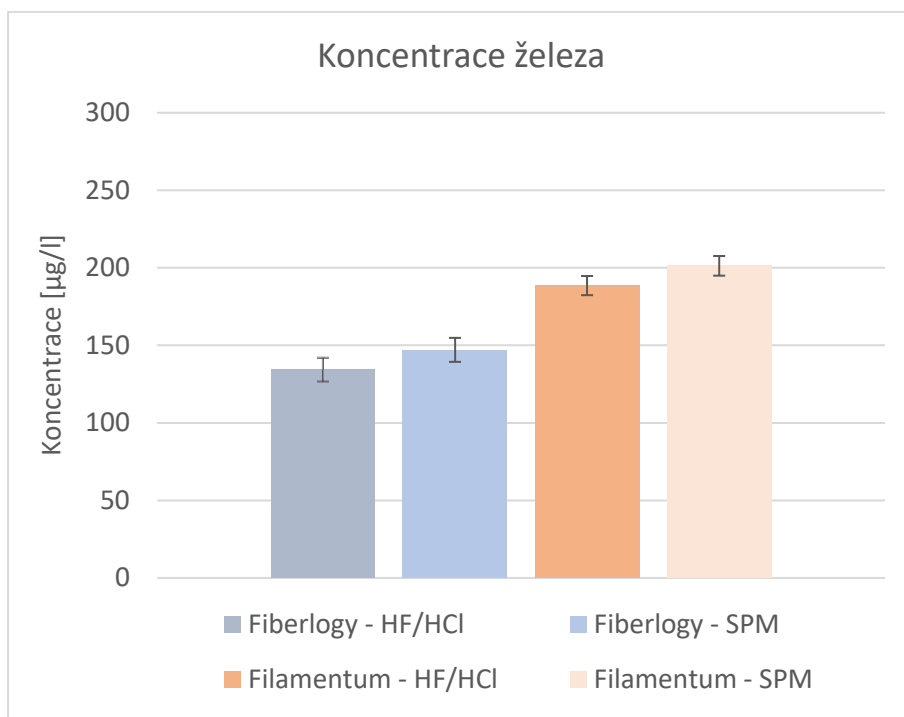
Naměřené hodnoty byly zpracovány do grafů (viz Obrázky 22 až 26). Výsledky jsou uvedeny pouze pro ty kovy, jejichž koncentrace přesáhla hodnotu 100 µg/l alespoň v jednom z výluhů testovaných roztoků, jelikož tyto hodnoty by již mohly představovat potenciální riziko kontaminace při výrobě polovodičů. Zároveň je důležité zdůraznit, že osa y na grafu koncentrace vápníku je v logaritmickém měřítku.



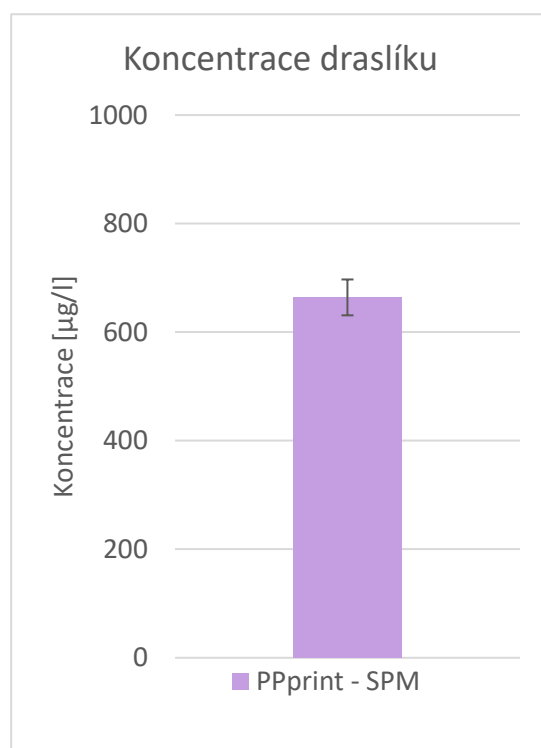
Obrázek 22 Koncentrace vápníku ve výluzích testovaných roztoků



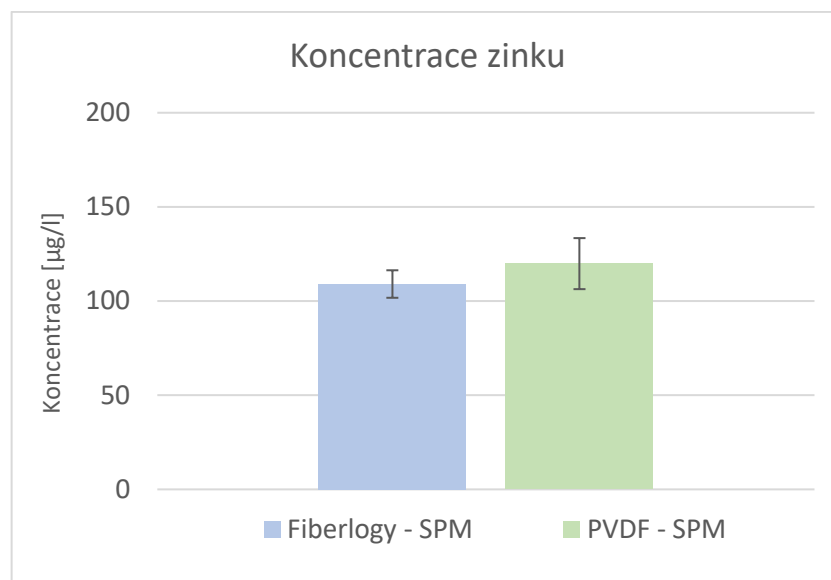
Obrázek 23 Koncentrace hořčíku ve výluzích testovaných roztoků



Obrázek 24 Koncentrace železa ve vyluzích testovaných roztoků



Obrázek 25 Koncentrace draslíku ve vyluzích testovaných roztoků



Obrázek 26 Koncentrace zinku ve výluzích testovaných roztoků

Z grafů vyplývá, že ze všech testovaných kovů dosáhly nejvyšších koncentrací vápník a hořčík, a to v roztocích HF/HCl a SPM po výluhu vzorků z materiálu Fiberlogy. Tento materiál jako jediný obsahuje přidaná barviva (viz Tabulka 1). Výsledky tak potvrzují závěry studie zaměřené na kompatibilitu 3D tištěných přípravků s čistými prostory, podle nichž jsou kovy obsažené ve filamentech přítomné především v přidaných barvivech, nikoliv v základním polymeru ani v jiných složkách materiálu. Pro aplikace, kde 3D tištěné přípravky přicházejí do přímého kontaktu s roztoky používanými při čistících procesech, je proto vhodné upřednostnit filamenty bez barviv (často prodávané jako „natural colour“). [11]

Nicméně ani tyto filamenty nejsou zárukou absence kovových kontaminantů, jak ukazuje případ materiálu Filamentum. Z něj se ve stejných roztocích uvolnily tytéž kovy jako z materiálu Fiberlogy, byť v menších koncentracích. Navíc právě u tohoto materiálu byla naměřena nejvyšší koncentrace železa, které představuje zvlášť závažnou kontaminaci v prostředí polovodičové výroby (viz Kapitola 1.3.1). Tyto výsledky podtrhují význam prověření každého používaného materiálu v čistých prostorech.

Nejnižší koncentrace kovů byly naměřeny u materiálů PPprint a PVDF. Zatímco z materiálu PPprint se do roztoku SPM uvolnil pouze draslík, PVDF vykazovalo přítomnost vápníku a zinku ve více roztocích, zato však v nízkých koncentracích. Tyto materiály jsou tedy nejvhodnější pro využití ve výrobě SiC desek z hlediska kovové kontaminace.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala ověřením vhodnosti vybraných polymerních materiálů pro 3D tisk přípravků používaných ve výrobě SiC desek, především z hlediska chemické odolnosti a obsahu kovových příměsí.

Na základě měření změn hmotnosti a rozměrů vzorků po expozici chemickým roztokům běžně používaným při čisticích procesech v polovodičové výrobě byla potvrzena chemická kompatibilita většiny testovaných materiálů. Výjimku představoval vzorek PVDF – HCl/HF, u něhož byla zaznamenána změna hmotnosti o 1,05 %, čímž překročil stanovené kritérium přijatelnosti.

Kolorimetrická analýza vzorků po expozici chemickým směsím potvrdila míru jejich chemické odolnosti. Nejvýraznější změny barevnosti byly zaznamenány u vzorků Fiberlogy – HCl/HF, Filamentum – SPM a PVDF – SC1. Tyto odchylky sice poukazují na částečnou chemickou degradaci povrchu, nicméně změny zůstávají na relativně nízké úrovni. Nejvyšší barevnou stabilitu prokázal materiál PPprint.

Mikroskopická analýza povrchů vzorků po chemické expozici neprokázala u většiny vzorků žádné viditelné změny oproti standardům. Na vzorcích Fiberlogy – HCl/HF, Fiberlogy – SPM a Filamentum – HCl/HF se vyskytuje více světlých bodů oproti standardu, což může značit o chemickém narušení povrchu, zároveň ale může jít i o nečistoty spojené s manipulací se vzorky. U všech testovaných materiálů, s výjimkou materiálu PPprint, však byly identifikovány defekty vzniklé během procesu 3D tisku. Tyto defekty zahrnovaly pravidelné dutiny na rozhraní mezi vnější vrstvou a výplní, stejně jako nepravidelnosti ve struktuře samotné výplně.

Měření pomocí DSC potvrdilo, že chemická expozice má jen minimální vliv na tepelné vlastnosti většiny zkoumaných polymerních materiálů. Nejvýraznější změny byly zaznamenány u vzorků Fiberlogy – SPM, PVDF – HCl/HF a PVDF – SPM, u nichž došlo k poklesu stupně krystalinity přibližně o 2–3 %. Současně byla touto metodou ověřena tepelná odolnost jednotlivých materiálů, přičemž se ukázalo, že materiály PPprint a Filamentum nejsou vhodné pro použití při teplotách nad 100 °C.

Pomocí analýzy metodou ICP-MS bylo stanoveno množství kovových prvků ve výluzích testovaných roztoků. Nejvyšší koncentrace kovů – zejména vápníku a hořčíku, v menší míře také železa a zinku – byly zjištěny ve výluzích materiálu Fiberlogy. Vzhledem k tomu, že se jedná o jediný materiál obsahující přidaná barviva, výsledky podporují předpoklad,

že zdrojem kovových kontaminantů jsou především tato barviva. Nižší koncentrace vápníku, hořčíku a železa byly dále detekovány také ve výluzích materiálu Filamentum. Nejmenší obsah kovových prvků vykazovaly výluhy materiálů PPprint a PVDF.

Souhrnně lze říci, že ze všech testovaných materiálů dosáhl nejlepších výsledků PPprint. Po chemické expozici vykazoval minimální změny hmotnosti a rozměrů, nejmenší změny barevnosti a zároveň si zachoval vysokou kvalitu tisku, což může usnadnit výrobu složitějších struktur. Navíc uvolňoval do roztoků jen nepatrné množství kovových kontaminantů. Jediným omezením jeho využití v polovodičové výrobě je snížená teplotní odolnost nad 100 °C.

Pro aplikace vyžadující vyšší teplotní odolnost je s ohledem na vysokou cenu PVDF a jeho obecně nižší naměřenou chemickou odolnost vhodnější zvolit materiál Fiberlogy. Přestože vykazoval nejvyšší úroveň uvolňování kovových kontaminantů, lze předpokládat, že při použití varianty bez přidaných barviv by jejich koncentrace byla výrazně nižší.

Navzdory obecně povzbudivým výsledkům experimentu je nutné zohlednit několik klíčových faktorů. Pro zvýšení efektivity se v polovodičové výrobě některé čisticí procesy běžně provádějí při zvýšených teplotách (80–120 °C). Jelikož chemická degradace polymerů s rostoucí teplotou exponenciálně narůstá, lze očekávat, že za standardních podmínek čisticích linek dojde k negativnímu ovlivnění chemické stability polymerních materiálů. V případě mechanicky namáhaných přípravků nelze vyloučit ani možnost působení koroze za napětí. Z tohoto důvodu je vhodné v další studii přesně specifikovat typ přípravku a podmínky jeho použití, aby bylo možné navrhnout cílené testy odpovídající konkrétní aplikaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AREFIN, A.M.E.; KHATRI, N.R.; KULKARNI, N. a EGAN, P.F. Polymer 3D Printing Review: Materials, Process, and Design Strategies for Medical Applications. Online. *Polymers*. 2021, vol. 13, no. 9, s. 1. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13091499>. [cit. 2024-11-12].
- [2] YE, J.; EL DESOUKY, A. a ELWANY, A. On the applications of additive manufacturing in semiconductor manufacturing equipment. Online. *Journal of Manufacturing Processes*. 2024, vol. 124, s. 1065-1079. ISSN 15266125. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.05.054>. [cit. 2024-11-12].
- [3] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 14664-1, *Cleanrooms and associated controlled environments – Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration*. 2nd edition. Geneva, 2015.
- [4] FOJTÁŠKOVÁ, Helena. *Kontaminace při výrobě polovodičů*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Vladimír Čech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2022. Dostupné z: https://theses.cz/id/7p6dem/#panel_bibtex. [cit. 2025-01-29].
- [5] ONSEMI. *SiC material properties and its production*. Prezentace. 2025.
- [6] SEMICOREX. *Hlavní kroky zpracování SiC substrátu*. Online. Dostupné z: <https://cs.semicorex.com/news-show-4910.html>. [cit. 2025-02-08].
- [7] DI PAOLO EMILIO, M. (ed.). *SiC Technology*. Online. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. ISBN 978-3-031-63417-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-63418-5>. [cit. 2025-02-07].
- [8] HEIKKINEN, I.T.S.; KAUPPINEN, C.; LIU, Z.; ASIKAINEN, S.M.; SPOLJARIC, S. et al. Chemical compatibility of fused filament fabrication-based 3-D printed components with solutions commonly used in semiconductor wet processing. Online. *Additive Manufacturing*. 2018, vol. 23, s. 99-107. ISSN 22148604. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.07.015>. [cit. 2024-10-30].
- [9] DHAR, S.; SEITZ, O.; HALLS, M.D.; CHOI, S.; CHABAL, Y.J. et al. Chemical Properties of Oxidized Silicon Carbide Surfaces upon Etching in Hydrofluoric Acid. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 2009, roč. 131, č. 46, s. 16808-16813. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja9053465>. [cit. 2025-04-01].
- [10] XU, M.; XU, Ch.; RAKESH, K.P.; CUI, Y.; YIN, J. et al. Hydrophilic SiC hollow fiber membranes for low fouling separation of oil-in-water emulsions with high flux. Online. *RSC Advances*. 2020, roč. 10, č. 8, s. 4832-4839. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9RA06695K>. [cit. 2025-04-01].
- [11] PASANEN, T.P.; VON GASTROW, G.; HEIKKINEN, I.T.S.; VÄHÄNISSI, V.; SAVIN, H. et al. Compatibility of 3-D printed devices in cleanroom environments for semiconductor processing. Online. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019, vol. 89, s. 59-67. ISSN 13698001. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.027>. [cit. 2024-11-12].
- [12] GRAFF, K. *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*. Online. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 978-3-642-62965-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-57121-3>. [cit. 2025-03-25].

- [13] HURD, T.Q. *CHEMISTRY, DETECTION, AND CONTROL OF METALS DURING SILICON PROCESSING*. Disertační práce. USA: University of North Texas, 2005.
- [14] ZHOU, L.Y.; FU, J. a HE, Y. A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. Online. *Advanced Functional Materials*. 2020, vol. 30, no. 28, s. 1. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000187>. [cit. 2024-11-12].
- [15] MAHMOOD, A.; PERVEEN, F.; CHEN, S.; AKRAM, T. a IRFAN, A. Polymer Composites in 3D/4D Printing: Materials, Advances, and Prospects. Online. *Molecules*. 2024, vol. 29, no. 2, s. 1. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules29020319>.
- [16] TUMBLESTON, J.R.; SHIRVANYANTS, D.; ERMOSHKIN, N.; JANUSZIEWICZ, R.; JOHNSON, A.R. et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. Online. *Science*. 2015, vol. 347, no. 6228, s. 1349-1352. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>. [cit. 2024-11-13].
- [17] TURNER, B.N.; STRONG, R. a GOLD, S.A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. Online. *Rapid Prototyping Journal*. 2014, vol. 20, no. 3, s. 192-204. ISSN 1355-2546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>. [cit. 2024-11-27].
- [18] ČVUT FAKULTA STROJNÍ. *FDM*. Online. Dostupné z: <https://www.fs.cvut.cz/ostatni/sekce-3dtisk/3dtisk/moznosti-3dtisk/rozdeleni-technologie-3dtisk/fdm-3dtisk/>. [cit. 2025-02-05].
- [19] ZLÁMAL, Radomír. *Využití pokročilých polymerních materiálů pro 3D tisk v průmyslové praxi*. Online, Diplomová práce, vedoucí Jaroslav Maloch. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 2017. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/40726>. [cit. 2025-05-09].
- [20] PRIOR, M. *Which Filament Should I Choose for My 3D Printer?* Online. 3Dnatives. 2021. Dostupné z: <https://www.3dnatives.com/en/which-filament-should-i-choose-for-my-3d-printer-070620214/>. [cit. 2025-02-05].
- [21] JELÍNEK, Tomáš. *Multifunkční konstrukční plasty s aplikačním potenciálem v oblasti 3D tisku*. Online, Diplomová práce, vedoucí Tomáš Sedláček. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2022. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/51065>. [cit. 2025-05-09].
- [22] CARNEIRO, O.S.; SILVA, A.F. a GOMES, R. Fused deposition modeling with polypropylene. Online. *Materials & Design*. 2015, vol. 83, s. 768-776. ISSN 02641275. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.053>. [cit. 2024-11-27].
- [23] SPOERK, M.; HOLZER, C. a GONZALEZ-GUTIERREZ, J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020, vol. 137, no. 12, s. 1. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.48545>. [cit. 2024-11-12].
- [24] STABILE, L.; SCUNGIO, M.; BUONANNO, G.; ARPINO, F. a FICCO, G. Airborne particle emission of a commercial 3D printer: the effect of filament material and printing temperature. Online. *Indoor Air*. 2017, vol. 27, no. 2, s. 398-408. ISSN 09056947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ina.12310>. [cit. 2025-01-26].
- [25] JANDA, Roman. *Chemická odolnost radiačně síťovaných polymerů*. Online, Diplomová práce, vedoucí Michal Daněk. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 2010. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/14690>. [cit. 2025-01-29].
- [26] ŠTETINA, Ondřej. *Vliv radiačního síťování na chemickou odolnost vybraných polymerů*. Online, Diplomová práce, vedoucí Michal Daněk. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství, 2011. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/16428>. [cit. 2025-05-09].
- [27] PRUSA POLYMERS TEAM. *Chemical resistance of 3D printing materials*. Online. Prusament. 2021. Dostupné z: <https://prusament.com/chemical-resistance-of-3d-printing-materials/>. [cit. 2024-11-12].
- [28] CHOI, B.; WEINHOLD, J.; REUSCHLE, D. a KAPUR, M. Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test. Online. *Polymer Engineering & Science*. 2009, vol. 49, no. 11, s. 2085-2091. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.21458>. [cit. 2025-03-27].
- [29] SOVA, M. *Chemická odolnost polymerů*. Online. Techportál.cz. 2015. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/33/chemicka-odolnost-polymeru-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1Gx8cf31k7pX7k/>. [cit. 2025-01-31].
- [30] PLASTICS INTERNATIONAL. *Chemical Resistance Chart*. Online. 2022. Dostupné z: <https://www.plasticsintl.com/chemical-resistance-chart/>. [cit. 2025-04-15].
- [31] OVESNÝ, Jakub. *Neizotermní krystalizace směsí lineárního a větveného polypropylenu*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Jana Navrátilová. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2022. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/50676>. [cit. 2025-05-09].
- [32] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Přednáška z předmětu Makromolekulární chemie II: Polyolefiny-PP, PB, PMP, COC*. Prezentace. Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2024.
- [33] DALLAEV, R.; PISARENKO, T.; SOBOLA, D.; ORUDZHEV, F.; RAMAZANOV, S. et al. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential. Online. *Polymers*. 2022, vol. 14, no. 22. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14224793>. [cit. 2025-02-01].
- [34] MOMENZADEH, N.; MIYANAJI, H.; PORTER, D.A. a BERFIELD, T.A. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a feedstock for material extrusion additive manufacturing. Online. *Rapid Prototyping Journal*. 2020, vol. 26, no. 1, s. 156-163. ISSN 1355-2546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2018-0203>. [cit. 2024-11-12].
- [35] *Polyvinylidene fluoride*. Online. In: Wikipedia, The Free Encyclopedia. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene_fluoride. [cit. 2025-02-13].
- [36] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Přednáška z předmětu Makromolekulární chemie II: Fluoroplasty*. Prezentace. Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2024.
- [37] LIU, D.S.; ALPIN, G.; O'BRIEN, G. a SERPE, S. *PVDF for 3D printing*. Online. ARKEMA. 2022. Dostupné z: https://hpp.arkema.com/files/live/sites/shared_arkema/files/downloads/HPP/article-reprints/Extreme-materials/kynar-article-reprints/2022-06-kynar-ar-pvdf-for-3d-printing.pdf. [cit. 2024-11-12].
- [38] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. ČSN EN ISO 291, *Plasty - Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení*. 2009.

- [39] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. ČSN EN ISO 175, *Plasty - Stanovení účinku kapalných chemikálií při ponoření*. 2011.
- [40] *Nalgene Plastic Labware Chemical Resistance Reference Guide*. Online. Thermo Fisher Scientific. Dostupné z: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LCD/posters/LCD-Chemical-Resistance-Guide-GALSPCHEMRESPOSTER-EN.pdf>. [cit. 2025-01-21].
- [41] DĚCKÝ, Patrik. *Kalibrace barev pro průmyslové kamery*. Online, Diplomová práce. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2023. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/150223>. [cit. 2025-03-18].
- [42] HOLUBÁŘ, Radek. *Modifikace povrchu celulózy - vliv na disperzi a vlastnosti polymerního kompozitu*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Miroslav Janíček. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, 2013. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/25333>. [cit. 2025-05-09].
- [43] SMEJKALOVÁ, Hana. *Zvýšení světlostálosti fotografií lakováním a laminováním*. Online, Diplomová práce, vedoucí Petr Dzik. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2013. Dostupné z: <https://theses.cz/id/x9eqqu/>. [cit. 2025-03-18].
- [44] LEILICH, K. *What Is CIELAB?* Online. Datacolor. Dostupné z: <https://www.datacolor.com/business-solutions/blog/what-is-cielab/>. [cit. 2025-03-18].
- [45] BELLINGER, R. *Co je digitální mikroskop?* Online. Olympus IMS. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com.cn/zh/insight/what-is-a-digital-microscope/>. [cit. 2025-03-27].
- [46] ÚSTAV ANALYTICKÉ CHEMIE VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Online. Dostupné z: https://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf. [cit. 2025-01-29].
- [47] WADI, V.S.; JENA, K.K.; HALIQUE, K. a ALHASSAN, S.M. Enhanced Mechanical Toughness of Isotactic Polypropylene Using Bulk Molybdenum Disulfide. Online. *ACS Omega*. 2020, roč. 5, č. 20, s. 11394-11401. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00419>. [cit. 2025-04-25].
- [48] LIU, J.; LU, X. a WU, C. Effect of Preparation Methods on Crystallization Behavior and Tensile Strength of Poly(vinylidene fluoride) Membranes. Online. *Membranes*. 2013, roč. 3, č. 4, s. 389-405. ISSN 2077-0375. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/membranes3040389>. [cit. 2025-04-25].
- [49] MALISOVÁ, Kateřina. *Speciační analýza rtuti v rostlinách a potravinách rostlinného původu*. Online, Disertační práce, vedoucí Oto Mestek. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2017. Dostupné z: <https://repozitar.vscht.cz/theses/11986>. [cit. 2025-04-03].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 SiC desky různých velikostí	13
Obrázek 2 Schéma FDM 3D tiskárny	18
Obrázek 3 Filamenty pro FDM.....	19
Obrázek 4 Chemická struktura polypropylenu	23
Obrázek 5 Stereoizomery polypropylenu	24
Obrázek 6 Chemická struktura polyvinylidenfluoridu	25
Obrázek 7 Ilustrace barevného prostoru CIELAB.....	29
Obrázek 8 Ukázková DSC křivka.....	31
Obrázek 9 Schéma zařízení ICP-MS	32
Obrázek 10 Vytisknuté vzorky na 3D tiskárně Prusa MK4s	35
Obrázek 11 Zobrazení barevných souřadnic v prostoru CIELAB.....	41
Obrázek 12 Zobrazení souřadnice světlosti v prostoru CIELAB	41
Obrázek 13 Srovnání mikrosnímků materiálu PPprint	43
Obrázek 14 Srovnání mikrosnímků materiálu Fiberlogy	43
Obrázek 15 Srovnání mikrosnímků materiálu Filamentum.....	44
Obrázek 16 Srovnání mikrosnímků materiálu PVDF	44
Obrázek 17 Srovnání kvality 3D tisku.....	46
Obrázek 18 Srovnání DSC křivek materiálu PPprint	46
Obrázek 19 Srovnání DSC křivek materiálu Fiberlogy	47
Obrázek 20 Srovnání DSC křivek materiálu Filamentum	47
Obrázek 21 Srovnání DSC křivek materiálu PVDF	48
Obrázek 22 Koncentrace vápníku ve výluzích testovaných roztoků	51
Obrázek 23 Koncentrace hořčíku ve výluzích testovaných roztoků.....	51
Obrázek 24 Koncentrace železa ve výluzích testovaných roztoků	52
Obrázek 25 Koncentrace draslíku ve výluzích testovaných roztoků	52
Obrázek 26 Koncentrace zinku ve výluzích testovaných roztoků	53

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled používaných filamentů.....	34
Tabulka 2 Nastavení 3D tisku vzorků.....	35
Tabulka 3 Přehled testovaných roztoků chemikálií	36
Tabulka 4 Hmotnostní a rozměrové změny po expozici chemikáliím.....	39
Tabulka 5 Naměřené hodnoty v prostoru CIELAB a vypočítané hodnoty změny barevnosti	40
Tabulka 6 Naměřené hodnoty teploty a entalpie tání a vypočítané hodnoty krystalinity....	49

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Označení rozměru vzorku – 25 mm
a*	Barevná osa červená – zelená
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
B	Označení rozměru vzorku – 25 mm
b*	Barevná osa žlutá – modrá
C	Označení rozměru vzorku – 1,5 mm
CMP	Chemicko-mechanické leštění
da*	Rozdíl na barevné ose červená – zelená
db*	Rozdíl na barevné ose žlutá – modrá
dE CMC	Celkové změny barevnosti
dL*	Rozdíl světlosti
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
FDM	Metoda tavného nanášení
FFF	Metoda tavného nanášení vlákna
Fiberlogy – HCl/HF	Vzorek materiálu od výrobce Fiberlogy exponovaný roztoku HCl/HF
Fiberlogy – SC1	Vzorek materiálu od výrobce Fiberlogy exponovaný roztoku SC1
Fiberlogy – SPM	Vzorek materiálu od výrobce Fiberlogy exponovaný roztoku SPM
Fiberlogy st.	Vzorek standardu materiálu od výrobce Fiberlogy
Filamentum – HCl/HF	Vzorek materiálu od výrobce Filamentum exponovaný roztoku HCl/HF
Filamentum – SC1	Vzorek materiálu od výrobce Filamentum exponovaný roztoku SC1
Filamentum – SPM	Vzorek materiálu od výrobce Filamentum exponovaný roztoku SPM
Filamentum st.	Vzorek standardu materiálu od výrobce Filamentum
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

H ₂ O	Voda
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
HCl + HF	Označení čistícího roztoku v polovodičové výrobě
HCl	Kyselina chlorovodíková
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
HF	Kyselina fluorovodíková
HFP	Hexafluorpropylen
HNO ₃	Kyselina dusičná
-CH ₃	Methylová skupina
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
iPP	Izotaktický polypropylen
KMnO ₄	Manganistan draselný
L*	Světlost
n	Počet měření
NH ₄ OH	Hydroxid amonný
PC	Polykarbonát
PEEK	Polyethéřethérketon
PEI	Polyéterimid
PETG	Polyethylentereftalátglykol
PLA	Kyselina polymléčná
POM	Polyoxymetylen
PP	Polypropylen
PPprint – HCl/HF	Vzorek materiálu od výrobce PPprint exponovaný roztoku HCl/HF
PPprint – SC1	Vzorek materiálu od výrobce PPprint exponovaný roztoku SC1
PPprint – SPM	Vzorek materiálu od výrobce PPprint exponovaný roztoku SPM

PPprint st.	Vzorek standardu materiálu od výrobce PPprint
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF – HCl/HF	Vzorek materiálu PVDF exponovaný roztoku HCl/HF
PVDF – SC1	Vzorek materiálu PVDF exponovaný roztoku SC1
PVDF – SPM	Vzorek materiálu PVDF exponovaný roztoku SPM
PVDF st.	Vzorek standardu materiálu PVDF
PVT	Metoda transportu z plynné fáze
s	Směrodatná odchylka
SC1	Označení čistícího roztoku v polovodičové výrobě
SC2	Označení čistícího roztoku v polovodičové výrobě
Si	Křemík
SiC	Karbid křemíku
SPM	Označení čistícího roztoku v polovodičové výrobě
st.	Standard – vzorek neexponovaný chemikáliím
T_c	Teplota krystalizace
teplota 23	Označení prostředí v normě ISO 291
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
TPU	Termoplastický polyuretan
$u(\bar{x})$	Standardní nejistota průměrného výsledku
w	Hmotnostní podíl matrice v kompozitu
WAXS	Rozptyl rentgenového záření pod velkými úhly
X_c	Stupeň krystalinity
YI	Index žlutosti
ΔH_m^0	Teoretická entalpie tání plně krystalického materiálu
ΔH_c	Entalpie krystalizace

ΔH_m	Entalpie tání
l_0	Původní délka rozměru vzorku
l_1	Délka rozměru vzorku po expozici chemikáliím
m_0	Původní hmotnost vzorku
m_0	Původní hmotnost vzorku
m_1	Hmotnost vzorku po expozici chemikáliím
$\bar{x}$	Průměrná hodnota měření
$\Delta l(\%)$	Procentuální rozdíl délky rozměru vzorku po expozici chemikáliím
$\Delta m(\%)$	Procentuální rozdíl hmotnosti vzorku po expozici chemikáliím

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list PPprint

Příloha P II: Materiálový list Fiberlogy

Příloha P III: Materiálový list Filamentum

Příloha P IV: Materiálový list PVDF

