

# UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

## 36 570

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

*B22F 12/80* (2021.01)  
*B22F 12/40* (2021.01)  
*B22F 10/28* (2021.01)  
*C23C 14/35* (2006.01)  
*B29C 64/153* (2017.01)  
*B29C 64/205* (2017.01)  
*B29C 64/264* (2017.01)  
*B33Y 30/00* (2015.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-40408**  
(22) Přihlášeno: **27.10.2022**  
(47) Zapsáno: **14.11.2022**

- (73) Majitel:  
Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích,  
České Budějovice, České Budějovice 2, CZ
- (72) Původce:  
RNDr. Jiří Kratochvíl, Ph.D., České Budějovice,  
České Budějovice 2, CZ  
MSc. Oleksandr Mashchenko, České Budějovice,  
České Budějovice 3, CZ  
Mgr. Tomáš Fessler, Ph.D., Dobrá Voda u Českých  
Budějovic, CZ  
RNDr. Filip Dyčka, Ph.D., České Budějovice,  
České Budějovice 2, CZ
- (74) Zástupce:  
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní  
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice  
3

(54) Název užitého vzoru:  
**Zařízení pro nanotisk z nanočástic**

CZ 36570 U1

## Zařízení pro nanotisk z nanočástic

### Oblast techniky

5

Technické řešení se týká oblasti 2D a 3D tisku kovů, konkrétně zařízení pro nanotisk z nanočástic.

### Dosavadní stav techniky

10

V současné době jsou metody 2D, případně 3D tisku velmi diskutovaným tématem jak v makroskopickém, tak i v nanoskopickém měřítku. Na makroškále lze 3D výrobek vyrobit například opracováním bulkového materiálu, zejména frézováním, kdy je materiál odstraňován, dokud nevznikne výsledný výrobek. Na nanoškále je 3D výrobek připraven například pomocí litografických technik, které zahrnují odleptávání materiálu. Tedy materiál je postupně nanášen a selektivně odstraňován, dokud nevznikne výsledný výrobek. Na druhé straně existují metody, kdy je materiál pouze přidáván, tzv. aditivní výroba, příkladem na makroškále je například 3D tisk z termoplastických polymerů. Výhodou těchto aditivních technik je snadnější výroba objektů, které mají malé zaplnění, tj. dutých objektů. V současnosti nejrozšířenější technika pro tisk kovů je selektivní laserové tavení neboli SLM (z angl. „*selective laser melting*“). Technika SLM vyžaduje laser s vysokým výkonem v řádu 1 až 10 W a typicky je používán prášek mikročástic z jednoho nebo více materiálů o velikosti v řádu od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Obdobné řešení je popsáno v dokumentu US 10112342 B2. Tento prášek mikročástic je dodáván pomocí válce a jemnost prášku nanočástic limituje rozlišení na desítky až stovky mikrometrů. Velmi podobným systémem s dodáváním prášku nanočástic pomocí trysky s již připraveným práškem nanočástic je přímá energetická depozice neboli DED (z angl. „*direct energy deposition*“). Nevýhodou však je opět potřeba relativně velkých energií laseru, aby bylo umožněno tisknout na teplotně citlivé substráty, přičemž se dále vlivem teplotních fluktuací a přenosu tepla zhoršuje rozlišení tisku. Vzhledem k tomu, že velikost rozlišení tisku je závislá na velikosti částic prášku nanočástic, je potřeba použít co nejmenší částice.

30

Logickým přístupem je proto použít místo mikroprášku nanoprášek. Vědci se touto možností již zabývají a v posledních letech se objevují vědecké publikace na téma tisku z nanočástic na povrch substrátu, ovšem bez možnosti 3D tisku a za použití nanočástic stabilizovaných v roztocích. Nevýhodou současného uspořádání zařízení pro 3D tisk pomocí selektivního laserového spékání neboli SLS (z angl. „*selective laser sintering*“) a SLM je zejména závislost rozlišení tisku na velikosti částic prášků, dále prášky je nutno připravovat mimo zařízení, čímž se prodlužuje proces 3D tisku a není možné přímo při tisku měnit tvar, velikost, nebo chemické složení částic. S tím je spojená další nevýhoda, a to komplikované nanášení prášku na substrát. Další nevýhodou je, že nanočástice připravené chemicky v roztoku lze jen velmi těžko použít pro tisk ve vakuu. Dále je nevýhodou složitost kombinace více materiálů dohromady a také nedostatečná čistota materiálů připravených za atmosférického tlaku vlivem působení atmosférických plynů.

35

40

Tyto nevýhody byly částečně odstraněny v dokumentu US 2010/0167958 A1, který popisuje zařízení pro zachycování a změnu orientace dielektrických nanočástic a mikročástic pokrytých ušlechtilým kovem. Tato technika umožňuje již vytvořené nanočástice polohovat, a hlavně orientovat v roztoku pomocí laseru díky lokalizované povrchové plazmonové rezonanci neboli LSPR za použití světelného zdroje generujícího světelný svazek pro vytvrzení deponovaných nanočástic. Tato technika v principu umožňuje dopravení nanočástic na určitá místa substrátu, nicméně neřeší jejich spojování do uceleného výrobku, a navíc je provedena za atmosférického tlaku, tj. za přítomnosti roztoku a atmosférických plynů.

45

50

V dokumentu Brett B. Lewis, Robert Winkler, Xianhan Sang et. al., 3D Nanoprinting via laser-assisted electron beam induced deposition: growth kinetics, enhanced purity, and electrical resistivity, Beinstein J. Nanotechnology, 2017, 8, 801-812, je popsán laserový nanotisk, který

55

funguje na základě chemické reakce molekul prekursoru  $\text{MeCpPt(IV)Me}_3$  s reaktivním plynem obsahujícím kyslík, které jsou do vakuové komory dodávány v plynné podobě. V místě ozáření elektronovým svazkem došlo k tvorbě platinové struktury. V případě zapojení laseru do procesu, který ozařoval celý substrát bylo dosaženo nižší rezistivity takové struktury. Jedná se tedy o tisk z plynných prekurzorů pomocí elektronového svazku. Nevýhodou takového přístupu je nutnost použít drahé zařízení pro generování polohování elektronového svazku, ale také přítomnost uhlikatých ko-reaktantů ve výsledné struktuře, a tudíž nemožnost dosáhnout potřebné čistoty materiálu, která může ovlivnit vodivost, optické ale i mechanické vlastnosti.

10 Dokument US 2018/0015661 A1 popisuje uspořádání zařízení pro rychlý tisk 3D nanostruktur z polymerního materiálu. Takové zařízení obsahuje dva zdroje světla, přičemž druhý z nich na určitých místech selektivně snižuje energii prvního, čímž je dosaženo tisku. Nevýhodou však zůstává absence možnosti tisku z kovu a tisku bez přítomnosti atmosférických plynů.

15 Dokument CN 112917893 A se pokoušel odstranit výše uvedené nevýhody pomocí zařízení pro 3D nanotisk a 3D mikrotisk v elektrickém poli. Toto zařízení sestává z tiskového rozprašovače, tiskové trysky, tiskového základního materiálu, deskové elektrody, tiskové platformy, vysokonapěťového napájecího zdroje, napájecího modulu, přesného řídicího modulu zpětného tlaku, a zejména tříosé přesné pohybové plošiny pohybující se v ose XYZ a laserového dálkoměru.  
20 Toto uspořádání neodstraňuje však nevýhodu potřeby komplikované dopravy nanočástic na substrát, pracuje za atmosférického tlaku a neumožňuje použít částice menší než 100 nm pro tisk.

Úkolem technického řešení je proto vytvoření takového zařízení pro nanotisk z nanočástic, které by integrovalo přípravu prášku ve formě nanočástic, umožnilo by změnu parametrů, tedy materiálového složení, velikosti, morfologie, takových nanočástic v průběhu tisku, řešilo by jednoduše jejich dopravu na substrát a jejich spékání v rámci jednoho procesu, a které by minimalizovalo výkon laseru, a pracovalo by bez přítomnosti atmosférických plynů ve vakuu, čímž by se výrazně usnadnil celý proces 3D a 2D tisku, bylo by dosaženo velké čistoty výsledných výrobků, a výrazně by se zvýšilo rozlišení tisku v důsledku zmenšení velikosti výchozích částic pro tisk.  
30

#### Podstata technického řešení

35 Vytčený úkol je vyřešen pomocí zařízení pro nanotisk na substrát, které zahrnuje alespoň jednu vakuovou komoru pro umístění substrátu a pro depozici nanočástic na tento substrát. Zařízení dále zahrnuje alespoň jeden světelný zdroj generující světelný svazek pro selektivní spékání nanočástic. Podstata technického řešení spočívá v tom, že zařízení dále zahrnuje plynně agregační zdroj nanočástic ústící do vakuové komory pomocí výstupní štěrbinu pro usměrnění svazku nanočástic.  
40 Zařízení dále zahrnuje alespoň jeden fokusační optický člen pro zaostření světelného svazku na expoziční oblast ležící v rovině povrchu substrátu. Zařízení dále zahrnuje alespoň jedno polohovací zařízení pro změnu vzájemné polohy substrátu a světelného svazku ve vakuové komoře, čímž je umožněno spékání nanočástic na různých místech substrátu, což vede k možnosti 2D či 3D tisku. Takové zařízení řeší úkol integrace přípravy nanočástic do procesu tisku bez potřeby dopravy připravených nanočástic na substrát mechanickým způsobem jako i jednoduchou přípravu nanočástic a úpravu jejich velikostí a materiálového složení v průběhu tisku. Dále zařízení podle předkládaného technického řešení umožňuje pracovat v přítomnosti vakua, čímž lze zajistit vysokou čistotu výsledných výrobků. Dále zařízení výrazně zvyšuje rozlišení 3D a 2D tisku v důsledku zmenšení velikosti výchozích částic pro tisk. Zařízení pro nanotisk díky možnosti  
50 současně deponovat nanočástice a ozařovat je světelným svazkem umožňuje rychlejší nepřerušovaný tisk výsledných struktur, rychlost tisku v ose-z je pak rovna depoziční rychlosti nanočástic v nm/s. Možnost střídat dopravu nanočástic s ozařováním světelným svazkem, umožňující nanášení nanočástic střídavě s expozicí světelného svazku je výhodné, jelikož umožňuje dosáhnout vyšší přesnosti tisku a umožňuje tisk objektů na větší ploše substrátu.  
55 V případě nanosení vrstvy nanočástic má polohovací zařízení dostatek času na to, aby byly

nanočástice spečeny i na velmi vzdálených místech substrátu. Poté lze tento postup opakovat a tisknout objekty stylem vrstva po vrstvě.

5 Pod pojmem „nanočástice“ pro účely popisu tohoto vynálezu se rozumí shluk atomů o velikosti objemu  $1 \text{ nm}^3$  do  $1 \text{ } \mu\text{m}^3$ .

10 Ve výhodném provedení alespoň jeden fokusační optický člen pro zaostření světelného svazku na expoziční oblast je tvořen zrcátkem s otvorem pro přivádění nanočástic k substrátu. Toto uspořádání je výhodné, jelikož je možno maximalizovat numerickou aperturu posledního optického členu obsahujícího otvor a tím dosáhnout jednak lepšího zaostření, tedy menší plochy expoziční oblasti, a tudíž vyššího rozlišení v osách XY – rovině kolmé na směr depozice nanočástic. Navíc vyšší numerická apertura umožňuje díky vysoké sbíhavosti a rozbíhavosti svazku dosáhnout vyšší lokalizace expoziční oblasti v ose Z, což také zvyšuje rozlišení. Navíc se  
15 v expoziční oblasti ozařovány symetricky, čímž je jednak zvýšeno rozlišení tisku, jednak je tisk homogenní.

20 Ve výhodném provedení je vstup světelného svazku uspořádán uvnitř vakuové komory. Vstupem světelného svazku je s výhodou optické vlákno. Toto uspořádání je výhodné, jelikož může být fokusační optický člen s držákem substrátu antivibračně oddělen od zbytku vakuové komory, čímž je možno redukovat vibrace a dosáhnout vyšší přesnosti nanotisku.

25 V jiném výhodném provedení je vstup světelného svazku uspořádán vně vakuové komory. Vstupem světelného svazku je s výhodou planparalelní sklíčko. Toto uspořádání je výhodné, jelikož umožňuje minimalizovat rozměry vakuové komory, vzhledem k tomu, že ve vnitř vakuové komory může být uspořádán pouze poslední člen fokusační optické soustavy.

30 Ve výhodném provedení je světelným svazkem laserový svazek. Takové řešení umožňuje díky prostorové koherenci dosáhnout lepšího zaostření, čímž je zvýšeno rozlišení nanotisku.

35 Ve výhodném provedení je vlnová délka světelného svazku během expozice nastavena tak, aby odpovídala vlnové délce zvýšené adsorpce světla vyvolané lokalizovanou povrchovou plazmonovou rezonancí neboli LSPR v expoziční oblasti na povrchu substrátu. Zvýšená absorpce díky LSPR umožňuje minimalizaci výkonu světelného svazku potřebného ke slití nanočástic.

40 Ve výhodném provedení je fokusační optický člen tvořen konkávním zrcátkem a/nebo parabolickým zrcátkem a/nebo rovinným zrcátkem a/nebo objektivem a/nebo soustavou čoček. Fokusační optický člen je uspořádán uvnitř vakuové komory. Toto uspořádání je výhodné, jelikož umožňuje dát poslední fokusační optický člen velmi blízko substrátu, a tudíž může mít velkou numerickou aperturu, čímž se může světelný svazek fokusovat na menší plochu a tím zvýšit přesnost nanotisku.

45 V jiném výhodném provedení je fokusační optický člen tvořen konkávním zrcátkem a/nebo parabolickým zrcátkem a/nebo rovinným zrcátkem a/nebo objektivem a/nebo soustavou čoček. Fokusační optický člen je uspořádán vně vakuové komory a již fokusovaný optický svazek prochází do vakuové komory přes planparalelní okno. Toto uspořádání je výhodné, jelikož umožňuje minimalizovat rozměry vakuové komory.

50 Ve výhodném provedení má konkávní zrcátko a/nebo parabolické zrcátko a/nebo rovinné zrcátko plochu od  $0,5 \text{ mm}^2$  do  $5 \text{ m}^2$  a otvor v jeho středu má plochu od  $1 \text{ } \mu\text{m}^2$  do  $1 \text{ m}^2$ . Takové uspořádání je výhodné v tom, že nanočástice dopadají vždy na substrát podél optické osy v místě fokusovaného světelného svazku, což umožňuje zvýšit přesnost tisku, jelikož jsou nanočástice v ohnisku ozařovány ze všech směrů stejně.

5 Ve výhodném provedení má alespoň jedna výstupní štěrbinu plynně agregačního zdroje tvar konvergentně-divergentní trysky pro zvýšení homogenity svazku nanočástic a/nebo Lavalovy trysky a/nebo soustavy štěrbin o velikosti od 0,1 mm do 10 cm. Takové řešení je výhodné, jelikož zvyšuje homogenitu svazku a fokusuje svazek tak, aby bylo deponováno více nanočástic skrz otvor v konkávním zrcátku a/nebo parabolickém zrcátku a/nebo rovinném zrcátku.

10 V dalším výhodném provedení je polohovací zařízení pro změnu vzájemné polohy substrátu a světelného svazku tvořeno alespoň jedním akusto-optickým modulátorem, měnicími směr světelného svazku a/nebo alespoň jedním polohovatelným zrcátkem a/nebo alespoň jednou polohovatelnou čočkou a/nebo polohovatelným optickým vláknem, měnicími směr světelného svazku a/nebo mechanickým posuvem substrátu měnicím polohu substrátu vůči pozici světelného svazku a/nebo jejich kombinace. Uspořádání polohovacího zařízení tvořeného akusto-optickými modulátory měnicími směr světelného svazku a/nebo polohovatelným optickým vláknem pomocí piezoelektrické trubičky dovoluje skenovat světelným svazkem velmi rychle v expoziční oblasti.

15 Zatímco uspořádání zařízení pro skenování v expoziční oblasti založené na polohování substrátu a/nebo zrcátek a/nebo čoček umožňuje zjednodušit celé uspořádání zařízení.

20 V dalším výhodném provedení je plynně agregační zdroj nanočástic složen z alespoň jednoho magnetronu a/nebo alespoň jedné vypařovací lodičky a/nebo alespoň jednoho laserové ablačního zařízení a/nebo duté katody jako zdroje materiálu pro tvorbu nanočástic. Takové řešení je výhodné, jelikož lze využít jednoduchý princip magnetronového naprašování a/nebo vypařování a/nebo laserové ablace a/nebo depozici pomocí duté katody a připravit tak nanočástice ze široké škály materiálů, čistě fyzikální metodou z pevnolátkového materiálu. V případě magnetronového naprašování a laserové ablace se jedná o terče, v případě vypařování o peletky a v případě duté

25 katody o trubičku. Takový plynně agregační zdroj má typickou depoziční rychlost v řádu  $\mu\text{m}/\text{hod}$ , nicméně lze dosáhnout i rychlosti řádově vyšší.

30 V dalším výhodném provedení se nanočástice připraví z alespoň jednoho plazmonického materiálu ze skupiny: stříbro, zlato, hliník, měď, zirkon nitrid, titan nitrid a/nebo jejich slitiny, přičemž průměrný objem připravených nanočástic je s výhodou do  $1.000.000 \text{ nm}^3$ . Plazmonický materiál zabezpečuje zvýšenou optickou absorpci způsobenou LSPR v určitém regionu vlnových délek, čímž se může snížit výkon světelného svazku potřebného ke slití nanočástic při stejné efektivitě zahřívání nanočástic. Vybrané materiály dosahují nejen vysokou absorpenci ve formě nanočástic, ale i vysokou reflexi ve formě slitých nanočástic, tedy bulkového materiálu. Toto uspořádání je

35 výhodné díky vysoké absorpenci světla nanočásticemi, kdy je dosahováno útlumu procházejícího světla jednou monovrstvou nanočástic až o 50 %, a díky vysoké odrazivosti bulkového materiálu tenkých kovových vrstev. Tímto lze dosáhnout tisku v ose-z s přesností až jedné monovrstvy nanočástic.

40 V dalším výhodném provedení se nejdříve v plynně agregačním zdroji připraví z jednoho materiálu jádra nanočástic. Na tato jádra se následně v další komoře plynně agregačního zdroje nanese jiný materiál tvořící slupky nanočástic, přičemž teplota tání slupky nanočástic je s výhodou nižší než teplota tání jádra nanočástic. Toto provedení je výhodné, jelikož takové nanočástice se samovolně neslijí. Po ozáření kovových jader nanočástic absorbujících energii světelného svazku,

45 jehož vlnová délka je naladěna na LSPR pík nanočástic, dojde ke zvýšení teploty celých nanočástic, což vede k tání slupek těchto nanočástic, a tudíž k jejich slití.

Výhody zařízení pro nanotisk z nanočástic podle tohoto technického řešení spočívají zejména v tom, že se integruje příprava prášku ve formě nanočástic a umožňuje se změna parametrů, neboli

50 materiálového složení, velikosti a morfologie takových nanočástic v průběhu tisku, a dále se jednoduše řeší jejich doprava na substrát a jejich spékání v rámci jednoho procesu, a který minimalizuje výkon laseru, a pracuje bez přítomnosti atmosférických plynů ve vakuu, čímž se výrazně usnadňuje celý proces 3D a 2D tisku, s dosažením velké čistoty výsledných výrobků, a výrazným zvýšením rozlišení tisku v důsledku zmenšení velikosti výchozích částic pro tisk.

55

Objasnění výkresů

Uvedené technické řešení bude blíže objasněno na následujících vyobrazeních, kde:

- 5  
obr. 1 zobrazuje schéma zařízení pro nanotisk zahrnující vstup světelného svazku uvnitř vakuové komory;
- 10  
obr. 2 zobrazuje schéma zařízení pro nanotisk zahrnující vstup světelného svazku vně vakuové komory;
- obr. 3 zobrazuje schéma zařízení pro nanotisk zahrnující fokusační optický člen vně vakuové komory;
- 15  
obr. 4 zobrazuje schéma zařízení pro nanotisk zahrnující přípravu nanočástic typu jádro slupka;
- obr. 5 zobrazuje důkaz funkce plazmonického nanotisku na nanosloupcích;
- obr. 6 zobrazuje absorpční spektra Ag plazmonických nanočástic pro nanotisk; a
- 20  
obr. 7 zobrazuje posun absorpčního spektra monovrstvy nanočástic po zahřátí.

Příklady uskutečnění technického řešení

25  
Příklad 1

Zařízení 1 pro nanotisk na substrát 7 bylo tvořeno vakuovou komorou 2 pro umístění substrátu 7, která byla čerpána turbomolekulární vývěvou a předčerpávána šnekovou vývěvou (typ scroll).  
30 Vakuová komora 2 dále sloužila k depozici nanočástic 4 na substrát 7. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla vakuová komora 2 čerpána difúzní olejovou vývěvou a předčerpávána rotační olejovou vývěvou. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla použita vakuová komora 2 s mezním tlakem nižším než 2 Pa. Na tuto vakuovou komoru 2 byl instalován plynně  
35 agregáčnı zdroj 3 nanočástic 4, který byl složen z agregáčnı komory 6 a magnetronu 21 jakožto zdroje materiálu pro růst nanočástic 4. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla použita  
40 vypařovací lodička nebo dutá katoda, nebo laserově ablační zařízení místo magnetronu 21 jako zdroje materiálu. Tento plynně agregáčnı zdroj 3 byl opatřen výstupnı štěrbinou 11 s kruhovým průřezem o průměru  $3\pm 2$  mm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla výstupnı štěrbinou  
45 11 složená z 5 štěrbin o velikosti od 0,1 mm do 10 cm namontovaných za sebe, čímž byl svazek nanočástic 4 užší, nebo byla použita uzavíratelná irisová clona s proměnnou plochou do 100 cm<sup>2</sup>, nebo byla použita konvergentně divergentnı tryska. Tato konvergentně divergentnı tryska svazek  
50 nanočástic 4 jednak usměrnila, jednak zvýšila jejich množství deponované na substrát 7 díky omezení turbulentního proudění plynu. Zařízení 1 bylo dále opatřeno jednım světelným zdrojem 5 generujícím světelnı svazek 9 pro selektivnı slévání nanočástic 4. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byly použity dva a/nebo více světelných zdrojů 5 generujících světelnı svazky 9.  
Tento světelnı svazek 9 byl fokusován na expoziční oblast 20 ležící v rovině povrchu substrátu 7 pomocí fokusačního optického členu 8. Fokusační optický člen 8 pro světelnı svazek 9 byl tvořen  
parabolickým zrcátkem 13 o velikosti 20 cm<sup>2</sup> s otvorem 15 v jeho středu s plochou 9 mm<sup>2</sup>, skrz který byl deponován svazek nanočástic 4. Na tento fokusační optický člen 8 byl pomocí kolimátoru  
55 veden světelnı svazek 9, tak aby substrát 7 s nanočásticemi 4 byl v ohnisku světelného svazku 9 po jeho odrazu od fokusačního optického členu 8, tedy parabolického zrcátka 13. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění mělo parabolické konkávnı zrcátko 13 velikost od 0,5 mm<sup>2</sup> do 5 m<sup>2</sup> s otvorem 15 o ploše od 1 μm<sup>2</sup> do 1 m<sup>2</sup>. V dalším nezobrazeném příkladu uskutečnění bylo použité rovinné zrcátko 14, na které byl namířen konvergentnı svazek, nebo bylo použito rovinné zrcátko 14, které bylo umístěno zcela mimo svazek nanočástic 4, nebo byl použit objektiv, který

byl umístěn zcela mimo svazek nanočástic 4 a/nebo bylo použité konkávní zrcátko 13. Nanočástice 4 byly vytvořeny v plynně agregačním zdroji 3 ze stříbra tak, že byl nastaven tlak na 50 Pa a proud v magnetronu 21 byl nastaven na 0,4 A. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl tlak měněn v rozmezí od 1 do 1.000 Pa a výkon magnetronu 21 v rozmezí od 1 do 1.000 W, přičemž optimální podmínky byly vybrány dle stavu naprašovacího terče. Jako světelný svazek 9 byl zvolen laser, kterého vstup 10 byl uspořádán uvnitř vakuové komory 2. Jako vstup 10 světelného svazku 9 bylo použito optické vlákno. Vlnová délka světelného svazku 9 byla vybrána, tak aby se shodovala s plazmonickým píkem nanočástic 4 v rozmezí 345 nm až 455 nm, konkrétně byly použity lasery na vlnových délkách 355 nm a 375 nm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění bylo místo laseru využito světlo generované pomocí xenonové lampy po průchodu monochromátorem s vybranou vlnovou délkou 360 nm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl vstup 10 světelného svazku 9 umístěn vně vakuové komory 2, přičemž jako vstup 10 světelného svazku 9 bylo použito planparalelní sklíčko. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl materiál nanočástic 4 vybrán ze skupiny stříbro, zlato, hliník, měď, zirkon nitrid, titan nitrid, nebo jejich slitiny, na jejichž plazmonický pík byla vlnová délka laserového svazku naladěna. Zařízení 1 dále zahrnovalo polohovací zařízení 12 pro změnu vzájemné polohy substrátu 7 a světelného svazku 9 ve vakuové komoře 2. Toto polohovací zařízení 12 bylo tvořeno stolečkem sloužícím k mechanickému posuvu substrátu 7 v ose XYZ, měnícím polohu substrátu 7 vůči fixní pozici ohniska světelného svazku 9 v podobě laserového svazku. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění bylo polohování zařízení pomoci alespoň jednoho akusto-optického modulátoru 16 měnícího směr světelného svazku 9, a/nebo byl směr světelného svazku 9 měněn polohovatelnými zrcátky 17, a/nebo byl směr světelného svazku 9 měněn pomoci polohovatelných čoček. Poté byl způsobem současné depozice nanočástic 4 a jejich expozice světelným svazkem 9 po dobu 30 minut vytvořen 3D tisknutý výrobek s výškou 500 nm. Následně byly neslité nanočástice 4 odstraněny pomoci máčení substrátu 7 v roztoku surfaktantu, konkrétně dodecylsiranu sodného po dobu 10 minut za současného třepání rychlostí 100 rpm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl vytvořen 3D tisknutý výrobek pomoci nanášení nanočástic 4 na expoziční oblast 20 střídavě s expozicí světelnému svazku 9.

## 30 Příklad 2

Zařízení 1 bylo tvořeno vakuovou komorou 2, která byla vybavena jedním plynně agregačním zdrojem 3, viz obr. 1. Tento plynně agregační zdroj 3 zahrnoval 3palcový magnetron 21 určený pro depozice tenkých vrstev, který byl použit pro generování materiálu. Magnetron 21 byl vložen do válcové agregační komory 6 o průměru 10 cm dlouhé 30 cm, která byla zakončena výstupní štěrbinou 11. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl použitý magnetron 21 o velikosti 2 palců a agregační komora 6 měla průměr 16 cm, nebo byl použitý magnetron 21 o velikosti 1 palce a agregační komora 6 měla průměr 4 cm. Do vakuové komory 2 byly ve směru světelného svazku 9 nainstalovány křemenné mikrováhy. Nejprve byl do vakuové komory 2 přiveden inertní plyn a bylo nalezeno optimum depozičních podmínek. Optimum se měnilo v závislosti na stavu naprašovacího stříbrného terče a muselo být po určitém čase znovu nalezeno. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl tlak měněn v rozmezí od 10 do 200 Pa, magnetronový proud od 0,01 A do 1 A, a vzdálenost magnetronu 21 od výstupní štěrbinou 11 plynně agregačního zdroje 3 byla v rozmezí od 0 do 30 cm. Hledané optimum bylo nalezeno při tlaku 40 Pa a proudu 0,2 A, a vzdálenosti magnetronu 21 od výstupní štěrbinou 11 plynně agregačního zdroje 3 odpovídající 5 cm. Tímto způsobem byly vyprodukované nanočástice 4 o objemu 1.000 nm<sup>3</sup>. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byly produkované nanočástice 4 o objemu od 1 nm<sup>3</sup> do 1.000.000 nm<sup>3</sup>. Tyto nanočástice 4 byly deponovány skrz 3 mm otvor 15 parabolického zrcátka 13 o průměru 20 cm na substrát 7. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl průměr parabolického zrcátka 13 5,08 cm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl otvor 15 zrcátka velký 2,54 cm, zatímco zrcátko 13 mělo průměr 10,6 cm. Přítomnost nanočástic 4 byla prokázána pomoci měření UV-VIS spektrofotometrie. Srovnání spekter optimalizovaných a neoptimalizovaných nanočástic 4 je vidět na obr. 6, kdy v případě neoptimalizovaných nanočástic 4 byla zvýšená absorpce detekována v oblasti od 345 do 455 nm, nejvíce na vlnové délce 380 nm. V případě optimalizovaných nanočástic 4 byla zvýšená absorpce

detekována v oblasti od 300 do 800 nm, nejvíce na vlnové délce 410 nm. Na obr. 7 je zobrazeno, že LSPR pík byl po zahřátí a slití nanočástic 4 posunut z vlnové délky 360 nm na vlnovou délku 492 nm, čímž materiál přestal absorbovat na vlnové délce laseru, a tudíž materiál nebyl dále výrazně zahříván. Ve vakuové komoře 2 byl instalován substrát 7, který byl polohován pomocí mechanického posuvu v ose XYZ, čímž bylo dosaženo ozařování různých míst substrátu 7 laserovým svazkem na vlnové délce 355 nm. Deponované nanočástice 4 tak byly spékány na různých místech pomocí postupné depozice.

### Příklad 3

Pomocí zařízení 1 pro nanotisk připraveného dle příkladu 2 byla připravena struktura ve tvaru kosočtverce. Po vytisknutí struktury pomocí slévání nanočástic 4 byly neslité nanočástice 4 ze vzorku odmyty pomocí surfaktantu v ultrazvuku a poté pomocí delší expozice surfaktantu za stálého míchání 100 rpm. Výsledná struktura byla dále podrobena analýze pomocí optické mikroskopie. Když byl vzorek proměřen z hlediska transmise, byla místa se slitými nanočásticemi 4 tmavá, to odpovídalo tomu, že skrz tato místa neprocházelo žádné světlo. Naopak v reflexi se toto světlo od stejných míst odrazilo. Slité nanočástice 4 totiž vytvořily plošku, tedy zrcadlo, která světlo nepropouštěla, ale odrazela.

### Příklad 4

Pomocí zařízení 1 pro nanotisk připraveného dle příkladu 2 za použití laseru o vlnové délce 355 nm byly střídavou depozicí a expozicí vytisknuty struktury s půdorysem čtverce složené ze 100 sloupců v mříži 10×10, viz obr. 5. Byl optimalizován výkon světelného svazku 9 v podobě laserového svazku pro Ag nanočástice 4. V případě optimálního výkonu byly v transmisi v místě sloupců získané černé body a v reflexi bílé, což dokazuje že sloupce nebyly tvořeny nanočásticemi 4, ale slitým bulkovým stříbrem. Pro negativní kontrolu byl ztrojnásoben výkon laseru. Výsledkem byly v místech ozařovaných laserem v transmisi světlé tečky a v reflexi tmavé, což značí, že byl materiál v místech ozářených laserem odpařen a struktura vytisknutá nebyla.

### Příklad 5

Zařízení 1 bylo připravené dle příkladu 2, přičemž mezi plynně agregační zdroj 3 a vakuovou komoru 2 o objemu 0,05 m<sup>3</sup> byla vložena další agregační komora 6 ve tvaru šestného kříže o průměru přírub 10 cm, viz obr. 4. Plynně agregační zdroj 3 měl průměr 10 cm a obsahoval vložený planární magnetron 21 o ploše 45 cm<sup>2</sup> s instalovaným Ag terčem a se 4 mm výstupní štěrbinou 11. Planární magnetron 21 s instalovaným Ag terčem sloužil k přípravě jader 18 nanočástic 4 o objemu 1.000 nm<sup>3</sup>. Vložená agregační komora 6 byla vybavena druhým magnetronem 21 s Al terčem o stejné ploše a výstupní štěrbinou 11 o průměru 8 mm. Druhý magnetron 21 s instalovaným Al terčem sloužil k přípravě slupek 19 nanočástic 4 o celkovém objemu 1.500 nm<sup>3</sup>. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl celkový objem nanočástic do 1.000.000 nm<sup>3</sup>. Druhá výstupní štěrbina 11 zpomalovala proudění svazku nanočástic 4, zatímco magnetron 21 pokrýval jádra 18 nanočástic 4 tvořená v první agregační komoře 6. Tímto bylo možno připravit nanočástice 4 typu jádro-slupka, s tím, že jádro 18 nanočástic 4 mělo vyšší teplotu tání, než slupka 19 nanočástic 4. Díky světelnému svazku 9 v podobě laserového svazku, který byl kolimován fokusačním optickým členem 8 a vstupoval do vakuové komory 2 přes vstup světelného svazku 10 v podobě planparalelního skla, byl dále pohybován vůči substrátu 7 pomocí polohovatelných zrcátek 17, čímž bylo poté možno slévat nanočástice 4 tak, že jádra 18 nanočástic 4 zůstala beze změny a byly slity pouze slupky 19 nanočástic 4. Pomocí současné depozice tak byla vytisknuta struktura. Navíc bylo použito polohovací zařízení 12 v podobě XYZ stolku, který umožnil tisknout na větší plochu.



## Příklad 6

Nejdříve byla připravena vakuová komora 2 zařízení 1 připravená dle příkladu 1. Plynně agregační zdroj 3 byl tvořen agregační komorou 6 o průměru 16 cm vybavené dvěma planárními magnetrony 21 s plochou 20 cm<sup>2</sup> produkující nanočástice 4 složené z TiN jádra 18 obaleného ve slupce 19 z SiO<sub>2</sub>. Takto připravené nanočástice 4 měly objem 2.000 nm<sup>3</sup>. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl objem připravených nanočástic 4 do 1.000.000 nm<sup>3</sup>. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byly produkovány nanočástice 4 obsahující prvky ze skupiny: stříbro, zlato, hliník, měď, zirkon, titan, nebo jejich slitiny. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla agregační komora 6 zužující se s horizontálním průřezem v rozmezí od 50 cm do 1 mm. Do agregační komory 6 byl přiveden inertní chladicí plyn a dusík pro případnou tvorbu nitridů s plazmonickými vlastnostmi vykazujícími lokalizovanou povrchovou plazmonovou rezonanci, zejména TiN a ZrN. Agregační komora 6 byla zakončena plně uzavíratelnou irisovou výstupní štěrbinou 11 s proměnným poloměrem do 100 cm. V tomto seskupení bylo možno připravovat buď nanočástice 4 kovů nainstalovaných na magnetronech 21 nebo jejich slitiny. Do vakuové komory 2 byly poté zavedeny světelné svazky 9 v podobě laserových svazků odpovídající plazmonickým píkům nanočástic 4. Pomocí zapínání různých magnetronů 21 a laserových svazků šlo tímto způsobem pomocí střídavé depozice a expozice spékat nanočásticové vrstvy různých materiálů při jedné depozici.

## Příklad 7

Na vakuovou komoru 2 zařízení 1 připraveného dle příkladu 1 byly nainstalovány dva plynně agregační zdroje 3 s magnetrony 21 tvořícími nanočástice 4 stříbra a mědi připravené dle příkladu 2. Do vakuové komory 2 dle příkladu 1 byly přivedeny dva světelné zdroje 5. Jeden světelný zdroj 5 byl naladěný na plazmonický pík nanočástic 4 stříbra, a druhý světelný zdroj 5 byl naladěný na plazmonický pík nanočástic 4 mědi. Oba světelné zdroje 5, pracující na vlnových délkách 375 nm a 650 nm, byly nezávisle polohovány po substrátu 7 pomocí polohovacího zařízení 12 v podobě čtyř polohovatelných zrcátek 17 postavených mimo svazek nanočástic 4. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byly použity místo polohovatelných zrcátek 17 akusto-optické modulátory 16 nebo piezoelektrická trubička měnící polohu optického vlákna vůči dalším členům optické soustavy a tím i místo expozice. Tímto způsobem byly vytvářeny vícemateriálové struktury pomocí laserového spékání jak současnou, tak střídavou depozicí.

## Příklad 8

Na vakuovou komoru 2 zařízení 1 připraveného dle příkladu 1 byl instalován plynně agregační zdroj 3 připravený dle příkladu 2. Tento plynně agregační zdroj 3 byl zakončen konvergentně-divergentní tryskou o průměru 4 mm pro homogenizaci a fokusaci svazku nanočástic 4 stříbra tak, aby byl svazek fokusován do otvoru 15 v parabolickém zrcátku 13 o průměru 2 až 5 mm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla použita Lavalova tryska s průměrem 4 mm nebo soustava souosých štěrbin 11 o průměrech od 0,1 mm do 10 cm.

## Příklad 9

V rámci vakuové komory 2 zařízení 1 připravené dle příkladu 1 byl instalován plynně agregační zdroj 3 připravený dle příkladu 2 založený na planárním magnetronu 21 o průměru 7,62 cm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění bylo v plynně agregačním zdroji 3 místo magnetronu 21 instalováno laserově ablační zařízení jako zdroj materiálu nebo vypařovací lodička nebo dutá katoda. Plynně agregační zdroj 3 byl zakončen obdélníkovou výstupní štěrbinou 11 o velikosti 1 mm×10 mm, která byla přímo napojena na parabolické zrcátko 13 s otvorem 15 o stejném rozměru jako výstupní štěrbina 11. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění bylo použito rovinné zrcátko 14. Světelný svazek 9 v podobě laserového svazku byl posouván pomocí polohovatelného zrcátka 17 s piezoelektrickým posuvem ve jedné ose, zatímco substrát 7 byl posouván mechanicky v druhé poloze.

## Příklad 10

V rámci vakuové komory 2 zařízení 1 připravené dle příkladu 1 byl instalován plynně agregační zdroj 3 připravený dle příkladu 2, viz obr. 3. V jiném nezobrazeném příkladu byl plynně agregační zdroj 6 založený na cylindrickém magnetronu 21 o ploše terče 100 cm<sup>2</sup>. Místo skenování substrátem 7 bylo využito skenování laserovým svazkem, což bylo provedeno pomocí akustooptických modulátorů 16. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byla použita polohovatelná zrcátka 17. Tento světelný svazek 9 byl poté zkolimován pomocí fokusačního optického členu 8 v podobě soustavy čoček uspořádaných vně vakuové komory 2. V jiném nezobrazeném příkladu byl svazek kolimován pomocí konkávního zrcátka s otvorem 15 pro svazek nanočástic 4. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl světelný svazek 9 kolimován soustavou čoček, a poté dopadal na rovinné zrcátko 14 o průměru 2,54 cm s otvorem 15 o průměru 5 mm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl fokusační optický člen 8 v podobě soustavy čoček uspořádan uvnitř vakuové komory 2. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl světelný svazek 9 kolimován pomocí fokusačního optického členu 8 v podobě objektivu, a to vně vakuové komory 2. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění byl fokusační optický člen 8 v podobě objektivu uspořádan uvnitř vakuové komory 2. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění mělo parabolické zrcátko 13 průměr 5,08 cm a otvor 15 o velikosti 5 mm. V jiném nezobrazeném příkladu uskutečnění mělo parabolické zrcátko 13 plochu od 0,5 mm<sup>2</sup> do 5 m<sup>2</sup> a otvor 15 měl plochu od 1 μm<sup>2</sup> do 1 m<sup>2</sup>.

## Příklad 11

Vakuová komora 2 zařízení 1 připravená dle příkladu 1 s plynně agregačním zdrojem 3 připraveným dle příkladu 2 byla vybavena planparalelním sklíčkem o průměru 5,08 cm pro průchod světelného svazku 9 v podobě laserového svazku, viz obr. 2. Laserový svazek byl veden nejdříve optickým vláknem a poté byl roztáhnut pomocí kolimátoru a byl veden volným prostorem kolmo na planparalelní sklíčko, skrz které procházel a dopadal na parabolické zrcátko 13 o průměru 5,08 cm uvnitř vakuové komory 2, čímž byl zaostřen na expoziční oblast 20 substrátu 7, na kterou byly nadeponovány titanové nanočástice 4 v jedné monovrstvě. Poté, co byly nanočástice 4 exponovány, tak byla nadeponována další monovrstva titanových nanočástic 4. Tento postup byl opakován, dokud touto střídavou depozicí nebyl vytvořen celý výrobek z titanu.

35

Průmyslová využitelnost

Způsob nanotisku z nanočástic a zařízení pro nanotisk z nanočástic podle tohoto technického řešení lze využít zejména pro prototypování a výrobu kovových objektů na škále mezi litografickými technikami a technikami SLM tisku z mikroprášků.

40

## NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Zařízení (1) pro nanotisk z nanočástic (4) na substrát (7) zahrnující alespoň jednu vakuovou komoru (2) pro umístění substrátu (7) a pro depozici nanočástic (4) na substrát (7), a dále zahrnující alespoň jeden světelný zdroj (5) generující světelný svazek (9) pro selektivní slévání nanočástic (4), **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje plynně agregační zdroj (3) nanočástic (4), ústící výstupní štěrbinou (11) pro usměrnění svazku nanočástic (4) do vakuové komory (2) a k substrátu (7), a alespoň jeden fokusační optický člen (8) pro zaostření světelného svazku (9) na expoziční oblast (20) ležící v rovině povrchu substrátu (7) s nanočásticemi (4), a dále zahrnuje alespoň jedno polohovací zařízení (12) pro změnu vzájemné polohy substrátu (7) a světelného svazku (9) alespoň ve dvou osách v rovině protínané světelným svazkem (9) ve vakuové komoře (2).
- 10 2. Zařízení (1) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden fokusační optický člen (8) pro zaostření světelného svazku (9) na expoziční oblast (20) je tvořen zrcátkem s otvorem (15) pro přivádění nanočástic (4) k substrátu (7).
- 15 3. Zařízení (1) podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstup (10) světelného svazku (9) je uspořádán uvnitř vakuové komory (2).
4. Zařízení (1) podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že vstupem (10) světelného svazku (9) do vakuové komory (2) je optické vlákno.
- 20 5. Zařízení (1) podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstup (10) světelného svazku (9) je uspořádán vně vakuové komory (2).
6. Zařízení (1) podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že vstupem (10) světelného svazku (9) do vakuové komory (2) je planparalelní sklíčko.
7. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že světelným svazkem (9) je laserový svazek.
- 25 8. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vlnová délka světelného svazku (9) je v oblasti zvýšené adsorpce světla vyvolané lokalizovanou povrchovou plazmonovou rezonancí nanočástic (4) v expoziční oblasti (20) na povrchu substrátu (7).
9. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že fokusační optický člen (8) je tvořen parabolickým zrcátkem (13) a/nebo rovinným zrcátkem (14) a/nebo konkávním zrcátkem a/nebo objektivem a/nebo soustavou čoček uspořádanými uvnitř vakuové komory (2).
- 30 10. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že fokusační optický člen (8) je tvořen parabolickým zrcátkem (13) a/nebo rovinným zrcátkem (14) a/nebo konkávním zrcátkem, a/nebo objektivem a/nebo soustavou čoček uspořádaným vně vakuové komory (2).
- 35 11. Zařízení (1) podle nároku 9 nebo 10, **vyznačující se tím**, že parabolické zrcátko (13) a/nebo rovinné zrcátko (14) a/nebo konkávní zrcátko má plochu od  $0,5 \text{ mm}^2$  do  $5 \text{ m}^2$  a otvor (15) v jeho středu má plochu od  $1 \mu\text{m}^2$  do  $1 \text{ m}^2$ .
- 40 12. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna výstupní štěrbinou (11) plynně agregačního zdroje (3) má tvar konvergentně-divergentní trysky pro zvýšení homogenity svazku nanočástic (4) a/nebo Lavalovy trysky a/nebo soustavy štěrbin o velikosti od 0,1 mm do 10 cm.
13. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že polohovací zařízení (12) pro změnu vzájemné polohy substrátu (7) a světelného svazku (9) je tvořeno alespoň jedním akusto-optickým modulátorem (16) a/nebo alespoň jedním polohovatelným zrcátkem (17) a/nebo

polohovatelným optickým vláknem, a/nebo alespoň jednou polohovatelnou čočkou, měnícím směr světelného svazku (9) a/nebo mechanickým posuvem substrátu (7) měnícím polohu substrátu (7) vůči pozici světelného svazku (9) a nebo jejich kombinací.

5 14. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že plynně agregační zdroj (3) nanočástic (4) sestává z alespoň jednoho magnetronu (21) a/nebo alespoň jedné vypařovací lodičky a/nebo alespoň jednoho laserově ablačního zařízení, a/nebo duté katody jako zdroje materiálu pro tvorbu nanočástic (4).

10 15. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že nanočástice (4) jsou tvořeny materiálem ze skupiny: stříbro, zlato, hliník, měď, zirkon nitrid, titan nitrid a/nebo jejich slitiny.

16. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že průměrný objem nanočástic (4) je 1 000 000 nm<sup>3</sup>.

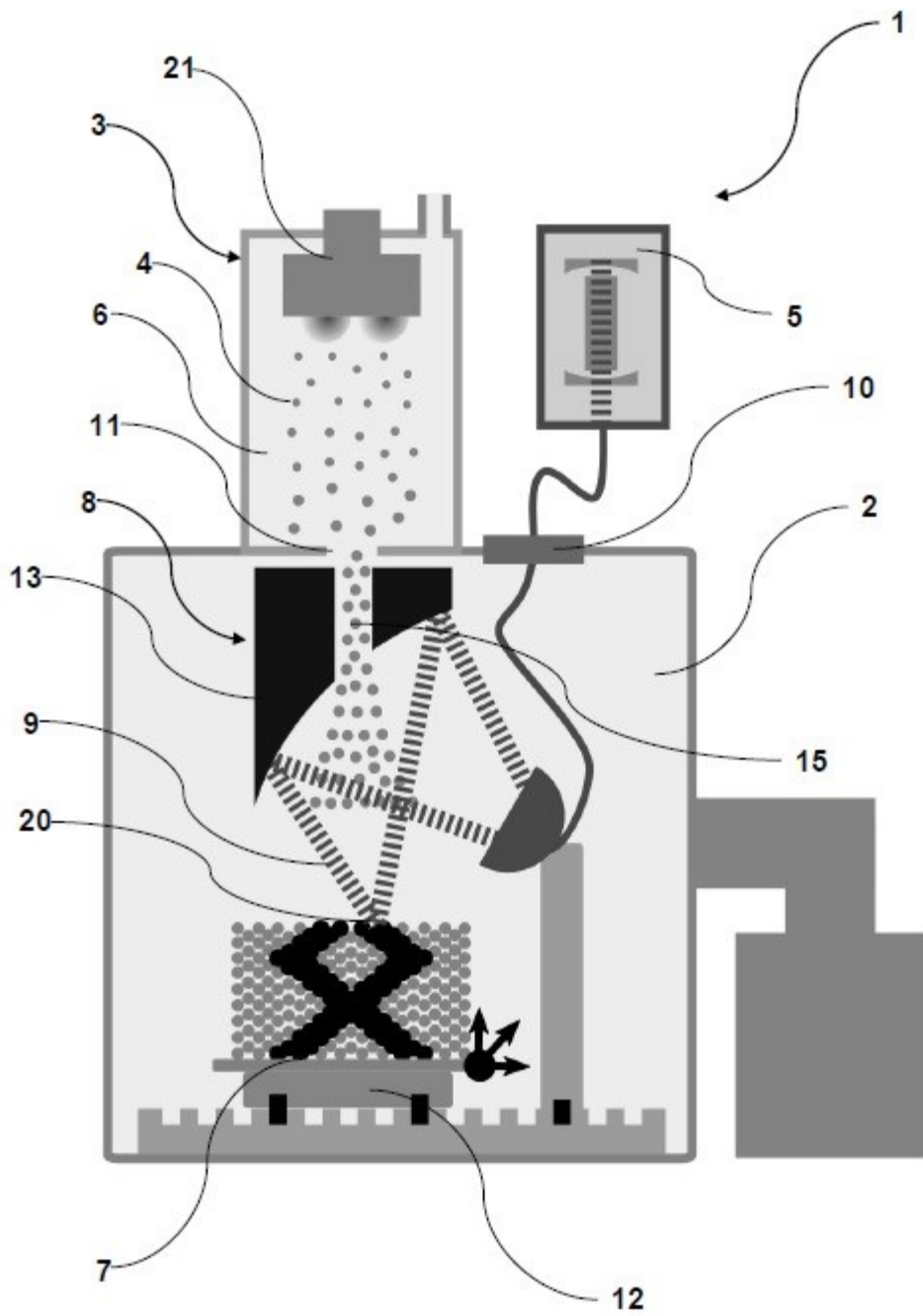
17. Zařízení (1) podle některého z nároků 1 až 16, **vyznačující se tím**, že nanočástice (4) jsou tvořeny z jádra (18) nanočástic (4) a slupky (19) nanočástic (4).

15 18. Zařízení (1) podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že teplota tání slupky (19) nanočástic (4) je nižší než teplota tání jádra (18) nanočástic (4).

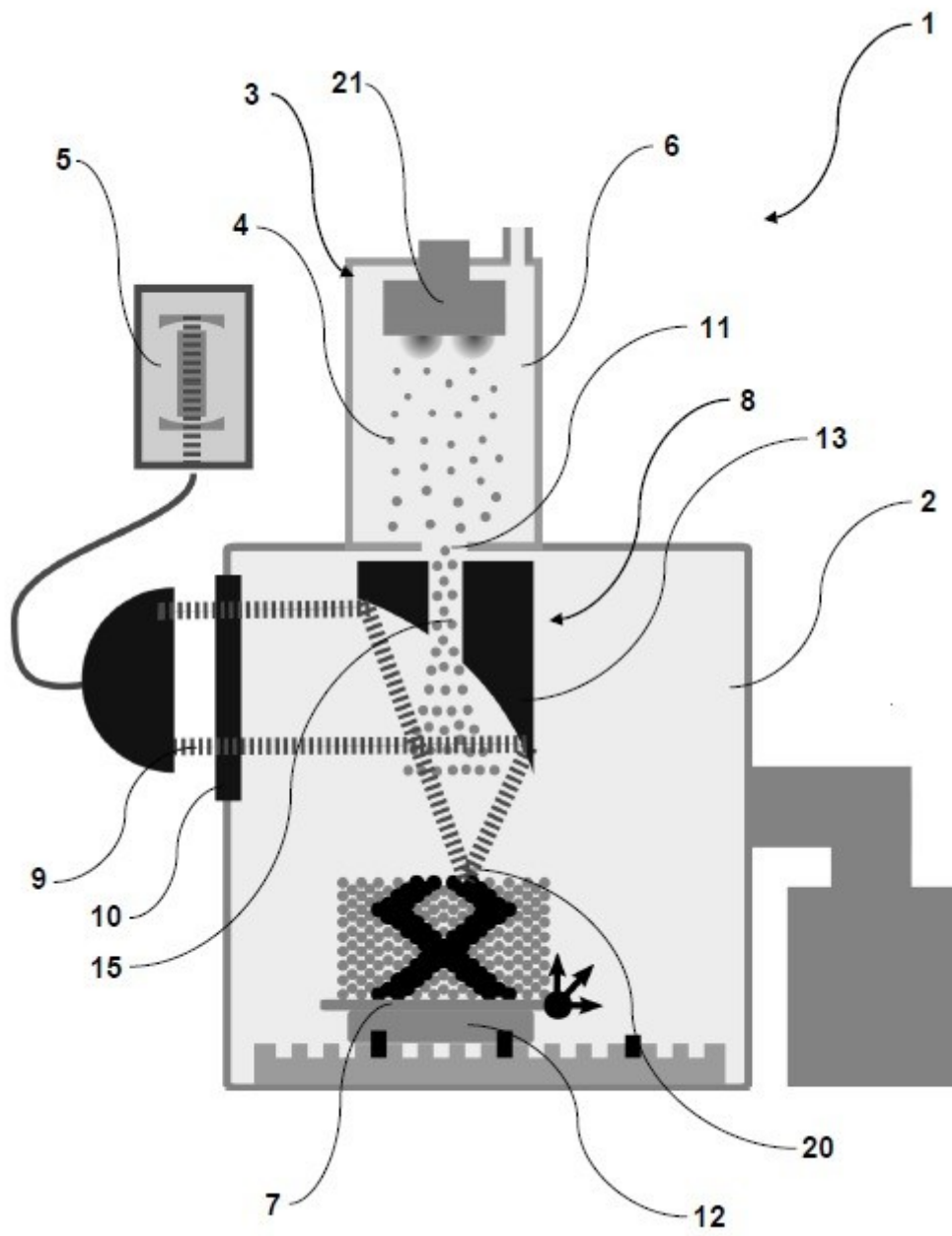
#### 7 výkresů

Seznam vztahových značek:

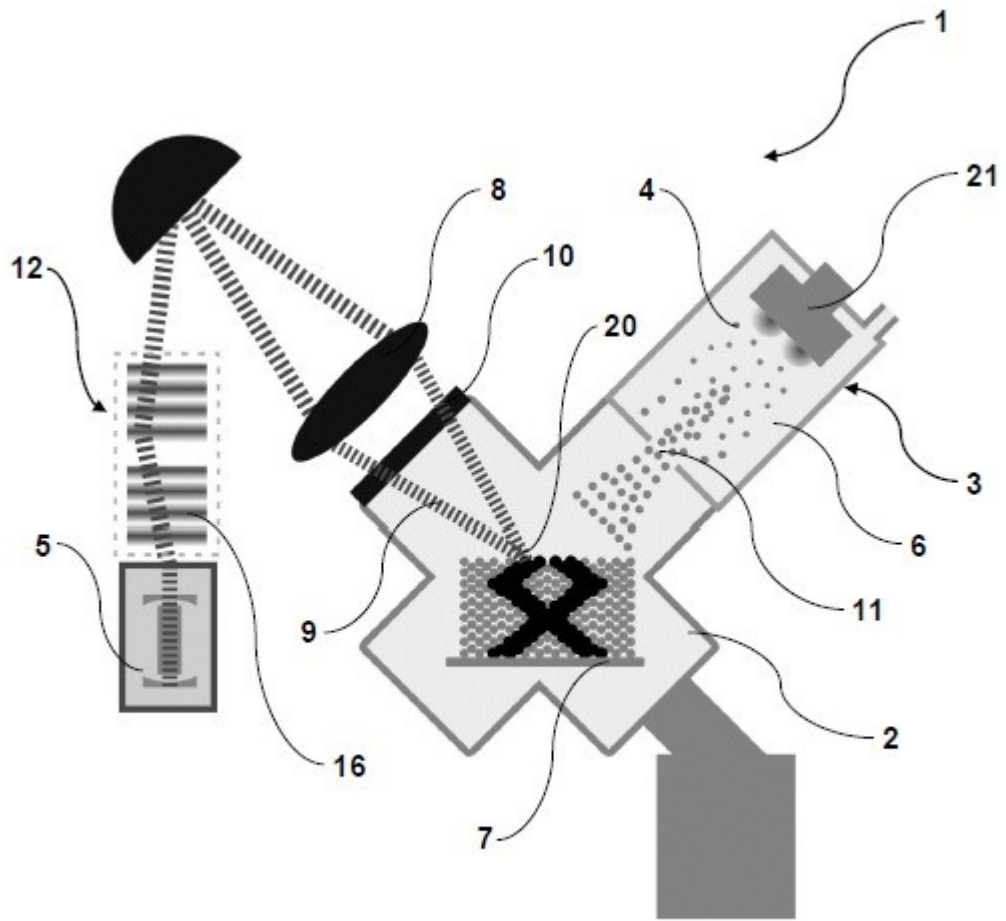
1	zařízení
2	vakuová komora
3	plynně agregační zdroj
4	nanočástice
5	světelný zdroj
6	agregační komora
7	substrát
8	fokusační optický člen
9	světelný svazek
10	vstup světelného svazku
11	výstupní štěrbina plynně agregačního zdroje
12	polohovací zařízení
13	parabolické zrcátko
14	rovinné zrcátko
15	otvor zrcátka
16	akusto-optický modulátor
17	polohovatelné zrcátko
18	jádro nanočástice
19	slupka nanočástice
20	expoziční oblast
21	magnetron



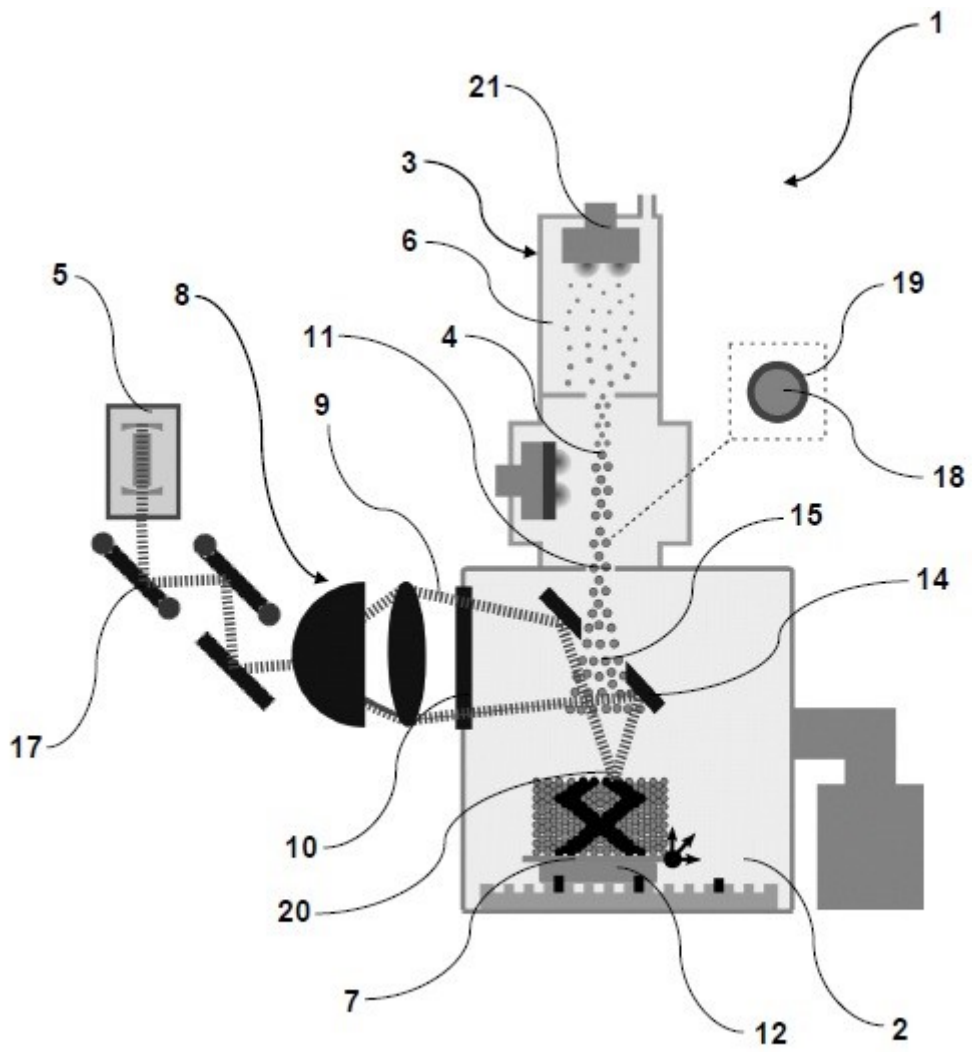
Obr. 1



Obr. 2

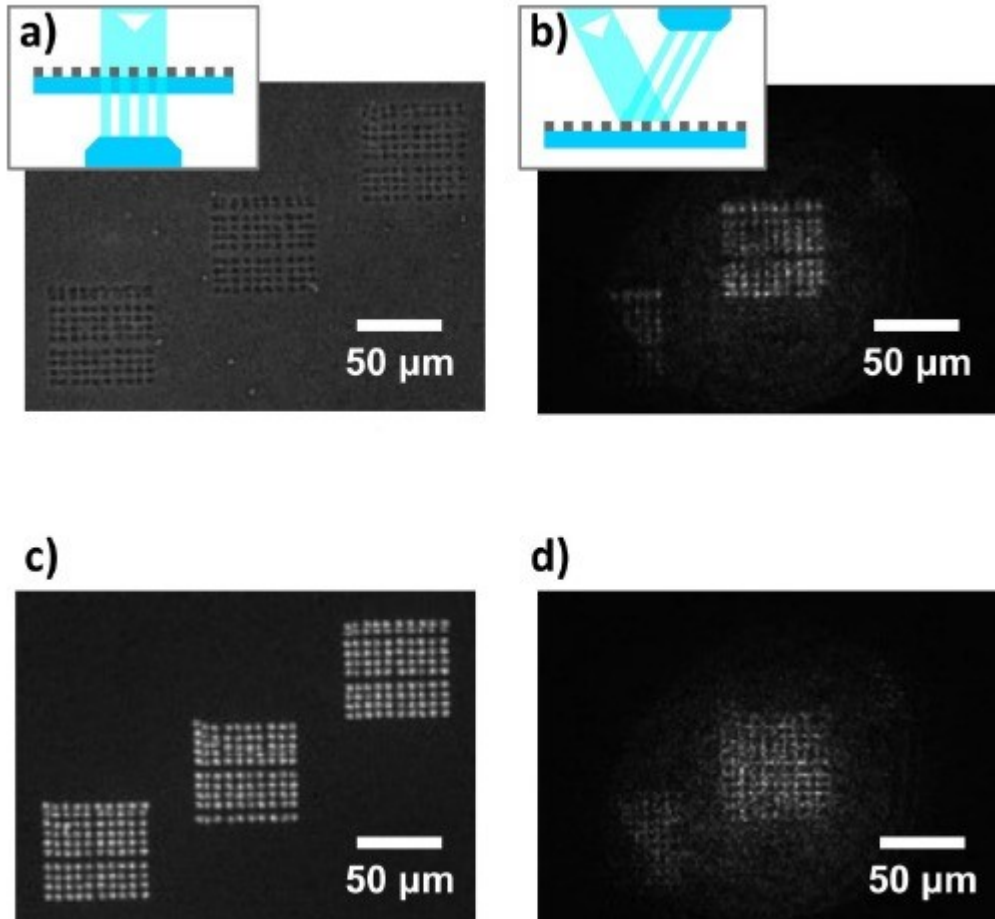


Obr. 3

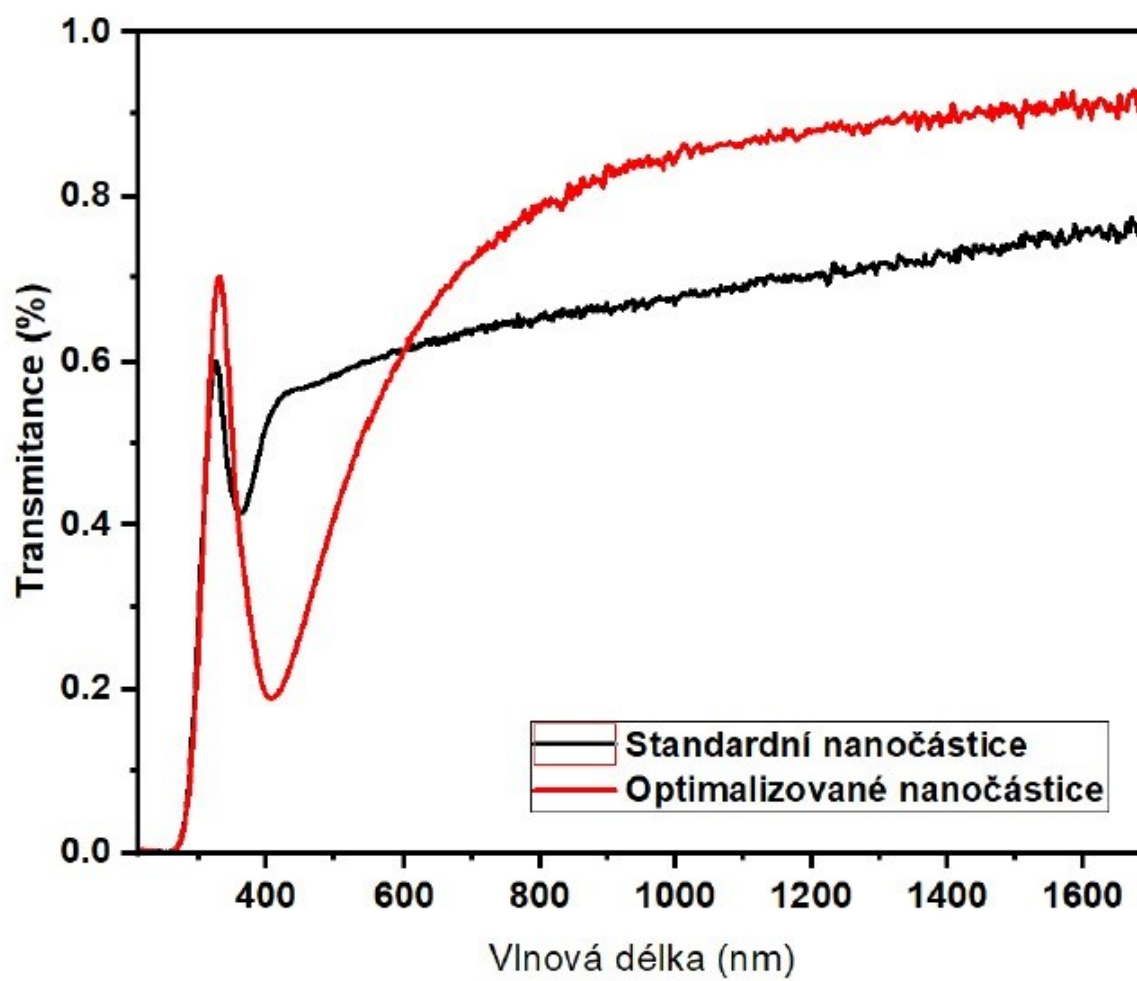


Obr. 4

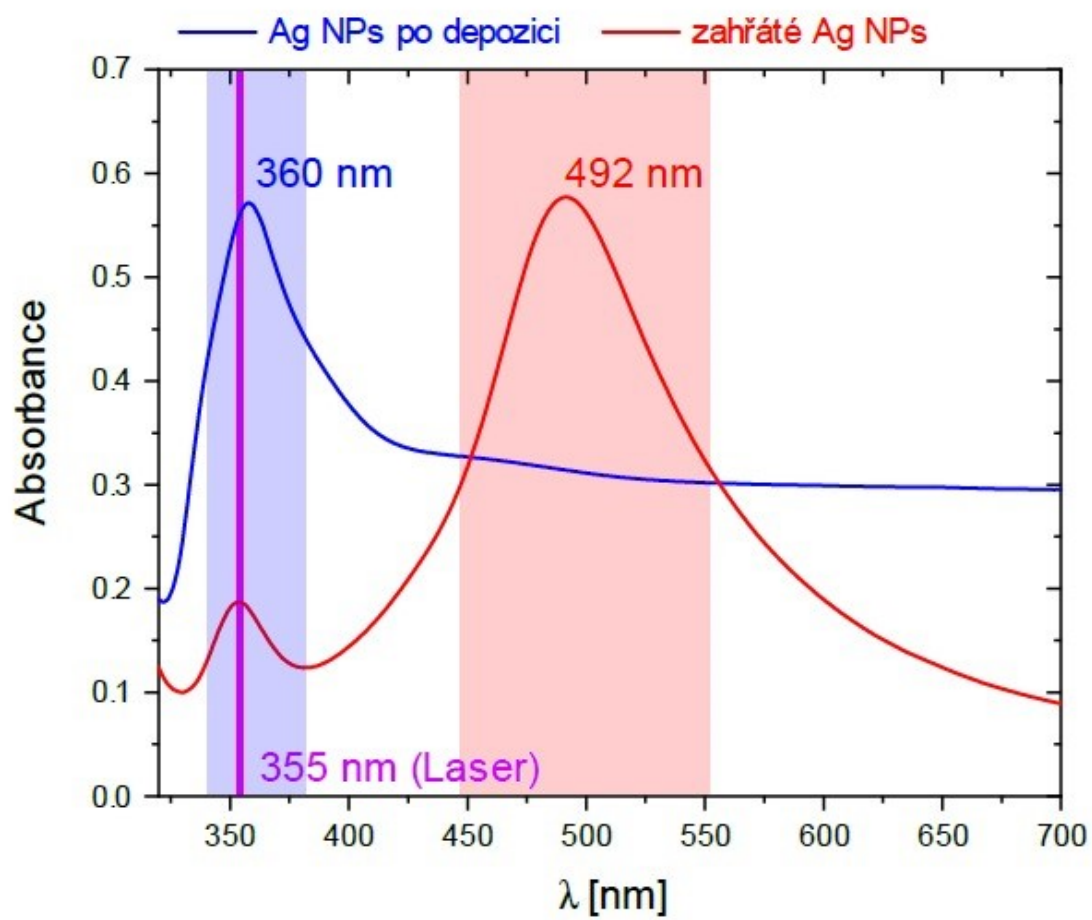




Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7