

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Dezember 2011 (01.12.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/147854 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 35/624 (2006.01) **C09D 4/00** (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) **H01L 41/00** (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/058512

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2011 (24.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 021 466.3 25. Mai 2010 (25.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOUBERTZ-KRAUSS, Ruth** [DE/DE]; Rottendorfer Str. 31a, 97074

Würzburg (DE). **TRÖTSCHEL, Daniela** [DE/DE]; Westrasse 17, 97440 Werneck (DE).

(74) Anwalt: **OLGEMÖLLER, Luitgard**; Lindenstr. 12a, 81545 München (DE).

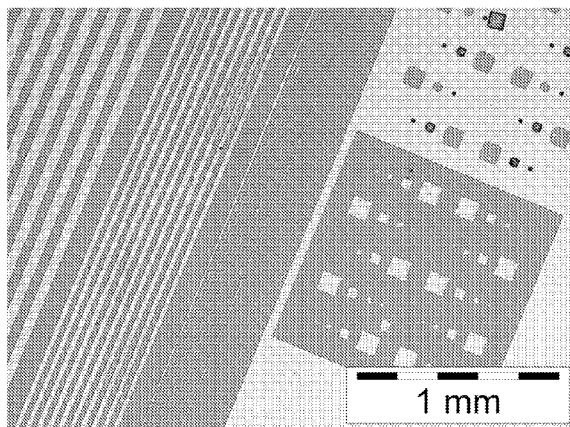
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STRUCTURED LAYERS COMPOSED OF CROSSLINKED OR CROSSLINKABLE METAL-ORGANIC COMPOUNDS, SHAPED BODIES CONTAINING THEM AS WELL AS PROCESSES FOR PRODUCING THEM

(54) Bezeichnung : STRUKTURIERTE SCHICHTEN AUS VERNETZTEN ODER VERNETZBAREN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN, DIESE ENTHALTENDE GEFORMTE KÖRPER, SOWIE DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN



Figur 1

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing a structured shaped body or a layer of this type from a precursor for an oxide or mixed oxide of one or more metals selected from among magnesium, strontium, barium, aluminum, gallium, indium, silicon, tin, lead and the transition metals, which comprises the steps: (a) dissolution of at least one compound of the one or more metals in an organic solvent and/or replacement of a ligand of the, or one of the, dissolved metal compound(s) with a stabilizing ligand; (b) addition to the solution of a ligand which has at least one photochemically polymerizable group and at least one such group which makes stable complexation possible and formation of a sol containing or composed of the product of this reaction (precursor); (c) application of the sol to a substrate; (d) anisotropic illumination of the sol in such a way that polymerization of photochemically polymerizable groups takes place in the illuminated regions, the sol, in step (c), being applied in structured form and/or the unilluminated regions of the sol

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/147854 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

being removed after polymerization to leave the shaped body or the layer. The body or the layer can subsequently be sintered until the organic constituents have been removed, a corresponding oxide body or an oxide layer being formed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines strukturierten Formkörpers oder einer solchen Schicht aus einem Precursor für ein Oxid oder Mischoxid eines oder mehrerer Metalle, ausgewählt unter Magnesium, Strontium, Barium, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Zinn, Blei und den Übergangsmetallen, umfassend die Schritte: (a) Lösen mindestens einer Verbindung des einen oder mehrerer Metalle in einem organischen Lösungsmittel und/oder Austauschen eines Liganden der bzw. einer der gelösten Metallverbindung(en) gegen einen stabilisierenden Liganden, (b) Zusetzen eines Liganden zu der Lösung, der mindestens eine photochemisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine solche Gruppe aufweist, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht, und Ausbilden eines Sols mit oder aus dem Produkt dieser Reaktion (Precursor), (c) Auftragen des Sols auf ein Substrat, (d) Anisotropes Belichten des Sols derart, dass in den belichteten Bereichen eine Polymerisation photochemisch polymerisierbarer Gruppen stattfindet, wobei das Sol in Schritt (c) in strukturierter Form aufgetragen wird und/oder die nicht belichteten Bereiche des Sols nach der Polymerisation unter Zurückbleiben des Formkörpers oder der Schicht entfernt werden. Der Körper bzw. die Schicht kann anschließend gesintert werden, bis die organischen Bestandteile entfernt sind, wobei eine entsprechender Oxidkörper bzw. eine Oxidschicht entsteht.

STRUKTURIERTE SCHICHTEN AUS VERNETZTEN ODER VERNETZBAREN METALLOORGANISCHEN VERBINDUNGEN, DIESE ENTHALTENDE GEFORMTE KÖRPER, SOWIE DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN

5 Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit der Herstellung strukturierter Formkörper sowie dünner oder auch dickerer Schichten aus auf photochemischem Wege organisch vernetzbaren metallorganischen Verbindungen, aus denen sich durch Sinterung und ggf. nachfolgende physikalische Aktivierung, beispielsweise Polarisierung mit Hilfe eines elektrischen Feldes oder, falls magnetische Materialien darin enthalten sind, Aktivierung
10 durch ein Magnetfeld, technisch relevante oxidische Funktionskörper oder -schichten herstellen lassen, z.B. in Form von magnetisch oder piezoelektrisch aktiven Sensoren oder Aktoren oder (Energie-)Wandlern wie Ultraschallwandlern aus PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) oder BTO (Bariumtitanat). Die Erfindung stellt ein Verfahren zum Herstellen solcher Körper oder Schichten sowie ein darauf aufbauendes Verfahren zum Herstellen
15 der funktionellen, oxidischen Körper oder Schichten bereit.

Piezoelektrisch aktive Materialien werden z.B. als Aktoren oder Sensoren eingesetzt, u.a. in der Ultraschalltechnik. Aufgrund des allgemeinen Trends hin zu kleineren, kostengünstigen und dennoch leistungstärkeren Elektronikern besteht ein erhöhtes
20 Interesse an Ultraschall-Arrays aus piezoaktiven Materialien mit besonders kleinen, lateralen Ausdehnungen, z.B. in der Medizin (siehe I.R.S. Makin et al., Med. Biol. (2005) 31, 1539-1550) oder der zerstörungsfreien Materialprüfung (S.D. Song et al., Nucl. Eng. Des. (2002) 214, 151-161). Unter Ultraschall-Arrays versteht man dabei Gruppenstrahler, die aus vielen kleinen Einzelstrahlern bestehen (B. Waldron, G. Kauth,
25 Ultraschall-Array-Technik für industrielle Anwendungen, ZfP-Zeitung (2000) 69, 50-52). Diese Gruppenstrahler können durch geeignetes Bearbeiten eines großen Strahlers hergestellt werden. Bei diesen Arrays wird es möglich, bei höheren Arbeitsfrequenzen genauere und hochauflösende Diagnosen in verschiedenen medizinischen Bereichen, z.B. der Ophthalmologie, der Dermatologie und der Gefäßwanddiagnostik, zu erhalten.
30 PZT eignet sich dabei aufgrund seiner hohen piezoelektrischen Koeffizienten sehr gut als Material für die Hochleistungs-Arrays. Auch BTO besitzt hinreichend hohe piezoelektrische Koeffizienten für diese Anwendungen.

Die Darstellungsmöglichkeiten von PZT- und BTO-Dünnschichten reichen ganz
35 allgemein von chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidungen (CVD und PVD) bis hin zu nasschemischen Verfahren (Sol-Gel Chemie) (M. de Keijser et al., J. Appl. Phys. (1996) 79, 393-402; T.-L. Ren et al., Mater. Sci. Eng. B (2003) 99, 159-163 ; R.W. Schwartz et al., Chem. Mater. (1997) 9, 2325-2340; C.J. Brinker, G.W. Scherrer,

Sol-Gel Science, Boston, MA, Academic Press (1990)). Zu den Vorteilen der nasschemischen Verfahren gegenüber den Gasphasenabscheidungen zählen die kostengünstigeren Reaktionsaufbauten und eine einfachere Reaktionsführung. Des Weiteren ist die Sol-Gel-Chemie nicht auf Substrate angewiesen, und es können unter
5 anderem Formkörper und auch Fasern hergestellt werden. In DE 43 32 831 C1 sind Verfahren zur Herstellung von PZT-Solen und den dazugehörigen Formkörpern auf PZT-Basis beschrieben. Dabei werden kommerziell erhältliche Titan- und Zirkoniumorganyle nach einer Alkoholyse mit Carbonsäuren versetzt, um die Precursoren gegenüber H_2O und O_2 zu stabilisieren. Das nach der Vereinigung mit der
10 Blei-Komponente erhaltene, stabilisierte Sol wird anschließend durch die Entfernung der flüchtigen Bestandteile verfestigt, um es dann für den Formgebungsprozess nach erneutem Aufschmelzen für Fasern, Beschichtungen oder Formkörper zu verwenden.

Die Strukturierung von PZT-Schichten kann grundsätzlich entweder mit der
15 Schichtbildung kombiniert oder im Anschluss daran durchgeführt werden. Beispiele für die direkte Strukturierung sind das Drucken eines PZT-Precursor-Sols mittels Thermal Ink Jet Printing (S. Bathurst et al., IEEE/MEMS (Tucson) (2008), 391-394; das eingesetzte Sol wurde gewonnen durch Verdünnen eines kommerziellen, 2-Methoxyethanol enthaltenden Sols mit Isopropylalkohol und 2-Ethylhexansäure)
20 oder die Nano-Imprint-Lithographie (D. Hesse et al., Nanoimprint-Lithographie für oxidische Funktionsmaterialien, Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben 13N7986). Für die Letztere untersuchten die Autoren zwei verschiedene Typen der chemischen Lösungsabscheidung, nämlich die metallorganische Abscheidung (MOD) unter Verwendung kommerziell erhältlicher metallorganischer Vorstufen, wie Titanisopropoxid
25 oder Zirkonium-n-propoxid, und wasserabweisender Lösungsmittel, sowie das – dem ersten Abscheidungstyp überlegene – Sol-Gel-Verfahren, bei dem ausgehend von fließfähigen, ebenfalls kommerziell erhältlichen Solen über eine Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit ein relativ hochviskoses Gel für die zu prägende Precursorschicht verwendet wurde. Möglichkeiten für die nachträgliche Strukturierung sind
30 Trockenätzverfahren, wie RIE (Reactive Ion Etching), bei dem die PZT-Schicht durch gezielten Beschuss mit geladenen Gasen, die in einem Plasma erzeugt werden, abgetragen werden. Des Weiteren konnten PZT-Schichten mit elektronen- und ionenstrahlgestützten Methoden, wie Electron Beam Direct Writing und Focussed Ion Beam Etching, strukturiert werden. Gemäß DE 38 35 794 A1 lassen sich strukturierte
35 PZT-Schichten zudem dadurch erhalten, dass man die aufgebrachte PZT-Dünnschicht gezielt mit Hilfe von Laserlicht (ablativ) abträgt.

Darüber hinaus wurden strukturierte PZT-Schichten mit Hilfe der Lift-Off-Methode hergestellt (siehe H.-J. Zhao et al., Fabrication of High Quality PZT Thick Film Using Lift-Off Technique, Nanotech. (2003), 1. ISBN 0-9728422-0-9). Hierbei wird zunächst eine strukturierbare Photoresist-Schicht auf das Substrat aufgetragen, die dann nach
5 der PZT-Beschichtung mit Hilfe von Lösemitteln zusammen mit dem PZT-Material, das direkt auf das Photoresist aufgebracht wurde, entfernt wird. Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, dass eine Vielzahl von Reaktionsschritten erforderlich ist: Zuerst muss eine Photoresist-Schicht aufgebracht und strukturiert werden; der unbelichtete Rest der Photoresist-Schicht muss entfernt werden, das PZT-Sol muss aufgebracht, getrocknet
10 und vorgesintert werden, die Photoresist-Schicht und die darauf liegende PZT-Schicht müssen wiederum entfernt werden, und schließlich muss die verbliebene strukturierte PZT-Schicht gesintert werden.

Über eine wärme kontrollierte Strukturierungsmethode zur Herstellung strukturierter
15 BTO-Schichten berichten T. Watanabe et al. in Thin Solid Films (2006), 515, 2692-2699. Sie fokussierten einen Laserstrahl auf eine wässrige Ba^{2+} -Lösung auf einem Titanmetallsubstrat und induzierten damit eine direkte Kristallisation des BTO. Dieser Strukturierung liegt keine Photoreaktion zugrunde. Vielmehr resultieren die lokale Erhöhung der Temperatur und die Entstehung extremer Bedingungen in einer
20 hydrothermalen Reaktion. Dies ist unter anderem durch die Verbreiterung der strukturierten Bereiche im Vergleich zur lateralen Ausdehnung des Laserstrahls zu erkennen. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die zwingende Beschränkung auf Titanmetall als Substrat, da dieses auch die alleinige Titan-Quelle bildet.

25 Eine photochemische, direkte Strukturierung von photosensitiven PZT-Gelen wurde unter anderem von N. Tohge et al. in J. Mater. Sci. – Mater. Electron. (1999) 10, 273-277 beschrieben. Die Autoren stabilisierten die hydrolyseempfindlichen PZT-Precursoren mit β -Diketonen. Die dadurch entstehenden Chelatkomplexe besitzen eine Absorptionsbande für den π - π^* -Übergang im UV-Bereich (bei etwa 360nm für Chelate mit Benzoylacetone). Bei Belichtung mit den entsprechenden Wellenlängen werden
30 diese Chelatkomplexe gespalten, was zu einer veränderten Löslichkeit der bestrahlten Precursoren-Bereiche in sauren und alkoholischen Medien führt. Dies wiederum wird dafür ausgenutzt, die unbestrahlten Bereiche selektiv aus den Schichten herauszulösen, wofür zum einen wässrige methanolische und zum anderen
35 salpetersaure Lösungsmittel verwendet wurden. Laut den Autoren sind Strukturen bis in den Bereich von ca. 5 μm darstellbar. Diese Strukturierungsmethode ist ebenfalls für andere oxidische Materialien, u.a. ZrO und Strontium-dotiertes BTO, geeignet (K. Shinmou et al., Jpn. J. Appl. Phys. (1994), 33, L1181-L1184; Z. Weihua et al., Chinese

Journal of Semiconductors (2006) 27, 1590-1594). Die Zerstörung der Komplexe durch Bestrahlen bewirkt jedoch, dass Nebenprodukte im bestrahlten Bereich entstehen, was von Nachteil ist. Auch hat die Zerstörung von Liganden in unmittelbarer Nähe der sie bindenden Metallkationen zur Folge, dass die durch das Gel zuvor stabilisierte
5 Anordnung der einzelnen Komponenten zueinander und damit deren für die spätere Kristallbildung wichtige homogene Verteilung destabilisiert wird. Außerdem sind die der Löslichkeitsänderung zugrundeliegenden chemischen Mechanismen dieses Verfahrens nicht bekannt, weshalb eine Standardisierung schwierig ist.

10 Die meisten der vorgenannten Verfahren haben außerdem den Nachteil, dass die PZT-Materialien, die für das Aufbringen der Beschichtungen verwendet werden, nicht langfristig stabil sind, sondern der Gefahr der Entmischung der einzelnen Komponenten unterliegen. Diese Gefahr besteht nur dann nicht, wenn die aufzubringenden Materialien in Form eines Sols vorliegen, in dem die einzelnen Metallatome auf
15 molekularer Ebene statistisch verteilt bereits vorfixiert sind bzw. wenn die Lage der Komponenten dieses Sol bei der Strukturierung nicht grundlegend gestört wird.

Die voranstehend erläuterten Nachteile und Probleme bei der Herstellung strukturierter piezoelektrischer Schichten über strukturierbare Precursorenschichten sind natürlich
20 nicht auf die dort genannten spezifischen Materialien beschränkt, sondern sie treten bei der Herstellung auch anderer oxidischer Schichten auf, die über komplexierbare/komplexierte Precursoren hergestellt werden müssen oder können.

Nun bestehen die eingangs genannten Ultraschall-Arrays zwar häufig aus
25 "eindimensionalen", d.h. dünnen, streifenförmigen Schichten, oder "zweidimensionalen" Strukturen, nämlich dünnen, rechteckigen "Feldern". Die Ausdehnung der Letzteren wird häufig als 2,5-D bezeichnet. Sie können aus einem Komposit bestehen, das eine (aktive) piezoelektrische Phase und eine (inaktive) Polymerphase enthält. Zunehmend werden Ultraschall-Arrays aber in Form von sogenannten 1-3-Kompositen hergestellt.
30 Dabei liegt das dreidimensional strukturierte piezoelektrisch aktive Material in Form von Stäbchen, Säulen oder Fasern vor. Nach der sog. "Pick-And-Place"-Methode werden diese hergestellt, indem einzelne zuvor hergestellte Stäbchen oder Fasern im Polymer, z.B. einem gewebten Glasgewebe, positioniert werden können (siehe V.F. Janas und Ahmad Safari, "Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite
35 Processing", J. Am. Ceram. Soc. 78(11), S. 2945-2955 (1995)). Diese Methode ist mit einem hohen Zeitaufwand verbunden, da jedes Stäbchen individuell positioniert werden muss. Alternativ werden 1-3-Komposite heute meist durch die sog. "Dice-And-Place"-Methode hergestellt. Hierbei wird eine piezoelektrische Keramik mittels Diamantsäge

rasterförmig eingeschnitten, wodurch viereckige Säulen herausgearbeitet werden. Dabei muss am unteren Ende der Scheibe eine Schicht übrig bleiben, so dass die Struktur stabil bleibt. Um elektrische Störungen zwischen den einzelnen Säulen zu verringern, werden die Zwischenräume mit einem Polymer (meist einem Epoxidharz) ausgefüllt. Nach dem Aushärten wird die stabilisierende Keramikschicht abgeschnitten. Solche piezoelektrischen Ultraschallwandler sind die vielversprechendsten für Bauteile im medizinischen Bereich. Nachteile liegen in der Begrenzung der Dimensionen nach unten, und somit in der Auflösung, durch die Säge und im Zeitaufwand beim Sägen besonders feiner Strukturen. Auch können mit einer Säge nur symmetrische Muster geschnitten werden. Eine Variation dieser Methode ist das Interdigital Pair Bonding, beschrieben von Ruibin Liu et al. (IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control 48(1), 299-306 (2001)). Auf diese Weise konnten minimale Abstände von 4 µm erreicht werden. Die Höhe der Säulen lag bei 44 µm und ihre Breite bei 36 µm.

Von Methoden zur Herstellung echter 3-3-Komposite berichten Janas und Safari (a.a.O.) ebenfalls: Zum einen gelingt dies durch das Beschichten eines organischen Schaums mit einem PZT-Schlicker. Nach dem Ausbrennen der Organik bleibt ein dreidimensionales PZT-Gerüst zurück, das anschließend wieder mit einem Polymer gefüllt wird (Reticulation). Zum anderen können PZT-Fasern oder mit PZT-beladenen organischen Fasern verwebt und dann gegebenenfalls noch calciniert werden. Beide Verfahren sind natürlich nicht zur Herstellung exakt vordefinierter Strukturen geeignet.

Echte 3D-Strukturen lassen sich auch mit dem oben beschriebenen Verfahren von Tohge et al. nicht herstellen. Denn durch Bestrahlung gewonnene Körper würden sich aufgrund der Löslichkeitsunterschiede zwar von nicht bestrahltem Material abtrennen lassen; sie bestehen jedoch aus zersetzten Komplexen und können deshalb keine langfristige innere Stabilität aufweisen, wie sie ein diskreter dreidimensionaler, ungestützter oder nur durch eine Substrat gestützter Körper benötigt.

Aufgabe der Erfindung ist es demnach, strukturierte Körper und Schichten, darunter insbesondere Dünnschichten, bereitzustellen, aus denen sich durch Sinterung und ggf. Polarisation oder andere physikalische Schritte oxidische Funktionsschichten oder -körper herstellen lassen, z.B. aus PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) oder BTO (Bariumtitanat). Hierfür stellt die Erfindung ein Herstellungsverfahren sowie ein darauf aufbauendes Verfahren zum Herstellen der funktionellen, oxidischen Körper und Schichten bereit. Diese Verfahren sollen die Herstellung von Schichten auf beliebigen,

auch unebenen Oberflächen sowie die Herstellung von Formkörpern frei wählbarer Geometrie ermöglichen.

In Lösung dieser Aufgabe beschreibt die Erfindung die Herstellung und
5 Strukturierungspolymerisation von Körpern und Schichten aus einem flüssigen, stabilisierten Precursormaterial (einem „Sol“), das eine oder mehrere mit photochemisch aktiven Gruppen funktionalisierte Organo(übergangs)metall-
verbindung(en) enthält. Durch Belichten dieser Körper oder Schichten (bzw. von Teilbereichen davon) mit aktinischer Strahlung geeigneter Wellenlängen werden die
10 photochemisch aktiven Gruppen über eine Additionspolymerisation in ein organisches Netzwerk eingebunden, ohne dass Nebenprodukte entstehen würden. Nicht polymerisiertes Material kann anschließend ausgewaschen werden; die Körper oder Schichten können schließlich durch Sintern in entsprechende, strukturierte Oxidmaterialien überführt werden. Die Metalle der Verbindungen des Precursor-
15 materials sind dabei so gewählt, dass beim Sintern ein in der Regel poly- oder nanokristallines Oxid gebildet wird, das als solches oder nach geeigneter physikalischer Aktivierung die gewünschte Funktion erfüllen kann.

Die für die vorliegende Erfindung geeigneten Oxide sind alle diejenigen, die an Luft
20 entweder als solche oder als Mischoxid stabil sind und deren Kationen sich in Lösung mit geeigneten, sauerstoffhaltigen Anionen/Liganden (insbesondere Alkoholationen, Carboxylationen) halogenidfrei komplexieren lassen bzw. mit ihnen metallorganische Verbindungen bilden, darunter insbesondere Magnesium, Strontium und Barium aus der II. Hauptgruppe, Aluminium, Gallium, und Indium aus der III. Hauptgruppe, Silicium,
25 Zinn und Blei aus der IV. Hauptgruppe sowie die Übergangsmetalle, und unter diesen wiederum insbesondere diejenigen der II., III., IV. und V. Nebengruppe. Ganz besonders bevorzugt sind Aluminiumoxid, Zirkondioxid und die Oxide des Titans, Zirkons, Bleis, Bariums und Strontiums in einer Kombination, die ein piezoelektrisches Verhalten zeigen. Die Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt, sondern ermöglicht
30 auch beispielsweise die Herstellung von Körpern und Schichten aus PMN (Blei-Magnesium-Niobat) oder Mullit. Oxide des Siliciums sind zumindest als ungemischte Oxide weniger günstig.

Aus bzw. mit diesen Kationen werden erfindungsgemäß mit photochemisch aktiven
35 Gruppen funktionalisierte Organo(übergangs)metallverbindungen gebildet. Diese enthalten komplexierende Liganden/Anionen, die mindestens eine photochemisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine Gruppe aufweisen, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht. Bei dieser kann es sich um eine Alkoholatgruppe handeln;

bevorzugt sind jedoch Carboxylatgruppen. Die Anionen können gegebenenfalls mehrzählig (chelatbildend) sein und z.B. weitere Oxo- oder Ketogruppen enthalten. Sie können außerdem ggf. mehr als eine photochemisch polymerisierbare Gruppen aufweisen.

5 Unter „photochemisch polymerisierbare Gruppe“ ist erfindungsgemäß eine Gruppe zu verstehen, die eine oder mehrere reaktionsfähige C=C-Doppelbindungen oder Ringe aufweist, die unter der Einwirkung von aktinischer Strahlung in propagierende Kohlenstoffketten übergehen. Diese Reaktion wird im Englischen als „addition
10 polymerization“ oder „chain growth polymerization“ bezeichnet. Dabei treten weder Abspaltungen von molekularen Bestandteilen auf, noch Wanderungen oder Umlagerungen. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um eine radikalisch polymerisierbare Gruppe. Die reaktionsfähige(n) Doppelbindung(en) dieser Gruppe kann/können beliebig ausgewählt werden, beispielsweise eine Vinylgruppe oder
15 Bestandteil einer Allyl- oder Styrylgruppe sein. Bevorzugt ist/sind sie Bestandteil einer Doppelbindung, die einer Michael-Addition zugänglich ist, enthält/enthalten also eine infolge der Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe aktivierte Methylengruppe. Unter diesen wiederum besonders bevorzugt sind Acrylat- und Methacrylatgruppen. Als Beispiel für reaktionsfähige Ringe seien Epoxid- oder Norbornenringe genannt.
20 Aufgrund der Vielzahl von möglichen polymerisierbaren Gruppen können die Precursoren der Erfindung photochemisch über einen weiten Wellenlängenbereich (vom Angstrom- bis in den μm -Bereich) strukturiert werden. Die Herstellung strukturierter Schichten und insbesondere strukturierter Formkörper aus Metallverbindungen, die ausschließlich Si als Metall enthalten, ist nicht Gegenstand dieser Erfindung.

25 Die Gruppe, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht, kann unter Gruppen ausgewählt werden, die in anionischer Form an das jeweilige Metallatom komplexiert werden, d.h. insbesondere unter Oxogruppen und Carboxygruppen, oder die über den Chelateffekt eine starke Bindung an die jeweiligen Kationen ausbilden. Diese
30 Gruppe(n) müssen nicht notwendigerweise ionisch an das Metallatom binden; sie können auch Atome oder Reste mit freien Elektronenpaaren aufweisen, die über dieses freie Elektronenpaar mehrzählig binden wie beispielsweise Diketone mit Ketogruppen in 1,3-Stellung zueinander. Das komplexbildende Molekül kann neben einer solchen Gruppe eine oder mehrere weitere Gruppen enthalten, die eine Chelatbildung
35 überhaupt erst oder eine solche mit mehr als zwei Zähnen ermöglicht. Es ist bevorzugt, dass die stabile Komplexbildung ermöglichende Gruppe über Sauerstoffatome an das Metallatom bindet.

Zwei sehr einfache Moleküle, die sowohl eine Doppelbindung aufweisen als auch eine stabile Komplexbildung ermöglichen und aus diesem Grunde für die Erfindung sehr geeignet sind, sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Methacrylsäure ist besonders bevorzugt. Andere Möglichkeiten für geeignete komplexierende Verbindungen sind Acrylsäureester oder Methacrylsäureester oder -amide mit einem freien Carbonsäurerest im Alkohol- oder Amin-Teil des Moleküls, mit einer Allylgruppe substituierte Carbonsäuren oder 1,3-Diketone. Als Beispiele seien 3-Allylacetylaceton und 4-(Methacryloylamino)-benzoesäure genannt.

Das für die Erfindung benötigte Sol wird hergestellt, indem das oder die für das herzustellende reine Oxid oder Mischoxid benötigte(n) Metall(e) in Form eines löslichen, häufig kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterials in einem geeigneten Lösungsmittel bereitgestellt und mit der komplexierenden, der Polymerisation zugänglichen Verbindung umgesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist natürlich, dass die komplexierende Verbindung in der Lage ist, die Liganden des Ausgangsmaterials zu verdrängen. Dem Fachmann sind die Bindungsstärken der jeweiligen Verbindungen und Kationen bekannt, so dass hierzu keine weiteren Ausführungen nötig sind. Nur beispielhaft sei deshalb erwähnt, dass man als Ausgangsmaterialien in vorteilhafter Weise meist die Alkoxide einsetzen kann, mit Ausnahme der Bleiverbindungen, die üblicherweise in Form ihrer Acetate gelöst werden. Wenn die komplexierende Verbindung aufgrund von Faktoren, wie Chelatbildung oder thermodynamischer Begünstigung, bei der Bindungskompetition mit den Liganden des Ausgangsmaterials im Vorteil ist, kann der Austausch ohne weitere Hilfsmaßnahmen vonstattengehen; andernfalls muss gegebenenfalls das Gleichgewicht auf andere Weise verschoben werden, beispielsweise durch Einsetzen eines großen Überschusses der komplexierenden Verbindung und/oder durch Entfernen des Liganden des Vorläufermaterials durch Destillation oder durch Ausfällen oder auf andere Weise.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sole kann prinzipiell analog zur Herstellung von Solen vergleichbarer Zusammensetzung erfolgen, in denen die komplexierenden Liganden keine polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweisen. Diesbezüglich kann beispielsweise auf DE 196 22 500 A1, DE 196 51 757 A1, DE 196 35 722 A1, DE 199 21 261 A1, DE 10 2004 02 626 A1 oder DE 199 43 789 A1 verwiesen werden, worin die Herstellung von Solen für PZT, Aluminiumoxid, PMN, Mullit, Aluminiumoxid, Aluminium-Silicium-Mischoxid bzw. Zirkoniumoxid beschrieben ist.

Das (gegebenenfalls kommerzielle) Ausgangsmaterial, meist (mit Ausnahme von z.B. Blei, das in Form seiner Acylate eingesetzt wird) ein Alkohol, wird in einem geeigneten

Lösungsmittel vorgelegt, meist einem Alkohol und häufig demselben Alkohol, der als Ligand fungiert. Werden mehrere Alkoholate aus Ausgangsmaterialien verwendet, können sie zusammen vorgelegt werden. In einem ersten Schritt können deren Liganden zur Stabilisierung des Sols gegen andere, besser komplexierende Liganden ausgetauscht werden, beispielsweise gegen chelatisierende Alkoholate. Diesbezüglich sei auf die Lehre der DE 43 32 831 C1 verwiesen. Werden neben als Alkoholate eingesetzten Metallverbindungen solche benötigt, die in anderer Form eingesetzt werden, werden diese vorzugsweise anschließend entweder ebenfalls als organische Verbindungen (z.B. Bleiacetat) oder als Hydroxid / lösliches Oxid (z.B. Bariumhydroxid) zugesetzt. Gleichzeitig oder anschließend wird die komplexierende organische Verbindung in einer Weise zugesetzt, die einerseits eine stabile Komplexbildung dieser Verbindung mit den vorhandenen Kationen ermöglicht und dabei zumindest einen Teil der Liganden der Metallverbindungen verdrängt und andererseits einer photochemischen (Additions-)Polymerisation zugänglich ist. Selbstverständlich kann es sich bei dieser komplexierenden Verbindung auch um eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Verbindungen mit den genannten Eigenschaften handeln.

Durch den Austausch, den Abzug oder die Zugabe von Lösungsmittel kann das auf diese Weise erhaltene und ggf. stabilisierte Precursormaterial in dem Fachmann bekannter Weise auf die geeignete Viskosität gebracht werden. Dieses enthält nun eine oder mehrere mit zumindest teilweise photochemisch polymerisierbaren, organischen Komplexliganden komplexierte Organo(übergangs)metallverbindung(en). Die Metall-Kationen sind darüber hinaus über Van-der-Waals-Bindungen sowie – in der Regel - Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen miteinander soweit verknüpft, dass das Precursormaterial im Lösungsmittel als stabiles Sol vorliegt. Die Metall-Sauerstoff-Metall-Bindungen sind dabei meist das Resultat einer bereits teilweise erfolgten hydrolytischen Kondensation, die z.B. durch eingeschlepptes Wasser (z.B. bei Verwendung eines Ausgangsmaterials mit Kristallwasser wie Bleiacetat) oder Luftfeuchtigkeit, ggf. aber auch auf andere Weise gezielt initiiert werden kann.

Schichten, die aus diesen flüssigen Vorstufen hergestellt werden, sind direkt und durch unterschiedliche Prozesse strukturierbar. Zu diesen gehören u.a. UV-Lithographie, Laser-Direkt-Schreiben mit cw-oder Ultrakurzpulslasern (Mehr-Photonen-Absorptions-Technologie), Siebdruck, Ink-Jet-Drucken oder auch Synchrotronstrahlung. Bei ihrer Bestrahlung erfolgt eine weitere Vernetzung über die organisch polymerisierbaren Gruppen. Zur Steigerung der Vernetzbarkeit ist es möglich, die funktionalisierten Metallverbindungen mit rein organischen, durch Additionspolymerisation polymerisierbaren Monomeren zu vermischen. Diese tragen vorzugsweise mindestens

zwei, häufig sogar mehr polymerisierbare Gruppen. Ebenfalls bevorzugt ist es, dass diese Gruppen dieselben oder ähnliche Gruppen sind, die die Komplexliganden tragen. Beispiele sind Trimethylolpropantriacyrat, Glycerindiacrylat oder Di(meth)acrylate, die von Bisphenol A oder Pentaerythrit abgeleitet sind.

5

Die UV-Lithographie und die Mehrphotonenabsorption sind für die vorliegende Erfindung die bevorzugten Strukturierungsmethoden.

10

Die Mehrphotonenabsorption hat dabei gegenüber der UV-Lithographie den Vorteil, dass damit auch Schichten mit der oben erwähnten 2,5-D-Struktur sowie flache, schichtförmige, dreidimensionale Strukturen und sogar in der 3. Dimension frei gestaltbare Strukturen erhalten werden können. So können Ultraschall-Arrays in Form der oben genannten 1-3-Komposite mit dieser Methode geformt werden. Dabei kann das dreidimensionale piezoelektrisch aktive Material direkt in der erforderlichen Säulenstruktur hergestellt werden, so dass sowohl Arbeitsschritte als auch Material und Energie gespart werden können. Des Weiteren sind die Anordnungen der Säulen frei wählbar, während mit einer Säge nur symmetrische Muster geschnitten werden könnten. Das erlaubt eine weitere Anpassung des Ultraschallarrays an das fertige Bauteil.

20

Die 3D-Strukturierbarkeit mittels Mehrphotonenpolymerisation stellt darüber hinaus eine vereinfachte Möglichkeit dar, in sich vernetzte oder sonstige Strukturen zu generieren, die sich anschließend in Oxide überführen und wie oben dargestellt verwenden lassen.

25

Anhand der Ausführungsformen PZT und BTO soll die Erfindung nun näher erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein. Denn sie ist für die Herstellung von dünnen, aber auch dickeren strukturierten Oxidschichten und oxidischen Körpern prinzipiell geeignet, und insbesondere für solche Oxidkörper und -schichten, die spezifische, technisch relevante Funktionen erfüllen sollen, beispielsweise piezoelektrisch sein sollen. Demnach kann man selbstverständlich auch andere als die nachfolgend genannten Metallalkoxide und -acylate oder -hydroxide über das Sol-Gel-Verfahren in einer Ligandenaustauschreaktion mit polymerisierbaren Liganden umsetzen, die stabilere Komplexe als die entsprechenden Metallalkoxide bilden (oder die Komplexe mit polymerisierbaren Liganden anderweitig durch Verschieben des Reaktionsgleichgewichts erzeugen, wie oben erwähnt), zu funktionalisieren und so ein direkt strukturierbares Sol zu erhalten, das gegebenenfalls nach dem Strukturierungsschritt in einem Sinter- oder anderen Prozess in eine piezoelektrisch oder auf sonstige Weise aktive Phase überführt wird.

30

35

Zur Herstellung des Sols werden Titan- und ggf. Zirkoniumverbindungen eingesetzt, die zumindest teilweise gegen polymerisierbaren Liganden ausgetauscht werden. Geeignet sind hierfür insbesondere die Alkoxide.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann auf eine Alkoholyse zu Beginn der Sol-Synthese verzichtet werden, nämlich dann, wenn bereits von Anbeginn an Ti- und Zr-Alkoxide oder dergleichen eingesetzt werden, die nicht mehr gegen einen geeigneteren Komplexliganden ausgetauscht werden müssen. Insbesondere ist es in
10 dieser Hinsicht bevorzugt, die Isopropylate der beiden Metalle einzusetzen. Die Ti- und Zr-Alkoxide oder sonstigen Komplexverbindungen werden sodann mit dem/den erfindungsgemäßen Komplexliganden umgesetzt. Prinzipiell können alle organischen Verbindungen hierfür eingesetzt werden, die die geforderten, oben beschriebenen Eigenschaften besitzen. Günstig ist neben dem Vorhandensein der mindestens einen
15 Doppelbindung eine Säurefunktion, da diese gut geeignet ist, die Alkoholate aus den Komplexen zu verdrängen. Auch der Chelateffekt kann für diese Aufgabe genutzt werden. Besonders geeignet sind Verbindungen, die Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthalten, da diese beide Funktionen auf sich vereinigen und sich – vor allem nach Zugabe eines Photoinitiators - mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit polymerisieren
20 lassen.

Um die Schichtbildungseigenschaften zu verbessern, kann ein Diol, insbesondere 1,3-Propandiol als Lösungsmittel eingesetzt oder ergänzend zugesetzt werden, wie aus S. Merklein (Dissertation ISC/Universität Würzburg 1994) bekannt.

25 Alternativ, gleichzeitig, zuvor oder danach kann die mit dem erfindungsgemäßen Liganden umgesetzte Metallverbindung mit der/den weiteren Metallverbindungen zusammengegeben werden, wenn (eine) solche vorgesehen ist, z.B. mit einer Bleiverbindung wie Bleiacetat oder mit Bariumhydroxid. Anschließend kann das Sol
30 vorsichtig (vorzugsweise unter Normaldruck bei erhöhten Temperaturen) eingeengt werden. Dabei werden die flüchtigen Bestandteile (vorwiegend der Alkohol des eingesetzten Übergangsmetallalkoholats sowie ggf. überschüssige Acrylsäure oder dgl. und andere Bestandteile, wie z.B. Essigsäure, wenn Bleiacetat für die Bleikomponente eingesetzt wurde) entfernt, während das Diol aufgrund seiner chelatbildenden
35 Eigenschaften als Ligand an der Metallverbindung verbleibt, sofern man das Einengen bei einer Temperatur unterhalb von dessen Siedepunkt (213°C für Propandiol) durchführt. Durch die Verwendung von Diol bleibt das Sol flüssig-viskos, so dass es nicht vor der Applikation aufgeschmolzen werden muss, wie z.B. für das eingeengte

PZT-Sol in DE 43 32 831 C1 beschrieben. Die Viskosität lässt sich durch die Menge an eingesetztem Diol einstellen. Das Sol kann daher nach dem Abziehen der flüchtigen Komponenten ohne weitere Schritte als Precursormaterial eingesetzt werden. Wird auf den Zusatz eines Diols verzichtet, kann es nötig sein, das entstandene, hochviskose Sol vor der Applikation mit einem geeigneten Lösungsmittel zu verdünnen.

Das Sol ist nach seiner Herstellung lange und in geschlossenen Gefäßen auch ohne Schutzgas lagerfähig. Sobald es für die Erfindung gebraucht werden soll, wird es mit Hilfe einer gängigen Methode, beispielsweise mittels Spin- oder Dip-Coating, auf ein Substrat aufgebracht. Auf diese Weise können Schichten mit einer Schichtdicke von bis zu etwa 35µm, vorzugsweise von bis zu etwa 25 µm und ganz bevorzugt im Bereich von etwa 1-5 µm (z.B. im Bereich von etwa 2 µm), aber auch noch darüber, aus dem jeweiligen Precursor-Material, z.B. PZT- oder BTO-Solen, hergestellt werden, die mittels Licht direkt bis zu 3D strukturierbar sind. Bevorzugt ohne Photoinitiator werden photochemische Vernetzungsreaktionen für kleine Wellenlängen (im Angstrom-Bereich) initiiert. Die Strukturierung kann mit Hilfe von Ein- und Mehrphotonenprozessen (beispielsweise UV-Lithographie, Mehrphotonen-Absorption mit Ultrakurzpulslasern) erfolgen, wobei in den belichteten Bereichen organische Polymerisationsreaktionen erfolgen, während in den nicht belichteten Bereichen das Sol in organisch unvernetztem Zustand verbleibt.

Mit den in dieser Erfindung hergestellten photosensitiven Solen, insbesondere Blei-Zirkonium-Titanoxid-Solen und Barium-Titanat-Solen, können aber auch mittels direkten Strukturierungsverfahren, wie Lithographie (ohne Verwendung zusätzlicher Lift-Off-Prozesse) oder Laser-Direktschreiben mit cw- oder Ultrakurzpulslasern, strukturierte Dünnschichten erhalten werden. Auch strukturierte Dickschichten sind möglich (da es keine allgemeinverbindliche Definition für "Dick-" und "Dünnschichten" gibt, soll vorliegend folgende Einteilung verwendet werden: Eine Dicke von einer Atomlage bis 1-10nm gilt als "Dünnschicht", der Bereich von 10nm bis 5µm gilt als Dünnschicht und Schichten mit einer Dicke von über 5µm gelten als Dickschichten). Eine Polymerisierung und Strukturierung mittels Mehr-Photonen-Absorptions-Technologie ermöglicht es dabei, neben der freien Substratwahl mit wenig Materialaufwand durch ortsselektives Verfestigen aus einer in einem Behältnis befindlichen Badflüssigkeit jegliche Art von Formen und damit auch frei gestaltbare 3D-Formkörper zu generieren, die zusätzlich mit einer individuellen Oberflächenstrukturierung versehen werden können. Eine solche Strukturierung ist bereits für andere anorganisch-organische Hybridmaterialien gezeigt worden (siehe z.B. R. Houbertz, J. Schulz, J. Serbin, B.N. Chichkov, "Schnelle Herstellung photonischer Kristalle", Phys. unserer Zeit, 36 (2005),

278-285). Mit den photosensitiven Solen der vorliegenden Erfindung können so Strukturgrößen erhalten werden, die flächig oder dreidimensional sind und die von ca. 100 nm bis in den weiten μm -Bereich, ja sogar bis in den mm- oder cm-Bereich reichen können. Die verwendbaren Wellenlängen reichen vom Angstrom- bis in den μm -Bereich.

Nach der photochemischen Strukturierung werden die Schichten oder Körper mit einem organischen Lösungsmittel gespült, in dem die komplexierten Precursor-Materialien löslich sind, beispielsweise mit Alkoholen/Diolen, wie sie für die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Sole verwendet wurden. Nach einer meist mindestens mehrstündigen Trocknung, die eine oder mehrere Stunden, gegebenenfalls aber auch länger dauern und bei Temperaturen von Raumtemperatur bis über 100°C erfolgen kann, können die so erhaltenen strukturierten Schichten in geeigneter, bekannter Weise bei den für die jeweiligen Oxide bzw. die Ausbildung von deren spezifische Morphologie günstigen Temperaturen gesintert werden, beispielsweise bei bis zu 600°C für PZT und BTO. Durch die Sinterbedingungen werden die piezoelektrischen Eigenschaften der PZT- und BTO-Schichten kontrolliert. Dadurch wird eine Variabilität der piezoelektrischen Koeffizienten wie d_{31} und d_{33} gewährleistet.

Die mit der vorliegenden Erfindung erhältlichen Piezoschichten und -körper können Verwendung beispielsweise in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS), mikrooptisch-elektromechanischen Systemen (MOEMS), Ultraschallwandlern (Transducern) oder für den Einsatz in Sensoren und Aktoren finden. Als Beispiel seien aktorische Beschichtungen von z.B. Petrischalen genannt, in denen sich Zellkulturen befinden. Diese Beschichtungen können zum direkten Ultraschall-Einkoppeln in bzw. an die Zellen dienen.

Ferroelektrische bzw. piezoelektrische Schichten können weiterhin in Form von dielektrischen Schichten bzw. Strukturen z.B. für die "Feldmodulation" (die Variation der elektrischen Feldverteilung auf Chips, Leiterplatten, in Modulen oder Systemen) oder als hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften (durch Variation des elektrischen Widerstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit) und damit auch hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit steuerbare Barrierschichten sowie z.B. in Feldeffekttransistoren angewendet werden.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1 Darstellung von PZT-Sol mit Methacrylsäure als polymerisierbaren Liganden und Herstellung einer strukturierten Schicht daraus

In einem 50 ml Rundkolben wurden 6,68 g (23,5 mmol, 6,47 ml) Titanium(IV)-*n*-propylat und 14,4 g (26,5 mmol, 11,9 ml) Zirconium(IV)-*n*-propylat (70 Gew.-% in *n*-Propanol) vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde unter Rühren langsam 7,75 g (90 mmol, 7,65 ml) Methacrylsäure getropft. Die Mischung erwärmte sich dabei leicht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden schnell ca. 14,5 ml 1,3-Propandiol zugetropft und erneut gerührt. Zum Ti/Zr-Gemisch wurden 16,3 g (50 mmol) Blei(II)acetat-Trihydrat gegeben und die Mischung auf 80°C erhitzt, um die Bleikomponente in der Mischung zu lösen. Anschließend wurde *n*-Propanol so wie alle anderen flüchtigen Komponenten destillativ unter Normaldruck bei 130°C Ölbadtemperatur entfernt und somit ein blass gelbes, leicht viskoses Sol erhalten. Ausbeute: 43,4 g

21,0 g des so erhaltenen PZT-Sols wurden mit 0,21 g (66,4 mmol, 1 Gew.-%) Lucirin TPO-L versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Mischung drei Tage stehen gelassen, um etwaige Blasen aus der Reaktionsmischung entweichen zu lassen. Das Sol wurde mittels Spincoating mit 7500 rpm 90s lang auf das Substrat aufgeschleudert. Die erhaltene Mischung wurde anschließend mit einem Maskaligner (365 nm $\pm$ Δ λ) 60 s lang photochemisch strukturiert. Anschließend wurden die Strukturen mit einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt, indem die unbelichteten Bereiche weggespült wurden.

Die Sinterung der Schichten erfolgte ab Raumtemperatur bis 600 bzw. 700°C, nachdem sie zuvor 15 h bei 110 °C getrocknet wurden.

Figur 1 ist die Lichtmikroskopaufnahme von PZT-Solen, die mittels UV-Lithographie (Belichtung, Entwicklung) hergestellt wurden. **Figur 2** ist eine rasterelektronische Mikroskopaufnahme von PZT-Sol-Strukturen, die mittels Zwei-Photonen-Polymerisation hergestellt und einem nachfolgenden Entwicklungsschritt unterzogen wurden.

Beispiel 2 Darstellung von Mischung aus PZT-Sol mit Methacrylsäure als polymerisierbaren Liganden und Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) als polymerisierbarem Monomer und Herstellung einer strukturierten Schicht daraus

Das PZT-Sol wurde analog zu Beispiel 1 dargestellt. Anschließend wurden zu 1,0 g PZT-Sol (ca. 1,2 mmol Ti+Zr) 0,22 g (0,7 mmol) TMPTA zugegeben und über Nacht gerührt. Das Verhältnis entspricht ca. 0,6 mol TMPTA pro mol Zirkonium- und Titan-

komplexe. Anschließend wurde zur PZT-Sol/Monomer-Mischung 0,05 g (0,15 mmol, ca. 4 Gew.-%) Lucirin TPO-L gegeben, die Mischung über Nacht gerührt und anschließend drei Tage stehengelassen.

Die so erhaltene Mischung aus PZT-Sol, Monomer und Photo-Initiator wurde mittels Spincoating mit 7500 rpm 90s lang auf das Substrat aufgeschleudert und anschließend mit einem Maskaligner (365 nm $\pm$ Δ λ) 60 s lang photochemisch strukturiert. Anschließend wurden die Strukturen mit einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt, indem die unbelichteten Bereiche weggespült wurden.

Nach einer Trocknung bei 110 °C für 15 h erfolgte die Sinterung der Schichten ab Raumtemperatur bis 600°C.

Beispiel 3 Darstellung von BTO-Sol mit Methacrylsäure als polymerisierbaren Liganden und Herstellung einer strukturierten Schicht daraus

In einem 50 ml Rundkolben wurden 7,59 g (44,1 mmol) Bariumhydroxid-Monohydrat vorgelegt und in 34,4 g (573 mmol, 32,8 ml) Eisessig gelöst. In einem weiteren 50 ml Rundkolben wurden 15,0 g (44,1 mmol, 15,0 ml) Titanium(IV)-*n*-butylat vorgelegt und unter Rühren langsam 7,59 g (88,2 mmol, 7,50 ml) Methacrylsäure zugegeben. Die Mischung erwärmte sich dabei leicht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Ti-Methacrylsäure-Lösung zur Ba-Lösung gegeben und ca. 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten destillativ im Vakuum bei 40°C Ölbadtemperatur entfernt und somit ein gelbes, viskoses Sol erhalten. Ausbeute: 33,0 g.

21,0 g des so erhaltenen PZT-Sols wurden mit 0,21 g (66,4 mmol, 1 Gew.-%) Lucirin TPO-L versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Mischung drei Tage stehengelassen, um etwaige Blasen aus der Reaktionsmischung entweichen zu lassen. Das Sol wurde mittels Spincoating mit 7500 rpm 30 s lang auf das Substrat aufgeschleudert. Die erhaltene Mischung wurde anschließend mit einem Maskaligner (365 nm $\pm$ Δ λ) 60 s lang photochemisch strukturiert.

Die Sinterung der Schichten erfolgte ab Raumtemperatur bis 700°C (Haltezeit 1 h), nachdem sie zuvor 15 h bei 110 °C getrocknet wurden.

Beispiel 4 Darstellung von PZT-Sol mit Methacrylsäure als polymerisierbarem Liganden und Essigsäure als zusätzlichem nicht polymerisierbarem Liganden und Herstellung einer strukturierten Schicht daraus

In einem 50 ml Rundkolben wurden 2,67 g (7,83 mmol, 2,37 ml) Titanium(IV)-*n*-butylat und 4,24 g (8,83 mmol) Zirkonium(IV)-*n*-butylat (80 Gew.-% in *n*-Butanol) vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde unter Rühren langsam 2,58 g (30 mmol, 2,55 ml) Methacrylsäure getropft. Die Mischung erwärmte sich dabei leicht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden schnell ca. 4,75 ml 1,3-Propandiol zugetropft und erneut gerührt. Zum Ti/Zr-Gemisch wurden 6,95 g (18,3 mmol) Blei(II)acetat-Trihydrat gegeben und die Mischung auf 80°C erhitzt, um die Bleikomponente in der Mischung zu lösen. Anschließend wurde *n*-Butanol so wie alle anderen flüchtigen Komponenten destillativ unter reduziertem Druck (21-61 mbar) bei 55-65°C Ölbadtemperatur entfernt und somit ein blass gelbes, leicht viskoses Sol erhalten. Ausbeute: 14,29 g

Das Sol wurde mit 0,636 g (0,606 ml, 10,6 mmol) Essigsäure versetzt und gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit 3,72 g (4,59 ml) *n*-Butanol versetzt und so ein Feststoffgehalt von 31 % eingestellt.

4,98 g des so erhaltenen PZT-Sols wurden mit 0,02 g (6,32 mmol, 2 Gew.-%) Lucirin TPO-L versetzt und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde drei Tage stehen gelassen, um etwaige Blasen aus der Reaktionsmischung entweichen zu lassen und abschließend filtriert um mögliche feste Bestandteile zu entfernen. Das Sol wurde mittels Spincoating mit 6000 rpm 30 s lang auf das Substrat aufgeschleudert. Die erhaltene Mischung wurde anschließend mit einem Maskaligner (365 nm $\pm$ Δ λ) 60 s photochemisch strukturiert. Anschließend wurden die Strukturen mit einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt, indem die unbelichteten Bereiche weggespült wurden.

Die Sinterung der Schichten erfolgte ab Raumtemperatur oder ab 500 °C bis maximal 700°C, nachdem sie zuvor 1 h bei 110 °C getrocknet und teilweise bei 360 °C für 10 min. vorgesintert wurden.

Beispiel 5 Herstellung eines Körpers mit Hilfe von Zwei- oder Mehrphotonenpolymerisation

Mit einer auf dem Prinzip der Mehrphotonenpolymerisation beruhenden Vorrichtung, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, ist es möglich, dreidimensionale Strukturen ohne zusätzliche Arbeitsschritte, wie zum Beispiel Ätzen, herzustellen.

Hierzu wird ein fokussierter Ultrakurzpulslaser verwendet, der das zu strukturierende Material zeilen- und schichtweise abstrahlt und so durch den Laserfokus eine räumlich definierte Polymerisation hervorruft.

5 Als zu strukturierendes Material wurde in diesem Beispiel das mit 1,5 Gewichtsprozent Photostarter Lucirin TPO-L versetzte PZT-Sol aus Beispiel 4 verwendet, das jedoch nicht mit n-Butanol auf 31 Gewichtsprozent, sondern mit 4,75 ml 1,3-Propandiol und 3 ml Propylenglycolmonomethyletheracetat auf 25 Gewichtsprozent verdünnt wurde. Anschließend wurde es in ein Bad eingefüllt und mit Hilfe der Vorrichtung derart mit
10 einem Fokus bestrahlt, dass nur die im Fokus der Strahlung liegenden Volumenelemente (Voxel) im Bad verfestigt wurden, nicht aber das Material, das die Strahlung auf dem Weg dorthin durchläuft. Für Schichten und in der Höhe sehr kleine dreidimensionale Flächen kann als "Bad" bereits eine Schicht des Materials zwischen einem Substrat, z.B. einem ersten Gläsplättchen, und einem zweiten Glasplättchen
15 dienen, die je nach Bedarf z.B. einen Abstand im Bereich von 0,2 bis 3 mm zueinander haben. Größere Strukturen werden in einem Materialbad-Behälter erzeugt. Dabei dient entweder der Behälterboden oder ein darin befindlicher Träger als Substrat, an dem die ersten verfestigten Volumenelemente haften. Für quaderförmige Strukturen mit einer Kantenlänge von 10 µm wurde eine Schreibgeschwindigkeit von 20 µm/s und
20 Belichtungsleistungen von 6-15 mW in Kombination mit einem 100fach Immersionsöl-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 1,4 verwendet. Nach der Belichtung des Materials wurde das nicht polymerisierte und somit nicht verfestigte PZT-Sol in einem Entwicklungsschritt analog zu Beispiel 4 entfernt und schließlich mit 4-Methyl-2-pentanon gespült.

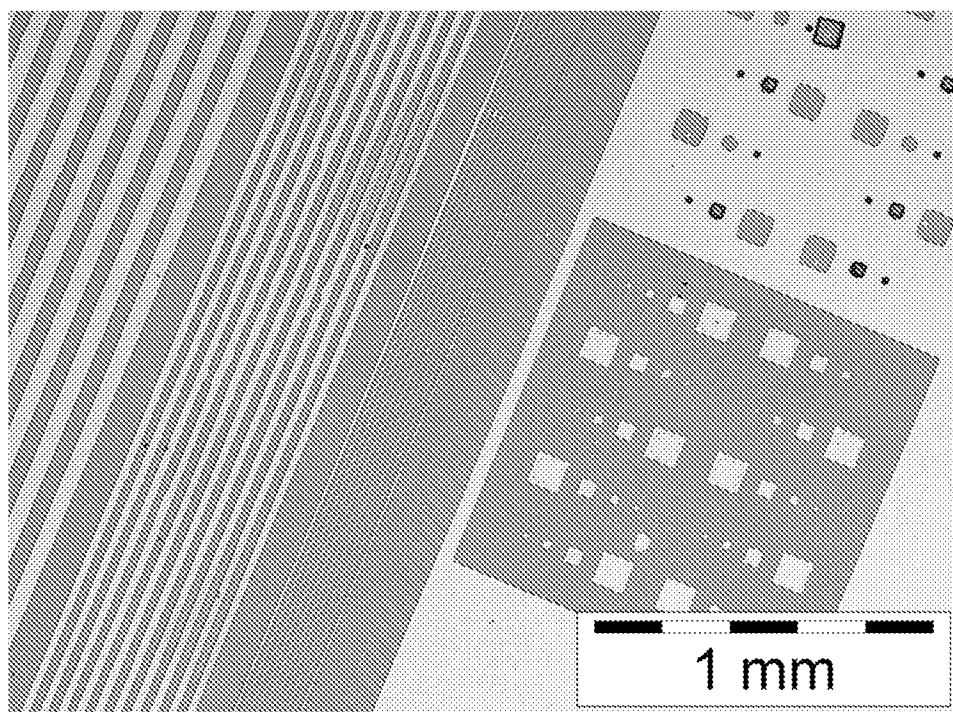
* * *

Ansprüche:

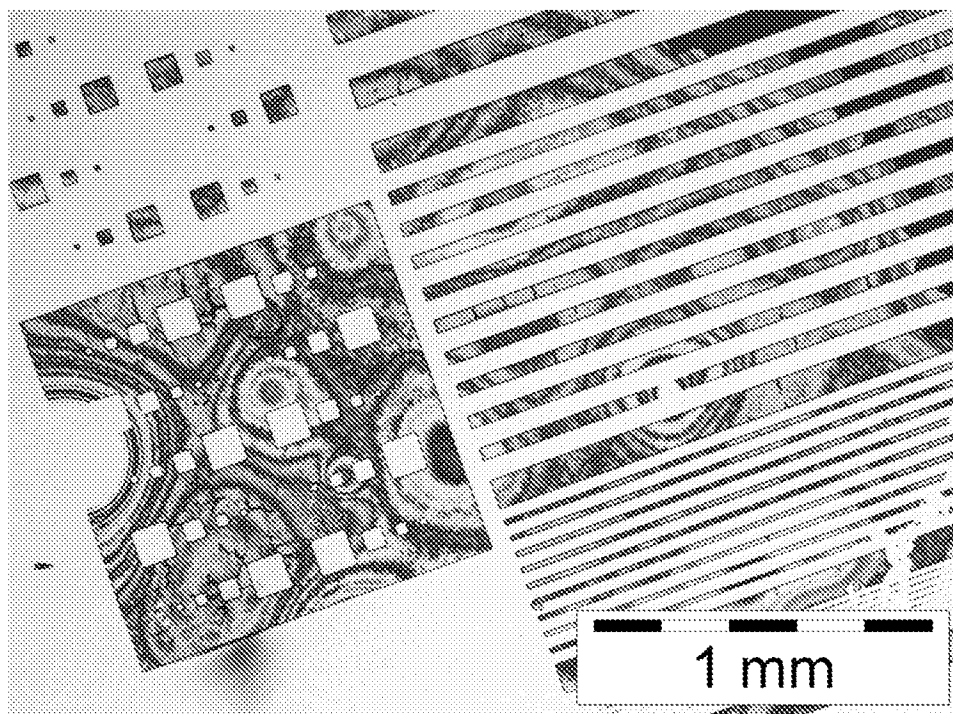
1. Verfahren zum Herstellen eines strukturierten Formkörpers oder einer solchen Schicht aus einem Precursor für ein Oxid oder Mischoxid eines oder mehrerer Metalle, ausgewählt unter Magnesium, Strontium, Barium, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Zinn, Blei und den Übergangsmetallen, umfassend die Schritte:
 - (a) Lösen mindestens einer Verbindung des einen oder mehrerer Metalle in einem organischen Lösungsmittel und/oder Austauschen eines Liganden der bzw. einer der gelösten Metallverbindung(en) gegen einen stabilisierenden Liganden,
 - (b) Zusetzen eines Liganden zu der Lösung, der mindestens eine photochemisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine solche Gruppe aufweist, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht, und Ausbilden eines Sols mit oder aus dem Produkt dieser Reaktion (Precursor),
 - (c) Aufbringen des Sols auf ein Substrat,
 - (d) Anisotropes Belichten des Sols derart, dass in den belichteten Bereichen eine Polymerisation photochemisch polymerisierbarer Gruppen stattfindet, wobei das Sol in Schritt (c) in strukturierter Form aufgetragen wird und/oder die nicht belichteten Bereiche des Sols nach der Polymerisation unter Zurückbleiben des Formkörpers oder der strukturierten Schicht entfernt werden.
2. Verfahren zum Herstellen eines strukturierten Formkörpers oder einer solchen Schicht aus einem Oxid oder Mischoxid eines oder mehrerer Metalle, ausgewählt unter Magnesium, Strontium, Barium, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Zinn, Blei und den Übergangsmetallen, umfassend die Schritte:
 - (a) Lösen mindestens einer Verbindung des einen oder mehrerer Metalle in einem organischen Lösungsmittel und/oder Austauschen eines Liganden der bzw. einer der gelösten Metallverbindung(en) gegen einen stabilisierenden Liganden,
 - (b) Zusetzen eines Liganden zu der Lösung, der mindestens eine photochemisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine solche Gruppe aufweist, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht, und Ausbilden eines Sols mit oder aus dem Produkt dieser Reaktion (Precursor),
 - (c) Aufbringen des Sols auf ein Substrat,
 - (d) Anisotropes Belichten des Sols derart, dass in den belichteten Bereichen eine Polymerisation photochemisch polymerisierbarer Gruppen stattfindet, wobei das Sol in Schritt (c) in strukturierter Form aufgetragen wird und/oder die nicht belichteten Bereiche des Sols nach der Polymerisation unter Zurückbleiben des Formkörpers oder der strukturierten Schicht entfernt werden, und
 - (e) Sintern des Formkörpers oder der Schicht, bis die organischen Bestandteile entfernt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Polymerisation um eine Additionspolymerisation handelt.
- 5 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall/die Metalle ausgewählt ist/sind unter Aluminium, Zirkonium, der II., III., IV. und V. Nebengruppe sowie aus einer Kombination von Metallen, ausgewählt unter Titan, Zirkonium, Blei, Barium und Strontium, deren Mischoxid nach geeigneter Aktivierung ein piezoelektrisches oder magnetisches Verhalten
10 zeigen.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Metallverbindung ein Alkoxid ist und in einem Alkohol gelöst wird oder dass zwei oder mehr Verbindungen von Metallen als Alkoxide vorliegen
15 und in ein- und demselben Alkohol gelöst werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein weiteres Metall, das nicht als Alkoxid vorliegt, in Form seines Acylats oder Hydroxids entweder separat gelöst oder in fester Form der bereits mit dem Liganden gemäß Schritt (b)
20 versetzten Lösung des/der Metalle zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung ein Diol zugesetzt wird.
- 25 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung ein rein organisches Vernetzungsmittel zugesetzt wird, das mit den photochemisch polymerisierbaren Gruppen des unter (b) definierten Liganden copolymerisierbar ist.
- 30 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das anisotrope Belichten in einem Verfahren erfolgt, ausgewählt unter UV-Lithographie, Laser-Direkt-Schreiben mit cw- oder Ultrakurzpulslasern.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das anisotrope Belichten ein Belichten mit Hilfe der Zwei- oder Mehrphotonen-Absorption ist oder umfasst.

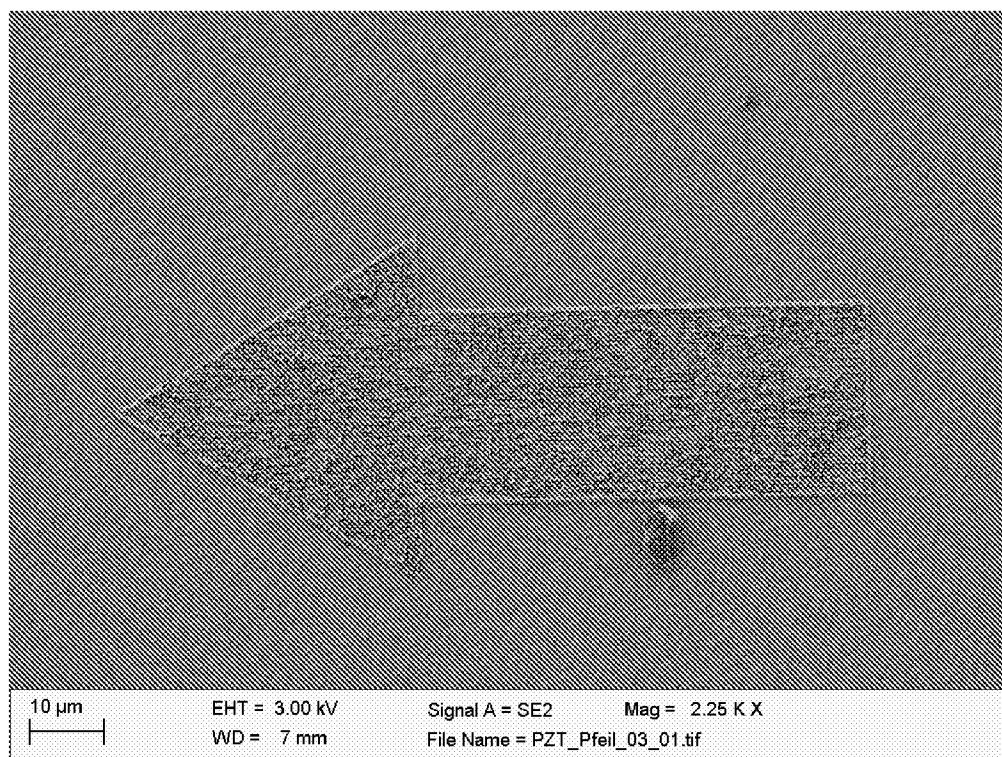
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das anisotrope Belichten in einem Bad aus dem Precursor-Sol erfolgt, worin infolge einer Zwei- oder Mehrphotonen-Additionspolymerisation eine ortsselektive Verfestigung des Precursor-Sols zu einem dreidimensionalen Formkörper stattfindet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol in Schritt (c) mit Hilfe von Siebdruck oder Ink-Jet-Druck in strukturierter Form aufgetragen wird.
13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die photochemisch aktivierbare Gruppe unter Acrylat und Methacrylat ausgewählt ist und/oder dass die Gruppe, die eine stabile Komplexbildung ermöglicht, ausgewählt ist unter Carboxylatgruppen und 1,3-Diketonen ausgewählt ist.
14. Verfahren nach Anspruch 2 oder einem davon abhängigen Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Metallverbindungen solche des Blei, des Zirkoniums und des Titans oder des Bariums und des Titans sind und der gemäß Schritt (f) erhaltene Körper bzw. die gemäß diesem Schritt erhaltene Schicht polarisiert wird, derart, dass ein piezoelektrischer Formkörper / eine piezoelektrische Schicht entsteht.
15. Geformter Körper oder auf einem Substrat befindliche, strukturierte Schicht, enthaltend ein oder mehrere Metallkation(en), ausgewählt unter Magnesium, Strontium, Barium, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Zinn, Blei und der Übergangsmetalle, sowie mindestens einen anionischen Komplexliganden, der mindestens eine solche Gruppe aufweist, die eine stabile Komplexbildung zu dem oder zu mindestens einem der Metallkationen ausbildet, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand weiterhin mindestens eine Gruppe aufweist, die infolge photochemischer Polymerisation in einer Verknüpfung aus organischen, linearen oder vernetzten Strukturen eingebunden vorliegt.
16. Geformter Körper oder strukturierte Schicht nach Anspruch 15, worin in die organische Verknüpfung aus linearen oder vernetzten Strukturen rein organische Dimere oder höhere Oligomere einpolymerisiert sind.



Figur 1



Figur 2

**Figur 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/624 C08J5/24 C08F20/06 C09D4/00 H01L41/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C08J C08F C09D H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2004 061324 A1 (EPG ENGINEERED NANOPRODUCTS GE [DE])	1-16
Y	22 June 2006 (2006-06-22) abstract; claims 1,3,8-11,14 paragraphs [0014] - [0017], [0020] - [0024] ----- -/--	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2011		Date of mailing of the international search report 02/09/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schütte, Maya

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058512

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MEI ZHANG ET AL: "GC-MS and 13 C NMR Investigation of Lead Zirconate Titanate Precursor Sols for Fiber Preparation", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 90, no. 2, 1 February 2007 (2007-02-01), pages 358-363, XP55005248, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01347.x abstract; figures 1,7,8 page 358, column 2, last paragraph - page 359, column 1, paragraph 1 -----	15,16
Y	US 6 291 070 B1 (ARPAC ERTUGRUL [TR] ET AL) 18 September 2001 (2001-09-18) abstract; claims 1,2,7,10-12,16-18,28 column 2, line 65 - column 3, line 45 column 4, line 66 - column 5, line 30 column 6, lines 8-48 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/058512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004061324 A1	22-06-2006	CN 101069109 A	07-11-2007
		EP 1828816 A1	05-09-2007
		WO 2006066856 A1	29-06-2006
		JP 2008524352 A	10-07-2008
		KR 20070097041 A	02-10-2007
		US 2008081264 A1	03-04-2008

US 6291070 B1	18-09-2001	AU 7654598 A	08-12-1998
		WO 9851747 A1	19-11-1998
		EP 0981583 A1	01-03-2000
		JP 4168412 B2	22-10-2008
		JP 2001526719 A	18-12-2001
		TR 9902788 T2	21-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058512

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C04B35/624 C08J5/24 C08F20/06 C09D4/00 H01L41/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B C08J C08F C09D H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2004 061324 A1 (EPG ENGINEERED NANOPRODUCTS GE [DE]) 22. Juni 2006 (2006-06-22)	1-16
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1,3,8-11,14 Absätze [0014] - [0017], [0020] - [0024] -----	1-16
X	MEI ZHANG ET AL: "GC-MS and 13 C NMR Investigation of Lead Zirconate Titanate Precursor Sols for Fiber Preparation", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 90, Nr. 2, 1. Februar 2007 (2007-02-01), Seiten 358-363, XP55005248, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01347.x Zusammenfassung; Abbildungen 1,7,8 Seite 358, Spalte 2, letzter Absatz - Seite 359, Spalte 1, Absatz 1 ----- -/-	15,16
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. August 2011		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 02/09/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schütte, Maya

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 291 070 B1 (ARPAC ERTUGRUL [TR] ET AL) 18. September 2001 (2001-09-18) Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,7,10-12,16-18,28 Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 45 Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 30 Spalte 6, Zeilen 8-48 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004061324 A1	22-06-2006	CN 101069109 A	07-11-2007
		EP 1828816 A1	05-09-2007
		WO 2006066856 A1	29-06-2006
		JP 2008524352 A	10-07-2008
		KR 20070097041 A	02-10-2007
		US 2008081264 A1	03-04-2008

US 6291070 B1	18-09-2001	AU 7654598 A	08-12-1998
		WO 9851747 A1	19-11-1998
		EP 0981583 A1	01-03-2000
		JP 4168412 B2	22-10-2008
		JP 2001526719 A	18-12-2001
		TR 9902788 T2	21-02-2000
