

**Rolle-zu-Rolle-Herstellung von mikrofluidischen
Analysesystemen basierend auf der oberflächenverstärkten
Ramanspektroskopie**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS
von der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

M.Sc. Anne Habermehl
geb. in: Frankfurt am Main

Tag der mündlichen Prüfung: 18.03.2019
Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Henning Fouckhardt



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Ziel dieser Arbeit	1
1.2	Gliederung dieser Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der Elektrodynamik	3
2.1.1	Maxwell-Gleichungen	3
2.1.2	Wellengleichung	4
2.2	Edelmetalle bei optischen Frequenzen	5
2.2.1	Dielektrische Funktion von Leitungselektronen	5
2.2.2	Oberflächenplasmon-Polaritonen	7
2.2.3	Lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen	8
2.3	Ramanstreuung	11
2.4	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie	14
2.5	Stand der Technik	15
2.5.1	Nanopartikel-Analyt-Gemisch durch Mikrofluidik	16
2.5.2	Nanostrukturarrays in Mikrofluidik	16
3	Verwendete Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen	19
3.1	Photolithographie	19
3.2	Elektronenstrahlolithographie	20
3.3	Galvanotechnik	21
3.4	Prägelithographie	21
3.4.1	Softlithographie	22
3.4.2	UV-Nanoprägelithographie	23
3.4.3	Thermische Nanoprägelithographie	23
3.5	Rolle-zu-Rolle-Heißprägen	24
3.6	Thermisches Verdampfen	27

3.7	Aerosoljet-Drucken	27
4	Charakterisierungsmethoden	31
4.1	Rasterkraftmikroskopie	31
4.2	Rasterelektronenmikroskopie	33
4.3	Taktile Profilometrie	34
4.4	Spektroskopie	35
4.4.1	Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie	36
4.5	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich	37
4.5.1	Konfiguration der <i>Lumerical</i> -Simulationen	38
4.5.2	Auswertung der <i>Lumerical</i> -Simulationen	40
5	Herstellung von mikrofluidischen Kanälen und Nanosäulenarrays	43
5.1	Rolle-zu-Rolle-Heißprägebraufbau	43
5.1.1	Temperaturregelung	44
5.1.2	Drehzahlregelung	45
5.1.3	Druckregelung	45
5.2	Verwendete Prägemaster	46
5.2.1	Nickelshim	47
5.2.2	Epoxidmaster	49
5.3	Präegergebnisse	51
5.3.1	Mikrofluidische Strukturen	52
5.3.2	Nanosäulenarrays	54
5.4	NIL von Nanosäulenarrays	60
5.5	Herstellung von mikrofluidischen Chips	61
5.6	Zusammenfassung	64
6	SERS-Chips basierend auf Nanosäulenarrays	67
6.1	FDTD-Simulationen der Feldverstärkung durch LSPP in Nanosäulenarrays	67
6.1.1	Dicke der Goldschicht	67
6.1.2	Höhe der PS-Säule	69
6.1.3	Abrundungen	70
6.1.4	Schräge Seitenflächen	71
6.2	Einfluss der vertikalen und lateralen Goldbeschichtung	72
6.2.1	Simulation	73

6.2.2	Experiment	74
6.2.3	Diskussion	74
6.3	Beurteilung der R2R-heißgeprägten SERS-Chips	77
6.4	Zusammenfassung	79
7	SERS-Chips basierend auf Aerosoljet gedruckten Nanopartikelschichten	81
7.1	Grundlegende Untersuchungen mit zwei nanopartikulären Goldtinten	81
7.2	Optimierung und Nachbehandlung der Nanopartikelschichten	85
7.2.1	Einfluss der Zuleitungstemperatur und der Anzahl der Druckwiederholungen	85
7.2.2	Entfernung von Ablagerungen	88
7.2.3	Untersuchung der Homogenität der Verstärkung auf den gedruckten Nanopartikelschichten	91
7.3	Konzentrationsabhängige SERS-Messungen mit Aerosoljet bedruckten mikrofluidischen Chips	93
7.4	Zusammenfassung	95
8	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Anhang	101
A.1	Datenblätter Filter Ramanaufbau	101
A.2	Übersicht über verwendete Siliziumwafer und Nickelshims	105
A.3	Prozessparameter Aerosoljet-Druck	105
A.4	Matlab-Auswertung	106
A.5	Verstärkungsfaktor EF für Aerosoljet gedruckte Nanopartikel	109
	Abbildungsverzeichnis	111
	Literaturverzeichnis	113
	Betreute studentische Arbeiten	125
	Publikationsliste	127

1 Einleitung

1.1 Motivation und Ziel dieser Arbeit

Seit dem experimentellen Nachweis der Ramanstreuung 1928 [1, 2] wird die Ramanspektroskopie für die Detektion von Molekülen oder Molekülzusammensetzungen in Anwendungsgebieten der Biologie oder Chemie, aber auch für die Lebensmittelkontrolle oder in der Medizintechnik genutzt [3, 4, 5]. Der Nachteil der Ramanstreuung liegt in ihrem geringen Wirkungsquerschnitt, durch den sich relativ hohe Detektionsgrenzen ergeben. Die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. *surface-enhanced Raman spectroscopy*) (SERS) löst diese Problematik durch die Verstärkung der Signale durch Oberflächenplasmon-Polaritonen in metallischen Nanostrukturen. Die erzielbaren Verstärkungen hängen dabei von der Form und Größe der Nanostrukturen ab. Verwendet werden raue Metalloberflächen, periodische metallische Nanostrukturarrays oder Metallnanopartikelagglomerate [6, 7, 8].

Die Kombination von SERS und mikrofluidischen Chips ermöglicht eine sensitive Detektion bei minimalen Analytvolumen und bietet sich damit für eine Vielzahl von realistischen Anwendungsszenarien an. Dazu zählen beispielsweise die Detektion von Tumorzellen in Blut, der Nachweis von Trinkwasserverunreinigungen oder von Fremdstoffen in Getränken [9, 10, 11]. Für diese Anwendungen sind entweder aufwändige Reinigungsprozesse zwischen zwei Messungen notwendig oder Wegwerfchips sinnvoll. Letzteres erfordert eine kostengünstige Herstellung der Chips.

Herkömmliche Technologien zur Herstellung metallischer Nanostrukturen, wie z.B. Elektronenstrahlolithographie, Nanokugellithographie sowie Ätzprozesse sind einerseits aufwändig und damit teuer und andererseits nicht mit mikrofluidischen Strukturen als Substrat kompatibel [12, 13, 14].

Mikrofluidikchips bestehen in der Regel aus Glas oder Polydimethylsiloxan (PDMS). Glas-mikrofluidik bietet dabei den Vorteil chemisch inert gegenüber den meisten Analyten zu sein und quasi kein Raman-Hintergrundsignal zu zeigen, erfordert aber Ätzprozesse für die Herstellung. PDMS hingegen ist durch im Prinzip sehr einfache Herstellungsmethoden wie „Soft lithography“ leicht herzustellen. Für analytische Anwendungen ist es aber aufgrund inhärenter Materialeigenschaften nicht geeignet. Alternativ können mikrofluidische Kanäle in thermoplastischen Polymeren durch Heißprägeprozesse hergestellt werden [15, 16, 17]. Das Verschließen

der Kanäle erfordert aber in der Regel zusätzliche Haftvermittler, die einerseits den Prozess verkomplizieren und deren Hintergrundsignale außerdem das Ramansignal des Analyten überlagern können.

Um kostengünstige mikrofluidische Analysesysteme basierend auf SERS herzustellen, wird in dieser Arbeit das Rolle-zu-Rolle (engl. *roll-to-roll*) (R2R)-Heißprägen zur Herstellung günstiger Mikrofluidikchips genutzt. Es werden zwei verschiedene metallische Nanostrukturen in Bezug auf ihre Verstärkung und Integrierbarkeit untersucht: R2R-heißgeprägte Nanostrukturen, die mit Gold bedampft werden, und Goldnanopartikelschichten, die durch den Aerosoljet-Prozess gedruckt werden können.

Das R2R-Heißprägen ist eine Technologie für die Strukturierung von thermoplastischen Polymeren. Es wurde bisher vielfach für die großflächige Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen verwendet [18, 19, 20].

Die digitale Drucktechnologie Aerosoljet besticht durch ihre Auflösung ($\leq 10\mu\text{m}$), den möglichen Abstand zum Substrat ($\approx 5\text{ mm}$) und eine fast unbegrenzte Auswahl an Tintenmaterialien. Insbesondere die letzten beiden Eigenschaften machen das Aerosoljet-Drucken zu einem idealen Kandidaten für die Modifikation von mikrofluidischen Kanälen.

1.2 Gliederung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten der Rolle-zu-Rolle-Herstellung von mikrofluidischen Chips mit integrierten metallischen Nanostrukturen für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie. In Kapitel 2 wird zunächst auf die physikalischen Grundlagen eingegangen, die für das Verständnis der Oberflächenverstärkung von Ramanstreuung notwendig sind. Außerdem wird ein kurzer Überblick über den Stand der Technik gegeben. In den Kapiteln 3 und 4 wird auf die verwendeten Methoden zur Herstellung und Charakterisierung eingegangen. Das erste Ergebniskapitel 5 präsentiert die entwickelten Prozesse zur Herstellung von Mikrofluidikkanälen und Nanostrukturen sowie die damit erreichten Ergebnisse. In Kapitel 6 werden dann SERS-Chips basierend auf periodischen Nanosäulenarrays untersucht. Kapitel 7 beinhaltet die Entwicklung und Charakterisierung der mit Aerosoljet gedruckten SERS-Chips. In Kapitel 8 wird die Arbeit zusammengefasst.

2 Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden metallische Nanostrukturen für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie genutzt und in mikrofluidische Analysensysteme integriert. In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der Oberflächenverstärkung von Ramanstreuung notwendig sind. Begonnen wird mit einem Überblick über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und ihrer Wechselwirkung mit Materie. Es wird dann insbesondere auf den speziellen Fall der Edelmetalle bei optischen Frequenzen eingegangen. Anschließend wird der Effekt der Ramanstreuung erklärt, bevor aufbauend auf den ersten beiden Abschnitten die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie beschrieben wird. Die Erklärungen orientieren sich an [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Zum Schluss des Kapitels werden einige mikrofluidische Analysensysteme mit integrierten Metallnanopartikeln und metallischen Nanostrukturarrays vorgestellt, die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie nutzen.

2.1 Grundlagen der Elektrodynamik

Dieser Abschnitt gibt ausgehend von den Maxwell-Gleichungen einen Überblick über die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in Medien.

2.1.1 Maxwell-Gleichungen

Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle kann durch die Maxwell-Gleichungen in ihrer differentiellen Form beschrieben werden:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (2.1)$$

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

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

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

Hierbei sind \vec{E} die elektrische Feldstärke, \vec{D} die elektrische Flussdichte, \vec{H} die magnetische Feldstärke und \vec{B} die magnetische Flussdichte, ρ_{ext} die externe Ladungsdichte und \vec{j}_{ext} die ex-

terne Stromdichte. Die Gleichungen (2.3) und (2.4) verknüpfen die vier Felder \vec{E} , \vec{D} , \vec{H} und \vec{B} . Darüber hinaus gelten die Kontinuitätsgleichung, welche die externe Ladungsdichte ρ_{ext} mit der externen Stromdichte \vec{j}_{ext} in Beziehung setzt

$$\frac{\partial \rho_{ext}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{ext} = 0, \quad (2.5)$$

und die Materialgleichungen für lineare, isotrope Medien

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.6)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (2.7)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 ($8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$), der dielektrischen Funktion ϵ_r , der Permeabilitätskonstante μ_0 ($1,26 \cdot 10^{-6} \frac{N}{A^2}$), sowie der magnetischen Permeabilität μ_r . \vec{P} ist die elektrische Polarisierung und \vec{M} die Magnetisierung.

Stromdichte und elektrische Feldstärke sind außerdem über die Leitfähigkeit σ verknüpft:

$$\vec{j}_{ext} = \sigma \vec{E} \quad (2.8)$$

2.1.2 Wellengleichung

Aus den Maxwell-Gleichungen kann durch Anwenden der Rotation auf Gleichung (2.3) und durch Einsetzen der Zusammenhänge aus den Gleichungen (2.6), (2.7) und (2.8) die Wellengleichung hergeleitet werden. In einem ersten Schritt erhält man eine Gleichung, die nur noch von der elektrischen Feldstärke \vec{E} abhängt:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \mu_r \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Unter der Annahme, dass die elektromagnetische Welle sich in einem ladungsfreien Raum ausbreitet ($\rho_{ext} = 0$), wird $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ (vgl. Gleichung (2.1)) und die linke Seite der Gleichung kann umgeformt werden:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E} \quad (2.10)$$

Zusammen mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ und $\mu_r \approx 1$ wird Gleichung (2.9) zu

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0. \quad (2.11)$$

Analog ergibt sich

$$\Delta \vec{H} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \right) = 0. \quad (2.12)$$

Um die Wellengleichung zu lösen, wird eine ebene Welle angenommen:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)) \quad (2.13)$$

Dadurch ergibt sich die Dispersionsrelation einer ebenen, elektromagnetischen Welle im Medium zu

$$k^2 = \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0} i\omega + \epsilon_r \omega^2 \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(\omega), \quad (2.14)$$

mit der komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon_r(\omega)$

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r + \frac{i\sigma}{\epsilon_0 \omega}. \quad (2.15)$$

2.2 Edelmetalle bei optischen Frequenzen

Elektromagnetische Wellen erzeugen in einem Medium Ladungsträgerschwingungen. Bei optischen Frequenzen werden diese Schwingungen der quasifreien Leitungselektronen im Metall Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. *surface plasmon polariton*) (SPP) genannt. Die Wechselwirkung von Licht und Materie lässt sich mithilfe der dielektrischen Funktion $\epsilon_r(\omega)$ beschreiben. Durch verschiedene Modelle lässt sich $\epsilon_r(\omega)$ aus den Eigenschaften der Leitungselektronen herleiten.

2.2.1 Dielektrische Funktion von Leitungselektronen

Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt die Bewegung des freien Elektronengases in einem Edelmetall ($\mu_r = 1$) unter dem Einfluss eines oszillierenden äußeren elektrischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$:

$$m\ddot{\vec{x}} + \frac{m}{\tau} \dot{\vec{x}} = -e\vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.16)$$

mit der Elektronenmasse m , der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen τ und der Elementarladung e . Bei monochromatischer Anregung kann als Lösungsansatz für die Differentialgleichung

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.17)$$

angenommen werden. Aus den Gleichungen (2.16) und (2.17) folgt

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.18)$$

Die dielektrische Polarisation \vec{P} ist gegeben durch

$$\vec{P} = -ne\vec{x} \quad (2.19)$$

mit der freien Elektronendichte n . Durch Einsetzen von (2.18) in (2.19) und mit (2.6) ergibt sich die dielektrische Funktion des freien Elektronengases zu

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{1}{\tau}\omega} \quad (2.20)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$. Gleichung (2.20) kann in Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden:

$$Re(\epsilon_r) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\tau^2 \omega^2 + 1} \quad (2.21)$$

$$Im(\epsilon_r) = \frac{\omega_p^2 \tau}{(\tau^2 \omega^2 + 1)\omega} \quad (2.22)$$

Für große Frequenzen $\omega \approx \omega_p$ ist $\omega\tau \gg 1$. Damit wird $Im(\epsilon_r) \approx 0$ und $Re(\epsilon_r) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$. Gleichung (2.20) vereinfacht sich dann zu

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.23)$$

Für $\omega > \omega_p$ ist ϵ positiv. Die elektromagnetische Strahlung kann in das Material eindringen und sogenannte Volumenplasmon-Polaritonen (VPP) anregen. In diesem Fall ergibt sich die Dispersionsrelation der VPP durch Einsetzen von (2.23) in (2.14) zu

$$k^2 = \frac{1}{c^2}(\omega^2 - \omega_p^2). \quad (2.24)$$

Für $\omega < \omega_p$ ist ϵ negativ. Dies ist für den sichtbaren Frequenzbereich der Fall. Elektromagnetische Strahlung kann dann nur bis zur sogenannten Eindringtiefe in das Metall eindringen und es werden SPP angeregt.

2.2.2 Oberflächenplasmon-Polaritonen

Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. *surface plasmon polariton*) (SPP) sind propagierende Ladungsdichteschwingungen entlang einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche. Die z -Komponente des erzeugten elektrischen Feldes \vec{E}_{SPP} klingt in positiver und negativer z -Richtung exponentiell ab. Die Breite, innerhalb derer das Feld auf das 1/e-fache seiner Amplitude abklingt, wird Eindringtiefe δ genannt. Sie kann näherungsweise mit

$$\delta_{Metall} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{|Re(\epsilon)|}} \quad (2.25)$$

berechnet werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung (2.1) skizziert.

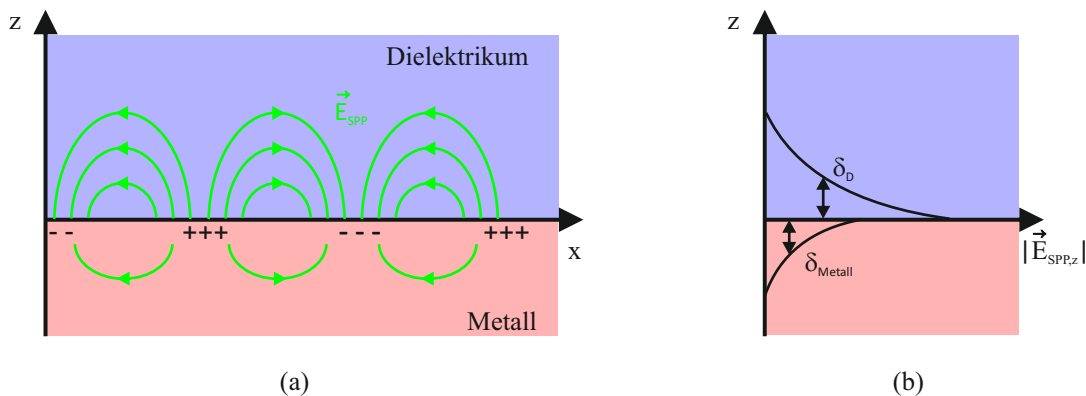


Abbildung 2.1: Darstellung der Eigenschaften von Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP). (a) SPP sind propagierende Ladungsdichteschwingungen entlang einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche, die ein elektromagnetisches Feld \vec{E}_{SPP} erzeugen (in grün dargestellt). (b) In z -Richtung klingt der Betrag der z -Komponente des Feldes exponentiell ab. Die Länge, bis zu der das Feld auf das 1/e-fache abgesunken ist, nennt man Eindringtiefe δ .

Das einfallende elektrische Feld und das durch die SPP induzierte Feld überlagern sich. Es kann dadurch zur Feldverstärkung kommen. Die Dispersionsrelation der SPP kann wie die Dispersionsrelation für VPP aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden. Hierfür wird eine ebene Welle angenommen, die aus der dielektrischen Halbebene mit einer reellen, positiven dielektrischen Funktion ϵ_D auf die Grenzfläche trifft. Für das Metall wird angenommen, dass die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ komplex ist und folglich Dämpfung nicht vernachlässigt wird. Der Realteil ist negativ, da $\omega < \omega_p$. Die Dispersionsrelation in Propagationsrichtung ergibt sich dann zu

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_r(\omega)\epsilon_D}{\epsilon_r(\omega) + \epsilon_D}}. \quad (2.26)$$

SPP können nicht direkt mit einfallendem Licht angeregt werden. Hierfür ist eine Impulsanpassung des Lichts notwendig. Diese kann beispielsweise über die Otto- oder die Kretschmann-Konfiguration realisiert werden, siehe Abbildung 2.2 [27, 28]. Hierbei werden die SPP nicht direkt vom einfallenden Licht angeregt, sondern vom evaneszenten Feld, welches bei der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Glasprisma und Dielektrikum oder Metall entsteht. Wird ein SPP angeregt, verliert das totalreflektierte Licht an Intensität.

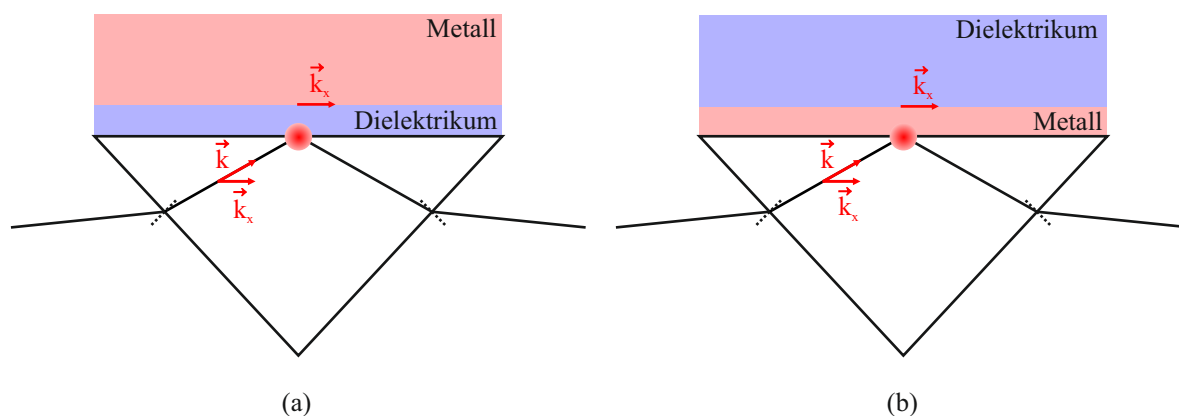


Abbildung 2.2: Die Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen durch ein evaneszentes Feld, das bei der Totalreflexion zwischen Prisma und angrenzender Schicht entsteht, ist beispielsweise in der (a) Otto-Konfiguration [27] oder (b) Kretschmann-Konfiguration [28] möglich.

Die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie nutzt die Sensitivität der Anregungskonfigurationen gegenüber Änderungen der Schichtdicke der an das Prisma angrenzenden Schicht oder des Brechungsindex durch beispielsweise Adsorption von Molekülen. Hierdurch ändert sich der Winkel, bei dem das totalreflektierte Licht durch Anregung eines SPP an Intensität verliert.

2.2.3 Lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen

Neben den VPP und den SPP gibt es noch die lokalisierten Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. *localized surface plasmon polariton*) (LSPP), die entstehen, wenn in einem metallischen Nanopartikel oder einer metallischen Nanostruktur die Leitungselektronen in Oszillation versetzt werden. Durch die geometrischen Einschränkungen bilden sich Plasmonenresonanzen aus, die von der Geometrie und den Brechungsindizes abhängen und LSPP genannt werden. In der Literatur wird auch der Begriff Partikelplasmon-Polariton für LSPP bei Nanopartikeln verwendet. Ein Vorteil der LSPP liegt darin, dass sie direkt angeregt werden können, ohne dass eine Impulsanpassung des Lichts nötig ist (vgl. Kapitel 2.2.2).

Zur Erläuterung der Entstehung der LSPP wird hier der Einfachheit halber als Beispiel ein kugelförmiger Nanopartikel und seine Interaktion mit Licht betrachtet. Andere Partikel verhalten

sich qualitativ ähnlich, wenn auch die Herleitungen ungleich komplizierter werden. Die Anregung und Entstehung von LSP in einem kugelförmigen Nanopartikel sind in Abbildung 2.3 skizziert. Wenn der Partikeldurchmesser D im Bereich der Eindringtiefe liegt, bzw. viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist ($D \ll \lambda$), greift die quasi-statische Approximation und es kann von einem vollständigen Durchdringen des Partikels mit einem homogenen, elektrostatischen Feld \vec{E}_{ext} ausgegangen werden. Dieses übt eine elektrische Kraft \vec{F}_{el} auf die quasi-freien Leitungselektronen aus, die dadurch gegen die positiven Ionenrümpfe verschoben werden. Es bildet sich ein Dipolmoment aus

$$p_{Dipol} = \alpha \vec{E}_{lokal} = \alpha e \vec{F}_{el}, \quad (2.27)$$

das von der Polarisierbarkeit α des Kugelmaterials und der elektrischen Kraft \vec{F}_{el} abhängt. Aufgrund der rückstellenden Coulombkraft \vec{F}_C oszilliert der Dipol (vgl. Abbildung 2.3 (a)). Die Resonanzen des Systems werden LSP genannt. Die Überlagerung des externen elektrischen Feldes und des Dipolfeldes \vec{E}_{Dipol} (siehe Abbildung 2.3 (b)) führt unter Berücksichtigung des Konzeptes der Lokalfeldkorrekturen zu Feldverstärkungen an der Oberfläche. Für weitergehende Erklärungen der Lokalfeldkorrekturen sei z.B. auf [29] verwiesen. An den Dipolenden überlagern sich die Felder konstruktiv, während sich an den Kugelenden, die quer zum Dipol liegen, die Felder auslöschen. Bereiche mit besonders hoher Feldverstärkung werden „hot spots“ genannt (vgl. Abbildung 2.3 (c)). Sie sind hauptverantwortlich für die gemessenen Signale bei der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie [30, 31].

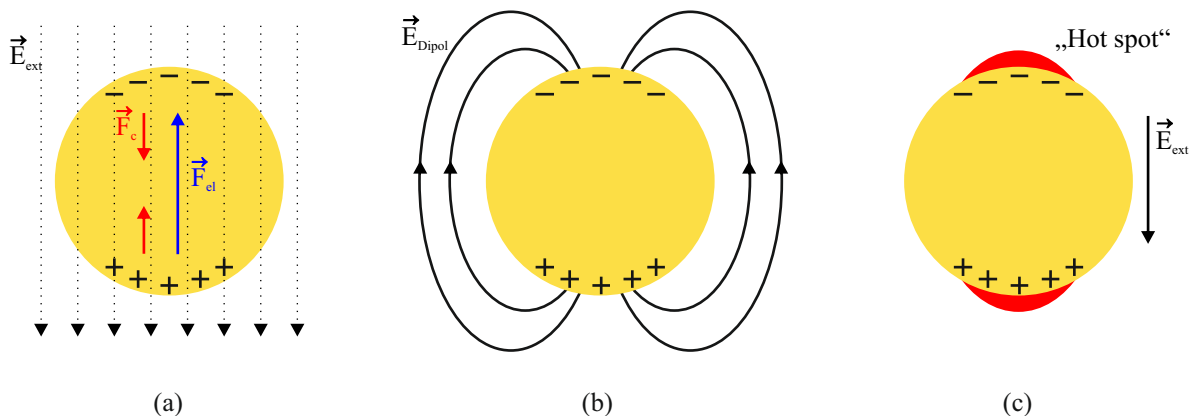


Abbildung 2.3: (a) Anregung von LSP in einem metallischen Nanopartikel durch eine ebene Welle. (b) Entstehender Dipol im metallischen Nanopartikel und dazugehöriges Dipolfeld im Äußeren des Partikels. (c) Skizze des Nahfeldes des Nanopartikels als Überlagerung des \vec{F}_{el} und \vec{F}_{Dipol} . Die angedeuteten „hot spots“ sind die Bereiche mit besonders hoher Feldverstärkung aufgrund von konstruktiver Überlagerung beider Felder.

Um nun die Resonanzfrequenz des Dipolsystems zu erhalten, betrachten wir die Polarisierbarkeit α , bzw. suchen ihr Maximum. Für den Fall der quasistatischen Approximation kann α mithilfe der Mie-Theorie zu

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_r(\omega) - \epsilon_D}{\epsilon_r(\omega) + 2\epsilon_D} \quad (2.28)$$

bestimmt werden. Sie ist also nur vom Kugelradius r und der dielektrische Zahl des umgebenden Dielektrikums ϵ_D und des Metalles $\epsilon(\omega)$ abhängig. Die Polarisierbarkeit wird maximal, wenn der Nenner von Gleichung (2.28) minimal wird. Unter der Vernachlässigung von Dämpfung im Metall ($Im(\epsilon(\omega)) = 0$) ist das der Fall, wenn für den Realteil der dielektrischen Funktion gilt: $Re(\epsilon(\omega)) \approx -2\epsilon_D$. Mit Gleichung (2.23) ergibt sich damit die Resonanzfrequenz ω_0 von LSPP in einer sehr kleinen Metallkugel zu

$$\omega_0 = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + 2\epsilon_D}}. \quad (2.29)$$

Das bedeutet, dass eine größere dielektrische Konstante des umgebenden Dielektrikums ϵ_D zu einer Verkleinerung der Resonanzfrequenz, bzw. einer Rotverschiebung führt. Einfallendes Licht und LSPP schwingen bei ω_0 in Resonanz, aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsmedien unterscheiden sich jedoch die Wellenlängen $\lambda_{ext} > \lambda_{LSPP}$. Die Resonanzbedingung ist nur bei diskreten Kugeldurchmessern $D = N\lambda_{LSPP}/2$ gegeben. In dem Fall bilden sich stehende Wellen aus. Eine Vergrößerung des Kugeldurchmessers führt zu einer Rotverschiebung der Resonanzfrequenz.

Wird nicht ein einzelner Nanopartikel, sondern zwei oder mehr Nanopartikel betrachtet, die sich in der Nähe voneinander befinden, muss die Überlagerung der elektromagnetischen Felder berücksichtigt werden. Für Abstände d kleiner als die Anregungswellenlänge λ_{ext} dominiert die Nahfeldwechselwirkung. In Abbildung 2.4 ist das Kopplungsverhalten angedeutet.

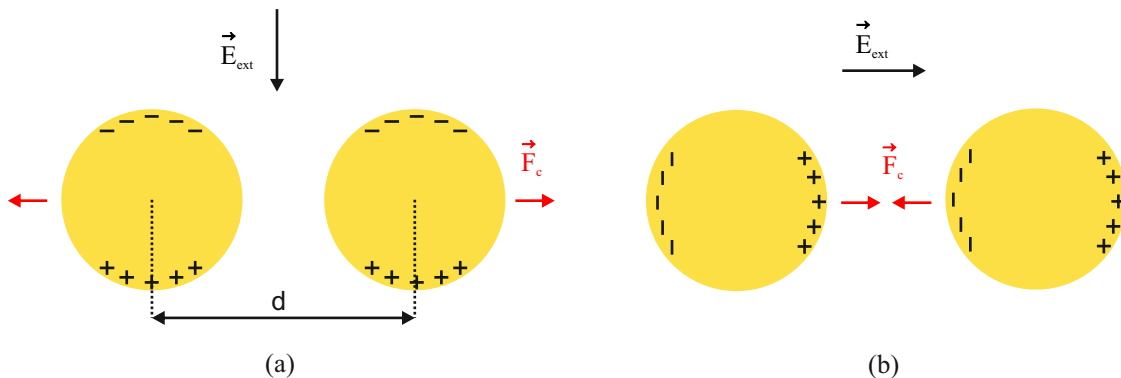


Abbildung 2.4: Darstellung von benachbarten Nanopartikeln unter Anregung eines externen Feldes. (a) Anregung von LSPP senkrecht zur Verbindungsachse benachbarter Partikel. (b) Anregung von LSPP parallel zur Verbindungsachse.

Betrachtet man die Coulomb-Kraft, die sich aus den benachbarten Dipolen ergibt, erkennt man, dass bei einer Anregung parallel zur Verbindungsachse der Nanopartikel die Coulombkraft anziehend auf die benachbarten Partikel wirkt. Die rückstellende Kraft im Inneren der Kugeln wird also geringer und damit die Resonanzfrequenz geringer, was sich in einer Rotverschiebung niederschlägt. Entgegengesetztes ist bei senkrechter Polarisation der Anregung der Fall. Hier führt die Coulombkraft zu einer Verstärkung der inneren Rückstellkraft und damit zu einer Blauverschiebung.

2.3 Ramanstreuung

Theoretisch schon 1923 von A. Smekal vorhergesagt [32], wurde die inelastische Streuung von Licht, Ramanstreuung genannt, 1928 von C.V. Raman und K.S. Krishnan für Flüssigkeiten [1] und unabhängig davon von G. Landsberg und L. Mandelstam für Kristalle [2] experimentell nachgewiesen. C.V. Raman erhielt 1930 für die Entdeckung des nach ihm benannten Effektes den Nobelpreis.

Der Effekt kann mithilfe der Wellen- und der Quanteneigenschaften von Licht erklärt werden. Betrachtet man Licht als klassische Welle, ist die zeitlich veränderliche elektrische Feldstärke an einem Punkt

$$E_{ext}(t) = E_0 \cos(2\pi f_{ext}t). \quad (2.30)$$

Wird ein Molekül damit bestrahlt, wird ein Dipolmoment p induziert, das von der Polarisierbarkeit α_M des Moleküls abhängt:

$$p(t) = \alpha E(t) = \alpha_M E_0 \cos(2\pi f_{ext}t) \quad (2.31)$$

Nehmen wir nun vereinfacht ein zweiatomiges Molekül an, was mit seiner Eigenfrequenz f_{vib} schwingt, so ändert sich der Abstand R zwischen den Atomkernen entsprechend

$$R(t) = R_0 + q \cos(2\pi f_{vib}t) \quad (2.32)$$

um den Gleichgewichtswert R_0 , mit einer Schwingungsamplitude q . Diese Änderung bewirkt eine Veränderung der Polarisierbarkeit

$$\alpha_M = \alpha_{M,0}(R_0) + \sum_n \frac{d^n \alpha_M}{n! dR^n} (R - R_0)^n. \quad (2.33)$$

Bricht man die Reihe nach der zweiten Ordnung ab, wird das Dipolmoment aus Gleichung (2.31) zu

$$p(t) = \underbrace{\alpha_{M,0} E_0 \cos(2\pi f_{ext} t)}_{\text{Rayleigh-Streuung}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_M}{\partial R} E_0 q [\cos(2\pi(f_{ext} + f_{vib})t) + \cos(2\pi(f_{ext} - f_{vib})t)] \right)}_{\text{Ramanstreuung}}. \quad (2.34)$$

Der erste Term repräsentiert die Rayleigh-Streuung, der zweite Term zeigt die Ramanstreuung, bei der der Dipol in zwei Frequenzen $f_S = (f_{ext} - f_{vib})$ und $f_{AS} = (f_{ext} + f_{vib})$ schwingt. Die Frequenzerhöhung wird Anti-Stokes-Streuung genannt. Sinkt die Frequenz spricht man von Stokes-Streuung.

Betrachtet man Licht als Photonen mit diskreter Energie, lassen sich die Streuprozesse mithilfe eines Energiediagramms veranschaulichen, siehe Abbildung 2.5.

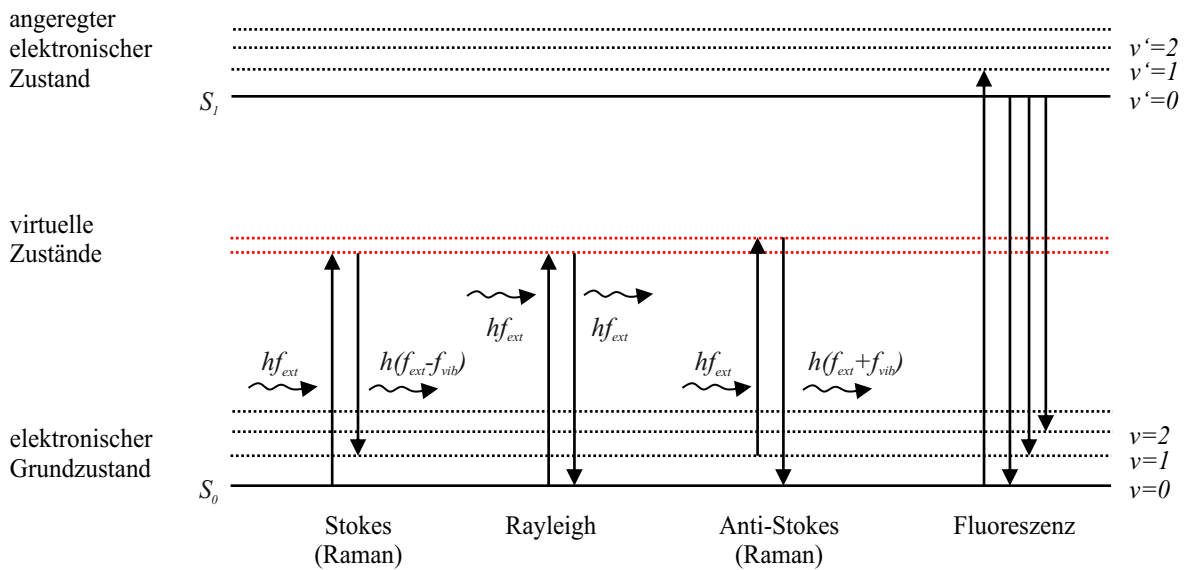


Abbildung 2.5: Darstellung der Rayleigh- und Ramanstreuung sowie der Fluoreszenz im Energiediagramm. Bei der Ramanstreuung handelt es sich um inelastische Streuprozesse, bei denen Energie vom Photon auf das Molekül (Stokes) oder vom Molekül auf das Photon (Anti-Stokes) übergeht. Rayleighstreuung und Fluoreszenz sind Konkurrenzprozesse zur Ramanstreuung.

Beim Stokes-Prozess wird ein Teil der Energie des einfallenden Photons auf das wechselwirkende Molekül übertragen. Vor der Streuung befindet sich das Molekül im elektronischen Grundzustand $S_0(v = 0)$. Es absorbiert dann das Photon mit der Energie hf_{ext} und wechselt dadurch in

einen bei Raumtemperatur instabilen virtuellen Zustand. Das Molekül kehrt sofort unter Emission eines Photons der Energie $h(f_{ext} - f_{vib})$ in den Grundzustand $S_0(v \neq 0)$ zurück, wobei $h\Delta f$ hier die Energiedifferenz zwischen den beiden Grundzuständen bezeichnet. Das gestreute Licht ist in Bezug auf das einfallende Licht rotverschoben.

Beim Anti-Stokes-Prozess wiederum verliert das Molekül einen Teil seiner Energie an das Photon. Voraussetzung für den Prozess ist der Aufenthalt des Moleküls im Grundzustand $S_0(v \neq 0)$. Es wechselt durch Absorption wiederum in einen virtuellen Zustand und fällt dann strahlend in den Grundzustand $S_0(v = 0)$ zurück. Das emittierte Photon hat in diesem Fall die Energie $h(f_{ext} + f_{vib})$. Das Anti-Stokes-Licht ist also blauverschoben. Beide Streuprozesse ergeben ein Spektrum, welches von den Schwingungszuständen v abhängt. Da jedes Molekül eine individuelle Energieniveaustruktur hat, ist das Spektrum für jedes Molekül unterschiedlich. Die Intensität der Stokes-Spektren sind jedoch bei Raumtemperatur etwa 10^3 höher, da der Boltzmannstatistik zufolge das Energieniveau $S_0(v = 1)$ um den Faktor $\exp(-\frac{E(v=1)}{k_B T})$ seltener besetzt ist als $S_0(v = 0)$. [22, 24, 25]

Ramanspektren werden häufig in Abhängigkeit von $\Delta\omega_{shift}$ dargestellt, da sie quasi unabhängig von der Anregungswellenlänge λ_{ext} sind und nur von den energetischen Abständen zwischen den Schwingungszuständen $h(\Delta f)$ bestimmt werden. $\Delta\omega_{shift}$ ist dabei

$$\Delta\omega_{shift} = \frac{1}{\lambda_{ext}} - \frac{1}{\lambda_{Stokes}}. \quad (2.35)$$

Die Leistung des Stokes-Signals ist

$$P_S(f_S) = N\sigma_{RS}I(f_{ext}) \quad (2.36)$$

mit der Anzahl der Streumoleküle N , dem Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung σ_{RS} und der Intensität des Anregungslasers $I(f_{ext})$. Der Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung liegt dabei typischerweise im Bereich von 10^{-31} bis $10^{-29} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ [21].

Konkurrenzprozesse zur Ramanstreuung sind auf der einen Seite die Rayleighstreuung und andererseits die Fluoreszenz, die bei der Ramanspektroskopie herauszufiltern bzw. zu vermeiden sind, da sie sonst das Ramansignal überlagern. Die Rayleighstreuung bezeichnet den elastischen Streuprozess des Lichts am Molekül. Hier findet kein Energieübertrag zwischen Molekül und Photon statt, die Wellenlänge des Anregungslichts und des gestreuten Lichts unterscheidet sich also nicht. Es kann dementsprechend auch keine spektrale Information über das Molekül entnommen werden. Die Leistung der Rayleighstreuung ist typischerweise um einen Faktor von ca. 10^7 höher [25]. Die Fluoreszenz findet statt, wenn die Energie des einfallenden Lichts groß genug ist, um das Molekül in einen reellen angeregten Zustand S_1 anzuheben. Das emit-

tierte Licht ist breitbandiger, da das Molekül in alle Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands übergehen kann. Der Wirkungsquerschnitt von Fluoreszenz wird durch den Wirkungsquerschnitt der Absorption bestimmt und liegt im Bereich von $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ [22].

2.4 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. *surface-enhanced Raman spectroscopy*) (SERS) nutzt die Verstärkung der Ramanstreuung von Analytmolekülen (siehe Kapitel 2.3) durch metallische Nanostrukturen. Sie vereint also die hohe Selektivität der Ramanstreuungsprozesse mit einer hohen Sensitivität. Im Gegensatz zur häufig verwendeten Fluoreszenzspektroskopie bietet die Ramanspektroskopie den Vorteil ohne vorherige Markierung der Moleküle auszukommen. Der SERS-Effekt wurde erstmals 1974 für Pyridinmoleküle auf einer rauen Silberoberfläche beschrieben [6]. Die Oberflächenverstärkung wird in der Literatur auf zwei Effekte zurückgeführt. Durch eine chemische Verstärkung wird der Wirkungsquerschnitt der Ramanstreuung σ_{RS} in Gleichung (2.36) erhöht. Diese Erhöhung kann eine Verstärkung bis zu ungefähr 10^3 bewirken [33]. Wesentlich bedeutender ist die elektromagnetische Verstärkung, die aus der Feldverstärkung aufgrund der LSPP (vgl. Kapitel 2.2.3) resultiert. Diese verstärkt sowohl das Anregungslicht als auch das emittierte, gestreute Licht. Die elektromagnetische Verstärkung kann als $V(\omega) = |E_{lok}(\omega)|/|E_0|$ ausgedrückt werden, mit dem Betrag des erhöhten elektrischen Feldes E_{lok} an der Oberfläche der Nanostrukturen. Gleichung (2.36) wird damit zu [21]

$$P_S(\omega_{Stokes}) = N\sigma_{SERS}V(\omega_L)^2V(\omega_S)^2I(\omega_L). \quad (2.37)$$

Da die Linienbreite einer LSPP-Mode wesentlich breiter ist als die Frequenzverschiebung zwischen dem Anregungslicht und dem Ramangestreuerten Licht, kann angenommen werden, dass $|V(\omega_L)| \approx |V(\omega_S)|$. Daraus ergibt sich die elektromagnetische Verstärkung R zu [34]

$$R = \frac{|E_{lok}|^4}{|E_0|^4}. \quad (2.38)$$

Bei SERS gilt es also, sowohl die Anzahl der Streu- bzw. Analytmoleküle N als auch die Feldverstärkung im Bereich der „hot spots“ zu maximieren.

Eine Verstärkung wird durch jegliche nanostrukturierte Metalloberfläche hervorgerufen. Raue Metallflächen [6, 35], geordnete oder zufällige Anordnungen von metallischen Nanopartikeln [8, 36, 37] oder künstlich designte regelmäßige Nanostrukturarrays [7, 38, 39] führen jedoch zu unterschiedlichen Verstärkungen. Der Herstellungsaufwand und die tatsächlich erreichbaren Verstärkungen entscheiden letztendlich über die Anwendbarkeit für verschiedene Problemstel-

lungen. Um SERS-Substrate oder SERS-Chips vergleichend einzuordnen, sind Verstärkungsfaktoren sinnvoll [40]. Hier werden insbesondere zwei Definitionen genutzt. Einerseits gibt es den Verstärkungsfaktor EF (engl. enhancement factor), bei dem die Signalintensitäten auf die beteiligte Molekülanzahl normiert werden:

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{ref}} \times \frac{N_{ref}}{N_{SERS}} \quad (2.39)$$

I_{SERS} und I_{ref} sind hierbei die Signalintensitäten und N_{SERS} und N_{ref} , die Anzahl der Moleküle, die zu den Signalen beitragen. N_{ref} wird dabei in der Regel aus der Konzentration und einem Anregungsvolumen berechnet. N_{SERS} hingegen wird als Anzahl der Moleküle in den „hot spots“ definiert. Dieser Verstärkungsfaktor ist vor allem dann sinnvoll, wenn es möglich ist, die Moleküle in den Bereichen der „hot spots“ zu konzentrieren. Für mikrofluidische Anwendungen, die Thema dieser Arbeit sind, ist dieser Parameter nur bedingt relevant, da der Analyt im mikrofluidischen Kanal gleichmäßig verteilt ist. Es wird darum ein analytischer Verstärkungsfaktor AEF (engl. analytic enhancement factor) genutzt, bei dem die Intensitäten auf die Analytkonzentrationen c_{ref} und c_{SERS} normiert werden:

$$AEF = \frac{I_{SERS}}{I_{ref}} \times \frac{c_{ref}}{c_{SERS}} \quad (2.40)$$

2.5 Stand der Technik

SERS bietet eine hohe Selektivität aufgrund der molekularen Informationen, die sich aus der Ramanstreuung ergeben. Dazu kommt durch die Feldverstärkung durch LSPP eine hohe Sensitivität. Insgesamt ist sie damit eine ideale Methode für die Detektion von Molekülen oder Molekülzusammensetzungen. Anwendungsgebiete reichen von der Biologie oder Chemie, über die Medizintechnik bis zur Lebensmittelkontrolle [3, 4, 5]. Viele Anwendungen erfordern die Untersuchung von Analyten in flüssiger Form. Hierfür ist die Mikrofluidik gut geeignet, da sie eine präzise Kontrolle von kleinen Probenvolumina gewährleistet. Eine Kombination von Mikrofluidik und SERS liegt daher nahe. Verschiedene Herangehensweisen wurden untersucht, um miniaturisierte Labor-auf-dem-Chip (engl. *lab-on-a-chip*) (LoC)-Systeme basierend auf SERS zu realisieren. Generell kann zwischen zwei Arten unterschieden werden, siehe Abbildung 2.6. Einerseits werden Metall-Nanopartikel als verstärkende Elemente gemeinsam mit dem flüssigen Analyt durch die Mikrofluidik geleitet. Andererseits werden Metallnanostrukturen in den Mikrofluidikkanal eingebaut.

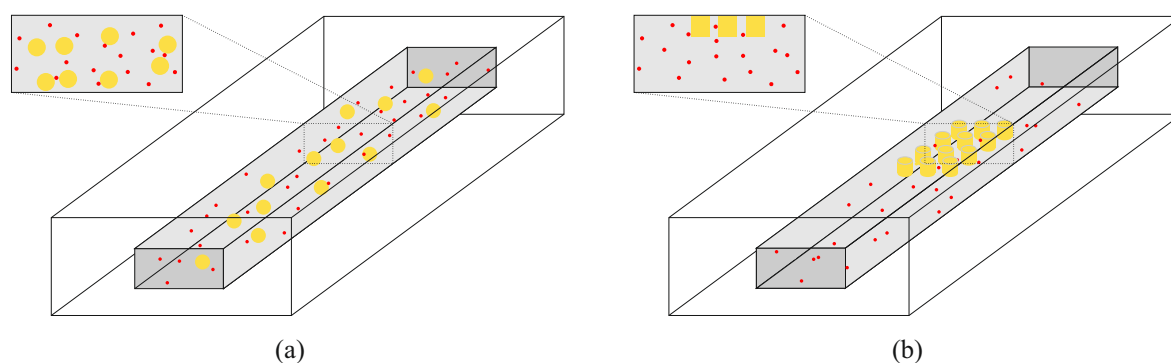


Abbildung 2.6: Skizze eines mikrofluidischen Analysesystems mit integrierten plasmonischen Elementen. Die Analytmoleküle sind in rot dargestellt. In (a) wird das Ramansignal von plasmonischen Nanopartikeln verstärkt. In (b) ist ein Nanosäulenarray angedeutet.

2.5.1 Nanopartikel-Analyt-Gemisch durch Mikrofluidik

Unter den verstärkenden Strukturen, die für SERS genutzt werden, sind metallische Nanopartikel aufgrund ihrer relativ einfachen und kostengünstigen Herstellung eine wichtige Klasse. Material, Größe und Form bestimmen dabei die Verstärkung, die erreicht werden kann. Insbesondere Gold- und Silbernanopartikel werden häufig verwendet, wobei mit Silberpartikeln deutlich höhere Verstärkungen erreicht werden können. Allerdings bieten Substrate basierend auf Goldnanopartikeln eine bessere Langzeitstabilität. Für eine erfolgreiche Verwendung von Nanopartikeln in mikrofluidischen Analysesystemen basierend auf SERS muss eine gute Vermischung von Analyt und Nanopartikeln gewährleistet werden [41, 42]. Darüber hinaus müssen Hintergrundsignale, die von Liganden oder anderen Substanzen aus dem Herstellungsprozess ausgehen und die eine Detektion der Analytmoleküle erschweren, eliminiert werden [43]. Trotz dieser Herausforderungen wurden schon diverse Lab-on-Chip-Systeme basierend auf Nanopartikel-SERS vorgestellt [44, 45, 46]. Ein Grundproblem bei dieser Herangehensweise ist die Ungleichmäßigkeit des Messsignals aufgrund der unkontrollierten Verteilung der Partikel. Außerdem sind kleine Abstände zwischen den plasmonischen Partikeln nötig, um sehr hohe Feldverstärkungen zu erhalten. Hierfür sind hohe Partikeldichten notwendig, die dann wiederum zu vermehrter Agglomeration führen und damit zu einer Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der „hot spots“. In dieser Beziehung sind in den Mikrofluidikkanal eingebaute, verstärkende metallische Nanostrukturen überlegen.

2.5.2 Nanostrukturarrays in Mikrofluidik

Um eine hohe Verstärkung und gleichzeitig deren Gleichmäßigkeit über der Sensorfläche zu realisieren, können metallische Nanostrukturarrays genutzt werden. Durch die Regelmäßigkeit

der Strukturen selbst folgt direkt eine Gleichmäßigkeit des SERS-Signals, wenn auch die Verteilung der Analytmoleküle homogen ist, was durch die Mikrofluidik gegeben ist. Zur Herstellung der Nanostrukturarrays gibt es viele Methoden. Sowohl gleichmäßige Anordnungen von Nanopartikeln (z. B. von Nanostäben [47]), als auch verschiedene Abformprozesse sind gut für eine Kombination mit Mikrofluidik geeignet. Es kann z. B. anodisches Aluminiumoxid als Maske in einem Aufdampfprozess genutzt werden, um Nanopunkte zu erhalten [48], oder es können mittels Soft- oder Imprintlithographie Nanostrukturen in einen PDMS-Kanal integriert werden [49].

Die beschriebenen LoC-SERS-Systeme basieren in der Regel auf Glas oder PDMS. Glas bietet dabei die großen Vorteile, chemisch inert gegenüber den meisten Analyten zu sein und fast kein Raman-Hintergrundsignal zu zeigen. Um es zu strukturieren, sind jedoch Ätzverfahren notwendig, die eine kostengünstige Herstellung der Systeme beschränken. PDMS-Kanäle auf der anderen Seite sind sehr günstig herzustellen, da man das Material nur über eine gegebene Struktur gießen muss, um diese abzuformen. Jedoch hat PDMS einige inhärente Eigenschaften, wie z. B. Anschwellen in Flüssigkeiten, Adsorption von Molekülen sowie ein starkes Raman-Hintergrundsignal, die einen Einsatz in analytischen Anwendungsgebieten verhindern.

3 Verwendete Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen

In diesem Kapitel, werden die Verfahren, Technologien und Prozesse vorgestellt, die angewendet wurden, um Mikrofluidikkanäle und Nanostrukturen für LoC-SERS-Systeme herzustellen. Der Schwerpunkt lag auf Imprinttechnologien, die einen höheren Durchsatz als klassische Lithographieverfahren und damit geringere Kosten ermöglichen, indem eine Stempelstruktur mehrfach abgeformt wird.

Mithilfe von Photo- und Elektronenstrahlolithographie und darauf folgender Galvanoformung oder Softlithographie wurden temperatur- und druckresistente Master hergestellt. Die Master wurden dann bei der Imprintlithographie sowie beim Rolle-zu-Rolle-Heißprägen verwendet. Die hergestellten Polymernanostrukturen wurden mit Gold bedampft, um als SERS-Substrate genutzt werden zu können. Zudem wurde das Aerosoljet-Drucken als zweiter Prozess zur Funktionalisierung von Mikrofluidikkanälen für SERS untersucht. In diesem Kapitel wird eine Übersicht über alle Prozesse gegeben. Details zur Entwicklung der eigenen Prozesse werden in den darauf folgenden Kapiteln gegeben.

3.1 Photolithographie

Für die Herstellung von Strukturen im Mikrometerbereich ist die Photolithographie geeignet. Es handelt sich dabei um eine Methode, die durch Belichtung mit ultraviolettem (UV-) Licht das Bild einer Photomaske in einen photosensitiven Photolack überträgt. Die realisierbare Strukturfeinheit ist hierbei diffraktionslimitiert.

Der Lithographieprozess startet mit dem Aufbringen des Lacks, in der Regel durch Spincoaten. Es können Positivlacke genutzt werden, die durch Belichtung lösbar werden, oder Negativlacke, die bei Belichtung polymerisieren. Nach dem Spincoaten folgt häufig ein Ausheizschritt, genannt Softbake, der Lösemittel aus dem Lack entfernt. Es folgt dann die Belichtung mithilfe einer Photomaske. Hierbei können Chrommasken verwendet werden, die in der Regel durch Elektronenstrahlolithographie (ESL) (siehe Abschnitt 3.2) hergestellt werden und dementsprechend teuer sind. Bei geringeren Anforderungen an die Auflösung der Strukturen, insbesondere der Strukturkanten, können auch Folienmasken verwendet werden. Diese werden durch Filmbelichtung strukturiert und sind erheblich kostengünstiger. Neben Lack und Maske kann auch

zwischen verschiedenen Belichtungstechnologien gewählt werden. Bei der Kontaktbelichtung liegt die Maske direkt auf dem Photolack auf. Dadurch kann eine hohe Auflösung erzielt werden, allerdings führt diese Art der Belichtung zu mechanischen Schäden an Lack und Maske. Bei der Proximity-Belichtung wird ein kleiner Abstand zwischen Lack und Maske bewahrt. Dadurch wird die Auflösung verringert, mechanische Schäden an Lack und Maske können aber vermieden werden. Darüber hinaus ist diese Belichtungsmethode unempfindlich gegen Lackaufwerfungen am Substratrand, wie sie bei viskosen Photolacken auftreten. Die dritte Belichtungsart ist die Projektionsbelichtung. Hierbei wird die Maske über ein optisches System auf den Lack abgebildet.

Nach dem Belichtungsschritt folgt bei Negativlacken ein Ausheizschritt, genannt "Post-Exposure-Bake", während dem die aktivierten Photoinitiatoren die Quervernetzung des Lackes bewirken. Anschließend werden die löslichen Bereiche entwickelt, sodass dann Lackstrukturen für weitere Prozessschritte oder direkt für Anwendungen zur Verfügung stehen.

In dieser Arbeit wurde UV-Lithographie mit Proximity-Belichtung zur Realisierung von mikrofluidischen Strukturen genutzt, die dann für PDMS-Abformungen (siehe Abschnitte 5.2.2 und 5.5) weiter verwendet wurden.

3.2 Elektronenstrahlithographie

Elektronenstrahlithographie (ESL) wird häufig für die Herstellung von Strukturen im Sub-100 nm-Bereich genutzt. Das Prinzip ähnelt der Photolithographie mit dem Unterschied, dass ein fokussierter Elektronenstrahl anstelle von UV-Licht für die Strukturierung eines elektronensensitiven Lacks genutzt wird.

Innerhalb eines Wehneltzylinders wird durch thermische oder durch Feldemission ein Elektronenstrahl erzeugt. Dieser wird mit einer Hochspannung U_B beschleunigt und mithilfe elektromagnetischer Spulen fokussiert und durch elektrische Felder über die Probenoberfläche gelenkt. Die Auflösung ist theoretisch nur diffraktionslimitiert und hängt damit von der de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen ab:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_e e U_B} \quad (3.1)$$

Tatsächlich begrenzen jedoch die Elektronenstrahl-optik und die Eigenschaften des Lacks die mögliche Auflösung [50]. Um eine Aufladung des Lacks und damit eine Verschlechterung der Auflösung zu vermeiden, wird der Lack entweder selbst metallisiert oder auf einem leitfähigen Substrat belichtet [51]. Die ESL ist ein maskenloses und serielles Verfahren, was einerseits sehr flexible Strukturgeometrien ermöglicht, andererseits aber einen hohen Zeitbedarf mit sich bringt. Auch bei der ESL kann zwischen Negativ- und Positivlacken gewählt werden (vgl. Ab-

schnitt 3.1). Je nach Layout ist die Lackauswahl sehr entscheidend für die Schreibzeit. Bei der Belichtung eines Lackes kommt es zur Streuung der Elektronen an Lackmolekülen, am Substrat sowie an anderen Elektronen, wodurch angrenzende Bereiche belichtet werden. Dieser Effekt wird *Proximity-Effekt* genannt [52, 53, 54]. Er begrenzt den minimalen Abstand benachbarter Strukturen.

In dieser Arbeit wird ESL zur Herstellung der Nanosäulenarrays verwendet, die anschließend durch galvanische Abformung zu Nanolöchern umkopiert werden (siehe Abschnitt 5.2.1). Diese wiederum dienen als Master im R2R-Heißprägeprozess (vgl. Abschnitt 3.5). Darüber hinaus wurden die Strukturen als Master für verschiedene Imprintlithographieprozesse (vgl. Abschnitt 5.4) verwendet.

3.3 Galvanotechnik

Unter Galvanotechnik oder Galvanik (engl. electroplating) versteht man die elektrochemische Abscheidung von einem Metall auf einem leitfähigen Substrat [55, 56]. Das leitfähige Substrat wird als Kathode in ein elektrolytisches Bad gelegt, welches Metallionen des gewünschten Metalls enthält. Durch eine externe Spannungsquelle wird ein elektrisches Feld zwischen Kathode und Anode angelegt. Infolge der Ionenleitung fließt ein Strom. An der Kathode werden die positiv geladenen Metallionen durch Elektronenaufnahme reduziert und bilden eine metallische Schicht. Die Schichtdicke wächst mit zunehmender Stromdichte und Zeit an.

In dieser Arbeit wurden durch ESL hergestellte Nanosäulenarrays auf Siliziumwafern galvanisch abgeformt (siehe Abschnitt 5.2.1). Diese Nickelshims wurden für das R2R-Heißprägen verwendet.

3.4 Prägelithographie

In der Prägelithographie¹ wird mithilfe eines Stempels ein viskoses Material, das sogenannte Positiv, strukturiert. An die Strukturierung des Positivs können sich weitere klassische Prozessschritte, wie z. B. Ätz- oder Lift-off-Prozesse², anschließen. Im Vergleich zur Photolithographie oder ESL entfallen die verschiedenen Ausheizschritte, wie Softbake oder Post-Exposure-Bake und das Entwickeln. Auch können die Stempel in der Regel mehrfach benutzt werden. Die

¹ Der Unterschied zwischen der Prägelithographie und dem Heißprägen ist nicht klar definiert. In dieser Arbeit wird der Begriff der Prägelithographie verwendet, wenn das zu strukturierende Material viskos ist (z. B. PDMS, Epoxidharz, OrmoStamp® (OS)).

² Vor einem Lift-off-Prozess wird typischerweise ein weiteres Material auf dem strukturierten Substrat abgeschieden. Dieses wird dann beim Lift-off mit den Positivstrukturen entfernt. Zurück bleibt das zweite Material an den zuvor freien Stellen.

Prägelithographie ist dadurch ein kostengünstigerer Prozess. Im Folgenden wird auf die Softlithographie sowie die UV- und die thermische Nanoprägelithographie genauer eingegangen.

3.4.1 Softlithographie

Bei der Softlithographie werden Strukturen mithilfe eines weichen und flexiblen Stempels, zumeist aus Polydimethylsiloxan (PDMS), repliziert oder hergestellt. PDMS in nicht-ausgehärteter Form ist flüssig und umfließt die abzuformenden Strukturen. Bei Temperaturen im Bereich von 100 °C härtet es aus und kann dann aufgrund seiner mechanischen Flexibilität einfach von den Strukturen abgezogen werden. Der entstandene Stempel kann dann mehrfach verwendet werden. Generell unterscheidet man bei der Softlithographie zwischen zwei Arten (siehe Abbildung 3.1).

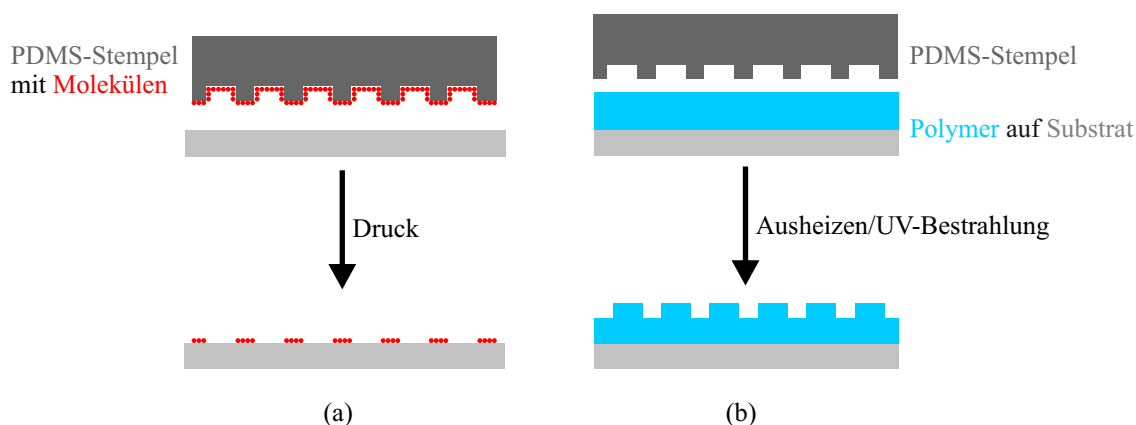


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der Softlithographie, um (a) Moleküle lokalisiert auf einem Substrat anzuordnen oder (b) um Polymere zu strukturieren.

Auf der einen Seite werden die PDMS-Strukturen genutzt, um ein Material, bspw. Moleküle, lokalisiert auf ein anderes Substrat zu übertragen (siehe Abbildung 3.1 (a)). Hierfür wird der PDMS-Stempel mit dem zu übertragenden Material beschichtet. Der Stempel wird dann auf ein Substrat gedrückt. In den Kontaktbereichen wird das Material damit auf das Substrat übertragen. Diese Technologie wurde bspw. für Thiolmoleküle auf Goldoberflächen und für Polymethylmethacrylat (PMMA) auf Silizium demonstriert [57, 58, 59]. Für den Erfolg des Übertragens ist entscheidend, dass die Haftung des Materials am Substrat besser ist als am Stempel.

Andererseits kann ein PDMS-Stempel genutzt werden, um Positive mithilfe von Temperatur- oder UV-Einfluss zu strukturieren (siehe Abbildung 3.1 (b)). Hierfür wird der Stempel in meist flüssige UV- oder temperatursensitive Polymere gedrückt. Durch UV-Belichtung oder Erhitzen

des Polymers härtet das Positiv aus. Nach dem Abziehen des PDMS-Stempels bleibt das strukturierte Polymer für weitere Verwendung zurück.

In dieser Arbeit wurde die zweite Variante der Softlithographie zur Herstellung von Epoxidharzmaskern für das R2R-Heißprägen von Mikrofluidikkanälen (siehe Abschnitt 5.2.2) genutzt.

3.4.2 UV-Nanoprägelithographie

Bei der UV-Nanoprägelithographie (engl. *nanoimprint lithography*) (NIL) ist das Positiv in der Regel flüssig (UV-Lack) und härtet im Kontakt mit dem Stempel unter UV-Bestrahlung aus. Nach der Belichtung werden Stempel und Positiv getrennt. Dieser Prozess kann bei Raumtemperatur und viel geringeren Anpressdrücken als bei der thermischen NIL stattfinden. Herausforderungen bei der UV-NIL bestehen einerseits im Schrumpfen mancher UV-Lacke beim Aushärten und andererseits bei der Herstellung einer gleichmäßigen Dünnschicht des Lackes. Beim Spincoaten kann es je nach Lack zu einer ungleichmäßigen Schichtdickenverteilung zwischen der Mitte und dem Außenbereich des Substrats kommen. Wird der Lack aufgetropft und dann durch den Kontakt mit dem Stempel auf dem Substrat verteilt, kann es durch Unebenheiten des Stempels oder durch ungleichmäßige Druckverteilung zu einer inhomogenen Schichtdicke kommen. Wird das Positiv anschließend wiederum zur Strukturierung eines zweiten Positivs verwendet, setzt sich diese Inhomogenität fort. Da der Stempel nicht wie bei der Softlithographie vom Positiv abgezogen werden kann, sind bei diesem Prozess die Hafteigenschaften des Positivs an Stempel und Substrat entscheidend für einen erfolgreichen Prozess. Häufig werden Antihafschichten, z. B. Monolagen von Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan (PFOTS) auf den Stempel aufgebracht, um ein Festkleben des Materials zu verhindern [60, 61, 62].

In dieser Arbeit wurde die UV-NIL für die Herstellung von Nanosäulenarrays genutzt [63, 64].

3.4.3 Thermische Nanoprägelithographie

Bei der thermischen NIL werden Stempel und die meist gespincoatete Dünnschicht eines thermoplastischen Polymers aufeinander gepresst. Beim Erhitzen des gesamten Stapels wird die Stempelstruktur übertragen [65]. Da die Drücke bei diesem Prozess in der Regel hoch sind, ist die Stabilität des Stempels entscheidend. Daher ist PDMS für diesen Prozess nicht geeignet. Häufig werden Stempelstrukturen aus Nickel oder Silizium verwendet. Je nach Arbeitstemperatur und -druck kommen auch Hybridpolymere wie z. B. OS³ infrage. Wichtig bei diesem Prozess ist eine Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stempelmaterial und Polymer. Wie bei der UV-NIL sind auch in diesem Prozess die Hafteigenschaften der Materialien oder das Aufbringen von Antihafschichten entscheidend. Der Begriff der thermischen

³ micro resist technology, Berlin

NIL wird häufig auch synonym zum klassischen Flach-Flach-Heißprägen verwendet (vgl. Abschnitt 3.5).

Die thermische NIL wurde in dieser Arbeit nicht verwendet und ist hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

3.5 Rolle-zu-Rolle-Heißprägen

Zur Strukturierung von Polymeren kann darüber hinaus noch das Heißprägen⁴ Anwendung finden. Die Heißprägetechnologie basiert auf dem Glasübergangverhalten von Polymeren. Die Glasübergangstemperatur trennt dabei den Temperaturbereich, in dem ein Polymer spröde oder energieelastisch ist, von seinem entropie- oder viskoelastischen Bereich. Im Vergleich zu semikristallinen Polymeren sinkt das Schermodul amorpher Polymere im Bereich der Glasübergangstemperatur viel stärker ab. In diesem Temperaturbereich sind amorphe Polymere demzufolge leicht verformbar [66, 67]. Das Verhalten des Schermoduls von Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur T ist in Abbildung 3.2 skizziert.

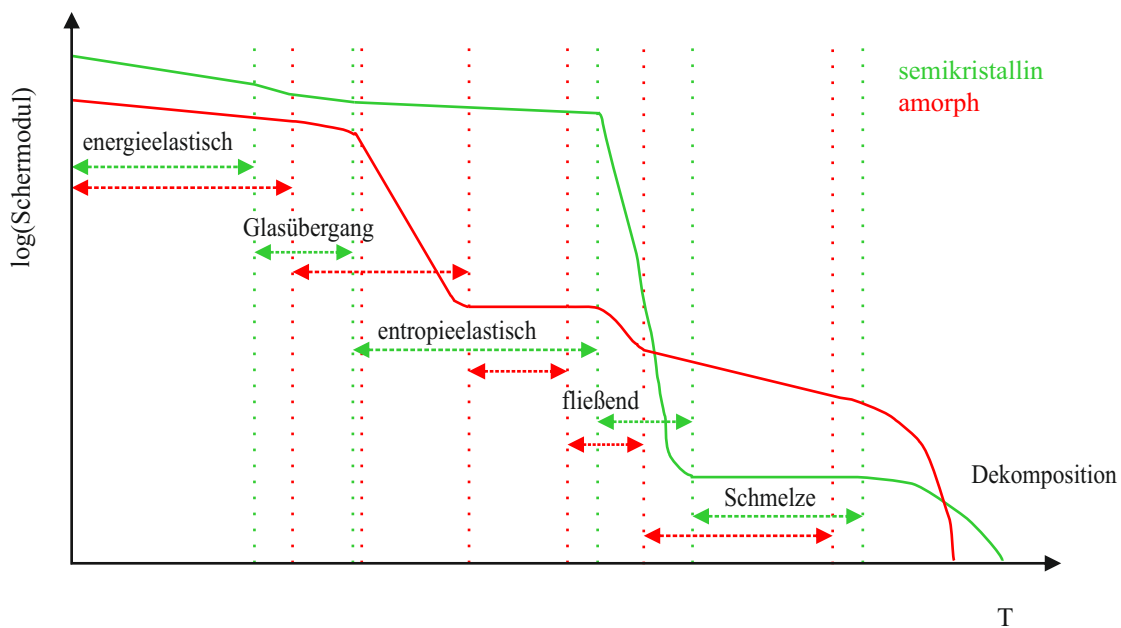


Abbildung 3.2: Thermisches Verhalten des Schermoduls semikristalliner und amorpher Polymere [66].

Zu den semikristallinen Thermoplasten gehören u.a. Polyamine, Polypropylen und Polyethylen. Typische Vertreter der amorphen Thermoplaste sind Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat

⁴ In dieser Arbeit beschreibt das Heißprägen anders als die Prägelithographie einen Prozess, der ein festes Material, hauptsächlich Polystyrolfolie, strukturiert.

(PMMA) und Cyclo-Olefin-Copolymere (COC) [68].

Beim Heißprägen wird zwischen drei verschiedenen Prinzipien unterschieden [66]:

- **Flach-zu-Flach-Heißprägen:** Hierbei werden der Master (häufig auch Formeinsatz genannt) und das Positiv (Polymer) zwischen zwei Platten aufgeheizt und gepresst. Das Ablösen beider Elemente voneinander findet hierbei parallel zu den Strukturen statt. Zerstörungen des Positivs werden dadurch minimiert. Dennoch ist eine geringe Haftung zwischen Positiv und Stempel wichtig für einen Abformerfolg.
- **Das Rolle-zu-Flach-Heißprägen:** Master und Positiv liegen dabei auf einer Fläche. Der Druck wird durch eine Rolle ausgeübt, die von einer zu anderen Seite rollt und dabei jeweils an der Kontaktlinie das Polymer prägt. Durch die kleinere Fläche sind geringere Kräfte nötig. Mangels automatischem Ablösen kann es zu einer Zerstörung der Strukturen beim manuellen Ablösen kommen.
- **R2R-Heißprägen:** Hierbei wird eine Polymerfolie zwischen zwei heizbaren, rotierenden Zylindern hindurchgeführt, von denen einer den Stempel trägt. Die Zylinder werden aufeinander gepresst und prägen dadurch wiederum an der Kontaktlinie das dazwischenliegende Polymer. Da das Rolle-zu-Rolle-Heißprägen ein kontinuierliche Prozess ist, ist hier potentiell ein sehr hoher Durchsatz zu erreichen.

Alle drei Prozesse sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

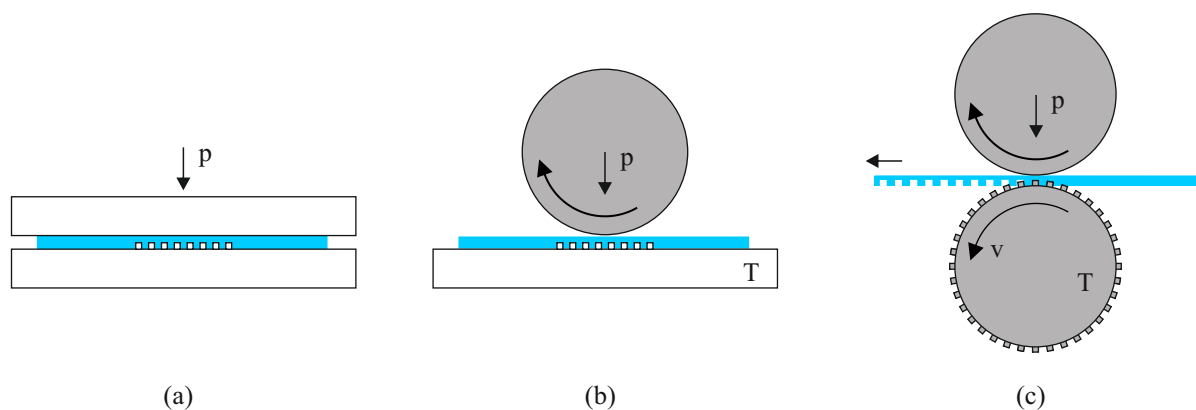


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von Heißprägeprozessen: (a) Flach-zu-Flach-Heißprägen, (b) Rolle-zu-Flach-Heißprägen und (c) das R2R-Heißprägen [66].

Viele Faktoren beeinflussen den Erfolg des Heißprägeprozesses bzw. die Qualität des Positivs. An erster Stelle steht die Qualität des Masters. Die geprägten Strukturen können höchstens so

gut wie ihre Negativstrukturen werden. Ist der verwendete Master nicht ausreichend druck- und temperaturstabil, so ist ein erfolgreiches Prägen nicht möglich. Eine ungleichmäßige Dicke oder eine Verschmutzung des Masters führt zu einer inhomogenen Druckverteilung und damit zu einem schlechten Prägeergebnis. Zusätzlich ist die Befestigung des Masters essentiell. Bewegt er sich während des Prägevorgangs oder des Entformens, kann das zur Zerstörung oder Verkipfung der geprägten Strukturen führen. An zweiter Stelle stehen die Materialeigenschaften des verwendeten Polymers. Die Prägeparameter müssen an das Material angepasst sein. Darüber hinaus sollte die Polymerplatte oder -folie sauber und frei von mechanischen Beschädigungen, wie z. B. Kratzern sein, da es sonst zu lokalen Abformfehlern kommen kann. Für ein gutes Prägeergebnis und eine gute Reproduzierbarkeit ist außerdem eine möglichst exakte Regelung aller Prozessparameter, insbesondere der Temperatur, notwendig.

Im Gegensatz zum konventionellen flächigen Heißprägen ist das R2R-Heißprägen ein kontinuierlicher Prozess und bietet damit insbesondere bei der Prozesszeit einen großen Vorteil, da Aufheizen und Abkühlen vor der Abformung bzw. vor der Entformung entfällt. Nachteile ergeben sich dadurch jedoch bei der realisierbaren Strukturhöhe und dem möglichen Aspektverhältnis. Da sich die zwei Zylinder nur auf einer sehr geringen Fläche bzw. Linie berühren, sind geringere Kräfte für die Strukturübertragung ausreichend. Die Polymerfolie wird durch Heizen eines oder beider Zylinder über die Glasübergangstemperatur erhitzt. Der Vollständigkeit halber sei hier auch die R2R-NIL von UV-härtenden Polymeren erwähnt. In diesem Fall muss keine Heizung sondern eine UV-Lichtquelle in den Aufbau integriert werden. Darüber hinaus wird keine thermoplastische Folie sondern in der Regel eine dünne Schicht UV-härtendes Polymer auf einer Trägerfolie strukturiert. Beide Prozesse sind in Abbildung 3.4 skizziert.

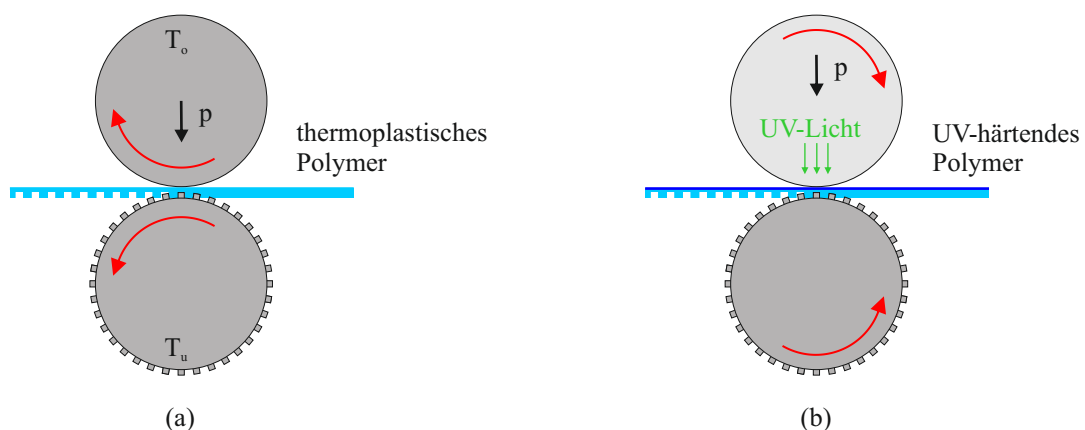


Abbildung 3.4: Prinzipskizze (a) des R2R-Heißprägens von thermoplastischen Polymeren und (b) der R2R-NIL von UV-härtenden Polymeren [66].

3.6 Thermisches Verdampfen

Zur Anwendung der Nanostrukturen in SERS müssen sie mit einer dünnen Lage Metall beschichtet werden. In dieser Arbeit wurde Gold durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum aufgebracht. Das Metall wird hierfür in einem Wolframschiffchen oder einem anderen temperaturbeständigen und wenig reaktiven Tiegel durch hohe Ströme im Bereich von einigen Hundert Ampere erhitzt. Bei Erreichen seiner Siedetemperatur beginnt das Material zu verdampfen und kann auf der kopfüber über der Quelle befestigten Probe kondensieren. Seitlich der Probe ist ein Schwingquarz angebracht, an dem sich ebenfalls Material ablagert. Aufgrund der zusätzlichen Masse verändert sich seine Resonanzfrequenz. Nach vorheriger Kalibration kann diese Frequenzänderung als Messgröße für die Aufdampftrate genutzt werden. Die Aufdampftrate und der Druck haben Einfluss auf das Wachstum einer Metallschicht. Der Druck sollte dabei immer so niedrig wie möglich sein, um gute optische Schichten zu erhalten.

In dieser Arbeit wurden zwei Aufdampfanlagen verwendet. Einerseits die Anlage *Spectros*⁵ im Reinraum des Lichttechnisches Institut (LTI) und andererseits die Anlage *Coat320*⁶ im Dünnschichtlabor. Hauptunterschied beider Anlagen ist der Abstand zwischen Quelle und Probe, der bei der Lesker-Anlage ca. 1 m, bei der Bell Jar allerdings nur etwa 50 cm, beträgt. Es konnten jedoch keine Unterschiede bezüglich der Goldschichtqualität festgestellt werden. Zeit- und Materialbedarf sind bei Nutzung der Bell Jar deutlich geringer. Diese wurde daher bevorzugt genutzt. In beiden Anlagen kann der Probenhalter während des Bedampfens rotieren, um den Einfluss einer räumlich variierenden Aufdampftrate zu minimieren. Der Arbeitsdruck beträgt in beiden Anlagen typischerweise etwa 10^{-6} bis 10^{-7} mbar. In beiden Anlagen wurde mit einer niedrigen Aufdampftrate von $0,5 \text{ \AA/s}$ gearbeitet.

3.7 Aerosoljet-Drucken

Neben den mit Gold beschichteten Nanosäulen wurden in dieser Arbeit auch gedruckte Schichten aus Goldnanopartikeln als SERS-Struktur in Mikrofluidik untersucht. Zur Herstellung der Schichten wurde das Aerosoljet-Drucken verwendet. Die Aerosoljet-Technologie ist ein kontaktfreies, digitales Druckverfahren, welches eine hohe Auflösung bei einer Vielzahl von Tinten- und Substratmaterialien ermöglicht [69]. Die Tinte, die das gewünschte Material in einer Mischung aus verschiedenen Lösemitteln enthält, wird zuerst in einem Ultraschallbad vernebelt. Dieser Nebel, das sogenannte Aerosol, wird dann mithilfe des Stickstoffträrgases zum Druck-

⁵ Kurt J. Lesker

⁶ Vactec BV

kopf transportiert. Dort wird der Aerosolfluss mittels Stickstoffhüllgas auf das Substrat fokussiert, wo die Tinte dann trocknet. Ein digitales Layout definiert die Bewegungen des Druckkopfes und die Druckgeschwindigkeit.

Die Position des Tintenbehälters im Ultraschallbad sowie die Einstellung des Ultraschallgenerators bestimmen die Aerosolerzeugung. Bei falschen Einstellungen kann es einerseits zu einer Unterbrechung der Vernebelung oder andererseits zu einer Kondensation der Tintenpartikel am Trägerschlauch kommen. In beiden Fällen muss der Druckprozess unterbrochen werden, um die Einstellung des Ultraschallgenerators zu verändern und gegebenenfalls den Trägerschlauch zu spülen. Weitere Prozessparameter sind die Flussraten von Träger- und Hüllgas. Eine Erhöhung des Trägergasflusses bewirkt eine Steigerung des Materialflusses und führt damit zu größeren Schichtdicken. Durch eine Erhöhung des Hüllgasflusses wird die Fokussierung verstärkt. Somit können kleinere Strukturgrößen gedruckt werden. Zusätzlich kann der Trägerschlauch geheizt werden, um den Lösemittelanteil der Tinte schon vor dem Auftreffen auf das Substrat zu reduzieren. Diese Möglichkeit ist insbesondere für wenig lösemittelresistente Substratmaterialien wie Polystyrol interessant. Mittels Substratheizung kann zusätzlich die Trocknung der Tinte auf dem Substrat beeinflusst werden. Der Durchmesser der Düsenöffnung entscheidet über die maximale Größe eines Punktes oder einer Linie, die Druckgeschwindigkeit beeinflusst zusätzlich die Menge des abgeschiedenen Materials. Mithilfe eines Shutters kann die Tintendeposition gestoppt werden. In Abbildung 3.5 ist das Funktionsprinzip skizziert und der verwendete Drucker AJ-300⁷ abgebildet. Für diese Arbeit wichtige Eigenschaften des Aerosoljet-Druckverfahrens sind der geringere Lösemittelanteil im Aerosol im Vergleich zu bspw. dem Inkjet-Verfahren sowie die Kontaktfreiheit. Dadurch war es möglich, Mikrofluidikkanäle aus Polystyrol mit nanopartikulären Goldtinten zu modifizieren.

⁷ Optomec, Albuquerque, NM, USA

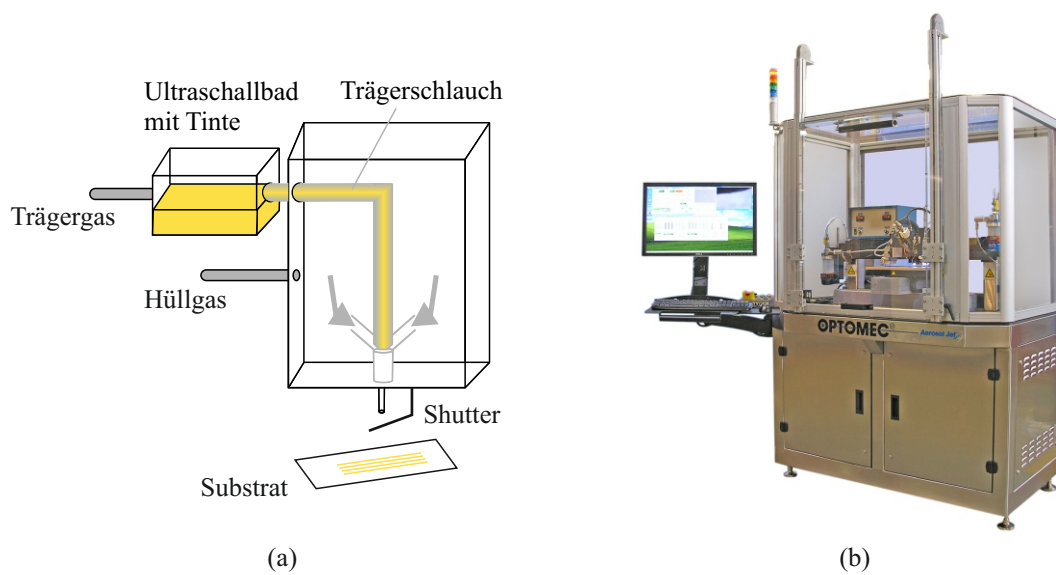


Abbildung 3.5: (a) Prinzip des Aerosoljet-Druckverfahrens und (b) der verwendete Aerosoljet-Drucker (Optomec, AJ 300).

4 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Mikro- und Nanostrukturen eingeführt. Topographieuntersuchungen mithilfe der Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie sowie mithilfe der Profilometrie ergänzen dabei die spektroskopischen Untersuchungen. Zudem werden die hergestellten Nanostrukturen mithilfe der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (engl. *finite-difference time-domain*) (FDTD)-Simulationen charakterisiert.

4.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*) (AFM) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope (engl. *scanning probe microscopes*) (SPMs). Bei dieser Art von Mikroskopen wird das Bild nicht über eine optische Abbildung der Probe wie beim Lichtmikroskop sondern über die Wechselwirkung einer Sonde mit der Probe erzeugt. Das AFM wurde 1986 von G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber erfunden und beruht auf der Messung sehr kleiner Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen [70]. Das Messprinzip eines AFMs ist in Abbildung 4.1 skizziert. Die wesentlichen Bestandteile eines AFMs sind der Cantilever, ein Detektions-

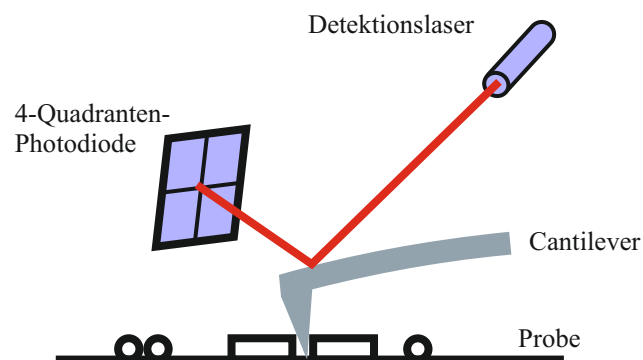


Abbildung 4.1: Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie.

laser und eine 4-Quadranten-Photodiode. Der Cantilever ist an einem Ende auf einem Siliziumchip befestigt und besitzt am anderen Ende eine Spitze (engl. *tip*). Der Cantilever wird mit Piezoelementen über die Probe bewegt und seine Spitze je nach Oberflächenbeschaffenheit angezogen. Der Detektionslaserstrahl trifft auf die Rückseite des Cantilevers und wird von dort

reflektiert. Das reflektierte Licht trifft auf den Photodetektor. Die Kräfte zwischen Spitze und Probe bewirken eine Verbiegung des Cantilevers und bestimmen dadurch, an welcher Stelle der 4-Quadranten-Photodiode der Laser auftrifft. Durch Abrastern eines Bereichs auf der Probe Linie für Linie kann ein 3D-Bild dieses Ausschnitts erstellt werden. Für topographische Aufnahmen ist der *Intermittent Contact Mode* gut geeignet, da hier die sehr anfällige Siliziumspitze nicht mit konstanter Kraft über die Probe rastert (*Contact Mode*) sondern mit einer konstanten Frequenz schwingt und kaum in direkten Kontakt mit der Probe kommt. Die Topographieinformationen werden in diesem Fall aus der Dämpfung der Schwingung durch Interaktion mit der Probe gewonnen.

Ein Cantilever kann näherungsweise als gedämpfter harmonischer Oszillator betrachtet werden. Die z -Position der Spitze kann daher mit der Differentialgleichung (4.1) beschrieben werden.

$$m\ddot{z}_C + \gamma_D\dot{z}_C + k_C z_C(t) = F(t) \quad (4.1)$$

Hier ist F die Kraft zur Auslenkung der Feder mit einer effektiven Masse m und einer Federkonstante k_C um die Wegstrecke z_C . Die Dämpfung des Systems wird mit dem Koeffizienten $\gamma_D = m\omega_0/Q$ beschrieben. Hierbei ist Q der Qualitätsparameter der Resonanz. Im *Intermittent Contact Mode* wird die Kraft in Gleichung (4.1) (entfernt von der Oberfläche) zu

$$F(t) = F_0 \cos \omega t \quad (4.2)$$

Im eingeschwungenen Zustand ist die Lösung der Differentialgleichung aus (4.1) mit Gleichung (4.2) [71]

$$z_C = z_0 \cos(\omega t - \Phi) \quad (4.3)$$

mit der Amplitude

$$z_0(\omega) = \frac{F_0}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\omega_0/Q)^2}} \quad (4.4)$$

und der Phase

$$\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega\omega_0/Q}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (4.5)$$

Die Regelgröße in diesem Modus ist die Schwingungsamplitude, die wiederum durch Anpassung der z -Position der Spitze geregelt wird. Mit einem AFM kann bei idealen Bedingungen eine z -Auflösung im Pikometerbereich erreicht werden. Die laterale Auflösung ist durch die Spitzenabmessungen beschränkt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das *NanoWizard* ®3 AFM¹ verwendet [72], um

¹ JPK Instruments AG, Berlin

Replikationen von Nanosäulen zu charakterisieren. Bei AFM-Messungen an Folien ist es wichtig, dass die Substrate plan aufliegen und ggfs. festgeklebt werden, damit die Substrate bei der Messung nicht mitschwingen.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Auch zur Familie der Rastersondenmikroskope gehört das Rasterelektronenmikroskop (REM), erfunden 1937 von Manfred von Ardenne [73]. Es zeichnet sich durch eine sehr hohe laterale Auflösung auf. Höheninformationen kann man hingegen nur beim Mikroskopieren eines Querschnitts erlangen. Der Aufbau eines REM ist dem ESL-Gerät (siehe Abschnitt 3.2) sehr ähnlich, manchmal sind die Geräte auch für Lithographie und Mikroskopie nutzbar. In einem ersten Schritt wird in einem Wehneltzylinder ein Primärelektronenstrahl durch thermische oder Feldemission generiert, typischerweise mit einer Energie von mehreren Kiloelektronenvolt beschleunigt, fokussiert und zeilenweise über eine Probe gerastert. Bei der Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe kommt es u.a. zu (mehrfacher) inelastischer Streuung der Primärelektronen an Probenmolekülen. Dabei entstehen sogenannte Sekundärelektronen, die zur Abbildung der Probenoberfläche genutzt werden können, da nur Sekundärelektronen, die nahe der Oberfläche erzeugt werden, die Probe verlassen und damit detektiert werden können. Sekundärelektronen, die mehrere Nanometer innerhalb der Probe erzeugt werden, werden mit hoher Wahrscheinlichkeit reabsorbiert. An Kanten oder Seitenflächen haben die Sekundärelektronen eine höhere Austrittsfläche. Strukturränder erscheinen deshalb im REM-Bild heller. Dieser Effekt wird *Edge-Effekt* genannt. Sekundärelektronen werden klassischerweise mit einem Everhard-Thornley-Detektor detektiert. Dieser ist in der Regel seitlich der Probe montiert. Durch eine Ansaugspannung im Bereich von einigen 100 V zieht er die niederenergetischen Sekundärelektronen an. Durch die Szintillatorspannung von mehreren Kilovolt werden die Sekundärelektronen beschleunigt, treffen auf die Szintillatorschicht und erzeugen dadurch Photonen, die über einen Lichtleiter und Photomultiplier zu einem elektrischen Messsignal umgewandelt werden, das den Helligkeitswert eines Pixels bestimmt. Neben den niederenergetischen Sekundärelektronen werden auch Rückstreuielektronen erzeugt, die durch elastische Streuung entstehen und eine wesentlich höhere Energie (>50 eV) besitzen. Anders als die Sekundärelektronen erlauben Rückstreuielektronen Rückschlüsse auf Materialien, da der Rückstreuoeffizient sehr stark von der Ordnungszahl des Probenmaterials abhängt. Prozessparameter, welche die Auflösung und Tiefenschärfe beeinflussen, sind vor allem die Beschleunigungsspannung und der Arbeitsabstand. Darüber hinaus sind aber auch der Blendendurchmesser und der verwendete Detektor wichtig.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein REM vom Typ *Supra 55VP*² genutzt [74]. Dessen Vorteil gegenüber günstigeren oder älteren Modellen ist der Inlens-Detektor zur Detektion von Sekundärelektronen. Er befindet sich im Strahlengang oberhalb der Objektivlinse und zeichnet sich durch eine sehr hohe Detektionseffizienz bei geringen Arbeitsabständen aus. Im *Supra 55VP* ist ein Beam Booster realisiert, der die Primärelektronen bei einer eingestellten Beschleunigungsspannung von $U_B < 20\text{kV}$ innerhalb der Elektronenoptik immer um 8 kV beschleunigt, um die Empfindlichkeit des Primärelektronenstrahls gegenüber magnetischen Streufeldern zu reduzieren. Am Ende der Objektivlinse müssen die Primärelektronen dann wieder um 8 kV abgebremst werden, damit sie die Probe mit der eingestellten Energie erreichen. Diese Abbremspannung wirkt auf die erzeugten Sekundärelektronen als Ansaugspannung, die die Sekundärelektronen direkt zum Inlens-Detektor führt. Die Signalerzeugung führt dann wiederum über einen Szintillator. Die Effizienz dieses Detektors übertrifft die Effizienz des seitlich angeordneten Everhard-Thornley-Detektors insbesondere bei geringen Arbeitsabständen von wenigen Millimetern deutlich. Der topographische Kontrast ist beim Inlensdetektor jedoch geringer. Es kann auch eine Mischung beider Detektoren zur Bildgebung verwendet werden.

4.3 Taktile Profilometrie

Zum Messen von Schichtdicken oder Profilen, die den maximalen z -Messbereich des AFMs von $15\ \mu\text{m}$ überschreiten, wird ein taktiles Profilometers des Typs *Dektak XT*³ genutzt. Anders als beim AFM wird hier die Messspitze (engl. *stylus*) immer mit konstantem Druck über die Probe gefahren und folgt dabei der Topographie der Probe. Es ist zu beachten, dass der Spitzenradius des verwendeten Profilometers $15\ \mu\text{m}$ beträgt. Dadurch wird die laterale Auflösung begrenzt. Aus dem entstehenden Höhenprofil kann auf die Schichtdicke oder die Höhe anderer vorhandener Strukturen geschlossen werden. Der Anpressdruck kann variiert werden. Bei weichen Probenmaterialien und zu hohem Druck kann die Spitze jedoch das Material zerkratzen und somit zu einer fehlerhaften Messung führen. Bei harten Materialien und zu hohem Druck kann gegebenenfalls auch die Spitze beschädigt werden. Die minimal messbare Schichtdicke des verwendeten Profilometers liegt im Bereich von einigen 10 nm. In dieser Arbeit wird das Profilometer hauptsächlich für die Charakterisierung von mikrofluidischen Kanälen mit wenigen $100\ \mu\text{m}$ Breite verwendet (s. Abschnitt 5.3.1).

² Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen

³ Bruker Corporation, Billerica, MA, USA

4.4 Spektroskopie

Für eine Untersuchung der spektralen Eigenschaften der Fluoreszenz oder Streuung einer Probe bzw. der darauf befindlichen Strukturen wird die Spektroskopie genutzt. Allgemein dient das Spektrometer immer dazu, die Intensität einer Strahlung über der Wellenlänge zu erfassen. Für eine genaue Untersuchung der Strahlung ist es wichtig, das zu analysierende Licht möglichst fein in seine Frequenzen aufzuteilen. Bei einem Gitterspektrometer wird dies durch Beugung an einem Gitter erreicht. Dieses Gitter besteht aus einer Anzahl N feiner Rillen mit einem Gitterabstand g . Das Auflösungsvermögen des Gitters ist dann nach Gleichung (4.6) definiert [71].

$$\lambda / \Delta\lambda = nN, n \in \mathbb{N} \quad (4.6)$$

Die Winkel β_{max} , unter denen Beugungsmaxima auftreten, sind nach (4.7) gegeben.

$$g(\sin(\beta_{max}) - \sin(\alpha)) = n\lambda, n \in \mathbb{N} \quad (4.7)$$

Hierbei ist α der Einfallswinkel. Problematisch bei einem Beugungsgitter ist, dass das globale Intensitätsmaximum in der 0. Ordnung liegt und die Trennung in spektrale Bestandteile erst ab der 1. Ordnung beginnt. In der Spektroskopie wird auf sogenannte Blaze-Gitter zurückgegriffen, die durch ihre Sägezahnstruktur das globale Intensitätsmaximum in eine höhere Ordnung verschieben. Diese Ordnung ist durch den sogenannten Blazewinkel Θ bestimmt. Der Blazewinkel ist der Winkel, für den der gebeugte Strahl mit dem reflektierten Strahl zusammenfällt. Er ist gegeben durch $\Theta = (\alpha - \beta)/2$ [75]. In Abbildung 4.2 sind beide Gitterarten skizziert.

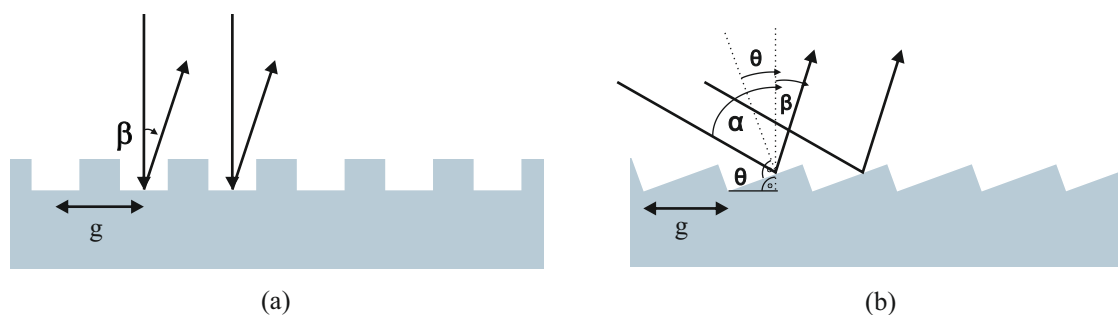


Abbildung 4.2: Skizze (a) eines Beugungsgitters und (b) eines Blazegitters.

In Abbildung 4.3 ist ein Spektrometer in Czerny-Turner-Anordnung skizziert. Das Licht trifft fokussiert auf den Eingangsspalt und wird dann von einem gekrümmten Spiegel kollimiert reflektiert. Es wird dann vom Gitter spektral zerlegt. Über einen zweiten gekrümmten Spiegel wird

das Licht auf den Ausgangsspalt bzw. den dort angeschlossenen Detektor, bspw. eine CCD-Kamera oder Photodiode, gelenkt.

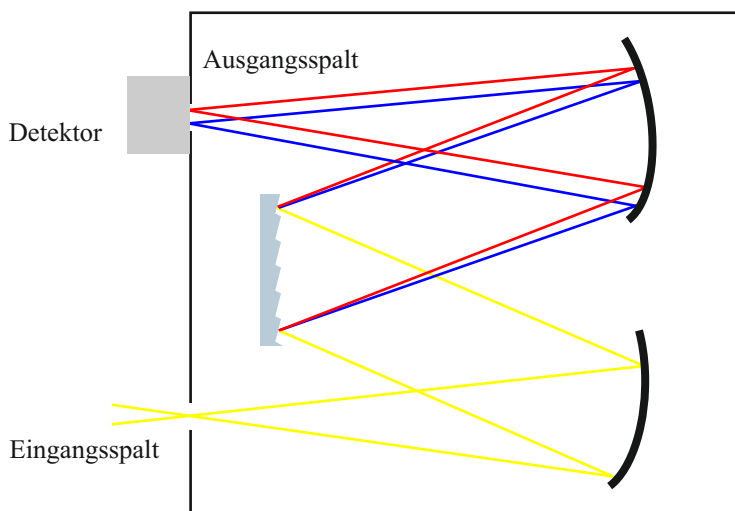


Abbildung 4.3: Skizze eines Spektrometers in Czerny-Turner-Anordnung.

4.4.1 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Das Messsystem für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. *surface-enhanced Raman spectroscopy*) (SERS) besteht aus einer optischen Anregungsquelle, einem Mikroskop, Wellenlängenselektoren und einem Detektor sowie einer metallischen, nanostrukturierten Oberfläche. Als Anregungsquelle dient ein Helium-Neon(HeNe)-Laser mit einer maximalen Leistung von 5,7 mW. Die Anregungsleistung kann über eine Kombination mehrerer Neutraleichte (ND)-Filter in zwei Filterrädern reduziert werden. Das Anregungslicht wird dann von einem Clean-up-Filter⁴ bereinigt. Dadurch werden andere Wellenlängen, die z. B. durch spontane Emission entstehen können, herausgefiltert. Anschließend wird der Laserstrahl über einen dichroischen Spiegel⁵ in das Mikroskop⁶ eingekoppelt und durch ein 40x-Objektiv⁷ auf die Probe fokussiert. Das von der Probe reflektierte, gestreute oder anderweitig entstehende Licht wird in Reflexion von dem selben Objektiv gesammelt. Der dichroische Spiegel reflektiert wiederum das Licht der Wellenlänge 632,8 nm, lässt aber kleinere und größere Wellenlängen transmittieren. Im Detektionspfad befindet sich nun für die Ramanspektroskopie zusätzlich ein Langpass⁸, der zusätzlich das Anregungslicht, rayleighgestreutes Licht sowie den Anti-Stokes-Anteil der Ramanstreuung (vgl. Abschnitt 2.3) herausfiltert. Die Datenblätter der Filter sind im Anhang

⁴ Semrock, 632,8 nm MaxLine® laser clean-up filter

⁵ Semrock, 632,8 nm RazorEdge Dichroic™ laser-flat beamsplitter

⁶ Zeiss Axiovert Observer

⁷ Zeiss LD Plan Neofluor 40fach Objektiv

⁸ Semrock, 633 nm RazorEdge® ultrasteep long-pass edge filter

A.1 zu finden. Das verbleibende Licht wird auf den Eingangsspalt eines Spektrometers⁹ fokussiert. Die angeschlossene EMCCD-Kamera detektiert die Spektren. Die Messung kann über die dazugehörige Spektrometersoftware¹⁰ gesteuert und gespeichert werden. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Aufbau ist in Abbildung 4.4 (a) skizziert.

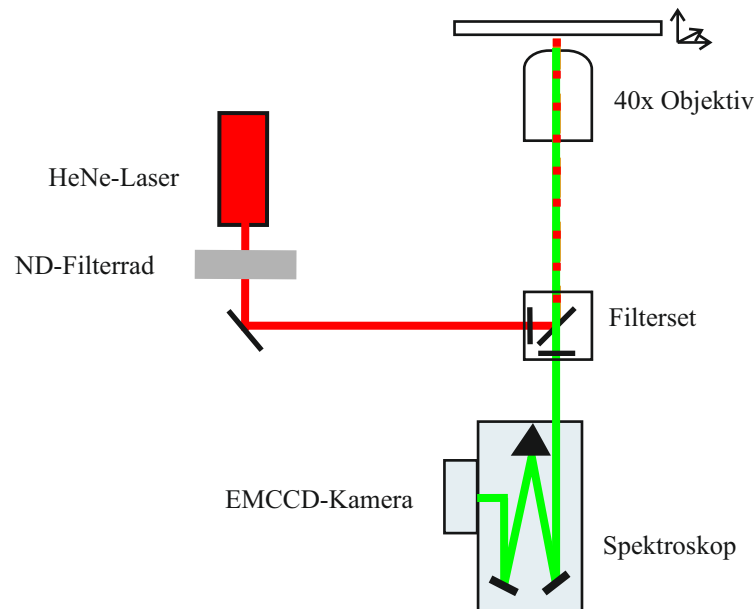


Abbildung 4.4: Skizze des Messaufbaus für Ramanspektroskopie.

4.5 Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich

Mithilfe der Software *Lumerical* kann das Verhalten von mit goldbeschichteten Nanosäulenarrays bei Anregung mit elektromagnetischen Wellen simuliert werden. Diese Software beruht auf der Methode der FDTD. Diese stellt ein numerisches Berechnungsverfahren zur iterativen Lösung der Maxwell-Gleichungen (vgl. Abschnitt 2.1.1) dar. Hierfür wird der dreidimensionale Raum und die Zeit in äquidistante Schritte Δx , Δy , Δz und Δt aufgeteilt. Die Berechnung der E - und H -Felder werden dann schrittweise um $\Delta t/2$ versetzt berechnet. Auch die Orte, an denen die E - und H -Felder berechnet werden unterscheiden sich leicht, da die E -Felder an den Kantenmittelpunkten berechnet, während die H -Felder an den Seitenflächenmittelpunkte berechnet werden. Die Werte werden dann auf den Ursprung (x, y, z) einer sogenannten „Yee-Zelle“ interpoliert [76].

In dieser Arbeit wurde *Lumerical* verwendet, um die elektromagnetische Verstärkung von mit Gold beschichteten Nanosäulenarrays zu simulieren.

⁹ Princeton Instruments, Acton Spectra Pro 2500i

¹⁰ Andor Solis for Imaging X-1612

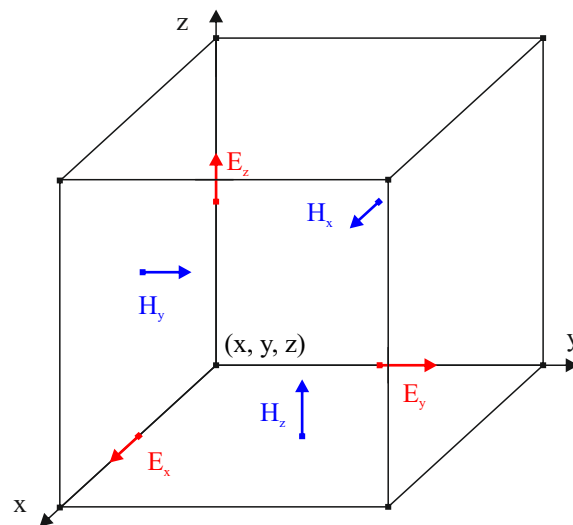


Abbildung 4.5: Darstellung einer „Yee-Zelle“, die zur Diskretisierung des Raums bei der FDTD-Methode genutzt wird. Die E-Felder werden an den Kantenmittelpunkten, die H-Felder werden an den Seitenflächenmittelpunkten berechnet. Alle Werte werden dann auf den Ursprung der Zelle (x,y,z) interpoliert.

4.5.1 Konfiguration der *Lumerical*-Simulationen

In Abbildung 4.6 ist ein Querschnitt durch ein exemplarisches mit Gold beschichtetes Nano-säulenarray skizziert. Die wesentlichen Parameter sind die geometrischen Abmessungen der Polymernanosäulen (Durchmesser D , Abstand d und Höhe h) sowie die Goldschichtdicken in vertikaler und lateraler Richtung $h_{Au,v}$ und $h_{Au,l}$.

Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie die Simulationen der Nanosäulenarrays in *Lumerical* konfiguriert wurden, um eine möglichst realistische Darstellung der späteren Experimente zu geben. Außerdem werden Maßnahmen zur Reduzierung der Simulationszeit vorgestellt.

Anregungsquelle

Als Anregungsquelle dient in den SERS-Messungen ein HeNe-Laser, dessen Strahl in der Regel von oben auf die Nanosäulenarrays trifft (vgl. Kapitel 4.4.1). In *Lumerical* wurde dieser durch eine linear polarisierte, von oben einlaufende ebene Welle der Wellenlänge 632,8 nm simuliert. Das Feld \vec{E} der ebenen Welle war dabei in x -Richtung polarisiert.

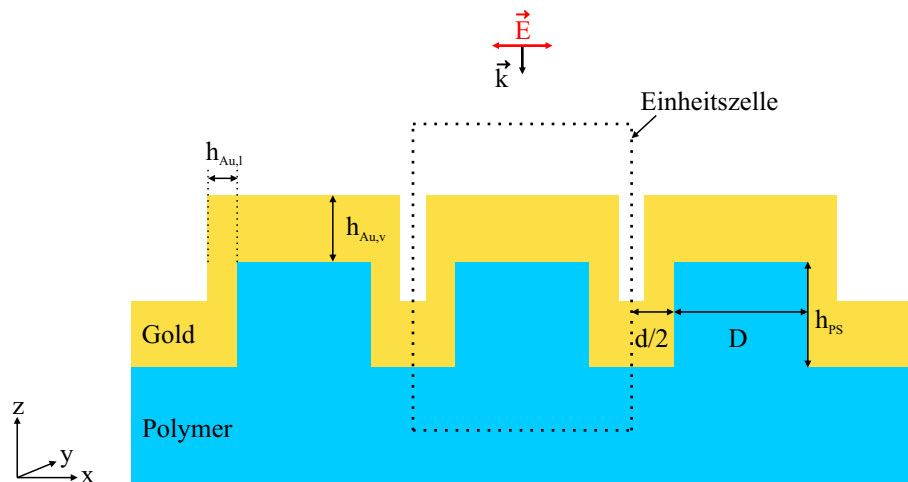


Abbildung 4.6: Schema von mit Gold bedampften Nanosäulen. Die wichtigen Parameter sind die geometrischen Abmessungen der Polymersäulen (Durchmesser D , Abstand d und Höhe h) sowie die Goldschichtdicken in vertikaler $h_{Au,v}$ und $h_{Au,l}$. Ebenso ist die Einheitszelle eingezeichnet, die Basis der FDTD-Simulationen war.

Material-Datenbank

Zusätzlich müssen bei der Objekterstellung in *Lumerical* die passenden Materialparameter definiert werden.

Es wurde das Verstärkungsverhalten von mit Gold beschichteten Polymer-Nanosäulen in Mikrofluidikkanälen simuliert. Im Fall der Herstellung der Nanosäulen durch NIL wird das Hybridpolymer OS verwendet (siehe Abschnitt 5.4). Bei R2R-heißgeprägten SERS-Substraten kommt PS als thermoplastisches Polymer zum Einsatz (siehe Abschnitt 6.3). Entsprechend wurden in dieser Arbeit die Parameter der Polymere sowie von Gold und von Wasser verwendet. *Lumerical* bietet eine Material-Datenbank, aus der $Au - CRC$ [77] und $H_2O - Palik$ [78] entnommen werden konnte. PS war in der Datenbank nicht vorhanden und musste daher neu angelegt werden. Hierfür wurde der Brechungsindex $n_{PS}(\lambda)$ mithilfe von Ellipsometrie vermessen. Der Brechungsindex von OS wurde ebenfalls neu angelegt [79].

Randbedingungen

Da das Verhalten von symmetrischen Arrays von Nanosäulen simuliert wurde, war es möglich eine Einheitszelle (wie in Abbildung 4.6 eingezeichnet) zu simulieren, die mit periodischen Randbedingungen versehen wurde. Dadurch kann die Simulationszeit erheblich reduziert werden. Bei *Lumerical* ergeben sich diese durch die Anordnung der Struktur und die Polarisation der Quelle zu antisymmetrischen Randbedingungen in x -Richtung ($E_{\parallel} = 0$ und $B_{\perp} = 0$) und zu symmetrischen Randbedingungen in y -Richtung ($E_{\perp} = 0$ und $B_{\parallel} = 0$). In positive und negative

z -Richtung werden *perfectly matched layer* (PML) Randbedingungen definiert [80, 81]. Diese bewirken, dass das Licht dort vollständig absorbiert wird, und schließen damit Reflexionen am Rand der Zelle aus.

Gitteroptimierung

Bei der FDTD-Methode wird der dreidimensionale Raum durch ein rechteckiges kartesisches Gitter (engl. *mesh*) diskretisiert. Die Feinheit des Gitters kann in *Lumerical* definiert werden. Um runde Objekte zu simulieren, muss das Gitter fein genug gewählt werden. Durch eine höhere Gitterpunktdichte steigt allerdings die benötigte Simulationszeit. Ein Optimum wurde gefunden, indem die selbe Struktur mit unterschiedlich feinen Gittern simuliert wurde. Eine Kantenlänge von 0,25 nm in einem würfelförmigen Gitter hat sich als ausreichend herausgestellt. Feinere Gitter ergaben keine Veränderungen der berechneten *Verstärkung* (vgl. Abschnitt 4.5.2).

4.5.2 Auswertung der *Lumerical*-Simulationen

Lumerical liefert als Simulationsergebnisse die drei komplexen elektrischen Feldmatrizen, die auf das einfallende Feld E_0 normiert sind, $\tilde{E}_x = E_x/E_0$, $\tilde{E}_y = E_y/E_0$ und $\tilde{E}_z = E_z/E_0$, sowie die komplexe Brechungsindexmatrix n . Die Auswertung der Ergebnisse wird im Folgenden erklärt. Die Auswertung der Simulationsergebnisse erfolgte mit *Matlab*. In einem ersten Schritt wird von jedem Eintrag in \tilde{E}_x , \tilde{E}_y und \tilde{E}_z der Betrag gebildet:

$$|\tilde{E}_i^{k,l,m}| = \sqrt{\text{Re}(\tilde{E}_i^{k,l,m})^2 + \text{Im}(\tilde{E}_i^{k,l,m})^2}, \quad i \in x, y, z \quad (4.8)$$

Da die Richtung des Feldes für die SERS-Verstärkung keine Rolle spielt, wird im nächsten Schritt für jeden Punkt der Betrag des elektrischen Feldes berechnet:

$$\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right| = \sqrt{|\tilde{E}_x^{k,l,m}|^2 + |\tilde{E}_y^{k,l,m}|^2 + |\tilde{E}_z^{k,l,m}|^2} \quad (4.9)$$

Die Verstärkung ist proportional zur vierten Potenz des elektrischen Feldes (vgl. Gleichung (2.38)), daher wird jetzt von jedem Eintrag die vierte Potenz berechnet:

$$\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right| \rightarrow \left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4 \quad (4.10)$$

Da nur Feldverstärkungen außerhalb der Nanosäulen für den Analyten zugänglich und damit für die Signalerzeugung nutzbar sind, werden im nächsten Schritt alle anderen Einträge zu Null gesetzt (siehe Abbildung 4.7 (b)).

$$\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4 = 0, \quad \text{falls } |n^{k,l,m}| \neq n_{H_2O} \quad (4.11)$$

Außerdem sind die sogenannten „Hot spots“ entscheidend für die Signale [30, 31]. Die Grenze der „Hot spots“ wurde nicht auf den jeweiligen Maximalwert von $\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4$ bezogen, sondern es wurde eine feste Grenze von $1000/e$ gewählt, um alle Simulationen miteinander vergleichen zu können. Alle Werte, die unterhalb dieser Grenze lagen, wurden ebenfalls zu Null gesetzt (siehe Abbildung 4.7 (c)):

$$\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4 = 0, \quad \text{falls } \left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4 < \frac{1000}{e} \quad (4.12)$$

Eine einseitige Maximierung der Feldverstärkungen ist nicht sinnvoll. Das „Hot spot“-Volumen muss auch möglichst groß sein, um möglichst viele Analytmoleküle zu beeinflussen. Um das „Hot spot“-Volumen zu berücksichtigen, wurde das Verhältnis aus Hotspotvolumen und Simulationsvolumen sowie die Anzahl der Einheitszellen auf einer Referenzfläche von $1 \mu\text{m}^2$ hinzugenommen. Daraus wird dann die *Verstärkung* berechnet [82]:

$$\text{Verstärkung} = \left(\sum_{k,l,m} \left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4 \cdot V^{k,l,m} \right) \cdot \frac{N}{V_{Sim}}, \quad k,l,m \in \text{„Hotspot“}. \quad (4.13)$$

Die so definierte *Verstärkung* stellt ebenso wie die Verstärkungsfaktoren aus den Gleichungen (2.39) und (2.40) ein Qualitätsmaß für die Verstärkung von den jeweiligen Nanostrukturen dar. Hier geht allerdings einerseits keine Information über die tatsächliche Analytkonzentration ein und andererseits ist auch die Referenzmessung nicht enthalten. Eine quantitative Vergleichbarkeit zwischen den experimentell bestimmten Verstärkungsfaktoren und der rein simulativ berechneten *Verstärkung* ist also nicht zu erwarten.

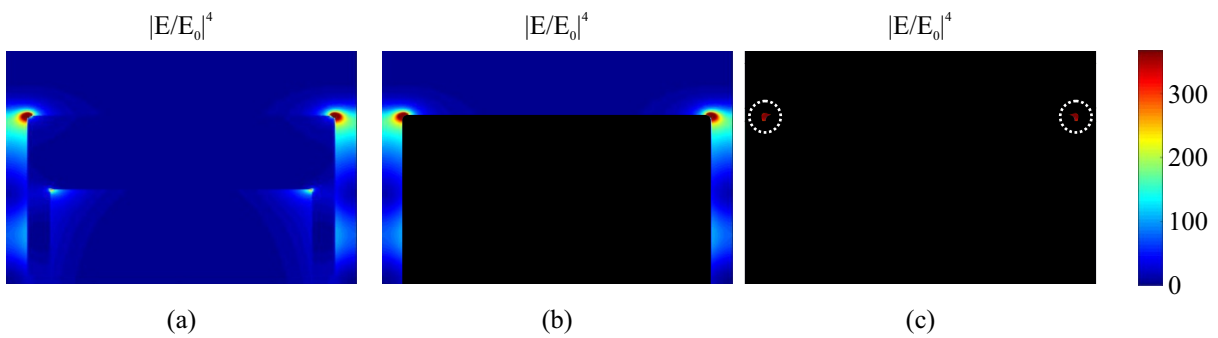


Abbildung 4.7: Querschnitt durch eine Nanosäule und Veranschaulichung der Auswertung der Simulationsergebnisse nach [82]. (a) *Lumerical* liefert die räumliche Verteilung von $|E/E_0|$. Hier ist $|E/E_0|^4$ dargestellt (b) Da die Bereiche innerhalb der Struktur nicht für den Analyten zugänglich sind und daher nicht zur Signalerzeugung genutzt werden können, werden diese Bereiche aus der Auswertung ausgeschlossen. (c) Darüber hinaus werden nur „Hot spots“ berücksichtigt, da diese hauptverantwortlich für das Signal sind.

5 Herstellung von mikrofluidischen Kanälen und Nanosäulenarrays

Das R2R-Heißprägen wurde in dieser Arbeit einerseits zur Herstellung von mikrofluidischen Kanälen genutzt, die mithilfe des Aerosoljet-Druckens für SERS funktionalisiert wurden (vgl. Kapitel 7). Außerdem wurde der Prozess genutzt, um Nanostrukturen für SERS herzustellen. Beide Elemente wurden dann auch kombiniert (vgl. Kapitel 6). In diesem Kapitel werden die Regelung des R2R-Heißprägaufbaus und die Herstellung der verwendeten Master genauer erläutert, bevor die Prägeergebnisse vorgestellt werden. Darüber hinaus werden die Fabrikation von Nanosäulenarrays durch NIL sowie die Herstellung von mikrofluidischen Chips durch thermisches und Sauerstoff (O_2)-Bonden beschrieben. Teile dieser Ergebnisse wurden in [83] und [84] veröffentlicht.

5.1 Rolle-zu-Rolle-Heißprägaufbau

Beim R2R-Heißprägen wird der Glasübergang amorpher Polymere genutzt, um durch Druck Strukturen in eine Polymerfolie zu prägen (vgl. Abschnitt 3.5). Die Skizze des verwendeten und weiterentwickelten R2R-Heißprägaufbaus ist in Abbildung 5.1 dargestellt [85].

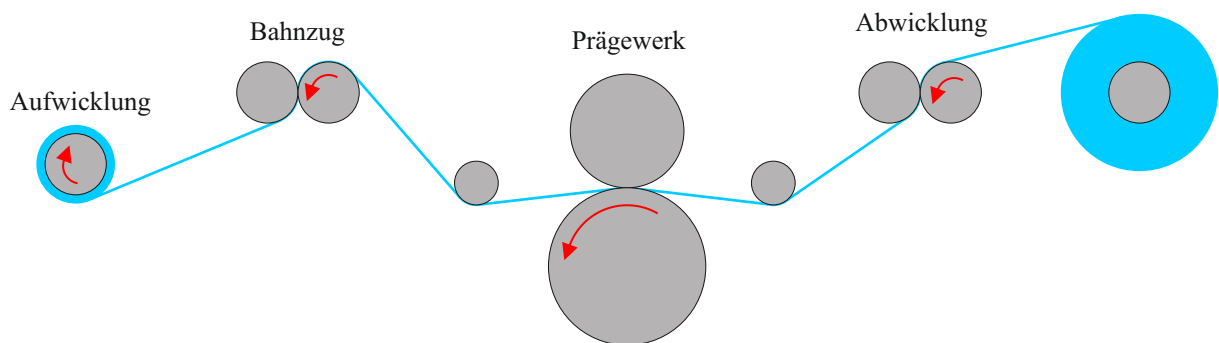


Abbildung 5.1: Skizze des Heißprägaufbaus mit angedeutetem Folienverlauf.

Kernstück des Aufbaus bilden zwei Hohlzylinder, die zusammen das Prägewerk bilden. Beide Hohlzylinder sind unabhängig voneinander über Halogenlampenstäbe in ihrem Inneren heizbar. In den unteren Zylinder sind viele kleine Magnete eingelassen, welche die Prägemaster auf der

Rolle festhalten. Die Prägegeschwindigkeit wird über einen Elektromotor eingestellt, der den unteren Zylinder antreibt. Der Prägedruck wird über zwei Pneumatikzylinder und einen Druckregler realisiert, die mit einem Magnetventil in die Zustände „Oben“, „Neutral“ (Kontakt der Zylinder durch den Druck, den das Eigengewicht des oberen Zylinders ausübt) und „Unten“ versetzt werden können. Im Zustand „Unten“ wird der obere Zylinder mit einem Druck, der an einem Druckregler variabel zwischen 0 und 1 MPa eingestellt werden kann, auf den unteren Zylinder gepresst. Zusätzlich zum Prägwerk sind auch noch eine Abwicklung, ein Bahnzug und eine Aufwicklung drehzahl geregelt realisiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden häufig nur Folienstücke verwendet, um den Folienverbrauch gering zu halten. In diesem Fall wurde ausschließlich das Prägwerk angetrieben. Insbesondere Nanostrukturen wurden aber im vollständigen R2R-Modus heißgeprägt. Dabei wird zusätzlich zum Prägwerk der Bahnzug angetrieben, um eine konstante Foliengeschwindigkeit zu realisieren und um eine nicht-reproduzierbare Beeinflussung der Prägeergebnisse durch das manuelle Abheben der Folie vom Master zu verhindern. Der R2R-Heißprägebau wird über ein *LabVIEW*-Programm gesteuert, in dem alle Prägeparameter (Zylindertemperaturen, Prägedruck und Geschwindigkeiten) eingestellt und abgelesen werden können. Um eine möglichst genaue Einstellbarkeit von Temperatur und Geschwindigkeit zu gewährleisten, sind für Drehzahl- und Temperaturregelung PID-Regler implementiert.

5.1.1 Temperaturregelung

Die Prägezylinder werden über zwei 2000 W-Halogenstäbe¹ in ihrem Zentrum geheizt. Die Temperatur der Prägezylinder wird jeweils über einen Pt100-Temperaturfühler am Rand der Zylinderlauffläche gemessen und über zwei Temperaturregler *CN7500*² geregelt. Der *CN7500* ist ein PID Regler und stellt eine RS485-Schnittstelle zur Verfügung, die für die Kommunikation mit *LabVIEW* genutzt wird. Es wurde das Projekt *Omega CN7500 Controller* verwendet, welches Sub-VIs zur Verfügung stellt, über die beide Temperaturregler angesteuert und ausgelesen werden können [86]. Diese werden außerdem dazu genutzt, die Soll- und Ist-Temperaturverläufe der Zylindertemperaturen in der *LabVIEW*-Oberfläche in einem Diagramm darzustellen. Ein dauerhafter Betrieb der Lampen bei über 120 °C führt zu einem Anschwellen des Glaskörpers der Halogenstäbe und ist daher zu vermeiden. In dieser Arbeit wurde in der Regel der Temperaturbereich 70 °C bis 100 °C genutzt.

¹ TS Electronic Germany

² OMEGA Engineering GmbH, Deckenpfronn

5.1.2 Drehzahlregelung

Die Drehzahlregelung der Motoren^{3,4} erfolgt über eine Periodendauermessung mithilfe einer Lichtschranke und einer Kreisscheibe mit acht Schlitzen. Die Kreisscheibe befindet sich an der Rückseite eines Motors, der die jeweiligen Zylinder antreibt. Durchquert sie die Lichtschranke⁵, entsteht ein periodisches Signal, das von einem Schmitt-Trigger mit vorangegangener Tiefpassfilterung zur Störunterdrückung in ein exaktes Rechtecksignal gleicher Periode umgewandelt wird. Aus diesem Rechtecksignal wird anschließend mithilfe eines Mikroprozessors (*Arduino Nano*) die Drehzahl des Motors bestimmt. Hauptbestandteil des Arduinoprogramms zur Drehzahlregelung ist die Klasse *PID* aus der *Arduino Library PID* der Version 1.0.1 von Brett Beauregard. Hierbei wird der Wert der Drehzahlmessung mit dem Sollwert verglichen und aus dem Proportionalitäts-, Integrations- und Differentiationsterm des zeitdiskreten PID-Glieds der PID-Ausgangswert berechnet:

$$y_n = K_P u_n + K_I \cdot t_A \sum_{i=0}^n u_i + K_D \frac{u_n + u_{n-1}}{t_A} \quad (5.1)$$

Dieser kann Werte zwischen 0 und 255 annehmen und wird in Form einer Pulsweitenmodulation (PWM) auf einem Ausgang des *Arduino Nano* ausgegeben. Über diesen Ausgang wird ein Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (engl. *metal oxide semiconductor field-effect transistor*) (MOSFET) angesteuert, der über ein Netzteil die nötige Spannung zum Betreiben des Motors bereitstellt.

5.1.3 Druckregelung

Der Prägedruck wird durch zwei Pneumatikzylinder realisiert, die den oberen Zylinder auf den unteren Zylinder pressen. Über einen Druckregler kann dieser Druck manuell zwischen 0 und 1 MPa eingestellt werden. Ein Druckkompressor⁶ verdoppelt (falls nötig) dabei den Leitungsdruck, der bei ungefähr 0,5 MPa liegt. Die Pneumatikzylinder werden über ein 5/3-Wege-Magnetventil⁷ angesteuert, das mit 24 V Gleichspannung geschaltet wird. Sie können damit in drei Zustände versetzt werden:

- „Oben“: Die Pneumatikzylinder werden durch den unteren Anschluss belüftet und durch den oberen Anschluss entlüftet und ziehen den oberen Zylinder in die obere Position.

³ PSR 14,4; Bosch

⁴ 919D Series Getriebe; MFA/Como Drills

⁵ LTH-301-07; LITE-ON Technology Corporation

⁶ Ø40 Booster; Metal Work

⁷ SF2403, YPC

- „Neutral“: Die Pneumatikzylinder werden durch beide Anschlüsse entlüftet. Dadurch fährt der obere Zylinder durch sein Eigengewicht in Kontakt mit dem unteren Zylinder, wird aber nicht mit zusätzlichem Druck angepresst.
- „Unten“: Die Pneumatikzylinder werden durch den oberen Anschluss belüftet und gleichzeitig durch den unteren Anschluss entlüftet. Der obere Zylinder wird dadurch mit dem eingestellten Druck auf den unteren Zylinder gepresst.

Zwischen diesen drei Zuständen kann wiederum im *LabVIEW*-Programm gewählt werden. Ein direktes Umschalten von „Oben“ nach „Unten“ ist dabei nicht empfehlenswert, da das beide Zylinder bzw. den Prägemaster mechanisch sehr belastet.

5.2 Verwendete Prägemaster

Anforderung an die verwendeten Prägemaster sind hohe Temperatur- und Druckstabilität bei gleichzeitiger mechanischer Flexibilität, um eine Fixierung auf dem Prägezylinder zu ermöglichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Nickel- als auch Epoxidshims für das R2R-Heißprägen verwendet, die modular auf dem unteren Zylinder befestigt werden konnten. Der Herstellungsprozess der Epoxidshims ist aufgrund der verwendeten Materialien und des geringeren Zeitaufwands günstiger. Die Stabilität der Nickelshims ist den Epoxidstrukturen insbesondere bei hohem Prägedruck überlegen. Entscheidend für die Anwendungen ist jedoch das Auflösungsvermögen bzw. die realisierbaren Strukturgrößen. Eine Übersicht über die Herstellung von Nickel- und Epoxidmastern, die eine hohe mechanische und thermische Stabilität auszeichnen, ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Es wurden mittels Softlithographie (siehe Abschnitt 3.4.1) Epoxidharz-Stahl-Master hergestellt. Die Strukturen selbst bestehen hierbei aus Epoxidharz. Da die Master magnetisch auf dem Prägezylinder befestigt werden, wurden die Epoxidharzstrukturen auf Stahlfolie⁸ hergestellt. Sie sind mechanisch flexibel und in ausreichendem Maße temperatur- und druckstabil. Die Epoxidharz-Stahl-Master wurden hauptsächlich bei der Herstellung von Mikrofluidikkanälen verwendet (siehe Abschnitt 5.3.1). Für das Prägen von Nanostrukturen wurden überwiegend Nickelshims verwendet, die mittels galvanischer Replikation von ESL-Strukturen (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3) hergestellt wurden.

⁸ Mercateo AG, München

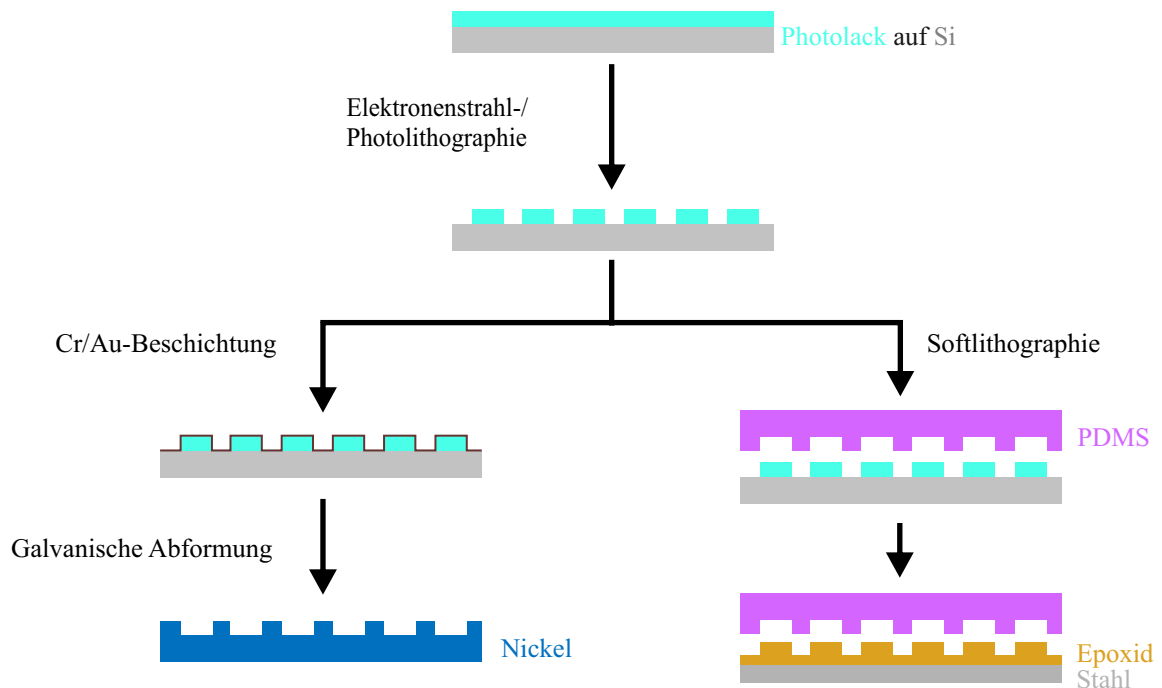


Abbildung 5.2: Übersicht über Herstellungsmethoden von Masterstrukturen für das R2R-Heißprägen.

5.2.1 Nickelshim

In dieser Arbeit wurden Masterstrukturen aus Nickel für das R2R-Heißprägen von Nanostrukturen verwendet. Hierfür wurden in einem ersten Schritt Nanosäulen mit ESL⁹ (siehe Abschnitt 3.2) hergestellt. Ein Schema der Nanosäulenarrays mit den wichtigen geometrischen Abmessungen Durchmesser D , Abstand d und Höhe h ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

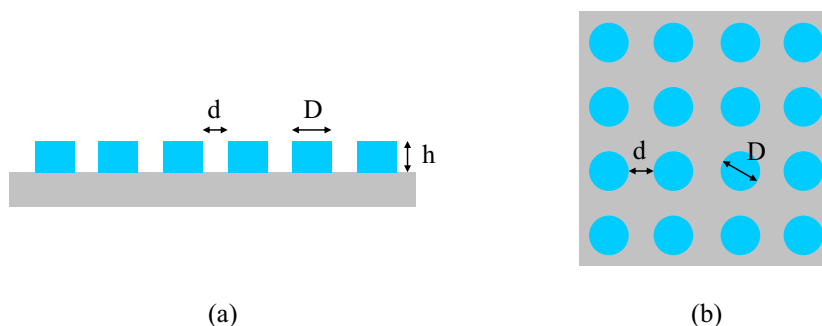


Abbildung 5.3: (a) Seitenansicht und (b) Draufsicht eines Nanosäulenarrays mit dem Durchmesser D , dem Abstand d und der Höhe h .

⁹ Die ESL wurde von der Arbeitsgruppe von L. Hahn am Institut für Mikrostrukturtechnik des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

Um die benötigte Schreibzeit zu begrenzen, wurden die Nanosäulen in einen Negativlack geschrieben. Nach dem Aufbringen des Haftvermittlers AR 300-80 auf einen 4"-Siliziumwafer wurde eine 100 nm dicke Schicht des Lackes AR-N7520.12¹⁰ bei 2500 rpm für 60 s aufgeschleudert und dann bei 85 °C für 90 s ausgeheizt. Der Lack wurde dann entsprechend einer digitalen Vorlage belichtet. Abschließend wurden die Strukturen 15 s in AR 300-47 entwickelt. Verschiedene Elektronenstrahldosen von 1000 bis 1700 μC mit und ohne Korrektur für den *Proximity Effekt* (engl. *proximity effect correction*) (PEC) wurden getestet, um Säulen mit einem Durchmesser D und Abstand d von 50 nm zu schreiben¹¹. Die Auswertung mit REM und AFM ergab eine gute Übereinstimmung von Layout und resultierender Struktur für 1550 μC ohne PEC und 1000 μC mit PEC.

Um die Grenzen der realisierbaren Strukturen zu untersuchen und damit eine Entscheidung zwischen beiden Parametersätzen zu treffen, wurden in einem zweiten Test Säulen mit variierenden Säulenabständen (10 nm bis 70 nm) geschrieben. Dieser Test ergab die genauere Übereinstimmung für 1000 μC mit PEC. Als minimaler Säulenabstand wurde 50 nm gefunden. Bei kleineren Abständen im Layout bewirkte der *Proximity-Effekt* (vgl. Abschnitt 3.2), dass die Säulenstrukturen nach der Entwicklung nicht mehr klar getrennt sind, was dann wiederum im Nickelshim zu einer unsaubereren Struktur führte. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.4 klar ersichtlich. Alle folgenden ESL-Layouts wurden daraufhin mit der Dosis 1000 μC mit Korrektur des Proximity-Effektes (engl. *proximity effect correction*) (PEC) geschrieben.

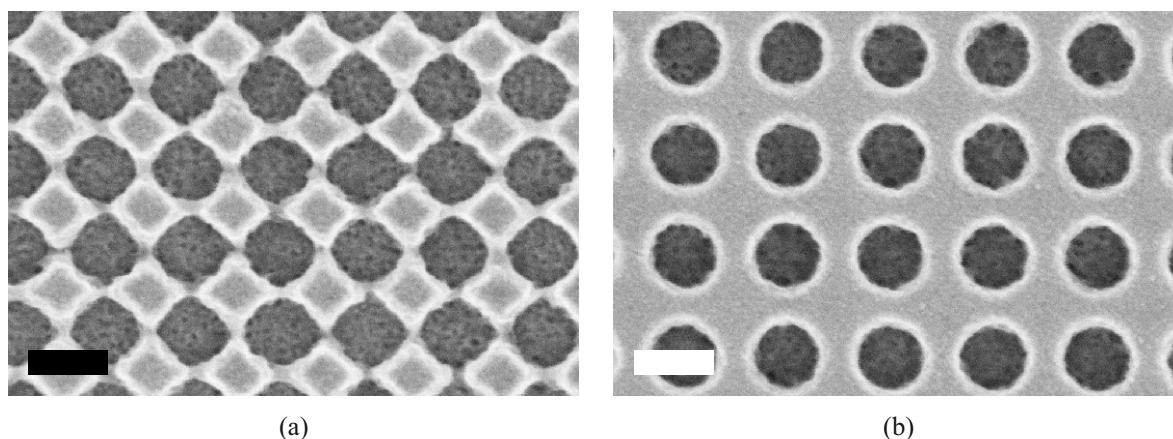


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme von Nickelstrukturen mit unterschiedlichen Abständen. (a) Der *Proximity-Effekt* führt bei zu geringen Säulenabständen (hier 35 nm) bei der ESL zu einem Zusammenwachsen benachbarter Säulen und damit zu einer unsaubereren Lochstruktur im Nickelshim. (b) Bei einem Säulenabstand von 70 nm tritt der Effekt nicht mehr auf. Der Maßbalken entspricht 200 nm.

¹⁰ Allresist GmbH, Strausberg

¹¹ Eine Übersicht über die ausgewerteten Siliziummaster und Nickelshims ist im Anhang zu finden.

Für die galvanische Replikation¹² (siehe Abschnitt 3.3) wurden in einem ersten Schritt 7 nm Chrom als Haftschiicht und 25 nm Gold als leitfähige Schicht auf die ESL-Strukturen aufgedampft. Die Galvanoformung erfolgte dann in einem borsäurehaltigen Nickelsulfamat-Elektrolyt mit einem pH-Wert von 3,4 bis 3,6 bei einer Temperatur von 52 °C und bei Stromdichten von 0,1 bis 0,5 A/dm². Die Abscheidezeit hängt von der benötigten Shimdicke ab. Für das R2R-Heißprägen sollte der Shim gerade noch flexibel sein, um magnetisch auf dem unteren Zylinder befestigt zu werden. Das ist bei eine Shimdicke von 100 – 150 µm der Fall. Nach erfolgreicher Galvanisierung wurden die Siliziumwafer dann durch Ätzen in Kaliumhydroxid (KOH) entfernt. Die Lackstrukturen wurden mit Aceton gelöst. Die Nickelmaster wurde zum Schluss mit Isopropanol gespült. Die Chrom- und Goldschicht kann nach der Galvanisierung auf dem Nickelmaster verbleiben oder durch selektives Ätzen entfernt werden.

5.2.2 Epoxidmaster

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Photolithographie und Softlithographie für die Herstellung von Epoxid-Stahl-Mastern für das R2R-Heißprägen von Mikrofluidikkanälen verwendet (siehe Abbildung 5.5) [87, 82].

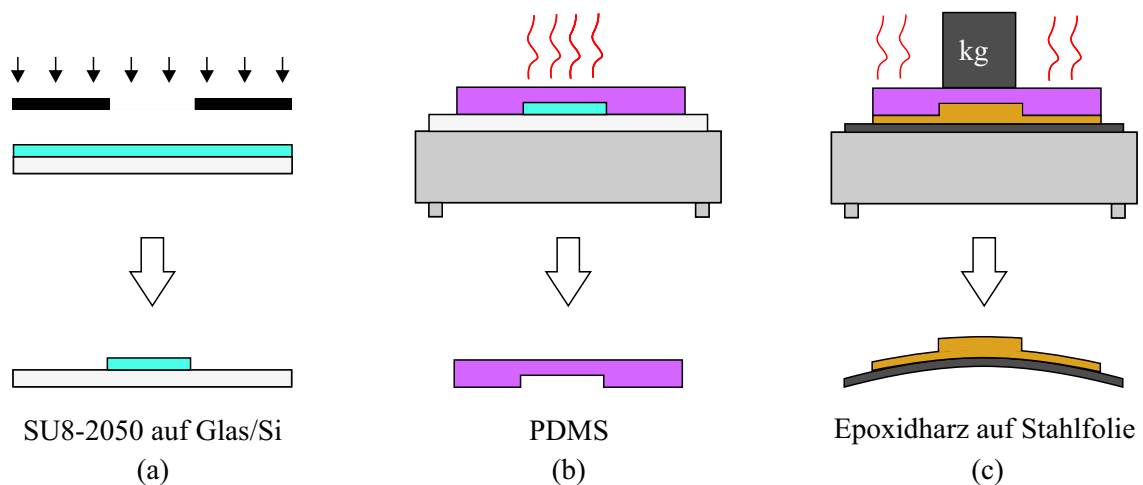


Abbildung 5.5: Schema der Herstellung von Epoxidharzmastern. (a) In einem ersten Schritt werden die inversen Strukturen mittels UV-Lithographie auf Glas oder Silizium hergestellt. (b) Anschließend werden diese Strukturen mit PDMS abgeformt. (c) Die PDMS-Abformung wird dann wiederum als Stempel für den Epoxidharz-Abformprozess genutzt.

In einem ersten Schritt wurden die inversen Mikrofluidikstrukturen in SU8-2025¹³ auf 4''-Siliziumwafern oder 15x15 cm²-Glasplatten prozessiert¹⁴. Hierfür wurde zuerst der Photolack

¹² Dieser Prozess wurde von der Arbeitsgruppe von M. Guttman am Institut für Mikrostrukturtechnik durchgeführt.

¹³ MicroChem Corp. Westborough, MA, USA

¹⁴ Die Lithographie wurde im Reinraum des Innovation Labs in Heidelberg durchgeführt.

auf das Substrat aufgeschleudert. Das Aufschleudern setzte sich aus zwei Schritten zusammen. Zuerst wurde für 10 s mit 500 Umdrehungen pro Minute (engl. *rounds per minute*) (rpm) der Lack verteilt, bevor dann über die Geschwindigkeit beim zweiten Schritt die Schichtdicke definiert wurde. Spincoaten für 30 s bei 1500 rpm ergaben eine Schichtdicke von etwa $54 \mu\text{m}$, 30 s bei 2000 rpm ergaben eine Schichtdicke von etwa $42 \mu\text{m}$. Anschließend wurden Lösemittel während des fünfminütigen Ausheizens bei 95°C verdampft. Darauf folgte die Proximitybelichtung durch eine Folienmaske¹⁵ für 25 s bei $9,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Die Quervernetzung der belichteten Bereiche fand dann während des anschließenden Ausheizens für 6 min bei 95°C statt. Zur Entwicklung der Strukturen wurde mrDev-600 verwendet. Der Entwicklungsschritt dauerte ca. 7 min. Eine Überentwicklung ist bei SU8-2025 unmöglich. Gegebenenfalls kann sich ein Hardbake für eine Verbesserung der Stabilität und der Haftung der Strukturen am Substrat anschließen. Hierfür wird die Probe auf eine Heizplatte gelegt, die Heizplatte auf 180°C aufgeheizt und die Temperatur für 30 min gehalten. Dann wird die Heizplatte ausgeschaltet und die Probe nach weiteren 30 min von der Heizplatte genommen.

Für die Softlithographie (siehe Abschnitt 3.4.1) wurden die mittels UV-Lithographie hergestellten Mikrofluidiknegative mit Hexamethyldisilazan (HMDS) beschichtet, um die Haftung des PDMS zu verringern und ein zerstörungsfreies Ablösen zu gewährleisten. Basiskomponente und Härter des Zweikomponentensystems Sylgard® 184¹⁶ wurden im Verhältnis 10 : 1 gründlich vermischt. Dabei entstandene Blasen wurden durch Unterdruck im Exsikkator entfernt. Die Mischung wurde nun auf die negativen Strukturen gegossen und etwa 20 min bei 100°C ausgehärtet. Das ausgehärtete PDMS konnte dann vorsichtig vom Negativ abgezogen werden und diente als Stempel für das Zweikomponentenepoxidharz MP Advanced¹⁷. Basiskomponente und Härter wurden hierbei im Verhältnis 10 : 4 gemischt, Blasen wurden wiederum im Exsikkator entfernt. Da das Epoxid deutlicher viskoser ist, verblieben nach dem Exsikkatorschritt noch einige Blasen im Gemisch. Diese wurden bei einem Druck von ca. 1 mbar mithilfe der Vakuumpumpe des Plasmaveraschers entfernt. Das Epoxidharz wurde dann auf Stahlfolie¹⁸ gegossen und der PDMS-Stempel wurde in das Epoxidharz gedrückt und zusätzlich mit mehreren Gewichten beschwert, um eine dünne Restschichtdicke des Epoxids und damit die mechanische Flexibilität des Epoxid-Stahl-Masters zu garantieren. Es hat sich gezeigt, dass eine sehr geringe Ausschussrate erzielt werden kann, wenn das Epoxid zuerst für mehrere Stunden bei Raumtemperatur aushärtet [82]. In einem zweiten Schritt wird dann der gesamte Stapel für ca. 30 min auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kann der PDMS-Stempel vom Epoxidharz abgezogen

¹⁵ printfactory GmbH, Hagen

¹⁶ Dow Corning GmbH, Wiesbaden

¹⁷ R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch

¹⁸ Mercateo AG, München

werden.

Für die Abformung von Mikrostrukturen war dieser Softlithographie-Prozess sehr gut geeignet. Für Strukturen von wenigen 100 nm jedoch war Softlithographie in dieser Form nicht geeignet. Die Oberflächenspannung des PDMS verhindert einerseits ein strukturtreues Füllen von kleinen Löchern, wodurch sowohl laterale Abmessungen nicht übertragen werden als auch Höheninformationen verloren gehen. Darüber hinaus kollabieren PDMS-Strukturen, wenn die Strukturabstände zu klein sind [88, 89, 90, 91, 92]. Diese Effekte führten zu veränderten Lochdurchmessern und -abständen, sowie Fehlstellen im Epoxidmaster. In Abbildung 5.6 ist beides gut zu sehen. Durch die Verwendung eines Kompositstempels aus einer Dünnschicht von sogenanntem h-PDMS¹⁹ und dem klassischen PDMS kann das Auflösungsvermögen der PDMS-Strukturen erhöht werden. Allerdings bildet das h-PDMS eine harte und dadurch brüchige Schicht. Bei der Abformung durch Epoxidharz bildeten sich durch das Beschweren mit Gewichten Risse in dieser Schicht, die dann durch das Epoxidharz abgeformt wurden. Für das Heißprägen von Nanostrukturen wurden daher ausschließlich Nickelshims verwendet.

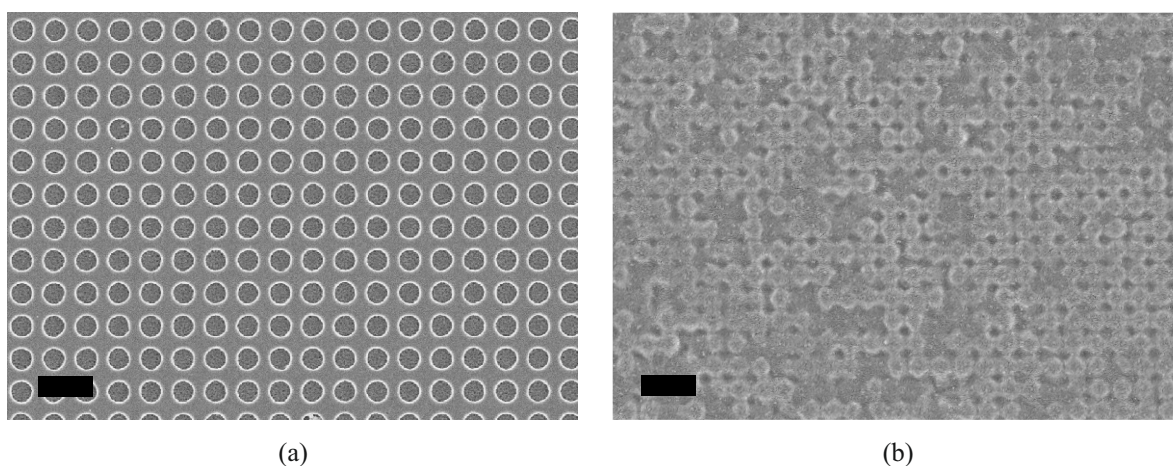


Abbildung 5.6: REM-Aufnahme von (a) Nickelstrukturen und (b) der entsprechenden durch Softlithographie hergestellten Epoxidharzstrukturen. Der Maßbalken entspricht 500 nm. Sowohl die schlechte laterale Strukturübertragung als auch das Fehlen von Löchern aufgrund von kollabierten PDMS-Säulen ist gut zu sehen.

5.3 Prägeergebnisse

Mit dem beschriebenen R2R-Heißprägebau und den hergestellten Masterstrukturen wurden im wesentlichen zwei Elemente in eine 100 μm -dicke Polystyrolfolie²⁰ geprägt. Einerseits wur-

¹⁹ Gelest, Inc, USA

²⁰ ergo.win von Norflex GmbH

den mikrofluidische Strukturen hergestellt, die mithilfe des Aerosoljet-Druckens für Fluoreszenzquenchingexperimente [93] und für SERS modifiziert wurden. Auf die SERS-Ergebnisse der Aerosoljet-bedruckten Mikrofluidikkanäle wird im Kapitel 7 eingegangen. Neben den Mikrostrukturen wurden auch Nanosäulenarrays geprägt, die nach einem Beschichten mit Gold und ihrer Integration in die geprägten Mikrofluidikkanäle ebenfalls für SERS genutzt wurden. Diese SERS-Messungen werden in Kapitel 6 präsentiert. An dieser Stelle hier werden die Ergebnisse der Prägeexperimente vorgestellt. Teile der Ergebnisse sind in [83] und [84] veröffentlicht.

5.3.1 Mikrofluidische Strukturen

Für das Heißprägen von mikrofluidischen Strukturen wurden die in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Epoxidmaster verwendet. Um die idealen Prägeparameter zu finden, wurden die Prozessparameter Zylindertemperatur, Prägedruck und Drehzahl, bzw. Foliengeschwindigkeit variiert. Die Kanaltiefen wurden mit dem Profilometer (siehe Abschnitt 4.3) charakterisiert. Hierbei wurden immer 1,5 mm lange Linien abgefahren, um den Kanalquerschnitt abzubilden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigt.

Da die Glasübergangstemperatur von Polystyrol mit ca. 90°C angegeben wird, wurde in einem ersten Schritt die Prägetemperatur ausgehend von 90°C variiert. Die Kanalstruktur kann vollständig übertragen werden, wenn die Temperatur hoch genug ist (siehe 5.7 (c)). Ist die Temperatur hingegen zu gering ($T < 94^{\circ}\text{C}$), wird das Polystyrol von der Masterstruktur nicht vollständig verdrängt. Es bilden sich Überhöhungen an den Kanalrändern (siehe Abbildung 5.7 (b)). Wird die Temperatur zu hoch, klebt das Polystyrol am Epoxidmaster. Das führt dann im schlimmsten Fall zu einer Zerstörung des geprägten Kanals beim Ablösen der Folie vom Master. Manchmal sind auch nur Unregelmäßigkeiten im Kanalprofil die Folge, wie es in Abbildung 5.7 (d) zu sehen ist. Dies ist bei Temperaturen $T > 98^{\circ}\text{C}$ der Fall. Festzuhalten ist, dass im Temperaturbereich von $94^{\circ}\text{C} < T < 98^{\circ}\text{C}$ ein Prägen gut möglich ist. Zusätzlicher Prägedruck ist hierbei nicht nötig. Bei einer geringeren Temperatur von $T = 80^{\circ}\text{C}$ ist eine Strukturübertragung auch möglich. In diesem Fall ist aber ein minimaler zusätzlicher Druck von 0,2 MPa notwendig, um eine gleichmäßige Struktur herzustellen, wie in Abbildung 5.8 (a) zu sehen. Da das Epoxidharz nur begrenzt druckstabil ist und sich deshalb Unebenheiten der Rollen bei zusätzlichem Prägedruck in das Epoxidharz übertragen und damit das Prägeergebnis verschlechtern, wurde für die Herstellung von Mikrofluidikkanälen eine Temperatur von etwa 96°C gewählt und auf zusätzlichen Druck verzichtet.

Für diese Parameter wurde dann auch die Abhängigkeit von der Prägegeschwindigkeit untersucht. Diese wird über die Drehzahl des Elektromotors, der den unteren Zylinder antreibt, ein-

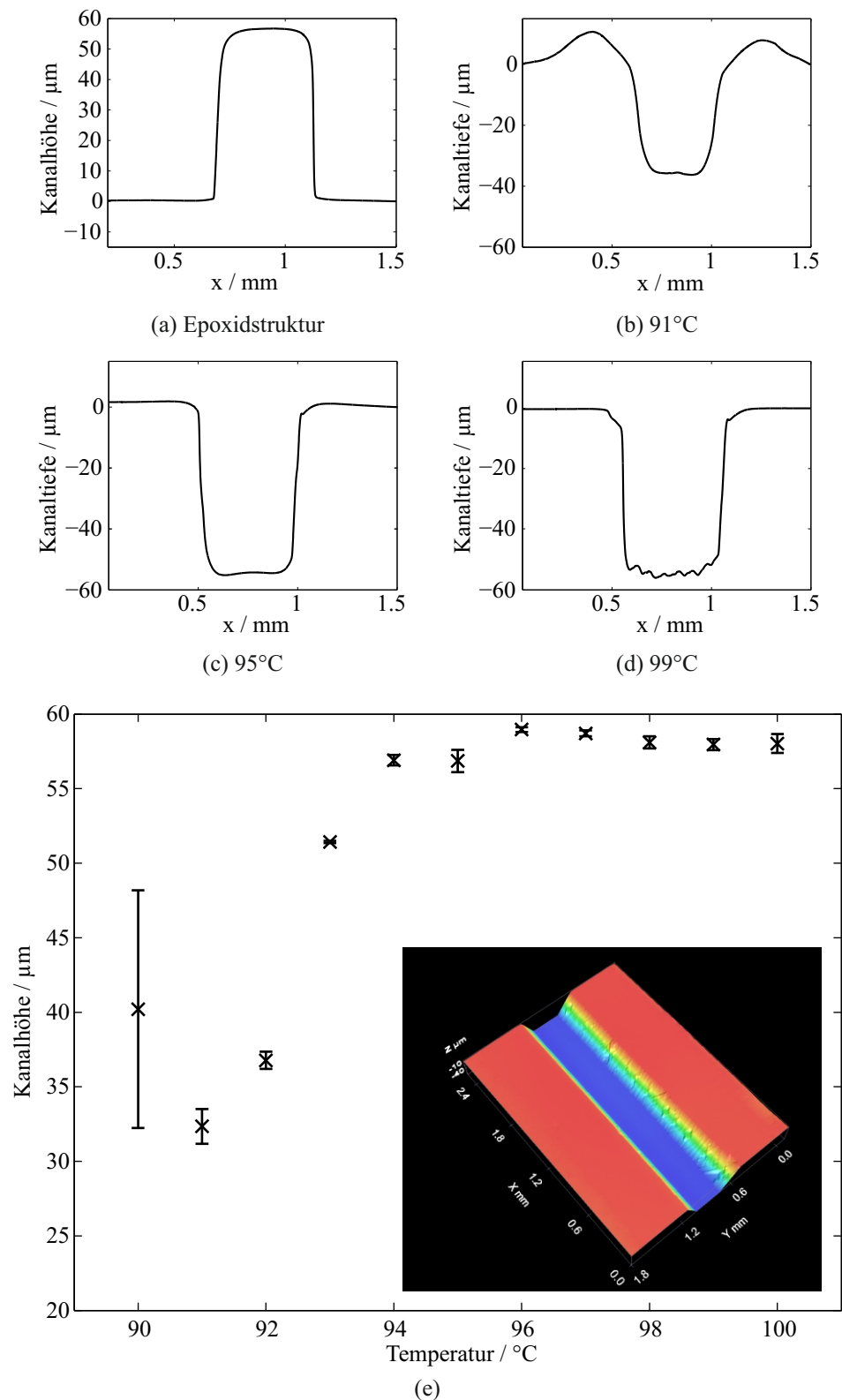


Abbildung 5.7: (a)-(d) Querschnitte durch die Epoxid-Mikrofluidikmasterstruktur und Polystyrol-Mikrofluidikkanäle, die bei unterschiedlichen Prägetemperaturen hergestellt wurden. Die Prägeschwindigkeit lag bei 25 rpm. Es wurde kein zusätzlicher Druck angelegt. (e) zeigt die Kanaltiefe als Funktion der Prägetemperatur sowie einen 3D-Scan mit einem Weißlichtinterferometer.

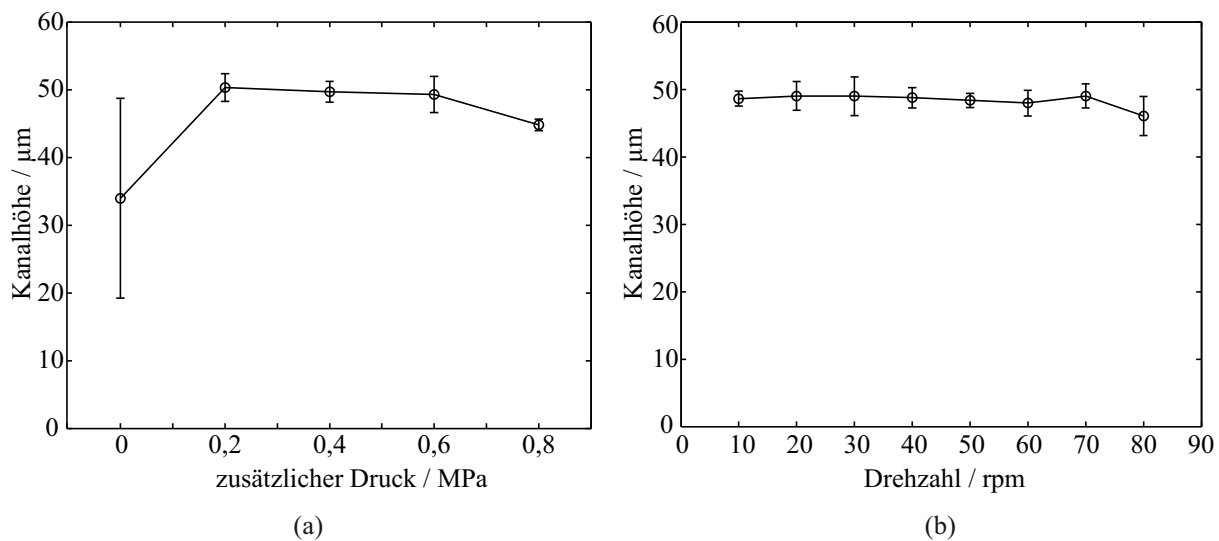


Abbildung 5.8: Kanalhöhe als Funktion (a) des zusätzlichen Prägedruckes mit $v = 25$ rpm und 80°C und (b) der Drehzahl des unteren Prägezylinders ohne zusätzlichen Prägedruck bei $T = 96^\circ\text{C}$.

gestellt. Wie in Abbildung 5.8 (b) zu sehen, spielt die Prägegeschwindigkeit keine große Rolle. Für die Herstellung der Mikrofluidikkanäle wurde der Aufbau in der Regel nicht vollständig als R2R-Anlage verwendet. Um Folie und Zeit zu sparen, wurden einzelne mehrere Zentimeter lange Folienstücke auf einen unstrukturierten ca. $500\ \mu\text{m}$ -dicken Nickelshim gelegt und durch das Prägewerk geführt. Streng genommen handelt es sich in diesem Fall also um ein Rolle-zu-Flach-Heißprägen (vgl. Abbildung 3.3). Kontrollversuche im vollständigen R2R-Modus ergaben jedoch keine erkennbaren Änderungen an den Strukturen.

5.3.2 Nanosäulenarrays

Nanosäulenarrays bieten für SERS zwei Vorteile. Einerseits ist die Verstärkung auf der gesamten strukturierten Fläche gleich, wodurch analytische Anwendungen ermöglicht werden. Andererseits ist durch die geometrischen Abmessungen, d. h. den Durchmesser der Säulen und den Abstand zwischen benachbarten Säulen, eine Abstimmung auf die Anregungswellenlänge möglich. Beides wurde in [38] gezeigt. Dieser Abschnitt befasst sich mit den Fragen, welche geometrischen Abmessungen im hier verwendeten Prozess des R2R-Heißprägens realisierbar sind.

Für das Heißprägen von Nanosäulenarrays wurden Nickelshims (siehe Abschnitt 5.2.1) verwendet. Dies begründet sich zum Einen an den beschriebenen Problemen bei der Abformung von Nanostrukturen mit PDMS und Epoxidharz. Zum Anderen sind Nickelshims aufgrund ihrer höheren Druckstabilität für den Prägeprozess mit höherem Prägedruck besser geeignet. Zur Charakterisierung der Nanosäulenarrays wurden das AFM und das REM (siehe Abschnitte 4.1

und 4.2) verwendet, um sowohl lateral als auch vertikal bestmögliche Topographieinformationen zu erhalten. Für die AFM-Aufnahmen wurden einerseits klassische Cantilever²¹ als auch sehr scharfe Cantileverspitzen²² verwendet, um auch bei geringen Abständen zwischen den Säulen die gesamte Höhe abzubilden.

Für die Optimierung des R2R-Heißprägeprozess für Nanostrukturen wurden ca. 110 nm-tiefe Nanolöcher von 200 nm Durchmesser mit einem Abstand von 200 nm verwendet. Ausgehend von den Ergebnissen, die mit mikrofluidischen Strukturen erreicht wurden, wurden erste Versuche mit den Prägeparametern 95 °C, 0,6 MPa und 25 rpm durchgeführt. Diese Versuche haben zur Herstellung von Nanosäulenarrays geführt, allerdings war die Reproduzierbarkeit dieser Säulen sehr schlecht, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist. Die geprägten Säulen sind mit Höhen von über 200 nm nicht nur häufig in unterschiedlichem Maße verkippt, sondern auch deutlich in z -Richtung gestreckt.

Bei diesen ersten Versuchen wurden wieder Folienstücke geprägt und manuell vom Prägemaster abgehoben. Die schlechte Reproduzierbarkeit kann daher auch auf den Einfluss des manuellen Abhebens der Folie von den Masterstrukturen zurückgeführt werden. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wurden alle folgenden Prägeversuche nur noch im vollständigen R2R-Modus durchgeführt. Die Folie wurde also zusätzlich durch den Bahnzug (siehe Abbildung 5.1) geführt. Durch den geregelten Antrieb von Bahnzug und Prägewerk wurde eine gleichmäßige Foliengeschwindigkeit realisiert. Basierend auf den Erkenntnissen aus den vorhergegangenen Prägeversuchen der Mikrofluidikstrukturen, wurde die Temperatur als wichtigster Parameter im Bereich von 60 °C bis 90 °C variiert bei gleichzeitig konstantem Druck von 0,6 MPa und einer Drehzahl von 25 rpm. Ist die Temperatur zu gering, werden die Strukturen nicht mit ihrer vollen Höhe übertragen (Abbildung 5.10 (a)). Wird die Temperatur zu hoch eingestellt, kommt es zu einer Verkipfung der Strukturen, wie sie auch beim Prägen bei 95 °C beobachtet werden konnte. Die Polymersäulen bleiben aller Wahrscheinlichkeit nach beim Abheben der Folie vom Master an der hinteren Seite der Nanolöcher hängen und führen damit zu der Verkipfung (Abbildung 5.10 (d)). Die Prägerichtung ist in den AFM-Bildern durch Pfeile angedeutet. Für den Temperaturbereich $65\text{ °C} < T < 85\text{ °C}$ lassen sich sehr gute und reproduzierbare Ergebnisse erzielen. In Abbildung 5.10 sind eine 3D-Seitenansicht der geprägten Säulen sowie ein Querschnitt gezeigt, die mit dem AFM gemessen wurden. Neben der Temperatur wurde der Druck zwischen 0 und 1 MPa variiert. Durch die Unebenheiten der Prägezylinder kommt es bei Drücken kleiner als 50, MPa zu unregelmäßigen Prägeergebnissen.

Nach der Identifikation der optimalen Prägeparameter wurden dann die Replikationsgrenzen des R2R-Heißprägens genauer untersucht. Es wurde vielfach gezeigt, dass eine besonders ho-

²¹ NCH von NanoAndMore GmbH

²² SSS-NCH von NanoAndMore GmbH

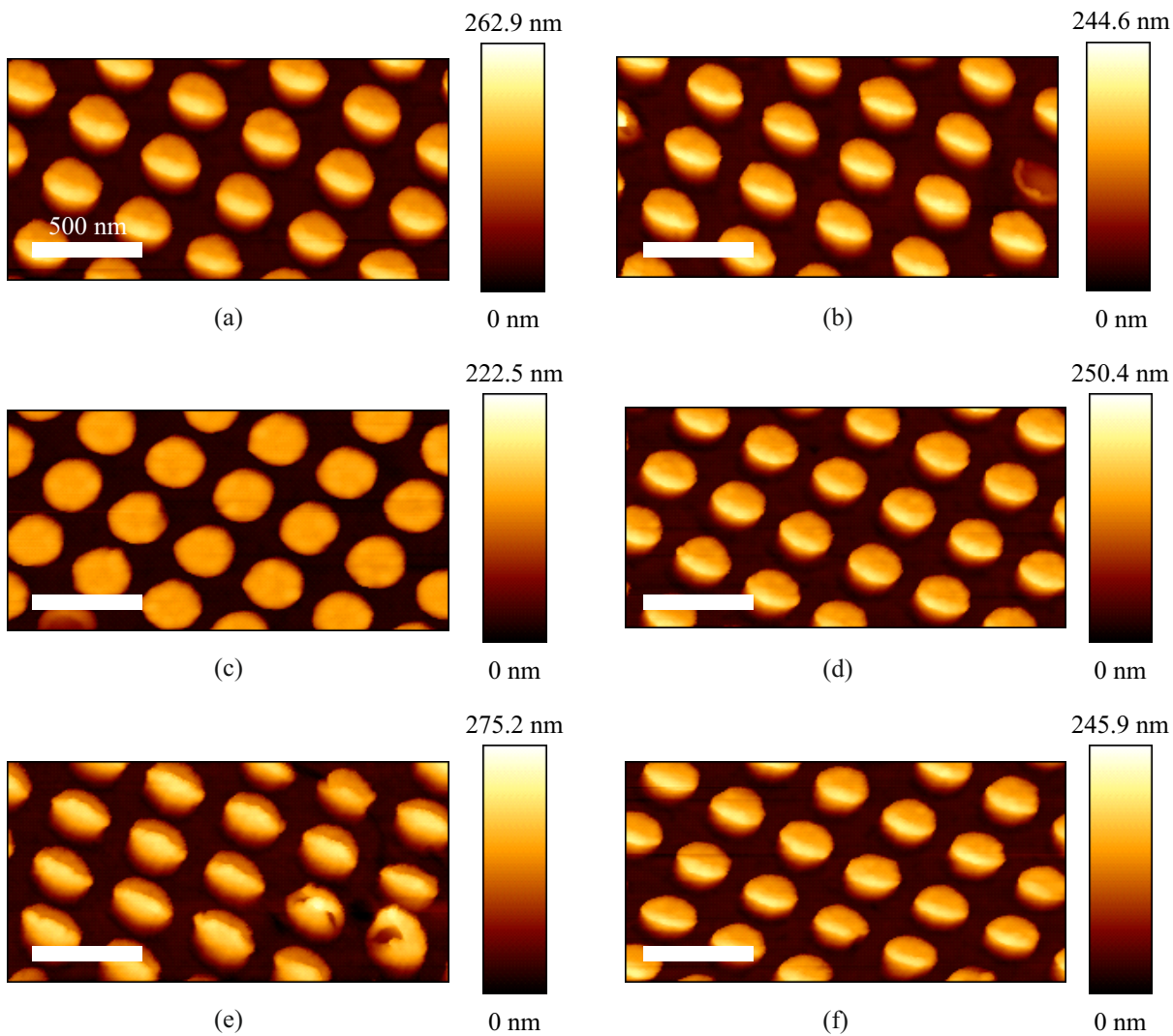


Abbildung 5.9: AFM-Aufnahmen von sechs Prägeversuchen bei 95 °C, 0,6 MPa und 25 rpm. Dieser Parametersatz hat bei mikrofluidischen Strukturen zu sehr guten Ergebnissen geführt, resultiert bei den Nanostrukturen jedoch in schlechte Reproduzierbarkeit.

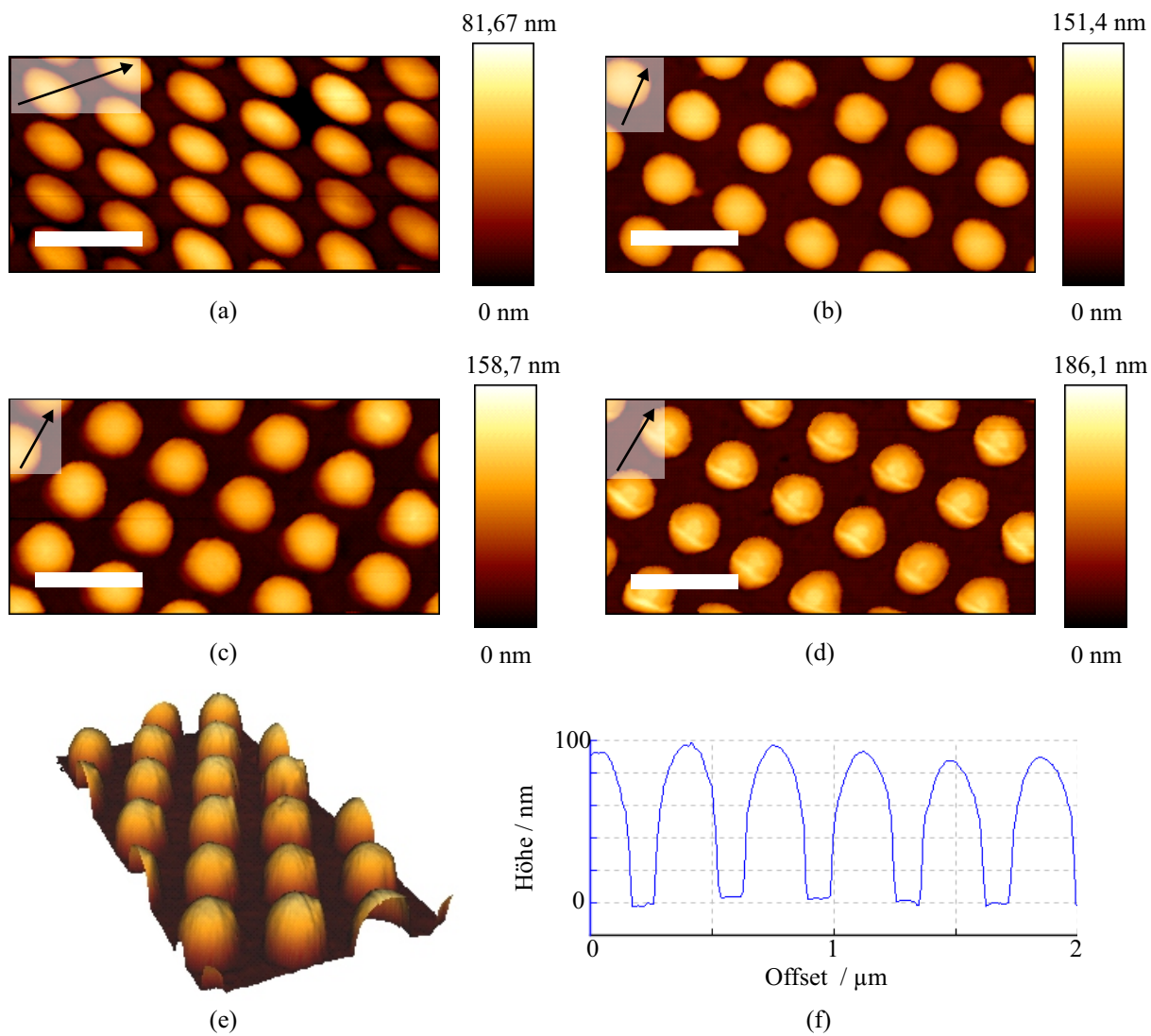
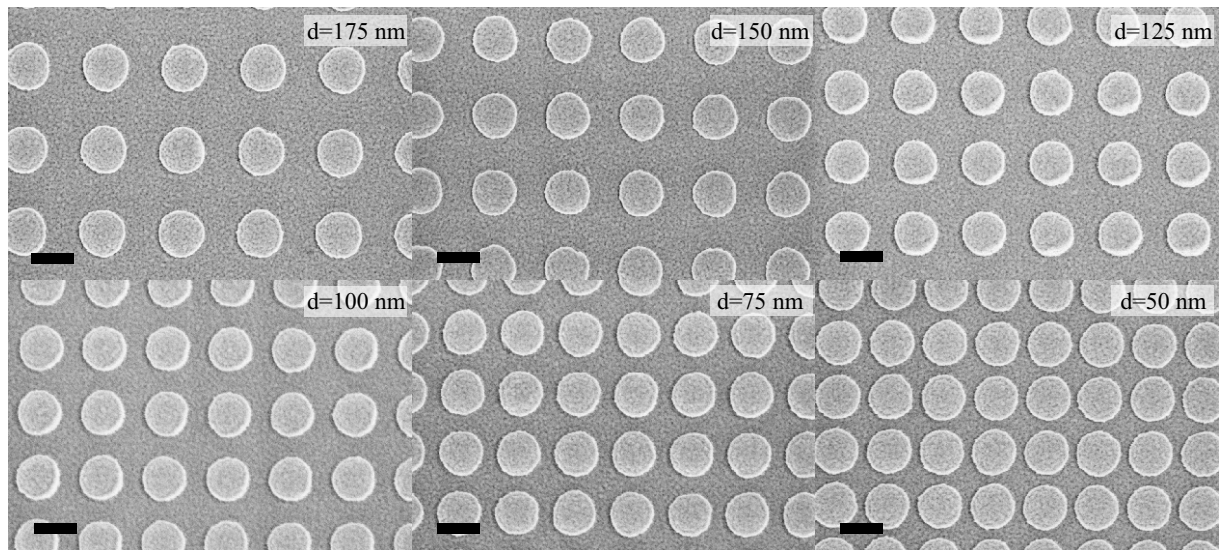


Abbildung 5.10: AFM-Aufnahmen von Prägeversuchen bei 0,6 MPa und 25 rpm bei (a) 60 °C, (b) 70 °C, (c) 80 °C und (d) 90 °C. Die Maßbalken entsprechen 500 nm. (e) 3D-Plot des Scans aus (b), sowie ein Querschnitt durch (b).

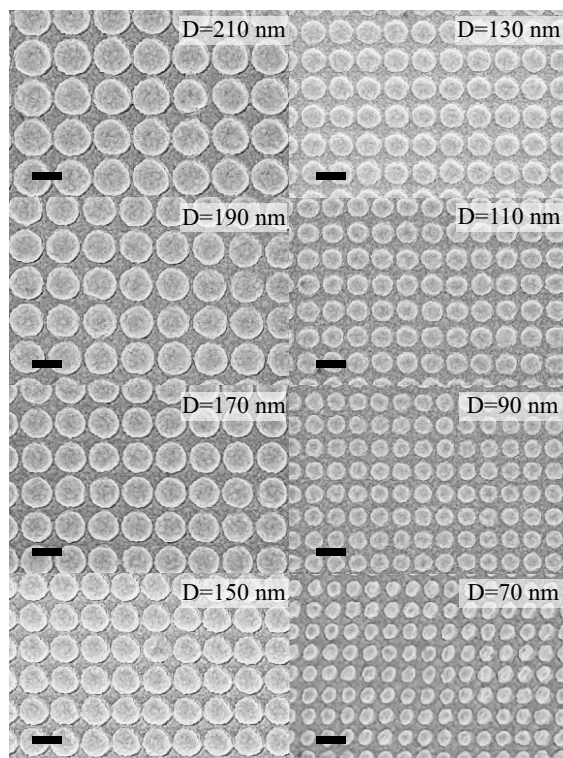
he Verstärkung der Ramansignalen bei sehr kleinen Säulenabständen auftritt [37, 94, 95, 96]. Aufgrund des *Proximity-Effektes* standen in dieser Arbeit nur Nickelshims mit minimalen Lochabständen von 50 nm zur Verfügung (vgl. Abschnitt 5.2.1). In einem ersten Schritt wurde untersucht, ob durch das R2R-Heißprägen der Abstand zwischen benachbarten Säulen weiter begrenzt wird. Hierfür wurde ein Nickelshim mit 1 mm² Feldern mit Löchern mit Durchmesser $D = 200\text{ nm}$ und Abständen zwischen 50 nm und 175 nm genutzt. Wie in Abbildung 5.11 (a) zu sehen ist, ist eine Replikation der Säulen mit $D = 200\text{ nm}$ für alle Abstände möglich.

Mit dem Wissen, dass der Abstand zwischen den Nanosäulen kein kritischer Punkt beim R2R-Heißprägen ist, wurden in einem nächsten Schritt Säulen mit verschiedenen Lochdurchmessern zwischen 210 nm und 70 nm bei konstant kleinem Abstand von 50 nm geprägt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass alle Nanosäulen übertragen wurden. Bei Lochdurchmessern kleiner als 150 nm sinkt allerdings die Höhe der geprägten Säulen mit sinkendem Durchmesser auf nur noch knapp 40 nm bei einem Durchmesser von 70 nm ab. In Abbildung 5.11 (b) und (c) sind REM-Bilder der geprägten Säulen gezeigt, sowie die Höhe der gezeigten Säulen gegen den Lochdurchmesser aufgetragen. In Abbildung 5.12 sind REM-Bilder der Nickellöcher und der dazugehörigen geprägten Säulen gezeigt. Die gute Übereinstimmung der Abmessungen von Masterstruktur und Prägestück ist klar zu erkennen.

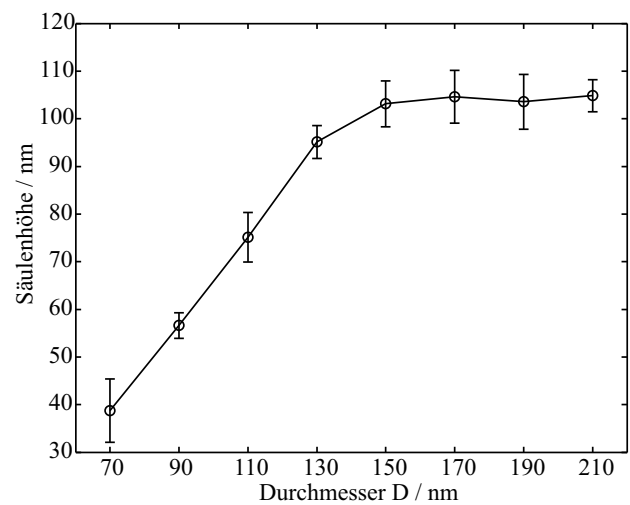
Die durch R2R-Heißprägen hergestellten Nanosäulenarrays können mithilfe von thermischem Bonden mit R2R-heißgeprägte Mikrofluidikkannälen kombiniert werden (siehe Abschnitt 5.5).



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.11: (a) REM-Aufnahmen von heißgeprägten Nanosäulen mit verschiedenen Abständen. Für die REM-Aufnahmen wurde 20 nm Gold aufgedampft. (b) REM-Aufnahmen geprägter Nanosäulen mit unterschiedlichen Durchmessern bei 80 °C, 0,6 MPa und 25 rpm sowie (c) ihre Höhe gegen den Durchmesser aufgetragen. Die Maßbalken entsprechen 200 nm.

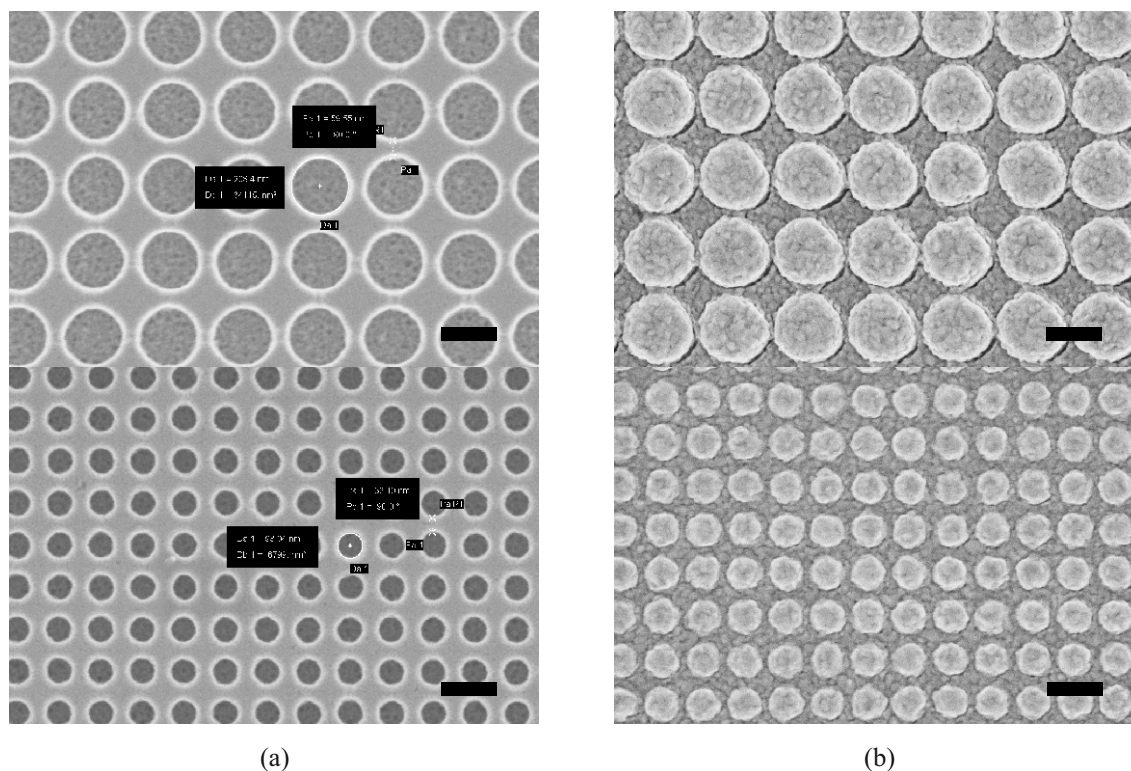


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen von Nanolöchern im Nickelshim (36B) und den dazugehörigen geprägten Nanosäulen bei 80 °C, 0,6 MPa und 25 rpm. Der Maßbalken entspricht 200 nm.

5.4 NIL von Nanosäulenarrays

Da der Herstellungsprozess von Nickelshims (vgl. Abschnitt 5.2.1) teuer und zeitaufwändig ist, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige Vorarbeiten im Bereich der Nanosäulenarrays mithilfe von vorhandenen Siliziummastern (aus [97]) und ESL-Strukturen durch NIL geleistet [82, 63, 64]. Hierfür wurde OrmoStamp® (OS)²³ verwendet. Dieses Hybridpolymer wurde speziell für die Replikation von Nanostrukturen durch NIL entwickelt und verspricht eine entsprechend hohe Auflösung. Diese Strukturen wurden dann für ihre Anwendung in SERS-Experimenten mit Gold bedampft.

Zur Abformung von Silizium (Si)-Strukturen oder Lackstrukturen auf einem Si-Wafer wurden diese mit HMDS beschichtet, um eine Verringerung der Haftung des PDMS oder OS an den Strukturen zu bewirken und damit eine Zerstörung der Strukturen zu verhindern. Für eine Abformung mit PDMS wurde analog zu den Mikrofluidikabformungen vorgegangen (vgl. Abschnitt 5.2.2). Bei Verwendung von OS wurde auf die mit HMDS beschichteten Strukturen OS aufgetropft. Darauf wurde ein O₂-Plasma behandeltes Glassubstrat aufgelegt. Innerhalb

²³ micro resist technology GmbH, Berlin

weniger Minuten verteilt sich das OS gleichmäßig zwischen Si-Wafer und Glassubstrat. Das Polymer konnte dann im Flachbrettbelichter ausgehärtet werden. Hierfür wurde zuerst 9 min mit Streulicht beleuchtet, bevor der Stapel umgedreht und noch einmal 2 min durch das Glassubstrat belichtet wurde. Anschließend kann das Glassubstrat mit strukturierter OS-Schicht vorsichtig vom Si-Wafer abgehoben werden.

Je nachdem, ob Löcher oder Säulen vorliegen, ist eine zweite OS-Abformung von dem ersten OS-Stempel notwendig, um Nanosäulen zu erhalten. Um eine Haftung von OS an OS zu verhindern, wird aus einer 0,3 Vol% Lösung von PFOTS in Cyclohexan mittels physikalischer Gasphasenabscheidung bei niedrigem Druck und Raumtemperatur im Exsikkator PFOTS auf die OS-Strukturen aufgebracht. Der erste Stempel wird vorher für 12 s bei 100 W mit O₂-Plasma behandelt. Das PFOTS bildet kovalente Bindungen auf Oberflächen mit Hydroxylgruppen (-OH) und erzeugt eigenständig eine Monolage, die als Antihafschicht dient. Anschließend wird OS auf den beschichteten Stempel aufgetropft und mit einem zweiten Substrat abgedeckt. Da Glas und OS für UV-Licht transparent sind, reicht in diesem Schritt eine Belichtung für 2 min aus.

Um den Einfluss des O₂-Plasmas vor dem zweiten Replikationsschritt zu untersuchen, wurden OS-Nanosäulen mit unterschiedlichen Plasmaleistungen sowie für unterschiedlich lange Zeiten dem O₂-Plasma ausgesetzt. Eine Behandlung bei niedriger Leistung (2 W) für 12 s hat nur geringe Auswirkungen auf die Strukturhöhe, wie beim Vergleich von Abbildung 5.13 (a) und (b) zu sehen. Längere Plasmabehandlung bei niedriger Leistung (Abbildung 5.13 (c)) und (auch kurze) Plasmabehandlung bei höherer Leistung (5.13 (d) und (e)) ätzen einen beträchtlichen Teil der Polystyrol-Struktur weg. Insbesondere die Schädigung der Struktur bei 12 s bei 100 W war für diese Arbeit relevant, da dieser Plasmaprozess vor dem Aufbringen des PFOTS zum Einsatz kommt. Damit werden doppelte OS-Abformungen für die Herstellung von Nanosäulenarrays mit sehr guter Verstärkung ausgeschlossen.

Die durch NIL hergestellten Nanosäulenarrays können mithilfe von O₂-Plasma gebondet werden (siehe Abschnitt 5.5). Hierfür muss das Glassubstrat vor einer erfolgreichen Kombination mit einem Mikrofluidikkanal in den Kontaktbereichen von OS befreit werden.

5.5 Herstellung von mikrofluidischen Chips

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Arten von Mikrofluidikchips hergestellt und in SERS-Messungen verwendet. Die eine Art besteht aus PDMS-Kanälen, die auf Glas gebondet wurden. Hierfür wurden mittels Softlithographie (vgl. Kapitel 3.4.1) PDMS-Kanalstrukturen hergestellt. Es handelt sich um die gleichen Strukturen, die auch für die Herstellung von Epoxidharzmaster verwendet wurden (vgl. Abschnitt 5.2.2). PDMS-Kanäle und Glassubstrate werden

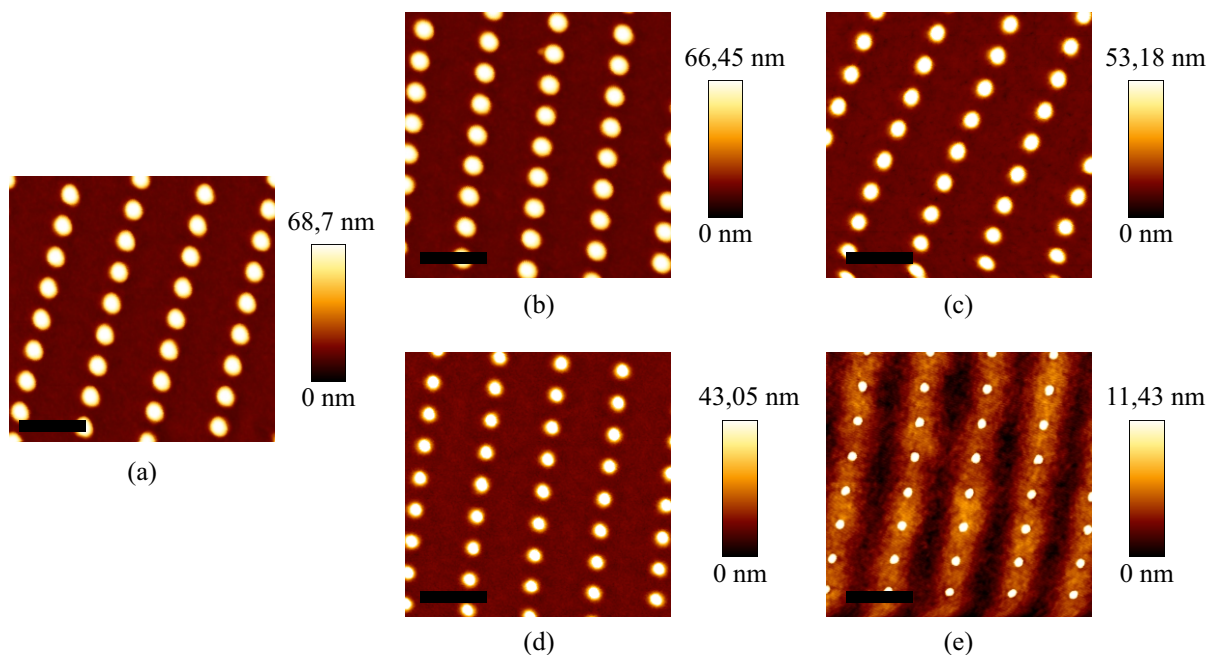


Abbildung 5.13: Einfluss von Sauerstoffplasma auf OS-Nanostrukturen. (a) zeigt die unbehandelte OS-Struktur. (b) zeigt die Struktur nach 12 s Plasmaveraschen bei 2 W, (c) nach 2 min Plasmaveraschen bei 2 W, (d) nach 12 s Plasmaveraschen bei 100 W und (e) nach 2 min Plasmaveraschen bei 100 W. Die Schädigungen mit steigender Zeit und Leistung sind insbesondere mit Blick auf die Säulenhöhe aber auch in den lateralen Abmessungen zu sehen. Die Maßbalken entsprechen 500 nm.

dann zusammengefügt, nachdem die Kontaktflächen für 12 s bei ca. 2 W mit Sauerstoffplasma behandelt wurden. Dabei entstehen auf beiden Oberflächen Silanolgruppen (Si-O-H). Bei Kontakt bilden sich dann irreversible, kovalente SiOSi-Bindungen [98, 99]. Diese Art der Bindung kann zwischen PDMS, Quarzglas, Glas, erneut PDMS oder anderen siliziumhaltigen Oberflächen eingehen, die Silanolgruppen zur Verfügung stellen. Um eine stabile Verbindung zu gewährleisten, ist es wichtig, dass die PDMS- und Glasoberflächen frei von Lösemittelrückständen oder Partikeln sind. Diese Art Mikrofluidikchip eignet sich aufgrund ihrer einfachen und sehr schnellen Herstellung hervorragend für die Entwicklung von Prototypen [100, 101, 102]. Auch in dieser Arbeit wurden diese Chips verwendet, um verschiedene SERS-Strukturen, die durch das Aerosoldruckverfahren oder mittels NIL auf Glas hergestellt wurden (siehe Abschnitt 5.4), für eine Anwendung in der Mikrofluidik zu charakterisieren. PDMS hat jedoch einige inhärente Eigenschaften, die analytische LoC-SERS-Anwendungen verhindern. Dazu zählen das Ramanhintergrundsignal, sein Anschwellen sowie die Adsorption von Analytmolekülen [91]. Die zweite Art Mikrofluidikchips basiert auf R2R-heißgeprägten mikrofluidischen Strukturen in PS (vgl. Abschnitt 5.3.1), die thermisch mit PS-Folie gebondet werden. Hierfür werden beide Folienstücke zwischen zwei unstrukturierte Nickelshims gelegt und mit ca. 30 rpm und bei

93 °C zwischen den Heißpräsenzylindern durchgeführt. Hierbei ist eine konstante Druckverteilung notwendig. Unebenheiten der Nickelshims und auch Unebenheiten der Zylinder können den Kanal gegebenenfalls verschließen oder aber für undichte Stellen im Bonding sorgen. Dieses Herstellungsverfahren ermöglicht einerseits einen potentiell sehr hohen Durchsatz. Andererseits liefert PS nur ein sehr schwaches Ramanhintergrundsignal. Nachteil der PS-PS-Chips ist die geringe Lösemittelbeständigkeit des Materials. Eine Modifikation der Kanäle ist daher nicht ohne weiteres möglich. Für die Analyse wässriger Lösungen sind PS-Kanäle aber sehr gut geeignet. Die Herstellung beider Mikrofluidikchips ist in Abbildung 5.14 skizziert.

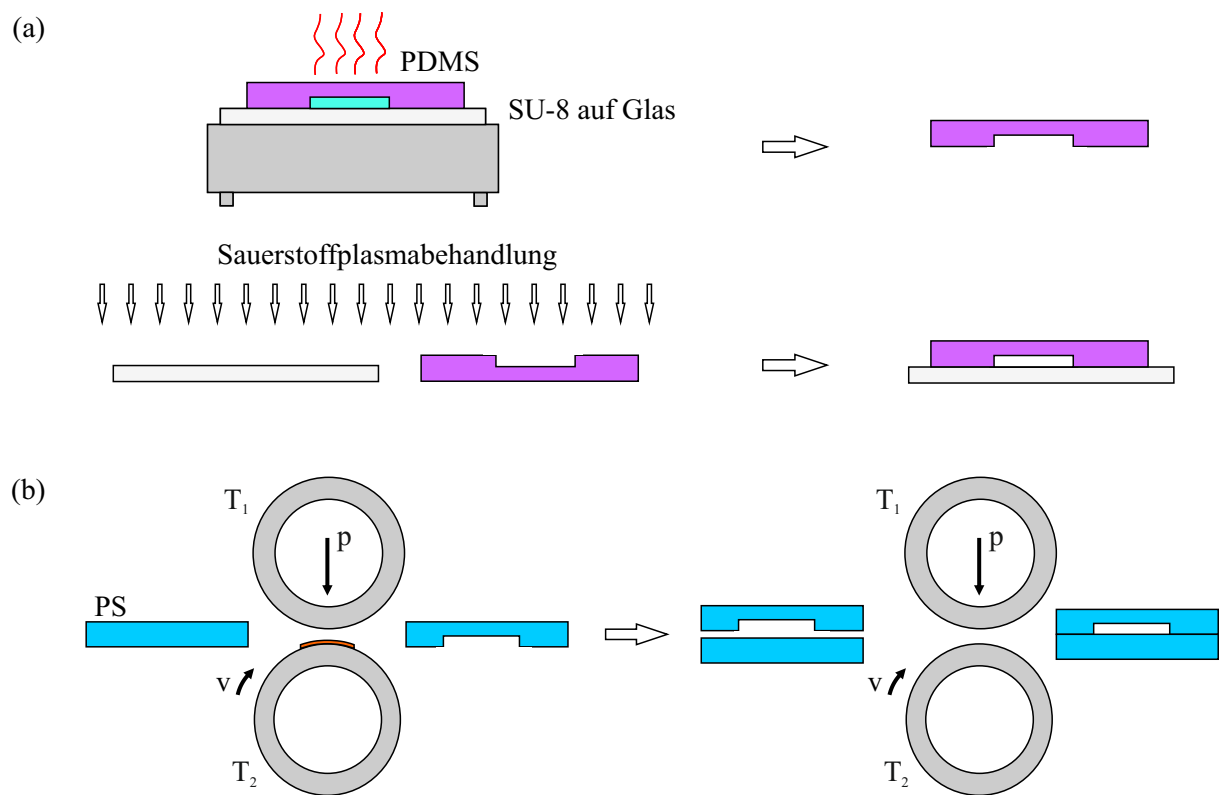


Abbildung 5.14: Herstellung der verwendeten Mikrofluidikchips. (a) PDMS-Glas-Chips werden durch Softlithographie und Sauerstoffplasmabonden hergestellt. Bei dieser Art SERS-Chip wird in der Regel das Glassubstrat modifiziert. (b) PS-PS-Chips werden durch R2R-Heißprägen und thermisches Bonden angefertigt. Hier können vor dem Verbindungsschritt beide PS-Folien für SERS bearbeitet werden.

Um die Stabilität der beiden Verbindungsarten zu testen, wurden die mikrofluidischen Chips in passende 3D-gedruckte Chiphalter eingebaut. Die Chiphalter verfügen über einen Zu- und

einen Abfluss, die jeweils über Kanülen²⁴ mit Spritzen²⁵ verbunden sind. Daraufhin wurde der Druck erhöht, in dem die Durchflussrate durch den Kanal schrittweise über eine Spritzenpumpe²⁶ gesteigert wurde. Das PDMS-Glas-Bonding gibt bei einer Durchflussrate von 500 bis 1000 $\mu\text{l}/\text{min}$ punktuell nach. Das PS-Bonding hält bis zu einer Durchflussrate von 2500 $\mu\text{l}/\text{min}$. SERS-Messungen in dieser Arbeit wurden bei einer Durchflussrate von 30 $\mu\text{l}/\text{min}$ durchgeführt. Hierfür sind also beide Kanäle geeignet. In Abbildung 5.15 sind Fotos der beiden Chips gezeigt.

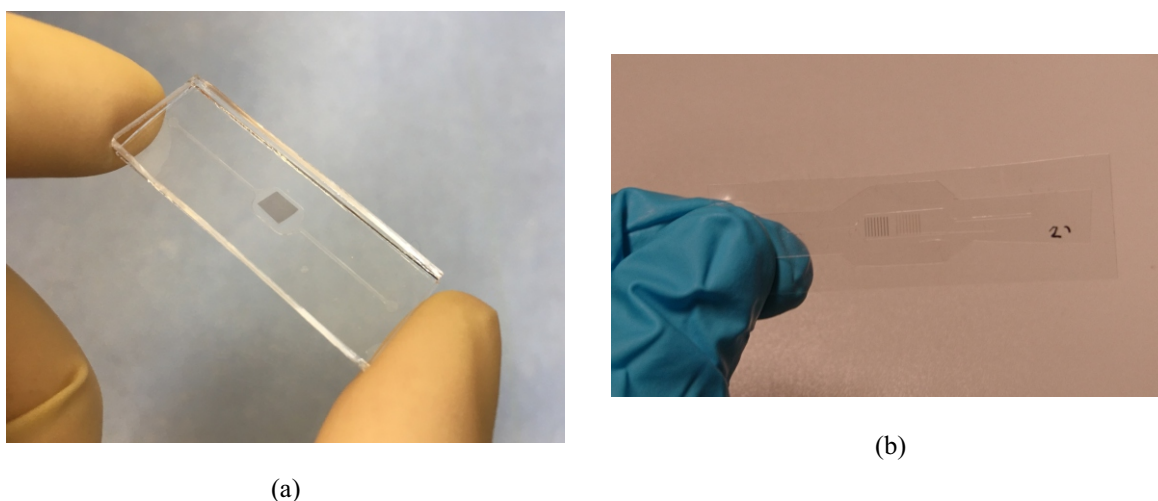


Abbildung 5.15: Photo eines mikrofluidischen (a) PDMS-Glas-Chips mit integrierten mit Gold bedampften OS-Strukturen und (b) PS-PS-Chips mit integrierten gedruckten Nanopartikellinien.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die entwickelten Prozesse zur Herstellung von Mikrofluidikchips und Nanosäulenarrays beschrieben und die damit erzielten Ergebnisse präsentiert. Für das R2R-Heißprägen wurden sowohl Nickelshims als auch Epoxid-Stahl-Master verwendet. Das Auflösungsvermögen der Softlithographie beschränkte dabei den Einsatz der Epoxid-Stahl-Master auf das Prägen von mikrofluidischen Strukturen. Für das Prägen von Nanosäulenarrays konnten mithilfe der Elektronenstrahlolithographie Säulen mit minimalen Abständen von 50 nm hergestellt werden. Diese wurden anschließend galvanisch umkopiert. Der Heißprägeprozess limitiert die Durchmesser der PS-Säulen auf minimal 150 nm. Alternativ zum Heißprägen wurde auch die NIL für die (z. T. mehrfache) Replikation von Nanostrukturen untersucht. Für die Integra-

²⁴ Rapid-D Link, Accu-Chek®

²⁵ 5ml Injekt, B- Braun Melsungen AG, Melsungen

²⁶ LA30, Landgraf Laborsysteme HLL GmbH, Langenhagen

tion der Nanostrukturen in Mikrofluidikchips wurde sowohl das O₂-Plasmabonden von PDMS und Glas als auch das thermische Bonden von PS mit PS genutzt.

6 SERS-Chips basierend auf Nanosäulenarrays

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit Gold beschichtete Nanosäulenarrays für SERS genutzt. In diesem Kapitel werden erst einige grundlegende Untersuchungen mithilfe von FDTD-Simulationen vorgestellt. Da diese Simulationsergebnisse aufgrund der experimentellen Limitierungen nicht verifiziert werden konnten, wurde anschließend ein Vergleich von Simulationen und Experiment durch die Untersuchung des Einflusses der Goldbeschichtung eines Nanosäulenarrays genauer betrachtet. Im letzten Teil werden die Reproduzierbarkeit und Anwendbarkeit der R2R-hergestellten mikrofluidischen SERS-Chips demonstriert und die gemessene Verstärkung quantitativ eingeordnet. Teile dieser Ergebnisse wurden in [84] veröffentlicht.

6.1 FDTD-Simulationen der Feldverstärkung durch LSPP in Nanosäulenarrays

Um ein Verständnis für die Feldverstärkung durch lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. *localized surface plasmon polariton*) (LSPP) in mit Gold beschichteten Nanosäulenarrays zu erhalten, wurde der Einfluss verschiedener Parameter simuliert [82, 64]. Es wurde unter anderem auch der Einfluss von Veränderungen des Winkels der Seitenflächen sowie der Eckenradien simuliert, da davon auszugehen war, dass mit dem R2R-Heißprägen weder senkrechte Seitenflanken noch spitze Ecken realisierbar sind. Um die Simulationsergebnisse zu vergleichen, wurde auf die in Abschnitt 4.5 definierte *Verstärkung* zurückgegriffen, die sowohl die Feldverstärkung $\left| \frac{E^{k,l,m}}{E_0} \right|^4$ als auch die Volumina der „hot spots“ einbezieht.

In ersten Simulationen wurden verschiedene geometrische Parameter der PS-Säulen und ihrer Goldbeschichtung variiert. Dabei wurden alle anderen Größen konstant gehalten, um den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die LSPP-Anregung zu verstehen.

6.1.1 Dicke der Goldschicht

Um allein den Effekt einer Änderung der vertikalen Goldschichtdicke $h_{Au,v}$ zu untersuchen, wurde in diesen Simulationen von einer seitlichen Beschichtung der Säulen abgesehen ($h_{Au,l} = 0$ nm). Die anderen Parameter waren $D = 70$ nm, $d = 20$ nm und $h_{PS} = 120$ nm. Außerdem wurden alle Ecken mit einem Radius von $r = 0,5$ nm abgerundet. In Abbildung 6.1 (a) ist ein Strukturquerschnitt schematisch dargestellt. Der Bereich, der in Abbildung 6.1 (b), (c) und (d)

dargestellt wird, ist im Schema gestrichelt gekennzeichnet. In Abbildung 6.1 (b), (c) und (d) sind exemplarisch die Feldverstärkungen $\left|\frac{E^{k,l,m}}{E_0}\right|^4$ für drei $h_{Au,v}$ im Querschnitt gezeigt (vgl. Abschnitt 4.5).

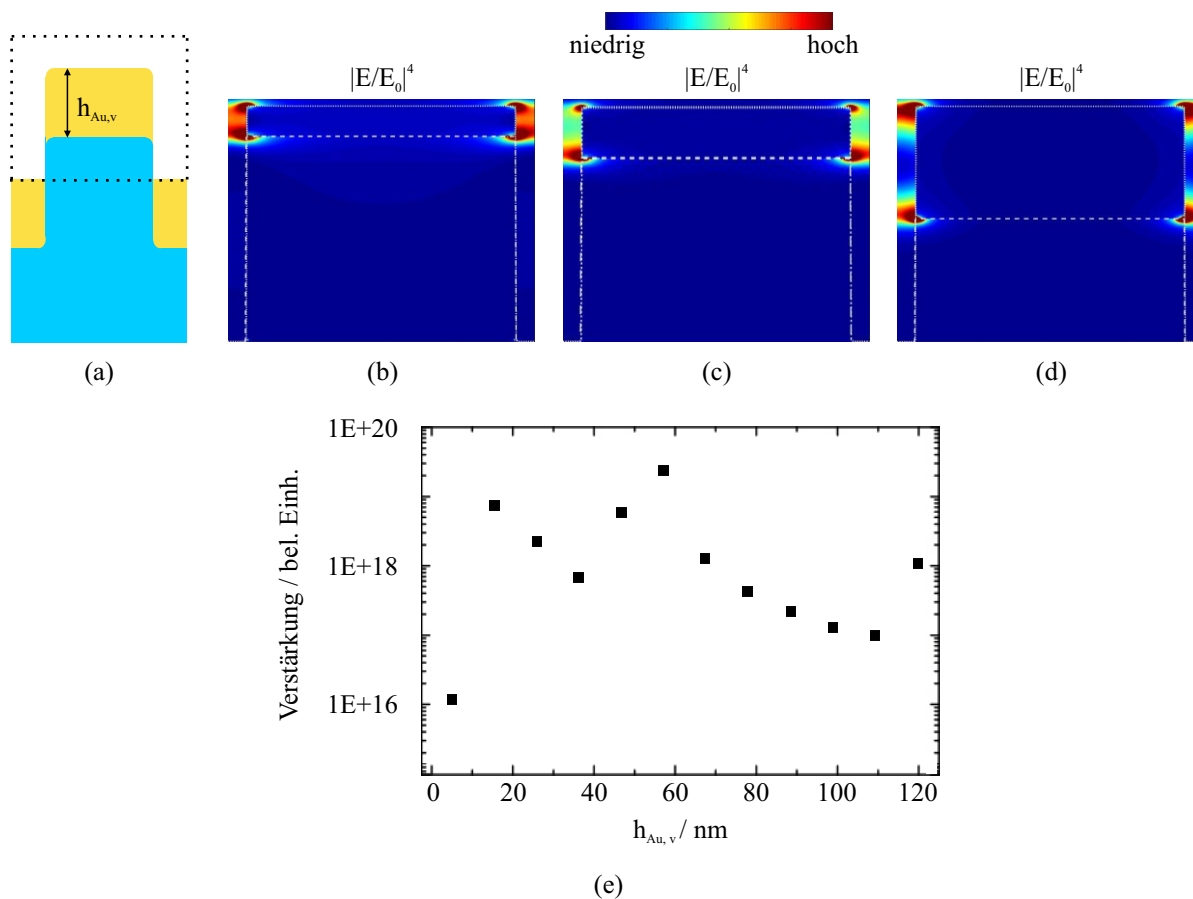


Abbildung 6.1: (a) Schema der simulierten Struktur mit variierender Goldschichtdicke $h_{Au,v}$. Der Bereich, der für (b) 15,5 nm, (c) 25,9 nm und (d) 57,3 nm Goldschichtdicke gezeigt ist, ist in (a) gestrichelt eingezeichnet. (e) Berechnete *Verstärkung* aus den Simulationsergebnissen. Das Maximum der *Verstärkung* wird erreicht, wenn sich der „hot spot“ vollständig in zwei „hot spots“ aufgeteilt hat.

Es bilden sich „hot spots“ an den seitlichen Enden der Goldschicht aus. Bei kleinen Schichtdicken überlagern sich diese „hot spots“. Bei steigender Goldschichtdicke entfernen sie sich voneinander (siehe Abbildung 6.1 (c)), wodurch die „hot spot“-Bereiche zuerst kleiner werden, bevor sie dann ein Maximum erreichen. Die *Verstärkung* erreicht ebenfalls ein Maximum, wenn sich zwei unabhängige „hot spots“ gebildet haben.

6.1.2 Höhe der PS-Säule

Da bei der Herstellung von Nanosäulen eine Variation der Säulenhöhen zu erwarten ist, wurde auch der Effekt der PS-Höhe h_{PS} simuliert. Hierbei wurde eine feste Goldbeschichtung von $h_{Au,v} = 25$ nm und $h_{Au,l} = 5$ nm angenommen, da das thermische Verdampfen nicht vollständig isotrop ist. Die anderen Parameter waren $D = 60$ nm, $d = 20$ nm und $r = 0,5$ nm. Das Simulationsergebnis ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

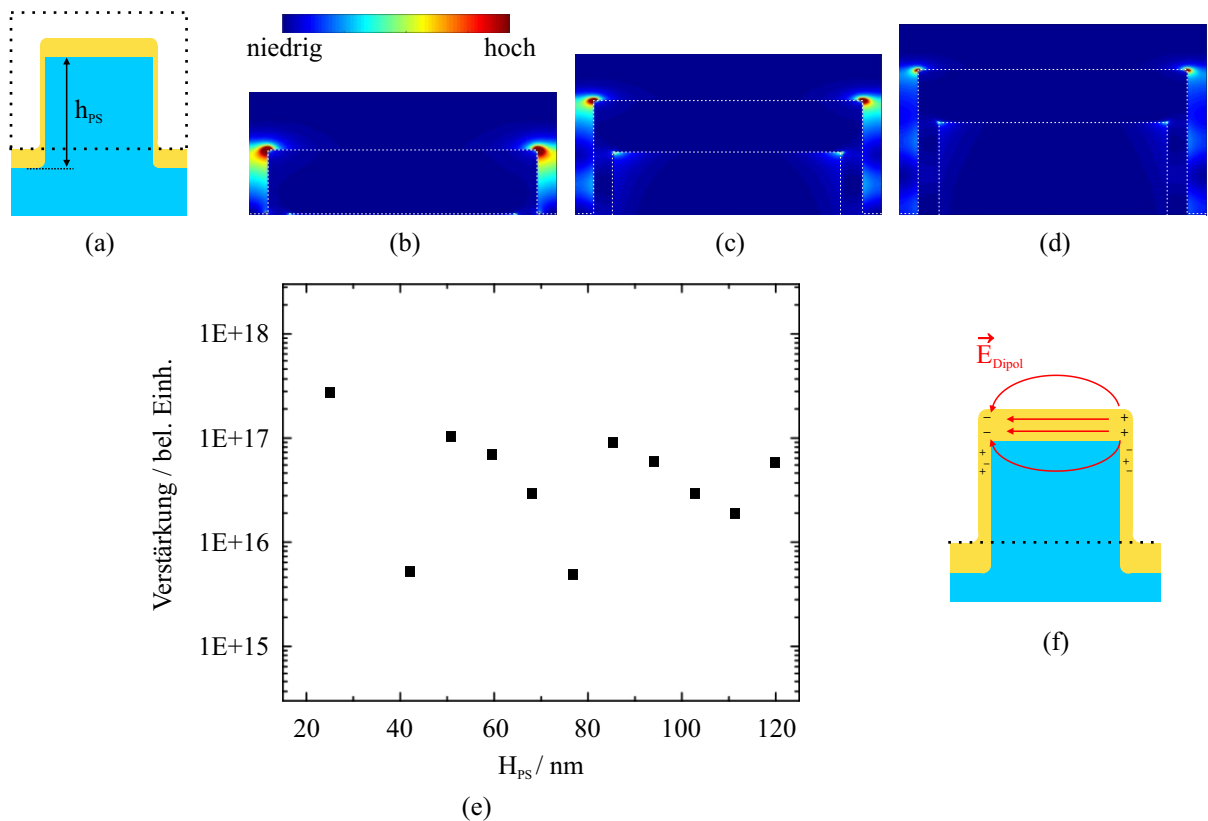


Abbildung 6.2: (a) Schema der simulierten Struktur mit variierender Höhe der PS-Nanosäule h_{PS} . Simulationsergebnisse bei (b) $h_{PS} = 25$ nm, (c) $h_{PS} = 88$ nm und (d) $h_{PS} = 111$ nm. (e) zeigt den Verlauf der errechneten *Verstärkung*. (f) visualisiert den Erklärungsansatz der senkrecht schwingenden LSPP.

Für geringe Säulenhöhen bildet sich je ein „hot spot“ an den seitlichen Enden der Säulen aus. Je höher die PS-Säulen werden, desto mehr Bereiche höherer Verstärkung bilden sich entlang der Säulenwände aus. Die Volumen der primären „hot spots“ sinkt dabei. Die neuen „hot spots“ entlang der z-Achse lassen sich durch LSPPs in der seitlichen Goldbeschichtung erklären. Primär werden durch das einfallende Licht LSPP induziert, die in x -Richtung schwingen. Diese erzeugen ein Dipolfeld, welches auch in die Goldseitenbeschichtung reicht und dort eine z -

Komponente besitzt. Durch diese z -Komponente werden LSPPs angeregt, die in z -Richtung schwingen und für periodisch wiederkehrende Maxima der *Verstärkung* sorgen. Dieser Erklärungsansatz ist in Abbildung 6.2 (f) skizziert. Abschließend lässt sich aus dieser Simulation jedoch die Erkenntnis ziehen, dass die *Verstärkung* am höchsten ist, wenn $h_{Au,v} = h_{PS}$ (siehe Abbildung 6.2 (e)).

6.1.3 Abrundungen

Durch keine Replikationsmethode lassen sich scharfe Ecken im Nanometerbereich abformen. Aus diesem Grund wurde das Verhalten der LSPP bei verschiedenen Radien der oberen Eckenabrundungen r_o simuliert. Hierbei war $D = 60$ nm, $d = 60$ nm, $h_{PS} = 25$ nm, $h_{Au,v} = 25$ nm, $h_{Au,l} = 0$ nm, $r_u = 0,5$ nm. Wie in Abbildung 6.3 zu sehen, bewirkt eine Steigerung des Radius' eine starke Verringerung der *Verstärkung* um mehrere Größenordnungen.

Bei geringen Eckenabrundungen bilden sich LSPPs in der oberen und der unteren Goldschicht, die miteinander wechselwirken und dadurch einen „hot spot“ im Grenzbereich der beiden Goldschichten hervorrufen. Wird die Abrundung größer, können Ausgleichsladungen fließen, die zu einem Abbau des „hot spots“ führen.

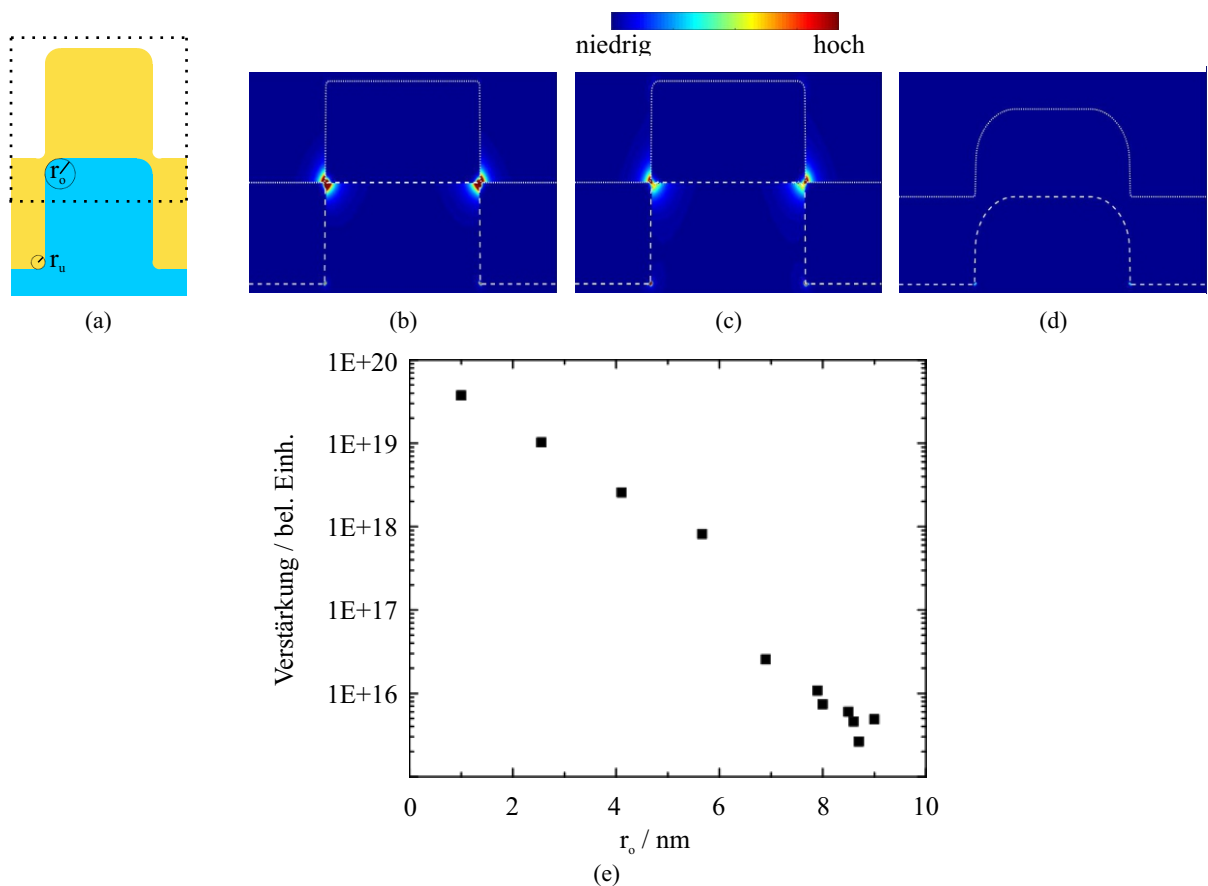


Abbildung 6.3: (a) Schema der simulierten Struktur mit variierender oberer Abrundung. Querschnitt durch Simulationsergebnisse für Radien r_0 von (a) 1 nm, (b) 2,6 nm und (c) 9 nm. (e) zeigt den Verlauf der errechneten *Verstärkung*.

6.1.4 Schräge Seitenflächen

Neben den Abrundungen der Ecken ist auch ein Abschrägen der Säulenseitenflächen wahrscheinlich. In Abbildung 6.4 sind die Simulationsergebnisse für einen steigenden Winkel der Seitenflächen gezeigt. Hierbei war $D = 36 \text{ nm}$, $h_{PS} = 50 \text{ nm}$, $h_{Au,v} = 50 \text{ nm}$, $h_{Au,l,0} = 12,2 \text{ nm}$, $r_u = 0,5 \text{ nm}$. Es ist zu beobachten, dass insbesondere das „hot spot“-Volumen mit steigendem Winkel kleiner wird, wodurch auch die *Verstärkung* sinkt. Insgesamt sind die Verluste jedoch nicht so gravierend wie eine Abrundung der Ecken (siehe Abbildung 6.4 (f)).

Aus den Simulationen konnte geschlossen werden, dass jeder Strukturparameter unterschiedlich starken Einfluss auf die *Verstärkung* der jeweiligen Struktur hat. Unkritische Parameter konnten nicht gefunden werden.

Keine der bisher simulierten Strukturen konnte im Rahmen dieser Arbeit hergestellt werden. Grund hierfür war die Limitierung des Abstands durch die ESL (vgl. Abschnitt 5.2.1). Im nächsten Schritt wurden deshalb hergestellte Strukturen mithilfe von REM und AFM vermessen und

mit *Lumerical* nachträglich simuliert. Damit sollte überprüft werden, ob die Simulationen Rückschlüsse auf experimentelle Ergebnisse zulassen.

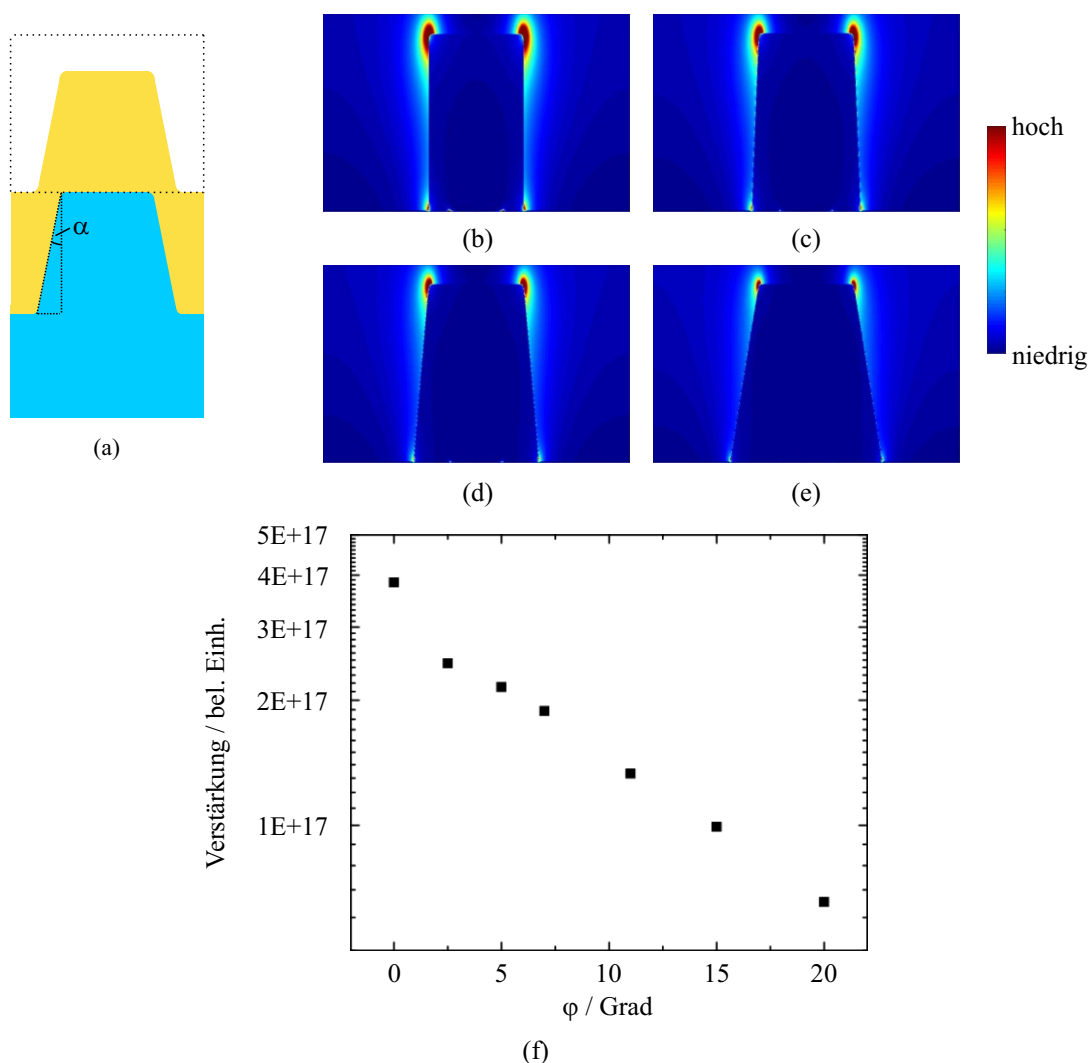


Abbildung 6.4: (a) Schema der simulierten Struktur mit variierendem Winkel der Seitenflächen. Querschnitt durch Simulationsergebnisse für Winkel α von (b) 0° , (c) 5° , (d) 10° und (e) 20° . (f) zeigt den Verlauf der errechneten *Verstärkung*.

6.2 Einfluss der vertikalen und lateralen Goldbeschichtung

In Vorarbeiten am Lichttechnischen Institut wurde gezeigt, dass sehr kleine Abstände zwischen Nanostrukturen zu sehr hohen Verstärkungen führen [38]. Da jedoch in dieser Arbeit der *Proximity-Effekt* bei der ESL den Abstand zwischen benachbarten Nanosäulen auf 50 nm beschränkte, wurde untersucht, ob sich diese kleinen Abstände durch Aufdampfen von einer dickeren Goldschicht realisieren lassen.

6.2.1 Simulation

Es wurde der Einfluss der Goldbeschichtung für eine Säule mit dem Durchmesser $D = 190\text{ nm}$, dem Abstand $d = 50\text{ nm}$ und der Höhe $h_{PS} = 110\text{ nm}$ simuliert [64]. Die laterale Goldbeschichtung wurde zu $h_{Au,l} = 0,2 \cdot h_{Au,v}$ definiert. Diese Angaben wurden aus dem Vergleich mehrerer REM-Messungen des Durchmessers von Polymersäulen mit unterschiedlich dicker Goldschicht gezogen. Diese Messungen ergaben ein Durchmesser-Wachstum von ca. 4 nm beim Aufdampfen von 10 nm . Die Goldschichtdicke $h_{Au,v}$ wurde zwischen 10 nm und 100 nm in 10 nm -Schritten variiert. So wird der Abstand zwischen den beschichteten Säulen auf 10 nm gesenkt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 6.5 gezeigt. In den Querschnitten in

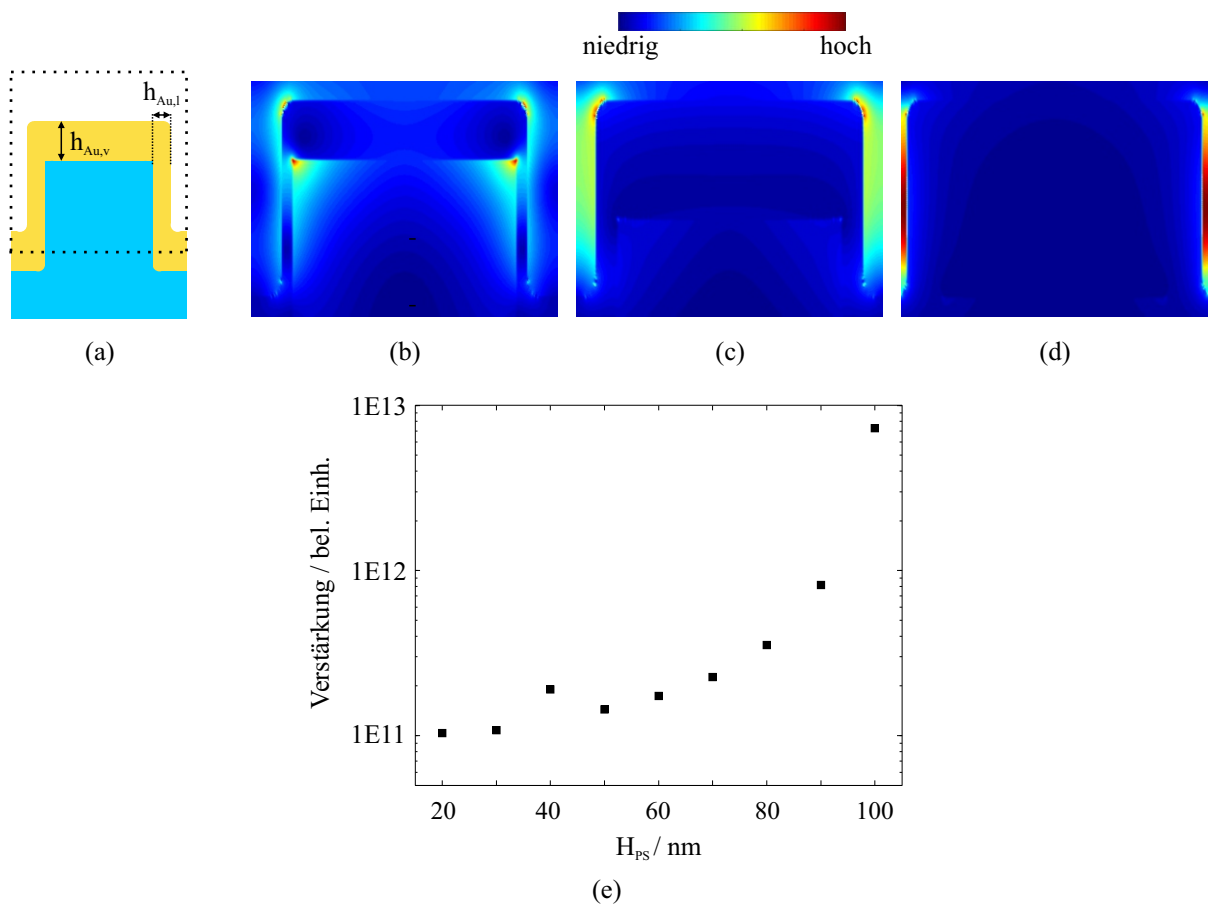


Abbildung 6.5: (a) Schema der simulierten Struktur mit variierender Goldbeschichtung $h_{Au,v}$ und $h_{Au,l}$. (b) 30 nm , (c) 60 nm und (d) 100 nm vertikaler Goldschichtdicke $h_{Au,v}$. (e) und (f) zeigen die berechnete *Verstärkung* aus den Simulationsergebnisse, wobei (f) einen Ausschnitt aus (e) vergrößert.

Abbildung 6.5 (b), (c) und (d) ist zu beobachten, dass der Maximalwert der Feldverstärkung immer weiter steigt und die „hot spots“ außerdem von den oberen Ecken der Säulen in den Bereich zwischen den Säulen verschiebt. Die errechnete *Verstärkung* ist in Abbildung 6.5 (e)

gezeigt. Für hohe Schichtdicken steigt die *Verstärkung* sehr stark, was auf die starke Kopplung der LSPP zurückzuführen ist.

6.2.2 Experiment

Für die dazugehörige experimentelle Untersuchungen wurden Nanosäulen mit einem Durchmesser D von 190 nm und einem Abstand d von 50 nm R2R-heißgeprägt (vgl. Abschnitt 5.3.2). Diese wurden anschließend mit 20 nm bis 100 nm Gold bedampft. Zum Schluss wurden die hergestellten Substrate durch thermisches Bonden (vgl. Abschnitt 5.5) mit einem R2R-heißgeprägten Mikrofluidikkanal kombiniert. Die SERS-Messung wurde mit einer wässrigen, 10 μM -Lösung von Rhodamin 6G (Rh6G) durchgeführt. In Abbildung 6.6 (a) sind exemplarisch Messungen von fünf verschiedenen Schichtdicken gezeigt. Es wurde jeweils über 10 Messpunkte gemittelt. Abbildung 6.6 (b) zeigt die Auswertung des Peaks bei 610 cm^{-1} für alle Schichtdicken. Es ist ein stetige Erhöhung der Peakintensität bis zu einer Schichtdicke von 90 nm festzustellen, bevor dann die Intensität für 100 nm einbricht. Die Signalsteigerung wird auf die sinkenden Abstände zwischen den Säulen zurückgeführt. Dieser Effekt ist in den REM-Bildern in Abbildung 6.6 (c) und (d) gut zu sehen.

6.2.3 Diskussion

Bis zu einer Schichtdicke von 90 nm ist der Verlauf der Simulationsergebnisse und der Peakhöhe vergleichbar. Der größte Unterschied zwischen Simulation und Experiment besteht im Simulationsergebnis für eine Schichtdicke von 100 nm. Hier zeigen die Simulationen die besten Ergebnisse, während das experimentelle Ergebnis einbricht. Dies lässt darauf schließen, dass die Säulen bei dieser Schichtdicke bereits weit zusammengewachsen sind. Querschnitte durch OS-Nanosäulen mit Goldbeschichtung ($h_{\text{Au,v}} = 20\text{ nm}$) (siehe Abbildungen 6.7 und 6.8) zeigen einerseits die Schwankung bei der Goldbeschichtung und andererseits die reale Polymersäulenstruktur. Hierfür wurden mit NIL Nanosäulen auf Glas hergestellt, mit Gold bedampft und anschließend zum Schutz mit Platin beschichtet, bevor mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam*) (FIB) Material abgetragen wurde, sodass ein Querschnitt frei liegt¹. In Abbildung 6.7 ist ein größerer Ausschnitt gezeigt. Hier beträgt die laterale Schichtdicke ca. 27 nm. Für eine Schichtdicke von $h_{\text{Au,v}} = 20\text{ nm}$ wurde festgestellt, dass die Beschichtung an den Säulenrändern nur bei 4 von 17 untersuchten Nanosäulen geschlossen war. Zwei Querschnitte sind in Abbildung 6.8 gezeigt.

¹ Herr W. Köntges vom Centre for Advanced Materials (CAM) hat die FIB-Experimente durchgeführt.

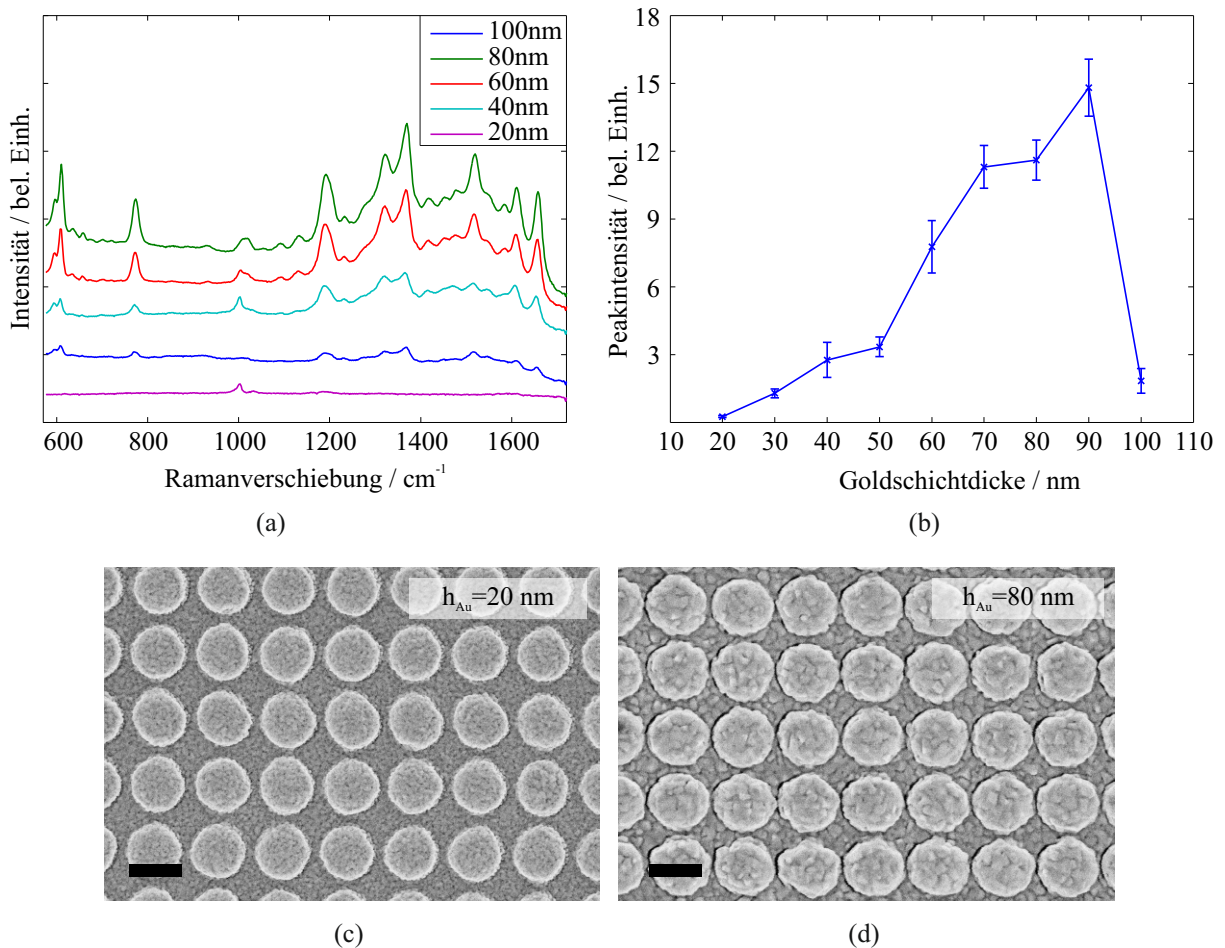


Abbildung 6.6: (a) SERS-Messungen von $10 \mu\text{M}$ -Rh6G-Lösung mit Nanosäulen mit $D = 190 \text{ nm}$ und $d = 50 \text{ nm}$ mit unterschiedlichen Goldschichtdicken. (b) Auswertung des Peaks bei 610 cm^{-1} . (c) und (d) REM-Bilder von den Nanosäulen mit 20 nm und 80 nm . Der Maßbalken entspricht 200 nm .

Neben den Schwankungen der Dicke der Goldbeschichtungen zeigen diese Bilder auch die durch NIL hergestellten Nanosäulen.

Auf jedem Substrat gibt es experimentell bedingt eine Schwankung der Säulengeometrie sowie der Goldbeschichtung um einige Nanometer. Um die realen Säulen zu simulieren, müsste man von jeder simulierten Struktur FIB-Querschnitte untersuchen. Ursprünglich waren Simulationen dazu gedacht waren, Zeit zu sparen, um nicht jede Parameterabhängigkeit experimentell vermessen zu müssen. Dieser Zweck würde bei einem solchen Vorgehen klar verfehlt.

Fazit ist also, dass die Simulationen und auch die Auswertung der Simulationen mithilfe der definierten *Verstärkung* weitgehend in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten sind. Untersuchungen bezüglich des Einflusses verschiedener Veränderungen können mithil-

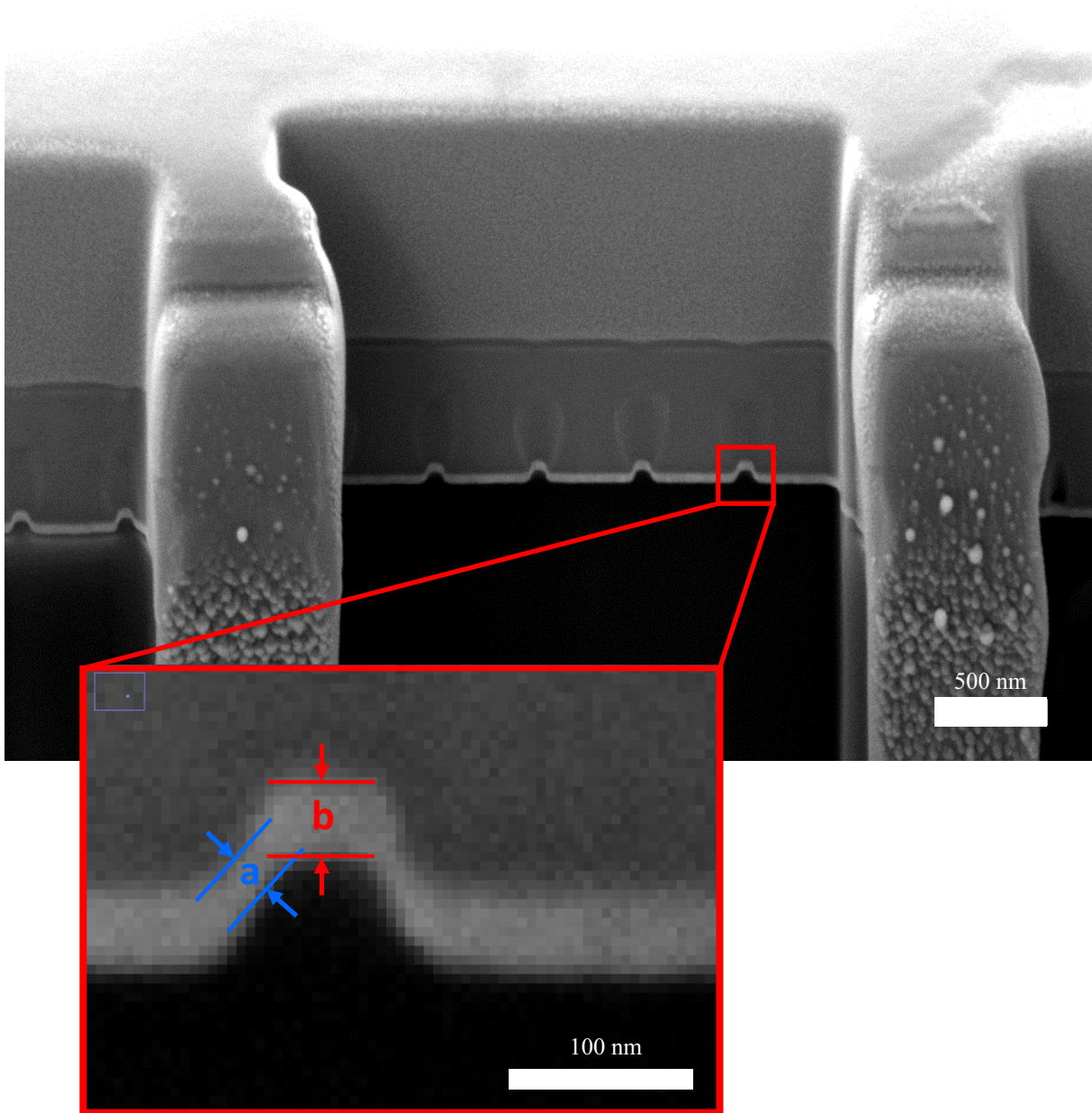


Abbildung 6.7: FIB-Schnitt durch 50 nm-Schicht.

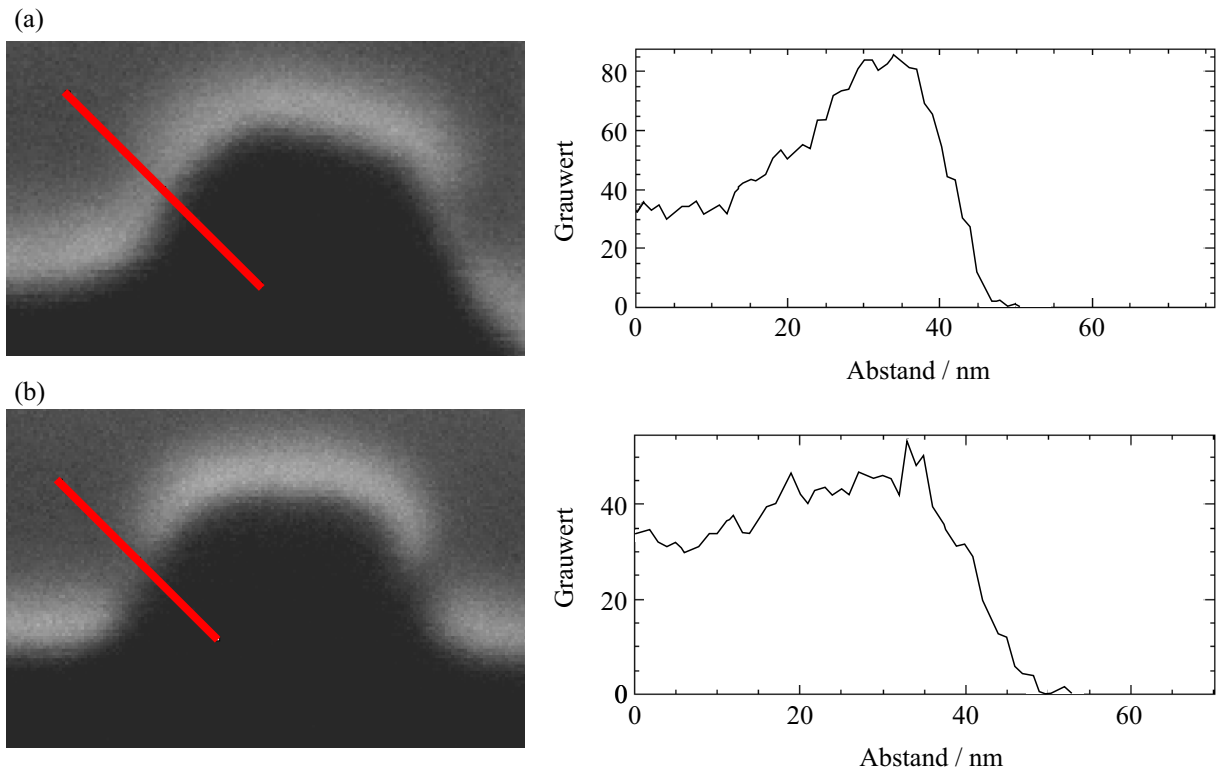


Abbildung 6.8: FIB-Schnitt durch OS-Nanosäule mit 20 nm vertikaler Goldschichtdicke. (a) zeigt eine geschlossene Schicht an der Säulenseite. In (b) war die Goldbeschichtung bei dieser vertikalen Schichtdicke an der Seite nicht durchgängig.

fe der Simulationen unternommen werden. Abweichungen im Experiment sind aber dennoch wahrscheinlich.

6.3 Beurteilung der R2R-heißgeprägten SERS-Chips

Für eine weitergehende experimentelle Untersuchung der R2R-heißgeprägten SERS-Chips, insbesondere für eine quantitative Beurteilung der Homogenität und Höhe der Verstärkung, wurden Nanosäulen mit einer Goldschichtdicke von 70 nm verwendet, die einen Kompromiss aus hoher Verstärkung und Toleranz gegenüber Prozessschwankungen bieten (vgl. Abbildung 6.6). Testanalyt bei diesen Messungen war Rh6G, das in unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser gelöst war. Die Laseranregungsleistung betrug bei dieser Messung 2,4 mW bei einer Integrationszeit von 10 s. Das Histogramm in Abbildung 6.9 (a) zeigt die Intensität des Peaks bei 610 cm^{-1} für $10\text{ }\mu\text{M}$ -Lösung gemessen an 60 Messpunkten auf einer Fläche von $50\times 50\text{ }\mu\text{m}^2$. Konzentrationsabhängige Messungen mit den gleichen Strukturen sind in Abbildung 6.9 (b) gezeigt. Die Verstärkung der Nanosäulen ist durch die Referenzmessung mit 10 mM auf unstrukturiertem Gold gut erkennbar. Ebenso sind die steigenden Peakintensitäten für steigende

Analytkonzentrationen klar ersichtlich.

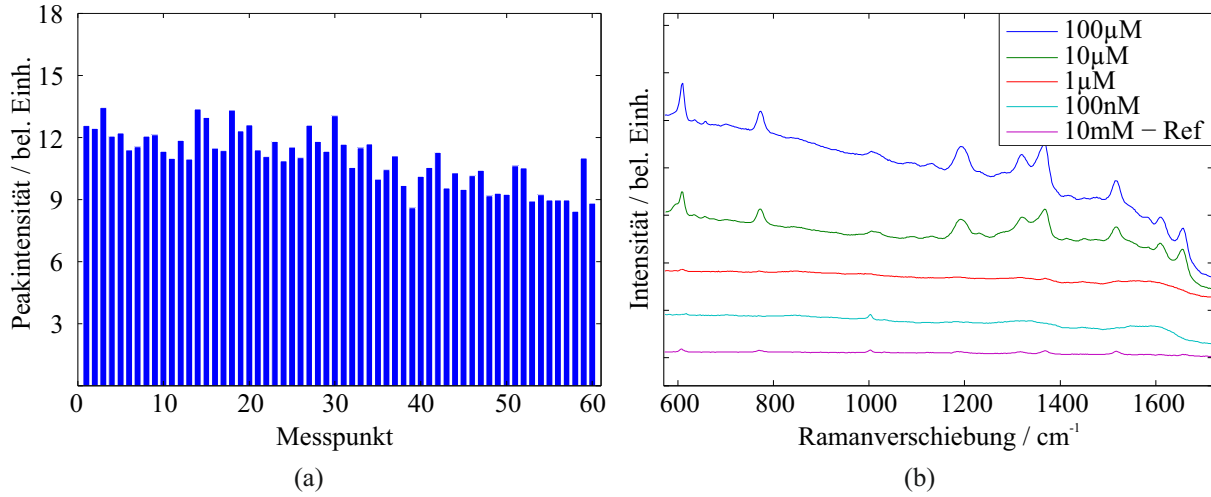


Abbildung 6.9: (a) Messung der Homogenität der Verstärkung. (b) Konzentrationsabhängige Messung von Rh6G mit R2R-heißgeprägten Nanosäulen mit 70 nm Gold.

Für die quantitative Einordnung der Strukturen wurden die beiden in Abschnitt 2.4 definierten Verstärkungsfaktoren herangezogen. Mit den Intensitäten der Peaks bei 610 cm^{-1} $I_{SERS} = 10356 \text{ Skt}$ und $I_{ref} = 23793 \text{ Skt}$ ergibt sich für den analytischen Verstärkungsfaktor

$$AEF = \frac{I_{SERS}}{I_{ref}} \times \frac{c_{ref}}{c_{SERS}} \approx 4,3 \times 10^4. \quad (6.1)$$

Für einen Vergleich mit den hergestellten Nanosäulenarrays aus [38] wird der Verstärkungsfaktor (EF) genutzt. Hierfür muss eine Molekülanzahl abgeschätzt werden, die zum SERS-Signal beiträgt. Hier wird das Wasservolumen um die betrachteten Nanosäulen ($V_{Wasser} = (240 \text{ nm})^2 \cdot 110 \text{ nm} \cdot 1,5 - \pi \cdot (109 \text{ nm})^2 \cdot 110 \text{ nm} = 5,40 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$) verwendet und mit der Anzahl der vorhandenen Säulen im Laseranregungsspot ($N \approx \pi r_{Laser}^2 / (240 \text{ nm})^2 \approx 490$) multipliziert. Damit ergibt sich

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{ref}} \times \frac{c_{Ref} h_{Gauss}}{c_{SERS} V_{SERS,1} N_{Sulen}} \approx 2,3 \times 10^6. \quad (6.2)$$

Dieser Wert liegt ca. eine Größenordnung unter dem Verstärkungsfaktor aus [38]. Diese Veränderung ist sehr wahrscheinlich in erster Linie durch die Genauigkeitsverluste durch den R2R-Prozess zu erklären.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden FDTD-Simulationen präsentiert, mithilfe derer der Einfluss verschiedener Parameter auf die Verstärkung durch LSPP untersucht wurde. Aufbauend auf den Prägergebnissen aus Kapitel 5 wurde simulativ und experimentell untersucht, ob sich der Abstand zwischen benachbarten Nanosäulen durch das Aufdampfen von Gold reduzieren lässt und inwiefern das Auswirkungen auf die SERS-Verstärkung hat. Simulationen und Experimente lassen sich zum jetzigen Stand nicht hundertprozentig vergleichen. Übereinstimmende Tendenzen konnten aber festgestellt werden. Durch die quantitative Untersuchung der hergestellten SERS-Chips konnte $AEF = 4,3 \times 10^4$ berechnet werden.

7 SERS-Chips basierend auf Aerosoljet gedruckten Nanopartikelschichten

Als Alternative zu periodischen, mit Gold beschichteten Nanosäulenarrays wurden in dieser Arbeit auch Goldnanopartikel als SERS-Strukturen genutzt, die mithilfe des kontaktfreien, digitalen Aerosoljet-Druckverfahrens in Mikrofluidikkanäle gedruckt wurden. In diesem Kapitel werden zuerst einige grundlegende Untersuchungen mit zwei nanopartikulären Goldtinten vorgestellt, bevor die Optimierung der gedruckten Partikelschichten und die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen, mikrofluidischen SERS-Messungen präsentiert werden. Teile dieser Ergebnisse wurden in [103] und [83] veröffentlicht.

7.1 Grundlegende Untersuchungen mit zwei nanopartikulären Goldtinten

Um die prinzipielle Eignung der Aerosoljet-Drucktechnologie für die Herstellung von SERS-Strukturen zu zeigen und um Herausforderungen zu identifizieren, wurden einige grundlegende Untersuchungen mit zwei nanopartikulären Goldtinten durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurde die nanopartikuläre Goldtinte *UTDAu*¹ mit mittleren Partikelgrößen von ungefähr 3 nm bis 5 nm auf Glassubstrate gedruckt² und in SERS-Messungen analysiert. In diesem ersten Test wurde Wert auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Tinte und damit der Goldnanopartikel gelegt, um eine erste Einschätzung des Verstärkungsverhaltens der Nanopartikel zu erhalten. Die Parameter des Aerosoljet-Prozesses sind im Anhang A.3 aufgelistet.

Zuerst wurden Messungen von getrockneter Analytlösung durchgeführt, die eine erste Einschätzung der Verstärkung der gedruckten Nanopartikel ermöglichen sollten. Für diese Messungen wurden 30 μl von Rh6G-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen auf die bedruckte Fläche aufgetropft und dann ein dünnes Glasplättchen der Größe 20x20 mm² aufgelegt. Innerhalb weniger Stunden trocknet der Analyt und das Glasplättchen kann vor der Messung abgenommen werden. Bedingt durch das verwendete invertierte Mikroskop für die Ramanspektroskopie (s. Abschnitt 4.4.1) wurde die SERS-Messung dann in Reflexion durchgeführt, wie in Abbildung 7.1 (a) dargestellt. In dieser Messanordnung erreicht die gesamte Anregungsleistung den

¹ UT Dots, Champagn, IL, USA

² Das Aerosoljet-Drucken wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von G. Hernandez-Sosa im Reinraum des Innovation Labs in Heidelberg durchgeführt.

Grenzbereich zwischen Nanopartikeln und Analyt. Streuung oder Absorption an den Nanopartikelschichten oder Mikrofluidikchips, wie in den Abbildungen 7.2 und 7.9 skizziert, führen in diesem Fall nicht zu Verlusten. In Abbildung 7.1 (b) sind die steigenden Signalintensitäten mit steigender Konzentration gut zu sehen. Eine prinzipielle Eignung der gedruckten Nanopartikel konnte damit gezeigt werden.

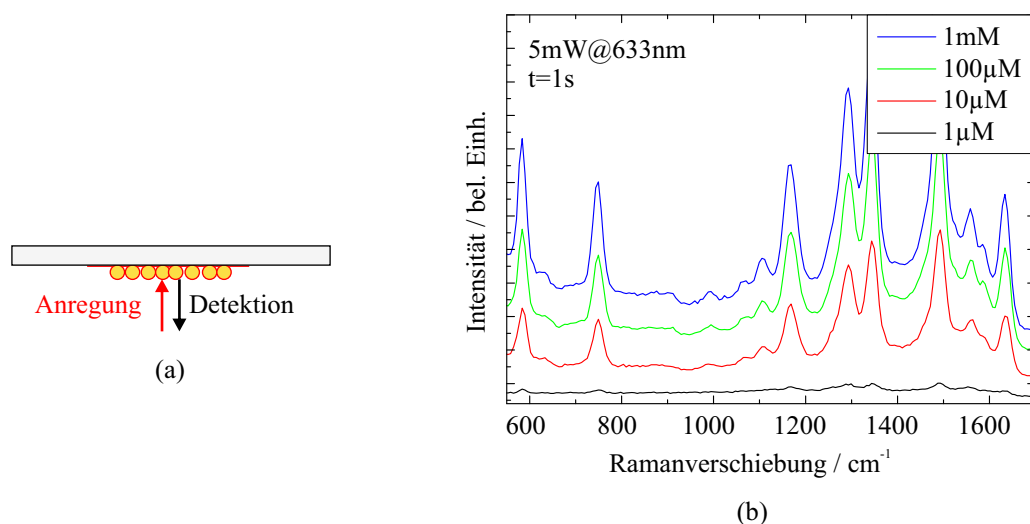


Abbildung 7.1: (a) Bei einem SERS-Substrat mit getrocknetem Analyt wird die Probe mit SERS-Struktur nach unten auf den Probenstisch gelegt und von unten angeregt. Das SERS-Signal wird in Reflexion detektiert. (b) SERS-Messungen mit Nanopartikeln der UTDAu-Tinte von getrockneter Analytlösung mit unterschiedlichen Konzentrationen. Es wurde jeweils über 5 Messpunkte gemittelt.

Die Reproduzierbarkeit dieser ersten Messungen war jedoch sehr schlecht. Es gab auf den bedruckten Substraten sowohl Stellen, an denen nur verhältnismäßig kleine Signale gemessen wurden, als auch Bereiche, die sehr gute Messsignale lieferten. Dies kann einerseits durch die ungleichmäßige Verteilung der Nanopartikel auf dem Substrat bedingt sein. Zusätzlich kann nicht von einer homogenen Analytverteilung nach dem Trocknungsprozess ausgegangen werden. Um zumindest die Beeinflussung der Messungen durch eine inhomogene Trocknung der Analytlösung auszuschließen, wurden die bedruckten Glassubstrate für weitere Messungen mittels Sauerstoffplasmabonding mit PDMS-Mikrofluidikkanälen kombiniert (vgl. Abschnitt 5.5). Da die Kontaktierung des Chips durch das PDMS erfolgen muss und der verwendete Messaufbau für die Ramanspektroskopie (vgl. Abschnitt 4.4.1) zwischen Objektiv und Probenebene nicht ausreichend Platz bot, wurde in diesem Fall durch die Nanopartikelschicht hindurch angeregt und detektiert, wie in Abbildung 7.2 (a) dargestellt. Dadurch ist mit einer geringeren Anregungsleistung aufgrund von Reflexion oder Absorption an oder in der Schicht zu rech-

nen. Ebenso wird auch ein Teil des Ramansignals nicht detektiert. Die SERS-Messungen mit dem PDMS-Glas-Chips sind daher nicht direkt mit den Messungen von getrockneten Analytlösungen vergleichbar. Die Homogenität der Verstärkung lässt sich jedoch untersuchen. Auch bei den Messungen von wässrigen Analytlösungen ist die Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensitäten zu erkennen (siehe Abbildung 7.2 (b)). Das Problem der Ungleichmäßigkeit der Verstärkung auf der bedruckten Fläche innerhalb eines Chips konnte allerdings nicht gelöst werden. Abbildung 7.2 (c) zeigt diese Inhomogenität anhand der Messung von $10\ \mu\text{M}$ -Rh6G-Lösung an vier verschiedenen Stellen auf der bedruckten Fläche.

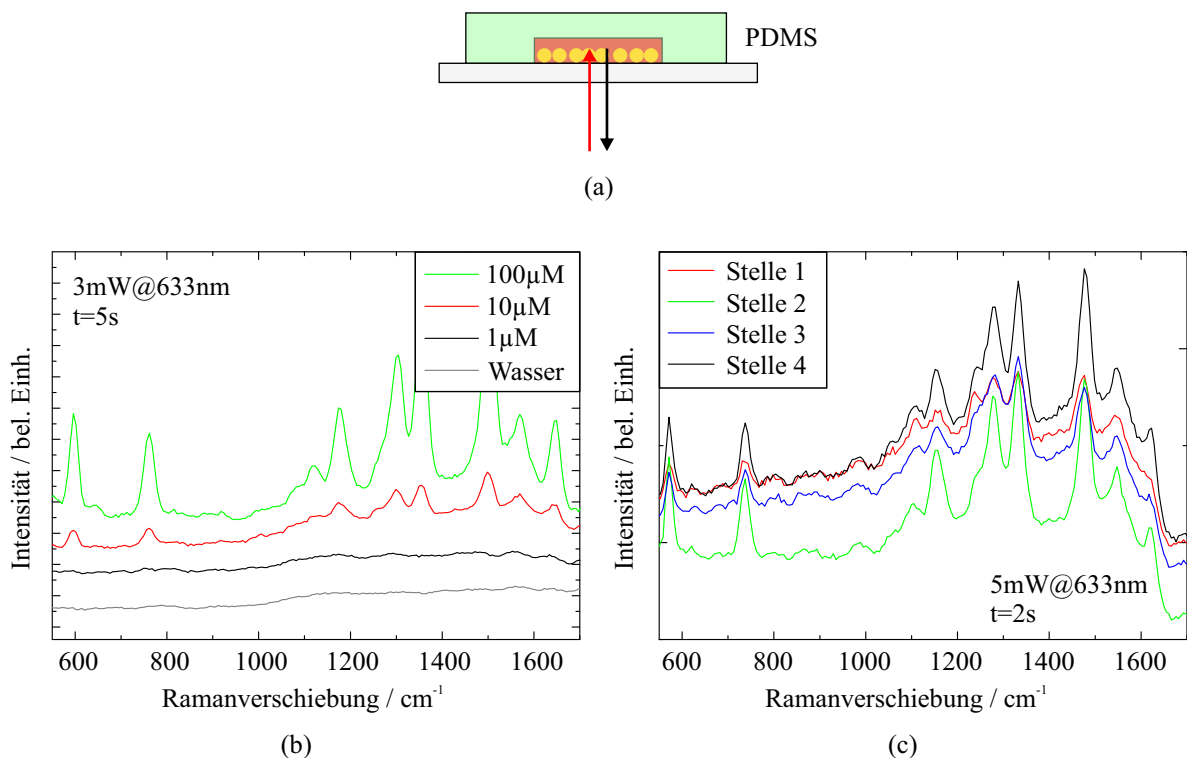


Abbildung 7.2: (a) Wird das SERS-Substrat mit einem PDMS-Mikrofluidikkanal gebondet, so muss durch das Glas und die Nanopartikel hindurch angeregt und detektiert werden. (b) SERS-Messungen von Rh6G-Lösung mit Konzentrationen von $1\ \mu\text{M}$ bis $100\ \mu\text{M}$ in einem PDMS-Glas-Chip. Es wurde jeweils über 5 Messpunkte gemittelt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensitäten ist gut erkennbar. (c) Messungen von $10\ \mu\text{M}$ -Rh6G-Lösung PDMS-Glas-Chip an vier verschiedenen Stellen zeigen die Ungleichmäßigkeit der Verstärkung auf der bedruckten Fläche.

Im nächsten Schritt wurde eine zweite Tinte getestet. Dabei handelte es sich um die *Au-LT-20*⁽³⁾ mit mittleren Partikelgrößen von ungefähr 80 nm. Ebenfalls nach Kombination mit einem

³ Fraunhofer IKTS, Dresden

PDMS-Kanal wurde eine erste Messung mit einer $100\ \mu\text{M}$ -Lösung von Rh6G durchgeführt, um die Verstärkungen der unterschiedlichen Nanopartikel im Vergleich miteinander einzuschätzen. Die Vergleichsmessung ergibt eine deutlich bessere Verstärkung der *Au-LT-20* gegenüber der *UTDAu*, wie in Abbildung 7.3 zu sehen [103]. Dies ist durch die Größe der in der Tinte enthaltenen Nanopartikeln zu erklären, deren plasmonische Resonanz im Bereich der Anregungswellenlänge von $632,8\ \text{nm}$ liegt.

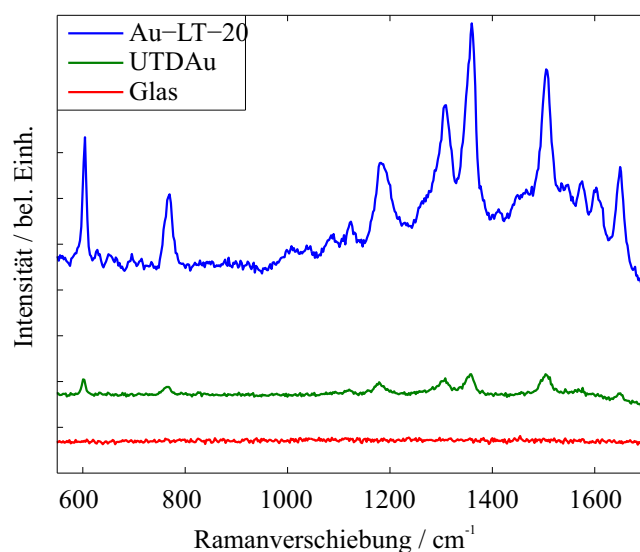


Abbildung 7.3: SERS-Messungen von einer $100\ \mu\text{M}$ -Rh6G-Lösung in Mikrofluidikchips, die mit den zwei Goldnanopartikelintinten *Au-LT-20* und *UTDAu* modifiziert wurden. Die Messung des *Au-LT-20*-Chips zeigt ein deutlich besseres Signal.

Aus diesen ersten Versuchen konnte die Erkenntnis gezogen werden, dass das Aerosoljet-Drucken ein vielversprechendes Verfahren für die Herstellung von LoC-SERS-Chips ist. Die Nanopartikel haften gut auf Glas, werden auch beim Fluten des Kanals mit Analytlösung nicht weggespült und bieten nach einer ersten Einschätzung bei Verwendung der passenden Tinte eine gute Verstärkung. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die *Au-LT-20*-Tinte für die Optimierung von reproduzierbaren und gleichmäßigen Nanopartikelschichten genutzt, die darüber hinaus mit R2R-heißgeprägten PS-Mikrofluidikkanälen (vgl. Abschnitt 5.5) kombiniert wurden. Die PS-PS-SERS-Chips bieten abgesehen von ihrer kostengünstigen Herstellung wieder die Möglichkeit in Reflexion zu messen, da diese Chips beidseitig kontaktierbar sind.

7.2 Optimierung und Nachbehandlung der Nanopartikelschichten

Für reale Anwendungsszenarien ist einerseits eine hohe und gleichmäßige Verstärkung auf der gesamten Sensorfläche sowie andererseits eine gute Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Chips notwendig. Weder die Verschiebung eines SERS-Chips während einer Messung noch ein Wechsel zwischen SERS-Chips sollte zu stark abweichenden Ergebnissen führen. Beim Trocknen der Nanopartikelschichten sind außerdem Rückstände aufgefallen. Dieser Abschnitt behandelt sowohl die Optimierung als auch Nachbehandlung der Nanopartikelschichten für einen Einsatz in reproduzierbaren, effektiven PS-SERS-Chips.

7.2.1 Einfluss der Zuleitungstemperatur und der Anzahl der Druckwiederholungen

Nachdem sich im ersten Test die gute Verstärkung der Au-LT-20-Nanopartikel gezeigt hat, wurden für diese Tinte der Aerosoljet-Druckprozess bzw. die gedruckten Nanopartikelschichten genauer analysiert, um die Anforderungen zu erfüllen.

Wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, hängt das Druckergebnis von einer Vielzahl an Parametern ab. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Temperatur der Zuleitung sowie Druckwiederholungen die Homogenität der Schichten entscheidend beeinflussen. Der Einfluss dieser zwei Parameter wurde daraufhin genauer untersucht. Hierfür wurden mit einer Zuleitungstemperatur von 20 °C bzw. 60 °C Linien mit fünf bis zwölf Druckwiederholungen gedruckt. Alle Linien wurden exemplarisch mit einer Geschwindigkeit des Druckkopfes von 2 mm/s und mit einem Abstand von 500 μm gedruckt.

Ein Heizen der Zuleitung führt zu einem geringeren Lösemittelanteil in der Tinte beim Auftreffen auf das Substrat. Für das Drucken auf PS ist das gegebenenfalls eine wichtige Eigenschaft. Um vollständige Topographieinformationen zu erhalten, wurden die gedruckten Nanopartikelschichten sowohl mit dem Lichtmikroskop, dem REM als auch mit dem AFM untersucht. Da eine Untersuchung des Druckbildes mithilfe des REM mit hoher Auflösung nur bei leitfähigen Substraten möglich ist, wurde zuerst auf mit Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*) (ITO) beschichtete Glassubstrate gedruckt. In Abbildung 7.4 sind Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen der Nanopartikellinien gezeigt, die bei 20 °C bzw. 60 °C und mit 5, 8 bzw. 12 Wiederholungen gedruckt wurden. Das Heizen der Zuleitung auf 60 °C führt zur einer Agglomeration der Nanopartikel zu Nanopartikelinseln im μm -Bereich (siehe Abbildung 7.4 (d), (e) und (f)). Diese Agglomeration erfolgt sehr wahrscheinlich während des Transports des Aerosols zum Substrat aufgrund der höheren Verdampfungsrate der Lösemittel bei 60 °C im Vergleich zu 20 °C. Ohne Heizen der Zuleitung, d. h. durch Drucken bei Raumtemperatur von 20 °C entstehen sehr homogene Nanopartikelflächen (siehe Abbildung 7.4 (a), (b) und (c)).

In Abbildung 7.5 sind Messungen beider Schichten mit dem AFM gezeigt. Für die bei 20 °C gedruckten Nanopartikelschichten ergibt sich eine Rauheit von nur $R_q = 15,0\text{ nm}$. Die Agglomeration der Partikel bei 60 °C ist auch in den AFM-Aufnahmen sehr gut zu sehen.

Wie erwartet, führt mehrmaliges Drucken zu einer Erhöhung der Nanopartikeldichte (siehe Abbildung 7.4).

Die Beeinflussung der Anordnung und Dichte der Nanopartikel durch die Prozessparameter war substratunabhängig. Es konnten also gleichmäßige Nanopartikelschichten in heißgeprägte PS-Mikrofluidikkanäle gedruckt werden.

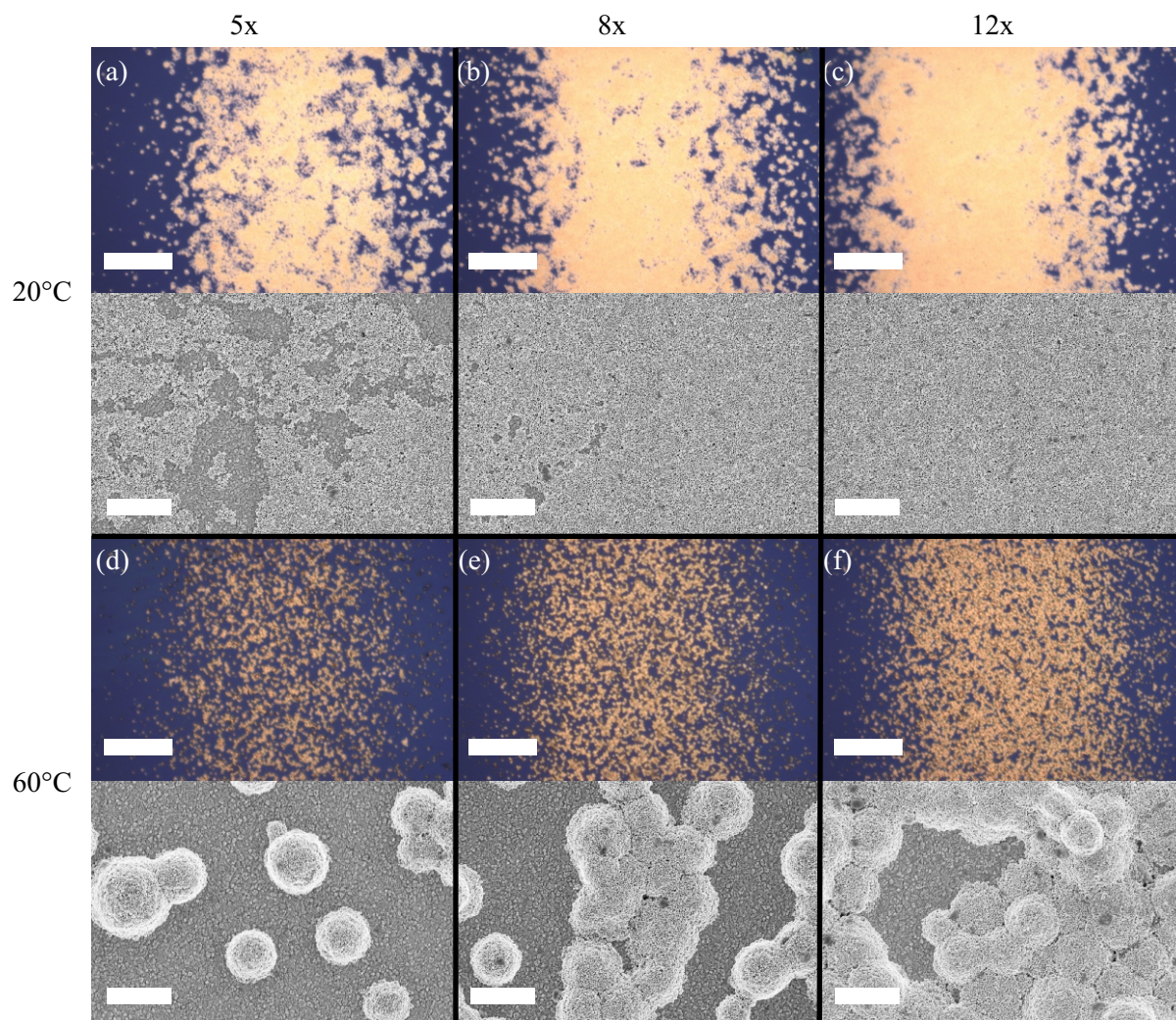


Abbildung 7.4: Lichtmikroskopaufnahmen (Maßbalken entspricht $20\ \mu\text{m}$) und REM-Aufnahmen (Maßbalken entspricht $1\ \mu\text{m}$) von Nanopartikellinien, gedruckt bei $20\ ^\circ\text{C}$ und $60\ ^\circ\text{C}$ mit 5,8 bzw. 12 Wiederholungen. Mehrmaliges Drucken führt zu dichteren Nanopartikelverteilungen. Bei $20\ ^\circ\text{C}$ konnten gleichmäßige Nanopartikelschichten gedruckt werden. Ein Heizen der Zuleitung auf $60\ ^\circ\text{C}$ führt zu einer Agglomeration der Nanopartikel im Mikrometerbereich.

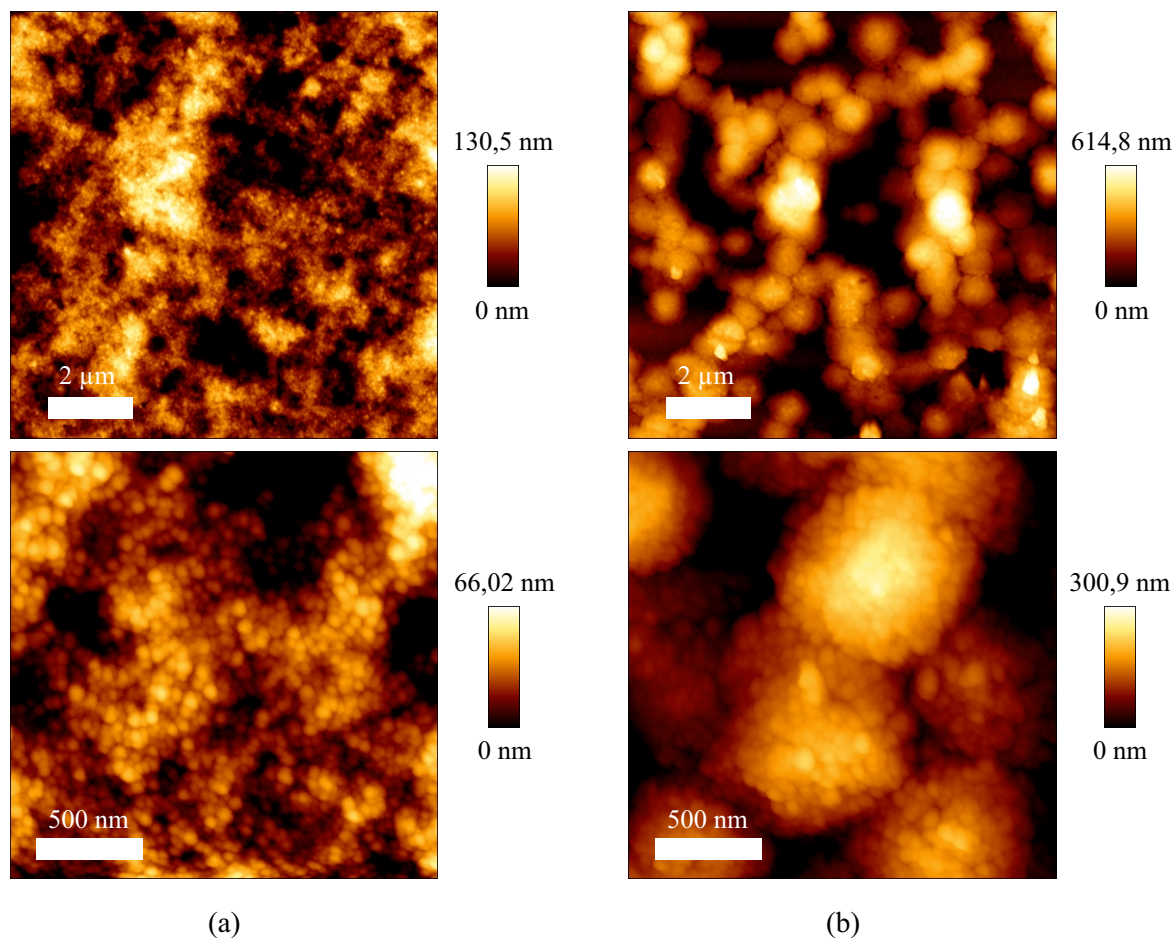


Abbildung 7.5: AFM-Aufnahmen von Nanopartikeln, gedruckt bei (a) 20 °C und (b) 60 °C zeigen ebenfalls die Homogenität der Nanopartikelschichten ohne Heizen und die Inselbildung der Nanopartikel bei einem Heizen der Zuleitung.

7.2.2 Entfernung von Ablagerungen

Wenn die Substrate nach ihrer Herstellung nicht sofort für SERS-Messungen verwendet wurden, haben sich häufig Ablagerungen auf und zwischen den Nanopartikeln gebildet, wie sie in den Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen in Abbildung 7.6 zu sehen sind. Verbleiben diese Rückstände auf den Schichten, verhindern sie ein Anlagern der Analytmoleküle und damit eine Verstärkung der Ramansignale. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden untersucht, um diese Rückstände zu identifizieren und möglichst effektiv zu entfernen.

Mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) (EDX) konnte festgestellt werden, dass diese Rückstände einen erhöhten Kohlenstoffanteil aufweisen. Die EDX-Kohlenstoffanalyse ist in Abbildung 7.6 (c) abgebildet. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, um welches Material es sich bei den Ablagerungen handelt. Der erhöhte Kohlenstoffanteil könnte ein Hinweis auf organische Additive sein, die der nanoparti-

kulären Tinte aus Stabilisierungsgründen beigemischt werden. Ebenso könnten Lösemittelreste eine Rolle spielen.

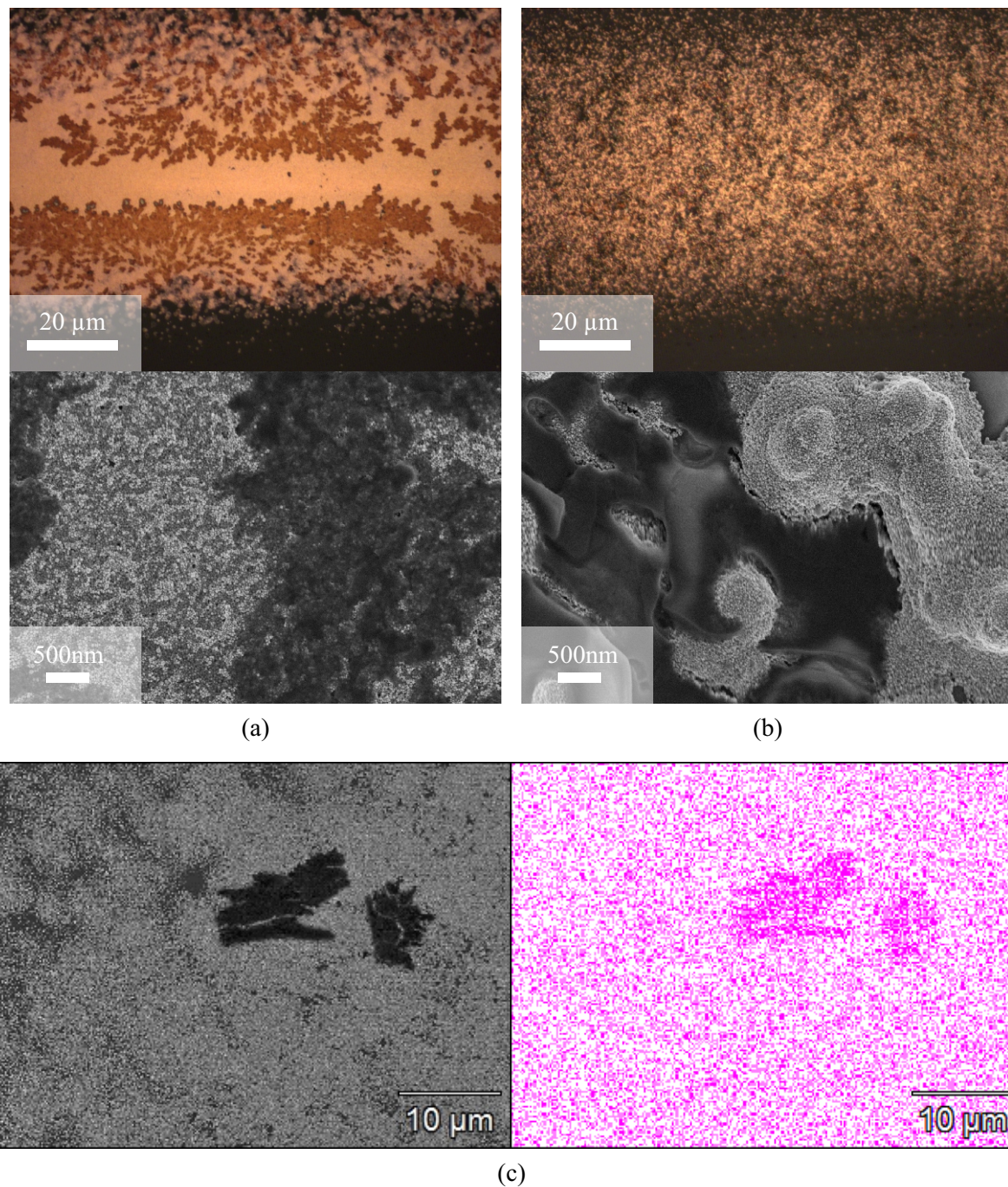


Abbildung 7.6: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen der Rückstände auf Nanopartikelschichten gedruckt bei (a) 20 °C und (b) 60 °C. In (c) ist noch ein REM-Bild und die dazugehörige EDX-Kohlenstoffanalyse (pink) aus der EDX-Messung

Sowohl 10 min Sauerstoffplasmabehandlung bei 100 W als auch Aufbewahrung im Vakuum für mehrere Stunden bei 10^{-6} mbar und Spülen mit Wasser führten zu einer Entfernung der Rückstände, wie in Abbildung 7.7 zu sehen. Die Sauerstoffplasmabehandlung führt allerdings gleichzeitig zu einem Verschmelzen der Nanopartikel und damit zu einer Verringerung der Verstärkung. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.8 (i) mithilfe einer SERS-Vergleichsmessung dargestellt.

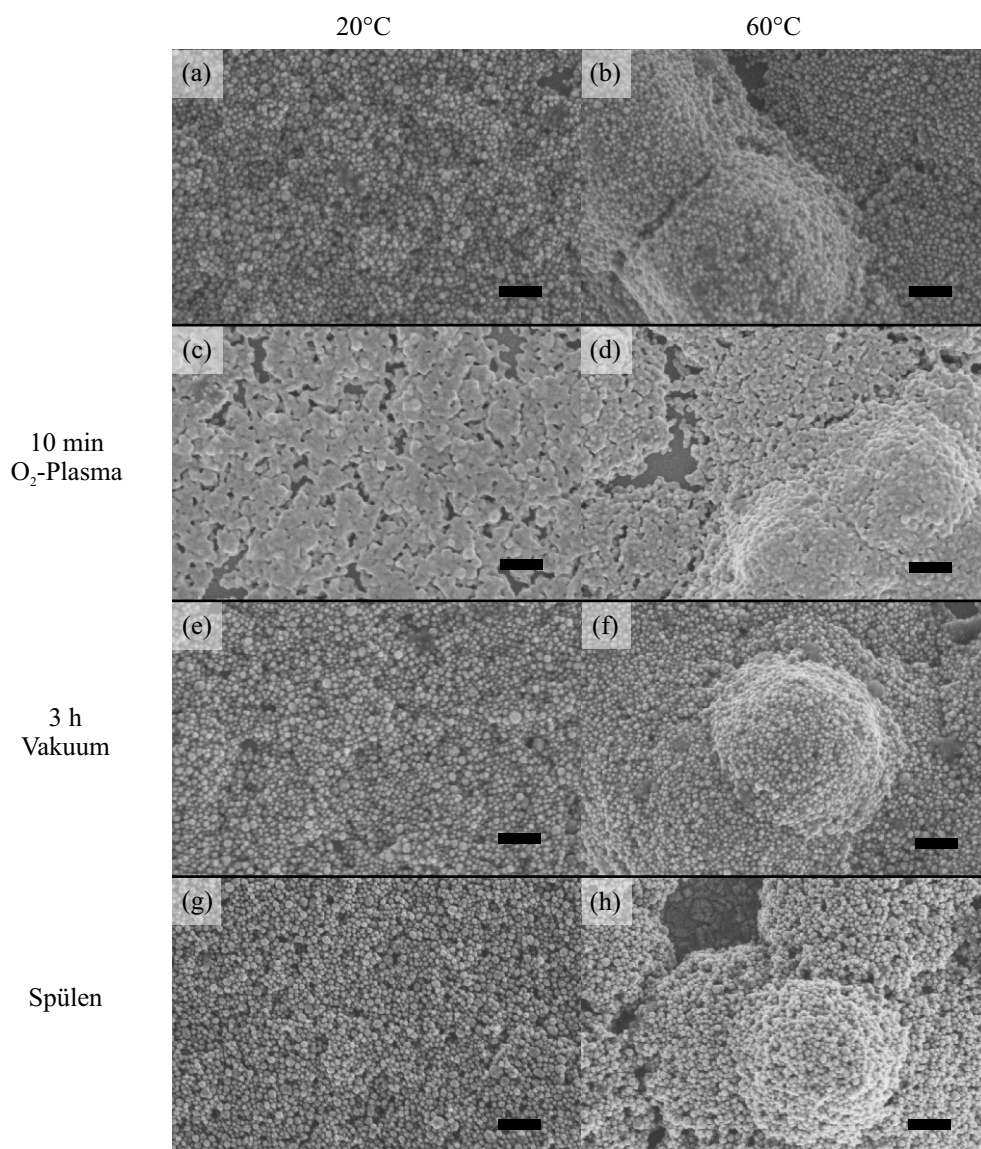


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen von Nanopartikeln gedruckt bei 20 °C (a, c, e, g) und 60 °C (b, d, f, h) ohne zusätzliche Behandlung (a, b), nach 10 min Sauerstoffplasmabehandlung (c, d), nach 3 h Aufbewahrung im Vakuum (10^{-6} mbar) (e, f) und nach Spülen mit Wasser (g, h). Der Maßbalken entspricht 200 nm.

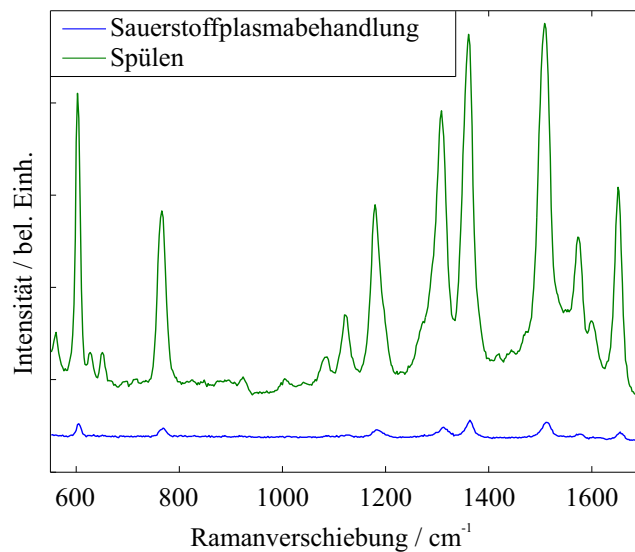


Abbildung 7.8: SERS-Messung von 30 μl 10 μM Rh6G-Lösung getrocknet auf Substraten, die mit 20 °C gedruckt wurden.

Der Einfachheit halber wurde vor allen SERS-Messungen mit Aerosoljet gedruckten Nanopartikeln in jedem Fall ein Spülschritt in das Messprotokoll eingefügt. Insbesondere bei mikrofluidischen Messungen war das die wesentlich schnellere Methode als eine Aufbewahrung der Substrate im Vakuum für 3 h, bevor ein Verschließen der Kanäle stattfinden kann.

7.2.3 Untersuchung der Homogenität der Verstärkung auf den gedruckten Nanopartikelschichten

Aufbauend auf den bisher diskutierten Ergebnissen wurde mit den Nanopartikelchips, die bei 20 °C und 60 °C und fünf bis zwölf Wiederholungen gedruckt wurden, SERS-Messungen zur Untersuchung der Homogenität der Verstärkung durchgeführt. Hierfür wurde 10 μM -Rh6G-Lösung als Analyt verwendet. Mit einer Laseranregungsleistung von 0,9 mW und 10 s Integrationszeit pro Messung wurde dann jeweils eine Fläche von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ mit 100 Messpunkten abgerastert. Aus den gemessenen Spektren wurde jeweils die Peakhöhe bei 610 cm^{-1} entnommen. In Abbildung 7.9 sind diese Messdaten abgebildet. In Abbildung 7.9 (a), (b), (c) und (d) sind beispielhaft die Peakhöhen der Messungen mit den Chips gezeigt, die bei 60 °C, bzw. 20 °C und mit fünf bzw. 12 Wiederholungen bedruckt wurden. Man erkennt, dass mit den Chips, die bei 60 °C gedruckt wurden, generell höhere Verstärkungen gemessen werden konnten. Die Streuung der Messwerte ist dabei allerdings auch deutlich höher als bei den 20 °C-Chips. In Abbildung 7.9 sind zusammenfassend die Mittelwerte und Standardabweichungen der jeweils 100 Messwerte geplottet. Auch hier ist gut zu sehen, dass die 60 °C-Chips im Mittel bessere Si-

gnale liefern, allerdings mit einer sehr hohen Standardabweichung. Die 20 °C-Chips erreichen weniger hohe Mittelwerte, sie erreichen aber ab ca. 9 Druckwiederholungen ein sehr stabiles Niveau mit gleichmäßigen Mittelwerten und geringen Standardabweichungen.

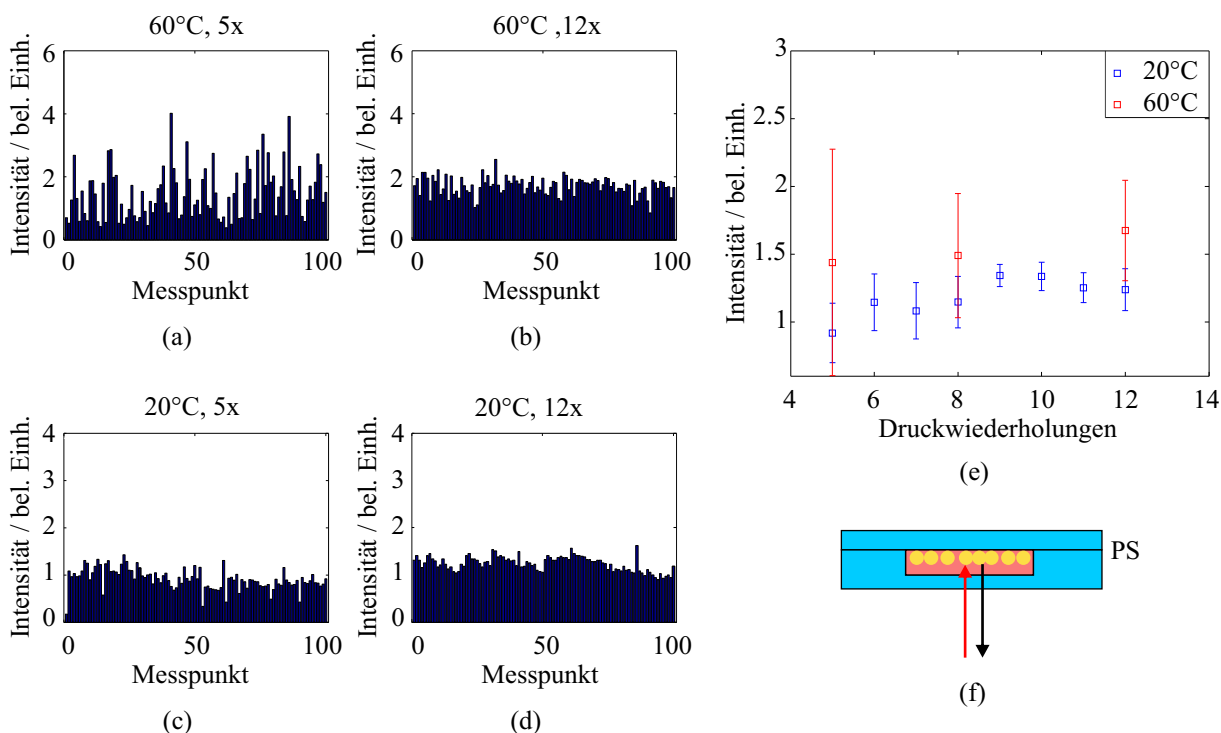


Abbildung 7.9: (c) Im Fall einer Modifikation eines heißgeprägten PS-Kanals und anschließendem thermischen Bonden wird durch eine PS-Folie und durch den Kanal hindurch angeregt und detektiert. Für SERS-Gleichmäßigkeitsmessungen auf den unterschiedlichen Nanopartikelschichten wurde eine 10 μM -Rh6G-Lösung als Analyt verwendet. Es wurden dann 100 Spektren mit einer Integrationszeit von 10 s auf einer Fläche von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Der Ramanpeak bei 610 cm^{-1} wurde zu Vergleichszwecken ausgewertet. (a), (b) zeigen die Ergebnisse für 60 °C bei 5 und 12 Druckwiederholungen, (c), (d) für 20 °C. (e) zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen. (f) Bei diesen Chips wird durch den PS-Deckel und den Kanal hindurch angeregt.

Es konnte also ein relativ großer Parameterbereich identifiziert werden, der auch bei leichten Variationen des Prozesses eine zuverlässige Herstellung von Aerosoljet gedruckten Nanopartikelschichten garantiert, die eine gleichmäßige, hohe Verstärkung für SERS-Messungen bieten.

7.3 Konzentrationsabhängige SERS-Messungen mit Aerosoljet bedruckten mikrofluidischen Chips

Nachdem ein Prozessfenster für die Herstellung reproduzierbarer SERS-Chips mit gleichmäßiger Verstärkung gefunden wurde, wurden mit diesen Chips konzentrationsabhängige SERS-Messungen von Rh6G und Adenosin durchgeführt, um die Einsatzmöglichkeit dieser Chips in analytischen Anwendungen zu demonstrieren. In Abbildung 7.10 sind diese Messungen gezeigt. Für Rh6G wurde die Konzentration der Lösungen von 100 nM auf 100 μ M erhöht. Zudem ist eine Referenzmessung mit 10 mM-Lösung ohne Nanopartikel gezeigt, die die Verstärkung durch die Nanopartikel visualisiert und für die Berechnung des analytischen Verstärkungsfaktors herangezogen wird. Darüber hinaus ist noch ein Spektrum des PS-Mikrofluidikkanals zu sehen, das das geringe Hintergrundsignal des Chips mit nur einem Peak bei 910 cm^{-1} zeigt. In Abbildung 7.10 (b) ist die Auswertung des Peaks bei 780 cm^{-1} dargestellt. Der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität und der logarithmischen Konzentration zeigt die Anwendungsmöglichkeit der hergestellten mikrofluidischen SERS-Chips für die quantitative Detektion von Analyten.

Um die Relevanz der Chips für biomolekulare Anwendungen zu zeigen, wurden außerdem Messungen mit Adenosin gemacht. Adenosin ist Bestandteil verschiedener Verbindungen, z. B. der Ribonukleinsäure (RNS). In Abbildung 7.10 (c) sind die Spektren von Adenosin-Lösungen mit Konzentrationen von 1 μ M bis 1 mM gezeigt. Auch hier legen die Auswertungen des Peaks bei 730 cm^{-1} eine analytische Anwendungsmöglichkeit nahe.

Um die Strukturen qualitativ einzuordnen wird der analytische Verstärkungsfaktor herangezogen, der in der Gleichung (2.40) eingeführt wurde. $I_{SERS} = 541$ Skt und $I_{Ref} = 383$ Skt werden aus Messungen entnommen, die mit 100 nM- bzw. 10 mM-Lösungen durchgeführt wurden und werden mit der jeweiligen Laserleistung von 0,9 mW bzw. 2,6 mW normiert. Damit ergibt sich der analytische Verstärkungsfaktor zu:

$$AEF = \frac{I_{SERS, norm}}{I_{ref, norm}} \times \frac{c_{ref}}{c_{SERS}} \approx 4,1 \times 10^5 \quad (7.1)$$

Dieser Wert liegt im Bereich von anderen Nanopartikel-SERS-Chips [104, 105] und ist um einen Faktor 10 höher als die erreichte Verstärkung der heißgeprägten Nanosäulen.

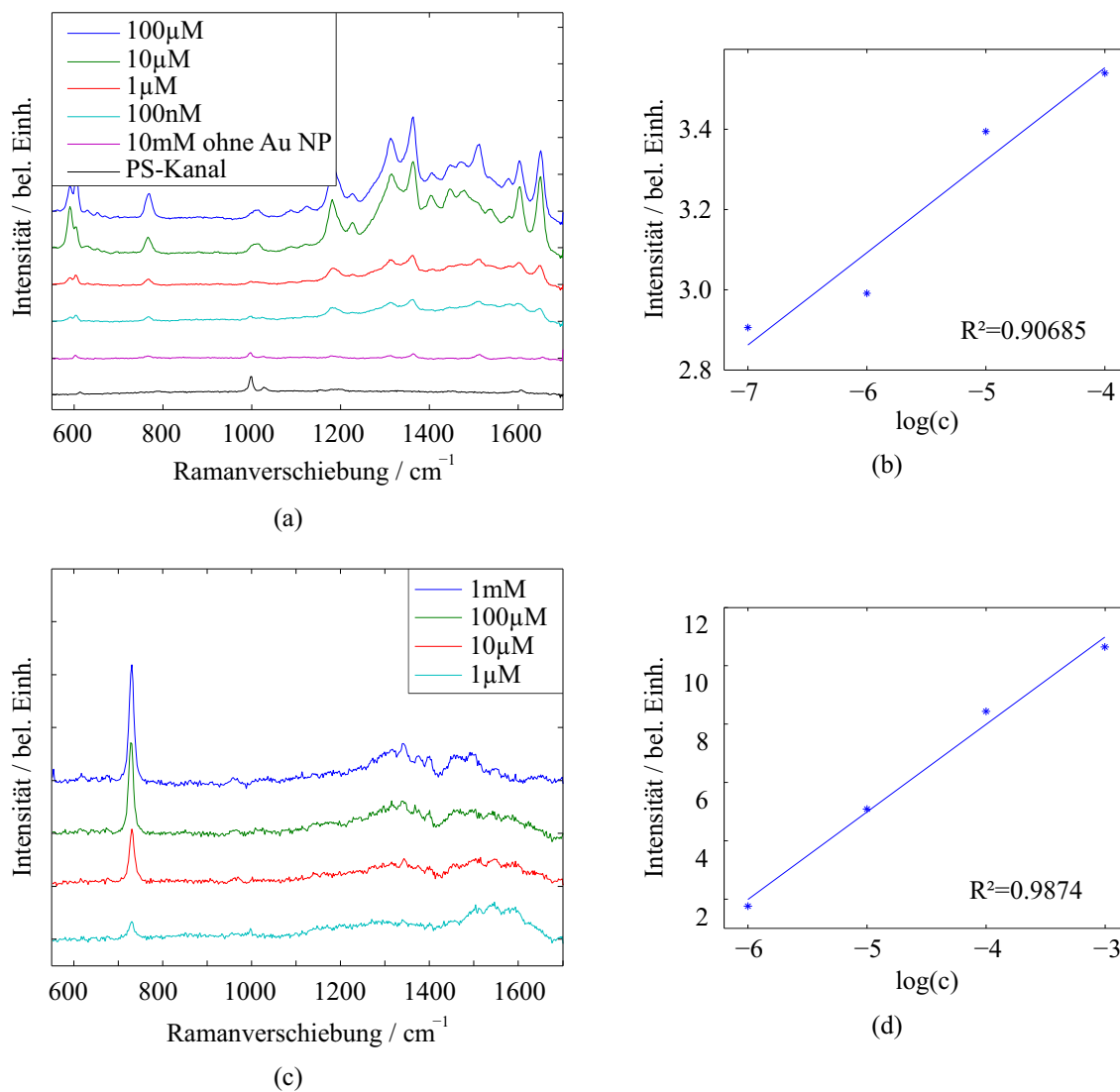


Abbildung 7.10: (a) Konzentrationsabhängige SERS-Messung von Rh6G-Lösungen mit 0,9 mW und einer Integrationszeit von 10 s. (b) Quantitative Analyse mithilfe des Peaks bei 780 cm⁻¹. (c) Konzentrationsabhängige SERS-Messungen von Adenosin-Lösungen. (d) Quantitative Analyse mithilfe des Peaks bei 730 cm⁻¹.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die sehr gute Eignung der Aerosoljet-Drucktechnologie für die Modifizierung R2R-heißgeprägter PS-Mikrofluidikchip für SERS gezeigt. Hierfür wurden zuerst zwei Tinten getestet, um die mögliche SERS-Verstärkung einzuschätzen. Aufbauend auf diesen ersten Untersuchungen wurde dann die Tinte *Au-LT-20* verwendet und das Druckergebnis in Abhängigkeit der beiden Prozessparameter Zuleitungstemperatur und Druckwiederholungen optimiert. Außerdem wurden verschiedene Methoden zur Nachbehandlung der Schichten untersucht. Mit Linien, die bei 20 °C und mit 9-12 Druckwiederholungen gedruckt wurden, konnten reproduzierbare SERS-Messungen durchgeführt werden. Die analytische Anwendbarkeit der gedruckten, mikrofluidischen SERS-Chips wurde mithilfe von konzentrationsabhängigen Messungen von Rh6G- und Adenosinlösungen gezeigt. Es wurde ein analytischer Verstärkungsfaktor $AEF = 4,1 \times 10^5$ ermittelt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mikrofluidische Analysesysteme basierend auf oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (SERS) erforscht und entwickelt. Schwerpunkt der Arbeit war dabei die Untersuchung der Möglichkeiten einer Rolle-zu-Rolle- (R2R-) Fertigung solcher Systeme. Hierfür wurden zwei verschiedene verstärkende Nanostrukturen realisiert: periodische Polymernanosäulenarrays, die mit Gold beschichtet wurden, sowie Goldnanopartikelschichten, die mithilfe des Aerosoljet-Prozesses gedruckt wurden.

Basierend auf vielversprechenden Ergebnissen mit Nanosäulenarrays, die am LTI mit laserunterstütztem Heißprägen hergestellt worden sind [97], wurden diese sowohl mithilfe von *FDTD*-Simulationen als auch experimentell betrachtet. Insbesondere wurde untersucht, ob ein R2R-Heißprägen von Nanostrukturen möglich ist. Hierfür wurde ein Aufbau zum R2R-Heißprägen, insbesondere dessen Regelung, weiterentwickelt, um das thermoplastische Polymer Polystyrol im Mikro- und Nanometerbereich zu verformen. Hierbei werden die Prozessparameter Temperatur, Druck und Drehzahl über Arduino-Boards geregelt. Der gesamte Aufbau wird über *LabView* gesteuert. Für den Heißprägeprozess wurden in einem ersten Schritt temperatur- und druckresistente Masterstrukturen für den Heißprägeprozess entwickelt. Hierfür wurden mit Elektronenstrahlolithographie Nanosäulen aus dem Negativlack AR-N7520.12 hergestellt. Es hat sich herausgestellt, dass aufgrund des *Proximity-Effektes* nur Abstände >50 nm zwischen benachbarten Säulen realisiert werden konnten (vgl. Abschnitt 5.2.1). Diese wurden dann in einem Nickelsulfamat-Elektrolyt galvanisch zu Nickellöchern umkopiert. Für eine Gesamtdicke von 100 bis 150 μm waren die Nickelshims flexibel genug, um magnetisch auf dem Prägezylinder befestigt werden zu können. Der R2R-Heißprägeprozess wurde dann für die Herstellung von Nanosäulenarrays in Polystyrol genutzt. Es hat sich herausgestellt, dass Säulendurchmesser größer als 150 nm geprägt werden können. Bei kleineren Lochdurchmessern führt das Fließverhalten des Polystyrols zu einer Reduzierung der Säulenhöhe (vgl. Abschnitt 5.3.2). Für die Herstellung von mikrofluidischen Kanälen konnte der Prozess ebenfalls verwendet werden (vgl. Abschnitt 5.3.1). Hierfür wurden kostengünstig und schnell herstellbare Epoxid-Stahl-Master verwendet (vgl. Abschnitt 5.5). Die beiden geprägten Elemente konnten nach einer Beschichtung der Nanostrukturen mit Gold mittels thermischem Bonden ebenfalls mit dem R2R-Aufbau zu mikrofluidischen SERS-Chips kombiniert werden (vgl. Abschnitt 5.5). Da die Herstellung der Nickelshims recht zeitaufwändig ist, wurde außerdem die NIL für die

Herstellung von Nanosäulenarrays untersucht (vgl. Abschnitt 5.4). In diesem Fall wurden die nanostrukturierten Substrate mittels O_2 -Plasmaplasmabonden in PDMS-Mikrofluidikkanäle integriert (vgl. Abschnitt 5.5). Ein direkter Vergleich zwischen Simulationen und hergestellten Strukturen wäre möglich, erfordert allerdings einen extremen Aufwand, um die realen Struktur- und Beschichtungsparameter zu messen. Die Simulationen werden daher nur zur Abschätzung des Verstärkungsverhaltens genutzt. Experimentelle Untersuchungen sind jedoch unabdingbar, um die tatsächlich nutzbare Verstärkung der Strukturen zu überprüfen (vgl. Abschnitt 6.2). Die R2R-heißgeprägten SERS-Chips wurden mithilfe von Homogenitätsmessungen und konzentrationsabhängigen Messungen mit Rh6G-Lösungen als Analyt quantitativ beurteilt (vgl. Abschnitt 6.3). Es konnte ein analytischer Verstärkungsfaktor (AEF) von ca. $4,3 \times 10^4$ bestimmt werden.

Durch eine Verbesserung der elektronenstrahlolithographisch hergestellten Masterstrukturen, beispielsweise durch Verwendung eines anderen Lackes, der die Auswirkungen des *Proximity-Effektes* limitiert, könnte der Abstand zwischen benachbarten Nanosäulen reduziert und damit höhere Verstärkungen erreicht werden.

Als alternativer potentiell R2R-fähiger Prozess wurde das Aerosoljet-Drucken für die Deposition von Goldnanopartikeln untersucht. In diesem Fall wurden direkt die zuvor R2R-heißgeprägten Kanäle mit den Nanopartikeln für SERS modifiziert. Beim Drucken wurden zwei nanopartikuläre Tinten, sowie verschiedene Prozessparameter untersucht, um möglichst gleichmäßige und gleichzeitig hohe Verstärkungen zu generieren. Mit der Goldtinte *Au-LT-20* konnten mit einer Zuleitungstemperatur von $20^\circ C$ und mehr als 9 Druckwiederholungen gleichmäßige, geschlossene Nanopartikelschichten hergestellt werden, die eine homogene Verstärkung der Ramansignale bieten (vgl. Abschnitt 7.2). Die Eignung der mikrofluidischen gedruckten SERS-Chips für analytische Anwendungen wurden dann mit konzentrationsabhängigen Messungen von Rh6G- und Adenosinlösungen gezeigt. Der für die Aerosoljet-bedruckten Analysechip berechnete analytische Verstärkungsfaktor ergab sich zu $AEF = 4,1 \times 10^5$. Bei dieser Art des SERS-Chips wäre eine weitergehende Variation in Bezug auf Nanopartikelgröße und -material denkbar.

Mit beiden in dieser Arbeit untersuchten Ansätzen ließen sich funktionsfähige mikrofluidische Analysesysteme basierend auf SERS herstellen. Für ein komplettes LoC-System ist im nächsten Schritt die Integration einer Anregungsquelle notwendig. Hierfür kommen organische Laser in Frage. Die Herstellung der Laserresonatoren durch R2R-Heißprägen konnte bereits gezeigt werden [84]. Die nächste Herausforderung ist die Integration der notwendigen optischen Elemente in den Chip, um das Laserlicht auf die metallischen Nanostrukturen zu fokussieren.

Abkürzungsverzeichnis

PDMS	Polydimethylsiloxan
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
OS	OrmoStamp®
O₂	Sauerstoff
Si	Silizium
PFOTS	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silan
HMDS	Hexamethyldisilazan
Rh6G	Rhodamin 6G
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
RNS	Ribonukleinsäure
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>rounds per minute</i>)
ESL	Elektronenstrahlolithographie
R2R	Rolle-zu-Rolle (engl. <i>roll-to-roll</i>)
NIL	Nanoprägelithographie (engl. <i>nanoimprint lithography</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscope</i>)
PEC	Korrektur des Proximity-Effektes (engl. <i>proximity effect correction</i>)
PWM	Pulsweitenmodulation
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (engl. <i>metal oxide semiconductor field-effect transistor</i>)
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
LTI	Lichttechnisches Institut
SERS	oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (engl. <i>surface-enhanced Raman spectroscopy</i>)
VPP	Volumenplasmon-Polaritonen
SPP	Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. <i>surface plasmon polariton</i>)
LSPP	lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen (engl. <i>localized surface plasmon polariton</i>)
FDTD	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (engl. <i>finite-difference time-domain</i>)

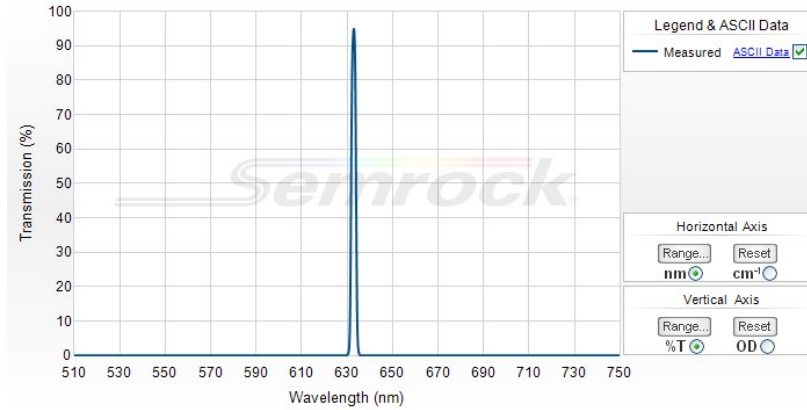
LoC	Labor-auf-dem-Chip (engl. <i>lab-on-a-chip</i>)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i>)

A Anhang

A.1 Datenblätter Filter Raman Aufbau

In Kapitel 4.4.1 wird der Aufbau für die Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) erläutert. Hier werden die Datenblätter der verwendeten Filter gezeigt.

632.8 nm MaxLine® laser clean-up filter
Part Number: LL01-633-12.5



Semrock, Inc

3625 Buffalo Road, Suite 6
 Rochester, New York 14624

Main Phone: +1 585.594.7050 (worldwide)
 Toll Free Phone: 866.736.7625 (866-SEMROCK)
 (within US and Canada)

Your filter spectrum may differ slightly from the typical spectrum above, but is certified to meet the optical specifications noted below.



632.8 nm MaxLine® laser clean-up filter

MaxLine laser-line filters transmit greater than 90% of the light at a precisely defined laser line, while offering incredibly steep edges to eliminate optical noise from non-lasing (plasma) lines and spontaneous emission.

Part Number	Size	Price ¹	Stock Status
LL01-633-12.5	12.5 mm x 3.5 mm	\$299	In Stock
LL01-633-25	25 mm x 3.5 mm	\$598	In Stock

Don't see a size you need? Contact us for custom sizing – available in less than a week (sizing fee applies).

1) US domestic pricing only. If you are ordering from outside the US, please contact your nearest [regional distributor](#) for the correct list price.

Optical Specifications

Specification	Value
Transmission Band 1	Tab > 90% 632.8 nm
Center Wavelength 1	632.8 nm
Guaranteed Minimum Bandwidth 1	Transmission guaranteed for laser wavelength only
FWHM Bandwidth 1 (nominal)	2.4 nm (typical); 4.4 nm (maximum)
Blocking Band 1	ODabs > 5 515.4 – 626.5 nm
Blocking Band 2	ODabs > 6 582.2 – 623.3 nm
Blocking Band 3	ODabs > 6 642.3 – 696.1 nm
Blocking Band 4	ODabs > 5 639.1 – 884.7 nm

General Filter Specifications

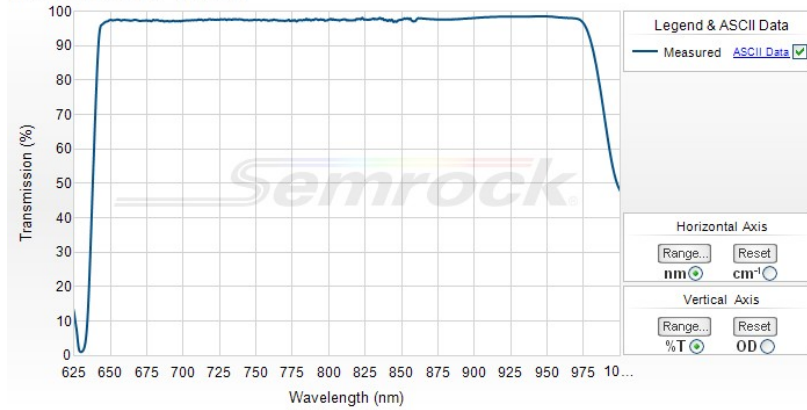
Specification	Value
Laser Wavelength 1	632.8 nm
Angle of Incidence	0 ± 2 degrees
Cone Half-angle	0.5 degrees
Optical Damage Rating	0.1 J/cm ² @ 532 nm (10 ns pulse width)
Effective Index	2.12

Physical Filter Specifications (applies to standard sized parts; contact us regarding other sizes)

Specification	Value
Transverse Dimensions (Diameter)	12.5 mm
Transverse Dimensions 2 (Diameter)	25 mm
Transverse Tolerance (mounted)	+ 0.0 / - 0.1 mm
Filter Thickness (Mounted)	3.5 mm
Filter Thickness Tolerance (Mounted)	± 0.1 mm

www.Semrock.com/FilterDetails.aspx?id=LL01-633-12.5

632.8 nm RazorEdge Dichroic™ laser-flat beamsplitter
Part Number: LPD01-633RU-25



Semrock, Inc

3625 Buffalo Road, Suite 6
 Rochester, New York 14624

Main Phone: +1 585.594.7050 (worldwide)
 Toll Free Phone: 866.736.7625 (866-SEMROCK)
 (within US and Canada)

Your filter spectrum may differ slightly from the typical spectrum above, but is certified to meet the optical specifications noted below.



632.8 nm RazorEdge Dichroic™ laser-flat beamsplitter

Each beamsplitter reflects a standard laser line incident at 45° while efficiently passing the longer Raman-shifted wavelengths. The filters exhibit ultrasteep transitions from reflection to transmission, with a guaranteed transition width of < 1% of the laser wavelength for the U-grade version.

Part Number	Size	Price ¹	Stock Status
LPD01-633RU-25	25 mm x 3.5 mm	\$559	In Stock
LPD01-633RU-25x36x1.1	25.2 mm x 35.6 mm x 1.1 (unmounted)	\$779	In Stock
LPD01-633RU-25x36x2.0	25.2 mm x 35.6 mm x 2.0 mm (unmounted)	\$779	2nd Day Ship

Don't see a size you need? Contact us for custom sizing – available in less than a week (sizing fee applies).

1) US domestic pricing only. If you are ordering from outside the US, please contact your nearest [regional distributor](#) for the correct list price.

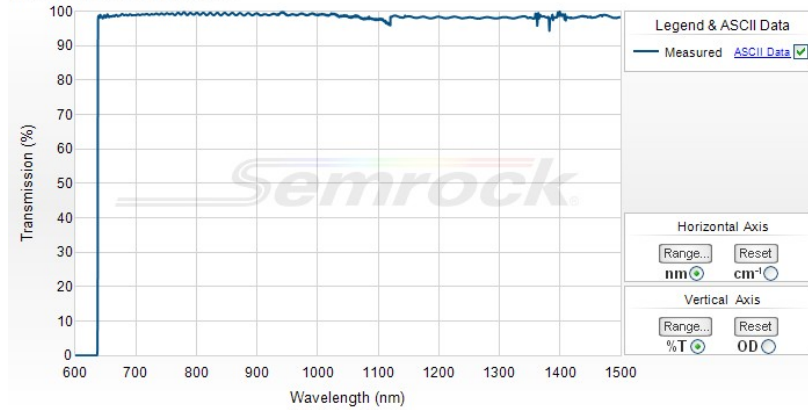
Optical Specifications

Specification	Value
Reflection Band 1	R _{abs} > 94% 632.8 nm
Reflection Band 1 (p-pol)	R _{abs} > 90% 632.8 nm
Reflection Band 1 (s-pol)	R _{abs} > 98% 632.8 nm
Edge Wavelength 1	639.1 nm
Transmission Band 1	T _{avg} > 93% 641 – 980.8 nm

General Filter Specifications

Specification	Value
Angle of Incidence	45 degrees with a shift of 0.35%/degree (40 – 50 degrees)
Cone Half-angle	0.5 degrees
Optical Damage Rating	1 J/cm ² @ 532 nm (10 ns pulse width)
Flatness	Laser Flat
Steepness	Ultra Steep
Laser Wavelength 1	632.8 nm
Edge Steepness (%)	0.5%
Edge Steepness (nm)	3.2 nm
Edge Steepness (cm ⁻¹)	78.6 cm ⁻¹
Transition Width (nm)	6.3 nm
Transition Width (cm ⁻¹)	156 cm ⁻¹
Effective Index	1.7

633 nm RazorEdge® ultrasteep long-pass edge filter
Part Number: LP02-633RU-25



Semrock, Inc

3625 Buffalo Road, Suite 6
 Rochester, New York 14624

Main Phone: +1 585.594.7050 (worldwide)
 Toll Free Phone: 866.736.7625 (866-SEMROCK)
 (within US and Canada)

Your filter spectrum may differ slightly from the typical spectrum above, but is certified to meet the optical specifications noted below.
 Note that the few % dip in transmission at about 1390 nm is a small absorption loss associated with a vibrational overtone of OH bonds in the fused silica substrate of this optical filter.



633 nm RazorEdge® ultrasteep long-pass edge filter

RazorEdge filters allow you to see the weakest signals closer to the laser line, especially for Raman spectroscopy applications. With their deep laser-line blocking, ultrawide and low-ripple passbands, hard-coated reliability, and high laser damage threshold, they offer lasting performance and value.

Part Number	Size	Price ¹	Stock Status
LP02-633RU-25	25 mm x 3.5 mm	\$779	In Stock
LP02-633RU-50	50 mm x 3.5 mm	\$2,203	2nd Day Ship

Don't see a size you need? Contact us for custom sizing – available in less than a week (sizing fee applies).

1) US domestic pricing only. If you are ordering from outside the US, please contact your nearest [regional distributor](#) for the correct list price.

Optical Specifications

Specification	Value
Transmission Band 1	T _{avg} > 93% 641 – 1427.4 nm
Edge Wavelength 1	637.7 nm
Blocking Band 1	OD _{abs} > 6 632.8 nm
Blocking Band 2	OD _{avg} > 6 513 – 632.8 nm (typical)
Transition Width (nm)	6.3 nm
Transition Width (cm ⁻¹)	156 cm ⁻¹
Edge Steepness (%)	0.5%
Edge Steepness (nm)	3.2 nm
Edge Steepness (cm ⁻¹)	78.6 cm ⁻¹

General Filter Specifications

Specification	Value
Laser Wavelength 1	632.8 nm
Angle of Incidence	0 ± 2 degrees
Cone Half-angle	5 degrees
Optical Damage Rating	0.5 J/cm ² @ 266 nm (10 ns pulse width), 1 J/cm ² @ 532 nm (10 ns pulse width)
Effective Index	1.8

Physical Filter Specifications (applies to standard sized parts; contact us regarding other sizes)

Specification	Value
Transverse Dimensions (Diameter)	25 mm
Transverse Dimensions 2 (Diameter)	50 mm

A.2 Übersicht über verwendete Siliziumwafer und Nickelshims

In dieser Arbeit wurden Nickelshims für das Rolle-zu-Rolle-Heißprägen hergestellt (vgl. Kapitel 5.2.1). Hier wird eine Übersicht über die verwendeten Resiststrukturen auf Siliziumwafern und Nickelshims gegeben.

Name	Inhalt	Layoutname
Si 14	D=d=50nm für Dosistest	
Si 15	D=200nm, d variiert, Dosis-test	20170628 – AH – test – d.gds
Ni 21A	Abstandsvariation von 35 bis 70nm in 5nm-Schritten	20180116 – AH – LoCSERS.gds
Ni 33A, Ni 32A	Abstandsvariation von 50 bis 200nm in 25nm-Schritten bei $D = 200nm$	20180716 – D200 – d50 – 200.gds
Ni 36B	Durchmesservariation von 60 bis 200nm in 20nm-Schritten bei $d = 50nm$	20180050 – diametersweep – d50nm.gds
Ni 36A	Lasergitter für Philipp Brenner	

A.3 Prozessparameter Aerosoljet-Druck

Für die gedruckten Nanopartikel-SERS-Chips wurde der Aerosoljet-Prozess genutzt (vgl. Kapitel 3.7 und 7.) Die Goldnanopartikelschichten wurden mit der Düse mit einem Durchmesser von 200 μm gedruckt.

Name	Trägerfluss [ccm]	Hüllfluss [ccm]	Geschwindigkeit [mm/s]
UTDAu	15-22	8	15
Au-LT-20	15	15	1-2

A.4 Matlab-Auswertung

Die Ramanspektren, die in dieser Arbeit gemessen wurden, liegen als .sif-Dateien vor. Diese wurden mit Matlab verarbeitet. Im Folgenden ist eine etwas verkürzte Version des Programms abgedruckt, um .sif-Dateien einzulesen, Wellenlängen in Ramanverschiebungen umzurechnen und Spektren zu mitteln und zu plotten und gegebenenfalls Peakhöhen herauszuziehen.

```
1 clc
  clear all
3 close all

5 %% Eingaben

7 lambda_rayleigh=633; %Rayleighwellenlänge in nm
  center_raman=1610; %Zentrum des aufgenommenen Spektrums in cm-1
9 stepwidth=0.105; % Schrittweite des Spektrums in nm für 300/500nm-Gitter

11 %Mitteln über alle CCD-Zeilen oder nur einen Ausschnitt
  y_start=1;
13 y_stop=512;

15 %Pfad zu Spektren
  path='U:\...\...\Testpfad\';
17
  %% Daten einlesen
19 files = dir(path);
  names = { files.name };
21 dir=cell2mat({ files.isdir });
  [i, number]=size(names);
23 allspectra=zeros(number, 512);
  allspectra_norm=zeros(number, 512);
25 savepath=strcat(path, 'figures\');
  mkdir(savepath)
27 for j=1:1:number
  if dir(1,j)==1
29 else
      spectra=char(strcat(path, names(1,j)));
31 sifread_mod(spectra);
      pic=ans;
33 hilf_min=sort(min(pic.imageData));
      for n=1:length(pic.imageData)
35 if hilf_min(n)>1
          min_value(j)=hilf_min(n);
```



```

37         break;
           end
39     end
    hilf_max(j)=max(sort(max(pic.imageData)));
41    data_total=fliplr(transpose(pic.imageData));

43    %% Berechnungen
    %%Berechnung der x-Achse in Wellenzahlen
45    center_rayleigh=1./(1./lambda_rayleigh-center_raman/1e7);%in nm
    x_help=1:1:512;
47    x_rayleigh=stepwidth.*x_help+center_rayleigh-stepwidth.*256;%in nm
    x_raman=1e7.*(1./lambda_rayleigh-1./x_rayleigh)+24;%in cm-1
49 %
    data_sum=data_total(y_start:y_stop, :);
51    data_sum=sum(data_sum);%/(y_stop-y_start); %für Normierung
    allspectra(j,:)=data_sum;
53
    % Peak bei 610cm-1 auswerten
55    maxvalue_610=max(allspectra(j,1:50));
    minvalue_610=min(allspectra(j,1:50));
57    peak_610(j)=maxvalue_610-minvalue_610;

59    %% Ausgaben

61    % Originaldaten (nur bei Bedarf plotten)
    figure
63    imagesc(pic.imageData)
    title('Originaldaten')
65    set(gca, 'CLim', [min_value, max(pic.imageData(:))]);
    data_total=fliplr(transpose(pic.imageData));
67
    figure
69    figurex=figure('Color',[1 1 1]); % Create figure
    imagesc(data_total)
71    hold on
    title('Originaldaten gedreht')
73    set(gca, 'CLim', [min_value(j), max(pic.imageData(:))]);
    end
75 end

77 %peak bei 610cm-1 auswerten
    peak_610_mean=mean(peak_610(3:number-1));
79 peak_610_std=std(peak_610(3:number-1));

```

```
81 %% Ausgaben
    % Einzelne Spektren
83 figurej=figure('Color',[1 1 1]); % Create figure
    axes5 = axes('Parent',figurej,'FontSize',12,'FontName','Times New Roman','
        CLim',[0 1]);
85 box(axes5,'on');
    xlim(axes5,[550 1700]); % center 1150
87 hold(axes5,'all');
    plot(x_raman, allspectra(4:number,:))
89 legend(names(4:number));
    hold on
91 %im Pfad stehen Messdetails wie OD-Filter und Integrationszeit
    title(path,'FontSize',12,'FontName','Times New Roman');
93 xlabel('Ramanverschiebung/cm^{-1}','FontSize',12,'FontName','Times New
    Roman');
    ylabel('Intensität/bel. Einh.','FontSize',12,'FontName','Times New Roman');
95 name=strcat(savepath,'Beispielname');
    savefig(figurej,name);
97
    % Gemittelttes Spektrum (speichern für Vergleichsplots)
99 figurel=figure('Color',[1 1 1]); % Create figure
    axes5 = axes('Parent',figurel,'FontSize',12,'FontName','Times New Roman','
        CLim',[0 1]);
101 box(axes5,'on');
    xlim(axes5,[550 1700]); % center 1150
103 hold(axes5,'all');
    plot(x_raman, allspectra_middle)
105 legend(names(3:number));
    hold on
107 title(path,'FontSize',12,'FontName','Times New Roman');
    xlabel('Ramanverschiebung/cm^{-1}','FontSize',12,'FontName','Times New
    Roman');
109 ylabel('Intensität/bel. Einh.','FontSize',12,'FontName','Times New Roman');
    name=strcat(savepath,'Beispielname-middle');
111 savefig(figurel,name);
    name_vgl=strcat(path_vgl,'Beispielkurzname-middle'); %Name für .-mat-Datei
113 save(name_vgl,'allspectra_middle');
```

content/alleRamanspektrenimOrdnerEinlesenAnhang.m

A.5 Verstärkungsfaktor EF für Aerosoljet gedruckte Nanopartikel

Für den den Verstärkungsfaktor EF werden die Signalintensitäten auf die Anzahl der beitragenden Moleküle normiert. Die Anzahl der Moleküle, die zum Referenzramansignal beiträgt, wird unter der Annahme eines Gausstrahls mit dem Anregungsvolumen $A_{Laser}h_{Gauss}$ zu $N_{ref} = c_{Ref}N_A A_{Laser}h_{Gauss}$ abgeschätzt. Die Anzahl der Moleküle, die am SERS-Signal beteiligt sind, wird mit $N_{SERS} = c_{SERS}N_A A_{Laser}h_{Au}f_{Rh6G}$ überschätzt. $f_{Rh6G} = 0,48$ ist dabei das freie Volumen eines Würfels, der mit einer Kugel gefüllt ist und gibt damit den Teil des Volumens ab, der für den Analyt zugänglich ist. Die Molekülanzahl wird dabei überschätzt und der Verstärkungsfaktor EF dadurch unterschätzt. Insgesamt ergibt sich für den Fall hier dann

$$EF = \frac{I_{SERS,norm}}{I_{ref,norm}} \times \frac{c_{Ref}h_{Gauss}}{c_{SERS}h_{Au}f_{Rh6G}} \approx 4,3 \times 10^6. \quad (A.1)$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Eigenschaften von Oberflächenplasmon-Polaritonen	7
2.2	Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen	8
2.3	Darstellung von lokalisierten Oberflächenplasmon-Polaritonen	9
2.4	Darstellung der Kopplung lokalisierter Oberflächenplasmon-Polaritonen bei verschiedenen Anregungsrichtungen	10
2.5	Darstellung der Rayleigh- und Ramanstreuung sowie der Fluoreszenz im Energie- diagramm	12
2.6	Darstellung von zwei LoC-SERS-Konzepten	16
3.1	Prinzipskizze der Softlithographie	22
3.2	Thermisches Verhalten des Schermoduls von Polymeren	24
3.3	Übersicht über die Heißprägeprozesse	25
3.4	Prinzipskizze des Rolle-zu-Rolle-Heißprägens	26
3.5	Aerosoljet-Drucken	29
4.1	Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie	31
4.2	Beugungsgitter	35
4.3	Czerney-Turner-Spektrometer	36
4.4	Skizze des Messaufbaus für Ramanspektroskopie	37
4.5	Darstellung einer Yee-Zelle	38
4.6	Schema von mit Gold bedampften Nanosäulen	39
4.7	Auswertung der Simulationsergebnisse	42
5.1	Skizze des verwendeten Rolle-zu-Rolle-Heißprägeaufbaus	43
5.2	Übersicht über Herstellungsmethoden von Masterstrukturen für das Rolle-zu-Rolle- Heißprägen	47
5.3	Schema von Nanosäulenarray	47
5.4	Auswirkung des Proximity Effektes auf Nickellochstrukturen	48
5.5	Herstellung Epoxidharzmaster	49
5.6	Vergleich von Nickelstrukturen zu Epoxidharzstrukturen	51

5.7	Querschnitte durch bei verschiedenen Temperaturen heißgeprägte Mikrofluidikkanäle	53
5.8	Einfluss von Prägedruck und Drehzahl auf die Kanaltiefe	54
5.9	Reproduzierbarkeit des Prägens von Nanosäulenarrays mit nicht-optimierten Parametern	56
5.10	Einfluss der Prägetemperatur auf Nanosäulenstrukturen	57
5.11	REM-Aufnahmen von Nanosäulen mit verschiedenen Abständen	59
5.12	Vergleich von Nickelmaster und heißgeprägter Polystyrolsäulen	60
5.13	Einfluss von Sauerstoffplasma auf OS-Nanostrukturen	62
5.14	Herstellung von Mikrofluidikchips	63
5.15	Photos von Mikrofluidikchips	64
6.1	Einfluss von Goldschichtdicke	68
6.2	Einfluss von PS-Höhe	69
6.3	Einfluss von Abrundung	71
6.4	Einfluss von schrägen Seitenflächen der Pyramide	72
6.5	Einfluss der Goldbeschichtung	73
6.6	Abhängigkeit der Verstärkung von der Goldschichtdicke	75
6.7	FIB-Schnitt	76
6.8	FIB-Schnitt	77
6.9	Konzentrationsabhängige Messung von Rh6G mit R2R-heißgeprägten Nanosäulen	78
7.1	SERS-Analyse mit UTDAu und getrocknetem Analyt	82
7.2	SERS-Analyse mit UTDAu	83
7.3	Vergleich der zwei Aerosoljet-Tinten UTDAu und Au-LT-20	84
7.4	Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von Aerosoljet-gedruckten Nanopartikelschichten	87
7.5	AFM-Messungen von Aerosoljet gedruckten Nanopartikelschichten	88
7.6	Rückstände auf den Nanopartikelschichten	89
7.7	Entfernung der Rückstände	90
7.8	Einfluss der Sauerstoffplasmabehandlung auf Verstärkung der Nanopartikelschichten	91
7.9	SERS-Gleichmäßigkeitsmessungen mit Aerosoljet gedruckten Nanopartikelschichten	92
7.10	Konzentrationsabhängige Rh6G-Messungen mit Aerosoljet bedruckten SERS-Chips	94

Literaturverzeichnis

- [1] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation [11]. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [2] G. Landsberg and L. Mandelstam. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften*, 16(28):557–558, 1928.
- [3] S. Schlücker. Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 53(19):4756–4795, 2014.
- [4] I. Nabiev, I. Chourpa, and Mi. Manfait. Applications of Raman and Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy in Medicine. *J. Raman Spectrosc.*, 25(1):13–23, 1994.
- [5] A. P. Craig, A. S. Franca, and J. Irudayaraj. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Applied to Food Safety. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, 4(1):369–380, 2013.
- [6] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 26(2):163–166, 1974.
- [7] J. D. Caldwell, O. Glembocki, F. J. Bezares, N. D. Bassim, R. W. Rendell, M. Feygelson, M. Ukaegbu, R. Kasica, L. Shirey, and C. Hosten. Plasmonic Nanopillar Arrays for Large Area, High-Enhancement Surface-Enhanced Raman Scattering Sensors. *ACS Nano*, 5(5):4046–4055, 2011.
- [8] Y. Lu, G. L. Liu, and L. P. Lee. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate. *Nano Lett.*, 5(1):5–9, 2005.
- [9] A. Pallaoro, M. R. Hoonejani, G. B. Braun, C. D. Meinhart, and M. Moskovits. Rapid Identification by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Cancer Cells at Low Concentrations Flowing in a Microfluidic Channel. *ACS Nano*, 4(4):4328–4336, 2015.
- [10] Z. Li, M. J. Deen, S. Kumar, and P. R. Selvaganapathy. Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring - Instrumentation and Potential. *Sensors (Switzerland)*, 14(9):17275–17303, 2014.

- [11] W. Wu, L. Liu, Z. Dai, J. Liu, S. Yang, L. Zhou, X. Xiao, C. Jiang, and V. A. L. Roy. Low-Cost, Disposable, Flexible and Highly Reproducible Screen Printed SERS Substrates for the Detection of Various Chemicals. *Sci. Rep.*, 5(October 2014):10208, 2015.
- [12] S. Chen, Z. Guo, D. K. Sang, H. Wang, Y. Xu, S. Tang, Q. Luo, R. Cao, X. Wang, L. Zhang, J. Liao, H. Zhang, X. F. Yu, B. Zhao, and D. Fan. Gold-patterned microarray chips for ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of ultratrace samples. *J. Raman Spectrosc.*, (September 2018):26–33, 2018.
- [13] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A versatile fabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B*, 105:5599–5611, 2001.
- [14] M. H. Lee, N. Lim, D. J. Ruebusch, A. Jamshidi, R. Kapadia, H. Jang, M. Wu, G. Cho, and A. Javey. Roll-to-Roll Anodization and Etching of Aluminum Foils for High-Throughput Surface Nanotexturing. *Nano Lett.*, 11:3425–3430, 2011.
- [15] Dan Voicu, Gabriella Lestari, Yihe Wang, Michael DeBono, Minseok Seo, Sangho Cho, and Eugenia Kumacheva. Thermoplastic microfluidic devices for targeted chemical and biological applications. *RSC Adv.*, 7(5):2884–2889, 2017.
- [16] S. H. Ng and Z. F. Wang. Hot roller embossing for microfluidics: Process and challenges. *Microsyst. Technol.*, 15(8):1149–1156, 2009.
- [17] Belachew Feysa, Christina Liedert, Liisa Kivimäki, Leena Sisko Johansson, Heli Jantunen, and Leena Hakalahti. Patterned Immobilization of Antibodies within Roll-to-Roll Hot Embossed Polymeric Microfluidic Channels. *PLoS One*, 8(7), 2013.
- [18] T. Velten, F. Bauerfeld, H. Schuck, S. Scherbaum, C. Landesberger, and K. Bock. Roll-to-roll hot embossing of microstructures. *Microsyst. Technol.*, 17(4):619–627, 2011.
- [19] Y. Deng, P. Yi, L. Peng, X. Lai, and Z. Lin. Experimental investigation on the large-area fabrication of micro-pyramid arrays by roll-to-roll hot embossing on PVC film. *J. Micromechanics Microengineering*, 24(4), 2014.
- [20] A. L. Vig, T. Mäkelä, P. Majander, V. Lambertini, J. Ahopelto, and A. Kristensen. Roll-to-roll fabricated lab-on-a-chip devices. *J. Micromechanics Microengineering*, 21(3):035006, 2011.
- [21] S. A. Maier. *Plasmonics - Fundamentals and Applications*. Springer Science+Business Media LLC, 2007.

-
- [22] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [23] S. Enoch and N. Bonod, editors. *Plasmoncs - From Basics to Advanced Topics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 16 edition, 2012.
- [24] H.-J. Kull. *Laserphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 1 edition, 2010.
- [25] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Grundlagen der Photonik*. Wiley-VCH, Weinheim, 2 edition, 2008.
- [26] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, Berlin, 4 edition, 2006.
- [27] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Phys.*, 216(4):398–410, 1968.
- [28] E. Kretschmann. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. *Zeitschrift für Phys.*, 241(4):313–324, 1971.
- [29] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, Cambridge, 7 edition, 2006.
- [30] T. Watanabe, N. Yanagihara, K. Honda, B. Pettinger, and L. Moerl. Effects of underpotentially deposited TI and Pb submonolayers on the surface-enhanced Raman scattering (SERS) from pyridine at Ag electrodes. *Chem. Phys. Lett.*, 96(6):649–655, 1983.
- [31] T. E. Furtak and D. Roy. Nature of the Active Site in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 50(17):1301–1304, 1983.
- [32] A. Smekal. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. *Naturwissenschaften*, 16(31):612–613, 1923.
- [33] W. E. Doering and S. Nie. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: Examining the roles of surface active sites and chemical enhancement. *J. Phys. Chem. B*, 106(2):311–317, 2002.
- [34] M. Kerker, D. Wang, and H. Chew. Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles: errata. *Appl. Opt.*, 19(24):4159, 1980.
- [35] A. Michota and J. Bukowska. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. *J. Raman Spectrosc.*, 34(1):21–25, 2003.

- [36] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, and Z. Q. Tian. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nat. Lett.*, 464:392–395, 2010.
- [37] W. J. Thrift, C. Q. Nguyen, M. Darvishzadeh-Varcheie, S. Zare, N. Sharac, R. Sanderson, T. J. Dupper, A. Hochbaum, F. Capolino, M. J. A. Qomi, and R. Ragan. Driving Chemical Reactions in Plasmonic Nanogaps with Electrohydrodynamic Flow. *ACS Nano*, 11(11):11317–11329, 2017.
- [38] X. Liu, S. Lebedkin, H. Besser, W. Pfleging, S. Prinz, M. Wissmann, P. M. Schwab, I. Nazarenko, M. Guttman, M. M. Kappes, and U. Lemmer. Tailored Surface-Enhanced Raman Nanopillar Arrays Fabricated by Laser-Assisted Replication for Biomolecular Semiconductor Lasers. *ACS Nano*, 9(1):260–270, 2015.
- [39] Q. Yu, P. Guan, D. Qin, G. Golden, and P. M. Wallace. Inverted size-dependence of surface-enhanced Raman scattering on gold nanohole and nanodisk arrays. *Nano Lett.*, 8(7):1923–1928, 2008.
- [40] E. C. Le Ru, E. Blackie, Meyer M., and P. G. Etchegoin. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *J. Phys. Chem. C*, 111:13794–13803, 2007.
- [41] L. Chen and J. Choo. Recent advances in surface-enhanced Raman scattering detection technology for microfluidic chips. *Electrophoresis*, 29(9):1815–1828, 2008.
- [42] L. X. Quang, C. Lim, G.H. Seong, J. Choo, K. J. Do, and S. K. Yoo. A portable surface-enhanced Raman scattering sensor integrated with a lab-on-a-chip for field analysis. *Lab Chip*, 8(12):2214–2219, 2008.
- [43] B. Peng, G. Li, D. Li, S. Dodson, Q. Zhang, J. Zhang, Y. H. Lee, H. V. Demir, X. Y. Ling, and Q. Xiong. Vertically aligned gold nanorod monolayer on arbitrary substrates: Self-assembly and femtomolar detection of food contaminants. *ACS Nano*, 7(7):5993–6000, 2013.
- [44] A. Walter, A. März, W. Schumacher, P. Rösch, and J. Popp. Towards a fast, high specific and reliable discrimination of bacteria on strain level by means of SERS in a microfluidic device. *Lab Chip*, 11(6):1013–1021, 2011.
- [45] L. Wu, Z. Wang, S. Zong, and Y. Cui. Rapid and reproducible analysis of thiocyanate in real human serum and saliva using a droplet SERS-microfluidic chip. *Biosens. Bioelectron.*, 62:13–18, 2014.

- [46] H. Liu, J. Liu, S. Li, L. Chen, H. Zhou, J. Zhu, and Z. Zheng. Fiber-optic SERS microfluidic chip based on light-induced gold nano-particle aggregation. *Opt. Commun.*, 352:148–154, 2015.
- [47] J.-W. Liu, J.-L. Wang, W.-R. Huang, L. Yu, X.-F. Ren, W.-C. Wen, and S.-H. Yu. Ordering Ag nanowire arrays by a glass capillary: A portable, reusable and durable SERS substrate. *Sci. Rep.*, 2:1–7, 2012.
- [48] G. Chen, Y. Wang, H. Wang, M. Cong, L. Chen, Y. Yang, Y. Geng, H. Li, S. Xu, and W. Xu. A highly sensitive microfluidics system for multiplexed surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection based on Ag nanodot arrays. *RSC Adv.*, 4(97):54434–54440, 2014.
- [49] Y. Deng, M. N. Idso, D.D. Galvan, and Q. Yu. Optofluidic microsystem with quasi-3 dimensional gold plasmonic nanostructure arrays for online sensitive and reproducible SERS detection. *Anal. Chim. Acta*, 863(1):41–48, 2015.
- [50] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Couraud, and H. Launois. Electron beam lithography: resolution limits and applications. page 19, 2000.
- [51] Y. Todokoro, A. Kajiya, and H. Watanabe. Conductive two-layer resist system for electron-beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6(1):357, 1988.
- [52] T. H. P. Chang. Proximity effect in electron-beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(6):1271, 1975.
- [53] M. A. McCord and T. H. Newman. Low voltage , high resolution studies of electron beam resist exposure and proximity effect. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(6):3083, 1992.
- [54] L. E. Ocola. Nanoscale geometry assisted proximity effect correction for electron beam direct write nanolithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 27(6):2569, 2009.
- [55] G. Schanz and K. Bade. Microelectroforming of Metals. In Henry Baltes, Oliver Brand, Gary K. Fedder, Christofer Hierold, Jan G. Korving, Osamu Tabata, Detlef Löhe, and Jürgen Hausselt, editors, *Microengineering Met. Ceram. Part II Spec. Replication Tech. Autom. Prop.*, pages 395–420. Wiley-VCH, 2005.
- [56] W. Menz, J. Mohr, and O. Paul. *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Wiley-VCH, Weinheim, 3 edition, 2005.
- [57] A. Kumar and G. M. Whitesides. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching. *Appl. Phys. Lett.*, 14(63), 1993.

- [58] A. Fernández, J. Medina, C. Benkel, M. Guttman, B. Bilenberg, L. H. Thamdrup, T. Nielsen, Clivia M. S Torres, and N. Kehagias. Residual layer-free Reverse Nanoimprint Lithography on silicon and metal-coated substrates. *Microelectron. Eng.*, 141:56–61, 2015.
- [59] A. Fernández, A. Francone, L.H. Thamdrup, A. Johansson, B. Bilenberg, T. Nielsen, M. Guttman, C. M. S. Torres, and N. Kehagias. Hierarchical surfaces for enhanced self-cleaning applications. *J. Micromechanics Microengineering*, 27:45020, 2017.
- [60] Min Jee Jang and Yoonkey Nam. Aqueous micro-contact printing of cell-adhesive biomolecules for patterning neuronal cell cultures. *Biochip J.*, 6(2):107–113, 2012.
- [61] Tobias Haeberle, Florin Loghin, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, and Paolo Lugli. Carbon nanotube thin-film transistors featuring transfer-printed metal electrodes and a thin, self-grown aluminum oxide gate dielectric. *IEEE-NANO 2015 - 15th Int. Conf. Nanotechnol.*, pages 160–163, 2015.
- [62] Yiping Zhao, Roman Truckenmuller, Marloes Levers, Wei Shu Hua, Jan de Boer, and Bernke Papenburg. High-definition micropatterning method for hard, stiff and brittle polymers. *Mater. Sci. Eng. C*, 71:558–564, 2017.
- [63] Sophie Xing An. *Nanoimprintlithographie und PDMS-Mikrofluidik für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [64] J. Amboli. *Design and fabrication of gold nano-pillar arrays for SERS analysis*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [65] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science (80-.)*, 272(April):85–88, 1996.
- [66] M. Worgull. *Hot Embossing - Theory and Technology of Microreplication*. William Andrew, Oxford, UK, 1st edition, 2009.
- [67] H.-R. Tränkler and L. M. Reindl, editors. *Sensortechnik - Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2 edition, 2018.
- [68] M. Hecke and W. K. Schomburg. Review on micro molding of thermoplastic polymers. *J. Micromechanics Microengineering*, 14(3), 2004.
- [69] H. Kipphan, editor. *Handbuch der Printmedien*. Springer, Berlin und Heidelberg, 1 edition, 2000.

-
- [70] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [71] D. Meschede, editor. *Gerthsen Physik*. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 25 edition, 2015.
- [72] NanoWizard® AFM Handbook. Technical report, JPK Instruments, 2012.
- [73] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop - Theoretische Grundlagen. *Zeitschrift für Phys.*, 109(9-10):553–572, 1938.
- [74] Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA. Technical Report November, Carl Zeiss NTS GmbH, 2004.
- [75] M. Stohrer, E. Hering, and R. Martin. *Physik für Ingenieur*. Springer-Verlag Berlin, 2012.
- [76] K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 14(8):302–307, 1966.
- [77] W. M. Haynes, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, London, 97 edition, 2016.
- [78] E. D. Palik, editor. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, New York, 1998.
- [79] UV-Curable Hybrid Polymers for Micro Optical Components. Technical report, micro resist technology GmbH, Berlin, 2018.
- [80] J.-P. Bérenger. Perfectly Matched Layer (PML) for Computational Electromagnetics. *Synth. Lect. Comput. Electromagn.*, 2(1):1–117, 2007.
- [81] S. D. Gedney and B. Zhao. An auxiliary differential equation formulation for the complex-frequency shifted PML. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 58(3):838–847, 2010.
- [82] Larissa Kohler. *Untersuchung der oberflächenverstärkten Ramanstreuung in mikrofluidischen Analysesystemen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [83] A. Habermehl, N. Strobel, R. Eckstein, N. Bolse, A. Mertens, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, and U. Lemmer. Lab-on-chip, surface-enhanced Raman analysis by aerosol jet printing and roll-to-roll hot embossing. *Sensors (Switzerland)*, 17(10):1–11, 2017.
- [84] A. Habermehl, B. Brenner, R. Huber, A. Mertens, F. Winkler, L. Hahn, M. Guttman, C. Eschenbaum, and U. Lemmer. Roll-to-Roll Hot Embossing of 1D and 2D photonic nanostructures. *Adv. Eng. Mater.*, accepted.

- [85] Simon Ramsteiner. *Weiterentwicklung des Rolle-zu-Rolle-Heißprägebraufbaus zur Herstellung von Nanostrukturen*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [86] National Instruments. Omega CN7500 Controller, 2012.
- [87] Katrin Haulitschke. *Entwicklung und Aufbau eines mikrofluidischen Systems zur Partikeldetektion*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [88] W. Zhou, Y. Huang, E. Menard, N. R. Aluru, J. A. Rogers, and A. G. Alleyne. Mechanism for stamp collapse in soft lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 87(25):1–3, 2005.
- [89] Teri W. Odom, J. Christopher Love, Daniel B. Wolfe, Kateri E. Paul, and George M. Whitesides. Improved pattern transfer in soft lithography using composite stamps. *Langmuir*, 18(13):5314–5320, 2002.
- [90] A. Bietsch and B. Michel. Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *J. Appl. Phys.*, 88(7):4310–4318, 2000.
- [91] G. T. Roman, T. Hlaus, K. J. Bass, T. G. Seelhammer, and C.T. Culbertson. Sol-gel modified poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices with high electroosmotic mobilities and hydrophilic channel wall characteristics. *Anal. Chem.*, 77(5):1414–1422, 2005.
- [92] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, and H. Biebuyck. Stability of Molded Polydimethylsiloxane Microstructures. *Adv. Mater.*, 9(9):741–746, 1997.
- [93] N. Bolse, R. Huber, A. Habermehl, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, and U. Lemmer. A low-cost versatile fluorescence quenching detection system for liquid- and vapor-phase sensing. In *Proc. IEEE Sensors*, volume 2017-Decem, 2017.
- [94] C. Hamon and L. M. Liz-Marzán. Hierarchical Assembly of Plasmonic Nanoparticles. *Chem. - A Eur. J.*, 21(28):9956–9963, 2015.
- [95] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 78(9), 1997.
- [96] J. M. Nam, J. W. Oh, H. Lee, and Y. D. Suh. Plasmonic Nanogap-Enhanced Raman Scattering with Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, 49(12):2746–2755, 2016.
- [97] Xin Liu. *Organic Semiconductor Lasers and Tailored Nanostructures for Raman Spectroscopy*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.

-
- [98] S. Bhattacharya, A. Datta, J.M. Berg, and S. Gangopadhyay. Studies on Surface Wettability of Poly(Dimethyl) Siloxane (PDMS) and Glass Under Oxygen-Plasma Treatment and Correlation With Bond Strength. *J. Microelectromechanical Syst.*, 14(3):590–597, 2005.
- [99] K. Chau, B. Millare, A. Lin, S. Upadhyayula, V. Nunez, H. Xu, and V. I. Vullev. Dependence of the quality of adhesion between poly(dimethylsiloxane) and glass surfaces on the composition of the oxidizing plasma. *Microfluid. Nanofluidics*, 10(4):907–917, 2011.
- [100] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and George M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70(23):4974–4984, 1998.
- [101] M. A. Eddings, M. A. Johnson, and B. K. Gale. Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices. *J. Micromechanics Microengineering*, 18(6):067001, 2008.
- [102] G. L. Liu and L. P. Lee. Nanowell surface enhanced Raman scattering arrays fabricated by soft-lithography for label-free biomolecular detections in integrated microfluidics. *Appl. Phys. Lett.*, 87(7), 2005.
- [103] A. Habermehl, R. Eckstein, N. Strobel, N. Bolse, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, and U. Lemmer. Microfluidic surface-enhanced Raman analysis systems by aerosol jet printing: Towards low-cost integrated sensor systems. In *Proc. IEEE Sensors*, pages C–4–126, 2017.
- [104] W.W. Yu and I. M. White. Inkjet Printed Surface Enhanced Raman Spectroscopy Array on Cellulose Paper. *Anal. Chem.*, 82(23):9626–9630, 2010.
- [105] S.-H. Ciou, Y.-W. Cao, H.-C. Huang, D.Y. Su, and C.-L. Huang. SERS Enhancement Factors Studies of Silver Nanoprism and Spherical Nanoparticle. *J. Phys. Chem. C*, 113:9520–9525, 2009.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, deren Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

- An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit, die wertvollen Ratschläge und alle Freiheiten.
- Prof. Dr. Henning Fouckhardt danke ich für die Übernahme des Korreferats.
- Vielen Dank an die KSOP, die mich während der letzten Jahre finanziell unterstützt hat und die meine Doktorandenzeit durch interessante Veranstaltungen abwechslungsreich gestaltet hat.
- Bei Ralph Eckstein, Noah Strobel und Philipp Brenner bedanke ich mich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei den Aerosoljet-gedruckte SERS-Chips, bzw. dem LoC-SERS-Projekt.
- Xin Liu danke ich für ihre Unterstützung insbesondere am Anfang meiner Doktorandenzeit.
- Bei Manuel, Carsten und Fabi möchte ich mich für ihre Geduld und guten Ratschläge beim Korrigieren dieser Arbeit bedanken.
- Bei Carsten bedanke ich mich außerdem für die vielen konstruktiven Diskussionen und seine Hilfe im Laserlabor.
- Besonderer Dank gilt meinen studententischen Helfern Florian, Simon, Larissa, Luis, Matthias, Ivan, Sophie und Jayeeta. Durch eure Abschlussarbeiten und Hiwi-Tätigkeiten habt ihr mir einiges beigebracht und wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.
- Bei der ganzen MNOS-Gruppe bedanke ich mich für viele Stücke Kuchen, interessante Vorträge und Diskussionen.
- Astrid und Claudia möchte ich für ihre Hilfe bei allem Bürokratischen danken.
- Meinen Bürokollegen (Xin, Tobias, Nico, Carsten, Robert, Arne, Larissa und Adrian) danke ich für Abwechslung, viele Espressi und die immer gute Stimmung.

- Robert, Carsten, Tim, Adrian, Qihao, Manuel, Dominik und Fabi, vielen Dank für die schönen Mittagspausen.
- Bei meinen Freunden außerhalb des LTI und ganz besonders bei meiner Familie bedanke ich mich für die Unterstützung nicht nur aber insbesondere in den letzten Monaten.

Betreute studentische Arbeiten

- Jayeeta Amboli, Design and fabrication of gold nano-pillar arrays for SERS analysis, Masterarbeit, 2018
- Sophie Xing An, Nanoimprintlithographie und PDMS-Mikrofluidik für die oberflächenverstärkte Ramananalyse, Bachelorarbeit, 2018
- Ivan Tarnapolsky, Development of an optical system in Polydimethylsiloxane for a Lab-on-a-Chip application, Masterarbeit, 2018
- Matthias Allkemper, Rolle-zu-Rolle hergestellte organische Laser und deren Evaluierung als Anregungsquelle in lab-on-chip oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie, Masterarbeit, 2017
- Luis Adrian Pérez Covarrubias, Handbook for nanoimprint lithography at LTI, Praktikum Europhotonics
- Larissa Kohler, Untersuchung der oberflächenverstärkten Ramanstreuung in mikrofluidischen Analysesystemen, Masterarbeit, 2016
- Simon Ramsteiner, Weiterentwicklung des Rolle-zu-Rolle-Heißpräge-aufbaus zur Herstellung von Nanostrukturen, Bachelorarbeit, 2015
- Florian König, Heißprägen von SERS-Substraten, Bachelorarbeit, 2015

Publikationsliste

Publikationen in referierten Zeitschriften

- **A. Habermehl**, P. Brenner, R. Huber, A. Mertens, F. Winkler, L. Hahn, M. Guttmann, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Roll-to-Roll Hot Embossing of 1D and 2D photonic nanostructures, *Advanced Engineering Materials*, *accepted*
- **A. Habermehl**, N. Strobel, R. Eckstein, N. Bolse, A. Mertens, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Lab-on-Chip, Surface-Enhanced Raman Analysis by Aerosol Jet Printing and Roll-to-Roll Hot Embossing, *Sensors*, 17(10), 2401 (2017)
- N. Bolse, R. Eckstein, **A. Habermehl**, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Reliability of Aerosol Jet Printed Fluorescence Quenching Sensor Arrays for the Identification and Quantification of Explosive Vapors, *ACS Omega*, 2, 6500 (2017)
- N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, **A. Habermehl**, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, A digitally printed optoelectronic nose for the selective trace detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescence quenching, *Flexible and Printed Electronics* 2, 024001 (2017)

Konferenzbeiträge

- S. Delbeck, B. Schmitz, A. Nabers, K. Gerwert, **A. Habermehl**, U. Lemmer, H. M. Heise, Applications of tapered flat silver halide fibers chemically modified by 12-mercaptododecanoic acid NHS ester for infrared biospectroscopy with prospects for medical diagnostics, *Proc. SPIE BIOS*, **10872**, 10872-18 (2019)
- **A. Habermehl**, J.-H. Rakebrandt, P. Brenner, R. Huber, A. Mertens, M. Guttmann, F. Winkler, W. Pfleging, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Comparing roll-to-roll and laser-assisted hot embossing for micro- and nanofabrication, *Proc. SPIE Nanoscience + Engineering*, **10730**, 107300F (2018)

- J.-H. Rakebrandt, H. Besser, A. Reif, **A. Habermehl**, M. Guttman, M. Wissmann, C. Eschenbaum, U. Lemmer, H.-J. Seifert, W. Pflöging, Fabrication of nanostructured polymers by laser-assisted hot embossing for biological and optical applications, *Proceedings of the 18th International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology (euspen)*, S.289-290 (2018)
- **A. Habermehl**, R. Eckstein, N. Strobel, N. Bolse, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Microfluidic surface-enhanced Raman analysis systems by aerosol jet printing, *Proc. IEEE SENSORS 2017*, 1410 (2017)
- N. Bolse, R. Huber, **A. Habermehl**, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, A low-cost versatile fluorescence quenching detection system for liquid- and vapor-phase sensing, *Proc. IEEE SENSORS 2017*, 1644 (2017)
- N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, **A. Habermehl**, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Discrimination of trace nitroaromatics using linear discriminant analysis on aerosol jet printed fluorescent sensor arrays, *Proc. SPIE Optics and Optoelectronics 10231*, 102310R (2017)
- **A. Habermehl**, Ralph Eckstein, Nico Bolse, Gerardo Hernandez-Sosa, Carsten Eschenbaum, Uli Lemmer, Roll-to-Roll Fabrication Approaches for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Engineering and Life, Hannover* (2016)
- N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, **A. Habermehl**, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Printed sensor arrays for the fluorescence detection of explosive traces, *Engineering and Life, Hannover* (2016)
- **A. Habermehl**, Roll-to-Roll Fabrication of SERS Substrates, *IMT workshop: In-vitro biosensing - spectroscopy, imaging, sensing*, (2016)
- **A. Habermehl**, R. Eckstein, F. König, X. Liu, C. Eschenbaum, U. Lemmer, SERS-Substrate zur Integration in mikrofluidische Sensorsysteme, *Proc. MikroSystemTechnik Kongress*, **P12.7** (2015)
- **A. Habermehl**, R. Eckstein, C. Eschenbaum, U. Lemmer, Fabrication of SERS substrates by roll-to-roll hot embossing, *Summerschool Nano-Optics: Principles enabling basic research and applications* (2015)
- K. Dopf, P. M. Schwab, C. Moosmann, **A. Habermehl**, U. Lemmer, H. Eisler, Complementary Microscopy Platform for Investigations of Hybrid Nanostructures Comprising Quantum Dots and Plasmonic Particles, *Proceedings of Symposium II of the Materials Research Society Fall Meeting 2014*, **1748** (2015)

- K. Dopf, S. Heunisch, P. Schwab, C. Moosmann, **A. Habermehl**, U. Lemmer, H. Eisler, Superresolution optical fluctuation imaging (SOFI) aided nanomanipulation using AFM for novel artificial arrangements of chemically functionalized colloidal quantum dots and plasmonic structures, *Proc. SPIE, Photonics Europe*, **9126**, 91260N (2014)