(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110713347 B
(45)授权公告日 2022.07.05

(21)申请号 201911006807.5
(22)申请日 2014.11.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110713347 A
(43)申请公布日 2020.01.21
(30)优先权数据
14/077182 2013.11.11 US
(62)分案原申请数据
201480061685.9 2014.11.06
(73)专利权人 贺利氏石英玻璃股份有限两合公司
地址 德国哈瑙
专利权人 贺利氏石英美国有限责任公司
(72)发明人 G.沙伊赫 C.申克 F.维泽利 N.乔利奇 C.诺伊曼 S.莫里茨 D.米歇尔 A.阿塔诺斯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 石克虎 杨戬
(51)Int.Cl.
C03C 14/00(2006.01)
C03B 19/02(2006.01)
C03B 20/00(2006.01)
C03B 19/06(2006.01)
C09K 5/14(2006.01)
(56)对比文件
TW 200804185 A,2008.01.16
EP 0308165 A2,1989.03.22
CN 1320108 A,2001.10.31
CN 101370748 A,2009.02.18
CN 1955228 A,2007.05.02
AU 2213788 A,1989.03.16
CN 101429051 A,2009.05.13
CN 101687680 A,2010.03.31
JP 2006342023 A,2006.12.21
CN 101023041 A,2007.08.22
审查员 郭钊颖

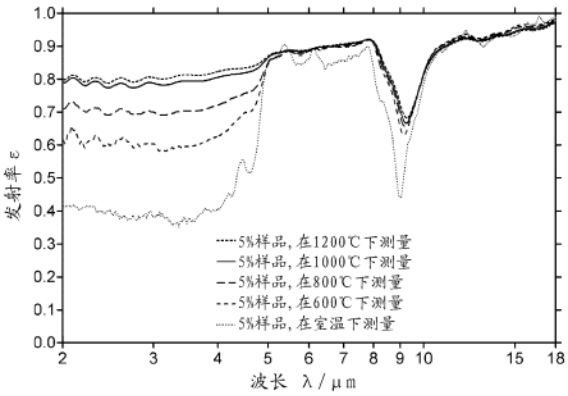
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

复合材料、热吸收组件和用于生产复合材料的方法

(57)摘要

本发明涉及复合材料、热吸收组件和用于生产复合材料的方法。具体地，在已知的具有熔融硅石基体的复合材料中，存在嵌入的含硅的相的区域。为了提供即使当在对不透气性和纯度方面施加严格要求时也适合于生产在用于热处理的高温过程中使用的组件的复合材料，根据本发明提出了不透气的复合材料，其具有小于0.5%的闭口孔隙度和至少2.19 g/cm^{3}的比密度，并且在1000℃的温度下具有对2和8μm之间的波长的至少0.7的光谱发射率。



CN 110713347 B

1.具有其中已嵌有元素硅相的区域的熔凝硅石基体的复合材料，其特征在于，所述基体由具有不大于以重量计30 ppm的羟基基团含量的熔凝硅石构成，所述元素硅相的重量分数为至少1%，且所述元素硅相展现出具有平均小于20 μm的最大尺寸的非球形形态；并且所述复合材料是不透气的，并且该复合材料具有小于0.5%的闭口孔隙度和至少2.19 g/cm^3的比密度，并且在1000℃的温度下具有对2和8 μm之间的波长的至少0.7的光谱发射率。

2.根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述基体包含具有小于10 μm的最大孔尺寸的孔。

3.根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述元素硅相的重量分数不大于5%。

4.根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述元素硅相由具有至少99.99%的金属纯度的硅构成，并且所述基体具备至少99.99% SiO_2的化学纯度和不大于1%的方石英含量。

5.根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述元素硅相展现出具有平均大于3 μm的最大尺寸的非球形形态。

6.具有至少一个由根据前述权利要求1至5中任一项所述的复合材料形成的表面的热吸收组件，所述复合材料由其中已嵌有元素硅相的区域的具有不大于以重量计30 ppm的羟基基团含量的熔凝硅石基体构成，该复合材料是不透气的，具有小于0.5%的闭口孔隙度和至少2.19 g/cm^3的比密度，并且在1000℃的温度下具有对2和8 μm之间的波长的至少0.7的光谱发射率，其中所述元素硅相的重量分数为至少1%，且所述元素硅相展现出具有平均小于20 μm的最大尺寸的非球形形态。

7.根据权利要求6所述的组件，其特征在于，其被设计为在外延或者化学气相沉积中用在氧化或者热处理操作中的反应器、配件或者组件。

8.根据权利要求6所述的组件，其特征在于，其被设计为板、环、法兰、圆顶、坩埚或者实心或中空的圆筒。

9.用于生产根据权利要求1至5中任一项所述的复合材料的方法，其通过由包含无定形熔凝硅石粉末和含硅粉末—“Si粉末”的粉末混合物和/或由包含散布有含硅的相的无定形熔凝硅石的混合粉末形成多孔成型体并且压实所述成型体以产生复合材料，其特征在于，成型体的形成包括注浆成型过程，其中，生产在液体中包含所述粉末混合物和/或所述混合粉末的悬浮液，通过除去液体固化所述悬浮液以形成生坯，并且通过干燥由所述生坯形成成型体，并且将成型体加热至低于硅的熔化温度的烧结温度。

10.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述悬浮液包含熔凝硅石粉末和Si粉末的粉末混合物，所述Si粉末由具有至少99.99%的金属纯度的硅构成，其具有以1至20 μm之间的D_{97}值和2 μm的D_{10}值为特征的颗粒尺寸分布，并具有不大于5%的粉末混合物中的体积分数。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于，所述颗粒尺寸分布以>3 μm的D_{97}值为特征。

12.根据权利要求10所述的方法，其特征在于，将Si粉末混合入包含熔凝硅石粉末的液体中。

13.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述熔凝硅石粉末包含具有至多不大于200 μm的颗粒尺寸的无定形颗粒，具有1 μm和60 μm之间的颗粒尺寸的SiO_2颗粒占熔凝硅

石粉末的最大的体积分数。

14.根据权利要求9所述的方法，其特征在于，所述无定形颗粒具有不大于100 μm的颗粒尺寸。

15.根据权利要求13所述的方法，其特征在于，所述熔凝硅石粉末颗粒具有以小于50 μm的D_{50}值为特征的颗粒尺寸分布，并且具有至少99.99重量%的SiO_2含量。

16.根据权利要求13所述的方法，其特征在于，所述熔凝硅石粉末颗粒具有以小于40 μm的D_{50}值为特征的颗粒尺寸分布。

17.根据权利要求9至16中任一项所述的方法，其特征在于，通过湿法研磨初始的粒状SiO_2生产熔凝硅石粉末颗粒。

复合材料、热吸收组件和用于生产复合材料的方法

[0001] 本申请是申请号为201480061685.9,申请日为2014年11月6日,同题的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有其中已嵌有含硅的相—“Si相”的区域的熔融硅石基体的复合材料。

[0003] 本发明进一步涉及由所述复合材料构成的热吸收组件,还涉及用于生产它的方法,其是通过由包含无定形熔融硅石粉末和含硅的粉末—“Si粉末”的粉末混合物和/或由散布有含硅的相的无定形熔融硅石的混合粉末—“Si-SiO_2粉末”形成多孔成型体并压实所述成型体以产生复合材料。

背景技术

[0004] 用于半导体组件和光学显示器的制造方法使用大量的装置,例如反应器、器械、载体托盘、钟状物(bell)、坩埚、防护屏,或者更简单的组件,例如管、棒、板、法兰、环或者块。它们需要满足关于纯度、化学和热稳定性以及机械强度方面的严格要求。它们可以由例如不锈钢构成,但越来越多地由熔融硅石制成。其原因在于,考虑到高纯度,二氧化硅材料表现出对于常规半导体材料的惰性。此外,熔融硅石以相对于多种处理介质的高化学稳定性和相对于波动的温度的高稳定性而著称。

[0005] 用于热处理单个半导体薄片的装置是由DE 69527918T2已知的。其包括圆顶形反应容器和安装于反应容器外部,在顶部部分的加热器。反应容器被生产为不具有焊接部分的一体熔融硅石体,并且在热暴露的顶部部分,反应容器由透明熔融硅石制成,并且在其他方面由不透明熔融硅石制成。

[0006] 但是,熔融硅石是易碎的并且不能如例如金属那般容易地进行机械加工。根据US 6,486,084 B2,通过开始陈述的通用型复合材料改进了机械加工,其中,用包括硅、SiC、氮化硅、氮化钛或碳化钛的第二相插入熔融硅石基体。在包含硅和熔融硅石的复合材料的情况中,熔融硅石相的重量分数为约60%至85%。Si-SiO_2复合材料通过下述方法生产:混合具有0.9 μm的平均颗粒尺寸和99.99%的纯度的硅粉末和具有0.6 μm的平均颗粒尺寸的熔融硅石粉末;热压粉末混合物以形成成型体;然后在减压下在1400℃下烧结该成型体以产生复合材料。其具有1%的开口孔隙度。

[0007] 在JP 02283015A中也描述了该种类的Si-SiO_2复合材料。元素硅相(也在下文称为“Si相”)占不大于5wt%,并且以具有不大于100 μm的颗粒尺寸的硅粉末为基础而提供。复合材料即使在潮湿的气氛中也有高耐温性和尺寸稳定性的特征。

[0008] 还将包含热吸收黑色熔融硅石的复合材料用于其中发生快速温度改变的应用中,例如,举例而言在灯辅助的RTP(快速热处理)体系的情况中。在此,一个特别的挑战是可重复地在待处理的半导体薄片上建立均一的温度分布。处理温度方面的不均一可以导致不均一的物理特性,例如举例而言,在颗粒尺寸方面和在掺杂物浓度方面,其可能会破坏电子电

路并降低产率(yield)。

[0009] 在EP 1580170A1中描述了黑色的、合成的熔融硅石的生产。其中，用还原性的、含碳的介质(例如举例而言一氧化碳)在约100至800℃的高温下处理多孔SiO_2材料，并且接着使其在约1300至1900℃的温度下玻璃化。碳含量为以重量计100-10000 ppm。

[0010] 但是，当在氧化条件下使用该种类的组件时，需要以例如纯SiO_2的保护层的形式保护碳免于氧化。然而，该种类的保护层可能会加强组件的反射。

发明内容

[0011] 技术目的

[0012] 细颗粒的粉末可以容易地结块在一起，并且因此当生产已知的复合材料时的一个困难是均一地混合细碎的熔融硅石粉末和细碎的金属或者半金属粉末。其结果是在复合材料内的不均匀的相分布，其反过来促进了熔融硅石相的反玻璃化倾向。当配置在高温过程中时，包含复合材料的组件可能由于结晶化和破裂而导致故障。

[0013] 已知的复合材料展现出开口孔隙度并且由此不适合于其中高纯度或者不透气性为重要因素的应用。遍及配置的过程中，污染物可以集中于开孔中并且到达待处理的材料。

[0014] 因此本发明的一个目的在于提供适合于生产组件的复合材料，所述组件即使当在不透气性方面和纯度方面施加严格要求时也在用于热处理的高温方法中使用。

[0015] 本发明的一个进一步的目的在于说明允许可重复地生产该种类的复合材料的方法。

[0016] 发明概述

[0017] 关于材料，从开始说明的通用型的复合材料出发，根据本发明通过下述复合材料实现了该目的，所述复合材料是不透气的，具有小于0.5%的闭口孔隙度和至少2.19 g/cm^3的比密度，并且在1000℃的温度下具有对2和8 μm之间的波长的至少0.7的光谱发射率。

[0018] 本发明的复合材料的基体要么是不透明的，但优选半透明的或者透明的。基体以非常细碎的方式插入有包含元素形式的硅(Si)的，并在此称为“Si相”的相的区域。Si相由基于Si的合金构成、由掺杂的硅构成或者由未掺杂的硅构成。最简单的是，其是多晶的，尽管其还可以是单晶或者无定形的。

[0019] 细碎的Si相区域在基体内首先起光学缺陷位的作用，并且在室温下根据层厚度赋予复合材料黑色或者带黑的灰色的视觉外观。第二，缺陷位还对通过复合材料整体的热吸收具有影响。这基本上可以归因于半导性的元素硅的特性，由此在一方面，价带和导带之间的能量(带隙能量)随着温度下降，并且在另一方面，如果给予足够高的活化能，电子会从价带被激发至导带，这是与吸收系数方面的显著提高有关的过程。导带的热活化占据意味着半导性的硅(在下文也称为“元素硅”)在一定程度上对于某些波长(例如大于约1000 nm)而言在室温下是透明的并且在高温下是不透明的。该效应取决于包括硅的结构(无定形/结晶)和掺杂的因素，其在大于约600℃时是显而易见的，并且在大于约1000℃时达到饱和。

[0020] 根据基尔霍夫辐射定律(Kirchhoff’s radiation law)，处于热平衡的真实物体的光谱吸收率α_λ和光谱发射率ε_λ互相一致。

[0021] $$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda \qquad (1)$$

[0022] 考虑到定向半球的光谱反射率R_{dh}和透射率T_{dh}的知识，可以如下计算光谱发射率ε_{λ}：

[0023] $$\varepsilon_{\lambda} = 1\text{-}R_{dh} - T_{dh} \qquad (2)$$

[0024] 在本发明的复合材料的情况中，发射率为至少0.7，并且优选实际上大于0.75。基于可忽略的小的透射率的假设，由此，对2和8 μm之间的波长而言的，并且在大于1000℃的温度下的反射率因此不大于0.3。本发明的复合材料必定作为热辐射吸收体和漫射体，用于在大于600℃，更特别地大于800℃并且非常优选1000℃或者更高的高温下的热处理。

[0025] 这看起来初见是出人意料的。实际上，由于它们的低热导率，由熔融硅石制成的不透明组件常常用作热绝缘体，例如作为隔热屏障。隔热屏障的功能是屏蔽位于其后方的部件免于热源。因此隔热屏障必须适合于尽可能少地吸收热辐射，和/或适合于尽可能多地将其辐射返回，这表现为低发射能力和高反射能力。

[0026] 相反，本发明的复合材料展现出对2 μm和8 μm之间，换而言之在红外辐射波长范围内的热辐射的高吸收能力和发射能力。对热辐射的高吸收能力降低了其在复合材料表面的反射。以该方式，避免了被反射的热辐射所导致的局部的、不可重复的加热的实例，并且在复合材料的环境中得到了均一的温度分布。

[0027] “光谱发射率”在此是指“法向光谱发射率”。该量基于在指定的“黑体边界条件”(BBC)下已知的并且发表于“DETERMINING THE TRANSMITTANCE AND EMITTANCE OF TRANSPARENT AND SEMITRANSPARENT MATERIALS AT ELEVATED TEMPERATURES”；J. Manara、M. Keller、D. Kraus、M. Arduini-Schuster；5th European Thermal-Sciences Conference，The Netherlands (2008)中的测量原理而确定。

[0028] Si相非常细地并且均匀地分布于熔融硅石基体内。尽管其直接承受对着表面，但不需要涂层来保护免于氧化。相反，涂层会在与复合材料的界面处导致额外的、不希望的反射。

[0029] 此外，与传统的不透明熔融硅石相比，本发明的复合材料展现出出人意料的结构特性。其是不透气的，也即是说，其不具有开口孔隙度，并且复合材料内的闭孔的体积分数是相对低的，为小于0.5%。这也是至少2.19 g/cm^3的出人意料的高密度的原因。透明的、未掺杂的熔融硅石和元素硅的比密度是相似的，并且处于约2.2 g/cm^3或者处于2.33 g/cm^3(硅)。

[0030] 复合材料内的大孔可能会有助于不希望的漫反射。复合材料的低孔隙度已限制了该效应。此外，基体优选包含具有小于10 μm的最大孔尺寸的小孔。孔主要形成于烧结的SiO_2颗粒之间，并且通常具有非圆形的形态。

[0031] 由于低孔隙度和小的孔尺寸，基体的熔融硅石遍及大波长范围看起来不非常不透明，而是更加半透明或者甚至是透明的。因此，热辐射能够深入地穿透进入材料，并且以该方式到达较低处的呈由Si相组成的区域的形式的吸收中心。因此其有助于更大的热吸收。

[0032] 标准分光计的空间分辨率不能不受散布的Si相的影响而确定基体的透射率。但是，从在显微镜下不存在可见的气泡，基体的透明度或者半透明度是显而易见的。采用无气泡的熔融硅石，在600 nm至2650 nm的波长范围内在1 mm的路径长度下的直接光谱透射率为至少0.3。

[0033] 由于本发明的复合材料不具有任何开口孔隙度，可以根据阿基米德原理进行简单的密度测量。考虑复合材料的特定组成以及熔融硅石基体和Si相的比密度，由密度测量确定孔隙度。

[0034] 通过复合材料的热吸收取决于Si相的比例。该相的比例越大，则吸收能力和发射能力越高。因此Si相的重量分数应当优选为至少0.1%。另一方面，Si相的高体积分数可能会阻碍复合材料的生产。据此，Si相的重量分数优选不大于5%。

[0035] 本发明的复合材料的基体优选由具有以重量计不大于30 ppm的羟基基团含量的熔融硅石构成。

[0036] 羟基基团的作用是降低熔融硅石的粘度。因此，就热负荷下的高尺寸稳定性而言，羟基基团是不利的。

[0037] 通常由红外透射测量确定透明熔融硅石的羟基基团含量。但是，对于热吸收复合材料，该测量方法不是容易适用的。针对该原因，基于在熔融硅石中的羟基基团的吸收波长范围内(在2.72 μm处)的发射测量，通过与已知羟基基团含量的标准进行比较，确定复合材料的羟基基团含量。

[0038] 基体由未掺杂或者掺杂的熔融硅石构成。从本发明的意义上而言，掺杂的熔融硅石可以以高至20wt%的最大量包含除SiO_2以外的其他氧化、氮化或者碳化的组分。除硅以外，Si相也可以包含其他半金属或者金属，但不大于高至50wt%，更优选不大于20wt%。在一个优选的实施方案的情况中，为了避免源自复合材料的污染的风险，做出的规定是，Si相由具有至少99.99%的金属纯度的硅构成，并且基体具有至少99.99% SiO_2的化学纯度和不大于1%的方石英含量。

[0039] 在生产复合材料的过程中，Si相中的硅可以吸收(take up)氧、氮或者碳。金属纯度是指相的金属和/或半金属成分的单独化学纯度，而不考虑任何非金属成分，例如氧化物、氮化物、碳化物、氮氧化物等。

[0040] 1%或更小的基体中的低方石英含量确保了低的反玻璃化倾向和由此的运行中的低的破裂风险。

[0041] 如果Si相展现出具有平均小于20 μm但优选大于3 μm的最大尺寸的非球形形态，则可以达到特别高的发射率。

[0042] Si相的非球形形态还有助于高机械强度和就复合材料而言低的对破裂的倾向。“最大尺寸”涉及在磨片(ground section)中可以看到的具有Si相的独立区域的最长长度。在磨片图像中的所有最长长度的中值形成如上说明的平均值。

[0043] 关于包含复合材料的热吸收组件，根据本发明，通过具有至少一个由复合材料形成的表面的组件实现了上述目的，所述复合材料由其中已嵌有含硅的相—“Si相”的区域的熔融硅石的基体构成，其是不透气的，并且其具有小于0.5%的闭口孔隙度和至少2.19 g/cm^3的比密度，并且在1000℃的温度下，其具有对2和8 μm之间的波长的至少0.7的光谱发射率。

[0044] 本发明的组件整体地或者部分地由根据本发明的复合材料构成。当组件仅部分地由复合材料构成时，所述材料形成至少部分表面。由于其化学组成，包含复合材料的涂层特别适合于施用至熔融硅石，换而言之，特别适合于生产熔融硅石/复合材料组合件。组件或者至少组件的表面具有上述针对本发明的复合材料所阐述的光学和结构特性，特别是关于

在2和10 μm之间的波长下并在1000℃的温度下的至少0.7,优选至少0.75的高发射率和不大于0.3的低反射率。

[0045] 因此,至少在区域内,组件具备具有低孔含量并且具有以细碎但被包封的形式并入其中的元素Si相的熔融硅石基体。即使在大于约1 mm的薄层的情况中,组件在可见波长范围内是不透明的,但另一方面在很大程度上具有通常的熔融硅石的化学和机械特性。

[0046] 因此,除了其用于涉及高的热吸收和均一温度分布要求的应用的用途之外,组件还特别适合于其中高的热和化学稳定性以及高的针对腐蚀性气体和液体的抵抗性为重要因素的应用。这样的对于组件的要求常常存在于半导体制造、光学和化学工程中。此外,组件是在视觉上有吸引力的,并因此也考虑从艺术或者美学方面而来的用途。

[0047] 但是,复合材料的高发射率必定使组件更特别地用于热处理的情况中,其中可重复并且均匀的温度分布是重要的因素。

[0048] 大量的用在集成电路生产中的这样的组件被公开于书籍“Technology of integrated circuits”,D. Widmann、H. Mader、H. Friedrich著,Springer Verlag (2000),ISBN-10: 3-540-66199-9中,并且特别是在其第三章“Film Technology”中。

[0049] 半导体元件的关键成分常常是硅。在这样的半导体元件的热处理过程中,当使用本发明的组件时,出现的特别的特征是组件的发射特征很大程度上遵照或符合半导体元件的发射特征。其原因在于,复合材料的发射行为基本上是由并入的Si相确定的。

[0050] 本发明的组件被设计为例如在外延(epitaxy)或者化学气相沉积中用在氧化或者热处理操作中的反应器、配件(fitting)或者薄片保持器。

[0051] 组件采取例如容器、碟、外壳的形式,作为扩展或者弯曲形式的实心体、中空体。在简单的情况中,其被配置为板、环、法兰、圆顶、坩埚或者实心或中空的圆筒。复合材料可以以实心体或者层的形式存在。在后者的情况中,例如,以熔融硅石/复合材料组合件的形式作为具有由多个同轴层组成的中空圆筒壁的中空圆筒,其中一个层由复合材料构成。

[0052] 关于本发明的用于生产复合材料的方法,从开始说明的通用型的方法出发,根据本发明实现上述说明的目的,其在于成型体的形成包括注浆成型过程,其中生产在液体中包含粉末混合物和/或混合粉末的悬浮液,通过除去液体固化悬浮液以形成生坯,并且通过干燥从生坯形成成型体。

[0053] 在通用型的方法中,通过热压粉末混合物形成成型体。与此相对的是,本发明的方法包括注浆成型过程,其中,在成型体之前生产生坯形式的中间体。注浆成型过程本身和生坯中的中间态两者都允许具有来自最终的复合材料的结果的用于特性的设置和改变的措施。

[0054] 例如,处理悬浮液中的初始粉末促进了互相之间的密切混合,以及建立在生坯中的均匀分布。液体还具有固体组分之间的粘合剂或者活化剂的功能。在长时间的均化操作过程中,液体可以改变粉末颗粒的表面并且特别地引起它们之间的相互作用,其在后续的烧结中可以有助于更不渗透和更稳定结合。

[0055] 悬浮液可以基于有机溶剂,优选基于含醇基础或者更优选基于水性基础。水相的极性性质可以有益于前述的熔融硅石颗粒相互之间以及与Si粉末颗粒之间的相互作用,由此促进了生坯的干燥和烧结。

[0056] 在生坯态中,熔融硅石相和Si相的组合件是多孔的并且可以通过气相,以特别提

及的掺杂和反应性干燥来进行改性。

[0057] 生坯通常已具有接近待生产的组件的最终轮廓的形状。考虑的形状是例如实心体、中空体或者在基础体上的层。生坯可以通过将悬浮液浇注至模具中得到。但是，其他用于悬浮液的处理方法也是适合的，例如在抽吸、或者浸渍、喷雾、刷涂、抹涂、转移、沉积、刀涂等的方式下将悬浮液引入模具。

[0058] 干燥生坯并且由其得到很大程度上不含水的成型体。但是，作为其生产的一个不可避免的结果，生坯含有大量的羟基基团。将其烧结以形成包含复合材料的、不透气的、机械稳定的组件。在此，选择烧结温度使得在Si相不熔化的同时，对烧结的复合材料而言所达到的密度尽可能高。适合于烧结的参数(烧结温度、烧结时间、气氛)可以基于简单的实验来确定。

[0059] 尽管热干燥生坯，但是作为生产过程的一个不可避免的结果，成型体仍含有羟基基团。然而，已显现出的是，在其他的制造参数相同的情况下，在烧结的过程中羟基基团的含量出乎意料地显著下降至小于通常在烧结不含Si相的成型体之后存在的羟基基团的含量。因此，该羟基基团含量的下降可归因于成型体中Si相的存在。

[0060] 在高温下，Si相能够在表面上与存在的羟基基团和/或与水反应，其根据例如下述反应式：

[0061]

$$Si + 2OH \rightarrow SiO_2 + H_2$$

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

[0062] 在烧结成型体过程中的该反应可以看做本发明的复合材料的下述特性的基础：

[0063] ·烧结时，存在的水和羟基基团被用尽并转化成SiO_2。考虑到通过注浆成型法的生产技术，经烧结的组件的羟基基团含量出人意料地低，并且优选小于以重量计30 ppm。其结果是就复合材料而言的相对高的粘度。

[0064] ·孔体积下降。任何含水孔都能够封闭。作为Si转化为SiO_2的结果，存在固相的体积方面的增加，这是由于SiO_2的晶胞具有Si晶胞的约两倍的体积。在固体体积方面的增加以孔体积为代价。因此，熔融硅石基体仅包含少量的，优选小的孔，其具有小于10 μm的最大孔尺寸和小于0.5%的闭口孔隙度。这在熔融硅石基体中产生了一定的光学透明度，其由下述事实而明显：其在600 nm和2650 nm之间的波长范围内的直接光谱透射率优选为至少0.3。复合材料整体获得了2.19 g/cm^{3}或者更高的出人意料的高密度。

[0065] ·并入的Si相在表面上反应以形成SiO_2，其是在化学上与基体材料相同的反应产物。残留的Si相被不渗透的SiO_2壳包围，并且被剩余的多孔基体材料所包封。这提高了Si相区域在熔融硅石基体中的固定，并且有助于就复合材料而言的高强度和不渗透性。另外，Si相适合于热吸收，并且因此在高温下，复合材料展现出高光谱发射率，其对于2和8 μm之间的波长而言在1000℃下达到至少0.7的值。

[0066] 因此，以这种方式得到的材料具备具有低孔含量的、具有以细碎但被包封的形式并入其中的元素Si相的熔融硅石基体。包含该材料的组件采取实心体或者中空体的形式，其部分或者完全由复合材料构成。

[0067] 悬浮液优选包含熔融硅石粉末和Si粉末的粉末混合物，所述Si粉末由具有至少99.99%的金属纯度的硅构成，其具有以1和20 μm之间并且优选>3 μm的D_{97}和2 μm的D_{10}为特

征的颗粒尺寸分布，以及不大于5%的粉末混合物中的体积分数。

[0068] 在该情况中，颗粒尺寸分布的“D_{97}”是指经筛分的级分包含至少97%的具有1和20 μm之间并且优选>3 μm的尺寸的Si颗粒。2 μm的D_{10}是指不大于10%的颗粒可以指定为具有小于2 μm的颗粒尺寸的细级分。已显现的是，特别细碎的Si粉末可以导致棕色的着色，其对于一些应用而言是不合需要的。因此，细碎的级分被有利地限定为小于粉末颗粒的10%，并且D_{97}优选3 μm或者更高(如3 μm和20 μm之间)。该限定等同地应用于Si-SiO_2混合粉末中的任何细碎的Si相。

[0069] 1至20 μm之间的颗粒尺寸被证明是特别有利的，在一方面，这是鉴于热吸收体的功能，并且在另一方面，在生坯和复合材料中，它们产生的应力太小以至于它们具有至多可忽略的对光学特性和强度的影响。在上下文中，已发现特别适合的是，粉末混合物中的硅粉末的体积分数不大于5%。

[0070] 即使在制备悬浮液之前，例如可以通过干混合，将Si粉末与熔融硅石粉末混合。但是，如果将Si粉末混合入包含无定形熔融硅石粉末的液体中，这已证明是特别有利的。

[0071] 在该情况中，当添加Si粉末时，熔融硅石粉末颗粒的悬浮液至少部分均化。在除去液体之前混入Si粉末。在悬浮液中，均匀混合是特别容易实现的，并且当已将Si粉末混入后，通过将悬浮液保持经8至96 h时间段的持续运动使悬浮液稳定化。

[0072] 在纯度要求严格的情况中，熔融硅石粉末颗粒的SiO_2含量为至少99.99wt%。

[0073] 熔融硅石颗粒的固体含量、颗粒尺寸和颗粒尺寸分布在干燥时对生坯收缩具有影响。因此，可以通过使用相对粗糙的SiO_2颗粒降低干燥时的收缩。在本文中，已确立的熔融硅石粉末是其中无定形熔融硅石颗粒具有高至200 μm的最大值，更优选100 μm的最大值的颗粒尺寸的那些，具有1 μm和60 μm之间的颗粒尺寸的熔融硅石颗粒占熔融硅石粉末的最大的体积分数。

[0074] 连同就悬浮液而言的高固体含量，在该尺寸范围内的熔融硅石颗粒展现出有利的烧结特征和干燥时相比较而言低的收缩，并且相应地促进了生坯的无破裂干燥。这可以归因于SiO_2颗粒互相之间的相互作用。

[0075] 在这一点上，具有以小于50 μm，优选小于40 μm的D_{50}为特征的颗粒尺寸分布的熔融硅石颗粒被证明是特别有利的。

[0076] 还对此有贡献的是其中通过湿法研磨初始的粒状SiO_2生产熔融硅石颗粒的程序。

[0077] 在这一点上，在均化悬浮液的过程中，作为研磨时间和无定形初始粒状物的添加的函数设置所需要的颗粒尺寸分布。在湿法研磨的过程中，在悬浮液内形成每个尺寸的无定形熔融硅石颗粒，其包括发展出上述相互作用和由互相之间的相互作用所导致的悬浮液本身内的结合的颗粒。

[0078] 无定形熔融硅石颗粒的SiO_2含量优选为至少99.99wt%。使用这样的颗粒制备的悬浮液的固体级分由达到至少99.99wt%的SiO_2构成。不提供该种类的粘合剂或者助剂。杂质的水平优选小于以重量计1 ppm。该起始材料不造成任何污染或者结晶化的风险。经干燥的生坯中的方石英分数应当不大于0.1wt%，这是由于否则烧结可能伴随有结晶化并因此伴随有组件的丢弃。

[0079] 为了避免Si相在成型体的烧结过程中熔化，将成型体加热至低于半金属的熔化温度的烧结温度。在此将成型体保持在烧结温度下至少30分钟的时间段。

附图说明

[0080] 加工实施例

[0081] 本发明通过加工实施例和附图在下文进行更详细的阐述。作为单独的图，

[0082] 图1：显示图示说明生产在半导体制造中使用的本发明的熔融硅石组件的一个实施方案的流程图，其基于根据本发明的一个程序；

[0083] 图2：显示在不同温度下对具有5wt%的Si相的样品的作为波长的函数的法向发射率的图；

[0084] 图3：显示在不同温度下对具有2wt%的Si相的样品的作为波长的函数的法向发射率的图；

[0085] 图4：显示在不同温度下对具有1wt%的Si相的样品的作为波长的函数的法向发射率的图；和

[0086] 图5：显示在室温下用于比较的两个来自现有技术的不同样品的作为波长的函数的法向发射率的图。

具体实施方式

[0087] 参照图1，使用由熔融硅石制成的用于薄片的处理的RTP反应器的隔热环的生产，通过下述实施例阐述本发明的方法。

[0088] 样品1

[0089] 对于一批10 kg的基础浆料(slip)1(SiO_2/水浆料)，在具有熔融硅石内衬和约20升的容量的桶式磨中，将通过熔融天然原二氧化硅材料得到的，并且具有250 μm和650 μm之间的颗粒尺寸的8.2 kg无定形粒状熔融硅石2与1.8 kg的具有小于3 μS的电导率的去离子水3混合。粒状熔融硅石2已预先在热氯处理的过程中进行纯化；这确保了方石英含量小于1wt%。

[0090] 在辊床上以23 rpm使用熔融硅石研磨球研磨该混合物3天的时间段直至基础浆料1均匀并且具有78%的固体含量。在研磨程序过程中，由于将SiO_2传递入溶液中，pH降低至约4。

[0091] 随后，将研磨球从所得到的基础浆料1中除去，并且以例如赋予83wt%的固体含量的量，以具有99.99%的金属纯度的硅粉末4的形式进行掺混(admixture)。

[0092] 硅粉末4基本上由具有窄的颗粒尺寸分布的非球形的粉末颗粒构成，其D_{97}为约10 μm并且其具有小于2 μm的颗粒尺寸的细级分已预先除去。通过连续混合将硅粉末4均一地分散在基础浆料1中。

[0093] 将填充有硅粉末4的浆料均化另外12小时。以该方式得到的均匀浆料5具有83%的固体含量。作为整体的固体含量比例的硅粉末的重量分数为5%，并且由于SiO_2和Si相似的比密度，体积分数也同样几乎为5%，更精确地，为4.88%。在完全均化的浆料5中的SiO_2颗粒2展现出以约8 μm的D_{50}和约40 μm的D_{90}为特征的颗粒尺寸分布。

[0094] 将浆料5浇注至商业压注机中的压注模具中，并且通过多孔聚合物膜脱水以形成多孔生坯6。生坯6具有用于处理薄片的RTP反应器的环的形状。

[0095] 为了除去结合水的目的，在通风炉中在约90℃下干燥生坯6五天，并且在冷却后，将得到的多孔坯料7机械地加工成几乎为待生产的熔融硅石环8的最终尺寸。

[0096] 为了烧结坯料7,将其在烧结炉中在空气下经一小时的过程加热至1390℃的加热温度,并且保持在该温度下5 h。以1℃/min的冷却速率(ramp)进行冷却至1000℃的炉温,并且在此后不加调节,将炉关闭。

[0097] 表面擦磨所得的熔融硅石环8以产生约1 μm的平均表面粗糙度Ra。其由具有2.1958 g/cm^{3}的密度的不透气的复合材料构成,其中,在不透明的熔融硅石基体中互相分离的元素Si相的非球形区域均匀地分布,这些Si相区域的尺寸和形态很大程度上对应于所使用的Si粉末的尺寸和形态。最大尺寸为平均(中值)约1至10 μm。复合材料在空气中对于高至约1200 ℃的温度是稳定的。

[0098] 在视觉方面,基体是半透明至透明的。当在显微镜下观察时,其不展现出开孔,并且最多展现出具有平均小于10 μm的最大尺寸的闭孔;基于密度计算的孔隙度为0.37%,假设2.2 g/cm^{3}的理论基体密度和2.33 g/cm^{3}的理论Si相密度。

[0099] 并入的Si相有助于不透明度并且还对复合材料整体的热特性具有影响。该复合材料展现出在高温下高的热辐射吸收。这通过具有该材料的发射率的光谱曲线的图2的图显示。

[0100] 在室温下的发射率以常规的方式使用Ulbricht球进行测量。这允许测量定向半球光谱反射率R_{dh}和定向半球光谱透射率T_{dh},由此计算法向光谱发射率。

[0101] 基于前述的BBC测量原理,通过FTIR分光计(Bruker IFS 66v 傅里叶变换红外仪(FTIR))进行在高温下在2至18 μm的波长范围内的测量,在所述分光计上通过额外的光学系统连接BBC样品室。该样品室在样品托(sample mount)之前和之后的半空间中具有可调节温度的黑体围绕物和带有检测器的光束出口。将样品在单独的炉中加热至预定的温度,并且为了进行测量,将其移入具有设置至预定温度的黑体围绕物的样品室的光束路径内。由检测器捕获的强度由发射组分、反射组分和透射组分构成,也即是说,由样品自身发射的强度、由从前半空间冲击(impinging)在样品上并被所述样品反射的强度,以及从后半空间冲击在样品上并被所述样品透射的强度构成。必须进行三次测量以确定单独的发射率、反射率和透射率的参数。

[0102] 图2的图以及进一步图3和4的图各自显示了遍及2至18 μm的波长范围,并且对于室温和1200℃之间的不同样品体温度而言,作为测量波长λ的函数的法向发射率ε的曲线(以μm计和以对数图的形式)。

[0103] 图2显示了在2至约4 μm的波长范围中,具有5wt%的Si相的样品1的发射率强烈取决于样品体的温度。样品体的加热越强烈,则在该波长范围内的发射率越高,在1000℃和1200℃之间不再有明显的本质区别。在加热至1000℃和1200℃的样品的情况中,在2和8 μm之间的整个波长范围内的法向发射率大于0.75;在3 μm的波长处为0.79。

[0104] 原则上,发射率基本上随波长而增加,但展现出在约9 μm的大约测量辐射处的显著的最小值。所述最小值可以归因于由基体的熔融硅石造成的反射。

[0105] 特别由下述现象,并入Si相的作用和通过注浆成型途径的生产技术是明显的:

[0106] • 随着样品体的温度升高,在2和5 μm之间的波长范围内存在发射率的提高。在1200℃的最大测量温度下,也达到了在该波长范围内的最大发射率。在1000℃的样品体温度下,在2和8 μm之间的整个波长范围内发射率大于70%。因此,在该波长范围内,材料展现出低反射率和低透射率。

[0107] • 在对于熔融硅石中的羟基基团的吸收和发射而言为特征的约2.72 μm的波长范围内，不存在显著的作用。特别地，这通过比较在室温下的测量样品的光谱发射曲线(如图2中对于样品1所示的)和根据图5的对比样品的光谱发射的曲线而得以明确。如在下文更详细地阐述的对比样品C1的生产除了在烧结条件(参见表1)方面的小区别之外，主要区别在于基础浆料不包含添加的Si。图5的图显示在0.25 μm和约3.5 μm之间的波长范围内，对比样品的材料具有在2.72 μm处的明显的发射带，其可以归因于该材料的羟基基团含量。该发射带对于样品1(以及此外在如图3和4所示的样品2和3的情况中)的复合材料而言完全不存在。由各自的在室温下的发射测量，考虑容错，样品1至3的遍及样品厚度进行平均的羟基基团含量为不大于以重量计20 ppm。尽管非反应性地干燥生坯(不使用干燥试剂，例如氟或者氯)，也得到了低羟基基团含量的事实显示Si相在将复合材料烧结至高密度的过程中消耗了羟基基团。

[0108] 使用如上所述的注浆成型法，进一步以在实验上变化的组成和各自的工艺参数生产复合材料。表1报告了这些参数和在样品上测得的结果。

[0109] 图3显示了样品2(具有2 wt%的Si相)的发射率的光谱曲线，并且图4显示了样品3(具有1 wt%的Si相)的曲线。在2至4 μm的波长范围内的各自发射率的最大值的比较显示出出人意料的结果，该结果为测量具有最小的Si相含量的样品(样品3，具有1 wt%)显示出所有测量的样品之中最高的发射率，在3000 nm和1000℃下为0.85。这可以归因于下述事实：具有小的Si相含量，材料的较低处的层比更高的水平对发射率做出更大的贡献。因此，在具有小于1 wt%的Si相含量的情况下，甚至更高的发射率在原则上是可能的。

[0110] 在其在RTP反应器的预期用途的过程中，以该方式生产的复合材料的环包围待处理的薄片。该环的内径与薄片的外径相一致。RTP装置的加热元件通常配置为位于薄片和环的组合的上方和/或下方平面的IR发射体阵列。复合材料的环减轻了在薄片边缘处的过度快速冷却的影响，并且因此有助于遍及整个薄片表面的均一温度分布。

[0111] 原则上，复合材料必定用于其中高的热吸收和低的热反射，或者特别均匀的温度分布为重要因素的应用。其可以采取宽泛多样的几何形式，例如反应器、器械、载体托盘、钟状物、坩埚或者防护屏的形式，或者更简单的组件例如管、棒、板、法兰、环或者块的形式。其他实施例包括下述：

[0112] • 作为用于半导体组件或显示器的热调节的储热元件的用途，特别包括短时间氧化和热处理过程。

[0113] • 作为在高速外延的情况中用于同质和异质两者的过程中的反应器或者圆顶的用途。

[0114] • 作为特别在高温下关于2和8 μm之间的IR辐射的热保护和包覆元件的用途。

[0115] • 用于艺术或者设计应用的用途。

[0116] 对比例1(样品C1)

[0117] 本发明的复合材料的高密度、低孔隙度和高发射率基本上可以归因于Si相包含物的性质、尺寸和分布。

[0118] 这通过与不具有相应的Si相包含物的商业不透明熔融硅石环进行比较而显示。该种类的材料和其生产描述于DE 4440104A1中。除了使用含Si起始材料以生产基础浆料以及关于烧结条件的略微不同之外，该材料的生产与实施例1的生产相一致。其具有约2.16 g/

cm^3的密度和2.5%的闭口孔隙度，并且其主要起漫反射体的作用，这由下述事实而明显：在190至2650 nm的波长范围内，以恰好1 mm的路径长度，其具备基本上恒定的小于10%的直接光谱透射率。

[0119] 图5的图显示在室温下在0.25 μm和18 μm之间的波长范围内的该材料的光谱发射率(来自两次测量运行)。在可见光波长范围至约2 μm中，发射率小于10%，该事实可以主要归因于不透明熔融硅石的高反射率。在约2.7 μm的波长处，已在先前提及的吸收或者发射带是明显的，该带可归因于熔融硅石中的羟基基团，在该熔融硅石的情况中，其总计达以重量计约300 ppm。

表1

样品	C1	1	2	3	4	5
生产过程 / 液体	浆料 / H_2O	浆料 / H_2O	浆料 / H_2O	浆料 / H_2O	浆料 / H_2O	浆料 / H_2O
烧结温度 / 时间（℃/ h）	1435 / 3	1390 / 5	1390 / 5	1390 / 5	1350 / 24	1350 / 48
Si 相含量（wt%)	0	5	2	1	2.5	2.5
Si 相颗粒尺寸：D97	—	10	10	10	10	12
羟基基团含量（以重量计 ppm）	300	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
密度（g/cm^3）	2.16	2.1930	2.1945	2.1958	2.1966	2.1998
孔隙度（%）	2.5	0.37	0.4	0.5	0.30	0.15
发射率 @ 1000℃ / 3000 nm	0.21	0.79	0.79	0.85	0.75	0.81

[0120]

[0121] 发射率的图基于复合材料整体。对于样品4和5，这些值没有确定(n.d.)。在列“C1”中，报告了上述对比例的数据。

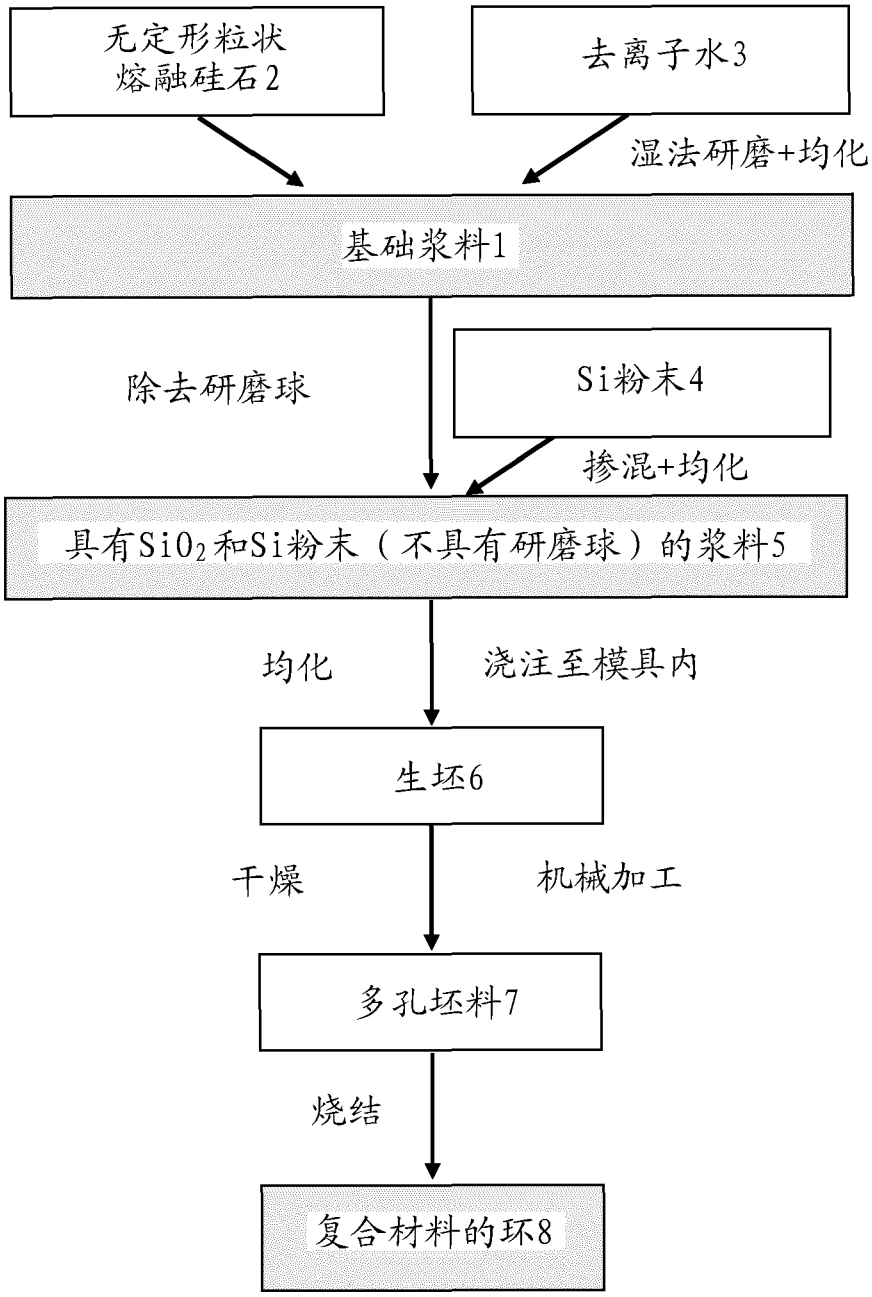

无定形粒状
熔融硅石2
去离子水3
湿法研磨+均化
基础浆料1
除去研磨球
Si粉末4
掺混+均化
具有SiO_2和Si粉末（不具有研磨球）的浆料5
均化
浇注至模具内
生坯6
干燥
机械加工
多孔坯料7
烧结
复合材料的环8

图 1

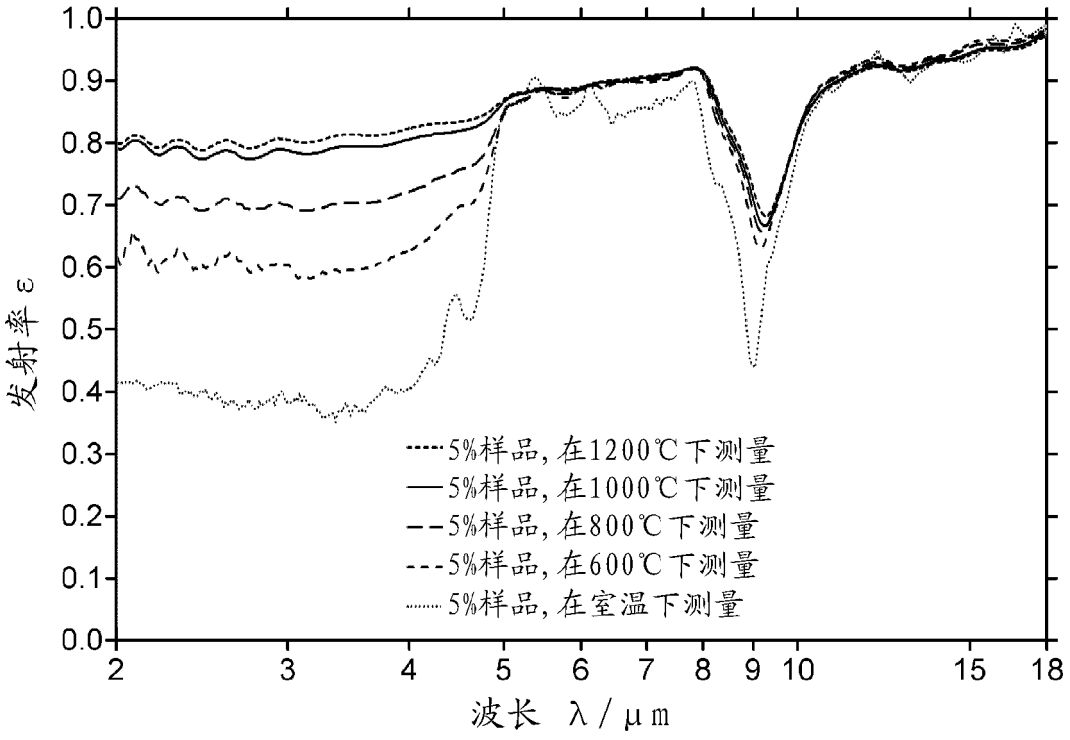

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
发射率 ε
2
3
4
5
6
7
8
9
10
15
18
波长 λ / μm
5%样品，在1200℃下测量
5%样品，在1000℃下测量
5%样品，在800℃下测量
5%样品，在600℃下测量
5%样品，在室温下测量

图 2

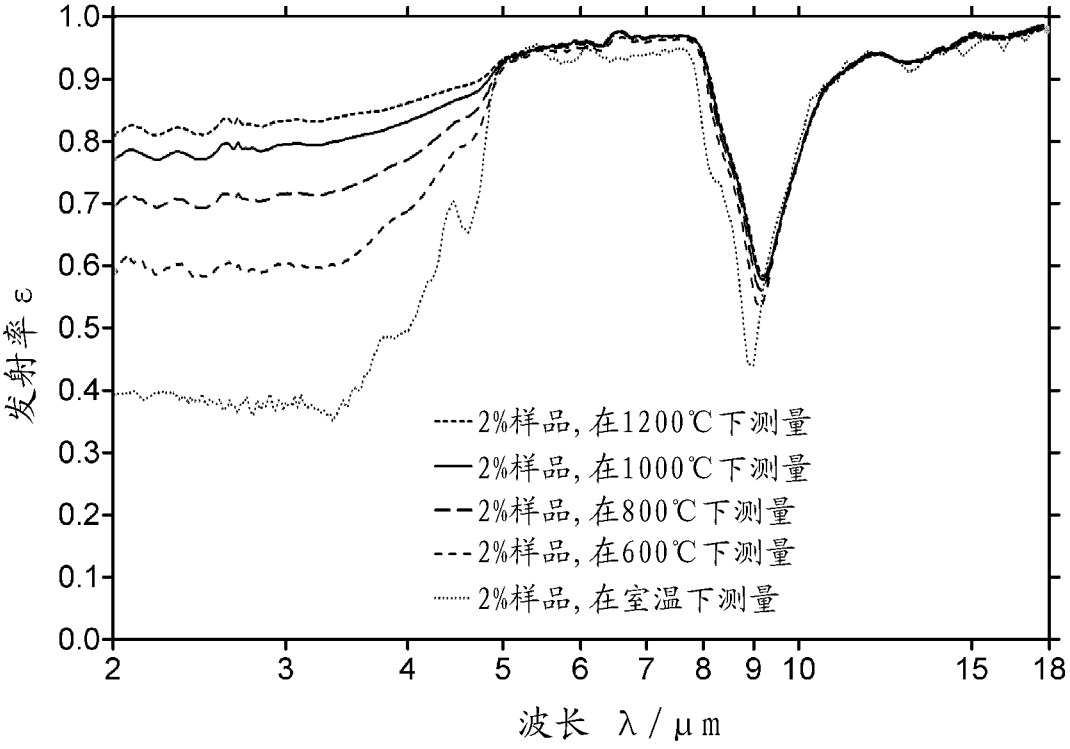

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
发射率 ε
2
3
4
5
6
7
8
9
10
15
18
波长 λ / μm
2%样品，在1200℃下测量
2%样品，在1000℃下测量
2%样品，在800℃下测量
2%样品，在600℃下测量
2%样品，在室温下测量

图 3

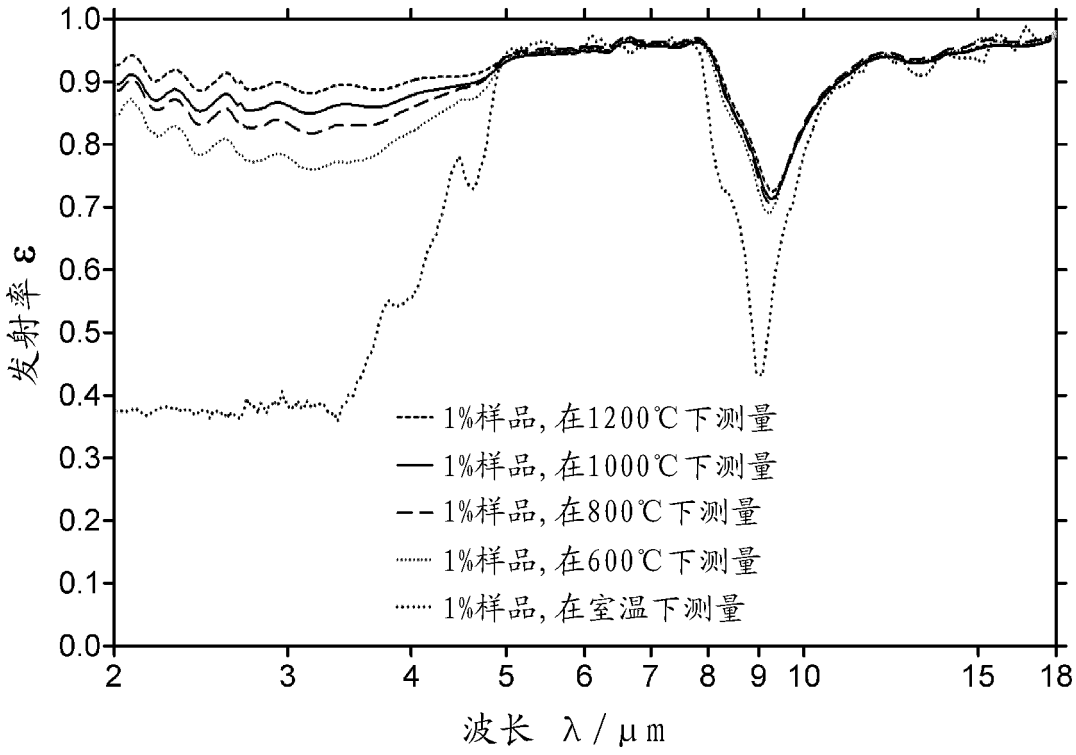

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
发射率 ε
1%样品，在1200℃下测量
1%样品，在1000℃下测量
1%样品，在800℃下测量
1%样品，在600℃下测量
1%样品，在室温下测量
2
3
4
5
6
7
8
9
10
15
18
波长 λ / μm

图 4

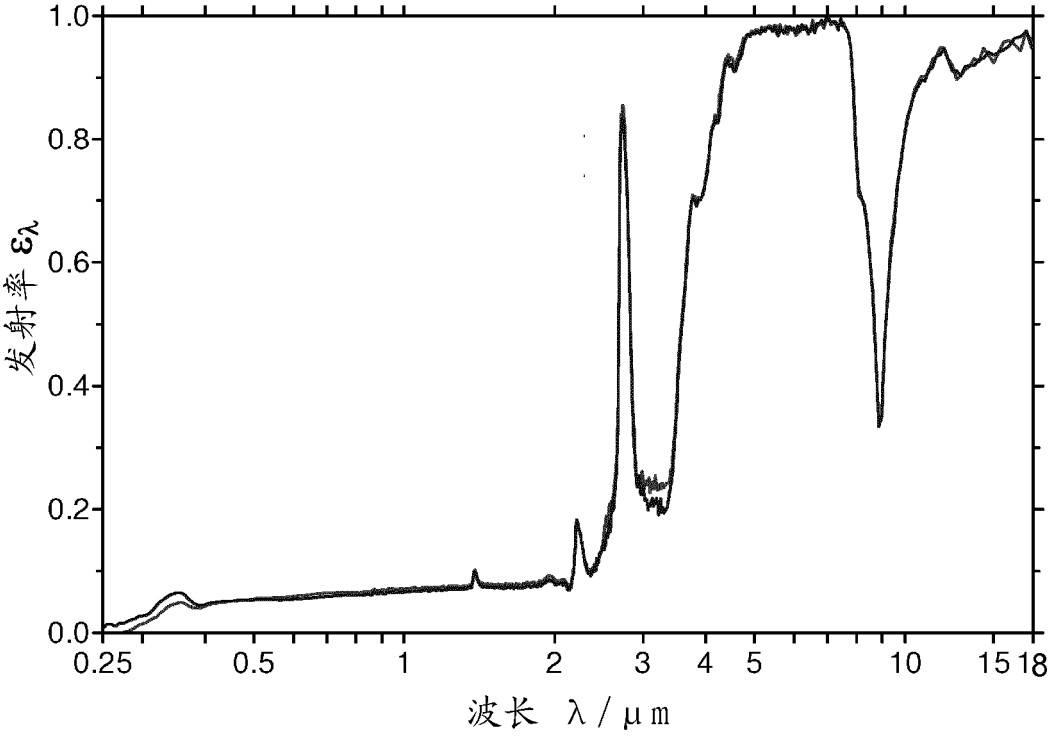

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
发射率 ελ
0.25
0.5
1
2
3
4
5
10
15
18
波长 λ / μm

图 5