



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 007 309 U1**

(12)

GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: GM 583/03
(22) Anmeldetag: 22.08.2003
(42) Beginn der Schutzdauer: 15.11.2004
(45) Ausgabetag: 25.01.2005

(51) Int. Cl.⁷: **C23C 22/73**
C25D 15/00

(73) Gebrauchsmusterinhaber:
PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT
A-6600 REUTTE, TIROL (AT).

(72) Erfinder:
LÜDTKE ARNDT DR.
EHENBICHL, TIROL (AT).
PUIPPE JEAN-CLAUDE DR.
ST. SULPICE (CH).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SCHICHT ODER EINES FILMES AUS EINEM METALL
"NANOTUBE" VERBUNDWERKSTOFF

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht oder eines Films aus einem Metall-Nanotube-Verbundwerkstoff in einer solchen geometrischen Ausgestaltung und von solcher mechanischer Stabilität, dass eine technische Nutzung der vorteilhaften Nanotube Werkstoffeigenschaften im Verbundwerkstoff in kommerziellen Anwendungen gegeben ist, insbesondere die Nutzung als Elektronen-Emitter-Bauteil.

Der Verbundwerkstoff wird durch gemeinsame galvanische Abscheidung von Metall und von im Galvanisierbad als Dispersoid eingebrachten Nanotube-Teilchen auf der Oberfläche eines als Elektrode dienenden Basiskörpers erhalten.

Der Nanotube-Teilchen-Anteil im Verbundwerkstoff liegt üblicherweise bei 5 bis 20 Vol. %.

AT 007 309 U1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Nanotube-Verbundwerkstoffes in Form eines mechanisch stabilen Materialfilmes oder einer auf einem Basiskörper aufgetragenen Verbundschicht.

Carbon Nanotubes (CNT) sind räumlich strukturierte, kristallin aufgebaute Kohlenstoffteilchen von einer im Nanometerbereich liegenden Teilchengröße, deren erstmalige synthetische Ausbildung und die Kenntnis deren Werkstoffeigenschaften nur wenige Jahre zurückliegen. Sie besitzen herausragende physikalische und chemische Eigenschaften. Deren thermische und elektrische Leitfähigkeit, mechanische Härte und chemische Beständigkeit ist in etwa vergleichbar mit denen der Fullerene und denen von Diamant.

Entsprechend groß ist das Interesse an der wissenschaftlich technischen Verwendung von CNT als Werkstoff für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungsgebiete.

Neben den Carbon Nanotubes wurden andere Nanotubes, diesen hinsichtlich kristalliner Struktur, Abmessungen und Werkstoffeigenschaften vergleichbare Teilchen unter Einbindung der chemischen Elemente Si, B, N und/oder O synthetisiert. Sie werden im Weiteren ohne Unterscheidung einheitlich unter dem Begriff Nanotubes oder Nanotube-Teilchen geführt, ausgenommen dort, wo konkret auf eine Stoffart, z.B. Carbon Nanotubes Bezug genommen wird.

Nanotube-Teilchen werden in der Regel aus Komponenten einer heißen Gasphase synthetisch gewonnen, und zwar als auf einem geeigneten Substrat epitaxisch aufwachsende, rohr- oder stängelartige Teilchen.

Nanotube-Teilchen mit einer, der für Fullerene vergleichbaren Grundstruktur, weisen einen Durchmesser von kleiner 100 Nanometern und Längen von bis zu einigen Millimetern auf.

Bis heute ist indes kein in sich mechanisch stabiler Körper aus Nanotube-Teilchen, oder eine auch nur zu einem solch hohen Volumenanteil aus Nanotube-Teilchen bestehende, auf einem Basiskörper aufgetragene, mechanisch stabile Schicht geeigneter Abmessungen und Strukturen fertigbar, über deren Verwendung als Bauteil eine Nutzung der vorteilhaften Nanotube-Werkstoffeigenschaften hinreichend möglich ist.

Unter den potentiellen Anwendungsgebieten für den Nanotube-Werkstoff besitzt dessen Verwendung als Elektronen-Emitter-Werkstoff vorrangige Bedeutung. Dabei spielt die Ausrichtung der längsgestreckten Nanotube-Teilchen in einer Richtung möglichst senkrecht zur Emitter-Oberfläche eine wichtige Rolle. Auch diese Zusatzforderung konnte bisher in Verbindung mit dem Wunsch nach mechanisch stabilen Filmen oder Schichten nicht zufriedenstellend nachgekommen werden.

Im Experimentalbereich werden bis heute mangels geeigneter Fertigungsverfahren für mechanisch stabile Nanotube-Werkstoffe solche Schichten aus Nanotube-Teilchen genutzt, wie sie üblicherweise zum Zweck der Nanotube-Pulver Rohstoffgewinnung auf für eine Nukleierung aus der Gasphase vorbehandelten Substraten in der Art von nur unbefriedigend haftenden, stängelartig auf der Substratoberfläche aufwachsenden, voneinander beabstandeten Nanotube-Teilchen gebildet werden. Die Nanotube-Teilchen in so gebildeten Schichten brechen bereits bei kleiner mechanischer Scherbeanspruchung ab. Sie lassen sich zur Rohstoffgewinnung auch dementsprechend problemlos einzeln von der Substratoberfläche ablösen.

Mit dem Ziel einer Haftverbesserung wurde bereits vorgeschlagen, die auf einem Substrat aufgewachsenen Nanotube-Teilchen über ein CVD Verfahren mittels nachträglicher metallischer Beschichtung in der Art eines Hintergießens mechanisch zu stabilisieren. Die Ergebnisse waren wenig zufriedenstellend. Das Hintergießen gelang allenfalls lückenhaft und ergab keine gesamtheitlich verbesserte mechanische Stabilität. Aufwand und Wirkung stehen in keinem wirtschaftlichen Verhältnis.

Entsprechend der EP 1 198 414 wurde das vorgenannte Verfahren dahingehend erweitert, dass die „hintergossene“ Verbundschicht als Ganzes von der Substratoberfläche abgehoben und die abgehobene Werkstoff Verbundschicht zur oberflächlichen Freistellung der Nanotube-Teilchen wahlweise nachbehandelt wird. Nachteile dieses Verfahrens sind neben den hohen Fertigungskosten die zuvor beschriebene porenhaltige, nach wie vor mechanisch instabile Schicht.

Die japanische Offenlegungsschrift 10-149760 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Elektronen-Emitter-Werkstoffes, bei dem Carbon Nanotubes wie „fallende Bäume“ auf einer Substratoberfläche aufgebracht und bei dem auf dieser Einheit anschließend mittels eines Lichtbogen Entladungsverfahrens Kohlenstoff sublimiert wird. Der so erhaltene Werkstoff wird beispielsweise mittels einer Haftschicht auf einem Elektroden Grundkörper aufgebracht. Das Verfahren ist sehr

unwirtschaftlich. Die für Elektronen-Emitter gewünschte Ausrichtung der Teilchen weitgehend senkrecht zur Schichtoberfläche wird nicht erreicht.

Ein für kommerzielle Verwendung höchst unwirtschaftliches Verfahren ist das Anbringen von Poren, bzw. Sacklöchern in der Oberfläche einer zuvor gefertigten Oxidschicht und das gezielte Einwachsen von Carbon Nanotube-Teilchen nach bekannten Gas-Katalyse-Verfahren in diesen Poren bzw. Löchern, wie es in der japanischen Offenlegungsschrift 10-12124 genannt ist.

De Heer et al haben in einem, in der Zeitschrift Science, 270 (1995), S. 1179 veröffentlichten Fachaufsatz vorgeschlagen, als Suspension in eine Flüssigkeit eingebrachte Carbon Nanotubes-Teilchen in den Mikroporen eines keramischen Filters einzufangen, den Filter anschließend auf eine Folie aus plastisch verformbarem Material zu pressen und dabei die Teilchen auf die Folie zu übertragen. Der in der Folien-Oberflächenzone erreichbare, nur geringe Nanotube-Teilchen Anteil im Plastik / Teilchen-Verbund lässt die Werkstoffeigenschaften der Nanotube-Teilchen nur unbefriedigend zur Wirkung kommen. Der Verbund als Ganzes ist thermisch und elektrisch schlecht leitend.

Die EP 1 225 613 A1 beschreibt ein Elektronen-Emitter-Element aus einem Basiskörper und einer auf diesem angebrachten Kalt-Kathoden-Einheit, wobei letztere aus einem Verbund von mindestens zwei Werkstoffen in Teilchenform unterschiedlicher Elektronen Emissivität besteht.

Der erstere Werkstoff kann aus Nanotube-Teilchen bestehen, in dem die Elemente C, Si, B, N und O eingebaut sind. Der zweite Werkstoff kann ein Metall wie Al oder Ti sein, ist vorzugsweise kugelförmig gestaltet und kann beispielsweise in Whiskerform vorliegen. Die Teilchen aus beiden Werkstoffen werden auf dem Basiskörper nacheinander aufgestreut. Als Haftvermittler zwischen Streuteilchen und Basiskörper dienen bekannte organische Klebewerkstoffe, die dem Teilchen Streugut als festes Granulat beigegeben werden, beim Erhitzen der bestreuten Einheit erschmelzen und dabei die vorgesehene Haftvermittlung und Klebefunktion ausüben. Die zu den weiter oben benannten Verfahren beschriebenen Nachteile werden auch mit diesem Verfahren nicht überwunden. Die Schüttdichte an Nanotube-Teilchen im Verbund bleibt in allen praktischen Ausführungsvarianten so gering, dass die Nanotube-Werkstoffeigenschaften im Verbundwerkstoff unterrepräsentiert sind. Die zu geringe mechanische Verbindung zwischen einzelnen Nanotube-Teilchen hat beispielsweise eine unbefriedigende thermische und elektrische Leitfähigkeit der Verbundschicht zur Folge.

Nach einem gegenüber dem zuvor genannten, abgewandelten Verfahren, wird zunächst wieder Metallpulvers mit darin eingelagerten Nanotube-Teilchen auf einem Substrat aufgebracht. Eine anschließende Wärmebehandlung, bei der mindestens ein Anteil des Metallpulvers aufgeschmolzen wird, führt indes auch nicht zu einem dichten und haftenden Metall-Nanotube-Teilchenverbund. Die schlechte Benetzbarkeit der Nanotube-Oberfläche hat eine Separierung von Metall und Nanotube-Teilchen zur Folge. Die schlechte Benetzung kann allenfalls in Anwendung unwirtschaftlich hoher Drücken überwunden werden. Eine technisch brauchbare Schicht wurde bisher nicht realisiert.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Materialfilmen oder auf einem Basiskörper aufgebracht Verbundschichten aus einem Metall-Nanotube-Teilchen-Verbundwerkstoff, welche Filme oder Schichten die Nutzung der chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften des Nanotube-Werkstoffes in vorteilhafter Weise ermöglichen und welche daneben ausreichend hohe mechanische Festigkeit für eine praktische Verwendung in kommerziellen, technischen Bauteilen erlauben.

Die weiter vorne beschriebenen Nachteile bekannter Verfahren sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu überwinden, oder doch wesentlich zu verringern. Das gilt insbesondere hinsichtlich der hohen Fertigungskosten und der mangelnden mechanischen Stabilität von bekannten Materialfilmen und Schichten, sowie bezüglich zu geringer Volumenanteile von Nanotube-Teilchen im Verbundwerkstoff.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mittels der Verfahrensmerkmale von Anspruch 1.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen dargestellt.

Der nach dem Verfahren hergestellte mechanisch feste Körper ist ein Materialfilm oder eine durch einen Basiskörper gestützte Schicht, wobei der Film erfindungsgemäß zunächst als Schicht auf einem Basiskörper gebildet und anschließend in einem gesonderten Arbeitsgang mittels

bekannter Verfahren vom Basiskörper getrennt und als eigenständiger Materialfilm aus Verbundwerkstoff erhalten wird. Die Trennung erfolgt, abgestimmt auf den Schichtwerkstoff sowie auf die Bauart und den Werkstoff des Basiskörpers vorzugsweise auf mechanischem, chemischem und/oder thermischem Wege.

5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gefertigten Filme oder substratgestützten Schichten besitzen in einem ausgeprägten Maße Nanotube-Werkstoffeigenschaften und zusätzlich hohe mechanische Eigenstabilität bzw. mechanische Festigkeit.

Ausreichend hohe mechanische Festigkeitseigenschaften sind dann gegeben, wenn sich der erfindungsgemäße Materialfilm bzw. die Verbundschicht für technische Anwendungen eignet. Gleichzeitig muss aber sichergestellt sein, dass die in der jeweils geplanten Anwendung tatsächlich genutzten Werkstoffeigenschaften der Nanotube-Teilchen im Verbundwerkstoff so ausgeprägt zutage treten, dass sich der Rückgriff auf den hochwertigen Werkstoff Nanotube-Teilchen kommerziell empfiehlt. Die Eigenschaft "mechanisch fester Körper" ist zudem an der völlig ungenügenden mechanischen Qualität von Schichten zu messen, wie sie bei der Synthese von Nanotubes auf dafür präparierten Substraten erzeugt werden. Dazu sei an die einleitenden Ausführungen angeschlossen, wonach die Synthese von Nanotubes regelmäßig als kristalline, stängelige Aufwachs-
10 schicht auf einer geeigneten Substratoberfläche erfolgt. Die Schicht besteht aus einzelnen, nicht aneinanderhaftenden, höchst bruchgefährdeten Röhrchen (Nanotubes). Als Substrat kommen metallische und nichtmetallische Werkstoffe in Betracht sowie auf deren Oberfläche eine Nukleierung von Nanotubes mittels einschlägig bekannter Vorbehandlungen möglich wird. Für die Syntheseverfahren kommen bevorzugt solche mit CVD (chemical vapour deposition), wie plasma enhanced CVD und hot filament CVD zur Anwendung.

Je nach den vorgegebenen Verfahrensparametern lassen sich bei der Nanotube-Synthese Nanotube-Teilchen unterschiedlicher Länge, bevorzugt zwischen etwa 1 und 100 µm, fertigen und erfolgreich in Verbundwerkstoffen gemäß vorliegender Erfindung verwenden.
25

Für die in der Literatur vielfach vorbeschriebene Aufbereitung von Nanotube-Teilchen zu Pulvern besteht kein besonderes Anforderungsprofil.

Kurze Nanotube-Teilchen lassen sich ohne Schwierigkeiten homogen in eine Flüssigkeit einrühren und mit wenig Rühraufwand in einer galvanischen Badlösung als Suspension in Schwebe halten. Gleichwohl gibt es Produktanwendungen nach dieser Erfindung, bei denen längere gegenüber kürzeren Nanotube-Teilchen offensichtlich von Vorteil sind.
30

Die elektrochemisch galvanische Abscheidung von Metall und der gleichzeitige Einbau von Nanotube-Teilchen auf einer metallischen oder oberflächlich metallisierten Elektrode ist ein kritischer Prozessschritt innerhalb vorliegender Erfindung. Der Prozess ist gleichwohl mit den dem Fachmann geläufigen Mitteln im Rahmen jeweils begrenzter Parameterbandbreite für das im Detail anzuwendende Verfahren auf das gewünschte Endprodukt hin zu optimieren.
35

Für die galvanische Badlösung haben sich Sulfate, Sulfamate, Pyrophosphate und/oder Chloride von einzelnen oder mehreren nebeneinander vorliegenden Metallen besonders bewährt. Als Metalle haben sich Cu, Ni, Fe, Co und deren Legierungen, aber auch Edelmetalle und die Übergangsmetalle der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems, wie Ti, Cr, W, gut bewährt.
40

Der galvanischen Badlösung werden bevorzugt kationische und nicht ionische Netzmittel zugegeben. Die Zugabe geeigneter Katalysatormittel liegt ebenfalls im Wissensbereich des Fachmannes. Neben den elektrochemischen Reaktionen zur Schichtabscheidung auf einer Elektrode kann für eine Erhöhung der Schichtqualität auch gezielt das Mittel chemischer Reaktionen bzw. Zwischenreaktionen in der Badlösung eingesetzt werden.
45

Strukturell besonders vorteilhafte Verbundschichten lassen sich durch Anwendung von Pulsströmen oder von sogenannten Umkehrströmen erzielen.

Angepasst auf die jeweilig gegebenen Randbedingungen und auf das gewünschte Produktergebnis, wird die mittlere Stromdichte beim elektrochemischen Prozess zwischen 10 und 1000 A/m² liegen, bevorzugt zwischen 100 und 300 A/m².
50

Die elektrische Feldstärke und Feldausrichtung innerhalb der galvanischen Badlösung hat einen Einfluss auf die geometrische Ausrichtung der Nanotube-Teilchen in der Verbundschicht, beispielsweise für die in einzelnen Anwendungsfällen vorteilhafte Anlage der Nanotube-Teilchen mit ihrer Längsachse in etwa senkrecht zur Elektrodenoberfläche.

55 Die Schichtdicken derart abgeschiedener Verbundschichten liegen im Bereich von einigen

Zehntel bis zu einigen Mikrometern. Die Fertigung selbsttragender Materialfilme aus Verbundwerkstoff erfordert fallweise solche, über 10 µm hinausgehende Schichtdicken.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die gleichzeitige Ablagerung von Metall und Nanotube-Teilchen innerhalb der Verbundschicht mit einem Volumenanteil an Nanotube-Teilchen von nur 5 - 15 Vol.% für eine Mehrzahl der erprobten und geplanten Anwendungen zu Schichtqualitäten führt, bei denen neben gegebener hoher mechanischer Festigkeit die einzelnen Werkstoffeigenschaften von Nanotubes in so vorteilhafter Weise zur Wirkung kommen, dass sich die entsprechende Verwendung uneingeschränkt empfiehlt. Ein 5 - 15 prozentiger Volumenanteil an Nanotubes-Teilchen im Verbundwerkstoff lässt sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens vom Fachmann ohne Weiteres erreichen.

In Fällen, in denen besondere Anforderungen an die Verbundschicht-Eigenschaften den Einbau höherer Volumenanteile nahe legt, sind mittels üblicher Verfahrensmaßnahmen auch Verbundschichten mit Anteil an Nanotube-Teilchen > 20 Vol.% erfolgreich gefertigt und erprobt worden.

Hinsichtlich der zahlenmäßigen Ermittlung der Volumenanteile für eine Verbundschicht wird auf die Ausführungen in einem der Beispiele verwiesen.

Die bisher erzielte Qualität von Materialfilmen oder substratgestützten Schichten aus erfindungsgemäß gefertigtem Verbundwerkstoff empfiehlt diesen für eine Vielzahl von Anwendungen, und zwar überall dort, wo sich ein Rückgriff auf einzelne, der vergleichsweise herausragenden Nanotube-Eigenschaften im Verbundwerkstoff anbietet und wo gleichzeitig gute elastomechanische Film- oder Schichteigenschaften unverzichtbar sind.

Der erfindungsgemäß gefertigte Verbundwerkstoff erlaubt eine erfolgreiche technische Verwendung in den für Nanotube-Teilchen bereits bisher bekannten Zielgebieten der Elektrotechnik und Elektronik, insbesondere auch als Elektronen-Emitter-Werkstoff. Daneben sind wirtschaftliche Anwendungen dieses Verbundwerkstoffes auch in Bereichen denkbar, wo es zumindest zusätzlich auf hohe mechanische Materialbeständigkeit gegenüber abrasivem Verschleiß ankommt, zum Beispiel als Lagerwerkstoff oder als Schneidwerkstoff für Schneid- oder Schleifwerkzeuge.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele in weiteren Einzelheiten beschrieben.

30 Beispiel 1

30 g Nanotube-Teilchen wurden einer Lösung, bestehend aus 1,5 g Netzmittel und 100 ml entionisiertes Wasser, unter Einsatz eines Magnetrührers beigemischt, während einer Stunde eingeehrt und dabei sehr fein und homogen dispergiert.

Dieser Dispersionslösung wurde 900 ml Kupferelektrolyt beigemischt. Das Kupferelektrolyt enthielt 200 g/l Schwefelsäure und 75 g/l Kupfersulfat. Die resultierende Kupfer-Nanotube-Teilchen-Suspension wurde mit Hilfe eines Magnetrührers eine weitere Stunde lang gemischt. Für den Galvanisierprozess wurde eine Kupferplatte als Anode und ein Edelstahlplättchen als Kathode in die Lösung eingetaucht. Die Schichtabscheidung erfolgte bei einer kathodischen Stromdichte von 200 A/m² während einer Stunde. Der auf der Anode als Schicht erhaltene, mechanisch gut haftende Niederschlag bestand aus Kupfer mit schwarzen, homogen dispergierten Nanotube-Teilchen Einlagerungen. Zur Ermittlung des Volumenanteils von Nanotube-Teilchen im Niederschlag wurde die Schicht in Salpetersäure aufgelöst und die Gewichtszunahme der Lösung bestimmt, nachdem zuvor die feste Nanotube-Phase aus der Lösung ausfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen worden war. Die dadurch ermittelte Einbaurrate von Nanotube-Teilchen lag bei 5,5 Gew.%. Das entspricht etwa 13 Vol.%.

Beispiel 2

25 g Nanotube-Teilchen wurden einer Lösung, bestehend aus 1 g Lauryl Sulfat und 100 ml entionisiertes Wasser, unter Einsatz eines Magnetrührers beigemischt, während einer Stunde eingeehrt und dabei sehr fein und homogen dispergiert.

Dieser Dispersionslösung wurde 900 ml Nickelelektrolyt beigemischt. Das Nickelelektrolyt enthielt 300 g/l Nickelsulfat, 15 g/l Nickelchlorid, 40 g/l Borsäure und 4 g/l Natriumsaccharinat. Die resultierende Nickel-Nanotube-Teilchen-Suspension wurde eine mit Hilfe eines Magnetrührers eine weitere Stunde lang gemischt. Für den Galvanisierprozess wurde eine Nickelplatte als Anode und ein Edelstahlplättchen als Kathode in die Lösung eingetaucht. Die Schichtabscheidung erfolgt bei

einer kathodischen Stromdichte von 200 A/m² während einer Stunde ausgeführt. Der auf der Kathode als Schicht erhaltene, mechanisch gut haftende Niederschlag bestand aus Nickel mit schwarzen, homogen dispergierten Nanotube-Teilchen Einlagerungen. Zur Ermittlung des Volumenanteils an Nanotube-Teilchen im Niederschlag wurde die Schicht in Salpetersäure aufgelöst und die Gewichtszunahme der Lösung bestimmt, nachdem zuvor die feste Nanotube-Phase aus der Lösung ausfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen worden war. Die dadurch ermittelte Einbaurrate von Nanotube-Teilchen lag bei 4,6 Gew.%, das entspricht etwa 10 Vol.%.

Beispiel 3

50 g Nanotube-Teilchen wurden einer Lösung, bestehend aus 2 g Hyamin und 100 ml entionisiertes Wasser, unter Einsatz eines Magnetrührers beigemischt, während einer Stunde eingerührt und dabei sehr fein und homogen dispergiert.

Dieser Dispersionslösung wurde 900 ml Kobaltelektrolyt beigemischt. Das Kobaltelektrolyt enthielt 350 g/l Kobaltsulfamat, 5 g/l Kobaltchlorid, 30 g/l Borsäure und 4 g/l Natriumsaccharinat. Die resultierende Kobalt-Nanotube-Teilchen-Suspension wurde mit Hilfe eines Magnetrührers eine weitere Stunde lang gemischt. Für den Galvanisierprozess wurde eine platiniierte Titananode und ein Edelstahlplättchen als Kathode in die Lösung eingetaucht. Die Schichtabscheidung erfolgte bei einer kathodischen Stromdichte von 200 A/m² während einer Stunde durchgeführt. Durch Stromum- polung wurde die Kathode periodisch (100 msek pro Sekunde) anodisch geschaltet. Der auf der Kathode als Schicht erhaltene, mechanisch feste Niederschlag bestand aus Kobalt und schwarzen, homogen dispergierten Nanotube-Teilchen Einlagerungen. Zur Ermittlung des Volumenanteils an Nanotube-Teilchen im Niederschlag wurde die Schicht in Salpetersäure aufgelöst und die Gewichtszunahme der Lösung bestimmt, nachdem zuvor die feste Phase aus der Lösung ausfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen worden war. Die dadurch ermittelte Einbaurrate von Nanotube-Teilchen lag bei 6 Gew.%, das entspricht etwa 14 Vol.%.

Beispiel 4

Ein Edelstahlplättchen wie unter Beispiel 1 mit Kupfer-Nanotube-Teilchen-Niederschlag beschichtet, wurde anschließend in eine 1:4 verdünnte Salpetersäure während einer Minute eingetaucht. Dabei wurde Kupfer aus der Schichtoberfläche herausgelöst. Unter dem Rasterelektronenmikroskop ließ sich beobachten, dass mittels dieses Schrittes der Anteil von freiliegenden Nanotube-Teilchen an der Oberfläche gegenüber einer nicht nachbehandelten Oberflächen signifikant erhöht wird.

ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Nanotube-Verbundwerkstoffes in Form eines Materialfilmes oder einer auf einem Basiskörper aufgetragenen Verbundschicht, **dadurch gekennzeichnet**, dass Nanotube-Teilchen in Pulverform bereitgestellt werden, dass diese Teilchen fein verteilt in eine, das Metall oder die Metalllegierung des Verbundwerkstoffes enthaltende, galvanische Badlösung eingebracht und dass aus der so erhaltenen Suspension in einem elektrochemischen Prozessschritt auf einem Basiskörper eine Schicht aus Verbundwerkstoff aufgebracht wird, die aus dem Metall oder der Metalllegierung und aus in diese(s) als Dispersoid eingelagerten Nanotube-Teilchen, besteht.
2. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Metallfilm aus Verbundwerkstoff durch mechanisches, chemisches und/oder thermisches Trennen der Schicht vom Basiskörper gefertigt wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Schicht aus Verbundwerkstoff mit einem Anteil von größer 20 Vol.% an Nanotube-Teilchen aufgebracht wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verbundwerkstoff auf einem Basiskörper aus Edelstahl und bei einer kathodischen Stromdichte von 100 - 300 A/m² aufgebracht wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Metall aus der Gruppe der Übergangsmetalle des Periodensystems aufgebracht wird.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass eines oder mehrere der Metalle Kupfer, Nickel und/oder Kobalt aufgebracht werden.
7. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall in die galvanischen Badlösung als Sulfat und/oder Chlorid eingebracht wird.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der galvanischen Badlösung nicht-ionische und/oder kationische Netzmittel zugegeben werden.
9. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die beim elektrochemischen Prozess in der galvanischen Badlösung auftretenden, elektrischen Felder aktiv zur räumlichen Ausrichtung der Nanotube-Teilchen im Verbundwerkstoff genutzt werden.
- 15 ~~10.~~ Verfahren nach Anspruch 1-9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Nanotube-Teilchen in der Schicht aus Verbundwerkstoff durch Entfernen von Metallanteilen aus oberflächennahen Zonen der Verbundschicht oberflächlich freigestellt werden.
- 20

KEINE ZEICHNUNG

25

30

35

40

45

50

55



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Recherchenbericht zu GM 583/03

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ¹ : C 23 C 22/73, C 25 D 15/00		
Recherchiertes Prüfstoff (Klassifikation): C 23 C, C 25 D, C 25 C, C 25 B		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC, STN-Patdpa, Internet		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 22.08.2003 eingereichten Ansprüchen erstellt. Die in der Gebrauchsmusterschrift veröffentlichten Ansprüche könnten im Verfahren geändert worden sein (§ 19 Abs. 4 GMG), sodass die Angaben im Recherchenbericht, wie Bezugnahme auf bestimmte Ansprüche, Angabe von Kategorien (X, Y, A), nicht mehr zutreffend sein müssen. In die dem Recherchenbericht zugrundeliegende Fassung der Ansprüche kann beim Österreichischen Patentamt während der Amtsstunden Einsicht genommen werden.		
Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode ² , Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	DE 102 20 628 A1 (INFINEON TECHNOLOGIES AG) 27. November 2003 (27.11.2003) Ansprüche	1-10
A	US 2001/0025962 A1 (NAKAMOTO, M.) 4. Oktober 2001 (04.10.2001) Ansprüche	1-10
A	EP 1 225 613 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 24. Juli 2002 (24.07.2002) Ansprüche	1-10
A	JP 10-149760 A (TOSHIBA CORP.) 2. Juni 1998 (02.06.1998) Patent abstract of Japan	1-10
Datum der Beendigung der Recherche: 23. Juni 2004		Prüfer(in): Dr. STEPANOVSKY
¹) Bitte beachten Sie die Hinweise auf dem Erläuterungsblatt!		
<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt		



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Erläuterungen zum Recherchenbericht

Die **Kategorien** der angeführten Dokumente dienen in Anlehnung an die Kategorien der Entgegenhaltungen bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik. Sie stellen keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar:

"A" Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

"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.

"X" Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

"P" Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie „X“), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung **veröffentlicht** wurde.

"E" Dokument, aus dem ein **älteres Recht** hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; **AU** = Australien; **CA** = Kanada; **CH** = Schweiz; **DD** = ehem. DDR; **DE** = Deutschland; **EP** = Europäisches Patentamt; **FR** = Frankreich; **GB** = Vereinigtes Königreich (UK); **JP** = Japan; **RU** = Russische Föderation; **SU** = Ehem. Sowjetunion; **US** = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); **WO** = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere Codes siehe **WIPO ST. 3**.

Die **genannten Druckschriften** können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 bis 12 Uhr 30, Dienstag von 8 bis 15 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Teilrechtsfähigkeit des Österreichischen Patentamts betriebenen Kopierstelle können **Kopien** der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Bestellung gibt die von der Teilrechtsfähigkeit des Österreichischen Patentamts betriebene Serviceabteilung gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentedokumenten allfällige veröffentlichte **"Patentfamilien"** (den selben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt.

Auskünfte und Bestellmöglichkeit zu diesen Serviceleistungen erhalten Sie unter der Telefonnummer

01 / 534 24 - 738 bzw. 739;

Schriftliche Bestellungen:

per FAX Nr. 01 / 534 24 - 737 oder per E-Mail an Kopierstelle@patent.bmvit.gv.at