

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101023040 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200580028210. 0

C03C 17/25(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102004040833. 5 2004. 08. 23 DE

102004052312. 6 2004. 10. 28 DE

EP 0366090 A2, 1990. 05. 02, 说明书第 3 页第 16-45 行、权利要求 1-5.

说明书第 1 栏第 50-59 行, 说明书第 3 栏第 25 行至第 4 栏第 45 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 02. 16

权利要求 1-21.

EP 0367269 A2, 1990. 05. 09, 权利要求

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/009073 2005. 08. 23

1-21.

说明书第 3 页第 16-45 行、权利要求 1-5.

权利要求 8.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/021415 DE 2006. 03. 02

CN 1105650 A, 1995. 07. 26, 权利要求 8.

US 5766680 A, 1998. 06. 16, 说明书第 1 栏第 50-59 行, 说明书第 3 栏第 25 行至第 4 栏第 45 行.

(73) 专利权人 赫罗伊斯石英玻璃股份有限两合公司

地址 德国哈瑙

DE 10243954 B3, 2004. 07. 08, 权利要求

1-16.

(72) 发明人 U·基尔斯特 W·斯坦格 J·韦伯 W·沃德克 M·特洛默 J·贝克

WO 01/46079 A1, 2001. 06. 28, 说明书实施例.

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 温宏艳 林森

审查员 赵华英

(51) Int. Cl.

C03C 17/02(2006. 01)

C03B 19/02(2006. 01)

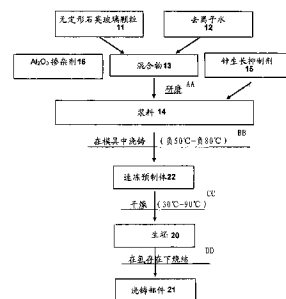
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

涂覆的石英玻璃组件和制造所述组件的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造由石英玻璃构成的涂覆部件的方法, 根据所述方法部件表面至少部分地配备有与基体的石英玻璃不同的 SiO₂ 玻璃组合物。本发明的目标是提供一种用 SiO₂ 玻璃组合物以任意厚度涂覆石英玻璃组件的新方法, 其可以以低成本可再现方式制造并根据本发明的具体实施方案可以实现各种功能。为此目的, 制造含有 SiO₂ 微粒的无定形浆体并施加到基体表面, 形成浆体层并干燥和玻璃化, 形成 SiO₂ 玻璃组合物。以这种方式涂覆的石英玻璃组件特别是可以有利地用于制造半导体。



- 11. 颗粒
- 12. 在模具中浇铸 (在 50°C-88°C)
- 13. 干燥 (20°C-30°C)
- 14. 在基体上干燥
- 15. 无定形石英玻璃颗粒
- 16. Al₂O₃ 掺杂剂
- 17. 混合物
- 18. 硅烷偶联剂
- 19. 浆料
- 20. 涂覆预制体
- 21. 干燥
- 22. 涂覆部件

CN 101023040 B

1. 一种通过用 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 至少部分覆盖石英玻璃基体 (30,41) 的表面制造涂覆的石英玻璃组件的方法,其中 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 的光学、物理或化学性质与基体 (30,41) 石英玻璃不同,该方法特征在于制造含有无定形 SiO_2 微粒的浆体并施加到基体 (30,41) 的表面形成浆体层,干燥该浆体层并随后通过加热至 1000°C 至 1600°C 范围内的温度进行玻璃化形成 SiO_2 玻璃物质 (31,42),从而 SiO_2 微粒的粒径不超过 $100\ \mu\text{m}$,从而粒径为 $1\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微粒构成最大体积部分,并且从而通过湿磨 SiO_2 起始颗粒制造 SiO_2 微粒。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于通过加热到 1100°C - 1400°C 的温度,对经干燥的浆体层进行玻璃化。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于经干燥的浆体层在氢气气氛中玻璃化。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于经干燥的浆体层通过燃烧器火焰玻璃化。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于经干燥的浆体层通过激光玻璃化。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 作为增厚在基体 (30,41) 的部分形成。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于钇、铝、氮、碳或它们的化合物的形式的掺杂剂被加入到浆体中。

8. 一种包括石英玻璃基体 (30,41) 的石英玻璃组件,其中所述基体 (30,41) 具有至少部分被 SiO_2 玻璃物质覆盖的表面,其中 SiO_2 玻璃物质的光学、物理或化学性质与基体 (30,41) 石英玻璃不同,其特征在于玻璃物质 (31,42) 由含有无定形 SiO_2 微粒的经干燥的玻璃化的浆体物质制成,从而 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 是不透明的或至少部分不透明的并且其由具有与基体 (30,41) 相关的种类特性的材料构成,其方式是玻璃物质和基体的 SiO_2 含量之间的差别最多不超过 $3\text{wt}\%$,和在存在于玻璃物质或基体石英玻璃中的掺杂剂的存在下,这些掺杂剂以类似的方式影响两者的膨胀系数。

9. 权利要求 8 的石英玻璃组件,其特征在于 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 被形成具有下述性质的表面:该表面没有裂纹和不使用工具成形,具有至少 $0.5\ \mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度 R_a 。

10. 权利要求 9 的石英玻璃组件,其特征在于 SiO_2 玻璃物质 (31,42) 的表面具有至少 $1.0\ \mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度 R_a 。

11. 权利要求 8-10 任一项的石英玻璃组件,其特征在于 SiO_2 玻璃物质 (42) 具有基体 (41) 的增厚的部分。

12. 权利要求 8-10 任一项的石英玻璃组件,其特征在于 SiO_2 玻璃物质含有钇、铝、氮、碳或它们的化合物的形式的掺杂剂。

涂覆的石英玻璃组件和制造所述组件的方法

[0001] 本发明涉及包含石英玻璃基体的石英玻璃组件,所述石英玻璃基体具有至少部分被光学、物理或化学性质与该基体的石英玻璃不同的玻璃物质覆盖的表面。

[0002] 此外,本发明涉及一种通过用 SiO_2 玻璃物质至少部分覆盖石英玻璃基体的表面制造涂覆的石英玻璃组件的方法,其中 SiO_2 玻璃物质的光学、物理或化学性质与基体石英玻璃不同。

[0003] 进一步,本发明涉及一种通过下述步骤制造石英玻璃组件的方法:由 SiO_2 微粒和液体制造浆体 (slip),通过模具浇铸和干燥由所述浆体形成多孔生坯,和通过烧结完全或部分地致密化所述坯体。

[0004] 石英玻璃的特点在于低热膨胀系数、宽波长范围的光学透明性和高耐化学品和耐热性。石英玻璃组件被用于很多应用中,例如,在灯的制造中作为灯的涂层管、灯泡、防护玻璃或反射器载体和紫外、红外和可见光谱范围的辐射体 (radiators),或以石英玻璃反应器和仪器的形式在半导体的制造中用于处理半导体组件,夹具,钟形罩,坩埚,防护屏或简单的石英玻璃组件,例如管、棒、板、法兰、环或块。为产生特殊性质,石英玻璃要用其它物质掺杂。

[0005] 特别是当用于半导体制造中时,石英玻璃组件暴露于高热应力和化学侵蚀性环境中。对于这样的应用,良好的绝热性、高温稳定性或耐热冲击性和高耐化学品性和无污染具有重要作用。对这些石英玻璃组件的寿命提出了不断增加的更高要求。

[0006] 对于石英玻璃组件的寿命,必须要注意耐蚀刻性和在近表面区域不存在气泡。例如,开始被封闭于半导体蚀刻设施的石英玻璃反应器中并且在使用中由于除去材料而被打开的气泡,通常导致反应器中将被处理的半导体的污染,从而终止所述石英玻璃反应器的使用寿命。与石英玻璃反应的含氟工艺气体例如 CHF_3 或 CF_4 ,由于蚀刻除去作用也可以缩短石英玻璃组件的使用寿命。

[0007] 此外,在半导体制造工艺例如溅射或气相沉积工艺中,经常存在材料层沉积在反应器内部的所有表面上、特别是也沉积在石英玻璃表面上的问题。所述材料层可能会脱离并因而导致微粒问题。为避免这样的情况,要不断地清洁相应的石英玻璃表面,这通常是通过用含氟介质特别是氢氟酸蚀刻进行的。清洁工艺不但费时和昂贵,而且还导致石英玻璃被移除和石英玻璃组件壁厚的逐渐降低。石英玻璃组件的使用寿命也受此限制。已知这些材料层能更好地粘附到粗糙表面,从而可以降低所需清洁循环的频率并且因而延长及其昂贵的石英玻璃组件的使用寿命。所需的表面粗糙度是通过机械除去方法例如研磨或喷沙,或者通过使用特殊蚀刻溶液得到的。所述这两类方法都存在缺点。在表面的机械处理中例如会产生裂纹,而这些裂纹接下来会造成与微粒相关的问题。

[0008] 为防止污染,毫无疑问,要使用合成石英玻璃的石英玻璃组件,特别是在半导体的制造中。而这是昂贵的。与其相比便宜一些的替代性选择记载于 DE69806628T2 中,该文献同样公开了用于半导体制造的石英玻璃组件和上述类型的方法。在该文献中建议应该在天然原料的石英玻璃组件上制造合成石英玻璃层,其中所述天然原料的石英玻璃组件预先在单独的方法步骤中制造。为此目的,通过含硅起始化合物在沉积燃烧器中的火焰水解制造

SiO₂ 微粒,和所述微粒被沉积在组件的表面上并立即被玻璃化(vitrified)形成合成石英玻璃的透明、无泡、致密和光滑的表面层。

[0009] 所述表面层通过沉积燃烧器和待涂覆组件表面之间的相对运动形成,层的生长取决于流沉积速率和层的数目。

[0010] 通过这种沉积方法制造表面层,特别是均匀层厚度的重现性制造,是冗长的并且需要大量的设备和大量时间。

[0011] 从多孔生坯(通过浆体浇铸制造)制造光滑透明表面层的另一种方法描述于 DE4440104 C2 中。制造具有 99.9% SiO₂ 化学纯度的 SiO₂ 微粒的含水悬浮液并浇铸到石膏模具中。然后得到的多孔生坯的表面通过氧氢焰局部加热到 1650°C -2200°C 的高温,从而所述不透明的多孔基体材料在近表面区域约 0.5mm 的厚度被转化为透明石英玻璃(=玻璃化)。

[0012] 但是,已经发现使用已知方法不能得到超过 2mm 的层厚度。显然,被玻璃化的透明表面层起到热绝缘体的作用,这使得对位于其下的层进行充分加热更加困难。这个问题不能通过更高的火焰温度解决,因为这导致组件的塑性变形和气态一氧化硅(SiO)的蒸发。

[0013] 因此,本发明的目标是提供一种特别是用于半导体制造的便宜的石英玻璃组件,所述石英玻璃组件的特点在于高纯度和高抗蚀刻性(从而具有长寿命),并且如果可能其不产生任何微粒问题。

[0014] 此外,本发明的目标是提供一种特别是在半导体的制造中在石英玻璃组件上制造 SiO₂ 玻璃物质的方法,所述玻璃物质能够以相对低的成本和以重现性的方式制造并具有任意期望得到的厚度和形状,并取决于其具体设计能实现不同的功能。

[0015] 对于所述方法,起源于上述方法的目标根据本发明被实现,其中制造含有无定形 SiO₂ 微粒的浆体并施加在基体的表面形成浆体层,然后干燥该浆体层并随后玻璃化形成所述 SiO₂ 玻璃物质。

[0016] 在本发明的方法中,通过浆体路线制造石英玻璃基体的涂层。SiO₂ 玻璃物质的体积完全或至少相当程度上由 SiO₂ 形成, SiO₂ 玻璃物质通过浆体方法制造和提供。一个特别的技术挑战是防止在干燥或玻璃化期间浆体层出现任何撕裂-尽管所述层的体积在收缩-也不会将基体石英玻璃置于发生屈服的境地。

[0017] 为此目的,首先制备含水的、均匀的、稳定的并且可浇铸的浆体,所述浆体含有无定形 SiO₂ 微粒。浆体作为“浆体层”施加到基体上并随后被干燥和玻璃化。由于相互作用无定形 SiO₂ 微粒早已稳定浆状和干燥状态的所述浆体层并促进烧结作用,这允许在相对低的温度烧结经干燥的浆体层形成致密的并且无裂纹的 SiO₂ 玻璃物质。

[0018] SiO₂ 微粒由合成制造的 SiO₂ 或由经纯化的天然存在的原材料组成,如上述 DE 4440104 C2 中提及的那样。SiO₂ 微粒的粒径和分布对浆体的流变性质、浆体层的干燥收缩和所得到的 SiO₂ 玻璃物质的表面粗糙度具有影响。例如,使用相当粗颗粒的 SiO₂ 微粒有助于增强特性粘度或者假塑性、降低干燥收缩和增加 SiO₂ 玻璃物质的表面粗糙度。

[0019] 所述浆体层通过在室温、通过加热或通过冷冻干燥除去水分进行干燥。干燥之后浆体层通过加热到高温被玻璃化,这实现了 SiO₂ 微粒的烧结和致密并且无裂纹的不透明、部分不透明和部分透明或完全透明的 SiO₂ 玻璃物质的形成,所述玻璃物质覆盖基体的整个表面或基体的一部分表面。SiO₂ 玻璃物质被构造为平坦的层的形式,或者其采取形成组件

功能部件的形状,例如作为增厚层(thickening)或凸起(bead)。

[0020] 基体是石英玻璃体,其由合成制造的或天然存在的原材料制成。基体的石英玻璃可以是透明的或不透明的(半透明的)。

[0021] 优选地,使用 SiO_2 微粒来形成玻璃物质,微粒的尺寸不超过 $500\ \mu\text{m}$,优选不超过 $100\ \mu\text{m}$,粒径为 $1\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微粒构成最大体积分数。

[0022] 这种等级的 SiO_2 微粒显示出有利的烧结特性和相对低的干燥收缩。已经发现在这样的浆体的情况下,浆体层可以特别容易地干燥和玻璃化并且不形成裂纹。这可能是因为适当地小干燥收缩和因为 SiO_2 微粒相互间的相互作用,这可能甚至导致形成分子 SiO_2 键和促进干燥和烧结。

[0023] 这被浆体的水相的极性本性以及被其中通过湿磨 SiO_2 起始颗粒制造 SiO_2 微粒的步骤所促进。

[0024] 在这里期望的粒径分布通过含水浆体的匀质化过程进行调整, SiO_2 微粒(由相对粗的直径例如为 $200\ \mu\text{m}$ - $5000\ \mu\text{m}$ 的颗粒开始)根据它们的固结(consolidation)度在匀质化过程中被粉碎。在湿磨期间,在浆体内部形成任意尺寸的 SiO_2 微粒,甚至是由于相互作用早已在浆体中形成上述键的微粒,这改进了浆体层的稳定性。

[0025] 干燥 SiO_2 浆体层中方英石的量应该不超过 $1\text{wt}\%$,因为否则在浆体层的玻璃化期间会发生结晶过程,这会导致组件的浪费。

[0026] 基体表面的粗糙化带来对浆体层和由浆体层通过玻璃化制造的致密 SiO_2 玻璃物质的改进的粘附。粗糙化通过机械方式(例如通过研磨或喷沙)或化学方式(通过蚀刻)进行,并且本文中表面应该具有至少 $0.5\ \mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度 R_a 。

[0027] 本身已知的工艺技术,例如喷射、静电辅助喷射、溢流(flooding)、抛掷(flinging)、浸渍、压制、提取和剥离(刀涂法)或铺展,都适用于施加浆体。

[0028] 此外,在玻璃化期间形成裂纹的危险可以通过合适的温度控制被降低。干燥浆体层优选在 1000°C - 1600°C 的最大温度玻璃化,优选 1100°C - 1400°C ,所述最大温度与前述的方法相比是较低的。

[0029] 较低的最大温度防止在玻璃化期间浆体层的外表面区域过快的致密化。由于其绝热作用,这种快速致密化将防止玻璃化锋面的进一步发展,从而导致完全玻璃化或形成厚玻璃化层更加困难。

[0030] 在本发明方法特别优选的变体中,干燥的浆体层在氢气气氛中玻璃化。

[0031] 由于其在石英比例中的高扩散速率,氢特别适用于传热。良好的热传输具有如下效果:在高温和低温之间形成尽可能平坦的温度梯度,其中高温主要在表面而低温主要在 SiO_2 玻璃物质内部或在还未玻璃化的多孔干燥浆体层部分。甚至在低玻璃化温度这也保证了熔化锋面从外部到内部的发展,从而保证浆体层的内部被玻璃化。为此目的,至少 70% 的氢含量就足够了。因此,本发明方法的这种变体特别有利于形成层厚最高达到几毫米范围的完全透明的 SiO_2 玻璃物质。除了氢之外,玻璃化期间的气氛也可以含有例如氮气,优选氮气。

[0032] 但是,因为需要安全措施,所以在氢气中的玻璃化方法相对昂贵。对于其中不透明的或不太厚的透明 SiO_2 玻璃物质就足够的应用,干燥的浆体层也可以在空气中玻璃化。在空气中玻璃化通常得到不透明的 SiO_2 玻璃物质。但是,已经发现,如果基体本身是由透明

石英玻璃组成的,那么浆体层甚至可以在空气中被玻璃化为层厚度最高可达约 4mm 的透明层。在空气中玻璃化不需要任何特殊的安全措施,因而是便宜的。

[0033] 作为对在熔炉中玻璃化的替代性选择,也已发现通过燃烧器火焰玻璃化干燥的浆体层也是可行的。

[0034] 本发明方法的这种变体得到火焰抛光的同样没有裂纹的表面,所述热作用持续较短的时间并且可以容易地被限制到被待玻璃化的 SiO_2 浆体层覆盖的区域,从而可以基本上避免塑性变形。

[0035] 通过使用激光(例如 CO_2 激光)进行玻璃化可以得到同样的有利效果。

[0036] 出人意料地,与通过燃烧器火焰玻璃化的表面相比,通过激光玻璃化的表面显示出相对较少的气泡。这可通过如下事实解释:导致在石英玻璃中形成和引入水或羟基的标准燃烧器气体,例如氧气和氢气,在“激光玻璃化”过程中并不存在或者只以小数量存在。这导致组件抗蚀刻性以及同时小微粒生成的显著改进。

[0037] 如果需要特别大厚度的 SiO_2 玻璃物质,所述层可以通过多次实施本发明的方法来连续增强。例如当 SiO_2 玻璃物质形成为基体的局部增厚层时,有利地可以使用本发明方法的这种变体。

[0038] 基体的这种局部增厚层可以实现很多功能。例如,其可以用于圆柱基体中作为环绕凸起,用于在与配合零件接触时进行固定或密封,或者其可以构造为棒状或管状基体(由其以机械方式形成预定的最终形状,例如球形底座部件或法兰)的末端增厚层。

[0039] 此外,当在浆体中加入钇、铝、氮、碳或它们的化合物形式的掺杂剂时也是可行的。

[0040] 在本发明方法的这种变体中,在 SiO_2 玻璃物质中引入一种或几种在石英玻璃中带来特殊作用(例如着色作用或玻璃结构增强作用)的掺杂剂。例如,在玻璃物质的石英玻璃中加入铝形成 Al_2O_3 ,其增强石英玻璃的抗蚀刻性从而延长石英玻璃部件的使用寿命。在石英玻璃结构中加入氮或碳显示出类似的效果,它们以氮化物或碳化物的形式加入并对玻璃结构产生硬化作用并因而也产生改进的抗蚀刻性。合适的起始物质,例如硅氮烷或硅氧烷,以特别均匀的方式分布在浆体中,在最后得到对玻璃物质的石英玻璃的均匀掺杂。与组件的抗蚀刻性相关的特别有利的效果是通过加入钇取得的,钇在石英玻璃中作为 Y_2O_3 存在。

[0041] 以这种方法制造的 SiO_2 玻璃物质的特点在于对石英玻璃的高粘附性和可以通过改变工艺例如玻璃化温度或加入掺杂剂容易地改变其性质,并且适用于大量的特定应用。用于半导体制造的合适配置将在下面进一步详述。

[0042] 在极端情况下,厚 SiO_2 层是完全透明的并且铺展在整个石英玻璃组件上。但是,在这种情况下,对于将使用的起始材料和对于工艺条件需要特殊的措施。这将在下面进行更详细的描述。

[0043] 因此,根据本发明的方法实现了上述目标,其从开始时在第二位提及的方法开始,其中 SiO_2 微粒是无定形的(通过在液体中湿磨 SiO_2 起始颗粒制备)并且在模具浇铸期间粒径不超过 $500 \mu\text{m}$,粒径在 $1 \mu\text{m}$ – $50 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微粒构成最大体积部分,并且通过在含氢的气氛中加热使生坯致密化。

[0044] 只要需要特别大厚度的透明“ SiO_2 玻璃物质”,就可以使用本发明方法的这个实施方案,其在极端情况下包括石英玻璃组件的整个壁厚。在最后一种情况下,其因而由没有气

孔或具有非常少气孔的自体组成并且通过玻璃化在浆体浇铸方法中得到的生坯制造。使用已知方法,如果要避免生坯的完全熔化,那么甚至在高玻璃化温度下也通常只能从这种生坯得到不透明的和含有气孔的烧结产品。即使使用非常高的温度,也只能在不透明生坯上得到薄的透明表面层,正如上面描述的那样。

[0045] 已经发现,形成厚得多的玻璃化透明层对浆体的起始材料和玻璃化条件都很高的要求。下面将对这些要求进行说明。

[0046] 1. 一方面,根据本发明,生坯的形成需要使用这样的浆体,其中无定形 SiO_2 微粒以如下方式存在:所述 SiO_2 微粒通过在浆体的液体中湿磨 SiO_2 起始颗粒制造并具有粒径不超过 $500\ \mu\text{m}$ 的粒径分布,其中 SiO_2 微粒包括粒径为 $1\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$ 构成最大体积部分的微粒。

[0047] 如上面早已描述的那样,这种等级的 SiO_2 微粒显示出有利的烧结特性。已经发现在这样的浆体的情况下,可以特别容易地干燥和玻璃化并且不形成裂纹,这是因为低干燥收缩和因为 SiO_2 微粒之间的相互作用,这在液相中甚至可能导致形成分子 SiO_2 键和在生坯中“冻结”和促进干燥和烧结。

[0048] SiO_2 微粒由合成制造的 SiO_2 组成或由纯化的和天然存在的原材料组成,如 DE 4440104 C1 中描述的那样。

[0049] 2. 在本发明的方法中,玻璃化在还原条件下通过在含氢的气氛中加热生坯进行。在该过程中生坯被热固结,并且至少表面被完全以 SiO_2 玻璃物质的形式玻璃化。由于氢在石英玻璃中的高扩散速率,氢确保实现在烧结期间在主要在表面的高温和主要在生坯内部的低温之间的快速温度补偿。所得到的特别小的温度梯度促进了熔化锋面从外部到内部的发展,尽管在表面区域的最大温度相对较低(其还没有导致完全的致密烧结)。

[0050] 已经发现,使用这种方法可以实现层厚度最高到 10mm 的层的完全无孔玻璃化。如果要在烧结期间避免结晶,起始材料中方英石的含量应该不超过 1wt% (基于生坯的干物质)。

[0051] 优选地,在模具浇铸期间无定形 SiO_2 微粒的粒径不超过 $50\ \mu\text{m}$ 。更小的微粒的特点在于更高的烧结活性和促进所述层的完全玻璃化。

[0052] 理想地,烧结在纯氢气气氛中进行。特别是由于安全原因(爆炸的危险)在烧结期间氢气含量至少是 70 体积%。

[0053] 除了氢气之外,在玻璃化期间所述气氛还可以含有例如氮气以及优选氦气。至少 70% 的氢含量就足够了。

[0054] 玻璃化温度不超过 1700°C , 优选不超过 1400°C , 并且不会导致近表面区域的“致密烧结”并因此不会导致过早形成作为“热绝缘层”的玻璃化层。低烧结温度是通过上述的起始材料和含氢烧结气氛带来的低温度梯度实现的。

[0055] 对于石英玻璃组件,通过本发明实现了由上述石英玻璃组件开始的上述目标,其中玻璃物质由干燥的含有无定形 SiO_2 微粒的玻璃化浆体物质制造。

[0056] 这样的 SiO_2 玻璃物质通过在基体表面施加含有 SiO_2 微粒的浆体物质,并且接着干燥和玻璃化所述物质得到,如上面针对本发明的方法所作的详细描述。所述 SiO_2 玻璃物质完全地或绝大部分地由 SiO_2 组成, SiO_2 由浆体方法制造并施加,并且覆盖组件的整个表面或只覆盖部分表面。其在组件表面形成平坦层并对组件的几何形状具有贡献,从而形成组件的功能部分,例如增厚层或凸起,其可以用作例如法兰或底座部件。如果需要光滑和致密

的表面,那么这样的表面优选通过火琢 (fire polishing) 得到。

[0057] 以这种方式制造的 SiO_2 玻璃物质的表面使用燃烧器火焰或在熔炉中通过玻璃化在熔融流动中不使用任何工具得到,其特征至少是不含裂纹,并且其可以以化学或机械方式进行加工,例如通过研磨、抛光或喷沙。

[0058] 但是,优选地,所述 SiO_2 玻璃物质形成为具有下述性质的表面:没有任何裂纹和不使用工具成形,并且具有至少 $0.5 \mu\text{m}$ 的平均表面粗糙度 R_a 。

[0059] 玻璃化之后 SiO_2 玻璃物质的表面并不是非常光滑。相反,其带有一定的表面粗糙度。所述表面粗糙度是由于利用本发明方法的其制造方法实现的,而本发明的方法是由于使用含有 SiO_2 微粒的浆体用于形成玻璃物质。依赖于浆体中含有的无定形 SiO_2 微粒的粒径和粒径分布,在玻璃化之后自动得到表面粗糙度,而不需要任何其它措施,例如粗糙化蚀刻方法或机械粗糙化表面处理。

[0060] 本发明组件的“天然”表面粗糙度预先决定了其用于半导体制造中,因为其带来了改进的材料层粘附并因而在所述组件在半导体制造的使用期间导致更小的微粒负载 (particle load)。此外,所述组件使得清洁周期更长,这带来更长的使用寿命。

[0061] 表面粗糙度 R_a 的定义遵照 ENISO4287,并且测量条件遵从 EN ISO4288 (这适用于非周期性表面轮廓的情况)。 SiO_2 玻璃物质的平均表面粗糙度 R_a 至少是 $0.5 \mu\text{m}$,优选至少是 $1.0 \mu\text{m}$ 。

[0062] 当 SiO_2 玻璃物质由具有与基体相关的种类 (species) 特性的材料组成的时是有利的。

[0063] “具有种类特性的材料”在本发明中理解为玻璃物质和基体的 SiO_2 含量之间的差别最多不超过 3wt%,和在存在于玻璃物质或基体石英玻璃中的掺杂剂的存在下,这些掺杂剂以类似的方式影响两者的膨胀系数。这实现了玻璃物质对基体的特别高的粘附性,以及这种复合体特别高的耐热冲击性。

[0064] 所述 SiO_2 玻璃物质可以制成不透明的、部分不透明的和透明的或完全透明的。

[0065] 如果重点在于高密度、无气孔和高抗蚀刻性,那么优选 SiO_2 玻璃物质是完全透明的。

[0066] 相反,如果 SiO_2 玻璃物质用作隔热层,那么具有不透明或至少部分不透明 SiO_2 玻璃物质的本发明石英玻璃组件的实施方案是优选的。不透明的 SiO_2 玻璃物质通常是白色的,反射红外辐射并因此显示出极大的绝热作用。

[0067] 在本发明组件的进一步优选的实施方案中, SiO_2 玻璃物质形成基体的增厚部分。

[0068] 所述增厚的部分例如形成为圆柱基体的凸起或末端部分。处于制造后未经加工的形式或在整饰处理之后,其被赋予给定的功能,例如固定组件。

[0069] 取决于石英玻璃组件的期望用途,当 SiO_2 玻璃物质含有钇、铝、氮、碳或它们的化合物形式的掺杂剂时是有利的。请参考上述针对本发明方法所给出的相应描述。

[0070] 下面参考实施方案和附图更加详细地解释本发明。附图详细地给出

[0071] 图 1 是用于解释根据本发明的方法制造具有 SiO_2 玻璃物质的石英玻璃组件的过程的流程图,所述部件用于半导体制造中;

[0072] 图 2 是根据本发明玻璃化石英玻璃基体上的浆体层和烧结生坯的加热曲线图;

[0073] 图 3 是用于单晶片支架的石英玻璃法兰的示意性截面图,其表面完全由透明 SiO_2

玻璃物质形成 ;和

[0074] 图 4 是用于球形研磨的半成品的示意图。

[0075] 1. 在石英玻璃基体上制备浆体层

[0076] 实施例 1

[0077] 制备均匀的基础浆体。对于 10kg 的基础浆体 (SiO_2 -水浆体), 将 8.2kg 天然原材料的无定形石英玻璃颗粒 (粒径为 $250\ \mu\text{m}$ - $650\ \mu\text{m}$) 与 1.8kg 电导率小于 $3\ \mu\text{S}$ 的去离子水在内衬有石英玻璃容积为约 20 升的转鼓型研磨机中混合。所述石英玻璃颗粒之前在热氯化方法中纯化。要注意, 方英石含量要低于 1wt%。

[0078] 该混合物在滑滚体上在 23rpm 通过石英玻璃研磨球研磨 3 天, 直至得到固体含量为 79% 的均匀基础浆体。在研磨过程期间, 由于 SiO_2 溶解 pH 降低至约 4。

[0079] 向得到的均匀基础浆料中加入粒径约 $5\ \mu\text{m}$ 的其它无定形 SiO_2 颗粒直到固体含量达到 84wt%。混合物在转鼓型研磨机中以 25rpm 速度匀化 12 小时。得到的浆体的固体含量为 84%, 密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。浆体 14 中在研磨石英玻璃颗粒之后得到的 SiO_2 微粒显示的粒径分布的特征是 D_{50} 值为约 $8\ \mu\text{m}$ 和 D_{90} 值为约 $40\ \mu\text{m}$ 。

[0080] 将用于单晶片支架的外径 300 的环形石英玻璃法兰浸入浆体中几秒钟, 其表面已经预先通过化学蚀刻 (深度冷冻) 调整到平均表面粗糙度 R_a 为 $2\ \mu\text{m}$ 。

[0081] 从而在石英玻璃法兰上形成厚度为约 0.35mm 的均匀的封闭浆体层。该浆体层首先在室温干燥约 5 小时, 然后再空气中通过 IR 辐射器干燥。干燥后的浆体层没有裂纹并且平均厚度小于约 0.3mm。

[0082] 对于这种对石英玻璃法兰的平坦施加, 所使用的浆体优选是胀流性 (dilatant) 的。这种浆体的流变学性质, 其称为“胀流性”, 表明其粘度随剪切速率增加。这具有这样的效果, 在取消剪切力以后, 即在将浆体作为浆体层施加到石英玻璃组件以后, 粘度下降, 这有利于形成均匀厚度的浆体层。

[0083] 实施例 2

[0084] 如上面实施例 1 所描述的那样, 制造基础浆体。没有加入粒径约 $5\ \mu\text{m}$ 的其它无定形 SiO_2 颗粒, 相反加入粒径约 $40\ \mu\text{m}$ 的其它无定形 SiO_2 颗粒到均匀的稳定基础浆体中直到固体含量达到 84wt%。混合物在转鼓型研磨机中以 25rpm 速度匀化 12 小时。得到的浆体的固体含量为 84%, 密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。浆体 14 中在研磨石英玻璃颗粒之后得到的 SiO_2 微粒显示的粒径分布的特征是 D_{50} 值为约 $14\ \mu\text{m}$ 和 D_{90} 值为约 $40\ \mu\text{m}$ 。

[0085] 除了无定形 SiO_2 微粒以外, 所述浆体也可以含有用于形成 SiO_2 微粒的前体组分。这些是用在用于制造 SiO_2 的溶胶-凝胶方法中的可水解硅化合物。由于它们的水解性, 这些前体组分在浆体层中形成分子键, 它们带来固结并因而有利于烧结。但是, 另一方面, 在高浓度它们也引起相当大的干燥收缩并可能导致裂纹的形成, 这限制了这些前体组分在浆体中的比例。

[0086] 石英玻璃管的末端, 其表面已经通过化学蚀刻 (深度冷冻) 预先调整为平均表面粗糙度 R_a 为 $2\ \mu\text{m}$, 被浸入浆体中几秒钟, 深度约 3cm。由于该一次性的短浸渍过程, 在石英玻璃管的末端形成厚度约 0.4mm 的封闭浆体层。该浆体层在室温干燥约 10 分钟。所述浸渍和干燥过程重复很多次, 以至在石英玻璃管的末端形成平均厚度约 15mm 的凸起形状增厚层形式的浆体物质。随后在空气中干燥该增厚层。

[0087] 在这种向石英玻璃管的区域方式的施加中,使用的浆体优选是假塑性的。这种浆体的流变学性质,其称为“假塑性”,表明其粘度随剪切速率下降。这具有这样的效果,在取消剪切力以后,即在施加浆体以后,粘度增加,这有利于形成凸起形状的浆体层。

[0088] 2. 浆体层的玻璃化

[0089] 实施例 3

[0090] 以图 2 所示的加热曲线为基础,根据实施例 1 制造和干燥并提供于石英玻璃法兰上的浆体层随后在纯氢气气氛中在烧结熔炉中玻璃化。

[0091] 所述加热曲线包括起始的急剧加热斜线,在这一部分中浆体层被从室温在一个小时内加热到 1000℃ 的较低加热温度。在该较低加热温度浆体层保持 1 小时然后通过第二平坦加热斜线在 4 小时内加热到 1400℃ 的较高加热温度。在该实施方案中,在该较高加热温度的停留时间是 2 小时。在该过程之后,该浆体层被完全玻璃化,透明并且不含气泡。

[0092] 接下来的冷却以 15℃ / 分钟的控制冷却速率在氢气中在熔炉中冷却到 500℃ 的温度,然后在仍旧封闭的熔炉中自然冷却。

[0093] 图 3 以截面图的形式示意性的示出了以这种方式涂覆地石英玻璃法兰。该法兰由透明石英玻璃的环状基体 30 构成,基体 30 在所有的面都被无裂纹并且透明的 SiO₂ 层 31 包围,出于阐述目的, SiO₂ 层 31 在图 3 中用夸大的厚度表示。中心轴用参考数字 32 表示。

[0094] 石英玻璃法兰基体 30 上的 SiO₂ 层 31 具有约 0.2mm 的平均层厚度。其特点在于密度与石英玻璃的密度相应并且在于高抗热冲击性。由于其在烧结熔炉中的最终处理,其具有平均“天然”表面粗糙度 (R_a) 为约 1.2 μm 的无裂纹的表面,该粗糙度纯粹是因为使用含有 SiO₂ 颗粒的浆体制造得到的,即没使用任何进一步的处理。材料层以特别牢固的方式粘附到表面,导致与已知石英玻璃法兰相比清洁周期延长,并因而得到更长的使用寿命。

[0095] 实施例 4

[0096] 如在实施例 1 中所描述的那样,在石英玻璃法兰上形成厚度约 0.35mm 的均匀的封闭浆体层并干燥。然后通过 CO₂ 激光玻璃化该浆体层,其中激光束直径已通过光学装置扩展到约 5mm,并且以光栅形式以 500mm/min 的转换速率在待玻璃化表面引导激光束。激光出口和表面之间的距离恒定保持在 300mm。

[0097] 这得到了无裂纹并且透明的 SiO₂ 层,其特点在于特别低的气泡含量,此外其特征和质量对应于上述图 3 中描述的层 31。

[0098] 实施例 5

[0099] 在石英玻璃管末端的凸起状增厚浆体层,其以实施例 1 为基础制造并干燥,随后通过氧氢燃烧器玻璃化。为此目的,对增厚层进行长时间加热直到得到完全透明的、火焰抛光的并且致密的表面。

[0100] 图 4 通过截面图的形式示出了得到的石英玻璃半成品 40。该半成品 40 用于制造石英玻璃的球形底座部件。为此,在石英玻璃管 41 的末端,其外径为 25mm,壁厚 2mm,提供最大厚度为 15mm 的 SiO₂ 玻璃化增厚层 42,增厚层 42 如前面描述的那样通过使用 SiO₂ 浆体制造。随后,对增厚层 42 进行机械处理并火焰抛光。其特点在于没有裂纹以及与石英玻璃的密度相当的高密度。

[0101] 实施例 6

[0102] 在另一个实施方案中,如在实施例 1 中描述的那样,通过浸渍并随后干燥,在透明

的、合成制造的羟基含量为 250wt ppm 石英玻璃棒上制造浆体层。在干燥后浆体层的厚度是 0.3mm。在熔炉中在空气中进行玻璃化,加热曲线对应于图 2 所示的曲线并在实施例 3 中有更加详细的描述,但区别在于在 1400°C 最大温度的 2 小时保留时间被省略。在达到所述温度以后立即开始冷却。

[0103] 出人意料地,得到的玻璃化 SiO₂ 玻璃物质是完全透明的,并且其平均厚度是 0.2mm,平均粗糙度 R_a 为 1.2 μm。

[0104] 实施例 7

[0105] 以实施例 6 为基础在石英玻璃棒上制造的干燥浆体层被引入烧结熔炉中进行玻璃化并在其中在空气中被玻璃化。

[0106] 加热曲线对应于图 2 所示的曲线并在实施例 3 中有更加详细的描述,但区别在于最大温度不是 1400°C 而是 1050°C。在该温度,涂覆的石英玻璃棒保持 2 小时然后冷却。

[0107] 虽然通过该温度处理所述浆体层被完全烧结并固结,得到的 SiO₂ 玻璃物质显示出约 2.15g/cm³ 的密度,但是基本上仍旧是不透明的。不透明性表现在在 190nm 到 2650nm 之间的波长,直接光谱透射率低于 10%。

[0108] 实施例 8

[0109] 制备由 95wt % SiO₂ 和 5wt % Y₂O₃ 组成的起始颗粒。为此目的,平均粒径为约 200 μm 的纯石英玻璃粉末与平均粒径约 5 μm 的氧化钇粉末混合,粉末混合物在石墨模具中在真空中在电熔炉中熔化。以这种方式制造的掺杂有氧化钇的石英玻璃,如实施例 1 描述的那样,通过湿磨粉碎并加工为固体含量为 79% 的均匀基础浆体。通过加入其它的粒径为约 5 μm 的掺杂有 Y₂O₃ 的石英玻璃颗粒得到 84wt % 的固体含量。

[0110] 如实施例 1 中所描述的那样进一步加工所述混合物,从而浆体中经掺杂的 SiO₂ 微粒显示的粒径分布的特征是 D₅₀ 值为约 8 μm 和 D₉₀ 值为约 40 μm。

[0111] 如实施例 1 中所描述的那样,通过使用所述浆体在法兰上制造厚度约为 35mm 的均匀封闭浆体层并干燥该层。然后将得到的浆体层玻璃化为掺杂有 5wt % Y₂O₃ 的透明石英玻璃层。其特点在于特别高的抗蚀刻气体性。

[0112] 3. 制造并烧结通过浆体浇铸得到的生坯

[0113] 通过烧结根据浆体浇铸方法得到的生坯制造完全玻璃化并且透明的石英玻璃体,现在将参考图 1 的流程图进行更详细地描述。

[0114] 如实施例 1 中所描述的那样,制造石英玻璃颗粒 11 和水 12 的浆体体。此外,以 500wt ppm 的量(基于 SiO₂ 部分)将细分散的 Al₂O₃ 粉末 16 加入到浆体中。混合物 13 在转鼓型研磨机中研磨为固体含量为 82% 的均匀浆体 14。在浆体 14 中研磨之后得到的 SiO₂ 微粒的粒径分布为粒径处于 0.45 μm-50 μm 之间,粒径在 1 μm-10 μm 的 SiO₂ 微粒构成最大体积部分(D₅₀ 值)。向该混合物中额外地加入 16wt % 的甘油(基于剩余的液相),甘油用作针晶生长抑制剂 15,并将混合物匀化 12 小时。匀化以 25rpm 的速度在转鼓型研磨机中进行。

[0115] 然后由该均匀的浆体 14 制备生坯 20。为此目的,将浆体 14 浇铸到真空模制的硅的管状膜模具中,该模具包埋于二氧化碳雪(干冰)中。这导致浆体 14 快速冷冻为外径为 10mm 的棒形式的急冻预制体(blue body)22。甘油的加入帮助形成不含冰针结构(ice needle structures)的均匀结构。将速冻预制体 22 从膜模具中取出并直接以冷冻状态放入

预热至 80℃的强制空气对流干燥箱中,并在该温度在其中干燥数小时。由于从表面连续蒸发和除去水分,因此防止了水分的再冷凝和重复表面冷冻 (superficial freezing) (其将必然导致形成针状结晶并干扰生坯的结构)。

[0116] 然后干燥的生坯 20 在纯氢气气氛中在熔炉中以图 2 中示出的加热曲线为基础进行烧结,在较高加热温度的停留时间是 4 小时 (而不是 2 小时)。

[0117] 因此,完成生坯的完全玻璃化,得到外径为约 10mm 的棒状铸造件 21,该铸造件由透明石英玻璃构成。

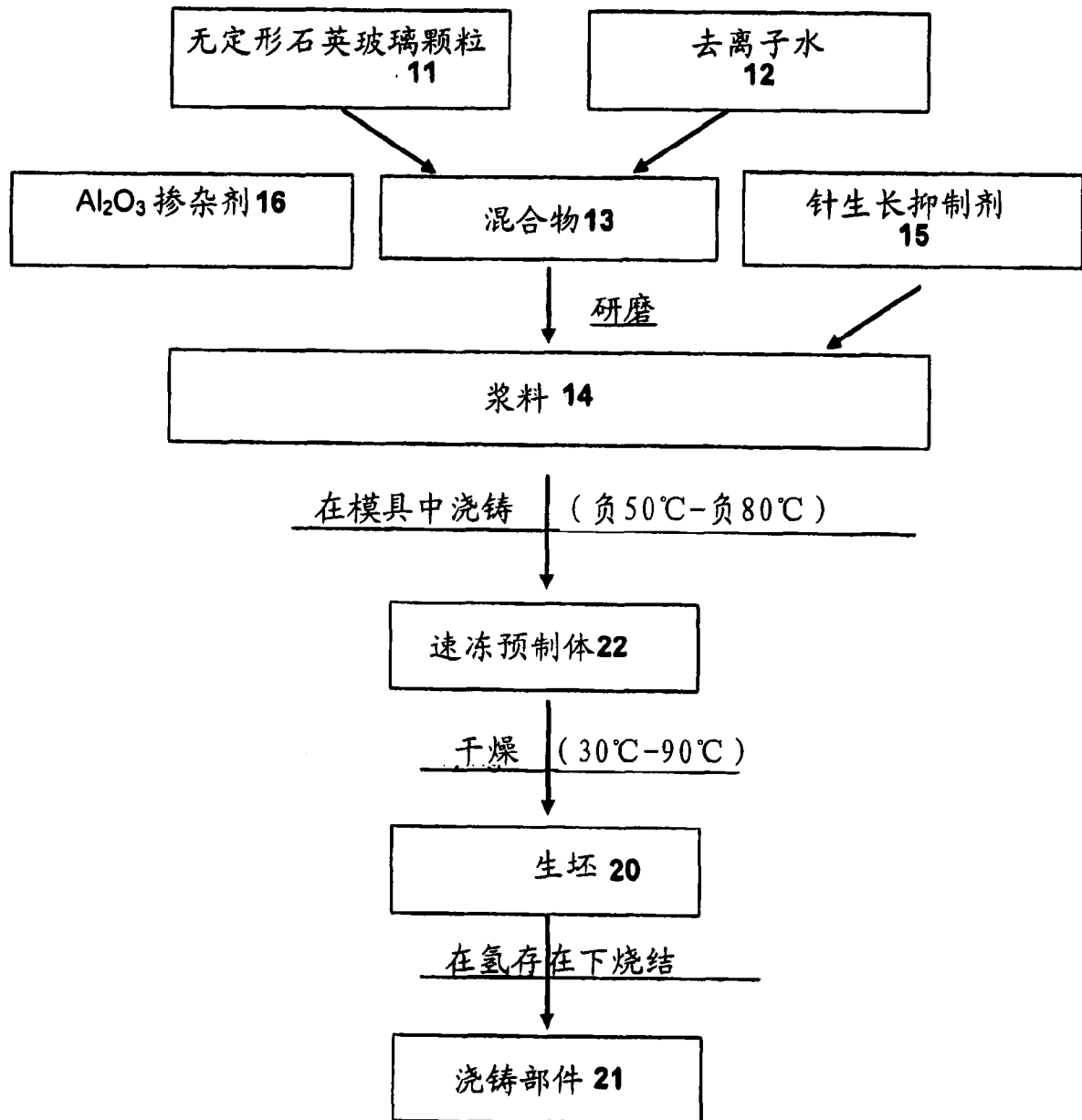


图 1

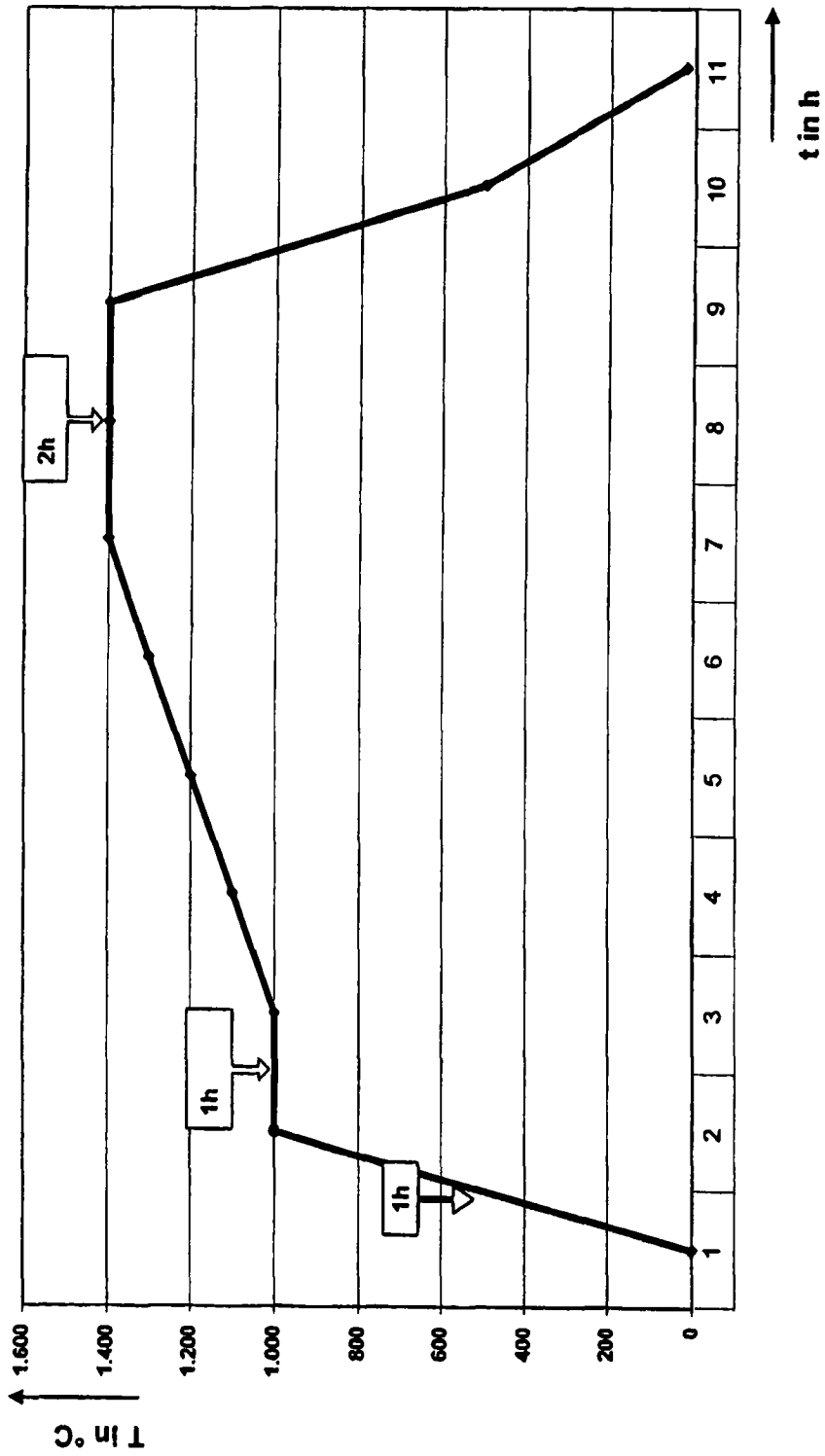


图 2

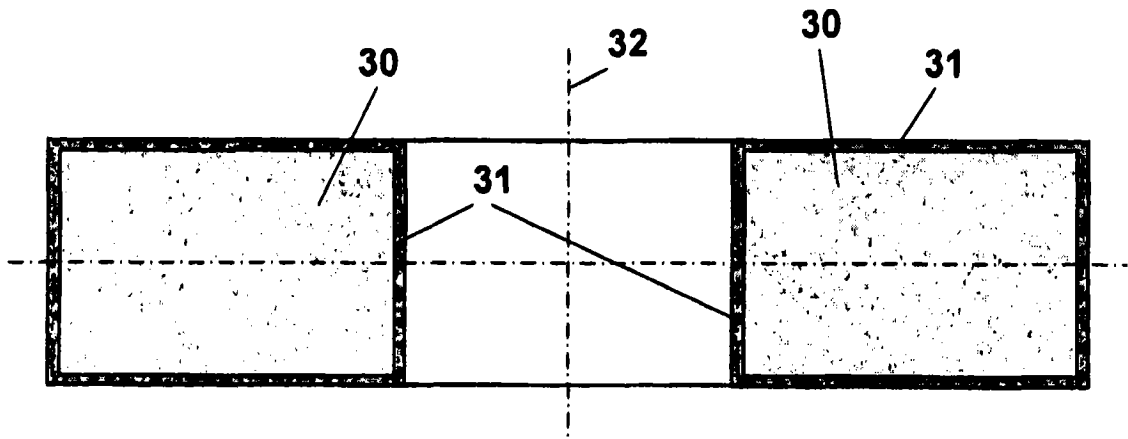


图 3

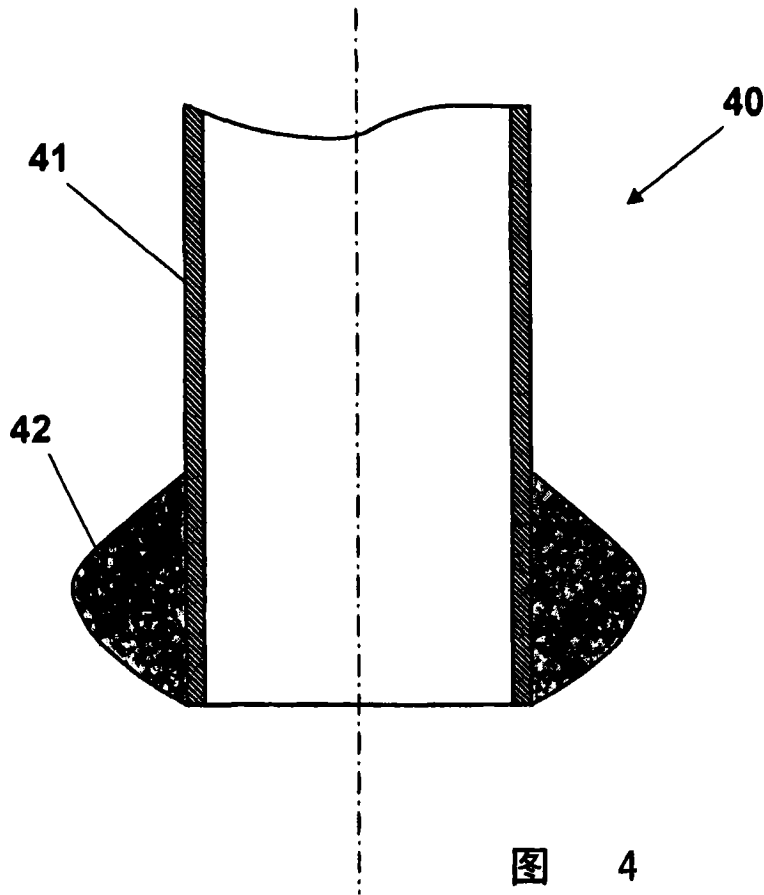


图 4