



(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 I705045 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106116772

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C03B20/00 (2006.01)

C03B17/04 (2006.01)

C03B19/09 (2006.01)

C03C3/06 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/24 歐洲專利局

16171047.0

(71)申請人：德商何瑞斯廓格拉斯公司(德國) HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG (DE)
德國

(72)發明人：史肯克 克里斯 SCHENK, CHRISTIAN (DE)；史肯齊 葛里特 SCHEICH, GERRIT (DE)；佐烈齊 納汀 TSCHOLITSCH, NADINE (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 548246

JP 2004-131378A

US 2003/0119648A1

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

用於製備含有孔洞之不透明石英玻璃的方法

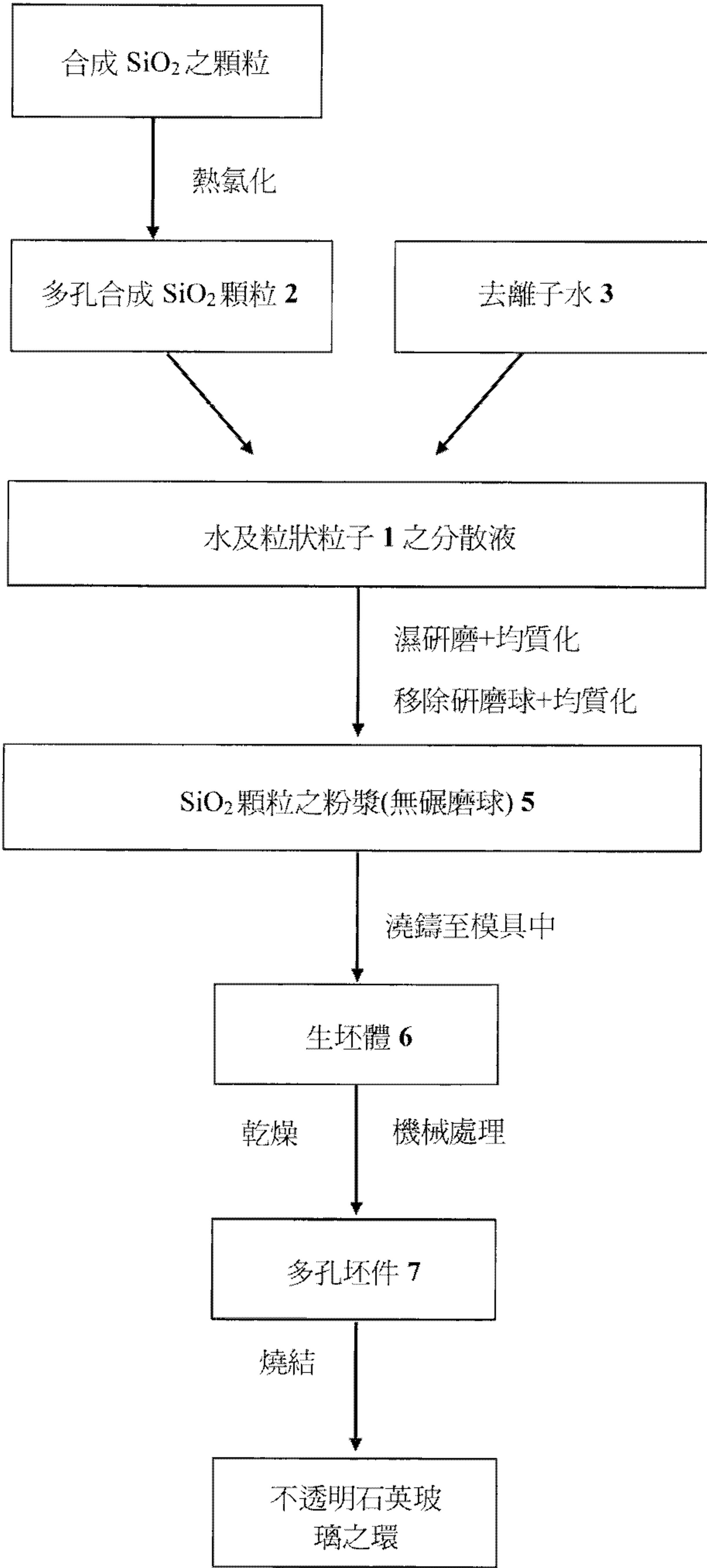
(57)摘要

在用於產生含有孔洞之不透明石英玻璃之已知方法中，提供以下方法步驟：(a)自以合成方式製備之 SiO_2 產生多孔 SiO_2 粒狀粒子，(b)使該等 SiO_2 粒狀粒子進行熱緻密化處理，以使該等 SiO_2 粒狀粒子形成經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，(c)自該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子形成分散液，(d)粉碎該分散液中之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子以形成含有粉碎 SiO_2 粒狀粒子之粉漿(slip)，(e)使該粉漿成型為成型體並形成具有生坯密度 ρ_G 之多孔 SiO_2 生坯體，及(f)將該 SiO_2 生坯體燒結成該不透明石英玻璃。自其開始，為指示藉助亦適於使用噴霧顆粒之粉漿澆鑄來產生不透明石英玻璃的程序，根據本發明表明，在方法步驟(b)之熱緻密化期間，產生比表面積 BET-(A)在 0.025 與 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 範圍內之經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，且在方法步驟(d)之粉碎期間，產生比表面積 BET-(B)在 4 與 $10\text{m}^2/\text{g}$ 範圍內之粉碎 SiO_2 粒狀粒子。

In a known method for producing a pore-containing opaque quartz glass, the following method steps are provided: (a) producing porous SiO_2 granulate particles from synthetically produced SiO_2 , (b) thermally densifying the SiO_2 granulate particles to form partly densified SiO_2 granulate particles, (c) forming a dispersion from the partly densified SiO_2 granulate particles, (d) comminuting the partly densified SiO_2 granulate particles in the dispersion to form a slip which contains comminuted SiO_2 granulate particles, (e) shaping the slip into a shaped body and forming a porous SiO_2 green body with a green density ρ_G , and (f) sintering the SiO_2 green body into the opaque quartz glass. Starting therefrom, to indicate a procedure for producing opaque quartz glass by way of slip casting that is also suited for the use of spray granulate, it is suggested according to the invention that during thermal densification of method step (b) partly densified

SiO₂ granulate particles are produced with a specific surface BET-(A) in the range of 0.025 and 2.5 m²/g, and that during comminution of method step (d) comminuted SiO₂ granulate particles are produced with a specific surface BET-(B) in the range of 4 and 10 m²/g.

指定代表圖：



【圖 1】



I705045

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於製備含有孔洞之不透明石英玻璃的方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING A PORE-CONTAINING OPAQUE
QUARTZ GLASS

【中文】

在用於產生含有孔洞之不透明石英玻璃之已知方法中，提供以下方法步驟：(a) 自以合成方式製備之 SiO_2 產生多孔 SiO_2 粒狀粒子，(b) 使該等 SiO_2 粒狀粒子進行熱緻密化處理，以使該等 SiO_2 粒狀粒子形成經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，(c) 自該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子形成分散液，(d) 粉碎該分散液中之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子以形成含有粉碎 SiO_2 粒狀粒子之粉漿(slip)，(e) 使該粉漿成型為成型體並形成具有生坯密度 ρ_G 之多孔 SiO_2 生坯體，及(f) 將該 SiO_2 生坯體燒結成該不透明石英玻璃。自其開始，為指示藉助亦適於使用噴霧顆粒之粉漿澆鑄來產生不透明石英玻璃的程序，根據本發明表明，在方法步驟(b)之熱緻密化期間，產生比表面積BET-(A)在0.025與 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，且在方法步驟(d)之粉碎期間，產生比表面積BET-(B)在4與 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之粉碎 SiO_2 粒狀粒子。

【英文】

In a known method for producing a pore-containing opaque quartz glass, the following method steps are provided: (a) producing porous SiO_2 granulate particles from synthetically produced SiO_2 , (b) thermally densifying the SiO_2 granulate particles to form partly densified SiO_2

granulate particles, (c) forming a dispersion from the partly densified SiO_2 granulate particles, (d) comminuting the partly densified SiO_2 granulate particles in the dispersion to form a slip which contains comminuted SiO_2 granulate particles, (e) shaping the slip into a shaped body and forming a porous SiO_2 green body with a green density ρ_G , and (f) sintering the SiO_2 green body into the opaque quartz glass. Starting therefrom, to indicate a procedure for producing opaque quartz glass by way of slip casting that is also suited for the use of spray granulate, it is suggested according to the invention that during thermal densification of method step (b) partly densified SiO_2 granulate particles are produced with a specific surface BET-(A) in the range of 0.025 and 2.5 m^2/g , and that during comminution of method step (d) comminuted SiO_2 granulate particles are produced with a specific surface BET-(B) in the range of 4 and 10 m^2/g .

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於製備含有孔洞之不透明石英玻璃的方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING A PORE-CONTAINING OPAQUE
QUARTZ GLASS

【技術領域】

本發明係關於用於製備含有孔洞之不透明石英玻璃之方法，該方法包含以下步驟：

- (a) 藉由聚集以合成方式製備之非晶形 SiO_2 一級粒子製備多孔 SiO_2 粒狀粒子，
- (b) 使該等 SiO_2 粒狀粒子進行熱緻密化處理，以使該等 SiO_2 粒狀粒子形成經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，
- (c) 形成含有分散液體及分散於其中之經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子的分散液，
- (d) 粉碎該分散液中之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子之至少一部分以形成含有粉碎 SiO_2 粒狀粒子之粉漿(slip)，
- (e) 使該粉漿成型為成型體並移除該分散液體以形成具有生坯密度 ρ_G 之多孔 SiO_2 生坯體，及
- (f) 將該 SiO_2 生坯體燒結成該不透明石英玻璃。

不透明石英玻璃含有產生光散射且給予玻璃半透明至發白外觀之小的氣泡。不透明性與半透明性之間存在平滑過渡。半透明性指定部分光透射，其並不像基於光散射一樣基於光吸收。不透明性係半透明性之相反性

質。就此而言，不透明性係石英玻璃之不透光性的量度。

天然或合成來源之二氧化矽原材料用於製備不透明石英玻璃。合成來源之彼等通常係自有機矽化合物製備，該等有機矽化合物藉由聚合、聚縮合、沈澱或CVD方法轉化成 SiO_2 。合成 SiO_2 之微細粉塵粒子(經常稱作「 SiO_2 一級粒子」)此處係作為中間產物、終產物或副產物獲得。

在溶膠-凝膠方法中，該等 SiO_2 一級粒子之典型平均粒徑在介於 $0.5\ \mu\text{m}$ 與 $5\ \mu\text{m}$ 之間之範圍內且在火焰水解之情形下小於 $0.2\ \mu\text{m}$ ；在技術文獻中，該等粒子亦稱作「 SiO_2 奈米粒子」或「 SiO_2 煙灰」。該等一級粒子由於其小粒徑、其高比表面積及低密度而不能自由流動且在直接用於石英玻璃製備中時顯示強收縮。通常，因此，將其粒化並提前預緻密化。

適宜累積或壓製粒化方法之實例係盤式粒化器中之輥粒化、噴霧粒化、離心霧化、流化床粒化、冷凍粒化、使用粒化磨機之粒化方法、壓縮、輥壓、壓塊、薄片製備或擠出。

在粒化期間，藉由 SiO_2 一級粒子之聚集形成離散及相當大之聚集物(此處簡稱為「 SiO_2 粒狀粒子」或「粒狀粒子」)。整個粒狀粒子形成多孔「 SiO_2 顆粒」。多孔 SiO_2 顆粒自由流動且具有與微細 SiO_2 粉塵相比增加且可藉助熱或機械處理進一步增加之體重量。

【先前技術】

用於製備密閉孔洞不透明石英玻璃之方法係自US 4,042,361 A已知。該公開案闡述藉助粉漿澆鑄方法使用合成石英玻璃顆粒製造不透明石英玻璃之石英玻璃坩堝。石英玻璃顆粒係自熱解製備之 SiO_2 煙灰(隨著矽化合物之火焰水解中之濾塵器產生)藉由自鬆散 SiO_2 煙灰首先藉由混合至水中並攪拌製備凝膠來製得，根據攪拌過程之類型及速度而定，凝膠之固

體含量在30 wt.%與45 wt.%之間變化。於介於1150°C與1500°C之間之溫度下將在乾燥凝膠後獲得之碎屑燒結成緻密、粗石英玻璃顆粒。隨後將該等顆粒在分散液體中微細碾磨成介於1 μm 與10 μm 之間之粒度。將藉此製備之粉漿澆鑄至坩堝模具中，且乾燥黏著至坩堝邊緣之層以形成多孔生坯體。隨後於介於1800°C與1900°C之間之溫度下將生坯體玻璃化成石英玻璃坩堝。

已知方法需要多個部分需要高能量消耗之方法步驟，例如將粗粒化凝膠碎屑玻璃化成期望石英玻璃顆粒。在粉碎及碾磨過程中，存在由來自碾磨工具之磨損引起之污染碾磨材料及分散液的基本風險，尤其在碾磨材料具有高機械強度時。

DE 102 43 953 A1揭示根據上文所提及類型製備不透明石英玻璃之方法。作為起始材料，採用多孔 SiO_2 粒狀粒子之 SiO_2 顆粒，其係自奈米級、非晶形、以合成方式製備之平均一次粒徑小於100 μm 之 SiO_2 一級粒子的聚集物來形成。

為製備 SiO_2 顆粒，利用輥粒化方法，從而產生粒子介於100 μm 與500 μm 之間且比BET表面積為約45 m^2/g 之粒狀粒子。自此粗顆粒藉由在旋轉爐中於1200°C之溫度下在含氯氣氛中處理製備比BET表面積為約30 m^2/g 且裝填密度為約1.3 g/cm^3 之熱固結之多孔「微細顆粒」。藉由加熱至1450°C之升高溫度，將粗顆粒之又一部分完全玻璃化成比BET表面積為約1 m^2/g 之合成石英玻璃顆粒。微細顆粒及石英玻璃顆粒之粒子具有小於160 μm 之平均大小(中值或 D_{50} 值)。 D_{50} 值代表累積粒子體積之50%未達到之粒徑。

將 SiO_2 微細顆粒與石英玻璃顆粒之50:50混合物之製劑攪拌至去離子

水中，其中設定1.6 kg/l之分散液之升重量。在內襯有聚胺基甲酸酯之球磨機中，將分散液均質化約1小時且隨後澆鑄至多孔塑膠模具中，於其中進行去水及體形成以形成開孔洞生坯體。乾燥過程已在個別粒狀粒子之間產生堅固鍵且導致生坯體緻密化及固結，預期其有利於隨後燒結。

DE 103 44 189 A1闡述藉助粉漿澆鑄方法製備不透明石英玻璃之澆鑄部分之方法。將SiO₂粉漿澆鑄至液體不可滲透模具中且首先形成冷凍藍體，隨後乾燥並燒結該藍體。模具可為真空成型聚矽氧之膜模具。

【發明內容】

技術目標

SiO₂一級粒子之粒化通常產生具有未聚集或聚集不足之顆粒之不期望微細部分，此部分在顆粒之隨後處理中引起問題。藉由噴霧粒化避免此缺點，如(例如)自EP 1 148 035 A2已知。此處可藉由直接在粒化過程中藉助旋風分離直徑小於100 μm之微細部分相對精確地設定粒狀粒子之預定大小。

噴霧粒狀粒子具有球形形態且以個別球形SiO₂一級粒子之聚集物形式存在，該等球形SiO₂一級粒子可藉由施加輕微機械壓力經壓碎及粉碎。其通常具有中空空間及100 μm至300 μm範圍內之平均微粒直徑。噴霧顆粒之比表面積(根據BET)通常係約30 m²/g。噴霧顆粒中之過程特異性中空空間形成及緻密化在粉漿形成期間導致粉漿增稠，此乃因必須補償中空空間及顆粒之孔隙中結合之水分。藉由粉漿之低固體含量避免塊形成之伴隨風險。

另一方面，噴霧粒化容許廉價生產以及噴霧顆粒之性質、尤其粒狀粒子之直徑之高再現性。因此，可期望避免該等缺點。

因此，本發明之目標係指示藉助亦適於利用噴霧顆粒之粉漿澆鑄製備不透明石英玻璃的程序。

本發明之一般表示

關於本發明用於製備材料之方法，自上文提及之類型之方法開始，上文提及之目標係根據本發明達成，其中

- (i) 在方法步驟(b)之熱緻密化期間，製備藉由BET吸附量測測定之比表面積BET-(A)在0.025及2.5 m²/g範圍內之經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子，
- (ii) 且在方法步驟(d)之粉碎期間，製備藉由BET吸附量測測定之比表面積BET-(B)在4及10 m²/g範圍內之粉碎SiO₂粒狀粒子。

根據本發明之方法包含粉漿方法，其中在石英玻璃材料上游之中間產物係以生坯體形式獲得。通常，生坯體之形狀接近欲製備之石英-玻璃模製物之最終輪廓。此係(例如)大塊固體、中空體或基板上之層。可藉由自分散液倒出進入模具獲得生坯體。然而，其他處理方法亦適於分散液，例如抽吸至模具中、浸沒、注射、塗上(塗漆)、鋸塗、汽提、拉伸、刮除或諸如此類。

乾燥生坯體並自其獲得實質上不含水之模製物。將其燒結成不透明石英玻璃之氣密、機械穩定之模製物。適於燒結之參數(燒結溫度、燒結持續時間、氣氛)必須在簡單測試中測定。燒結後獲得之模製物以基板上之層形式、以中空體形式或以大塊模製物形式存在。其中含有之孔洞在石英玻璃基質中起光學缺陷之作用且具有如下效應：端視層厚度而定，材料似乎不透明且模糊。孔洞儘可能小且均勻分佈於石英玻璃材料中。

根據本發明之方法與自先前技術已知之程序之不同之處實質上在於，關於生坯體之高強度最佳化所用起始材料及其進一步處理成不透明石

英玻璃。更準確而言，本發明旨在最佳化生坯體之所謂生坯強度。此強度實質上決定如何處置生坯體之方式，而且亦決定乾燥及燒結後之最終結果。原因在於，如同生坯體因乾燥期間之應力或裂縫形成而弱化之情形一般，自開始即機械較弱之生坯體亦呈現在燒結期間出現裂縫及斷裂之風險。對於大體積之大塊體及厚度超過3 mm之不透明石英玻璃之層尤其如此。

生坯強度之最佳化使得對整個過程鏈之若干參數及過程步驟具有技術需求，該等需求最終產生粉漿，其在自粉漿獲得之生坯體在顯宏鏡下展現生坯強度之意義上係「可處理的」。下文將更詳細論述該等參數及過程步驟中之最重要者：

1. 純度

燒結期間之結晶可導致燒結體之廢渣(rejects)。在雜質存在下、特定而言在鹼性雜質存在下，石英玻璃結晶之趨勢增加。

根據本發明之方法自以合成方式製備之 SiO_2 粒狀粒子之粉漿進行。該等粒子由未經摻雜或經摻雜之 SiO_2 組成。經摻雜之 SiO_2 可含有不超過3wt.%之量之其他氧化、氮化或碳化組份。

除可能之摻雜劑外，該等粒子之 SiO_2 含量較佳係至少99.99wt.%。不期望雜質係至多以亞-ppm範圍包含。較佳地，Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Cr、Mn、Ti、Al、Zr、Ni、Mo及W之總雜質含量不超過0.5 wt. ppm。藉由使用該等粒子製備之懸浮液之固體含量由至少99.99 wt.% SiO_2 組成。粉漿中不提供黏合劑或類似添加劑。乾燥生坯體中不存在方矽石量。此防止生坯體及玻璃之玻璃狀結構之任何弱化。

2. 分散液及粉漿中之 SiO_2 粒子之性質

藉由使用以合成方式製備之非晶形 SiO_2 粒狀粒子之粉漿製造不透明石英玻璃原則上係自(例如)上文提及之先前技術已知。此處起點係含有完全玻璃化及熱固結之 SiO_2 粒狀粒子之分散液，且目標係儘可能小地改變在均質化分散液時分散液中產生之粒徑分佈。因此，建議應省略粉漿中之粒狀粒子之稍後粉碎，若可能或每當使用濕研磨製程時，應儘可能輕柔地利用研磨製程以防止(若可能)多孔粒狀粒子崩解成 SiO_2 奈米粒子之其聚集成份。

藉由比較，在根據本發明之方法中，基本上預期經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子之粉碎在分散液中，此外，粉碎製程如此強烈以致於達成平均粒徑之顯著減少。

較佳地，藉助噴霧粒化實施根據方法步驟(a)之粒狀粒子的製備。

噴霧粒化容許廉價生產以及噴霧顆粒之性質、尤其粒狀粒子之直徑之高再現性。然而，噴霧粒狀粒子通常顯示球形形態，且其通常具有中空空間。噴霧顆粒中之此中空空間形成及低緻密化在粉漿澆鑄期間導致粉漿增稠，此乃因必須補償中空空間及顆粒之孔隙中結合之水分。在根據本發明之方法中，藉由組合熱緻密化後及粉碎後粒狀粒子之BET表面積之特定設定避免該等缺點。

分散液內初始 SiO_2 粒狀粒子之粉碎可(例如)藉助超音波、但較佳藉由濕研磨來實施，且其具有若干效應。

(a) 一方面，在粉碎期間連續製備新鮮、反應性 SiO_2 表面，且此表面可由分散液體改變且可與其他 SiO_2 粒子實現化學物理相互作用。該等分子鍵促使粉漿之穩定及生坯體之增加生坯強度。在基於醇或水之分散液中，極性性質可進一步促進彼此之該等相互作用。

(b) 另一方面，粉碎期間製備之破裂表面及碎屑通常不具有球形形態，如具有(例如)噴霧粒狀粒子，但其展現非球形、粗糙、較佳碎片狀形態，其有助於緻密平面聚集及 SiO_2 粒子之相互互鎖。 SiO_2 粒子之新鮮製備之破裂表面上之此平面互鎖在生坯體中形成一種「紙牌屋結構」，該結構使得生坯體具有高密度(生坯密度)且對生坯強度具有正面效應。此係 SiO_2 粒子以先前粒狀粒子之碎屑形式存於可處理之粉漿中的原因。較佳地，粒徑超過 $5\text{ }\mu\text{m}$ 之至少80% SiO_2 粒子、尤佳至少90% SiO_2 粒子具有碎片狀形態。

3. 粉碎之前及之後之 SiO_2 粒子之性質

在藉由粉碎分散液中之 SiO_2 顆粒製造可處理之粉漿中， SiO_2 顆粒之「可磨性」可提出問題。

(a) 在僅僅機械緻密化顆粒之研磨期間，粒化製程中形成之聚集物可再次崩解。此製程中釋放之 SiO_2 奈米粒子在生坯體之製備期間導致低生坯密度，其在乾燥及燒結期間可導致生坯體之增加收縮及裂縫之形成。此係上文提及之先前技術建議儘可能輕柔地均質化分散液的原因。

已發現，該等低緻密化粒狀粒子不可以足夠程度粉碎成顆粒-粒子碎屑。在粉碎製程之強度較低時，所形成破裂表面之數目過小且 SiO_2 奈米粒子之上文提及之不期望高釋放以高強度發生。

(b) 在根據本發明之方法中，因此，在粉碎之前熱預緻密化 SiO_2 粒狀粒子。然而，熱部分緻密化(下文亦稱作「熱預緻密化」)亦不易於產生期望結果。過低及過高之熱固結二者皆可導致作為表示可處理粉漿之特徵之粒狀粒子之碎屑形成不足，且其容許呈紙牌屋結構之形式之具有高生坯強度之生坯體。

不足熱固結(藉由BET吸附量測測定之熱緻密化之前之比表面積(此處稱作BET-(A))大於 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$)導致粉漿中僅聚集之 SiO_2 奈米粒子之增強釋放。過高熱固結(藉由BET吸附量測測定之比表面積BET-(A)小於 $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$)加劇粉碎且產生磨損而非碎屑，尤其在緻密化粒狀粒子係球形之情形下。

為製備高比例之破碎粒狀粒子，自經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子開始，其中藉由BET吸附量測測定之比表面積BET-(A)在 0.025 至 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內，較佳小於 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 且尤佳小於 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。此小的比表面積係相對高之密度及經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子之熱固結程度之量度，其係可處理之粉漿之其可磨性及合格鑒定的前提。

粉漿中之粒徑分佈及特定而言以碎屑形式存在之 SiO_2 粒子之比例取決於粉碎之前之初始粒徑分佈及諸如粉碎製程之持續時間及強度等參數。粒徑分佈之定義之適宜量度係粉碎製程後存在之BET表面積(此處稱作BET-(B))。已發現，稍微預緻密化粒狀粒子往往具有大的BET-(B)表面積(此係由於聚集物崩解)，且比表面積BET-(A)與BET-(B)之間之差亦較大，例如大於 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另一方面，在粉碎後，極高度緻密化粒狀粒子在粉碎製程之前亦及之後具有相對小之BET表面積。特定而言，比表面積BET-(A)與BET-(B)之間之差在該等情形下相對較小，例如小於 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

就此而言，產生可處理之粉漿之預緻密化粒狀粒子通常顯示不同行為。儘管在粉碎之前，該等粒狀粒子具有小的BET-(A)表面積(其當然可大約為完全玻璃化粒狀粒子(即介於 $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間，如上文所論述))，其比BET-(B)表面積在粉碎製程後較在完全玻璃化粒狀粒子之情形下升高遠更大，但小於在稍微預緻密化粒狀粒子中且最終在介於 $4 \text{ m}^2/\text{g}$

與 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間之範圍內。比表面積BET-(A)與BET-(B)之間之差較佳在4至 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 之範圍內。此效應可歸因於由於粉碎通過破碎表面之粒狀粒子之內部殘餘孔隙度且在該位置提供額外表面。

因此，在使用熱較差緻密化 SiO_2 顆粒亦及高度緻密化 SiO_2 顆粒後，加劇出於形成具有「紙牌屋結構」之生坯體之目的形成非球形、粗糙、碎片狀 SiO_2 粒子的粉碎或研磨製程。

(c) 由於其可磨性加劇且微粒在研磨製程中磨損而不可粉碎，具有小縱橫比之 SiO_2 粒狀粒子之圓形初始形狀在技術製程中不如具有增加縱橫比(>2)之粒狀粒子之小板形或薄片形初始形狀有利。此可藉由調整粉碎步驟之強度慮及。

此外，圓形 SiO_2 粒子結果亦對生坯體之微結構中之生坯強度不利，此可歸因於以下事實：其僅內聚地且選擇性於幾個接觸點互連。

4. 生坯密度及生坯強度

生坯體乾燥後之生坯密度主要依據成型步驟中粉漿之固體含量且依據經部分緻密化及粉碎的 SiO_2 粒狀粒子之局部分佈、比表面積及形態來測定，且此局部分佈、比表面積及形態又依據經部分緻密化的粒狀粒子之「可磨性」及其比BET-(B)表面積測定。粉碎期間真正生成之 SiO_2 粒狀粒子之可磨性與碎屑之分佈及形態之間之相互作用導致可處理之粉漿，可將其處理成足夠高密度(生坯密度 ρ_G)及生坯強度之生坯體。

粉漿之固體含量實質上自 SiO_2 粒子之重量%產生，其較佳係至少70%、尤佳至少75%。在 $1.6 < \rho_G < 1.9 \text{ g/cm}^3$ 範圍內之相對高且因此較佳之生坯密度指示 SiO_2 粒子之適宜分佈及形態，如上文所解釋，其導致生坯體中之微粒之加楔或互鎖，其經常稱作「紙牌屋結構」。因此，可將微粒

之紙牌屋結構與該範圍內高生坯密度之組合視為乾燥生坯體之生坯強度之必需條件，其又為生坯體之進一步處理而無任何跟隨之損害所需。過量之SiO₂奈米粒子(在粉碎步驟中在不足預緻密化顆粒中產生)導致降低之生坯密度且可產生生坯體之低生坯強度。

理想地，可處理之粉漿含有100%粒狀粒子，如上文所定義。至多不超過30wt.%之特定量之完全玻璃化粒狀粒子可無害。然而，不足緻密化顆粒已經以較小量(自約20wt.%開始)不利地可觀察。

在較佳方法變化形式中，粉碎之SiO₂粒狀粒子具有由D₁₀值D₁₀(B) < 5 μm及D₉₀值D₉₀(B) < 50 μm定義之最終粒徑分佈。

精製粉漿中SiO₂粒子之最終粒徑分佈由一定量之初始、經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子(若根本不存在)及自經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子之磨損及破碎產生之粒子組成。

根據方法步驟(d)藉由粉碎製程之強度測定粉漿中之粒徑分佈及特定而言以碎屑形式存在之SiO₂粒狀粒子之量。粉碎製程之強度之量度自粉碎之前及之後粒徑分佈之差異產生。為製備高分數之破碎、經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子，有利地自粒狀粒子之初始粒徑分佈進行，其中：D₁₀(A) > 15 μm且D₉₀(B) > 105 μm。

已發現，經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子之可磨性取決於比微孔表面積。預期在尤佳方法變化形式中，在根據方法步驟(d)粉碎之前，於800°C至1300°C範圍內之溫度下對SiO₂粒狀粒子進行部分緻密化，使得經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子具有藉由BET吸附量測定之小於0.25 m²/g之比微孔表面積、較佳小於0.1 m²/g之微孔表面積。因此，藉由BET吸附量測定之小於0.25 m²/g (較佳小於0.1 m²/g)之比(總) BET表面積產生微孔表

面積。

比BET表面積由開放微孔之面積比例及粒狀粒子之外部表面組成。微孔表面係指孔徑小於2 nm之孔洞之內表面之貢獻。此類型之表面係個別SiO₂粒狀粒子之玻璃化程度之量度。玻璃化愈完全且經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子愈透明，則微孔表面積愈小。然而，鬆散顆粒塊中之個別SiO₂粒狀粒子之完全熱緻密化提出問題，其完成亦產生SiO₂粒狀粒子及彼此不期望鍵結，且關於粒狀粒子之容易可磨性亦不期望。因此，緻密化溫度較佳小於1300℃。此製程中獲得之粒狀粒子不完全玻璃化，而是顯示特定不透明性或半透明性，其係由於至少部分微孔。若粒狀粒子之表面經玻璃化且關閉微孔，則其由於不透明性或半透明性終究在視覺上可見，但其不可藉助BET吸附量測檢測。然而，在粒狀粒子之粉碎後，其在相當大增加之BET-(B)表面積中表現自身。原因在於微孔隨後在破碎表面上明顯。

結果，在粉漿成型為成型體期間具有多模態粒徑分佈時有用，其中第一最大值在小於5 μm之粒徑處且第二最大值在超過20 μm之粒徑處。

在方法之此變化形式中，粒徑在介於1 μm與60 μm之間之範圍內之SiO₂粒子慮及可處理之粉漿中之所有粒子之最大體積分數。SiO₂粒子顯示具有至少2個、較佳3個或更多個分佈最大值之多模態粒徑分佈。粒徑分佈之第一最大值在約0.5至5 μm之範圍內，且第二最大值在5至50 μm之範圍內。此使得易於設定粉漿中之高固體密度及高生坯密度，其中乾燥及緻密化期間之收縮及因此形成裂縫之風險進一步減小。

球形粒狀粒子基本上顯示相對良好流動性。相比之下，在具有碎片狀形態之破碎SiO₂粒子之情形下，此導致鬆散塊內之特定互鎖，此降低鬆

散塊內之自由流動性但增加燒結活性，此乃因平面且不僅選擇性接觸。

在較佳程序中， SiO_2 粒狀粒子在其使用之前於 800°C 至 1300°C 範圍內之溫度下經部分緻密化，使得經部分緻密化的顆粒具有 0.7 至 1 g/cm^3 範圍內之容積密度。

部分緻密化較佳係在含氯氣氛中實施。含氯氣氛促使粒狀粒子之純化。藉由高純度區分合成 SiO_2 之經部分緻密化的粒狀粒子。

若在模具澆鑄之前或在施加粉漿層之前將粉漿暴露於真空，則可移除可能之氣體填充之大氣泡。大氣泡可在生坯體中導致相對大之孔洞，該等孔洞降低生坯強度。

根據本發明製備之不透明石英玻璃尤其適於於高溫下隔熱。其顯示原本通常亦為石英玻璃所具有且對其有利之性質，例如低熱膨脹係數、高溫度穩定性及對許多製程介質之高耐化學性。其用於半導體製造中用於處理半導體組件且用於最佳化製程室中之熱管控。由不透明石英玻璃製得之組件通常具有反應器、裝置、夾具、鐘形罩、坩堝、防護屏或簡單石英-玻璃組件(例如管、棒、板、翼、環或塊)之形式。

定義及量測方法

下文將以補充性方式定義上述說明之個別方法步驟及術語以及量測方法。該等定義係本發明之說明之一部分。倘若以下定義之一與其餘說明之間存在內容相關之不一致，則說明中所作之陳述係有管轄性的。

石英玻璃

石英玻璃此處意指具有高矽酸含量且具有至少90莫耳%之 SiO_2 比例的玻璃。

顆粒

可在累積粒化及壓製粒化之間且就濕、乾及冷凍粒化方法之間之技術過程而言進行區分。已知方法係盤式粒化器中之輥粒化、噴霧粒化、離心霧化、流化床粒化、使用粒化磨機之粒化方法、壓縮、輥壓、壓塊、薄片製備或擠出。

在粒化期間，藉由 SiO_2 一級粒子之聚集形成離散之相當大之聚集物(此處簡稱為「 SiO_2 粒狀粒子」或「粒狀粒子」)。整個 SiO_2 粒狀粒子形成「 SiO_2 顆粒」。

純化

通常在燒結之前純化顆粒或由顆粒之的之壓製部分。主要雜質係源自原料或在處理操作期間引入之殘餘水(OH基團)、含碳化合物、過渡金屬、鹼金屬及鹼土金屬。可藉由使用純原料材料及相應設備及淨室條件下之處理已經達成低雜質含量。為滿足對純度作出之甚至更高需求，可於高溫(高達 1200°C)下在含氯及含氧氣氛中處理顆粒或壓製部分。殘餘水在此過程中蒸發，有機物質反應以形成CO及 CO_2 且許多金屬(例如鐵及銅)可轉化成揮發性含氯化合物。

SiO_2 粒狀粒子之部分緻密化

「部分緻密化」此處係指溫度處理，其中於超過 800°C 之高溫下在動態爐中(例如在旋轉爐中)或在靜態爐中(例如在分室爐中)處理 SiO_2 顆粒。比表面積(BET)此處減小，而容積密度及平均粒徑可由於粒狀粒子之聚集而增加。藉由熱處理之溫度及持續時間測定部分緻密化程度。

粒徑及粒徑分佈

藉助 D_{10} 及 D_{90} 值表徵粒徑及粒徑分佈。該等值係取自粒子-粒徑分佈曲線，該等曲線顯示因應粒徑之 SiO_2 粒子之累積體積。 D_{10} 值標記 SiO_2 粒

子之累積體積之10%未達到之粒徑，且因此， D_{90} 值係 SiO_2 粒子之累積體積之90%未達到之粒徑。藉助散射光及雷射繞射譜根據ISO 13320測定粒徑分佈。

碎片狀 SiO_2 粒狀粒子

在經部分緻密化的 SiO_2 顆粒之粉碎期間製備初始粒狀粒子之碎屑。該等碎屑顯示破碎表面及通常碎片狀、非球形形態，且縱橫比(亦稱作「結構比率」)為至少2。「縱橫比」意指顆粒之破碎粒子之最大結構寬度與其厚度之比率。因此，縱橫比至少為2意指最大結構寬度係其厚度之至少兩倍。

比表面積

比表面積係藉助吸附量測根據Brunauer、Emmet及Teller之方法(BET方法)基於DIN 66132測定且係基於欲量測之表面上之氣體吸收。

孔洞體積之量測

多孔材料之「孔洞體積」指定由材料內之空隙佔據之游離體積。孔洞體積係(例如)藉助孔率計量測，其中在外部壓力之作用下針對抵抗表面張力將非潤濕液體(例如汞)壓至多孔材料之孔洞中。為此需要之力與孔徑成反比且因此除孔洞之總體積外，亦可測定試樣之孔洞粒徑分佈。汞孔隙度測定法僅檢測高於2 nm之孔徑(間隙孔及大孔)。

「微孔」係孔徑小於2 nm之孔洞。基於V-t方法藉助氮吸收測定其對孔隙度及比表面積之貢獻，其中將試樣保持於不同壓力及77 K下。該方法方法類似於BET方法，其中壓力範圍朝向較高壓力延伸，以使亦檢測材料之非微多孔部分之表面。

生坯強度之量測

生坯強度係用於評價未燒結生坯體之組件穩定性及加工性之陶瓷製程之重要值。其係藉助標準化實驗室試樣在三點彎曲拉伸測試中根據ISO 3995:1985測定。此處個別試樣體在測試機中以恆定前進速度變形直至開始斷裂，其中測定每單元之施加力。各別強度值(單位： $\text{MPa} = 10^6 \text{ N/mm}^2$)自此轉化後自矩形橫斷面面積產生。

【圖式簡單說明】

現將參照實施例及圖示更詳細地解釋本發明。詳細地：

圖1 係用於解釋用於製備不透明石英玻璃之本發明程序的流程圖，

圖2 係具有不同批次之顆粒之比表面積之曲線的圖，

圖3 係粉碎之前經部分緻密化的噴霧顆粒之顯微影像，且

圖4 係粉碎後經部分緻密化的噴霧顆粒之SEM影像。

【實施方式】

現將參照**圖1**及用於處理半導體晶圓之反應器之不透明石英玻璃之翼的製造以實例方式解釋根據本發明之方法。

SiO₂一級粒子之合成

藉由使用火焰水解燃燒器來實施合成石英玻璃之製備，該等燃燒器各自餵入氧及氫作為燃燒器氣體及作為用於合成SiO₂之原料物質。SiO₂煙灰粒子係以粒徑在奈米範圍內之SiO₂一級粒子之聚集物或集合物形式形成。將SiO₂煙灰粒子(例如)沈積於載體管之外部圓柱形表面上，該載體管沿其縱軸旋轉，以使煙灰體層層累積。SiO₂煙灰粒子之一部分藉助抽吸至過濾器系統中通過且以所謂「煙灰粉塵」形式獲得。此高純度之熱解製備之SiO₂煙灰材料係以小於100 nm之粒徑存在且通常具有超過100 m²/g之比表面積(根據BET)及約0.1 kg/l之容積密度。其在此方法中用於製造SiO₂

顆粒。

SiO₂顆粒之製造

此處將高純度之熱解製備之SiO₂煙灰粉塵分散於去離子水中且藉助標準噴霧粒化自分散液製備合成SiO₂顆粒。SiO₂粒狀粒子係以個別球形SiO₂一級粒子之聚集物形式存在。SiO₂一級粒子之聚集物鬆散，以使其可藉由輕微機械壓力經壓碎及粉碎。在SiO₂一級粒子之間形成開放孔洞通道。

在噴霧粒化期間，藉由使用市售噴霧乾燥器於400℃之熱空氣溫度及10.5巴之粉漿壓力下噴霧噴霧分散液。此處獲得平均微粒直徑為214 μm之噴霧顆粒。直徑小於100 μm之微細部分由於製造製程已經在噴霧粒化期間藉助旋風分離。噴霧顆粒之比表面積(根據BET)係30 m²/g且容積密度係0.8 kg/l。初始粒徑分佈之特徵值係：

$$D_{10}(A) = 110 \mu\text{m} \text{ 且 } D_{90}(A) = 280 \mu\text{m}。$$

顆粒之純化及緻密化

隨後以動態或靜態熱方式預緻密化SiO₂顆粒。

動態預緻密化係在旋轉爐中在HCl/Cl₂氣體混合物中實施。在測試系列中，於1200℃之相同最大溫度下改變處理循環之數目，如表1中所指示。每一處理循環之平均滯留時間係4小時。隨著處理持續時間增加，比表面積(BET)減小且容積密度稍微增加。初始粒徑分佈之特徵值D₁₀(A)及D₉₀(A) = 250 μm往往由於燒結收縮而減小。

對於靜態預緻密化而言，將SiO₂粒狀粒子接收於石墨坩堝中並在分室爐中加熱至1200℃之溫度。此處滯留時間係36小時。藉由與動態緻密化粒狀粒子相比，此處比表面積(BET)減小，而容積密度顯著增加。

對於緻密透明石英-玻璃顆粒之參照樣品R之製造而言，將一批 SiO_2 噴霧顆粒引入可抽真空之坩堝中並在真空(殘餘壓力 < 2 毫巴)中加熱4小時之保持時段至 1450°C 之溫度。完全玻璃化 SiO_2 粒子係透明的且無氣泡或具有極少小尺寸之氣泡。因此，其看起來透明。其BET表面積、比微孔表面積及比外表面積與靜態預緻密化期間粒狀粒子中相同。藉此獲得之完全玻璃化顆粒之粒徑數值係： $D_{50}(\text{A}) : 166 \mu\text{m}$ ， $D_{10}(\text{A}) : 120 \mu\text{m}$ 且 $D_{90}(\text{A}) : 285 \mu\text{m}$ 。該等石英玻璃顆粒用作用於製造生坯體之「參照樣品」。

在此清潔及燒結處理後，熱緻密化 SiO_2 粒狀粒子。藉助所謂「頸部形成」使個別 SiO_2 一級粒子相對堅固地生長在一起。在燒結之前存在之孔洞通道變窄，但端視熱作用之強度(燒結溫度及燒結持續時間)而定，其仍可滲透且至少部分開放。

自**圖3**之照片可見，在石墨坩堝中靜態預緻密化後，粒狀微粒31仍分離，即其並不或僅稍微烘烤在一起。其具有在約 $250 \mu\text{m}$ 之直徑最大值具有明顯單模態粒徑分佈之球形形狀。噴霧顆粒之初始空隙32明顯可見。大部分粒狀微粒仍包括微孔且因此在光學上半透明或不透明。

每一緻密化顆粒係由其粒徑分佈表徵。由於關於高生坯強度之最佳化，期望雙模態粒徑分佈。此外，針對每一批經部分緻密化的 SiO_2 顆粒測定比BET表面積、比外表面積、比微孔洞體積、容積密度及純度。Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Cr、Mn、Ti、Al、Zr、Ni、Mo及W之雜質之總含量小於 200 wt. ppb 。藉助ICP-OES或ICP-MS方法測定該等雜質。其餘量測結果亦指示於表1中。

自 SiO_2 粒狀粒子之分散液(粉漿之分散液)之製造

對於10 kg基質粉漿1 (SiO_2 -水粉漿)之批料而言，在內襯有石英玻璃且容量為約20升之筒式磨機中將8.2 kg非晶形合成石英玻璃顆粒2與1.8 kg導電率小於3 μS 之去離子水3混合。

將此混合物藉助石英玻璃之研磨球在輾托架上以23 rpm研磨3天之時段至形成固體含量為78%之均質基質粉漿1的程度。在濕研磨之過程中，根據先前熱緻密化粒狀粒子之粒子形狀及大小及其緻密化程度，對其進行進一步粉碎。

隨後，自藉此獲得之基質粉漿1移除研磨球並將粉漿再均質化12小時。現將具有由 D_{10} 值 $D_{10}(A)$ 及 D_{90} 值 $D_{90}(A)$ 標記之初始粒徑分佈 $D(A)$ 之所用 SiO_2 顆粒壓碎並研磨成較小 SiO_2 粒子。藉由 D_{10} 值 $D_{10}(B)$ 及 D_{90} 值 $D_{90}(B)$ 表徵新的最終粒徑分佈 $D(B)$ 。粒狀粒子之碎屑之比例於表1中指示為「碎片狀顆粒」。藉助顯微粒子分析粗略估計此比例。

可將 $D_{90}(A)$ 與 $D_{90}(B)$ 之間之差視為研磨製程之強度之量度。 $D_{10}(A)$ 與 $D_{10}(B)$ 之間之差供應關於研磨製程之前之粒狀粒子之強度的資訊。

圖4之SEM影像顯示經部分緻密化且先前呈球形且在很大程度上呈單模態的粒狀顆粒之濕研磨的結果。在研磨操作後，幾乎僅可見碎屑、即碎片狀粒子41及大致均質之微細粒子物質42。

在研磨製程(其對於所有分析之顆粒均相同地實施)後，對於第7批次之靜態高度緻密化顆粒獲得5.3 m^2/g 之顯著增加之BET值(BET-(B)) (表1)，而儘管真空-緻密化參照顆粒「R」在濕研磨之前亦及之後具有幾乎相同之粒徑分佈(參見表1之第4至7列)，但其在濕研磨後具有僅3.8 m^2/g 之BET值(BET-(B))。除可見半透明-不透明外觀外，實驗證據係，在靜態緻密化中，顆粒未完全緻密化，而是仍含有孔洞。藉由研磨製程再次部分暴

露密閉孔洞，以使可在研磨製程後在BET量測中將其以度量衡學方式檢測為增加之BET表面積。

生坯體及多孔SiO₂坯件之製造

將粉漿5澆鑄至市售模具澆鑄機之模具鑄模中並經由多孔塑膠膜去水以形成多孔生坯體6。生坯體6具有用於處理晶圓之RTP反應器之環形翼的形狀。

對於結合水之移除而言，將生坯體6在充氣爐中於約90°C下乾燥5天且在冷卻後，將所得多孔坯件7機械處理至欲製備之石英玻璃翼之幾乎最終尺寸。自未經緻密化噴霧顆粒獲得之生坯體顯示之強度過低以致於機械後處理及生坯密度及生坯強度之量測皆不可能。

原本作為中間產物獲得之坯件7係以密度為至少1.8 g/cm³之開放孔洞SiO₂生坯體形式存在。基於重量及孔洞體積之量測藉助孔率計測定表1中指示在生坯密度值(對於比較：透明未經摻雜之石英玻璃之比密度係約2.2 g/cm³)。

自表1之「生坯密度」欄可知道，在批次1至3之顆粒中未達到生坯體之有利的最小生坯密度。

將大約2 MPa (約2 MPa)視為實際使用及用於進一步處理所需之生坯體之最小抗拉強度。在「生坯強度」欄中指示是否在各別批次中達成此強度。批次0至4之低生坯強度對應於該部分緻密化的顆粒之BET表面積、比外表面積及比微孔表面積之該等試樣之高值。就此而言，批次0至4係具有不足部分緻密化之本發明之比較實例。

因此，僅在第6批次中且特定而言在長期緻密化第7批次中獲得SiO₂顆粒之適宜部分緻密化。在熱部分緻密化後，該等試樣顯示分別2.5 m²/g

及 $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 之極小BET表面積及 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 及更小之比微孔表面積。僅相對高度緻密化容許強烈粉碎製程，其中不僅產生新反應性表面，且亦產生具有形態之碎屑，二者皆有助於緻密平面聚集及粉碎 SiO_2 粒狀粒子之相互互鎖。 SiO_2 粒狀粒子之新鮮製備之破碎表面之此平面互鎖在生坯體中形成一種「紙牌屋結構」，該結構使得生坯體具有高密度(生坯密度)且對生坯強度具有正面效應。

藉由比較，完全緻密化顆粒之參照樣品具有以下結果：微粒在緻密化期間燒結在一起且必須隨後以或多或少複雜方式彼此分離，其尤其易於污染。

在圖2之圖中，在左縱坐標上繪示BET表面積「BET」之圖(m^2/g)且在右縱坐標上針對個別批次以(m^2/g)各自繪示比外表面積(A_A)及比微孔表面積(A_P)之圖。

自不透明、合成石英玻璃之模製物之製造

對於燒結坯件7而言，將該坯件在燒結爐中在空氣中在1小時內加熱至 1350°C 之加熱溫度並於此溫度下保持5h。利用 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 之冷卻斜坡實施冷卻至 1000°C 之爐溫度且隨後在密閉爐中不受控。

將藉此獲得之不透明石英玻璃環研磨平坦，從而產生約 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均表面粗糙度Ra。外徑係400 mm，內徑係300 mm且環厚度係50 mm。表面在視覺上看似白色且無光澤。在至研磨表面上之纖維視角中，多個微細分佈之孔洞可見。孔洞具有小於 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 之最大尺寸。

表1

批次	(部分)緻密化之類型	D ₁₀ (A)	D ₉₀ (A)	D ₁₀ (B)	D ₉₀ (B)	碎片狀顆粒 之分數	容積密度	BET (A)	BET (B)	比微孔表面積 (BET)	比外表面積 (BET)	生坯 密度 ρG	生坯 強度
		[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	%	kg/l	[m ² /g]	[m ² /g]	[m ² /g]	[m ² /g]	[g/cm ³]	[MPa]
0	噴霧塔 400℃	110	280			0	0.8	31.7	n. d.	3.30	27.4	-	<1
1	1×連續爐1200℃，4h	95	250	0.5	55	100	0.90	20.5	n. d.	0.59	19.9	1.50	<1
2	2×連續爐1200℃，8h	94	252	0.6	50	100	0.92	13.7	n. d.	0.27	13.4	1.54	~1
3	3×連續爐1200℃， 12h	91	255	0.8	50	100	0.93	9.5	n. d.	0.32	9.2	1.59	~1
4	4×連續爐1200℃， 16h	87	248	1.0	48	98	0.94	7.3	n. d.	0.40	6.9	1.63	~1
5	5×連續爐1200℃， 20h	84	245	1.2	45	97	0.96	4.7	13.8	0.26	4.4	1.65	~2
6	6×連續爐1200℃， 24h	93	261	1.5	44	95	0.98	2.5	9.3	0.25	2.2	1.66	~2
7	分室爐 1200℃；36h	120	285	5	44	92	0.99	0.07	5.3	0.00	0.07	1.71	~3
R	分室爐 1450℃，4h，真空	120	285	5	45	89	1.20	0.06	3.8	0.00	0.06	1.83	~3

【符號說明】

- 31 粒狀微粒
- 32 初始空隙
- 41 碎片狀粒子
- 42 大致均質之微細粒子物質

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於製備含有孔洞之不透明石英玻璃之方法，該方法包含以下步驟：

- (a) 藉由聚集以合成方式製備之非晶形 SiO_2 一級粒子製備多孔 SiO_2 粒狀粒子，
- (b) 使該等多孔 SiO_2 粒狀粒子進行熱緻密化處理，以使該等多孔 SiO_2 粒狀粒子形成經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，
- (c) 形成含有分散液體及分散於其中之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子的分散液，
- (d) 粉碎該分散液中之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子之至少一部分以形成含有粉碎 SiO_2 粒狀粒子之粉漿(slip)，
- (e) 使該粉漿成型為成型體並移除該分散液體以形成具有生坯密度 ρ_G 之多孔 SiO_2 生坯體，及
- (f) 將該多孔 SiO_2 生坯體燒結成該含有孔洞之不透明石英玻璃，
- (i) 其中在步驟(b)之該熱緻密化期間，製備藉由BET吸附量測測定之比表面積 $\text{BET}-(A)$ 在 0.025 至 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀粒子，且
- (ii) 其中在步驟(d)之該粉碎期間，製備藉由BET吸附量測測定之比表面積 $\text{BET}-(B)$ 在 4 至 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之該等粉碎 SiO_2 粒狀粒子。

【第2項】

如請求項1之方法，其中在該熱緻密化期間，製備藉由BET吸附量測測定之比表面積 $\text{BET}-(A)$ 為小於 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 之該等經部分緻密化的 SiO_2 粒狀

粒子。

【第3項】

如請求項1之方法，其中在根據步驟(d)之該粉碎之前，於800℃至1300℃範圍內之溫度下使該等多孔SiO₂粒狀粒子進行部分緻密化處理，使得該等經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子具有藉由BET吸附量測測定 $\leq 0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比微孔表面積。

【第4項】

如請求項1之方法，其中在根據步驟(d)之該粉碎之前，於800℃至1300℃範圍內之溫度下使該等多孔SiO₂粒狀粒子進行部分緻密化處理，使得該等經部分緻密化的SiO₂粒狀粒子具有藉由BET吸附量測測定 ≤ 0.1 之比微孔表面積。

【第5項】

如請求項1之方法，其中該等粉碎SiO₂粒狀粒子具有由 $D_{10}(B) < 5 \text{ }\mu\text{m}$ 之 D_{10} 值及 $D_{90}(B) < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 之 D_{90} 值所定義之最終粒徑分佈。

【第6項】

如請求項5之方法，其中將該等粉碎SiO₂粒狀粒子分散於該分散液中，且初始粒徑分佈係由 $D_{10}(A) > 15 \text{ }\mu\text{m}$ 之 D_{10} 值及 $D_{90}(A) > 105 \text{ }\mu\text{m}$ 之 D_{90} 值所定義。

【第7項】

如請求項1之方法，其中至少80%粒徑超過5 μm 之該等粉碎SiO₂粒子具有碎片狀形態。

【第8項】

如請求項7之方法，其中至少90%粒徑超過5 μm 之該等粉碎SiO₂粒子

具有碎片狀形態。

【第9項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該粉漿在成型為該成型體時含有至少70%之重量%之SiO₂粒子。

【第10項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該粉漿在成型為該成型體時含有至少75%之重量%之SiO₂粒子。

【第11項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該粉漿在成型為該成型體時具有多模態粒徑分佈，第一最大值在小於5 μm之粒徑處且第二最大值在超過20 μm之粒徑處。

【第12項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中所製備之該等多孔SiO₂粒狀粒子具有在0.7至1 g/cm³範圍內之容積密度。

【第13項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中部分緻密化係在含氯氣氛中實施。

【第14項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中在根據步驟(e)成型為該成型體之前將該粉漿暴露於真空。

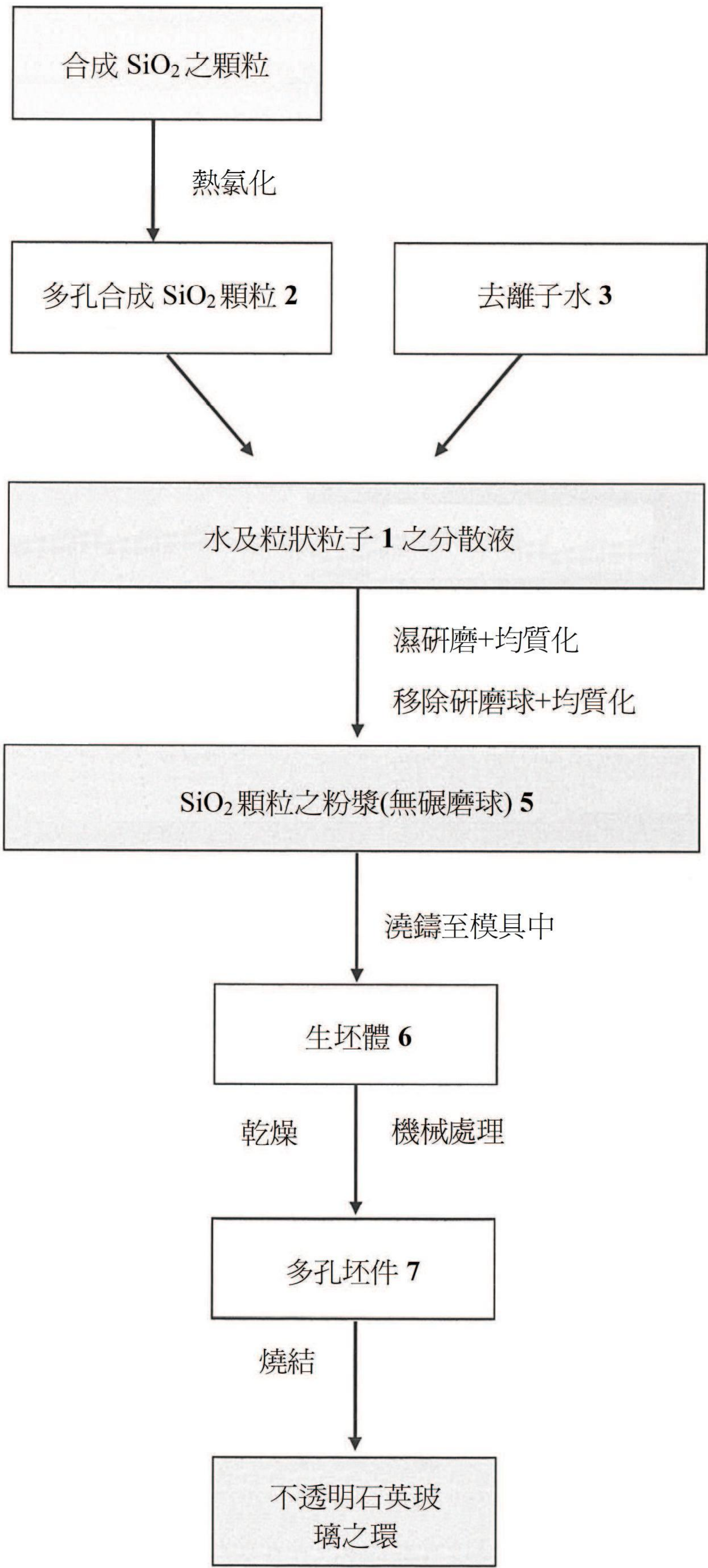
【第15項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中將該多孔SiO₂生坯體之該生坯密度設定為 $1.6 \leq \rho_G \leq 1.9$ g/cm³範圍內之ρG值。

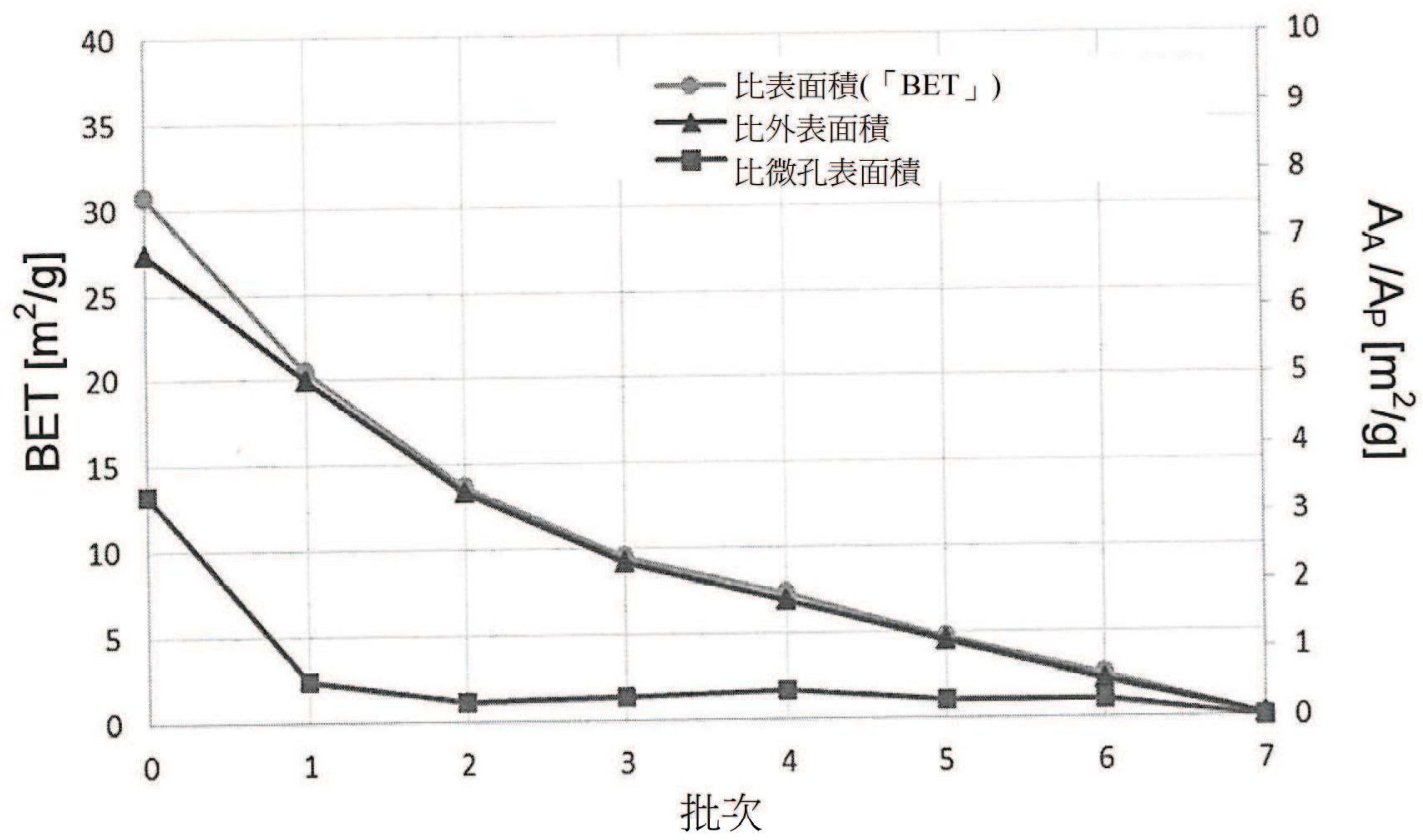
【第16項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中根據步驟(a)製備該等多孔SiO₂粒狀粒子係藉助噴霧粒化來實施。

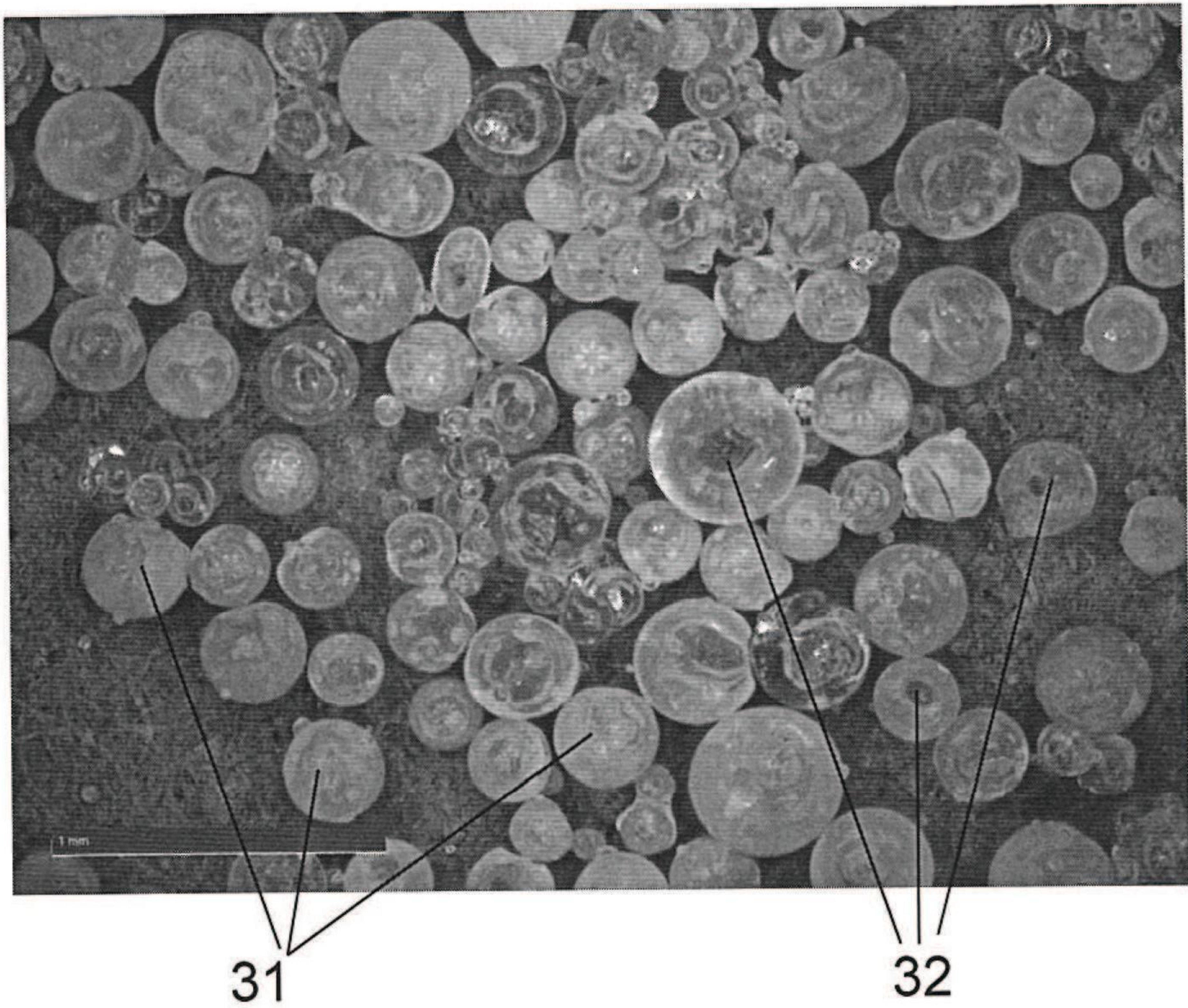
【發明圖式】



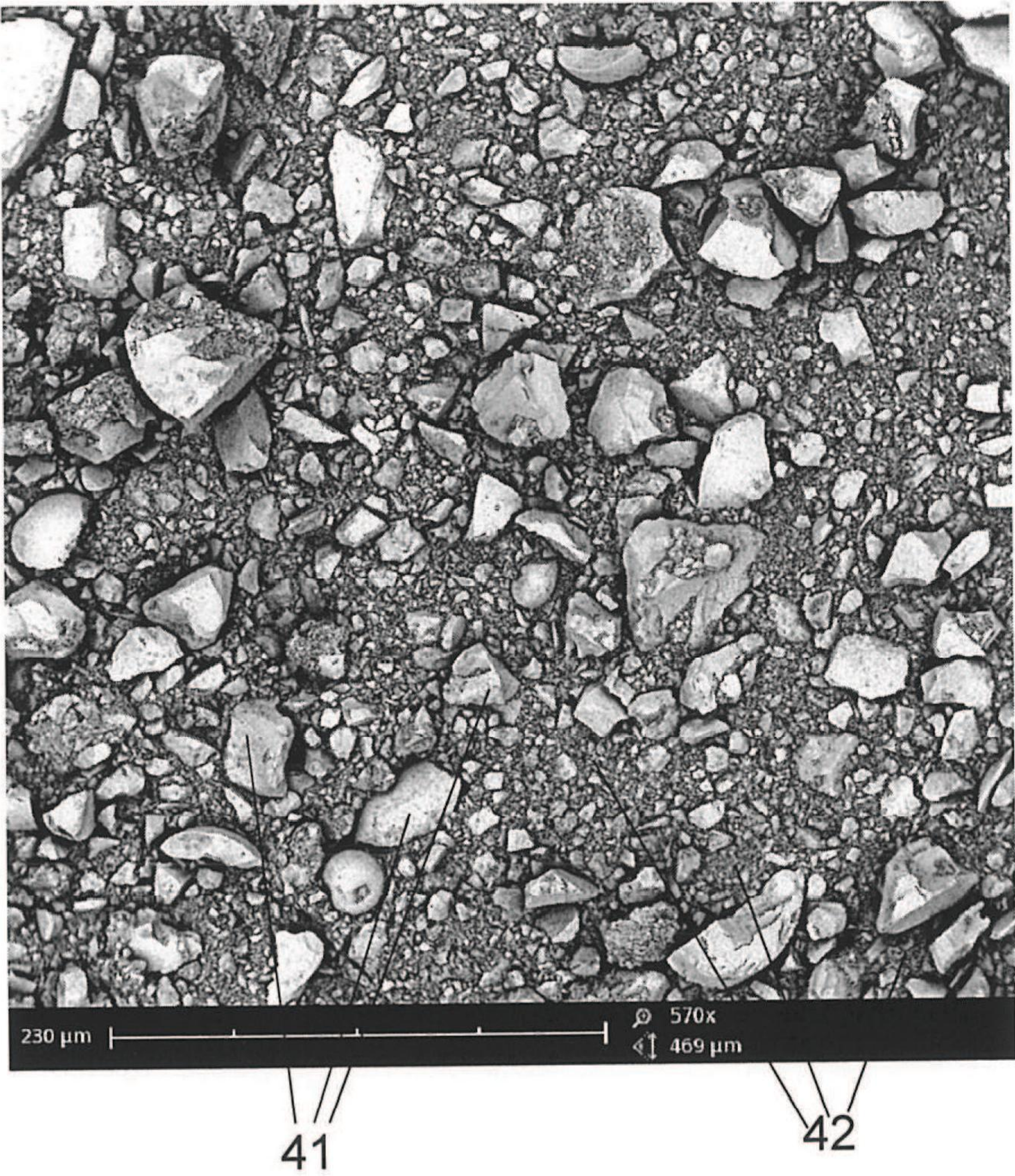
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖4】