

(19)



(11)

**EP 3 904 561 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.11.2021 Patentblatt 2021/44**

(21) Anmeldenummer: **20171561.2**

(22) Anmeldetag: **27.04.2020**

(51) Int Cl.:  
**C25D 1/00** (2006.01)      **C25D 11/02** (2006.01)  
**C25D 11/04** (2006.01)      **C25D 11/24** (2006.01)  
**C23F 1/00** (2006.01)      **C25D 1/20** (2006.01)  
**C25D 3/56** (2006.01)      **C25D 11/10** (2006.01)  
**C25D 3/12** (2006.01)

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

(71) Anmelder: **RENA Technologies Austria GmbH**  
**2552 Hirtenberg (AT)**

(72) Erfinder:  
 • **Hansal, Selma**  
**2753 Markt Piesting (AT)**

- **Hansal, Wolfgang**  
**2753 Markt Piesting (AT)**
- **Sirbu, Gabriela**  
**2560 Berndorf (AT)**
- **Weiß, Susanna Anna**  
**1150 Wien (AT)**

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner Patentanwälte GmbH**  
**Patentanwälte**  
**Wipplingerstraße 30**  
**1010 Wien (AT)**

### (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKRO- UND NANOSTRUKTUREN

(57) Verfahren zur Herstellung von metallischen Mikro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, umfassend die Schritte (a) Bereitstellen eines Aluminiumsubstrats; (b) Oxidation des Aluminiumsubstrats durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten, wobei ein Teil des Aluminiumsubstrats zu einer Aluminiumoxidlage oxidiert wird, welche eine Barrierschicht aufweist, die dem Aluminiumsubstrat benachbart ist und welche eine Aluminiumoxidschicht mit Poren aufweist, die der Barrierschicht benachbart ist; (c) Durchbrechen der Barrierschicht, indem die Spannung am Aluminiumsubstrat stufenweise verringert wird; (d) gegebenenfalls Erweiterung der Poren durch Zugabe eines Lösungsmittels; (e) gegebenenfalls Auflösen der erneut in Schritt (d) gebildeten Barrierschicht; (f) elektrochemische Abscheidung von metallischen Mikro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, in den Poren der Aluminiumoxidschicht; (g) Auflösen der die metallischen Mikro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte, umgebenden Aluminiumoxidschicht durch Zusatz eines Lösungsmittels für Aluminiumoxid und Freisetzen der metallischen Mikro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten; (h) gegebenenfalls Reinigung der Nanodrähte Suspension, ggf. Trocknung (i) gegebenenfalls Regenerieren des Aluminiumsubstrats; und (j) gegebenenfalls Wiederholen der Schritte (a) bis (h), wobei gegebenenfalls Spülschritte zwischen einzelnen oder mehreren Schritten (a) bis (i) vorgesehen sind, wobei das Verfahren ein kontinuierliches Bandverfahren ist, bei

welchem das Aluminiumsubstrat das Band bildet und wobei jeder der Schritte (b), (d), (e), (f), (g), (i) und (j) in einem Aktivbecken erfolgt und allfällige Spülschritte in einem Spülbecken erfolgen.

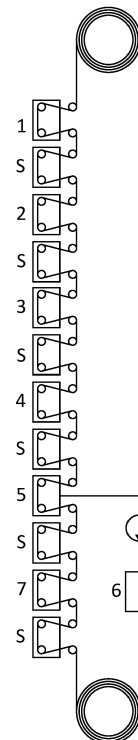


Fig. 6

**EP 3 904 561 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Mikro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, umfassend die Schritte Bereitstellen eines Aluminiumsubstrats; Oxidation des Aluminiumsubstrats durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten; Durchbrechen der Barrierschicht, indem die Spannung am Aluminiumsubstrat stufenweise verringert wird; elektrochemische Abscheidung von Mikro- oder Nanostrukturen in den Poren der Aluminiumoxidschicht; Auflösen der die Mikro- oder Nanostrukturen umgebenden Aluminiumoxidschicht durch Zusatz eines Lösungsmittels für Aluminiumoxid und Freisetzen der Mikro- oder Nanostrukturen.

**HINTERGRUND ZUR ERFINDUNG**

**[0002]** Mikro- oder Nanostrukturen werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in zahlreichen Gebieten der Technik eingesetzt. In der Gruppe der Mikro- oder Nanostrukturen sind Nanodrähte (oder Nanowires) industriell von besonderer Bedeutung. Von Nanodrähten spricht man, wenn es sich um Strukturen handelt, die maximal einige 100 nm Durchmesser aufweisen und die in der dritten Dimension sehr viel länger sind als in den anderen beiden. Zur Herstellung von Nanodrähten wird ein Template, d.h. eine Vorlage, benötigt, in welchem das gewünschte Material abgeschieden wird. Ein geeignetes Template ist z.B. anodisches, poröses Aluminiumoxid, in welchem das entsprechende Material (z. B. galvanisch) aufgebaut und abgeschieden wird. Beispielsweise kann ein Aluminiumsubstrat in oxalsäurehaltiger Lösung anodisiert werden. Die selbstorganisierende Schicht (anodisches Aluminiumoxid) bildet geordnete, parallele Poren. Ein Zwei-Schritt Verfahren kann den regelmäßigen Aufbau der Poren verbessern.

**[0003]** Die Poren im Substrat sind isolierend, chemisch stabil und sie bilden ein ideales Template zur Abscheidung von Nanodrähten. Der Porendurchmesser kann mithilfe eines geeigneten Elektrolyten (üblicherweise basierend auf organischen oder anorganischen Säuren) und den entsprechenden Stromparametern eingestellt werden. Es wurde beobachtet, dass unter bestimmten Bedingungen Stromoszillationen während des Anodisierungsprozesses auftreten, welche sich in einer gewellten Form der Nanoröhren manifestieren.

**[0004]** Der Porendurchmesser im Template kann allerdings auch durch chemisches Ätzen eingestellt werden. Dabei wird mit verdünnten Säuren das Material abgetragen und so der Porendurchmesser erweitert. Der Abstand zwischen den Poren kann durch den verwendeten Elektrolyten eingestellt werden.

**[0005]** Die Keimbildung für Poren findet in der Regel an Oberflächendefekten statt. Gemäß Stand der Technik wird für ein Template aus Aluminiumoxid ein hochreines Aluminiumsubstrat mit 99,99 bis 99,999 Gew. % Aluminium benötigt, um regelmäßige Poren zu erzeugen. Solche Substrate sind extrem kostspielig und daher für die kommerzielle Herstellung von Nanodrähten nur wenig geeignet. Die Verwendung von weniger reinem Aluminium führt zu unregelmäßigen Poren. Außerdem spiegelt sich das metallische Gefüge, sowie die Oberflächenstrukturen im Porenwachstum wider (z. B. bei gewalzten Folien).

**[0006]** Die anodisch hergestellten porösen Aluminiumoxidschichten (PAA, porous anodic alumina) weisen an der zum Substrat orientierten Seite eine Barrierschicht aus Aluminiumoxid auf, die das Substratmaterial isoliert. Die Barrierschicht verhindert eine galvanische Abscheidung von Metallen in den Poren, da sie als nichtleitender Isolator das Substratmaterial isoliert.

**[0007]** Auf Siliziumwafern konnte gezeigt werden, dass diese Barrierschicht durch lokale Erhöhung des pH-Wertes entfernt werden kann. Jedoch kann es dabei auch zu einer Beschädigung der PAA-Schicht oder der Poren kommen. Ähnliche Ergebnisse konnten auf ITO/Al Substraten erzielt werden, bzw. auf Aluminiumsubstraten durch chemisches Ätzen mit Phosphorsäure. Dadurch kann das leitfähige Substrat als Kathode für die Abscheidung dienen. Alternativ kann die komplette PAA-Schicht mit Gold beschichtet werden, wobei das Substrat aufgelöst wird und der Aufbau der Nanowires im Upside-Down-Verfahren geschieht.

**KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG**

**[0008]** Die bekannten Verfahren zur Herstellung von metallischen Micro- oder Nanostrukturen sind extrem aufwändig, benötigen sehr reine Substrate und die Produktionsrate ist niedrig.

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Nanodrähten, welches tolerant gegenüber Verunreinigungen im Metallsubstratmaterial ist, welche kein teures, hochreines Aluminium bzw. Si-Wafer benötigt, welche den Prozess unwirtschaftlich machen würden und trotzdem hohe Produktionsraten aufweist.

**[0010]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, umfassend die Schritte

- (a) Bereitstellen eines Aluminiumsubstrats;
- (b) Oxidation des Aluminiumsubstrats durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten, wobei ein

Teil des Aluminiumsubstrats zu einer Aluminiumoxidlage oxidiert wird, welche eine Barrierschicht aufweist, die dem Aluminiumsubstrat benachbart ist und welche eine Aluminiumoxidschicht mit Poren aufweist, die der Barrierschicht benachbart ist;

(c) Durchbrechen der Barrierschicht, indem die Spannung am Aluminiumsubstrat stufenweise verringert wird;

(d) gegebenenfalls Erweiterung der Poren durch Zugabe eines Lösungsmittels;

(e) gegebenenfalls anschließendes Auflösen der erneut in Schritt (d) gebildeten Barrierschicht;

(f) elektrochemische Abscheidung von metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, in den Poren der Aluminiumoxidschicht;

(g) Auflösen der die metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte, umgebenden Aluminiumoxidschicht durch Zusatz eines Lösungsmittels für Aluminiumoxid und Freisetzen der metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten;

(h) gegebenenfalls Reinigung der Nanodrähte Suspension und gegebenenfalls Trocknung;

(i) gegebenenfalls Regenerieren des Aluminiumsubstrats; und

(j) gegebenenfalls Wiederholen der Schritte (a) bis (h),

wobei gegebenenfalls Spülschritte zwischen einzelnen oder mehreren Schritten (a) bis (i) vorgesehen sind, wobei das erfindungsgemäße Verfahren ein kontinuierliches Bandverfahren ist, bei welchem das Aluminiumsubstrat das Band bildet und wobei jeder der Schritte (b), (d), (e), (f), (g), (i) in einem Aktivbecken erfolgt und allfällige Spülschritte in einem Spülbecken erfolgen.

**[0011]** Zwischen den Schritten (a) bis (i) können Reinigungsschritte, vorzugsweise Spülungen mit einem Reinigungsmittel, vorgesehen sein.

**[0012]** Die Herstellung der metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte, passiert erfindungsgemäß in mehreren Schritten. Die technische Umsetzung erfolgt in Form einer Bandanlage.

**[0013]** Zunächst wird in Schritt (a) ein Aluminiumsubstrat bereitgestellt. Das Aluminiumsubstrat ist dabei ein Metallband, beispielsweise ein Endlosband.

**[0014]** In Schritt (b) erfolgt eine Oxidation des Aluminiumsubstrats durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten. Dabei bildet sich eine Aluminiumoxidlage, die eine Barrierschicht aufweist, die dem Aluminiumsubstrat benachbart ist und weitestgehend frei von Poren ist. Außerdem weist die Aluminiumoxidlage eine Aluminiumoxidschicht mit Poren auf, die der Barrierschicht benachbart ist. Bevorzugt erfolgt Schritt (b) durch anodische Polarisation.

**[0015]** In Schritt (c) wird die Barrierschicht durchbrochen, indem die Spannung am Aluminiumsubstrat stufenweise verringert wird. Dies erfolgt bevorzugt derart, dass in Schritt (c1) die Spannung verringert wird und in Schritt (c2) die Spannung für eine Zeitspanne konstant gehalten wird, wobei die Schritte (c1) und (c2) vorzugsweise mindestens einmal wiederholt werden. Dadurch verlängern sich die Poren der Aluminiumoxidschicht durch die Barrierschicht hin zum Aluminiumsubstrat.

**[0016]** In Schritt (d) können die Poren durch Zugabe eines Lösungsmittels erweitert werden. Bevorzugt ist das Lösungsmittel eine verdünnte Mineralsäure, beispielsweise verdünnte Phosphorsäure. Während der Erweiterung der Poren in Schritt (d), bzw. in einem der Spülschritte kann es wieder zur Bildung einer Barrierschicht kommen. Diese kann gegebenenfalls aufgelöst werden, beispielsweise mit Zinkat (Schritt e).

**[0017]** In Schritt (f) werden metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte durch Anlegen einer Spannung an das Substrat und geeignete Elektrolytlösungen abgeschieden. Bevorzugt sind die elektrochemisch abgeschiedenen Nanodrähte eine Legierung, wobei mindestens eines der Metalle Ni, Co oder Fe enthalten ist. Als Gegenelektroden in diesem Schritt eignen sich die abzuscheidenden Metalle oder deren Legierungen (in diesem Fall Ni, Co oder Fe), sowie inerte Materialien, wie Edelmetalle oder Kohlenstoff.

**[0018]** Als Elektrolyt kommen Elektrolyte in Frage, umfassend Metallionen die dem reduzierten Metall in der metallischen Micro- oder Nanostruktur entsprechen. Für die Abscheidung von Nanodrähten aus Ni, Co, Fe und deren Legierungen werden die entsprechenden Metallionen im Elektrolyten benötigt. Für die Abscheidung von Ni-Nanodrähten kommen Elektrolyten mit Ni<sup>2+</sup> Ionen, für NiCo- Nanodrähte Elektrolyten mit Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> Ionen in Frage und für CoNiFe-Nanodrähte ein Elektrolyt umfassend Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> Ionen.

**[0019]** Die folgende Tabelle 1 zeigt Konzentrationen von Elektrolyten für die entsprechende Legierungen.

Tabelle 1: Zusammensetzung einzelner Elektrolyte

Konzentration [mol/L]	Metallische Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte aus den Metallen:		
	Ni	NiCo	CoNiFe
NiSO <sub>4</sub>	0,186	0,170	0,100
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>		0,170	

(fortgesetzt)

	Konzentration [mol/L]	Metallische Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte aus den Metallen:		
		Ni	NiCo	CoNiFe
5	NiCl <sub>2</sub>	1,262	1,250	0,310
	CoCl <sub>2</sub>		0,068	0,240
	FeCl <sub>2</sub>			0,160
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,650	0,650	0,650
10	NTS	0,010	0,010	0,010
	5-Sulfosalicylic acid			0,040

**[0020]** Für diese Elektrolyten wurde in der Literatur die Gleichstrom-, bzw. gepulste Abscheidung beschrieben. NiCo wurde unter Gleichstrom (1,0 - 2,5 A/dm<sup>2</sup>) abgeschieden. Bessere Ergebnisse ergaben sich durch Pulse-reverse Beschichtung. Der kathodische Pulse ist 60 ms gefolgt von einem Reverse-Puls von 20 ms. Die Stromdichten waren derart eingestellt, dass der kathodische Ladungsumsatz doppelt so hoch wie der anodische. Das Ergebnis waren glattere Schichten im Vergleich zur Gleichstromabscheidung. Die beschriebenen Elektrolyten wären auch im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

**[0021]** Die nunmehr in den Poren der Aluminiumoxidschicht abgeschiedenen metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte werden von der Aluminiumoxidschicht der Poren umgeben. Durch Zusatz eines Lösungsmittels in Schritt (g) wird die Aluminiumoxidschicht aufgelöst. Als Lösungsmittel kann zum Beispiel Chromsäure oder eine alkalische Lösung, insbesondere NaOH, zugesetzt werden.

**[0022]** Das Aluminiumsubstrat kann in Schritt (i) regeneriert (z. B. durch Elektropolieren oder mechanische Verfahren wie Schleifen oder Polieren) werden.

**[0023]** Sämtliche Verfahrensschritte erfolgen auf einem Band, welches vom ursprünglichen Aluminiumsubstrat gebildet wird. Das Aluminiumsubstrat ist dabei ein Metallband, wobei die einzelnen Schritte (b), (c), (d), (e), (f), (g), (i), sowie allfällige Spülschritte kontinuierlich auf dem Aluminiumsubstrat durchgeführt werden. Schritt (h) findet getrennt von dem Aluminiumband statt und kann ebenfalls in einem kontinuierlichen Betrieb gestaltet werden. Somit befinden sich während das Verfahren läuft auf dem Aluminiumsubstrat einzelne Bereiche, in denen die Verfahrensschritte parallel nebeneinander laufen.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

##### [0024]

- 35 Fig. 1 zeigt schematisch ein Aluminiumsubstrat (Al) mit einer Barrierschicht (BL) sowie einer porösen Aluminiumoxidschicht (PAA).
- Fig. 2a zeigt eine Draufsicht auf eine poröse Aluminiumoxidschicht, sodass die Poren erkennbar sind.
- Fig. 2b zeigt einen Schnitt durch ein Template mit einer Aluminiumsubstratschicht (unten), einer Barrierschicht (Mitte) und einer porösen Aluminiumoxidschicht (oben).
- 40 Fig. 3 zeigt NiCo Nanodrähte, die erfindungsgemäß in einer Aluminiumoxidschicht abgeschieden und freigesetzt wurden.
- Fig. 4 zeigt die gereinigten NiCo Nanodrähte aus Fig. 3 nach Reinigung.
- Fig. 5 zeigt NiCo Nanodrähte, die mit Pulsparameter gemäß Stand der Technik hergestellt wurden.
- 45 Fig. 6 zeigt schematisch eine Bandanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0025]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Nanodrähten geschieht auf einem Aluminiumsubstrat mit einer Reinheit, die geringer als 99.99 Gew.% sein kann. Zunächst wird in Schritt (b) das Aluminiumsubstrat durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten oxidiert, sodass die Oberfläche des Aluminiumsubstrats oxidiert wird. Es bildet sich eine Barrierschicht, die dem Aluminiumsubstrat benachbart ist und eine Aluminiumoxidschicht mit Poren. Dieser Schritt (b) kann durch kathodische Polarisation erfolgen. Geeignet hat sich z.B. ein Elektrolyt mit 3 mol/l Oxalsäure erwiesen, in welchem das Aluminiumsubstrat anodisch polarisiert (60 V bei 5-10 °C) wird. In diesem Schritt wird die komplette Aluminiumoxidschicht aufgebaut. Diese besteht aus dem strukturierten porösen Aluminiumoxid und der (für den späteren Prozess störenden) Barrierschicht.

**[0026]** In Fig. 1 ist schematisch ein Querschnitt durch den Aufbau eines Templates gezeigt mit dem Aluminiumsubstrat Al und einer darauf angeordneten Aluminiumoxidlage, die eine Barrierschicht BL sowie eine anschließende poröse Aluminiumoxidschicht PAA aufweist.

**[0027]** In den Fig. 2a und 2b sind Rasterelektronenmikroskopdarstellungen der porösen Aluminiumoxidschicht, und

## EP 3 904 561 A1

eines Schnitts durch ein Template mit Aluminiumsubstratschicht, Barrierschicht und porösen Aluminiumoxidschicht gezeigt.

**[0028]** In Schritt (c) wird anschließend die störende Barrierschicht entfernt. Geeignet hat sich eine Potentialverringerng alle 30 s um 2 V erwiesen. Dabei bricht die Barrierschicht durch. Dies ist für den späteren Aufbau der Nanodrähte obligatorisch.

**[0029]** Im optionalen Schritt (d) werden die Poren durch Zugabe eines Lösungsmittels erweitert, wobei sich eine Lösung aus 5 Gew.% Phosphorsäure als geeignet herausgestellt hat und wobei die Poren auf den finalen Durchmesser erweitert werden. Die Behandlungsdauer beträgt z.B. 45 min und bestimmt den finalen Durchmesser (z. B. 80-120 nm).

**[0030]** Da sich im Anschluss an Schritt (d) wieder eine dünne Oxidschicht an den Porenansätzen bildet (neue Barrierschicht), muss diese vor dem Aufbau der Nanodrähte entfernt werden. Diese kann mit Zinkat aufgelöst werden gemäß den folgenden Bedingungen: Ultraschallunterstützte Behandlung bei 30 °C für 40 s in folgender Lösung:

- 120 g/l Natriumhydroxid
- 20 g/l Zinkoxid
- 50 g/l Kaliumnatriumtartrat
- 2 g/l Eisen(III)chlorid.

**[0031]** In Schritt (e) werden Nanodrähte durch Anlegen einer Spannung an das Substrat und geeignete Elektrolytlösungen abgeschieden.

**[0032]** Zum Aufbau der Nanodrähte wird aus einem Elektrolyten für NiCo Schichten (siehe Tabelle 1) abgeschieden und die Pulsparameter sind:

0,23 A/dm<sup>2</sup> für 10 ms  
Off-Zeit für 25 ms

**[0033]** Die so abgeschiedenen Nanodrähte, die sich noch in der Aluminiumoxidschicht mit Poren befinden, sind in Fig. 3 dargestellt.

**[0034]** Die die Nanodrähte umgebende Aluminiumoxidschicht wird z.B. aufgelöst durch Chromsäure oder NaOH:

a) Chromsäure: 0,5 M Phosphorsäure und 0,2 M Chrom(VI)oxid bei 60 °C für 30 min, anschließend 10 min ultraschallunterstützt. Das Aluminiumsubstrat wird in diesem Fall nicht angegriffen und kann für weitere Synthesen verwendet werden.

b) NaOH: die PAA Schicht wird in einer NaOH Lösung entfernt. Das Aluminiumsubstrat wird in diesem Fall ebenfalls angegriffen und muss für eine weitere Verwendung vorbehandelt werden.

**[0035]** Die Nanodrähte können nunmehr freigesetzt werden. Dabei kann unterstützend für z.B. 10 min im Ultraschall gereinigt werden in 2,5 M NaOH, 0,5 g/L SDS. Die Lösung bleibt über Nacht stehen. Die Probe wird weiter mittels Dekantieren/Zentrifugieren/Dialyse oder ähnlichen Verfahren mit Wasser gereinigt. Optional können die Nanodrähte im Trockenschrank, bzw. mittels Lyophilisierung getrocknet werden.

**[0036]** Das Aluminiumsubstrat kann in Schritt (i) durch Elektropolieren z.B. in 40,8 Vol% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 38,8 Vol% Ethanol und 20,4 Vol% Wasser bei 30 V und 42-45 °C für 5 min. Alternativ kann das Aluminiumsubstrat chemisch poliert oder mithilfe eines mechanischen Verfahrens behandelt werden.

**[0037]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren, wobei jeder der Schritte (b) bis (i) in einem Aktivbecken erfolgt, wobei zwischen den Schritten Spülungen in Spülbecken erfolgen können. Die einzelnen Schritte sind in Fig. 6 schematisch dargestellt.

**[0038]** In einem kontinuierlichen Bandverfahren wird Aluminium als Substratmaterial als Band über Rollen in die einzelnen Prozessbecken transferiert. Dabei finden in den folgenden Becken die einzelnen Schritte statt:

- Aktivbecken 1: Schritte (a) bis (c)
- Spülbecken (Reinigung)
- Aktivbecken 2: Schritt (d)
- Spülbecken S
- Aktivbecken 3: Schritt (e)
- Spülbecken S
- Aktivbecken 4: Schritt (f)
- Spülbecken S
- Aktivbecken 5: Schritt (g)
- Aktivbecken 6: (h)

- Spülbecken S
- Aktivbecken 7: Schritt (i)
- Spülbecken S

5 **[0039]** Die Nanodrähte werden aus Becken 5 isoliert und gemäß Schritt (i) freigesetzt und gereinigt. Im Batch-Betrieb können die Nanodrähte mittels Absetzen/Absaugen, Zentrifugieren oder mittels Elektromagnet (bei magnetischen Nanodrähten) aus Becken 5 in die Reinigung transferiert werden. Für einen kontinuierlichen Betrieb kann man die Nanodrähte mittels Elektromagnet oder einer kontinuierlichen Zentrifuge von dem Prozessmedium separieren, bzw. aufkonzentrieren.

10 **[0040]** In einem vergleichenden Beispiel wurden in Schritt f Stromparameter aus der Literatur (Tang, "Pulse reversal plating of nickel alloys," Transactions of the Institute of Metal Finishing 85, 2007) verwendet (Fig. 4). Durch die Pulsparameter, die für die Abscheidung auf planaren Substraten optimiert wurden, wachsen die Nanowires zusammen und bilden ein nicht mehr voneinander trennbares Agglomerat.

15

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, umfassend die Schritte

20

(a) Bereitstellen eines Aluminiumsubstrats;

(b) Oxidation des Aluminiumsubstrats durch Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Elektrolyten, wobei ein Teil des Aluminiumsubstrats zu einer Aluminiumoxidlage oxidiert wird, welche eine Barrierschicht aufweist, die dem Aluminiumsubstrat benachbart ist und welche eine Aluminiumoxidschicht mit Poren aufweist, die der Barrierschicht benachbart ist;

25

(c) Durchbrechen der Barrierschicht, indem die Spannung am Aluminiumsubstrat stufenweise verringert wird;

(d) gegebenenfalls Erweiterung der Poren durch Zugabe eines Lösungsmittels;

(e) gegebenenfalls Auflösen der erneut in Schritt (d) gebildeten Barrierschicht;

30

(f) elektrochemische Abscheidung von metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähten, in den Poren der Aluminiumoxidschicht;

(g) Auflösen der die metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte, umgebenden Aluminiumoxidschicht durch Zusatz eines Lösungsmittels für Aluminiumoxid und Freisetzen der metallischen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte;

(h) gegebenenfalls Reinigung der Nanodrähte Suspension und gegebenenfalls Trocknung;

35

(i) gegebenenfalls Regenerieren des Aluminiumsubstrats; und

(j) gegebenenfalls Wiederholen der Schritte (a) bis (h),

wobei gegebenenfalls Spülschritte zwischen einzelnen oder mehreren Schritten (a) bis (i) vorgesehen sind,

wobei das Verfahren ein kontinuierliches Bandverfahren ist, bei welchem das Aluminiumsubstrat das Band bildet und wobei jeder der Schritte (b), (d), (e), (f), (g), (i) und (j) in einem Aktivbecken erfolgt und allfällige Spülschritte in einem Spülbecken erfolgen.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt (b) durch anodische Polarisierung erfolgt.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt (c) so erfolgt, dass in Schritt (c1) die Spannung verringert wird und in Schritt (c2) die Spannung für eine Zeitspanne konstant gehalten wird, wobei die Schritte (c1) und (c2) vorzugsweise mindestens einmal wiederholt werden.

50

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (d) als Lösungsmittel eine verdünnte Mineralsäure zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (e) die in Schritt (d) erneut gebildete Barrierschicht - vorzugsweise mit Zinkat - aufgelöst wird.

55

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** elektrochemisch abgeschiedenen Micro- oder Nanostrukturen, vorzugsweise Nanodrähte, eine Legierung sind, welche mindestens eines der Metalle Ni, Co oder Fe umfasst.

## EP 3 904 561 A1

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Nanodrähte umgebenden Aluminiumoxidschicht in Schritt (g) durch Zusatz von Chromsäure oder einer alkalischen Lösung, insbesondere NaOH aufgelöst wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (i) das Aluminiumsubstrat durch Elektropolieren regeneriert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** jeder Schritt in einem Aktivbecken erfolgt, wobei zwischen den Schritten Reinigungsschritte, vorzugsweise Spülungen, vorgesehen sind.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrochemische Abscheidung in Schritt (f) folgende Schritte umfasst:  
Bereitstellen des Elektrolyten, Eintauchen des Substrats, Anlegen eines spannungs- oder stromkontrollierten Signals gegen eine Gegenelektrode geeigneten Materials.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gegenelektroden während der elektrochemischen Abscheidung aus den abzuscheidenden Elementen, deren Legierungen oder inerten Materialien bestehen.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt während der elektrochemischen Abscheidung Ni, Co oder Eisenionen enthält.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** potentiostatisch oder bevorzugt galvanostatisch unter Gleichstrom oder gepulst stattfindet.

30

35

40

45

50

55

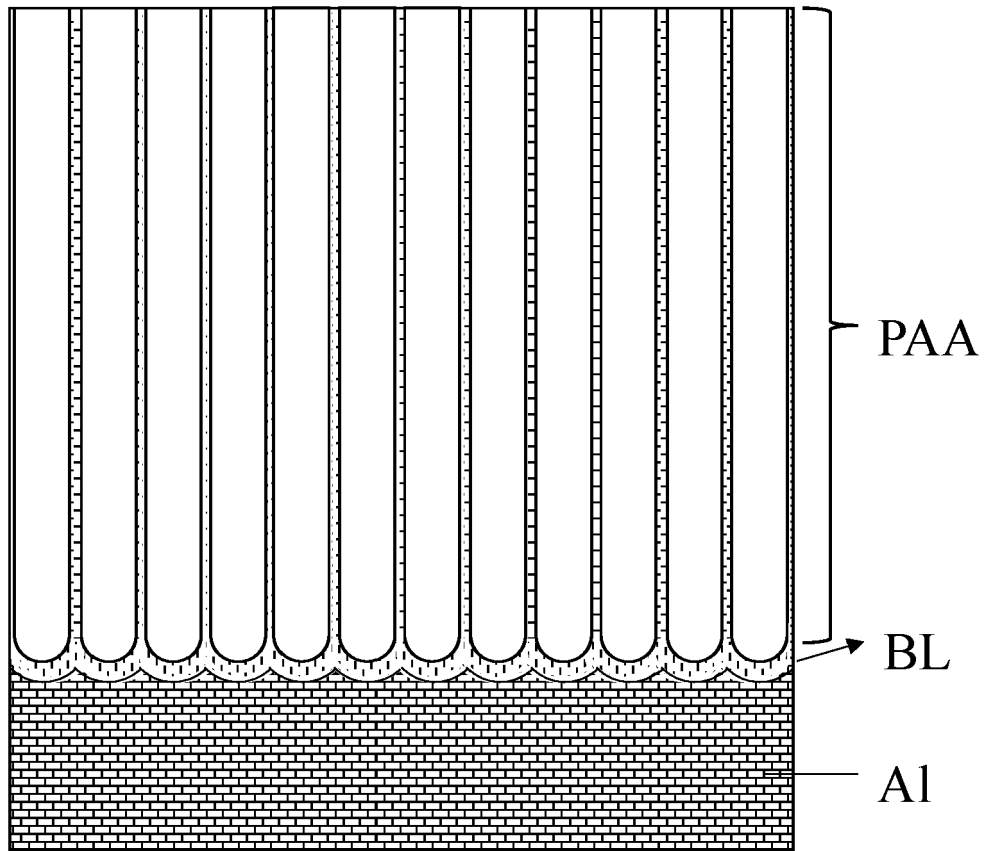


Fig. 1

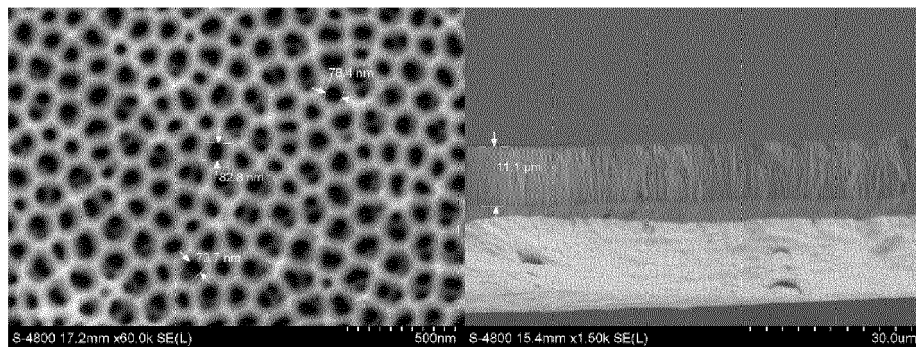


Fig. 2a

Fig. 2b



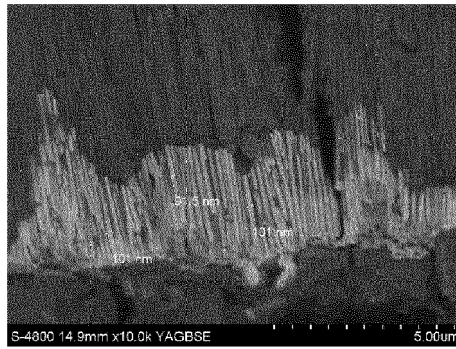


Fig. 3

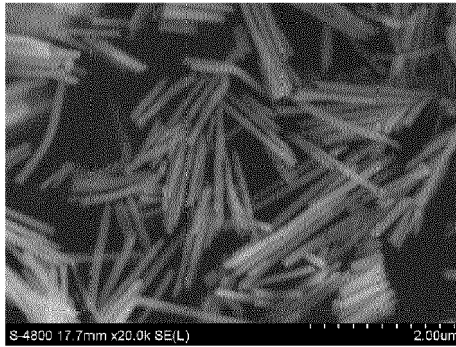


Fig. 4

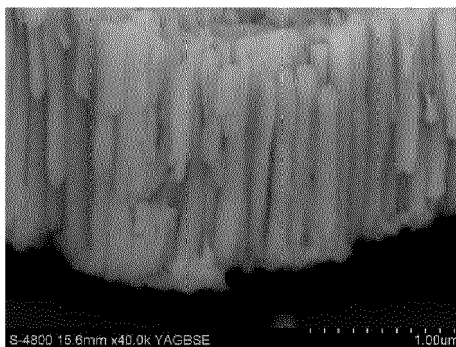


Fig. 5

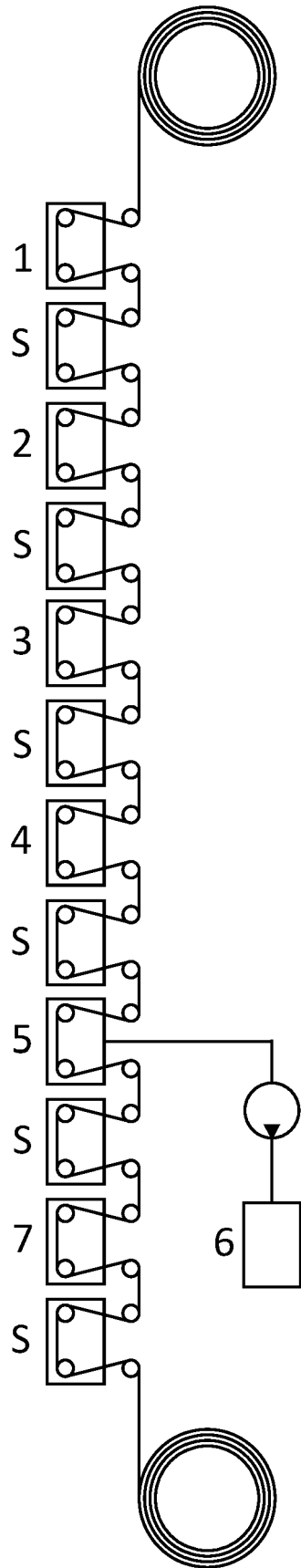


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 20 17 1561

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 3 431 637 A1 (IMEC VZW [BE] ET AL.) 23. Januar 2019 (2019-01-23) * Zusammenfassung * * Abbildungen 7, 14 * * Absätze [0062], [0148] - [0150], [0162], [0167] *	1-7,9-13	INV. C25D1/00 C25D11/02 C25D11/04 C25D11/24 C23F1/00 C25D1/20
A	CH 709 962 A2 (EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS UND FORSCHUNGSANSTALT [CH] ET AL.) 15. Februar 2016 (2016-02-15) * Zusammenfassung * * Absätze [0049], [0058] - [0060], [0067] - [0069] *	1-13	ADD. C25D3/56 C25D11/10 C25D3/12
A	US 2014/342236 A1 (GOYAL AMIT [US]) 20. November 2014 (2014-11-20) * Zusammenfassung * * Abbildung 16 * * Absatz [0148] *	1-13	
A	EP 2 980 014 A1 (IMEC VZW [BE]; KING ABDULAZIZ CITY SCI & TECH [SA]) 3. Februar 2016 (2016-02-03) * Zusammenfassung * * Beispiele 1-4 * * Absätze [0002] - [0003] *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D C23F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 1. Oktober 2020	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 17 1561

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-10-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	EP 3431637	A1	23-01-2019	CN 110914481 A	24-03-2020
				CN 110997986 A	10-04-2020
				CN 110997987 A	10-04-2020
15				CN 110997988 A	10-04-2020
				EP 3431637 A1	23-01-2019
				EP 3655568 A1	27-05-2020
				EP 3655569 A1	27-05-2020
				EP 3655570 A1	27-05-2020
20				EP 3655571 A1	27-05-2020
				JP 2020527194 A	03-09-2020
				JP 2020527649 A	10-09-2020
				JP 2020527837 A	10-09-2020
				JP 2020528490 A	24-09-2020
25				KR 20200031562 A	24-03-2020
				KR 20200031563 A	24-03-2020
				KR 20200031564 A	24-03-2020
				KR 20200031624 A	24-03-2020
				US 2020181789 A1	11-06-2020
				US 2020181792 A1	11-06-2020
30				US 2020194773 A1	18-06-2020
				WO 2019016033 A1	24-01-2019
				WO 2019016034 A1	24-01-2019
				WO 2019016036 A1	24-01-2019
				WO 2019016101 A1	24-01-2019
35	CH 709962	A2	15-02-2016	KEINE	
	US 2014342236	A1	20-11-2014	KEINE	
	EP 2980014	A1	03-02-2016	EP 2980014 A1	03-02-2016
40				JP 6588250 B2	09-10-2019
				JP 2016053212 A	14-04-2016
				KR 20160016668 A	15-02-2016
				US 2016032475 A1	04-02-2016
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **TANG.** Pulse reversal plating of nickel alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2007, vol. 85 [0040]