

(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. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79127 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 17/00, C04B 41/50 (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04215 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2001 (12.04.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 18 697.1 14. April 2000 (14.04.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BERNI, Anette [DE/DE]; Höhenstr. 25b, 66894 Käshofen (DE). FRANTZEN, Andreas [DE/DE]; Wolfshumes 24, 66113 Saarbrücken (DE). KALLEDER, Axel [DE/DE]; Böckweilerstr. 8, 66440 Blieskastel (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE). SUYAL, Navin [IN/IN]; TeraHertz Photonics, Research Park, Riccarton, Edingurgh, EH14 4AP (GB). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTRATE COMPRISING A THICK FILM CONSISTING OF AN INORGANIC GEL, GLASS, VITROCERAMIC OR CERAMIC MATERIAL, A METHOD FOR THE PRODUCTION OF THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SUBSTRATE MIT EINER DICKSCHICHT AUS ANORGANISCHEM GEL-, GLAS-, GLASKERAMIK- ODER KERAMIKMATERIAL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: Method for the production of substrates comprising a layer consisting of inorganic gel, glass, vitroc ceramic or ceramic material, according to which a coating composition containing nanoscalar particles and water-soluble organic flexibilizers is applied to the substrate and is thermally treated. Said method allows transparent thick films which are devoid of cracks to be obtained. The coated substrates are particularly suitable for use as optical, optoelectronic, electronic, micromechanical or dirt-repellent components.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Substraten mit einer Schicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, in welchem man eine Beschichtungszusammensetzung, umfassend nanoskalige Teilchen und wasserlösliche organische Flexibilisatoren, auf das Substrat aufbringt und wärmebehandelt. Durch das Verfahren können rißfreie und transparente Dickschichten erhalten werden. Die beschichteten Substrate eignen sich insbesondere für optische, optoelektronische, elektronische, mikromechanische oder schmutzabweisende Bauteile.

WO 01/79127 A1



Substrate mit einer Dickschicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Substrat mit mindestens einer Dickschicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, ein Verfahren zur
5 Herstellung von Substraten mit mindestens einer Schicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial und ihre Verwendung, z.B. in der Optik, Optoelektronik oder Elektronik.

10 SiO_2 -Schichten und dotierte SiO_2 -Schichten mit einer Schichtdicke im μm -Bereich eignen sich für unterschiedliche Anwendungen im Bereich der Optik und Optoelektronik. So werden SiO_2 -Schichten mit Schichtdicken im μm -Bereich als dielektrische Isolationsschichten auf Silicium für die Halbleiterproduktion angewendet. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Herstellung von ausreichend dicken
15 Bufferschichten auf Silicium für die Herstellung integriert optischer Komponenten. Mit unterschiedlichen Ionen dotierte SiO_2 -Schichten finden Anwendung in der Herstellung von passiven und aktiven planaren Lichtwellenleitern.

Die Herstellung von dicken SiO_2 -Schichten im μm -Bereich erfolgt im allgemeinen
20 über thermische Oxidation oder über Flammenhydrolyse. Beide Verfahren sind sehr kosten- und zeitintensiv. Für Bufferschichten zur Herstellung planarer Wellenleiter wird eine 10-15 μm dicke SiO_2 -Schicht benötigt. Für die Herstellung von Materialien mit Dotierungen zur Brechzahlanpassung, wie Pb, P, Al, oder Dotierungen zur Herstellung aktiver Materialien wie Er stellt sich das Problem, daß mittels Flammen-
25 hydrolyse keine ausreichend hohen Dotierungskonzentrationen erzielt werden können.

Eine Alternative zur Herstellung dicker SiO_2 -Schichten und dotierter SiO_2 -Schichten stellt das Sol-Gel-Verfahren dar. Der Einbau von geeigneten Ionen zur Herstellung
30 von verstärkenden Materialien gestaltet sich über das Sol-Gel-Verfahren problemlos. Im Vergleich zu den herkömmlichen Synthesemethoden erhält man homogene

Materialien mit hohen Dotierungskonzentrationen. Das Sol-Gel-Verfahren bietet somit eine Alternative zur Herstellung dieser Komponenten. Es ist bis jetzt jedoch nicht möglich, verdichtete, hochreine SiO₂-Schichten oder dotierte SiO₂-Schichten mit Schichtdicken im µm-Bereich auf Silicium oder SiO₂ als Substratmaterial rißfrei herzustellen.

Bei der Ausbildung von anorganischen Sol-Gel-Schichten führt das Verdunsten der Lösungsmittel beim Sol-Gel-Übergang und im weiteren Verlauf die thermische Behandlung zur Verdichtung und zum Ausbrennen restlicher Organik sowie das Kollabieren der daraus resultierenden Poren zu einer Schrumpfung der Beschichtung, die aufgrund der chemischen Bindung zum Substrat nur in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche erfolgen kann.

Daraus resultieren mechanische Spannungen in der Beschichtung und an der Grenzfläche zum Substrat, die neben der Schrumpfung der sich verdichtenden Beschichtung auch von der thermischen Ausdehnung von Substrat und Beschichtung beim Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang bestimmt werden. Den Fachleuten ist bekannt, daß diese Spannungen mit der Schichtdicke wachsen, so daß sich für alle bekannten Schichtsysteme eine Grenze von ca. unter 1 µm ergibt. Bei dickeren Beschichtungen können keine rißfreien Einfachbeschichtungen ausgebildet werden.

Als Ausgangsmaterial für Sol-Gel-SiO₂-Schichten auf Siliciumwafern und auf Glassubstraten wird häufig Tetraethoxysilan (TEOS) in Ethanol, das mit wäßriger Salzsäure oder Wasser hydrolysiert wurde, verwendet. Es konnten dabei nur maximale Schichtdicken von 400 nm erzielt werden oder es wurden grobporöse Schichten erhalten, die für optische Anwendungen wegen ihrer Porosität unbrauchbar sind.

Von Williams et al., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1994), 2288 (Sol-Gel-Optics III), 55-56, wird die Herstellung von SiO₂-Schichten ausgehend von kolloidalem SiO₂-Sol, das mit Polysiloxanen gemischt wurde, beschrieben. Die Schichtdicke, die bei den

nach Trocknung bei 150 °C verdichteten rißfreien Schichten erhalten wurde, lag zwischen 100 nm und 1 µm.

Die Herstellung von dicken SiO₂-Schichten mittels Elektrophorese beschreiben
5 Nishimori et al., J. Sol-Gel-Sci. Technol. (1996), 7(3), 211-216. Die Synthese der
Schichten erfolgt ausgehend von SiO₂-Partikeln und Polyacrylsäure. Der Schicht-
auftrag erfolgt auf Edelstahl mittels elektrophoretischer Abscheidung, eine Sinterung
wird nicht durchgeführt. Mittels Elektrophorese hergestellte Schichten weisen den
Nachteil auf, daß sie eine hohe Porosität nach dem Verdichten zeigen und nicht
10 transparent sind. Weiterhin besteht bei der elektrophoretischen Abscheidung der
Nachteil, daß die Substrate metallisch leitfähig sein müssen.

Die Herstellung von wellenleitenden Schichten erfolgt auf Basis anorganischer Sol-
Gel-Materialien, wobei sich in allen Fällen das Problem der geringen Schichtdicke
15 stellt. Als wellenleitende Materialien werden SiO₂-TiO₂-Schichten diskutiert. Andere
Dotiermaterialien für SiO₂-Schichten neben TiO₂ sind P₂O₅ und GeO₂.

Mit üblichen Sol-Gel-Verfahren können nur sehr dünne Schichten erzielt werden, die
für viele Anwendungen, z. B. Prägen von Multimode-Wellenleitern, nicht geeignet
20 sind. Bei der elektrophoretischen Abscheidung von vorverdichteten SiO₂-Partikeln
auf Metallsubstraten können zwar dicke Schichten erhalten werden, elektro-
phoretische Beschichtungsverfahren sind aber bei Substraten wie sie in der
Optik und Optoelektronik verwendet werden (z.B. Si, Glas), prinzipiell ungeeignet.
Außerdem können keine transparente Schichten erhalten werden wie sie für
25 optische Anwendungen notwendig sind.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von
Gel-, Glas- oder Keramikschichten, insbesondere von SiO₂-Schichten und dotierten
SiO₂-Schichten, auf Substraten zu entwickeln, durch das man mit einem
30 Beschichtungsvorgang dicke Schichten erlangen kann, die rißfrei sind und
insbesondere für optische oder optoelektronische Anwendungen geeignet sind.

Dies konnte überraschenderweise durch ein Verfahren zur Herstellung von Substraten mit mindestens einer Schicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial erreicht werden, in welchem man eine
5 Beschichtungszusammensetzung, umfassend nanoskalige Teilchen und wasserlösliche organische Flexibilisatoren, auf das Substrat aufbringt und wärmebehandelt.

Besonders erstaunlich ist, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schichten
10 nach Ausbrennen des Flexibilisators eine hohe Porosität besitzen (z.B. eine Brechzahl von $n_D=1,22$, was einer Porosität von 52% entspricht) und beim weiteren Verdichten (z.B. bei ca. 1100°C) unterhalb der theoretischen Tg trotz hoher Schrumpfung (z.B. ca. 40-50 % in der Dicke) keine Rißbildung zeigen, wie man es von allen anderen bisher bekannten Systemen her kennt. Dies liegt anscheinend an
15 der agglomeratfreien Anordnung der nanoskaligen Teilchen in der Gelschicht. Die hoch porösen Schichten sind transparent, woraus sich ergibt, daß es sich bei den darin enthaltenen Poren überwiegend oder im wesentlichen um Nanoporen handelt. Offensichtlich ermöglichen diese Nanoporen ein rißfreies Sintern bei Tg.

20 Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es nun, rißfreie Dickschichten mit bis zu mehreren Mikrometern Dicke herzustellen, die über eine thermische Verdichtung zu dichten Schichten gesintert werden können. Zum einen sind die beim Sintern zurückzulegenden Diffusionswege klein, so daß eine rißfreie Verdichtung gelingt. Zum anderen bleiben die Schichten in jedem Stadium vom Gel bis zum Glas
25 transparent, so daß sich die Möglichkeit ergibt, die Brechzahl und/oder die Dielektrizitätskonstante über die Verdichtungstemperatur einzustellen. Schichten mit Dicken im μm -Bereich oder Gelkörper waren bisher immer weiß. Die in den Schichten nach dem Stand der Technik enthaltenen großen Poren tragen nicht nur zur Lichtstreuung bei, sondern führen auch beim Verdichten zur Rißbildung. Im
30 Gegensatz dazu ermöglichen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

erhältlichen nanoporösen Schichten die Bildung von in jedem Stadium transparenten und rißfreien Schichten.

Als Substrat kann jedes beliebige temperaturstabile Substrat eingesetzt werden.

5 Prinzipiell können auch Metallsubstrate eingesetzt werden, dies ist aber nicht bevorzugt. Dagegen sind Halbmetalle und insbesondere Halbleiter geeignete Substrate. Bevorzugte Substrate sind Glassubstrate, wie Floatglas, Borosilicatglas, Bleikristall oder Kieselglas, Glaskeramikssubstrate, Halbleitersubstrate, wie
10 gegebenenfalls dotiertes Si oder Ge, oder Keramiksubstrate, wie Al_2O_3 , ZrO_2 oder SiO_2 -Mischoxide. Besonders bevorzugt sind Glas- und Halbleitersubstrate, insbesondere Substrate aus Silicium oder Siliciumdioxid. Das Silicium kann dotiert sein, z.B. mit P, As, Sb und/oder B. Auch das Siliciumdioxid kann dotiert sein. Beispiele für Dotierungen sind nachstehend bei der Beschreibung der nanoskaligen
15 Teilchen angegeben. Es kann sich z.B. um Siliciumwafer oder mit Siliciumdioxid beschichtetes Silicium handeln, wie sie in der Halbleiterindustrie und der Optoelektronik eingesetzt werden.

Selbstverständlich ist das Substrat so auszuwählen, daß es die notwendige thermische Behandlung übersteht. Das Substrat kann bereits vorbehandelt worden
20 sein, z.B. durch Strukturierung oder durch insbesondere teilweise Beschichtung, z.B. über Drucktechniken. Es können daher z.B. optische und/oder elektrische Mikrostrukturen vorliegen, z.B. Lichtwellenleiter oder Leiterbahnen.

Bei der Beschichtungszusammensetzung handelt es sich insbesondere um ein
25 Beschichtungssol, das einen Flexibilisator in Form eines wasserlöslichen organischen Polymers und/oder Oligomers und nanoskalige Teilchen enthält.

Die nanoskaligen Teilchen sind insbesondere nanoskalige anorganische Teilchen. Es handelt sich bevorzugt um nanoskalige Nichtmetalloxid- und/oder Metalloxi-
30 dteilchen. Die Teilchengröße liegt z.B. im Bereich von unter 100 nm. Insbesondere sind die Teilchengrößen im Bereich von 1 nm bis 40 nm, bevorzugt 5 nm bis 20 nm,

besonders bevorzugt 8 nm bis 12 nm. Die Größenangaben beziehen sich auf durchschnittliche Teilchendurchmesser. Dieses Material kann in Form eines Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines Sols verwendet.

5 Beispiele für einsetzbare nanoskalige Teilchen sind Oxide oder Oxidhydrate von Si, Al, B, Zn, Cd, Ti, Zr, Ce, Sn, Sb, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, z.B. gegebenenfalls hydratisierte Oxide, wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Sb₂O₃, AlOOH, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃, Phosphate, Silicate, Zirconate, Aluminate, Stannate und entsprechende
10 Mischoxide (z.B. solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃). Diese können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr derselben eingesetzt werden. Bevorzugt eingesetzte nanoskalige Teilchen sind SiO₂, CeO₂, Al₂O₃, AlOOH, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₃ und ZnO. Ganz besonders bevorzugt wird SiO₂ als nanoskaliges Teilchen eingesetzt.

15

Die nanoskaligen Teilchen können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden. SiO₂-Teilchen können z.B. über basenkatalysierte Hydrolyse und Kondensation von Siliciumalkoholaten oder über andere bekannte Verfahren zur Herstellung von Kieselolen, z.B. über die Wasserglasroute, hergestellt werden.

20

Auch pyrogene oder thermische Herstellungsverfahren sind bekannt. Solche SiO₂-Teilchen sind im Handel, z.B. als Kieselsole, erhältlich. Analoge Verfahren sind auch für andere Oxid-Teilchen bekannt. Bevorzugt werden wäßrige Sole der nanoskaligen Teilchen eingesetzt, z.B. wäßrige Kieselsole und insbesondere kolloidale, elektrostatisch stabilisierte wäßrige Kieselsole.

25

Zusätzlich zu den nanoskaligen Teilchen können Dotierungsmittel verwendet werden. Als Dotierungsmittel eignen sich allgemein alle glas- oder keramikbildenden Elemente. Beispiele für glas- oder keramikbildende Komponenten (in ihrer Oxidform) zur Dotierung sind B₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, GeO₂, Bi₂O₃ oder Oxide von Gallium, Zinn,
30 Arsen, Antimon, Blei, Niob und Tantal, Netzwerkwandler, wie Alkali- und Erdalkalioxide, brechzahlerhöhende Komponenten, wie z.B. PbO, TiO₂, ZrO₂, HfO₂,

Ta₂O₅, Ti₂O, optisch aktive Komponenten, wie Seltenerdoxide, z.B. Er₂O₃, Yb₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Ce₂O₃, Eu₂O₃, Nebengruppenelemente, z.B. La₂O₃, Y₂O₃, WO₃, sowie In₂O₃, SnO bzw. SnO₂ und Sb₂O₃. Unter optisch aktiven Komponenten werden hierbei insbesondere Komponenten verstanden, die im Sinne von Photolumineszenz im sichtbaren und NIR-Spektralbereich oder 2-Photonen-Absorptionsprozesse (Upconversion) optisch aktiv sind.

Die Dotierung erfolgt z.B. in Konzentrationen zwischen 0% und 15 mol %, bevorzugt 0% und 10 mol % und besonders bevorzugt 0% und 7,5 mol %, gemessen am Gesamtoxidgehalt. Die Dotierung erfolgt z.B. durch Zugabe der Dotierungskomponenten als wasserlösliche Salze, als Alkoxide oder als lösliche Komplexe, z.B. Acetylacetonate, Säurekomplexe oder Aminkomplexe, zu dem Beschichtungssol und gegebenenfalls einer Hydrolyse.

Durch das Prinzip der Dotierung besteht auch die Möglichkeit der Herstellung homogener µm-dicker Mehrkomponentenglasschichten. Dabei zeigte sich, daß die verwendeten nanoskaligen Teilchen, wie die Kieselsole, in Verbindung mit dem Flexibilisator, z.B. einem PVA-Binder, sowohl im Sauren als auch im Basischen stabile Sole und Gelschichten liefern, so daß eine vielfältige Dotierung möglich ist.

Die Homogenisierung erfolgt beim Sintern. Auch hier ist der nanodispersive Zustand des (SiO₂)-Xerogelgerüsts wichtig, um eine homogene Elementverteilung in kurzer Zeit zu erzielen. Ein weitere Vorteil besteht darin, daß durch die echte Nanoporesität eine vollständige Verdichtung bereits bei T_g erzielt wird. Nur auf diese Weise ist es möglich, vor allem bei niedrigdotierten SiO₂-Zusammensetzungen bekannte Phasenseparationsprozesse zu vermeiden, die bei höheren Temperaturen unvermeidlich sind und oft zu nicht transparenten Beschichtungen führen. Dies ist besonders für die Herstellung optisch aktiver Schichten wichtig, da hier Phasenseparationsphänomene ein Konzentrationsquenching der Emission begünstigen.

In der Beschichtungszusammensetzung werden weiter wasserlösliche organische Flexibilisatoren eingesetzt. Dabei handelt es sich insbesondere um wasserlösliche organische Polymere und/oder Oligomere, bevorzugt werden wasserlösliche organische Polymere eingesetzt, z. B. wasserlösliche organische Binder. Es handelt sich z.B. um Polymere und/oder Oligomere, die polare Gruppen, wie Hydroxyl-, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, aufweisen. Typische Beispiele sind Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyvinylpyridin, Polyallylamin, Polyacrylsäure, Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylsäure, Stärke, Gummi arabicum, andere polymere Alkohole wie z.B. Polyethylen-Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Poly(4-vinylphenol). Ein bevorzugt eingesetzter Flexibilisator ist Polyvinylalkohol, z.B. das im Handel erhältliche Mowiol® 18-88 der Fa. Hoechst. Es können auch Polyvinylalcohole z.B. mit einem MG von 1200 eingesetzt werden. Die Flexibilisatoren können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr derselben eingesetzt werden.

Die Flexibilisatoren sind im Gegensatz zum Lösungsmittel auch nicht bei erhöhten Temperaturen abdestillierbar, sondern werden durch die Wärmebehandlung ausgebrannt, d.h. sie sind nicht (zerstörungsfrei) verdampfbar. Es handelt sich insbesondere um bei Raumtemperatur feste Substanzen.

Neben den nanoskaligen Teilchen und den Flexibilisatoren enthält die Beschichtungszusammensetzung insbesondere noch ein oder mehrere Lösungsmittel als dritte Komponente. Es können alle geeigneten, dem Fachmann bekannten Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Wasser, Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole, z.B. C₁-C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, z.B. C₁-C₄-Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, z.B. C₁-C₄-Dialkylether, wie Dioxan und THF, Amide, wie Dimethylformamid, und Acetonitril. Die Lösemittel können allein oder in ihren Mischungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Alkohol-Wasser-Gemische mit Alkoholgehalten zwischen 0% und 90 Vol.-%, Gemische aus Wasser und Tetrahydrofuran (THF) mit THF-Gehalten zwischen 0% und 90 Vol.-%, andere
5 einphasige Gemische aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan, Aceton oder Acetonitril, wobei ein Mindestwassergehalt von 10 Vol. % bevorzugt ist. Besonders bevorzugte Lösungsmittel enthalten mindestens 10 Vol. % Wasser. Besonders bevorzugt ist der Wassergehalt im Lösungsmittel > 50%, insbesondere > 90%. Es werden daher bevorzugt wäßrige Beschichtungszusammensetzungen,
10 d.h. mit einem Mindestgehalt an Wasser, eingesetzt.

Der Lösungsmittelanteil in der Beschichtungszusammensetzung richtet sich weitgehend nach dem gewählten Beschichtungsverfahren. Er beträgt z.B. für Sprühbeschichtungen z.B. etwa 95 %, für Schleuder- oder Tauchbeschichtungen
15 z.B. etwa 80 %, für Rakelbeschichtungen z.B. etwa 50% und für Druckpasten z.B. etwa 30 %.

Die Beschichtungszusammensetzung kann prinzipiell weitere Additive enthalten, z.B. Fluorsilan-Kondensate, wie sie z.B. in der EP 587667 beschrieben sind.

20

Der Flexibilisator wird dabei mit den nanoskaligen Teilchen (und den vorstehend angegebenen Lösungsmitteln) so zu einem Beschichtungssol verarbeitet, daß dieser Flexibilisator beim Trocknen der entsprechenden Sol-Gel-Schichten die sterische Stabilisierung der SiO₂-Nanopartikel übernimmt. Dadurch werden beim Trocknen der
25 Schichten keine Agglomerate oder Aggregate gebildet, die zu großen Poren führen.

Dabei hat es sich als besonders günstig erwiesen, wenn das Volumenverhältnis zwischen Flexibilisator und den nanoskaligen Teilchen so gewählt wird, daß der Flexibilisator in etwa die vorhanden Zwischenräume zwischen den lösungsmittelfrei
30 vorliegenden Teilchen ausfüllt. Selbstverständlich können auch bei nicht zu großen Abweichungen von diesem Verhältnis gute Ergebnisse erzielt. Daher wird der Anteil

an Flexibilisator vorzugsweise so ausgewählt, daß er nach Verdampfen des Lösungsmittels die Zwischenräume zwischen den Nanopartikeln weitgehend ausfüllt, d.h. das Volumenverhältnis von Nanopartikeln zu Flexibilisator beträgt bevorzugt 72:28 bis 50:50, besonders bevorzugt 70:30 bis 60:40 und insbesondere 68:32 bis 5 62:38, z.B. etwa 65:35.

Die Schichtherstellung kann mit allen gängigen Naßverfahren durchgeführt werden. Hierfür wird die Beschichtungszusammensetzung über übliche Beschichtungsverfahren auf das Substrat aufgebracht, z.B. Tauchen, Fluten, Ziehen, Gießen, 10 Schleudern, Spritzen, Sprühen, Streichen, Rakeln, Walzen oder herkömmliche Drucktechniken, z.B. mit Druckpasten. Elektrophoretische Beschichtungsverfahren sind wegen der vorstehend aufgeführten Nachteile weniger bzw. gar nicht geeignet.

Durch die Wärmebehandlung wird die auf das Substrat aufgebrachte 15 Beschichtungszusammensetzung getrocknet, das Flexibilisierungsmittel wird ausgebrannt und gegebenenfalls wird die Beschichtung dann teilweise oder vollständig verdichtet. Die Trocknung kann dabei auch schon teilweise oder vollständig vor der Wärmebehandlung, z.B. durch einfaches Ablüften, erfolgen. Geeigneterweise erfolgt aber auch die Entfernung des Lösungsmittels durch die 20 Wärmebehandlung.

Für die Wärmebehandlung können herkömmliche Verfahren, wie z. B. Aufheizen im Ofen oder das sogenannte „Rapid Thermal Annealing“ (Flash-Annealer, 25 Flammenbehandlung), verwendet werden, letzteres insbesondere für die Verdichtung. Denkbar sind zum Beispiel auch die Verwendung von Heizstrahlern, wie IR-Strahlern oder Lasern. Die Wärmebehandlung erfolgt z.B. unter sauerstoffhaltiger oder inerter Atmosphäre, z.B. Stickstoff, oder Luft. Als Atmosphäre können aber auch z.B. andere Komponenten, wie Ammoniak, Chlor oder Kohlenstofftetrachlorid, allein oder als Zusatzkomponente, verwendet werden.

Für die Entfernung des Lösemittels durch Abdampfen und des Flexibilisators durch Ausbrennen werden z.B. Temperaturen von bis zu ca. 450°C angewandt, z.B. durch Tempern in einem Ofen. Die Verdichtungstemperaturen richten sich nach dem gewünschten Grad der Restporosität und nach der Zusammensetzung. Sie liegen im
5 allgemeinen für Glas-Schichten im Bereich von 450°C bis 1200°C und für Keramiksichten im Bereich 500°C bis 2000°C. Für die Wärmebehandlung werden bevorzugt Temperaturprogramme eingesetzt, wobei die Parameter, wie z.B. Aufwärmgeschwindigkeiten, Haltetemperaturen und Temperaturbereiche geregelt werden. Diese sind dem Fachmann bekannt.

10 Nach der Trocknung wird ein noch das Flexibilisierungsmittel enthaltendes Gel erhalten, wobei z.B. bei höhersiedenden Lösungsmittel auch ein paralleles Entfernen erfolgen kann. Nach dem Ausbrennen wird dann ein Gel, genauer ein Xerogel, mit Poren, vorzugsweise im wesentlichen Nanoporen, erhalten, das im wesentlichen
15 keine organischen Bestandteile (Kohlenstoff-frei) mehr enthält. Durch teilweises oder vollständiges Verdichten kann dieses anorganische Gel oder Xerogel in eine glas-, glaskeramik- oder keramikartige Schicht überführt werden. Die Schichten bleiben in jedem Stadium vom Gel bis zum Glas transparent. Dadurch ergibt sich auch die Möglichkeit, die Brechzahl und/oder die Dielektrizitätskonstante über die
20 Verdichtungstemperatur einzustellen.

Es können Schichten mit Trockenschichtdicken von z.B. 0,1 µm bis 30 µm, bevorzugt 5 µm bis 20 µm, besonders bevorzugt 8 µm bis 12 µm, erhalten werden. Dies gilt sowohl für die nanoporösen als auch die dichten anorganischen Schichten.
25 Erfindungsgemäß können überraschenderweise sogar rißfreie Dickschichten, z.B. mit einer Dicke von mehr als 1 µm, insbesondere mehr als 3 µm oder 5 µm oder sogar über 8 µm erhalten werden, die überdies transparent und damit für optische Anwendungen geeignet sind.

Die Gelschichten nach Entfernung des Lösemittels aber nicht des Flexibilisators weisen z.B. Schichtdicken von 0,5 μm bis 200 μm , bevorzugt 5 μm bis 50 μm und besonders bevorzugt von 10 μm bis 20 μm auf.

- 5 Die im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen anorganischen Schichten können auch strukturiert, insbesondere mikrostrukturiert werden. Die Strukturierung oder Mikrostrukturierung kann insbesondere zur Herstellung optischer oder elektronischer Strukturen durchgeführt werden. Sie kann in der Gelschicht oder in den verdichteten, teilweise verdichteten oder nicht verdichteten anorganischen Schichten erfolgen.
- 10 Bevorzugt erfolgt die Strukturierung im Gelzustand, insbesondere nach Abtrennung des Lösungsmittels aber vor Entfernung des Flexibilisierungsmittels. Dazu werden aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren, z.B. Photolithographie, Prägung oder Ätz- und Maskierverfahren, eingesetzt. Die Mikrostrukturierung vor der thermischen Verdichtung erlaubt die Herstellung besonders dicker (8 μm bis 20 μm)
- 15 verdichteter Mikrostrukturen.

Die hergestellten beschichteten Substrate eignen sich insbesondere als optische, optoelektronische, elektronische, mikromechanische oder schmutzabweisende Bauteile. Typische Anwendungsbeispiele sind passive und aktive optische

20 Wellenleiter, Buffer- und Claddingsschichten für passive und aktive optische Wellenleiter auf Glas-, Keramik- und Si-Substraten, dielektrische Schichten und Mikrostrukturen auf Glas- Keramik- und Siliciumsubstraten zur Herstellung von Halbleiterbauelementen, silicatische und alkalischsilicatische Schichten und Mikrostrukturen zum thermischen und anodischen Bonding von Siliciumsubstraten,

25 optische Komponenten, z.B. Gitter und lichtstreuende Strukturen, Mikrolinsen, Mikrozyylinderlinsen, Mikrofresnel-Linsen bzw. Arrays aus diesen, Mikroreaktoren oder transparente schmutzabweisende Mikrostrukturen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung der Beschichtungssole

BEISPIEL 1

Synthese des SiO₂-Sols

5

Zur Synthese der SiO₂-Sole wurden zwei unterschiedliche Kieselsole verwendet. Ein Kieselol wurde ausgehend von TEOS mit Ammoniak in Ethanol vorher synthetisiert, wobei die Prozeßführung so gestaltet wurde, daß nach der Synthese die SiO₂-Teichengröße 10 nm betrug und der Feststoffgehalt auf 5,58 Gew.% eingestellt wurde (Bezeichnung dieses Kieselols: KS10). Das zweite verwendete Kieselol ist käuflich erhältlich (Levasil VPAC 4039, Fa. Bayer). Zur Herstellung des Sols gibt man 75 g KS10 und 23,25 g VPAC 4039 zusammen und fügt zu dieser Lösung 39,06 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des organischen Binders PVA (Mowiol 18-88, Fa. Hoechst). Nach dem Rühren bei Raumtemperatur ist eine homogene Mischung entstanden. Der gewünschte Feststoffgehalt (25 Gew.-%, bezogen auf den Oxidgehalt des Sols) wird durch destillatives Entfernen von Lösemittel am Rotationsverdampfer erzielt. Nach Einengen des Sols wird der pH-Wert auf pH 9-9,5 eingestellt, in dem 0,4 g einer 25 %igen NH₃-Lösung zugetropft werden. Vor dem Beschichtungsvorgang werden die Sole durch Spritzenfilter (1,2 µm) filtriert.

20

BEISPIEL 2

Synthese eines SiO₂-Sols, das mit Aluminiumoxid dotiert ist
(95 mol % SiO₂, 5 mol % Al₂O₃)

25 Zu 100 g KS10 tropft man langsam 40 g 1 molare wäßrige HNO₃ zu und erhitzt das Gemisch auf 60°C. Zu dieser Lösung wird in der Wärme eine Lösung von 2,01 g (9,8x10⁻³ mol) Aluminiumisopropylat, das in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde, zugetropft. Danach erfolgt die Zugabe von 21,28 g des organischen Binders PVA (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser). Anschließend erfolgt die destillative Entfernung des
30 Lösemittels am Rotationsverdampfer, bis ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-%

(bezogen auf den Oxidgehalt des Sols) eingestellt ist. Vor dem Beschichten wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

BEISPIEL 3

- 5 Synthese eines SiO_2 -Sols, das mit Al_2O_3 und PbO dotiert ist.
(92,5 mol % SiO_2 , 5 mol % Al_2O_3 , 2,5 mol % PbO)

Zu 100 g KS10 tropft man langsam 40 g 1 molare wäßrige HNO_3 zu und erhitzt das Gemisch auf 60°C. Zu dieser Lösung wird in der Wärme eine Lösung von 2,053 g
10 ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) Aluminiumisopropylat, das in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde, zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man im Reaktionsgemisch 0,832 g ($2,51 \times 10^{-3}$ mol) Bleinitrat. Danach erfolgt die Zugabe von 23,02 g des organischen Binders PVA (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser). Anschließend erfolgt die destillative Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer, bis ein
15 Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (bezogen auf den Oxidgehalt) eingestellt ist. Vor dem Beschichten wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

BEISPIEL 4

- 20 Synthese eines SiO_2 -Sols, das mit Al_2O_3 und Er_2O_3 dotiert ist.
(92,5 mol % SiO_2 , 5 mol % Al_2O_3 , 2,5 mol % Er_2O_3)

Zu 100 g KS10 tropft man langsam 40 g 1 molare wäßrige HNO_3 zu und erhitzt das Gemisch auf 60 °C. Zu dieser Lösung wird in der Wärme eine Lösung von 2,053 g
25 ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) Aluminiumisopropylat, das in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde, zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man im Reaktionsgemisch 2,23 g ($5,02 \times 10^{-3}$ mol) Erbiumnitratpentahydrat. Danach erfolgt die Zugabe von 23,28 g des organischen Binders PVA (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser). Anschließend erfolgt die destillative Entfernung des Lösemittel am Rotationsverdampfer, bis ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (bezogen auf den
30 Oxidgehalt) eingestellt ist. Vor dem Beschichten wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

BEISPIEL 5

Synthese eines SiO_2 -Sols, das mit B_2O_3 dotiert ist.

(97,5 mol % SiO_2 , 2,5 mol % B_2O_3)

5

Zu 100 g KS10 tropft man langsam 40 g 1 molare wäßrige HNO_3 zu und erhitzt das Gemisch auf 60°C . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man im Reaktionsgemisch 0,696 g (0,00476 mol) Triethylborat. Danach erfolgt die Zugabe von 20,12 g des organischen Binders PVA (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser).

10 Anschließend erfolgt die destillative Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer, bis ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (bezogen auf den Oxidgehalt) eingestellt ist. Vor dem Beschichten wird das Sol durch Spritzenfilter bis $1,2\ \mu\text{m}$ filtriert.

15 BEISPIEL 6

Synthese eines SiO_2 -Sols, das mit P_2O_5 dotiert ist.

(97,5 mol % SiO_2 , 5 mol % P_2O_5)

Zu 100 g KS10 tropft man langsam 40 g 1 molare wäßrige HNO_3 zu und erhitzt das
20 Gemisch auf 60°C . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur löst man im Reaktionsgemisch 0,694 g (0,00489 mol) Phosphorpentoxid. Danach erfolgt die Zugabe von 20,21 g des organischen Binders PVA (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser). Anschließend erfolgt die destillative Entfernung des Lösemittels am
25 Rotationsverdampfer, bis ein Feststoffgehalt von 10 Gew.-% (bezogen auf den Oxidgehalt) eingestellt ist. Vor dem Beschichten wird das Sol durch Spritzenfilter bis $1,2\ \mu\text{m}$ filtriert.

Beispiel 7

Synthese eines Sols für eine poröse SiO_2 - CeO_2 Schicht
(50 mol % SiO_2 , 50 mol % CeO_2)

- 5 Zu 6,5 g 1 molarer wäßriger HNO_3 tropft man unter Rühren langsam 100 g KS10 zu. Dann gibt man bei Raumtemperatur langsam unter Rühren 40 g Acetat-stabilisiertes, partikuläres CeO_2 Sol zu (CeO_2 ACT, 20 Gew.%, Fa. AKZO-PQ). Danach erfolgt die Zugabe von 37,7 g des organischen Flexibilisators PVA-18-88 als 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser. Vor dem Beschichten wird dieses Sol durch einen Spritzenfilter
10 bis 1,2 μm filtriert.

B) Beschichtung

- Die wie oben angegeben synthetisierten Sole werden mit den üblichen
15 Beschichtungsverfahren (z.B. Schleudern, Sprühen, Tauchen oder Rakeln) auf unterschiedliche Substrate, vorzugsweise SiO_2 und Silicium, aufgebracht.

C) Wärmebehandlung der Schichten

- 20 Die Verdichtung der Schichten erfolgt im Muffelofen gemäß eines festgelegten Temperaturprogramms. Hierbei werden die Schichten von Raumtemperatur auf 250 °C mit einer Heizrate von 0,8 K/min hochgeheizt, die Temperatur wird für 1 Stunde bei 250 °C gehalten. Von 250 °C wird mit einer Heizrate von 0,8 K/min auf 450 °C geheizt und wiederum 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Verdichtungs-
25 endtemperatur beträgt für die undotierten SiO_2 -Schichten 1100°C, die 1 Stunde gehalten wird. Verdichtungsendtemperaturen von 500 bis 1000 °C führt zu porösen Schichten mit entsprechend geringerer Brechzahl. Die Heizrate für die Verdichtung von 450 bis 1100°C beträgt 2 K/min. Die dotierten Schichten werden mit gleicher Heizrate bis 1000 °C für 1 h verdichtet.

30

Es werden jeweils rißfreie und transparente Schichten erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Substraten mit mindestens einer Schicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, in welchem man eine Beschichtungszusammensetzung, umfassend nanoskalige Teilchen und wasserlösliche organische Flexibilisatoren, auf das Substrat aufbringt und wärmebehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf das Substrat aufgebrachte Beschichtung durch Wärmebehandlung teilweise oder vollständig verdichtet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf das Substrat aufgebrachte Beschichtung zu einem Gel trocknet und strukturiert oder die anorganische Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikschicht strukturiert.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man nanoskalige Nichtmetalloxid- und/oder Metalloxiid-Teilchen aus der Gruppe SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 und ZnO oder Mischungen oder Mischoxide davon als nanoskalige Teilchen verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung zusätzlich Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, Netzwerkwandlern, brechzahlerhöhenden Komponenten und/oder optisch aktiven Komponenten als Dotierungsmittel enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Flexibilisator aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyvinylpyridin, Polyallylamin, Polyacrylsäure, Polyvinylacetat,

Polymethylmethacrylsäure, Polyethylen-Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Poly(4-vinylphenol) verwendet.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtungszusammensetzung durch Sprühen, Tauchen, Aufschleudern, Fluten, Rakeln, Walzen oder Drucktechniken auf das Substrat aufbringt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Glas-, Glaskeramik-, Halbleiter- oder Keramiksubstrat verwendet.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substrat Siliciumdioxid, Silicium, dotiertes Siliciumdioxid oder dotiertes Silicium verwendet.
10. Substrat mit mindestens einer Dickschicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 9.
- 20 11. Substrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenschichtdicke der anorganischen Gel- Glas-, Glaskeramik- oder Keramikschicht mindestens 1 µm beträgt.
- 25 12. Substrat nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Schicht transparent ist.
13. Verwendung eines Substrats nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als optisches, optoelektronisches, elektronisches, mikromechanisches oder schmutzabweisendes Bauteil.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/04215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/00 C04B41/50

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)
IPC 7 C03C C04B G02B

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 14023 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KALLEDER AXEL (DE); KOCH THOMAS (DE); M) 16 March 2000 (2000-03-16) the whole document	1-13
A	EP 0 775 669 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 28 May 1997 (1997-05-28) page 21, line 17 - line 25; table 3	1-13
A	WO 97 11035 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN ()) 27 March 1997 (1997-03-27) claims	1-13
A	EP 0 650 945 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;STARCK H C GMBH CO KG (DE)) 3 May 1995 (1995-05-03) claims	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2001

Date of mailing of the international search report

26/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04215

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0014023	A	16-03-2000	DE 19840525 A1	09-03-2000
			AU 5973199 A	27-03-2000
			BR 9913109 A	08-05-2001
			WO 0014023 A1	16-03-2000
			EP 1114002 A1	11-07-2001

EP 0775669	A	28-05-1997	US 5736425 A	07-04-1998
			DE 69612653 D1	07-06-2001
			EP 0775669 A2	28-05-1997
			JP 10070121 A	10-03-1998
			US 6171645 B1	09-01-2001
			US 6159295 A	12-12-2000
			US 5955140 A	21-09-1999
			US 6037277 A	14-03-2000
			US 6063714 A	16-05-2000
			US 6130152 A	10-10-2000
			JP 10087316 A	07-04-1998
			US 6140252 A	31-10-2000

WO 9711035	A	27-03-1997	DE 19534764 A1	20-03-1997
			DE 19534980 A1	27-03-1997
			AT 201665 T	15-06-2001
			DE 59607013 D1	05-07-2001
			WO 9711035 A1	27-03-1997
			EP 0851845 A1	08-07-1998
			ES 2157008 T3	01-08-2001
			JP 11514960 T	21-12-1999
			US 6017389 A	25-01-2000

EP 0650945	A	03-05-1995	DE 4336694 A1	04-05-1995
			CA 2134180 A1	28-04-1995
			CN 1105918 A	02-08-1995
			DE 59403718 D1	18-09-1997
			EP 0650945 A2	03-05-1995
			JP 7232965 A	05-09-1995
			RU 2139839 C1	20-10-1999
			TW 406062 B	21-09-2000
US 5590387 A	31-12-1996			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04215

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C03C17/00 C04B41/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C03C C04B G02B

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 14023 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;KALLEDER AXEL (DE); KOCH THOMAS (DE); M) 16. März 2000 (2000-03-16) das ganze Dokument ---	1-13
A	EP 0 775 669 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 28. Mai 1997 (1997-05-28) Seite 21, Zeile 17 - Zeile 25; Tabelle 3 ---	1-13
A	WO 97 11035 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); MENNIG MARTIN ()) 27. März 1997 (1997-03-27) Ansprüche ---	1-13
A	EP 0 650 945 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;STARCK H C GMBH CO KG (DE)) 3. Mai 1995 (1995-05-03) Ansprüche -----	1-13

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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. September 2001	26/09/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Reedijk, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/04215

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0014023 A	16-03-2000	DE 19840525 A1	09-03-2000
		AU 5973199 A	27-03-2000
		BR 9913109 A	08-05-2001
		WO 0014023 A1	16-03-2000
		EP 1114002 A1	11-07-2001
EP 0775669 A	28-05-1997	US 5736425 A	07-04-1998
		DE 69612653 D1	07-06-2001
		EP 0775669 A2	28-05-1997
		JP 10070121 A	10-03-1998
		US 6171645 B1	09-01-2001
		US 6159295 A	12-12-2000
		US 5955140 A	21-09-1999
		US 6037277 A	14-03-2000
		US 6063714 A	16-05-2000
		US 6130152 A	10-10-2000
		JP 10087316 A	07-04-1998
		US 6140252 A	31-10-2000
		WO 9711035 A	27-03-1997
DE 19534980 A1	27-03-1997		
AT 201665 T	15-06-2001		
DE 59607013 D1	05-07-2001		
WO 9711035 A1	27-03-1997		
EP 0851845 A1	08-07-1998		
ES 2157008 T3	01-08-2001		
JP 11514960 T	21-12-1999		
US 6017389 A	25-01-2000		
EP 0650945 A	03-05-1995		
		CA 2134180 A1	28-04-1995
		CN 1105918 A	02-08-1995
		DE 59403718 D1	18-09-1997
		EP 0650945 A2	03-05-1995
		JP 7232965 A	05-09-1995
		RU 2139839 C1	20-10-1999
		TW 406062 B	21-09-2000
		US 5590387 A	31-12-1996