

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-519624

(P2013-519624A)

(43) 公表日 平成25年5月30日(2013.5.30)

(51) Int.Cl.

C30B 29/06 (2006.01)  
C03B 20/00 (2006.01)  
C30B 15/10 (2006.01)

F 1

C30B 29/06  
C03B 20/00  
C30B 15/10

502B  
H

テーマコード(参考)

4G014  
4G077

(43) 公表日 平成25年5月30日(2013.5.30)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-553284 (P2012-553284)  
(86) (22) 出願日 平成23年2月15日 (2011.2.15)  
(85) 翻訳文提出日 平成24年9月7日 (2012.9.7)  
(86) 國際出願番号 PCT/EP2011/052177  
(87) 國際公開番号 WO2011/101327  
(87) 國際公開日 平成23年8月25日 (2011.8.25)  
(31) 優先権主張番号 102010008162.0  
(32) 優先日 平成22年2月16日 (2010.2.16)  
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 507332918  
ヘレウス クヴァルツグラース ゲゼル  
シャフト ミット ベシュレンクテル ハ  
フツング ウント コンパニー コマンデ  
ィートゲゼルシャフト  
Heraeus Quarzglas G  
mbH & Co. KG  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ クヴァルツ  
シュトラーセ 8  
Quarzstrasse 8, D-6  
3450 Hanau, Germany  
(74) 代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】石英ガラスるつぼの製造法

## (57) 【要約】

本発明は、溶融鋳型内に粒子層を形成させ、該粒子層を石英ガラスるつぼの形成下に焼結又は溶融させることによる、単結晶引上げ用石英ガラスるつぼの公知の製造法をベースとしている。高純度である点で傑出しており、かつ、気泡不含となるように再現性よく調節することを可能にするばかりでなく、所定の均一な細孔性をも可能にする、石英ガラスるつぼのための石英ガラスの廉価な製造を提供するために、本発明によれば、該粒子層の少なくとも一部をシリカガラス顆粒から作製し、その製造が以下の方法工程を含むことが提案される：実質的に均一な回転橍円状のモルホロジーを有する圧縮成形体の形成下に、シリカ粉末をロールプリケッティング法を用いて機械的に圧密化する工程、及び該圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片を熱的に圧密化し、シリカガラス顆粒にする工程。

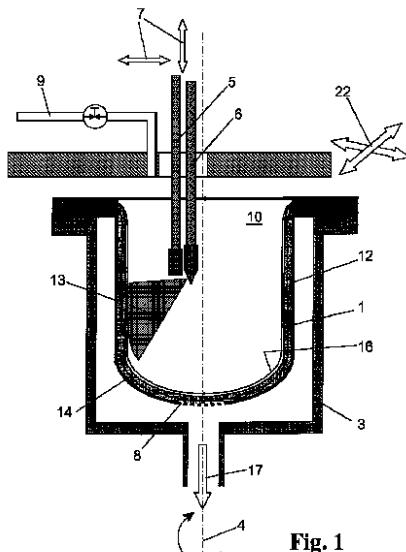


Fig. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

溶融鋳型(1)内に粒子層(12；14)を形成させ、かつ該粒子層(12；14)を石英ガラスるつぼの形成下に焼結又は溶融させることによる、単結晶引上げ用石英ガラスるつぼの製造法において、該粒子層(12；14)の少なくとも一部をシリカガラス顆粒から作製し、その製造が以下の方法工程：

(a) 実質的に均一な回転楕円状のモルホロジーを有する圧縮成形体の形成下に、シリカ粉末をロールブリケッティング法を用いて機械的に圧密化する工程、及び

(b) 該圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片を熱的に圧密化し、シリカガラス顆粒にする工程

10

を含むことを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

圧縮成形体が1～5mmの範囲内の平均相当径を有する、請求項1記載の方法。

**【請求項 3】**

個々の圧縮成形体が1～100mm<sup>3</sup>の範囲内の平均体積を有する、請求項1又は2記載の方法。

**【請求項 4】**

個々の圧縮成形体が0.6～1.3g/cm<sup>3</sup>の範囲内の平均密度を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 5】**

圧縮成形体を焼結又は溶融の前に解碎する、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 6】**

圧縮成形体を方法工程(b)による熱的な圧密化の前に解碎する、請求項5記載の方法。

**【請求項 7】**

解碎された圧縮成形体が、0.45g/cm<sup>3</sup>を上回る、有利には0.8～1.1g/cm<sup>3</sup>の範囲内の嵩密度を有するSiO<sub>2</sub>顆粒を形成する、請求項5又は6記載の方法。

**【請求項 8】**

圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片を、方法工程(b)による熱的な圧密化の前に塩素含有雰囲気中で処理する、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 9】**

方法工程(b)による圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片からシリカガラス顆粒への熱的な圧密化を、ヘリウム少なくとも30体積%を含有する雰囲気下に、及び/又は0.5バール又はそれを下回る減圧下に行う、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 10】**

水素ドープされた石英ガラスからなるシリカガラス顆粒粒子を使用する、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 11】**

方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を外部粒子層として溶融鋳型の内壁上に施与し、かつ焼結して、少なくとも部分的に不透明な石英ガラスからのるつぼ内壁外部層にする、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 12】**

方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を中間粒子層として外部粒子層上に施与し、かつ焼結して、るつぼ内壁中間層か、又は少なくとも部分的に不透明な石英ガラスからのるつぼ内壁外部層にする、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項 13】**

方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を、焼結又は溶融の際にアークに供し、この内で溶融させ、かつ石英ガラスからのるつぼ形の基体の内壁に、透明な

20

30

40

50

石英ガラスからのるつぼ内壁内部層の形成下に衝突させる、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項14】**

方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を、内部粒子層としてるつぼ形の基体の内壁上に施与し、かつ該基体上で溶融させて、透明な石英ガラスからのるつぼ内壁内部層にする、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項15】**

シリカガラス顆粒からの多孔質のるつぼ形の基体を使用し、かつ内部粒子層を減圧の適用下に焼結してるつぼ内壁内部層にする、請求項14記載の方法。

**【請求項16】**

直径が公称直径から最大で10%の偏差を示すシリカガラス顆粒粒子を使用する、請求項1から15までのいずれか1項記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、溶融鋳型内に粒子層を形成させ、かつ該粒子層を石英ガラスのつぼの形成下に焼結又は溶融させることによる、単結晶引上げ用石英ガラスのつぼの製造法に関する。

**【0002】**

石英ガラスのつぼは、いわゆるチョクラルスキー法による単結晶引上げの際の金属融液の収容に用いられる。その製造は、通常は溶融鋳型の内壁にSiO<sub>2</sub>粒子からの層を作製し、これをアーク(プラズマ)の使用下に加熱し、その際に焼結して石英ガラスのつぼにすることにより行われる。このような石英ガラスのつぼの内壁は、通常は不透明な石英ガラスからの断熱外部層により形成されており、該断熱外部層は可能な限り気泡不含の透明な石英ガラスからの内部層を備えている。

**【0003】**

透明な内部層は引上げ法の際にシリコン融液と接触し、高い機械的、化学的及び熱的負荷下におかれる。この内部層内に残留した気泡は温度及び圧力の影響下に成長し、最終的には破裂する可能性があり、それにより破片及び不純物がシリコン融液に達し、それにより無転位のシリコン単結晶の収量が低下してしまう。

**【0004】**

シリコン融液の腐食攻撃を低減させ、かつこれに付随してつぼ内壁からの不純物の放出を最小化するために、内部層は可能な限り均質でかつ気泡が少ない。それに対して、外部層には断熱の目的で通常は可能な限り微細な多孔性の一様な不透明性が求められる。

**【0005】**

従来技術

D E 1 0 2 0 0 8 0 3 0 3 1 0 B 3 から、冒頭に記載した種類の方法は公知である。この場合、石英ガラスのつぼの製造の際に真空溶融鋳型が用いられる。この鋳型内に、成形型の使用下に層厚約12mmの機械的に強化された珪砂からの回転対称のるつぼ形の粒子層が形成され、次いで該粒子層上に、同様に成形型の使用下に、合成により製造された石英ガラス粉末からの内部粒子層が形成される。

**【0006】**

合成石英ガラス粉末は50~120μmの範囲内の粒度を有しており、その際、平均粒度は約85μmである。内部粒子層の平均層厚は約12mmである。粒子層の焼結は、内側から外側に向かって溶融鋳型内部でのアークの発生により行われるため、微粒状の石英ガラス粉末がまず焼結されて、緻密なガラス層が形成される。

**【0007】**

この種の合成石英ガラス粉末の製造に関しては、ゾル-ゲル法及び造粒法が公知である。例えばD E 1 0 2 4 3 9 5 3 A 1には、石英ガラスの製造の際にフィルターダストとして生じるような熱分解により製造されたSiO<sub>2</sub>粉末からの懸濁液から出発した造粒によって、合成石英ガラス粉末を製造することが提案されている。この場合、ルーズなSiO

10

20

30

40

50

<sub>2</sub>煤ダストから水への混入及び均質化によってまず懸濁液が生成され、該懸濁液は湿式造粒法により処理されて  $\text{SiO}_2$  顆粒となり、該顆粒は乾燥及び精製の後に塩素含有雰囲気中での加熱により焼結され、平均直径  $140 \mu\text{m}$  の緻密な石英ガラス粒子となる。

#### 【0008】

公知の増成造粒法は多数の方法工程を必要とし、その一部は、例えば多孔質  $\text{SiO}_2$  顆粒の乾燥のように時間がかかり、かつ高いエネルギー需要を伴うものである。

#### 【0009】

この欠点は、微粒状の出発粉末を、機械的に - 滑剤又はバインダーも使用して - ロール締固めにより凝集及び圧密化させてより粗い粒子にする造粒法により回避される。このような方法は、例えば WO 2007/085511A1 及び DE 102007031633A1 に記載されている。ここで、微粒状のシリカ粉末は、平滑であってもよいし異形形成されていてもよい逆方向に回転するロールの間を通過し、ここで圧密化されて  $\text{SiO}_2$  顆粒となり、該顆粒はいわゆる「クラスト(Schuelpen)」の形で生じる。これは多少なりともストリップ状の構造物を形成しており、該構造物は通常は解碎されてサイズに応じて分級される。これから製造された顆粒は、典型的には  $185 \sim 700 \text{ g} / \text{l}$  の範囲内のタップ密度を有する。

#### 【0010】

クラスト破片を、ハロゲン含有雰囲気中で  $400 \sim 1100$  の範囲内の温度で乾燥させ、かつ  $1200 \sim 1700$  の範囲内で緻密焼結させて「シリカガラス顆粒」にすることができる。

#### 【0011】

EP 2014622A1 には、このようにしてクラストの解碎及び焼結により製造された緻密焼結シリカガラス顆粒が記載されており、該顆粒は実質的に気泡不含である。個々の顆粒は  $10 \sim 140 \mu\text{m}$  の範囲内の直径及び  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満の比表面積を有する。

#### 【0012】

DE 102007049158A1 には、高純度石英ガラスからの多数の種々の部材の製造のための、とりわけジャケット管、るつぼ、半導体装置及びガラスロッドの製造のための、このような  $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$  の直径及び  $50 \text{ 質量 ppm}$  未満の不純物含分を有する「シリカガラス顆粒」の使用可能性について言及されている。

#### 【0013】

シリカガラス「クラスト」又はその破片によって、高められた比重を有するダストの少ない易流動性の「シリカガラス顆粒」が生じる。該顆粒は、基本的に高純度石英ガラス製品の廉価な製造には好適である。しかしながら、石英ガラスの均質性に対して特に高い要求を伴う適用に関しては、出発材料について改善の余地があることが判明した。

#### 【0014】

##### 技術的な課題提起

本発明は、石英ガラスるつぼのための石英ガラスの廉価な製造を可能にし、高純度である点で傑出してあり、かつ、気泡不含となるように再現性よく調節することを可能にするばかりでなく、所定の均一な細孔性をも可能にする方法を提示するという課題に基づく。

#### 【0015】

前記課題は、冒頭で述べた形式の方法から出発して、粒子層の少なくとも一部をシリカガラス顆粒から作製し、その製造が以下の方法工程：

- (a) 実質的に均一な回転楕円状のモルホロジーを有する圧縮成形体の形成下に、シリカ粉末をロールブリケッティング法を用いて機械的に圧密化する工程、及び
- (b) 該圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片を熱的に圧密化し、シリカガラス顆粒にする工程

を含むことにより解決される。

#### 【0016】

方法工程 (a) により準備されるシリカ粉末は、例えば熱分解により製造された微粒状  $\text{SiO}_2$  として、離散的な  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子からなるいわゆる「煤ダスト」の形で存在して

10

20

30

40

50

おり、該粒子は取扱性の改善のために例えば噴霧造粒により部分的に凝集していてもよい。

【0017】

ロールブリケッティングの場合、プレスロールは相互に向き合って延びる相応する成形ポケットを有しており、該成形ポケットはプレスロールが回転すると双方が外部に対しても閉じ、その際、回転時に互いに接した成形ポケット間に閉じこめられたシリカ粉末からタブレット状の圧縮成形体が作製される。該圧縮成形体は、成形ポケットの内部形状に応じて通常は鏡面対称であり、かつ回転橈円状で均一な形状、特に球状又は扁球（扁平）橈円体、又は円筒形にまで伸びた（扁長）橈円体で存在している。

【0018】

このようにして、圧縮成形体が廉価にかつ高純度で、その上サイズ、形状及び密度に関して再現性よく得られる。

【0019】

圧縮成形体の密度はロール圧により調節可能である。プレスロールによるロールコンパクティングの場合には、 - クラスト法とは異なり - 熱分解法シリカ粉末に一方向のプレス圧をかけるため、成形ポケット内に閉じこめられたシリカ粉末は全面的に作用するプレス圧を受け、これにより空間的に均一な圧密化がもたらされる。ロール圧間隔の範囲内で変動可能な密度の調節、及び結果として生じるその空間的に均一な分布によって、圧縮成形体に対して密度に敏感な後加工を行った場合であっても、例えば圧縮成形体の材料の加熱により所定の気泡性又は透明度を有する石英ガラスが達成されることが望まれるような焼結プロセスにおいて、最終製品を容易に再現性よく製造することができようになる。

10

20

【0020】

本発明による方法の場合、該圧縮成形体 - 又はその破片 - は、るつぼを製造するための石英ガラスを製造する際に原材料として使用される。この場合、該圧縮成形体において密度が可能な限り均一に分布していることは、有利であってかつその上、石英ガラスのつぼのそれぞれの内壁範囲内で、気泡不含となるようにすべきか、又は細孔性となるようにすべきかといった調節とは無関係である。

【0021】

圧縮成形体の予め設定された密度に応じて、透明なシリカガラス顆粒への熱的な圧密化か、もしくは気泡含有シリカガラス顆粒への熱的な圧密化のいずれかが有利である。ロールブリケッティング法の場合、ロール圧が高いと圧縮成形体の内部密度が高くなるため、熱的な圧密化における高い密度、及び石英ガラスネットワークの迅速な形成が助長される。一方でロールブリケッティング法の場合、ロール圧が低いと圧縮成形体の内部密度は比較的低くなり、この比較的低い内部密度によって熱的な圧密化の際に独立気泡が形成され、かつ焼結の際に細孔の発生が促進される。

30

【0022】

これに補足して、多孔質  $\text{SiO}_2$  顆粒の熱的な圧密化の際の良好な再現性は、圧縮成形体の均一でかつ十分に定義されたモルホロジーにも起因し得る。

【0023】

圧縮成形体の熱的な圧密化の後に得られる合成石英ガラスからのシリカガラス顆粒粒子は比較的大きな体積を示し、これによって石英ガラス製造の生産性及び経済性がさらに改善される。この比較的大きな「予備ガラス化された体積」によって、該シリカガラス顆粒を焼結して比較的容易にかつ均質に不透明な石英ガラスにすることや、溶融して透明な石英ガラスにすることができるようになる。

40

【0024】

該シリカガラス顆粒は傑出して高純度であるため、焼結又は溶融の際に石英ガラスの結晶化及び気泡成長を防止することができる。

【0025】

有利には、圧縮成形体は 1 mm ~ 5 mm の範囲内の平均相当径を有する。

【0026】

50

1 mm 未満の直径は、典型的な合成石英ガラス粒子の直径のサイズオーダーである。圧縮成形体及びそれから作製されたシリカガラス顆粒の直径がこれよりも大きい場合には、予備ガラス化された体積が比較的大きいことに基づき、より高い生産利益が認められる。5 mm を超える相当径を有する圧縮成形体は広い間隔を有する堆積物を生じるが、この広い間隔は透明性又は細孔性を目的とした焼結の場合には不利であることが判明した。このような大きな圧縮成形体の破片は容易に使用可能ではあるものの、均一なモルホロジーを有していない。

## 【0027】

相当径とは、ここでは単に粒子サイズ（篩目開き）を指す。

## 【0028】

個々の圧縮成形体が  $1 \sim 100 \text{ mm}^3$  の範囲内の平均体積を有する場合に有利であることが実証された。

10

## 【0029】

平均体積が  $1 \text{ mm}^3$  未満である場合には、方法の経済性及び空間密度の均一性に関して言及すべき利点は生じない。体積の大きな圧縮成形体は外側から内側へ向かって著しい密度勾配を示すことがあり、これは製造すべき石英ガラスの気泡不含性に影響を及ぼし得る。従って、 $100 \text{ mm}^3$  を上回る平均体積を有する圧縮成形体は不利である。

## 【0030】

特に、製造すべき石英ガラスの気泡不含性に関して、個々の圧縮成形体が  $0.6 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲内の平均密度を有する場合に有利であることが判明した。

20

## 【0031】

圧縮成形体の密度が高いことによって、多孔質  $\text{SiO}_2$  顆粒からシリカガラス顆粒への再現性のよい気泡不含の熱的な圧密化が容易になる。

## 【0032】

ロールブリケッティング法により圧縮成形体を製造する場合には、経済的又は技術的な考慮から、個々の圧縮成形体の体積に関する最適水準が生じることができ、この最適水準はシリカガラス顆粒粒子のサイズ及び体積に関する最適水準の上位にある。

## 【0033】

この場合、圧縮成形体を、焼結又は溶融の前に、特に有利には方法工程 (b) による熱的な圧密化の前に解碎することが有利である。

30

## 【0034】

圧縮成形体の解碎により、顆粒の特に高い嵩密度を達成することができる。有利には、解碎された圧縮成形体は、 $0.45 \text{ g/cm}^3$  を上回る、有利には  $0.8 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$  の範囲内の嵩密度を有する  $\text{SiO}_2$  顆粒を形成する。

## 【0035】

この場合、堆積物が密であることに加え、個々の顆粒粒子ないしその破片の密度が高いことも、DIN ISO 697 (1984) により測定される高い嵩密度に寄与する。嵩密度が高いことによって、石英ガラスへの溶融及び焼結が容易になる。

## 【0036】

石英ガラスの高い純度及び気泡不含性の意味で、圧縮成形体又はその破片を方法工程 (b) による熱的な圧密化の前に塩素含有雰囲気中で処理する方法様式は有利である。

40

## 【0037】

$800 \sim 1200$  の範囲内の高められた温度で処理が行われると、不純物が排除され、かつヒドロキシ基が実質的に除去される。

## 【0038】

製造すべき石英ガラスの高い気泡不含性又は均一な細孔性に関して、方法工程 (b) によるシリカガラス顆粒への圧縮成形体又は該圧縮成形体の破片の熱的な圧密化が、ヘリウム少なくとも 30 体積 % を含有する雰囲気下に、及び / 又は 0.5 バール又はそれを下回る減圧下に行われる場合に有利であることが実証された。

## 【0039】

50

さらに、水素ドープされた石英ガラスからなるシリカガラス顆粒粒子が使用される場合に有利であることが実証された。

【0040】

水素は石英ガラス中で比較的容易に拡散するガスであり、加熱すると放出される。シリカガラス顆粒を焼結又は溶融した場合、流出する水素は、存在するガス状酸素とH<sub>2</sub>Oの形成下に反応し、このH<sub>2</sub>Oはヒドロキシル基の形で石英ガラス中に可溶である。これにより、気泡不含の焼結又は溶融が容易になる。

【0041】

圧縮成形体の熱的な圧密化の際には、該圧密化を水素含有雰囲気下に実施することによって水素負荷を行うことができる。

10

【0042】

該シリカガラス顆粒は、透明な石英ガラス及び細孔性の石英ガラスの製造に好適である。これに関して、方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を外部粒子層として溶融鋳型の内壁上に施与し、かつ焼結して、少なくとも部分的に不透明な石英ガラスからのるつぼ内壁外部層にするのが有利であることが実証された。

【0043】

るつぼ内壁外部層の形成には、有利には細孔性の不完全に圧密化されたシリカガラス顆粒が使用される。

【0044】

それとは別に、又はこれに補足的に、方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒は中間粒子層として外部粒子層上に施与され、かつ焼結されて、るつぼ内壁中間層か、又は少なくとも部分的に不透明な石英ガラスからのるつぼ内壁外部層にされる。

20

【0045】

るつぼ内壁の溶融の際に内側から外側へと進行する溶融前線が、中間粒子層を完全に通過するか又は部分的にのみ通過するか否かに応じて、中間粒子層は、るつぼ内壁の内側に中間層を形成するか、もしくはるつぼ内壁外部層を形成する。これらの層を製造する際には、同様に有利には不完全に圧密化された細孔性のシリカガラス顆粒が使用される。

【0046】

有利には、方法工程(b)により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒は、内部粒子層としてるつぼ形の基体の内壁上に施与され、かつ該基体上で溶融されて、透明な石英ガラスからのるつぼ内壁内部層となる。

30

【0047】

ここで、石英ガラスからか又は石英ガラス粒子からのるつぼ形の基体には、目的に応じた使用の際に、該基体の石英ガラス中に含まれている場合により存在する不純物に対する拡散バリアとして作用する、透明な石英ガラス層が付与される。さらに、るつぼ内壁内部層によって基体の表面状態が改善される。

【0048】

この場合有利には、シリカガラス顆粒からのるつぼ形の多孔質基体が使用され、その際、内部粒子層は減圧の適用下に焼結されて、るつぼ内壁内部層となる。

【0049】

この場合、内部層の製造のために、まず、比較的低密度のシリカガラス顆粒からの多孔質SiO<sub>2</sub>粒子層が真空化可能な溶融鋳型の内壁上に作製され、かつ、この上に比較的高密度のシリカガラス顆粒からのもう1つの粒子層が施与される。内側から外側へ向かって粒子層を焼結させる際に、溶融鋳型の外側から真空が適用される。この本発明による方法に基づいて作製される比較的高密度のシリカガラス顆粒からのるつぼ内壁内部層は、純度の高さ及び気泡含有性の低さが顕著であり、かつ再現性があり、かつ層厚が大きくて経済的に製造可能である。

40

【0050】

それに対して、上でさらに説明されている通り、比較的低密度のシリカガラス顆粒は、少なくとも外部範囲は不透明でありかつ均一な多孔性が顕著であるような外部層をもたら

50

す。

#### 【0051】

このような石英ガラスるつぼを製造するための、これとは異なるが同様に有利である方法変法の場合、方法工程（b）により熱的に圧密化されたシリカガラス顆粒を、焼結又は溶融の際にアークに供し、この中で溶融させ、かつ石英ガラスからのるつぼ形の基体の内壁に、透明な石英ガラスからのるつぼ内壁内部層の形成下に衝突させることが予定される。

#### 【0052】

この場合、縦軸の周囲で回転するるつぼ基体の内部空間の内側でアーク点火が行われる。この中にシリカガラス顆粒が散布され、この中で溶融し、かつアーク圧の作用下に基体の内壁に衝突し、そこで透明な石英ガラスからのるつぼ内壁内部層の形成下に付着する。散布されるシリカガラス顆粒粒子のサイズ及びアーク中でのその着地点に応じて、散布される粒子の多様な溶融度及び顯著な拡散が生じ得る。散布されるシリカガラス顆粒粒子の粒度が均一であることによって、アーク中での着地点が所定の通りとなるばかりでなく溶融度も均一となり、これによってるつぼ内壁内部層の製造の再現性が高まる。

#### 【0053】

有利には、直径が公称直径から最大で10%の偏差を示すシリカガラス顆粒粒子が使用される。

#### 【0054】

均一な直径を有するシリカガラス顆粒粒子は、類似の焼結拳動及び溶融拳動を示す。さらに、この種の粒子の堆積物は比較的低い嵩密度を有するため、反応性ガスでの処理又は脱気をより容易に行うことができる。

#### 【0055】

##### 実施例

以下に、本発明を実施例及び図をもとに詳説する。ここで詳細には、図1は、本発明の第一の方法変法をもとにシリカガラス顆粒を使用して石英ガラスるつぼを製造するための溶融装置の概略図を示し、かつ

図2は、第二の方法変法をもとにシリカガラス顆粒を使用して作製された透明な内部層を有する石英ガラスるつぼを製造するための溶融装置の概略図を示す。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0056】

【図1】本発明の第一の方法変法をもとにシリカガラス顆粒を使用して石英ガラスるつぼを製造するための溶融装置の概略図。

【図2】第二の方法変法をもとにシリカガラス顆粒を使用して作製された透明な内部層を有する石英ガラスるつぼを製造するための溶融装置の概略図。

#### 【実施例】

#### 【0057】

##### 実施例1：合成シリカガラス顆粒の製造

$\text{SiC}_{1.4}$ の火炎加水分解により、微粒状の熱分解法シリカを製造する。このために、火炎加水分解バーナーに燃料ガスとして酸素及び水素を供給し、かつ $\text{SiO}_2$ 粒子形成のための装入原料として $\text{SiC}_{1.4}$ 含有ガス粒を供給する。 $\text{SiO}_2$ 一次粒子のサイズはナノメートル範囲であり、その際、複数の一次粒子が反応帯域内で集合し、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内のBETによる比表面積を有する多少なりとも球状の凝塊体もしくは凝集体の形で生じる。

#### 【0058】

高純度の合成シリカを市販のロールブリケッティング装置を用いて圧密化し、以下の特性を有するタブレット形の回転樁円状圧縮体にする：

形状：扁平樁円形

相当径：3 mm

体積：20 mm<sup>3</sup>

10

20

30

40

50

密度 : 1 . 2 g / cm<sup>3</sup>

【 0 0 5 9 】

該圧縮成形体は、約 50 m<sup>2</sup> / g ( BET ) の比表面積及び約 0 . 7 g / cm<sup>3</sup> の嵩密度を有する SiO<sub>2</sub> 顆粒を形成している。次いで、該圧縮成形体を解碎機で解碎し、篩で分級する。120 ~ 600 μm の粒度範囲分を下記の通りさらに処理し；かつ不適合フラクションをロールブリケッティング装置のシリカ装入原料に混ぜる。

【 0 0 6 0 】

このようにして作製された SiO<sub>2</sub> 顆粒は破片からなり、かつ約 50 m<sup>2</sup> / g ( BET ) の比表面積、及び、未解碎の顆粒よりも高い約 0 . 9 g / cm<sup>3</sup> の嵩密度を有する。

【 0 0 6 1 】

次いで、該顆粒を高炉中で温度約 850 で処理期間 6 h の間 HCl 含有雰囲気に曝し、その際不純物及びヒドロキシル基を排除することによって精製する。処理された SiO<sub>2</sub> 顆粒は、200 質量 ppm 未満の Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu 及び Mn の不純物の全含分及び 30 質量 ppm のヒドロキシル基含分を有する。

【 0 0 6 2 】

そのようにして処理された SiO<sub>2</sub> 顆粒を、次いで黒鉛型に入れ、真空焼結によりガラス化する。この場合、この型を 1600 の焼結温度に加熱し、この焼結温度に達した後約 60 分間保持する。

【 0 0 6 3 】

冷却後、多少なりともルーズに連続しているガラス質の SiO<sub>2</sub> 粒子からの塊状物が得られ、この塊状物はわずかな圧力で分離し得る。そのようにして得られたシリカガラス顆粒は、約 100 ~ 500 μm の範囲内の相当径及び 1 m<sup>2</sup> / g 未満の比表面積 ( BET による ) を有するガラス質の気泡不含の石英ガラス粒子からなる。

【 0 0 6 4 】

追加的に、このシリカガラス顆粒を温度 800 で 5 h の期間にわたって水素含有雰囲気に曝すことによって水素処理する。

【 0 0 6 5 】

実施例 2 : 合成シリカガラス顆粒の製造

高純度の合成シリカを市販のロールブリケッティング装置を用いて圧密化し、以下の特性を有する球状の圧縮成形体にする :

形状 : 扁長楕円形

相当径 : 1 . 5 mm

体積 : 2 . 5 mm<sup>3</sup>

密度 : 1 . 2 g / cm<sup>3</sup>

【 0 0 6 6 】

このようにして作製された SiO<sub>2</sub> 顆粒は同一の形状及びサイズを有する縦長の圧縮成形体からなり、かつ約 50 m<sup>2</sup> / g ( BET ) の比表面積及び約 0 . 7 g / cm<sup>3</sup> の比較的低い嵩密度を有する。これを、上で実施例 1 をもとに記載されている通りに精製し、かつ熱的に圧密化する。

【 0 0 6 7 】

真空焼結後に得られたシリカガラス顆粒は、均一な寸法 ( 微細分なし ) 及び 1 m<sup>2</sup> / g 未満の比表面積 ( BET による ) を有するガラス質の気泡不含の石英ガラス粒子からなる。

【 0 0 6 8 】

実施例 3 : 合成シリカガラス顆粒の製造

実施例 1 をもとに説明されている通りに、高純度の合成シリカをロールブリケッティング装置を用いてタブレット形の回転楕円状圧縮体へと加工し、解碎し、かつ精製する。

【 0 0 6 9 】

その後に得られた SiO<sub>2</sub> 顆粒を、次いで黒鉛型に入れ、ヘリウム下にガラス化する。

その際、この黒鉛型を 1600 の焼結温度に加熱し、この焼結温度に達した後約 60 分

10

20

30

40

50

間保持する。

【0070】

冷却後、多少なりともルーズに連続しているガラス質の $\text{SiO}_2$ 粒子からの塊状物が得られ、この塊状物はわずかな圧力で分離し得る。そのようにして得られたシリカガラス顆粒は、約 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ の均一な寸法（相当径）及び $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積（BETによる）を有するガラス質の気泡不含の石英ガラス粒子からなる。

【0071】

以下に、合成シリカガラス顆粒を用いた石英ガラスるつぼの製造を、2つの実施例をもとに説明する：

【0072】

実施例4：内部層を有する石英ガラスるつぼの製造

図1による溶融装置は、内径75cmの金属製の溶融鋳型1を含み、該溶融鋳型1は外向フランジにより支持体3上に載置されている。支持体3は中心軸4の周囲で回転可能である。溶融鋳型1の内部空間10内にはグラファイト製のカソード5及びアノード6（電極5；6）が突出しており、これら両電極は-方向矢印7により示されているように-溶融鋳型1内部で全ての空間方向に移動可能である。

【0073】

溶融鋳型1の開口上面は、中央貫通孔を有する水冷金属板の形の熱シールド11により部分的に覆われてあり、電極5、6は該熱シールド11を貫通して溶融鋳型11内に突出している。熱シールド11は水素用（又はヘリウム供給用の）ガス流入口9と連結している。熱シールド2は、溶融鋳型1の上方の面で、方向矢印22で示されているように水平に（x方向及びy方向に）移動可能である。

【0074】

支持体3と溶融鋳型1との間の空間は、方向矢印17により表されているように真空装置を用いて真空化可能である。溶融鋳型1は多数の通路8を有しており（該通路8は図1においては単に象徴的に底部領域に示されている）、該通路8を通じて、鋳型1の外側に隣接する真空17は内側に到達することができる。

【0075】

第一の方法工程において、上述の実施例3をもとに作製されたシリカガラス顆粒を、その縦軸4の周囲で回転する溶融鋳型1に充填する。遠心分離力の作用下に成形型を用いて、溶融鋳型1の内壁上に、機械的に強化された顆粒からの回転対称のるつぼ形の粒子層12を形成させる。粒子層12の平均層厚は約12mmである。

【0076】

第二の方法工程において、顆粒層12の内壁上に、上述の実施例1に従って合成により製造されたシリカガラス顆粒からの内部粒子層14を-同様に成形型の使用及び溶融鋳型1の持続的な回転下に-形成させる。

【0077】

内部粒子層14の平均層厚は、同様に約12mmである。

【0078】

$\text{SiO}_2$ 粒子層12、14のガラス化のために、熱シールド11を溶融鋳型1の開口部の上方に配置し、ヘリウムを流入口9を通じてるるつぼ内部空間10へ導入する。電極5；6を熱シールド11の中央開口部を通じて内部空間10へ挿入し、かつ電極5；6の間でアーク点火を行うが、ここで、該アークは図1において灰色の背景で示された範囲としてプラズマ帯域13により示されている。同時に、溶融鋳型1の外側に真空を適用する。

【0079】

電極5；6を熱シールド11と一緒に、図1に示されている側面の位置に配置し、600kW(300V、2000A)の出力で衝撃を与えて、粒子層12；14を側壁の範囲内でガラス化させる。プラズマ帯域13をゆっくりと下方へ移動させ、その際、内部粒子層14の石英ガラス粉末が連続的にかつ領域的に溶融して、気泡不含の内部層16となる。底部範囲内で粒子層12；14をガラス化させる際には、熱シールド11及び電極5；

10

20

30

40

50

6を中央の位置に配置し、かつ電極5；6を下方へと沈める。

【0080】

層を焼結させると、まず密な内部皮膜が生じる。その後、隣接する減圧（真空）を高めることができ、それにより真空の完全な作用を発揮させることができる。

【0081】

溶融プロセスを終了し、その後溶融前線が溶融鋳型1の内壁に達する。透明な内部層16は平滑で気泡が少なく、約8mmの平均厚さを有する。外部層12は少なくとも部分的に不透明のままである。

【0082】

実施例5：内部層を有する石英ガラスるつぼの製造

以下に、この方法様式の変法を、図2に概略的に示されている溶融装置をもとに説明する。図2において、図1と同一の参照符号が用いられている場合には、これは上で図をもとに詳説されているものと同一構造であるか、又は等価の部材及び要素を示すものである。

【0083】

溶融装置は、ここでは全ての空間方向に（方向矢印7）移動可能な散布管18を有しており、該散布管18は溶融鋳型1の内部空間内に突出しており、かつ貯蔵容器19と連結している。該散布管18は、- 方向矢印24で表されている - 圧力空気供給用の分岐部23を備えている。

【0084】

貯蔵容器19には、上述の実施例2による、合成により製造され、かつ水素ドープされた純粋な石英ガラスからのシリカガラス顆粒粒子25が充填されている。このシリカガラス顆粒粒子25は微細分のない均一な寸法を有しており、それに応じてその機械的特性に関して定義されており、かつ取扱いが容易である。

【0085】

石英ガラスるつぼの製造に際して、まず、結晶粒からの外部粒子層を、天然由来であって、かつ予め高温塩素処理により精製された、粒度90μm～315μmの範囲内の珪砂から形成する。

【0086】

次いで、該外部粒子層の内壁上に、「アーク散乱法」により透明でかつ気泡の少ない内部層26を作製する。このために、溶融鋳型1の持続的な回転下に、圧力空気24の供給下に、散布管18を通じて高純度のシリカガラス顆粒25をるつぼ内部空間10に吹き込む。同時に、カソード5とアノード6との間でプラズマ13（アーク）の点火を行う。

【0087】

散布されてプラズマ帯域13に達したシリカガラス顆粒粒子25は、該帯域中で軟化し、かつアークにより生じた圧力によって外部粒子層の内壁に衝突し、該内壁上で、透明な石英ガラスからの内部層26の形成下に溶融する。この場合、内壁の範囲内では2100

を上回る最高温度に達するため、外部粒子層は焼結されて、不透明な石英ガラスからの外部層27となる。シリカガラス顆粒粒子25のサイズ及び形状が均一であるため、わずかな局地的な散乱及び内部層26の所定の構造がもたらされる。

【0088】

そのようにして製造された石英ガラスるつぼの内部層26は、2.5mmの平均厚さを有する。該内部層26は平滑で気泡が少なく、かつ不透明な石英ガラスからの外部層27と堅固に結合している。

【符号の説明】

【0089】

1 溶融鋳型、 3 支持体、 4 中心軸、 5 カソード、 6 アノード、 7  
方向矢印、 8 通路、 9 ガス流入口、 10 内部空間、 11 熱シールド、  
12 外部粒子層、 13 プラズマ帯域、 14 内部粒子層、 16 内部層、  
17 方向矢印、 18 敷設管、 19 貯蔵容器、 22 方向矢印、 23 分岐

10

20

30

40

50

部、 24 方向矢印、 25 シリカガラス顆粒粒子、 26 内部層、 27 外部  
粒子層

【図 1】

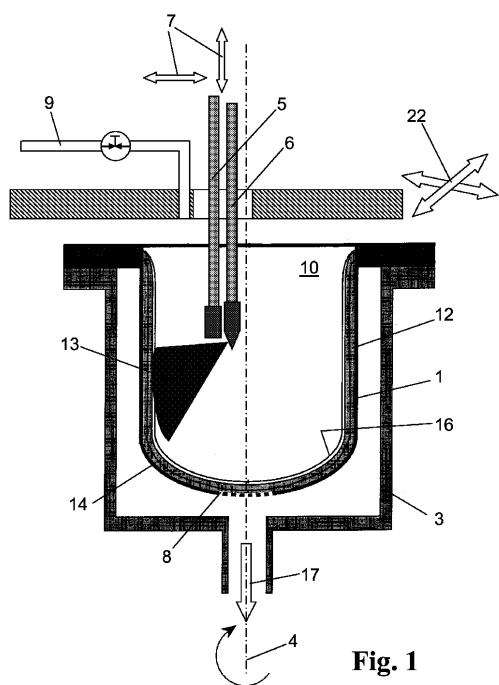


Fig. 1

【図 2】

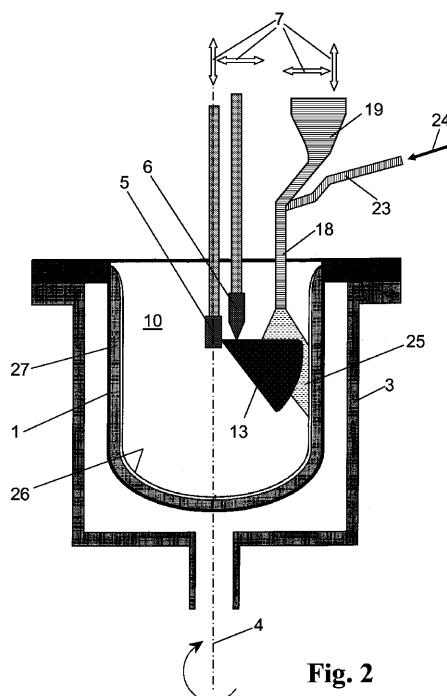


Fig. 2

## 【国際調査報告】

## 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
	-/-	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> 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
---

Date of mailing of the international search report
--

19 April 2011
---------------

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 DE EP JP NO TW US	1341080 A 19962449 A1 1159227 A1 2003517990 T 20006376 A I229055 B 2003041623 A1		20-03-2002 12-07-2001 05-12-2001 03-06-2003 25-06-2001 11-03-2005 06-03-2003
DE 102007049158	A1	16-04-2009		NONE		
DE 19781419	B4	20-08-2009	AU DE WO HR TR ZA	1310197 A 19600299 A1 9725285 A1 970003 A2 9801286 T2 9700040 A		01-08-1997 10-07-1997 17-07-1997 28-02-1998 21-10-1998 03-07-1998
JP 1051333	A	27-02-1989		NONE		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/052177
---

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C03B19/09 C03B19/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassefikationssymbole) 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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
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 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung 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  ** 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 "V" 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 nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. April 2011		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	JP 1 051333 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 27. Februar 1989 (1989-02-27) Zusammenfassung -----	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 DE 19962449 A1 EP 1159227 A1 JP 2003517990 T NO 20006376 A TW I229055 B US 2003041623 A1	20-03-2002 12-07-2001 05-12-2001 03-06-2003 25-06-2001 11-03-2005 06-03-2003
DE 102007049158	A1 16-04-2009	KEINE	
DE 19781419	B4 20-08-2009	AU 1310197 A DE 19600299 A1 WO 9725285 A1 HR 970003 A2 TR 9801286 T2 ZA 9700040 A	01-08-1997 10-07-1997 17-07-1997 28-02-1998 21-10-1998 03-07-1998
JP 1051333	A 27-02-1989	KEINE	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ヴァルター レーマン

ドイツ連邦共和国 ライブツィヒ ペーリッツシュトラーセ 22

(72)発明者 トーマス カイザー

ドイツ連邦共和国 ライブツィヒ ヒンリクセンシュトラーセ 21

(72)発明者 ミヒヤエル ヒューナーマン

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ドロッセルヴェーク 19

(72)発明者 クリストイアン ナザロヴ

ドイツ連邦共和国 ライブツィヒ パウル - ミヒヤエル - シュトラーセ 12 / 14

F ターム(参考) 4G014 AH00

4G077 AA02 BA04 CF10 EG02 HA12 PD01 PD05