(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
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/065314 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C03B 19/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000442

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2004 (21.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 02 914.1 24. Januar 2003 (24.01.2003) DE

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

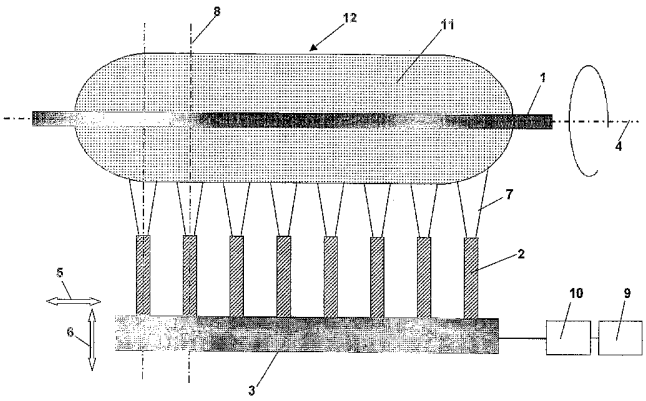
(71) Anmelder *(nur für JP)*: **SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD.** [JP/JP]; 22-2, Nishi-Shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0023 (JP).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **TROMMER, Martin** [DE/DE]; Forsthausweg 3, 36381 Schlüchtern (DE). **OCHS, Stefan** [DE/DE]; Burgstrasse 7, 65520 Bad Camberg (DE). **SCHÄFER, Jürgen** [DE/DE]; Adolf-Mayer-Strasse 11a, 63840 Hausen (DE). **KÜHN, Bodo** [DE/DE]; Am Ballplatz 10, 63450 Hanau/Main (DE). **UEBBING, Bruno** [DE/DE]; Jahnstrasse 17, 63755 Alzenau (DE). **BAUSCHER, Heinz** [DE/DE]; Bendergasse 5a, 63505 Langenselbold (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC SILICA GLASS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEM QUARZGLAS



(57) Abstract: The invention relates to a previously known method for producing synthetic silica glass, comprising the following steps: a gas stream containing a vaporizable initial substance, which can be converted into SiO_2 by means of oxidation or flame hydrolysis, is formed; the gas stream is delivered to a reaction zone in which the initial substance is converted so as to form amorphous SiO_2 particles; the amorphous SiO_2 particles are deposited on a support so as to form an SiO_2 layer; and the SiO_2 layer is vitrified during or following deposition of the SiO_2 particles in order to obtain the silica glass. The aim of the invention is to create an economical method for producing synthetic silica glass, which is characterized by a favorable damaging behavior towards short-wave UV radiation while being particularly suitable for producing an optical component used for transmitting high-energy ultraviolet radiation having a wavelength of 250 nm or less. Said aim is achieved by using a mixture of a monomeric silicon compound containing a singular Si atom and an oligomeric silicon compound containing several Si atoms as an initial substance, provided that the oligomeric silicon compound in the mixture contributes less than 70 percent to the total silicon content.

(57) Zusammenfassung: Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas umfasst die Verfahrensschritte: Bilden eines Gasstromes mit einer verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu SiO_2 umgesetzt werden kann, Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus SiO_2 umgesetzt wird, Abscheiden der amorphen SiO_2-Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer SiO_2-Schicht und Verglasen der SiO_2-Schicht entweder beim Abscheiden der SiO_2-Teilchen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/065314 A1

(74) **Anwalt: STAUDT, Armin**; Edith-Stein-Strasse 22, 63075 Offenbach/Main (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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.

oder nach dem Abscheiden, unter Bildung des Quarzglases. Um hiervon ausgehend ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas anzugeben, das sich durch ein günstiges Schädigungsverhalten gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung auszeichnet, und das für die Herstellung eines optischen Bauteils für die Übertragung energiereicher ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm oder kürzer besonders geeignet ist, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und aus einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Massgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.

Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, das folgende Schritte umfasst:

a) Bilden eines Gasstromes, enthaltend eine verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu SiO_2 umgesetzt werden kann,

b) Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus SiO_2 umgesetzt wird,

c) Abscheiden der amorphen SiO_2-Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer SiO_2-Schicht,

d) Verglasen der SiO_2-Schicht entweder beim Abscheiden der SiO_2-Teilchen oder nach dem Abscheiden unter Bildung des Quarzglases.,

Derartige Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse siliciumhaltiger Ausgangssubstanzen sind unter den Bezeichnungen VAD-Verfahren (Vapor Phase Axial Deposition), OVD Verfahren (Outside Vapor Phase Deposition), MCVD Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) und PCVD Verfahren (oder auch PECVD-Verfahren; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) allgemein bekannt. Bei allen diesen Verfahrensweisen werden in der Regel mittels eines Brenners SiO_2-Partikel erzeugt und schichtweise auf einem Träger abgeschieden, der sich relativ zu einer Reaktionszone bewegt. Bei hinreichend hoher Temperatur im Bereich der Trägeroberfläche kommt es zu einem unmittelbaren Verglasen der SiO_2-Partikel („Direktverglasen"). Im Unterschied dazu ist bei dem sogenannten „Sootverfahren" die Temperatur während des Abscheidens der SiO_2-Partikel so niedrig, dass eine poröse Sootschicht erhalten wird, die in einem separaten Verfahrensschritt zu transpa-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

rentem Quarzglas gesintert wird. Sowohl das Direktverglasen als auch das Sootverfahren führen zu einem dichten, transparenten, hochreinen, synthetischen Quarzglas.

Der Träger wird in der Regel in einem späteren Verfahrensschritt entfernt. Es werden so Quarzglasrohlinge in Form von Stäben, Blöcken, Rohren oder Platten erhalten, die zu optischen Bauteilen, wie insbesondere zu Linsen, Fenstern, Filtern, Maskenplatten, zum Einsatz in der Mikrolithographie weiter verarbeitet werden.

Eine bewährte Ausgangssubstanz für die Herstellung von synthetischem Quarzglas ist Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$). Es wurden aber auch eine Vielzahl anderer siliciumorganischer Verbindungen vorgeschlagen, aus denen durch Hydrolyse oder durch Oxidation SiO_2 gebildet werden können. Als Beispiel für geeignete Ausgangssubstanzen und eine Literaturreferenz hierfür seien genannt: Monosilan (SiH_4 ; DE-C 38 35 208), Alkoxysilane (R_{4-n} $Si(OH)_n$, wobei R eine Alkoxy-Gruppe mit einem bis vier C-Atomen repräsentiert) und Stickstoff-Siliciumverbindungen in Form von Silazanen (EP-A 529 189). Besonders interessante Ausgangssubstanzen bilden die sogenannten Polysiloxane (auch kurz als „Siloxane" bezeichnet), deren Einsatz für die Herstellung von synthetischem SiO_2 beispielsweise in der DE-A1 30 16 010 und in der EP-B1 463 045 vorgeschlagen wird. Die Stoffgruppe der Siloxane lässt sich unterteilen in offenkettige Polysiloxane (kurz: kettige Polysiloxane)und in geschlossenkettige Polysiloxane (kurz: Cyclo-Polysiloxane). Die kettigen Polysiloxane werden durch die folgende chemische Summenformel beschrieben:

$$R_3Si \cdot (SiR_2O)_n \cdot SiR_3$$

wobei n eine ganze Zahl ≥ 0 ist. Die Cyclo-Polysiloxane haben folgende allgemeine Summenformel:

$$Si_pO_p(R)_{2P}$$

wobei P eine ganze Zahl ≥ 2 ist. Der Rest „R" ist jeweils zum Beispiel eine Alkylgruppe, bevorzugt eine Methylgruppe ist.

Die aus dem synthetischen Quarzglas gefertigten optischen Bauteile werden unter anderem für die Übertragung energiereicher, ultravioletter Strahlung eingesetzt, beispielsweise in Form optischer Fasern oder als Belichtungs- und Projektionsoptiken in Mikrolithographiegeräten für die Herstellung hochintegrierter Schaltungen für Halbleiterchips. Die Belichtungs- und Projektionssysteme moderner Mikrolithografiegeräte sind mit Excimerlasern bestückt, die energiereiche, gepulste UV-Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) oder von 193 nm (ArF-Laser) abgeben.

Derartige kurzwellige UV-Strahlung kann in optischen Bauteilen aus synthetischem Quarzglas Defekte erzeugen, die zu Absorptionen führen. Die Art und das Ausmaß einer Defektbildung hängen von der Art und der Qualität des jeweiligen Quarzglases ab, die im Wesentlichen durch strukturelle Eigenschaften, wie Dichte, Brechzahlverlauf, Homogenität und chemische Zusammensetzung bestimmt wird.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von synthetischem Quarzglas auf das Schädigungsverhalten bei der Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht ist beispielsweise in der EP-A1 401 845 beschrieben, aus der auch ein gattungsgemäßes Herstellungsverfahren bekannt ist. Demnach ergibt sich eine hohe Strahlenbeständigkeit bei einem Quarzglas, das sich durch hohe Reinheit, einen OH-Gehalt im Bereich von 100 bis ca. 1.000 Gew.-ppm und gleichzeitig durch eine relativ hohe Wasserstoffkonzentration von mindestens 5×10^{16} Molekülen/cm^3 (bezogen auf das Volumen des Quarzglases) auszeichnet.

Bei den in der Literatur beschriebenen Schädigungsmustern kann man unterscheiden zwischen solchen, bei denen es bei andauernder UV-Bestrahlung zu einem Anstieg der Absorption kommt (induzierte Absorption), und solchen, bei denen strukturelle Defekte in der Glasstruktur erzeugt werden, die sich beispielsweise in einer Generierung von Fluoreszenz oder in einer Veränderung des Brechungsindex auswirken, die aber nicht zwangsläufig die Strahlungsabsorption verändern.

Bei den Schädigungsmustern der ersten Gruppe kann die induzierte Absorption zum Beispiel linear ansteigen, oder es wird nach einem anfänglichen Anstieg eine

Sättigung erreicht. Weiterhin wird beobachtet, dass eine anfänglich vorhandene Absorptionsbande nach Abschalten der UV-Quelle innerhalb weniger Minuten verschwindet, sich aber nach erneuter Aufnahme der Bestrahlung schnell wieder auf dem vorherigen Niveau einstellt. Das zuletzt genannte Verhalten wird in der Literatur als „Rapid-Damage-Prozess" (RDP) bezeichnet. Weiterhin ist ein Schädigungsmuster bekannt, bei dem sich strukturelle Defekte offenbar derart in dem Quarzglas kumulieren, dass sie sich in einer plötzlichen, starken Zunahme der Absorption äußern. Der starke Anstieg der Absorption wird in der Literatur als „SAT-Deffekt" bezeichnet.

Im Zusammenhang mit den Schädigungsmustern der zweiten Gruppe ist ein bekanntes Phänomen die sogenannte „Kompaktierung", die während bzw. nach Laserbestrahlung mit hoher Energiedichte auftritt. Dieser Effekt äußert sich in einer lokalen Dichteerhöhung, die zu einem Anstieg des Brechungsindex und damit zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften des optischen Bauteils führt. Es wird auch ein gegenteiliger Effekt beobachtet, wenn ein optisches Bauteil aus Quarzglas mit Laserstrahlung geringer Energiedichte aber mit hoher Pulszahl beaufschlagt wird. Unter diesen Bedingungen wird eine sogenannte „Dekompaktierung" erzeugt, die mit einer Verringerung des Brechungsindex einhergeht. Hierbei kommt es durch die Bestrahlung ebenfalls zu einer lokalen Dichteänderung und damit zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften. Kompaktierung und Dekompaktierung sind somit ebenfalls Defekte, die die Lebensdauer eines optischen Bauteils begrenzen können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas anzugeben, das sich durch ein günstiges Schädigungsverhalten gegenüber kurzwelliger UV-Strahlung auszeichnet, und das für die Herstellung eines optischen Bauteils für die Übertragung energiereicher ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm oder kürzer besonders geeignet ist.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und aus

einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Maßgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zu dem Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt..

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren, bei denen eine Ausgangssubstanz eingesetzt wird, die in der Regel aus einer einzigen, möglichst reinen und definierten Siliciumverbindung besteht, wird bei der Erfindung der Einsatz eines Gemisches mehrerer Siliciumverbindungen vorgeschlagen, mit der Maßgabe, dass es sich bei einer der Siliciumverbindungen um eine solche handelt, die ein singuläres Si-Atom enthält (im Folgenden als „monomere Siliciumverbindung" oder auch kurz als „Monomer" bezeichnet) und dass es sich bei einer anderen der Siliciumverbindungen um eine solche handelt, die mehrere Si-Atome enthält (im Folgenden als oligomere Siliciumverbindung oder kurz als „Oligomer" bezeichnet).

Bei der oligomeren Siliciumverbindung sind zwei oder mehr Siliciumatome über eine oder mehrere Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Siloxane. Je nach Anzahl der Siliciumatome in der Siliciumverbindung werden diese „Oligomere" bei zwei Siliciumatomen im Folgenden auch konkret als „Dimere" und bei drei Siliciumatomen als „Trimere" bezeichnet.

Beim Einsatz von Ausgangsmaterial in Form einer monomeren Siliciumverbindung wird ein Quarzglas mit hoher Strahlenbeständigkeit gegenüber kurzwelliger UV-Laserstrahlung erhalten. Dies zeigt sich insbesondere in einer hohen Transmission des Quarzglases, einem niedrigen Sättigungsplateau der induzierten Absorption sowie einer geringen Anfälligkeit für Kompaktierung und Dekompaktierung bei den bei den für die Mikrolithografie typischen Energiedichten der Laserstrahlung.

Demgegenüber wurde festgestellt, dass synthetisches Quarzglas, das unter Einsatz eines Oligomers hergestellt worden ist, insbesondere eines Oligomers mit hohem Anteil an Ringstrukturen, eine höhere Defektbildung gegenüber kurzwelliger UV-Laserstrahlung aufweist. Daher zeigt diese Quarzglasqualität gerade bei den für die Mikrolithografie typischen Energiedichten der Laserstrahlung eine vergleichsweise geringe Strahlenbeständigkeit, was sich insbesondere in einem höher liegenden Sättigungsplateau der induzierten Absorption äußert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bei einem solchen Quarzglas die sogenannte „Homo-

genisierung", wobei ein Glasposten mehrfach in unterschiedlichen Richtungen verdrillt wird, einen höheren Aufwand erfordert, als bei einem unter Einsatz von $SICl_4$ hergestellten Quarzglas.

Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die bei der Glaserzeugung sich einstellende Struktur des SiO_2-Netzwerks von der eingesetzten Ausgangssubstanz abhängig ist. Eine mögliche Erklärung hierfür besteht darin, dass sich wegen der engen Nachbarschaft der Silicium-Atome in einem Oligomer ein vergleichsweise größerer Teil der bei der Oxidation bzw. Hydrolyse gebildeten SiO_2-Primärteilchen aus zwei oder mehreren Silicium-Atomen zusammensetzt, wobei diese SiO_2-Primärteilchen in der Reaktionszone zu größeren SiO_2-Partikeln heranwachsen, beispielsweise durch Koagulation oder durch Kondensation.

Im Unterschied hierzu werden die SiO_2-Partikel bei einer monomeren Siliciumverbindung (z. B. Alkoxysilane, Alkylsilane, $SiCl_4$) durch Oxidation bzw. Hydrolyse einzelner Moleküle gebildet, die jeweils nur ein Siliciumatom enthalten. Demgemäß ist anzunehmen, dass ein großer Teil der anfänglich in der Reaktionszone gebildeten SiO_2-Primärteilchen nur ein Siliciumatom enthält.

Die so gebildeten SiO_2-Primärteilchen verhalten sich beim Zusammenlagern zu den größeren SiO_2-Partikeln anders als die aus Oligomeren erzeugten SiO_2-Primärteilchen. Bei oligomeren Siliciumverbindungen werden in Abhängigkeit von ihrer Stöchiometrie mehr di- oder oligomere SiO_2-Primärteilchen vorliegen als bei der Umsetzung von monomeren Siliciumverbindungen. In Abhängigkeit von der Anzahl und Konfiguration der Siliciumatome in der Ausgangssubstanz ändert sich daher die Größe der Primärteilchen und damit auch die Größe der daraus entstehenden die SiO_2-Partikel und deren Konzentration in der Reaktionszone. Dieser Parameter wirkt sich darüber hinaus auch auf die Temperatur innerhalb der Reaktionszone aus und somit auf den gesamten Abscheideprozess derart aus, dass sich eine bei einem Oligomer eine Netzwerkstruktur einstellt, die die oben erwähnten Nachteile hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit aufweist.

Es ist andererseits bekannt, dass sich beim Abscheideprozess unter Einsatz einer oligomeren Siliciumverbindung eine höhere Abscheiderate ergibt. Das Herstellungsverfahren ist daher wirtschaftlicher, was noch dadurch verstärkt wird, dass

die oligomere Siliciumverbindung bezogen auf den Siliciumgehalt kostengünstiger ist als eine monomere Siliciumverbindung.

Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass bei Einsatz einer Ausgangssubstanz in Form einer Mischung, die mindestens eine monomere Siliciumverbindung und mindestens eine oligomere Siliciumverbindung enthält, ein Quarzglas erhalten werden kann, das eine Strahlenbeständigkeit aufweist, die vergleichbar zu einem aus einer monomeren Siliciumverbindung hergestellten Quarzglas ist. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass der auf die oligomeren Siliciumverbindungen in der Mischung zurückgehende Silicium-Anteil weniger als 70 % des Gesamt-Siliciumgehalts der Mischung ausmacht.

Die Mischung der unterschiedlichen Siliciumverbindungen kann grundsätzlich in jedem Verfahrensstadium erfolgen. Eine Mischung in der flüssigen Phase setzt voraus, dass es dabei nicht zu Reaktionen zwischen den Komponenten kommt, die das Verdampfen oder die Reaktion in der Reaktionszone beeinträchtigen. Dies ist zum Beispiel bei Mischungen chlorhaltiger und chlorfreier Siliciumverbindungen häufig der Fall, wenn es zu Polymerisationsreaktionen kommt. Aus diesen Erwägungen erfolgt das Mischen vorzugsweise in der Gasphase - und auch zu einem möglichst späten Verfahrensstadium, so dass in der Regel mindestens zwei Verdampfersysteme erforderlich sind. Die Siliciumverbindungen können auch erst in der Reaktionszone miteinander vermischt werden, indem sie getrennt voneinander der Reaktionszone zugeführt werden.

Auf diese Weise gelingt die Herstellung eines Quarzglases, bei dem infolge des Einsatzes oligomerer Siliciumverbindungen eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens erreicht wird, und dessen Homogenisierbarkeit und Strahlenbeständigkeit (hinsichtlich seiner induzierten Absorption und seinem Verhalten im Hinblick auf Kompaktierung und Dekompaktierung) sich trotz des Einsatzes oligomerer Siliciumverbindungen von einem aus monomeren Siliciumverbindungen hergestellten Quarzglas nicht wesentlich unterscheidet.

Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die oligomere Siliziumverbindung in der Mischung weniger als 60 % zum Gesamt-Siliziumgehalt beiträgt.

Je kleiner von der oligomeren Siliziumverbindung stammende Anteil am gesamten Siliziumbedarf ist, umso besser erweist sich das erhaltene Quarzglas hinsichtlich seiner Homogenisierbarkeit und seiner Strahlenbeständigkeit. Ein Beitrag von weniger als 60 % zum Gesamt-Siliziumgehalt hat sich als besonders geeigneter Kompromiss zwischen Strahlenbeständigkeit und Homogenisierbarkeit des Quarzglas einerseits und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens andererseits erwiesen.

Bei sehr geringen Anteilen der oligomere Siliziumverbindung macht sich deren Beitrag zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens jedoch nicht mehr bemerkbar. Vorzugsweise trägt daher die oligomere Siliziumverbindung in der Mischung zu mindestens 30 % zum Gesamt-Siliziumgehalt bei.

Wegen ihrer Wirtschaftlichkeit werden bevorzugt ringförmige Oligomere eingesetzt. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz einer oligomeren Siliciumverbindung in Form eines Polyalkylsiloxans erwiesen.

Polysiloxane zeichnen sich durch einen besonders hohen Anteil an Silicium pro Gewicht aus was zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beiträgt. So beträgt der Gewichtsanteil von Silicium bei (Octamethylcyclotetrasiloxan) OMCTS und bei (Dekamethylcyclopentasiloxan) DMCPS jeweils 37,9 %, und bei Hexamethyldisiloxan 34,6 %.

Aus diesem Grund und wegen seiner großtechnischen Verfügbarkeit in hoher Reinheit ist das beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eingesetzte Polyalkylsiloxan Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) oder ein Dekamethylcyclopentasiloxan (DMCPS).

Alternativ hierzu hat es sich auch als günstig erwiesen, als monomere Siliziumverbindung ein chlorfreies Alkoxysilan einzusetzen.

Alkoxysilane zeichnen sich ebenfalls durch großtechnische Verfügbarkeit und Reinheit aus. Die Chlorfreiheit kann sich hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit günstig auswirken.

Im Hinblick hierauf wird der Einsatz eines Alkoxysilans in Form von Methyltrimethoxysilan (MTMS) oder eines Tetramethoxysilans (TMS) besonders bevorzugt.

Der Einsatz von MTMS zur Quarzglasherstellung hat den zusätzlichen Vorteil, dass es wenig toxisch ist.

Im Hinblick auf seine großtechnische Verfügbarkeit und Reinheit wird als monomere Siliziumverbindung vorteilhaft Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) eingesetzt.

Hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit des Quarzglases hat sich eine Verfahrensweise als besonders günstig erwiesen, bei der eine Mischung eingesetzt wird, in welcher das Verhältnis der Mischungsanteile von MTMS und OMCTS im Bereich von 40:60 bis 60:40, vorzugsweise um 45:55, liegt (bezogen auf den molekularen Siliciumanteil)

Das Mischungsverhältnis bezieht ich auf die jeweiligen Anteile der Substanzen in der Gasphase, in der die Substanzen in verdampfter Form vorliegen. Zur Einstellung eines Mischungsverhältnisses von 45:55 ist ein gravimetrisches Mischungsverhältnis von MTMS zu OMCTS von etwa 1,5 :1 einzustellen.

In einer anderen Verfahrensweise bei Einsatz von $SiCl_4$ als monomerer Siliziumverbindung hat es sich bewährt, eine Mischung einzusetzen, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von $SiCl_4$ und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil - zwischen 30 : 70 und 70 : 30 liegt.

Bei einem ausschließlich unter Einsatz von $SiCl_4$ hergestellten Quarzglas wird in der Regel ein Chlorgehalt im Bereich zwischen 60 und 130 Gew.-ppm gemessen. Durch das Mischen einer chlorfreien Komponente (wie zum Beispiel OMCTS) und der chlorhaltigen Komponente $SiCl_4$ kann in dem Quarzglas auf einfache Art und Weise ein Chlorgehalt unterhalb von 60 Gew.-ppm, aber mehr als ca. 10 ppm, eingestellt werden.

Es hat sich gezeigt, dass bei einem derartigen Quarzglas die Schädigungsmechanismen, die zu Kompaktierung und Dekompaktierung führen, vermieden oder zumindest deutlich reduziert sind. Brechzahländerungen im Verlauf des bestimmungsgemäßen Einsatzes aus dem Quarzglas hergestellter Bauteile werden voll-

ständig oder weitgehend vermieden, so dass die genannten Schädigungsmechanismen die Lebensdauer der aus dem Quarzglas gefertigten optischen Bauteile nicht begrenzen.

Vorzugsweise wird als oligomere Siliziumverbindung eine chlorfreie Siliziumverbindung eingesetzt.

Damit ist es möglich, auch bei Einsatz einer chlorhaltigen monomeren Siliziumverbindung in der Mischung, ein Quarzglas mit geringem Chlorgehalt zu erzeugen, das sich insbesondere hinsichtlich der als Kompaktierung/Dekompaktierung bekannten Schädigungsmuster als überlegen erweist.

Die Mischung der Siliciumverbindungen kann prinzipiell in flüssiger Phase oder in gasförmiger Phase erfolgen. Es wird aber eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der die Siliciumverbindungen getrennt voneinander verdampft werden und wobei die Mischung vor oder während Verfahrensschritt b) erzeugt wird, also vor dem Einspeisen des Gasstromes in die Reaktionszone.

Durch die Vorab-Mischung wird eine definierte Zusammensetzung des Gasstromes beim Einleiten in die Reaktionszone und damit ein reproduzierbarer und definierter Reaktionsablauf gewährleistet.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Als einzige Figur zeigt

Figur 1 eine Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines SiO_2-Sootkörpers.

Bei der in **Figur 1** dargestellten Vorrichtung ist ein Trägerrohr 1 aus Aluminiumoxid vorgesehen, entlang dem eine Vielzahl in einer Reihe angeordneter Flammhydrolysebrenner 2 angeordnet sind. Die Flammhydrolysebrenner 2 sind auf einem gemeinsamen Brennerblock 3 montiert, der parallel zur Längsachse 4 des Trägerrohrs 1 hin- und herbewegbar und senkrecht dazu verschiebbar ist, wie dies die Richtungspfeile 5 und 6 andeuten. Die Brenner 2 bestehen aus Quarzglas; ihr Abstand zueinander beträgt 15 cm.

Den Flammhydrolsebrennern 2 ist jeweils eine Brennerflamme 7 zugeordnet, deren Hauptausbreitungsrichtung 8 senkrecht zur Längsachse 4 des Trägerrohrs 1 verläuft. Für die Regelung der Bewegung des Brennerblocks 3 ist eine Regeleinrichtung 9 vorgesehen, die mit dem Antrieb 10 für den Brennerblock 3 verbunden ist.

Mittels der Flammhydrolsebrenner 2 werden auf dem um seine Längsachse 4 rotierenden Trägerrohr 1 SiO_2-Partikel abgeschieden, so dass schichtweise der Rohling 11 aufgebaut wird. Hierzu wird der Brennerblock 5 entlang der Längsachse 4 des Trägerrohrs 1 zwischen zwei, in Bezug auf die Längsachse 4 ortsfesten Wendepunkten hin- und herbewegt. Die Amplitude der Hin- und Herbewegung ist mittels des Richtungspfeils 5 charakterisiert. Sie beträgt 15 cm und entspricht damit dem axialen Abstand der Brenner 2 voneinander. Während des Abscheideprozesses stellt sich auf der Rohlingoberfläche 12 eine Temperatur von etwa 1200 °C ein.

Den Flammhydrolysebrennern 2 werden jeweils als Brennergase Sauerstoff und Wasserstoff und als Ausgangsmaterial für die Bildung der SiO_2-Partikel ein gasförmiges Gemisch aus chlorfreien Ausgangssubstanzen zugeführt wird.

Nach Abschluss des Abscheideprozesses wird ein Sootrohr erhalten, das einer Dehydratationsbehandlung unterzogen und unter Bildung eines Quarzglasrohres verglast wird. Aus dem Quarzglasrohr wird durch mehrmaliges Verdrillen bei Temperaturen um 2000°C in unterschiedlichen Richtungen (Homogenisieren) ein in drei Dimensionen schlierenfreier Rundstab mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von ca. 800 mm hergestellt. Das Verhalten des Quarzglases beim Homogenisieren wird jeweils protokolliert.

Durch eine Heißverformung bei einer Temperatur von 1700 °C und unter Verwendung einer stickstoffgespülten Schmelzform wird daraus ein kreisrunder Quarzglasblock mit einem Außendurchmesser von 300 mm und einer Länge von 90 mm gebildet.

Zur Beseitigung von Spannungsdoppelbrechung wird der so erhaltene Quarzglasblock anschließend einer üblichen Temperbehandlung unterzogen, wie sie in der

EP-A1 401 845 beschrieben ist. Hierzu wird der Quarzglasblock unter anderem unter Luft und Atmosphärendruck auf 1100 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 1 °C/h abgekühlt. Es wird eine Spannungsdoppelbrechung von maximal 2 nm/cm gemessen. Der mittlere OH-Gehalt liegt bei ca. 900 Gew.-ppm. Der so hergestellte Quarzglasblock ist als Rohling für die Herstellung einer optischen Linse für ein Mikrolithographiegerät unmittelbar geeignet. Zur Messung des Schädigungsverhaltens des Quarzglases werden zylindrische Messproben mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 40 mm geschnitten, und deren vier lange Seiten jeweils poliert. Zur Bestimmung der Strahlenbeständigkeit werden die Messproben jeweils mit einem UV-Excimerlaser bestrahlt (Wellenlänge = 193 nm, Impulsenergie = 100 mJ/cm2, Pulswiederholungsrate = 200 Hz), wobei gleichzeitig die Transmission bei einer Wellenlänge λ = 193 nm gemessen wird. Außerdem wurde das Verhalten des Quarzglases in Bezug auf sein Kompaktierungs- und Dekompaktierungsverhalten ermittelt, wie dies beschrieben ist in „C. K. Van Peski, R. Morton und Z. Bor („Behaviour of fused silica irradiated by low level 193 nm excimer laser for tens of billions of pulses", J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) S.285–289).

In Tabelle 1 sind für unterschiedliche Ausgangssubstanzen und Mischungsverhältnisse, die an dem hergestellten Quarzglas ermittelte Homogenisierbarkeit und Strahlenbeständigkeit sowie die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Herstellungsweise qualitativ angegeben.

Tabelle 1

Nr.	Momom. Si-Verbindung	Oligomere Si-Verbindung	Mischungsverhältnis	Homogenisierbarkeit	Strahlungsbest. (Induzierte Absorption)	Strahlungsbest. (Kompakt. / Dekompakt.)	Wirtschaftlichkeit
1	$SiCl_4$	-	-	++	++	+	0
2	MTMS	OMCTS	45:55	++	++	++	+
3	MTMS	HDMS	45:55	+	++	++	+
4	$SiCl_4$	OMCTS	45:55	++	++	++	+
5	MTMS	OMCTS	25:75	-	0		++

In der Tabelle bedeuten:

MTMS: Methyltrimethoxysilan

OMCTS: Octamethylcyclotetrasiloxan

HDMS: Hexamethlycyclotetrasiloxan

Die Ziffern des Mischungsverhältnisses der Proben bezeichnen den auf die jeweiligen Substanzen zurückgehenden Anteil am Gesamt-Siliciumgehalts des Quarzglases. Beispielsweise deckt bei Probe Nr. 1 der aus MTMS stammende Silicium-Anteil 45 % des gesamten Siliciumbedarfs und das Silicium aus dem OMCTS trägt hierzu 55 % bei.

Die qualitativen Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, dass bei Einsatz einer Ausgangssubstanz in Form einer Mischung, die eine monomere Siliciumverbindung und eine oligomere Siliciumverbindung enthält, ein Quarzglas auf wirtschaftliche Art und Weise erhalten wird, das eine Strahlenbeständigkeit aufweist, die vergleichbar zu einem aus einer monomeren Siliciumverbindung hergestellten Quarzglas ist. Mit zunehmendem Anteil der oligomeren Siliciumverbindung in der

Mischung nimmt die Wirtschaftlichkeit des Quarzglas-Herstellungsprozesses zu und die Strahlenbeständigkeit und die Homogenisierbarkeit des Quarzglases nehmen ab. Sofern der Si-Anteil des Quarzglases zu maximal 70 % aus der oligomeren Siliciumverbindung stammt, sind Strahlenbeständigkeit und Homogenisierbarkeit jedoch ausreichend.

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich, wenn das Quarzglas anstatt nach dem Sootverfahren durch Direktverglasen erzeugt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, umfassend die Verfahrensschritte:

   a) Bilden eines Gasstromes, enthaltend eine verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu SiO_2 umgesetzt werden kann,

   b) Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus SiO_2 umgesetzt wird,

   c) Abscheiden der amorphen SiO_2-Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer SiO_2-Schicht,

   d) Verglasen der SiO_2-Schicht entweder beim Abscheiden der SiO_2-Teilchen oder nach dem Abscheiden, unter Bildung des Quarzglases,

   dadurch gekennzeichnet, dass

   e) als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und aus einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Maßgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 60 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung zu mindestens 30 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als oligomere Siliciumverbindung ein Polyalkylsiloxan eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylsiloxan Oktamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) oder ein Dekamethylcyclopentasiloxan (DMCPS) ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als monomere Siliciumverbindung ein chlorfreies Alkoxysilan eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoxysilan Methyltrimethoxysilan (MTMS) oder ein Tetramethoxysilan (TMS) ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als monomere Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5 und Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung eingesetzt wird, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von MTMS und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil im Bereich von 40:60 bis 60:40, vorzugsweise um 45:55, liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 5 und Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung eingesetzt wird, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von $SiCl_4$ und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil zwischen 30 : 70 und 70 : 30 beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als oligomere Siliciumverbindung eine chlorfreie Siliciumverbindung eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumverbindungen getrennt voneinander verdampft werden und dass die Mischung vor oder während Verfahrensschritt b) erzeugt wird.

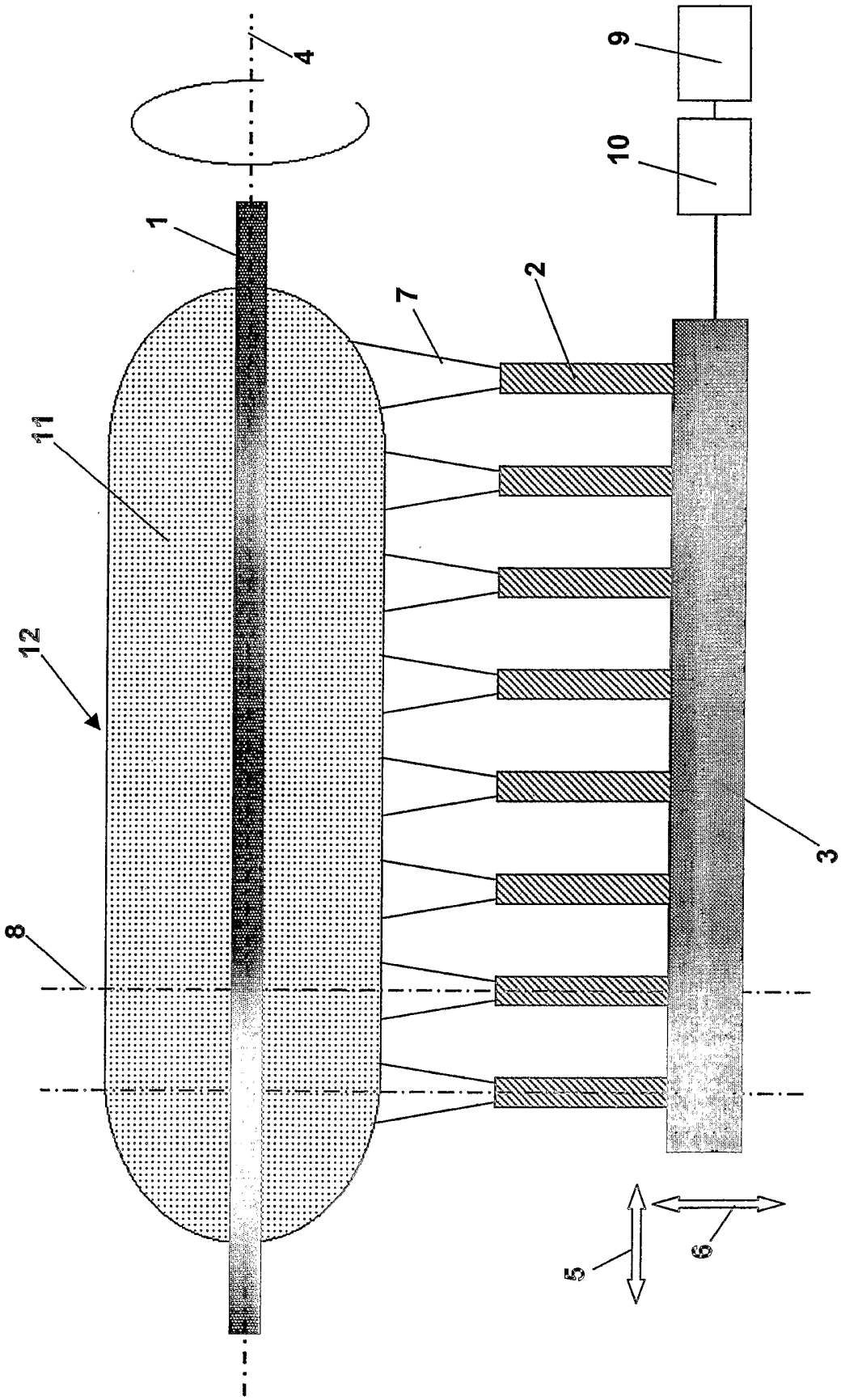


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B19/14

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 C03B

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 90/10596 A (TSL GROUP PLC ; WELLS PETER JOHN (GB)) 20 September 1990 (1990-09-20) page 5, line 20 - page 6, line 17; claim 1	1,3-5,8, 10-12 2,6,7
X Y	EP 0 878 451 A (NIPPON KOGAKU KK) 18 November 1998 (1998-11-18) claims 1-3,8,9; examples 1.5,1.6,3.1-3.3; table 1	1,2,12 2,6,7
A	WO 97/22553 A (HENDERSON DANNY L ; CORNING INC (US); URRUTI ERIC H (US); HAWTOF DANIE) 26 June 1997 (1997-06-26) page 17, line 30 - page 18, line 9	1-12
A	EP 0 471 139 A (CORNING INC) 19 February 1992 (1992-02-19) column 3, line 37 - column 4, line 5; claims 2-4	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 May 2004	11/06/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Stroud, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/000442

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 941 971 A (NIPPON KOGAKU KK) 15 September 1999 (1999-09-15) table 2 -----	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0092, no. 54 (C-308), 11 October 1985 (1985-10-11) & JP 60 108338 A (NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA), 13 June 1985 (1985-06-13) abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/000442

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9010596	A	20-09-1990	AT	141901	T	15-09-1996
			AU	638702	B2	08-07-1993
			AU	5286490	A	09-10-1990
			CA	2047187	A1	16-09-1990
			DE	69028300	D1	02-10-1996
			DE	69028300	T2	06-03-1997
			DK	463045	T3	10-02-1997
			EP	0463045	A1	02-01-1992
			ES	2092505	T3	01-12-1996
			FI	93822	B	28-02-1995
			WO	9010596	A1	20-09-1990
			GB	2245553	A ,B	08-01-1992
			JP	2744695	B2	28-04-1998
			JP	4505149	T	10-09-1992
			KR	130007	B1	06-04-1998
EP 0878451	A	18-11-1998	JP	10316435	A	02-12-1998
			EP	0878451	A1	18-11-1998
			TW	440548	B	16-06-2001
			US	2002144517	A1	10-10-2002
			JP	11029331	A	02-02-1999
WO 9722553	A	26-06-1997	AU	718737	B2	20-04-2000
			AU	1520697	A	14-07-1997
			BR	9611969	A	17-02-1999
			CA	2233021	A1	26-06-1997
			CN	1204299	A ,B	06-01-1999
			EP	0868401	A1	07-10-1998
			JP	2000502040	T	22-02-2000
			WO	9722553	A1	26-06-1997
			US	6565823	B1	20-05-2003
			US	6312656	B1	06-11-2001
EP 0471139	A	19-02-1992	US	5043002	A	27-08-1991
			AU	633206	B2	21-01-1993
			AU	7535591	A	27-02-1992
			CA	2037102	A1	17-02-1992
			DE	69123659	D1	30-01-1997
			DE	69123659	T2	05-06-1997
			EP	0471139	A2	19-02-1992
			JP	2683727	B2	03-12-1997
			JP	4270130	A	25-09-1992
			US	5152819	A	06-10-1992
EP 0941971	A	15-09-1999	JP	11255522	A	21-09-1999
			EP	0941971	A2	15-09-1999
			US	6094940	A	01-08-2000
			US	2002007649	A1	24-01-2002
JP 60108338	A	13-06-1985	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000442

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03B19/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03B

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	WO 90/10596 A (TSL GROUP PLC ; WELLS PETER JOHN (GB)) 20. September 1990 (1990-09-20) Seite 5, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 17; Anspruch 1 -----	1,3-5,8, 10-12 2,6,7
X Y	EP 0 878 451 A (NIPPON KOGAKU KK) 18. November 1998 (1998-11-18) Ansprüche 1-3,8,9; Beispiele 1.5,1.6,3.1-3.3; Tabelle 1 -----	1,2,12 2,6,7
A	WO 97/22553 A (HENDERSON DANNY L ; CORNING INC (US); URRUTI ERIC H (US); HAWTOF DANIE) 26. Juni 1997 (1997-06-26) Seite 17, Zeile 30 - Seite 18, Zeile 9 -----	1-12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Mai 2004	11/06/2004
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** Stroud, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000442

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 471 139 A (CORNING INC) 19. Februar 1992 (1992-02-19) Spalte 3, Zeile 37 - Spalte 4, Zeile 5; Ansprüche 2-4 -----	1-12
A	EP 0 941 971 A (NIPPON KOGAKU KK) 15. September 1999 (1999-09-15) Tabelle 2 -----	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0092, Nr. 54 (C-308), 11. Oktober 1985 (1985-10-11) & JP 60 108338 A (NIPPON DENSHIN DENWA KOSHA), 13. Juni 1985 (1985-06-13) Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/000442

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9010596	A	20-09-1990	AT	141901	T	15-09-1996
			AU	638702	B2	08-07-1993
			AU	5286490	A	09-10-1990
			CA	2047187	A1	16-09-1990
			DE	69028300	D1	02-10-1996
			DE	69028300	T2	06-03-1997
			DK	463045	T3	10-02-1997
			EP	0463045	A1	02-01-1992
			ES	2092505	T3	01-12-1996
			FI	93822	B	28-02-1995
			WO	9010596	A1	20-09-1990
			GB	2245553	A ,B	08-01-1992
			JP	2744695	B2	28-04-1998
			JP	4505149	T	10-09-1992
			KR	130007	B1	06-04-1998
EP 0878451	A	18-11-1998	JP	10316435	A	02-12-1998
			EP	0878451	A1	18-11-1998
			TW	440548	B	16-06-2001
			US	2002144517	A1	10-10-2002
			JP	11029331	A	02-02-1999
WO 9722553	A	26-06-1997	AU	718737	B2	20-04-2000
			AU	1520697	A	14-07-1997
			BR	9611969	A	17-02-1999
			CA	2233021	A1	26-06-1997
			CN	1204299	A ,B	06-01-1999
			EP	0868401	A1	07-10-1998
			JP	2000502040	T	22-02-2000
			WO	9722553	A1	26-06-1997
			US	6565823	B1	20-05-2003
			US	6312656	B1	06-11-2001
EP 0471139	A	19-02-1992	US	5043002	A	27-08-1991
			AU	633206	B2	21-01-1993
			AU	7535591	A	27-02-1992
			CA	2037102	A1	17-02-1992
			DE	69123659	D1	30-01-1997
			DE	69123659	T2	05-06-1997
			EP	0471139	A2	19-02-1992
			JP	2683727	B2	03-12-1997
			JP	4270130	A	25-09-1992
			US	5152819	A	06-10-1992
EP 0941971	A	15-09-1999	JP	11255522	A	21-09-1999
			EP	0941971	A2	15-09-1999
			US	6094940	A	01-08-2000
			US	2002007649	A1	24-01-2002
JP 60108338	A	13-06-1985	KEINE			