

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/125172 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 18/08 (2006.01) **C23C 18/14** (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01) **G02B 1/12** (2006.01)

(74) Anwalt: **KATZAMEYER, Michael**; v. Bezold & Partner,
Akademiestrasse 7, 80799 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/001981

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2008 (12.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 017 032.9 11. April 2007 (11.04.2007) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.**
[DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, 80539 München (DE).
**RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDEL-
BERG** [DE/DE]; Grabengasse 1, 69117 Heidelberg (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPATZ, Joachim**
[DE/DE]; Emil-Nolde-Strasse 18, 89520 Heidenheim
(DE). **LOHMÜLLER, Theobald** [DE/DE]; Coseler
Strasse 50, 90473 Nürnberg (DE). **ARNOLD, Marco**
[DE/DE]; Hauptstrasse 130, 69251 Gaiberg (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR THE CREATION OF PLANAR VARIATIONS IN SIZE OR DISTANCE IN NANOSTRUCTURE
PATTERNS ON SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLÄCHIGEN GRÖSSEN- ODER ABSTANDSVARIATIONEN
IN MUSTERN VON NANOSTRUKTUREN AUF OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for creating planar variations in size or distance in nanostructure patterns on sur-
faces. More particularly, in a preferred embodiment, the disclosed method comprises the following steps: a) a substrate is brought in
contact with a liquid phase containing micelles of an organic two-block or multiblock copolymer which are loaded with an inorganic
metal compound, by immersing the substrate into said liquid phase, a process during which chemically different polymer domains
comprising inorganic metal compounds that are trapped in micelles are deposited on the substrate; b) the substrate is withdrawn
from the liquid phase at a predetermined withdrawing speed that is continuously or gradually varied such that a gradient of the lateral
separation length of the polymer domains is created on the substrate surface; and c) the inorganic metal compounds in the deposited
polymer domains are transformed into inorganic nanoparticles by means of an oxidation or reduction treatment, and all or part of
the organic polymer is optionally removed using a plasma treatment. The positions and the lateral separation length of the obtained
nanoparticles are determined by the positions and the lateral separation length of the deposited polymer domains.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flächigen Größen- oder Abstandsvariationen
in Mustern von Nanostrukturen auf Oberflächen. Spezieller umfasst das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten Aus-
führungsform folgende Schritte: a) Kontaktieren eines Substrats mit einer flüssigen Phase, die mit einer anorganischen Metallver-
bindung beladene Mizellen eines organischen Zweiblock- oder Multiblockcopolymers enthält, durch Eintauchen in diese flüssige
Phase, wobei auf dem Substrat chemisch unterschiedliche Polymerdomänen, die in Mizellen eingeschlossene anorganische Me-
tallverbindungen umfassen, abgeschieden werden; b) Herausziehen des Substrats aus der flüssigen Phase mit einer vorbestimmten
Ziehgeschwindigkeit, wobei die Ziehgeschwindigkeit kontinuierlich oder stufenweise variiert wird, so dass ein Gradient der lateralen
Separationslänge der Polymerdomänen auf der Substratoberfläche erzeugt wird; und c) Überführung der anorganischen Metallver-
bindungen in den abgeschiedenen Polymerdomänen durch eine Oxidations- oder Reduktionsbehandlung in anorganische Nanop-
artikel und gegebenenfalls vollständige oder teilweise Entfernung des organischen Polymers durch eine Plasmabehandlung, wobei
die Positionen und laterale Separationslänge der erhaltenen Nanopartikel von den Positionen und der lateralen Separationslänge der
abgeschiedenen Polymerdomänen bestimmt werden.



WO 2008/125172 A2

Verfahren zur Herstellung von flächigen Größen- oder Ab-
standsvariationen in Mustern von Nanostrukturen
auf Oberflächen

5

Die Darstellung von chemischen und topographischen Variationen auf der Nano- und Mikrometerskala sind unter anderem für Anwendungen auf den Gebieten der refraktiven und diffraktiven
10 Optik, der Selektion molekular wichtiger Längenskalen bei der Zelladhäsion und der Einzelmolekülanbindung an Grenzflächen von großem technischen Interesse. Dies gilt insbesondere für graduelle Veränderungen der Topographie und chemischen Eigenschaften einer Oberfläche.

15

Die Erzeugung von molekular wohl definierten Gradienten bietet z.B. die Möglichkeit, richtungsgesteuerte Prozesse wie die Zellbewegung, die externe chemische Gradienten erfordert, zu untersuchen. Besonders auf dem Gebiet der zellulären Haptotaxie sind chemische Gradienten mit molekularer Präzision
20 wünschenswert, um biologische Reaktionen qualitativ und quantitativ detailliert zu untersuchen. Efimenko und Genzer ((Adv. Mater. 13, 2001), 1560-1563) haben gezeigt, dass eine Feinstellung der Pfropfdichte von Molekülen auf Oberflächen
25 durch die Herstellung mechanisch assemblierter Monoschichten (MAMs) möglich ist. MAMs sind Strukturen, welche durch eine Kombination von Selbstassemblierung, mechanischer Streckung eines PDMS-Trägers und molekularer Diffusion hergestellt werden. Das Verfahren zur Herstellung dieser MAMs ist durch die
30 Inkorporation eines mechanischen Schrittes relativ aufwendig und darüber hinaus nur für flexible Träger und nicht für starre Substrate, wie z.B. Glas, Metall, Siliciumverbindungen etc., geeignet. Einen weiteren Nachteil stellt die Tatsache dar, dass eine Molekül-Molekül-Abstandsregulierung durch me-

chanisches Strecken eines Substrats nicht möglich ist, da das Clustern von einzelnen Molekülen nicht wesentlich eingeschränkt werden kann.

- 5 Demgemäß besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines verbesserten, einfachen und vielseitig anwendbaren Verfahrens mit dem flächige Größen- und/oder Abstandsvariationen in Mustern von Nanostrukturen auf Oberflächen so präzise eingestellt werden können, dass definierte
10 Gradientenoberflächen erhalten werden.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch eine Weiterentwicklung der mizellaren Nanolithographie (siehe z.B. EP 1 027 157). Bei der mizellaren Nanolithographie wird eine mizellare Lösung eines Blockcopolymers auf ein Substrat abgeschieden, z.B. durch Tauchbeschichtung, und bildet unter geeigneten Bedingungen auf der Oberfläche eine geordnete Filmstruktur von chemisch unterschiedlichen Polymerdomänen, die unter anderem von Typ, Molekulargewicht und Konzentration des
15 Blockcopolymers abhängt. Die Mizellen in der Lösung können mit anorganischen Salzen beladen werden, die nach der Abscheidung mit dem Polymerfilm zu anorganischen Nanopartikeln reduziert werden können. Es wurde nun erfindungsgemäß festgestellt, dass sowohl die laterale Separationslänge der genannten Polymerdomänen und damit auch der resultierenden Nanopartikel als auch die Größe dieser Nanopartikel durch verschiedene Maßnahmen so präzise flächig eingestellt werden können, dass nanostrukturierte Oberflächen mit gewünschten Abstands- und/oder Größengradienten herstellbar sind.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verfahren zur flächigen Größen oder Abstandsvariation in Mustern von Nanostrukturen auf einem Substrat gemäß den unabhängigen Ansprüchen 1 und 12. Spezielle oder bevorzugte Ausführungsfor-

men der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Beschreibung der Erfindung

Wie bereits oben erwähnt, beruht die vorliegende Erfindung auf einer Weiterentwicklung der Technik der mizellaren Nanolithographie (siehe z.B. EP 1 027 157). Bei der mizellaren Nanolithographie wird eine mizellare Lösung eines Diblock- oder Multiblockcopolymers auf ein Substrat abgeschieden, z.B. durch Tauchbeschichtung, und bildet unter geeigneten Bedingungen auf der Oberfläche eine geordnete Filmstruktur von chemisch unterschiedlichen Polymerdomänen, die unter anderem von Typ, Molekulargewicht und Konzentration des Blockcopolymers abhängt. Beispielsweise sind die Abstände der einzelnen Polymerdomänen voneinander abhängig vom Molekulargewicht und der Konzentration des Blockcopolymers in der Lösung. Die Mizellen in der Lösung können mit anorganischen Salzen bzw. Säuren beladen werden, die nach der Abscheidung mit dem Polymerfilm zu anorganischen Nanopartikeln reduziert werden können.

20

Es wurde nun erfindungsgemäß festgestellt, dass sowohl die laterale Separationslänge der genannten Polymerdomänen und damit auch der resultierenden Nanopartikel als auch die Größe dieser Nanopartikel durch verschiedene Maßnahmen so präzise flächig eingestellt werden können, dass nanostrukturierte Oberflächen mit gewünschten Abstands- und/oder Größengradienten herstellbar sind.

25

Einen wesentlichen Schritt bei der Entwicklung der vorliegenden Erfindung stellte die Erkenntnis dar, dass durch die Variation der Ziehgeschwindigkeit mit der das zu beschichtende Substrat aus einer mizellaren Lösung gezogen wird, eine Feineinstellung der lateralen Separationslänge der abgeschiedenen

30

Polymerdomänen bzw. der resultierenden Nanopartikel für die Herstellung von Gradientenoberflächen ermöglicht wird.

Von Möller et al., (Polym. Mat., Science und Engineering, 5 2004, **90**, 255) war zwar bereits festgestellt worden, dass sowohl der Ordnungsgrad als auch die Abstände von Nanostrukturen, die mittels der mizellarer Nanolithographie erzeugt worden waren, von der (konstanten) Ziehgeschwindigkeit abhängen, mit der ein Glimmer-Substrat aus der mizellaren Lösung gezogen wurde. In Anbetracht der beobachteten relativ starken Veränderung des Ordnungsgrades mit der Ziehgeschwindigkeit unter einigen untersuchten Bedingungen lassen diese ersten Versuchsergebnisse jedoch die Herstellung eines Separationslängengradienten mit der nötigen Präzision und dem nötigen 10 Ordnungsgrad eher unrealistisch erscheinen und wurde dort auch nicht erörtert oder vorgeschlagen. Insbesondere wurde hier auch eine Molekulargewichtsverteilung zwischen den Blöcken PS und P2VP eingesetzt, die für eine kontrollierte Veränderung des Abstands zwischen Mizellen ungeeignet ist. Wünschenswert ist hier ein $M_w(PS) \gg M_w(P2VP)$. 15 20

Die Auswertung von hier beschriebenen umfangreichen Versuchen mit verschiedenen mizellaren Lösungen, aus denen gleiche Substrate mit unterschiedlichen, jedoch konstanten Ziehgeschwindigkeiten gezogen wurden (siehe Beispiel 2), ergab zwei wichtige Ergebnisse. Erstens, dass für alle getesteten Lösungen ein Bereich nahezu linearer Abnahme der Distanzen mit höheren Ziehgeschwindigkeiten erhalten werden konnte, und zweitens, dass der Ordnungsgrad der Nanostrukturen zwar mit der Ziehgeschwindigkeit variierte, jedoch durch Wahl geeigneter Polymere und Polymerkonzentrationen trotzdem hoch gehalten werden konnte. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass es möglich sein sollte, durch graduelle Variation der Ziehgeschwindigkeit, mit der eine Substratoberfläche aus einer mizellaren 25 30

Lösung gezogen wird, auch einen Gradienten der lateralen Separationslänge der Polymerdomänen bzw. Nanopartikel auf der Substratoberfläche zu erzeugen.

5 Demgemäß umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur flächigen Größen- oder Abstandsvariation in Mustern von Nanostrukturen auf einem Substrat in einer Ausführungsform

a) Kontaktieren eines Substrats mit einer flüssigen Phase, die mit einer anorganischen Metallverbindung (z.B. einem Metallsalz) beladene Mizellen eines organischen Zweiblock- oder
10 Multiblockcopolymers enthält, durch Eintauchen in diese flüssige Phase, wobei auf dem Substrat chemisch unterschiedliche Polymerdomänen, die in Mizellen eingeschlossene anorganische Metallverbindungen (z.B. Metallsalze) umfassen, abgeschieden
15 werden;

b) Herausziehen des Substrats aus der flüssigen Phase mit einer vorbestimmten Ziehgeschwindigkeit, wobei die Ziehgeschwindigkeit kontinuierlich oder stufenweise variiert wird, so dass ein Gradient der lateralen Separationslänge der Polymerdomänen auf der Substratoberfläche erzeugt wird; und
20

c) Überführung der anorganischen Metallverbindungen in den abgeschiedenen Polymerdomänen durch eine Oxidations- oder Reduktionsbehandlung in anorganische Nanopartikel und gegebenenfalls vollständige oder teilweise Entfernung des organischen Polymers durch eine Plasmabehandlung, wobei die Positionen und laterale Separationslänge der erhaltenen Nanopartikel von den Positionen und der lateralen Separationslänge der abgeschiedenen Polymerdomänen bestimmt werden.
25

30 Typischerweise wird die Ziehgeschwindigkeit in Schritt b) in einem Bereich von 0,1 mm/min bis 100 mm/min, vorzugsweise von 1 mm/min bis 20 mm/min, kontinuierlich oder stufenweise variiert.

Das Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass auf eine Phase relativ geringer kontinuierlicher Geschwindigkeitsänderung eine abrupte stufenweise Geschwindigkeitsänderung folgt. Auf diese Weise können z.B. nacheinander
5 mehrere verschiedene Separationslängen-Gradienten auf der gleichen Substratoberfläche erzeugt werden.

Als Zweiblock- oder Multiblockcopolymer in diesem Verfahren kann grundsätzlich jedes Mizellen-bildende Blockcopolymer
10 verwendet werden, welches als Film auf ein Substrat abgeschieden werden kann und dabei eine geordnete Struktur verschiedener Polymerdomänen bildet. Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise alle in der oben zitierten EP 1 027 157 genannten Blockcopolymere. In einer spezielleren Ausführungs-
15 form ist das Zweiblock- oder Multiblockcopolymer aus der Gruppe aus Polystyrol(n)-b-Poly(2-vinylpyridin(m), Polystyrol(n)-b-Poly(4-vinylpyridin(m), Polystyrol(n)-b-Poly(ethylenoxid)(m), wobei n und m die Anzahl der Wiederholungseinheiten angeben und unabhängig voneinander ganze Zahlen im
20 Bereich von 10-10000, insbesondere 100-1000, sind, ausgewählt. Vorzugsweise wird das Molekulargewicht (M_w) (gelöster Block) $\gg M_w$ (schlecht gelöster Block) gewählt.

Als anorganische Verbindungen, mit denen die Mizellen in der
25 Lösung bzw. die Polymerdomänen in dem abgeschiedenen Kunststofffilm beladen werden können, sind grundsätzlich alle anorganischen Metallverbindungen (z.B. Metallsalze) geeignet, die durch Oxidation oder Reduktion in anorganische Nanopartikel überführt werden können. Geeignete Salze sind beispiel-
30 weise alle in der oben zitierten EP 1 027 157 genannten Metallsalze. Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäß verwendeten Metallsalze mindestens ein Salz der Metalle Au, Pt, Pd, Ag, In, Fe, Zr, Al, Co, Ni, Ga, Sn, Zn, Ti, Si oder Ge. Besonders bevorzugt ist HAuCl_4 .

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geschieht die reduktive Überführung der Metallverbindungen in den auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Polymerdomänen in Nanopartikel in Schritt c) durch Bestrahlung mit einem lateral entlang der Substratoberfläche intensitätsmodulierten Lichtfeld, wodurch abhängig von der Lichtintensität an verschiedenen Positionen der Substratoberfläche unterschiedlich große Nanopartikel erzeugt werden.

10

Nach oder gleichzeitig mit der Überführung der Metallverbindungen in anorganische Nanopartikel kann das organische Polymer ganz oder teilweise durch eine entsprechende Behandlung entfernt werden. Diese Behandlung ist typischerweise eine Plasmabehandlung, z.B. mit einem Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma, wie im Stand der Technik bekannt. Nähere Angaben zu einer solchen Behandlung sind z.B. ebenfalls in der EP 1 027 157 zu finden.

20 In einer spezielleren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren umfasst es ferner die folgenden Schritte:

d) Kontaktieren des Substrats mit den nach Schritt c) erhaltenen Nanopartikeln mit einer flüssigen Phase, die eine Lösung einer anorganischen Metallverbindung enthält (z.B. HAuCl_4 in 0,01 - 10 mM NH_2OH), durch Eintauchen in diese flüssige Phase, wobei gelöstes Material auf den Nanopartikeln aufwächst und diese damit vergrößert; und

e) Herausziehen des Substrats aus der flüssigen Phase nach einer vorbestimmten Zeitspanne, wodurch eine gewünschte Größe der Nanopartikel eingestellt wird (siehe z.B. Fig. 4).

30

Hierbei kann durch eine Variation der Ziehgeschwindigkeit in Schritt e) auch ein Gradient der Partikelgröße auf der Sub-

stratoberfläche erzeugt werden. Die Partikelgröße kann dabei in einem Bereich von etwa 1-200 nm auf einer Länge $> 100 \mu\text{m}$ eingestellt werden.

- 5 Typischerweise wird die Ziehgeschwindigkeit in Schritt e) in einem Bereich von 0,1 mm/min bis 100 mm/min, vorzugsweise von 1 mm/min bis 20 mm/min, kontinuierlich oder stufenweise variiert.
- 10 In einer spezielleren Ausführungsform dieses Verfahrens werden die Nanopartikel auf der Substratoberfläche während der Schritte d) und e) mit einem lateral entlang der Substratoberfläche intensitätsmodulierten Lichtfeld bestrahlt, wodurch aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit
- 15 der Nanopartikel, welche abhängig von der Lichtintensität ist, an verschiedenen Positionen der Substratoberfläche unterschiedlich große Nanopartikel erzeugt werden. Die Wellenlänge beträgt etwa 120-500 nm, die Lichtstärke kann je nach Bedarf über einen breiten Bereich von sehr klein bis sehr
- 20 groß variieren.

Auch durch die Bestrahlung mit einem intensitätsmodulierten Lichtfeld kann ein Gradient der Partikelgröße erzeugt werden. Die Partikelgröße kann dabei in einem Bereich von etwa 1-200

25 nm auf einer Länge $> 0,3 \mu\text{m}$ fein eingestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mehrere der oben beschriebenen Maßnahmen gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt, so dass auf ei-

30 ner nanostrukturierten Substratoberfläche sowohl mindestens ein Separationslängengradient als auch mindestens ein Partikelgrößengradient der Nanopartikel erzeugt wird.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Ver-

fahren zur Erzeugung von Nanopartikeln mit einer lateral variablen Größe auf einer Substratoberfläche, bei dem ein Polymerfilm, der mindestens ein anorganische Metallverbindung (z.B. ein Metallsalz) enthält, auf einer Substratoberfläche abgeschieden wird und dann mit einem flächig lateral intensitätsmodulierten Lichtfeld bestrahlt wird, wodurch das Metallsalz reduziert und in Nanopartikel überführt wird und die Größe der Nanopartikel an einer bestimmten Position auf der Substratoberfläche abhängig von der Intensität des Lichtfelds an dieser Position ist.

Auf diese Weise kann ein Gradient der Partikelgröße auf der Substratoberfläche erzeugt werden.

Vorzugsweise wird der Polymerfilm dabei auf der Substratoberfläche so abgeschieden, dass eine geordnete Struktur von metallsalzhaltigen Polymerdomänen mit einer bestimmten lateralen Separationslänge erzeugt wird, wobei diese Separationslänge nach der Überführung der Metallverbindungen in Nanopartikel die Separationslänge der Nanopartikel bestimmt. In einer spezielleren Ausführungsform dieses Verfahren wird der Polymerfilm so abgeschieden, dass auf der Substratoberfläche ein Separationslängen-Gradient von Polymerdomänen erzeugt wird.

Vorzugsweise wird das Substrat mit dem abgeschiedenen Polymerfilm nach der Bestrahlung mit Licht einer Plasmabehandlung, z.B. mit Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma, unterzogen, die das Polymer ganz oder teilweise abbaut.

In einer spezielleren Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Substratoberfläche mit den gebildeten Nanopartikeln anschließend in eine flüssige Phase eingebracht, die eine Lösung einer Metallverbindung enthält, wobei gelöstes Material

auf den Nanopartikeln aufwächst und diese damit vergrößert, und das Substrat aus der flüssigen Phase nach einer vorbestimmten Zeitspanne herausgezogen wird, wodurch eine gewünschte Größe der Nanopartikel eingestellt wird.

5

Bei den obigen Verfahrensvarianten, in denen eine Bestrahlung mit intensitätsmoduliertem Licht vorgenommen wird, kann die Intensität des Lichtfeldes flächig graduell oder stufenweise durch Interferenz und Beugung an statischen oder dynamisch veränderbaren optischen Elementen eingestellt werden. Eine typische Vorrichtung hierfür umfasst z.B. folgende Komponenten: Lichtquelle, Spiegel, Interferenzgitter, diffraktive optische Elemente. Letztere können im Falle von Flüssigkristallen oder Mikrosiegeln musteraktiv geschaltet werden und so hinsichtlich ihrer Interferenzeigenschaften aktiv (dynamisch) beeinflusst werden.

10

15

Kurzbeschreibung der Figuren

20

Fig. 1A zeigt schematisch die Bildung einer Mizelle aus einem PS-PVP-Diblockcopolymer und die Beladung mit einer Gold(III)-Verbindung.

Fig. 1B zeigt schematisch die Aufbringung beladener Mizellen auf ein Substrat und die spätere Entfernung des Polymerfilms durch eine Plasmabehandlung.

25

Fig. 2 zeigt eine Photographie eines zweifachen Gradienten aus Gold-Nanopartikeln.

Fig. 3 zeigt die Variation des Partikelabstands als Funktion der Ziehgeschwindigkeit eines Substrats aus einer mizellaren Lösung.

30

Fig. 4 zeigt die Variation der Partikelgröße als Funktion der Position auf einem Substrat.

Fig. 5 A-D zeigen die mittleren Au-Goldpartikel-Separationslängen, die bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten für verschiedene Copolymerlösungen A-D erhalten wurden.

Fig. 6 zeigt die Korrelation zwischen dem Ordnungsparameter, den Interpartikeldifferenzen und den Ziehgeschwindigkeiten für diese Lösungen A-D.

Fig. 7 zeigt repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanomuster, die von verschiedenen Separationslängengradienten bei einer Position am Anfang des Gradienten, als das Substrat mit hoher Ziehgeschwindigkeit aus der entsprechenden Blockcopolymerlösung herausgezogen wurde (A1, B1, C1), und einer Position am Ende des Gradienten mit einer niedrigen Ziehgeschwindigkeit (A2, B2, C2) erhalten wurden.

Fig. 8 zeigt die entlang der Gradienten gemessenen Interpartikeldistanzen (Fig 8A-C) und die Gestaltung der Gradienten (Fig. 8D).

Fig. 9 gibt die Interpartikeldistanzen von zwei konvers orientierten Gradienten auf einem Substrat als Plot gegen die Eintauchtiefe an und zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Positionen auf jedem Substrat.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch darauf zu beschränken.

BEISPIEL 1

Abstandsvariation von Gold-Nanopartikeln durch die Verwendung verschiedener konstanter Geschwindigkeiten, um das Substrat aus einer mizellaren Lösung zu ziehen

Es wurden verschiedene Lösungen A, B, C und D hergestellt, deren Charakteristiken in der folgenden Tabelle 1 zusammenfasst sind.

Tabelle 1

Mizellare Lösung	Polymer	L = HauCl ₄ /P2VP	Polymer- Konz. (mg/ml)
A	PS (1780) -b- P2VP (520)	0,2	1
B	PS (1780) -b- P2VP (520)	0,2	2
C	PS (990) -b- P2VP (385)	0,3	3
D	PS (990) -b- P2VP (385)	0,3	5

Diese Lösungen wurden hergestellt durch Lösen des jeweiligen Blockcopolymers in der vorgesehenen Konzentration in trockenem Toluol und anschließendes Zugabe von HAuCl₄ x H₂O im angegebenen Verhältnis L, wobei die Mischung solange gerührt wurde, bis die Tetrachlorgoldsäure vollständig solubilisiert war.

Für jede Lösung wurden 10 Proben (Glas-Objektträger) sorgfältig gereinigt, z.B. mit „Piranha“-Lösung (H₂O₂/H₂SO₄ = 1:1), mit reinem Wasser getrocknet, in einem Stickstoffstrom getrocknet und in die jeweilige mizellare Lösung getaucht und mit verschiedenen Geschwindigkeiten herausgezogen. Nach einer Wasserstoff-plasmabehandlung (z.b. wie in EP 1 027 157 beschrieben) wurden die Gold-Nanopartikel-Distanzen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Hierfür wurden 5 verschiedene Bereiche auf jedem Glasträger (20 x 20 mm) bei einer Vergrößerung von 5000 analysiert.

Zur Berechnung der jeweiligen mittleren Interpartikeldistanzen und der Standardabweichungen wurde das Computer-Analyseprogramm Origin 7.0 eingesetzt. Die 5 erhaltenen Nanopartikel-Separationswerte mit ihren jeweiligen Standardabweichungen wurden gemittelt, um die mittleren Gesamt-Interpartikeldistanzen für einen einzelnen Objektträger, der mit einer bestimmten Ziehgeschwindigkeit aus der Lösung des Diblockcopolymers herausgezogen wurde, für jede der 10 verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten zu ermitteln.

10

Tabelle 2

Mizellare Lösung	Minimale Interpartikeldistanz (nm) ± Standardabweichung	Minimale Interpartikeldistanz (nm) ± Standardabweichung	Δ (nm)
A	128 ± 18	175 ± 28	47
B	93 ± 13	125 ± 18	32
C	58 ± 9	93 ± 14	35
D	59 ± 9	94, ± 14	35

Fig. 5A-D zeigt alle getesteten Lösungen und die jeweiligen korrespondierenden Interpartikeldistanzen bei jeder Ziehgeschwindigkeit. Diese Studie demonstrierte, dass in allen getesteten Lösungen eine nahezu lineare Abnahme der Distanzen mit höheren Ziehgeschwindigkeiten erhalten werden konnte. Der maximale Unterschied in der lateralen Beabstandung der Gold-Nanopartikel für die getesteten Lösungen war etwa 40 nm. Es ist bemerkenswert, dass bei einer bestimmten Geschwindigkeit die Beabstandung der Gold-Nanopartikel eine Sättigung zu erfahren scheint. Andererseits wurde eine Abnahme der Musterordnung bei einer sehr geringen Geschwindigkeit (2,3 mm/min)

15

20

beobachtet, die zu stark differierenden Interpartikeldistanzen an verschiedenen Messpositionen auf dem Substrat führte.

5 Fig. 6 zeigt die Korrelation zwischen dem Ordnungsparameter, den Interpartikeldifferenzen und den Ziehgeschwindigkeiten. Dabei zeigten die Lösungen A und B eine Erhöhung des Ordnungsparameters mit zunehmender Geschwindigkeit, während der Ordnungsparameter konstant blieb oder leicht abnahm, wenn die
10 Ziehgeschwindigkeit in den Lösungen C und D erhöht wurde. Offenbar führt eine zu niedrige Mizellendichte auf der Oberfläche (z.B. aufgrund einer zu niedrigen Polymerkonzentration oder einer zu niedrigen Ziehgeschwindigkeit) zu einem geringeren Ordnungsgrad auf der Oberfläche und es kann gefolgert
15 werden, dass es für jedes Diblockcopolymer eine optimale Mizellendichte in einer monomizellaren Schicht bezüglich der Musterqualität gibt.

BEISPIEL 2

20 *Separationslängengradienten von Gold-Nanopartikeln
durch Variation der Ziehgeschwindigkeit
des Substrats aus einer mizellaren Lösung*

Bei diesem Experiment wurden drei Proben mit Gradienten von 1
25 mm, 2 mm und 3 mm Länge hergestellt. Die Variation der Ziehgeschwindigkeit aus der mizellaren Lösung, hergestellt analog zu Beispiel 1, variierte von 40 mm/min („Ausgangsgeschwindigkeit“) bis 8 mm/min („Endgeschwindigkeit“).

30 Die Substrate wurden mit einem Elektromotor bewegt, dessen Ziehgeschwindigkeit über die programmierbare Spannung seiner Energieversorgung eingestellt werden konnte.

Tabelle 3

	Polymer	L = HauCl ₄ /P2VP	Polymer- Konz. (mg/ml)	Gradienten- länge (mm)	Steigung (nm/mm)
Gradient 1	PS(990)-b-P2VP(385)	0,3	3	1	21 ± 9
Gradient 2	PS(990)-b-P2VP(385)	0,3	3	2	10 ± 6
Gradient 3	PS(990)-b-P2VP(385)	0,3	5	3	7 ± 4

Fig. 7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanomuster, die von jedem Gradientensubstrat bei einer Position am Anfang des Gradienten, als das Substrat mit 40 mm/min Ziehgeschwindigkeit aus der entsprechenden Blockcopolymerlösung herausgezogen wurde (A1, B1, C1), und einer Position am Ende des Gradienten mit einer Ziehgeschwindigkeit von 8 mm/min (A2, B2, C2) erhalten wurden (A Gradient 1; B Gradient 2; C Gradient 3). Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen demonstrieren, dass keine Beeinträchtigung der Gold-Nanomuster festzustellen ist, wenn ein einziges Substrat mit den angegebenen verschiedenen Geschwindigkeiten herausgezogen wird.

Fig. 8 zeigt die entlang der Gradienten gemessenen Interpartikeldistanzen (Fig 8A-C) und die Gestaltung der Gradienten (Fig. 8D). Aus Fig. 8A-C ist ersichtlich, dass eine nahezu lineare Zunahme der Interpartikeldistanzen auftrat, welche der linearen Abnahme der Ziehgeschwindigkeit zuzuschreiben ist. Dies bedeutet, dass für kürzere Gradientenlängen steilere Steigungen erhalten wurden. Die Steigung eines Gradienten ist durch das Verhältnis der Gradientenlänge zur Zunahme der Interpartikeldistanzen angegeben. Alle Gradienten begannen und endeten an Positionen, welche durch ein Computerprogramm vorgegeben wurden.

BEISPIEL 3Herstellung von mehreren Separationslängengradienten
auf einem Substrat

5 In diesem Experiment wurden zwei verschiedene Gradienten auf einem Substrat erzeugt. Dazu wurde die Ziehgeschwindigkeit für den ersten Gradienten von 8 auf 40 mm/min erhöht und für den zweiten Gradienten von 40 auf 8 mm/min verringert.

10

Tabelle 4

Eigenschaften zweier konvers orientierter Gradienten

	Polymer	L = HauCl ₄ /P2VP	Polymer- Konz. (mg/ml)	Gradien- tenlänge (mm)	Steigungen (nm/mm)	
					1	2
Gradient 4	PS(1780)- b- P2VP(520)	0,2	2	3	- 11 ± 5	+ 11 ± 5
Gradient 5	PS(990)-b- P2VP(385)	0,3	3	1	-31 ±8	23 ± 9

15 Fig. 9 gibt die Interpartikeldistanzen dieser konvers orientierten Gradienten als Plot gegen die Eintauchtiefe (entspricht der Gradientenlänge) an und zeigt raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Positio-
nen auf jedem Substrat.

20

Die Bestimmung der Interpartikeldstanzen ergab Resultate, die mit denjenigen von Einzelgradienten vergleichbar waren. Diese Ergebnisse belegen, dass durch Änderung der Ziehgeschwindigkeit eine Gradientenbildung in beiden Richtungen
25 möglich war. Die ungewöhnlich hohen Interpartikeldistanzen, die in der Mitte des Substrats beobachtet wurden, können durch den plötzlichen Stopp auf 0/min von einer Geschwindigkeit von 40 mm/min erklärt werden und können als Bereiche be-

trachtet werden, die mit sehr geringer Geschwindigkeit herausgezogen wurden.

BEISPIEL 4

5 *Partikelgrößengradienten von Gold-Nanopartikeln durch Variation der Ziehgeschwindigkeit*

Durch Variation der Ziehgeschwindigkeit von 0,01 bis 100 mm/min eines bereits nanostrukturierten Glasplättchens aus
10 Lösungen folgender Zusammensetzung: a) wässriges 2 mM NH_2OH + 1 mg/mL HAuCl_4 , b) wässriges 0,2 mM NH_2OH + 1 mg/mL HAuCl_4 wurde ein relativ steiler Partikelgradient von 10-40 nm auf einer Strecke von etwa 13 mm (2 mM $[\text{NH}_2\text{OH}]$) bzw. ein flacherer Partikelgradient von etwa 10-25 nm (0,2 mM $[\text{NH}_2\text{OH}]$) auf
15 einer Strecke von etwa 15 mm erzeugt (siehe Fig. 4).

BEISPIEL 5

20 *Überlagerung eines Partikelgradienten mit einem dazu senkrechten Separationslängengradienten*

In Anlehnung an Beispiel 2 wird zuerst ein Separationslängengradient auf einem Substrat erzeugt, dann das Substrat um 90° gedreht und analog zu Beispiel 4 ein Partikelgradient erzeugt.

25

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur flächigen Größen- oder Abstandsvariation
5 in Mustern von Nanostrukturen auf einem Substrat, umfassend
send

a) Kontaktieren eines Substrats mit einer flüssigen Phase, die mit einer anorganischen Metallverbindung beladene Mizellen eines organischen Zweiblock- oder
10 Multiblockcopolymers enthält, durch Eintauchen in diese flüssige Phase, wobei auf dem Substrat chemisch unterschiedliche Polymerdomänen, die in Mizellen eingeschlossene Metallverbindungen umfassen, abgeschieden werden;

15 b) Herausziehen des Substrats aus der flüssigen Phase mit einer vorbestimmten Ziehgeschwindigkeit, wobei die Ziehgeschwindigkeit kontinuierlich oder stufenweise variiert wird, so dass ein Gradient der lateralen Separationslänge der Polymerdomänen auf der Substratoberfläche erzeugt wird;

20 c) Überführung der Metallverbindungen in den abgeschiedenen Polymerdomänen durch eine Oxidations- oder Reduktionsbehandlung in anorganische Nanopartikel und gegebenenfalls vollständige oder teilweise Entfernung
25 des organischen Polymers durch eine Plasmabehandlung, wobei die Positionen und laterale Separationslänge der erhaltenen Nanopartikel von den Positionen und der lateralen Separationslänge der abgeschiedenen Polymerdomänen bestimmt werden.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das die Ziehgeschwindigkeit in Schritt b) in einem Bereich von 0,1 mm/min bis 100 mm/min, vorzugsweise von 1 mm/min bis 20 mm/min, variiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass nacheinander mehrere verschiedene Separationslängen-Gradienten auf der gleichen Substratoberfläche erzeugt werden.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die reduktive Überführung der Metallverbindungen in den auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Polymerdomänen in Nanopartikel in Schritt c) durch Bestrahlung mit einem lateral entlang der Substratoberfläche intensitätsmodulierten Lichtfeld geschieht, wodurch abhängig von der Lichtintensität an verschiedenen Positionen der Substratoberfläche unterschiedlich große Nanopartikel erzeugt werden.

10

15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner die folgenden Schritte umfasst:

20

- d) Kontaktieren des Substrats mit den nach Schritt c) erhaltenen Nanopartikeln mit einer flüssigen Phase, die eine Lösung einer anorganischen Metallverbindung enthält, durch Eintauchen in diese flüssige Phase, wobei gelöstes Material auf den Nanopartikeln aufwächst und diese damit vergrößert; und

25

- f) Herausziehen des Substrats aus der flüssigen Phase nach einer vorbestimmten Zeitspanne, wodurch eine gewünschte Größe der Nanopartikel eingestellt wird.

30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch Variation der Ziehgeschwindigkeit in Schritt e) ein Gradient der Partikelgröße auf der

Substratoberfläche erzeugt wird.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel auf der Substratoberfläche während der Schritte d) und e) mit einem lateral entlang der Substratoberfläche intensitätsmodulierten Lichtfeld bestrahlt werden, wodurch aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit der Nanopartikel, welche abhängig von der Lichtintensität ist, an verschiedenen Positionen der Substratoberfläche unterschiedlich große Nanopartikel erzeugt werden.
10
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Bestrahlung mit einem intensitätsmodulierten Lichtfeld ein Gradient der Partikelgröße erzeugt wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer nanostrukturierten Substratoberfläche sowohl mindestens ein Separationslängengradient als auch mindestens ein Partikelgrößengradient der Nanopartikel erzeugt wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Metallverbindung mindestens ein Salz der Metalle Au, Pt, Pd, Ag, In, Fe, Zr, Al, Co, Ni, Ga, Sn, Zn, Ti, Si oder Ge umfasst.
30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass das Zweiblock- oder Multiblockcopolymer aus der Gruppe aus Polystyrol(n)-b-Poly(2-vinylpyridin(m), Polystyrol(n)-b-Poly(4-vinyl-

pyridin(m), Polystyrol(n)-b-Poly(ethylenoxid) (m),
wobei n und m die Anzahl der Wiederholungseinheiten
angeben und unabhängig voneinander ganze Zahlen im
Bereich von 10-10000, insbesondere 100-1000, sind,
ausgewählt sind.

12. Verfahren zur Erzeugung von Nanopartikeln mit einer
lateral variablen Größe auf einer Substratoberfläche,
bei dem ein Polymerfilm, der mindestens eine anorga-
nische Metallverbindung enthält, auf einer Substrat-
oberfläche abgeschieden wird und dann mit einem flä-
chig lateral intensitätsmodulierten Lichtfeld be-
steht wird, wodurch die Metallverbindung reduziert
und in Nanopartikel überführt wird und die Größe der
Nanopartikel an einer bestimmten Position auf der
Substratoberfläche abhängig von der Intensität des
Lichtfelds an dieser Position ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
dass ein Gradient der Partikelgröße auf der Substrat-
oberfläche erzeugt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Polymerfilm auf der Substratober-
fläche so abgeschieden wird, dass eine geordnete
Struktur von metallverbindungshaltigen Polymerdomänen
mit einer bestimmten lateralen Separationslänge er-
zeugt wird, wobei diese Separationslänge nach der
Überführung der Metallverbindungen in Nanopartikel
die Separationslänge der Nanopartikel bestimmt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
dass auf der Substratoberfläche ein Separations-
längen-Gradient von Polymerdomänen erzeugt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12-15, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit dem abgeschiedenen Polymerfilm nach der Bestrahlung mit Licht einer Plasmabehandlung unterzogen wird, die das Polymer ganz oder teilweise abbaut.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12-16, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratoberfläche mit den gebildeten Nanopartikeln anschließend in eine flüssige Phase eingebracht wird, die eine Lösung einer anorganischen Metallverbindung enthält, wobei gelöstes Material auf den Nanopartikeln aufwächst und diese damit vergrößert, und das Substrat aus der flüssigen Phase nach einer vorbestimmten Zeitspanne herausgezogen wird, wodurch eine gewünschte Größe der Nanopartikel eingestellt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 4, 7 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Intensität des Lichtfeldes flächig graduell oder stufenweise durch Interferenz und Beugung an statischen oder dynamisch veränderbaren optischen Elementen eingestellt wird.

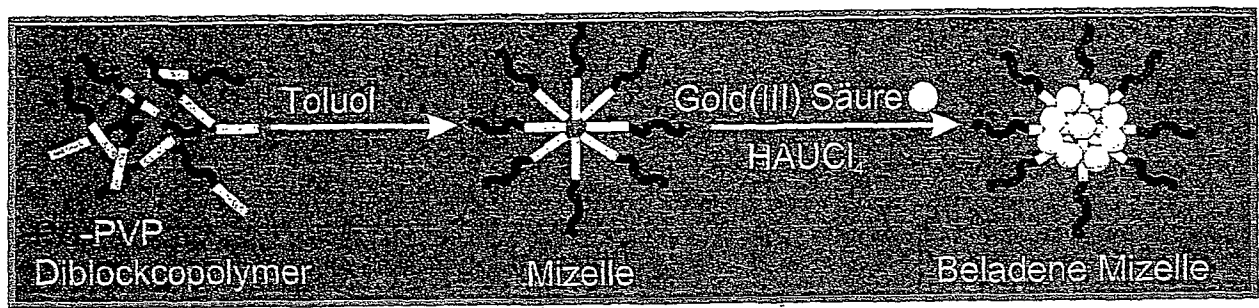


Fig. 1A

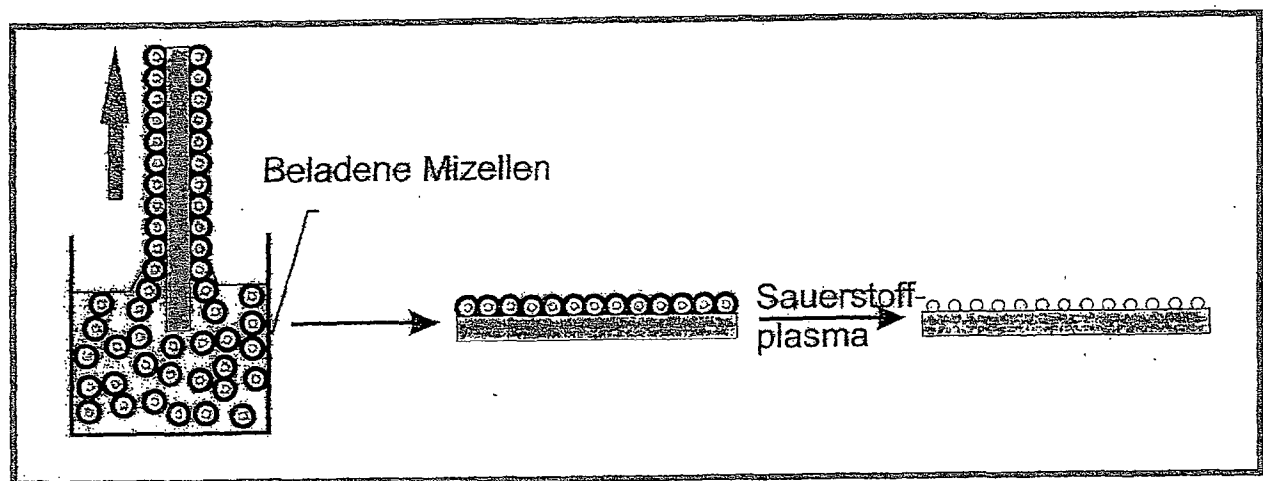


Fig. 1B

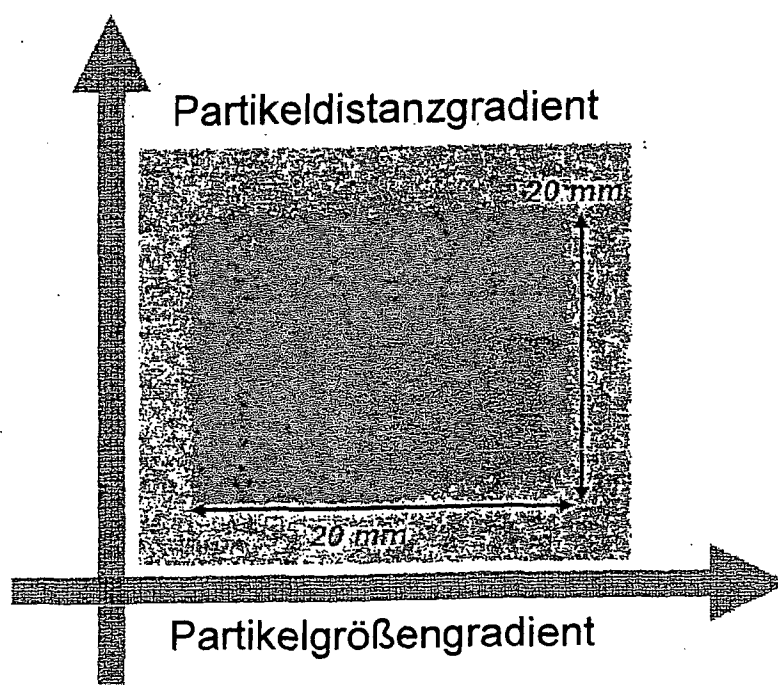


Fig. 2

2/8

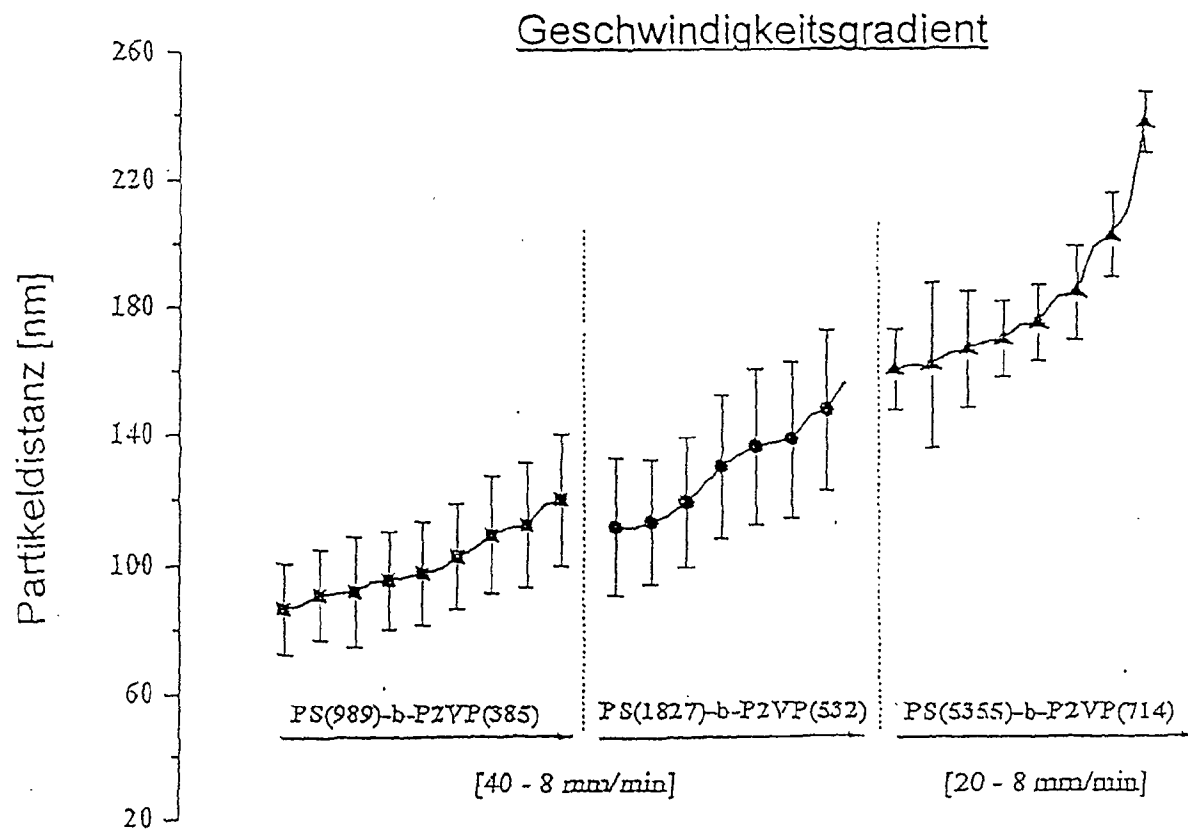


Fig. 3

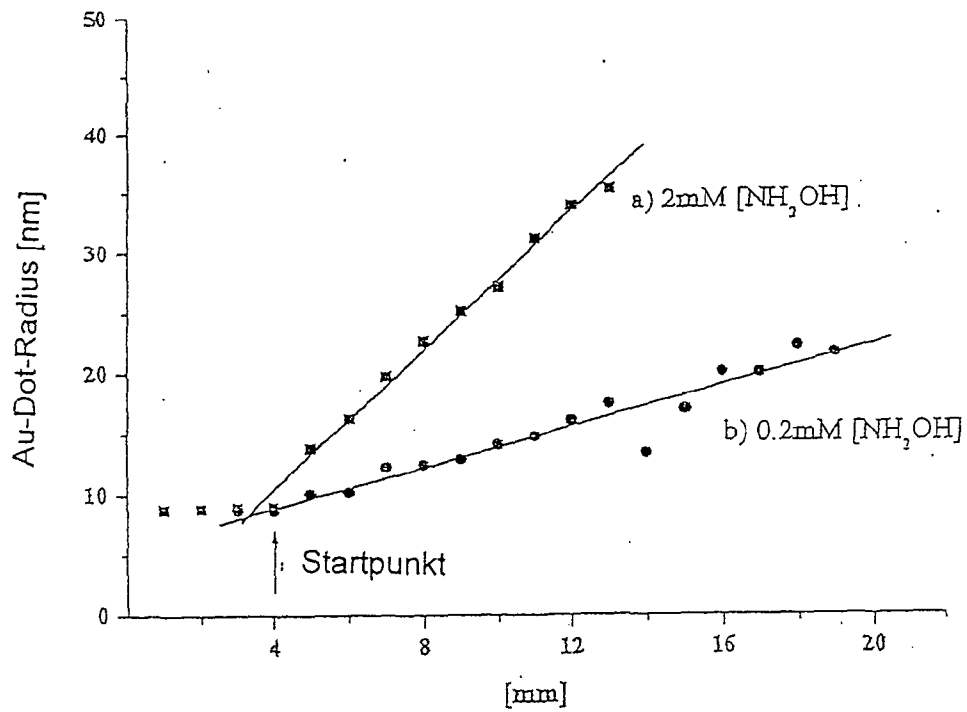


Fig. 4

4/8

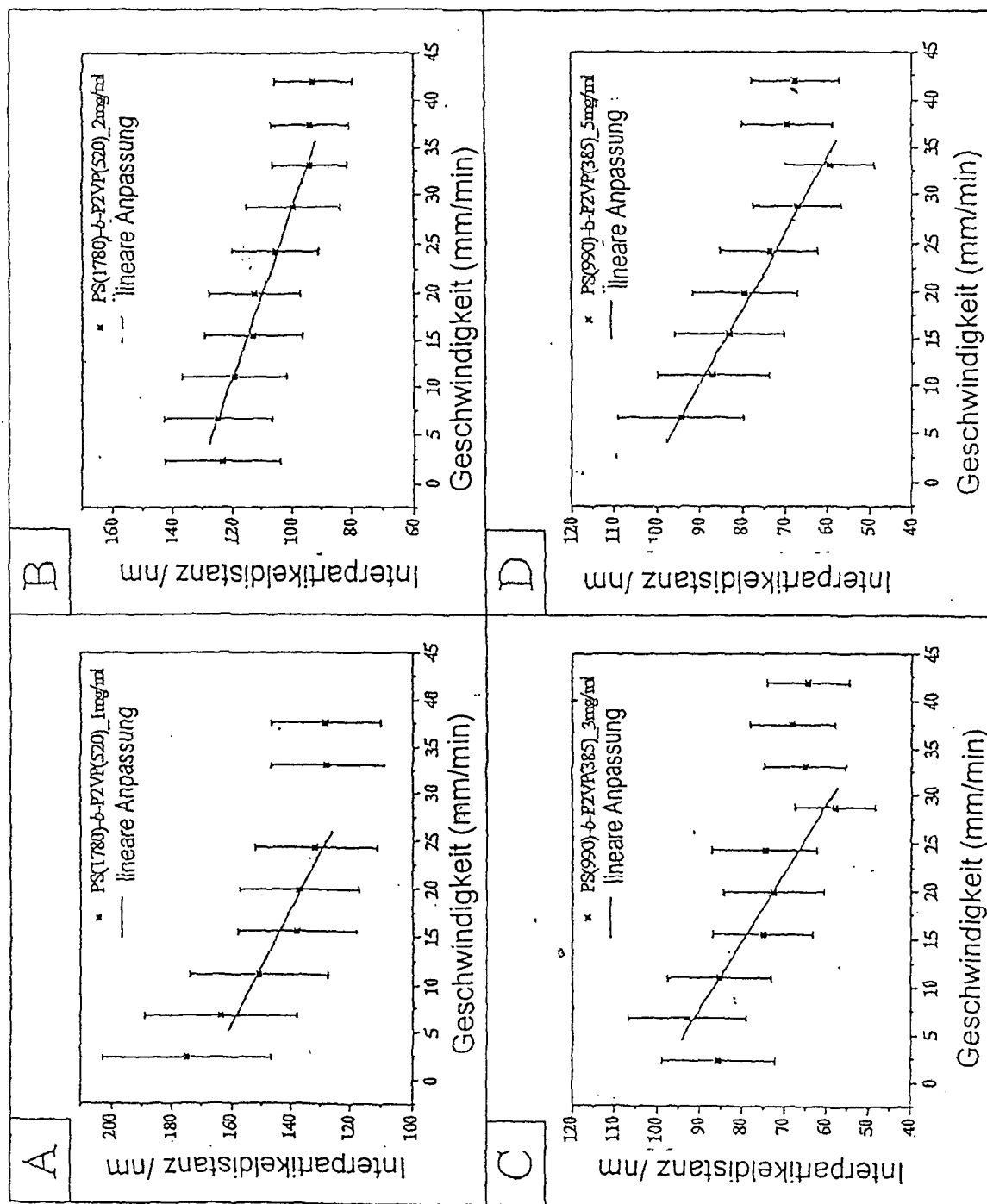


Fig. 5

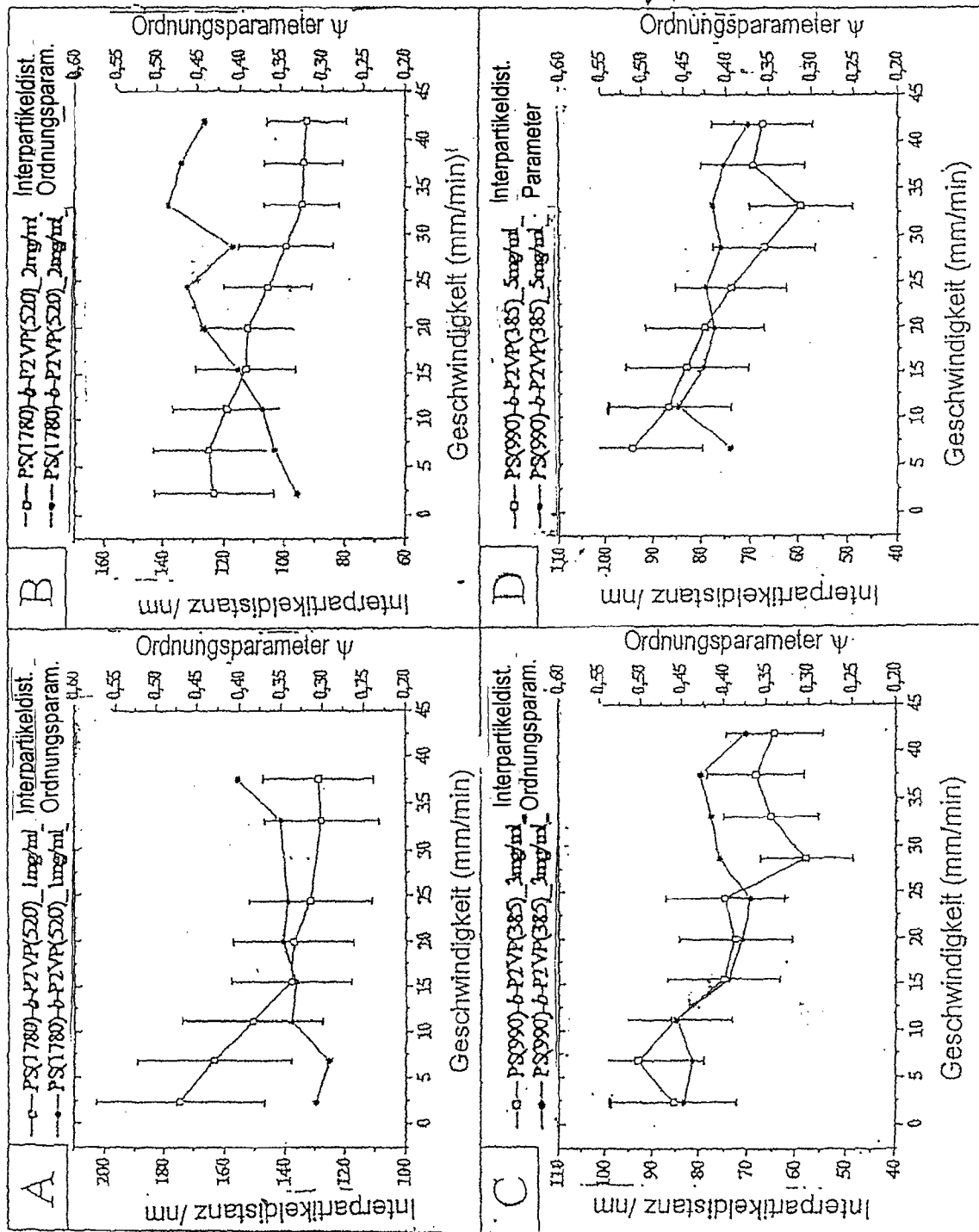


Fig. 6

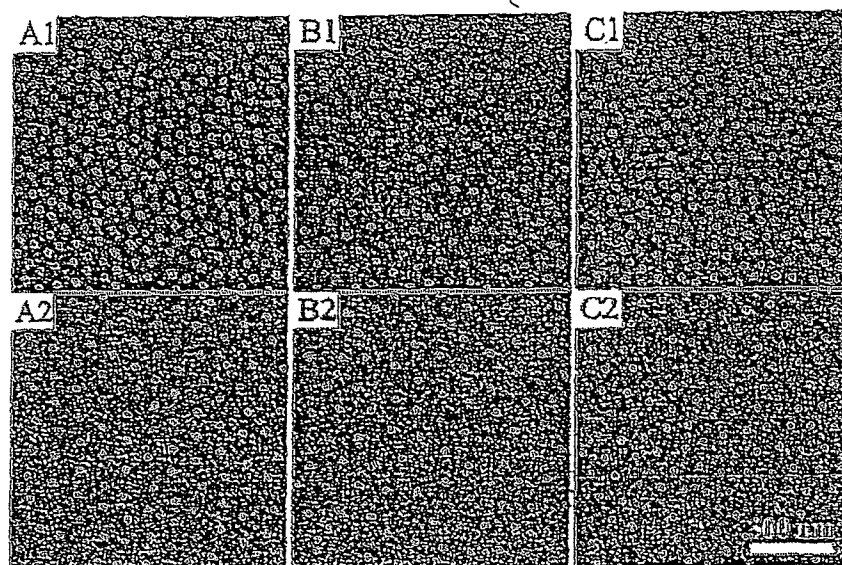


Fig. 7

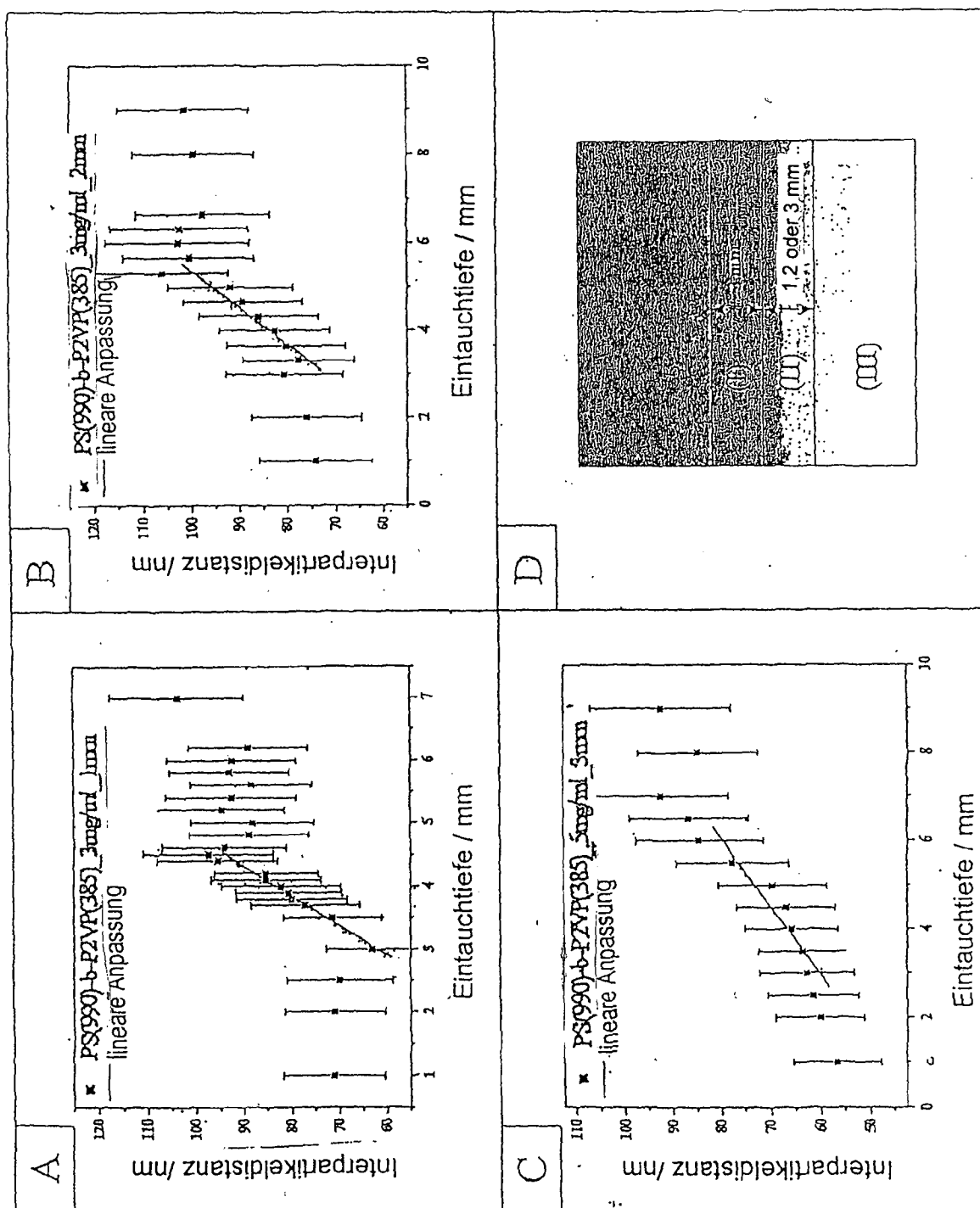


Fig. 8

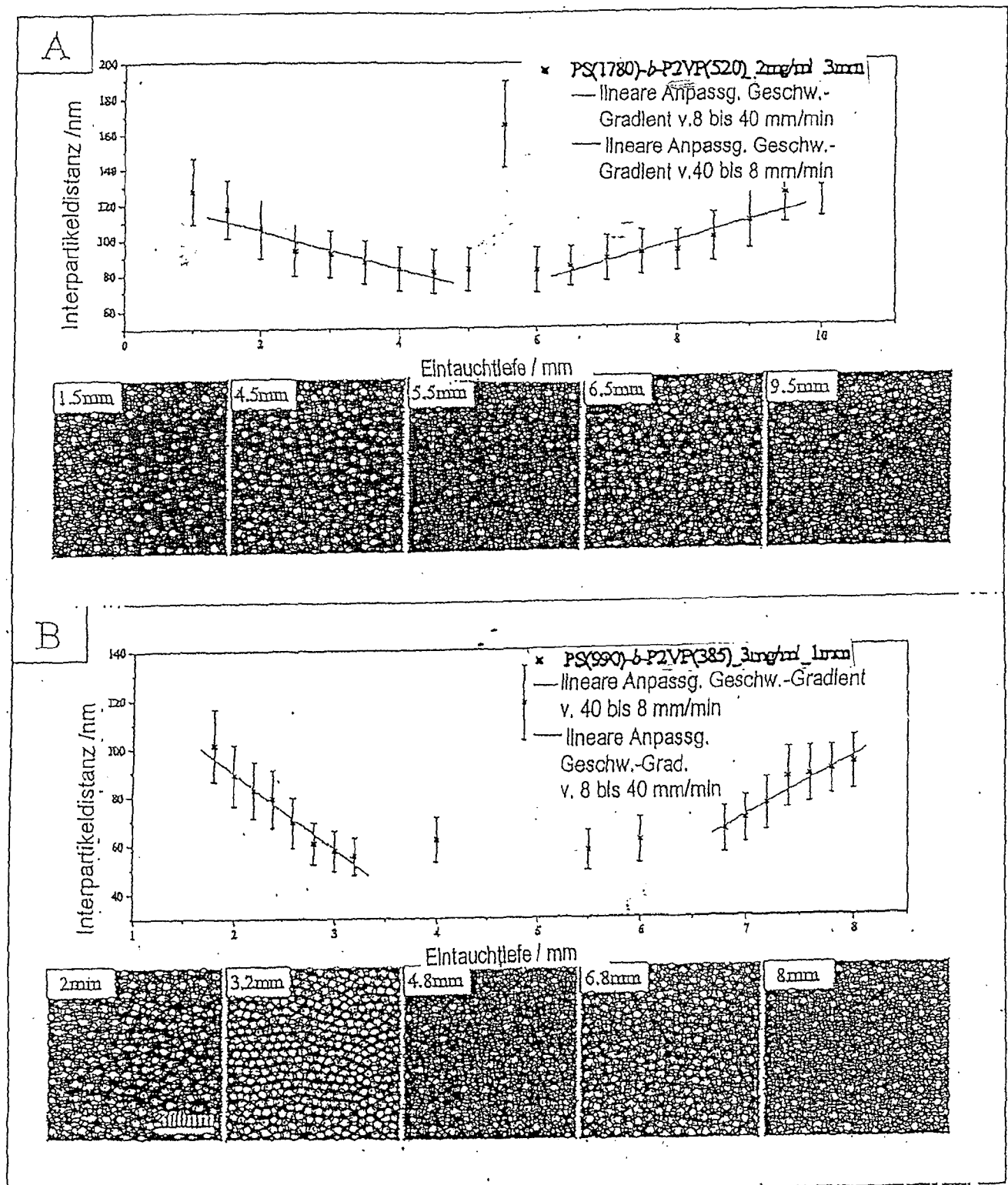


Fig. 9