

(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

7. März 2013 (07.03.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/029920 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 18/12 (2006.01) C30B 15/10 (2006.01)

C03C 17/22 (2006.01) C30B 35/00 (2006.01)

C30B 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/065182

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. August 2012 (02.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

61/529,552 31. August 2011 (31.08.2011) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ESK CERAMICS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Max-Schaidhauf-Strasse 25, 87437 Kempten (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **UIBEL, Krishna** [DE/DE]; Zettlerstrasse 11, 87437 Waltenhofen (DE). **WORTHEY, David W.** [US/US]; 1528 Lakeland Drive, Monroe, Georgia 30656 (US).

(74) Anwalt: **TER MEER, STEINMEISTER & PARTNER** GBR; Mauerkircherstrasse 45, 81679 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, BN, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, 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)

(54) Title: SILICON-NITRIDE-CONTAINING INTERLAYER OF GREAT HARDNESS

(54) Bezeichnung : SILIZIUMNITRIDHALTIGE TRENNSCHICHT HOHER HÄRTE

(57) Abstract: The invention relates to a shaped body, comprising a substrate with a firmly adhering interlayer, wherein the interlayer comprises 92-98% by weight silicon nitride (Si_3N_4) and 2-8% by weight silicon dioxide (SiO_2), and wherein the interlayer has a total oxygen content of $\leq 8\%$ by weight and a hardness of at least 10 HB 2.5/3 according to DIN EN ISO 6506-1. The invention also relates to a method for producing such a shaped body, a coating suspension for use in such a method and the use of a shaped body according to the invention in the area of corrosive nonferrous metal melts.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden Trennschicht, wobei die Trennschicht 92 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid (Si_3N_4) und 2 - 8 Gew.-% Siliziumdioxid (SiO_2) umfasst, und wobei die Trennschicht einen Gesamtsauerstoffgehalt von ≤ 8 Gew.-% und eine Härte von wenigstens 10 HB 2,5/3 gemäß DIN EN ISO 6506-1 aufweist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers, eine Beschichtungssuspension zur Verwendung in einem solchen Verfahren sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers auf dem Gebiet der korrosiven Nichteisenmetallschmelzen.



WO 2013/029920 A1

Siliziumnitridhaltige Trennschicht hoher Härte

Technisches Gebiet

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden siliziumnitridhaltigen Trennschicht, welche abrieb-, stoß- und kratzfest sowie temperaturstabil ist, so dass der Formkörper transportstabil ist, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers, eine Beschichtungssuspension zur Verwendung in einem solchen Verfahren sowie die Verwendung solcher Formkörper auf dem Gebiet der korrosiven Nichteisenmetallschmelzen, insbesondere als Schmelztiegel zur Anwendung im Bereich der Solar-Silizium-Verarbeitung.

Hintergrund der Erfindung

15

Zum Erschmelzen und zur Rekristallisation von Siliziumblöcken (Ingots) aus Siliziumkörnungen, Siliziumgranulaten oder Siliziumstückgut werden Tiegel aus Graphit oder aus Siliziumnitrid, jedoch hauptsächlich aus SiO_2 (fused silica) verwendet. Über exakt definierte Abkühlvorgänge kristallisieren aus der Schmelze Ingots mit den gewünschten Gefügen und Reinheiten aus, die anschließend zu dünnen Scheiben geschnitten werden und den aktiven Bestandteil von Photovoltaikanlagen bilden.

20

Wesentlich ist hierbei, dass durch die bei der Verarbeitung verwendeten Materialien, wie Schmelztiegel, die Solar-Silizium-Qualität nicht negativ beeinträchtigt wird und die Siliziumschmelze defektfrei erstarren und unzerstört aus dem Tiegel entformt werden kann. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, den korrosiven Angriff von flüssigem Siliziummetall auf das Tiegelmateriale zu verhindern, da die Schmelze sonst verunreinigt würde. Ferner führen Anhaftungen, Infiltration und Diffusion zu Problemen beim Entformen der Ingots, so dass die Gefahr eines Reißens oder Zerspringens des polykristallinen Siliziumblocks besteht.

25

30

Durch die korrosive Siliziumschmelze kommt es zu einem Angriff auf den SiO_2 -Tiegel, da zwischen Si und SiO_2 eine chemische Reaktion unter Bildung von flüchtigem SiO stattfindet. Zudem gelangen auf diese Weise Sauerstoff und unerwünschte Verunreinigungen aus dem Tiegelmateriale in die Siliziumschmelze.

35

Insbesondere sind Anhaftungen des erstarrenden oder erstarrten Siliziumblocks unter allen Umständen zu vermeiden, da das Silizium sehr große thermische Ausdehnungen durch-

läuft, wobei kleinste Anhaftungen zu mechanischem Stress und damit zum Bruch der kristallinen Struktur führen, was einen Ausschuss an Siliziummaterial bedeutet.

Stand der Technik

5

Aus EP 963 464 B1 sind mit Siliziumnitrid-Schichten versehene Schmelztiegel aus Quarz, Graphit oder Keramik zur Vermeidung von Verklebungen zwischen Schmelztiegel und Nichteisenmetallen nach Kontakt des Schmelztiegels mit erstarrenden Nichteisenmetallschmelzen, wie Siliziumschmelzen, bekannt, wobei die Schichten aus einem Siliziumnitrid-Pulver hoher Reinheit bestehen. Diese Pulverbeschichtungen werden direkt vom Anwender vor dem Einsatz der Schmelztiegel aufgebracht und dadurch hergestellt, dass man hochreines Siliziumnitrid-Pulver in einem Lösungsmittel dispergiert und dann beispielsweise durch Sprühen der Suspension auf die Tiegel aufbringt. Durch thermische Nachbehandlung müssen das Lösungsmittel und gegebenenfalls eingesetzte organische Binderbestandteile entfernt werden. Die Siliziumnitrid-Schichten der EP 963 464 B1 sind pulvrig und haben den Nachteil, dass sie nicht berührfest und mechanisch nicht stabil sind. Die Schichten besitzen eine geringe Härte und ihre Haftfestigkeit auf dem Tiegelsubstrat ist schlecht. Aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften haben die Schichten den Nachteil, dass sie nicht transportstabil sind und daher erst beim Endanwender aufgebracht werden können (s. [0009] in WO 2007/039310 A1). Weiterhin sind die Schichten darin nachteilig, dass es zu Verschleppungen von Siliziumnitrid in den Silizium-Ingots kommt und dass bei der Beladung mit dem stückigen Silizium Defekte in der Beschichtung entstehen können.

25

Um diese Probleme zu beheben, wird in WO 2007/039310 A1 ein Schmelztiegel mit einer Beschichtung vorgeschlagen, welche aus 80 bis 95 Gew.-% Siliziumnitrid und 5 bis 20 Gew.-% eines mineralischen Niedertemperaturbinders besteht, wobei der Gesamtsauerstoffgehalt der Beschichtung im Bereich von 5 bis 15 Gew.-% liegt. Bei dem Niedertemperaturbinder handelt es sich vorzugsweise um einen SiO₂-basierten Binder, es kann aber auch Siliziumoxinitrid eingesetzt werden. Der mineralische Niedertemperaturbinder kann jedoch ebenso ein Sol-Gel-Binder oder eine auf der Siliziumchemie basierende organometallische Verbindung sein oder aus SiO₂-Nanopartikeln bestehen. Die Beschichtungen werden bei Temperaturen unterhalb 800 °C und vorzugsweise unterhalb 500 °C eingebrannt, um die Oxidation des Siliziumnitrids gering zu halten. Die Schichten besitzen eine geringe Härte und eine nur geringe Haftfestigkeit. Zudem sind die Schichten pulvrig und nicht berührfest. Der Sauerstoffgehalt der gebrauchsfertigen Beschichtung beträgt 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-%.

30

35

In der DE 10 2005 050 593 A1 wird eine Schlichte aus Siliziumnitrid und einem Bindemittel beschrieben zur Herstellung einer dauerhaften Hartbeschichtung, wobei das Bindemittel aus nanoskaligen Feststoffpartikeln und/oder Vorstufen davon aus der Herstellung über einen Sol-Gel-Prozess besteht. Die daraus herstellbaren Schichten haben eine bessere Haftfestigkeit und eine höhere Härte als die zuvor beschriebenen Schichten. Darüber hinaus sind die Schichten nicht pulvrig und berührfest. Diese Schichten sind darin nachteilig, dass sie für einen Großteil der Anwendungen, abhängig vom eingesetzten Rohsilizium und den jeweiligen Prozessbedingungen, einen zu hohen Sauerstoffgehalt von mehr als 10 Gew.-% aufweisen. Der theoretische Sauerstoffgehalt liegt höher, wird aber aufgrund von Verdampfung und Diffusion des Binders in das Substratmaterial nicht erreicht.

Bei den in WO 2007/039310 A1 und DE 10 2005 050 593 A1 beschriebenen Beschichtungsmethoden werden Sole bzw. keramische Vorstufen (wie Salze oder metallorganische Verbindungen) von SiO_2 eingesetzt, ob aktiviert (beispielsweise mit Säure, Base und/oder Wasser) oder inaktiviert. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es mit diesen Beschichtungsmitteln unvermeidlicherweise zur Bildung von Defekten in der Beschichtung kommt.

Die bei den Beschichtungen auftretenden Schichtdefekte, wie Risse senkrecht zur Schichtoberfläche und insbesondere das „chipping“ (schuppiges Absplittern der Beschichtung in der gesamten Tiefe einschließlich möglicherweise von Tiegelmateriale) bewirken, dass es während der Ingot-Herstellung zu Anhaftungen von Silizium am Tiegelmateriale kommen kann. Das „chipping“ entsteht durch Risse im Bereich der Kontaktzone von Beschichtung und Substrat, die zu einer lokalen Ablösung der Beschichtung führen. Dadurch kann es beim Einsatz der Tiegeln zu Anhaftungen der Metallschmelze an der Tiegelnwand kommen, diese können sich noch verstärken, wenn es zur Unterwanderung der Beschichtung durch die Metallschmelze kommt. Die Anhaftungen von Silizium am Tiegelmateriale entstehen insbesondere während der Prozessphase, in der das Silizium im Tiegel flüssig ist. Je größer die Anhaftung ist bzw. je mehr Anhaftungen entstehen, desto größer wird das Risiko, dass Risse im Ingot während der Erstarrung entstehen, was die Ausbeute an verwertbarem Silizium für die Solarzellenherstellung reduziert.

Die Schichtdefekte werden durch die in der DE 10 2007 053 284 A1 vorgeschlagenen Beschichtungen weitestgehend vermieden. Die DE 10 2007 053 284 A1 offenbart eine Schlichte zur Herstellung einer dauerhaften, fest haftenden Trennschicht auf einem Substrat, umfassend eine Suspension von Feststoffteilchen, wobei die Feststoffteilchen 67 - 95 Gew.-% Siliziumnitrid und 5 - 33 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Hochtemperaturbindemittels umfassen, wobei das SiO_2 -basierte Hochtemperaturbindemittel aus SiO_2 -Vorstufen abgeleitet ist und durch Temperaturbehandlung in einem Temperaturbereich von 300 - 1300°C vorbehandelt worden ist. Vorzugsweise erfolgt die Temperaturbehandlung des

Hochtemperaturbindemittels zusammen mit dem Siliziumnitrid, so dass das Siliziumnitrid und das Hochtemperaturbindemittel in der Beschichtungssuspension und in der gebrauchsfertigen Beschichtung als Mischgranulat vorliegen.

- 5 Die in der DE 10 2007 053 284 A1 offenbarten Beschichtungen weisen Sauerstoffgehalte von 6 - 18 Gew.-% auf. Neben dem hohen Sauerstoffgehalt der Beschichtungen ist die DE 10 2007 053 284 A1 darin nachteilig, dass hier zunächst Granulate aus Bindemittel und Siliziumnitrid hergestellt werden müssen und diese anschließend noch einer Temperaturbehandlung bei 300 bis 1300 °C unterzogen werden müssen, bevor die Beschichtungssuspension hergestellt werden kann, so dass das Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtungen insgesamt sehr aufwändig ist.

Aufgabe der Erfindung

- 15 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden Trennschicht vorzusehen, welche Trennschicht insbesondere geeignet ist für Anwendungen im Bereich der Solar-Silizium-Verarbeitung, ohne die im Stand der Technik bekannten Nachteile aufzuweisen, insbesondere defektfreie Beschichtungen mit hoher Abriebfestigkeit ermöglicht. Zudem soll ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers sowie eine Beschichtungssuspension zur Verwendung in einem solchen Verfahren vorgesehen werden.

Zusammenfassung der Erfindung

- 25 Die oben genannte Aufgabe wird gelöst durch einen Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden Trennschicht gemäß Anspruch 1, ein Verfahren zur Herstellung des Formkörpers gemäß Anspruch 9, eine Beschichtungssuspension zur Verwendung in einem solchen Verfahren gemäß Anspruch 19 sowie die Verwendung des Formkörpers auf dem Gebiet der korrosiven Nichteisenmetallschmelzen gemäß Anspruch 20.

30

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden Trennschicht, wobei die Trennschicht 92 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid (Si_3N_4) und 2 - 8 Gew.-% Siliziumdioxid (SiO_2) umfasst, und wobei die Trennschicht einen Gesamtsauerstoffgehalt von ≤ 8 Gew.-% und eine Härte von wenigstens 10 HB 2,5/3 gemäß DIN EN ISO 6506-1 aufweist.

35

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Formkörpers, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer Si_3N_4 und ein Bindemittel auf SiO_2 -Basis sowie einen Dotierstoff in Form eines Flussmittels umfassenden Beschichtungssuspension zur Herstellung einer fest haftenden Trennschicht
- b) Vorsehen eines Substrats
- 5 c) Auftragen der Beschichtungssuspension auf das Substrat, und
- d) Härten der aufgetragenen Beschichtungssuspension durch Einbrennen bei einer erhöhten Temperatur zur Ausbildung einer fest haftenden Trennschicht.

Die Beschichtungssuspension in Schritt a) umfasst eine Suspension von Feststoffteilchen und dem Dotierstoff, wobei die Feststoffteilchen 88 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid und 2 - 12 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Bindemittels umfassen. Das SiO_2 -basierte Bindemittel besteht geeigneterweise aus partikulärem SiO_2 und/oder aus Verbindungen, die durch Einbrennen bei Temperaturen von $\geq 300^\circ\text{C}$ SiO_2 bilden. Die Mengenangaben des SiO_2 -basierten Bindemittels beziehen sich auf die nach Temperaturbehandlung bzw. Pyrolyse des Bindemittels bei $\geq 300^\circ\text{C}$ resultierenden Gehalte.

10

15

Gegenstand der Erfindung ist ebenso eine Beschichtungssuspension zur Verwendung bei der erfindungsgemäßen Herstellung eines Formkörpers, umfassend eine Suspension von Feststoffteilchen und einem Dotierstoff in Form eines Flussmittels in einem Dispergiermedium, wobei die Feststoffteilchen 88-98 Gew.-% Si_3N_4 und 2-12 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Bindemittels umfassen.

20

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers auf dem Gebiet der korrosiven Nichteisenmetallschmelzen, insbesondere die Verwendung eines Formkörpers in Form eines Schmelztiegels zur Herstellung von Siliziumschmelzen.

25

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders harte und haftfeste Schichten mit niedrigen Sauerstoffgehalten und geringen Bindergehalten realisieren lassen.

30

Beschichtungen mit niedrigem Gesamtsauerstoffgehalt sind deshalb bevorzugt, weil bei hohen Sauerstoffgehalten die Diffusion von Sauerstoff in den Halbleiter (den Silizium-Ingot) hoch ist und weniger hochqualitatives Halbleiter-Material, insbesondere weniger hochqualitative Silizium-Ingots und damit weniger hochqualitative Silizium-Wafer für die Herstellung von Solarzellen erzeugt werden können.

35

Gegenüber den Beschichtungen der DE 10 2005 050 593 A1, der DE 10 2007 053 284 A1 und der WO 2007/039310 A1 konnte so der Nachteil überwunden werden, dass zu viel

Sauerstoff in den Silizium-Ingots bei der Herstellung von Solar-Silizium gelangt. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an sauerstoffarmem Silizium hoher Qualität aus der Ingotsherstellung und der Wirkungsgrad der Solarzellen nimmt zu.

- 5 Besonders überraschend ist, dass der Dotierstoff bei Einbrenntemperaturen ab 1000°C ganz oder annähernd rückstandsfrei abdampft, während die unerwarteten Wirkungen des Dotierstoffs, nämlich die Spannungen in der Trennschicht abzubauen, eine gute Haftung zum Substrat zu erzeugen und die Härte zu erhöhen, auch ohne Anwesenheit bzw. bei nur geringen Restgehalten des Dotierstoffs verbleiben.

10

Besonders überraschend ist dabei auch, dass als Dotierstoff aus der Glasherstellung und -verarbeitung bekannte Flussmittel, die dort in Gehalten von einigen Prozent eingesetzt werden, hier im ppm-Bereich wirksam sind. Im Bereich der Glasherstellung und -verarbeitung verbleibt das Flussmittel bis zum Endprodukt im Glas, während es in den

15 erfindungsgemäßen Beschichtungen bzw. Trennschichten während des Einbrennprozesses größtenteils transient sein kann.

20

Weiterhin konnten trotz des geringen Binderanteils und des niedrigen Sauerstoffgehalts in der Beschichtung, im Unterschied zu den Beschichtungen der EP 963 464 B1, transportstabile, berührfeste Schichten erhalten werden, bei denen es nicht zur Defektbildung beim Beladen mit stückigem Silizium kommt. Im Unterschied zu den Schichten der WO 2007/039310 A1 und der EP 963 464 B1 sind die erfindungsgemäßen Schichten nicht pulvrig.

25

Die erfindungsgemäßen Trennschichten zeichnen sich gegenüber allen zuvor beschriebenen Beschichtungen (DE 10 2005 050 593 A1, DE 10 2007 053 284 A1, EP 963 464 B1 und WO 2007/039310 A1) durch eine höhere Härte aus, bei gleichen oder niedrigeren Binder- und Sauerstoffgehalten.

30

Die erfindungsgemäßen Trennschichten haben eine gute Haftfestigkeit auf dem Substrat.

Die guten Schichteigenschaften führen zu hervorragenden prozessrelevanten Eigenschaften bei der Herstellung der Silizium-Ingots:

35

Aufgrund der nicht pulvrigen Schicht kommt es ebenso wie bei den Schichten der DE 10 2005 050 593 A1 und der DE 10 2007 053 284 A1 zu keiner bzw. nur einer geringen Kontamination des Silizium-Ingots durch Siliziumnitrid. Im Vergleich zu den pulvrigen Beschichtung gemäß EP 963 464 B1 und auch WO 2007/039310 A1 ist die Kontamination

des Si-Ingots mit Siliziumnitrid bei den erfindungsgemäßen Beschichtungen jedoch deutlich geringer.

Die Beschichtung ist schlagunempfindlicher und ermöglicht bei Anwendungen für Schmelztiegel eine unproblematische stückige Beladung des beschichteten Tiegels, weiterhin ist auch die Beschichtung großer Tiegel möglich.

Beim Beladen des Tiegels oder beim Aufschmelzen von brockigem Silizium kann es generell zu Beschädigungen der Beschichtung kommen, sind nicht schon Inhomogenitäten oder Defekte in der Beschichtung bei der Applikation oder beim Einbrennen entstanden. Aufgrund der geringen Schichtfestigkeit und geringeren Adhäsion zum Substrat bei Beschichtungen gemäß EP 963464 B1 und WO 2007/039310 A1 ist der Schichtabtrag aufgrund von Stoß-, Scher-, Kratz- oder Reibbelastung hoch und es verbleibt eine dünne oder keine Restschicht. Die erfindungsgemäßen Schichten werden jedoch durch die mechanischen Beanspruchungen beim Beladen nicht, oder deutlich weniger beschädigt. Aufgrund der höheren Härte werden die erfindungsgemäßen Schichten beim Beladen auch weniger beschädigt als die Schichten der DE 10 2005 050 593 A1 und DE 10 2007 053 284 A1. Findet doch ein Schichtabtrag statt, ist dieser bei den erfindungsgemäßen Beschichtungen deutlich geringer, so dass die Trennwirkung und Funktion der Schicht gewährleistet bleibt.

Erstmals konnten mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen nun Trennschichten mit hoher Haftfestigkeit und Binder- und Gesamtsauerstoffgehalten < 5 Gew.-% erhalten werden. Bei den bisher bekannten Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt gemäß EP 963464 B1 und WO 2007/039310 A1 ist die Haftfestigkeit unzureichend (siehe [0019] in der WO 2007/039310 A1 und Referenzbeispiel 3 sowie Vergleichsbeispiele 1 und 2).

Die erfindungsgemäße Beschichtungssuspension lässt sich mit den bevorzugten Applikationsmethoden Tauchen, Fluten und Naß-in-Naß-Sprühen aufbringen. Diese Methoden sind deshalb bevorzugt, weil sich damit anders als beim Trockensprühen (pulvriger Auftrag) homogenere und dichtere Schichten erzeugen lassen. Durch diese Applikationsmethoden wird in den eingebrannten Beschichtungen die Porengröße in der Beschichtung kleiner und die Haft-, Stoß- und Kratzfestigkeit nimmt gegenüber pulverig applizierten Schichten zu. Die Beschichtung wird berührungsfest und transportstabil und die Kontamination des Ingots mit Schichtbestandteilen nimmt deutlich ab.

Durch die vereinfachte Auftragung mittels Fluten werden die Zeiten zur Applikation der Beschichtung auf dem Tiegelmateriel deutlich reduziert. Typischerweise dauert eine Sprühapplikation zur Herstellung pulveriger Schichten gemäß WO 2007/039310 A1 und EP 963 464 B1 auf einem Solartiegel 20-50 Minuten. Mit der erfindungsgemäßen Be-

schichtungssuspension dauert die Applikation über Fluten ca. 5-10 Minuten. Ebenfalls beschleunigt werden kann die Applikation durch Sprühen, die typischerweise 10-15 Minuten für einen Standardtiegel beträgt (z.B. mit einer Bodenfläche 690x690 mm² und Wandflächen von 690x400 mm²).

5

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Trennschicht enthält 92 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid (Si₃N₄) und 2 - 8 Gew.-% Siliziumdioxid (SiO₂), vorzugsweise 94 - 98 Gew.-% Si₃N₄ und 2 - 6 Gew.-% SiO₂, und insbesondere bevorzugt > 95 - 97 Gew.-% Si₃N₄ und 3 - < 5 Gew.-% SiO₂.

10

Das SiO₂ ist in der erfindungsgemäßen Trennschicht ein Bindemittel für das Siliziumnitrid. Der SiO₂-Gehalt der Trennschicht kann ermittelt werden durch Analyse des Gesamtsauerstoffgehalts der Beschichtung und Umrechnung auf SiO₂.

15

Der Gesamtsauerstoffgehalt der Trennschicht beträgt ≤ 8 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%. Der Gesamtsauerstoffgehalt setzt sich zusammen aus dem Sauerstoff des SiO₂-Bindemittels, dem im Siliziumnitrid-Pulver unvermeidlicherweise enthaltenen Sauerstoff, sowie dem Sauerstoffgehalt, der beim Einbrennen der Beschichtung durch Oxidation des Siliziumnitrids entsteht.

20

Sofern der in der Beschichtungssuspension zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trennschichten enthaltene Dotierstoff beim Härten der Beschichtungssuspension durch Einbrennen nicht vollkommen rückstandsfrei abdampft, kann die Trennschicht ebenfalls einen Restgehalt eines Dotierstoffes in Form eines Flussmittels enthalten.

25

Der Dotierstoff in Form eines Flussmittels ist vorzugsweise eine Alkalimetallverbindung, weiter vorzugsweise eine Natriumverbindung. Der Anteil des Dotierstoffs, ausgedrückt als Alkalimetallgehalt der Trennschicht, beträgt vorzugsweise bis zu 150 ppm, weiter vorzugsweise bis zu 50 ppm.

30

Die Härte der Trennschicht beträgt wenigstens 10 HBW 2,5/3 gemäß DIN EN ISO 6506-1, vorzugsweise wenigstens 15 HBW 2,5/3 und insbesondere bevorzugt wenigstens 20 HBW 2,5/3.

35

Es ist auch möglich, Schichten mit einem Gradient im Sauerstoffgehalt zu erzeugen, wobei die mit dem Halbleitermaterial, wie beispielsweise Solar-Silizium, im Kontakt stehende Schicht höchstens 8 Gew.-% Sauerstoff und bevorzugt weniger als 5 Gew.-% Sauerstoff enthält und gleichzeitig eine Härte HBW 2,5/3 von mindestens 10 besitzt.

Der erfindungsgemäße Formkörper kann hergestellt werden durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer Si_3N_4 und ein Bindemittel auf SiO_2 -Basis sowie einen Dotierstoff in Form eines Flussmittels umfassenden Beschichtungssuspension zur Herstellung einer fest haftenden Trennschicht,
- b) Vorsehen eines Substrats,
- c) Auftragen der Beschichtungssuspension auf das Substrat, und
- d) Härten der aufgetragenen Beschichtungssuspension durch Einbrennen bei einer erhöhten Temperatur zur Ausbildung einer fest haftenden Trennschicht.

Die Beschichtungssuspension in Schritt a) umfasst vorzugsweise eine Suspension von Feststoffteilchen und dem Dotierstoff, wobei die Feststoffteilchen 88 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid und 2 - 12 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Bindemittels umfassen.

Die Siliziumnitrid-haltige Beschichtungssuspension auf Basis von Wasser oder eines organischen Dispergiermediums enthält vorzugsweise hochreines Siliziumnitrid mit mittleren Partikel- oder Agglomeratgrößen (d_{50}) im Bereich von 0,5 - 20 μm , vorzugsweise 1 - 5 μm und besonders bevorzugt 1,5 - 3 μm .

Das SiO_2 -basierte Bindemittel in der Beschichtungssuspension ist beispielsweise abgeleitet aus Stoffen oder Stoffgemischen, die Siliziumdioxidvorstufen enthalten oder bilden oder bereits als Siliziumdioxid-Partikel oder als Mischung aus Vorstufen von Siliziumdioxid-Partikeln und Siliziumdioxid-Partikeln vorliegen und bei Pyrolyse bei $\geq 300^\circ\text{C}$ SiO_2 mit einer Reinheit von $> 99,95\%$, vorzugsweise $> 99,99\%$ bilden. In der eingebrannten, gebrauchsfertigen Beschichtung liegt somit ein SiO_2 -Bindemittel hoher Reinheit vor. In der Beschichtungssuspension liegt das erfindungsgemäße SiO_2 -basierte Bindemittel vorzugsweise als nanodisperse Phase oder als Sol oder als keramische Vorstufen oder als Mischungen daraus vor (Precursor, Monomer, fraktale Anhäufungen von Monomeren oder Polykondensat).

Die Beschichtungssuspension bzw. das SiO_2 -basierte Bindemittel in der Beschichtungssuspension enthält einen Dotierstoff. Der Dotierstoff ist ein Flussmittel für SiO_2 . Flussmittel erniedrigen im allgemeinen den Schmelzpunkt oder den Erweichungspunkt von SiO_2 und setzen die Glastransformationstemperatur herab. Bevorzugt werden Flussmittel, die den Schmelzpunkt oder den Erweichungspunkt des SiO_2 besonders stark herabsetzen und dies bereits mit nur geringen Gehalten bewirken können. Als Dotierstoff werden bevorzugt Stoffe oder Stoffgemische, die Alkalimetallverbindungen enthalten, eingesetzt, beispielsweise Alkalicarbonate wie Kalium- oder Natriumcarbonat oder auch Natron- oder Kali-

wasserglas, sowie Kombinationen solcher Stoffe. Insbesondere bevorzugt werden Natriumverbindungen als Dotierstoff eingesetzt.

Der Gehalt der aktiven Komponente des Dotierstoffs, wie der Alkalimetallgehalt in Alkalimetallverbindungen, beispielsweise von Kalium in Kaliumcarbonat oder Natrium in Natronwasserglas, beträgt in der gebrauchsfertigen Beschichtungssuspension vorzugsweise zwischen 30 und 500 ppm, weiter vorzugsweise zwischen 50 und 400 ppm und besonders bevorzugt zwischen 80 und 300 ppm, wobei die Mengenangaben des Dotierstoffs bezogen sind auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungssuspension nach der Pyrolyse des Bindemittels, d.h. dass das Bindemittel bei der Bestimmung des Gesamtfeststoffgehalts als SiO₂ berücksichtigt wurde.

Es ist bevorzugt, dass der Dotierstoff bei einer Temperaturbehandlung der Beschichtung zumindest teilweise transient ist, somit also nach dem Einbrennen der Beschichtung bzw. während des Einsatzes bevor das Silizium anfängt zu schmelzen, nur noch teilweise in der Beschichtung vorhanden oder fast bzw. vollständig verschwunden ist. Dadurch wird verhindert, dass der Dotierstoff in unerwünschten Mengen als Verunreinigung in den Silizium-Ingots transportiert wird.

Der Dotierstoff wird dem Dispergiermedium der Beschichtungssuspension zugegeben und liegt dort bevorzugt als nicht lösliche oder schwer lösliche Verbindung vor.

Bei porösen Solartiegeln aus Fused Silica wird ein Teil des Binders durch Kapillarkräfte in die Tiegelwand gezogen und ist somit nicht mehr Bestandteil der Beschichtung. Ebenso können bei Verwendung von SiO₂-Vorstufen, wie von metallorganischen Verbindungen (wie beispielsweise Tetraethylorthosilicat und daraus hergestellten Sol-Gel Systemen) niedermolekulare Komponenten während der Trocknung der Schicht verdampfen, so dass der effektive Bindergehalt in der Beschichtung deutlich niedriger ist als der Bindergehalt, der in der Rezeptur der Beschichtungssuspension eingestellt wird.

Der Bindungsmechanismus des durch Zugabe des Dotierstoffs modifizierten Bindemittels unterscheidet sich von Beschichtungen, in denen ein aus dem Stand der Technik bekanntes Niedrigtemperaturbindemittel eingesetzt wird. Ein Beleg dafür ist, dass weder der Dotierstoff allein noch das Bindemittel allein in der Lage sind, zusammen mit Siliziumnitrid-Pulver die erfindungsgemäßen funktionalen Siliziumnitrid-Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt sowie hoher Härte und Haftfestigkeit zu erzeugen (siehe Referenzbeispiele).

Das durch Zugabe des Dotierstoffs modifizierte Bindemittel unterscheidet sich deutlich in seinen Eigenschaften von dem ursprünglichen undotierten Bindemittel. Durch die Ver-

wendung des Dotierstoffs bei gleichzeitig niedrigen Bindergehalten entstehen weniger Spannungen in der Trennschicht, wodurch deutlich weniger Defekte in der Substratoberfläche oder in der Trennschicht entstehen, sowohl nach dem Beschichten bzw. nach dem Einbrennen als auch während des Prozesses, wie etwa sog. „chipping“ (schuppiges Absplittern der Beschichtung in der gesamten Tiefe einschließlich möglicherweise von Tiegelmaterial), oder Risse und Mikrorisse oder auch die Ausbildung ganzer Rissnetzwerke. Dies wird nicht wie in DE 10 2007 053 284 A1 durch die Herabsetzung der Sinteraktivität, sondern durch die Verwendung des die Glastransformationstemperatur herabsetzenden Dotierstoffs erreicht. Dieser bewirkt bereits bei $< 400^{\circ}\text{C}$ eine Erweichung von dotierstoffreichen Bereichen in der Beschichtung und somit einen Abbau von Spannungen, die Fehler in der Trennschicht erzeugen können.

Die Beschichtungssuspension zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper mit den Siliziumnitrid-haltigen Trennschichten kann über ein Verfahren umfassend die folgenden Verfahrensschritte hergestellt werden:

- 1) Herstellen eines Vorprodukts A durch Mischen von Bindemittel-Rohstoffen auf SiO_2 -Basis, Dispergiermedium und dem Dotierstoff,
- 2) Herstellen der Beschichtungssuspension durch Dispergieren von Siliziumnitrid-Pulver und ggf. Hilfsstoffen in Vorprodukt A.

Es ist möglich, die Schritte 1) und 2) zu kombinieren und das Siliziumnitrid-Pulver gemeinsam mit Bindemittel-Rohstoffen, Dotierstoff und ggf. Hilfsstoffen in einem Dispergiermedium zu dispergieren.

Ein weiteres mögliches Herstellverfahren für die Beschichtungssuspension, das beispielsweise bei Verwendung eines flüssigen Dotierstoffs eingesetzt werden kann, umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- 1) Herstellen eines Vorprodukts B durch Füllen des Dotierstoffs im Dispergiermedium und Dispergieren von Siliziumnitrid-Pulver im dotierten Dispergiermedium durch gemeinsames Vermahlen,
- 2) Herstellen der Beschichtungssuspension durch Homogenisierung des Vorproduktes B mit den Bindemittel-Rohstoffen auf SiO_2 -Basis und ggf. Hilfsstoffen durch gemeinsames Vermahlen.

Die Bindemittel-Rohstoffe in 1) bzw. 2) der vorgenannten Verfahrensvarianten sind vorzugsweise Vorstufen des Siliziumdioxides oder Siliziumnitrids wie beispielsweise siliziumorganische Verbindungen und Hydrolyseprodukte daraus sowie Kondensationsprodukte

daraus sowie Mischungen von siliziumorganischen Verbindungen, deren Hydrolyse- und Kondensationsprodukte, die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, und/oder Salze des Siliziums wie beispielsweise Siliziumtetrachlorid, ggf. mit Zusatz von Siliziumdioxid-Nanopartikeln oder Siliziumdioxid-Partikeln im Submikronbereich.

5

Beispiele für geeignete siliziumorganische Verbindungen sind Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Methyltriethoxysilan (MTEOS). Es ist auch möglich, nur SiO₂-Nanopartikel als Bindemittel-Rohstoffe einzusetzen, ohne Zusatz von siliziumorganischen Verbindungen. Die mittlere Partikelgröße der SiO₂-Nanopartikel beträgt dabei vorzugsweise 100 nm und

10

weniger, weiter vorzugsweise 50 nm und weniger.

Der Dotierstoff in 1) umfasst vorzugsweise eine Alkalimetall-Verbindung, insbesondere bevorzugt eine Natrium-Verbindung. Beispielsweise kann als Dotierstoff ein Alkalicarbonat wie Kalium- oder Natriumcarbonat eingesetzt werden oder auch Kali- oder Natronwasserglas.

15

Der Dotierstoff wird dem Dispergiermedium der Beschichtungssuspension zugegeben und liegt dort bevorzugt als nicht oder schwer lösliche Verbindung vor.

20

Vorzugsweise werden zwischen 30 und 500 ppm, weiter vorzugsweise zwischen 50 und 400 ppm und besonders bevorzugt zwischen 80 und 300 ppm an Dotierstoff zugegeben, wobei die Mengenangaben des Dotierstoffs bezogen sind auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungssuspension nach der Pyrolyse des Bindemittels, d.h. dass das Bindemittel bei der Bestimmung des Gesamtfeststoffgehalts als SiO₂ berücksichtigt wurde.

25

Als Dispergiermedium kann Wasser und/oder ein organisches Lösemittel, beispielsweise ein Alkohol, wie Ethanol, eingesetzt werden.

30

Das Mischen und das Dispergieren in Schritt 1) oder 2) können beispielsweise in einer Naßaufmahlung oder anderen Mischaggregaten erfolgen.

35

Als Siliziumnitrid-Pulver in 2) bzw. 1) wird bevorzugt ein Pulver hoher Reinheit eingesetzt. Der Gesamtgehalt metallischer Verunreinigungen des Siliziumnitrid-Pulvers beträgt vorzugsweise weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm. Der Sauerstoffgehalt des Siliziumnitrid-Pulvers beträgt bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und der Gesamtkohlenstoffgehalt bevorzugt weniger als 0,35 Gew.-%. Die mittlere Partikel- oder Agglomeratgröße (d₅₀) des Siliziumnitrid-Pulvers liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 - 20 µm, weiter vorzugsweise von 1 - 5 µm und besonders bevorzugt von 1,5 - 3 µm.

Die Hilfsstoffe in 2) können organische Verbindungen wie beispielsweise Polyvinylbutyral (PVB), Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenglykol (PEG), Wachse oder ethanollösliche Polymere sein.

- 5 Der Feststoffgehalt in der Beschichtungssuspension liegt für die Applikation durch Fluten geeigneterweise bei 40 bis 65 Gew.%, für die Applikation durch Nass-in-Nass-Sprühen bei 35 bis 55 Gew.%.

- 10 Das Auftragen der hergestellten Suspension in Schritt c) des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt mit gängigen Beschichtungsverfahren wie Sprühen (bevorzugt nass in nass) oder Fluten auf einem anorganischen Substrat (wie beispielsweise Fused Silica).

- 15 Die Ausbildung der Trennschicht des erfindungsgemäßen Formkörpers in Schritt d) erfolgt geeigneterweise durch Einbrennen der Beschichtung bei 300° - 1300°C, bevorzugt bei 900°C - 1200°C, weiter vorzugsweise bei 1000°C - 1100°C, unter Luft oder mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck, oder bei reduzierender oder inerter Atmosphäre bei 800°C - 1750°C, bevorzugt bei 1000°C - 1725°C und besonders bevorzugt bei 1100 - 1700°C, oder unter Gasdruck (z.B. Stickstoff, Argon) bei 1000°C - 2000°C, bevorzugt bei 1500°C -
20 1900°C und besonders bevorzugt bei 1600°C - 1800°C. Die Aufheiz- und Abkühlzeit beträgt dabei beispielsweise jeweils 8 Stunden, die Haltezeit bei Maximaltemperatur vorzugsweise etwa eine Stunde. Ein Einbrennen der Beschichtung in einem gasbefeuerten Ofen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck ist bevorzugt, da dann das Siliziumnitrid in der Beschichtung weniger stark oxidiert.

- 25 Die Verwendung hochreiner Ausgangskemikalien (Siliziumnitrid-Pulver, siliziumorganische Verbindungen, Alkohole, etc.) ist bevorzugt, da hierbei höchstreine Schichten erhalten werden können, die insbesondere den Anforderungen der Solarindustrie gerecht werden.

- 30 Bei den erfindungsgemäßen Formkörpern besteht das Substrat geeigneterweise aus Keramik, einschließlich Siliziumnitrid-Keramik, oder SiO₂ (fused silica) oder auch Fasermatten oder Gewebe. Bei einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Formkörper um einen Schmelztiegel mit einem Substrat aus SiO₂ (fused silica), welcher sich für die
35 Verarbeitung korrosiver Nichteisenmetallschmelzen, insbesondere Siliziumschmelzen eignet.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Härtemessung nach Brinell:

- 5 Die Härte der Beschichtungen wird hierin als Brinell-Härte gemäß DIN EN ISO 6506-1 ermittelt, mit einem Kugeldurchmesser von 2,5 mm und einer Last von 3 kg.

Abzugstest (Haftfestigkeit):

- 10 Die Haftfestigkeit wurde durch die Messung der Kraft, die zum Abzug einer auf die eingebrannte Beschichtung einer beschichteten Probe geklebte Platte benötigt wird, durchgeführt (Klebefläche 500 mm²). Die Platte wurde mit einem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber aufgeklebt, der durch seine hohe Viskosität maximal 50 - 80µm in die Beschichtungen eindringt. Ermittelt wurde die Haftfestigkeit senkrecht zur Schichtoberfläche in N/mm². Die Schichtdicke der getesteten beschichteten Proben lag zwischen 150 und 250 µm.

Bestimmung von Gesamtsauerstoffgehalt und Natriumgehalt der Beschichtung:

- 20 Die Beschichtungen wurden mit einem Siliziumnitrid-Schaber abgetragen, und das so erhaltene Pulver wurde dann ohne Trocknen zur Analyse verwendet. Der Gesamtsauerstoffgehalt wurde mittels Trägergasheißextraktion bestimmt. Der Natriumgehalt wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und elektrothermischer Verdampfung (ETV-ICP OES) ermittelt.

25

Vergleichsbeispiel 1: Standardsuspension

- Es werden 50 Gew.-% Siliziumnitridpulver (UBE E10) in Ethanol homogenisiert. Die Suspension wird auf den gereinigten, staubfreien, trockenen Fused-Silica-Tiegel aufgebracht. Die Beschichtung des Tiegels mittels Fluten ist nicht möglich, da bereits ab einer Schichtdicke von 150 - 200µm in der Beschichtung während der Trocknung Risse entstehen, was zu einer flächigen Ablösung der Beschichtung vor dem Einbrennen der Beschichtung führt. Die Benetzung des Tiegels mit Ethanol vor der Applikation konnte diesen Effekt nicht verhindern. Auch bei der Zugabe von 2% PVA Celvol E 04/88 (Celanese Emulsions GmbH) in die Ethanol-Siliziumnitrid-Suspension können keine rissfreien Schichtdicken von > 250 µm bei einer Applikation per Fluten erzielt werden. Der Sauerstoffgehalt der Beschichtung findet sich in Tabelle 1, die Ermittlung der Härte war nicht möglich.

Vergleichsbeispiel 2: Standardsuspension

Es werden 50 Gew.-% Siliziumnitridpulver (UBE E10) in Ethanol homogenisiert. Die Suspension wird auf den gereinigten, staubfreien, trockenen Fused-Silica-Tiegel aufgebracht. Die Beschichtung wird durch Sprühen aufgetragen. Es zeigte sich, dass ein Nass-
5 in-Nass-Sprühen der Suspension nicht möglich ist, da ab einer Schichtdicke von ca. 200 µm Risse in der Beschichtung entstehen. Die Beschichtungen werden pulverig aufgesprüht.

Nach der Trocknung werden die Beschichtungen vor dem Einsatz als Schmelztiegel bei ca.
10 1000°C eingebrannt. Die so hergestellte Siliziumnitrid-Schicht ist nur bedingt berührungsfest und sollte entsprechend sorgsam behandelt werden.

Die Haftfestigkeit der Beschichtung beträgt 0,18 N/mm², die Härte 2 HBW 2,5/3 (siehe Tabelle 1).

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde eine Beschichtungssuspension hergestellt gemäß WO 2007/039310 A1, Beispiel 1b. Die Beschichtung wurde über pulveriges Sprühen oder Fluten aufgetragen und bei 500
20 °C (3a) und 750°C (3b) eingebrannt.

Die Beschichtung ist nach dem Einbrennen pulverig und nicht berührungsfest.

Für die pulverig aufgesprühten Beschichtungen sind der Sauerstoffgehalt, die Härte und die Haftfestigkeit der Beschichtung in Tabelle 1 angegeben.

Bei der Beschichtung über Fluten reißt die Beschichtung bei einer Schichtdicke von
25 > 80 - 150 µm bereits beim Trocknen oder Einbrennen und löst sich ab, daher konnte hier keine Haftfestigkeit gemessen werden und auch die Messung der Härte war nicht möglich.

Vergleichsbeispiel 4:

Es wird eine Beschichtung gemäß DE 10 2005 050 593 A1 hergestellt.

Dazu werden 600 g Siliziumnitrid-Pulver (H.C. Starck, M11 h.p., mittlere Partikelgröße $d_{50} < 1 \mu\text{m}$, gemessen mit Mastersizer 2000, Malvern) in einem Gemisch aus 900 g Ethanol und 95 g des Binders Inosil S38, Inomat GmbH, Deutschland (mit einem SiO₂-
35 Feststoffgehalt im Glührückstand von 33 Gew.-%) auf dem Rollenbock in einem PE-Fass mit Siliziumnitridmahlkugeln für fünf Stunden dispergiert. Die Suspension enthält 38 Gew.-% Siliziumnitrid. Die Suspension wird per Fluten auf einem Fused Silica Solartiegel mit einer Schichtdicke von 100 µm appliziert. Nach der Trocknung wird die Schicht bei

500 °C für 30 Minuten eingebrannt. In Tabelle 1 sind der Sauerstoffgehalt, die Härte und die Haftfestigkeit der Beschichtung angegeben.

Vergleichsbeispiel 5:

Es wird eine Beschichtung gemäß DE 10 2005 050 593 A1 hergestellt.

Dazu werden 600g Siliziumnitrid-Pulver (H.C. Starck, M11 h.p., $d_{50} < 1\mu\text{m}$) in einem Gemisch aus 800g Ethanol und 190g des Binders Inosil S38, Inomat GmbH, Deutschland (mit einem SiO_2 -Feststoffgehalt im Glührückstand von 33 Gew.-%) auf dem Rollenbock in einem PE-Fass mit Siliziumnitridmahlkugeln für fünf Stunden dispergiert. Die Suspension enthält 38 Gew.-% Siliziumnitrid. Die Suspension wird per Fluten auf einem Fused Silica Solartiegel mit einer Schichtdicke von 100 μm appliziert. Nach der Trocknung wird die Schicht bei 500°C für 30 Minuten eingebrannt. In Tabelle 1 sind der Sauerstoffgehalt, die Härte und die Haftfestigkeit der Beschichtung angegeben.

Vergleichsbeispiel 6:

Es wird eine Beschichtung gemäß DE 10 2007 053 284 A1 hergestellt.

2450g Inosil S-B Binder (Inomat GmbH, mit einem SiO_2 Feststoffgehalt im Glührückstand von 33 Gew.-%), 1200g Ethanol, 4580g Siliziumnitrid UBE E10 und 200g PVB werden mit Siliziumnitridmahlkugeln in einem PE-Behälter in Form einer Suspension homogenisiert. Die Suspension wird durch Sprühgranulation in ein Granulat überführt. Nach einer Glühung des Granulats an Luft bei 450°C wird eine einstündige Glühung im geschlossenen Tiegel bei 900°C durchgeführt. 750g des geglühten Granulats werden in 500g Ethanol mit Mahlkugeln homogenisiert und in Form einer Suspension auf eine Agglomeratgröße von 4 μm aufgemahlen. Die Suspension wird per Fluten auf einem Fused Silica Tiegel mit einer Schichtdicke von 350 μm appliziert. Die Schicht wird an Luft getrocknet und mit einer Aufheiz- und Abkühlzeit von jeweils 8 Stunden eine Stunde bei 1125°C in einem gasbeheizten Ofen eingebrannt. In Tabelle 1 sind der Sauerstoffgehalt, die Härte und die Haftfestigkeit der Beschichtung angegeben.

Referenzbeispiel 1: Binderfreie Beschichtung

Es werden 12 g Natronwasserglas (8% Feststoff, ultra pure) durch Eintropfen bei starkem Rühren in 462 g Ethanol gefällt. In der Dispersion werden 1150 g Siliziumnitridpulver (HC Starck M11 h.p. coarse, $d_{50} = 1,9\mu\text{m}$, gemessen mit Mastersizer 2000, Malvern) mit Siliziumnitrid-Mahlkugeln in einem PE-Behälter auf dem Rollenbock 6 Stunden zur Herstellung der Beschichtungssuspension homogenisiert. Die Dotierung mit Natrium beträgt 200 ppm, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungssuspension. Der Ge-

samtfeststoffgehalt der Suspension beträgt 66 Gew.-%. Die Beschichtungssuspension wird durch einmaliges Fluten auf einem Fused Silica-Tiegel mit einer Schichtdicke von ca. 200 μm appliziert. Die Schicht wird 24 Stunden an Luft getrocknet und anschließend mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 2,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ eine Stunde bei 1100 $^{\circ}\text{C}$ eingebrannt.

5 Die Beschichtung ist nicht berührfest.

Der Gesamtsauerstoffgehalt der Beschichtung ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Messung der Härte der Beschichtung war nicht möglich, da sich die eingebrannte Beschichtung schon während der Messung von dem Substrat löste. Aus dem gleichen Grund

10 konnte auch keine Haftfestigkeit bestimmt werden.

Referenzbeispiel 2: Beschichtung mit Bindemittel ohne Dotierung

Es werden 1090 g Siliziumnitridpulver (HC Starck M11 h.p. coarse, $d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$, gemessen mit Mastersizer 2000, Malvern) mit Siliziumnitrid-Mahlkugeln in 462 g Ethanol in

15 einem PE-Behälter auf dem Rollenbock 6 Stunden homogenisiert. Durch Zugabe von 174 g Inosil S-P (Type Inosil S-P 38, Fa. Inomat, Deutschland) mit 34,5 Gew.-% resultierendem SiO_2 -Feststoff nach Trocknung und Pyrolyse (Glührückstand) und weiteren 4 Stunden Homogenisierung entsteht die Beschichtungssuspension. Der resultierende SiO_2 -

20 Feststoffgehalt aus dem Binder in der Beschichtungssuspension beträgt 5 Gew.-%. Der Gesamtfeststoffgehalt der Suspension beträgt 66 Gew.-%, bezogen auf den Glührückstand des Binders (nach Trocknung und Pyrolyse). Die Beschichtungssuspension wird durch einmaliges Fluten auf einen Fused Silica-Tiegel mit einer Schichtdicke von ca. 180 μm appliziert. Die Schicht wird 24 Stunden an Luft getrocknet und anschließend mit einer

25 Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 2,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ eine Stunden bei 1100 $^{\circ}\text{C}$ eingebrannt. Die Beschichtung ist nicht berührfest.

Der Gesamtsauerstoffgehalt der Beschichtung ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Messung der Härte der Beschichtung war nicht möglich, da sich auch hier die eingebrannte Beschichtung schon während der Messung von dem Substrat löste. Aus dem

30 Grund konnte auch keine Haftfestigkeit bestimmt werden.

Referenzbeispiel 3:

Vergleichsbeispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurde der Bindergehalt auf 4 Gew.-% reduziert. Die Beschichtung wurde über pulveriges Sprühen aufgetragen und bei 500 $^{\circ}\text{C}$ eingebrannt.

35

Der Gesamtsauerstoffgehalt der eingebrannten Beschichtung ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Beschichtung ist nicht berührfest. Die Messung der Härte und Haftung der Schicht konnten nicht durchgeführt werden, da die Schicht während der Probenpräparation abplatzte.

5

Beispiel 1:

Es werden 12 g Natronwasserglas (8 % Feststoff, ultra pure) durch Eintropfen bei starkem Rühren in 462 g Ethanol gefällt. In der Dispersion werden 1090 g Siliziumnitridpulver (HC Starck M11 h.p. coarse, $d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$, gemessen mit Mastersizer 2000, Malvern) mit Siliziumnitrid-Mahlkugeln in einem PE-Behälter auf dem Rollenbock 2 Stunden homogenisiert. Durch Zugabe von 174 g Inosil S-P (Type Inosil S-P 38, Fa. Inomat GmbH, 34,5 Gew.-% resultierender SiO_2 -Feststoff nach Trocknung und Pyrolyse) und weiteren 4 Stunden Homogenisierung entsteht die Beschichtungssuspension. Der resultierende SiO_2 -Feststoffgehalt aus dem Binder in der Beschichtungssuspension beträgt 5 Gew.-%. Die Dotierung mit Natrium beträgt 200 ppm, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungssuspension nach der Pyrolyse des Binders. Der Gesamtfeststoffgehalt der Suspension beträgt 66 Gew.-%, bezogen auf den Glührückstand des Binders (nach Trocknung und Pyrolyse).

20

Die Beschichtungssuspension wird durch einmaliges Fluten auf einen Fused Silica-Tiegel mit einer Schichtdicke von ca. $150 \mu\text{m}$ appliziert. Die Schicht wird 24 Stunden an Luft getrocknet und anschließend mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von $2,3^\circ\text{C}/\text{min}$ eine Stunde bei 1100°C eingebrannt. Die Beschichtung ist defektfrei und nicht pulverig.

25

Beispiele 2-23:

Weitere erfindungsgemäße Beispiele werden analog zu Beispiel 1 mit unterschiedlichen Anteilen an Binder und Dotierstoff hergestellt und bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

30

In Tabelle 1 sind die Beispiele Nr. 1 bis 23 erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V6 sind Vergleichsbeispiele, die Beispiele R1 bis R3 sind Referenzbeispiele.

35

Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für Bindergehalt (Gehalt des SiO_2 -basierten Bindemittels) und Na-Dotierung beziehen sich jeweils auf die Beschichtungssuspension. Außerdem ist in Tabelle 1 die jeweilige Einbrenntemperatur der Beschichtung angegeben

sowie die an der eingebrannten Beschichtung gemessenen Werte für Sauerstoff- und Natriumgehalt sowie Härte und Haftfestigkeit.

Tabelle 1:

5

Beispiel Nr.	Binder- gehalt [Gew.-%]	Na- Dotierung [ppm]	Einbrenn- temperatur [°C]	Na- Gehalt [ppm]	Gesamt- sauer- stoff- gehalt [Gew.- %]	Brinell- Härte [HBW 2,5/3]	Haft- festigkeit [N/mm ²]
1	5	200	1100	6	4,9	29	0,92
2	2	150	1100	6	4,8	15	0,30
3	4	150	1100	4	4,6	20	0,47
4	5	50	300	30	1,7	12	0,39
5	5	50	500	26	1,9	14	0,22
6	5	50	750	22	2,1	15	0,38
7	5	50	1000	3	3,1	17	0,26
8	5	50	1100	2	4,5	26	0,16
9	5	120	1100	4	4,5	28	0,74
10	5	150	300	111	1,8	13	0,57
11	5	150	500	94	1,8	16	0,78
12	5	150	750	79	2,3	18	1,02
13	5	150	1000	6	3,6	22	0,71
14	5	150	1100	5	4,9	25	1,29
15	5	200	300	119	1,7	16	0,33
16	5	200	500	108	1,9	18	0,69
17	5	200	750	98	2,1	19	0,95
18	5	200	1000	9	3,9	28	0,71
19	5	350	1100	14	7,0	29	0,21
20	6	150	1100	4	4,7	28	0,71
21	3	150	1100	7	3,7	16	0,23
22	8	150	500	70	4,0	22	1,03
23	8	150	1100	7	4,2	30	1,69
V1	0	0	1000	n.a. *)	2,8	n.m. **)	n.m. **)
V2	0	0	1000	n.a. *)	2,8	2,0	0,18
V3a	15	0	500	n.a. *)	8,6	2,7	0,23

V3b	15	0	500	n.a.*)	8,9	3,0	0,27
V4	5	0	500	n.a.*)	1,9	6,4	1,77
V5	10	0	500	n.a.*)	2,8	8,0	0,64
V6	15	0	1100	n.a.*)	9,2	6,7	0,56
R1	0	150	1100	22	8,2	n.m.**)	n.m.**)
R2	5	0	1100	<1	4,0	n.m.**)	n.m.**)
R3	4	0	500	n.a.*)	3,5	n.m.**)	n.m.**)

*) nicht analysiert

**) nicht messbar, da Schicht bereits vor bzw. während der Messung abgelöst war

Patentansprüche

1. Formkörper, umfassend ein Substrat mit einer fest haftenden Trennschicht, wobei
5 die Trennschicht 92 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid (Si_3N_4) und 2 - 8 Gew.-% Siliziumdioxid (SiO_2) umfasst, und wobei die Trennschicht einen Gesamtsauerstoffgehalt von ≤ 8 Gew.-% und eine Härte von wenigstens 10 HB 2,5/3 gemäß DIN EN ISO 6506-1 aufweist.
2. Formkörper nach Anspruch 1, wobei die Trennschicht weiterhin einen Restgehalt
10 eines Dotierstoffes in Form eines Flussmittels enthält.
3. Formkörper nach Anspruch 2, wobei der Dotierstoff eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise eine Natriumverbindung, umfasst.
- 15 4. Formkörper nach Anspruch 3, wobei der Anteil des Dotierstoffes, ausgedrückt als Alkalimetallgehalt der Trennschicht, bis zu 150 ppm, vorzugsweise bis zu 50 ppm, beträgt.
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Gesamtsauerstoffgehalt der Trennschicht < 5 Gew.-% beträgt.
20
6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Trennschicht 94 - 98 Gew.-% Si_3N_4 und 2 - 6 Gew.-% SiO_2 , vorzugsweise $> 95 - 97$ Gew.-% Si_3N_4 und 3 - < 5 Gew.-% SiO_2 enthält.
- 25 7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Härte der Trennschicht wenigstens 15 HBW 2,5/3, vorzugsweise wenigstens 20 HBW 2,5/3 gemäß DIN EN ISO 6506-1 beträgt.
8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Substrat aus Keramik,
30 vorzugsweise aus SiO_2 (fused silica) besteht.
9. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1-8, umfassend folgende Schritte:
a) Bereitstellen einer Si_3N_4 und ein Bindemittel auf SiO_2 -Basis sowie einen Dotierstoff in
35 Form eines Flussmittels umfassenden Beschichtungssuspension zur Herstellung einer fest haftenden Trennschicht
b) Vorsehen eines Substrats
c) Auftragen der Beschichtungssuspension auf das Substrat, und

d) Härten der aufgetragenen Beschichtungssuspension durch Einbrennen bei einer erhöhten Temperatur zur Ausbildung einer fest haftenden Trennschicht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Schritt a) die folgenden Teilschritte umfasst:

- 5 1) Herstellen eines Vorprodukts A durch Mischen von Bindemittel-Rohstoffen auf SiO_2 -Basis, Dispergiermedium und dem Dotierstoff,
2) Herstellen der Beschichtungssuspension durch Dispergieren von Siliziumnitrid-Pulver und ggf. Hilfsstoffen in Vorprodukt A.

10 11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Schritt a) die folgenden Teilschritte umfasst:

- 1) Herstellen eines Vorprodukts B durch Fällern des Dotierstoffs im Dispergiermedium und Dispergieren von Siliziumnitrid-Pulver im dotierten Dispergiermedium durch gemeinsames Vermahlen,
2) Herstellen der Beschichtungssuspension durch Homogenisierung des
15 Vorproduktes B mit den Bindemittel-Rohstoffen auf SiO_2 -Basis und ggf. Hilfsstoffen durch gemeinsames Vermahlen.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Beschichtungssuspension eine
20 Suspension von Feststoffteilchen und dem Dotierstoff umfasst, wobei die Feststoffteilchen 88 - 98 Gew.-% Siliziumnitrid und 2 - 12 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Bindemittels umfassen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei das SiO_2 -basierte Bindemittel
25 aus partikulärem SiO_2 und/oder aus Verbindungen, die durch Einbrennen bei Temperaturen oberhalb 300°C SiO_2 bilden, besteht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei das Siliziumnitrid eine mittlere
30 Partikel- oder Agglomeratgröße (d_{50}) im Bereich von $0,5 - 20\ \mu\text{m}$, vorzugsweise von $1 - 5\ \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt von $1,5 - 3\ \mu\text{m}$ aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei der Dotierstoff der Beschichtungssuspension eine Alkalimetallverbindung, vorzugsweise eine Natriumverbindung, umfasst.
35

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Alkalimetall-Gehalt der Beschichtungssuspension zwischen 30 und 500 ppm, weiter vorzugsweise zwischen 50 und 400 ppm und besonders bevorzugt zwischen 80 und 300 ppm beträgt, und wobei die Mengenangaben

des Dotierstoffs bezogen sind auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungssuspension nach der Pyrolyse des Bindemittels.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, wobei der Dotierstoff in der Beschichtungssuspension als nicht lösliche oder schwer lösliche Verbindung vorliegt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, wobei das Härten in Schritt d) durch Einbrennen der Beschichtung bei 300° - 1300°C, bevorzugt bei 900°C - 1200°C, weiter vorzugsweise bei 1000°C - 1100°C, unter Luft oder mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck erfolgt.
19. Beschichtungssuspension zur Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß Anspruch 9, umfassend eine Suspension von Feststoffteilchen und einem Dotierstoff in Form eines Flussmittels in einem Dispergiermedium, wobei die Feststoffteilchen 88-98 Gew.-% Si_3N_4 und 2-12 Gew.-% eines SiO_2 -basierten Bindemittels umfassen.
20. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf dem Gebiet der korrosiven Nichteisenmetallschmelzen, insbesondere die Verwendung eines Formkörpers in Form eines Schmelztiegels zur Herstellung von Siliziumschmelzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C18/12 C03C17/22 C30B11/00 C30B15/10 C30B35/00
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)

C23C C03C C30B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, 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	WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12 April 2007 (2007-04-12) cited in the application paragraphs [0032] - [0035]; example 3a -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2007 053284 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 20 May 2009 (2009-05-20) cited in the application paragraphs [0028], [0057] -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2005 050593 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 26 April 2007 (2007-04-26) cited in the application paragraphs [0004], [0010], [0014]; examples ----- -/--	1,2, 7-14, 17-20



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 application or patent 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

5 October 2012

Date of mailing of the international search report

15/10/2012

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

Brisson, Olivier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065182

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2006 003819 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2 August 2007 (2007-08-02) example 4 -----	1,2, 5-14, 17-20
A	HIDE I ET AL: "Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 79, no. 1-3, 2 December 1986 (1986-12-02), pages 583-589, XP024739688, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(86)90524-5 [retrieved on 1986-12-02] the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/065182

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007039310 A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009
		AU 2006298957 A1	12-04-2007
		CA 2624887 A1	12-04-2007
		CN 101278078 A	01-10-2008
		EP 1954856 A1	13-08-2008
		ES 2327570 T3	30-10-2009
		JP 4917607 B2	18-04-2012
		JP 2009510387 A	12-03-2009
		KR 20080051144 A	10-06-2008
		US 2008260608 A1	23-10-2008
		WO 2007039310 A1	12-04-2007
		ZA 200803754 A	30-09-2009

DE 102007053284 A1	20-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
		CN 101429051 A	13-05-2009
		DE 102007053284 A1	20-05-2009
		EP 2058289 A1	13-05-2009
		JP 2011507981 A	10-03-2011
		KR 20100074256 A	01-07-2010
		TW 200920797 A	16-05-2009
		US 2009119882 A1	14-05-2009
		WO 2009059756 A1	14-05-2009

DE 102005050593 A1	26-04-2007	CN 1955228 A	02-05-2007
		DE 102005050593 A1	26-04-2007
		EP 1780307 A2	02-05-2007
		JP 2007146132 A	14-06-2007
		KR 20070043681 A	25-04-2007
		US 2007089642 A1	26-04-2007

DE 102006003819 A1	02-08-2007	DE 102006003819 A1	02-08-2007
		WO 2007085520 A1	02-08-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C23C18/12 C03C17/22 C30B11/00 C30B15/10 C30B35/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23C C03C C30B

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/039310 A1 (VESUVIUS CRUCIBLE CO [US]; RANCOULE GILBERT [FR]) 12. April 2007 (2007-04-12) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0032] - [0035]; Beispiel 3a -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2007 053284 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 20. Mai 2009 (2009-05-20) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0028], [0057] -----	1,2, 5-14, 17-20
X	DE 10 2005 050593 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 26. April 2007 (2007-04-26) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004], [0010], [0014]; Beispiele ----- -/--	1,2, 7-14, 17-20



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

5. Oktober 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2012

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

Brisson, Olivier

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 003819 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 2. August 2007 (2007-08-02) Beispiel 4 -----	1,2, 5-14, 17-20
A	HIDE I ET AL: "Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 79, Nr. 1-3, 2. Dezember 1986 (1986-12-02), Seiten 583-589, XP024739688, ISSN: 0022-0248, DOI: 10.1016/0022-0248(86)90524-5 [gefunden am 1986-12-02] das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065182

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007039310 A1	12-04-2007	AT 439461 T	15-08-2009
		AU 2006298957 A1	12-04-2007
		CA 2624887 A1	12-04-2007
		CN 101278078 A	01-10-2008
		EP 1954856 A1	13-08-2008
		ES 2327570 T3	30-10-2009
		JP 4917607 B2	18-04-2012
		JP 2009510387 A	12-03-2009
		KR 20080051144 A	10-06-2008
		US 2008260608 A1	23-10-2008
		WO 2007039310 A1	12-04-2007
		ZA 200803754 A	30-09-2009

DE 102007053284 A1	20-05-2009	CA 2702380 A1	14-05-2009
		CN 101429051 A	13-05-2009
		DE 102007053284 A1	20-05-2009
		EP 2058289 A1	13-05-2009
		JP 2011507981 A	10-03-2011
		KR 20100074256 A	01-07-2010
		TW 200920797 A	16-05-2009
		US 2009119882 A1	14-05-2009
		WO 2009059756 A1	14-05-2009

DE 102005050593 A1	26-04-2007	CN 1955228 A	02-05-2007
		DE 102005050593 A1	26-04-2007
		EP 1780307 A2	02-05-2007
		JP 2007146132 A	14-06-2007
		KR 20070043681 A	25-04-2007
		US 2007089642 A1	26-04-2007

DE 102006003819 A1	02-08-2007	DE 102006003819 A1	02-08-2007
		WO 2007085520 A1	02-08-2007
