

**В.А. Данько, І.З. Індутний, Ю.В. Ушенін, П.М. Литвин,  
В.І. Минько, П.Є. Шепелявий, М.В. Луканюк, А.А. Корчовий, Р.В. Христосенко**

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна  
тел. +380 44 525 5487, [indutnyy@isp.kiev.ua](mailto:indutnyy@isp.kiev.ua)

## **РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРНИХ ЧИПІВ З ПІДВИЩЕНОЮ ЧУТЛИВІСТЮ ТА ПОКРАЩЕНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСУ**



*Виконано інноваційний проект з розробки технологічного методу виготовлення сенсорних чипів з підвищеною чутливістю для біосенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР), які працюють в схемі Кречмана. Підвищення чутливості такого сенсора досягається за рахунок формування височастотної періодичної ґратки на поверхні сенсорного чипа за допомогою інтерференційної фотолітографії. Оптимізовано технологічні процеси, виготовлено та випробувано дослідний зразок модернізованого ППР рефрактометра та експериментальну партію наноструктурованих сенсорних чипів з просторовими частотами до 3400 ліній/мм. Досягнуто збільшення чутливості ППР рефрактометра у 4,7 рази за рахунок застосування наноструктурованих чипів.*

*Ключові слова:* поверхневий плазмонний резонанс, біосенсори, інтерференційна літографія, вакуумні халькогенідні фоторезисти.

Оптичні сенсори на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) широко використовуються в біології, медицині, екології, харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, в сільському господарстві тощо [1–5]. Однак чутливість зазначених біосенсорів знижується при зменшенні розміру досліджуваних біологічних молекул. Зокрема, сучасні біосенсори на основі ППР зазвичай недостатньо чутливі для детектування взаємодії протеїнів з молекулами лігандів малих розмірів [6].

Як показали попередні теоретичні дослідження французьких авторів [7] та власні експериментальні дослідження [8], одним із спо-

собів підвищення чутливості біосенсора на основі ППР, який працює в схемі Кречмана, є формування періодичної ґратки на поверхні металічного шару чипа такого сенсора. Періодичні рельєфні наноструктури формуються за допомогою сучасних літографічних технологій: електронно-променевої чи іонно-променевої літографії [9, 10], наносферної літографії [11], наностампування [12], оптичної літографії в далекій ультрафіолетовій ділянці спектру [13] та інших достатньо затратних технологічних процесів. Як результат, їх вартість є занадто високою, що ставить під сумнів можливість їх широкого застосування.

Водночас більш дешевою і технологічно простішою є інтерференційна літографія (ІЛ), яку можна використовувати для формування впорядкованих металічних наноструктур [14,

15]. В попередніх дослідженнях було показано, що ІЛ з використанням високороздільного вакуумного фоторезисту на основі халькогенідного скла (ХС) є перспективною технологією для формування одно- та двовимірних субмікронних періодичних структур на поверхні металевих плівок, напівпровідників та діелектриків [16, 17].

Тому основним завданням інноваційного проекту була розробка та оптимізація технологічних процесів інтерференційної фотолітографії з використанням вакуумних фоторезистів для виготовлення сенсорних чипів з підвищеною чутливістю та покращеними фізико-механічними характеристиками для оптичних сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

#### РОЗРОБКА ТА МОНТАЖ ОПТИЧНИХ СХЕМ Й ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИСОКЧАСТОТНИХ ПЛАЗМОННИХ СТРУКТУР

Теоретичними розрахунками показано, що для ефективного підвищення чутливості сенсорних чипів поверхня плазмон-генерувального шару золота повинна бути наноструктурованою з періодом ґратки від 3000 до 3400 нм<sup>-1</sup>. Щоб виготовити такі високочастотні структури необхідно оптимізувати технологічні процеси вакуумного нанесення шару золота та вакуумного халькогенідного фоторезисту, експонування, післяекспозиційної обробки, протравлювання плазмон-генерувального шару.

Схему технологічного процесу інтерференційної літографії показано на рис. 1. Багатошарова структура (рис. 1, а), яка містить підкладку (1), робочий шар золота (2) та шар фоторезисту (3), експонується інтерференційним полем від двох когерентних лазерних пучків (4). Період інтерференційної картини ( $\Lambda$ ) визначається співвідношенням:  $\Lambda = \lambda / 2n \sin(\theta/2)$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі світла у вакуумі,  $n$  — показник заломлення середовища, в якому формується інтерференційна картина,  $\theta$  — кут сходження променів.

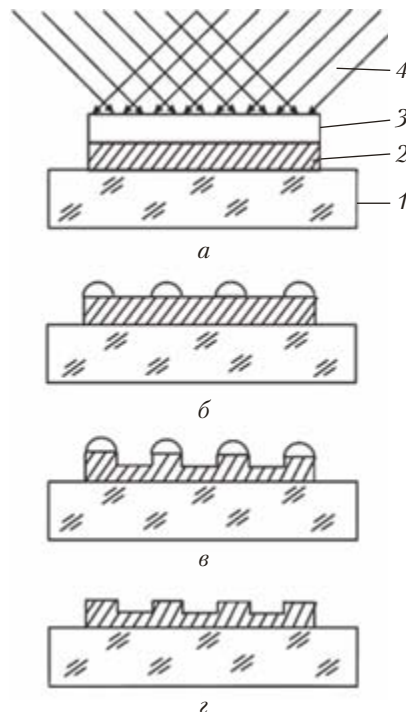


Рис. 1. Схема технологічного процесу інтерференційної літографії

Після експонування проходить контрольоване селективне протравлювання неорганічного халькогенідного фоторезисту і формування маски, яка складається з паралельних штрихів (рис. 1, б). Потім відбувається протравлювання матеріалу робочого, в нашому випадку плазмон-генерувального, шару золота (рис. 1, в). Після видалення маски залишається дифракційна структура на поверхні робочого шару (рис. 1, г).

Встановлено, що оптимальними умовами для вакуумного нанесення золота за технологією ІЛ є наступні. Зразки готували шляхом послідовного термічного випаровування у вакуумі ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) та осадження на підкладки адгезивного шару хрому (Cr) товщиною 3 нм, шару металу (Au) завтовшки 40–50 нм та шарів халькогенідного фоторезисту товщиною 50–100 нм (залежно від просторової частоти наноструктур). Як підкладки використовували поліровані пластини зі скла Ф1 ( $n = 1,615$ ) розміром  $20 \times 20 \times 1$  мм. Контроль товщини під

час нанесення плівок здійснювали кварцевим вимірювачем товщини КИТ-1, а після осадження — мікроінтерферометром МІІ-4 та еліпсометром ЛЕФ-3М.

Запис інтерференційних структур на плівках халькогенідного фоторезисту здійснювали за допомогою інтерференційної картини від випромінювання гелій-кадмієвого лазера ( $\lambda = 441,6$  нм) з заданою просторовою частотою. Оптимальна величина експозиції при записуванні високочастотних інтерференційних масок складала  $0,2\text{--}0,5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Після експонування за допомогою обробки у вибраному селективному протравлювачі на основі безводного розчину етилендіаміну формувалася літографічна маска, через яку відбувалося протравлювання плівки металу.

Протравлювання фоторезисту та плазмон-генерувального шару контролювали *in situ* за допомогою реєстрації нефотоактивного довгохвильового світла, дифрагованого від рельєфної структури, яка формується під час протравлювання. Після видалення в розчині луку залишків фоторезисту, промивання та висушування отримували сформовану металічну періодичну структуру.

На рис. 2. показано фотографію оптичної схеми, зібраної на віброзахисеній плиті в приміщенні з контрольованими температурою та вологістю.



Рис. 2. Оптична схема запису інтерференційної картини на чипах для ППР-рефрактометра

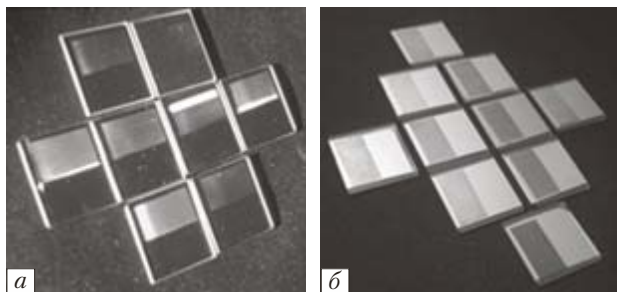
## ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ХАРАКТЕРИСТИК

Після оптимізації технології інтерференційної літографії було виготовлено тридцять двоканальних експериментальних Au-чипів з різними характеристиками ґраток (глибина рельєфу, шпаруватість, період). Періодична структура формувалася лише на одній частині чипа, друга частина залишалася вкритою неструктурованою плівкою золота. Такі зразки готували для виконання порівняльних досліджень на двоканальному приладі. В роботі було використано розроблений в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України двоканальний модернізований ППР-рефрактометр ПЛАЗМОН-71М в конфігурації Кречмана, джерелом випромінювання в якому є напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 850 нм.

Просторова частота ґратки обиралася з умови близькості до брегівського відбивання. Теоретичне моделювання в роботі [7] виконано для ґраток синусоїдального профілю з малою глибиною рельєфу. Для них можна оцінити приблизно значення брегівського періоду ґратки ( $\Lambda_B$ ) за допомогою простої формули [18]:

$$\Lambda_B = 0,5\lambda_0 [(\epsilon_{mr} + \epsilon_D)/\epsilon_{mr}\epsilon_D]^{1/2} / \cos\varphi, \quad (1)$$

де  $\lambda_0$  — довжина хвилі світла у вакуумі,  $\varphi$  — азимутальний кут, який визначається як кут між площиною падіння зондуєчого променя та хвильовим вектором ґратки, який перпендикулярний до штрихів ґратки,  $\epsilon_D = n^2$  — діелектрична константа середовища ( $n$  — показник його заломлення, в дослідженнях використано розчин води з гліцерином) та  $\epsilon_{mr}$  — дійсна частина діелектричної сталої металу (в досліджуваному випадку — золота). Для межі Au-вода (показник заломлення води при 20 °С становить 1,333) при довжині хвилі збудження 850 нм умова брегівського резонансу відповідає періоду ґратки біля 309 нм (просторова частота  $\nu = 3240$  лін/мм).



**Рис. 3.** Двоканальні експериментальні чипи: *a* – освітлення перпендикулярно до штрихів ґраток, *б* – паралельно до них

Тут використано діелектричну проникність Au з [19]. При збільшенні показника заломлення середовища, яке контактує з золотом, умова резонансу задовольняється при менших значеннях періоду ґратки. Так, для гліцерину з  $n = 1,474$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  брегівський резонанс відповідає періоду  $277\text{ нм}$  ( $\nu = 3610\text{ лін/мм}$ ). Виходячи з наведених оцінок, методом ІЛ було виготовлено зразки з просторовими частотами періодичного нанорельєфу, обраними із зазначеного інтервалу.

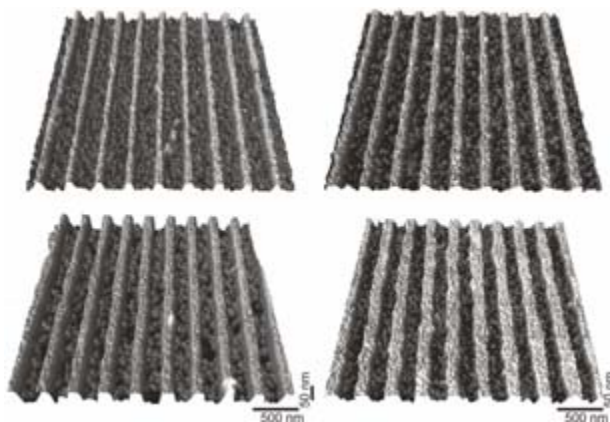
На рис. 3 показано фотографії першої серії двоканальних експериментальних чипів, де *a* – поліхроматичне освітлення падає перпендикулярно штрихам ґраток, *б* – паралельно до цих штрихів. В першому випадку спостерігаються спектри на поверхні зразків, які виникають через дифракцію світла на ґратках, в другому – відмічено різну інтенсивність відбивання на ґратках з різною глибиною рельєфу.

Для визначення форми профілю рельєфних елементів періодичної структури та їх розмірів використовували мікроскоп атомних сил Dimension 3000 Scanning Probe Microscope (Digital Instruments Inc., Tonawanda, NY, USA). Просторову частоту ґраток визначали за допомогою оптичного стенда на основі гоніометра Г5М з точністю  $\pm 5\text{ лін/мм}$ .

На рис. 4 показано зображення рельєфу, отримане за допомогою атомного силового мікроскопу (АСМ), серії зразків з однаковим періодом ґратки, але з різною шириною штрихів: від  $90$  до  $150\text{ нм}$ .

ППР-рефрактометр ПЛАЗМОН-71М дозволяє вимірювати кутові залежності інтенсивності внутрішнього відбиття  $R(\theta)$  для плівки золота й визначати положення мінімуму відбиття ( $\theta_{\min}$ ), яке відповідає збудженню поверхневих плазмонів на межі плівка Au–оточуюче середовище.  $\theta_{\min}$  є досить чутливим до зміни показника заломлення  $n$  середовища біля поверхні плівки Au, що і дозволяє реєструвати процеси, які призводять навіть до дуже малих змін  $n$  в цій області. Для визначення сенсорної чутливості структур, тобто впливу показника заломлення оточуючого середовища на зсув резонансного мінімуму, водний розчин гліцерину різної концентрації вводився в протічну двоканальну кювету, розташовану над досліджуванним зразком таким чином, щоб забезпечувати контакт рідини зі структурою, при цьому один канал відповідав контрольній плівці золота, а другий – наноструктурованій плівці (з поверхневим рельєфом у вигляді ґратки).

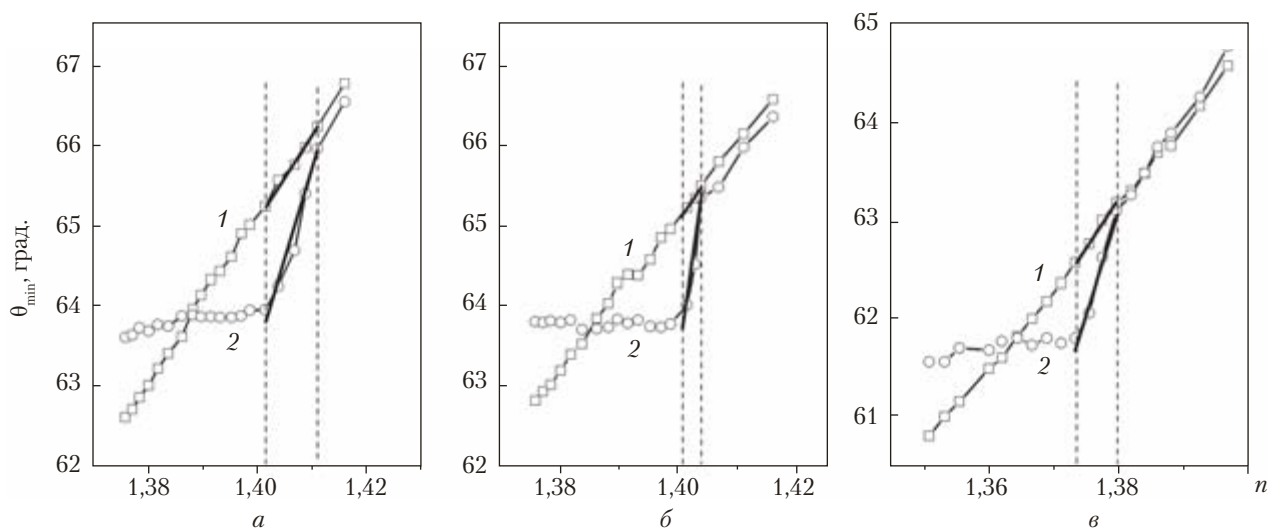
Детальні дослідження чутливості структурованих чипів було проведено на зразках,



**Рис. 4.** АСМ зображення ґраток з періодом  $296,6 \pm 0,5\text{ нм}$  та різною скважністю



**Рис. 5.** АСМ зображення Au-чипів з періодом  $296,6 \pm 0,5\text{ нм}$  і середньою глибиною рельєфу  $13,5 \pm 2\text{ нм}$  (*a*) та  $21,0 \pm 2\text{ нм}$  (*б*)



**Рис. 6.** Залежність положення ППР резонансу  $\theta_{\min}$  від  $n$  для стандартного Au-чипа з плоскою поверхнею (крива 1 на (а), (б), та (в)) та Au-ґраток з періодом  $296,6 \pm 0,5$  нм і глибиною рельєфу  $13,5 \pm 2$  нм (крива 2 на (а)) і  $21,0 \pm 2$  нм (крива 2 на (б)). Крива 2 (в) відображає залежність  $\theta_{\min}$  від  $n$  для Au-ґратки з періодом  $302,0 \pm 0,5$  нм і середньою глибиною рельєфу  $17,5 \pm 2$  нм

АСМ зображення яких наведено на рис. 5. Ці ґратки мали однаковий період –  $296,6 \pm 0,5$  нм ( $\nu = 3372$  мм<sup>-1</sup>), але різний час протравлювання золотої плівки через фоторезистивну маску, в результаті чого отримано різну глибину рельєфу:  $13,5 \pm 2$  нм (а) та  $21,0 \pm 2$  нм (б).

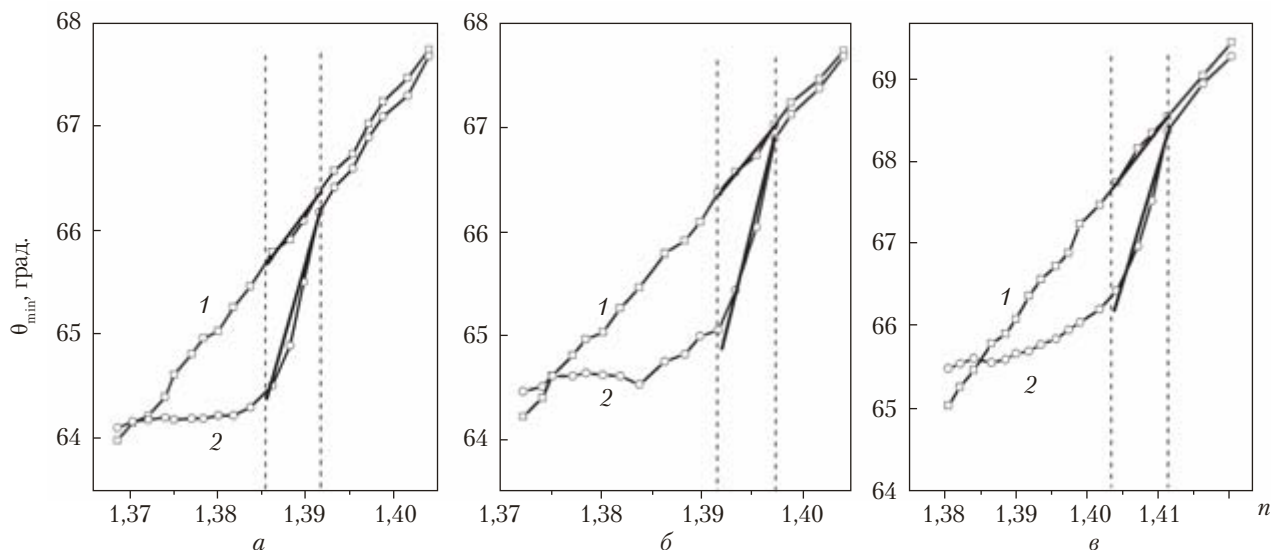
Залежність  $\theta_{\min}$  від показника заломлення середовища для цих ґраток проілюстровано на рис. 6. Крива 1 на всіх графіках показує залежність  $\theta_{\min}$  від  $n$  для стандартного Au-сенсора з неструктурованою поверхнею. Видно, що, зі збільшенням  $n$ , кутове положення  $\theta_{\min}$  також монотонно зростає, нахил цієї залежності (відношення  $\Delta\theta_{\min}$  до  $\Delta n$ ) практично постійний протягом всього досліджуваного інтервалу  $n$  і приблизно дорівнює 100 град./RIU (де RIU – refractive index unit – одиниця показника заломлення). Відношення величини зсуву положення мінімуму  $\Delta\theta_{\min}$  до відповідної зміни показника заломлення  $\Delta n$  і характеризує чутливість методу до змін  $n$  середовища біля поверхні металевої плівки.

Крива 2 на рис. 6, а відповідає сенсору зі структурованою поверхнею та малою глибиною рельєфу (13,5 нм). Чип орієнтовано та-

ким чином, що площина падіння зонduючого променя перпендикулярна штрихам ґратки. Для структурованого чипа залежність  $\theta_{\min}$  від  $n$  нелінійна, тобто, при наближенні до умови брегівського резонансу, нахил цієї залежності суттєво зменшується порівняно з результатом для стандартного чипа, потім спостерігається ділянка підвищеної чутливості в інтервалі зміни показника заломлення  $\Delta n = 0,009$ .

На рис. 6 цей інтервал виділено двома вертикальними пунктирними лініями. В інтервалі підвищеної чутливості експериментальні точки апроксимовані відрізками прямих ліній. Відношення нахилів цих відрізків, тобто відношення чутливостей структурованого та стандартного чипів, для досліджуваного зразка становить 2,4.

На рис. 6, б (крива 2) показано залежності  $\theta_{\min}$  від  $n$  для структурованого зразка з більшою глибиною рельєфу ґратки (21 нм). Область підвищеної крутизни, яка виділена на рисунку вертикальними пунктирними лініями, на цьому зразку також значно звужується ( $\Delta n = 0,0031$ ), порівняно з чипами з меншою глибиною рельєфу, але величина крутизни



**Рис. 7.** Залежність положення ППР резонансу  $\theta_{\min}$  від  $n$  для стандартного Au-чипа (крива 1) та Au-ґратки з періодом  $296,6 \pm 0,5$  нм і глибиною рельєфу  $13,5 \pm 2$  нм (крива 2) покритої шаром хрому товщиною 4 нм: а – площина падіння зондуючого лазерного променя перпендикулярна до штрихів ґратки (азимутальний кут  $\varphi = 0$ ), б –  $\varphi = 5,7^\circ$ , в –  $\varphi = 10^\circ$

суттєво зростає. Відношення нахилів відрізків, які апроксимують експериментальні точки для стандартного і структурованого чипів в області підвищеної чутливості, становить 4,4. Для цієї партії зразків (рис. 5) числові значення чутливості зростають від  $\sim 100$  град./RIU для стандартного чипа, до 260 град./RIU для структурованого чипа з меншою глибиною рельєфу та до 480 град./RIU для чипа з більшою глибиною рельєфу. Але для всіх досліджуваних зразків відмічено загальну закономірність – при збільшенні глибини рельєфу звужується  $\Delta n$  – ширина інтервалу показника заломлення, в якому спостерігається підвищення чутливості, проте водночас, збільшується величина чутливості на цьому інтервалі.

Збільшення чутливості структурованих ППР-сенсорних чипів в обмеженому інтервалі зміни показника заломлення середовища узгоджується з результатами теоретичних досліджень, в яких передбачалось підвищення чутливості в інтервалі  $\Delta n$  меншому, ніж 0,01 [7]. Біохімічні процеси, які досліджують за допомогою ППР-рефрактометра, часто супроводжуються осадженням моношарів біомоле-

кул з дуже невеликими змінами в значеннях показника заломлення. Рефракційна роздільна здатність рефрактометра Плазмон-71М становить  $\Delta n = 5 \cdot 10^{-6}$  RIU, тому робочий діапазон  $\Delta n$  навіть менший за 0,01 RIU, може бути достатнім для таких вимірювань (на ньому може поміститись декілька сотень експериментальних точок).

Окрім того, робочий діапазон з підвищеною чутливістю сенсора може бути наближено до показника заломлення досліджуваного середовища шляхом зміни просторової частоти ґратки. На рис. 6, в (крива 2) показано залежність  $\theta_{\min}$  від  $n$  для Au-ґратки з періодом  $302,0 \pm 0,5$  нм і середньою глибиною рельєфу  $17,5 \pm 2$  нм. Інтервал  $\Delta n$ , де спостерігається підвищення чутливості, зсувається на 0,026–0,030 RIU до менших значень  $n$ , порівняно з результатами для ґраток з періодом 296,6 нм (рис. 6, а, б, криві 2). Розв'язавши рівняння (1) стосовно  $n$ , можна приблизно оцінити зсув резонансного значення показника заломлення в результаті зміни періоду ґратки з 296,6 нм до 302,0 нм. Отримане значення для зсуву положення робочого інтервалу дорівнює

0,024 RIU при  $\varphi = 0$  і достатньо узгоджується (як для такої спрощеної залежності) з наведеними експериментальними даними.

Такий спосіб наближення робочого діапазону до показників заломлення досліджуваного середовища є досить вартісним, оскільки необхідно виготовляти набір структурованих чипів з різними просторовими частотами. З іншого боку, положення робочого діапазону можна змінити також і шляхом модифікації поверхні чипа. На рис. 7, а показано залежність положення мінімуму ППР кривих від показника заломлення досліджуваного розчину для стандартного Au-сенсора (крива 1) і Au-ґратки з глибиною рельєфу  $13,5 \pm 2$  нм (крива 2), покритих шаром хрому завтовшки 4 нм. Цей острівцевий шар Cr нанесено методом термічного випаровування у вакуумі. Така модифікація поверхні чипа призводить до зсуву положення робочого діапазону на 0,018 RIU в бік менших значень  $n$  порівняно з немодифікованим аналогічним чипом (рис. 6, а, крива 2).

Отже, замість того, щоб виготовляти дифракційні ґратки з іншою частотою, можна нанести на поверхню чипа тонкий шар металу або діелектрика. Цей процес значно дешевший, аніж виготовлення ґратки. Проте, ця модифікація чипа є незворотньою і призводить до зміни в умовах іммобілізації моношарів біомолекул на поверхні чипа.

Найбільш зручним способом наближення положення робочого діапазону до показника заломлення досліджуваного середовища може бути зміна азимутального кута. На рис. 7, б показано залежності  $\theta_{\min}$  від  $n$  для того ж двоканального чипа, що і на рис. 7, а, але зразок було зафіксовано в ППР-рефрактометрі таким чином, щоб площина падіння зондуємого променя була орієнтована на  $5,7^\circ$  відносно хвильового вектора ґратки ( $\varphi = 5,7^\circ$ ). На рис. 7, в наведено результати для того ж зразка при  $\varphi = 10^\circ$ . Помітно, що робочий діапазон зміщується у бік більш високих значень показників заломлення зі збільшен-

ням азимутального кута — на 0,0056 RIU при  $\varphi = 5,7^\circ$  і на 0,0184 RIU, при  $\varphi = 10^\circ$ . Розрахунки за формулою (1) дають значення для зсуву 0,006 RIU та 0,020 RIU відповідно, які добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ці результати показують, що при невеликих варіаціях азимутального кута ППР-вимірювання з використанням ділянки підвищеної чутливості можуть бути виконані в широкому діапазоні зміни показника заломлення на одному наноструктурованому чипі.

Застосування структурованих чипів з підвищеною чутливістю вимагає також певної модернізації й існуючого рефрактометра на основі поверхневого плазмонного резонансу. Зокрема, як показали наведені вище результати досліджень, для того, щоб перекрити увесь необхідний діапазон показників заломлення ділянкою підвищеної чутливості структурованого чипа, необхідно передбачити в конструкції приладу можливість азимутального повороту чипа в межах 10 кутових градусів. З метою вирішення цього завдання в рамках проекту було розроблено конструкцію та виготовлено макетний зразок модернізованого ППР-рефрактометра ПЛАЗМОН-71М (рис. 8). Малогабаритний рефрактометр, модифікований для вимірів з наноструктурованими чипами з підвищеною чутливістю, має конструктивну можливість для варіювання орієнтації чипів в межах  $10^\circ$  в азимутальному напрямку (поворот навколо осі, яка перпен-

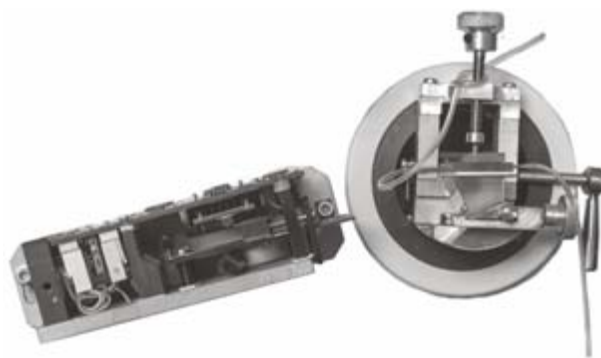


Рис. 8. Біосенсор-рефрактометр ПЛАЗМОН-71М

Технічні характеристики рефрактометра  
ПЛАЗМОН-71М

Параметр	Значення
Діапазон вимірювання показника заломлення	1,0–1,45
Роздільна здатність вимірювального пристрою при вимірюванні показника заломлення	$5 \cdot 10^{-6}$
Роздільна здатність за кутом падіння	10 кутових сек.
Максимальний кут сканування	17°
Максимальний кут азимутального повороту	10°
Час вимірювання повної ППР-кривої, с	≤3
Мінімальний час одного виміру: вимірювання в режимі частини ППР-кривої, с	2,5
Кількість оптичних каналів	2
Джерело випромінювання GaAs напівпровідниковий лазер, довжина хвилі, нм	$\lambda = 850$ нм
Зв'язок з комп'ютером	USB
Програмне забезпечення	Пакет програм Plas 7XE

дикулярна площині зразка і проходить через точку падіння світла на плазмон-підтримуючу плівку).

Основні технічні характеристики малогабаритного багатоцільового рефрактометра наведено в таблиці. Зазначені характеристики було отримано в результаті приймальних випробувань макетного зразку.

## ВИСНОВКИ

Оптимізовано технологічні процеси інтерференційної літографії з використанням вакуумних фоторезистів для виготовлення наноструктурованих сенсорних чипів з просторовими частотами до 3400 лін/мм, підвищеною чутливістю та покращеними фізико-механічними характеристиками для оптичних сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу.

Розроблено спосіб узгодження робочого діапазону наноструктурованого сенсорного чипа

з величиною показника заломлення досліджуваного середовища шляхом азимутального повороту чипа. З цією метою було модернізовано конструкцію ППР-рефрактометра.

Виготовлено та випробувано дослідний зразок ППР-рефрактометра та експериментальну партію наноструктурованих сенсорних чипів. Результати вимірювання чутливості сенсора підтверджують передбачення теорії про підвищення чутливості ППР-біосенсорів шляхом формування ґратки відповідного періоду і глибини рельєфу на робочій поверхні чипа. Встановлено, що кратність підвищення чутливості та величина інтервалу зміни показника заломлення середовища, в якому спостерігається це підвищення, залежить від глибини рельєфу ґратки. При збільшенні глибини рельєфу ширина робочого інтервалу зменшується, а кратність підвищення чутливості збільшується. Досягнуто підвищення чутливості ППР-рефрактометра у 4,7 рази за рахунок застосування наноструктурованих чипів.

Основна перевага кінцевих результатів проекту — це підвищення чутливості ППР-біосенсорів. Вартість наноструктурованих чипів становитиме 300–350 грн. за виріб залежно від його характеристик. Мінімальна ціна зарубіжних аналогів зі стандартними неструктурованими шарами золота — 40 євро за виріб.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Nylander C., Liedberg B., Lind T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sens. Actuators*. 1982, V. 3. P. 79–88.
2. Schmitt H.-M., Brecht A., Piehler J., Gauglitz G. An integrated system for optical biomolecular interaction analysis. *Biosensors and Bioelectronics*. 1997. V. 12, no. 8. P. 809–816.
3. Huang L., Reekmans G., Saerens D., Friedt J.-M., Frederix F., Francis L., Muyldermans S., Campitelli A., Van Hoof C. Prostate-specific antigen immunosensing based on mixed self-assembled monolayers, camel antibodies and colloidal gold enhanced sandwich assays. *Biosensors & Bioelectronics*. 2005. 21 (3): 483–490.
4. Mauriz E., Calle A., Manclús J.J., Montoya A., Lechuga L. M. Multi-analyte SPR immunoassays for environ-



- mental biosensing of pesticides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007. V. 387, no. 4. P. 1449–1458.
5. Patel P.D. Overview of affinity biosensors in food analysis. *Journal of AOAC International*. 2006. V. 89, no. 3. P. 805–818.
  6. Patrick Englebienne, Anne Van Hoonacker, Michel Verhas. Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences. *Spectroscopy*. 2003. V. 17, no. 2, 3. P. 255–273.
  7. Alleyne C.J., Kirk A.G., McPhedran R.C., Nicorovici N-A.P., Maystre D. Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures. *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 8163–8169.
  8. Dan'ko V.A., Dorozinsky G.V., Indutnyi I.Z., Мун'ко V.I., Ushenin Yu.V., Shepeliavii P.E., Lukaniuk M.V., Korchovii A.A., Khrystosenko R.V. Nanopatterning Au chips for SPR refractometer by using interference lithography and chalcogenide photoresist. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2015. V. 18, no. 4. P. 438.
  9. Cattoni A., Cambriel E., Decanini D., Faini G., Haghri-Gosnet A.M. Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bilayer stamp casted on HSQ master mold. *Microelectronic Engineering*. 2010. V. 87. P. 1015–1018.
  10. Fu Y., Kok N., Bryan A., Zhou W. Quasi-direct writing of diffractive structures with a focused ion beam. *Optics Express*. 2004. V. 12, no. 9. P. 1803.
  11. Zhang X.Y., Whitney A.V., Zhao J., Hicks E.M., Van Duyn R.P. Advances in contemporary nanosphere lithographic techniques. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. V. 6, no. 7. P. 1920–1934.
  12. Chuang S.Y., Chen H.L., Kuo S.S., Lai Y.H., Lee C.C. Using direct nanoimprinting to study extraordinary transmission in textured metal films. *Optics Express*. 2008. V. 16, no. 4. P. 2415.
  13. Brizuela F., Wang Y., Brewer C.A., Pedaci F., Chao W., Anderson E.H., Liu Y., Goldberg K.A., Naulleau P., Wachulak P., Marconi M.C., Attwood D.T., Rocca J.J., Menoni C.S. Microscopy of extreme ultraviolet lithography masks with 13.2 nm tabletop laser illumination. *Optics Letters*. 2009. 34 (3): 271–273.
  14. Alexander Arriola, Ainara Rodriguez, Noemi Perez, Txaber Tavera, Michael J. Withford, Alexander Fuerbach, and Santiago M. Olaizola. Fabrication of high quality sub-micron Au gratings over large areas with pulsed laser interference lithography for SPR sensors. *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2, no. 11. P. 1571–1579.
  15. Vala M., Homola J. Flexible method based on four-beam interference lithography for fabrication of large areas of perfectly periodic plasmonic arrays. *Optics Express*. 2014. V. 22, no. 15. P. 18778.
  16. Індутний І.З., Минько В.І., Шепелявий П.Є., Сопінський М.В., Ткач В.М., Данько В.А. Формування фотонних наноструктури за допомогою інтерференційної літографії та осадження у вакуумі під кутом. *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. 2011. Вып. 46. С. 47–54.
  17. Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko M., Shepeliavii P. Interference photolithography with the use of resists on the basis of chalcogenide glassy semiconductors. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. 2010. V. 46, no. 5. P. 483–490.
  18. Gazzola E., Brigo L., Zacco G., Zilio P., Ruffato G., Brusatin G., Romanato F. Coupled SPP Modes on 1D Plasmonic Gratings in Conical Mounting. *Plasmonics, Springer Science+Business Media*, New York. 2013. 9 (4): 867–876.
  19. Johnson P. B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev.* 1972. V. B6. P. 4370–4379.

Стаття надійшла до редакції 10.05.17

#### REFERENCES

1. Nylander C., Liedberg B., Lind T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sens. Actuators*. 1982. V. 3. P. 79-88.
2. Schmitt H.-M., Brecht A., Piehler J., Gauglitz G. An integrated system for optical biomolecular interaction analysis. *Biosensors and Bioelectronics*. 1997. 12 (8): 809–816.
3. Huang L., Reekmans G., Saerens D., Friedt J.-M., Frederix F., Francis L., Muyldermans S., Campitelli A., Van Hoof C. Prostate-specific antigen immunosensing based on mixed self-assembled monolayers, camel antibodies and colloidal gold enhanced sandwich assays. *Biosensors & Bioelectronics*. 2005. 21(3): 483–490.
4. Mauriz E., Calle A., Manclús J.J., Montoya A., Lechuga L.M. Multi-analyte SPR immunoassays for environmental biosensing of pesticides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007. 387(4): 1449–1458.
5. Patel P.D. Overview of affinity biosensors in food analysis. *Journal of AOAC International*. 2006. 89 (3): 805–818.
6. Patrick Englebienne, Anne Van Hoonacker, Michel Verhas. Surface plasmon resonance: principles, methods and applications in biomedical sciences. *Spectroscopy*. 2003. 17 (2, 3): 255–273.
7. Alleyne C.J., Kirk A.G., McPhedran R.C., Nicorovici N-A.P. and Maystre D. Enhanced SPR sensitivity using periodic metallic structures. *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 8163–8169.
8. Dan'ko V.A., Dorozinsky G.V., Indutnyi I.Z., Мун'ко V.I., Ushenin Yu.V., Shepeliavii P.E., Lukaniuk M.V., Korchovii A.A., Khrystosenko R.V. Nanopatterning Au chips for SPR refractometer by using interference litho-

- graphy and chalcogenide photoresist. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2015. 18 (4): 438.
9. Cattoni A., Cambri E., Decanini D., Faini G., Haghiri-Gosnet A.M. Soft UV-NIL at 20 nm scale using flexible bi-layer stamp casted on HSQ master mold. *Micro-electronic Engineering*. 2010. V. 87. P. 1015–1018.
10. Fu Y., Kok N., Bryan A., Zhou W. Quasi-direct writing of diffractive structures with a focused ion beam. *Optics Express*. 2004. 12(9): 1803.
11. Zhang X.Y., Whitney A.V., Zhao J., Hicks E.M., Van Duyne R.P. Advances in contemporary nanosphere lithographic techniques. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. 6 (7): 1920–1934.
12. Chuang S.Y., Chen H.L., Kuo S.S., Lai Y.H., Lee C.C. Using direct nanoimprinting to study extraordinary transmission in textured metal films. *Optics Express*. 2008. 16 (4): 2415.
13. Brizuela F., Wang Y., Brewer C.A., Pedaci F., Chao W., Anderson E.H., Liu Y., Goldberg K.A., Naulleau P., Wachulak P., Marconi M.C., Attwood D.T., Rocca J.J., Menoni C.S. Microscopy of extreme ultraviolet lithography masks with 13.2 nm tabletop laser illumination. *Optics Letters*. 2009. 34 (3): 271–273.
14. Alexander Arriola, Ainara Rodriguez, Noemi Perez, Txaber Tavera, Michael J. Withford, Alexander Fuerbach, Santiago M. Olazola. Fabrication of high quality sub-micron Au gratings over large areas with pulsed laser interference lithography for SPR sensors. *Opt. Mater. Express*. 2012. 2 (11): 1571–1579.
15. Vala M., Homola J. Flexible method based on four-beam interference lithography for fabrication of large areas of perfectly periodic plasmonic arrays. *Optics Express*. 2014. 22 (15): 18778.
16. Indutnyi I., Min'ko V., Shepelyavyi P., Sopinsky M., Tkach V., Dan'ko V. Growth of the photonic nanostructures using interference lithography and oblique deposition in vacuum. *Optoelectronika I Poluprovodnikova Tehnika* (Ukraine). 2011. 46: 47–54.
17. Dan'ko V., Indutnyi I., Min'ko M., Shepelyavyi P. Interference photolithography with the use of resists on the basis of chalcogenide glassy semiconductors. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. 2010. 46 (5): 483–490.
18. Gazzola E., Brigo L., Zacco G., Zilio P., Ruffato G., Brusatin G., Romanato F. Coupled SPP Modes on 1D Plasmonic Gratings in Conical Mounting. *Plasmonics, Springer Science+Business Media*. New York. 2013. 9 (4): 867–876.
19. Johnson P. B., Christy R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev.* 1972. B 6: 4370–4379.

Received 10.05.17

Danko, V.A., Indutnyi, I.Z., Ushenin, Yu.V.,  
Lytvyn, P.M., Myrko, V.I., Shepeliavyy, P.E.,  
Lykanyuk, M.V., Korchovyi, A.A., and Khristosenko, R.V.  
Lashkariov Institute of Semiconductor Physics,  
the NAS of Ukraine, 41, Nauky Ave.,  
03028, Kyiv, Ukraine,  
tel. +380 44 525 6342, indutnyy@isp.kiev.ua

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY  
FOR SENSOR CHIP PRODUCTION WITH  
INCREASED SENSITIVITY AND IMPROVED  
PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS  
FOR OPTICAL SENSORS BASED ON SURFACE  
PLASMON RESONANCE

An innovative project on the development of a method for manufacturing sensor chips with increased sensitivity for biosensors based on surface plasmon resonance (SPR) operating in the Kretschmann scheme has been completed. An increase in sensitivity of such sensor has been achieved by high-frequency periodic grating on the sensor chip surface formed by interference photolithography. All technology processes have been optimized. A pilot sample of modernized SPR refractometer as well as a pilot batch of nanostructured sensor chips with spatial frequencies up to  $3400 \text{ mm}^{-1}$  have been manufactured and tested. The use of nanostructured chips resulted in a 4.7-time increase in the SPR refractometer sensitivity.

**Keywords:** surface plasmon resonance, biosensors, interference lithography, and vacuum chalcogenide photoresists.

*В.А. Данько, И.З. Индутный, Ю.В. Ушенин,  
П.М. Литвин, В.И. Минько, П.Е. Шепелявый,  
М.В. Луканюк, А.А. Корчевой, Р.В. Христосенко*

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина,  
тел. +380 44 525 6342, indutnyy@isp.kiev.ua

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА  
СЕНСОРНЫХ ЧИПОВ С ПОВЫШЕННОЙ  
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ И УЛУЧШЕННЫМИ  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ  
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ  
СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНОГО  
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

Выполнен инновационный проект по разработке технологического метода изготовления сенсорных чипов с

повышенной чувствительностью для биосенсоров на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР), работающих в схеме Кречмана. Повышение чувствительности такого сенсора достигается путем формирования высокочастотной периодической решетки на поверхности сенсорного чипа с помощью интерференционной фотолитографии. Оптимизировано технологические процессы, изготовлен и испытан экспериментальный образец модернизированного ППР рефрактометра, а также экспериментальная партия наноструктурированных сенсорных чипов с пространственными частотами до 3400 лин/мм. Достигнуто увеличение чувствительности ППР рефрактометра в 4,7 раза за счет использования наноструктурированных чипов.

*Ключевые слова:* поверхностный плазмонный резонанс, биосенсоры, интерференционная литография, вакуумные халькогенидные фоторезисты.