

SmartMembranes GmbH
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**Entwicklung eines gröÙenselektiven
Filterkaskadensystems zur Analyse von
Mikro- und Nanoplastikpartikeln in der
Umwelt und für die humantoxikologische Anwendung**
Kurztitel: GFA-NMPU

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 37730/01-23 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von
Monika Lelonek, SmartMembranes GmbH
Paul-Tiberiu Miclea, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Halle, den 28.10.2024



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	3
1. Zusammenfassung.....	4
2. Einleitung.....	5
AP1 Design des Filterstufenlayouts	5
AP2 Prozessanpassung von Filtersubstraten – Substratlayout.....	6
a. Vorprozesse zum photoelektrochemischen Ätzen - Laserablation.....	6
b. Laserbohren von Poren.....	7
AP3 Applikation der Filterstufen: Wasserfiltration für MP < 5 µm	7
AP4 Kontrolle der Filter durch Analytik & Mikrostrukturdiagnostik (REM, µRaman, AFM für MP < 5 µm).....	7
AP5 Abstimmung der Komponenten auf neues Produkt.....	8
3. Ergebnisse	9
AP1 Design des Filterstufenlayouts	9
AP2 Prozessanpassung von Filtersubstraten – Substratlayout.....	10
Vorprozesse zum elektrochemischen Ätzen - Laserablation.....	10
Laserbohren.....	15
AP4 Kontrolle der Filter durch Analytik & Mikrostrukturdiagnostik (REM, µRaman, AFM für MP < 5 µm).....	18
AP5 Abstimmung der Komponenten auf neues Produkt.....	21
4. Fazit.....	21

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Optische Mikroskopie der Laservorstrukturierung der Si-Oberfläche (links) und nach Pit-Ätzung (Mitte) sowie REM-Aufnahme (rechts) einer Einzel-Pore nach 10 µm Pit-Ätzung	6
Abb. 2: Die planaren Si-Filteroberflächen (links oben) und das dazugehörige Raman-Mapping bei 632 nm Anregungslicht. Das PE-Signal liegt um eine Größenordnung über den Substratsignalen.	8
Abb. 3: Trichtersystem zusammengesetzt (links) und in Einzelteilen (rechts) von der Sartorius AG	9
Abb. 4: Entwickelter Filteradapter für den Sartorius Trichter bestehend aus Platte, Töpfchen, O-Ring, Adapter für zweite Filterstufe und Abschluss-Adapter	10
Abb. 5: Verschieden Strukturen in SiN, hergestellt mittels Laserpulsen.....	12
Abb. 6: KOH Pits als Keime für die Porenätzung	13
Abb. 7: F&E photoelektrochemische Ätzanlage, bestehend aus einer Ätzzelle mit Reservoir (links) und einer LED-Lampe (rechts)	13
Abb. 8: Silizium-Filter mit verschiedenen Porenformen, hergestellt durch das photoelektrochemische Ätzverfahren bei SmartMembranes nach der Vorstrukturierung mittels Laserpulsen	14
Abb. 9: Bild eines laserstrukturierten Silizium-Wafers (Porenabstand 150 µm, Porendurchmesser 50 µm, Membrandicke 500 µm)	15
Abb. 10: Oberseite, Unterseite und die Einzelteile eines Adapters für 42 mm Filter	16
Abb. 11: Eine Membran mit 10 µm (links) und eine mit 1 µm (rechts) Porendurchmesser	16
Abb. 12: Filtration von PET-, PS- und PMMA-Partikeln verschiedenen Größe in einer Filterkaskade	17
Abb. 13: Raman Spektren von PMMA-, PET- und PS-Partikeln, gemessen direkt auf dem Filter ..	18
Abb. 14: µ-Raman (oben) und µFT-IR Spektrum von PET und PP Partikeln (Fingerprint), welche in einer Kaskade filtriert und auf den Filtern analysiert wurden. Die gestrichelten Linien sind die spezifischen Peaks, die nur bei Vorhandensein der Materialien auftreten	19
Abb. 15: Aluminiumoxidmembran ohne Beschichtung (links) und mit Metall-Beschichtung (rechts).....	19
Abb. 16: REM-Aufnahme von Nanoplastik (rot markiert) auf einem Aluminiumoxidfilter	20
Abb. 17: AFM-Aufnahme von Nanoplastik (rot markiert) auf einem Aluminiumoxidfilter.....	20

1. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts wurde ein innovatives Filtrationssystem zur Erfassung von Mikro- und Nanoplastik (MNP) in Umwelt- und humantoxikologischen Proben entwickelt. Ziel war die Konstruktion eines Kaskadenfiltersystems, das Partikel in verschiedenen Größenklassen erfassen und analysieren kann. Mit diesem System wird die Filterung und Analyse von Partikeln im Bereich von über 5 μm bis hinunter zu $<100\text{ nm}$ ermöglicht, was besonders für die Umweltüberwachung und toxikologische Studien von hoher Relevanz ist.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen zur Gestaltung der Filterkaskade und zur Anpassung der Filtermaterialien vorgenommen. Für die Herstellung der Filterstrukturen kamen sowohl ein Laserbohrprozess als auch ein photoelektrochemisches Ätzverfahren zum Einsatz. Durch die Variation der Porengrößen und -anordnungen konnte eine effektive Filtration sichergestellt werden. Neben der Kaskadenfiltration wurden Filtereinsätze für unterschiedliche Anwendungen getestet, darunter die Filtration von Mikroplastikpartikeln und Nanopartikeln in Wasserproben. Die analytische Auswertung erfolgte mittels hochauflösender Techniken wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Raman-Spektroskopie, welche die Partikelseparation und die Eignung der Filter für die Filtration von Nanoplastik bestätigten.

Es wurden Filter mit unterschiedlichen Porengrößen erfolgreich gefertigt und in einem Prototyp getestet. Dabei zeigte sich, dass die Kaskadenanordnung eine selektive Erfassung von Partikeln in verschiedenen Größen ermöglicht. Die Herstellung von Poren mit Durchmessern von bis zu 10 μm mittels Laserbohrung und die Präzisionsätzung mittels SiN-Maskierung eröffneten flexible Gestaltungsmöglichkeiten. Die Filterstrukturierung erwies sich als geeignet für den Einsatz in anspruchsvollen Analyseverfahren. Des Weiteren zeigte sich, dass die Filter für Partikel ab etwa 7 μm gut geeignet sind, während kleinere Strukturen durch eine Metallbeschichtung verbessert werden könnten.

Es ist geplant, die Einheitlichkeit der Porenstrukturen weiter zu optimieren, um eine konsistente Filtration zu gewährleisten. Zudem sollten die Oberflächenqualität und die Reflexionseigenschaften für die Raman-Analysen durch eine verbesserte Metallbeschichtung weiterentwickelt werden. Die Weiterentwicklung könnte zudem auf eine Standardisierung der Filtrationsmethode abzielen, um eine breitere Anwendbarkeit für Umwelt- und Gesundheitstests zu ermöglichen.

Das Projekt wurde in Kooperation mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, dem Fraunhofer CSP und der BAM durchgeführt. Die Förderung erfolgte durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) unter dem Aktenzeichen Az: 37730/01-23.

2. Einleitung

Ausgangssituation:

Die neue EU-Trinkwasserrichtlinie von 2021 zielt auf eine effizientere Überwachung und aktualisierte Qualitätsstandards für Trinkwasser ab. Schwerpunkte sind bessere Verfügbarkeit, mehr Transparenz und die Einführung von Grenzwerten für Mikroplastik (MP) und Nanoplastik (NP). Diese Partikel stellen jedoch besondere analytische Herausforderungen dar, da sie häufig in sehr kleinen Größen und geringer Masse vorkommen, was umfangreiche Probennahmen und spezifische Filterverfahren erfordert.

Für die Detektion von MNP-Partikeln in der Umwelt und in toxikologischen Untersuchungen stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung, deren Auswahl von der zu untersuchenden Umgebung und der Analysegenauigkeit abhängt. Besonders wichtig sind mikro- und nanoporige Filtermaterialien, die sowohl die Partikelselektivität als auch die Eignung für Analyseverfahren sicherstellen. International wird intensiv an der Entwicklung geeigneter Detektions- und Filtertechniken geforscht, da die Partikel teilweise zellgängig sind und humantoxikologisch relevant sein könnten. SmartMembranes verfügt über Filter mit verschiedenen Porengrößen, die für die Untersuchung von MNP-Partikeln ab 10 μm geeignet sind. Bisher wurden diese jedoch noch nicht in kaskadierte Filtersysteme integriert, die auch Partikel kleiner als 100 nm erfassen können. Erste Laborversuche zeigen jedoch positive Ergebnisse bei der Probennahme und Analyse mittels FT-IR- und Raman-Spektroskopie. Ziel ist es, im Rahmen eines Projekts neuartige Filtermembranen zu entwickeln, um MNP-Partikel effizienter zu selektieren und analysieren.

Zielsetzung:

Das Projekt zielt darauf ab, ein kaskadiertes MNP-Filtrationssystem prototypisch zu entwickeln, das in zwei Stufen Partikel unterschiedlicher Größen selektiert: Zunächst Partikel größer 5-10 μm und dann solche kleiner 5 μm bis hinunter zu < 100 nm. Die erste Stufe nutzt Standardfilter (z.B. Edelstahl) für Mikroplastik; die zweite Stufe, mit feineren Filtern, erfasst Nanopartikel (NP). Diese Filtrationssysteme ermöglichen präzise Analysen für Wasser- und Luftproben sowie industrielles und kommunales Abwasser, indem sie eine partikel- und massenbasierte MNP-Analytik bieten. Ziel ist es, standardisierbare, reproduzierbare Methoden für zuverlässige MNP-Grenzwertbestimmungen zu schaffen.

Aufgabenstellung:

Das Vorhaben wurde über eine Laufzeit von 24 Monaten durchgeführt werden. Es beinhaltet 5 Arbeitspakete. Die Arbeitspakete sind im Folgenden beschrieben:

AP1 Design des Filterstufenlayouts



Die Filtrationskaskade sollte so konstruiert werden, dass Maße und Materialien für das Gehäuse des Kaskadenfilters festgelegt werden. Der Aufbau sollte mechanisch stabil, korrosionsbeständig, pflegeleicht und durch Ultraschallreinigung wiederverwendbar sein. Das Design berücksichtigte eine praxistaugliche Öffnung, die das Befüllen im Labor und sollte, optional, die direkte Entnahme aus der Umwelt ermöglichen. Die Filterhalterung sollte so ausgerichtet werden, dass einzelne Filterelemente leicht entnommen und für weitere Analysen genutzt werden können. Basierend auf diesen Spezifikationen wurde ein erster Prototyp gebaut.

AP2 Prozessanpassung von Filtersubstraten – Substratlayout

a. Vorprozesse zum photoelektrochemischen Ätzen - Laserablation

Die Porengröße der Si-Filter der Vorfiltrationsstufe ($>5 \mu\text{m}$) sollte durch flexible UKP-Laserprozesse an das gewünschte Porendesign (Abstand, Anordnung und Durchmesser der Poren) angepasst werden. Hierbei wird die Si-Oberfläche mithilfe eines Lasers vorstrukturiert, sodass die Markierungspunkte für jede Pore durch Laserabtrag entstehen, welche anschließend nasschemisch zu invertierten Pyramiden (Pits) weiterentwickelt werden. Diese Pits bestimmen die Position und Größe der späteren Poren, die dann durch eine photoelektrochemische Ätzung erzeugt werden. Erste Experimente haben bereits die Machbarkeit dieses Verfahrens bestätigt (siehe Abb. 1). Zusätzlich sollen auch Tests zur Beschichtung der bereits geätzten Porenoberflächen mit homogenen SiN-Schichten mittels PECVD erfolgen, um gezielt auch kleinere Porengrößen als die bereits am Markt existierenden zu erzeugen (idealerweise im sub- μm -Bereich).

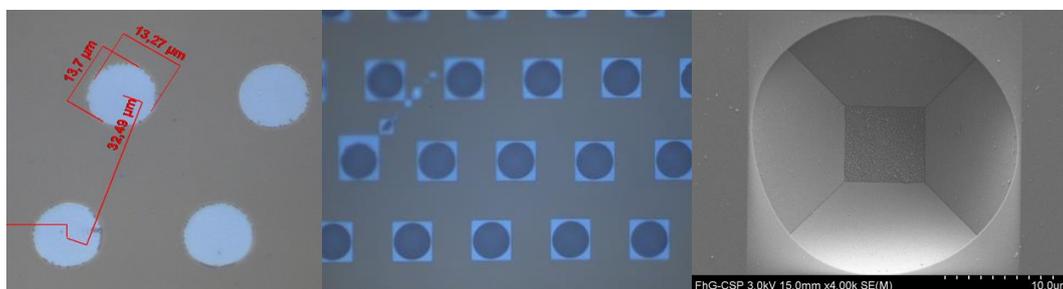


Abb. 1: Optische Mikroskopie der Laservorstrukturierung der Si-Oberfläche (links) und nach Pit-Ätzung (Mitte) sowie REM-Aufnahme (rechts) einer Einzel-Pore nach $10 \mu\text{m}$ Pit-Ätzung

Das photoelektrochemische Ätzen von lithografisch vorstrukturierten Siliziumwafern ist eine vielseitige Methode zur Herstellung Siliziumfiltern mit Porendurchmessern zwischen 1 und $20 \mu\text{m}$. Die Porenentwicklung und -form werden von mehreren Faktoren beeinflusst: Die Stromdichte und das Elektrodenpotential steuern die Menge des geätzten Siliziums, wirken sich aber nur begrenzt auf die Ätzgeschwindigkeit aus, also die Tiefe der Poren. Andere Parameter wie Elektrolytkonzentration, Temperatur und chemische Zusätze beeinflussen sowohl die Ätzgeschwindigkeit als auch die Porenform. Zudem bestimmen die Eigenschaften des Siliziumwafers, etwa die Dotierungsart, die Dotierungsdichte, die Kristallorientierung sowie die Ladungsträgerlebensdauer die

Porenmorphologie und mögliche Porengrößen. Für die Optimierung der vom Laser vorstrukturierten Poren sollten spezielle Ätzrezepte angepasst und evaluiert werden.

b. Laserbohren von Poren

In einem anderen Herstellungsansatz wird ein einstufiger Laserbohrprozess verwendet (im Gegensatz zum photoelektrochemischen Ätzen), bei dem ca. 300 µm dicke Si-Wafer auf einer Fläche von etwa 10 x 10 cm² durchgelasert, anschließend per Laser zugeschnitten und gereinigt werden. Bisher sind damit Porengrößen von >25 µm möglich; durch optimierte, reproduzierbare Laserverfahren soll der Durchmesser jedoch auf etwa 10 µm reduziert werden. Dafür werden die Laserparameter und das Strukturdesign spezifisch an diese 10 µm-Anforderung angepasst.

AP3 Applikation der Filterstufen: Wasserfiltration für MP < 5 µm

Die hergestellten Filter sollten im Prototyp des Kaskadensystems installiert werden, um die Durchflussraten entsprechend dem Kaskadenaufbau zu messen. Die mechanische Festigkeit der Komponenten und der Kaskadenhülle wurde in vorangegangenen Projekten bereits bestätigt. Anschließend sollten erste Wasserfiltrationstests mit industriellen Abwässern und Proben aus der Trinkwasserabfüllung (teilweise von der BAM bereitgestellt) durchgeführt. Dabei wird die Durchflussmenge über die Zeit quantifiziert und der Probenentnahmeprozess auf Reproduzierbarkeit untersucht. Die Entnahme der Filterstufen sowie die Vorbereitung (Trocknung, Vorbehandlung) für nachfolgende Analysen (z. B. µ-FT-IR/µ-Raman) wurden getestet.

Der 3-Stufen-Kaskadenaufbau wird in AP3 durch die MLU umgesetzt. Zur Mikroplastikanalytik und Strukturdiagnostik wird das Fraunhofer CSP im Unterauftrag eingebunden. SmartMembranes übernimmt die Membran- und Prozessentwicklung für das photoelektrochemische Ätzen der laserstrukturierten Siliziumsubstrate. Die BAM stellt die Mikroplastik-Referenzmaterialien bereit und wird vergleichende Ergebnisse durch TED-GC-MS-Analysen liefern.

Für die Filtration von Nanopartikeln (< 0,5 µm) werden Aluminiumoxidfilter von SmartMembranes verwendet, die durch elektrochemisches Ätzen vom Aluminium hergestellt werden. Dabei sollte geprüft werden, welche Porenanordnung, Porosität und Porengröße die effizienteste Filtration und gewünschte Durchflussraten für Nanoplastik gewährleisten.

AP4 Kontrolle der Filter durch Analytik & Mikrostrukturdiagnostik (REM, µRaman, AFM für MP < 5 µm)

Für Partikel kleiner als 5 µm reichen analytische Methoden wie optische Mikroskopie, FT-IR oder Raman zur Bestimmung der Partikelart und -verteilung auf Filtern nicht aus. Daher werden hochauflösende diagnostische Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Atomkraftmikroskopie (AFM) in Kombination mit chemischen Analysemethoden (Raman und/oder FT-IR) eingesetzt. In diesem Arbeitspaket sollen diese Verfahren an verschiedenen Filtersubstraten und

Partikeln getestet werden. Elektronenmikroskopische und AFM-basierte Analysen werden auf begrenzten Bereichen der Filtersubstrate (typischerweise 4 x 4 mm²) durchgeführt, um mehrere analytische Methoden auf demselben Substrat zu vergleichen. Zur Bestimmung der Polymerarten wird u. a. AFM-Raman verwendet. Durch die Kombination von elektronenmikroskopischen Bildern mit chemischen Analysen sollen Strukturmerkmale und Zersetzungsprozesse korreliert werden. Die Kaskadierung und die PartikelgröÙenseparation vom µm- bis in den nm-Bereich sollen genutzt werden, um Zersetzungsprozesse zu untersuchen und die toxikologische Relevanz abzuschätzen.

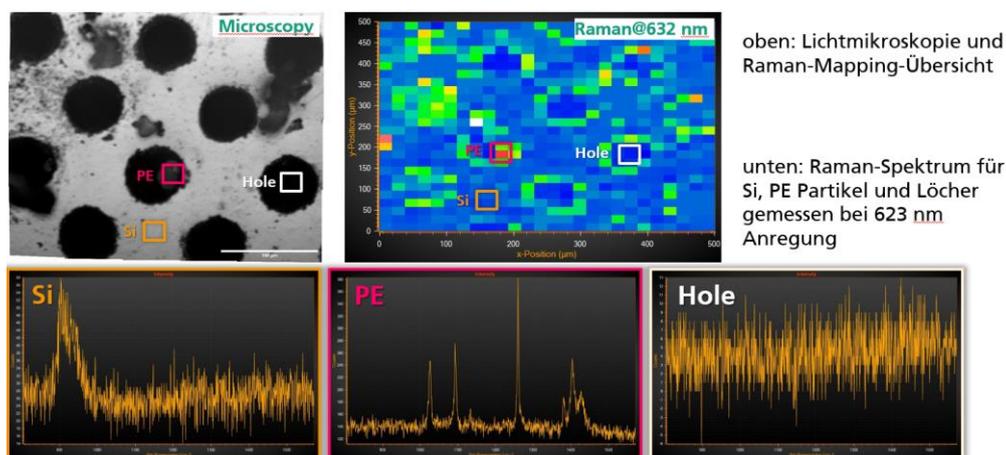


Abb. 2: Die planaren Si-Filteroberflächen (links oben) und das dazugehörige Raman-Mapping bei 632 nm Anregungslicht. Das PE-Signal liegt um eine Größenordnung über den Substratsignalen.

AP5 Abstimmung der Komponenten auf neues Produkt

Auf Grundlage der Untersuchungen der verschiedenen Filterstufen und der gewonnenen Erkenntnisse zur Partikelgrößenverteilung und -art nach Kaskadierung wird ein finales Design erstellt. Dabei werden die Porenkonfigurationen (Porengröße, -anordnung) für jede Kaskadenstufe basierend auf den Filtrationsergebnissen aus AP3 und AP4 definiert. Die optimierte Abstimmung der Filtersubstrate wird in Einklang mit dem Kaskadensystem aus AP1 zu einem neuen Produkt entwickelt, wobei alle Partner zur Umsetzung beitragen. Die Filtergröße wird entsprechend der aktuellen Marktanforderungen angepasst.

In Zusammenarbeit mit der BAM wird geprüft, ob die Ergebnisse aus der Kaskadierung und der gröÙenbasierten Partikelanalyse für eine Standardisierung geeignet sind. Das entwickelte Analyseverfahren wird auf die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Nachweisgrenzen für die gröÙenselektive Partikelidentifikation in den Kaskadierungsstufen hin getestet. Zudem werden Testspezifikationen, Probenanforderungen und Verfahrensschritte entwickelt, die als Nachweis für quantitative und qualitative Partikelangaben und deren Vergleich mit Umwelt-Grenzwerten dienen.

3. Ergebnisse

AP1 Design des Filterstufenlayouts

Die technische Konstruktion der Filtrationskaskade wurde abgeschlossen, wobei die Abmessungen und Materialien der Kaskadenhülle festgelegt wurden. Dabei wurde besonderer Wert auf eine zuverlässige, mechanisch stabile, korrosionsbeständige sowie pflegeleichte und wiederverwendbare Bauweise gelegt, beispielsweise durch Ultraschallreinigung. Die Anpassung der Kaskadenöffnung für eine praxistaugliche Befüllung der Proben im Labor wurde geprüft. Die Ausrichtung der Halterung für das Filtersubstrat innerhalb der Kaskadenhülle erlaubt eine einfache Entnahme der einzelnen Filterelemente für nachfolgende Analysen. Abb. 3 zeigt einen ersten Prototypen des Aufbaus. Dieses System kann direkt vom Hersteller bezogen werden, und die dazugehörigen Filter sind in Größen bis zu 6 μm erhältlich. Im Rahmen von AP1 wurde ein spezieller Filteradapter entworfen und entwickelt, der sich auch für die Filtration kleinerer Partikel eignet (Abb. 4).



Abb. 3: Trichtersystem zusammengesetzt (links) und in Einzelteilen (rechts) von der Sartorius AG

Die Hauptanwendungen dieses Filtersystems liegen in der analytischen Forschung, wie etwa in der Vibrationspektroskopie (z.B. $\mu\text{FT-IR}$ oder μRaman) sowie in der Massenspektroskopie (z.B. TED-GC/MS). Für TED-GC/MS ist eine spezielle Probenhalterung mit einem Durchmesser von etwa 10 mm erforderlich. Wir haben den Adapter so gestaltet, dass er kompatibel mit Filtern von 9 mm Durchmesser arbeitet. Dadurch können verschiedene analytische Methoden mit demselben Filter und derselben Filtergröße durchgeführt werden, wodurch Kontaminationen durch aufwendige Probenvorbereitungen vermieden werden.



Abb. 4: Entwickelter Filteradapter für den Sartorius Trichter bestehend aus Platte, Töpfchen, O-Ring, Adapter für zweite Filterstufe und Abschluss-Adapter

AP2 Prozessanpassung von Filtersubstraten – Substratlayout

Vorprozesse zum elektrochemischen Ätzen - Laserablation

Die Porengröße der Si-Filter der Vorfiltrationsstufe ($> 5 \mu\text{m}$ Porendurchmesser) sollen durch adaptierbare UKP-Laserprozesse am Design der Porengeometrie (Porenabstand, Porenanordnung sowie Porengröße) ausgerichtet werden.

Siliziumnitrid wird aufgrund seiner hervorragenden chemischen und thermischen Stabilität in der Mikrofertigung häufig als Ätzmaske verwendet. In dieser Arbeit untersuchten wir den Prozess der Abscheidung einer SiN-Schicht auf einem Siliziumwafer und die Verwendung von Laserbestrahlung zur Erzeugung von Mustern für das anschließende chemische Ätzen, was die Herstellung von Siliziummembranen ermöglicht. Die Entwicklung des Siliziumfilters mit einem Porendurchmesser von weniger als $15 \mu\text{m}$ erfordert einen einzigartigen Herstellungsprozess. Der erste Schritt besteht in der Entwicklung der Maske, die genau so gestaltet ist, dass sie die erforderliche Porengeometrie auf dem Siliziumsubstrat definiert. Diese Maske kann als Leitfaden für die anschließenden nasschemischen Ätzverfahren verwendet werden. Obwohl die Lithografie eine etablierte Technik ist, mit der sich hochauflösende Strukturen auf großen Flächen parallel herstellen lassen, erfordert sie mehrere Schritte wie Maskenentwicklung, Ausrichtung und Reinraumprozesse, die zu höheren Kosten und einer höheren Komplexität der Einrichtung beitragen. Andererseits bietet der laserbasierte Ansatz Direktschreibfähigkeiten, die ein schnelles Prototyping und eine maskenlose Fertigung ermöglichen.

Die Siliziumnitrid-Schicht wurde mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden. Dabei wurden Schichtdicken von 50 nm, 70 nm und 100 nm hergestellt, um den Einfluss der Dicke auf die weiteren Fertigungsschritte zu untersuchen. Zur effektiven Entfernung der Nitridschicht setzten wir einen Femtosekundenlaser mit einer Wellenlänge von 1030 nm und einer Pulsdauer von 180 fs ein. Um die kristalline Phase

und die Spannungsänderungen in der entfernten SiN-Schicht zu analysieren, wurde Mikro-Raman-Spektroskopie (μ -Raman) durchgeführt. Eine unzureichende Kontrolle dieser Änderungen oder eine unvollständige Entfernung der Nitridschicht könnte zu Restoxidation und unregelmäßigem Ätzen führen, was die Qualität und Funktionalität der fertigen Membran beeinträchtigen würde. Durch die präzise Kontrolle der kristallinen Phasen und der Spannungen stellen wir sicher, dass die Nitridschicht vollständig entfernt wird, wodurch potenzielle Probleme beim Ätzen vermieden und die Herstellung hochpräziser Membranstrukturen gewährleistet wird. Unter den getesteten Schichtdicken zeigte die 70 nm SiN-Schicht die besten Ergebnisse hinsichtlich der Qualität der Laserablation und der gleichmäßigen Entfernung.

Mit einem Femtosekundenlaser wurden unterschiedliche Formen und Größen von Öffnungen erzeugt, um den Einfluss der Form auf den SiN-Materialabtrag und den anschließenden Ätzprozess zu untersuchen. Bei kreisförmigen Öffnungen wurde der Laser mit einer Fluenz nahe der Ablationsschwelle auf das Substrat gerichtet. Die Porengröße und der Porenabstand ließen sich durch gezielte Anpassung der Laserprozessparameter effektiv steuern. Insbesondere ermöglichten Veränderungen der Repetitionsrate und Scangeschwindigkeit des Lasers eine präzise Kontrolle des Porenabstands, während die Pulsformung und Anpassung der Fluenz die Feinabstimmung der Porengröße ermöglichten. Die Laserparameter wurden weiter optimiert, um die gewünschten Porenabstände und -durchmesser zu erreichen. Konkret erzielten wir einen Porenabstand von 30 μm und einen Porendurchmesser von etwa 15 μm bei einer Fluenz von 0,75 J/cm². Durch Reduzierung der Fluenz auf 0,60 J/cm² konnten wir den Porendurchmesser auf etwa 8 μm verringern, sodass die Porengröße präzise durch Variation der Fluenz gesteuert wurde.

Durch die Kontrolle der Pulsüberlappung, gesteuert über die Repetitionsrate oder die Markierungsgeschwindigkeit des Lasers, konnten wir verschiedene Strukturen erzeugen. Die Bestrahlung des SiN-Substrats mit Femtosekundenpulsen bei einer Überlappung von 70 % und einer Fluenz von 0,70 J/cm² führte zur Bildung einer länglichen, elliptischen Struktur mit zwei Pulsen, wobei die höhere Fluenz und starke Überlappung eine gleichmäßige und kontinuierliche Entfernung der Nitridschicht begünstigten und scharfe Grenzen minimierten. Zudem wurde eine komplexere asymmetrische, längliche Struktur mit drei Pulsen und 80 % Überlappung bei einer Fluenz von 0,60 J/cm² erzeugt. Die erhöhte Anzahl an Pulsen und die höhere Überlappung führten zu einem breiteren, mehrfach gelappten Muster, bei dem die Asymmetrie durch die überlappende Energiedistribution zwischen den Pulsen verstärkt wurde. Diese vier optimierten Strukturtypen sind in Abb. 5 dargestellt. Sämtliche laserstrukturierten Merkmale wurden auf Silizium erzeugt, um eine SiN-Schichtmaske für das nachfolgende chemische Ätzen bereitzustellen.

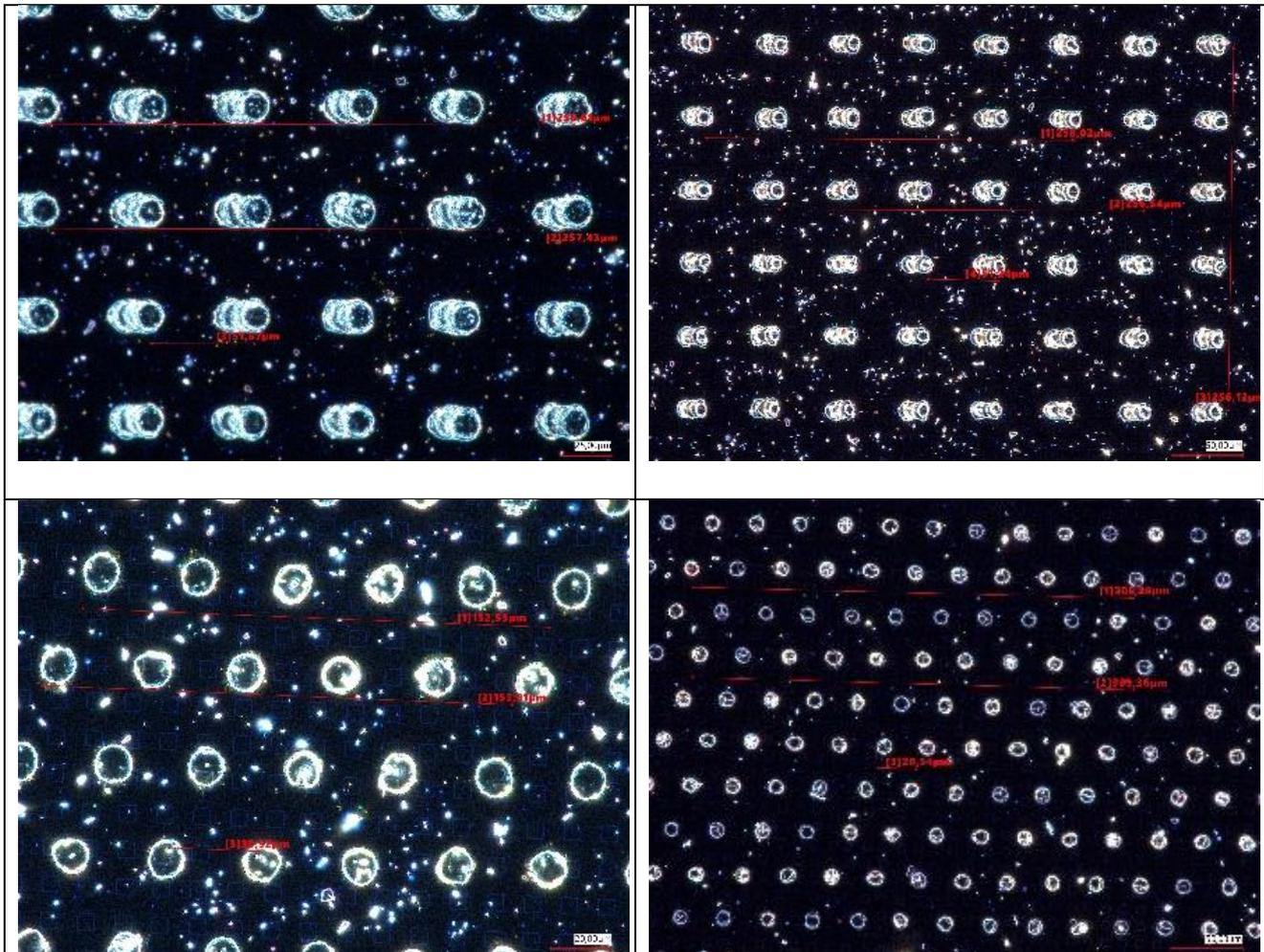


Abb. 5: Verschieden Strukturen in SiN, hergestellt mittels Laserpulsen

Diese Strukturen wurden zunächst durch eine anisotrope KOH-Ätzung zu Pits geformt. In Abb. 6 sind die invertierten Pyramiden oder Dachformen sichtbar, die die Keime für die eigentliche Porenätzung bilden. Überlappende Streifen von Pulsen erzeugen rechteckige Dachstrukturen, während einzelne runde Pulse zu quadratischen, invertierten Pyramiden führen.

Diese Strukturen werden nun zur photoelektrochemischen Porenätzung eingesetzt. Dafür steht ein experimenteller Ätzaufbau bereit, mit dem Probenmaterial im Bereich von einigen Quadratzentimetern strukturiert werden kann. Eine F&E Ätzanlage (Abb. 7) wird hierbei von SmartMembranes zur Verfügung gestellt.

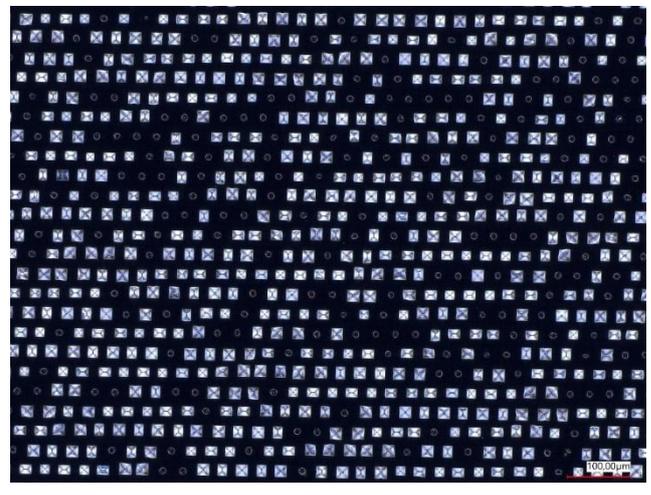
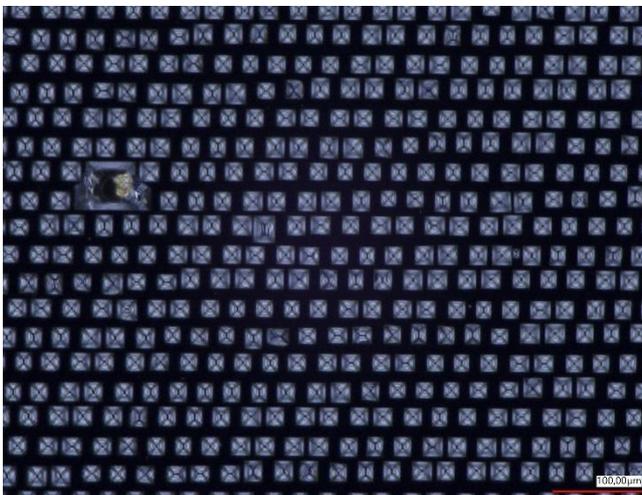
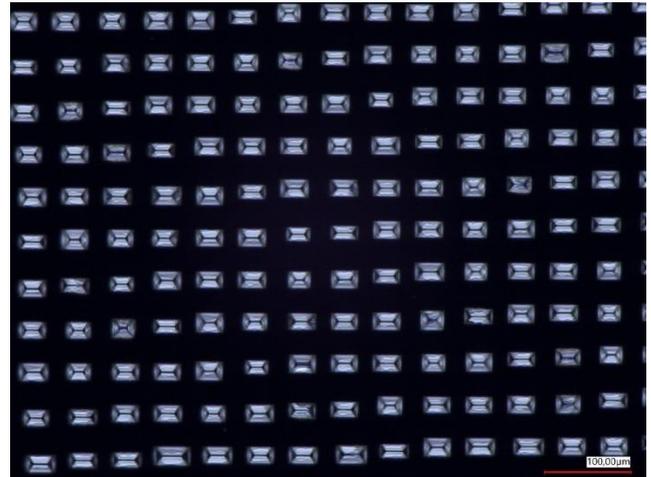
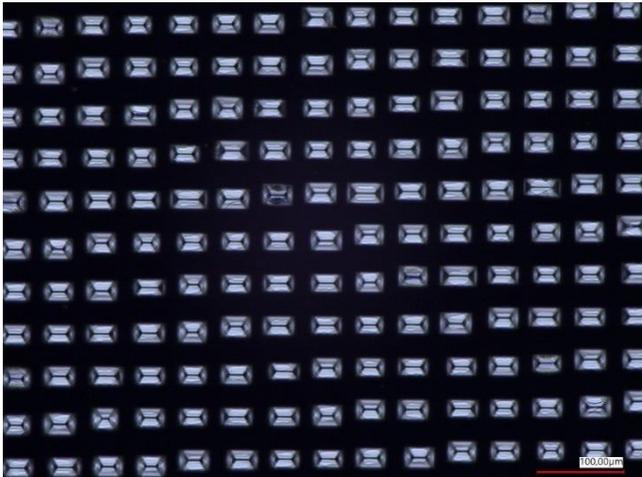


Abb. 6: KOH Pits als Keime für die Porenätzung

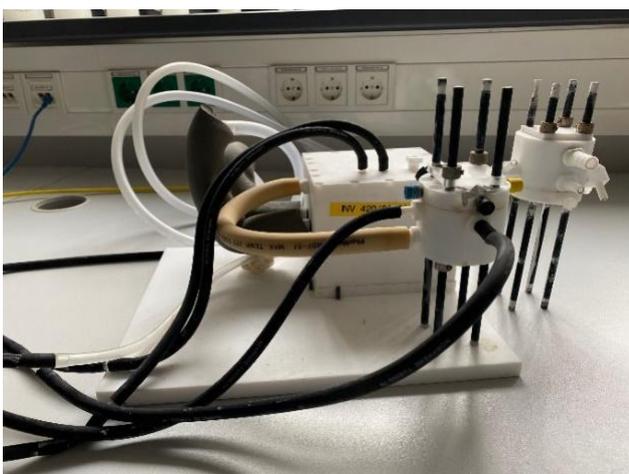


Abb. 7: F&E photoelektrochemische Ätzanlage, bestehend aus einer Ätzzelle mit Reservoir (links) und einer LED-Lampe (rechts)

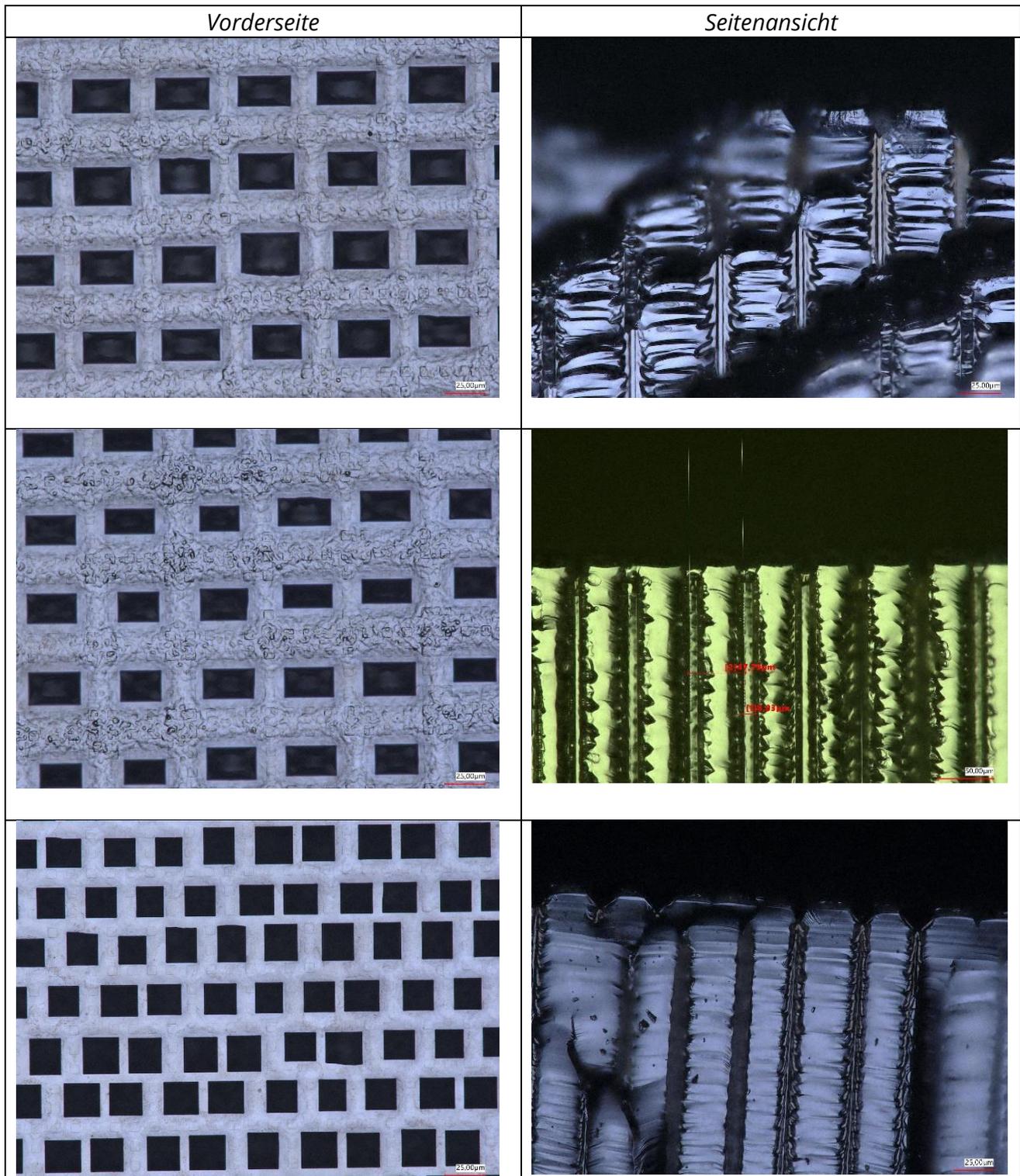


Abb. 8: Silizium-Filter mit verschiedenen Porenformen, hergestellt durch das photoelektrochemische Ätzverfahren bei SmartMembranes nach der Vorstrukturierung mittels Laserpulsen

Die Entwicklung und Morphologie der Poren, die durch photoelektrochemisches Ätzen erzeugt werden, hängt von mehreren Faktoren ab. Zum einen legen die Stromdichte und das Elektrodenpotenzial die Menge des abgetragenen Siliziums fest, beeinflussen jedoch die Vorwärtsbewegung der Porenfront, auch als Ätzgeschwindigkeit bekannt, nur geringfügig. Andere Faktoren wie Elektrolytkonzentration, Temperatur und zusätzliche Substanzen wirken sich sowohl auf die Ätzgeschwindigkeit als auch auf die Porenform aus. Zudem bestimmen die grundlegenden Eigenschaften des Siliziumwafers wie Dotierungstyp und -dichte, Kristallorientierung und Ladungsträgerlebensdauer maßgeblich die Porenmorphologie und die möglichen Porengrößen.

In Abb. 8 sind die Poren nach der photoelektrochemischen Ätzung dargestellt. Besonders positiv hervorzuheben ist, dass die Ätzung erfolgreich verlaufen ist, mit Porenlängen von fast 500 μm . Die Poren zeigen entweder quadratische oder rechteckige Öffnungen und werden in der Tiefe rund. Die erzielten Porendurchmesser liegen bei etwa 7-10 μm . Damit ist bestätigt, dass die Vorstrukturierung mittels Laserpulsen die ursprünglichen lithographischen Masken ersetzen kann, was eine größere Flexibilität bei der Gestaltung der Porengrößen für Filtrationszwecke ermöglicht. Die Einheitlichkeit der Porenform ist noch nicht vollständig erreicht, könnte jedoch in weiteren Entwicklungsschritten optimiert werden.

Laserbohren

Für den zweiten Ansatz zur Filterherstellung wurde ein einstufiger Laserbohrprozess verwendet. Dabei wurden Si-Wafer mit einer Dicke von etwa 300 μm auf einer Fläche von ca. 10 x 10 cm^2 vollständig durchbohrt, anschließend mit dem Laser zugeschnitten und schließlich gereinigt. Dieser Prozess ermöglichte bisher eine minimale Porengröße von über 25 μm . Durch die Anwendung angepasster, reproduzierbarer Laserbohrtechniken konnten jedoch Durchmesser von etwa 10 μm erreicht werden. Die Laserparameter und das Strukturdesign wurden speziell auf die 10- μm -Anforderung ausgerichtet.

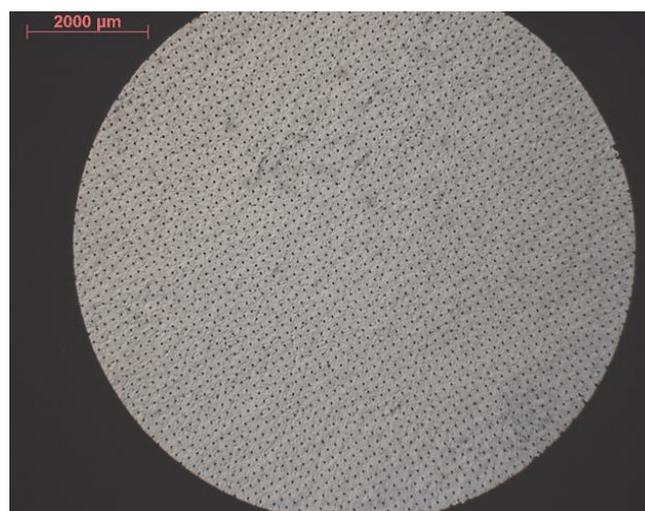


Abb. 9: Bild eines laserstrukturierten Silizium-Wafers (Porenabstand 150 μm , Porendurchmesser 50 μm , Membrandicke 500 μm)

AP3 Applikation der Filterstufen: Wasserfiltration für $MP < 5 \mu m$

Zur Filtration größerer Flüssigkeitsvolumina ist der Einsatz größerer Filter erforderlich. Dafür haben wir einen Adapter für großformatige Filter entworfen. In der folgenden Abbildung (Abb. 10) ist der Filter mit einem Durchmesser von 42 mm sowie der passende Adapter dargestellt.

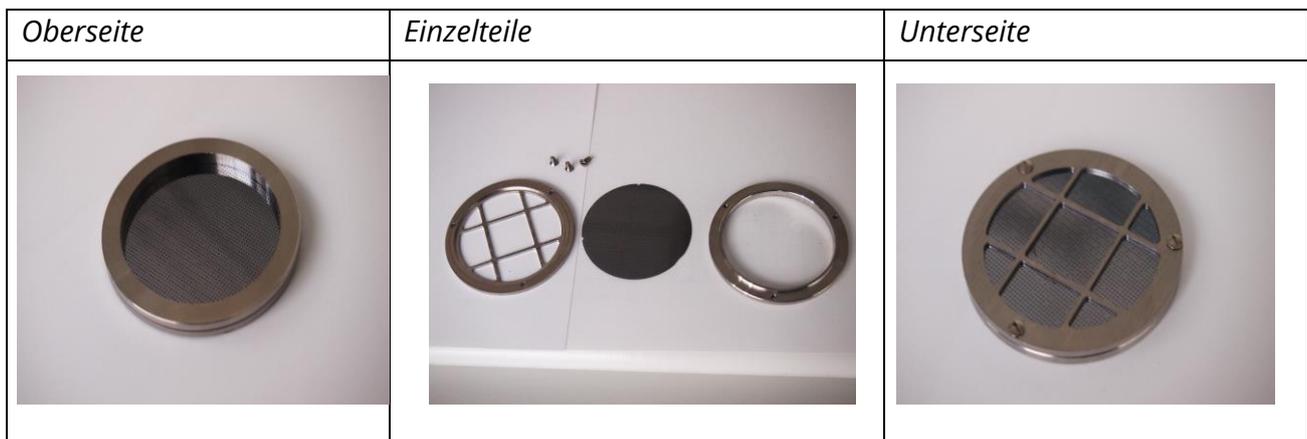


Abb. 10: Oberseite, Unterseite und die Einzelteile eines Adapters für 42 mm Filter

Die gefertigten Filterrohlinge wurden im prototypischen Kaskadensystem eingebaut, und ihre Durchflussraten wurden ermittelt. Ein Filtrationsexperiment veranschaulicht das vergleichende Verhalten zweier Si-Filter mit unterschiedlichen Porengrößen ($1 \mu m$ und $10 \mu m$), wie in Abb. 11 dargestellt.

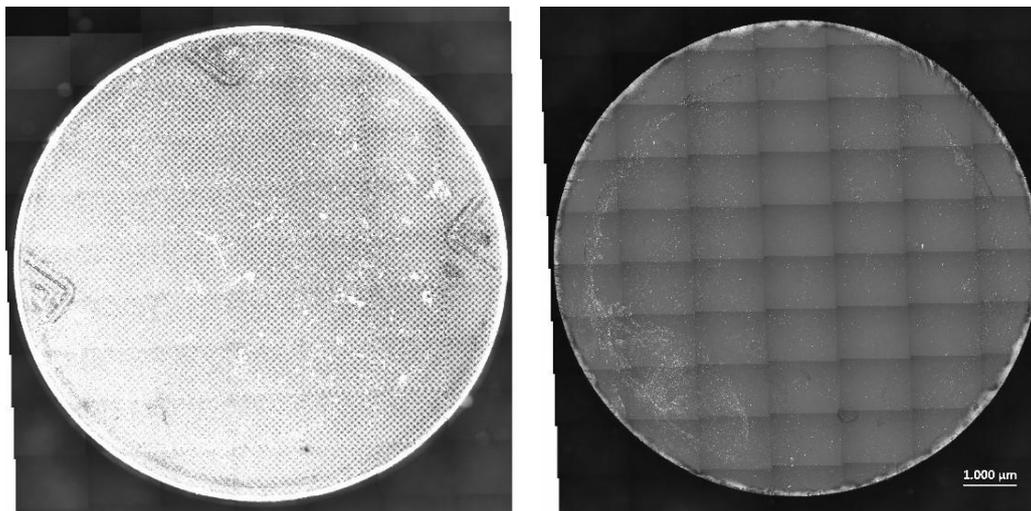


Abb. 11: Eine Membran mit $10 \mu m$ (links) und eine mit $1 \mu m$ (rechts) Porendurchmesser

In diesem Experiment wurden 4 µl PMMA (1,33 µm Größe, im Verhältnis 1:1000 in Wasser) und eine PET-Tablette (BAM) mit 20 ml Wasser auf den Filtern aufgebracht. Anschließend wurden weitere 110 ml Wasser zur Spülung des Systems hinzugegeben. Für die Filtration kam eine Membranvakuumpumpe zum Einsatz. Nach Abschluss der Filtration wurden beide Filter bei 50 °C getrocknet.

Folgende Durchflüsse konnten bestimmt werden:

Material	Filter	Durchfluss (L/h)
Mineralwasser	5 µm	1.12
Mineralwasser	10 µm und 1 µm Kaskade	0.1

Es wird deutlich, dass der Durchfluss des Filtrats nicht nur vom verwendeten Porendurchmesser abhängt, sondern auch davon, ob ein einzelner Filter oder eine Kaskadenanordnung genutzt wird.

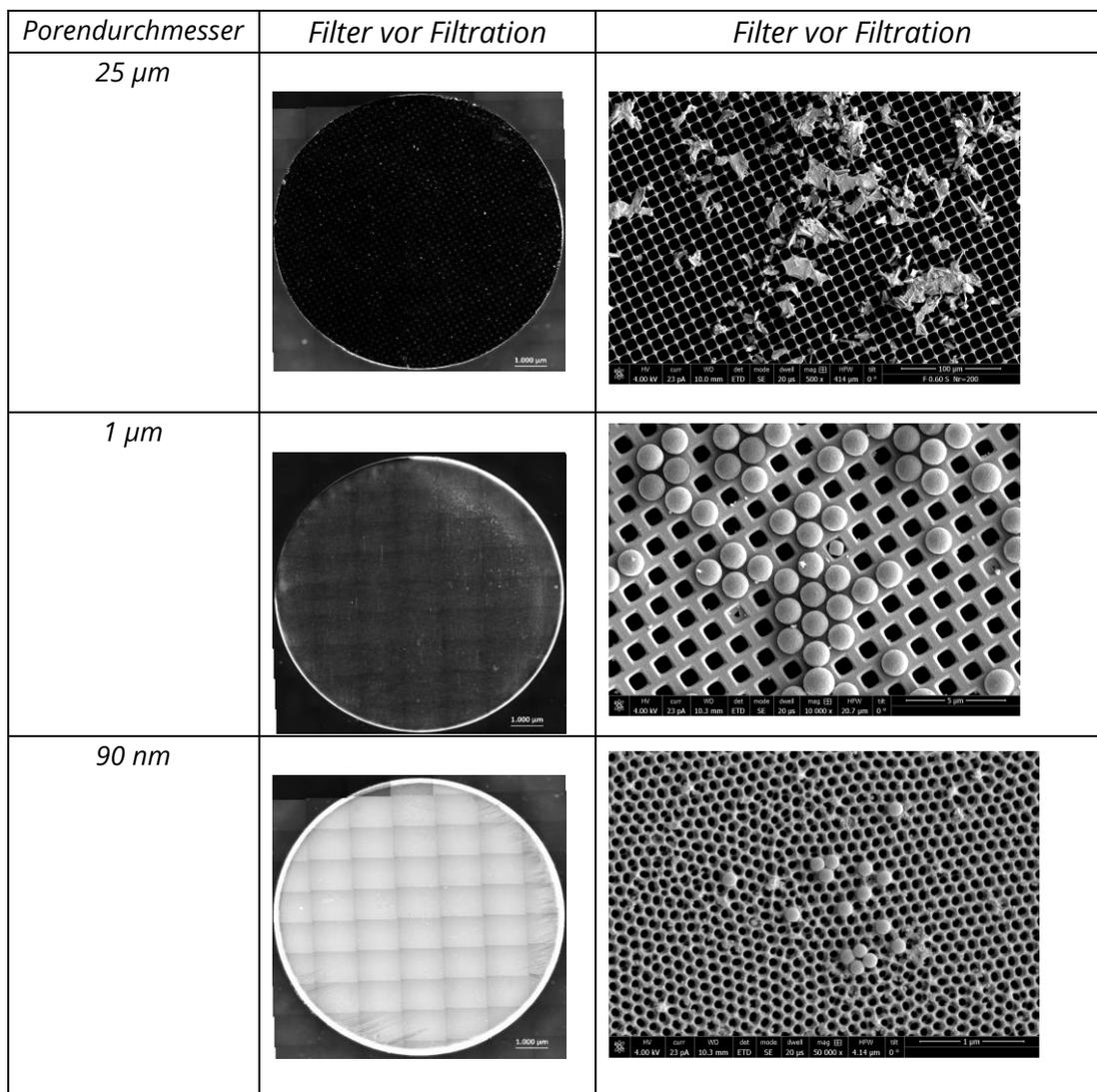


Abb. 12: Filtration von PET-, PS- und PMMA-Partikeln verschiedenen Größe in einer Filterkaskade

Weiterhin wurden eine Kaskadenfiltration mit drei Filtern durchgeführt: einem mit 25 μm Porendurchmesser (gefertigt durch Laserbohren), einem mit 1 μm Porendurchmesser (hergestellt durch photoelektrochemisches Ätzen) und einem mit 90 nm Porendurchmesser (elektrochemisch erzeugtes Aluminiumoxid). Zur Überprüfung wurden drei verschiedene Partikeltypen gefiltert und analysiert: PET-Partikel unbekannter Größe (bereitgestellt von der BAM), PMMA-Partikel mit einer Größe von 1,3 μm sowie PS-Partikel mit einer Größe von 140 nm.

In der Analyse mittels SEM sind auf dem gröberen Filter (25 μm) auch Partikel sichtbar, die den beiden anderen Klassen zuzuordnen sind. Auf dem zweiten Filter (1 μm) sind ebenfalls Partikel der dritten Klasse ($< 1 \mu\text{m}$) zu erkennen. Diese Partikel müssen daher auch bei der statistischen Auszählung hinsichtlich der Partikelanzahl berücksichtigt werden (Abb. 12).

Anschließend wurden diese Partikel mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die für jedes Polymer spezifischen Fingerprint-Banden sind grau hervorgehoben, wodurch die Polymere deutlich voneinander zu unterscheiden sind (Abb. 13).

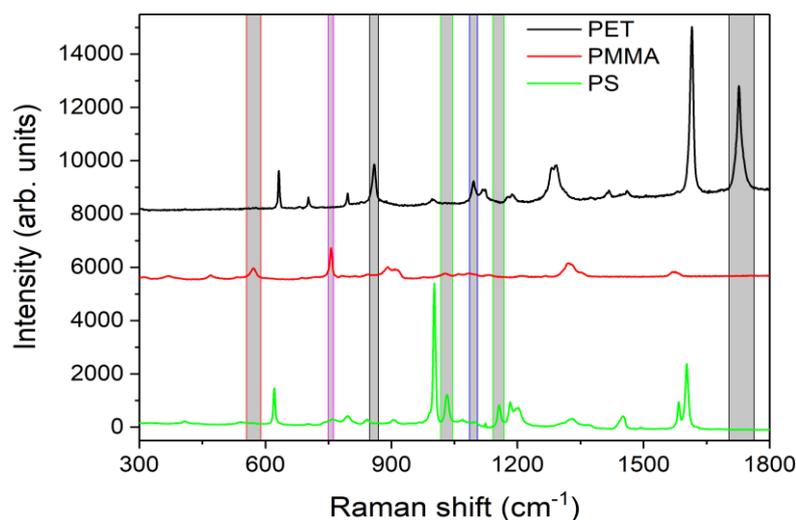


Abb. 13: Raman Spektren von PMMA-, PET- und PS-Partikeln, gemessen direkt auf dem Filter

AP4 Kontrolle der Filter durch Analytik & Mikrostrukturdiagnostik (REM, μRaman , AFM für $\text{MP} < 5 \mu\text{m}$)

Die mechanische Festigkeit der einzelnen Komponenten und der Kaskadenhülle wurde bereits in früheren Projekten geprüft und bestätigt. Anschließend wurden erste Wasserfiltrationsexperimente an Musterlösungen aus industriellen Abwässern und Trinkwasserproben durchgeführt, teilweise bereitgestellt von der BAM. Der Prototyp wurde hinsichtlich der Durchflussmenge pro Zeiteinheit bewertet, und die Entnahmep Praxis wurde auf reproduzierbare Handlungsschritte untersucht. Dabei wurden die Entnahme der einzelnen Filterstufen und deren Vorbereitung (Trocknung, Vorpräparation) für analytische Folgeuntersuchungen wie $\mu\text{FT-IR}/\mu\text{Raman}$ an den verschiedenen filterten Substraten erprobt (siehe Abb. 14).

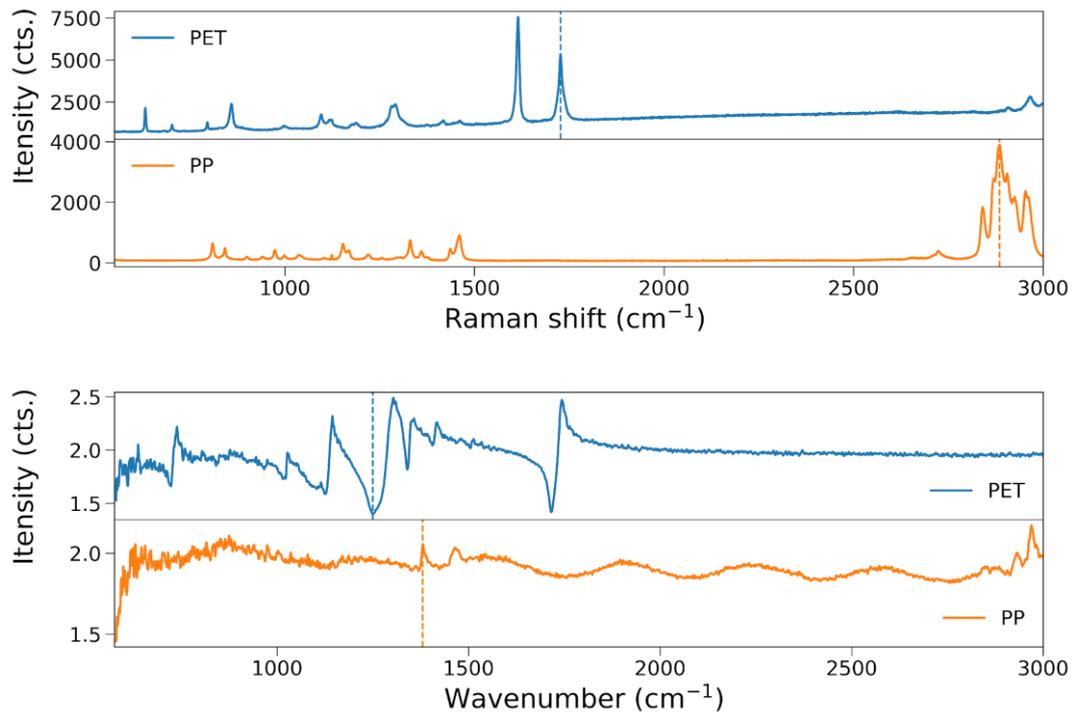


Abb. 14: μ -Raman (oben) und μ FT-IR Spektrum von PET und PP Partikeln (Fingerprint), welche in einer Kaskade filtriert und auf den Filtern analysiert wurden. Die gestrichelten Linien sind die spezifischen Peaks, die nur bei Vorhandensein der Materialien auftreten

Kleinere Partikel wurden auf dem Aluminiumoxidfilter mit 90 nm Porengröße gesammelt. Allerdings ist die Oberflächenqualität der Filter für Raman-Untersuchungen nicht ausreichend, da die Rauigkeit hoch ist und die Oberfläche nicht spiegelnd wirkt. Zur Optimierung wurden erste Tests mit einer Metallbeschichtung durch Sputtern durchgeführt (Abb. 15). Dieser Ansatz ist vielversprechend, konnte jedoch aufgrund der Kürze der Projektlaufzeit nicht im Detail weitergeführt werden. Das Konsortium beabsichtigt, dieses Thema

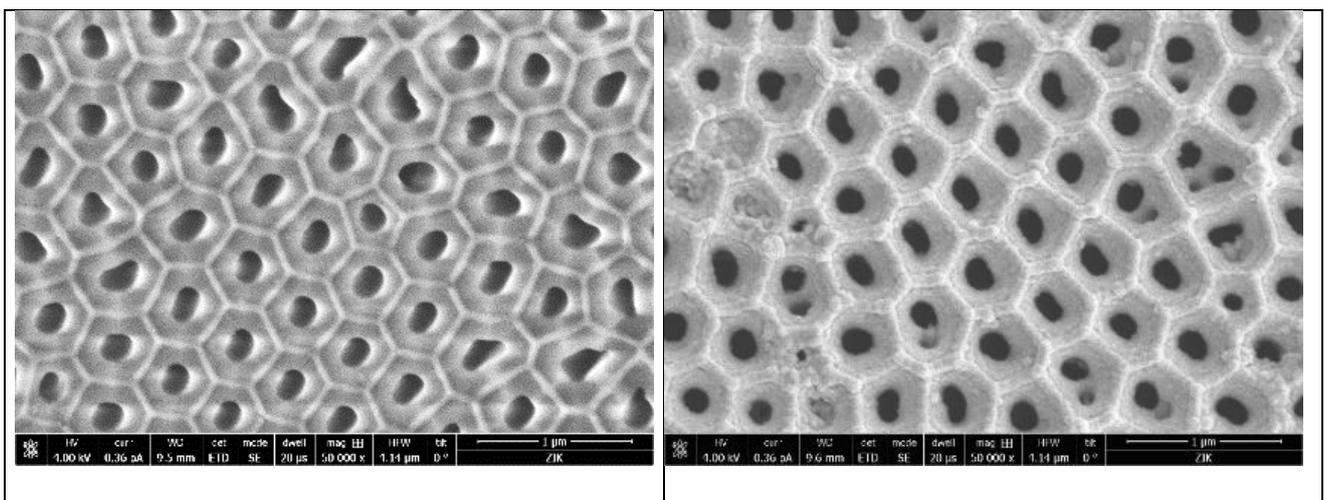


Abb. 15: Aluminiumoxidmembran ohne Beschichtung (links) und mit Metall-Beschichtung (rechts)

Die Identifikation und Zählung von Nanoplastik wurde hauptsächlich mit Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie durchgeführt.
 In Abb. 16 sind die rot markierten Nanoplastik-Partikel auf dem Aluminiumoxidfilter in der REM-Aufnahme deutlich sichtbar und zählbar, was die Eignung der Filter für die Filtration von Nanoplastik bestätigt.

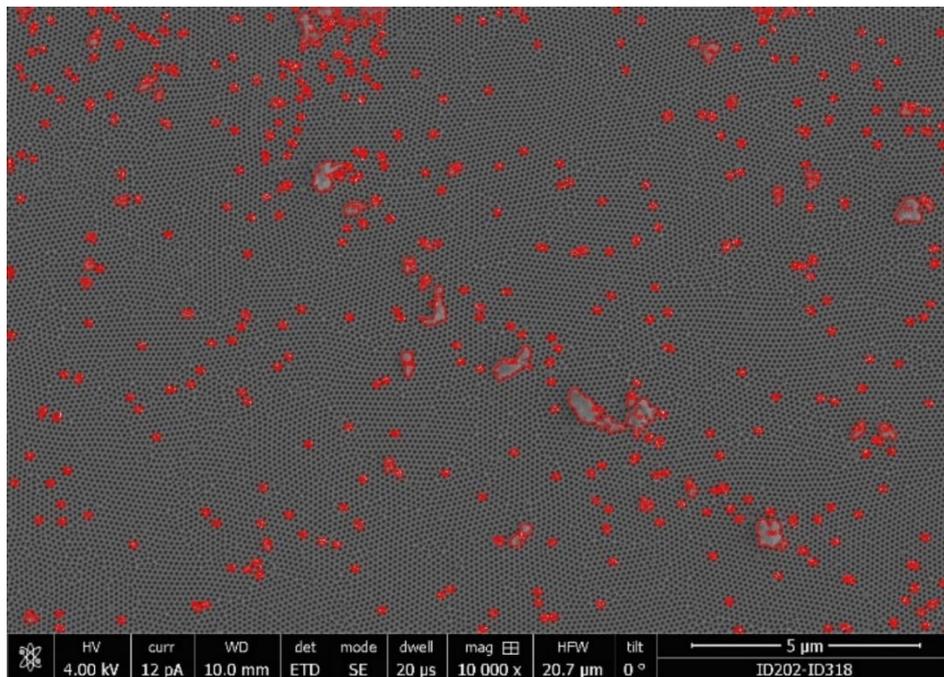


Abb. 16: REM-Aufnahme von Nanoplastik (rot markiert) auf einem Aluminiumoxidfilter

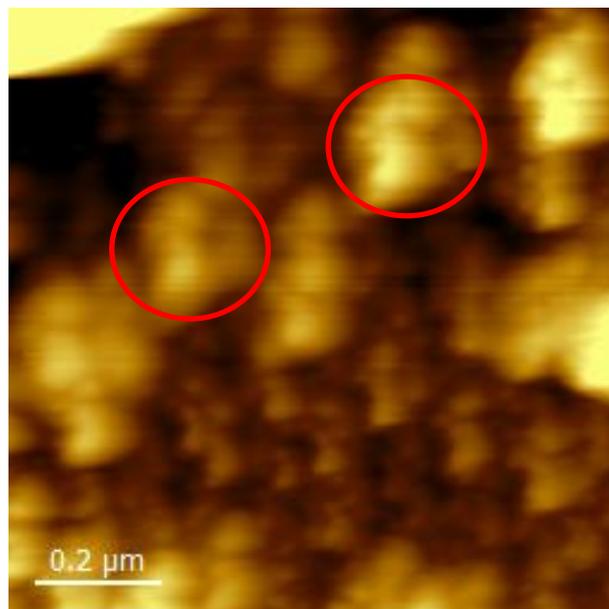


Abb. 17: AFM-Aufnahme von Nanoplastik (rot markiert) auf einem Aluminiumoxidfilter

Mit der Rasterkraftmikroskopie (Abb. 17) lassen sich die Plastikpartikel auf dem Filter ebenfalls nachweisen, jedoch ist die Zählung über größere Flächen sehr aufwendig.

AP5 Abstimmung der Komponenten auf neues Produkt

In AP5 zielte das Projekt darauf ab, ein marktfähiges Kaskadenfiltersystem zu entwickeln, das verschiedene Filterstufen umfasst, welche mithilfe der beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Die einzelnen Filterstufen sind so ausgelegt, dass sie eine präzise Trennung und Analyse von Mikro- und Nanoplastik ermöglichen und somit für unterschiedliche Anwendungsbereiche geeignet sind. Die Prozesse zur Herstellung dieser Filter können weiter optimiert werden, um eine gleichbleibende Qualität und höhere Effizienz zu gewährleisten. Nach Abschluss der Optimierungen ist geplant, dass die Kooperationspartner, einschließlich SmartMembranes und der weiteren Forschungspartner, das entwickelte Filtersystem vertreiben und so zur verbesserten Überwachung und Analyse von Mikro- und Nanoplastik in Umwelt- und Gesundheitsproben beitragen.

4. Fazit

Das Projekt hat erfolgreich gezeigt, dass ein Kaskadenfiltersystem zur Analyse von Mikro- und Nanoplastik-Partikeln in verschiedenen Medien entwickelt und prototypisch umgesetzt werden kann. Der ursprüngliche Plan, ein Filtersystem zu konzipieren, das sowohl Mikro- als auch Nanopartikel in unterschiedlichen Größenklassen effektiv selektiert und analysiert, wurde konsequent umgesetzt. Durch die Nutzung innovativer Herstellungsverfahren wie Laserbohren und photoelektrochemisches Ätzen konnte die Grundlage für ein leistungsfähiges, flexibles Filtersystem geschaffen werden.

Die erzielten Ergebnisse sind vielversprechend: Das Filtersystem zeigt eine hohe Präzision und Anpassungsfähigkeit, wodurch Partikel effizient und reproduzierbar gefiltert und analysiert werden können. Die Anwendbarkeit für eine breite Partikelgrößen-Range, die Skalierbarkeit sowie die Robustheit des Systems wurden durch umfangreiche Tests bestätigt. Somit bietet das Kaskadenfiltersystem eine solide Basis für den Einsatz in Umweltüberwachungs- und toxikologischen Analysen.

Gleichzeitig besteht weiterer Entwicklungsbedarf, insbesondere in der Optimierung der Porenstruktur und Oberflächenbeschaffenheit, um die Filterqualität für spezifische Analyseverfahren weiter zu verbessern. Diese Optimierungen werden die Marktreife und die Effizienz des Systems zusätzlich steigern. Mit gezielter Weiterentwicklung und einer eng abgestimmten Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern ist es möglich, das Filtersystem als marktfähiges Produkt zu etablieren und erfolgreich zu vermarkten.