

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 373/97

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : G01N 33/48  
G01N 33/53, C12Q 1/00, G03F 7/038,  
H01L 21/3231

(22) Anmeldetag: 4. 3.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1999

(45) Ausgabetag: 25.10.1999

(56) Entgegenhaltungen:

C.A.126(17)1997:222009U, C.A.126(8)1997:101499V,  
C.A.126(2)1997:16415V, C.A.123(7)1995:78406Q,  
C.A.122(9)1995:99524W, C.A.121(9)1994:103532W

(73) Patentinhaber:

SLEYTR UWE B. DIPL. ING. DR.  
A-1170 WIEN (AT).  
PUM DIETMAR DIPL. ING. DR.  
A-1060 WIEN (AT).  
FALLMANN WOLFGANG  
A-1040 WIEN (AT).  
STANGL GUNTHER  
A-1040 WIEN (AT).  
IMS-IONEN MIKROFABRIKATIONS SYSTEME GMBH  
A-1020 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER STRUKTURIERTEN SCHICHT

(57) Ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht von bestimmten funktionellen Molekülen an der Oberseite eines flächigen Substrates, an dessen Oberseite Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zumindest hinsichtlich ihrer Hydrophobizität hergestellt werden, wobei an dieser strukturierten Oberfläche durch Rekristallisation eine Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht) abgeschieden wird und sich diese S-Schicht nur in den strukturierten Bereichen der Oberfläche mit erhöhter Hydrophobizität anlagert. Alternativ kann die Herstellung einer strukturierten S-Schicht auch ausgehend von einer auf einem Substrat abgeschiedenen Monolage einer S-Schicht durch Bestrahlung bestimmter, zu strukturierender Teilbereiche dieser Schicht mittels einer Strahlung bei einer vorbestimmten Intensität und Energie erfolgen, bei welcher in den bestrahlten Teilbereichen der S-Schicht die Eigenschaft zur An- oder Einlagerung zumindest eines Stoffes unterdrückt wird. An der Oberfläche bzw. in die Zwischenräume des Kristallgitters der strukturierten S-Schicht können funktionelle Moleküle an- oder eingelagert werden, beispielsweise zur Verwendung als Bio-Sensoren u.dgl.

AT 405 690 B

Die vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht von bestimmten funktionellen Molekülen an der Oberseite eines im wesentlichen ebenen flächigen Substrates. Dieses Substrat wird zu diesem Zweck mit einer durch Rekristallisation abgeschniedenen Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht) versehen.

- 5 Die Herstellung von rekristallisierten S-Schichten aus proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschichten (Bakterienoberflächen) auf festen oder flüssigen Substraten ist bekannt. Beispielsweise ist in der EP-B1-154 620 die Herstellung von mehrlagigen S-Schichten aus Prokaryonten und deren Verwendung als Ultrafiltrationsmembranen ausführlich beschrieben. Derzeit sind ca. 400-600 Bakterienstämme bekannt, deren Zelloberflächen kristalline Strukturen aufweisen. Die Gitterkonstanten dieser Strukturen liegen im
- 10 Bereich von ca. 3 bis 30nm. Durch Weiterentwicklung solcher Herstellungsverfahren ist es gelungen, Monolagen von S-Schichten mit einer zweidimensionalen Kristallstruktur auf ebenen Oberflächen, z.B. einem Silizium-Wafer herzustellen. Versuche dieser Art und deren Ergebnisse sind in dem Artikel mit dem Titel "Monomolecular reassembly of crystalline bacterial cell surface layer (S-layer) on untreated and modified silicon surfaces", (D. Pum, U.B. Sleytr), veröffentlicht in Supramolecular Science 2 (1995) 193-197
- 15 beschrieben. S-Schichten, die auf Siliziumwafer hergestellt sind, können strukturiert werden in dem sie mit UV-Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge, z.B. 193nm, durch eine Kontaktmaske bestrahlt werden, wobei in den von der UV-Strahlung getroffenen Teilbereichen der S-Schicht eine Ablation dieser Schicht erfolgt, sodaß die Struktur der Maske auf das unmittelbar dahinter angeordnete Substrat abgebildet wird. Zur Nutzung dieser strukturierten S-Schichten auf Si-Oberflächen für supramolekulare Anwendungen
- 20 (Supramolecular Engineering), z.B. für Biosensoren, werden in die auf dem Substrat verbleibenden, nicht ablatierten Teilabschnitte der S-Schicht funktionelle Moleküle an- oder eingelagert und durch die Gitterstruktur der S-Schicht in definierter Lage und Regelmäßigkeit immobilisiert. Arbeiten dieser Art sind unter anderem in der Veröffentlichung mit dem Titel "Crystalline Bacterial Cell Surface Layers (S-Layers): From Cell Structure to Biomimetics", Prog. Biophys. molec. Biol. Vol 65, No 1/2, pp. 83-111, 1996 beschrieben.
- 25 Versuche der oben genannten Art sind ebenso mit sogenannten SAM-Schichten (Self Assembled Mono Layers) durchgeführt worden. Im Unterschied zu S-Schichten sind SAM-Schichten aus langgestreckten Lipiden, z.B. SH-Lipiden, hergestellt, die mit einem Ende durch kovalente Bindung an der Oberfläche eines Substrates gebunden sind und an dem anderen, freien Ende eine komplexe Funktion zur Bindung einer weiteren SAM-Schicht oder eines funktionellen Moleküls aufweisen. Die Verwendung von SAM-Schichten
- 30 zur strukturierten Metallisierung eines Substrates ist beispielsweise in der US-PS-5,079,600 (Schnur et al.) beschrieben. Ein Nachteil von SAM-Schichten gegenüber S-Schichten liegt unter anderem darin, daß SAM-Schichten keine definierte Kristallstruktur und somit auch keine regelmäßige Grundstruktur zur definierten An- oder Einlagerung von funktionellen Molekülen aufweisen, wogegen die S-Schichten durch
- 35 ihre streng vorgegebene Gitterstruktur eine genau definierte mehr oder weniger dichte An- oder Einlagerung von funktionellen Molekülen ermöglichen. Weiters ist bei S-Schichten durch die Poren ein Zugang zum Substrat nach Beschichten, z.B. für elektrolytische Ionen, nach wie vor möglich, was bei SAM-Schichten nicht der Fall ist. Ein wesentlicher Vorteil von S-Schichten gegenüber SAM-Schichten liegt weiters darin daß S-Schichten problemlos an einer Vielzahl von Substraten abgeschieden werden können, so auch an technologisch interessanten Materialtypen, wie z.B. Siliziumwafern.
- 40 Es ist daher ein Ziel der vorliegenden Erfindung eine umfassende technologische Nutzung von S-Schichten unter kostengünstigen Bedingungen, gegebenenfalls unter Ausnutzung bereits im Bereich der Halbleiterfertigung vorhandener Technologien, zu ermöglichen.
- Diese Aufgaben werden bei einem Verfahren der eingangs genannten Art, bei welchem die S-Schicht durch Bestrahlung vorbestimmter Teilbereiche dieser Schicht strukturiert wird, dadurch gelöst, daß auf die
- 45 Oberfläche des Substrates bzw. einer zuvor aufgebrachten Planarisierungsschicht mit einer Dicke größer 20nm S-Schicht abgeschieden wird, diese S-Schicht durch Bestrahlung bestimmter Teilbereich strukturiert und gegebenenfalls durch Anlagerung eines Stoffes an den verbleibenden, nichtbestrahlten Teilbereichen verstärkt wird und sofern angewendet die Planarisierungsschicht in den durch Bestrahlung strukturierten Teilbereichen der S-Schicht entfernt wird. Die Planarisierungsschicht soll verhindern daß aufgrund der
- 50 geringen Dicke von S-Schichten die im Bereich um ca. 10nm liegt, die Qualität der Strukturierung des Substrates durch Stufen oder Unebenheiten des Substrates erschwert wird. Dies ist insbesondere bei der optischen Lithographie, z.B. mittels eines UV-Wafersteppers, aufgrund der geringen Schärfentiefe eines solchen Verfahrens von großer Bedeutung. Für eine typische praktische Anwendung, z.B. in der Halbleiterfertigung, beträgt die Dicke einer Planarisierungsschicht in der Größenordnung von 1µm.
- 55 Bei einer vorteilhaften Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Struktierung der S-Schicht durch Ablation dieser Schicht mittels einer Strahlung, z.B. kurzwellige UV-Strahlung, deren Energie zum Überwinden der Bindungsenergie des Kristallverbandes bzw. zwischen der S-Schicht und der darunter befindlichen Oberfläche ausreichend ist. Die Planarisierungsschicht kann ein Resist sein, welcher

durch Bestrahlung der Oberseite des Substrates in den strukturierten Bereichen belichtet und durch Entwickeln entfernt wird. In diesem Fall wird die S-Schicht vorzugsweise durch Ablation mittels einer Strahlung strukturiert, deren Intensität und Energie zur Ablation der S-Schicht ausreichend ist, bei welcher eine Belichtung des darunter liegenden Resists jedoch weitgehend vermieden wird. Nach erfolgter Strukturierung durch Ablation wird sodann die gesamte Oberseite des Substrates mit einer Strahlung bestrahlt, deren Intensität und Energie zur Ablation der S-Schicht nicht ausreichend zur Belichtung des Resists hingegen geeignet ist. Dieses Verfahren zeichnet sich vor allen dadurch aus, daß durch Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen und Intensitäten vorerst nur die S-Schicht strukturiert wird und sodann die Strukturen der S-Schicht auf den Resist übertragen werden, wobei in einfacher Weise an den Berandungen der Strukturen besonders steile Flanken und eine genaue Abbildung der gewünschten Strukturen auf dem Substrat erzielt werden, insbesondere auch bei stufigen Substraten, die in der Halbleiterherstellung häufig vorkommen. Bei einem Ausführungsbeispiel der oben erwähnten Ausführungsvariante wird die Ablation der S-Schicht mit einer UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 193nm (ArF-Excimerlaser) und die Belichtung des Resists mit einer UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 248nm (KrF-Excimerlaser) durchgeführt. Das Verfahren ist jedoch keineswegs auf die Verwendung von UV-Strahlung eingeschränkt. Zur Herstellung besonders kleiner Strukturen, insbesondere zur Nanostrukturierung einer Substratoberfläche wird eine Belichtung mit Röntgenstrahlung, Elektronen- oder Ionenstrahlung, z.B. mittels verkleinernder Ionenstrahlprojektion oder Schattenwurf-Ionenstrahlolithographie bevorzugt eingesetzt.

Alternativ zur Ablation von Teilbereichen der S-Schicht kann die Strukturierung der S-Schicht auch durch Bestrahlen dieser Schicht mit einer bestimmten Strahlung erfolgen, bei welcher die Eigenschaft zur An- oder Einlagerung zumindest eines bestimmten Stoffes in den strukturierten Bereichen unterdrückt wird und die Strukturierung durch An- oder Einlagerung eines solchen Stoffes in den verbleibenden Bereichen hergestellt wird. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die Kristallstruktur der S-Schicht durch die Strahlung so verändert (zerstört) wird, daß für bestimmte Moleküle, z.B. aufgrund ihrer Größe ihres spezifischen Bindungsvermögens oder Polarität, keine Möglichkeit zur Anlagerung besteht. Ebenso könnte die Strahlung dazu genutzt werden, die Eigenschaften der Proteine der S-Schicht so zu verändern, daß eine Anlagerung nicht oder nur noch mit geringer Wahrscheinlichkeit erfolgen kann.

Für die Planarisierungsschicht kann anstelle eines Resists im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch eine beliebige, jedoch durch ein gerichtetes selektives Ätzverfahren, z.B. mittels reaktivem Ionenstrahlätzen, ätzbare Schicht verwendet werden, wobei die S-Schicht nach oder bei deren Strukturierung durch selektives An- oder Einlagern einer weiteren Schicht so verstärkt wird, daß sie durch dieses Ätzverfahren nicht oder in einem wesentlich geringeren Maße geätzt wird und demnach eine Ätzmaske darstellt. Auch mittels dieser Ausführungsvariante ist es möglich, Strukturen herzustellen, deren Berandungen besonders steile Flanken aufweisen, sodaß eine gute Übertragung der Strukturen von der S-Schicht auf das Substrat möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit für die technologisch vorteilhafte Herstellung von strukturierten S-Schichten besteht im Rahmen der vorliegenden Erfindung darin, daß die Strukturierung der S-Schicht durch Bestrahlung bestimmter, zu strukturierender Teilbereiche dieser Schicht mittels einer Strahlung bei einer vorbestimmten Intensität und Energie erfolgt, bei welcher in den bestrahlten Teilbereichen der S-Schicht die Eigenschaft zur Anlagerung zumindest eines Stoffes unterdrückt wird und die strukturierte Schicht durch An- oder Einlagern und Immobilisieren eines solchen Stoffes an den nicht bestrahlten Teilbereichen der S-Schicht herbeigeführt wird. In diesem Fall kann in vorteilhafter Weise auf die weiter oben beschriebene Planarisierungsschicht verzichtet werden. Zur Strukturierung der S-Schicht ist in diesem Fall Ionenstrahl-Lithographie besonders geeignet, da mittels Ionenstrahlung eine große Schärfentiefe erzielt werden kann, welche eine genaue Abbildung der Maskenstrukturen auch an Stufen und unebenen Substraten ermöglicht.

Durch das hohe Auflösungsvermögen Ionenstrahlung können mittels eines solchen Verfahrens überdies besonders kleine Strukturen im 100-Nanometerbereich und darunter hergestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich ein weiteres, technologisch, z.B. für den Einsatz in der Sensortechnik, besonders vorteilhaftes Verfahren dadurch, daß an der Oberseite des Substrates vorerst Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zumindest hinsichtlich ihrer Hydrophobizität hergestellt werden. An dieser strukturierten Oberfläche kann nun durch Rekristallisation eine Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht) abgeschieden werden, wobei sich aufgrund der Besonderheit von S-Schichten diese nur in den strukturierten Bereichen der Oberfläche mit erhöhter Hydrophobizität anlagert, sodaß sich die strukturierte S-Schicht automatisch an den vorgegebenen Strukturen des Substrates ausrichtet. In der Folge kann an die S-Schicht eine Sorte funktioneller Moleküle immobilisiert werden, um z.B. die Funktion eines Sensors auszuführen. Demnach können gegebenenfalls unterschiedliche Sensoren und deren Schaltungslogik auf kleinstem Raum untergebracht werden. Bei einer einfachen Realisierung dieses Verfahrens wird die Oberfläche eines Substrates durch Beschichten dieses Substrates und Strukturieren dieser Beschichtung durch Entfernen der Beschichtung in vorbestimmten

Teilabschnitten einerseits in hydrophobe und andererseits in hydrophile Abschnitte unterteilt, wobei die nachfolgende Anlagerung der S-Schicht durch Rekristallisation in den hydrophoben Teilabschnitten erfolgt. Beispielsweise kann das Substrat eine Siliziumscheibe mit einer strukturierten Oxydschicht sein, wobei die Silizium-Oberfläche, beispielsweise durch Reinigung mittels des RCA-Verfahrens, in einen hydrophilen Zustand versetzt wird, wogegen die Teilabschnitte mit der Oxydschicht in dem hydrophoben Zustand verbleiben und zur Anlagerung der S-Schicht dienen können. Alternativ kann anstelle einer strukturierten Schicht vorgesehen sein, daß die Oberfläche eines Substrates durch Bestrahlung mittels einer Strahlung mit bestimmter Intensität und Energie, z.B. maskierte Ionenstrahlung, in Teilabschnitte mit hydrophoben und Teilabschnitte mit hydrophilen Eigenschaften strukturiert wird, wobei die nachfolgende Anlagerung der S-Schicht durch Rekristallisation nur in den hydrophoben Teilabschnitten der Substratoberfläche erfolgt. Demnach kann für bestimmte Materialoberflächen die Anlagerung von S-Schichten bei Wahl einer geeigneten Strahlung in einfacher Weise durch Strukturierung der Substratoberfläche begünstigt werden, sodaß ein Aufbringen und Strukturieren einer geeigneten Schicht in diesen Fällen sogar unterbleiben kann.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand einiger nicht einschränkender Ausführungsbeispiele mit Bezug auf die beiliegenden Figuren näher erläutert. In den Figuren zeigen:

Figuren 1a bis 1e einzelne Verfahrensschritte zur Strukturierung eines Substrates mittels einer S-Schicht unter Verwendung einer Planarisierungsschicht,  
 Figuren 2a und 2b eine Ausführungsvariante des Verfahrens gemäß Figur 1  
 Figur 3 eine Abbildung des Verfahrens zur Strukturierung eines Substrates ohne Verwendung einer Planarisierungsschicht,  
 Figuren 4a bis 4c eine weitere Ausführungsvariante des Verfahrens gemäß Figur 1,  
 Figuren 5a und 5b eine Ausführungsvariante des Verfahrens gemäß Figur 3 und  
 Figuren 6a und 6b ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Vorerst wird auf die Figuren 1a bis 1e Bezug genommen, in welchen einzelne Verfahrensschritte zur Strukturierung eines Substrates 1 dargestellt sind. Das Substrat 1, z.B. ein Silizium-Wafer, weist an seiner Oberseite eine Stufenstruktur auf; z.B. durch bereits gefertigte Schaltungsstrukturen. Über dieser Stufenstruktur wird eine organische Planarisierungsschicht 2 aufgetragen, z.B. ein Resistmaterial, um die Stufenstruktur einzuebnen und zur Herstellung der S-Schicht 3 eine möglichst ebene Oberfläche zu bilden. An dieser Oberfläche wird durch Rekristallisation eine Monoschicht 3 eines S-Schichtmaterials abgeschieden.  
 Bei einer hydrophoben Oberfläche der Planarisierungsschicht 2 werden die einzelnen Proteine der S-Schicht 3 so angelagert, daß die Außenseite der ursprünglichen Zelloberfläche der Planarisierungsschicht 2 zugewandt ist und die freie Oberfläche an der Oberseite der S-Schicht durch die ursprünglichen Innenseiten der Zelloberflächen gebildet werden. Verfahren zur Abscheidung von S-Schichten in Monolagen sind dem Fachmann bereits bekannt, unter anderem aus den in der Einleitung genannten Veröffentlichungen, deren Offenbarung ausdrücklich als Inhalt dieser Anmeldung gilt. Daher werden die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung einer S-Schicht an dieser Stelle nicht näher erläutert.

Die hergestellte Schichtstruktur Substrat 1, Planarisierungsschicht 2 und S-Schicht 3 wird sodann auf lithographischem Wege strukturiert, z.B. durch Bestrahlung mit besonders kurzwelliger Ultravioletstrahlung (DUV = Deep-UV), Elektronenstrahlen oder Ionenstrahlen, sodaß bestimmte, zu strukturierende Teilabschnitte 4 der S-Schicht 3 von der Strahlung getroffen werden, andere, nicht zu strukturierende Bereiche 5 hingegen nicht. Die Strukturierung von Oberflächenschichten mittels lithographischer Verfahren ist einem Fachmann auf diesem Gebiet grundsätzlich bereits bekannt und wird im folgenden ebenso nicht näher erläutert. Ein wesentlicher Faktor bei der Strukturierung von S-Schichten 3 besteht jedoch darin, daß die Energie und Intensität der jeweiligen Strahlung so angepaßt wird, daß die S-Schicht in den bestrahlten Bereichen 4 zumindest in ihrer Affinität bei der Anlagerung eines bestimmten Stoffes 6, gegebenenfalls einer komplementären S-Schicht (vgl. Fig. 1c) modifiziert wird.

Ein optionaler Verfahrensschritt ist in Figur 1c dargestellt. Dabei handelt es sich um die Anlagerung einer komplementären S-Schicht 6 in den nicht modifizierten Bereichen 5 der S-Schicht 3. Eine komplementäre S-Schicht ist im wesentlichen eine identische S-Schicht, bei welcher die Innenseiten der ursprünglichen Zelloberflächen den Innenseiten der ursprünglichen Zelloberflächen der bereits bestehenden S-Schicht einander zugewandt sind, sodaß an der Oberseite der komplementären S-Schicht wieder die Außenseite der ursprünglichen Zelloberfläche zur Verfügung steht. Die Anlagerung (Ausbildung) von S-Schicht Monoschichten an Substratoberflächen erfolgt unter genau definierten Bedingungen hinsichtlich Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke (in der Literatur beschrieben). Werden diese Bedingungen geändert, kommt es vielfach zur Ausbildung von komplementären S-Schichten wobei die beiden S-Schichten auf Grund ihrer anisotropen Oberflächeneigenschaften in genau definierter Orientierung (Außen- oder Innenseiten) miteinander verbunden sind (Referenz: U.B. Sleytr und P. Messner, In: Electron Microscopy of Subcellular Dynamics, (H. Plattner, Ed.) CRC Press, Boca Raton, p. 13-31, 1989). Als Vorteile einer Doppel S-Schicht werden

insbesondere die Strukturverstärkung, sowie die Möglichkeit der Herstellung einer dickeren Matrix zur An- oder Einlagerung eines bestimmten Stoffes gesehen.

An der komplementären S-Schicht können nun strukturverstärkende Schichten, z.B.  $ZrOCl_2$  und  $H_4P_2O_7$  durch Multilayer Self-Assembly angelagert werden (Fig. 1d), welche bei dem nachfolgenden reaktiven Ionenätzen, z.B. in einem Sauerstoffplasma, eine vergleichsweise geringere Ätzrate zeigen (Fig. 1e). Falls die strukturverstärkenden Schichten aufgrund der Bindungsmöglichkeiten auch an den Innenseiten der ursprünglichen Zelloberflächen, angelagert werden können, kann der oben mit Bezug auf Fig. 1c beschriebene optionale Schritt entfallen. Durch den abschließenden, in Figur 1e dargestellten Ätzschritt wird nun durch die Maskierung der selektiv angelagerten Liganden nur der modifizierte Teil der S-Schicht 3 und der darunter befindliche Abschnitt der Planarisierungsschicht 2 bis zur Substratoberfläche geätzt. Durch die scharfkantige dünne Maskierung (zwei Monolagen) und das gerichtete Ätzverfahren können an der Berandung der Strukturen besonders steile Flanken hergestellt werden, sodaß die Strukturen der S-Schicht 3, 6 exakt auf das Substrat abgebildet werden können.

Eine alternative Ausführungsvariante des oben beschriebenen Verfahrens ist in den Figuren 2a und 2b dargestellt, wobei die Verfahrensschritte gemäß der Figuren 1a, 1b und 1c zuvor ausgeführt wurden.

Wie in Figur 2a zu sehen ist, wird an der Oberseite der komplementären S-Schicht 6 anstelle der Liganden eine Metallschicht 8 stromlos abgeschieden. Die Dicke dieser Metallschicht beträgt ca. 20 bis 100nm. Durch den abschließenden, in Figur 2b dargestellten Ätzschritt, z.B. durch reaktives Ionenätzen im Sauerstoffplasma wird wiederum die Strukturierung der Substratoberfläche gemäß der strukturierten S-Schicht hergestellt. Diese Strukturierung dient ebenso wie jene der Figur 1e üblicherweise zur Weiterverarbeitung des Substrates, z.B. in der Halbleiterfertigung durch Metallisation, Ionenimplantation, Oxydation, Epitaxie u.dgl.

In Figur 3 ist eine weitere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt, die besonders bei Bestrahlung mit Elektronen- oder Ionenstrahlen vorteilhaft eingesetzt werden kann. Elektronen- und Ionenstrahlverfahren zur Strukturierung von Resistsschichten besitzen gegenüber Licht eine vergleichsweise größere Schärfentiefe. Daher kann auf die Einebnung des Substrates durch den Planarisierungsschritt verzichtet werden. Demnach kann die S-Schicht 3 direkt auf dem Substrat 1 z.B. einem Siliziumwafer aufgebracht werden. Die Modifizierung der S-Schicht durch eine geeignete Bestrahlung und die nachfolgenden Verfahrensschritte erfolgen analog zu den oben beschriebenen Verfahren (vgl. Fig. 1a bis 1e, und 2a, 2b).

Eine weitere Ausführungsvariante des Verfahrens gemäß der Figuren 1a bis 1e ist in Figur 4 schematisch dargestellt. Auf dem Substrat 1, z.B. einem Silizium Wafer, wird ein Photoresist 2 aufgebracht, z.B. ein Novolack-Resist. An der Oberseite des Photoresists 2 wird die S-Schicht 3 abgeschieden.

Die S-Schicht 3 wird in der Folge, z.B. mittels eines geeigneten Lithographiegerätes und einer Maske, mit UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 193 nm (= Wellenlänge eines ArF-Excimerlasers) belichtet. Die Energie der kurzweligen UV-Strahlung ist ausreichend, um die Bindungen der Proteine im Kristallverband der S-Schicht 3 bzw. die hydrophobe Bindung der S-Schicht 3 zu dem darunter befindlichen Photoresist 2 aufzubrechen, sodaß die S-Schicht 3 in den belichteten Teilausschnitten 4 ablatiert wird. An den unbelichteten Stellen 5 bleibt die S-Schicht an der Oberseite des Photoresists 2 erhalten. Die Ablation erfolgt in der Praxis bereits durch einen kurzen Laserpuls, z.B. mit einer Intensität von 70mJ/cm<sup>2</sup>, sodaß der darunter liegende Photoresist 2 nur geringfügig belichtet wird.

Im nächsten Schritt, der in Figur 4b dargestellt ist, wird die gesamte Oberseite des Substrates 1 mit einer kurzweligen UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 248nm (= Wellenlänge eines KrF-Excimerlasers) belichtet. Durch die geringere Energie dieser Strahlung können die Bindungsenergien im Kristallverband der S-Schicht 3 nicht überwunden werden, sodaß keine Ablation der verbleibenden S-Schicht 3 ermöglicht wird. Die S-Schicht 3 dient somit als eine Maske zur Belichtung des Photoresists 2. Der Photoresist 2 wird nach der Belichtung in bekannter Weise entwickelt, sodaß die in Figur 4c dargestellte Struktur entsteht, bei welcher die Strukturen der S-Schicht 3 auf die Oberfläche des Substrates übertragen sind. Bei Wahl geeigneter Strahlungsenergien kann dieses Verfahren natürlich auch mittels Elektronen- oder Ionenstrahlung realisiert werden. Um eine Bestrahlung der S-Schicht bzw. des unterhalb dieser S-Schicht befindlichen Abschnittes der Planarisierungsschicht mit Sicherheit zu vermeiden, kann alternativ vorgesehen sein, daß vor dem in Figur 4b dargestellten Verfahrensschritt die strukturierte S-Schicht durch selektive An- oder Einlagerung eines Stoffes, z.B. eines Metalles verstärkt wird (vgl. Fig 2a).

Eine weitere Möglichkeit zur erfindungsgemäßen Nutzung der S-Schichttechnologie ist in den Figuren 5a, 5b dargestellt. Dabei wird wiederum auf ein Substrat 1, z.B. ein Halbleitersubstrat, eine Monolage einer kristallinen S-Schicht 3 aufgebracht. Diese Schicht wird durch Strahlung, z.B. Ionen- oder Elektronenstrahlung in der Weise strukturiert, daß die S-Schicht zwar zur Gänze auf der Substratoberfläche verbleibt, jedoch in den strukturierten Teilausschnitten modifiziert ist. Bei der nachfolgenden An- oder Einlagerung

eines funktionellen Moleküls 9 in die Gitterstruktur der S-Schicht (Fig. 5b) werden nur jene Plätze besetzt, die nicht durch die Strahlung modifiziert wurden. Demnach ist in einfacher Weise die Herstellung einer vorbestimmten Struktur eines funktionellen Moleküls, z.B. Enzyme, Antikörper, Liganden, im Submikrometerbereich in einer genau vorbestimmten Dichte möglich. Solche Strukturen können sodann für Anwendungen im Bereich Supramolecular Engineering vielseitig verwendet werden, z.B. als Biosensoren, Immunoassays, Affinitätsstrukturen, Diagnostische Testsysteme u.dgl.

Eine weitere Variante zur Strukturierung einer S-Schicht für eine selektive An- oder Einlagerung von funktionellen Molekülen wird im folgenden mit Bezug auf die Figuren 6a und 6b erläutert. Bei dieser Variante wird vorerst ein strukturiertes Substrat hergestellt, z.B. ein mit  $\text{SiO}_2$  beschichteter Silizium Wafer, welcher lithographisch, z.B. mittels Photo-, Röntgenstrahl-, Elektronenstrahl- oder Ionenstrahlolithographie strukturiert wird. Die Oberflächen der  $\text{SiO}_2$  Strukturen und die Oberfläche des reinen, nicht-oxidierten Si-Wafers unterscheiden sich grundsätzlich durch ihre Hydrophobizität. Die reine Si-Oberfläche ist hydrophil, wogegen die Oxidoberfläche hydrophob ist. Aufgrund der besonderen Eigenschaften von S-Schichten hinsichtlich der Anlagerung an ebenen Substratoberflächen, nämlich eine bevorzugte Anlagerung an hydrophoben Oberflächen, ergibt sich bei Rekristallisation der Zelloberflächenproteine die in Fig. 6b dargestellte Struktur, bei welcher sich die S-Schicht nur oberhalb der  $\text{SiO}_2$  Schicht angelagert hat, nicht jedoch oberhalb der Si-Oberfläche. Dieses Verfahren zur Anlagerung von S-Schichten aufgrund der unterschiedlichen Hydrophobizität bestimmter Substratoberflächenabschnitte kann grundsätzlich für alle denkbaren Oberflächenkombinationen eingesetzt werden, die sich durch ihre Hydrophobizität ausreichend unterscheiden. Die Anwendungsmöglichkeiten solcher strukturierten S-Schichten umfaßt das gesamte Gebiet des Supramolecular Engineering.

Durch Wahl eines geeigneten Substrates und bei Bestrahlung mittels einer geeigneten Strahlung, besteht weiters die Möglichkeit, die Strukturierung der Substratoberfläche hinsichtlich einer unterschiedlichen Hydrophobizität durch Bestrahlung von vorbestimmten Teilabschnitten der Substratoberseite zu erreichen. Demnach kann die bevorzugte Anlagerung von S-Schichten auch ohne einer strukturierten Schicht aus einem anderen Material durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Veränderung der hydrophoben Oberflächeneigenschaft durch Bestrahlung eines Silizium-Wafers durch Ionenstrahlen, z.B. Wasserstoff oder Heliumionen beobachtet werden.

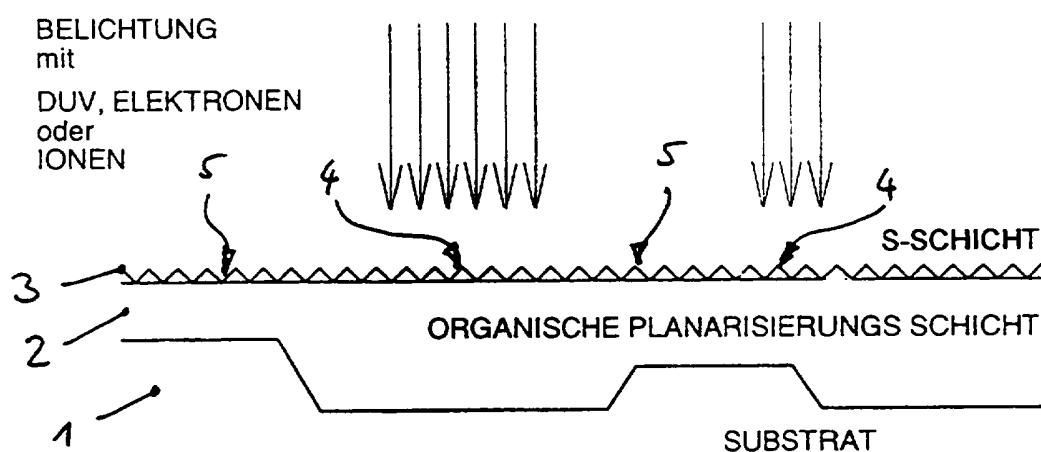
### 30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht von bestimmten funktionellen Molekülen an der Oberseite eines flächigen Substrates, **dadurch gekennzeichnet, daß** an der Oberseite des Substrates Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zumindest hinsichtlich ihrer Hydrophobizität hergestellt werden, **daß** an dieser strukturierten Oberfläche durch Rekristallisation eine Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht) abgeschieden wird, wobei sich die S-Schicht nur in den strukturierten Bereichen der Oberfläche mit erhöhter Hydrophobizität anlageret, **und daß** an der Oberfläche bzw. in die Zwischenräume des Kristallgitters der S-Schicht die funktionellen Moleküle an- oder eingelagert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche eines Substrates durch Beschichten dieses Substrates und Strukturieren dieser Beschichtung durch Entfernen der Beschichtung in vorbestimmten Teilabschnitten einerseits in hydrophobe und andererseits in hydrophile Abschnitte unterteilt wird, wobei die nachfolgende Anlagerung der S-Schicht durch Rekristallisation in den hydrophoben Teilabschnitten erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberfläche eines Substrates durch Bestrahlung mittels einer Strahlung mit bestimmter Intensität und Energie, z.B. maskierte Ionenstrahlung in Teilabschnitte mit hydrophoben und Teilabschnitte mit hydrophilen Eigenschaften strukturiert wird, wobei die nachfolgende Anlagerung der S-Schicht durch Rekristallisation nur in den hydrophoben Teilabschnitten der Substratoberfläche erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat eine Siliziumscheibe mit einer durch Entfernen vorbestimmter Teilabschnitte strukturierten Oxidschicht ist und die Silizium-Oberfläche dieser Teilabschnitte, beispielsweise durch Reinigung mittels des RCA-Verfahrens, in einen hydrophilen Zustand versetzt wird, wogegen jene Teilabschnitte mit der Oxidschicht in dem hydrophoben Zustand verbleiben und zur Anlagerung der S-Schicht dienen.

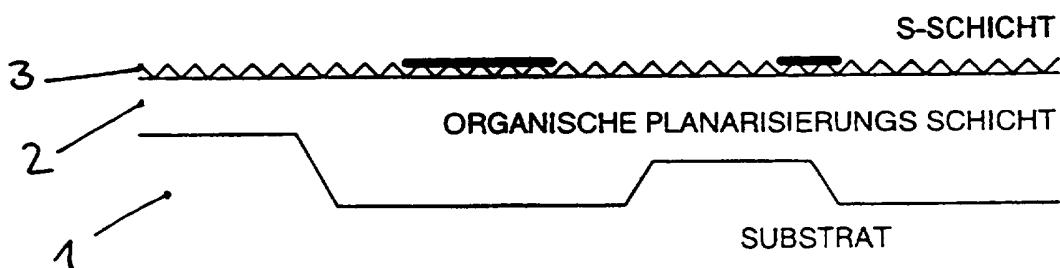
5. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht an der Oberseite eines im wesentlichen ebenen, flächigen Substrates mittels einer durch Rekristallisation abgeschiedenen Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht), die durch Bestrahlung vorbestimmter Bereiche dieser Schicht strukturiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturierung der S-Schicht durch Bestrahlung bestimmter, zu strukturierender Teilbereiche dieser Schicht mittels einer Strahlung bei einer vorbestimmten Intensität und Energie erfolgt, bei welcher in den bestrahlten Teilbereichen der S-Schicht die Eigenschaft zur An- oder **Einlagerung** zumindest eines Stoffes unterdrückt wird und die strukturierte Schicht durch An- oder **Einlagern eines solchen Stoffes** an den nicht bestrahlten Teilbereichen der S-Schicht herbeigeführt wird.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Schicht an der Oberseite eines im wesentlichen ebenen, flächigen Substrates mittels einer durch Rekristallisation abgeschiedenen Monolage einer proteinhaltigen kristallinen Zelloberflächenschicht (S-Schicht), die durch Bestrahlung vorbestimmter Teilbereiche dieser Schicht strukturiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der Oberfläche des Substrates bzw. auf einer zuvor aufgetragenen Planarisierungsschicht mit einer Dicke größer als 20nm die S-Schicht abgeschieden wird, diese S-Schicht durch Bestrahlung bestimmter Teilbereiche strukturiert und gegebenenfalls durch Anlagerung eines Stoffes an den verbleibenden, nichtbestrahlten Teilbereichen verstärkt wird und die gegebenenfalls vorhandene Planarisierungsschicht in den durch Bestrahlung strukturierten Teilbereichen der S-Schicht entfernt wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturierung der S-Schicht durch Ablation dieser Schicht mittels einer Strahlung erfolgt, deren Energie zum Überwinden der Bindungsenergie des Kristallverbandes bzw. zwischen der S-Schicht und der darunter befindlichen Oberfläche ausreichend ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Planarisierungsschicht ein Resist ist, welcher durch Bestrahlung der Oberseite des Substrates in den strukturierten Bereichen belichtet und durch Entwickeln entfernt wird.
- 25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die S-Schicht durch Ablation mittels einer Strahlung strukturiert wird, deren Intensität und Energie zur Ablation der S-Schicht ausreichend ist, eine Belichtung des darunter liegenden Resist jedoch weitgehend vermieden wird, und daß nach erfolgter Strukturierung durch Ablation die gesamte Oberseite des Substrates mit einer Strahlung bestrahlt wird, deren Intensität und Energie zur Ablation der S-Schicht nicht ausreichend ist, zur Belichtung des Resist jedoch geeignet ist.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ablation der S-Schicht mit einer UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 193nm (ArF-Excimerlaser) und die Belichtung des Resist mit einer UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 248nm (KrF-Excimerlaser) durchgeführt wird.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturierung der S-Schicht durch Bestrahlung dieser Schicht mit einer bestimmten Strahlung erfolgt, bei welcher die Eigenschaft zur Anlagerung zumindest eines bestimmten Stoffes in den strukturierten Bereichen unterdrückt wird und die Strukturierung durch Anlagerung eines solchen Stoffes in den verbleibenden Bereichen hergestellt wird.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Planarisierungsschicht eine beliebige, durch ein gerichtetes selektives Ätzverfahren ätzbare Schicht ist und daß die S-Schicht nach oder bei deren Strukturierung durch eine Schicht verstärkt wird, welche durch dieses Ätzverfahren nicht oder in einem wesentlich geringeren Maße geätzt wird.
- 45 50

Hiezu 7 Blatt Zeichnungen

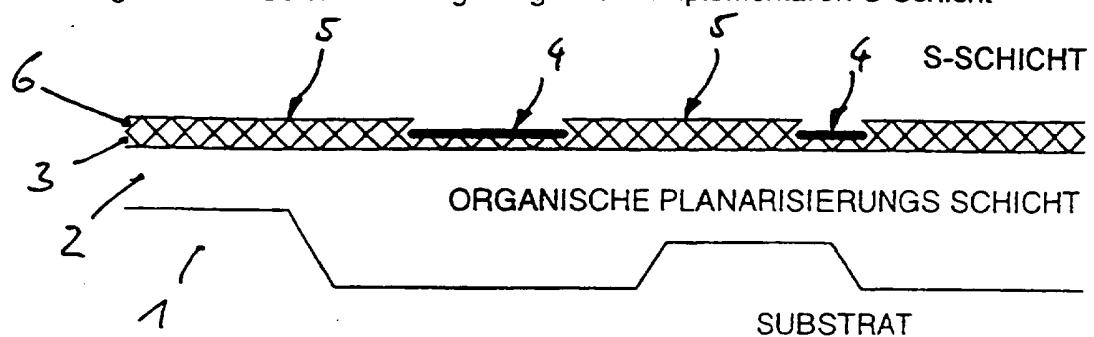
Figur 1a: Aufbringen der S-Schicht auf eine die Wafertopographie planarisierende organische Basisschicht



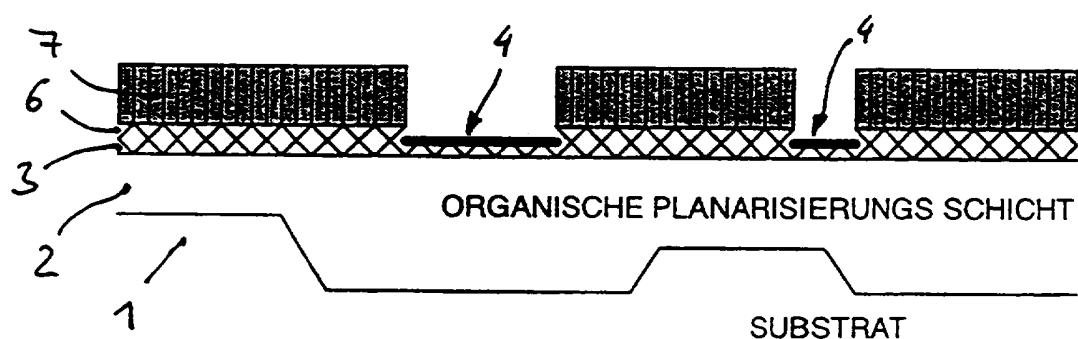
Figur 1b: Modifikation der S-Schicht in den bestrahlten Bereichen



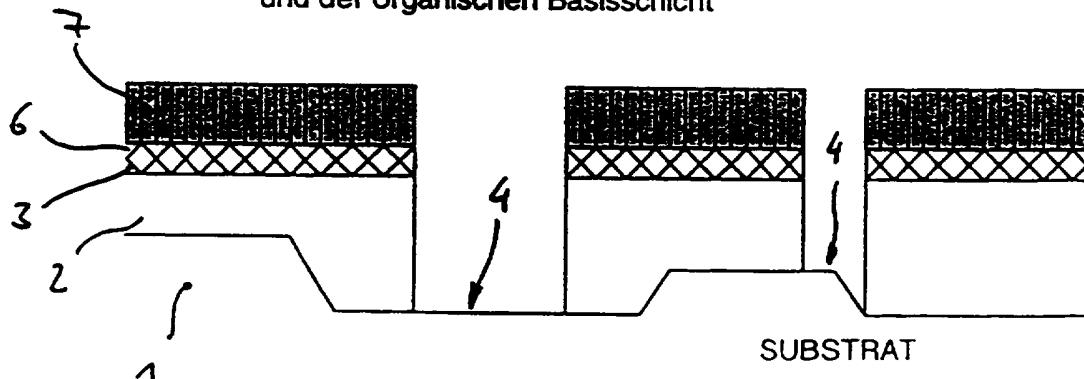
Figur 1c: Selektive Anlagerung einer komplementären S-Schicht



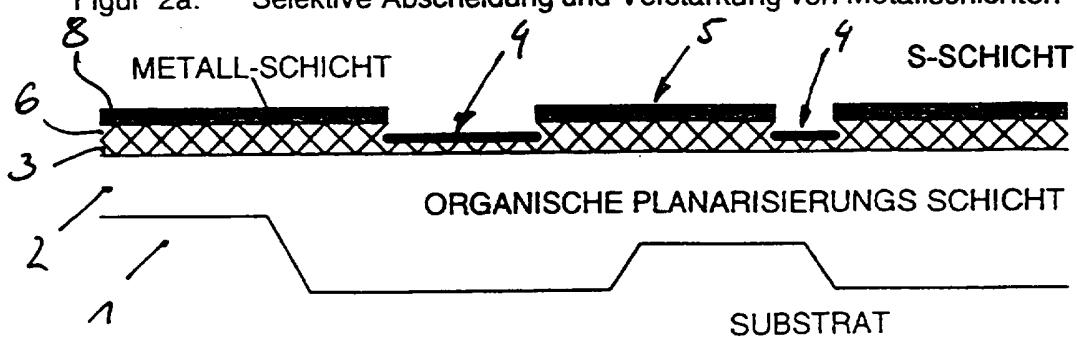
Figur 1d: Anlagerung von strukturverstärkenden Liganden



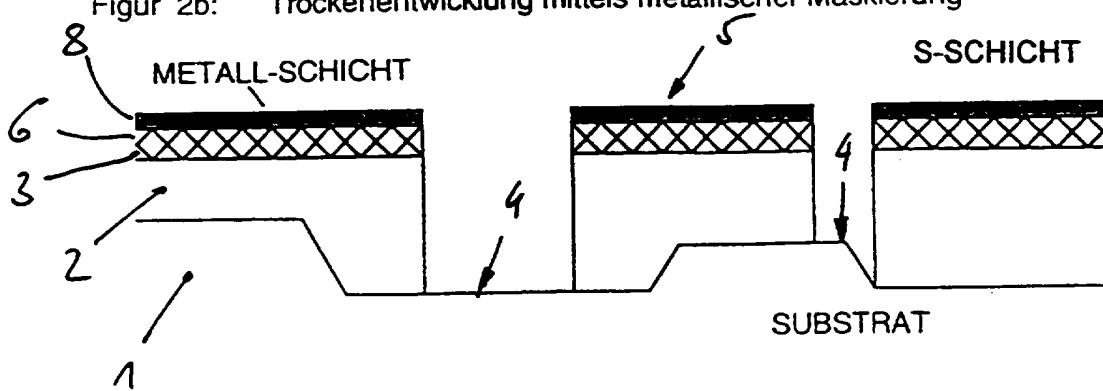
Figur 1e: Reaktives Ionenätzen der modifizierten S-Schicht Bereiche und der organischen Basisschicht



Figur 2a: Selektive Abscheidung und Verstärkung von Metallschichten



Figur 2b: Trockenentwicklung mittels metallischer Maskierung



Figur 3 S-Schicht als Konformes Resist Material

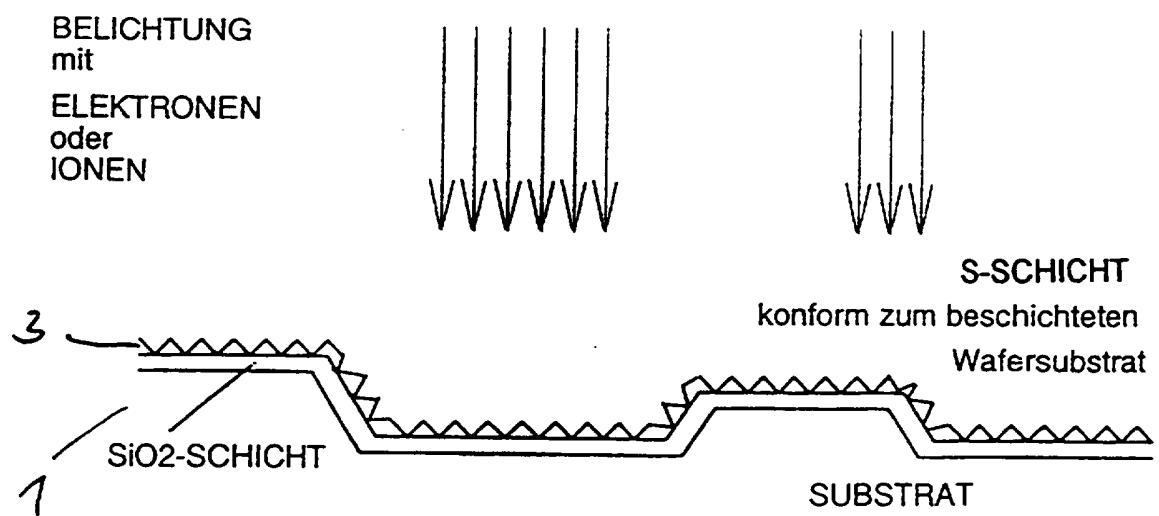


Fig.4a

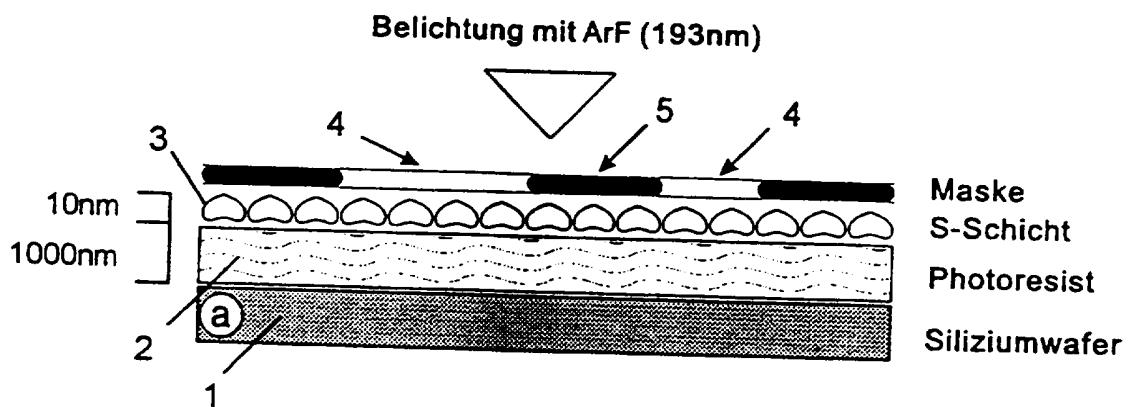


Fig.4b

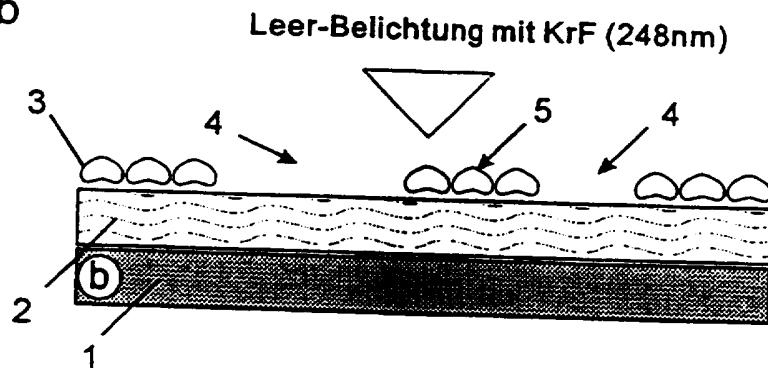


Fig.4c

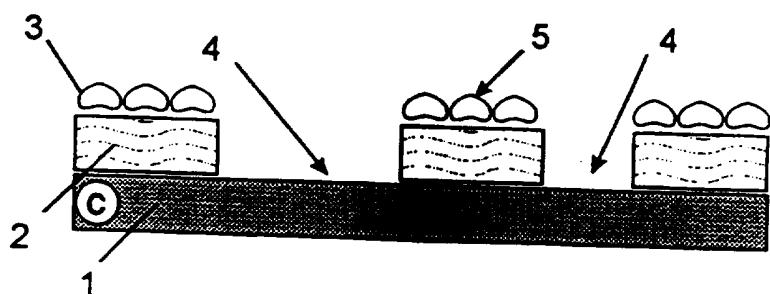
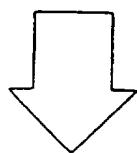


Fig. 5a



Mit Ionenstrahlen "belichten" bzw.  
mit Elektronenstrahl schreiben

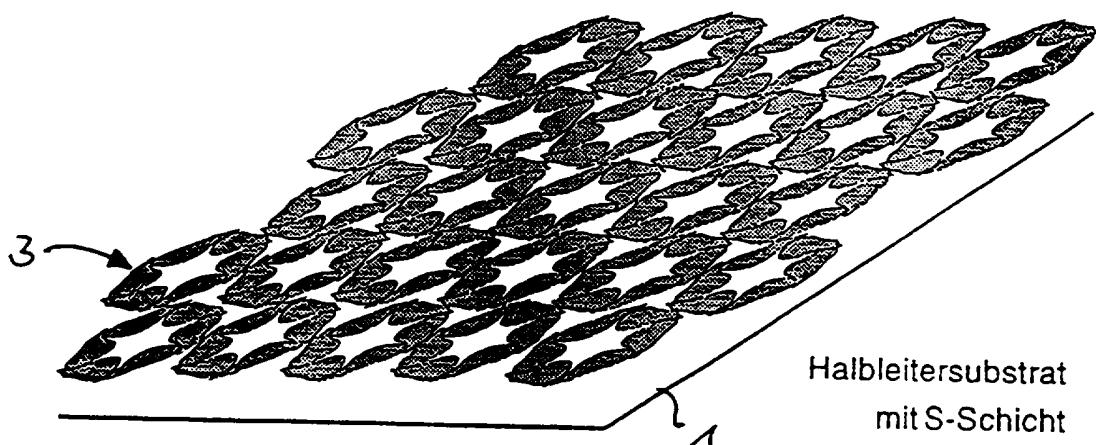


Fig. 5b

Immobilisierung funktioneller Moleküle auf den  
unbelichteten Bereichen

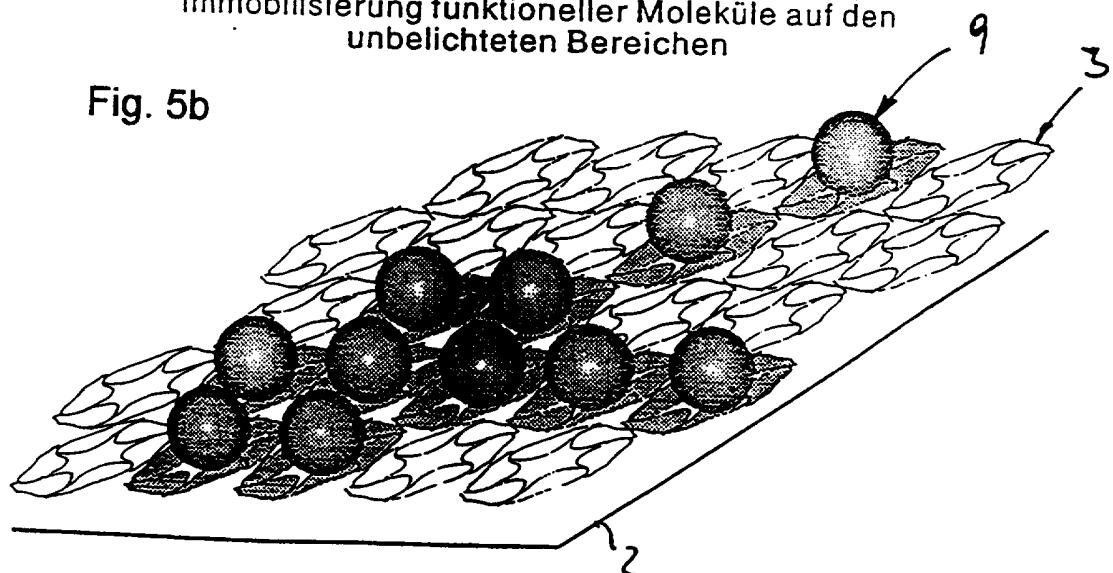


Fig.6a

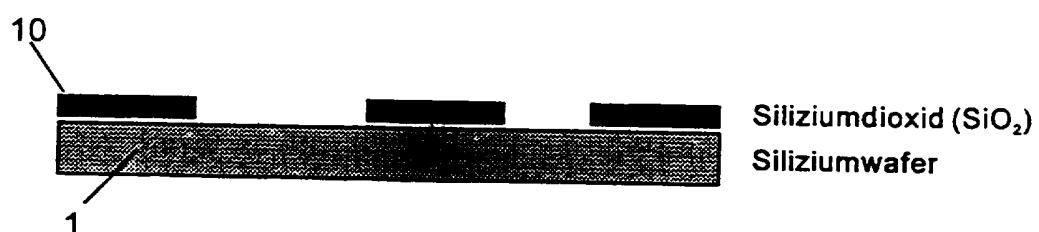


Fig.6b

