



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I580662 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：103136462

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl. : C04B35/14 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

B28B1/26 (2006.01)

C04B35/64 (2006.01)

F27B14/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/11 美國

14/077,182

(71)申請人：赫里斯果斯克來斯有限兩合公司 (德國) HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG
(DE)

德國

赫里斯果斯美國公司 (美國) HERAEUS QUARTZ AMERICA LLC (US)

美國

(72)發明人：薛曲 葛瑞特 SCHEICH, GERRIT (DE)；仙克 克里斯汀 SCHENK, CHRISTIAN (DE)；衛斯里 法蘭克 WESSELY, FRANK (DE)；修利斯 娜汀 TSCHOLITSCH, NADINE (DE)；紐曼 克里斯汀 NEUMANN, CHRISTIAN (DE)；摩里茲 史帝芬 MORITZ, STEPHAN (DE)；米歇爾 德克 MICHEL, DIRK (DE)；艾坦諾斯 亞瑟 ATANOS, ASHUR J. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 4033780

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

複合材料、吸熱用組件及用於製造該複合材料之方法

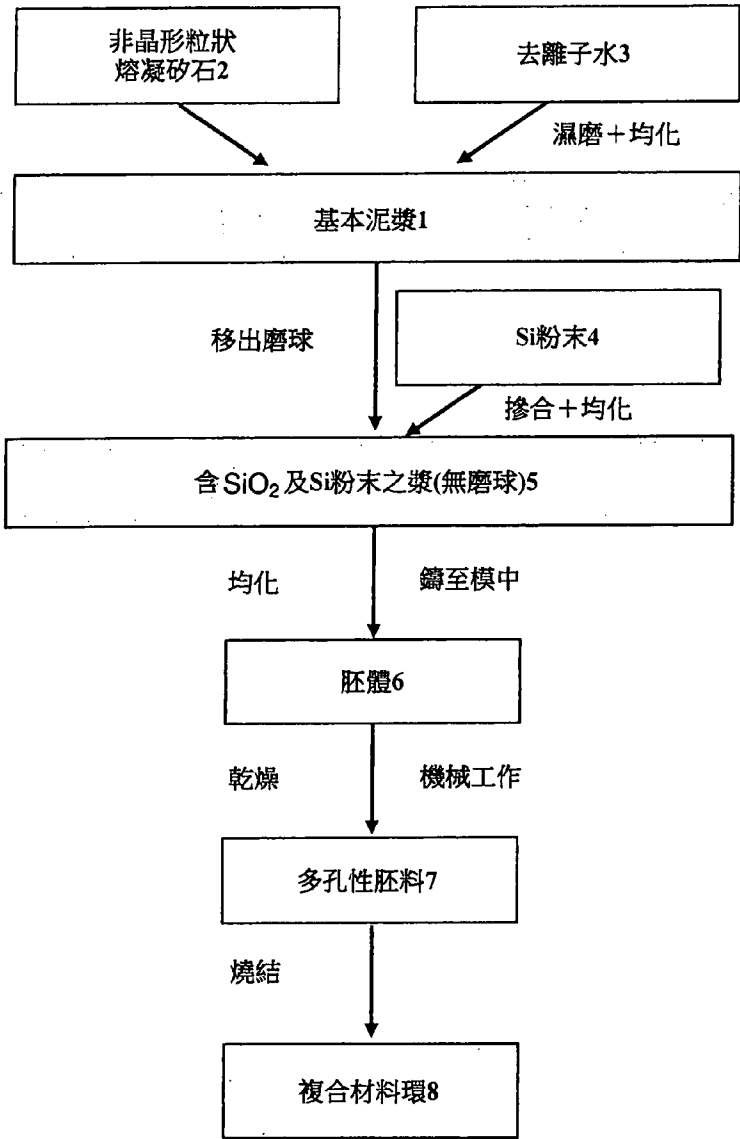
COMPOSITE MATERIAL, HEAT-ABSORBING COMPONENT, AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOSITE MATERIAL

(57)摘要

於已知之具有熔凝矽石基質之複合材料中有嵌入之含矽相區域。為提供一種即使施加對氣體之不可透性及對純度之嚴格要求時亦適於製造用於高溫法中供熱處理的複合組件，吾人根據本發明提出，該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於 0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000°C 之溫度下對 2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

In a known composite material with a fused silica matrix there are regions of silicon-containing phase embedded. In order to provide a composite material which is suitable for producing components for use in high-temperature processes for heat treatment even when exacting requirements are imposed on impermeability to gas and on purity, it is proposed in accordance with the invention that the composite material be impervious to gas, have a closed porosity of less than 0.5% and a specific density of at least 2.19 g/cm³, and at a temperature of 1000°C have a spectral emissivity of at least 0.7 for wavelengths between 2 and 8 μm.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 基本泥漿
- 2 . . . 非晶形粒狀熔凝矽石
- 3 . . . 去離子水
- 4 . . . 矽粉末
- 5 . . . 均勻泥漿
- 6 . . . 胚體
- 7 . . . 多孔性胚料
- 8 . . . 熔凝矽石環

圖 1

公告本**發明摘要**

※申請案號：103136462

※申請日：103 年 10 月 22 日

※IPC 分類：

C04B35/14(2006.01)
C09K5/14(2006.01)
B28B1/26(2006.01)
C04B35/64(2006.01)
F27B14/10(2006.01)**【發明名稱】(中文/英文)**

複合材料、吸熱用組件及用於製造該複合材料之方法
Composite material, heat-absorbing component, and method for
producing the composite material

【中文】

於已知之具有熔凝矽石基質之複合材料中有嵌入之含矽相區域。為提供一種即使施加對氣體之不可透性及對純度之嚴格要求時亦適於製造用於高溫法中供熱處理的複合組件，吾人根據本發明提出，該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於 0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000℃ 之溫度下對 2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

【英文】

In a known composite material with a fused silica matrix there are regions of silicon-containing phase embedded. In order to provide a composite material which is suitable for producing components for use in high-temperature processes for heat treatment even when exacting requirements are imposed on impermeability to gas and on purity, it is proposed in accordance with the invention that the composite material be impervious to gas, have a closed porosity of less than 0.5% and a specific density of at least 2.19 g/cm³, and at a temperature of 1000°C have a spectral emissivity of at least 0.7 for wavelengths between 2 and 8 μm.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：基本泥漿
- 2：非晶形粒狀熔凝矽石
- 3：去離子水
- 4：矽粉末
- 5：均勻泥漿
- 6：胚體
- 7：多孔性胚料
- 8：熔凝矽石環

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

複合材料、吸熱用組件及用於製造該複合材料之方法
Composite material, heat-absorbing component, and method for
producing the composite material

【技術領域】

本發明係關於具有熔凝矽石基質之複合材料，其中含矽相-"Si 相"-區域已嵌入。

本發明進一步關於由複合材料構成之吸熱用組件，及亦關於用於製造該複合材料之方法，該方法係藉以下所述方式達成：由包含非晶形熔凝矽石粉末及含矽粉末-"Si 粉末"-之粉末混合物及/或由包含非晶形熔凝矽石且散置以含矽相-"Si-SiO₂ 粉末"-之混合粉末形成多孔成形體，再將該成形體壓緊以得該複合材料。

【先前技術】

半導體組件及光學顯示器的製造方法使用許多設備諸如反應器、裝置、托盤、鈴、坩鍋、保護屏，或另使用更簡單的組件諸如管、桿、板、凸緣、環或塊。彼等必需滿足有關於純度、化學及熱安定性、及機械強度的嚴格要求。彼等可（例如）由不鏽鋼所組成，但漸增地由熔凝矽石所製。原因在於（給定之高純度）二氧化矽材料係惰性

地對一般的半導體材料作用。而且，熔凝矽石尤其對許多方法介質具高度化學安定性，及亦對波動溫度具高度安定性。

用於個別半導體晶片之熱處理的裝置已由 DE 695 27 918 T2 得知。其包含圓頂形反應容器及安裝在反應容器天花板部分中之外側的加熱器。反應容器被製成無焊接部分的單零件熔凝矽石，而於經熱暴露之天花板部分係由透明熔凝矽石，否則由不透明熔凝矽石所製。

然而，熔凝矽石易碎且不能如同（例如）金屬般地輕易機械加工。機械加工可根據 US 6,486,084 B2 藉由一開始指定為同類屬型的複合材料而改善，其中複合矽石材料乃插入包含矽、SiC、氮化矽、氮化鈦或碳化鈦之第二相。至於包含矽及熔凝矽石之複合材料方面，熔凝矽石相的重量分率約為 60%至 85%。Si-SiO₂ 複合材料係藉將具有平均粒徑為 0.9 微米且純度為 99.99%之矽粉末與具有平均粒徑為 0.6 微米之熔凝矽石粉末混合，將粉末混合物熱壓以形成成形體，然後將此體於減壓、於 1400℃ 燒結以得複合材料而製得。其具有開口孔隙率為 1%。

此種類之 Si-SiO₂ 複合材料亦描述於 JP 02283015 A 中。元素矽相-亦稱之為“Si 相”-之構成不超過 5 重量%，且係以具有不超過 100 微米粒徑的矽粉末為基礎。該複合材料之特性為耐高溫性且即使於潮濕空氣中亦具有尺度安定性。

包含吸熱用黑熔凝矽石之複合材料亦用於其中有快速

溫度變化發生的應用方面，諸如在燈協助型 RTP（快速熱處理）系統方面。此處之一特別挑戰為待處理半導體晶片上之均勻溫度分佈的可再生建立。處理溫度中之不均勻性可導致不均勻的物理性質諸如粒徑及摻雜劑濃度，其可破壞電子回路且降低產率。

黑、合成熔凝矽石之製造乃描述於 EP 1 580 170 A1 中。其將多孔性 SiO_2 材料以還原性、含碳介質諸如一氧化碳、於約 100 至 800°C 之增溫處理，隨後於約 1300 至 1900°C 之溫度玻璃化。碳含量在 100-10 000 重量 ppm 範圍內。

然而，當此種類之組件於氧化條件下使用時，必需以（例如）純 SiO_2 保護層之形式保護碳免於氧化。此種類之保護層還是可強化組件之反射。

技術目的

細粒粉末可輕易地集結成塊，故當製造已知複合材料的一個困難點在於將細分的熔凝矽石粉末與細分之金屬或半金屬粉末均勻混合。影響結果為複合材料內之諸相的不勻相分佈，此繼而促進熔凝矽石相之去玻化趨勢。當佈署於高溫方法中時，包含複合材料之組件可能因為結晶作用及破裂而失去作用。

已知之複合材料呈現開口孔隙率，因此不適於在當以高純度或氣體不可透性為主要因素的應用方面。在整個部署期間，污染物可堆集於開孔中且到達待處理的材料。

因此本發明之目的係提供一種即使施加對氣體之不透性及對純度之嚴格要求時亦適於製造用於高溫法中供熱處理的複合組件。

本發明之另一目的係具體說明允許可再生製造此種類之複合材料的方法。

【圖式簡單說明】

本發明係藉由工作實例及圖示更詳細地說明。

圖 1 展示以本發明之一步驟為基礎，用於半導體製造之本發明熔凝矽石組件的一實施例之製造流程圖；

圖 2 展示具 5 重量%Si 相之樣品於不同溫度之正常發射率隨著波長變化之圖；

圖 3 展示具 2 重量%Si 相之樣品於不同溫度之正常發射率隨著波長變化之圖；

圖 4 展示具 1 重量%Si 相之樣品於不同溫度之正常發射率隨著波長變化之圖；及

圖 5 展示先前技藝之兩種不同樣品於室溫之正常發射率隨著波長變化之圖，供比較用。

【發明內容及實施方式】

有關於材料方面，此目的係由一開始具體指定為同類屬型的複合材料開始，根據本發明藉由複合材料而達成，該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於 0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000℃ 之溫度下對

2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

本發明複合材料之基質為不透明，但較佳地為半透明或透明。基質極細分地插入包含元素形式之矽（Si）的相區域，此處亦稱之為“Si 相”。Si 相由以 Si 為底質之合金、摻雜矽或未摻雜矽所組成。最簡單地，其為多晶形，然其亦可為單晶形或非晶形。

Si 相的細分區域在基質內首先係充作光學缺陷位，且於室溫提供複合材料-根據層厚度-黑色或呈黑色-灰色視覺外觀。其次，該缺陷位亦影響藉複合材料整體而吸熱之結果。此實質地歸因於半導體元素矽的性質，藉以一方面價帶與導電帶之間的能量（帶隙能量）隨著溫度而降低，且另一方面，給定夠高之活化能量，電子由價帶躍升至導電帶，與吸收係數之顯著上升有關之過程。導電帶之熱活化佔據意指半導體矽（下文亦稱之為“元素矽”）在某些程度上於某些波長（諸如超過約 1000 奈米）於室溫為透明且於高溫為不透明。此效應係依因素包括結構（非晶形/晶形）及矽之摻雜而定，於超過 600°C 顯而易見，且於超過約 1000°C 達到飽和。

根據克希何夫氏（Kirchhoff's）輻射定律，真實物體於熱均衡中之光譜吸收率 α_λ 及光譜發射率 ε_λ 彼此相當。

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda \quad (1)$$

給定定向半球光譜反射率 R_{dh} 及透射率 T_{dh} 的知識，光譜發射率 ε_λ 可計算如下：

$$\varepsilon_\lambda = 1 - R_{dh} - T_{dh} \quad (2)$$

至於本發明之複合材料方面，其發射率為至少 0.7，且較佳地，確切地超過 0.75。因此，假設小到可以忽略的透射率，於 2 至 8 微米間之波長及於超過 1000°C 之溫度的反射率因而不大於 0.3。本發明之複合材料預先確定為熱輻射吸收體及擴散體以用於超過 600°C，更尤其超過 800°C 且極佳地於 1000°C 或更高的高溫之熱處理中。

此乍看之下似乎令人驚訝的。確實，基於其低導熱率，由熔凝矽石所製之不透明組件通常用於作為熱絕緣體，例如作為熱屏。熱屏的功能係用於屏蔽位在其後面的零件以避開熱源。因此熱屏必需適於盡可能少地吸收熱輻射及/或盡可能多地返回輻射，此顯示為低發射能力及高反射能力。

相反地，本發明之複合材料對 2 微米至 8 微米之間的熱輻射，另言之，對紅外線輻射之波長範圍內呈現高吸收能力及發射能力。對熱輻射之高吸收能力降低複合材料表面之其反射力。依此方式，可避免因反射之熱輻射所致之局部、不可再生熱的情況，且在複合材料的環境中得到均勻的溫度分佈。

此處之“光譜發射率”意指“正常光譜發射率”。此量係以已知稱之為“黑體邊界條件”（“Black-Body Boundary Conditions” (BBC)）且發佈於“DETERMINING THE TRANSMITTANCE AND EMITTANCE OF TRANSPARENT AND SEMITRANSSPARENT MATERIALS AT ELEVATED TEMPERATURES”；J. Manara, M. Keller, D. Kraus, M.

Arduini-Schuster; 5th European Thermal-Sciences Conference, The Netherlands (2008)中的測量原理為基礎測定。

Si 相係極微細地且均勻地分佈在熔凝矽石基質內。雖然其直接靠在表面，但不需要塗層免於氧化。塗層將在與複合材料的介面處導致其他不期望的反射。

而且，與傳統不透明熔凝矽石相比，本發明之複合材料呈現令人驚訝之結構性質。其為氣體不透性，亦即其無開口孔隙率，且閉孔於複合材料內之體積分率小於 0.5%，相當地低。此亦為令人驚訝之至少 2.19 克/立方公分之高密度的原因。透明、未摻雜之熔凝矽石與元素矽的比密度相類似且於約 2.2 克/立方公分或於 2.33 克/立方公分（矽）。

複合材料內的大孔可促成不期望的擴散反射。複合材料之低孔隙率已限制此效應。而且，基質較佳地包含具有最大孔徑小於 10 微米之小孔。孔主要地在燒結之二氧化矽（ SiO_2 ）微粒間形成且通常具有非圓形。

由於低孔隙率及小孔徑，故基質之熔凝矽石於大波長範圍呈現非極不透明，取而代之地較為半透明或甚至透明。結果，熱輻射可深深地穿透至材料中，且依此方法能到達由 Si 相構成之區域形式中的較低位吸收中心。因此其促成較大之吸熱作用。

標準光譜儀之空間解析度並不容許待測定基質之透射率不受散置之 Si 相所影響。然而，基質之透明度或半透明度可由顯微鏡底下可見泡沫之不存在而明顯得知。無泡

沫的熔凝矽石於 600 奈米至 2650 奈米之波長範圍內、於 1 毫米路徑長度之直接光譜透射率為至少 0.3。

既然本發明之複合材料並不具有任何開口孔隙率，故根據阿基米德原理進行簡單的密度測量是可行的。孔隙率係由密度測量中，考量複合材料之具體組成及熔凝矽石基質及 Si 相之比密度測得。

複合材料之吸熱作用係依 Si 相之比例而定。此相的比例越大，則吸收能力及發射能力越高。因此 Si 相之重量分率較佳地應該至少為 0.1%。另一方面，Si 相之高體積分率可阻礙複合材料之製造。基於此，故 Si 相之重量分率較佳地不大於 5%。

本發明複合材料的基質較佳地由具有羥基含量不超過 30 重量 ppm 的熔凝矽石所組成。

羥基的效應係用來降低熔凝矽石的黏度。因此羥基於熱負荷下在高尺度安定性方面是不利的。

透明熔凝矽石之羥基含量通常係由紅外線透射率測量法中測知。然而，對吸熱性複合材料方面，此測量方法並不適當。基此原因，故複合材料之羥基含量係以熔凝矽石中羥基之吸收波長範圍內（於 2.72 微米）之發射率測量為基準，且與已知羥基含量之標準劑相比較而測知。

基質係由未摻雜或摻雜之熔凝矽石所組成。就本發明而言，摻雜之熔凝矽石除了二氧化矽（ SiO_2 ）之外，可包含最大量為 20 重量%之其他氧化、氮化或碳化組份。除了矽以外，Si 相亦可包含半金屬或金屬，但不超過最高

50 重量%，更佳地不超過 20 重量%。至於較佳實施例，欲避免源自於複合材料之污染的危險性，提供之 Si 相係由具有金屬純度至少 99.99%之矽所組成，且在基質方面具有至少 99.99%化學純度之二氧化矽（ SiO_2 ）及不超過 1%之白矽石含量。

在複合材料之製造期間，Si 相中的矽可攜帶氧、氮或碳。金屬純度僅僅意指該相之金屬及/或半金屬構份的化學純度，而不理會任何非金屬構份諸如氧化物、氮化物、碳化物、氮氧化物等等。

基質中之低白矽石含量（1%或更低）確保低去玻化趨勢且因此確保使用中破裂的依危險性。

如果 Si 相呈現最大尺度平均小於 20 微米，但較佳地大於 3 微米之非球形形態時，可達成特別高的發射率。

Si 相之非球形形態亦促成高機械強度及複合材料零件之低破裂趨勢。“最大尺度”係關於地面斷面可見之 Si 相分離區域的最長長度。地面斷面影像之所有最長長度的中位值形成以上具體指明之平均值。

關於包含複合材料之吸熱用組件方面，上述目的係根據本發明藉由組件而達成，該組件具有至少一個由熔凝矽石基質所組成之複合材料所形成的表面，其中含矽相-“Si 相”-區域已嵌入，該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於 0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000°C 之溫度下對 2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

本發明之組件完全地或部分地由根據本發明之複合材料所組成。當組件僅部分地由複合材料組成時，該材料形成至少表面的零件。考量到其化學組成，包含複合材料之塗層特別適於應用至熔凝矽石方面，另言之適於製造熔凝矽石/複合材料組合。組件，或至少組件之表面，具有以上本發明複合材料所說明之光學及結構性質，尤其關於至少 0.7，較佳地至少 0.75 之高發射率，及於 2 至 10 微米間之波長及於 1000°C 之溫度不超過 0.3 之低反射率。

因此，至少於區域中，組件具有熔凝矽石基質，該熔凝矽石基質具有低孔含量及具有以細分但包封形式併入其中的元素 Si 相。即使在薄層（超過約 1 毫米）之情況下，組件於可見波長範圍為不透明，但另一方面大幅地具有熔凝矽石典型之化學及機械性質。

因此，除了其用在涉及高度吸熱作用及均勻溫度分佈要求的應用之外，組件尤其亦適用於在當以高度熱及化學安定性及有關腐蝕性氣體及液體之高度抗性為主要因素的應用方面。此些要求通常存在於半導體製造中、於光學中、及於化學工程中。此外，組件在視覺上是有吸引力的，故來自藝術或美學觀點的用途亦可開始考慮。

然而，複合材料之高發射率預先確定該組件更尤其用於其中可再生及均勻之溫度分佈為主要因素的熱處理情況。

有大量之用於製造積體電路的此組件揭示於書本“Technology of integrated circuits” by D. Widmann, H.

Mader, H. Friedrich, Springer Verlag (2000), ISBN-10: 3-540-66199-9, 且尤其於其第 3 章“Film Technology”中。

半導體元素之關鍵構份通常為矽。此半導體元素之熱處理期間，當使用本發明之組件時，產生的特別特色為該組件的發射特徵大幅地跟隨或者相當於半導體元素者。此原因在於複合材料之發射行為實質地藉併入之 Si 相測定。

本發明之組件經設計（例如）成用於氧化或熱處理操作、用於磊晶或用於化學蒸氣沈積的反應器、配件或組件。

組件將（例如）容器、盤、包殼之形式作成擴大或彎曲形式之實心體、空心體。簡單情況下，其被配置成板、環、凸緣、圓頂、坩鍋或實心或空心圓筒。複合材料可以實心體或層之形式存在。後者之情況下（例如），在空心圓筒之熔凝矽石/複合材料組合形式中，該空心圓筒具有由複數個同軸層所構成之空心圓筒壁，其中一層係由複合材料所組成。

關於本發明用於製造複合材料之方法方面，上述具體指定之目的係由一開始具體指定為同類屬型的方法開始，根據本發明而達成，其中成形體之形成包含鑄漿法，其中製得包含該粉末混合物及/或該混合粉末於液體中的懸浮液，藉移出液體將該懸浮液固結以形成胚體，再由該胚體藉乾燥法形成該成形體。

同類屬型的方法中，成形體係藉將粉末混合物熱壓而

形成。與此相比，本發明之方法包含鑄漿法，其中，在成形體之前，先製得胚體形式之中間體。鑄漿法本身以及胚體形式之中間體狀態均得以評量影響由最終複合材料所得之結果的性質之設定及變換。

例如，初始粉末於懸浮液中的處理促進彼此之密切混合及胚體中均勻分佈的確立。液體亦具有在固體組份間作為黏合劑或活化劑的功能。在持久均化操作期間，液體可改變粉末微粒的表面且尤其引起彼等間的交互作用，接續之燒結後有些促成更為不可透及更為安定的鍵。

懸浮液可以有機溶劑為基底，較佳地為醇性基底或者更佳地水性基底。水性相的極性特性可有利於上述熔凝矽石微粒之彼此間及與 Si 粉末微粒間的交互作用，因而促進胚體之乾燥及燒結。

胚體狀態中，熔凝矽石相與 Si 相的組合為多孔性且可經由氣相而修飾，尤其提及的為摻雜法及反應乾燥法。

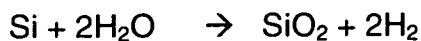
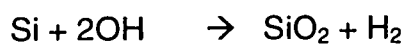
胚體一般已具有接近待製組件最終輪廓的形狀。所討論的形狀為（例如）實心體、空心體、或於基體上的層。胚體將可藉將懸浮液鑄至模中而得。然而，用於懸浮液的其他方法亦適當，諸如於空吸下置入模中，或另為浸漬法、噴霧法、刷上法、抹上法、轉移法、沈積法、刮塗法等等。

將胚體乾燥，且由其中得到大幅不含水之成形體。然而，其製造中不可避免的結果為胚體含有大量的羥基。將其燒結以形成包含複合材料之氣體不透性、機械安定性組

件。此處之燒結溫度要選定以使得雖然 Si 相不會熔化，但燒結複合材料所達到的密度盡可能地高。適於燒結的參數（燒結溫度、燒結時間、大氣）可以簡單實驗為基礎而決定。

儘管進行胚體之熱乾燥，但成形體仍含有羥基，這是製造方法中不可避免的結果。然而已顯現的是，羥基含量於燒結期間意外地顯著降低至低於無 Si 相之成形體燒結後典型存在的羥基含量，且其他的製造參數相同。因此此羥基含量的降低歸因於成形體中之 Si 相的存在。

於高溫，Si 相可根據（例如）下列反應方程式與現存之羥基及/或水淺薄地反應：



成形體燒結期間之此反應可被當做本發明複合材料之下列性質的基礎：

- 燒結後，存在的水及羥基被用盡且轉化成 SiO_2 。
給定經由鑄漿法的製造技術，燒結組件之羥基含量令人驚訝地低，且較佳地低於 30 重量 ppm。此結果為對複合材料零件的相對高黏度。
- 孔體積被降低。任何含水之孔可閉合。因為 Si 轉化成 SiO_2 之結果，固相的體積增加，因為 SiO_2 之單位晶胞約兩倍於 Si 單位晶胞的體積。固體體積之增加在於損失孔體積。結果，熔凝矽石基質僅含有一些，較佳地小型孔，且最大孔尺度小於 10 微

米，且閉合孔隙率小於 0.5%。此於熔凝矽石基質中產生某些光學透明性，其係由其於 600 奈米至 2650 奈米間之波長範圍內之直接光譜透射率較佳地至少為 0.3 的事實而證實。複合材料整體獲得 2.19 克/立方公分或更高之意外高密度。

- 併入的 Si 相淺薄地反應以形成 SiO_2 ，此為化學上與基質材料完全相同的反應產物。餘留之 Si 相被 SiO_2 之不透性殼環繞及被餘留、多孔性基質材料包封的。此改善 Si 相區域於熔凝矽石基質中之固定，且促成對複合材料零件之高強度及不可透性。而且 Si 相適於吸熱，故複合材料於高溫呈現高光譜發射率，其於 1000°C 下對 2 至 8 微米間之波長達到至少 0.7 之值。

因此依此方式所得之材料具有低孔含量之熔凝矽石基質，且元素 Si 相係以細分但包封形式併入其中。包含該材料之組件係採用部分地或完全地由複合材料所組成之實心體或空心體形式。

懸浮液較佳地包含熔凝矽石粉末與 Si 粉末之粉末混合物，該 Si 粉末由具有金屬純度至少 99.99%、具有粒徑分布 D_{97} 在 1 至 20 微米間且較佳地 > 3 微米且 D_{10} 為 2 微米，且在該粉末混合物中的體積分率不超過 5%的矽所組成。

此情況下之粒徑分佈 “ D_{97} ” 意指篩選的部分含有至少 97%粒徑介於 1 至 20 微米間且較佳地 > 3 微米之微

粒。D₁₀ 為 2 微米意指不超過 10%的微粒被設計成粒徑小於 2 微米的微細部分。已顯現的是，特別細分的 Si 粉末可導致棕色之著色，此在一些應用方面是不合需要的。因此，有利地限制細分的部分佔粉末微粒的 10%以下，且 D₉₇ 較佳地為 3 微米或 3 微米以上（介於 3 微米至 20 微米之間）。此限制等同地應用在 Si-SiO₂ 混合粉末中的任何細分 Si 相方面。

介於 1 至 20 微米之間的粒徑證實特別有利，一方面，考量到吸熱劑功能，且另一方面於胚體及於複合材料中，彼等所產生的應力非常之小使得彼等對光學性質及強度至多具有可忽略的結果。此情況下，經發現粉末混合物中之矽粉末的體積分率以不超過 5%特別適當。

Si 粉末與熔凝矽石粉末可藉乾燥混合法混合，例如，甚至在製備懸浮劑之前混合。然而，如果 Si 粉末被混合到包含該非晶形熔凝矽石粉末之液體中已證實特別有利。

彼情況下，當將 Si 粉末加入時，熔凝矽石粉末微粒之懸浮液至少部分地均化。Si 粉末係在移出液體之前混合入。於懸浮液中，均勻混合可特別簡單完成，而於 Si 粉末混合入後，藉連續運作 8 至 96 小時將懸浮液予以安定化。

當嚴格要求純度時，熔凝矽石粉末微粒之 SiO₂ 含量為至少 99.99 重量%。

熔凝矽石微粒之固體含量、粒徑及粒徑分佈影響胚體於乾燥後之收縮結果。故乾燥後之收縮可藉使用相對粗之

SiO_2 微粒而降低。此情況下，已確立之熔凝矽石粉末為其中非晶形熔凝矽石微粒具有至多最大 200 微米範圍，更佳地最大 100 微米之粒徑者，且粒徑範圍在 1 微米至 60 微米間的熔凝矽石微粒構成熔凝矽石粉末的最大體積分率。

與懸浮液部分上之高固體含量一起地，此粒徑範圍內之熔凝矽石微粒呈現有利之燒結特徵及比較低之乾燥後收縮，因此有助於胚體之無破裂乾燥。此可歸因於 SiO_2 微粒彼此間的交互作用。

有關此點方面，具有 D_{50} 小於 50 微米，較佳地小於 40 微米之微粒分佈特徵的熔凝矽石微粒證實特別有利。

亦促成此者為其中熔凝矽石微粒係將藉初始顆粒狀二氧化矽（ SiO_2 ）進行濕磨而製得之步驟。

有關此點方面，期望粒徑分佈係於懸浮液之均化方法中，隨著研磨時間及非晶形初始顆粒的添加之變化而設定。在濕磨期間，每一種粒徑之非晶形熔凝矽石微粒係於懸浮液內形成，該微粒包括因為彼此交互作用而於懸浮液本身內發展上述交互作用及鍵結者。

非晶形熔凝矽石微粒之 SiO_2 含量較佳地為至少 99.99 重量%。使用此微粒所製得懸浮液的固體部分係由達到至少 99.99 重量%程度之 SiO_2 所組成。彼種類之黏合劑及佐劑未提供。雜質程度較佳地小於 1 重量 ppm。此起始材料並未呈現任何污染或結晶的危險性。已乾燥的胚體中之白矽石分率不超過 0.1 重量%，因為否則燒結可藉結晶作用及因而藉由組件之排斥作用而完成。

欲避免 Si 相於成形體燒結期間的熔化，乃將成形體加熱至低於半金屬之熔化溫度的燒結溫度。此處成形體係保持於燒結溫度至少 30 分鐘期間。

實例

本發明之方法係參照圖 1，經由下文實例，使用由熔凝矽石所製之用於 RTP 反應器進行晶片熱處理之熱絕緣環之製造來說明。

樣品 1

有關於一批 10 公斤基本泥漿 1 (SiO_2 /水之泥漿) (於具有熔凝矽石襯裡且具有約 20 升容量之轉筒磨粉末機中) 方面，乃將 8.2 公斤非晶形粒狀熔凝矽石 2 (藉將天然矽石原料熔融而得且具有 250 微米至 650 微米間範圍的粒徑) 與 1.8 公斤具有導電度小於 $3\mu\text{S}$ 之去離子水 3 混合。粒狀熔凝矽石 2 於熱氯化法之前及之中已被純化，可以保證白矽石含量低於 1 重量%。

將此混合物於滾子床上以 23 rpm 之速，使用熔凝矽石磨球研磨 3 天時間直至基本泥漿 1 均勻且具有 78% 之固體含量為止。在研磨步驟期間，因為 SiO_2 進入溶液中的結果，pH 降低到約 4。

接著將磨球由所得基本泥漿 1 中移出，再將摻合物製成 (以具有 99.99% 金屬純度之矽粉末 4 形式) 能提供 83 重量%固體含量之量。

矽粉末 4 係由具有窄粒徑分佈之實質地非球形的粉末微粒所組成，其 D_{97} 約為 10 微米且粒徑小於 2 微米之微細部分已事先移出。矽粉末 4 係藉連續混合法均勻地分散於基本泥漿 1 中。

將填滿矽粉末 4 之泥漿均化另 12 小時。依此方式所得之均勻泥漿 5 具有 83% 之固體含量。矽粉末之重量分率以整體固體含量的比例表示為 5%，而體積分率由於 SiO_2 與 Si 之類似比密度，故同樣地幾乎為 5%，更精確地為 4.88%。完全均化之泥漿 5 中的 SiO_2 微粒 2 呈現之粒徑分佈特徵為 D_{50} 約 8 微米且 D_{90} 約 40 微米。

將泥漿 5 鑄至市售壓力鑄造機中之壓力鑄模中，再經由多孔性聚合物模進行脫水以形成多孔性胚體 6。胚體 6 具有用於 RTP 反應器供晶片處理之環形狀。

欲達到移出結合水的目的，乃將胚體 6 於通風式烘箱中、於約 90°C 乾燥五天，且於冷卻後，將所得多孔性胚料 7 進行機械工作到幾乎為待製熔凝矽石環 8 之最終尺度。

欲將胚料 7 燒結，乃將其於燒結烘箱中、於空氣下於一小時期間加熱至 1390°C 之加熱溫度，再保持於此溫度 5 小時。以 $1^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之冷卻斜坡率進行冷卻至 1000°C 之烘箱溫度，其後無調整，伴隨著烘箱之封閉。

將所得之熔凝矽石環 8 淺薄地磨削以得約 1 微米之平均表面粗糙度 Ra。其係由具有密度 2.1958 克/立方公分之氣體不透性複合材料所組成，其中元素 Si 相之非球形區

域（於不透明熔凝矽石基質中彼此分離）均勻地分佈，這些 Si 相區域之尺寸及形態大幅地相當於所用之 Si 粉末者。最大尺度平均（中位值）在約 1 至 10 微米之範圍內。複合材料於空氣中安定至最高約 1200°C 之溫度。

就視覺的角度，基質為半透明至透明。當於顯微鏡下查看時，其未呈現開孔，且至多為具有最大尺度均小於 10 微米之閉孔；以密度為基礎計算出之孔隙率為 0.37%，假定理論基質密度為 2.2 克/立方公分且理論 Si 相密度為 2.33 克/立方公分。

併入之 Si 相促成不透明且亦影響複合材料整體之熱性質結果。此複合材料於高溫呈現熱輻射之高度吸收作用。此係藉由圖 2 之圖以此材料之光譜發射率概況展示。

於室溫之發射率係以慣用之方式，使用烏布里希球（Ulbricht sphere）測量。此得以測得定向半球光譜反射率 R_{dh} 及定向半球光譜透射率 T_{dh} ，由其中計算出正常光譜發射率。

於增溫、於 2 至 18 微米波長範圍內之測量係以上述 BBC 測量原理為基礎，以 FTIR 光譜儀（Bruker IFS 66v 傅立葉轉換紅外線（Fourier Transform Infra-red，FTIR））進行，BBC 樣品室係經由外加之光學系統與其連接。此樣品室（在樣品裝架之前面及之後面的半空間）具有可調控溫度之黑體外包層及帶檢測器的束流引出開口。將樣品於個別烘箱中加熱至預定的溫度，再移至樣品室之束流路徑中以供測量，同時將黑體外包層設定至預定

的溫度。檢測器所捕獲之強度係由發射組份、反射組份及透射組份所構成，亦即由樣品本身發射的強度、由前半空間撞擊至樣品上且由該樣品所反射之強度、以及由後半空間撞擊至樣品上且由該樣品所透射之強度所構成。三種測量必需進行以測出發射率、反射率及透射率的個別參數。

圖 2 之圖以及圖 3 及 4 之其他圖各自展示於 2 至 18 微米之波長範圍及於室溫至 1200℃ 間之不同樣品體溫度之正常發射率 ε 隨著測量波長 λ （以微米及對數圖表示）變化的概況。

圖 2 展示具 5 重量% Si 相之樣品 1 於 2 至約 4 微米波長範圍內之發射率重度地依樣品體之溫度而定。樣品體之加熱越大，此波長範圍內之發射率越高，而於 1000℃ 至 1200℃ 間不再有任何明顯差異。至於在加熱至 1000℃ 及 1200℃ 之樣品方面，整體 2 至 8 微米間之波長範圍的正常發射率大於 0.75；於 3 微米波長時為 0.79。

原則上，發射率隨著波長實質地增加，但於約 9 微米時呈現顯著之大約最小之測量輻射。此最小值可歸因於基質之熔凝矽石的反射。

Si 相之併入效應，及經由鑄漿路徑之製造技術尤其可由下列現象明顯可見：

- 當樣品體之溫度上升時，2 至 5 微米間之波長範圍內的發射率增加。於 1200℃ 之最大測量溫度，亦達到此波長範圍內之最大發射率。於 1000℃ 之樣品體溫度，2 至 8 微米間之整個波長範圍內的發射

率大於 70%。因此，材料於此波長範圍呈現低反射率及低透射率。

- 於約 2.72 微米之波長範圍內（其為熔凝矽石中之羥基的吸收及發射所特有），並無顯著效應。此尤其可藉將測量樣品於室溫之光譜發射率概況（如圖 2 之樣品 1 所示）與根據圖 5 之比較樣品之光譜發射率概況相比較而清楚明白。比較實例 C1 之製造（如同稍後更詳細地說明於下）主要之不同點除了燒結條件之小差異之外（參見表 1），在於基本泥漿未加入 Si。圖 5 之圖展示比較實例之材料於 0.25 微米至約 3.5 微米間之波長範圍內，於 2.72 微米具有顯著的發射帶，此歸因於此材料之羥基含量。此發射帶在樣品 1 之複合材料（而且，亦如圖 3 及 4 所示之樣品 2 及 3）完全不存在。由室溫之個別發射率測量中，考慮到誤差寬容度，樣品 1 至 3 的羥基含量（平均樣品的厚度）不超過 20 重量 ppm。儘管胚體之無反應性乾燥仍得到低羥基含量的事實（無使用乾燥試劑諸如氟或氯），顯示在複合材料燒結成高密度期間，Si 相消耗羥基。

使用以上說明之鑄漿法，隨著組成物及個別方法參數實驗地變化，另製得複合材料。表 1 報告這些參數及樣品之測量結果。

圖 3 展示樣品 2（具 2 重量%之 Si 相）之光譜發射率概況，圖 4 展示樣品 3（具 1 重量%之 Si 相）之概況。2

至 4 微米波長範圍內之個別最大發射率值的比較展現令人驚訝的結果，即具有最小 Si 相含量的測量樣品（樣品 3，具 1 重量%）在所有測量之樣品中展現最高發射率，於 3000 奈米及 1000°C 為 0.85。此可歸因於具有小 Si 相含量，材料之低位層比具有高含量者能促成更大發射率的事實。因此，具有小於 1 重量%之 Si 相含量，原則上似乎有甚至更高的發射率。

在其於 RTP 反應器之預定用途的過程中，依此方式所製之複合材料環環繞待處理之晶片。此環之內徑相當於晶片之外徑。RTP 裝置之加熱元件通常被配置為一系列紅外線（IR）發射器，其位在晶片與環的組合之上或之下的平面中。複合材料環減低了晶片邊緣之過度快速冷卻之效應且亦促成整個晶片表面之均勻溫度分佈。

原則上，複合材料被預先確定用於其中以高吸熱作用及低熱反射作用，或者以特別均勻之溫度分佈為重要因素的應用方面。其可採用廣泛多樣之幾何形式，諸如反應器、裝置、托盤、鈴、坩鍋或保護屏之形式，或另使用更簡單的組件形式諸如管、桿、板、凸緣、環或塊。其他實例包括下列者：

- 作為用於半導體組件或顯示器，包括尤其於短時間氧化及熱處理方法中之熱調節的儲熱元件之用途。
- 作為在高速磊晶方面用於同質及異質法二者之反應器或圓頂之用途。
- 作為與 2 至 8 微米間、於高溫之 IR 輻射有關之熱

保護及護套元件之用途。

- 用於藝術或設計應用之用途。

比較實例 1（樣品 C1）

本發明複合材料之高密度、低孔隙率及高發射率實質地歸因於 Si 相內含物之性質、大小及分佈。

其係藉與市售之無相應 Si 相內含物之不透明熔凝矽石環相比較而顯示。此種類之材料及其製造乃述於 DE 44 40 104 A1 中。除了使用含矽起始材料製造基本泥漿，及燒結條件略為不同之外，此材料的製造相當於實例 1。其具有密度為 2.16 克/立方公分、閉合孔隙率為 2.5%且其主要地作為漫反射體，此係由其於 190 至 2650 奈米之波長範圍內、以恰為 1 毫米之路徑長度具有小於 10%之實際直接光譜透射率的事實而證實。

圖 5 之圖展示此材料於 0.25 微米至 18 微米間之波長範圍內、於室溫之光譜發射率（得自兩次測量）。由可見波長範圍至約 2 微米，發射率小於 10%，其事實可歸因於不透明熔凝矽石之高度反射率。於約 2.7 微米之波長，如上稍早已述之吸收或發射帶顯而易見，此帶可歸屬於熔凝矽石中之羥基，總計為此熔凝矽石之約 300 ppm。

表 1

樣品 製造方法 / 液體	C1 泥漿 / H ₂ O	1 泥漿 / H ₂ O	2 泥漿 / H ₂ O	3 泥漿/ H ₂ O	4 泥漿 / H ₂ O	5 泥漿 / H ₂ O
燒結溫度/時間 (°C /小時)	1435 / 3	1390 / 5	1390 / 5	1390 / 5	1350 / 24	1350 / 48
Si 相含量 (重量%)	0	5	2	1	2.5	2.5
Si 相微粒 粒徑:D97	---	10	10	10	10	12
羥基含量 (重量 ppm)	300	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
密度 (克/立方公分)	2.16	2.1930	2.1945	2.1958	2.1966	2.1998
孔隙率(%)	2.5	0.37	0.4	0.5	0.30	0.15
發射率@ 1000°C / 3000 奈米	0.21	0.79	0.79	0.85	0.75	0.81

發射率之圖係以複合材料整體為基準。樣品 4 及 5 方面，這些值未測定（n.d.）。第“C1”行係報告上示比較實例的數據。

【符號說明】

- 1：基本泥漿
- 2：非晶形粒狀熔凝矽石
- 3：去離子水
- 4：矽粉末
- 5：均勻泥漿
- 6：胚體

7：多孔性胚料

8：熔凝矽石環

申請專利範圍

1.一種具有熔凝矽石基質之複合材料，其中含矽相-“Si 相”-區域已嵌入，其特徵在於該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於 0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000℃ 之溫度下對 2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

2.根據申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該基質包含具有最大孔尺度小於 10 微米的孔。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之複合材料，其中該 Si 相的重量分率不超過 5%。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之複合材料，其中該基質由具有羥基含量不超過 30 重量 ppm 的熔凝矽石所組成。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之複合材料，其中該 Si 相由具有金屬純度至少 99.99%的矽所組成，且其中該基質具有化學純度為至少 99.99%二氧化矽（ SiO_2 ）且白矽石含量不超過 1%。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之複合材料，其中該 Si 相呈現最大尺度平均小於 20 微米，但較佳地大於 3 微米之非球形形態。

7.一種吸熱用組件，其具有至少一個由根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項的複合材料所形成的表面，該複合材料由熔凝矽石基質組成且其中有含矽相-“Si 相”-區域已嵌入，該複合材料為氣體不透性，具有閉合孔隙率小於

0.5%、比密度為至少 2.19 克/立方公分，且於 1000℃ 之溫度下對 2 至 8 微米間之波長具有之光譜發射率為至少 0.7。

8.根據申請專利範圍第 7 項之組件，其被設計成用於氧化或熱處理操作、用於磊晶或用於化學蒸氣沈積的反應器、配件或組件。

9.根據申請專利範圍第 7 及 8 項中任一項之組件，其被設計成板、環、凸緣、圓頂、坩鍋或實心或空心圓筒。

10.一種製造根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之複合材料的方法，係藉以下所述之方式達成：由包含非晶形熔凝矽石粉末及含矽粉末-“Si 粉末”-之粉末混合物及/或由包含非晶形熔凝矽石且散置以含矽相-“Si-SiO₂ 粉末”-之混合粉末形成多孔成形體，再將該成形體壓緊以得該複合材料，其特徵在於該成形體之形成包含鑄漿法，其中製得包含該粉末混合物及/或該混合粉末於液體中的懸浮液，藉移出液體將該懸浮液固結以形成胚體，再由該胚體藉乾燥法形成該成形體，及將該成形體加熱至低於矽之熔化溫度的燒結溫度。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該懸浮液包含熔凝矽石粉末與 Si 粉末之粉末混合物，該 Si 粉末由具有金屬純度至少 99.99%、具有粒徑分布 D₉₇ 在 1 至 20 微米間且較佳地 >3 微米且 D₁₀ 為 2 微米，且在該粉末混合物中的體積分率不超過 5%的矽所組成。

12.根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該 Si 粉末

係被混合到包含該熔凝矽石粉末之液體中。

13.根據申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之方法，其中該熔凝矽石粉末包含非晶形微粒，該非晶形微粒之粒徑在最大不超過 200 微米，較佳地不超過 100 微米之範圍內，二氧化矽（ SiO_2 ）微粒具有之粒徑在 1 微米至 60 微米間之範圍內而構成該熔凝矽石粉末之最大體積分率。

14.根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中該熔凝矽石粉末微粒具有之粒徑分佈特徵為 D_{50} 小於 50 微米，較佳地小於 40 微米，且具有之二氧化矽（ SiO_2 ）含量為至少 99.99 重量%。

15.根據申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之方法，其中該熔凝矽石粉末微粒係藉將初始顆粒狀二氧化矽（ SiO_2 ）進行濕磨而製得。

圖 式

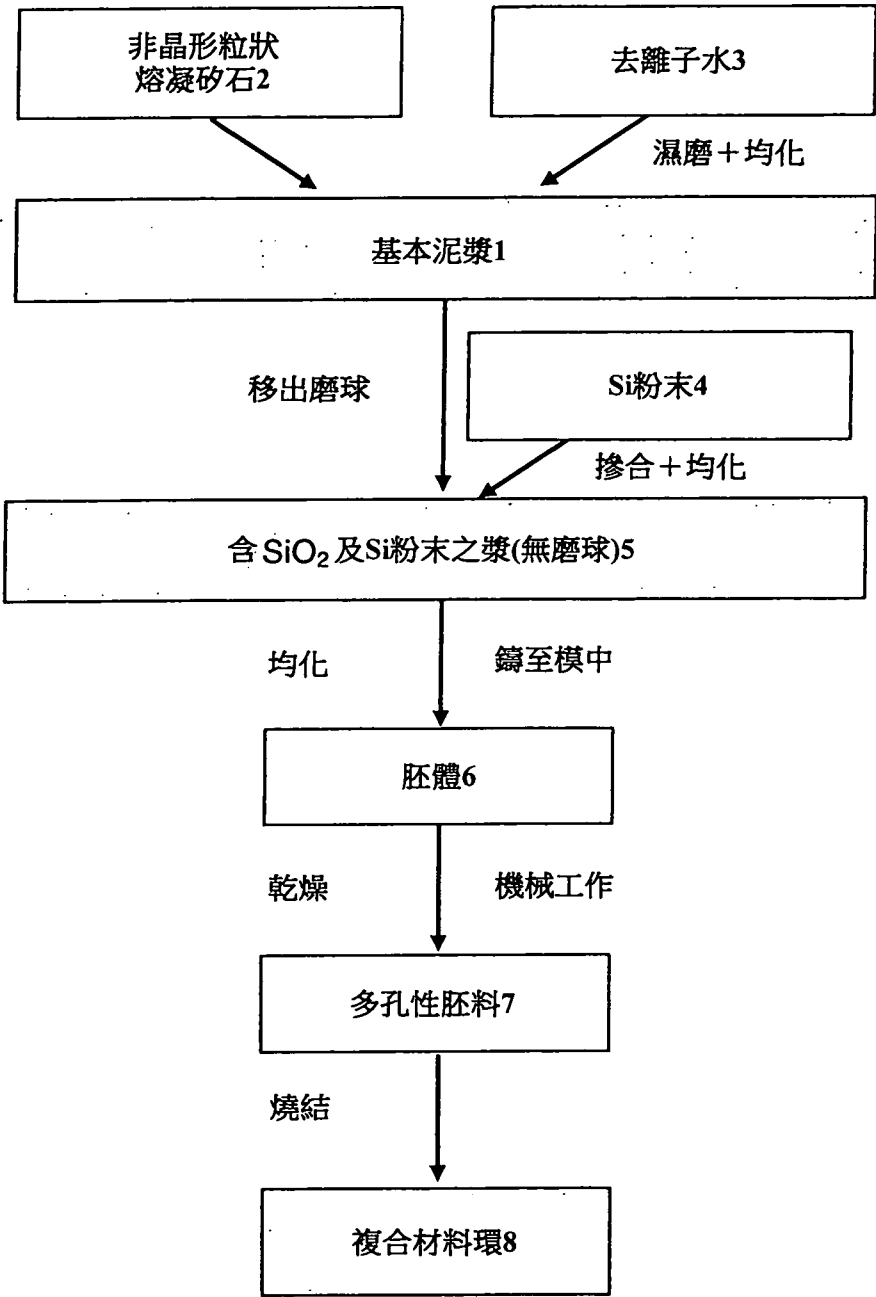


圖 1

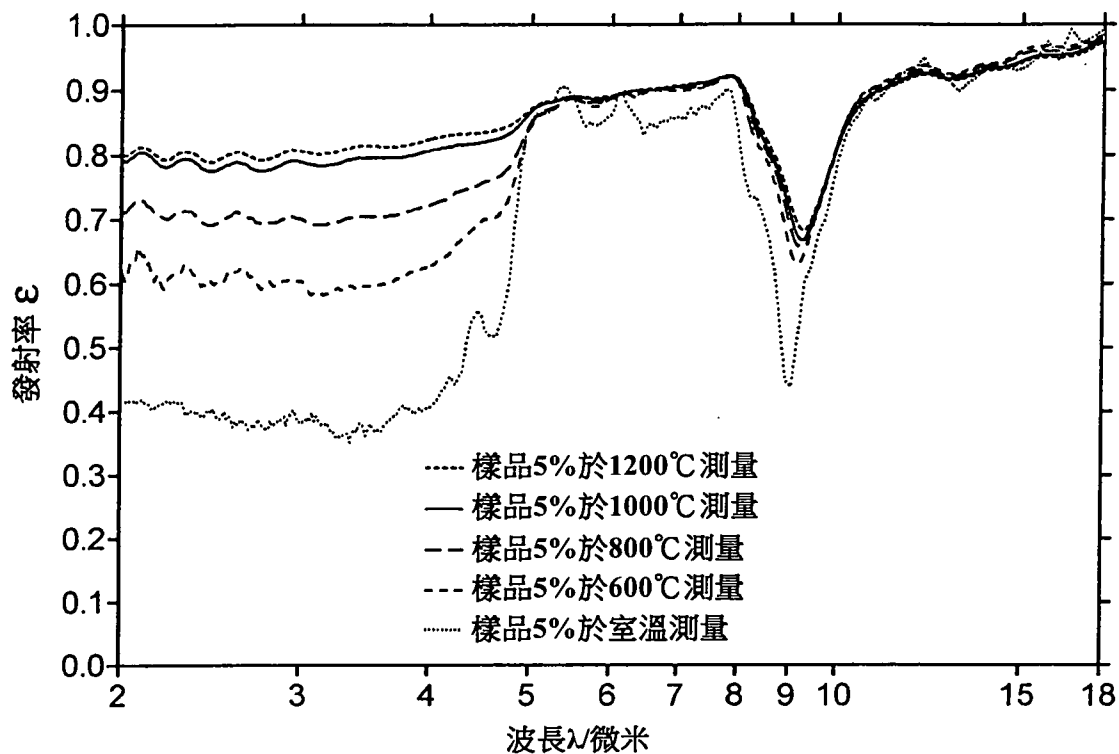


圖 2

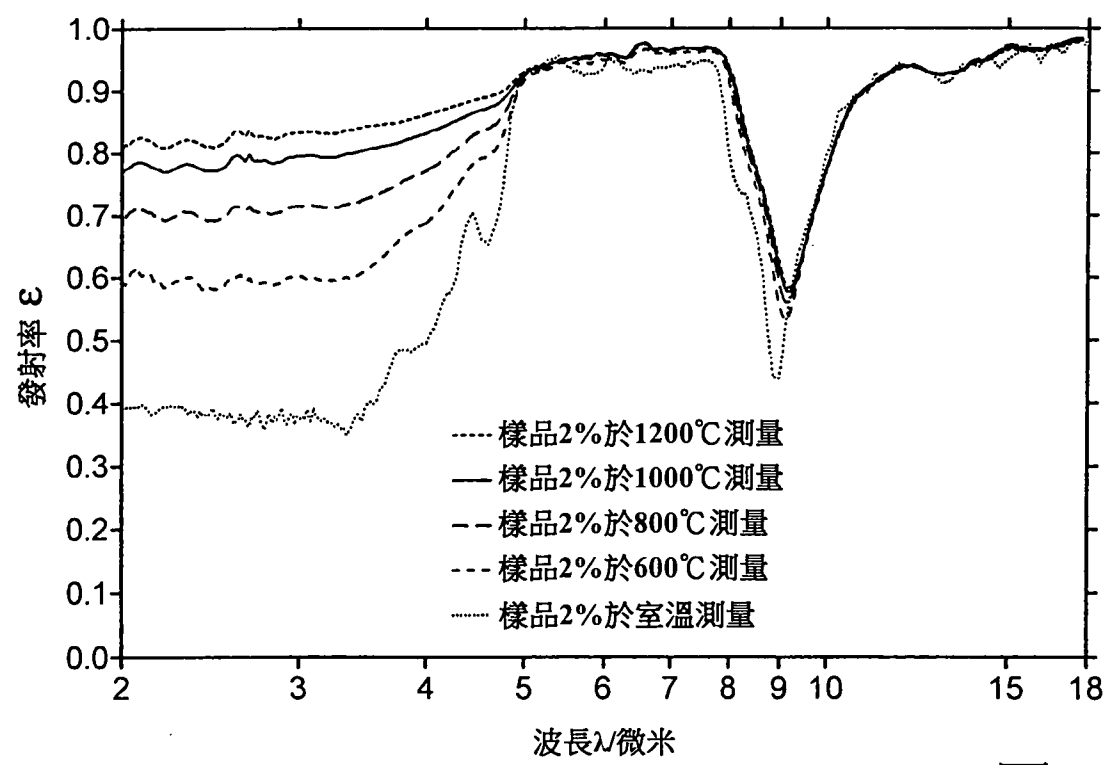


圖 3

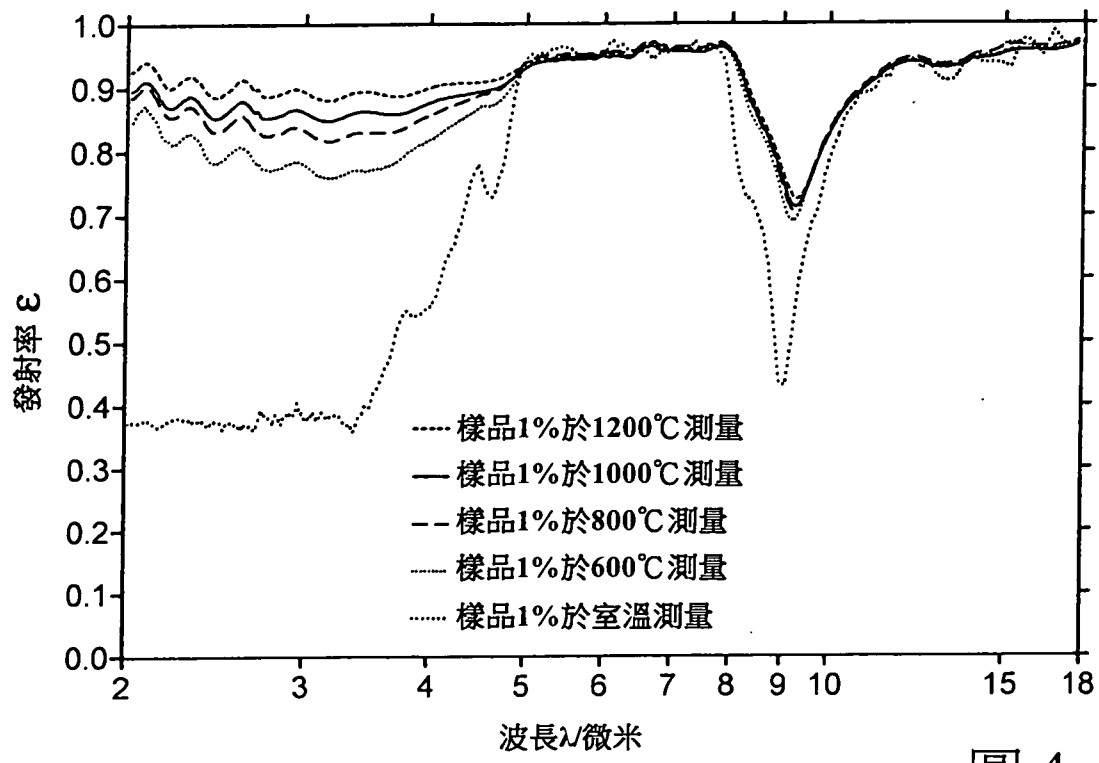


圖 4

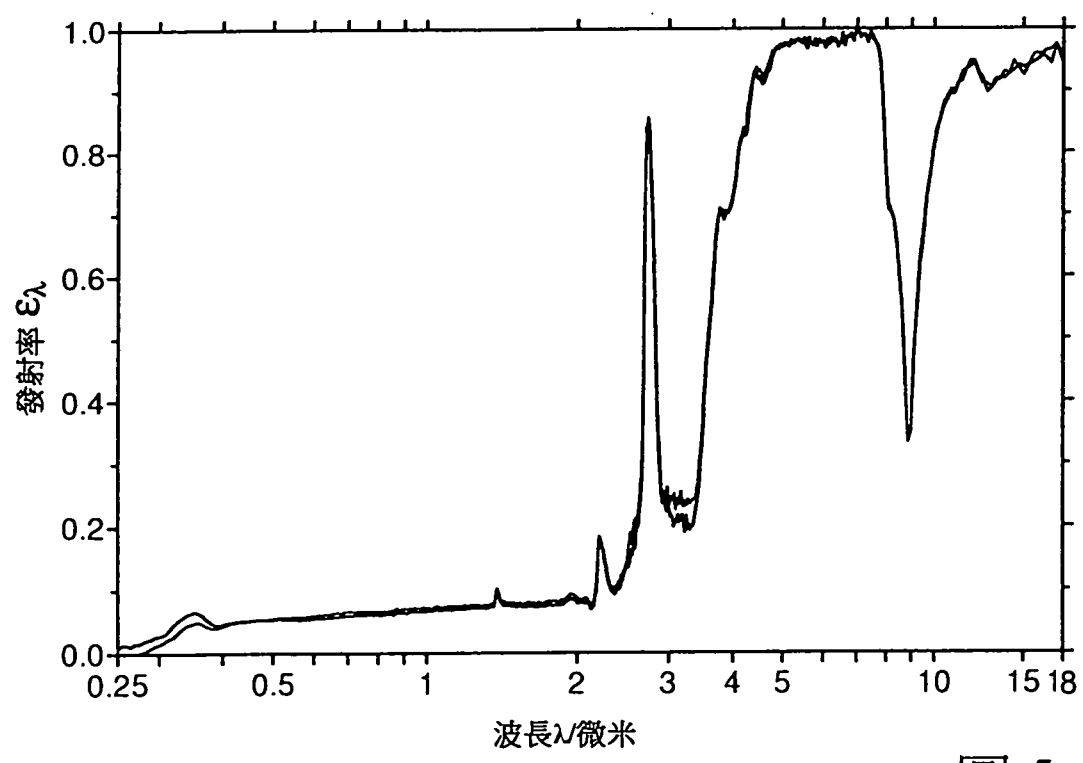


圖 5