

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 195/2017
(22) Anmeldetag: 11.05.2017
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2018

(51) Int. Cl.: **G01N 21/65** (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
H01L 21/67 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)
G01N 21/552 (2014.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
H01L 21/306 (2006.01)
C23C 18/42 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2014030873 A1
CN 105039942 A
WO 2013056186 A1
WO 2014120830 A1
US 2013012022 A1
US 2010122725 A1

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

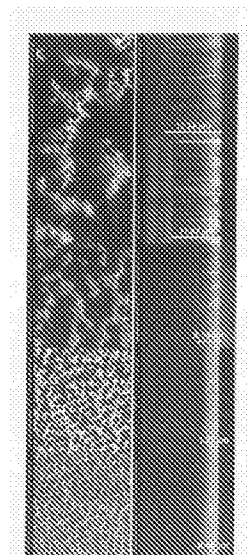
(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
1070 Wien (AT)

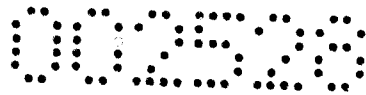
(54) **SERS-Substrat**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von edelmetallmodifizierten Silicium- Nanowires, umfassend einen Schritt des Erzeugens der Silicium-Nanowires in einem Siliciumwafer sowie einen Schritt des Aufbringens eines oder mehrerer Edelmetalle auf die Oberfläche der Nanowires, dadurch gekennzeichnet, dass mit Gold beschichtete Silicium-Nanowires hergestellt werden, indem

a) zunächst die Silicium-Nanowires im Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen unter Variation der Konzentration und/oder der Einwirkdauer einer Ätzlösung erzeugt werden, um die Länge der Nanowires zu steuern; und

b) anschließend die erhaltenen Nanowires mit Gold als Edelmetall durch Sputtern beschichtet werden, wobei die Dauer der Sputterbeschichtung variiert wird, um die Dicke der erhaltenen Goldbeschichtung zu steuern.





ZUSAMMENFASSUNG

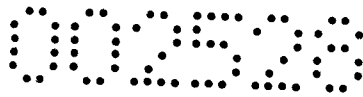
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von edelmetallmodifizierten Silicium-Nanowires, umfassend einen Schritt des Erzeugens der Silicium-Nanowires in einem Siliciumwafer sowie einen Schritt des Aufbringens eines oder mehrerer Edelmetalle auf die Oberfläche der Nanowires,

dadurch gekennzeichnet, dass mit Gold beschichtete Silicium-Nanowires hergestellt werden, indem

a) zunächst die Silicium-Nanowires im Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen unter Variation der Konzentration und/oder der Einwirkdauer einer Ätzlösung erzeugt werden, um die Länge der Nanowires zu steuern; und

b) anschließend die erhaltenen Nanowires mit Gold als Edelmetall durch Sputtern beschichtet werden, wobei die Dauer der Sputterbeschichtung variiert wird, um die Dicke der erhaltenen Goldbeschichtung zu steuern.

(Fig. 1)



Die Erfindung betrifft ein neues Herstellungsverfahren für goldbeschichtete Silicium-Nanowires zur Verwendung als SERS-Substrate.

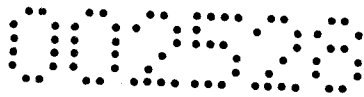
STAND DER TECHNIK

Nanodrähte oder Nanowires (NWs) stellen seit einigen Jahren gängige Substrate für oberflächenverstärkte Raman-Streuung ("surface enhanced Raman scattering", kurz: SERS) dar, zu welchem Zweck sie mit Silber oder Gold oberflächenbehandelt werden. Bei SERS fällt das Raman-Signal von an die Edelmetalloberfläche adsorbierten Molekülen um mehrere Größenordnungen stärker aus als bei der herkömmlichen Raman-Spektroskopie, wenngleich der genaue Mechanismus für dieses Phänomen noch ungeklärt ist. Weitestgehend akzeptiert ist jedoch die Erklärung, dass der Laserstrahl an der Oberfläche des Edelmetalls ein elektromagnetisches Feld induziert. Bereiche mit besonders starken elektromagnetischen Feldern, "Hotspots" genannt, befinden sich zwischen zwei benachbarten, ausreichend nahe beieinander liegenden Edelmetallnanostrukturen. Gelangt ein Analytmolekül in einen solchen Hotspot, wird sein Raman-Signal erheblich verstärkt.

Zur Herstellung solcher mit Silber oder Gold versehener NWs sind verschiedene Verfahren bekannt. So beschreiben etwa Jiwei et al., *Nanoscale Res. Lett.* 8, 495 (2013), die Herstellung von Nanowire-Netzwerken aus blattförmigen NW-Clustern aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO) durch Behandlung einer porösen Aluminiumfolie mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Chromsäure. Darauf wurde eine 50 nm dicke Goldschicht abgeschieden.

Chen et al., *Nanotechnology* 19, 275712 (2008), offenbaren mit Gold-Nanopartikeln (Au-NPs) versehene Indiumphosphid-NWs, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie in einer Länge von etwa 2 μm und Durchmessern von bis zu 50 nm sowie einem Abstand zwischen einzelnen NWs von etwa 120 nm und Abscheidung von Gold-Partikeln mit etwa 50 nm Durchmesser aus einer Aerosol-Phase hergestellt werden.

In letzter Zeit erlangen NWs aus Silicium zunehmende Bedeutung als SERS-Substrate. Beispielsweise offenbaren Convertino et al., *Scientific Reports* 6, Artikel 25099



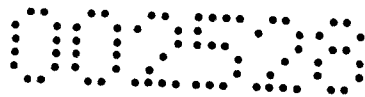
(2016), SiNWs, die durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung ("plasma enhanced chemical vapor deposition", PECVD) bis zu einer Länge von 2 bis 3 μm und Durchmessern von 40 bis 70 nm gezüchtet wurden, auf die anschließend eine Goldschicht von etwa 150 nm Dicke aufgedampft wurde. Aufgrund der Herstellung mittels Gasphasenabscheidung sind die SiNWs allerdings stark ungeordnet.

Yang et al., Dalton Trans. 42, 14324 (2013), offenbaren neben der allgemeinen Erwähnung von Elektronenstrahlolithographie, Photolithographie und oxidkatalysiertem Wachstum (oxide-assisted growth") vor allem ein silberkatalysiertes chemisches Ätzverfahren ("Ag-assisted chemical etching") zur Herstellung von SiNW-Arrays, gefolgt von der Ausbildung von Gold-Nanopartikeln auf der Si-Oberfläche mittels galvanischer Verdrängung ("galvanic displacement"). Dabei werden SiNWs mit Durchmessern zwischen 80 und 200 nm und einer Länge von über 20 μm sowie Goldpartikeln mit Durchmessern von bis zu 80 nm erhalten.

Trotz mitunter recht guter Leistungsfähigkeit der so hergestellten Si-NWs liegen die Nachteile dieser und generell aller bekannten Ausführungsformen von Gold-modifizierten SiNWs in der Gleichmäßigkeit der Struktur und in der Reproduzierbarkeit des jeweiligen Herstellungsverfahrens, weswegen bislang keine Au-modifizierten Si-NWs mit gleichbleibend hoher Empfindlichkeit hergestellt werden können. Vor diesem Hintergrund war das Ziel der Erfindung die Entwicklung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung solcher Nanowires.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von edelmetallmodifizierten Silicium-Nanowires, umfassend einen Schritt des Erzeugens der Silicium-Nanowires in einem Siliciumwafer sowie einen Schritt des Aufbringens eines oder mehrerer Edelmetalle auf die Oberfläche der Nanowires, mit dem Kennzeichen, dass mit Gold beschichtete Silicium-Nanowires hergestellt werden, indem



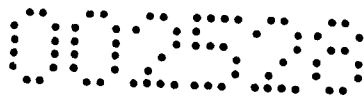
a) zunächst die Silicium-Nanowires im Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen unter Variation der Konzentration und/oder der Einwirkdauer einer Ätzlösung erzeugt werden, um die Länge der Nanowires zu steuern; und

b) anschließend die erhaltenen Nanowires mit Gold als Edelmetall durch Sputtern beschichtet werden, wobei die Dauer der Sputterbeschichtung variiert wird, um die Dicke der erhaltenen Goldbeschichtung zu steuern.

Die Erfinder haben nämlich im Zuge ihrer Forschungen mehrerlei Erkenntnisse gewonnen. Zum einen, dass Gold gegenüber Silber bzw. einem Gemisch aus Gold und Silber zu bevorzugen ist, aber vor allem sich in dem an sich bekannten silberkatalysierten chemischen Nassätzverfahren, vorzugsweise unter Verwendung einer wässrigen Lösung von HF und H₂O₂ als Ätzlösung, die Länge der erzeugten Si-NWs gut reproduzierbar steuern lässt, indem entweder die Einwirkdauer und/oder die Konzentration der Ätzlösung variiert wird. Vorzugsweise wird dabei die Konzentration der Ätzlösung variiert, da dies eine feinere Variation der Ätzbedingungen erlaubt und dadurch bessere Reproduzierbarkeit gewährleistet.

Weiters hat es sich völlig überraschenderweise als vorteilhaft erwiesen, in Schritt a) Silicium-Nanowires mit einer deutlich kürzeren Länge als nach dem Stand der Technik zu erzeugen, nämlich vorzugsweise NWs mit einer Länge < 1,8 µm, noch bevorzugter < 1,5 µm und besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 1,3 µm, wie die späteren Ausführungsbeispiele belegen. Dies ist deswegen so überraschend, da der Fachmann erwartet hätte, dass längere NWs, die folglich über eine größere Oberfläche für die Beschichtung mit Edelmetall verfügen, bessere Ergebnisse liefern würden.

Weiters hat es sich überraschenderweise als vorteilhaft erwiesen, auf die Nanowires in Schritt b) eine relativ dünne Goldschicht, nämlich eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 20 und 70 nm, vorzugsweise zwischen 40 und 60 nm, besonders bevorzugt mit einer Dicke von etwa 50 nm, aufzusputtern. Auch in diesem Fall hätte der Fachmann erwartet, dass eine dickere Goldschicht bessere Ergebnisse liefern würde, da durch eine dickere Goldschicht eine gleichmäßigere Textur und eine größere Menge an Edelmetall für die Ausbildung des elektromagnetischen Felds bereitgestellt werden.



In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung goldbeschichtete Silicium-Nanowires bereit, die durch das erfindungsgemäße Verfahren gemäß dem ersten Aspekt erhalten wurden, zumal mit einer Goldschicht überzogene Silicium-Nanowires bislang unbekannt waren.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand verschiedener nichteinschränkender Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele sowie unter Bezugnahme auf die einzige Zeichnung, Fig. 1, näher beschrieben, die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Silicium-Nanowires unterschiedlicher Längen zeigt.

BEISPIELE

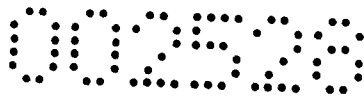
Handelsübliche Siliciumwafer wurden von MEMC bezogen (1-0-0, p-Typ, B-dotiert, 10-20 Ω .cm, 500-550 μ m Stärke, beidseitig poliert) und sämtliche Reagenzien von Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Siliciumwafer wurden mit einer Diamantspitze entlang kristallographischer Achsen zurechtgeschnitten, um rechteckige Stücke mit einer Größe von jeweils 25 x 18 mm zu erhalten. Diese wurden durch 10-minütige Beschallung in Toluol gereinigt und anschließend mit einem mit Toluol getränkten Tuch abgewischt, mit etwa 1 ml Toluol abgespült und im Argonstrom getrocknet. Danach wurden die Probestücke in einer UV/Ozon-Kammer auf beiden Seiten für jeweils 10 min weiter gereinigt.

Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 13

Schritt a): Silberkatalysiertes chemisches Nassätzen

Die Probestücke wurden in der Folge genau 1 min lang in 20 ml einer wässrigen Lösung von HF (6,2 M) und AgNO_3 (5 mM) behandelt, um Silber als Katalysator aufzubringen, mit Wasser abgespült und unmittelbar danach genau 10 min lang mit einer wässrigen Lösung von HF und H_2O_2 mit variierenden Konzentrationen geätzt. Anschließend wurden die Proben erneut mit Wasser abgespült und danach 5 min lang mit einem 1:1-Gemisch aus HNO_3 (65 Gew.-%) und Wasser behandelt, um das Silber



zu entfernen, neuerlich abgespült und schließlich 30 min lang mit einem 4:1-Gemisch aus H_2SO_4 (96 Gew.-%) und H_2O_2 (36 Gew.-%) behandelt, um eine Oxidschicht auszubilden. Dann wurden die Proben für jeweils 5 min in Wasser und anschließend in Aceton eingelegt und schließlich im Argonstrom getrocknet.

In nachstehender Tabelle 1 sind die Konzentrationen der Ätzlösung und die damit erhaltenen (gerundeten) Längen der in den Siliciumwafern erzeugten Si-NWs angegeben.

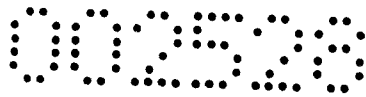
Tabelle 1

Konzentration der Ätzlösung [mol/l]	Länge der Si-NWs [μm]
0,03	0,45
0,06	1,25
0,12	5,13
0,24	11,07
0,36	12,24

In Fig. 1 sind SEM-Aufnahmen der in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Si-NWs jeweils in Seitenansicht und in Draufsicht dargestellt.

Schritt b): Sputterbeschichtung

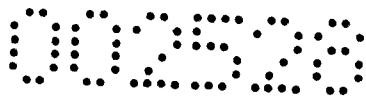
Das Beschichten der Si-NWs wurde auf einem BAL-TEC MED020 Hochvakuum-Sputterbeschichtungssystem durchgeführt. Die wie oben beschrieben geätzten Silicium-Plättchen wurden 10 min lang auf einen Enddruck von 7×10^{-4} mbar evakuiert. Anschließend wurde Argon zudosiert, um eine Argonplasma-Atmosphäre mit einem Druck von 2×10^{-2} mbar zu erzeugen. Gold bzw. Gold und Silber wurden bei einem Plasmastrom von 60 mA abgeschieden, was eine durchschnittliche Abscheidungsrate von 0,6 nm/s ergab. Die Beschichtungsdauer wurde in der Folge variiert, um Gold- bzw. Gold- und Silberschichten unterschiedlicher Dicke aufzubringen. Die erhaltenen Schichtdicken wurden mit einem Schwingquarzkristall vergemessen.



In nachstehender Tabelle 2 sind die Längen der Si-NWs, die Schichtdicken der Edelmetallbeschichtungen und das jeweils verwendete Edelmetall angegeben.

Tabelle 2

Länge der Si-NWs [μm]	Dicke der Edelmetall- schicht [nm]	Edelmetall
0,45	27	Au
0,45	54	Au
0,45	74	Au
0,45	45 + 6	Ag + Au
0,45	40 + 10	Ag + Au
0,45	20 + 25 + 5	Au + Ag + Au
0,45	20 + 20 + 10	Au + Ag + Au
1,25	6	Au
1,25	11	Au
1,25	25	Au
1,25	27	Au
1,25	49	Au
1,25	50	Au
1,25	75	Au
1,25	76	Au
1,25	100	Au
5,13	26	Au
5,13	51	Au
11,07	26	Au
11,07	51	Au
12,24	51	Au



Die in Tabelle 1 angeführten, im obigen Verfahren erhaltenen edelmetallbeschichteten Si-NWs wurden als aktive Oberflächen in einem SERS-Versuch eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden die jeweiligen Au-beschichteten Si-NWs für 24 h in eine 0,05 M Lösung von Thiophenol in Ethanol eingelegt, daraufhin 2 min lang gründlich mit reinem Ethanol gespült und im Argonstrom trockengeblasen. Zur Anregung wurde ein Laserstrahl mit einer Frequenz von 633 nm auf jeweils 25 Messpunkte der Oberfläche jedes Si-NWs in einem 5x5-Raster mit einem Abstand von jeweils 30 μm als potenzielle Hotspots fokussiert und das jeweilige Raman-Spektrum aufgenommen. Jeder Messpunkt, an dem eine Verstärkung des Raman-Signals um zumindest zwei Zehnerpotenzen festgestellt wurde, wurde als tatsächlicher Hotspot gewertet.

Die Versuch wurden mit allen beschichteten Si-NWs jeweils dreimal wiederholt, und die Ergebnisse wurden gemittelt. Nanowires, bei denen sich im Mittel zumindest 1 von 25 Messpunkten (d.h. 4 % der Messpunkte) als Hotspot erwiesen hatte, waren prinzipiell als SERS-Substrat geeignet und wurden daher als positives Ergebnis gewertet. Jene, bei denen sich im Mittel zumindest 3 von 25 Messpunkten (d.h. 12 % der Messpunkte) als Hotspots erwiesen hatte, werden als bevorzugte Ausführungsformen angesehen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass nicht ausgeschlossen ist, dass bestimmte Kombinationen aus Nanowire-Länge und Beschichtungsdicke, die bisher nicht positiv abgeschnitten hatten, sich in zukünftigen Versuchen als geeignet herausstellen können, da die richtige Auswahl der Messpunkte – trotz der erwähnten mehrfachen Wiederholung der einzelnen Versuche – stark vom Zufall abhängt, zumal die bestrahlte Fläche mit 150 x 150 μm nur einen winzigen Bruchteil der gesamten Fläche der eingesetzten Wafer (25 x 18 mm) darstellt.

In der umseitigen Tabelle 3 sind die bisherigen Ergebnisse für alle in Tabelle 2 aufgelisteten NWs angeführt.

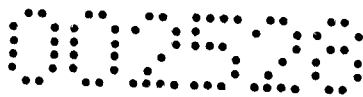
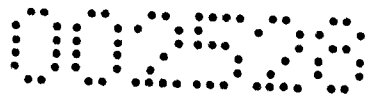


Tabelle 3

Beispiel	Länge der Si-NWs [μm]	Dicke der Edelmetall- schicht [nm]	Edel- metall(e)	Hotspots [%]
Vergleichsbeispiel 1	0,45	27	Au	0
Beispiel 1	0,45	54	Au	36
Beispiel 2	0,45	74	Au	12
Vergleichsbeispiel 2	0,45	45 + 6	Ag + Au	0
Vergleichsbeispiel 3	0,45	40 + 10	Ag + Au	0
Vergleichsbeispiel 4	0,45	20 + 25 + 5	Au + Ag + Au	0
Vergleichsbeispiel 5	0,45	20 + 20 + 10	Au + Ag + Au	0
Vergleichsbeispiel 6	1,25	6	Au	0
Vergleichsbeispiel 7	1,25	11	Au	0
Beispiel 3	1,25	25	Au	20
Beispiel 4	1,25	27	Au	12
Beispiel 5	1,25	49	Au	20
Beispiel 6	1,25	50	Au	30
Vergleichsbeispiel 8	1,25	75	Au	0
Vergleichsbeispiel 9	1,25	76	Au	0
Vergleichsbeispiel 10	1,25	100	Au	0
Vergleichsbeispiel 11	5,13	26	Au	0
Beispiel 7	5,13	51	Au	4
Vergleichsbeispiel 12	11,07	26	Au	0
Beispiel 8	11,07	51	Au	4
Vergleichsbeispiel 13	12,24	51	Au	0

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die besten Ergebnisse mit Au-beschichteten Si-NWs mit Längen von 0,45 μm und 1,25 μm mit Schichtdicken über 20 nm und unter 70 nm erzielt wurden, während sich alle Kombinationen aus Ag und Au als unwirksam erwiesen haben.

Aus einem Vergleich zwischen Vergleichsbeispiel 1 und den Beispielen 1 und 2 ist zu schließen, dass bei der kurzen NW-Länge von nur 0,45 μm und der geringen Schichtdicke von nur 27 nm in Vergleichsbeispiel 1 die Menge an darauf abgeschiedenem Gold nicht ausreichend war, um wirksame Hotspots zu generieren, während in Beispiel 1 bei ebenfalls 0,45 μm NW-Länge, aber der doppelten Schichtdicke von 54 nm



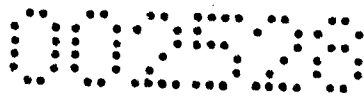
mit 36 % Hotspots das beste Ergebnis aller Versuche erzielt wurde. In den Beispielen 3 und 4 wurden bei einer NW-Länge von 1,25 μm und nur geringfügig variierenden Au-Schichtdicken von 25 nm bzw. 27 nm einerseits gute 20 % und andererseits nur mäßige 12 % Hotspots detektiert, was die erwähnte Zufallsabhängigkeit der Messmethode unterstreicht.

Letzteres folgt auch aus einem Vergleich der Beispiele 5 und 6 mit einer NW-Länge von 1,25 μm und nahezu identischen Schichtdicken von 49 nm bzw. 50 nm: In einem Fall wurden 20 %, d.h. 5 von 25 Hotspots, im anderen Fall jedoch im Mittel sogar 30 %, d.h. 7,5 von 25 Hotspots ermittelt.

Bei der kürzesten getesteten NW-Länge von nur 0,45 μm wurden bei der hohen Schichtdicke von 74 nm in Beispiel 2 ebenfalls noch 12 % Hotspots nachgewiesen, während in den Vergleichsbeispielen 8 und 9 bei einer NW-Länge von 1,25 μm und Au-Schichtdicken von 75 nm bzw. 76 nm (im Mittel) kein einziger Hotspot auftrat.

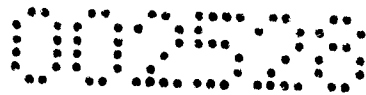
Auffällig ist zudem, dass die bei Schichtdicken um die 50 nm die meisten guten Ergebnisse erzielt wurden. Sogar bei sehr großen NW-Längen von rund 5 μm bzw. rund 11 μm wurde bei 51 nm Schichtdicke jeweils ein Hotspot festgestellt.

Angesichts der obigen Ergebnisse ist zu erwarten, dass auch andere gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Au-beschichtete Si-NWs imstande sein könnten, vergleichbare gute Resultate zu zeitigen – vor allem, wenn sie einerseits NW-Längen zwischen etwa 0,30 und 1,80 μm oder zwischen 0,40 μm und etwa 1,50 oder etwa 1,30 μm und/oder Au-Schichtdicken zwischen etwa 20 und etwa 70 nm, vorzugsweise zwischen etwa 40 und etwa 60 nm und insbesondere im Bereich von etwa 50 nm aufweisen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von edelmetallmodifizierten Silicium-Nanowires, umfassend einen Schritt des Erzeugens der Silicium-Nanowires in einem Siliciumwafer sowie einen Schritt des Aufbringens eines oder mehrerer Edelmetalle auf die Oberfläche der Nanowires,
dadurch gekennzeichnet, dass mit Gold beschichtete Silicium-Nanowires hergestellt werden, indem
 - a) zunächst die Silicium-Nanowires im Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen unter Variation der Konzentration und/oder der Einwirkdauer einer Ätzlösung erzeugt werden, um die Länge der Nanowires zu steuern; und
 - b) anschließend die erhaltenen Nanowires mit Gold als Edelmetall durch Sputtern beschichtet werden, wobei die Dauer der Sputterbeschichtung variiert wird, um die Dicke der erhaltenen Goldbeschichtung zu steuern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) unter Verwendung einer wässrigen Lösung von HF und H₂O₂ als Ätzlösung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die Steuerung der Länge der Nanowires durch Variieren der Konzentration der Ätzlösung erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) Silicium-Nanowires mit einer Länge < 1,8 µm erzeugt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Silicium-Nanowires mit einer Länge < 1,5 µm erzeugt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Silicium-Nanowires mit einer Länge zwischen 0,4 und 1,3 µm erzeugt werden.



7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Nanowires in Schritt b) eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 20 und 70 nm aufgesputtert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 40 und 60 nm aufgesputtert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Goldschicht mit einer Dicke von etwa 50 nm aufgesputtert wird.
10. Goldbeschichtete Silicium-Nanowires, erhalten durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Wien, am 11. Mai 2017

Technische Universität Wien
vertreten durch:

Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
G01N 21/65 (2006.01); **C23C 14/16** (2006.01); **C23C 14/34** (2006.01); **H01L 21/67** (2006.01); **G01N 21/64** (2006.01); **G01N 21/552** (2014.01); **B82Y 30/00** (2011.01); **H01L 21/306** (2006.01); **C23C 18/42** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
G01N 21/65 (2013.01); **C23C 14/16** (2013.01); **C23C 14/34** (2013.01); **H01L 21/67086** (2013.01); **G01N 21/648** (2016.11); **G01N 21/658** (2016.11); **G01N 21/554** (2013.01); **B82Y 30/00** (2017.08); **H01L 21/30604** (2013.01); **C23C 18/42** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
 G01N, H01L, B82Y, C23C

Konsultierte Online-Datenbank:
 WPI, EPODOC, Volltext

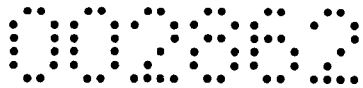
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **11.05.2017** eingereichten Ansprüchen **1-10** erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
Y	US 2014030873 A1 (HUNG YUNG-JR, LEE SAN-LIANG) 30. Januar 2014 (30.01.2014) Absatz [0080].	1-10
Y	CN 105039942 A (UNIV XI AN JIAOTONG) 11. November 2015 (11.11.2015) das ganze Dokument.	1-10
A	WO 2013056186 A1 (UNIV CALIFORNIA et al.) 18. April 2013 (18.04.2013) Absatz [0045], [0057].	1-10
A	WO 2014120830 A1 (BANDGAP ENG INC) 07. August 2014 (07.08.2014) das ganze Dokument.	1-10
A	US 2013012022 A1 (HUNG YUNG-JR et al.) 10. Januar 2013 (10.01.2013) Abs. [0025]-[0029].	1-10
A	US 2010122725 A1 (BUCHINE BRENT A et al.) 20. Mai 2010 (20.05.2010) Abs. [0077]-[0078]	1-10

Datum der Beendigung der Recherche: 19.10.2017	Seite 1 von 1	Prüfer(in): ROBISCH Nicolas
---	---------------	--------------------------------

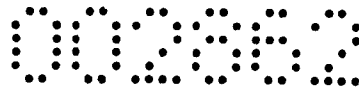
^{*)} **Kategorien** der angeführten Dokumente:

<p>X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.</p> <p>Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.</p>	<p>A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.</p> <p>P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.</p> <p>E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „älteres Recht“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).</p> <p>& Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.</p>
--	--



Geänderte PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von edelmetallmodifizierten Silicium-Nanowires, umfassend einen Schritt des Erzeugens der Silicium-Nanowires in einem Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen sowie einen Schritt des Aufbringens eines oder mehrerer Edelmetalle auf die Oberfläche der Nanowires, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit Gold beschichtete Silicium-Nanowires hergestellt werden, indem
 - a) zunächst die Silicium-Nanowires im Siliciumwafer durch silberkatalysiertes chemisches Nassätzen mit einer Ätzlösung erzeugt werden, wobei die Konzentration und die Einwirkdauer der Ätzlösung so aufeinander abgestimmt werden, dass Nanowires mit einer Länge $< 12 \mu\text{m}$ gebildet werden; und
 - b) anschließend die erhaltenen Nanowires mit Gold als Edelmetall durch Sputtern beschichtet werden, wobei die Dauer der Sputterbeschichtung so gewählt wird, dass eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 20 und 74 nm gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) unter Verwendung einer wässrigen Lösung von HF und H_2O_2 als Ätzlösung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die Einwirkdauer konstant gehalten und die Konzentration der Ätzlösung variiert wird, um die Länge der Nanowires zu steuern.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) Silicium-Nanowires mit einer Länge $< 1,8 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 1,5 \mu\text{m}$, noch bevorzugter zwischen 0,4 und 1,3 μm , erzeugt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Nanowires in Schritt b) eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 40 und 60 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm, aufgesputtert wird.



6. Goldbeschichtete Silicium-Nanowires, erhalten durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die eine Länge $< 12 \mu\text{m}$ und eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 20 und 74 nm aufweisen.
7. Goldbeschichtete Silicium-Nanowires nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Länge $< 1,8 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 1,5 \mu\text{m}$, noch bevorzugter zwischen 0,4 und 1,3 μm , aufweisen.
8. Goldbeschichtete Silicium-Nanowires nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Goldschicht mit einer Dicke zwischen 40 und 60 nm, vorzugsweise von etwa 50 nm, aufweisen.
9. Verwendung von goldbeschichteten Silicium-Nanowires nach einem der Ansprüche 6 bis 8 als SERS-Substrate.

Wien, am **28. Mai 2018**

Technische Universität Wien
vertreten durch:

Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltkanzlei