[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 3/22 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821307.3

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100493267C

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01821307.3

[30] 优先权

[32] 2000.11.29 [33] US [31] 60/253,969

[86] 国际申请 PCT/US2001/044594 2001.11.28

[87] 国际公布 WO2002/059936 英 2002.8.1

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.24

[73] 专利权人 萨莫希雷梅克斯公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 R·C·埃勃特 G·P·玛格南特 W·A·格利恩

[56] 参考文献

US5616263A 1997.4.1

US5493102A 1996.2.20

GB2206770A 1989.1.11

CN1187284A 1998.7.8

CN1158209A 1997.8.27

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 蔡胜有

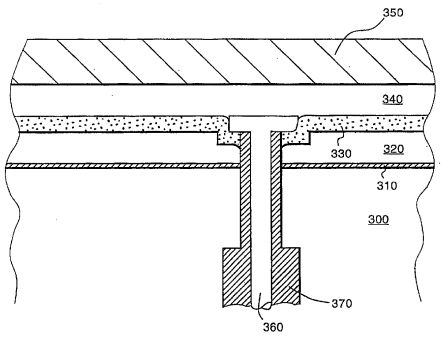
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有控制电阻率的电阻加热器及其制备方法

[57] 摘要

一种具有控制电阻率的电阻加热器，包括：基体层；具有控制电阻率的电阻层，所述电阻层进一步包括金属组元和选自该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物的一种或多种反应产物，所述电阻层的电阻率是所述金属组元与所述一种或多种反应产物的组合电阻率，所述反应产物的电阻率通过使用调压计结合控制的反应气体压力由反应气体的组成和压力和所述金属组元来控制，从而形成所述具有层状结构的电阻层；和与所述电阻层相连的电源。



1．一种具有控制电阻率的电阻加热器，包括:

基体层;

具有控制电阻率的电阻层，所述电阻层进一步包括金属组元和选自该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物的一种或多种反应产物，所述电阻层的电阻率是所述金属组元与所述一种或多种反应产物的组合电阻率，通过熔融所述金属组元的线材或实心棒材喂料以产生熔融液滴流，并且通过使用调压计以控制的反应气体压力将所述反应气体引入到熔融液滴流中，从而由反应气体的组成和压力和所述金属组元来控制所述反应产物的电阻率，以形成具有层状结构的所述电阻层，该电阻层具有 0.001Ω·cm 至 1.0Ω·cm 的电阻率; 和

与所述电阻层相连的电源。

2．根据权利要求 1 的电阻加热器，其中，所述反应气体与非反应性气体混合。

3．根据权利要求 1 的电阻加热器，其中，所述反应气体包含氧、氮、碳和硼中之一种或多种的气体。

4．根据权利要求 1 的电阻加热器，其在所述基体与所述电阻层之间还包括一个电绝缘层。

5．根据权利要求 4 的电阻加热器，其在所述绝缘层与所述基体之间还包括一个结合层。

6．根据权利要求 5 的电阻加热器，其中，所述结合层包含镍-铬合金或镍-铬-铝-钇合金。

7．根据权利要求 1 的电阻加热器，其在所述电阻层与所述基体之间还包括一个热反射层。

8．根据权利要求 7 的电阻加热器，其中，所述热反射层包含氧化锆。

9．根据权利要求 1 的电阻加热器，其还包括一个在所述电阻层的表面上的陶瓷层。

10. 根据权利要求 9 的电阻加热器，其中，所述陶瓷层包含氧化铝。

11. 根据权利要求 1 的电阻加热器，其还包括一个在所述电阻层的表面上的金属层。

12. 根据权利要求 11 的电阻加热器，其中，所述金属层包含钼或钨。

13. 根据权利要求 1 的电阻加热器，其中，所述基体是注塑模具、辊子或者半导体晶片处理用的台板。

14. 根据权利要求 1 的电阻加热器，其中，所述金属组元是钛、硅、铝、锆、钴、镍或者它们的合金。

15. 制备具有控制电阻率的电阻加热器的方法，该电阻加热器具有基体、电阻加热层和电源，所述方法包括如下步骤：

确定所述电阻加热器层的希望的电阻率；

选择线材或实心棒材物理形式的固体金属组元和至少一种反应气体，该反应气体包含氧、氮、碳和硼中之一种或多种，并且能与固体金属组元反应产生一种或多种该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物；

选择所述固体金属组元和所述至少一种反应气体的比例，以便当它们结合时产生所述电阻加热器层的所述希望的电阻率；

通过如下方式促进所述固体金属组元的至少一部分与所述反应气体的反应：熔化所述线材或实心棒材物理形式的固体金属组元的所述至少一部分，产生熔融液滴流，并且通过使用调压计以选择的压力提供所述反应气体向所述熔融液滴的控制引入，从而组合所述熔融液滴和所述反应气体，导致未反应的金属和反应产物；

将所述组合的未反应的金属和反应产物沉积在所述基体上以形成具有所述希望的电阻率的所述电阻加热器层，该层具有层状结构，所述电阻加热器层的电阻率为 0.001Ω · cm 至 1.0Ω · cm；

并且向所述电阻加热器层提供功率。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中，所述反应气体与非反应性气

体混合。

17. 根据权利要求 15 的方法，其中，在所述促进所述固体金属组元的至少一部分的反应的步骤过程中被控制引入到所述熔融液滴中的所述反应气体包含氧、氮、碳和硼中之一种或多种的气体。

18. 根据权利要求 15 的方法，还包括在所述基体和所述电阻层之间提供一个电绝缘层的步骤。

19. 根据权利要求 18 的方法，还包括在所述绝缘层和所述基体之间提供一个结合层的步骤。

20. 根据权利要求 15 的方法，还包括在所述电阻加热器层和所述基体之间提供一个热反射层的步骤。

21. 根据权利要求 15 的方法，还包括在所述电阻加热器层的表面上提供陶瓷层的步骤。

22. 根据权利要求 15 的方法，还包括在所述电阻加热层的表面上提供金属层的步骤。

23. 根据权利要求 15 的方法，其中，在所述促进反应的步骤之前所述固体金属组元不被氧化。

24. 根据权利要求 15 的方法，其中，在所述促进反应的步骤之前所述固体金属组元与所述反应气体不反应。

具有控制电阻率的电阻加热器及其制备方法

发明背景

本发明涉及电阻加热器领域。

热喷涂

热喷涂是一种在金属或陶瓷上沉积涂层的通用技术。它包括采用粉末作为喂料的系统（例如，电弧等离子体、火焰喷涂以及高速含氧燃料（HVOF）系统）和采用线材作为喂料的系统（例如，电弧线材、HVOF 线材以及火焰喷涂系统）。

电弧等离子体喷涂是一种能够在各种基体上沉积材料的方法。DC 电弧产生离子化气体（等离子体），该气体用于以喷漆类似的方式喷涂熔化的粉末材料。

电弧线材喷涂系统的工作过程是通过熔化两根线材（例如，锌、铜、铝或其它金属）的头部并且借助载体气体（例如压缩空气）将获得的熔融液滴输送至待涂覆表面来实现。线材喂料被两线材间的电势差产生的电弧所熔化。

在火焰喷涂中，线材或粉末喂料借助燃烧火焰加以熔化，其通常通过点燃氧气与另一种气体（例如乙炔）的气体混合物来实现。

HVOF 使用在小燃烧室点燃的燃烧气体（例如丙烷和氧气）。燃烧室内高的燃烧温度引起气体压力同时增大，进而导致气体由燃烧室中的喷嘴高速喷出。这种热的高速气体用于熔化喂料（例如，线材、粉末或者它们的组合）和以 330-1000m/s 的速度将熔融液滴输送至基体表面。压缩气体（例如压缩空气）用于进一步加速液滴和冷却 HVOF 装置。

热喷涂涂层具有独一无二的显微结构。在沉积过程中，每个粒子

进入气流中，熔化并且冷却成与其它粒子无关的固态形式。当熔融粒子冲击正在涂覆的基体时，它们冲击（“喷溅”）成扁平的小圆片并且以高的冷却速度凝固。通过在基体上方重复横向往复移动等离子体枪装置，在基体上形成一层又一层涂层，直至获得所要求的涂层厚度，从而使涂层在基体上积累加厚。因为粒子作为薄片急冷金属凝固，因此，获得的显微结构具有层状特征，其近似小圆片的晶粒随机堆叠在基体表面上。

电阻加热器

热喷涂技术已被用来沉积用作加热器的涂层。电阻加热器通过电子与加热器材料的原子碰撞来产生热。热量产生速率是功率，它取决于流过的电流量和材料对电流施加的电阻。加热器的电阻取决于称作“电阻率”的材料性能以及描述电流路径的长度和电流所通过的横截面积的几何因子。

以前，已采用热喷涂沉积电阻涂层。在一个这种实例中，沉积并用作加热器的是金属合金例如80%镍-20%铬。在另一个实例中，在沉积之前，将粉末状金属合金与电绝缘体如氧化铝的粉末混合。然后，使用热喷涂将混合后的材料沉积形成电阻材料涂层。然而，当镍-铬沉积作为电阻加热器时，涂层的体电阻率仍然相当低，因此，这种合金更难于制成一种元件，因为获得足够高的电阻要求很长的电流路径。当沉积氧化物-金属混合物时，电阻层的组成经常存在大范围的不连续性，这使得整个基体范围内的功率分布常常变化较大。

模塑热塑性材料

许多塑料和金属部件通过将熔融金属或聚合物熔体注射进入在钢中加工形成的复杂型腔制备而成，例如，铝汽车变速箱壳和聚碳酸酯计算机外壳。注射成型机械在加热室熔化热塑性粉末并将其送入模具中，使其发生硬化。所述操作在严格控制的温度和时间下进行。在注射成型过程中，重要的是当材料如聚碳酸酯流入并通过模腔空间时维

持其处于熔融态。另外，必须控制和调整树脂流动的剪切应力分布，以确保模腔空间的适当填充。如果熔融树脂遇到冷模具时凝固太快，则其将不能穿透细窄的型腔，并且将形成作为两股液流交汇处的弱网结线。所以，为了改善注射成型过程中的热量管理和流动控制，已进行了大量努力。

发明概述

本发明涉及一种具有控制电阻率的电阻加热器，包括：基体层；具有控制电阻率的电阻层，所述电阻层进一步包括金属组元和选自该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物的一种或多种反应产物，所述电阻层的电阻率是所述金属组元与所述一种或多种反应产物的组合电阻率，所述反应产物的电阻率通过使用调压计结合控制的反应气体压力由反应气体的组成和压力和所述金属组元来控制，从而形成所述具有层状结构的电阻层；和与所述电阻层相连的电源。

本发明的特征在于一种金属电阻加热器及其应用。该电阻加热器包括导电（即：电阻率低）的金属组元和绝缘（即：电阻率高）的该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物。电阻率部分地通过控制金属组元及其衍生物沉积期间氧化物、氮化物、碳化物和硼化物的形成量来加以控制。电阻加热器具有众多的工业和商业用途（即：模塑的热塑性部件、纸张和半导体晶片的生产）。

因此，在第一个方面，本发明的特征在于一种电阻加热器，其包括与电源相连的电阻层。电阻层包括金属组元和一种或多种该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物。电阻层的电阻率源自于电阻层中存在的所述氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物的量。理想地，电阻加热器沉积在基体例如模具型腔表面上。

在一个实施方案中，该电阻层具有与多个扁平圆盘或小片类似的显微结构，所述圆盘或小片的外部区域是金属组元的氮化物、氧化物、碳化物和/或硼化物衍生物，内部区域是该金属组元。

在第二个且与之相关的方面，本发明的特征在于一种在基体上的

电阻加热器，该加热器的制备方法包括如下步骤：提供一种基体、一种金属组元喂料和一种包含氧、氮、碳和/或硼的气体；将喂料熔化产生熔融液滴流；使熔融液滴与气体反应，生成金属组元的一种或多种氮化物、氧化物、碳化物或硼化物衍生物，其中，部分金属组元与气体反应生成金属组元的所述氮化物、氧化物、碳化物和/或硼化物衍生物，而一部分金属组元则未发生反应；将未反应的金属组元以及该金属组元的氮化物、氧化物、碳化物和/或硼化物衍生物沉积在基体上形

成电阻层；以及将电阻层与电源相连。

在所述第二个方面的加热器的实施方案中，熔化步骤和反应步骤相互协调，以使电阻层的电阻率为 0.0001-1.0Ω·cm（例如，0.0001-0.001Ω·cm，0.001-0.01Ω·cm，0.01-0.1Ω·cm，或者0.1-1.0Ω·cm）。在另一个实施方案中，熔融液滴的平均直径为 5-150μm，10-100μm，或者 20-80μm。在其它理想的实施方案中，所述方法包括在电阻层表面涂覆陶瓷或金属层，在基体与电阻层之间涂覆电绝缘层和/或在基体与绝缘层之间涂覆粘结层的附加步骤。

在第三个方面，本发明的特征在于一种在基体上沉积电阻加热器的方法。该方法包括如下步骤：提供一种基体、一种金属组元喂料和一种包含氧、氮、碳和/或硼的气体；将喂料熔化产生熔融液滴流；使熔融液滴与气体反应，生成金属组元的一种或多种氮化物、氧化物、碳化物或硼化物衍生物，其中，部分金属组元与气体反应生成金属组元的所述氮化物、氧化物、碳化物和/或硼化物衍生物，而一部分金属组元则未发生反应；将未反应的金属组元以及该金属组元的氮化物、氧化物、碳化物和/或硼化物衍生物沉积在基体上形成电阻层；以及将电阻层与电源相连。

在所述第一个、第二个和第三个方面中之任何一个的特殊实施方案中，所述基体是注塑模具，辊子或者半导体晶片处理用的台板(platen)。

在又一个方面，本发明的特征在于一种注塑模具，其包括：（i）模具型腔表面和（ii）涂层，该涂层包括一个电阻加热器，其继而包含一个与电源相连的电阻层，所述涂层至少存在于所述表面的一部分。所述电阻层包括一种金属组元和金属组元的一种或多种氧化物、氮化物、碳化物或硼化物衍生物。在一个实施方案中，电阻层的电阻率源自于电阻层中存在的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物的量。理想地，所述模具包括一个流道(runner)，而且，所述涂层至少沉积在所述流道表面的一部分上。

在又一个方面，本发明的特征在于一种制备模制产品的方法。该

方法包括如下步骤：提供一个如上所述的注塑模具；将热塑性熔体注射入模具中；冷却模具中的熔体，形成模塑产品。加热的电阻加热器调整熔体的凝固和冷却。在一个实施方案中，所述电阻加热器采用前述方法制备而成。

在另一个方面，本发明的特征在于一种圆柱形辊子，该辊子包括外表面、包围空心辊心的内表面以及包含与电源相连的电阻层的电阻加热器。所述电阻层包括一种金属组元和金属组元的一种或多种氧化物、氮化物、碳化物或硼化物衍生物，其沉积在柱形辊子的外表面和/或内表面上。

在又一个方面，本发明的特征在于一种在制造期间干燥纸张的方法。该方法包括如下步骤：提供水含量大于约 5%的纸张和一个或多个前述圆柱形辊子；用电阻加热器加热辊子；将纸张与辊子接触适当时间，使纸张中的水含量干燥至低于约 5%。

在另一个方面，本发明的特征在于一种半导体晶片处理系统，其包括确定反应室的封闭结构；固定在反应室内的支撑结构，该支撑结构将待处理的半导体晶片固定在反应室内；包含与电源相连的电阻层的电阻加热器，所述电阻层包括一种金属组元和金属组元的一种或多种氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物。在一个实施方案中，加热器置于反应室顶部，这样，晶片一边（典型地，已进行抛光）可以与加热器相邻或接触。在另一个实施方案中，加热器置于反应室底部，这样，晶片一边（抛光或未抛光）可以与加热器相邻或接触。在又一个实施方案中，加热器同时置于反应室顶部和底部。

在又一个方面，本发明的特征在于一种加热半导体晶片的方法，其包括如下步骤：提供一种半导体晶片和一种上述的半导体晶片处理系统；以及采用电阻加热器对晶片进行加热。

在前述方面中之任何一个的各个实施方案中，电阻层的电阻率为 0.0001-1.0Ω·cm（例如，0.0001-0.001Ω·cm，0.001-0.01Ω·cm，0.01-0.1Ω·cm，或者 0.1-1.0Ω·cm），并且，从电源施加至电阻层的电流导致电阻层产生热量。优选地，电阻层能够产生的可持续温度高

于200℉，350℉，400℉，500℉，1200℉或2200℉。在各种其它实施方案中，电阻加热器包括位于基体与电阻层之间的电绝缘层（例如，包含氧化铝或二氧化硅的薄层），位于绝缘层与基体之间的粘结层（例如，包含镍-铬合金或者镍-铬-铝-钇合金的薄层），位于电阻层与基体之间的热反射层（例如，包含氧化锆的薄层），位于电阻层表面的陶瓷层（例如，包含氧化铝的薄层）和/或位于电阻层表面的金属层（例如，包含钼或钨的薄层）。理想地，电阻加热器中的金属组元是钛（Ti）、硅（Si）、铝（Al）、锆（Zr）、钴（Co）、镍（Ni）或者它们的合金或组合。本文介绍其它合适的金属组元。

本发明的一个特殊实施方案包括使用位于加热器上方或下方的绝缘层，以便在电阻层与相邻的导电元件之间实现电绝缘。可以添加附加涂层以便按照选择的图案反射或者发散加热器的热量。也可以包括一个或多个涂层来改善各元件之间的热匹配性，以防止热膨胀系数不同的不同涂层发生弯曲或断裂。也可以使用改善各层与基体之间的结合性的涂层。

所谓“金属组元”，指的是能够与气体反应形成氧化物、碳化物、氮化物和/或硼化物的金属、准金属(metalloid)或者它们的复合物。

所谓“金属组元喂料”，指的是其物理形态适合用于热喷涂的金属组元。示例性物理形态包括，不受此所限，线材、粉末和锭材。

示例性金属组元包括，不受此所限，过渡金属如钛（Ti）、钒（V）、钴（Co）、镍（Ni）和过渡金属合金；高反应性金属如镁（Mg）、锆（Zr）、铪（Hf）和铝（Al）；难熔金属如钨（W）、钼（Mo）和钽（Ta）；金属复合物如铝/氧化铝和钴/碳化钨；以及准金属如硅（Si）。

所谓“基体”，指的是其上沉积电阻层的任何物体。该基体可以是，例如，裸露的陶瓷，或者其可以是表面上存在的一个或多个涂层，例如电绝缘层。

所谓“热塑性材料”，指的是加热时能够软化或熔化而冷却时又能再次硬化的材料。示例性热塑性材料包括金属和热塑性有机聚合物。“热塑性熔体”是软化或熔化的热塑性材料。

所谓“循环时间”，指的是在一个循环中的某一点与下一个循环中的同一点之间的时间间隔。例如，注射成型的循环时间测定为将热塑性熔体注射入模具中两次操作之间的时间。

所谓“流道(runner)”，指的是将热塑性熔体从模具入口送入模腔中的通道。

通过优选实施方案的描述，以及通过权利要求，其它的特征和优点将明显可见。

附图简述

图 1 示出了一种 HVOF 线材系统 2，该系统使用金属线材 4 作为喂料，通过燃烧燃料气体 6 来熔化喂料。反应气体 8 与熔融喂料反应并且将熔融液滴送至基体 10，产生涂层 12。

图 2 示出了一种等离子体喷涂系统 100，其使用金属粉末 110 作为喂料，并且产生的氩 120/氢 130 等离子体熔化粉末。通过喷嘴 150 将另一种反应气体 140 送至熔融液滴处。熔融液滴作为涂层 160 在基体 170 上沉积。

图 3 示出了一种设计用于辊子 200 内表面的喷涂沉积的电阻加热器。电阻层 210 以环状图案沉积，以便产生平行加热的电阻加热器。

图 4 示出了包括电阻加热器的注塑模具的横截面。金属模具 300 的表面包括几个涂层：结合层 310，电绝缘和绝热层 320，金属电阻层 330，电绝缘和导热层 340，以及金属层 350。端子 360 通过端子绝缘体 370 与模具绝缘，该端子将电阻层连接至电源。

详细描述

我们已发现一种金属电阻层（及其制备方法），该层包括导电的金属组元和电绝缘的该金属组元的氧化物、氮化物、碳化物和/或硼化物衍生物。我们进一步发现：该电阻层与电源相连时，能够起加热器的作用。

为了沉积施加电压时会生热的涂层，该涂层必须具有由希望的功

率水平决定的电阻。电阻R由施加电压V和希望的功率值P，依据如下公式计算出：

$$R = V^2/P$$

电阻与加热器涂层的几何形态 – 电流路径长度 L 和电流通过的横截面面积 A –有关，也与材料的电阻率ρ有关。其关系式为：

$$R = \rho L/A$$

因此，为了设计在给定功率水平和给定几何形状条件下，在给定电压下工作的涂层，仅仅需要依据下式确定材料的电阻率：

$$\rho = R\,A/L = V^2\,A/PL$$

本发明中，电阻率部分地通过控制金属组元及其衍生物沉积期间的氧化物、氮化物、碳化物和硼化物的形成量来加以控制。

电阻率是一个控制变量，这一点很重要，因为它代表为加热器设计者又提供了一个附加自由度。大多数情况下，加热器材料，例如尼克洛姆镍铬耐热合金(nichrome)的电阻率是一固定值。在这种情况下，加热器设计者必须调整加热器几何形状（L和A）以获得要求的功率。例如，如果要求通过缠绕尼克洛姆镍铬耐热合金线来加热一根管子，则设计者必须选择通过电流的横截面面积A所要求的正确直径和电流总路径长度L所要求的缠绕间隔。

现在，我们介绍电阻层、其作为涂层组件的应用以及其作为电阻加热器的应用。

金属组元及其氧化物、氮化物、碳化物和硼化物

本发明的金属组元包括能够与气体反应形成氧化物、碳化物、氮化物、硼化物或者它们的组合的任何金属或准金属。示例性金属组元包括，不受此所限，过渡金属如钛（Ti）、钒（V）、钴（Co）、镍（Ni）和过渡金属合金；高反应性金属如镁（Mg）、锆（Zr）、铪（Hf）和铝（Al）；难熔金属如钨（W）、钼（Mo）和钽（Ta）；金属复合物如铝/氧化铝和钴/碳化钨；以及准金属如硅（Si）。这些金属组元的电阻率典

型地为 1-100 $\times 10^{-8}\Omega \cdot cm$。在涂覆过程（例如热喷涂）中，将金属组元的喂料（例如，粉末、线材或者实心棒材）熔化，产生例如液滴并且暴露在含氧、氮、碳和/或硼的气体中。这种暴露使得熔融的金属组元与气体反应，在液滴的至少部分表面上生成氧化物、氮化物、碳化物或硼化物衍生物，或者它们的组合。

已反应的金属组元的性质取决于沉积中使用的气体的量和性质。例如，使用纯氧导致形成金属组元的氧化物。另外，氧、氮和二氧化碳的混合物导致形成氧化物、氮化物和碳化物的混合物。每种产物的确切比例取决于金属组元的固有性能以及气体中氧、氮和碳的比例。采用本文所述方法制备的涂层的电阻率为 500-50000 $\times 10^{-8}\Omega \cdot cm$。

示例性的氧化物类型包括 TiO_2, TiO, ZrO_2, V_2O_5, V_2O_3, V_2O_4, CoO, Co_2O_3, CoO_2, Co_3O_4, NiO, MgO, HfO_2, Al_2O_3, WO_3, WO_2, MoO_3, MoO_2, Ta_2O_5, TaO_2 和 SiO_2。示例性的氮化物包括 TiN, VN, Ni_3N, Mg_3N_2, ZrN, AlN 和 Si_3N_4。理想的碳化物包括 TiC, VC, MgC_2, Mg_2C_3, HfC, Al_4C_3, WC, Mo_2C, TaC 和 SiC。示例性的硼化物包括 TiB, TiB_2, VB_2, Ni_2B, Ni_3B, AlB_2, TaB, TaB_2, SiB 和 ZrB_2。其它的氧化物、氮化物、碳化物和硼化物已为本领域的专业人员熟知。

气体

为了获得金属组元的氧化物、氮化物、碳化物或硼化物，与所述组元反应的气体必须含有氧、氮、碳和/或硼。示例性气体包括氧气、氮气、二氧化碳、三氯化硼、氨、甲烷和乙硼烷。其它气体已为本领域的专业人员熟知。

热喷涂

本发明的涂层中的电阻层和其他层理想地采用热喷涂装置进行沉积。示例性的热喷涂装置包括，不受此所限，电弧等离子体、火焰喷涂、Rockide 系统、电弧线材和高速含氧燃料（HVOF）系统。

典型的 HVOF 线材系统包括一个喷涂枪或者喷涂头，三种独立气体在此处汇聚一起（参见图 1）。丙烷气体和氧气一般用作燃料气体，选择作为反应剂气体的气体用来加速喷枪中的熔融液滴和使喷嘴冷却。通常，后一功能通过使用空气来实现。气体通过流量计和调压计或者通过质量流动控制计送入喷嘴，从而使得每种气体的流动具有可控性和独立性。如果要求输送较少的反应剂气体，则可以将其与非反应性气体如氩混合，这样，气体的量和流动足于能够以适当的速度操纵喷枪。该混合可以采用流量计和调压计、质量流动控制计或者通过使用预先混合的气瓶来实现，每种方法一般均为本领域的专业人员所熟知。喂料，这种情况下为线材，借助控制材料送至喷枪的速度的线材送料装置送至喷枪头。喷枪本身可以连至运动控制系统如线性转换器或多轴机器人。

理想地，对热喷涂装置的构造进行设计，使反应气体能够喷射进入喷涂熔体流中。对于燃烧系统和电弧线材系统，这种喷射可以通过使用气体作为加速剂来实现。对于等离子体系统，如果等离子体气体也没有作为反应气体，则该气体可以使用附加的喷嘴（参加图 2）进行喷射。添加用于喷射反应气体的附加喷嘴对于其它系统也是可行的。

沉积层的组成可能受使用的热喷涂装置类型的影响。例如，与其它技术相比，HVOF 系统能够很快地散射出液滴，而且，这些液滴随后暴露在反应剂中的时间较短，因此，与气体反应的程度较小。此外，与其它系统沉积的涂层相比，HVOF 沉积的涂层的结合强度更高。

电阻层可以依据确定的图案沉积在基体上。此图案可以例如通过一个可去除的掩罩(mask)加以确定。构图的应用使得在一种或多种基体上能够制造出不止一种空间间隔的电阻层。构图的涂层也使得能够对基体局部区域中的发热进行控制。

显微结构

热喷涂沉积涂层的特征性层状显微结构是喷涂过程的直接结果。热喷涂过程由喂料产生熔融液滴流，它们被加速并且朝向基体运动。

液滴典型的运动速度为每秒几百米，它们冲击基体并且以接近每秒一百万度的速度极快速地冷却。这一冷却速度导致凝固极快进行。此外，在冲击期间，液滴变形成小片形，并且，随着喷涂头在基体上前后往返运动，变形的液滴相互堆叠一起，增厚涂层。因此，显微结构形成一种层状构造，所有的扁平粒子均与基体平行排列，而与沉积线垂直。

如果沉积的材料不与熔体流中存在的气体反应，则涂层的组成与喂料的组成一致。然而，如果熔融液滴在沉积期间与环境气体反应，则涂层的组成便与喂料的组成不同。所述液滴可以获得由反应产物构成的表面涂层，其厚度取决于例如反应速度、所处的温度和气体的浓度。某些情况下，液滴完全反应；而在其它情况下，液滴中心处存在大量的未反应金属。获得的涂层的显微结构是一种层状结构，其由具有复杂组成的各个粒子构成。这种涂层具有减小的体积分数的未反应金属，余下部分均为反应产物，它们一般包围在每个片状粒子中的未反应金属的周围。

当选择添加至熔体流中的气体来形成电阻率高得多的反应产物时，则获得的涂层具有比纯金属组元高的体电阻率。另外，当控制气体的浓度，由此控制反应产物的浓度时，则能够成比例地控制涂层的电阻率。例如，在纯氧气中喷涂的铝的电阻率比在空气中喷涂时高，原因是涂层中的氧化铝浓度较高，而氧化铝的电阻率非常高。

空间可变的电阻率

本发明也提供一种涂层的制备方法，该涂层的电阻率作为在基体上位置的函数进行变化，例如，其是一种连续梯度函数或者分段函数。例如，距离变化 1，10 或者 100cm，涂层的电阻率可以增大或减少 50，100，200，500 或者 1000%。所使用的装置包括热喷涂枪和气体源。气体源包括可以任意混合的两种或多种气体。通过控制热喷涂枪中使用的气体组成，则可以控制涂层的组成，以及电阻率。例如，逐渐增加气体中的反应剂（例如，氧气），可导致涂层的电阻率逐渐增大。这种逐渐增加可用于制备在基体上具有电阻率梯度的涂层。类似地，通

过适当控制气体混合物，可以形成其它的电阻率图案，例如分段函数。气体混合物可以包括一种以上的反应性物质（例如氮气和氧气）或者一种反应性物质和一种惰性物质（例如，氧气和氩气）。也可以采用计算机控制气体的混合。

应用

涂层　基体上的涂层可以包含本发明的电阻层。此外，涂层中可以存在其它层以提供附加的性能。另外的涂层的实例包括，不受此所限，粘结层（例如，镍-铝合金）、电绝缘层（例如，氧化铝、氧化锆或氧化镁）、电接触层（例如，铜）、热绝缘层（例如，二氧化锆）、热发射层（例如，氧化铬）、改善热膨胀系数不同的涂层间热匹配性的层（例如，位于氧化铝与铝之间的镍）、导热层（例如，钼）以及热反射层（例如，锡）。这些层可以位于电阻层与基体之间（例如，粘结层）或者位于远离基体的电阻层一侧之上。电阻层也可以沉积在没有电绝缘层的非传导表面上。

加热器　电阻层通过将电源与该层相连制成电阻加热器。使电流通过电阻层，然后就会出现电阻生热。电源与电阻层之间的连接例如由钎焊接头、焊丝或者通过使用各种机械接头的物理接触来实现。这些电阻加热器在要求局部加热的场合特别有利。

A. 注塑模具　本发明的电阻加热器的一个应用是在注射成型中。注塑模具有型腔，在力作用下，热塑性材料的熔体进入型腔中。一旦材料冷却硬化，则可以将其从模具中取出，而且，该过程可以重复进行。在本发明的注塑模具的至少部分型腔表面上存在含有电阻加热层的涂层。电阻加热层可以用金属层（例如钼或钨）进行覆盖。在模具的型腔以及在通向型腔的管路中设置加热器层的目的是为了更好地控制凝固过程和缩短循环时间。紧邻熔体的加热器可以用来保持熔体处于热态，以使其流动性更好、压力更低，也可以在凝固阶段以可控方式对熔体进行冷却。

B. 加热的辊子　在包括造纸、印刷、层压的许多工业以及纸、

膜和箔的转化工业都使用加热的辊子。本发明的电阻加热器的用途之一是造纸中的干燥器（参见图3）。造纸的几个步骤包括成型、压制和干燥。干燥步骤典型地是将压制步骤残留的水（典型地约30%）去除，将水含量典型地降至约 5%。干燥步骤典型地涉及用已加热的圆柱型辊接触纸的两面。因此，可以采用本发明的方法制造具有电阻加热层的纸干燥器用辊。含有电阻加热器层的涂层沉积在这种辊的内表面或者外表面。也可以涂覆其它涂层如抗腐蚀层。在沉积步骤可以通过掩罩(mask)按确定图案涂覆加热器。例如，在辊子端部设立集中加热区的图案能够使纸张的加热更均匀，因为辊子端部比其中心部位冷却速度更快。美国专利 5，420，395 中给出了包含加热区的辊子实例，在此引入作为参考。

可以将沉积的电阻加热器用于在造纸过程中使用的干燥器罐（或辊子）上，以便从纸浆中将水去除。在一个实例中，加热器涂覆在钢辊或罐的内表面。首先，采用热喷涂涂覆氧化铝绝缘层，并且用氧化铝纳米相或者某些其它合适的高温介电密封剂将其密封。然后，使用高速含氧燃料线材喷涂系统、钛线材和氮气，沉积电阻加热器层。端子通过焊接或者螺栓固定在罐内侧，并且加以绝缘，这样，可以将电源与沉积的电阻层相连。最后，用高温有机硅或者另一层热喷涂氧化铝覆盖整个加热器层，如前述那样将其密封。

另一种方法是，可以将加热器层和绝缘层涂覆在干燥器罐的外表面并且用热喷涂金属层如镍进行覆盖。然后，将镍磨削至要求尺寸。当加热辊较小时，可以将金属壳固定或者烧嵌(shrunk)在涂覆有加热器的辊子上。

C. 半导体晶片处理系统　　加热器也用于半导体晶片的处理（参见 WO 98/51127，在此引入作为参考）。本发明的半导体晶片处理系统包括一个处理室、一个或多个电阻加热器以及固定和操纵半导体晶片的装置。该系统可以用在诸如退火、烧结、硅化和玻璃软熔等晶片处理场合。包括这种加热器的系统也用于促进晶片与反应气体的反应，如氧化和氮化。此外，该系统可以用于外延反应，其中，材料如硅以

单晶形式沉积在加热的表面。最后，这种系统能够在加热的基体上化学气相沉积纳米晶形式的气相反应的产物。

本发明的加热器的附加应用如下：

1. 管路上的表面层加热器，其顶层是金属接触层，在触点是氧化铝绝缘体。

2. 用于厨房炉具、烤箱、水加热器或加热系统的天然气点火器的加热器头。

3. 在可拆除心轴上通过喷涂成型制造的随意直立的套管。

4. 浴室除臭剂用的低压加热器涂层。

5. 实验室应用：电阻加热的涂覆玻璃和塑料实验室容器；工作盘；解剖盘；细胞培养器皿；管路；管道；热交换器；歧管；实验室用表面消毒罩；自消毒工作表面；消毒容器；可加热过滤器；过滤板(frit)；填充床；高压釜；自消毒医用细菌和组织培养工具（例如，环路和铺展器）；孵化器；benchtop 加热器；无火焰火炬；实验室炉具；焚烧炉；真空炉；恒温槽；干燥槽；热压板；射线照射用笔；反应容器；反应室；燃烧室；可加热混合器及叶轮；电泳装备；阳极和阴极电极；加热电极；电解和气体发生系统；脱盐系统；去离子系统；光谱和质谱装备；色谱装备；HPLC；IR 传感器；高温探针；热塑性包；帽式和管式密封器；热循环控制装置；热水器；蒸汽发生系统；加热喷嘴；热激活同轴阀门；形状记忆合金/传导性陶瓷系统；冷冻干燥器；热墨水笔和印刷系统；

6. 医疗和牙科应用：自消毒和自烧灼外科工具（例如，解剖刀片，镊子）；孵化器；暖床；暖盘；暖血系统；热控流体系统；amalgum 加热器；透析系统；电泳系统；蒸汽发生器干燥器；超高温焚烧系统；自消毒桌和表面；给药系统（例如，含药气雾吸入器，热活化的透皮贴剂）；皮肤病学工具；可加热瓷砖；洗浴用盆；浴室地板；毛巾架；小型高压釜；野外加热器帆布床；身体保暖系统；

7. 工业应用：无火花点火系统；无火花燃烧发动机；条式加热

器；带式加热器；燃烧室；反应室；化学处理线；喷嘴和管路；静态和主动混合器；催化加热平台（例如，洗涤器）；化学处理装备和机器；环境补救系统；纸浆处理和制造系统；玻璃和陶瓷处理系统；热空气/空气刀应用；室内加热器；无火花焊接装备；惰性气体焊接装备；传导性磨料；加热器水射流或液体射流切割系统；加热的叶轮和混合箱；熔化和阻尼锁；使用新惰性气体的超加热荧光灯泡；可加热阀门；可加热的互连设备和所有类型的接口设备；可加热的陶瓷砖；自加热电路板（例如，自钎焊板；自层叠板）；消防灭火加热器；食物处理装备（例如，炉具、大桶、蒸汽系统、灼烧系统、收缩包装系统、压力厨具、锅炉、炸锅、热密封系统）；在线食物处理装备；可编程的温度格栅和台板，以便对 2-D 或 3-D 结构（例如，热塑性焊接和密封系统）进行选择加热；点脉冲加热器；电池工作加热器；记录器和标示系统；静态混合器；蒸汽清除器；IC 芯片加热器；LCD 面板加热器；冷凝器；加热的飞机部件（例如，机翼、螺旋桨、襟翼、副翼、垂直尾翼、旋翼）；传导性陶瓷笔和探针；自愈合釉料；自焙烧陶器；大壁炉；自焊接垫圈；热泵；

8. 家庭和办公应用：所有可加热家用器具；自清洁炉具；点火器；烤架；浅锅；用于微波炉的基于感受器的可加热陶瓷烧灼系统；加热的混合器；叶轮；搅拌器；罐；压力锅；电器炉灶盖(electric range top)；冰箱去雾机构；加热的冰淇凌铲和食用勺；工作的手持加热器和取暖器；热水器和开关；咖啡加热器系统；可加热食物处理器；可保暖的马桶座；毛巾架；衣服保暖器；身体保暖器；猫床；即热熨斗；水床加热器；洗衣机；干燥器；龙头；加热的浴缸和洗漱盆；去湿器；用于加热冲洗或者蒸汽清洗的软管喷头；对加水擦抹进行加热的热板；浴室织品加热器；毛巾加热器；加热的肥皂配送器；加热的刮脸刀；蒸发性急冷系统；自加热钥匙；用于吸引和杀死臭虫系统的户外 CO_2 和热发生系统；水族箱加热器；浴室镜；椅子保暖器；可加热叶片的吊扇；地板加热器；

9. 整个表面几何形状加热器；直接接触加热器；纯陶瓷加热系

统；涂覆金属加热系统；自查错系统；等离子体喷涂热电偶和传感器；等离子体球化床系统（例如，用于半导体工业的硼气发生系统；可加热传导性的色谱层和球珠系统）；在实施费用较低或者更有效的加热方法之前对表面进行暖化的预先加热器；传感器（例如，作为集成电路芯片封装件一部分的加热器）；

10. 微波和电磁应用：磁感受器涂层；涂覆的烹饪器具；磁感应炉和炉灶罩；

11. 热塑性加工应用：电阻加热的大工作表面和大加热器；加热的注塑模具；工具；模具；浇口；喷嘴；浇道；原料输送管线；大桶；化学反应模；螺杆；推进器；压缩系统；挤压模；热成型设备；炉具；退火设备；焊接设备；热连接设备；水汽固化炉；真空和压力成型系统；热密封设备；薄膜；层板；盖子；热冲压设备；收缩包装设备；

12. 汽车应用：洗涤剂流体加热器；同轴加热器和喷嘴加热器；挡风玻璃擦加热器；发动机组加热器；油盘加热器；方向盘加热器；阻尼基锁紧系统；微催化转化器；废气净化器；座位加热器；空气加热器；加热的镜子；加热的钥匙锁；加热的外灯；在漆面下或者代替油漆的整体加热器；进出口的棱边；无火花的“火花塞”；发动机阀、活塞、和轴承；微小废气催化管；

13. 海洋应用：抗污涂层；可除冰涂层（例如，栏杆，人行道）；电解系统；脱盐系统；船上海产品处理系统；罐头制备设备；干燥设备；冰钻和取芯管；救生衣；潜水服加热器；干燥与去湿系统；

14. 国防应用：高温热靶材和假目标；障碍物加热器；MRE 加热系统；武器预热器；手提加热器；炊事装置；电池驱动可加热刀；非燃烧基气体膨胀枪；机翼上的喷射去冰涂层等；热熔化自破坏系统；焚化装置；闪速加热系统；紧急加热系统；紧急蒸馏装置；脱盐和灭菌系统；

15. 标记应用：加热的道路标记；热响应色彩变化标记；在磁场中发荧光的充惰性气体（如氖）的微球；

16. 印刷和照相应用：复印机；打印机；打印机加热器；蜡加热

器；热凝固墨水系统；热转换系统；静电复印和印刷加热器；射线照相与摄影胶片处理加热器；陶瓷印刷机；

17. 建筑应用：加热的人行道垫子；格栅；下水道；排水沟；放流槽和屋顶棱边；

18. 运动应用：加热的高尔夫球头；棒；棍；手柄；加热的滑冰鞋刀；滑雪和雪撬的刀刃；溜冰场的去冰和重新制冰系统；加热的护目镜；加热的眼镜；加热的观众席座位；露营炉具；电烤架；可加热的食物储存容器；

在一个实施方案中，本发明的加热器在注射成型系统中用于管理和控制熔融材料在整个模腔空间中的流动。加热器可以作为涂层的一部分直接沉积在模腔区域的表面上，从而精确地管理运动的熔体材料中的温度分布。对于某些应用场合，加热器在模腔区域的表面具有可变的电阻率，从而能够对熔融材料的温度梯度进行精细调整，从而实现热流的精确控制以及使熔体流具有恒定（或精确管理的）的粘度和速度。模具的热管理和流动的控制取决于具体应用场合和所用材料的类型。

理想地，加热器和热传感器（例如，热调节器或热电偶）和/或压力传感器一起使用。在模具型腔区域上直接沉积含加热器的涂层能够减小或消除加热器与受热表面之间的空气间隙，使二者紧密、直接接触，从而改善加热器与受热表面之间的温度传递。

在一个实施例中，加热器涂覆在塑料模具的模腔上（参见图 4）。首先，采用高速含氧燃料线材（HVOF）热喷涂系统在型腔上涂覆厚约 0.002 英寸的 NiCrAlY 合金粘着（或结合）涂层。接下来，采用电弧等离子体喷涂系统涂覆厚度为 0.012 英寸的氧化锆层。氧化锆层将加热器与水冷的钢模具电绝缘和热绝缘。下面，在氧化锆上面作为厚 0.008 英寸的材料薄片或者涂层涂覆电阻加热层。采用 HVOF 热喷涂系统沉积锆，其中，采用丙烷和氧作为燃料气体熔化金属线材，纯氮气作为加速剂。氮促进在熔体流中形成氮化锆，使涂层的电阻率由纯

锆的 0.00007Ω·cm 升至沉积涂层的 0.003Ω·cm。接下来，采用使用氧化铝介质并且固定在多轴机加工中心上的微小磨料喷砂机在模具上刻划出所要求的加热器元件的图案。在这一阶段，将锆端子嵌入模具中加工形成的孔内。所嵌入的端子应与加热器层实现电接触。然后，在加热器顶层涂覆第二个 0.015 英寸厚的陶瓷电绝缘体层。这一层选择氧化铝，是因为它的导热性比氧化锆高。氧化铝采用电弧等离子体系统涂覆，并且，随后采用氧化铝相纳米密封。最后，采用电弧等离子体喷涂涂覆厚度为 0.040 英寸的金属钨层，并且加工至所要求的尺寸。再在钨的顶层电镀一层镍，至此完成模具型腔的处理。

其它实施方案

在上述说明书中提及的所有出版物和专利，在此引入作为参考。本领域的专业人员在不偏离本发明的范围和精神的前提下，将会明显明了本发明所述方法和系统的各种修正方案和改变方案。尽管已结合具体的优选实施方案对本发明进行了描述，但是，应该了解的是：加以权利要求的本发明不应该受这些具体实施方案的过度限制。其真正目的在于：对于热喷涂、涂层、热塑性或者相关领域的专业人员显而易见的各种实施本发明所述模式的修正方案都处于本发明的范围之内。

其它的实施方案在权利要求书中。

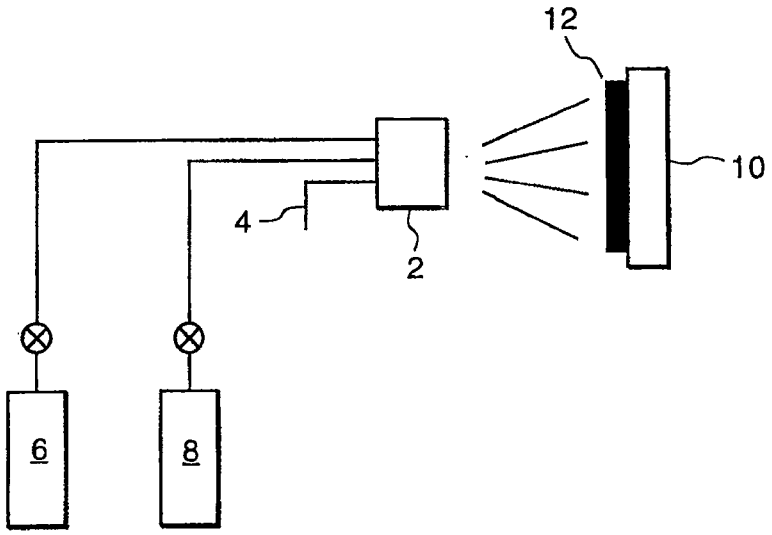


图1

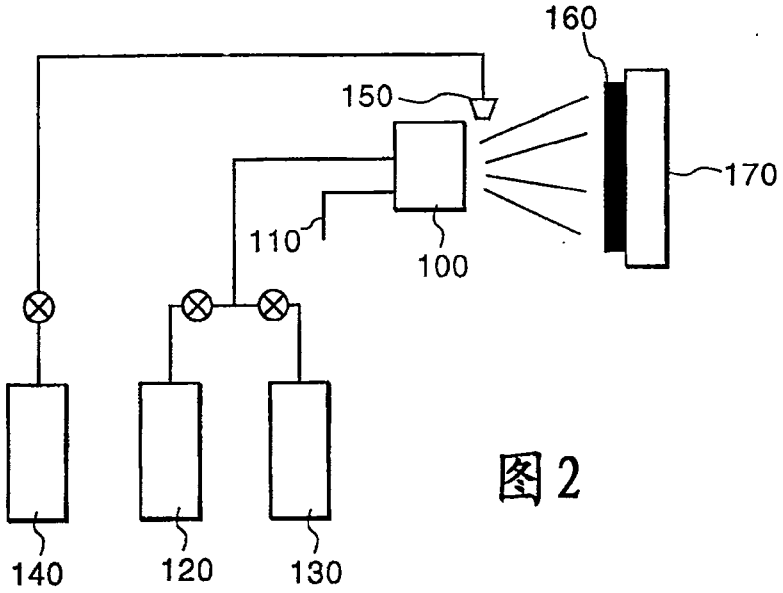


图2

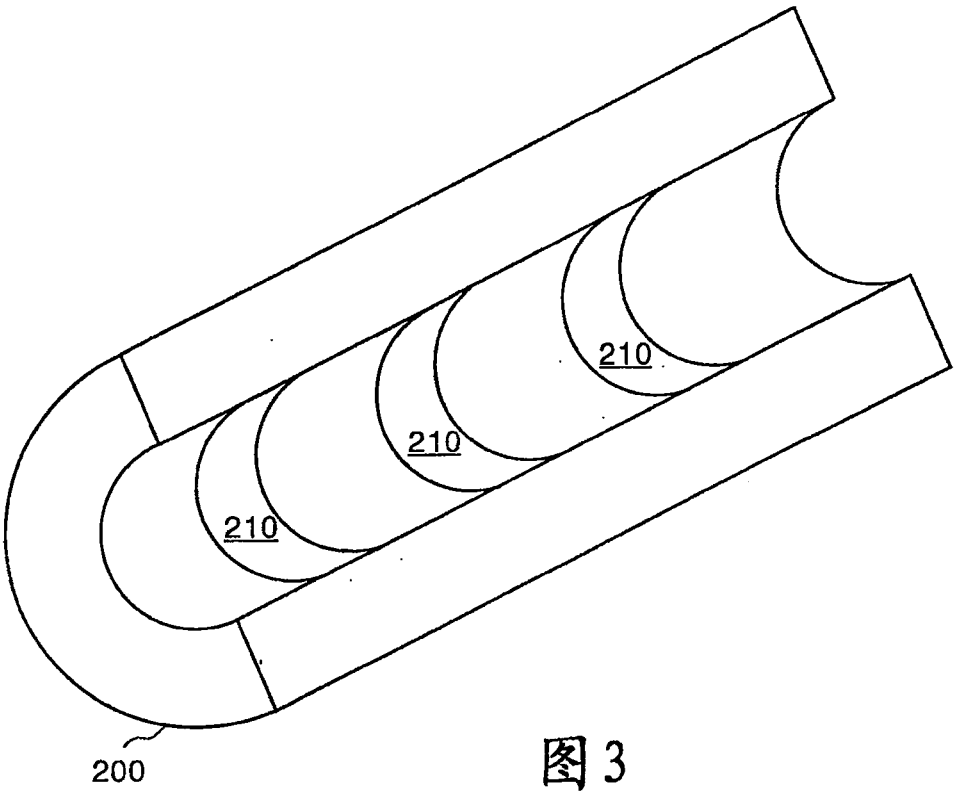


图 3

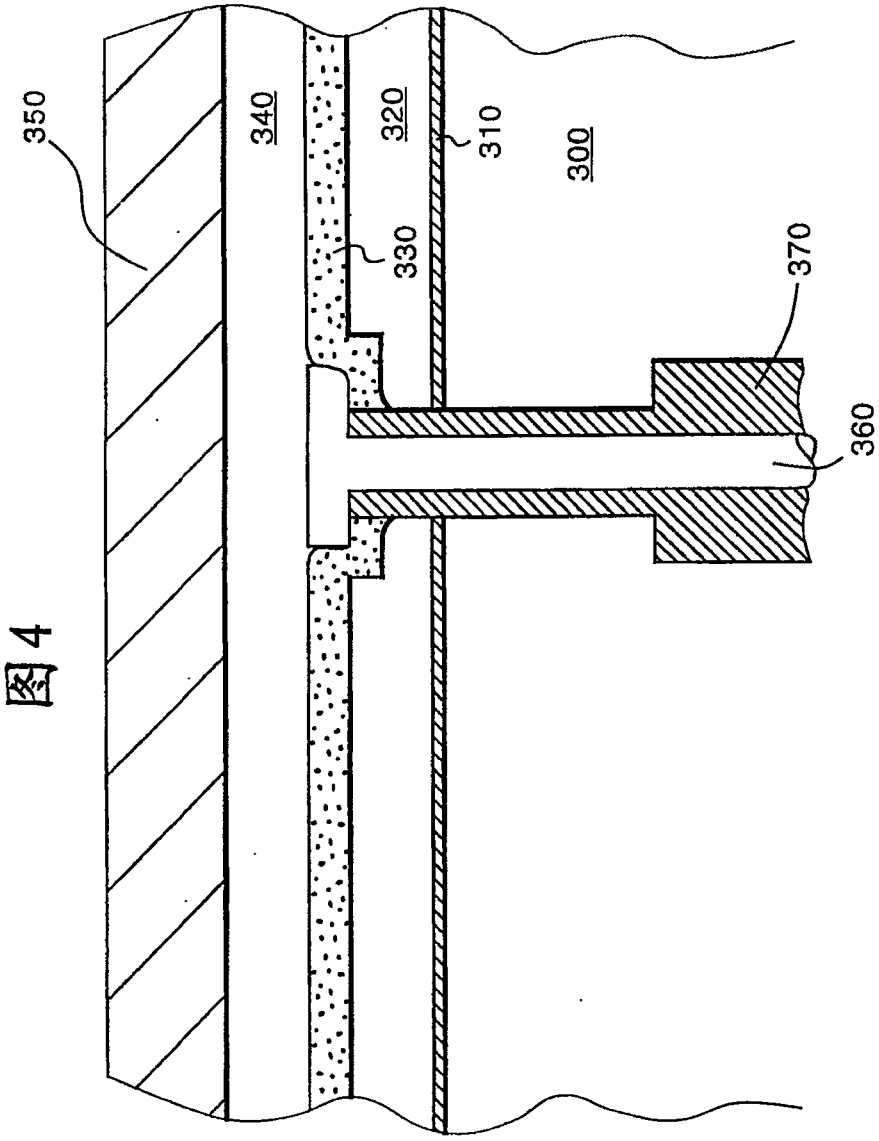


图4