

(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
25. August 2011 (25.08.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/101327 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03B 19/09 (2006.01) **C03B 19/06** (2006.01)

(74) Anwalt: STAUDT, Armin; Auf der Mauer 8, 63674 Altenstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052177

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2011 (15.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 008 162.0
16. Februar 2010 (16.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMANN, Walter [DE/DE]; Poelitzstrasse 22, 04155 Leipzig (DE). KAYSER, Thomas [DE/DE]; Hinrichsenstrasse 21, 04105 Leipzig (DE). HUENERMANN, Michael [DE/DE]; Drosselweg 19, 63755 Alzenau (DE). NASAROW, Christian [DE/DE]; Paul-Michael-Strasse 12/14, 04179 Leipzig (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A QUARTZ GLASS CRUCIBLE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES QUARZGLASTIEGELS

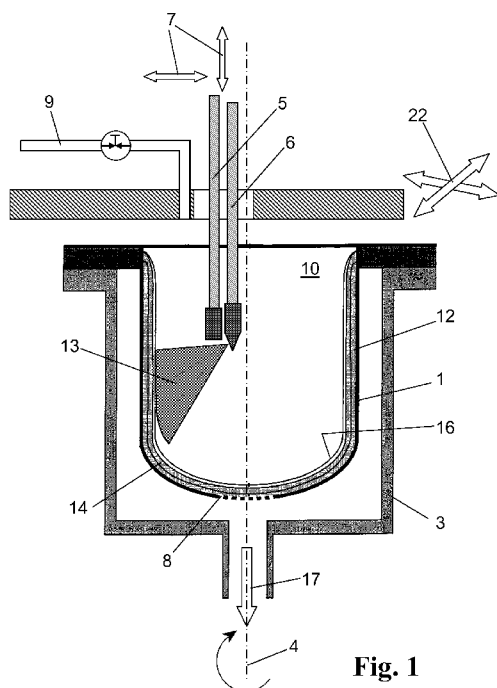


Fig. 1

(57) Abstract: The invention is based on a known method for producing a quartz glass crucible for drawing a monocrystal, in which a granular layer is formed in a fusion mould and is sintered or melted forming the quartz glass crucible. In order to specify cost-effective production of quartz glass for a quartz glass crucible that has a high degree of purity and allows both the freedom of bubbles and a defined and homogeneous fine porosity to be set reproducibly, according to the invention at least a part of the granular layer is produced from silica glass granules, the production of which comprises the following method steps: mechanically compressing silica glass powder by means of a rolling and briquetting method forming pellets having a substantially uniform, spheroidal morphology, and thermally compressing the pellets or fragments thereof to form the silica glass granules.

(57) Zusammenfassung: Es wird ausgegangen von einem bekannten Verfahren für die Herstellung eines Quarzglastiegels zum Ziehen eines Einkristalls, indem in einer Schmelzform eine Körnungsschicht ausgeformt und diese unter Bildung des Quarzglastiegels gesintert oder geschmolzen wird. Um eine kostengünstige Herstellung von Quarzglas für einen Quarzglastiegel anzugeben, das sich durch hohe Reinheit auszeichnet und das sowohl die reproduzierbare Einstellung von Blasenfreiheit als auch einer definierten und homogenen Feinporosität ermöglicht, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass mindestens ein Teil der Körnungsschicht aus einem Kieselglasgranulat erzeugt wird, dessen Herstellung folgende Verfahrensschritte umfasst: mechanisches Verdichten von Kieselsäurepulver mittels eines Walzenbrikettierverfahrens unter Bildung von Formpresslingen mit im Wesentlichen einheitlicher, sphäroidischer Morphologie, und thermisches Verdichten der Formpresslinge oder von Fragmenten derselben zu dem Kieselglasgranulat.



Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung eines Quarzglastiegels zum Ziehen eines Einkristalls, indem in einer Schmelzform eine Körnungsschicht ausgeformt und diese unter Bildung des Quarzglastiegels gesintert oder geschmolzen wird.

Quarzglastiegel werden zur Aufnahme der Metallschmelze beim Ziehen von Einkristallen nach dem so genannten Czochralski-Verfahren eingesetzt. Deren Herstellung erfolgt üblicherweise dadurch, dass an der Innenwandung einer Schmelzform eine Schicht aus SiO_2 -Körnung erzeugt und diese unter Einsatz eines Lichtbogens (Plasma) erhitzt und dabei zu dem Quarzglastiegel gesintert wird. Die Wandung eines derartigen Quarzglastiegels wird in der Regel von einer wärmeisolierenden Außenschicht aus opakem Quarzglas gebildet, die mit einer Innen-

10
15

Die transparente Innenschicht steht beim Ziehprozess im Kontakt mit der Siliziumschmelze und unterliegt hohen mechanischen, chemischen und thermischen Belastungen. In der Innenschicht verbliebene Blasen wachsen unter dem Einfluss von Temperatur und Druck und können schließlich zerplatzen, wodurch Bruchstücke und Verunreinigungen in die Siliziumschmelze gelangen, wodurch eine geringere Ausbeute an versetzungsfreiem Silizium-Einkristall erzielt wird.

20

Um den korrosiven Angriff der Siliziumschmelze zu verringern und damit einhergehend die Freisetzung von Verunreinigungen aus der Tiegelwandung zu minimieren, ist die Innenschicht daher möglichst homogen und blasenarm. Demgegenüber wird für die Außenschicht zum Zweck der Wärmeisolierung in der Regel eine gleichmäßige, möglichst feinporige Opazität angestrebt.

25

Stand der Technik

Aus der DE 10 2008 030 310 B3 ist ein Verfahren der eingangs genannten Gattung bekannt. Hierbei wird zur Herstellung einer Quarzglasziegels eine Vakuum-Schmelzform eingesetzt. In dieser wird unter Einsatz einer Formschablone eine
5 rotationssymmetrische, tiegelförmige Körnungsschicht aus mechanisch verfestigtem Quarzsand mit einer Schichtdicke von etwa 12 mm geformt, auf die anschließend eine Innenkörnungsschicht aus synthetisch hergestelltem Quarzglaspulver ebenfalls unter Einsatz einer Formschablone ausgeformt wird.

Das synthetische Quarzglaspulver hat Teilchengrößen im Bereich von 50 bis
10 120 μm , wobei die mittlere Teilchengröße bei etwa 85 μm liegt. Die mittlere Schichtdicke der Innenkörnungsschicht beträgt etwa 12 mm. Das Sintern der Körnungsschichten erfolgt von Innen nach Außen durch Erzeugen eines Lichtbogens im Innenraum der Schmelzform, so dass das feinteilige Quarzglaspulver zuerst sintert und eine dichte Glasschicht ausbildet.

15 Für die Herstellung eines derartigen synthetischen Quarzglaspulvers sind Sol-Gel-Verfahren und Granulationsverfahren bekannt. So wird beispielsweise in der DE 102 43 953 A1 vorgeschlagen, synthetisches Quarzglaspulver durch Granulation ausgehend von einer Suspension aus pyrogen hergestelltem SiO_2 -Pulver herzustellen, wie es als Filterstaub bei der Quarzglasherstellung anfällt. Dabei wird
20 aus dem lockeren SiO_2 -Sootstaub durch Einmischen in Wasser und Homogenisieren zunächst eine Suspension erzeugt, diese wird mittels eines Nassgranulierungsverfahrens zu SiO_2 -Granulatkörnern verarbeitet, und diese werden nach dem Trocknen und Reinigen durch Erhitzen in chlorhaltiger Atmosphäre zu einer dichten Quarzglaskörnung mit einem mittleren Durchmesser von 140 μm gesintert.
25

Das bekannte Aufbaugranulationsverfahren erfordert eine Vielzahl von Verfahrensschritten, die zum Teil langwierig sind und mit einem hohen Energiebedarf einhergehen, wie beispielsweise das Trocknen der porösen SiO_2 -Granulatkörner.

Diesen Nachteil vermeiden Granulationsverfahren, bei denen feinteilige Ausgangspulver mechanisch – auch unter Zusatz von Gleit- oder Bindemitteln – durch Walzenkompaktierung zu größeren Teilchen agglomeriert und verdichtet werden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der WO 2007/085511 A1 und der DE 10 2007 031 633 A1 beschrieben. Dabei wird feinteiliges Kieselsäurepulver zwischen gegenläufig rotierenden Walzen, die glatt oder profiliert sein können, hindurchgeführt und dabei zu SiO₂-Granulat verdichtet, das in Form sogenannter „Schülpfen“ anfällt. Diese bilden mehr oder weniger bandförmige Gebilde, die normalerweise gebrochen und nach Größe klassifiziert werden. Daraus hergestelltes Granulat hat typischerweise Stampfdichten im Bereich von 185 bis 700 g/l.

Die Schülpfen-Bruchstücke können bei einer Temperatur im Bereich von 400 bis 1100° in einer halogenhaltigen Atmosphäre getrocknet und im Bereich von 1200 °C bis 1700 °C zu einem „Kieselglasgranulat“ dicht gesintert werden.

Die EP 2 014 622 A1 beschreibt ein auf diese Weise durch Brechen und Sintern von Schülpfen erzeugtes dicht gesintertes Kieselglasgranulat, das weitgehend frei von Blasen ist. Die einzelnen Granulatkörner haben Durchmesser im Bereich von 10 bis 140 µm und die spezifische Oberfläche beträgt weniger als 1 m²/g.

Die DE 10 2007 049 158 A1 nennt Einsatzmöglichkeiten derartiger „Kieselglasgranulate“ mit Durchmessern zwischen 1 µm und 5 mm und einem Verunreinigungsgehalt von weniger als 50 Gew.-ppm zur Herstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Bauteile aus hochreinem Quarzglas, unter anderem zur Herstellung von Mantelrohren, Tiegeln, Halbleiterapparaturen und Glasstäben.

Die Kieselglas-„Schülpfen“ oder deren Bruchstücke ergeben ein staubarmes, gut fließfähiges „Kieselglasgranulat“ mit erhöhtem Schüttgewicht, das für eine kostengünstige Herstellung hochreiner Quarzglasprodukte grundsätzlich geeignet ist. Es zeigt sich jedoch, dass das Ausgangsmaterial für Anwendungen mit besonders hohen Anforderungen an die Homogenität des Quarzglases verbessert werden kann.

Technische Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das eine kostengünstige Herstellung von Quarzglas für einen Quarzglastiegel ermöglicht, das sich durch hohe Reinheit auszeichnet und das sowohl die reproduzierbare Einstellung von Blasenfreiheit als auch einer definierten und homogenen Feinporosität ermöglicht.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem gattungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, dass mindestens ein Teil der Körnungsschicht aus einem Kieselglasgranulat erzeugt wird, dessen Herstellung folgende Verfahrensschritte umfasst:

- 10 (a) mechanisches Verdichten von Kieselsäurepulver mittels eines Walzenbrikettierverfahrens unter Bildung von Formpresslingen mit im Wesentlichen einheitlicher, sphäroidischer Morphologie, und
 - (b) thermisches Verdichten der Formpresslinge oder Fragmenten derselben zu dem Kieselglasgranulat
- 15 Das gemäß Verfahrensschritt (a) bereitgestellte Kieselsäurepulver liegt beispielsweise als pyrogen erzeugtes, feinteiliges SiO_2 in Form eines so genannten „Sootstaubs“ vor, der aus diskreten SiO_2 -Nanopartiklen besteht, die zur Verbesserung der Handhabung auch teilweise agglomeriert sein können, beispielsweise mittels Sprühgranulation.
- 20 Beim Walzenbrikettierverfahren haben die Presswalzen gegeneinander laufende, korrespondierende Formmulden, die sich beim Rotieren der Presswalzen gegenseitig nach außen abschließen und dabei aus dem Kieselsäurepulver, das beim Rotieren zwischen den aneinander liegenden Formmulden eingeschlossen wird, tablettenförmige Formpresslinge erzeugen. Diese sind in Abhängigkeit von der
- 25 Innengeometrie der Formmulden im Regelfall spiegelsymmetrisch und liegen in sphäroidischer, einheitlicher Geometrie vor, insbesondere in Kugelform oder in Form abgeplatteter (oblater) Ellipsoide oder bis hin zur Zylinderform gestreckter (prolater) Ellipsoide.

Auf diese Weise werden Formpresslinge kostengünstig und mit hoher Reinheit erhalten, und zwar in reproduzierbarer Größe, Form und Dichte.

Die Dichte der Formpresslinge ist über den Walzendruck einstellbar. Bei der Walzenkompaktierung üben die Presswalzen - im Gegensatz zum Schülpenverfahren

- 5 - einen unidirektionalen Pressdruck auf das pyrogene Kieselsäurepulver aus, so dass das in den Formmulden eingeschlossene Kieselsäurepulver einen allseitig einwirkenden Pressdruck erfährt, was zu einer räumlich gleichmäßigen Verdichtung führt. Die im Rahmen des Walzendruckintervalls variable Einstellung der Dichte und ihre im Ergebnis räumlich gleichmäßige Verteilung erleichtern auch
- 10 bei dichtesensitiven Weiterverarbeitungen der Formpresslinge die Herstellung eines reproduzierbaren Endprodukts, wie beispielsweise bei Sinterprozessen, bei denen durch Erhitzen einer Masse der Formpresslinge ein Quarzglas mit vorgegebener Blasigkeit oder Transparenz erzielt werden soll.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Formpresslinge - oder Fragmen-

15 te davon - als Rohmaterial zur Herstellung von Quarzglas für die Tiegelherstellung eingesetzt. Dabei ist eine möglichst homogene Verteilung der Dichte in den Formpresslingen von Vorteil, und zwar unabhängig davon, ob im jeweiligen Wandungsbereich des Quarzglasriegels Blasenfreiheit oder Feinporosität eingestellt werden soll.

- 20 Je nach voreingestellter Dichte der Formpresslinge ist entweder ein thermisches Verdichten zu transparentem oder ein thermisches Verdichten zu blasenhaltigem Kieselglasgranulat bevorzugt. Ein hoher Walzendruck beim Walzenbrikettierverfahren bewirkt eine hohe innere Dichte der Formpresslinge, so dass eine hohe Dichte beim thermischen Verdichten und eine schnellere Ausbildung eines
- 25 Quarzglas-Netzwerks begünstigt wird. Andererseits kann beim Walzenbrikettierverfahren durch einen geringen Walzendruck eine geringere innere Dichte der Formpresslinge eingestellt werden, die beim thermischen Verdichten zur Ausbildung geschlossener Blasen führt und die Entstehung einer Feinporosität beim Sintern fördert.

Ergänzend dazu kann die gute Reproduzierbarkeit beim thermischen Verdichten des porösen SiO₂-Granulats auch auf die einheitliche und wohl definierte Morphologie der Formpresslinge zurückgeführt werden.

Die nach dem thermischen Verdichten der Formpresslinge erhaltenen Kieselglasgranulat-Teilchen aus synthetischem Quarzglas zeigen ein vergleichsweise großes Volumen, was die Produktivität und Wirtschaftlichkeit der Quarzglasherstellung weiter verbessert. Dieses vergleichsweise große „vorverglaste Volumen“ trägt dazu bei, dass sich das Kieselglasgranulat verhältnismäßig einfach und homogen zu opakem Quarzglas sintern oder zu transparentem Quarzglas einschmelzen lässt.

Das Kieselglasgranulat zeichnet sich durch hohe Reinheit aus, so dass beim Sintern oder Erschmelzen eine Kristallisation des Quarzglases und ein Blasenwachstum verhindert werden kann.

Vorzugsweise weisen die Formpresslinge einen mittleren Äquivalentdurchmesser im Bereich von 1 mm bis 5 mm auf.

Durchmesser von weniger als 1 mm liegen in der Größenordnung der Durchmesser von typischer synthetischer Quarzglaskörnung. Bei größeren Durchmessern der Formpresslinge und der daraus erzeugten Kieselglasgranulate macht sich der Produktivitätsgewinn aufgrund des größeren, vorverglasten Volumens stärker bemerkbar. Formpresslinge mit Äquivalentdurchmessern von mehr als 5 mm ergeben Schüttungen mit großen Zwischenräumen, die sich beim Sintern mit dem Ziel von Transparenz oder Feinporigkeit als ungünstig erweisen können. Bruchstücke derartig großer Formpresslinge sind ohne weiteres einsetzbar, weisen aber keine einheitliche Morphologie auf.

Der Äquivalentdurchmesser bezieht sich hier lediglich auf die Größe der Teilchen (Siebmaschenweite).

Es hat sich bewährt, wenn die einzelnen Formpresslinge ein mittleres Volumen im Bereich von 1 bis 100 mm³ aufweisen.

Bei einem mittleren Volumen von weniger als 1 mm^3 ergibt sich kein nennenswerter Vorteil in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und auf eine Vergleichmäßigung der räumlichen Dichte. Großvolumige Formpresslinge können einen merklichen Dichtegradienten von Außen nach Innen zeigen, was sich auf die Blasenfreiheit des herzustellenden Quarzglas auswirken kann. Daher werden Formpresslinge mit einem mittleren Volumen von mehr als 100 mm^3 nicht bevorzugt.

Insbesondere im Hinblick auf eine Blasenfreiheit des herzustellenden Quarzglas hat es sich auch als vorteilhaft erweisen, wenn die einzelnen Formpresslinge eine mittlere spezifische Dichte im Bereich von $0,6$ bis $1,3 \text{ g/cm}^3$ aufweisen.

Die hohe spezifische Dichte der Formpresslinge erleichtert die reproduzierbare, blasenfreie thermische Verdichtung des porösen SiO_2 -Granulats zu dem Kieselglasgranulat.

Bei der Herstellung der Formpresslinge mittels Walzenbrikettierung kann sich aus wirtschaftlichen oder technologischen Erwägungen ein Optimum für das Volumen der einzelnen Formpresslinge ergeben, das oberhalb eines Optimums für die Größe oder das Volumen der Kieselglasgranulat-Teilchen liegt.

In diesen Fällen ist es vorteilhaft, die Formpresslinge vor dem Sintern oder Schmelzen, besonders bevorzugt, vor dem thermischen Verdichten gemäß Verfahrensschritt (b) zu zerkleinern.

Durch Zerkleinern der Formpresslinge kann eine besonders hohe Schüttdichte des Granulats erzielt werden. Vorzugsweise bilden die zerkleinerten Formpresslinge ein SiO_2 -Granulat mit einer Schüttdichte im Bereich von mehr als $0,45 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise von $0,8$ bis $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Zu der hohen Schüttdichte, die nach DIN ISO 697(1984) ermittelt wird, trägt dabei neben der dichten Schüttung auch die hohe spezifische Dichte der einzelnen Granulat-Teilchen beziehungsweise von Bruchstücken derselben bei. Eine hohe Schüttdichte erleichtert das Einschmelzen und Sintern zu Quarzglas.

Im Sinne einer hohen Reinheit und Blasenfreiheit des Quarzglases wird eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der die Formpresslinge oder Fragmente derselben vor dem thermischen Verdichten gemäß Verfahrensschritt (b) in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt werden.

- 5 Bei der Behandlung bei erhöhter Temperatur im Bereich von 800 °C und 1200 °C werden Verunreinigungen beseitigt und Hydroxylgruppen weitgehend entfernt.

- Im Hinblick auf eine hohe Blasenfreiheit oder eine homogene Feinporigkeit des herzustellenden Quarzglases hat es sich bewährt, wenn das thermische Verdichten der Formpresslinge oder von Fragmenten derselben zu Kieselglasgranulat gemäß Verfahrensschritt (b) unter einer Atmosphäre erfolgt, die mindestens 10 30 Vol.-% Helium enthält und/oder unter einem Unterdruck von 0,5 bar oder weniger.

Es hat sich außerdem als günstig erwiesen, wenn Kieselglasgranulat-Teilchen eingesetzt werden, die aus mit Wasserstoff dotiertem Quarzglas bestehen.

- 15 Bei Wasserstoff handelt es sich um ein in Quarzglas relativ leicht diffundierendes Gas, das beim Erhitzen freigesetzt wird. Beim Sintern oder Erschmelzen des Kieselglasgranulats reagiert der austretende Wasserstoff mit vorhandenem gasförmigem Sauerstoff unter Bildung von H₂O, das in Form von Hydroxylgruppen im Quarzglas löslich ist. Dies erleichtert ein blasenfreies Sintern oder Erschmelzen.
- 20 Die Wasserstoffbeladung kann bei der thermischen Verdichtung der Formpresslinge erfolgen, indem diese unter einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt wird.

- Das Kieselglasgranulat ist für die Herstellung von transparentem Quarzglas und von feinporigem Quarzglas geeignet. Im Hinblick hierauf hat es sich bewährt, 25 wenn das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat als Außenkörnungsschicht auf einer Innenwandung der Schmelzform aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Außenschicht aus mindestens teilweise opakem Quarzglas gesintert wird.

Zur Ausbildung der Tiegelwandungs-Außenschicht wird vorzugsweise ein feinporiges, nicht vollständig verdichtetes Kieselglasgranulat eingesetzt.

Alternativ oder ergänzend dazu wird das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat als Zwischenkörnungsschicht auf einer Außenkör-
5 nungsschicht aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Zwischenschicht oder zu einer Tiegelwandungs-Außenschicht aus mindestens teilweise opakem Quarzglas gesintert wird.

Je nachdem, ob beim Erschmelzen der Tiegelwandung die von Innen nach Außen fortschreitende Schmelzfront die Zwischenkörnungsschicht vollständig oder nur
10 teilweise durchwandert, bildet die Zwischenkörnungsschicht eine Zwischenschicht innerhalb der Tiegelwandung oder sie bildet die Tiegelwandungs-Außenschicht. Zur Herstellung dieser Schichten wird ebenfalls vorzugsweise ein feinporiges, nicht vollständig verdichtetes Kieselglasgranulat eingesetzt.

Vorzugsweise wird das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kiesel-
15 glasgranulat als Innenkörnungsschicht auf einer Innenwandung eines tiegelförmigen Basiskörpers aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Innenschicht aus transparentem Quarzglas auf dem Basiskörper erschmolzen.

Hierbei wird ein tiegelförmiger Basiskörper aus Quarzglas oder aus Quarzglas-
körnung mit einer transparenten Quarzglasschicht versehen, die als Diffusions-
20 sperre gegenüber etwaigen Verunreinigungen beim bestimmungsgemäßen Ein-
satz dient, die im Quarzglas des Basiskörpers enthalten sind. Außerdem verbessert die Tiegelwandungs-Innenschicht die Oberflächenbeschaffenheit des Basiskörpers.

Vorzugsweise wird dabei ein tiegelförmiger, poröser Basiskörper aus dem Kiesel-
25 glasgranulat eingesetzt, wobei die Innenkörnungsschicht unter Anlegen eines Un-
terdrucks zu der Tiegelwandungs-Innenschicht gesintert wird.

Dabei wird zur Herstellung der Innenschicht zunächst eine poröse SiO_2 -
Körnungsschicht aus einem weniger dichten Kieselglasgranulat an der Innenwan-
dung einer evakuierbaren Schmelzform erzeugt und auf dieser eine weitere Kör-

nungsschicht aus einem Kieselglasgranulat höherer Dichte aufgebracht. Beim Sintern der Körnungsschichten von innen nach außen wird von der Außenseite der Schmelzform her ein Vakuum angelegt. Die aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte Tiegelwandungs-Innenschicht aus Kieselglasgranulat höherer Dichte zeichnet sich durch hohe Reinheit und geringe Blasenhaltigkeit aus und sie ist reproduzierbar und wirtschaftlich auch in großen Schichtdicken herstellbar.

Demgegenüber ergibt das Kieselglasgranulat geringerer Dichte eine Außenschicht, von der mindestens der äußere Bereich opak ist und sich durch eine gleichmäßige Porosität auszeichnet, wie weiter oben erläutert.

Bei einer alternativen und gleichermaßen bevorzugten Verfahrensvariante zur Herstellung eines derartigen Quarzglasriegels ist vorgesehen, dass das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat zum Sintern oder Schmelzen einem Lichtbogen zugeführt, darin erschmolzen und auf einer Innenwandung eines tiegelförmigen Basiskörpers aus Quarzglas unter Bildung einer Tiegelwandungs-Innenschicht aus transparentem Quarzglas aufgeschleudert wird.

Dabei wird innerhalb des Innenraums eines um seine Längsachse rotierenden Tiegel-Basiskörpers ein Lichtbogen gezündet. In diesen wird das Kieselglasgranulat eingestreut, darin aufgeschmolzen und unter der Wirkung des Lichtbogen-drucks gegen die Innenwandung des Basiskörpers geschleudert, wo es unter Bildung einer Tiegelwandungs-Innenschicht aus transparentem Quarzglas anhaftet. Je nach Größe eingestreuten Kieselglasgranulat-Teilchen und ihrem Auftreffpunkt im Lichtbogen kann es zu unterschiedlichem Aufschmelzungsgrad und zu einer beträchtlichen Streuung der weggeschleuderten Teilchen kommen. Eine einheitliche Teilchengröße der eingestreuten Kieselglasgranulat-Teilchen bewirkt sowohl einen definierten Auftreffpunkt im Lichtbogen als auch einen einheitlichen Aufschmelzungsgrad, was die Reproduzierbarkeit der Herstellung der Tiegelwandungs-Innenschicht fördert.

Bevorzugt werden Kieselglasgranulat-Teilchen eingesetzt, deren Durchmesser von einem Nominaldurchmesser um maximal 10% abweicht.

Kieselglasgranulat-Teilchen mit einheitlichem Durchmesser zeigen ein ähnliches Sinter- und Einschmelzverhalten. Außerdem zeigen Schüttungen derartiger Teil-

5 chen eine vergleichsweise geringe Schüttdichte, so dass sie sich einfacher mit reaktiven Gasen behandeln oder entgasen lassen.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt im Einzelnen

10 **Figur 1** in schematischer Darstellung eine Schmelzvorrichtung zur Herstellung eines Quarzglasziegels unter Einsatz von Kieselglasgranulat anhand einer ersten Verfahrensvariante der Erfindung , und

Figur 2 in schematischer Darstellung eine Schmelzvorrichtung zur Herstellung eines Quarzglasziegels mit einer unter Einsatz von Kieselglasgranulat

15 erzeugten, transparenten Innenschicht anhand einer zweiten Verfahrensvariante.

Beispiel 1: Herstellung von synthetischem Kieselglasgranulat

Durch Flammenhydrolyse von SiCl_4 wird pyrogene, feinteilige Kieselsäure hergestellt. Hierzu werden einem Flammhydrolysebrenner als Brennergase Sauerstoff

20 und Wasserstoff zugeführt sowie als Einsatzmaterial für die Bildung der SiO_2 -Partikel ein SiCl_4 enthaltender Gasstrom. Die Größe der SiO_2 -Primärpartikel liegt im Nanometerbereich, wobei sich mehrere Primärpartikel in der Reaktionszone zusammenlagern und in Form mehr oder weniger sphärischer Agglomerate oder Aggregate mit einer spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ an-

25 fallen.

Die synthetische, hochreine Kieselsäure wird mittels einer handelsüblichen Walzenbrikettieranlage zu tablettenförmigen, sphäroidischen Presslingen mit folgenden Eigenschaften verdichtet:

Geometrie: oblate Ellipsoide

5 Äquivalentdurchmesser: 3 mm

Volumen: 20 mm³

Spezifische Dichte: 1,2 g/cm³

Die Formpresslinge bilden ein SiO₂-Granulat mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 50 m²/g (BET) und einer Schüttdichte von etwa 0,7 g/cm³. Sie werden
10 anschließend mittels einer Zerkleinerungsmaschine zerkleinert und mittels Sieben klassiert. Der Teilchengrößenbereich von 120 bis 600 µm wird weiterverarbeitet, wie im Folgenden beschrieben; und die Fehlfraktion wird dem Kieselsäure-Eingangsmaterial der Walzenbrikettieranlage beigemischt.

Das so erzeugte SiO₂-Granulat besteht aus Bruchstücken und hat eine spezifische
15 Oberfläche von etwa 50 m²/g (BET) und eine gegenüber dem unzerkleinerten Granulat höhere Schüttdichte von etwa 0,9 g/cm³.

Es wird anschließend gereinigt, indem es in einem Schachtofen bei einer Temperatur um 850 °C während einer Behandlungsdauer von 6h einer HCl-haltigen Atmosphäre ausgesetzt und dabei von Verunreinigungen und Hydroxylgruppen befreit wird.
20 Das behandelte SiO₂-Granulat hat Gesamtgehalt der Verunreinigungen an Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu und Mn von weniger als 200 Gew.-ppb und einen Hydroxylgruppengehalt von 30 Gew.-ppm.

Das so behandelte SiO₂-Granulat wird anschließend in eine Grafitform gegeben und durch Vakuumsintern verglast. Hierbei wird die Form auf die Sintertemperatur
25 von 1600 °C aufgeheizt und nach Erreichen der Sintertemperatur ca. 60 min lang gehalten.

Nach dem Abkühlen wird eine Masse aus mehr oder weniger lose zusammenhängenden, glasigen SiO₂-Teilchen erhalten, die durch leichten Druck separiert wer-

den können. Das so erhaltene Kieselglasgranulat besteht aus glasigen, blasenfreien Quarzglasteilchen mit Äquivalentdurchmessern im Bereich von etwa 100 bis 500 μm und mit einer spezifische Oberfläche (nach BET) von weniger als 1 m^2/g .

- 5 Das Kieselglasgranulat wird nachträglich mit Wasserstoff beladen, indem es bei einer Temperatur von 800 °C während einer Dauer von 5 h einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt wird.

Beispiel 2: Herstellung von synthetischem Kieselglasgranulat

- 10 Die synthetische, hochreine Kieselsäure wird mittels einer handelsüblichen Walzenbrikettieranlage zu sphärischen Presslingen mit folgenden Eigenschaften verdichtet:

Geometrie: prolate Ellipsoide

Äquivalentdurchmesser: 1,5 mm

Volumen: 2,5 mm^3

- 15 Spezifische Dichte: 1,2 g/cm^3

Das so erzeugte SiO_2 -Granulat besteht aus länglichen Formpresslingen mit identischer Geometrie und Größe und hat eine spezifische Oberfläche von etwa 50 m^2/g (BET) und eine relativ geringe Schüttdichte von etwa 0,7 g/cm^3 . Es wird gereinigt und thermisch verdichtet, wie oben anhand Beispiel 1 beschrieben.

- 20 Das nach dem Vakuumsintern erhaltene Kieselglasgranulat besteht aus glasigen, blasenfreien Quarzglasteilchen mit einheitlichen Abmessungen (ohne Feinanteil) und mit einer spezifische Oberfläche (nach BET) von weniger als 1 m^2/g .

Beispiel 3: Herstellung von synthetischem Kieselglasgranulat

- 25 Synthetische hochreine Kieselsäure wird mittels einer Walzenbrikettieranlage zu tablettenförmigen, sphäroidischen Presslingen verarbeitet gebrochen und gereinigt, wie anhand Beispiel 1 erläutert.

Das danach erhaltene SiO₂-Granulat wird anschließend in eine Grafitform gegeben und unter Helium verglast. Dazu wird die Grafitform auf die Sintertemperatur von 1600 °C aufgeheizt und nach Erreichen der Sintertemperatur ca. 60 min lang gehalten.

- 5 Nach dem Abkühlen wird eine Masse aus mehr oder weniger lose zusammenhängenden, glasigen SiO₂-Teilchen erhalten, die durch leichten Druck separiert werden können. Das so erhaltene Kieselglasgranulat besteht aus glasigen, blasenfreien Quarzglasteilchen mit einheitlichen Abmessungen (Äquivalentdurchmesser) von etwa 100 bis 500 µm und mit einer spezifische Oberfläche (nach BET) von
10 weniger als 1 m²/g.

Im Folgenden wird die Herstellung eines Quarzglastiegels unter Einsatz des synthetischen Kieselglasgranulats anhand zweier Ausführungsbeispiele erläutert:

Beispiel 4: Herstellung eines Quarzglastiegels mit Innenschicht

- Die Schmelzvorrichtung gemäß **Figur 1** umfasst eine Schmelzform 1 aus Metall
15 mit einem Innendurchmesser von 75 cm, die mit einem Außenflansch auf einem Träger 3 aufliegt. Der Träger 3 ist um die Mittelachse 4 rotierbar. In den Innenraum 10 der Schmelzform 1 ragen eine Kathode 5 und eine Anode 6 (Elektroden 5; 6) aus Grafit, die - wie anhand der Richtungspfeile 7 angedeutet – innerhalb der Schmelzform 1 in allen Raumrichtungen verfahrbar sind.
- 20 Die offene Oberseite der Schmelzform 1 ist teilweise von einem Hitzeschild 11 in Form einer wassergekühlten Metallplatte mit zentraler Durchgangsbohrung abgedeckt, durch die hindurch die Elektroden 5, 6 in die Schmelzform 1 hineinragen. Der Hitzeschild 11 ist mit einem Gaseinlass 9 für Wasserstoff (alternativ auch für die Zufuhr von Helium) verbunden. Der Hitzeschild 2 ist in der Ebene oberhalb
25 der Schmelzform 1 horizontal verfahrbar (in x- und y-Richtung), wie dies die Richtungspfeile 22 andeuten.

Der Raum zwischen dem Träger 3 und der Schmelzform 1 ist mittels einer Vakuumeinrichtung evakuierbar, die durch den Richtungspfeil 17 repräsentiert wird. Die Schmelzform 1 weist eine Vielzahl von Durchlässen 8 auf (diese sind in Figur

1 nur symbolisch im Bodenbereich angedeutet), über die das an der Außenseite der Form 1 anliegende Vakuum 17 nach Innen durchgreifen kann.

In einem ersten Verfahrensschritt wird Kieselglasgranulat, das anhand obigem Beispiel 3 erzeugt worden ist, in die um ihre Längsachse 4 rotierende Schmelzform 1 eingefüllt. Unter der Wirkung der Zentrifugalkraft und mittels einer Formschablone wird an der Innenwandung der Schmelzform 1 eine rotationssymmetrische tiegelförmige Körnungsschicht 12 aus dem mechanisch verfestigtem Granulat geformt. Die mittlere Schichtdicke der Körnungsschicht 12 beträgt etwa 12 mm.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird auf der Innenwandung der Granulat-Schicht 12 eine Innenkörnungsschicht 14 aus dem synthetisch hergestellten Kieselglasgranulat gemäß obigem Beispiel 1 - ebenfalls unter Einsatz einer Formschablone und unter anhaltender Rotation der Schmelzform 1 - ausgeformt.

Die mittlere Schichtdicke der Innenkörnungsschicht 14 beträgt ebenfalls etwa 12 mm.

Zum Verglasen der SiO₂-Körnungsschichten 12, 14 wird das Hitzeschild 11 über der Öffnung der Schmelzform 1 positioniert und Helium über den Einlass 9 in den Tiegel-Innenraum 10 eingeleitet. Die Elektroden 5; 6 werden durch die zentrale Öffnung des Hitzeschildes 11 in den Innenraum 10 eingeführt und zwischen den Elektroden 5; 6 ein Lichtbogen gezündet, der in Figur 1 durch die Plasmazone 13 als grau hinterlegter Bereich gekennzeichnet ist. Gleichzeitig wird an der Außenseite der Schmelzform 1 ein Vakuum angelegt.

Die Elektroden 5; 6 werden zusammen mit dem Hitzeschild 11 in die in Figur 1 gezeigte seitliche Position gebracht und mit einer Leistung von 600 kW (300 V, 2000 A) beaufschlagt und, um die Körnungsschichten 12; 14 im Bereich der Seitenwandung zu verglasen. Die Plasmazone 13 wird langsam nach unten bewegt und dabei das Quarzglaspulver der Innenkörnungsschicht 14 kontinuierlich und bereichsweise zu einer blasenfreien Innenschicht 16 erschmolzen. Zum Verglasen der Körnungsschichten 12; 14 im Bereich des Bodens werden Hitzeschild 11 und Elektroden 5; 6 in eine zentrale Position gebracht und die Elektroden 5; 6 nach unten abgesenkt.

Beim Sintern der Schicht bildet sich zunächst eine dichte Innenhaut. Danach kann der anliegende Unterdruck (Vakuum) erhöht werden, so dass das Vakuum seine volle Wirkung entfalten kann.

Der Schmelzvorgang wird beendet, bevor die Schmelzfront die Innenwandung der Schmelzform 1 erreicht. Die transparente Innenschicht 16 ist glatt, blasenarm und hat eine mittlere Dicke von etwa 8 mm. Die Außenschicht 12 bleibt mindestens teilweise opak.

Beispiel 5: Herstellung eines Quarzglastiegels mit Innenschicht

Im Folgenden wird eine Abwandlung dieser Verfahrensweise anhand der in **Figur 2** schematisch dargestellten Schmelzvorrichtung erläutert. Sofern in Figur 2 dieselben Bezugsziffern wie in Figur 1 verwendet sind, so sind damit baugleiche oder äquivalente Bauteile und Bestandteile bezeichnet, wie sie oben anhand Figur näher erläutert sind.

Die Schmelzvorrichtung weist hier ein in allen Raumrichtungen (Richtungspfeile 7) verfahrbares Einstreurohr 18 mit auf, das in den Innenraum der Schmelzform 1 ragt und das mit einem Vorratsbehälter 19 verbunden ist. Der Einstreurohr 18 ist mit einem Hosenstück 23 für die Zufuhr von Druckluft – symbolisiert durch den Richtungspfeil 24 – versehen.

Der Vorratsbehälter 19 ist mit Kieselglasgranulat-Teilchen 25 aus reinem, synthetisch hergestelltem und mit Wasserstoff dotiertem Quarzglas gemäß obigen Beispiel 2 gefüllt. Die Kieselglasgranulat-Teilchen 25 haben einheitliche Abmessung ohne Feinanteil und sind dementsprechend hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften definiert und einfach zu handhaben.

Zur Herstellung des Quarzglastiegels wird zunächst eine Außenkörnungsschicht aus kristalliner Körnung aus natürlich vorkommendem und vorab mittels Heißchlorierung gereinigtem Quarzsand mit einer Korngröße im Bereich von 90 µm bis 315 µm geformt.

Anschließend wird auf der Innenwandung der Außenkörnungsschicht mittels des „Lichtbogen-Einstreuverfahrens“ eine transparente und blasenarme Innenschicht 26 erzeugt. Hierzu wird unter anhaltender Rotation der Schmelzform 1 über das Einstreurohr 18 und unter Zufuhr von Druckluft 24 das hochreine Kieselglasgranulat 25 in den Tiegel-Innenraum 10 eingeblasen. Gleichzeitig wird zwischen Kathode 5 und Anode 6 das Plasma 13 (Lichtbogen) gezündet.

Die eingestreuten Kieselglasgranulat-Teilchen 25 gelangen in die Plasmazone 13, werden darin erweicht und mittels des vom Lichtbogen erzeugten Druckes gegen die Innenwandung der Außenkörnungsschicht geschleudert und darauf unter Bildung der Innenschicht 26 aus transparentem Quarzglas aufgeschmolzen. Dabei wird im Bereich der Innenwandung eine Maximaltemperatur von über 2100°C erreicht, so dass die Außenkörnungsschicht zu einer Außenschicht 27 aus opakem Quarzglas gesintert wird. Wegen der einheitlichen Größe und Form der Kieselglasgranulat-Teilchen 25 ergibt sich eine geringe örtliche Streuung und ein definierter Aufbau der Innenschicht 26.

Die Innenschicht 26 des so hergestellten Quarzglastiegels hat eine mittlere Dicke von 2,5 mm. Sie ist glatt, blasenarm und mit der Außenschicht 27 aus opakem Quarzglas fest verbunden.

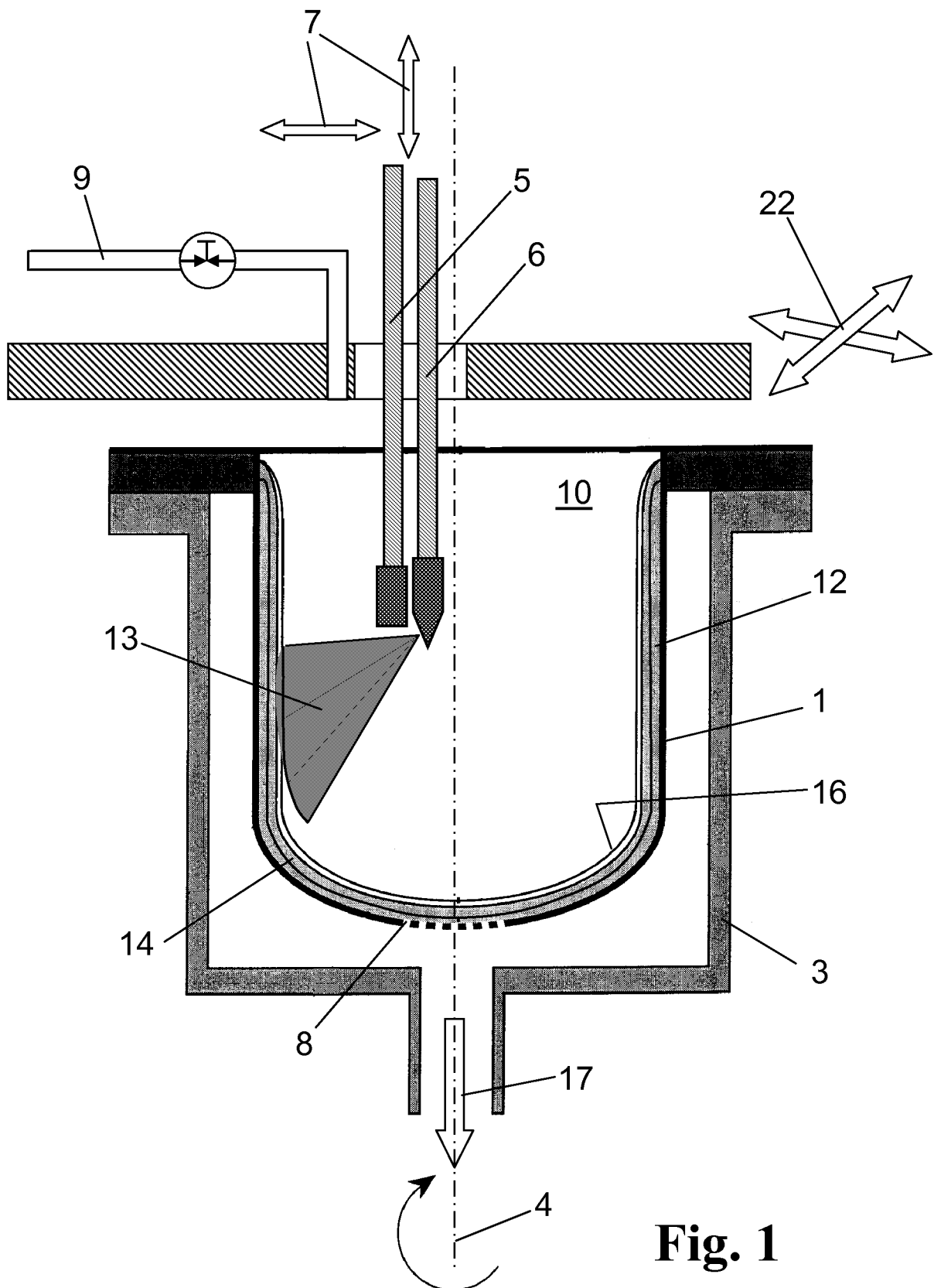
Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung eines Quarzglasriegels zum Ziehen eines Einkristalls, indem in einer Schmelzform (1) eine Körnungsschicht (12; 14)
5 ausgeformt und diese unter Bildung des Quarzglasriegels gesintert oder geschmolzen wird, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil der Körnungsschicht (12; 14) aus einem Kieselglasgranulat erzeugt wird, dessen Herstellung folgende Verfahrensschritte umfasst:
 - (a) mechanisches Verdichten von Kieselsäurepulver mittels eines Walzenbrikettierverfahrens unter Bildung von Formpresslingen mit im Wesentlichen einheitlicher, sphäroidischer Morphologie, und
10
 - (b) thermisches Verdichten der Formpresslinge oder Fragmente derselben zu dem Kieselglasgranulat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formpresslinge einen mittleren Äquivalentdurchmesser im Bereich von 1 bis 5 mm
15 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Formpresslinge ein mittleres Volumen im Bereich von 1 bis 100 mm³ aufweisen.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Formpresslinge eine mittlere spezifische Dichte im Bereich von 0,6 bis 1,3 g/cm³ aufweisen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formpresslinge vor dem Sintern oder Schmelzen zerkleinert werden.
25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Formpresslinge vor dem thermischen Verdichten gemäß Verfahrensschritt (b) zerkleinert werden.

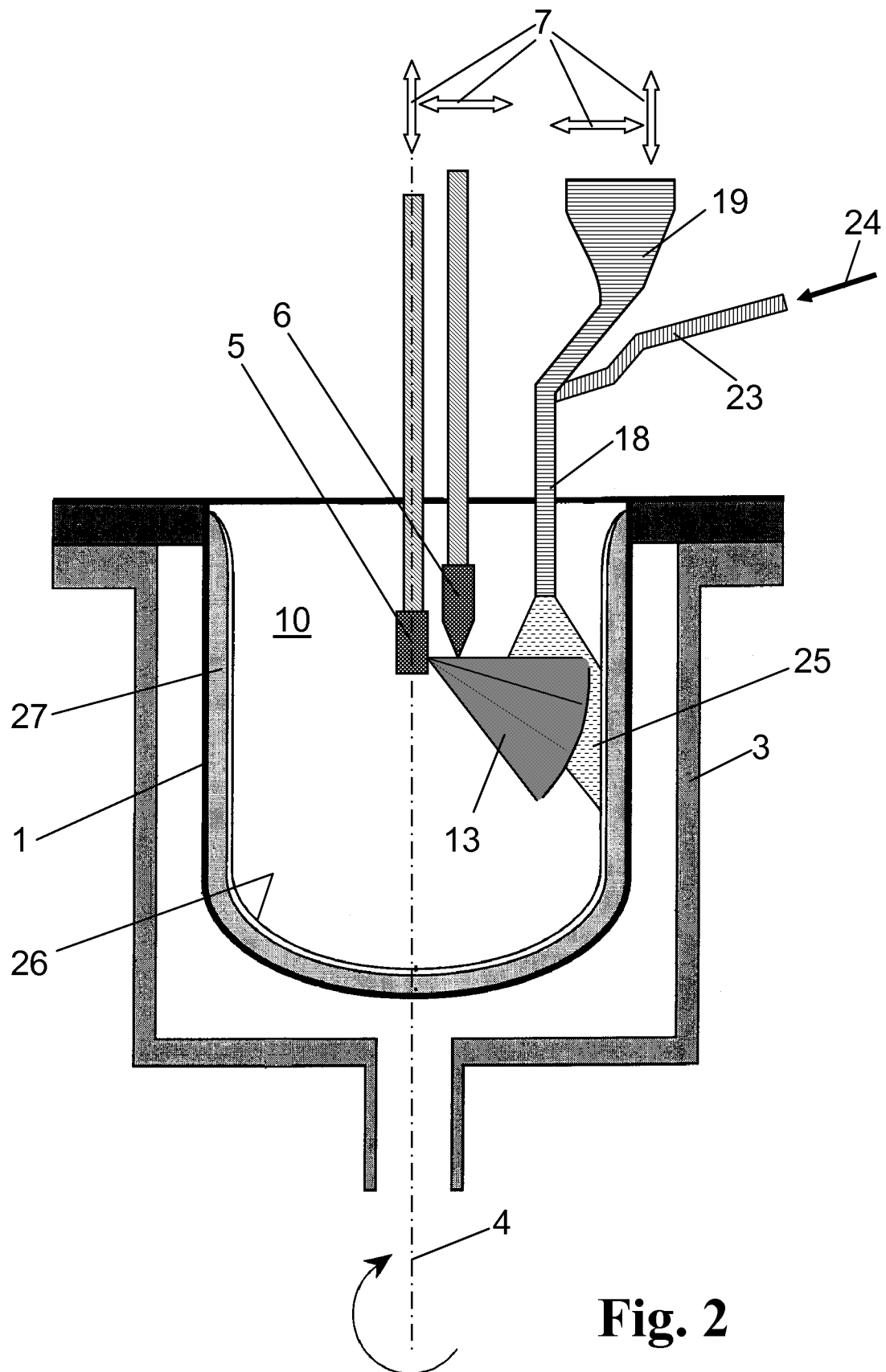
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zerkleinerten Formpresslinge ein SiO_2 -Granulat mit einer Schüttdichte im Bereich von mehr als $0,45 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise von $0,8$ bis $1,1 \text{ g/cm}^3$, bilden.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formpresslinge oder Fragmente derselben vor dem thermischen Verdichten gemäß Verfahrensschritt (b) in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt werden.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Verdichten der Formpresslinge oder von Fragmenten derselben zu Kieselglasgranulat gemäß Verfahrensschritt (b) unter einer Atmosphäre erfolgt, die mindestens 30 Vol.-% Helium enthält und/oder unter einem Unterdruck von $0,5 \text{ bar}$ oder weniger.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kieselglasgranulat-Teilchen eingesetzt werden, die aus mit Wasserstoff dotiertem Quarzglas bestehen.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat als Außenkörnungsschicht auf einer Innenwandung der Schmelzform aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Außenschicht aus mindestens teilweise opakem Quarzglas gesintert wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat als Zwischenkörnungsschicht auf einer Außenkörnungsschicht aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Zwischenschicht oder zu einer Tiegelwandungs-Außenschicht aus mindestens teilweise opakem Quarzglas gesintert wird.

- 5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat zum Sintern oder Schmelzen einem Lichtbogen zugeführt, darin erschmolzen und auf einer Innenwandung eines tiegelförmigen Basiskörpers aus Quarzglas unter Bildung einer Tiegelwandungs-Innenschicht aus transparentem Quarzglas aufgeschleudert wird.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Verfahrensschritt (b) thermisch verdichtete Kieselglasgranulat als Innenkörnungsschicht auf einer Innenwandung eines tiegelförmigen Basiskörpers aufgebracht und zu einer Tiegelwandungs-Innenschicht aus transparentem Quarzglas auf dem Basiskörper erschmolzen wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein poröser tiegelförmiger Basiskörper aus dem Kieselglasgranulat eingesetzt wird, und dass die Innenkörnungsschicht unter Anlegen eines Unterdrucks zu der Tiegelwandungs-Innenschicht gesintert wird.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kieselglasgranulat-Teilchen eingesetzt werden, deren Durchmesser von einem Nominaldurchmesser um maximal 10% abweicht.

1/2



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03B19/09 C03B19/06
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)
C03B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/46077 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; SHINETSU QUARTZ PROD [JP]; WERDECKER WALTRAUD) 28 June 2001 (2001-06-28) page 2, lines 1-3; claims 10,15,16 page 4, line 15 - page 5, line 15 page 6, lines 5-12 page 9, lines 15-28	1-16
Y	DE 10 2007 049158 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16 April 2009 (2009-04-16) cited in the application paragraphs [0020], [0024], [0026], [0032]; claim 1	1-16
A	DE 197 81 419 B4 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 20 August 2009 (2009-08-20) claims 7,17; figure 2	1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2011

Date of mailing of the international search report

28/04/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, Sophie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052177

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1 051333 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 27 February 1989 (1989-02-27) abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0146077	A1	28-06-2001	CN 1341080 A 20-03-2002
			DE 19962449 A1 12-07-2001
			EP 1159227 A1 05-12-2001
			JP 2003517990 T 03-06-2003
			NO 20006376 A 25-06-2001
			TW 1229055 B 11-03-2005
			US 2003041623 A1 06-03-2003

DE 102007049158	A1	16-04-2009	NONE

DE 19781419	B4	20-08-2009	AU 1310197 A 01-08-1997
			DE 19600299 A1 10-07-1997
			WO 9725285 A1 17-07-1997
			HR 970003 A2 28-02-1998
			TR 9801286 T2 21-10-1998
			ZA 9700040 A 03-07-1998

JP 1051333	A	27-02-1989	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C03B19/09 C03B19/06
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C03B C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/46077 A1 (HERAEUS QUARZGLAS [DE]; SHINETSU QUARTZ PROD [JP]; WERDECKER WALTRAUD) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Seite 2, Zeilen 1-3; Ansprüche 10,15,16 Seite 4, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 15 Seite 6, Zeilen 5-12 Seite 9, Zeilen 15-28	1-16
Y	DE 10 2007 049158 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 16. April 2009 (2009-04-16) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0020], [0024], [0026], [0032]; Anspruch 1	1-16
A	DE 197 81 419 B4 (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 20. August 2009 (2009-08-20) Ansprüche 7,17; Abbildung 2	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Creux, Sophie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052177

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>JP 1 051333 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD)</p> <p>27. Februar 1989 (1989-02-27)</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0146077	A1	28-06-2001	CN 1341080 A 20-03-2002
			DE 19962449 A1 12-07-2001
			EP 1159227 A1 05-12-2001
			JP 2003517990 T 03-06-2003
			NO 20006376 A 25-06-2001
			TW 1229055 B 11-03-2005
			US 2003041623 A1 06-03-2003

DE 102007049158	A1	16-04-2009	KEINE

DE 19781419	B4	20-08-2009	AU 1310197 A 01-08-1997
			DE 19600299 A1 10-07-1997
			WO 9725285 A1 17-07-1997
			HR 970003 A2 28-02-1998
			TR 9801286 T2 21-10-1998
			ZA 9700040 A 03-07-1998

JP 1051333	A	27-02-1989	KEINE
