

# Projekt „PlasmonBioSense“

## Schlussbericht

Titel des Gesamtvorhabens:

**Entwicklung innovativer plasmonischer Materialien für die SERS/LSPR-Biosensorik**

Titel des Teilvorhabens:

**Entwicklung eines Nano-Imprint-Prozesses für mikro-/nanostrukturierte Sensorsubstrate**

Zuwendungsempfänger: Temicon GmbH, Konrad-Adenauer-Allee 11, 44263 Dortmund

Förderkennzeichen: 01DR20010B

Projektleitung: Dipl.-Ing Thomas Ruhl

Projektlaufzeit: 01.10.2020 – 30.09.2023

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01DR20010B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# Sachbericht Teil I

Projekt: PlasmonBioSense, FKZ: 01DR20010B, Partner: Temicon GmbH

## Kurzbericht

### Ursprüngliche Aufgabenstellung

Innerhalb des Förderprojektvorhabens PlasmonBioSense soll die Entwicklung und Erprobung neuartiger multifunktionaler plasmonischer Sensor-Substrate für den Einsatz in der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (LSPR - localized surface plasmon resonance) und der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS - surface enhanced Raman spectroscopy) stattfinden.

Der oberflächenaktive Teil dieser Sensorsubstrate basiert auf nanostrukturierten Goldschichten. Die Herstellung dieser aktiven Sensorflächen durch kosteneffiziente Methoden ist Teil der Aufgabenstellung der temicon GmbH innerhalb des Konsortiums. Hierzu soll u.a. die UV-Nanoimprint-Lithografie (UV-NIL) eingesetzt werden, ein mittlerweile zur Herstellung von nanostrukturierten Oberflächen etabliertes Verfahren. Die so hergestellten Vertiefungen werden mit Goldpartikeln gefüllt. Hierdurch ist eine hohe lokale Verstärkung des elektromagnetischen Feldes möglich, wodurch eine erhöhte Sensitivität bei der Verwendung von LSPR- und SERS-Spektroskopie genutzt werden kann. Konkrete Aufgabenstellung der temicon GmbH ist es ebenfalls die Herstellung von Nanostrukturen per Laserinterferenzlithografie und die Weiterverarbeitung zu Nickelwerkzeugen zu entwickeln, die wiederum als Basis für die Herstellung von NIL-kompatiblen Softmolds dienen. Für die verschiedenen Projektpartner und deren spezielle Sensoranwendungen werden verschiedene Strukturen erzeugt und repliziert und schließlich als Grundlage für die entsprechenden Sensoren zur Verfügung gestellt. Die anschließende Funktionalisierung und Sensor-Realisierung ist im wesentlichen Aufgabenteil der Konsortialpartner. Abschließend wird durch die Skalierung der Produktionsprozesse eine Validierung der Prozesskette angestrebt.

Temicon ist Hersteller von mikro- und nanostrukturierten Produkten und Komponenten. Das Mastering von Strukturen per UV- und Laserinterferenzlithografie ist ein etabliertes Verfahren. Für neue Strukturen verlangen die jeweiligen Projektanforderungen i.d.R. eine Erforschung und Anpassung der Prozess- und Belichtungsparameter. Weiterhin müssen ggf. neue Belichtungssetups entwickelt werden. Die hierauf basierend hergestellten Master werden per galvanischer Abformung in Nickel überführt und dienen entweder unmittelbar als Prägewerkzeug (R2R-UV-NIL, Hot Embossing oder Spritzguss) oder als robuste Vorlage zur Herstellung von Softmolds für die UV-NIL auf starren Substraten. Die Herstellung von Nanostrukturen insbesondere mit sehr geringen Schichtdicken ist eine besondere Herausforderung des Projekts.

### Ablauf des Vorhabens

In der ersten Projektphase wurden die unterschiedlichen Anforderungen der verschiedenen Projektpartner an die Nanostrukturen und die entsprechenden Möglichkeiten zur Realisierung erörtert. Die verschiedenen Partner haben hier unterschiedliche Ansätze zur Realisierung der Sensorik und dementsprechend unterschiedliche Anforderungen an die Nanostrukturen. Strukturen wurden mittels Laserinterferenzlithografie oder Elektronenstrahlithografie hergestellt, ebenso kam UV-Lithografie in einer Vorstudie zum Einsatz. Über die genannten Schritte Mastering, Galvanik und UV-Nanoimprintlithografie wurden die Substrate für die Sensorik hergestellt. Mittels UV-Lithografie wurde eine Miniaturisierung der Strukturen bis hinab ca. 0.6µm erreicht. Per Elektronenstrahl- und Laserinterferenzlithografie konnten Strukturen bis in den 100nm Bereich erzeugt werden, die für die

Erzeugung von Plasmonik relevant sind. Die per E-Beam erzeugten Strukturen wurden in dem Fall vom IPHT zur Verfügung gestellt.

Die so erzeugten Strukturen wurden per Nickelgalvanik in ein stabiles Werkzeug kopiert und anschließend in einen Stempel für die UV-Nanoimprintlithografie überführt. Mittels dieser Stempel konnte der UV-NIL Imprintprozess auf Glassubstraten durchgeführt werden. Insbesondere für die Herstellung der LSPR Sensoren des IPHT kam es hierbei auf eine geringe Restschichtdicke an, da die Strukturierung per UV-NIL im Wesentlichen für eine Maskierung des Glassubstrates vor der Beschichtung mit Goldnanopartikeln auf der Substratoberfläche sorgt. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Ansätze verfolgt um eine Maskierung der Oberfläche zu erzeugen, die eine lokale Besiedelung des Substrates mit den Nanopartikeln ermöglicht und gleichzeitig nach der erfolgten Aufbringung der Partikel wieder entfernbar ist (z.B. per Lift-Off). Die Optimierung dieses Prozessschritts und die Anpassung des Workflows waren eine der zentralen Aufgaben innerhalb des Projekts. Eine weitere zentrale Aufgabe war die iterative Optimierung der per Laserinterferenz lithografisch hergestellten Strukturen für die japanischen Partner. Die hierbei belichteten, hexagonal angeordneten Nano-Pillar wurden in ihrer Form, Größe und Ausrichtung variiert, um die Funktion und Sensitivität der SERS Sensoren der japanischen Partner zu beeinflussen. Hierdurch konnte die Sensitivität der Sensoren verbessert werden und sogar eine neue Funktionalität getestet werden.

#### Wesentliche Ergebnisse /Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Photonische Technologien (IPHT) wurde an der Herstellung von Glassubstraten für die LPRS Sensorik gearbeitet. Per UV-Lithografie und Elektronenstrahlschreiben hergestellte Strukturen konnten auf entsprechende Substratträger übertragen werden. Die Restschichtdicke wurde hierbei soweit reduziert, dass ein Übertrag des NIL Patterns auf Glas durch Plasmaätzprozesse möglich wurde. Es wurde gezeigt, dass zur Herstellung von nanoskaligen Strukturen ein gerichteter Ätzprozess erforderlich ist.

Weiter wurden in Zusammenarbeit mit dem IPHT für den japanischen Projektpartner Furuno optische Nanogitter erzeugt, die für die Realisierung eines „Optical Waveguide Biosensors“ erforderlich waren. Dabei handelt es sich um Ein- und Auskoppelstrukturen, mit deren Hilfe ein Laserstrahl in die Substratebene des Sensorchips gekoppelt werden kann, der dann mit der funktionalisierten Oberfläche interagiert. Die Nanogitter wurden per UV-NIL auf geeignete Gläser übertragen. Die Vereinzelung und Funktionalisierung wurde vom Projektpartner übernommen.

Der japanische Projektpartner Tanaka hat zur Herstellung von EC-SERS Chips Imprints mit 2 unterschiedlichen Nanostrukturen, sogenannten Mottenaugenstrukturen, mit 250 bzw. 300nm Periode erhalten. Die Funktionalität der Strukturen und die Eignung für die EC-SERS Sensorik wurde mit den beiden Strukturtypen und unterschiedlichen Goldmengen im Bereich von 20-250nm getestet. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden ebenfalls Nickelwerkzeuge mit 200nm Periode getestet.

Mit der Partner-Arbeitsgruppe der University of Osaka wurden gemeinsam sehr positive Ergebnisse erzielt. In diesem Fall wurden von temicon verschiedene Nanopillar Strukturen per Laserinterferenz-Lithografie hergestellt und als Nickelwerkzeug zur Verfügung gestellt. Iterativ wurden verschiedene Strukturprofile erzeugt, neben sehr kreisförmigen Strukturen, die über eine komplexe 3-Strahlen-Laserinterferenz erreicht wurden, wurde auch die typische Ellipsenform noch weiter verstärkt. Es hat sich gezeigt, dass diese elliptische Form besondere Vorteile hat. Hieraus plant die University of Osaka eine Patentanmeldung.

# Sachbericht Teil II

Projekt: PlasmonBioSense, FKZ: 01DR20010B, Partner: Temicon GmbH

## Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten

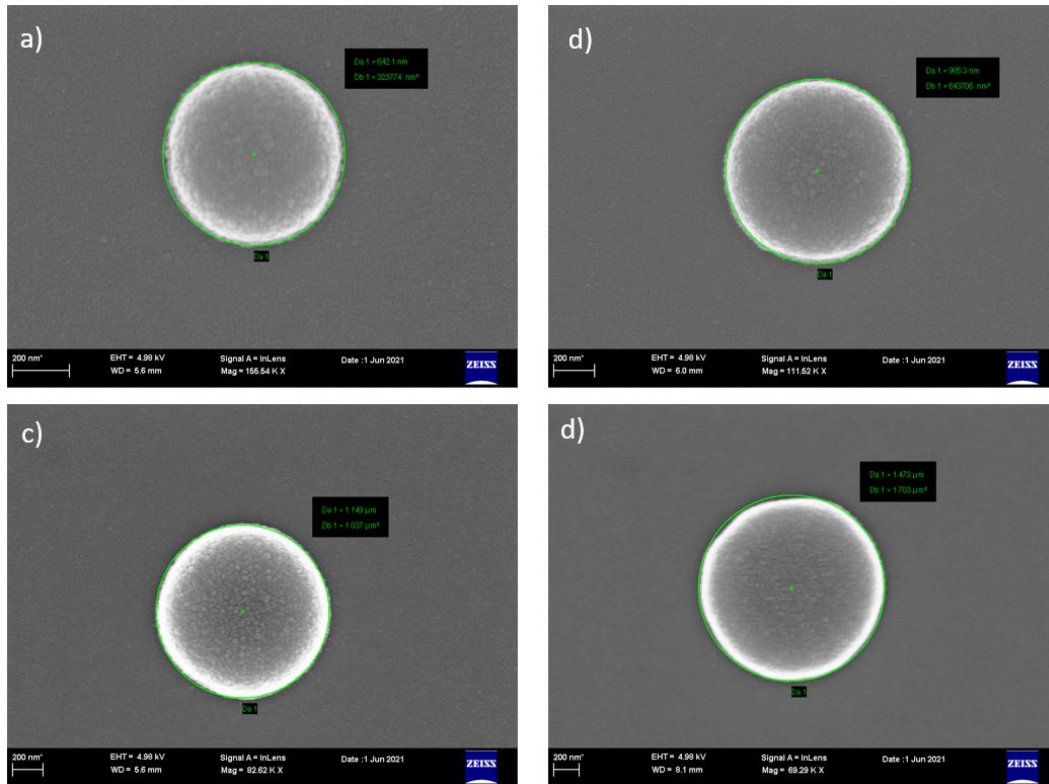
Das Projekt wurde in drei Aufgabenpakete gegliedert. Im ersten Arbeitspaket „Design und Herstellung von Hybrid-Nanostrukturen für SERS/LPRS“ ging es primär um die Herstellung von strukturierten (Glas-) Substraten mit den jeweils geeigneten Strukturen. Mit den verschiedenen Projektpartnern wurden hierzu die entsprechenden Strukturen abgestimmt und dann per UV-/Laserinterferenz- oder Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Weiter wurden diese Substrate (Master) durch Nickelgalvanik repliziert und in einen Soft-Mold überführt. Die Nickelgalvanik diente hier nur als Zwischenschritt um die sensiblen Masterstrukturen zu bewahren. Zudem sind bei geeignetem Design eine Vervielfältigung und Invertierung der Strukturen über die Galvanik möglich. Anschließend kann von dem Nickelwerkzeug ein Soft-Mold hergestellt werden, der für den eigentlichen Imprint der Strukturen auf das Zielsubstrat Verwendung findet. Je nach Anwendung der einzelnen Partner kam es abschließend noch zu einem Ätzabtrag, um die Strukturen restschichtdickenfrei auf das Glassubstrat zu übertragen und in den vertieften Strukturen das Basissubstrat freizulegen.

Im Arbeitspaket 2 wurde das Gelernte auf die Zielsubstrate angewendet, um beim Projektpartner die Realisierung und Charakterisierung der Sensoren zu ermöglichen. Die durch die Projektpartner erzielten Ergebnisse wurden sodann rückgekoppelt, damit eine Optimierung der Strukturen durchgeführt werden konnte.

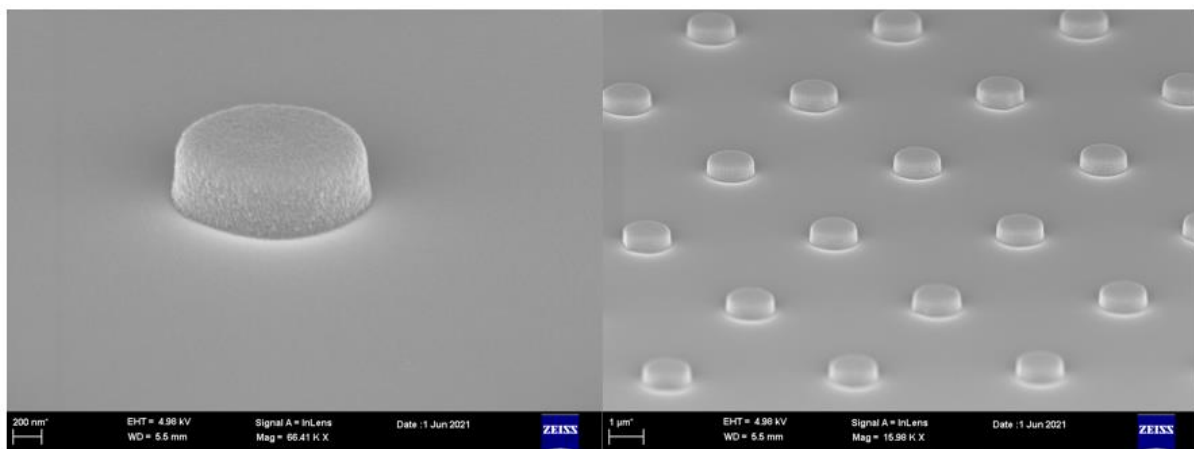
Mit erfolgreicher Charakterisierung der Substrate erfolgt die Hochskalierung der Prozesskette. Die so hergestellten Substrate dienen der Validierung der Sensorfunktionalität bei den Projektpartnern.

### KOOPERATION MIT DEM DEUTSCHEN PROJEKTPARTNER LEIPNIZ IPHT

Die erste Aufgabe innerhalb des Arbeitspaket 1 war, in Abstimmung mit dem deutschen Projektpartner IPHT in Jena, die Grenzen der UV-Lithographie auszutesten und dabei geeignete Strukturen zu erzeugen, mit denen die Prozesskette Mastering – Nickel Werkzeugherstellung – Softmold für UV-Nanoimprint – UV-Nanoimprintlithographie – Ätztechnik untersucht werden konnte. Die hierfür verwendeten Fotomasken hatten Strukturen im Bereich von 0,8 bis 1,4µm Durchmesser. Dabei kamen verschiedene Photoresistlacke und Lacksubstrate zum Einsatz. Als Ergebnis konnte gezeigt werden, dass alle Strukturen in den Fotolack übertragen werden konnten. Die Lackhöhe betrug hierbei nur 380nm. Die kleinste erreichte Struktur wie Abbildung 1a zeigt, hat einen Durchmesser von 670nm. Bei allen Strukturen konnte eine minimale Verkleinerung des Maskendesigns auf dem Master von 100-150nm beobachtet werden.



Wichtiges Kriterium für die weitere Prozessierbarkeit: die Strukturen weisen einen positiven Flankenwinkel auf, der eine einfache Entformung sowohl in der Galvanik als auch im späteren Nanoimprint erlaubt (siehe Abbildung 2). Im nächsten Schritt wurden die Strukturen galvanisch abgeformt. Hierzu wurden die Entwicklungsarbeiten ausgehend von Standardprozessen der temicon durchgeführt. Die Strukturübertragung hat wie erhofft gut funktioniert. Durch die positive Strukturflanken war ebenso der sogenannte Familienprozess möglich, bei dem von einem vorhandenen Nickelshim eine invertierte Kopie abgeformt wird. Hierdurch können multiple Werkzeuge hergestellt werden. Die Qualität der Strukturen in Nickel stand der Qualität der Master in nichts nach (siehe Abbildung 3).



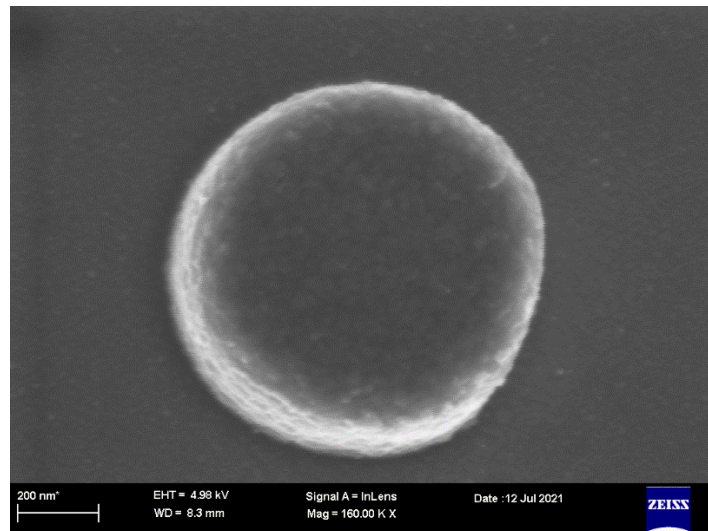


Abbildung 3: Nickelgalvanik: REM Aufnahme der replizierten Teststrukturen

Für die Durchführung der UV-Nanoimprintlitographie (UV-NIL) sind flexible und – zumindest bei opaken Zielsubstraten – transparente Softmolds erforderlich. Häufig wird Silikon (typischerweise Polydimethylsiloxan - PDMS) oder eine ebenfalls per UV-NIL strukturierte PET Folie eingesetzt. Im letzteren Fall, zeichnen sich die Softmolds weiter durch einen speziellen UV-Lack aus, der bestimmte Hafteigenschaften für den Imprint besitzt. So muss er zum Carrier (PET Folie) eine hohe Haftung, zum späteren Imprintlack jedoch eine geringe Haftung aufweisen. In diesem Fall wurde eine spezielle Beschichtung aufgetragen, die die Antihafteigenschaften erzeugt. Die eigentliche Strukturübertragung von Nickelshim auf PET-Folie ist identisch zur späteren Prägung per Softmold auf das Zielsubstrat.

Für die Funktion der SERS/LSPR Sensoren ist es erforderlich, dass die erzeugten Mikrostrukturen restschichtdickenfrei auf ein Glassubstrat übertragen werden können. Hintergrund hierbei ist, dass die Goldpartikel quasi im Batchprozess, also großflächig auf die Oberfläche aufgebracht werden und typischerweise durch einen Lift-Off Prozess des Lackes wieder entfernt werden. Damit in den funktionalen Bereichen die Strukturen erhalten bleiben ist es also erforderlich, dass die Gold-Nanopartikel direkt an das Glas binden und damit bei Lift-Off Prozess nicht entfernt werden. Dies wird durch eine zusätzliche Oberflächenaktivierung erreicht. Da der restschichtdickenfreie Imprint typischerweise nicht direkt möglich ist, wird ein zusätzlicher Ätzschritt notwendig werden. Damit hierbei die eigentlichen Strukturen wiederum möglichst wenig angegriffen werden ist es erforderlich, dass die Restschichtdicke zumindest maximal dünn ist. Dies kann durch die Viskosität des Lackes, den Laminationsdruck, die Geschwindigkeit (resp. Zeit der Aufrechterhaltung des Druckes) und Temperatur beeinflusst werden. Nach grundlegenden Tests mit einer Reihe von UV-Lacken wurden im Folgenden zwei Lacksysteme A und B ausgewählt und in Hinblick auf die Ätzrate untersucht. Die Restschichtdicke bei diesen beiden Lacksystemen konnte auf  $< 300\text{nm}$  reduziert werden.

Für den Ätzschritt wurden nun die Ätzraten der beiden Lacke untersucht. Um diese möglichst exakt bestimmen zu können wurden verschiedene Proben in einer Remote-Plasmaanlage unter Vakuum und Zugabe von Fluor unterschiedlich lange geätzt. Auf diese Weise konnte gleichzeitig überprüft werden, ob die Ätzrate über die Dicke der Lackschicht stabil ist oder ob es z.B. zu einer graduellen Veränderung der Ätzrate mit steigender Schichtdicke kommt. Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, hat sich gezeigt, dass Lacktyp A eine sehr stabile Ätzrate von gemittelt  $0,44\text{nm/s}$  zeigt. Lacktyp B zeigt eine etwas geringere Ätzrate von im Mittel  $0,31\text{nm/s}$  bei der sich gezeigt hat, dass die Ätzrate bei sehr geringer Ätzzeit deutlich geringer ist. Dies lässt vermuten, dass es eine obere Lackschicht von ca.  $10\text{-}15\text{nm}$  gibt, die schwieriger zu ätzen ist und sich erst darunter eine relativ stabile Ätzrate einstellt.

Einschränkend muss man allerdings sagen, dass die Messungen der Lackstufen im Nanometerbereich durchaus mit höheren Schwankungen verbunden sind. Mit diesen Werten konnte die Ätzzeit für die hergestellten Proben so angepasst werden, dass sich das erwartete Ergebnis eingestellt hat. Die ursprünglich 350-380nm hohen Strukturen aus Lacktyp B waren mit 280nm Resthöhe noch ausreichend vorhanden (siehe Abbildung 5). Ebenfalls gut zu erkennen waren die weiterhin definierten und nahezu senkrechten Kanten der Strukturöffnungen.

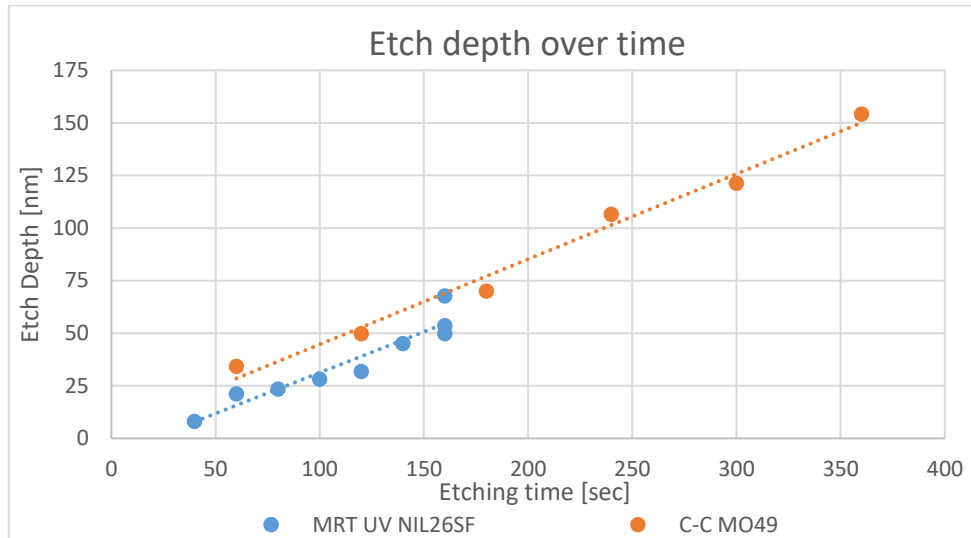


Abbildung 4: Ätztiefe über Ätzzeit der beiden verwendeten UV-Imprint lacke zur Ermittlung von Ätzrate und Ätzcharakteristik

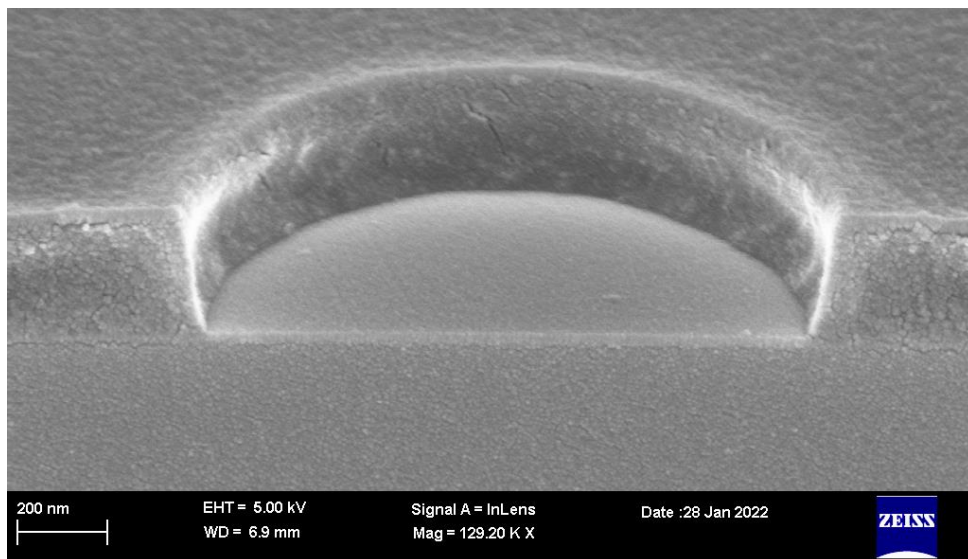


Abbildung 5: Strukturübertragung und Plasmaätzschritt: REM Aufnahme der replizierten Strukturen auf Glas; die Strukturen sind restlackdickenfrei erzeugt worden (Hinweis: die dünne Restschicht ist die Sputterschicht, die für die REM Analyse bei nicht leitenden Substraten erforderlich ist)

Zur weiteren Überprüfung der erreichbaren Ätzcharakteristik mit dem vorhandenen Anlagenpark wurden im weiteren Verlauf feinere Strukturen, die für den Projektpartner Furuno (s.u.) hergestellt, wurden eingesetzt. Diese Strukturen zeichneten sich durch ein optisches Nanogitter im Bereich von wenigen 100nm aus (Konkret: Struktur A: Lines/Spaces von 200nm/260nm und B) L/S 100nm/205nm). Dies entspricht auch den Größenordnungen von Strukturen, die im Bereich der Plasmonik eingesetzt werden und ist somit ein guter Vergleich. Die Master wurden vom IPHT per E-Beam geschrieben und ebenfalls per UV Nanoimprint Litographie repliziert. Das Ergebnis des Imprints ist in Abbildung 6 gut zu erkennen.

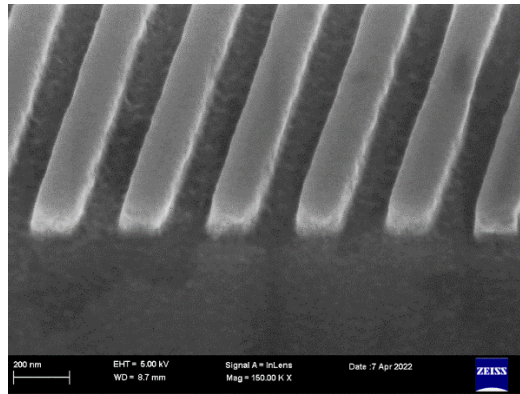


Abbildung 6: REM Aufnahme, mittels UV NIL replizierte Strukturen (zur Sichtbarmachung im REM wurden diese Strukturen mit ca. 30-50nm NiV besputtert)

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wurden hier nun verschiedene Ätzzeiten untersucht. Die Ergebnisse dieser Ätzversuche sind in den Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen in den Abbildungen 7 a-d zu sehen. Leider ist hier sehr deutlich zu erkennen, dass das Ätzen in einem Ionenplasma mit den gewählten Parametern eine sehr isotrope Ätzcharakteristik hat und die Strukturgeometrie dadurch mit steigender Ätzzeit stark verändert wird. Dies zeigt sich bei den nanoskaligen Strukturen dadurch, dass die Breite und Höhe der ursprünglich vorhandenen Stegstrukturen mit steigender Ätzdauer sinkt und die ehemals binäre Struktur zunehmend verschwimmt. Bereits nach 240 Sekunden ist die Ursprungsstruktur nur noch vage zu sehen. Wie oben beschrieben, ist dies bei den mikroskaligen Strukturen noch nicht negativ aufgefallen.

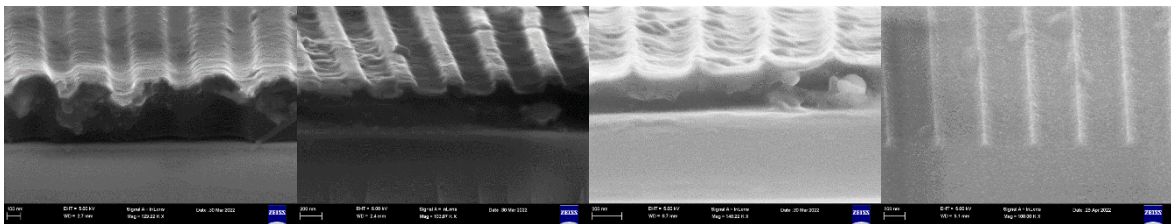


Abbildung 7a-d: REM Aufnahmen von im Plasma geätzten Nanogittern in UV-Lack bei unterschiedlich langer Exposition Von oben links nach unten rechts: a) 89s b) 111s c) 155s d) 270s (zur Sichtbarmachung im REM wurden diese Strukturen mit ca. 30-50nm NiV besputtert - an der Bruchkante in Bild a-c gut zu erkennen)

Zur Funktionalisierung der Substrate für die SERS ist es erforderlich Nanopartikel auf der Substratoberfläche gezielt zu organisieren. Die eingangs erwähnten Testsubstrate wurde aus diesem Grund dem IPHT zur Verfügung gestellt und dort eingesetzt, um eine Besiedelung der freigeätzten Oberflächen mit Goldpartikeln durchzuführen. Hierzu wird ein „Haftvermittler“ auf die Substrate aufgebracht, der die Oberfläche so aktiviert, dass die Nanopartikel hier anbinden können. Dieser Prozess war mit den eingesetzten Materialien leider nicht möglich, weil eine selektive Benetzung der Partikel auf dem Substrat nicht umsetzbar war: die erforderlichen Haftvermittler haben sich ebenso auf dem Glas wie auch auf dem UV-Lack abgesetzt und somit war eine selektive und geordnete Nanopartikelorganisation nicht möglich. Ebenfalls war es so nicht möglich die überflüssigen Partikel über einen Lift-Off Prozess des UV-Lackes selektiv zu entfernen. Denn diese Lacke lassen sich nur durch erneutes Plasmaätzen entfernen, wodurch aber auch alle auf das Substrat aufbrachten Partikel entfernt worden wären. Dieser Versuch schlug fehl.

Aus diesem Grund ist die Strukturierung über PMMA vorangetrieben worden, da sich dünne PMMA Schichten mit geeigneten Lösemitteln entfernen lassen, wodurch die Gold-Nanopartikel aber nicht

entfernt werden würden und stattdessen auf der Substratoberfläche fest verbleiben. Zwei Wege wurden nun verfolgt: zum einen der Versuch eine direkte Strukturierung in den noch nicht vollständig ausgehärteten, also noch lösemittelhaltigen PMMA-Lack per Imprint vorzunehmen und erst anschließend die vollständige Aushärtung thermisch herbeizuführen. Zum anderen die Strukturierung einer per Spin Coating aufgetragenen und vollständig ausgehärteten PMMA-Schicht über einen Ätzschritt zu erreichen. Die hierfür erforderliche Maskierung könnte wiederum mittels klassischen UV Nanoimprints mit entsprechend UV-härtenden Lacken erzeugt werden. Die Entfernung des UV-Lackes sowie des PMMA zur Freilegung der Substratoberfläche könnte per Plasma erfolgen. Auch hierfür gilt, dass eine insgesamt geringe Restschichtdicke wünschenswert ist, um nur eine geringe Änderung der lateralen Strukturabmessungen in Kauf nehmen zu müssen. Der ursprünglich geplante Ansatz, eine Goldschicht auf dem Master über eine Maske zu strukturieren wurde hingegen verworfen. Die vom IPHT eingesetzten Nanopartikel haben gegenüber einer per Sputtertechnik aufgebracht Goldschicht deutliche Vorteile. Vor allem kann aber auch mit der so eingesetzten Technik diverse Typen von Nanopartikeln, auch ebensolche die nicht per Sputtertechnik aufgebracht werden könnten, perspektivisch eingesetzt werden.

Für den ersten oben beschriebenen Ansatz wurde zuerst eine Vorhärtung der PMMA Schicht über eine Hotplate angestrebt. Der flüssige PMMA Lack wurde hierzu mittels Spin-Coating bei bis zu 2000 1/min aufgeschleudert, wodurch eine wenige 100nm dicke Schicht entstanden ist. Nach dem Coating wird diese typischerweise thermisch gehärtet, wobei das Lösemittel ausgetrieben wird; in diesem Fall sollte dies nur in geringem Maße erfolgen. Es hat sich allerdings gezeigt, dass dies bei den sehr dünnen PMMA-Schichten nicht ausreichend kontrolliert werden konnte. Das PMMA trocknet sehr schnell vollständig durch und ein definierter Lösemittelgehalt ist damit nicht zu erreichen. Das PMMA ist somit immer vollständig gehärtet und ein Imprint dann theoretisch nur noch thermisch möglich. Dazu sind die verwendeten Stempel allerdings nicht geeignet. Zudem ist der thermische Imprint nicht dafür bekannt auch nanoskalige Strukturen abbilden zu können. Eben hier liegt eigentlich der Vorteil der UV-NIL Technologie. Der Lösemittelgehalt war deutlich besser zu kontrollieren, wenn das Lösemittel bei Raumtemperatur verdampfen konnte. Hier hat man deutlich mehr Kontrolle über den Prozess und kann die Lamination noch bei leicht klebriger Oberfläche, also wenn noch Lösemittel im Lack sind, durchführen. Ein Strukturübertrag war damit bei einer Laminationstemperatur von 95°C möglich, jedoch hat sich auch hier gezeigt, dass eine gezielte Einstellung der Prozessparameter insbesondere im Hinblick auf den Aushärtegrad notwendig ist. Da das Lösemittel auch bei Raumtemperatur verdampft, ist zusätzlich ein genaues Timing erforderlich. Letztlich war diese Methode aber ebenfalls nicht erfolgreich, denn durch die Lamination mittles Prägefolie wird auch verhindert, dass das freiwerdende Lösemittel entweichen kann. So kam es zur Entstehung von Gasblasen bzw. -einschlüssen. Die Ergebnisse waren damit nicht reproduzierbar oder homogen und somit unbrauchbar.

Ebenso wurde der zweite Ansatz zur Strukturierung von PMMA verfolgt. Auf die mit ca. 200nm PMMA beschichteten Substrate wurde ein UV-NIL Imprint durchgeführt. Anschließend wurde ein Ätzprozess via. Plasma (RIE) eingesetzt, um die vertieften Strukturen im UV-Lack vollständig freizulegen und das darunterliegende PMMA zu entfernen. Auch beim Einsatz der o.a. Teststrukturen kam es hierbei durch die verlängerte Ätzzeit zu einer erheblichen Verbreiterung der Strukturen. Zwar konnte das PMMA bis auf das Glasinterface entfernt werden, aber die Strukturen sind über 0.5µm im Durchmesser gewachsen (Abbildung 7 a,b). Die Unterätzung der unteren PMMA Schicht in Abb. 8a lässt sich dadurch erklären, dass die Ätzrate des PMMA größer ist als die der darüberliegenden UV-Lack Schicht.

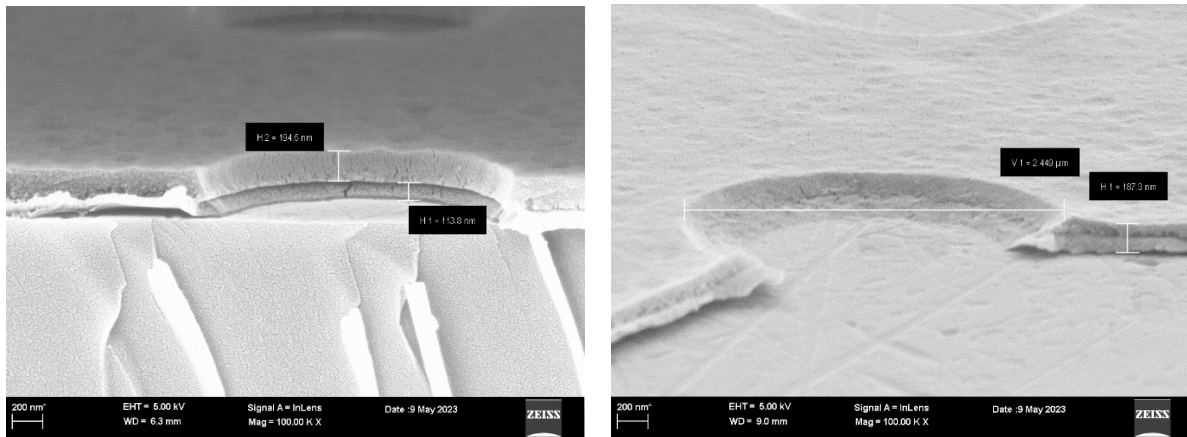


Abbildung 7 a+b Ergebnis des Plasmaätzverfahrens zum Entfernen der Restlackdicke des UV-Imprintlacks und Freilegen der Substratoberfläche

Daraufhin wurden externe Untersuchungen mit einem gerichteten Ätzplasma durchgeführt, um eine präzisere und anisotrope Ätzung und damit eine möglichst exakte Übertragung der Strukturen zu erreichen. Hier wurde das Verfahren „Inductively Coupled Plasma Etching“ (ICP RIE) verwendet. Mittels dieses Verfahrens konnte gezeigt werden, dass das Ätzen von feineren Strukturen (in diesem Fall bis zu 500nm) möglich ist. Hier konnte gezeigt werden, dass es durchaus möglich ist, bei einer Restschichtdicke von ca. 1-1.5 $\mu\text{m}$ , Strukturen im Bereich von 0.5-1.0 $\mu\text{m}$  (L/S) soweit auf das Substrat herunterzuätzen, dass das binäre Profil der Strukturen im Wesentlichen erhalten bleibt. Zwar ist auch hier eine Verschmälerung der Stegstrukturen beobachtet worden, jedoch in weit geringerem Maße. Es ist demnach anzunehmen, dass auch feinere Strukturen mit diesem Verfahren übertragbar sind, wenn die Restschichtdicke ebenfalls reduziert und damit die Ätzzeit reduziert werden kann.

Um dies zu bestätigen wurden dem Projektpartner IPHT weitere Proben zur Verarbeitung mittels IPC-RIE zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um Substrate mit der bekannten Teststruktur (0.8-1.4 $\mu\text{m}$ ). Einerseits nur mit dem UV-Imprintlack zur Bestimmung der Ätzrate und optimalen Ätzparameter und weitere Substrate mit UV-Imprint auf einer PMMA Schicht. Hier kann der gesamte Prozess optimiert werden.

Für die SERS Sensoren des IPHT wurden gemeinsam Strukturen entworfen und per E-Beam Litographie am IPHT belichtet. Hiervon wurde jeweils ein Nickelmaster und entsprechende Soft-Molds hergestellt. Insgesamt wurden so Werkzeuge für vier verschiedene Strukturtypen erzeugt. Mit diesen Stempeln wurde dann der oben beschriebene Prozess durchgeführt. Hierbei wurden Nanostrukturen mit 180nm Löchern sowie längliche Strukturen mit 130nm x 285nm (LxB) erfolgreich übertragen. Die REM Aufnahmen in Abbildung 8 unten zeigen im Querschnitt sehr gut, dass mit den optimierten Parametern eine Restschichtdicke unter 100nm erreicht werden kann mit einer PMMA Schicht von typischerweise 100-150nm Dicke. In der Draufsicht ist ebenfalls zu erkennen, dass die Strukturen in sehr guter Qualität repliziert werden konnten. Die 18x18mm<sup>2</sup> Substrate wurden dem IPHT zur Verfügung gestellt.

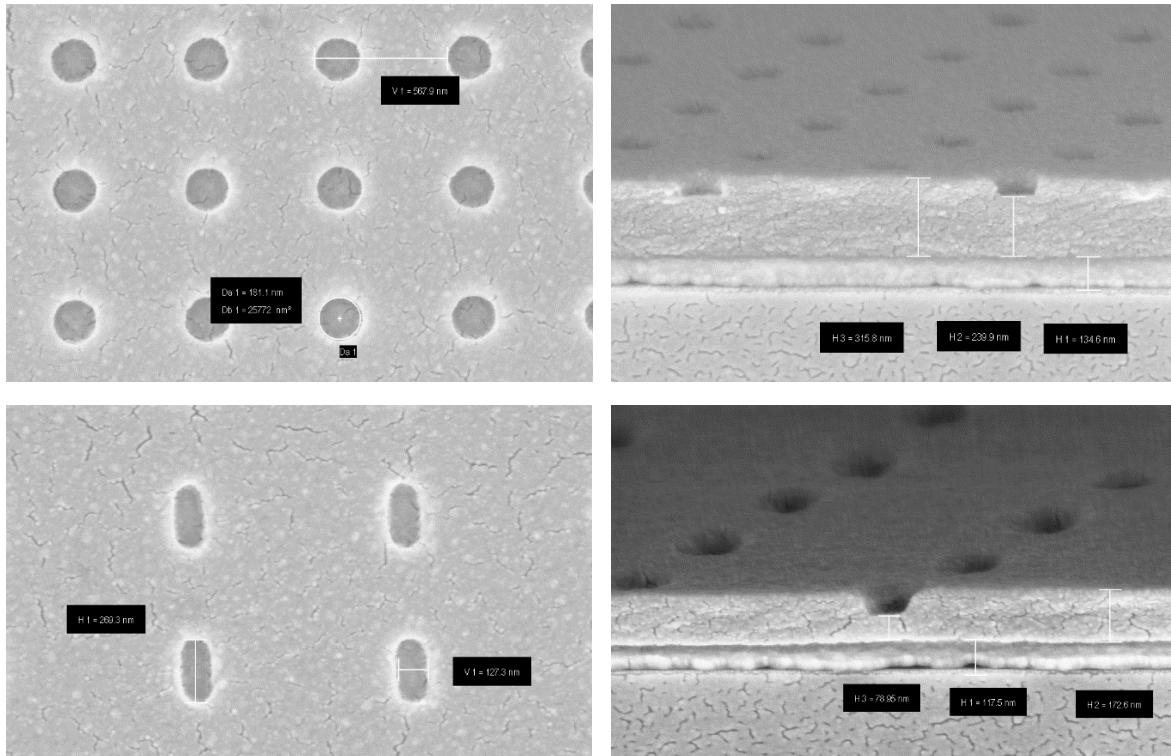


Abbildung 8 oben: Imprint von 180 nm Löchern im Querschnitt; unten: Imprint von 130 nm x 285 nm Langlöchern mit optimierten Imprintparametern und dadurch reduzierter Restschichtdicke von ca. 100 nm

#### KOOPERATION MIT DEM PROJEKTPARTNER FURUNO

Für den japanischen Projektpartner Furuno waren nicht direkt plasmonische Strukturen von Interesse, sondern optische Gitter im Nanometerbereich, die für die Realisierung eines „Optical Waveguide Biosensors“ erforderlich waren. Dabei handelt es sich um Ein- und Auskoppelstrukturen, mit deren Hilfe ein Laserstrahl in die Substratebene des Sensorchips gekoppelt wird. Durch die Funktionalisierung der Substratoberfläche, die in diesem Fall die Grenzfläche des Waveguides darstellt, kann das optische Signal so verändert werden, dass dadurch eine Detektion von bestimmten Liganden an der Oberfläche möglich ist. Das Design hierzu kam von der Fa. Furuno selbst und wurde in Abstimmung mit dem Partner angepasst, so dass bei den späteren Imprints das Zieldesign jeweils 9x pro Imprint übertragen wird und vom Partner dann per Wafer-Dicing zu einzelnen Chips vereinzelt werden kann. Das Mastering selbst wurde von IPHT per Elektronenstrahlitographie hergestellt.

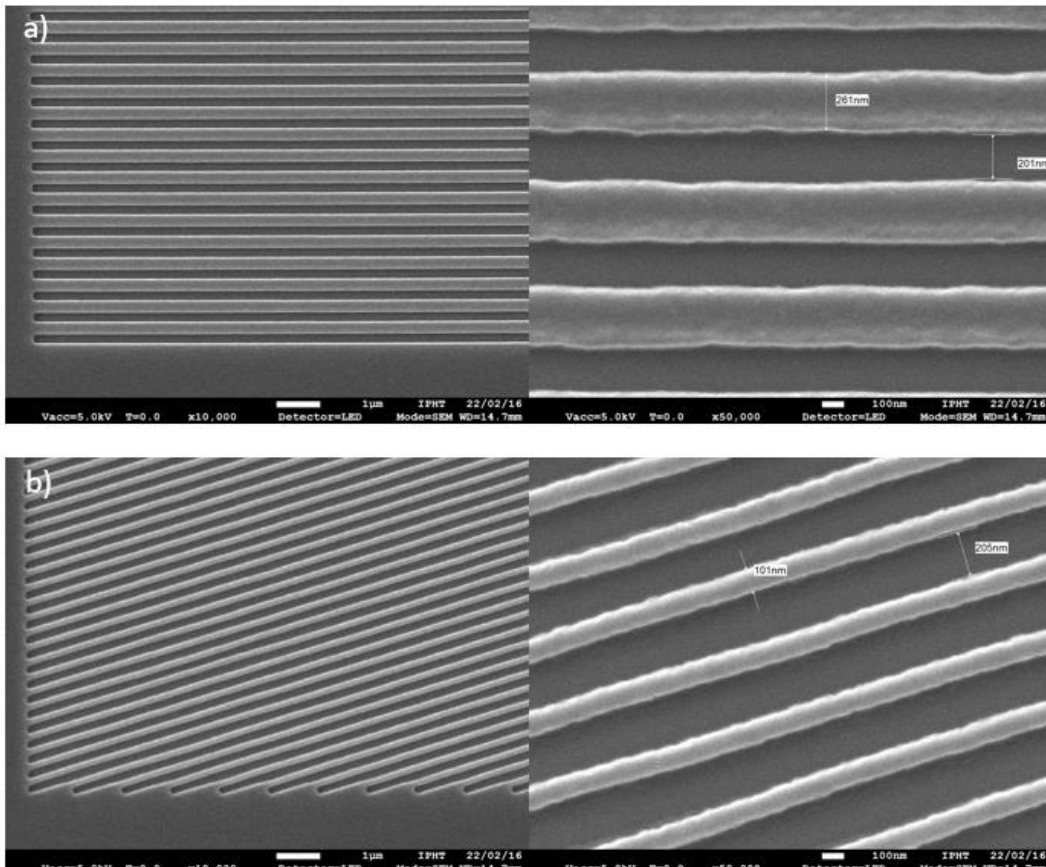


Abbildung 9: REM Darstellung der E-Beam Strukturen; a) 0°, Pitch 460nm b) 17° Pitch 320nm

Die bereitgestellten Wafer mit den geschriebenen Strukturen (Abbildung 9) wurden mit einer dünnen NiV Startschicht versehen und galvanisch abgeformt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass der galvanische Vervielfältigungsprozess nicht funktioniert bzw. qualitativ unzureichend ist. Ursächlich hierfür sind die sehr senkrechten, tendenziell eher hinterschnittenen Strukturflanken, die beim E-Beam-Schreiben und belichten typischerweise erzeugt werden (siehe Abbildung 10). Im Weiteren wurde daher auf die galvanische Replikation mittels Familienprozess verzichtet und nur mit der ersten Generation Nickel gearbeitet. Von diesem Nickelmaster wurde entsprechend wieder ein Softmold erstellt und die Replikation auf Glas durchgeführt. Der Strukturübertrag hat hier sehr gut funktioniert. Dies zeigt, dass bei Anwendung der UV-NIL Technologie durch die Nutzung der Softmolds und die generell im Vergleich zu Nickel flexibleren Strukturen auch der Einsatz von maximal senkrechten Strukturen erfolgreich durchgeführt werden kann. Vier Imprints mit jeweils 9 Strukturen wurden so dem Projektpartner zur Verfügung gestellt.

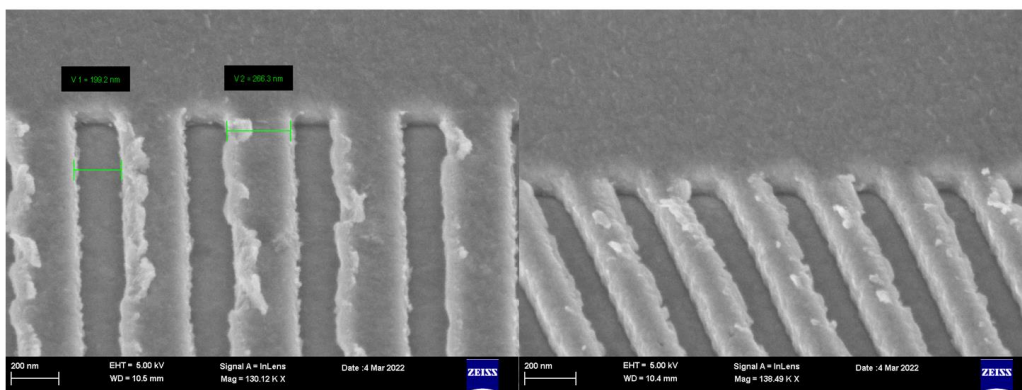


Abbildung 10: Familienprozess qualitativ unzureichend; Gratbildung an den Strukturkanten nach der Trennung der Nickelshims

## KOOPERATION MIT DEM PROJEKTPARTNER University of Osaka (AIST)

Für eine weitere Anwendung des Projektpartners University of Osaka wurden sogenannte Mottenaugenstrukturen als Nickelwerkzeug zur Verfügung gestellt. Bei Mottenaugenstrukturen handelt es sich dabei um eine hexagonal angeordnete, weitgehend binäre Struktur mit nur ca. 100nm großen Strukturprofilen. Sie werden typischerweise wegen ihrer Antireflexionseigenschaften genutzt (daher der bionische Bezug auf die Eigenschaften der Oberfläche des Auges einer Motte). In diesem Projekt sind sie von Interesse, da durch sie der gewünschte plasmonische Effekt nach der Metallisierung mit Gold erzeugt werden kann.

Neben bestehenden Strukturen aus dem Standard-Portfolio wurden neue hexagonale Array belichtet. Im Vergleich zu den Standardstrukturen, die eine geringe Elongation der hexagonalen Strukturen in einer Richtung von ca. 1,3:1 aufwiesen (elliptische Strukturfeatures), sollten zum einen kreisrunde Strukturen realisiert werden und im weiteren Verlauf des Projektes stärker elongierte Strukturen.

Für die kreisrunden Strukturen ist ein komplexerer Interferenzlithographie- (IL) Belichtungsaufbau erforderlich. Der Unterschied der Struktursymmetrien ist bedingt durch die verschiedenen Belichtungssetups: Mittels zweifacher, sequentieller Belichtung in einem Zweistrahl-IL-Aufbau können elliptische Strukturen hergestellt werden. Eine einzelne Belichtung mittels der komplexeren Dreistrahl-IL hingegen führt direkt zu einer hexagonalen Anordnung und lässt zudem die Realisierung runder Strukturdetails zu. Exemplarisch ist die berechnete Intensitätsverteilung beziehungsweise die eingebrachte Belichtungs-dosis im Photoresist in Abb. 11 dargestellt.

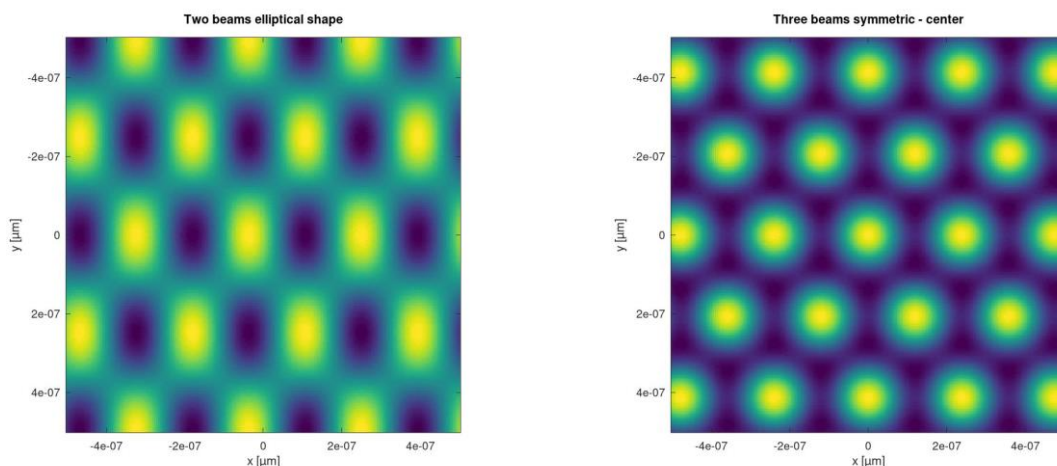


Abbildung 11: Berechnete Intensitätsverteilungen für bei der Belichtung hexagonaler Gitter mittels Zweistrahl- (links) und Dreistrahl-IL (rechts). Die Möglichkeit runde Strukturdetails zu realisieren, ist nur durch die Dreistrahl-IL gegeben.

Konkret wurde ein Aufbau zur Dreistrahl-IL für die Realisierung eines Gitters einer Periode von ca. 240 nm konzipiert und nach Beschaffung der dafür notwendigen Optikkomponenten aufgebaut. Hierzu wurde ein Laserstrahl (349 nm Wellenlänge) in drei gleich starke Teilstrahlen aufgeteilt, diese über Spiegel umgelenkt und schließlich aufgeweitet symmetrisch einfallend ( $60^\circ$  Azimut-Winkel zwischen den Teilstrahlen) auf einer liegenden, mit Photoresist beschichteten Probe zur Überlagerung gebracht. Nach der Belichtung des Photoresists erfolgt ein nasschemischer Entwicklungsprozess, nach dem ein Oberflächenrelief vorliegt. In Abbildung 12 ist das Ergebnis einer solchen Belichtung dargestellt.

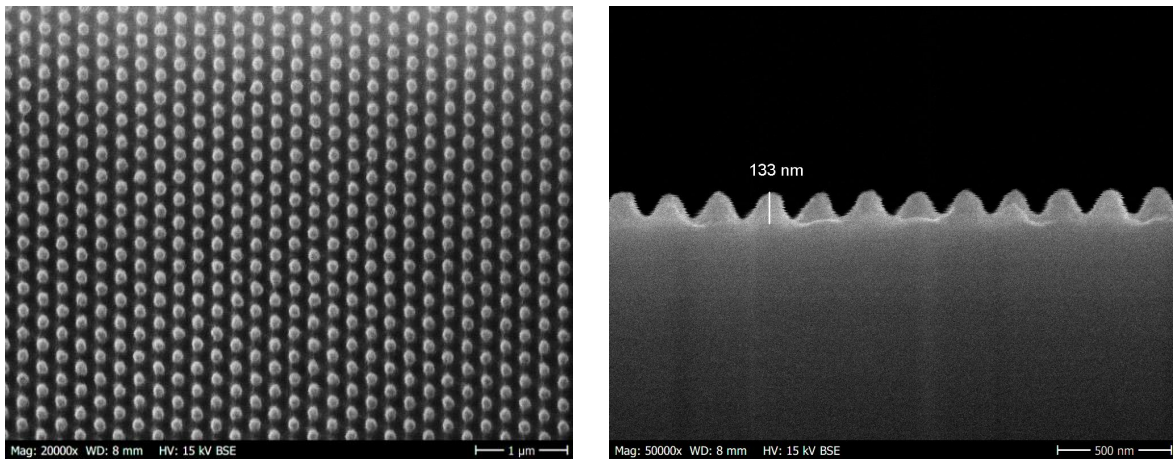


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen mittels Dreistrahl-IL realisierter Gitter. Links: Top-View, die zeigt, dass runde, hexagonal angeordnete Strukturen hergestellt werden konnten. Rechts: Querschnitt einer Probe.

Die Stabilitätsanforderungen an den Aufbau zur Dreistrahl-IL sind enorm anspruchsvoll, da alle drei Teilstrahlen bezüglich ihrer Phasenlage zu einander möglichst unverändert während der Belichtungszeit von mehreren Minuten interferieren müssen. Zudem müssen die Intensitäten sowie die Polarisierungen der Teilstrahlen sehr genau zu einander eingestellt werden. Wie in Abbildung 9 dargestellt, konnten bereits sehr symmetrische Strukturdetails hergestellt werden. Ebenso hat der Übertrag in ein Nickelwerkzeug sehr gut funktioniert, wie eine Analyse per Rasterelektronenmikroskop ergeben hat (siehe Abbildung 13a-c). Die Geometrie der Strukturen ist wie gewünscht deutlich zirkularer als bei der üblichen Belichtungsmethode. Die Strukturtiefe ist im Vergleich dazu allerdings etwas geringer.

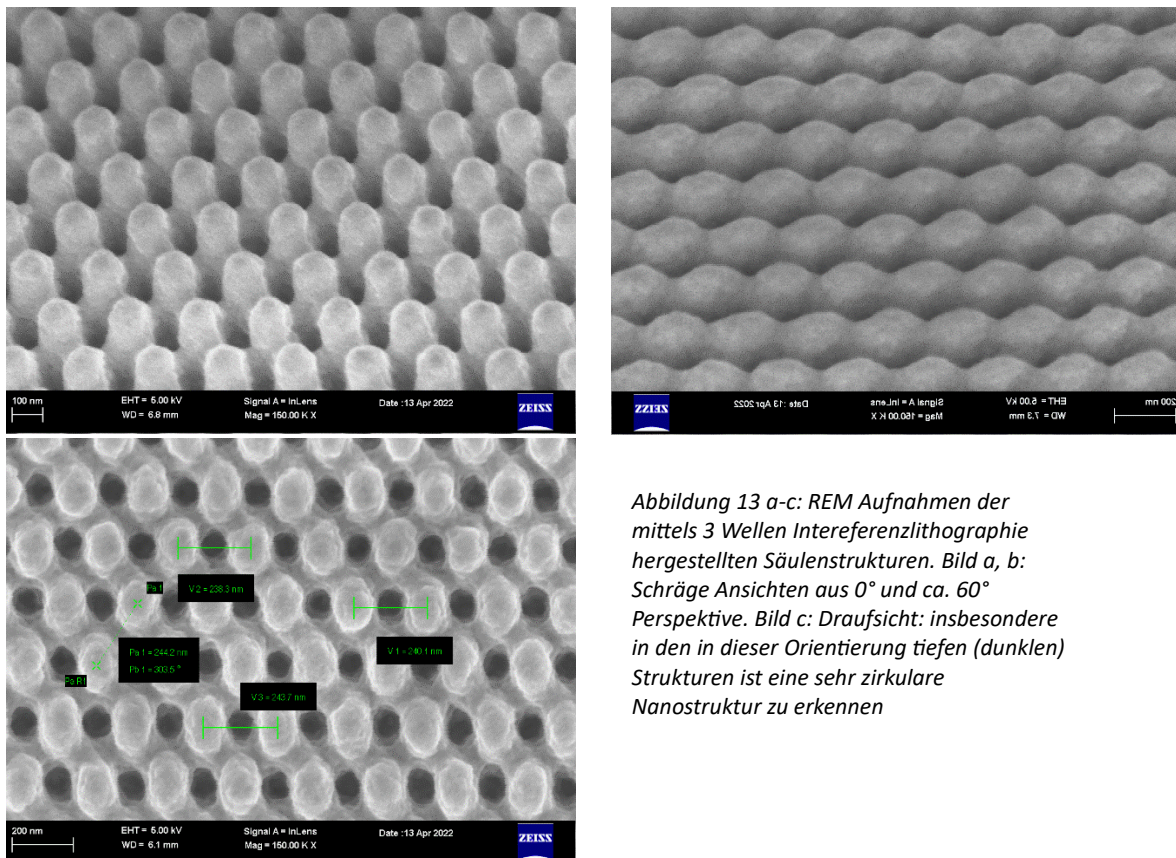


Abbildung 13 a-c: REM Aufnahmen der mittels 3 Wellen Interferenzlithographie hergestellten Säulenstrukturen. Bild a, b: Schräge Ansichten aus 0° und ca. 60° Perspektive. Bild c: Draufsicht: insbesondere in den in dieser Orientierung tiefen (dunklen) Strukturen ist eine sehr zirkuläre Nanostruktur zu erkennen

Diese Proben wurden beim Projektpartner University of Osaka/AIST in Japan repliziert und zur Herstellung plasmonischer Nanopartikel mit rundem Strukturprofil als Vorlage genutzt. Ein Vergleich mit leicht elliptischen Features, welche zuvor mittels Zweistrahl-Interferenzlithographie realisiert wurden, erfolgte. Es stellte sich heraus, dass eine Elliptizität der plasmonischen Partikel mitunter zu vorteilhaften Effekten wie einer polarisationsabhängigen Absorptionserhöhung sowie einem verbreiterten Absorptionspeak führt. Aus diesem Grund stellte sich in Diskussionen mit der Universität Osaka die Frage inwiefern eine definierte und ausgeprägtere Elliptizität mittels Interferenzlithographie realisierbar ist. In der Zweistrahl-Interferenzlithographie werden zwei Liniengitter typischerweise mit einer Rotation der Probe zwischen zwei Belichtungen um  $60^\circ$  erzeugt. Hierdurch entsteht das typische symmetrische hexagonale Muster mit jeweils  $60^\circ$  Rotation zwischen den einzelnen Strukturachsen, aber eben auch eine leichte Elliptizität. Eine Änderung des Rotationswinkels zwischen den Belichtungen bewirkt eine Streckung / Stauchung der abgebildeten Intensitätsverteilungen bzw. der applizierten Belichtungsdosis. So resultieren unterschiedliche Gitternetzebenen oder Perioden der entstehenden Strukturfeatures in den unterschiedlichen Raumebenen. Dies kann genutzt werden um eine gewünschte Elliptizität der Strukturen einzustellen. Abbildung 14 zeigt dieses Verhalten und die Effekte der Variation des Rotationswinkels zwischen zwei Belichtungen auf die Gitterperioden sowie die Elliptizität.

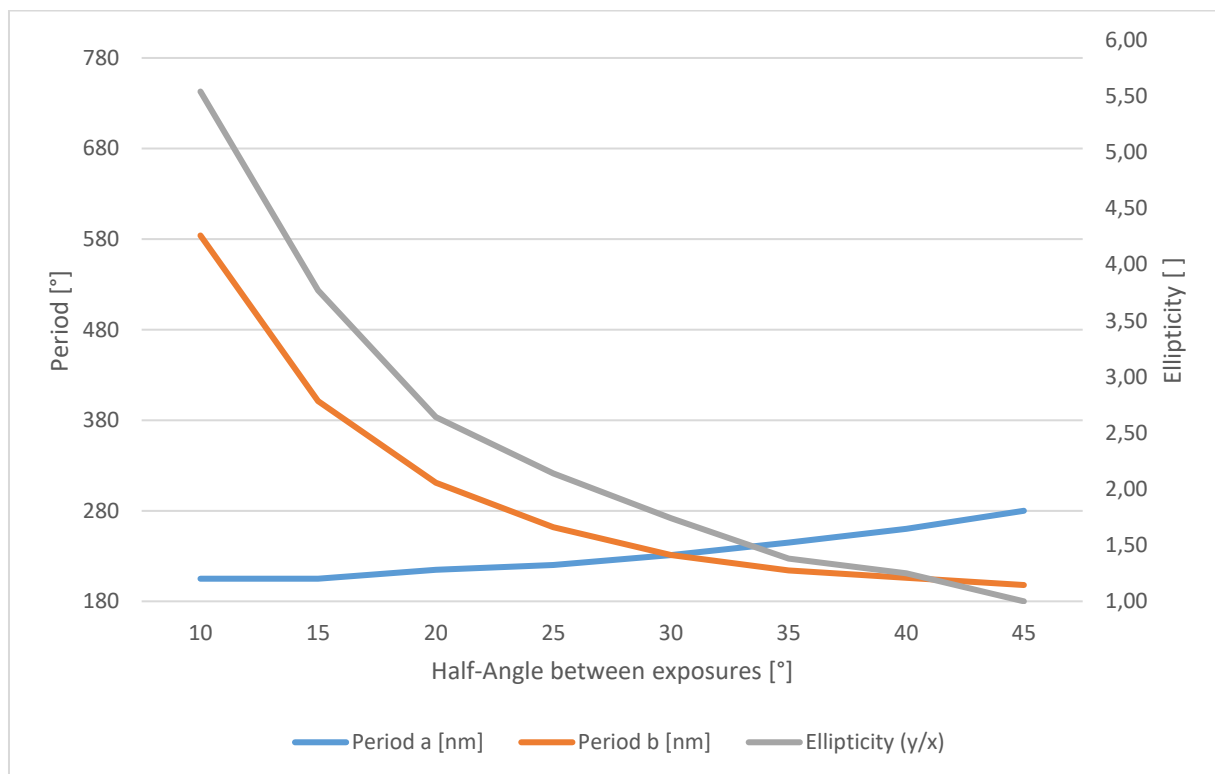


Abbildung 14: Berechnete Strukturperioden in den unterschiedlichen Raumrichtungen eines hexagonalen Gitters sowie resultierende Elliptizität der Strukturdetails bei Variation des Rotationswinkels zwischen zwei interferenzlithographischen Liniengitterbelichtungen.

Es wurden so nun erneut Masterstrukturen bei temicon hergestellt, bei welchen zum einen ein standardmäßiger Rotationwinkel von  $60^\circ$  ( $\pm 30^\circ$  im Graphen) sowie  $30^\circ$  ( $\pm 15^\circ$  im Graphen) realisiert wurde. Bei letzterem ändern sich durch diese Stauchung die Winkel zwischen den einzelnen Achsen der Strukturen auf  $75/30^\circ/75^\circ$ . Abbildung 15 zeigt hierbei die berechneten Dosisverteilungen.

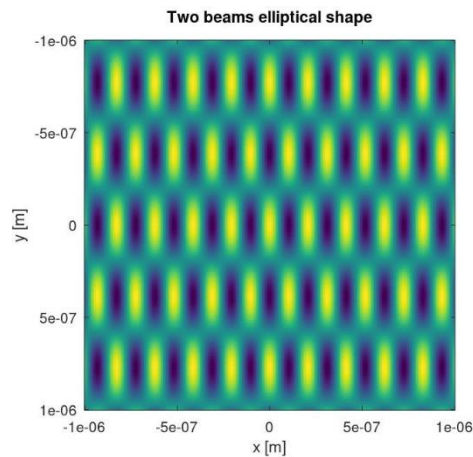


Abbildung 15: Berechnete Dosisverteilungen der Zweistrahlinterferenzlithographie mit einer zwischenliegenden Rotation um  $30^\circ$  zur Erzeugung einer stärkeren Elliptizität

Die so erzeugten Strukturen wurden ebenfalls mit NiV beschichtet und galvanisch abgeformt. Die so entstandenen Shims wurden dem Projektpartner zur Verfügung gestellt.

Zur Skalierung der Prozesse wurde die Vervielfältigung der Nickelwerkzeuge untersucht. Es ist gängige Praxis, dass eine im Serienprozess eingesetzte Mikrostruktur (wie z.B. bei der Herstellung von optische Speichermedien) über galvanische Verfahren sehr präzise repliziert wird. Dazu wird auf dem ersten galvanisch hergestellten Nickelmaster eine dünne Oxidschicht von nur wenigen Nanometern erzeugt, die später als Trennebene fungiert. Auf dieser Schicht kann eine zweite Nickelabscheidung stattfinden. Sobald eine stabile Dicke (typ.  $> 150\mu\text{m}$ ) erreicht ist kann die neue Schicht von dem Nickelmaster abgezogen werden. Dieser Prozess lässt sich quasi beliebig wiederholen. Ebenso kann man dadurch auch eine identisch orientierte Kopie des ursprünglichen Lithografiemasters erzeugen. Bei den o.a. UV-litographisch hergestellten Strukturen hat dies einwandfrei funktioniert. Bei den Mottenaugenstrukturen, obwohl von der Form her sinusoidal und somit nur mit positiven Strukturen ausgestattet, hat die Trennung der beiden Nickelshims indes nicht funktioniert. Aus diesem Grund wurden Strukturen hergenommen und mit Ionenstrahldünnung ein präziser Querschliff erzeugt, welcher im REM analysiert werden konnte. Das Ergebnis ist in Abbildung 16 dargestellt. In diesen Querschnitten ist zu erkennen, dass die Nanostrukturen eine nicht unerhebliche Rauheit an den Flanken aufweisen, die dazu führt, dass die beiden Nickelshims sich ineinander verhaken und somit einer Trennung entgegenwirkt. Bei den Imprintprozessen scheint dies aber nicht zu stören, da die verwendeten Materialien weniger hart sind und somit durch ihre Flexibilität entformt werden können. Bei der Kontrolle von Photoresistmastern (vergl. Abbildung 17) konnte daraufhin gezeigt werden, dass diese Rauheiten bereits im Master vorliegen. Eine weitere Untersuchung dazu war im Rahmen des Projektes allerdings nicht mehr möglich und auch nicht vorgesehen.

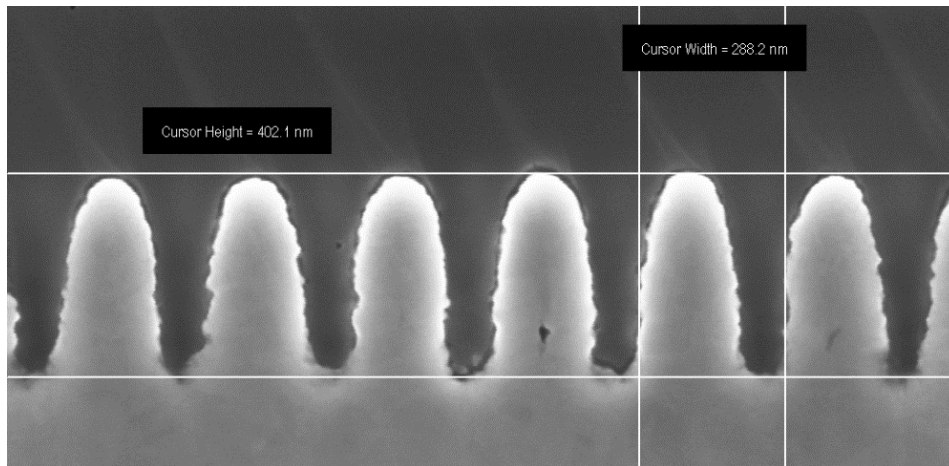


Abbildung 16: Querschnitt (mittels Ion Polishing) eines Nickelmasters mit Mottenaugenstrukturen zeigt die nanoskalige Rauheit der Nickeloberfläche

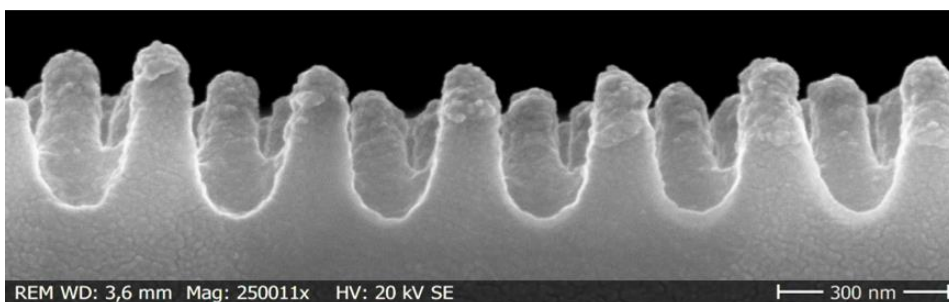


Abbildung 17: Kontrolle von Mottenaugen Masterstrukturen an einer Bruchkante (zur Visualisierung ist eine dünne Metallisierung), auch hier ist die Rauheit der Oberfläche schon zu erkennen

## KOOPERATION MIT DEM PROJEKTPARTNER TANAKA

Für den Projektpartner Tanaka wurden ebenfalls Antireflexstrukturen für Untersuchungen zu plasmonischen Effekten an EC-SERS Sensoren zur Verfügung gestellt. Hierzu wurden mehrere Imprints auf PET Folie durchgeführt und die Nanostrukturen entsprechend übertragen. Die hierfür erforderlichen Strukturen konnten aus bestehenden Werkzeugfamilien generiert werden. Hierbei handelte es sich um Mottenaugenstrukturen mit 300nm, 250nm und 200nm Periode. Beim Projektpartner wurden unter anderem Untersuchungen zur Beschichtungscharakteristik von gesputterten Goldschichten durchgeführt. Die unterschiedlichen Schichtstärken sind hier relevant, um einerseits die plasmonische Funktion zu realisieren, andererseits aber auf demselben Substrat Elektroden und Kontaktflächen aufzubauen.

## Ergänzende Darstellungen

### Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Projekt wurde das geplante Materialkostenbudget bis auf ca. 5% ausgeschöpft. An dieser Stelle gibt es also keine große bzw. relevante Abweichung zur ursprünglichen Planung. Die Personalkosten waren ca. 11% höher, als ursprünglich erwartet. Die Gründe hierfür liegen in etwas höheren Zeitaufwand insbesondere im AP1. Die Prozessentwicklungen haben etwas mehr Zeit benötigt, als ursprünglich geplant. Die Reisekosten sind wesentlich geringer ausgefallen, als in der anfänglichen Planung vorgesehen. Grund hierfür waren die starken behördlichen Einschränkungen in der Corona-Zeit. Es wurde von dem Projekttreffen in Japan abgesehen.

## Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die geleisteten Projektarbeiten waren angemessen und notwendig um die Teil- und Projektziele zu erreichen, insbesondere auch um die Projektpartner mit Mustern, Werkzeugen auszustatten, damit diese wiederum ihre Entwicklungen durchführen konnten.

## Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses- auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft- im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Ein wesentlicher Nutzen der Ergebnisse ist die interne Weiterverwendung der Projektergebnisse: Know-how aus den entwickelten Prozessen (Laserinterferenz- und UV-Lithographie, Galvanik, Imprint, Ätzen, ...) wird für zukünftige Kundenanfragen und FuE-Projekte in diesen Bereichen zur Verfügung stehen. Mit den Ergebnissen im Bereich Kleinststrukturen mittels UV-Maskenlithographie wurde bei temicon ein neuer Strukturgrößenbereich erschlossen. Bisher wurde hier die Erzeugung von Strukturgrößen bis hinab auf 2µm als verlässlich angesehen. Mit dem Projekt wurde gezeigt, dass in dünnen Schichten auch Strukturdurchmesser bis hinab auf 600nm möglich sind. Die entsprechende Prozessprotokolle werden für künftige Aufgaben in diesem Feld eingesetzt. Im Projekt wurden die Prozesse zur Erzeugung von Masterstrukturen mittels Imprint für einen nachfolgenden Ätzschritt entwickelt (Ätzmaske). Diese Technologie ist bereits für ein aktuelles Kundenprojekt relevant geworden und steht für weitere zur Verfügung. Mit den Ergebnissen aus dem Bereich Interferenzlithographie wurde das Strukturportfolio erweitert.

## Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Projektes sind uns keine relevanten Ergebnisse Dritter bekannt geworden.

## Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NKBF

Die Ergebnisse werden in der technischen Informationsbibliothek Hannover veröffentlicht. Der Japanische Partner Osaka University plant eine Veröffentlichung von Ergebnissen, die auf der Zusammenarbeit mit temicon beruhen. Die Veröffentlichung wird in Form eines Fachartikels (Paper) durchgeführt. Zur Zeit der Erstellung dieses Dokuments sind noch keine weiteren Details bekannt.