



(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 I537232 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：100139182

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : C04B35/447 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 美國

61/408,071

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：藍哲思潘拉夫艾爾弗雷德 LANGENSIEPEN, RALPH ALFRED (US)；麥英特西喬瑟夫詹姆士 MCINTOSH, JOSEPH JAMES (US)；堤蒙斯翠西 L TIMMONS, TRACEY L. (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 201000426A

審查人員：唐繁

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 40 頁

(54)名稱

大型磷鉍礦陶瓷塊及製造其之製程

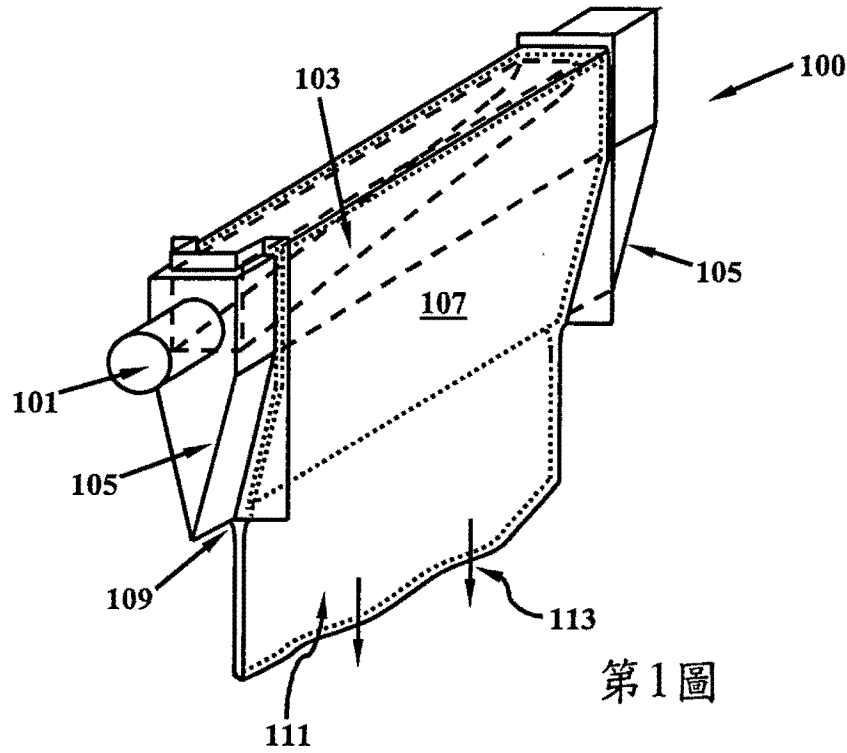
LARGE XENOTIME CERAMIC BLOCK AND PROCESS FOR MAKING SAME

(57)摘要

本發明提供一種基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之陶瓷塊及製造該陶瓷塊之方法，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有長度 LL、寬度 WW 及高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} m^3$ 之體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 85% 的密度，及在 $1250^\circ C$ 及 6.89 MPa 下的蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ 。該方法利用幹法製程，其中藉由使無水的 P_2O_5 與乾燥的 Y_2O_3 粉末反應來合成基於 YPO_4 之起始陶瓷材料。

A ceramic block consisting essentially of substantially homogeneous $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$, where $0.95 \leq x \leq 1.05$, having length LL, a width WW and a height HH, and a volume VV of at least $8 \times 10^{-3} m^3$ essentially free of cracks throughout the volume, a density of at least 85% of the theoretical maximal density of $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ under standard conditions, and a creep rate at $1250^\circ C$ and 6.89 MPa of CR, where $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, and method for making the same. The method utilizes a dry process where the starting YPO_4 -based ceramic material is synthesized by reacting anhydrous P_2O_5 with dry Y_2O_3 powder.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 等靜壓管組件

101 . . . 入口管

103 . . . 成形槽/開放通道

105 . . . 端蓋

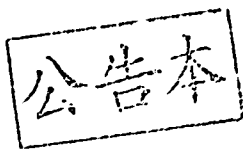
107 . . . 熔融玻璃帶

109 . . . 根部管線/根部

111 . . . 單個玻璃帶

113 . . . 方向

第1圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：100139182

※ 申請日期：2011 年 10 月 27 日

※IPC 分類：

C04B 35/447 (2006.01)

35/626 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

大型磷鉍礦陶瓷塊及製造其之製程

LARGE XENOTIME CERAMIC BLOCK AND PROCESS FOR
MAKING SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之陶瓷塊及製造該陶瓷塊之方法，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有長度 LL、寬度 WW 及高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 之體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 85% 的密度，及在 1250°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ 。該方法利用幹法製程，其中藉由使無水的 P_2O_5 與乾燥的 Y_2O_3 粉末反應來合成基於 YPO_4 之起始陶瓷材料。

三、英文發明摘要：

A ceramic block consisting essentially of substantially homogeneous $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$, where $0.95 \leq x \leq 1.05$, having length LL, a width WW and a height HH, and a volume VV of at least $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ essentially free of cracks throughout the volume, a density of at least 85% of the theoretical maximal density of $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ under standard conditions, and a creep rate at 1250°C and 6.89 MPa of CR, where $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, and method for

making the same. The method utilizes a dry process where the starting YPO_4 -based ceramic material is synthesized by reacting anhydrous P_2O_5 with dry Y_2O_3 powder.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	等靜壓管組件	101	入口管
103	成形槽/開放通道	105	端蓋
107	熔融玻璃帶	109	根部管線/根部
111	單個玻璃帶	113	方向

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

本申請案基於專利法主張於 2010 年 10 月 29 日提出申請的美國臨時申請案第 61/408071 號的優先權權益，該案之內容依賴於本文並以引用方式全部併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於基於 YPO_4 之陶瓷材料及製造此類材料之製程。特定言之，本發明係關於大型基於 YPO_4 之陶瓷塊及製造此類陶瓷塊之製程，其中該等陶瓷塊具有低含量之污染物、高溫下之低蠕變速率。本發明可用於例如製造用於溢流下拉製程中的等靜壓管(isopipe)，其中溢流下拉製程用於製造適合於 LCD 玻璃基板之玻璃片。

【先前技術】

融合下拉法是由美國紐約州康寧市的康寧公司開發的領先精密技術，該技術用於製造適於用作液晶顯示器(liquid crystal display; LCD)玻璃基板以及用於其他光電設備中的薄玻璃片。該製程示意性地圖示於第 1 圖中。將熔融玻璃流引入稱為等靜壓管的成形槽 103 中，成形槽 103 兩端具有端蓋 105 且具有兩個側表面，該等側表面經由與等靜壓管之槽耦合的入口管 101 會聚於稱為根部 109 的管線處。隨後使玻璃熔體溢流等靜壓管之槽的兩個頂表面(稱為溢流堰)，沿著等靜壓管的兩個側表面向下流動而成為兩個熔融玻璃帶 107，該兩個玻璃帶 107 隨後在根部 109 處接合及融合而形成單個玻璃帶

111，隨後將單個玻璃帶 111 沿方向 113 下拉並在根部下方冷卻，以形成具有期望尺寸之玻璃片。在根部下方的區域中，該玻璃帶大體上垂直地向下行進，同時將玻璃帶從黏性狀態拉伸及冷卻至黏彈性狀態，且最終至大體彈性狀態。隨後將彈性玻璃帶切割成個別玻璃片，使玻璃片經受進一步的加工（諸如邊緣修整及拋光），且隨後經包裝並運送至 LCD 面板製造商，以用作 TFT 或者彩色濾光片基板。切割等靜壓管下方之玻璃帶的步驟通常涉及以下步驟：刻劃玻璃帶表面，接著沿著劃線使該玻璃帶彎曲，藉此使離散的玻璃片從玻璃帶中分離出來並轉移至後續步驟。

用於製造玻璃片之融合下拉製程的一個優點是玻璃片的表面品質很高，此是由於該等玻璃片之品質區域僅在大氣中成形，而從不與諸如成形裝備之固體材料接觸。該製程已成功地用於製造具有 3000 mm 寬度及約 0.6 mm 厚度的玻璃片。

在過去十年中，消費性電子產品市場中 LCD 的平均大小穩步增大，而且對較高影像品質的需求亦日益增大。該等現象已推動了對大寬度玻璃基板的需求，且已引起了對玻璃片品質愈來愈嚴格的要求，諸如邊緣翹曲及波紋、薄片翹曲、表面波紋及粗糙度、厚度均勻性以及應力。

等靜壓管位於該溢流下拉製程的中心。該等靜壓管之尺寸及尺寸穩定性對成形玻璃片之尺寸及尺寸穩定性具

有顯著影響。等靜壓管通常由諸如鋁石陶瓷之材料的耐火塊製成。儘管等靜壓管兩端受到支撐，但是等靜壓管中部並不受支撐。在較高的操作溫度下，以及在由等靜壓管及槽內部與表面上的玻璃熔體之重力造成的重負載下，由於稱為蠕變的物理現象，等靜壓管易發生緩慢變形。等靜壓管材料的蠕變速率愈高，在給定時段內等靜壓管可能發生的蠕變愈多。此外，就等靜壓管處理的玻璃熔體而言，期望等靜壓管材料具有穩定性及耐蝕性。儘管已發現鋁石可用於製造用於較小規模生產玻璃片的LCD玻璃基板，但是對於諸如長度超過3000 mm之更大生產規模的等靜壓管而言，鋁石的蠕變速率相對較高。此外，已發現鋁石對一些玻璃組合物的耐蝕性並不理想。

先前曾提出用基於 YPO_4 之陶瓷材料製造等靜壓管。然而，製造基於 YPO_4 之大型陶瓷材料並非為易事。因此仍然需要適合於等靜壓管的基於 YPO_4 之大型陶瓷塊及用於製造該大型陶瓷塊之方法。本發明滿足該需要以及其他需要。

【發明內容】

本文揭示了本發明之若干態樣。應理解，該等態樣可能會或者可能不會互相重疊。因此，一個態樣之部分可能屬於另一態樣之範疇，且反之亦然。

每一態樣以數個實施例說明，該等實施例可依次包括一或更多個特定實施例。應理解，該等實施例可能會或

者可能不會互相重疊。因此，一個實施例之部分或者該實施例之特定實施例可能或者可能不屬於另一實施例或者另一實施例之特定實施例的範疇，且反之亦然。

因此，本發明之第一態樣係關於一種基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之陶瓷塊，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有長度 LL、寬度 WW 及高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 之體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 85% 的密度，以及在 1250°C 及 6.89 MPa (1000 psi) 下的蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 7.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 6.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 5.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 4.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $CR \leq 2.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $1.00 \leq x \leq 1.05$ ，在某些實施例中 $1.00 \leq x \leq 1.03$ ，在某些其他實施例中 $1.00 \leq x \leq 1.02$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $LL \geq 20 \text{ cm}$ ， $WW \geq 20 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 20 \text{ cm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $LL \geq 50 \text{ cm}$ ， $WW \geq 30 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $LL \geq 100 \text{ cm}$ ， $WW \geq 30 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $LL \geq 200 \text{ cm}$ ， $WW \geq 30 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中， $LL \geq 300 \text{ cm}$ ， $WW \geq 30 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊包含重量濃度為 $[Ca]$ 的鈣，其中 $[Ca] \leq 100 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ca] \leq 80 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ca] \leq 50 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ca] \leq 40 \text{ ppm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊包含重量濃度為 $[Zr]$ 的鋯，其中 $[Zr] \leq 50 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Zr] \leq 40 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Zr] \leq 30 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Zr] \leq 20 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Zr] \leq 10 \text{ ppm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊包含重量濃度為 $[Al]$ 的鋁，其中 $[Al] \leq 60 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Al] \leq 50 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Al] \leq 40 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Al] \leq 30 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Al] \leq 20 \text{ ppm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊基本上不含鹼金屬。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊包含重量濃度為 $[Ba]$ 的鋇，其中 $[Ba] \leq 100 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ba] \leq 80 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ba] \leq 50 \text{ ppm}$ ，在某些實施例中 $[Ba] \leq 40 \text{ ppm}$ 。

在本發明之第一態樣的某些實施例中，陶瓷塊基本上不含碳。

本發明之第二態樣係關於一種用於製造基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之陶瓷塊之方法，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有長度 LL、寬度 WW 及高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 95% 的密度，以及 1250°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，該方法包含以下步驟：

(I) 提供 Y_2O_3 乾燥粉末及 P_2O_5 乾燥粉末；

(II) 將 Y_2O_3 粉末與 P_2O_5 粉末混合，以獲得均勻的粉末混合物；

(III) 在第一熔爐中燒結於步驟 (II) 中獲得的粉末混合物，以獲得具有組合物 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 的前驅體陶瓷材料；

(IV) 粉碎於步驟 (III) 中獲得的前驅體陶瓷材料，以獲得複數個顆粒；

(V) 藉由均勻地混合於步驟 (IV) 中獲得的複數個顆粒與有機黏合劑，來形成陶瓷塊之第一生坯，該第一生坯的體積大於 VV；

(VI) 在至少 500 MPa 之壓力下等靜壓成形於步驟 (V) 中獲得的第一生坯，以獲得第二生坯，該第二生坯在標準條件下具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 60% 之一密度；以及

(VII) 在第二熔爐中加熱第二生坯達到至少 1500°C 之溫度。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，該方法在步驟(VII)之後亦包含步驟(VIII)：

(VIII)自陶瓷塊之表面移除在 1.0 cm 範圍內的材料。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，步驟(VII)包含以下步驟：

(VII.1)以不高於 50°C /小時之平均溫度上升速率將熔爐之溫度自 200°C 升高至 1500°C，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 40°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 30°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 20°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 10°C /小時；以及

(VII.2)在大於 1500°C 下維持熔爐之溫度達至少 100 小時，在某些實施例中至少 200 小時，在某些實施例中至少 300 小時，在某些實施例中至少 400 小時，在某些實施例中至少 500 小時。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，在步驟(VII)中，第二熔爐中的熔爐環境為氧化環境，且基本上不含鹼金屬。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，在步驟(I)、(II)及(V)中，避免因 Al、Ba、Ca 及 Zr 造成污染。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，在步驟(V)中，以第二生坯之至多以重量計 5% 的量使用有機黏合劑。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，步驟(V)包含以下步驟：

(V-1)按以下各別量提供以下單獨組分中之複數個顆粒；

(p1)15%-35%之顆粒，該等顆粒的粒徑不高於 45 μm 且中值粒徑為約 2 μm ；

(p2)15%-35%之顆粒，該等顆粒的粒徑不高於 45 μm 且中值粒徑為約 5 μm ；以及

(p3)45%-65%之顆粒，該等顆粒的粒徑為 45 μm 至 100 μm ；

(V-2)將三種組分(p1)、(p2)及(p3)與黏合劑均勻地混合，以獲得混合物；以及

(V-3)自步驟(V-2)獲得的混合物形成第一生坯。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，步驟(IV)包含以下步驟：

(IV-1)將在步驟(III)中獲得的前驅體陶瓷壓成大顆粒；

(IV-2)將自步驟(IV-1)中獲得之大顆粒之至少部分研磨成微粒；以及

(IV-3)使自步驟(IV-2)中獲得的微粒經過磁力分離器，以移除金屬顆粒。

在本發明之第二態樣的某些實施例中，在步驟(I)、(II)、(IV)、(V)及(VII)中，避免所處理材料與含 CaO、含 BaO 或者含 ZrO₂ 的材料直接接觸。

本揭示案之一或更多個實施例及/或態樣具有一或更多個以下優點。第一，可基本上無裂縫地製造大型基於 YPO₄ 之陶瓷塊。第二，由於微量金屬污染物的濃度低，

所以陶瓷塊在高操作溫度下表現出極低階的蠕變速率，此特別有利於製造大型等靜壓管，諸如長度為至少 2000 mm，在某些實施例中為至少 3000 mm 的等靜壓管。第三，由於利用幹法合成方法，所以製成的陶瓷塊可基本上不含水，從而在高溫下產生極佳的蠕變速率。

將在以下詳細描述中闡述本發明之額外特徵及優點，且熟習此項技術者將部分地自該描述顯而易見本發明之額外特徵及優點，或者藉由實踐如本文書面描述及申請專利範圍以及附圖中所描述的本發明可辨識本發明之額外特徵及優點。

應理解，上述的一般描述及以下詳細描述僅為本發明之例示，且意欲提供概述或框架來理解本發明所主張之性質及特性。

包括附圖以提供對本發明之進一步理解，且附圖併入並構成本說明書之一部分。

【實施方式】

除非另有指示，否則在說明書及申請專利範圍中使用的所有數目（諸如表示成分之重量百分數及莫耳百分數的數目、尺寸及某些物理性質值）應被理解為可因所有實例中之術語「約」而修改。亦應理解，說明書及申請專利範圍中使用的精確數值構成了本發明之額外實施例。已作出努力來確保該等實例中所揭示之數值的精確度。然而，任何量測的數值可固有地含有由各別量測技

術中存在之標準差產生的某些誤差。

如本文中所使用，在描述及主張本發明時，不定冠詞「一(a/an)」的使用意謂「至少一個」，而不應限於「有且僅有一個」，除非明確指示與此情形相反。因此，例如提及「一金屬氧化物」包括具有一個、兩個或兩個以上此類金屬氧化物的實施例，除非本文另有清楚地指示。

在本申請案中，術語磷鉍礦、 YPO_4 及 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 可經互換地使用以意謂磷酸鉍材料。基於 YPO_4 之材料為主要包含 YPO_4 的材料，該材料含有或者不含有超過 YPO_4 所需化學計量之過量的 Y_2O_3 或者 P_2O_5 ，且在該材料中可存在其他微量組分。

如本文中所使用，術語 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 意謂包含 Y_2O_3 及 P_2O_5 的磷酸鉍材料，其中 Y_2O_3 與 P_2O_5 的莫耳比為 x 。

在本申請案中，第一熔爐與第二熔爐可為相同的或不同的。

如本文中所使用，給定元素 X 的濃度 $[X]$ (諸如 $[\text{Na}]$) 為按重量計算元素金屬相對於總組合物之濃度。如本文中所使用的所有百分數及 ppm 係按重量計算，除非另有規定。

在 WO03/014032、WO05/081888 及類似專利案中描述了用於製造玻璃片的溢流下拉製程，該等專利案的相關內容以引用方式全部併入本文。

第 1 圖及第 2 圖示意性地圖示正常操作期間的等靜壓管組件 100。該等靜壓管包含上部槽形部分 102 及下部

楔形部分 104，該兩個部分組合形成了單一成形體 100。該槽形部分包含第一內部槽側表面 121、第二內部槽側表面 123 及槽底表面 122，該三個部分共同界定了開放通道（亦稱為「槽」）103，玻璃熔體通常經由開放通道 103 的開口端引入開放通道 103 中。允許玻璃熔體溢流第一槽壁之第一槽頂表面 125 及第二槽壁之第二槽頂表面 127，沿著第一外部槽側表面 129 及第二外部槽側表面 131 向下流動，並且進一步沿著與第一外部槽側表面 129 連接的傾斜第一楔形側表面 133 及與第二外部槽側表面 131 連接的傾斜第二楔形側表面 135 向下流動。在根部 109 處，兩個楔形側表面 133 及 135 接合，兩個玻璃帶熔融以形成單一玻璃帶 111，將單一玻璃帶 111 進一步沿方向 113 下拉，以達到期望厚度、冷卻至彈性狀態，並隨後切割成具有期望大小的個別單片玻璃。為了便於描述，虛擬平面 199 具有與(I)第一槽壁之第一內部槽側表面 121 及(II)第二槽壁之第二內部槽側表面 123 的最小累積距離差，虛擬平面 199 被定義為開放通道（槽）的中心平面。因此，若該開放通道關於穿過槽之中心線的平面對稱，則中心平面將為開放通道之兩側關於該平面對稱的平面。理想地，該槽形部分與該楔形部分皆關於該開放通道之中心平面對稱。在此情形中，中心平面 199 亦將穿過等靜壓管之根部管線 109。

WO06/073841 及 WO09/108298 揭示了基於 YPO_4 之材料及用於製造該等材料之製程，以及此類材料在等靜壓

管中的使用，該兩個專利案之內容以引用方式全部併入本文。該等靜壓管為用於製造玻璃片之溢流下拉製程的中心。因此，對於在長期的生產運動中製造具有一致厚度及厚度變化的玻璃片而言，等靜壓管的幾何穩定性非常重要。因為等靜壓管為通常在高溫下，例如在約 1200°C 下操作達延長時段的細長物件，而等靜壓管僅在端部受到支撐，所以等靜壓管會經受蠕變，亦即由於等靜壓管及等靜壓管所含玻璃熔體之重量造成的幾何變形。對用於製造等靜壓管之耐火材料有嚴格的要求。此類要求完好地記錄於諸如上文提及的 WO06/073841 及 WO09/108298 之先前技術參考文獻中。

大型、連續及單一的陶瓷材料塊在體積各處具有大體均質組合物以及物理性質，該陶瓷材料塊期望被製成單個等靜壓管成形體。迄今為止，尚未報告有體積超過 $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、具有用於等靜壓管的適合組合物及性質的基於 YPO_4 之陶瓷塊。此主要是由於製造具有此類嚴格性質要求，特別是在諸如 1250°C 之高溫下的低蠕變速率的此類大型陶瓷塊方面的困難。假設 YPO_4 是耐火性的，則此類陶瓷塊的製造將必然需要相對長的高溫處理步驟。此外，需要複數個步驟，在該複數個步驟中之每一步驟期間，數個因素將影響陶瓷塊的最終組合物、組合物均質性、污染程度、微觀結構、應力分佈等，因而影響陶瓷塊之最終組合物及性質。

經由廣泛的研發努力，本發明人已成功地製造大型基

於 YPO_4 之陶瓷塊，該等陶瓷塊具有至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 之體積、低含量的污染物，及滿足用於製造大型玻璃片之等靜壓管之要求的性質（特別是在 1250°C 下的蠕變速率）。除此之外，該大型陶瓷塊及製造此類陶瓷塊之製程皆構成了本發明之各種態樣。該陶瓷塊的特徵為在 1250°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率 CR ，其中 $\text{CR} \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 7.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 6.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 5.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 4.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，在某些實施例中 $\text{CR} \leq 2.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ 。

陶瓷塊之化學組合物大體上是均勻的，亦即主要組分 Y_2O_3 及 P_2O_5 大體上均勻地分佈在塊體之全部體積的各處。因此，在某些實施例中，在塊體各處構成該陶瓷塊的材料可基本上包含單相，諸如 YPO_4 相。然而，有可能該材料可包含多相，該多相均大體上均勻地分佈在塊體的內部。例如，除主要的 YPO_4 相外，構成該陶瓷塊的材料可包含大體上均勻地分佈在該 YPO_4 相中之次要的 Y_2O_3 相。如下文所提及的微量雜質，諸如 Al_2O_3 、 BaO 、 B_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 ZrO_2 等，可以各種量存在於塊體內。因為如上文所描述，所存在的雜質濃度通常非常低，所以該等雜質的分佈可能呈現為不規則圖樣。例如，鈉之濃度 $[\text{Na}]$ 在陶瓷塊之表面附近可能較高，而在遠離陶瓷塊之表面的區域中可能較低，此是由於鈉

在熔爐中自表面至中心高溫擴散。

陶瓷塊之化學組合物可用公式 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 來表示，其中 x 為 Y_2O_3 與 P_2O_5 之間的莫耳比，且 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 。因此該材料可為化學計量的 YPO_4 材料，或者該材料可包含過量之 Y_2O_3 或者 P_2O_5 。儘管如此，更有利的為 Y_2O_3 的莫耳量不低於 P_2O_5 ，因此期望 $1.00 \leq x \leq 1.05$ ，在某些實施例中 $1.00 \leq x \leq 1.03$ ，在某些其他實施例中 $1.00 \leq x \leq 1.02$ 。此是因為與等量的 Y_2O_3 相比，過量的 P_2O_5 可更快地降低 YPO_4 之熔融溫度。

陶瓷塊之尺寸可描述為長度 LL 、寬度 WW 及高度 HH 。在某些實施例中，該陶瓷塊有利地具有較大的大小，其中 $LL \geq 20 \text{ cm}$ ， $WW \geq 20 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 20 \text{ cm}$ 。該陶瓷塊可為具有立方體、立方形、球形、橢球形或者其他幾何形狀的全實心塊。該陶瓷塊可採用等靜壓管之形狀，亦即，一個包含相互連接的槽形頂部部分及楔形底部部分的等靜壓管。該陶瓷塊可有利地具有某一形狀，其中 $LL \geq 50 \text{ cm}$ ， $WW \geq 30 \text{ cm}$ ，且 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 。對於更大型等靜壓管而言，陶瓷塊可具有長度 $LL \geq 100 \text{ cm}$ ，在某些實施例中 $LL \geq 200 \text{ cm}$ ，在某些其他實施例中 $LL \geq 300 \text{ cm}$ 。

本發明人進行的廣泛研發努力中的一個有趣發現為本發明之陶瓷體中的低污染物濃度，特別是 $[Ca]$ 、 $[Zr]$ 及 $[Al]$ 。除其他因素之外，此類低含量之污染物使 1250°C 及 6.89 MPa 下的低蠕變速率升高。在某些實施例中，本

發明之陶瓷塊有利地包含鈣，所含鈣的重量濃度為 $[Ca]$ ，其中 $[Ca] \leq 100$ ppm，在某些實施例中 $[Ca] \leq 80$ ppm，在某些實施例中 $[Ca] \leq 50$ ppm，在某些實施例中 $[Ca] \leq 40$ ppm。在某些實施例中，本發明之陶瓷塊有利地包含鋯，所含鋯的重量濃度為 $[Zr]$ ，其中 $[Zr] \leq 50$ ppm，在某些實施例中 $[Zr] \leq 40$ ppm，在某些實施例中 $[Zr] \leq 30$ ppm，在某些實施例中 $[Zr] \leq 20$ ppm，在某些實施例中 $[Zr] \leq 10$ ppm。在某些實施例中，本發明之陶瓷塊有利地包含鋁，所含鋁的重量濃度為 $[Al]$ ，其中 $[Al] \leq 60$ ppm，在某些實施例中 $[Al] \leq 50$ ppm，在某些實施例中 $[Al] \leq 40$ ppm，在某些實施例中 $[Al] \leq 30$ ppm，在某些實施例中 $[Al] \leq 20$ ppm。在某些實施例中，本發明之陶瓷塊有利地包含鋇，所含鋇的重量濃度為 $[Ba]$ ，其中 $[Ba] \leq 100$ ppm，在某些實施例中 $[Ba] \leq 80$ ppm，在某些實施例中 $[Ba] \leq 50$ ppm，在某些實施例中 $[Ba] \leq 40$ ppm。在某些實施例中，本發明之陶瓷塊有利地具有的特徵為 $[Al]$ 、 $[B]$ 、 $[Ba]$ 、 $[Ca]$ 、 $[Fe]$ 、 $[Hf]$ 、 $[K]$ 、 $[Li]$ 、 $[Mg]$ 、 $[Mn]$ 、 $[Na]$ 及 $[Zr]$ 的總量按重量計至多為 500 ppm，在某些實施例中按重量計至多為 400 ppm，在某些其他實施例中按重量計至多為 300 ppm，在某些其他實施例中按重量計至多為 200 ppm，在某些其他實施例中按重量計至多為 100 ppm。因為該製程需要多個步驟、需要處理的材料量大且必須有高溫步驟，所以製造具有此類低含量之污染物的大型基於 YPO_4 之陶瓷體絕非為

易事。另一方面，成功合成具有此類低含量的污染物濃度之陶瓷塊會產生極佳的陶瓷塊性質，特別是在諸如 1250°C 之高溫下、在 6.89 MPa 下的低蠕變速率。

除缺乏金屬污染物之外，在某些實施例中本發明之耐火塊進一步有利地以低含量的碳為特徵。可在藉由燒結製造的任何密緻材料中截留碳，此是因為可能由於材料搬運問題而無意地或者因為在用於製造陶瓷塊的製程中廣泛使用的有機黏合劑而有意地，在燒製之前向材料中引入了有機物質。碳的存在可能影響本發明之陶瓷塊的機械性質，且在陶瓷塊正常使用期間引起非所欲的排氣。

本發明之陶瓷塊可有利地用於處理不含鹼的玻璃材料，該等玻璃材料針對光電設備中之應用，諸如用於 LCD 顯示器的玻璃基板。例如，陶瓷塊可在用於溢流下拉製程的大型等靜壓管內形成，該溢流下拉製程用於製造基於鋁矽玻璃之 LCD 玻璃基板。對於該等應用而言，非常期望陶瓷塊基本上不含鹼金屬離子，因為此類離子對將在玻璃基板上實施的半導體製造製程尤其有害。如本文中所使用的「基本上不含」意謂陶瓷塊包含按重量計至多為 5 ppm 的任何鹼金屬。在某些實施例中，本發明之陶瓷塊有利地包含至多為 3 ppm，甚至更有利地為至多 1 ppm 的任何鹼金屬。

本發明之陶瓷塊有利地呈現出的標稱密度為標準條件（1 個大氣壓，0°C）下 YPO_4 之理論密度的至少 85%，在某些實施例中為至少 87%，在某些實施例中為至少

89%，在某些實施例中為至少 90%，在某些實施例中為至少 93%，在某些實施例中為至少 95%，在某些實施例中為至少 97%。標準條件下 YPO_4 之理論密度通常被認為是 $4.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。陶瓷塊之密度愈高，則陶瓷塊之孔隙率愈低。假設陶瓷塊包含多種晶粒，則預計在晶粒邊界處存在一定程度的孔隙率。晶粒邊界處的孔隙率可顯著地影響陶瓷塊之機械性質，諸如在高溫下的蠕變速率及在室溫下與在高操作溫度下的斷裂模數(modulus of rupture; MOR)。

本發明之陶瓷塊進一步在塊體內的晶粒中呈現出低程度之裂縫。據信，陶瓷塊之微觀結構中高程度之微觀裂縫的存在可減少在操作條件下材料之 MOR 及蠕變速率。在負載及應力下，此類微觀裂縫可擴散至臨界尺寸，從而導致材料破損。

本發明之陶瓷塊進一步以低含水量為特徵。本發明之陶瓷塊中水可具有各種形式，例如以 H_2O 形式存在而截留於晶粒邊界處的自由水，或者以 OH 形式鍵結至材料及/或晶粒之表面或塊體。在不受特定理論約束的情況下，據信，材料塊體內部水的存在可導致微觀裂縫形成及微觀裂縫在高操作溫度下之擴散。因此，在某些實施例中期望陶瓷塊中總含 H_2O 量按重量計為至多 300 ppm，在某些其他實施例中按重量計為至多 200 ppm，在某些其他實施例中按重量計為至多 100 ppm，在某些其他實施例中按重量計為至多 50 ppm。

本發明之陶瓷塊具有上文列舉的有利組合物及性質，藉由仔細控制本發明之合成法可製造本發明之陶瓷塊。據信，此類大型、高純度、高效能的陶瓷材料實際上不可能存在，且因此該陶瓷材料必須經合成。如上文所提及的，由於 YPO_4 之高熔點，在製造本發明之陶瓷塊時，高溫步驟將不可避免。另一方面，由於 YPO_4 之高熔點，藉由如通常在形成玻璃材料及一些晶體材料中所使用的一般將前驅體材料熔融成流體並接著冷卻來直接形成此類大型陶瓷塊將是不切實際的。因此，本發明利用燒結法，亦即藉由加熱複數個密集前驅體顆粒，該等顆粒意欲最終組成含有多種晶粒的緻密陶瓷體。

如上文所提及的，在本發明之陶瓷塊中大量 H_2O 的存在可導致受損的機械性質。因此，本發明之用於製造大型陶瓷塊的合成方法包括使用「幹法」合成方法形成前驅體陶瓷材料的第一步驟，亦即藉由使期望量之無水的 P_2O_5 與乾燥的 Y_2O_3 反應，以形成具有期望的最終組合物的前驅體材料。應理解，在第一步驟的反應期間，為了加快反應，期望將反應物加熱至高溫，諸如至少 300°C ，在某些實施例中至少 400°C ，在某些其他實施例中至少 500°C ，在某些其他實施例中至少 600°C 。為了減少 P_2O_5 的揮發性損失，期望將兩種粉末緊密混合以在加熱至高溫前形成大體上均質的混合物，且該反應在基本上封閉的容器內進行以防止 P_2O_5 氣體洩漏。此外，由於 P_2O_5 的極高吸濕性，故期望在大體上乾燥的氣氛中處理

P_2O_5 ，且 P_2O_5 暴露於周圍環境僅限於根據需要的儘可能短的時間。爲了實現低含量之金屬污染物，期望 Y_2O_3 及 P_2O_5 之原材料儘可能純淨，且該兩種原材料的處理過程中不引入非所欲的金屬。此需要使用非常潔淨的容器，該等容器由即使在高反應溫度下亦大體上不與 Y_2O_3 及 P_2O_5 反應的材料製成。

本發明人使用各種方法來執行大型基於 YPO_4 之陶瓷塊的合成，該等方法包括使用由「濕法」合成方法製成的前驅體 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 顆粒，亦即藉由使 Y_2O_3 或 Y_2O_3 的前驅體材料（諸如 $Y(OH)_3$ ）與液體 H_3PO_4 或 H_3PO_4 之溶液反應來獲得前驅體陶瓷材料。所有其他條件相同的情況下，即使使用非常純的原材料及仔細地控制原材料之處理來避免引入污染物，但是使用濕法合成方法仍然無法成功地製造在 $1250^\circ C$ 下具有低階蠕變速率且基本上沒有可見裂縫的大型基於 YPO_4 之陶瓷塊。在不受特定理論約束的情況下，本發明人相信「濕法」合成方法失敗的原因部分在於向前驅體陶瓷材料顆粒中引入了大量的水，而水對燒結後陶瓷塊的最終性質是有害的。

在完成步驟(III)中的燒結後， Y_2O_3 與 P_2O_5 原材料大體上完全反應，以形成網狀材料，其中該兩種組分大體上均勻地分佈於前驅體材料的各處。然而，此類前驅體材料通常不具有用於等靜壓管所需要的孔隙率及機械性質。因此需要進行後續步驟(IV)、(V)、(VI)及(VII)。

爲了獲得呈現出低含量之金屬污染物的本發明之最終

陶瓷塊，期望在步驟(I)、(II)、(IV)、(V)及(VII)中，避免使進行處理的材料與含 Al_2O_3 、含 CaO 、含 BaO 或含 ZrO_2 的材料直接接觸。

因此，例如，在步驟(IV)中，當將前驅體陶瓷材料粉碎以製成顆粒時，期望使用不含 Al_2O_3 、 CaO 及 BaO 的研磨介質。

通常將在步驟(IV)中製成的粉碎後的顆粒分成具有不同平均粒徑的多個部分，該等部分經或者不經進一步分離、研磨，在步驟(V)中將該等顆粒按不同量混合，以獲得具有期望顆粒堆積、顆粒密度及生坯強度的第一生坯。

爲了獲得可承受後續處理的第一生坯之強度，通常使用有機黏合劑。此類有機黏合劑可包括例如聚(甲基)丙烯酸酯、甲基纖維素(METHOCEL)等等。如上文所提及的，在生坯中使用有機黏合劑可在最終陶瓷塊中產生殘餘量的碳，該殘餘量的碳對最終燒結步驟(VII)及陶瓷塊之最終機械性質可能是有害的。因此，期望步驟(V)中使用的黏合劑的總量按重量計至多為第一生坯的 5%，在某些實施例中至多為 3%，在某些其他實施例中至多為 2%，在某些其他實施例中至多為 1%。

據發現，步驟(VI)中形成的第二生坯之標稱密度會影響步驟(VII)完成後的陶瓷塊之最終標稱密度，並因而影響陶瓷塊之機械性質。期望第二生坯之密度為標準條件下 YPO_4 晶體之理論密度的至少 60%，在某些實施例中為至少 63%，在某些其他實施例中為至少 65%，在某些

其他實施例中為至多 67%，在某些其他實施例中為至少 69%，在某些其他實施例中為至少 70%。

在步驟(V)及步驟(VI)中緊密堆積的顆粒需要達到第一生坯及第二生坯的高標稱密度。為了實現緊密堆積，期望顆粒具有促進顆粒堆積的細微性分佈。為此，在步驟(V)中，該等顆粒可包含以下組分：

(p1)15%-35%之顆粒，該等顆粒的粒徑不高於 45 μm 且中值粒徑為約 2 μm ；

(p2)15%-35%之顆粒，該等顆粒的粒徑不高於 45 μm 且中值粒徑為約 5 μm ；以及

(p3)45%-65%之顆粒，該等顆粒的粒徑為 45 μm 至 100 μm 。

在示例性製程中，使用金屬板將前驅體陶瓷材料之大型塊體粉碎成大顆粒，且隨後將顆粒篩分為三個部分，其中第一部分的粒徑不低於 100 μm ，第二部分的粒徑不高於 100 μm 但不低於 45 μm ，且第三部分的粒徑不高於 45 μm 。第二部分被用作上文所述的 p3。第三部分隨後被分成兩個子部分（子部分 I 及子部分 II）。子部分 I 進一步研磨至具有 2 μm 之中值粒徑，並用作 p1；且子部分 II 進一步研磨至具有 5 μm 之中值粒徑，並用作 p2。以上細粒組分 p1、中等顆粒組分 p2 及粗粒組分 p3 的存在與數量可確保步驟(VI)中顆粒大體上緊密堆積。此外，此分佈將產生最終陶瓷塊中合意的晶粒粒徑分佈，此晶粒粒徑分佈為所欲 MOR 及蠕變速率以及等靜壓管之

其他機械性質所期望的。

隨後將具有期望粒徑分佈及數量的顆粒與黏合劑材料互相充分及均勻地混合，放入可撓袋（可對該可撓袋抽真空並搖晃以使顆粒壓實）中，並隨後密封以用於步驟(VI)中之等靜壓成形。

在步驟(VI)中，第一生坯經受高壓等靜壓成形製程。除了別的因素外，該步驟的目的包括使第一生坯緻密化以獲得具有高標稱密度的第二生坯，並實現第二生坯中各處的各向同性密度分佈。第二生坯之各向異性的密度分佈對最終陶瓷塊之最終性質將是有害的，而最終陶瓷塊之各向同性的密度分佈亦將使最終陶瓷塊非常期望的。等靜壓成形過程通常在稱為等靜壓器的機器中執行，該等靜壓器包含容器及可壓縮至高達 124 MPa (18000 psi) 的流體。隨後將密封袋中的第一生坯放入流體中，且從各方向加壓至至少 50 MPa 之壓力，在某些實施例中至少 80 MPa，在某些其他實施例中至少 100 MPa，在某些其他實施例中至少 120 MPa。

最終燒結步驟(VII)的溫度輪廓顯著地影響陶瓷塊之最終性質及組合物。若溫度升高過快，則自第二生坯之表面至核心將產生高熱梯度，使得在步驟(VII)結束前產生相當大的熱應力，該熱應力可使第二生坯破裂。此外，過於急劇上升的溫度曲線可能導致非所欲的表面附近小孔的早期階段閉合、導致陶瓷體內部水、碳、一氧化碳及二氧化碳的截留、產生非所欲性質及/或由於該等氣體

物質壓力增大而造成的隨後階段的破裂。因此，期望步驟(VII)包含以下步驟：

(VII.1)以不高於 50°C /小時的平均溫度上升速率將熔爐之溫度自 200°C 升高至 1500°C ，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 40°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 30°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 20°C /小時，在某些實施例中平均溫度上升速率不高於 10°C /小時；以及

(VII.2)在大於 1500°C 下維持熔爐之溫度達至少 100 小時，在某些實施例中至少 200 小時，在某些實施例中至少 300 小時，在某些實施例中至少 400 小時，在某些實施例中至少 500 小時。

因此，在步驟(VII.1)中，由於緩慢的溫度上升速率，第二生坯自表面至核心經受較低的溫度梯度，且此緩慢的溫度上升速率允許經由緩慢閉合的開放小孔排氣，從而減少水及碳基污染物之截留以及由於熱梯度造成破裂的機率。為了大體上完全地移除有機材料，期望至少在步驟(VII)之初始階段中，燒結在氧化環境（諸如空氣）中進行，以便有機材料可大體上完全地被氧化並在生坯完全凝固之前自生坯的塊體中移除有機材料。

在最終燒結步驟期間，藉由消除孔隙率來緻密化第二生坯。此類緻密化藉由體積之減少，亦即收縮來顯現。第二生坯之標稱密度愈高，在燒結步驟結束以達到陶瓷塊之給定最終密度時，第二生坯的總收縮率愈低。收縮

的初始速度主要由生坯之溫度決定。初始溫度愈高，第二生坯可觀察到的收縮速度將愈快。然而，初始的熔爐溫度愈高，愈可能產生第二生坯自表面至核心的大溫度梯度。如上文所提及的，緩慢的溫度上升速率，特別是在燒結步驟的開始階段，有利於減少有害的熱梯度，並減少第二生坯之初始收縮速度。因此，收縮量及收縮速度兩者可影響陶瓷塊之最終孔隙率、密度及性質。

爲了調節第二生坯在燒結期間的收縮率（對於大型第二生坯而言收縮率可非常顯著），期望第二生坯位於具有或者不具有固定軸之分離輓的設置上。因此，當第二生坯之表面由於塊體收縮而移動時，輓將會滾動以調節表面之移動，藉此減少施加於生坯上的阻力及摩擦力，以允許在不受非所欲外部干擾的情況下完成緻密化。如上文所提及的，在燒結步驟期間，期望第二生坯不與含有污染物的材料發生直接接觸。為此，輓可用例如鉑層覆蓋作為障壁，防止污染物偏移到輓表面。通常，為了避免形成裂縫並獲得合意的蠕變速率及其他機械性質，在第二生坯之加熱過程的第一個 100 小時期間，在大體垂直於重力向量之方向上第二生坯的初始線性收縮速度有利地控制為小於 10 毫米/小時，在某些實施例中小於 8 毫米/小時，在某些其他實施例中小於 5 毫米/小時，在某些其他實施例中小於 3 毫米/小時，以使第二生坯的溫度自 200°C 升高至 1500°C。此外，在第二生坯之加熱過程的第一個 100 小時期間，在大體垂直於重力向量之方

向上第二生坯的初始線性收縮速度有利地控制為小於 5%/小時，在某些實施例中為小於 4%/小時，在某些其他實施例中為小於 3%/小時，在某些其他實施例中為小於 2%/小時，以使第二生坯的溫度自 200°C 升高至 1500°C。

由於本發明之陶瓷塊使用的陶瓷材料之耐火性，故期望在步驟(VII)中，將第二生坯保持在高於 1600°C 的溫度達至少 24 小時之時段，在某些實施例中至少 72 小時，在某些實施例中至少 144 小時，在某些其他實施例中至少 240 小時，在某些其他實施例中至少 360 小時，且在某些其他實施例中至少 480 小時，以允許完成緻密化並獲得期望的最終密度。

在燒結步驟(VII)結束時，在第二生坯已大體上完全緻密化後，使第二生坯以低冷卻速率冷卻，例如以不高於 200°C /小時的冷卻速率自 1600°C 冷卻至 200°C，在某些實施例中有利地不高於 100°C /小時，在某些其他實施例中有利地不高於 50°C /小時，在某些其他實施例中有利地不高於 10°C /小時，以便冷卻不會引起陶瓷塊塊體內部相當大的熱梯度，而相當大的熱梯度可導致破裂。亦期望在冷卻至室溫後，可移除具有 1 cm，或者 2 cm，或者甚至 3 cm 之深度的陶瓷塊之表層，因為表層可能包含不相稱地高含量之鹼金屬，諸如鈉、鉀等等。

將藉由以下非限制性實例及比較實例來進一步說明本發明。

實例

複數個基於 YPO_4 之陶瓷棒經製造及特性化為具有性質。以化學計量批料製備的所有實例被認為是具有與化學計量的 YPO_4 相等或者相近的化學組合物。實例 7 及實例 8 藉由幹法製程，使用無水的 P_2O_5 及 Y_2O_3 作為原材料來製造，以用於合成前驅體陶瓷材料。實例 1、2、3、4、5、6、9 及 10 藉由使用濕法製程來製造，亦即使用 Y_2O_3 及 H_3PO_4 作為原材料，以用於合成前驅體陶瓷材料。

隨後分別量測該等棒在 1180°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率 (CR)，及在 1250°C 及 6.89 MPa 下的 CR。該等蠕變速率之資料報告在以下表 I 內。

表 I

實例編號		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CR @ 1180 $^\circ\text{C}$ ($\times 10^{-7}$ 小時 ⁻¹)	系 列 1	2.82	2.62	2.99	1.82	2.41	3.13	0.918	1.03	4.13	5.83
	系 列 2	3.07	4.67	4.32	3.76	3.65	3.96	0.899	0.853	4.27	6.69
	平 均 值	2.94	3.64	3.66	2.79	3.03	3.54	0.908	0.942	4.20	6.26
CR @ 1250°C ($\times 10^{-7}$ 小時 ⁻¹)		11.1	14.1	12.3	9.38	7.39	10.8	1.69	1.21	37.4	38.0

進一步量測該等棒中金屬污染物的濃度。結果報告於以下表 II 中。

表 II

实例編號	[Al]	[B]	[Ba]	[Ca]	[Fe]	[Hf]	[K]	[Li]	[Mg]	[Mn]	[Na]	[Zr]
1	75	5	3	130	67	0.6	<5	2	12	<1	11	30
2	60	2	3	120	71	2	<5	2	13	<1	4	80
3	53	2	3	100	64	1	<5	2	19	<1	6	42
4	54	2	4	110	66	3.5	<5	2	14	<1	4	130
5	66	<1	2	130	77	0.6	<5	3	13	<1	14	29
6	79	<1	4	140	31	1.9	<5	3	15	<1	29	95
7	19	<1	<1	10	18	0.5	<5	3	3	<1	4	29
8	20	<1	<1	11	<1	0.1	<5	2	3	<1	7	9
9	87	<1	6	140	95	7.5	<5	2	28	<1	26	350
10	200	<1	2	120	32	9.9	<5	1	35	<1	21	450

很顯然，本發明之實例 7 及實例 8 兩者呈現在 1180°C 與 1250°C 下最低階蠕變速率，以及最低階之 [Al]、[Ba]、[Ca]、[Mg] 及 [Zr]。第 3 圖為圖示 1180°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率與污染物 [Al]+[B]+[Ba]+[Ca]+[Fe]+[Hf]+[K]+[Li]+[Mg]+[Mn]+[Na]+[Zr] 的濃度總量之間關係的圖式。垂直軸上圖示該等金屬之濃度總量，而水準軸上圖示 1180°C 下的蠕變速率。本圖清晰地圖示了蠕變速率與該等污染物之濃度總

量強烈地正相關。在第 4 圖中，對應於該等實例的 [Ca] 及 [Zr] 與 1180°C 下的蠕變速率之間的關係以曲線 401 圖示，且左側垂直軸圖示 [Ca] 的影響，且曲線 403 及右側垂直軸圖示 [Zr] 的影響。在第 3 圖及第 4 圖中具有最低蠕變速率的資料點對應於以上描述的實例 7 及實例 8。

基於以上知識，根據本發明之數個額外實例，亦即使用「幹法」方法來合成前驅體陶瓷材料但是具有略有不同的顆粒細微性分佈，以用於製造第一生坯及第二生坯。該等實例之細微性分佈的細節提供於以下表 III 中：

表 III

實例 編號	批量混合物之組合物			第二生坯之相對生坯密度(%)
	組分 1 (%)	組分 2 (%)	組分 3 (%)	
11	45	25	30	68.8
12	45	30	25	69.2
13	50	35	15	69.8
14	50	30	20	69.8
15	50	25	25	69.5
16	55	25	20	69.7
17	55	20	25	70.7

在以上表 III 中，組分 1 具有 45-100 μm 之粒徑，組分 2 具有約 5 μm 之中值粒徑，且組分 3 具有約 2 μm 之平均粒徑，其中組分 2 及組分 3 之所有顆粒均小於 45 μm 。實驗顯示實例 14 及實例 17 在 1180°C 下的蠕變速率方面具有最高的效能。該等材料隨後用於製造具有約 50 cm×50 cm×20 cm 大小的大型陶瓷塊之生坯。

第 5 圖圖示實例 14 及實例 17 之燒結溫度輪廓。

熟習此項技術者將顯而易見，在不脫離本發明之範疇及精神的情況下，可對本發明進行各種修改及變化。因此，本發明意欲包含本發明之修改及變更，只要該等修改及變更在所附申請專利範圍及均等物之範疇內。

【圖式簡單說明】

在附圖中：

第 1 圖為在用於製造玻璃片之溢流下拉製程中操作之等靜壓管的圖解說明。

第 2 圖為第 1 圖中所示之等靜壓管之橫截面的圖解說明。

第 3 圖為圖示一系列陶瓷材料在 1180°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率與金屬污染物之濃度總量之間關係的圖式。

第 4 圖為圖示一系列陶瓷材料在 1180°C 及 6.89 MPa 下的蠕變速率與該等陶瓷材料中 [Ca] 及 [Zr] 之間關係的圖式。

第 5 圖為圖示根據本發明之最終燒結步驟以及在該燒結步驟期間所量測的第二生坯之動態收縮率之兩個實例之溫度輪廓的圖式。

【主要元件符號說明】

100	等靜壓管組件	101	入口管
102	上部槽形部分	103	成形槽/開放通道
104	下部楔形部分	105	端蓋
107	熔融玻璃帶	109	根部管線/根部
111	單個玻璃帶	113	方向
121	第一內部槽側表面	122	槽底表面
123	第二內部槽側表面	125	第一槽頂表面
127	第二槽頂表面	129	第一外部槽側表面
131	第二外部槽側表面	133	楔形側表面
135	第二楔形側表面	199	虛擬平面/中心平面
401	曲線	403	曲線

七、申請專利範圍：

1. 一種基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之陶瓷塊，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有長度 LL、一寬度 WW 及一高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 之一體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 85% 之一密度，及在 1250°C 及 6.89 MPa 下之一蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ 。
2. 如請求項 1 之陶瓷塊，其中 $LL \geq 20 \text{ cm}$ ， $WW \geq 20 \text{ cm}$ 且 $HH \geq 20 \text{ cm}$ 。
3. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊包含一重量濃度為 [Ca] 的鈣，其中 $[Ca] \leq 100 \text{ ppm}$ 。
4. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊包含一重量濃度為 [Zr] 的鋯，其中 $[Zr] \leq 50 \text{ ppm}$ 。
5. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊包含一重量濃度為 [Al] 的鋁，其中 $[Al] \leq 60 \text{ ppm}$ 。
6. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊不含鹼金屬。

7. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊包含一重量濃度為 [Ba] 的鋇，其中 $[Ba] \leq 100 \text{ ppm}$ 。
8. 如請求項 1 或請求項 2 之陶瓷塊，該陶瓷塊基本上不含碳。
9. 一種用於製造基本上由大體均質 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 組成之一陶瓷塊之方法，其中 $0.95 \leq x \leq 1.05$ ，該陶瓷塊具有一長度 LL、一寬度 WW 及一高度 HH，以及至少 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 之一體積 VV，該體積各處基本上無裂縫，該陶瓷塊具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之理論最大密度之至少 85% 之一密度，及在 1250°C 及 6.89 MPa 下之一蠕變速率 CR，其中 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ 小時}^{-1}$ ，該方法包含以下步驟：
- (I) 提供一 Y_2O_3 乾燥粉末及一 P_2O_5 乾燥粉末；
- (II) 將該 Y_2O_3 粉末與該 P_2O_5 粉末混合，以獲得一均勻的粉末混合物；
- (III) 在一第一熔爐中燒結於步驟 (II) 中獲得的該粉末混合物，以獲得具有一組合物 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 之一前驅體陶瓷材料；
- (IV) 粉碎於步驟 (III) 中獲得的該前驅體陶瓷材料，以獲得複數個顆粒；
- (V) 藉由均勻地混合於步驟 (IV) 中獲得的該複數個顆粒與一有機黏合劑，來形成該陶瓷塊之一第一生坯，該第一生坯之一體積大於 VV；

(VI)在至少 50 MPa 的一壓力下等靜壓成形於步驟(V)中獲得的該第一生坯，以獲得一第二生坯，該第二生坯在標準條件下具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之該理論最大密度之至少 60% 之一密度；以及

(VII)在一第二熔爐中加熱該第二生坯達到至少 $1500^{\circ}C$ 之一溫度。

10. 如請求項 9 之方法，其中在步驟(VI)中，該第二生坯具有標準條件下 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 之該理論最大密度之至少 65% 之一密度。

11. 如請求項 9 或請求項 10 之方法，該方法在步驟(VII)之後進一步包含一步驟(VIII)：

(VIII)自該陶瓷塊的一表面移除在 1.0 cm 範圍內的該材料。

12. 如請求項 9 或請求項 10 之方法，其中步驟(VII)包含以下步驟：

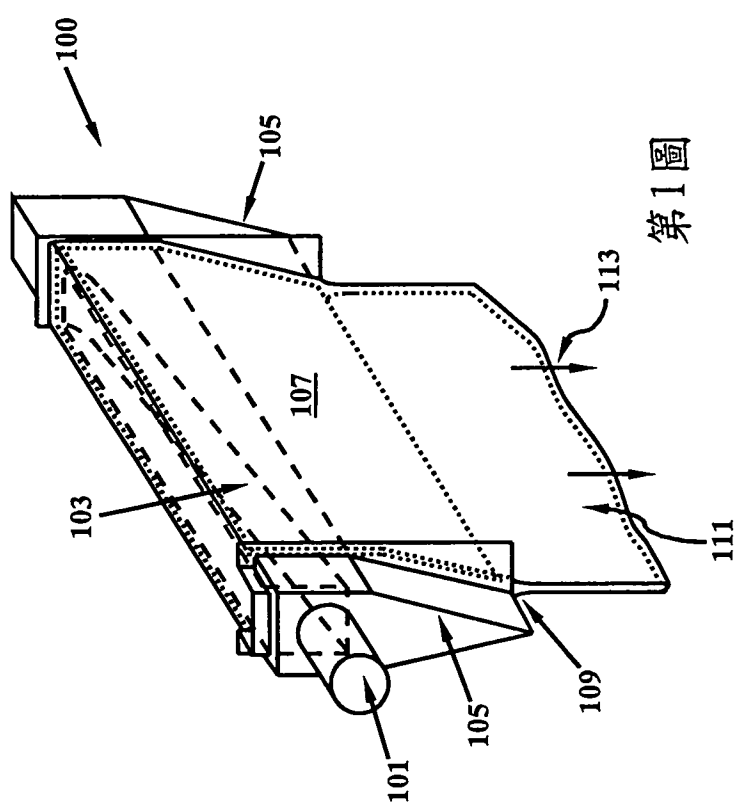
(VII.1)以不高於 $50^{\circ}C$ /小時的一平均溫度上升速率將該熔爐的溫度自 $200^{\circ}C$ 升高至 $1500^{\circ}C$ ；以及

(VII.2)在大於 $1500^{\circ}C$ 下維持該熔爐的該溫度達至少 100 小時。

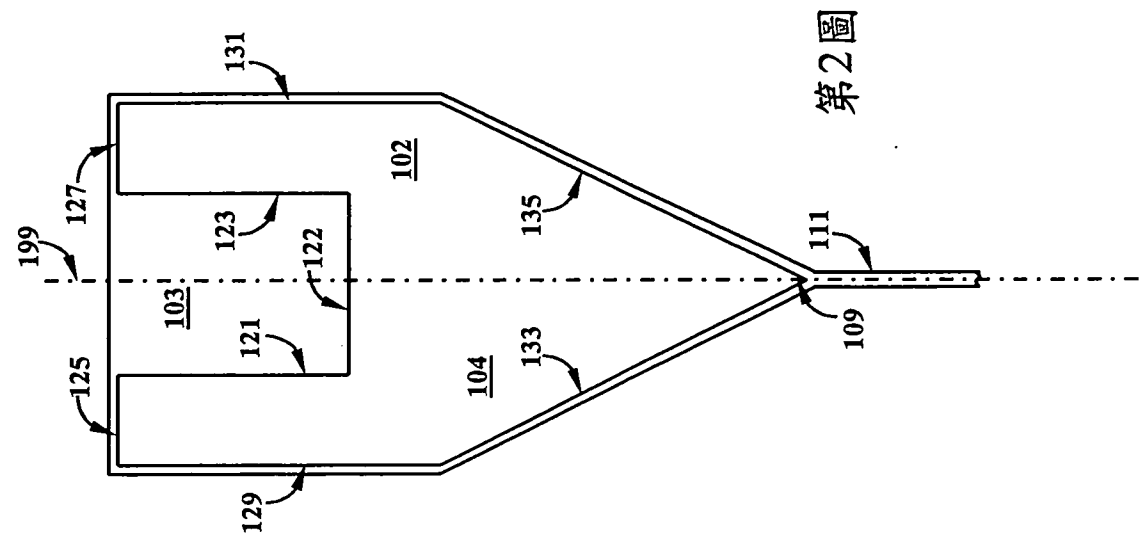
13. 如請求項 12 之方法，其中在垂直於重力向量的一方向上，該第二生坯的線性收縮速度控制為低於 5%/小時。

14. 如請求項 9 或請求項 10 之方法，其中在步驟(III)及步驟(VII)中，該第一熔爐及該第二熔爐為氧化環境且不含鹼金屬。

15. 如請求項 9 或請求項 10 之方法，其中在步驟(I)、(II)及(V)中，避免因 Al、Ba、Ca 及 Zr 造成污染。

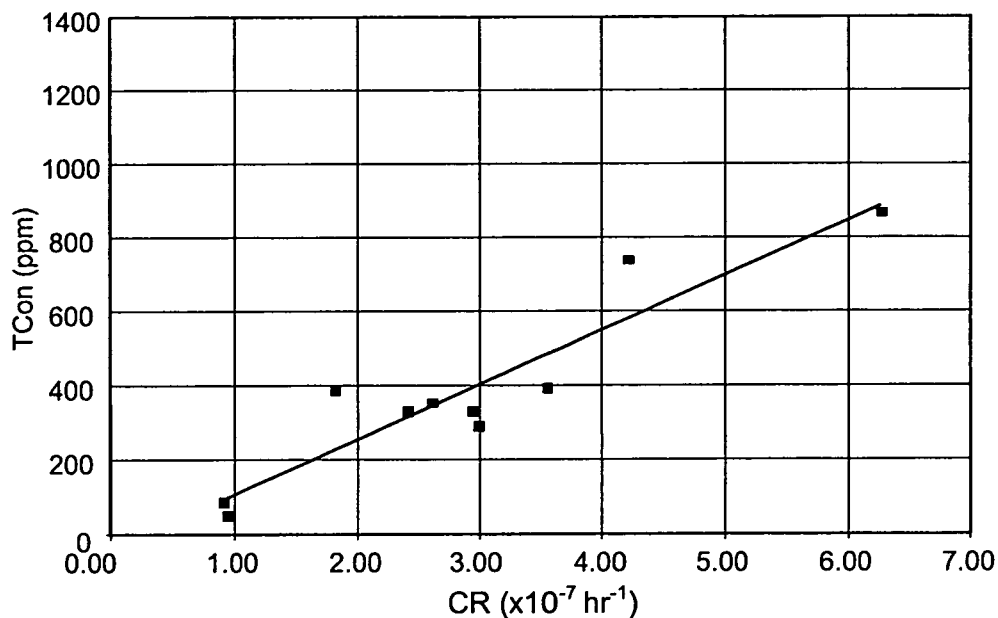


第1圖

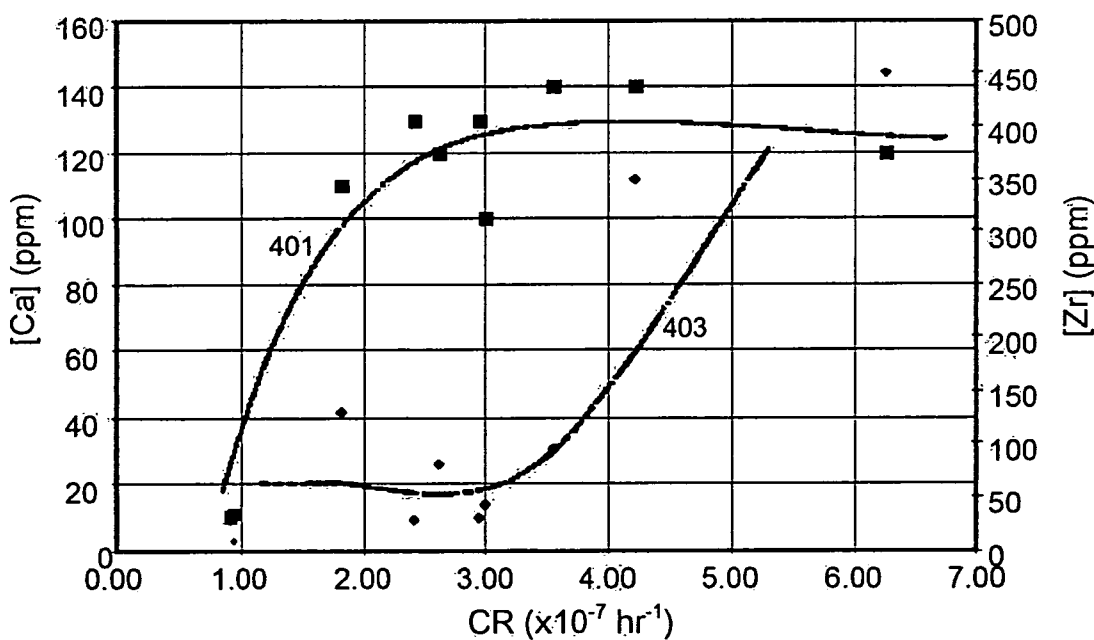


第2圖

第3圖



第4圖



第5圖

