



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102365243 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080015886. 7

(22) 申请日 2010. 02. 15

(30) 优先权数据

12/391, 750 2009. 02. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/024221 2010. 02. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/098996 EN 2010. 09. 02

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·J·麦金托什

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊

(51) Int. Cl.

C03B 17/06 (2006. 01)

C04B 35/586 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4834926 A, 1989. 05. 30, 说明书全文.

JP 特开平 11-246230 A, 1999. 09. 14, 说明书全文.

CN 1486286 A, 2004. 03. 31, 说明书全文.

US 2008/0202164 A1, 2008. 08. 28, 说明书全文.

审查员 姜旭峰

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

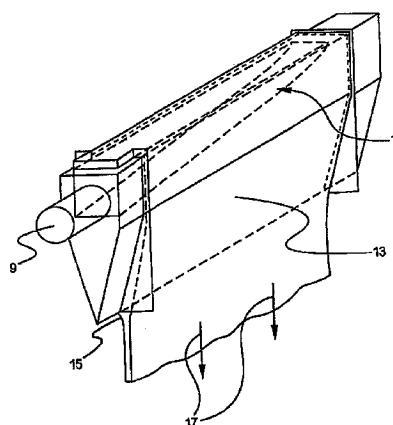
(54) 发明名称

高输送温度等压槽材料

(57) 摘要

本发明提供了用来通过熔合法制造玻璃或玻璃-陶瓷的等压槽 (13)。所述等压槽由氮化硅耐火材料制造, 所述氮化硅耐火材料满足以下条件:

(a) 使用小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂, 在包含小于 0.1 的 pO_2 的气氛中以块状的形式制得, (b) 机械加工成等压槽构造, (c) 在足以形成 SiO_2 层 (31) 的温度下暴露于等于或大于 0.1 的氧气分压一段时间, 所述 SiO_2 层 (31) 基本上仅表现出被动氧化机理。所述 SiO_2 层 (31) 作为保护阻挡层, 在等压槽 (13) 的使用过程中防止氮化硅发生进一步的氧化。所述等压槽 (13) 在使用过程中发生的弯垂小于由锆石组成的等压槽。



1. 一种用来制造玻璃或玻璃-陶瓷的等压槽,其包括主体,所述主体具有适合用于熔合法的结构,所述主体包含满足以下条件的氮化硅耐火材料:

(a) 在等压槽的使用过程中与熔融态的玻璃或玻璃-陶瓷接触,

(b) 与所述熔融玻璃或熔融玻璃-陶瓷相容,使得所述熔融玻璃或熔融玻璃-陶瓷与氮化硅耐火材料的接触不会使得成品玻璃或成品玻璃-陶瓷中的缺陷含量高于 0.1 个缺陷/磅,以及

(c) 在 1250°C 和 1000psi 条件下的挠曲蠕变应变速率小于 1×10^{-6} /小时,

其中:

(i) 所述氮化硅耐火材料使用小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂,在包含小于 0.1 的 pO_2 的气氛中以块状形式制造;

(ii) 将所述块状形式的氮化硅耐火材料机械加工成所述主体;

(iii) 通过以下方式对所述氮化硅耐火材料的机械加工过的块进行处理:使得所述氮化硅耐火材料的机械加工过的块在足以形成基本仅表现被动氧化机理的 SiO_2 层的温度下和时间段内,暴露于等于或大于 0.1 的氧气分压,所述 SiO_2 层作为保护阻挡层,用来在等压槽的使用过程中防止氮化硅的进一步氧化。

2. 如权利要求 1 所述的等压槽,其特征在于,所述步骤 (iii) 中的暴露于氧气分压在高于 1000°C 的温度下进行。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的等压槽,其特征在于,所述氮化硅耐火材料包含至少 85 重量%的 Si_3N_4 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的等压槽,其特征在于,所述氮化硅耐火材料包含至少 36 重量%的 N 和至少 54% 的 Si。

5. 一种用来制造等压槽的方法,所述等压槽具有适于熔合法的构造,该方法依次包括以下步骤:

(a) 提供一个氮化硅耐火材料的块,所述氮化硅耐火材料的块使用小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂,在包含小于 0.1 的 pO_2 的气氛中制造;

(b) 将所述块机械加工成等压槽的结构;

(c) 使得所述机械加工过的块在足以形成基本仅表现被动氧化机理的 SiO_2 层的温度下和时间段内,暴露于等于或大于 0.1 的氧气分压,所述 SiO_2 层作为保护阻挡层,用来在等压槽的使用过程中防止氮化硅的进一步氧化。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述步骤 (c) 中的暴露于氧气的操作在高于 1000°C 的温度下进行。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的方法,其特征在于,所述氮化硅耐火材料包含至少 36 重量%的 N 和至少 54% 的 Si。

8. 一种使用如权利要求 1-4 中任一项所述的等压槽制造玻璃板的方法。

高输送温度等压槽材料

[0001] 本申请要求 2009 年 2 月 24 日提交的美国专利申请第 12/391750 号的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于通过熔合法制造玻璃板的等压槽, 具体来说, 涉及用来减少所述等压槽在使用过程中发生的弯垂的技术。

[0003] 定义

[0004] 在说明书和权利要求书中, 术语“等压槽”表示一种适合在熔合下拉法中作为玻璃成形结构的构造的主体, 而不考虑所述主体的具体形状和结构, 或者主体的成形是否包括等压压制。

[0005] 在说明书和权利要求书中, 术语“氮化硅材料”表示包含至少 34 重量%的 N 和至少 51 重量%的 Si 的耐火材料。

背景技术

[0006] A. 用于平板显示器的玻璃基板

[0007] 平板显示器, 如液晶显示器 (LCD) 的生产商使用玻璃基板同时制造多个显示器, 例如一次制造六个或更多个显示器。基板的宽度限制了在单个基板上可以制造的显示器的数量, 因此更宽的基板就等于生产规模效益的提高。另外, 显示器制造商需要更宽的基板来满足人们对更大尺寸的显示器的需求。

[0008] 另外, 生产商在寻求具有以下性质的玻璃基板: 其能够用于在更高的温度下加工的多晶硅装置 (下文中称作“多晶硅”应用)。具体来说, 人们需要在显示器制造过程中不会发生收缩的高应变点玻璃组合物。这样的玻璃通常需要较高的成形温度, 因此在熔合法中需要改进的成形结构 (等压槽 (isopipe))。

[0009] B. 熔合法

[0010] 熔合法是玻璃制造领域中用来制造玻璃板的一种基础技术。例如参见 Varshneya, Arun K. 的“平板玻璃”, 无机玻璃基础 (Fundamentals of Inorganic Glasses) (学院出版社有限公司 (Academic Press Inc.), 波士顿, 1994), 第 20 章, 第 4.2 节, 第 534-540 页。与浮法和狭缝拉制法之类的本领域已知的其它方法相比, 所述熔合法制得的玻璃板的表面具有优良的平整度和光滑度。因此, 在用于生产如液晶显示器 (LCD) 的平板显示器装置的玻璃基板的制造中, 熔合法变得特别重要。

[0011] Stuart M. Dockerty 的共同转让的美国专利第 3,338,696 号和第 3,682,609 号中的主题是所述熔合法, 具体来说是溢流下拉熔合法, 其内容参考结合入本文中。图 1 显示了这些专利的方法的示意图。如图 1 所示, 该系统包括向收集槽 11 提供熔融玻璃的供料管 9, 所述收集槽 11 在称作“等压槽”的跨越自由空间的耐火体 13 中形成。

[0012] 一旦达到稳态操作, 熔融玻璃从供料管通至收集槽, 然后在堰 19 溢流 (即在收集槽两侧从顶部溢流; 见图 2 和图 3), 由此形成两个玻璃板, 所述玻璃板沿等压槽的外表面向下然后向内流动。两个玻璃板在等压槽的底部或根部 15 汇合, 在此熔合在一起形成单板,

例如厚度约为 700 微米的玻璃板。然后,将该单板输送至拉制设备(图 1 的箭头 17 所示),该设备通过从根部将该板拉离的速率来控制该板的厚度。

[0013] 用施加在等压槽上的垂直温度梯度来控制玻璃的粘度。在等压槽的根部,玻璃粘度通常约为 100-300kP。

[0014] 从图 1 可以看到,最后的玻璃板的外表面在该方法的任何阶段都不与等压槽外表面的任何部分接触。这些表面只与环境气氛接触。形成成品玻璃板的两个半片玻璃板的内表面与等压槽接触,但是这些内表面在等压槽的根部熔合在一起,因此埋没到成品玻璃板体内。以这种方式,成品玻璃板可具有优异的外表面性能。

[0015] 从上文可以清楚地看到,因为等压槽 13 在成形过程中与玻璃直接接触,因此对于熔合法能否成功非常关键。因此,等压槽需要满足严格的化学要求和机械要求,使其寿命不能过短,而且能够输送一定品质的玻璃板产品。例如,等压槽不应被玻璃迅速侵蚀,也不应成为玻璃内缺陷的来源。同时,应当能够在使用的过程中耐受例如 100℃ 的垂直温度梯度,还能够耐受比加热过程中更大的瞬时梯度。另外,在使用温度下由于蠕变造成的弯曲速率应当很低。

[0016] 具体来说,等压槽的尺寸稳定性是非常重要的,这是因为等压槽几何尺寸的变化会影响整个熔合工艺的成功。例如,参见 Overman 的美国专利第 3,437,470 号和日本专利公开第 11-246230 号。

[0017] 很显著的一点是,所述等压槽所使用的条件使其很容易发生尺寸变化。因此,等压槽必须在约等于或高于 1000℃ 的高温下操作。另外,所述等压槽必须在如此的高温下操作,同时要支承着其自身的重量以及从其侧面溢流和在槽 11 内流动的熔融玻璃的重量,还要受到在熔融玻璃下拉的过程中,回馈给等压槽的至少一些张力。根据要制造的玻璃板的宽度,等压槽可具有大于或等于 2 米的未支承长度。目前的商业趋势是希望获得越来越大的玻璃板,因此需要越来越大的等压槽进行成形。对于等压槽跨度约为 13 英尺的情况,预计由锆石(见下文)制造的等压槽的重量超过 15,000 磅。

[0018] C. 锆石等压槽

[0019] 为经受住这些严苛的条件,等压槽 13 通常由耐火材料的等静压块制造(因此称作“等压槽(iso-pipe)”)。具体来说,等静压制的锆石耐火材料,例如美国肯塔基州路易斯威尔的圣戈本舍普罗公司(St.Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky)销售的,已经用来形成等压槽,用于熔合工艺。

[0020] 由于使用锆石等压槽,从两个方面对熔合工艺构成限制。首先,锆石会在接近等压槽的堰的较热的区域溶解到玻璃中,然后在靠近根部的较冷的区域沉淀,形成次级锆石晶体。参见 2003 年 7 月 3 日公开的美国专利公开第 2003/0121287 号,其内容参考结合入本文中。这些晶体可能会被玻璃熔流冲掉,成为玻璃板内的夹杂物。结合入拉制的玻璃中的次级晶体成为可以看到的缺陷。包括这样的缺陷的平板玻璃是不合格的。人们通过以下方式来控制次级锆石沉淀:将堰-根部温差限制在约小于 100℃,从而将需要进行熔合成形的玻璃种类限定在显示器制造商要求的玻璃质量标准,这是因为只有在该温度范围内具有所需粘度性质的玻璃才能使用。不存在次级锆石问题的等压槽材料可以使得成形工艺窗口放大。而放大的操作窗口则有可能提高产率。另外,一些新的玻璃可能需要在更高的温度区间内进行操作,而锆石类可能不再适合于这样的温度区间。

[0021] 其次,因为锆石的高温蠕变特性,可能会使得等压槽的寿命和操作温度范围受到限制。蠕变通常是耐火材料或其他材料在高温下受到应力而发生的物理形状的永久性变化。蠕变用来释放应力,经常造成晶粒边界滑移或材料扩散。发生蠕变的等压槽会在中间发生弯垂,在用于玻璃溢流的堰处发生变形。当堰不再笔直的时候,沿着长度的玻璃熔流分布受到影响,由此使得人们难以进行玻璃板成形,最终无法进行玻璃板成形,因此使得生产过程终结。

[0022] 在高温条件下,锆石分解形成二氧化硅液体和氧化锆。晶粒边界处的二氧化硅液体会加快蠕变速率。因此,在对耐火材料进行烧制的时候,在微结构质量和蠕变性质之间要进行折衷。由于以上讨论的原因,用发生了过高的蠕变变形的等压槽控制的显示器玻璃无法满足均匀厚度的要求,堰的形变会改变等压槽上的质量分布,最终超出常规操作装置的补偿校正能力。

[0023] 因此,虽然人们将锆石看作高性能的耐火材料,但是在实际中,由市售锆石组成的等压槽会出现尺寸变化,限制其有效寿命。

[0024] D. 本征蠕变速率

[0025] 基于上文,人们需要减小任何用于等压槽的材料的本征蠕变速率,以获得以下效果:1) 以便使用更宽的等压槽,2) 将熔合拉制工艺拓展到较高温度的玻璃(例如,更适合于多晶硅显示器制造工艺的较高应变点玻璃),和/或3) 延长等压槽的寿命,从而最大程度缩短工艺停机时间和减少替换成本。

[0026] 分析表明,等压槽的弯垂速率与其长度的四次方成正比,与其高度的平方成反比。如果等压槽长度翻倍(寿命要求和温度能力相同),则需要使得本征蠕变速率减小到十六分之一,或者高度增大到四倍。现有的制造锆石等压槽的工艺(冷等静压制,然后进行烧结)无法使得等压槽的高度增大四倍。因此,现有的等压槽制造技术已经达到或者不久之后即将达到具有合理的使用寿命的锆石等压槽的最大长度。因此,要满足平板显示器制造商对更大的基板的需要,现有技术会造成很大的阻碍。

[0027] 如下文讨论,本发明的等压槽与由市售锆石制造的等压槽相比具有显著改进的蠕变速率,例如可以实现当等压槽长度翻倍的时候,为了进行弥补所需的蠕变速率减小到比十六分之一更低的水平。如下文所述,所述等压槽具有二氧化硅涂层,该涂层适于用来制造用于平板显示器的基板的玻璃组合物。

[0028] 因此,这些等压槽非常适于通过熔合法制造平板玻璃,这是因为此种等压槽解决了由现有耐火材料、特别是由市售锆石制造的等压槽存在的一部分或全部的以下问题:长度、加工温度和/或弯垂问题。通过解决这些问题,可以通过以下方式节约成本,例如:(1) 等压槽寿命更长,所需的重建更少;(2) 扩展工艺窗口,使得产率获得提高;(3) 等压槽形状长期稳定,由此可以降低操作复杂性,特别是对于接近等压槽寿命末期的时候而言;以及/或者(4) 提高对等压槽的玻璃输送温度(约等于或高于 1300℃),由此可以缩短铂输送系统,由此降低材料成本。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明揭示了一种用来制造玻璃或玻璃-陶瓷(例如显示器玻璃或显示器玻璃-陶瓷)的等压槽(13),该等压槽包括主体,所述主体具有适合用于熔合法的构造,所述主体包含氮化硅耐火材料,该氮化硅耐火材料具有以下特性:

[0031] (a) 在等压槽 (13) 的使用过程中与熔融态的玻璃或玻璃 - 陶瓷接触,

[0032] (b) 与所述熔融玻璃或熔融玻璃 - 陶瓷相容,使得所述熔融玻璃或熔融玻璃 - 陶瓷与氮化硅耐火材料的接触不会使得成品玻璃或成品玻璃 - 陶瓷中的缺陷含量高于 0.1 个缺陷 / 磅 (在一个实施方式中,低于 0.01 个缺陷 / 磅;在另一个实施方式中,低于 0.001 个缺陷 / 磅),以及

[0033] (c) 在 1250°C、1000psi 的条件下的挠曲蠕变应变速率 (也称作本征蠕变应变速率) 小于 1×10^{-6} / 小时 (在一个实施方式中,小于 1×10^{-7} / 小时;在另一个实施方式中,小于 1×10^{-8} / 小时),

[0034] 其中:

[0035] (i) 所述氮化硅耐火材料是使用含量小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂 (在一个实施方式中,小于或等于 7 重量%),在 pO_2 小于 0.1 (在一个实施方式中,小于 0.01) 的气氛中,以块状的形式制造的;

[0036] (ii) 将所述块状形式的氮化硅耐火材料机械加工成所述主体;

[0037] (iii) 通过施加以下的条件,对所述机械加工的氮化硅耐火材料块进行处理:施加等于或大于 0.1 的氧气分压 (在一个实施方式中,等于或大于 0.2) 一段时间 (在一个实施方式中,至少 12 小时;在另一个实施方式中,至少 24 小时),采用的温度足以形成基本上只有被动氧化机理的 SiO_2 层 (31) (在一个实施方式中,温度等于或高于 1000°C;在另一个实施方式中,温度约为 1200°C),所述 SiO_2 层 (看作是氮化硅材料的一部分) 在等压槽 (13) 的使用过程中作为保护阻挡层,用来防止氮化硅发生进一步的氧化。

[0038] 本发明揭示了一种用来制造等压槽 (13) 的方法,所述等压槽具有适于熔合法的构造,该方法依次包括以下步骤:

[0039] (a) 提供氮化硅耐火材料块,所述氮化硅耐火材料块是使用含量小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂 (在一个实施方式中,小于或等于 7 重量%),在 pO_2 小于 0.1 (在一个实施方式中,小于 0.01) 的气氛中制造的;

[0040] (b) 将所述块机械加工成等压槽的结构;

[0041] (iii) 对所述机械加工的块施加以下的条件:施加等于或大于 0.1 的氧气分压 (在一个实施方式中,等于或大于 0.2) 一段时间 (在一个实施方式中,至少 12 小时;在另一个实施方式中,至少 24 小时),采用的温度足以形成基本上只有被动氧化机理的 SiO_2 层 (31) (在一个实施方式中,温度等于或高于 1000°C;在另一个实施方式中,温度约为 1200°C),所述 SiO_2 层 (看作是氮化硅材料的一部分) 在等压槽 (13) 的使用过程中作为保护阻挡层,用来防止氮化硅发生进一步的氧化。

[0042] 一种用来减少用来制造玻璃板或玻璃 - 陶瓷板的熔合工艺使用的等压槽 (13) 的弯垂的方法,该方法包括由氮化硅耐火材料形成所述等压槽 (13),所述氮化硅耐火材料满足以下条件:

[0043] (a) 是使用含量小于 10 重量%的一种或多种烧结助剂 (在一个实施方式中,小于或等于 7 重量%),在 pO_2 小于 0.1 (在一个实施方式中,小于 0.01) 的气氛中,以块状的形式制造的;

[0044] (b) 被机械加工成等压槽的结构;

[0045] (iii) 被施加以下的条件:施加等于或大于 0.1 的氧气分压 (在一个实施方式中,

等于或大于 0.2) 一段时间 (在一个实施方式中, 至少 12 小时 ; 在另一个实施方式中, 至少 24 小时), 采用的温度足以形成基本上只有被动氧化机理的 SiO_2 层 (31) (在一个实施方式中, 温度等于或高于 1000°C ; 在另一个实施方式中, 温度约为 1200°C), 所述 SiO_2 层 (看作是氮化硅材料的一部分) 在等压槽 (13) 的使用过程中作为保护阻挡层, 用来防止氮化硅发生进一步的氧化。

[0046] 本发明还包括一种使用上文概括描述和下文具体描述的等压槽制造玻璃板的方法。该方法可以是熔合下拉法。等压槽较高的机械性能导致较佳的工艺稳定性, 可以使用某些玻璃材料形成玻璃板, 而对于使用例如锆石的常规材料制造的等压槽的常规熔合下拉法来说, 这些玻璃材料是不适用的。

[0047] 在以上的概述中使用的附图标记只是为了读者的方便, 并未用来限制本发明的范围, 也不应被理解为对本发明范围的限制。一般而言, 应理解前面的一般性描述和以下的详细描述都只是对本发明的示例, 用来提供理解本发明的性质和特性的总体评述或框架。

[0048] 在以下的详细描述中提出了本发明的附加特征和优点, 对于本领域的技术人员而言, 由所述内容或通过按照本文所述实施本发明而了解, 其中的部分特性和优点将是显而易见的。包括的附图提供了对本发明的进一步理解, 附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。应理解, 在本说明书和附图中揭示的本发明的各种特征可以以任意和所有的组合使用。

[0049] 附图简要说明

[0050] 图 1 是用来在溢流下拉熔合工艺中制造平坦玻璃板的等压槽的代表性结构的示意图。该图并不是用来说明其中所示元件的标尺或相对比例。

[0051] 图 2 和 3 显示通过对氮化硅等压槽的外表面进行成形后处理而制得的二氧化硅保护层 31 的示意图。图 2 显示成形后处理之前的等压槽, 图 3 显示处理之后的等压槽。与图 1 相同, 这些附图并不是用来显示其中元件的标尺或相对比例。具体来说, 为了显示的目的, 保护涂层 31 被放大了。

具体实施方式

[0052] 氮化硅被广泛用作切割装置的材料, 用于涡轮叶片和轴承之类的用途。其也被用于半导体工业。但是, 据申请人所知, 其尚未被用于玻璃制造工业, 在氮化硅与熔融氧化物玻璃相接触的条件下使用。具体来说, 其没有在于熔合下拉法的等压槽的制造条件下使用过。

[0053] 之所以没有采用氮化硅, 基本上是因为人们存在以下偏见: 不应使得非氧化物材料与氧化物玻璃接触。之前, 人们认为这样的接触会对玻璃造成不利影响, 包括在玻璃 / 氮化硅界面处产生气泡, 例如氮气气泡。

[0054] 根据本发明, 以新的视角来审视这个问题, 氮化硅的制造和使用前进行处理的方式对等压槽是否容易形成气泡是很关键的。

[0055] 氮化硅很难烧结。也即是说, 氮化硅通常会在施加高压并且使用烧结助剂的条件 下烧结。施加的压力通常不含氧气, 例如占全部氮化硅大约 95% 的氮化硅是在惰性气氛下形成的。因此, 氮化硅的裸露表面能够与熔融氧化物玻璃反应, 产生氮气, 有可能形成气泡。但是, 根据本发明, 可以通过在含氧气的气氛中对氮化硅进行成形后的处理来克服这一问

题。但是,必须很小心地进行所述成形后处理,否则制得的产物仍然会与氧化物玻璃发生显著的反应。

[0056] 具体来说,当在含氧气的气氛中加热的时候,氮化硅可以进入主动或被动氧化机理。主动机理的特征是初始氮化硅产物的净失重,而被动机理的特征是净增重。主动机理的特征还包括随着时间的推移持续地与氧反应。因此,一旦建立了主动机理,氮化硅可以持续与氧反应,包括通过与熔融玻璃接触获得的氧。

[0057] 与之相对的,被动机理是自发限制的,一旦在氮化硅的表面上形成大约几微米的二氧化硅层,该被动机理就会停止。因此为氮化硅形成了保护阻挡层,使其在与熔融玻璃接触的时候,形成气泡的风险显著降低。

[0058] 究竟是主动机理或被动机理要取决于氮化硅接触氧气的条件,以及氮化硅的组成。主要的变量是温度、氧气压力,一定程度上还取决于时间。具体来说,较高温度和低氧气分压的组合能够促进主动机理,例如温度/ O_2 的组合为 $T > 1600^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} < 0.1$ 。时间变量的重要性较低,但是如果氮化硅长时间接触氧气,则形成的 SiO_2 层会剥落,这使得材料容易发生主动机理。

[0059] 对于组成,包含更多烧结助剂的氮化硅更容易发生主动机理,而包含较少助剂的氮化硅较不易发生主动机理。烧结助剂容易显著降低氮化硅的蠕变性质,因此保持低的烧结助剂含量同时有利于材料的物理性质和化学性质。通常需要使用一些烧结助剂以免需要采用极端的手段使得氮化硅致密化,但是一般来说,烧结助剂的含量应当保持在小于 10 重量%。

[0060] 基于以上所述,本文所述的等压槽使用的氮化硅是在低氧气氛中制造的,例如在惰性气氛中制造的,使得烧结助剂的含量可以保持在低于 10 重量%。然后,将氮化硅机械加工成适合用作等压槽的构造。然后在含氧气氛中,在选定的温度下对所述结构进行处理,以促进被动机理,抑制主动机理(“成形后处理”)。例如,所述机械加工过的氮化硅的成形后处理可以在空气中,在大约 1200°C 的温度下进行至少 24 小时。此时,发现氮化硅的裸露表面上具有厚度通常约大于 2 微米且约小于 50 微米的二氧化硅层。可以通过截取该材料的横截面,用 SEM 进行检测,从而测得该层的厚度。在一些情况下,还可以在氮化硅材料和外部二氧化硅层之间观察到 Si_2N_2O 中间层。

[0061] 在成形后处理之后,等压槽可以与 LCD 玻璃之类的熔融玻璃接触,而且氮气气泡的形成非常少。应当注意,如果需要的话,如果将等压槽设置在其中的马弗炉(muffle)构造成可以产生足够高的温度以进行所述成形后处理的话,该成形后处理可以就在熔合机内原位进行。(本领域已知,为了在使用过程中保护熔融玻璃不受污染以及控制玻璃的温度,等压槽被马弗炉包围,所述马弗炉由耐火材料制造,装有加热元件,用来调节马弗炉内的温度。)

[0062] 应该注意,需要根据想要使用所述氮化硅等压槽成形的具体的玻璃,对用于氮化硅的一种或多种烧结助剂的包装进行选择。例如,氧化铝和氧化钇通常用作氮化硅的烧结助剂。在这两者当中,优选将氧化钇用于各种玻璃,这是因为氧化钇的扩散速率低于氧化铝,与包括 LCD 玻璃在内的大多数常规玻璃的相容性较低,因此其比较不易于与玻璃结合并产生不利的失透现象。

[0063] 可以通过各种方式制造适合用来制造等压槽的氮化硅块,例如长度大于 1.5 米的

块。例如,可以用氮化硅粉末与一种或多种烧结助剂的混合物为原料。如上文所讨论,所述烧结助剂的重量百分数小于或等于 10%,在一些实施方式中,小于或等于 7 重量%。合适的烧结助剂包括二氧化硅、氧化钇、氧化铝、及其组合。

[0064] 在研究氮化硅的氧化性质的时候,Themelin 等描述了一个当氧化钇用作烧结助剂的时候会产生稳定的二氧化硅层的相容性三角形。参见 Themelin 等人的“热等静压制的氮化硅材料的氧化性能 (Oxidation Behavior of a Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride Material)” Journal De Physique IV,第 3 卷,1993 年 12 月,第 881-888 页。该参考文献确定了可以制得处于相容性三角形之内的最终产品的具体温度范围和氧气浓度。使用 Themelin 等人的参考文献中所采用的技术,其它的烧结助剂或助剂的组合也可以获得类似的相容性三角形。

[0065] 在一些情况下,希望初始批料中包含硅源,例如二氧化硅,作为烧结助剂,使得最终的氮化硅材料是富硅的,例如 1 重量%富硅。这些另外的硅有助于在等压槽的使用过程中最大程度减少氮气气泡的形成。

[0066] 可以使用常规的陶瓷加工技术,将粉末状批料成形为适合用来制造等压槽的块。例如,参见 Reed, James S. 的“陶瓷加工原理 (Principles of Ceramics Processing)”,第 2 版,威利国际科学 (Wiley Interscience),纽约,1995。例如,可以通过包括例如单轴压制、等静压制、挤出、粉浆注塑、凝胶浇铸、或者这些工艺的组合,使用所述粉末形成生坯体。具体来说,根据是否适合应用,所述生坯体可以通过等静压制形成,采用低压等静压制形成,或者不采取等静压制。

[0067] 所述生坯体一旦形成,就对其进行烧制,制得具有适合形成等压槽的尺寸的氮化硅块。由于材料中非常牢固的共价键,对于大部分的组合物而言,不会发生在大气空气中的经典烧结。可以通过使用大量的烧结助剂和 / 或极小的粒度,进行准常规烧结,例如较低压力或环境压力烧结。但是,如上文所讨论,过量的烧结助剂会导致最终产品的物理性质降低,对于高温制造的产品尤为如此。还会促进不利的 SiO_2 形成的主动机理。因此,本文所述的氮化硅块的烧制在基本惰性的气氛中进行,即气氛中的 $p\text{O}_2$ 小于 0.1 (例如气氛的 $p\text{O}_2$ 小于 0.01)。烧制可以在 1700-2000℃ 的温度范围进行,但是如果需要的话,也可以采用更高或更低的温度。

[0068] 为了获得高密度,采用压力辅助烧制,例如热压制、烧结 -HIP 或直接 HIP (热等静压制)。即使在这样的情况下,通常还是使用一些烧结助剂,通常为 2-10 摩尔%。它们设计用来在烧结温度和压力形成液体,使得液相烧结。一旦材料是致密的,后处理有可能会影响烧结助剂相的最终物理性质。但是,需要小心地进行热处理,因为热处理可能会造成初步回缩,使得形成的次级玻璃相的晶粒接合和再结晶作用变成三倍。在一些情况下,从氮化硅与熔融玻璃的相互作用以及氮化硅的蠕变性质来说,晶粒边界的结晶化可能是有益的。

[0069] 表 1 显示了通过各种加工途径制造的基于氮化硅的材料的一些例子以及所得的性质。表中使用的缩写如下:RBSN- 反应结合的氮化硅 (例如硅或硅 + 氮化硅的生坯体在 N_2 中进行热处理,从而将 Si 转化为 Si_3N_4);HPSN- 热压制的氮化硅;SSN- 烧结氮化硅;SRBSN- 烧结的反应结合的氮化硅;HIP-SN- 热等静压制的氮化硅;以及 SiAlON - 硅 - 铝 - 氧 - 氮 (Si_3N_4 的一种变体,其中使用足量的氧化铝,以迫使形成显著的固溶体)。表 1 所列的性质的值由“陶瓷 & 玻璃手册 (Ceramics & Glass Handbook)”第 4 卷、第 815 页得到。

[0070] 一旦成形,将氮化硅块机械加工成适合用作熔合工艺中的等压槽的构造。所述等压槽可以由单个氮化硅块构成,或者可以由多个块构成,这些块中的一些或全部都由氮化硅组成。无论选择何种构造,等压槽会有至少一个表面与熔融玻璃接触,该表面由氮化硅组成,在机械加工之后,在氮化硅上形成二氧化硅保护层。如上文所讨论,所述二氧化硅保护层是通过成形后处理形成的,即对机械加工的表面施加以下条件:氧气分压等于或大于 0.1 (例如分压等于或大于 0.2),采用升高的温度,例如温度等于或高于 1,000°C (例如温度约为 1200°C),处理很长的时间,例如在一个实施方式中,至少 12 小时,在另一个实施方式中,至少 24 小时。如上文所讨论,对成形后处理中使用的条件进行选择,以促进被动氧化机理并抑制主动机理,其中被动机理的特征是部件净增重,主动机理是净失重。

[0071] 所述成形后处理可以以离线的方式进行,或者在将等压槽安装在熔合机中之后进行。在任意的情况下,可以通过使用空气作为处理气体,或者制备氧气分压至少为 0.1 的含氧气体混合物,使得机械加工过的表面暴露于氧气,以进行处理。再例如,可以通过使得所述表面暴露于 pO_2 等于或大于 0.1 的加热的流体,例如熔融玻璃,从而进行处理。

[0072] 如上文所述,在历史上,锆石在高温条件下的抗蠕变性使其成为迄今为止对于显示器工业中所采用的基板尺寸和玻璃种类而言很合适的选择。但是,如上文所述,显示器制造商们对更大的基板以及具有更高性能性质的玻璃(具体来说是在显示器制造过程中比较不易由于加热而造成尺寸变化(例如收缩)的玻璃)的需求一直在增长。高应变点玻璃可以提供所需的尺寸稳定性。但是,由于熔合控制法在很窄的粘度范围内操作,在堰处约为 10,000P,在根部约为 300,000P,如果改用高应变点玻璃,则需要等压槽的工作温度升高,以使得高应变点玻璃在堰和根处具有这样的粘度值。

[0073] 由市售锆石制造的等压槽无法耐受这样的较高的温度,同时仍然具有实际的构造(实际高度)和使用寿命。例如,观察到当温度从 1180°C 升高到 1250°C 的时候,市售锆石的本征蠕变速率增大了超过 30 倍(见表 2)。因此,在相同宽度条件下,如果对应变点比现有的玻璃高大约 70°C 的玻璃基板进行熔合成形,则需要等压槽的高度增大 5.3 倍,以维持最低程度的实际寿命。除了锆石蠕变速率的增大以外,由于锆石溶解入玻璃中造成的缺陷数量和尺寸会随着温度的升高而增加。出于这些原因,在实际中不可能使用锆石等压槽对较高应变点的玻璃进行熔合成形。

[0074] 类似的,即使在使用现有的显示器玻璃的温度下,市售的锆石也无法在不造成寿命显著缩短和/或高度显著增大的前提下制造更宽的基板。人们将会显而易见地看到,对于由高应变点玻璃制造的较大的基板,市售锆石的缺点将会更为显著。

[0075] 氮化硅的蠕变性能优于锆石几个数量级。图 2 显示了氮化硅与锆石相比较的优点。表中的数据是产品编号记作 NC132 的热压制的市售 Si_3N_4 材料的数据。数据由以下来源获得:NASA/TM-2000-210026,氮化硅在各种试样-负荷结构下的蠕变(Silicon Nitride Creep Under Various Specimen-Loading Configurations),Sung R. Choi,美国俄亥俄州,布鲁克公园的俄亥俄太空所(Ohio Aerospace Institute, Brook Park, Ohio);Frederic A. Holland,美国俄亥俄州克里夫兰市的格伦研究中心(Glenn Research Center, Cleveland, Ohio),得自 NASA 中心的空间信息(Aerospace Information)7121 标准驱动汉诺威(Standard Drive Hanover),MD 21076。锆石数据和氮化硅数据都是基于弯曲评价测得的挠曲蠕变应变速率。如表中所示,氮化硅样品在温度和应力高于锆石样品的条

件下测试。另外,氮化硅测试样品的长度较短,一般测试较长的时间(一百多个小时)。表 2 示出的数值是测试起始和结束时的稳态蠕变应变速率的平均值。起始蠕变速率高于结束速率,但是用这些数值代替以上报道的平均值不会改变示出的结果。

[0076] 表 2 清楚显示了通过使用氮化硅在蠕变应变速率方面获得的显著改进。将最低应力的氮化硅材料与标准锆石材料相比较,在施加 4 倍应力、测试条件的温度高 120℃的条件下,前者的蠕变应变速率提高三倍。高级的锆石设计用来最大程度减小蠕变速率,但是仍然比氮化硅材料低两个数量级。

[0077] 表 3 对氮化硅和锆石进行进一步的比较。从该表可以看到,氮化硅的分解温度高于锆石,分别为 1900℃和 1625℃,因此可以进行高温操作;氮化硅的密度比锆石低大约 30%,由此在其它的条件全都相同的情况下,可以减小等压槽受到的负荷,而该负荷就是蠕变的根源;氮化硅的室温 MOR 提高了大约 5-6 倍,高温下的 MOR 提高了 > 3-4 倍;氮化硅的断裂韧性提高大约 2-3 倍;氮化硅的热膨胀系数降低大约 20-25%;氮化硅具有更高的热冲击参数,尽管在此情况下, Si_3N_4 和锆石材料采用的测量技术可能不同。该表中的数值得自“陶瓷玻璃手册 (Ceramics and Glasses Handbook)”,第 4 卷. 第 30,191,316,807,808,815 页。应当注意对于给定材料,非氧化物性质可能会发生显著变化,表 3 的值没有显示特别低或高的值,仅仅是参考值。

[0078] 不希望构成任何限制,以下的实施例显示了本发明的实施方式。

[0079] 实施例 1

[0080] 通过以下方式制造氮化硅等压槽:在氮气气氛中,对由氮化硅粉末和小于 10 重量%的烧结助剂组成的生坯体进行加压烧制。烧制的生坯体的长度大于 1.5 米,高度大于 0.25 米,深度大于 0.1 米。将烧制的生坯体机械加工成等压槽结构。将机械加工过的等压槽安装在熔合机中,在空气中加热至 1200℃。等压槽在此温度保持 24 小时,在此期间,在机械加工的表面上形成二氧化硅层,其基本上只表现出被动氧化机理。

[0081] 然后,将等压槽用于熔合工艺,制造玻璃带,然后将玻璃带切割成玻璃板,对其进行精整之后,用作液晶显示器的基板。在升高的温度下,熔融玻璃与等压槽保持接触很长的时间。发现等压槽的表面是与熔融玻璃相容的,使得精整之后的基板的缺陷含量(包括晶体、气泡、其他上部夹杂物和内部夹杂物)小于 0.001 个缺陷/磅。氮化硅材料在 1250℃和 1000psi 条件下的挠曲蠕变应变速率小于 1×10^{-8} /小时,在相同条件下,氮化硅等压槽的弯垂显著小于具有相同尺寸和结构的锆石等压槽。

[0082] 因此,本发明包括例如以下的方面和实施方式:

[0083] 由本文揭示的内容,在不偏离本发明的精神和范围下所做的各种其他修改对于本领域的技术人员而言将是显而易见的。下面的权利要求书的目的是覆盖本文中提出的具体实施方式以及这些实施方式的修改、变化和等同项。

[0084] 表 1

[0085]

	RBSN	HPSN	SSN	SRBSN	HIP-SN	Sialon
%相对密度 [-]	70-88	99-100	95-99	93-99	99-100	97-99

杨氏模量 (GPa)	120-250	310-330	260-320	280-300	—	300
热膨胀 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	3.0	3.2-3.3	2.8-3.5	3.0-3.5	3.0-3.5	3.0-3.7
泊松比 [-]	0.20	0.27	0.25	0.23	0.23	0.23
25°C MOR 强度 (MPa)	150-350	450-1000	600-1200	500-800	600-1200	750-950
1350°C 强度 (MPa)	140-340	250-450	340-550	350-450	350-550	300-550
断裂韧性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1.5-2.8	4.2-7.0	5.0-8.5	5.0-5.5	4.2-7.0	6.0-8.0

[0086] 表 2

[0087]

	温度($^{\circ}\text{C}$)	应力(Mpa)	应力(psi)	应变速率($10^{-6}/$ 小时)
锆石	1180	6.9	1000	1.23
锆石	1250	6.9	1000	45.2
高级锆石	1180	6.9	1000	0.22
Si_3N_4	1300	29	4207	0.00103
Si_3N_4	1300	57	8268	0.00172
Si_3N_4	1300	81	11749	0.0138
Si_3N_4	1300	115	16681	0.0177
Si_3N_4	1300	162	23499	0.0217

[0088] 表 3

	性质	锆石	Si_3N_4
[0089]	熔融/分解($^{\circ}\text{C}$)	1625(分解)	1900
	晶格参数($\text{\AA}$)	a=6.035; c=5.979	a = 7.775; c = 5.16

[0090]

密度(克/厘米 ³)		4.669	3.2-3.5
热膨胀系数(ppm/K)		$\alpha_a=3.2$; $\alpha_c=5.4$; 平 均 值 =4.1	3.0-3.4 (平均值)
弹性模量(GPa)-25°C		199	304
泊松比		0.266	0.25
断裂模量(MPa)	25°C	148	850
	1200°C	103	340-550 (1350 °C)
耐热冲击性(K)		160	700
断裂韧度 MPa*m ^{1/2}			6.1

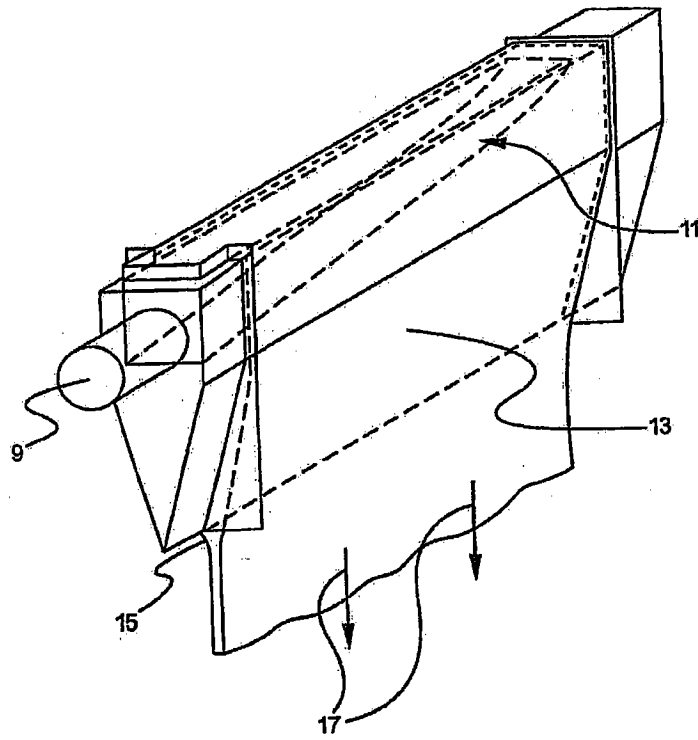


图 1

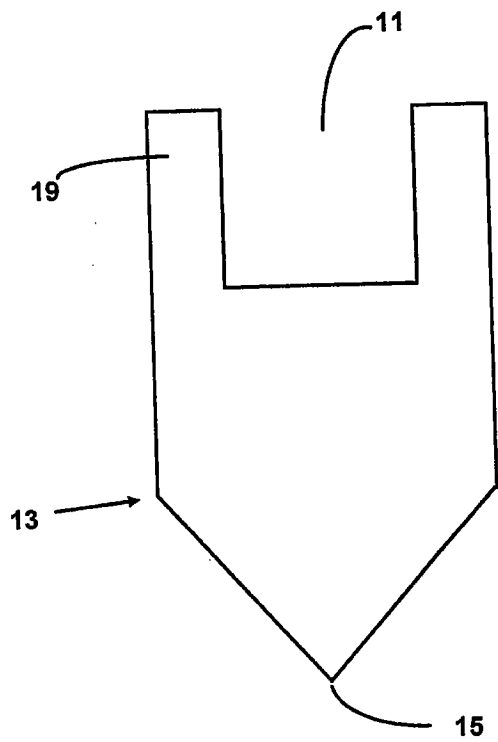


图 2

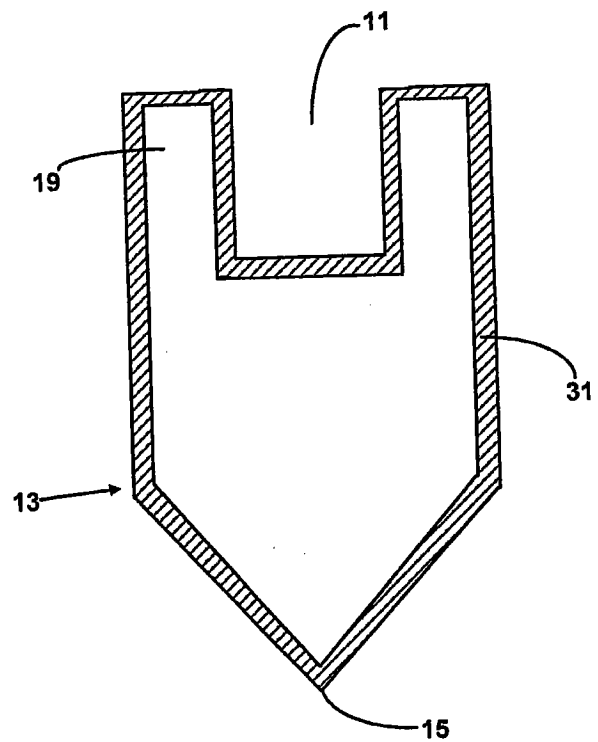


图 3