

Oberflächenplasmonenresonanz an planen und strukturierten Metalloberflächen

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Physiker (Medizinphysik)

von

Nico Homonnay

geboren am 08. Juni 1984 in Borna

vorgelegt am:

Institut für Physik
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



Halle (Saale), 14. Juli 2010

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Plasmonen	4
2.1.1 Mathematische Beschreibung von Oberflächenplasmonen	4
2.1.2 Oberflächenplasmonendämpfung	7
2.1.3 Anregung von Oberflächenplasmonen	8
2.1.4 Lokalisierte Oberflächenplasmonen	11
2.1.5 Spektroskopie mit Oberflächenplasmonen	13
3 Sensorherstellung	16
3.1 Substrat-Reinigung	19
3.2 Nanosphärlithographie	20
3.2.1 Abscheiden der Nano-Kugeln	22
3.2.2 Aufbringen von Metall	25
3.2.3 Kugelmodifikation	26
3.3 Lift-Off	27
3.3.1 Unterstützter Lift-Off	27
4 Charakterisierungs- und Messmethoden	29
4.1 Röntgenreflektometrie (XRR)	29
4.2 SPR-Messungen - Reflektionsmessungen	32
4.3 LSPR-Messungen - Transmissionsmessungen	34
5 Ergebnisse und Diskussion	36
5.1 Substrat	36
5.2 Ebene Sensoroberflächen	37
5.2.1 Vergleichsmessungen mit Ethanol	40
5.3 Aufbringen der PS-Kugeln	43
5.4 Periodisch gewölbte Sensoroberflächen	44
5.4.1 Vergleich von unterschiedlichen Kugeldurchmessern	44
5.4.2 Messung des Wellenlängen-Shifts	45

5.5	Periodisch geordnete Metallpyramiden	49
5.5.1	Vergleich von unterschiedlichen Partikelgrößen	50
5.5.2	Messung des Wellenlängen-Shifts	51
5.6	Verschiebung der Resonanzwellenlänge durch eine Aluminiumoxidschicht	52
5.7	Goldschicht mit Poren	54
5.7.1	Transmissionsmessungen	55
5.7.2	Unterstützer Lift-Off	56
5.8	Goldpartikel auf SiO ₂ -Nanodrähten	60
6	Zusammenfassung	62
A	Flowcell	i
B	Substrat	iii
	Literaturverzeichnis	vi

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope
ALD	Atomic Layer Deposition
BSE	Rückstreuelektronen
DI(-Wasser)	deionisiertes (Wasser)
DK	Dielektrizitätskonstante
FDTD	Finite Difference Time Domain
lhp	liquid handling procedure
LSP(R)	lokalisierte Oberflächenplasmonen(-resonanz)
NSL	Nanosphärlithographie
PS	Polystyrol
RCA(-Reinigung)	Radio Corporation of America(-Reinigung)
RIE	Reactive Ion Etching
RIU	Refractive Index Unit
rms	Root Mean Square, Quadratisches Mittel
rpm	Umdrehungen pro Minute
SDS	Sodium-Dodecyl-Sulfat
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SP(R)	Oberflächenplasmonen(-resonanz)
XRR	Röntgenreflektometrie

Liste der verwendeten Symbole

c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
δ	Eindringtiefe
\vec{E}	elektrisches Feld
ϵ	Permeabilitätskoeffizient
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
\vec{G}	Gittervektor
D	Durchmesser
\vec{H}	magnetisches Feld
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2\pi$
i	imaginäre Einheit, $i^2 = -1$
\vec{k}	Wellenvektor
k	Wellenzahl
L	Propagationslänge
Λ	Gitterperiodizität
λ	Wellenlänge
μ	Permeabilitätskoeffizient
μ_0	magnetische Feldkonstante
ω	Kreisfrequenz
\vec{p}	Impuls
θ	Einfallswinkel
\vec{r}	Ortsvektor

Abbildungsverzeichnis

1.1	Unterschiedliche Sensordesigns	2
2.1	Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Partikelform	4
2.2	Für die Rechnungen verwendetes Koordinatensystem	5
2.3	Feldverteilung eines Oberflächenplasmons	6
2.4	Magnetisches Feld eines Oberflächenplasmons an der Grenzfläche zu einem Medium.	8
2.5	Wellenvektorverhältnis	9
2.6	Kretschmann Anordnung	9
2.7	Gitterkopplung	10
2.8	Partikelplasmon	11
2.9	Streuspektrum eines Gold-Nanopartikels	12
2.10	Verschiebung des Resonanzwinkels aufgrund einer Brechungsindexänderung	13
2.11	Schema einer Kinetikmessung	14
2.12	Schema der Transmissionsmessung	14
3.1	Herstellung einer gewölbten Sensoroberfläche	17
3.2	Herstellung von Metallpyramiden	17
3.3	Herstellung einer porösen Metallschicht	18
3.4	Herstellung einer ebenen Sensoroberfläche	18
3.5	Schema der RCA-Reinigung	20
3.6	Prinzipielle Vorgehensweise bei der Nanosphärlithographie	20
3.7	Strukturierung mit einer Monolage und Doppellage	21
3.8	Beispiel zur Berechnung der Partikelabstände	22
3.9	Schema eines Spin-coaters	23
3.10	Aufbringen der Kolloide mittels Wasser-Tensid-Technik	24
3.11	Schematische Darstellung der B30	25
3.12	Schema des Elektronenstrahlverdampfers	26
3.13	Prinzip des unterstützten Lift-Offs	27
4.1	Felderhöhung in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke	30
4.2	Röntgenreflektometrie: $\theta/2\theta$ -Scan	30
4.3	Beispiel einer XRR-Messung	31
4.4	Messprinzip des iSPR	32
4.5	Schematische Darstellung des Messaufbaus mit der Flowcell	34
4.6	Messaufbau für die Transmissionspektren	35

5.1	Ergebnisse der XRR-Messung	37
5.2	Simulation von XRR-Messungen	38
5.3	Vergleich der XRR-Messungen von gleichzeitig hergestellten Sensoren	39
5.4	Vergleichsmessung mit dem IBIS-Gerät	40
5.5	Kontrollmessung mit 5%iger Ethanollösung	41
5.6	Vergleich der Empfindlichkeiten der ebenen Sensoren	42
5.7	Mögliche Störungen der hexagonal dicht gepackten Monolage	43
5.8	Transmissionsspektren für unterschiedlich gewölbte Goldschichten . .	44
5.9	Transmissionsspektren für 390nm PS-Kugeln (gewölbte Goldschicht) .	46
5.10	Maximal messbare Wellenlängenverschiebung für 390nm PS-Kugeln (gewölbte Goldschicht)	46
5.11	Transmissionsspektren für 508nm PS-Kugeln (gewölbte Goldschicht) .	47
5.12	Transmissionsspektren für 780nm PS-Kugeln (gewölbte Goldschicht) .	47
5.13	Vergleich der Sensitivität bei unterschiedlichen Kugeldurchmessern . .	48
5.14	AFM-Aufnahme von Goldpyramiden	49
5.15	Transmissionsspektren für verschiedene Pyramiden	50
5.16	Shift der Resonanzwellenlänge von Goldpyramiden	51
5.17	Goldpyramiden mit ALD beschichtet	52
5.18	Schema der Streptavidin Adsorption	53
5.19	Ätzversuche mit 780nm PS-Kugeln	54
5.20	Ätzrate	55
5.21	Transmissionsspektren von porösen Goldschichten	55
5.22	Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehzahl des Spin-coaters . . .	56
5.23	Ergebnisse der Lift-Off Versuche	58
5.24	Goldreste nach Lift-Off	59
5.25	Schema der Goldpartikel auf SiO ₂ -Nanodrähten	60
5.26	Ätzversuch mittels RIE-Ätzen	60
A.1	Technische Zeichnung der Flusszelle	ii
B.1	Spezifikation des Glassubstrates	iii

Tabellenverzeichnis

3.1	Genutzte Parameter für die Elektronenstrahlbedampfung	25
5.1	Vergleich der Brechungsindizes vom IBIS Substrat und dem selektierten Floatglas.	36
5.2	Vergleich der Schichtdicken und Rauigkeiten zwischen einem IBIS Sensor und einem selbst hergestellten Sensor.	39
5.3	Brechungsindex von verschiedenen Medien	40
5.4	Pyramidengrößen für verschiedene Kugelmasken	50
5.5	Kugeldurchmesser nach dem Ätzen in Abhängigkeit der Zeit	54

Kapitel 1

Einleitung

Plasmonen sind kollektive Schwingungen des quasifreien Elektronengases von Metallen. Analog zu Wasserwellen können sie stark an der Oberfläche lokalisiert sein und sich gleichzeitig parallel zur Oberfläche weit ausbreiten. Gekoppelt sind diese Schwingungen mit elektromagnetischen Wellen, welche entlang der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum propagieren. In diesem Fall werden sie Oberflächenplasmonen genannt [Kno98]. Die Feldverteilung der Oberflächenplasmonen hat an der Grenzfläche ihr Maximum und fällt entlang dieser zu beiden Seiten exponentiell ab. An der Grenzfläche kommt es zu einer Feldüberhöhung, welche die Ursache der hohen Sensitivität der Oberflächenplasmonen für Änderungen des Brechungsindex ist. So können beispielsweise dielektrische Schichten im Bereich von wenigen Ångström bis einigen Nanometern detektiert werden. Diese hohe Sensitivität für Brechungsindexänderungen lässt sich als Messmethode nutzen. [Kno98]

In der Literatur werden neben planen Goldsensoren verschiedene Sensordesigns beschrieben, welche durch ihre Strukturierung eine Sensitivitätserhöhung zur Folge haben sollen. So wird z.B. in [HMH07] gezeigt, dass sich mit goldbedampften und funktionalisierten Kolloidpartikeln das Protein Casein aus der Milch detektieren lässt. In [JHA04] werden Silbernanopyramiden genutzt um Antigene, die mit der Alzheimer-Erkrankung in Verbindung stehen, zu erkennen.

Für die Sensorik wecken neben den Nanopartikeln auch immer mehr poröse Goldschichten das Interesse der Wissenschaft. In [JB09] wurde solch ein poröser Goldfilm mittels optischer Interferenz-Lithographie hergestellt.

In dieser Arbeit sollen die Herstellungsschritte für verschiedene Sensordesigns, wie sie in Abbildung 1.1 zu sehen sind, aufgezeigt werden.

Hergestellt wurden periodisch gewölbte Metallschichten (1.1a), Metallschichten mit Poren (1.1b), Metallpyramiden (1.1c) und unstrukturierte Metallschichten (1.1d). Das Hauptaugenmerk lag dabei auf Sensoren mit strukturierter Oberfläche, welche mit Hilfe der Nanosphärlithographie (NSL) erzeugt wurden. Dabei werden Kolloide in hexagonal dicht gepackter Form auf ein Substrat aufgebracht, anschließend modifiziert oder gleich als Maske für die Bedampfung genutzt. Im Verlauf der Versuche konnte ein "unterstützter Lift-Off", also ein Verfahren zum besseren Lösen der Kolloide nach dem Bedampfen mit Metall, entwickelt werden, der sich im Rahmen der NSL auch anderweitig nutzen lässt.

Neben dem Aufzeigen der Herstellungsschritte der einzelnen Sensoren möchte

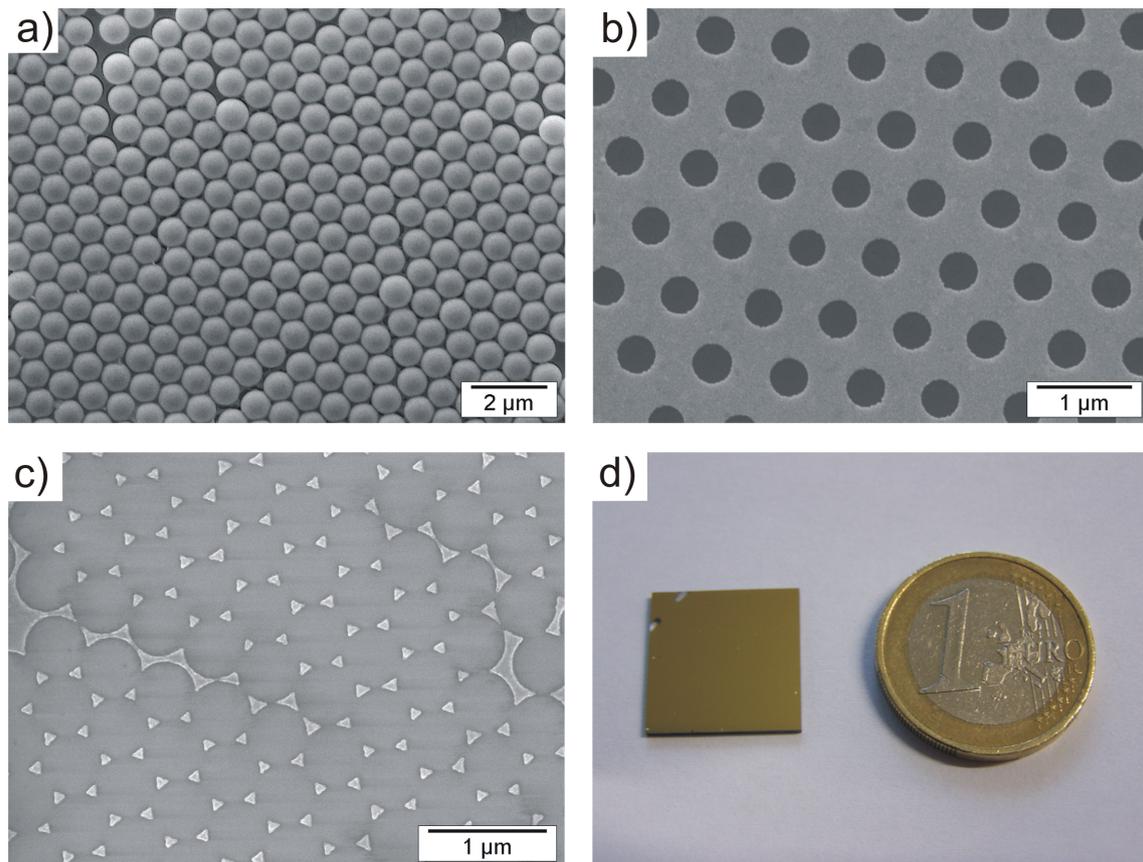


Abbildung 1.1: Unterschiedliche Sensordesigns. a) periodisch gewölbte Metallschicht auf Nano-Kugeln b) Metallschicht mit Poren c) Metallpyramiden auf Substrat d) ebene, unstrukturierte Metallschicht

diese Arbeit einen Vergleich der unterschiedlichen Designs anstellen und gliedert sich dabei wie folgt: Im Kapitel 2 werden die grundlegenden theoretischen Aspekte der Plasmonen, deren Anregung, sowie die Oberflächenplasmonenspektroskopie beschrieben. Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Sensordesign und beschreibt detailliert den Herstellungsprozess der unterschiedlichen Sensoren. Kapitel 4 widmet sich verschiedenen Mess- und Charakterisierungsmethoden. Im Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse der Arbeit aufgezeigt, welche im Kapitel 6 zusammengefasst werden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Die Ursache für die gute elektrische sowie gute Wärmeleitfähigkeit von Metallen liegt in der hohen Beweglichkeit freier Elektronen im Kristallgitter. Durch Auslenkung dieser Elektronen können kollektive Schwingungen im elektrischen Feld der Kristallgitterionen ausgelöst werden. Diese Schwingung wird als Plasmaschwingung, bzw. als Plasmon bezeichnet. Die Schwingungsfrequenz ω hängt bei einem Volumenkristall von der Dichte der Elektronen n_e ab:

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (2.1)$$

wobei m_e die Elektronenmasse und ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante ist. In Metallen ist die Elektronendichte sehr hoch, aus diesem Grund liegt die Schwingungsfrequenz der Plasmonen von fast allen Metallen im nahen ultravioletten Spektralbereich [Lak06]. Im sichtbaren Spektrum kann das elektromagnetische Feld an der Luft-Metall-Grenzfläche nicht in das Metall eindringen. Dies ist der Grund, warum Metall sichtbares Licht gut reflektiert und es zu dem typischen metallischen Glanz kommt.[VT10]

Geht man nun von makroskopischen Metallkristallen zu metallischen Schichten, Drähten oder Teilchen, ändern sich die Plasmoneneigenschaften stark. So verschiebt sich die Schwingungsfrequenz der Plasmonen in den sichtbaren Spektralbereich und die Metallteilchen, bzw. Schichten können Licht im sichtbaren Spektrum absorbieren. Wie Abbildung 2.1 zeigt, hängt die Resonanzfrequenz, also auch die Farbe, in welcher sich die Partikel zeigen, von der Partikelform ab. Das dieses Phänomen schon lange bekannt ist, zeigen eindrucksvoll die Buntglasfenster der großen Kathedralen [VT10]. Eine theoretische Erklärung wurde im 20. Jahrhundert von Mie geliefert [Mie08].

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Oberflächenplasmonenresonanz bereitgestellt.

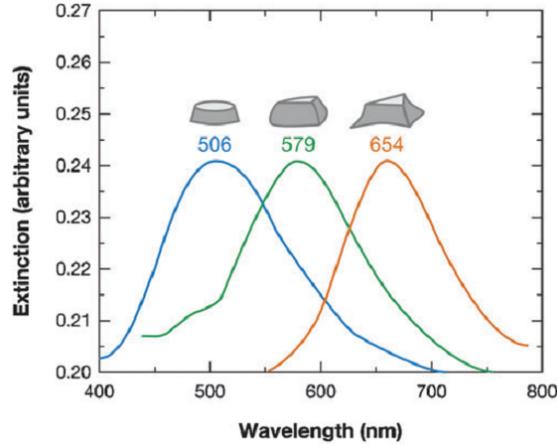


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Partikelform. [KW07]

2.1 Plasmonen

2.1.1 Mathematische Beschreibung von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen können als Lösung der Maxwell-Gleichungen an einer Grenzfläche hergeleitet werden, wobei die Maxwell-Gleichungen das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{H} in makroskopischen Systemen beschreiben. In homogenen Medien, ohne freie Ladungsträger und ohne Stromfluss, folgt aus den Maxwell-Gleichungen nach [SGL95]

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.5)$$

wobei ϵ_0 die elektrische und μ_0 die magnetische Feldkonstante beschreiben. ϵ und μ beschreiben die Dielektrizitäts- bzw. Permeabilitätskoeffizienten des homogenen Mediums. Beide Größen sind materialabhängig, wobei $\mu = 1$ wird gesetzt. Unter der Annahme von Laserlicht kann dispersionsfrei gerechnet werden [SGL95].

Da das elektrische Feld \vec{E} sich äquivalent berechnet, wird im Folgenden nur das magnetische Feld betrachtet. Die dispersionsfreie Wellengleichung für das magnetische Feld ergibt sich aus den Gleichungen (2.2) bis (2.5) mit der Beziehung $\mu_0 \cdot \epsilon_0 = c^{-2}$ zu

$$\nabla^2 \vec{H} - \frac{1}{c^2} \epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.6)$$

wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist [SGL95]. Mit dem Produktansatz

$$\vec{H} = \vec{H}_r(\vec{r}) \cdot \vec{H}_\omega(\omega) = \vec{H}_r(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.7)$$

erhält man eine zeitlich periodische Lösung der Wellengleichung (2.6), wobei die Periodizität mit der Kreisfrequenz ω gegeben ist. \vec{H}_r ist nun nur noch eine vom Ortsvektor \vec{r} abhängige Funktion. Wird dieser Produktansatz in die Wellengleichung eingesetzt, ergibt sich die zeitunabhängige Helmholtzgleichung

$$\nabla^2 \vec{H}_r(\vec{r}) + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \cdot \vec{H}_r(\vec{r}) = 0. \quad (2.8)$$

In homogenen Medien ist eine Lösung der Helmholtzgleichung eine ebene, monochromatische Welle [SGL95]. Oberflächenplasmonen sind aber Lösungen an einer Grenzfläche, bei denen das elektromagnetische Feld an die Grenzfläche gebunden ist [RBMS08].

Aus diesem Grund wird im Folgenden die Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum mit dem Dielektrizitätskoeffizienten (DK) ϵ_D und einem Metall mit dem DK ϵ_M betrachtet. Es wird ein Koordinatensystem angenommen, bei dem die Metall-Dielektrikum-Grenzfläche in der yz -Ebene liegt und sich die elektromagnetische Welle, also das Oberflächenplasmon, in positive z -Richtung ausbreitet. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

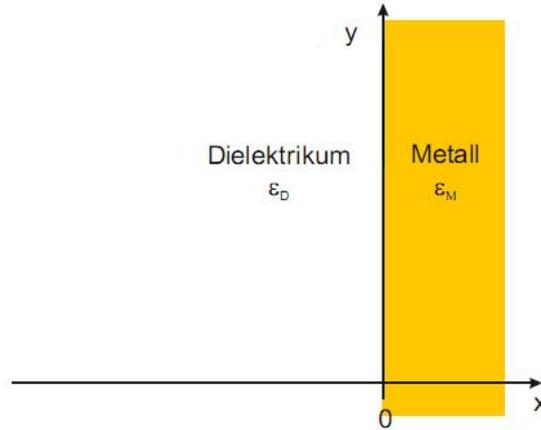


Abbildung 2.2: Koordinatensystem, welches für die weiteren Rechnungen angenommen wird. Die Metall-Dielektrikum-Grenzfläche befindet sich in der yz -Ebene, die Ausbreitungsrichtung des Oberflächenplasmons ist die positive z -Richtung, nach [Bra05].

Somit kann zur Lösung der Feldverteilung $\vec{H}_r(\vec{r})$ nach [Bra05] folgender Exponentialansatz gewählt werden

$$\vec{H}_r(x, z) = \hat{H} \cdot e^{\gamma_x x} \cdot e^{\gamma_z z}. \quad (2.9)$$

Wird dies in die Helmholtzgleichung eingesetzt, erhält man

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \vec{H}_r(x, z) + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \cdot \vec{H}_r(x, z) = 0 \quad (2.10)$$

$$\left(\gamma_x^2 + \gamma_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \right) \cdot \vec{H}_r(x, z) = 0. \quad (2.11)$$

Aus der Gleichung (2.11) ergibt sich schließlich die charakteristische Gleichung für γ_x und γ_z zu

$$\gamma_x^2 + \gamma_z^2 = -\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon \quad (2.12)$$

In z-Richtung wird eine oszillierende Welle erwartet. Dies kann mit einem imaginären γ_z erfüllt werden

$$\gamma_z^2 = i \cdot k_{SP}. \quad (2.13)$$

k_{SP} ist hierbei die Wellenzahl des Oberflächenplasmons in beiden Medien. Für den Feldverlauf in x-Richtung ergibt sich ein reelles γ_x , da das Oberflächenplasmon in der Nähe der Grenzfläche lokalisiert ist. In Abhängigkeit von x ergibt sich nach [Bra05] folgende Feldverteilung:

$$\vec{H}_{r,D}(x) = \hat{H} \cdot e^{\gamma_{x,D} \cdot x} \quad \text{mit} \quad \gamma_{x,D} = +\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_D}, \quad x \leq 0 \quad (2.14)$$

$$\vec{H}_{r,M}(x) = \hat{H} \cdot e^{\gamma_{x,M} \cdot x} \quad \text{mit} \quad \gamma_{x,M} = -\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_M}, \quad x \geq 0 \quad (2.15)$$

Der entsprechende Feldverlauf ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

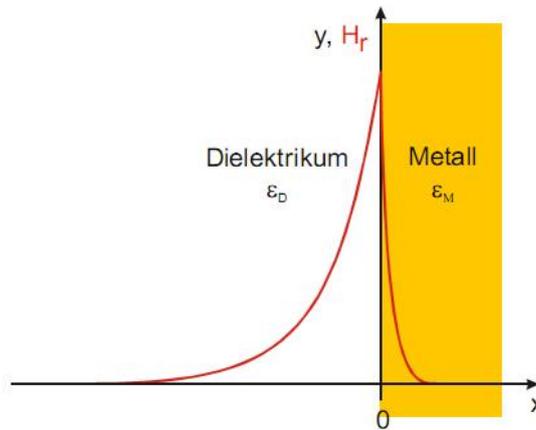


Abbildung 2.3: Die Feldverteilung eines Oberflächenplasmons senkrecht zur Grenzfläche. Das Maximum der Feldverteilung ist an der Grenzfläche, wobei sie zu beiden Seiten exponentiell abfällt [Bra05].

Um die Existenzbedingung von Oberflächenplasmonen zu erhalten, kann man die Kontinuitätsbedingung, dass also die Vektorkomponenten von \vec{E} , \vec{H} und \vec{k} an der Grenzfläche kontinuierlich von einem Medium ins andere übergehen müssen, nutzen.

Da man die Kontinuitätsbedingung für p- und s-Polarisation getrennt voneinander betrachten kann, erhält man nach [Yeh88] für die p-Polarisation der magnetischen Welle an der Stelle $x = 0$ die Existenzbedingung

$$\frac{\gamma_{x,D}}{\epsilon_D} = \frac{\gamma_{x,M}}{\epsilon_M}. \quad (2.16)$$

Wie aus den Gleichungen (2.14) und (2.15) ersichtlich gilt, dass $\gamma_{x,D} \geq 0$ und $\gamma_{x,M} \leq 0$. Somit kann die Existenzbedingung (2.16) nur erfüllt werden, wenn ϵ_D und ϵ_M unterschiedliche Vorzeichen haben. Im optischen Frequenzbereich ist dies an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum gegeben. Damit kann es für eine gegebene Frequenz nur eine p-polarisierte Mode geben.

Die Rechnung für die s-Polarisation ergibt an der Stelle $x = 0$ einen Zusammenhang zwischen $\gamma_{x,D}$ und $\gamma_{x,M}$ von

$$\gamma_{x,D} = \gamma_{x,M}. \quad (2.17)$$

Da diese Gleichung nicht erfüllt werden kann, können sich keine Oberflächenplasmonen mit s-Polarisation ausbilden.

Entsprechend den Gleichungen (2.14), (2.15) und (2.16) ergibt sich der Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Frequenz, also die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons zu

$$k_{SP} = \sqrt{\frac{\epsilon_D \cdot \epsilon_M}{\epsilon_D + \epsilon_M}} \frac{\omega}{c}. \quad (2.18)$$

Die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons senkrecht zur Grenzfläche, nach der das Feld in beiden Medien auf e^{-1} abgefallen ist, ist der Kehrwert des entsprechenden γ_x . So beträgt beispielsweise die Eindringtiefe eines Oberflächenplasmons an einer Gold-Luft-Grenzfläche, welches mit einem HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda_{HeNe} = 632,8nm$ angeregt wurde, ca. $340nm$ in Luft und ca. $28nm$ in Gold. [Bra05]

2.1.2 Oberflächenplasmonendämpfung

Die Dämpfung der Oberflächenplasmonen in Ausbreitungsrichtung beruht hauptsächlich auf Absorption im Metall. Um dies beschreiben zu können, muss die komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon_M = \epsilon'_M - i \cdot \epsilon''_M$ eingeführt werden [Kno98]. Dabei beschreibt der Imaginärteil die Dämpfung. Wird diese komplexe Dielektrizitätskonstante des Metalls in die Gleichung (2.18) eingesetzt, erhält man die komplexe Wellenzahl \underline{k}_{SP} des Oberflächenplasmons

$$\underline{k}_{SP} = k'_{SP} - i \cdot k''_{SP}. \quad (2.19)$$

Dabei beschreibt k'_{SP} den Realteil, welcher bereits mit der Gleichung (2.18) gegeben ist. Der Imaginärteil k''_{SP} ergibt sich zu

$$k''_{SP} = \frac{\epsilon''_M}{2 \cdot \epsilon_D^2} \cdot \left(\frac{\epsilon'_M \cdot \epsilon_D}{\epsilon'_M + \epsilon_D} \right)^{3/2} \cdot \frac{\omega}{c}. \quad (2.20)$$

Auf Abbildung 2.4 ist das magnetische Feld eines Oberflächenplasmons in einem Medium dargestellt. Man erkennt eine gedämpfte, oszillierende Welle, die in Ausbreitungsrichtung und senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abfällt.

Die Länge, nach der das Feld des Oberflächenplasmons in Ausbreitungsrichtung auf e^{-1} abgefallen ist, nennt man Propagationslänge L_z und berechnet sich nach [Yeh88] zu

$$L_z = \frac{1}{k''_{SP}}. \quad (2.21)$$

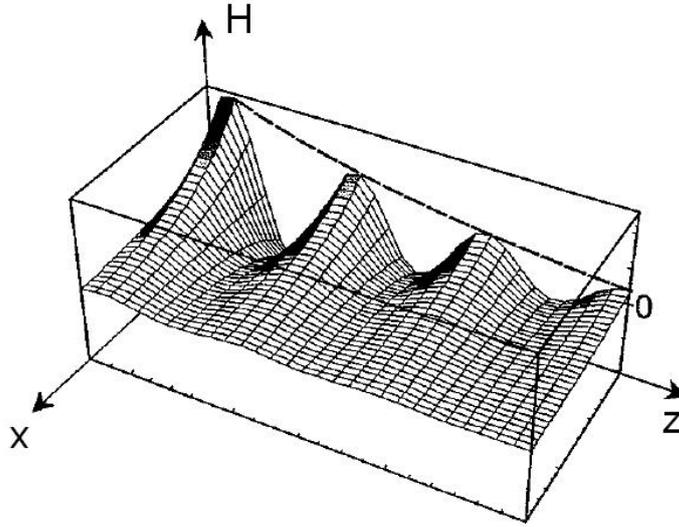


Abbildung 2.4: Magnetisches Feld eines Oberflächenplasmons an der Grenzfläche zu einem Medium. Das Feld ist eine oszillierende, gedämpfte Welle, welches in Ausbreitungsrichtung und senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abfällt. nach [Kno98]

Die Propagationslänge eines Oberflächenplasmons an einer Gold-Luft-Grenze, wenn es mit einer Wellenlänge von $\lambda_{HeNe} = 632,8 \text{ nm}$ angeregt wird, beträgt beispielsweise ca. $10 \mu\text{m}$. [Bra05]

2.1.3 Anregung von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen können nur angeregt werden, wenn die Impulserhaltung erfüllt ist [RBMS08]. Der Impuls \vec{p} ist mit dem Wellenvektor \vec{k} über das Plancksche Wirkungsquantum h über die Beziehung

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{k} \quad (2.22)$$

verknüpft. Damit die Impulserhaltung gilt, muss die Wellenvektorkomponente $k_{Ph,z}$ des einfallenden Photons in Ausbreitungsrichtung mit der Wellenzahl des Oberflächenplasmons k_{SP} übereinstimmen.

Um dies zu erreichen, müssen die beiden Wellenzahlen einander anpassen werden. Bei $k_{Ph,z}$ kann dies über den Einfallswinkel θ erfolgen (Abbildung 2.5a). Hier gilt die Beziehung

$$k_{Ph,z} = \left| \vec{k}_{Ph} \right| \cdot \sin \theta \quad (2.23)$$

Der Betrag des Photon-Wellenvektors ist durch

$$\left| \vec{k}_{Ph} \right| = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_D} \quad (2.24)$$

gegeben.

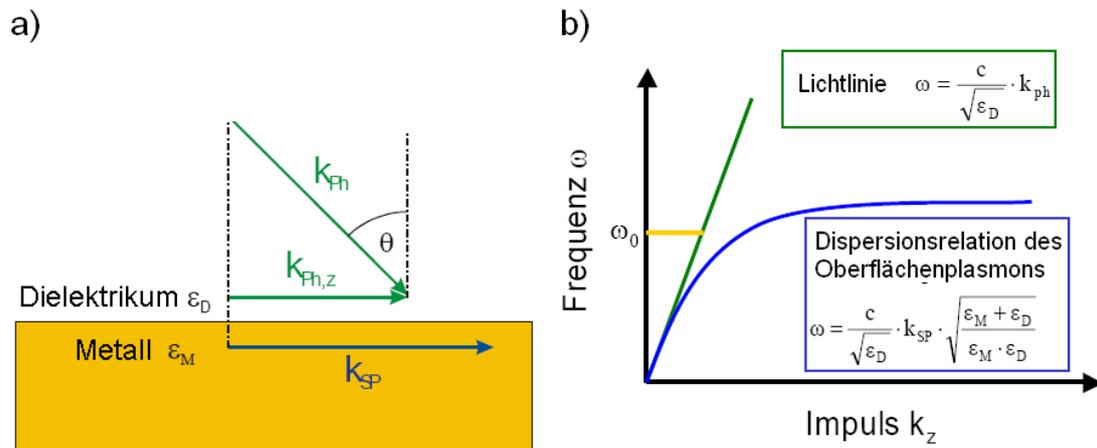


Abbildung 2.5: a) Wellenvektorverhältnis eines Photons k_{ph} und eines Oberflächenplasmons k_{SP} . b) Dispersionsrelation des einfallenden Photons (Lichtlinie) und des Oberflächenplasmons. nach [Bra05].

Damit es zu einer Kopplung kommen kann, muss der Impuls bzw. die Wellenvektorkomponente in Ausbreitungsrichtung erhöht werden. Dies kann erreicht werden, indem das Photon aus einem höher brechenden Medium eingestrahlt wird. Hier lautet das Stichwort Prismenkopplung, wie es in der Kretschmann Anordnung [Kre71] zum Einsatz kommt. Dabei muss für die Dielektrizitätskoeffizienten

$$\epsilon_P > \epsilon_D \tag{2.25}$$

gelten. ϵ_P ist dabei der DK des Prismas. In der Dispersionsrelation bedeutet dies eine Änderung der Steigung der Lichtlinie (Abbildung 2.6b). Es gilt für genau einen

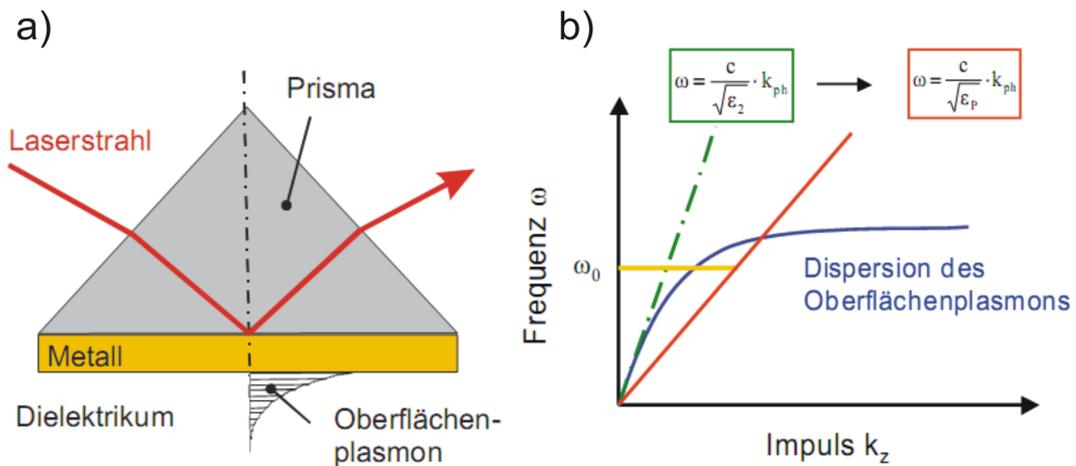


Abbildung 2.6: Einstrahlung des Photons aus einem höherbrechenden Medium. a) Kretschmann Anordnung b) Dispersionsrelation des einfallenden Photons (Lichtlinie) und deren Steigungsänderung infolge des erhöhten DK und Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons. nach [Bra05].

Winkel

$$k_{SP} = k_{Ph,z} = \sqrt{\epsilon_P} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sin \theta \quad (2.26)$$

und es kommt zur Kopplung. Abbildung 2.6a zeigt die so genannte Kretschmann Anordnung [Kre71]. Näheres dazu folgt in Abschnitt 2.1.4.

Neben der Kretschmann Anordnung ist die Gitterkopplung (Abbildung 2.7) eine weitere Möglichkeit Oberflächenplasmonen anzuregen. Die Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall ist hierbei nicht mehr eben, sondern strukturiert. Es kommt

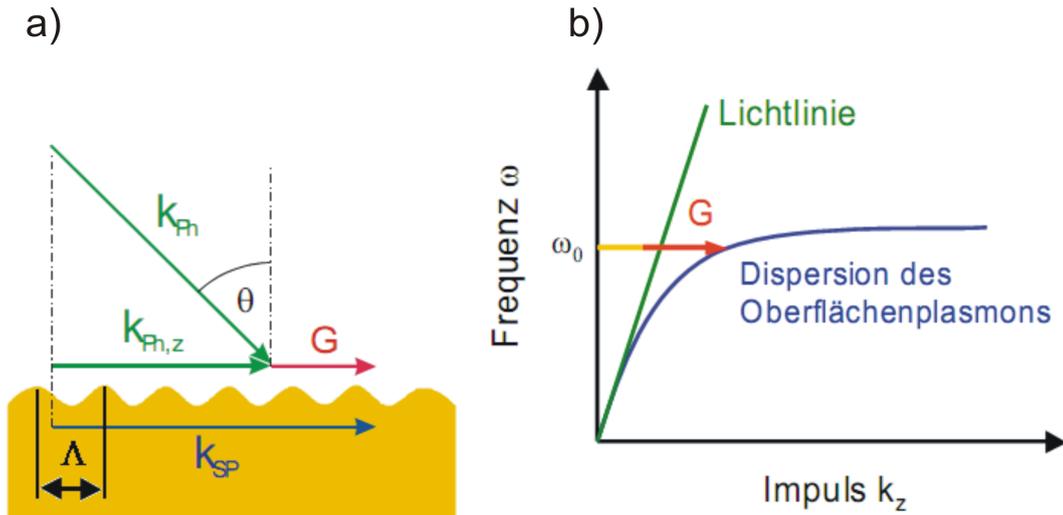


Abbildung 2.7: Gitterkopplung: Durch ein Vielfaches des reziproken Gittervektors kommt es zur Impulserhöhung. a) Das Verhältnis der einzelnen Wellenvektoren. b) Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons. Gezeigt ist die Erhöhung des Impulses eines Photons um den reziproken Gittervektor auf den Impuls des Oberflächenplasmons. [Bra05].

zur Anregung von Oberflächenplasmonen, wenn gilt:

$$k_{SP} = k_{Ph,z} \pm m \cdot |\vec{G}| \quad , m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.27)$$

Dabei ist $|\vec{G}|$ der reziproke Gittervektor. Dieser ist abhängig von der Periodizität der Strukturierung Λ und berechnet sich nach

$$|\vec{G}| = \frac{2 \cdot \pi}{\Lambda}. \quad (2.28)$$

2.1.4 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Bei Metallstrukturen, deren Ausdehnung klein gegenüber der Resonanzwellenlänge von möglichen Oberflächenplasmonen ist, können lokalisierte Oberflächenplasmonen, auch Partikelplasmonen genannt, angeregt werden. Dabei reagiert das gesamte Metallpartikel mit einer kollektiven Elektronen-Schwingung, deren Resonanz durch das Material und die Geometrie des betrachteten Objektes bestimmt wird. [Mal09]

Wie in Abbildung 2.8a zu sehen, kann die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Wellen im sichtbaren Spektralbereich in der Größenordnung des Partikeldurchmessers liegen. Die Eindringtiefe δ ist, wie man in der Abbildung 2.8b erkennen kann, vom Material abhängig. Bei einem geeigneten Partikeldurchmesser kann die elektromagnetische Welle diesen durchdringen. Das elektrische Feld lenkt dabei die freien Leitungselektronen des Metalls relativ zu den ortsfesten Atomrümpfen (positiv geladen) kollektiv aus. Auf der Partikeloberflächen entstehen Polarisationsladungen. Die

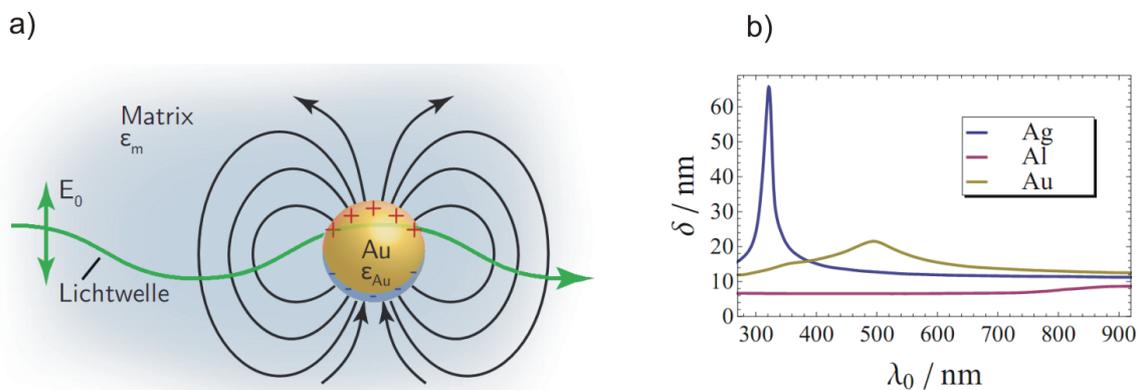


Abbildung 2.8: a) Modell der Entstehung von Partikelplasmonen. Die einfallende elektromagnetische Welle durchdringt das Metallpartikel und regt die Leitungselektronen im Metall zu kollektiven Schwingungen an. [Ras05] b) Eindringtiefe δ für verschiedene Materialien in Abhängigkeit der Vakuumwellenlänge λ_0 . [Mal09]

zwischen den entgegengesetzten Ladungen wirkende Coulomb-Anziehung bildet in dem oszillierenden System eine Rückstellkraft. Damit kann das System als getriebener harmonischer Oszillator betrachtet werden.

Wie bei einem hertzischen Dipol werden die Elektronen ständig aus ihrer Gleichgewichtslage heraus beschleunigt. Dadurch strahlen sie Energie in Form von einer elektromagnetischen Welle aus. Im Fernfeld des Dipols ist diese Welle als Streulicht zu beobachten.

Analog zum Lambert-Beer-Gesetz lässt sich die gesamte Streuleistung einer Probe mit der Formel

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\acute{S} \cdot x} \quad \text{mit} \quad \acute{S} = N \cdot \sigma_S \quad (2.29)$$

beschreiben. Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtstrahls, $I(x)$ die verringerte Intensität in der Tiefe x . Der Streukoeffizient, auch scheinbarer Extinktionskoeffizient genannt, ist mit \acute{S} bezeichnet. Dieser Streukoeffizient wiederum ist von der Teilchendichte N und vom Streuquerschnitt σ_S abhängig. Der Streuquerschnitt ist ein Maß für die wirksame Querschnittsfläche des streuenden Teilchens innerhalb derer

ein einfallendes Photon abgelenkt wird, somit ist σ_S auch ein Maß für die Streuintensität. Da sich nach dem Streuprozess die Wellenlänge ändert, handelt es sich um eine inelastische Streuung. [SGL95]

Die Intensität dieses Streulichtes hängt von der Oszillatorfrequenz ab. Sowohl das Absorptionsspektrum, als auch das Streulichtspektrum der metallischen Nanopartikel weisen ausgeprägte Resonanzen auf. Für Silber- oder Goldpartikel liegen diese Resonanzen im sichtbaren Spektrum des Lichtes.

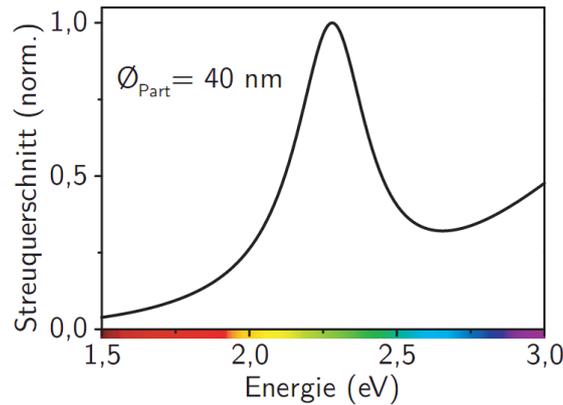


Abbildung 2.9: Streuspektrum eines Gold-Nanopartikels mit 40nm Durchmesser in einer wässrigen Lösung. [Ras05]

Abbildung 2.9 zeigt beispielhaft die Streuintensität eines Gold-Nanopartikels mit 40nm Durchmesser in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden elektromagnetischen Welle.

Wie in [Ras05] beschrieben, hängt die exakte Lage des Resonanzmaximums von den Eigenschaften des Nanopartikels, also z.B. von seiner Größe, geometrischen Form und des Materials, aus welchem es besteht, ab.

Eine genauere quantitative Beschreibung der Partikelplasmonen wird unter anderen in [Mie08] und [Ras05] gegeben.

2.1.5 Spektroskopie mit Oberflächenplasmonen

In der Regel erfolgt die Spektroskopie mit Oberflächenplasmonen nach der Kretschmann Anordnung [Kre71].

Dabei wird winkelabhängig die Intensität der Reflektion eines p-polarisierten Laserstrahls an einer ebenen Metall-Dielektrikum-Grenzfläche detektiert. Der Anregungswinkel des Oberflächenplasmons zeigt sich als ein Intensitätsminimum. Das Messprinzip beruht darauf, dass Oberflächenplasmonen bei einer gegebenen Frequenz nur unter einem bestimmten Einfallswinkel angeregt werden können. Im Bereich des evaneszenten Feldes der Oberflächenplasmonen zeigen sich Brechungsindexänderungen als eine Verschiebung des Anregungswinkels (Abbildung 2.10). Dabei ist

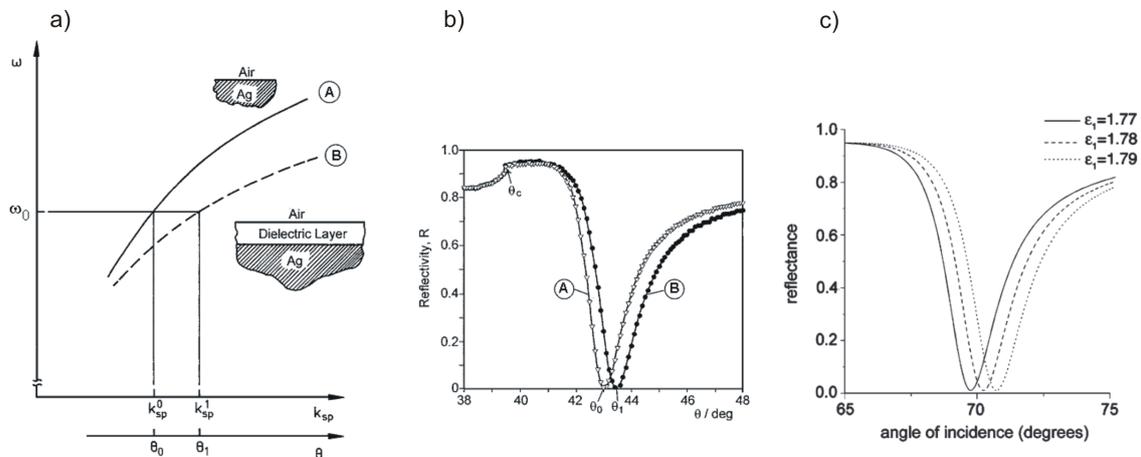


Abbildung 2.10: a) Durch eine dielektrische Schicht ändert sich die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons auf einer Silberschicht. b) Entsprechende Verschiebung des Anregungswinkels. [Kno98]. c) Verschiebung des Anregungswinkels Aufgrund der Brechungsindexänderung des Dielektrikums (Goldschicht) [RBMS08] In den Diagrammen wird einmal die Reflectivity und einmal die reflectance gegen den Winkel aufgetragen. Beiden Autoren meinen das Selbe, nämlich die detektierte Intensität des reflektierten Strahles.

die Änderung des Anregungswinkels eine Funktion der Schichtdicke und des Brechungsindexkontrastes (Differenz aus dem Brechungsindex des Substrates und dem Brechungsindex des Dielektrikums). [Kno98]

Der zeitlichen Verlauf einer Brechungsindexänderung, bzw. eines Adsorptionsprozesses, kann mit einer Kinetikmessung betrachtet werden. Dabei wird der reflektierte Strahl unter konstantem Einfallswinkel θ_0 detektiert. Eine hohe Auflösung wird erreicht, wenn ein Einfallswinkel an einem steilen, linearen Bereich der Kurve gewählt wird. [Vei92] Das Schema einer solchen Kinetikmessung ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Neben der Kretschmann Anordnung, bei der winkelabhängig das Reflektionspektrum gemessen wird, ist die frequenzabhängige Messung eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenplasmonenspektroskopie (bzw. lokalisierter Oberflächenplasmonenspektroskopie). Dabei wird mit einer Weißlichtquelle unter einem festen Winkel die Oberfläche bestrahlt. Beobachtet wird wieder der reflektierte Strahl. Die Resonanz zeigt sich hier in einem Minimum der Reflektion bei einer bestimmten Wellenlänge

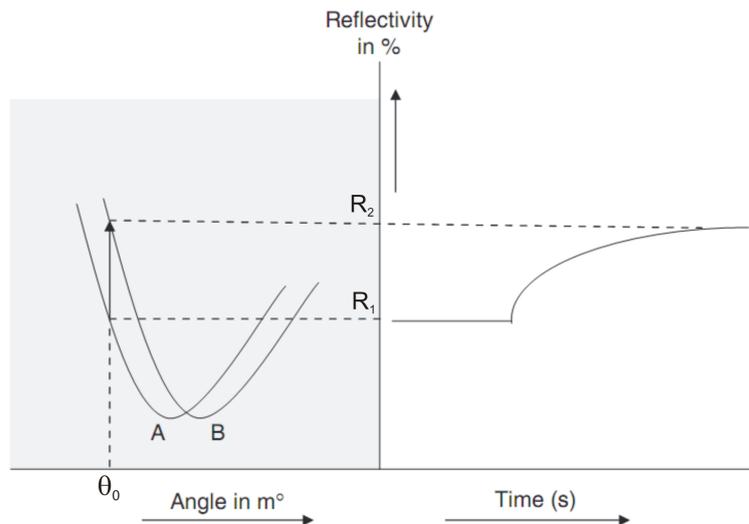


Abbildung 2.11: Schema einer Kinetikmessung: Reflektierte Intensität vor (R_1) und nach (R_2) dem Shift des Resonanzwinkels. Die eher unübliche Bezeichnung m° (Milligrad) wird von der Firma IBIS, welche Messgeräte und Software für Messungen der Oberflächenplasmonenresonanz in der Kretschmann Anordnung herstellt, als Einheit für die Verschiebung des Resonanzwinkels genutzt. [RBMS08]

oder bei einem bestimmten Winkel.

Bei Proben mit einer strukturierten Oberfläche gelingt eine Messung der Reflektivität aufgrund der sehr hohen Transparenz nicht mehr. Bei diesen Proben wird das Transmissionsspektrum gemessen. Abbildung 2.12a zeigt schematisch den Messaufbau. Die Probe wird mit einer Weißlichtquelle durch das Glassubstrat hindurch bestrahlt und das Transmissionsspektrum von einem Detektor aufgenommen. Die

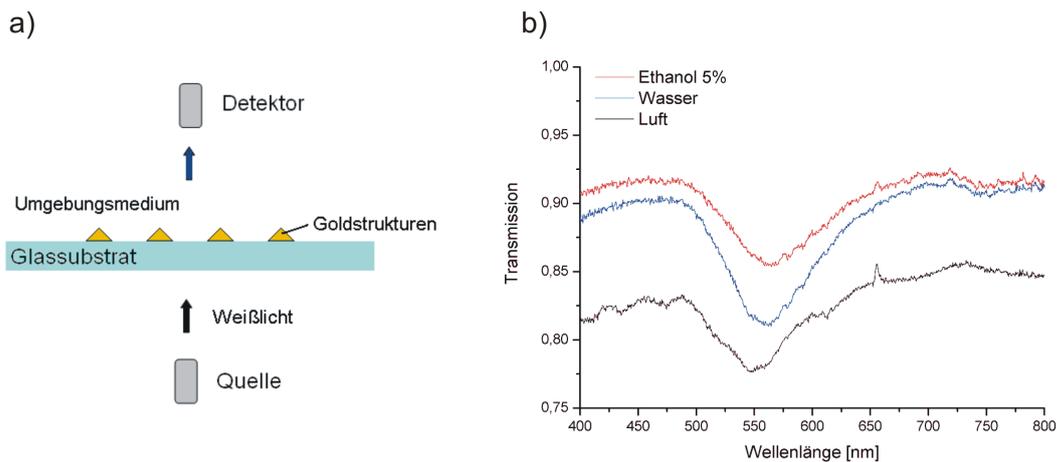


Abbildung 2.12: Transmissionsmessung: a) Messprinzip. Mit einer Weißlichtquelle wird die Probe von hinten durch das Glassubstrat bestrahlt. b) Shift in der Resonanzwellenlänge bei verschiedenen Umgebungsmedien mit verschiedene Brechungsindizes).

Resonanzfrequenzen, bzw. -wellenlängen zeigen sich bei strukturierten Oberflächen

als ein Minimum in der Intensität der detektierten Transmission. Änderungen des Brechungsindex in der Umgebung der Metallstrukturen zeigen sich als Shift der Resonanzwellenlänge (Abbildung 2.12b).

Kapitel 3

Sensorherstellung

Für die Diplomarbeit wurden sowohl konventionelle Sensoren für Messungen nach der Kretschmann Anordnung, als auch Sensoren mit einer strukturierten Dielektrikum-Metall-Grenzfläche gefertigt. Abbildung 1.1 zeigt die hergestellten Sensordesigns.

Neben unstrukturierten, ebenen Schichten (Abbildung 1.1d) wurden periodisch gewölbte Metallschichten (Abbildung 1.1a), Metallschichten mit Poren (Abbildung 1.1b) und Metallpyramiden (Abbildung 1.1c) gefertigt. Dabei erfolgte die Strukturierung mit Hilfe der Nanosphärlithographie (NSL), bei der Nano-Kugeln in einer hexagonal dicht gepackten Struktur auf ein Substrat aufgebracht, eventuell weiter bearbeitet, und mit einem Metall bedampft werden. Dabei dienen die Kugeln entweder als Maske, oder sind selbst Teil der Strukturierung. Näheres hierzu folgt in Abschnitt 3.2.

Periodisch gewölbte Metallschichten

Die Herstellungsschritte für die Sensoren mit strukturierter Oberfläche sind zunächst gleich. Auf ein RCA-I-gereinigtes Substrat wird mittels Wasser-Tensid-Technik oder Spin-coating eine Monolage PS-Nano-Kugeln aufgebracht. Diese Monolage wird anschließend mit Metall bedampft. Gegebenenfalls wird als Haftvermittler zuvor noch eine ca. 4nm dicke Titanschicht aufgedampft. Abbildung 3.1 zeigt das Herstellungsschema.

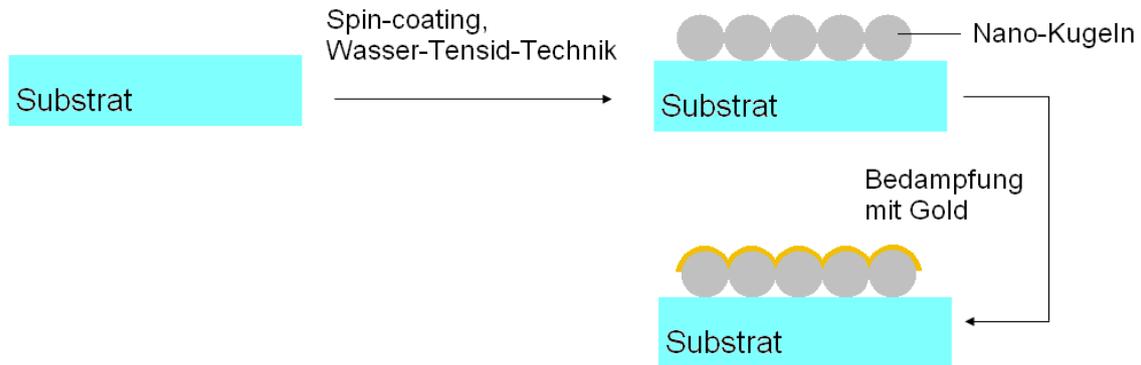


Abbildung 3.1: Herstellung einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche für Gitterkopplung. Auf das gereinigte Substrat wird mit Spin-coating oder Wasser-Tensid-Technik eine Monolage hexagonal dicht gepackte Nano-Kugeln gebracht. Die Kugeln werden anschließend bedampft.

Metallpyramiden

Bei diesem Sensordesign werden die PS-Nano-Kugeln nach dem Bedampfen mit Metall in einem Lift-Off-Prozess entfernt. Auf dem Substrat bleiben nur die bedampften Zwischenräume zwischen den Kugeln erhalten. Auf Abbildung 3.2 werden dazu die prinzipiellen Schritte gezeigt.

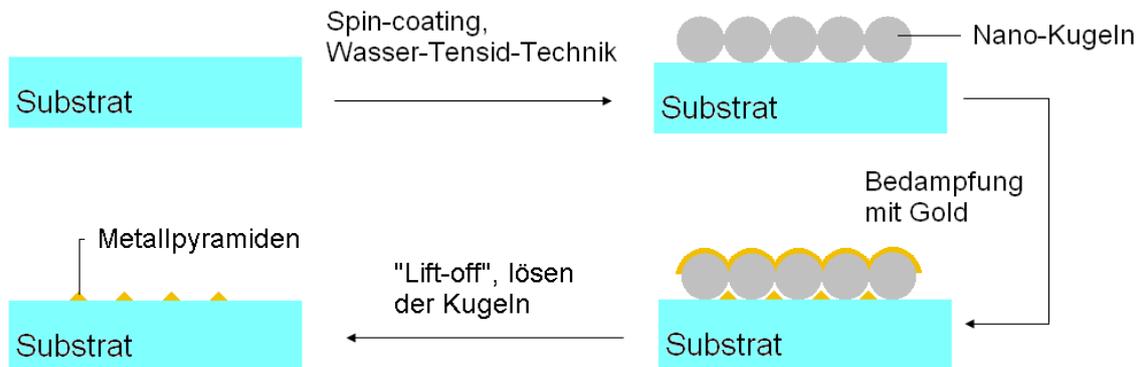


Abbildung 3.2: Herstellung von Metallpyramiden. Nach dem Aufbringen der Nano-Kugeln werden diese mit Metall bedampft und anschließend in einem Lift-Off-Prozess gelöst.

Metallschicht mit Poren

Um eine Metallschicht mit Löchern zu erzeugen, müssen die Kugeln vor dem Bedampfen abgedünnt werden. Dies erfolgt in dieser Arbeit mittels Sauerstoffplasmaätzen. Das anschließende Ablösen der Kugeln erfolgt wieder mit einem Lift-Off-Prozess. Das Schema wird auf der Abbildung 3.3 gezeigt.

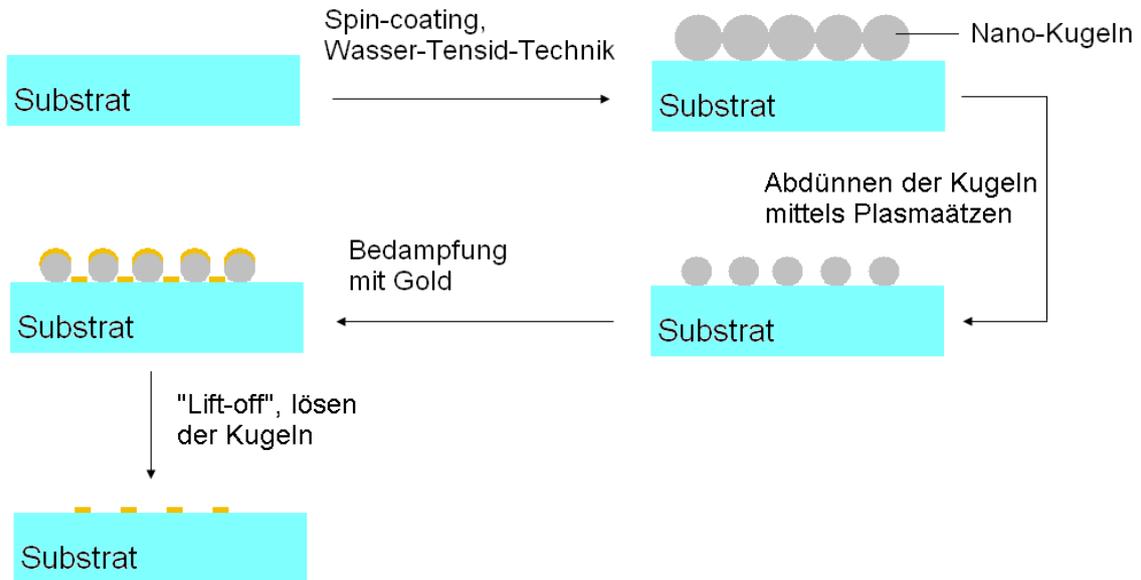


Abbildung 3.3: Herstellung einer Metallschicht mit Poren. Nach dem Aufbringen der Nano-Kugeln werden diese mittels Plasmaätz-Prozess abgedünnt und anschließend bedampft. Die Kugeln werden mit einem Lift-Off-Prozess gelöst.

Unstrukturierte Metallschicht

Ein ebener Sensor für Messungen mit der Kretschmann Anordnung wird hergestellt, indem ein gereinigtes Substrat zunächst mit ca. 4nm Titan als Haftvermittler und anschließend mit der Metallschicht bedampft wird (siehe Abbildung 3.4).

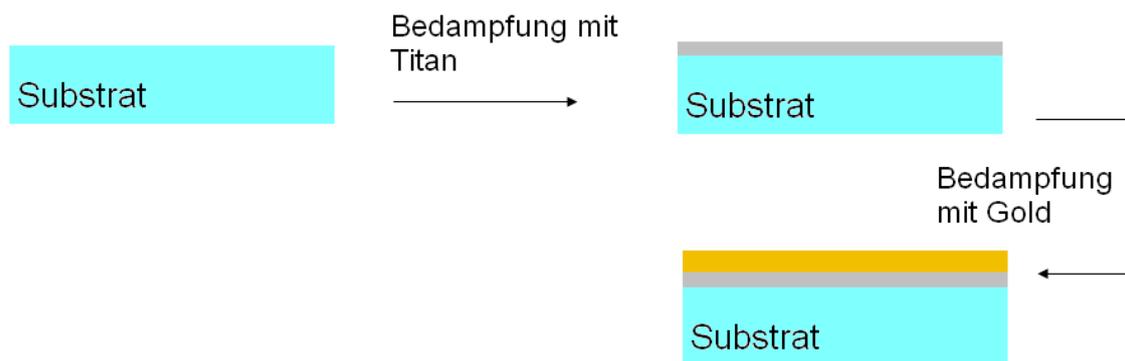


Abbildung 3.4: Herstellung einer ebenen Metall-Dielektrikum-Grenzfläche. Das gereinigte Substrat wird zunächst mit einer Titanschicht als Haftvermittler und anschließend mit einer Metallschicht bedampft.

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Sensorherstellung genauer erläutert.

3.1 Substrat-Reinigung

Um die Substrate zu reinigen und eine hydrophile Oberfläche zu erhalten müssen sie vorbehandelt werden. Dazu dient die RCA-Reinigung. Sie besteht aus zwei Teilen. Mit der RCA-I-Reinigung entfernt man hauptsächlich organische Verunreinigungen, mit der RCA-II-Reinigung hauptsächlich metallische.

In einigen Quellen umfasst die RCA-Reinigungen noch vor dem RCA-I-Schritt ein Bad in Piranha-Lösung, dafür wird H_2O_2 und H_2SO_4 im Verhältnis 1:1 bis 1:4 gemischt. Zwischen dem RCA-I- und RCA-II-Schritt kann optional ein HF-Dip zum Entfernen von Oxiden erfolgen.

Die Substrate wurden ausschließlich nach der Methode der RCA-I-Reinigung gereinigt. Der Vollständigkeit halber wird im Folgenden auch die RCA-II-Reinigung kurz erläutert.

RCA-I-Reinigung

Die ursprüngliche RCA-I-Reinigung, oder auch Huang-Reinigung, sieht eine Vorbehandlung mit einer Mischung aus Ammoniumhydroxid (29%ige Lösung), Wasserstoffperoxid (30%) und DI-Wasser (deionisiertes Wasser) im Verhältnis 1:1:5 bis 1:2:7 ($NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$) vor. Um im industriellen Maßstab eine gewisse Arbeitssicherheit zu gewährleisten und Chemikalien möglichst sparsam zu verwenden, wurde die ursprüngliche RCA-I-Reinigung im Laufe der Zeit modifiziert. Man nutzt sehr stark verdünnte Lösungen. Verhältnisse von 1:4:50 sind keine Seltenheit mehr [wik].

Im Labormaßstab werden die Proben jedoch mit der klassischen 1:1:5 Mischung vorbehandelt. Dabei wird zunächst das DI-Wasser mit Ammoniak gemischt und auf ca. 75°C erhitzt, danach das Wasserstoffperoxid und die zu reinigenden Proben hinzugefügt. Der Reinigungsvorgang basiert dabei auf zwei Mechanismen [wik]:

- Durch H_2O_2 oxidieren Waferoberfläche und evtl. vorhandene Partikel auf dem Wafer. Diese Oxidation führt zu einer Abnahme der Adhäsionskräfte, wodurch sich die Partikel besser lösen lassen.
- Das Ammoniumhydroxid ätzt die Waferoberfläche leicht an, so dass die Partikel keinen Halt mehr haben. Die entstandene Hydroxidionen führen zu negativen Ladungen auf dem Wafer und den evtl. vorhandenen Partikeln, was eine Abstoßung dieser Schmutzpartikel von der Oberfläche zur Folge hat. Auch unterbindet dies eine neue Partikelanlagerung. Zudem löst die Komplexeigenschaften des Ammoniak Metalle der Gruppen Ib, IIb sowie Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Co und Cr [Leo02] [wik].

RCA-II-Reinigung

Für die RCA-II-Reinigung kommt eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure (37%), Wasserstoffperoxid (30%) und DI-Wasser im Verhältnis 1:1:6 bis 1:1:5 ($HCL : H_2O_2 : H_2O$) zum Einsatz. Wie bei der RCA-I-Reinigung wird zunächst das Wasser mit der Salzsäure gemischt und auf 75°C - 80°C erhitzt. Anschließend kommt Wasserstoffperoxid und die zu reinigende Probe hinzu. Die Reinigungszeit beträgt ca. 10 - 15

Minuten. Mit diesem Reinigungsschritt entfernt man Alkaliionen, Al^{3+} , Fe^{3+} und Mg^{2+} , sowie andere metallische Verunreinigungen [Hil04].

Zwischen den verschiedenen Reinigungsschritten wird die Probe mit DI-Wasser gespült. Abbildung 3.5 zeigt den Ablauf der RCA-Reinigung schematisch zusammengefasst.

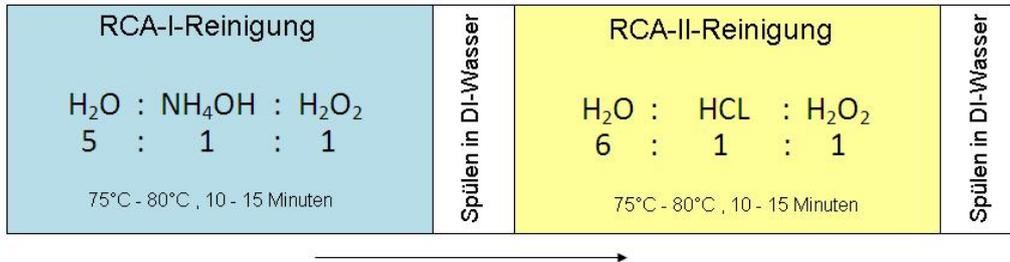


Abbildung 3.5: Schema der RCA-Reinigung nach [Hil04]

Werden die gereinigten Proben nicht sofort weiterverwendet, können sie in DI-Wasser eine Zeit lang gelagert werden.

3.2 Nanosphärlithographie

Eine Methode zur Herstellung von lateral strukturierten Schichten im nm-Maßstab ist die Nanosphärlithographie. Abbildung 3.6 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise, welche oben bereits beschrieben wurde.

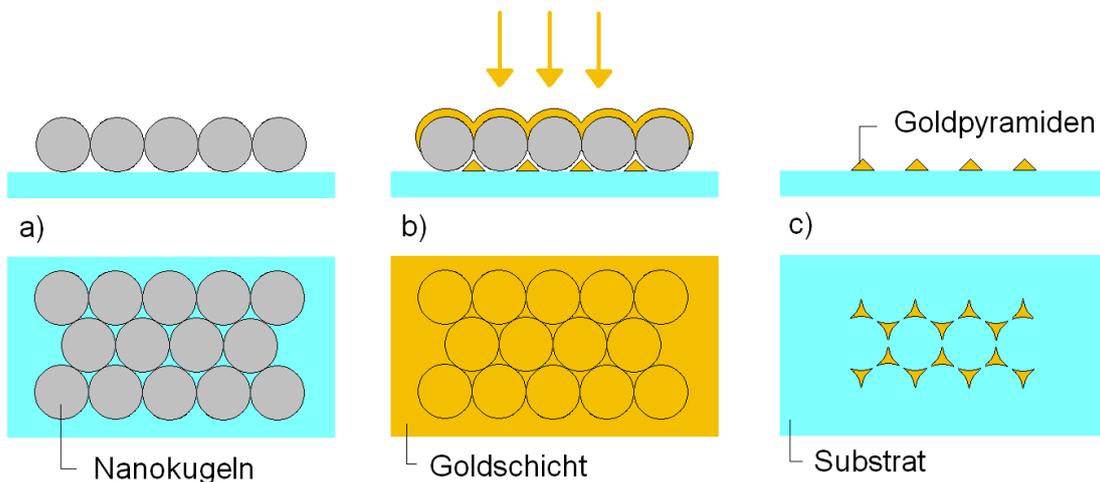


Abbildung 3.6: Prinzipielle Vorgehensweise bei der Nanosphärlithographie. Oben Seitenansicht, unten Draufsicht: a) einlagige Schicht aus Nanokugeln auf einem Substrat, b) Metallbedampfung durch die Kugelzwischenräume, c) Nanostrukturen nach dem Entfernen der Kugeln

Abbildung 3.7 zeigt für eine Mono- bzw. Doppellage (Abbildung 3.7a, bzw. 3.7d) die Packungsanordnung idealer Nano-Kugeln. Die entsprechenden Strukturen, tetraederförmig bei der Monolage und punktförmig bei der Doppellage, sind in Abbildung

3.7c und 3.7f zu sehen. Bei der Monolage enthält die Einheitszelle des Gitters zwei (Abbildung 3.7b), bei der Doppellage ein Partikel (Abbildung 3.7e).

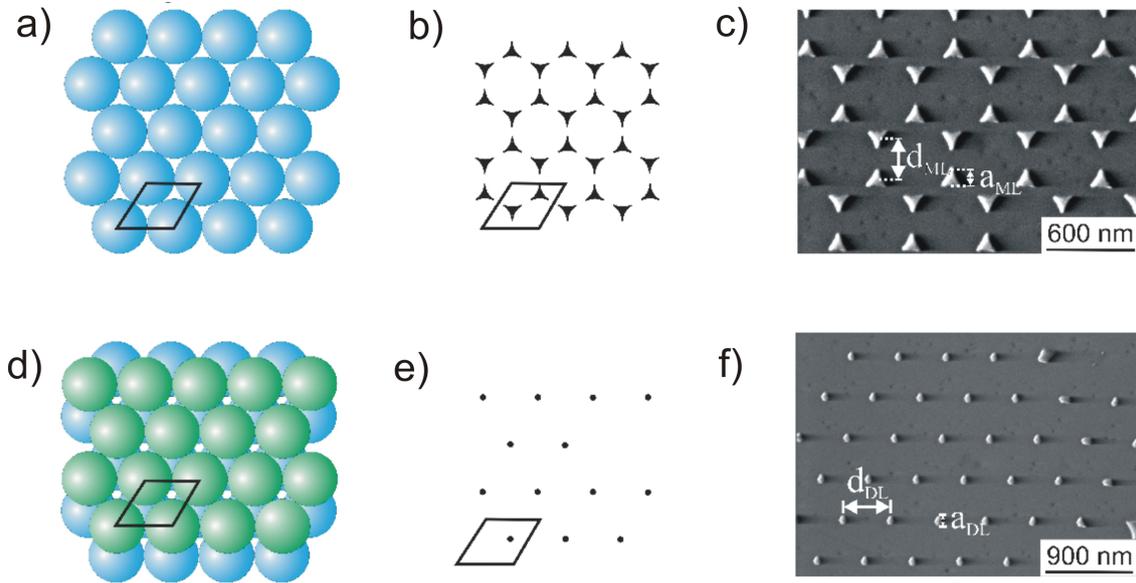


Abbildung 3.7: Entsprechendes Ergebnis der Strukturierung für Monolage (oben) und Doppellage (unten) : a) Monolage mit eingezeichneter Einheitszelle (schwarze Linie), b) Gitter der Monolage, jeweils zwei Partikel pro Einheitszelle, c) SEM-Aufnahme der erzeugten Strukturen, d) Doppellage mit eingezeichneter Einheitszelle (schwarze Linie), e) Gitter der Doppellage, jeweils ein Partikel pro Einheitszelle, f) SEM-Aufnahme der erzeugten Strukturen. nach [Gey08]

Nach [JCH95] berechnet sich der Abstand d_{ML} der Partikel einer Monolage nach

$$d_{ML} = \frac{D}{\sqrt{3}}, \quad (3.1)$$

wobei D der Durchmesser der verwendeten Nano-Kugeln ist. Die Ausdehnung a_{ML} der tetraederförmigen Partikel bei einer Monolage wird durch die Gleichung

$$a_{ML} = \frac{3}{2}\sqrt{32} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D = 0,233D \quad (3.2)$$

beschrieben. Bei der Doppellage berechnet sich der Abstand d_{DL} der Partikel nach

$$d_{DL} = D, \quad (3.3)$$

und deren Ausdehnung a_{DL} nach

$$a_{DL} = \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D = 0,155D. \quad (3.4)$$

Auf Abbildung 3.8 wie deutlich, dass die gemessene Strukturgröße gut mit der theoretischen Größe übereinstimmt. Es wurden Nanokugeln mit einem Durchmesser von $D = 508nm$ mit einer 50nm dicken Goldschicht bedampft. Theoretisch berechnet sich die Partikelgröße zu $a_{ML} \approx 118nm$, gemessen wurde $a_{ML} \approx 120nm$. Für den Partikelabstand berechnet sich $d_{ML} \approx 293nm$, gemessen wurde hier $d_{ML} \approx 291nm$.

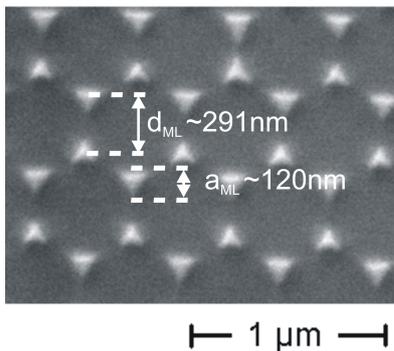


Abbildung 3.8: 508nm große Kugeln wurden mit 50nm Gold bedampft, $a_{ML} = 0,233 \cdot D = 0,233 \cdot 508nm \approx 118nm$, $d_{ML} = D/\sqrt{3} = 508nm/\sqrt{3} \approx 293nm$

3.2.1 Abscheiden der Nano-Kugeln

Für die Versuche wurden PS-Nano-Kugeln in der Größe von 200nm bis $2,55\mu m$ der Firma microparticles verwendet.

Zwei Möglichkeiten der Abscheidung von Nano-Kugeln in einer hexagonal dicht gepackten Monolage auf einem Substrat stellten sich als praktikabel heraus und wurden für die Strukturierung verwendet. Für Nano-Kugeln mit einem Durchmesser kleiner als 600nm wurde Spin-coating für die Abscheidung genutzt. Kugeln mit einem Durchmesser größer als 600nm wurden mit der Wasser-Tensid-Technik aufgebracht.

Beide Techniken beruhen auf der Selbstorganisation sphärischer Kollodidpartikel. Im Fall des Spin-coaters beruht die Selbstorganisation der Partikel auf attraktiven Kapillarkräften. Bei der Wasser-Tensid-Technik spielen langreichweitige attraktive Wechselwirkungen für die Selbstorganisation eine Rolle. [Gey08] [YX00]

Spin-coater

Das Funktionsprinzip eines Spin-coaters ist denkbar einfach: Das Substrat wird auf dem Chuck (Abbildung 3.9) mechanisch oder per Vakuumpumpe fixiert. Der Resist bzw. die Partikelsuspension wird automatisch oder manuell auf das Substrat aufgetragen. Über eine Konsole lassen sich verschiedene Spin-Programme mit verschiedenen Drehzahlen und Drehzeiten einstellen.

Zum Aufbringen der Kugeln mittels Spin-coater (MicroTec, Süss) wird die Kugelsuspension im Verhältnis 1:1 mit einer 0,25%igen Lösung von TX100 in Methanol gemischt [JCH99]. Um Agglomertate der Kugeln möglichst zu vermeiden, wird die Lösung anschließend im Ultraschallbad (T 490DH, Elma) 15 Minuten behandelt. Die Lösung auf das Substrat aufpipettiert und der Rotationsvorgang gestartet. Die Partikel verteilen sich aufgrund der wirkenden Zentripedalkräfte nach außen und benetzen das Substrat.

Bei Kugeln mit einem Durchmesser größer als 600nm ist die Gravitationskraft größer als die Kapillarkraft zwischen den Partikeln. Somit wird eine flächige Benetzung verhindert.

Mit dem Spin-coater wurden nicht nur Kugelsuspensionen auf Substrate aufgebracht, sondern auch PS-Filme. Dabei wird der flüssige Resist auf das Substrat aufpipettiert und bei hohen Drehzahlen abgeschleudert. Dabei entsteht im günstigsten Fall eine homogene, dünne Schicht auf dem Substrat. Die Schichtdicke (d) ist dabei sowohl

vom Feststoffgehalt S des Resist (Anteil des schichtbildenden Polymers relativ zum Lösungsmittel), als auch von der Drehzahl ω des Spin-coaters abhängig [FV06]

$$d \propto S^2 \cdot (\omega)^{-1/2}. \quad (3.5)$$

In [DWS03] wird noch genauer die Abhängigkeit der Schichtdicke von materialspezifischen Größen wie der molaren Masse, der Viskosität und der Dichte beschrieben.

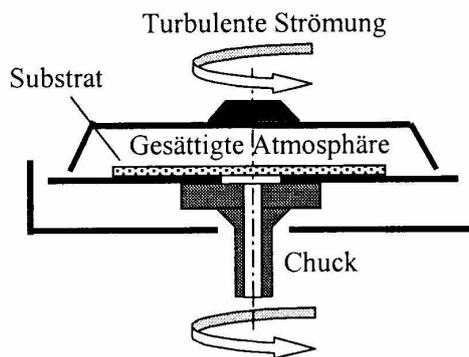


Abbildung 3.9: Spin-coater mit mitrotierendem Deckel [FV06]

Um eine möglichst homogene Schicht zu erhalten, muss das Substrat frei von Fremdpartikeln sein, auch sollten Luftturbulenzen über dem Wafer möglichst vermieden werden. Zu diesem Zweck gibt es Spin-coater, deren Deckel mit rotiert. Zudem erlaubt dieser abgeschlossene Raum eine mit Lösungsmittel gesättigte Atmosphäre, bei dieser trocknet der Resist langsamer und das Substrat wird gleichmäßig bedeckt.

Für die Kolloidpartikel stellten sich Drehzahlen von 900rpm bis 1100rpm als günstig heraus.

Wasser-Tensid-Technik

Dieses, auf der Selbstanordnung sphärischer Partikel auf Flüssigkeitsoberflächen beruhende Herstellungsverfahren wird in [JR03] und [Gey08] beschrieben.

Zunächst wird dazu die Kugelsuspension 1:1 mit Ethanol gemischt. Anschließend wird die Lösung für 15 Minuten im Ultraschallbad (T 490DH, Elma) behandelt. Dies soll bewirken, dass sich eventuelle Agglomerate der Kugeln auflösen. Abbildung 3.10 zeigt die vier Schritte der Wasser-Tensid-Technik schematisch. Im ersten Schritt (Abbildung 3.10a) wird die Suspension mit Hilfe eines Objektträgers, welcher in einem Winkel von ca. 30° - 40° in eine mit DI-Wasser gefüllte Petrischale ragt, auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Durch das Aufpipettieren der Kugel-Suspension auf den Objektträger soll das Versinken der Kugeln weitestgehend vermieden werden. An einem Schimmern auf der Wasseroberfläche kann man eine flächige Monolage aus PS-Kugeln erkennen (Abbildung 3.10b). Um eine hexagonal dicht gepackte Struktur zu erhalten, muss die Monolage zusammengeschoben werden. Dies geschieht über die Zugabe eines Tensids (2%ige SDS-Lösung) auf die Wasseroberfläche, welches den Oberflächendruck erhöht (Abbildung 3.10c). Anschließend kann die dicht gepackte hexagonale Monolage mit einem gereinigten Substrat abgeschöpft werden (Abbildung 3.10d). Dieses wird schließlich an der Luft getrocknet.

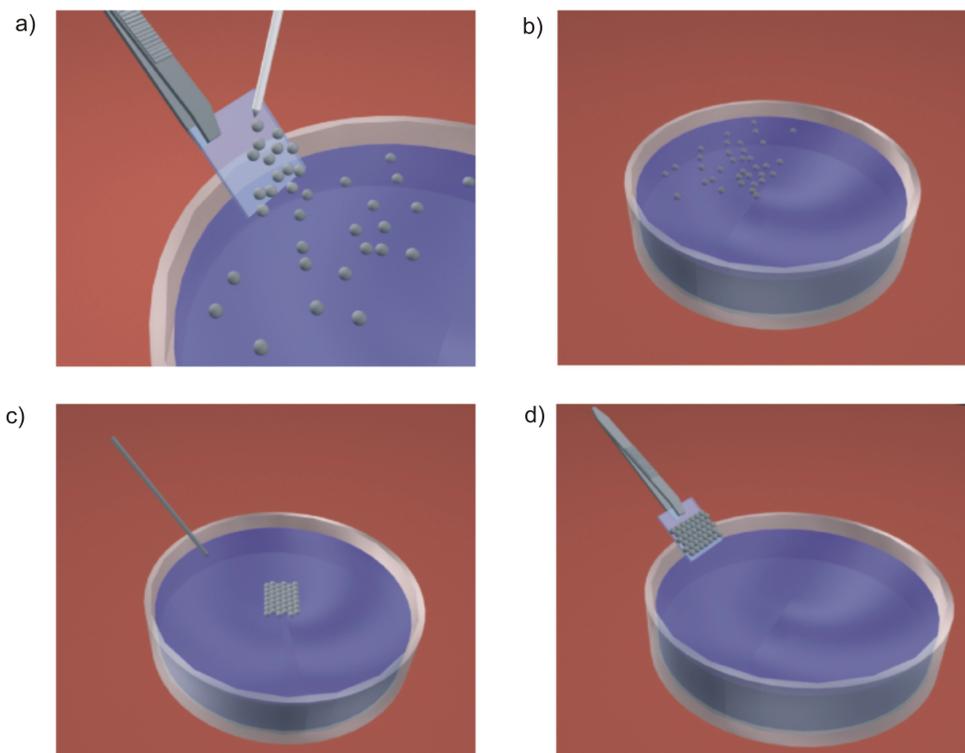


Abbildung 3.10: Wasser-Tensid-Technik. a) Mittels Objektträger werden die Partikel auf die Wasseroberfläche gebracht, b) Ausbreiten der Partikel auf der Wasseroberfläche, c) hexagonal dicht gepackte Anordnung der Kugeln nach Tensid Zugabe, d) Übertragung auf Substrat. [Gey08]

3.2.2 Aufbringen von Metall

Zu Beginn wurde für die Deposition von Metall auf die Probe die thermische Bedampfungsanlage B 30.2 (HVT Dresden) genutzt (Abbildung 3.11). Das Verdampfungsgut wird dabei entweder in Form von Granulat in einem Verdampfungsschiffchen oder als Draht von einer Heizstromquelle erhitzt und verdampft. Die abgeschiedene Metallschichtdicke kann über eine Quarzmikrowaage kontrolliert werden. Die angeschlossene Öldiffusionspumpe erzeugt im Rezipienten ein Hochvakuum von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Mit dieser Anlage gelang es nicht, einen metallischen Titanfilm, welcher als Haftvermittler benötigt wird, auf der Probe zu deponieren. Der Grund liegt hier wohl in einem unzureichenden Vakuum. Es wird angenommen, dass bei dem Bedampfen kein Titan, sondern Titanoxid abgeschieden wurde.

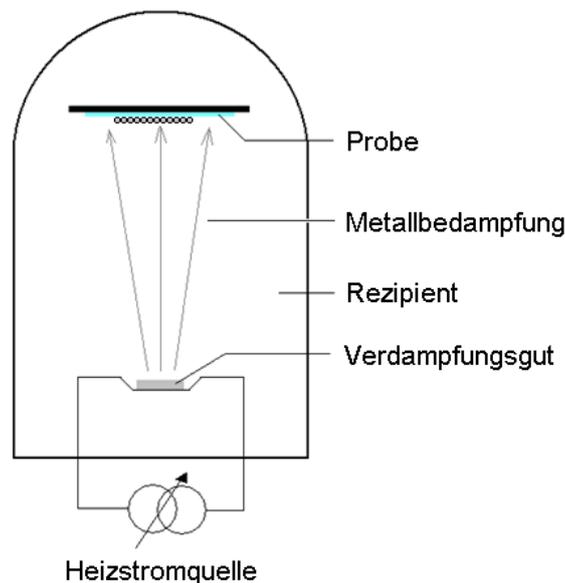


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Anlage zur thermischen Metallverdampfung

Material	e^- -Strom in mA	Abscheiderate in Å/s	Schichtdicke in nm
Titan	ca. 60	$1 \pm 0,5$	4 ± 2
Gold	ca. 100	$1,5 \pm 0,5$	50 ± 5

Tabelle 3.1: Genutzter Elektronenstrahlstrom mit entsprechender Abscheiderate bei der Elektronenstrahlbedampfung

Aus diesem Grund wurde für die weitere Bedampfung mit Metall der Elektronenstrahlverdampfer EV M-6 der Firma FerroTec genutzt. Bei diesem wird das Verdampfungsgut, welches sich in Tiegeln befindet, mit einem, über Spulen lenkbaren Elektronenstrahl beschossen und dadurch erhitzt und verdampft (Abbildung 3.12). Die Proben können bei dieser Anlage, wie auch bei der B 30.2, schräg rotierend, oder senkrecht in bestimmten Positionen über der Quelle gelagert werden. Das Hochvakuum ist bei dieser Anlage mit ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar deutlich besser als bei der B 30.2.

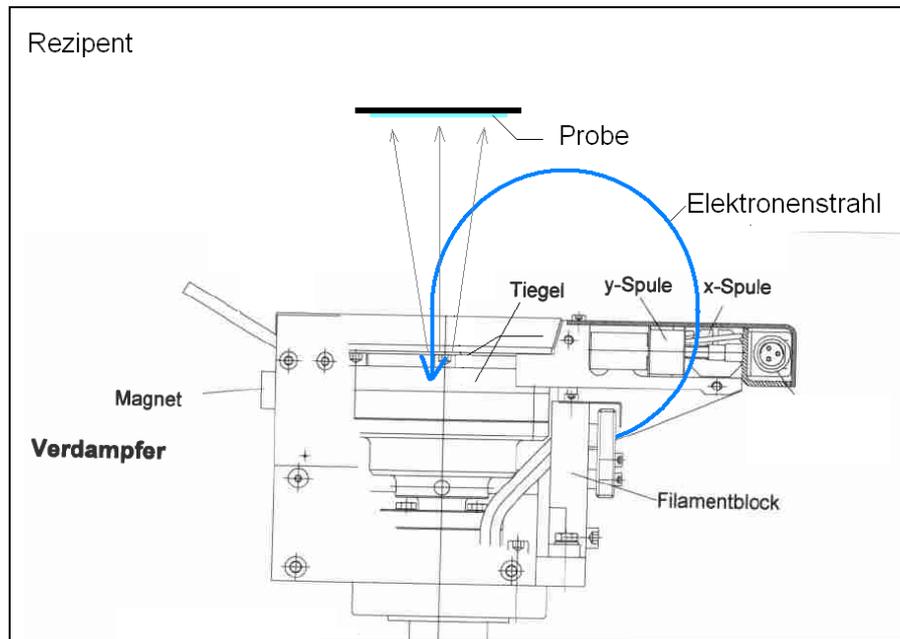


Abbildung 3.12: Elektronenstrahlverdampfer [fer]

Auch hier erfolgt die Schichtdickenmessung mit einer Quarzmikrowaage. Über den Elektronenstrahlstrom lässt sich die Abscheiderate einstellen. Tabelle 3.1 gibt die genutzten Beschichtungsparameter wieder.

Ebene, unstrukturierte Sensoren wurden über der Bedampfungsquelle rotierend gelagert und bedampft, um einen möglichst gleichmäßig dicken Metallfilm zu erhalten. Für strukturierte Sensoroberflächen hingegen, muss die Kugelmaske möglichst senkrecht in einer festen Position bedampft werden, damit die gewünschte Schattenwirkung der Maske zum Tragen kommt.

3.2.3 Kugelmodifikation

Um Sensoroberflächen mit regelmäßigen Poren in der Goldschicht zu erzeugen, müssen die Kolloidpartikel abgedünnt werden, bevor sie mit dem Metall bedampft werden. Zum Einsatz kommt dazu der Plasmaätzer der Firma Diener elektronik Nano. Der Ätzprozess kann dabei über die Generatorleistung, die Art und Mischung der reaktiven Gase und den Gasdruck gesteuert werden.

Die Atome des Materials werden dabei durch reaktive, thermalisierte Teilchen gelöst. Bei diesen Teilchen, ob nun Atome, Moleküle oder Radikale, unterscheidet sich die translatorische kinetische Energie nur unwesentlich von der Energie von Gasteilchen bei Raumtemperatur. Besonders reaktiv sind bei diesem Prozess die Radikale des Sauerstoffs und der Halogene. [Köh98]

Beruhend auf den Ergebnissen von [Gey08] wurden die Kugelmasken mit O_2 -Plasma mit 400sccm/min O_2 bei einem Druck von 0,06mbar plasmageätzt. Der Kugeldurchmesser konnte mit der Ätzzeit variiert werden.

3.3 Lift-Off

Der Lift-Off, also das Entfernen der Kugelmaske, erfolgte mit Hilfe von Dichlormethan im Ultraschallbad. Die Beschallungszeit betrug dabei jeweils zwei Minuten. Bei der Herstellung der Metallpyramiden gelang der Lift-Off in der Regel problemlos, da hier das Lösungsmittel die PS-Maske gut lösen konnte. Probleme traten beim Ablösen von stark abgedünnten Kugeln ($\leq 200\text{nm}$) auf. Der Grund hierfür kann einerseits in der strukturelle Veränderung (Vernetzung) von PS bei langen Plasmaätzzeiten, andererseits in der vollständigen Bedeckung der Partikel mit Metall bei dicken Metallschichten, liegen. Bei der Vernetzung kommt es zu einer schlechteren Löslichkeit des PS im Lösungsmittel, bei der Bedeckung der Kugeln kann das Lösungsmittel nicht mehr an die PS-Reste gelangen.

3.3.1 Unterstützter Lift-Off

Aus diesem Grund wurde versucht, den Lift-Off zu unterstützen. Abbildung 3.13 zeigt schematisch die einzelnen Schritte.

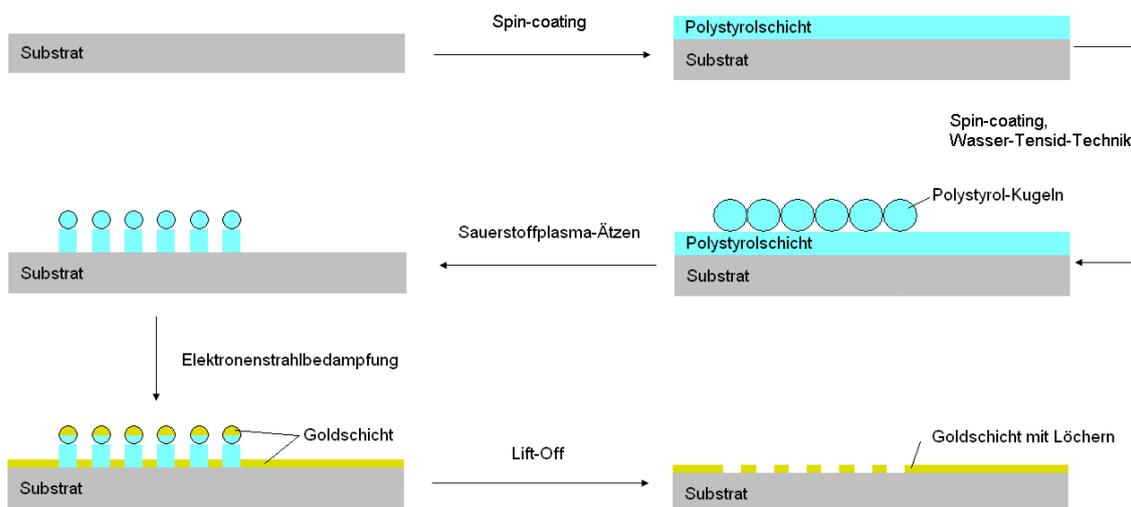


Abbildung 3.13: Unterstützter Lift-Off. Auf das gereinigte Substrat wird zunächst eine PS-Schicht und anschließend die Kolloidpartikel aufgebracht. Nach dem Plasmaätzen bleiben PS-Stümpfe stehen. Nach der Bedampfung mit Metall sollten sich die PS-Kugeln, mit der entsprechenden PS-Schicht darunter, besser lösen lassen.

Auf das gereinigte Substrat wird zunächst eine PS-Schicht mit dem Spin-coater aufgetragen. Die PS-Schichtdicke kann dabei einerseits über die Konzentration des im Lösungsmittel gelösten PS, andererseits über die Drehzahl des Spin-coaters variiert werden. Für die Stammlösung wurden 5,1g PS in 100ml Toluol gelöst. Die Verdünnungen wurden jeweils mit Toluol hergestellt.

Nach dem Auftragen der PS-Schicht wurden die Proben in einem Soft-Bake-Schritt 2 Minuten bei 100°C auf einer Heizplatte erhitzt. Dadurch verdampft der größte Teil des Lösungsmittels und die PS-Schicht härtet aus. Nach einer Abkühlzeit wurden die Kolloide mittels Wasser-Tensid-Technik, bzw. mit dem Spin-coater

aufgebracht. Anschließend wurde die Oberfläche plasmageätzt. Der Lift-Off nach der Metallbedampfung erfolgte wieder mit Dichlormethan im Ultraschallbad mit den oben genannten Parametern.

Kapitel 4

Charakterisierungs- und Messmethoden

Die Bildgebung der im Kapitel 5 gezeigten Ergebnisse erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop ESEM XL 30 FEG der Firma Philips und dem Rasterkraftmikroskop Nano-RTM von Pacific Nanotechnology.

Die Charakterisierung der ebenen Sensoroberflächen (Schichtdicken und Rauigkeiten) wurde mit dem Röntgenreflektometer D8 der Firma Bruker mit Cu-K α -Strahlung vorgenommen. Einen Überblick über diese Messmethode gibt Abschnitt 4.1.

Messungen der Oberflächenplasmonenresonanz wurden bei den Sensoren mit einer ebenen Goldschicht mit dem Gerät iSPR der Firma IBIS, welches im Abschnitt 4.2 näher erläutert wird, durchgeführt. Die strukturierten Proben wurden mit dem Spektrometer NanoCalc 2000 UV/VIS untersucht (siehe Abschnitt 4.3).

4.1 Röntgenreflektometrie (XRR)

Die exakte Kenntnis der Dicke einer Schicht ist für viele Anwendungen von Bedeutung. So ist bei der SPR die Felderhöhung an der Grenzschicht zwischen Dielektrikum und Metall bei einer Goldschicht der Dicke von ca. 50nm am größten (Abbildung 4.1).

XRR ermöglicht hier, unabhängig vom Material, eine Bestimmung der Schichtdicke für Schichten im Bereich von 2nm - 200nm mit einer Genauigkeit von 1Å - 3Å [xrr]. Neben der Bestimmung der Schichtdicke lassen sich aus den Messdaten und den entsprechenden Simulationen auch Rückschlüsse auf die Dichte des Materials und die Rauigkeit der Schichten ziehen.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch das Messprinzip. Die Probe (P) wird mit monochromatischem Röntgenlicht der Wellenlänge λ aus einer Röntgenquelle (R) unter dem Glanzwinkel ω , auch als Bragg-Winkel bezeichnet, bestrahlt.

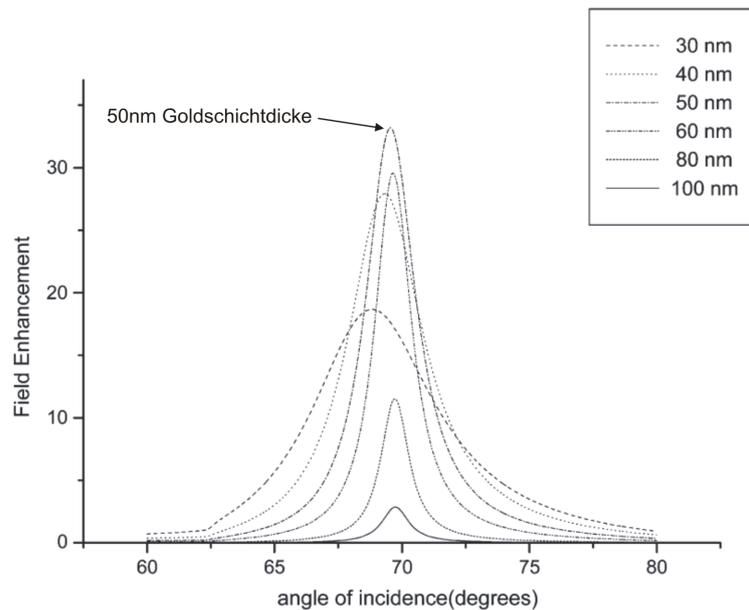


Abbildung 4.1: Felderhöhung in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke. [RBMS08]

Die unter einem Winkel von 2θ zur Einfallsebene reflektierte Intensität wird von einem Detektor (D) aufgenommen und gegen den Reflektionswinkel aufgetragen. Die unterschiedlichen Elektronendichten der verschiedenen Schichten ist dabei die Grundlage der Reflexion der Röntgenstrahlung.

Im Bereich zwischen sehr flachen Einfallswinkeln und dem kritischen Winkel θ_c ($\theta \leq \theta_c \approx 0,2^\circ$) herrscht Totalreflexion. Aus θ_c lässt sich die Dichte ρ der Schichten bestimmen (siehe Abbildung 4.3). Bei größeren Winkeln ergeben sich an den plan-

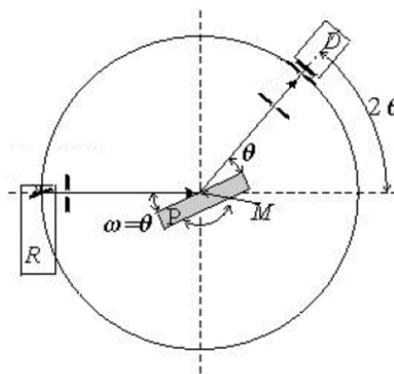


Abbildung 4.2: Röntgenreflektometrie, $\theta/2\theta$ -Scan

parallelen Schichten winkelabhängige Schichtdickeninterferenzen. Aus deren Periode lässt sich, wie in Abbildung 4.3 zu sehen, die Schichtdicke ermitteln. Die Schichtrauigkeit lässt sich aus dem Abfall der Perioden bestimmen [xrr]. Das entsprechende Modell nimmt dabei eine Gaußverteilung der Oberflächen an. Die meisten Oberflächenebenen liegen in der Höhe der Oberfläche. Entsprechend der Gaußverteilung liegen die anderen darunter und darüber. Die Standardabweichung wird als rms-

Rauigkeit bezeichnet und gilt als die Rauigkeit der Oberfläche.

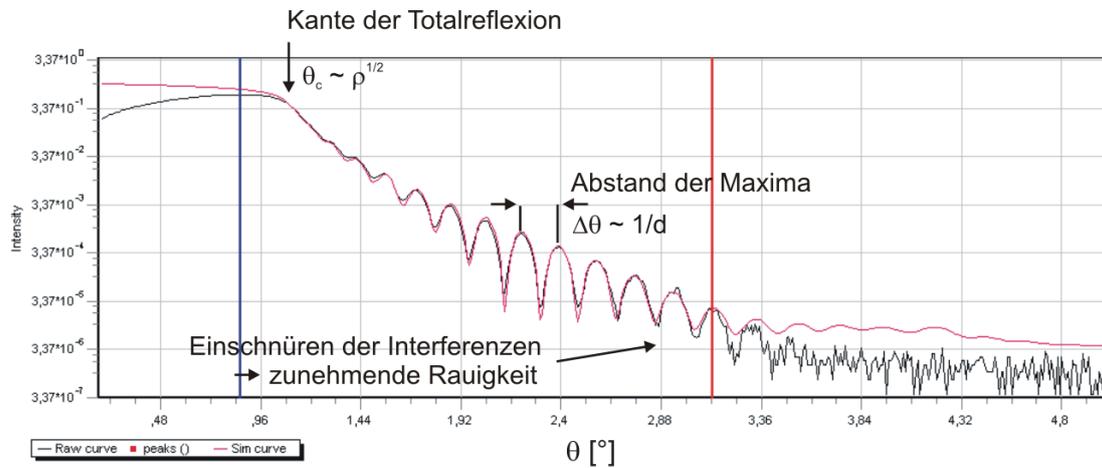


Abbildung 4.3: Beispiel einer XRR-Messung. Die schwarze Kurve stellt die Messdaten dar, die rote Kurve die Simulation

Raumtemperatur (23°C) statt. Angeregt werden die Oberflächenplasmonen bei dem iSPR mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 840nm$.

Für diese Arbeit wurde der Wellenlängen-Shift der IBIS Sensoren und der selbst hergestellten Sensoren hauptsächlich mit Brechungsindexänderungen aufgrund unterschiedlich konzentrierter Ethanollösungen gemessen.

Im wissenschaftlich-klinischen Alltag werden mit dem Gerät hauptsächlich Immunoassays vermessen. Abbildung 4.4 zeigt eine solche Messung schematisch. Hier kommt es durch Bindung eines Antigens mit den Antikörpern einer zuvor funktionalisierten Goldoberfläche zur Änderung des Brechungsindex in unmittelbarer Nähe der Goldoberfläche und somit zu einem Shift im Resonanzwinkel.

4.3 LSPR-Messungen - Transmissionsmessungen

Für die Aufnahme der Transmissionspektren kam das Spektrometer NanoCalc 2000 UV/VIS der Firma Mikropack zum Einsatz. Mit den beiden Lichtquellen (Deuterium und Halogen), lässt sich der spektrale Bereich von 250nm - 850nm abdecken. Aufgenommen wurden die Spektren mit der Software Ocean-SCOUT der Firma M. Theis Hard- and Software for Optical Spectroscopy. Um eine flexible Messpositionierung zu ermöglichen, wird das Licht durch Glasfasern geleitet.

Vor den eigentlichen Messungen wurden jeweils die Spektren der Lichtquellen, das Dunkelspektrum und das Spektrum der Substrate aufgenommen. Diese wurden anschließend automatisch von der eigentlichen Transmissionsmessung der Sensoren abgezogen.

Abbildung 4.5 zeigt den Messaufbau schematisch. Die technische Zeichnung der angefertigten Flowcell ist im Anhang A wiedergegeben. Um den Shift der Resonanzwellenlänge für die unterschiedlichen Sensoren zu messen, wurden die unterschiedlichen Medien (DI-Wasser, Ethanollösungen, Isopropanol) mittels Einweg-Spritzen über einen Teflonschlauch mit Luer-Lock Verbinder und UNF-Gewinde in die Messkammer geleitet. Um Mischungen der unterschiedlichen Substanzen so gering wie möglich zu halten, wurde für jede Lösung eine eigene Spritze verwendet. Es wurde zudem darauf geachtet, dass sich keine Luftblasen in der Messkammer befanden. Nach der jeweiligen Messung wurde die Flowcell und der Sensor mit DI-Wasser gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen. Dies soll ein Vermischen der unterschiedlichen Lösungen verhindern und die Sensoroberfläche wieder in den Ausgangszustand zurück versetzen.

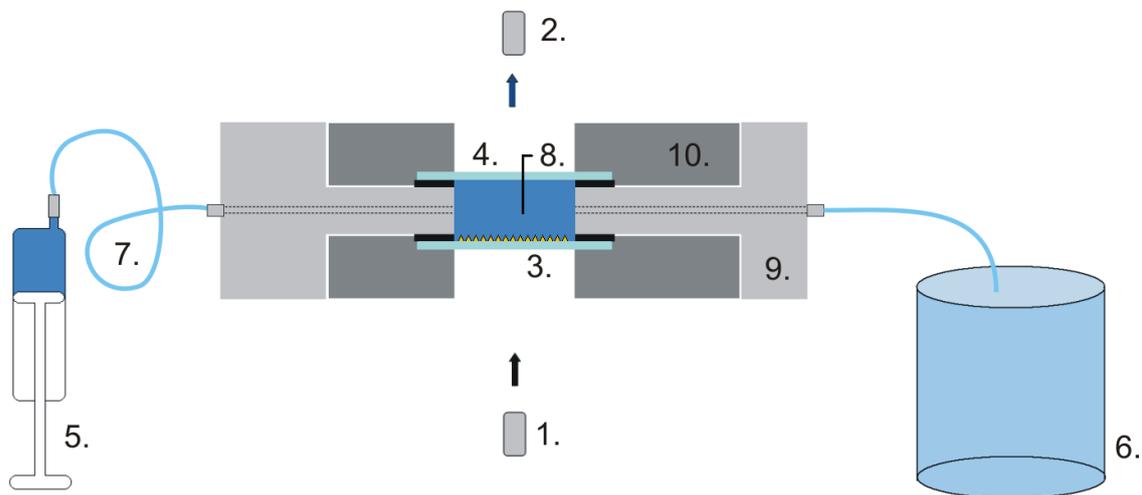


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus mit der Flowcell (Querschnitt). Dabei bedeuten die Zahlen: 1.: Weißlichtquelle, 2.: Detektor, 3.: Strukturierter Sensor, 4.: Deckglas aus Sensorsubstrat, 5.: Einweg-Spritze, 6.: Becherglas, 7.: Teflonschlauch, 8.: Messkammer, 9.: Flowcell-Basis, 10.: Flowcell-Deckel

Mit diesem Messaufbau ließen sich, da noch keine Spritzenpumpe installiert wurde, nur Messungen an ruhenden Flüssigkeiten durchführen. Zudem würde das große Volumen der Messkammer eine Kinetikmessung erschweren. Ein weitere Verbesse-

zung der Messergebnisse würde neben einer Verkleinerung des Kammervolumens eine Fokussierung des Weißlicht-Spots auf die Probenoberfläche bringen. Damit ließen sich gezielt sehr homogene Bereiche der strukturierten Sensoroberfläche belichten. Für die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse war der Strahl-Spot ca. 5mm im Durchmesser. Für die ersten Versuche war diese Flowcell jedoch ausreichend.

Auf Abbildung 4.6 ist der Aufbau zu sehen, wie er für die Messungen benutzt wurde.

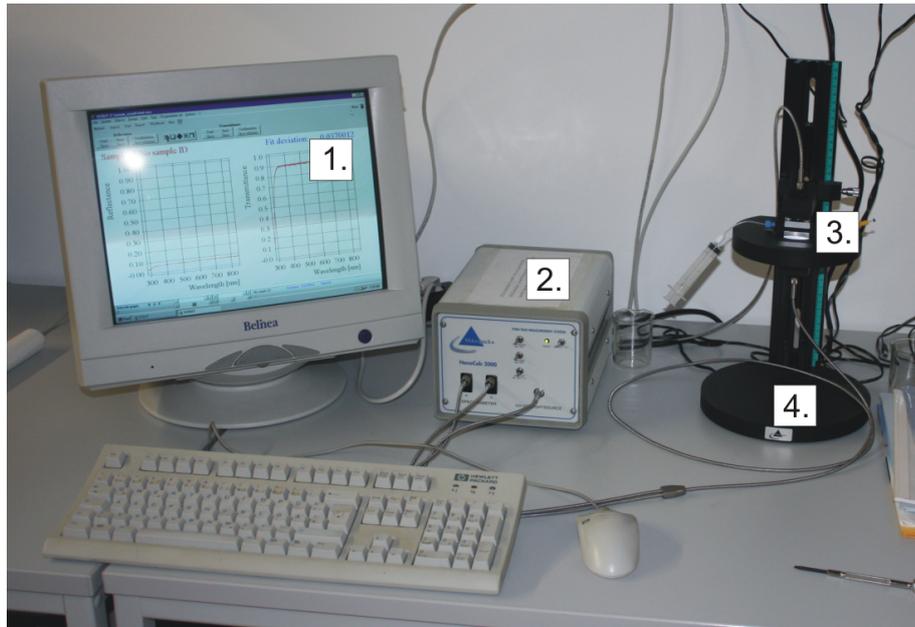


Abbildung 4.6: Aufbau zur Messung der Transmissionsspektren. 1.: Software-Oberfläche von Ocean-SCOUT, 2.: Spektrometer NanoCalc 2000, 3.: Flowcell, 4.: Halterung der Glasfasern des Spektrometers

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse für die Sensoren mit unterschiedlichen Designs vorgestellt. Die genutzten Mess- und Charakterisierungsmethoden wurden dafür in Kapitel 4 vorgestellt.

5.1 Substrat

Für die Wahl des geeigneten Glassubstrates für plane und strukturierte Sensoroberflächen, wurde das Substrat eines konventionellen planen Goldsensors der Firma IBIS untersucht. Die Messung des Brechungsindex mittels Refraktometer ergab einen Wert von $n_D = 1,524 \pm 0,002$. Einen ähnlichen Brechungsindex wies auch das selektierte Floatglas der Firma Präzisions Glas & Optik GmbH auf. In Tabelle 5.1 sind die Brechungsindizes noch einmal angegeben. Im Anhang B ist eine genauere Spezifikation des Floatglases zu finden.

	IBIS-Substrat	selektiertes Floatglas
Brechungsindex n_D bei $\lambda = 588nm$	$1,524 \pm 0,002$	$1,520 \pm 0,002$

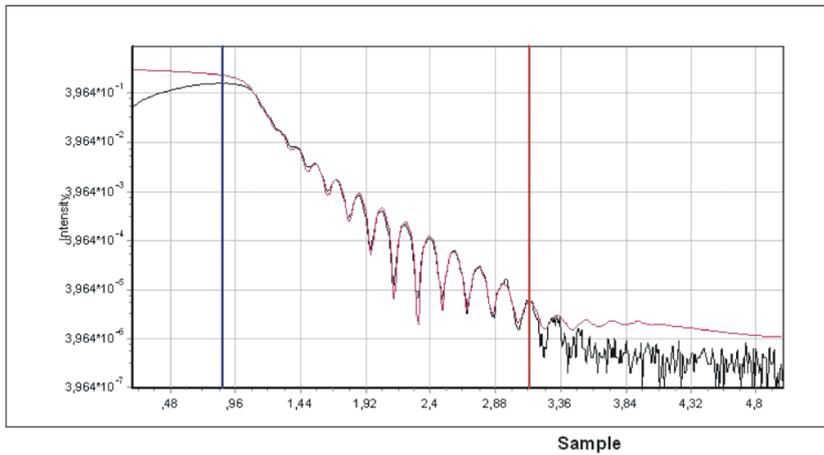
Tabelle 5.1: Vergleich der Brechungsindizes vom IBIS Substrat und dem selektierten Floatglas.

Es wurden Substrate mit einer Kantenlänge von (16 x 16)mm ($\pm 0,25mm$) und einer Dicke von ($1 \pm 0,1mm$) bestellt. Diese Abmessungen wurden gewählt, um die hergestellten Sensoren auch in dem IBIS-Messgerät verwenden zu können. Für die diversen Strukturierungsversuche wurden Silizium-Wafer verwendet.

5.2 Ebene Sensoroberflächen

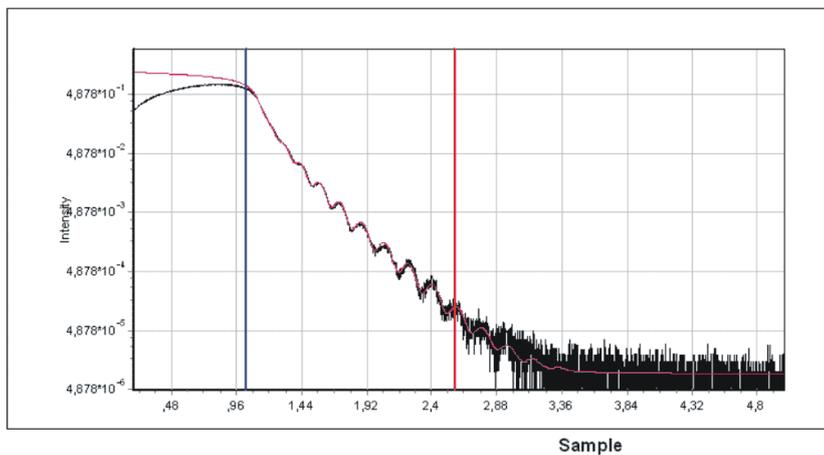
Die Charakterisierung (Schichtdicken und Rauigkeiten) der ebenen Goldsensoren erfolgte mit der XRR-Messungen. Die Daten wurden anschließend mit dem Programm LEPTOS ausgewertet.

a)



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	Au_amorph	density	43.35	1.205	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	10	19.06910
2	1	Ti_amorph	density	4.23	0.723	0.00	0.00	0.000	0.000	Linear	10	4.50700
SUB	1	SiO2	density	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	0	2.65000

b)



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	Au_amorph	density	43.21	1.068	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	10	19.06910
2	1	Ti_amorph	density	11.73	1.275	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	10	4.50700
SUB	1	SiO2	density	0.00	1.877	0.00	0.00	0.000	0.000	No Gradient	0	2.65000

Abbildung 5.1: Ergebnisse der XRR-Messung. Die schwarzen Kurven sind jeweils die Messdaten, die roten Kurven sind die Simulationen. a) IBIS Sensor. b) selbst hergestellter Sensor.

Dazu wird zunächst ein Modell-Schichtsystem angelegt. Für diese Messungen bestand das Schichtsystem aus einem SiO_2 -Substrat, einer Schicht aus Titan und einer Goldschicht. Auf Abbildung 5.1 sind die einzelnen Layer mit den gefitteten Parametern (rote Umrandung) zu erkennen. Die Materialparameter, wie z.B. die Dichte, sind in einer programminternen Datenbank hinterlegt.

Das Diagramm 5.1a zeigt die XRR-Messung (schwarze Kurve) und die dazugehörige Simulation (rote Kurve) eines IBIS Goldsensors mit den entsprechenden Parametern in der Tabelle darunter. Die rot umrandeten Parameter sind die Werte, die zum Anfitzen der Simulation an die Messwerte variiert wurden. Für die Goldschichtdicke ergibt sich so einen Wert von $(43,3 \pm 0,1)nm$, und für die Titanschicht von $(4,2 \pm 0,1)nm$. Der Messfehler dieser Ergebnisse hängt von der entsprechenden Probe ab, liegt aber wie angegeben im Subnanometer-Bereich.

Mit der Kenntnis der einzelnen Schichtdicken konnte mit der Herstellung eigener planer Goldsensoren begonnen werden. Die Herstellungsschritte wurden in Kapitel 3 erläutert und auf der Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

Das Ergebnis der XRR-Messung eines ersten, im Rahmen dieser Diplomarbeit hergestellten, Sensors zeigt Abbildung 5.1b. Die schwarze Kurve stellt wieder die Messwerte, die rote Kurve die Simulation dar. Die so ermittelten Werte für die Schichtdicken und die Rauigkeiten zeigen, dass es mit der Elektronenstrahlbedampfung problemlos möglich ist, Schichten mit den gewünschten Parametern herzustellen. Die Titanschichtdicke dieses ersten Sensors ist mit ca. 12nm noch groß im Vergleich zu der Titanschichtdicke eines IBIS-Sensors. In weiteren Bedampfungsversuchen wurden Titanschichtdicken von 4nm - 7nm und Goldschichten im Bereich von 40nm - 50nm hergestellt.

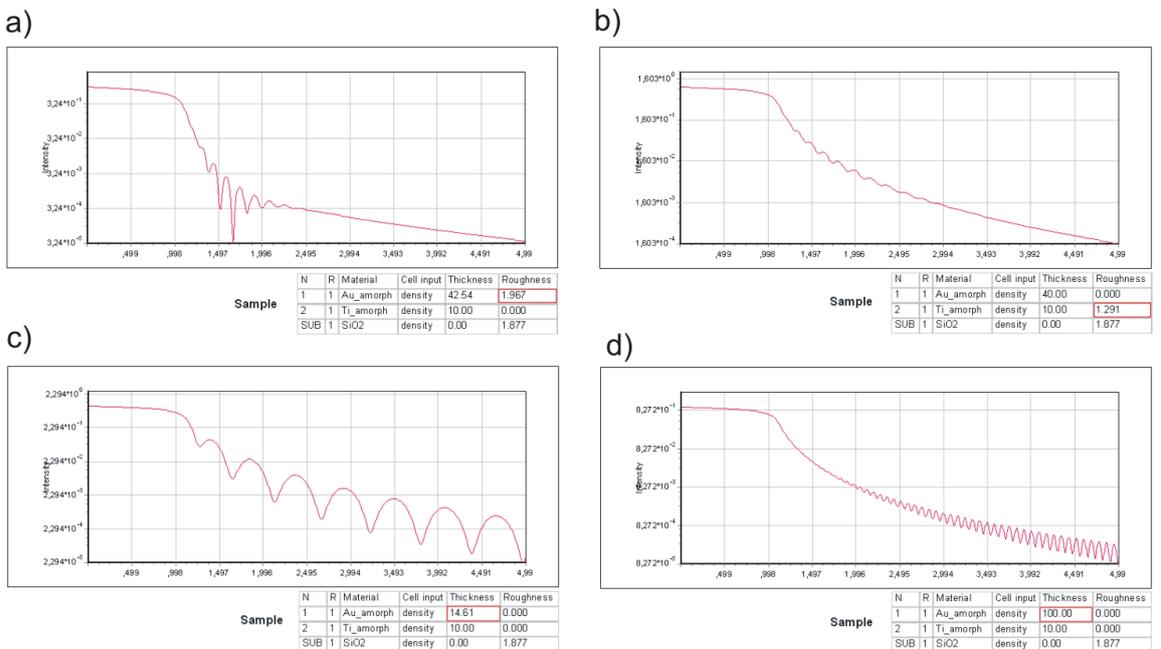


Abbildung 5.2: XRR-Simulationen. a) Einfluss der Rauigkeit der Goldschicht. b) Einfluss der Rauigkeit der Titanschicht. c) und d) Vergleich der Einflüsse der Goldschichtdicke auf das Messsignal, wobei c) eine kleinere, d) eine größere Schichtdicke darstellt.

Der Grund für das, trotz ähnlicher Schichtdicken, unterschiedliche Aussehen der Messkurven liegt in den verschiedenen Rauigkeiten. In Abbildung 5.2 soll dies mittels Simulationen verdeutlicht werden. Auf den Abbildungen 5.2a und 5.2b ist der Einfluss der Rauigkeiten der Schichten auf das Messsignal dargestellt. Der Einfluss der Schichtdicke wird in den Abbildungen 5.2c und 5.2d gezeigt. Mit zunehmender Schichtdicke rücken die Oszillationsmaxima, bzw. Minima näher zusammen.

Es wurden in der Regel mehrere Sensoren gleichzeitig bedampft. Abbildung 5.3 zeigt, dass sich die Messsignale einer solchen Sensor-Charge nicht wesentlich unterscheiden. Und damit auch nicht die Schichtdicken und Rauigkeiten.

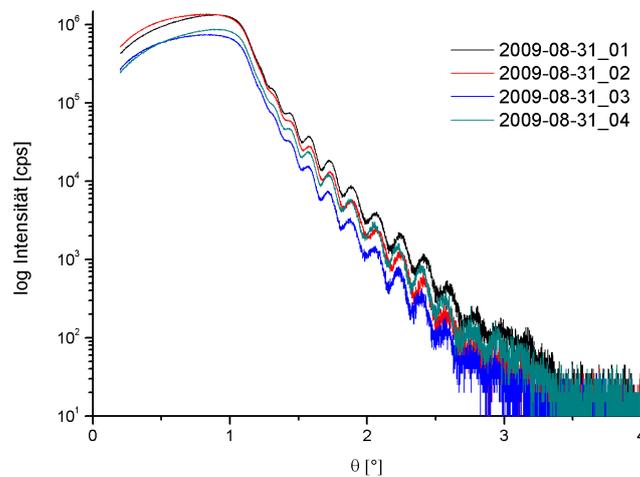


Abbildung 5.3: Vergleich der XRR-Messungen von gleichzeitig hergestellten Sensoren.

Tabelle 5.2 listet die Messwerte inklusive der angenommenen Messfehler zusammenfassend auf. Es kann festgehalten werden, dass sich ebene Goldsensoren herstellen lassen, welche sich in ihren Schichteigenschaften mit denen von IBIS vergleichen lassen.

	IBIS-Sensor	IZM-Sensor1	IZM-Sensor2 ¹
Au-Schichtdicke [nm]	$43,3 \pm 0,1$	$43,2 \pm 0,1$	$45,6 \pm 0,1$
Au-Schichtraugkeit [nm]	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Ti-Schichtdicke [nm]	$4,2 \pm 0,1$	$11,7 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$
Ti-Schichtraugkeit [nm]	$0,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$

Tabelle 5.2: Vergleich der Schichtdicken und Rauigkeiten zwischen einem IBIS Sensor und einem selbst hergestellten Sensor.

¹mit Sensoren dieser Sensor-Charge wurden die Messungen am IBIS-Gerät durchgeführt.

5.2.1 Vergleichsmessungen mit Ethanol

Die Charakterisierung der hergestellten Sensoren erfolgte mit Ethanollösungen unterschiedlicher Konzentration (nachfolgend immer als Mischung aus Ethanol mit DI-Wasser zu verstehen). Tabelle 5.3 gibt die Literaturwerte der Brechungsindizes der unterschiedlichen Lösungen wieder.

Lösung	Brechungsindex
Luft	1
DI-Wasser	1,3329
1%ige Ethanollösung	1,3336
2%ige Ethanollösung	1,3342
5%ige Ethanollösung	1,3360
10%ige Ethanollösung	1,3395
100% Ethanol	1,3614
100% Isopropanol	1,3792

Tabelle 5.3: Brechungsindex von verschiedenen Medien, jeweils für 20°C. aus [Lid09]

Um die Sensoreigenschaften zwischen einem IBIS-Sensor und einem für diese Arbeit hergestellten Sensor zu vergleichen, wurde bei beiden Sensoren der Winkel-Shift für verschiedene Brechungsindizes mit dem iSPR-Gerät (siehe Abschnitt 4.2) gemessen. Als Lösungen kamen dabei DI-Wasser, 1%ige, 2%ige und 5%ige Ethanollösung zum Einsatz.

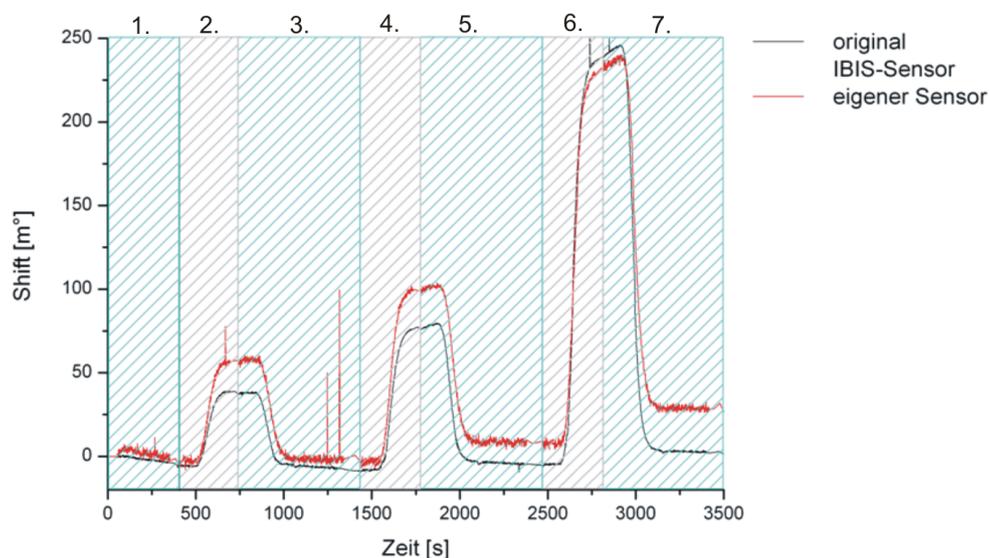


Abbildung 5.4: Messung von verschiedenen Ethanol-Konzentrationen mit dem IBIS-Gerät. Die schwarze Kurve zeigt Messung mit dem IBIS Sensor, die rote Kurve die Messung mit einem selbst hergestellten Sensor. Die Abschnitte 1., 3., 5. und 7. zeigen das Messsignal von DI-Wasser, welches zum Aufnehmen der "Nulllinie" (Abschnitt 1.) und zum Spülen der Oberfläche zwischen den Ethanol-Messungen genutzt wurde. 2.: 1%ige Ethanollösung. 3.: 2%ige Ethanollösung. 6.: 5%ige Ethanollösung.

Für beide Sensoren wurde die gleiche lhp, womit sich Volumen, Geschwindigkeit, Fließdauer und eventuelle Wartezeiten der über die Sensoroberfläche geführten Flüssigkeit steuern lassen, genutzt. Die eher unübliche Bezeichnung m° (Milligrad) für die Angabe des Winkel-Shifts wurde von der IBIS-internen Angabe für die Verschiebung des Winkels übernommen.

Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Zu Beginn wurde knapp 6 Minuten die Grundlinie mit DI-Wasser aufgenommen, anschließend wurden jeweils ca. 5,5 Minuten die verschiedenen Ethanollösungen über die Sensoroberfläche geleitet. Zwischen den Ethanol-Messungen wurde der Sensor jeweils ca. 11,5 Minuten mit DI-Wasser gespült.

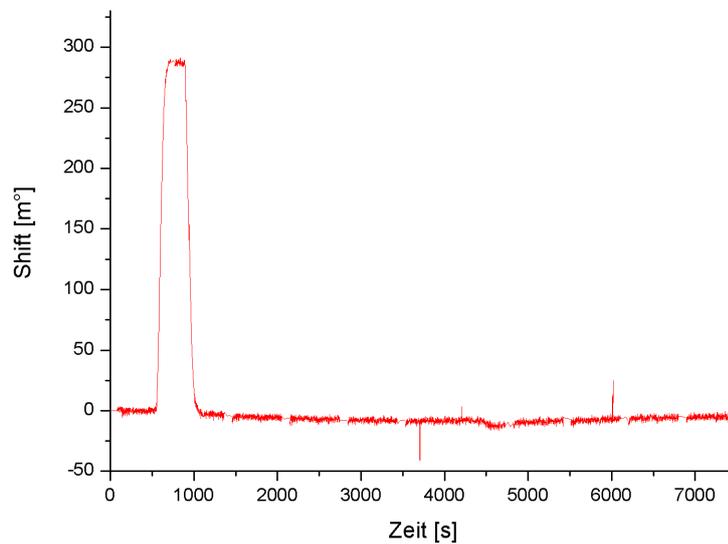


Abbildung 5.5: Messung von 5%iger Ethanollösung mit anschließendem rund 2 stündigen DI-Wasser-Spülschritt. Es kommt zu keinem erneuten signifikanten Anstieg des DI-Wasser-Messsignals hin zu größeren Winkeln.

Theoretisch sollte das Sensorsignal mit ausreichend langer DI-Wasser-Spülzeit und konstant gehaltener Temperatur wieder auf die Grundlinie abfallen. Mit der Zeit kommt es jedoch beim Messsignal des DI-Wassers zu einem Shift hin zu größeren Winkeln. Bei dem für diese Arbeit hergestellten Sensor ist dieser Shift ausgeprägter, als bei dem IBIS-Sensor. Der Grund ist hier in der IBIS Flowcell zu suchen, welche für Messungen mit dem IZM Sensor mit einem Teflon-Spacer unter dem Dichtungs-O-Ring modifiziert werden musste (siehe Abschnitt 4.2). Durch das größere Kammer Volumen und eventueller Reservoirbildung zwischen Teflon-Spacer und O-Ring, müsste länger mit DI-Wasser gespült werden, um die gesamte Ethanollösung aus der Flowcell zu spülen. Die erhöhte Grundlinie ist somit das Messsignal einer weiteren Verdünnung der Ethanollösung mit DI-Wasser.

Ein Hinweis für die Richtigkeit dieser Behauptung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Hier wurde nach Aufnahme der DI-Wasser-Grundlinie 5%ige Ethanollösung für 5,5 Minuten über die Sensoroberfläche geführt. Die anschließende, rund 2 stündige DI-

Wasser-Spülzeit zeigte keinen erneuten signifikanten Shift hin zu größeren Winkeln. Gemessen wurde an einem selbst hergestellten Sensor.

Trägt man die Winkelverschiebung $\Delta\theta$ gegen den Brechungsindex n der Lösungen auf, erhält man mit dem Anstieg $m = \Delta\theta/\Delta n$ der linearen Regression ein Vergleichskriterium für die Sensitivität der einzelnen Sensoren. Entscheidend ist also der Winkel-Shift pro Änderung des Brechungsindex (auch RIU genannt). Je höher der Wert des Anstiegs ist, umso empfindlicher reagiert der Sensor auf Änderungen des Brechungsindex. Auf Abbildung 5.6 sind die entsprechenden Ergebnisse der beiden Sensoren dargestellt.

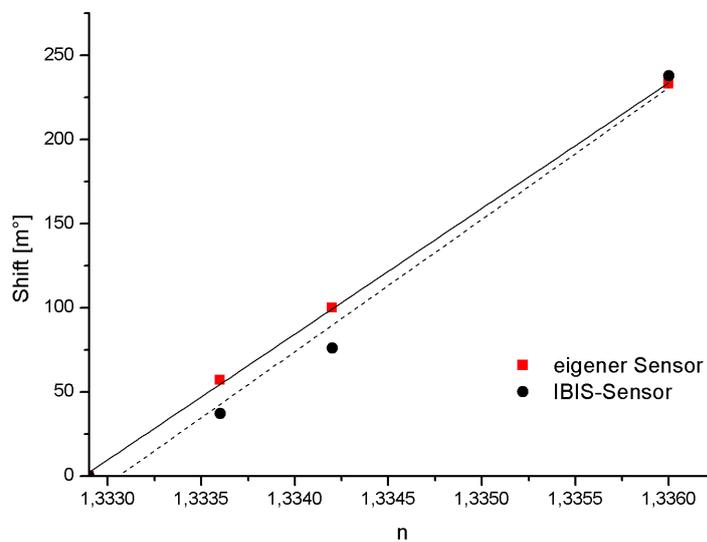


Abbildung 5.6: Hier ist der Shift des Resonanzwinkels gegen den Brechungsindex aufgetragen. Der Wert des Anstiegs der linearen Regression beträgt bei dem IBIS Sensor $(78500 \pm 6300)\text{m}^\circ \text{RIU}^{-1}$, bei dem selbst hergestellten Sensor $(74700 \pm 1070)\text{m}^\circ \text{RIU}^{-1}$. Im Rahmen der Standardabweichung kann gesagt werden, dass beide Sensoren gleich empfindlich sind.

Nach dieser Betrachtung kann gesagt werden, dass die beiden Sensoren auch von ihrer Empfindlichkeit auf Brechungsindexänderungen ähnliche Eigenschaften haben. In weiteren Versuchsreihen mit Ethanolösungen ließ sich dies bestätigen.

5.3 Aufbringen der PS-Kugeln

Für die Experimente wurden hauptsächlich PS-Kugeln Kugeln der Firma micro-particles verwendet, da sich diese durch eine gute Monodispersität und Reinheit auszeichnen.

Die in dieser Arbeit genutzten Möglichkeiten zum Aufbringen der PS-Nanokugeln auf ein Substrat wurden im Abschnitt 2.3.1 erläutert. Sowohl mittels Spin-coating, als auch mit der Wasser-Tensid-Technik ließen sich die 16mm x 16mm großen Substrate komplett mit einer Monolage aus PS-Kugeln bedecken. Dabei konnten vollkommen ungestörte hexagonal dicht gepackte Bereiche (Domänen) in der Größe von ca. $40\mu\text{m}$ realisiert werden.

Trotz aller Sorgfalt kommt es durch Verunreinigungen, schlechter Monodispersität (unterschiedliche Kugelgrößen in der Suspension) und sonstiger experimenteller Bedingungen zu Strukturfehlern wie z.B. Fehlstellen, Gitterbaufehler, Fehler durch eine unterschiedliche Partikelgröße und Doppelschichten. Auf Abbildung 5.7 sind dazu die Beispiele gegeben. Für diese Probe wurden 390nm Partikel mittels Spin-coating auf ein gereinigtes Substrat aufgebracht. Die gezeigten Strukturfehler konnten auch bei Proben, die mit der Wasser-Tensid-Technik hergestellt wurden, beobachtet werden.

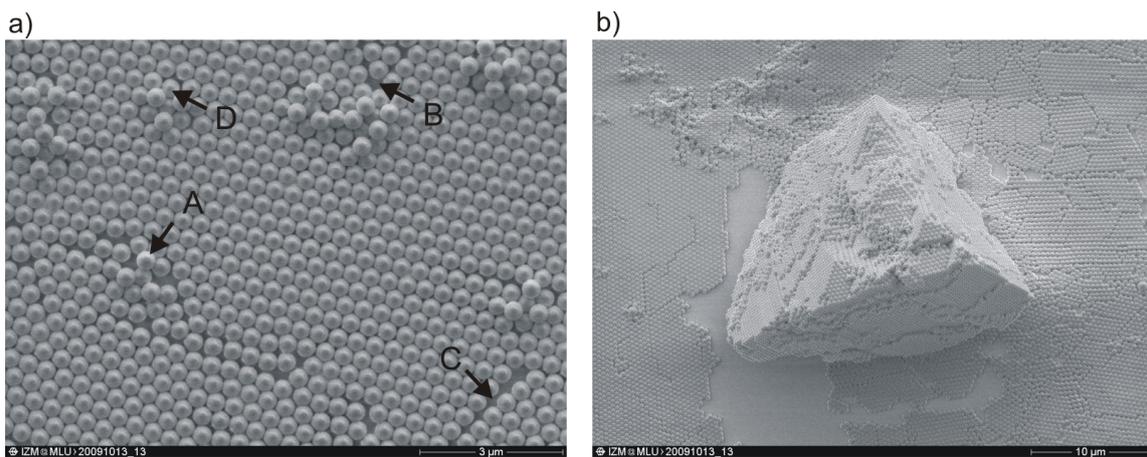


Abbildung 5.7: Mögliche Störungen der hexagonal dicht gepackten Monolage. Es wurden 390nm PS-Kugeln mittels Spin-coation auf das Substrat aufgebracht. a) A: Doppelschichten, B: Fehlstellen, C: Gitterbaufehler, D: unterschiedliche Partikeldurchmesser. b) Agglomerat aus PS-Kugeln, welches sich trotz Ultraschallbehandlung der Kugelsuspension nicht lösen ließ.

Neben den Strukturfehlern ließen sich, besonders bei älteren Kolloidsuspensionen, Agglomerate aus PS-Kugeln (siehe Abbildung 5.7b) finden, die sich trotz Ultraschallbehandlung der mit Ethanol, bzw. TX100 gemischten Suspension nicht lösen ließen.

Da der Mess-Spot der späteren Transmissionsmessung bei den folgenden Experimenten einen Durchmesser von ca. 5mm hat (siehe Abschnitt 4.3) kommt es zu einer Mittlung der Einflüsse dieser Strukturfehler auf das Transmissionsspektrum, welche sich durch eine größere Halbwertsbreite der Peaks äußert.

Als günstige Parameter für das Aufbringen der PS-Kugeln mittels Spin-coating erwiesen sich eine Drehzahl von 1100rpm und eine Rotationszeit von 180 Sekunden.

5.4 Periodisch gewölbte Sensoroberflächen

Neben der Anregung mittels Kretschmann Anordnung lassen sich Oberflächenplasmonen, wie im Abschnitt 2.1.3 beschrieben, auch mittels Gitterkopplung anregen. Der Vorteil dieser Art der Anregung von Oberflächenplasmonen liegt in einem, im Gegensatz zur Messung mittels Kretschmann Anordnung, einfacheren Messaufbau. Man benötigt kein Prisma mit passendem Immersionsöl zur Impulserhöhung. Nutzt man statt einem Laser eine Weißlichtquelle, kann auch in Transmission gemessen werden, wodurch keine genaue Winkelmessung durchgeführt werden muss.

Wie in Kapitel 3 beschrieben, werden die periodisch gewölbten Goldoberflächen hergestellt, indem PS-Kolloide auf das Glassubstrat aufgebracht und anschließend mit Gold bedampft werden. Bei diesen Proben wurde vor dem Bedampfen mit Gold kein Titan als Haftvermittler abgeschieden. Für die Experimente kamen PS-Kugeln mit einem Durchmesser von 390nm, 508nm und 780nm zum Einsatz. Die Empfindlichkeit der Sensoren für Brechungsindexänderungen wurde mit DI-Wasser, Ethanol-lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Isopropanol untersucht.

5.4.1 Vergleich von unterschiedlichen Kugeldurchmessern

Neben den oben genannten Vorteilen lässt sich die Resonanz-Wellenlänge über den Partikeldurchmesser sehr gut steuern und so in einen günstigen spektralen Bereich verschieben.

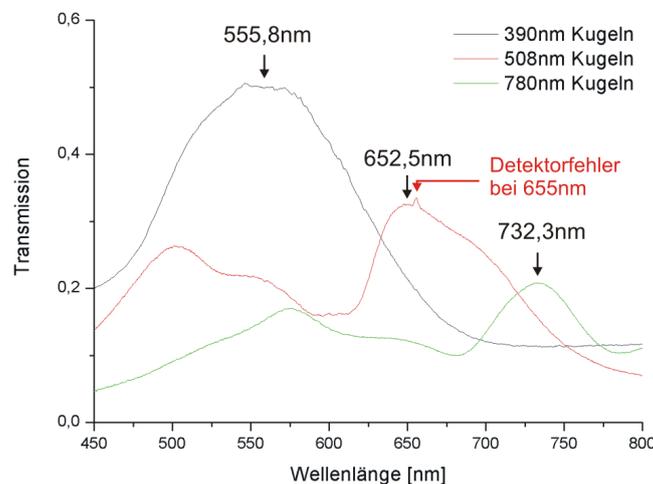


Abbildung 5.8: Transmissionsspektren für unterschiedlich gewölbte Goldschichten (jeweils 30nm Schichtdicke). Die Resonanz-Wellenlänge für Messungen in Luft wurde jeweils am höchsten Peak ermittelt. Für Partikel mit einem Durchmesser von 390nm lag das Maximum bei $(555,8 \pm 0,2)$ nm, bei 508nm Partikel lag es bei $(652,5 \pm 0,2)$ nm und bei 780nm Partikel bei $(732,3 \pm 0,2)$ nm. Zudem findet man bei 655nm einen kleinen Peak, welcher auf einen Detektorfehler zurückzuführen ist. Die Maxima der Peaks wurde über eine gefittete Lorenz-Funktion ermittelt.

Abbildung 5.8 zeigt die Abhängigkeit der Transmissionsmaxima vom Kugeldurchmesser bei gleicher Metallschichtdicke, welche in diesem Fall 30nm betrug. Mit größer werdendem Partikeldurchmesser verschiebt sich der Hauptpeak hin zu größeren Wellenlängen. In diesem und den nächsten Transmissionspektren ist zudem zu erkennen, dass der Detektor bei 655nm einen Fehlpeak erzeugt.

Das System aus hexagonal dicht gepackten Monolagen aus PS-Kugeln mit der bedampften Goldschicht kann als ein photonischer Kristall betrachtet werden, der aus drei Komponenten besteht: die durch Bedampfung der Partikel-Zwischenräume entstandenen dreiseitigen Pyramiden, der PS-Kolloide und einem gewölbten Metallfilm (miteinander verbundene Metall-Hohlschalen). Nach [FA07] kann die Lage des Haupt-Peaks im Transmissionspektrum gut durch eine Kopplung von lokalisierten Oberflächenplasmonen der pyramidenförmigen Metallpartikel mit Plasmonen, die an den Rändern der Metall-Hohlschalen lokalisiert sind, erklärt werden. Die Neben-Peaks können nach [FA07] und [YL08] mit Gittereffekten der PS-Kugeln in Verbindung gebracht werden.

In [LLMM09] wurden Transmissionspektren dieser photonischen Kristalle mittels FDTD-Methode (Finite Difference Time Domain) simuliert und mit gemessenen Spektren verglichen. Die erzielten Ergebnisse stützen die oben gemachten Annahmen.

Um die Lage der Resonanzwellenlänge in dieser Arbeit zu ermitteln, wurden die Peaks jeweils mit einer Lorenz-Funktion in dem Programm OriginPro 8 der Firma OriginLab Corporation, gefittet. Der bei diesem Fit angegebene Fehler lag in der Regel bei ca. 0,2nm. OriginPro 8 wurde zudem für die gesamte Datenauswertung in dieser Arbeit genutzt.

5.4.2 Messung des Wellenlängen-Shifts

Für Messungen der Verschiebung der Resonanzwellenlänge wurde die selben Sensoren wie oben gewählt. Die Proben wurden für die Messungen in eine, für diese Zwecke gefertigte Flowcell eingebaut, welche in Abschnitt 4.3 beschrieben ist. Nacheinander wurden die Transmissionspektren der Sensoren in den Umgebungen Luft, DI-Wasser, 1%iger Ethanollösung, Ethanol und Isopropanol (2-Propanol) gemessen. Die entsprechenden Brechungsindizes der Lösungen sind in Tabelle 5.3 angegeben. Zwischen den Messungen wurde der Sensor ausgebaut, mit DI-Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen. Damit wurde der Sensor in seinen Ausgangszustand zurück versetzt und die Messungen blieben reproduzierbar.

Auf Abbildung 5.9a sind die Ergebnisse der Messung dargestellt. Mit steigendem Brechungsindex kommt es zu einer Rotverschiebung der Resonanzwellenlänge. Ein Brechungsindex-Shift von $\Delta n = 0,38$ (von Luft zu Isopropanol) führt bei diesem Sensor zu einer Rotverschiebung des Resonanzwinkels von $\Delta \lambda = 18nm$.

Der Anstieg $\Delta \lambda / \Delta n$, wie oben beschrieben ein Maß für die Empfindlichkeit des Sensors, beträgt, wenn man von einer linearen Abhängigkeit ausgeht $(45 \pm 5)nm$ RIU⁻¹. Um zu untersuchen, bei dieser Kugelgröße von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann, könnten noch Messungen mit besser kontrollierbaren Brechungsindexänderungen in der Umgebung, wie sie mit ALD (siehe Abschnitt 5.6) möglich sind, durchgeführt werden.

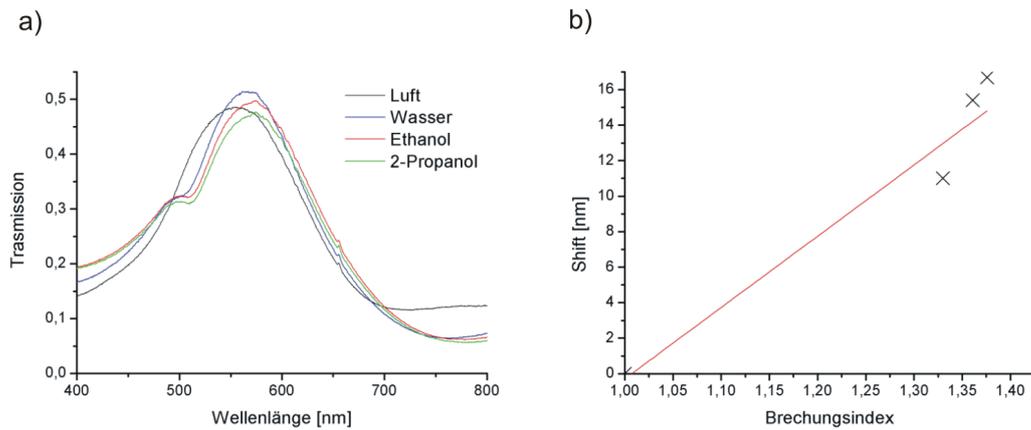


Abbildung 5.9: 390nm PS-Kugeln mit 30nm Goldschicht a) Transmissionsspektren des Sensors für verschiedene Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechungsindizes. b) Shift der Wellenlänge (bezogen auf die Messung in Luft) gegen den Brechungsindex aufgetragen. Der Anstieg der Geraden beträgt, wenn von einem linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann, $(45 \pm 5) \text{ nm RIU}^{-1}$, wobei der Ursprung des Fit durch den Punkt (1,0) verlief, da der Shift in Bezug zur Luft-Messung angegeben ist.

Für 508nm und 780nm Kugeln ist, wie die Abbildungen 5.11b und 5.12b zu sehen, von einem linearen Zusammenhang auszugehen.

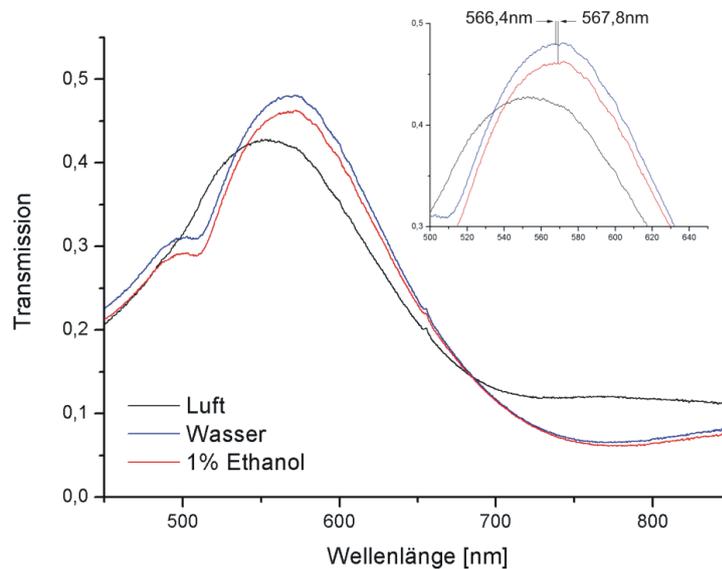


Abbildung 5.10: 390nm PS-Kugeln mit 30nm Goldschicht. Transmissionsspektren des Sensors für Luft, Wasser, und 1%iger Ethanollösung. Der Brechungsindexunterschied zwischen DI-Wasser und 1%iger Ethanollösung beträgt $\Delta n = 0,001$. Im Spektrum macht sich dies noch durch einen Wellenlängen-Shift von $\Delta \lambda = 1,4 \text{ nm}$ bemerkbar.

Wie auf Abbildung 5.10 gezeigt, sind Brechungsindexunterschiede von $\Delta n = 0,001$ messbar. Bei dieser Brechungsindexänderung betrug der Wellenlängen-Shift $\Delta\lambda = 1,4\text{nm}$.

Der Anstieg der Regressionsgeraden beträgt bei den Sensoren mit 508nm PS-Kugeln $(66,8 \pm 1,3)\text{nm RIU}^{-1}$. Dies lässt den Schluss zu, dass dieser Sensor etwas empfindlicher auf Brechungsindexunterschiede reagiert, als der Sensor mit 390nm Kugeln. Die entsprechenden Transmissionsspektren sind in Abbildung 5.11a wiedergegeben. In Abbildung 5.11b ist der Wellenlängen-Shift gegen den Brechungsindex aufgetragen.

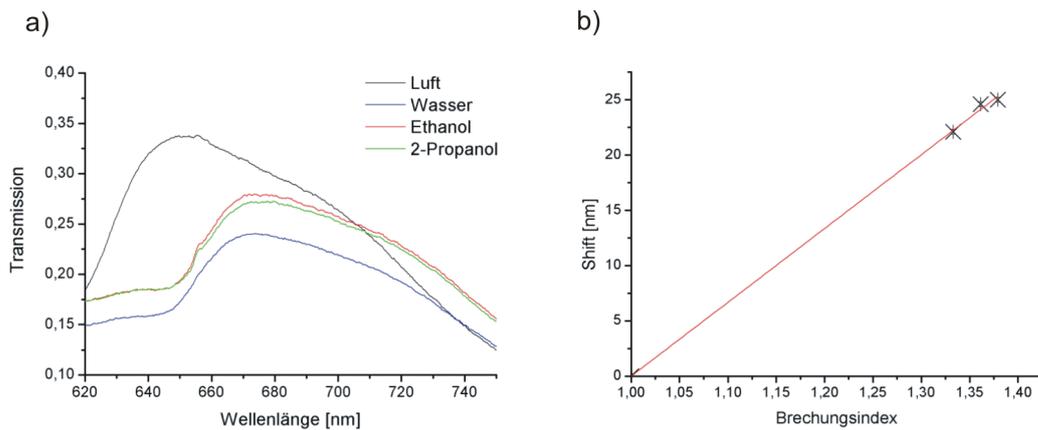


Abbildung 5.11: 508nm PS-Kugeln mit 30nm Goldschicht a) Transmissionsspektren für verschiedene Brechungsindizes. b) In diesem Diagramm ist der Wellenlängen-Shift (bezogen auf die Luftmessung) gegen den Brechungsindex aufgetragen. Der Anstieg der Geraden beträgt $(66,8 \pm 1,3)\text{nm RIU}^{-1}$.

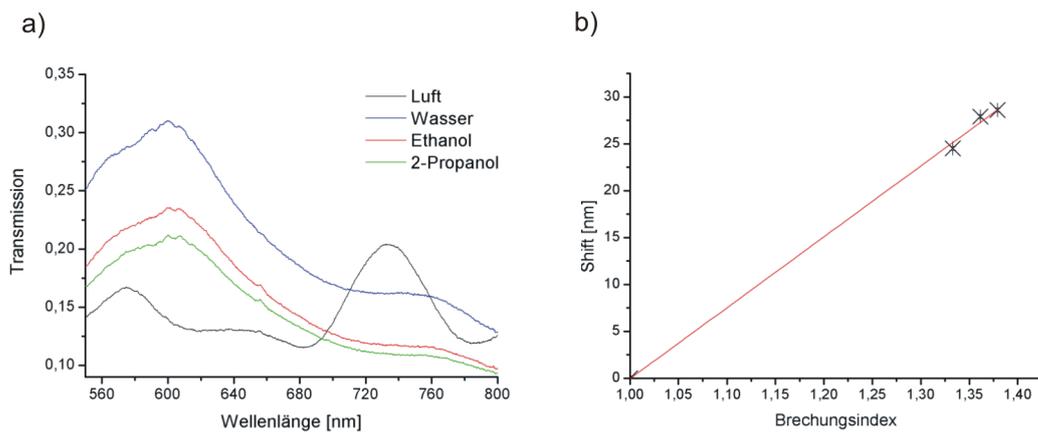


Abbildung 5.12: 780nm PS-Kugeln mit 30nm Goldschicht. a) Gezeigt sind die Transmissionsspektren. Es konnte keine Messung des Wellenlängen-Shifts bei dem 732,3nm Peak bei verschiedenen Brechungsindizes durchgeführt werden. Stattdessen wurde ein Shift des Peaks bei der Wellenlänge $\lambda = 574\text{nm}$ beobachtet. b) Der Anstieg ergab eine Empfindlichkeit des Sensors von $(75,6 \pm 2)\text{nm RIU}^{-1}$.

Die Messungen wurden auch für Sensoren mit 780nm Kugeldurchmesser durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in der Abbildung 5.12 dargestellt. Hier

musste auf den kleineren Peak bei $\lambda = 574\text{nm}$ für die Messung des Shifts zurück gegriffen werden, da wohl die Verschiebung durch Brechungsindexänderungen des Peaks bei $\lambda = 732,3\text{nm}$ in einen mittels Spektrometer nicht mehr messbaren Bereich erfolgte, was allerdings einen sehr großen Shift bedeuten würde. Bei diesem Sensor wurde eine Sensitivität von $(75,6 \pm 2)\text{nm RIU}^{-1}$ ermittelt.

Die Messungen wurden mehrfach wiederholt und lieferten jedes Mal die selben Ergebnisse mit einer Abweichung von $0,5\text{nm}$.

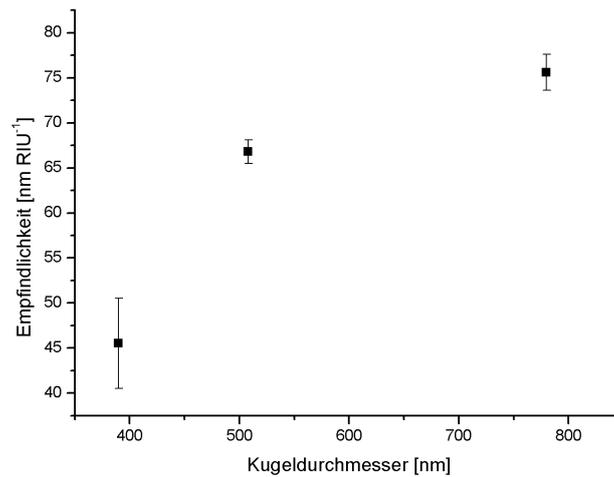


Abbildung 5.13: Bei diesem Diagramm wurde die Empfindlichkeit der untersuchten Sensoren gegen den Kugeldurchmesser aufgetragen.

Das Diagramm in Abbildung 5.13 zeigt die gemessenen Anstiege als Maß der Empfindlichkeit in Abhängigkeit der verwendeten Kugeldurchmesser. Das Diagramm vermittelt den Eindruck, dass es mit steigendem Kugeldurchmesser zu einer "Sättigung" der Sensorempfindlichkeit kommt. Es müssten weitere Messungen durchgeführt werden, um den Einfluss der Kugeldurchmesser auf die Empfindlichkeit weiter zu beschreiben.

5.5 Periodisch geordnete Metallpyramiden

Mit der Nanosphärlithographie lassen sich, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, Areale mit geordneten Metallpyramiden, genauer gesagt Tetraedern, herstellen. Die hexagonal dicht gepackte Monolage aus PS-Kolloiden dient hier als Maske. Nach dem Bedampfen werden die Kugeln in einem Lift-Off-Schritt entfernt und es bleiben die beschichteten Kugelzwischenräume zurück. Die Berechnung der Abstände und der Größe der Partikel wurde ebenfalls in Abschnitt 3.2 erläutert.

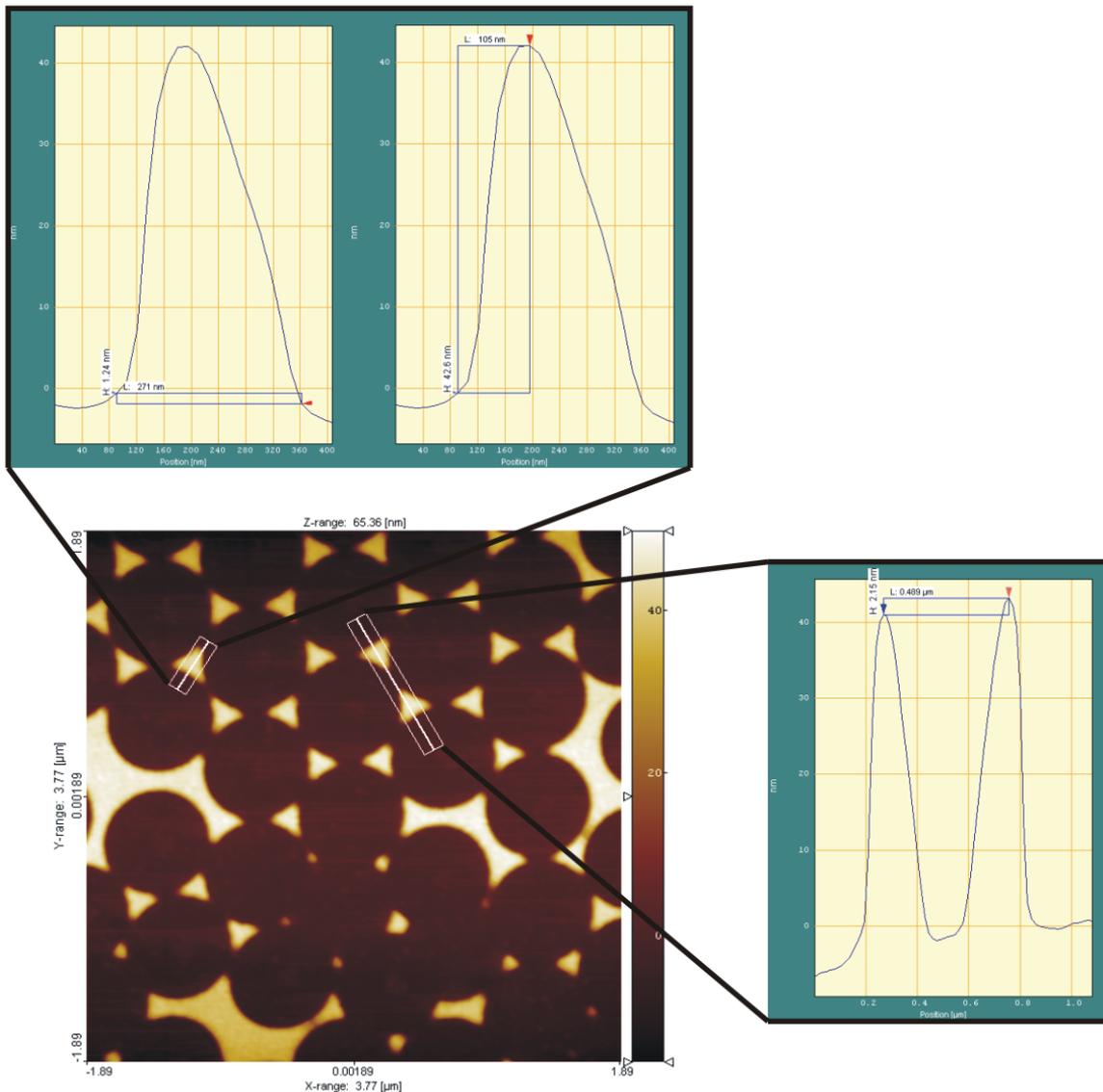


Abbildung 5.14: AFM-Aufnahme von Pyramiden, welche mit einer Maske aus 780nm PS-Kolloiden hergestellt wurde.

Abbildung 5.14 zeigt eine AFM-Aufnahme von Gold-Pyramiden, welche mit einer Kugelmaske aus 780nm PS-Kolloiden hergestellt wurden. Die ermittelten Abstände zwischen den Partikeln, die Breite und die Höhe der Pyramiden stimmen gut mit den erwarteten Parametern überein. Wobei die berechneten Werte immer etwas unter

den mittels AFM ermittelten Werten lagen. Doch die Dimensionen stimmen überein. Für diese Sensoroberfläche beträgt der Abstand der Partikel (490 ± 30)nm, die Höhe wurde auf (45 ± 5)nm ermittelt. Die Partikelbreite beträgt (270 ± 50)nm.

Im Folgenden soll der Einfluss der Partikelgröße auf das Transmissionsspektrum der Sensoroberfläche gezeigt werden.

5.5.1 Vergleich von unterschiedlichen Partikelgrößen

Um unterschiedliche Pyramidengrößen und Abstände herzustellen, wurden PS-Masken aus 200nm, 390nm, 780nm und $2,55\mu\text{m}$ Kugeln mit 50nm Gold bedampft. Die Entsprechenden Pyramidenabmessungen, welche mit dem AFM ermittelt wurden, sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die großen Fehler ergeben sich aus den zum Teil sehr unterschiedlichen Pyramidenabmessungen. Die Werte wurden über 10 Pyramiden gemittelt. Die Partikelhöhe betrug jeweils (45 ± 5)nm.

Kugeldurchmesser [nm]	Partikelabstand [nm]	Partikelbreite [nm]
200	140 ± 20	60 ± 10
390	250 ± 30	110 ± 20
780	490 ± 30	270 ± 50
2550	1500 ± 50	630 ± 50

Tabelle 5.4: Pyramidengrößen für verschiedene Kugelmasken.

Die entsprechenden Transmissionsspektren der Pyramiden, welche auf Abbildung 5.15 gezeigt sind, wurden in Luft gemessen.

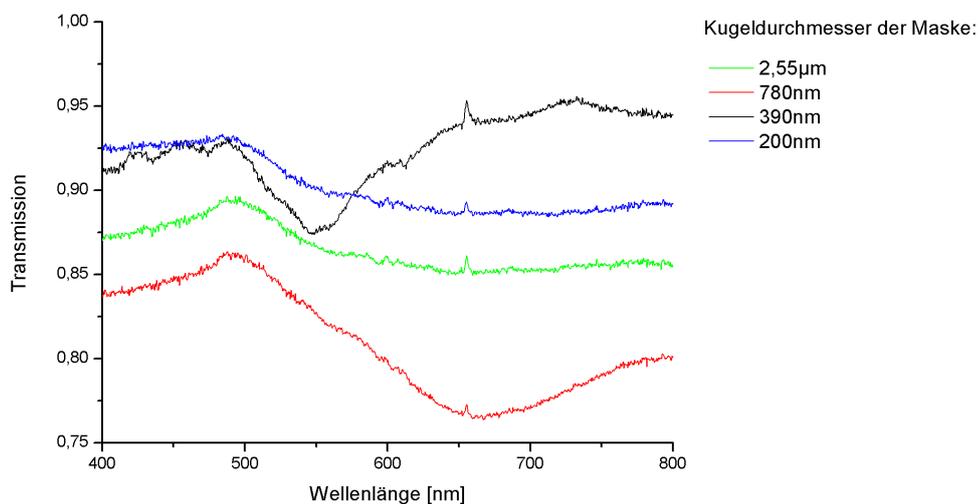


Abbildung 5.15: Transmissionsspektren für verschiedene Pyramiden in Luft gemessen. Ausgeprägte Resonanzen traten nur bei den Pyramiden auf, die mit 780nm und 390nm Kugelmasken erzeugt wurden.

Resonanzen, welche sich in den Spektren als Minimum der Transmissionsintensität hauptsächlich aufgrund der Mie-Streuung (siehe Abschnitt 2.1.4) zeigen, konnten

nur bei Pyramiden beobachtet werden, die mit Kugelmasken aus 390nm und 780nm Kolloiden hergestellt wurden. Die Resonanz lag bei den kleineren der beiden Pyramiden bei $\lambda = (551 \pm 0,1)\text{nm}$ und den größeren bei $\lambda = (671 \pm 0,3)\text{nm}$. Diese beiden Sensoren wurden für die weiteren Messungen genutzt.

5.5.2 Messung des Wellenlängen-Shifts

Für die Messung der Verschiebung der Resonanzwellenlänge kamen DI-Wasser und Ethanol zum Einsatz. Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis der zwei Sensoroberflächen.

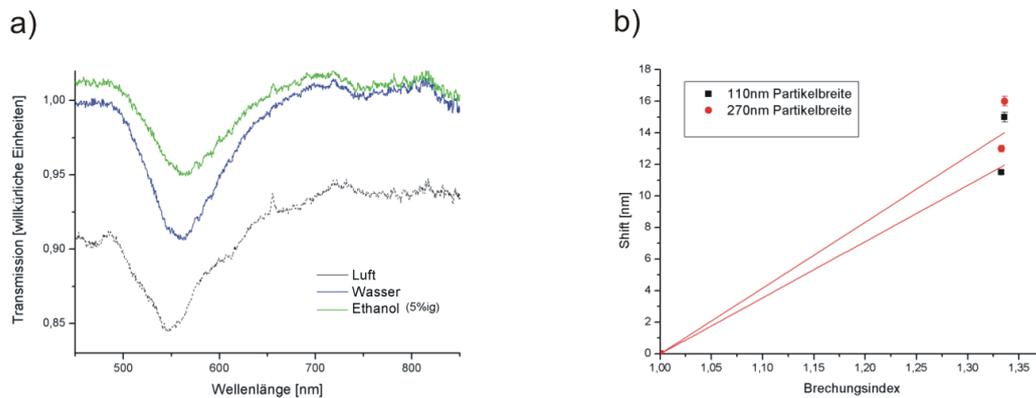


Abbildung 5.16: Shift der Resonanzwellenlänge von Goldpyramiden. a) Transmissionsspektren für 110nm breite Pyramiden bei unterschiedlichen Umgebungen. b) Vergleich der Empfindlichkeiten von 110nm und 270nm breiten Partikeln. Der Anstieg der linearen Regression beträgt $(35 \pm 5)\text{nm RIU}^{-1}$ bei den 110nm Partikeln und $(45 \pm 5)\text{nm RIU}^{-1}$ bei den 270nm Partikeln.

Die Empfindlichkeit des Sensors mit 270nm breiten Partikeln ist mit $(45 \pm 5)\text{nm RIU}^{-1}$ etwas höher als die Empfindlichkeit des Sensoren mit 110nm breiten Partikel, welche in ersten Messungen mit $(35 \pm 5)\text{nm RIU}^{-1}$ ermittelt wurde.

Neben der Möglichkeit den Brechungsindex in der Umgebung der Partikel mit verschiedenen Flüssigkeiten zu ändern kann man durch das Aufbringen eines festen Dielektrikums die Lage der Resonanzen untersuchen. Mit ALD lässt sich, theoretisch atomlagengenau, die Umgebung der Nanostrukturen verändern. Erste Ergebnisse und Möglichkeiten sollen im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

5.6 Verschiebung der Resonanzwellenlänge durch eine Aluminiumoxidschicht

Mittels ALD wurde eine (40 ± 4) nm dicke Al_2O_3 -Schicht auf (127 ± 10) nm breite Goldpartikel abgeschieden. Die Resonanzwellenlänge verschiebt sich dabei von $\lambda = (722 \pm 0,3)$ nm auf $\lambda = (834 \pm 0,3)$ nm. Abbildung 5.17 zeigt die entsprechenden Ergebnisse. Neben den Transmissionsspektren sind SEM-Bilder der untersuchten Probe vor und nach der Beschichtung mittels ADL gezeigt. Die Bilder sind Mischbilder aus BSE- (Rückstreuerelektronen) und SE- (Sekundärelektronen) Signalen. Dadurch lässt sich das Goldpartikel von der Al_2O_3 -Schicht unterscheiden.

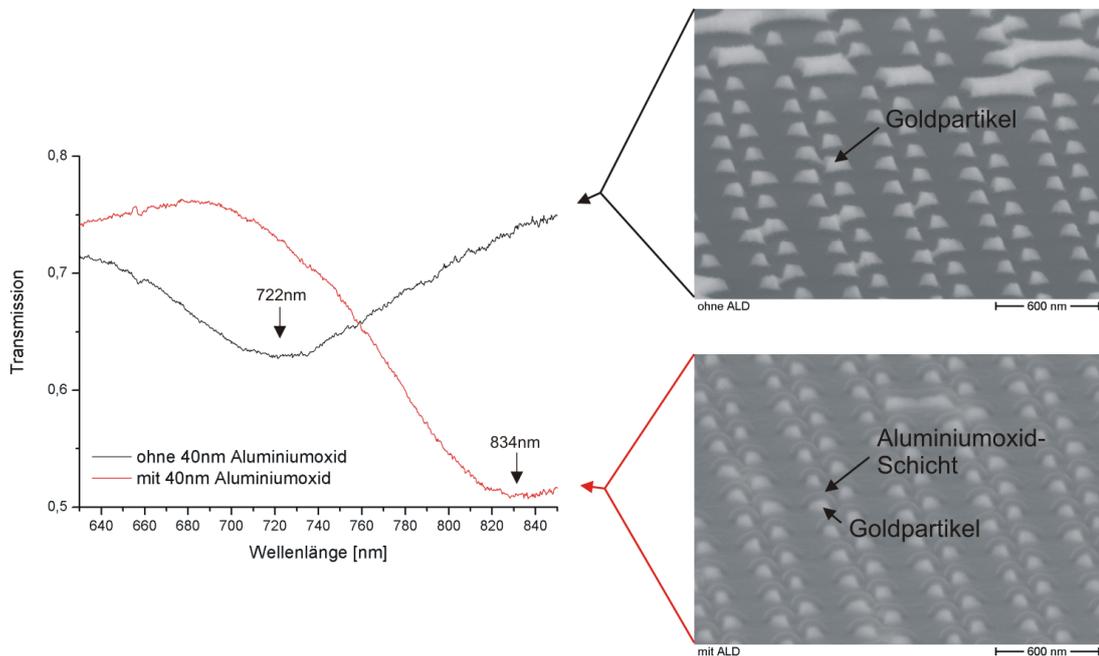


Abbildung 5.17: Transmissionsspektrum von unbeschichteten Goldpyramiden (schwarze Kurve) und mittels ALD mit 40nm Aluminiumoxid beschichtete Pyramiden (rote Kurve). Die beiden SEM-Aufnahmen zeigen Bildkompositionen aus dem Signal der Sekundärelektronen und der Rückstreuerelektronen. Auf dem unteren Bild erkennt man gut die gleichmäßige Beschichtung der Probe mit Aluminiumoxid. Die Resonanzwellenlänge verschiebt sich durch die Beschichtung der Probe von $\lambda = 722$ nm auf $\lambda = 834$ nm.

Mittels ALD lässt sich der Brechungsindex in der Partikelumgebung, aufgrund der kontrollierbaren Variation der Schichtdicken viel genauer verändern, als dies mit Flüssigkeiten möglich ist. Für weiterführende Experimente könnten somit dielektrische Schichten unterschiedlicher Dicke zum Einsatz kommen um beispielsweise herauszufinden, wie weit das evaneszente Feld der Plasmonen in das Dielektrikum reicht und bis zu welchem Abstand von der Oberflächen Brechungsindexänderungen gemessen werden können.

Zudem würde eine Aluminiumoxidschicht als "Schutzüberzug" auch Silberpartikel für den routinemäßigen Einsatz für Plasmonenmessungen interessant machen. Die Empfindlichkeit für Brechungsindexänderungen von Silberpartikeln ist im Vergleich zu Goldpartikeln höher, da Silber eine geringere Dämpfung der Plasmonen aufweist.

Der Nachteil von Silber ist die hohe chemische Reaktivität. An Luft oxidieren die Partikel leicht. Durch diese Oxidation kommt es zu einem Shift in der Resonanzwellenlänge, diese Verschiebung kann jedoch nicht kontrolliert werden. Abhilfe würde hier eine mittels ALD kontrollierbare Oxidschicht schaffen.

Messungen von Proteinbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da der Herstellungsprozess der Sensoren erst mit dem Ende der Diplomzeit abgeschlossen werden konnte. Für erste Messungen würde sich die Streptavidin (von dem Bakterium *Streptomyces avidinii* produziert Protein) Adsorption eignen, wie sie unter anderem in [Bra05] verwendet wird. Um die Adsorption dieses Proteins zu untersuchen wird die Goldoberfläche zunächst mittels Thiolen, welche in Ethanol gelöst sind, funktionalisiert. Die Biotin-Gruppe der in der zitierten Arbeit verwendeten Thiole weist eine hohe Affinität für Streptavidin auf. Abbildung 5.18 zeigt die supramolekulare Architektur.

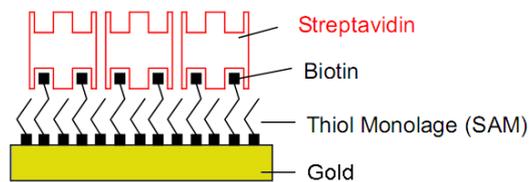


Abbildung 5.18: Schema der Streptavidin Adsorption. Die Goldoberfläche wird zunächst mit Thiol funktionalisiert. Die Biotin-Gruppe der Thiole kann anschließend eine Bindung mit Streptavidin eingehen.

5.7 Goldschicht mit Poren

Um eine Goldschicht mit Poren herzustellen, müssen die PS-Kolloide vor dem Bedampfen abgedünnt werden. In dieser Arbeit kam dazu der Plasmaätzter zum Einsatz. Die Beschreibung des Vorgangs der Kugelmodifikation ist in Abschnitt 3.2.3 gegeben.

Für die Ätzversuche wurden 780nm große PS-Partikel für 13, 18 und 23 Minuten geätzt. Abbildung 5.19 zeigt SEM-Bilder zweier Proben, nachdem die geätzten Kugelmasken mit 50nm Gold bedampft und die Kugelreste in Dichlormethan entfernt wurden.

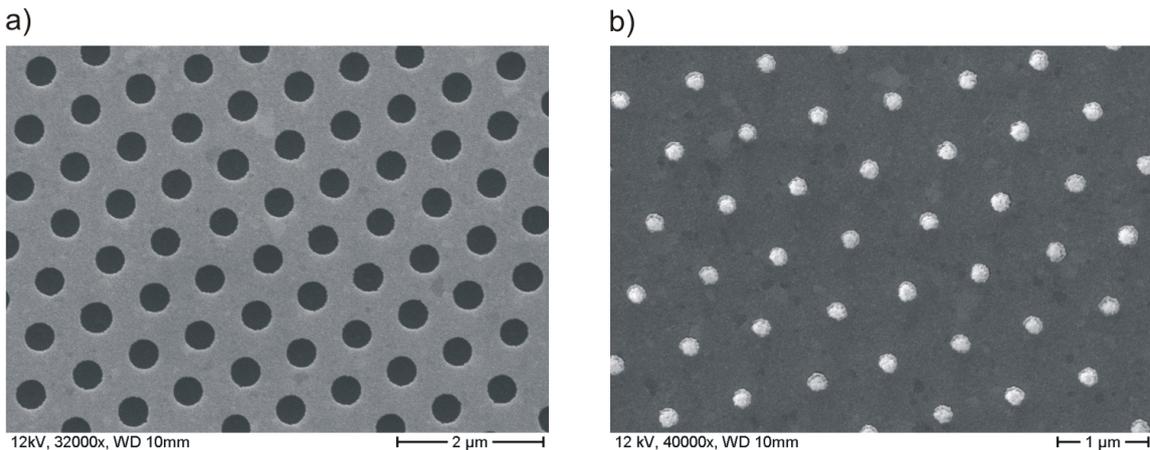


Abbildung 5.19: Ätzversuche mit 780nm PS-Kugeln. a) Die Kugeln wurden 13 Minuten lang geätzt, anschließend mit 50nm Gold bedampft. Der Lift-Off wurde mit Dichlormethan im Ultraschallbad durchgeführt. Der Lochdurchmesser beträgt (420 ± 10) nm. b) Die Kugeln wurden hier 23 Minuten geätzt. Auch diese Probe wurde mit 50nm Gold bedampft. Anschließend wurde ein Lift-Off durchgeführt. Wie zu erkennen, konnte die Kugel nicht entfernt werden. Der Partikeldurchmesser beträgt (200 ± 5) nm

Wie sich zeigt, konnten die bedampften Kugelreste bei der 23 Minuten lang geätzten Probe mit dem verwendeten Lift-Off nicht entfernt werden. Auch bei der 18 Minuten geätzten Probe fanden sich noch Bereiche mit Kugelreste. Die Partikeldurchmesser nach den jeweiligen Ätzschritten sind in der Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Kugeldurchmesser [nm]	Ätzzeit in Minuten
420 ± 10	13
290 ± 5	18
200 ± 5	23

Tabelle 5.5: Kugeldurchmesser nach dem Ätzen für verschiedene Ätzzeiten der verwendeten 780nm PS-Kolloide.

Aus diesen Werten konnte die Ätzrate ermittelt werden (siehe Abbildung 5.20). Im Fall der 780nm Partikel beträgt sie für einen O_2 -Fluss von 400scm/min und einem Druck von 0,06mbar in der Probenkammer $(26 \pm 0,7)$ nm/min. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messfehler gut mit der ermittelten Ätzrate in [Gey08] überein.

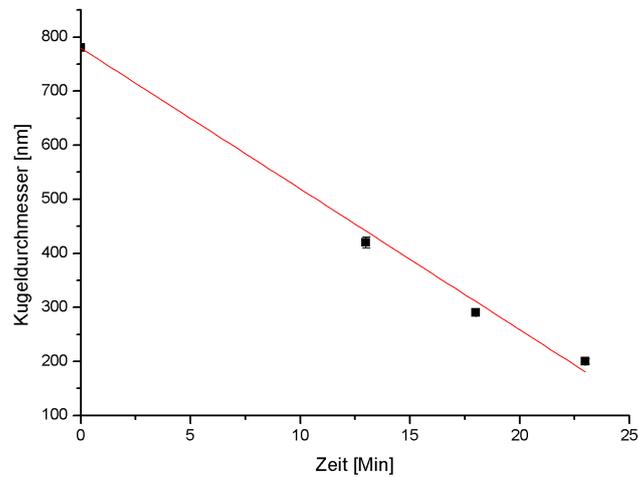


Abbildung 5.20: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Ätzzeit für 780nm große PS-Kolloide. Über den Anstieg der linearen Regression erhält man eine Ätzrate von $(26 \pm 0,7)$ nm/min.

5.7.1 Transmissionsmessungen

Auf Abbildung 5.21a sind die Transmissionspektren für Goldschichten mit 420nm und 290nm Porendurchmesser und einer ebenen Goldschicht dargestellt. Die Messung wurde dabei in Luft durchgeführt. Die porösen Proben haben wie die ebene Schicht einen Peak bei $\lambda = 506$ nm. Zusätzlich kommen bei den Proben mit Poren noch ausgeprägte Minima hinzu. Dieses Minimum liegt bei den Poren mit 420nm Durchmesser bei $\lambda = 730$ nm, bei den 290nm Poren liegt es bei $\lambda = 690$ nm.

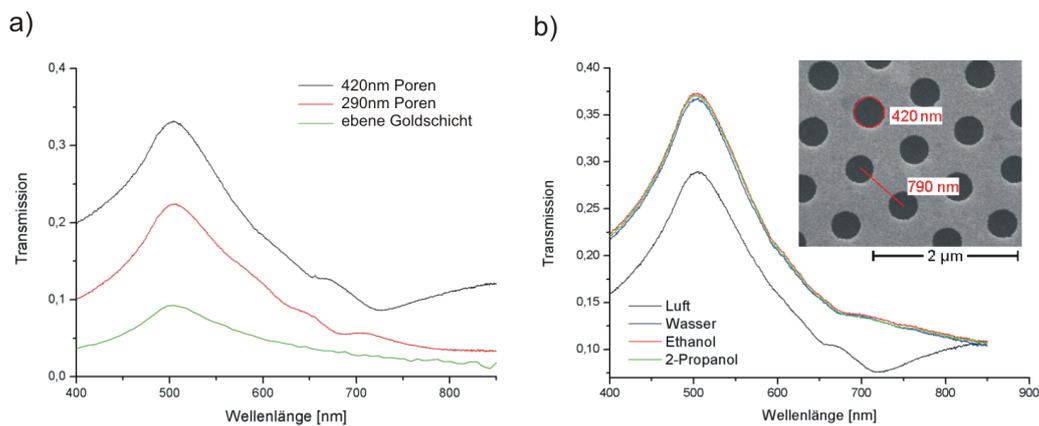


Abbildung 5.21: Transmissionsmessungen a) Transmissionspektren von 2 porösen Goldschichten (420nm und 290nm Porengröße) im Vergleich zu einer unstrukturierten Goldschicht. Die Schichtdicken sind jeweils 50nm. b) Transmissionspektren der mit 420nm Poren durchsetzten Goldschicht bei verschiedenen Umgebungsmedien.

Diese Minima wurden unter anderem in [ELG⁺98] beschrieben. Die Lage ist sehr stark vom Porendurchmesser abhängig und kann nach [LLMM09] auch durch Kopplungen von Oberflächenplasmonen der Goldfläche und lokalisierten Plasmonen an den Rändern der Poren erklärt werden. Für Messungen interessante Effekte ergeben sich nach [ELG⁺98] bei einem Porendurchmesser von ca. 150nm.

Die Transmissionsmessungen für unterschiedliche Umgebungsmedien zeigten für Porendurchmesser mit 420nm (Abbildung 5.21) und 290nm keine messbare Verschiebung eines Intensitätsmaximums, bzw. -minimums. Um Messungen auch an kleineren Porendurchmessern durchführen zu können, musste der Lift-Off modifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu der Möglichkeit eines "unterstützten Lift-Offs" nachgegangen. Erste Ergebnisse zeigt der folgende Abschnitt.

5.7.2 Unterstützter Lift-Off

Wie bereits beschrieben, können die ursprünglichen Kugeldurchmesser mittels O_2 -Plasmaätzen abgedünnt werden. In den Experimenten stellte es sich als schwierig heraus, Kugeln mit einem Durchmesser von ≤ 200 nm mit dem genutzten Lift-Off nach dem Bedampfen mit Metall wieder zu entfernen (Abbildung 5.23g und 5.21b). Ebenso würde der Lift-Off auch bei größeren Partikeldurchmessern Schwierigkeiten bereiten, wenn nämlich die Metallschicht \geq als der Kugeldurchmesser ist. Aus diesem

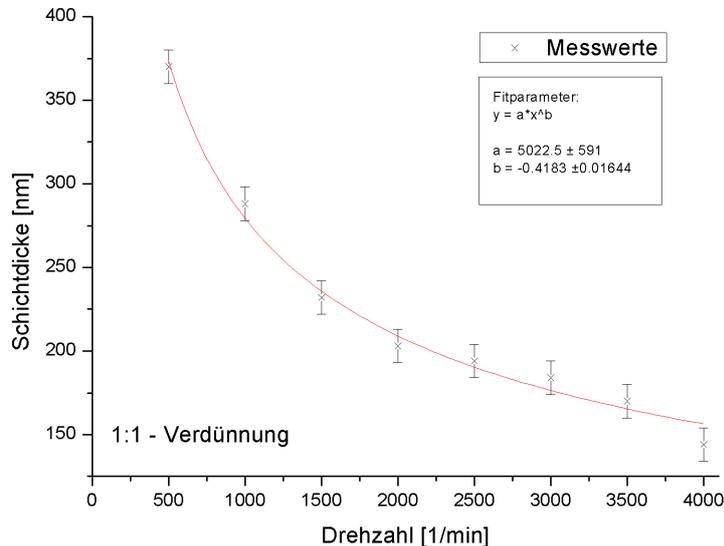


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehzahl des Spin-coaters bei einer 1:1 Verdünnung der Stammlösung mit Toluol.

Grund wurde mit einer PS-Schicht unter den Kugeln experimentiert. In Abschnitt 3.3.1 wurden dazu die grundlegenden Gedanken formuliert.

Gefertigt wurde eine PS-Stammlösung mit 5,1g PS auf 100ml Toluol. Aufgetragen wurde das PS mit dem Spin-coater, anschließend wurde die Probe geheizt, um den Großteil des Lösungsmittels aus dem Resist zu verdampfen. Die Dicke der resultierenden PS-Schicht kann einerseits über die PS-Konzentration, andererseits über die Drehzahl des Spin-coaters eingestellt werden.

Experimente mit der reinen Stammlösungen zeigten eine sehr starke Inhomogenität der PS-Schicht bei kleinen Drehzahlen des Spin-coaters. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Experimente eine 1:1 Verdünnung der Stammlösung mit Toluol genutzt. Diese zeigte auch bei niedrigen Drehzahlen eine gute Homogenität der Schicht. Auf Abbildung 5.22 sind die, mittels Ellipsometrie gemessenen, PS-Schichtdicken in Abhängigkeit der Drehzahl des Spin-coaters der 1:1 Verdünnung dargestellt.

In weiteren Experimenten wurde zunächst die dünnste und die dickste so hergestellte PS-Schicht untersucht. Dabei hatte die dünnste Schicht eine Dicke von (144 ± 10) nm und die dickste eine von (370 ± 15) nm. Auf diese Schichten wurden anschließend mit dem Spin-coater PS-Kolloide mit einem Durchmesser von 535nm gebracht. Danach wurden die Proben 24 Minuten im Sauerstoff-Plasmaätzer abgedünnt und schließlich mit einer 50nm Goldschicht bedampft. Zum Vergleich wurde eine Probe mit den gleichen Kugeln, der gleichen Ätzzeit und der gleichen Goldschichtdicke, nur ohne PS-Schicht unter den Kolloiden, angefertigt. Nach der Bedampfung wurde versucht, die Kugelreste mittels Lift-Off im Ultraschallbad mit Dichlormethan zu lösen. Nach jedem Bearbeitungsschritt wurden die Proben im SEM untersucht.

Abbildung 5.23 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Auf den Abbildungen 5.23a und 5.23d sind die Proben nach dem Plasmaätzen zu sehen. Die Stäbchen, bestehend aus der PS-Lage und den PS-Kugelresten haben bei der 144nm dicken Schicht eine Höhe von etwa 200nm und einen Durchmesser von ca. 80nm. Das Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu Breite) beträgt bei diesen somit 2,5. Für die 370nm PS-Schicht beträgt die Höhe der geätzten Stäbchen etwa 420nm und der Durchmesser, da es sich um die gleichen Kugeln handelt, wieder 80nm. Das Aspektverhältnis beträgt hier 5,25. Optisch wirken die 420nm hohen Stäbchen, im Gegensatz zu den 200nm hohen, nicht mehr regelmäßig und etwas gewunden.

Die Proben nach der Bedampfung mit 50nm Gold sind auf den Abbildungen 5.23b und 5.23e zu sehen. Man erkennt, dass die 200nm Stäbchen größtenteils auch am Rand mit Gold bedeckt sind. Bei dem 420nm hohen Stäbchen hingegen gibt es unbedampfte PS-Bereiche.

Das Ergebnis des anschließenden Lift-Offs ist in den Abbildungen 5.23c und 5.23f gezeigt. Die 420nm hohen Stäbchen konnten mit dem Lösungsmittel entfernt werden und es wurde eine poröse Goldschicht mit (120 ± 5) nm Lochdurchmesser erzeugt. Durch die unregelmäßige Form der Stäbchen sind auch die Poren nicht gleichmäßig rund. Die PS-Reste der Probe mit der 144nm dicken PS-Lage ließen sich, wie bei der Probe ohne Schicht unter den Kugeln, nicht lösen. Der Grund hierfür liegt in der Umhüllung mit Gold, sodass das Lösungsmittel nicht an das Polystyrol gelangen und es somit nicht lösen konnte.

Auch bei der Probe, bei welcher sich die Stäbchen lösen ließen, waren am Porenrand noch Goldreste von den bedampften Wänden der Partikel zu finden (Abbildung 5.24).

Für die Ätzversuche wurde als Substrat zunächst Silizium verwendet, sodass sich

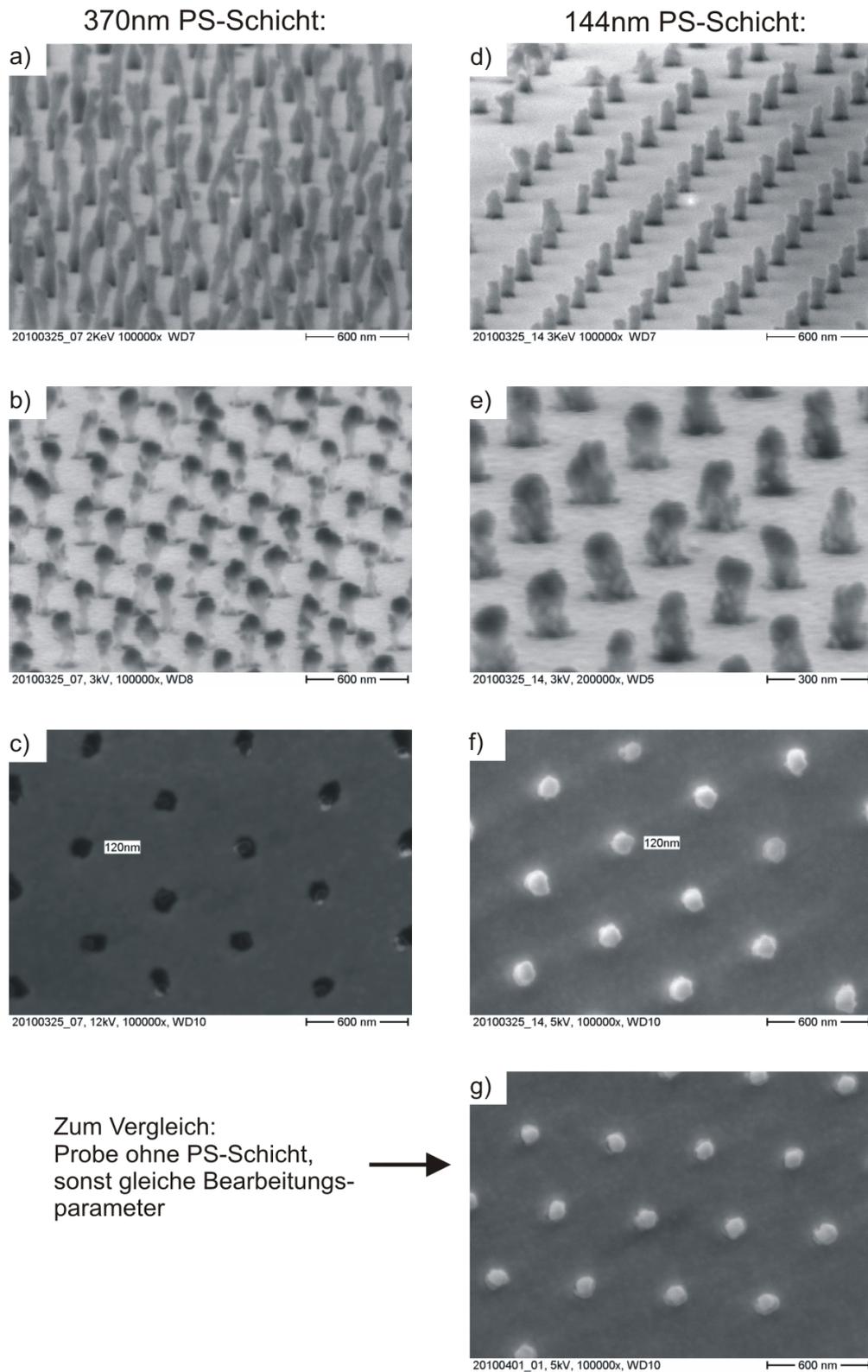


Abbildung 5.23: Unterstützer Lift-Off. SEM-Bilder der einzelnen Bearbeitungsschritte für 370nm und 144nm Schichtdicke. Nach dem Plasmaätzen: a) und d). Nach der Bedampfung mit Gold: b) und e). Nach dem Lift-Off: c) und f). g) Vergleichsprobe ohne PS-Schicht sonst mit den selben Bearbeitungsparametern: 535nm PS-Kugeln, 24 Minuten plasmageätzt, 50nm Goldschicht.

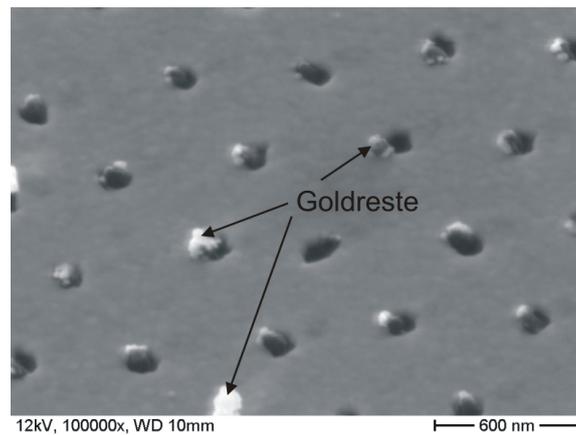


Abbildung 5.24: Goldreste nach dem Lift-Off. Wird auch der Rand von PS-Partikeln oder PS-Stäbchen mit Gold bedampft, kann nach dem Lösen der PS-Partikel ein Teil der Gold-Ummantelung zurückbleiben.

eine Transmissionsmessung von porösen Goldschichten mit einem Porendurchmesser $< 200\text{nm}$ für diese Arbeit noch nicht durchführen ließ. Prinzipiell konnte gezeigt werden, dass mit sich einer PS-Schicht unter den zu ätzenden Kugeln ein besseres Entfernen der PS-Reste auch bei längeren Ätzzeiten ermöglichen lässt. Um herauszufinden was eine optimale PS-Schichtdicke in Abhängigkeit des Kugeldurchmesser und Dicke des bedampfen Metallfilms wäre, müssten noch weitere Experimente durchgeführt werden.

5.8 Goldpartikel auf SiO₂-Nanodrähten

Bei den bisherigen Sensorkonzepten, insbesondere bei den geordneten Metallpyramiden, sind die Partikel auf dem Substrat immobilisiert. Somit kann nicht in der gesamten Umgebung des Partikels der Brechungsindex geändert werden. Dies wirkt sich, wie Berechnungen in [Ras05] zeigen, nachteilig auf die Empfindlichkeit des entsprechenden Sensors aus. So ist die Empfindlichkeit für Brechungsindexänderungen eines Partikels, welches vollständig von dem zu messenden Dielektrikum umgeben ist um $\approx 30\%$ höher, als die Empfindlichkeit eines auf Substrat immobilisierten Partikels.

Um die Sensorempfindlichkeit zu erhöhen, könnte man unter den Partikel eine Art Podest erzeugen (wie in Abbildung 5.25 schematisch dargestellt), um so die sensitive Oberfläche zu vergrößern. Zudem können aus den tetraederförmigen Partikeln durch einen Temper-Schritt, kugelförmige Partikel erzeugt werden, welche wiederum eine größere Oberfläche besitzen.

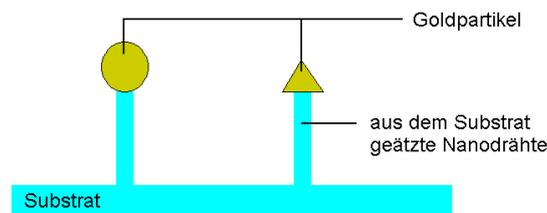


Abbildung 5.25: Goldpartikel auf SiO₂-Nanodrähten, welche aus dem Substrat geätzt wurden.

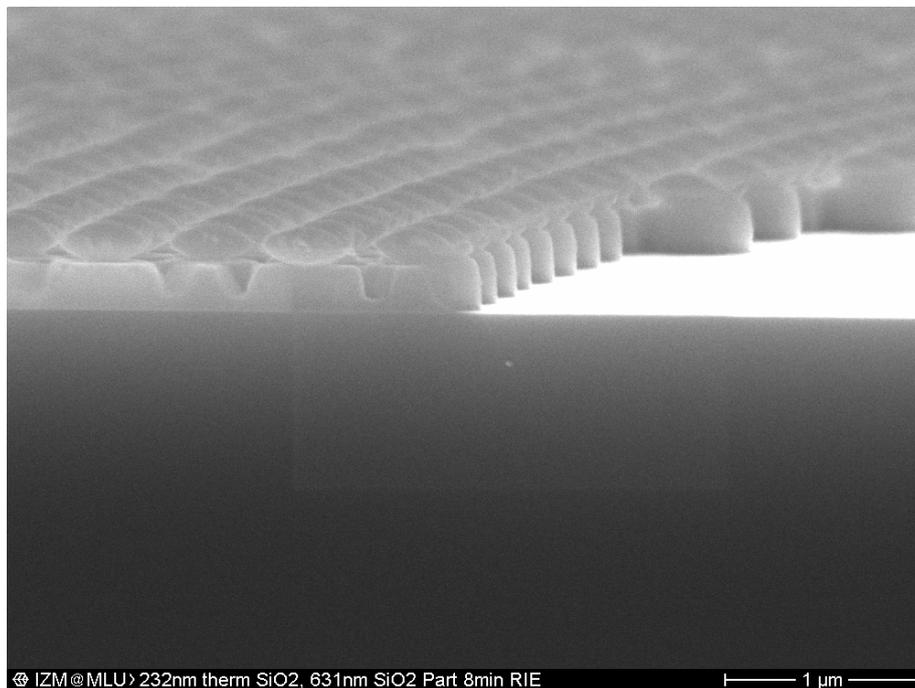


Abbildung 5.26: Ergebnis eines ersten Ätzversuchs. Mittels RIE-Ätzen lässt sich prinzipiell SiO₂ modifizieren.

Ein erster Ätzversuch, welcher im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist auf Abbildung 5.26 zu sehen. Mittels RIE-Ätzen wurden hier Siliziumoxidpartikel und die darunter liegende SiO_2 -Schicht geätzt und Nanodrähte erzeugt. Das Ätzen erfolgt dabei durch geladene Teilchen (Ionen), die in einem Gasplasma erzeugt wurden. Bei diesem Versuch kam der Plasmaätzer PlasmaLab 100 der Firma Oxford zum Einsatz.

Die Sensoreigenschaften dieses, in der Literatur noch nicht erwähnten Designs, könnten in weiterführenden Experimenten genauer untersucht werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollten erste Erfahrungen in der Sensorik mit Oberflächenplasmonen und Partikelplasmonen gesammelt werden. Das Ziel war die Herstellung von Sensoren mit unterschiedlichen Designs mittels NSL und deren Vergleich in Bezug auf die Empfindlichkeit für Änderungen des Brechungsindex. Die NSL bietet dabei eine preisgünstige Variante die Sensoroberflächen mit periodisch geordneten Nanostrukturen zu modifizieren.

Im ersten Schritt wurde ein IBIS Sensor, um Anhaltspunkte für ein mögliches Substrat und die zu realisierenden Schichtdicken zu erhalten, mittels XRR charakterisiert. Mit diesen Informationen konnten ebene Sensoren für Messungen in der Kretschmann Anordnung hergestellt werden, welche eine vergleichbare Empfindlichkeit für Brechungsindexänderungen wie kommerziell erhältliche Sensoren haben.

Mittels Nanosphärlithographie ließen sich anschließend strukturierte Sensoroberflächen erzeugen, mit denen es möglich war Oberflächenplasmonen und Partikelplasmonen über Gitterkopplung anzuregen und in Transmission zu messen. Der Vorteil in dieser Art der Anregung liegt in einem, im Gegensatz zur Kretschmann Anordnung, simpleren Messaufbau. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit der Strukturierung gezielt die Lage der Resonanzen und die Empfindlichkeit der Sensoren verändern lassen, wobei die strukturierten Sensoren nicht empfindlicher waren, als ebene Sensoren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten so mit Hilfe der NSL unterschiedlich gewölbte Sensoroberflächen hergestellt werden. Ebenso unterschiedlich große, periodisch angeordnete Goldpyramiden und poröse Goldschichten.

Als Kriterium für einen Vergleich der Empfindlichkeiten der hergestellten Sensoren wurde das Verhältnis aus Winkel- bzw. Wellenlängenverschiebung zur Änderung des Brechungsindex herangezogen. Mit Hilfe dieses Kriteriums konnte gezeigt werden, dass Sensoren mit einer periodisch gewölbten Oberfläche, welche durch Goldbedampfung von hexagonal dicht gepackten PS-Kolloiden hergestellt wurden, empfindlicher auf Brechungsindexänderungen reagieren, als periodisch geordnete Goldpyramiden. Die Ursache dafür liegt nach [YL08] und [LLMM09] in einer Kopplung von lokalisierten Oberflächenplasmonen der pyramidenförmigen Goldpartikel mit Plasmonen, die an den Rändern der durch die Bedampfung entstandenen Gold-Hohlschalen lokalisiert sind. Aus den Messungen ergibt sich zudem, dass gewölbte Sensoroberflächen, welche mit 780nm PS-Kugeln hergestellt wurden, empfindlicher auf Brechungsindexunterschiede reagieren, als Oberflächen, welche mit kleinen PS-Kolloiden gefertigt wurden. Messungen mit weiteren Kugeldurchmessern und entsprechenden Simula-

tionen, könnten eine in Bezug auf die Empfindlichkeit optimal gewölbte Oberfläche liefern.

Brechungsindexänderungen in der Umgebung der Metallstrukturen wurden mit Luft, Wasser, Ethanol-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Isopropanol realisiert. Um eine genauere Messung der Empfindlichkeit auf Änderungen des Brechungsindex der unterschiedlichen Sensordesigns durchführen zu können, wurden erste Experimente mit dem Abscheiden einer dielektrischen Schicht mittels ALD unternommen. Mit dieser Methode lässt sich über die Variation der Schichtdicke die Partikelumgebung gezielt verändern.

Transmissionsmessungen von porösen Goldschichten lieferten noch keine Ergebnisse im Hinblick auf die Empfindlichkeit dieses Sensordesigns. Es konnten nur Porendurchmesser, welche größer als 200nm waren, untersucht werden. Bei kleineren Porendurchmessern gelang zunächst der Lift-Off nicht. Mit dem "unterstützten Lift-Off" konnte in dieser Arbeit ein Verfahren vorgestellt werden, mit dem sich dieses Problem beheben lässt. Es konnte gezeigt werden, dass die Polystyrol-Reste nach dem Sauerstoffplasmaätzen und dem Bedampfen mit Metall prinzipiell besser gelöst werden können, wenn sich unter den Kugeln eine PS-Schicht befindet. Das optimale Verhältnis aus dem Durchmesser der Kolloide vor und nach dem Ätzen, der Metallschichtdicke und der Schichtdicke des aufgetragenen Polystyrols müsste in weiteren Experimenten noch ermittelt werden.

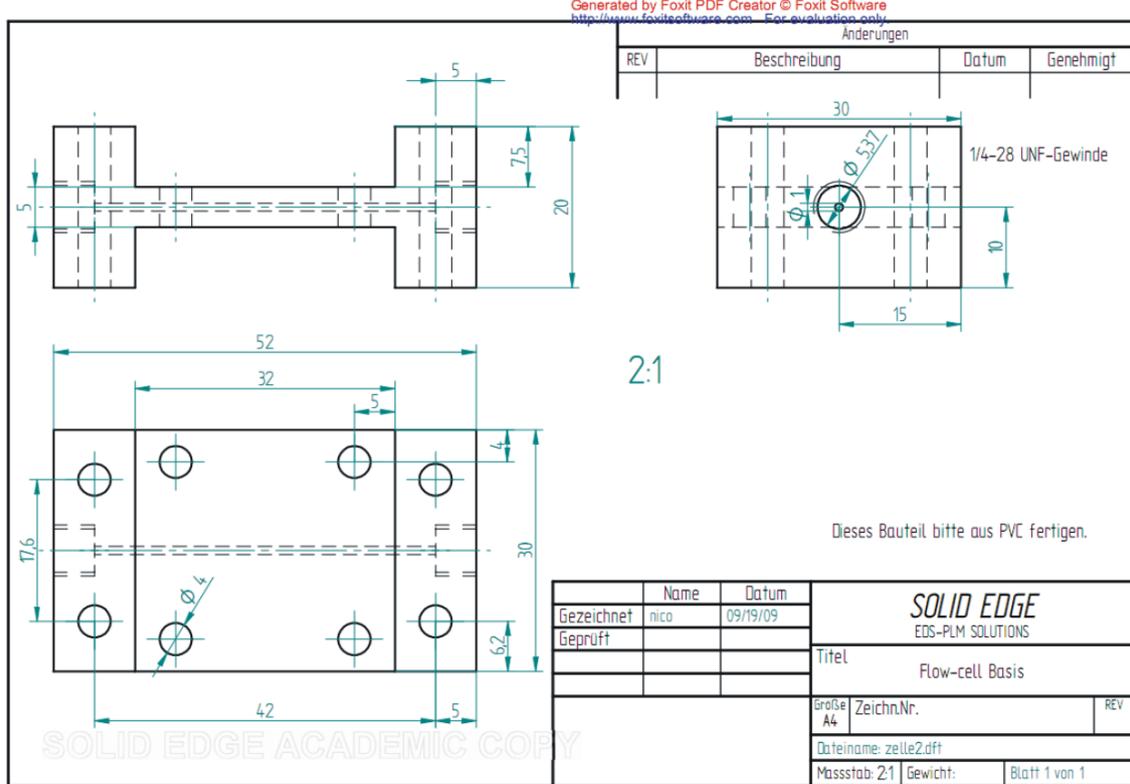
Mittels RIE-Ätzen konnten erste Versuche durchgeführt werden, mit denen es möglich wäre, unter den Metall-Nanopartikel eine Art Sockel zu erzeugen. Dadurch könnte die sensitive Oberfläche vergrößert und somit die Empfindlichkeit des Sensors erhöht werden.

Anhang A

Flowcell

Die Abbildung A.1 zeigt die technische Zeichnung der angefertigten Flusszelle. Für Kinetikmessungen, wie sie in Kapitel 2.1.4 beschrieben sind, müsste ein kleines Messkammervolumen gewährleistet werden. Auch müssten für diese Art der Messung die Strömungseigenschaften in der Messkammer verbessert werden.

a)



b)

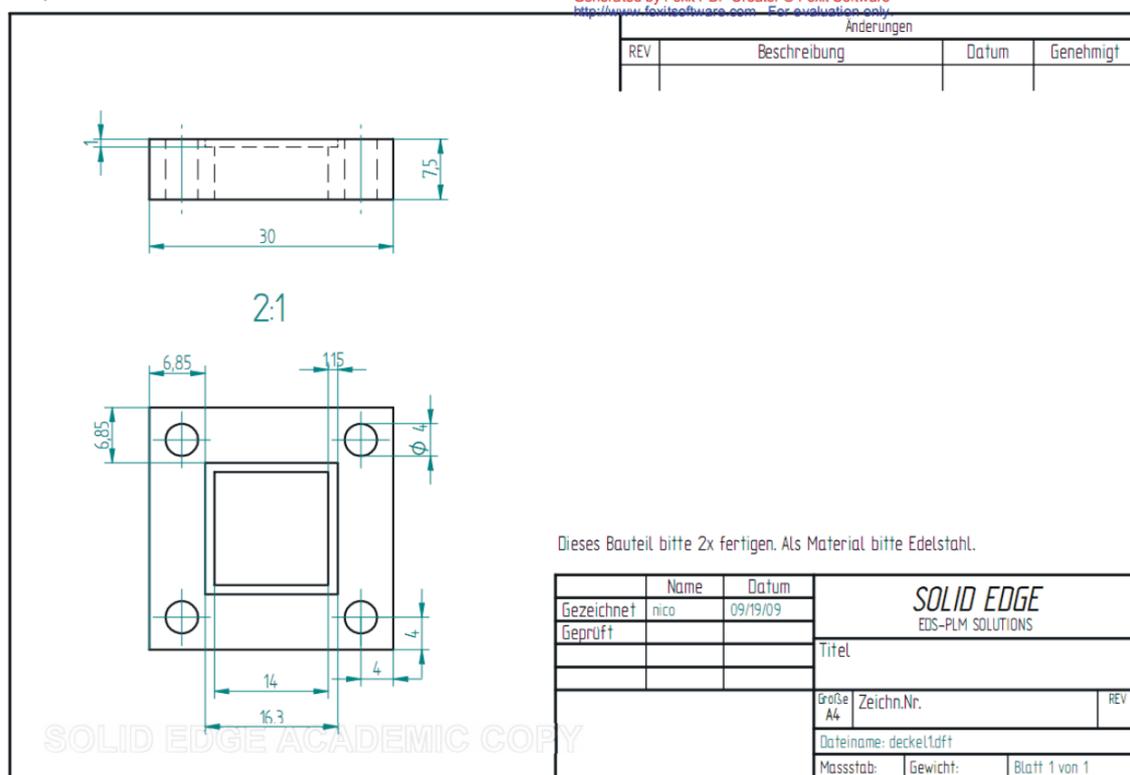


Abbildung A.1: Technische Zeichnung der Flusszelle. a) Basis. b) Deckel

Anhang B

Substrat

Abbildung B.1 gibt die Spezifikation des genutzten Floatglas der Firma Präzisions Glas & Optik GmbH wieder.

Spezifikationen von selektiertem Floatglas*

[Transmissionskurve anzeigen](#)

Brechungsindex

- $n_d = 1,520$ (588nm)

Dichte

- $2,49 \text{ g/cm}^3$

Thermischer Ausdehnungskoeffizient (0-300°C)

- 87×10^{-7}

Youngsches Elastizitätsmodul

- $70 (\pm 2) \text{ GPa}$

Verformungspunkt

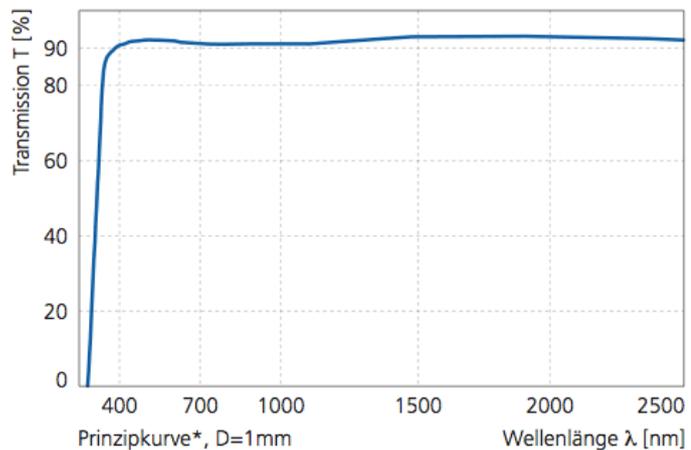
- $490^\circ\text{C} (\pm 10^\circ\text{C})$

Hydrolytische Resistenz

- nach ISO 719, Klasse 3
- nach DIN 12.111, Klasse 3

Elektrische Eigenschaften

- Dielektrische Konstante 7,75 (25°C ; 1Mhz)
- Spezifischer Widerstand 9,7 [Log R ($\Omega \text{ cm}$)] (25°C ; 1000Hz)



Verfügbare Lagerdicken

Dicke	Toleranz	Dicke	Toleranz
0,40mm	+/-0,05	1,25mm	+/-0,05
0,55mm	+/-0,05	1,60mm	+/-0,10
0,70mm	+/-0,05	2,00mm	+/-0,20
0,95mm	+/-0,05	3,00mm	+/-0,20
1,00mm	+/-0,10		

Abbildung B.1: Spezifikation des Glassubstrates [pgo]

Literaturverzeichnis

- [Bra05] BRANTZEN, SAMUEL: *Thermo-optische Detektion von Oberflächenplasmonen*. Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz, 2005.
- [DWS03] DIRK W. SCHUBERT, THOMAS DUNKEL: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. *Materials Research Innovations*, 7,5:314–321, 2003.
- [ELG⁺98] EBBESEN, T. W., H. J. LEZEC, H. F. GHAEMI, T. THIO und P. A. WOLFF: *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*. *Nature*, 391:667–669, 1998.
- [FA07] FARCAU, C. und S. ASTILEAN: *Probing the unusual optical transmission of silver films deposited on two-dimensional regular arrays of polystyrene microspheres*. *J. Opt. A*, 9:345–349, 2007.
- [fer] *Bedinungsanleitung Elektronenstrahlverdampfer EV M-6 der Firma FerroTech*.
- [FV06] FRIEDEMANN VÖLKLEIN, THOMAS ZETTERNER: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*. Vieweg und Teubner, 2006.
- [Gey08] GEYER, NADINE: *Herstellung, Charakterisierung und Anwendung modifizierter Kolloidmatten für die Nanolithographie*. Diplomarbeit, Institut für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [Hil04] HILLERINGMANN, ULRICH: *Silizium-Halbleitertechnologie*. B.G. Teubner, 2004.
- [HMH07] HA MINH HIEP, TATSURO ENDO, KAGAN KERMAN MIYUKI CHIKAE-DO-KYUN KIM SHOHEI YAMAMURA YUZURU TAKAMURA EIICHI TAMIIYA: *A localized surface plasmon resonance based immunosensor for the detection of casein in milk*. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8:331–338, 2007.
- [JB09] J. BRAUN, B. GOMPFF, G. KOBIELA M. DRESSEL: *How Holes Can Obscure the View: Suppressed Transmission through an Ultrathin Metal Film by a Subwavelength Hole Array*. *Phys. Rev. Lett.*, 103:203901–1 – 203901–4, 2009.

- [JCH95] J. C. HULTEEN, R. P. V. DUYN: *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic partikel array surfaces*. J. Vac. Sci. Technol., 13(3):1553–1558, 1995.
- [JCH99] J. C. HULTEEN, D. A. TREICHEL, M. T. SMITH-M. L. DUVAL T. R. JENSEN R. P. V. DUYN: *Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays*. J. Phys. Chem., 103:3854–3863, 1999.
- [JHA04] J. H. AMANDA, W. P. HALL, L. CHANG W. L. KLEIN R. P. V. DUYN: *A Localizes Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer´s Disease*. Nano Letters, 4 (6):1029–1034, 2004.
- [JR03] J. RYBCZYNSKI, U. EBELS, M. GIERSIG: *Lage-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 219:1–6, 2003.
- [Köh98] KÖHLER, M.: *Ätzverfahren für die Mikroelektronik*. Wiley-VCH, 1998.
- [Kno98] KNOLL, WOLFGANG: *Interfaces and thin film as seen by bound electromagnetic waves*. Annu. Rev. Phys. Chem., 49:569–638, 1998.
- [Kre71] KRETSCHMANN, ERWIN: *Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen*. Zeitschrift für Physik, 241:313–324, 1971.
- [KW07] K. .WILLETS, R. P. V. DUYN: *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Annu. Rev. Phys. Chem., 58:267–297, 2007.
- [Lak06] LAKOWICZ, J. R.: *Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence*. Plasmonics, 1:5–33, 2006.
- [Leo02] LEOPOLD, ALEXANDER: *Neue Konzepte zur Reinigung von Siliciumoberflächen*. Doktorarbeit, Technischen Universität München, 2002.
- [Lid09] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 2009.
- [LLMM09] L. LANDSTRÖM, D. BRODOCEANU, D. BÄUERLE F. J. GARCIA-VIDAL SERGIO G. RODRIGO und L. MARTIN-MORENO: *Extraordinary transmission through metal-coated monolayers of microspheres*. Optics Express, 17:761–772, 2009.
- [Mal09] MALETZKY, TOBIAS: *Kanten- und Oberflächenplasmonen in der Nahfeldmikroskopie mit der Tetraedersonde*. Doktorarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2009.
- [Mie08] MIE, GUSTAV: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, 4:377–445, 1908.

- [pgo] <http://www.pgo-online.com/de/katalog/whitefloat.html>.
- [Ras05] RASCHKE, GUNNAR: *Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.
- [RBMS08] R. B. M. SCHASFOORT, ANNA J. TUDOS (Herausgeber): *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [SGL95] STEPHEN G. LIPSON, HENRY S. LIPSON, DAVID S. TANNHAUSER: *Optik*. Springer-Verlag, 1995.
- [Vei92] VEITH, M.: *Wechselwirkung von Oberflächenplasmonen mit periodisch strukturierten Metalloberflächen und Brechungsindexmodulierten Polymerfilmen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1992.
- [VT10] V. TEMNOV, U. WOGGON: *Nanoplasmonik in Hybridstrukturen*. Physik Journal, 9:45–50, 2010.
- [wik] <http://de.wikipedia.org/wiki/SC2>.
- [xrr] <http://ia.physik.rwth-aachen.de/methods/xray/www-xray-de>.
- [Yeh88] YEH, P.: *Optical waves in layered media*. Wiley-Interscience, 1988.
- [YL08] YUANYUAN LI, JIE SUN, LI WANG PENG ZHAN ZHISHEN CAO ZHEN-LIN WANG: *Surface plasmon sensor with gold film deposited on a two-dimensional colloidal crystal*. Appl. Phys. A, 92:291–294, 2008.
- [YX00] Y. XIA, B. GATES, Y. YIN Y. LU: *Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications*. Adv. Mater, 12(10):693–713, 2000.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ein herzliches Dankeschön an alle richten, die wissenschaftlich oder auf andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei PD Dr. Hartmut S. Leipner bedanken, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften anzufertigen.

Herrn Dr. Bodo Fuhrmann danke ich für die gute Betreuung der Arbeit und die vielen wertvollen Hinweise bei der Durchführung meiner Experimente.

Bei Herrn Dr. Frank Heyroth und Herrn Frank Syrowatka möchte ich mich für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie bedanken. Sie standen mir auch bei jeder gerätespezifischen Fragestellung immer hilfreich zur Seite.

Herrn Sven Schlenker und Herrn Hans-Helmuth Blaschek danke ich für die wertvolle Unterstützung der Arbeiten im Reinraum.

Für die Einführung in die XRR-Messungen möchte ich mich bei Herrn Dr. Christian Eisenschmidt und Frau Steffi Deiter bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Groth, an den ich mich jederzeit bei biophysikalischen Fragestellungen wenden konnte. Seiner Fachgruppe, speziell Herrn Markus Niepel und Herrn Deepak Guduru, möchte ich für die Einführung in die Messungen mit dem iSPR danken.

Ein letztes Dankeschön gilt meinen Bürokollegen Martin Schade und Ingmar Ratschinski, die mir mit konstruktiver Kritik und guten Gesprächen auch über schwierige Phasen der Diplomarbeit hinweg halfen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Halle, 14. Juli 2010

.....
Nico Homonnay