



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYTVÁŘENÍ MIKROSTRUKTUR
DVOUFOTONOVOU FOTOPOLYMERACÍ
MANUFACTURING OF MICRO-STRUCTURES BY TWO-PHOTON POLYMERIZATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JIŘÍ SKALICKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

RNDr. LUKÁŠ RICHTERA, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0857/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jiří Skalický	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Petr Jákl, Ph.D. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.	

Název bakalářské práce:

Vytváření mikrostruktur dvoufotonovou fotopolymerací

Zadání bakalářské práce:

Vytváření dvou- a tří-dimenzionálních mikrostruktur technikou dvoufotonové fotopolymerace, která bude využívat fokusovaný svazek femtosekundového laseru, a nalezení vhodného fotorezistu, optického výkonu a doby expozice k vytvoření submikrometrových detailů. Úspěšné dosažení cíle předpokládá pochopení chemických procesů ve vybraných fotorezistech, porozumění laboratorní experimentální sestavě, zvládnutí její obsluhy a modifikaci řídicího softwaru.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jiří Skalický
Student(ka)

RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Využití fokusovaného laserového svazku k iniciaci fotopolymerace představuje elegantní a rychlou metodu, jak získat mikrostruktury o rozměrech od stovek nanometrů po desítky mikrometrů. K získání mikrostruktur se submikrometrovými detaily se využívá dvoufotonové fotopolymerace, kdy vlnová délka laseru je přibližně dvojnásobná s ohledem na spektrální citlivost fotorezistu a k iniciaci fotopolymerace dochází pouze v místech, kde je dostatečná optická intenzita. Přesným řízeným polohováním fotorezistu vzhledem k ohnisku svazku lze osvětit pouze oblasti budoucí mikrostruktury a iniciovat zde fotopolymeraci. Jemné detaily vytvořených struktur závisí kromě míry fokusace svazku i na zvoleném fotorezistu a zhášení polymerace v neosvícených oblastech.

ABSTRACT

Utilization of focused laser beam for photo-polymerization represents an elegant and fast method how to manufacture microstructures in dimensions from hundreds of nanometres to tens of micrometres. Two-photon photo-polymerization is used with advantage to manufacture microstructures with sub-micrometre details. In this case the laser wavelength is about two times longer comparing to the spectral region of the highest photoresist sensitivity and the two-photon photo-polymerization is initiated only in the place of sufficient optical intensity. Precise and controlled positioning of the photoresist with respect to the laser focus ensures only illumination of areas of future microstructure and initialization of photo-polymerization.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotopolymerace, mikrostruktury, dvoufotonová absorpce, fs laser, fokusace laserového svazku

KEYWORDS

photo-polymerization, microstructures, two-photon absorption, fs laser, focusing of laser beam

SKALICKÝ, J. *Vytváření mikrostruktur dvoufotonovou fotopolymerací*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 60 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Jiří Skalický

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mi pomáhali a spolupodíleli se na tvorbě mé bakalářské práce. Jmenovitě děkuji vedoucímu bakalářské práce, RNDr. Lukáši Richterovi, Ph.D. za odborné vedení a konstruktivní připomínky jak k obsahové, tak k formální stránce mé bakalářské práce. Dále děkuji Prof. RNDr. Pavlu Zemánkovi, Ph.D. za poskytnutou možnost spolupodílet se na vědecké činnosti ve skupině Optických mikromanipulačních technik Ústavu přístrojové techniky AVČR, Ing. Petru Jáklovi, Ph.D. za vedení praktické části práce a za věcné připomínky k podobě mé bakalářské práce, Ing. Mojžíru Šérému, Ph.D. a Ing. Janu Ježkovi, Ph.D. za seznámení s přístroji a postupy pro práci se vzorky fotorezistů, Ing. Tomáši Fořtovi, Ph.D. za zaučení práce na konfokálním mikroskopu a doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za poskytnutí cenných informací z oblasti fotochemie.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. CÍLE PRÁCE	8
3. TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1. Úvod do problematiky litografie	9
3.1.1. Historie litografie	9
3.1.2. Optická litografie.....	10
3.1.2.1. Popis technologického procesu.....	10
3.1.2.2. Dělení fotolitografie.....	12
3.1.2.3. Využití fotolitografie	13
3.2. Fotopolymerace	15
3.2.1. Role iniciátoru při fotopolymeracích	15
3.2.2. Kationtové polymerace	17
3.2.2.1. Mechanismus	18
3.2.3. Radikálové polymerace	19
3.2.3.1. Jednomolekulární iniciátory.....	19
3.2.3.2. Dvoumolekulární iniciátory	21
3.2.3.3. Mechanismus	22
3.3. Laser	24
3.3.1. Spontánní emise	24
3.3.2. Stimulovaná emise	25
3.3.3. Stimulovaná emise u laserů a dělení laserů.....	25
3.3.4. Ultrakrátké laserové pulzy	26
3.3.5. Multifotonová absorpce.....	26
3.3.6. Dvoufotonová absorpce a její využití ve fotopolymeračních reakcích	27
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1. Chemikálie.....	28
4.2. Použité přístroje.....	29
4.3. Polymerační aparatura	30
4.3.1. Femtosekundový laser Mai Tai	30
4.3.2. Akustooptický modulátor světla.....	31

4.3.3.	Prostorový modulátor světla.....	31
4.3.4.	Mikro a nanoposuvný polohovatelný stolek	31
4.3.5.	Soustava zrcadel, clonek a optických čoček	33
4.3.6.	Objektiv	34
4.3.7.	Kamera	34
4.3.8.	Laserové ukazovátko	34
4.3.9.	Osvit aparatury	34
4.4.	Použité metody	35
4.4.1.	Kompletace aparatury	35
4.4.2.	Kompletace krytu aparatury	35
4.4.3.	Měření výkonových charakteristik a ztrát laserového svazku při jeho průchodu optickou aparaturou.....	36
4.4.4.	Příprava vzorku na fotopolymeraci	36
4.4.5.	Provedení fotopolymerační reakce.....	37
4.4.6.	Vývoj vypolymerované struktury.....	38
4.4.7.	Charakterizace připravených objektů.....	39
5.	VÝSLEDKY A DISKUSE	40
5.1.	Měření propustnosti objektivu.....	40
5.2.	Měření propustnosti fotopolymerační aparatury	41
5.3.	Světelný výkon ve vzorku	43
5.4.	Modelování mikrostruktur	43
6.	ZÁVĚR.....	53
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	54
8.	SEZNAM POUŽITÝCH PROGRAMŮ.....	59
9.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	60

1. ÚVOD

Fotopolymerace je moderním procesem, který zasahuje do optiky a makromolekulární chemie. Kvůli využití světelného svazku ke spuštění polymerační reakce se dvoufotonová fotopolymerace řadí mezi fotolitografické procesy.

Znalost technologického postupu fotopolymerace umožňuje modelování dvourozměrných i trojrozměrných struktur se širokým spektrem využití například v optice[1], při modelování polovodičových součástek a plošných spojů[2] či v neposlední řadě také v lékařství a mikrobiologii. Rychle se rozvíjejícím využitím fotopolymerace je přímý zápis zaostřeným laserovým svazkem při 3D tisku[3].

Pro potřeby fotopolymeračních procesů v mikroskopické oblasti jsou využívány speciální druhy polymerních látek citlivých na dopadající světelné záření, tzv. fotorezistů. Samotný fotopolymerační proces probíhá v zatemněné fotopolymerační aparatuře (Obrázek 1).

Pro orientační zkoumání rozměrové struktury vyprodukovaného vzorku je vhodnou charakterizační metodou optická mikroskopie, jejíž rozlišovací schopnost je difrakčně limitována vlnovou délkou použitého světla. Proto je pro přesnější studium detailní struktury zhotovených produktů již nutné použít mikroskopii atomárních sil, elektronovou mikroskopii či konfokální optickou mikroskopii.



Obrázek 1 Měřicí aparatura zatemněná pomocí PVC desek, a polyesterové tkaniny. V přístrojové skříni v levé části snímku se nachází řídicí počítač a ovladače jednotlivých komponent aparatury[a]

2.CÍLE PRÁCE

Cílem teoretické části bakalářské práce bylo shrnout poznatky z oblasti mechanismů fotopolymeračních reakcí, pochopit fotochemický princip fotopolymeračních reakcí a jevů jí způsobujících a doprovázejících, porozumět principům činností jednotlivých částí experimentální aparatury a naučit se ji ovládat.

Praktická část byla zaměřena na hledání vhodného fotorezistu, optického výkonu a doby expozice pro dosažení submikrometrových detailů.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Úvod do problematiky litografie

3.1.1. Historie litografie

Přímým předchůdcem fotolitografických procesů je litografie. Litografie je tiskařskou metodou, která byla vynalezena roku 1798 českým spisovatelem a grafikem Aloisem Senefelderem. Litografie je podle přibližného překladu kamenotisk. Jako razítka, se kterými Senefelder pracoval, sloužily vápencové desky, na které pomocí speciální tuše složené z vosku, mýdla a lampové černi nanesl potřebný text nebo grafiku a poté nechal vápenec po krátkou dobu leptat roztokem kyselin. Mastný charakter tuše ochránil jí ošetřené plochy od poleptání a tyto oblasti zůstaly vystouplé nad okolní vyleptaný povrch vápence. Po omytí kyselin a nanesení inkoustu bylo možné takto vystouplými částmi vápence tisknout[4].

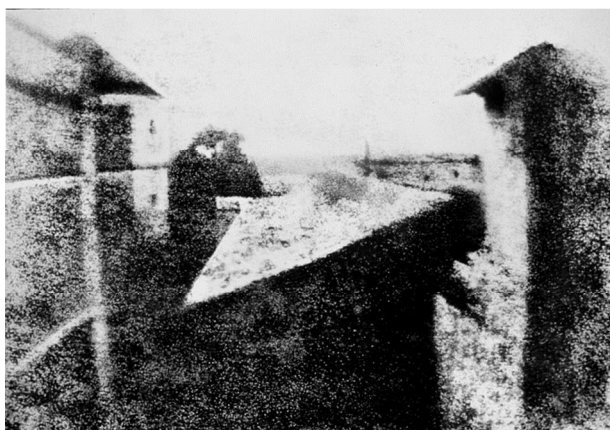
Zdokonalení litografie vedlo k vynálezu chemické litografické metody, u které byla na vápenec nanesena kresba mastnou tuší a místa neošetřená tuší byla navlhčena vodou. Místa ošetřená mastnou tuší vázala mastnou tiskařskou barvu, místa navlhčená vodou tuto barvu naopak odpuzovala, čímž bylo připraveno první tiskařské razítko bez jakéhokoliv reliéfu. Vzhledem k vysokým hmotnostem musela být razítka umístěna v tiskařských lisech (Obrázek 2)[4].



Obrázek 2 Dřevěný tiskařský lis Aloise Senefeldera[5]

Po vynalezení litografie se myšlenkami její aplikace a zdokonalení zabývalo mnoho předních evropských vzdělců především z Anglie a Francie. Za vynálezce fotolitografie a fotografie je považován francouzský vědec Joseph Nicéphore Niépce. Ten v prvních dekádách 19. století vyvinul fotografickou metodu, ve které používal papíry s vrstvou chloridu stříbrného jako materiálu citlivého na světlo (fotorezist). Chlorid stříbrný vystavený působení světla tmavnul, což byl hlavní problém fotografií pořízených Niépce. Za prvé jejich barvy neodpovídaly realitě (odstíny byly převrácené a výsledkem byl tzv. negativ) a za druhé docházelo vlivem světelného záření ke znehodnocování fotografie jejím tmavnutím. Proto se Niépce začal věnovat vývoji nového světlocitlivého materiálu na bázi přírodního asfaltu rozpuštěného v levandulovém oleji a naneseného v tenké vrstvě nejprve

na litografických kamenech, poté místo kamenů používal měděné či cínové destičky. Po fotografickém procesu byla destička opláchnuta v levandulovém oleji. V místech, která byla vystavena expozici světla, se asfalt neomyl, jinde ano. Takto bylo dosaženo fotografie v podobě negativu, první takto připravená pochází z roku 1826 a její název je *Pint de vue du Gras*, v překladu *Pohled do zahrady* (Obrázek 3). Jako poslední inovaci fotografického procesu Niépce nanášel asfalt na postříbřenou měděnou destičku. Vrstva stříbra po oplachu v oleji díky své světlosti poskytovala širší paletu odstínů šedi a fotografie měla větší dynamiku. Po vnoření negativu fotografie do par jódu došlo k oxidaci nechráněných míst destičky, čímž bylo dosaženo černého zbarvení předtím světlých míst a takto bylo možné z negativu připravit pozitivní snímek[4].



Obrázek 3 Pohled do zahrady, první dochovaná fotografie Josepha Nicéphore Niépce[6]

Dalšími významnými vědci zabývajícími se fotografickými procesy byl například Francouz Louis Jacques Mandé Daguerre, který pracoval s tenkými vrstvami jodidu stříbrného, které poté upravoval v párách rtuti a Brit William Henry Fox Talbot, který vytvářel fotografie pomocí tenkých vrstev dusičnanu stříbrného nebo chloridu stříbrného. Tito dva vědci také vyvinuli metodu konzervace fotografií před světelným zářením a to ponořením do koncentrovaného vodného roztoku chloridu sodného[4].

3.1.2. Optická litografie

Optická litografie (neboli fotolitografie) je fotografický proces užívající světlo z oblasti vlnových délek ultrafialového až viditelného světla (157–436 nm) při procesu modelování dvou a trojrozměrných mikrostruktur na vhodném substrátu. Historie této technologie sahá do 60. let 20. století, kdy byl poprvé použit při tvorbě čipů[7].

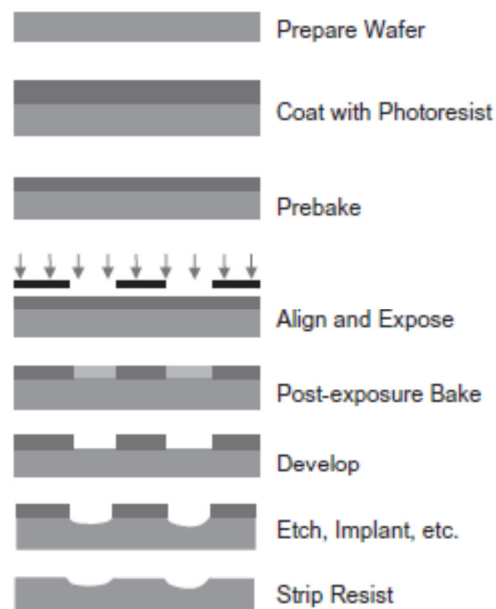
3.1.2.1. Popis technologického procesu

Prvním krokem přípravy vzorku při optické litografii je nanesení fotorezistu na substrát. Pro dosažení maximální adheze je vhodné povrch substrátu dokonale očistit a zbavit povrchové vlhkosti, což se obvykle provádí očištěním alkoholy, ethery nebo jejich směsí, následným zahřátím na topné desce a aktivací v plazmové čističce[8].

Následuje fáze nanesení fotorezistu. Při nanášení fotorezistu je třeba se vyvarovat ozáření světlem takové vlnové délky, kterou fotorezist silně absorbuje. Po nanesení fotorezistu obvykle následuje tzv. spin coating, což představuje proces rotace vzorku umístěného vodorovně na svislé ose rotace. Spin coating je prováděn pro dosažení tenké vrstvy fotorezistu

na substrátu a je obvykle následován preexpozičním vysušením na topné desce, při kterém dochází k přeměně skupenství fotorezistu z kapalného na pevné. Po vysušení následuje samotná expozice, čili vystavení světelnému záření[8].

Po expozici je vzorek nutné vytvrdit na topné desce. Po vytvrzení dochází k vyvolání vzorku, ke kroku, při kterém místa fotorezistu, která byla při expozici vystavena záření, vykazují odlišné vlastnosti, než místa, u kterých tomu bylo naopak. Vyvolání je uskutečněno kapalinou, tzv. vývojkou, která je následně opláchnuta vhodným rozpouštědlem. Vyvolání je následováno leptáním substrátu, většinou kyselinami. Oblasti substrátu, které jsou po vyvolání chráněné vrstvou fotorezistu, zůstávají nevystaveny leptacímu činidlu a nemění tak svoji strukturu, zatímco oblasti substrátu bez ochrany fotorezistem jsou vystaveny leptání. Po odstranění leptacího činidla je posledním krokem přípravy vzorku odstranění fotorezistu vhodným rozpouštědlem. Výsledkem procesu je substrát s chemicky vymodelovanou strukturou (Obrázek 4)[8].



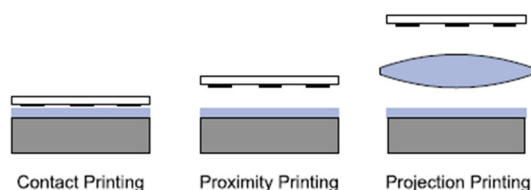
Obrázek 4 Příklad typické sekvence kroků při fotolitografickém procesu s pozitivním fotorezistem[9]

Důležitou roli při fotolitografickém procesu hrají fotorezisty. Ty se dělí podle změn, ke kterým dochází v jejich rozpustnosti po expozici záření. Negativní fotorezisty se po expozici záření stávají nerozpustné ve vývojce, neozářená místa naopak rozpustná ve vývojce jsou. Pozitivní fotorezisty se po expozici záření stávají rozpustné ve vývojce, neozářená místa jsou ve vývojce nerozpustná[10].

3.1.2.2. Dělení fotolitografie

Fotolitografie se podle povahy zdroje záření dělí na fotolitografii s fokusovanou expozicí záření nebo fotolitografii s expozicí přes masku. U fotolitografie s fokusovanou expozicí je předpoklad dobrého rozlišení exponovaných míst vlivem snazší regulace světelného výkonu v malé oblasti. Masovému využití poněkud brání delší doba trvání takovýchto reakcí kvůli malému ozářenému prostoru, stejně jako potřeba nákupu precizní optické aparatury proto, aby nedocházelo k deformacím laserového svazku při jeho cestě ke vzorku.

Fotolitografie za použití fotomasky se dělí na tři základní typy (Obrázek 5), a sice kontaktní, proximitní a projekční[11].

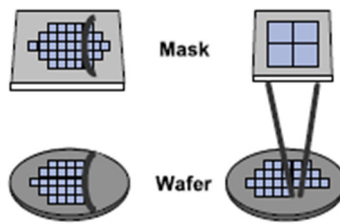


Obrázek 5 Druhy fotolitografického procesu s použitím masky [12]

Kontaktní litografie je nejjednodušší fotolitografickou metodou. Požadovaný tvar modelovaného předmětu získáme pomocí tzv. fotomasky, tedy clony, která má v sobě otvor tvaru požadovaného objektu, kterou uvedeme v kontakt s fotorezistem a necháme ozařovat světlem. Takovouto metodou je možné dosáhnout struktur s velmi dobrým rozlišením z důvodu minimálního rozptylu paprsků mezi maskou a vzorkem, nicméně dochází ke kontaktu masky se vzorkem, což může vést ke znehodnocení či poškození vzorku[11].

Proximitní litografie je v mnoha prvcích shodná s litografií kontaktní. Při proximitní litografii však není maska v kontaktu se vzorkem, ale nachází se nad ním (ve vzdálenosti desítek mikrometrů). Takto je možné předejít poškození vzorku, ale vzhledem k rozptylu světla, který nastává mezi maskou a vzorkem, není možné vymodelovat precizní produkty. Například při fixaci masky 20 μm nad vzorkem dosáhneme požadovaného rozlišení s rozptylem více, než 4 μm [11].

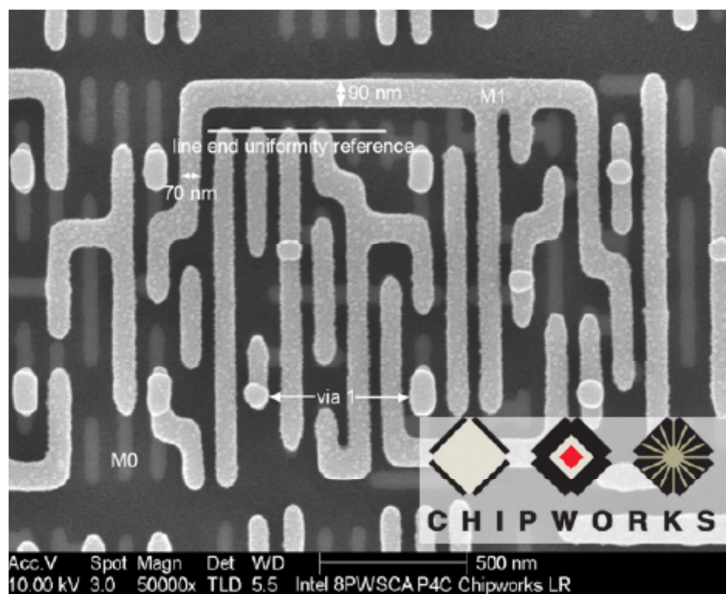
Projekční litografie je v současné době nejpoužívanější. Jejím principem je, že se mezi masku a vzorek fotorezistu vloží optická čočka, případně jejich soustava. Vhodně zvolená čočka nebo soustava čoček nám napomáhá zamezit rozptylu světla a případně měnit velikost obrazce z masky. Existují dva typy projekční litografie (Obrázek 6), a sice skenování a krokové skenování. Skenování spočívá v tom, že nehybný zdroj světla osvětluje část masky, maska i se vzorkem fotorezistu se však hýbe. Krokové skenování spočívá v ozařování celé masky a fokusaci ozářeného tvaru masky do určité oblasti vzorku. Po každém jednotlivém ozáření dojde k pohybu vzorku, maska však zůstává fixována. Takto se vytváří struktura s opakujícím se motivem[11].



Obrázek 6 Porovnání modelace produktu při skenování a krokovém skenování[12]

3.1.2.3. Využití fotolitografie

Od 60. let 20. století, kdy se začala fotolitografie používat, bylo jasné, že její hlavní aplikací bude výroba elektronických součástek. V současné době je hlavním posláním fotolitografie výroba mikročipů a tištěných spojů, bez kterých by se neobešel jakýkoliv počítač (Obrázek 7)[13][15].



Obrázek 7 Užití nanofotolitografie v mikroprocesoru Intel Core i5 660[14]

Zajímavou aplikací je užití v takzvaných MEMS (micro electro-mechanical systems). Jedná se často o mikromechanické prvky, které nalézají využití v automobilovém průmyslu jako akcelerometry, měřiče tlaku, mikrogyroskopy, mikromotory apod. (Obrázek 8) a také v elektronice[13][16].



Obrázek 8 Užití nanolitografie v MEMS[13]

Konkrétní aplikací MEMS v automobilovém průmyslu je např. výroba senzorů snímajících tlak vzduchu v pneumatikách[17] či výroba akcelerometrů pro spuštění airbagů při havárii[18]. Fotolitografie poskytuje široké uplatnění i při modelaci palivových článků, které hrají důležitou roli při vývoji ekologických náhrad spalovacích motorů automobilů[19].

Nejběžnějším praktickým využitím fotolitografie je její aplikace v elektronice. Nejčastěji se můžeme setkat s aplikacemi v LCD displejích[20], kterými byla do nedávna vybavována většina stolních i přenosných počítačů a aplikace v tiskových hlavách inkoustových tiskáren[13].

3.2. Fotopolymerace

Fotopolymerace je chemickou reakcí, při které vlivem absorpce světelného záření (kvanta fotonů) světlocitlivým materiálem (tzv. fotorezistem) dochází ke změně struktury fotorezistu[21]. Fotorezist má obvykle tekuté skupenství a může být složen z monomerů, oligomerů, prepolymerů, fotoiniciátorů, stabilizátorů a dalších složek. Fotopolymerace je zahájena absorpcí záření (proudu fotonů) fotoiniciátorem. Tento krok je společný pro všechny typy fotopolymerací, nicméně mechanismus samotné absorpce se pro různé typy fotoiniciátorů liší. Další kroky fotopolymeračních reakcí nejsou shodné pro všechny typy polymerací, liší se podle mechanismu polymerační reakce. Pomocí tohoto kritéria dělíme fotopolymerace na kationtové a radikálové[22].

3.2.1. Role iniciátoru při fotopolymeracích

Důležitými parametry iniciátorů jsou časová stabilita, termická stabilita a molární absorpční koeficient. Pro dosažení dlouhodobé funkčnosti uskladněného fotorezistu s iniciátorem je časová stabilita důležitým parametrem. Tepelná nestabilita iniciátorů není při iniciaci světelným zářením žádaná, protože u většiny zdrojů světelné energie dochází kromě dodání kvanta fotonů i k dodání energie tepelné a pokud je fotoiniciátor vysoce tepelně nestabilní, energie ve formě tepla je schopna odstartovat polymerační reakci napříč vzorkem fotorezistu (i mimo místa vystavená expozici světelného záření), což snižuje rozlišení (ostrot) modelovaných objektů. Teplotní citlivost fotoiniciátorů je možné snížit pomocí stabilizátorů[22][23].

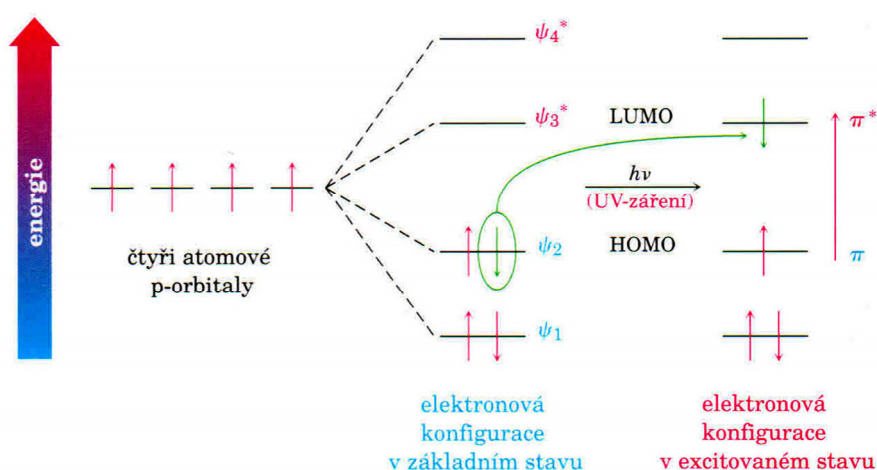
Molární absorpční koeficient ε je veličina, charakterizující schopnost látky absorbovat záření určité vlnové délky. Jako jedna z proměnných vystupuje v Lambert-Beerově zákoně, definujícím absorbanci jako míru absorpce světelného záření (1), kde A je absorbance, ε je molární absorpční koeficient, C je molární koncentrace fotorezistu a D je tloušťka vrstvy.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot D \quad (1)$$

Pro používané fotoiniciátory existuje požadavek, aby jejich molární absorpční koeficient byl v používané vlnové délce záření co možná nejvyšší.

Po absorpci světelného záření se iniciátor dostává do excitovaného stavu. Pracujeme s teorií, že elektronová konfigurace v molekule fotoiniciátoru je představována prostřednictvím molekulových orbitalů, které jsou tvořeny lineární kombinací atomových orbitalů (tzv. teorie MO LCAO – molekulové orbitály jako lineární kombinace atomových orbitalů). Podle této teorie má molekula v základním stavu obsazeny molekulové orbitály o nejnižší energii[24].

Uvažujeme-li například atom se čtyřmi atomovými p-orbitaly zaplněnými po jednom elektronu, podle teorie MO LCAO dochází ke vzniku čtyř molekulových orbitalů. Dva z těchto molekulových orbitalů jsou vazebné a dva protivazebné. V základním stavu, kdy má atom nejnižší energii jsou obsazeny pouze vazebné molekulové orbitály každý svým elektronovým párem. Pakliže dojde k absorpci UV záření, elektron z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO) se excituje do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO), který má vyšší energii a je protivazebný (Obrázek 9)[24].



Obrázek 9 Pochody elektronu mezi energetickými hladinami při excitaci UV zářením[25]

Při excitaci dochází k vybuzení elektronu elektronového páru do orbitalu o vyšší energii. Stav elektronu závisí kromě tří prostorových souřadnic, které nejsou pro popis excitovaného stavu příliš podstatné, také na čtvrté, spinu. Spin pro elektron nacházející se v orbitalu může nabývat dvou hodnot, a sice $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Jsou-li v molekule s uzavřenou slupkou přítomny dva elektrony v každém molekulovém orbitalu, pak mají v základním stavu opačný spin a celkový spin je roven nule[26].

Definujme veličinu spinová multiplicita SM , kde S je celkový spin (2)[27].

$$SM = 2 \cdot S + 1 \quad (2)$$

Dostane-li se molekula iniciátoru do excitovaného stavu, jeden elektron z páru přechází na hladinu s vyšší energií. Pakliže vybuzený elektron obsadí energeticky bohatší molekulový orbital s opačným spinem, než elektron v základní hladině, opačné spiny se vyruší, celkový spin je nulový a spinová multiplicita je 1, hovoříme o singletovém stavu. Obsadí-li vybuzený elektron energeticky bohatší molekulový orbital se souhlasným spinem, jako elektron v základní hladině, pak se spiny sečtou, celkový spin je jednotkový a spinová multiplicita je tři, hovoříme o tripletovém stavu[27].

Excitovaná molekula fotoiniciátoru může reagovat s dalšími molekulami jak v singletovém, tak v tripletovém stavu. Doba životnosti excitovaného stavu je však omezená, elektrony z energeticky bohatších molekulových orbitalů přecházejí zpět do základních stavů zářivými přechody (fluorescence a fosforescence) i nezářivými přechody (uvolnění tepla). Vzhledem k tomu, že tripletový excitovaný stav je podstatně stabilnější než singletový, je koncentrace tripletů v molekule v daném okamžiku vyšší, a proto s dalšími molekulami reagují právě triplety. Správná je tedy úvaha, že o schopnosti iniciátoru odstartovat reakci vypovídá životnost jeho excitovaného stavu, tedy především životnost tripletu[27].

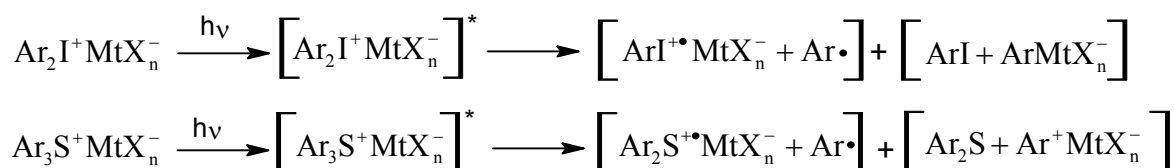
3.2.2. Kationtové polymerace

Kationtové polymerace se obvykle vyskytují u systému, ve kterých podléhá štěpení epoxidová skupina. Jako fotoiniciátory se používají organické oniové soli, kde jako anion vystupuje halogenid, schopný po štěpení světlem (fotolýze) poskytnout Lewisovu (nebo Brønstedovu) kyselinu. Příklady takovýchto aniontů jsou: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{SbCl}_6]^-$ aj. [28], které díky své nízké nukleofilitě umožňují snadnější regulaci procesu iniciace. Tyto skupiny působí jako anionty v diazoniových solích, diaryliodoniových solích a triarylsulfoniových solích. Používání diazoniových k účelům fotoiniciace bylo oblíbené především v minulosti, dnes se od něj upouští vzhledem ke dvěma problémům, které diazoniové soli přinášejí. Jsou to nízká časová stabilita iniciátoru a vznik plynného vedlejšího produktu (molekuly dusíku) při fotolýze, který způsoboval gelaci fotorezistu během skladování a znesnadňoval generování tenkých vrstev při samotné přípravě vzorku na fotopolymeraci. Obecné principy kationtových polymerací jsou pro všechny druhy solí stejné[29].

3.2.2.1. Mechanismus

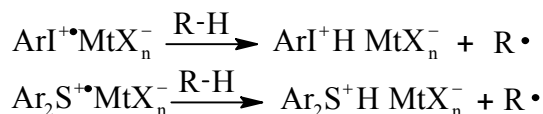
Mechanismus kationtové polymerace se skládá ze dvou hlavních kroků, jimiž jsou iniciace, při které dochází ke vzniku reaktivních intermediátů a center pro započítí růstové reakce a samotná růstová reakce, tedy propagace, možno také elongace.

Při fotoiniciaci dochází nejprve k absorpci fotonů solí. Sůl se po absorpci energie dostává do excitovaného stavu. Tento singlet/tripletový stav vede následně k fotolýze, kdy se excitovaná sůl rozpadá. Průběh rozpadu je jak homolytický, tak heterolytický, což vede ke vzniku jak radikálových, tak iontových reaktivních meziproductů (Obrázek 10)[29].



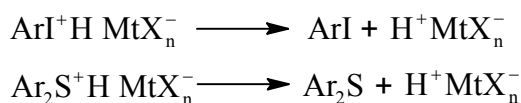
Obrázek 10 Fotolýza diaryliodoniových a triarylsulfoniových solí, vznik tranzitního stavu a reaktivních meziproductů (*Ar* – aryl, *I* – jód, *S* – síra, *Mt* – kov, *X* – halogen)[29][CHS]

Nejreaktivnější z těchto meziproductů je kationtový radikál, který odtržením protonu vodíku z monomeru, oligomeru nebo polymeru vytváří alkyl/aryl radikál a superkyselinu. (Obrázek 11)[29].



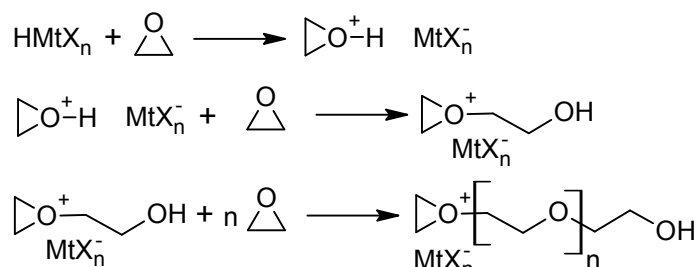
Obrázek 11 Reakce aryliodoniového a diarylsulfoniového kationtu s monomerem za vzniku arylhalogenidového kationu a superkyseliny[26][CHS]

Odtržení arylu vázaného na anionu z výstavbových specií fotorezistu a současné vytvoření Brønstedovy kyseliny je krokem spouštějícím fotopolymerační reakci (Obrázek 12)[29].



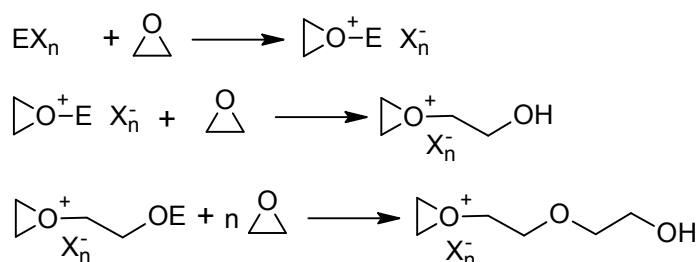
Obrázek 12 Odtržení aryliodidu nebo diarylsulfidu z hydrogenarylhalogenidového kationu soli za vzniku Brønstedovy kyseliny[29][30][CHS]

Při propagačním (elongačním) kroku se proton, který obsahuje Brønstedova kyselina, váže na kyslík epoxidového kruhu. Tím na kyslíku vzniká kladný náboj, uhlík v poloze α od kyslíku vykazuje elektronový deficit, je proto náchylný k nukleofilním atakům a sám se chová jako elektrofilní částice. Může tedy reagovat s další molekulou monomeru, která na kyslíku nese volný elektronový pár. Takto dochází ke vzniku řetězce a jeho elongaci (Obrázek 13)[29].



Obrázek 13 Propagační polymerační reakce epoxidových skupin pomocí Brønstedovy kyseliny mechanismem kationové ROP (ring opening polymerization)[29][CHS]

Propagační polymerační reakce se dá rovněž uskutečnit Lewisovou kyselinou (Obrázek 14)[29].



Obrázek 14 Propagační polymerační reakce epoxidových skupin pomocí Lewisovy kyseliny probíhající mechanismem kationové ROP (EX_n – Lewisova kyselina)[29][CHS]

3.2.3. Radikálové polymerace

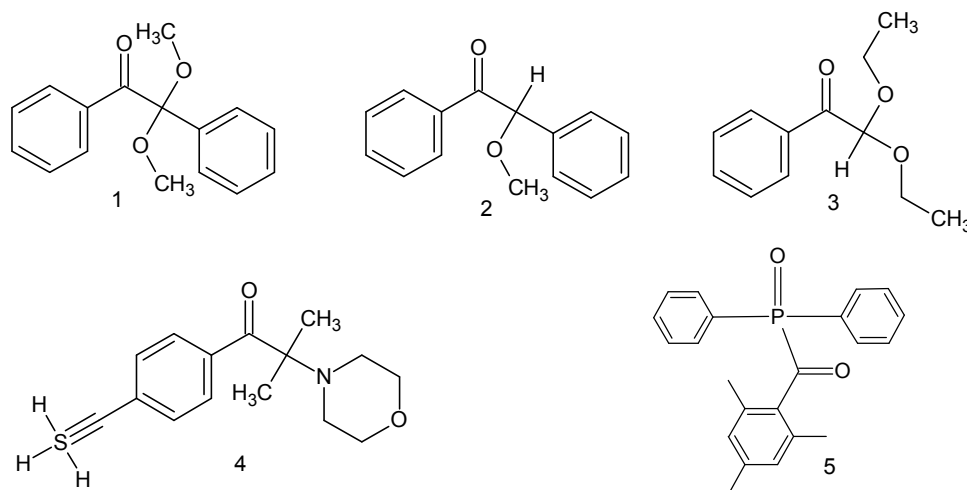
Radikálová polymerace je druhým mechanismem fotopolymerační reakce. Ačkoliv má oproti kationové polymeraci řadu nevýhod, například snížení účinnosti v důsledku inhibice vzdušným kyslíkem, v současné době je stále užívanější metodou. Jejím principem je atakování dvojných vazeb substrátu částicemi s nepárovým elektronem, radikály. Molekula fotoiniciátoru pohlcuje záření, čímž se dostává do excitovaného stavu, ať již singletového, nebo tripletového. Poté dochází ke štěpení molekuly nebo k její reakci s jinou molekulou za vzniku radikálu. Podle mechanismu vzniku radikálu tedy rozlišujeme dvě skupiny radikálových fotoiniciátorů, jednomolekulární a dvoumolekulární[29].

3.2.3.1. Jednomolekulární iniciátory

Jednomolekulární systém obsahuje pouze molekuly jednoho druhu, které poskytují radikál přímo. Mechanismus vzniku radikálu je však různý a podle něj dělíme jednomolekulární iniciátory na dva typy[31][32].

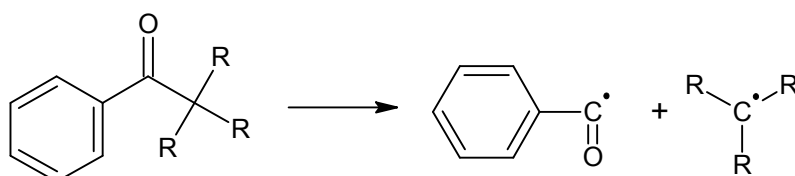
Typ 1 zahrnuje iniciátory, které se vlivem záření rozpadají. Ve většině případů jde o ketosloučeniny, u kterých k rozpadu může dojít v poloze 1 nebo 2[31].

V případě, že ke štěpení dochází v poloze 1, hovoříme o tzv. α -štěpení, jehož produktem jsou dva radikály: radikál na ketoskupině a radikál na zbytkovém uhlovodíkovém řetězci. Takovému α -štěpení obvykle podléhají ketony, které mají na uhlíku ketoskupiny přímo vázaný aromatický řetězec (Obrázek 15)[31].



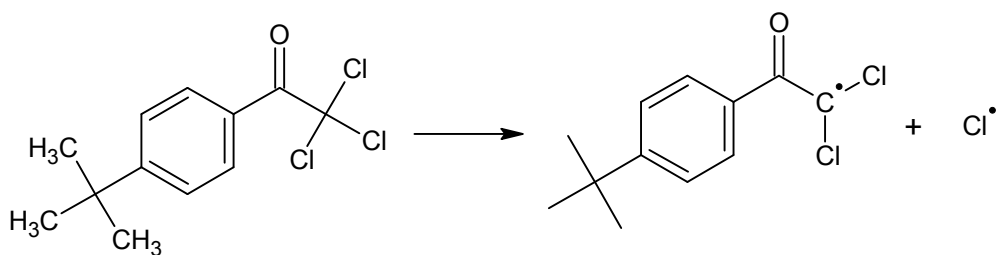
Obrázek 15 Iniciátory podléhající α -štěpení: 1 – sloučeniny na bázi benzylketalů (např. benzyldimethylketal), 2 – struktury na bázi benzoinetherů (např. benzoinmethylether), 3 – deriváty acetofenonu, 4 – sloučeniny na bázi fenyl(4-sulfanylidynomethyl)aminoketonů, 5 – organoderiváty kyseliny fosforečné[31][CHS]

Aromatický řetězec je po absorpci záření stabilizován ketonovým radikálem (Obrázek 16)[31].



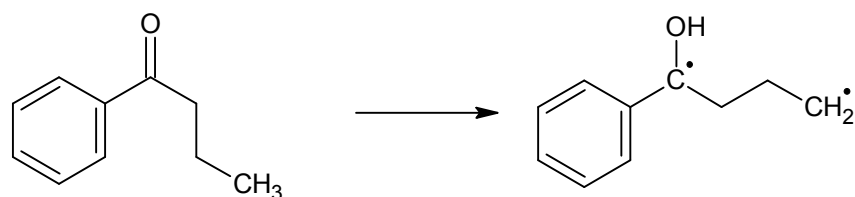
Obrázek 16 Mechanismus α -štěpení iniciátoru[31][CHS]

K β -štěpení obvykle dochází u sloučenin, u kterých se vedle ketoskupiny nachází methyl substituovaný halogeny, méně často sírou nebo kyslíkem. Při rozpadu vzniká uhlovodíkový a halogenový radikál (Obrázek 17)[31].



Obrázek 17 Mechanismus β -štěpení iniciátoru[31][CHS]

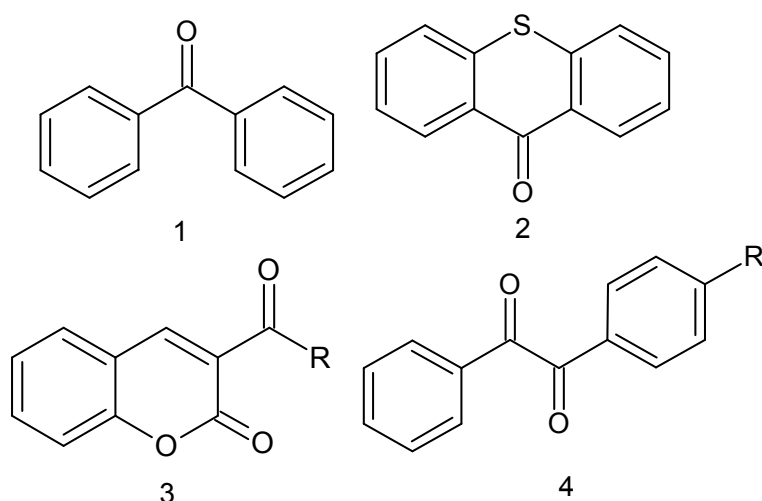
Typ 2 zahrnuje fotoiniciátory, u nichž vlivem intramolekulární abstrakce atomu vodíku dochází ke vzniku biradikálů. K tomuto jevu dochází u ketonů s vodíkovým atomem v poloze tři od ketoskupiny (Obrázek 18)[31].



Obrázek 18 Vznik biradikálu abstrakcí vodíku[31][CHS]

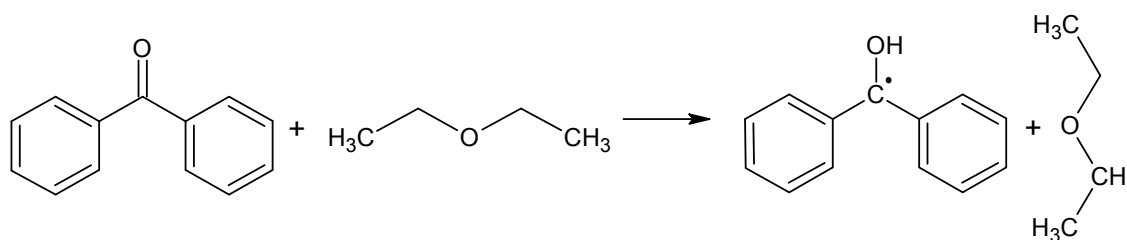
3.2.3.2. Dvumolekulární iniciátory

Fotoiniciační systém dvumolekulárních iniciátorů obsahuje dvě složky, a sice iniciátor a koiniciátor. Iniciátor v tomto případě vystupuje jako hlavní zdroj radikálů a koiniciátor jako donor vodíku nebo elektronu. Dvumolekulární iniciátory na rozdíl od jednomolekulárních pracují při větších vlnových délkách, jsou tedy vhodnější pro užití v oblasti blízkého UV záření, kde je jejich světelná citlivost nejvyšší a světelná citlivost samotných monomerů, oligomerů nebo prepolymerů zodpovědných za vytváření struktur je nejnižší. Mezi iniciátory tohoto typu patří převážně aromatické ketony (Obrázek 19)[31].



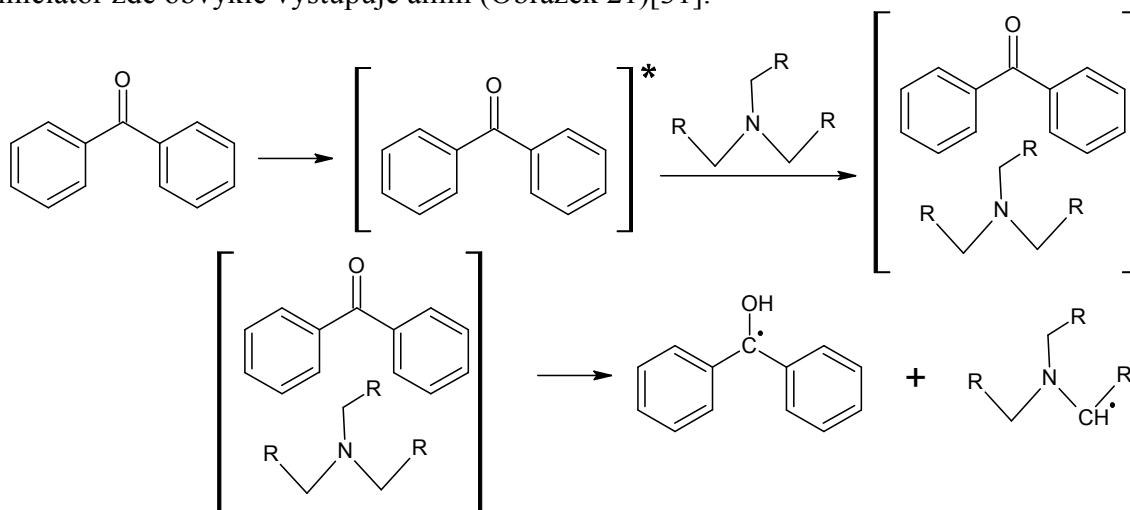
Obrázek 19 Iniciátory ve dvousložkových iniciačních systémech: 1 – deriváty acetofenonu, 2 – thioxantony, 3 – ketokumariny, 4 – deriváty dibenzoylu[31][CHS]

K přenosu vodíku dochází pouze tehdy, je-li iniciátor v excitovaném stavu. K iniciaci přenosem vodíku dochází zejména u acetofenonů. Jako koiniciátor zde vystupují ethery nebo alkoholy s odštěpitelnými vodíky v poloze α (Obrázek 20)[31].



Obrázek 20 Iniclace přenosem vodíku[31][CHS]

K iniciaci přenosem elektronu dochází na iniciátoro-koiniciátorovém komplexu. Přesun elektronu je bezprostředně následován přenosem vodíku a vznikem dvou radikálů. Jako koiniciátor zde obvykle vystupuje amin (Obrázek 21)[31].

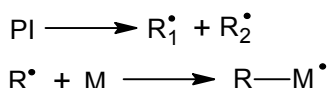


Obrázek 21 Inicie přenosem elektronu[31][CHS]

3.2.3.3. Mechanismus

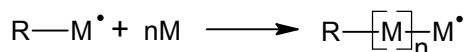
Mechanismus radikálové polymerační reakce iniciované světelným zářením je shodný, jako u ostatních typů radikálových polymerací.

Jejím prvním krokem je iniciace, při které dochází k absorpci záření molekulou fotoiniciátoru. Fotoiniciátor na přijetí světla reaguje mechanismem popsáným výše a ve finále se rozpadá na radikály, z nichž mohou buď oba, nebo pouze jeden atakovat násobnou vazbu monomeru za vzniku makroradikálu (Obrázek 22)[33].



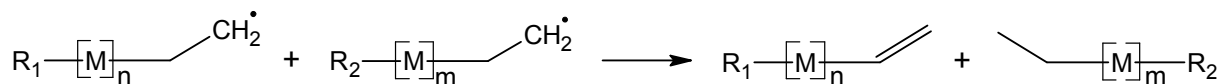
Obrázek 22 Inicie radikálové polymerace[31][CHS]

Makroradikál poté atakuje další molekuly monomeru, čímž dochází k růstu řetězce. Tento krok nese název propagace (Obrázek 23)[33].



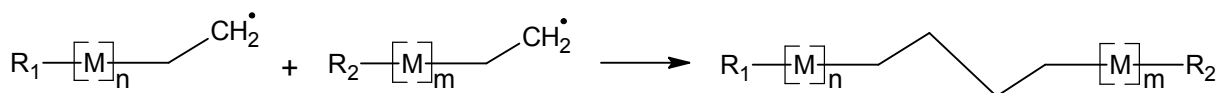
Obrázek 23 Propagace radikálové polymerace[31][CHS]

Posledním krokem radikálové polymerace je terminace[33]. Tato může být uskutečněna dvěma způsoby, buď disproporcionací, nebo rekombinací. Disproporcionace je reakce, při které vzájemně reagují dva narůstající řetězce, přičemž jeden z nich vystupuje jako donor vodíku a druhý jako akceptor vodíku. Po přijetí vodíku akceptorem na řetězci akceptoru zaniká růstové centrum a vzniká jednoduchá vazba C–H, na donoru růstové centrum také zaniká, ovšem za vzniku dvojné vazby (Obrázek 24)[31].



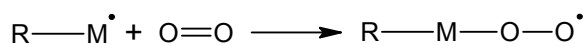
Obrázek 24 Terminace disproportionací[31][CHS]

Dalším typem terminační reakce je rekombinace, při které dochází ke vzájemné reakci dvou narůstajících řetězců a k jejich následnému spojení v jeden dlouhý řetězec (Obrázek 25)[31].



Obrázek 25 Terminace rekombinací[31][CHS]

Podstatným problémem radikálových polymerací je jejich konkurenční reakce v kyslíkaté atmosféře. Kyslík přítomný ve vzduchu reaguje s makroradikálem za vzniku peroxidického radikálu, který ovšem s dalšími molekulami monomeru nereaguje. Dochází tedy k inaktivaci růstových center, hovoříme o kyslíkové inhibici (Obrázek 26)[31].



Obrázek 26 Inhibice kyslíkem[31][CHS]

Inhibici kyslíkem je možné eliminovat přidávkem antioxidantů, užitím inertní atmosféry, případně ochrannými vrstvami proti průniku kyslíku. Všechny tyto metody však činí reakci finančně nákladnější nebo znečišťují produkt[31].

3.3. Laser

Laser je zdroj emise světelného záření, elektromagnetického vlnění ve viditelné oblasti spektra. Původ slova LASER spočívá ve zkratce anglického sousloví Light Amplification Stimulated Emission of Radiation, v překladu zesílení světla metodou stimulované emise záření[34]. Na rozdíl od žárovek, zářivek a dalších světelných zdrojů laser vytváří záření jedné vlnové délky. Tento fakt je způsoben tzv. stimulovanou emisí. Aby bylo možné vysvětlit jev zvaný stimulovaná emise, je nejprve nutno vyložit jev nazývaný spontánní emise, který je běžný u ostatních světelných zdrojů.

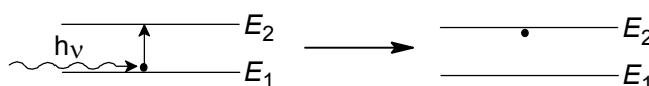
3.3.1. Spontánní emise

Atom, přijme-li energii, se dostává do excitovaného stavu. Při tomto procesu dochází k zániku energeticky nejbohatšího elektronového páru a jeden z elektronů volného elektronového páru putuje z oblasti s nižší energií, tzv. nižší energetické hladiny (označme E_1), do oblasti s energií vyšší, tedy vyšší energetické hladiny (označme E_2). Energie, kterou atom přijímá, může být i ve formě fotonu. energii fotonu je možné vypočítat, známe-li jeho frekvenci ν a Planckovu konstantu h (3)[35].

$$E = h \cdot \nu \quad (3)$$

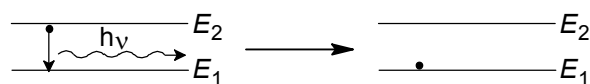
Má-li foton energii odpovídající energetickému rozdílu vyšší energetické hladiny a nižší energetické hladiny (4), pak je schopen elektron vybudit do excitovaného stavu (Obrázek 27)[35].

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (4)$$



Obrázek 27 Fotonem iniciovaná excitace elektronu[35][CHS]

Stav, kdy jeden z elektronů obsazuje vyšší energetický orbital, je dočasný. Obvykle je následován samovolným přechodem elektronu do nižší energetické hladiny doprovázeným emisí záření, tehdy hovoříme o spontánní emisí záření (Obrázek 28)[35].

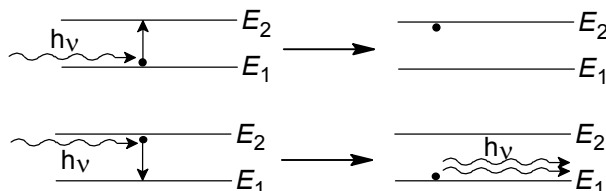


Obrázek 28 Spontánní emise záření[35][CHS]

Při spontánní emisí má záření emitované na jednotlivých atomech stejné látky nekoherentní povahu, což znamená, že nemá stejnou frekvenci ani fázový posun[35].

3.3.2. Stimulovaná emise

Stimulovaná emise záření na rozdíl od emise spontánní probíhá řízeně. Elektron atomu se opět dostává do excitovaného stavu absorpcí energie. V excitovaném stavu dochází k interakci elektronu s dalším fotonem, který jej neposune do energeticky vyšší hladiny, ale zpět do základní hladiny E_1 . Tento jev je doprovázen emisí dvou fotonů, které mají souhlasnou frekvenci a fázi, emitované záření je tudíž koherentní (Obrázek 29)[35].



Obrázek 29 Excitace elektronu absorpcí fotonu a následná stimulovaná emise[35][CHS]

3.3.3. Stimulovaná emise u laserů a dělení laserů

Pro laserové záření je tedy nezbytné, aby bylo v energeticky vyšší hladině více elektronů, než v té energeticky nižší. Takovýto stav je definován pojmem inverzní populace, který znamená, že v daný okamžik je populace elektronů v energeticky vyšší hladině bohatší, než populace elektronů v energeticky nižší hladině. Pojmem populace rozumíme počet částic mající určitou energii. Stav inverzní populace je možné dosáhnout tzv. pumpováním, tedy dodáváním energie elektronům ve vhodném optickém prostředí. Aktivní prostředí je umístěno v tzv. rezonátoru[35].

Rezonátor je dutina, která je na obou koncích ukončena zrcadly, přičemž jedno zrcadlo je zcela nepropustné a druhé zrcadlo je částečně propustné. Dodáváním energie např. formou světelného záření dojde k dosažení inverzní populace a následně ke stimulované emisi fotonů. Fotony se v aktivním prostředí mezi zrcadly mnohokrát odráží a způsobují stimulovanou emisi dalších fotonů, což vede k zesilování záření. Poté, co záření dosáhne dostatečné energie, uniká částečně propustným zrcadlem z opticky aktivního prostředí v rezonátoru ven[35].

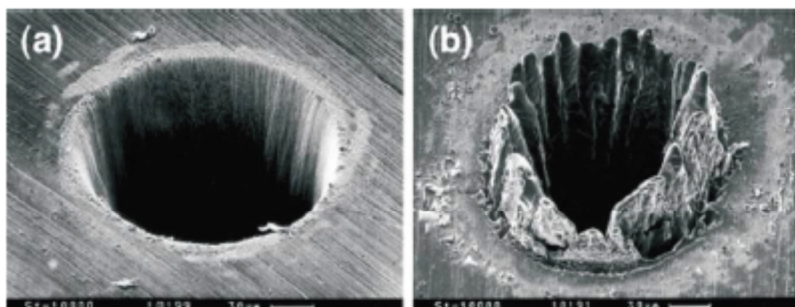
Role rezonátoru při vzniku laserového záření je velice podstatná. Za prvé se v něm lavinovou reakcí zvyšuje počet fotonů, čímž roste světelný výkon a aktivní délka laserového záření a za druhé ovlivňuje barvu laseru, neboť vlnová délka emitovaného laserového záření je mimo jiné závislá na vzájemné vzdálenosti zrcadel rezonátoru[35].

Lasery se dají dělit podle povahy aktivního prostředí na pevnolátkové, kapalinové a plynové, podle původu excitační energie na optické, elektrické, chemické, termodynamické a jaderné, podle povahy emitovaného záření na kontinuální nebo pulzní a podle vlnové délky emitovaného záření na ultrafialové, viditelné, infračervené, rentgenové a nastavitelné.

3.3.4. Ultrakrátké laserové pulzy

O ultrakrátkých pulzech hovoříme, je-li jejich délka trvání méně, než 10^{-12} s. Díky velmi krátkým světelným pulzům nedochází vlivem záření ke vzniku tepla, respektive množství emitovaného tepla je minimální ve srovnání se zdroji světla o délce pulzů 10^{-9} s a více[36].

Vlivem minimální produkce tepla se femtosekundové pulzy a jejich zdroje stávají velmi oblíbené při modelovacích aplikacích jak kovů, tak plastových materiálů. Vlivem velmi úzké zóny vystavené tepelnému záření je rozlišení objektů produkovaných ultrakrátkými pulzy velmi dobré (Obrázek 30)[36].

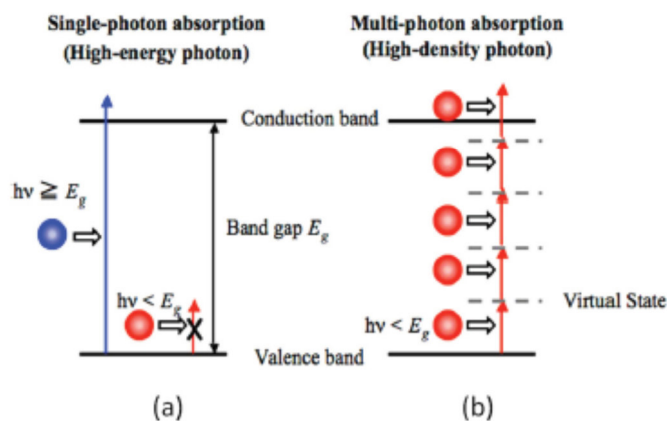


Obrázek 30 Porovnání laserem vymodelovaných dutin do 100 μm ocelové folie, délka pulzů: (a) 200 fs, (b) 3,3 ns[36]

3.3.5. Multifotonová absorpce

Jak bylo zmíněno výše, při absorpci může elektron do excitovaného stavu vybudit pouze ten foton, který má dostatečnou energii. Tato energie musí být rovna nebo vyšší, než je energetický rozdíl vyšší energetické hladiny a základní energetické hladiny[37].

Hovoříme-li o femtosekundových pulzech, situace se poněkud mění. Ultrakrátké pulzy s sebou přinášejí mnohem vyšší hustotu fotonů, za daný časový okamžik na dané místo dopadá více fotonů, než při delších pulzech. Pokud s látkou interaguje foton, který předává elektronu energii menší, než je rozdíl mezi energetickými hladinami, budí jej do pomyslné vyšší energetické hladiny. Důležitým faktem je, že dříve, nežli se excitovaný elektron z této pomyslné hladiny vrací do základní hladiny, dostává opět energii ve formě dalšího fotonu, který elektron opět přibližuje k vyšší energetické hladině. Výše zmíněný jev se opakuje a v určitém okamžiku po přijetí určitého počtu fotonů dochází k dosažení elektronově excitovaného stavu (Obrázek 31)[37][38].



Obrázek 31 Porovnání procesu jednofotonové absorpce (a) a multifotonové absorpce (b)[39]

Podle počtu absorbovaných fotonů způsobujících excitaci se poté proces pojmenovává (např. stačí-li k dosažení excitovaného stavu dva fotony, hovoříme o dvoufotonové absorpci).

3.3.6. Dvoufotonová absorpce a její využití ve fotopolymeračních reakcích

U dvoufotonové fotopolymerace se k dosažení excitovaného stavu u elektronů obsažených v atomu substrátu využívá dvou fotonů letících bezprostředně po sobě. Abychom správně vyřešili, jakou vlnovou délku záření je nutné zvolit, je nutné vzít v potaz platnost Planck-Einsteinova vztahu a také chování vzorku při multifotonové absorpci.

Absorbuje-li elektron dva fotony bezprostředně po sobě ve velmi krátkém časovém intervalu, celková energie absorbovaná elektronem je dána součtem energií nesených oběma fotony. Planck-Einsteinův vztah vyjadřuje závislost energie fotonu na vlnové délce, kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence, c je rychlost světla ve vakuu a λ je vlnová délka záření (5).

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že při volbě záření vyšších vlnových délek energie fotonu klesá. Pro dvoufotonovou absorpci platí vztah (6), kde E_c je celková energie fotonu jednofotonové absorpce a E_p je energie fotonu dvoufotonové absorpce pro tentýž elektron.

$$E_c = 2 \cdot E_p \quad (6)$$

Za E_c a E_p můžeme dosadit z rovnice (5). Po dosazení je λ_{1p} vlnová délka pro dosažení energie E_c , uvažujeme-li jednofotonovou absorpci a λ_{2p} je vlnová délka fotonů, uvažujeme-li dvoufotonovou absorpci, dostáváme rovnici (7) a po vykrácení (8).

$$h \cdot \frac{c}{\lambda_{1p}} = 2 \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda_{2p}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\lambda_{1p}} = \frac{2}{\lambda_{2p}} \quad (8)$$

Po vynásobení rovnice členy λ_{1p} a λ_{2p} dostáváme rovnici (9).

$$\lambda_{2p} = 2 \cdot \lambda_{1p} \quad (9)$$

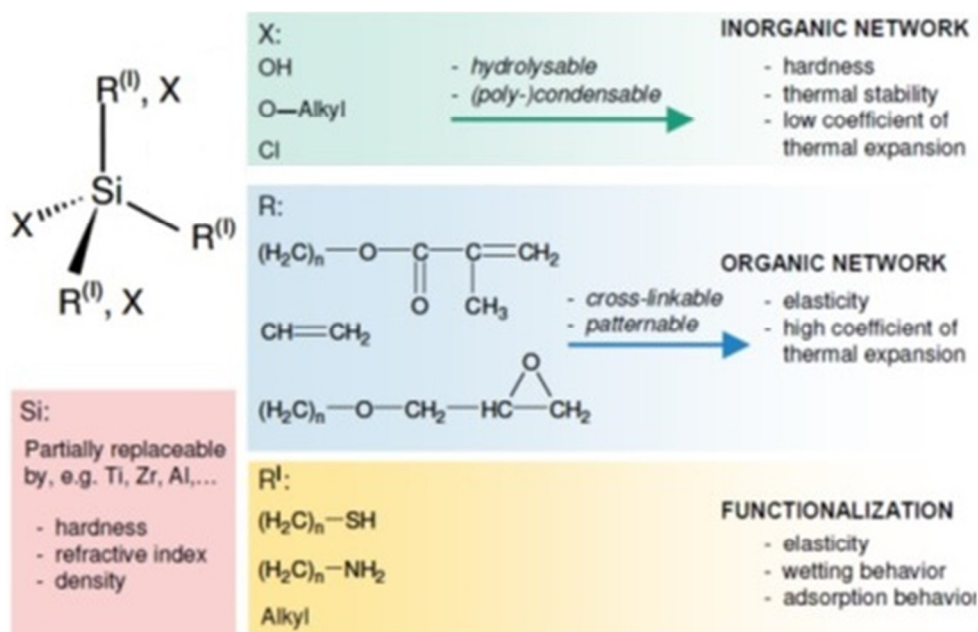
Z rovnice (9) plyne, že dochází-li ke dvoufotonové absorpci a následně excitaci elektronu, potřebná vlnová délka záření je dvojnásobná, než vlnová délka záření při jednofotonové absorpci (a excitaci) stejného elektronu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Chemikálie

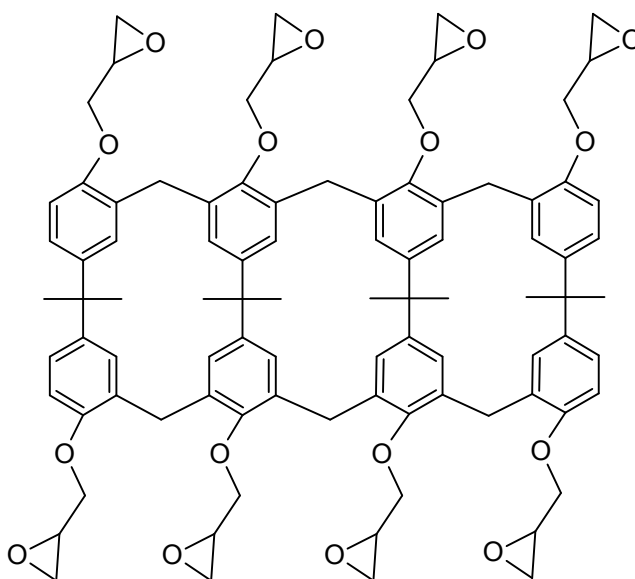
Fotorezisty:

Ormocomp – hybridní polymer obsahující polymerní matici a anorganické přísady (Obrázek 32), produkt z řady výrobků Ormocer (z anglického *organically modified ceramics*), přesné složení chráněno obchodním tajemstvím, výrobce: MicroChem Corporation



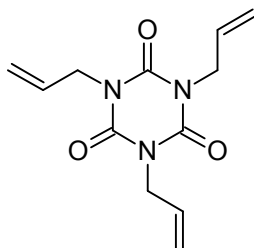
Obrázek 32 Složení řetězce hybridních polymerů z řady Ormocer[40]

SU-8 2015 – epoxidový prepolymer (Obrázek 33), kinematická viskozita: $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, hustota: $1,200 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, výrobce: MicroChem Corporation



Obrázek 33 Makromonomer fotorezistu SU-8[CHS]

Norland Optical Adhesive 63 – polymerní optické lepidlo, přesné složení je chráněné obchodním tajemstvím, obsahuje merkptoestery a triallylisokyanurát (Obrázek 34), kinematická viskozita: $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, výrobce: Norland Products Inc.



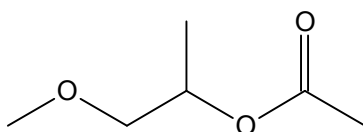
Obrázek 34 Triallylisokyanurát[CHS]

Norland Optical Adhesive 81 – polymerní optické lepidlo, přesné složení je chráněné obchodním tajemstvím, obsahuje merkptoestery, kinematická viskozita: $0,30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, výrobce: Norland Products Inc.

Vývojky:

Vývojka pro Ormocomp®: methyl(isobutyl)keton

Vývojka pro SU-8: mr-Dev 600 (80-100% 2-methoxy-1-methylethylacetát (Obrázek 35))



Obrázek 35 2-methoxy-1-methylethylacetát[CHS]

Ostatní chemikálie:

Čistící směs na podložní sklíčka a objektiv optické aparatury: methanol + diethylether (3:8)

Oplachové činidlo nezreagovaného SU-8: isopropanol

Oplachové činidlo nezreagovaného NOA 63 a NOA 81: aceton

4.2. Použité přístroje

Topná deska Ceran 500, výrobce: Harry Gestigkeit GmbH

Plasmová čistička Diener Nano, výrobce: Diener Electronic

Spin coater Laurell WS-400BX-6NPP, výrobce: Laurell Technologies Corporation

Femtosekundový laser Mai Tai HP, výrobce: Spectra-Physics

Akustooptický modulátor světla, výrobce: Gooch & Housego

Prostorový modulátor světla, výrobce: Hamamatsu

Optický mikroskop Olympus BX50, výrobce: Olympus

Laserový konfokální mikroskop Olympus LEXT OLS 3100, výrobce: Olympus

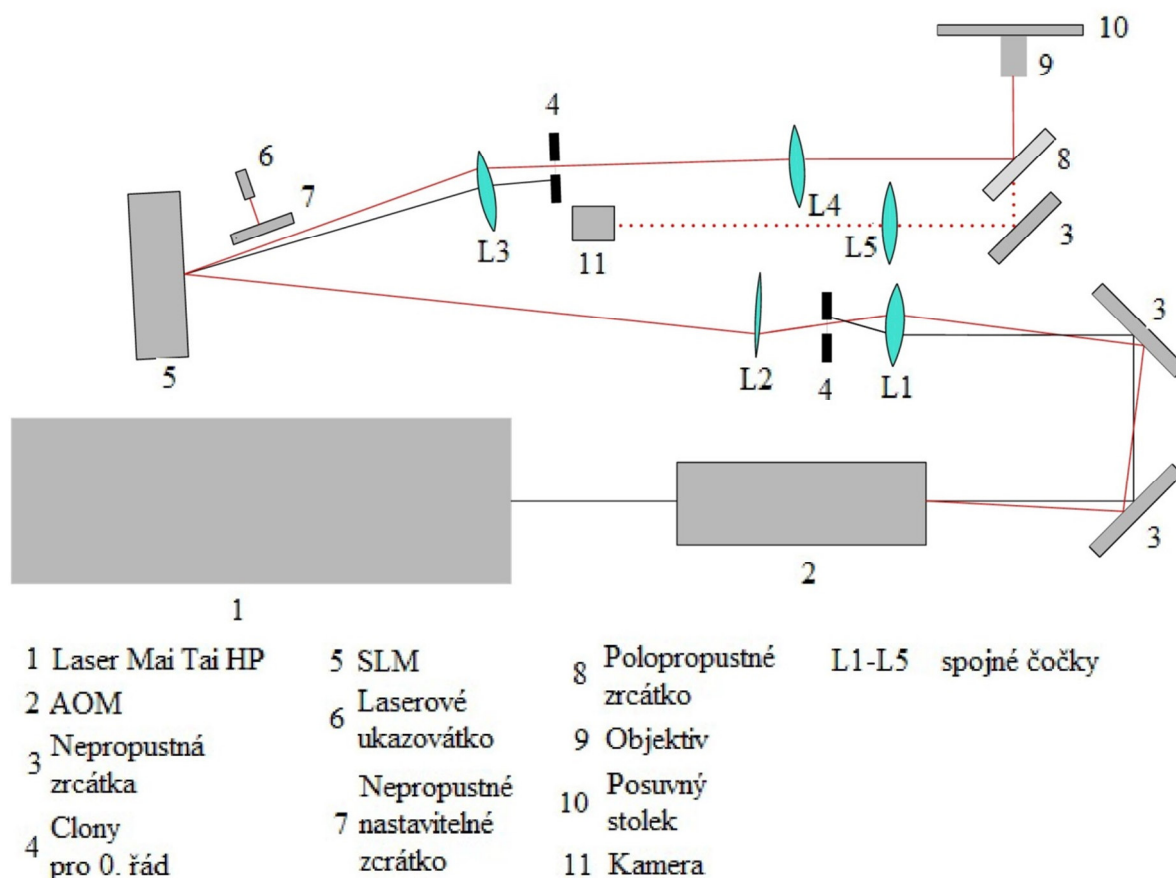
Laserové ukazovátka 2 mW, výrobce: neznámý (země původu: Čína)

Kamera Basler acA2000-50gc, výrobce: Basler

Mikro a nanoposuvný stolek Nano-LPS200+MicroStage, výrobce: Mad City Labs

4.3. Polymerační aparatura

Polymerační aparatura je složena z laseru Mai Tai HP, akustooptického modulátoru světla, prostorového modulátoru světla, laserového ukazovátka, objektivu, kamery, polymeračního stolku a soustavy spojných čoček, clon a zrcadel (Obrázek 36).



Obrázek 36 Fotopolymerační aparatura[IPE]

4.3.1. Femtosekundový laser Mai Tai

Mai Tai je femtosekundový titan-safírový laser z arsenálu firmy Spectra-Physics. Jeho maximální výkon je více než 3 W při vlnové délce 780 nm. Rozmezí jeho vlnových délek je od 690 do 1040 nm při zapnutém pulzním módu. V pulzním módu je délka trvání jednoho pulzu méně, než 100 fs. Jako zdroj záření pro excitaci elektronů titan-safírového krystalu slouží pumpovací laser. Výkon pumpovacího laseru je až 12 W kontinuálního výkonu a je odfiltrován na výstupu z rezonátoru. Manuálním nastavením výkonu pumpovacího laseru na 6,4 W lze snížit výkon výstupního infračerveného svazku až na úroveň přibližně 300 mW, přičemž pulzní charakter výstupního záření se zachovává. Vzhledem k použití femtosekundových pulzů na vlnové délce 780 nm dochází k nelineárnímu jevu dvoufotonové fotopolymerace na vlnové délce 390 nm (viz kapitola 2.3.5.).

4.3.2. Akustooptický modulátor světla

Akustooptický modulátor (AOM) je elektroakustická součástka, ve které dochází k interakci zvukových vln se zářením, čímž se dá měnit výkon, prostorová orientace nebo frekvence záření. Akustooptický modulátor je součástka, na které dochází k difrakci (ohybu) záření. Ohybem koherentního záření vzniká spektrum, světlo, jehož intenzita je rozložena do mnoha maxim a minim. Poloha těchto maxim a minim je definována veličinou řád. Čím vyšší řád maxima, tím dále se maximum nachází od difrakčního maxima 0. řádu. Při zapnutém AOM je laserový svazek prvního řádu zaveden do vzorku, zatímco při vypnutém AOM je blokován clonou umístěnou ve směru 0. difrakčního řádu. V naší aparatuře slouží AOM jako velmi rychlá závěrka laserového svazku vstupujícího do prostoru vzorku. Rychlost AOM je omezena pouze rychlostí šíření zvuku v krystalu TeO_2 , což v případě tohoto přístroje činí přibližně 100 ns. Vysoká rychlost je nezbytná pro velmi přesné časování expozice během fotopolymeračního procesu, jejíž délka se pohybuje v řádu jednotek až desítek mikrosekund.

4.3.3. Prostorový modulátor světla

Prostorový modulátor světla (SLM) je optoelektrická součástka sloužící ke tvarování laserového svazku. SLM je složen z tekutých krystalů, které jsou adresovány vzájemně oddělenými elektrodami, tzv. pixely, a tvoří tak strukturu, na které dochází k difrakci. Změnou vnějšího napětí na jednotlivých pixelech lze měnit orientaci molekul krystalů, čímž se mění fáze odraženého světla a tím i fázová difrakční mřížka. Změnou účinnosti mřížky tedy efektivně měníme výkon laserového svazku odraženého do prvního difrakčního řádu (výkon laseru nelze měnit přímo, protože při snížení výkonu pumpovacího laseru dochází k rozjustování zpětnovazebné smyčky femtosekundových pulzů).

4.3.4. Mikro a nanoposuvný polohovatelný stolek

Důležitým elementem při modelování plochých nebo prostorových objektů je zařízení umožňující pohyb laserového svazku za současné fixace vzorku, případně naopak. U naší aparatury je svazek fixován a dochází k pohybu polohovacího stolku s upevněným vzorkem (Obrázek 37) ve směru os x , y , z . Stolek je rozdělen na dva funkční elementy, mikroposuvný stolek, který je zodpovědný za pohyby s rozsahem 25 milimetrů v osách x a y a nanoposuvný stolek, který je odpovědný za pohyby v rozsahu 200 mikrometrů s přesností na 1 nanometr. Mikroposuvný stolek hraje důležitou roli při manipulacích, u kterých putujeme mezi vypočítanými mikrostrukturami. Nanoposuvný stolek hraje důležitou roli při samotných polymeracích. Jelikož je jeho krok velmi malý, je schopen vytvářet struktury o vysokém rozlišení. Nanoposuvný stolek je taktéž zodpovědný za pohyby vzorku v ose z , které při vhodném nastavení vedou k vytvoření trojrozměrných struktur.

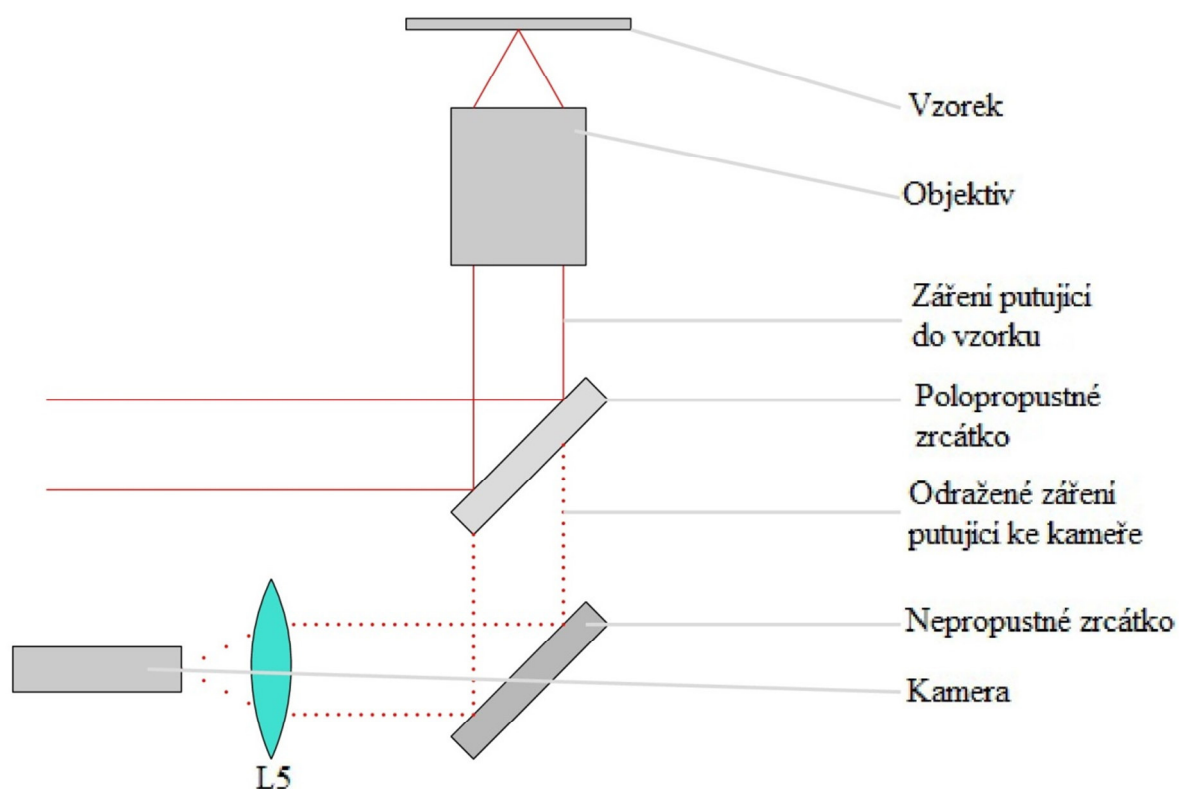


Obrázek 37 Polymerační stolek[a]

4.3.5. Soustava zrcadel, clonek a optických čoček

Ve ftopolymerační aparatuře se nachází celkem tři nepropustná zrcátka, jedno částečně propustné zrcátko a jedno nepropustné otočné zrcátko.

Dvě nepropustná zrcátka slouží k odrazu hlavního světelného svazku při chodu aparaturou, třetí zrcátko napomáhá při vedení záření odraženého od vzorku ke kameře. Polopropustné zrcátko je důležitým elementem, který odrazí záření putující ke vzorku, ale současně propouští záření odražené od vzorku a putující ke kameře (Obrázek 38).



Obrázek 38 Role polopropustného zrcátka[IPE]

Nepropustné otočné zrcátko se nachází u laserového ukazovátka. Má celkem dvě důležité polohy, jednu, při níž je svazek z ukazovátka odražen mimo optickou cestu a zrcátko nebrání průchodu hlavního svazku od femtosekundového laseru, a druhou polohu, při níž odrazí svazek od laserového ukazovátka dále do optické aparatury a zároveň blokuje polymerující svazek.

V celé aparatuře se dohromady nachází dvě clonky. První se nachází nedaleko za AOM a druhá za SLM. Obě tyto clonky slouží k propuštění maxima prvního řádu a odfiltrování všech ostatních maxim, zejména silného maxima nultého řádu.

Aparatura rovněž obsahuje pět čoček. Ve všech případech se jedná o spojky, sloužící ke vhodné fokusaci a zamezení optických deformací laserového svazku. Všechny použité čočky mají průměr jeden palec a jsou produktem německého výrobce Thorlabs. Čočka L1 se nachází před první clonou a její ohnisková vzdálenost je 30 mm. Čočka L2 se nachází mezi první clonou a SLM a její ohnisková vzdálenost je 500 mm. Čočka L3 se nachází mezi SLM a druhou clonou a má ohniskovou vzdálenost 200 mm. Čočka L4 je umístěna mezi druhou clonou a polopropustné zrcátko a její ohnisková vzdálenost činí 150 mm. Poslední

čočku L5 můžeme spatřit na cestě odraženého světla mezi nepropustným zrcátkem a kamerou. Tato má ohniskovou vzdálenost 200 mm a slouží k zobrazení vzorku na čip kamery.

4.3.6. Objektiv

Objektiv slouží k finálnímu zaostření laserového svazku a vytvoření ohniska ve vzorku fotopolymeru. V naší aparatuře byl použit objektiv Olympus Plan N 100×/1.25 oil (Obrázek 39). Jedná se o objektiv, který pro svoji funkci vyžaduje použití imerzního oleje, který je v kontaktu se vzorkem, ve kterém probíhá fotopolymerace.



Obrázek 39 Objektiv použitý pro fotopolymerace[41]

4.3.7. Kamera

Kamera zakomponovaná do fotopolymerační aparatury slouží ke hlídání průběhu fotopolymerace. Vzhledem k faktu, že většina fotorezistů po expozici záření nezmění své optické vlastnosti (změní je až po vyvolání), slouží kamera především ke hlídání optického výkonu a času polymerace. Je-li výkon a čas pro vzorek příliš velký, vzorek fotopolymeru se při expozici rozkládá. Tento jev je na kameře pozorovatelný jako vznik bublin ve vzorku. Některé fotorezisty, například testované fotorezisty NOA, však fotopolymerací mění svůj index lomu. U těchto lze kamerou pozorovat i průběh řádně prováděné polymerace. Kamera použitá na naší aparatuře je Basler acA2000-50gc. Jedná se o barevnou kameru s obnovovací frekvencí 50 Hz, rozlišením 2 megapixely a vlastním napájením. Kamera je s počítačem propojena prostřednictvím síťového kabelu.

4.3.8. Laserové ukazovátko

Použité laserové ukazovátko o vlnové délce 633 nm a výkonu cca 2 mW slouží k nalezení správné polohy vzorku v ohnisku laserového svazku před samotným zahájením fotopolymerace. Jeho světelný výkon je mnohonásobně nižší, než u femtosekundového laseru, navíc jeho emisní spektrum je jiné, než absorpční spektra používaných fotorezistů, proto je eliminováno riziko, že vzorek fotorezistu vypoilymeruje pouhým osvětlením laserovým ukazovátkem.

4.3.9. Osvit aparatury

Nad samotným polymeračním stolek se nachází osvit se žlutým filtrem. Tento slouží k osvětlení vzorku, což zlepšuje viditelnost fotopolymeračních pochodů ve fotopolymeru pozorovaných prostřednictvím kamery. Emisní spektrum svítivny se minimálně překrývá s absorpčním spektrem fotopolymerů, nehrozí tedy polymerace iniciovaná zářením svítivny.

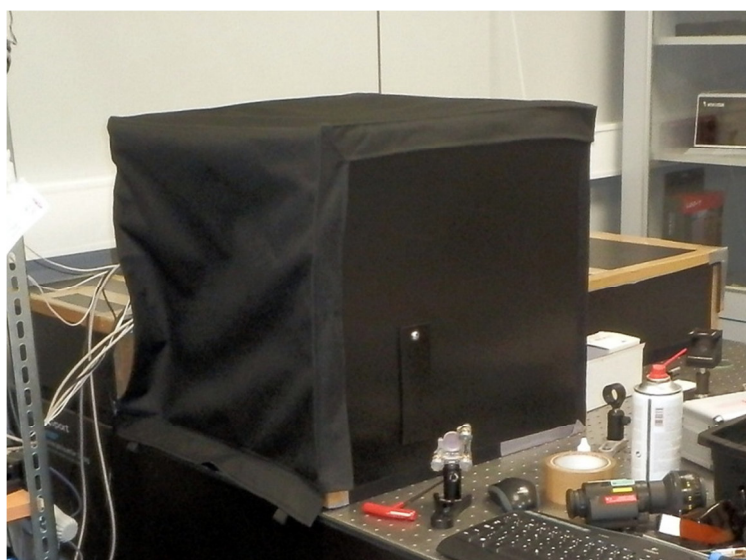
4.4. Použité metody

4.4.1. Kompletace aparatury

Aparatura byla sestavena na antivibračním stole pro optické aparatury Newport RS 3000. Stůl na svém povrchu obsahuje magnetickou kovovou desku se závity M6. Závity jsou od sebe vzdáleny jeden palec. Veškeré optické elementy byly přichyceny ke stolu pomocí šroubů, aby se minimalizovalo riziko vychýlení cesty laserového svazku aparaturou vlivem nechtěné manipulace s optickým aparátem. Vytváření struktur s rozlišením v řádu stovek nanometrů je velice citlivé na mechanické rušení. Použití antivibračního stolu se vzduchovým tlumením eliminuje rozostření struktury vlivem chvění aparatury způsobeným například těžkou dopravou v okolí laboratoře.

4.4.2. Kompletace krytu aparatury

Vzhledem k nutnosti důkladného odstínění fotopolymerační aparatury byl sestrojen kryt aparatury (Obrázek 40). Tento byl sestaven ze 3 mm silných černých PVC desek. Stěny krytu aparatury byly k sobě vzájemně upevněny lepicí páskou. Pro lepší stabilitu byly stěny aparatury zafixovány ke stolu pomocí šroubů. Při konstrukci krytu aparatury vznikl požadavek co nejsnazšího přístupu k aparatuře i během samotného měření, proto jsou víka krytu aparatury pouze položena na stěnách krytu a jsou libovolně snímatelná. Kryt aparatury v oblasti polymeračního stolku byl zkonstruován odolněji, vzhledem k tomu, že kryt v této oblasti měl být nejvíce namáhán měněním vzorků apod. Proto byl PVC kryt opatřen vnitřní kovovou konstrukcí ze čtyř tyček připevněných závitem ke stolu. Kvůli snazší manipulaci s krytem aparatury v oblasti, kde dochází k výměně vzorků, byla čelní strana a víko krytu aparatury v oblasti polymeračního stolku vyrobeno z polyamidové tkaniny, která byla ke kovové konstrukci připevněna šrouby a ke stolu suchým zipem. Její sejmutí je tak snadné a rychlé.



Obrázek 40 Kryt fotopolymerační aparatury[a]

4.4.3. Měření výkonových charakteristik a ztrát laserového svazku při jeho průchodu optickou aparaturou

Pro zjištění světelného výkonu ve svazku bylo nutno změřit dva konkrétní parametry. Prvním parametrem byla propustnost objektivu, měřena rozdílem světelného výkonu na vstupu do objektivu a na jeho výstupu. Druhým parametrem byla propustnost optické aparatury od výstupu femtosekundového laseru po vstup do objektivu v závislosti na různých fázových modulacích mřížky SLM. Tento parametr byl měřen pro různé různé hodnoty fázové modulace.

Byla změřena propustnost objektivu pro záření o vlnové délce 780 nm.

Taktéž byla změřena propustnost optické aparatury od výstupu femtosekundového laseru po vstup do objektivu pro pulzní mód laseru (plný výkon cca 3 W) a pro vypnutý řízený pulzní mód (k vypnutí řízeného pulzního módu dojde při snížení výkonu zeleného laseru sloužícího jako zdroj záření pro titan-safírový laser, použili jsme výstupní výkon titan-safírového laseru cca 470 mW) pro různé fázové modulace mřížky SLM (od $0 \cdot 2\pi$ do $0,6 \cdot 2\pi$ s krokem $0,02 \cdot 2\pi$, od $0,6 \cdot 2\pi$ do $1,0 \cdot 2\pi$ s krokem $0,05 \cdot 2\pi$).

4.4.4. Příprava vzorku na fotopolymeraci

Příprava vzorku Ormocomp

Podložní mikroskopové sklíčko bylo důkladně očištěno směsí methanol + diethylether (3:8). Poté bylo sklíčko na 10-15 minut umístěno na topnou desku, kde bylo při teplotě 200 °C zbavováno povrchové vlhkosti. Následně bylo sklíčko umístěno do plasmové čističky, kde bylo čištěno v kyslíkové atmosféře po dobu 15 minut. Poté byly v laboratoři zhasnuty zářivky a bylo rozsvíceno žluté světlo. Po dokončení čištění bylo sklíčko vyjmuta z plasmové čističky a pomocí kapátka na něj byla nanесena kapka Ormocompu. Nanesená kapka fotorezistu byla překryta krycím sklíčkem. Takto připravený vzorek byl umístěn do zatemněné Petriho misky.

Příprava vzorku SU-8

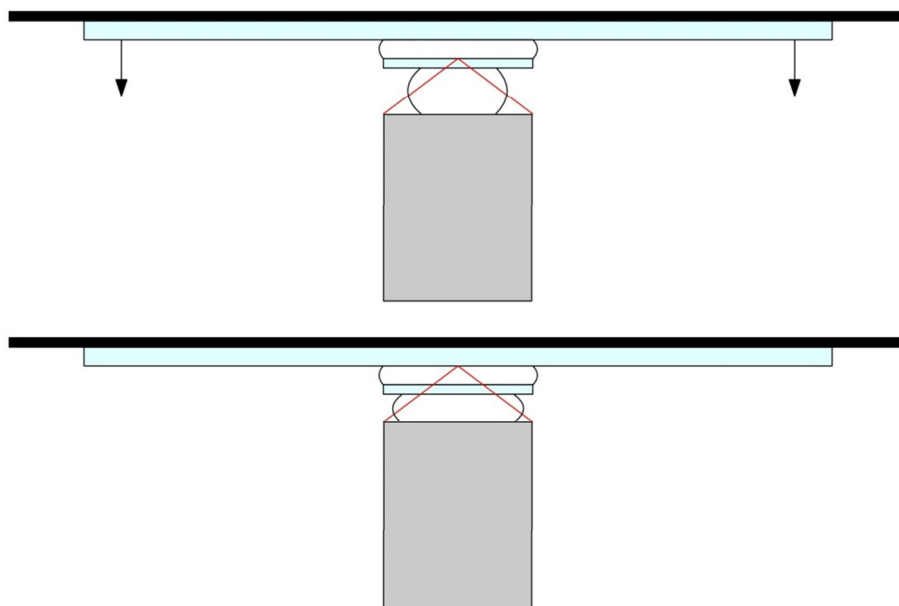
Podložní mikroskopové sklíčko bylo důkladně očištěno směsí methanol + diethylether (3:8). Poté bylo sklíčko na 5 minut umístěno do plasmové čističky, kde bylo čištěno v kyslíkové atmosféře. Poté byly v laboratoři zhasnuty zářivky a bylo rozsvíceno žluté světlo. Na sklíčko bylo nanесeno cca 0,5 ml fotorezistu SU-8 pomocí 1 ml injekční stříkačky. Vzorek byl umístěn na spin coater, kde byl odstředován po dobu 50 s při maximálních otáčkách $2000 \cdot \text{min}^{-1}$. Následně byl vzorek umístěn na 5 minut na topnou desku, kde byl vysoušen při 95 °C. Po vysušení byl připravený vzorek umístěn do zatemněné Petriho misky.

Příprava vzorku NOA 63 a NOA 81

Podložní mikroskopové sklíčko bylo očištěno od prachu ofoukáním tlakovým dusíkem. Poté bylo rozsvíceno žluté světlo. Na podložní sklíčko byla nanесena kapka fotorezistu o průměru cca 3 mm. Kapka byla ihned překryta krycím sklíčkem a připravený vzorek byl umístěn do zatemněné Petriho misky.

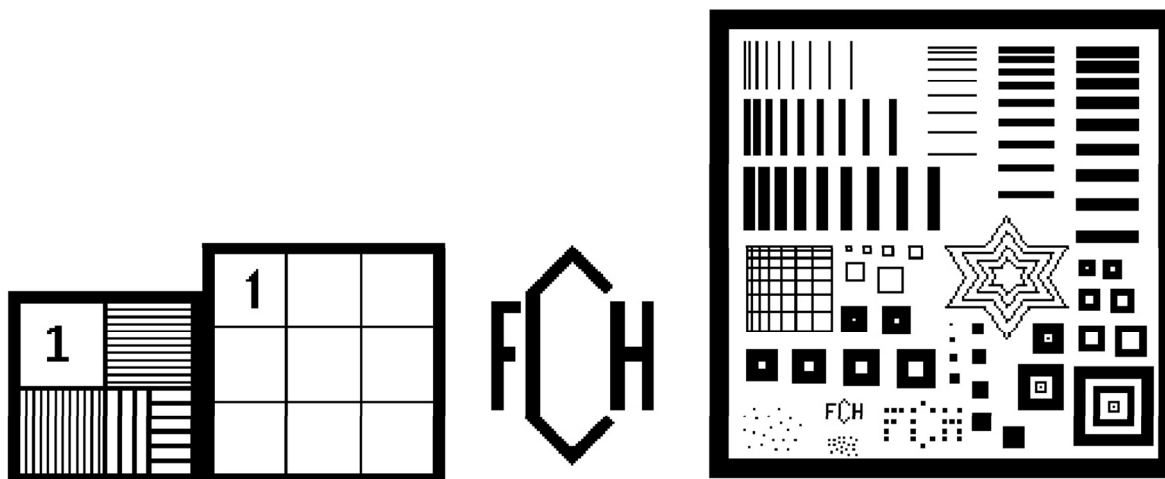
4.4.5. Provedení fotopolymerační reakce

Nejprve byly spuštěny veškeré přístroje potřebné pro fotopolymerační reakci. V softwaru Nanolitografie 3, vytvořeném Ing. P. Jáklem, Ph.D. v prostředí Labview 2014 na Ústavu přístrojové techniky, byl vycentrován polymerační stolek. Poté byl objektiv polymerační aparatury pomocí ubrousku zbaven starého imerzního oleje a pomocí směsi methanol + diethylether (3:8) dokonale očištěn. Po očištění byla na objektiv nanesea čerstvá kapka imerzního oleje. V laboratoři bylo zhasnuto a byl rozsvícen žlutý osvit aparatury. Vzorek byl připevněn na polymerační stolek krycím sklíčkem dolů tak, aby krycí sklíčko bylo smáčeno kapkou imerzního oleje. Bylo zapnuto laserové ukazovátka a pomocí nastavování stolku v ose z bylo nalezeno ohnisko (hledáme okamžik, kdy se na kameře objeví odraz laserového ukazovátka, přičemž hledáme méně zřetelný odraz, zřetelnější odraz je od krycího sklíčka, méně zřetelný odraz je od podložního sklíčka, odraz od podložního sklíčka se na ose z nachází níže, než odraz krycího sklíčka (Obrázek 41)).



Obrázek 41 Princip hledání polymeračního ohniska[IPE]

Po nalezení ohniska bylo vypnuto laserové ukazovátka a byl spuštěn hlavní laser na plný výkon. Následně byly nastaveny parametry doby osvit (v milisekundách), fázové modulace mřížky SLM ($0 \cdot \pi$ rad až $2 \cdot \pi$ rad), velikost ($\text{nm} \cdot \text{pixel}^{-1}$), krok v ose z (nm) a byly načteny bitmapy, sloužící jako šablony pro polymeraci vzorku (Obrázek 42).



Obrázek 42 Ukázka používaných bitmap (velikost zleva: 80×80 pixelů, 100×100 pixelů, 105×107 pixelů a 200×200 pixelů [MAL])

Po načtení bitmap byla spuštěna polymerace a její průběh byl pomocí kamery pozorován na obrazovce počítače. Po ukončení polymerace byly upraveny její parametry, pomocí mikroposuvného stolku byl vzorek přemístěn v ose x, y do jiné oblasti a polymerace byla s upravenými parametry (doba osvitů a fázová modulace mřížky SLM) několikrát opakována.

Po ukončení testování byl vzorek sejmut z polymeračního stolku a byl umístěn do zatemněné Petriho misky a přenesen k vývoji.

4.4.6. Vývoj vypolymerované struktury

Vývoj vzorku Ormocomp

Vzorek byl v Petriho misce přenesen do laboratoře s digestoří. V digestoří bylo rozsvíceno žluté světlo, hlavní světlo laboratoře bylo zhasnuto. Vzorek byl vyjmut z Petriho misky, bylo z něj opatrně sejmuto krycí sklíčko pohybem ve směru roviny podložního sklíčka. Poté byl vzorek na 45 s vnořen do Petriho misky s roztokem methyl(isopropyl)ketonu. Po 45 sekundách byl vzorek vyjmut a opláchnut cca pěti ml čistého methyl(isopropyl)ketonu pomocí kapátka. Takto vyvinutý vzorek byl osušen proudem dusíku a mohl již být vystaven světlu a dalšímu pozorování. Vývojka nashromážděná v Petriho misce byla vylita do sběrné lahve.

Vývoj vzorku SU-8

Vzorek byl v zatemněné Petriho misce přenesen k topné desce. V laboratoři bylo rozsvíceno pouze žluté světlo. Na topné desce byl vzorek vystaven poexpozičnímu vytvrzování při 95 °C po dobu pěti minut. Po vytvrzení byl vzorek ponechán k ochlazení a poté byl vyvíjen pomocí developeru mr-Dev 600 nanášeného rozprašovačem. Developer s nezreagovaným fotorezistem byly omývány isopropanolem tak, aby se proces vývoje a oplachu opakoval cca třikrát a současně aby byl vzorek vyvíjen po celkovou dobu pěti minut. Po dokončení vývoje byl vzorek osušen proudem dusíku a mohl být vystaven světlu a dalšímu pozorování. Směs vývojky a isopropanolu nashromážděná v Petriho misce byla vylita do sběrné lahve.

Vývoj vzorku NOA 63 a NOA 81

Vzorek byl v Petriho misce přenesen do laboratoře s digestoří. V digestoři bylo rozsvíceno žluté světlo, hlavní světlo laboratoře bylo zhasnuto. Vzorek byl vyjmut z Petriho misky, bylo z něj opatrně sejmuto krycí sklíčko pohybem ve směru roviny podložního sklíčka. Poté byl vzorek opláchnut cca deseti ml acetonu pomocí kapátka (aceton působí jako oplachové činidlo pro nezreagovaný fotorezist, u NOA není třeba vývojek). Po dokončení vývoje byl vzorek osušen proudem dusíku a mohl být vystaven světlu a dalšímu pozorování.

4.4.7. Charakterizace připravených objektů

Po vývoji fotorezistu byla struktura vypoilymerovaného objektu zkoumána pozorováním na optickém mikroskopu Olympus BX50. Pro přesnější zkoumání rozměrů, ostroty a výškových profilů vypoilymerovaných objektů a pro vytvoření snímků dokumentujících strukturu a rozměry vypoilymerovaných objektů byl použit laserový konfokální mikroskop Olympus LEXT OLS 3100.

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. Měření propustnosti objektivu

Propustnost objektivu je definována jako podíl světelného výkonu záření prošlého objektivem (definujme jako P_z) a světelného výkonu na vstupu do objektivu (definujme jako P_p). Procentuální propustnost je pak určena jako stonásobek tohoto podílu (10).

$$\text{Propustnost (\%)} = 100 \cdot \frac{P_z}{P_p} \quad (10)$$

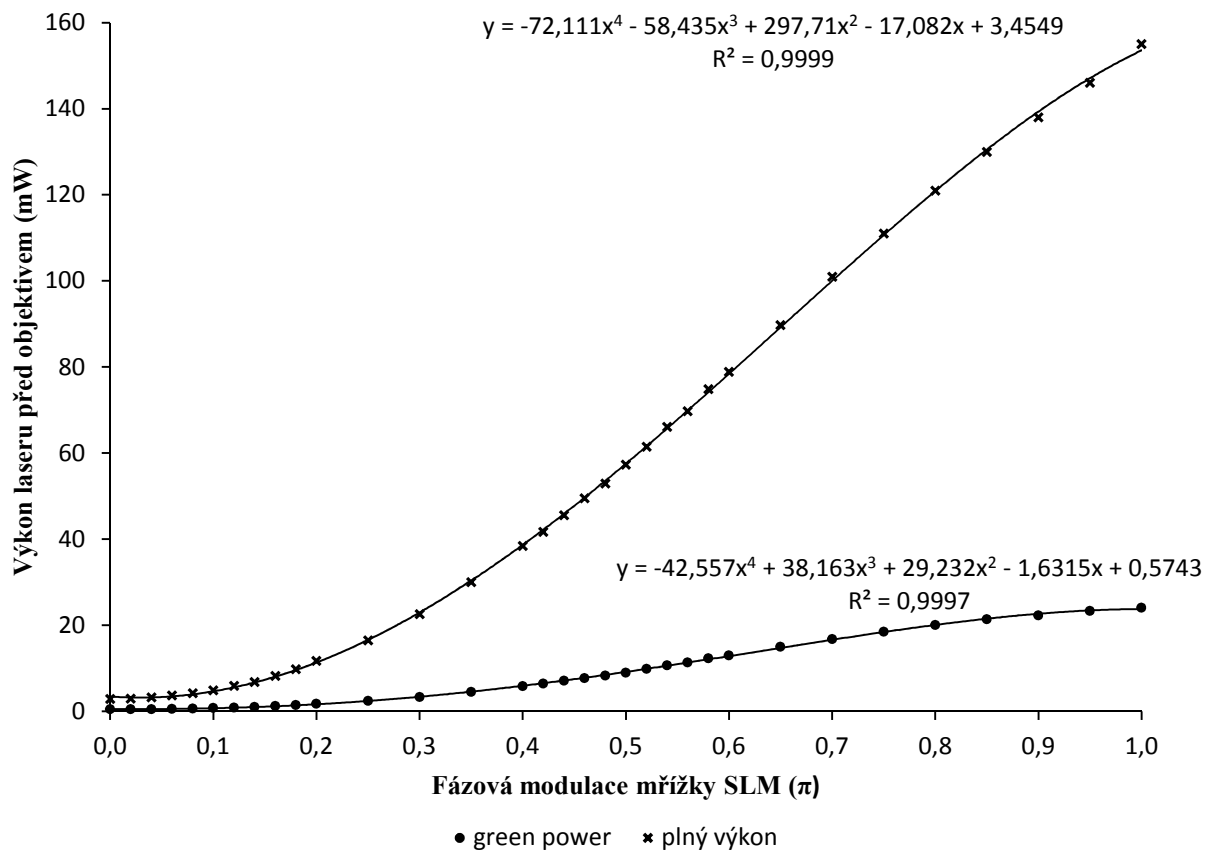
Z naměřených výkonových parametrů byla pomocí vzorce (10) vypočítána hodnota propustnosti objektivu Olympus Plan N 100× rovna 62 % (Tabulka 1)

Tabulka 1 Naměřená data světelného výkonu před a za objektivem a vypočítaná propustnost objektivu

Výkon laseru interní měřák (mW)	Světelný výkon před objektivem (mW)	Světelný výkon za objektivem (mW)	Propustnost (%)
440,0	25,0	15,5	62

5.2. Měření propustnosti fotopolymerační aparatury

Propustnost aparatury od výstupu femtosekundového laseru po vstup do objektivu byla měřena pro dva výkony laseru, v režimu *green power*, kdy světelný výkon laseru odpovídal cca 0,47 W a pro plný výkon, kdy světelný výkon laseru odpovídal cca 2,92 W. V průběhu měření docházelo ke drobnému kolísání výkonu laseru, nicméně pro zjednodušení výpočtů byly tyto fluktuace výkonu zanedbány. Propustnost byla změřena pro celý rozsah fázových modulací mřížky SLM. Z naměřených dat (Tabulka 2) byl sestrojen graf závislosti výkonu před objektivem na fázové modulaci mřížky SLM (Obrázek 43).



Obrázek 43 Graf závislosti výkonu před objektivem na fázové modulaci mřížky SLM[ME]

Tabulka 2 Naměřená data světelného výkonu při neměnném výkonu laseru a proměnné fázové modulaci mřížky SLM

Mód	green power		Mód	plný výkon	
	Výkon laseru interní měřák (W)	Fázová modulace (π)		Výkon laseru před objektivem (mW)	Výkon laseru interní měřák (W)
0,48	1,00	24,1	2,97	1,00	155
0,48	0,95	23,3	2,94	0,95	146
0,48	0,90	22,3	2,93	0,90	138
0,48	0,85	21,4	2,93	0,85	130
0,49	0,80	20,1	2,92	0,80	121
0,48	0,75	18,5	2,92	0,75	111
0,48	0,70	16,8	2,92	0,70	101
0,48	0,65	15	2,91	0,65	89,7
0,48	0,60	13	2,92	0,60	78,9
0,48	0,58	12,3	2,92	0,58	74,9
0,47	0,56	11,4	2,92	0,56	69,7
0,47	0,54	10,7	2,92	0,54	66,1
0,47	0,52	9,85	2,92	0,52	61,5
0,46	0,50	8,96	2,92	0,50	57,3
0,46	0,48	8,29	2,92	0,48	52,9
0,46	0,46	7,69	2,92	0,46	49,5
0,46	0,44	7,1	2,92	0,44	45,6
0,46	0,42	6,43	2,92	0,42	41,7
0,46	0,40	5,89	2,92	0,40	38,4
0,46	0,35	4,53	2,92	0,35	30
0,46	0,30	3,36	2,92	0,30	22,6
0,45	0,25	2,44	2,92	0,25	16,5
0,45	0,20	1,74	2,92	0,20	11,7
0,46	0,18	1,48	2,92	0,18	9,81
0,45	0,16	1,25	2,9	0,16	8,23
0,46	0,14	1,05	2,91	0,14	6,85
0,46	0,12	0,918	2,91	0,12	5,94
0,45	0,10	0,772	2,91	0,10	4,9
0,46	0,08	0,674	2,92	0,08	4,21
0,46	0,06	0,599	2,92	0,06	3,68
0,46	0,04	0,536	2,92	0,04	3,24
0,46	0,02	0,502	2,92	0,02	2,99
0,46	0,00	0,495	2,92	0,00	2,91

5.3. Světelný výkon ve vzorku

Celkový světelný výkon ve vzorku je ovlivněn současným působením dvou ztrátových faktorů. Těmi jsou propustnost objektivu a propustnost aparatury od laseru po vstup do objektivu. Výkon ve vzorku byl vypočítán následující metodou:

Nejprve bylo nutné vypočítat světelný výkon na vstupu do objektivu. Vzhledem k tomu, že všechny polymerace byly prováděny na maximální možný výkon femtosekundového laseru, bylo možné ubírat se třemi způsoby. Prvním způsobem bylo určení světelného výkonu pomocí Tabulky 2, módu pojmenovaného *plný výkon*. Druhým způsobem bylo určení světelného výkonu pomocí grafu za znalosti fázové modulace mřížky SLM (osa x), za pomoci polynomicke spojnice trendu řady pojmenované *plný výkon* byla odečtena hodnota výkonu (osa y). Třetím způsobem bylo dosažení za x v regresi rovnici spojnice trendu téže řady, přičemž výsledkem byla opět hodnota výkonu na ose y.

Hodnotu světelného výkonu před objektivem získanou jedním ze tří výše zmíněných postupů bylo nutné ve druhém kroku vynásobit koeficientem 0,62, odpovídajícím propustností polymeračního objektivu.

5.4. Modelování mikrostruktur

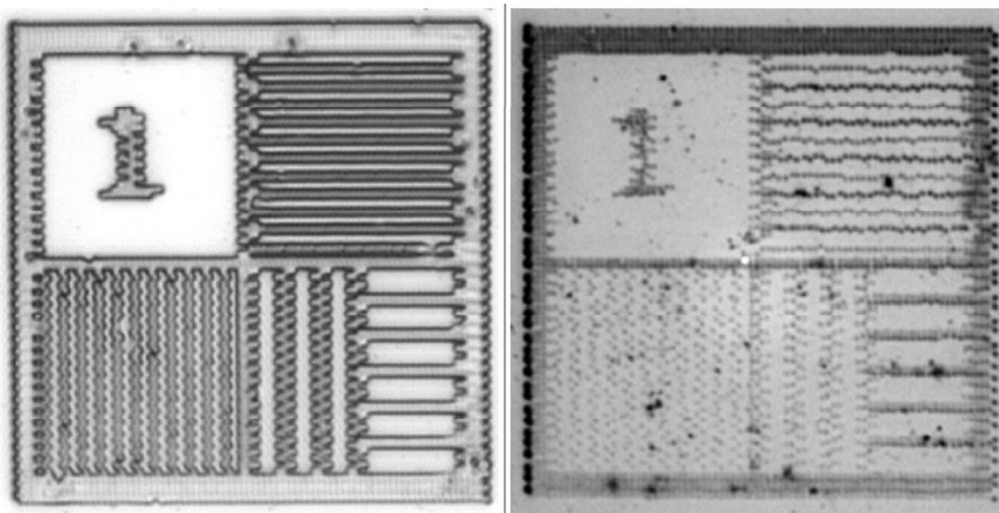
Ormocomp

Fotorezist Ormocomp vykazoval ze všech testovaných fotorezistů největší světelnou labilitu. Jeho chování se s proměnnými výkonovými parametry aparatury měnilo velice prudce. Pásmo, ve kterém byl výkon aparatury dostatečný, aby inicioval polymeraci, ale ne příliš vysoký, aby odstartoval degradaci či hoření vzorku, bylo velmi úzké.

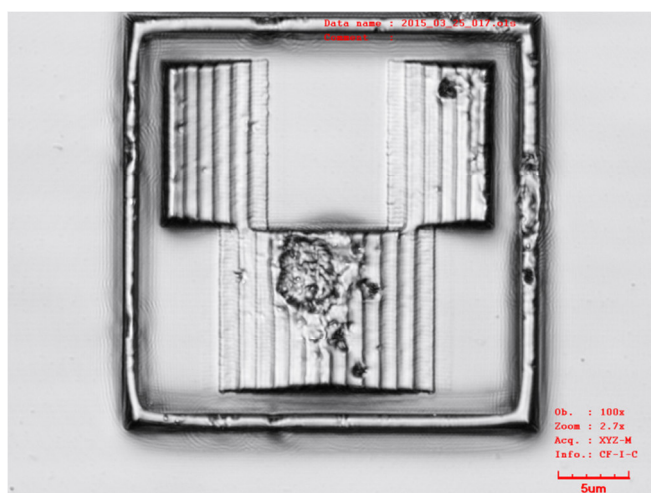
U Ormocompu bylo více než u ostatních fotorezistů podstatné správně zvolit výkonové charakteristiky laseru. Intenzita záření laserového svazku má podobu Gaussovské rozdělovací funkce. Ve středu svazku je intenzita maximální, hovoříme o ohnisku. Čím vyšší je zvolený světelný výkon, tím je průměr ohniska větší a rozlišení polymerace horší. Je tedy snahou zvolit nízké výkony a delší časy, abychom dosáhli uspokojivého rozlišení modelovaných objektů.

Poté, co se podařilo vhodně odladit parametry polymerace, tedy zvolit přiměřeně nízký výkon polymerace, podařilo se dosáhnout velmi dobrého rozlišení vzorků (Obrázek 44). Na Obrázku 44 je patrný rozdíl v rozlišení struktury připravené vysokým světelným výkonem a krátkým časem (vlevo) a nízkým světelným výkonem a dlouhým časem (vpravo). U struktury vpravo se podařilo vhodně vyladit parametry a jednotlivé voxely jsou snadno rozlišitelné, netvoří souvislou strukturu, jako u struktury vpravo.

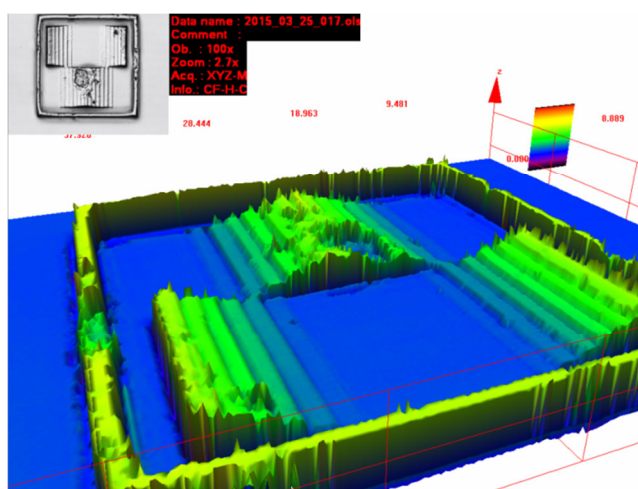
Po vyladění osvětlovacích parametrů se podařilo vypolymerovat 3D struktury, nicméně s drobnými defekty (Obrázek 45 a Obrázek 46).



Obrázek 44 Testovací 2D struktura vytvořená ve fotorezistu Ormocomp, optický výkon ve vzorku: vlevo cca 100 mW, vpravo cca 35 mW, doba osvětlení bodu: vlevo 50 μ s, vpravo 100 μ s rozměry každého vzorku 24 \times 24 μ m, konfokální režim, 2D pohled[LO]



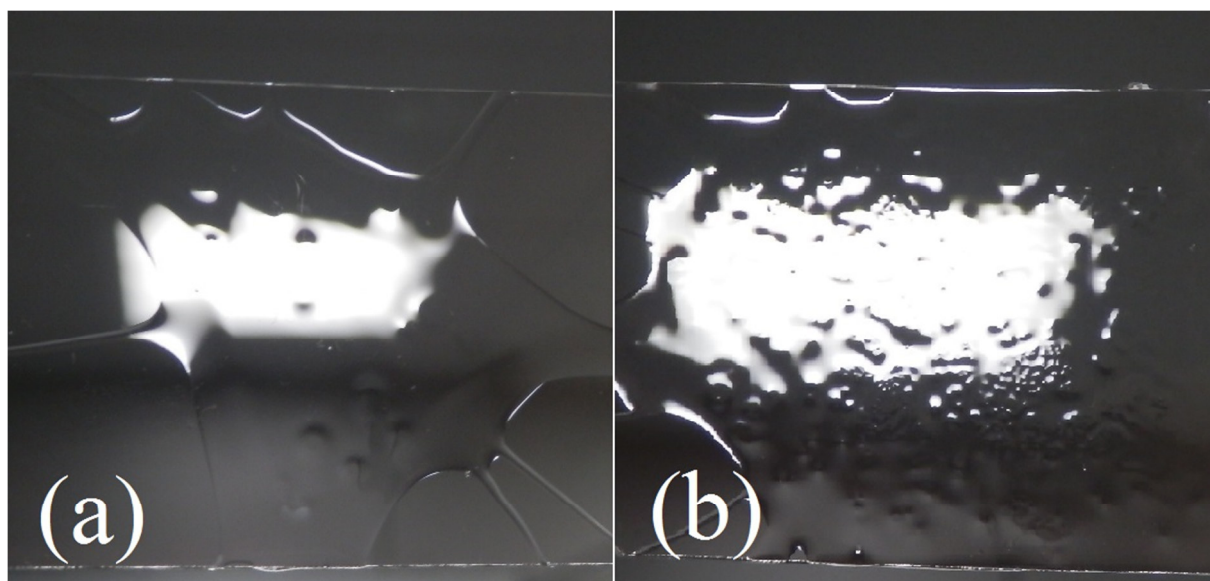
Obrázek 45 3D struktura vytvořená ve fotorezistu Ormocomp, optický výkon ve vzorku: 85,6 mW, doba osvětlení bodu: 30 μ s, rozměry 30 \times 30 μ m, konfokální režim, 2D pohled[LO]



Obrázek 46 3D struktura vytvořená ve fotorezistu Ormocomp, optický výkon ve vzorku: 85,6 mW, doba osvětlení bodu: 30 μ s, rozměry (x \times y \times z) 30 \times 30 \times 2,5 μ m, konfokální režim, 3D pohled[LO]

SU-8 2015

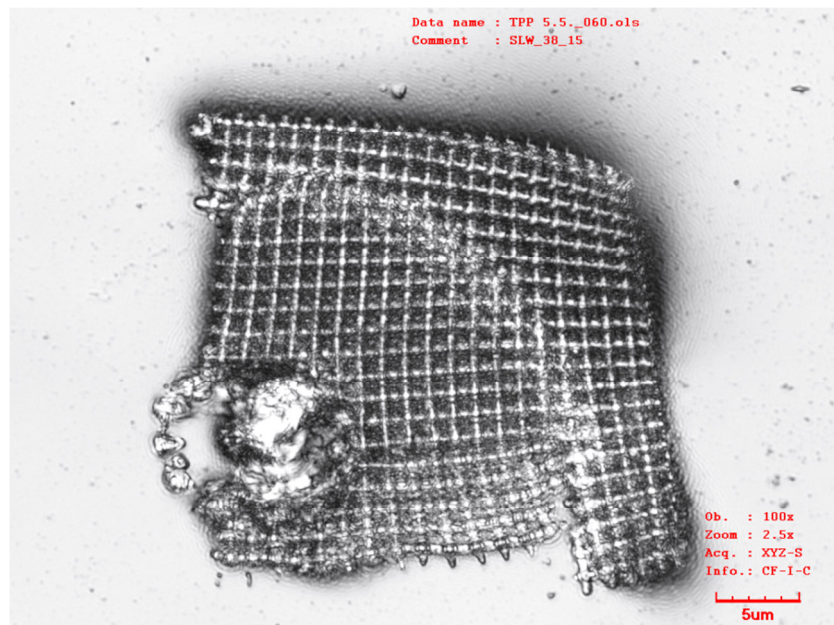
Naleznout vhodný poměr výkonu a času pro fotopolymeraci SU-8 nebylo snadným úkolem. Díky metodice připravování vzorku, při které je užit spin coater, bylo možné připravit tenčí vrstvu fotorezistu. Při maximálních otáčkách spin coateru nastavených na hodnotu $2000 \cdot \text{min}^{-1}$ (doba rotace 45 s) došlo k přípravě vstvy o tloušťce cca $20 \mu\text{m}$, při dvojnásobných maximálních otáčkách byla výška připravené vrstvy cca $15 \mu\text{m}$. Problémem při přípravě vzorků je častý vznik nerovného vzorku. SU-8 fotorezist je pravděpodobně silně náchylný na čistotu a vysušení povrchu substrátu (podložního sklíčka) a spin coating je metoda vyžadující dokonalou čistotu naneseného vzorku a nepřítomnost vzduchových bublinek. Pokud nebyla sklíčka důkladně ošetřena před samotným nánosem vzorku či pokud bylo do naneseného vzorku injekční stříkačkou vpraveno drobné množství vzduchu, vzorek po spin coatingu často vykazoval defekty (Obrázek 47).



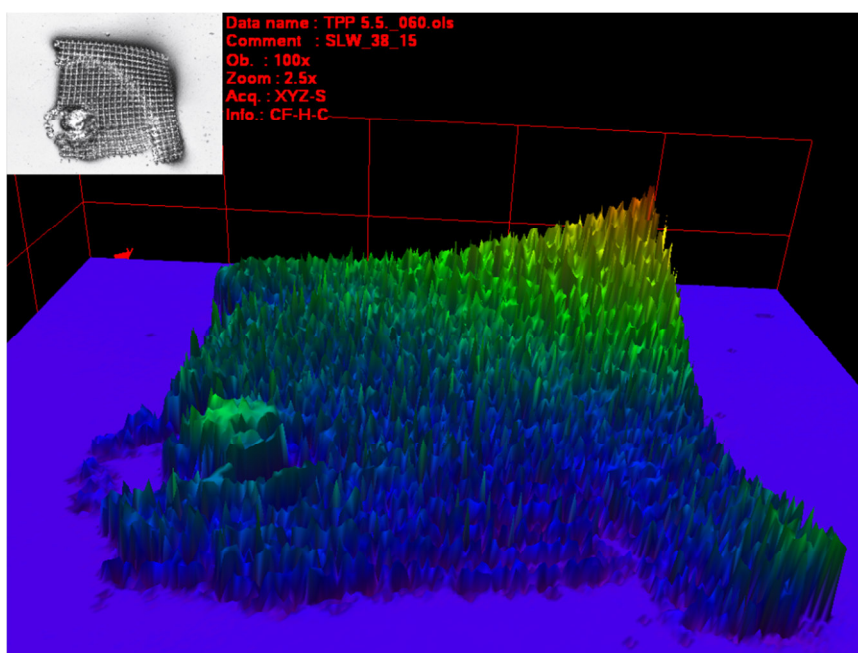
Obrázek 47 Porovnání nedefektního vzorku (a) a vzorku vykazujícího defekty způsobené nepřesnou přípravou vzorku (b)[a]

I nedefektní vzorek připravený správnou cestou však během expozice vykazoval nespolehlivé chování. Jeho citlivost na konstantní hodnotu světelného výkonu byla v různých oblastech vzorku různá i přes řádné zaostření ohniska (vzorek se nechoval spolehlivě, při neměnném výkonu místy hořel, místy nepolymeroval). Toto chování lze nejspíš přisoudit nehomogenitám ve vzorku fotorezistu. Zdrojem nehomogenit ve vzorku mohly být buď částice nečistot, nebo vzniklé aglomeráty. Možný vznik aglomerátů lze usuzovat z důvodu stáří vzorku fotorezistu určeného k práci, vzorek již prošel doporučeným datem spotřeby. Obecně však bylo pozorováno, že polymerace ve vzorku SU-8 probíhají stabilněji a reprodukovatelněji při nižších světelných výkonech a delších polymeračních časech, než při krátkých časech a vysokých výkonech.

Nespolehlivost při fotopolymeracích SU-8 se také projevovala lokálním vyhořením vzorku, pravděpodobně způsobeným právě nehomogenitami ve vzorku (Obrázek 48 a Obrázek 49). Bitmapy pro vytváření vzorků byly složeny z jednotlivých pater, každé patro bylo složeno z pole rovnoběžných čar. Jednotlivá patra byla vzájemně otáčena o 90° v rovině os x a y, takže každá dvě sousední patra byla na sebe v rovině os x a y kolmá.

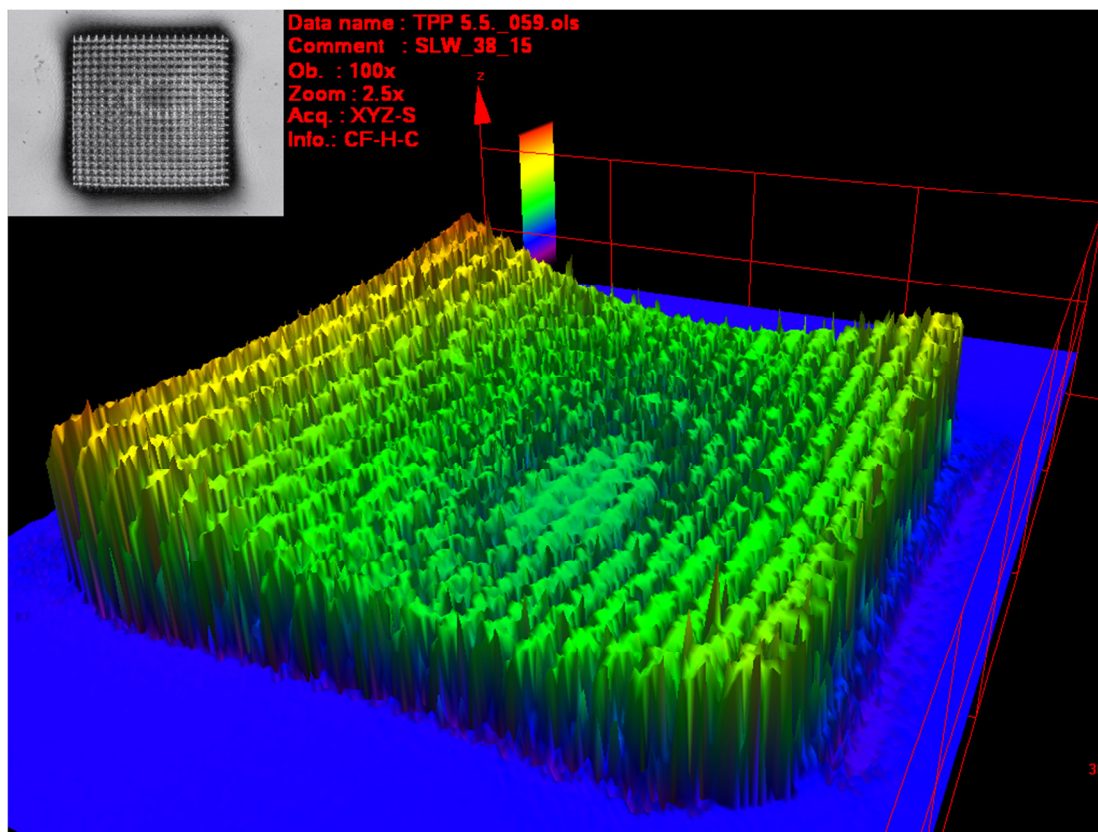


Obrázek 48 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu SU-8 2015, optický výkon ve vzorku: 36,0 mW, doba osvitu bodu: 30 μ s, rozměry 30 \times 30 μ m, konfokální režim, 2D pohled[LO]



Obrázek 49 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu SU-8 2015, optický výkon ve vzorku: 36,0 mW, doba osvitu bodu: 30 μ s, rozměry (x \times y \times z) 30 \times 30 \times 5 μ m, konfokální režim, 3D pohled[LO]

I přes nepředvídatelné chování fotorezistu SU-8 vůči exponovanému záření se podařilo vypolymerovat trojrozměrnou strukturu (Obrázek 50).



Obrázek 50 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu SU-8 2015, optický výkon ve vzorku: 22,9 mW, doba osvětlení bodu: 500 μ s, rozměry ($x \times y \times z$) 30 \times 30 \times 6 μ m, konfokální režim, 3D pohled. [LO]

Nevypolymerovaná plocha uprostřed objektu a konvexnost objektu byla pravděpodobně způsobena nečistotami ve vzorku, které narušily cestu laserovému svazku. Je také možné, že struktura nebyla v ose z konvexní, ale byla rovná a může se jednat o nepřesnost konfokálního mikroskopu, který pracuje přesně u struktur s velkými výkyvy v ose z, ale poměrně nepřesně u struktur s drobnými výkyvy v ose z.

NOA 63 a NOA 81

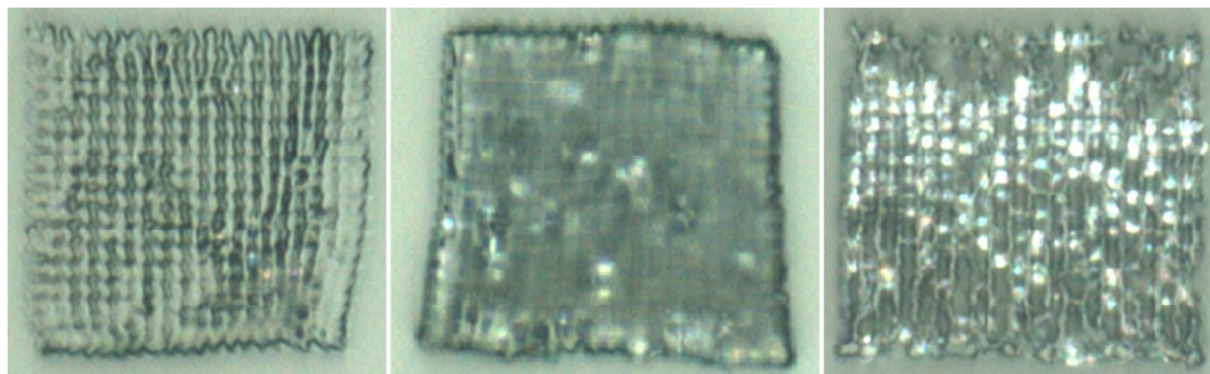
Značnou výhodou optických lepidel Norland je změna indexu lomu ozářených oblastí již během fotoabsorpce. Tato vlastnost je společná pro oba typy NOA a umožňuje snazší kontrolu fotopolymerace a operativní měnění reakčních podmínek.

Příprava vzorku byla procesem, u kterého se nejvíce projeví rozdílné viskozitní vlastnosti obou lepidel. NOA 63 o viskozitě cca 7 \times vyšší, než NOA 81, trpělo nízkou roztékavostí na ploše substrátu. Vzhledem k upuštění od metodiky spin coatingu kvůli úspoře času bylo velice neskutné dosáhnout tenké vrstvy u NOA 63 a to i po překrytí kapky fotorezistu krycím sklíčkem. Obvyklá tloušťka dosažené vrstvy byla okolo 40 μ m. Takhle silný vzorek byl obtížně prosvítitelný osvětlením stolku, proto i pozorovatelnost polymerace na kameře nebyla dobrá. Manipulace s NOA 81 byla podstatně snadnější. Toto lepidlo se na podložním sklíčku roztékalo podstatně snadněji a i bez spin coatingu byly připraveny vrstvy o tloušťce okolo 20 μ m.

Při fotopolymeraci vzorků NOA byla pozorována jejich podstatně menší citlivost na absorbované záření, nebylo tedy problémem použití maximálního světelného výkonu

aparatury a středně dlouhých polymeračních časů. Oba vzorky NOA vykazovaly velmi podobnou světelnou citlivost.

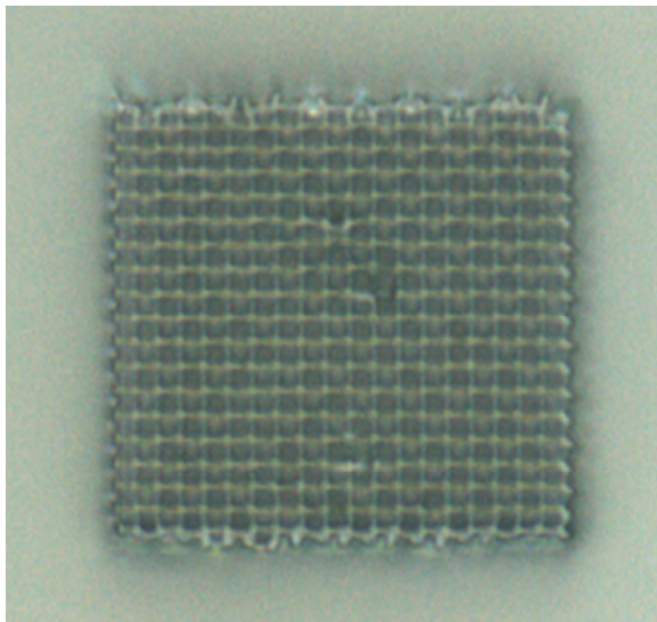
Struktury vytvořené lepidlem NOA 63 vykazovaly po oplachu acetonem nerovnou stavbu a jejich rozlišení nebylo dobré (Obrázek 51).



Obrázek 51 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu NOA 63, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: (zleva) 50, 60, 70 μ s, rozměry 30 \times 30 μ m, TV režim, 2D pohled[LO]

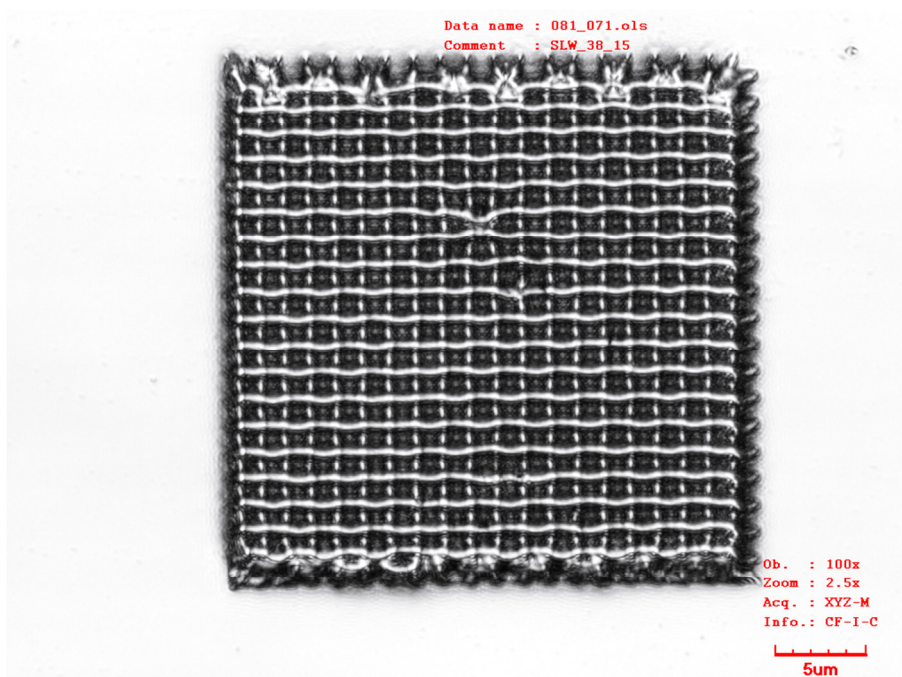
Aceton je oplachové činidlo sloužící primárně k omytí nevypolymerovaného NOA 81. NOA 63 se svým složením od NOA 81 liší, přesné složení je však obchodním tajemstvím. Vzhledem k tomu, že merkptoestery jsou přítomné v obou použitých typech NOA, byl i u NOA 63 použit k oplachu nevypolymerovaného fotorezistu aceton (výrobce oplachové činidlo pro NOA 63 neuvádí). Nevhodnost použití acetonu pro NOA 63 mohla vést k deformaci struktur při oplachu, neboť aceton mohl být rozpouštědlem i pro některé monomerní jednotky zastoupené ve vytvrzeném fotorezistu.

Použití NOA 81 bylo podstatně snazší. Při tloušťkách vrstev vzorku kolem 20 μm bylo modelování vzorku snadno pozorovatelné a regulovatelné. Byly vymodelovány tři struktury při optickém výkonu ve vzorku s hodnotou 96,1 mW, nejzdařilejší byla struktura s dobou osvitů o trvání 50 μs (Obrázek 52).



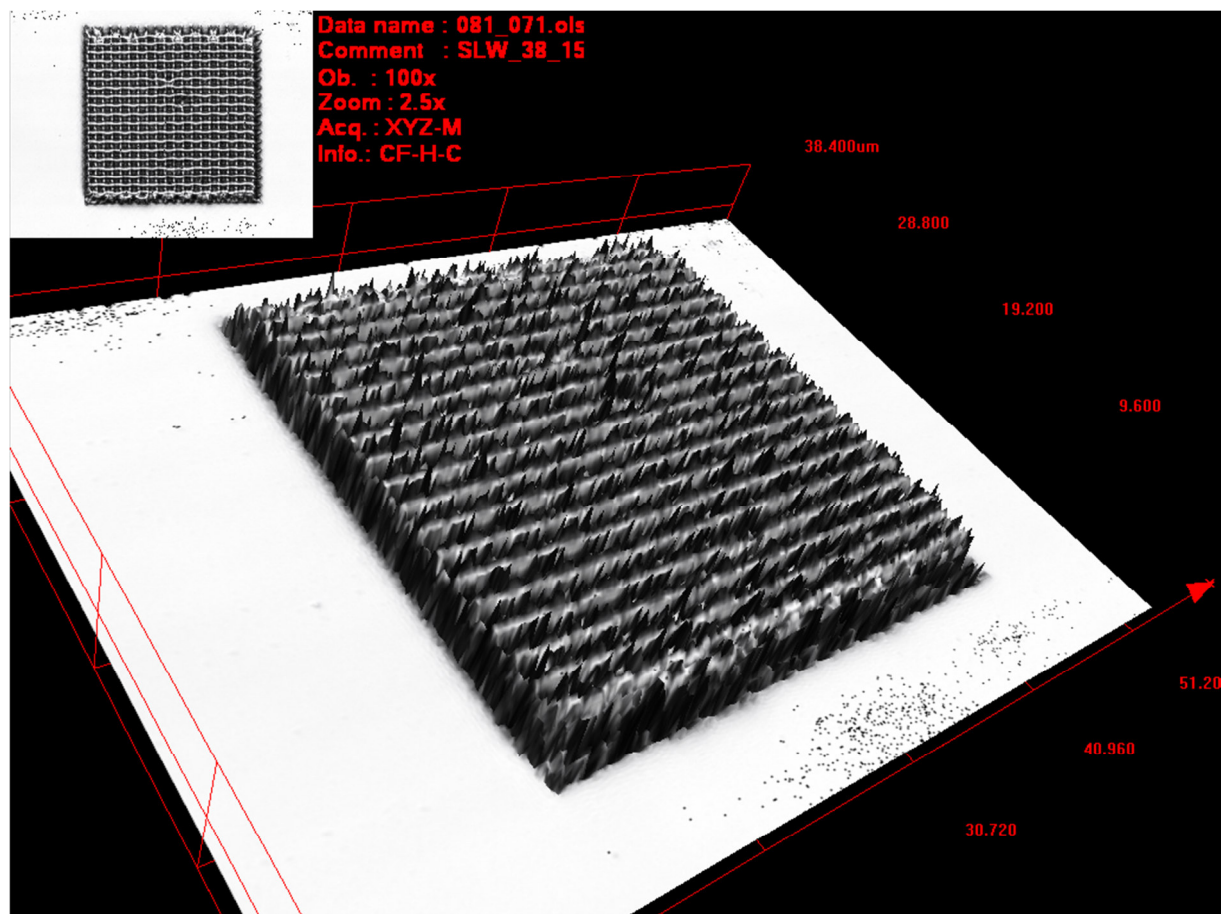
Obrázek 52 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: 50 μs , rozměry 30 \times 30 μm , TV režim, 2D pohled[LO]

V konfokálním režimu byly patrné i mikroprůduchy čtvercového průřezu vzniklé mezi jednotlivými patry (Obrázek 53).



Obrázek 53 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: 50 μs , rozměry 30 \times 30 μm , konfokální režim, 2D pohled[LO]

Ve 3D pohledu jsou jasně patrné i jednotlivé čáry (trámy) vrchního patra struktury (Obrázek 54).



Obrázek 54 Trámová 3D struktura vytvořená ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: 50 μ s, rozměry (x×y×z) 30×30×5 μ m, konfokální režim, 3D pohled[LO]

Vzorek fotorezistu NOA 81 poskytl nejvyrovnanější výsledky a jím vytvořené mikrostruktury vykazovaly minimální množství deformací na testovacích bitmapách. Polymerace objektů, kde se nachází více bodů podléhajících polymeraci ve vzájemné blízkosti je komplikovaný úkol. Světelný výkon dodaný v krátkém časovém úseku malé oblasti může často vést k přexponování. Další testovací bitmapa se od předchozích lišila tloušťkou čar, některé čáry měly tloušťku i 6 pixelů (Obrázek 55).

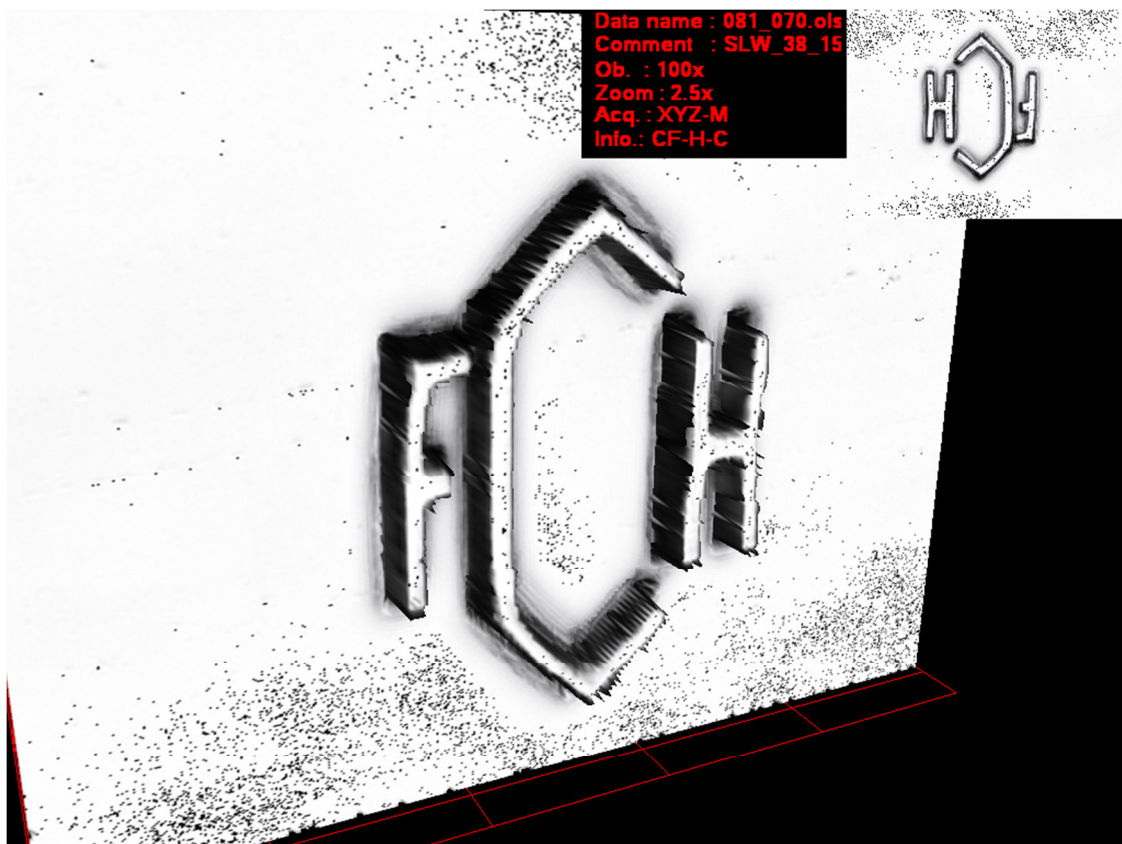


Obrázek 55 Bitmapa 105×107 pixelů pro pokročilé modelování[MAL]

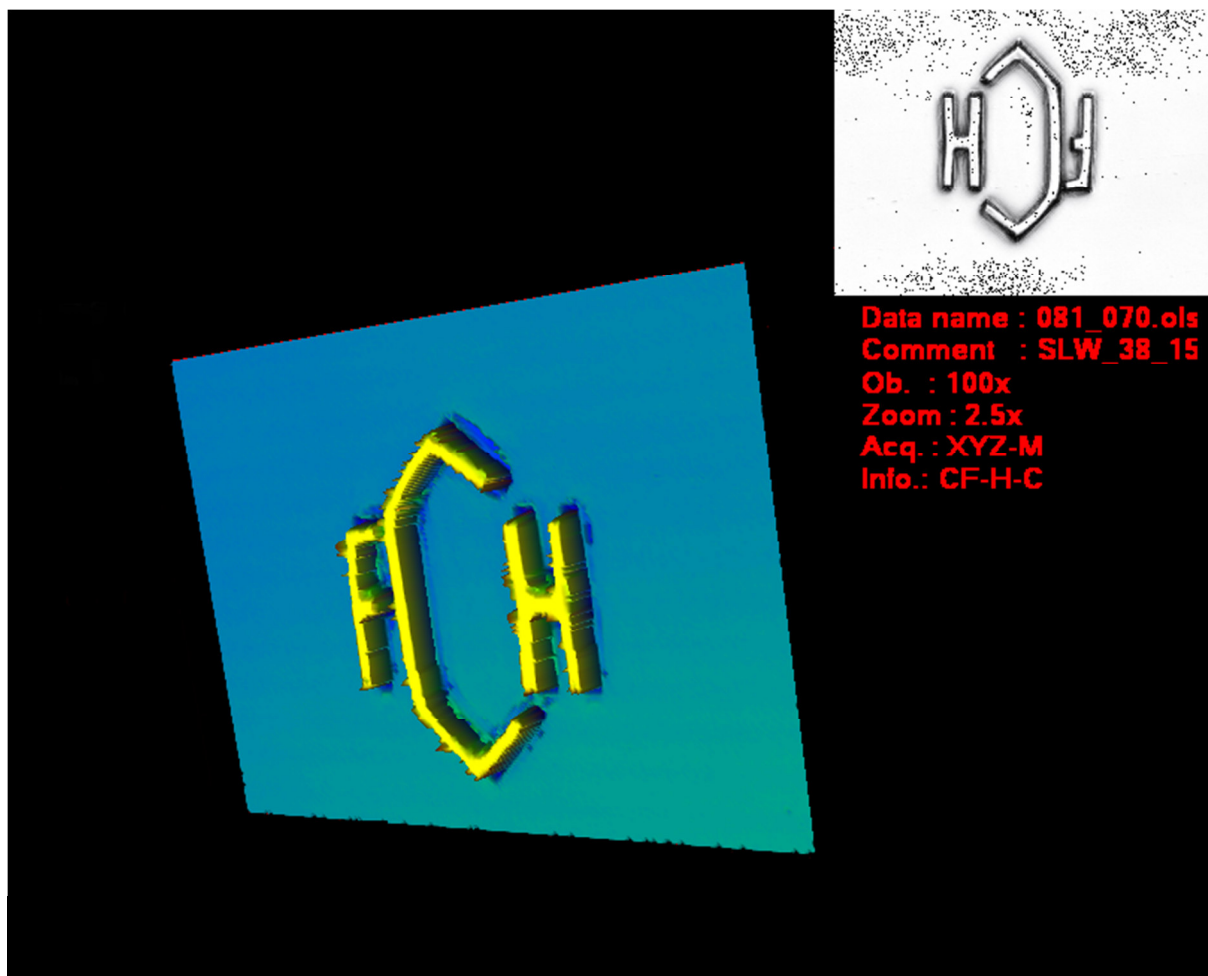
Vzhledem k obavám z poškození vzorku vlivem přexponování byl při zachování konstantního optického výkonu ve vzorku (96,1 mW) zkrácen čas osvitů bodu na 45 μ s z původních 50 μ s. Vytvořená mikrostruktura měla vysoké rozlišení i uspokojivou kvalitu (Obrázek 56, Obrázek 57 a Obrázek 58).



Obrázek 56 3D logo FCH VUT vytvořené ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: 45 μ s, rozměry 20×25 μ m, konfokální režim, 2D pohled[LO]



Obrázek 57 3D logo FCH VUT vytvořené ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitů bodu: 45 μ s, rozměry (x×y×z) 20×25×4 μ m, konfokální režim, 3D pohled[LO]



Data name : 081_070.ols
Comment : SLW_38_15
Ob. : 100x
Zoom : 2.5x
Acq. : XYZ-M
Info.: CF-H-C

Obrázek 58 3D logo FCH VUT vytvořené ve fotorezistu NOA 81, optický výkon ve vzorku: 96,1 mW, doba osvitu bodu: 45 μ s, rozměry (x×y×z) 20×25×4 μ m, konfokální režim, 3D pohled[LO]

6. ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce byl přehledně zpracován úvod do problematiky optické litografie se zaměřením na fotopolymerační reakce, jejich dělení a mechanismy. Z důvodu faktu, že při experimentální části byl využíván laser, se v teoretické části objevila i kapitola týkající se laserové optiky.

Cílem praktické části bylo sestavit fotopolymerační aparaturu, pochopit principy její činnosti a řádně ji zakrytovat. Dalším cílem bylo zjištění vhodných parametrů světelného výkonu a času polymerace pro modelování mikrostruktur v konkrétních fotorezistech.

Z fotorezistů, které byly pro testování k dispozici, se pro modelování mikrostruktur nejlépe osvědčil NOA 81. Jeho homogenní složení poskytovalo reprodukovatelné výsledky fotopolymerace bez strukturních defektů. Vzhledem k poměrně vysoké světelné stabilitě, bylo nutné pro polymeraci NOA 81 použít plný výkon optické aparatury a poměrně dlouhé časy, nicméně i při těchto parametrech bylo rozlišení vymodelované mikrostruktury vyhovující.

Fotorezist NOA 63 neposkytl dobré výsledky, protože jeho viskozita byla pro nanášení vzorku bez spin coatingu příliš vysoká, bylo náročné připravit tenkou vrstvu. Rovněž oplach nevypolymerovaného fotorezistu byl nejistý, neboť pro NOA 63 nejsou dostupné informace o oplachovém činidle. Výsledné mikrostruktury měly narušený tvar způsobený pravděpodobně nevhodným použitým oplachovým činidlem.

Fotorezist Ormocomp trpěl příliš úzkým pásmem využitelného polymeračního výkonu. Vzhledem k vysoké světelné citlivosti degradoval již při nízkých časech a výkonech expozice, bylo proto obtížné naleznout vhodné výkonové parametry. Ormocomp byl také velmi citlivý na expozici malé oblasti v krátkých časových intervalech po sobě. Exotermní průběh vytvrzovací reakce společně s další energií dodanou laserem způsobily degradaci vzorku i při vhodných parametrech výkonu a času. Při podrobnějším vyladění výkonových parametrů nebo při přenastavení softwaru aparatury na jiný, než lineární režim postupu polymerace by Ormocomp pravděpodobně poskytl detaily s nejlepším rozlišením ze všech testovaných fotorezistů.

Fotorezist SU-8 2015 během měření neposkytl reprodukovatelné výsledky pravděpodobně vlivem stáří používaného fotorezistu. Jeho adheze k substrátu byla nejhorší ze všech testovaných fotorezistů a vzhledem k nepředvídatelnému chování fotorezistu při měnících se výkonových parametrech nebylo možné experimentálně vyzkoumat vhodné výkonové parametry pro tvorbu mikrostruktur.

Závěrem nutno podotknout, že práce jistě přinesla mnoho zajímavých informací a její cíle se podařilo splnit. Pro pokračování práce s vybranými fotorezisty by bylo vhodné zjistit jejich chemickou strukturu, což by usnadnilo předvídaní jejich chování při expozici a také volbu vhodného oplachového činidla. Zajímavým cílem by byl vývoj nového fotorezistu, který by měnil své optické vlastnosti v závislosti na použitých výkonových parametrech optické aparatury již v průběhu expozice.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BRODOCEANU, D., G. D. COLE, N. KIESEL, M. ASPELMEYER a D. BÄUERLE. 2010. Femtosecond laser fabrication of high reflectivity micromirrors. *Applied Physics Letters*. **97**(4): 041104-. DOI: 10.1063/1.3467846. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/4/10.1063/1.3467846>.
- [2] SCHMIDT, V, L KUNA, V SATZINGER, G JAKOPIC a G LEISING. Two-photon 3D lithography: A Versatile Fabrication Method for Complex 3D Shapes and Optical Interconnects within the Scope of Innovative Industrial Applications. *Journal Of Laser Micro Nanoengineering* [online]. JAPAN LASER PROCESSING SOC, 200710, roč. 2, č. 3, s. 170-177 [cit. 2015-05-14].
- [3] SELIMIS, Alexandros, Vladimir MIRONOV a Maria FARSARI. 2015. Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing. *Microelectronic Engineering*. (132): 83-89. DOI: 10.1016/j.mee.2014.10.001. ISSN 01679317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016793171400433X>.
- [4] OKOROANYANWU, Uzodinma. 2010. *Chemistry and lithography*. Bellingham, Wash., USA: SPIE Press, s. 11-28. ISBN 9781118030028.
- [5] OKOROANYANWU, Uzodinma 2010. *Chemistry and lithography*. Bellingham, Wash., USA: SPIE Press, s. 14. ISBN 9781118030028.
- [6] HAVELANGE, Carl. *Images de la nuit*. Photographie de l'altérité et altérité de la photographie. Cultures sensibles [online]. 2010 [cit. 2015-01-08]. Dostupné z: <http://culturevisuelle.org/culturessensibles/100>.
- [7] 2010. MA, Xu a Gonzalo R ARCE. *Computational lithography*. Hoboken, N.J.: Wiley, s. 1-2. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 047059697x.
- [8] 2006. MACK, Chris A. *Field guide to optical lithography*. Bellingham, Wash.: SPIE Press, s. 1-10. ISBN 0819462071.
- [9] MACK, Chris A. *Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, c2007, s. 11. ISBN 0470727306.
- [10] 2010. OKOROANYANWU, Uzodinma. *Chemistry and lithography*. Bellingham, Wash., USA: SPIE Press, s. 181-182. ISBN 9781118030028.
- [11] MACK, Chris A. *Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, c2007, s. 19-20. ISBN 0470727306.

- [12] 2006. MACK, Chris A. *Field guide to optical lithography*. Bellingham, Wash.: SPIE Press, s. 6. ISBN 0819462071.
- [13] DE OLIVEIRA, Rui. 2008. *Photolithography and Chemical etching* [online]. Geneva, 39 s. [cit. 2015-05-14]. Dostupné také z: <https://indico.cern.ch/event/34040/material/slides/1?contribId=13>.
- [14] CHEUNG, Ken. 2009. Intel Westmere 32nm Layout and Design for Manufacturability Analysis. *Electronic design automation (EDA) software, tools and events* [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <http://edablog.com/2009/12/03/chipworks-clarkdale-westmere/>.
- [15] ZAKHIDOV, Alexander A., Hon Hang FONG, John A. DEFRANCO, Jin-Kyun LEE, Priscilla G. TAYLOR, Christopher K. OBER, George G. MALLIARAS, Mingqian HE a Michael G. KANE. 2011. Fabrication of polymer-based electronic circuits using photolithography. *Applied Physics Letters*. **99**(18): 183308-. DOI: 10.1063/1.3650474. ISSN 00036951. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/18/10.1063/1.3650474>.
- [16] FINKBEINER, Stefan. 2013. MEMS for automotive and consumer electronics. Proceedings of the ESSCIRC (ESSCIRC). IEEE, (1): 9-14. DOI: 10.1109/ESSCIRC.2013.6649059. ISBN 978-1-4799-0645-1. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6649059>.
- [17] HUSSAIN, Aini, M.A. HANNAN, Hilmi SANUSI, Azah MOHAMED, Burhanuddin Yeop MAJLIS a J. BECKER. 2006. Characterization of MEMS Automotive Sensor for Tire Pressure Monitoring System. *Journal of Applied Sciences*. **6**(4): 243-250. DOI: 10.1007/978-3-642-18213-6_29.
- [18] SPARKS, D.R. 1998. Application of MEMS technology in automotive sensors and actuators. *International Symposium on Micromechatronics and Human Science. - Creation of New Industry - (Cat. No.98TH8388)*. IEEE, (1): 9-15. DOI: 10.1109/MHS.1998.745744. ISBN 0-7803-5130-4. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=745744>.
- [19] KIM, Taegy a Sejin KWON. 2009. MEMS fuel cell system integrated with a methanol reformer for a portable power source. *Sensors and Actuators A: Physical*. **154**(2): 204-211. DOI: 10.1016/j.sna.2008.07.010. ISSN 09244247. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424708003695>.

- [20] KIM, Jeong-Gil, Youngsuk SIM, Youngtae CHO, Jung-Woo SEO, Sin KWON, Jung-Woo PARK, Hyung Gil CHOI, Hyuk KIM a Sukwon LEE. 2009. Large area pattern replication by nanoimprint lithography for LCD-TFT application. *Microelectronic Engineering*. **86**(12): 2427-2431. DOI: 10.1016/j.mee.2009.05.006. ISSN 01679317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931709003967>.
- [21] WHELAN, Tony. 1994. *Polymer technology dictionary*. 1st ed. New York: Chapman, viii, 555 p. ISBN 04-125-8180-9.
- [22] YAGCI, Yusuf, Steffen JOCKUSCH a Nicholas J. TURRO. 2010. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*. **43**(15): 6245-6260. DOI: 10.1021/ma1007545. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1007545>.
- [23] ALLEN, Norman S. 1989. *Photopolymerisation and photoimaging science and technology*. New York: Elsevier Applied Science, x, 310 p. ISBN 18-516-6370-3.
- [24] MCMURRY, John. 2007. *Organická chemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 1176 s. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [25] MCMURRY, John. 2007. *Organická chemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, s. 483. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [26] MUCK, Alexander. 2006. *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
- [27] KLÁN, Petr. 2001. *Organická fotochemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 121 s. ISBN 80-210-2526-3.
- [28] CRIVELLO, J.V. a J. H. W. LAM. 1979. *The Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Resins*[online]. Washington, DC, 16 s. [cit. 2015-05-14]. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1979-0114.ch001>.

- [29] CRIVELLO, James V. 1999. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **37**(23): 4241-4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:23<4241::aid-pola1>3.3.co;2-i.
- [30] CRIVELLO, J. V. a J. H. W. LAM. 1979. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. **17**(4): 977-999. DOI: 10.1002/pol.1979.170170405.
- [31] MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed., Vol 10, Hoboken: Wiley-Interscience, 2003, 925 s. ISBN 0-471-28780-6.
- [32] YAGCI, Yusuf, Steffen JOCKUSCH a Nicholas J. TURRO. 2010. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*. **43**(15): 6245-6260. DOI: 10.1021/ma1007545. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1007545>.
- [33] MCMURRY, John. *Organická chemie*. 2007. V Brně: VUTIUM, s. 229-230. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [34] SOCHOR, V. *Lasery a koherentní svazky*. 1990. Praha: Academia, s. 51. ISBN 80-200-0354-1.
- [35] HOFMANN, Jaroslav. 2003. *Fyzika I. 2. přeprac. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 241 s. ISBN 80-708-0514-5.
- [36] SUGIOKA, Koji a Ya CHENG. 2014. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication. *Applied Physics Reviews*. **1**(4): 041303-. DOI: 10.1063/1.4904320. ISSN 1931-9401. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apr2/1/4/10.1063/1>.
- [37] LUPULESCU, Cosmin. 2004. *Femtosecond Analysis and Feedback Control of Molecular Processes in Organometallic and Alkaline Systems*. Berlin. Dostupné také z: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001304/. Disertační práce. Freien Universität Berlin. Vedoucí práce Prof. Dr. Ludger Wöste.
- [38] REICHL, Jaroslav. 2015. Emise a absorpce světla. *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/776-emise-a-absorpce-svetla>.

- [39] SUGIOKA, Koji a Ya CHENG. 2012. Femtosecond laser processing for optofluidic fabrication. *Lab on a Chip*. **12**(19): 3576-. DOI: 10.1039/c2lc40366h. ISSN 1473-0197. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2lc40366h>.
- [40] HOUBERTZ, Ruth, Sönke STEENHUSEN, Thomas STICHEL a Gerhard SEXTL. 2010. Two-Photon Polymerization of Inorganic-Organic Hybrid Polymers as Scalable Technology Using Ultra-Short Laser Pulses. In: *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*. Würzburg: InTech, s. 583-608. DOI: 10.5772/13203. ISBN 978-953-307-242-5. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/coherence-and-ultrashort-pulse-laser-emission/two-photon-polymerization-of-inorganic-organic-hybrid-polymers-as-scalable-technology-using-ultra-sh>.
- [41] RMS100X-O - 100X Olympus Plan Achromat Oil Immersion Objective, 1.25 NA, 0.150mm WD. 2015. *THORLABS* [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=RMS100X-O>.
- [a] Foto autor
- [CHS] Vytvořeno v programu ACD/ChemSketch 12.01
- [IPE] Vytvořeno v programu IPE
- [LO] Vytvořeno v programu Lext Ols
- [MAL] Vytvořeno v programu Windows Malování
- [ME] Vytvořeno v programu Microsoft Excel 2010

8. SEZNAM POUŽITÝCH PROGRAMŮ

Microsoft Excel 2010	Tvorba tabulek a grafů naměřených dat.
Malování	Tvorba bitmap pro modelaci mikrostruktur.
ACD/ChemSketch 12.01	Tvorba chemických struktur.
IPE	Tvorba vektorových nákresů aparatur.
Lext Ols	Řídící software konfokálního mikroskopu.
Nanolitografie3	Řídící software polymerační aparatury.
Labview 2014	Tvorba řídicího softwaru Nanolitografie3.
Picasa 3	Úprava snímků vytvořených v programu Lext Ols.

9. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems)	Mikroelektromechanické systémy
LCD (Liquid Crystal Display)	Displej s tekutými krystaly
CMOS (Complementary Metal-Oxid-Semiconductor)	Doplňující se kov, oxid a polovodič
CCD (Charge-Coupled Device)	Zařízení s vázanými náboji
MO LCAO (Molecular Orbital as Linear Combination of Atomic Orbitals)	Teorie molekulových orbitalů tvořených lineární kombinací orbitalů atomových
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital)	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
UV-záření (Ultraviolet)	Ultrafialové záření
ROP (Ring-opening polymerization)	Polymerace otevírající kruh
LASER (Light Amplification by means of Stimulated Emission of Radiation)	Zdroj záření vykazující zesílení světla metodou stimulované emise záření
PVC	Polyvinylchlorid
NOA	Norland Optical Adhesive
AOM (Acousto-Optic Modulator)	Akustooptický modulátor
SLM (Spatial Light Modulator)	Prostorový modulátor světla
2D	Dvoudimenzionální
3D	Třídimenzionální