



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213246 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124477

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C03B17/06 (2006.01)**

C03B5/43 (2006.01)

C04B35/107 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/12 美國

61/363,445

2011/05/20 美國

13/112,302

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

美國

(72)發明人：德奈卡馬修約翰 DEJNEKA, MATTHEW JOHN (US)；漢森班傑明傑恩 HANSON, BENJAMIN ZAIN (US)；凱撒湯瑪斯戴爾 KETCHAM, THOMAS DALE (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：10 共 60 頁

(54)名稱

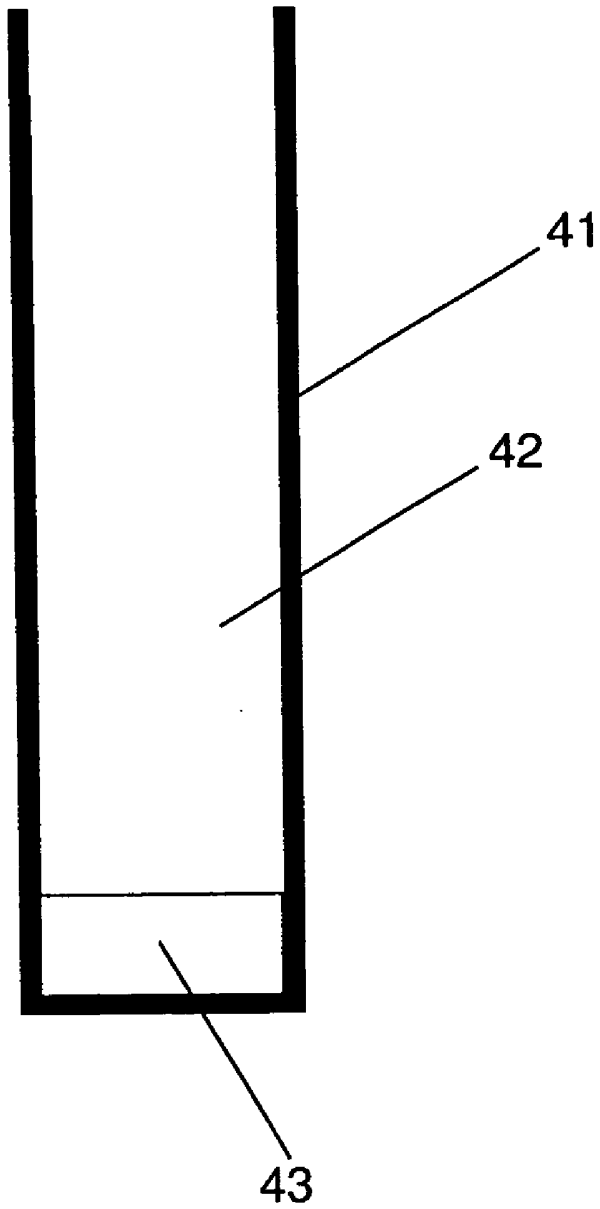
與含錫玻璃一併使用的氧化鋁等靜壓管

ALUMINA ISOPIPES FOR USE WITH TIN-CONTAINING GLASSES

(57)摘要

在此提供用於使用熔合製程製做玻璃片的等靜壓管(13)。該等靜壓管是由氧化鋁材料製成，該等氧化鋁材料具有低量(level)的元素週期表的 IVB 族元素(即鈦、鋯與鉛)以及低量的錫。以此方式，該氧化鋁等靜壓管可與含有錫(例如，做為澄清劑的錫，或是使用電致加熱熔融玻璃的錫電極的結果)的玻璃一併使用而不在玻璃片中(尤其是在玻璃片的熔合線處)生成無法接受的含錫缺陷量。在此揭露的氧化鋁等靜壓管在與呈現低錫溶解度的含錫玻璃一併使用時特別有利，該等玻璃例如為具有在 0.9 至 1.1 之間的 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 比率的玻璃，其中在氧化物基礎上的莫耳百分比中， $(RO+R_2O)$ 是玻璃鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。

- 41：鉑袋
- 42：玻璃樣本
- 43：測試組成物





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213246 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124477

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 11 日

(51)Int. Cl. : **C03B17/06 (2006.01)**

C03B5/43 (2006.01)

C04B35/107 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/12 美國

61/363,445

2011/05/20 美國

13/112,302

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

美國

(72)發明人：德奈卡馬修約翰 DEJNEKA, MATTHEW JOHN (US)；漢森班傑明傑恩 HANSON, BENJAMIN ZAIN (US)；凱撒湯瑪斯戴爾 KETCHAM, THOMAS DALE (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：10 共 60 頁

(54)名稱

與含錫玻璃一併使用的氧化鋁等靜壓管

ALUMINA ISOPIPES FOR USE WITH TIN-CONTAINING GLASSES

(57)摘要

在此提供用於使用熔合製程製做玻璃片的等靜壓管(13)。該等靜壓管是由氧化鋁材料製成，該等氧化鋁材料具有低量(level)的元素週期表的 IVB 族元素(即鈦、鋯與鉛)以及低量的錫。以此方式，該氧化鋁等靜壓管可與含有錫(例如，做為澄清劑的錫，或是使用電致加熱熔融玻璃的錫電極的結果)的玻璃一併使用而不在玻璃片中(尤其是在玻璃片的熔合線處)生成無法接受的含錫缺陷量。在此揭露的氧化鋁等靜壓管在與呈現低錫溶解度的含錫玻璃一併使用時特別有利，該等玻璃例如為具有在 0.9 至 1.1 之間的 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 比率的玻璃，其中在氧化物基礎上的莫耳百分比中， $(RO+R_2O)$ 是玻璃鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。

六、發明說明：

【交互參照的相關申請案】

本申請案依照 35 USC §119(e)主張 2010 年 7 月 12 日提出申請的美國臨時申請案 61/363,445 的優先權以及依照 35 USC §120 主張 2011 年 5 月 20 日提出申請的美國申請案 13/112,302 的優先權，該二申請案的全文在此併入做為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於借助熔合製程的玻璃片生產程序中所用的等靜壓管 (isopipe)，更詳言之，是關於可與含錫的玻璃一併使用而不在玻璃片中（特別是在玻璃片的熔合線處）生成無法接受的含錫缺陷量的氧化鋁等靜壓管。在此揭露的該氧化鋁等靜壓管特別是在與呈現低錫溶解度的含錫玻璃一併使用時特別有利，該種玻璃例如為具有在 0.9 至 1.1 之間的 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 比率，其中在氧化物基礎上的莫耳百分比中， $(RO+R_2O)$ 是玻璃鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。

【用語定義】

「等靜壓管 (isopipe)」一詞通用上是指具有一組態的一主體，該組態適合做為熔合向下曳引 (fusion downdraw) 製程中的玻璃形成結構，而無關於主體的特

殊形狀或構造，亦無關是否主體的形成涉及等靜壓（isopressing）。

「玻璃（glass）」一詞是指玻璃與玻璃陶瓷。

「缺陷（defect）」一詞是指玻璃片上的上含物（onclusion）或玻璃片內的內含物（inclusion），該上含物或內含物大得足以對顯示器及/或行動電子裝置的製造商影響玻璃片的可售性，例如對顯示器應用而言主要尺寸大於或等於 10 微米的上含物或內含物，或者是對於可攜式電子裝置的蓋片玻璃而言主要尺寸大於或等於 100 微米的上含物或內含物。

「氧化鋁材料（alumina material）」及「氧化鋁耐火物（alumina refractory）」可交換使用，並且該二詞彙是指包含一或多個 Al_2O_3 相的耐火材料，以體積百分比計，該等相之組合佔該耐火材料的 90%。

「氧化鋁等靜壓管（alumina isopipe）」一詞指包含氧化鋁材料的等靜壓管，其中氧化鋁材料形成等靜壓管在使用期間與熔融玻璃相接觸的等靜壓管之至少一個表面的一部分。

「含錫玻璃（tin-containing glasses）」一詞指在溶液中含有錫或氧化錫的玻璃，或者是含有為缺陷的錫或氧化錫之玻璃。氧化錫的錫可為其 +2 或 +4 價的狀態，即，氧化錫可為 SnO 或 SnO_2 。

「玻璃片的熔合線（glass sheet's fusion line）」指介於兩片熔融玻璃之間的介面，該兩片熔融玻璃沿等靜壓管

的相對側邊向下流動，之後在等靜壓管的根部熔合成單一片。

當在說明書或申請專利範圍中提出數值範圍時，該範圍包括其端點。

【先前技術】

A. 熔合製程

熔合製程是用於玻璃製做工藝上生產玻璃片的基本技術之一。例如，可見 Varshneya, Arun K. 所著的「平坦玻璃 (Flat Glass)」(Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc., Boston, 1994, 第 20 章第 4.2 節 534-540 頁)。相較於此技藝中已知的其他製程 (例如浮式與狹槽曳引製程)，熔合製程生產表面具有卓越平坦度與平滑度的玻璃片。於是，熔合製程已在用於各電子元件的製造上所用的玻璃片生產中具有特別的重要性。正如兩個範例，熔合生產的玻璃片已用做為平板顯示器元件 (例如液晶顯示器, LCD) 生產中的基材，且已用做為行動電子裝置中的面板 (例如觸控式螢幕)。

熔合製程 (詳言之，溢流向下曳引熔合製程) 是共同讓渡給 Stuart M. Dockerty 的美國專利 3,338,696 與 3,682,609 的主題，該等專利在此以全文併入作為參考。這些專利的製程概略圖式顯示於第 1 圖中。如在此所說明，該系統包括供應管路 9，該供應管路 9 提供熔融玻

璃給收集槽 11，該收集槽 11 形成於自由空間張拓（free-space spanning）的耐火主體 13 中，該主體 13 已知為「等靜壓管（isopipe）」。

一旦已達成穩態操作，熔融玻璃從供應管路遞送到槽而隨後溢流過堰（weir）（即，槽雙側上的頂部），因而形成兩片玻璃，該兩片玻璃沿等靜壓管的外表面向下並且向內流動。該兩片玻璃相會於等靜壓管的根部 15 或底部，在該處他們熔合在一起而成為單一片材，例如，厚度約 700 微米的片材。該單一片材隨後被饋送到曳引設備（在第 1 圖中以箭號 17 概略地代表），該設備透過該片材受曳引遠離根部的速率控制該片材的厚度。

如第 1 圖中所見，在該製程的任何部分的期間，最終玻璃片的外表面不接觸等靜壓管外側表面的任何部分。確切而言，這些表面只能目睹周遭大氣。形成最終玻璃片的兩半玻璃片的內表面會接觸等靜壓管，但這些內表面在等靜壓管的根部熔合在一起，因而變成一熔合線，該熔合線埋在最終玻璃片的主體中。以此方式，成達最終玻璃片的外表面的卓越性質。

B. 等靜壓管的需求

如前文所述般明顯，等靜壓管 13 是熔合製程的成功的關鍵要素，因為等靜壓管與玻璃在形成製程期間直接接觸。因此，等靜壓管需要符合嚴謹的機械與化學需求，以具有不會太短的壽命並且遞送具有一定品質的玻璃片

產品。

考慮使用期間的機械需求，垂直的溫度梯度被強加在等靜壓管上，以管理正形成為玻璃片的熔融玻璃的黏度。特別是在等靜壓管的根部，一般需要玻璃黏度是在約 100 到 300 kP 的範圍內，且為了達成此黏度，垂直溫度梯度例如為在 50-100°C 的程度。除了此穩態溫度梯度外，等靜壓管亦必須能夠耐受加熱期間（以及維護與修理操作期間）的瞬間梯度，該維護與修理操作期間為例如置換一或多個外部加熱元件的期間，該等加熱元件用於將管路維持在其操作溫度。

除了耐受溫度梯度的能力之外，等靜壓管需要具有在其使用溫度下實質上恆定的組態。尺寸的穩定性是相當重要的，因為等靜壓管幾何形狀的改變會影響整體熔合製程的成功。可參考例如 Overman 的美國專利 3,437,470 號文件以及日本公開號 11-246230 文件。不幸的是，使用等靜壓管的條件使等靜壓管易於在尺寸上改變。因此，等靜壓管是在量級為 1000°C 以上的高溫下操作。再者，等靜壓管在這些高溫下操作的同時，等靜壓管也支撐其自身重量與在其側面上及槽 11 中溢流的熔融玻璃的重量，並且支撐至少一些在熔合玻璃受曳引時透過熔合玻璃傳送回到等靜壓管的張力。

視待生產的玻璃片之寬度而定，等靜壓管未受支撐的長度可為 2 公尺以上。當前商業的趨勢是朝向前所未有更大型的玻璃片，這類玻璃片需要前所未有更大的等靜

壓管以供其形成。對於在 13 英呎的量級上張拓的等靜壓管而言，由鋯石（zircon）製成的等靜壓管的重量（見下文）估計為超過 15000 磅。再者，分析顯示，等靜壓管由於潛變造成的垂弛速率（見下文）正比於其長度的四次方，而反比於其高度的平方。因此等靜壓管的長度加倍（在具有相同的壽命需求與溫度性能的條件下）需要內在潛變速率減少 16 倍或高度增加 4 倍。

除了前述的機械需求外，等靜壓管必須符合嚴格的化學需求。特別是該等靜壓管應當不能迅速地被玻璃中的缺陷所損，或者應該不能是玻璃中缺陷的來源。在商業生產上，熔合製程所產生的玻璃片中的缺陷量必須極度低，例如在每磅 0.01 個缺陷以下的量級。隨著玻璃片尺寸增加，欲符合這些低缺陷量變得愈來愈具挑戰性，因此對於化學穩定的等靜壓管的需求更加重要。

C. 等靜壓管材料

為了耐受前述所需求的條件，由耐火材料的等靜壓壓製之塊體製造等靜壓管 13。特別而言，等靜壓壓製的鋯石耐火物（諸如由美國肯塔基州 Louisville 的 St. Gobain-SEFPRO 所販售者）已用於形成熔合製程所用的等靜壓管。

近幾年，世人致力於改善鋯石等靜壓管的機械性質。特別是鋯石等靜壓管的潛變性質已是加強研究的主題。例如，參閱共同讓渡給 Helfinstine 等人的美國專利

6,974,786 號文件以及讓渡給 Tanner 等人的 PCT 專利公開號 WO 2006/073841 號文件，該等文件的內容在此併入做為參考。

如此技藝中已知，潛變是耐火物或其他材料的實體形狀中的永久改變，這是由於通常在高溫下的被施予的應力所致。以潛變的方式作用而緩解應力，而潛變經常被歸因於晶界滑動或材料擴散。由於鋁石在高溫下分解成氧化矽 (silica) 液體與氧化鋁 (zirconia)，故鋁石會遭受潛變，而晶界處氧化矽液體的存在增加了潛變速率。

歷經潛變的等靜壓管在中段垂弛，並且使玻璃所流覆於其上的堰變形。當堰不再筆直，玻璃在整個等靜壓管長度上的流動分佈會受到干擾，並且變得更加難以管理玻璃片的形成，最終會無法管理玻璃片的形成，因而終結生產程序。因此，縱使鋁石被視為高性能的耐火材料，在實務上，由商業上可購得的鋁石構成的等靜壓管顯現出尺度的改變，進而限制等靜壓管使用壽命。

除了潛變之外，如在共同讓渡的美國臨時申請案 61/363,445 號文件（於 2010 年 7 月 12 日提出申請，發明名稱為 "High Static Fatigue Alumina Isopipes"，之後稱為「'445 申請案」）中所揭露者，在考慮到上位的等靜壓管與下位的氧化鋁等靜壓管的層面上，靜態疲勞亦是等靜壓管材料的關鍵性質。如前文所指，本發明主張 '445 申請案之優先權，且其全文在此併入做為參考。

至於化學穩定性，已知氧化鋁會在等靜壓管的堰附近

的較熱區域處溶解至無鹼的玻璃（例如 LCD 玻璃），然後在根部附近較冷區域處析出而形成二次鋇石晶體。這些晶體可能會被玻璃流剪除，並且成為玻璃片中的內含物。結合至曳引玻璃中的二次晶體是肉眼可見的缺陷，具有此類缺陷的最終 LCD 平板是不被接受的。如在共同讓渡的美國專利申請案 2003/0121287 號文件（於 2003 年 7 月 3 日提出申請，其全文在此併入做為參考）所揭露者，可透過將堰對根部的溫度差異限制到低於約 100°C 而控制二次鋇石析出。

根據 '445 申請案，已發現雖然鋇石等靜壓管可與一些含鹼的玻璃一併使用，但他們與其他玻璃不相容。尤其，當鋇石暴露到具有高含量的鹼之玻璃時，鋇石可能發展出塊狀形態以及一表面層，其由二氧化鋇構成並且具有魚卵狀外觀，該具有高含量的鹼金屬之玻璃即為在氧化物的基礎上 Na_2O 、 K_2O 與 Li_2O 的總和大於或等於重量百分比 10% 的玻璃，此後，將該種玻璃稱為「高鹼玻璃」。無法與高鹼玻璃使用鋇石等靜壓管是一項嚴重的缺陷，因為該玻璃在需要抗碎片與擦痕的玻璃表面的應用上非常實用，該等應用為例如觸碰式螢幕、鐘錶玻璃（watch crystal）、覆蓋板、太陽能集中器、窗、螢幕、容器、與類似物。例如，可參閱共同讓渡的美國專利號 7,666,511 文件、專利公開號 US 2009/0215607 文件、以及美國申請案 12/542946 文件（於 2009 年 8 月 18 日提出申請），該等文件全文在此併入做為參考。

除了鋁石之外，等靜壓管亦已由氧化鋁製成。例如，參閱共同讓渡的美國專利號 4,018,965 文件，該文件全文在此併入做為參考。尤其，除了美國肯塔基州 Louisville 的 St. Gobain-SEFPRO 的鋁石耐火物外，該公司亦已販售用在等靜壓管上的氧化鋁耐火物，詳言之，該產品為該公司的 A1148 氧化鋁耐火物。

乍看之下，似乎在等靜壓管的應用上，A1148 是比鋁石更佳的材料，因為 A1148 具有較低的潛變速率，而在熔合製程的早期，A1148 是首選的材料。在當時，等靜壓管一般是由兩片零件構成，即含有槽的頂部以及含有傾斜側面的下部，並且該等等靜壓管一般而言比現代的等靜壓管短。同樣，在早期，生產中的玻璃的形成溫度低於現今所使用的溫度，例如，玻璃所涉及的熔合製程的早期應用上，形成溫度大約 1000°C 以下（例如 800 至 1000°C ），然而現今於熔合曳引機器上形成的玻璃是在高如 1300°C 的溫度，一般是 1200 至 1230°C 。在過去盛行的條件下，A1148 執行得相當成功並且被常規性地使用。

然而，隨時間流逝，且尤其是熔合製程（該製程被視為一種製做用於顯示器應用的無鹼玻璃基材的較佳方法）在普及性上成長，氧化鋁已退潮而被鋁石取代。現今，由熔合製程所做的多數顯示器基材都是以鋁石等靜壓管製做。但如前文所述，鋁石等靜壓管與在個人（可攜式）電子元件領域上日漸重要的高鹼玻璃在化學上不

相容。

再者，如在'445 申請案中所討論，雖然在過去 A1148 氧化鋁可用為等靜壓管材料，然而在現今的條件下，A1148 氧化鋁是不佳的材料，而且實際上有潛在的危險。詳言之，基於對「靜態疲勞是等靜壓管候選材料之關鍵因子」的認知，於'445 申請案中測定 A1148 氧化鋁的靜態疲勞，並且該靜態疲勞用於計算 A1148 在代表等靜壓管使用期間所遭遇的條件下的失效時間 (time-to-failure)。該分析顯示，在使用期間 A1148 將會失效，且尤其是 A1148 在某些無法避免的條件下會失效，該等條件例如為在用於加熱等靜壓管的加熱元件維護與修理期間。這樣的失效可能確實引發等靜壓管斷裂成幾部分，因而使位在等靜壓管下方的熔合機器的部分以及在機器附近工作的工作人員遭受危險。

D. 錫在透過熔合製程的玻璃製造上的應用

錫是熔合製程所製的玻璃的一種常見的成份。許多年來，錫電極已用於電致加熱熔融玻璃，且當電極磨耗時，錫導入玻璃中。近期，錫已成為熔合製程所致的玻璃的一批量成份。詳言之，在製做「青」玻璃 (green glass) 的工作中，已從熔合玻璃中減少及/或移除澄清劑 (fining agent) 砷與銻，並且由錫取而代之。請參閱共同讓渡的美國專利 7,851,394 與 7,534,734 號文件。

因此，熔合玻璃中含錫缺陷的形成是一項嚴重的問

題，因為欲從玻璃移除錫將需要開發新的電致加熱系統並且會消除在青玻璃中做為澄清劑的錫。在下文中將更全面論述，已出乎意料地發現，甚至是在等靜壓管具有低度錫含量時（該等靜壓管中或其本身的該低度錫含量根本不被預期會導致含錫缺陷），氧化鋁等靜壓管是熔合玻璃中含錫缺陷的來源。潛藏於此異常表現的機制於下文中呈現，用於確保熔合玻璃中含錫缺陷量維持在可接受限度內的技術亦於下文中呈現。

【發明內容】

根據第一態樣，在此揭露一種用於使用熔合製程製做玻璃片的方法，該方法包括以下步驟：

(a) 使用一等靜壓管將熔融玻璃形成為一玻璃帶；以及

(b) 從該玻璃帶分離玻璃片；

其中：

(i) 該等靜壓管包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該玻璃帶形成期間接觸到該熔融玻璃；

(ii) 在該玻璃帶形成期間該熔融玻璃接觸該等靜壓管的氧化鋁耐火物的最小溫度是 T_{mim} ；

(iii) 該熔融玻璃在 T_{mim} 時具有一錫(tin)溶解度 S_{tin} ；

(iv) 該熔融玻璃中的該錫濃度 C_{tin} 滿足下述關係式：

$$C_{tin} \geq 0.5S_{tin};$$

(v) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上低於或等於 1.0 重量百分比；及

(vi) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上低於或等於 1.5 重量百分比。

根據第二態樣，在此揭露一種用於減少在由一熔合製程所生產的玻璃片中的熔合線含錫缺陷的方法，該熔合製程利用一等靜壓管，該等靜壓管包括一第一氧化鋁耐火物，該第一氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該熔合製程期間接觸熔融玻璃，該方法包括以下步驟：

(a) 測定該第一氧化鋁耐火物中來自週期表的 IVB 族之一第一元素的一濃度；

(b) 使用一第二氧化鋁耐火物形成一等靜壓管，該第二氧化鋁耐火物具有該第一元素的一濃度，該第一元素的該濃度低於步驟(a)中測定的該濃度，該第二氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該熔合製程期間接觸熔融玻璃；以及

(c) 使用步驟(b)的該等靜壓管透過一熔合製程製做玻璃片。

根據第三態樣，在此揭露一種等靜壓管，該等靜壓管

包括一主體，該主體具有適於用在一熔合製程中的一組態，該主體包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該等靜壓管使用期間接觸熔融玻璃，其中：

(i) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上低於或等於 1.0 重量百分比；及

(ii) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上低於或等於 1.5 重量百分比。

以下詳細內容闡述本發明之附加特徵及優點，且熟悉該項技藝者將可藉由該詳細說明或依照文中所述般實施本發明而輕易地瞭解一部分的特徵與優點。本文所含附圖係用以提供對本發明之進一步理解，該些附圖納入本文中且構成本案說明書的一部分。可明白以上概括說明及以下詳細描述內容僅用以示範本發明，且提供概要說明及整體架構以供理解本發明之本質與特性。應理解本案說明書與圖式中揭示的各種發明特徵可任意組合或全部組合方式而使用。

【實施方式】

本發明解決使用氧化鋁等靜壓管所製的玻璃片中含錫缺陷的問題。如下文詳細所述，根據本發明，已發現氧化鋁等靜壓管可於玻璃片中產生含錫缺陷，尤其是沿著

玻璃片的熔合線產生此缺陷，這是由於等靜壓管的氧化鋁材料中存在週期表 IVB 族元素（即鈦、鋯、與鈹）之故。週期表的 IVB 族亦包括鑪（Rf），但此人造元素並不穩定。

本發明提供氧化鋁等靜壓管的組成物，以及提供由這些組成物所製程的等靜壓管，該等組成物不會促進熔合製程所製的玻璃中錫石（cassiterite, SnO_2 ）析出。該氧化鋁組成物不含顯著份量的 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、或 SnO_2 ，即， TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 的含量之總和低於或等於 1.5 wt%（重量百分比）而 SnO_2 的含量低於或等於 1.0 wt%，例如，在某些實施例中， TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 的含量之總和低於或等於 1.0 wt%，而在其他實施例中，低於或等於 0.5 wt%；又例如在某些實施例中 SnO_2 的含量低於或等於 0.5 wt%，而在其他實施例中 SnO_2 的含量低於或等於 0.25 wt%。在某些實施例中，除了低於或等於 1.5 wt% 的總和之外，IVB 族元素存在於本發明之氧化鋁等靜壓管組成物中的個別含量滿足下列限制： TiO_2 低於或等於 1.5 wt%（在某些實施例中，低於或等於 1.0 wt%，而在其他實施例中低於或等於 0.5 wt%）； ZrO_2 低於或等於 1.0 wt%（在某些實施例中，低於或等於 0.5 wt%，而在其他實施例中低於或等於 0.25 wt%）；而 HfO_2 低於或等於 1.0 wt%（在某些實施例中，低於或等於 0.5 wt%，而在其他實施例中低於或等於 0.25 wt%）。

氧化鋁類的等靜壓管中 TiO_2 、 ZrO_2 、及/或 HfO_2 的存

在可能明顯地降低使用等靜壓管形成玻璃片的熔融玻璃中的 SnO_2 溶解度。當等靜壓管中存在顯著份量的 TiO_2 、 ZrO_2 、及/或 HfO_2 時， TiO_2 、 ZrO_2 、及/或 HfO_2 溶解進入流覆於等靜壓管上的玻璃並且降低了玻璃中 SnO_2 (例如，做為澄清劑的 SnO_2 及/或由於使用 SnO_2 電極加熱玻璃而存在的 SnO_2) 的溶解限度。視溫度而定，玻璃中 SnO_2 的溶解度限度可能下降到足以讓 SnO_2 針狀物(與 TiO_2 及/或 ZrO_2 固溶體)析出於等靜壓管上及玻璃中。

氧化鋁類等靜壓管中 SnO_2 的存在可能引發流覆於等靜壓管堰與槽上的玻璃轉變成被 SnO_2 飽和，即玻璃的擴散邊界層將取得一 SnO_2 的量，該量與等靜壓管槽及堰區域中玻璃溫度下的 SnO_2 溶解度對應。當溫度沿等靜壓管表面降低，隨玻璃趨近等靜壓管根部而冷卻， SnO_2 的溶解度限度將會減少，而引發部分 SnO_2 析出而形成缺陷。除了 TiO_2 、 ZrO_2 、及 HfO_2 對錫缺陷的效應外， TiO_2 、 ZrO_2 、及 HfO_2 可在下述情形中表現得很類似，該情形為若他們存在於氧化鋁類等靜壓管中時，他們可使處於等靜壓管的槽/堰部分的較高溫度下的熔融玻璃飽和，而隨後在根部部分的較冷溫度下析出。確實， TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、及/或 SnO_2 的固溶體於前述氧化物的一者或多者以其溶解度限度存在時可能析出。

發現由氧化鋁等靜壓管引發的錫缺陷問題是與使用 A1148 氧化鋁構成的等靜壓管生產玻璃片相連結。正在形成的玻璃具有表 1 中提出的組成物。讓人不預期的

是，發現沿玻璃片的熔合線上有顯著數目的錫石 (SnO_2) 晶體。下文的範例 1 詳述了該實驗草案，該實驗草案用於提供 A1148 氧化鋁等靜壓管所產生的高量含錫缺陷的證據。第 2 圖顯示此實驗中發現的代表性錫石晶體 21，而第 3 圖顯示連續操作的多週期間觀察到的缺陷量。

範例 1 的實驗中所用的 A1148 氧化鋁基本上無錫（見下文中的範例 5）。因此，由此等靜壓管產生的錫缺陷是反常的，因為等靜壓管本身不可能是缺陷來源。一個對此問題的解決方案是從等靜壓管上受處理的玻璃移去錫。然而，如上文所述，此舉意味從用於電致加熱玻璃的系統除去錫電極，以及從受處理的玻璃除去做為澄清劑的錫，上述兩者都是昂貴、耗時且大體上是不受期望的。

解決此問題而不採取從玻璃移除錫的極端步驟的突破性策略是一種針對等靜壓管形成缺陷（即使等靜壓管不包括錫）的機制的概念形式，此後稱此機制為「競爭機制」。根據競爭機制，來自氧化鋁等靜壓管的鈦與鋇（以及鈣，鈣通常存在於任何含有鋇的材料中）進入熔融玻璃並且迫使錫離開溶液。雖然不希望受到任何操作的特定理論所束縛，此機構由下述內容所支持。四價的 Ti、Zr 與 Hf 分別具有 0.61、0.72、0.71 埃的離子半徑。因為這離子具有相同的電荷，而他們的半徑與 Sn^{4+} 的離子半徑 0.69 埃類似，故他們可競爭玻璃中與晶體中相同的位點 (site)。若 4+ 的位點被 Ti、Zr 或 Hf 奪走，則之後 Sn^{4+}

可得的位點變少而在玻璃冷卻時結晶而出。

根據競爭機制，透過減少等靜壓管中 Ti、Zr 及/或 Hf 的量，可直接減少使用氧化鋁等靜壓管生產的玻璃片中的錫缺陷量。等靜壓管中低度的錫量亦是有利的，因為添加更多的錫至易於使錫析出的玻璃將只會惡化錫缺陷問題，如前文所述，此惡化是例如由於等靜壓管的槽/堰區域中玻璃已被錫飽和，而可能隨後在玻璃較冷的根部區域析出。

下文中範例 2-4 的實驗確定了該競爭機制。尤其，這些實驗顯示將鈦與鋇導入熔融玻璃能夠降低玻璃的錫溶解度。用於這些範例的實驗的設備顯示於第 4 圖，其中 41 是由鉑箔形成的袋，42 是表 1 玻璃的樣本，而 43 是測試的組成物，即範例 2 中是氧化鋁(金剛砂, corundum)與錫(錫石)晶體混合物，範例 3 中是氧化鋁(金剛砂)、錫(錫石)與 TiO_2 晶體的混合物，以及範例 4 中是氧化鋁(金剛砂)、錫(錫石)與 ZrO_2 晶體的混合物。

該袋和其內容物 (charge) 受熱並且維持在高溫以使熔融玻璃向下流入測試的組成物而之後與測試組成物交互作用。之後在冷卻的樣本上於樣本頂部 (玻璃未與測試組成物交互作用處) 以及測試組成物本體內與測試組成物的晶體隔開的位置處進行組成物的測量。整體結果顯示於表 2，而表 3 特別顯示了針對在兩個測量位置處 (玻璃頂部與測試組成物的本體內) 的實驗的錫濃度。

如表 3 的「金剛砂+錫石+表 1 玻璃」的該列所示，氧

化鋁晶體的存在並不實質上改變玻璃中的錫濃度，即氧化鋁的存在不引發錫析出。這是重要的結果，因為這顯示出鋁本身並非反常錫缺陷的來源。

如表 3 的「金剛砂+錫石+ TiO_2 +表 1 玻璃」的該列所示，添加 TiO_2 晶體至測試組成物實質上改變（減少）玻璃中的錫濃度。因此，玻璃相中的錫濃度從樣本頂部所做的測量中的 0.27 跌落到測試組成物的本體內所做的測量中的 0.17，即跌落 37%，這是鈦存在於玻璃中的結果。也就是說，鈦引發錫析出至結晶相，而因此玻璃相中的濃度跌落。表 3 的「金剛砂+錫石+ TiO_2 +表 1 玻璃」的該列顯示添加 ZrO_2 晶體引發實質上與 TiO_2 晶體相同的效應，即玻璃相中的錫濃度跌落 25%，這是玻璃中存在鋨的結果。雖然未測試鋨，然而對鋨而言，也將發生實質上相同的結果。

範例 3-4 因而證實了氧化鋁等靜壓管中的鈦與鋨（且也暗示了鋨）能夠生成接觸等靜壓管的玻璃中的含錫缺陷。為了完成此記事，範例 5 報導了 A1148 氧化鋁上執行分析以確定其組成物的結果。如所示，A1148 實質上含有一定量的鈦與鋨。範例 1-5 因而證實了沿範例 1 產生的玻璃片的融合線所發現的反常含錫缺陷並非是使用氧化鋁本身做為等靜壓管材料的結果，而是氧化鋁材料中存在 IVB 族元素之故，其中元素進入熔融玻璃並且使錫原子移位，導致他們形成第 2 圖所示的該類型的錫晶體。

在任何錫濃度 C_{tin} 接近玻璃中的其溶解度限度 S_{tin} (即 $C_{tin} \geq 0.5 S_{tin}$, 例如在某些實施例中 $C_{tin} \geq 0.7 S_{tin}$, 而在其他實施例中, $C_{tin} \geq 0.9 S_{tin}$) 的任何玻璃中都可能遭遇到由存在於氧化鋁等靜壓管中的 IVB 族元素引發的錫缺陷問題。大體而言, 錫溶解度隨溫度降低而減少。因此, 臨界錫溶解度為當熔融玻璃通過等靜壓管上時所歷經的最低溫度 (T_{min}) 下的溶解度。一般而言, T_{min} 會發生在等靜壓管的根部。如此技藝中已知, 玻璃流覆於等靜壓管上的溫度輪廓 (temperature profile) 可易於透過使用例如熱偶及/或紅外線測量法測定。類似地, 例行性的實驗可用於確定針對給定的玻璃組成物的錫溶解度對溫度曲線。例如, 對任何特定玻璃組成物而言為溫度函數的錫溶解度可透過使用範例 2 利用的該類型的程序測定, 該程序是在一系列的平衡溫度下執行。透過使用 T_{min} 、錫溶解度曲線、以及特定玻璃中期望的最大錫濃度, 熟習此技藝者可根據本發明而易於選擇供特定玻璃所用的適當的氧化鋁等靜壓管材料。或者, 可選擇及使用適合最艱難的情況 (即, 玻璃組成物/處理溫度的組合最可能導致錫缺陷的情況) 的氧化鋁等靜壓管材料, 以大體上用於敏感性與非敏感性的玻璃。

對錫缺陷問題特別敏感的玻璃是具有 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 的比率在 0.9 至 1.1 範圍內 (例如, 0.95 至 1.06 的範圍) 的玻璃, 其中, 以氧化物為基礎的莫耳百分比中, $(RO+R_2O)$ 是玻璃的鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總

合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。 $(\text{RO}+\text{R}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比率在 0.9 至 1.1 範圍內的玻璃傾向具有低度的錫溶解度（例如，錫溶解度低於或等於 0.4 wt% SnO_2 ），而因此經常正巧是在缺陷形成的邊緣，該缺陷的形成是源自用於澄清的錫以及透過以錫電極電致加熱導入而造成。因此，對於這些類型的玻璃而言，甚至是來自於氧化鋁等靜壓管的少量 IVB 族元素或等靜壓管材料中少量的錫都可能使玻璃越過該邊緣，使得高量的缺陷（例如類似第 3 圖中的該些缺陷量）會顯現在玻璃中。

除了錫與 IVB 族元素含量外，在此揭露的等靜壓管的氧化鋁材料可具有各種組成物。例如，該等材料可具有揭露於 '445 申請案之類型的組成物。更一般而言，如在前文中於定義所提出者，氧化鋁材料將含有至少 90%（體積百分比）的氧化鋁相（例如，在某些實施例中，含有至少體積百分比為 95% 的氧化鋁相，而在其他實施例中含有至少體積百分比為 98% 的氧化鋁相）。此外，氧化鋁材料將大體上包括玻璃相，例如由鹼或鹼土族鋁矽酸鹽構成的玻璃相，該鹼或鹼土族鋁矽酸鹽在體積百分比的基礎上可構成低於或等於 5% 的氧化鋁材料（在某些實施例中，低於或等於 2% 的氧化鋁材料）。當過量（超過 10 mole%）的鹼金屬（IA 族）氧化物存在於氧化鋁本體中（連同二氧化矽），低黏度玻璃可能形成。低黏度玻璃可能削弱高溫機械性質直到等靜壓管在使用期間垂弛失形或由於晶粒滑動與空蝕（cavitation）助長的緩慢裂隙成

長造成的等靜壓管破裂。孔隙度的量愈大，空蝕與晶界滑動的傾向愈大。較大量的低黏度玻璃確實能使一些精細的晶粒陶瓷以超塑性（super-plastically）式變形。因此，應該避免超過 10 mole% 的大量 IA 族元素/氧化物。氧化鋁材料的其他成份可包括 IIA 族元素/氧化物及/或稀土元素/氧化物，這些成份可各自生成做為晶粒成長抑制劑的相，因而助於燒結。除了低量的錫與 IVB 族元素外，在某些實施例中，氧化鋁材料也具有低量的某些元素及/或這些元素的氧化物，該等元素為能夠著染（color）玻璃者（例如 Fe、Ni、Co、與 Cr）；氧化鋁材料亦具有低量的毒性或有害元素（例如 As、Sb、Hg、與 Pb）及這些元素的氧化物。

等靜壓管可透過使用現今已知或後續在此技藝中開發的各種製造技術由在此揭露的低 SnO_2 /低 IVB 族氧化鋁材料製造。例如，可使用揭露於 '445 中的該類型的製造技術。在許多情況中，使用從低於 5 KPSI 到高於 40 KPSI 的壓力冷等靜壓而形成生坯（green body），之後在約 1150 °C 至超過 1750 °C 之間在空氣中燒結 30 分鐘至數週，上述步驟將提供適合後續機械加工成等靜壓管組態（例如第 1 圖所示之類型的組態）的耐火塊，該耐火塊例如為長度大於 2.0 公尺的塊體。當然，如需要可使用其他技術。

範例

下文中的非限制性範例進一步說明在此揭露的氧化鋁材料以及既存的 A1148 氧化鋁材料的各種問題

範例 1

此範例證實沿玻璃片熔合線上的含錫缺陷的形成，該玻璃片使用 A1148 氧化鋁構成的等靜壓管所生產。

尺寸適於小型研究熔融操作的等靜壓管是由 A1148 氧化鋁塊機械加工而成。該等靜壓管的組態實質上如第 1 圖中所示。過了數星期，以約 1215°C 的等靜壓管槽溫度與約 1110°C 的等靜壓管根部溫度透過向下曳引熔合製程形成具有表 1 中所示之組成物的含鹼之玻璃的小寬度片材。表 1 的玻璃幾近以用於澄清的批量 SnO_2 以及少量的 SnO_2 飽和，該少量 SnO_2 是來自 SnO_2 電極的腐蝕，該電極用於在玻璃熔融期間遞送電流通過玻璃以供焦耳加熱 (Joule Heating)。

第 2 圖是以光學顯微鏡所攝的顯微照片，該照片是沿玻璃片之一的熔合線形成的代表性錫石缺陷，該玻璃片是透過該製程所生產。第 3 圖顯示在每磅玻璃片中所發現的錫石缺陷數目，其為時間的函數。特別是，此圖顯示針對小於 50 微米的缺陷的每磅缺陷數目。發現多數的該等缺陷是沿著融合線並且來自玻璃與等靜壓管材料的交互作用。如第 3 圖中所示，這些缺陷的數目在許多情況中超過每磅 100 個缺陷。大於 50 微米的含錫缺陷也存在於玻璃片的本體中（內含物）以及表面上（上含物），

並且該等缺陷回溯到等靜壓管的錫冷凝上游。

此長時間的實驗顯示，先前技術的 A1148 氧化鋁等靜壓管材料形成含 SnO_2 玻璃（以及尤其是含 SnO_2 與鹼的玻璃）中的錫石缺陷。

範例 2

在錫石（ SnO_2 ）與金剛砂（ Al_2O_3 ）晶體存在下，表 1 玻璃中 SnO_2 的平衡溶解度是以下文所述者測定。

一袋由鉑（Pt）箔形成，其形狀為由玻璃片（glass sheet）裁切的載玻片（glass slide）之堆疊，該玻璃片具有表 1 的組成物並且是在此申請案的受讓人康寧公司的商用熔合曳引設備上生產。Pt 在 HCl 中清潔以及徹底潤洗。各別的數克錫石與金剛砂粉末放在鉑袋底部，隨後載玻片堆疊滑進袋中覆於粉末上。整體內容物在空氣中被加熱到 1400°C 達 24 小時，以溶解袋底部的一些晶體，隨後冷卻到 1110°C 並且使之達到平衡長達 120 小時。樣本隨後淬火到室溫，然後分段並且準備由電子探針（EPMA）分析。

分析接近袋頂部（遠離鉑）的玻璃是為了檢查揮發性元素的耗損。之後分析晶體之間相隔不超過 30 微米的袋底部的玻璃，以確保已發生擴散平衡。小心地分析遠離鉑箔袋的內容物中段的玻璃。這些分析是使用 20 nA、失焦至 20 微米光點的電子束執行。在 EPMA 軟體中 K_2O 被賦予「固定」值，而硼是以透過差值而計算。電子束

的條件經選擇以使得暴露到電子束期間的鹼耗損可忽略。

此實驗結果顯示於表 2 與表 3。如前文所論述，此資料顯示氧化鋁晶體的存在並不實質上改變玻璃中的錫濃度。此外，資料證實，範例 1 所用的 SnO_2 量低於玻璃的溶解度限度，這指出了 A1148 等靜壓管承擔了錫石的缺陷。

範例 3

表 1 玻璃中 SnO_2 、 TiO_2 與 Al_2O_3 的平衡溶解度是在含 SnO_2 、 TiO_2 與 Al_2O_3 相 (SnO_2 -, TiO_2 -, and Al_2O_3 -bearing phases) 的存在下測定。使用與範例 2 中相同的草案與分析技術，不同處是在於，鉚袋底部處放置的粉末除了錫石與金剛砂晶體外還含有 TiO_2 晶體。結晶相是透過使用聚焦電子束分析。

玻璃分析的結果顯示於表 2 與表 3。所得的組織 (texture) 顯示於第 5 圖中，其中，51 顯示金剛砂晶體，53 顯示 TiO_2 與錫石晶體，而 52 是 EPMA 的痕跡 (scar)。第 6 圖中位置 61 與 62 處的結晶組成 (以重量百分比計) 個別顯示於表 4 與表 5。如這些圖表所示，三種不同的固相呈現於袋底部：(1) 金剛砂；(2) 含有約 18 wt% 的 SnO_2 的高 TiO_2 相；以及 (3) 含有約 4 wt% 的 TiO_2 的高 SnO_2 相。後兩相說明了袋底部的固相中 SnO_2 與 TiO_2 之間有顯著的固溶體。

如前文所述，此實驗證實， TiO_2 的存在降低了玻璃中 SnO_2 的平衡溶解度，尤其在此實驗中， SnO_2 平衡溶解度從 $0.27 \pm 0.01 \text{ wt\%}$ （在無 TiO_2 的內容物中）降低到 $0.17 \pm 0.02 \text{ wt\%}$ （含 TiO_2 的內容物中）。

範例 4

表 1 的玻璃中 SnO_2 、 ZrO_2 與 Al_2O_3 的平衡溶解度是在含 SnO_2 、 ZrO_2 與 Al_2O_3 相的存在下測定。使用與範例 3 中相同的草案與分析技術，不同處是在於，鉚袋底部處放置的粉末含有 ZrO_2 晶體而取代了 TiO_2 晶體。

玻璃分析的結果顯示於表 2 和表 3。所得的組織顯示於第 7 圖中，其中，72 顯示金剛砂晶體，而 71 顯示 ZrO_2 與錫石晶體。第 8 圖中位置 81 與 82 處的結晶組成（以重量百分比計）個別顯示於表 6 與表 7。如這些圖表所示，三種不同的結晶相呈現於袋底部：(1)金剛砂；(2) 含有約 2 wt%至 10 wt%的 SnO_2 的高 ZrO_2 相；以及(3) 含有約 3 wt%至 13 wt%的 ZrO_2 的高 SnO_2 相。後兩相說明了袋底部的固相中 SnO_2 與 ZrO_2 之間有顯著的固溶體。

如前文所述，此實驗證實， ZrO_2 的存在降低了玻璃中 SnO_2 的平衡溶解度，尤其在此實驗中， SnO_2 平衡溶解度從 $0.24 \pm 0.02 \text{ wt\%}$ （在無 ZrO_2 的內容物中）降低到 $0.18 \pm 0.02 \text{ wt\%}$ （含 ZrO_2 的內容物中）。

範例 5

針對組成、相、孔隙度分析 A1148 等靜壓管材料。第 9 圖是 SEM 背向散射電子影像，該影像顯示 A1148 的整體結構，該結構包括其孔隙 91（第 9 圖中的黑處）、其 Al_2O_3 相 94（第 9 圖中深灰處）、其高鋁紅柱石（mullite）相 95（第 9 圖中中度灰處）、其玻璃相 92（第 9 圖中淺灰處）、與其 Zr-Ti-Al 氧化物相 93（第 9 圖中白處）。

表 8 按照 SEM 影像中 A1148 的相面積量化了 A1148 的相。這些面積的數值直接對應到體積百分比。如在此表中所見，存在含 TiO_2 、 ZrO_2 的相，也存在顯著的孔隙、高鋁紅柱石、與鹼鋁矽酸鹽玻璃（alkali alumino silicate glass）。請注意，在 A1148 中有 1.4-1.5 vol%（體積百分比）的 Zr、Ti、Al 的氧化物。表 9 和表 10 提出電子探針（EMPA）分析 A1148 氧化鋁的玻璃相的結果，表 9 的數值單位是重量百分比而表 10 的數值單位是莫耳百分比。如此所示，經 EMPA 分析，該玻璃含有 1.6 mole% 的 TiO_2 、0.26 mole% 的 ZrO_2 。

範例 2-4 顯示，範例 1 與範例 5 的 A1148 等靜壓管中 TiO_2 與 ZrO_2 參與了表 1 玻璃中的錫石析出，這是透過降低已溶解於玻璃中的 SnO_2 的平衡溶解度而達成。發生此現象是透過 Ti 與 Zr 取得了玻璃結構中正常情況下 Sn 會佔據的結構性位點（structural site）所致。表 1 玻璃於 1110°C 的平衡溶解度在氧化鋁存在下大約是 0.25 wt%，但在結晶氧化鋁與氧化鈦相或氧化鋁與氧化鋇相的存在下，該平衡溶解度僅約 0.17 wt%。

範例 6

APA 與 AHPA 氧化鋁粉末是由 Ceralox/Sasol 獲得。這些粉末具有低的雜質含量（低於 0.2 wt%）並且可為可購得的與著劑與塑化劑一併乾燥的噴霧。尤其，這些粉末包括少量的 MgO（添加為 MgAl_2O_4 ），該 MgO 為 300 ppm，添加做為燒結輔助/晶粒生長抑制劑。A16SG 與 A1000SG 氧化鋁粉末（具有低於 0.2% 的雜質）可購自 Altmatis。透過將醋酸鎂溶解在甲醇中然後添加到聚合物燒杯或淺聚合物托盤中的氧化鋁粉末，並且經過乾燥，而使 0.2 wt% 的 MgO 添加至 A16SG 與 A1000SG 的粉末中。乾燥過的 A16SG 與 A1000SG 粉末（具有添加的醋酸鎂）在聚乙烯瓶（其中無媒介物（media））以振動磨碎式（vibro-mill）搖動達數小時。

在橡膠模中於約 18 Kpsi 下將 APA、AHPA、A16SG、A1000SG 粉末冷等靜壓壓製成約 3 克的碟狀物以及約 0.5 磅與約 5 磅的正方剖面與圓剖面的桿/小坯（billet），該桿/小坯的長度高達約 15 英吋。使用各種加熱計畫（heating schedule）燒結上述各者，對較大型桿採取超過 80 小時的加熱計畫。

由 Ceralox/Sasol APA 粉末燒結的樣本的微結構顯示於第 10 圖。請注意，缺乏含有 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 與 SnO_2 的第二相。來自 AHPA Ceralox/Sasol 粉末的樣本乃至於具來自醋酸鎂的 MgO 的 A16SG 與 A1000SG 氧化鋁粉末

的樣本亦不具有任何含有 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 與 SnO_2 的第二相。A16SG 與 A1000SG 樣本具有類似於 Ceralox/Sasol APA 粉末樣本的微結構，但具有更多 MgAl_2O_4 第二相以及一些額外的孔隙度，即約 1 vol% 至 2 vol% 以上的孔隙度。

表 11 與表 12 顯示依照這些粉末的製造商所報導的 Ceralox/Sasol APHA-RTP SB 與 APA-RTP SB 粉末以及 Almatis A16SG 與 A1000SG 粉末的組成物。

範例 7

鋁生坯 (green body) 是由範例 6 的 APA 氧化鋁粉末所製備，該製備是透過在 16000 psi 的壓力下冷等靜壓該粉末達約 10 分鐘之歷時而達成。之後，生坯在 1550°C 燒結 24 小時。燒過的生坯具有大於 2.0 公尺的長度、大於 0.25 公尺的高度及大於 0.1 公尺的深度。

燒過的生坯被機械加工成等靜壓管組態。機械加工過的等靜壓管裝設在熔合機器中，並且用於熔合製程，以生產玻璃帶，玻璃帶被切割成玻璃片，而在澄清後提供玻璃片給行動電子元件的製造商以供面板所用。該玻璃組成物即為第 1 圖的該等組成物。熔融玻璃維持與等靜壓管在高溫下接觸達實質上一段時間。發現到等靜壓管的表面與熔融玻璃相容，該完成的玻璃片沿其熔合線顯現低於每磅 1.0 個缺陷的平均缺陷水準（包括含 SnO_2 的缺陷），其中該平均是取自依序 100 個玻璃片。

範例 8

將氧化鋁等靜壓管製成具有 10wt% 的 SnO_2 。 SnO_2 晶粒在微結構中易見。含 SnO_2 的氧化鋁材料被製成等靜壓管，該等靜壓管尺寸適於小型研究熔融操作。數週後，以約 1215°C 的等靜壓管槽溫度與約 1110°C 的等靜壓管根部溫度透過向下曳引熔合製程形成具有含鹼玻璃（即表 1 玻璃）的小寬度片材。表 1 的玻璃幾近以用於澄清的批量 SnO_2 以及一點點的 SnO_2 飽和，該一點點的 SnO_2 來自 SnO_2 類電致加熱電極的應用，該電極在玻璃熔融期間使用。在玻璃片中發現豐富的錫石缺陷，其為時間的函數。尤其，發現眾多低於 50 微米的缺陷。這些較小的缺陷大多數是在融合線上被發現，並且這些缺陷是來自玻璃與等靜壓管材料的交互作用。進行此類錫石缺陷的光學顯微鏡與 SEM 及 EPMA 分析以確定辨識。實驗說明含有 SnO_2 的氧化鋁等靜壓管材料可以在玻璃中形成含有鹼與 SnO_2 的錫石缺陷。

由上文所述，可見到已提供一些氧化鋁等靜壓管，該等氧化鋁等靜壓管在沿使用等靜壓管形成的玻璃片之熔合線上無形成缺陷的傾向（該等缺陷包括 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、及/或 HfO_2 的析出）。此類等靜壓管造成更高的玻璃品質、較少的劣退玻璃、而因此造成實質上節省了成本。相較於習知上可能產生熔合線錫石缺陷的氧化鋁等靜壓管，在此揭露的等靜壓管大幅擴張了玻璃組成物的

空間以符合顧客屬性與可製造能力。

對熟習此技藝之人士而言透過前述的說明書內容當可清楚瞭解不背離本發明範疇與精神的各種修改形式。申請人希望隨後的申請專利範圍涵蓋在此提出的特定實施例以及該等實施例的修改形式、變化形式、以及等效形式。

因此，本發明尤其包括以下非限制性的態樣及/或實施例：

C1. 一種用於使用熔合製程製做玻璃片的方法，該方法包括以下步驟：

(a) 使用一等靜壓管將熔融玻璃形成為一玻璃帶；以及

(b) 從該玻璃帶分離玻璃片；

其中：

(i) 該等靜壓管包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該玻璃帶形成期間接觸該熔融玻璃；

(ii) 在該玻璃帶形成期間該熔融玻璃接觸該等靜壓管的氧化鋁耐火物的最小溫度是 T_{mim} ；

(iii) 該熔融玻璃在 T_{mim} 時具有一錫溶解度 S_{tin} ；

(iv) 該熔融玻璃中的該錫濃度 C_{tin} 滿足下述關係式：

$$C_{tin} \geq 0.5 S_{tin} ;$$

(v) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎

上是低於或等於 1.0 重量百分比；及

(vi) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上是低於或等於 1.5 重量百分比。

C2. C1 的方法，其中 C_{tin} 滿足下述關係式： $C_{tin} \geq 0.9S_{tin}$ 。

C3. C2 或 C1 的方法，其中 T_{min} 低於或等於 1250°C 。

C4. C1 至 C3 任一者的方法，其中構成該玻璃片的該玻璃是一含鹼 (alkali-containing) 的玻璃。

C5. C1 至 C4 任一者的方法，其中該玻璃包含至少重量百分比為 5.0% 的鹼。

C6. C1 至 C5 任一者的方法，其中構成該玻璃片的該玻璃滿足下述關係式：

$$0.9 \leq (\text{RO} + \text{R}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.1,$$

其中，在氧化物基礎上的莫耳百分比中， $(\text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ 是玻璃的鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。

C7. C1 至 C6 任一者的方法，其中該氧化鋁耐火物中錫濃度在氧化物基礎上為低於或等於 0.25 重量百分比。

C8. C1 至 C7 任一者的方法，其中該氧化鋁耐火物中鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在氧化物基礎上低於或等於 0.5 重量百分比。

C9. C1 至 C8 任一者的方法，其中該氧化鋁耐火物中鈦、鋯、與鉛的濃度在氧化物基礎上個別低於或等於 1.5、1.0、及 1.0 重量百分比。

C10. C9 的方法，其中該氧化鋁耐火物中鈦、鋯、與鉛的濃度在氧化物基礎上個別低於或等於 0.5、0.25、及 0.25 重量百分比。

C11. 一種用於減少在由一熔合製程所生產的玻璃片中的熔合線含錫缺陷的方法，該熔合製程利用一等靜壓管，該等靜壓管包括一第一氧化鋁耐火物，該第一氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該熔合製程期間接觸熔融玻璃，該方法包括以下步驟：

(a) 測定該第一氧化鋁耐火物中來自週期表的 IVB 族之一第一元素的一濃度；

(b) 使用一第二氧化鋁耐火物形成一等靜壓管，該第二氧化鋁耐火物具有該第一元素的一濃度，該第一元素的該濃度低於步驟(a)中測定的該濃度，該第二氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該熔合製程期間接觸熔融玻璃；以及

(c) 使用步驟(b)的該等靜壓管透過一熔合製程製做玻璃片。

C12. C11 的方法，其中該第二氧化鋁耐火物中該第一元素的濃度在氧化物基礎上低於 1.5 重量百分比。

C13. C11 或 C12 的方法，其中該第一元素是鈦。

C14. C11 至 C13 任一者的方法，其中該第一元素是鋯。

C15. C11 至 C14 任一者的方法，其中：

(i)在步驟(a)中，測定該第一氧化鋁材料中來自週期表的 IVB 族之一第二元素的該濃度；以及

(ii)該第二氧化鋁耐火物具有該第二元素的一濃度，該濃度低於步驟(a)中測定的該元素的該濃度。

C16. C15 的方法，其中該第二氧化鋁耐火物中的該第一元素與該第二元素之各者的該濃度在氧化物基礎上低於 1.0 重量百分比。

C17. C11 至 C16 任一者的方法，其中在步驟(c)中生產的該玻璃片中含錫熔合線缺陷的該平均量低於每磅 1.0 個缺陷，其中該平均是採計依序的 100 個玻璃片。

C18. 一種等靜壓管，該等靜壓管包括一主體，該主體具有適於用在一熔合製程中的一組態，該主體包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該等靜壓管的使用期間接觸該熔融玻璃，其中：

(i) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上是低於或等於 1.0 重量百分比；及

(ii) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上是低於或等於 1.5 重量百分比。

C19. 一種適合用於生產 C18 的該等靜壓管的耐火塊，該耐火塊具有大於 2 公尺的長度並且包含一氧化鋁耐火物，其中：

(i) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎

上是低於或等於 0.25 重量百分比；及

(ii) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上是低於或等於 0.5 重量百分比。

C20. 一種製做玻璃片的方法，其包含以下步驟：

(a) 使用根據 C18 或 C19 的一等靜壓管形成一玻璃帶，該玻璃帶具有至少 1500 毫米的寬度；

(b) 從該玻璃帶分離玻璃片；

其中構成該玻璃片的該玻璃包含至少 5 重量百分比的鹼。

表 1

成份	莫耳百分比 (mole %)
SiO ₂	64.2
Al ₂ O ₃	13.9
B ₂ O ₃	7.1
Na ₂ O	14.0
K ₂ O	0.5
MgO	0.1
CaO	0.1
SrO	0.0

SnO ₂	0.1
(RO + R ₂ O)/Al ₂ O ₃	1.06

表 2

			玻璃組成物 (重量百分比)								
	位置		SiO ₂	Al ₂ O ₃	無 ₂ O	SnO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Total
1	頂部的玻璃	平均值	57.4	20.9	13.12	0.26	無	無	7.67	0.71	100
		標準差	0.4	0.1	0.06	0.01	無	無			
2	晶體之間	平均值	52.9	25.5	14.06	0.25	無	無	6.56	0.71	100
		標準差	0.6	0.8	0.12	0.03	無	無			
3	頂部的玻璃	平均值	57.7	21.1	12.59	0.27	無	0.06	7.56	0.71	100
		標準差	0.4	0.1	0.06	0.01	無	0.02			
4	晶體之間	平均值	51.7	24.7	10.47	0.17	無	3.27	9.02	0.71	100
		標準差	0.6	0.2	0.16	0.02	無	0.15			
5	頂部的玻璃	平均值	58.3	21.3	12.86	0.24	0.01	無	6.63	0.71	100
		標準差	0.4	0.1	0.06	0.02	0.01	無			
6	晶體之間	平均值	53.5	24.8	13.53	0.18	0.53	無	6.72	0.71	100
		標準差	0.6	0.3	0.11	0.02	0.07	無			

樣本 1 和 2 = 金剛砂+錫石+表 1 玻璃

樣本 3 和 4 = 金剛砂+錫石+ TiO_2 +表 1 玻璃

樣本 5 和 6 = 金剛砂+錫石+ ZrO_2 +表 1 玻璃

各 30 個分析

K_2O 固定

B_2O_3 是透過差值而得

表 3

樣本	位置	SnO_2 (wt. %)
金剛砂+錫石+表 1 玻璃	頂部的玻璃	0.26 ± 0.01
	晶體之間	0.25 ± 0.03
金剛砂+錫石+ TiO_2 +表 1 玻璃	頂部的玻璃	0.27 ± 0.01
	晶體之間	0.17 ± 0.02
金剛砂+錫石+ ZrO_2 +表 1 玻璃	頂部的玻璃	0.24 ± 0.02
	晶體之間	0.18 ± 0.02

表 4

第 6 圖中在 61 的電子束分析（重量百分比）

SnO_2	TiO_2	總計
17.50	82.73	100.23

17.66	82.25	99.91
18.22	83.93	102.15
17.46	83.30	100.77
14.00	85.11	99.11

表 5

第 6 圖 中 在 62 的 電 子 束 分 析 (重 量 百 分 比)

SnO ₂	TiO ₂	總計
91.98	4.00	95.97
93.29	3.72	97.01
93.07	4.26	97.34
93.71	3.87	97.59
94.49	4.07	98.56

表 6

第 8 圖 中 在 81 的 電 子 束 分 析 (重 量 百 分 比)

SnO ₂	ZrO ₂	總計
8.4	90.5	98.9
9.7	89.8	99.6
9.5	89.6	99.1
8.8	90.0	98.8
2.3	96.1	98.4

表 7

第 8 圖中在 82 的電子束分析（重量百分比）

SnO ₂	ZrO ₂	總計
86.3	12.9	99.2
86.9	12.0	98.9
90.0	9.0	99.0
96.5	2.7	99.2
91.0	9.1	100.1

表 8

A1148 百分比面積

	孔隙	Al ₂ O ₃	高鋁紅 柱石	玻璃	Zr-Ti-Al 氧化物	總計
平均	8.40	86.49	1.40	1.41	1.44	99.14
最小值	7.95	85.21	0.99	1.32	1.26	
最大值	8.97	87.60	1.65	1.48	1.53	

表 9

A1148 玻璃相（重量百分比）

成份	A1148
----	-------

SiO ₂	64.8 ± 0.7
Al ₂ O ₃	21.6 ± 0.8
TiO ₂	1.9 ± 0.3
K ₂ O	0.11 ± 0.01
Na ₂ O	5.6 ± 0.5
CaO	3.3 ± 0.1
MgO	0.08 ± 0.01
Fe ₂ O ₃	0.53 ± 0.05
ZrO ₂	0.48 ± 0.06
總計	98.52

表 10

A1148 玻璃相 (莫耳百分比)

成份	A1148
SiO ₂ *	73.66
Al ₂ O ₃	14.12
TiO ₂	1.59
K ₂ O	0.08
Na ₂ O	6.02
CaO	3.92
MgO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.22
ZrO ₂	0.26
總計	100.00

*透過差值而得

表 11

	主要雜質 (ppm)	主要雜質 (ppm)
	AHPA-RTP SB	APA-RTP SB
Al ₂ O ₃ 純質	>99.99%	99.94%
Na	15	10
Si	20	105
Fe	10	110
Ca	5	10
Mg*	300	300
Ga	<5	40
Cr	<2	10
Ni	<2	5
Ti	15	30
Zn	<2	45
Zr	<2	3

*鎂的量是由添加高純質鋁酸鎂尖晶石而得

表 12

化學組成物 (wt. %)	A16 SG	A1000 SG
Al ₂ O ₃ (由差值而得)	99.8	99.8
Na ₂ O	0.07	0.07
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02
MgO	0.05	0.05
SiO ₂	0.03	0.03
CaO	0.02	0.02
B ₂ O ₃	<0.005	<0.01

【圖式簡單說明】

第 1 圖是一概略圖，該圖說明用在製做平坦玻璃片的溢流向下曳引熔合製程中所用的等靜壓管的代表性構造。申請人不希望此圖指定其中所示的元件之比例尺或相對的比例。

第 2 圖顯示光學顯微鏡所見的錫石缺陷的範例。

第 3 圖是在多週測試期間觀察到的每磅玻璃（垂直軸）的錫石缺陷數目的繪圖。該水平軸顯示從測定缺陷量的測試開始的時間（以小時計）。只有尺寸小於 50 微米的缺陷繪示於此圖中。

第 4 圖是一概略圖，該圖說明用在範例 2-4 的淬火溶解度測試中的該類型的鉑袋。

第 5 圖是一 SEM 圖片，該圖片顯示氧化鋁、TiO₂、與

SnO₂ 晶體與位置，其中，從鉑袋底部於材料上執行 EPMA 分析（見上文中的範例 3）。

第 6 圖是 SEM 圖片，該圖片顯示鉑袋底部處的材料中的 TiO₂ 與 SnO₂ 的晶體（見上文中的範例 3）。

第 7 圖是 SEM 圖片，該圖片顯示鉑袋底部處的材料中的氧化鋁、ZrO₂ 與 SnO₂ 的晶體（見上文中的範例 4）。

第 8 圖是 SEM 圖片，該圖片顯示鉑袋底部處的材料中的 ZrO₂ 與 SnO₂ 的晶體（見上文中的範例 4）。

第 9 圖是 A1148 氧化鋁的 SEM 影像。

第 10 圖是燒結的氧化鋁樣本的 SEM 影像，該樣本不會促進玻璃中錫石（SnO₂）的析出。此圖的倍率是 50 倍。在更高的放大倍率 1000X 處，在此材料中可見到體積百分比低於 4 的孔隙度與次級相。

【主要元件符號說明】

9 供應管路

11 收集槽

13 耐火主體（等靜壓管）

15 根部

17 箭號

21 錫石晶體

41 鉑袋

42 玻璃樣本

- 43 測試組成物
- 51 金剛砂晶體
- 52 EPMA 痕跡
- 53 TiO_2 與錫石晶體
- 61、62 位置
- 71 ZrO_2 與錫石晶體
- 72 金剛砂晶體
- 81、82 位置
- 91 孔隙
- 92 玻璃相
- 93 Zr-Ti-Al 氧化物相
- 94 Al_2O_3 相
- 95 高鋁紅柱石相

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：100124477

※申請日期：2011年7月11日

※IPC分類：

C03B 17/66 (2006.01)

C03B 5/63 (2006.01)

C04B 35/107 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

與含錫玻璃一併使用的氧化鋁等靜壓管

ALUMINA ISOPIPES FOR USE WITH TIN-CONTAINING GLASSES

二、中文發明摘要：

在此提供用於使用熔合製程製做玻璃片的等靜壓管(13)。該等靜壓管是由氧化鋁材料製成，該等氧化鋁材料具有低量(level)的元素週期表的IVB族元素(即鈦、鋯與鉿)以及低量的錫。以此方式，該氧化鋁等靜壓管可與含有錫(例如，做為澄清劑的錫，或是使用電致加熱熔融玻璃的錫電極的結果)的玻璃一併使用而不在玻璃片中(尤其是在玻璃片的熔合線處)生成無法接受的含錫缺陷量。在此揭露的氧化鋁等靜壓管在與呈現低錫溶解度的含錫玻璃一併使用時特別有利，該等玻璃例如為具有在0.9至1.1之間的 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 比率的玻璃，其中在氧化物基礎上的莫耳百分比中， $(RO+R_2O)$ 是玻璃鹼土與鹼金屬氧化物的濃度總合，而 Al_2O_3 是玻璃的氧化鋁濃度。

三、英文發明摘要：

Isopipes (13) for making glass sheets using a fusion process are provided. The isopipes are made from alumina materials which have low levels of the elements of group IVB of the periodic chart, i.e., Ti, Zr, and Hf, as well as low

levels of Sn. In this way, the alumina isopipes can be used with glasses that contain tin (e.g., as a fining agent or as the result of the use of tin electrodes for electrical heating of molten glass) without generating unacceptable levels of tin-containing defects in the glass sheets, specifically, at the sheets' fusion lines. The alumina isopipes disclosed herein are especially beneficial when used with tin-containing glasses that exhibit low tin solubility, e.g., glasses that have $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ ratios between 0.9 and 1.1, where, in mole percent on an oxide basis, $(RO+R_2O)$ is the sum of the concentrations of the glass' alkaline earth and alkali metal oxides and Al_2O_3 is the glass' alumina concentration.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於使用熔合製程製做玻璃片的方法，該方法包括以下步驟：

(a) 使用一等靜壓管將熔融玻璃形成為一玻璃帶；以及

(b) 從該玻璃帶分離玻璃片；

其中：

(i) 該等靜壓管包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該玻璃帶形成期間接觸熔融玻璃；

(ii) 在該玻璃帶形成期間該熔融玻璃接觸該等靜壓管的氧化鋁耐火物的最小溫度是 T_{mim} ；

(iii) 該熔融玻璃在 T_{mim} 時具有一錫(tin)溶解度 S_{tin} ；

(iv) 該熔融玻璃中的該錫濃度 C_{tin} 滿足下述關係式：

$$C_{tin} \geq 0.5 S_{tin} ;$$

(v) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上低於或等於 1.0 重量百分比；及

(vi) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上低於或等於 1.5 重量百分比。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該氧化鋁耐火物中鈦、鋯、與鉛的濃度在氧化物基礎上個別低

於或等於 1.5、1.0、及 1.0 重量百分比。

3. 一種等靜壓管，該等靜壓管包括一主體，該主體具有適於用在一熔合製程中的一組態，該主體包括一氧化鋁耐火物，該氧化鋁耐火物形成該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分，該等靜壓管的至少一個表面的至少一部分於該等靜壓管的使用期間接觸熔融玻璃，其中：

(i) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上低於或等於 1.0 重量百分比；及

(ii) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上低於或等於 1.5 重量百分比。

4. 一種適合用於生產申請專利範圍第 3 項所述的該等靜壓管的耐火塊，該耐火塊具有大於 2 公尺的長度並且包含一氧化鋁耐火物，其中：

(i) 該氧化鋁耐火物中的該錫濃度在一氧化物的基礎上低於或等於 0.25 重量百分比；及

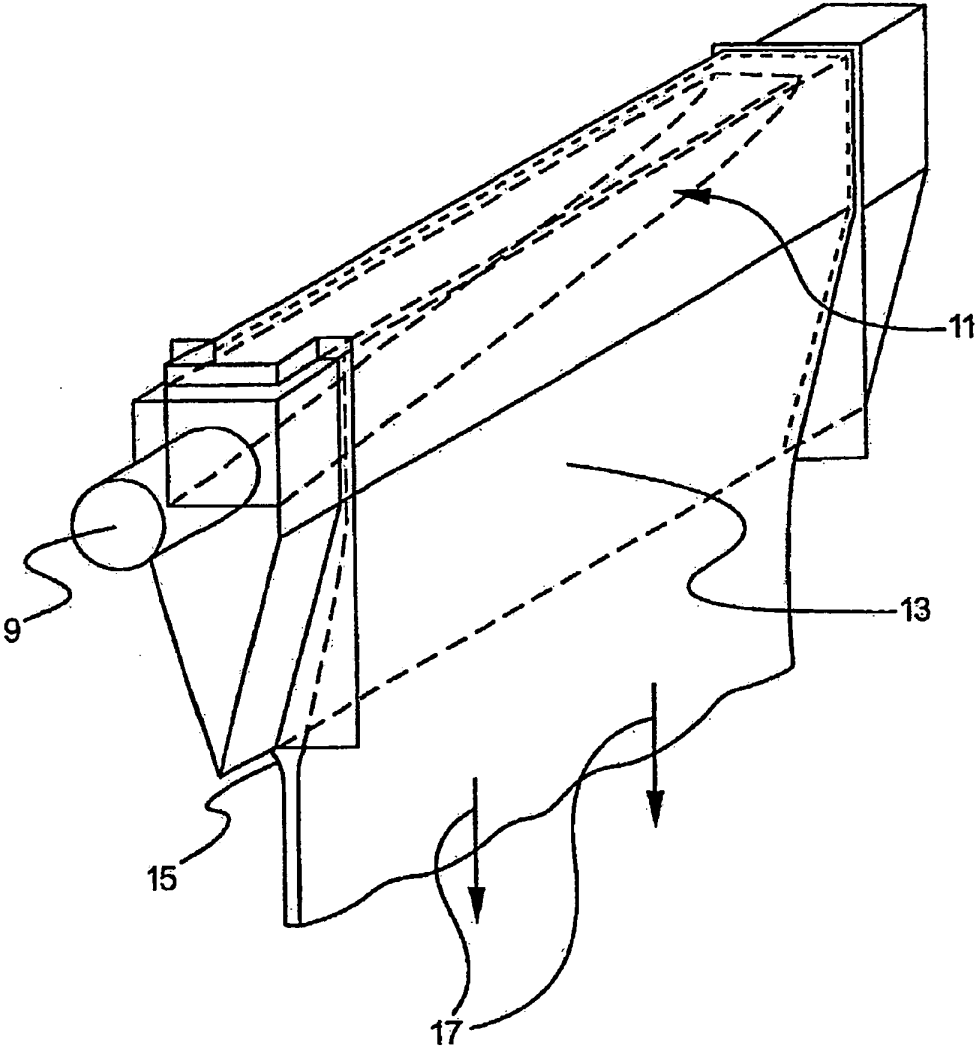
(ii) 該氧化鋁耐火物中該鈦、鋯、與鉛的濃度的總和在一氧化物的基礎上低於或等於 0.5 重量百分比。

5. 一種製做玻璃片的方法，其包含以下步驟：

(a) 使用根據申請專利範圍第 3 項所述的一等靜壓管形成一玻璃帶，該玻璃帶具有至少 1500 毫米的寬度；

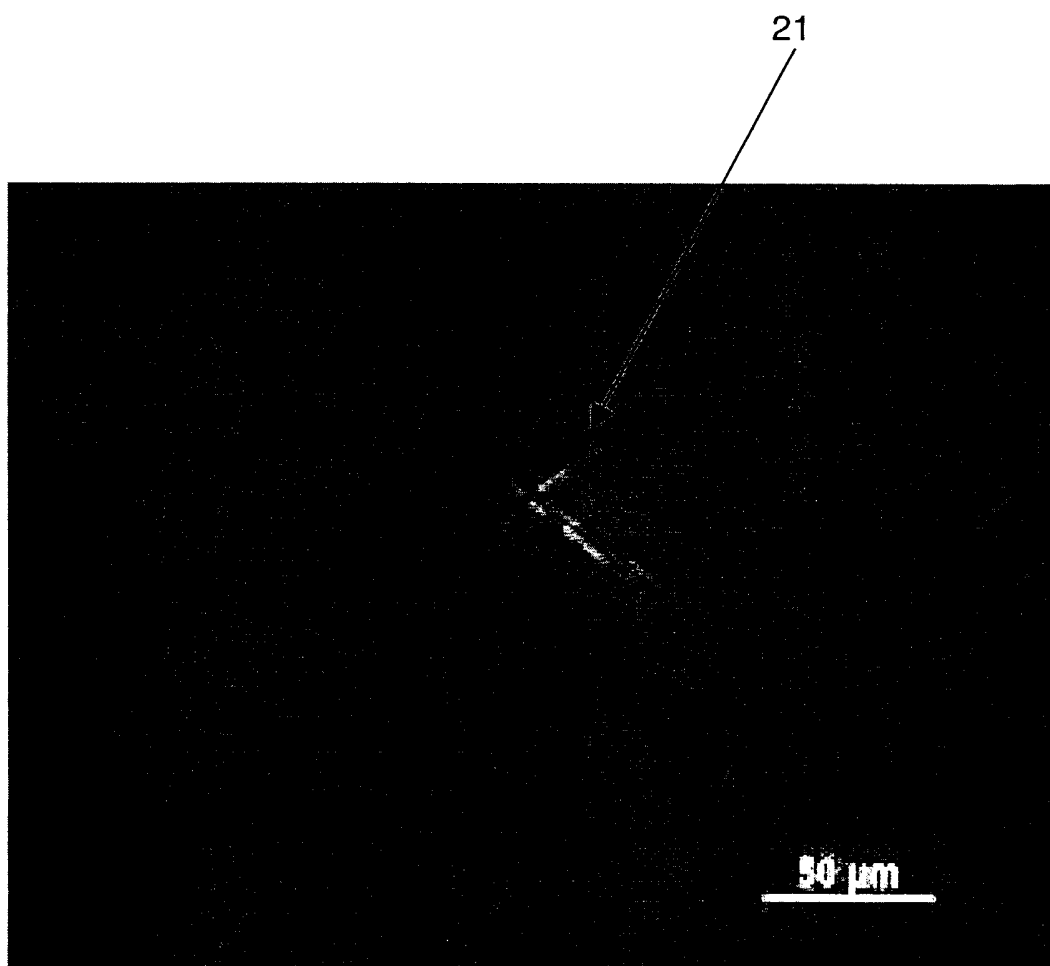
(b) 從該玻璃帶分離玻璃片；

其中構成該等玻璃片的該玻璃包含至少 5 重量百分比的鹼 (alkali)。



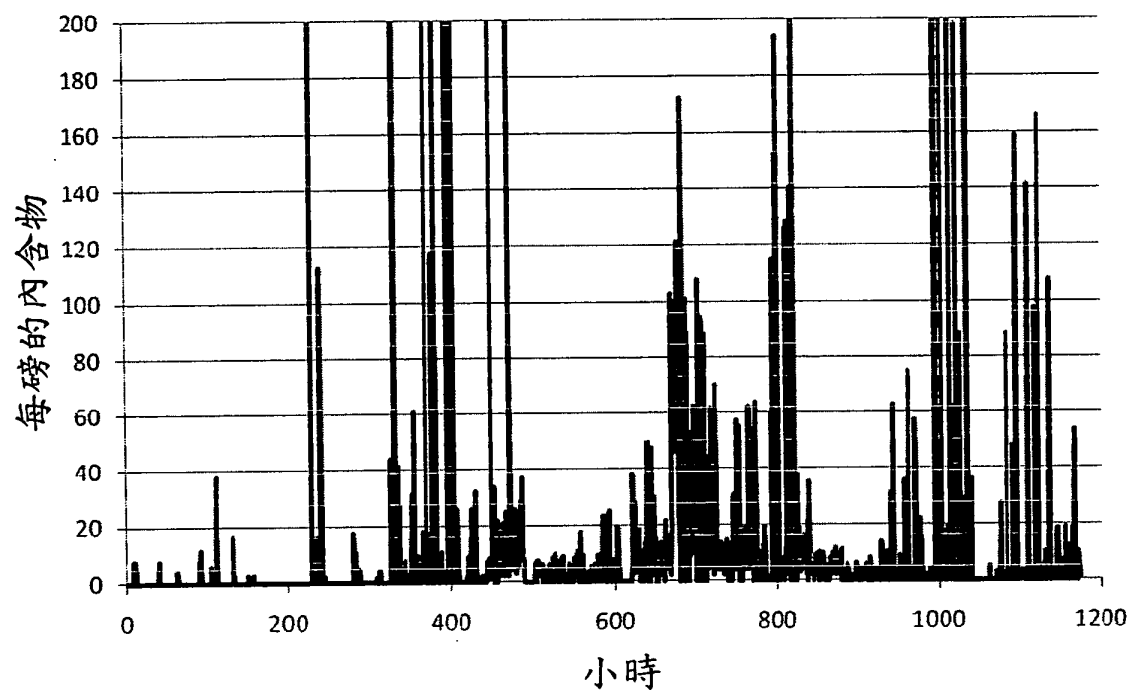
第1圖

2/8

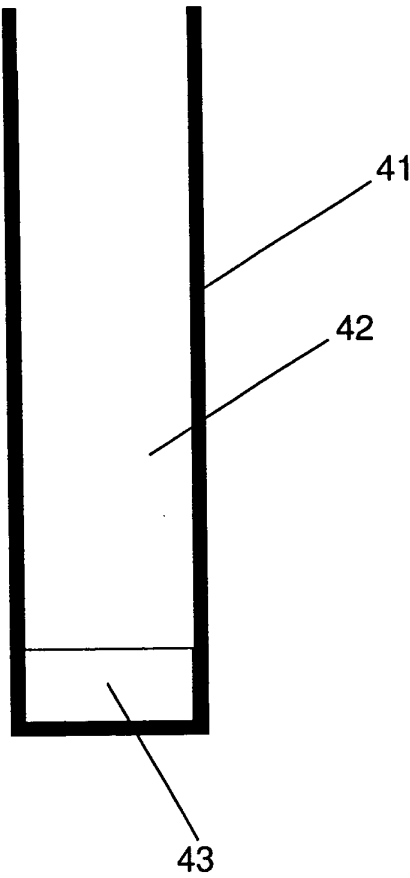


第2圖

3/8

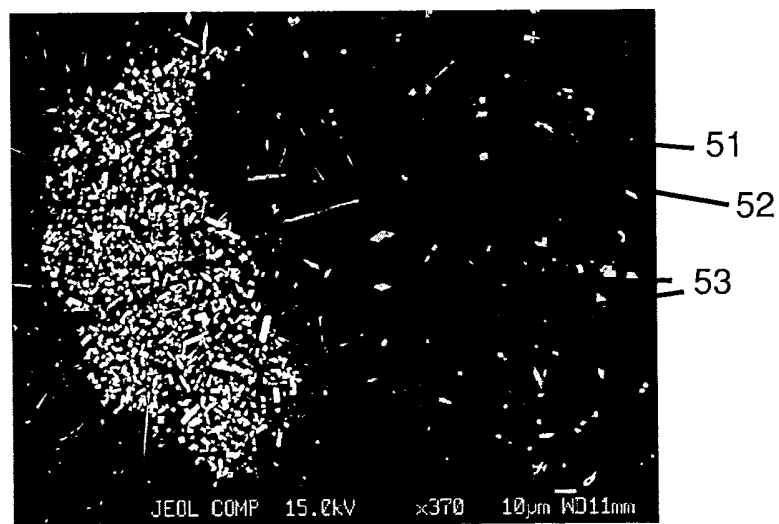


第3圖

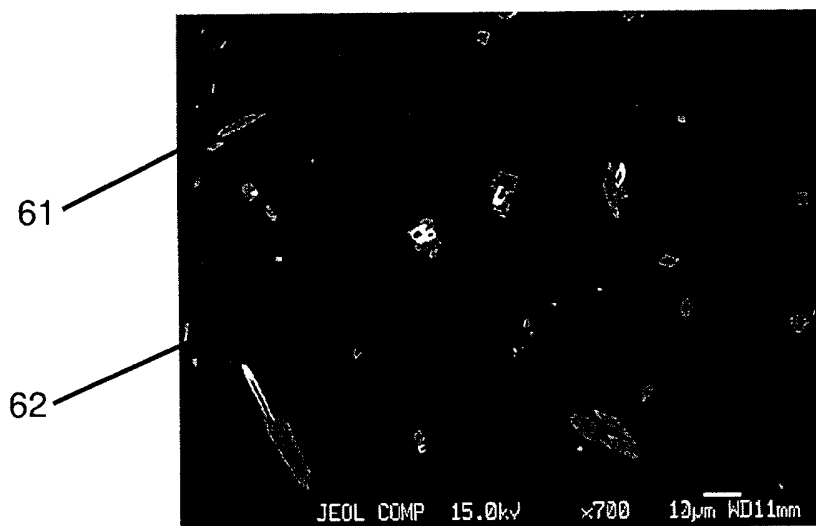


第4圖

5/8

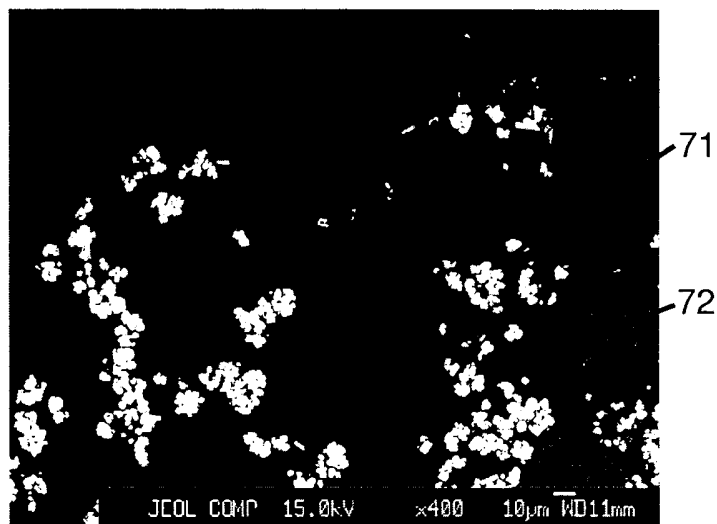


第5圖

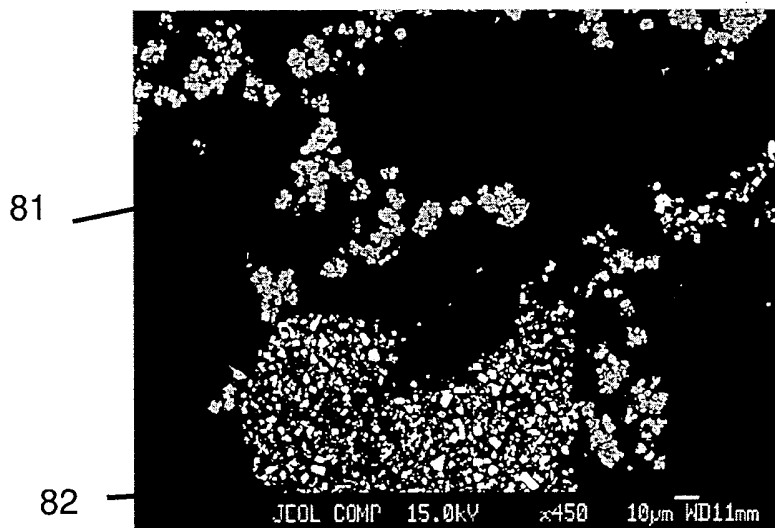


第6圖

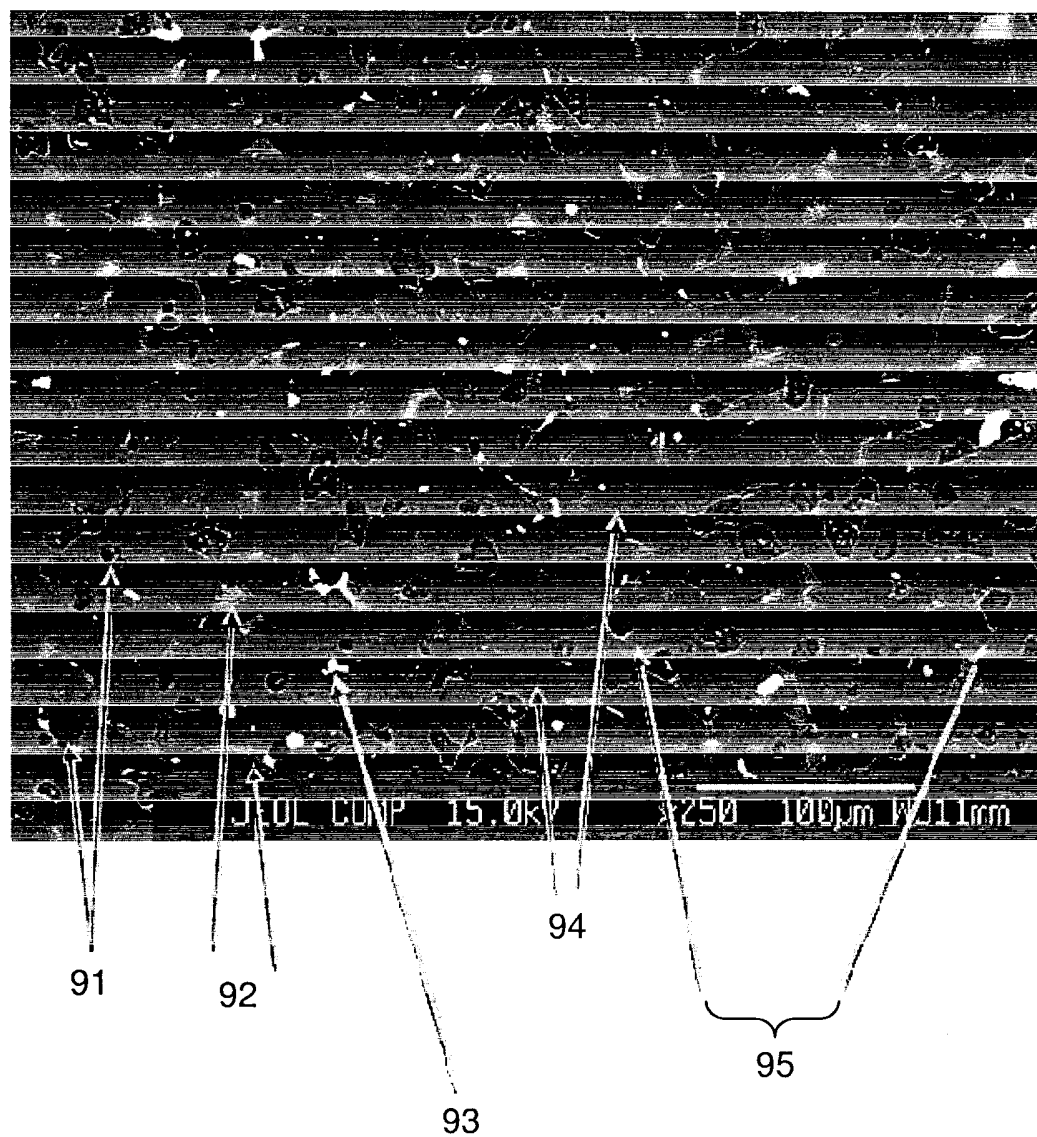
6/8



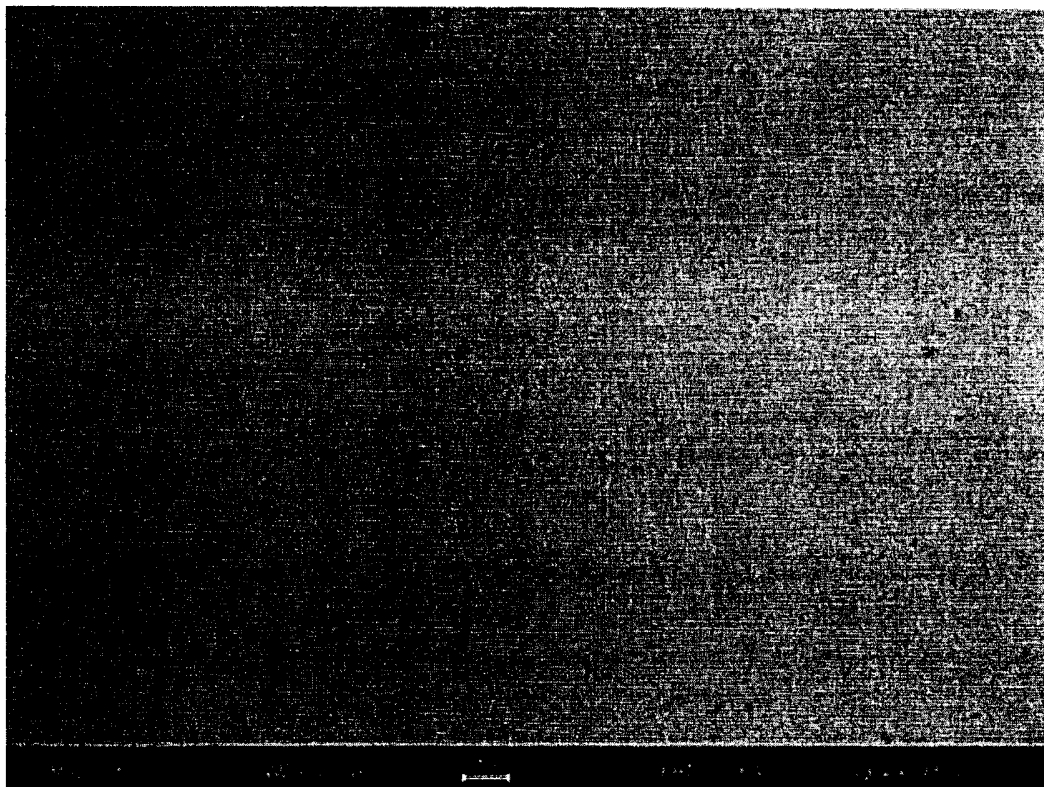
第7圖



第8圖



第9圖



第10圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

41 鉚袋

42 玻璃樣本

43 測試組成物

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