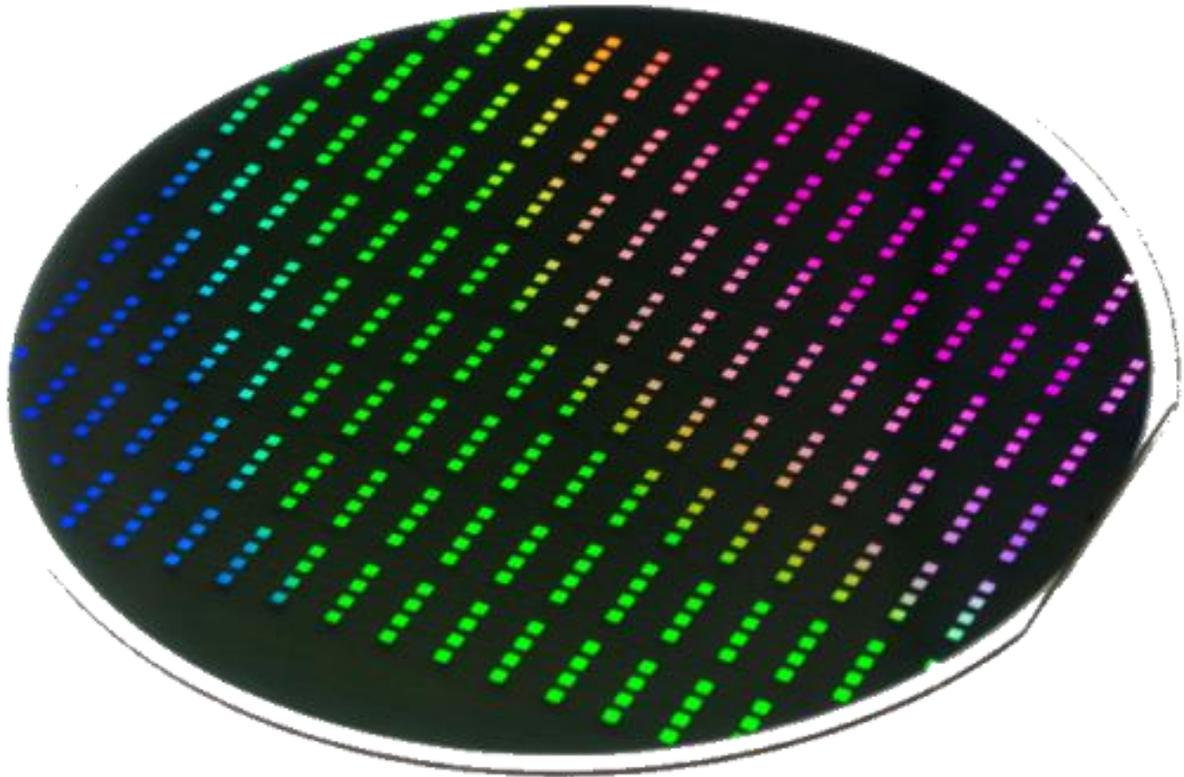


SCHLUSSBERICHT

PHONA – Photonische Nanomaterialien



Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V.
IPHT JENA

Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2009 – 30.11.2014
Förderkennzeichen: 03IS2101C
Autor: Dr. U. Hübner
Prof. J. Popp

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Mitglied der

Leibniz
Leibniz-Gemeinschaft

Inhalt

I. Einleitung	4
1. Aufgabenstellung	4
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	5
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
II. Sachbericht	6
1. Verwendung der Zuwendung	6
1.1. Einleitung und Übersicht.....	6
1.2. Teilvorhaben 1: Neue Technologien.....	7
AP-1A – Top-Down Ansätze für photonische Nanomaterialien.....	7
AP-1A.1 Effiziente Technologien für die Realisierung planarer Nanomaterialien	7
• Layer-by-layer-Technologie	7
• Schattenbedampfungs-Technologie	11
• Nanolithographie im Wafer-Maßstab: die Elektronenstrahl-Charakter-Projektion	12
1.3. Teilvorhaben 2: Pilotprojekte.....	15
AP-2A Abbildungselemente mit photonischen Nanomaterialien	15
AP-2A.5 Spektrale Kodierung	15
• Atomlagenabscheidung von Oxiden und Nitriden.....	15
• ALD-Al ₂ O ₃ -Schichten als Schutz von Silber-Oberflächen	20
• Formierung dünner, strukturierter Gold-Filme	24
AP-2B Photonmanagement mit photonischen Nanomaterialien	27
AP-2B.1 Biophotonische Molekülsensoren.....	27
• Silber-SERS-Substrate auf Quarz.....	29
• Silber-SERS-Substrate auf Polymermaterial	30
• Goldrhomben-SERS-Substrate	33
• Ringgitter-SERS-Substrate (Gold).....	38
• SERS-Strukturen aus Aluminium bzw. Ruthenium.....	40
• THz-Substrate auf Basis des „Perfekt Absorber“-Prinzips	43
1.4. Literatur	47
2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	47
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit	48
4. Voraussichtlicher Nutzen.....	48

5.	Bekannt gewordener Fortschritt.....	48
6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen.....	49
	▪ Originalartikel // Full Paper.....	49
	▪ Referierte Konferenzbeiträge // Peer reviewed Conference Proceedigs.....	51
	▪ Eingeladene Vorträge	51
	▪ Vorträge	51
	▪ Poster.....	53
III.	Anlagen	56
1.	Erfolgskontrollbericht.....	56
2.	Kurzfassung (Berichtsblatt).....	56

I. Einleitung

1. Aufgabenstellung

Die Optik in nanostrukturierten Materialien (Nanooptik) ist ein sich stürmisch entwickelndes Gebiet, das sich mit der Lichtausbreitung und -lokalisierung in Strukturen, deren Skalen weit unterhalb der Wellenlänge liegen, befasst. Dieses innovative Gebiet, das von großer praktischer Bedeutung (höchstauflösende Inspektion und Modifikation von Materialien, hohe Feldkonzentration und damit Intensitätsüberhöhung zur Steigerung der Effizienz nichtlinearer Effekte wie Raman-Streuung und Hoher Harmonischen Generation) ist, erfordert jedoch zu seiner Beherrschung noch große Anstrengungen in der Grundlagenforschung und auf technologischem Gebiet.

Die **Grundlagenforschung zu photonischen Nanomaterialien**, wie Metamaterialien, Photonischen Kristallen und effektiven Medien, sollte im Projekt unter Einbeziehung neuer naturwissenschaftlicher und ingenieurwissenschaftlich-technischer Ansätze wesentlich verbreitert werden. Dies beinhaltet für das Gesamtprojekt insbesondere die interdisziplinäre Kombination traditioneller „*Top-Down*“- und „*Bottom-up*“-Ansätze zu hybriden „*Top-up*“-Methoden für die Realisierung photonischer Nanomaterialien auf der Basis der Kopplung von anorganischen Nanostrukturen mit templatgestützten komplexen organischen, supramolekularen und makromolekularen Materialien sowie lichtinduzierten Prozessen (Licht steuert Licht). Entsprechend der förderpolitischen Zielstellung bündelte das Projekt PhoNa die vorhandenen Kompetenzen der Region Jena auf dem Gebiet der Herstellung nanostrukturierter Materialien und deren Anwendung in der Optik. Darüber hinaus band es themenorientiert ergänzende Kompetenzen weltweit anerkannter Partner (MPG-MF Stuttgart, MPG-MPQ Garching, HGF-Forschungszentrum Jülich) ein, um die schon hochentwickelte Innovationsfähigkeit der Region Jena auf internationales Spitzenniveau zu heben.

Das IPHT arbeitet im Projekt in enger inhaltlicher Zusammenarbeit und Abstimmung mit den PhoNa-Partnern FSU-ZIK, FSU-IFTO, FSU-IPC, FSU-IAP und CMN (IOF) an der Realisierung plasmonisch aktiver Nanomaterialien, konkret an der Eruierung von nanostrukturierten dünnen metallischen Schichten und Schichtpaketen für plasmonisch aktive Materialien. Dabei waren die Basis der Arbeiten des Partners IPHT im PhoNa-Projekt grundlegende Untersuchungen von Parametern zur Abscheidung qualitativ hochwertiger metallischer und dielektrischer Schichten und Schichtpakete und deren großflächige Nanostrukturierung (*Top-Down*). Zur Abscheidung standen vakuumgestützte Verfahren wie Bedampfung und Sputtern sowie CVD- und ALD-Techniken (*Chemical vapor deposition, Atomic layer deposition*) zur Verfügung, während zur Nanostrukturierung Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlätz- bzw. Plasmaätzverfahren erforscht wurden. Materialseitig sollte die Nutzung plasmonenoptisch interessanter Metalle wie Gold, Silber und Aluminium untersucht werden, die für unterschiedliche Wellenlängenbereiche verschieden gut geeignet und einsetzbar sind. Die Strukturgrößen waren dabei den Wellenlängenbereichen und Bauelement-Funktionalitäten anzupassen und machten lithographisch erzeugte sub-100 nm Strukturen erforderlich. Daher lag ein inhaltlicher Schwerpunkt in der Erforschung der Strukturierungsmöglichkeiten von Kombinationen (Mischanordnungen) dieser Materialien in Form geeignet angeordneter Nanostrukturen, die auf Grund ihrer Geometrie und ihrer Materialparameter extreme lokale Feldüberhöhungen erwarten lassen.

Für das IPHT war es inhaltlich geplant, folgende Ziele zu erreichen:

- Evaluierung von Prozessen zur Abscheidung qualitativ hochwertiger metallischer und dielektrischer Schichten und Schichtpakete (Bedampfung und Sputtern sowie CVD- und ALD-Techniken) sowie
- deren Nanostrukturierung (Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlätz- bzw. Plasmaätzverfahren).
- Erforschung des Einsatzes des "Chemisch-Mechanischen Polierens" (CMP) zur Umsetzung der lithographisch basierten Multilayertechnologien für 3D-nanooptische Bauelemente.
- Erforschung der Möglichkeiten der oberflächenkonformen ALD (*atomic layer deposition*)-Verfahren zur Realisierung von Bauelementen, die von den Partnern auf der Basis von „*Bottom-up*“ Techniken (P1B) und „*Top-up*“-Verfahren (P1C) bearbeitet werden.
- Entwicklung und Realisierung von Biosensoren, deren Funktionalitäten auf der Wechselwirkung von Licht mit nanostrukturierten Oberflächen beruhen.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Gesamtprojekt war in zwei Teilvorhaben (1: Neue Technologien, 2: Pilotprojekte) aufgliedert, von denen die Partner jeweils ihre spezifischen Aufgabenstellungen zu lösen hatten. Die vom IPHT bearbeiteten Inhalte sind im Sachbericht (ab S. 6) ausgeführt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde planmäßig vom 01. 12. 2009 bis zum 30.11.2014 durchgeführt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Photonische Nanomaterialien, die auf der Nutzung plasmonischer Resonanzeffekte basieren und aktuell in Form der „Metamaterialien“ von starkem Interesse sind, beruhen z.B. auf der Adaption der aus der Mikrowellenphysik bekannten Split-Ring-Geometrien [1] in den Bereich optischer Frequenzen und damit in Sub-100nm Strukturdimensionen. Andere Ansätze verwenden *cut-wire*- [2] und *fishnet*-Geometrien [3]. Als Herstellungsmethoden finden Elektronenstrahlolithographie, Lift-Off-Techniken und Vakuumverdampfung von Gold und Dielektrika auf Glassubstraten Anwendung. Sowohl planare wie auch bereits mehrlagige nanooptische Funktionselemente wurden erfolgreich demonstriert, einschränkend zumeist allerdings nur auf relativ kleinen Flächen.

Biooptische Sensor-Elemente, die auf der Nutzung der Oberflächenplasmonik beruhen (z.B. für SERS) nutzen speziell designte Metallstrukturen, um sehr hohe und örtlich sehr begrenzte elektro-magnetische Felder zu erzeugen. Je nach Aufwand werden von den Forschergruppen unterschiedliche Verfahren eingesetzt, die Metallstrukturen zu erzeugen. Einfache Methoden sind z.B. die Verwendung kolloidale Ag- oder Au-Partikel (chemisch kompatibel zu biologischen Präparaten), der Einsatz von Metallfilmen mit definierter Rauheit bzw. elektrochemisch oder durch Laserabtrag aufgerauter glatter Filme, die Anwendung von *Nanosphere*-Lithographie (Abscheidung von Metall durch selbstorganisierte Polymermatrizen) und *Nanowires*. Die durch diese Verfahren hergestellten plasmonischen Oberflächen zeichnen sich durch sehr hohe Feldverstärkungen aus, die aber geometrisch nur unkontrolliert in diskreten Hot-Spots auftreten und die die Forderung nach hoher Strukturhomogenität auf großen Flächen für die Sensorik sehr schwer erfüllen lassen.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das IPHT arbeitete in enger inhaltlicher Zusammenarbeit mit den Partnern FSU-ZIK, FSU-IFTO, FSU-IPC, FSU-IAP und IOF-CMN an der Erforschung neuer lithographischer Methoden und Prozesse, die zur Erzeugung nanostrukturierter Metallschichten führen und die die Basis der prototypische Realisierung von Labormustern in dem Handlungsfeld AP2 darstellen.

II. Sachbericht

1. Verwendung der Zuwendung

1.1. Einleitung und Übersicht

In folgenden werden über die vom IPHT im Projekt bearbeiteten Inhalte berichtet (**fett**), die Teile des wesentlich umfangreicheren Gesamt-Arbeitsplanes darstellen (siehe z.B. Bericht der FSU Jena):

Teilvorhaben 1: Neue Technologien

AP-1A – Top-Down Ansätze für photonische Nanomaterialien

AP-1A.1 Effiziente Technologien für die Realisierung planarer Nanomaterialien

AP-1A.2 Dreidimensionale Nanomaterialien mittels Lithographieverfahren

AP-1A.3 Nichtlineare und Steuerbare Nanomaterialien

AP-1A.4 Nanomaterialien in Kombination mit diffraktiven Eigenschaften

AP-1B – „Bottom-up“-Ansätze für photonische Nanomaterialien

AP-1B.1 Synthese von Materialien niedriger Symmetrie mittels supramolekularer Chemie

AP-1B.2 Zweidimensionale Strukturen mittels Selbstorganisation auf Oberflächen (dünne Filme)

AP-1B.3 Dreidimensionale Strukturen mittels Layer-by-Layer

AP-1B.4 Photosensitive Materialien

AP-1C – „Top-up“-Ansätze für photonische Nanomaterialien

AP-1C.1 Planare Strukturen

AP-1C.2 Dreidimensionale Volumenstrukturen

AP-1C.3 Selbstorganisierte Nanostrukturen in lithographisch determinierten Raumbereichen

AP-1C.4 Lithographisch mikrostrukturierte selbstorganisierte Nanomaterialien

Teilvorhaben 2: Pilotprojekte

AP-2A – Abbildungselemente mit photonischen Nanomaterialien

AP-2A.1 Entwicklung von Simulations- und Designtechniken zur Analyse von Abbildungselementen

AP-2A.2 Hierarchisch strukturierte Nanomaterialien

AP-2A.3 Abbildungselemente für extreme Spektralbereiche

AP-2A.4 Breitbandige Dispersionskontrolle

AP-2A.5 Spektrale Kodierung

AP-2B – Photonmanagement mit photonischen Nanomaterialien

AP-2B.1 Biophotonische Molekülsensoren

AP-2B.2 Kompakte XUV-Lichtquellen

AP-2B.3 Frequenzselektive Halbleiterdetektoren

1.2. Teilvorhaben 1: Neue Technologien

AP-1A – Top-Down Ansätze für photonische Nanomaterialien

AP-1A.1 Effiziente Technologien für die Realisierung planarer Nanomaterialien

Für das IPHT stand in diesem Arbeitspunkt die Nanostrukturierung metallischer und dielektrischer Schichten und Schichtpakete als Arbeitsinhalt. Dabei war das IPHT an der Entwicklung neuer lithographischer Methoden und Prozesse beteiligt, die zur Erzeugung plasmonisch wirksamer Nanomaterialien führten und die die Basis der technischen Realisierung der Demonstratoren und biophotonischen Sensoren von Projektteil AP2 darstellen. Grundlage dafür war die Kombination hochauflösender Elektronenstrahlolithographie mit klassischen Beschichtungsverfahren und der Atomlagenabscheidung (ALD, *atomic layer deposition*), mit der sich extrem dünne, dicht geschlossene und oberflächenkonforme Schichten erzeugen lassen.

Kurzfassung der Ergebnisse:

- Layer-by-layer-Technologie: Erfolgreiche Demonstration des *perfect absorber - Metamaterials* für NIR-Bereich (= dreilagige Gold/SiO₂/Gold-Spiegelstrukturen mit ultradünner SiO₂-Schicht für starke Kopplung), Herstellung erfolgt in Lift-Off-Verfahren mit 250 nm Periode und mit bis zu 20 nm Strukturabstand.
- Schattenbedampfungs-Technologie: Die spezielle Methode des Lift-Off ermöglicht die *Top-Down*-Anordnung von Nanopartikeln mit bis zu 10 nm Abstand.
- Nanolithographie im Wafermaßstab: Elektronenstrahlolithographie mit Charakterprojektion ermöglicht Nanostrukturierung auf großen Flächen bei drastischer Verringerung der Belichtungszeiten. Am Beispiel des *Metamaterial perfect absorber* kann gezeigt werden, dass die Belichtungszeiten um den Faktor 100 reduziert und dabei exzellente Strukturqualitäten erreicht werden können. Mit der Charakter-Projektions-Elektronenstrahl-Anlage steht der Mikro- und Nanotechnologie am Beutenbergcampus Jena eine einzigartige Nanolithographie-Technik zur Verfügung.

- *Layer-by-layer-Technologie*

Das IPHT verfolgt und entwickelt eine *layer-by-layer*-Technologie, die es gestattet, jede Ebene unabhängig in eigenem Design und Material auszuführen. Basis dafür ist die Anwendung einer markenorientierten Multilayer-Elektronenstrahlolithographie in Kombination mit unterschiedlichen Dünnschichtbeschichtungsverfahren. Die gewählte Methode ist zwar wegen der erforderlichen hohen Überdeckungsgenauigkeit der einzelnen Ebenen und der Anzahl der Ebenen technologisch zunächst aufwendig, ermöglicht aber prinzipiell eine hohe Flexibilität in der Umsetzung verschiedenster Designideen. Die Materialakzeptanz vorausgesetzt, ist diese Methode durchaus kompatibel mit den gängigen Mehrebenen-Prozessen der Halbleiterindustrie (z.B. Speichertechnologie).

Für die optische Sensorik sind hocheffizient lichtabsorbierende Schichten und Oberflächen von großem Interesse. Gemeinsam mit Kollegen der Institute IFTO und IAP der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurde dazu weiter an der Herstellung eines optischen Metamaterials geforscht, das für ausgewählte Frequenzen eine nahezu perfekte Lichtabsorption innerhalb eines Frequenzband von 100 bis 600 THz (Wellenlängenbereich: 3 µm bis 500 nm) aufweist. Dieses Metamaterial nutzt den Effekt der extremen Kopplung, der auftritt, wenn zwei äußerst dicht übereinander angeordnete, metallische Leiter resonant miteinander wechselwirken können. Die extreme Kopplung zwischen den metallischen Leitern bewirkt

die Ausbildung von Resonanzen innerhalb des kleinen, endlichen Metall/Isolator/Metall-Wellenleiters (MIM). Kritische Kopplung des externen Feldes an diese plasmonischen Resonanzen führt zu einer nahezu vollständigen Energiedissipation innerhalb des MIM-WL, aus dem dieses Metamaterial periodisch aufgebaut ist, und damit zu einer signifikanten Unterdrückung der Lichtreflektion. Die weitgehend winkelunabhängige Lage der Absorptionsbanden im Spektrum hängt wesentlich von den geometrischen Parametern der Einzelpartikel als auch schwach von der periodischen Anordnung ab.

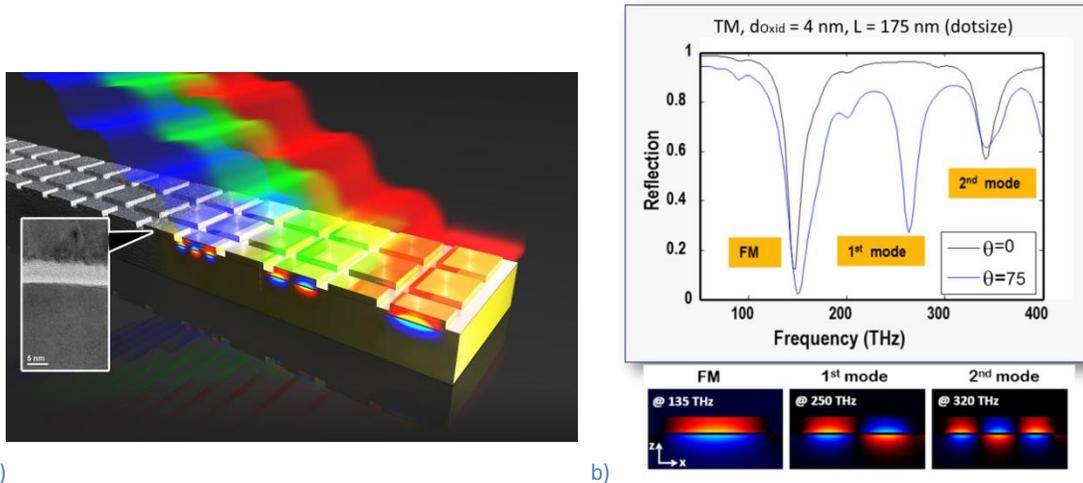
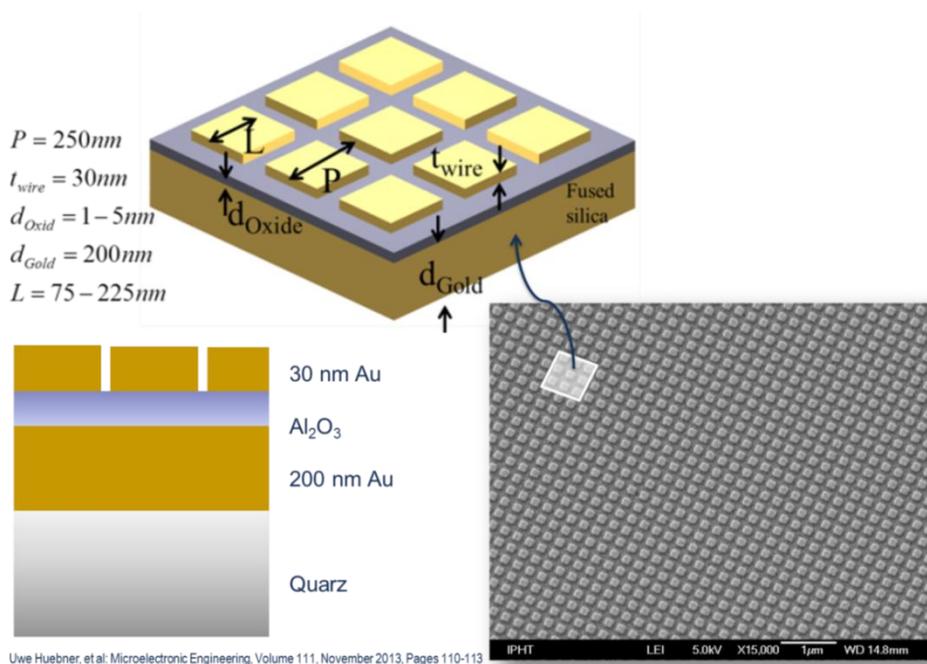


Abb. 1: a) Prinzipschema des „Perfekten Absorber“-Metamaterials für IR aus [17]; b) Simulierte Reflektion bei senkrechter Einfall und bei 75° (TM-Polarisation, Simulation: Fourier Modal Methode)

Das lithographisch erzeugte Metamaterial (MPA, *metamaterial perfect absorber*) besteht aus einem 40 nm dickem nanostrukturierten zweidimensionalen Goldgitter, das auf einer 200 nm dicken Goldschicht (Spiegelschicht) angeordnet ist [16]. Gitter und Spiegelschicht sind vertikal durch eine nur nanometerdünne dielektrische Schicht getrennt (Abb. 2).



Uwe Huebner, et al. Microelectronic Engineering, Volume 111, November 2013, Pages 110-113

Abb. 2: Layout, Querschnitt und REM-Aufnahme des Metamaterials (*metamaterial perfect absorber*)

Das zweidimensionale Gitter hat eine Periode von 250 nm und die Abmessungen der Goldplättchen können in Abhängigkeit vom Layout zwischen 140 und 230 nm variiert werden. Während die relativ dicke Spiegelschicht unter dem Gitter auf herkömmliche Weise die Lichttransmission verhindert werden mit dem Nanogitter die Reflektionseigenschaften und damit die Absorption gesteuert.

Die Herstellung dieses Metamaterials beginnt mit der Abscheidung der 200 nm dicken Goldflächen durch ein Vakuumverdampfungsverfahren auf Quarzsubstrate gefolgt durch die präzise Erzeugung der sehr dünnen dielektrischen Zwischenschicht mittels Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *atomic layer deposition*). Die oberseitigen Nanogitter werden abschließend im Lift-Off-Verfahren mittels Elektronenstrahlithographie aufgebracht (Abb. 3).

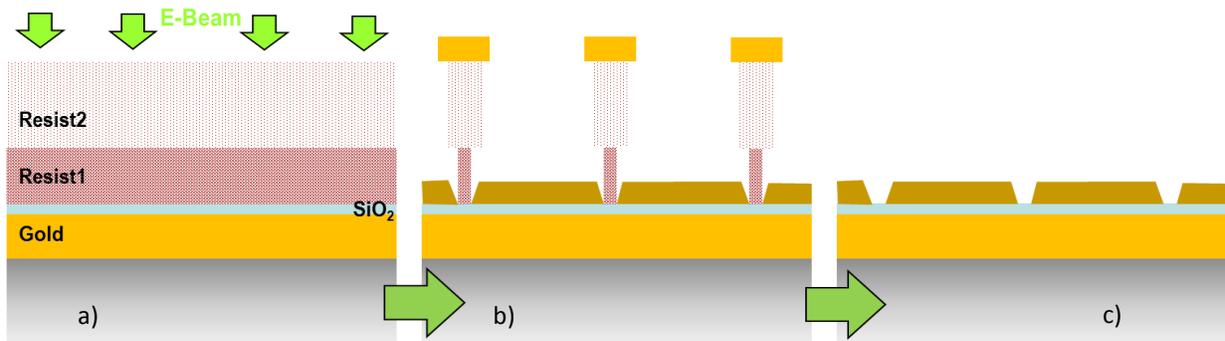


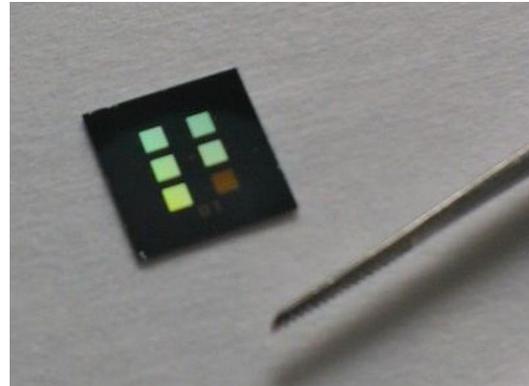
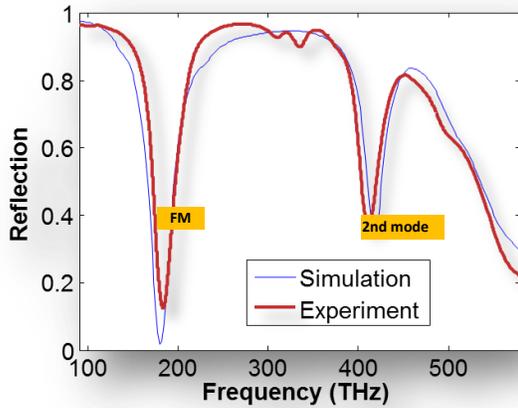
Abb. 3: Herstellungsschema der MPAs durch Lift-Off-Verfahren
 (a) Zweilagiger e-beam-Resist, (b) strukturierte hinterschnittene Resistmaske mit aufgedampfter Goldschicht,
 (c) geliftetes Goldgitter auf SiO₂/Gold

Die Elektronenstrahlbelichtung (Vistec SB350 OS, 50 keV, Formstrahlprinzip, Standort: IOF) erfolgte in einen Zweilagigen-Resist (150 nm ZEP520A auf 100 nm ARP617.03 (PMMA-Co-Polymer)). Das Resistpaket wurde 80 s in ZED ND und 20 s in MIBK:IPA=1:3 entwickelt. Die damit erhaltene hinterschnittene Resistmaske ermöglichte die saubere Lift-Off-Abscheidung sehr dicht angeordneter Goldplättchen mit einer Periode von 250 nm und mit Zwischenabständen bis zu 20 nm. Gedampft wurden in Folge 3 nm Ti (als Haftschrift) und 30 nm Gold mit einer Gold-Rate von 1 nm/s. Die Gitter wurden in einem Lösungsmittelbad geliftet.

Auf einem Chip sind sechs der MPA-Gitter mit jeweils einer Fläche von 2 x 2 mm² für die optische Charakterisierung angeordnet (Abb. 4b), wobei sich diese Gitter wiederum in der Größe der Goldplättchen unterscheiden. Die Periode ist für alle Gitter identisch (250 nm). Die optischen Messungen, durchgeführt und ausgewertet durch Projektpartner ZIK und IFTO, zeigen sehr deutlich den erwartenden und schmalbandigen Absorptionseffekt sowie das Auftreten der vorhergesagten Moden (Abb. 4a). Es zeigt sich, dass mit der Größe der Goldplättchen die Resonanzfrequenz nahezu linear vom optischen ins IR verschoben werden kann (Abb. 4b). Über eine Verkleinerung der dielektrischen Zwischenschichtdicke, die zu einer nichtlinearen Vergrößerung der effektiven Propagationskonstante des MIM-Wellenleiter führt, können die Resonanzen vervielfacht und weit ins IR ($\approx 6 \mu\text{m}$) verschoben werden. Somit besteht ein empfindlicher Einfluss auf die steuerbare Lage der Absorptionsminima im Spektrum wie auch auf den erreichbaren Grad der Reflektionsunterdrückung.

Simulation und Messergebnisse stimmen jedoch nur für dielektrische Zwischenschichtdicken über 5 nm gut überein, nicht jedoch für geringere Dicken. Ursache ist der dabei nicht mehr vernachlässigbare Einfluss im vorherigen Abschnitt beschriebenen Oberflächenrauheit der Goldspiegelschicht.

Simulationen (IFTO) für 3 nm dicke Zwischenschichten und Rauheitswerte, wie sie hier praktisch erreicht wurden, zeigen eine Verringerung der Absorption in den Peaks, weniger klar ausgebildete Resonanzen bei den höheren Moden und eine leichte Frequenzshift hin zu geringeren Frequenzen.

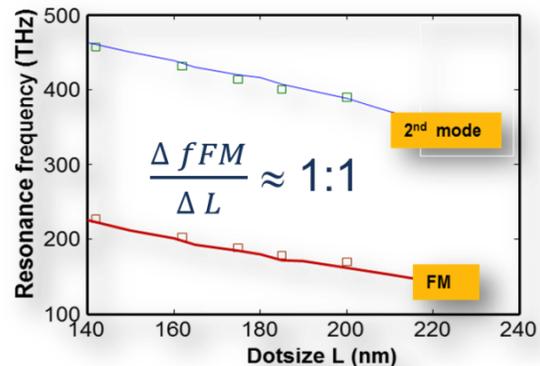
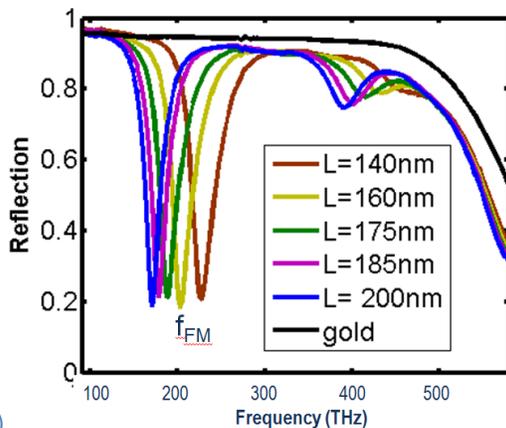


a)

b)

Abb. 4: Optische Reflektionsmessung an MPA-Gitter (senkrechter Lichteinfall, Quelle: ZIK/IAP, IFTO)
 (a) Vergleich zwischen Experiment und Simulation (Al_2O_3 -Dicke 8 nm, $L=200\text{nm}$)
 (b) Quarzchip mit MPA-Gittern

Die gemessenen Spektren (Abb. 5a) zeigen das vorausgesagte Absorptionsverhalten sowie eine starke Abhängigkeit der Lage der Resonanzen (f_{FM}) von der Größe L der Goldplättchen im Gitter. In dem betrachteten Wellenlängenbereich liegt die Resonanzverschiebung bei etwa 1 THz pro nm Strukturgrößenänderung (Abb. 5b). Diese hohe Sensitivität bezüglich der Strukturgröße ermöglicht im Umkehrschluss Aussagen über die Strukturgrößenverteilung auf der MPA-Gitterfläche und damit auf die Herstellungsqualität.



a)

b)

Abb. 5: a) Gemessene Spektren von MPA-Gitter mit unterschiedlicher Plättchengröße (f_{FM} ... Resonanzfrequenz der Fundamentalmode, L ... Goldplättchengröße); b) Resonanzverschiebung als Funktion der Goldplättchengröße L

- Schattenbedampfungs-Technologie

Schon von Projektbeginn an wurde begonnen, an alternativen Methoden für die Erzeugung kleinster Edelmetallstrukturen zu arbeiten, mit dem Ziel, diese kontrolliert paarweise und möglichst nah zueinander anzuordnen um mit ihnen plasmonische Nahfeldeffekte nutzen zu können. Basis dafür waren Lift-Off-Verfahren und Elektronenstrahlolithographie. Dabei wurde an einer speziellen Methode des Lift-Off gearbeitet, die Schattenbedampfung genannt wird und aus dem Bereich der Erzeugung ultrakleiner Tunnелеlemente stammt (*Niemeyer-Dolan technique* [7]) und die am IPHT seit über 15 Jahren betrieben wird. Die Idee war es, mit einer angepasst designten Resistmaske unter festen Winkeln zwei Bedampfungen so durchzuführen, dass die abgeschiedenen Metallinseln sehr nah zueinander entstehen und nur durch einen schmalen Spalt geometrisch voneinander getrennt sind (Abb. 6).

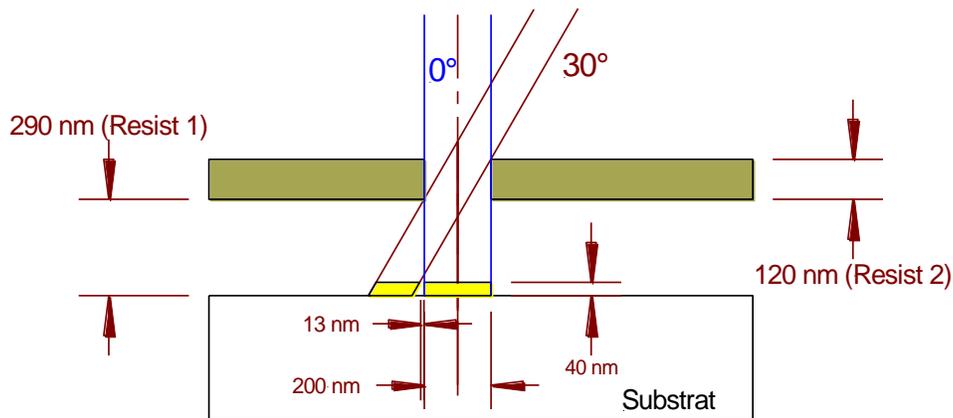


Abb. 6: Prinzip und Parameter der Zweiwinkel-Schattenbedampfung (0 und 30°) für die Herstellung der Goldpartikel-Strukturen von Abb. 7 (Querschnittsdarstellung)

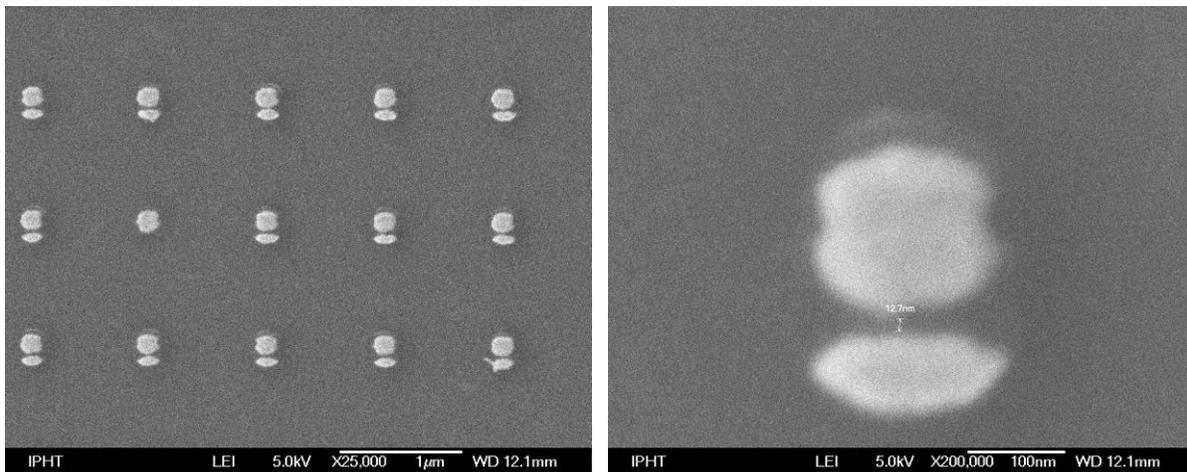


Abb. 7: Mittels Elektronenstrahlolithographie (LION, 20keV) und 0°+30°-Schattenbedampfung erzeugte Goldnanopartikel auf Si-Substrat (Durchmesser 180 nm) – die Strukturen sind durch einen Spalt von ca. 10-12 nm voneinander getrennt

Versuche mit gedampften Gold-Strukturen und unter Verwendung eines zweilagigen Resistsystems zeigen die prinzipielle Funktionsweise dieses Verfahrens (Abb. 7). Der Abstand zwischen den Strukturen

(die Breite des erzeugten Spaltes) lässt sich bei festen Bedampfungswinkeln zwischen 10 und 40 nm über die Belichtungsdosis einstellen (Abb. 8).

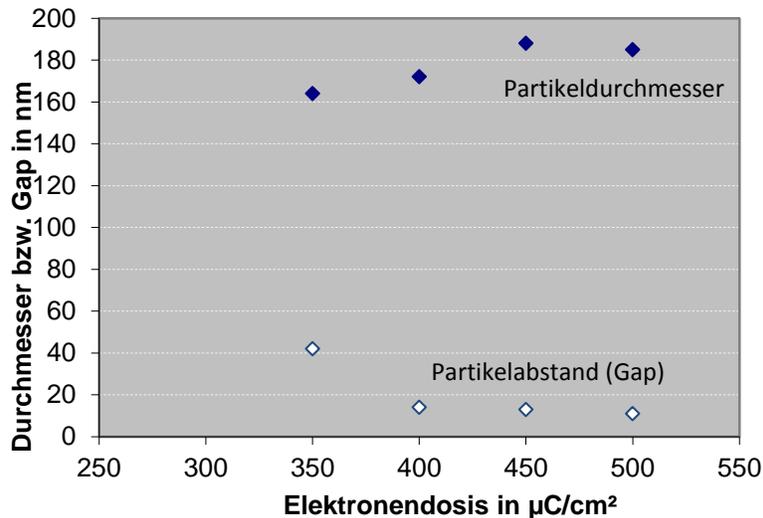


Abb. 8: Experimentell ermittelter Gap-Abstand und Partikelgröße als Funktion der Elektronendosis für die mittels Schattenbedampfung erzeugten Gold-Nanopartikel aus Abb. 6 und Abb. 7

- *Nanolithographie im Wafer-Maßstab: die Elektronenstrahl-Charakter-Projektion*

Optische Metamaterialien und plasmonische Sensor-Oberflächen bestehen aus Millionen sehr kleiner metallischer „Meta-Atome“ mit Strukturgrößen weit unterhalb der Lichtwellenlänge. Für die Erforschung und die reproduzierbare Herstellung solche kleiner Strukturen, oft mit Sub-100nm Details und Gitterperioden bis herab zu 100 nm, ist die Elektronenstrahlolithographie wohl das geeignetste Belichtungsverfahren. Andererseits wird aber für die angewandte Forschung und auch in Hinblick auf künftige Anwendungen z.B. auf dem Gebiet der Bio- oder Chemosensorik die Realisierung von großflächigen, nanostrukturierten Oberflächen mit Millionen von Nanostrukturen/mm² eine immer größere Herausforderung für die Lithographie.

Weitverbreitet in den Forschungslaboren finden sich Rasterelektronenmikroskope, die mit einer Strahlableitvorrichtung zum Elektronenstrahlschreiber aufgerüstet wurden. Sie bieten wegen ihrer Auslegung eine leichte Bedienbarkeit und auf Grund ihres sehr feinen Gaußschen Elektronenstrahls durchaus hohe Strukturauflösungen und eine hohe Struktur-Flexibilität. In Abhängigkeit vom Strukturmuster und einer Reihe von Belichtungsparametern werden für typische Flächen von 100 x 100 μm^2 Belichtungszeiten im Minuten- bis Stundenbereich benötigt. Das reicht für Basis-Experimente oft aus. Große Flächen sind zwar über Arbeitsfeldmontagen belichtbar, erhöhen aber die Belichtungszeiten dramatisch und Flächen im Wafer-Maßstab, z.B. für 100 mm Wafer, würden praktisch undurchführbare Schreibzeiten von Tage oder Wochen erforderlich machen. Während ein Gaußstrahl-Schreiber z.B. ein Rechteck mit einer großen Anzahl von Einzelsonden belichten muss, schafft ein Elektronenstrahlschreiber mit einem (rechteckigen) Formstrahl dies in einem einzigen „Schuß“. Unsere Elektronenstrahlbelichtungsanlage Vistec SB 350 OS, gemeinsam genutzt durch das Fraunhofer Institut IOF (Anlagenstandort), das Institut für Angewandte Physik IAP der FSU Jena und dem Leibniz-Institut für Photonische Technologien IPHT, arbeitet nach diesem Prinzip des „variablen Formstrahls“. Da hierbei die Schreibzeit ungefähr proportional zur „Schuß“-Anzahl ist, reduziert sich die Gesamtbelichtungszeit im

Vergleich zum Gaußstrahl-Verfahren deutlich. Allerdings schwindet dieser Vorteil bei nicht-achsenparallelen Strukturen, da diese Geometrien durch Rechteckzerlegung approximiert werden müssen und dies je nach Feinheit der Zerlegung wiederum hohe „Schuß“-Zahlen und damit längere Belichtungszeiten nach sich ziehen.

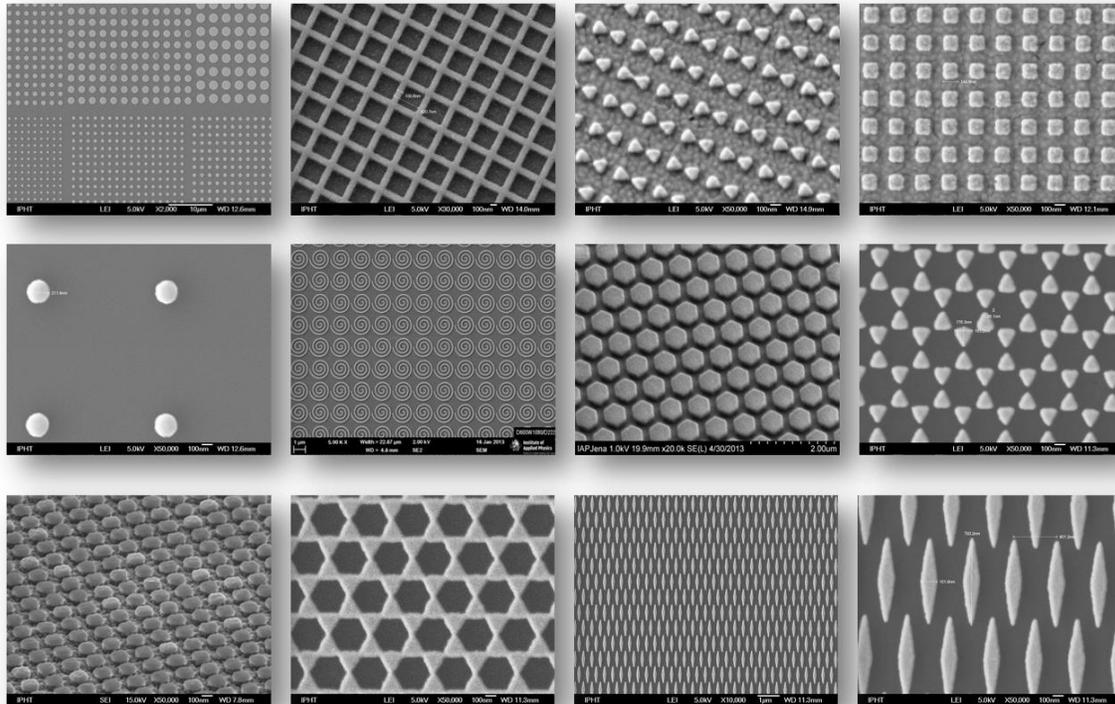


Abb. 9: Beispiele für verschiedene Nanogitter und Metamaterialien, elektronenstrahlbelichtet mittels „Charakter-Projektion“

Mit einer gerätetechnischen Neuerung, der „Charakter-Projektion“ (CP) [4], die einen Übergang von der zeitaufwändigen seriellen zu einer quasi-parallelen Schreibmethode erlaubt, wird dieses Problem überwindbar. Dazu wurde im Rahmen des Ultra-Optik-Projektes „Fertigungstechnologien für hoch entwickelte Mikro- und Nano-Optiken“ (FZK: 03Z1HN32) hardwaremäßig ein Blendentisch mit über 300 verschiedenen Blendentypen (*Charakter*) durch die Herstellerfirma in den Strahlengang der SB350-Anlage eingebaut. Die Charakter-Projektions-Technik nutzt nun mikrotechnologisch hergestellte Durchstrahlungsmasken, die in den Strahlengang der Belichtungsanlage SB350 OS eingefügt werden und die auf Grund ihrer verschiedenen und miteinander kombinierbaren Strukturmuster eine hohe Anwendungsvielfalt bieten [5].

Dabei wird die Flexibilität des Systems durch einen in die SB350OS-Anlage integrierten computergesteuerten Blendentisch gewährleistet, der einen Blendenwafer mit mehr als 2000 verschiedenen Strukturgeometrien bewegt [5]. Jedes Muster einer einzelnen Blendenbelichtung überstreicht auf dem Wafer eine Belichtungsfläche von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ und während der Belichtung können alle Blendenmuster untereinander sowie mit dem normalen Formstrahlregime zu komplexen Layouts kombiniert werden.

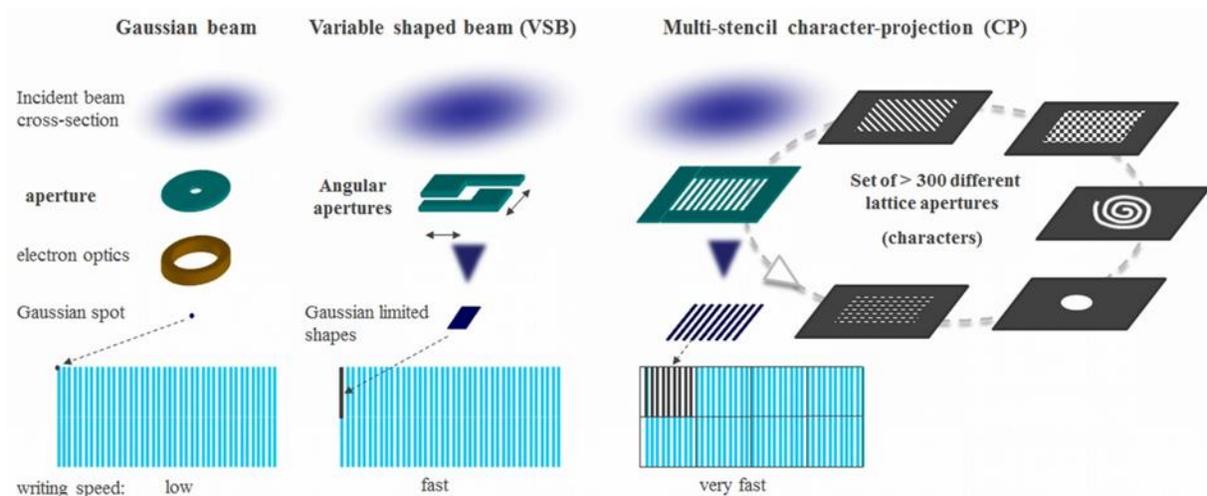


Abb. 10: Prinzip der Charakter-Projektion (CP) und Vergleich mit dem Gauß-(GB) und Formstrahl-(VSB)-Belichtungsverfahren [4][5][6]

Besonders bei Metamaterialien mit Million oder Milliarden von Nanostrukturen/mm² wird hier eine signifikante Schreibzeitreduzierung deutlich: Flächen mit Nanostrukturen, bei denen eine Gauß-Strahlbelichtung mit einem Jahr Belichtungszeit komplett überfordert wäre und für die im Formstrahl-Modus noch 2,4 Stunden Belichtungszeit notwendig wären, können nun in ca. 1,4 min belichtet werden! Ein kompletter Wafer mit Chips für die Bio-Sensorik und einer Vielzahl von 400 nm 2D-Gittern wird nun in 1,5 Stunden statt 30 Stunden belichtbar [6]. Der enorme Schreibzeitgewinn drückt sich zudem in einer deutlichen Erhöhung der Strukturqualität und Flächenhomogenität aus, da zeitabhängige Störeinflüsse wie substratbedingte Aufladungen sowie Fluktuationen im Ablenssystem und in der Elektronenoptik minimiert werden.

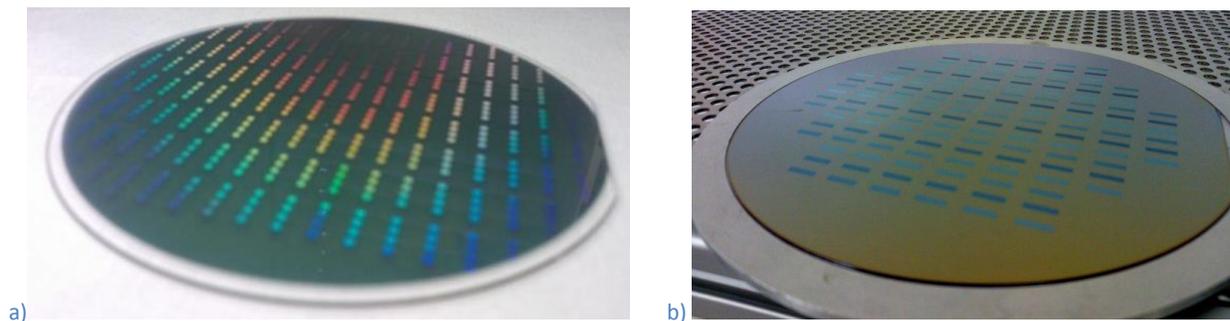


Abb. 11: a) Ein 100 mm Wafer mit Nanogittern für die Biosensorik. Mit der Charakter-Projektion beträgt dessen Schreibzeit nur 1,5h (statt 30 Stunden im Formstrahl-Modus); b) 150 mm Wafer mit 48 3x8mm² Gittern (Periode 200 nm), Schreibzeit: 5h

Mit dieser speziellen Charakter-Projektions-Elektronenstrahl-Anlage steht der Mikro- und Nanotechnologie am Beutenbergcampus Jena insgesamt eine einzigartige Nanolithographie-Technik zur Verfügung.

1.3. Teilvorhaben 2: Pilotprojekte

AP-2A Abbildungselemente mit photonischen Nanomaterialien

AP-2A.5 Spektrale Kodierung

Dieser Arbeitspunkt umfasste für das IPHT die Erforschung optimaler Schichtherstellungsverfahren für eine spätere Elementrealisierung. Dabei standen die Abscheidung und Charakterisierung qualitativ hochwertiger metallischer und dielektrischer Schichten und Schichtpakete im Vordergrund.

Kurzfassung der Ergebnisse:

- Abscheidung homogener und oberflächenkonformer Dielektrika mittels ALD-Verfahren (*atomic layer deposition*):
 - Es stehen am Projektende Oxide (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) und Nitride (NbN , AlN) mit Brechzahlen zwischen 1,46 und 2,38 zur Verfügung.
 - Die Schichtdickeninhomogenitäten liegen im 1%-Bereich (auf 8" Substrat).
 - Eine Herstellung von metallischem ALD-Aluminium ist mit der vorhandenen Oxford-ALD-Anlage nicht möglich.
- ALD-Schutzschichten
 - 30°C - ALD-Abscheidung von Al_2O_3 ermöglicht degradationsfreie Beschichtung von Silber-Nanostrukturen, für SiO_2 -ALD-Prozesse gelingt dies nicht
 - 0,5 - 1 nm dicke Al_2O_3 ALD-Beschichtung (bei 30°C) schützt Silber-Nanostrukturen bei gleichzeitigem Erhalt der SERS-Verstärkung, für Schichtdicken > 1 nm verringert sich die Verstärkung drastisch.
 - Verbesserte Stabilität enzymatisch erzeugter Silber-Nanopartikel (EGNPs) zur oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) unter Verwendung von ultra-dünnen ALD-Schutzschichten - Atomlagenabscheidung (ALD) bei niedrigen Temperaturen.
 - Bei enzymatisch erzeugten Silber-Nanopartikel (EGNPs), die zur oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) eingesetzt werden, führt die nachträgliche Beschichtung mit ultra-dünnen ALD-Schutzschichten (0,5 - 1 nm Al_2O_3) zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis, da die Al_2O_3 -Schicht eine Unterdrückung des EGNP-eigenen Untergrundsignals bewirkt.
 - 10 nm dicke Al_2O_3 ALD-Beschichtung macht Silber-Nanostrukturen langzeitstabil
- Die nachträgliche Formierung von Gold-Nanogittern bei einer Temperung von 500°C erhöht deren Reflektivität und verringert die Abweichung zum berechneten Verhalten. In der Mikrostruktur führt die Temperung zu verringerten (kurzwelligigen) Kantenrauheiten und größeren Schichtkörnern, aber auch zu Ausscheidung großer Kristallite und dem Zusammenfließen zu eng benachbarter Goldstrukturen.
- *Atomlagenabscheidung von Oxiden und Nitriden*

Untersuchungen zur Abscheidung sehr dünner, defektfreier und schichtdickenhomogener dielektrischer Schichten wurden über den gesamten Projektzeitraum durchgeführt. Ziel war die Erreichung einer höchstmöglichen Dickenkontrolle für *layer-by-layer* basierte dreidimensionale Abbildungselemente (siehe S. 7). Am aussichtsreichsten ist dabei das selbstlimitierende ALD-Verfahren (*Atomic layer deposition*), das geringste Schichtdickenschwankungen im < 1%-Bereich und eine definierte Schichtdickenkontrolle im Sub-nm-Bereich erwarten lässt. Beim ALD-Verfahren hängt die nutzbare Materialauswahl vom Vorhandensein jeweiliger geeigneter Precursor-Materialien ab. Im Folgenden

werden die im Berichtszeitraum untersuchten Precursoren für die dielektrischen Materialien SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und AlN und deren Beschichtungsverhalten dargestellt.

ALD-Anlage

Der ALD-*Showerhead* Reaktor *OPAL* von Oxford Industries ist für 8" Substrate und für max. 4 Precursor-Linien ausgelegt. Im Projekt wurden 4 Precursoren installiert, die eine Abscheidung von Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 sowie AlN -Schichten gestatten. Apparativ besteht die Möglichkeit sowohl der thermischen wie auch der plasmagestützten Abscheidung. Die Schichtdickenhomogenität ist sehr gut. Erreicht wurden für typische Schichtdicken von 20 nm auf 4" Substraten Werte unter 0,7%, auf 8" Substraten unter 1,5%. Wegen des relativ großen Rezipienten-Volumens wird verhältnismäßig viel Zeit für den Spülvorgang des Reaktors verwendet, der zu jedem Beschichtungszyklus gehört. Die Beschichtungszeiten liegen daher für 20 nm Al_2O_3 und SiO_2 bei ca. 30 min, für TiO_2 bei ca. 5 Stunden.

Precursoren

- Für Al_2O_3 (TMA)

Trimethylaluminium (TMA) ist ein metallorganischer Precursor. An ein Aluminium-Ion sind drei Methylgruppen gebunden. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit, die aufgrund eines Elektronendefizits äußerst reaktiv ist. TMA entflammt an der Luft sofort und reagiert mit Wasser explosionsartig. Gleichzeitig hat es einen hohen Dampfdruck. Für die Abscheidung wird als zweiter Precursor Sauerstoff (Plasma) oder Wasser (thermische Abscheidung) genutzt.

- Für SiO_2 (3DMAS)

Tris(dimethylamino)Silan (3DMAS) kann sowohl zur Herstellung von SiO_2 - als auch zur Herstellung von SiN - Schichten verwendet werden. 3DMAS ist eine farblose Flüssigkeit, die ebenfalls an Luft reagiert, in Verbindung mit Wasser sogar explosionsartig. Zur Plasma gestützten Abscheidung von SiO_2 wird als zweiter Precursor ein Sauerstoffplasma verwendet.

- Für TiO_2 (TiIP)

Titan Isopropoxid (TiIP) wird zur Herstellung der TiO_2 -Schichten verwendet. Es handelt sich um einen metallorganischen Precursor. Zur plasma-gestützten Abscheidung von TiO_2 wird als zweiter anorganischer Precursor Sauerstoff benutzt.



Abb. 12: ALD-Precursoren a) TMA für Al_2O_3 ; b) TiIP für TiO_2

- Für AlN (TMA)

Die Abscheidung von Aluminiumnitrid wurde durch die Verwendung des ALD-Precursor Tri-methyl-Aluminium (TMA) und eines Plasmagasgemisches aus H_2 und N_2 realisiert. Die Parameter zur Anbindung des TMA wurden wiederum aus dem Prozessrezept für Al_2O_3 übernommen. Die Prozessparameter für das H_2 - N_2 -Plasma wurden experimentell bestimmt und für eine Beschichtungstemperatur von 150 °C optimiert [18].

Alle genannten Precursoren besitzen eine hohe Reaktivität. Die Nebenprodukte mit den nichtmetallischen zweiten Precursor sind Kohlenwasserstoffe, welche sich wiederum inert verhalten und sich gut aus dem Reaktor spülen lassen.

Ergebnisse und Erfahrungen

Wenn eine ausreichende Menge Precursor eingeleitet wird um alle Oberflächenbereiche zu sättigen, verhindert die Selbstlimitierung jedes Prozessschrittes eine mögliche Dickeninhomogenität durch ungleichmäßige Verteilung des Precursors. Aus diesem Grund kann man auch sehr große Substrate mit einer guten Homogenität beschichten (siehe auch Tabelle 1, S. 18). Diese Selbstlimitierung sorgt auch für eine gute Reproduzierbarkeit der Schichtdicke. Des Weiteren können, wegen der guten Kontrolle der Schichtdicke im Nanometerbereich, sehr dünne Multilayer definiert hergestellt werden, welche z. B. für Metamaterialien interessant sind.

Beim Vergleich „plasmagestützter ALD vs. thermischer ALD“ liegen die Vorteile der plasma-gestützten ALD in der Möglichkeit, bei niedrigeren Substrattemperaturen zu beschichten, da die Aktivierungsenergie für die chemische Umsetzung der Precursoren durch die Ionen im Plasma direkt zugeführt wird. Zudem kann die Oberfläche des Substrates vor dem ersten Zyklus bereits durch das Zünden von einem Sauerstoff- bzw. eines Wasserstoffplasmas aktiviert werden, was sich durch die Reinigungswirkung vorteilhaft auf die Schichtqualität auswirkt.

Die Nachteile des ALD-Verfahrens liegen wegen der niedrigen Abscheideraten in den damit verbundenen z. T. recht langen Beschichtungszeiten. *Atomic layer deposition* (ALD) ist ein selbstlimitierendes Verfahren zur Herstellung sehr dünner Schichten. Wegen der atomlagenweisen Abscheidung sind die Beschichtungsraten beim ALD-Verfahren sehr niedrig – die erzeugten *pin-hole* freien Schichten eignen sich aber gut als Startschicht für dickere Schichtpakete, die dann mittels anderer Verfahren (CVD) weiter aufwachsen können. Die Schichten zeichnen sich durch eine sehr gute Oberflächenkonformität bis hin zu sehr großen Aspektverhältnissen aus. In Tabelle 2 sind typische Beschichtungszeiten für Schichtdicken von 10 nm und 50 nm angegeben. Je nach Material werden dafür zwischen 30 min und fast 6 Stunden benötigt. Für deutlich höhere Schichtdicken ist daher die Kombination mit anderen Abscheideverfahren (z.B. CVD) sinnvoll, wobei die ALD-Schicht als pin-holefreie Startschicht dienen kann.

Kritisch sind die hohen Kosten für die Precursoren und deren recht hoher Verbrauch. Nach den vorliegenden Erfahrungen muss z.B. für SiO₂ mit ca. 1,40 Euro pro nm Schichtdicke ausgegangen werden.

Schichtparameter (Schichtdickenhomogenität, Brechzahl)

Mit der verwendeten ALD-Anlage OPAL können Substrate bis 8“ (200mm) beschichtet werden. Um die optimalen Prozeßparameter bzgl. der Schichtdickenhomogenität zu ermitteln, wurden vorgereinigte Siliziumchips über diese Fläche verteilt, die Beschichtung durchgeführt und die Schichtdicken auf jedem Chip ermittelt. Die Schichtdickenmessung erfolgte durch ein *Mikropack SpecEL-2000-VIS* Ellipsometer. Dieses misst in einem Wellenlängenbereich von 500 bis 1000 nm unter einem Winkel von 70°. Auf jedem Chip wurden mehrere Punkte vermessen und die Schichtdicke kann damit mit 1 nm Genauigkeit angegeben werden. Die Auswertalgorithmen erlauben auch die Ermittlung des Brechungsindex der Schicht.

Ziel war das Erreichen eines Schichtdickenfehlers < 1% über die Standardwafergröße von 4“ (100mm) bzw. um 1% bei der maximal möglichen Substratgröße von 8“. Wie Tabelle 1 und Abb. 13 zeigen, können diese Vorgaben weitgehend erreicht werden. Über die ermittelten Beschichtungsraten (siehe

Tabelle 2) lässt sich die Schichtdicke durch die Anzahl der Beschichtungszyklen mit sub-nm-Genauigkeit steuern. Homogenitätsmessungen auf dem Probenstisch haben gezeigt, dass für ALD-AIN-Eigenschaften mit einer Schichtdickeninhomogenität < 2 % bis zu einer Wafergröße von 5 " reproduzierbar hergestellt werden können (Abb. 14 und Abb. 15).

Material	Methode	Brechzahl	Schichtdickenhomogenität
		(bei $\lambda=633\text{nm}$)	
SiO ₂	Plasmaunterstütztes ALD	1,46	± 1,0% (über 8")
			± 0,7% (über 4")
Al ₂ O ₃	Plasmaunterstütztes ALD	1,60 ... 1,64	± 1,5% (über 8")
			± 0,7% (über 4")
TiO ₂	Thermisches ALD	2,38	0,36 nm (p-p) =
			± 1% (über 8")

Tabelle 1: Brechzahlen und Schichtdickenfehler ALD-abgeschiedener Dielektrika

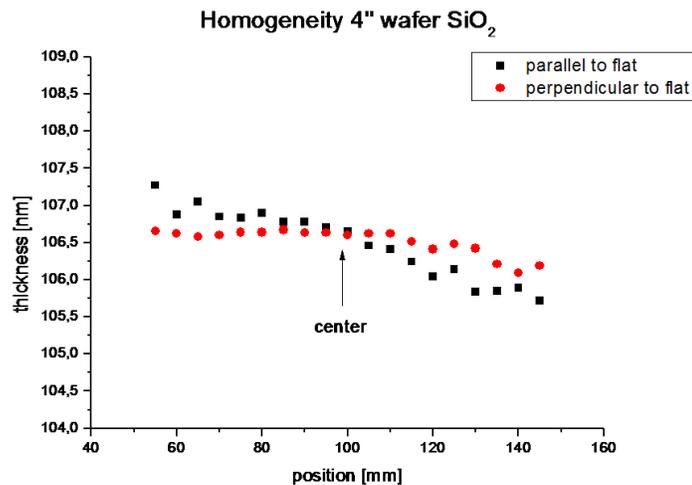


Abb. 13: Beispiel für Schichtdickenverteilung einer ALD-abgeschiedenen 100 nm dicken SiO₂-Schicht.

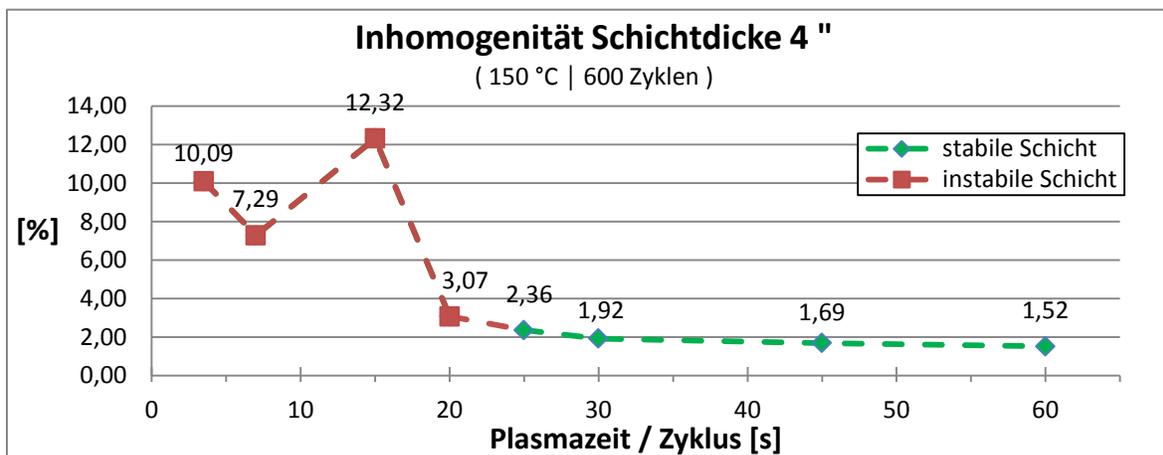


Abb. 14: AIN-ALD-Beschichtung: Inhomogenität auf 4 Zoll in Abhängigkeit von der Plasmazeit pro Zyklus

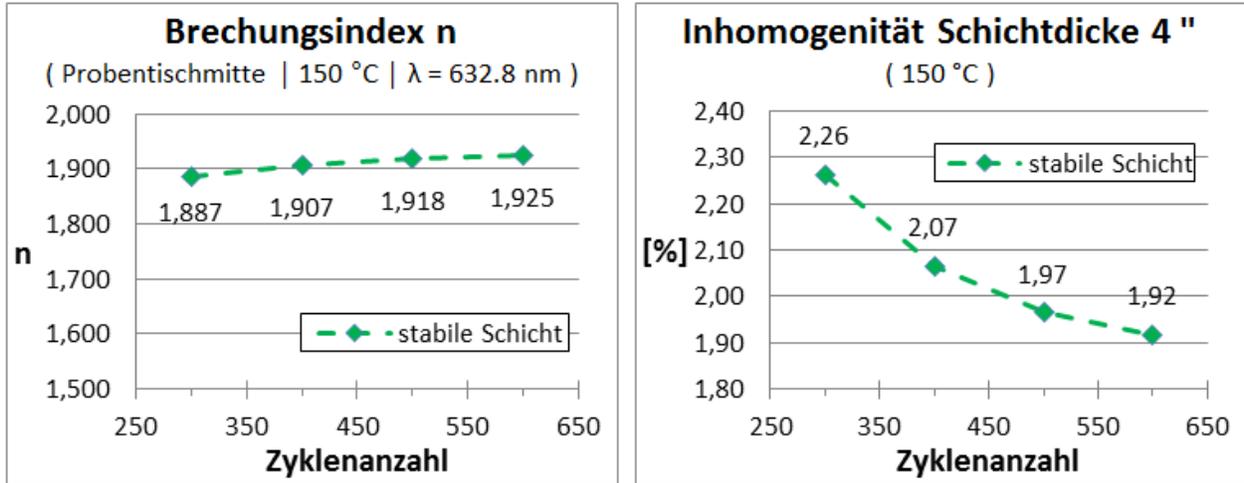


Abb. 15: AlN-ALD Beschichtung: Brechungsindex und Schichtdickeninhomogenität in Abhängigkeit von der Zyklusanzahl

Konformität

Neben der exakten Schichtdickenkontrolle ist die oberflächenkonforme Beschichtung (senkrecht Wachstum zu jeder Oberfläche) ein wesentliches Merkmal des ALD-Verfahrens. Um die Gleichmäßigkeit und die allseitige Oberflächenbelegung zu demonstrieren, wurden elektronenstrahlolithographisch stark hinterschnittene Resistprofile erzeugt und diese mit SiO_2 bzw. Al_2O_3 beschichtet. Abb. 16 zeigt eine solche Probe in Querschnittspräparation nach dem Brechen und des Herauslösung des Resists mittels Lösungsmittel. Während bei anderen Beschichtungsverfahren der Resisthinterschnitt zu einer Nichtbelegung oder zum Schichtabriss führt, formt die ALD-Schicht die dreidimensionale Gestalt der Original-Maske komplett ab. In dem hier gezeigten Fall entstanden mechanisch stabile tunnelförmige Röhren mit Wandstärken um 30 nm und einigen Millimetern Länge, die das konforme Beschichtungsverhalten eindrucksvoll demonstriert. Weitere Versuche zeigten, dass diese Röhren bis hinab zu 4,5 nm Schichtdicke mechanisch stabil und lösungsmittellundurchlässig sind.

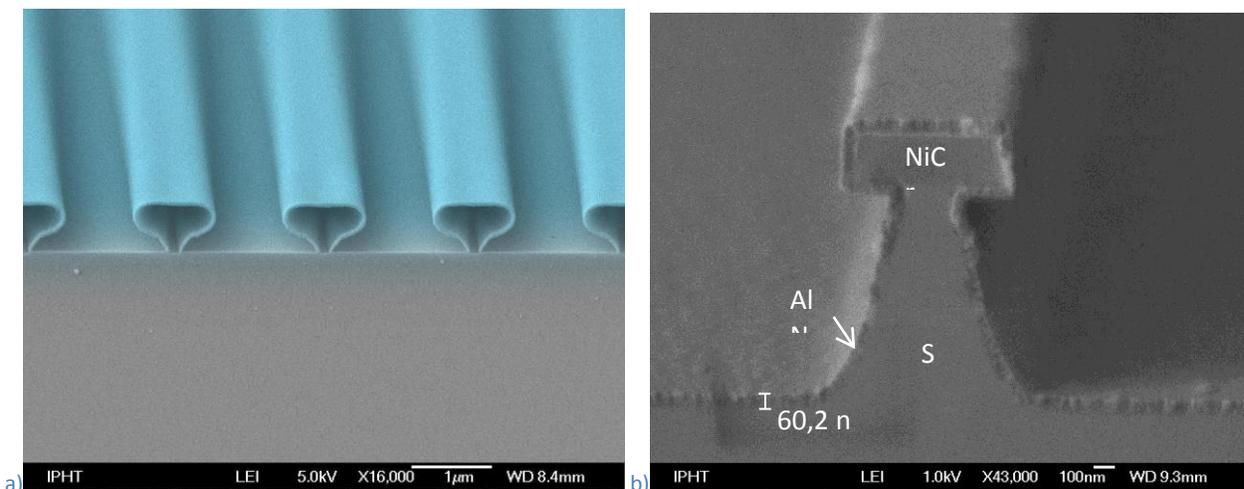


Abb. 16: Demonstration der konformen Beschichtung: a) freistehende Al_2O_3 -Röhren (Wandstärke 30 nm); b) Querschnitts-REM-Aufnahme einer mit 60 nm ALD-AlN beschichteten und hinterschnittenen Struktur aus NiCr und Si. Gut zu sehen ist die ALD-typische konforme und gleichmäßige Beschichtung auch in den ausgeprägten Hinterschnittbereichen.

Material	ALD-Verfahren	Temperatur [°C]	Rate [Å/Zyklus]	Gesamtprozesszeit [hh:mm] für		Materialeigenschaften
				10 nm	50 nm	
						Brechungsindex n (@ 633nm)
Al₂O₃	Plasma	30	1,79	0:24	1:43	1,560
	Plasma	40	1,91	0:23	1:36	1,567
	Plasma	50	1,78	0:23	1:42	1,561
	Plasma	60	1,63	0:26	1:52	1,566
	Plasma	70	1,39	0:30	2:11	1,602
	Plasma	80	1,50	0:20	1:25	1,588
	Plasma	100	1,46	0:21	1:27	1,592
	Plasma	120	1,22	0:23	1:37	1,600
	Plasma	200	1,14	0:22	1:30	1,640
Al₂O₃	thermisch	70	1,01	0:34	2:34	1,546
	thermisch	80	1,03	0:34	2:30	1,564
	thermisch	100	1,01	0:34	2:33	1,576
	thermisch	120	1,00	0:35	2:35	1,583
	thermisch	130	0,95	0:26	1:50	1,561
AlN	Plasma	150	0,84	1:32	7:21	1,900
	Plasma	300	0,91	1:25	6:48	1,925
SiO₂	Plasma	100	1,27	0:36	2:39	1,434
	Plasma	120	1,11	0:41	3:09	1,444
TiO₂	Plasma	225	0,47	1:26	7:14	2,365
	thermisch	225	0,27	2:28	12:20	2,363

Tabelle 2: Übersicht über die am Projektende am IPHT verfügbaren ALD-Materialien und ausgewählte Prozeßdaten

- *ALD-Al₂O₃-Schichten als Schutz von Silber-Oberflächen*

Um empfindliche Oberflächen wie unsere SERS-Polymergitter (siehe S. 30, [12]) oder enzymatisch erzeugte Silberkristalle (EGNP) schonend mit einer dielektrischen Schutzschicht überziehen zu können, wurden Untersuchungen zur Abscheidung von ALD-Schutzschichten bei niedrigen Temperaturen durchgeführt und die Prozessparameter der minimal möglichen Abscheidetemperaturen für Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Siliziumoxid (SiO₂) ermittelt. Die Experimente zeigten eine Eignung des ALD-Al₂O₃-Prozesses (bei 30°C) und eine generelle Nichteignung des ALD-SiO₂-Prozesses.

Neben lithographisch hergestellten SERS-Substraten im *Top-Down* Ansatz wurden am IPHT auch *Bottom-up*-Methoden zur vereinfachten Herstellung silberbasierter SERS-Substrate untersucht (siehe Bericht 2012). So weisen z.B. die enzymatisch erzeugbaren Silber-Nanopartikel (EGNP) eine vielversprechende

Oberflächenstruktur für die Nutzung als SERS-aktive Substrate für analytische Anwendungen auf. Jedoch zeigen die EGNP ein starkes Hintergrundsignal, das mit signifikanten Banden der Analyt-Moleküle überlappen kann und dadurch die Empfindlichkeit der Messung reduziert. Um dieses Hintergrundsignal zu unterdrücken und gleichzeitig die EGNPs vor einer Alterung durch Oxidation zu schützen, wurden Untersuchungen mit dünnen dielektrischen Schutzschichten aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) durchgeführt. Für die oberflächenkonforme Beschichtung wurde dazu das im Vorjahr vorgestellte Verfahren der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung bei niedrigen Temperaturen eingesetzt (Plasma Enhanced - Atomic layer deposition PE-ALD).

Das Hintergrundsignal des EGNP-Substrates und das Zeitverhalten des SERS-Signals wurden an Riboflavin und Retinol als Analyte studiert. Die Herstellung der EGNP erfolgt im IPHT-Labor (Abb. 17). Zunächst werden Biotin-markierte Einzelstrang-DNA (sDNA) auf einer Glasoberfläche immobilisiert. Nach der Immobilisierung der sDNA werden die Substrate mit einem Steptavidin-Enzymkomplex inkubiert. Die Silberabscheidung wird durch das zuvor immobilisierte Enzym Meerrettich-Peroxidase (HRP) hervorgerufen, welches das Silber aus einer silberhaltigen Lösung reduziert. In dieser Redox-Reaktion kommt es zu einer Reduktion von Silberionen und einer Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon.

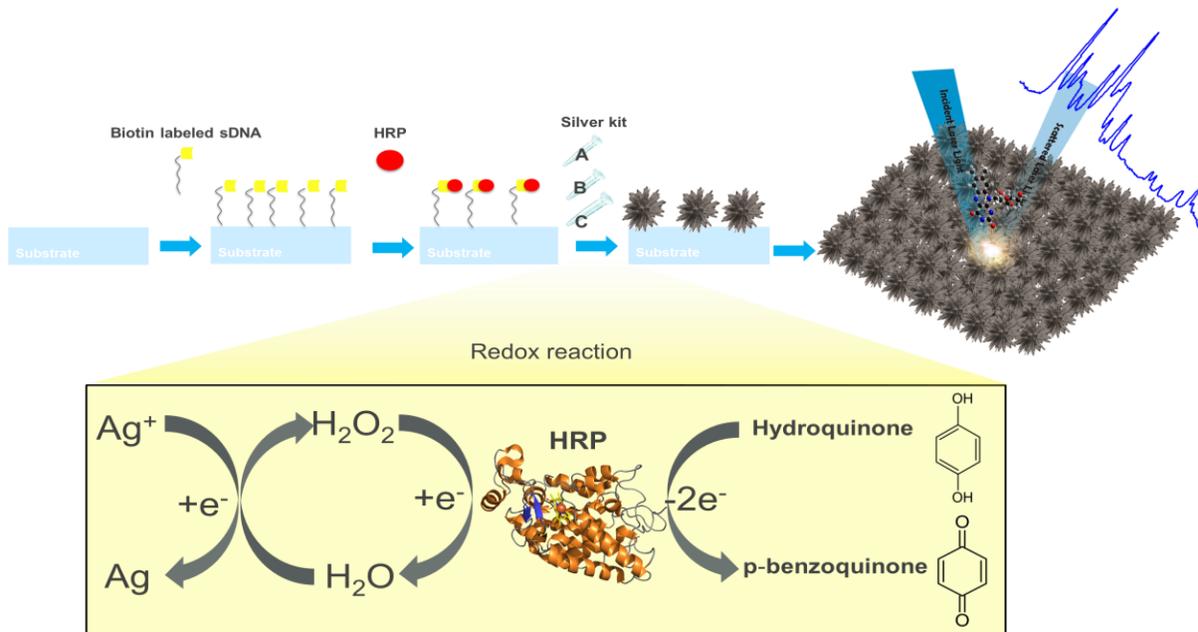


Abb. 17: Herstellung der Silbernanopartikel (EGNP) durch enzymatisch aktivierte Redoxreaktion

Das SERS-Spektrum nach der abgelaufenen Reaktion weist ein starkes Hintergrundsignal auf, das aus den zurückbleibenden Produktmolekülen bzw. aus dem Silber-Acetat stammen kann. In der Literatur (Hongguang Zhang et al., 1995) findet man, dass die Hydrochinon-Benzochinon Mischung eine dominante Bande der CH-Streckschwingung bei 1391 cm^{-1} aufweist und dem auch CC-, CH-Biegungsschwingungsbanden bei 945 cm^{-1} zugeordnet werden können (Abb. 18).

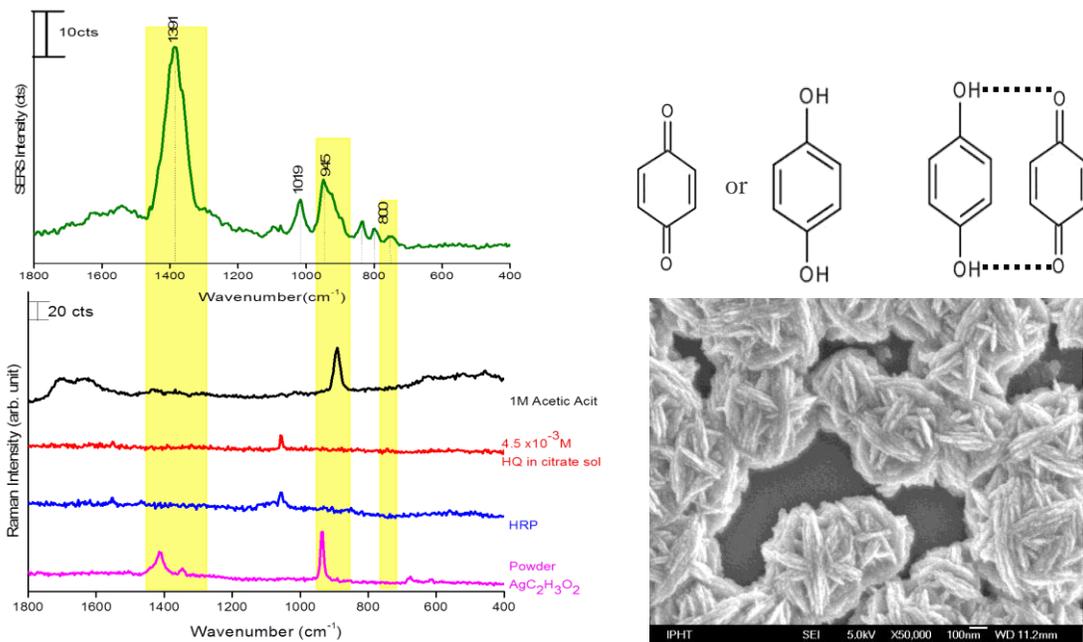


Abb. 18: Links-oben: SERS-Hintergrundsignal der EGNP (grün), darunter zum Vergleich: Raman-Spektren der Einzelkomponenten: Essigsäure, HQ, Meerrettich-Peroxidase (HRP), Silber-Acetat (ungelöst als Pulver); rechts-oben: Mögliche Schwingungen des Hydrochinon-Benzochinon-Gemisches; darunter: REM Aufnahme von enzymatisch erzeugbaren Silber-Nanopartikel (EGNP)

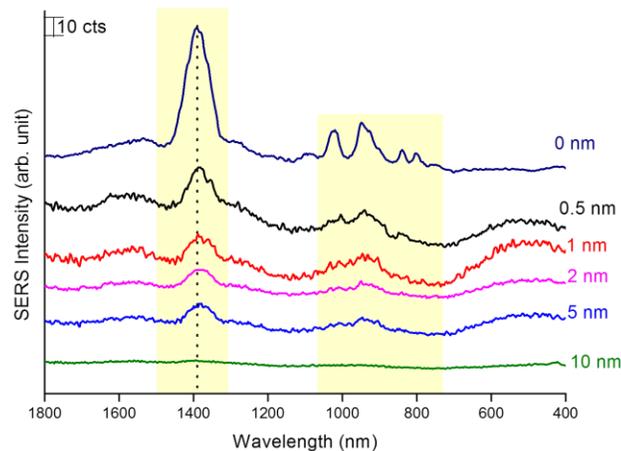


Abb. 19: Abnahme des Untergrund-SERS-Signals mit steigender Al₂O₃-Beschichtungsdicke

Um die Beeinflussung des Hintergrundsignals zu untersuchen, wurden dünne Al₂O₃-Schichten mittels PEALD auf die EGNP aufgebracht. Es zeigt sich, dass damit die dominante Bande (1391 cm⁻¹) und auch die Seitenbanden deutlich unterdrückt werden können (Abb. 19). Ab Oxiddicken von 10 nm ist kein Untergrundsignal mehr messbar. Allerdings hat die Oxiddicke selbst auch einen großen Einfluss auf die SERS-Intensität (Abb. 20), so dass eine 10 nm Al₂O₃-Schutzschicht für SERS-Messungen praktisch ungeeignet ist. Als Kompromiss wurde die Oxiddicke auf 1 nm festgelegt.

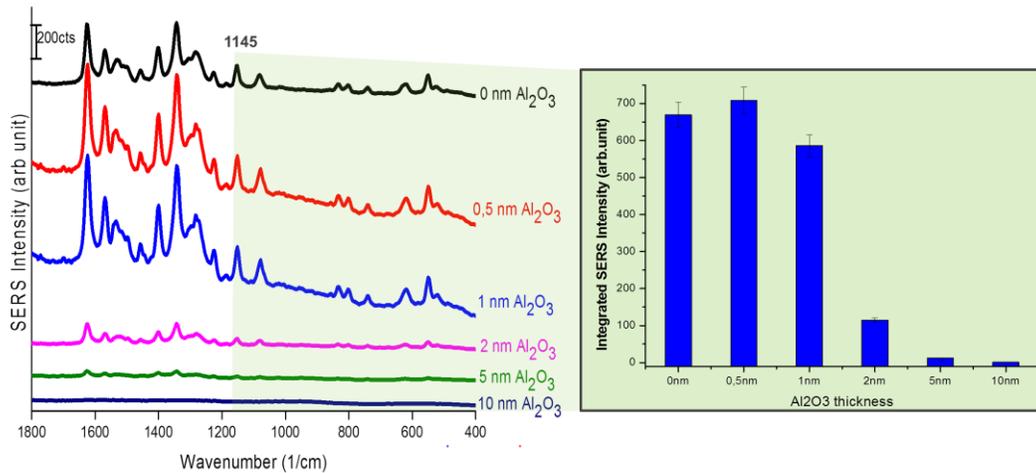


Abb. 20: SERS-Spektren von 10^{-4} M Riboflavin auf EGNP mit verschiedenen dicken Al_2O_3 -Schutzschichten (je 400 Spektren mit 0,2s Integrationszeit, Laserleistung = $30\mu\text{W}$ @ 488 nm). Im rechten Bild ist Abhängigkeit der SERS-Intensität von der Dicke der Al_2O_3 -Schutzschicht bei einer festen Wellenzahl= 1145 cm^{-1} aufgetragen.

Es wurden Vergleichsuntersuchungen zur Nachweisgrenze mit 1 nm Al_2O_3 -abgedeckten EGNP und nicht abgedeckten EGNP durchgeführt. Es zeigt sich, dass die beschichteten Proben vergleichbare Empfindlichkeiten aufweisen und sich Riboflavin bis zu einer Konzentration von 10nMol noch mit den 1 nm Aluminiumoxid-bedeckten Substraten nachweisen lässt. Die Experimente zeigten zudem, dass sich das Aluminiumoxid neben den Schutz- und Untergrundunterdrückungseigenschaften durch die mögliche Anreicherung von Carboxyl-Gruppen auf seiner Oberfläche auch als perfektes Material für biologische Proben auszeichnet.

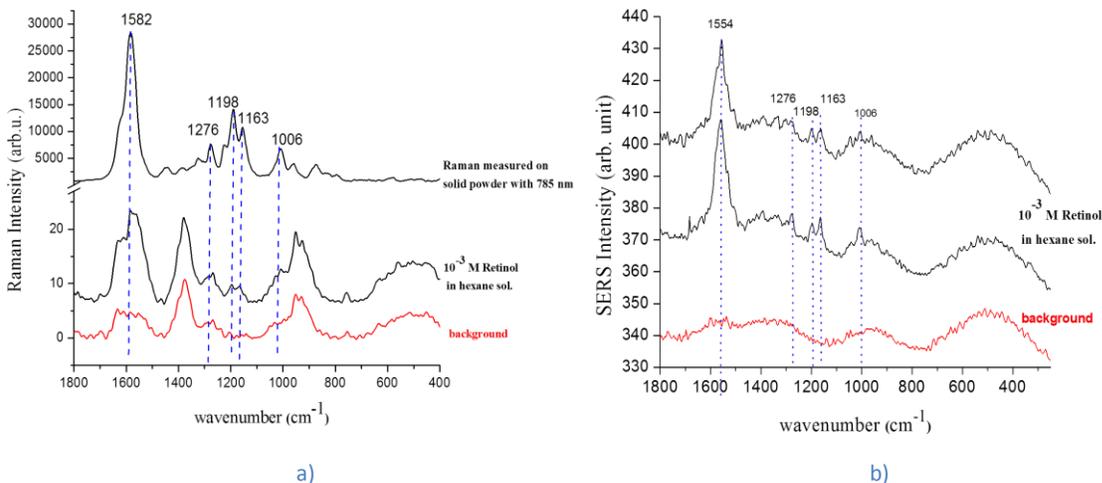


Abb. 21: Raman (a) -bzw. SERS-Messung (b) im Vergleich zu den jeweiligen Hintergrundspektren (a) Messung von Retinol-Pulver und 10^{-3} mol Lösung, (b) SERS-Messung 10^{-3} mol Lösung auf mit 1 nm Al_2O_3 beschichteten EGNPs.

Abb. 21 zeigt die Wirkung des Hintergrundsignals bei Messungen von Retinol (Vitamin A) auf puren EGNP (a) und (b) bei mit 1 nm Al_2O_3 beschichteten EGNP (Retinol-Konzentration 10^{-3} M). Retinol hat eine Schwingungsbande im 1550cm^{-1} -Wellenzahlbereich. Die Raman-Messung der unbeschichteten EGNP

zeigt deutlich die Aufprägung des Untergrundsignals und die Schwierigkeit, das Retinol aus dem Spektrum herauszulesen. Die SERS-Messung an die beschichteten Proben zeigt dagegen deutlich die Banden des Retinols.

Langzeitversuche mit Al_2O_3 -geschützten EGNP zeigen, dass diese 1 nm dünne Aluminiumoxid-Schutzschichten auch bei Raumtemperaturen Lagerzeiten von deutlich über einem Monat ermöglichen.

- *Formierung dünner, strukturierter Gold-Filme*

Zusammen mit dem Projektpartner IOF Jena wurden Untersuchungen zur nachträglichen Schichtmodifikation an aufgedampften und nanostrukturierten Goldfilmen (auf Quarz, mit Titan-Haftschrift) in einem Temperaturbereich bis 500°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Ziel war es, mittels nachträglicher Formierung eine Verbesserung der

- a) durch die Schichtabscheidung und
- b) durch die Nanostrukturierung

hervorgehobenen „Unperfektionen“ (Korngrenzendichten, Schicht- und Strukturrauheiten) zu verringern, die plasmonischen Eigenschaften der Edelmetallschicht und der daraus erzeugten Strukturen zu verändern und eine verbesserte Übereinstimmung von errechneten und gemessenen optischen Eigenschaften zu erreichen.

Als Untersuchungsobjekte wurden am IPHT vom IOF designte „lamellare“ Goldgitter mit Doppelspalten angefertigt (Periode 775 nm, Spaltbreiten 50 ... 60 nm, Abb. 22). Die Herstellung erfolgte auf 4" Waferebene mittels Elektronenstrahlolithographie (SB3500S) und Argon-Ionenstrahlätzen. Die 50 nm dicke Goldschicht wurde vor der Strukturierung 2 h bei 230°C getempert. Nach der Gitterherstellung erfolgte am IOF eine erste Charakterisierung (Abb. 23), danach die Temperung bei 500°C (Abb. 24) und eine zweite Vermessung (Abb. 25).

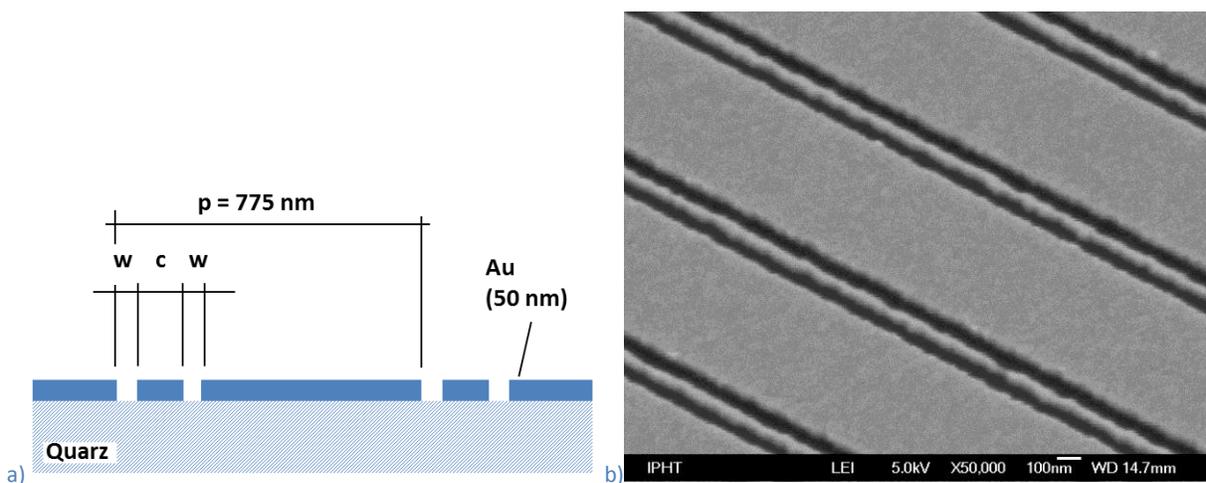


Abb. 22: Lamellare Goldgitter (a) Design und Parameter; (b) REM-Aufnahme eines realisierten Gitters

Bei einer periodischen Strukturierung der im Falle der klassischen SPR (*Surface Plasmon Resonance*, Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie) homogenen Goldschicht koppeln bei geeigneten Parametern Plasmon und Gitteranregung so, dass eine vergrößerte brechzahlabhängige Resonanzverschiebung auftreten kann. Durch eine komplexere Gestaltung der periodischen Struktur, bspw. mit zwei Gräben in der Elementarzelle (gleiche Grabenbreiten w , Abstand zwischen den Gräben c), kann die winkelabhängige Reflektivität signifikant beeinflusst werden. Abb. 23a zeigt für eine Struktur mit einer Periode von $p = 775 \text{ nm}$ die berechnete Reflexion R , Transmission T sowie Absorption A .

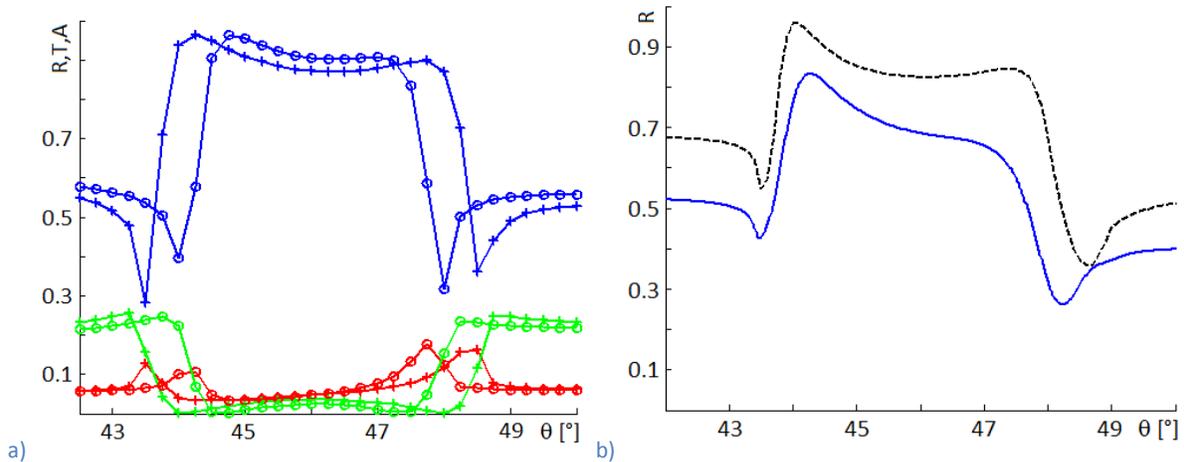


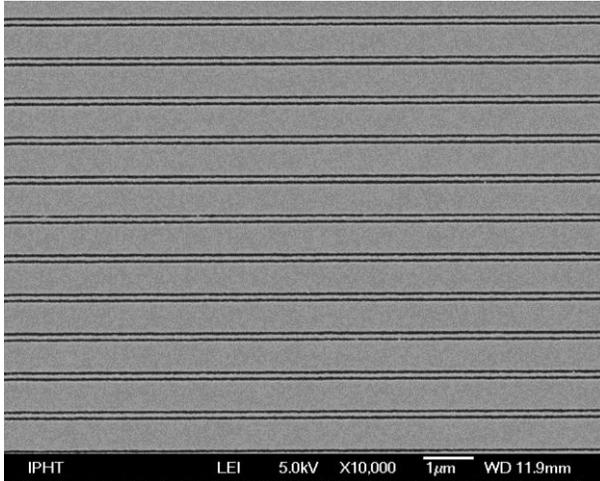
Abb. 23: Winkelabhängige Reflektivität (Messung: IOF)

a) Rechnung: R (blau), T (grün), A (rot), $\lambda = 810 \text{ nm}$, $p = 775 \text{ nm}$, $w = c = 65 \text{ nm}$, Analytbrechzahlen 1.00 (+) und 1.01 (o),
 (b) Vergleich Messung R (blau) und Rechnung (schwarz gestrichelt, mit Wellenlängenmittelung) für Analytbrechzahl 1.00

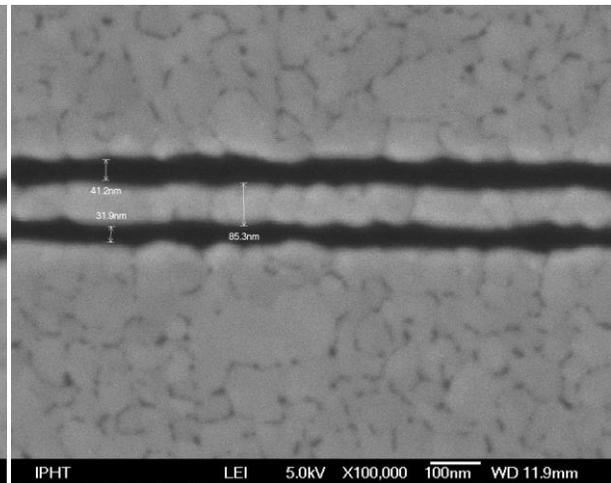
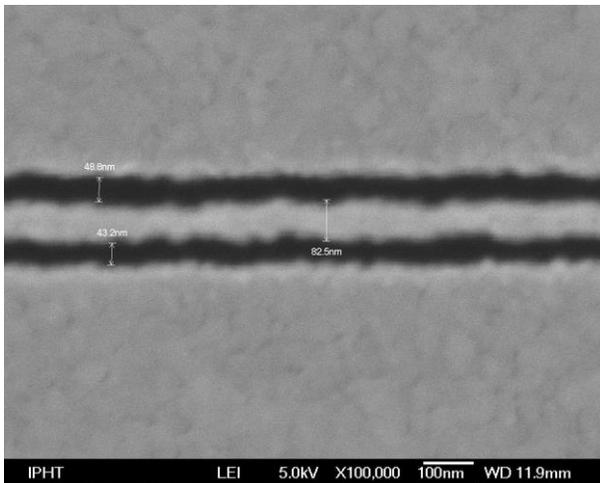
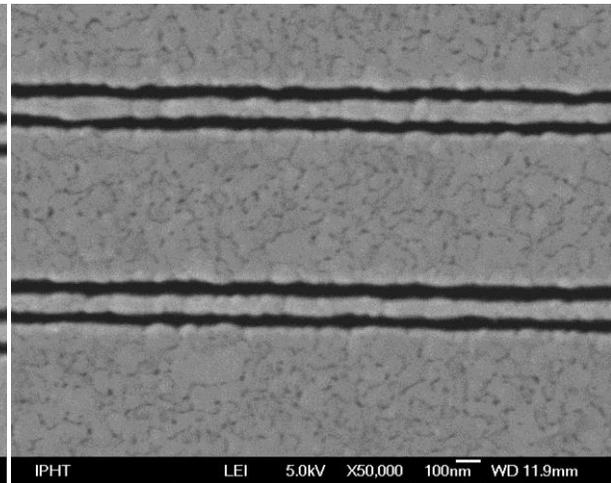
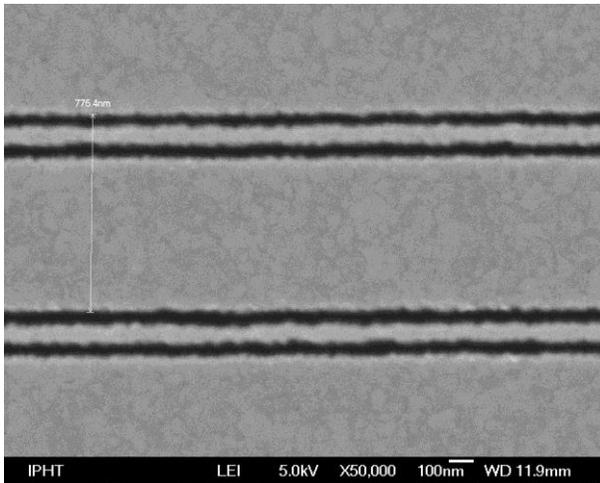
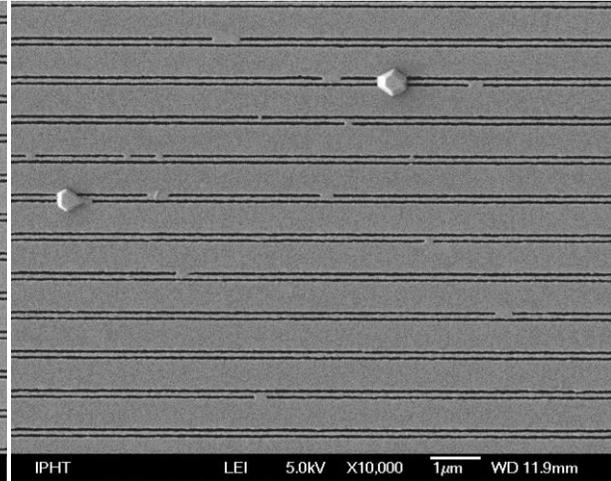
Bei den Minima der Reflexion tritt eine gegenläufige Verschiebung mit der Analytbrechzahl auf, damit ändert sich auch die Breite des hochreflektiven Bereiches entsprechend. Für eine experimentell realisierte Gitterstruktur mit Grabenbreiten $w = 50 \text{ nm}$ und einem Abstand von $c = 70 \text{ nm}$ zwischen den Gräben zeigt Abb. 23b die gemessenen und berechneten Werte der winkelabhängigen Reflexion, wobei in der Rechnung eine Wellenlängenmittelung entsprechend der im Experiment vorliegenden spektralen Breite der Lichtquelle von $\Delta\lambda_{FWHM} = 4 \text{ nm}$ berücksichtigt ist. Die Kurvenverläufe stimmen gut überein. Der im Experiment etwas geringere Wert des reflektierten Signals ist zum einen auf die Streuung an den Kantenrauigkeiten zurückzuführen, andererseits können sich die Materialparameter der dünnen Goldschicht von den in der Rechnung verwendeten Daten für das Volumenmaterial unterscheiden, was auch die relative Verschiebung der rechten Dips von Mess- und Rechenkurve beeinflusst.

Nach den Messungen wurden die Goldgitter bei 500°C in Stickstoffatmosphäre getempert. Danach ergeben sich die in Abb. 24 gezeigten Änderung in der Mikrostruktur.

Ohne Temperatur



Temperatur 2h 500°C



Ohne Temperatur Temperatur 2h 500°C
Abb. 24: Goldgitter vor und nach der Formierung bei 500°C in Stickstoff-Atmosphäre

Mikrostrukturveränderungen (vergleiche Abb. 24):

- Glättung der Kanten für "hochfrequente" Rauheiten
- Keine Glättung für "niederfrequente" Rauheiten
- Größere Goldkristallite innerhalb der Schicht (mit deutlicheren Lücken?)
- Zusammenwachsen/Zusammenfließen von Strukturen
- Ausscheidungen von Goldkristallen an der Oberfläche (Größe: 700 nm – 1µm)

Spektrometrische Messungen (Abb. 25):

- Die Messungen an der 'frischen' Probe (blaue Kurve) und der getemperten Probe (grüne Kurve) zeigen erkennbare Unterschiede. Nach dem Tempern ist die Reflektivität im Mittel um ca. 5% höher, und das Reflexions-Minimum bei $\sim 48^\circ$ ist um etwa 0.5° nach rechts verschoben und stimmt damit hinsichtlich der Lage mit dem Ergebnis der Rechnung überein.
- Wird in der Rechnung statt der nominellen Au-Schichtdicke von 50 nm (Kurve rot gestrichelt) eine etwas geringere Schichtdicke von 40 nm (Kurve schwarz gestrichelt) verwendet, stimmen Mess- und Rechenkurve insgesamt besser überein – allerdings wird der Offset der Kurven ($\sim 8\%$ bei 40°) dabei nicht beeinflusst. Von daher bleibt es fraglich, ob die Annahme einer modifizierten Schichtdicke einen tauglichen Versuch zur Kurvenanpassung darstellt.

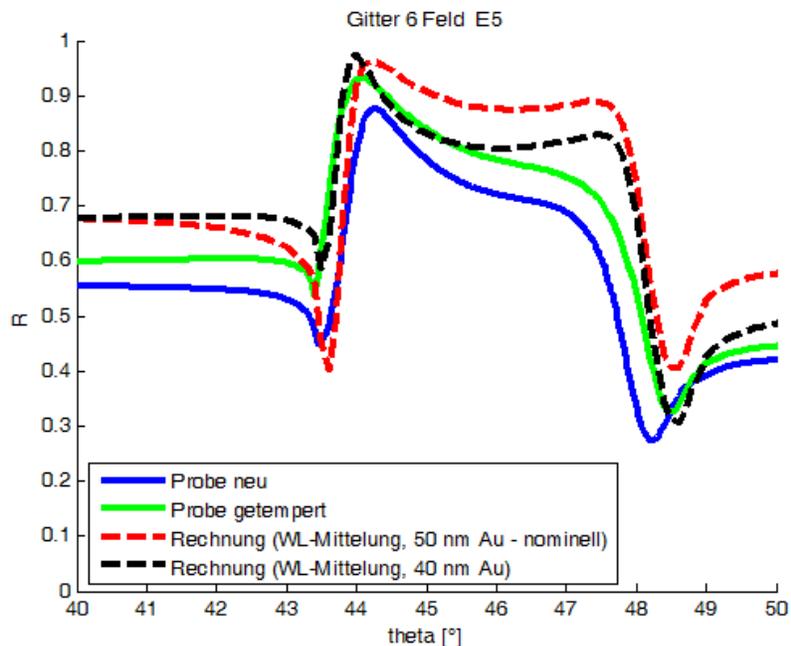


Abb. 25: Winkelabhängige Reflektivität eines lamellares Goldgitter vor und nach der 500°C Formierung (Soll: $w/c/w=65/65/65\text{nm}$, Ist: $50/70/50\text{nm}$, $p=775\text{nm}$, Messung: IOF)

AP-2B Photonmanagement mit photonischen Nanomaterialien

AP-2B.1 Biophotonische Molekülsensoren

In enger inhaltlicher Zusammenarbeit mit dem IPC der FSU Jena stand für das IPHT in diesem Arbeitspunkt die Entwicklung und Realisierung von Biosensoren, deren Funktionalitäten auf der Wechselwirkung von Licht mit nanostrukturierten Oberflächen liegen und die plasmonisch-polaritonische Resonanzeffekte nutzen. Dies umfasste die praktische Umsetzung neuer Konzepte biophotonischer Analyseverfahren basierend auf speziell designten plasmonischen Nanomaterialien und

die Umsetzung in Komponenten und Geräten. Konkreter Arbeitsinhalt war es, chip-basierte Analytik auf der Basis innovativer nanostrukturierter und reproduzierbar herstellbarer Substrate zu entwickeln mit dem Fernziel, die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) als bioanalytische Methode zu etablieren und als diagnostische Routine einzusetzen.

Kurzfassung der Ergebnisse:

- Herstellung und Untersuchung Silber-basierter, recycelbarer SERS-Substrate mit hoher Signalhomogenität und SERS-Verstärkungen im Bereich 10^5 - 10^6 .
- Nachweis der Funktionsfähigkeit von Polymer-SERS-Substraten als drastisch vereinfachte und kostengünstige Alternative zum bisherigen Herstellungsverfahren
- Herstellung elektronenstrahlolithographisch erzeugter Goldrhombengitter mit kontrollierbar einstellbaren Partikelgrößen und -orientierungen für Plasmonenresonanzuntersuchungen
- SERS-Strukturen aus Aluminium bzw. Ruthenium: die optischen Transmissionsmessungen zeigen das erwartete Resonanzverhalten, SERS-Messungen im UV-Bereich erbrachten keine verwertbaren Ergebnisse (auch gerätetechnisch bedingt)
- Das „Perfekt Absorber“-Prinzip lässt sich mit planaren *Top-Down* Technologien on-chip in die UV/VIS, IR-, MIR-, und FIR(THZ)-Bereiche skalieren.

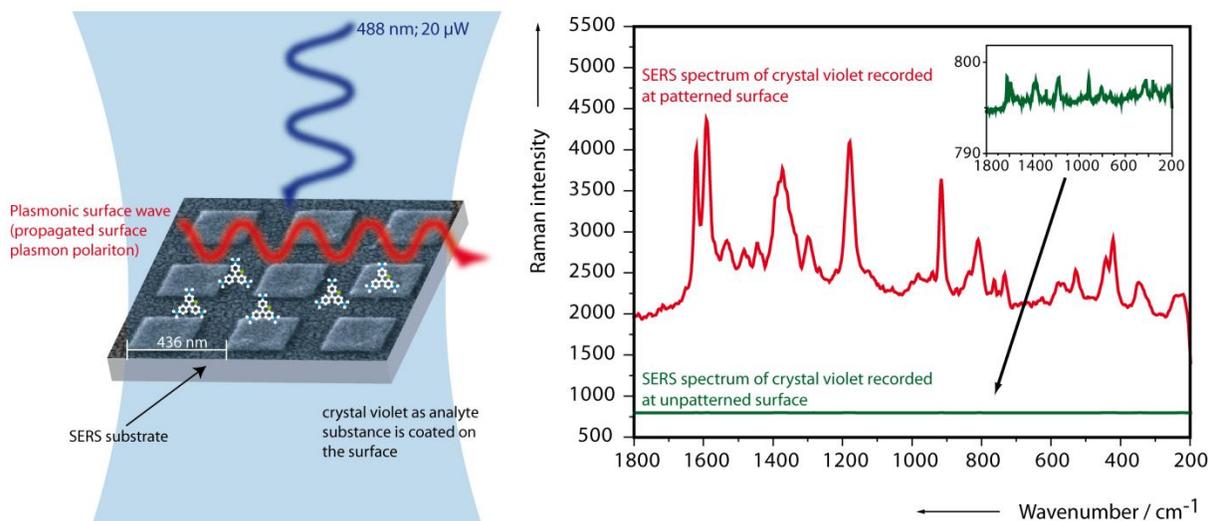


Abb. 26: Prinzip der SERS-Messungen unter Verwendung eines silberbeschichteten 2D-Gitters (links), charakteristisches SERS-Spektrum einer Kristallviolett-Monolage bei $\lambda=488\text{nm}$ (rechts). Zum Vergleich ist im rechten Diagramm das Signal auf der unstrukturierten Silberoberfläche aufgezeigt (glatte Linie).

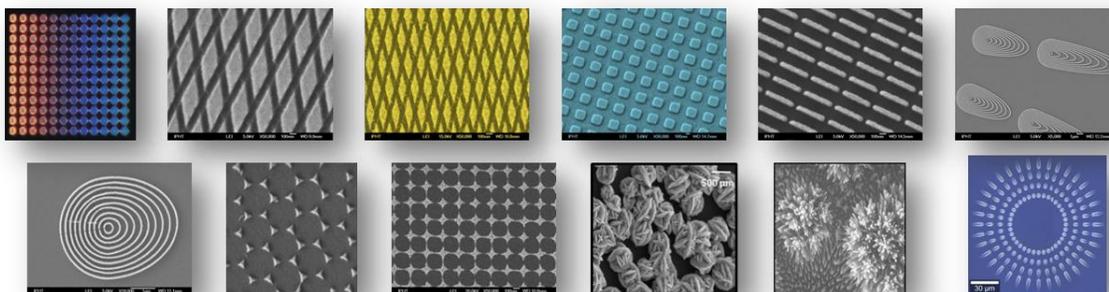


Abb. 27: Auswahl verschiedener *Top-Down*- und *Bottom-up*-basierter SERS-Strukturen, die im Projekt untersucht wurden

Eine Hürde bei der Etablierung der SERS-Methode und dem weitläufigen Einsatz in bioanalytischen Verfahren ist die Verfügbarkeit preiswerter, einfach anwendbarer sowie reproduzierbarer Substrate mit einer hohen und flächenhomogenen Signalverstärkung. In diesem Zusammenhang ist im Projekt eine Methode entwickelt worden, die die Herstellung von SERS-aktiven Oberflächen wesentlich vereinfacht und den Weg zu kostengünstigen massentauglichen SERS-Substraten öffnet. Die Basis dafür bilden elektronenstrahlolithographisch erzeugte zweidimensionale Gitter mit Perioden von 200 bzw. 436 nm, die mittels Plasmaätzen in eine Quarzglas-Oberfläche strukturiert und komplett oberflächenversilbert sind. Auf einem solchen SERS-Chip (Größe 5 x 15mm²) stehen 16 SERS-Gitter mit je 200 x 200 μm² und 2 Messgitter à 1 x 1mm² Gitterfläche zur Verfügung (Abb. 28b). Die Signalverstärkung für den SERS-Effekt beruht auf plasmonischen Effekten und erreicht Größenordnungen im Bereich 10⁵ [11]. Ein praktischer Anwendungsvorteil dieser SERS-Substrate auf Quarz liegt in deren Wiederverwendbarkeit: die Gitter sind mechanisch sehr robust, die Oberfläche lässt sich gut reinigen und die Silberschicht neu aufbringen. Für eine Massenproduktion ist der Herstellungsaufwand allerdings sehr hoch und es wurde an Alternativen geforscht.

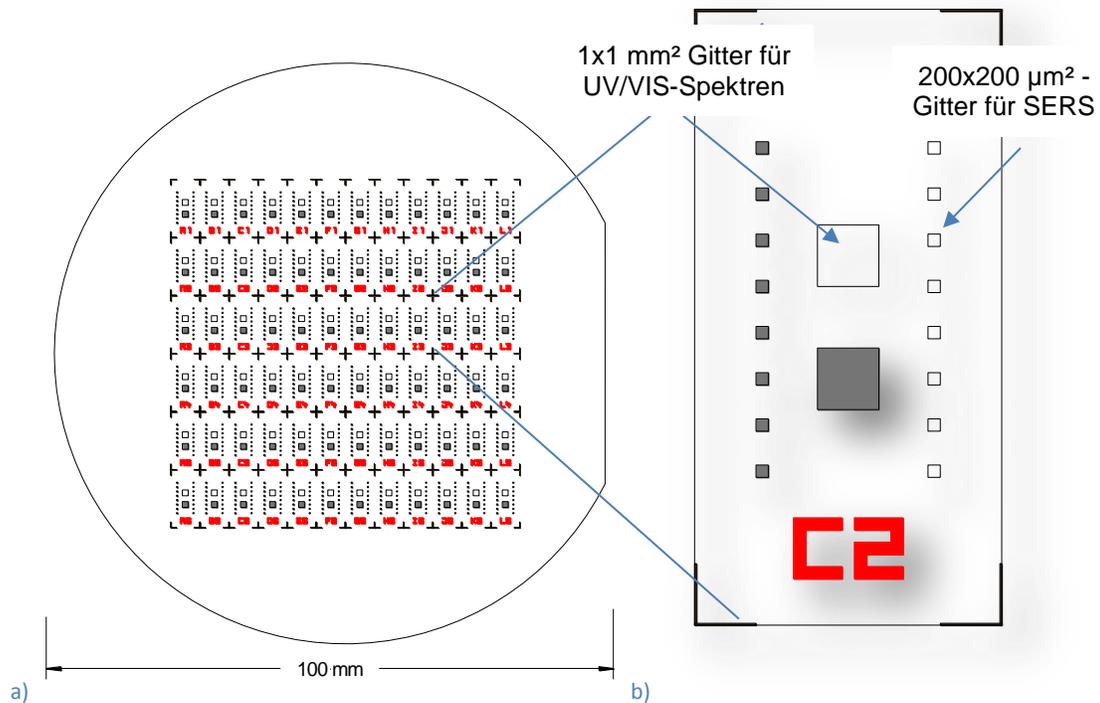


Abb. 28: a) Layout eines 4" SERS-Wafers;
 b) Vereinzelter SERS-Chip (5x10mm²) mit zwei 1x1mm² - großen Gittern für spektrometrische Untersuchungen und 16x 200x200μm² Gitter für SERS (Grau: 200 nm Gitter, Weiss: 436 nm Gitter)

- Silber-SERS-Substrate auf Quarz

Bei diesem SERS-Substrat-Typ handelt es sich um metallisierte nanostrukturierte Quarzstrukturen – konkret um 2-dimensionale quadratische Subwellenlängen-Gitter, die in Quarz geätzt werden und die oberflächlich komplett mit Silber beschichtet sind (dargestellt im linken Schema in Abb. 32). Die geometrischen Parameter dieser Gitter (Periode 436 nm, Dotbreite 220 nm, Dothöhe 50 nm) sowie die Dicke der die Gitter bedeckenden Silberschicht (40 nm) wurden durch Simulationsrechnungen bestimmt (Programm „Comsol“, FEM-Methode).

Die Gitter werden mittels Plasmaätzverfahren in die Quarzoberfläche übertragen. Verglichen wurden dazu CF_4 -basierte RIBE-(*reactive ion beam etching*, durchgeführt beim Partner IAP) und ICP-Prozesse (*inductively coupled plasma*). Im Ergebnis weisen die RIBE-geätzten Gitter eine sehr glatte geätzte Oberfläche auf und die Gitterflächen sind sehr homogen. Die Quarzstrukturen zeigten aber deutliche Flankenwinkel (Abb. 29a). Nahezu senkrechte Flanken konnten mit dem ICP-Prozess erzielt werden, allerdings sind bei den bislang verwendeten Ätzparametern die geätzten Oberflächen deutlich rauer (Abb. 29b). Beobachtet wurden zudem Mikromaskierungen, die aus Ausfällungen der Reaktanten während des Ätzprozesses stammen und die die Strukturhomogenität bezogen auf die Gitterfläche verringern.

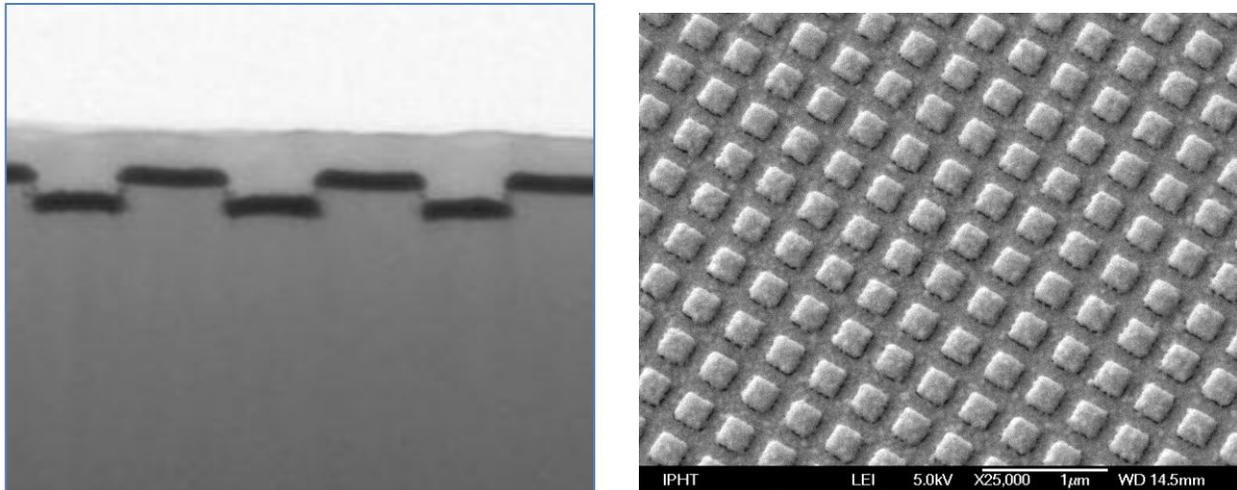


Abb. 29: TEM- und REM -Aufnahmen der silberbeschichteten Quarz-SERS-Gitter; plasmageätzt mit ICP-Verfahren (FIB-Präparation+TEM: Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)

- *Silber-SERS-Substrate auf Polymermaterial*

Der neuartige Ansatz besteht in der Nutzung der bislang im Herstellungsprozess genutzten Resistmaske (=Polymergitter) als SERS-Substrat. Um die erzeugten Polymerstrukturen oberflächlich zu schützen, werden die Gitter zusätzlich mit Aluminiumoxid überzogen. Dies gelingt oberflächenkonform unter Verwendung der *atomic layer deposition* (ALD). Beschichtet mit einem Silberfilm zeigen diese Polymer-Substrate ein vergleichbares Signalverstärkungsverhalten wie die vorher beschriebenen silberbeschichteten Quarzgitter und die Reproduzierbarkeit von Gitter zu Gitter auf einem Chip ist hoch (Abb. 31). Vorteil dieser nun wesentlich vereinfachten Fabrikationsmethode ist es, dass der Herstellungsaufwand beträchtlich sinkt, da ca. 50% der bisherigen Prozessschritte entfallen können.

Die silberbeschichteten Polymer-SERS-Substrate wurden im Berichtszeitraum im IPHT zum SERS-„Standard“-Substrat. Die Herstellung der Gitterstrukturen erfolgt waferskalig mittels Elektronenstrahlolithographie, nachfolgender ALD-Beschichtung (dielektrische Schutzschicht der Polymerstrukturen) und Silberbeschichtung. Dabei sind auf einem 4“ Wafer 72 Chips angeordnet (a). Jeder Chip enthält zweidimensionale Gitter mit Perioden von 200 nm und 436 nm. Für jede Gitterperiode stehen ein großflächiges Gitter ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) für die optische Charakterisierung (UV/VIS-Spektren mit Transmission/Reflektion) und 8 kleinere mit Gitterflächen von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ für die SERS-Messungen zur Verfügung (Abb. 30**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**b). Die Wafer werden in Chips vereinzelt und dann einzeln (oder in Gruppen) mit einer 40 nm dicken Silberschicht bedampft.

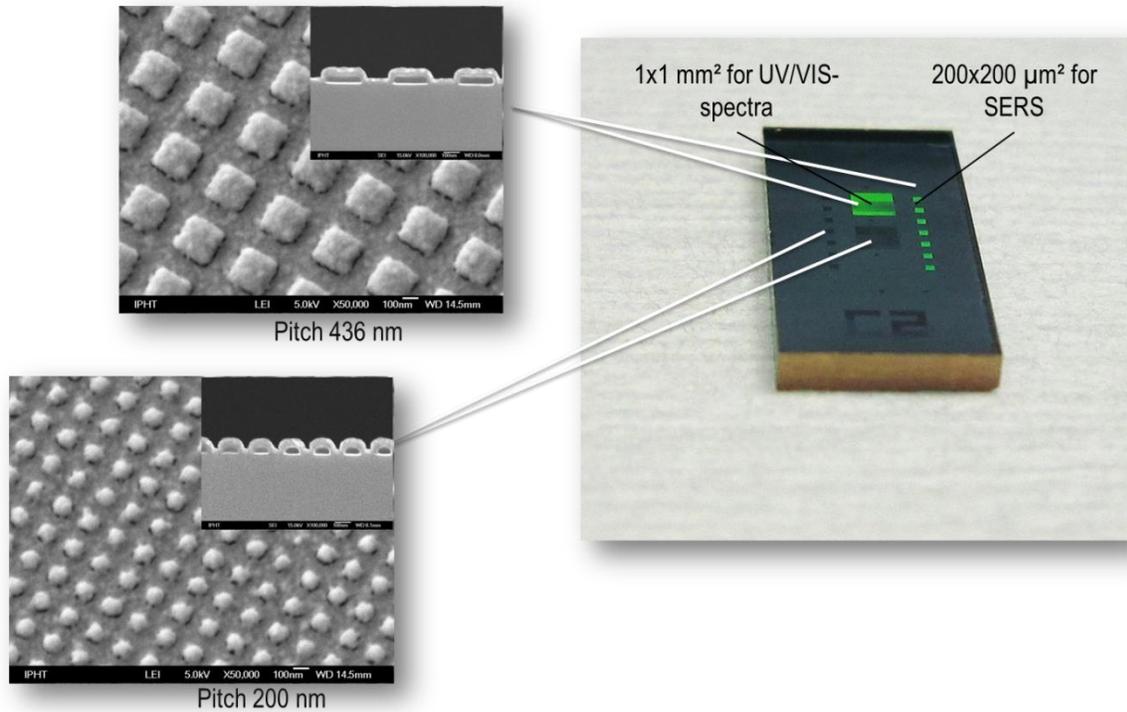


Abb. 30: „Standard“-SERS-Chip mit Gittern unterschiedlicher Periode (200 und 436 nm). Die Elektronenmikroskopiebilder (links) zeigen im Bild-Insert den Querschnitt der silberbeschichteten SERS-Substrate

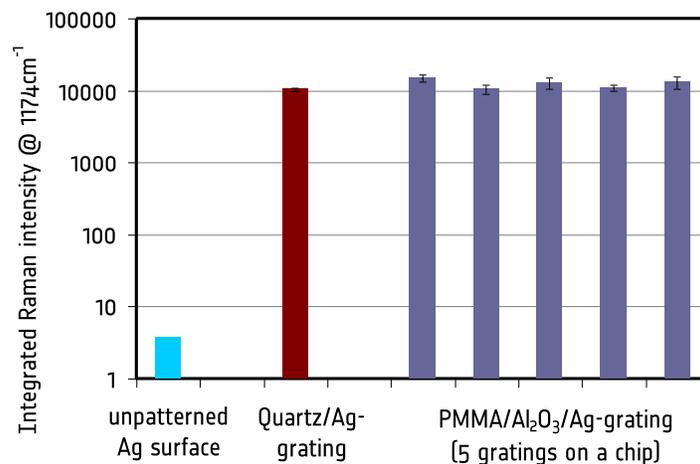
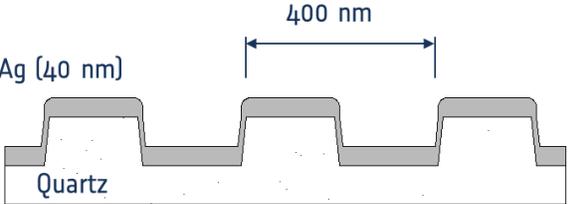
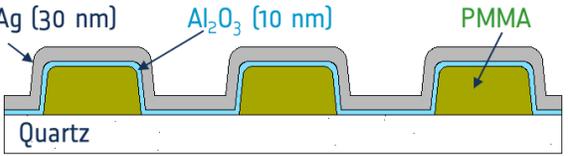
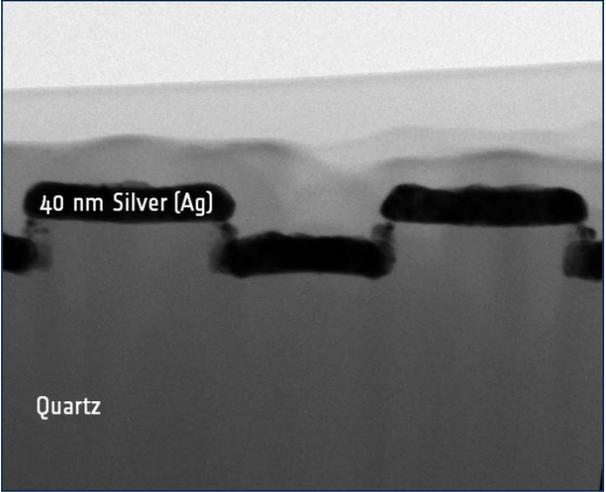
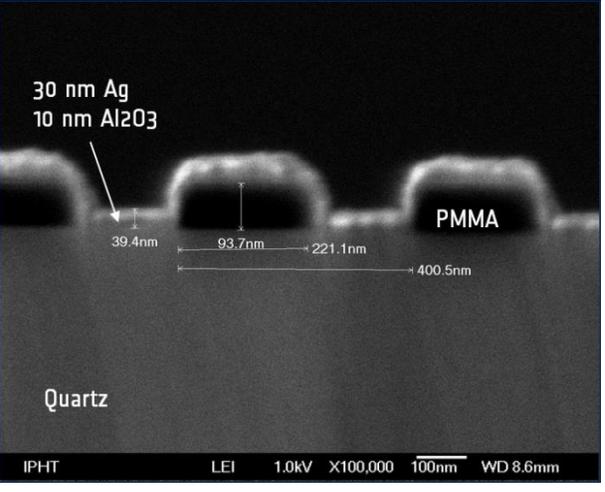


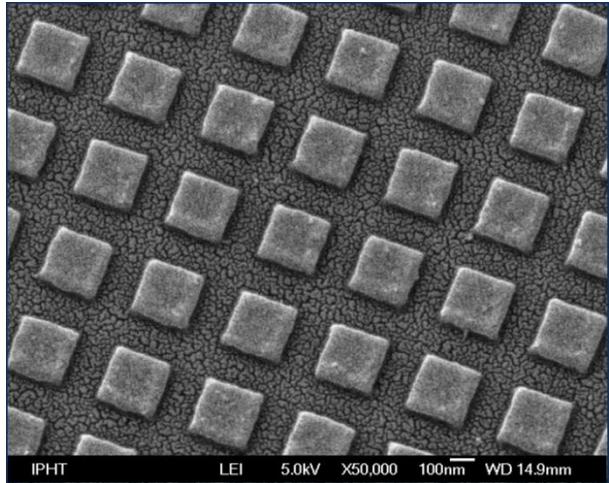
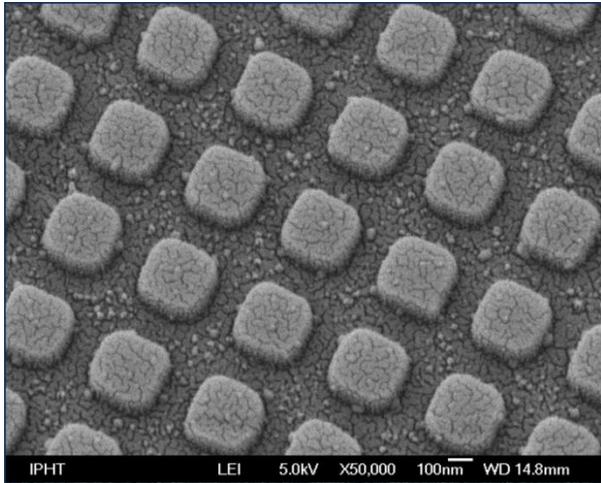
Abb. 31: Vergleich der Raman-Intensitäten, gemessen an Quarz/Ag- und PMMA/Al₂O₃/Ag-SERS Substraten sowie der unstrukturierten Silberschicht (als Referenz)

In Abb. 32 ist der Vergleich der quarz- und der polymer-basierten Technologie für die SERS-Substrate dargestellt. Die größte Unsicherheit im bisherigen Prozessverlauf lag in der (Un)kenntnis der tatsächlich erreichten Tiefe der plasmageätzten Quarzgritter. Dieser Parameter ist aber für das Verständnis und die Nachvollziehbarkeit der optischen Eigenschaften in Simulationsrechnungen essentiell. Praktisch ist es bei diesen Gitterdimensionen selbst mit AFM-Methoden schwierig, für die Gittertiefe aussagekräftige Messergebnisse zu bekommen. Im neuen Verfahren entspricht die Gittertiefe nun einfach der Dicke der

aufgebrachten Resistschicht - ein Parameter, der technologisch sehr gut beherrschbar und z.B. ellipsometrisch leicht messbar ist.

Quarz/Ag SERS Technologie	PMMA/Al ₂ O ₃ /Ag SERS Technologie
Querschnitts-Schema	
	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Sputterbeschichtung des Hardmaskenfilms 2. Elektronenstrahlolithographie (Vistec SB3500S) 3. Ar⁺-IBE zum Öffnen der NiCr-Hardmaske 4. ICP-Ätzen ins Quarzsubstrat 5. NiCr-Strippen 6. Bedampfung (Ag) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Elektronenstrahlolithographie 2. ALD-Deposition (Al₂O₃) 3. Bedampfung (Ag)
Rasterelektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme der silberbeschichteten SERS-Gitter.	
	

Rastermikroskopieaufnahmen der vorstrukturierten SERS-Gitters (Tilt 20°)



Vorteile:

Substrate sind recyclebar (Ablösen des
Oberflächensilbers und Silber-Neubeschichtung)
Mechanisch sehr stabil (Quarzgitter)

Nachteile:

Aufwendige Herstellung
Silber altert schnell (Lagerung in Schutz-
atmosphäre)

Vorteile:

Drastisch vereinfachte Herstellung bei gleicher
Funktionalität
Mit Imprintverfahren massentauglich
„Ein-Weg“-Substrate
Mit Al₂O₃-Zwischenschicht auch lösemittelfest und
begrenzt recyclebar

Nachteile:

Nicht kratzfest
Silber altert schnell (Lagerung in Schutz-
atmosphäre notwendig)

Abb. 32: Vergleich der am IPHT entwickelten SERS-Substrate und -Technologien

Mit dem neuen Verfahren und der Beschränkung auf eine Polymerstruktur steht prinzipiell auch der Weg offen, von der zeitaufwendigen Elektronenstrahlolithographie auf eine massenproduktionsfähige und preiswertere Imprinttechnik überzugehen.

- *Goldrhomben-SERS-Substrate*

Gold-Nanostrukturen zeigen im Gegensatz zu Silberstrukturen keine lagerungsbedingten Degradationserscheinungen. Als SERS-Substrate erreichen sie aber materialbedingt nicht die hohen Verstärkungsfaktoren, die mit den Silber-SERS-Substraten möglich sind (ca. 10³ bei Gold, 10⁵ bei Silber). Sie sind aber für experimentelle Grundlagenuntersuchungen auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie, bei denen es nicht um allerhöchste Verstärkung geht, eine sehr geeignete Basis [13]-[15].

Für eine detaillierte Untersuchung der SERS-Intensität in Abhängigkeit der spektralen Lage der Anregungswellenlänge im Vergleich zur Oberflächenplasmonenresonanz wurden in Zusammenarbeit mit dem Partner IPC spezielle rhombenförmige Goldnanopartikel konzipiert, die sich leicht in ihrer Größe

und Form stetig ändern und somit variierte optische Eigenschaften besitzen (Abb. 33). Die Herstellung der rhombenförmigen Nanopartikel erfolgte am IPHT durch die Verwendung der Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlätzen [14][15]. Die Partikelgröße kann damit über einen weiten Größenbereich kontrolliert eingestellt werden (Abb. 34).

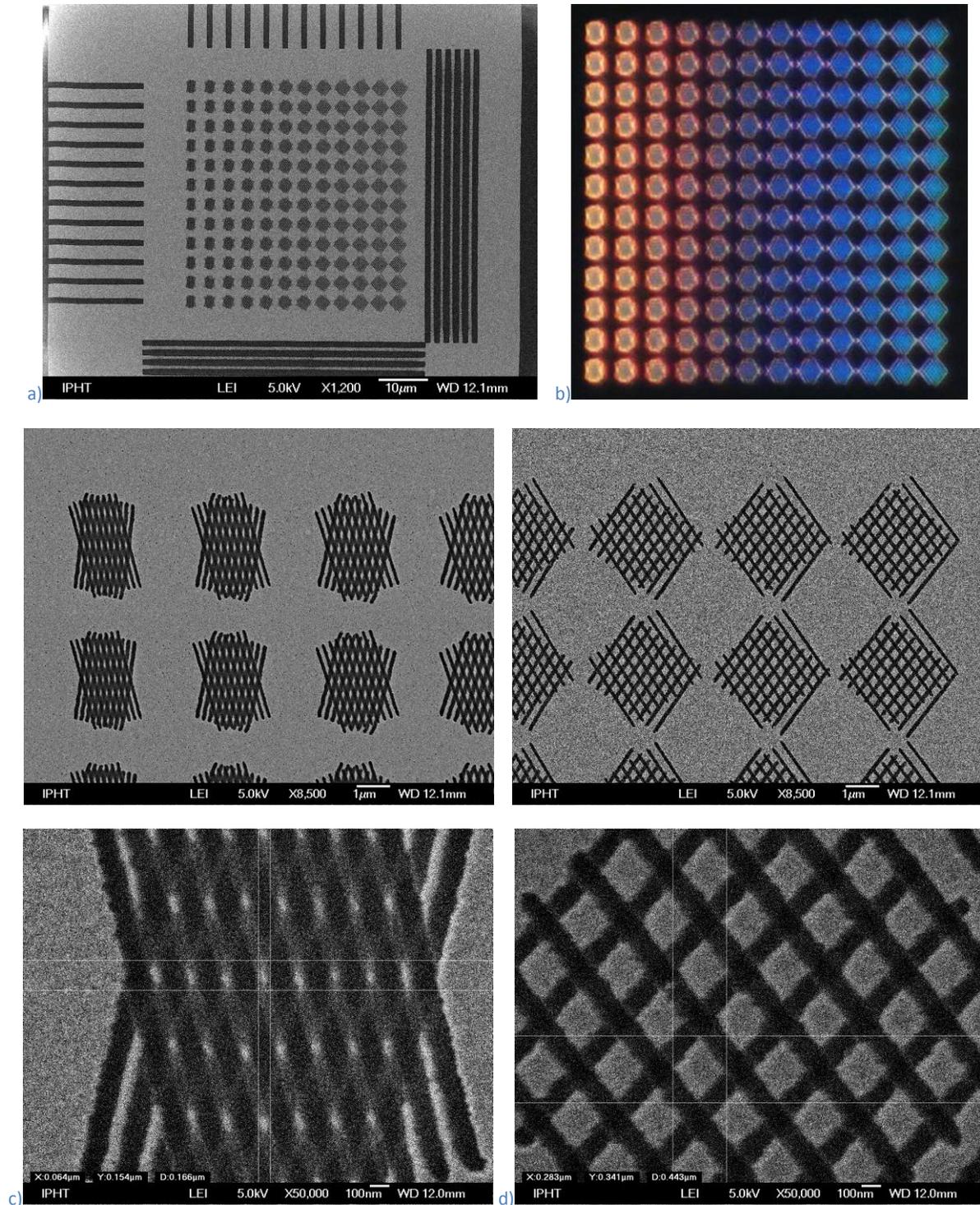
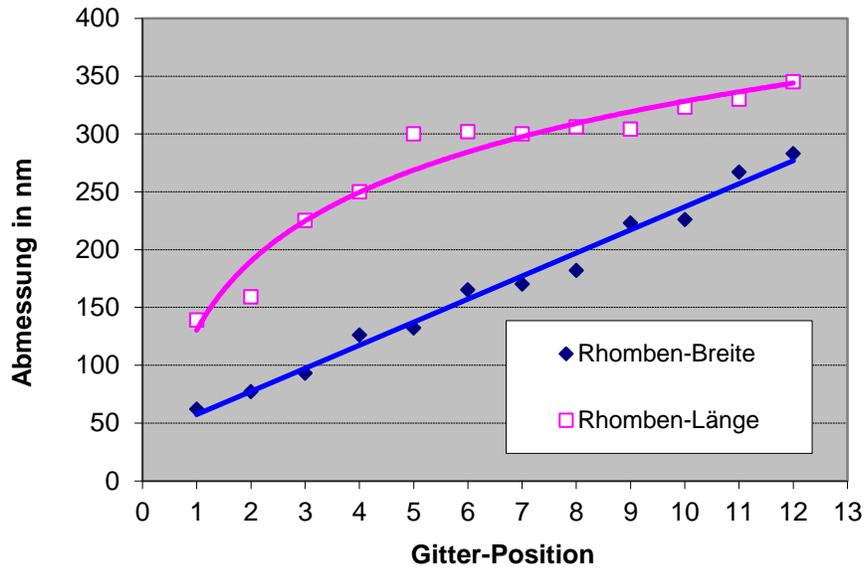
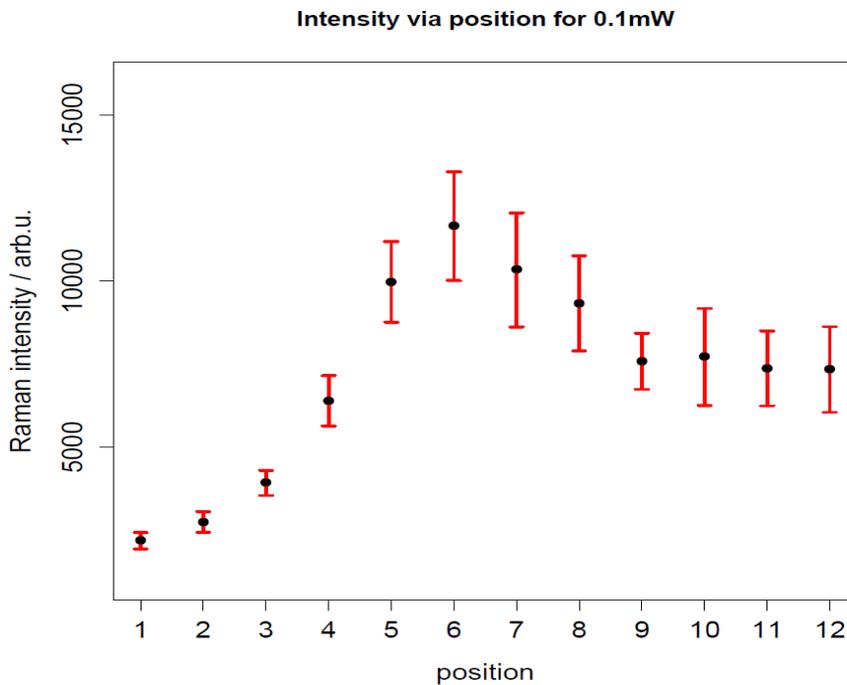


Abb. 33: Goldrhombengitter für SERS mit Variation der Partikelgrößen und Gitterperiode
 (a) Komplettes Testfeld als REM-Bild und (b) als Dunkelfeldaufnahme
 (c) Gitter mit $60 \times 140 \text{ nm}^2$ - und (d) mit $270 \times 350 \text{ nm}^2$ - Goldpartikeln

Die Strukturen wurden mittels Dunkelfeldmikroskopie, REM und SERS charakterisiert. Es konnte eine Variation der Oberflächenplasmonenresonanz um die Anregungswellenlänge von 633 nm erreicht werden und gezeigt werden, dass die SERS-Intensität stark von der Lage der Plasmonenresonanz (im Vergleich zur Anregungswellenlänge) und der ausgewählten Laserleistung abhängt (siehe auch IPC-Bericht 2012).



a)



b)

Abb. 34: a) Partikelgrößen der elektronenstrahlolithographisch erzeugten Goldrhombengitter für SERS aus Abb. 33; b) SERS-Intensität als Funktion der aufsteigenden Partikelgröße (bzw. Position der Partikel auf dem Gitter).

Durch die Vergrößerung der Strukturen wird die Plasmonenresonanz in den roten bzw. NIR-Spektralbereich verschoben. Zur Charakterisierung der SERS-Aktivität wurde das Array aus Goldnanorhomben mit dem Analyten Nilblau inkubiert. Als Anregungswellenlänge für die SERS-Untersuchungen wurde 633 nm gewählt. Die SERS-Spektren wurden für die verschiedenen Nanopartikelgrößen detektiert und die Raman-Bande bei 590 cm^{-1} integriert. In Abb. 34b ist die SERS-Intensität als Funktion der aufsteigenden Partikelgröße (bzw. Position der Partikel auf dem Gitter) dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass bei kleinen Strukturgrößen eine geringe SERS-Intensität detektiert wird, da die Anregungswellenlänge rot zur Plasmonenresonanz verschoben ist (Position 1-4). Für den Resonanzfall werden die höchsten SERS-Intensitäten gemessen (Position 5-7). Wird die Strukturgröße weiter erhöht verschiebt sich die Plasmonenresonanz zu höheren Wellenlängen und die Anregungswellenlänge ist nun blau verschoben (Position 8-12). Es kann festgestellt werden, dass die SERS-Intensität nicht auf das Ausgangsniveau zurückfällt, obwohl die Anregungswellenlänge stark zur Plasmonenresonanz verschoben ist. Dies wird mit der zweiten elektromagnetischen Verstärkung, der Wechselwirkung der bereits verstärkten Raman-Moden mit dem Plasmonenprofil, in Verbindung gebracht.

Im Projekt wurden auch SERS-Proben hergestellt, die neben der Variation von Größe und Abstand auch die Drehung der Achsen der Gold-Rhomben beinhalten und damit polarisationsabhängige Experimente auf einem Chip erlauben. Dazu wurden $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$ große Gitter als 10×10 Array auf einem Glas-Chip lithographisch erzeugt (Abb. 35). Jede Array-Zeile hat eine feste Gitterperiode (je nach Zeile 140 bis 360 nm) und innerhalb einer Zeile werden die Gitter mit je 10° -Winkelstufung (zwischen 9 und 90°) angeordnet (Abb. 36).

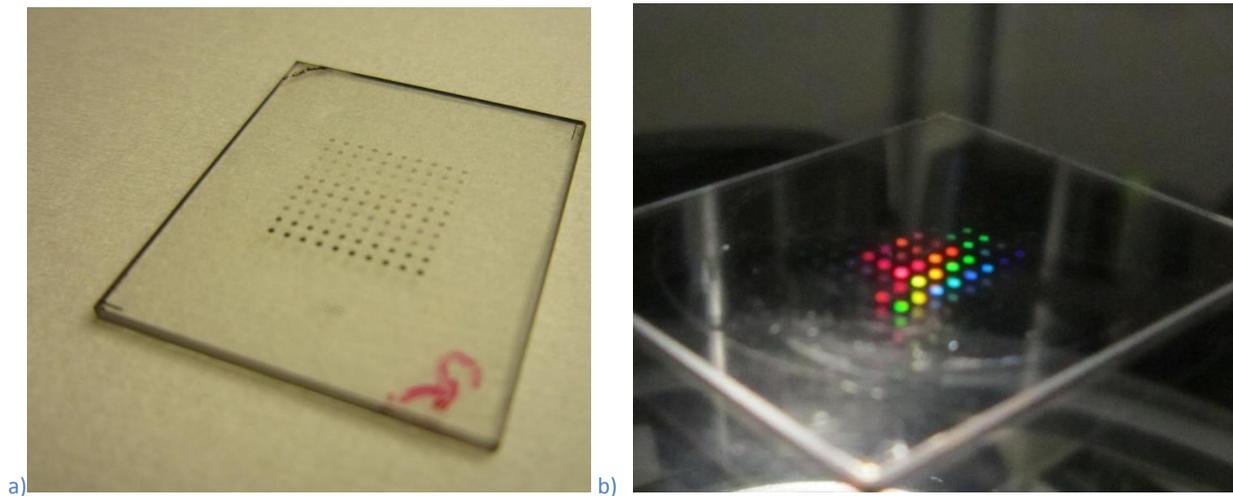


Abb. 35: Glas-Chip ($15 \times 15\text{mm}^2$) mit 100 SERS-Goldrhombengittern (10×10 er Array)
(Gitterfläche je $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$, Perioden: 140 bis 360 nm, Gitterwinkel: 0 bis 90°)

SERS-Goldrhomben-Gitterarray unter Schräglichtbeleuchtung (Dunkelfeldbeleuchtung des optischen Mikroskops)

Die Belichtung dieser sehr feinen Goldrhombengitter erfolgte mit der Elektronenpunktstrahl-Anlage LION. Wegen der 100 Gitter pro Chip und des zweistufigen Herstellungsverfahrens („Belichtung gekreuzter Gitter“ [14]) ist der Herstellungsprozess sehr zeitintensiv. So werden allein für die Belichtungszeit 2 x 3 Tage benötigt.

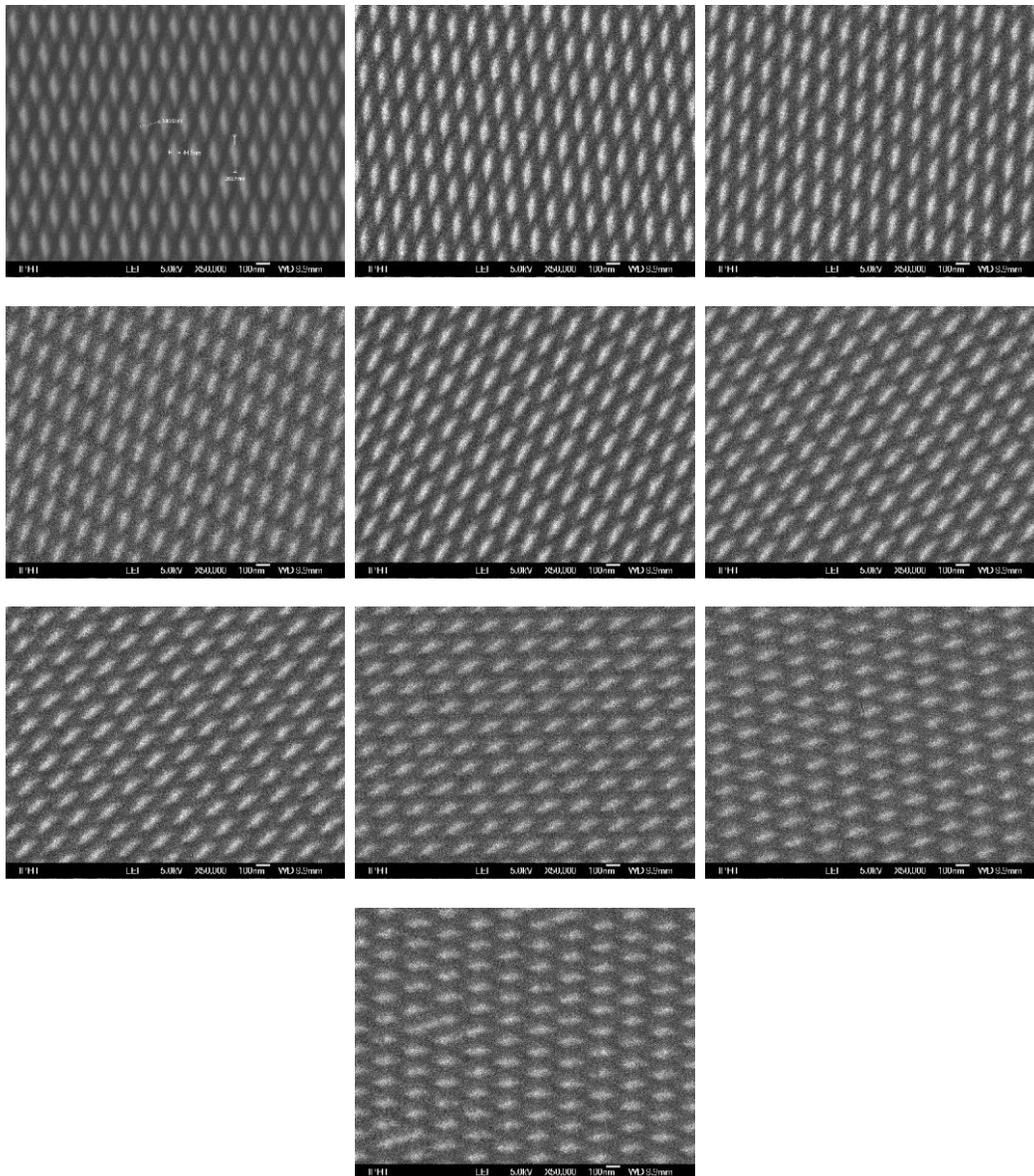


Abb. 36: Goldrhombengitter mit Periode 140 nm (*on-Chip*-Gitterdrehung von 0° bis 90°)

Die Strukturen lassen sich raster-elektronenmikroskopisch nur schwer detailliert charakterisieren, da es wegen des Quarzsubstrates und der isoliert stehenden Goldinseln zu bildstörenden Aufladungen kommt. Durch den Partner IAP der FSU bekamen wir die Gelegenheit, unsere Proben in den USA in einem hochmodernem Heliumionenmikroskop (HIM) inspizieren zu lassen (Abb. 37b). Bei diesem Mikroskopieverfahren kann die Aufladung unterdrückt werden. Die Bilder zeigen bislang nicht beobachtbare Strukturdetails und weisen auf Spitzenradien hin, die unter 5 nm liegen (Abb. 38).

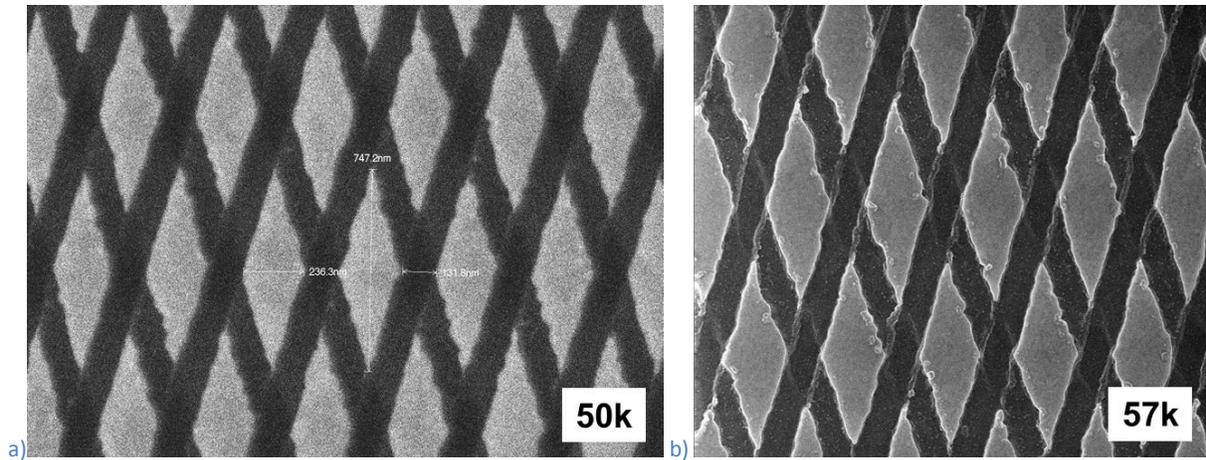


Abb. 37: Goldrhombengitter im a) REM-Bild und b) im HIM-Bild

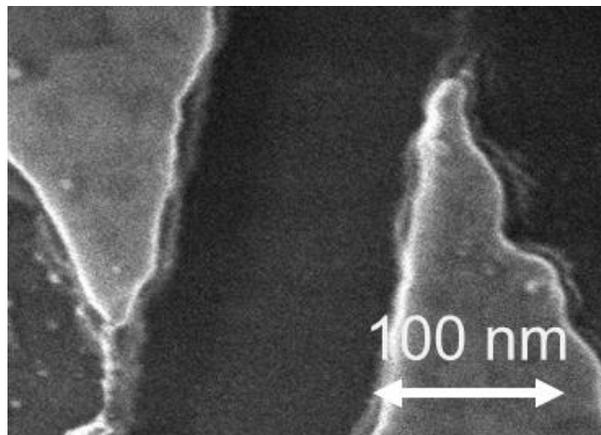


Abb. 38: Heliumionenmikroskopie-Aufnahme einer Goldrhombenspitze auf Quarz

- *Ringgitter-SERS-Substrate (Gold)*

Im Rahmen des Arbeitspakets wurden sogenannte Ringgitterstrukturen entworfen, die für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) eingesetzt werden können. Hierbei handelt es sich um neuartige metallische Ringgitter, deren Form einem Oval mit einer Symmetrieachse entspricht (Abb. 39). Derartige Strukturen aus Gold wurden mit Hilfe der Elektronenstrahlolithografie (LION LV1) auf einem Quarzglassubstrat hergestellt. Zur Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften wurden Raman-mikroskopische Rasteraufnahmen unter Verwendung von Modellanalyten als auch Rechnungen mit Hilfe der FDTD-Methode durchgeführt. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation wurde linear polarisiertes Licht senkrecht zur Oberfläche eingestrahlt, wobei der Winkel der Polarisation zur Längsachse der Struktur variiert wurde. Zur Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit wurden Strukturen mit vier verschiedenen Aspektverhältnissen kreisförmig angeordnet. Ein Ausschnitt dieses Ringgitter-Kreises ist in Abb. 39 in Form einer elektronenmikroskopischen Aufnahme dargestellt. Auf diese Weise kann in einer einzigen Rastermessung eine Vielzahl optischer Polarisationsrichtungen untersucht werden.

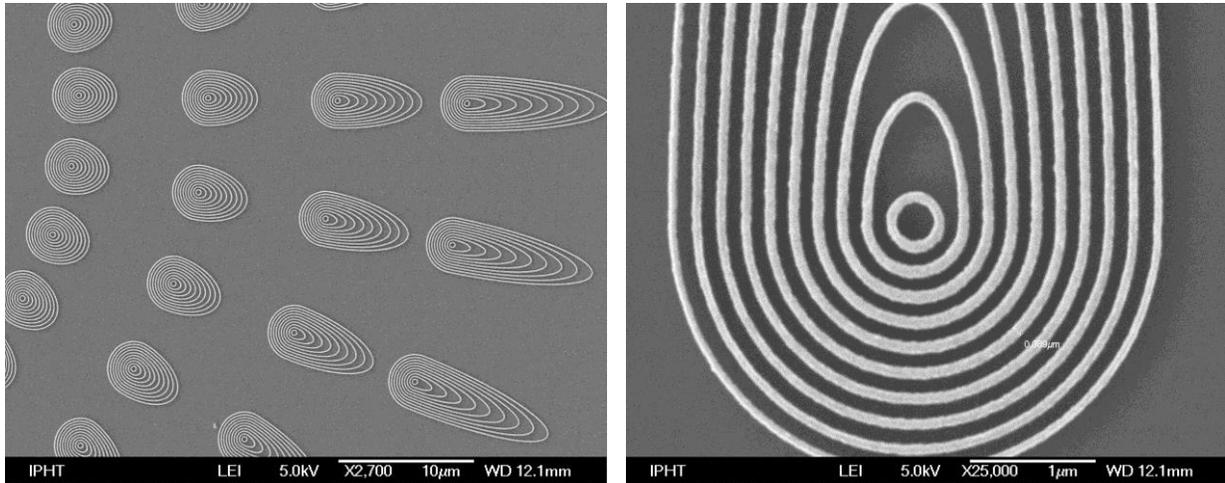
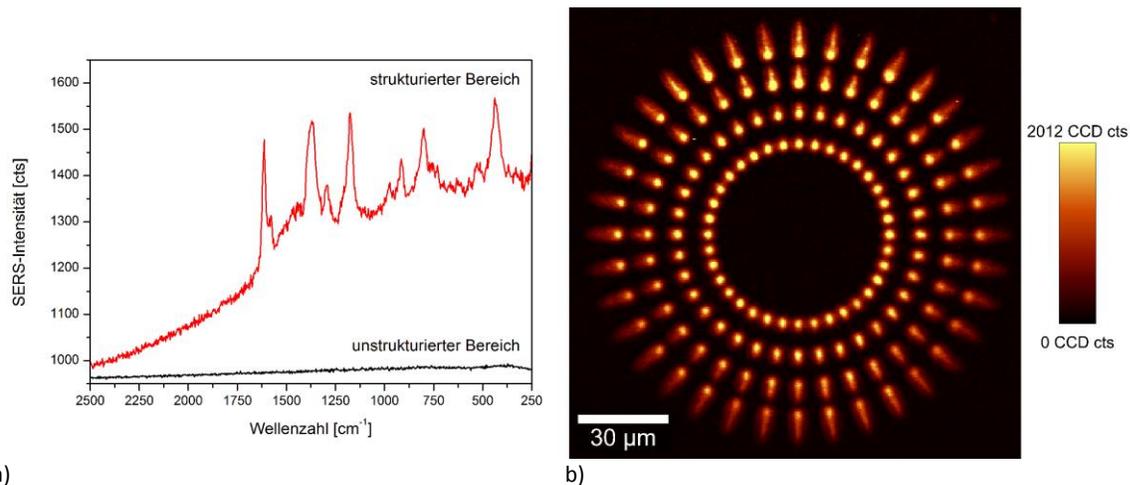


Abb. 39 REM-Aufnahme eines Ausschnittes des mittels Elektronenstrahlithografie hergestellten Ringgitterstrukturen (Gold auf Quarz, kleinste Periode 200 nm).

In Abb. 40 sind SERS-Spektren des Modellanalyten „Kristallviolett“, aufgenommen an einem Bildpunkt auf dem strukturiertem Bereich (rot) sowie daneben (schwarz), dargestellt. Der Erwartung folgend, sind die typischen Raman-Banden von Kristallviolett deutlich im Spektrum des strukturierten Bereichs zu sehen. Im Gegensatz dazu konnte der Modellanalyt außerhalb der Strukturen nicht nachgewiesen werden. Dies zeigte die SERS-Aktivität der Ringgitterstrukturen. Um die räumliche Verteilung der Bereiche mit der höchsten Verstärkung der elektromagnetischen Nahfelder zu visualisieren, wurde über die Kristallviolett-Markerbande bei 1372 cm^{-1} integriert. Das daraus resultierende Falschfarbenbild wird in Abb. 40b gezeigt. Für die Ringgitterstrukturen mit einem Achsenverhältnis von nahezu 1 (im Inneren des Ringgitter-Kreises gelegen) ist keine deutliche Polarisationsabhängigkeit zu erkennen. Dies stimmt mit den Erwartungen für nahezu isotrope Strukturen überein. Eine signifikante Polarisationsabhängigkeit kann für Strukturen mit größerem Achsenverhältnis detektiert werden. Bei den Feldüberhöhungen, die sich entlang der Längsachse der Struktur ausbreiten handelt es sich um sogenannte Gitterresonanzen. Zusätzlich ist im inneren des kleinsten Ringes der Struktur das deutlich verstärkte Nahfeld des Partikelplasmons der zentralen Scheibe, die sich dort befindet, zu sehen. Jene lokalisierte Plasmonenresonanz ist auch im Fall der Polarisation parallel zur y-Achse angeregt.



a)

b)

Abb. 40 a) SERS-Spektren aufgenommen an den Strukturen (rot) sowie neben den Strukturen (schwarz). b) Falschfarbenbild des Gitter-Kreises, welches die Raman-Intensität der Kristallviolett-Markerbande bei 1372 cm^{-1} darstellt.

- *SERS-Strukturen aus Aluminium bzw. Ruthenium*

Für die Realisierung SERS-aktiver Strukturen bzw. strukturierter Oberflächen im nahen UV-Bereich (200-400 nm Wellenlänge) kommt als Material besonders Aluminium in Frage, da es im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen in diesem Wellenlängenbereich die dafür notwendigen dielektrischen Eigenschaften hat. Für plasmonisch aktive Strukturen muss die Dielektrizitätskonstante des Metalls einen negativen Realteil (ca. -1 bis -5) und einen möglichst geringen Imaginärteil zur Vermeidung von Dämpfung aufweisen. Bei den meisten Metallen ist die Dämpfung zu hoch und steigt schon beginnend im tiefen UV-Bereich stark an. Auch für Silber ist die Dämpfung unterhalb von ca. 350 nm zu hoch. Hinsichtlich der optischen Konstanten würden sich Alkalimetalle über einen breiten Wellenlängenbereich (und auch im UV) hervorragend eignen, diese sind aber praktisch nicht handhabbar. Aus dieser Betrachtung heraus bleiben für den UV-Bereich um 300 - 350 nm nur Aluminium und mit Einschränkungen Ruthenium geeignet. Aluminium hat den Vorteil einer hohen Stabilität aufgrund der Oxidbildung an der Oberfläche, dessen Dicke selbstlimitierend ist.

Simulation

Um die richtige Dimensionierung für die Anwendungswellenlänge von 370 nm herauszufinden, wurde die Struktur mittels FEM (Comsol) simuliert. Die Simulationen zeigen, dass eine Resonanz bei der vorgesehenen Wellenlänge mit den folgenden Parametern erreicht werden kann: Periode $p = 200$ nm, Stegbreite $a = 100$ nm, Steghöhe $h = 50$ nm und Schichtdicke $d = 14$ nm (Abb. 41 - Abb. 42).

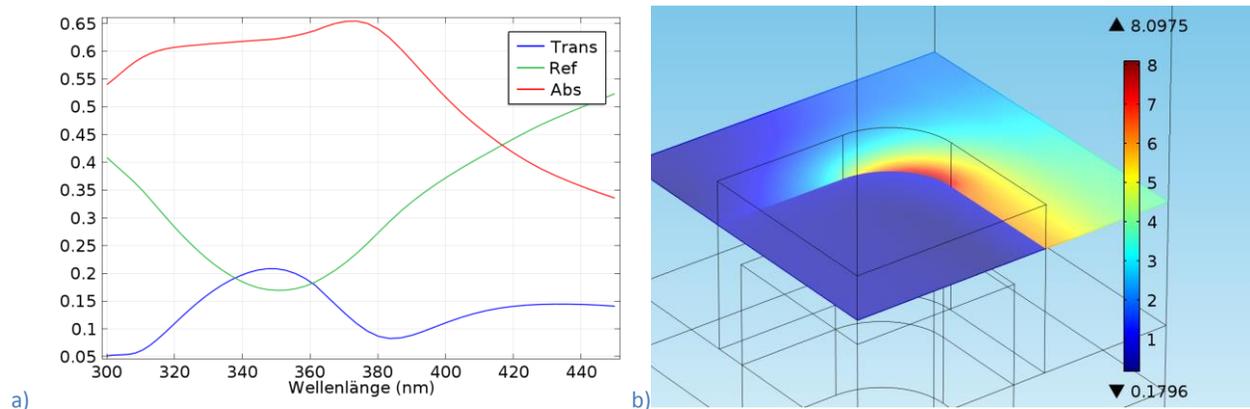


Abb. 41: a) Simulierte Transmissions-, Reflexions- und Absorptionskurven; b) Feldverteilung $|E/E_0|$ in Schnittfläche $h+d/2$ über der Substratoberfläche

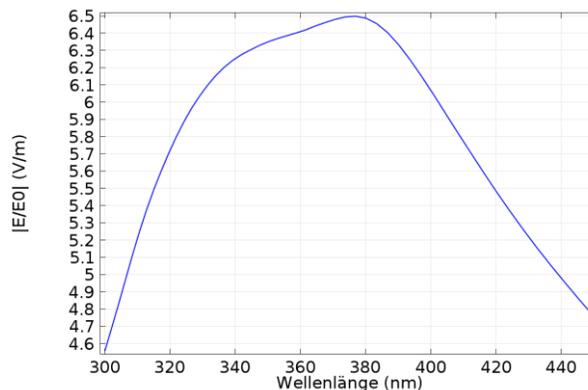


Abb. 42: Feldverstärkung an ausgewähltem Punkt an Flanke des Gitterstegs

Für die Herstellung der Subwellenlängengitter für Alu-SERS-Substrate wurden zwei Methoden getestet:

Typ A: Zweidimensionale Quarzgitter, komplett oberflächen-aluminium-beschichtet (analoge Technologie wie Silber-SERS-Substrate (siehe Abb. 29, Seite 30 sowie [11][12]): Hierbei erhält man einen durchgehenden Metallfilm mit darunterliegendem Gitter (Abb. 43, Abb. 44)

Typ B: Zweidimensionale, geliftete Gitter aus Aluminium: hierbei erhält man isoliert angeordnete Aluminium-Nanopartikel (Abb. 43, Abb. 44)

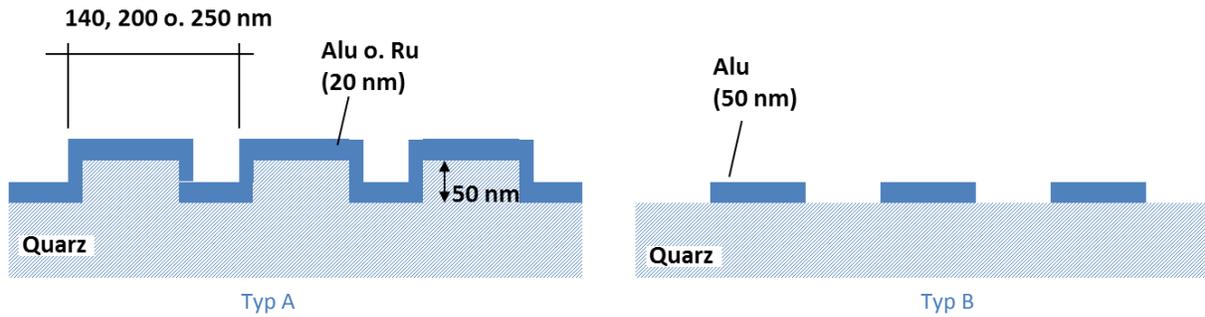


Abb. 43: Gittertypen für SERS-ALD-Experimente (im Querschnitt)

Hergestellt als 4" Wafer und später in 36 Chips vereinzelt enthält jeder Chip zwölf 1x1mm²- große Gitter mit Perioden von 140 nm, 200 nm und 250 nm. Innerhalb der Gitter wurden der Dottdurchmesser bzw. die Dottbreite als Parameter variiert. Die dafür notwendigen Resistmasken wurden durch Elektronenstrahlbelichtung erzeugt (SB350 OS). Die Belichtungszeit lag dabei bei 3,5 Stunden pro Wafer.

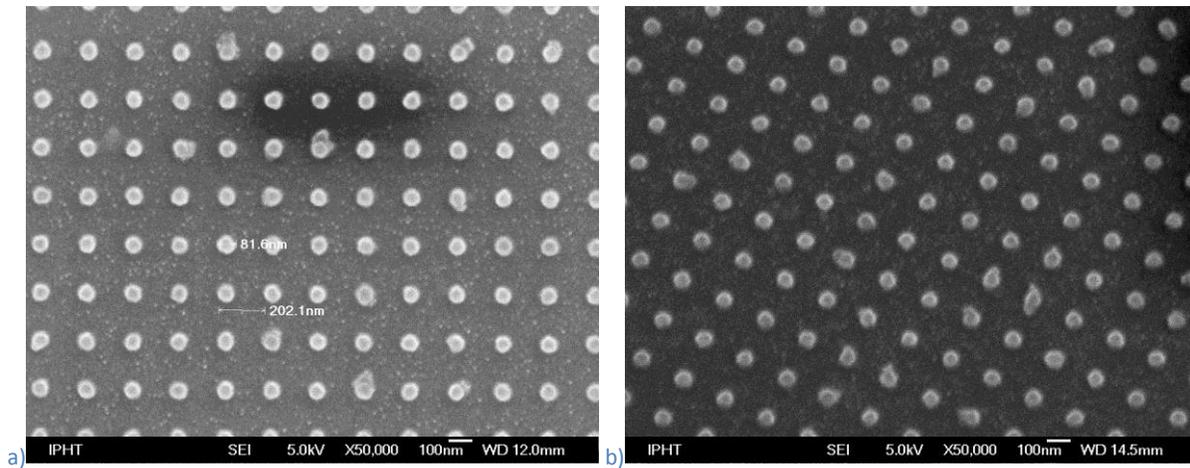


Abb. 44: Quarzgitter (Typ A) vor der Aluminiumbeschichtung, Periode 200nm, Dottdurchmesser im Quarz: 80 nm

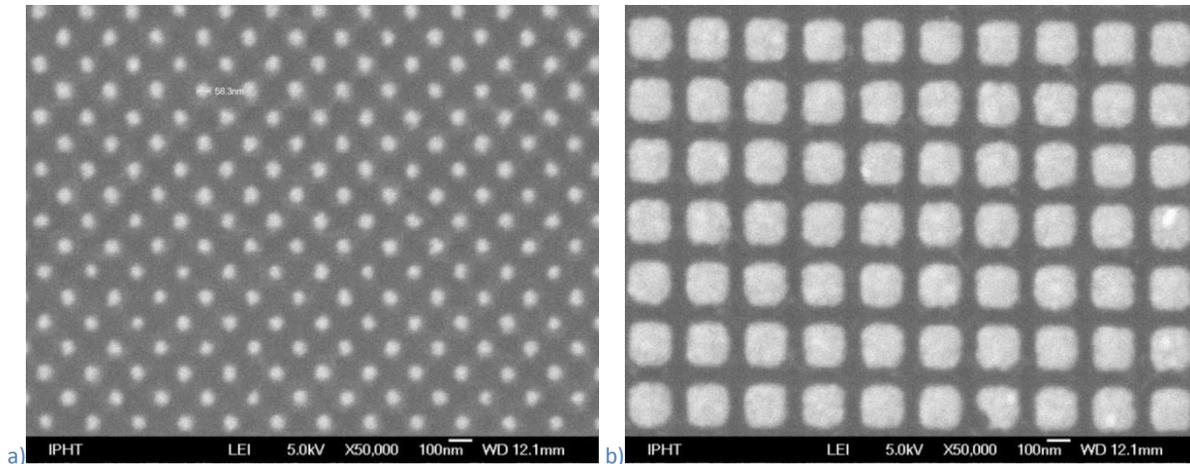


Abb. 45: 2d-Gitter aus Aluminium auf Quarz (Typ B), Periode (a) =140 nm , (b)= 250nm

Es wurden verschiedene Gitterstrukturen in Quarz, wie z.B. abgerundete Vierecke oder zylindrische Dots, jeweils in quadratischen Gittern angeordnet, mit Aluminium bzw. Ruthenium beschichtet. Exemplarisch werden die in Durchlicht gemessenen Transmissionskurven für ein Gitter bestehend aus zylindrischen Dots von 100 nm Durchmesser, 55 nm Höhe und einer Gitterperiode von 200 nm gezeigt. Die Transmissionskurven sollen Aufschluss über die Lage der Resonanz geben. Die Abb. 46 zeigt die Kurven zweier mit 20 und 27 nm Aluminium beschichteten Quarzgitter sowie die gleichen Gitter mit 15 bzw. 20 nm Ruthenium beschichtet. Ruthenium ist neben Aluminium ein weiteres Material für plasmonische Strukturen im UV-Bereich. Für beide Materialien ergibt sich mit zunehmender Schichtdicke eine geringfügige Blauverschiebung der Resonanz, d.h. über die Schichtdicke kann die Lage der Resonanz in gewissen Grenzen eingestellt werden. Aluminium zeigt eine deutlichere Absenkung des transmittierten Lichtes, wie es aus den optischen Konstanten zu erwarten ist.

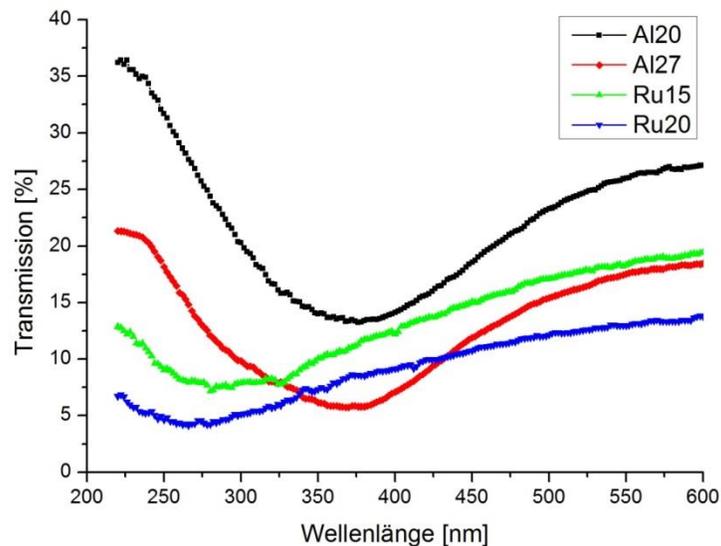


Abb. 46: Transmissionskurven für quadratische Gitter zylindrischer Dots, die mit 20 oder 27 nm Al bzw. 15 oder 20 nm Ru beschichtet sind.

Die Transmissionskurven für die Al-Proben lassen, auch in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen, eine SERS-Aktivität erwarten. Die SERS-Experimente im UV stehen erst am Anfang und die ersten Versuche waren hierbei noch nicht erfolgreich. Es wurde versucht, Spektren einfacher Farbstoffmonolagen und von Adenin auf den Al-beschichteten Arrays mit einer Anregung bei 325 nm zu messen. Auswertbare Spektren waren hierbei bislang nicht messbar. Dafür gibt es zwei Ursachen:

- (1) Die benutzten Modellsubstanzen zeigen auf Aluminium, welches an seiner Oberfläche eine dünne Oxidschicht bildet, eine deutlich schlechtere Benetzung als z.B. auf Silber beschichteten Arrays.
- (2) Es zeigen sich apparative Mängel des verwendeten Raman-Mikroskops im UV-Bereich. Vor allem ist die UV-Transmission verschiedener Mikroskop-Baugruppen (z.B. Strahlteiler) für das UV-Anregungslicht und das Raman-gestreute Licht zu gering, so dass keine ausreichend hohe Signalintensität erreicht werden konnte.

- *THz-Substrate auf Basis des „Perfekt Absorber“-Prinzips*

Für biosensorische Anwendungen vom VIS bis in den THZ-Bereich wurde im Projekt begonnen, spezielle Metamaterialien, deren Aufbau das „Totale-Absorber“-Prinzip zugrunde liegt (Abb. 1, S. 8) zu designen, herzustellen und zu charakterisieren. Ziel sollte es dabei sein, hochsensitive und problemangepasste sensorielle Oberflächen zu schaffen, die langzeitstabil eine plasmonische Lichtverstärkung auf kleinsten Raum aufweisen.

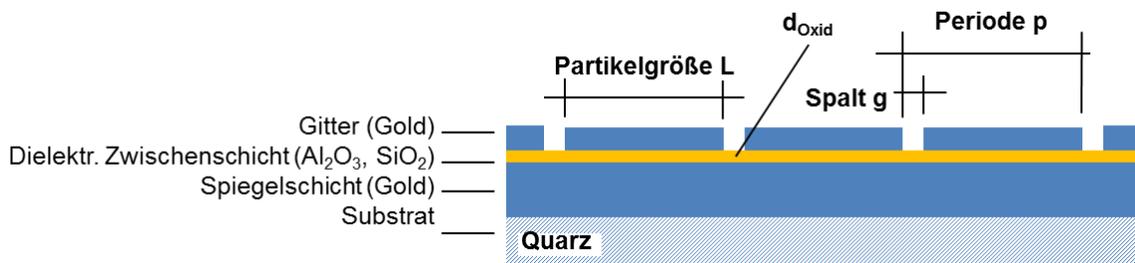


Abb. 47: Schema des Querschnittsaufbaus eines „Totalen Absorber“-Metamaterials

Dieses Metamaterial nutzt den Effekt der extremen Kopplung, der auftritt, wenn zwei äußerst dicht übereinander angeordnete, metallische Leiter resonant miteinander wechselwirken können. Die extreme Kopplung zwischen den metallischen Leitern bewirkt die Ausbildung von Resonanzen innerhalb des kleinen, endlichen Metall/Isolator/Metall-Wellenleiters (MIM). Kritische Kopplung des externen Feldes an diese plasmonischen Resonanzen führt zu einer nahezu vollständigen Energiedissipation innerhalb des MIM-WL, aus dem dieses Metamaterial periodisch aufgebaut ist, und damit zu einer signifikanten Unterdrückung der Lichtreflektion. Die weitgehend winkelunabhängige Lage der Absorptionsbanden im Spektrum hängt wesentlich von den geometrischen Parametern der Einzelpartikel, der periodischen Anordnung und der Dicke der dielektrischen Zwischenschicht ab. Dieses Prinzip erlaubt damit das Design von Metamaterialien mit Absorption-Banden in den für die jeweilige Sensorik angestrebten Frequenzbereichen.

Aktuell wird hier im Projekt am IPHT an der Skalierung dieses Prinzips für sensorische Anwendungen vom VIS bis THz-Bereich ($< 800 \text{ nm}$ bis $200 \mu\text{m}$) gearbeitet. Im Bericht wird ein solches Metamaterial gezeigt, das für Resonanzen im THz-Bereich (1,5 THz) ausgelegt ist (Abb. 48).

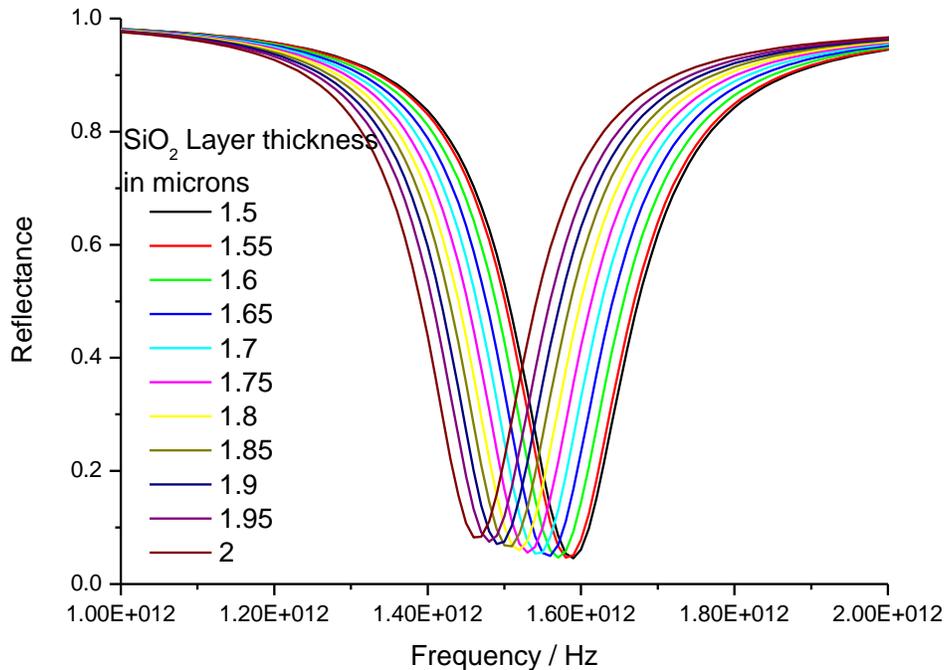


Abb. 48: Theoretische Abhängigkeit der Resonanz (x-Polarisation) von der Dicke d der dielektrischen SiO₂-Zwischenschicht (Simulation: Lumerical FDTD Solutions, Gold-Plättchen $45950 \times 80 \text{ nm}$, Dicke: Gold 100 nm , SiO₂ 1850 nm auf 200 nm Goldspiegel, Periode in x-Richtung: $46 \mu\text{m}$, in y-Richtung 250 nm)

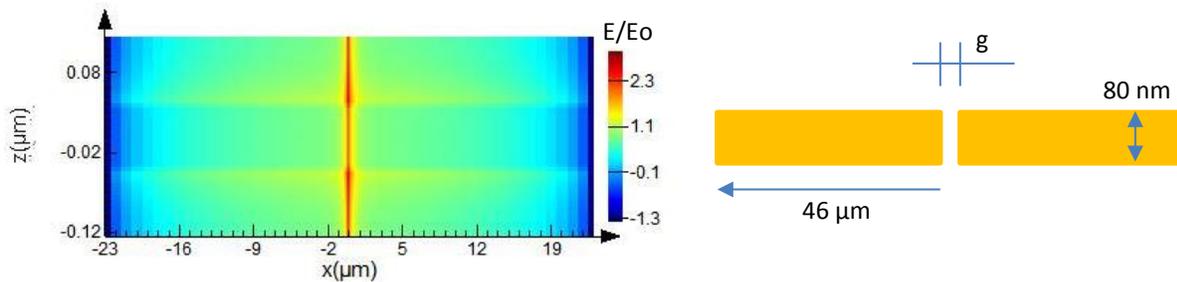


Abb. 49: Simulierte E-Feld-Überhöhung (E/E_0) in Spaltbereich des THz-Resonators (Draufsicht)

Das lithographisch erzeugte Metamaterial besteht aus einem 100 nm dickem nanostrukturierten zweidimensionalen Goldgitter, das auf einer 200 nm dicken Goldschicht (Spiegelschicht) angeordnet ist. Gitter und Spiegelschicht sind vertikal durch eine $1,8 \mu\text{m}$ dielektrische SiO₂-Schicht getrennt. Das extrem anisotrope zweidimensionale Gitter hat für eine Designwellenlänge von $200 \mu\text{m}$ ($f = 1,5 \text{ THz}$) eine Periode von 250 nm in y und $46 \mu\text{m}$ in x -Richtung (Abb. 50). Die Herstellung geschieht durch Elektronenstrahlithographie (SB3500S) und einen Lift-Off-Prozess auf $4''$ -Waferbasis. Die Streifenbreite b der Goldgitterstäbe und die Spaltbreite g können in Abhängigkeit von den Belichtungsparametern um die jeweiligen Zielbreiten herum variiert werden ($b = 80 \text{ nm}$, $g = 50 \text{ nm}$). Pro Wafer wurden 10 Gitter mit jeweils einer Gittergröße von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ angeordnet.

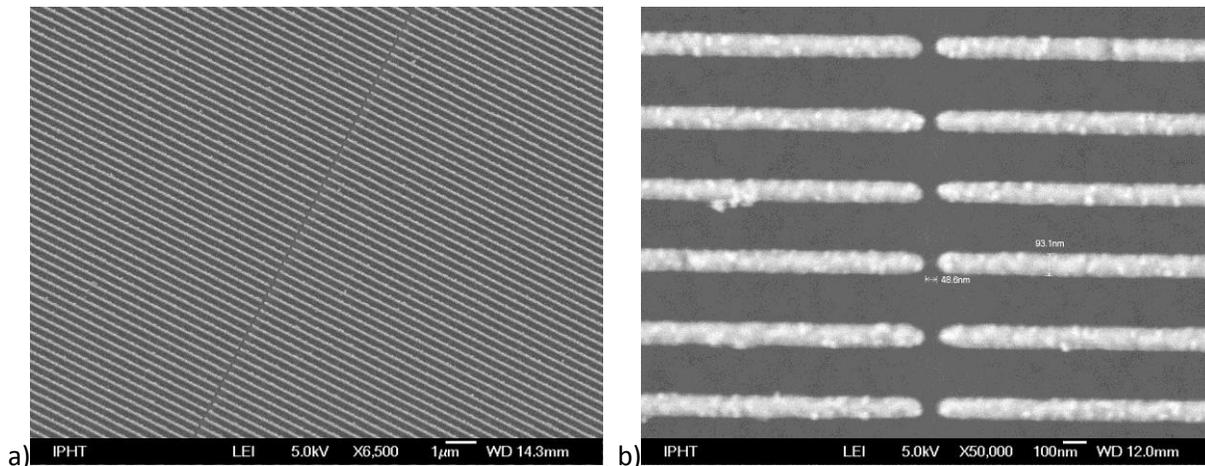


Abb. 50: a) REM-Überblicksbild und b) Spaltbereich des THz-Total Absorber Metamaterials mit einer Resonanz im 1,5 THz-Frequenzbereich. Der Spalt g ist ca. 50 nm breit, die Gitterlinienbreite b beträgt 90 nm.

Die Messungen zum spektralen Verhalten zeigen die vorhergesagte frequenzselektive Absorption (Abb. 51), die Absorption selbst ist nicht ganz so stark wie erwartet und die Lage des Absorptionsminimums liegt im berechneten Frequenzbereich, weicht aber bei den realen Proben hier noch von den simulierten Werten ab (Tabelle 3). Messungen zur Wirkung und Relevanz der auf dem Chip erzeugbaren Feldüberhöhung zur Detektion an biologischen Proben stehen noch aus.

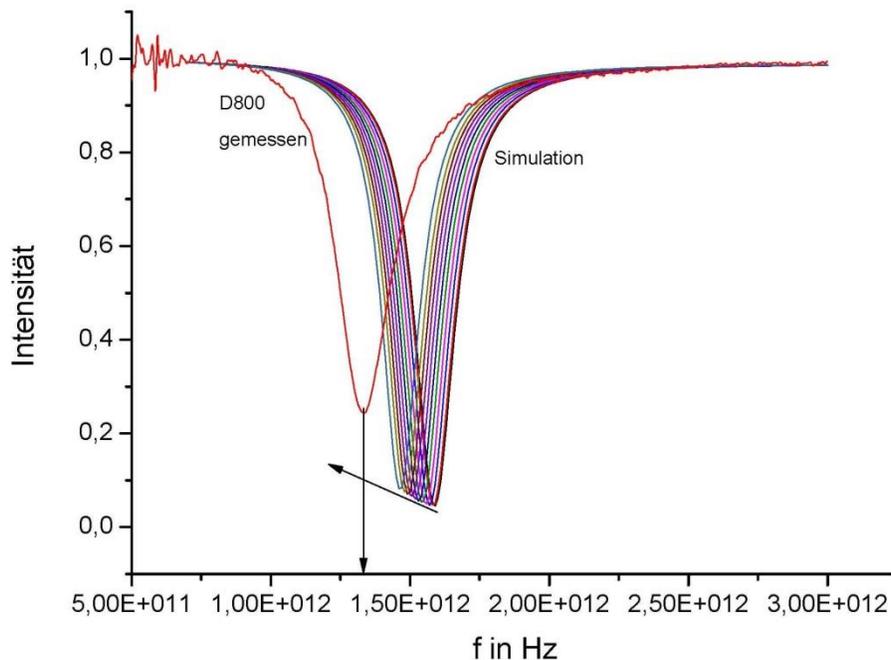


Abb. 51: Vergleich vom gemessenen und simulierten spektralen Verhalten des THz-Metamaterials aus Abb. 50

	Simulation	Messung
Lage der Absorption	1,5 THz	1,33-1,35 THz
Stärke der Absorption	>90%	Ca. 76%
Stegbreite	80nm	100nm
Gap	50nm	45nm

Tabelle 3: Vergleich vom Messung und Simulation des THz-Metamaterials aus Abb. 50 und Abb. 51

Die Umsetzung des „Totale-Absorber“-Prinzips vereint und kombiniert alle im Projekt vom IPHT bearbeiteten Forschungsinhalte: die hochauflösende und waferskalige **Nanolithographie**, die Herstellung **ultradünner dielektrischer Funktionsschichten** und deren Implementation zu **biophotonischen Sensorschichten**. Strukturierte plasmonisch aktive Oberflächen, die auf dem Prinzip des „perfekten Absorber“ beruhen, haben das Potential, maßgeschneiderte sensorielle Funktionalitäten in analytisch interessanten Frequenzbereichen zu ermöglichen. Durch die Skalierbarkeit dieses Prinzips kann das in einem weiten Frequenzbereich von VIS/IR bis THz geschehen (Abb. 52). Dies eröffnet für die optische Sensorik in Form frequenzselektiver Oberflächen neue Potentiale für ultrasensitive biophotonische Anwendung.

	FIR [THZ]	MIR	NIR	NIR-VIS
MPA-type				
Main resonance f_{FM} (Design)	1,5 THz	70 THz	200 THz	300 THz
λ_{FM} (Design)	200 μm	4,3 μm	1,3 μm	1,1 μm – 760 nm
Realised perfect absorber metamaterials				
(Main feature size)				
Dotsize L	45.950 μm	910 nm	220 ... 140 nm	160 ... 100 nm
Pitch p	46 μm (x); 300 nm (y)	1.300 μm	250 nm	200 nm
Gap g	50 nm	390 nm	30 ... 110 nm	< 10 ... 50 nm
Spacer thickness d	1.850 μm	29 nm	8 nm	8 nm
Spacer material	SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Measured spectra				
Max. absorption achieved at	1,33 THz	72 THz	230 THz	280 THz

Abb. 52: Realisierte Strukturen als Beispiele für die Skalierbarkeit dieses Prinzips des „perfekten Absorber“ in einem weiten Frequenzbereich von VIS/IR bis THz

1.4. Literatur

- [1] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. F. Zhou, T. Koschny, and C. M. Soukoulis "Magnetic response of metamaterials at 100terahertz," *Science* 306, 1351-1353 (2004).
- [2] V. M. Shalaev "Optical negative index metamaterials" *Nature Photonics* 1, 41-48 (2007).
- [3] S. Zhang, W. J. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, and S. R. J. Brueck "Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials," *Phys. Rev. Lett.* 95, 137404 (2005).
- [4] E.-B. Kley, *Proc. SPIE Vol. 8352, 83520M* (2012).
- [5] Uwe D. Zeitner; et al., *Proc. SPIE 8974, 89740G* (2014)
- [6] Uwe Hübner, et al., *SPIE Proc. Vol. 9231, 92310E* (2014)
- [7] J. Niemeyer and V. Kose, *Appl. Phys. Lett.* 29, 380 (1976)
- [8] K. Hering, D. Cialla, K. Ackermann, T. Dörfer, R. Möller, H. Schneidewind, R. Mattheis, W. Fritzsche, P. Rösch, J. Popp, „SERS: a verstaile tool in chemical and biochemical diagnostics, *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 113-124 (2008).
- [9] Eric C. Le Ru, Pablo G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, Elsevier, 4-6 (2009).
- [10] Maria Losurdo, Iris Bergmair, Maria M. Giangregorio, Babak Dastmalchi, Giuseppe V. Bianco, Christian Helgert, Ekaterina Pshenay-Severin, Matthias Falkner, Thomas Pertsch, Ernst-Bernhard Kley, Uwe Huebner, Marc A. Verschuuren, Michael Muehlberger, Kurt Hingerl, and Giovanni Bruno "Enhancing Chemical and Optical Stability of Silver Nanostructures by Low-Temperature Hydrogen Atoms Processing" ,*The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (43), pp 23004–23012
- [11] Uwe Huebner, K. Weber, D. Cialla, H. Schneidewind, M. Zeisberger, H.-G. Meyer and J. Popp, "Fabrication and characterization of silver deposited micro fabricated quartz arrays for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)", *Microelectronic Engineering*, Volume 88, Issue 8, August 2011, Pages 1761-1763.
- [12] Uwe Huebner, K. Weber, D. Cialla, R. Haehle, H. Schneidewind, M. Zeisberger, R. Mattheis, H.-G. Meyer, J. Popp „ Microfabricated polymer-substrates for SERS “; *Microelectronic Engineering*, Volume 98, October 2012, Pages 444-447
- [13] Dana Cialla, Karina Weber, René Böhme, Uwe Hübner, Henrik Schneidewind, Matthias Zeisberger, Roland Mattheis, Robert Möller and Jürgen Popp; "Towards multiple readout application of plasmonic arrays", *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 501–508.
- [14] D. Cialla, J. Petschulat, U. Hübner, H. Schneidewind, M. Zeisberger, R. Mattheis, T. Pertsch, Schmitt, R. Möller, J. Popp, "Investigation on the Second Part of the Electromagnetic SERS Enhancement and Resulting Fabrication Strategies of Anisotropic Plasmonic Arrays", *ChemPhysChem* 11 (9), pp.1918-1924 (2010)
- [15] J. Petschulat, D. Cialla, N. Janunts, C. Rockstuhl, U. Hübner, R. Möller, H. Schneidewind, R. Mattheis, J. Popp, A. Tünnermann, F. Lederer, and T. Pertsch, "Doubly resonant optical nanoantenna arrays for polarization resolved measurements of surface-enhanced Raman scattering," *Optics Express* 18, 4184-4197 (2010); also selected for *Virtual Journal for Biomedical Optics* 5 (2010).
- [16] Uwe Huebner, Ekaterina Pshenay-Severin, Rasoul Alaee, Christoph Menzel, Mario Ziegler, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, Thomas Pertsch, Hans-Georg Meyer and Juergen Popp: "Exploiting extreme coupling to realize a *metamaterial perfect absorber*" *Microelectronic Engineering*, Volume 111, November 2013, Pages 110-113.
- [17] Rasoul Alaee, Christoph Menzel, Uwe Huebner, Ekaterina Pshenay-Severin, Shakeeb Bin Hasan, Thomas Pertsch, Carsten Rockstuhl, and Falk Lederer: "Deep-Subwavelength Plasmonic Nanoresonators Exploiting Extreme Coupling" *Nano Letters* 2013 13 (8), 3482-3486.
- [18] S. Goerke, M. Ziegler, A. Ihring, J. Delith, A. Undisz, M. Diegel, S. Anders, U. Huebner, M. Rettenmayr, H.G. Meyer, „*Atomic layer deposition* of AlN For Thin Membranes Using Trimethylaluminum and H₂/N₂ Plasma“ in: *Applied Surface Science* 338 (2015) 35-41
- [19] J. Kneipp, H. Kneipp und K. Kneipp, „SERS - a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics,“ *Chemical Society Reviews*, Bd. 37, pp. 1052-1060, 2008.
- [20] J. E. Bohn, E. C. Le Ru und P. G. Etchegoin, „A Statistical Criterion for Evaluating the Single-Molecule Character of SERS Signals,“ *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 114, pp. 7330-7335, 2010.
- [21] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz und R. P. Van Duyne, „Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms,“ *Nano Letters*, Bd. 6, pp. 2060-2065, 2006.

2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe Verwendungsnachweis. Es waren keine Investitionen geplant.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Das Vorhaben war technologisch risikobehaftet und bedurfte einer Reihe von systematischen Grundlagenuntersuchungen und Prozessentwicklungen, die ohne Zuwendung weder zeitlich noch personell realisierbar gewesen wären. Für die Herstellung der in diesem Projekt aufgezeigten nanooptischen und plasmonischen Bau- und Funktionselemente war die Entwicklung stabiler Prozesse, Verfahren und Methoden notwendig, die es letztendlich ermöglichen, großflächig speziell designte Nanostrukturen von hoher Material- und Strukturgüte, Reproduzierbarkeit und Flächenhomogenität zu realisieren.

4. Voraussichtlicher Nutzen

Das innerhalb des Projektes gewonnene Potential an Fähigkeiten und Fertigkeiten auf dem Gebiet der Schichtherstellungsverfahren zur Erzeugung metallischer, dielektrischer und dreidimensionaler Nanomaterialien wird langfristig dem IPHT und seinen Partnern zur Verfügung stehen und auch insbesondere in den aktuellen IPHT-Forschungsschwerpunkt plasmonisch wirksamer metallischer Nanostrukturen für die Biophotonik einfließen. Für das IPHT und dessen Forschungsinhalte trug das Projekt einen stark integrativen Charakter.

Für die Nutzung in der Grundlagenforschung und der Anwendung in der medizinischen und mikrobiologischen Analytik und Diagnostik stellen Einweg-SERS-Substrate auf Basis oberflächenmetallisierter Nanogitter und preiswert durch Imprinttechniken herzustellenden Polymersubstraten einen angestrebten, kommerziell verwertbaren Ansatz dar.

Strukturierte plasmonisch aktive Oberflächen, die auf dem Prinzip des „perfekten Absorber“ beruhen, haben das Potential, maßgeschneiderte sensorielle Funktionalitäten in analytisch interessanten Frequenzbereichen zu ermöglichen. Durch die Skalierbarkeit dieses Prinzips kann das in einem weiten Frequenzbereich von VIS/IR bis THz geschehen. Dies eröffnet für die optische Sensorik in Form frequenzselektiver Oberflächen neue Potentiale für ultrasensitive biophotonische Anwendung.

Die technologische Fähigkeit, vielfältige, verschiedenartige und lithographisch angeordnete metallische Nanostrukturen auf Waferflächen und in kurzen Zeiten herzustellen, ist Deutschlandweit weitgehend einzigartig. Die CMOS-Industrie bedient dieses Feld nicht, da die für die Plasmonik notwendigen Edelmetalle aus deren Produktionsabläufen herausgehalten werden. Zu Projektende ergaben sich so neue Kontakte mit europäischen Partnern und Interessenten (deutschen, britischen, französischen und tschechischen Unis und Forschungseinrichtungen), mit denen gemeinsame EU-Projekte im Rahmen von H2020 beantragt wurden. Nach außen hin wird durch die Ausweitung von Kompetenzen im Bereich nanostrukturierter optische Materialien langfristig die Drittmittelfähigkeit des IPHT und der beteiligten Forschungseinrichtungen gefördert.

5. Bekannt gewordener Fortschritt

Nanooptik und die Erzeugung nanooptischer Bauelemente ist ein aktuelles und sich stetig entwickelndes Forschungsfeld. So haben z.B. auf dem Gebiet der SERS-Substrate die Zahl der Publikationen sowie die Unterschiedlichkeit von Realisations-Ansätzen stark zugenommen. Meist finden dabei *Bottom-up*-Verfahren Anwendung. Die strukturelle Vielfalt führt von sphärischen Metallnanopartikeln (Kolloide) über speziell-designte Formen wie Dreiecke bis hin zu komplizierten 3D-Nanostrukturen. Mit diesen Strukturen lassen sich in Hot-Spots enorme Verstärkungen bis 10^{10} beobachten. Aufgrund dessen können diese Strukturen z.B. für die Detektion von Einzelmolekülen verwendet werden [19][20]. Nachteilig ist allerdings hierbei, dass keinerlei *Chip-to-Chip*-Reproduzierbarkeit und Signal-Homogenität gegeben sind.

Darüber hinaus finden Templates immer größere Anwendung zur Herstellung SERS-aktiver Oberflächen wie z.B. mit der *Nanosphere*-Lithographie [21]. Bei diesen bestimmt die Qualität des Templates die Güte des SERS-Substrates. Vor allem bei Templates basierend auf Selbstorganisationmethoden wie bei der *Nanosphere*-Lithographie lassen sich Fehler im Gitter nur schwer vermeiden. Darunter leidet dann die Reproduzierbarkeit ausgedehnter plasmonischer Arrays.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

▪ Originalartikel // Full Paper

S. Goerke, M. Ziegler, A. Ihring, J. Delith, A. Undisz, M. Diegel, S. Anders, U. Huebner, M. Rettenmayr, H.G. Meyer, „*Atomic layer deposition of AlN For Thin Membranes Using Trimethylaluminum and H₂/N₂ Plasma*“ in: Applied Surface Science 338 (2015) 35-41

K. Dietrich, C. Menzel, D. Lehr, O. Puffky, U. Hübner, T. Pertsch, A. Tünnermann and E.-B. Kley
Elevating optical activity: Efficient on-edge lithography of three-dimensional starfish metamaterial
Appl. Phys. Lett. 104, 193107 (2014).

H Schneidewind, K Weber, M Zeisberger, U Hübner, A Dellith, D Cialla-May, R Mattheis and J Popp
The effect of silver thickness on the enhancement of polymer based SERS substrates
Nanotechnology 25 (2014) 445203.

Uwe Huebner, Ekaterina Pshenay-Severin, Rasoul Alaei, Christoph Menzel, Mario Ziegler, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, Thomas Pertsch, Hans-Georg Meyer and Juergen Popp:
“Exploiting extreme coupling to realize a *metamaterial perfect absorber*”
Microelectronic Engineering, Volume 111, November 2013, Pages 110-113.

Rasoul Alaei, Christoph Menzel, Uwe Huebner, Ekaterina Pshenay-Severin, Shakeeb Bin Hasan, Thomas Pertsch, Carsten Rockstuhl, and Falk Lederer:
“Deep-Subwavelength Plasmonic Nanoresonators Exploiting Extreme Coupling”
Nano Letters 2013 13 (8), 3482-3486.

Thomas W. H. Oates, Babak Dastmalchi, Christian Helgert, Lars Reissmann, Uwe Huebner, Ernst-Bernhard Kley, Marc A. Verschuuren, Iris Bergmair, Thomas Pertsch, Kurt Hingerl, and Karsten Hinrichs:
“Optical activity in sub-wavelength metallic grids and fishnet metamaterials in the conical mount”,
Optical Materials Express, Vol. 3, Issue 4, pp. 439-451 (2013).

Pahlow, Susanne; Kloß, Sandra; Blättel, Verena; Kirsch, Konstantin; Hübner, Uwe; Cialla, Dana; Rösch, Petra; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Isolation and Enrichment of Pathogens with a Surface Modified Aluminium-Chip for Raman Spectroscopic Applications
ChemPhysChem, European Journal of chemical physics and physical chemistry 14, 3600-3605 (2013)

Schröder, Ulrich-Christian; Ramoji, Anuradha A.; Glaser, Uwe; Sachse, Svea; Leiterer, Christian; Csaki, Andrea; Hübner, Uwe; Fritzsche, Wolfgang; Pfister, Wolfgang; Bauer, Michael; Popp, Jürgen; Neugebauer, Ute
Combined Dielectrophoresis–Raman Setup for the Classification of Pathogens Recovered from the Urinary Tract
Analyst 85, 10717-10724 (2013)

Cialla, Dana; März, Anne; Böhme, René; Theil, Frank; Weber, Karina; Schmitt, Michael; Popp, Jürgen
Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) - progress and trends
Analytical and bioanalytical chemistry 403, 27-54 (2012)

Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Chip-based Detection methods Use of metallic Nanoparticles for better and safer food
Deutsche Lebensmittel-Rundschau 108, 190-194 (2012)

Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla, Dana; Hähle, Robert; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias;
Mattheis, Roland; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen
Microfabricated polymer-substrates for SERS
Microelectronic Engineering 98, 444-447 (2012)

Schneidewind, Henrik; Schüler, Thomas; Strelau, Katharina; Weber, Karina; Cialla, Dana; Diegel, Marco;
Mattheis, Roland; Berger, Andreas; Möller, Robert; Popp, Jürgen
The morphology of silver nanoparticles prepared by enzyme-induced reduction
Beilstein Journal of Nanotechnology 3, 404-414 (2012)

Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla, Dana; Hähle, Robert; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias;
Mattheis, Roland; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen
Microfabricated polymer-substrates for SERS
Microelectronic Engineering 98, 444-447 (2012)

Losurdo, M.; Bergmair, Iris; Dastmalchi, Babak; Helgert, Christian; Pshenay-Severin, Ekaterina; Falkner,
M.; Pertsch, Thomas; Kley, Ernst-Bernhard; Hübner, Uwe; Mühlberger, M.; Hingerl, K.; Bruno, G.
Enhancing Chemical and Optical Stability of Silver Nanostructures by Low-Temperature Hydrogen Atoms
Processing
Journal of Physical Chemistry C 116, 23004-23012 (2012)

Petruck, Paul; Riesenberger, Rainer; Hübner, Uwe; Kowarschik, Richard
Spatial coherence on micrometer scale measured by a nanohole array
Optics Communications 285, 389-392 (2012)

Schmidt, Albrecht; Garwe, Frank; Hübner, Uwe; May, Torsten; Paa, Wolfgang; Zeisberger, Matthias;
Zieger, Gabriel; Stafast, Herbert
Experimental characterization of bi-directional terahertz emission from gold-coated nanogratings
Applied Physics B 109, 631-642 (2012)

Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias;
Mattheis, Roland
Innovative plasmonic nanostructures as biosensor for DNA detection
Biomedical Engineering-Biomedizinische Technik 57, 579 (2012)

Weber, Karina; Cialla, Dana; Popp, Jürgen
Metallische Nanopartikel für die moderne Hochleistungsanalytik
Deutsche Molkerei Zeitung 21 p. 12-18

- **Referierte Konferenzbeiträge // Peer reviewed Conference Proceedigs**

Uwe Huebner, Matthias Falkner, Uwe D. Zeitner, Michael Banasch, Kay Dietrich and E.-B. Kley
"Multi-stencil character projection e-beam lithography: a fast and flexible way for high quality optical metamaterials ", Proc. SPIE 9231, 30th European Mask and Lithography Conference, 92310E (October 17, 2014).

Cialla, Dana; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Mattheis, Roland; Popp, Jürgen

Characterization and Application of Innovative Plasmonic Arrays

The 14th International Meeting on Chemical Sensors, doi: 10.5162/IMCS2012/2.5.2 p. 230-232

Zeisberger, Matthias; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Mattheis, Roland; Cialla, Dana; Popp, Jürgen

Plasmonic Nanostructures on the Basis of Ag Covered PMMA Gratings

Proc. SPIE 8234, Plasmonics in Biology and Medicine IX, 823405 (February 9, 2012); doi:10.1117/12.908620

- **Eingeladene Vorträge**

Uwe Huebner, Ekaterina Pshenay-Severin, Rasoul Alaee, Christoph Menzel, Mario Ziegler, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, Thomas Pertsch, Hans-Georg Meyer and Juergen Popp; "Exploiting extreme coupling to realize a *metamaterial perfect absorber*", 57th International Conference on Electron, ION, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN 2013), 28.05.-31.05.2013, Nashville, US.

Weber, Karina; Cialla, Dana; Hübner, Uwe; Zeisberger, Matthias; Schneidewind, Henrik; Mattheis, Roland; Popp, Jürgen

Silver plasmonic arrays for analytical application

SPIE Photonics Europe, 16.04.2012-19.04.2012, Brüssel, Belgium

- **Vorträge**

Pahlow, Susanne; Kloß, Sandra; Kirsch, Konstantin; Hübner, Uwe; Weber, Karina; Rösch, Petra; Popp, Jürgen

Chip-based Isolation of Microorganisms with Subsequent Raman Spectroscopic Identification

SPIE Photonics Europe 2014, Brussels, 14.04.2014-17.04.2014, Belgium

Weber, Karina; Cialla, Dana; Jahn, Martin; Hidi, Izabella Jolan; März, Anne; Hübner, Uwe; Popp, Jürgen

Application of plasmonic particle based nanostructures in bioanalytics

SPIE Photonics West 2014, San Francisco, 01.02.2014-06.02.2014, USA

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla-May, Dana; Popp, Jürgen

3D Flower-Like Nanostructures as an Efficient and Reproducible Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrate (SERS) using ultra-thin film techniques

SPIE Photonics Europe 2014, Brussels, 14.04.2014-17.04.2014, Belgium

Knipper, Richard; Hübner, Uwe; May, Torsten; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen

Plasmonische Strukturen für die Bioanalytik

Proc. 7. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, Berlin, Germany (2013), 49-50.

Pahlow, Susanne; Cialla, Dana; März, Anne; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Nanoflower-based SERS active particles for chemosensing
Proc. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Germany, , 345-350

Pahlow, Susanne; Kloß, Sandra; Blättel, Verena; Kirsch, Konstantin; Hübner, Uwe; Cialla, Dana; Rösch, Petra; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Isolation und Anreicherung von Krankheitserregern mit Hilfe eines oberflächenmodifizierten Aluminium-Chips für Raman-spektroskopische Anwendungen
Proc. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Germany, 91-96

Cialla, Dana; Jahn, Martin; Zierbock, Sophie; Mühlig, Anna; Yüksel, Sezin; Radu, Andreea; Hidi, Izabella
Jolan; Weber, Karina; Popp, Jürgen
SERS as analytical tool
SAVVY Workshop 29.08.2013-30.08.2013, San Sebastian, Spain

Mühlig, Anna; Cialla, Dana; Henkel, Thomas; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Quantitative SERS investigations of the heteroaromatics in a Lab-on-a-chip device
44th world chemistry congress, 11.08.2013-16.08.2013, Istanbul, Turkey

Weber, Karina; Cialla, Dana; Popp, Jürgen
Innovative chip-based technologies for bioanalytical application
Innovationsforum Senftenberg, 18.04.2013-19.04.2013, Senftenberg, Germany

Weber, Karina; Cialla, Dana; Popp, Jürgen
Chipbasierte Technologien für die moderne Hochleistungsanalytik
Dresdner Sensor-Symposium, 09.12.2013-11.12.2013, Dresden, Germany

Weber, Karina; Meisel, Susann; Cialla, Dana; Popp, Jürgen
Chipbasierte Nachweisverfahren unter Verwendung metallischer Nanopartikel
21. Oranienburger Milchforum, 14.11.2013-15.11.2013, Oranienburg, Germany

Zierbock, Sophie; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen; Sivakov, Vladimir; Talkenberg, Florian; Bochmann, Arne; Alexander, Petrov; Kaniukov, Egor; Sergey Demyanov,
3D Silver nanostructures in swift heavy ion tracks for Surface Enhanced Raman Spectroscopy
Actual Problems of Solid State Physics, 15.10.2013-18.10.2013, Minsk, Belarus

Zierbock, Sophie; Cialla, Dana; Bräutigam, Patrick; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for the detection of ecological harmful arrangements of sewage water
Proc. Doctoral Students Conference on Optics (DoKDoK) Schloss Oppurg, Germany, 2012 p. 126-127

Alaee, Rasoul; Menzel, Christoph; Hübner, Uwe; Pshenay-Severin, Ekaterina; Pertsch, Thomas; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen; Rockstuhl, Carsten; Lederer, Falk
Complete light absorption in extremely coupled plasmonic nanostructure
Proc. Doctoral Students Conference on Optics (DoKDoK) Schloss Oppurg, Germany, 2012 p. 20-21

Cialla, Dana; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Mattheis, Roland; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Application of innovative plasmonic nanostructures in (bio)analytics
SPIE Photonics Europe, 16.04.2012-19.04.2012, Brussels, Belgium

Cialla, Dana; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Mattheis, Roland; Weber, Karina; Popp, Jürgen

Innovative plasmonic arrays with high structural homogeneity for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)

International Conference on Metamaterials and Dissemination Workshop, 03.07.2012-04.07.2012, Jena, Germany

Cialla, Dana; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Mattheis, Roland; Popp, Jürgen

Characterization and Application of Innovative Plasmonic Arrays

IMCS 2012 - The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 20.05.2012-23.05.2012, Nürnberg, Germany

Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla, Dana; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen

Surface-metallized polymer nanogratings as high-sensitive SERS substrates

European Society for Precision Engineering & Nanotechnology, 05.08.2012-08.08.2012, Stockholm, Sweden

Weber, Karina; Cialla, Dana; Popp, Jürgen

Innovative Bio- und Chemochips für eine Hochleistungsanalytik

16. Heiligenstädter Kolloquium "Technische Systeme für die Lebenswissenschaften", 24.09.2012-26.09.2012, Heilbad Heiligenstadt, Germany

Weber, Karina; Cialla, Dana; Popp, Jürgen

Plasmonische Strukturen für die Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS)

8. ThGOT – Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 3. Optik-Kolloquium „Dünne Schichten in der Optik“, 04.09.2012-06.09.2012, Leipzig, Germany

Zeisberger, Matthias; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Mattheis, Roland; Cialla, Dana; Popp, Jürgen

Plasmonic Nanostructures on the Basis of Ag Covered PMMA Gratings

SPIE Photonics West 2012, 21.01.2012-26.01.2012, San Francisco, USA

▪ Poster

Best Poster Award

Hübner, Uwe; Mayerhöfer, Thomas G.; Hänschke, Frank; Cialla-May, Dana; Weber, Karina; Ziegler, Mario; Knipper, Richard; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen: Micro fabricated meta-material perfect absorber based sensors from VIS/NIR to THZ, 40th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE), Lausanne, 22.09.2014-26.09.2014, Swiss

Best Poster Award

Hübner, Uwe; Pshenay-Severin, Ekaterina; Alaei, Rasoul; Menzel, Christoph; Ziegler, Mario; Rockstuhl, Carsten; Lederer, Falk; Pertsch, Thomas; Meyer, Hans-Georg; Popp, Jürgen: Exploiting extreme coupling to realize a *metamaterial perfect absorber*, 38th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2012), 16.09.2012-20.09.2012, Toulouse, France

Knipper, Richard; Hübner, Uwe; Mayerhöfer, Thomas G.; May, Torsten; Meyer, Hans-Georg; Cialla-May, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
A tuneable THz total absorber for life science applications
Surface-Enhanced Spectroscopies 2014, Chemnitz, 07.10.2014-10.07.2014, Germany

Pahlow, Susanne; Kloß, Sandra; Stöckel, Stephan; Kirsch, Konstantin; Hübner, Uwe; Rösch, Petra; Cialla-May, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Chip-based Isolation of Microorganisms for Subsequent Raman Spectroscopic Identification
XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy, Jena, 10.08.2014-15.08.2014, Germany

Patze, Sophie; Hübner, Uwe; Jahn, Martin; Weber, Karina; Cialla-May, Dana; Popp, Jürgen
Detection of harmful substances by employing surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)
International Symposium on Nanophotonics and Doctoral School on Photonic Materials and Metamaterials, Jena, 24.11.2014-28.11.2014, Germany

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla-May, Dana; Popp, Jürgen
Improved stability of enzymatically generated silver nanoparticles (EGNPs) for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) using ultra-thin film technique
Surface-Enhanced Spectroscopies 2014, Chemnitz, 07.10.2014-10.07.2014, Germany

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla-May, Dana; Popp, Jürgen
3D Flower-Like Nanostructures as an Efficient and Reproducible template for Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)
XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy, Jena, 10.08.2014-15.08.2014, Germany

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Weber, Karina; Cialla-May, Dana; Popp, Jürgen
Improved stability of enzymatically generated silver nanoparticles (EGNPs) for surface enhanced spectroscopy (SERS) using ultra-thin film technique
XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy, Jena, 10.08.2014-15.08.2014, Germany

Uwe Huebner, Uwe D. Zeitner, Michael Banasch, Torsten Harzendorf, Kay Dietrich and Ernst-Bernhard Kley; "Fast character projection e-beam lithography for photonic nanomaterials", 39th International Micro & Nano Engineering Conference (MNE 2012), 16.09.-19.09.2013, London, UK.

Knipper, Richard; Hübner, Uwe; May, Torsten; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Plasmonische Strukturen für die Bioanalytik
7. Interdisziplinäres Doktorandenseminar 24.02.2013-26.02.2013, Berlin, Germany

Knipper, Richard; Hübner, Uwe; Mayerhöfer, Thomas; May, Torsten; Meyer, Hans-Georg; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
A Total Absorber for THz-Spectroscopy in Life sciences
39th International Conference on Micro and Nano Engineering, 16.09.2013-19.09.2013, London, Great Britain

Knipper, Richard; Hübner, Uwe; Mayerhöfer, Thomas; May, Torsten; Meyer, Hans-Georg; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
A Total Absorber for THz-Spectroscopy
The 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 01.09.2013-06.09.2013, Mainz, Germany

Pahlow, Susanne; Kloß, Sandra; Kirsch, Konstantin; Hübner, Uwe; Cialla, Dana; Weber, Karina; Rösch, Petra; Popp, Jürgen

Chip-based Isolation of Microorganisms with Subsequent Raman Spectroscopic Identification
Doctoral Students Conference on Optics (DokDok), 06.10.2013-10.10.2013, Suhl, Germany

Schröder, Ulrich-Christian; Assmann, Cora; Glaser, Uwe; Ramoji, Anuradha A.; Hübner, Uwe; Sachse, Svea; Pfister, Wolfgang; Fritzsche, Wolfgang; Popp, Jürgen; Neugebauer, Ute

Culture-independent detection of sepsis pathogens from bacteriurias: a novel combination of dielectrophoresis and micro-Raman spectroscopy

6th International Congress "Sepsis and Multiorgan Dysfunction, 04.09.2013-06.09.2013, Weimar, Germany

Schröder, Ulrich-Christian; Assmann, Cora; Ramoji, Anuradha A.; Glaser, Uwe; Hübner, Uwe; Leiterer, Christian; Csaki, Andrea; Fritzsche, Wolfgang; Bauer, Michael; Popp, Jürgen; Neugebauer, Ute

A Combined Dielectrophoresis-Raman Setup for High-Speed Antibiotic Susceptibility Tests of Sepsis Pathogens

DPG-Frühjahrstagung 2013, 10.03.2013-15.03.2013, Regensburg, Germany

Schröder, Ulrich-Christian; Assmann, Cora; Ramoji, Anuradha A.; Glaser, Uwe; Hübner, Uwe; Sachse, Svea; Pfister, Wolfgang; Fritzsche, Wolfgang; Popp, Jürgen; Neugebauer, Ute

A novel combination of dielectrophoresis and Raman spectroscopy for the characterization and identification of bacteria directly in body fluids

FTIR Spectroscopy in Microbiological and Medical Diagnostic, 24.10.2013-25.10.2013, Berlin, Germany

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen

3D Flower-Like Nanostructures as an Efficient and Reproducible Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrate (SERS)

Molecular Plasmonics 2013, 23.05.2013-25.05.2013, Jena, Germany

Yüksel, Sezin; Ziegler, Mario; Hübner, Uwe; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen

Enzymatically Generated Silver-Nanoparticles (EGNPs) as a Powerful Platform for Surface Enhanced Spectroscopy (SERS)

Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, 25.08.2013-30.08.2013, Kobe, Japan

Cialla, Dana; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Mattheis, Roland; Popp, Jürgen

Innovative Plasmonic Arrays and their application as SERS substrates

23rd International Conference on Raman Spectroscopy, 12.08.2012-17.08.2012, Bangalore, India

Cialla, Dana; Weber, Karina; Hübner, Uwe; Schneidewind, Henrik; Zeisberger, Matthias; Mattheis, Roland; Popp, Jürgen

Innovative plasmonic nanostructures as biosensor for DNA detection

BMT – Biomedizinische Technik 2012, 46. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomedizinische Technik, 16.09.2012-19.09.2012, Jena, Germany

Schneidewind, Henrik; Weber, Karina; Cialla, Dana; Diegel, Marco; Mattheis, Roland; Berger, Andreas; Popp, Jürgen

Enzymatically generated silver nanoparticles for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)
76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung, 25.03.2012-30.03.2012, Berlin, Germany

Zierbock, Sophie; Cialla, Dana; Bräutigam, Patrick; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) for the detection of ecological harmful arrearages of sewage water
Doctoral Students Conference on Optics (DoKDoK), 07.10.2012-11.10.2012, Schloss Oppurg, Germany

Zierbock, Sophie; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Detection of ecological harmful arrearages of sewage water with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)
23rd International Conference on Raman Spectroscopy, 12.08.2012-17.08.2012, Bangalore, India

Zierbock, Sophie; Jahn, Martin; Cialla, Dana; Weber, Karina; Popp, Jürgen
Detection of low molecular substances with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)
WiTec Symposium, 25.09.2012-27.09.2012, Ulm, Germany

Schröder, Ulrich-Christian; Glaser, Uwe; Leiterer, Christian; Csaki, Andrea; Fritzsche, Wolfgang; Hübner, Uwe; Popp, Jürgen; Bauer, Michael; Neugebauer, Ute
A Dielectrophoresis Study on the Frequency-Dependent Behaviour of Sepsis Pathogens in Media with Different Conductivities
76. Jahrestagung der DPG und DPG-Frühjahrstagung, 25.03.2012-30.03.2012, Berlin, Germany

III. Anlagen

1. Erfolgskontrollbericht

Siehe: Erfolgskontrollbericht_Phona_IPHT.docx

2. Kurzfassung (Berichtsblatt)

Siehe: Berichtsblatt_Phona_IPHT.docx
Document Control Sheet_Phona_IPHT.docx

Danksagung

Für die Mitarbeit an einzelnen Textpassagen in diesem Bericht danken wir Dana Cialla-May, Henrik Schneidewind, Matthias Zeisberger, Richard Knipper, Martin Jahn, Mario Ziegler, Sebastian Goerke und Sezin Yücksel und vom Fraunhofer IOF Jena, Uwe D. Zeitner und Christoph Wächter.