



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **703 612 A2**

(51) Int. Cl.: **C23C 18/44** (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

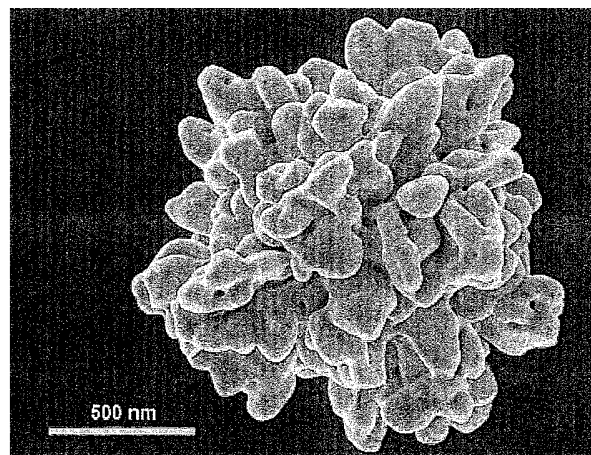
(21) Anmeldenummer:	01389/11	(71) Anmelder:	Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52 01-224 Warszawa (PL)
(22) Anmeldedatum:	25.08.2011	(72) Erfinder:	Katarzyna Winkler, 01-224 Warszawa (PL) Marcin Fialkowski, 01-224 Warszawa (PL) Agnieszka Kaminska, 01-224 Warszawa (PL) Robert Holyst, 01-224 Warszawa (PL)
(43) Anmeldung veröffentlicht:	29.02.2012	(74) Vertreter:	Riederer Hasler & Partner Patentanwälte AG, Kappelstrasse 15 9492 Eschen (LI)
(30) Priorität:	25.08.2010 PL P-392222		

(54) **Verfahren zur Beschichtung von hydrophilen Festkörpern mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche sowie ein mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche beschichteter hydrophiler Festkörper.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung hydrophiler Festkörper mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche, umfassend das Eintauchen der Oberfläche des Festkörpers in einer Goldionen und Hydroxylamin enthaltenden Reaktionslösung, gekennzeichnet dadurch, dass die Reaktionslösung aus folgenden Bestandteilen besteht:

- Wasser,
- erster Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tetrachloridogoldsäure HAuCl_4 , Salze dieser Säure und deren Mischungen,
- zweiter Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxylamin, dessen Salze und deren Mischungen.

Die Erfindung umfasst auch einen hydrophilen, mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche beschichteten Festkörper, der mit diesem Verfahren hergestellt ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung der Oberflächen von hydrophilen Festkörpern (Metalle, Halbleiter und Dielektrika), insbesondere Silizium, Glas, Indiumzinnoxid (ITO), Aluminium und Galliumnitrid, mit einer Goldschicht umfassend Strukturen mit einer stark ausgedehnten Oberfläche, nachfolgend «Nanoblüten» oder «Mikroblüten» genannt. Die Erfindung umfasst auch die Festkörper, die mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche beschichtet sind.

[0002] Die Beschreibungen der Goldstrukturen, deren gefaltete oder ausgefaserte Gestalt an Blüten (flower-like gold particles, gold nanoflowers, gold microflowers) erinnert, sind erst vor knapp ein paar Jahren in der wissenschaftlichen Literatur aufgetaucht. Die Prozesse, die Goldbeschichtung der Oberflächen zu erhalten ermöglichen, werden auf Elektroden geführt. Im Ergebnis einer Elektroabscheidung, die nach der Reduktion der Goldionen entstandenen Nanopartikel scheiden sich entweder unmittelbar auf der Elektrodenoberfläche in der Form von Nanoblüten ab [Hui-Hong Liu, Ying Liang, Hua-Jun Liu, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 75144; Yin Li, Gaoquan Shi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 23787], oder als kugelförmige Partikel, die in Gegenwart der Reaktionsmischung sich in die Blüten umwandeln [Ashok Kumar Das, C. Retna Raj, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 638, 189]. Die meisten Veröffentlichungen betreffen die Synthese der goldenen Nano- oder Mikroblüten in Lösung. Die Quelle der Goldkationen ist dabei in der Regel die Tetrachloridogoldsäure (HAuCl₄) oder deren Salze, für die Bildung der ausgefaserten, blütenartigen Strukturen sind andere, in der Reaktionsmischung in präzise angepassten Konzentrationen anwesende Reagenzien verantwortlich. Dies können u.a. ausgewählte Polymere sein, wie z.B. Polyanilin [P. R. Sajanlal, T. S. Sreepasad, A. Sreekumaran Nair, T. Pradeep, *Langmuir*, 2008, 24, 4607] oder Chitosan [Wei Wang, Hua Cui, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 10759; Wei Wang, Xuan Yang, Hua Cui, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 16348], oder Bläschen bildende Surfaktanten, innerhalb deren die goldenen blütenartigen Strukturen gebildet werden [Ling Zhong, Xiaodong Zhai, Xuefeng Zhu, Pingping Yao, Minghua Liu, *Langmuir*, 2010, 26 (8), 5876; Haolong Li, Yang Yang, Yizhan Wang, Wen Li, Lintia Bi, Lixin Wu, *Chemical Communications*, 2010, 46, 3750]. Um die Goldblüten zu erhalten, wird auch die Reaktion in Gegenwart von DNA geführt [Zidong Wang, Jieqian Zhang, Jonathan M. Ekman, Paul J. A. Kenis, Yi Lu, *Nano Letters*, 2010, 10, 1886] oder die Auswirkung der UV-Strahlung auf die HAuCl₄, Silberionen und Polyvinylpyrrolidon enthaltende Mischung, und anschliessend Zentrifugieren in Einsatz gebracht, wodurch die entstandenen Nanopartikel die blütenartigen Aggregate bilden [Li Wang, Gang Wei, Cunlan Guo, Lanlan Sun, Yujing Sun, Yonghai Song, Tao Yang, Zhuang Li, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 312, 148].

[0003] Die vorgestellten Verfahren zur Synthese der goldenen Nano- und Mikroblüten stellen in den meisten Fällen mehrstufige Prozesse dar, die vorherige Synthese der Goldnanopartikel und Verwendung zahlreicher Reagenzien benötigen. Darüber hinaus sind es Verfahren, die Herstellung gefalteter Goldpartikel in Lösung ermöglichen, bei der Beschichtung der Oberflächen mit diesen Verfahren war dagegen die Anwendung der Elektroabscheidung notwendig. Diese Verfahren, bei denen - ähnlich wie bei der vorliegenden Erfindung, die Goldkationen mit Hydroxylamin reduziert werden, erfordern Verwendung von Prekursoranopartikeln sowie zusätzlichen Reagenzien; sie sind auch mehrstufige Prozesse.

[0004] Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Strukturen können als sogenannte Substrate für die Messungen der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (Eng. Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) verwendet werden. Dies ist eine spektroskopische Technik, der die Messung der Lichtintensität aus dem ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich zugrunde liegt, wobei das Licht unelastisch auf den auf der Oberfläche einiger Metalle (z.B. Ag, Au oder Cu) mit Nanometer-Oberflächenrauheiten (10-100nm) adsorbierten Molekülen gestreut wird [K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1667; S. Nie, S. R. Emory, *Science*, 275 (1997) 1102]. SERS ist eine der sich im letzten Jahrzehnt am stärksten entwickelnden spektroskopischen Techniken, da sie die Verstärkung des effektiven Raman-Wirkungsquerschnittes der auf der Metalloberfläche adsorbierten Moleküle um einige Grössenordnungen (10^2 - 10^6 , und für gewisse Systeme sogar 10^8 - 10^{15}) [K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1667; S. Nie, S. R. Emory, *Science*, 275 (1997) 1102] im Vergleich zu dem effektiven Raman-Wirkungsquerschnitt der nicht-adsorbierten Moleküle ermöglicht [M. Herne, A. M. Ahern, R. L. Garreil, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 846; J. Thornton, R. K. Force, *Appl. Spectrosc.*, 45 (1991) 1522].

[0005] Die Verstärkung des SERS-Signals hängt von einer Reihe der Faktoren ab, darunter auch von dem effektiven Raman-Wirkungsquerschnitt, der Frequenz der Anregungsstrahlung, der chemischen Herkunft des Moleküls, vor allem aber von der Art des Metallsubstrates, auf dem das Molekül adsorbiert ist, und von seinem Rauheitsgrad. Diese Rauheiten, oder anders gesagt Unebenheiten, sind für den elektromagnetischen Mechanismus der Verstärkung verantwortlich, der den dominierenden Verstärkungsmechanismus der SERS darstellt [P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, A. Campion, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 5013].

[0006] Die Aufnahme der SERS-Spektren in Gegenwart von Goldpartikeln mit entsprechend gefalteter Oberfläche ermöglicht gute Signalverstärkungsfaktoren zu erhalten. Für verschiedene, in der Literatur dargestellte blütenartige Goldpartikel, die sich in Abmessungen und Oberflächenmorphologie unterscheiden, wurde ihre Nutzbarkeit in der spektroskopischen Analyse bewiesen [Jianping Xie, Qingbo Zhang, Jim Yang Lee, Daniel I. C. Wang, *ACS Nano*, 2008, 2 (12), 2473; Bikash Kumar Jena, C. Retna Raj, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 3546; Ju-Hyun Kim, Taejoon Kang, Seung Min Yoo, Sang Yup Lee, Bongsoo Kim, Yang-Kyu Choi, *Nanotechnology*, 2009, 20, 235302]. Die goldenen Nanoblüten boten bessere

Verstärkungsfaktoren für SERS an als die Nanoblätter und poröse, mit goldenen Nanofäden hergestellte Struktur [Tie Wang, Xiaoge Hu, Shaojun Dong, The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110, 16930].

[0007] Trotz der Möglichkeit, verschiedenartige Substrate, auch Boden genannt, zu verwenden, ist die Erhaltung der Oberflächen, die eine starke Verstärkung und Reproduzierbarkeit des Spektrums an jedem Punkt der Oberfläche bieten, immer noch problematisch. Das sind äusserst wichtige Merkmale der SERS-aktiven Oberflächen, insbesondere wenn es um die Anwendung dieser Technik in der biomedizinischen Forschung oder bei der Entwicklung von Biosensoren geht [Liu, G. L., Lu, Y., Kim, J., Doli, J. C, und Lee, L. P. Adv. Mater. 200517 2683; Domke, K. F., Zhang, D., und Pettinger, B. J. Am. Chem. Soc. 2007129 6708; Gunawidjaja, R., Peleshanko, S., Ko, H., und Tsukruk, V. V. Adv. Mater. 200820 1544].

[0008] Trotz enorm hoher Anzahl der Literaturberichte und Patentanmeldungen gibt es heute kein Verfahren, das die Reproduzierbarkeit der SERS-Spektren bei gegebener Oberflächenmorphologie gewährleisten würde. Bekannt sind Oberflächen für SERS-Messungen auf Basis von Nanopartikeln, Nanodrähten, Nanoprismen. Nachstehend sind einige Beispiele wichtiger Anmeldungen aus diesem Gebiet vorgestellt:

[0009] Die US-Patentanmeldung Nr. US2008/0 096 005 A1 «Nanostructured Substrate for surface enhanced Raman scattering» betrifft die Oberfläche von Silizium, Aluminiumoxid oder Titaniumdioxid, die mit Gold- oder Silverpartikeln mit einer Grösse von 20 nm bis 140 nm beschichtet sind. Für eine der beispielhaften Oberflächen mit adsorbierten Bakterien *E. coli* wurde ein Verstärkungsfaktor 2×10^4 erreicht, der Aspekt der Reproduzierbarkeit der herzustellenden Oberflächen wurde dagegen nicht untersucht.

[0010] Die US-Patentanmeldung Nr. US 2006/0 275 541 A1 «System and method for fabricating Substrate surfaces for SERS und apparatuses utilizing same» betrifft ein Substrat für Nachweis von Biomolekülen mit SERS-Technik, die auch kontrollierte und streng definierte Aufdampfung der goldenen oder silbernen Dünnschichten (mit PVC-Methode, Eng. Physical Vapour Deposition, d.h. physikalische Abscheidung aus der Gasphase) auf einer Oberfläche von Glas, flüssigen Kristallen oder Polymeren umfasst. Die Autoren geben den Verstärkungsfaktor der Grössenordnung 1010 für die Spore vom Typ *Bacillus subtilis* an, die auf einer der beispielhaften Oberflächen adsorbiert wurde, der Aspekt der Reproduzierbarkeit des Spektrums für eine und für einige verschiedene Oberflächen wurde dagegen nicht diskutiert.

[0011] Das US-Patent Nr. US 7 583 379 B2 «Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Systems and methods of use thereof» betrifft das SERS-Substrat für Nachweis von Viren, Bakterien und anderen Biosystemen, das die auf der Glas- oder Siliziumoberfläche angeordneten, mit oben erwähnten PVD-Methode hergestellten Silber-, Nickel- oder Siliziumnanodrähte umfasst. Die Erfinder analysieren vor allem die Abhängigkeit zwischen der Länge, dem Durchmesser und der Orientierung der Nanodrähte im Verhältnis zur Oberfläche und der Intensität der aufgezeichneten SERS-Spektren, ohne die Zahlenwerte des Verstärkungsfaktors zu nennen, gleichzeitig dagegen versichern, dass die Spektren für ein Substrat reproduzierbar sind.

[0012] Die internationale unter der Nr. WO 2009/035 479 veröffentlichte Patentanmeldung «Highly efficient enhanced Raman und fluorescence nanostructure Substrate» betrifft ein SERS-Substrat auf der Basis, z.B. einer Siliziumoberfläche, beschichtet mit den Nanodrähten, die aus einem Kern, d.h. Ga_2O_3 , ZnO, InSb oder SiC, von 20 nm bis 100 nm lang, Durchmesser 40 nm, hergestellt mit VLS-Methode (Eng. Vapour-Liquid-Solid mechanism of deposition), und einer von 3 nm bis 20 nm starken Silber- oder Goldbeschichtung bestehen. Die Erfinder zeigen, dass der Verstärkungsfaktor für Rhodamin 6G 35 mal höher als auf einem handelsüblichen SERS-Substrat von Mesophotonics ist.

[0013] Die internationale unter Nr. WO2008/39/4089 veröffentlichte Patentanmeldung «Active sensor surface und a method for manufacture thereof» betrifft ein SERS-Substrat, das aus Nanodrähten oder Nanoröhrchen von 0,1 μm bis 100 μm lang, Durchmesser von 5 nm bis 400 nm besteht und mit Silbernanopartikel mit einer Grösse von 0,5 nm bis 100 nm beschichtet ist. Die Erfinder weisen lediglich auf potentielle Anwendung des Substrats in SERS-Messungen hin, ohne konkrete Beispiele angegeben zu haben.

[0014] Das im vorliegenden Patent beschriebene Verfahren ermöglicht eine schnelle, billige und äusserst einfache Beschichtung der Festkörperoberflächen mit goldenen Mikroblüten oder mit goldenen Mikroblüten und goldenen Nanopartikeln, wie auch die Kontrolle der Beschichtungsdichte und Morphologie der goldenen Nanopartikeln. Die Erfindung erlaubt für die Herstellung sowohl der Mono- wie auch der Multischichten der goldenen Mikroblüten. Das Verfahren benötigt nicht, komplexe Reagenzien, organische Lösungsmittel oder Schwermetalle sowie Spezialausrüstung zu verwenden. Auch keine Goldprekursornanopartikel sind benötigt um goldene Mikroblüten herzustellen (es ist sog. seedless method). Darüber hinaus ist die Methode einstufig (vom Typ one-pot).

[0015] Es gibt patentierte Verfahren zur Herstellung von goldenen Oberflächen, die Tetrachloridogoldsäure und Hydroxylamin als Reagenzien verwenden.

[0016] In der Erfindungsanmeldung Nr. EP 0 426 300 A1 «Method of producing a reagent containing a narrow distribution of colloidal particles of a selected size und the use thereof» wurde ein Verfahren zur Herstellung grosser Goldnanopartikel dargestellt. Die erste Stufe in diesem Verfahren ist die Vorbereitung einer Wachstumslösung, die Goldchlorid und Hydroxylamin beinhaltet. In dieser Mischung wird keine Reaktion beobachtet. Erst die zweite Stufe - Zugabe kleiner Goldnanopartikel - veranlasst die Goldabscheidung auf ihrer Oberfläche und hat Zunahme an deren Volumen zur Folge.

[0017] Das US-Patent Nr. US 4 005 229 «Novel method for the rapid deposition of gold films onto non-metallic Substrates at ambient temperatures» betrifft die Beschichtung der nichtmetallischen Oberflächen» mit Gold. Die Beschichtung erfolgt

durch den Kontakt der Oberfläche mit einer wässrigen Lösung der Goldsalze, des Komplexmierungsmittels (Surfaktant) sowie Hydrazin oder Hydroxylamin, die als Reduktionsmittel verwendet werden. In einer verbesserten Variante werden im Prozess auch Ionen bivalenter Schwermetalle: Quecksilber, Cadmium oder Blei, oder auch ihre Mischungen, verwendet.

[0018] Das US-Patent Nr. US 06 183 545 «Aqueous Solutions for obtaining metals by reductive deposition» betrifft die Herstellung metallischer Beschichtungen in Gegenwart von Dialkylhydroxyl- oder Dialkylaminophosphin. Das Verfahren betrifft verschiedene Metalle, davon auch Gold und setzt, dass die Reaktionsmischung eines der ca. zwanzig Reduktionsmittel oder deren Salze, davon Hydroxylamin, enthält, voraus.

[0019] Im US-Patent Nr. US 6 383 269 B1 «Electroless gold plating Solution and process» wurde ein Verfahren zur Herstellung Goldbeschichtungen auf den Nickel enthaltenden Substraten dargestellt. Gemäss der Erfindung wird die zu beschichtende Oberfläche mit einer Mischung in Kontakt gesetzt, wobei die Mischung wasserlösliche Goldverbindungen, Elektrolyt in der Form vom organischen Salz sowie ein Reduktionsmittel enthält, das u.a. Hydroxylamin oder dessen Salz sein kann. Der Prozess benötigt die Erwärmung der Mischung mindestens bis 60 °C, wobei der Temperaturbereich 85-91 °C am vorteilhaftesten ist. Die Erfindung sieht keine Möglichkeit vor, goldene Beschichtungen auf Substraten, die kein Nickel beinhalten, herzustellen.

[0020] Die Autoren der Erfindungsanmeldung US 2003/3 066 756 A1 «Plating bath and method for depositing a metal layer on a Substrate» stellen ein elektrolytisches Verfahren zur Beschichtung der Substrate mit Gold vor. Die für Plattierbad (plating bath) verwendete Lösung enthält wässrige Lösung von Hydroxylamin oder dessen Derivaten, und beschichtet werden die Metalloberflächen.

[0021] Das Plattierbad mit ähnlicher Zusammensetzung ist in der Erfindungsanmeldung US 23150 353 A1 «Electroless gold plating Solution» vorgestellt. Dieses Verfahren verwendet keine Elektrodenprozesse - die Beschichtung mit Gold wird durch den Kontakt des Substrates mit der Reaktionsmischung durchgeführt und führt zur Abscheidung mindestens 15 u.g Gold per cm² der Oberfläche. Die Zielsetzung des in dieser Anmeldung offenbarten Verfahrens ist es, eine homogene Goldbeschichtung, mit einer möglichst niedrigen Porosität herzustellen. Neben der Quelle von Goldionen und Hydroxylamin, enthält die Reaktionsmischung Komplexmierungs-, Stabilisierungsreagenzien, pH-Puffer und andere. Die Erfinder der in dieser Anmeldung beschriebenen Erfindung stellen ohne Zweifel {Paragraph [0029]} fest, dass die Anwesenheit der oben erwähnten Reagenzien in der Lösung die notwendige Bedingung für die Verwirklichung der Erfindung und die Realisierung der oben erwähnten Zielsetzung darstellt. Darüber hinaus, gemäss der Offenbarung in der Anmeldung, ist die Anwendung des Verfahrens ausschliesslich auf die Beschichtung der metallischen Oberflächen beschränkt.

[0022] Das in der vorliegenden Anmeldung dargestellte Verfahren besteht darin, dass ein Festkörper, z.B. eine Siliziumplatte, in einer wässrigen Lösung, die die Quelle der Au(III) Kationen, z.B. Tetrachloridogoldsäure HAuCl₄, sowie deren Reduktionsmittel - Hydroxylamin, z.B. in der Form von Hydrochlorid, enthält, eingetaucht wird. Anschliessend wird die Platte im Wasser und wahlweise im organischen Lösungsmittel gespült, und zum Trocknen gelassen.

[0023] Es ist zu betonen, dass keine der oben vorgestellten Erfindungen voraussetzt, dass ausschliesslich zwei Reagenzien - Tetrachloridogoldsäure und Hydroxylaminhydrochlorid zur nicht elektrolytischen Beschichtung der Oberfläche mit Goldpartikeln verwendet werden. Ausserdem, werden in den erwähnten Verfahren goldene Mikroblüten, die sich durch eine äusserst ausgedehnte Oberfläche bei einem verhältnismässig kleinem Volumen auszeichnen, nicht hergestellt.

[0024] Gemäss der Erfindung, das Verfahren zur Beschichtung hydrophiler Festkörper mit einer Goldschicht mit ausgehnter Oberfläche, umfassend das Eintauchen der Oberfläche des Festkörpers in einer Goldionen und Hydroxylamin enthaltenden Reaktionslösung, ist dadurch gekennzeichnet, dass die erwähnte Reaktionslösung ausfolgenden Bestandteilen besteht:

- Wasser,
- erster Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tetrachloridogoldsäure HAuCl₄, Salze dieser Säure und deren Mischungen,
- zweiter Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxylamin, dessen Salz und deren Mischungen.

[0025] Vorzugsweise, der zweite Bestandteil ist Hydroxylaminhydrochlorid NH₂OH x HCl.

[0026] Vorzugsweise, der Festkörper ist ein dielektrischer Festkörper, Halbleiter oder metallischer Festkörper.

[0027] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel beträgt molares Verhältnis des ersten Bestandteiles zu dem zweiten Bestandteil in der Reaktionslösung von 1:8 bis 7:8, weiter bevorzugt von 1:8 bis 3:8. Um goldene Mikroblüten mit stark ausgedehnter Oberfläche herzustellen, verwendet man grosse Reduktionsmittelüberschüsse (molares Verhältnis des ersten Bestandteiles zu dem zweiten Bestandteil ist zwischen 1:8 und 3:8 enthalten). Kleinere Reduktionsmittelüberschüsse erlauben weniger gefaltete Strukturen herzustellen.

[0028] Gemäss der Erfindung, ist die Konzentration des zweiten Bestandteiles vorzugsweise nicht weniger als 0,2 mM, weiter bevorzugt nicht weniger als 0,5 mM, noch weiter bevorzugt nicht weniger als 25 mM. Um goldene Mikroblüten mit Durchmesser über 1 µm herzustellen, es ist bevorzugt, die Konzentrationen des zweiten Bestandteiles grösser als 0,5 mM zu verwenden. Die goldenen Mikroblüten sind grösser für höhere Konzentrationen der Reagenzien.

[0029] Vorzugsweise, wird die Lösung des ersten Bestandteiles tropfenweise in die Lösung des zweiten Bestandteiles zugesetzt, vorzugsweise unter ständigem Rühren, wodurch die Reaktionslösung hergestellt wird, wonach die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die so hergestellte Reaktionslösung eingebracht wird.

[0030] Bei Konzentrationen des zweiten Bestandteiles über 0,5 mM ist es vorteilhaft, die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in der Reaktionslösung waagrecht zu positionieren.

[0031] In einem der bevorzugten Ausführungsbeispiele wird die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der nicht länger als 10 Minuten ist, eingebracht. Dies erlaubt die Blüten herzustellen, die aus dünnen goldenen Blättern bestehen («Flocken» mit scharfen Rändern anstatt runden).

[0032] In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel wird die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der länger als 30 Minuten ist, eingebracht. Dies erlaubt Blüten herzustellen, die aus goldenen Kügelchen, Stöckchen und Platten mit runden Rändern bestehen.

[0033] In einem noch anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel wird die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der länger als 1 Stunde ist, weiter bevorzugt der länger als 24 Stunden ist, eingebracht. Dies erlaubt dauerhafte goldene Beschichtungen herzustellen.

[0034] In einem noch anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel, um ein poröses, goldenes, aus vielen Schichten der goldenen Blüten bestehendes Material herzustellen, ist die Konzentration des zweiten Bestandteiles in der Reaktionslösung nicht weniger als 25 mM und über der Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers wird eine Säule der Reaktionslösung von der Höhe nicht weniger als 1 cm gewährleistet.

[0035] Vorzugsweise, wird die Eintauchstufe der Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung wiederholt.

[0036] Vorzugsweise, ist die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers nicht poliert. Beispielweise, stellt die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers mechanisch angerautes Silizium oder Mattglas dar. Die Verwendung von nicht polierten Oberflächen ist vorteilhaft, um die Zwischenräume zwischen den goldenen Mikroblüten mit Goldnanopartikeln zu füllen. Anrauen der Oberfläche ist auch notwendig, um die mechanische Dauerhaftigkeit der goldenen Beschichtungen, die dicker als eine Mikroblüten-Monoschicht sind, aufrechtzuerhalten.

[0037] Die Erfindung umfasst auch einen mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche mit dem oben beschriebenen Verfahren beschichteten Festkörper.

[0038] Sollte dieser als ein Substrat bei Messungen der oberflächenverstärkten Raman-Streuung, SERS, angewandt werden, dann ermöglicht er vorzugsweise einen Verstärkungsfaktor, EF, von nicht weniger als 10^7 , weiter bevorzugt nicht weniger als 10^8 , zu erreichen.

[0039] In dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Reaktion vorzugsweise bei Raumtemperatur geführt.

[0040] Die Erfindung wird nachstehend an Hand der bevorzugten Ausführungsbeispiele mit Bezug auf beigelegte Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine REM-Aufnahme einer einzelnen goldenen Nanoblüte, die auf einer Siliziumoberfläche gemäss Beispiel 1 hergestellt wurde;
- Fig. 2 eine REM-Aufnahme goldener Nanoblüten, die auf einer angerauten Siliziumoberfläche gemäss Beispiel 2 hergestellt wurden;
- Fig. 3 eine REM-Aufnahme einer einzelnen goldenen, aus dünnen Blättern (Flocken) bestehenden Nanoblüte, die auf einer Siliziumoberfläche gemäss Beispiel 3 hergestellt wurde;
- Fig. 4 eine REM-Aufnahme einer Siliziumoberfläche, beschichtet mit einer Monoschicht goldener Mikroblüten und Goldnanopartikel gemäss Beispiel 4;
- Fig. 5 eine REM-Aufnahme einer porösen Goldbeschichtung einer Siliziumoberfläche, bestehend aus vielen Schichten der Goldmikroblüten, die gemäss Beispiel 5 hergestellt wurde;
- Fig. 6 eine REM-Aufnahme einer mit Mikroblüten beschichteten ITO-Oberfläche, die gemäss Beispiel 6 hergestellt wurde;
- Fig. 7 eine REM-Aufnahme einer mit Mikroblüten beschichteten Glasoberfläche, die gemäss Beispiel 6 hergestellt wurde;
- Fig. 8 eine REM-Aufnahme einer mit Mikroblüten beschichteten GaN-Halbleiter-Oberfläche, die gemäss Beispiel 6 hergestellt wurde;

- Fig. 9 eine REM-Aufnahme einer mit Mikroblüten beschichteten Oberfläche der Aluminiumfolie, die gemäss Beispiel 6 hergestellt wurde;
- Fig. 10 Aufnahmen der Gefässe mit Reaktionsmischung und Aufnahmen der mit einer Mikroblütenschicht beschichteten Platten. A - Mischung 15 Minuten nach Einlegen der Platte; B - dieselbe Mischung nach -einer Stunde; C - Beispiele verschiedener mit Nano- und Mikroblüten mit erfindungsgemäsem Verfahren beschichteter Substrate: 1 - Silizium vor der Beschichtung, 2 - Platte vom Typ 1 (auf Silizium), 3 - Platte vom Typ II (auf Silizium), 4 - Platte vom Typ 1 (auf Mattglas), 5 - Platte vom Typ II (auf Mattglas); die letzte Aufnahme zeigt eine Siliziumplatte (Platte Nr. C2), belichtet mit sichtbarem Licht. Wie man sieht, ist die Platte mit einer dichten Schicht von metallischem Gold bedeckt;
- Fig. 11 ein für die Aufnahme von SERS-Spektren verwendetes Raman-Mikroskop (A) und sein Schema (B);
- Fig. 12 SERS-Spektren der aus einer 10^{-6} M Lösung adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure, auf einer erfindungsgemässen Oberfläche für SERS-Messungen, aufgezeichnet an verschiedenen Punkten der Oberfläche (B, C, D, E) sowie SERS-Spektren des Substrats selbst (A). Bei Aufzeichnung der Spektren wurde gemäss Beispiel 9 verfahren;
- Fig. 13 entsprechend, SERS-Spektren der aus einer 10^{-6} M Lösung adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure, auf zwei verschiedenen erfindungsgemässen Oberflächen für SERS-Messungen (A und B), aufgenommen an verschiedenen Punkten auf jeder Oberfläche. Bei Aufnahme der Spektren wurde gemäss Beispiel 9 verfahren;
- Fig. 14 SERS-Spektren der aus 10^{-3} M, 10^{-6} M, 10^{-9} M wässrigen Lösungen adsorbierten Moleküle von L-Alanin auf erfindungsgemässen Oberflächen für SERS-Messungen (A, B und C). Bei Aufnahme der Spektren wurde gemäss Beispiel 11 verfahren, und
- Fig. 15 ein SERS-Spektrum von dem aus einer 10^{11} /ml Pufferlösung adsorbierten QB1-Bakteriophage auf einer erfindungsgemässen Oberfläche für SERS-Messungen. Bei Aufnahme der Spektren wurde gemäss Beispiel 12 verfahren.

Materialien und Reagenzien

[0041] Tetrachloridogoldsäure und Hydroxylaminhydrochlorid wurden bei Sigma-Aldrich erworben. Konzentrierte Schwefelsäure und 30%-Wasserstoffperoxid wurde bei Chempur gekauft. Es wurden Mattglas und gläserne Objektträger von Roth, polierte Siliziumplatten (Eng. wafers) von Cemat Silicon sowie Indiumzinnoxidplatten (ITO) verwendet. Die mit Galliumnitrid beschichteten Saphiroberflächen wurden bei TopGaN erworben. Die Aluminiumoberfläche wurde durch die Beschichtung einer Glasplatte mit handelsüblicher Aluminiumfolie hergestellt.

[0042] Als Lösungsmittel für Reaktionen oder Waschen von Substraten wurde destilliertes Wasser (15 MQ) sowie analytischreines Azeton und analytischreines Methylalkohol von Chempur verwendet.

[0043] Die Glas- oder Siliziumoberflächen wurden durch Schneiden des Materials in kleinere Platten und deren mehrstufige Reinigung zur Beschichtung mit goldenen Mikroblüten vorbereitet. Die erste Stufe war Waschen im Wasser (die Platten wurden in einen Becher mit destilliertem Wasser eingebracht und zehn Minuten lang in einem Ultraschallbad gewaschen), und anschliessend im Azeton (in gleichem Verfahren wie beim Waschen im Wasser). Nach Trocknung wurden die Oberflächen in sog. Piranha-Lösung (eine Mischung von 30%-igen Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure im Volumenverhältnis 1:4) für 15 Stunden belassen. Nachdem die Platten aus der Piranha-Lösung herausgenommen worden waren, wurden sie dreimal mit Wasser gewaschen, anschliessend mit Methanol gespült und zum Trocknen gelassen.

[0044] Die ITO-Oberflächen oder die mit Galliumnitrid beschichteten Saphiroberflächen wurden durch Waschen im Wasser und Azeton und anschliessendes Trocknen vorbereitet.

[0045] Falls im Experiment eine raue Oberfläche aus Silizium, Glas oder ITO verwendet war, dann wurde diese mit einem Schleifpapier P600 angeraut, anschliessend in Teile geschnitten und nach dem oben dargestellten Verfahren gewaschen.

[0046] Die hergestellten Oberflächen wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie (field emission Scanning electron microscopy, FE-SEM) mittels Auriga-Mikroskops von Carl Zeiss charakterisiert.

[0047] Die Aufnahmen der Reaktionsmischung und der Reaktionsprodukte sind in Fig. 10 dargestellt.

Messmethode der SERS-Spektren

[0048] Die SERS-Spektren wurden mit einem hochauflösenden konfokalen InVia Raman-Mikrospektrometer (Renishaw) aufgezeichnet. Die Wellenlänge des Anregungslichtes war 632,5 nm. Der Streustrahl wurde mittels einem Beugungsgitter im Spektrometer analysiert, und die Intensitäten für die einzelnen Energien wurden mit einem hochsensitiven CCD-Detektor erfasst. Die Vergrösserung des den Laserstrahl fokussierenden Objektivs auf der Probe war 50x. Die räumliche Auflösung war besser als 1 μ m, die spektrale Auflösung ca. 1 cm^{-1} . Die Leistung des für Messungen verwendeten Lasers betrug von 1 mW bis 3 mW für SERS-Messungen und 150 mW bei Aufnahme herkömmlicher Raman-Spektren. Die

Spektren wurden mit der Akkumulationszeiten von 10 bis 40 Sekunden aufgenommen. Die Aufnahme (Fig. 11) stellt die Aussenansicht des Mikroskops (a) und sein Schema (b) dar.

[0049] Verstärkungsfaktor - (Eng. Enhancement Factor; EF) beschreibt das Verhältnis der integrierten Intensitäten (Intensität am Maxima), von den an der Oberfläche adsorbierten Molekülen und den sich in der Lösung befindlichen Molekülen, und wird mit folgender Formel definiert:

$$EF = (I_{SERS}/I_{Raman}) / (N_{SERS}/N_{Raman});$$

wo:

I_{SERS} - gemessene integrierte Bandintensität im SERS-Spektrum der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle, I_{Raman} - gemessene integrierte Bandintensität im Raman-Spektrum der Moleküle in der Lösung,

N_{Raman} - bestimmt die Anzahl der Moleküle in der Lösung, die mit Laserlicht «belichtet» wurden um das Raman-Spektrum aufzunehmen,

N_{SERS} - bestimmt die Anzahl der adsorbierten Moleküle, die mit Laserlicht «belichtet» wurden um das SERS-Spektrum aufzunehmen,

N_{Raman} -wurde mit folgender Formel bestimmt:

$$N_{Raman} = N_A \times C \times D_f \times \#r^2$$

wo:

N_A - Avogadrozahl, 6.02×10^{23} ,

c - molare Konzentration der Lösung,

D_f - Fokussierungstiefe; $D_f = 2/\#NA^2$, wo für die Linie 785 nm NA , d.h. die Apertur des Objektivs, 0,55 beträgt, wodurch $D_f = 5 \mu m$

$\#r^2$ - geometrischer Wirkungsquerschnitt der Moleküle

N_{SERS} - wurde aufgrund der Oberflächendeckung eingeschätzt, unter der Annahme, dass die Moleküle auf der Oberfläche durch die Bildung einer Monoschicht adsorbieren, und bei einer angenommenen Fläche der Oberfläche.

$$N_{SERS} = N_m \times A$$

wo:

N_m -Anzahl der Moleküle in der zur Adsorption verwendeten Stammlösung;

A - die vom Laser bestrahlte Fläche, wo $A = \# \times S$, wobei S die Grösse des Laserspots ist, die bei in den Messungen verwendeten Linie 785 nm und der Objektivvergrösserung $50 \times 1 \mu m^2$ beträgt.

[0050] Reproduzierbarkeit für ein Substrat - bedeutet die Reproduzierbarkeit der SERS-Spektren, die auf dem Substrat an verschiedenen Punkten der Oberfläche aufgenommen wurden (die Übereinstimmung in Bezug auf Intensitäten und Positionen der Banden in den SERS-Spektren, die unter gleichen Messbedingungen aufgenommen wurden). Der Parameter wurde wie folgt bestimmt: es wurden Integrale aus der Fläche des Unterschieds zwischen zwei zum Vergleich genommenen Spektren bestimmt, wobei die Spektren auf demselben Substrat aber an verschiedenen Punkten aufgenommen wurden. Für reproduzierbare Spektren (100% Übereinstimmung) waren jene gehalten, für die die Integrale aus der Unterschiedsfläche nicht um mehr als 3% verschieden waren.

[0051] Reproduzierbarkeit für verschiedene Substrate - bedeutet die Reproduzierbarkeit der SERS-Spektren, die auf verschiedenen Substraten an verschiedenen Punkten aufgenommen wurden (die Übereinstimmung in Bezug auf Intensitäten und Positionen der Banden in den SERS-Spektren, die unter gleichen Messbedingungen aufgenommen wurden). Der Parameter wurde wie folgt bestimmt: es wurden Integrale aus der Fläche des Unterschieds zwischen zwei zum Vergleich genommenen Spektren bestimmt, wobei, die Spektren auf verschiedenen Substraten aufgenommen wurden. Für reproduzierbare Spektren (100% Übereinstimmung) waren jene gehalten, für die die Integrale aus der Unterschiedsfläche nicht um mehr als 3% verschieden waren.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1. Herstellung goldener Mikroblüten auf einer Siliziumoberfläche

[0052] Zur wässrigen Hydroxylamin-Lösung (2 ml, 8,0 mM) wurde tropfenweise, unter Mischen auf dem Vortex, eine wässrige Lösung der Tetrachloridogoldsäure (1,2 ml, 5,0 mM) zugesetzt. Nach intensivem Mischen (ca. 10 Sekunden), wurde eine Siliziumplatte in die Reaktionsmischung eingebracht (früher gemäss dem oben dargestellten Verfahren vorbereitet). Nach 24 Stunden wurde die Platte aus der Reaktionsmischung herausgenommen, im destillierten Wasser und Methanol vorsichtig gespült und anschliessend zum Trocknen gelassen. Eine REM-Aufnahme einer einzelnen goldenen Nanoblüte ist in Fig. 1 dargestellt.

Ausführungsbeispiel 2. Herstellung goldener Mikroblüten und goldener Nanopartikel auf einer angerauten Siliziumoberfläche

[0053] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel 1 verfahren, in die fertige Reaktionsmischung wurde jedoch angerautes Silizium eingebracht. Eine Aufnahme der hergestellten Oberfläche mit den Mikroblüten ist in Fig. 2 dargestellt.

Ausführungsbeispiel 3. Herstellung goldener Mikroblüten, die aus Goldblättern bestehen

[0054] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel 1 verfahren, die Abscheidungszeit der goldener Mikroblüten wurde jedoch auf zehn Minuten gekürzt. Eine REM-Aufnahme einer einzelnen auf der Oberfläche hergestellten Nanoblüte ist in Fig. 3 dargestellt.

Ausführungsbeispiel 4. Herstellung der Oberflächen, die mit einer Monoschicht goldener Mikroblüten und Goldnanopartikel beschichtet sind

[0055] Zur wässrigen Hydroxylamin-Lösung (1 ml, 40,0 mM) wurde 1,6 ml Wasser und anschliessend tropfenweise, unter Mischen auf dem Vortex, eine wässrige Lösung der Tetrachloridogoldsäure (0,6 ml, 25,0 mM) zugesetzt. Nach intensivem Mischen (ca. 10 Sekunden), wurde die zu beschichtende Oberfläche in die Reaktionsmischung eingebracht. Nach 24 Stunden wurde die Platte aus der Reaktionsmischung herausgenommen, im destillierten Wasser und Methanol vorsichtig gespült und anschliessend zum Trocknen gelassen. Eine REM-Aufnahme eines Fragments der mit einer Monoschicht goldener Mikroblüten und Goldnanopartikel beschichteten Oberfläche ist in Fig. 4 dargestellt.

Ausführungsbeispiel 5. Herstellung eines porösen goldenen Materials, das aus vielen Schichten der goldenen Mikroblüten besteht

[0056] Zur wässrigen Hydroxylamin-Lösung (2 ml, 40,0 mM) wurde tropfenweise, unter Mischen auf dem Vortex, eine wässrige Lösung der Tetrachloridogoldsäure (1,2 ml, 25,0 mM) zugegeben. Nach intensivem Mischen (ca. 10 Sekunden), wurde die zu beschichtende Platte in die Reaktionsmischung eingebracht. Nach 24 Stunden wurde die Platte aus der Reaktionsmischung herausgenommen, im destillierten Wasser und Methanol vorsichtig gespült und zum Trocknen gelassen. Eine REM-Aufnahme eines Fragments der Siliziumoberfläche, die mit einer ausgedehnten, porösen, aus vielen Schichten goldener Mikroblüten bestehenden Oberfläche beschichtet ist, ist in Fig. 5 dargestellt.

[0057] Vorteilhaft ist auch Eintauchen einer fertigen, beschichteten Oberfläche in einer weiteren Reaktionsmischung. Bei solcher Variante mit einigen Wiederholungen, ist die Verwendung von so konzentrierten Reagenzienlösungen, wie in diesem Ausführungsbeispiel angegeben, nicht benötigt.

Ausführungsbeispiel 6. Herstellung goldener Mikroblüten auf Nicht-Silizium-Oberflächen

[0058] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel 1 verfahren, jedoch wurden in die fertigen Reaktionsmischungen Nicht-Silizium-Oberflächen eingebracht. Es waren gereinigte Platten aus Mattglas, mit Schleifpapier angerautes Mikroskopieglas, ITO, mit Schleifpapier angerautes ITO, dem mit Galliumnitrid beschichteten Saphir, aus Aluminium. Die REM-Aufnahmen der auf ITO-, Glas-, GaN- und Aluminiumoberflächen hergestellten Mikroblüten sind, entsprechend, in Fig. 6, 7, 8 und 9 dargestellt.

Ausführungsbeispiel 7. Vorbereitung der Oberfläche für SERS (Typ I)

[0059] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel 4 verfahren. Die mit diesem Verfahren hergestellte Platte wurde durch die Bearbeitung mit Sauerstoffplasma für 5 Minuten von Hydroxylamin gereinigt. Die gereinigte Platte wurde in der Analytlösung mit bestimmter Konzentration angebracht. Nach Herausnehmen aus der Lösung war die Oberfläche mit dem adsorbierten Analyt für SERS bereit.

Ausführungsbeispiel 8. Vorbereitung der Oberfläche für SERS (Typ I)

[0060] Es wurde wie im Ausführungsbeispiel 5 verfahren. Die mit diesem Verfahren hergestellte Platte wurde durch die Bearbeitung mit Sauerstoffplasma für 5 Minuten von Hydroxylamin gereinigt. Die gereinigte Platte wurde in der Analytlösung mit bestimmter Konzentration angebracht. Nach Herausnehmen aus der Lösung war die Oberfläche mit dem adsorbierten Analyt für SERS bereit.

Ausführungsbeispiel 9. SERS-Spektren der p-Merkaptobenzoessäure

[0061] SERS-Oberfläche vom Typ I wurde in die 10^{-6} M p-Merkaptobenzoessäurelösung eingetaucht. Anschliessend wurde das Substrat getrocknet und 30 Ramanspektren an verschiedenen Punkten der Oberfläche aufgenommen. Fig. 12 stellt vier wahllos ausgewählte Spektren der auf der SERS-Oberfläche adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure (B, C, D, E) sowie das Spektrum des Substrats selbst (A) dar. Die Spektren wurden innerhalb von 10 s, bei Verwendung der Anregungslinie 632,5 nm mit 2,5 mW Leistung, aufgenommen.

[0062] In einem bevorzugten Beispiel, sind die an verschiedenen Punkten des Substrats aufgenommenen Spektren identisch. Die Spektren enthalten starke Banden bei Frequenzen: 1080 und 1590 cm^{-1} , deren relative Intensitäten in jedem der aufgenommenen Spektren praktisch gleich sind.

[0063] In weiteren Experimenten wurde die Reproduzierbarkeit der aufzunehmenden SERS-Spektren für verschiedene, mit demselben Verfahren hergestellte Substrate, überprüft. Es wurden die Spektren der auf 10 weiteren Oberflächen vom Typ I adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure aufgenommen. Fig. 13 stellt die Ergebnisse für zwei wahllos ausgewählte, mit erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Substrate A i B, vor.

[0064] Darüber hinaus wurde der Verstärkungsfaktor EF für die auf einer SERS-Oberfläche adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure mit folgender Formel eingeschätzt:

$$EF = (I_{\text{SERS}}/I_{\text{Raman}}) / (N_{\text{SERS}}/N_{\text{Raman}})$$

wo:

I_{SERS} und I_{Raman} sind gemessene integrierte Bandintensitäten in den Spektren der Moleküle der auf einer SERS-Oberfläche adsorbierten p-Merkaptobenzoessäure (I_{SERS}) und der Moleküle der p-Merkaptobenzoessäure in einer 10^{-6} M Lösung (I_{Raman}); N_{SERS} und N_{Raman} bestimmen die Anzahl der adsorbierten Moleküle der p-Merkaptobenzoessäure, die mit Laserlicht «beleuchtet» wurden, um entsprechend das SERS- und das Raman-Spektrum aufzunehmen.

[0065] I_{SERS} und I_{Raman} wurden für die 1180 cm^{-1} Bande gemessen. N_{SERS} wurde aufgrund der Oberflächendeckung der p-Merkaptobenzoessäure (1×10^{14} Moleküle/cm²) eingeschätzt [B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, J. Raman Spectrosc. Volume 36 Issue 6-7, Pages 541- 550]. N_{Raman} bezeichnet dagegen die nach den oben gegebenen Definitionen berechnete Anzahl der Moleküle der p-Merkaptobenzoessäure in der zu untersuchenden Lösung.

[0066] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemässen SERS-Oberfläche, betrug der eingeschätzte Verstärkungsfaktor (EF) für die p-Merkaptobenzoessäure $1,2 \times 10^9$ und war um vier Grössenordnungen höher als der, der für ein handels erhältlichliches SERS-Substrat eingeschätzt wurde.

[0067] Vorzugsweise sind die Frequenzen und relativen Bandintensitäten der p-Merkaptobenzoessäure für vier verschiedene, mit gleichem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Oberflächen reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit der Frequenzen und relativen Bandintensitäten ist für vier erfindungsgemäss hergestellte Substrate B, C, D und E höher als 70% (Fig. 12).

Ausführungsbeispiel 10. SERS-Spektren der p-Merkaptobenzoessäure

[0068] In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel wurde die Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Spektren für dieselbe Oberfläche und für zwei verschiedene Oberflächen überprüft. Die Wellenlänge der bei Messungen verwendeten Anregungsstrahlung war 632,5 nm, die Laserleistung an der Probe betrug 3 mW, und die Akkumulationszeit war ca. 10 s.

[0069] Vorzugsweise sind die Spektren der auf der SERS-Oberfläche aus deren wässrigen 10^{-6} M Lösung adsorbierten Moleküle der p-Merkaptobenzoessäure, aufgenommen an verschiedenen Punkten der Oberfläche, reproduzierbar. Die relativen Intensitäten der für die p-Merkaptobenzoessäure charakteristischen Banden bei den Frequenzen 840, 1080 und 1589 cm^{-1} sind zu 70% für alle aufgenommenen Spektren reproduzierbar.

Ausführungsbeispiel 11. SERS-Spektren des L-Alanins

[0070] In einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel wurde die Sensitivität der hergestellten SERS-Oberflächen überprüft. Auf der Oberfläche vom Typ I wurden Moleküle des L-Alanins aus den Lösungen mit Konzentrationen: 10^{-3} M, 10^{-6} M und 10^{-9} M adsorbiert (Fig. 14). Die Wellenlänge der bei Messungen verwendeten Anregungsstrahlung war 632,5 nm, die Laserleistung an der Probe betrug 3 mW, und die Akkumulationszeit war ca. 10 s.

[0071] Vorzugsweise gibt die Oberfläche für SERS-Messungen eine hohe Verstärkung des SERS-Spektrum der aus ihren wässrigen sogar 10^{-9} M Lösung adsorbierten Moleküle des L-Alanins.

Ausführungsbeispiel 12. SERS-Spektren von Bakteriophagen

[0072] In einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel wurden auf ein SERS-Substrat vom Typ II 2 Mikroliter QBeta Bakteriophagen aus einer $10^{11}/\text{ml}$ Lösung aufgetragen und nach der Trocknung der Oberfläche die SERS-Spektren aufgenommen (Fig. 15). Bei der Aufnahme der Spektren wurde die Anregungswellenlänge 632,5 nm verwendet, die Laserleistung an der Probe betrug 10 mW, und die Akkumulationszeit war ca. 10 s. Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die erfindungsgemäss hergestellte SERS-Oberfläche bei biologischen und medizinischen Untersuchungen nutzbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung hydrophiler Festkörper mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche, umfassend das Eintauchen der Oberfläche des Festkörpers in einer Goldionen und Hydroxylamin enthaltenden Reaktionslösung, gekennzeichnet dadurch, dass die Reaktionslösung aus folgenden Bestandteilen besteht:
 - Wasser,
 - erster Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tetrachloridogoldsäure HAuCl_4 , Salze dieser Säure und deren Mischungen,
 - zweiter Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxylamin dessen Salze und deren Mischungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass der zweite Bestandteil Hydroxylaminhydrochlorid $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ ist.

CH 703 612 A2

3. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass der Festkörper ein dielektrischer Festkörper, Halbleiter oder metallischer Festkörper ist.
4. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass das molare Verhältnis des ersten Bestandteiles zu dem zweiten Bestandteil in der Reaktionslösung von 1:8 bis 7:8, bevorzugt von 1:8 bis 3:8 beträgt.
5. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Konzentration des zweiten Bestandteiles in der Reaktionslösung nicht weniger als 0,2 mM, vorzugsweise nicht weniger als 0,5 mM, noch weiter bevorzugt nicht weniger als 25 mM ist.
6. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Lösung des ersten Bestandteiles tropfenweise zu der Lösung des zweiten Bestandteiles zugesetzt wird, vorzugsweise unter ständigem Rühren, wodurch die Reaktionslösung hergestellt wird, wonach die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die so hergestellte Reaktionslösung eingebracht wird.
7. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Konzentration des zweiten Bestandteiles größer als 0,5 mM ist und, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in der Reaktionslösung waagrecht positioniert wird.
8. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der nicht länger als 10 Minuten ist, eingebracht wird.
9. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der länger als 30 Minuten ist, eingebracht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung für einen Zeitraum, der länger als 1 Stunde ist, vorzugsweise der länger als 24 Stunden ist, eingebracht wird.
11. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Konzentration des zweiten Bestandteiles in der Reaktionslösung nicht weniger als 25 mM ist und über der Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers eine Säule der Reaktionslösung von der Höhe nicht weniger als 1 cm gewährleistet wird.
12. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Eintauchstufe der Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers in die Reaktionslösung wiederholt wird.
13. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers nicht poliert ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers mechanisch angerautes Silizium ist.
15. Verfahren nach Anspruch 12, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche des zu beschichtenden Festkörpers Mattglas ist.
16. Hydrophiler Festkörper, beschichtet mit einer Goldschicht mit ausgedehnter Oberfläche mit einem Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche.
17. Hydrophiler Festkörper nach Anspruch 16, gekennzeichnet dadurch, dass dieser wenn verwendet als Substrat bei Messungen des oberflächenverstärkten Ramaneffekts, SERS, einen Verstärkungsfaktor, EF, von nicht weniger als 10^7 , vorzugsweise nicht weniger als 10^8 , aufweist.

FIG. 1

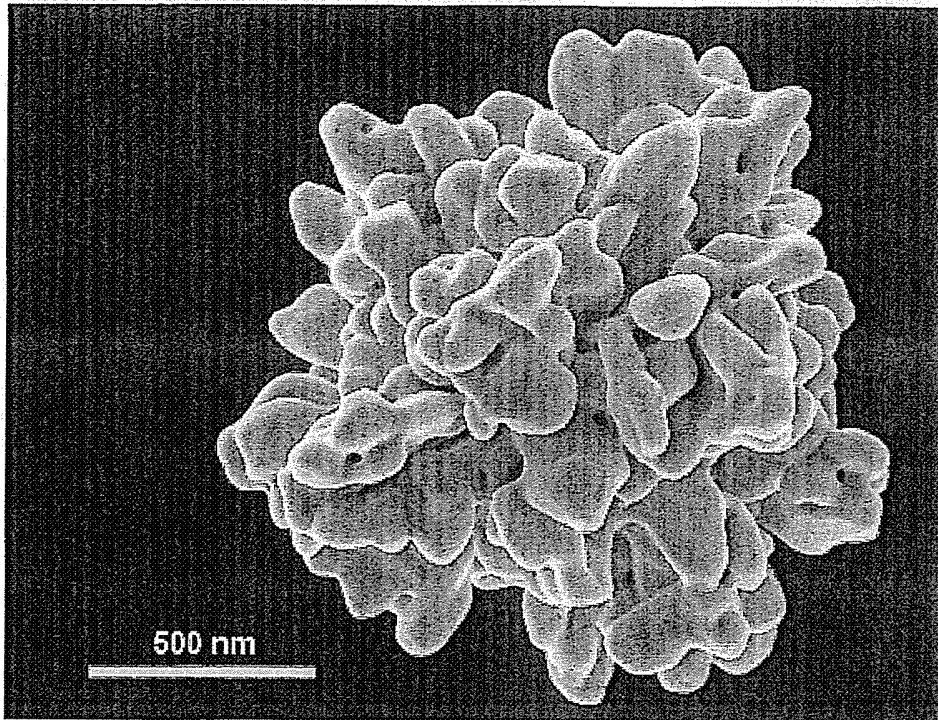


FIG. 2

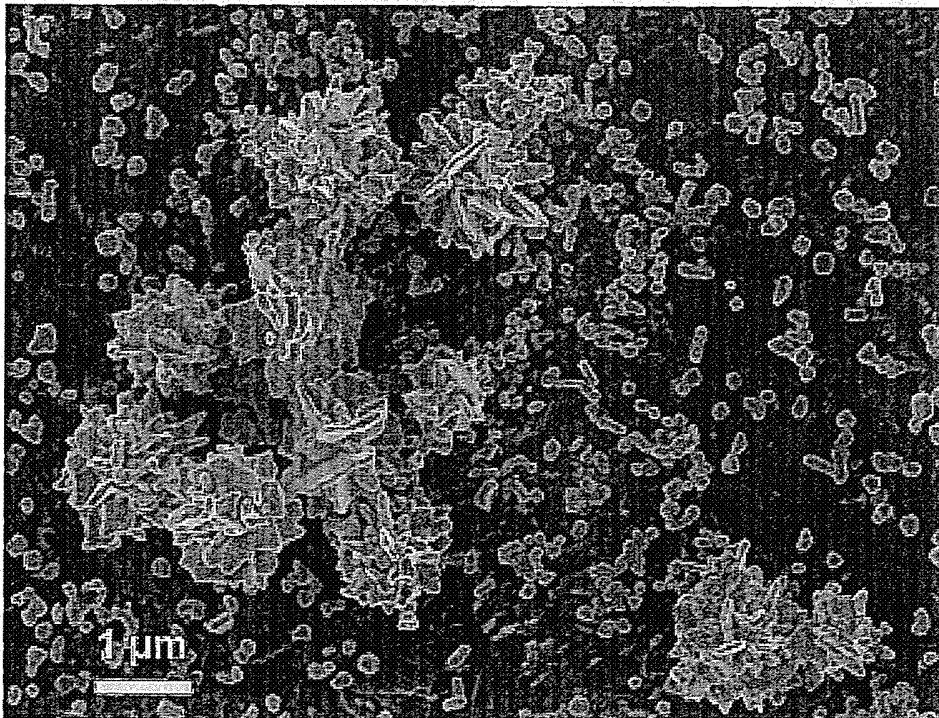


FIG. 3

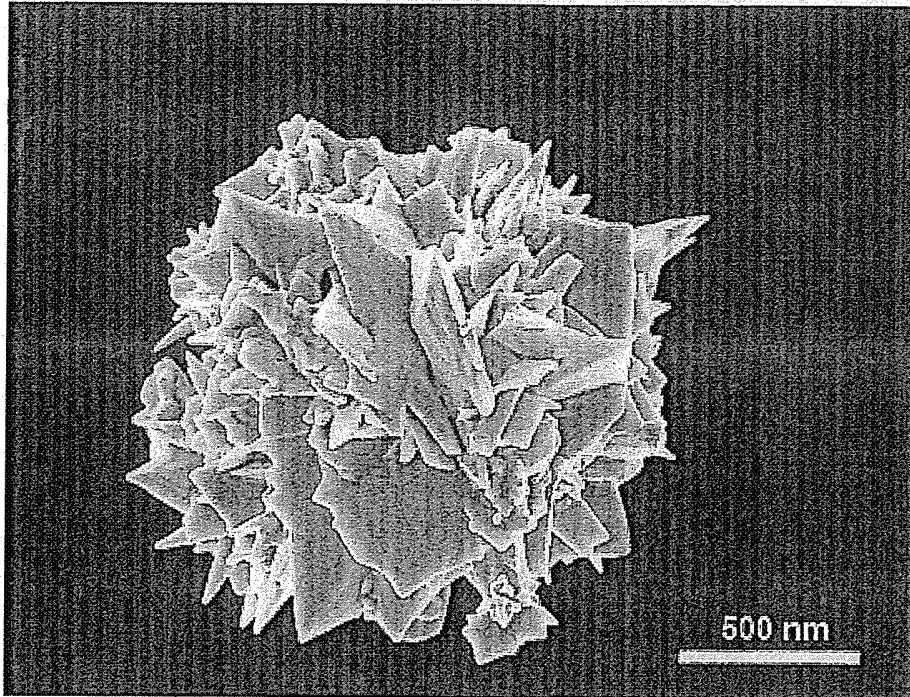


FIG. 4

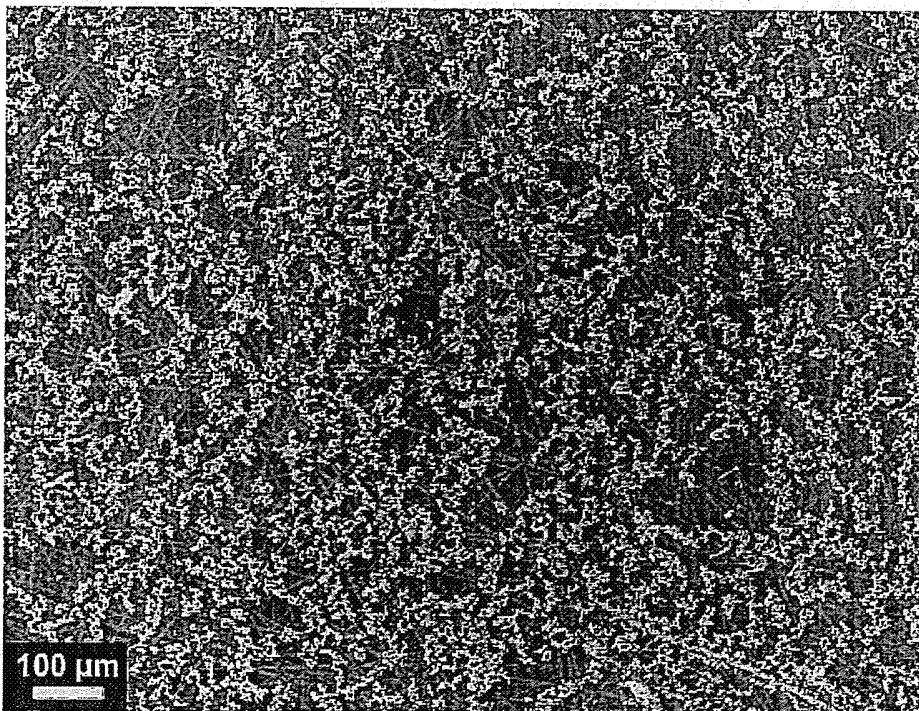


FIG. 5

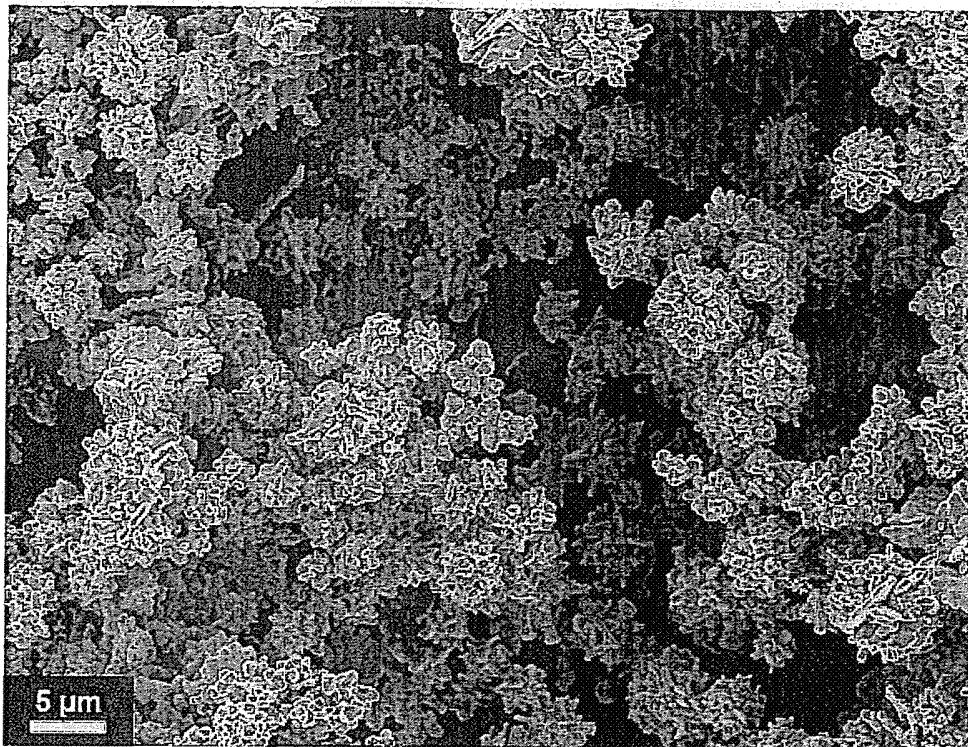


FIG. 6

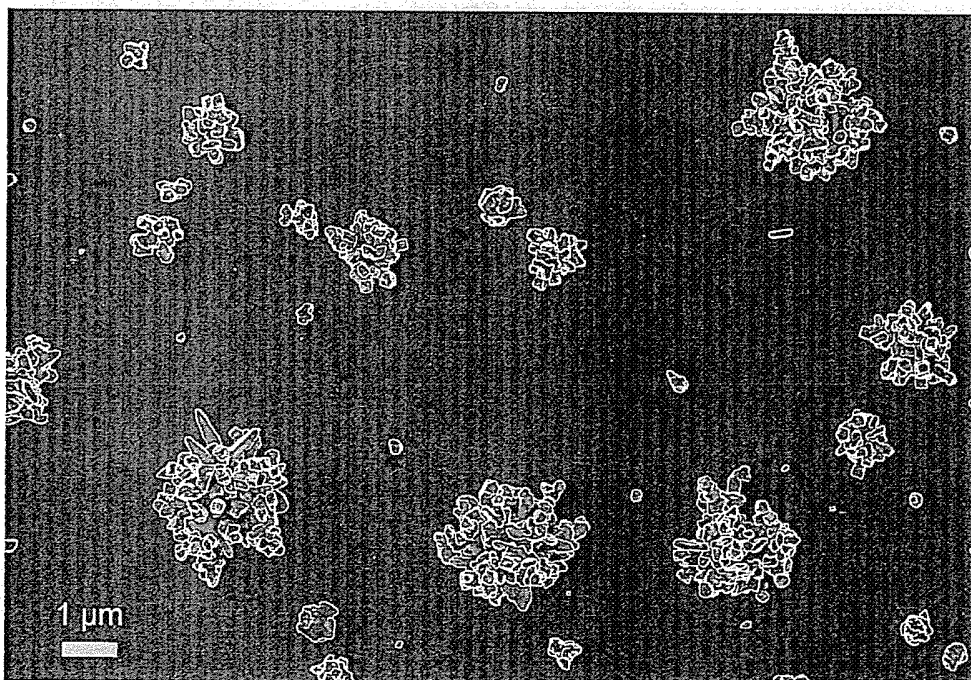


FIG. 7

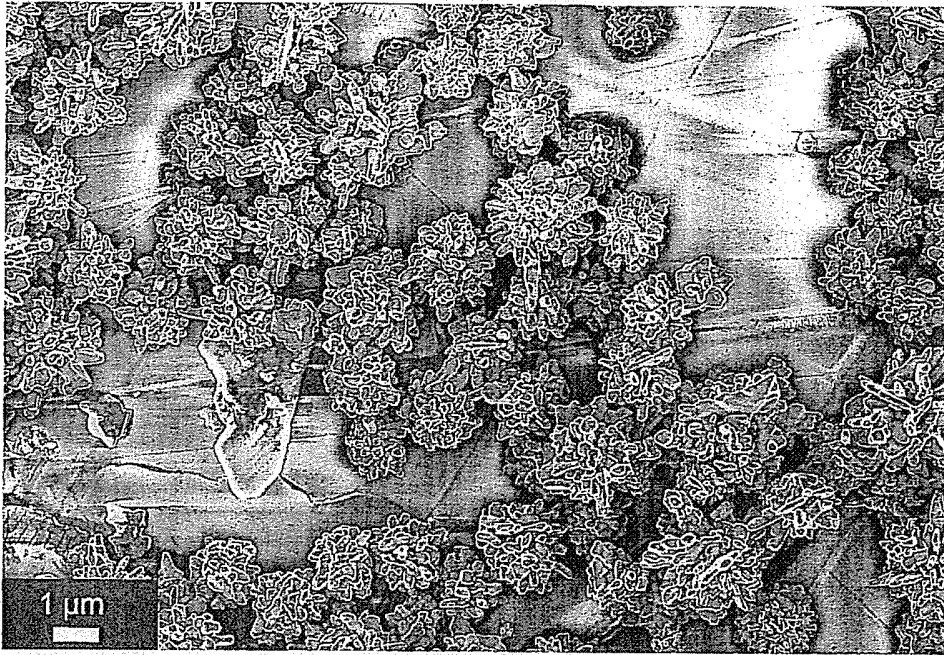


FIG. 8

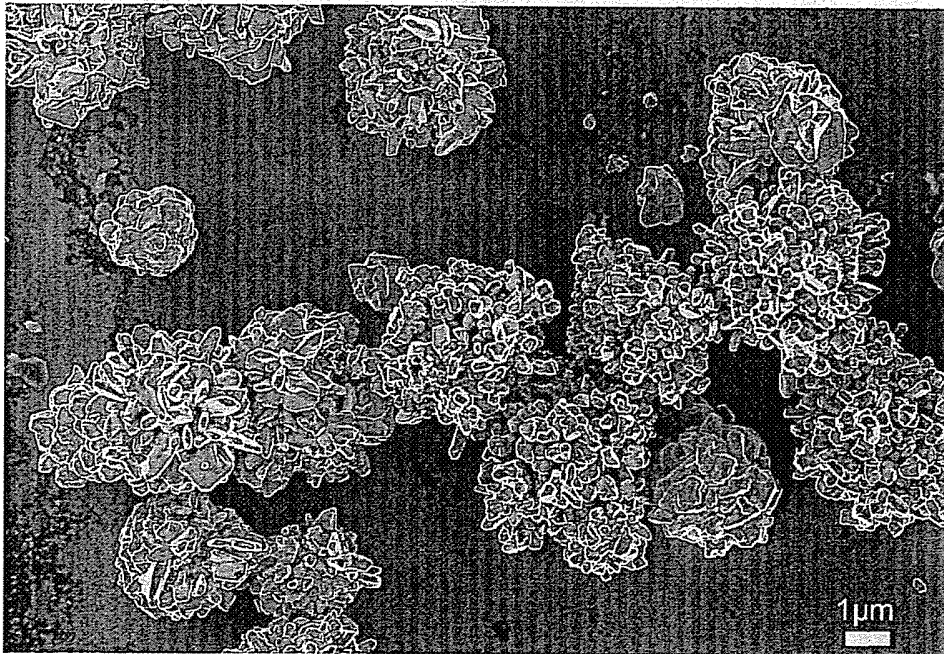


FIG. 9

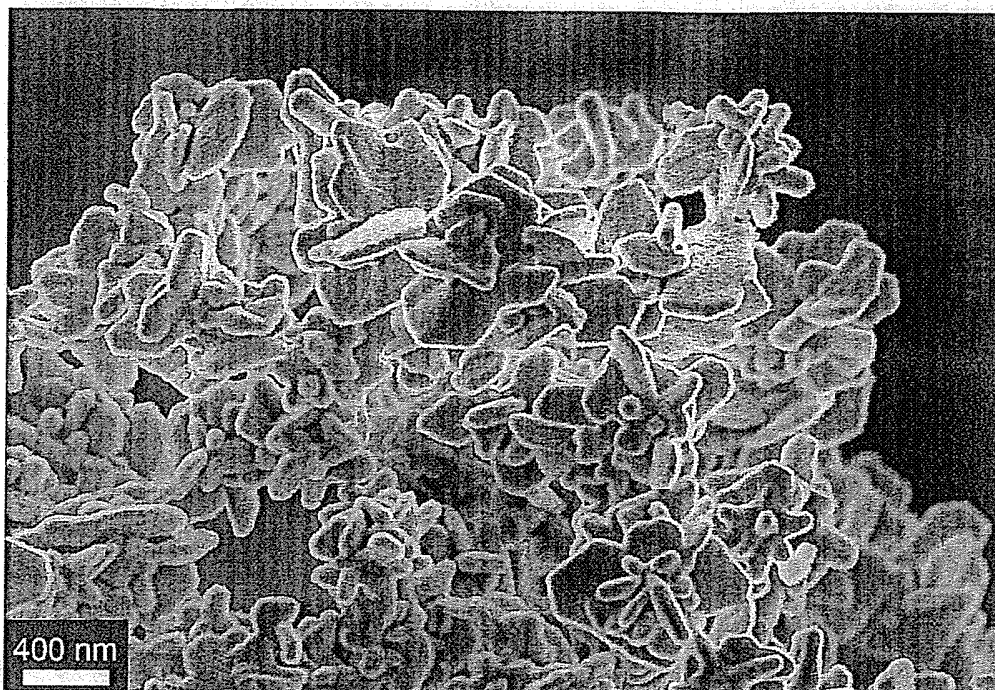


FIG. 10

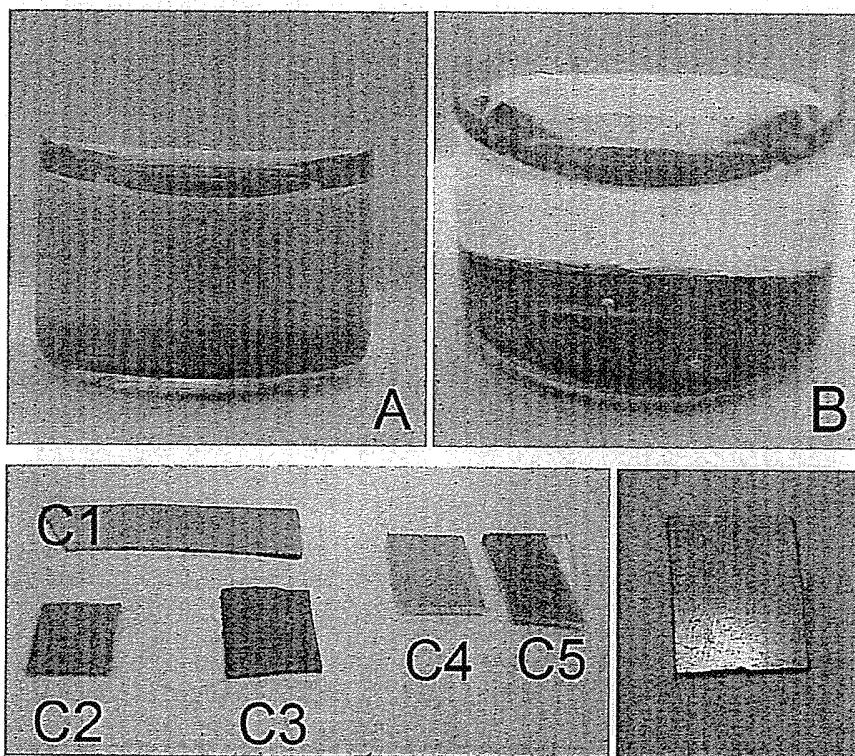


FIG. 11

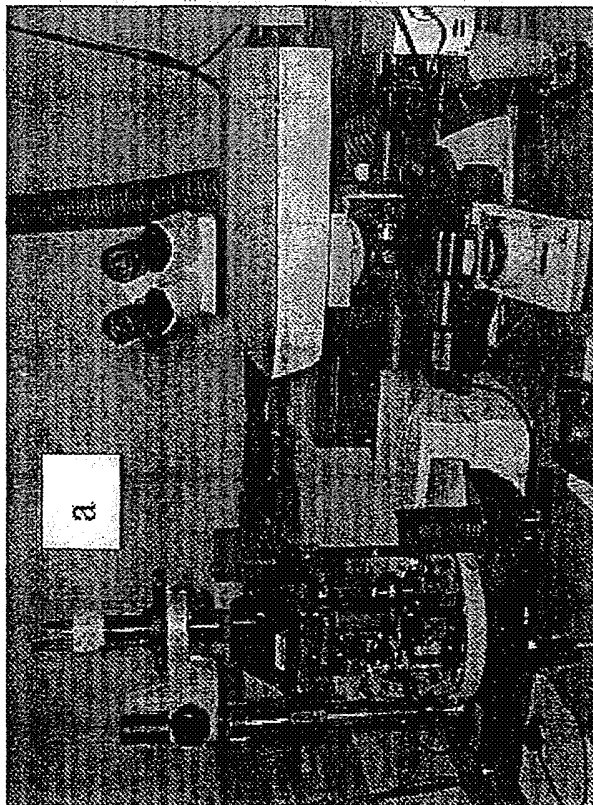
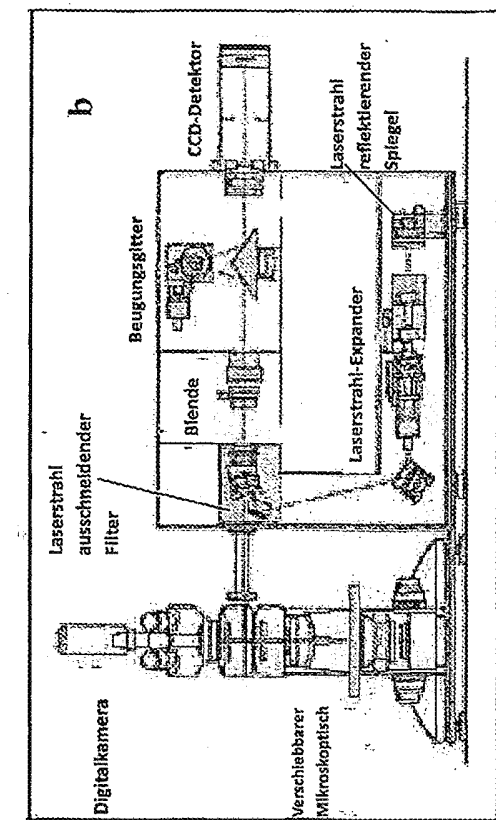


FIG. 12

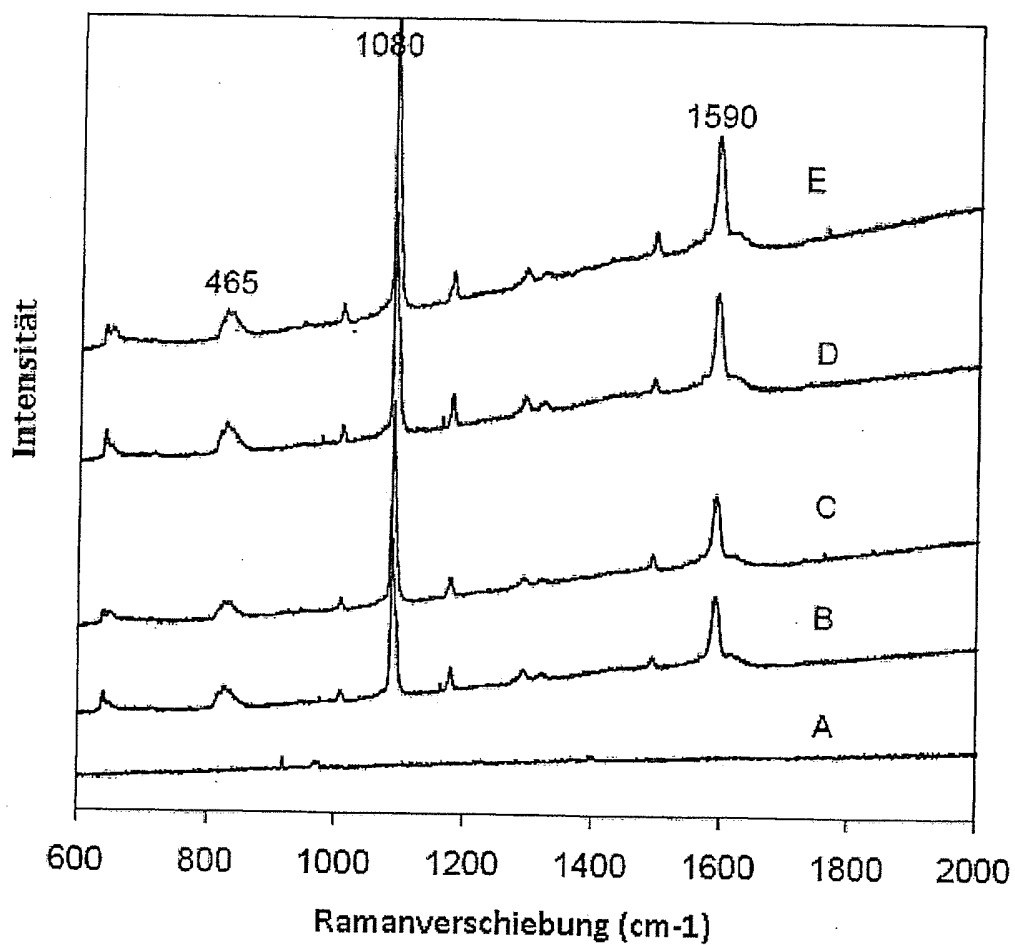


FIG. 13

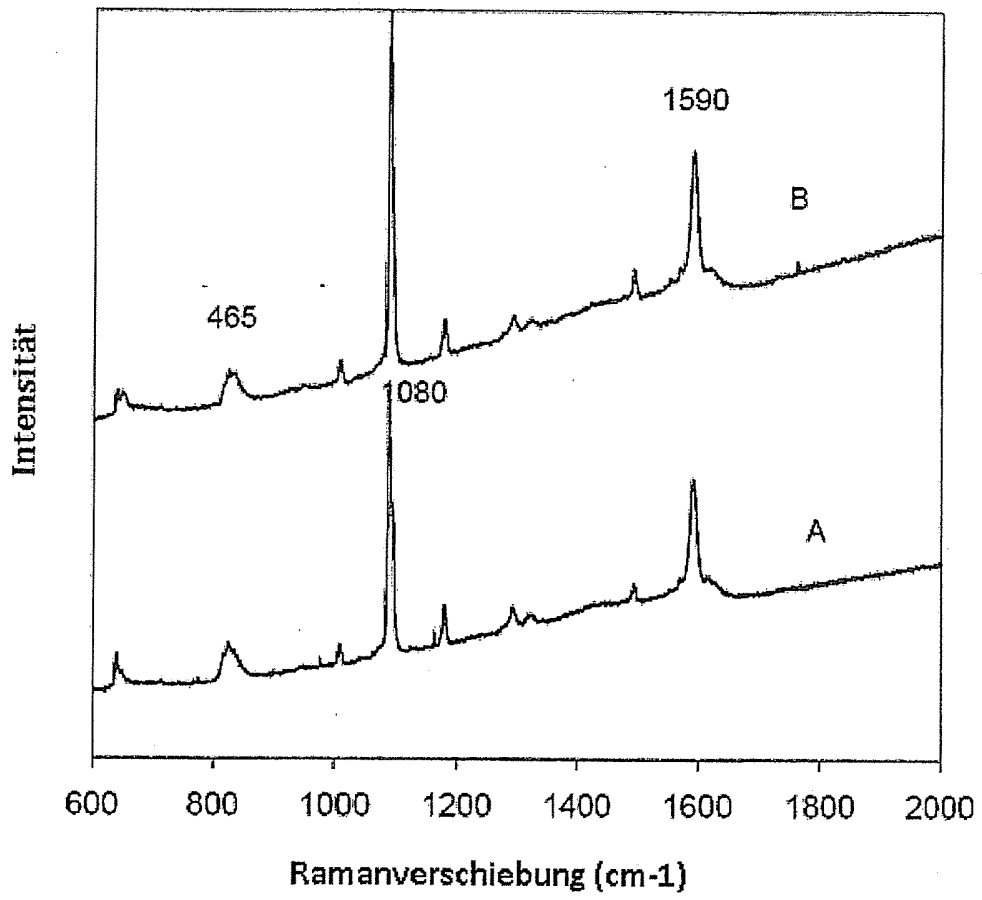


FIG. 14

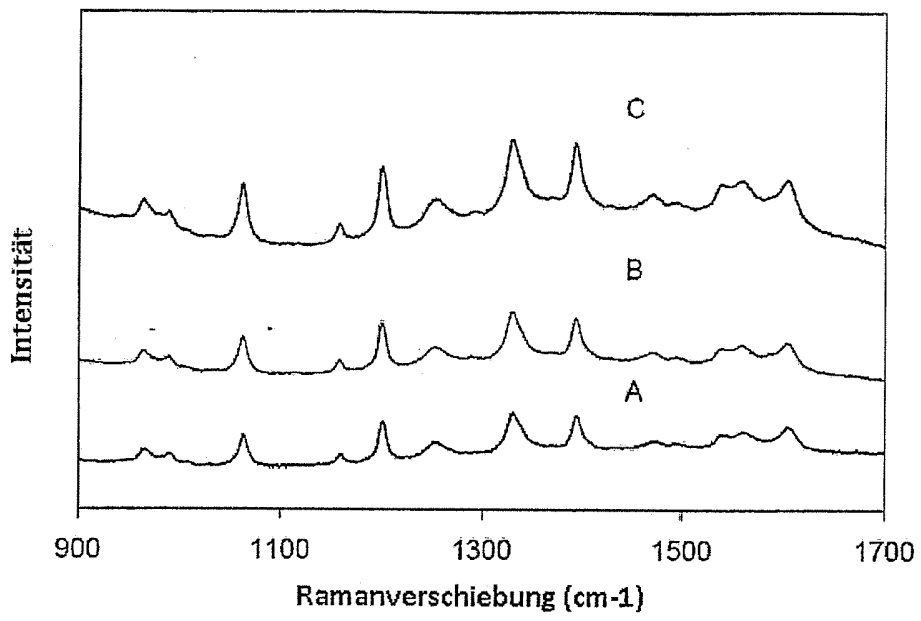


FIG. 15

