



(11) **EP 2 501 842 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.08.2018 Patentblatt 2018/35

(51) Int Cl.:
C23C 18/16^(2006.01) C23C 18/44^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10778575.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/006938

(22) Anmeldetag: **15.11.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/057816 (19.05.2011 Gazette 2011/20)

(54) **VERFAHREN ZUR RÄUMLICH AUFGELOSTEN VERGRÖßERUNG VON NANOPARTIKELN AUF EINER SUBSTRATOBERFLÄCHE**

METHOD FOR SPATIALLY RESOLVING THE ENLARGEMENT OF NANOPARTICLES ON A SUBSTRATE SURFACE

PROCÉDÉS DE GROSSISSEMENT DE NANOPARTICULES AVEC UNE HAUTE RÉOLUTION SPATIALE SUR UNE SURFACE DE SUBSTRAT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **PACHOLSKI, Claudia**
14469 Potsdam (DE)
- **SPATZ, Joachim P.**
70569 Stuttgart (DE)

(30) Priorität: **16.11.2009 DE 102009053406**

(74) Vertreter: **Katzmeyer, Michael**
v. Bezold & Partner
Patentanwälte - PartG mbB
Akademiestraße 7
80799 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.2012 Patentblatt 2012/39

(73) Patentinhaber: **Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.**
80539 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 760 527 EP-A2- 1 626 106
DE-A1-102007 017 032

(72) Erfinder:
• **MORHARD, Christoph**
70565 Stuttgart (DE)

EP 2 501 842 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur räumlich aufgelösten Vergrößerung und größenmäßigen Feineinstellung von Edelmetall-Nanopartikeln auf einer Substratoberfläche sowie die so hergestellten Nanopartikel-Anordnungen und nanostrukturierten Substratoberflächen und deren Verwendung.

[0002] In den letzten Jahren haben Nanostrukturen, insbesondere geordnete Strukturen von Edelmetall-Nanopartikeln auf Substratoberflächen, großes Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen auf unterschiedlichen Gebieten gefunden. Beispielsweise können Gold-Nanopartikel in biochemischen Sensoren eingesetzt (Dyckman und Bogatyrev (2007), Russian Chemical Reviews 76(2), 181-194) und als Ätzmasken zur Herstellung biomimetischer Ober- und Grenzflächen verwendet werden (Lohmüller et al. (2008), NANO LETTERS 8(5):1429-1433).

[0003] Für viele dieser Anwendungen wäre es sehr wünschenswert, die Größe dieser Nanopartikel lokal und im Nanometermaßstab auf makroskopischen Substraten möglichst präzise einstellen zu können. Beispielsweise könnten an größere Nanopartikel mehr Linkermoleküle und damit auch mehr gewünschte Targetmoleküle gebunden werden und diese Kapazität zur Herstellung von Konzentrationsgradienten eines gegebenen Antigens auf einem Substrat genutzt werden. So könnten z.B. auf einfache Weise konzentrations-sensitive Biochips hergestellt werden. Auch für die obengenannte Verwendung als Ätzmasken wäre eine Feineinstellung der Partikelgröße mit hoher räumlicher Auflösung sehr vorteilhaft. Eine solche Feineinstellung würde beispielsweise die Herstellung komplexer nanooptischer Elemente wie Fresnel-Linsen und Zonenplatten ermöglichen. Geordnete Areale von Edelmetall-Nanopartikeln mit vorgegebenen Durchmessern könnten auch vorteilhaft in neuen Transistoren (Sato et al. (1997), American Institute of Physics 82(2), 696-702) oder für das Fluoreszenz-Quenching (Fan et al. (2003), PNAS, 100 (1), 6297-6301) verwendet werden.

Die Größe von Edelmetall-Nanopartikeln, insbesondere Gold-Nanopartikeln, kann grundsätzlich vor dem Aufbringen auf die Substratoberfläche, z.B. bei Verwendung von Metallkolloiden (Kimling et al. (2006), J. Phys. Chem. B., 110, 15700-15707), oder nach dem Aufbringen, z.B. durch stromlose Abscheidung unter Verwendung eines Reduktionsmittels (Hrapovic et al. (2003), Langmuir 19:3958-3965) eingestellt werden. Bei diesen im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ist jedoch nur eine begrenzte Größeneinstellung möglich und vor allem keine räumlich aufgelöste Einstellung der Nanopartikelgröße.

In der deutschen Patentanmeldung DE 10 2007 017 032 und der entsprechenden internationalen Anmeldung PCT/EP2008/0071981 werden Verfahren zur Erzeugung von Interpartikeldistanz- und Partikelgrößengradienten in Gold-Nanopartikelanordnungen, die mittels

mizellarer Block-Copolymer-Nanolithographie (BCML) hergestellt wurden, beschrieben. Bei diesen Verfahren werden Partikelgrößengradienten entweder durch stromlose Abscheidung aus einer Lösung, die elementares Gold enthält, wie oben, jedoch unter Variation der Geschwindigkeit, mit der eine mit Nanopartikeln bedeckte Substratoberfläche aus dieser Lösung herausgezogen wird, oder durch Bestrahlung mit einem lateral intensitätsmodulierten Lichtfeld erzeugt.

[0004] Diese Verfahren sind jedoch noch nicht völlig zufriedenstellend und für alle Anwendungen geeignet, da es schwierig ist, mehrere Bereiche mit stark unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Nanopartikel und hoher räumlicher Auflösung nebeneinander zu erzeugen.

[0005] Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Bereitstellung von verbesserten Verfahren zur räumlich aufgelösten Vergrößerung und größenmäßigen Feineinstellung von Edelmetall-Nanopartikeln auf einer Substratoberfläche, mit denen auch sehr scharfe Partikelgrößengradienten oder Nanopartikelanordnungen, die mehrere Bereiche mit stark unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Nanopartikel und hoher räumlicher Auflösung nebeneinander enthalten, auf einfache und effiziente Weise hergestellt werden können. Eine damit in Zusammenhang stehende Aufgabe war die Bereitstellung der entsprechenden Nanopartikelanordnungen und nanostrukturierten Substratoberflächen. Eine weitere Aufgabe war die Bereitstellung der erfindungsgemäß hergestellten Nanopartikelanordnungen und nanostrukturierten Substratoberflächen für verschiedene Verwendungen, die bisher aufgrund der nicht oder in nicht ausreichendem Umfang möglichen größenmäßigen Feineinstellung von Edelmetall-Nanopartikeln auf einer Substratoberfläche für solche Edelmetall-Nanopartikelanordnungen nicht in Frage kamen.

[0006] Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, dass die oben genannte Hauptaufgabe gelöst werden kann durch Bereitstellung des Verfahrens nach Anspruch 1, bei dem ein mit (vorzugsweise fixierten) Edelmetall-Nanopartikeln beschichtetes Substrat mit einer Edelmetallsalzlösung kontaktiert wird und durch UV-Bestrahlung von bestimmten vorgegebenen Bereichen eine lokalisierte und kontrollierte Vergrößerung der Nanopartikel in diesen Bereichen veranlasst wird. Die obengenannten weiteren Aufgaben werden durch Bereitstellung der Nanopartikelanordnungen und nanostrukturierten Substratoberflächen nach den Ansprüchen 13 und 14 sowie die Verwendung nach Anspruch 15 gelöst. Speziellere Ausführungsformen und andere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche.

Beschreibung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur räumlich aufgelösten Vergrößerung von Edelmetall-Nanopartikeln, die auf einem Substrat vorliegen, umfassend die folgenden Schritte:

a) Bereitstellung eines mit Edelmetall-Nanopartikeln beschichteten Substrats,

b) gegebenenfalls Funktionalisierung des Substrats mit einem Agens, welches die Haftung der Edelmetall-Nanopartikel an dem Substrat unterstützt,

c) Kontaktierung des Substrats mit einer Edelmetallsalzlösung, wobei es sich bei der Edelmetallsalzlösung um eine wässrige Edelmetallsalzlösung handelt, der eine organische Verbindung zugesetzt wurde, welche bei UV-Bestrahlung organische Radikale bildet, die als Reduktionsmittel für die Edelmetallionen dienen,

d) UV-Bestrahlung des Substrats in Kontakt mit der Edelmetallsalzlösung, wodurch eine Reduktion des Edelmetallsalzes und eine stromlose Abscheidung von elementarem Edelmetall auf den Edelmetall-Nanopartikeln und entsprechendes Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel in den bestrahlten Bereichen des Substrats veranlasst wird,

e) gegebenenfalls Verwendung einer Maske, um ein lokalisiertes Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel in vorbestimmten Bereichen des Substrats zu veranlassen.

[0008] Im Gegensatz zu diesem Verfahren wird in der obengenannten DE 10 2007 017 032 A1 zwar ebenfalls eine Reduktion von Edelmetallionen durch Bestrahlung beschrieben, jenes Verfahren setzt jedoch das Vorhandensein eines Polymerfilms auf einer Substratoberfläche voraus.

[0009] In EP 1 626 106 A2 wird ein getrockneter Metallkolloidfilm einer Laserbestrahlung unterworfen. Die Laserbestrahlung dient nicht zur Reduktion, sondern zur Entfernung von Molekülen des Dispersionsmittels, welche die feinen Metallpartikel zunächst getrennt halten. Nach deren Entfernung kommt es zur Aggregation und Bildung größerer Metallpartikel.

[0010] EP 1760 527 A1 offenbart die Bestrahlung eines Polymerfilms auf einem Substrat zur Fixierung bzw. chemischen Modifizierung der Polymerkomponenten dieses Films.

[0011] Die Bereitstellung eines mit Edelmetall-Nanopartikeln beschichteten Substrats im obigen Schritt a) kann grundsätzlich mit allen im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann eine Edelmetallkolloid-Schicht auf die Substratoberfläche aufgebracht werden (vgl. Hrapovic et al., oben). Eine andere, erfindungsgemäß bevorzugte Methode falls geordnete Nanopartikelstrukturen bereitgestellt werden sollen, besteht in der Erzeugung einer Edelmetall-Nanopartikelanordnung auf einem Substrat durch mizellare Nanolithographie, spezieller mizellare Block-copolymer-Nanolithographie (BCML) (siehe z.B. EP 1 027 157). Bei der mizellaren Blockcopolymer-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 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. Zur Entfernung des Polymers wird in der Regel eine Plasmabehandlung, z.B. mit Wasserstoffplasma, durchgeführt.

[0012] Das erfindungsgemäß verwendete Substratmaterial ist grundsätzlich nicht besonders beschränkt und kann jegliches Material umfassen, solange es unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens beständig ist und die stattfindenden Reaktionen nicht beeinträchtigt oder stört. Das Substrat kann beispielsweise aus Glas, SiO₂, Silicium, Metallen (mit oder ohne passivierte(n) Oberflächen), Halbleitermaterialien, z.B. GaAs, GaP, GaInP, AlGaAs, (gegebenenfalls dotierten) Metalloxiden, z.B. ZnO, TiO₂, Kohlenstoff (Graphit, Diamant), Polymeren etc. und Kompositmaterialien davon ausgewählt sein. Für einige Anwendungen sind transparente Substrate wie Glas oder ITO auf Glas bevorzugt.

[0013] Das Edelmetall der Nanopartikel ist ebenfalls nicht besonders beschränkt und kann jedes im Stand der Technik für solche Nanopartikel bekannte Edelmetall oder Mischungen bzw. Composite von mehreren Edelmetallen (Hybridpartikel) oder Mischungen eines Edelmetalls mit einem anderen Metall umfassen. Vorzugsweise ist das Edelmetall aus der Gruppe aus Au, Pt, Pd, Ag oder Mischungen/Composite dieser Metalle ausgewählt und besonders bevorzugt handelt es sich um Gold.

[0014] Die ursprünglichen Nanopartikel haben typischerweise Durchmesser im Bereich von 1 nm bis 100 nm, vorzugsweise von 4 nm to 30 nm. Die Interpartikeldistanzen können nach Wunsch über einen breiten Bereich variiert werden, beispielsweise in einem Bereich von 20 to 1000 nm, typischerweise im Bereich von 30 bis 250 nm.

[0015] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es wichtig, dass eine gute Haftung der Edelmetall-Nanopartikel auf der Substratoberfläche gewährleistet ist. Zur Verbesserung der Haftung kann daher das Substrat erforderlichenfalls nach der Aufbringung der Nanopartikel, jedoch vor deren Vergrößerung, mit einem Agens behandelt werden, welches die Haftung der Nanopartikel unterstützt. Insbesondere bei Verwendung einer mit Gold-Nanopartikeln beschichteten Substratoberfläche aus Glas oder Siliciumdioxid, aber auch bei Si-, ZnO-, TiO₂-, GaAs-Oberflächen und ähnlichen Oberflächen ist es bevorzugt, das Substrat mit einem Agens zu behandeln, welches die Haftung der Gold-Nanopartikel unterstützt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um ein Silan, insbesondere aus der Gruppe ausgewählt, welche aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS), 3-Mercaptopropyltriethoxysilan (MPS), N-[3-(Tri-methoxy-

silyl)propyl)ethylendiamin, 3-[2-(2-Aminoethylamino)-ethylamino]propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyltris(trimethylsilyloxy)silan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan besteht.

[0016] Bei der Edelmetallsalzlösung, die in Schritt c) mit der Substratoberfläche in Kontakt gebracht wird, handelt es sich um eine wässrige Metallsalzlösung, der eine organische Verbindung zugesetzt wurde, welche bei bzw. nach UV-Bestrahlung organische Radikale bildet, die als Reduktionsmittel für die Edelmetallionen dienen. Vorzugsweise ist diese organische Verbindung aus der Gruppe aus Aldehyden, Ketonen oder Alkoholen, insbesondere C₁-C₁₀-Alkoholen, ausgewählt. Besonders bevorzugt ist der C₁-C₁₀-Alkohol aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Ethylenglycol ausgewählt. Der Anteil der organischen Verbindung kann zur Variation der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der Reduktion vom Fachmann unschwer durch Routineversuche eingestellt werden. Typischerweise wird das Volumenverhältnis von wässriger Metallsalzlösung und organischer Verbindung in einem Bereich von 100:1 bis 1:2, bevorzugter 10:1 bis 1:1, z.B. 3:1 oder 1:1, liegen.

[0017] In einer speziellen Ausführungsform ist die Edelmetallsalzlösung eine Goldsalzlösung, vorzugsweise eine HAuCl₄-Lösung.

[0018] Die Dauer der UV-Bestrahlung kann in Abhängigkeit von dem Ausmaß der gewünschten Nanopartikelvergrößerung und den jeweiligen Substratparametern variieren und eine geeignete Bestrahlungsdauer kann vom Fachmann unschwer mit Routineversuchen eingestellt werden. Typischerweise wird die UV-Bestrahlung für eine Dauer im Bereich von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 1 bis 15 Minuten, und bei einer Wellenlänge im Bereich von 200 bis 600 nm, vorzugsweise 200 bis 400 nm, durchgeführt.

[0019] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Bedingungen der UV-Bestrahlung für mindestens zwei verschiedene Bereiche des Substrats variiert werden, sodass auf dem Substrat mindestens zwei verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel erzeugt werden. Diese Variation der Bedingungen der UV-Bestrahlung ist oder umfasst beispielsweise eine Variation der Bestrahlungsdauer.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung einer Maske (Schritt e)) durchgeführt, um ein lokalisiertes Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel in vorbestimmten Bereichen des Substrats zu veranlassen.

[0021] In einer spezielleren Ausführungsform weist die Maske Strukturen auf, die unter geeigneten Bestrahlungsbedingungen eine Beugung des eingestrahlten UV-Lichts erlauben, und das Verfahren wird unter solchen Bedingungen, insbesondere einer geeigneten Wellenlänge, durchgeführt, dass bei der Bestrahlung ein Diffraktionsmuster oder Helligkeitsmuster auf der Substratoberfläche gebildet wird und das Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel selektiv in den stärker bestrahlten

Bereichen des Diffraktionsmusters oder Helligkeitsmusters veranlasst wird.

[0022] Diese Strukturen können beispielsweise eine oder mehrere Lochblenden mit einem kleinem Lochdurchmesser, vorzugsweise < 100 µm, bevorzugter < 10 µm, andere Beugungsgitter, Beugungskanten, periodische Muster oder Gradienten wie graduelle Graufilter umfassen. Die Lochblenden können beispielsweise eine kreisförmige, elliptische, rechteckige oder dreieckige Form aufweisen.

[0023] Erfindungsgemäß ist es besonders bevorzugt, dass die Lochblende(n) einen kreisförmigen Durchmesser hat/haben, so dass bei der Bestrahlung ein Diffraktionsmuster von konzentrischen Ringen auf der Substratoberfläche gebildet wird und die erzeugten verschiedenen Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ebenfalls ein Muster konzentrischer Ringe bilden.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer nanostrukturierten Substratoberfläche, umfassend die Schritte a)-e) nach einem der Ansprüche 1-9 sowie ferner:

f) Unterwerfen des Substrats mit der in den Schritten a)-e) nach einem der Ansprüche 1-9 entstandenen Edelmetall-Nanopartikelanordnung mindestens einem Ätzschritt, bei dem die Edelmetall-Nanopartikel als Ätzmaske wirken, womit durch selektive Ätzung in vorbestimmten Bereichen des Substrats unter Beibehaltung des Musters der Edelmetall-Nanopartikelanordnung eine gewünschte Reliefgestaltung der Substratoberfläche erzeugt wird. Bevorzugt wird dabei ein an das Substrat angepasstes Trockenätz-Verfahren verwendet. Im Falle von SiO₂ z.B. ein "Reactive Ion" Ätzschritt unter Verwendung eines fluorhaltigen Ätzgases. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in Lohmüller et al. (2008), NANO LETTERS, Bd. 8, Nr. 5, 1429-1433 beschrieben. Jedoch können auch andere im Stand der Technik bekannte und für das jeweilige Substrat geeignete Ätzverfahren angewandt werden.

Spezieller umfasst dieses Verfahren die Schritte a)-e) nach Anspruch 9 sowie ferner:

f) Unterwerfen des Substrats mit der in den Schritten a)-e) nach Anspruch 9 entstandenen Edelmetall-Nanopartikelanordnung, bei der verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ein Muster konzentrischer Ringe bilden, mindestens einem Ätzschritt, bei dem die Edelmetall-Nanopartikel als Ätzmaske wirken, womit durch selektive Ätzung in vorbestimmten Bereichen des Substrats unter Beibehaltung des Musters von konzentrischen Kreisen eine Reliefgestaltung der Substratoberfläche erzeugt wird, die der einer Fresnel-Linse entspricht.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die mit den obigen Verfahren erhältlichen nanostrukturierten Substra-

toberflächen und Anordnungen von Edelmetall-Nanopartikeln auf einem Substrat.

[0025] Diese Anordnungen umfassen zwei oder mehr verschiedene Bereiche von Edelmetall-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 5-200 nm, vorzugsweise 5-20 nm, und einer mittleren Beabstandung im Bereich von weniger als 1 μm , vorzugsweise von 30 bis 250 nm, wobei in den verschiedenen Bereichen jeweils Edelmetall-Nanopartikel mit einem vorgegebenen unterschiedlichen mittleren Durchmesser vorliegen und die verschiedenen Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ein oder mehrere geometrische(s) Muster bilden, welche(s) den durch Beugung von Strahlung an kreisförmigen, elliptischen, rechteckigen, dreieckigen Lochblenden, Kanten oder anderen periodisch angeordneten Mustern sowie Gradienten wie graduellen Graufiltern entstehenden Diffraktionsmustern oder Helligkeitsmustern entspricht/entsprechen.

[0026] Besonders bevorzugt bilden die verschiedenen Bereiche ein Muster konzentrischer Ringe.

[0027] Die mit den obigen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen nanostrukturierten Substratoberflächen und Anordnungen von Edelmetall-Nanopartikeln auf einem Substrat bilden aufgrund der Möglichkeit zur Feineinstellung der Partikelgröße mit hoher räumlicher Auflösung und präziser Darstellung von geometrischen Mustern mit mehreren, scharf getrennten Bereichen unterschiedlicher Partikelgröße vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten auf unterschiedlichsten Fachgebieten.

[0028] Dementsprechend betrifft ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung dieser nanostrukturierten Substratoberflächen und Anordnungen auf den Gebieten der Biochiptechnik, Bildgebungstechnik, Elektronik, Informationsverarbeitung, Spektroskopie, Sensortechnik, Optik, Lithographie.

[0029] Eine solche Verwendung ist beispielweise deren Einsatz zur Herstellung optischer und elektronischer Vorrichtungen. In einer spezielleren Ausführungsform sind die Vorrichtungen aus der Gruppe ausgewählt, welche eine Maske, insbesondere Lithographie- oder Photomaske, einen Biochip, einen Sensor, eine optische Vorrichtung, insbesondere eine Fresnel-Linse, ein optisches Gitter, ein Mikrolinsenarray oder einen Transistor umfasst.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft auch die Vorrichtungen selbst, welche solche nanostrukturierten Substratoberflächen oder Anordnungen umfassen. In einer spezielleren Ausführungsform handelt es sich bei diesen Vorrichtungen um eine Maske, insbesondere Lithographie- oder Photomaske, einen Biochip, einen Sensor, eine optische Vorrichtung, insbesondere eine Fresnel-Linse, ein optisches Gitter, ein Mikrolinsenarray oder einen Transistor.

Kurzbeschreibung der Figuren:

[0031]

Fig. 1 zeigt ein prinzipielles Schema zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer durch mizellare Nanolithographie (BCML) bereitgestellten Gold-Nanopartikelanordnung.

Fig. 2 zeigt eine Gold-Nanopartikelanordnung direkt nach einer BCML ohne weitere Vergrößerungsbehandlung der Partikel (Durchmesser der Nanopartikel: ca. 9 nm).

Fig. 3 zeigt das Ergebnis einer stromlosen Abscheidung von Gold ohne vorherige Fixierung (Silanisierung) der Nanopartikel: Inhomogenes Partikelwachstum und Zerstörung der Ordnung

Fig. 4 zeigt Gold-Nanopartikel nach Silanisierung und 2,5 Minuten UV-Bestrahlung (Durchmesser der Nanopartikel: ca. 13 nm) .

Fig. 5 zeigt Gold-Nanopartikel nach Silanisierung und 3 Minuten UV-Bestrahlung (Durchmesser der Nanopartikel: ca. 15 nm) .

Fig. 6 zeigt das lokalisierte Wachstum von Gold-Nanopartikeln bei 10 Minuten UV-Bestrahlung unter Verwendung einer Maske mit einer kreisrunden Lochblende (Durchmesser ca. 1 mm); **Fig. 6a**: Gesamtansicht; **6b**: Vergrößerung des hellen Innenraums mit stark gewachsenen Partikeln; **6c**: Vergrößerung des Grenzbereichs von Innen- und Außenraum.

Fig. 7 zeigt das lokalisierte Wachstum von Gold-Nanopartikeln bei 30 Minuten UV-Bestrahlung unter Verwendung einer Lochmaske mit wesentlich kleinerem, kreisrundem Lochblendendurchmesser als in Fig. 6: Entstehung eines Diffraktionsmusters mit konzentrischen Ringen; **7a**: Gesamtansicht; **7b**: vergrößerte Ringstruktur von **7a**.

Fig. 8 zeigt das lokalisierte Wachstum von Gold-Nanopartikeln bei 30 Minuten UV-Bestrahlung unter Verwendung einer weiteren kreisrunden Lochmaske; **8a**: Gesamtansicht; **8b-d**: Vergrößerungen des Bereichs zwischen dem dunklen Innenraum und der Kante zum hellen Innenbereich mit stark vergrößerten Partikeln.

Fig. 9 zeigt das lokalisierte Wachstum von Gold-Nanopartikeln mit erkennbaren Beugungsstrukturen bei 10 Minuten UV-Bestrahlung unter Verwendung einer leicht elliptischen Lochmaske; **9a**: Gesamtansicht; **9b-d**: Vergrößerungen eines Grenzbereichs.

[0032] Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch darauf zu beschränken.

BEISPIEL 1*Lokalisiertes Größenwachstum von Gold-Nanopartikeln ohne Beugungsmuster*

[0033] Das zu belichtende Sample bestehend aus SiO₂, dessen Oberfläche Gold-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 9 nm aufwies (Fig. 2), wurde mit Silan behandelt (Gasphasenabscheidung von 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS): Sample + 30 µL APS (in separater Schale) im Exsikkator für 30 Minuten bei 0,3 mbar. Danach 1 h bei 80°C im Ofen.) und zur Belichtung in ein kleines Gefäß gegeben. In das Gefäß wurde eine 1:1 Mischung von 0,25%iger Goldsalzlösung (HAuCl₄) und Ethanol gegeben. Die Menge der Lösung wurde dabei so bemessen, dass das Sample von einem ca. 1 mm hohen Flüssigkeitsfilm bedeckt war. Anschließend wurde ohne Maske mit UV-Licht (kommerzielle UV-Lampe, Wellenlänge: 410 nm) bestrahlt. Belichtungszeiten von 2' 30" ergaben Partikeldurchmesser von ca. 13 nm (Fig. 4); Belichtungszeiten von 3' Durchmesser von ca. 15 nm (Fig. 5).

BEISPIEL 2*Erzeugung von ringförmigen Fresnel-Beugungsstrukturen*

[0034] Fresnelbeugung tritt auf, wenn folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$F = \frac{a^2}{L\lambda} \geq 1$$

(F = Fresnel-Zahl, a = Blendenradius, L = Strecke Blende-Schirm, λ = Wellenlänge)

[0035] Diese Bedingung ist bei allen folgenden Experimenten erfüllt, es handelt sich also immer um Fresnelbeugung und nicht um Fraunhoferbeugung.

[0036] Das Beugungsintegral lässt sich nach Anwendung der Fresnelnäherung nicht analytisch lösen, sondern nur numerisch. Das entstehende Beugungsmuster reagiert dabei extrem empfindlich auf kleinste Änderungen des Abstandes oder des Blendendurchmessers. Da eine Realisierung von konstanten Bedingungen (völlig planares Sample, völlig planare Maske, keine "Wellenbildung" der Lösung,) nur mit größerem Aufwand zu realisieren ist, wurde für die nachfolgenden Versuchsanordnungen und Bilder ein einfacherer (qualitativer) Ansatz gewählt.

[0037] Das zu belichtende Sample wurde in ein kleines Gefäß gegeben. In das Gefäß wurde eine Lösung aus 1,5 ml 0,25% Goldsalzlösung (HAuCl₄) und 0,5 ml Ethanol gegeben. Die Menge der Lösung war dabei so bemessen, dass das Sample von einem ca. 1 mm hohen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Als Maske wurde Alumi-

umfolie, die mit Löchern zwischen 0,6 mm und 2 mm perforiert ist, verwendet. Diese Maske wurde ca. 1,1 mm oberhalb des Samples angebracht. Anschließend wurde mit UV-Licht 10 oder 30 Minuten lang belichtet.

[0038] Fig. 6 zeigt das lokalisierte Wachstum von Gold-Nanopartikeln bei 10 Minuten UV-Bestrahlung unter Verwendung einer Maske mit einer kreisrunden Lochblende (ungefährer Durchmesser: 1 mm). Hier sieht man sehr schön den helleren Innenraum, der klar vom Außenraum mit weniger stark gewachsenen Partikeln abgegrenzt ist. Hier sind jedoch keine (zumindest keine deutlichen) weiteren Beugungsringe zu erkennen. Dies könnte z.B. an einer für die Maskengröße ungünstigen Belichtungszeit gelegen haben.

[0039] Fig. 9 zeigt die Ergebnisse bei Verwendung einer leicht elliptischen Lochmaske und einer Belichtungszeit von 10 Minuten. Beugungsstrukturen sind erkennbar und diese wurden mit zunehmender Vergrößerung aufgenommen. Auch dabei wird wieder die relativ scharfe Abgrenzung der einzelnen Ringe deutlich.

[0040] Fig. 8 zeigt die Ergebnisse bei Verwendung einer kreisrunden Lochmaske und einer Belichtungszeit von 30 Minuten. Die längere Belichtungszeit führt zu einem sehr starken Wachstum an den belichteten Stellen. Dies sieht man insbesondere an der Übersichtsaufnahme (sehr helle Ringstruktur). Vergrößert wurde der Bereich zwischen dem dunklen Innenraum und der Kante zum stark vergrößerten Bereich. Die Goldpartikel in der höchsten Vergrößerung (Fig. 8d) bilden eine klar erkennbare Kante. Eine rein qualitative Größenbestimmung im SEM führt zu m Radius von ca. 10 nm der kleineren (oberen Bildhälfte) und ca. 17 nm der größeren Partikel (untere Bildhälfte).

[0041] Fig. 7 zeigt die Ergebnisse bei Verwendung einer weiteren kreisrunden Lochmaske und einer Belichtungszeit von 30 Minuten. Hier sind wieder Beugungsmuster zu erkennen. Auch ist wiederum die deutlich abgegrenzte Ringstruktur gut zu erkennen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur räumlich aufgelösten Vergrößerung von Edelmetall-Nanopartikeln, die auf einem Substrat vorliegen, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellung eines mit Edelmetall-Nanopartikeln beschichteten Substrats,
- b) gegebenenfalls Funktionalisierung des Substrats mit einem Agens, welches die Haftung der Edelmetall-Nanopartikel an dem Substrat unterstützt,
- c) Kontaktierung des Substrats mit einer Edelmetallsalzlösung, wobei es sich bei der Edelmetallsalzlösung um eine wässrige Edelmetallsalzlösung handelt, der eine organische Verbindung zugesetzt wurde, welche bei UV-Bestrahlung organische Radikale bildet, die als Reduktions-

- mittel für die Edelmetallionen dienen,
- d) UV-Bestrahlung des Substrats in Kontakt mit der Edelmetallsalzlösung, wodurch eine Reduktion des Edelmetallsalzes und eine stromlose Abscheidung von elementarem Edelmetall auf den Edelmetall-Nanopartikeln und entsprechendes Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel in den bestrahlten Bereichen des Substrats veranlasst wird,
- e) gegebenenfalls Verwendung einer Maske, um ein lokalisiertes Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel in vorbestimmten Bereichen des Substrats zu veranlassen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Edelmetall aus der Gruppe aus Gold, Silber, Palladium und Platin ausgewählt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mit Edelmetall-Nanopartikeln beschichtete Substrat durch mizellare Blockcopolymer-Lithographie (BCML) oder durch Aufbringung einer Edelmetallkolloid-Schicht auf die Substratoberfläche bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Agens, welches die Haftung von Edelmetall-Nanopartikeln an dem Substrat unterstützt, ein Silan ist, insbesondere aus der Gruppe ausgewählt, welche aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS), 3-Mercaptopropyltriethoxysilan (MPS), N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin, 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyl-tris(trimethylsiloxy)silan und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan besteht.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der organischen Verbindung, die der Edelmetallsalzlösung zugesetzt wurde, um einen Aldehyd, ein Keton oder einen Alkohol, vorzugsweise einen C₁-C₁₀-Alkohol, handelt.
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bedingungen der UV-Bestrahlung für mindestens zwei verschiedene Bereiche des Substrats variiert werden, sodass auf dem Substrat mindestens zwei verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel erzeugt werden.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt e) unter Verwendung einer Maske, die eine oder mehrere Lochblenden mit einem Lochdurchmesser < 10 µm, andere Beugungsgitter, Beugungskanten oder Gradienten wie graduelle Graufilter enthält, und unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, dass bei der Bestrahlung ein Diffraktionsmuster oder Helligkeitsmuster auf der Substratoberfläche gebildet wird und das Wachstum der Edelmetall-Nanopartikel selektiv in den stärker bestrahlten Bereichen des Diffraktionsmusters oder Helligkeitsmusters veranlasst wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt e) unter Verwendung einer Maske, die eine oder mehrere Lochblenden mit einem Lochdurchmesser < 10 µm von kreisförmiger, elliptischer, rechteckiger oder dreieckiger Form enthält, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lochblende(n) einen kreisförmigen Durchmesser hat/haben, so dass bei der Bestrahlung ein Diffraktionsmuster von konzentrischen Ringen auf der Substratoberfläche gebildet wird und die erzeugten verschiedenen Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ebenfalls ein Muster konzentrischer Ringe bilden.
10. Verfahren zur Herstellung einer nanostrukturierten Substratoberfläche, umfassend die Schritte a)-e) nach einem der Ansprüche 1-9 sowie ferner:
- f) Unterwerfen des Substrats mit der in den Schritten a)-e) nach einem der Ansprüche 1-9 entstandenen Edelmetall-Nanopartikelanordnung mindestens einem Ätzschritt, bei dem die Edelmetall-Nanopartikel als Ätzmaske wirken, womit durch selektive Ätzung in vorbestimmten Bereichen des Substrats unter Beibehaltung des Musters der Edelmetall-Nanopartikelanordnung eine gewünschte Reliefgestaltung der Substratoberfläche erzeugt wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer nanostrukturierten Substratoberfläche nach Anspruch 10, umfassend die Schritte a)-e) nach einem der Ansprüche 7-8 sowie ferner:
- f) Unterwerfen des Substrats mit der in den Schritten a)-e) nach einem der Ansprüche 7-8 entstandenen Edelmetall-Nanopartikelanordnung mindestens einem Ätzschritt, bei dem die Edelmetall-Nanopartikel als Ätzmaske wirken, womit durch selektive Ätzung in vorbestimmten Bereichen des Substrats unter Beibehaltung des Musters der Edelmetall-Nanopartikelanordnung eine gewünschte Reliefgestaltung der Substratoberfläche erzeugt wird.
12. Verfahren zur Herstellung einer nanostrukturierten Substratoberfläche nach Anspruch 10, umfassend die Schritte a)-e) nach Anspruch 9 sowie ferner:

- f) Unterwerfen des Substrats mit der in den Schritten a)-e) nach Anspruch 9 entstandenen Edelmetall-Nanopartikelanordnung, bei der verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ein Muster konzentrischer Ringe bilden, mindestens einem Ätzschritt, bei dem die Edelmetall-Nanopartikel als Ätzmaske wirken, womit durch selektive Ätzung in vorbestimmten Bereichen des Substrats unter Beibehaltung des Musters von konzentrischen Kreisen eine Reliefgestaltung der Substratoberfläche erzeugt wird, die der einer Fresnel-Linse entspricht.
13. Nanostrukturierte Substratoberfläche, erhältlich mit dem Verfahren nach Anspruch 11 oder 12.
14. Anordnung von Edelmetall-Nanopartikeln, insbesondere Gold-, Silber-, Palladium- und Platin-Nanopartikel oder Hybridpartikel davon, auf einem Substrat, erhältlich nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Anordnung zwei oder mehr verschiedene Bereiche von Edelmetall-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 5-200 nm und einer mittleren Beabstandung im Bereich von weniger als 1 μm umfasst, wobei in den verschiedenen Bereichen jeweils Edelmetall-Nanopartikel mit einem vorgegebenen unterschiedlichen mittleren Durchmesser vorliegen und dass die verschiedenen Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Edelmetall-Nanopartikel ein oder mehrere geometrische(s) Muster bilden, welche(s) den durch Beugung von Strahlung an kreisförmigen, elliptischen, rechteckigen, dreieckigen Blenden, Kanten oder anderen periodisch angeordneten Mustern sowie Gradienten wie graduellen Graufiltern entstehenden Diffraktionsmustern oder Helligkeitsmustern entspricht/entsprechen.
15. Verwendung der nanostrukturierten Substratoberfläche nach Anspruch 13 oder der Anordnung nach Anspruch 14 auf den Gebieten der Biochiptechnik, Bildgebungstechnik, Elektronik, Informationsverarbeitung, Spektroskopie, Sensortechnik, Optik, Lithographie, insbesondere zur Herstellung einer Lithographie- oder Photomaske, eines Biochips, eines Sensors, einer optischen Vorrichtung, insbesondere einer Fresnel-Linse, eines optischen Gitters, eines Mikrolinsenarrays oder eines Transistors.
16. Vorrichtung, umfassend die nanostrukturierte Substratoberfläche nach Anspruch 13 oder die Anordnung nach Anspruch 14.
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, bei der es sich um eine Maske, insbesondere Lithographie- oder Photomaske, einen Biochip, einen Sensor, eine optische Vorrichtung, insbesondere eine Fresnel-Linse, ein optisches Gitter, ein Mikrolinsenarray oder einen Transistor handelt.

5 Claims

1. A method for spatially resolving the enlargement of precious metal nanoparticles that are present on a substrate, comprising the following steps:
 - a) providing a substrate coated with precious metal nanoparticles,
 - b) optionally functionalizing the substrate with an agent that supports the adhesion of the precious metal nanoparticles to the substrate,
 - c) contacting the substrate with a precious metal salt solution, wherein the precious metal salt solution is an aqueous precious metal salt solution to which an organic compound has been added which at UV irradiation forms organic radicals that serve as reducing agents for the precious metal ions,
 - d) UV irradiating of the substrate in contact with the precious metal salt solution thus creating a reduction of the precious metal salt and a currentless deposition of elemental precious metal on the precious metal nanoparticles and corresponding growth of the precious metal nanoparticles in the irradiated regions of the substrate,
 - e) optionally using a mask to bring about a localized growth of the precious metal nanoparticles in predetermined regions of the substrate.
2. The method according to claim 1, **characterized in that** the precious metal is selected from the group of gold, silver, palladium and platinum.
3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the substrate coated with precious metal nanoparticles is prepared by micellar block copolymer lithography (BCML) or by depositing a precious metal colloidal layer on the substrate surface.
4. The method according to any one of claims 1-3, **characterized in that** the agent that supports the adhesion of precious metal nanoparticles to the substrate is a silane, especially selected from the group consisting of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS), 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPS), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamine, 3-[2-(2-aminoethylamino)ethyl-amino]propyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyl-dimethylmethoxysilane, 3-aminopropyl-tris(trimethylsiloxy)silane und 3-mercaptopropyltrimethoxysilane.
5. The method according to any one of claims 1-4, **characterized in that** the organic compound added to the precious metal solution is an aldehyde, a ke-

tone or an alcohol, preferably a C₁-C₁₀- alcohol.

6. The method according to any one of claims 1-5, **characterized in that** the conditions of the UV irradiation are varied for at least two different regions of the substrate, so that at least two different regions with different mean diameters of the precious metal nanoparticles are created on the substrate.

7. The method according to any one of claims 1-6, **characterized in that** step e) is carried out using a mask that contains one or more pinhole diaphragms with a pinhole diameter of < 10 μm, other diffraction lattices, diffraction edges or gradients, such as gradual gray filters, and under such conditions that a diffraction pattern or brightness pattern is formed on the substrate surface at irradiation and the growth of the precious metal nanoparticles is caused selectively in the more heavily irradiated regions of the diffraction pattern or brightness pattern.

8. The method according to claim 7, **characterized in that** step e) is carried out using a mask that contains one or more pinhole diaphragms with a pinhole diameter < 10 μm of circular, elliptical, rectangular or triangular form.

9. The method according to claim 8, **characterized in that** the pinhole diaphragm(s) have a circular diameter, so that when irradiated a diffraction pattern of concentric rings is formed on the substrate surface and the different regions created with different mean diameters of the precious metal nanoparticles likewise form a pattern of concentric rings.

10. A method for making a nanostructured substrate surface, comprising the steps a) - e) according to one of claims 1-9 and also:

f) subjecting the substrate with the precious metal nanoparticle arrangement created in steps a) - e) according to one of claims 1-9 to at least one etching step, in which the precious metal nanoparticles act as an etching mask, whereby selective etching in predetermined regions of the substrate creates a desired relief configuration of the substrate surface while retaining the pattern of the precious metal nanoparticle arrangement.

11. The method for making a nanostructured substrate surface according to claim 10, comprising the steps a) - e) according to one of claims 7-8 and also:

f) subjecting the substrate with the precious metal nanoparticle arrangement created in steps a) - e) according to one of claims 7-8 to at least one etching step, in which the precious metal

nanoparticles act as an etching mask, whereby selected etching in predetermined regions of the substrate creates a desired relief configuration of the substrate surface while retaining the pattern of the precious metal nanoparticle arrangement.

12. The method for making a nanostructured substrate surface according to claim 10, comprising the steps a) - e) according to claim 9 and also:

f) subjecting the substrate with the precious metal nanoparticle arrangement created in steps a) - e) according to claim 9, in which different regions with different mean diameters of the precious metal nanoparticles form a pattern of concentric rings, to at least one etching step, in which the precious metal nanoparticles act as an etching mask, whereby selective etching in predetermined regions of the substrate creates a relief configuration of the substrate surface that corresponds to that of a Fresnel lens, while retaining the pattern of concentric circles.

13. A nanostructured substrate surface obtainable by the method according to claim 11 or 12.

14. An arrangement of precious metal nanoparticles, in particular gold, silver, palladium and platinum nanoparticles or hybrid particles thereof, on a substrate, obtainable according to one of claims 7 to 9, wherein the arrangement comprises two or more different regions of precious metal nanoparticles with a mean diameter in the range of 5-200 nm and a mean spacing in the range of less than 1 μm, wherein in the different regions precious metal nanoparticles with a given different mean diameter are present and wherein the different regions with different mean diameters of the precious metal nanoparticles form one or more geometric patterns which correspond to the diffraction patterns or brightness patterns produced by diffraction of radiation on circular, elliptical, rectangular, triangular diaphragms, edges or other periodically arranged patterns or gradients, such as gradual gray filters.

15. Use of the nanostructured substrate surface according to claim 13 or of the arrangement according to claim 14 in the fields of biochips, imaging, electronics, data processing, spectroscopy, sensors, optics, lithography, in particular for producing a lithography or photography mask, a biochip, a sensor, an optical device, especially a Fresnel lens, an optical lattice, a microlens array or a transistor.

16. A device comprising the nanostructured substrate surface according to claim 13 or the arrangement according to claim 14.

17. The device according to claim 16, which is a mask, in particular a lithography or photography mask, a biochip, a sensor, an optical device, especially a Fresnel lens, an optical lattice, a microlens array or a transistor.

Revendications

1. Procédé servant à agrandir avec une résolution spatiale des nanoparticules de métaux précieux, qui sont présentes sur un substrat, comprenant les étapes suivantes :

- a) la fourniture d'un substrat revêtu de nanoparticules de métaux précieux,
- b) éventuellement la fonctionnalisation du substrat avec un agent, qui soutient l'adhérence des nanoparticules de métaux précieux au niveau du substrat,
- c) l'établissement d'un contact du substrat avec une solution saline de métaux précieux, dans lequel la solution saline de métaux précieux est une solution saline de métaux précieux aqueuse, à laquelle a été ajouté un composé organique, qui forme, dans le cas d'une exposition à un rayonnement UV, des radicaux organiques, qui servent de moyens de réduction pour les ions de métaux précieux,
- d) l'exposition à un rayonnement UV du substrat au contact de la solution saline de métaux précieux, ce qui permet d'entraîner une réduction du sel de métaux précieux et une séparation sans courant du métal précieux élémentaire sur les nanoparticules de métaux précieux et un accroissement correspondant des nanoparticules de métaux précieux dans les zones exposées au rayonnement du substrat,
- e) éventuellement l'utilisation d'un masque pour entraîner un accroissement localisé des nanoparticules de métaux précieux dans des zones prédéfinies du substrat.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le métal précieux est choisi parmi le groupe composé d'or, d'argent, de palladium et de platine.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le substrat revêtu de nanoparticules de métaux précieux est fourni par une lithographie micellaire à copolymères séquencés (BCML) ou par application d'une couche de colloïdes de métaux précieux sur la surface de substrat.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 3, **caractérisé en ce que** l'agent, qui soutient l'adhérence de nanoparticules de métaux précieux au niveau du substrat, est un silane, en particulier

choisi parmi le groupe, qui est constitué de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APS), de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPS), de N-[3-(triméthoxysilyl)propyle]éthylène-diamine, de 3-[2-(2-aminoéthylamino)éthylamino]propyltriméthoxy-silane, de 3-aminopropyltriméthoxysilane, de 3-aminopropyle)-tris-triméthylsiloxy)silane et de 3-mercaptopropyltriméthoxy-silane.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 4, **caractérisé en ce que** le composé organique, qui a été ajouté à la solution saline de métaux précieux, est un aldéhyde, une cétone ou un alcool, de préférence un alcool en C₁-C₁₀.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-5, **caractérisé en ce que** les conditions de l'exposition à un rayonnement UV varient pour au moins deux zones différentes du substrat de sorte qu'au moins deux zones différentes avec des diamètres moyens différents des nanoparticules de métaux précieux soient produites sur le substrat.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 - 6, **caractérisé en ce que** l'étape e) est réalisée en utilisant un masque, qui contient un ou plusieurs diaphragmes perforés avec un diamètre de trou < 10 μm, d'autres réseaux de diffraction, des arêtes de diffraction ou des gradients tels des filtres de gris graduels, et dans des conditions telles que dans le cas de l'exposition à un rayonnement, un motif de diffraction ou un motif de clarté est formé sur la surface de substrat et l'accroissement des nanoparticules de métaux précieux est entraîné de manière sélective dans les zones plus fortement exposées à un rayonnement du motif de diffraction ou du motif de luminosité.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'étape e) est réalisée en utilisant un masque, qui contient un ou plusieurs diaphragmes perforés avec un diamètre de trou < 10 μm de forme circulaire, elliptique, rectangulaire ou triangulaire.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le/les diaphragme(s) perforé(s) a/ont un diamètre de forme circulaire de sorte que lors de l'exposition à un rayonnement, un motif de diffraction soit formé par des anneaux concentriques sur la surface de substrat et les différentes zones produites avec différents diamètres moyens des nanoparticules de métaux précieux forment également un motif d'anneaux concentriques.
10. Procédé servant à fabriquer une surface de substrat nanostructurée, comprenant les étapes a) - e) selon l'une quelconque des revendications 1 - 9 ainsi qu'en outre l'étape suivante :

- f) la soumission du substrat avec l'ensemble de nanoparticules de métaux précieux obtenu lors des étapes a) - e) selon l'une quelconque des revendications 1 - 9 à au moins une étape de décapage, lors de laquelle les nanoparticules de métaux précieux agissent en tant que masque décapant, ce qui permet de produire une forme en relief souhaitée de la surface de substrat par décapage sélectif dans des zones prédéfinies du substrat en conservant le motif de l'ensemble de nanoparticules de métaux précieux.
- 5
- 10
11. Procédé servant à fabriquer une surface de substrat nanostructurée selon la revendication 10, comprenant les étapes a) - e) selon l'une quelconque des revendications 7 - 8, ainsi qu'en outre l'étape suivante :
- 15
- 20
- f) la soumission du substrat avec l'ensemble de nanoparticules de métaux précieux obtenu lors des étapes a) - e) selon l'une quelconque des revendications 7 - 8 à au moins une étape de décapage, lors de laquelle les nanoparticules de métaux précieux agissent en tant que masque décapant, ce qui permet de produire une forme en relief souhaitée de la surface de substrat par décapage sélectif dans des zones prédéfinies du substrat en conservant le motif de l'ensemble de nanoparticules de métaux précieux.
- 25
- 30
12. Procédé servant à fabriquer une surface de substrat nanostructurée selon la revendication 10, comprenant les étapes a) - e) selon la revendication 9 ainsi qu'en outre l'étape suivante :
- 35
- 40
- f) la soumission du substrat avec l'ensemble de nanoparticules de métaux précieux obtenu lors des étapes a) - e) selon la revendication 9, pour lequel différentes zones avec des diamètres moyens différents des nanoparticules de métaux précieux forment un motif d'anneaux concentriques, à au moins une étape de décapage, lors de laquelle les nanoparticules de métaux précieux agissent en tant que masque décapant, ce qui permet de produire une forme en relief de la surface de substrat, qui correspond à une lentille de Fresnel, par décapage sélectif dans des zones prédéfinies du substrat en conservant le motif de l'ensemble de cercles concentriques.
- 45
- 50
13. Surface de substrat nanostructurée pouvant être obtenue avec le procédé selon la revendication 11 ou 12.
- 55
14. Ensemble de nanoparticules de métaux précieux, en particulier de nanoparticules d'or, d'argent, de palladium et de platine ou de particules hybrides de celles-ci, sur un substrat, pouvant être obtenu selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel l'ensemble comprend deux zones différentes ou plus de nanoparticules de métaux précieux avec un diamètre moyen dans la plage de 5 - 200 nm et avec un espacement moyen dans la plage inférieure à 1 μm , dans lequel sont présentes dans les différentes zones respectivement des nanoparticules de métaux précieux avec un diamètre moyen différent spécifié, et que les différentes zones avec différents diamètres moyens des nanoparticules de métaux précieux forment un ou plusieurs motifs géométriques, qui correspondent à des motifs de diffraction ou des motifs de luminosité se formant par diffraction du rayon au niveau de diaphragmes, arêtes de forme circulaire, elliptiques, rectangulaires, triangulaires ou au niveau d'autres motifs disposés de manière périodique ainsi qu'au niveau de gradients tels que des filtres de gris graduels.
15. Utilisation de la surface de substrat nanostructurée selon la revendication 13 ou l'ensemble selon la revendication 14 dans les domaines de la technologie de la biopuce, de la technique d'imagerie, de l'électronique, du traitement des informations, de la spectroscopie, de la technologie de détection, de l'optique, de la lithographie, en particulier pour fabriquer un masque de lithographie ou un photomasque, une biopuce, un capteur, un dispositif optique, en particulier une lentille de Fresnel, un réseau optique, un réseau de microlentilles ou un transistor.
16. Dispositif comprenant la surface de substrat nanostructurée selon la revendication 13 ou l'ensemble selon la revendication 14.
17. Dispositif selon la revendication 16, dans lequel un masque, en particulier un masque de lithographie ou un photomasque, est une biopuce, un capteur, un dispositif optique, en particulier une lentille de Fresnel, un réseau optique, un réseau de microlentilles ou un transistor.

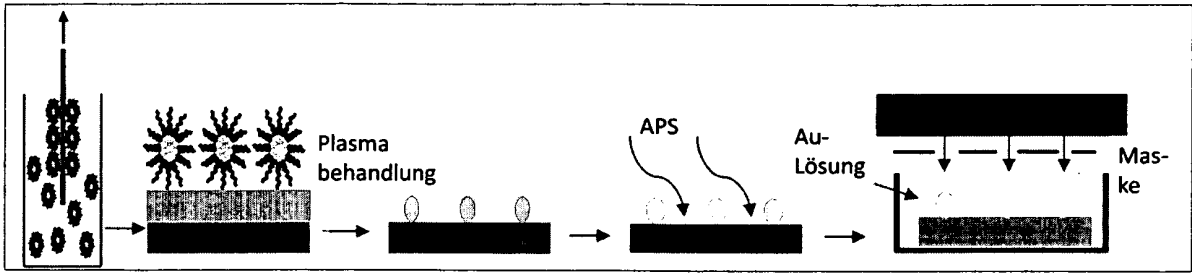


Fig. 1

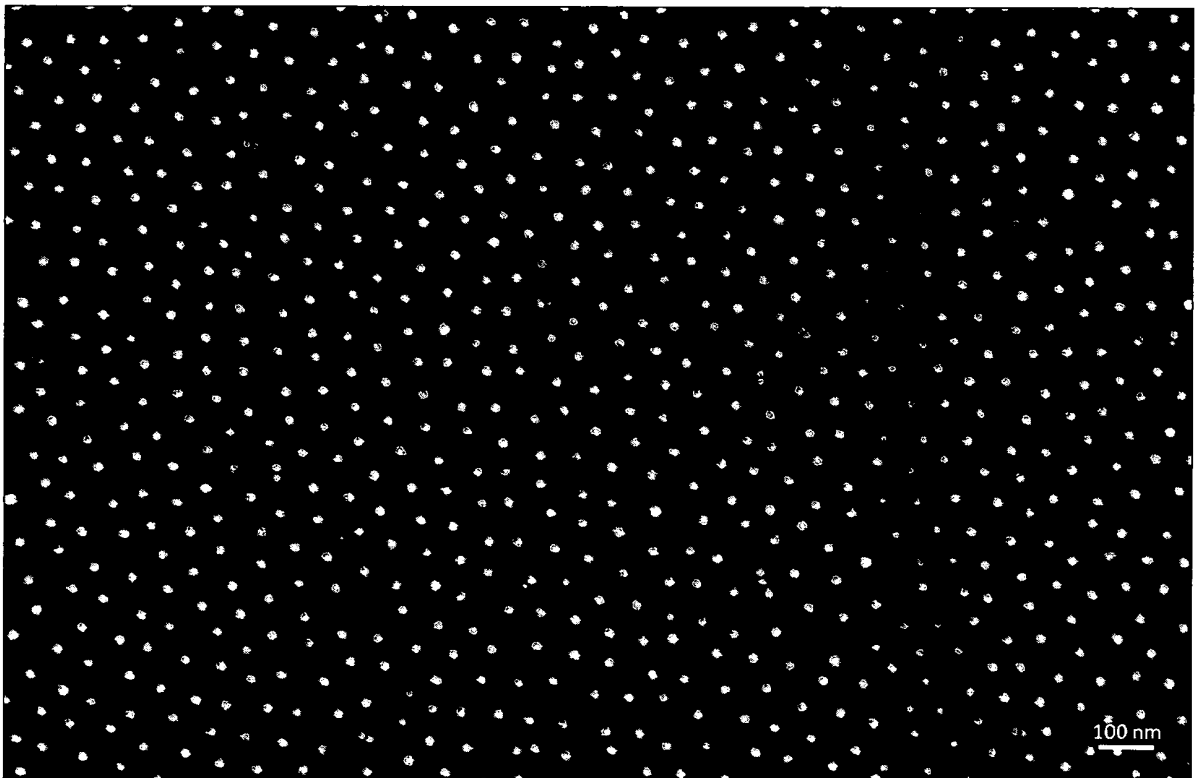


Fig. 2

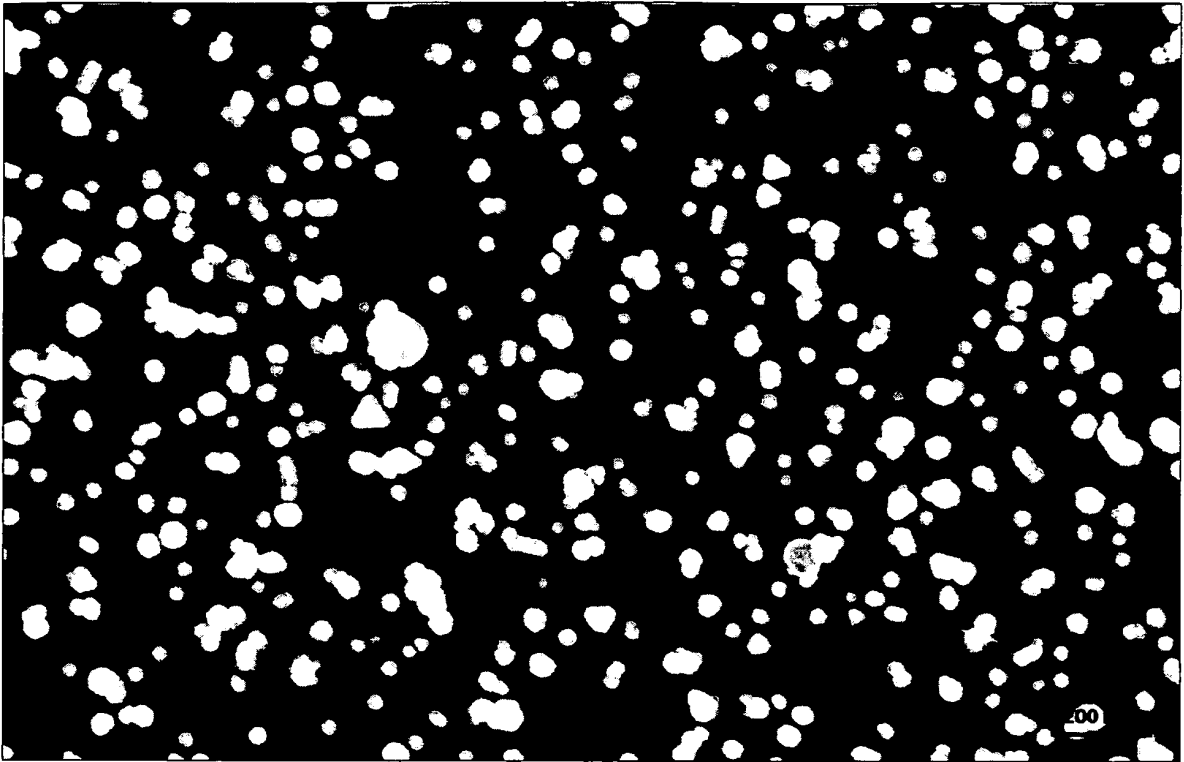


Fig. 3

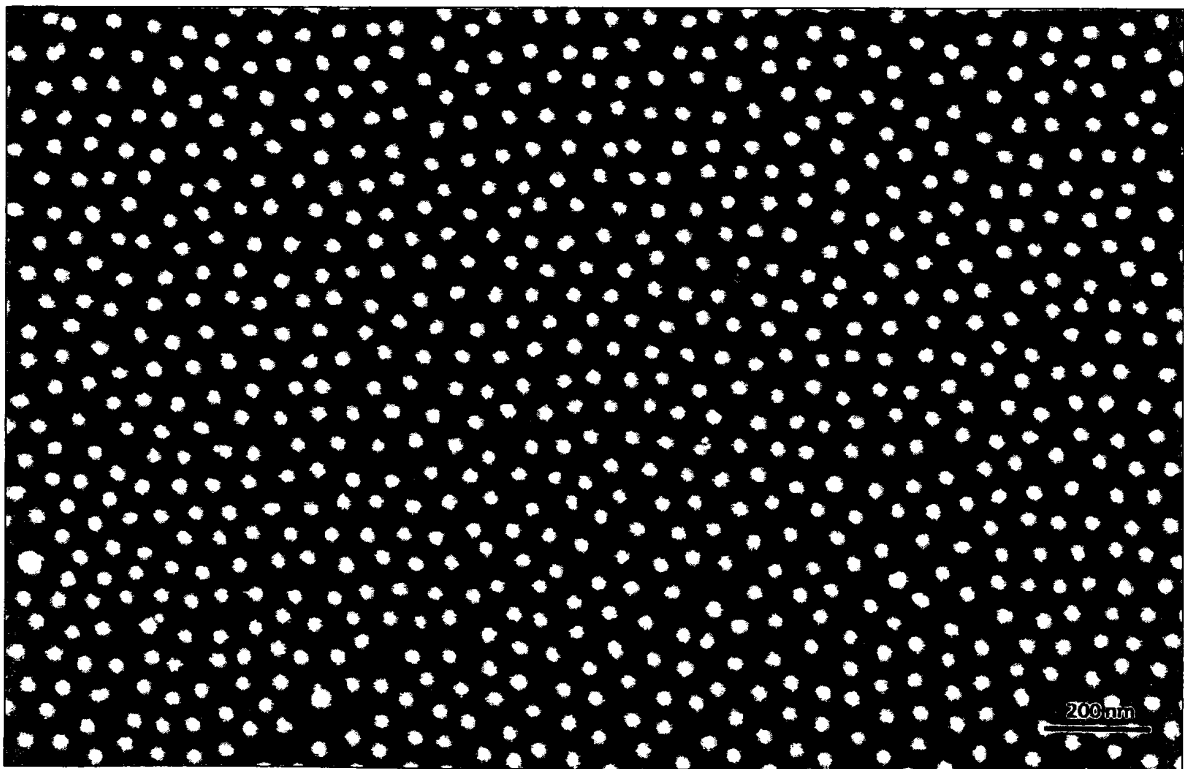


Fig. 4

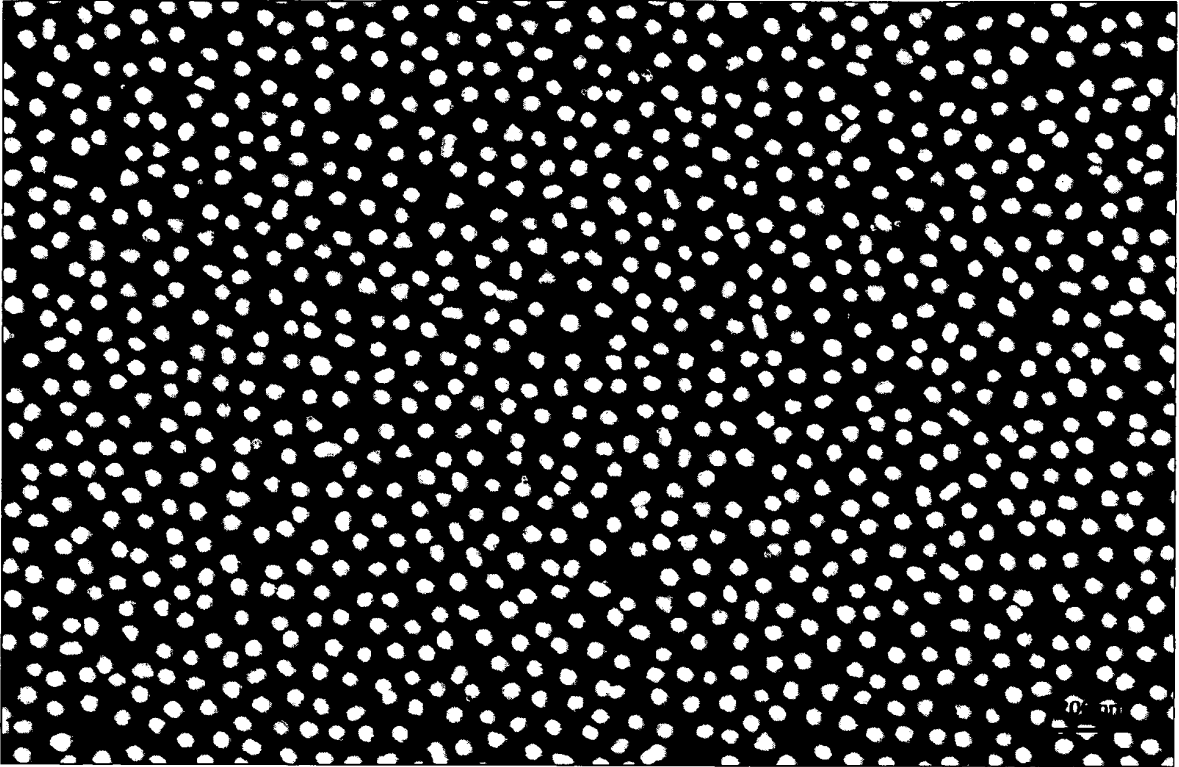


Fig. 5

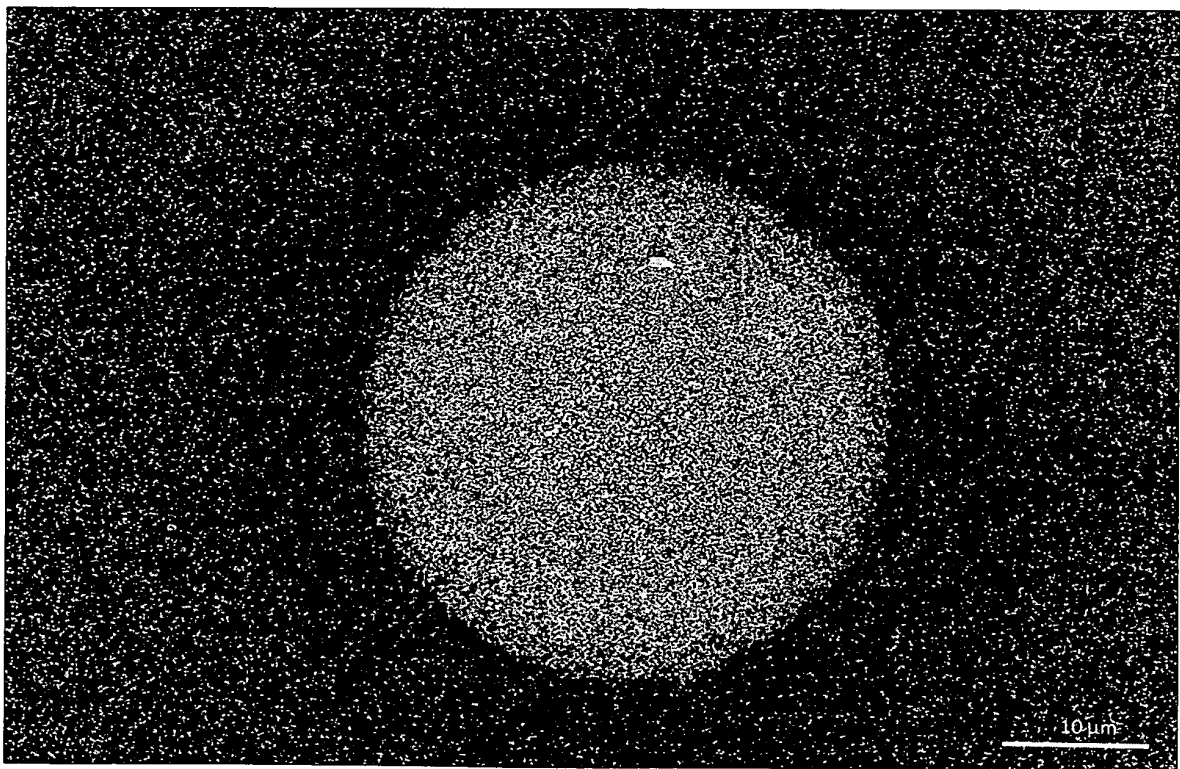


Fig. 6a

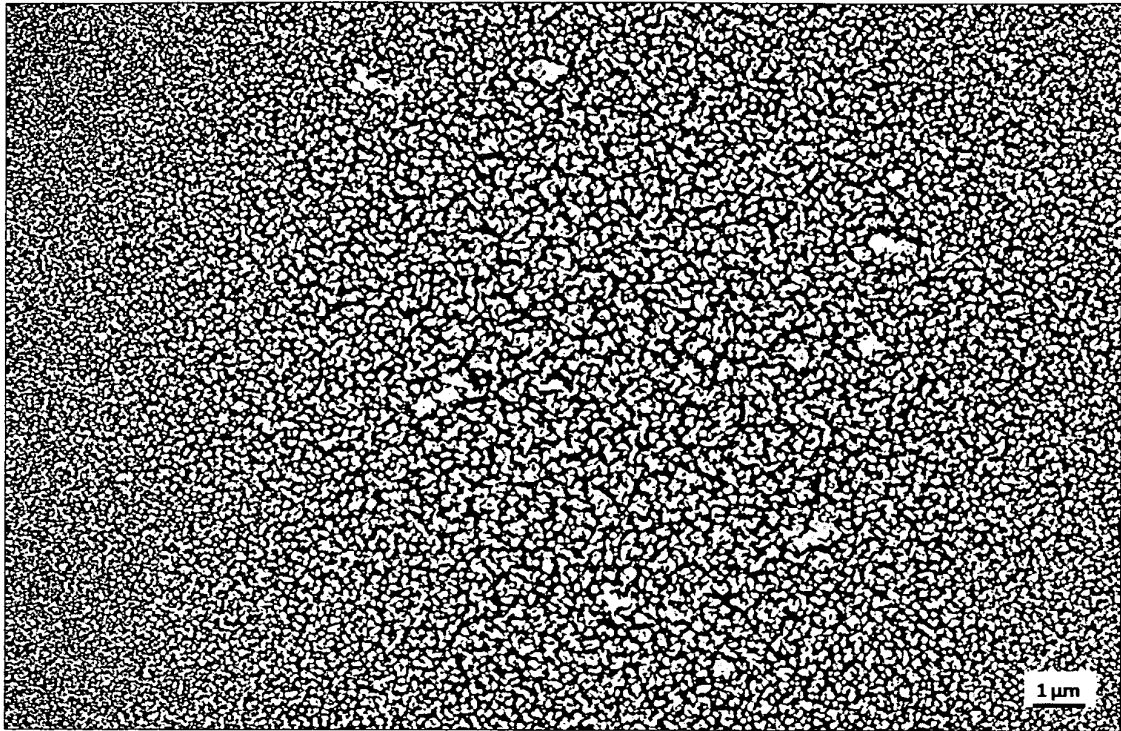


Fig. 6b

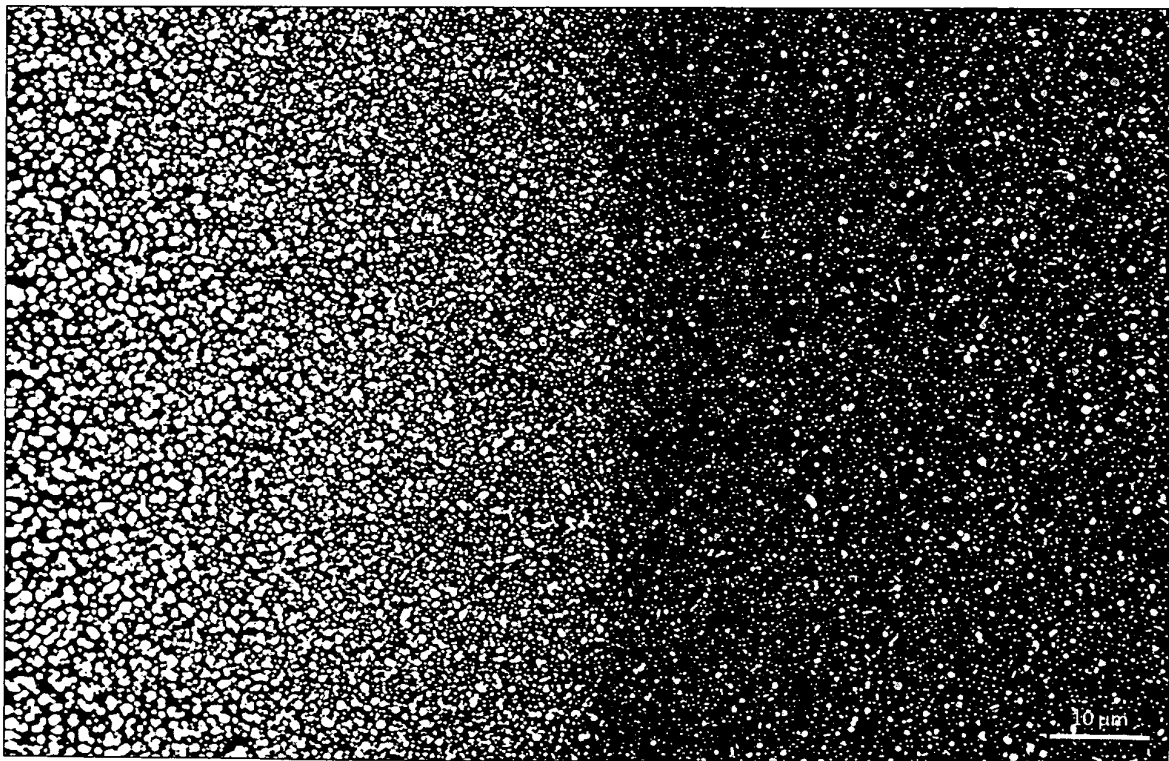


Fig. 6c

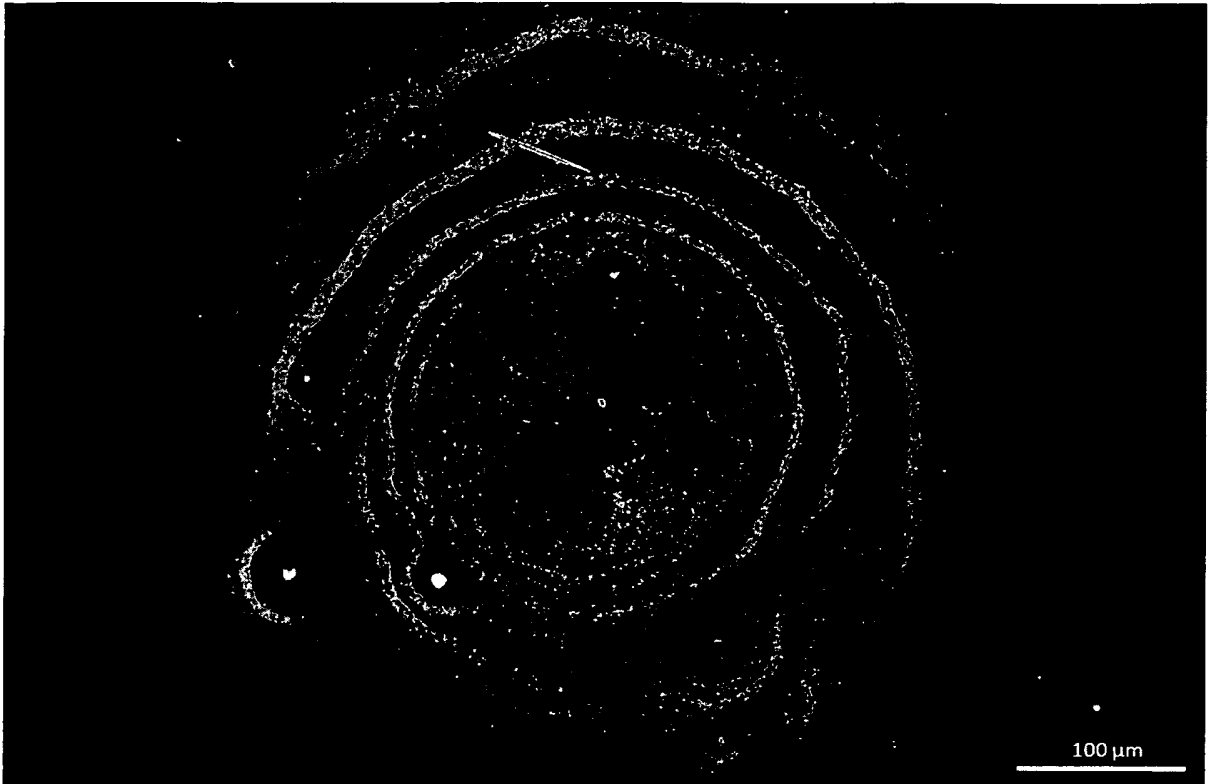


Fig. 7a

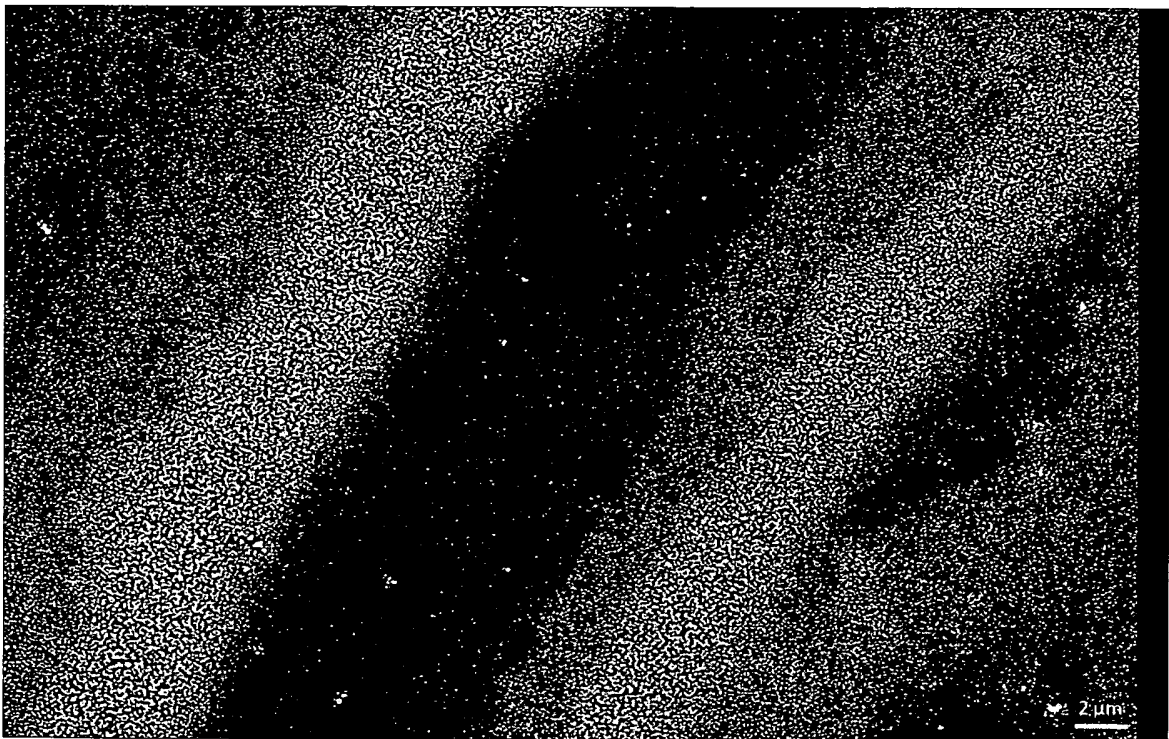


Fig. 7b

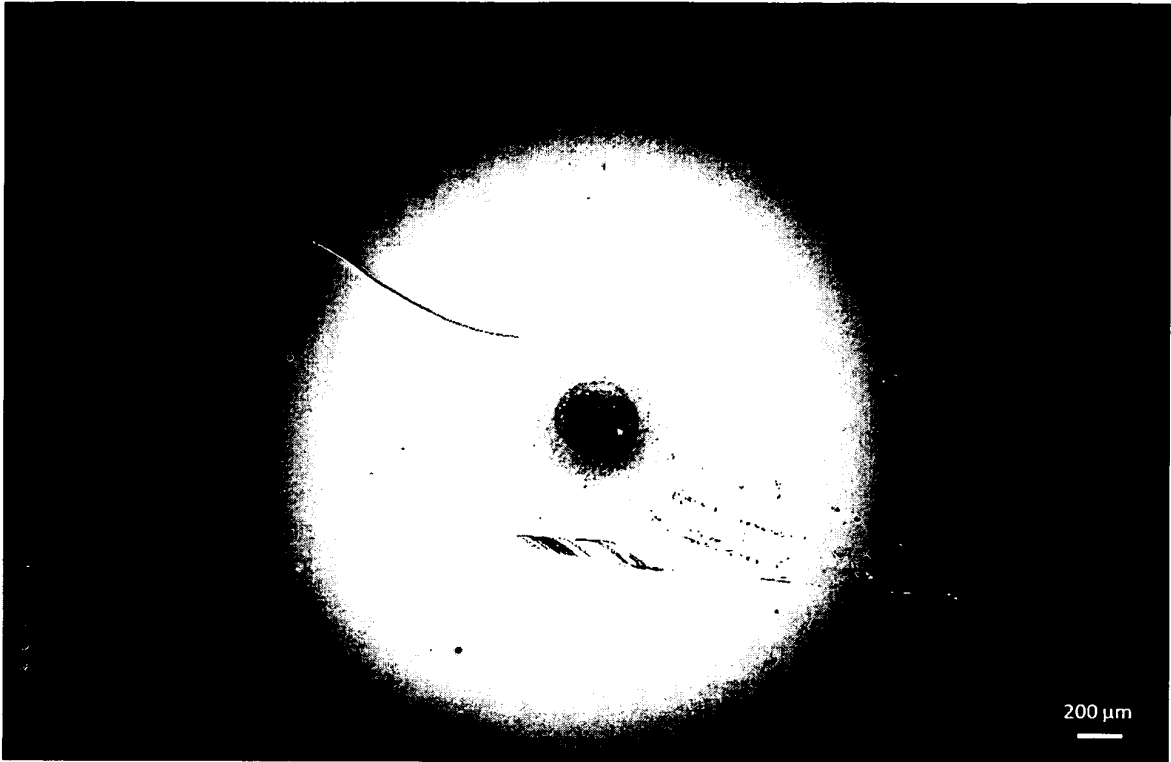


Fig. 8a

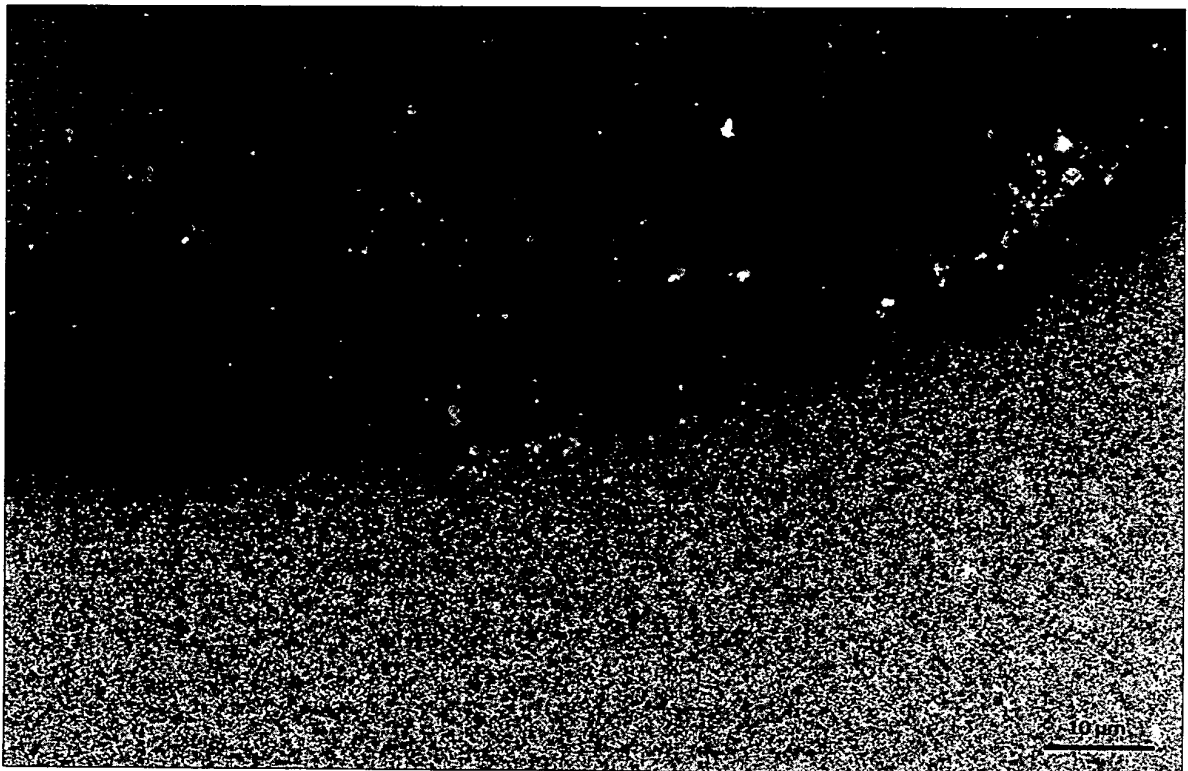


Fig. 8b

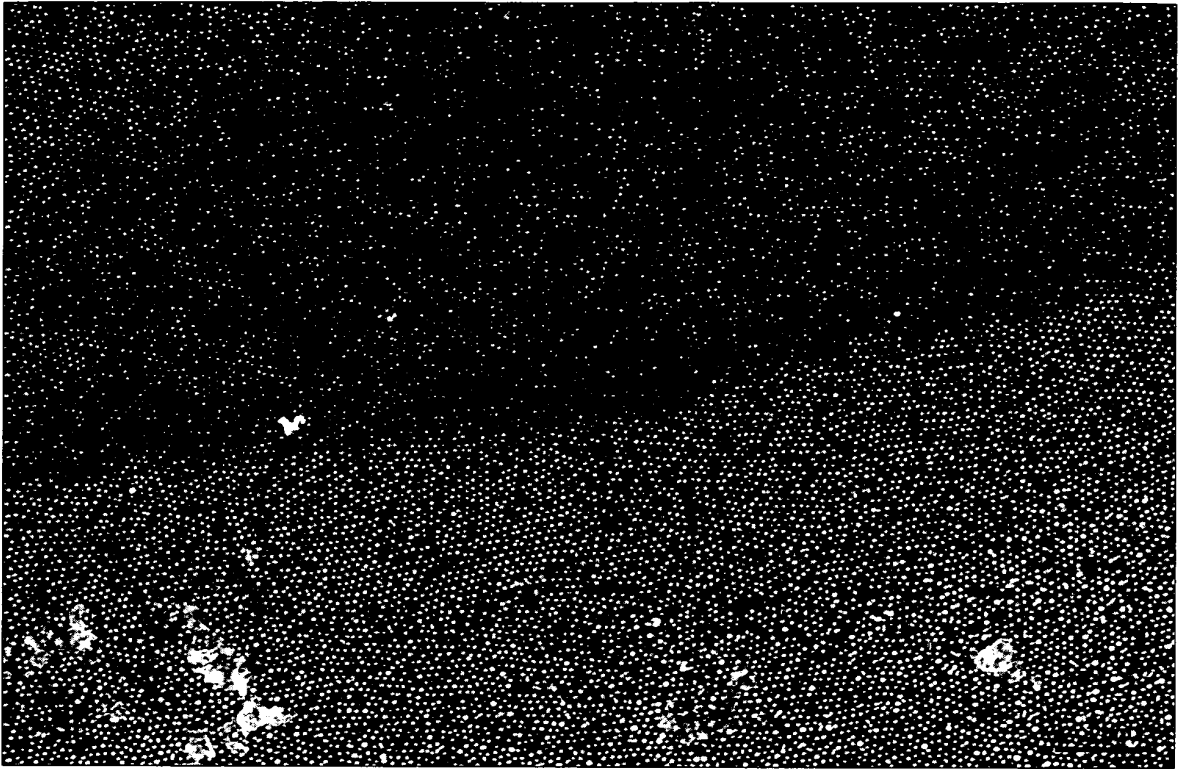


Fig. 8c

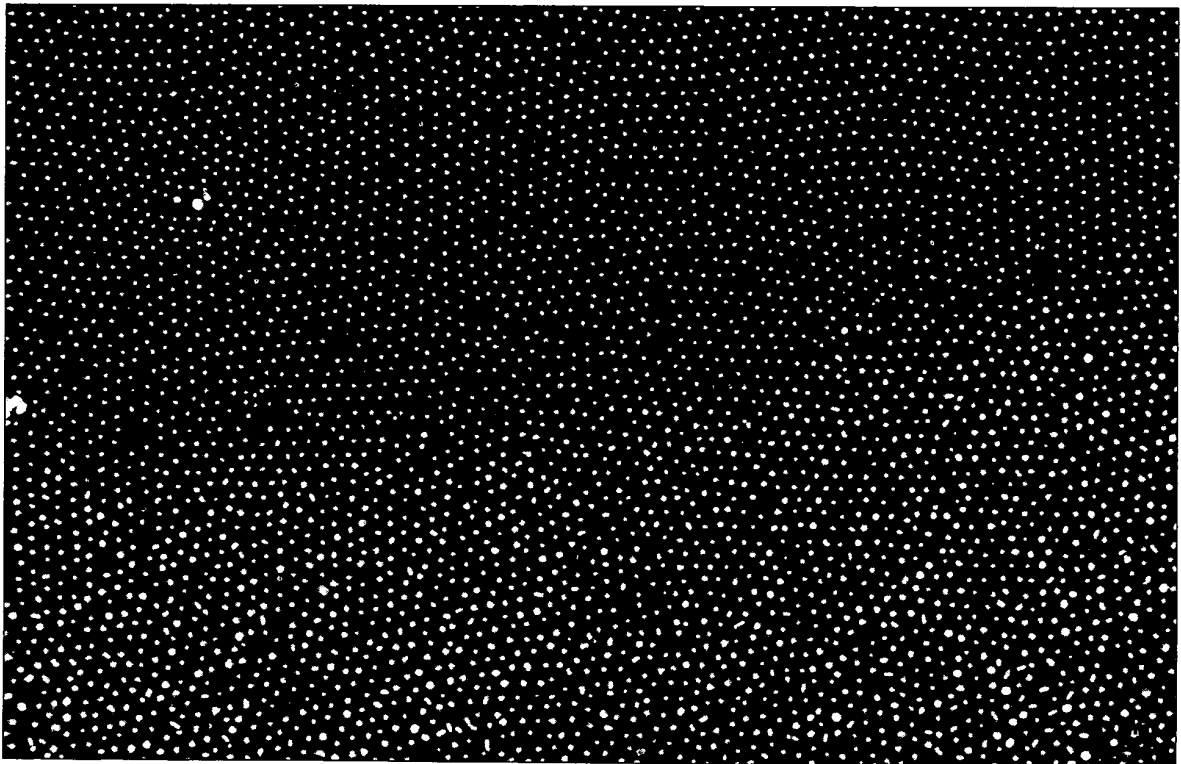


Fig. 8d

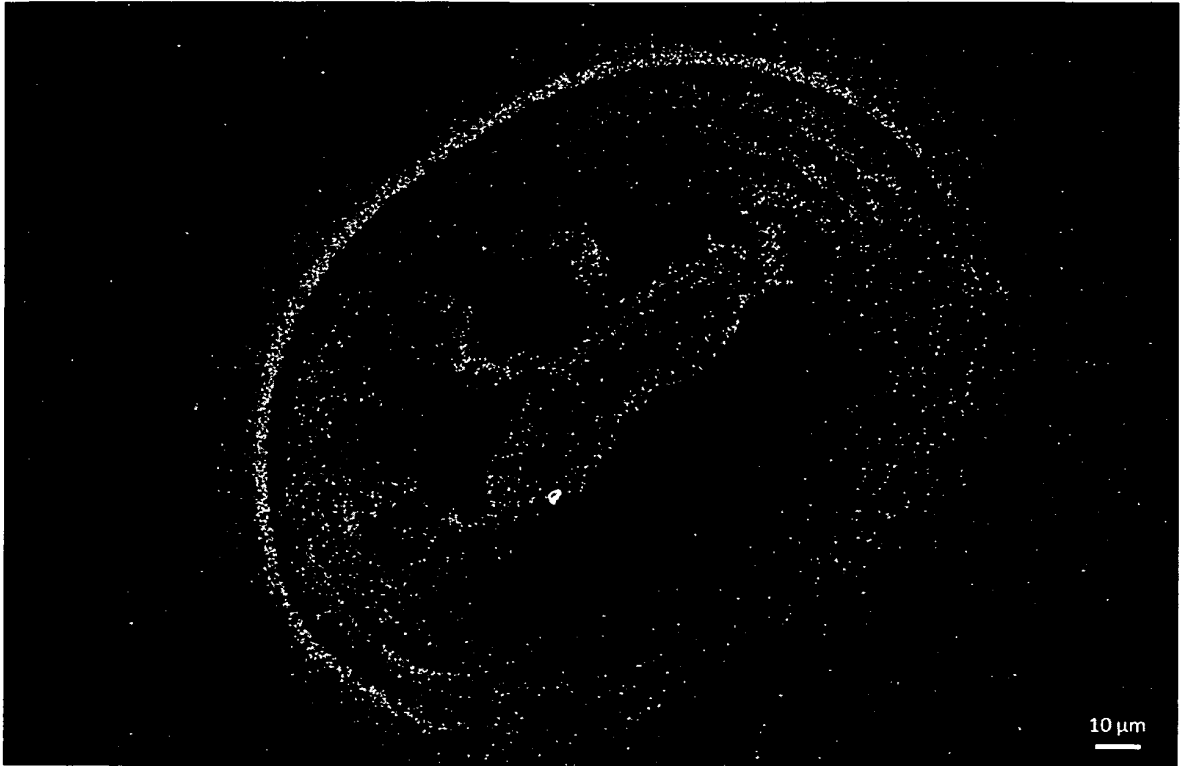


Fig. 9a

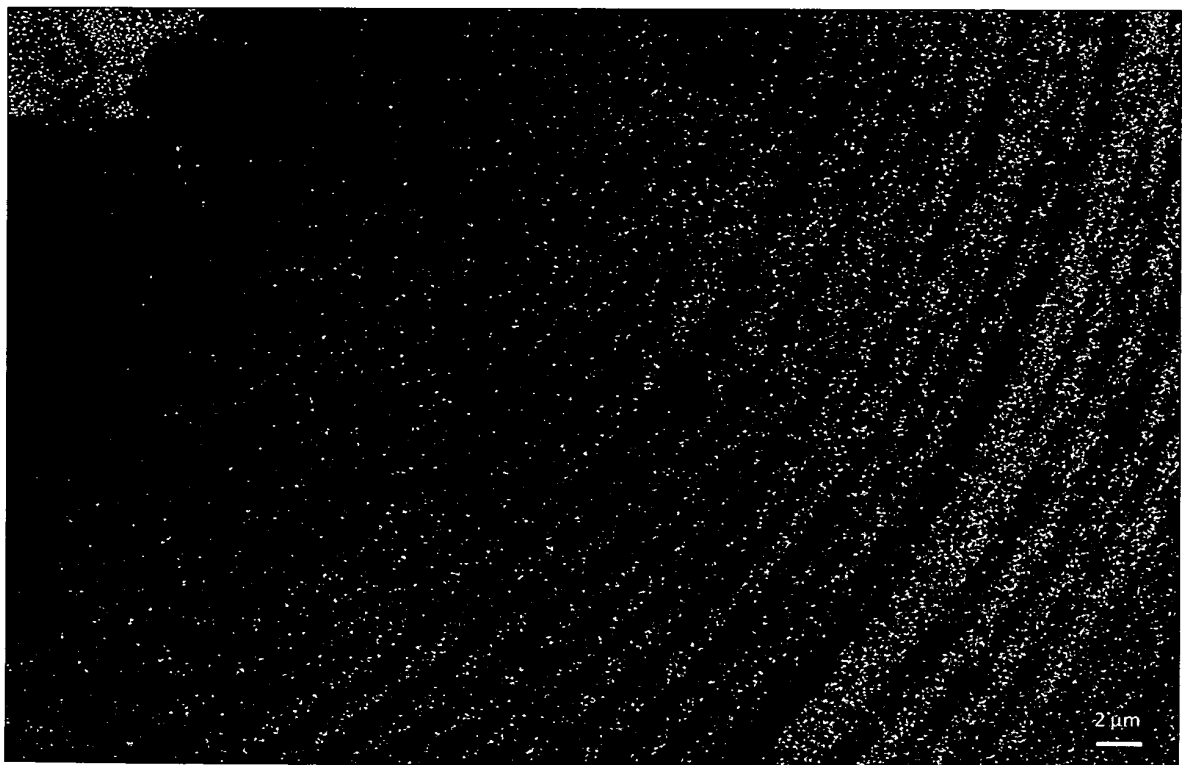


Fig. 9b

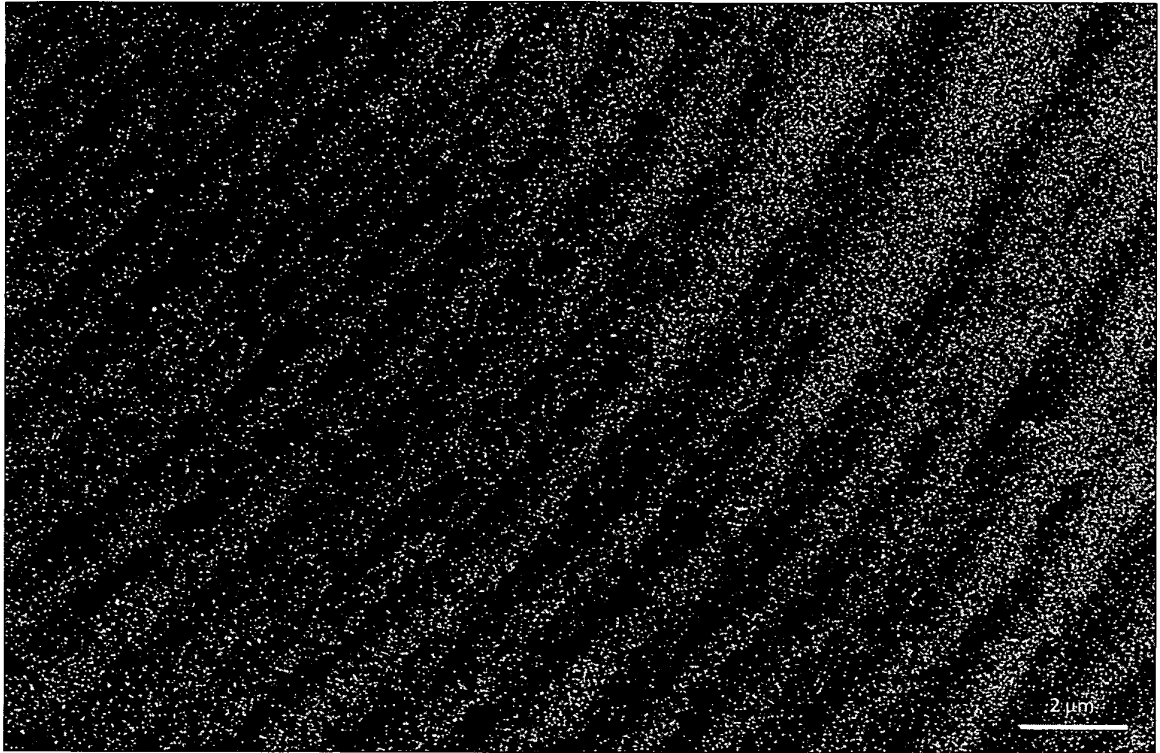


Fig. 9c

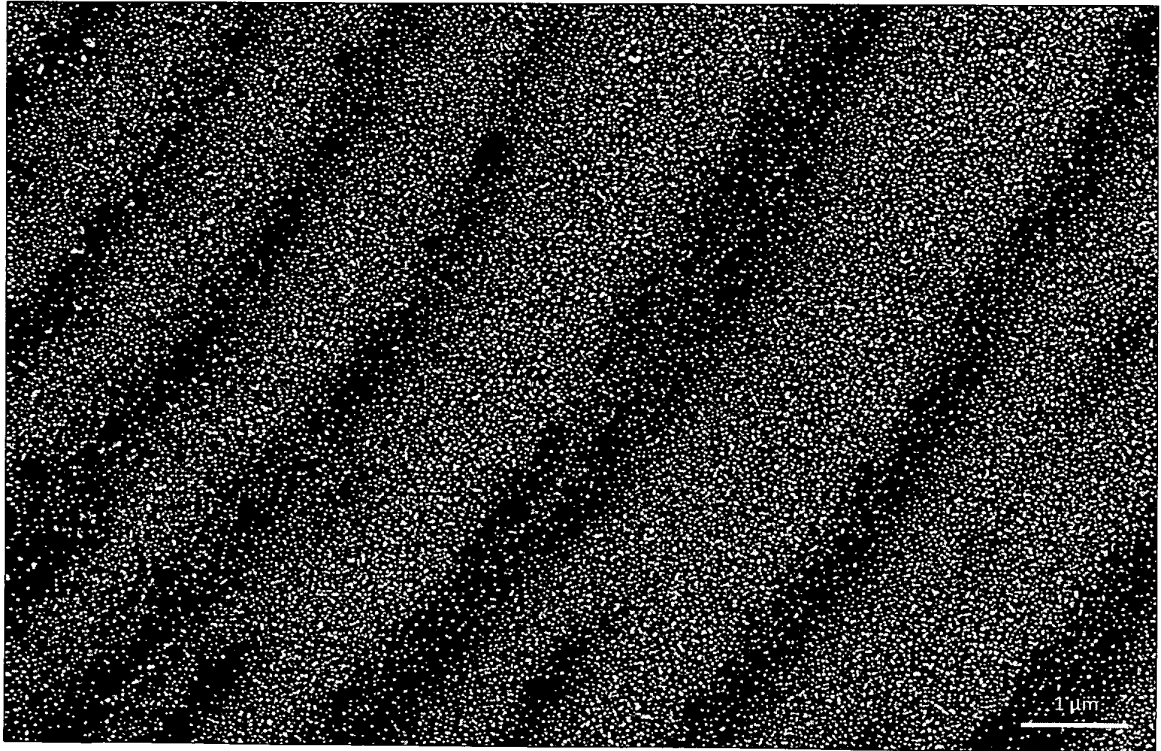


Fig. 9d

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102007017032 [0003]
- EP 20080071981 W [0003]
- DE 102007017032 A1 [0008]
- EP 1626106 A2 [0009]
- EP 1760527 A1 [0010]
- EP 1027157 A [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **DYCKMAN ; BOGATYREV.** *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76 (2), 181-194 [0002]
- **LOHMÜLLER et al.** *NANO LETTERS*, 2008, vol. 8 (5), 1429-1433 [0002] [0024]
- **FAN et al.** *PNAS*, 2003, vol. 100 (1), 6297-6301 [0003]
- **KIMLING et al.** *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, 15700-15707 [0003]
- **HRAPOVIC et al.** *Langmuir*, 2003, vol. 19, 3958-3965 [0003]