

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra technologií a měření

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Technologie Nanoimprinting Lithography

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan KOTORA**
Osobní číslo: **E12B0112P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Technologie Nanoimprinting Lithography**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

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

1. Popište technologii "nanoimprinting lithography" (NIL) využívanou v elektronickém průmyslu.
2. Zmapujte aplikace technologie NIL v oblasti tištěné a flexibilní elektroniky.
3. Zpracujte přehled používaných variant technologického postupu NIL a popište jejich specifické určení a výhody.
4. Charakterizujte současné trendy vývoje technologie NIL a předpokládaný rozsah jejího využití do budoucna.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího
Rozsah pracovní zprávy: 20 - 30 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

1. WANG, Michael, ed. Lithography [online]. InTech, 2010. ISBN 978-953-307-064-3. Doi:10.5772/45639.
2. GUO, L. J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. Advanced Materials [online]. 2007, vol. 19, no. 4, pp. 495?513. ISSN 09359648. Doi:10.1002/adma.200600882.
3. ZHOU, Weimin. Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-34427-5. Doi:10.1007/978-3-642-34428-2.
4. Elektronické informační zdroje (ScienceDirect, IEEE Xplore, AIP Scitation, Google Scholar, ...)

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Silvan Pretl
Regionální inovační centrum elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: 15. října 2014
Termín odevzdání bakalářské práce: 8. června 2015


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na popsání technologie „nanoimprinting lithography“ (NIL) využívané v elektrotechnickém průmyslu. Její součástí je zmapování aplikací technologie NIL v oblasti tištěné i flexibilní elektroniky a uvedení používaných variant v oblasti technologických postupů. Dále specifikace a charakteristika současných trendů vývoje této technologie a její využití do budoucna. Cílem je tedy poskytnout určité představení této technologie a pomoci pochopit stávající problematiku výroby a vývoje.

Hlavní přínos práce spočívá ve shromáždění důležitých informací a následném vyvození poznatků o funkci jednotlivých typů technologických postupů. Tyto lze aplikovat při jakékoliv jiné práci v oblasti litografie, nejen v elektronickém průmyslu.

Klíčová slova

Nanoimprint litografie, Nanovýroba, Nanoimprint litografie při pokojové teplotě, Nanotransferový tisk, Metoda „Roll-to-roll“, Tepelná nanoimprint litografie, Hybridní lithografie, UV nanoimprint litografie, Metoda „Step-and-Flash“...

Abstract

This bachelor thesis focuses on the description of „nanoimprinting lithography“ (NIL) used in electrical industry. It introduces different applications of this technology in printed and flexible electronics, and its technological variations. Further it offers the description of the characteristics of the development of NIL technology, its contemporary trends and future use. The aim of this thesis is to introduce NIL technology and provide an insight into the current issues of its production, application and technological development.

This thesis offers a comprehensive overview of NIL technology derived from scientific literature and the description of different functions for each variation applied to this technology, which can be used in other fields of lithography outside of electrical industry.

Key words

Nanoimprint Lithography, Nanofabrication, Room-temperature nanoimprint lithography, Nanotransfer printing, Roll-to-roll, Thermal nanoimprint, Hybrid lithography, UV nanoimprint, UV nanoimprint, Step-and-Flash...

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

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

.....

podpis

V Plzni dne 8.6.2015

Jan Kotora

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Silvanu Pretlovi za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Dále bych rád poděkoval Dr. Chris A. Mackovi za jeho ochotu a poskytnuté informace a panu Františku Matějkovi z Akademie Věd ČR za jeho komunikaci.

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 TECHNOLOGIE NANOIMPRINTING LITHOGRAPHY	11
1.1 PŘEDSTAVENÍ	11
1.2 OBLASTI POUŽITÍ NIL	12
1.3 VÝHODY POUŽITÍ NIL	13
1.4 NEVÝHODY POUŽITÍ NIL	13
2 APLIKACE NIL	15
2.1 ELEKTRONIKA A MIKROSYSTÉMY	15
2.2 MEDICÍNA A BIOTECHNOLOGIE	16
2.2.1 <i>Lab-on-a-chip</i>	17
2.2.2 <i>Nanomedicína</i>	18
2.2.3 <i>Biomedicínská zařízení</i>	18
2.3 OPTIKA A FOTONIKA	18
2.4 TIŠTĚNÁ A FLEXIBILNÍ ELEKTRONIKA OBECNĚ.....	19
2.4.1 <i>Materiály pro tištěnou a flexibilní elektroniku</i>	21
2.4.2 <i>Flexibilní šablona</i>	22
3 VARIANTY POSTUPŮ V NIL	24
3.1 HOT EMBOSING (THERMAL NIL).....	24
3.1.1 <i>Šablona</i>	25
3.1.2 <i>PMMA při tisku</i>	26
3.1.3 <i>Výroba Šablony</i>	26
3.1.4 <i>Příprava povrchu formy (šablony)</i>	28
3.1.5 <i>Flexibilní fluoropolymerní šablona</i>	29
3.1.6 <i>Leptuodolné materiály pro NIL</i>	30
3.1.7 <i>Proces vyplnění dutin</i>	36
3.2 REVERSE-NANOIMPRINTING	37
3.3 KOMBINACE NANOTIŠTĚNÍ A FOTOLITOGRAFIE.....	39
3.4 ROLL-TO-ROLL.....	41
3.4.1 <i>Step-and-Repeat proces</i>	42
3.5 STEP AND FLASH (S-FIL).....	45
4 VÝVOJ A BUDOUCNOST NIL	47
4.1 VYUŽITÍ V MEDICÍNĚ	49
4.2 NANOTOXIKOLOGIE	49
ZÁVĚR	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51

Seznam symbolů a zkratek

Mc	Kritická molekulová hmotnost
Mw	Molekulární hmotnost
Si	Chemický vzorec pro křemík
SiO ₂	Chemický vzorec pro oxid křemičitý
Tg	Teplota skelného přechodu
CNT	Uhlíkové nanotrubičky
DMD	Digitální mikrozrcadlové zařízení
HMDS	Hexamethyldisiloxan
LIC	Laboratoř-v-buňce
LOC	Laboratoř-na-čipu
MEMS	Mikroelektromechanické systémy
MSM	Kov-polovodič-kov
NIL	Nanoimprint litografie
PDMS	Polydimetylsiloxan
PMMA	Polymethylmethakrylát
PSI	Jednotka tlaku (6 894,757 Pa)
PVC	Poly-vinylchlorid
RIE	Reaktivní iontové leptání
R2R	Roll-to-Roll (Metoda navíjeného substrátu na válec)
SFIL	Step-and-Flash NIL
UV	Ultrafialové záření

Úvod

Předkládaná práce je zaměřena na popis technologie „Nanoimprinting Lithography“ (NIL), která je odvětvím litografie, zabývající se tiskem velmi jemných motivů s charakteristickými rozměry v řádech nanometrů.

Nanotechnologie jsou obecně velice rozšířeným a sledovaným trendem nejen v očích vědců, ale i široké veřejnosti. Obzvláště v posledních letech se objevují výrobky vytvořené právě pomocí nanotechnologií, a to nejen v oblasti elektroniky. Široké možnosti, které tato metoda nabízí, posouvají hranice výroby a umožňují konstrukci nových zařízení. Právě proto je toto odvětví zajímavé a je velice perspektivní.

V práci jsou uvedeny různé postupy a možnosti jejich aplikace v elektronice, varianty těchto technologií, charakteristika současných trendů a možné využití do budoucna. Obsah práce je rozdělen do čtyř částí.

První se zabývá základním popisem a všeobecným představením technologie NIL. Obsahuje stručný popis jejího vzniku a dosažitelných cílů. Jsou zde také popsány některé oblasti použití, výhody a nevýhody této technologie.

Druhá část uvádí její různé aplikace, jak v oblasti tištěné, tak v oblasti flexibilní elektroniky (využití NIL v praxi). Jsou zde zmíněny výrobky, které se touto technologií vyrábějí, ale i různé druhy průmyslu kam NIL zasahuje. Dále jsou v této části práce popsány používané materiály typické pro toto odvětví elektroniky a je zde uveden příklad výroby flexibilní šablony.

Třetí a také nejobsáhlejší kapitola popisuje přehled používaných variant technologických postupů a jejich specifických vlastností. Jsou zde uvedeny různé druhy leptuodolných materiálů, spolu s definováním výroby a úpravy šablony. Ve čtvrté části je popsána charakteristika současných trendů vývoje této technologie a její budoucí využití.

1 Technologie nanoimprinting lithography

1.1 Představení

Termín „Nanoimprint Lithography“, ve zkratce jen (NIL), se ve vědecké literatuře objevil již v roce 1995, když Prof. Stephen Chou a jeho skupina publikovali zprávu v časopise Science (vědecký časopis) s názvem Hot Embossing (nyní již synonymum pro Nanoimprint Lithography). O pár let později se již tato technologie objevuje i v patentové literatuře. Brzy po publikaci byly vynalezeny různé další způsoby jejího provedení. V současné době je technologie NIL považována za mezinárodní technologický obor.

NIL je nekonvenční litografická technika, která na rozdíl od tradičních litografických postupů spoléhá přímo na mechanickou deformaci leptuodolného materiálu a proto může dosáhnout rozlišení mimo omezení stanovených difrakcí, nebo rozptylem světelného paprsku, které se vyskytují u běžných technik [1]. Vědecký vývoj této technologie rozšířil možnosti použití různých variant materiálů s přesností v řádech nanometrů a v některých případech i rozměrech velikosti atomů [2]. Nanoimprint lithography se ukázala jako alternativní litografická metoda k elektronovému paprsku, iontovému paprsku, či rentgenové litografii pro replikaci vzorů s vysokým rozlišením. Při porovnání s ostatními konvenčními metodami je to relativně levná technologie, protože neklade vysoké nároky na složitost potřebného systému a zároveň může snadno dosáhnout velmi vysokého rozlišení [3].

Cílem této metody je dosáhnout co nejdetailnějších rozměrů v oblasti tisku, tedy co největšího rozlišení a zároveň co největší tištěné plochy. Prakticky bylo ověřeno, že je možné tisknout v oblasti pod 10 nm, vertikální a hladké boční stěny se sklonem téměř 90° [4]. Experimentální studie ukázaly, že je možné tyto hranice překročit a zároveň tento proces opakovat. Samotná metoda NIL se dá v podstatě rozdělit do dvou základních kroků. V prvním kroku máme šablonu s nanostrukturou na jejím povrchu, která je stlačena do tenké leptuodolné vrstvy na substrátu. V tento moment následuje tištění, při kterém se vytvoří tenká vrstva otištěného materiálu. Po realizaci tohoto kroku je nutné odstranit zbývající materiál pomocí reaktivního iontového leptání (RIE) [4].

1.2 Oblasti použití NIL

V dnešní době je průmyslovým trendem miniaturizace, to znamená, vyrobit co nejmenší a zároveň co nejefektivnější zařízení. Je tedy jasné, že se nanotechnologie v této oblasti velmi značně využívá. Proto i technologie NIL si zde našla své místo. Snahou většiny výrobců je dosáhnout vysoce rozmanité a robustní funkcionality svých výrobků. K tomu může přispět větší integrita celého systému, způsobená používáním co nejmenšího zařízení. Neustále se zvyšuje zájem o konstrukci elektricky funkčních bloků. Součástí aplikované fyziky je obor zvaný „molekulární elektronika“, který se zabývá použitím molekul jako pasivních, nebo aktivních elektronických součástek. Stává se ovšem stále složitější dimenzovat takováto zařízení pod velikost 50 nm, přestože v přírodě probíhají nábojové procesy, jež tvoří základ elektronických součástek, dokonce na úrovni samotných molekul při velikostech 1 – 2 nm. Např. vnější elektrické pole může i v nepolární látce indukovat elektrické momenty atomů či molekul, díky jejich elektronové a atomové polarizovatelnosti. Technologie NIL tak nabízí zajímavé využití právě pro tento obor [5]. Pro různé obory, jako je výroba magnetických disků [6], elektroforezních čipů [7], GaAs fotodetektorů [8], nano-elektro-mechanických systémů [9], fotovoltaiky a dokonce i v oblasti biomedicíny [10] je možné používat tuto technologii s širokou škálou materiálů a mnoha metodami jejího použití.

Nanotištění se používá pro výrobu elektronických funkčních celků hlavně v oborech jako je elektronika, optika, magnetické uložení dat (HDD), biotechnika a často se využívá i v oblasti materiálů. Tyto obory zahrnují elektronické konstrukční celky, jako jsou například tranzistory MOSFET, T-Gate, molekulární tranzistory, jednoelektronové tranzistory, MSM foto-detektory, kvantované magnetické disky, tištěné substráty pro samostatnou montáž a DNA analyzátoři. Avšak jedním z oborů s největším uplatněním NIL je mikroelektronika, resp. výroba integrovaných obvodů [11]. NIL může nahradit i tradiční litografickou technologii. Musí přitom ale dosáhnout určitých vlastností, jako je přesnost u tištění větších ploch, vysokou rovnoměrnost a musí také mít nízkou defektivitu při mnohovrstvé litografii [10]. Nicméně je jasné, že se tato jednoduchá a zároveň levná technologie od doby svého vzniku neustále rozvíjí. Technologie NIL existuje v řadě modifikací s různými způsoby její realizace. Je to z důvodu odlišných postupů výroby v jednotlivých oblastech, ve kterých se NIL používá.

1.3 Výhody použití NIL

Je důležité říci, že každá metoda výroby u technologie NIL má své výhody a právě díky nim bývá pro dané oblasti používána. Nicméně NIL jako celek je známa zejména jako velmi levná replikační technika, která je schopna dosáhnout velmi vysokého rozlišení s charakteristickými rozměry v řádu nanometrů [12]. Podstatnou výhodou je i její jednoduchost, která zajišťuje nízkou cenu, protože nevyžaduje žádný složitý systém. Technologie NIL je využitelná pro širokou škálu materiálů a způsobů výroby. Díky této univerzálnosti klesají výrobní náklady, což je značným přínosem oproti ostatním konvenčním metodám. Tyto vlastnosti, spolu se schopností dosáhnout velmi vysokého rozlišení a značnou variabilitou, dělají z NIL velmi příznivou metodu pro výrobce, nejen v oblasti elektroniky. Bylo již dokázáno, že je možné tisknout i za pokojové teploty a při použití podstatně nižšího tlaku ve srovnání s dřívějším provedením NIL, což opět vede ke zvýšení použitelnosti v některých oblastech (např. magnetické vlastnosti některých ultratenkých kovů jsou stabilní pouze za určité teploty) [13]. V posledních letech bylo dosaženo pokroku v oblasti přípravy flexibilní elektroniky tiskovými postupy, kde pomocí metody Roll-to-Roll (R2R) lze podstatně zvýšit rychlost tisku, a tím výrazně zvýšit efektivitu využití flexibilních materiálů pro výrobu elektroniky [14] viz kapitola 3.4. Uvedené informace naznačují, že každá metoda výroby NIL má své klady. U R2R je to konkrétně právě díky její rychlosti výroby. Existuje tedy mnoho metod pro postup výroby, ať už u tištěného nebo flexibilního substrátu technologií NIL (tyto metody jsou uvedeny v následujících kapitolách).

1.4 Nevýhody použití NIL

Stejně jako každá technologie má i NIL své klady a zápory. V jejím případě je však poměrně obtížné určit nevýhody použití. Závisí na tom, jakým způsobem je NIL realizována, jelikož každý způsob realizace má jiné vlastnosti. Nevýhodou klasické sekvenční NIL je podstatně nižší produkční rychlost oproti průběžné R2R variantě [14]. Určité nevýhody samozřejmě postihují celou technologii NIL. Mezi ně patří například defektivita. Defektivita je jedním z hlavních technických problémů při nanotištění. Defekty mohou být zapříčiněny mnoha důvody, jako např. šablonou, výrobním procesem, materiálem, atd. Pro nanotištění jsou typické takzvané poruchy spojení, zkratové můstky, vypadnutí části spoje, selhání vzoru, nenaplnění razidla a selhání adheze během separace. Tyto defekty mohou ovlivnit nejen oblast tisku do které zasahují, ale také funkci celé soustavy. Způsobují pak např. omezení úložného prostoru na HDD. Tyto defekty mohou být různě závažné a podle míry jejich

rozsahu se určí, zda musí či nemusí být odstraněny. Pokud musí být odstraněny, zkoumá se jakým způsobem [15].

2 Aplikace NIL

Cílem této kapitoly je představit čtenáři souhrnný přehled aplikací. Ukázat, které mohou být realizovány pomocí technologie NIL v oblasti tištěné a flexibilní elektroniky. Jsou zde také uvedeny materiály používané pro tyto oblasti. Detailněji je popsána i příprava flexibilní šablony jako ukázka jednoho výrobního postupu ve flexibilní elektronice.

V dalších podkapitolách jsou uvedeny poměrně progresivní, ale za to zajímavé oblasti na rozmezí lékařského a elektronického průmyslu. Právě zde se využívá nebo je možnost využívat technologií nanotištění.

2.1 Elektronika a Mikrosystémy

V posledních desetiletích (zhruba od roku 1960) se významně posunuly minimální velikosti integrovaných obvodů od desítek mikrometrů na přibližně několik desítek nanometrů [16]. V průmyslu integrovaných obvodů došlo v posledních letech ke značnému pokroku. Vytvořilo se tak nové paradigma informačního věku za použití počítačů a internetu. Tento úspěch je přisuzován především nanolitografickým technikám, zejména fotolitografii. V této kapitole jsou uvedeny příklady aplikace NIL v oblasti elektroniky a mikrosystémů.

Nanolitografie nepřispěla jen k vývoji polovodičů a průmyslové výroby integrovaných obvodů (IC). Přinesla také pokrok v oblasti mikrosystémů, zejména pak MEMS, a zvýšila úroveň nanotechnologií a inženýrství. MEMS jsou zařízení nebo komponenty, které převádějí fyzikální vstupy (jako je zrychlení, tlak nebo teplota) do elektrického signálu, nebo naopak elektrickou energii převádí na mechanický pohyb. MEMS mají díky jejich malé velikosti několik výhod oproti konvenčním zařízením. Mají rychlou odezvu s vysokým rozlišením a citlivostí. Kromě toho výhoda mikro a nanolitografické technologie umožňuje výrobu MEMS zařízení, která jsou levná a lépe reprodukovatelná [17].

Zde jsou uvedena některé běžně využívané MEMS funkční celky, jako jsou mikro akcelerometry [18][19], DMD (Digitální mikrozrcadlové zařízení) [18][20], MEMS senzory tlaku [21][22], mikro-pumpy, mikroventily [23], optické přepínače [24] a mikroaktuátory [25]. Například MEMS akcelerometry jsou používány u airbagu v automobilech a pro detekci pohybu v zařízeních spotřební elektroniky, jako např. herní ovladače (např. Nintendo Wii),

iPhone a další smartphony. Tlaková čidla MEMS se používají jako senzory tlaku u automobilových pneumatik a jako jednorázové senzory krevního tlaku. K realizaci některých výše uvedených senzorů se využívá technologie NIL. DMD čipy pro zobrazení obrazu v projektorech a televizorech [17].

Pokrok v technologii nanolitografie v budoucnu jistě posune stávající elektroniku a její mikro systémy do nové oblasti nanoelektroniky a nano-elektro-mechanických systémů [26]. Otevřou se tak široké možnosti pro nové aplikace. Týká se to převážně integrovaných obvodů, magnetické paměti, displejů a senzorů. Základními prvky v takovém vývoji budou i nadále nanomateriály, jako jsou uhlíkové nanotrubičky (CNT), nanodráty, nanočástice a grafen. V současné době jsou tyto nanomateriály uplatněny v různých částech elektroniky a mikro systémů. Například CNT jsou zkoumány jako potenciální náhrada za stávajících polovodičových unipolárních tranzistorů (MOSFET) [27].

Miniaturizace současných MOSFET čelí technickým překážkám. Pro jejich překonání nabízejí CNT tranzistory velký potenciál. Grafenový list, který se složí do válcového tvaru nebo trubky s průměrem trubice několika nanometrů se nazývá jednoděnné CNT. Tento materiál má dobré elektrické a transportní vlastnosti, které vyvolávají velký zájem vědecké komunity. Stále však zde existují některé problémy, které je třeba řešit. Mezi ně patří degradace CNT, spolehlivost, citlivost na teplo, sériová výroba a další [17].

2.2 Medicína a biotechnologie

V posledních letech nano a mikro technologie významně přispěly k pokroku v oboru lékařské diagnostiky a biotechnologií. V rámci Evropské unie existuje více než 350 organizací pracujících na výzkum mikro-nano-bio systémů [28]. Jejich dlouhodobé projekty se zaměřují na testování a ověřování těchto systémů v různých aplikacích. Tyto aplikace mohou být : detekce alergenů, cirkulující detekce nádoru pro rakoviny prsu a prostaty, detekce toxinu, leukémie, hepatitidy B / rakoviny jater a některé příklady kardiovaskulárního onemocnění . V této kapitole jsou uvedeny technologie vztahující se k lékařské diagnostice a bio-výzkumu, při jejichž realizaci lze uplatnit NIL. Jsou rozděleny do následujících tří kategorií: lab-on-a-chip, nanomedicínu a biomedicínské zařízení[17].

2.2.1 Lab-on-a-chip

Mikrofluidní systémy jsou multidisciplinární obor protínající fyziku, chemii, biochemii, nanotechnologie a biotechnologie. Zabývají se návrhem systémů, v nichž je manipulováno s malým objemem tekutin (mikro či nano rozměry). Při výrobě těchto systémů je nutné využít technologie, které jsou schopné dosáhnout těchto rozměrů. Tato technologie může být právě NIL.

Lab-on-a-chip (LOC) systém je technologie, jejímž cílem je výroba jednoho kompaktního čipu, který provede celkovou analýzu subjektu. Je zapotřebí takovéto čipy vytvořit v co nejmenších rozměrech, aby byly snadněji aplikovatelné. Tyto fluidní čipy obsahují plně integrované komponenty, které mohou být realizovány právě pomocí nanolitografie [17]. Výhodou takové miniaturizace je snížení kapalných objemů (testovaného vzorku nebo chemického roztoku) při provádění analýz v LOC systému [29]. Jednotlivé platformy mají různé charakteristiky, které jsou vhodné pro určité aplikace. Například digitální Microfluidics se dobře hodí pro rychlá měření [30].

V dnešní době LOC technologie dosáhla téměř vyspělé úrovně, která slibuje celou řadu aplikací, zejména při manipulaci v tekutém stavu. Mohou to být biotesty a analýzy biomolekul. Nyní již existuje nová koncepce technologií v této oblasti, která se nazývá Lab-in-a-cell (LIC). Koncept LIC spoléhá na základní myšlenku využití mobilní platformy jako buňky, která se zdá jako přírodní. Slouží ovšem pro experimentální účely podobné standardní laboratoři [31]. LIC představuje několik výhod oproti LOC přístupu. Za prvé, buňka provádí více operací a funkcí. Za druhé, nejsou zapotřebí žádné zvláštní systémy. Z chemického hlediska je strojní zařízení v buňce schopno specificky a rychle vytvářet účinné látky. Buňky mohou být dále navrženy tak, aby přizpůsobily svou činnost na určený účel. LOC je stále zásadní pro určité úkoly LIC, např. manipulaci buněk, odchyt, charakterizaci buněk, odběr vzorků, nebo vstříkávání dalších sloučenin [17].

2.2.2 Nanomedicína

Robert a Freitas [32] definují nanomedicínu jako proces diagnostikování, léčby a prevenci nemocí a traumatických poranění, zmírnění bolesti a zlepšování lidského zdraví pomocí molekulárních nástrojů a molekulárních znalostí o lidském těle. Nanomedicína řeší mnoho závažných zdravotních problémů pomocí jedinečných vlastností nano-strukturovaných materiálů a jednoduchých nanozařízení. Mnoho postupů je již ve fázi zkušebního testování a tak je v blízké budoucnosti pravděpodobné jejich začlenění do medicíny. Zde jsou uvedeny některé příklady nanomedicíny : imunoizolace [33], ultrarychlé sekvenování DNA [34], nanokapsle pro dodávku léčiv [35], a detektory různých virů [36]. I zde se při výrobě detektorů využívá technologie NIL.

2.2.3 Biomedicínská zařízení

V reálné praxi diagnostiky a léčby onemocnění se již úspěšně využívají některá biomedicínská zařízení (např. implatabilní systémy pro monitorování krevního tlaku) [37]. V důsledku stárnutí společnosti a zvýšení nákladů na zdravotní péči se budou stále častěji v lékařském oboru využívat biomedicínská zařízení. Začíná být čím dál potřebnější vznik tzv. domácí zdravotní péče a vzdálené diagnostiky. Tyto potřeby vedou k výraznému zvýšení počtu kompaktních, přenositelných a levných zdravotnických zařízení na trhu. Například systémy monitorování krevního tlaku a implantabilních akcelerometrů [38], které se používají pro záznam krevního tlaku a pro detekci frekvence srdce pro kardiostimulátor. Při výrobě takto malých zařízení se nabízí možnost využití technologie nanotištění. Takové implantáty, které mají být vloženy do lidského těla, vyžadují další vývoj dvou klíčových technologií. Jsou to biokompatibilita a pružnosti materiálů [39]. Dalším příkladem mohou být přístroje na podávání léků.

2.3 Optika a fotonika

Po více než tři desetiletí byla vyvíjena a používána optická MEMS zařízení, jako jsou DMD, optické spínače a modulátory. DMD vyvinutá firmou Texas Instruments Incorporated je jedním z nejvíce používaných optických MEMS zařízení. DMD čip se skládá z několika set tisíc mikrozrcadel, která odpovídají počtu pixelů obrazu, který má být zobrazen. Každé mikrozrcadlo má velikost 1/5 průměru lidského vlasu. Mikrozrcadlo může být buď otočeno tak, aby odrazilo světlo ze světelného zdroje na obrazovku (zapnutý stav), nebo na druhou

stranu, aby odráželo světlo z obrazovky (vypnutý stav). Řízením těchto zrcadel mezi stavem zapnuto/vypnuto se umožňuje ovládání jasu displeje. DMD čipy jsou široce používány v projektorech, televizorech a digitálních kinech [18, 20]. V optických komunikacích byl představen MEMS koncept různých výrobků. Jsou menší, levnější a všeobecně lepší. Příklady optických MEMS zařízení jsou : optické spínače, optické atenuátory, optické modulátory dat, filtry, spektrometry a laditelné lasery [17]. Tato zařízení usnadnila rychlý pokrok v odvětví telekomunikací.

2.4 Tištěná a flexibilní elektronika obecně

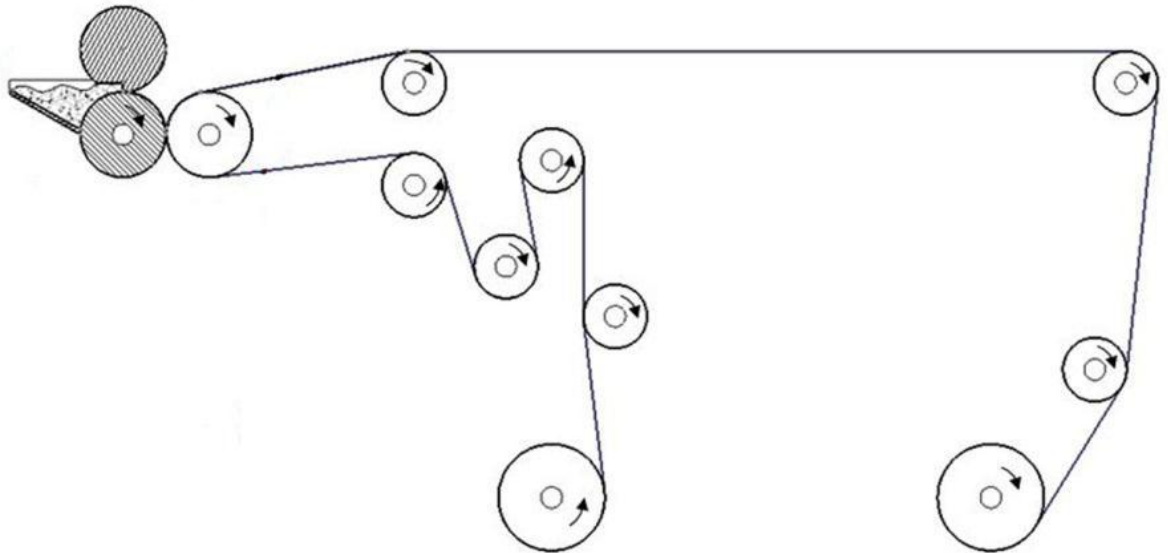
Tištěná a flexibilní elektronika se stala v posledních letech velice atraktivní a vzbudila tak velký zájem na trhu s elektronikou. Pokud srovnáváme flexibilní elektroniku se současnou technologií, jsou zde znatelně nižší finanční nároky na výrobu, např. se zde dá využít výrobní technologie („Roll-to-roll“). Flexibilní elektronika je ohebná, pružná a její nároky na výrobu jsou znatelně menší. Tyto vlastnosti zaručují, že se stává velmi zajímavým oborem pro další generaci spotřební elektroniky, která vyžaduje lehkou, ohebnou, přenosnou a nízkonákladovou elektroniku [40].

V současné době existuje opravdu značné množství způsobů realizace tištěné a flexibilní elektroniky. Patří mezi ně například : Sheets by Batch, Web by Roll-to-Roll, Vakuová metalizace, Metoda tepelného napařování, Langmuir-Blodgett, Rotační nanášení (spin-coating), Nanášení ponorem, Nanášení sprejem, Elektropolymerace, Metoda Layer-by-layer (vrstva na vrstvě), Mikrokontaktní tisk, Inkoustový tisk, Flexografický tisk, Ofsetový tisk, Tampónový tisk, Metoda sítotisku a závěrem právě Nanolitografické metody [41].

V dalším odstavci je pro demonstraci uvedena metoda Roll-to-Roll, která je při výrobě flexibilní elektroniky často využívána. Dále následuje základní popis metody depozice funkčního materiálu nazývané jako metoda Spin Coating. Ta je rovněž v aplikacích technologie NIL oblíbenou metodou pro nanášení leptuodolných materiálů.

Metoda Web by Roll-to-Roll

Nanolitografická metoda „Roll-to-Roll“ se používá převážně pro výrobu velkoplošných zařízení a výrobu solárních článků. Během provozu při použití této techniky je substrát neustále odvíjen z jednoho válce na druhý. Během tohoto procesu je na substrát nanášena vrstva leptuodolného materiálu. Do této vrstvy je následně vtištěn vzor. Tato metoda je ve flexibilní elektronice široce používána a má mnoho způsobů provedení. Vytvrzování polymerního materiálu může být prováděno teplem nebo UV zářením. Detailnější popis metody R2R je uveden v kapitole 3.4. Grafické znázornění je uvedeno na dalším obrázku.

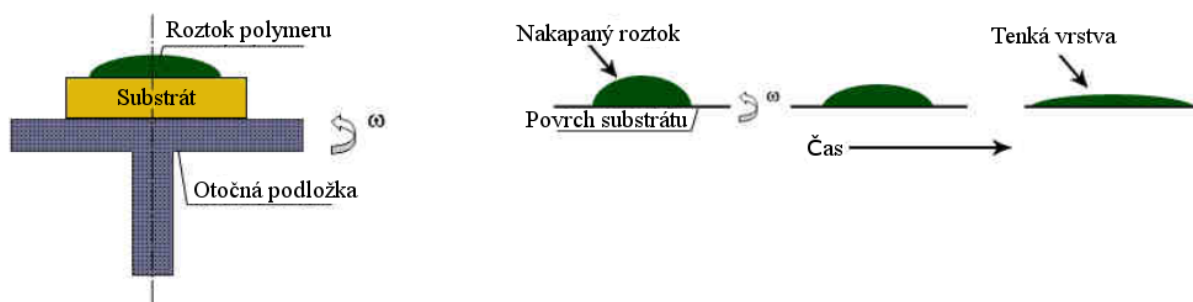


Obr.1. Grafické znázornění techniky Roll-to-Roll (převzato z [41])

Metoda Rotačního nanášení

V angličtině je tato technologie nazývána jako Spin Coating. Principem této metody je využití rotačního nanášení leptuodolného materiálu na substrát v podobě velmi tenkých a rovných vrstev. Tato technologie se provádí následujícím způsobem. Substrát je připevněn na rotační podložku a je na něj nanášena vrstva leptuodolného materiálu. Dále dochází k roztočení substrátu a díky odstředivé síle se dosáhne rovnoměrného rozlití kapalného materiálu v celé ploše substrátu. Jelikož je materiál nestálý, dochází k jeho úbytku vlivem stékání a odpařování. Proces se zastaví, pokud dosáhneme požadované tloušťky a nanášeného

množství. Rychlost otáčení se dá regulovat, převážně však bývá okolo 3000 otáček/min [41]. Princip metody je zobrazen na následujícím obrázku.



Obr.2. Grafický popis metody rotačního nanášení (převzato z [41])

2.4.1 Materiály pro tištěnou a flexibilní elektroniku

Tato část kapitoly stručně popisuje základní materiály používané v tištěné a flexibilní elektronice. Materiály, které se používají při výrobě šablon, lepuodolných materiálů nebo substrátu, jsou klíčové pro určení celkových vlastností soustavy. Jsou zde stručně popsány vlastnosti organických a anorganických materiálů.

Organické materiály

Organické materiály ještě před několika lety nebyly používány ani jako materiály, které vedou elektrický proud. Jejich využití se našlo spíše v oblasti tepelné nebo elektrické izolace, a to právě kvůli jejich velmi dobrým mechanickým a elektroizolačním vlastnostem. Až během posledních čtyřiceti let se začínají využívat jako materiály, které mohou vést elektrický proud. Tyto organické materiály mohou být rozděleny do dvou skupin, a to nízkomolekulární látky a polymery. Dále pak mohou být rozděleny podle jejich charakteru na vodiče, polovodiče, luminescenty, dielektrika, elektrochromní a zapouzdřovací materiály. Jako čistě amorfnní látky se většinou vyskytují právě zmíněné polymery. Naopak nízkomolekulární látky jsou známé tím, že se vyskytují především v krystalickém uspořádání [42]. Mezi tyto materiály patří například oligothiofeny, triarylaminy, oligo-paraphenyleny, oligomery a nízkomolekulární látky s vodivostí typu N, fullerény, oligomery a nízkomolekulární látky – ambipolární, organo-metalické komplexy, tetrathiafulvaleny, plyacetyleny, polyaniliny a polythiofeny [41].

Anorganické materiály

Mikrokryсталický křemík je hlavním materiálem patřícím mezi anorganické materiály, využívané ve flexibilní elektronice i v NIL samotném [43]. Vrstvy křemíku a oxidu křemičitého se připravují rozkládáním silanu nebo jeho derivátů. Při tomto procesu záleží, kde ke zmiňované reakci dochází. Pokud k reakci dochází v inertní atmosféře, potom je produktem křemík. Avšak použije-li se kyslík, výsledkem bude oxid křemičitý [42]. Křemík se v konvenční elektronice používá např. pro výrobu klasických anorganických křemíkových polovodičů. Jeho využití v NIL jsou uvedeny dále. Dalšími typickými materiály, které se využívají pro kontakty jsou transparentní vodivé oxidy. Pro výrobu elektricky aktivních materiálů se nejvíce používají oxidy kovů [42]. Mezi nejrozšířenější transparentní vodivé oxidy patří dotovaný cín. Ve fázi vývoje jsou další transparentní vodivé oxidy na bázi oxidu zinku a cínu [44].

2.4.2 Flexibilní šablona

Pro splnění požadavků na flexibilní elektroniku je technologie nanoimprintlitografie ideálním postupem. Pro velkoplošnou homogenní NIL již byl navrhnut design a výroba flexibilní křemíkové šablony. Tato flexibilní šablona je vyrobena polovodičovým mikro obráběním křemíkové desky. Rozdíl tuhostí ohybu mezi tištěnou oblastí a membránou šablony může způsobit výskyt deformace během procesu otisku [45]. Jedním z materiálů používaných pro výrobu flexibilních šablon je tzv. PDMS (poly-dimethylsiloxane) [46]. Principem flexibilní šablony je možnost tisknout oblasti, které jsou jen slabě vázané a v ideálním případě od sebe kolmě oddělené. Jednotlivé tištěné plochy by se měly přizpůsobit jakémukoliv zakřivení podkladu. Design flexibilní šablony je navržen tak, aby šablona tiskla homogenním rovnoběžným způsobem přes velké plochy [45].

Výroba flexibilní křemíkové šablony

Flexibilní šablona je vyrobena z jednostranně leštěné vrstvy křemíku. A to následujícím způsobem [45]. Vrstva oxidu křemičitého je tepelně nanese na obě strany desky. Oxid je následně odstraněn ze zadní vrstvy pomocí leptání. V dalším kroku dochází k nanese vrstvy fotorezistu pomocí metody spin-coating, následně k jeho expozici. Dále je na zadní stranu nanese vrstva hliníku, která se používá jako leptací maska pro hluboce reaktivní iontové leptání [47]. Deska je během procesu zaměřeném na vytvrzení ošetřena hexamethyldisiloxanem (HMDS) a na přední stranu je opět nanášen fotorezist metodou spin-

coating. Fotorezist je vytvrzen a maska nyní obsahuje výstupky šablony. Za použití křemíku jako vrstvy zastavující leptání je vzor přenesen na vrstvu oxidu křemičitého. Zbytek fotorezistu se odpaří v acetonu a dojde k nanesení další vrstvy na vrchol výstupků šablony. Opět pomocí metody spin-coating. Tištěné oblasti jsou nyní navzorkované pomocí UV-litografie. Fotorezist slouží jako leptací maska při reaktivním iontovém leptání (RIE). Na závěr dojde k jeho odstranění a nanesení separační folie [48]. Konečně dochází ke vložení šablony do formy pro PDMS matraci. PDMS se nalije na zadní stranu desky a dvě hodiny se vytvrzuje v peci při teplotě 80°C.

3 Varianty postupů v NIL

Jak již bylo zmíněno, technologie nanoimprint litografie má mnoho způsobů provedení. Použití různých materiálů ovlivňuje průběh celé nanolitografie a určuje za jakého tlaku či teploty musí být provedena. V této kapitole jsou tedy uvedeny některé běžně používané způsoby využití této technologie. Rovněž je zhodnocena jejich využitelnost pro určité aplikace.

3.1 Hot Embosing (Thermal NIL)

Hot Embosing, nebo-li tedy klasický tepelný NIL byl první vynalezenou metodou. Jedná se o levnou a relativně rychlou metodu pro duplikaci mikro až nano struktur. Tato technologie je široce využívána pro výrobu v oblasti elektroniky (např. tranzistory, integrované obvody, fotonika a senzory) [10]. Pro dosažení úspěšného tisku jsou nutné tři věci:

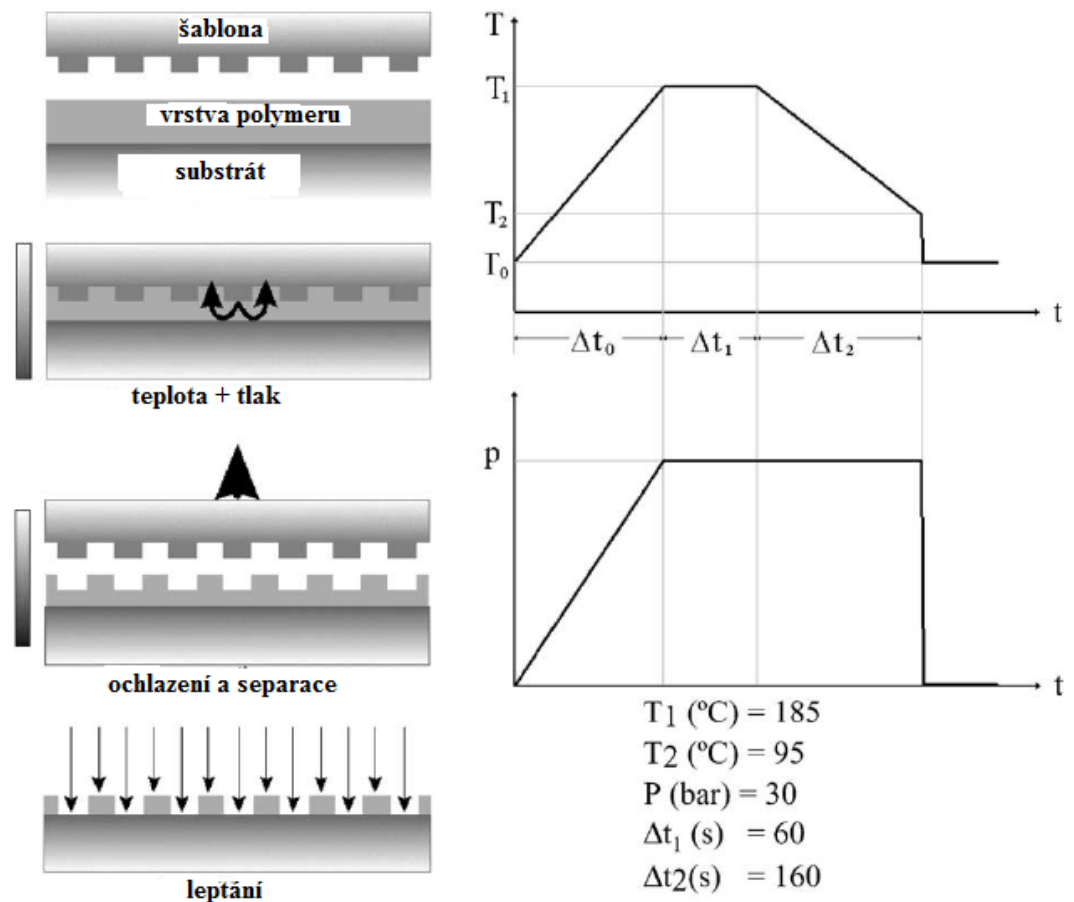
(i): Šablona s vhodnou velikostí vzoru, vyrobená např. elektronovou litografií a suchým leptáním nebo optickou litografií - při větších rozměrech (využívá materiály s dobrou chemickou stabilitou a vysokou tvrdostí).

(ii): Materiál, který se bude tisknout. Obvykle je to vrstva polymeru o tloušťce několik set nanometrů (vrstva polymeru s vhodnou teplotou skelného přechodu T_g a molekulární hmotností). Jedním z nejčastěji používaných materiálů je PMMA (Polymethylmethakrylát), který prokázal excelentní vlastnosti pro tištěnou litografii. PMMA má malý koeficient tepelné roztažnosti a tlakového smrštění [49].

(iii): Tiskové zařízení s odpovídající kontrolou teploty, tlaku a kontrolou rovnoběžnosti šablony a substrátu.

V časovém měřítku několika minut, během nichž může polymer vyplnit topologii razítka, dochází k lisování šablony s tenkou polymerní vrstvou za určitého tlaku v rozmezí asi od 50-100 barů a při teplotě cca 90-100°C nad svou T_g . K odpojení šablony od substrátu dochází po jejich ochlazení. Tento cyklus zahrnuje čas, teplotu a tlak. Na obr. 1 je zobrazen právě tento charakteristický cyklus [2]. Ve srovnání s klasickou litografií je hot embossing flexibilní a cenově nenáročný. Může být použit pro výrobu struktur s vysokým rozlišením a

vysokým poměrem stran [10]. Způsob provedení této metody tepelného NIL je uveden na následujícím obrázku.



Obr.3. Schéma tiskového procesu (vlevo) a grafy teploty-tlaku v čase (vpravo) převzato z [2].

3.1.1 Šablona

Nejprve je důležité říct, že konečné rozlišení NIL závisí na rozlišení šablony. Šablony s vysokým rozlišením bývají většinou vyráběny pomocí elektronové litografie a suchého leptání. Mělké šablony pomocí metody nazývané lift-off proces. V počátku se ponoří soustava na několik hodin do acetonu, popřípadě do jiného rozpouštědla, ve kterém dojde k rozpuštění zbytků leptuodolného materiálu, které nebyly odstraněny při jeho expozici. V místech, kde byl kov nanesen na zbytkovou vrstvu leptuodolného materiálu, dojde k jeho uvolnění, zatímco na místech nanesení kovu přímo na substrát, dochází k propojení mřížek substrátu s deponovaným kovem a atomy kovu zde zůstanou pevně uchyceny. Následně je všechn přebytečný kov ze vzorku odplaven proudem acetonu [50].

Několik skupin zkoumalo různé druhy šablon, v závislosti na jejich aplikaci [51], [52], [53]. Jedním z poznatků je, že výroba šablony také souvisí s polymerem, který má být vytištěn [2]. Obvykle se tento leptuodolný materiál aplikuje na povrchu substrátu. Šablona použitá v NIL může být v podstatě z jakéhokoliv materiálu, který má vysokou pevnost a odolnost. Šablony nebo také razítka bývají obvykle vyráběny z křemíku, dielektrického materiálu (např. oxid křemičitý nebo nitrid křemíku), kovů (např. nikl) nebo různých polymerních materiálů [54]. Společné rysy těchto různých forem jsou v jejich velké hmotnosti a vysoké mechanické pevnosti. Vlastnosti těchto tvrdých forem jsou rozdílné oproti vlastnostmi forem elastomerních používaných ve flexibilní litografii. Tyto flexibilní šablony jsou výhodné zejména pokud podklad není plochý, protože flexibilní forma poskytuje přímý kontakt se substrátem [55].

3.1.2 PMMA při tisku

Jedním z nejpoužívanějších leptuodolných materiálů používaných v technologii NIL je právě Polymethylmethakrylát (PMMA), spíše obecně známý jako plexisklo nebo akrylátové sklo. Je to průhledný syntetický polymer s vlastnostmi termoplastu. Tento leptuodolný materiál prokázal své výborné vlastnosti při používání v tištěné elektronice. Proto je zde stručně popsáno jeho využití.

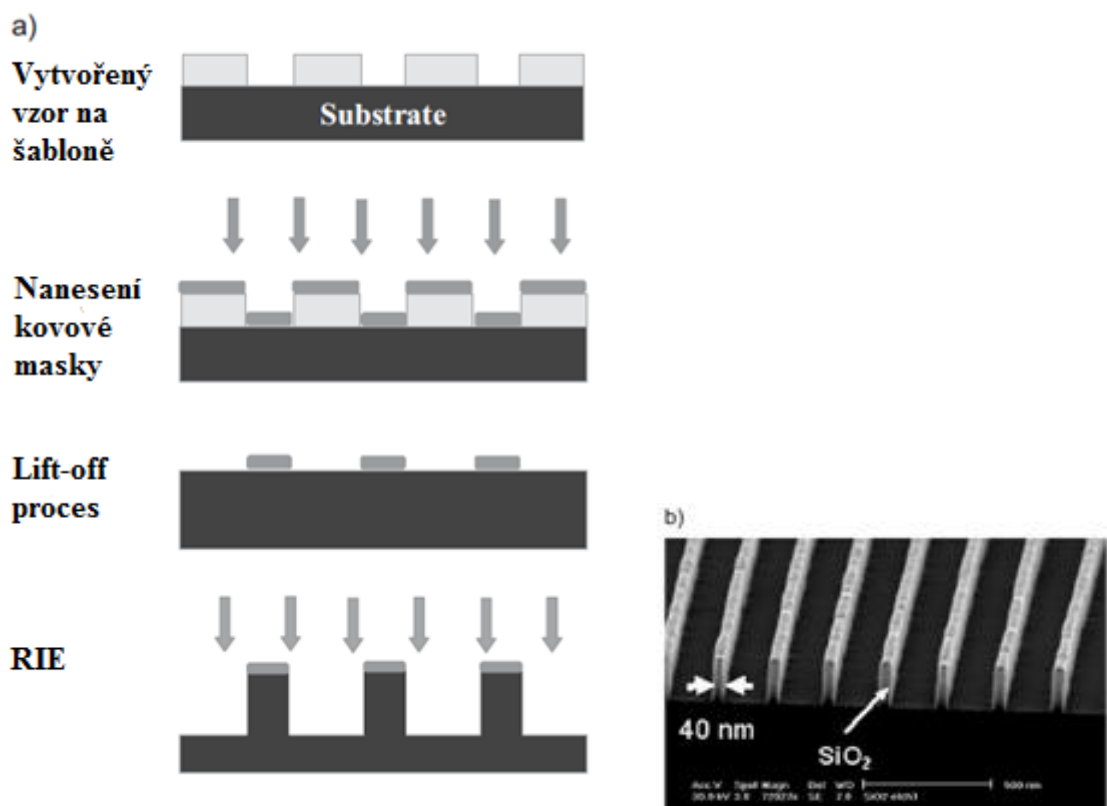
PMMA je vyráběn polymerací v bloku či v emulzi nebo v roztoku, ale výroba může být provedena i suspenzí [56]. Pro PMMA, které má teplotu skelného přechodu kolem 105°C, obvykle v experimentech S.Y. Chou a P.R. Krauss [4] používají teplotu mezi 140 a 180 °C a tlak od 600 do 1900 PSI. Pro takovéto teploty a tlak je u PMMA tepelné smrštění méně než 0.8 procent a tlakové smrštění méně než 0.07 procent (menší čím větší je tlak), proto musí tvar PMMA odpovídat tvaru formy [4].

3.1.3 Výroba Šablony

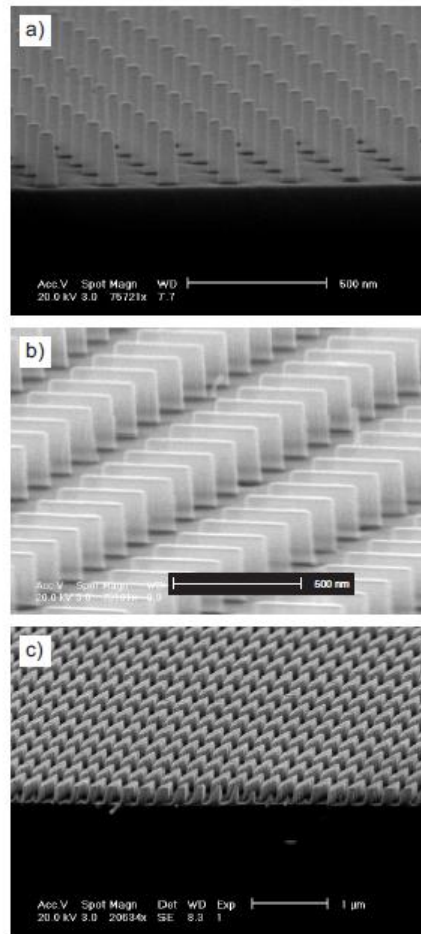
Důležité požadavky pro výběr materiálů u šablon jsou tvrdost, kompatibilita s tradičním zpracováním, tepelná roztažnost a koeficient tepelné roztažnosti materiálu. Používané materiály zahrnují Si, SiO₂, karbid křemíku, nitrid křemíku, kovy, safír a diamantovou vrstvu. Ukázalo se, že Si a SiO₂ mají dostatečnou tvrdost a vlastnosti užitečné pro aplikace v oblasti nanotisku [55]. Koeficient tepelné roztažnosti je důležitý zejména v tepelném NIL procesu, kde v otiskujícím kroku obvykle požadované teploty dosahují více než 100°C. Při nesouladu

koeficientů tepelné roztažnosti mezi formou a substrátem může dojít k narušení vzoru nebo k namáhání během chladícího cyklu. To by mohlo ovlivnit funkčnost soustavy. Proto je Si forma společně s Si substrátem dobrý pár v aplikacích, které vyžadují přesné rozměry. Rozdíl tepelné roztažnosti při procesu NIL může být zanedbán za předpokladu, že se provádí za pokojové teploty, jako je tomu u UV NIL nebo S-FIL procesů [57].

Výroba Si formy je jednoduchá pokud máme přístup k jiným litografickým zařízením pro reaktivní iontové leptání. Běžně používané výrobní kroky jsou znázorněny na obrázku 4a. Za prvé, leptuodolný materiál je nanesen (pomocí metody spin coating) na formovací povrch (buď čistý Si substrát nebo Si s vytvořeným oxidem), následuje litografie pro definování požadované vzorové formy. Součástí dalšího kroku je nanesení kovové masky a následný Lift-off proces. Následuje anizotropní RIE proces pro selektivní leptání přebytečného materiálu. Obrázek 4b ukazuje vyrobenou Si formu s výčnělky na substrátu. Obrázek 5 ukazuje další příklady, kde byly vytvořeny formy s orientací k sobě navzájem buď 90° nebo 60° [58].



Obr.4. a) Proces výroby Si šablony b) Ukázka tepelně vytvořené šablony (SiO₂) převzato z [55]



Obr.5. Struktury vytvořených šablon s různými vzory a) pole sloupových vzorů, b) pole vzorů ve tvaru lišty c) pole ve tvaru kosočtverce orientováno v úhlu 60°. Převzato z [55].

3.1.4 Příprava povrchu formy (šablony)

Před použitím šablony jako předlohy k tištění je nutné připravit její povrch. Šablona pro tiskovou litografii má typicky vysokou hustotu výčnělků (v nanoměřítku). Tato vysoká hustota zvyšuje celkovou účinnou povrchovou plochu, která je v kontaktu s tištěným polymerem. To vede k silné přilnavosti tištěného polymeru a šablony. Aby mohlo dojít k úplné separaci, je nutné upravit povrch šablony. Nesprávnou separaci lze často vidět při nanášení leptuodolného materiálu do formy, bez jakéhokoli zvláštního zacházení. Způsoby přípravy povrchu šablony jsou následující:

(i) Leptuodolný materiál obsahuje funkční příměs napomáhající separaci (jako je tomu v prekurzoru směsi používané pro SFIL).

(ii) Za účelem snížení povrchové energie se aplikuje povlak s nízkou povrchovou energií (nebo s kombinací předchozího postupu).

(iii) Pro formu se vybírá materiál s nízkou povrchovou energií. Nejčastěji se vytvářejí samostatně sestavené monovrstvy s uvolňujícím se fluorosilanem na povrchu šablony a to buď ve fázi roztoku nebo v plynné fázi. Tento přístup může být snadno aplikován na povrch oxidů nebo Si povrchů, které byly zoxidovány pro generování požadované koncové hydroxylové skupiny [55].

3.1.5 Flexibilní fluoropolymerní šablona

Trvanlivost povrchové úpravy na šabloně lze zvýšit, pokud je forma vyrobena z materiálu, který má nízkou povrchovou energii a má dostatečnou mechanickou pevnost. Lee a kol.[59] ukázali, že formy vyrobené z amorfních fluoropolymerů, jako je například Teflon AF 2400 (teplota skelného přechodu (T_g) 240 ° C), mohou být použity jako formy bez jakékoliv povrchové úpravy. Teflon AF 2400 je kopolymer 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluor-1,3-dioxol a tetrafluorethylenu [60]. Polymer má modul pružnosti v tahu cca. 1.6 GPa (téměř tisíckrát těžší než elastomerní PDMS materiál), který je dostatečně tuhý pro tištění malých vzorků bez deformace formy. Několikanásobné demontování po tištění bez jakékoliv povrchové úpravy a bez zhoršení povrchových vlastností, usnadňuje inertní charakter s nízkou povrchovou energií. Výroba formy může být také zjednodušena tím, že se využije nanosení fluoropolymeru na prefabrikované šablony a vysušená rozpouštědla [61], přímým lisováním nebo potiskem fluoropolymeru při 350 °C a pod vysokým tlakem [62]. Použitím flexibilní šablony se snižuje tlak potřebný při tištění a poskytuje lepší kontakt se substrátem. Demontáž (proces rozebrání šablony od vytvrzeného materiálu) může být dosažena odlupováním formy z potisku substrátu. To je mnohem jednodušší, než je demontování tuhé formy, kde je potřeba pevnou formu oddělit od substrátu jako celku. Užitečnou vlastností těchto fluorovaných polymerů je, že mohou být použity jako "kopie" původní formy, kterou může být obtížné nebo nákladné vyrobit. V poslední době, Choi a kol. [55] prokázali, že se dají využívat fluorované organicko-anorganické hybridní formy s tepelnou stabilitou na více než 350 °C, za použití nehydrolytických sol-gel procesů.

3.1.6 Leptuodolné materiály pro NIL

V této kapitole je detailní pohled na leptuodolné materiály, které se využívají při nanotištění technologií NIL. Jelikož jsou tištěné materiály základním prvkem celé soustavy, je jim věnována značná část práce. Leptuodolné materiály mají různé vlastnosti a určují, jaká metoda technologie nanotištění má být použita.

Tisková litografie vytváří repliku vzorů mechanickým ražením a proto musí být leptuodolné materiály snadno deformovatelné pod aplikovaným tlakem. Aby byla zachována jejich strukturální celistvost během procesu odstranění šablony, musí mít dostatečnou mechanickou pevnost, stejně tak jako dobré vlastnosti pro uvolnění formy. Pro nadcházející RIE proces jsou požadovány dobré leptací vlastnosti. Pro tisknoucí proces jsou také důležité vlastnosti jednotlivých používaných materiálů. Leptuodolný materiál by během tištění měl mít nižší modul pružnosti než šablona, ale zároveň by měl mít dostatečně vysoký modul k provedení otisku [63]. Na druhé straně, nízký modul leptuodolného materiálu je nutný, aby mohlo dojít k demontáži šablony a substrátu. Pokud je zapotřebí dokončit proces tištění co nejdříve, leptuodolný materiál musí mít dostatečně nízkou viskozitu [64]. Toto se dá také pochopit, podíváme-li se na leptuodolný materiál jako na tekoucí stlačenou newtonskou kapalinu mezi deskami, které mají poloměr R a vzdálenost mezi mezerami d [65]. Uvádí se, že za daného konstantního tlaku, tisknoucí čas roste lineárně s viskozitou kapaliny a kvadraticky s velikostí vzoru. Z tohoto důvodu je doba potřebná k tisku velkoformátových vzorů podstatně delší, než je nutné pro vzory v rámci nanometrů [55].

Termoplastický leptuodolný materiál

Dva požadavky na plastové materiály používané při tepelném NIL procesu uvedené v předchozím odstavci, mohou být splněny současným zvýšením teploty nad teplotu skelného přechodu (T_g) polymeru. Tím se oba moduly a viskozita sníží o několik řádů v porovnání s jejich odpovídajícími hodnotami při pokojové teplotě (Youngův modul pro skelné polymery je konstantní těsně pod T_g v širokém rozmezí polymerů, při asi 3×10^9 Pa). V praxi je vybrána teplota pro NIL cca 70-90 ° C nad T_g , takže polymerní materiál dosáhne viskózního tekutého stavu [66]. V tepelné NIL musí být polymer ochlazen na teplotu pod T_g , aby se zachoval vzor potisku až se forma odstraní. T_g je počáteční teplota pro molekulární pohyb v polymerech. Vzhledem k tomu jsou zde faktory, které zvyšují hodnotu T_g a energii potřebnou pro molekulární pohyb (např. mezimolekulární síly, intrařetězcové sterické

zábrany, rozvětvení, zesílení, objemné a tuhé postranní skupiny). Faktory, které snižují spotřebu energie (např. pružné vazby, flexibilní postranní skupiny) snižují T_g . Tyto úvahy mohou být využity při výběru požadovaného T_g pro otisk leptuodolných materiálů. Při zpracování je u mnoha aplikací žádoucí použít nižší teplotu. Snížení teploty musí být kompenzováno odpovídajícím zvýšením tisknoucího tlaku a času potřebného pro získání uspokojivých výsledků [67].

K dispozici je tedy kompromis mezi otiskující teplotou a tepelnou stabilitou, pro polymery s různými hodnotami T_g . Vzorované struktury se uvolní rychleji při zvýšených teplotách. Příkladem jsou ty, ke kterým dochází v RIE komoře během následného odstraňování zbytkového materiálu nebo při přenosu vzoru na substrát. Využívají se různé alternativy pro snížení viskozity termoplastických materiálů, které je činí netisknutelné při teplotách blízkých teplotě místnosti. Mezi ně patří rozpuštění polymeru v monomeru a dalších rozpouštědlech [68]. PDMS razítka se využívají při odpaření rozpouštědla [69]. Z výše uvedeného příkladu lze vyvodit, že tepelně vytvrditelné nebo termosetové polymery jsou vynikající leptuodolné systémy pro NIL. A to především kvůli možnosti nízkotlakého imprintingu a dobrou mechanickou integritou po zesílení tepelným zpracováním [55]. Příklad takového systému je popsán v následujícím oddílu.

Viskozita polymerního materiálu závisí nejen na teplotě, ale také na molekulární hmotnosti polymeru (M_w) vzhledem k tzv. kritické molekulové hmotnosti (M_c) daného polymeru. V praxi lze polymery s nízkou molekulární hmotností a s $M_w < M_c$ tisknout při nižších teplotách, nižších tlacích nebo v kratší době. Někdy to však může vést ke křehkosti a k lomu tištěných prvků v průběhu separace od formy [55].

UV vytvrditelný materiál

Propustnost a aplikační rozsah NIL techniky mohou omezit vysoké teploty a tlaky potřebné pro nanotištění termoplastických materiálů. Mimo to rozdílná tepelná roztažnost mezi formou a substrátem často představuje překážku pro pokrytí vzoru přes velké substráty. Alternativou může být použití tekutého leptuodolného materiálu, který může být vytvrzen UV zářením při běžné teplotě. U takových materiálů jsou přirozeně nízké moduly pružnosti s nižšími požadavky na viskozitu. Vzhledem k nízké viskozitě tekutiny monomeru je proces tisku méně citlivý na účinky dané hustotou vzoru pro NIL. Kromě toho tento proces umožňuje použití pouze částečných oblastí šablony a vzorování velkoplošných substrátů tzv.

step-and-repeat procesem, podobně jako S-FIL. Leptuodolná kapalina vyvinutá pro S-FIL je vícesložkový roztok obsahující fotoiniciátor, monomer s vysokým obsahem Si poskytující leptuodolnost pro RIE leptání, difunkční monomer a monomer s nízkou molekulovou hmotností pro snížení viskozity roztoku [70].

Existují dva zásadní kroky v NIL, které následují po tiskovém procesu. Jsou to separace šablony a přenos vzoru. Po ideálním otištění velká styčná plocha mezi formou a leptuodolným materiálem vyvolá velké adhezní síly. Ideální separace zahrnuje stálost tvaru leptuodolného materiálu. Dochází tedy ke kompletnímu oddělení formy a materiálu, přičemž by tento leptuodolný materiál měl zůstat na substrátu. Formy mají dobré uvolňující vlastnosti a dobrou mechanickou integritu. Ideální funkční materiál by měl mít také velmi dobrou odolnost proti leptání [55].

Polymery vyvinuté speciálně pro NIL se staly komerčně dostupné v roce 2000. V současné době společnosti jako je Micro Resist Technology (Německo), Molecular Imprint (Texas, USA) a Nanonex (New Jersey, USA) vyrábějí tyto resisty pro komerční využití. Některé leptuodolné materiály jsou vyvinuty pro specifické techniky, jako jsou například UV-vytvrditelné kapaliny pro proces S-FIL. Mikro Resist Technology nabízí několik obecných typů materiálů pro NIL jako například [71][72] ; tepelně vytvrditelná mr-I 9000 volné radikálové polymerace multifunkčních aromatických allylových monomerů; mr-L 6000 UV- je v podstatě fotorezist se zesílenou citlivostí na UV záření. Při vystavení UV záření dojde k polymeraci epoxidové pryskyřice, čímž se vytvoří pevně zesílená síť [72].

Pro určité aplikace a materiály může být UV vytvrzení výhodnější než tepelně vytvrditelné systémy. Vytápěcí a chladicí cyklus může mít vliv na rychlost tisku a také uvádí problematické otázky, které vyplývají z nesouladu tepelných roztažností. Mezi široce používané UV-vytvrzovací prostředky patří ty, které jsou založeny na radikálové polymeraci akrylových a methakrylových monomerů z důvodu jejich vysoké reaktivity. Takové materiály trpí problémy s citlivostí na kyslík. Rozpuštěný kyslík vychytává volné radikálové druhy a tím inhibuje polymeraci na povrchu leptuodolného materiálu na začátku expozice. To prodlužuje potřebnou dobu expozice. Kyslíková difúze v okolních podmínkách způsobuje nevytvření tenké vrstvy materiálu obklopující desku. Byly provedeny detailní kinetické studie pro vyhodnocení vlivu kyslíku na S-FIL [73][74]. Kromě toho tištěný UV leptuodolný materiál na bázi akrylátu má po vytvrzení velké smrštění (cca 10%). To může mít vliv na

definici vzoru nebo adhezi u některých substrátů, zejména kovů a plastů. Na druhé straně tento systém nevyžaduje kovový katalyzátor a je tedy velmi atraktivní pro Si mikroelektroniku. Byla zkoumána alternativní formulace, která používá vinyl ether, protože je založena na kationtové polymeraci a je méně citlivá na kyslík [75]. Pro aplikaci kapalného materiálu na substrát je většinou používáno dávkování metodou spin-coating. Schopnost metody spin-coating nanášet leptuodolné kapaliny na velkoplošné substráty je velmi dobře využitelná.

Cheng a spol. [62] vyvinuli UV-vytvrditelný epoxysilikonový materiál založený na kationtovém zesílení cykloalifatických epoxidů. Tento leptuodolný materiál spojuje řadu požadovaných funkcí pro nanotištění. Kationtová polymerace není náchylná k inhibici kyslíku, tak se ve srovnání s volnými radikály polymerace akrylátových monomerů očekává méně vad. Leptuodolný materiál vykazuje velmi dobrou odolnost proti suchému leptání, jelikož má vysoký obsah křemíku. Navíc má velmi nízké smrštění po vytvrzení (pouze zlomek akrylátového systému) a umožňuje tedy spolehlivé tištění. Pomocí takových UV-vytvrditelných materiálů je možné získat vzor za použití konvenčních nástrojů. Je možné tisknout struktury v řádech mikro až nanometrů při teplotě místnosti a při tlaku nižším než 0,1 MPa. UV-konzervovaný materiál má velmi dobré vlastnosti pro plazmové leptání, tj. velmi vysokou odolnost. Je tedy vhodný pro použití jako leptací maska [55].

Kopolymery

Při výběru polymerního systému pro použití jako NIL leptuodolný materiál by se měly zvážit důležité aspekty. V prvé řadě správný vzor replikace, teplota, tlak, dále pak správné vyjmutí z formy a selektivní leptání. Drtivá většina metod pro tepelné NIL používá homopolymerový leptuodolný materiál, jako je PMMA a polystyren (PS). Ty jsou ale náchylné k vadám při vyjmutí z formy, které jsou neúnosné při aplikaci zařízení [76]. V tomto ohledu by měl polymer splňovat zdánlivě protichůdné požadavky. Nízkou povrchovou energií důležitou pro snadné oddělení a zachování dostatečné adheze k podkladu. I když je povrch formy obvykle smíšen s nízkou povrchovou energií povrchově aktivních látek, [77] tištěný polymer ulpívá při potisku na šabloně s vysokou hustotou nanočásticových struktur nebo u vzorů s vysokým rozlišením. K řešení těchto kritérií jsou zapotřebí materiály, které vykazují dvojí povrchové vlastnosti. Zvláště zajímavé jsou PDMS – organické, blokuující nebo roubované kopolymery. Na rozdíl od PMMA a organických polymerů obecně, kopolymery

vykazují statisticky významné rozdíly na základě flexibilní a mobilní Si-O-Si kostry. Zahrnují nízkou povrchovou energii, nízký Tg a vysokou tepelnou stabilitu. Při tepelném osazení nebo tištění na substrát s vysokou povrchovou energií, jako je křemík, sklo, kov nebo kopolymerová fólie, se tvoří v rozhraní vzduch / polymer obohacené o složky s nižší povrchovou energií (PDMS blok) a v rozhraní polymer / substrát dominují složky s vyšší povrchovou energií (organický blok) [78].

Díky dvojitému povrchovému charakteru jsou tyto kopolyмеры vynikajícími kandidáty na materiály pro NIL. Umožňují snadné oddělení formy od materiálu a zároveň vykazují dobrou přilnavost k podkladu. Tato dualita není možná u homopolymerů. Kopolyмеры nabízejí další výhodu oproti homopolymerům. Je to tím, že mají výrazně zlepšenou odolnost proti leptání z důvodu vysokého obsahu Si a vysoké pevnosti vazeb Si-O [55]. Podrobné studie těchto kopolymerových systémů jako resist pro nanotištění lze nalézt jinde [79].

Rychle tepelně vytvrditelné materiály

Termoplastické plastové polymery používané v NIL se stanou viskózní tekutinou při zahřátí nad svými hodnoty Tg. Nicméně viskozita vyhříváných polymerů obvykle zůstává vysoká a proto proces tištění vyžaduje značné tlaky. Jak již bylo uvedeno dříve, tyto termoplastické funkční materiály běžně mají vysokou tendenci lepit se do formy, což vážně ovlivňuje spolehlivost a kvalitu vzoru. Kromě toho nenabízí potřebnou odolnost vůči leptání. Tepelně vytvrditelné monomery jsou alternativou k termoplastům. Tyto tekuté materiály mohou být tištěny v krátké době při nízkých tlacích a teplotách. PDMS materiály jsou třídou tepelně vytvrditelných materiálů používaných v mnoha výzkumných skupinách, zejména v souvislosti se Soft litography. PDMS je známé svojí transparentností pro UV záření a viditelné světlo, dále pak vysokou biokompatibilitou. Také jsou to nízkopovrchově energické materiály, které umožňují snadné tvarování, aniž by došlo k poškození konstrukce na tištěné struktuře. Kromě toho má velmi vysokou odolnost proti plazmovému leptání. Nicméně, jeho nízký modul pružnosti (cca 2 MPa pro komerční Sylgard 184) brání v řádu nanometrů dobré definici vzoru [55].

To lze chápat s ohledem na poloměr zakřivení (R) vytvrzeného materiálu, s určitým modulem (E) a povrchovou energií (C), což může být definováno jako $R = C / E$ [79]. Nízký modul pružnosti SYLGARD PDMS znemožňuje vytvoření nanovzorů s ostrými rohy. Kromě toho nízký modul může snadno způsobit zřícení bočních potištěných struktur při vzorech,

kteře jsou menší než 500 nm. Vyšší modul (asi 8 MPa) PDMS (H-PDMS), byl vyvinut skupinou Schmith a kol. [80] a dosahuje i nanorozměrných struktur. Bohužel tiskový cyklus (zahřátí, chlazení, čas) pro tento H-PDMS trvá příliš dlouho (asi 2 h), aby mohl být použit jako lepuodolný materiál určený pro tisk. Podle podobné strategie, Malaquin a kol. [81] také použili přepracované PDMS (prepolymer s menší délkou řetězce) jako tepelně vytvrditelný materiál pro NIL. V tomto případě se používá kratší délka řetězce prepolymeru za předpokladu, že má tuhost potřebnou k replikaci linek o šířce 200 nm. Nicméně doba byla asi 60 minut při 100 ° C a 15 min při 150 ° C za použití tlaku 100 MPa. Se strukturami s větším poměrem stran nebylo možné dosáhnout replikace strukturových čar o šířkách 200 nm [82].

Ve skupině Hernandez a kol. [83] byla vyvinuta rychle tepelně vytvrditelná kapalina, která může být tištěna s vysokou přesností pod nízkým tlakem. Tento systém je založen na stejné chemii siloxanových polymerů a skládá se ze čtyř základních chemických komponentů: PDMS polymer, silyl-hydrid (Si-H) dimethylsiloxanové sířovací činidlo, platinový katalyzátor a inhibitor. Vysoký obsah Si v tomto polymerním systému zaručuje, že materiál má vysokou odolnost proti leptání v RIE procesech. Kapalina může být velmi dobře nanosená pomocí metody spin-coating na křemíkovou desku tvořící jednotný tenký film. Potisk se provádí při mírném tlaku v rozmezí 0,2 až 6,5 MPa při teplotě místnosti a provádí se při teplotě nad 80 ° C během jedné minuty. Krátký čas potřebný pro vytvrzování materiálu je zajímavý oproti komerčním PDMS, které vyžadují vytvrzování alespoň několik desítek minut a někdy i hodin.

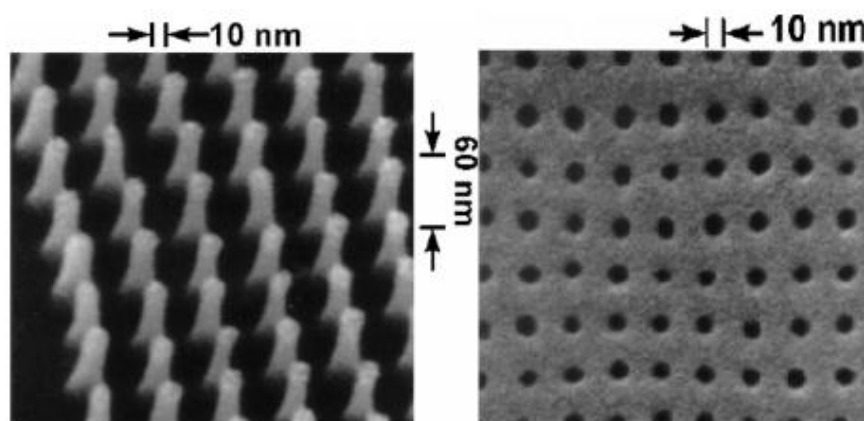
Další materiály pro tisk

Je třeba uznat, že NIL nemusí být použit pouze pro vytvoření vzorků v polymerovém materiálu, ale může být také rozšířen k vytvoření požadované struktury v mnoha jiných systémech. Zejména u těch, které mají speciální funkce nebo může být použit přímo k vytvoření struktur funkčních zařízení. Pisignano a kol. [84][85] ukázali, že konjugované polymery a oligomery mohou být tištěny při pokojové teplotě, a že výsledné nanostruktury si udržují aktivní optické vlastnosti. Mechanismus NIL za pokojové teploty je založen na základě komprese volného objemu a plastické deformace u termoplastických materiálů [86]. Procesy prováděné za pokojové teploty jsou využívány při vzorování organických polovodičů, aby se zabránilo začlenění kyslíku a substituci do konjugovaných polymerů, které se vyskytují při vysoké teplotě. Tyto polymery mohou způsobit nevratné poškození optických

a elektrických vlastností. NIL má také mnoho potenciálních aplikací v oblasti mikrofluidiky a biotechnologie. Biologicky rozložitelné polymery jsou atraktivní pro mnoho biomedicínských aplikací, jako jsou například oblasti DNA a analýza proteinových čipů. Dále i pro nosné konstrukce v oblasti tkáňového inženýrství. Jedním z příkladů je populární L-mléčná kyselina (PLA) ($T_g \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Hirai a spol. prokázali potisk komerčních PLA plastů při $75 \text{ }^\circ\text{C}$ [63]. Byla také prokázána jejich schopnost tištění v oblasti optických aplikací. Tlak potřebný pro tyto anorganické materiály je velmi vysoký. Na druhé straně jeho hydrofilní povrchové vlastnosti (podobné sklu) a schopnost být tištěn v nanorozměrech při teplotě místnosti z něj činí zajímavý materiál pro nano a mikro aplikace.

3.1.7 Proces vyplnění dutin

Zde je pohled do hloubky na samotné tištění. To je jedním z nejdůležitějších kroků v procesu NIL. Pro vytvoření požadovaného vzoru, dáno funkcí šablony, lepuodolný materiál pod výstupky musí být rozmístěn a transportován do všech okolních děr nebo dutin. Nejjednodušším pro pochopení procesu NIL je představit si, jak se tlačí velmi špičaté kolíky (s průměrem menším než 10 nm) do polymerní fólie. Je snadné představit si, že v NIL je mnohem jednodušší vytvořit malé prvky než velké, což je rozdílné od jiných litografických technik. Také je zřejmé, že doba potřebná pro potisk vzoru je závislá na velikosti vzoru. Významně déle trvá vtisknout velkoformátový vzor, než vzor v oblasti nanočástic. Právě proto je název "nanoimprint" zasloužený a přesně ilustruje tento proces. Schopnost materiálu téct je možná nejdůležitější vlastností při stanovování podmínek tištění [55].

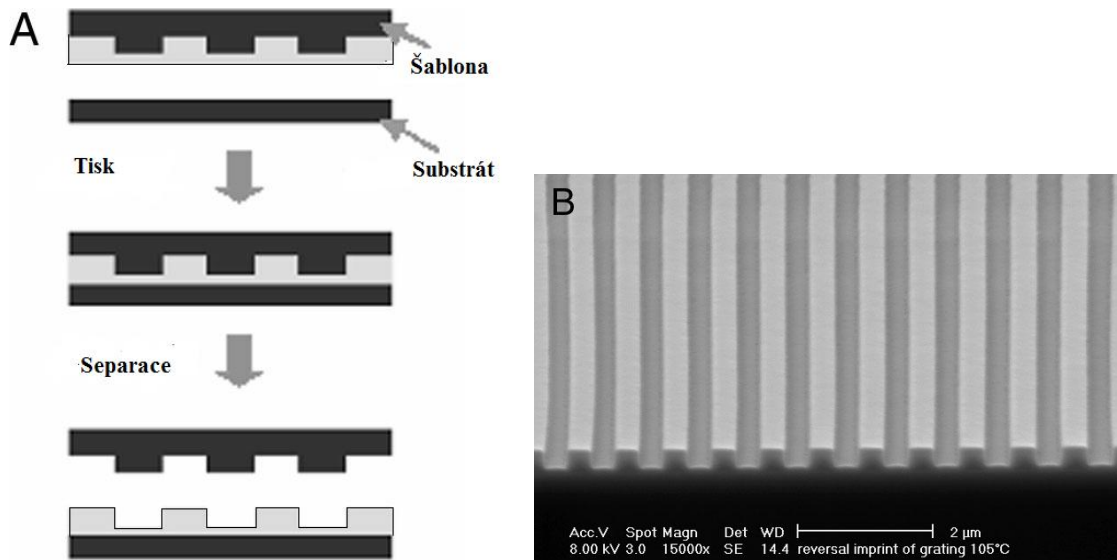


Obr.6. Fotografie šablony s vzorem ve tvaru kolíku a otištěného substrátu. Převzato z [55].

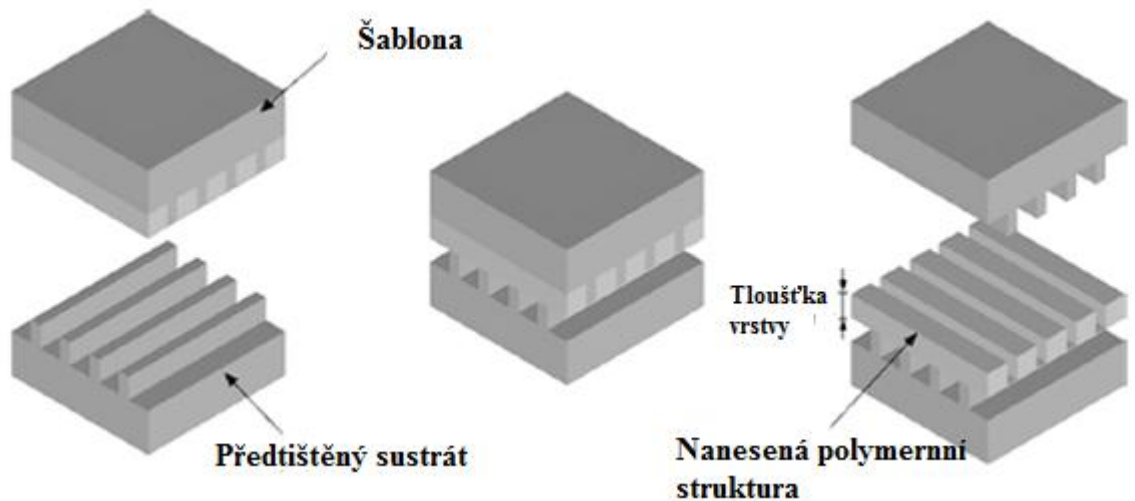
Hirai a kol. [87] jako první vyšetřovali proces deformace polymeru numerickou simulací. Výsledky simulace byly porovnány s výsledky získanými z NIL experimentů a byly shrnuty [88]. Studovali tlaky potřebné pro úspěšný potisk a rychlosti plnění do drážek formy. Bylo zjištěno, že požadovaný tlak se zvyšuje nejen pro vzory s vysokým poměrem stran, ale také pro vzory s nízkým poměrem stran. To proto, že u širokých vzorů tlak není rovnoměrně rozložen v důsledku proudícího polymeru a polymery vyplní okraje s pomalejší rychlostí, než střed dutin. Když se počáteční tloušťka polymerního filmu snižuje na méně než dvojnásobek hloubky formy, také dochází ke zvyšování tlaku. To opět může zvyšovat odolnost proudění polymeru v uzavřených kanálech vytvořených mezi výstupky formy a na povrchu substrátu. Tyto výsledky se shodují s experimentálními pozorováními. Na těchto teoretických základech experimentální studie skupina Hirai a kol. [87] úspěšně prokázala potisk vzoru s vysokým poměrem stran, který má šířku 100 nm a výšku 860 nm za pomoci polymerové vrstvy.

3.2 Reverse-Nanoimprinting

Borzenko a kol. [89] vyvinuli polymerovou spojovací techniku ke snížení teploty a tlaku používanou v NIL. Snížili tak dopad omezeného transportu polymeru na tvorbu vzorů. Inspirováni tímto přístupem, skupina L.J.Guo a spol. [55] vyvinula obrácenou technologii NIL tzv. (Reverse-Nanoimprinting) k řešení otázek ohledně vzorování topografií a vzorování na flexibilní substrát. Reverzní nanoimprinting vychází z následujících úvah: Když je polymerní film nanesen pomocí metody spin-coating na formu, zaplní polymer děravou oblast na povrchu vzoru. To znamená, že replika formy je vytvořena v polymerní fólii jednoduše spin-coatingem. Pokud tato vrstva může být poté přenesena z formy na substrát, získáme vzorovanou strukturu (obr. 7a). Obrázek 7b ukazuje řádkování 350 nm s PMMA mřížkou získanou procesem reverzního otisku při teplotě 105 °C, tj. na T_g PMMA. Klíčem k úspěšnému přenosu filmu je, že forma má nižší povrchovou energii než substrát. Polymerní film tak má lepší adhezi k substrátu a proto může být odstraněn z formy. Vzhledem k tomu, že není vyžadováno nanesení polymerové vrstvy materiálu na substrát je možné použít tuto techniku k přenosu vzorů na substráty, které nejsou vhodné pro spin-coating nebo mají povrchové topografie (viz obr. 8).



Obr.7. a) Schématická ilustrace obráceného nanotištění b) obrázek vytištěného PMMA vzoru o délce 350 nm. Převzato z [55].



Obr.8. Schématická ilustrace obráceného nanotištění na substrát s předtištěným vzorem. Převzato z [55].

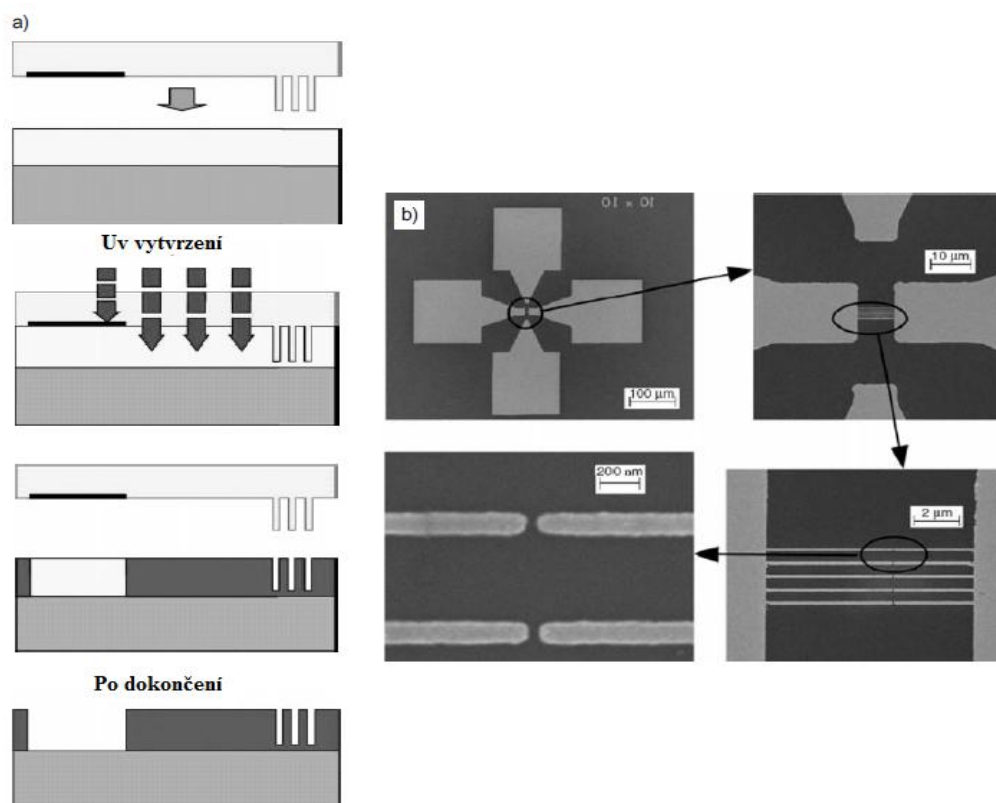
Tato skupina také ukázala, že tato technologie může být aplikována na flexibilní substráty a substráty, které mají montované konstrukce (např. nerovné nebo předtištěné povrchy) k vytvoření nanočásticových vzorů [90]. Výsledky experimentů ukázaly, že tato metoda poskytuje mnoho kladů a pouze málo vad. Reverse-nanoimprinting je opakovatelná technika, která nabízí jednoduchou metodu fabrikace 3D polymerních nanostruktur vybudováním

vrstvy za vrstvou [91]. Použitím dvou forem Kong a kol. [92] ukázali další způsob, jak sestrojít jednoduché 3D konstrukce na principu reverzního potisku.

Reverzní nanotištění lze provozovat i jiným způsobem, kdy se srovnává hloubka šablony s povlakem polymeru. Tento postup je podobný tištěnému postupu, ale razítko má povrchový reliéf s vlastnostmi nanočástic. Tato metoda je v podstatě přídavná a vytváří vzor, který nevyžaduje další kroky zpracování. Tato funkce je velmi atraktivní pro vzorování polymerů se speciálními funkcemi, které jsou citlivé na chemické nebo plazmové zpracování. Zahrnují vodivé polymery a konjugované organické materiály. Lee a kol. [93] demonstrovali šablonování kovu a polymeru.

3.3 Kombinace nanotištění a fotolitografie

NIL efektivně pracuje pro funkce v oblasti nanometrů, ale zažívá potíže při replikaci těch větších. Na druhé straně, obecně litografická technika by měla být schopná vytvářet velké i malé znaky v různých kombinacích a s různými hustotami vzoru. Předchozí studie ukázaly, že k vadám nebo dokonce selháním celého vzoru může dojít v důsledku vysoké viskozity taveného polymeru a nebo při různých hustotách materiálu pro vzor a formy [94]. Kombinace těchto postupů umožňuje použití dvou zvláštních litografických kroků k řešení tohoto problému [95]. Skupina L.J.Guo a spol. [55] vyvinula techniku, jak vyřešit tento problém tím, že se zavádí pojem hybridní masky a kombinování NIL s fotolitografií. Jak je znázorněno na obrázku 9a. Hybridní forma je vyrobena z UV-transparentního materiálu a působí tedy zároveň jako NIL forma a fotolitografická maska. Výstupky na formě jsou vyrobeny pro tisknutí v nanoměřítku, zatímco kovové destičky, které jsou vloženy do formy a slouží jako fotolitografická kovová maska replikující velké vzory. Detailní postupy zhotovení jsou popsány jinde [96]. Nicméně základní princip této metody je uveden na dalším obrázku.



Obr.9. a) Schématická ilustrace použití kombinované techniky tištění využívající hybridní šablonu. b) obrázky nanoelektrody vytištěné právě tímto způsobem. Převzato z [55].

V procesu fotolitografie je hybridní forma nejprve pod tlakem vtištěna do leptuodolné vrstvy a následně se celá sestava forma-substrát vystaví UV záření. Poté, co se hybridní forma a substrát oddělí, je substrát odeslán k odstranění neexponovaného materiálu (tj. Leptuodolný materiál, který byl blokován pomocí kovových destiček). Zdokonalením této techniky mohou být vytvořeny jak velké tak i nanočásticové vzory v jednom kroku. Skupina L.J.Guo a spol. [55] prokázala účinnost této techniky pomocí negativního fotorezistu. Také vyrobili struktury s výrazně odlišnou délkou vzorů, od 150 mikrometrů až desítek nanometrů (obr. 9b). Tyto struktury byly použity při výrobě nanočástic tenkých organických tranzistorů [97]. Způsob fotolitografie nabízí několik výhod.

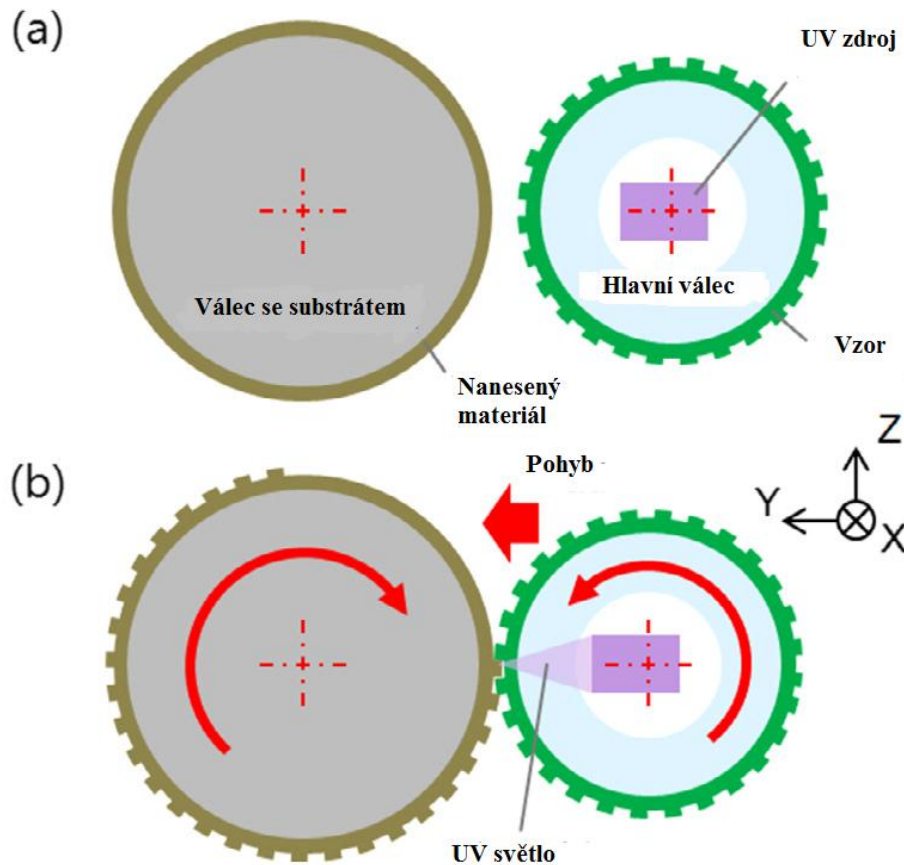
Za první, v řádu nanometrů u hybridní formy stačí přemístit velmi malé množství polymeru, který zajišťuje nízkotlaký proces. Za druhé, vytvořením velkých vzorů jako fotomasky (tj. jako kovové podložky) dojde k zjednodušení rozložení zbytku tloušťky vrstvy, což může výrazně usnadnit krok odstranění šablony. Za třetí, jako další zlepšení, je-li kovová maska používána při leptání formy, může zabránit nežádoucí expozici leptuodolného

materiálu pod vrstvou. Neexponovaná zbytková vrstva může být odstraněna bez dalších kroků [96]. Tímto způsobem je možno úplně eliminovat krok odstranění zbytkového materiálu v NIL. Současně by mohl být zcela vyřešen problém nestejně zbytkové vrstvy. Ve srovnání s reliéfními strukturami používanými v S-FIL nebo NIL, kovová vrstva na používané hybridní formy ve fotolitografii slouží jako lepší poznávací značka [55].

3.4 Roll-to-Roll

Roll-to-roll nanoimprint litografie (R2R-NIL), se používá pro přímou replikaci vzorů v oblasti nanočástic z hlavního válce na válec substrátu. Tyto vzory mohou být přeneseny z malé hlavní role na velké role substrátu pomocí opakování tohoto procesu. Koncepční náčrt procesu R2R-NIL je znázorněn na obr. 10. Zde je na levé straně leptuodolným materiálem potažený válcový substrát a na pravé straně obrázku hlavní válec se vzorky. Osy X a Y jsou definovány v daném pořadí podle směru pohybu, podél středové osy válcového substrátu a směrem k přístupu hlavního válce na straně válce substrátu. Jakmile je hlavní válec v kontaktu se substrátem, pohybem podél osy y dochází při zatížení na válcovém substrátu k tisku. Potom se oba válce otáčejí synchronně podél jejich středních os a vzor hlavního válce je převeden do vrstvy leptuodolného materiálu na válci substrátu. Tyto dva válce musí být rovnoběžné, musí být pod konstantním tlakem a musí zůstat zachována stejná tangenciální rychlost, ve všech polohách podél kontaktní linie [14]. Existují různé druhy R2R-NIL, tak jako je tomu u jakýchkoliv litografických technik, které vykazují různé vlastnosti a jsou vhodné pro specifické aplikace. Tyto metody jsou popsány jinde [98]. V dalším odstavci je nastíněna R2R-NIL metoda s využitím UV záření.

Hlavní válec je dutý, takže zde uvnitř může být nainstalován zdroj UV záření. UV zdroj je zapnut těsně před tím, než se dva válce začnou otáčet. UV světlo je zaostřeno na kontaktní linii mezi nimi, ale i na úzké části materiálu z hlavního válce. Hlavní válec musí být vyroben z průhledného materiálu, jako je křemen nebo sklo, což umožní průchodu UV světla. Je nutné aby na povrchu hlavního válce existoval vzor, který chceme otisknout. To je možné provést buď transparentním vzorovaným listem nebo fólií, která může být připojena k povrchu holého hlavního válce. Neexistuje žádné omezení materiálu pro válce substrátu. Může to být například leštěný kov nebo křemen [14]. Pro práci pomocí R2R-UV-NIL je také důležitým faktorem rychlost použitá k otáčení válců. Tyto válce bývají poháněny dvěma synchronizovanými motory pro dosažení lepší přesnosti při otáčení [46].



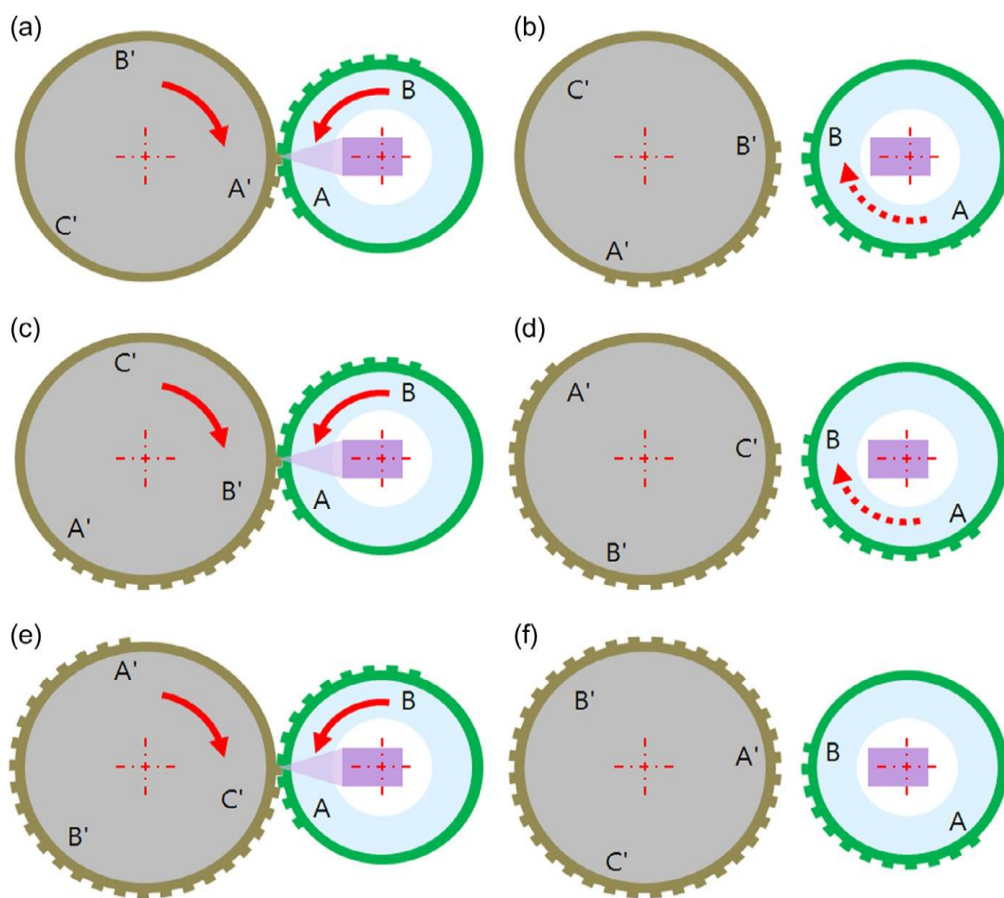
Obr.10. Schéma Roll-to-Roll nanolitografie za použití UV záření pro vytvrzení kontaktní linie nanoseného materiálu. Převzato z [14].

3.4.1 Step-and-Repeat proces

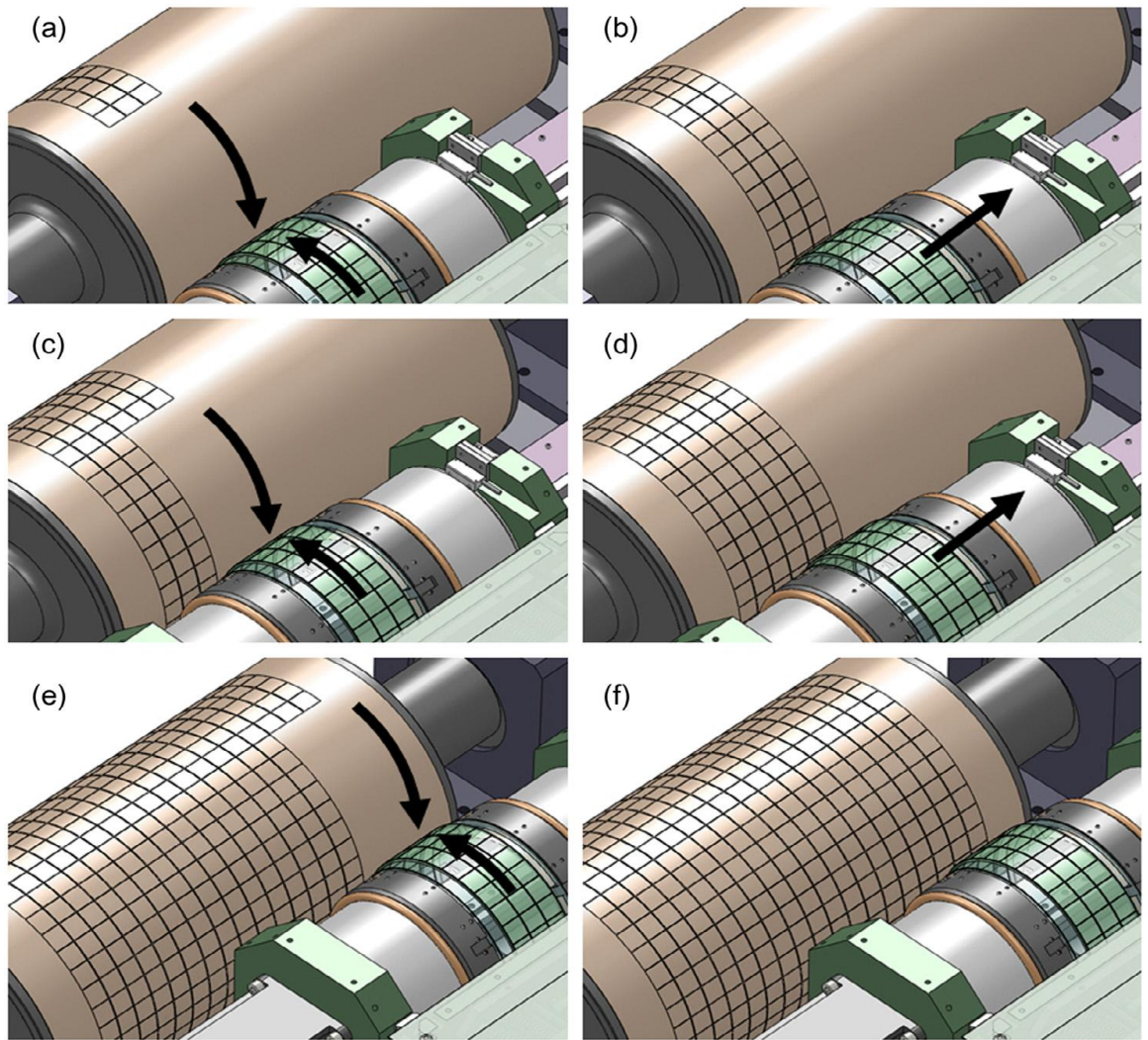
Průměr hlavního válce je obecně menší než průměr válce substrátu. Vzhledem k tomu, že obvod válce substrátu je tedy větší než je vzorovaná délka hlavního válce v obvodovém směru, tak by se měl vzor opakovat k dosažení úplného přenosu vzoru na celou plochu válce substrátu. Jak bylo již uvedeno dříve, pokud je připojena tištěná fólie k vytvoření hlavního válce, vzorovaná délka bude mnohem kratší. V každém případě může být proveden tímto způsobem za použití R2R-NIL vzor na obvod válcového substrátu, tak jak je znázorněno na Obr. 11.

Za předpokladu, že délka tištěného vzoru z hlavního válce (AB) je jedna třetina obvodu válce substrátu, může být vzor tištěn postupně a opakovaně od první (A'-B'), druhé (B'-C'), a třetí (C'-A') části válcového substrátu. Pokud je šířka hlavního válce menší než je role substrátu, musí se opakovat step-and-repeat proces v obvodovém směru, jak je znázorněno na

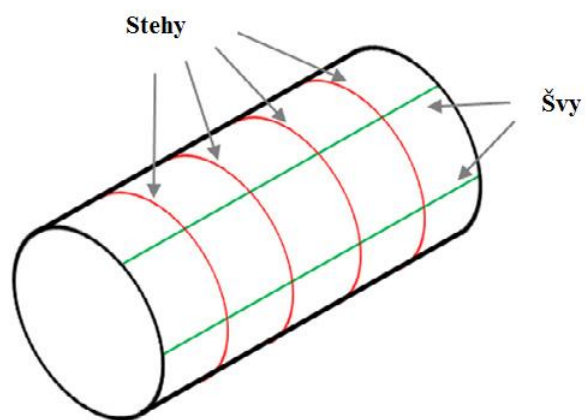
Obr. 12. Po jedné otáčce podkladu (obr. 12a) se hlavní válec pohybuje podél osy X pro provedení dalšího procesu (viz obr. 12b). Poté, R2R-NIL může být prováděn znovu po zbytku oblasti válcového substrátu (obr. 12c). Step-and-repeat proces by měl pokračovat až do dosažení poslední pozice v ose X, jak je znázorněno na Obr. (12e a f). Může být tak replikována malá oblast vzoru z hlavního válce na celé ploše válcového substrátu pomocí dvourozměrného opakování tohoto procesu v obvodovém a axiálním směru. Nicméně vzniknou zde tzv. švy a stehy, jak je znázorněno na Obr. 13. Jsou to hraniční čáry generované opakováním procesu v obvodovém i axiálním směru a jsou rovnoběžné se středovou osou válce substrátu [14].



Obr.11. Roll-to-Roll nanolitografie pro použití u substrátů větších než hlavní válec tzv. opakovatelným procesem Step-and-Repeat. Převzato z [14].



Obr.12. Použití Roll-to-Roll pro substráty s širším válcem než je hlavní válec. Převzato z [14].



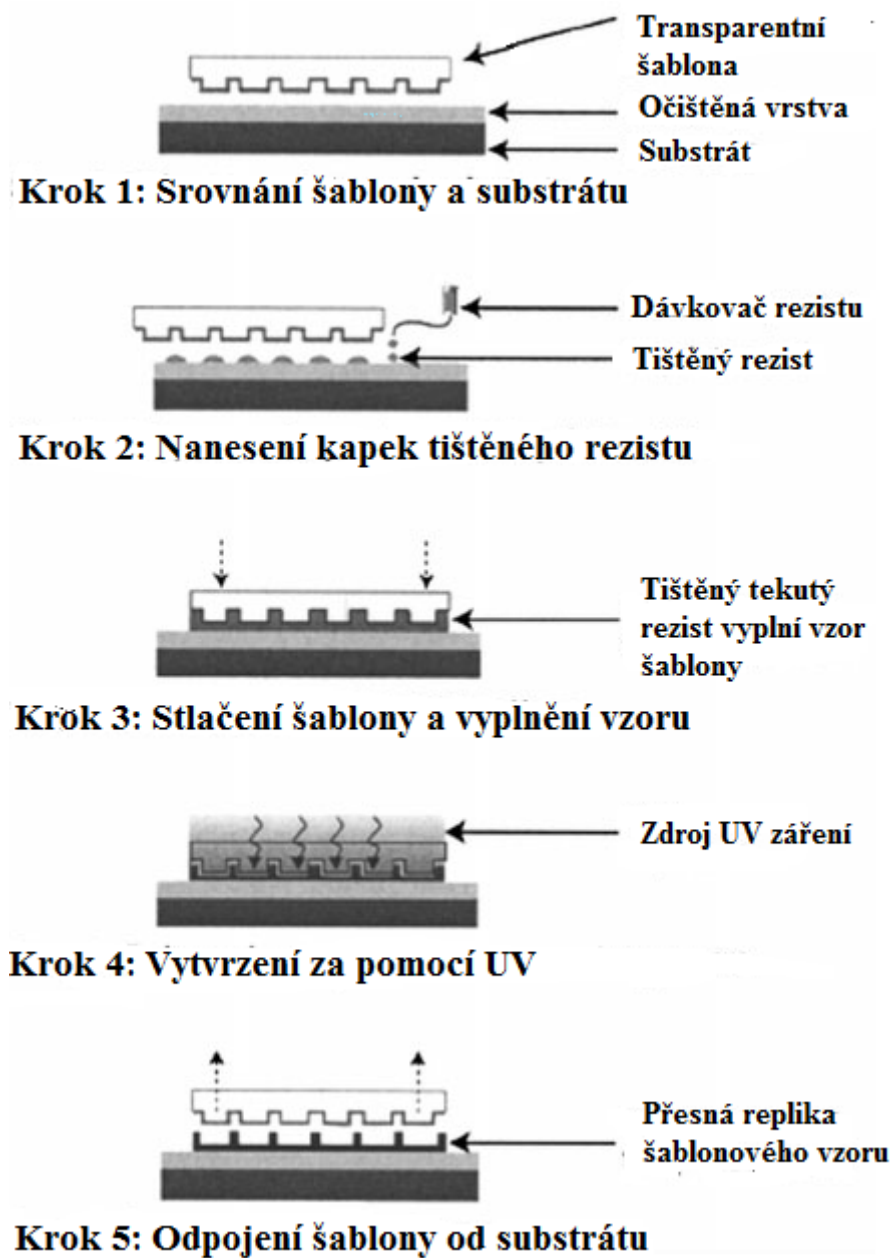
Obr.13. Stehy a švy vznikající při potisku větších substrátů. Převzato z [14].

3.5 Step and Flash (S-FIL)

Technologie S-FIL pracuje s monomerem, zvaný Monomat, což je kapalina s nízkou viskozitou s podobnou viskozitou vody. Umožňuje tak otisk při pokojové teplotě a nízkém tlaku (asi 5000 Pa), který je nezávislý na místních strukturách šablony. To činí následné zpracování více zvládnutelné a nebo připouští přímé použití polymerované pryskyřice jako funkční vrstvy. S-FIL vykazuje nízkou hustotu defektů. Zejména zde prakticky neexistuje vzorová závislost, což znamená, že malé a úzké struktury mohou být umístěny v těsné blízkosti oblasti velkých struktur bez omezujících účinků. Nedávné výzkumy v oblasti S-FIL dosáhly ohledně přesnosti pokrytí substrátu vynikajících výsledků a umožnili tak jeho aplikaci u vícevrstvých struktur v řádech nanometrů.

Ostatní tisknouce technologie vykazují nedostatky týkající se problémů topografie a substrátu. Jednou z možností je použít a otisknout pryskyřici jako funkční plochu např. pro optické aplikace. Schopnosti pryskyřičného materiálu, mohou být také použity pro bio aplikace.

Hlavní výhodou S-FIL jsou velmi nízké náklady, které dělají tuto metodu atraktivní pro neustále se rozvíjející trh [99]. Tloušťka homogenní zbytkové vrstvy je v nanotištěné litografii vážným problémem v obou případech, jak tepelné NIL, tak v Step-and-Flash (UV) NIL. Optimálním rozložením dutin a výstupků na razítku (šabloně) u tepelné NIL může být dosaženo ideální tloušťky homogenní zbytkové vrstvy. Stejně tak může dojít podobným způsobem ke zlepšení u S-FIL metodou dávkování optimalizovaných velikostí kapiček lepuodolného materiálu [100]. Nejsnadnějším způsobem jak pochopit funkci S-FIL je na následujícím obrázku.



Obr.14. Princip metody Step and Flash převzato z [101].

4 Vývoj a budoucnost NIL

Není pochyb o tom, že pro tiskovou litografii je i po tolika letech NIL stále ještě ve svých počátcích. Určitě jsou zapotřebí další výzkumy, aby se tato metoda stala široce využívanou komerční výrobní technologií. Během několika posledních let nastal značný pokrok v této oblasti. Měřítka, s jakým rozlišením je možné tisknout, se stále velmi rychle posouvá. V této kapitole je popsán směr, jakým by se mohla ubírat budoucnost technologie NIL.

Neustálé pokusy a výzkumy, které provádějí skupiny vědců po celém světě, vedou technologii nanotištění tím správným směrem. Velice zajímavou budoucnost má určitě v oblasti medicíny, ve které se v posledních letech dosáhlo obrovských úspěchů. Nicméně svoje místo si vždy najde při výrobě elektroniky a obzvláště v konstrukci integrovaných obvodů či elektrických funkčních celků, které jsou klíčovou částí elektronického průmyslu.

Zvláště za zmínění stojí metoda Roll-to-Roll, která umožňuje poměrně rychlé tištění. Některé zahraniční firmy ji již využívají pro komerční činnost ve svých výrobních linkách. R2R se tedy stává velmi vhodným kandidátem na komercializaci zmíněné technologie. Jak už bylo uvedeno, i v současné době je NIL součástí široké škály technologických oborů. Je tedy jasné, že má velice perspektivní budoucnost. Určitě bude zajímavé sledovat, kde se postupně bude tato technologie uplatňovat a jaký dopad bude mít nejen na elektronický průmysl, ale také i na lidský život.

Očekávané zlepšení parametrů NIL

V této části práce je stručně popsáno očekávané zlepšení parametrů technologie NIL a možný budoucí progres u některých metod. Obecně se od počátku vzniku technologie NIL zlepšovala úroveň jejího rozlišení, dá se tedy očekávat, že se tak bude dít i nadále. Jak již bylo řečeno, otištěný leptuodolný materiál má právě takové rozlišení, jaké má použitá šablona. Chceme-li tedy posunout hranice do oblastí s ještě větším rozlišením, je nutné zvýšit rozlišení šablony. Je tedy pravděpodobné, že se v nejbližší době dočkáme výroby nových šablon s jemnou strukturou o kvalitnějších rozměrech. Důležité je také zlepšení tiskových zařízení, konkrétně jeho schopnosti kontrolovat teplotu, tlak a rovnoměrnost šablony se substrátem. To může zlepšit kontrolu nad celým procesem a usnadnit tak jeho regulaci.

Dalším z hlavních způsobů, jak vylepšit tuto technologii je snížit její defektivitu, což je pro technologii jako je tato nelehký úkol. Variabilita a inovace používaných leptuodolných materiálů, také nabízí jistou možnost k dalšímu posunutí technologie NIL tím správným směrem. Vyřešení problému s kvalitním vyplněním dutin a vzoru obecně, lze také považovat za podstatný pokrok v oblasti nanotištění. S neustálým vývojem této oblasti litografie dochází k navyšování specifických nároků pro jednotlivé metody. Ty jsou uvedeny níže.

Metoda Hot Embosing je typická použitím vysokých teplot pro vytvrzení leptuodolných materiálů. V budoucnu se dá tedy očekávat snaha o snížení takto vysokých teplot. Toho lze dosáhnout např. použitím jiných materiálů s nižší teplotou skelného přechodu. Předpokládá se, že by také mohlo dojít k vyřešení problému s rozdílnou tepelnou roztažností šablony a substrátu.

Metoda S-FIL nebo tedy metoda využívající UV vytvrditelný materiál je známá svým omezením teplot a tlaků potřebných pro nanotištění. Zde by mohlo dojít ke zlepšení stálosti tvaru leptuodolného materiálu po jeho vytvrzení. Cestou ke zlepšení této metody je také zkvalitnění chemických vlastností u materiálů používaných pro tisk. Některé UV leptuodolné materiály mají po vytvrzení velké smrštění, potlačení této vlastnosti může rovněž zvýšit jejich použitelnost.

Metoda Roll-to-Roll je známa hlavně díky své rychlosti tištění. Tato vlastnost by měla být i nadále její největší předností. Je tedy jisté, že se vývoj této metody bude ubírat právě tímto směrem. Rovnoběžnost je u této metody klíčová, a proto by zde mohl být kladen důraz na návaznost substrátu.

Používání tzv. hybridní formy, kde se nejprve tiskne do leptuodolného materiálu a následně se soustava vystaví UV záření, umožňuje vytvoření nanočásticových i velkých vzorů. Zdokonalením těchto šablon by mohlo být dosaženo snadného tištění dvou naprosto odlišných rozměrů. To velmi dobře využít v elektronickém průmyslu.

4.1 Využití v medicíně

Nanomateriály mají unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti, které je činí rozdílnými od svých objemnějších protějšků. Právě tyto vlastnosti, jako např. jejich ultramalé rozměry, se dají využít pro vylepšení stávajících tradičních diagnostických a terapeutických technik. Aplikace nanomateriálů v medicíně a farmacii neustále roste. Zajímavým tématem při využití nanotechnologií v medicíně jsou magnetické nanočástice. Tyto částice se dají využít k transportu nebo imobilizaci (ukotvení) magnetických nanočástic nebo magneticky vázaných biologických látek do cílené oblasti. Dochází zde tedy k dopravení částice na konkrétní místo např. do oblasti nádoru [102].

V dnešní době je zajímavým odvětvím litografie 3D tištění. Toto tištění je nyní již využíváno právě v medicíně pro tisk náhradních kloubů nebo dokonce i některých orgánů. Je jen otázkou času, než se nanoimprint litografie dostane na seznam běžně používaných medicínských technik. Do budoucna by se výzkum nanotechnologií v medicíně měl zaměřit na výrobu tzv. nanorobotů, kteří sami v krevním řečišti vyhledávají a ničí nádorové buňky. Takto pokročilé technologie jsou zatím však pouze fiktivní, ale zato zajímavou myšlenkou.

4.2 Nanotoxikologie

Měli bychom se zamyslet na touto problematikou také z druhé strany. Nanotechnologie může přinést nejen prospěch pro společnost i jednotlivce, ale také nebezpečí ohrožení života. Pokud technologie pracuje s materiály o takovýchto rozměrech, mohlo by snadno dojít k interakci nanomateriálů s živými organismy. Pak se tu vyskytují otázky, na které není snadné najít odpovědi. Mezi ně patří v první řadě, jak určit dávku, která by se do těla dostala. Např. hmotnost, velikost, povrch, počet částic. Je velmi problematické detekovat a kvantifikovat nanomateriály v buňkách a tkáních. A přitom se nanočástice mohou dostat do lidského organismu velice snadno. Nejčastější druh expozice je inhalace. Částice vdechnuty nosem nebo ústy mohou být dopraveny až do plicních sklípků. Po inhalaci dochází k zasažení jaterní tkáně zhruba do 60 minut. Jak bylo zjištěno při testech na zvířatech, některé druhy kovů se mohou dostat až do centrální nervové soustavy [103].

Závěr

Cílem této práce bylo kompletní seznámení s technologií Nanoimprinting Lithography. Jak je popsáno v první kapitole zaměřené na představení NIL, tato technologie je velmi dobře využitelná pro rozvíjející se oblasti elektronického průmyslu. Jsou zde řešeny obecné výhody a nevýhody jejího využití. Mezi nevýhody patří například defektivita, která je pro tuto oblast tištěné a flexibilní elektroniky typická.

Druhá část práce je zaměřena na aplikaci NIL v oblasti tištěné a flexibilní elektroniky. Zde bylo zjištěno, že aplikace této technologie je poměrně rozsáhlá a to právě díky své variabilitě procesů výroby. Běžně se využívá v oblastech jako je elektronika, mikrosystémy, medicína, biotechnologie, optika a fotonika. V této části byly také popsány používané organické a anorganické materiály. Dále byly uvedeny dvě metody technologie typické pro oblast flexibilní elektroniky a výroba flexibilních šablon.

Třetí a dá se říci i hlavní kapitola je zaměřena na varianty postupů v NIL a jejich popisu provedení. Kapitola obsahuje metody jako Hot Embosing, Reverse Nanoimprinting, UV-NIL, S-FIL či Roll-to-Roll, kromě kterých byly popsány také základní principy pro funkci této litografie, jako například šablona, její výroba a příprava povrchu, leptuodolné materiály a další. Přínosem této kapitoly je zejména přehled použitelných metod a popis základní funkce celé technologie NIL.

Čtvrtá a poslední část popisuje, jakým směrem bude směřovat vývoj a využitelnost NIL. Jsou zde uvedeny různé obory, kterými by se tato litografická metoda mohla v několika dalších letech ubírat. Zvláště zajímavé je její využití v medicíně, kde se ukázala jako technologie, nabízející nové možnosti léčby. Z pozitivních výsledků v posledních letech je jasné, že technologie NIL má slibnou budoucnost a obrovský potenciál ve všech směrech jejího využití, což by mělo přilákat větší zájem veřejnosti i firem.

Seznam použité literatury

- [1] GUO, L.J. Nanoimprint technology and its applications. *2007 International Workshop on Physics of Semiconductor Devices* [online]. 2007, s. 4244. ISSN 0914-9244. Dostupné z: doi:10.1109/IWPSD.2007.4472567
- [2] SOTOMAYOR TORRES, C.M., S. ZANKOVYCH, J. SEEKAMP, a.P. KAM, C. CLAVIJO CEDEÑO, T. HOFFMANN, J. AHOPELTO, F. REUTHER, K. PFEIFFER, G. BLEIDIESSEL, G. GRUETZNER, M.V. MAXIMOV a B. HEIDARI. Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2003, roč. 23, č. 1-2, s. 23–31. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/S0928-4931(02)00221-7
- [3] LEBIB, a., Y. CHEN, J. BOURNEIX, F. CARCENAC, E. CAMBRIL, L. COURAUD a H. LAUNOIS. Nanoimprint lithography for a large area pattern replication. *Microelectronic Engineering* [online]. 1999, roč. 46, č. 1, s. 319–322. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-9317(99)00094-5
- [4] CHOU, Stephen Y. a Peter R. KRAUSS. Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput. *Microelectronic Engineering* [online]. 1997, roč. 35, č. 1-4, s. 237–240. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-9317(96)00097-4
- [5] MONTELIUS, L., B. HEIDARI, M. GRACZYK, I. MAXIMOV, E. L. SARWE a T. G I L I N G. Nanoimprint- and UV-lithography: mix&match process for fabrication of interdigitated nanobiosensors. *Microelectronic Engineering* [online]. 2000, roč. 53, č. 1, s. 521–524. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-9317(00)00369-5
- [6] A. PEPIN , P. YOUINOU , V. STUDER , A. LEBIB, Y. Chen. No Title. “*Nanoimprint lithography for the fabrication of DNA electrophoresis chip*”, *Microelectronic engineering*. 2002.
- [7] YU , Z. , SCHABLITSKY , S. J . , CHOU, S. Y.“. *Appl. Phys. Lett*”. 1999.
- [8] WANG , J . , SCHABLITSKY , S. J . , CHOU, S. Y. *"J . Vac. Sic. Technol"*. 1999. nedatováno.
- [9] A. LEBIB , Y. CHEN , J . BOURNEIX , F. CARCENAC , E. CAMBRIL, L. Couraud a and H. LAUNOIS. Nanoimprint lithography for a large area pattern replication”, *Microelectronic engineering*. 1999.
- [10] WEI, Jiang, Wang NAN, Yan WEI, Hu SONG a Pu XIAO-QIONG. The next generation microelectronics craft technique: Nanoimprint lithography. *2013 International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-NANO 2013 - Conference Proceedings* [online]. 2013, č. August, s. 337–342. Dostupné z: doi:10.1109/3M-NANO.2013.6737445
- [11] CHOU, Stephen Y, Peter R KRAUSS a Preston J RENSTROM. Nanoimprint lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B* [online]. 1996, roč. 14, s. 4129–4133. Dostupné z: http://dx.doi.org/10.1116/1.588605
- [12] Y. CHOU, P.R. KRAUSS, P.J. RENSTROM. *Appl. Phys. Lett.* 67. 1995.
- [13] LEBIB, a., Y. CHEN, E. CAMBRIL, P. YOUINOU, V. STUDER, M. NATALI, a. PÉPIN, H. M. JANSSEN a R. P. SIJBESMA. Room-temperature and low-pressure nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering* [online]. 2002, roč. 61-62, s. 371–377. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-9317(02)00485-9
- [14] LIM, Hyungjun, Kee Bong CHOI, Geehong KIM, Sunghwi LEE, Hyunha PARK, Jihyeong RYU, Sanghee JUNG a Jaejong LEE. Roll-to-roll nanoimprint lithography for patterning on a large-area substrate roll. *Microelectronic Engineering* [online]. 2014, roč. 123, s. 18–22. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2014.03.037

- [15] MALLOY, Matt a Lloyd C. LITT. Technology review and assessment of nanoimprint lithography for semiconductor and patterned media manufacturing. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS* [online]. 2011, roč. 10, č. 3, s. 032001. ISSN 19325150. Dostupné z: doi:10.1117/1.3642641
- [16] R. F. PEASE AND S. Y. CHOU. Lithography and other patterning techniques for future electronics. 2008, č. 96, s. 248–270.
- [17] PIMPIN, Alongkorn a Werayut SRITURAVANICH. Reviews on micro- and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal* [online]. 2012, roč. 16, č. 1, s. 37–55. ISSN 01258281. Dostupné z: doi:10.4186/ej.2012.16.1.37
- [18] W. H. KO. Trends and frontiers of MEMS. 2007, roč. 136, s. 62–67.
- [19] N. YAZDI, F. AYAZI, and K. Najafi. Micromachined inertial sensors. 1998, roč. 86, s. 1640–1659.
- [20] M. S. BRENNESHOLTZ AND E. H. STUPP. Projection Displays. 2008.
- [21] W. P. EATON AND J. H. SMITH. Micromachined pressure sensors: review and recent developments. 1997, roč. 6, s. 530–539.
- [22] A. V. CHAVAN AND K. D. WISE. Batch-processed vacuum-sealed capacitive pressure sensors. 2001, roč. 10, s. 580–588.
- [23] K. W. OH AND C. H. AHN. A review of microvalves. 2006, roč. 16, s. 13–39.
- [24] T-W. YEOW, K. L. EDDIE LAW, and A. Goldenberg. MEMS optical switches. 2001, roč. 39, s. 158–163.
- [25] R. LEGTENBERG, A. GROENEVELD, and M. Elwenspoek. Comb-drive actuators for large displacements. 1996, roč. 6, s. 320–329.
- [26] H. G. CRAIGHEAD. Nanoelectromechanical systems. 2000, č. 290, s. 1532–1535.
- [27] A. JAVEY, J. GUO, Q. WANG, M. LUNDSTROM, and H. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. 2003, roč. 424, s. 654–657.
- [28] A. LYMBERIS. Micro-nano-biosystems: An overview of European research. *Minim. Invasive Ther. Allied Technol.* 2010, roč. 19, s. 136–143.
- [29] QUAKE, T. M. Squires and S. R. Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.* 2005, roč. 77, s. 977–1026.
- [30] S. J. TRIETSCH, T. HANKEMEIER, and H. J. van der Linden. Lab-on-a-chip technologies for massive parallel data generation in the life sciences: A review. *Chemometr. Intell. Lab. Sys.* 2011.
- [31] BERG, S. Le Gac and A. van den. Single cells as experimentation units in lab-on-a-chip devices. *Trends Biotechnol.* 2009, roč. 28, s. 55–62.
- [32] A. ROBERT AND J. D. FREITAS JR. What is nanomedicine? *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 2005, roč. 1, s. 2–9.
- [33] D. T. MITCHELL, S. B. LEE, L. TROFIN, N. LI, T. K. NEVANEN, and H. Soderlund. Smart nanotubes for bioseparations and biocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, roč. 124, s. 11864–11865.
- [34] D. W. DEAMER AND M. AKESON. Nanopores and nucleic acids: prospects for ultrarapid sequencing. *Trends Biotechnol.* 2000, roč. 18, s. 147–151.

- [35] S. R. SERSHEN, S. L. WESTCOTT, N. J. HALAS, and J. L. West. Temperature-sensitive polymer-nanoshell composite for photothermally modulated drug delivery. *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, roč. 51, s. 293–298.
- [36] Y. LI, F. QIAN, J. XIANG, and C. M. Lieber. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today.* 2006, roč. 9, s. 18–27.
- [37] R. ALLAN. Medtronic sets the pace with implantable electrodes. *Electronic Design.* 2003.
- [38] R. ALLAN. Medtronic sets the pace with implantable electrodes. *Electronic Design.* 2003.
- [39] RENAUD, K. C. Cheung and P. BioMEMS for medicine: On-chip cell characterization and implantable microelectrodes. *Solid-State Elec.* 2006, roč. 50, s. 551–557.
- [40] TSUNG-CHING, Huang. What is flexible electronic [online]. 2013.
- [41] MELICHAR, Bohuslav. *Výrobní technologie pro tištěnou a flexibilní elektroniku*. B.m., 2013. Západočeská univerzita v Plzni.
- [42] SVOBODA, Václav. *Současný stav vývoje v oblasti organické elektroniky*. B.m., 2012. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [43] EKRT, Ondřej. *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory*. B.m., nedatováno. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [44] WONG, WILLIAM S.; SALLEO, Alberto. *Flexible Electronics: Materials and Applications*. B.m., 2009. Stanford University.
- [45] NIELSEN, T., R. H. PEDERSEN, O. HANSEN, T. HAATAINEN, a. TOLKKI, J. AHOPELTO a a. KRISTENSEN. Flexible stamp for nanoimprint lithography. *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* [online]. 2005, s. 508–511. ISSN 10846999. Dostupné z: doi:10.1109/MEMSYS.2005.1453978
- [46] PARK, Soo Yeon, Kee Bong CHOI, Gee Hong KIM a Jae Jong LEE. Nanopatterning and the flexible stamp replication using thermal and roll typed UV-NIL. *3rd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS* [online]. 2008, s. 280–283. Dostupné z: doi:10.1109/NEMS.2008.4484335
- [47] A.M. HYNES, H. ASHRAF, J. K. BHARDWAJ, J. HOPKINS, I. a and J. N. Shepherd JOHNSTON. *Sensors and Actuators*. 1999.
- [48] A. A. AYH, D.Z. CHEN, R. MANNA, R. BRAFF, H. H. a and M. A. Schmidt SAWIN. *Mat. Res. COC. Symp. Proc.* 605, 141. 2002.
- [49] RUBIN, I. *Injection Molding*,. 1972.
- [50] BABOCKÝ, Jiří. *Tvorba plazminických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie*. B.m., 2012. b.n.
- [51] H.-C. SCHEER, H. SCHULZ, T. HOFFMANN, C.M. Sotomayor Torres. *Handbook of Thin Film Materials. Academic Press.* 2002, roč. 5, s. 1–60.
- [52] F. GOTTSCHALCH, T. HOFFMANN, C.M. SOTOMAYOR TORRES, H. SCHULZ, H.-C. Scheer. *Solid-State Electron.* 1999, roč. 43, s. 1079.

- [53] H. SCHIFT, L.J. HEYDERMAN, M. AUF DER MAUER, J. Gobrecht. *Nanotechnology*. 2001, roč. 12, s. 173.
- [54] D. SUH, S.-J. CHOI, H. H. Lee. *Adv. Mater.* 2005, roč. 17, 1554.
- [55] GUO, L. Jay. Nanoimprint lithography: Methods and material requirements. *Advanced Materials* [online]. 2007, roč. 19, č. 4, s. 495–513. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200600882
- [56] MLEZIVA, J., KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. 1986.
- [57] D. Y. KHANG, H. YOON, H. H. Lee. *Adv. Mater.* 2001, roč. 13, 749.
- [58] B. D. LUCAS, J. KIM, L. J. Guo. unpublished. nedatováno.
- [59] S. W. AHN, K. D. LEE, J. S. KIM, S. H. KIM, J. D. PARK, S. H. Lee a P. W. YOON. *Nanotechnology*. 2005, roč. 16, s. 1874.
- [60] D. Y. KHANG, H. H. Lee. *Langmuir*. 2004.
- [61] D. Y. KHANG, H. KANG, T. KIM, H. H. Lee. *Nano Lett.* 2004, č. 4, s. 633.
- [62] X. CHENG, L. J. GUO, P. F. Fu. *Adv. Mater.* 2005, č. 17, s. 1419.
- [63] Y. HIRAI, Y. TANAKA, J. Photopolym. Sci. Technol. 2002, č. 15, s. 475.
- [64] Y. HIRAI, J. Photopolym. Sci. Technol. 2005, č. 18, s. 551.
- [65] KLUWER ACADEMIC/PLENUM. *Alternative Lithography: Unleashing the Potentials of Nanotechnology* (Ed: C. M. Sotomayor-Torres). 2004.
- [66] L. J. GUO, J. Phys. D. 2004, č. 37, s. R123.
- [67] H. C. SCHEER, N. BOGDANSKI, M. WISSEN, T. KONISHI, Y. HIRAI, J. Vac. Sci. Technol. B. 2005, č. 23, s. 2963.
- [68] G. Y. JUNG, S. GANAPATHIAPPAN, X. LI, D. A. A. OHLBERG, D. L. Olynick a R. S. Williams Y. CHEN, W. M. TONG. *Appl. Phys. A*. 2004, č. 78, s. 1169.
- [69] D. Y. KHANG, H. H. LEE. *Appl. Phys. Lett.* 2000, č. 76, s. 870.
- [70] M. COLBURN, S. JOHNSON, M. STEWART, S. DAMLE, T. BAILEY, B. Choi a J. Ekerdt M. WEDLAKE, T. MICHAELSON, S. SREENIVASAN. *Proc. SPIEInt. Soc. Opt. Eng.* 1999, č. 3676, s. 379.
- [71] H. SCHULZ, D. LYEBYEDYEV, H. C. SCHEER, K. PFEIFFER, G. Bleidiessel a J. G. GRUTZNER, J. AHOPELTO. *Vac. Sci. Technol. B*. 2000, č. 18, s. 3582.
- [72] K. PFEIFFER, F. REUTHER, M. FINK, G. GRUETZNER, P. Carlberg, C. M. Sotomayor- I. MAXIMOV, L. MONTELIUS, J. SEEKAMP, S. ZANKOVYCH a H. C. Scheer TORRES, H. SCHULZ. *Microelectron. Eng.* 2003, č. 266, s. 67–68.
- [73] M. D. DICKEY, R. L. BURNS, E. K. KIM, S. C. JOHNSON, N. A. Stacey a C. G. WILLSON. *AICHe J.* 2005, č. 51, s. 2547.
- [74] M. D. DICKEY, C. G. Willson. *AICHe J.* 2006, č. 52, s. 477.

- [75] E. K. KIM, M. D. STEWART, K. WU, F. L. PALMIERI, M. D. DICKEY, J. G. a J. EKERDT, C. G. WILLSON. *Vac. Sci. Technol. B.* 2005, č. 23, s. 2967.
- [76] C. Y. CHAO, L. J. GUO, J. *Vac. Sci. Technol. B.* 2002, č. 20, s. 2862.
- [77] M. BECK, M. GRACZYK, I. MAXIMOV, E. L. SARWE, T. G. I. Ling a L. Montelius M. KEIL. *Microelectron. Eng.* 2002, č. 61-2, s. 441.
- [78] P. FU, M. K. TOMALIA. *Macromolecules.* 2004, č. 37, s. 267.
- [79] C. Y. HUI, A. JAGOTA, Y. Y. LIN, E. J. KRAMER. *Langmuir.* 2002, č. 18, s. 1394.
- [80] H. SCHMID, B. Michel. *Macromolecules. Macromolecules.* 2000, č. 33, s. 3042.
- [81] L. MALAQUIN, F. CARCENAC, C. VIEU, M. MAUZAC. *Microelectron. Eng.* 2002, č. 61-2, s. 379.
- [82] L. MALAQUIN, C. Vieu. *Alternative Lithography.* 2003.
- [83] C. PINA-HERNANDEZ, J.-S. KIM, L. J. GUO, P.-F. FU. *Adv. Mater.* 2006.
- [84] D. PISIGNANO, L. PERSANO, M. F. RAGANATO, P. VISCONTI, R. Cingolani a G. Gigli G. BARBARELLA, L. FAVARETTO. *Adv. Mater.* 2004, č. 16, s. 525.
- [85] E. MELE, F. DI BENEDETTO, L. PERSANO, R. CINGOLANI, D. Pisignano. *Nano Lett.* 2005, č. 5, s. 1915.
- [86] D. Y. KHANG, H. YOON, H. H. Lee. *Adv. Mater.* 2001, č. 13, s. 749.
- [87] Y. HIRAI, M. FUJIWARA, T. OKUNO, Y. TANAKA, M. ENDO, S. IRIE, K. Nakagawa a J. Vac. M. SASAGO. *Sci. Technol. B.* 2001, č. 19, s. 2811.
- [88] Y. HIRAI, T. KONISHI, T. YOSHIKAWA, S. YOSHIDA, J. *Vac. Sci. Technol. B.* 2004, č. 22, s. 3288.
- [89] T. BORZENKO, M. TORMEN, G. SCHMIDT, L. W. MOLENKAMP, H. JANSSEN. *Appl. Phys. Lett.* 2001, č. 79, s. 2246.
- [90] L.-R. BAO, X. CHENG, X. D. HUANG, L. J. GUO, S. W. PANG, A. F. Yee a J. VAC. *Sci. Technol. B.* 2002, č. 20, s. 2881.
- [91] N. KEHAGIAS, M. ZELSMANN, C. M. S. TORRES, K. PFEIFFER, G. Ahrens a J. G. GRUETZNER. *Vac. Sci. Technol. B.* 2005, č. 23, s. 2954.
- [92] Y. P. KONG, H. Y. LOW, S. W. PANG, A. F. YEE, J. *Vac. Sci. Technol. B.* 2004, č. 22, s. 3251.
- [93] D. SUH, J. RHEE, H. H. LEE. *Nanotechnology.* 2004, č. 15, s. 1103.
- [94] H. C. SCHEER, H. Schulz. *Microelectron. Eng.* 2001, č. 56, s. 311.
- [95] K. PFEIFFER, A. FINK, G. GRUETZNER, G. BLEIDIJESSEL, H. Schulz a H. SCHEER. *Microelectron. Eng.* 2001, č. 57-58, s. 381.
- [96] X. CHENG, D. W. LI, L. J. Guo. *Nanotechnology.* 2006, č. 17, s. 927.
- [97] X. CHENG, D. W. LI, L. J. GUO. *Nanotechnology.* 2006, č. 17, s. 927.

- [98] AHN, Se Hyun a L. Jay GUO. High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates. *Advanced Materials* [online]. 2008, roč. 20, č. 11, s. 2044–2049. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200702650
- [99] SCHULZ, H., H. PAVLICEK a N. RENG. Step and flash nanoimprint lithography in Europe. *4th IEEE Conference on Nanotechnology, 2004*. [online]. 2004, s. 655–656. Dostupné z: doi:10.1109/NANO.2004.1392451
- [100] VADIM SIROTKIN, ALEXANDER SVINTSOV, Sergey Zaitsev. Optimal resist dispensing in step and flash NIL. 2003, s. 406–407.
- [101] MACK, Chris A. Nanoimprint Lithography Step-and-Flash Lecture 63. 2013, s. 1–2.
- [102] KATEŘINA POLÁKOVÁ. *Úvod do světa nano pro medicínské aplikace*. 2014
- [103] KUKUTSCHOVÁ, Jana. *Rizika nanomateriálů*. 2014