



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114989733 B

(45) 授权公告日 2024.09.17

(21) 申请号 202210369984.5
 (22) 申请日 2017.12.19
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114989733 A
 (43) 申请公布日 2022.09.02
 (30) 优先权数据
 62/437,157 2016.12.21 US
 62/439,613 2016.12.28 US
 62/439,609 2016.12.28 US
 62/439,598 2016.12.28 US
 62/470,550 2017.03.13 US
 62/483,726 2017.04.10 US
 62/484,106 2017.04.11 US
 62/526,806 2017.06.29 US
 62/556,712 2017.09.11 US
 (62) 分案原申请数据
 201780086844.4 2017.12.19
 (73) 专利权人 康宁股份有限公司
 地址 美国纽约州
 (72) 发明人 C·J·沃尔什 宋真

N·沙什德哈 G·E·莫兹
 K·E·贺迪纳 J·L·布朗
 M·E·巴丁 R·D·博姆巴
 W·J·布顿 T·D·凯查姆
 E·L·米勒 D·J·圣朱利安
 C·W·坦纳

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
 11256
 专利代理师 郜红 黄海波

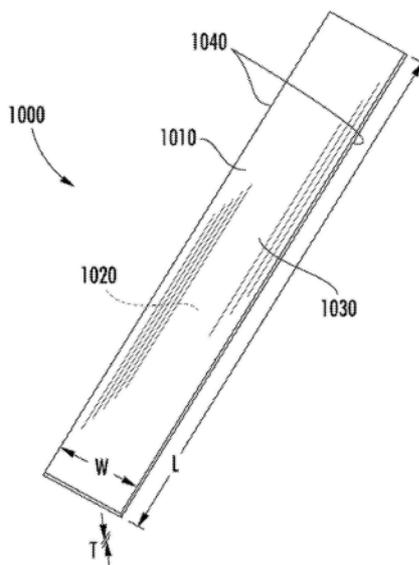
(51) Int.Cl.
 C09J 7/21 (2018.01)
 C09J 7/30 (2018.01)
 C09J 1/00 (2006.01)
 B28B 1/30 (2006.01)
 C04B 35/48 (2006.01)
 C04B 35/622 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2016375607 A1, 2016.12.29
 审查员 王雅

权利要求书3页 说明书96页 附图107页

(54) 发明名称
 烧结系统和烧结制品

(57) 摘要
 提供了一种系统,其用于在例如辊-辊工艺中烧结薄、宽和/或长的条带材料。系统布置成控制烧结和限制烧结过程中的条带变形,以产生烧结材料。



1. 一种用于烧结准备的条带加工系统,该系统包括:

条带,所述条带包括条带的生坯部分,所述生坯部分具有有机粘合剂中的无机材料的颗粒;和

粘合剂烧除工作站,其包括主动加热器,其中,条带前行通过粘合剂烧除工作站,从而粘合剂烧除工作站接收条带的生坯部分,并且当条带的生坯部分与来自加热器的热量接触时,粘合剂烧除工作站使得有机粘合剂烧焦或者燃烧,从而形成准备用于对条带的无机材料进行烧结的条带的第二部分;

该系统还包括超低张力浮动辊,所述超低张力浮动辊包括轻量化低惯性辊以对带材进行方向改变而没有施加明显的张力,使得在带材的所述第二部分中的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面,从而降低了带材的所述第二部分发生破裂的可能性并且有助于带材的长的连续长度进行烧结。

2. 如权利要求1所述的系统,该系统包括:

条带,所述条带包括条带的生坯部分,所述生坯部分具有有机粘合剂中的无机材料的颗粒;和

粘合剂烧除工作站,其包括主动加热器,其中,条带前行通过粘合剂烧除工作站,从而粘合剂烧除工作站接收条带的生坯部分,并且当条带的生坯部分与来自加热器的热量接触时,粘合剂烧除工作站使得有机粘合剂烧焦或者燃烧,从而形成准备用于对条带的无机材料进行烧结的条带的第二部分;

其中,当条带前行通过粘合剂烧除工作站时,系统在条带上吹送和/或抽吸气体,以及其中,粘合剂烧除工作站对条带进行加热,加热的温度高于没有在条带上吹送和/或抽吸气体的情况下有机粘合剂会点燃的温度,从而有机粘合剂烧焦或燃烧但是条带没有着火。

3. 如权利要求1或2所述的系统,其中,在一瞬间,条带同时延伸达到粘合剂烧除工作站、延伸通过粘合剂烧除工作站和从粘合剂烧除工作站延伸离开,从而在这一瞬间,条带包括连续地连接到所述第二部分的所述生坯部分。

4. 如权利要求1或2所述的系统,其中,粘合剂烧除工作站从条带的生坯部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂,以重量计,而没有使得无机材料的颗粒发生明显烧结。

5. 一种生产线,其包括如权利要求1至4中任一项所述的系统,其中,粘合剂烧除工作站是第一工作站,以及生产线还包括与所述第一工作站间隔开的第二工作站,其中,所述第二工作站至少部分烧结了条带的所述第二部分的无机材料以形成条带的第三部分,以及其中,在一瞬间,条带包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的生坯部分。

6. 如权利要求5所述的生产线,其中,条带的所述第三部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在所述第三部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半,以及其中,生坯部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在生坯部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半。

7. 如权利要求6所述的生产线,其还包括系统,该系统包括:

条带材料源,其包括生坯条带和支撑了生坯条带的载体网材,所述生坯条带包括粘合剂中的无机材料的颗粒;

剥离器,其用于以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带;和

真空鼓,其放置和构造成从源接收条带材料并将条带材料传递到剥离器,其中,真空鼓包括孔,用于向载体网材提供抽气以帮助拉伸载体网材,以及其中,当从真空鼓传送条带材料到剥离器时,载体网材中的张力大于生坯条带中的张力,所述张力的单位是作用力每横截面面积,从而减轻了从载体网材分离生坯条带期间的生坯条带的变形。

8.一种烧结系统,其包括:

包含无机材料的颗粒的条带材料;

烧结工作站,其包括入口、出口以及在入口和出口之间延伸的通道;

其中,在一瞬间,条带材料延伸进入烧结工作站的入口、延伸通过通道和延伸离开出口;

其中,通道内的热量烧结了无机材料,从而无机材料在入口处具有第一孔隙度以及在出口处具有小于第一孔隙度的第二孔隙度,以及

其中,当条带材料通过烧结工作站的通道时,条带材料是正向拉紧的,从而减轻了翘曲;

其中,通过至少两个独立控制的加热元件来加热烧结工作站的通道,其中,加热元件产生温度分布,其中,通道的温度沿着通道的长度以从烧结工作站的入口朝向出口的方向增加,以及其中,通道中的烧结温度超过800℃。

9.一种烧结系统,其包括:

包含无机材料的颗粒的条带材料;

烧结工作站,其包括入口、出口以及在入口和出口之间延伸的通道;

其中,在一瞬间,条带材料延伸进入烧结工作站的入口、延伸通过通道和延伸离开出口;

其中,通道内的热量烧结了无机材料,从而无机材料在入口处具有第一孔隙度以及在出口处具有小于第一孔隙度的第二孔隙度,以及

其中,当条带材料通过烧结工作站的通道时,条带材料是正向拉紧的,从而减轻了翘曲;

该烧结系统还包括位置是沿着烧结工作站的通道的弯曲表面,其中,当条带材料移动通过烧结工作站时,条带材料绕着弯曲表面相对于条带材料的宽度方向轴弯曲,从而影响了条带材料的形状。

10.如权利要求8或9所述的烧结系统,其中,条带材料移动通过烧结工作站的速度至少是1英寸每分钟。

11.如权利要求8或9所述的烧结系统,其中,烧结工作站的出口和入口位于基本水平的平面,使得烧结工作站的出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于10度,从而至少部分控制了气体相对于通道的流动。

12.如权利要求11所述的烧结系统,其中,烧结工作站还包括限定了通道的下表面的面朝上通道表面和限定了通道的上表面的面朝下通道表面,其中,面朝下通道表面放置成靠近条带材料的上表面,使得条带材料的上表面与面朝下通道表面之间的间隙小于0.5英寸,从而至少部分控制了通道内的气体流动。

13.如权利要求8至12中任一项所述的烧结系统,其中,条带材料是特别宽、长且薄的,

宽度大于5毫米,长度大于30厘米,以及厚度是3微米至1毫米,以及其中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物质中的至少一种。

烧结系统和烧结制品

[0001] 本申请是申请号为201780086844.4、申请日为2017年12月19日、名称为“烧结系统和烧结制品”的专利申请的分案申请。

[0002] 优先权

[0003] 本申请要求2016年12月21日提交的美国申请第62/437,157号、2016年12月28日提交的美国申请第62/439,613号、2017年3月13日提交的美国申请第62/470,550号、2016年12月28日提交的美国申请第62/439,609号、2017年6月29日提交的美国申请第62/526,806号、2016年12月28日提交的美国申请第62/439,598号、2017年4月10日提交的美国申请第62/483,726号、2017年4月11日提交的美国申请第62/484,106号以及2017年9月11日提交的美国申请第62/556,712号的优先权,本申请以它们作为基础并且它们全文分别通过引用结合入本文。

背景技术

[0004] 本公开一般地涉及用于烧结的工艺,例如,对包含粘结在粘合剂中的多晶陶瓷颗粒或其他无机颗粒的生坯条带进行烧结,以及由此类工艺制造的连续和离散烧结制品,例如,陶瓷板、带或陶瓷片。本公开涉及制品,例如具有许多潜在用途的陶瓷或其他无机材料的薄板、条带、带子或片材,例如,当陶瓷对光具有透射性时作为波导,作为可以进行涂覆或层叠的基材,以及整合在电池或者其他组件中,或者用作基材或者与基材接合例如作为电子封装(例如LED封装)中的电介质,或者其他应用。各种材料性质,特别是对于陶瓷材料而言,例如高电阻率、低反应性、低的热膨胀系数等使得此类制品特别适用于宽范围的各种应用。

发明内容

[0005] 本公开的一些方面涉及用于烧结准备的条带分离系统。条带分离系统包括:条带材料源(其包括生坯条带)和支撑了生坯条带的载体网材(carrier web)。生坯条带包括粘合剂中的无机材料的颗粒。条带分离系统还包括剥离器和真空鼓,所述剥离器用于以重绕方向引导载体网材和以不同于重绕方向的下游加工方向引导生坯条带,所述真空鼓放置和构造成从源接收条带材料并将条带材料传输到剥离器。真空鼓包括用于向载体网材施加吸力的孔从而促进载体网材的拉紧,并且当条带材料从真空鼓运输到剥离器时,载体网材中的张力(单位是作用力每横截面面积)大于生坯条带中的张力,从而减轻了从载体网材分离生坯条带期间的生坯条带的变形。

[0006] 本公开的其他方面涉及用于烧结准备的条带加工系统。系统包括:条带,所述条带包括条带的生坯部分,所述生坯部分具有有机粘合剂中的无机材料颗粒;以及粘合剂烧除工作站,所述粘合剂烧除工作站包括主动加热器。条带前行通过粘合剂烧除工作站,从而粘合剂烧除工作站接收条带的生坯部分,并且当条带的生坯部分与来自加热器的热量接触时,粘合剂烧除工作站使得有机粘合剂烧焦或者燃烧,从而形成准备用于对条带的无机材料进行烧结的条带的第二部分。在一些实施方式中,在一瞬间,条带同时地延伸到粘合剂烧

除工作站、延伸通过粘合剂烧除工作站和从粘合剂烧除工作站延伸出来,从而在一瞬间,条带包括连续地连接到所述第二部分的生坯部分,例如,其中,粘合剂烧除工作站从条带的生坯部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂(以重量计),而没有使得无机材料的颗粒发生明显烧结。在一些实施方式中,用于烧结准备的条带加工系统还包括超低张力浮动辊,其包括轻量化低惯性辊对条带进行方向改变而没有施加明显的张力,使得在条带的所述第二部分中的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面,从而降低了条带的所述第二部分发生破裂的可能性并且有助于条带的长的连续长度进行烧结。在一些实施方式中,当条带前行通过粘合剂烧除工作站时,用于烧结准备的条带加工系统在条带上吹送和/或抽吸气体,以及粘合剂烧除工作站对条带进行加热,加热的温度高于没有在条带上吹送和/或抽吸气体的情况下有机粘合剂会点燃的温度,从而有机粘合剂烧焦或燃烧但是条带没有着火。

[0007] 本公开的额外方面涉及生产线,其包括上述系统用于加工条带,其中,粘合剂烧除工作站是第一工作站,以及生产线还包括与第一工作站间隔开的第二工作站。第二工作站至少部分地烧结了条带的所述第二部分的无机材料以形成条带的第三部分,其中,在一瞬间,条带包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的生坯部分。例如,在一些此类实施方式中,条带的所述第三部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在所述第三部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半,以及生坯部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在生坯部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半。生产线还包括上文所述的条带分离系统。

[0008] 本公开的一些方面涉及烧结系统,所述烧结系统包括包含无机材料颗粒的条带材料和烧结工作站。烧结工作站包括入口、出口以及在入口和出口之间延伸的通道。在一瞬间,条带材料延伸进入烧结工作站的入口、延伸通过通道和延伸离开出口。通道内的热量烧结了无机材料,从而无机材料在入口处具有第一孔隙度以及在出口处具有小于第一孔隙度的第二孔隙度。此外,当条带材料穿过烧结工作站的通道时,条带材料是正向拉紧的,从而减轻了翘曲。在一些实施方式中,条带材料移动通过烧结工作站的速度至少是1英寸每分钟。在一些实施方式中,通过至少两个独立控制的加热元件来加热烧结工作站的通道,其中,加热元件产生温度分布,其中,通道的温度沿着通道的长度以从烧结工作站的入口朝向出口的方向增加,以及其中,通道中的烧结温度超过 800°C 。在一些实施方式中,烧结系统还包括位置是沿着烧结工作站的通道的弯曲表面,其中,当条带材料移动通过烧结工作站时,条带材料绕着弯曲表面相对于条带材料的宽度方向轴弯曲,从而影响了条带材料的形状。在一些实施方式中,烧结工作站的出口和入口位于基本水平平面,使得烧结工作站的出口和入口相对于水平平面之间所限定的角度小于 10° ,从而至少部分控制了气体相对于通道的流动;例如,在一些此类实施方式中,烧结工作站还包括面向上的通道表面(其限定了通道的下表面)和面向下的通道表面(其限定了通道的上表面),其中,面向下的通道表面位置靠近条带材料的上表面使得条带材料的上表面与面向下的通道表面之间的间隙小于0.5英寸,从而至少部分控制了通道中的气体流动。条带材料可以是特别宽、长且薄的,宽度大于5毫米,长度大于30厘米,以及厚度是3微米至1毫米,并且条带的无机材料可以是多晶陶瓷材料和合成矿物质中的至少一种。

[0009] 本公开的其他方面涉及陶瓷条带的制造工艺,该工艺包括如下步骤:通过将多晶

陶瓷的颗粒暴露于热源以诱发颗粒之间的烧结,将包含多晶陶瓷的条带烧结至多晶陶瓷的孔隙度小于20体积%。条带是特别薄的,使得条带的厚度小于500 μm ,从而有助于经由热渗透进行快速烧结。此外,条带至少5mm宽且至少300cm长。在一些实施方式中,工艺还包括在烧结过程中,对条带进行正向长度方向上的拉紧步骤。在一些此类实施方式中,工艺还包括在烧结过程中,使得条带朝向热源移动然后远离热源移动的步骤。在一些实施方式中,烧结的时间量特别短,其总计小于2小时,从而帮助维持陶瓷条带中的小颗粒尺寸;例如,在一些此类实施方式中,烧结时间总计小于1小时,以及在烧结之后,多晶陶瓷的密度大于95体积%致密和/或条带在烧结之后包括闭合孔。在一些实施方式中,条带包括挥发性组分,其在烧结过程中蒸发,其中,挥发性组分是无机的,以及其中,条带在烧结之前相比于烧结之后包含的挥发性组分多了至少1体积%。

[0010] 本公开的其他方面涉及条带,所述条带包括主体,所述主体包括相互烧结的无机材料的颗粒。主体在第一和第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度。条带是长的,具有约300cm或更大的长度。条带是薄的,具有约3 μm 至约1mm的厚度。条带是特别宽的,具有约5mm或更大的宽度。根据示例性实施方式,条带的几何一致性是如下情况:当在间隔1m的长度方向上的位置进行测量时,条带的宽度差异小于100 μm ;以及当沿着条带的宽度方向的中心在间隔1m的长度方向上的位置进行测量时,条带的厚度差异小于10 μm 。在一些实施方式中,条带是平坦的或者是可平坦化的,使得在平行平坦表面之间压制的长度为10cm的条带平坦化至与平行平坦表面接触0.05mm之内而没有发生破裂;例如,在一些此类实施方式中,当平坦化与平行平坦表面接触0.05mm之内时,条带展现出的最大平面内应力不超过其杨氏模量的1%。在一些实施方式中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,其中,颗粒是陶瓷,以及其中,相互毗连的陶瓷的至少一些个体颗粒几乎不具有至不具有居间无定形材料,从而两个毗连颗粒之间的无定形材料的厚度小于5nm。在一些实施方式中,主体具有小于10体积%的孔隙度,和/或主体具有闭合孔。在一些实施方式中,颗粒包括锂,以及主体的离子电导率大于 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。在一些实施方式中,主体具有特别细小的颗粒尺寸,其是5 μm 或更小。在一些实施方式中,条带还包括连接到主体的第一主表面的导电金属,其中,在一些此类实施方式中,主体包括孔的重复图案,以及导电金属布置成重复图案。在一些实施方式中,第一和第二主表面具有粒状轮廓,条带还包括覆盖在第一主表面的粒状轮廓上的涂层,以及涂层的面向外表面没有第一表面的粒状轮廓那么粗糙,其中,导电金属连接到第一主表面的连接方式是粘结到涂层的面向外表面。在一些实施方式中,无机材料在大于900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的粘度是12.5泊。

[0011] 本公开的额外方面涉及任意一种上文所述实施方式的条带辊,其中,条带绕其自身卷绕和重叠,弯曲至小于30cm的半径。

[0012] 本公开的其他方面涉及从任意一种上文所述实施方式的条带切割的多个板材。

[0013] 本公开的一些方面涉及条带,所述条带包括包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约3 μm 至约1mm的厚度;以及其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,并且条带的第一和第二主表面具有粒状轮

廓,相互毗连的陶瓷的至少一些个体颗粒几乎不具有至不具有居间无定形材料,从而两个毗连颗粒之间的无定形材料的厚度小于5nm。

[0014] 本公开的一些方面涉及条带,所述条带包括包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约3 μm 至约1mm的厚度;其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓;以及其中,颗粒包含锂,以及主体具有大于 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的离子电导率。

[0015] 在以下的详细描述中给出了其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域技术人员而言是容易理解的,或通过实施文字描述和其权利要求书以及附图中所述实施方式而被认识。

[0016] 要理解的是,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。

[0017] 所附附图提供了进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

附图说明

[0018] 图1显示在没有本文所揭示的技术(例如,本文所讨论的受控生坯带拉紧和其他技术)的情况下形成的变形的烧结陶瓷条带材料的例子。

[0019] 图2显示采用导致非均匀烧结的温度分布和条带速度生产的变形的烧结陶瓷条带材料的例子。

[0020] 图3是根据示例性实施方式,用于生产烧结制品的辊-辊系统。

[0021] 图4是根据示例性实施方式,图3所示的分离系统的实施方式的放大图。

[0022] 图5是根据示例性实施方式的连续条带材料的侧视图。

[0023] 图6是根据示例性实施方式的真空鼓的透视图。

[0024] 图7是根据示例性实施方式的图6所示的真空鼓的放大图。

[0025] 图8是根据示例性实施方式的图4所示的剥离器的放大图。

[0026] 图9是根据示例性实施方式,将生坯条带准备用于烧结的生产线的工作站的概念性侧视图。

[0027] 图10是根据示例性实施方式的图9的工作站的前视透视图。

[0028] 图11的框图是根据示例性实施方式,生坯条带的加工方法,至少部分将生坯条带准备用于烧结。

[0029] 图12是根据示例性实施方式,图3的系统的粘合剂去除工作站和烧结工作站的细节图。

[0030] 图13是根据示例性实施方式,图12的烧结炉的通道内的条带材料的细节图。

[0031] 图14显示根据示例性实施方式,离开烧结炉的经过烧结的条带材料。

[0032] 图15是根据示例性实施方式的图12的烧结工作站的视图,显示了加热系统。

[0033] 图16是根据示例性实施方式,对于不同条带运输速度,预测热分布和建模烧结收缩与距离的关系图。

- [0034] 图17显示根据示例性实施方式,沿着烧结炉的通道投射的预测烧结温度分布。
- [0035] 图18显示根据示例性实施方式的在线式多炉烧结工作站。
- [0036] 图19显示根据示例性实施方式,图18的这两个烧结炉的预测温度分布。
- [0037] 图20显示根据示例性实施方式,具有两个平行生产系统的烧结系统。
- [0038] 图21是氧化锆在各种温度和温度时间的烧结收缩图,包括每种温度的数据拟合曲线。
- [0039] 图22是氧化锆条带在各种温度和各种温度的时间的烧结收缩的数学函数的曲线拟合图。
- [0040] 图23是在烧结过程中,氧化锆条带的中心线处的峰值应力与加热区数量、通过次数、条带运输速度的函数关系建模图和与条带宽度的函数关系建模图。
- [0041] 图24是在烧结过程中,氧化锆条带的边缘处的峰值应力与加热区数量、通过次数、条带运输速度的函数关系建模图和与条带宽度的函数关系建模图。
- [0042] 图25是对于两种条带运输速度,采用两次通过单个热区炉的烧结过程中的氧化锆条带中的收缩建模图。
- [0043] 图26是对于两种条带运输速度,采用两次通过单个热区炉的烧结过程中的氧化锆条带中的应力建模图。
- [0044] 图27是对于两种条带运输速度,采用两次通过10个热区炉的烧结过程中的氧化锆条带中的收缩建模图。
- [0045] 图28是对于两种条带运输速度和各种条带宽度,采用两次通过10个热区炉的烧结过程中的氧化锆条带中的应力(单位MPa)建模图。
- [0046] 图29是根据示例性实施方式的烧结制品的一部分示意性透视图。
- [0047] 图30A是烧结制品的未抛光表面的数字图像。
- [0048] 图30B是图30A的烧结制品的概念性侧轮廓。
- [0049] 图31A是烧结制品的抛光表面的数字图像。
- [0050] 图31B是图31A的烧结制品的概念性侧轮廓。
- [0051] 图32是根据一个或多个实施方式,沿着烧结制品的宽度的侧视图。
- [0052] 图33的附图显示薄弯曲平衡。
- [0053] 图34A是根据示例性实施方式的辊烧结制品的透视侧视图。
- [0054] 图34B是根据示例性实施方式,图34A的辊烧结制品的横截面图。
- [0055] 图35是实施例5的烧结制品在平坦化之前的高度轮廓,显示测得的高度高于平坦化平面。
- [0056] 图36是实施例6的烧结制品在平坦化之前的高度轮廓,显示测得的高度高于平坦化平面。
- [0057] 图37是比较例7的烧结制品在平坦化之前的高度轮廓,显示测得的高度高于平坦化平面。
- [0058] 图38是比较例8的烧结制品在平坦化之前的高度轮廓,显示测得的高度高于平坦化平面。
- [0059] 图39是实施例5-6和比较例7-8的烧结制品中的每一个高于平坦化平面的最大高度。

- [0060] 图40是使得实施例5-6和比较例7-8的烧结制品中的每一个平坦化所需的作用力的图。
- [0061] 图41是使得实施例5-6和比较例7-8的烧结制品平坦化所需的压力的图。
- [0062] 图42是实施例5-6和比较例7-8的烧结制品平坦化之后的最大平面内应力图。
- [0063] 图43A的变形图显示实施例5的烧结制品在平坦化之后的底表面中测得的应力。
- [0064] 图43B的变形图显示实施例5的烧结制品在平坦化之后的顶表面中测得的应力。
- [0065] 图44A的变形图显示实施例6的烧结制品在平坦化之后的底表面中测得的应力。
- [0066] 图44B的变形图显示实施例6的烧结制品在平坦化之后的顶表面中测得的应力。
- [0067] 图45A的变形图显示比较例7的烧结制品在平坦化之后的底表面中测得的应力。
- [0068] 图45B的变形图显示比较例7的烧结制品在平坦化之后的顶表面中测得的应力。
- [0069] 图46A的变形图显示比较例8的烧结制品在平坦化之后的底表面中测得的应力。
- [0070] 图46B的变形图显示比较例8的烧结制品在平坦化之后的顶表面中测得的应力。
- [0071] 图47是根据示范性实施方式的包含烧结制品的一段封装的截面图。
- [0072] 图48是根据示范性实施方式的包含烧结制品的一段封装的长度方向上的截面图。
- [0073] 图49是根据示范性实施方式的包含烧结制品的一段封装的另一截面图。
- [0074] 图50是根据示范性实施方式,制造包含烧结制品的封装的示范性方法。
- [0075] 图51是根据示范性实施方式,制造包含烧结制品的封装的另一示范性方法。
- [0076] 图52是根据示范性实施方式的包含烧结制品和“倒装芯片(flip-chip)”构造的一段封装的示范性截面图。
- [0077] 图53是根据示范性实施方式的包含烧结制品和“倒装芯片(flip-chip)”构造的一段封装的另一示范性截面图。
- [0078] 图54是根据示范性实施方式的包含烧结制品和“倒装芯片(flip-chip)”构造的一段封装的另一示范性截面图。
- [0079] 图55是根据示范性实施方式的包含烧结制品的一段封装的另一截面图。
- [0080] 图56显示根据示范性实施方式,用于生产包含一段螺纹状材料长度的烧结制品的辊-辊系统和相关工艺。
- [0081] 图57的细节图显示根据示范性实施方式,图56的系统中的一段螺纹状材料的长度与条带材料之间的粘结。
- [0082] 图58显示根据示范性实施方式的辊-辊系统,其包括构造成形成沿着条带材料的连续长度的纵向方向的弯曲的烧结工作站。
- [0083] 图59的细节图是根据示范性实施方式的烧结工作站,其包括限定了烧结通道的弯曲下表面的插入物。
- [0084] 图60是根据示范性实施方式的烧结工作站的通道的侧视图,具有相对的弯曲上表面和下表面,它们限定了烧结通道。
- [0085] 图61是根据示范性实施方式的烧结工作站的侧视示意图,其沿着烧结通道曲率半径发生变化。
- [0086] 图62显示根据示范性实施方式的辊布置,其具有限定了烧结通道的弯曲表面的弯曲上表面。
- [0087] 图63显示根据示范性实施方式的辊布置,其用于在烧结过程中的条带的连续长度

中形成纵向弯曲。

[0088] 图64显示根据示例性实施方式的包括多个辊的布置,其用于在烧结过程中的条带的连续长度中形成多个纵向弯曲。

[0089] 图65显示根据示例性实施方式的自由回路布置,其用于在烧结过程中的条带的连续长度中形成纵向弯曲。

[0090] 图66是烧结条带的数字图像,证实了当在烧结过程中条带弯曲时所产生的平坦化。

[0091] 图67A和67B是根据示例性实施方式的烧结陶瓷条带卷的数字图像。

[0092] 图68是根据另一个实施方式的烧结陶瓷条带卷的数字图像。

[0093] 图69是根据另一个实施方式的烧结陶瓷条带卷的数字图像。

[0094] 图70是根据示例性实施方式的图,显示了常规批料烧制与本文所揭示技术的烧结时间图。

[0095] 图71A和71B是根据示例性实施方式的烧结制品的表面的俯视图。

[0096] 图72A和72B是根据示例性实施方式的烧结制品的表面的侧视透视图。

[0097] 图73A、73B和73C是根据示例性实施方式的烧结制品的颗粒边界的显微图。

[0098] 图74和75是根据其他示例性实施方式的烧结制品的颗粒边界的显微图。

[0099] 图76和77是根据示例性实施方式的烧结制品的表面的俯视图。

[0100] 图78是根据示例性实施方式的烧结制品的条带的数字图像。

[0101] 图79A和79B是根据示例性实施方式的烧结制品侧视图。

[0102] 图80是根据示例性实施方式的烧结制品的侧视图。

[0103] 图81是根据另一个示例性实施方式的烧结制品的侧视图,其中,烧结材料看上去是无定形的。

[0104] 图82是组成代表图。

[0105] 图83和84是根据示例性实施方式的烧结制品的表面的侧视透视图。

[0106] 图85A和85B是根据示例性实施方式的未烧结生坯材料的表面的侧视透视图。

[0107] 图86A和86B是根据示例性实施方式的烧结材料的表面的侧视透视图。

[0108] 图87图示性代表了各种材料的粘度与温度关系。

[0109] 图88A图示性代表了根据示例性实施方式的通过烧结炉的温度分布。

[0110] 图88B是图88A的烧结炉的示意图。

[0111] 图89是根据另一个示例性实施方式的烧结炉的示意图。

[0112] 图90A图示性代表了根据另一个示例性实施方式的通过烧结炉的温度分布。

[0113] 图90B是图90A的烧结炉的示意图。

[0114] 图91A和91B是根据示例性实施方式的烧结材料的表面的侧视透视图。

[0115] 图92是根据示例性实施方式的烧结材料的侧视图。

[0116] 图93是根据示例性实施方式的电池形式的电子件的示意图。

[0117] 图94和95图示性代表了根据示例性实施方式的烧结方案。

[0118] 图96图示性代表了根据示例性实施方式的烧结制品的烧结温度与离子电导率的关系图。

[0119] 图97图示性代表了根据示例性实施方式的烧结制品的烧结温度与百分比立方石

榴石的关系图。

[0120] 图98和99是根据示例性实施方式的烧结材料的表面的侧视透视图。

[0121] 图100A和100B是根据示例性实施方式的烧结材料的一侧的表面的俯视图,以及图101A和101B是烧结材料的另一侧的表面的俯视图。

[0122] 图102是根据示例性实施方式的烧结材料的侧视图。

[0123] 图103是根据示例性实施方式的烧结材料的数字图像,其具有提供了光滑表面的层。

[0124] 图104是根据示例性实施方式的烧结制品堆叠形式的电子件的示意图。

具体实施方式

[0125] 一般地参见附图,显示和描述了用于制造长、薄和/或宽的烧结制品的系统和工艺,其中,对于术语烧结,申请人指的是使得颗粒或者(例如,粉末状或粒状材料的)颗粒聚结(例如,相互直接粘结)成固体或多孔体的过程,这是通过加热颗粒或粒而没有使得颗粒或粒完全溶解,从而在聚集体中保留了颗粒或粒的晶体结构,但是本发明技术的方面也可用于制造无定形材料,例如无机材料加工领域的技术人员可能直接认为难以或者无法采用常规制造技术加工的那些。此外,申请人发现,采用本文所讨论的系统/工艺,可以形成具有各种采用现有技术先前所无法实现的性质的新的烧结制品。具体来说,申请人开发了材料处理系统和工艺,其实现了对于烧结制品的形成过程中材料所经受的各种条件/作用力的非常精确的控制水平,并且这种精确控制/材料处理能够生产相信用现有技术系统所无法实现的长、薄和/或宽的烧结的条带材料。此外,采用本文所揭示的技术制造的制品可以具有其他独特质量,例如:强度,例如这可能是由于少的缺陷数量所导致的;纯度,例如这可能是由于受控的空气流和烧结持续时间所导致的,以及与纯度相关的性质,例如介电常数和不可渗透性;一致性,例如沿着长度和/或宽度方向,例如平坦度、厚度、粗糙度、粒度等方面;以及其他独特属性。

[0126] 总体来说,本文所述的系统采用绕在线轴或卷轴上的网材(web)支撑生坯条带的输入辊。如下文更详细解释,网材支撑生坯条带包括生坯条带材料,所述生坯条带材料包括与有机粘合剂材料粘结的无机材料的颗粒(例如,陶瓷材料的颗粒、多晶陶瓷材料的颗粒、合成材料的金属颗粒或颗粒),并且生坯条带材料支撑在载体网材(例如,聚合物材料板)上。解绕网材支撑生坯条带的输入辊,并且从生坯条带材料小心地分离载体网材/背衬层。申请人发现,通过精确地控制载体网材与生坯条带的分离使得生坯条带几乎不具有或者不具有变形,可以生产沿其长度具有非常一致/受控的各种性质(例如,厚度、平坦度、密度、形状等)的烧结制品。也就是说,在其他预期实施方式中,生坯条带可以不是网材支撑的和/或可以不是在辊上的,例如,如果以在线式(例如,在烧结之前沿着生产线)形成条带的话。

[0127] 在去除了载体网材之后,自支撑生坯条带(包括由有机粘合剂材料支撑的无机材料的颗粒)移动通过粘合剂去除工作站。一般来说,粘合剂去除工作站向自支撑生坯条带施加热量,其加热方式去除了有机粘合剂或者使得有机粘合剂发生化学变化,从而离开粘合剂去除工作站的条带材料是非粘结的条带材料。对于非粘结,申请人指的是去除了粘合剂材料,但是非粘结条带可以仍然保持在一起,例如通过燃烧粘合剂的烧焦或者通过无机颗粒之间的交织或者粘结,或者通过其他方式(例如,静电力、大气压)。在去除了有机粘合剂

之后,非粘结条带材料移动进入烧结工作站,所述烧结工作站向非粘结条带材料施加热量,这使得无机颗粒发生烧结(例如,完全烧结或者部分烧结),形成离开烧结工作站的烧结制品。

[0128] 申请人惊讶地发现,即使是在去除了有机粘合剂之后,无机材料的颗粒会作为非粘结条带材料对它们自身进行支撑和/或可以通过其他方式对条带进行支撑,如上文所述。但是,在去除了有机粘合剂之后,非粘结条带材料在烧结之前是非常脆弱(delicate)或者在烧结之前可能是非常脆弱的。因此,申请人还确定了一种新的粘合剂去除和烧结工作站布置,其实现了以允许生产非常高质量烧结制品的方式来处理脆弱的未支撑条带材料。(对于上面那句中的未支撑,申请人指的是在去除或烧掉了粘合剂之后,没有得到有机粘合剂的支撑)。具体来说,生产了适用于辊-辊处理的宽、长且高质量的烧结制品,而没有引入明显的变形或者在粘合剂去除或烧结过程中没有使得制品破裂。

[0129] 具体来说,申请人确定了粘合剂去除工作站和/或烧结工作站内的空气流(例如,由于热梯度产生的湍流空气流)可能撞击到条带材料上,导致条带材料的变形或破裂。此外,申请人发现,粘合剂去除工作站和/或烧结工作站内高度水平的加工路径降低或消除了湍流空气流,这进而产生或者可以产生没有明显变形的烧结制品。此外,申请人确定了当形成宽的烧结制品(例如,宽度大于5mm的制品)时,消除基于空气流动的变形是特别重要的,因为申请人相信,随着条带材料的宽度增加,对于基于空气流动的变形的易感性增加。此外,申请人确定消除或降低基于空气流动的变形对于实现辊-辊加工是非常重要的,因为申请人发现,即使微小水平的变形也可能导致烧结制品破裂或者否则的话没有适当地卷绕到收取卷轴(也被称作收带卷轴)上。

[0130] 考虑到无机生坯材料和先前的烧结技术,确定粘合剂去除和/或烧结过程中条带的水平放置是令人惊讶的发现。例如,一些条带材料烧结可能使用条带材料的向下呈角度放置(例如,12至20度的向下倾斜)作为利用重力来牵拉脆弱的条带材料通过系统的加热步骤的方式,可能旨在应用条带材料上均匀分布的作用力来牵拉条带材料通过工艺的加热步骤。

[0131] 但是,申请人发现,当烧结系统的加热部分倾斜放置时,涡流空气流可能形成热空气,上升通过容纳了条带材料的加热系统的通道。因此,这种流动空气撞击到条带材料上,可能形成变形或者可能使得条带破裂。此外,申请人发现,在采用非水平加热布置形成的烧结条带中所产生的基于空气流的变形的可能性可能随着条带材料的宽度增加而增加。也就是说,本文所揭示的技术方面可以使用包括非水平加热通道或系统的系统,例如,粘合剂去除工作站。此外,可以采用非水平加热通道或系统,来制造本文所揭示的技术方面,例如独特的材料和形式因子(例如,石榴石或其他材料的薄带或者几何形貌)。

[0132] 申请人尝试使用倾斜布置来烧结较宽的条带(例如,宽度大于5mm的条带,具体来说,25微米厚、32mm宽的生坯条带(具有氧化锆-3摩尔% Y_2O_3 无机颗粒))。如图1所示,当在1250°C部分烧结时,形成的部分烧结的制品沿着条带长度具有明显且周期性的变形或气泡。变形的高度约为大于1mm,并且大到足以阻碍将条带卷绕到直径为3-6英寸的芯上。申请人相信,气泡的形成是因为在条带加工的受热阶段期间(例如,烧结和粘合剂去除过程中),条带下方的倾斜支撑表面的热空气向上流动。

[0133] 除了空气流动控制之外,申请人确定了对粘合剂去除工作站和/或烧结工作站内

的热分布进行控制对于形成高质量烧结制品是重要的或者可能是重要的。具体来说, 申请人发现, 当在辊-辊加工中对宽的条带材料进行加热时(例如, 本文所述的一种情况), 条带材料所暴露的热应力(特别是在烧结期间)应该得到精确控制从而限制变形或破裂, 否则的话至少对于本文所揭示的至少一些材料和/或形式(例如, 至少一些无机材料的薄且宽的条带), 随着烧结过程中条带材料的收缩/致密化可能发生所述变形或破裂。如图2所示的例子, 显示了一段陶瓷条带(具体来说, 氧化铝条带), 其包括条带从未烧结到烧结材料过渡处的部分, 采用的是高温烧结区内的陡峭温度增加。如图2所示, 当条带在烧结区中具有温度的快速提升时, 由于条带材料内部的应力, 这种陡峭温度增加导致或者可能导致变形或者横跨网材形状(cross-web shape)。也就是说, 在其他实施方式中, 例如, 对于不同材料(例如, 锂石榴石), 陡峭温度增加可能是有利的, 例如, 通过降低对于氧化或杂质的暴露, 并且可以通过其他因素(例如, 空气流动控制和较窄的条带宽度)来控制变形。

[0134] 因此, 如下文所示和所述, 申请人确定了通过采用具有独立控制加热区的烧结炉和/或多个独立控制的烧结炉, 可以以高的工艺产率烧结宽且长的条带材料段, 而没有明显变形和/或破裂。类似地, 粘合剂去除炉和烧结炉相对于彼此进行设计和放置, 以限制当条带在本文所述系统内的不同加热区之间过渡时条带所暴露的热冲击(例如, 暴露于锋利的温度梯度)。

[0135] 在烧结之后, 将宽的烧结条带卷绕或者可以将宽的烧结的条带卷绕到收取卷轴上, 形成烧结的条带材料的辊。在预期实施方式中, 辊是圆柱形或者任意其他形状, 例如, 当绕着非圆形的几何形貌(例如, 椭圆形、具有圆角的三角形等)卷起时。由于通过本文所述系统形成了高质量(例如, 低变形)的条带, 在至少一些实施方式中, 可以将条带卷绕成辊, 其方式实现了在后续制造工艺中(例如, 作为下游辊-辊制造工艺中的基材)方便且高效地使用烧结条带辊。申请人发现, 通过本文所述系统生成的条带或者其他制品的高水平的宽度、长度、厚度、形状和/或平坦度的一致性和/或其他属性(纯度、强度、不可渗透性、电介质性能)实现了将条带卷绕到收取卷轴上。相反地, 具有高水平的变形或者不规则性的条带会倾向于或者可能倾向于破裂或者任意其他方式形成变形且不一致的条带辊, 并且可能不适合收取到卷轴上以形成烧结条带的辊。也就是说, 一些预期的非水平烧结系统(特别是采用本文所揭示的技术的那些)可以实现未扭曲的条带(例如, 如本所述, 如果控制了空气流动, 条带足够薄且充分拉伸, 控制了烧结速率和温度的话)。

[0136] 最后, 在系统中形成了一些常规烧结制品, 在所述系统中, 将离散的未烧结片或者生坯条带片放在(称作定位板的)表面上, 并放入炉中, 在所述炉中烧掉有机粘合剂并烧结了无机颗粒。申请人确定了烧结制品的辊-辊成型会提供离散的常规烧结制品所不具有的许多优点。例如, 可以以高产率速度(例如, 6英寸每分钟或更大的速度)形成烧结制品的宽的卷绕辊。此外, 本文所讨论的系统/工艺形成宽且薄的烧结(例如, 薄陶瓷和/或烧结制品), 其实现了将烧结制品用作基材来形成小且低成本的装置(例如, 半导体装置、电池等)。类似地, 提供烧结材料辊实现了将烧结材料用作高产率下游制造工艺的输入基材辊, 进一步实现了采用本文所讨论的烧结制品以高速度和/或以低成本形成下游制品。

[0137] 系统总览

[0138] 参见图3, 显示根据示例性实施方式的用于生产烧结条带制品的系统10。总体来说, 在输入侧(分离系统12)向系统10提供生坯条带材料, 以及生坯条带材料大致以加工方

向14移动通过系统10。在分离系统12中,提供了连续条带材料18的源16(‘连续’指的是长的长度,如本文所揭示是例如300cm或更长,这可以以卷或带子的形式提供),并且将其进料到系统10的下游部分。

[0139] 一般来说,连续条带材料18包括一层生坯条带材料20,其包括与有机粘合剂(例如,聚乙烯醇缩丁醛、邻苯二甲酸二丁酯、聚碳酸烷基酯、丙烯酸聚合物、聚酯、硅酮等)粘结在一起的可烧结无机材料的颗粒。连续条带材料18的生坯条带材料20是或者可以是支撑在载体网材或者背衬层22上。如下文更详细所述,在具体实施方式中,系统10构造成形成长、宽和/或薄的烧结制品,并且在此类实施方式中,进入系统10的生坯条带材料20也是较为长、宽和/或薄的。例如,在具体实施方式中,生坯条带材料20的宽度大于5mm、大于10mm、大于40mm或者大于125mm。在具体实施方式中,生坯条带材料20的长度大于10米(m),具体来说大于30m,并且更具体来说大于60m。在具体实施方式中,生坯条带材料20的厚度是3微米至1毫米。此外,输入的生坯条带材料20的孔隙度大于通过系统10生产的烧结制品的孔隙度。在其他预期实施方式中,生坯条带材料20的宽度可以小于5mm,例如,至少0.5mm、至少1mm、至少2.5mm,或者在一些此类实施方式中小于0.5mm。类似地,条带可以具有其他厚度和/或长度和/或孔隙度。在一些实施方式中,条带材料20可以具有垂直于其长度的非矩形截面,例如,圆形、椭圆形、平行四边形、菱形等,其中,可能是作为直觉来说,此类实施方式的宽度指的是垂直于长度的最大截面尺度,而厚度是垂直于长度的最小截面尺度。

[0140] 分离系统12包括载体网材去除工作站24。在载体网材去除工作站24,从生坯条带材料20分离载体网材22,并且去除的载体网材22被卷绕到或者可以被卷绕到收取卷轴26上。总体来说,载体网材去除工作站24包括张力隔离器28(其可以包括真空鼓)和去除了载体网材22的剥离器30,去除的方式没有使得生坯条带材料20发生扭曲或者压缩,并且隔离了生坯条带20免受收取卷轴26所产生的载体网材22内的张力的影响。在与载体网材22分离之后,生坯条带20是或者可以是自支撑生坯条带,其包含被有机粘合剂材料支撑的无机材料的颗粒,但是在通过系统10的下游加工过程中,不包含载体网材或者其他支撑结构以将条带材料保持在一起。

[0141] 自支撑生坯条带20移动进入或者可以移动进入超低张力控制系统32。总的来说,自支撑生坯条带20是较脆弱的结构,其通过各种线轴、卷轴、辊等的运行被牵拉通过系统10。牵拉作用向自支撑生坯条带20施加了张力。申请人发现,施加到自支撑生坯条带20的均匀的低水平张力(例如,克水平,0.1克至小于1kg;至少1克、至少5克和/或不超过100克,这取决于条带尺寸和粘合剂强度)是有利的或者可能是有利的,因为这改善了最终烧结制品的各种特性,例如,宽度上的形状和平坦度。但是,由于自支撑生坯条带20的脆弱特性(这在去除了粘合剂之后变得甚至更为脆弱,如下文更详细描述),对低水平的张力进行精确控制,使得向条带20提供足够的张力以限制粘合剂去除/条带20的烧结过程中的变形,同时还限制了最大张力以确保条带20没有破裂。也就是说,在其他预期实施方式中,除了由于条带自身的重量所导致的张力之外,例如对于更牢固的条带,施加了更大的张力或者零张力。

[0142] 在一个或多个实施方式中,如图3所示,张力控制系统32包括超低张力浮动辊33,其采用的是轻量化低惯性碳纤维辊。超低张力浮动辊33可以包括空气轴承以促进张力浮动辊33的碳纤维辊的低摩擦转动。在其他实施方式中,可以使用材料的自由回路或者真空盒来向条带20提供一致的克水平的张力。

[0143] 在张力控制系统32之后,自支撑的生坯条带20移动进入粘合剂去除工作站34。总的来说,粘合剂去除工作站34包括一个或多个加热元件,其向工作站34内形成的通道传递热量。粘合剂去除工作站34内的热量使得自支撑生坯条带20的至少一部分的有机粘合剂材料发生化学变化和/或被去除,从而非粘结条带36离开粘合剂去除工作站34。总的来说,非粘结条带36包括几乎不留有或者不留有有机粘合剂的无机材料的颗粒。申请人发现,即使是不存在有机粘合剂的情况下,非粘结条带36会将其自身保持在一起,其保持的方式允许非粘结条带36移动进入烧结工作站38,例如采用张力控制,空气流控制,粘合剂去除工作站34靠近烧结工作站38以及它们之间的温度控制,条带与工作站34、38的取向和对齐,如图3所示。

[0144] 总体来说,对粘合剂去除工作站34进行布置和控制的方式使得当条带20穿过粘合剂去除工作站34时,提供了低变形。此外,粘合剂去除工作站34可以包括加热元件,其实现了在没有过快地施加过多热量的情况下去除挥发性有机化合物,否则的话这可能点燃有机粘合剂化合物。还可以通过空气流动控制点燃。

[0145] 此外,以如下方式相对于烧结工作站38放置粘合剂去除工作站34,使得当非粘结条带36在从粘合剂去除工作站34移动进入烧结工作站38期间所暴露的热冲击或温度梯度是低的(例如,间隔开,但是路径线性对齐以及相应的开口对齐和/或相互靠近,例如在1m内,例如在10cm内,例如在2cm内和/或更靠近)。申请人发现,由于非粘结条带36的脆弱特性,限制条带36在工作站34与38之间所经受的热冲击还通过限制/消除变形提供了生产平坦、一致和/或未翘曲的烧结条带,否则的话,由于工作站34与38之间所经受的温度梯度会发生所述变形。

[0146] 在各种实施方式中,精确地控制工作站34内的温度,以实现离开工作站34的条带36的所需性质。在各种实施方式中,工作站34内的温度是200摄氏度(°C)(或者约200°C)至500°C(或者约500°C)之间,以及对工作站34进行加热从而沿其长度提供的温度分布使得在离开粘合剂去除工作站34的条带材料中几乎没有留下或者没有留下粘合剂材料。此外,在一些实施方式中,在粘合剂去除工作站34的横穿过程中,可能发生无机材料颗粒的一些烧结(例如,收缩、密度增加、孔隙度降低等)。

[0147] 在工作站34中去除了粘合剂之后,非粘结条带36移动进入烧结工作站38。总的来说,烧结工作站38包括一个或多个加热元件(参见例如下文对于加热元件及其类型的更详细讨论),其将烧结工作站38加热到高于500°C的温度(例如,500°C(或者约500°C)至3200°C(或者约3200°C,例如,3200°C的3200°C±10%)),这导致了非粘结条带36的无机材料颗粒的烧结。通常来说,在烧结过程中,无机材料的孔隙度降低。这种孔隙度降低还可能当材料烧结时(例如,在烧结工作站38中的)条带材料的收缩(例如,宽度、厚度、长度等的减小)。对于一些材料,在烧结过程中,弹性模量会增加,强度会增加,孔隙度的形状会变化,而没有发生孔隙度的明显下降或者明显收缩。在一些实施方式中,烧结工作站38将条带38转变为部分但是非完全烧结的浅黄色材料。

[0148] 申请人发现,随着非粘结条带36穿过烧结工作站38,非粘结条带36容易发生变形或破裂,这可能是由于非粘结条带36在烧结过程中遭受的各种作用力所导致的。具体来说,如上文所述,申请人发现由于流动通过烧结工作站38的湍流空气流所导致的作用力是明显变形的一个来源,并且申请人还发现烧结过程中条带36的内部应力是另一种明显变形的潜

在来源。基于这些发现,申请人以各种方式布置和构造烧结工作站38,从而限制这些作用力以产生具有可接受的低变形水平的烧结制品。

[0149] 具体来说,如图3所示,烧结工作站38布置成基本水平布置,从而非粘结条带36以基本水平取向穿过工作站38。申请人发现,通过维持烧结工作站38的基本水平布置,可以降低或者最小化涡流空气流,这进而导致在烧结工作站38输出处所形成的烧结的条带材料具有低水平的变形、低水平的横穿条带形状(cross-tape shape)和/或是平坦的。在各种实施方式中,申请人相信,对于各种宽条带材料,可以通过将条带材料的加工路径相对于水平平面之间的角度维持在小于10度、具体来说小于3度以及甚至更具体来说小于1度,来实现低湍流和因此实现低变形。在一些实施方式中,条带可以在大致水平的拱形路径上移动,如下文所述。在其他实施方式中,通过烧结工作站38的路径可以比水平倾斜10度以上,如上文所述。

[0150] 如图3的实施方式所示,粘合剂去除工作站34还放置成基本水平的位置,从而湍流空气流没有导致粘合剂去除工作站34的加热期间的变形、破裂等。类似地,粘合剂去除工作站34与烧结工作站38在垂直方向上对齐(即,使得相应的开口对齐并面向对方),从而当条带36从粘合剂去除工作站34移动到烧结工作站38时,非粘结条带36保持水平位置。

[0151] 此外,申请人发现,如果非粘结条带36沿着烧结工作站38的长度暴露于具有温度急剧提升/下降的温度分布的话,则在条带36中产生或者可能产生高水平的应力,这进而导致或者可能导致条带36在烧结过程中的变形或破裂。此外,申请人发现,随着条带36的宽度增加,烧结应力增加了发生变形的风险。因此,基于这些发现,申请人确定了通过采用具有多个可独立控制的加热元件(和潜在的多个烧结炉)的烧结工作站38,可以沿着烧结工作站38的长度产生温度分布,其保持条带36的应力低于申请人所发现的基于具体条带配置倾向于导致变形或破裂的阈值。

[0152] 在跨越烧结工作站38之后,部分或完全烧结的条带材料40离开烧结工作站38并进入输出侧收取系统42。经烧结的条带材料40绕到收取卷轴44上。从卷轴48放线(paid off)中间层支撑材料46。支撑材料46卷绕到收取卷轴44上,使得一层支撑材料46位于或者可以位于收取卷轴44上的每层烧结的条带材料40之间或者烧结的条带材料40的至少一些层之间。这种布置形成了支撑的烧结的条带材料50的辊或者线轴。总的来说,支撑材料46是柔性的较高摩擦材料,其实现了以较低卷绕张力将烧结的条带材料40固定在收取卷轴44上。支撑材料46的柔性可以补偿条带40(烧结的条带材料40)中可能存在的交叉网形状(cross-web shape)。支撑材料40还增加了卷轴44上的条带40(烧结的条带材料40)的相邻层之间的摩擦,这限制了条带40(烧结的条带材料40)从卷轴44发生滑动/挤撞。申请人相信,在没有支撑材料46的情况下,烧结的条带材料40倾向于至少部分从卷轴50滑落(例如,挤撞),因为烧结的条带40(烧结的条带材料40)的模量较高,限制了条带40(烧结的条带材料40)在卷绕张力下拉伸的能力,这进而倾向于导致或者可能导致差的辊完整性。

[0153] 如本文所讨论,系统10构造成形成烧结的条带材料40,不论烧结制品的宽度和/或长度如何,所述条带材料40具有低水平的变形、低水平的破裂风险、沿其长度具有一致的性质等。申请人发现,特别是随着条带的宽度增加,条带在系统10的各个阶段的变形和破裂风险可能增加。例如,在具体实施方式中,烧结条带40(烧结的条带材料40)具有大于5mm、大于10mm、大于40mm或者大于125mm的宽度,以及不管条带材料的宽度如何,本文所讨论的系统

10的各种布置限制了变形或破裂风险。在其他实施方式中,烧结条带具有小于5mm和/或至少0.5mm的宽度,例如至少1mm、例如至少2mm。

[0154] 此外,系统10的各种材料装运和加热机制实现了以高产率形成烧结条带40(烧结的条带材料40)。在具体实施方式中,相信系统10的辊-辊加工所实现的烧结条带的生产速度明显比其他烧结工艺(例如,至少在一些情况下的隧道窑加工,例如,常规隧道窑加工)更快。在具体实施方式中,系统10构造成生产烧结条带40的速率是至少6英寸每分钟、至少8英寸每分钟、至少19英寸每分钟、至少29英寸每分钟和至少59英寸每分钟。在其他具体实施方式中,系统10构造成生产烧结条带40的速率是:对于宽度大于50mm的生坯条带20,至少3英寸每分钟;对于宽度是35mm至50mm的生坯条带20,至少5英寸每分钟;对于宽度是15mm至35mm的生坯条带20,至少9英寸每分钟;以及对于宽度是5mm至15mm的生坯条带20,至少10英寸每分钟。在其他具体实施方式中,系统10构造成生产烧结条带40的速率是:对于宽度大于50mm的生坯条带20,至少1英寸每分钟(ipm);对于宽度是35mm至50mm的生坯条带20,至少1.5英寸每分钟;对于宽度是15mm至35mm的生坯条带20,至少2英寸每分钟;以及对于宽度是5mm至15mm的生坯条带20,至少3英寸每分钟。

[0155] 支撑网材去除工作站

[0156] 形成本文所述的烧结制品的实施方式包括在烧结之前和之后向生坯条带材料施加均匀的网材张力。根据本公开一个或多个实施方式的分离系统设计成当生坯条带材料从支撑载体网材分离时,向其施加此类均匀的网材张力和均匀的速度。因此,如本文所揭示的那样,去除支撑网材,实现了生坯条带材料的形状一致性,降低或消除了生坯条带发生缩颈(necking)或收缩的情况,并且降低或消除了设备在生坯条带的表面上压印特征的情况,否则的话,所述特征可能存在于烧结条带中。也就是说,可以在没有支撑网材去除工作站的情况下使用本文所揭示的技术来生产如本文所揭示的新的烧结条带,其中,条带可以具有归结于不含支撑网材去除工作站的特性,例如厚度变化、重复的压印表面特征等。

[0157] 如上文所述,系统10包括大致位于系统10的输入侧的支撑网材去除工作站。支撑网材去除工作站的一个方面包括分离系统12。参见图4,分离系统12构造成从载体网材22分离生坯条带材料20,使得可以在下游加工生坯条带材料20。在一个或多个实施方式中,提供了待分离的连续条带材料18的源16。如图5更清楚所示,连续的条带材料18包括支撑在载体网材22上的生坯条带材料20。在图4中,以线轴形式提供源16,其将连续条带材料18解绕到载体网材去除工作站24(包括张力隔离器28和剥离器30)。在一个或多个实施方式中,源16可以包括皮带或者其他形式来进料连续条带材料。在其他预期实施方式中,生坯条带材料的源可以是生产线上的另一工作站,其连续地生产或者可以连续地产生坯材料,形成了生坯条带并进行调节用于本文所揭示的系统中的后续处理。其他预期实施方式可以使用被有机材料分隔开的生坯条带材料,所述有机材料通过例如本文所揭示的粘合剂去除工作站烧掉或者任意其他方式去除。

[0158] 根据示例性实施方式,生坯条带材料20包括(如本文所述的)无机材料的颗粒,其是可烧结的并且用有机粘合剂粘结到一起。载体网材22可以包括聚合物、纸或者聚合物和纸材料的组合。在一些实施方式中,生坯条带材料包含的聚合物的量小于载体网材22的聚合物含量,其中,聚合物含量是以相应材料的体积百分比计。根据示例性实施方式,生坯条带材料20和载体网材22分别具有:各自的厚度(t),其定义为第一主表面与第二主表面之间

的距离;各自的厚度(W),其定义为第一或第二表面中的一个垂直于厚度的第一尺度;以及各自的长度(L),其定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度,例如,对于具有连续横截面几何形貌是矩形或椭圆形的生坯条带而言(例如,其中,可以在烧结形成直侧之后去除边缘)。在其他预期实施方式中,可以通过无机粘合剂将可烧结的无机材料的条带保持在一起,例如,在系统10中的加工之后,无机粘合剂变成烧结条带的一部分。例如,如本文所揭示,在其他预期实施方式中,可以通过使得无机材料自身粘结将无机材料的条带保持在一起,例如,部分烧结的浅黄色条带而不是生坯条带。

[0159] 如本文将要描述的那样,根据示例性实施方式,载体网材22提供或者可以提供接触主表面用于传送连续条带材料通过分离系统12,并且具体来说,传送连续条带材料通过载体网材去除工作站24。换言之,在至少一些此类实施方式中,主要是载体网材22发生接触,使得生坯条带材料20基本没有发生接触,因而基本不含由于接触所产生或者可能由于接触所产生的缺陷或瑕疵,例如,由于轮或辊的表面压印到条带的生坯材料上所导致的在最终烧结产品中可能是可检测到的重复表面特征。其他实施方式可能包括此类缺陷或瑕疵,例如,当使用的本文所揭示的技术方面没有载体网材去除工作站24时。

[0160] 当源16是线轴时,连续条带材料具有第一张力(其较低,如本文将会进一步所述),且具有以较高速解绕的倾向性,即使当连续材料以恒定的低张力保持时亦是如此。分离系统12起到刹车或者可以起到刹车的功能,以降低或者任意其他方式控制或限制连续条带材料从源16解绕的速度。

[0161] 根据至少一些此类示例性实施方式,载体网材去除工作站24包括:张力隔离器28(其位置靠近源16且位于源16的下游)和剥离器30(其位置位于张力隔离器28的下游)。张力隔离器28和剥离器30从生坯条带材料20分离载体网材22,而没有损坏生坯条带材料。具体来说,张力隔离器28设计成和用于夹住载体网材并且控制了(pace)连续条带材料通过分离系统的速度。在一个或多个实施方式中,在从生坯条带材料分离了载体网材22之后,对从生坯条带材料20分离之后的载体网材22的收集速度进行控制,以维持载体网材22中的恒定张力并进而维持连续生坯条带材料20中的恒定张力。在一个或多个实施方式中,张力隔离器28将从生坯条带材料20分离载体网材22与来自源16的输入生坯条带材料20的质量隔离开。在没有张力隔离器28的情况下,连续条带材料的卷绕质量的任何或者一些不一致性(即,过松的卷绕,这会导致解绕或进料到剥离器30期间的夹紧(cinching))会导致剥离器30的张力和速度变化。

[0162] 根据示例性实施方式,以第一张力将连续条带材料18进料到张力隔离器28,以及一个或多个实施方式的张力隔离器具有的结构或者被构造成当将连续条带材料18传送到剥离器30时,向载体网材22施加大于连续条带材料18的第一张力的第二张力。在一些实施方式中,第二张力(即,拉伸力)比第一张力大了至少20%,和/或比第一张力大了至少25毫牛吨(mN),例如,大了至少100mN,例如,大了至少200mN。根据一些此类实施方式,第二张力施加到载体网材22,但是没有或者至少基本上没有施加到生坯条带材料。在一个或多个实施方式中,当连续条带材料沿着张力隔离器28移动时,生坯条带材料20维持了第一张力。在一个或多个实施方式中,当连续条带材料沿着张力隔离器28移动时,生坯条带材料不包含或者不具有张力,或者不包含或者不具有超过支撑其自身重量的张力,或者基本上不包含或者不具有超过支撑其自身重量的张力,例如,超过支撑其自身重量的张力不到1牛顿(N)。

因此,张力隔离器28在张力隔离器28与源16之间产生了第一张力区17,以及在张力隔离器28与剥离器30之间产生了第二张力区19。在第一张力区17中施加到载体网材22的张力小于在第二张力区19中施加到载体网材22的张力。在一个或多个实施方式中,在第二张力区19中施加到载体网材22的张力(即,拉伸应力)是约2.5磅每(线性)英寸(PLI)或更小。例如,在一个或多个实施方式中,施加到载体网材22的张力是约2.4PLI或更小、约2.3PLI或更小、约2.2PLI或更小、约2.1PLI或更小、约2PLI或更小、约1.8PLI或更小、约1.6PLI或更小、约1.5PLI或更小、约1.4PLI或更小、约1.2PLI或更小或者约1PLI或更小。在一个或多个实施方式中,第一张力等于或小于第二张力的约50%(例如,约45%或更小、约40%或更小、约35%或更小、约30%或更小或者约25%或更小)。在一些实施方式中,在第二张力区19中施加到载体网材22的张力(即,拉伸力)比在第一张力区17中施加到载体网材22的张力大了至少20%,和/或大了至少25毫牛顿(mN),例如,大了至少100mN,例如,大了至少200mN。在一个或多个实施方式中,除了通过在载体网材28上施加张力施加到生坯条带材料上的张力之外,向生坯条带材料施加(标称)额外张力。在此类实施方式中,由于在载体网材上的此类张力施加,可以使得载体网材拉伸,这进而在生坯条带材料上产生了一些张力,例如,其中,通过载体网材承受了绝大多数的张力。

[0163] 在一个或多个实施方式中,张力隔离器28向载体网材22施加的张力大于施加到生坯条带材料20的张力。在一些实施方式中,当连续条带材料从源16移动到剥离器30时,张力隔离器施加到载体网材的张力等于或等于施加到生坯条带材料的张力的约2倍。在一些实施方式中,张力隔离器28施加到载体网材22的张力比施加到生坯条带材料20的张力大了至少20%,和/或大了至少25毫牛顿(mN),例如,大了至少100mN,例如,大了至少200mN。可能是直观的,本文所用的张力通常指的是材料的长度方向或者轴向拉开,并且当在此给出作用力单位时,张力指的是拉伸力,以及当在此给出应力单位时,张力指的是拉伸应力,和/或本文中的张力可以给出其他单位并且指的是其他相关参数,例如磅每线性英寸或公制等效值。

[0164] 在图4所示的实施方式中,张力隔离器28可以包括真空鼓25。如图6所示,在一个或多个实施方式中,真空鼓25转动,通过驱动马达输入27来移动连续条带材料,所述驱动马达输入27通过轴承外壳29连接到真空鼓。如图7所示,真空鼓可以包括外表面,所述外表面包括以均匀分布布置的多个真空孔7。可以沿着相互在真空孔7处交叉的多个轴向凹槽8和/或径向凹槽形成真空孔7。通过真空源(例如,真空鼓风机)向真空鼓25施加真空,其通过真空孔7抓住载体网材22,从而促进了载体网材的拉紧,如本文所述。在一个或多个实施方式中,真空孔7的分布和真空鼓的构造(包括所采用的直径和真空作用力)沿着载体网材的宽度向载体网材施加了均匀张力或者帮助施加了均匀张力。通过这种作用和构造,当载体网材(和连续条带材料)移动通过分离系统12时,真空鼓控制了它们的速度。在一个或多个实施方式中,张力隔离器沿着第一张力区17从源牵拉连续条带材料。将生坯条带材料从源16传送到剥离器30中的任何或者一些不一致性(例如,会导致从源传送到剥离器期间的夹紧的疏松卷绕)没有影响或者可以不影响分离过程。除了与张力成比例摩擦和正常作用力之外,真空鼓25提供了条带材料(例如,载体网材)与真空鼓25之间的粘结力或吸引力,从而增加了粘结力或吸引力而不需要增加条带材料中的张力。至少由于这个优点,申请人相信在从载体网材分离生坯条带的步骤期间,使用真空鼓来控制条带材料与辊(即,真空鼓)之间的粘结

力或吸引力是独特且有效的工艺,用于保护和控制可能是特别脆弱的生坯条带的形状。也就是说,本文技术的方面可以用来生产新的烧结产品,例如,在不使用本文所揭示的真空鼓的情况下,条带确实具有分离标记(例如,来自辊的重复缺陷、条带厚度的变化、更短的条带长度等)。

[0165] 在一个或多个实施方式中,当连续条带材料传送到剥离器30时,张力隔离器28沿着第二张力区19增加了连续条带材料中(更具体来说,是载体网材或者主要是载体网材中)的张力。在图4所示的实施方式中,分离系统12包括负荷控制器21以维持载体网材上的张力。在一个或多个实施方式中,负荷控制器21还用于调节收取卷轴26相对于张力隔离器28的速度。

[0166] 在一个或多个实施方式中,剥离器30布置在张力隔离器28的下游,并且以再卷绕方向A引导载体网材22和以不同于再卷绕方向A的下游加工方向B引导生坯条带材料20,如图8所示。在一个或多个实施方式中,再卷绕方向A和下游加工方向形成的角度C大于约90度(例如,95度或更大、100度或更大、110度或更大或者约120度或更大)。

[0167] 在一个或多个实施方式中,剥离器30包括锋利的刀或边缘,从而在生坯条带材料中产生分离线,例如,位于或者靠近角C的顶点,显示为尖端31。在一个或多个实施方式中,锋利的刀或者边缘在生坯条带材料中但是不是在载体网材中产生分离线,恰好在尖端31前面或者靠近尖端31,如图8所示。在一个或多个实施方式中,尖端的半径是约0.05英寸或更小(例如,约0.04英寸或更小、约0.035英寸或更小、约0.03125英寸或更小、约0.03英寸或更小或者约0.025英寸或更小)。

[0168] 随着连续条带材料在尖端31上通过,尖端31从生坯条带材料20分离载体网材22。在一个或多个实施方式中,尖端31从生坯条带材料20分离载体网材22,之后以再卷绕方向A引导载体网材和以下游加工方向B引导生坯条带材料。在一个或多个实施方式中,尖端31从生坯条带材料20分离载体网材22的同时以再卷绕方向A引导载体网材和以下游加工方向B引导生坯条带材料。

[0169] 如图4所示,分离系统12包括用于收集经过分离的载体网材22的收取卷轴26。在所示的实施方式中,可以使用任选的情辊23来进一步控制和维持载体网材22中的张力。在一个或多个实施方式中,随着源16直径减小和收取卷轴26直径增加,随着更多的连续条带材料传送通过分离系统,还可以使用传感器15来控制 and 维持载体网材中的张力。

[0170] 支撑网材去除工作站的另一个方面属于分离两种材料(例如,生坯条带材料和载体网材)的方法。在一个或多个实施方式中,方法包括:将连续条带材料18进料到张力隔离器28;用张力隔离器28向载体网材22施加张力,其大于施加到生坯条带材料20的张力;以及对载体网材进行引导,以再卷绕方向移动,和以下游加工方向引导生坯条带材料,所述下游加工方向不同于再卷绕方向,如本文所述。在一个或多个实施方式中,方法包括从生坯条带材料分离载体网材,之后以再卷绕方向引导载体网材和以下游加工方向引导生坯条带材料。在一个或多个实施方式中,方法包括从生坯条带材料分离载体网材的同时以再卷绕方向引导载体网材和以下游加工方向引导生坯条带材料。如上文所教导的那样,这个方法的实施方式使得载体网材接触真空鼓。在其他实施方式中,条带材料可以在条带的两侧上具有载体网材,以及可以重复分离工作站的元件并用于去除两个载体网材。

[0171] 在一个或多个实施方式中,方法包括没有向生坯条带材料施加张力或者基本没有

向生坯条带材料施加张力或者向生坯条带材料施加非常小的张力(如上文所揭示的那样)。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带材料沿着第一张力区17从源16移动到张力隔离器28时,没有或者基本没有向生坯条带材料施加张力或者向生坯条带材料施加非常小的张力。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带材料沿着第二张力区19从张力隔离器28移动到剥离器30时,没有或者基本没有向生坯条带材料施加张力或者向生坯条带材料施加非常小的张力。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带18(沿着第一张力区)从源16移动到张力隔离器28和(沿着第二张力区)移动到剥离器30时,没有或者基本没有向生坯条带材料20施加张力或者向生坯条带材料20施加非常小的张力。在一个或多个实施方式中,方法包括向载体网材22施加张力,(在沿着分离系统12的任意点)所述张力至少比施加到生坯条带材料20的张力大,是其至少2倍。选择具有低弹力的载体网材可以有助于使得载体网材承载施加到条带材料的大多数张力(bulk of tension)。

[0172] 在一个或多个实施方式中,方法包括:除了通过在载体网材28上施加张力施加到生坯条带材料上的张力之外,没有向生坯条带材料施加额外张力。在此类实施方式中,由于此类施加到载体网材上的张力可能导致载体网材拉伸,这进而在生坯条带材料上产生一些张力。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带材料沿着第一张力区17从源16移动到张力隔离器28时,没有向生坯条带材料施加额外张力。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带材料沿着第二张力区19从张力隔离器28移动到剥离器30时,没有向生坯条带材料施加额外张力。在一个或多个示例性实施方式中,方法包括:当连续条带18(沿着第一张力区)从源16移动到张力隔离器28和(沿着第二张力区)移动到剥离器30时,没有向生坯条带材料20施加额外张力。

[0173] 在一个或多个实施方式中,用于分离两种材料(即,生坯条带材料和载体网材)的方法包括:将连续条带材料进料到张力隔离器和向载体网材施加第一张力;向载体网材施加大于第一张力的第二张力;以及对载体网材进行引导,以再卷绕方向移动,和以下游加工方向引导生坯条带材料,所述下游加工方向不同于再卷绕方向。在一个或多个实施方式中,施加第一张力包括没有施加张力或者几乎没有施加张力,如本文所揭示的那样。在一个或多个示例性实施方式中,施加第一张力包括:当连续条带材料沿着第一张力区从源16移动到张力隔离器28时,没有或者几乎没有向载体网材施加张力。在一个或多个实施方式中,第二张力是约2.5PLI或更小。例如,在一个或多个实施方式中,施加到载体网材22的张力是约2.4PLI或更小、约2.3PLI或更小、约2.2PLI或更小、约2.1PLI或更小、约2PLI或更小、约1.8PLI或更小、约1.6PLI或更小、约1.5PLI或更小、约1.4PLI或更小、约1.2PLI或更小或者约1PLI或更小。在一个或多个实施方式中,第一张力等于或小于第二张力的约50%(例如,约45%或更小、约40%或更小、约35%或更小、约30%或更小或者约25%或更小)。

[0174] 在一个或多个实施方式中,方法包括:在从载体网材22分离生坯条带材料之后,对其进行至少部分烧结(如涉及烧结工作站的下文更详细所述)。在一个或多个实施方式中,方法包括:在从生坯条带材料20分离载体网材22之后,将载体网材22卷绕到收取卷轴26上。在一个或多个实施方式中,方法包括:沿着第二张力区持续地维持载体网材22上的张力,直到将载体网材卷绕到收取卷轴上。

[0175] 粘合剂去除工作站

[0176] 如上文关于图3所述,系统10包括加热工作站,其构造成从生坯条带20去除粘合剂材料,在至少一些实施方式中,所述加热工作站是主动且独立于烧结工作站进行加热的。在其他实施方式中,例如,对于本文所揭示的浅黄色条带的烧制,可以没有加热工作站。申请人相信,以独立于烧结炉内的加热器的方式,以自身可控热源对旨在进行粘合剂去除的工作站进行主动加热,这实现了对于粘合剂去除过程的更好的控制,降低了生坯条带的粘合剂中的挥发性物质燃烧的可能性,这对于宽的生坯条带(例如,至少5mm、至少10mm、至少30mm、至少50mm)是特别有利的。其他实施方式包括本文所揭示的被动加热粘合剂去除工作站,其中,工作站使用从烧结炉发出的热量并且与烧结炉毗邻。

[0177] 根据示例性实施方式,如图3所示,粘合剂去除工作站34从分离工作站12接收生坯条带20,以及然后,生坯条带20前行通过粘合剂去除工作站34。现参见图9,更详细地显示和描述了系统10的粘合剂去除工作站34的细节图。

[0178] 如上文所述,生坯条带20包括被如本文所揭示的粘合剂(例如,有机粘合剂)粘结的无机材料的颗粒。粘合剂去除工作站34接收生坯条带20,并通过使得粘合剂发生化学变化和/或从生坯条带20去除粘合剂,留下无机材料的颗粒以形成自支撑非粘结条带36,从而生坯条带20准备成用于进行烧结,所述自支撑非粘结条带36可以以加工方向14移动进入烧结工作站38,如下文更详细讨论。根据示例性实施方式,在一瞬间(即,在瞬时),生坯条带20同时地朝向工作站34延伸、延伸进入工作站34、延伸通过工作站34、在工作站34内延伸、延伸靠近工作站34和/或延伸离开工作站34。因此,会理解的是,当条带材料穿过粘合剂去除工作站34时,在系统10中进行加工的条带材料同时包括连续地连接到非粘结条带36的生坯条带20。

[0179] 根据示例性实施方式,生坯条带20的粘合剂可以是聚合物粘合剂,以及通过对粘合剂进行加热使粘合剂燃烧或烧焦,使得粘合剂发生化学变化和/或从生坯条带20去除了粘合剂。根据示例性实施方式,以重量计,粘合剂去除工作站34从生坯条带20的所述第一部分烧焦或燃烧了至少大部分的有机粘合剂,而没有使得无机材料的颗粒发生烧结,这可以通过如下方式进行测量:对工作站34去除粘合剂之前的生坯条带以及形成生坯条带之前的无机材料进行称重,然后对粘合剂去除工作站34运行之后的非粘结条带36进行称重,并比较差异。如果留下了粘合剂的残余物(例如,碳),申请人相信高更温度下的后续烧结通常可以去除那些残余物。在其他预期实施方式中,可以通过化学方式去除粘合剂,例如,对其形成的材料进行选择,使得与烧结之前传递到粘合剂去除工作站的生坯条带的其他材料(例如,催化剂、气体)发生化学反应。在其他预期实施方式中,可以在烧结之前,在工作站使得粘合剂蒸发或者任意其他方式从生坯条带20蒸发和脱气。

[0180] 仍然参见图9,根据示例性实施方式,粘合剂去除工作站34包括主动加热器5120,当生坯条带20与粘合剂去除工作站34接触时,其从生坯条带20烧焦或者燃烧了至少大部分的粘合剂,以形成非粘结条带36(例如,使得生坯条带20的非待烧结的无机材料的部分的重量降低了超过50%,例如超过80%、例如超过90%,使得生坯条带20的整体重量降低超过30%,例如超过50%)。主动加热器5120向生坯条带20提供热能从而烧掉粘合剂。在一些实施方式中,加热器5120是电加热元件或者包括电加热元件(例如,感应或电阻加热元件)。在其他实施方式中,加热器5120是燃烧加热元件或者包括燃烧加热元件(例如,燃气加热元件)。在其他实施方式中,加热器5120是微波和/或激光或者其他加热元件,或者包括微波

和/或激光或者其他加热元件。此类加热元件还可以用于烧结工作站38,但是加热至不同温度,如本文所揭示的那样。

[0181] 根据示例性实施方式,粘合剂去除工作站34的主动加热器5120包括加热区(例如,区5120A、5120B、5120C、5120D)使得随着生坯条带20前行通过粘合剂去除工作站34,生坯条带20所接收到的热能速率增加。在一些实施方式中,被生坯条带20所接收到的热能速率以非线性方式增加,例如:随着粘合剂分解和放出可燃气态副产物,首先缓慢增加,然后随着生坯条带20俘获火焰的潜力降低,较快速地增加。这种热区方案,更具体来说,非线性方案对于如本文所揭示的条带的烧结可能是特别有用的,所述条带可能以恒定速率通过生产线(例如,系统10)。根据示例性实施方式,在粘合剂去除工作站34中,生坯条带20所经受的温度可以是至少200℃,例如至少250℃和/或低于生坯条带20所携带的无机颗粒的烧结温度,例如小于1200℃(例如,小于900℃)。在预期实施方式中,对于本文所揭示的至少一些材料,粘合剂去除工作站34可以将条带的无机材料至少烧结至一定程度,例如,可能使得个体颗粒相互粘结,这可以增加条带的拉伸强度。

[0182] 根据示例性实施方式,当生坯条带20前行通过粘合剂去除工作站34时,粘合剂去除工作站34在生坯条带20的上方和/或下方(例如,上方和下方)吹送和/或抽吸气体。在一些实施方式中,加热器5120可以提供热空气流与到达生坯条带20的一些或者全部热能交流,这可以通过喷嘴阵列、通过高压室的壁或者通过多孔壁材料传递的。在其他实施方式中,通过与粘合剂去除工作站34毗邻的风扇或者泵促进气体流动,例如,图9所示的风扇5122。也可以将加压气体罐用作供给在条带上吹送的气体源。在一些实施方式中,气体是空气。在其他实施方式中,气体是惰性气体,例如氩气。

[0183] 在一些实施方式中,在生坯条带20的上侧和下侧这两者上吹送和/或抽吸气体,而在其他实施方式中,仅在上侧或下侧上引导气体。在一些此类实施方式中,通过气体轴承和/或下方表面直接支撑生坯条带20,并且生坯条带20相对于该表面移动。例如,生坯条带20可以沿着下方表面(例如,由不锈钢制造的表面)滑动并与其接触。在一些实施方式中,在条带上吹送或抽吸气体之前,将气体加热到高于室温的温度(例如,至少100℃),申请人发现,这可以帮助防止生坯条带20的热冲击,这可能影响所得到的烧结材料的性质,例如,由于较少的表面不规则度点位和应力集中,提供增加的强度或平坦度。

[0184] 在生坯条带20上主动吹送或者抽吸气体(特别是空气或含氧气体)对于本领域技术人员而言可能是反直觉的,因为可能预期氧成为燃料并促进条带俘获火焰,这可能使得生坯条带20的形状扭曲和/或任意其他方式使得条带20穿过工作站34时的生坯条带20的质量受损。但是,申请人发现,当生坯条带20传送通过粘合剂去除工作站34时,在生坯条带20上吹送和/或抽吸气体(在一些实施方式中,包括空气)实际上有助于条带不俘获火焰。例如,申请人发现:通过粘合剂去除工作站34去除和/或烧焦了粘合剂而没有着火,但是如果没有在生坯条带20上吹送空气的话,当以相同速率通过工作站34时,条带着火。申请人预期还可以通过如下方式降低和/或消除生坯条带20着火的风险:使得生坯条带20更缓慢地移动通过粘合剂去除工作站34,使得加热区5120A、5120B、5120C、5120D进一步间隔开,在粘合剂中使用阻燃剂和增加粘合剂去除工作站34的通风,和/或此类技术的组合。

[0185] 虽然可以在生坯条带20上和/或在非粘结条带36上主动吹送和/或抽吸气体,但是申请人发现,非粘结条带36可能特别容易受到来自振动和/或平面外弯曲的破坏,这取决于

气体是如何流动的。因此,在一些实施方式中,流动通过粘合剂去除工作站34的气体是和/或包括层流。空气流可以是扩散的和/或可以是没有被引导到非粘结条带36。在一些实施方式中,气体源或者气体激发器(例如,风扇、泵、加压供给)以至少1升每分钟传递气体通过粘合剂去除工作站34,例如通过通道5128(参见图10)。

[0186] 根据一些实施方式,生坯条带20以水平而非垂直方式前行通过粘合剂去除工作站34。使得条带具有水平取向可以通过例如降低“烟囱效应”来帮助控制通过粘合剂去除工作站的空气流,在所述“烟囱效应”中,热气体上升并牵拉太多的空气通过粘合剂去除工作站34,使得非粘结条带36振动。在其他预期实施方式中,空气泵、风扇和周围环境的空气条件(例如,高温)抵消和/或控制了烟囱效应,而没有使得生坯条带20水平取向通过粘合剂去除工作站34。

[0187] 根据示范性实施方式,当生坯条带20前行通过工作站34时,非粘结条带36处于长度方向上的正张力。生坯条带20中的张力可以帮助以平坦取向固定生坯条带20,例如,如果生坯条带20后续进入制造系统的另一个工作站(例如,烧结工作站38)进行进一步加工。在没有粘合剂的情况下(例如,在工作站34粘合剂去除之后),非粘结条带36可能比生坯条带材料20更弱,例如,具有较小的最终拉伸强度,例如一半或更少,例如四分之一或更少。根据示范性实施方式,非粘结条带36中的长度方向上的张力(即,拉伸应力)小于500克作用力每 mm^2 横截面。申请人相信,生坯条带20比非粘结条带36明显更可弯曲,从而生坯条带20在不发生破裂情况下的最小弯曲半径小于非粘结条带36的一半(例如,小于1/4、小于1/8),这是通过ASTM标准测量的(参见E290),其中,弯曲半径是生坯条带20的相应部分能够绕着圆柱体弯曲而不发生破裂的最小内半径。

[0188] 在至少一些实施方式中,在通过粘合剂去除工作站34加工之后,非粘结条带材料36移动进入烧结工作站38(下文更详细讨论),这使得非粘结条带36的无机材料至少部分烧结以形成烧结的条带40。因此,对于连续加工,在一瞬间,生坯条带20通过非粘结条带36的方式连续地连接到烧结的条带40。

[0189] 在一些此类实施方式中,粘合剂去除工作站34靠近烧结工作站38,使得其间的距离小于10m(例如,粘合剂去除工作站34的出口开口与烧结工作站38的入口开口106(参见图12)之间小于10mm、小于2.5cm、小于5cm、小于10cm、小于25cm、小于100cm、小于5m等),从而减轻了非粘结条带36在工作站34与工作站38之间的间隙中可能经受的额热冲击,这可能影响所得到的烧结材料的性质,例如,由于较小的表面不规则性和应力集中的点位提供了增加的强度或平坦度。在预期实施方式中,粘合剂去除工作站34与烧结工作站38直接接触且毗邻和/或粘合剂去除工作站34与烧结工作站38处于共用外壳下,但是在至少一些此类实施方式中,中间通风孔抽吸走了粘合剂去除的烟气或者其他副产物。

[0190] 现参见图10,粘合剂去除工作站34包括限定了通道5128的壁5126,所述通道5128具有通道5128的相对端部上的入口和出口开口5130、5132。通道在入口和出口开口5130、5132之间具有长度L,其在一些实施方式中是至少5cm,例如至少10cm和/或不超过10m。根据示范性实施方式,出口开口5132和/或入口开口5130是窄且拉长的,例如具有高度H和垂直于高度H的宽度W,其中,高度H小于宽度W的一半,例如小于宽度W的1/5,例如小于宽度W的1/10。在一些此类实施方式中,高度H小于5cm、例如小于2cm、例如小于1cm和/或至少大于要由其进行加工的生坯条带20的厚度,例如,至少大于本文所揭示的生坯条带的厚度,例如至少

大于20 μm 。申请人发现,窄的开口通过限制气体(例如,环境空气流)在入口和出口开口5130、5132处的循环改善了粘合剂去除工作站34的性能。在一些实施方式中,通道5128是直的,而在其他实施方式中,通道是平缓弓形的,例如曲率半径大于1m,其中,弓形和条带的对应曲率可以帮助条带成形或平坦化。

[0191] 参见图11,条带5120的加工方法包括使得条带前行通过制造系统5212(例如,粘合剂去除工作站34或者本文所揭示的其他制造系统)的步骤,例如,其中,条带包括具有被粘合剂粘结的无机材料的颗粒的第一部分(例如,生坯条带20)。方法还包括通过在制造系统的工作站形成条带的第二部分(例如,非粘结条带36)将条带准备用于进行烧结的步骤5214,这是通过使得粘合剂发生化学变化和/或从条带的所述第一部分去除粘合剂,留下无机材料的颗粒,从而形成条带的第二部分。

[0192] 在一些此类实施方式中,准备条带用于烧结的步骤5214还包括在使得无机材料的颗粒发生同时烧结或者没有发生同时烧结的情况下,从条带的所述第一部分烧焦或者燃烧至少大部分的粘合剂(例如,如上文所述)。在一些实施方式中,制造系统的工作站是第一工作站,以及加工方法5210还包括如下步骤:在第二工作站5218接收条带的所述第二部分,以及在第二工作站对条带的所述第二部分的无机材料进行至少部分烧结和/或进一步烧结5220,以形成条带的第三部分。

[0193] 在一些实施方式中,加工方法5210还包括当条带前行5212时,对条带的所述第二部分进行正向拉伸。在一些此类实施方式中,正向拉伸使得条带的所述第二部分中的长度方向上的张力(即,拉伸应力)小于500克作用力每 mm^2 横截面。在一些实施方式中,加工方法5210还包括在将条带准备用于烧结5214时,在条带上吹送和/或抽吸气体。在一些实施方式中,条带的前行步骤5212还包括使得条带水平前行通过工作站,和/或通过气体轴承和/或下方表面直接支撑条带,以及使得条带相对于该表面和/或相对于开口移动5128。

[0194] 粘合剂去除的例子

[0195] 申请人使用类似于粘合剂去除工作站34的粘合剂烧除炉,在烧结之前从生坯条带去除粘合剂。在一个例子中,生坯条带是负载了聚合物粘合剂的条带浇铸氧化锆陶瓷颗粒,形成宽约42mm且厚约25 μm 的带子。生坯条带以20英寸每分钟进料通过水平的6个热区粘合剂烧除炉。粘合剂烧除炉设定成325 $^{\circ}\text{C}$ 入口至475 $^{\circ}\text{C}$ 出口,对于其他四个热区,具有0至25 $^{\circ}\text{C}$ 增量增加。还提供了温度是0至250 $^{\circ}\text{C}$ 的约7.5升每分钟的空气流。空气流在粘合剂烧除炉的两侧上分开。炉长36英寸且具有18英寸热区。

[0196] 烧结工作站

[0197] 参见图12至图20,更详细地显示和描述了烧结工作站38。一般来说,在粘合剂去除工作站34内从生坯条带20去除了粘合剂材料之后,非粘结条带36移动进入烧结工作站38。

[0198] 在至少一个具体实施方式中,烧结工作站38包括烧结炉100。烧结炉100包括绝热外壳102。一般来说,绝热外壳102包括多个内壁,其限定了通道104,所述通道104在入口(显示为入口开口106)与出口(显示为出口开口108)之间延伸穿过烧结炉100。粘合剂去除工作站34位置与入口开口106相邻,使得生坯条带材料20穿过粘合剂去除工作站34,产生如上文所述的非粘结条带材料36。非粘结条带材料36进入入口开口106并穿过通道104。当在通道104内的时候,(如下文以及上文关于加热元件的不同类型更详细解释的)加热器所产生的热量导致非粘结条带36烧结以形成烧结条带40,以及烧结条带40通过出口开口108离开用

于进一步加工或收取,如图3所示。取决于烧结过程中非粘结条带36所暴露的温度分布,在离开烧结炉100之后,条带40可以被完全或者部分烧结。无论条带40是部分烧结还是完全烧结,由于炉100内进行的烧结,条带40的孔隙度小于生坯条带20的孔隙度。类似地,在一些实施方式中,条带40的宽度小于生坯条带20的宽度。在一些此类实施方式和其他实施方式中,可以控制烧结过程中的非粘结条带36的收缩,使得条带40的厚度、宽度和/或长度小于生坯条带20的厚度。

[0199] 从图12可以看出,并且不同于基于烧结系统的典型离散片材,非粘结条带36是连续的材料长度,其完全延伸通过炉100。以这种布置,单个连续长度的非粘结条带36延伸进入入口106、通过通道104并离开出口108。会理解的是,由于非粘结条带36是贯穿炉100连续的,其左边缘、其右边缘及其中心线(例如,位置是平行于左边缘和右边缘且与它们是等间距的纵向线)也是或者也可以是在入口106与出口108之间延伸穿过炉100的整个距离。例如,图14显示离开烧结炉100之后的上文所参考的边缘(作为边缘130和132)。相信连续条带36与炉100之间的这种关系是本文所述的辊-辊烧结工艺所独有的,并且不同于用于烧结的隧道窑加工的物理布置,在所述用于烧结的隧道窑加工的物理布置中,通过定位板的支撑,离散的材料片移动通过炉,具有进行烧结的片材的所述定位板移动通过炉。例如,在一些实施方式中,条带沿着表面(例如,下表面126)滑动和/或相对于表面(例如,下表面126)滑动通过炉100的通道104,并且不是承载在定位器或者传输器上的,这可以减小与定位器的粘结和定位器相关的条带粘合磨损以及静态和动态摩擦与粘合。

[0200] 如上文所述,申请人发现,通道104和/或通道104内的非粘结条带36的高水平的水平度降低了烧结过程中涡流空气流对于条带36的影响。如图12所示,通道104、入口106和出口108位于基本水平平面中。在具体实施方式中,通过通道104的中心轴、入口106和出口108所限定路径限定了基本水平平面和/或逐渐的弓形或弯曲(例如,曲率半径至少1m)。类似地,在此类实施方式中,非粘结条带36在通道104内也可以是位于基本水平平面中和/或逐渐的弓形或弯曲(例如,如图13所示,条带36的上表面124和/或下表面126位于基本水平的平面中)。如本文所用且通过通道104、入口106和出口108所限定的条带36的基本水平的平面是这样一种情况:其相对于水平参考平面形成的角度是10度或更小。在其他具体实施方式中,通道104、入口106和出口108和/或通道104内的条带36处于甚至更平面的平面,例如,平面形成的相对于水平参考平面的角度是3度或更小,以及更具体来说,相对于水平参考平面的角度是1度或更小。在其他实施方式中,通道104不是如此取向的,并且对应的烧结条带可能具有与“烟囱效应”或者不规则加热相关的标记(例如,辊制表面墩或凸起),例如,如果通过通道104的空气流是涡流的话。

[0201] 为了进一步控制或限制跨越系统10的过程中系统10的条带材料所暴露的涡流空气流,可以以如下方式相对于烧结工作站38放置粘合剂去除工作站34:当条带20和36跨越粘合剂去除工作站34和烧结工作站38时,维持了条带材料(例如,粘合剂去除工作站内的生坯条带材料20和烧结工作站内的非粘结条带材料36)的基本水平位置。在此类实施方式中,类似于烧结通道104的水平布置,粘合剂去除工作站34取向成或者可以取向成基本水平位置,例如,其中,开口116和118对齐从而在其间形成的线是相对于水平在10度之内。

[0202] 在此类实施方式中,粘合剂去除工作站34包括粘合剂烧除炉110。粘合剂烧除炉110包括绝热外壳112。一般来说,绝热外壳112包括多个内壁,其限定了通道114,所述通道

114在入口开口116与出口开口118之间延伸穿过粘合剂烧除炉110。

[0203] 如图12所示,参见粘合剂烧除炉110,通道114、入口116和出口118位于基本水平平面中。在具体实施方式中,通过通道114的中心轴、入口116和出口118限定的路径限定了基本水平的平面。类似地,在此类实施方式中,在通道114内,生坯条带20也可以是位于基本水平的平面。如本文所用,生坯条带20以及通道114、入口开口116和出口开口118的基本水平的平面是这样一种情况:其相对于水平参考平面形成的角度是10度或更小。在其他具体实施方式中,通道114、入口开口116和出口开口118和/或通道114内的生坯条带20处于甚至更水平的平面,例如,平面形成的相对于水平参考平面的角度是3度或更小,以及更具体来说,相对于水平参考平面的角度是1度或更小。在其他实施方式中,这些特征可以不是如此水平对齐的。

[0204] 除了分别维持粘合剂烧除炉110和烧结炉100中的生坯条带20和非粘结条带36的水平度之外,粘合剂烧除炉110(也称作粘合剂去除工作站)和烧结炉100相对于彼此对齐,使得当非粘结条带36从粘合剂烧除炉110过渡到烧结炉100时,非粘结条带36维持水平位置。申请人发现,在这个过渡点,由于各种作用力(例如,涡流空气流所引起的作用力),非粘结条带36特别容易发生变形或破裂,因为在去除了大部分的有机粘合剂的情况下,非粘结条带36的未烧结无机颗粒通过较弱的作用力(例如,范德华力,静电相互作用,少量残留的有机粘合剂,相邻颗粒之间的摩擦相互作用/啮合,粘合剂、塑化剂、液体载剂、可能的颗粒-颗粒粘结中所承载的低水平的无机物等)保持在一起,因而,即使是较小的作用力(例如,由于涡流空气流与非粘结条带36的相互作用所引起的那些)也可能导致变形或破裂。

[0205] 因此,如图12所示,为了限制涡流空气流,粘合剂烧除炉110的通道114在垂直方向上与烧结炉100的通道104对齐。沿着穿过烧结炉100和粘合剂烧除炉110的条带路径,生坯条带20以水平方向从(如图3所示的)输入辊移动进入粘合剂烧除入口116、移动穿过粘合剂烧除通道114和移动离开粘合剂烧除出口118。当在通道114内的时候,炉110的加热器所产生的热量使得生坯条带20的有机粘合剂材料的至少一部分发生化学变化和/或被去除,称作“烧除”。此外,粘合剂烧除炉110和烧结炉100的相对位置使得在总是保持水平位置或者大致水平位置的同时,非粘结条带36从粘合剂烧除炉110移动进入烧结炉100,如上文所述。因此,在至少一些实施方式中,通道104与114之间的垂直对齐实现了当条带材料横穿炉100和110这两者时,非粘结条带36保持基本相同的水平平面(即,在炉110与100之间没有向上或向下偏移)。

[0206] 申请人已经确定,随着条带材料的宽度增加,水平的粘合剂去除和/或水平的烧结的益处变得更为重要,因为较宽的条带材料更容易受到基于空气流涡流的变形的影响。因此,申请人相信,烧结炉100和/或粘合剂烧除炉110的水平布置实现了生产更宽和/或更长的烧结条带材料,而没有发生明显变形或破裂,相信这是无法通过使用现有系统实现的。

[0207] 参见图13和图14,除了粘合剂烧除炉110、烧结炉100和炉内的条带材料(例如,生坯条带20和非粘结条带36)的水平布置之外,申请人还发现,可以通过提供具有较低高度尺寸的烧结通道104(这进而涉及相对于非粘结条带36的较低间空(clearance))来限制涡流空气流。申请人发现,可以通过降低其中会建立起热梯度并且此类热梯度会导致空气移动的区域,来限制涡流空气流,否则的话,由于通道104内的非常热的空气,可能遭受所述涡流空气流。

[0208] 如图13和12所示,通道104部分地由水平且大致面朝上的表面120所限定,这限定了通道104的下表面的至少一部分。类似地,通道104还部分地由水平且大致面朝下的表面122所限定,这限定了通道104的上表面的至少一部分。显示为G1的第一间隙是面朝上表面120与面朝下表面122之间的垂直距离,以及G2是面朝下表面122与非粘结条带36的上表面124之间的垂直距离或者间空。

[0209] 如上文所述,在各种实施方式中,G1和G2较小,从而限制了涡流空气流,但是G1和G2通常应该是足够大的,从而可以进行各种加工步骤(例如,穿过通道104)。在各种实施方式中,G2小于0.5英寸(小于12.7mm),具体来说小于0.375英寸(小于9.5mm),以及更具体来说是0.25英寸(约6.35mm)。会理解的是,G1大致等于G2加上非粘结条带36的厚度T1。因此,在各种实施方式中,因为T1较低(例如,3微米至1毫米),G1小于小于1英寸(小于25.4mm),具体来说小于0.75英寸(小于19mm),以及对于薄的条带材料可以小于0.5英寸(小于12.7mm),并且对于非常薄的条带材料可以小于0.375英寸(小于9.5mm)。

[0210] 图14显示烧结炉100的出口108,显示根据示例性实施方式,相对于条带40的小的间空G2。在各种实施方式中,G1和G2可以代表相关表面之间的最大间隙距离,以及在另一个实施方式中,G1和G2可以代表沿着通道104的长度测量的相关表面之间的平均间隙距离。

[0211] 在具体实施方式中,表面120和/或表面122还是在炉100的入口106与出口108之间延伸的基本水平的表面(如上文所述)。因而,在此类实施方式中,表面120和122限定了基本水平的通道104。在一些具体实施方式中,表面120和/或表面122可以是在炉100的入口106与出口108之间延伸的平的平坦水平表面。在其他具体实施方式中,表面120和/或122可以如上文所述是逐渐弓形或者弯曲的,也可以是如同粘合剂去除工作站的情况。在具体实施方式中,表面120和/或122是基本水平的,使得表面相对于水平参考平面形成的角度小于10度,具体来说小于3度,以及甚至更具体来说小于1度。

[0212] 如图13所示,非粘结条带36的下表面126与面朝上表面120接触,从而当非粘结条带36前行通过炉100时,非粘结条带36的下表面126沿着或者相对于面朝上表面120滑动。在具体实施方式中,在烧结过程中的下表面126与面朝上表面120之间的滑动接触产生或者可以产生形成在下表面126中而不是在上表面124上的各种纵向特征(例如,纵向延伸的标记、凹槽、脊状物等)。因此,在具体实施方式中,下表面126上的表面特征不同于烧结过程中没有与相对表面发生接触的上表面124的那些。具体来说,这种滑动接触明显不同于一些烧制工艺(例如,隧道窑工艺,在其中,将陶瓷材料放在固定板上并且两者同时移动通过烧结炉)中的布置。在具体实施方式中,表面20和122是氧化铝或者包含氧化铝,例如,限定了通道104的氧化铝管的内表面。

[0213] 除了上文所讨论的位置布置和空气流控制布置之外,申请人还发现,对非粘结条带36所暴露的贯穿炉100的温度分布进行控制对于限制条带变形或破裂是重要的,申请人发现,如果温度提升过快的话(例如,烧结速率太快或者在条带中过短的距离上)可能发生所述条带变形或破裂。大致参见图15,炉100可以包括多个独立控制的加热元件140,它们布置成向通道104传递热量从而当条带36横穿炉100时引起非粘结条带36的烧结。虽然最大和最小烧结温度会至少部分基于条带36所载有的无机材料的类型发生变化,但是大致来说,加热元件140构造成沿着至少一部分的通道104产生至少500摄氏度的温度。在一些实施方式中,例如,对于 ThO_2 (氧化钍)和/或 TiO_2 (氧化钛)的烧结,可以将通道104加热到高于3100

摄氏度的最大温度。一些材料(例如,碳化物、钨)的熔点高于3200度,以及在某些实施方式中,通过加热器140产生的温度范围是在500摄氏度与较高的温度(例如,3500摄氏度或者3600摄氏度)之间。在具体实施方式中,加热元件140可以是U形二硅化钼加热元件和/或本文所揭示的其他加热元件。

[0214] 总的来说,每个加热元件140可以受到控制系统142的控制,所述控制系统142配置成(例如,通过物理排列、编程等)独立地控制炉100的个体加热元件140,从而沿着通道104的长度产生温度分布以提供烧结条带40中所需的烧结水平,同时限制烧结过程中的变形。在某些实施方式中,控制系统142可以与检测通道104内的温度的一个或多个温度传感器144通讯。在此类实施方式中,控制系统142可以基于接收自传感器144的输入信号来控制加热元件140,从而在连续的非粘结条带36的连续烧结过程中维持所需的温度分布。在某些实施方式中,控制系统142还可以接收指示了条带移动速度、位置、收缩和张力的输入信号,并且基于这些信号或者(可能与这些或其他条带性质相关的)其他信号来控制温度和/或移动速度。

[0215] 会在下文与烧结炉相关的例子中证实,申请人发现,沿着通道104的长度应用烧结温度分布对于在烧结过程中维持低水平或者受控水平的条带材料变形是重要的或者可能是重要的。具体来说,申请人发现,如果在烧结过程中非粘结条带36所暴露的温度提升过大(例如,温度分布的斜率过于陡峭),则随着材料烧结和收缩在条带36中形成或者可能形成不可接受的高水平应力,这进而导致条带36中的离面变形(out of plane deformation),例如如图2所示。具体来说,申请人发现,通过控制烧结过程中的条带36的边缘130和132处和/或沿着中心线的应力,可以控制烧结过程中条带36的变形。如果从系统10的加热部分到系统10的室温部分(例如,在从炉100离开之后)的过渡发生太剧烈的话,则在条带36上可能发生类似的有害影响。也就是说,本申请的技术可以用于在没有此类温度控制或分布的情况下烧结条带,其中,所得到的新的条带或者其他烧结制品可能具有此类特性的变形或者其他缺陷。

[0216] 参见图16和17,显示根据示例性实施方式,通过加热元件140产生的沿着烧结通道104的长度的温度分布160和170。参见图16,温度分布160显示,通道104内的温度沿着通道104的长度以加工方向14大致增加。分布160包括至少3段:第一段162,其表示通道104与入口开口106相邻的区域内的温度;第二段164,其表示沿着通道104的长度的主体(例如,至少50%、至少75%等)的温度;以及第三段166,其表示通道104与出口开口108相邻的区域内的温度。

[0217] 如图16所示,第一段162的平均斜率大于第二段164的平均斜率,显示为与入口开口106相邻的通道104内的温度的较为快速增加。第二段164的平均斜率较低(且小于第一段162)。第二段164的低平均斜率表示了当条带36沿着通道104的大部分的长度移动时,所经受的温度的逐渐提升。如下文所述,选择这种逐渐提升以维持条带36内的应力低于经确定的维持变形低于所需水平的阈值。第三段166的平均斜率是负斜率,表示与出口开口108相邻的通道104内的冷却段,这限制了条带36在从炉100离开之后所经受的热冲击。

[0218] 在各种实施方式中,段164的低斜率所代表的逐步温度提升可以通过对沿着通道104的长度的温度增加速率进行控制来实现。在各种实施方式中,如图16的x轴所表示,通道104的长度可以较大,例如,至少1米、至少50英寸、至少60英寸或更大。在建模且如图16所示

的具体烧结炉中,加热通道104是64英寸。

[0219] 在各种实施方式中,分布160的形状维持了烧结过程中条带36内的可接受的低水平的压缩应力,从而避免了不合乎希望的变形。申请人发现,如果没有如本文所述对条带变形进行控制的话,对于宽的条带材料和高产量烧结系统而言是特别有问题的。具体来说,更宽的条带更容易受到这种类型的变形的影响,并且除此之外,宽度方向上的变形使得或者可能使得难以或者不可能卷绕到收取卷轴上。也就是说,本文所揭示的技术方面(例如,载体分离、张力控制、粘合剂去除等)可以被实践并用于产生没有温度分布的新的材料和产品,例如,其中,所得到的产品较窄和/或具有此类加工的缺陷或变形特性。

[0220] 因此,在各种实施方式中,分布160的形状使得烧结过程中非粘结条带36的左边缘130和/或右边缘132处的压缩应力保持低于边缘应力阈值,并且烧结过程中非粘结条带36的中心线处的压缩应力保持低于中心线应力阈值。通常来说,边缘应力阈值和中心线应力阈值定义为这样的压缩应力,高于所述压缩应力时,在烧结过程中,非粘结条带36经受大于1mm的离面(长度宽度平面)变形。申请人发现,对于至少一些材料和条带宽度,通过维持边缘压缩应力和中心线压缩应力低于100MPa(具体来说75MPa,以及更具体来说60MPa)的阈值,可以将烧结过程中的离面变形限制到低于1mm。在具体实施方式中,申请人发现,对于至少一些材料和条带宽度,通过维持中心线压缩应力低于100MPa(具体来说75MPa,以及更具体来说60MPa)的阈值和维持边缘应力低于300MPa(具体来说250MPa,以及更具体来说200MPa)的阈值,可以将烧结过程中的离面变形限制到低于1mm。

[0221] 在具体实施方式中,可以控制段162和166的斜率,以提供炉100的入口和出口上特别低的条带应力。在一个此类实施方式中,控制系统142配置成控制段162和166内的温度分布结合控制条带通过炉100的速度。在此类实施方式中,段162和166内的温度控制结合速度控制的这种组合,得到了均匀的烧结收缩(应变),因而在烧结过程中得到了条带36内的低应力和低变形。

[0222] 参见图17,显示沿着通道104的视图投射的另一个示例性温度分布170。如所示,分布170显示在区172,在通道104的总长度的近似至少75%上,增加到最大温度。在具体实施方式中,烧结炉100可以由高导热系数材料(例如,钢或者高导热系数陶瓷)制造,以降低宽度方向的横截面网材(条带/片)中的温度梯度。如图17所示,在宽度方向上具有低的温度变化或者没有温度变化。如同通常所理解的那样,特定烧结系统的温度分布会基于数个因素,包括:材料类型、无机颗粒尺寸、颗粒密度、粒度分布、孔隙度、孔隙度尺寸、孔隙度尺寸分布、烧结气氛、应力阈值/部件所允许的变形(如上文所述)、通道104的长度、产量速度等,以及所希望的输出。

[0223] 参见图18,显示根据示例性实施方式的烧结工作站38的另一个实施方式。在这个实施方式中,烧结工作站38包括布置成相互串联的两个炉180和182。总体来说,炉180和182与上文所述的炉100是基本相同的,除了在至少一些实施方式中,炉180的温度分布不同于炉182内的温度分布。以这种布置,非粘结条带36进入炉180的入口106。在炉180内,非粘结条带36部分烧结,形成部分烧结的条带184,其通过出口108离开炉180。然后,部分烧结的条带184通过入口106进入第二个炉182,并且沿着炉182的通道104的长度发生额外烧结,从而烧结条带40通过出口108离开炉182,用于如上文所述的卷轴收取。

[0224] 在各种实施方式中,炉180和182分别包括多个可独立控制的加热元件,从而可以

在炉180和182中分别形成不同且独立的温度分布。在一些实施方式中,相比于通道长度等于炉180和182的总通道长度的单个长炉,采用两个热隔离的炉(例如炉180和182)可以对烧结过程中条带材料所暴露的温度分布提供更精确的控制。在其他预期实施方式中,条带可以穿过同一个炉移动回来,但是沿着不同路径和/或暴露于不同温度分布用于额外烧结。

[0225] 此外,在一些实施方式中,可能希望在炉180和182之间施加不同张力。在此类实施方式中,张力控制系统186位于沿着炉180和182的通道104所限定的烧结路径。在具体实施方式中,张力控制系统186位置在炉180和182之间并且向部分烧结的条带184施加张力,从而第二炉182内的条带184的张力大于炉180内的非粘结条带36的张力。在各种实施方式中,可能希望增加第二烧结炉内的张力,以提供炉182的最终烧结或后续烧结过程中的平坦度改善或变形降低。此外,这种增加的张力可能适合施加到部分烧结的条带184,因为该部分烧结增加了条带184的拉伸强度,这是相比于炉180内的非粘结条带36的较低拉伸强度而言。

[0226] 参见图19,显示根据示例性实施方式的炉180和182内的预测温度分布。如图19所示,控制炉180的加热元件以产生温度分布190,以及控制炉182的加热元件以产生温度分布192。会注意到的是,分布190和192都具有相同的低应力产生、逐渐的温度增加,类似于上文所述的温度分布160的情况。但是,分布192的位置高于分布190(例如,具有比分布190更高的平均温度),这导致当部分烧结的条带184横穿炉182时发生额外的较高水平的烧结(例如,额外收缩、额外的孔隙度降低)。

[0227] 参见图20,显示根据示例性实施方式的高产率烧结系统200。总体来说,系统200包括两个平行系统10,每个对条带材料进行烧结。系统200可以运行成增加单种类型的烧结条带材料的输出,类似于图18的布置。或者,系统200的每个系统10可以输出不同的烧结条带材料。在各种实施方式中,系统200可以包括平行的3个、4个、5个.....系统10,以进一步增加烧结条带材料的输出。

[0228] 烧结工作站实施例和模型

[0229] 参见图21至图28,描述了各种烧结测试和烧结模型,证实了本文所讨论的烧结关系,例如:温度分布与收缩率之间的关系,温度分布与条带材料的应力之间的关系,应力与条带的变形之间的关系,以及条带宽度与烧结变形风险之间的关系。

[0230] 物理烧结测试实施例1

[0231] 在一个实施例中,对具有主动控制多区粘合剂烧除炉的水平炉进行测试。在这个测试中,条带浇铸“生坯”氧化锆陶瓷带(负载了聚合物粘合剂的陶瓷)(42mm宽且约25微米厚)以20英寸每分钟被进料通过具有多区粘合剂烧除炉(类似于上文所述的炉38和粘合剂去除工作站34)的水平设备。粘合剂烧除炉设定成入口处325°C至出口处475°C,对于那四个中心热区,具有0-25°C增量增加。还提供了温度是约0°C至约250°C的7.5升每分钟的空气流,并且空气流被分到烧除炉的两侧。烧结炉长36英寸且具有18英寸长的热区。在烧结炉内,条带通过使其在氧化铝“D”管上滑动进行运输,具有20克张力,并且炉设定在1225°C。制造得到10-20英尺的经烧结的氧化锆条带,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。宽度上的烧结收缩是约12%。

[0232] 烧结模型1

[0233] 参见图21和图22,显示氧化锆的烧结收缩与时间和温度的函数关系。图21显示在

各种温度和温度所处的时间的氧化锆条带的烧结收缩图。图22显示氧化锆条带在各种温度和温度所处的时间的烧结收缩的数学函数所产生的曲线图。

[0234] 为了产生图21所示的数据点,将约15mm宽25微米厚的条带浇铸“生坯”氧化锆陶瓷带(负载了聚合物粘合剂的陶瓷)在上文物理烧结测试实施例1所述的设备中以8英寸每分钟“浅黄(bisque)”烧制到1200℃。以这种方式产生的浅黄烧制条带在窄热区炉中在1250℃、1300℃、1350℃、1400℃、1450℃和1500℃插入烧制(plunge fire)持续30秒、1分钟、2分钟、3分钟和5分钟。测量烧结收缩,并且这些数据点如图21所示。

[0235] 基于烧结数据,对描述了烧结收缩与温度和时间的函数关系的数学曲线进行拟合,并外推至那些实际测试之外的较低和中等的温度。这个曲线拟合和外推如图22所示。基于图21和图22所示的测试和曲线拟合,确定了对于氧化锆的烧结收缩、烧结时间和温度之间的关系。申请人相信,这个信息可以用于建立氧化锆的烧结温度分布,以实现所需的收缩率并降低应力低于变形阈值,如上文所述。

[0236] 在一个具体实施方式中,这个数据用于对图16所示的64英寸烧结炉和温度分布进行建模。如图16所示,热梯度/分布160起始于1250℃并结束于1450℃。建模温度如下:在进入炉0至8英寸,从1250℃增加到1300℃;在8至16英寸,从1300℃增加到1312.5℃;在16至24英寸,从1312.5增加到1325℃;从24至32英寸,维持在1325℃;在32至40英寸,从1325增加到1375℃;在40至48英寸,从1375℃增加到1400℃;在48至56英寸,从1400增加到1450℃;在56至64英寸,维持在1450℃;然后在64英寸之后,冷却到低于1000℃。

[0237] 建模收缩与条带运输速度的函数关系。如图16所示,模型显示,较快的传输速度(20英寸每分钟(ipm))在热区的长度上得到较均匀的烧结收缩。因此,这个模型证实了在更长长度上的均匀收缩是合乎希望的,因为发生烧结应变/收缩的距离越短,条带中的应力越大,并且变弯曲和离面塑性变形的倾向性越大。

[0238] 烧结模型2

[0239] 参见图23和16,通过有限元分析(FEA)和闭合(CF)解,对烧结应力进行建模。如图23和24所证实,随着进行烧结的条带变得更宽,对于100mm宽的静态条带(单热区)、对于100mm宽的条带(其中,仅两个热区,以及条带以8和16英寸每分钟进行传输)计算得到大于-1000MPa的极端烧结应力。相反地,当使用9个热区和2次烧结通过时(等价于18个热区单次通过),对于150mm宽的片材,建模得到小于约-200MPa的边缘应力。在单热区和4热区测试中,每个热区建模具有450mm(18英寸)长度,炉是900mm(36英寸),因而在这些两个建模实施例中,额外的热区等同于更长的热区。例如,1区2次通过热区大致等同于总计900mm长(36英寸)的热区。但是,对于9区2次通过热区,等同于总计3660mm(144英寸)(长度)的热区。因此,图23和24证实了可以通过如下方式实现越来越宽的条带(例如,大于50mm、100mm、150mm、200mm、250mm等):控制热区的数量(例如,烧结热区的总长度),条带所暴露的温度分布,以及条带通过热区的移动速率,可以将烧结应力维持在足够低的水平,以避免产生变形、弯曲或破裂。

[0240] 烧结模型3

[0241] 图25和26显示两次通过具有陡峭温度梯度的单个热区的浅黄色氧化锆条带(即,部分烧结条带)的模型。对于第一次通过,热区设定在1250℃,然后对于第二次通过,热区设定在1400℃。输入8和16英寸每分钟的条带传输速度。条带建模成20微米厚以及15mm和40mm

宽。图25显示通过热区的收缩,以及图26显示由于快速烧结应变,在条带中产生明显的压缩应力,对于8ipm的40mm宽条带是大于90MPa,以及对于16ipm的40mm宽条带是大于120MPa。相信对于具有这些宽度和厚度条带,这导致了弯曲和离面变形。

[0242] 烧结模型4

[0243] 图27和图28显示当模型使用具有10个热区和2次通过的多区炉并且第二次通过设定的温度高于第一次通过的结果。对于两种条带运输速度和条带宽度,建模得到的应力相比于图26所示的应力下降了一个数量级。相信这种较低的应力导致平坦得多的条带(例如,较小的变形)。此外,这个模型证实了烧结过程中,受控的烧结温度分布或者温度的逐渐提升对于应力进而对于变形的影响。

[0244] 物理烧结测试实施例2

[0245] 在另一个测试实施例中,用垂直取向的烧结设备,以1100°C的烧结温度制造了约25微米厚和15cm宽的条带浇铸“生坯”氧化锆陶瓷带(负载了聚合物粘合剂的陶瓷)。制造了约50英尺并卷绕到直径3英寸的收取卷轴上。浅黄色烧结收缩宽度是约10%。

[0246] 然后,这个1100°C“浅黄”条带通过水平烧结炉(基本与图12所示的相同),速度是约3、10、20、30、60和75英寸每分钟,炉设定在1550°C。制造得到长度是40英尺的烧结条带,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。烧结过程中,条带上的张力是10克,即使以75英寸每分钟使得条带在热区中小于约15秒时,仍然实现了小于20%的孔隙度。较缓慢的速度得到较致密的材料。因此,这个测试证实了更长的烧结炉导致烧结条带中更高的密度/更低的孔隙度,并且还证实了较高的温度导致烧结条带中较高的密度/较低的孔隙度。

[0247] 物理烧结测试实施例3

[0248] 在另一个测试实施例中,将约50微米厚的条带浇铸“生坯”氧化铝陶瓷带(负载了聚合物粘合剂的陶瓷)以4-6英寸每分钟进料通过与图3所示基本相同的系统。粘合剂烧除炉设定成325°C入口至475°C出口,对于那四个中心热区,具有0-25度的增量增加。使用0-250°C的5-7.5升每分钟空气流。烧结炉长36英寸且具有设定为1300°C的18英寸热区。生坯条带通过1300°C的18英寸烧结热区,产生部分烧结的“浅黄色”条带。部分烧结条带的宽度比生坯条带的宽度小了7%。

[0249] 然后,1300°C“浅黄色”条带以2英寸每分钟第二次通过烧结炉,烧结炉设定为1550°C,产生约20英尺的完全烧结氧化铝条带。条带卷绕到直径6英寸的收取卷轴上。在烧结过程中,条带上的张力是约100克,以及第二次通过的烧结收缩宽度是约15%。在烧结之后,条带是半透明的,几乎透明的。当位于书面文档上的时候,可以透过其进行阅读。颗粒尺寸低于约2微米,以及材料具有小于约1%的孔隙度。

[0250] 测试实施例4

[0251] 在另一个测试实施例中,将约50微米厚的条带浇铸“生坯”氧化锆陶瓷带(负载了聚合物粘合剂的陶瓷)以6英寸每分钟进料通过与图3所示基本相同的系统。粘合剂烧除炉设定在300-475°C,具有200-250°C的-7.5升每分钟的空气流。烧结炉长36英寸,具有18英寸热区。温度梯度是在小于9英寸25°C至1225°C,以及在3-4英寸1000°C至1225°C。使用间隔约3/8英寸的两个D管来限制空气循环并减小温度梯度。条带中的张力是20-60克,以及烧结炉设定在1225°C。制造得到长度是50英尺的烧结氧化锆,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。烧结收缩宽度是约12%。

[0252] 为了对具有浅温度梯度的炉进行物理建模,1225°C烧结的“浅黄条带”通过单区炉3次(具有逐渐更高的温度),这降低了每次通过的烧结收缩,降低了离面变形。具体来说,然后1225°C“浅黄”条带以6英寸每分钟第二次通过炉,炉设定为1325°C。通过这个过程,制造了45英尺的经烧结的氧化锆条带,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。在烧结过程中,条带上的张力是100-250克,以及这次通过的烧结收缩宽度是5-6%。

[0253] 然后,1325°C条带以6英寸每分钟第三次通过炉,炉设定为1425°C。制造约40英尺的经烧结的氧化锆条带,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。在烧结过程中,条带上的张力是100-250克,以及这次通过的烧结收缩宽度是5-6%。在1425°C通过之后,条带是半透明的,几乎透明的。当位于书面文档上的时候,可以透过其进行阅读。

[0254] 然后,1425°C条带以3-6英寸每分钟第四次通过炉,炉设定为1550°C。制造得到数英尺的1550°C经烧结条带,并卷绕到直径为3英寸的收取卷轴上。在烧结过程中,条带上的张力是100-300克,以及这次通过的烧结收缩(宽度)是0-2%。

[0255] 烧结制品

[0256] 现在将描述采用本文所述系统和工艺形成的烧结制品的实施方式。可以以烧结条带(即,连续的烧结制品)或离散的烧结制品的形式提供烧结制品。除非另有说明,否则术语“烧结制品”指的是连续的烧结制品和离散的烧结制品这两者。此外,“烧结”指的是部分烧结制品和完全烧结制品这两者。在一个方面中,烧结制品的实施方式包括先前无法实现的尺寸。在一个或多个实施方式中,烧结制品还展现出沿着这些尺度上的某些性质的均匀性。根据另一个方面,烧结制品的实施方式展现出的可平坦性表明烧结制品可以被平坦化或者经受平坦化而没有在烧结制品中赋予明显的应力,从而可以成功地用于下游工艺。另一个方面属于辊烧结制品的实施方式,以及另一个方面属于多个离散烧结制品的实施方式。其他方面包括新的材料组成或者具有新的微结构的组成,例如,对于独特的颗粒边界而言。

[0257] 参见图29,根据一个或多个实施方式的烧结制品1000包括第一主表面1010、与第一主表面相对的第二主表面1020以及在第一和第二主表面之间延伸的主体1030。主体1030具有:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度(W),以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度(L)。在一个或多个实施方式中,烧结制品包括定义了宽度(W)的相对次表面1040。在具体实施方式中,如本文所述,烧结制品1000是采用系统10生产的烧结条带40的例子,但是本技术的一些条带可能比图29所示的条带更长。

[0258] 在一个或多个实施方式中,烧结制品是连续的烧结制品,宽度是约5mm或更大,厚度是约3 μ m至约1mm,以及长度是约300cm或更大。在其他实施方式中,宽度小于5mm,如上文所述。

[0259] 在一个或多个实施方式中,烧结制品的宽度是如下范围:约5mm至约200mm、约6mm至约200mm、约8mm至约200mm、约10mm至约200mm、约12mm至约200mm、约14mm至约200mm、约15mm至约200mm、约17mm至约200mm、约18mm至约200mm、约20mm至约200mm、约22mm至约200mm、约24mm至约200mm、约25mm至约200mm、约30mm至约200mm、约40mm至约200mm、约50mm至约200mm、约60mm至约200mm、约70mm至约200mm、约80mm至约200mm、约90mm至约200mm、约100mm至约200mm、约5mm至约150mm、约5mm至约125mm、约5mm至约100mm、约5mm至约75mm、约5mm至约50mm、约5mm至约40mm、约5mm至约30mm、约5mm至约20mm或者约5mm至约10mm。

[0260] 在一些实施方式中,烧结制品的宽度W是至少0.5mm,例如至少1mm,例如至少2mm,例如至少5mm,例如至少8mm,例如至少10mm,例如至少15mm,例如至少20mm,例如至少30mm,例如至少50mm,例如至少75mm,例如至少10cm,例如至少15cm,例如至少20cm,和/或不超过2m,例如不超过1m,例如不超过50cm,例如不超过30cm。在其他实施方式中,烧结制品具有不同宽度W。

[0261] 在一个或多个实施方式中,烧结制品的厚度(t)是如下范围:约3 μ m至约1mm、约4 μ m至约1mm、约5 μ m至约1mm、约6 μ m至约1mm、约7 μ m至约1mm、约8 μ m至约1mm、约9 μ m至约1mm、约10 μ m至约1mm、约11 μ m至约1mm、约12 μ m至约1mm、约13 μ m至约1mm、约14 μ m至约1mm、约15 μ m至约1mm、约20 μ m至约1mm、约25 μ m至约1mm、约30 μ m至约1mm、约35 μ m至约1mm、约40 μ m至约1mm、约45 μ m至约1mm、约50 μ m至约1mm、约100 μ m至约1mm、约200 μ m至约1mm、约300 μ m至约1mm、约400 μ m至约1mm、约500 μ m至约1mm、约3 μ m至约900 μ m、约3 μ m至约800 μ m、约3 μ m至约700 μ m、约3 μ m至约600 μ m、约3 μ m至约500 μ m、约3 μ m至约400 μ m、约3 μ m至约300 μ m、约3 μ m至约200 μ m、约3 μ m至约100 μ m、约3 μ m至约90 μ m、约3 μ m至约80 μ m、约3 μ m至约70 μ m、约3 μ m至约60 μ m、约3 μ m至约50 μ m、约3 μ m至约45 μ m、约3 μ m至约40 μ m、约3 μ m至约35 μ m、约3 μ m至约30 μ m或者约3 μ m至约30 μ m。

[0262] 在一些实施方式中,烧结制品的厚度t是至少3 μ m,例如至少5 μ m,例如至少10 μ m,例如至少15 μ m,例如至少20 μ m,例如至少25 μ m,例如至少0.5mm,例如至少1mm,和/或不超过5mm,例如不超过3mm,例如不超过1mm,例如不超过500 μ m,例如不超过300 μ m,例如不超过100 μ m。在其他实施方式中,烧结制品具有不同厚度t。

[0263] 在一个或多个实施方式中,烧结制品是连续的,并且具有如下范围的长度L:约300cm至约500m、约300cm至约400m、约300cm至约200m、约300cm至约100m、约300cm至约50m、约300cm至约25m、约300cm至约20m、约350cm至约500m、约400cm至约500m、约450cm至约500m、约500cm至约500m、约550cm至约500m、约600cm至约500m、约700cm至约500m、约800cm至约500m、约900cm至约500m、约1m至约500m、约5m至约500m、约10m至约500m、约20m至约500m、约30m至约500m、约40m至约500m、约50m至约500m、约75m至约500m、约100m至约500m、约200m至约500m或者约250m至约500m。

[0264] 在一些实施方式中,烧结制品具有至少5mm的连续未断裂的长度L:例如至少25mm,例如至少1cm,例如至少15cm,例如至少50cm,例如至少1m,例如至少5m,例如至少10m,和/或不超过5km,例如不超过3km,例如不超过1km,例如不超过500m,例如不超过300m,例如不超过100m。在其他实施方式中,烧结制品具有不同长度L。在没有本文所揭示的技术(例如,受控分离、张力控制、烧结区、粘合剂去除技术等)的情况下,此类连续的长的长度,特别是对于本文所揭示的材料和质量,可能对于本领域技术人员而言是令人惊讶的。

[0265] 在一个或多个实施方式中,烧结制品的主体包括烧结的无机材料。在一个或多个实施方式中,无机材料包括主界面尺寸小于约1mm的界面。如本文所用,当用于无机材料时,术语“界面”定义为包括化学异质性或者晶体结构异质性或者同时包括化学异质性和晶体结构异质性。

[0266] 示例性无机材料包括陶瓷材料以及玻璃陶瓷材料等。在一些实施方式中,无机材料可以包括以下任意一种或多种:压电材料、热电材料、焦热电材料、可变电阻材料或者光电材料。无机材料的具体例子包括:氧化锆(例如,氧化钇稳定化的氧化锆)、氧化铝、尖晶石、石榴石、氧化锂镧锆(LLZO)、堇青石、多铝红柱石、钙钛矿、烧绿石、碳化硅、氮化硅、碳化

硼、钛酸钠铋、钛酸钡、二硼化钛、硅氧化铝氮化物、氧氮化铝或者反应性的陶瓷化玻璃陶瓷(通过化学反应和失透的组合形成的玻璃陶瓷,其包括玻璃玻璃料和反应物粉末之间的原位反应)。

[0267] 在一个或多个实施方式中,烧结制品在具体区域上展现出组成均匀性。在一个或多个具体实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下组成(即,化学物质的相对量,重量百分比(%)计),其中,所述组成的至少一种组分在该区域上的变化小于约3重量%(例如,约2.5重量%或更小、约2重量%或更小、约1.5重量%或更小、约1重量%或更小或者约0.5重量%或更小)。例如,当无机材料包括氧化铝时,在所述至少10平方厘米的区域上,铝的量变化可以小于约3重量%(例如,约2.5重量%或更小、约2重量%或更小、约1.5重量%或更小、约1重量%或更小或者约0.5重量%或更小)。此类组成均匀性可以至少部分归结于本文所揭示的新的独特工艺,例如:具有个体控制的元件的炉热区,小心且温和地装运生坯条带,连续条带加工的稳定状态等。在其他实施方式中,本文所揭示的至少一些技术的新且具有创造性的条带或者其他产品可能不具有此类组成均匀性。

[0268] 在一个或多个实施方式中,烧结制品在具体区域上展现出晶体结构均匀性。在一个或多个实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下晶体结构:在该区域上,至少一个相的重量%变化小于约5个百分点。仅出于示意性而言,烧结制品可以包括至少一个相,其构成了烧结制品的20重量%,并且在所述至少10平方厘米的区域上,这个相的量是约15重量%至约25重量%。在一个或多个实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下晶体结构:在该区域上,至少一个相的重量%变化小于约4.5个百分点、小于约4个百分点、小于约3.5个百分点、小于约3个百分点、小于约2.5个百分点、小于约2个百分点、小于约1.5个百分点、小于约1个百分点或者小于约0.5个百分点。此类晶体结构均匀性可以至少部分归结于本文所揭示的新的独特工艺,例如:具有个体控制的元件的炉热区,小心且温和地装运生坯条带,连续条带加工的稳定状态等。在其他实施方式中,本文所揭示的至少一些技术的新且具有创造性的条带或者其他产品可能不具有此类晶体结构均匀性。

[0269] 在一个或多个实施方式中,烧结制品在具体区域上展现出孔隙度均匀性。在一个或多个具体实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其孔隙度变化小于约20%。如本文所用,术语“孔隙度”描述为体积百分数(例如,至少10体积%或者至少30体积%),其中,“孔隙度”指的是烧结制品未被无机材料占据的体积部分。因此,在一个实例中,烧结制品的孔隙度是10体积%,并且在所述至少10平方厘米的区域上,这个孔隙度是大于约8体积%至小于约12体积%。在一个或多个具体实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,在该区域上,其孔隙度变化18%或更小、16%或更小、15%或更小、14%或更小、12%或更小、10%或更小、8%或更小、6%或更小、5%或更小、4%或更小或者约2%或更小。此类孔隙度均匀性可以至少部分归结于本文所揭示的新的独特工艺,例如:具有个体控制的元件的炉热区,小心且温和地装运生坯条带,连续条带加工的稳定状态等。在其他实施方式中,本文所揭示的至少一些技术的新且具有创造性的条带或者其他产品可能不具有此类孔隙度均匀性。

[0270] 在一个或多个实施方式中,烧结制品展现出粒状分布,例如,当在显微镜下观察时(如图30A的数字图像所示的对于此类粒状分布结构的例子,和如图30B的侧视图概念性所

示),其包括颗粒1034,所述颗粒1034大致向外从主体1030突出,相对于颗粒1034之间的边界1032处的表面的凹陷部分,具有至少25纳米(nm)和/或不超过150微米(μm)的高度H(例如平均高度)。在一个或多个实施方式中,高度H的范围是:约25nm至约125 μm 、约25nm至约100 μm 、约25nm至约75 μm 、约25nm至约50 μm 、约50nm至约150 μm 、约75nm至约150 μm 、约100nm至约150 μm 或者约125nm至约150 μm 。在一个或多个实施方式中,高度H的范围是:约25nm至约125nm、约25nm至约100nm、约25nm至约75nm、约25nm至约50nm、约50nm至约150nm、约75nm至约150nm、约100nm至约150nm或者约125nm至约150nm。在其他实施方式中,高度H可以是任意其他尺寸。在其他实施方式中,加工条件(例如,时间、温度)可以使得烧结材料具有基本为零的高度H。在一些实施方式中,对于本文所揭示的材料和制造,产品(例如,条带)包括至少25nm的颗粒高度H,例如至少50nm,例如至少75nm,例如至少100nm,例如至少125nm,例如至少150nm,和/或不超过200 μm ,例如不超过150 μm ,例如不超过100 μm ,例如不超过75 μm ,例如不超过50 μm 。可以采用本文所揭示的技术来控制此类微结构的尺寸和形状,例如:传送通过炉的速率,炉的温度和温度分布,生坯条带中的无机材料的组成、颗粒/颗粒尺寸和密度,以及本文所揭示的其他因素。

[0271] 粒状轮廓是或者可以是用于形成烧结制品1000的制造工艺的指标。具体来说,粒状轮廓是或者可以是制品1000被烧结成为薄的连续制品(即,作为片材或条带)而不是从梨形模(boule)切割的指标,并且是相应的表面1010、1020没有被明显抛光的指标。此外,相比于抛光表面,粒状轮廓可以在一些应用中为烧结制品1000提供益处,例如,对于显示器的背光单元进行光散射,增加表面积用于更好的涂层粘附或者用于培养基生长。在预期实施方式中,在沿着烧结制品的长度的一个维度上的10mm的距离上,表面1010、1020的粗糙度是约10nm至约1000nm,例如约15nm至约800nm。在预期实施方式中,在沿着单轴的1cm距离上,表面1010、1020中的任一个或者两个具有约1nm至约10 μm 的粗糙度。

[0272] 在一个或多个实施方式中,表面1010、1020中的一个或者两个可以抛光,由于抛光导致大致去除了颗粒边界凹槽和颗粒凹凸不平(或者隆起)。在预期实施方式中,根据本文所揭示的工艺制造的烧结制品1000可以被抛光,表面类似于例如图31A-31B所示的情况,这取决于制品的具体目标用途。例如,将烧结制品1000用作基材可能不需要极为光滑的表面,并且图30A-30B的未抛光表面可能是足够的;而将制品用作镜子或者透镜可能需要抛光,如图31A-31B所示。但是,如本文所述,对于特别薄的制品或者对于薄且具有大表面积的那些而言,抛光可能是困难的。如所示,本文所揭示的基材还可以接收涂层,这可以改变表面质量(例如,光滑度)。

[0273] 不受限于理论,相信从梨形模切割的烧结陶瓷片或者其他材料可能在其表面上不存在有可容易辨别的颗粒边界,这不同于图30A-30B的制品。不受限于理论,梨形模切割的制品通常可能经过抛光以矫正来自于切割的粗糙表面,例如来自于磨损的凹槽;但是,表面抛光对于烧结陶瓷或者其他材料的非常薄的制品可能是特别困难或者麻烦的,随着此类制品越来越薄以及此类制品的表面积越来越大,难度增加。但是,根据本文所揭示的技术制造的烧结制品可以较少地受到此类限制的约束,因为根据本文技术制造的制品可以连续地制造成长的条带长度。此外,如本文所结束的炉系统的尺寸可以按比例决定以容纳和烧结更宽的制品,如本文所述。

[0274] 在一些实施方式中(例如,烧结制品1000是片材或条带的形式),表面一致性是使

得第一和第二表面1010、1020中的任一个或者两个具有较少的表面缺陷。在此,表面缺陷是沿着相应的表面尺寸至少 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 和/或 $5\mu\text{m}$ 的磨料和/或粘合剂。在一个或多个实施方式中,第一主表面1010和第二主表面1020中的一个或两个在每平方厘米上具有少于15个、少于10个和/或少于5个尺度大于 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 和/或 $5\mu\text{m}$ 的表面缺陷。在一个例子中,平均来说,第一主表面1010和第二主表面1020中的一个或两个在每平方厘米上具有少于3个或者少于1个此类表面缺陷。在一个或多个实施方式中,第一主表面和第二主表面中的一个或两个具有至少10平方厘米的区域,在该区域上具有少于100个来自粘附或者磨损的尺度大于 $5\mu\text{m}$ 的表面缺陷。作为补充或替代,第一和第二主表面中的一个具有至少10平方厘米的区域,在该区域上具有少于100个来自粘附或磨损的尺度大于 $5\mu\text{m}$ 的表面缺陷,而第一和第二主表面中的另一个包括来自粘合剂或者磨损的尺度大于 $5\mu\text{m}$ 的表面缺陷。因此,根据本文所揭示的本发明技术制造的烧结制品可以具有较高且一致的表面质量。申请人相信,烧结制品1000的高且一致的表面质量有助于通过减少应力集中和/或裂纹引发点位来增加制品1000的强度。

[0275] 烧结制品可以被描述为在沿着单轴的1cm距离上(例如,沿着烧结制品的长度或宽度)具有约 $0.1\mu\text{m}$ (100nm)至约 $50\mu\text{m}$ 的平坦度。在一些实施方式中,平坦度可以是如下范围:约 $0.2\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $0.4\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $0.6\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $0.8\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $1\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $2\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $5\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $20\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $25\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $30\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $45\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $40\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $35\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $30\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $15\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $5\mu\text{m}$ 或者约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $1\mu\text{m}$ 。此类平坦度结合本文所揭示的材料的表面质量、表面一致性、大面积、薄厚度和/或材料性质,可以实现片材、基材、烧结条带、制品等对于各种应用而言是特别有用的,例如,显示器的坚韧覆盖片、高温基材、挠性分离器和其他应用。也就是说,实施方式可以没有此类平坦度。用相应的国家标准(例如ASTM A1030)测量平坦度。

[0276] 在一个或多个实施方式中,烧结制品沿着宽度尺度展现出条纹状轮廓,如图32所示。在一个或多个实施方式中,主体1030具有条纹状轮廓,沿着宽度的厚度是基本恒定的。例如,沿着整个宽度的厚度是约 $0.9t$ 至约 $1.1t$ (例如,约 $0.95t$ 至约 $1.1t$ 、约 $0.1t$ 至约 $1.1t$ 、约 $0.105t$ 至约 $1.1t$ 、约 $0.9t$ 至约 $1.05t$ 、约 $0.9t$ 至约 t 或者约 $0.9t$ 至约 $0.95t$),其中, t 是本文所揭示的厚度值。如图32所示,条纹状轮廓包括沿着宽度的两个或更多个波动。如本文所用,波动表示一个完整周期。在一些实施方式中,条纹状轮廓沿着整个宽度包括3个或更多个波动、4个或更多个波动、5个或更多个波动或者10个或更多个波动,波动的上限是沿着整个宽度约为小于约20个波动。在一个或多个实施方式中,条纹可以作为光学扭曲进行测量。在一个或多个实施方式中,可以将烧结制品放置成靠近斑马板,所述斑马板由板上对角线地布置了直的黑色条纹的白板构成。当透过烧结制品观察斑马板时,可以视觉检测到黑色条纹的扭曲,并且可以采用本领域已知的方法和工具进行测量。在一个例子中,可以根据ASTM C1048测量扭曲。在其他实施方式中,例如对于经过抛光或者任意其他方式形成的本文所揭示的制品,可能存在较少的扭曲或者没有扭曲。在其他实施方式中,扭曲的数量和/或量级可能更大。

[0277] 在一个或多个实施方式中,烧结制品可以是平坦的。在一个或多个实施方式中,烧

结制品的一部分或者离散的烧结制品(如本文将要描述)可以具有三维形状。例如,在一个或多个实施方式中,烧结制品的一部分或者离散的烧结制品可以具有鞍状形状(其沿着宽度具有凸形状且沿着长度具有凹形状,或者沿着宽度具有凹形状且沿着长度具有凸形状)。在一个或多个实施方式中,烧结制品的一部分或者离散的烧结制品可以具有c形状(其沿着长度具有单一的凹形状)。在一个或多个实施方式中,形状量级(这表示从放置的平面测得的所述烧结制品的一部分或者离散的烧结制品的最大高度)小于约0.75mm(例如,约0.7mm或更小、0.65mm或更小、0.6mm或更小、0.55mm或更小、0.5mm或更小、0.45mm或更小、0.4mm或更小、0.35mm或更小、0.3mm或更小、0.25mm或更小、0.2mm或更小、0.15mm或更小或者0.1mm或更小)。

[0278] 根据另一个方面,烧结制品的实施方式可以用可平坦性或者在标准室温(23℃)条件下,没有将烧结制品加热到接近熔化温度或者烧结温度从而使得制品软化平坦化的情况下能够平坦化进行描述。在一些实施方式中,烧结制品的一部分是可平坦化的。烧结制品的可平坦化的一部分可以具有约10cm或更小的长度。在一些实施方式中,烧结制品可以具有本文任意其他地方描述的尺度(例如,宽度是约5mm或更大,厚度是约3 μ m至约1mm,以及长度是约300cm或更大),烧结制品的可平坦化的部分的长度是10cm或更小。在一些实施方式中,例如当烧结制品是离散的烧结制品时,整个烧结制品是可平坦化的。

[0279] 如本文所用,通过如下方式确定可平坦性:通过将烧结制品(或者部分的烧结制品)夹在两个刚性平行表面之间,或者向烧结制品(或者部分的烧结制品)的第一主表面1010上施加表面压力抵靠住刚性表面,从而使得烧结制品(或者部分的烧结制品)沿着平坦的平面平坦化。可平坦性的测量可以表述为当烧结制品(或者部分的烧结制品)夹在两个刚性平行表面之间的时候,夹住烧结制品(或者部分的烧结制品)平坦至距离平坦化平面0.05mm、0.01mm或者0.001mm的距离内所需的作用力。或者,可平坦性的测量可以表述为当将烧结制品(或者部分的烧结制品)推靠住刚性表面的时候,施加到第一主表面1010从而推动烧结制品(或者部分的烧结制品)使得平坦至距离平坦化平面0.001mm的距离内所施加的表面压力。可平坦性的测量可以表述为当采用任一平坦化方法(即,夹在两个刚性平行表面之间或者靠住刚性表面)使得烧结制品(或者部分的烧结制品)平坦至距离平坦化平面0.05mm、0.01mm或者0.001mm的距离内的时候,烧结制品(或者部分的烧结制品)上的平面内表面应力(压缩或拉伸)的最大绝对值。可以采用薄板弯曲的弯曲方程 $\sigma_x = Et/2R(1-v^2)$ 来确定这个应力。

[0280] 薄板弯曲应力方程源自方程式 $\sigma_x = [E/(1-v^2)] \cdot (\epsilon_x + v\epsilon_y)$,式中,E是弹性模量,v是泊松比,以及 ϵ_x 和 ϵ_y 是相应方向上的应变。对于厚梁(偏折远小于梁厚度), ϵ_x 与厚度平方成比例。但是,当梁厚度明显小于弯曲半径时(例如,烧结制品可以具有约20 μ m的厚度t并且被弯曲到毫米量级的弯曲半径时), $\epsilon_y = 0$ 是可行的。如图33所示,假定薄板(或者烧结制品)弯曲成一段圆环,其中,中性轴的长度 L_0 是 $\theta x R$,式中, θ 是弧度,以及R是弯曲半径,以及外纤维的长度 L_1 是 $\theta x (R+t/2)$,式中, θ 是弧度,以及R是弯曲半径且t是厚度,外纤维上的 ϵ_x 是 $(L_1 - L_0)/L_0$,因而 $\epsilon_x = [\theta x (R+t/2) - (\theta x R)] x 1/(\theta x R) = t/2R$ 。方程 $\sigma_x = [E/(1-v^2)] \cdot t/2R$ 变成上文的薄板弯曲方程式($\sigma_x = Et/2R(1-v^2)$)。

[0281] 在一个或多个实施方式中,当平坦化成至少上文所述的大小时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出小于或等于烧结制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%

的最大面内应力(其定义为通过薄板弯曲的弯曲方程确定的应力的最大绝对值,而不考虑其是压缩应力或者拉伸应力)。例如,烧结制品或者烧结制品的一部分的最大面内应力可以小于或等于24%、小于或等于22%、小于或等于20%、小于或等于18%、小于或等于16%、小于或等于15%、小于或等于14%、小于或等于12%、小于或等于10%、小于或等于5%或者小于或等于4%的烧结制品的弯曲强度。

[0282] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或者烧结制品的一部分是可平坦化的,从而当如本文所述平坦化时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出小于或等于烧结制品的1%杨氏模量的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,烧结制品的最大面内应力可以小于或等于烧结制品的杨氏模量的0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%、0.1%或者0.05%。

[0283] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或者烧结制品的一部分是可平坦化的,从而当烧结制品或者烧结制品的一部分具有约40 μm 至约80 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.03m的弯曲半径时,烧结制品或其部分展现出小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,烧结制品或者烧结制品的一部分是可平坦化的,从而当烧结制品或者烧结制品的一部分具有约20 μm 至约40 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.015m的弯曲半径时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,当烧结制品具有约3 μm 至约20 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.0075m的弯曲半径时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出(通过2点弯曲强度测得的)小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。

[0284] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或者烧结制品的一部分是可平坦化的,从而当烧结制品或者烧结制品的一部分具有约80 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.03m的弯曲半径时,烧结制品或其部分展现出小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,烧结制品或者烧结制品的一部分是可平坦化的,从而当烧结制品或者烧结制品的一部分具有约40 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.015m的弯曲半径时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,当烧结制品具有约20 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.0075m的弯曲半径时,烧结制品或者烧结制品的一部分展现出(通过2点弯曲强度测得的)小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。

[0285] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或其部分是可平坦化的,从而当采用任一平坦化方法(即,夹在两个刚性平行表面之间或者靠住刚性表面)使得被平坦化至距离平坦化平面0.05mm、0.010mm或者0.001mm的距离内的时候,烧结制品或其部分展现出小于250MPa的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,最大面内应力可以是约225MPa或更小、200MPa或更小、175MPa或更小、150MPa或更小、125MPa或更小、100MPa或更小、75MPa或更小、50MPa或更小、25MPa或更小、15MPa、14MPa或更小、13MPa或更小、12MPa或更小、11MPa或更小、10MPa或更小、9MPa或更小、8MPa或更小、7MPa或更小、6MPa或更小、5MPa或更小或者4MPa或更小。

[0286] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或其部分是可平坦化的,从而通过夹在两个

刚性平行表面之间,需要小于8N(或者7N或更小、6N或更小、5N或更小、4N或更小、3N或更小、2N或更小、1N或更小、0.5N或更小、0.25N或更小、0.1N或更小或者0.05N或更小)的作用力使得烧结制品或其部分被平坦化至距离平坦是0.05mm、0.010mm或者0.001mm的距离内。

[0287] 在一个或多个实施方式中,烧结制品或其部分是可平坦化的,从而当烧结制品(或者烧结制品的一部分)靠住刚性表面的时候,需要0.1MPa或更小的压力推动烧结制品(或者烧结制品的一部分)平坦化至距离平坦化平面是0.05mm、0.010mm或0.001mm的距离内。在一些实施方式中,压力可以是约0.08MPa或更小、约0.06MPa或更小、约0.05MPa或更小、约0.04MPa或更小、约0.02MPa或更小、约0.01MPa或更小、约0.008MPa或更小、约0.006MPa或更小、约0.005MPa或更小、约0.004MPa或更小、约0.002MPa或更小、约0.001MPa或更小或者0.0005MPa或更小。

[0288] 根据另一个方面,烧结制品可以是卷成卷状烧结制品的烧结条带材料,如图34A所示。在此类实施方式中,卷状烧结制品包括芯1100和卷绕到芯上的(根据本文所述的一个或多个实施方式的)烧结制品1200。在一个或多个实施方式中,芯是圆柱形的,并且具有小于60cm(或者约20英寸)的直径1240。例如,芯可以具有如下直径:约55cm或更小、50cm或更小、约48cm或更小、约46cm或更小、约45cm或更小、约44cm或更小、约42cm或更小、约40cm或更小、约38cm或更小、约36cm或更小、约35cm或更小、约34cm或更小、约32cm或更小、约30cm或更小、约28cm或更小、约26cm或更小、约25cm或更小、约24cm或更小、约22cm或更小、约20cm或更小、约18cm或更小、约16cm或更小、约15cm或更小、约14cm或更小、约12cm或更小、约10cm或更小、约8cm或更小、约6cm或更小、约5cm或更小、约4cm或更小或者约2cm或更小。在其他实施方式中,芯是任意其他形状,以及卷绕着芯弯曲的弧度对应于上文的直径尺度。

[0289] 在一个或多个实施方式中,绕着芯卷绕的烧结制品是连续的,并且具有上文其他地方所述的尺度(例如,宽度是约5mm或更大,厚度是约3 μ m至约1mm,以及长度是约30cm或更大)。

[0290] 将连续的烧结制品(具体来说,连续的烧结无机材料例如陶瓷)卷绕到芯上存在数个困难,因为烧结制品具有交叉网形状(cross web shape),而烧结制品可以容忍(特别是在粘合剂烧除和浅黄状态下)的网张力是极低的(例如,克水平的张力大小)。此外,烧结材料的模量会是非常高的(例如,最高至且包括约210GPa),因而烧结制品在张力下不发生拉伸,并且当绕着芯卷绕时,所得到的卷绕卷完整性可能是差的。在处理连续卷绕过程中,连续的烧结制品会容易地发生挤撞(即,连续的缠绕会发生移动不再对齐)。

[0291] 申请人发现,当将连续烧结制品卷绕到芯上的时候,一个或多个实施方式的卷状烧结制品通过使用柔性中间层支撑材料具有优异的完整性。在一个或多个实施方式中,连续的烧结制品布置在中间层支撑材料上,并且连续的烧结制品和中间层支撑材料绕着芯卷绕,从而连续的烧结制品的每次连续卷绕被中间层支撑材料相互分隔开。如上文参照图3所述,烧结制品(或者烧结条带材料)40卷绕到收取卷轴上44。从卷轴48放线或者可以从卷轴48放线中间层支撑材料46,并且中间层支撑材料46卷绕到或者可以卷绕到收取卷轴44上,从而收取卷轴44上的连续烧结制品1000(例如,烧结制品1200或者烧结条带材料40)的每层之间、大多数层之间或者至少一些层之间具有一层中间层支撑材料46。这种布置形成了卷状烧结材料50。

[0292] 参见图34B,显示根据示例性实施方式的图34A的卷状烧结制品1200的具体横截面

图,其中,烧结制品1200在芯1100上卷了2次,并且在烧结制品1200与芯1100之间具有中间层支撑材料46,然后在烧结制品1200的连续卷之间具有中间层支撑材料46。从图34B可以直觉得到,当从一端观察时,烧结制品1200(在这个情况下是条带)与中间层支撑材料46形成绕着芯1100的缠绕螺旋。在其他预期实施方式中,烧结制品可以切割成离散片并且仍然绕在芯上,通过连续的中间层支撑材料46与毗连的卷绕分开,例如,当加在一起时,片材的净长度是本文所述的长度L。如图34B所示,在各种实施方式中,显示根据示例性实施方式的卷状烧结制品包括每层卷状烧结制品(例如,烧结制品1000、烧结制品1200或者烧结条带材料40)之间的中间层支撑材料46。在各种实施方式中,中间层支撑材料包括:第一主表面和与第一主表面相对的第二主表面,定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的中间层厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个垂直于中间层厚度的第一尺度的中间层宽度,以及定义为第一或第二主表面中的一个同时垂直于中间层支撑材料的中间层厚度和中间层宽度的第二尺度的中间层长度。在一个或多个实施方式中,中间层厚度大于烧结制品的厚度。在一个或多个实施方式中,中间层宽度可以大于卷状烧结制品的宽度。

[0293] 在一个或多个实施方式中,中间层支撑材料46包括张力(或者处于张力),其大于连续烧结制品上的张力,这是通过测压元件测得的。在一个或多个实施方式中,中间层支撑材料具有较低的模量(相比于烧结制品而言),从而在低张力下拉伸。相信这产生了改善缠绕卷完整性的较高的中间层卷压力。此外,在一些实施方式中,通过控制施加到中间层支撑材料的张力来控制缠绕卷中的张力,并且张力可以作为缠绕卷直径的函数逐渐减小。在一些此类实施方式中,中间层支撑材料46处于张力,而烧结制品(例如,条带)处于压缩。

[0294] 在一个或多个实施方式中,中间层支撑材料是厚度柔顺性的(即,厚度可以通过向主表面施加压力而减小,并且因而可以补偿烧结过程所产生的烧结制品中的交叉网形状或者厚度的变化)。在一些此类实施方式中,当从侧面观察时,可以通过中间层支撑材料将烧结制品隐藏在卷内,其中,中间层支撑材料接触中间层支撑材料的毗邻卷,并且至少在一定程度上屏蔽和隔离了烧结制品,例如,如图34B所示,中间层支撑材料比烧结制品更宽并且延伸超出了烧结制品(例如,条带)的宽度方向上的两个边缘。

[0295] 参见图34A,在一个或多个实施方式中,卷状制品是位于圆柱形芯上,并且具有基本恒定的直径1220和侧壁宽度1230。中间层支撑材料实现了绕着芯卷绕连续或者不连续的烧结制品而没有导致挤撞,这会增加卷状制品的侧壁宽度。在一些实施方式中,芯包括圆周和沿着圆周的芯中心线,连续的烧结制品包括沿着长度方向的制品中心线,以及沿着连续或不连续的烧结制品的至少90%的长度或者整个长度,芯中心线与制品中心线之间的距离是2.5mm或更小。

[0296] 在一个或多个实施方式中,卷状制品在中间层支撑材料与连续或不连续的烧结制品之间包括的摩擦力足以抵抗缠绕卷中的连续卷绕的横向挤撞,甚至是当向中间层支撑材料施加非常低的张力时也是如此。可以向中间层支撑材料施加恒定张力;但是,施加到卷状制品朝向芯的靠内部分的张力可以大于施加到卷状制品远离芯的靠外部分的张力,这是由于随着更多的中间层支撑材料和连续的烧结制品绕着芯进行缠绕,卷状制品的直径从芯到靠外部分是增加的。这压缩或者可能压缩了卷状制品,当其与中间层支撑材料和连续的烧结制品之间的摩擦相结合时,防止或者限制了烧结制品表面之间的挤撞和相对移动,从而至少部分帮助防止缺陷。

[0297] 在一个或多个实施方式中,中间层支撑材料包括聚合物和纸中的任意一种或两种。在一些实施方式中,中间层支撑材料是聚合物和纸的组合。在一个或多个实施方式中,中间层支撑材料可以包括发泡聚合物。在一些实施方式中,发泡聚合物是闭孔的。

[0298] 根据另一个方面,本文所述的烧结制品可以作为多个离散的烧结制品提供,如上文所揭示的那样,如图35和36所示。在一个或多个实施方式中,可以从卷状烧结制品或者连续烧结制品形成离散的烧结制品,如本文所述。例如,可以从较大的烧结制品(其可以是片或者条带材料)激光切割或者任意其他方式分离离散的烧结制品。在一个或多个实施方式中,所述多个离散的烧结制品中的每一个具有相对于所述多个离散的烧结制品中的其他一些或者其他全部的均匀性或一致性,这可能是由于本文所述的改进工艺和材料性质所导致的。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的每一个包括:第一主表面、与第一主表面相对的第二主表面以及在第一与第二表面之间延伸的主体。主体包括烧结的无机材料,以及:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度。凭直觉可以看出,从较长的条带切割或者形成的离散片或者其他烧结制品具有如上文所揭示的均匀且一致的组成,均匀且一致的晶体结构,均匀且一致的厚度,缺陷水平以及本文所描述的其他性质,它们存在于或者可以存在于用本文所揭示的本发明的设备和工艺制造的条带或者其他拉长的制品中。

[0299] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,如本文所述。在一个或多个实施方式中,当平坦化时,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个展现出小于或等于烧结制品的(通过2点弯曲方法测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(其定义为通过薄板弯曲的弯曲方程确定的应力的最大绝对值,而不考虑其是压缩应力或者拉伸应力)。例如,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个的最大面内应力可以小于或等于24%、小于或等于22%、小于或等于20%、小于或等于18%、小于或等于16%、小于或等于15%、小于或等于14%、小于或等于12%、小于或等于10%、小于或等于5%或者小于或等于4%的烧结制品的弯曲强度。

[0300] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当如本文所述平坦化时,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个展现出小于或等于烧结制品的1%杨氏模量的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个的最大面内应力可以小于或等于相应烧结制品的杨氏模量的0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%、0.1%或者0.05%。

[0301] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约40 μm 至约80 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.03m的弯曲半径时,烧结制品展现出小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约20 μm 至约40 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.015m的弯曲半径时,烧结制品或其部分展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约3 μm 至约20 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.0075m的弯曲半径时,烧结制品或

其部分展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。

[0302] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约80 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.03m的弯曲半径时,烧结制品展现出小于或等于制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约40 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.015m的弯曲半径时,烧结制品展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当烧结制品具有约20 μm 的厚度(或者本文所揭示的其他厚度)并且被弯曲至大于0.0075m的弯曲半径时,烧结制品展现出小于或等于(通过2点弯曲强度测得的)制品的25%弯曲强度的最大面内应力。

[0303] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当采用任一平坦化方法(即,夹在两个刚性平行表面之间或者靠住刚性表面)使得被平坦化至距离平坦化平面0.05mm、0.01mm或者0.001mm的距离内的时候,烧结制品展现出小于250MPa的最大面内应力。在一个或多个实施方式中,最大面内应力可以是约225MPa或更小、200MPa或更小、175MPa或更小、150MPa或更小、125MPa或更小、100MPa或更小、75MPa或更小、50MPa或更小、25MPa或更小、15MPa、14MPa或更小、13MPa或更小、12MPa或更小、11MPa或更小、10MPa或更小、9MPa或更小、8MPa或更小、7MPa或更小、6MPa或更小、5MPa或更小或者4MPa或更小。

[0304] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当通过夹在两个刚性平行表面之间使得烧结制品被平坦化至距离平坦化的距离是0.05mm、0.01mm或者0.001mm的时候,分别需要小于8N(或者7N或更小、6N或更小、5N或更小、4N或更小、3N或更小、2N或更小、1N或更小、0.5N或更小、0.25N或更小、0.1N或更小或者0.05N或更小)的作用力使得烧结制品或其部分被平坦化。

[0305] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个是可平坦化的,从而当靠住刚性表面时,需要0.1MPa或更小的压力来推动烧结制品平坦化至距离平坦化平面是0.05mm、0.01mm或者0.001mm的距离内。在一些实施方式中,压力可以是约0.08MPa或更小、约0.06MPa或更小、约0.05MPa或更小、约0.04MPa或更小、约0.02MPa或更小、约0.01MPa或更小、约0.008MPa或更小、约0.006MPa或更小、约0.005MPa或更小、约0.004MPa或更小、约0.002MPa或更小、约0.001MPa或更小或者0.0005MPa或更小。

[0306] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个的厚度是约0.7t至约1.3t(例如,约0.8t至约1.3t、约0.9t至约1.3t、约t至约1.3t、约1.1t至约1.3t、约0.7t至约1.2t、约0.7t至约1.1t、约0.7t至约1t或者约0.9t至约1.1t),其中,t是本文所揭示的厚度值。

[0307] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个展现出组成均匀性。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的至少50%(例如,约55%或更多、约60%或更多或者约75%或更多)包括区域和组成,其中,在所述区域上,(如本文所述)所述组成的至少一个组分变化小于约3重量%。在一些实施方式中,在所述区域上,所

述组成的至少一个组分变化约2.5重量%或更小、约2重量%或更小、约1.5重量%或更小、约1重量%或更小或者约0.5重量%或更小。在一个或多个实施方式中,所述区域是约1平方厘米的烧结制品,或者所述区域是烧结制品的整个表面积。

[0308] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个展现出晶体结构均匀性。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的至少50% (例如,约55%或更多、约60%或更多或者约75%或更多) 包括区域和晶体结构,其中,在所述区域上,(如本文所述) 至少一个相的重量百分比变化小于约5个百分点。仅出于示意性目的,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个可以包括构成烧结制品的20重量%的至少一个相,并且在至少50% (例如,约55%或更多、约60%或更多或者约75%或更多) 的所述多个烧结制品中,这个相在所述区域上存在的量是约15重量%至约25重量%。在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个的至少50% (例如,约55%或更多、约60%或更多或者约75%或更多) 包括区域和晶体结构,在所述区域上,至少一个相的重量%变化小于约4.5个百分点、小于约4个百分点、小于约3.5个百分点、小于约3个百分点、小于约2.5个百分点、小于约2个百分点、小于约1.5个百分点、小于约1个百分点或者小于约0.5个百分点。在一个或多个实施方式中,所述区域是约1平方厘米的烧结制品,或者所述区域是烧结制品的整个表面积。

[0309] 在一个或多个实施方式中,所述多个烧结制品中的至少50% (例如,约55%或更多、约60%或更多或者约75%或更多) 包括区域和(如本文所述的) 孔隙度,所述孔隙度变化小于约20%。因此,在一个例子中,所述多个烧结制品中的一些、大部分或者每一个的孔隙度是10体积%,并且在至少50%的所述多个烧结制品中,在所述区域上,这个孔隙度是大于约8体积%至小于约12体积%。在一个或多个具体实施方式中,所述多个烧结制品的至少50%包括区域和孔隙度,在所述区域上,所述孔隙度变化18%或更小、16%或更小、15%或更小、14%或更小、12%或更小、10%或更小、8%或更小、6%或更小、5%或更小、4%或更小或者约2%或更小。在一个或多个实施方式中,所述区域是约1平方厘米的烧结制品,或者所述区域是烧结制品的整个表面积。

[0310] 实施例5-6和对比例7-8

[0311] 实施例5-6和比较例7-8是从四边形或者四氧化锆多晶材料的连续烧结制品形成的离散的烧结制品。实施例5-6是根据本文所述的工艺和系统形成的,而比较例7-8是采用不包含本文所揭示的技术中的至少一些 (例如,张力控制、分区烧结炉、空气流控制) 的其他工艺和系统形成的。实施例5-6和比较例7-8分别具有55.88mm的长度、25.4mm的宽度、0.04mm的厚度以及2mm的角半径。实施例5-6和比较例7-8分别具有210GPa的杨氏模量、0.32的泊松比(ν) 以及 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度(ρ)。

[0312] 如图35所示的实施例5具有c形状,具有0.350mm的形状大小。如图36所示的实施例6具有鞍形状,具有0.350mm的形状大小。如图37所示,比较例7具有鸥翼式形状,具有0.350mm的形状大小。如图38所示,比较例8具有鸥翼式形状,具有0.750mm的形状大小。在图39中,对比了每个烧结制品在平坦化之前相对于平面的形状大小。

[0313] 采用本文其他地方所述的两种负荷方法(即,在两个刚性平行表面之间夹住烧结制品,或者向烧结制品的一个主表面施加表面压力推动烧结制品靠住刚性表面,从而使得烧结制品沿着平坦化平面平坦化) 评估实施例的可平坦性。

[0314] 图40显示通过夹在两个刚性平行表面之间,夹住实施例5-6和比较例7-8的烧结制品中的每一个,使得平坦化至距离平坦化平面0.001mm的距离内所需的作用力(单位是N)。如图40所示,实施例5-6需要明显更小的作用力来使得烧结制品平坦化,这表明了更大的可平坦性。此外,在如此低的作用力下使得烧结制品平坦化的能力表明可以在下游加工中操控此类制品或者使得此类制品经受下游加工而不发生碎裂、破裂或者任意其他方式形成缺陷。下游加工可以包括例如施涂涂层,所述涂层可以包括传导性或者非传导性涂层。当通过推动烧结制品靠住刚性表面,测量推动实施例5-6和比较例7-8的烧结制品中的每一个以平坦化至距离平坦化平面0.001mm的距离内所需的压力,也证实这个相同的可平坦性。结果如图41所示,其证实了相比于比较例7-8,实施例5-6平坦化所需的压力明显更小。图42显示实施例5-6和比较例7-8的平坦化的烧结制品中最大平面内表面应力。实施例5-6展现出小于11MPa的应力,而比较例7-8展现出超过该应力的20倍,表明比较例7-8的烧结制品在下游加工中更可能发生碎裂、破裂或者具有缺陷。实施例5中的应力位置如图43A所示(当平坦化时的底表面应力)和如图43B所示(当平坦化时顶表面应力)。实施例6中的应力位置如图44A所示(当平坦化时的底表面应力)和如图44B所示(当平坦化时顶表面应力)。比较例7中的应力位置如图45A所示(当平坦化时的底表面应力)和如图45B所示(当平坦化时顶表面应力)。在比较例7中,在底表面上,中心部分展现出208.6MPa的拉伸应力,其在两边都是两侧的-254.6MPa的压缩应力。对应地,在前表面上,中心部分处于约-208.6MPa的压缩应力,并且在两边的两侧都是254.6MPa的拉伸应力。比较例8中的应力位置如图46A所示(当平坦化时的底表面应力)和如图46B所示(当平坦化时顶表面应力)。在比较例8中,在底表面上,中心部分展现出399.01MPa的拉伸应力,其在两边都是两侧的-473.63MPa的压缩应力。对应地,在前表面上,中心部分处于约-399.08MPa的压缩应力,并且在两边的两侧都是473.60MPa的拉伸应力。比较例7-8中的点X处的高应力表明这些烧结制品可能会沿着高应力位置发生碎裂。

[0315] 在一些半导体封装中以及类似的含发光二极管(LED)的封装中,提供到封装或者通过封装提供的大部分的电能可能作为热能发生损耗或者消散。这些半导体封装以及类似的半导体封装的热消散能力可能是尝试提供额外的电能(或者电流)通过封装时的限制因子。此外,在至少一些含LED封装中,LED的亮度可能受到含LED封装的热消散能力的限制。可能希望降低或维持半导体封装中的组件温度,例如,约75°C至约85°C。

[0316] 在一个或多个实施方式中并参见图47,本文所述的烧结制品(例如,烧结制品1000、烧结制品1200或者烧结条带材料40)与基材1500直接或间接接合、粘结、连接或者任意其他方式附连以形成封装2000。烧结制品1000可以作为封装2000中的电介质。在一些实施方式中,封装2000是半导体封装、电子封装、能源传送封装、发光二极管(LED)封装或者类似的东西。相比于常规封装,本公开的封装2000提供了改进的性能(例如,热消散能力、较低的热阻等)。在其他此类实施方式中,本文所述的烧结制品(例如,烧结制品1000、烧结制品1200或者烧结条带材料40)是基材1500或者还是基材1500。

[0317] 在一些实施方式中,封装2000包括基材1500与烧结制品1000之间的中间层1300。中间层1300可以包括接合、粘结、连接或者任意其他方式附连或促进附连了基材1500和烧结制品1000的材料。中间层1300可以包括接合或接合到一起以形成中间层1300的多个离散层。在一些实施方式中,中间层1300是具有高导热性的材料,从而电子组件(例如,半导体器

件或芯片)或者基于金属的层所产生的热量送过中间层1300传导到基材1500。在一些实施方式中,中间层1300包括的导热系数大于烧结制品1000。在一些实施方式中,中间层1300包括的导热系数小于基材1500。中间层1300可以具有如下导热系数:大于约 $8\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至约 $20\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、大于约 $8\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至约 $16\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或者大于约 $8\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至约 $13\text{W/m}\cdot\text{K}$ 或者大于约 $9\text{W/m}\cdot\text{K}$ 至约 $12\text{W/m}\cdot\text{K}$,例如8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或 $20\text{W/m}\cdot\text{K}$,包括其间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,中间层1300是类似于粘合剂的材料。在一些实施方式中,中间层1300是顺应性材料,其构造成发生变形和/或耐受住剪切力,所述变形和/或剪切力来自于作为封装2000的加热和冷却结果发生的基材1500与烧结制品1000之间的热膨胀系数(CTE)差异。

[0318] 在一些实施方式中,中间层1300包括聚酰亚胺、环氧化物或其组合的基质。在一些实施方式中,中间层的基质130可以包括非传导性颗粒(例如,氮化硼)、传导性颗粒(例如,银、铜等)或其组合。传导性和/或非传导性颗粒可以均匀或者非均匀地分布在整个中间层基质130中。在一些实施方式中,中间层1300对来自基于金属的层1350和组件1401(图50(e))的热量进行传导,并将传导热量传输到基材1500。在一些实施方式中,中间层1300具有的长度(L)和宽度(W)可以基本上类似于基材1500和/或烧结制品1000中的一个或两个。在一些实施方式中,中间层可以具有如下厚度(t_2):约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 $100\mu\text{m}$ 或者约 $10\mu\text{m}$ 至约 $75\mu\text{m}$ 或者约 $15\mu\text{m}$ 至约 $35\mu\text{m}$ 或者甚至约 $20\mu\text{m}$ 至约 $40\mu\text{m}$,例如5、10、15、20、25、30、35或 $40\mu\text{m}$,包括其间的所有范围和子范围。

[0319] 在一个或多个实施方式中,基材1500包括:第一主表面1510、与第一主表面相对的第二主表面1520以及在第一与第二表面1510、1520之间延伸的主体1530。烧结制品1000可以直接或者间接接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到基材1500的第一主表面1510或第二主表面1520。主体1530具有:定义为第一主表面1510与第二主表面1520之间的距离的厚度(t_1),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度(W_1),以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度。在一个或多个实施方式中,基材1500包括定义了宽度(W_1)的相对次表面1540。在一些实施方式中,烧结制品1000与基材1500的长度和宽度分别是基本相等的(例如,横向尺度相互在5%以内)。在一些实施方式中,基材1500的厚度(t_1)大于烧结制品1000的厚度(t)(例如,本文所揭示的烧结制品1000的厚度(t))。在一些实施方式中,基材1500的厚度(t_1)比烧结制品1000的厚度(t)大于约25%、大了约50%、大了约75%、大了约100%、大了约200%、大了约500%或更多。在一些实施方式中,基材1500的厚度(t_1)是约 0.5mm 至约 5.0mm 或者约 1.0mm 至约 2.0mm 或者约 1.0mm 至约 1.6mm 或者甚至约 1.2mm 至约 1.5mm 。在一些实施方式中,基材1500作为封装2000的散热器。在一些实施方式中,基材1500包括导电金属,例如,铝、铜或其组合。

[0320] 图47和48提供中间层1300接合了基材1500和烧结制品1000的示例性封装2000的一段横截面图。可以在烧结制品1000与粘结到中间层1300的主表面相对的主表面上提供基于金属的层1350。也就是说,烧结制品1000可以包括在一个主表面上的中间层1300和在相对主表面上的基于金属的层1350。中间层1300可以施涂到基材1500和烧结制品1000中的一个或两个。之后,基材1500和烧结制品1000可以组装或接合到一起,中间层1300位于每一个的主表面之间。中间层1300可以通过热能、光化学波长、压力或者其他类似方法活化,从而经由中间层1300将基材1500接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到烧结制品1000。

[0321] 如图47所示,基材1500的主表面1510、1520中的一个或两个可以图案化以包括凹槽1325。凹槽1325可以帮助将中间层1300接合到基材1500。凹槽1325还可以帮助最小化由于基材1500与烧结制品1000之间的CTE结果导致的中间层1300经受的剪切应力最小化。在一些实施方式中,凹槽1325覆盖了基材1500的至少一部分的主表面。凹槽1325可以具有基材1500的主表面中的约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 1mm 或者约 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的深度。中间层1300可以在基材1500的凹槽1325中至少部分地延伸。凹槽1325的横截面可以是矩形、正方形、圆形、三角形或者其他类似形状或者数种形状的组合,并且可以是连续的、虚线状的或者任意其他方式在烧结制品1000的主表面上延伸。

[0322] 基于金属的层1350可以通过电镀、印刷、物理气相沉积、化学气相沉积、喷溅或者其他合适的技术直接或间接接合到烧结制品1000。基于金属的层1350是能够传导或提供电能(或电流)穿过或通过封装2000的导电材料。在一些实施方式中,基于金属的层构造使得电阻以及穿过其长度所产生的热量最小化。在一些实施方式中,基于金属的层1350包括:铜、镍、金、银、金、黄铜、铅、锡,及其组合。基于金属的层1350可以通过晶种层(seed layer) 1375间接接合到烧结制品1000。也就是说,晶种层1375可以提供将基于金属的层1350接合到烧结制品1000的基础。在一些实施方式中,将基于金属的层1350接合到烧结制品1000的晶种层1375是在回流烘箱中“回流”,从而将基于金属的层1350电连接到封装2000中的其他电子组件。在一些实施方式中,晶种层1375包括锡、钛、钨、铅,或其组合。晶种层1375可以通过电镀、印刷、物理气相沉积、化学气相沉积、喷溅或者其他合适的技术施涂到烧结制品1000的主表面。

[0323] 在一些实施方式中,可以在烧结制品1000接合到基材1500之前、过程中或者之后,将基于金属的层1350直接或间接接合到烧结制品1000。在一些实施方式中,基于金属的层1350是烧结制品1000的主表面上的连续、半连续或者不连续的阵列或“环路”。在一些实施方式中,在将基于金属的层1350和/或晶种层1375施涂到烧结制品1000上之前,烧结制品1000的一个或两个主表面的部分可以掩蔽或者覆盖以防止在烧结制品1000的所述掩蔽部分上施涂基于金属的层1350和/或晶种层1375。也就是说,烧结制品1000的一个或两个主表面中的掩蔽部分可以用于形成烧结制品1000的主表面上的基于金属的层1350和/或晶种层1375的连续、半连续或者不连续的阵列或“环路”。在将基于金属的层1350施涂到烧结制品1000的主表面的未掩蔽部分之后,可以去除掩蔽,以将之前存在掩蔽的地方的(其上没有基于金属的层和/或晶种层的)主表面部分暴露出来。图47和49提供了作为烧结制品的主表面上的阵列的基于金属的层1350的例子。基于金属的层1350包括如下厚度(t_3):约 $0.1\mu\text{m}$ 至约 1mm 或者约 $2\mu\text{m}$ 至约 $100\mu\text{m}$ 、约 $5\mu\text{m}$ 至约 $70\mu\text{m}$ 或者甚至约 $5\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 。

[0324] 在一个或多个实施方式中,封装2000包括半导体器件或芯片1400。在一些实施方式中,半导体器件1400直接或间接接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到基材1000的第一主表面1010或第二主表面1020。半导体器件1400可以通过晶种层(seed layer) 1375间接接合到烧结制品1000,如图49所示。半导体器件1400可以包括一个或多个发光二极管(LED)。在一些实施方式中,半导体器件1400通过一根或多根导线1450连接到基于金属的层1350。导线1450可以是刚性或者挠性电线或者电连接件(例如,类似于基于金属的层1350),其电连接了半导体器件1400和基于金属的层1350。图47和49显示导线1450桥接了半导体器件1400与基于金属的层1350之间的距离。当然,在一个或多个实施方式中,导线1450可以沿

着烧结制品1300的表面行进或者接触烧结制品1300的表面。导线1450可以在基于金属的层1350与半导体器件1400之间提供电能。在一些实施方式中,运行通过基于金属的层1350的电能通过导线1450传输到半导体器件1400。在一些实施方式中,提供到半导体器件1400的电能为其上的LED供能,所述LED发射一个或多个光波长(λ)。半导体器件1400可以包括一个或多个透镜1405从而对来自其上的LED的光进行强化或引导。半导体器件1400还可以包括磷光体材料1475,从而经由其对从LED发射的光波长(λ)进行滤光和透射特定波长(λ)。

[0325] 在一个或多个实施方式中,制造封装2000的方法包括提供烧结制品1000。烧结制品1000可以在辊中,所述辊包括直径小于60cm的圆形或者圆柱形芯,连续的烧结制品绕着芯卷绕。还可以作为离散的平坦长度提供烧结制品1000。在一个或多个实施方式中,制造封装2000的方法包括提供载体或者临时基材1499(参见图50),其可以在辊上或者作为大的平坦片材。在一些实施方式中,烧结制品1000的长度接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到载体或者临时基材1499的长度,以形成前体封装1999。载体或临时基材1499可以支撑烧结制品1000用于后续卷到芯上。在一些实施方式中,在后续可能破坏、降解或者损坏基材1500过程期间,载体或临时基材1499支撑烧结制品1000。在一些实施方式中,载体或临时基材1499包括玻璃、聚合物,或其组合。在一些实施方式中,载体或临时基材1499是聚合物条带或者聚酰胺条带。

[0326] 在一些实施方式中,前体封装1999包括烧结制品1000与临时基材1499之间的前体中间层1299(图50)。前体中间层1299可以包括接合、粘结、连接或者任意其他方式附连了临时基材1499和烧结制品1000的材料。在一些实施方式中,前体中间层1299是耐高温粘合剂。前体中间层1299可以通过热能、光化学波长、压力或者其他类似方法活化,从而将临时基材1499接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到烧结制品1000。在一些实施方式中,前体中间层1299可以通过与活化类似或者不同的方式失活,从而烧结制品1000可以从临时基材1499分开或者断开连接。在一些实施方式中,前体中间层1299和临时基材1499构造成经受住前体封装1999的后续加工(不降解),所述后续加工包括施加基于金属的层1350、晶种层1375、半导体器件1400、导线1450和/或其他类似组件。

[0327] 图50显示从前体封装1999形成封装2000的方法。图50中的步骤(a)显示在将基于金属的层1350施涂到烧结制品1000与前体中间层1299接合的表面相对的主表面上之后的前体封装1999。图50中的步骤(a)还显示从烧结制品1000去除(例如,基于金属的层1350之间的)掩蔽之后的前体封装1999。在步骤(a)之前或之后,可以将晶种层1375施涂到烧结制品1000。图50中的步骤(b)显示向烧结制品1000施加组件1401的部件(即,半导体器件1400和导线1450),从而电连接了半导体器件1400和基于金属的层1350。在一些实施方式中,载体或临时基材1299与前体中间层1299构造成支撑烧结制品1000并且在可能是在高温下(例如,最高至或者大于320°C)完成的图50所示的步骤(a)和(b)的过程中不发生降解或变形。图50中的步骤(c)显示从临时基材1499分离烧结制品1000(包括基于金属的层1350、半导体器件1400和其上的导线1450)。在一些实施方式中,可以通过用热能、光化学波长、拖拉或者其他类似方法使得前体中间层1299失活,来完成步骤(c)。在一些实施方式中,通过机器或者用手从临时基材1499拉开烧结制品1000(包括基于金属的层1350、半导体器件1400和其上的导线1450)。在一些实施方式中,当晶种层1375或焊料电连接了组件1401的部件时,在回流炉中进行步骤(c)。前体中间层1299可以与烧结制品1000、与临时基材1499或者它们两

者(每个的一部分)一起运输。图50中的步骤(c)显示前体中间层1299与临时基材1499一起运输的实施方式。在一些实施方式中,在后续加工(例如,加热)或者通过与基材1500粘结或接触,前体中间层1299可以变成中间层1300。图50中的步骤(d)显示接合了烧结制品1000和基材1500,中间层1300位于其间。在一些实施方式中,前体中间层1299可以与中间层1300相同。图50中的步骤(e)显示向烧结制品1000施加组件1401的其他部件(例如,透镜1405和磷光体1475)。在一些实施方式中,可以在较低的温度(例如, $<150^{\circ}\text{C}$)施加组件1401的部件,从而在完成组件1401的构建过程中,中间层1300和基材1500没有发生降解或变形。如图50的步骤(e)所示的封装2000可以包括组件1401中的一个或多个。

[0328] 图51提供了从前体封装1999形成封装2000的另一个示意性方法。图51的步骤(a)显示从卷状芯提供作为平坦片材或者任意其他方式的平坦化的烧结制品1000。图51的步骤(b)显示接合平坦化的烧结制品1000和载体或临时基材1499,以形成前体封装1999。前体中间层1299或者此类类似的层可以位于烧结制品1000与载体或临时基材1499之间。前体封装1999可以卷到芯上,储存、装运或销售用于后续加工。图51的步骤(c)显示向烧结制品1000施加基于金属的层1350和发光组件1401的部件(例如,半导体器件1400、导线1450、透镜1405、磷光体1475等)。步骤(c)可以包括将基于金属的层1350与烧结制品1000上的半导体器件1400以及其上的任意LED电连接的数个阶段。步骤(c)还包括焊料炉中的焊料回流操作,从而电连接了组件1401的所有部件。图51的步骤(d)显示烧结制品1000(包括组件1401)与临时基材1499的分开或分离。可以通过机器或者用手从临时基材1499拉开烧结制品1000(包括组件1401),来完成步骤(d)。可以通过热、暴露于光化学波长、冷却、暴露于溶剂或者其他类似方法来催化步骤(d)。当然,如果存在的话,前体中间层1299可以与烧结制品1000、与临时基材1499或者它们两者(每个的一部分)一起运输。图51的步骤(e)显示烧结制品1000(包括组件1401)与基材1500接合以形成封装2000。在一些实施方式中,烧结制品1000(包括组件1401)与基材1500可以通过中间层1300或者其间的类似层接合以形成封装2000。图51的步骤(f)显示在沿其长度 L_4 的不同点切割封装2000,成为多个区段2001。可以用局部切割压力、激光能(例如,UV烧蚀激光)或者类似技术,将封装2000沿其长度 L_4 切割成区段2001。在一些实施方式中,每个区段2001包括至少一个或多个组件1401。封装2000的区段2001可以用于多种应用,包括用于灯泡的丝线、电子器件、手持式装置、头戴式显示器、车辆仪表盘等。

[0329] 图52-54显示封装2000的横截面图,所述封装2000包括烧结制品1000以及半导体器件1400的“倒装芯片(flip-chip)”构造。在这些实施方式中,一段封装2000可以包括基材1500中的孔隙1501。可以通过对基材1500进行钻孔、切割或部分去除来形成孔隙1501。还可以通过在烧结制品1000的一个主表面上使两块基材1500间隔开,来形成孔隙1501。在一些实施方式中,基于金属的层1350可以接合、粘结、连接或者任意其他方式附连到与基材1500同一个的烧结制品1000的主表面上。

[0330] 图52显示封装2000的一段示例性横截面图,所述封装2000包括与基材1500接合的烧结制品1000。在一些实施方式中,在孔隙1501中提供基于金属的层1350。也就是说,基于金属的层1350接合到与基材1500同一个的烧结制品1000的主表面上。在一些实施方式中,向基于金属的层1350施涂晶种层1375并发生粘结。晶种层1375可以帮助基于金属的层1350和半导体器件1400以“倒装芯片(flip-chip)”构造粘结。在一个或多个实施方式中,晶种层

1375包括锡、钛、钨、铅,或其合金。在一些实施方式中,晶种层1375是导电的,并且可以消除用导线使得基于金属的层与半导体器件1400电连接的需求。在一些实施方式中,可以在烧结制品1000与半导体器件1400之间形成体积1485。与基于金属的层1350和/或晶种层1375一起,体积1485可以被密封在烧结制品1000与半导体器件1400之间。在一些实施方式中,半导体器件1400上的LED是相反体积1485并且位于孔隙1501内。在一些实施方式中,半导体器件1400上的LED在体积1485内。可以在体积1485内提供磷光体材料1475。在图52和53中,烧结制品1000可以是半透明或者基本透明的,使得从半导体器件1400上的LED发射的光波长(λ)传播通过烧结制品1000。在一些实施方式中,烧结制品1000可以透射从LED发射或者透过磷光体1475的可见光波长(λ)中的一些、大部分或者全部的约35%至约95%或者约45%至约85%或者约55%至约75%,例如35%、40%、50%、60%、65%、75%、85%、90%、95%或者更多最高至99%,包括其间的所有范围和子范围。

[0331] 可以通过如下方程式1来定义透过烧结制品1000的总透光率(T):

$$[0332] \quad T = \Phi_e^t / \Phi_e^i$$

[0333] 式中,

[0334] Φ_e^t 是该表面透过的辐射通量;以及

[0335] Φ_e^i 是该表面接收到的辐射通量。

[0336] 这些参量的测量见ASTM标准测试方法D1003-13所述。

[0337] 虽然类似于图52,但是图53显示的中间层1300位于烧结制品1000与基材1500之间。图53还显示这样的实施方式,其中,(如图52所示的)孔隙1501的至少一部分被基材1500堵住,其可以与基材1500的相邻部分隔离开或者相连。在其他实施方式中,孔隙1501的至少一部分被填料(例如,环氧化物、塑料、聚合物材料等)堵住,从而将芯片1400和基于金属的层1350密封在封装2000内。在图53中,基材1500与半导体器件1500接触,从而从半导体器件1400传导了当向封装2000提供电能时产生的热量。在一些实施方式中,烧结制品1000包括穿过其厚度的孔1490。如图53和55所示,烧结制品1000中的孔1490与体积1485相交。孔1490可以实现通过环境对流对体积1485内的磷光体材料1475进行冷却。孔1490可以实现来自体积1485中的LED的光波长(λ)从封装2000发射出来。如图54所示,可以在体积1485中和/或孔1490中包括反射器1480,以强化或反射从半导体器件1400上的LED发出的光波长(λ)。反射器1480可以具有圆锥形、半球形、锥形或者弯曲的形状。在一些实施方式中,反射器1480可以涂覆了涂层,以强化从半导体器件1400上的LED发出的光波长(λ)。图55显示另一种可能的构造。

[0338] 在一个或多个实施方式中,本文所述的烧结制品可以用于微电子应用或制品。例如,此类微电子制品可以包括(根据本文所述一个或多个实施方式的)烧结制品,所述烧结制品包括第一主表面、与第一主表面相对的第二主表面。在一个或多个实施方式中,微电子制品可以包括连续的烧结制品(例如,如本文所述的长条带)或者离散的烧结制品(例如,从条带切割或分割的片材)。在一个或多个实施方式中,微电子制品包括宽度是约1mm或更大、约1cm或更大、约5cm或更大或者约10cm或更大的连续或离散的烧结制品。在一个或多个实施方式中,微电子制品包括长度是约1m或更大、约5m或更大或者约10m或更大的烧结制品。在一个或多个实施方式中,微电子制品包括厚度是小于1mm、约0.5mm或更小、或300微米或更小、约150微米或更小或者约100微米或更小的连续或离散的烧结制品。在一个或多个实

施方式中,微电子制品包括晶体陶瓷含量是约10体积%或更大、约25体积%或更大、约50体积%或更大、约75体积%或更大或者约90体积%或更大的烧结制品。

[0339] 在一个或多个实施方式中,烧结制品包括沿着烧结制品的第一主表面的给定区域布置的一个或多个孔道(例如,孔、孔隙、井、管、通道、连通体;参见图53的孔1490)。在一个或多个实施方式中,孔道部分或者完全延伸通过烧结制品的厚度。在一个或多个实施方式中,孔道可以布置成可以是重复或周期性的图案,例如其中,沿着条带以连续辊-辊工艺形成孔道,其中,稍后可以分割条带以形成个体组件,例如用于半导体或者其他电子件。在一个或多个实施方式中,孔道相互间隔使得孔道之间(例如,至少在一些、大部分或者每个孔道与最接近的孔道之间)存在约0.5m或更小、10cm或更小或者5cm或更小的距离。在一些实施方式中,可以在厚度是小于1mm、约0.5mm或更小、或300微米或更小、约150微米或更小或者约100微米或更小的烧结制品存在这种孔道间距。在一个或多个具体实施方式中,可以在厚度是约50微米或更小的烧结制品中存在这种孔道间距。可以通过激光、掩蔽与蚀刻剂、冲孔或者其他方法切割孔道;例如,在烧结之前、烧结过程中(例如,部分烧结时)或者烧结之后。在烧结之后形成孔道可以有助于精确地放置孔道和确定尺寸;但是,由于本文所述的工艺与材料的一致性,可以在例如生坯条带或者部分烧结条带中形成孔道,并且放置的准确度、尺寸大小、壁几何形貌等可以是在一些应用所需的容差内。

[0340] 在一个或多个实施方式中,烧结制品包括布置在第一主表面上、第二主表面上或者同时布置在第一主表面和第二主表面上的传导层(例如,铜、铝或其他传导层;大致参见图47的层1350)。在一个或多个实施方式中,传导层部分或完全覆盖了其所布置的主表面,例如,与相应表面的至少20%重叠,例如40%、至少60%、至少80%。换言之,传导层可以在其所布置的表面的整个区域上形成连续层,或者可以在其所布置的表面上形成不连续层。传导层可以形成重复或周期性的图案,例如,形成条带上的尚未分割的半导体组件。在一个或多个实施方式中,烧结制品可以包括布置在传导层的顶部上或者布置在传导层与烧结制品之间和/或在传导层与条带(或者本文所揭示的其他烧结制品)中间的一层或多层额外层。此类一层或多层额外层可以部分或完全覆盖其所布置的表面(即,烧结制品或传导层的主表面),例如,根据上文关于传导层所述的百分比。换言之,所述一层或多层额外层可以在其所布置的表面的整个区域上形成连续层,或者可以在其所布置的表面上形成不连续层。所述一层或多层额外层可以形成可以是重复或周期性的图案。在一些实施方式中,所述一层或多层额外层还可以是传导层、电介质层、密封层、粘合剂层、光滑表面层或者其他功能层。在一些实施方式中,可以在厚度是小于1mm、约0.5mm或更小、或300微米或更小、约150微米或更小、约100微米或更小或者约50微米或更小的烧结制品中存在传导层以及任选的所述一层或多层额外层。因此,层和烧结制品可以是挠性的和/或可以卷绕到辊或卷轴上,如本文所述。

[0341] 在一些实施方式中,烧结制品可以包括多个孔道、传导层与一层或多层额外层中的两种或更多种。

[0342] 在一个或多个实施方式中,用于生产烧结的条带制品的系统10可以包括制造系统,用于将本文所述的生坯条带、部分烧结的制品和/或烧结制品进一步加工用于微电子制品。在一个或多个实施方式中,制造系统可以布置在粘合剂烧除炉110的下游但是烧结工作站38的上游从而对没有粘合剂的条带进行加工,或者在烧结工作站38之后从而对部分烧结

的制品进行加工,或者在炉110之前从而对生坯条带进行加工,然后会如本文其他地方所述对生坯条带进行烧结。在一个或多个实施方式中,制造系统可以布置在烧结工作站38的下游但是在收取系统42的上游,从而对烧结制品进行加工。在一个或多个实施方式中,制造系统可以布置在收取卷轴44的下游但是在卷轴48的上游,从而对烧结制品进行加工。在一个或多个实施方式中,制造系统可以布置在卷轴48的下游从而对烧结制品进行加工。在此类实施方式中,制造系统会在其是连续(不是离散)的时候对生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结的制品进行加工。其他配置可以对作为离散制品的烧结制品进行加工。

[0343] 在一个或多个实施方式中,制造系统可以将至少一部分的生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品暴露于用于形成孔道的机制,例如激光能或者钻孔。使用激光能产生孔道的一个或多个实施方式的制造系统可以包括具有表面曲率的抱鼓(hug drum)(大致参见图6的真空鼓25),其中,抱鼓拉动生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品以匹配其曲率,从而有助于在烧结制品的主表面上形成孔道。在一个或多个实施方式中,抱鼓会有助于将激光束聚焦到生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品的主表面上。

[0344] 在一个或多个实施方式中,可以通过机械装置产生孔道。例如,制造系统可以包括平坦板,在其上临时固定了生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品。以这种方式,生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品的一个主表面与平坦板接触。可以使用步进且重复移动、加速或减速或者连续的速度将生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品传递到制造系统,以实现一部分的烧结制品临时固定到平坦板。在一个或多个实施方式中,可以使用真空将一部分的生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品临时固定到平坦板。

[0345] 在一个或多个实施方式中,制造系统可以通过机械分离一部分的生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品,来形成孔道。在一个或多个实施方式中,制造系统可以包括使用光刻用溶剂或酸来去除一部分的生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧制制品。在此类实施方式中,当向生坯条带材料或者部分烧结的制品应用制造系统时,由于当完全烧结时生坯条带材料或部分烧结制品发生收缩,制造系统可以包括控制机制来控制孔的规模和图案规模。例如,控制机制可以包括烧结工作站38出口处的传感器,其测量了孔道之间的距离和孔道的间距,并且将这个信息反馈回制造系统进行调整。例如,如果制造系统形成直径约75微米的孔道以及孔道之间的距离或节距是500微米,并且假定从生坯条带材料到烧结制品的整个烧结收缩是25%,则制造系统会进行调节或者可以进行调节从而在生坯条带材料中形成节距是667微米且直径是约100微米的孔道。在加工之后,测得整个烧结收缩是23%,然后将制造系统进一步调节到会是649微米的正确的生坯条带材料中的孔道间距,以适应23%的整个烧结收缩。在一些实施方式中,孔道的(与片或条带的表面共平面的)最宽的横截面尺度是至少250nm,例如至少1 μm 、例如至少10 μm 、例如至少30 μm 、例如至少50 μm 和/或不超过1mm、例如不超过500 μm 、例如不超过100 μm 。在一些实施方式中,孔道填充了导电材料,例如,铜、金、铝、银、它们的合金或者其他材料。可以通过激光切割出孔道、激光和蚀刻剂形成孔道、机械钻孔出孔道或者任意其他方式形成孔道。孔道可以沿着片或条带布置成重复式样,之后可以将其分割成个体电子组件。

[0346] 图104显示孔道814延伸进入金属层816的陶瓷片812的堆叠布置810的横截面的一个例子。基准818可以帮助对齐片812。

[0347] 本文所述的系统10提供其他方式控制烧结过程期间的孔道间距。例如,在烧结过

程中,加工方向14上的张力可以拉伸烧结制品并使得烧结收缩发生偏置(bias)。这个张力可以增加孔道在加工方向14上的间距,有效地降低加工方向14上的烧结收缩。当施加张力时,观察到与垂直于加工方向14的方向相对的加工方向14上的不同烧结,并且范围是约2%至约3%。因此,一些其他圆化孔道可以是卵形或者椭圆形的。

[0348] 通过如下组合可以控制和调节孔道的尺寸和形状:沿着平行于加工方向14的方向上的烧结收缩,垂直于加工方向14的方向上烧结收缩,这两个方向上的张力以及烧结工作站38的形状,和/或当烧结时或者当热的时候通过使用空气轴承来运输生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品。

[0349] 在一个或多个实施方式中,可以在系统10内的任意步骤添加陶瓷材料以减小烧结收缩。可以通过喷墨印刷头添加陶瓷材料,这可以在多孔部分烧结的制品或者烧结制品具有开放孔隙度的时候向此类制品均匀地施加此类陶瓷材料。在一个或多个实施方式中,可以通过印刷向多孔部分烧结的制品或者烧结的制品添加少量陶瓷材料。可以从弯曲空气轴承的内半径或者利用具有开放区域的分段抱鼓(用于将部分烧结的制品或烧结的制品暴露于加工设备),来完成激光、光刻、喷墨、原子层沉积和一些印刷以及其他加工手段。因此,本文所揭示的条带或者其他制品的一部分可以是或者可以包括两种或更多种共烧制无机材料(例如,陶瓷或相),例如其中,一种材料渗透并填充了另一种材料的孔。在预期实施方式中,填充/渗透材料可以在化学上与多孔材料是相同的,但是可以从晶体含量(例如,晶粒尺寸、相)区分开来。

[0350] 在一个或多个实施方式中,可以在一侧或两侧上具有传导层的图案的烧结制品上形成孔道。可以在形成孔道并最终烧结之后印刷或图案化(丝网印刷、无电沉积等)传导层。在一个或多个实施方式中,还可以在烧结制品的最终烧结之前印刷或者沉积传导层。在仅烧结了离散片(不是连续带)小片(例如,长度和宽度尺寸是约20cm乘20cm)的一些烧结过程中,传导层是在孔道形成之后印刷的和/或但是是仅在生坯条带材料上的。对于多层基材,使用最多30-40个生坯条带层,使得或者可以使得个体生坯条带层与一些多层基材对齐和层叠。采用基于铜的导体,氧化铝和钨、钼或铂导体可以共烧结并形成基于堇青石(玻璃陶瓷)的低烧制陶瓷封装。在本文所述的一些实施方式中,可以在最终烧结步骤之前形成传导层(即,通过印刷或沉积),并且本文所揭示的技术可以帮助控制烧结步骤期间的孔道和导体图案的尺寸。

[0351] 此外,连续烧结工艺和系统10提供了控制烧结过程中的孔道间距和图案以及以间距而言的传导层图案的方式。在烧结过程中,加工方向上的张力可以拉伸生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品和/或使得烧结收缩偏置,如上文所揭示的那样。这个张力可以增加在加工方向上的孔道间距和图案以及传导层图案,有效地降低加工方向上的烧结收缩。加工方向与垂直于加工方向的方向上的不同烧结的范围可以是约2%至约3%,例如当条带以加工方向或长度方向拉伸时。

[0352] 受控曲率的烧结工作站38或者弯曲空气轴承可以用来以加工方向14运输生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品,并且可以防止生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品在生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品的宽度上具有过度曲率。如果是存在适度的带上或片上曲率,则平行于加工方向的方向上的张力可以提供垂直于加工方向的一些张力,控制或限制变形。

[0353] 向垂直于加工方向14的方向提供张力会是困难的,特别是对于烧结制品是可塑性变形和/或烧结制品进行烧结并且是可塑性变形的温度而言。在系统10(或者具体来说,烧结工作站38)的此类区域中,相对于平行于加工方向14的方向呈角度的辊(参见例如图88B)可以施加垂直于加工方向14(例如,条带的宽度方向)的一些张力。这个张力可以增加孔道垂直于加工方向14的间距,有效地降低垂直于加工方向14上的烧结收缩。

[0354] 可以通过激光、机械方式、化学方式(例如,具有可见结果的略微组成变化)来制造用于对齐的基准标记。这些标记帮助对齐了进一步的加工步骤,例如导体印刷、图案化和/或层叠。

[0355] 本公开的另一个方面属于多层烧结制品,其具有约1mm或更大、约1cm或更大、5cm或更大、10cm或更大或者20cm或更大的宽度,1m或更大、3m或更大、5m或更大、10m或更大或者30m或更大的长度,其中,烧结制品具有小于1mm、小于约0.5mm、小于约300微米、小于约150微米、小于约100微米的厚度。在一个或多个实施方式中,烧结制品具有超过10体积%、超过25体积%、超过50体积%、超过75体积%或者超过90体积%的晶体陶瓷含量。制品具有至少两层烧结制品,并且可以具有超过40层的此类层。烧结制品层的厚度是150微米或更小、100或更小、75或更小、50或更小、25或更小、20或更小、15或更小、10或更小、5或更小和/或例如至少3微米(即,至少3微米)。在一个或多个实施方式中,烧结制品层不需要是相同的组成,并且一些此类层包括玻璃。在一些实施方式中,此类玻璃层可以包括100%玻璃,例如至少100%无定形硅酸盐玻璃。

[0356] 在一个或多个实施方式中,多层烧结制品包括多个孔道、传导层和/或任选的额外层,如本文关于微电子制品所述。

[0357] 在一个或多个实施方式中,系统10可以包括制造此类多层烧结制品的工艺和设备。可以通过将多层生坯条带材料(即,具有聚合物粘合剂的陶瓷颗粒)浇铸或网状涂覆在彼此上来制造多层。然后,可以通过如本文所述的系统10来加工多层生坯条带材料结构。在一个或多个实施方式中,还可以通过如下方式来形成多层生坯条带材料结构:在接近室温以连续方式层叠具有陶瓷颗粒的多个生坯条带,然后将层叠的条带进料到系统10中。还可以在烧结工作站38中,用小的压力将部分烧结的制品层叠到一起。可以通过在烧结工作站38中具有适度曲率来引起压力,部分烧结的制品拉制通过所述烧结工作站38。每个部分烧结的制品可以具有其自己的张力和产出速度控制机制。每个部分烧结的制品可以具有基准标记以帮助制品对齐。张力和产出速度可以用来匹配制品与制品之间的烧结收缩,从而使得制品与制品之间的孔道和导体对齐。如果当多层制品离开炉时基准标记没有对齐,则可以调节层产出速度和/或张力使得层回到对齐状态。可以通过高温下的辊来提供垂直于多层制品的长度和宽度的额外压力,如上文所述。

[0358] 由于多层电子基材中的导体和陶瓷材料可能不具有相同的热膨胀系数,对于从多层烧结制品的“顶”侧到“底”侧可以提供一些设计用于整体应力降低(平衡)。大体上来说,此类设计在多层的顶部和底部上具有相似的金属或陶瓷量,例如,使得层相对于相应堆叠中的中心平面是呈镜像的。对于薄的陶瓷层,应力/CTE未平衡的结构可能发生陶瓷的变形和/或整个堆叠结构的卷曲。

[0359] 在一个或多个实施方式中,电子电路板包括如本文所述的烧结制品,在其上图案化有导体。用于电路板的导体可以直接印刷到生坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结

制品上,和/或可以印刷到粘结到坯条带材料、部分烧结的制品或者烧结制品的涂层或层上,例如,粘合促进层、表面光滑层和/或其他功能层。印刷可以来自直接丝网印刷、无电沉积和图案化、光刻,采用位于图案形成和经由凹版图案辊和/或其他工艺在烧结制品上施加图案之间的硅酮载体。

[0360] 用于电路板的导体可以在中间烧制步骤之后但是在最终烧结步骤之前直接印刷到部分烧结的制品上,和/或印刷到其上的涂层上。部分烧结制品或者烧结制品中的孔隙度可以改善导体印刷或图案的粘附。印刷可以来自直接丝网印刷、光刻,采用位于图案形成和经由凹版图案辊或其他工艺在陶瓷上施加图案之间的硅酮载体。

[0361] 工艺和设备的一个方面可以使用抱鼓的同时对长的连续多孔陶瓷带或片进行图案化。抱鼓拉动陶瓷带或片以匹配鼓表面上的曲率,使得导体图案的印刷没有那么困难。光刻也可以在最终烧结之前使用溶剂或酸来蚀刻或洗掉生坯带或片上的一些导体图案,可以在抱鼓上完成光刻。当在最终烧结之前对导体进行图案化时,建议使用控制烧结收缩的图案、尺寸、规格或节距的方式。不幸的是,陶瓷带或片的烧结收缩可能在一条连续生坯带(或片)在另一条连续生坯带(或片)之间变化一个百分比或更多,有时甚至在单个生坯带或条中也是这样。确保导体图案的准确间距的一个方法是在最终烧结步骤的出口具有传感器,并测量导体图案的间隔距离。可以将这个信息馈送到印刷图案的方式(例如,激光、钻孔、冲孔、蚀刻系统)、光刻暴露方式(例如,辐射或光源,掩蔽),从而对最终烧结前的带或片中的导体图案进行调节以匹配现有的烧结收缩。(测量装置与“图案化”装置之间的带或片的长度可能不是完美精确的;但是可以比用周期窑的分批烧结或者使用隧道窑(例如,由于不准确性可能导致大量的最终产品损失)的情况更准确)。

[0362] 连续烧结(例如,辊-辊烧结的连续烧制陶瓷)提供了对烧结过程期间的孔道间距进行控制的另一种方式。在烧结过程中提供的卷材运输方向(即,条带的长度方向)上的张力可以拉伸烧结制品(例如,带或片)和/或使得烧结收缩偏置。这个张力可以增加带或片运输方向上的导体图案的间距,有效地降低带运输方向上的烧结收缩。当施加张力时,观察到带运输方向与垂直于带运输方向的方向上的不同烧结,最高至2-3%。

[0363] 可以从弯曲空气轴承的内半径或者利用具有开放区域的分段抱鼓(用于将陶瓷带或条带暴露于导体图案化加工设备),来完成光刻、喷墨、原子层沉积、一些印刷以及其他加工手段。

[0364] 采用基于铜的导体,氧化铝和钨、钼或铂导体可以与本文所揭示的其他无机材料共烧结并形成基于堇青石(玻璃陶瓷)的低烧制陶瓷封装。

[0365] 在一些此类实施方式中,具有导体图案的陶瓷带或卷材牵拉通过或者在其上牵拉的受控曲率的窑设备或弯曲空气轴承可以保持具有导体图案的陶瓷带或片免受与袋运输方向垂直的带的短长度上的过度曲率。

[0366] 向垂直于带运输方向的方向(卷材的横向方向)提供张力会是困难的,特别是对于具有导体图案的陶瓷带是可塑性变形或具有导体图案的陶瓷带进行烧结并且是可塑性变形的温度而言。在炉的热区中,相对于平行于带运输方向呈角度的辊可以向垂直于带运输方向施加一些张力。这个张力可以增加垂直于带运输方向的孔道间距,有效地降低垂直于带运输方向的烧结收缩。可以通过如下组合来控制 and 调节导体图案的尺寸和节距:沿着平行于带运输方向的方向(陶瓷带的长的长度)的烧结收缩,垂直于带运输方向的方向上的烧

结收缩,这两个方向上的张力和窑炉的形状,和/或当烧结时或者当热的时候其上具有陶瓷带或片的空气轴承。

[0367] 可以通过激光、机械方式、化学方式(例如,具有可见结果的略微组成变化)来制造用于对齐的基准标记。这些标记帮助对齐了进一步的加工步骤,例如导体印刷/图案化和层叠。

[0368] 可以在高温,从最终烧结导体加上具有较少层的陶瓷片或带,甚至从仅具有单个陶瓷加上导体层的片来粘结具有陶瓷和导体的多层结构。

[0369] 从顶部到底部的应力平衡对于具有陶瓷绝缘层的薄电路板是有利的。这可以通过在侧面上印刷与所需导体图案相反的材料补丁或图案来完成,这可以减轻导体与陶瓷之间的热膨胀系数CTE或热膨胀相关的应力(以及有时可以减轻导体与陶瓷之间的烧结差异应力)。这可以采用在板的底部上具有相似材料厚度和质量的第二导体层的形式,这平衡了从顶部到底部的CTE应力(以及烧结差异应力),得到几乎是平的而不是卷曲的电路板。

[0370] 随着多层结构和/或电路板变得更厚,其在完全烧结之后变得更为刚性。具体来说,对于1mm、0.5mm和250微米厚度的陶瓷和导体结构,将制品卷绕到直径为30至7.5cm的小辊上会是成问题的。通过激光、钻石锯、磨料喷射、水射流和其他技术来切割连续烧结制品的方式可以被用于连续烧结设备,例如其中,可以将单个结构或者结构组切割成片。可以将切割设备添加到最终烧结炉的出口,并且例如当长的制品离开炉时,切割装置会移动或者与其发生接触。

[0371] 参见图56和57,显示根据示例性实施方式的通过用于生产烧结条带制品的系统1500A的粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A来引发生坯条带20A的烧结和穿过(thread)的工艺。总的来说,系统1500A与上文所述的系统10的基本相同并且起到基本相同的功能,不同之处在于,分离系统12A、张力控制系统32A和收取系统42A中略微不同的交替卷轴布置/位置。

[0372] 为了引发条带材料从源卷轴16A到收取卷轴44A的辊-辊传递,生坯条带20A需要穿过(thread through)粘合剂去除工作站34A的通道和穿过烧结工作站38A,从而使得生坯条带20A连接到收取卷轴44A,所述收取卷轴44A施加张力以牵拉生坯条带通过粘合剂去除工作站34A和通过烧结工作站38A。类似地,如果在粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A的运行过程中,条带材料破裂(这可能发生在粘合剂去除之后),则条带材料需要穿过粘合剂去除工作站34A然后穿过烧结工作站38A,这是在当这些工作站处于完全运行温度时进行的。申请人确定,穿过会是特别困难的(特别是当粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A处于温度时),因为难以使得(如图3所示的)非粘结条带36(即,去除了有机粘合剂之后的自支撑条带材料)在去除了粘合剂之后穿过烧结工作站38A。因此,应理解的是,虽然本文所讨论的穿过过程和系统主要涉及生坯条带20A的穿过,但是穿过过程可以用于使得各种条带材料(包括(如图3所示的)非粘结条带36和/或部分烧结的条带材料)穿过烧结系统(例如,系统10或系统1500A)。

[0373] 如下文更详细讨论,申请人开发了一种工艺,其采用穿线材料(threading material)或引线(leader)来牵拉生坯条带20A通过粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A,从而引发上文所述的辊-辊加工。在此类实施方式中,穿线材料通过烧结工作站38A和粘合剂去除工作站34A,以及引线在粘合剂去除工作站34A的上游或入口侧连接到生坯条带

20A。

[0374] 然后,从收取卷轴44A经由引线向生坯条带20A施加张力,以开始生坯条带20A移动通过粘合剂去除工作站34A和通过烧结工作站38A的过程。虽然生坯条带穿过粘合剂去除工作站34A和通过烧结工作站38A的各种方案可以允许实现生坯条带的烧结(例如,手动穿过),但是申请人确定了本文所讨论的基于引线的穿过过程提供了烧结条带材料中的高质量/低翘曲,即使是在烧结材料的前缘也是如此。这种改进的产品质量减少了产品浪费,通过消除对于生坯条带上的翘曲段进行处理/去除的需求改善了工艺效率,并且由于沿着烧结条带材料的长度的形状一致性改善了烧结材料在收取卷轴44A上的卷绕完整性。此外,在热穿过的情况下(例如,当粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A处于温度时),申请人发现使用本文所述的基于引线的工艺提供了高效的方式来支撑和牵拉从粘合剂去除工作站34A离开之后的条带材料(例如,如图3所示和如上文所述的非粘结条带36)的脆弱未粘结部分的前缘,直到在穿过烧结工作站38Ad过程中发生烧结。

[0375] 在如图56和57所示的实施方式中,穿线材料(显示为引线1502A)从收取卷轴44A以相反方向穿过烧结工作站38A和粘合剂去除工作站34A这两者的通道,从而引线1502A的第一段(显示为端部区段1504A)位于粘合剂去除工作站34A的入口开口116A的外侧。如图56所示,在这种布置中,引线1502A是单个毗连材料片,其放置成使得引线1502A延伸了从收取卷轴44A一直穿过烧结工作站38A和粘合剂去除工作站34A的所有距离。

[0376] 生坯条带20A从源卷轴16A(例如,通过从上文所述的卷轴解绕生坯条带20A)朝向粘合剂去除工作站34A的入口开口116A移动,使得生坯条带20A的前段1506A位置与引线1502A的端部区段1504A相邻并重叠。如图57所示,在将生坯条带20A的前段1506A与引线1502A的端部区段1504A放置成相互相邻之后,生坯条带20A的前段1506A与端部区段1504A连接或粘结到一起,位于粘合剂去除工作站的上游(例如,在加工方向14A上,在粘合剂去除工作站的入口开口116A与源卷轴16A之间)。这形成了重叠区段处引线1502A与生坯条带20A之间的接合或粘结。

[0377] 一旦引线1502A连接到生坯条带20A,将作用力施加到引线1502A位于粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A外侧(例如,下游)的部分,从而以加工方向14A牵拉引线1502A和生坯条带20A通过粘合剂去除工作站34A和烧结炉38A。在如图56所示的具体实施方式中,引线1502A的第二端或下游端1508A连接到收取卷轴44A,并且由于收取卷轴44A的转动产生的作用力提供了用于使得引线1502A和生坯条带20A移动/牵拉通过粘合剂去除工作站34A和烧结炉38A的作用力。在一些实施方式中,申请人发现,在穿越(thread up)过程期间,使用约3英寸/分钟的加工速度(例如,条带材料移动通过系统1500A的速度),并且在具体实施方式中,这个速度可以增加至约6英寸/分钟,用于一旦引线1502A与生坯条带20A之间的接合越过粘合剂去除工作站34A和烧结炉38A,进行烧结加工。

[0378] 因此,通过使用引线1502A,系统1500A的下游或再卷绕侧初始连接到系统1500A的上游或未卷绕侧,实现了引发生坯条带20A的材料的辊-辊烧结。此外,通过经由相同的未卷绕和收取系统之间的连接提供这种粘合剂去除工作站34A与烧结工作站38A的初始穿过,其在烧结加工期间使得生坯条带20A前行,本文所述的基于引线的穿过过程能够为穿越粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A的生坯条带20A的整个长度(包括生坯条带20A在重叠位置的前端1506A)建立合适的张力和速度。此外,通过经由引线1502A提供水平牵拉作用力,

本文所述的基于引线的工艺实现了穿过水平取向的粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A的通道,否则的话,这可能是困难的(特别是考虑到去除了粘合剂之后的条带材料的脆弱特性)。

[0379] 如上文关于系统10具体所述,对粘合剂去除工作站34A进行加热以从生坯条带20A去除或烧掉粘合剂,并且对烧结工作站38A进行加热以引起生坯条带20A的无机材料的烧结。在本文所述的穿过过程的一个潜在使用中,当引线1502A穿过时,粘合剂去除工作站34A和/或烧结工作站38A已经处于它们各自的运行温度。当在卷轴-卷轴烧结过程中,材料破裂之后使用引线1502A来使得生坯条带20A穿过时,是这种情况。在本文所述的穿过过程的另一个潜在使用中,当引线1502A穿过时,粘合剂去除工作站34A和/或烧结工作站38A处于低温(例如,低于它们各自的运行温度,处于室温等)。在系统1500A的起始启动过程中,使用引线1502A来使得生坯条带20A穿过时,是这种情况。

[0380] 如上文更详细讨论,在引线1502A与生坯条带20A的前端1506A的接合部或重叠部初始移动通过粘合剂去除工作站34A和烧结炉38A之后,从源16A持续地解绕生坯条带20A并移动通过工作站34A和38A,形成如上文所述的烧结材料的长度。烧结之后,烧结材料卷绕到收取卷轴44A上。在一个实施方式中,一旦生坯条带20A的前段1506A离开烧结工作站38A并且在将烧结条带材料卷绕到收取卷轴44A上之前,从烧结条带材料脱离引线1502A。在另一个实施方式中,引线1502A与烧结条带材料一起卷绕到收取卷轴44A上,形成包括了烧结材料的卷轴的最内层。

[0381] 在各种实施方式中,引线1502A是拉长且挠性的材料片,其能够抵挡粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A的高温。在如图57所示的连接过程中,生坯条带20A的前段1506A与引线1502A的端部区段1504A重叠,形成重叠段1512A。在这种布置中,生坯条带20A的下表面面朝引线1502A的上表面并接触。在这种布置中,通过将生坯条带20A放在引线1502A的顶部上,引线1502A起到支撑生坯条带20A的前段1506A通过粘合剂去除工作站34A和烧结炉38A。

[0382] 在一些实施方式中,使用粘合剂材料1510A形成引线1502A与生坯条带20A的粘结接合。如图57所示,在一些此类实施方式中,粘合剂材料1510A位于引线1502A的上表面,并且与生坯条带20A的下表面形成粘结。如下文更详细讨论,在各种实施方式中,申请人确定了各种特性(例如,形成粘合剂1510A、引线1502A和生坯条带20A的材料的热膨胀系数(CTE))的匹配有助于维持引线1502A与条带材料之间的粘结,特别是在穿越烧结工作站38A的高温过程中。此外,引线1502A与生坯条带20A之间的强粘结允许将所需水平的张力施加到引线1502A,并通过粘合剂1510A提供的粘结传输到生坯条带20A。如本文所述,申请人发现,在烧结过程中,施加到条带材料的低(例如,克水平)但是一致的张力降低了翘曲,否则的话可能在烧结过程中,在条带的宽度上形成。

[0383] 在各种实施方式中,申请人确定使用的粘合剂材料1510A的体积以及施加到引线1502A上的粘合剂材料1510A的形状影响引线1502A与生坯条带20A之间形成的粘结的性质。在具体实施方式中,粘合剂材料1510A是小体积(例如,约0.1mL的基于氧化铝的粘合剂材料)。在一个实施方式,粘合剂1510A用于将引线1502A粘结到未烧结的生坯条带材料20A,以及在此类实施方式中,申请人发现,粘合剂1510A的圆点工作良好。申请人猜测圆形几何形貌帮助分散了由于胶合剂和条带收缩以及引线1502A、粘合剂1510A和生坯条带20A的材料

之间的CTE失配(如果存在的话)所诱发的热应力和机械应力。在另一个实施方式,粘合剂1510A用于将引线1502A粘结到部分烧结材料的条带,以及在此类实施方式中,申请人相信,延伸穿过引线1502A的宽度的粘合剂1510A的线工作良好。申请人猜测,当卷材移动通过烧结工作站时,线几何形貌起到了在卷材上施加均匀限制的作用。

[0384] 在具体实施方式中,粘合剂去除工作站34A运行成当引线1502A与生坯条带20A之间的重叠段1512A横穿粘合剂去除工作站34A时,从粘合剂1510A(以及从生坯条带20A)去除液体和/或有机组分。申请人相信,粘合剂材料1510A与生坯条带20A的各种性质与横穿通过粘合剂去除工作站34A和烧结工作站38A期间通过粘合剂材料1510A形成的粘结会发生破裂的可能性相关。申请人猜测,通过粘合剂去除工作站34A的温度分布会导致生坯条带20A中的有机材料软化并且甚至在演变成条带之前熔化,当由于收缩和热膨胀导致个体组分开始发生形状/尺寸变化时,这可以帮助限制绕着胶合剂接合处的应力强度。申请人猜测,允许生坯条带在失去其弹性/塑性性质之前在粘合剂1510A的位置周围“变形”或“再成形”,这帮助减少了缺陷并且改善了通过粘合剂1510A形成的粘结的质量。类似地,这种弹性/塑性性质还可以实现从粘合剂排出液体和有机材料,否则的话,这可能导致引线1502A与生坯条带20A之间的压力增加。这种压力增加可能导致粘结失效,或者积累的气体可能使得生坯条带20A破裂。

[0385] 在具体实施方式中,随着重叠段1512A穿越粘合剂去除工作站34A和/或烧结工作站38A,在牵拉引线1502A和生坯条带20A之间的重叠段或接合处的过程期间所施加的张力可以变化或者增加。在具体实施方式中,在初始时、在重叠段1512A横穿粘合剂去除工作站34A时,提供低水平的张力(例如,低于25克),然后随着重叠段1512A横穿烧结工作站38A,张力增加。在具体实施方式中,一旦重叠段1512A和粘合剂材料1510A抵达烧结工作站38A的中心,施加约25克或更大的张力。申请人相信,在这个点,可以增加张力而没有使得引线1502A与生坯条带20A之间的粘结分离,因为已经在这个点发生了生坯条带20A的材料的烧结。申请人相信,在有机会建立起强度之前过早地施加高水平张力通常会导致由粘合剂1510A形成的粘结的失效。

[0386] 在各种实施方式中,通过引线1502A与生坯条带20A之间的各种重叠水平,增强了引线1502A与生坯条带20A之间的连接和/或支撑。从图57可以看出,引线1502A与生坯条带20A之间的重叠越多,则引线1502A向生坯条带20A提供的支撑量越大。类似地,引线1502A与生坯条带20A之间的重叠水平与引线1502A和生坯条带20A之间的基于摩擦的连接量相关,这可以对粘合剂1510A提供的粘结进行补充。在采用粘合剂1510A的实施方式中,申请人发现,具有在加工方向14A上测得的1至5英寸的长度的重叠段1512A表现良好。在一些实施方式中,引线1502A与生坯条带20A之间的连接可以仅通过摩擦提供(例如,没有粘合剂1510A),并且在此类情况下,重叠段1512A在加工方向14A上的长度可以大于5英寸,例如大于10英寸、10英寸至30英寸、约24英寸等。

[0387] 在各种实施方式中,申请人提供了本文所述的穿过性质/功能性的引线1502A、生坯条带20A和粘合剂1510A的多种材料组合。总的来说,引线1502A由与生坯条带20A在至少一个方面不同的材料形成。在一些此类实施方式中,引线1502A由与生坯条带20A的无机颗粒相同的材料类型形成,但是具有与生坯条带20A的无机材料不同(例如更高)的烧结程度。在一些此类实施方式中,引线1502A是拉长的烧结陶瓷材料条带,以及生坯条带20A承载了

相同类型陶瓷材料的未烧结或者较低烧结的颗粒。

[0388] 在一些其他实施方式中,引线1502A由不同于生坯条带20A的无机颗粒的材料类型的无机材料形成。在具体实施方式中,引线1502A由不同于生坯条带20A的无机颗粒的陶瓷材料类型的陶瓷材料类型形成。在一些其他实施方式中,引线1502A由金属材料形成,而生坯条带20A的无机颗粒是陶瓷无机材料。

[0389] 申请人发现,图57所示和本文所述的连接布置提供的引线1502A与生坯条带20A之间的连接水平允许作用力/张力良好地从引线传输到生坯条带20A,而没有明显的脱离风险。此外,申请人发现,通过选择相互具有较为相似的热膨胀系数(CTE)的引线1502A、粘合剂1510A和生坯条带20A的无机颗粒材料,可以降低由于烧结所导致的脱离和翘曲的风险。在各种实施方式中,引线1502A的材料的CTE是生坯条带20A的无机材料的CTE的正负50%内,具体来说,是生坯条带20A的无机材料的CTE的正负40%内,以及更具体来说,是生坯条带20A的无机材料的CTE的正负35%内。类似地,在各种实施方式中,引线1502A的材料的CTE是粘合剂材料1510A的CTE的正负50%内,具体来说,是粘合剂材料1510A的CTE的正负40%内,以及更具体来说,是粘合剂材料1510A的CTE的正负35%内。

[0390] 引线1502A可以由多种合适的材料形成。在一些实施方式中,引线1502A由烧结陶瓷材料形成,以及在其他实施方式中,引线1502A由金属材料形成。在一些实施方式中,申请人发现,引线1502A使用多孔陶瓷材料增加了粘合剂材料1510A粘结到引线1502A的能力。申请人相信,相比于引线具有较少的孔或者具有抛光表面的情况,引线1502A的孔隙度实现了粘合剂材料1510A更容易地粘结。在具体实施方式中,引线1502A可以是铂带或者完全烧结的陶瓷材料(例如,氧化铝或氧化钇稳定化的氧化锆(YSZ))。

[0391] 在具体实施方式中,引线1502A的尺寸实现了处理和连接到生坯条带20A。

[0392] 在具体实施方式中,引线1502A的宽度基本上与生坯条带20A的宽度相匹配(例如,正负10%内)。在具体实施方式中,引线1502A的厚度是5 μm 至500 μm ,以及更具体来说,厚度是20至40 μm 。此外,引线1502A的长度足以从收取卷轴44A延伸通过烧结工作站38A和粘合剂去除工作站34A这两者,因而引线1502A的长度随着系统1500A的尺寸而变化。

[0393] 虽然图56和57将引线1502A大致显示为烧结陶瓷材料的长薄平坦段,但是引线1502A可以具有其他形式。例如,在一个实施方式中,引线1502A可以是陶瓷板,具有胶合到生坯条带的铂丝线的长的长度。在另一个实施方式中,引线1502A可以是陶瓷纤维绳或陶瓷纤维捻线的长度。

[0394] 粘合剂材料1510A可以由多种合适的材料形成。在一些实施方式中,粘合剂材料1510A是陶瓷粘合剂材料。在具体实施方式中,粘合剂材料1510A是基于氧化铝的粘合剂材料,例如,购自Zircar陶瓷公司(Zircar ceramics)的基于氧化铝的粘合剂#C4002。

[0395] 参见图58-65,显示和描述了用于在烧结过程中,以纵向方向或者长度方向弯曲非粘结条带36B的各种系统和工艺。总的来说,申请人确定的是,当对非粘结条带36B的宽薄且连续长度进行烧结时,未预料到的一个挑战是确保最终烧结条带40B具有宽度方向上的高水平的平坦度。当在数种应用(例如,用于薄膜电路、厚膜电路和固态锂离子电池等的基材)中使用本文所述的烧结条带材料时,希望具有高水平的宽度方向上的平坦度。

[0396] 一些连续的条带烧结工艺可能容易发生某些平坦度扭曲(例如,宽度方向上的弓形、边缘起皱、形成气泡等),相信这是由于烧结过程中在条带材料内产生面内应力所形成

的。例如,申请人发现,由于各种因素(例如,非粘结条带36B中的陶瓷颗粒密度,沿着系统长度的条带材料的大温差(例如,由于本文所述的系统和工艺连续特性,这可能超过1000摄氏度),加工速度等),导致烧结过程中产生面内应力,这进而可能在没有施加抵消作用力的情况下以实现释放这些面内应力的方式诱发弯曲。

[0397] 例如,经由本文所述系统进行连续烧结的氧化铝条带可能同时具有处于室温和处于最大烧结温度的区域。条带还可能具有收缩最小的开始烧结过程时的区域,以及以线性计收缩超过8%或者甚至10%的烧结接近完成的条带区域。收缩和温度梯度可能是可能诱发扭曲的复杂双轴应力的来源,例如,产生卷曲和起皱,甚至对于进入烧结工作站具有一定平坦度的条带也是如此。然后,此类扭曲可能在冷却之后变得被冻入烧结条带中,从而劣化了它的潜在用途。

[0398] 如下文详细讨论,申请人已经确定的是,可能导致平坦度扭曲的应力可以至少部分通过在烧结过程中诱发条带中的长度方向或纵向弯曲来抵消。在烧结过程中,条带材料发生塑性松弛并变形成为诱发的长度方向弯曲的形状,这在条带材料中产生作用力,所述作用力倾向于降低否则的话可能存的面内应力,并且作为结果,可能产生具有宽度方向上高水平的平坦度的烧结条带。申请人相信,尽管生坯条带颗粒密度发生变化和具有高的生产速度,通过采用烧结过程中的长度方向上的弯曲,可以产生较为平坦的条带。

[0399] 此外,在至少一些实施方式中,本文所述的平坦化过程产生了平且薄的烧结制品,同时避免/限制了表面接触以及所导致的表面缺陷和划痕,而这对于基于接触/压力的平坦化装置是常见的,例如,当在烧结过程中将材料压在覆盖板之间可能经受的情况。如下文所示,申请人建立了数种系统和工艺用于诱发纵向弯曲,其得到烧结过程中未发生触碰的条带的至少一个主表面,以及一些工艺得到烧结过程中未发生触碰的条带的上下两个(主)表面。申请人相信,其他陶瓷烧结工艺不可能在连续烧结过程中实现高水平的宽度方向上的平坦度,或者具有如本文所述系统和工艺所提供的有限的表面接触程度。

[0400] 参见图58,显示用于生产高平坦度的烧结连续条带的工艺和系统。具体来说,图58显示根据示例性实施方式的用于生产烧结条带制品的系统1600B。大体来说,系统1600B与上文所述的系统10相同并且起到相同的功能,不同之处在于,系统1600B包括烧结工作站38B,所述烧结工作站38B包括位于烧结工作站38B内的弯曲系统1602B。总的来说,弯曲系统1602B构造成或者布置成当在烧结工作站38B内在高温下(例如,高于500摄氏度)对条带36B进行烧结时,诱发沿着非粘结条带36B的长度方向或纵轴的曲率半径。申请人已经确定的是,在烧结过程中,通过弯曲诱发条带材料中的纵向弯曲可以经由本文所述的机制改善最终烧结条带40B的宽度上的形状。

[0401] 在图58所示的具体实施方式中,弯曲系统1062B包括面朝上凸弯曲表面1604B,其限定了穿过烧结工作站38B的下通道表面的至少一部分。面朝上凸弯曲表面1604B限定了至少一个曲率半径(显示为R1B),在具体实施方式中,R1B是0.01m至13000m范围内或者包括0.01m至13000m范围内的曲率半径。总的来说,非粘结条带36B移动通过烧结工作站38B(如上文所述),条带中的重力和/或牵拉张力导致条带弯曲至至少部分符合弯曲表面1604B,在升高温度下的烧结过程中,在条带中诱发了纵向弯曲。在具体实施方式中,施加到非粘结条带36B的张力是至少0.1克作用力每线性英寸非粘结条带36B的宽度,以及通过烧结工作站38B的移动速度是1至100英寸条带长度每分钟。

[0402] 如图58所示,弯曲表面1604B绕着平行于非粘结条带36B的宽度轴(且垂直于图58的附图平面)的轴弯曲。因此,在此类实施方式中,非粘结条带36B通过烧结工作站38B的路径大致是由通道104B限定,以及凸弯曲表面1604B限定了通过烧结工作站38B的路径的弯曲段。在烧结过程中,当非粘结条带36B穿过由凸弯曲表面1604B限定的路径的弯曲段时,由于形状变成与弯曲表面1604B相符合,在非粘结条带36B中诱发了弯曲。

[0403] 在图58所示的具体实施方式中,弯曲表面1604B形成连续的弯曲表面,具有单个曲率半径,其延伸了烧结工作站38B的入口与出口之间的通道104B的整个长度。在此类实施方式中,需要同时实现足够的弯曲水平和延伸烧结工作站38B的整个长度的表面1604B的曲率半径可以基于烧结工作站的长度发生变化。由此,对于弯曲表面1604B的给定最大升高H1B(如图60所示),短的烧结工作站38B可以具有比长的烧结工作站38B小的R1B。作为具体例子,(至少)1m长的烧结工作站38B可以具有R1B是1m至130m的弯曲表面1604B。作为具体例子,(至少)3m长的烧结工作站38B可以具有R1B是10m至1130m的弯曲表面1604B。作为具体例子,(至少)6m长的烧结工作站38B可以具有R1是40m至4500m的弯曲表面1604B。作为具体例子,(至少)10m长的烧结工作站38B可以具有R1B是120m至13000m的弯曲表面1604B。在此类实施方式中,无论长度如何,H1B可以是1mm至10cm,得到上文所述的R1B范围。

[0404] 如上文关于系统10所述,烧结工作站38B布置成使得与烧结工作站的入口和出口相交的平面相对于水平面形成的角度小于10度。如上文所述,这种大致水平的烧结布置允许非粘结条带36B以大致水平位置移动通过烧结工作站38B。在此类实施方式中,弯曲表面1604B限定了条带36B在烧结工作站38B的入口和出口之间穿越的路径的下表面。申请人相信,通过水平烧结布置(如上文所述,降低了基于空气流动的热梯度)和烧结过程中在条带中形成纵向弯曲形状,可以生产和/或可以快速(远快于其他烧结系统)生产具有本文所述的高水平平坦度的烧结条带。应理解的是,虽然申请人相信烧结过程中的弯曲结合水平的烧结工作站38B提供了高水平的平坦度,但是在其他实施方式中,烧结工作站38B可以布置成从水平到垂直的任意角度。在此类非水平实施方式中,弯曲表面1604D的尺寸和位置可以足以实现所需的平坦度水平。

[0405] 如图58所示,在系统1600B的加工布置中,条带材料的毗连长度(例如,非粘结条带36B)移动进入加热工作站(例如,烧结工作站38B)。在这个布置中,一部分的毗连条带(显示为非粘结条带36B)位于进入烧结工作站38B的入口106B的上游。在烧结之后,毗连条带的烧结部分(例如,烧结条带40B)位于烧结工作站38B的出口108B的下游。如同通常会理解的那样,在任意给定时间点,毗连条带包括正在烧结工作站38B被烧结的第三部分条带。毗连条带的这个第三部分的位置是在(位于烧结工作站38B的上游的)非粘结未烧结条带36B与(位于烧结工作站38B的)下游的毗连条带的烧结部分40B之间。毗连条带正在被烧结的部分(显示为条带部分1606B)位于烧结工作站38B中,其正在被加热到所需的烧结温度(例如,温度大于500摄氏度)。

[0406] 通常来说,条带部分1606B具有在加工方向上(例如,在图58的取向中是从右到左)降低的孔隙度或者增加的烧结程度。如图58所示,条带部分1606B弯曲成符合面朝上凸弯曲表面1604B,从而条带部分1606B通常采取了弯曲形状,所述弯曲形状的曲率半径匹配R1B。如上文所述,可以向毗连条带施加纵向方向的张力,从而条带部分1606B弯曲成符合面朝上凸弯曲表面1604B。

[0407] 从上文对于系统10的未卷绕和收取部分的描述通常会理解的是,系统1600B提供了条带的长的毗连长度的连续卷轴-卷轴加工。以这种方式,进行加工的条带的整个毗连长度可以连续并依次移动通过烧结工作站38B,从而在穿越烧结工作站38B的过程中,被加工的条带的整个毗连长度弯曲成面朝上凸弯曲表面1604B的曲率半径R1B。

[0408] 参见图59,显示根据示例性实施方式的包含弯曲系统1602B的烧结工作站38B的细节。在图59所示的实施方式中,烧结工作站通道104B部分由管1608B(例如,上文所述的氧化铝管)所限定。在这个实施方式中,面朝上凸弯曲表面1604B由放置在管1608B内的设备或插入物1610B的面朝上表面所限定。如图59所示,设备1610B的长度是通道104B的长度的至少80%,具体来说至少90%,以及更具体来说至少95%。在一些实施方式中,设备1610B的长度大于通道104B的长度,从而当其进入和离开烧结工作站38B时,条带的进入段和离开段得到面朝上凸弯曲表面1604B的支撑。

[0409] 如通常会理解的那样,在各种实施方式中,限定了连续凸弯曲表面1604B的曲率半径是表面1604的最大升高H1B和纵向长度L2B(例如,图60的水平取向上的距离)的函数。在具体实施方式中,当凸弯曲表面1604B延伸烧结工作站38B的整个长度时,表面1604B的纵向长度基本等于烧结工作站38B的纵向长度。因此,在此类实施方式中,凸弯曲表面1604B的曲率半径R1B定义为 $R1B = H1B + (L2B^2) / H1B$,并且在各种实施方式中, $0.1\text{mm} < H1B < 100\text{mm}$ 且 $0.1\text{m} < L2B < 100\text{m}$ 。在其他预期实施方式中,仅部分的设备1610B形成圆弧,以及表面可以具有另一几何形貌,所述另一几何形貌具有(来自更复杂几何形貌的)曲率半径,或者最大曲率半径在本文所揭示的设备1610B的R1B的范围内。

[0410] 在具体实施方式中,插入物1610B可以从通道104B取出,并且可以通过可去除的方式连接到管1608B或者得到管1608B的支撑。在此类实施方式中,这允许将具有不同弯曲表面1604B的不同插入物1610B放入烧结工作站38B中,以提供所需的特定弯曲半径,从而为特定的工艺或条带材料类型、厚度、烧结速率等提供所需的平坦水平。

[0411] 参见图60,在各种实施方式中,穿过烧结工作站38B的通道104B的下表面由面朝上凸弯曲表面1604B限定,以及通道104B的上表面由面朝下凹弯曲表面1612B所限定。在具体实施方式中,面朝下凹弯曲表面1612B或者所述面朝下凹弯曲表面1612B的曲率半径大致匹配面朝上凸弯曲表面1604B或者所述面朝上凸弯曲表面1604B的曲率半径(例如,在1%内,在10%内等),例如,与其垂直对齐的对应曲率半径。这种曲率匹配确保了通道104B的高度沿其穿过烧结工作站的长度是基本恒定的。在至少一些设计中,通过具有恒定高度和相对于正在烧结的条带的较低间空,可以降低由于热梯度导致的通道104B内的纵向空气移动,相信这改善了最终烧结条带的形状和平坦度。

[0412] 在一些实施方式中,面朝下凹弯曲表面1612B是插入物1614B的表面。在此类实施方式中,插入物1614B以可去除的方式连接到管1608B或者得到管1608B的支撑,这允许对插入物1614B进行选择以匹配下设备1610B的曲率,从而可以用于特定工艺或材料类型。

[0413] 参见图61,在各种实施方式中,穿过烧结工作站38B的通道104B的下表面由面朝上凸弯曲表面1604B所限定,所述面朝上凸弯曲表面1604B具有不止一个弯曲区段,显示为弯曲区段1620、1622和1624。换言之,表面1604B的曲率可以包括转折点、不连续性、非圆形弧等。例如,如图61所示,弯曲区段1620B具有第一曲率半径R1B',弯曲区段1622B具有第二曲率半径R2B,以及弯曲区段1624B具有第三曲率半径R3B。在这个实施方式中,条带通过烧结

工作站38B的路径由R1B'、R2B和R3B限定,以及当在烧结工作站38B内加热的时候,烧结过程中的条带依次分别弯曲至半径R1B'、R2B和R3B。在各种实施方式中,R1B'、R2B和R3B是0.01m至10m或者包括0.01m至10m的曲率半径。在具体实施方式中,R1B'、R2B和R3B相互不同。

[0414] 此外,如图61所示,在一些实施方式中,烧结工作站38B将横穿不同弯曲区段1620B、1622B和1624B的条带36B加热至不同温度。在一个具体实施方式中,条带36的加热温度与条带36B弯曲的曲率半径成反比。

[0415] 参见图62,在至少一个实施方式中,面朝上凸弯曲表面1604B是气体轴承1630B的上表面。气体轴承1630B包括气体供给通道1632B,其向通道104B传递加压气体(例如,空气、氮气、氦气、氩气等)(参见图60)。以这种方式,在穿越烧结工作站38B的过程中,加压气体支撑了条带36B,这允许条带弯曲至表面1604B的曲率半径,而不需要与表面1604B接触或者与表面1604B接触较少。

[0416] 参见图63和64,在各种实施方式中,弯曲系统1602B包括一个或多个心轴或辊,其外表面限定了凸弯曲表面,在烧结工作站38B内的烧结过程中,条带36B绕着所述凸弯曲表面。

[0417] 参照图63更详细解释了通过绕着弯曲结构(例如,辊1642B)来弯曲条带36B所提供的平坦化。如图63所示,位于辊1642B的上游的条带36B的一部分1640B可能具有显示为宽度上的弓形的弯曲或者平坦度扭曲,表示为弯曲的虚线1644B。这个缺陷可能是由于烧结过程中条带36内的复杂双轴应力所导致的,如上文所述。当条带36B传送通过烧结工作站38B时,其靠近曲率半径为 ρ_m 的辊1642B。条带36B绕着辊1642B弯曲并在形状上变得平坦。相比于具有宽度上的弓形1644B时的情况,在平坦构造时,条带36B可以具有较低的刚度。效果是反向弯曲或减少了弯曲变化的形式。在弯曲状态下,具有宽度上的弓形1644B的条带36B在其表面上经受应力 σ_d ,所述应力 σ_d 的方向是垂直于传递方向,并且所述应力 σ_d 与宽度上的弓形1644B的曲率 κ_d 成正比,从而:

$$[0418] \quad \sigma_d = \frac{1}{2} E \kappa_d t$$

[0419] 式中,t是条带的厚度,以及E是其弹性模量。这种技术帮助降低了其他平坦度扭曲,例如,边缘卷曲或者气泡形成,结果是局部应力可能与局部曲率成比例。因此,上文所述的弯曲(例如,绕着辊1642B或者沿着表面1604B)有助于许多缺陷类型上的平坦化。如下文关于图65更详细解释的那样,经由弯曲的平坦化不需要牵拉的条带抵靠住表面,由此,还可以通过自由回路构造的弯曲实现平坦化。

[0420] 但是,采用弯曲表面(例如,上文所述的辊1642B的外表面或者表面1604B)是有利的,在于其实现了通过诸如加重浮动辊(weighted dancer)1680B(图58)之类的装置,从外部向条带施加拉伸作用力。在此类实施方式中,作用力F(图63)牵拉条带抵靠住辊1642B的外表面或者表面1604B,并且产生第二应力以帮助对条带进行平坦化。在绕着弯曲表面的弯曲过程中,来自施加的拉伸作用力的应力 σ_F 定义如下:

$$[0421] \quad \sigma_F = \frac{2F}{wt} \sin\left(\frac{\theta_w}{2}\right)$$

[0422] 式中,w是条带的宽度, θ_w 是弯曲表面(无论是辊1642B的外表面或者表面1604B)与条带36B之间的接触角度,通常称作包角。

[0423] 在各种实施方式中,辊1642B会是固定且不可转动的。在其他实施方式中,辊1642B

可以自由转动。在其他实施方式中,可以控制辊1642B的转动速率以匹配条带的传递速度或者甚至以驱动或者阻止传递。在各种实施方式中,辊1642B还可以构造成垂直于条带向上或者向下移动,以改变包角。

[0424] 如图64所示,在一些实施方式中,弯曲系统1602B可以包括多个辊,在烧结过程中,牵拉条带36B靠住所述多个辊,以提供平坦化。在图64所示的具体实施方式中,弯曲系统1602B包括一对上辊1650B和单个下辊1652B。当条带36B被牵拉通过这种辊布置时,通过与辊1650B和1652B的外表面的接触,条带36B在纵向方向上弯曲。可以使用类似布置的气体轴承,其中,如图64所示的一个或多个辊-条带界面对应于如图62所示的相应气体轴承的向外吹动表面。

[0425] 参见图65,在各种实施方式中,通过自由回路区段1660B形成条带36B穿越烧结工作站38B的弯曲路径或形成弯曲的路径。在这个实施方式中,在重力影响下,一段条带36B悬着,以产生如本文所述的纵向弯曲。在此类实施方式中,弯曲系统1602B包括相互间隔的一个或多个支撑体1662B。支撑体1662B的间距限定了间隙,所述间隙实现了条带36B由于重力所导致的下悬在支撑体之间,以形成具有曲率半径 $R1B''$ 的自由回路区段1660B,如上文所述。在这个特定实施方式中,通过非接触式自由回路区段1660B形成的曲率半径 $R1B''$ 可以改善最终烧结条带40B中相比于本文所述的各种基于接触式的弯曲系统的表面质量。例如,采用自由回路区段1600B消除或者减少了基于接触式系统中可能形成的划痕。又例如,采用自由回路区段1660B消除或降低了基于接触式系统中烧结条带可能发生接触的表面的化学组分的扩散。

[0426] 申请人进行测试证实了在对各种毗连条带材料进行烧结时的纵向弯曲降低了平坦度扭曲。这些测试的一些结果如图66所示。例如,如图66所示,在烧结过程中,弯曲了 $40\mu\text{m}$ 厚的3摩尔%氧化钇掺杂的氧化锆的条带(左边)和氧化钛的条带(右边)。条带浇铸到平坦表面上,并在氧化铝棒上再成形为弯曲形状。更具体来说,条带盖在(drape)直径为9.5mm的氧化铝棒上,然后以 $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 加热到 1150°C 。停留时间为5分钟。条带在氧化铝棒上弯曲的区域(在宽度方向上)从一个边缘到下一个边缘是局部平坦的。相反地,条带未被棒的弯曲表面支撑的区域是自由的,响应收缩失配并形成平坦度扭曲。具体来说,氧化锆条带中的起皱是可见的,并且通过黑色虚线进行强调。图像还证实了条带的塑性,其中,棒上的应力诱发了平坦化。

[0427] 现参见图67A和67B,显示上文所述产品的例子。更具体来说,多晶陶瓷条带卷包括氧化铝,和1体积%氧化钇稳定化的氧化锆,具有组分 ZrO_2 和3摩尔% Y_2O_3 。多晶陶瓷条带是70微米厚,36毫米宽,且长超过8.5m。用上文所述的工艺,采用上文所述的设备,在 1650°C 的烧结温度,并且以约10cm每分钟的速率沿着生产线对这个条带进行烧结。卷具有3至6英寸直径的芯。条带是平坦或者是可平坦化的,如上文所述。

[0428] 图68显示多晶陶瓷条带卷的例子,其是具有300份每百万份氧化镁的氧化铝。图68中的条带是77微米厚,36mm宽,且长超过8m。用上文所述的工艺,采用上文所述的设备,在 1650°C 的烧结温度,并且以约10cm每分钟的速率沿着生产线对这个条带进行烧结。卷具有3至6英寸直径的芯。条带是平坦或者是可平坦化的,如上文所述。

[0429] 图69显示多晶陶瓷条带卷的例子,其是氧化钇稳定化的氧化锆(具有3摩尔% Y_2O_3 的 ZrO_2)。图69中的条带宽33mm且长约1米。用上文所述的工艺,采用上文所述的设备,在

1575℃的烧结温度,并且以约15至23cm每分钟的速率沿着生产线对这个条带进行烧结。卷具有3至6英寸直径的芯。条带是平坦或者是可平坦化的,如上文所述。

[0430] 因此,如上文所述,本公开的方面涉及本文所揭示或所述的平坦或可平坦化的多晶陶瓷或合成矿物条带材料的卷(例如,如图67A和67B)所示的氧化铝条带,其至少部分烧结从而多晶陶瓷或合成矿物的颗粒相互熔合,所述多晶陶瓷或合成矿物条带包括不超过500微米的厚度,至少是10倍厚度的宽度,并且长度使得宽度小于长度的1/10,其中,多晶陶瓷或合成矿物条带的长度是至少1米。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物的宽度是至少5毫米,以及多晶陶瓷或合成矿物条带的宽度小于多晶陶瓷或合成矿物条带的长度的1/20,例如,其中多晶陶瓷或合成矿物条带的厚度是至少10微米和/或其中多晶陶瓷或合成矿物条带的厚度不超过250微米,例如,其中多晶陶瓷或合成矿物条带的厚度不超过100微米和/或其中多晶陶瓷或合成矿物条带的厚度不超过50微米。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带具有:平均来说,在多晶陶瓷或合成矿物条带的整个表面上,每平方毫米的表面,穿过多晶陶瓷或合成矿物条带的至少1平方微米的横截面面积少于10个针孔。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带具有:平均来说,在多晶陶瓷或合成矿物条带的整个表面上,每平方毫米的表面,穿过多晶陶瓷或合成矿物条带的至少1平方微米的横截面面积少于1个针孔。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带的长度是至少10米,多晶陶瓷或合成矿物条带的宽度是至少10毫米,例如,其中多晶陶瓷或合成矿物条带的宽度不超过20厘米和/或其中多晶陶瓷或合成矿物条带具有高表面质量从而多晶陶瓷或合成矿物条带的第一和第二表面都具有至少一平方厘米的区域,所述区域具有少于10个来自粘合或磨料的尺度大于5微米的表面缺陷,高表面质量有助于烧结制品的强度。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带支撑大于1千克的重量而不发生失效和/或多晶陶瓷或合成矿物条带支撑约20兆帕斯卡的张力而不发生失效,例如其中,多晶陶瓷或合成矿物条带的宽度是至少50毫米。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带在约300nm至约800nm的波长具有至少30%的总透射率,和/或多晶陶瓷或合成矿物条带在约300nm至约800nm的波长具有透过多晶陶瓷或合成矿物条带的至少约10%至最高至约60%的扩散透射,和/或多晶陶瓷或合成矿物条带是半透明的,从而可以透过多晶陶瓷或合成矿物条带阅读与多晶陶瓷或合成矿物条带接触的文字。在一些实施方式中,卷还包括心轴或卷轴,其中,多晶陶瓷或合成矿物条带绕着心轴或卷轴弯曲成1米或更小的直径,例如其中,多晶陶瓷或合成矿物条带卷绕到卷轴上,例如其中,卷轴具有至少0.5厘米且不超过1米的直径。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带完全烧结且致密的,具有小于1%的孔隙度,例如其中,多晶陶瓷或合成矿物条带具有小于0.5%的孔隙度。在一些此类实施方式中,多晶陶瓷或合成矿物条带是基本上未抛光的,从而多晶陶瓷或合成矿物条带的表面具有粒状轮廓,例如其中,粒状轮廓包括颗粒,所述颗粒的高度范围是相对于相应颗粒之间的边界处的表面的凹陷部分是25纳米至150微米,和/或粒状轮廓包括颗粒,所述颗粒的高度范围是相对于相应颗粒之间的边界处的表面的凹陷部分是25纳米至100微米,和/或粒状轮廓包括颗粒,所述颗粒的高度范围是相对于相应颗粒之间的边界处的表面的凹陷部分至少50纳米,和/或粒状轮廓包括颗粒,所述颗粒的高度范围是相对于相应颗粒之间的边界处的表面的凹陷部分是不超过80微米。在一些实施方式中,虽然是基本未抛光的,但是至少一个表面,在一些此类实施方式中,在沿着表面的长度方向上的1厘米的距离上,条带的粗糙度范

围是1纳米至10微米。

[0431] 根据示例性实施方式,制品(例如,如本文所揭示的烧结陶瓷的条带)具有小于50微米的厚度或者本文所揭示的其他厚度,和平均来说,整个表面上每平方毫米的表面少于10个针孔(即,穿过主体从第一主表面到第二主表面的通道或开口,其横截面积是至少1平方微米和/或不超过1平方毫米)(或者,如果表面积小于1平方毫米的话,在整个表面上少于10个针孔;或者平均来说,在制品的长的长度上,例如超过1米、超过5米),例如少于5个针孔、少于2个针孔以及甚至少于1个针孔每平方毫米表面积,以整个表面或长的长度上取平均值来说。针孔不同于孔道(vias),所述孔道是故意切割的,通常是重复几何形貌的图案(例如,圆形、直线型),待填充例如传导材料,或者以重复几何形貌的图案形成的穿孔,其可以帮助例如作为基准标记在辊-辊加工中对齐。

[0432] 图70比较了采用本文所揭示工艺对陶瓷(例如,氧化铝)进行烧结的烧结方案,以及采用固定器在窑中进行的常规分批烧制以及堆叠生坯陶瓷板。上文所揭示的通过炉系统的烧结温度下加工的总时间(包括多次通过,例如2次、3次、4次)可以小于1小时。常规烧制会需要20小时。申请人发现了本公开的“快速”烧制与常规(例如,相对于根据本文技术制造的陶瓷微结构)之间的可测量可鉴别的差异。更具体来说,申请人已经发现,如本文所揭示的薄的非堆叠条带的快速烧制得到较少的个体颗粒或晶体的融合或结合。本文技术所得到的经烧制的颗粒尺寸明显更小并且更接近原始生坯状态颗粒尺寸或粒度。而常规烧制可能导致经过烧制的颗粒是原始粒度的10倍,用本文所揭示的快速烧制方案制造的多晶陶瓷的颗粒的经烧制的颗粒尺寸可以小于原始生坯状态颗粒或粒度的5倍,例如平均来说小于3倍。除此之外,并且令人惊讶的是,根据本文技术制造的制品还具有相应的高密度,例如至少90%相对密度、至少95%相对密度、至少98%相对密度,并且这个高的相对密度是通过较小的颗粒尺寸(其可以小于10微米平均粒度、例如小于5微米、例如小于3微米,这取决于起始粒度和组成,例如可以采用本文所揭示的技术加工成条带或片材等的氧化铝、立方体氧化锆、铁氧体、钛酸钡、钛酸镁和其他无机材料)所实现的(正如刚刚描述的那样)。

[0433] 一些实施方式可以使用多次通过炉来烧制同一个制品(例如,条带),例如第一次通过(“浅黄通过”)以增加去除了有机粘合剂之后的条带强度,第二次通过对条带进行部分烧制,第三次通过对条带进一步烧制,以及第四次通过烧制至最终密度。使用多次通过或者使用一系列的炉或热区可以帮助控制烧制过程中由于条带材料的收缩所导致的条带中的应力。例如,用于烧制的一些炉可以是12至14英寸长,而其他可以是40至45英寸长,其他超过60英寸,以及其他是其他长度。对于较短的炉,多次通过或者串联布置多个炉对于烧制具有较大收缩程度的无机材料可能是特别有帮助的。此外,较长的炉或者炉的串联布置还可以实现生坯条带的更快的移动速率,这是通过增加此类较快速率下的保温时间(即,暴露于烧制条件)。

[0434] 在对以高速度(例如,速率是4英寸每分钟)和烧制温度(例如1650°C)进行烧制的如本文所述特别薄的样品(例如,厚度是20至77微米,用本文所揭示的技术进行制造的氧化铝或其他材料)进行分析之后,它们可以具有如下属性:材料纯度是至少90体积%,例如至少95%、例如至少99%,其中,高纯度可能是来自于窄的通道和控制了空气流动以及烧制时间、粘合剂去除的效率和起组分等本文所述的其他因素;通过AFM测得的表面粗糙度小于100(单位是纳米),例如小于60,例如对于光面是约40和/或小于150,例如小于100,例如对

于无光泽面是约60,这是以30mm扫描测得的,其中,无光泽面比光面更粗糙,这是由于与烧结炉的地板接触所导致的;颗粒尺寸的横截面是约1mm,或者本文所揭示的其他颗粒尺寸;对于烧结的制品,孔隙度小于10体积%,例如小于5%、例如小于3%、例如小于1%、例如小于甚至0.5%,这可能部分是由于快速烧制工艺导致的,这维持了如上文所揭示的小的颗粒尺寸/粒度,从而气体可能较不容易俘获在颗粒内,这可能是常规分批烧结和更长烧制过程的特性限制(被称为“孔/边界分离”的限制现象,这可以通过本文所揭示的烧结工艺克服)。根据本文所揭示的技术制造的氧化铝条带具有:在20°C测得的至少是和/或不超过约0.8J/gK的比热容以及100°C测得的1.0J/gK的比热容,这是通过ASTM E1269标准测试方案/方法测量的;通过纳米压痕测得的室温(23°C)下的硬度至少是和/或不超过约23.5GPa,例如这是在至少是和/或不超过约40 μ m厚的氧化铝条带上,和/或本文所述的其他条带或片尺寸;两点弯曲强度至少是和/或不超过约630MPa,例如这至少部分是由于控制了空穴和较小的颗粒尺寸;弹性模量至少是和/或不超过约394GPa,这是通过对3点弯曲的动态机械分析(DMA)测得的;在25-300°C的范围上,平均来说热膨胀系数至少是和/或不超过约6.7ppm/°C,在25-600°C的范围上,平均来说热膨胀系数至少是和/或不超过约7.6ppm/°C,在25-300°C的范围上,平均来说热膨胀系数至少是和/或不超过约8.0ppm/°C;在25°C的介电强度是至少约124.4kV/mm,这是通过ASTM D149标准测试方案/方法得到的,例如在至少是和/或不超过约40 μ m厚的氧化铝条带上;在5GHz的介电常数(Dk)至少是和/或不超过约9.4以及在10GHz至少是和/或不超过约9.3,这是通过ASTM D2520标准测试方案/方法得到的;在5GHz的介电损耗/损耗正切至少是和/或不超过约 8×10^{-5} 以及在10GHz至少是和/或不超过约 1×10^{-4} ,这是通过ASTM标准测试方案/方法(D2520)得到的;体积电阻率至少是和/或不超过约 3×10^{15} 欧姆-厘米,这是在25通过D257得到的,至少是和/或不超过约 4×10^{14} 欧姆-厘米,这是在300通过D1829得到的,和/或至少是和/或不超过约 1×10^{13} 欧姆-厘米,这是在500通过D1829得到的;对于约400-700nm之间的一个波长、大部分波长和/或全部波长,透射率至少约50%,例如至少约60%、例如至少约70%,例如对于至少是和/或不超过约40 μ m厚的氧化铝条带和/或本文所揭示的其他条带或片尺寸;对于约2-7微米和/或约2-7毫米之间的一个波长、大部分波长和/或全部波长,透射率至少约50%,例如至少约65%、例如至少约80%,例如对于至少是和/或不超过约40 μ m厚的氧化铝条带和/或本文所揭示的其他条带或片尺寸;以及通过GC-MS在200°C测得的小于100ppm的脱气,例如小于50ppm、例如小于10ppm。

[0435] 现参见图71A和71B,显示侧接的两个氧化铝样品以证实烧结时间和温度的影响。图71A的氧化铝以4英寸每分钟的速率加工通过所揭示的制造系统,具有4分钟的热“浸(soak)”或暴露于1650°C的烧结温度,而图71B的氧化铝以8英寸每分钟制造,在1600°C浸2分钟。可以看出,随着烧结时间增加,颗粒尺寸极大地增加,但是两幅图中,孔隙度都是低的,例如,低于5体积%。图72A和72B显示通过对应工艺制造的陶瓷条带的横截面数字图像:图72A是1650°C,8英寸每分钟,以及图72B是1600°C,4英寸每分钟。

[0436] 图73A、73B和73C显示根据本文技术制造的氧化铝的颗粒边界的放大增加。感兴趣的是,根据本文技术制造的制品的颗粒边界是特别质朴的。如图73C所示,邻接晶粒的分子阵列(晶体晶格)基本上相互直接接触,使得具有小于5nm的居间无定形材料,例如小于3nm的居间无定形材料,例如小于1nm的居间无定形材料。申请人相信,晶粒界面可以至少部分归结于本文所揭示的快速烧制、气流控制且粘合剂烧除的技术。图74和75显示根据本文技

术的多晶陶瓷或合成矿物制品的其他颗粒边界。申请人相信,此类制品的气密性和/或强度相对于颗粒间具有一些或更多无定形材料的陶瓷而言可能是特别有利的。通过透射电子显微镜得到图73-75的图像。

[0437] 图76和77显示不同材料的相似微结构。图76对应于具有1体积%的氧化钇稳定化的氧化锆(具有3摩尔% Y_2O_3 的 ZrO_2) 的氧化铝,其在1650°C以4英寸每分钟进行加工。类似地,图77显示具有1体积%氧化钛(TiO_2)的氧化铝的抛光横截面,其在1550°C以4英寸每分钟进行加工。

[0438] 图78是高纯度熔合二氧化硅带的数字图像,其是从本文所揭示的粘结在生坯条带中的疏松氧化硅颗粒制造的。氧化硅颗粒是无机的,但是可以不是晶体或者合成矿物。因此,申请人发现,本文所揭示的技术可以用来制造条带,具有本文所揭示的多晶陶瓷和合成矿物的几何形貌,但是其包括可以不是无定形的无机材料,基本由可以不是无定形的无机材料构成,或者由可以不是无定形的无机材料构成,例如难以通过浮法工艺或者熔合成形工艺制造的玻璃,例如具有高熔化温度和/或高粘度的二氧化硅或其他玻璃,例如玻璃转化温度至少为1000°C。

[0439] 图79A和79B显示具有粒状轮廓的二氧化硅烧结条带的抛光横截面。在1150°C的烧结温度制造79A和79B的条带。二氧化硅的个体颗粒熔合到一起形成条带。如图79B所示,颗粒是大致球形的,并且具有小于1微米的横截面。相反地,图80显示根据本文所揭示的技术制造(例如,在1250°C烧结)的二氧化硅条带。仍然存在粒状轮廓,但是相对于图79B的二氧化硅而言是含糊的。图81显示根据本公开在1300°C烧结的完全致密的无定形二氧化硅。申请人预期具有粒状轮廓的二氧化硅条带可用于光散射或者其他应用。因此,图79至81证实了如果在足够高的温度下加工的话,本文所揭示的组合物可以是无定形制品(例如,条带)的形式。也就是说,申请人已经发现,如果条带过度加热,则可能难以装运条带和/或条带可能失去形状。

[0440] 先参见图82,例如无机条带的快速热加工和连续烧结可以用来生产含锂材料,如上文所述,例如用作锂电池中的薄阴极结构。例如,申请人相信,含锂材料(例如,锂锰尖晶石($LiMn_2O_4$)、 $LiCoO_2$ 或 $LiFePO_4$)是良好的阴极候选结构。申请人出乎意料地发现,本文所揭示的技术由于高的蒸汽压减轻了锂损失和/或减轻了加热情况下过渡金属氧化物的价态还原和氧释放的变化。例如,图82显示含 $LiMn_2O_4$ 粉末的类似30 μm 厚条带(市售可得自诺瓦瑞尔(Novarials)公司、西格马奥德里奇公司(Sigma Aldrich)、格隆公司(Gelon)、美特克斯公司(Mtixtl)和/或其他公司)的粉末X射线衍射迹线,其采用本文所揭示的技术在1250°C快速烧结6分钟,而 $LiMn_2O_4$ 粉末通常是在1250°C烧结4小时。如图82所示,快速烧结材料仍然是单相尖晶石,具有 $LiMn_2O_4$ 的峰强度和位置。保留了锂,因而锰离子的平均价态是3.5。因此,通过本文所揭示的技术烧结的此类含锂制品(例如,条带、片)可以符合阴极支撑电池的最小化学要求和相要求。相反地,常规烧结的条带主要是 Mn_3O_4 ,留下的 $LiMn_2O_4$ 量较少,如图82所示。具有锂的广泛损失,并且平均锰价态跌落到2.67。

[0441] 申请人还发现,本文所揭示的烧结系统对于烧结过程中的孔去除可能是有利的,例如当对含锂无机材料,例如 $LiMn_2O_4$ 和/或其他易于发生挥发性组分的蒸发的材料进行快速烧结时。对于常规烧结技术,颗粒生长可能限制了孔去除,例如,将孔俘获在较大的颗粒内。

[0442] 出于对比目的,申请人制造了在1300°C烧结的一个模具形成的 LiMn_2O_4 丸。用于制造丸的粉末的平均颗粒直径是 $0.5\mu\text{m}$,以增强表面张力和促进孔去除。以三种方式控制或减缓锂损失和Mn价态变化。首先,丸尺寸是大的,直径大于25mm以及厚度大于5mm,以提供材料盈余。第二,在覆盖下进行烧结。第三,在铂上支撑丸。粉末X射线衍射证实了所得到的丸是单相亚锰酸锂尖晶石,并且化学分析显示相对于刚接收到的材料的可忽略不计的锂损失以及Mn的平均价态是3.5。烧结丸的平均颗粒尺寸是约 $40\mu\text{m}$,并且具有超过15%的孔隙度。

[0443] 回到本文所揭示的技术,烧结材料中的孔隙度可以是受限制的或者特别低的,以及颗粒可以是特别小的,这对于例如阴极支撑之类的应用可能是有利的。相反地,过度的孔隙度和大颗粒可能对于大多数陶瓷的强度是有害的。此外,申请人发现,采用本文所揭示的技术和设备的快速热烧结有利于颗粒生长上的孔去除。参见图83和84,快速烧结 LiMn_2O_4 条带的刚烧制表面(图83是在1250°C烧结6分钟;而图84是在1350°C烧结3分钟)。初始平均颗粒直径是 $0.5\mu\text{m}$,类似于上文的丸实例。孔隙度的量远低于常规烧结丸实例。更具体来说,孔隙度看上去是闭合的,并且它的量小于5重量%。颗粒也小于上文的丸实例。更具体来说,图83和84的颗粒分别是约 $10\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 。换言之,含锂烧结材料(例如,亚锰酸锂)的孔隙度小于15%,例如小于10%、例如小于7%、例如小于约5%和/或颗粒小于 $40\mu\text{m}$ 、例如小于 $30\mu\text{m}$ 。此外,不同于含锂材料的常规烧结,本文技术使用如本文所揭示的薄片或条带而不是大体积的丸或梨形模,这有助于快速烧结,通过降低烧结时间控制了挥发性组分的损失(控制或者没有控制周围蒸汽压)。申请人预期本文所揭示的烧结系统(包括快速热烧结)还可以促进在甚至更低温度下的烧结和/或如本文所揭示的那样以连续工艺在氧化铝或者其他低成本支撑上进行烧结。

[0444] LiCO_2 和 LiFePO_4 是可以采用本文所揭示的技术烧结的含锂无机材料的其他例子,并且可以用作阴极材料或者其他应用。更一般来说,采用本文所揭示的技术,可以在使得氧损耗最小化的情况下进行其他过渡金属氧化物的烧结。

[0445] 现参见图85A和85B,显示两种不同放大水平下的生坯条带的横截面。更具体来说,生坯条带的滑片(slip)由约47.35重量%的石榴石粉末(组成为 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$)、6.45重量%碳酸锂、31.74重量%丙酸正丙酯、1.30重量%甘油三油酸酯、3.56重量%硬脂酸正丁基酯和9.60重量%Lucite International Elvacite 2046(高分子量甲基丙烯酸异丁基/正丁基酯共聚物)制造。滑片混合物振荡研磨18小时。用10密耳刀片将滑片浇铸到特氟龙载体膜上,并干燥过夜。所得到的干燥条带厚约85至 $90\mu\text{m}$,颗粒平均为 $0.6\mu\text{m}$ 。在图85A和85B中,生坯条带已经从载体膜脱离。

[0446] 在这个例子中,在400°C,从图85A和85B的生坯条带后续烧除粘合剂,其中将烧除环境控制为氩气,粘合剂烧除的时间为30分钟。接着,粘合剂烧除/烧焦的条带在如本文所揭示的连续烧结炉中,在空气中,1200°C烧制15分钟。经过烧制的条带至少是和/或不超过约50至 $55\mu\text{m}$ 厚,平均颗粒尺寸至少是和/或不超过约2至 $3\mu\text{m}$,如图86A和86B所示。所得到的条带的导电率至少是和/或不超过约 3.7×10^{-4} 至 $3.8 \times 10^{-4}\text{S/cm}$,式中,S是西门子。经过烧制的样品具有至少和/或不超过约96至98重量%的立方体石榴石相。

[0447] 采用本文所揭示的技术,一些实施方式包括使用高锂含量用于形成特别致密的石榴石条带或者其他制品。申请人发现,生坯条带中的过量锂(超过根据烧结制品的化学计量比的锂,例如,至少1体积%过量、至少10体积%过量、至少20体积%过量、至少50体积%和/

或比烧结制品中的化学计量比的量多了不超过100体积%)可以促进烧结过程中的致密石榴石条带烧结和/或补偿锂损失。可以通过如下方式制造用于生坯条带的如此高锂含量的粉末:在石榴石粉末制备的原材料中配料过量的锂前体,和/或制造化学计量比或者略微过量的锂石榴石粉末(相对于最终制品的化学计量不超过50体积%过量),然后在用于条带浇铸的滑片制备过程中加入较多的锂前体。后一种方法的一些优点包括:含有较少锂的批料可能是较容易制备的,因为高锂含量可能是吸湿的并且难以研磨,和/或过量的锂可以容易地调节以补偿不同加工条件。在滑片制备过程中用于加入此类过量锂的锂前体的例子包括 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 、 LiCl 等。如刚刚所述的添加过量锂的方法包括使得锂前体与石榴石粉末预反应,例如将锂前体和石榴石粉末混合物加热到约900至950°C,持续约1至5小时。或者,在没有预反应的情况下,可以作为细前体粉末和/或通过提供充分研磨来提供过量锂,从而降低粒度以防止在陶瓷中留下孔,例如,前体粉末粒度小于3微米,例如小于1微米。申请人发现,过量锂的量足以通过上文所述的技术进行烧结,但是不能太多从而在烧结制品中留下过量锂或者导致形成四方晶相。因此,对于在至少和/或不超过约1000°C烧结至少和/或不超过约3分钟的石榴石,每摩尔石榴石具有至少和/或不超过约5.8至9摩尔的总锂(例如,低锂含量石榴石);对于在至少和/或不超过约1150°C烧结至少和/或不超过约3分钟的石榴石,每摩尔石榴石具有至少和/或不超过约7至9摩尔的总锂。也就是说,对于可能与用于条带浇铸滑片中的有机物是高度反应性的石榴石(特别是高锂含量石榴石),为了稳定化石榴石,粉末可以通过如下方式进行预先处理:采用酸处理,例如,过氧乙酸(过乙酸、PAA)、柠檬酸、硬脂酸、盐酸、乙酸;溶剂,例如,不含水溶剂,例如异丙醇、PA、PP等;石榴石粉末(其可以是本文所揭示的锂前体预处理的石榴石粉末)在1至5重量%酸/溶剂溶液中的浸泡处理2小时,固体负载约50%,然后溶剂干燥,其中,获得的/经过处理的粉末可以用于制造条带浇铸滑片。或者,低锂含量石榴石粉末加上惰性锂前体(例如 Li_2CO_3)可以直接用于制造浇铸滑片。

[0448] 酸处理的至少一个实施方式包括100克的MAA($\text{Li}_{5.39}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_x$, 锂石榴石或立方LLZO(例如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$),低锂含量石榴石粉末)加上10.7克的 Li_2CO_3 、2.2克的柠檬酸和100克的异丙醇球磨3小时并在60°C烘箱干燥。条带浇铸滑片制造的至少一个实施方式包括:搅拌研磨100克的经过酸处理的MAA加上10.7重量% Li_2CO_3 、84.67克的乙酸甲氧基丙基酯溶剂、12.14克的PVB Butvar B-79粘合剂和2.4克的邻苯二甲酸二丁基酯塑化剂。条带浇铸滑片制造的另一个实施方式包括100克的经过酸处理的MAA加上8.4重量%的 Li_2CO_3 (其已经在管式混合器中预反应30分钟并在900°C煅烧1小时)、66.67克的乙醇和33.33克的丁醇溶剂、12克的PVB Butvar B-79粘合剂和10克的邻苯二甲酸二丁基酯塑化剂搅拌研磨2小时。条带浇铸滑片制造的另一个实施方式包括100克的GP($\text{Li}_{6.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.3}\text{O}_{12}$, 锂石榴石或立方LLZO)加上8.4重量%的 Li_2CO_3 (其已经经过预反应,例如混合30分钟并加热至900°C持续1小时)、66.67克的乙醇和33.33克的丁醇溶剂、12克的PVB Butvar B-79粘合剂和10克的邻苯二甲酸二丁基酯塑化剂。申请人发现,如上文所述,低锂含量石榴石和 Li_2CO_3 用于过量锂前体可以不需要酸处理,例如,100克的具有10.7% Li_2CO_3 的MAA、84.67克的乙酸甲氧基丙基酯、2.08克的鱼油(Z1)分散剂、12.14克的PVB Butvar B-79粘合剂和2.4克的邻苯二甲酸二丁基酯塑化剂搅拌研磨2小时。或者,可以将基于酸的分散剂添加到滑片中,例如,100克的具有10.7% Li_2CO_3 的MAA、104克的溶剂中2:1比例的EtOH和BuOH、1克的柠檬酸作为分散

剂、16克的PVB B-79作为粘合剂和14克的邻苯二甲酸二丁基酯作为塑化剂,上研磨(up-milling)持续2小时。

[0449] 本文技术的方面涉及烧结较高粘度、较高加工温度的玻璃,例如熔融二氧化硅或者超低膨胀(无定形)玻璃组合物,其可能难以或者无法通过其他方法(例如,熔合拉制、浮法玻璃或者其他普通玻璃罐熔化器)制造成高粘度玻璃条带的卷和/或切割成片材。因此,具有本文所揭示的几何形貌(例如,厚度、卷形式、长度、宽度)和属性(例如,平坦度、低翘曲)的无机材料包括用本文技术制造的较高粘度、较高加工温度的玻璃。本文技术的其他优点包括:通过在烧结过程中使用受控的空气流动、条带的张力控制和不同于可能导致不同规格上的组成变化的火焰沉积技术的浆料中的混合粉末,得到在小的长度规格(亚毫米)和大的长度规格(毫米至数厘米变化)上的组成均匀性。此外,较高粘度、较高加工温度玻璃的卷材或片材可以经过退火。申请人发现,本文所揭示的技术(包括具有加热区的炉)不仅实现了烧结,还能够在玻璃条带形成时和/或通过一组一个或多个较低温度炉进行持续退火。经退火玻璃中的对应的低且均匀的应力场有助于后烧制过程中的均匀尺度变化,导致相比于未退火制品的处理后的经退火薄片更低的翘曲。此外,本文所揭示的技术,包括较低温度加工(相比于温度通常大于2100°C的火焰沉积而言)和快速烧结(相比于分批烧结而言),还有助于挥发性掺杂剂(例如,硼和磷)以大于0.5重量%的此类无机材料(例如,粘性、高温无定形玻璃)的水平结合,这可能难以或者无法通过火焰沉积材料添加。也就是说,本文所揭示的设备可以用于将生坯或部分烧结材料加热到比常规烧结工艺中通常会使用的情况更高的温度,其中,短时间的顶温限制了颗粒生长并加速了孔去除。

[0450] 申请人发现,当如上文所述,以混合成浆料形式的玻璃粉末制造生坯条带(例如,溶胶凝胶、挤出或浇铸过程)并进行烧结时,粘性高温无定形玻璃制品具有高水平的组成均匀性。更具体来说,申请人发现,氢氧化物(OH)、氧(OD)、氯(Cl)和氟(F)在1mm的空间变化上变化小于 ± 2.5 ppm以及在3cm距离内变化小于 ± 5 ppm,例如,在小于1mm的频率变化小于 ± 1 ppm以及在小于3cm的频率变化小于 ± 3 ppm。在一些实施方式中,组成均匀性如下:在含氧化钛玻璃中,氧化钛在1mm的距离上的化学变化小于 ± 0.2 重量%(例如,小于 ± 0.1 重量%),以及在含氧化锆玻璃中,氧化锆水平在1mm距离上的变化小于10重量%。在一些实施方式中,当使用混合组分玻璃时,折射率变化小于10ppm,例如小于5ppm,这是通过XRF技术(重量%金属)测得的。

[0451] 现参见图87,实线显示的是用本文技术制造的粘性高温无定形玻璃的例子,虚线显示的是用常规技术制造的那些(钠钙玻璃(SLG)和混合的硼硅酸钡玻璃),其中粘度是低的,以及玻璃可以通过常规玻璃方法(例如,浮法玻璃工艺)加工,其中,生产的钠钙玻璃作为普通窗户玻璃。图1还鉴定了许多高温玻璃的粘度特性(实线),例如:具有7.5重量%氧化钛的二氧化硅,熔合二氧化硅,具有约60份数每百万份的OH的二氧化硅,具有约14重量%GeO₂的二氧化硅,具有约1ppm OH的二氧化硅,具有约150ppm Cl的二氧化硅,具有3.1重量%B₂O₃和10.7重量%TiO₂的二氧化硅。可以用本文所揭示的技术独特地加工的玻璃的特性如下:退火点(1013泊粘度)大于800°C,和/或二氧化硅(SiO₂)含量大于85重量%,例如大于95体积%无定形或者存在小于5体积%晶体,例如不存在晶体(无定形)。此类玻璃可以是高温经退火玻璃的卷形式。对于一些此类实施方式,小于约400 μ m(例如,小于200 μ m)的玻璃厚度有助于使得玻璃是可卷起的,直径小于数米,例如小于1米、例如小于0.5米。

[0452] 申请人发现,由于空气流差异、空气流中的涡流以及来自炉周围环境或者固定装置的辐射冷却或加热差异所导致的冷却速率差异可能在玻璃冷却到低于退火点的温度时在玻璃中产生局部应力差异,所述局部应力差异被锁在玻璃中。组成变化也可能影响玻璃粘度,并且这些组成差异可能导致不同应力、假想温度、折射率、热膨胀。如果接着将玻璃再加热到自立式玻璃会发生变形的温度,则可能发生不受限的玻璃翘曲。可能在下游加工中需要此类再加热,例如用于薄膜沉积,并且翘曲可能是不合乎希望的。但是,申请人发现,通过本文所揭示的工艺制造的退火玻璃,例如通过多区炉中的受控冷却或者通过在烧结之后经过退火炉(与粘合剂烧除系统相反),这帮助减轻了当玻璃卷起来的时候的制品(例如,片)宽度上的张力差异,和/或帮助减轻俘获留在玻璃中的不同应力水平的情况。对从卷轴取下并保持自立式中的玻璃的低且均匀的应力水平进行鉴定。更具体来说,当条带自由地置于平坦表面上时,确定了绝对应力水平小于10MPa,制品(例如,片材或条带)上的变化小于 ± 5 MPa,例如绝对应力水平小于5MPa,变化小于 ± 2 MPa,例如绝对应力水平小于2MPa,变化小于 ± 1 MPa。本公开的一些实施方式包括如所述的玻璃,具有以假想温度而言相对均匀的结构,例如变化小于 $\pm 20^\circ\text{C}$,例如小于 $\pm 10^\circ\text{C}$,例如小于 $\pm 5^\circ\text{C}$,这是通过FTIR在相应制品的宽度上测量的。以假想温度而言的均匀结构可以影响玻璃的性质,例如玻璃的光学或热膨胀,例如其中,通过例如均匀的较低假想温度可以获得更好的膨胀性。

[0453] 如上文所述,本文技术可独特地适用于加工粘性高温无定形玻璃的薄带或片。此类玻璃可能仅在超过 900°C 的温度具有12.5泊的粘度,其中在较低温度的粘度高于12.5;例如,仅在超过 900°C 的温度(例如仅在超过 1000°C 的温度)具有13泊的粘度,如图87所示。在其他实施方式中,玻璃(不限于粘性高温无定形玻璃)可以通过本文所揭示的工艺制造成具有粒状轮廓,例如其中,烧结温度足够低从而留下个体颗粒或其部分,如图79A、79B和80所示其上具有二氧化硅。粒状轮廓对于例如光散射可能是有用的。其他实施方式可以包括诸如硫属化物之类的玻璃,或者几乎不具有或不具有二氧化硅的玻璃,其可以是粘性高温玻璃。

[0454] 使用本文所揭示的用于生坯条带的浆料和烧结系统,可以帮助通过纯化过程制造具有低固体内含物水平的玻璃,以及还具有低的晶种或低的气态内含物水平。例如,浇铸之前的浆料的液体过滤是一种此类工艺,例如,可以通过不同尺寸过滤器(例如,40至 $200\mu\text{m}$ 筛分)过滤溶剂中混合的亚微米(例如, $22\text{m}^2/\text{g}$)粉末,从而俘获较大尺寸的固体缺陷,例如,固体氧化物碎屑或者有机碎屑(例如头发)。此外,可以通过悬浮中的不同沉淀速率来去除碎屑,例如,较高密度的团聚颗粒沉淀比分散的二氧化硅更快,以及较轻的有机杂质升高到表面。然后可以使用中间百分比(例如,中间80%)进行浇铸。离心可以加速沉淀或上升过程。

[0455] 在浇铸之前经过彻底脱气(或者去除空气)的均匀、一致且经过过滤的浆料以产生非常均匀且一致的条带,可以帮助最小化晶种水平。折射率匹配条带也可以帮助检测晶种内含物和固体内含物这两者。上文所述的用于去除有机物的粘合剂烧除步骤可以在小于 700°C 的温度进行,以及升高温度下的氧可以帮助去除最终残留的碳,该残留的碳会被俘获或者与二氧化硅反应产生诸如CO或 CO_2 以及SiO之类的气体。

[0456] 本文所述的至少一些制品的特别薄的形式对于气体具有短的渗透路径,这导致即使使用空气时,也具有非常少的空气俘获。为了进一步最小化可溶性气体(例如,氩气、氮气)的俘获和具有(较少程度的)氧气,可以使用不含空气气氛中的固结,例如在真空中和/

或具有氦气或氢气的真空中,或者氦气或氢气的气氛,或其混合物。如果固结玻璃俘获了这些气体(氦气或氢气),则在高于1000°C的任意合理温度,气体可以在数分钟或数秒内渗透离开结构,并留下不存在气体的真空或晶种。然后,在发生玻璃变形的温度下,由于大气压力结合毛细管应力,可以使得晶种坍塌。在大多数情况下,优选会在退火之前的固结操作过程中发生晶种最小化。但是,可以对玻璃进行再加热以对俘获的气体进行脱气,晶种坍塌,然后退火。因此,至少一些实施方式包括几乎不具有至不具有俘获气体的玻璃制品(例如,卷材、条带、片材),例如小于5体积%、例如小于3体积%、例如小于1体积%。

[0457] 如上文所述,本发明的一些实施方式可以使用烧结炉内的辊来控制烧结过程中的张力、速度、变形或者制品(例如,条带或带材)的其他属性。根据一些实施方式,辊以相互不同的速度转动,例如,作为相应制品的收缩的函数。例如,在至少一个实施方式中,炉包括至少两个辊,其中,第一辊与制品的较小烧结部分接触,以及第二辊与制品的较大烧结部分接触。第二辊转动的速度低于第一辊。在一些此类实施方式中,炉内辊的转动对应于进行烧结的相应制品的自由体烧结速率,或者具有略微更大的速度从而在制品中赋予张力,例如使得制品平坦化或者控制翘曲。辊可以由耐火材料制成。在炉中的辊之间可以具有固定支撑体(例如,炉底板)。在预期实施方式中,可以使用炉内不同水平的多个辊排,例如以增加输出和/或控制炉内的空气流。此类辊可以使用刚性材料的长度,例如,棒或片。

[0458] 图88A至88B显示此类烧结系统的实施方式。更具体来说,图88A显示贯穿用于烧结氧化钇稳定化的氧化锆的图88B的炉的烧结温度与距离关系。制品(例如,带、条带)从左到右移动通过炉,从第一卷轴作为未烧制的片(或者,较小烧结的条带)到第二卷轴作为烧结陶瓷片(或者更大烧结的条带)。通过炉的是转动表面,它是以1.0至0.78的标准化速度转动的辊的形式,该速度是氧化钇稳定化的氧化锆的收缩率的函数。图89显示具有如图88A和88B所示但是具有多个水平的中间辊的炉。在一些实施方式中,如本文所揭示的烧结工作站或者其他炉包括同时穿越炉的不止一个条带或带。参见图90A和90B,在其他预期实施方式中,除了上文所揭示的辊之外,炉内的移动表面(例如,转动表面)包括皮带、履带或者其他元件。一些实施方式可以包括仅单个皮带或者履带回路。

[0459] 参见图91A和91B,制品(例如,上文所述的条带、片材等)包括含锂陶瓷,具体来说,采用上文所揭示的技术制造的烧结的 $\text{Li}_{6.1} \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{Al}_{0.3} \text{O}_{12}$ 。在(例如,Elvacite公司生产)丙烯酸粘合剂中浇铸成6密耳的过量锂源(6.7重量% Li_2CO_3 的形式)在粘合剂烧除炉中以4英寸每分钟的速率加工,所述粘合剂烧除炉具有温度是180、225、280、350和425°C的五个加热区。然后在1125°C烧结制品。如图91A和91B所示,所得到的烧结制品由大于80重量百分比(重量%)立方体锂石榴石晶体构成,例如大于90重量%、例如大于95重量%,例如由约99重量%立方体锂石榴石晶体构成,这是通过X射线衍射测得的。锂石榴石的常规烧结方案(例如,在密封坩埚中分批烧结)通常导致较高百分比的非立方体晶体。如图91A和91B所示,所得到的烧结制品具有通过复杂阻抗分析测得的大于 $\times 10^{-5} \text{S/cm}$ 、例如大于 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 、例如约 $1.72 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的离子导电率。如图91A和91B所示,所得到的烧结制品具有小于10体积百分比(体积%)的孔隙度,例如小于5体积%,和/或对应的孔隙度包括至少一些、大部分、至少80%、至少90%的封闭孔隙度,意味着孔是完全密封掉的。申请人相信,此类特性是由于本文所揭示的快速烧制、张力控制、空气流控制和其他技术所导致的。

[0460] 参见图92,制品包括含锂陶瓷,具体来说,烧结的 $\text{Li}_{5.39} \text{La}_3 \text{Zr}_{1.7} \text{W}_{0.3} \text{Ga}_{0.5} \text{O}_x$,具

有来自10.7重量% Li_2CO_3 的“过量”锂,在丙烯酸粘合剂中浇铸成12密耳(“密耳”是1/1000英寸),并用上文所述技术在1050°C烧结。图92的图像是未经抛光的,但是显示出闭合孔隙度和“拉出(pull-out)”颗粒。申请人观察到相比于密封坩埚中的常规“丸(pill)”烧结,本公开的烧结系统可以在烧结的含锂陶瓷(石榴石)中得到更小的颗粒。例如,本公开的含锂石榴石的一些制品具有5 μm 或更小、例如3 μm 或更小的颗粒尺寸。对于“颗粒尺寸”,申请人指的是ASTM E-112-13“Standard Test Methods for Determining Average Grain Size(用于确定平均颗粒尺寸的标准测试方法)”,采用基础线性截取方法,12、13和19节以及A2.3.1段,采用等式A2.9,对于颗粒形状的球形假定,平均颗粒尺寸是平均截取长度的1.5倍。较小的颗粒尺寸会得到较高强度的条带或其他制品,它可以卷绕到本文所揭示的芯直径上而不发生碎裂。也就是说,可以采用本文所揭示的技术生产具有较大颗粒尺寸的含锂陶瓷的条带或者其他制品,例如,起始具有较大颗粒或者增加烧结时间。

[0461] 在一些实施方式中,本公开的含锂石榴石制品(例如,片或条带)可以结合到电子件(例如,固态锂电池)作为电解质,例如放置在阳极与阴极之间,例如如图93所示,将导电金属集流器连接(例如,粘结或重叠)到含锂石榴石制品,例如通过阳极和/或阴极的方式。在其他电子件(例如,封装组件)中,金属层可以与本文所揭示的陶瓷制品直接粘结、直接接触。在预期实施方式中,阳极和/或阴极可以作为生坯条带进行条带浇铸以及与电解质进行共烧制,这可以通过增强电解质与阳极和/或阴极的接触来改善电子件的性能。因此,本文所揭示的制品可以包括如本文所揭示两种或更多种不同无机材料的层(每一层具有上文所述的厚度,例如每层100 μm 或更小),所述层由生坯条带烧结并相互直接接触和重叠并如上文所述进行烧制,作为例如共烧制的薄条带。电子件中的含锂石榴石具有闭合孔、(如上文所揭示的)较少的缺陷、几乎没有或者没有针孔、(如上文所揭示的)离子导电率和/或(如上文所揭示的)小的颗粒尺寸。

[0462] 参见图94和95,显示了含锂的两种示例性烧制循环。可以通过如下方式执行此类温度-时间分布:如本文所揭示的制品移动通过本文所揭示的烧结系统的速率,以及控制系统内的加热区以提供此类加热。或者,可以如本文所揭示的那样,较短长度的制品移动进入和离开炉,并在此类炉内保持固定以控制例如烧结时间。如图93和94所示,烧结时间(即,诱发烧结的温度所处的时间)较短,例如,每个循环小于2000秒。在一些实施方式中,同一个制品可以在多次循环中进行烧制,例如,在第一次循环中处于第一张力水平和第一峰值温度,以及然后第二次循环中具有不同张力、温度和/或时间循环时间,这可以帮助控制烧制过程中由于收缩所导致的制品扭曲。

[0463] 申请人发现,在生坯材料中使用“过量”挥发性组分(例如,锂)极大地改善了所得到的陶瓷条带。例如,在没有过量锂的情况下,由于蒸发所导致的石榴石的锂损失可能导致第二相材料,例如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ “烧绿石”,这可能作为绝热体并抑制烧结。因此,具有烧绿石的陶瓷可能导致高度多孔、机械上弱的和/或具有差的传导性的材料。换言之,申请人相信,例如随着由于锂损失导致的烧绿石相增加,立方体相、烧结程度和密度(孔隙度的倒数)、强度和离子导电率都降低。

[0464] 图96和97显示如上文所述的具有(经过预反应(“PR”)或者未经过预反应的)10.7重量% Li_2CO_3 作为过量锂来源的 $\text{Li}_{5.39}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_x$ 的离子导电率(图96)和立方体石榴石的重量%,其具有3分钟烧结时间(如图94所示),或者15分钟烧结时间(如图95所

示)。图96中的空心点是内插值。图96中的每个例子具有大于 5×10^{-5} S/cm的离子导电率,以及一些具有大于 2×10^{-4} S/cm,例如大于 3×10^{-4} S/cm。令人惊讶的是,较短的烧结时间总体上导致更高的离子导电率,这对于生产效率而言可能是协同的。参见图97,每个例子具有大于90重量%的立方体石榴石,例如大于93重量%立方体石榴石,以及一些具有大于95重量%。对比而言,在丙烯酸粘合剂中浇铸成6密耳并在1030°C烧结的具有6.7重量% Li_2CO_3 过量的 $\text{Li}_{6.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.3}\text{O}_{12}$ 导致33重量%立方体和 3.84×10^{-6} S/cm传导率。

[0465] 在其他例子中,用10密耳刀片浇铸的在条带浇铸的滑片中添加11.98重量% Li_2CO_3 的 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 在氩气气氛中进行粘合剂烧除,然后采用本文所揭示的技术在空气中烧结15或8分钟。图85A和85B显示具有11.98重量% Li_2CO_3 的 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 的生坯条带,其中,未烧制的中值粒度(D50)是约0.60微米,条带厚度是约85至88微米,以及滑片是约18体积%固体。图98和99显示在约1200°C烧结15分钟之后的对应烧结条带的显微图。由于约37至38%的收缩,图98和99的烧结条带是约54微米厚。从图99可以看出,条带包括一些闭合的孔,但是没有针孔。图100A和100B显示图98和99的烧结条带的第一主表面的显微图,以及图101A和101B显示的是第二主表面。表面具有粒状轮廓。平均来说,颗粒尺寸是约1至5微米,一些颗粒大到约10微米。采用标准复杂阻抗分析,测得离子传导率是 3.83×10^{-4} S/cm。相量化显示96重量%立方体石榴石。对于类似样品(作为替代,其是烧结8分钟),约100重量%立方体石榴石。在另一个 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 样品中(作为替代,添加了6.7%过量的 Li_2CO_3 并在1150°C烧结3分钟),传导率是约 1.18×10^{-4} S/cm。一些含锂陶瓷包含添加到生坯条带中的硅酮,其在烧结制品中变成氧化硅,申请人相信,这可以强化烧结制品,例如,2重量% M97E硅酮(SILRES®)添加到具有10.7重量% Li_2CO_3 的MAA,并在1050°C烧结3分钟,得到 2.38×10^{-4} S/cm传导率。当在1100°C烧结3分钟时,相同的材料组合具有 2.59×10^{-4} S/cm传导率。在另一个例子中,7重量%LiOH过量的锂源添加到MAA并在1200°烧结3分钟,得到 1.97×10^{-4} S/cm传导率。

[0466] 如上文所述,本文技术(例如,粘合剂烧除、具有多个加热区的烧结工作站以及空气流控制、张力控制等)可以用于烧结生坯材料(条带或其他制品),以具有本文所揭示的结构、几何形貌和性质/属性,例如,生坯材料包括支撑了无机材料(例如,多晶陶瓷、合成矿物、可以硬化或者任意其他方式加工成薄条带或带结构用于卷-卷制造的粘性玻璃或者其他无机材料(例如,金属、较不粘性的玻璃))的颗粒的有机粘合剂(聚乙烯醇缩丁醛、邻苯二甲酸二丁酯、聚碳酸烷基酯、丙烯酸聚合物、聚酯、硅酮等)。例如,无机材料包括:氧化锆(例如,氧化钇稳定化的氧化锆、镍-氧化钇稳定化的氧化锆金属陶瓷、NiO/YSZ),氧化铝,尖晶石(例如, MgAl_2O_4 、锌铁氧体、NiZn尖晶石铁氧体或者可以结晶成立方体且包括化学式 $\text{A}_{2+}\text{B}_2^3+\text{O}_4^{2-}$ 的其他矿物,式中,A和B是阳离子并可以是镁、锌、铝、铬、钛、硅,以及式中,氧是除了硫族元素之外的阴离子,例如硫代尖晶石),硅酸盐矿物,例如石榴石(例如,锂石榴石或者含锂石榴石,化学式是 $\text{X}_3\text{Z}_2(\text{TO}_4)_3$,式中,X是Ca、Fe等,Z是Al、Cr等,T是Si、As、V、Fe、Al),锂镧锆氧化物(LLZO),堇青石,多铝红柱石,钙钛矿(例如,多孔钙钛矿结构陶瓷),烧绿石,碳化硅,氮化硅,碳化硼,钛酸钠铋,钛酸钡(例如,掺杂的钛酸钡),镁钛氧化物,钛酸钡铈,二硼化钛,硅氧化铝氮化物,氮化铝,氮化硅,氧氮化铝,反应性的陶瓷化玻璃陶瓷(通过化学反应与失透的组合形成的玻璃陶瓷,其包括玻璃玻璃料与反应物粉末之间的原位反应),氧化硅,掺杂的氧化硅,铁氧体(例如,NiCuZnFeO铁氧体、BaCO铁氧体),含锂陶瓷(包括锰酸锂、

锂氧化物),上文所述的粘性玻璃(例如,高熔化温度玻璃、标准大气压下 T_g 大于 1000°C 的玻璃、高纯度熔融二氧化硅、 SiO_2 含量至少99体积%的二氧化硅、包括粒状轮廓的二氧化硅、没有在条带的宽度上延伸的波或条纹的重复图案的二氧化硅条带),硫化铁,压电陶瓷,铌酸钾,碳化硅,蓝宝石,氧化钇,金属陶瓷,块滑石,镁橄榄石,含锂陶瓷(例如, $\gamma\text{-LiAlO}_2$),过渡金属氧化物(例如,锰酸锂,其也可以是尖晶石、铁氧体),如上文所揭示的具有挥发性组分的材料(例如,同样是锰酸锂),铅氧化物,石榴石,含碱性材料,氧化钠,玻璃陶瓷颗粒(例如,LAS铝硅酸锂)以及本文或者任意其他地方所揭示的其他无机材料。

[0467] 在预期实施方式中,无机粘合剂(例如,胶态二氧化硅、氧化铝、氧化锆及其水合物)可以用作本文所揭示的有机粘合剂的替代或者组合使用,例如,以强化条带。申请人发现,更牢固的条带使得烧结过程在稳定性方面而言更牢靠,并且得到更宽的加工空间,例如更大的张力。在一些实施方式中,本文所用的生坯材料(例如,生坯条带)包括无机粘合剂。例如,条带材料源可以包括生坯条带和支撑了生坯条带的载体网材,所述生坯条带包括无机材料的颗粒以及有机粘合剂中的无机粘合剂。在一些实施方式中,无机颗粒(例如,无机粘合剂)包括 D_{50} 粒度是约5nm至约100微米的颗粒。

[0468] 在预期实施方式中,材料(例如本文所揭示的陶瓷)可以烧制成具有高度孔隙度,例如大于20体积%、例如大于50体积%、例如大于70%,和/或然后此类材料可以填充聚合物填料。如本文所揭示,使用部分烧结的无机材料可以相比于复合物中的疏松无机材料具有优势,因为部分烧结的无机材料可以起到刚性骨架的作用,从而在聚合物填料软化的高温下保持复合物的形状。因此,一些实施方式包括具有如上文所述尺度的部分烧结陶瓷的复合条带,其中,(至少一些、大部分、几乎全部的)颗粒是相互烧结到一起的陶瓷和/或其中陶瓷的孔隙度至少部分、大部分或者完全填充了聚合物填料。

[0469] 如上文所述,在一些实施方式中,可以采用本文所揭示的技术对不同无机材料进行共烧制,例如不同无机材料(例如,固态电池的阳极加上电解质)的离散层或者其他布置,例如两种或更多种共烧制的无机材料的均匀分布的混合物,从而影响所得到的制品的热膨胀、强度或者其他特性。在一些实施方式中,玻璃和陶瓷可以共烧制,例如其中,玻璃相与陶瓷颗粒混合。例如,图102显示采用包含空气轴承的烧结工作站在 1000°C 烧结的低温共烧制陶瓷条带(玻璃和氧化铝),从而在没有与炉中的壁/底板接触的情况下烧结了条带。

[0470] 本公开的一些实施方式包括例如无机材料(例如陶瓷、例如氧化铝或氧化锆)的制品(例如,片材、条带或带材),具有粒状轮廓和覆盖在粒状轮廓上的层(或涂层)以降低粒状轮廓的粗糙度,例如,在制品的一个或多个主表面上。可以通过旋涂、狭缝模头涂覆、喷涂、浸涂或者其他工艺以液体形式施涂层。在一些实施方式中,层可以是无定形和无机的,例如,玻璃或者在热退火或固化之后转化为固态玻璃。在一些此类实施方式中,层主要是硅和氧,例如具有一些磷、硼、碳、氮或其他组分。层还可以包括Ti、Hf和/或Al的氧化物。此类层可以作为与粘合剂烧除和烧结同一生产线上的一部分进行施涂和固化,并且所得到的制品(例如,条带)可以卷绕并且当卷绕时包括层。在一些实施方式中,层在 850°C 或更高的温度退火并且是非常薄的,例如,小于1微米、例如小于560nm的正厚度。在一些实施方式中,层的粗糙度小于粒状轮廓的一半,例如小于1/3。在一些实施方式中,层的粗糙度小于15nm,例如,沿着单轴在1cm的距离上约5nm平均粗糙度(Ra或Rq)。

[0471] 在氧化钇稳定化的氧化锆和氧化铝制品中,激光切割成 $30 \times 30\text{mm}$ 正方形,并用玻

璃上旋涂旋涂技术进行涂覆。纯二氧化硅溶液(沙漠硅(Desert Silicon)NDG系列)以及轻度掺杂(10^{21} 个原子/ cm^3)的磷掺杂二氧化硅溶液(沙漠硅P-210)进行测试。溶液以液体形式施涂,并在固化之后固结。最终退火使得玻璃膜致密化。采用旋涂来施涂溶液。然后,样品在温度为 150°C 至 200°C 的热板中或者在温度约 170°C 至 250°C 真空烘箱中固化。在初始固化之后,样品在温度为 850°C 至 1000°C 的氮气气氛中退火。一平方英寸的硅片平行于陶瓷片加工,以提供“见证”样品,采用光学椭偏仪用于准确地测量玻璃膜厚度。

[0472] 在一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化铝通过以1500转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有133rpm/s加速)涂覆了磷掺杂的二氧化硅(沙漠硅P210),得到一侧上约320nm厚、15.3nm Ra、12.1nm Rq、130nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,以及在另一侧上是25.9nm Ra、20nm Rq和197nm $Z_{\text{最大值}}$,其中,经涂覆的层在 850°C 炉退火之后具有良好的膜质量,没有开裂。在另一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化铝通过以1500转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有133rpm/s加速)涂覆了无掺杂的二氧化硅(沙漠硅NDG-2000),得到一侧上约444nm厚、11nm Ra、8.8nm Rq、79.4nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,以及在另一侧上是22.6nm Ra、17nm Rq和175nm $Z_{\text{最大值}}$,同样地,其中,经涂覆的层在 850°C 炉退火之后具有良好的膜质量,没有开裂。相反地,在另一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化铝通过以4000转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有399rpm/s加速)涂覆了无掺杂的二氧化硅(沙漠硅P210),得到一侧上约946nm厚、5.1nm Ra、6.5nm Rq、48nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,以及在另一侧上是10.8nm Ra、14nm Rq和89nm $Z_{\text{最大值}}$,其中,经涂覆的层在 850°C 炉退火之后具有明显的开裂。

[0473] 在一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化钪稳定化的氧化锆通过以2000转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有1995rpm/s加速)涂覆了无掺杂的二氧化硅(沙漠硅NDG-2000),得到一侧上约258nm厚、5.9nm Ra、4.7nm Rq、92nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,其中,经涂覆的层在 1000°C 炉退火60分钟之后具有良好的膜质量,没有开裂。在另一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化钪稳定化的氧化锆通过以1500转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有133rpm/s加速)涂覆了磷掺杂的二氧化硅(沙漠硅P210),得到一侧上约320nm厚、8.9nm Ra、11.7nm Rq、135nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,同样地,其中,经涂覆的层在 850°C 炉退火30分钟之后具有良好的膜质量,没有开裂。相反地,在另一个例子中,一片 $40\mu\text{m}$ 厚的氧化钪稳定化的氧化锆通过以1500转每分钟(rpm)旋转持续60秒(具有133rpm/s加速)涂覆了无掺杂的二氧化硅(沙漠硅P210),得到一侧上约444nm厚、7.7nm Ra、9.5nm Rq、75nm $Z_{\text{最大值}}$ 的涂层,其中,经涂覆的层在 850°C 炉退火之后具有一些开裂。采用原子力显微镜,在10微米视域上测量样品的表面形貌。例如,图103显示涂覆了纯二氧化硅(沙漠硅NDG-2000)的氧化钪稳定化的氧化锆的电子显微镜图像。硅层厚约250nm。此类层可以改善条带的介电性质,和/或作为阻隔层来防止杂质传输到下方材料/从下方材料传输杂质。例如,如上文所揭示的那样,此类层可以用于LED或者其他电子件和封装,和/或可以施加到烧结条带并卷起来作为条带卷,如本文所揭示的那样。在其他预期实施方式中,层可以是另一种无机材料或者聚合物材料,例如用于不同用途。

[0474] 本公开的方面涉及烧结制品,其包括:(1)第一主表面,(2)与第一主表面相对的第二主表面,和(3)在第一与第二表面之间延伸的主体,其中,主体包括烧结无机材料,其中,主体具有:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,以及其中,宽度是约5mm或更大,厚度是约 $3\mu\text{m}$ 至约1mm,以

及长度是约300cm或更大。这种烧结制品可以是使得无机材料包含具有小于约1mm主界面尺度的界面,其中,界面包括包括化学非均质性和晶体结构非均质性中的任意一种或两种,以及任选地,其中,无机材料包括陶瓷材料或玻璃陶瓷材料,和/或其中,无机材料包括压电材料、热电材料、焦热电材料、可变阻抗材料或者光电材料中的任意一种。在一些此类实施方式中,无机材料包括以下一种:氧化锆、氧化铝、尖晶石、石榴石、锂镧锆氧化物(LLZO)、堇青石、多铝红柱石、钙钛矿、烧绿石、碳化硅、氮化硅、碳化硼、钛酸钠铋、钛酸钡、二硼化钛、硅氧化铝氮化物、氧氮化铝或者反应性的陶瓷化玻璃陶瓷。在上文所述烧结制品的任意一个中,烧结制品可以包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下组成,其中,组成中的至少一种组分在该区域上变化小于约3重量%;和/或其中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下晶体结构:至少一个相,所述至少一个相具有的重量百分比在该区域上变化小于约5个百分点;和/或其中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有变化小于约20%的孔隙度;和/或其中,第一主表面和第二主表面中的一个或两个具有粒状轮廓,包含相对于颗粒之间的边界处的相应表面的凹陷部分是25nm至150 μm 的高度的颗粒;和/或其中,第一主表面和第二主表面中的一个或两个在沿着长度或宽度的1厘米距离上具有100nm至50 μm 的平坦度;和/或其中,第一主表面和第二主表面中的一个或两个包括至少10平方厘米的区域,该区域具有少于100个来自粘附或磨损的尺度大于5 μm 的表面缺陷,例如任选地,其中,第一主表面和第二主表面中另一个包括来自粘附或磨损的尺度大于5 μm 的表面缺陷;和/或还包括沿着宽度尺度的条纹状轮廓,其中,厚度范围是约0.9t至约1.1t,例如其中,条纹状轮廓包括沿着宽度的2个或更多个波动和/或其中,条纹状轮廓包括沿着宽度少于20个波动。

[0475] 本公开的方面涉及烧结制品,其包括:(1)第一主表面,(2)与第一主表面相对的第二主表面,和(3)在第一与第二表面之间延伸的主体,所述主体包括烧结无机材料,其中,主体具有:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,以及其中,(至少)一部分的烧结制品是可平坦化的。在一些此类烧结制品中,当平坦化时,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得),和/或当平坦化时,制品展现出小于或等于制品的杨氏模量的1%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,其中,制品具有约80 μm 的厚度和大于0.03m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);或者其中,制品具有约40 μm 的厚度和大于0.015m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);或者其中,制品具有约20 μm 的厚度和大于0.0075m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,烧结制品的宽度是约5mm或更大,厚度是约3 μm 至约1mm,以及长度是约300cm或更大,和/或烧结制品的可平坦化的部分包括约10cm的长度。在一些此类实施方式中,第一主表面和第二主表面中的一个或两个在沿着长度或宽度的1厘米距离上具有100nm至50 μm 的平坦度。在一些此类实施方式中,无机材料包括陶瓷材

料或者玻璃陶瓷材料;无机材料包括以下任意一种:压电材料、热电材料、焦热电材料、可变阻抗材料或者光电材料;和/或无机材料包括以下一种:氧化锆、氧化铝、尖晶石、石榴石、锂镧锆氧化物(LLZO)、堇青石、多铝红柱石、钙钛矿、烧绿石、碳化硅、氮化硅、碳化硼、钛酸钠铋、钛酸钡、二硼化钛、硅氧化铝氮化物、氧氮化铝或者反应性的陶瓷化玻璃陶瓷。在一些此类实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下组成,其中,组成中的至少一种组分在该区域上变化小于约3重量%;和/或烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下晶体结构:至少一个相,所述至少一个相具有的重量百分比在该区域上变化小于约5个百分点;和/或烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有变化小于约20%的孔隙度;和/或第一主表面和第二主表面中的一个或两个具有粒状轮廓,包含相对于颗粒之间的边界处的相应表面的凹陷部分是25nm至150 μ m的高度的颗粒;和/或第一主表面和第二主表面中的一个或两个在沿着长度或宽度的1厘米距离上具有100nm至50 μ m的平坦度;和/或第一主表面和第二主表面中的一个或两个包括至少10平方厘米的区域,该区域具有少于100个来自粘附或磨损的尺度大于5 μ m的表面缺陷,例如其中,第一主表面和第二主表面中另一个包括来自粘附或磨损的尺度大于5 μ m的表面缺陷;和/或烧结制品还包括沿着宽度尺度的条纹状轮廓,其中,厚度范围是约0.9t至约1.1t,例如其中,条纹状轮廓包括沿着宽度的2个或更多个波动;和/或制品包括鞍形状;和/或制品包括c形状,具有沿着长度的凹形状。

[0476] 本公开的方面涉及卷起来的烧结制品,其包括:(1)直径小于60cm的芯和(2)绕着芯卷绕的连续烧结制品,所述连续烧结制品包括:(2a)第一主表面,(2b)与第一主表面相对的第二主表面,和(2c)在第一与第二表面之间延伸的主体,所述主体包括烧结无机材料,其中,主体具有:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,以及其中,宽度是约5mm或更大,厚度是约3 μ m至约1mm,以及长度是约30cm或更大。在一些此类实施方式中,连续烧结制品布置在中间层支撑材料上,以及连续烧结制品和中间层支撑材料绕着芯卷绕,使得通过中间层支撑材料将每连续圈连续烧结制品相互分隔开,例如其中,中间层支撑材料包括:第一主表面和与第一主表面相对的第二主表面,定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的中间层厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于中间层厚度的第一尺度的中间层宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于中间层支撑材料的中间层厚度和中间层宽度的第二尺度的中间层长度,以及其中,中间层厚度大于烧结制品的厚度,和/或其中,中间层包括的张力大于连续烧结制品上的张力,这是通过测压元件(load cell)测得的,和/或其中,卷起来的制品包括基本恒定的直径和侧壁宽度,和/或其中,芯包括圆周和沿着圆周的芯中心线,其中,连续烧结制品包括沿着长度方向的制品中心线,以及其中,沿着连续烧结制品的长度方向,芯中心线与制品中心线之间的距离是2.5mm或更小,和/或其中,中间层支撑材料是柔性的,和/或其中,中间层宽度大于连续烧结制品的宽度,和/或其中,中间层支撑材料包括聚合物和纸中的任意一种或两种,例如其中,聚合物包括发泡聚合物,例如其中,发泡聚合物是封闭单元。

[0477] 本公开的方面涉及多个烧结制品,每个包括:(1)第一主表面,(2)与第一主表面相对的第二主表面,和(3)在第一与第二表面之间延伸的主体,所述主体包括烧结无机材料,

其中,主体具有:定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,以及其中,所述多个烧结制品中的每一个是可平坦化的。在一些此类实施方式中,当平坦化时,每个制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得),和/或当平坦化时,每个制品展现出小于或等于制品的杨氏模量的1%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,其中,每个制品具有约 $80\mu\text{m}$ 的厚度和大于 0.03m 的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);和/或其中,每个制品具有约 $40\mu\text{m}$ 的厚度和大于 0.015m 的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);和/或其中,制品具有约 $20\mu\text{m}$ 的厚度和大于 0.0075m 的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,所述多个烧结制品的厚度是约 $0.7t$ 至约 $1.3t$;和/或至少50%的烧结制品包括区域和组成,其中,所述组成中的至少一个组分在所述区域上变化小于约3重量%;和/或少50%的烧结制品包括区域和晶体结构,具有至少一个相,所述至少一个相具有的重量百分比在该区域上变化小于约5个百分点;和/或至少50%的烧结制品包括区域和孔隙度,所述孔隙度在该区域上变化小于约20%。

[0478] 本公开的方面涉及用于分离两种材料的分离系统,其中,分离系统包括:连续条带材料源,其包括生坯条带材料和支撑了生坯条带材料的载体网材;真空鼓,其位置靠近连续条带材料源并且构造成从源接收连续材料并传递到剥离器,其中,真空鼓包括多个真空孔从而有助于当连续卷传递到剥离器时,通过分离系统向载体网材施加张力,所述张力大于施加到生坯条带材料的张力;以及剥离器,其用于以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料。在一些此类实施方式中,连续条带材料源包括其上卷绕了连续材料的卷轴或皮带。在一些实施方式中,在再卷绕方向与下游加工方向之间形成大于约 90° 的角度。在至少一些此类实施方式中,(除了生坯条带自身的重量之外)分离系统基本上没有向生坯条带材料施加张力。在至少一些此类实施方式中,施加到载体网材的张力至少是施加到生坯条带材料的张力的2倍那么大。在至少一些此类实施方式中,剥离器包括尖端,其从生坯条带材料分离载体网材,之后以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料。在至少一些此类实施方式中,剥离器包括尖端,其从生坯条带材料分离载体网材的同时,以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料,其中,尖端可以包括约0.05英寸或更小的半径。在至少一些此类实施方式中,分离系统还包括用于烧结生坯条带材料的炉,用于卷绕载体网材的收取卷轴,和/或用于维持载体网材上的张力的负荷控制器。

[0479] 本公开的其他方面包括用于分离两种材料的分离系统,其包括:连续条带材料源,包括布置在载体网材上的生坯条带材料,所述载体网材包括第一张力;位于靠近源的张力隔离器,其构造成当向剥离器传递连续材料时,向载体网材施加大于第一张力的第二张力;以及剥离器,其用于以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引

导生坯条带材料。在至少一些此类实施方式中(上文实施方式中的任意一个或多个中),源包括包含连续材料的卷轴或皮带。在至少一些此类实施方式中,再卷绕方向与下游加工方向形成大于约90度的角度。在至少一些此类实施方式中,第二张力是约2.5磅每线性宽度英寸或更小。在至少一些此类实施方式中,第一张力等于或小于第二张力的约50%。在至少一些此类实施方式中,剥离器包括尖端,其从生坯条带材料分离了载体网材,之后以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;和/或包括尖端,其从生坯条带材料分离了载体网材的同时,以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;其中,此类实施方式中没有、任一个或者两个的尖端包括约0.05英寸或更小的半径。在至少一些此类实施方式中,张力隔离器包括真空鼓,所述真空鼓包括向载体网材施加第二张力的多个真空孔。在至少一些此类实施方式中,分离系统还包括用于烧结生坯条带材料的炉,用于卷绕载体网材的收取卷轴,和/或用于维持载体网材上的张力的负荷控制器。

[0480] 本公开的方面涉及分离两种材料的方法,所述方法包括不一定是如下顺序的以下步骤:(1)将连续材料进料到张力隔离器,所述连续材料包括布置在载体网材上的生坯条带材料;(2)向载体网材施加张力,其大于通过张力隔离器施加到生坯条带材料的张力;以及(3)引导载体网材以再卷绕方向移动,和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料。在至少一些此类实施方式中,方法还包括如下步骤:从生坯条带材料分离了载体网材,之后以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;和/或从生坯条带材料分离了载体网材的同时,以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;例如其中,再卷绕方向和下游加工方向形成大于约90度的角度。在至少一些此类实施方式中,方法还包括基本没有向生坯条带材料施加张力的步骤,例如其中,施加到载体网材的张力至少是施加到生坯条带材料的张力2倍那么大。在至少一些此类实施方式中,方法还包括对生坯条带材料进行至少部分烧结的步骤。在至少一些此类实施方式中,方法还包括将载体网材卷绕到收取卷轴上的步骤。在至少一些此类实施方式中,方法还包括维持载体网材上的张力的步骤。

[0481] 本公开的方面涉及分离两种连续材料的方法,所述方法包括不一定是如下顺序的以下步骤:(1)将连续条带材料进料到张力隔离器,所述连续材料包括支撑在载体网材上的生坯条带材料,以及向载体网材施加第一张力;(2)向载体网材施加大于第一张力的第二张力;以及(3)引导载体网材以再卷绕方向移动,和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料。在至少一些此类实施方式中,方法还包括如下步骤:从生坯条带材料分离了载体网材,之后以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;和/或从生坯条带材料分离了载体网材的同时,以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带材料;例如其中,再卷绕方向和下游加工方向形成大于约90度的角度。在至少一些此类实施方式中,方法还包括施加第一张力的步骤,其包括基本上没有施加张力(即,如本文所揭示的非常小的张力)。在至少一些此类实施方式中,第二张力是约2.5磅每线性宽度英寸或更小。在至少一些此类实施方式中,第一张力等于或小于第二张力的约50%。在至少一些此类实施方式中,方法还包括如下步骤:对生坯条带材料进行至少部分烧结,将载体网材卷绕到收取卷轴上,和/或维持载体网材上的张力。

[0482] 本公开的方面涉及辊-辊条带烧结系统,所述系统包括:(1)条带材料的一段长度的输入辊,所述条带材料包括无机材料的颗粒,输入辊上的条带材料的无机材料具有第一孔隙度;(2)烧结工作站,其包括:(2a)入口,(2b)出口,(2c)入口与出口之间延伸的通道,和(2d)加热器,其将通道加热至大于500摄氏度的温度,其中,烧结工作站的入口、出口和通道位于基本水平平面,使得出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于10度,以及其中,条带材料从输入辊进入烧结工作站的入口,穿过烧结工作站的通道,并离开烧结工作站的出口,并且通道内的热量烧结了条带材料的无机材料;以及(3)收取卷轴,其在条带材料的长度离开烧结工作站之后进行卷绕,其中,收取卷轴上的条带材料的无机材料的第二孔隙度小于第一孔隙度。在至少一些此类实施方式中,出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于1度。在至少一些此类实施方式中,输入辊上的条带材料的宽度大于5mm且长度大于10m。在至少一些此类实施方式中,输入辊上的条带材料的厚度是3微米至1毫米。在至少一些此类实施方式中,条带材料以大于6英寸每分钟的高速移动通过烧结工作站。在至少一些此类实施方式中,输入辊上的条带材料包括:支撑了无机材料的颗粒的有机粘合剂材料,以及系统还包括:(4)位于输入辊与烧结工作站之间的粘合剂去除工作站,所述粘合剂去除工作站包括:(4a)入口,(4b)出口,(4c)入口与出口之间延伸的通道,和(4d)加热器,其将通道加热到200摄氏度至500摄氏度的温度,其中,粘合剂工作站的出口、粘合剂工作站的入口以及粘合剂工作站的通道位于基本水平平面,使得粘合剂工作站的出口与粘合剂工作站的入口之间所限定的角度相对于水平平面小于10度,其中,粘合剂工作站的通道与烧结工作站的通道对齐,使得条带材料在以基本水平方向移动的同时从输入辊进入粘合剂去除工作站的入口,通过粘合剂去除工作站的通道以及离开粘合剂去除工作站的出口并进入烧结工作站的入口,其中,粘合剂去除工作站内的热量使得有机粘合剂材料的至少一部分发生化学变化和/或被去除,之后条带材料进入烧结工作站。在至少一些此类实施方式中,烧结工作站的加热器包括至少两个独立控制的加热元件,加热元件沿着烧结工作站的通道长度产生温度分布,其沿着通道以从入口朝向出口的方向增加;其中,在至少一些此类实施方式中,温度分布的形状使得在烧结过程中,条带材料的边缘处的应力保持低于边缘应力阈值,以及使得涂在烧结过程中,条带材料的中心线处的应力保持低于中心线应力阈值,其中,边缘应力阈值和中心线应力阈值分别定义为高于该应力阈值条带材料就会在边缘和中心线处发生大于1mm的离面变形的那些应力,例如其中,边缘应力阈值小于300MPa以及中心线应力阈值小于100MPa。在至少一些此类实施方式中,烧结工作站的通道长至少1m。在至少一些此类实施方式中,烧结工作站包括:(2d-i)第一烧结炉,其限定了从烧结工作站的入口延伸到第一烧结炉的出口开口的烧结工作站通道的第一部分;(2d-ii)第二烧结炉,其限定了从第二烧结炉的入口开口延伸到烧结工作站的出口的烧结工作站通道的第二部分;和(2e)位于第一烧结炉与第二烧结炉之间的张力控制系统,所述张力控制系统帮助隔离了第一与第二烧结炉之间的张力,其中,在第二烧结炉内的条带材料中的张力大于在第一烧结炉内的条带材料中的张力。在至少一些此类实施方式中,烧结工作站包括:(2f)面朝上通道表面,其限定了通道的下表面,和(2g)面朝下通道表面,其限定了通道的上表面,其中,当条带材料从烧结工作站的入口移动到出口时,条带材料的下表面与面朝上表面接触并沿其滑动,其中,面朝下通道表面布置成靠近条带材料的上表面,使得条带材料的上表面与面朝下通道表面之间的间隙小于0.5英寸,其中,在烧结工作站的入口与出口之间的方向上测得至少

一部分的面朝上通道表面是基本水平的,使得该部分的面朝上通道表面相对于水平平面形成的角度小于3度。在至少一些此类实施方式中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物中的至少一种。

[0483] 本公开的方面包括制造炉,其包括:(1)具有上游面和下游面的外壳;(2)形成在上游面中的入口开口;(3)限定在下游面中的出口开口;(4)位于入口开口与出口开口之间的面朝上表面;(5)位于入口开口与出口开口之间的面朝下平坦表面;(6)加热通道,其在入口开口与出口开口之间延伸并且限定在面朝上表面与面朝下表面之间;(7)条带的连续长度,其延伸进入入口开口,延伸通过加热通道,和延伸离开出口开口,所述条带的连续长度包括:(7a)无机材料的颗粒,(7b)左边缘,其延伸通过加热通道,整个距离在入口开口与出口开口之间,(7c)右边缘,其延伸通过加热通道,整个距离在入口开口与出口开口之间,和(7d)平行于左边缘和右边缘并且在它们之间的中心线;和(8)多个独立控制的加热元件,它们向加热通道传递热量,沿着加热通道的长度产生温度分布,所述温度分布具有大于500摄氏度的温度,从而当条带移动通过加热通道时,导致条带的无机材料的收缩,其中,温度分布沿着加热通道的至少一部分长度逐渐增加,从而在收缩过程中,沿着加热通道的整个长度,条带内的应力在左边缘和右边缘保持低于边缘应力阈值,或者沿着加热通道的整个长度,在中心线测得的条带材料内的应力保持低于中心线应力阈值。在至少一些此类实施方式中,边缘应力阈值小于100MPa,以及中心线应力阈值小于100MPa。在至少一些此类实施方式中,条带的连续长度具有大于5mm的平均宽度。在至少一些实施方式中,入口开口和出口开口在垂直方向上相互对齐,从而沿着面朝上表面布置的直线相对于水平平面形成的角度小于10度。在至少一些此类实施方式中,条带的连续长度以从入口到出口的方向移动,以及条带的下表面相对于面朝上表面移动,例如其中,条带的下表面与面朝上表面接触并且相对于面朝上表面滑动。在至少一些此类实施方式中,温度分布包括具有第一平均斜率的第一段、具有第二平均斜率的第二段和具有第三平均斜率的第三段,其中,第一平均斜率大于第二平均斜率,以及其中,第一和第二平均斜率是正斜率而第三平均斜率是负斜率,例如其中,第一、第二和第三段相互直接相邻并且是数字顺序,以及大部分或者整个温度分布;例如,在至少一些此类实施方式中,第二段具有大于500摄氏度的最小温度和小于3200摄氏度的最大温度,并且在至少50英寸的长度上从最小温度延伸到最大温度。在至少一些此类实施方式中,加热通道是窄的,从而沿其长度的横截面,面朝上表面与面朝下表面之间的最大垂直距离小于1英寸。在至少一些此类实施方式中,加热通道至少分成第一加热段和第二加热段,其中,张力控制系统位于第一加热段与第二加热段之间,其中,张力控制系统至少部分隔离了条带中的张力,使得在第二加热段内的条带材料中的张力大于第一加热段内的条带材料中的张力。在至少一些此类实施方式中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物中的至少一种。

[0484] 本公开的方面涉及用于形成烧结条带材料卷的工艺,其包括不一定是如下顺序的以下步骤:(1)从输入卷轴解绕条带,所述条带包括无机材料的颗粒以及大于5mm的宽度;(2)使得条带的解绕长度移动通过加热工作站;(3)在加热工作站内,将条带加热到高于500摄氏度的温度,从而当其移动通过加热工作站时,条带的无机材料发生烧结;以及(4)在加热和烧结之后,将条带卷绕到收取卷轴上。在至少一些此类实施方式中,在加热过程中,条带材料保持基本水平位置。在至少一些此类实施方式中,输入卷轴上的条带材料还包括支

撑了无机材料的颗粒的有机粘合剂材料,所述工艺还包括将条带材料加热到200摄氏度至500摄氏度的温度,从而在将条带材料加热到高于500摄氏度的温度的步骤之前去除粘合剂材料。在至少一些此类实施方式中,条带材料的宽度大于10mm且条带材料的长度大于10m。在至少一些此类实施方式中,条带材料以至少6英寸每分钟的速度解绕。在至少一些此类实施方式中,无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物中的至少一种。

[0485] 本公开的方面涉及制造系统,其包括条带前行通过制造系统,所述条带包括无机材料的颗粒被有粘合剂所限定的第一部分;以及制造系统的工作站,其接收条带的所述第一部分和通过如下方式将条带准备用于烧结:使得有机粘合剂发生化学变化和/或从条带的所述第一部分去除有机粘合剂,留下无机材料的颗粒,以形成条带的第二部分,从而至少部分将条带准备用于烧结。在至少一些此类实施方式中,在一瞬间,条带同时延伸达到工作站、延伸通过工作站和从工作站延伸离开,从而在这一瞬间,条带包括连续地连接到所述第二部分的所述第一部分。在至少一些此类实施方式中,工作站从条带的所述第一部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂(以重量而言),而没有使得无机材料的颗粒发生明显烧结。在至少一些此类实施方式中,工作站包括主动加热器,从而当条带与工作站接触时从条带的所述第一部分烧焦或燃烧了至少大部分的有机粘合剂以形成条带的所述第二部分,例如其中,主动加热器包括不同温度的加热区,例如其中,随着条带前行通过工作站,条带接收到的热能速率增加。在至少一些此类实施方式中,工作站是第一工作站,以及制造系统还包括第二工作站,其中,第二工作站至少部分烧结了条带的所述第二部分的无机材料以形成条带的第三部分,例如其中,在一瞬间,条带包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的所述第一部分,和/或例如其中,第一工作站靠近第二工作站,使得第一与第二工作站之间的距离小于10m,从而减轻了条带的所述第二部分的热冲击。在至少一些此类实施方式中,当条带前行时,条带的所述第二部分处于长度方向上的正张力,例如其中,在条带的所述第二部分中,长度方向上的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面。在至少一些此类实施方式中,随着条带前行通过工作站,制造系统在条带上吹送和/或抽吸气体,例如其中,工作站对条带进行加热,加热的温度高于没有在条带上吹送和/或抽吸气体的情况下有机粘合剂会点燃的温度,从而有机粘合剂烧焦或燃烧但是条带没有着火,和/或例如其中,随着条带前行通过工作站,在条带上吹送和/或抽吸的气体流动至少在条带的所述第二部分是层状的。在至少一些此类实施方式中,条带水平地前行通过工作站,以及在至少一些此类实施方式中,当条带前行通过工作站时,条带受到气体轴承和/或下方表面的直接支撑并且相对于该表面移动。在至少一些此类实施方式中,条带的所述第一部分比所述第二部分明显更可弯曲,使得所述第一部分的不发生碎裂的情况下的最小弯曲半径小于第二部分的一半。

[0486] 本技术的方面涉及制备用于烧结的生坯条带的炉,所述炉包括限定了通道的壁,所述通道具有在通道的相对端上的入口和出口开口,其中,通道在入口开口与出口开口之间具有至少5cm的长度,以及其中,出口开口是窄且拉长的,具有高度和垂直于高度的宽度,其中,高度小于宽度的1/5,以及其中,高度小于2cm;以及炉还包括向通道主动提供热能的加热器,其中,加热器达到至少200°C的温度。在至少一些此类实施方式中,炉还包括气体激发器,其吹送和/或抽吸气体通过通道,例如其中,气体激发器传递至少1升气体/分钟通过通道。在至少一些此类实施方式中,通道是水平取向的,如上文所述。在至少一些此类实施

方式中,加热器包括热区,其沿着通道从入口朝向出口的距离温度增加。

[0487] 本技术的方面涉及条带的加工方法,其包括如下步骤:(1)使得条带前行通过制造系统,所述条带包括具有被有机粘合剂限定的无机材料的颗粒的第一部分;和(2)通过使得有机粘合剂发生化学变化和/或从条带的所述第一部分去除有机粘合剂,留下无机材料的颗粒,在制造系统的工作站形成条带的第二部分将条带制备用于烧结。在至少一些此类实施方式中,在一瞬间,条带延伸达到工作站、延伸通过工作站和从工作站延伸离开,从而在这一瞬间,条带包括连续地连接到所述第二部分的所述第一部分。在至少一些此类实施方式中,制备条带用于烧结的步骤还包括从条带的所述第一部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂,而没有使得无机材料的颗粒发生(明显)烧结。在至少一些此类实施方式中,条带的所述第一部分比所述第二部分明显更可弯曲,使得所述第一部分的不发生碎裂的情况下的最小弯曲半径小于第二部分的一半。在至少一些此类实施方式中,制造系统的工作站是第一工作站,以及加工方法还包括如下步骤:在第二工作站接收条带的所述第二部分,以及在第二工作站对条带的所述第二部分的无机材料进行至少部分烧结以形成条带的第三部分,例如在至少一些此类实施方式中,在一瞬间,条带包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的所述第一部分。在至少一些此类实施方式中,工艺还包括如下步骤:当条带前行时,对条带的所述第二部分进行正向拉伸,例如其中,正向拉伸步骤使得条带的所述第二部分中的长度方向上的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面。在至少一些此类实施方式中,工艺还包括当条带前行通过工作站时,在条带上吹送和/或抽吸气体的步骤。在至少一些此类实施方式中,条带前行的步骤还包括使得条带水平前行通过工作站。在至少一些此类实施方式中,工艺还包括如下步骤:通过气体轴承和/或下方表面直接支撑条带,并且条带相对于该表面移动。

[0488] 本公开的方面涉及一种封装,所述封装包括:基材;烧结制品,其包括在第一主表面与第二主表面之间延伸的主体;所述主体包括烧结无机材料,定义为第一主表面与第二主表面之间的距离的厚度(t),定义为第一或第二表面中的一个的垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一或第二表面中的一个同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,以及烧结制品直接或间接接合到基材。在一些此类实施方式中,主体宽度是约5mm或更大,主体厚度是约 $3\mu\text{m}$ 至约1mm,以及主体长度是约300cm或更大。在一些此类实施方式中,一部分的烧结制品是可平坦化的,例如其中,当平坦化时,烧结制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得),和/或例如其中,当平坦化时,烧结制品展现出小于或等于制品的杨氏模量的1%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,烧结制品具有约 $80\mu\text{m}$ 的厚度和大于0.03m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);或者,烧结制品具有约 $40\mu\text{m}$ 的厚度和大于0.015m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得);或者,烧结制品具有约 $20\mu\text{m}$ 的厚度和大于0.0075m的弯曲半径,制品展现出小于或等于制品的(通过2点弯曲强度测得的)弯曲强度的25%的最大面内应力(应力的绝对值,通过薄板弯曲的弯曲方程测得)。在一些此类实施方式中,烧结制品的可平坦化的一部分包括约10cm的长度。在一些此类实施方式中,烧结制品

的第一主表面和第二主表面中的一个或两个在沿着长度或宽度的1厘米距离上具有100纳米至50微米的平坦度。在一些此类实施方式中,烧结无机材料包括主界面尺度小于约1mm的界面,其中,界面包括化学不均匀性和晶体结构不均匀性中的任意一种或两种。在一些此类实施方式中,烧结无机材料包括陶瓷材料或者玻璃陶瓷材料。在一些此类实施方式中,烧结无机材料包括以下任意一种:压电材料、热点材料、焦热电材料、可变电阻材料或者光电材料。在一些此类实施方式中,烧结无机材料包括以下一种:氧化锆、氧化铝、氧化钇稳定化的氧化锆(YSZ)、尖晶石、石榴石、锂镧锆氧化物(LLZO)、堇青石、多铝红柱石、钙钛矿、烧绿石、碳化硅、氮化硅、碳化硼、钛酸钠铋、钛酸钡、二硼化钛、硅氧化铝氮化物、氧氮化铝或者反应性的陶瓷化玻璃陶瓷。在一些此类实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下组成,其中,组成的至少一种组分在该区域上变化小于约3重量%。在一些此类实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其具有如下晶体结构:在该区域上,至少一个相的重量%变化小于约5个百分点。在一些此类实施方式中,烧结制品包括沿着长度的至少10平方厘米的区域,其孔隙度变化小于约20%。在一些此类实施方式中,烧结制品的第一主表面和第二主表面中的所述一个或两个具有颗粒状分布,其包括相对于颗粒之间的边界处的相应表面的凹陷部分是25nm至150 μm 的高度的颗粒。在一些此类实施方式中,烧结制品的第一主表面和第二主表面中的所述一个或两个在沿着长度或宽度的1厘米距离上具有100nm至50 μm 的平坦度。在一些此类实施方式中,烧结制品的第一主表面和第二主表面中的所述一个或两个包括具有至少10平方厘米的区域,其具有少于100个来自粘附或者磨损的尺度大于5 μm 的表面缺陷。在一些此类实施方式中,烧结制品的第一主表面和第二主表面中的另一个包括来自粘附或磨损的尺度大于5 μm 的表面缺陷,例如这是由于烧结过程中沿着炉表面滑动导致的。在一些此类实施方式中,基材包括导电金属。在一些此类实施方式中,基材包括铝、铜或其组合。在一些此类实施方式中,基材包括柔性聚合物材料。在一些此类实施方式中,基材包括聚酰亚胺。在一些此类实施方式中,直接或间接接合到基材的烧结制品绕着芯卷绕至少一次,所述芯具有小于60cm的直径。在一些此类实施方式中,封装还包括接合了烧结制品与基材的中间层,例如其中,中间层的厚度小于40 μm 和/或其中,基材包括与中间层接触的凹槽。在一些此类实施方式中,封装还包括在烧结制品的第一主表面和第二主表面中的一个或两个的至少一部分上的基于金属的层,例如其中,基于金属的层包括铜、镍、金、银、金、黄铜、铅、锡或其组合,和/或其中,基于金属的层和基材接合到烧结制品的同一主表面,和/或其中,基于金属的层通过基材中的孔隙接合到烧结制品。在一些此类实施方式中,封装还包括电连接到基于金属的层的半导体器件,例如其中,从半导体器件上的LED发出的光穿透烧结制品的主体厚度,和/或其中,烧结制品具有大于8W/m \cdot K的热导率。

[0489] 本公开的其他方面涉及制造刚刚所述的一些或全部封装的方法,该方法包括将基材直接或间接接合到烧结制品的第一或第二主表面的步骤。在一些此类实施方式中,基材包括柔性聚合物材料。在一些此类实施方式中,基材包括导电金属。在一些此类实施方式中,方法还包括向基材和烧结制品中的一个或两个施加前体中间层,所述前体中间层接合了基材和烧结制品。在一些此类实施方式中,方法还包括使得临时粘合剂热失活,以从烧结制品分离基材。在一些此类实施方式中,方法还包括在烧结制品的第一主表面和第二主表面中的一个或两个的至少一部分上粘结基于金属的层,以及方法还包括将半导体器件电连

接到基于金属的层。

[0490] 本公开的方面涉及用于形成烧结条带材料的工艺,其包括以下步骤:(1)朝向加热工作站移动条带,所述条带包括无机材料的颗粒;(2)将穿线材料的第一段连接到条带的前段;(3)通过向落在加热工作站外的穿线材料的第二段施加作用力,以牵拉穿线材料的第一段和条带的前段通过加热工作站;和(4)将加热工作站内的条带的至少一部分加热到高于500摄氏度的温度,从而当其移动通过加热工作站时,烧结了条带的无机材料。在一些此类实施方式中,加热工作站具有入口和开口,以及工艺还包括如下步骤:将穿线材料放置成使得穿线材料延伸通过加热工作站,穿线材料的第一段位于入口的上游,以及穿线材料的第二段位于出口的下游,其中,在该放置布置之后进行连接步骤。在一些此类实施方式中,穿线材料是不同于条带的无机材料的材料的拉长条带,例如其中,穿线材料与无机材料之间的差异是以下至少一种:不同的材料类型和不同的烧结度,和/或其中,条带的前段与穿线材料的第一段重叠从而使得条带的下表面接触穿线材料的上表面。在一些此类实施方式中,连接步骤包括通过粘合剂材料将穿线材料粘结到条带,例如其中,穿线材料的热膨胀系数是条带的无机材料的热膨胀系数的正负50%内并且是粘合剂材料的热膨胀系数的正负50%内,和/或其中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料与合成矿物中的至少一种,其中,粘合剂材料是含粘合剂材料的陶瓷,以及其中,穿线材料是烧结陶瓷材料和金属材料中的至少一种。在一些此类实施方式中,条带朝向加热工作站移动的步骤包括从输入卷轴解绕条带,其中,穿线材料的第二段连接到收取卷轴,以及通过收取卷轴的转动产生作用力。在一些此类实施方式中,工艺还包括以下步骤:在从输入卷轴解绕之后,使得条带连续地移动通过加热工作站,形成一段长度的条带的烧结无机材料;和另一个步骤:在加热和烧结之后,将条带卷绕到收取卷轴上,例如其中,在加热过程中,条带保持基本水平位置,例如其中,输入卷轴上的条带还包括支撑了无机材料的颗粒的有机粘合剂材料,以及工艺还包括将条带加热到200摄氏度至500摄氏度的温度,从而在将条带加热到高于500摄氏度温度的步骤之前去除粘合剂材料。

[0491] 本公开的方面涉及形成烧结条带材料卷的工艺,其包括以下步骤:(1)从输入卷轴解绕条带,所述条带包括无机材料的颗粒;(2)以从加热工作站的出口朝向加热工作站的入口的方向移动穿线材料通过加热工作站的通道,使得穿线材料的第一段从加热工作站的入口延伸出来;(3)将穿线材料的第一段连接到条带;(4)将穿线材料的第二段连接到位于加热工作站的出口下游的收取卷轴;(5)转动收取卷轴从而通过收取卷轴向穿线材料施加张力,进而施加到条带,牵拉条带通过加热工作站;(6)在加热工作站内,将至少一部分的条带加热到高于500摄氏度的温度,使得当移动通过加热工作站时,烧结了条带的无机材料;和(7)在加热和烧结之后将条带卷绕到收取卷轴上。在一些此类实施方式中,具有以下至少一种情况:(i)穿线材料与条带的无机材料是相互不同的;和(ii)穿线材料的烧结度大于输入卷轴上的条带的无机材料的烧结度。在一些此类实施方式中,条带的前段与穿线材料的第一段重叠,使得条带的下表面接触穿线材料的上表面,以及连接步骤包括通过粘合剂材料将穿线材料与条带粘结。

[0492] 本技术的方面涉及辊-辊条带烧结系统,其包括:(1)包含无机材料颗粒的条带材料的一段长度的输入辊,在输入辊上的条带材料的无机材料具有第一孔隙度;(2)烧结工作站,其包括(2a)入口,(2b)出口,(2c)在入口与出口之间延伸的通道,和(2d)加热器,其将通

道加热到大于500摄氏度的温度,其中,条带材料从输入辊朝向烧结工作站的入口延伸,其中,通道内的热量导致条带材料的无机材料发生烧结;(3)在所述条带材料的长度从烧结工作站离开之后进行卷绕的收取卷轴;和(4)穿线材料的一段长度,其延伸通过烧结工作站的出口并从入口延伸离开,其中,在烧结工作站的入口之前,穿线材料的第一端部区段连接到条带材料的前段,以及穿线材料的第二端部区段绕着收取卷轴卷绕,从而通过收取卷轴的卷绕施加到穿线材料的张力被施加到条带材料。在一些此类实施方式中,具有以下至少一种情况:(i)穿线材料与条带材料的无机材料是相互不同的;和(ii)穿线材料的烧结度大于输入卷轴上的条带的无机材料的烧结度。在一些此类实施方式中,条带材料的前段与穿线材料的第一段重叠,使得条带材料的下表面接触穿线材料的上表面,以及通过粘合剂材料形成的粘结将穿线材料连接到条带材料,例如其中,无机材料是多晶陶瓷材料与合成矿物中的至少一种,其中,粘合剂材料是陶瓷粘合剂材料,以及其中,穿线材料是烧结陶瓷材料和金属材料中的至少一种。在一些此类实施方式中,烧结工作站的出口、入口和通道位于基本水平的平面,使得出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于10度。

[0493] 本公开的方面涉及形成烧结条带材料的工艺,其包括以下步骤:(1)从输入卷轴解绕条带,所述条带包括无机材料的颗粒,其中,输入卷轴上的条带具有1微米至1毫米的平均厚度;(2)使得解绕的条带长度沿着路径移动通过加热工作站,所述路径具有第一弯曲段,使得条带被弯曲成0.01m至13000m的曲率半径;(3)当解绕的条带长度被弯曲成具有曲率半径时,在加热工作站内将条带加热到高于500摄氏度的温度,其中,当移动通过加热工作站时,烧结了条带的无机材料;和(4)在加热和烧结之后,将条带卷绕到收取卷轴上。在预期实施方式中,此类工艺可以更为宽泛,并且可以不包括解绕和/或卷绕步骤。在一些此类实施方式中,加热工作站包括下表面和上表面,它们限定了在加热工作站的入口与开口之间延伸的通道,其中,下表面包括在入口与出口之间以纵向方向延伸的凸弯曲表面,其中,凸弯曲表面限定了路径的第一弯曲段。在一些此类实施方式中,上表面包括与下表面的凸弯曲表面匹配的凹弯曲表面,使得通道的高度沿着通道的长度的至少一部分保持恒定。在一些此类实施方式中,凸弯曲表面是气体轴承的上表面,以及气体轴承向通道传递加压气体从而当条带移动通过加热工作站时,在凸弯曲表面上支撑条带。在一些此类实施方式中,凸弯曲表面是连续弯曲表面,延伸了入口与出口之间的整个纵向长度,其中,凸弯曲表面的最大提升是1mm至10cm。在一些此类实施方式中,穿过加热工作站的路径具有曲率半径是0.01m至13000m的第二弯曲段,其中,当解绕的条带长度弯曲至第二弯曲段的曲率半径时,在加热工作站内将条带加热到高于500摄氏度的温度,例如其中,当条带穿越第一弯曲段时,将条带加热到第一温度,以及当条带穿越第二弯曲段时,将条带加热到不同于第一温度的第二温度。在一些此类实施方式中,路径的第一弯曲段由自由回路区段所限定,其中,在重力作用下,条带悬在一对支撑体之间,从而在条带中形成曲率半径。在一些此类实施方式中,加热工作站具有位于其间的限定了路径的第一弯曲段的凸弯曲表面,以及工艺还包括向条带施加张力的步骤,使得条带弯曲成符合凸弯曲表面,例如其中,凸弯曲表面是心轴和辊中的至少一个的外表面。在一些此类实施方式中,条带移动通过加热工作站的速度是1英寸条带长度至100英寸条带长度每分钟。在一些此类实施方式中,以纵向方向向条带施加张力,其中,条带具有宽度,并且张力是至少0.1克作用力每线性英寸条带宽度。在一些此类实施方式中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物中的至少一种。

[0494] 本公开的方面涉及用于形成烧结条带材料的工艺,其包括以下步骤:(1)条带的毗连长度移动通过加热工作站,使得条带的毗连长度的第一部分位于加热工作站入口的上游,条带的毗连长度的第二部分位于加热工作站出口的下游,以及条带的毗连长度的第三部分位于第一部分和第二部分之间,并且条带的毗连长度包括无机材料的颗粒;(2)在加热工作站内,将条带的毗连长度的第三部分加热到高于500摄氏度的温度,从而在加热工作站内烧结了无机材料;和(3)当在加热工作站内处于高于500摄氏度的温度的时候,使得条带的毗连长度的第三部分弯曲成0.01m至13000m的曲率半径。在至少一些此类实施方式中,弯曲包括向条带的毗连长度施加纵向方向的作用力,使得第三部分绕着位于加热工作站内的弯曲表面弯曲。在至少一些实施方式中,从输入卷轴解绕条带的毗连长度,条带的毗连长度连续且依次移动通过加热工作站,从而当移动通过加热工作站的时候,条带的整个毗连长度经受弯曲成0.01m至13000m的曲率半径,以及其中,在弯曲和加热之后,条带的毗连长度卷绕到收取卷轴上。

[0495] 本公开的方面涉及辊-辊条带烧结系统,其包括:(1)包含无机材料颗粒的条带材料的一段长度的输入辊,在输入辊上的条带材料的无机材料具有第一孔隙度;(2)烧结工作站,其包括(2a)入口,(2b)出口,(2c)在入口与出口之间延伸的通道,和(2d)加热器,其将通道加热到大于500摄氏度的温度,其中,条带材料从输入辊进入烧结工作站的入口,通过烧结工作站的通道并离开烧结工作站的出口,并且通道内的热量导致条带材料的无机材料发生烧结;(3)位于烧结工作站内的弯曲系统,其诱发了当条带材料通过加热工作站时的沿着条带材料的纵向轴的曲率半径,其中,所述曲率半径是0.01m至13000m;和(4)收取卷轴,其在条带材料的长度离开烧结工作站之后进行卷绕,其中,收取卷轴上的条带材料的无机材料具有大于第一孔隙度的第二孔隙度。在一些此类实施方式中,出口和入口位于基本水平平面,从而出口与入口之间所限定的角度相对于水平平面小于10度,其中,弯曲系统包括位于沿着入口与出口之间的路径的凸弯曲表面,其中,当条带移动通过加热工作站时,条带绕着凸弯曲表面弯曲,其中,凸弯曲表面限定了曲率半径并且绕着平行于条带材料的宽度轴的轴弯曲。在一些此类实施方式中,凸弯曲表面是心轴和辊中的至少一个的外表面,和/或凸弯曲表面是限定了烧结工作站通道的烧结工作站的下表面,例如其中,凸弯曲表面形成延伸了通道的整个长度从烧结工作站的入口到出口的整个长度的连续弯曲。在一些此类实施方式中,凸弯曲表面是气体轴承的上表面,所述气体轴承向通道传递气体,从而在没有接触凸弯曲表面的情况下在通道内支撑条带。在其他此类实施方式中,弯曲系统包括位于烧结工作站内的一对支撑结构,其中,支撑结构相互间隔开形成间隙,以及由于重力作用,条带在支撑结构之间下垂形成曲率半径。

[0496] 本公开的方面涉及辊-辊条带烧结系统,其包括:(1)条带材料的一段长度的输入辊,所述条带材料包括无机材料的颗粒,输入辊上的条带材料的无机材料具有第一孔隙度;(2)烧结工作站,其包括(2a)入口,(2b)出口,(2c)入口与出口之间延伸的通道,其具有纵向长度L,其中,通道的下表面由连续弯曲的表面所限定,所述连续弯曲的表面以纵向方向L延伸并且具有曲率半径R和最大提升H,其中, $R=H+(L^2)/H$,其中, $0.1\text{mm}<H<100\text{mm}$ 且 $0.1\text{m}<L<100\text{m}$;(3)加热器,其将通道加热到大于500摄氏度的温度,其中,条带材料从输入辊进入烧结工作站的入口,通过烧结工作站的通道并离开烧结工作站的出口,以及通道内的热量导致条带材料的无机材料发生烧结;和(4)收取卷轴,其在条带材料的长度离开烧结工作站之

后进行卷绕,其中,收取卷轴上的条带材料的无机材料的第二孔隙度小于第一孔隙度。

[0497] 本公开的一些方面涉及条带分离系统,其用于通过使得条带的部分相互分开来进行烧结准备,例如,如上文所揭示和关于图3、4、6、8所述。更具体来说,条带分离系统包括条带材料源(例如,预先制造的辊、预先制造的长条、在线式生坯条带制造),其包括生坯条带和支撑了生坯条带的载体网材(例如,聚合物基材)。生坯条带包括粘合剂(例如,如上文所揭示的有机粘合剂,并且还可以包括无机粘合剂)中的无机材料的颗粒。条带分离系统还包括剥离器(参见图8)和真空鼓,所述剥离器用于以重绕方向引导载体网材和以不同于重绕方向的下游加工方向引导生坯条带,所述真空鼓放置和构造成从源接收条带材料并将条带材料传输到剥离器。真空鼓包括孔,用于向载体网材提供抽气以帮助拉伸载体网材。例如,真空鼓的抽气向条带施加了超过重力和摩擦力的吸力。在替代实施方式中,可以使用其他吸力来源,例如,作用在磁性载体网材上的磁力,静电力等,其中,真空鼓可以更宽泛地表征为吸力鼓。根据示例性实施方式,当从真空鼓传送条带到剥离器时,载体网材中的张力(单位是作用力每横截面面积)大于生坯条带中的张力,从而减轻了从载体网材分离生坯条带期间的生坯条带的变形。载体网材承受了用于移动和控制条带的作用力的冲击。类似地,在去除了载体网材的情况下,剥离器起到保护生坯条带的形状的作用,这进而有助于以几何形貌一致性而言特别高质量的烧结制品。

[0498] 本公开的其他方面涉及加工条带用于烧结准备的系统,例如,如图9、10和12所示和所述。系统包括:条带,所述条带包括条带的生坯部分,所述生坯部分具有有机粘合剂中的无机材料;以及粘合剂烧除工作站,所述粘合剂烧除工作站包括主动加热器。带材前行通过粘合剂烧除工作站,从而粘合剂烧除工作站接收带材的生坯部分,并且当带材的生坯部分与来自加热器的热量接触时,粘合剂烧除工作站使得有机粘合剂烧焦或者燃烧,从而形成准备用于对带材的无机材料进行烧结的带材的第二部分。在一些实施方式中,在一瞬间,带材同时地延伸到粘合剂烧除工作站、延伸通过粘合剂烧除工作站和从粘合剂烧除工作站延伸出来,从而在一瞬间,带材包括连续地连接到所述第二部分的生坯部分,例如,其中,粘合剂烧除工作站从带材的生坯部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂(以重量计),而没有使得无机材料的颗粒发生明显烧结。由于去除或烧焦了有机粘合剂的条带所感知到的弱度以及此类加工过程中条带的相关尺寸变化,此类系统对于本领域技术人员而言可能是特别出乎意料的。在一些实施方式中,用于烧结准备的条带加工系统还包括超低张力浮动辊,其包括轻量化低惯性辊对带材进行方向改变而没有施加明显的张力,使得在带材的所述第二部分中的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面,从而降低了带材的所述第二部分发生破裂的可能性并且有助于带材的长的连续长度进行烧结。在一些实施方式中,当条带前行通过粘合剂烧除工作站时,用于烧结准备的条带加工系统在条带上吹送和/或抽吸气体,以及粘合剂烧除工作站对条带进行加热,加热的温度高于没有在条带上吹送和/或抽吸气体的情况下有机粘合剂会点燃的温度,从而有机粘合剂烧焦或燃烧但是条带没有着火。

[0499] 本公开的额外方面涉及生产线,其包括上述系统用于加工带材,其中,粘合剂烧除工作站是第一工作站,以及生产线还包括与第一工作站间隔开的第二工作站。第二工作站可以与第一工作站间隔开(如图12所示),和/或可以具有共用外壳并可由于中间通风系统间隔开,例如所述中间通风系统控制了空气相对于这两个工作站的流动。第二工作站至少部分地烧结了带材的所述第二部分的无机材料以形成带材的第三部分,其中,在一瞬间,带

材包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的生坯部分。在一些实施方式中,带材的所述第三部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在所述第三部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半,以及生坯部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在生坯部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半。在其他实施方式中,条带或者其他制品可以不包括三个此类不同的部分,例如,如果采用烧结系统对较短长度的制品进行加工的话。生产线还可以包括上文所述的带材分离系统,例如具有剥离器和真空鼓。

[0500] 本公开的一些方面涉及烧结系统,所述烧结系统包括包含无机材料颗粒的条带材料和烧结工作站,例如,如上文关于图3所述。烧结工作站包括入口、出口以及在入口和出口之间延伸的通道。在一瞬间,条带材料延伸进入烧结工作站的入口、延伸通过通道和延伸离开出口。通道内的热量烧结了无机材料,从而无机材料在入口处具有第一孔隙度以及在出口处具有小于第一孔隙度的第二孔隙度,例如小了至少10体积%。此外,其中,当条带材料通过烧结工作站的通道时进行正向拉伸,从而减轻了翘曲,例如通过经由低张力浮动辊施加的张力,通过卷轴卷绕/解绕,具有方向的空气轴承,辊速度的变化,或者系统的其他组件向条带材料施加超过重力和摩擦力的正向张力。在一些实施方式中,条带材料移动通过烧结工作站的速度至少是1英寸每分钟,例如,至少10、至少20、至少40英寸每分钟。对于不同于本文所揭示的长条带的离散制品,制品可以在烧结工作站内停止或停留,或者可以以不同速度移动。在一些实施方式中,通过至少两个独立控制的加热元件来加热烧结工作站的通道,其中,加热元件产生温度分布,其中,通道的温度沿着通道的长度以从烧结工作站的入口朝向出口的方向增加,以及其中,通道中的烧结温度超过800°C(参见例如图19和上文相关讨论)。在一些实施方式中,烧结系统还包括位置是沿着烧结工作站的通道的弯曲表面(参见例如图58和相关讨论),其中,当条带材料移动通过烧结工作站时,条带材料绕着弯曲表面相对于条带材料的宽度方向轴弯曲,从而影响了条带材料的形状,例如使得条带材料平坦化和/或防止鼓起或其其他变形(参见例如图1)。在一些实施方式中,烧结工作站的出口和入口位于基本水平的平面,使得烧结工作站的出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于10度,从而至少部分控制了气体相对于通道的流动。申请人发现,作为其替代或补充,可以通过通风孔和风扇和/或通过将条带限制在窄空间内,来控制气体流动。例如,在一些此类实施方式中,烧结工作站还包括限定了通道的下表面的面朝上通道表面和限定了通道的上表面的面朝下通道表面,其中,面朝下通道表面放置成靠近条带材料的上表面,使得条带材料的上表面与面朝下通道表面之间的间隙小于0.5英寸,从而至少部分控制了通道内的气体流动。条带材料可以是特别宽、长且薄的,宽度大于5毫米,长度大于30厘米,以及厚度是3微米至1毫米,并且条带的无机材料可以是多晶陶瓷材料和合成矿物质中的至少一种。在其他实施方式中,条带或者其他制品可以更窄、更短和/或更厚,但是出于烧结时间/能源成本而言烧结可能是无效的,条带可能没有本文所揭示的那样辊制和/或平坦化等。

[0501] 本公开的其他方面涉及陶瓷条带的制造工艺,该工艺包括如下步骤:通过将多晶陶瓷的颗粒暴露于热源以诱发颗粒之间的烧结,将包含多晶陶瓷的条带烧结至多晶陶瓷的孔隙度小于20体积%。条带是特别薄的,使得条带的厚度小于500 μm ,从而有助于经由热渗透进行快速烧结。此外,条带至少5mm宽且至少300cm长。在一些实施方式中,工艺还包括在烧结过程中,对条带进行正向长度方向上的拉紧步骤。在一些此类实施方式中,工艺还包括

在烧结过程中,使得条带朝向热源移动然后远离热源移动的步骤,例如通过烧结工作站的通道。在一些实施方式中,烧结的时间量特别短,对于条带的任意特定部分,其总计小于2小时,从而帮助维持陶瓷条带中的小颗粒尺寸、改善强度、降低孔隙度、节能;例如,在一些此类实施方式中,烧结时间总计小于1小时(例如,相比较而言,常规分批烧结是20小时),以及在烧结之后,多晶陶瓷的密度大于95体积%致密和/或条带在烧结之后包括闭合孔、没有针孔、几乎没有表面缺陷、几何形貌一致性等。在一些实施方式中,条带包括挥发性组分,其在烧结过程中蒸发(例如,锂),其中,挥发性组分是无机的,以及其中,条带在烧结之前相比于烧结之后包含的挥发性组分多了至少1体积%(例如,至少5体积%、至少10体积%和/或不超过200体积%,例如不超过100体积%)。虽然一些挥发性组分可能蒸发,但是申请人相信,本文的烧结技术比常规工艺要高效的多,所述常规工艺使用密封坩埚围绕砂中的含挥发性组分的烧结材料,以防止由于高蒸汽压导致挥发性组分释放。申请人发现,烧结速度和制品的几何形貌可以用于在过多的挥发性组分逃逸之前快速烧结此类挥发性材料,并且可以如上文所揭示的那样向生坯条带添加过量挥发性组分源以极大地改善所得到的烧结制品的性质,例如,立方晶体百分比、小的颗粒尺寸、较小孔隙度和更大的离子导电率、气密性、强度等而言。

[0502] 本公开的其他方面涉及条带(例如,参见上文的图67A、67B、68、69以及相关讨论;还参见图29和78以及相关讨论)或者其他制品(例如,片),其包括主体,所述主体包括相互烧结到一起的无机材料(陶瓷、玻璃陶瓷、玻璃、金属)的颗粒,例如其中,无机材料的颗粒中的原子扩散穿过颗粒的边界,颗粒熔合到一起并产生一个固体片,例如没有将颗粒完全融化至液态。也就是说,实施方式包括无定形或者近乎无定形材料的制品(参见图81)。主体在第一和第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度。条带是长的,具有约300cm或更大的长度。条带是薄的,具有约3 μ m至约1mm的厚度。条带是特别宽的,具有约5mm或更大的宽度。在其他实施方式中,条带或者其他制品可以具有如本文所揭示的其他尺寸。

[0503] 根据示例性实施方式,条带的几何形貌一致性是如下情况:当在被诸如10cm、50cm、1m、2m、10m的距离分开的长度方向上的位置处进行测量时,条带的宽度差异小于一个小的量,例如小于200 μ m、小于100 μ m、小于50 μ m、小于10 μ m;和/或在一些此类实施方式中,沿着条带的宽度中心(即,沿着以条带长度延伸的中心线)当在被诸如10cm、50cm、1m、2m、10m的距离分开的长度方向上的位置处进行测量时,条带的厚度差异小于一个小的量,例如小于50 μ m、小于20 μ m、小于10 μ m、小于5 μ m、小于3 μ m、小于1 μ m。激光修剪可以帮助改善条带宽度的几何形貌一致性。如图103所示,重叠在粒状轮廓上的层(例如,二氧化硅,熔化温度高于500 $^{\circ}$ C、高于800 $^{\circ}$ C、高于1000 $^{\circ}$ C的材料),可以改善厚度的几何形貌一致性和/或可以抛光或者提供抛光的替代形式。

[0504] 在一些实施方式中,如上文所述,条带是平坦的或者可平坦化的,使得在平行平坦表面之间按压的10cm长度的条带与所述平行平坦表面接触或者与所述平行平坦表面的接触是0.25mm内,例如0.10mm内、例如0.05mm内、例如0.03mm内、例如0.01mm内,而不发生碎裂;以及例如,在一些此类实施方式中,当平坦化至与所述平行平坦表面的接触是0.05mm内时,条带展现出的最大面内应力不超过其杨氏模量的10%,例如不超过其杨氏模量的5%、

例如不超过其杨氏模量的2%、例如不超过其杨氏模量的1%、例如不超过其杨氏模量的0.5%。在一些实施方式中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,例如其中,颗粒是陶瓷(参见例如图30B以及相关讨论),以及其中,陶瓷的至少一些个体颗粒相互毗邻,几乎没有至没有居间无定形材料,从而两个毗邻颗粒之间的无定形材料的厚度小于50nm,例如小于10nm、例如小于5nm、例如小于2nm,例如其中,毗邻颗粒的晶格相互直接邻接,例如从透射电子显微镜观察(参见例如图73C、74、75以及相关讨论)。

[0505] 在一些实施方式中,主体具有小于10体积%的孔隙度,和/或主体具有闭合孔,例如如图86B、99、102所示。在一些实施方式中,颗粒包括锂和/或另一挥发性组分,以及主体具有大于 5×10^{-5} S/cm的离子导电率,例如大于 1×10^{-4} S/cm的离子导电率、例如大于 2×10^{-4} S/cm的离子导电率、例如大于 3×10^{-4} S/cm的离子导电率。在一些实施方式中,主体具有特别细的颗粒尺寸(平均值),其是15 μ m或更小、例如10 μ m或更小、例如5 μ m或更小、例如2 μ m或更小,如上文所述这是通过ASTM标准测量的。

[0506] 在一些实施方式中,条带还包括连接到主体的第一主表面的导电金属,其中,在一些此类实施方式中,主体包括孔的重复图案,以及导电金属布置成重复图案(大致参见图51和104)。在一些实施方式中,第一和第二主表面具有粒状轮廓,条带还包括覆盖在第一主表面的粒状轮廓上的涂层,以及涂层的面向外表面没有第一表面的粒状轮廓那么粗糙,例如,比它小了至少一半(参见例如图103))其中,导电金属连接到第一主表面的连接方式是粘结到涂层的面向外表面。在一些实施方式中,无机材料在大于900°C的温度的粘度是12.5泊(参见例如图78和87)。

[0507] 本公开的其他方面涉及上文所述实施方式中任意一种的条带卷(参见例如图67A、67B、68、69),其中,条带绕其自身卷绕和重叠,例如螺旋状,弯曲至小于1m、例如小于30cm、例如小于20cm、例如小于10cm的半径。卷芯的横截面可以圆状的,或者任意其他形状。

[0508] 本公开的其他方面涉及从上文所述实施方式中的任一种的条带切割的多个板材(大致参见图93、104)。根据示例性实施方式,板材相互具有可检测的共通属性,以确定板材是采用本文所揭示的技术制造的。例如,共通属性可以是以下至少一种:(a)共通定位的表面凹槽;(b)共通的凹槽图案;(c)以长度方向延伸的共通存在的应力分布不规则性;(d)共通的组成不一致性;和(e)共通的不对称晶相分布或者晶体浓度的共通图案。

[0509] 本公开的一些方面涉及条带,所述条带包括包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约3 μ m至约1mm的厚度;以及其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,并且条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,相互毗连的陶瓷的至少一些个体颗粒几乎不具有至不具有居间无定形材料,从而两个毗连颗粒之间的无定形材料的厚度小于5nm。

[0510] 本公开的一些方面涉及条带或者其他烧结制品(例如,纤维、管、板、碟),其包括包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约3 μ m至约1mm的厚度;其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓;以及其中,颗粒

包含锂,以及主体具有大于 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 或更大的离子电导率,如上文所述。此类制品可以在两个邻接颗粒之间具有厚度小于5nm的无定形材料厚度。在一些实施方式中,制品是至少95%致密且具有小于 $10 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,例如至少97%致密且具有小于 $5 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。制品可以与阳极和/或阴极材料共烧制,作为例如固态电池的一部分。

[0511] 除非另有表述,否则都不旨在将本文所述的任意方法理解为需要使其步骤以具体顺序进行。因此,当方法权利要求实际上没有陈述为其步骤遵循一定的顺序或者其没有在权利要求书或说明书中以任意其他方式具体表示步骤限于具体的顺序,都不旨在暗示该任意特定顺序。此外,如本文所用冠词“一个”旨在包括一个或多个组分或元素,并且并不旨在理解为表示仅一个。类似地,本文所揭示的设备的片和工艺步骤可以用于除了连续条带之外的材料。例如,虽然连续条带对于辊-辊加工可能是特别有效的,但是申请人证实了可以使用氧化锆或者其他耐火材料的橇状物,通过本文所揭示的设备来拉制离散材料片或者其他制品。

[0512] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不背离所示实施方式的精神或范围的情况下作出各种修改和变动。因为本领域的技术人员可以想到所揭示的实施方式的融合了实施方式的精神和实质的各种改良、组合、子项组合和变化,应认为所揭示的实施方式包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

[0513] 本申请还涉及以下项目。

[0514] 1.一种用于烧结准备的条带分离系统,该系统包括:

[0515] 条带材料源,其包括生坯条带和支撑了生坯条带的载体网材,所述生坯条带包括粘合剂中的无机材料的颗粒;

[0516] 剥离器,其用于以再卷绕方向引导载体网材和以不同于再卷绕方向的下游加工方向引导生坯条带;和

[0517] 真空鼓,其放置和构造成从源接收条带材料并将条带材料传递到剥离器,

[0518] 其中,真空鼓包括孔,用于向载体网材提供抽气以帮助拉伸载体网材,以及

[0519] 其中,当从真空鼓传送条带材料到剥离器时,载体网材中的张力大于生坯条带中的张力,所述张力的单位是作用力每横截面面积,从而减轻了从载体网材分离生坯条带期间的生坯条带的变形。

[0520] 2.一种用于烧结准备的条带加工系统,该系统包括:

[0521] 条带,所述条带包括条带的生坯部分,所述生坯部分具有有机粘合剂中的无机材料的颗粒;和

[0522] 粘合剂烧除工作站,其包括主动加热器,其中,条带前行通过粘合剂烧除工作站,从而粘合剂烧除工作站接收条带的生坯部分,并且当条带的生坯部分与来自加热器的热量接触时,粘合剂烧除工作站使得有机粘合剂烧焦或者燃烧,从而形成准备用于对条带的无机材料进行烧结的条带的第二部分。

[0523] 3.如项目2所述的系统,其中,在一瞬间,条带同时延伸达到粘合剂烧除工作站、延伸通过粘合剂烧除工作站和从粘合剂烧除工作站延伸离开,从而在这一瞬间,条带包括连续地连接到所述第二部分的所述生坯部分。

[0524] 4.如项目3所述的系统,其中,粘合剂烧除工作站从条带的生坯部分烧焦或者燃烧了至少大部分的有机粘合剂,以重量计,而没有使得无机材料的颗粒发生明显烧结。

[0525] 5.如项目2所述的系统,其还包括超低张力浮动辊,所述超低张力浮动辊包括轻量化低惯性辊以对带材进行方向改变而没有施加明显的张力,使得在带材的所述第二部分中的张力小于500克作用力每 mm^2 横截面,从而降低了带材的所述第二部分发生破裂的可能性并且有助于带材的长的连续长度进行烧结。

[0526] 6.如项目2所述的系统,其中,当条带前行通过粘合剂烧除工作站时,系统在条带上吹送和/或抽吸气体,以及其中,粘合剂烧除工作站对条带进行加热,加热的温度高于没有在条带上吹送和/或抽吸气体的情况下有机粘合剂会点燃的温度,从而有机粘合剂烧焦或燃烧但是条带没有着火。

[0527] 7.一种生产线,其包括如项目2至6中任一项所述的系统,其中,粘合剂烧除工作站是第一工作站,以及生产线还包括与所述第一工作站间隔开的第二工作站,其中,所述第二工作站至少部分烧结了条带的所述第二部分的无机材料以形成条带的第三部分,以及其中,在一瞬间,条带包括通过所述第二部分的方式连续地连接到所述第三部分的生坯部分。

[0528] 8.如项目7所述的生产线,其中,条带的所述第三部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在所述第三部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半,以及其中,生坯部分比所述第二部分是明显更可弯曲的,从而在生坯部分没有破裂的情况下的最小弯曲半径小于所述第二部分的最小弯曲半径的一半。

[0529] 9.如项目8所述的生产线,其还包括如项目1所述的系统。

[0530] 10.一种烧结系统,其包括:

[0531] 包含无机材料的颗粒的条带材料;

[0532] 烧结工作站,其包括入口、出口以及在入口和出口之间延伸的通道;

[0533] 其中,在一瞬间,条带材料延伸进入烧结工作站的入口、延伸通过通道和延伸离开出口;

[0534] 其中,通道内的热量烧结了无机材料,从而无机材料在入口处具有第一孔隙度以及在出口处具有小于第一孔隙度的第二孔隙度,以及

[0535] 其中,当条带材料通过烧结工作站的通道时,条带材料是正向拉紧的,从而减轻了翘曲。

[0536] 11.如项目10所述的烧结系统,其中,条带材料移动通过烧结工作站的速度至少是1英寸每分钟。

[0537] 12.如项目10所述的烧结系统,其中,通过至少两个独立控制的加热元件来加热烧结工作站的通道,其中,加热元件产生温度分布,其中,通道的温度沿着通道的长度以从烧结工作站的入口朝向出口的方向增加,以及其中,通道中的烧结温度超过 800°C 。

[0538] 13.如项目10所述的烧结系统,其还包括位置是沿着烧结工作站的通道的弯曲表面,其中,当条带材料移动通过烧结工作站时,条带材料绕着弯曲表面相对于条带材料的宽度方向轴弯曲,从而影响了条带材料的形状。

[0539] 14.如项目10所述的烧结系统,其中,烧结工作站的出口和入口位于基本水平的平面,使得烧结工作站的出口与入口之间限定的角度相对于水平平面小于 10° ,从而至少部分控制了气体相对于通道的流动。

[0540] 15.如项目14所述的烧结系统,其中,烧结工作站还包括限定了通道的下表面的面朝上通道表面和限定了通道的上表面的面朝下通道表面,其中,面朝下通道表面放置成靠

近条带材料的上表面,使得条带材料的上表面与面朝下通道表面之间的间隙小于0.5英寸,从而至少部分控制了通道内的气体流动。

[0541] 16.如项目10至15中任一项所述的烧结系统,其中,条带材料是特别宽、长且薄的,宽度大于5毫米,长度大于30厘米,以及厚度是3微米至1毫米,以及其中,条带的无机材料是多晶陶瓷材料和合成矿物质中的至少一种。

[0542] 17.一种制造陶瓷条带的方法,所述方法包括:

[0543] 通过如下方式将包含多晶陶瓷的条带烧结至多晶陶瓷的孔隙度小于20体积%:将多晶陶瓷的颗粒暴露于热源,以诱发颗粒之间的烧结,

[0544] 其中,条带是特别薄的,使得条带的厚度小于500 μm ,从而促进了经由热渗透进行快速烧结,以及其中,条带宽至少5mm且长至少300cm。

[0545] 18.如项目17所述的方法,其还包括在烧结过程中,对条带进行长度方向上的正拉伸。

[0546] 19.如项目17所述的方法,其还包括在烧结过程中,使得条带朝向热源移动然后远离热源移动。

[0547] 20.如项目17至19中任一项所述的方法,其中,烧结的时间量特别短,其总计小于2小时,从而帮助维持陶瓷条带中的小的颗粒尺寸。

[0548] 21.如项目20所述的方法,其中,烧结时间总计小于1小时,以及其中,在烧结之后,多晶陶瓷的密度大于95体积%致密。

[0549] 22.如项目20所述的方法,其中,在烧结之后,条带包括封闭孔。

[0550] 23.如项目17所述的方法,其中,条带包括挥发性组分,其在烧结过程中蒸发,其中,挥发性组分是无机的,以及其中,条带在烧结之前相比于烧结之后包含的挥发性组分多了至少1体积%。

[0551] 24.一种条带,其包括:

[0552] 包括相互烧结到一起的无机材料的颗粒的主体,所述主体在第一和第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度,

[0553] 其中,条带是长的,具有约300cm或更大的长度;

[0554] 其中,条带是薄的,具有约3 μm 至约1mm的厚度;以及

[0555] 其中,条带是特别宽的,具有约5mm或更大的宽度。

[0556] 25.如项目24所述的条带,其中,条带的几何一致性是如下情况:当在间隔1m的长度方向上的位置进行测量时,条带的宽度差异小于100 μm ;以及当沿着条带的宽度方向的中心在间隔1m的长度方向上的位置进行测量时,条带的厚度差异小于10 μm 。

[0557] 26.如项目24所述的条带,其中,条带是平坦或者可平坦化的,使得在平行平坦表面之间按压的10cm长度的条带与所述平行平坦表面接触或者与所述平行平坦表面的接触是0.05mm内而没有发生破裂。

[0558] 27.如项目26所述的条带,当平坦化至与所述平行平坦表面接触和/或与所述平行平坦表面的接触是0.05mm内时,条带展现出的最大面内应力不超过其杨氏模量的1%。

[0559] 28.如项目24所述的条带,其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,其中,颗

粒是陶瓷,以及其中,相互毗连的陶瓷的至少一些个体颗粒几乎不具有至不具有居间无定形材料,从而两个毗连颗粒之间的无定形材料的厚度小于5nm。

[0560] 29.如项目24所述的条带,其中,主体具有小于10体积%的孔隙度。

[0561] 30.如项目29所述的条带,其中,主体具有封闭孔。

[0562] 31.如项目29所述的条带,其中,颗粒包括锂,以及其中,主体的离子电导率大于 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0563] 32.如项目24所述的条带,其中,主体具有特别细小的颗粒尺寸,其是 $5 \mu\text{m}$ 或更小。

[0564] 33.如项目24所述的条带,所述条带还包括连接到主体的第一主表面的导电金属。

[0565] 34.如项目33所述的条带,其中,主体包括孔的重复图案,以及其中,导电金属布置成重复图案。

[0566] 35.如项目33所述的条带,其中,第一和第二主表面具有粒状轮廓,条带还包括覆盖在第一主表面的粒状轮廓上的涂层,其中,涂层的面向外表面没有第一表面的粒状轮廓那么粗糙,其中,导电金属连接到第一主表面的连接方式是粘结到涂层的面向外表面。

[0567] 36.如项目24所述的条带,其中,无机材料在大于 900°C 的温度的粘度是12.5泊。

[0568] 37.一种如项目24至36中任一项所述的条带的卷材,其中,条带绕其自身卷绕和重叠,弯曲成小于30cm的半径。

[0569] 38.从项目24至36中任一项所述的条带切割的多个板材。

[0570] 39.一种条带,其包括:包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约 $3 \mu\text{m}$ 至约1mm的厚度;以及其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓,以及其中,相互毗连的陶瓷的至少一些个体颗粒几乎不具有至不具有居间无定形材料,从而两个毗连颗粒之间的无定形材料的厚度小于5nm。

[0571] 40.一种条带,其包括:包含相互烧结的陶瓷颗粒的主体,所述主体在第一与第二主表面之间延伸,其中,主体具有定义为第一与第二主表面之间的距离的厚度,定义为第一主表面垂直于厚度的第一尺度的宽度,以及定义为第一主表面同时垂直于厚度和宽度的第二尺度的长度;其中,条带是薄的,具有约 $3 \mu\text{m}$ 至约1mm的厚度;其中,条带的第一和第二主表面具有粒状轮廓;以及其中,颗粒包含锂,以及主体具有大于 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 的离子电导率。

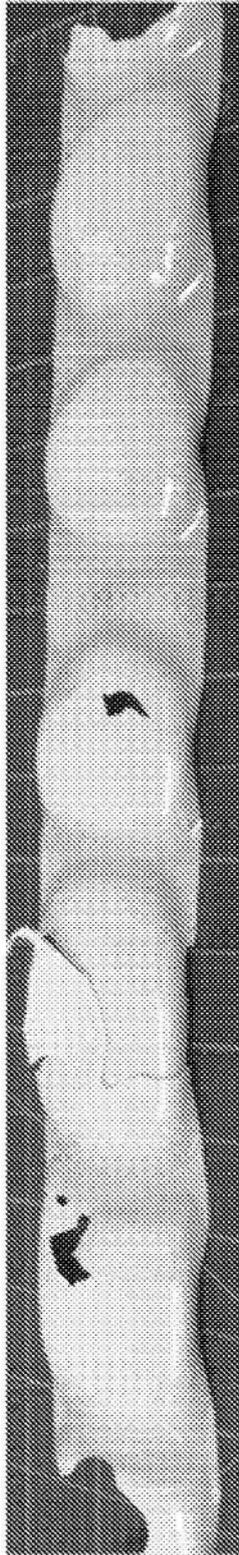


图1

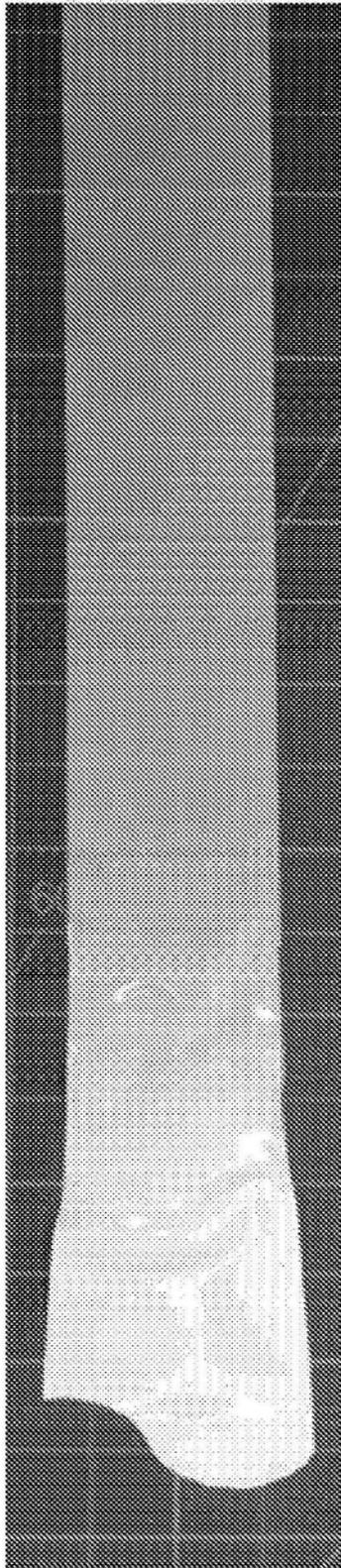


图2

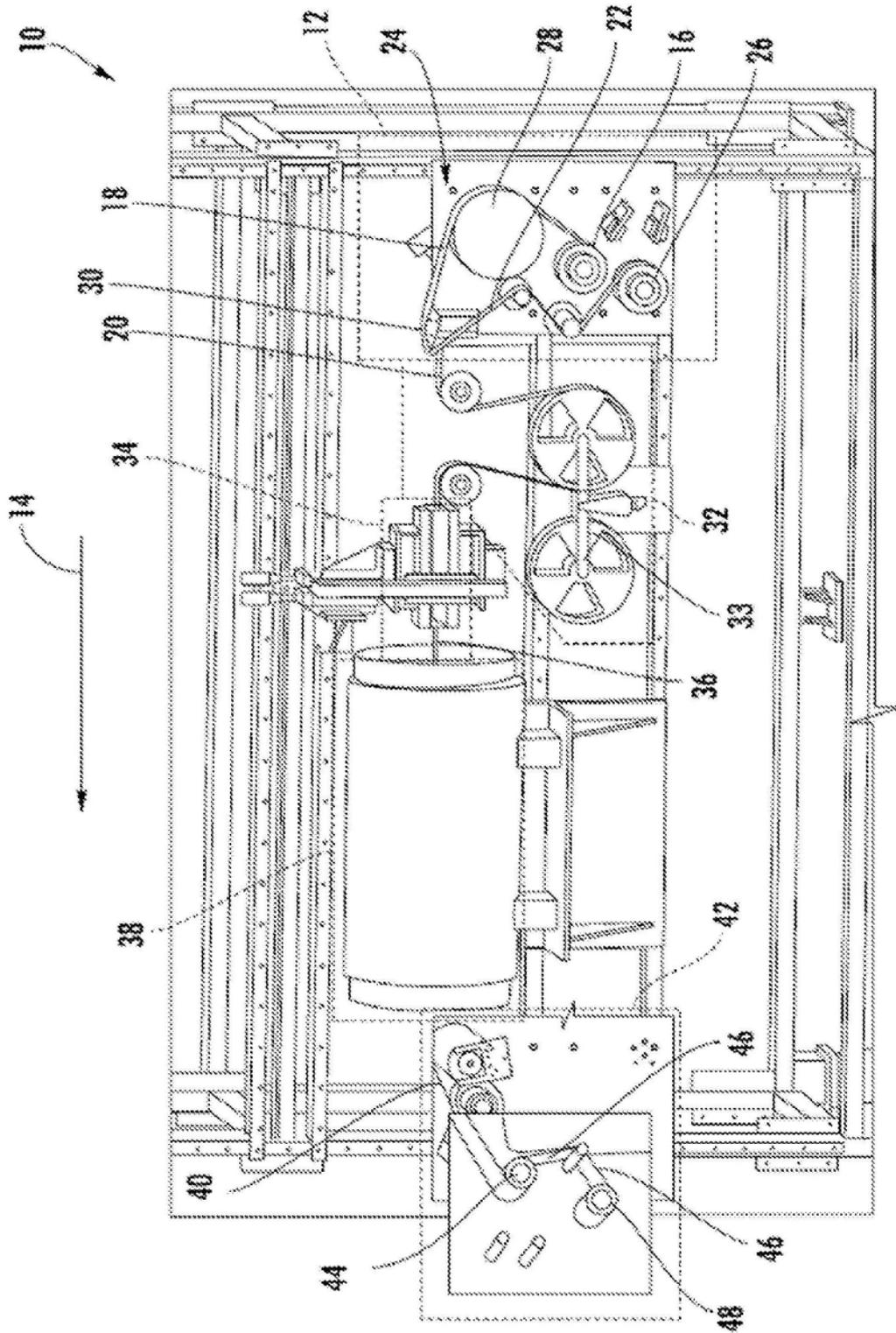


图3

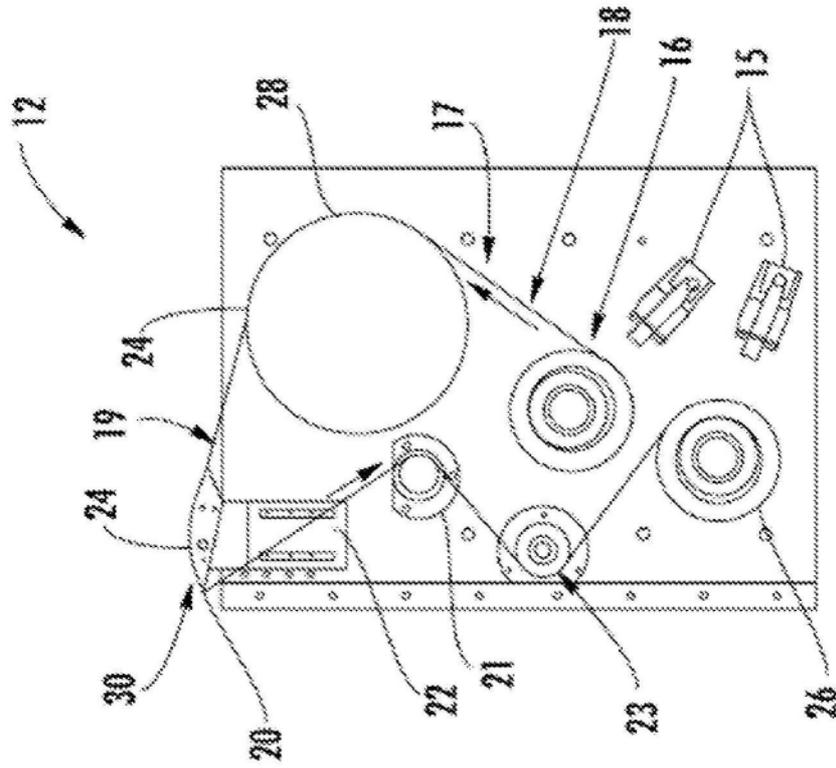


图4

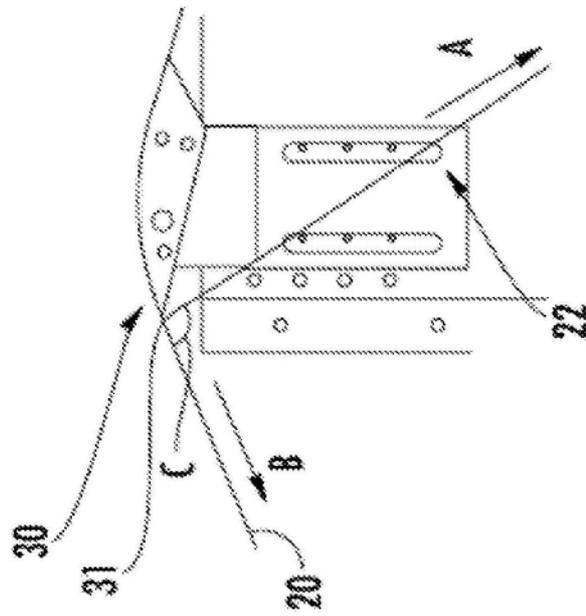


图8

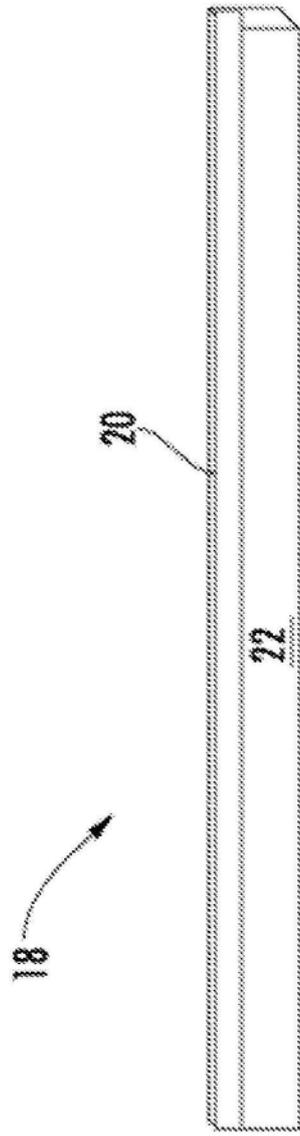


图5

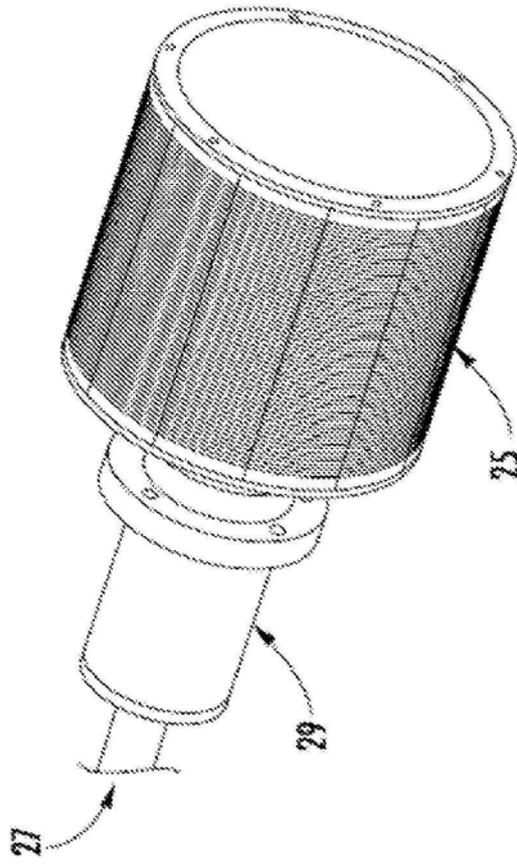


图6

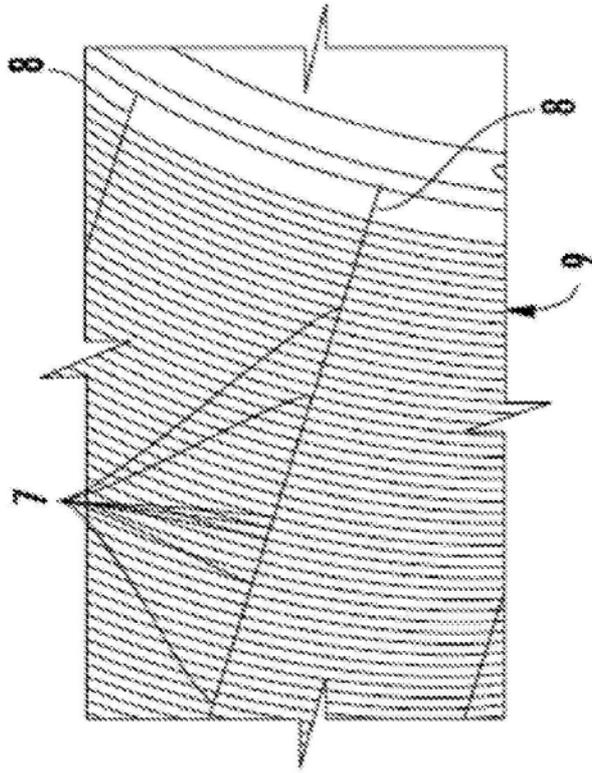


图7

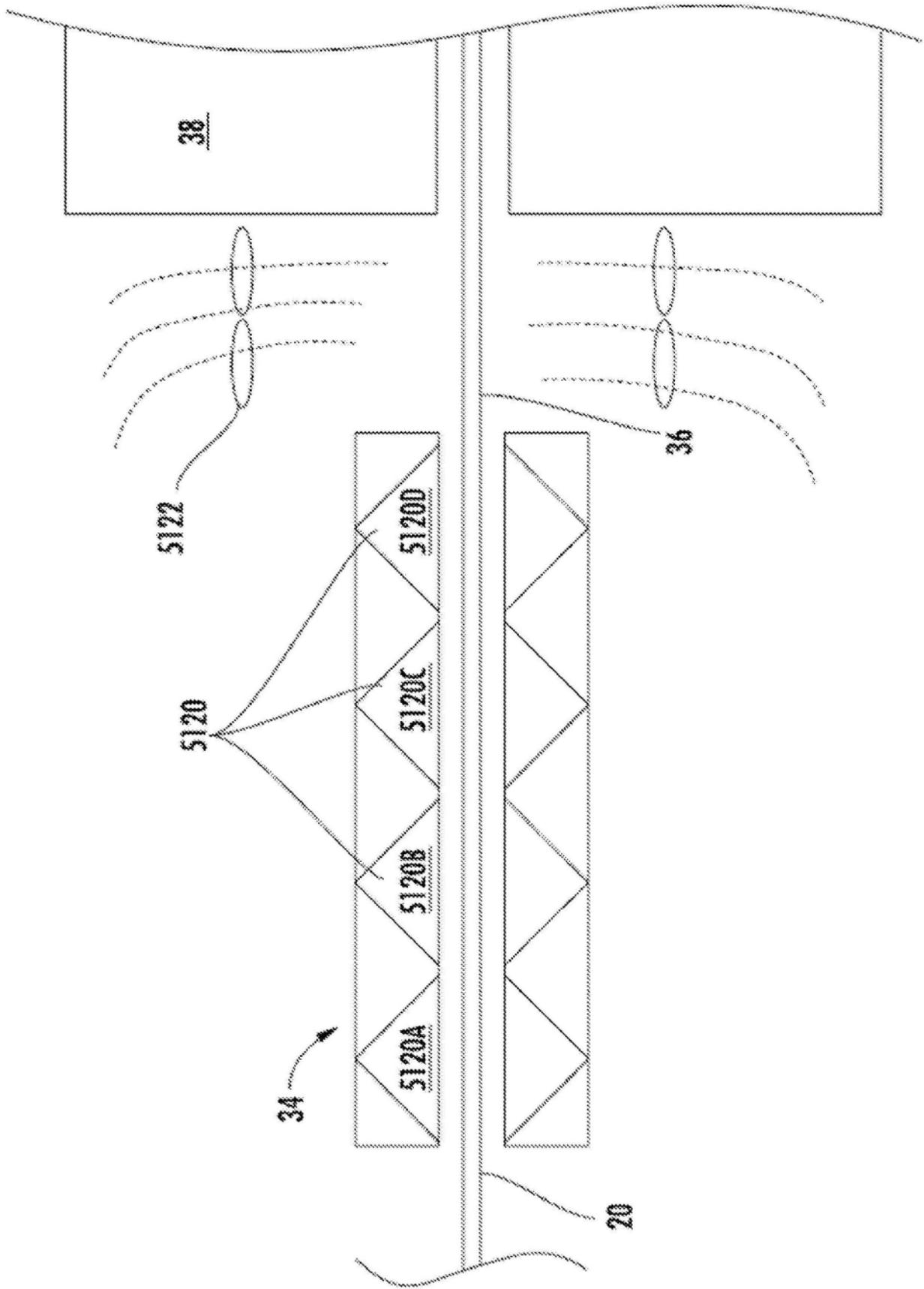


图9

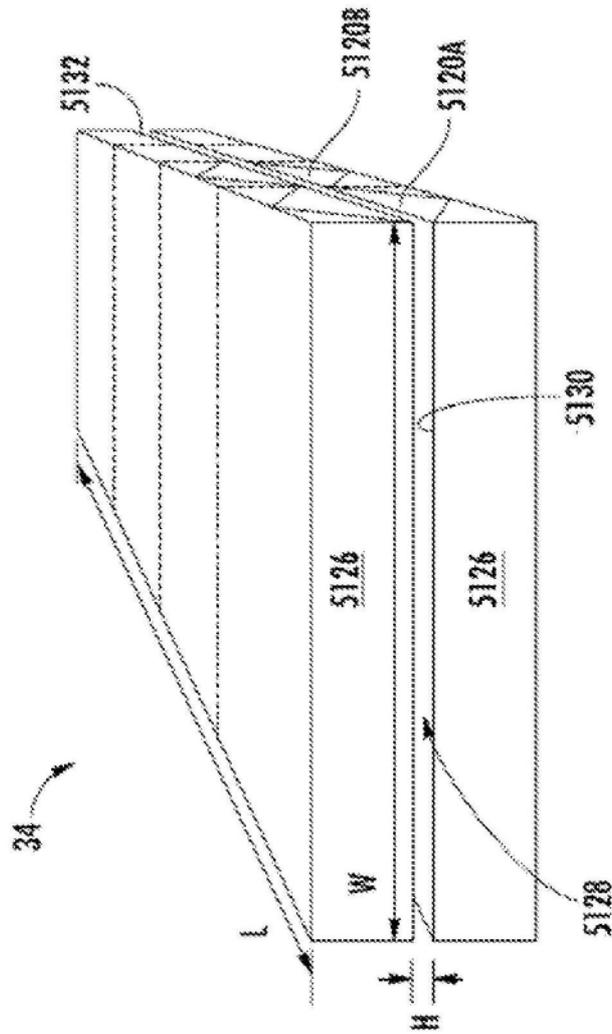


图10

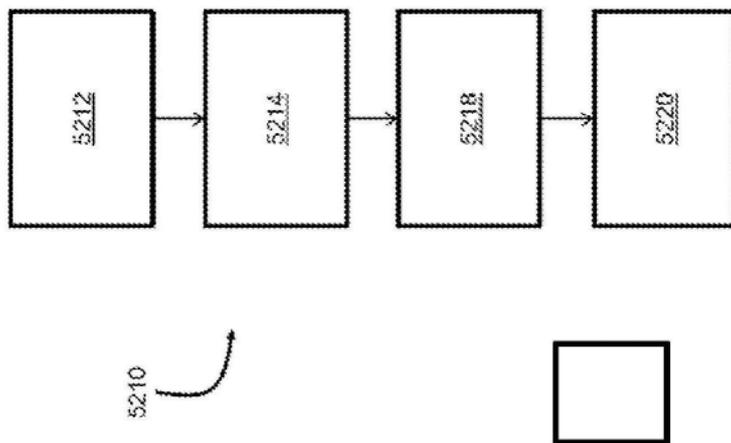


图11

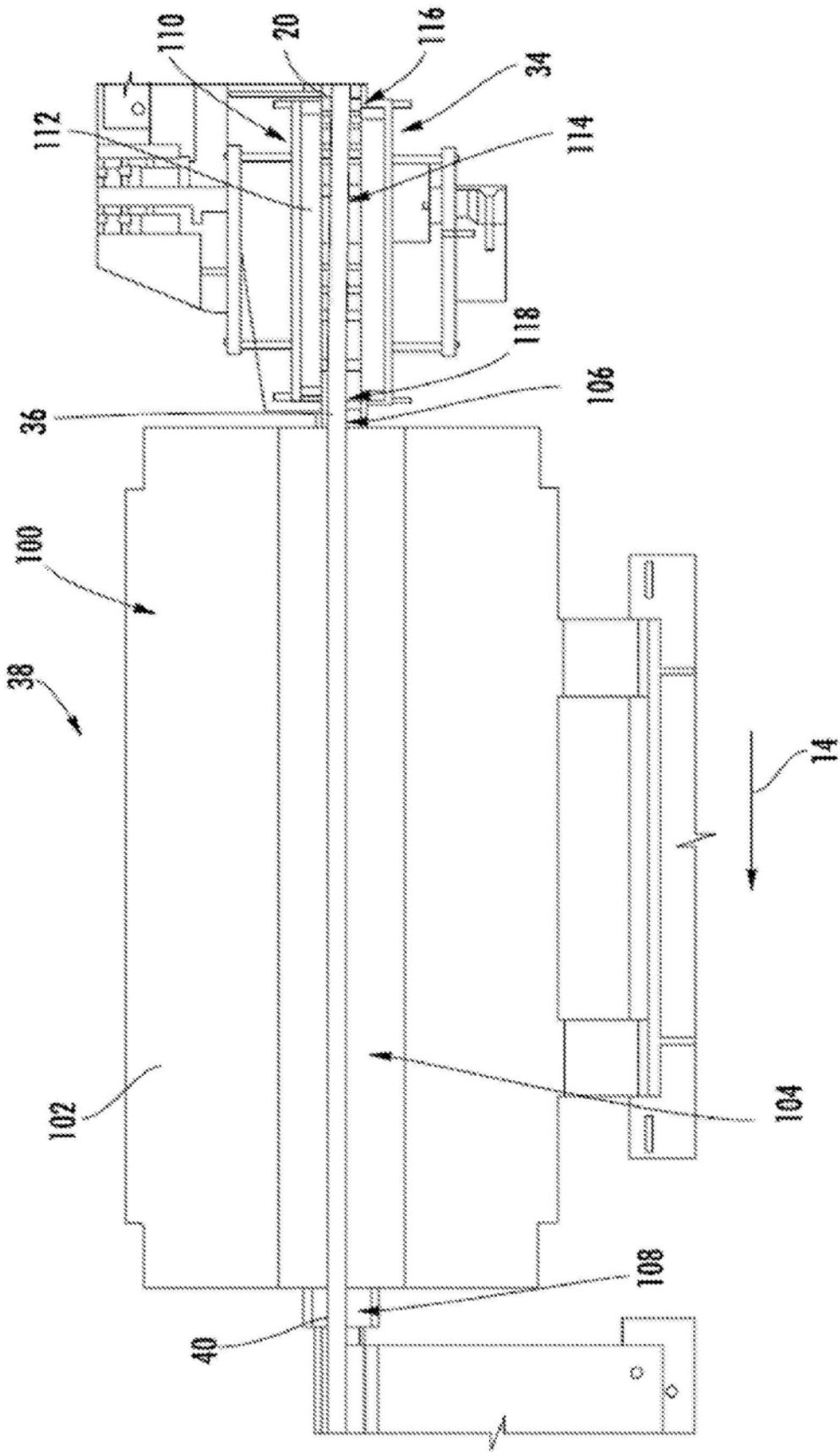


图12

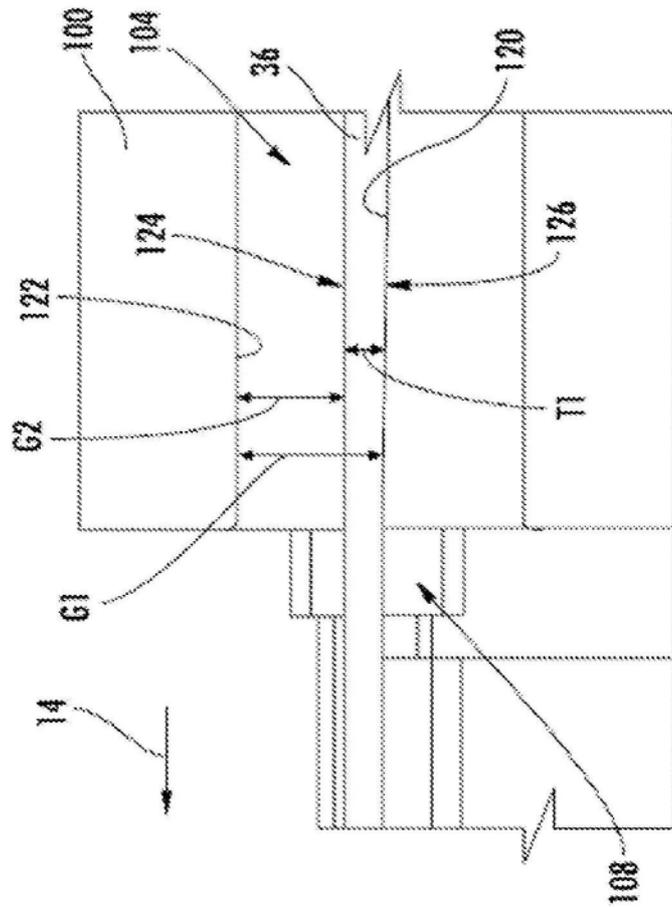


图13

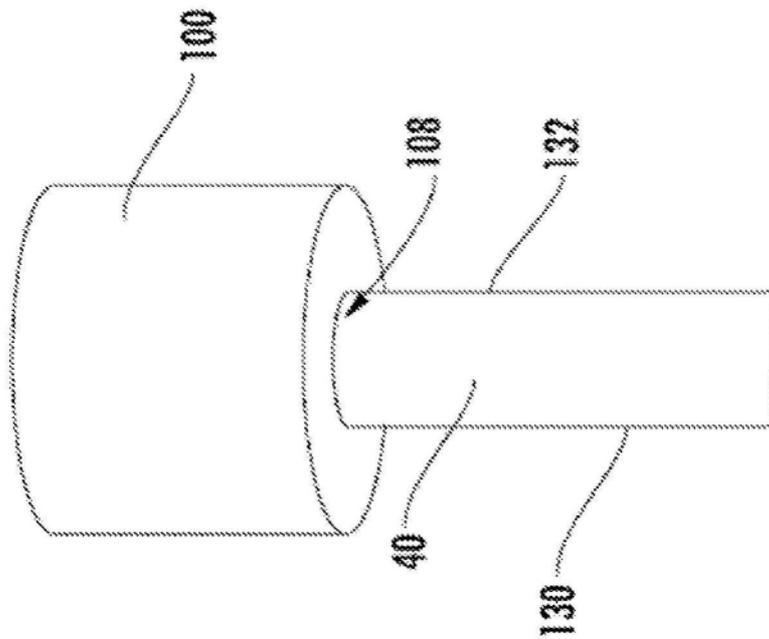


图14

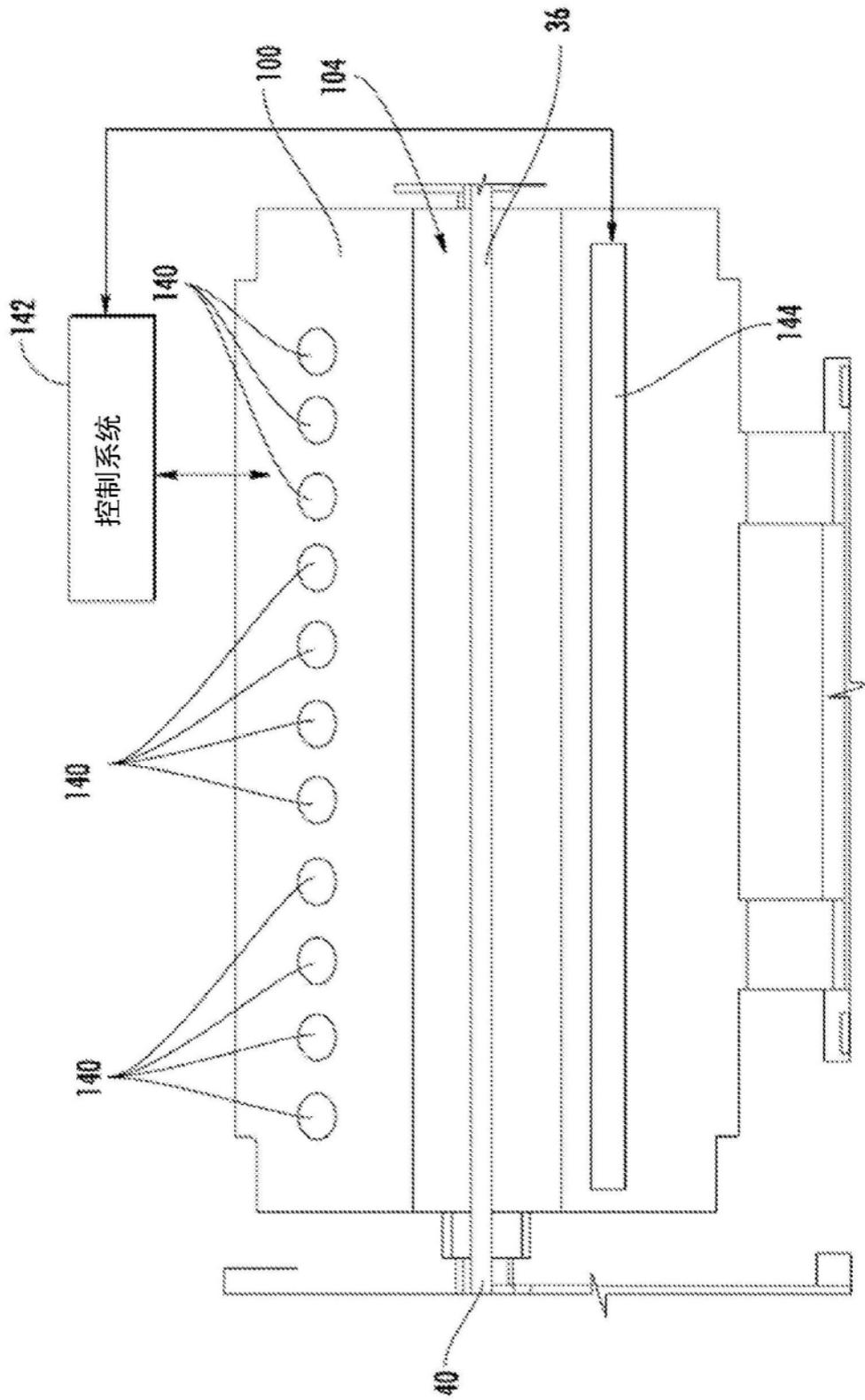


图15

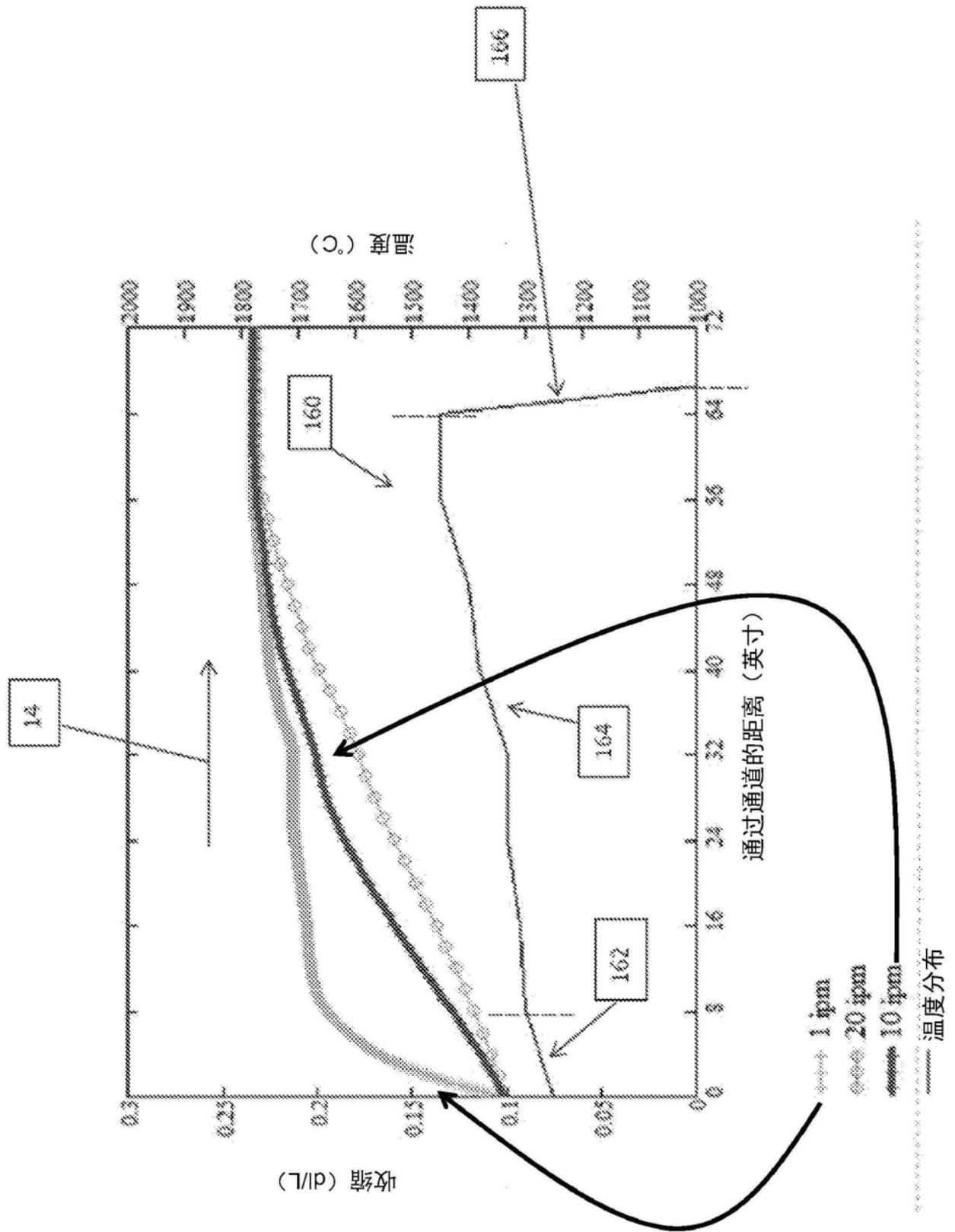


图16

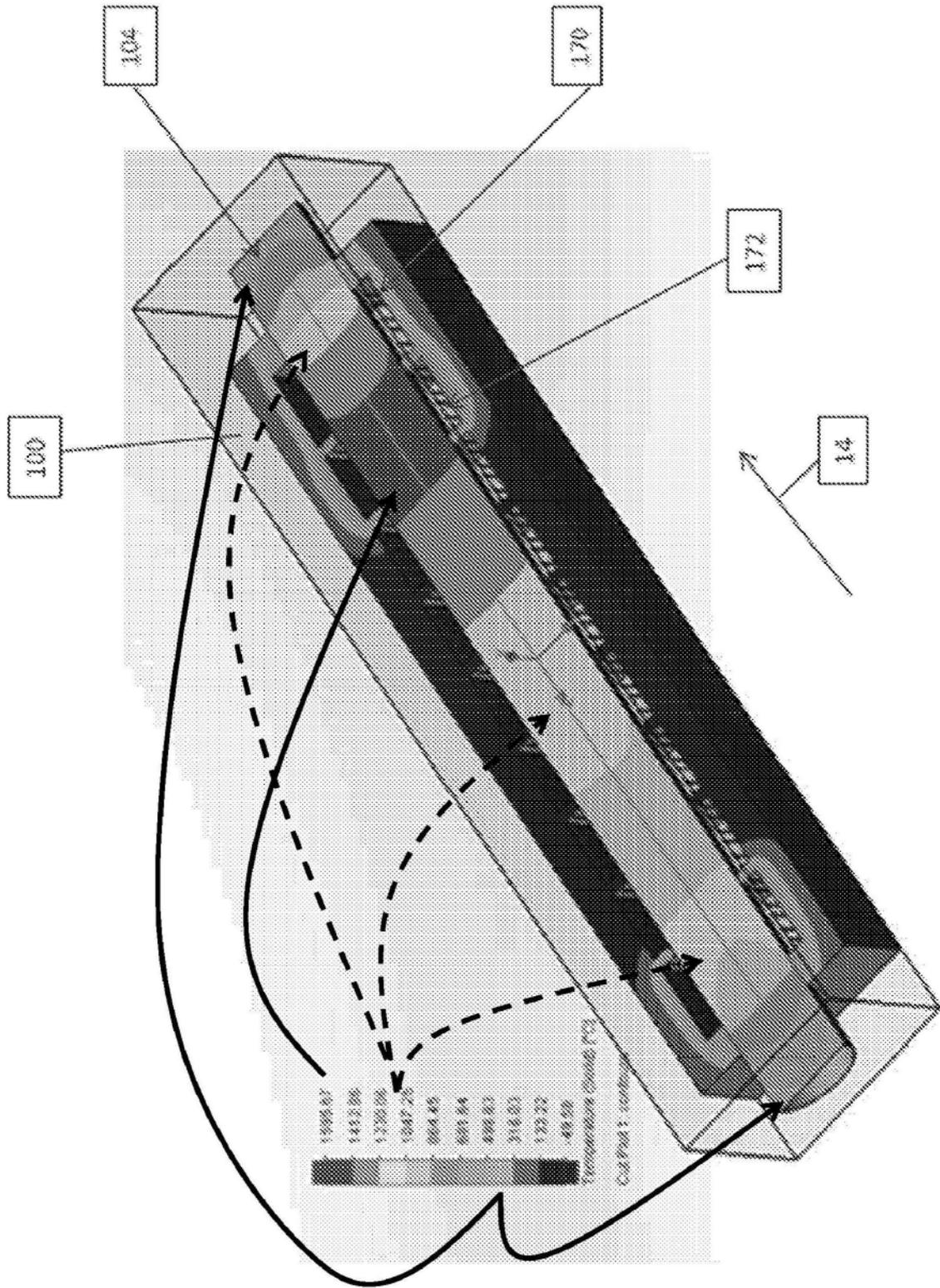


图17

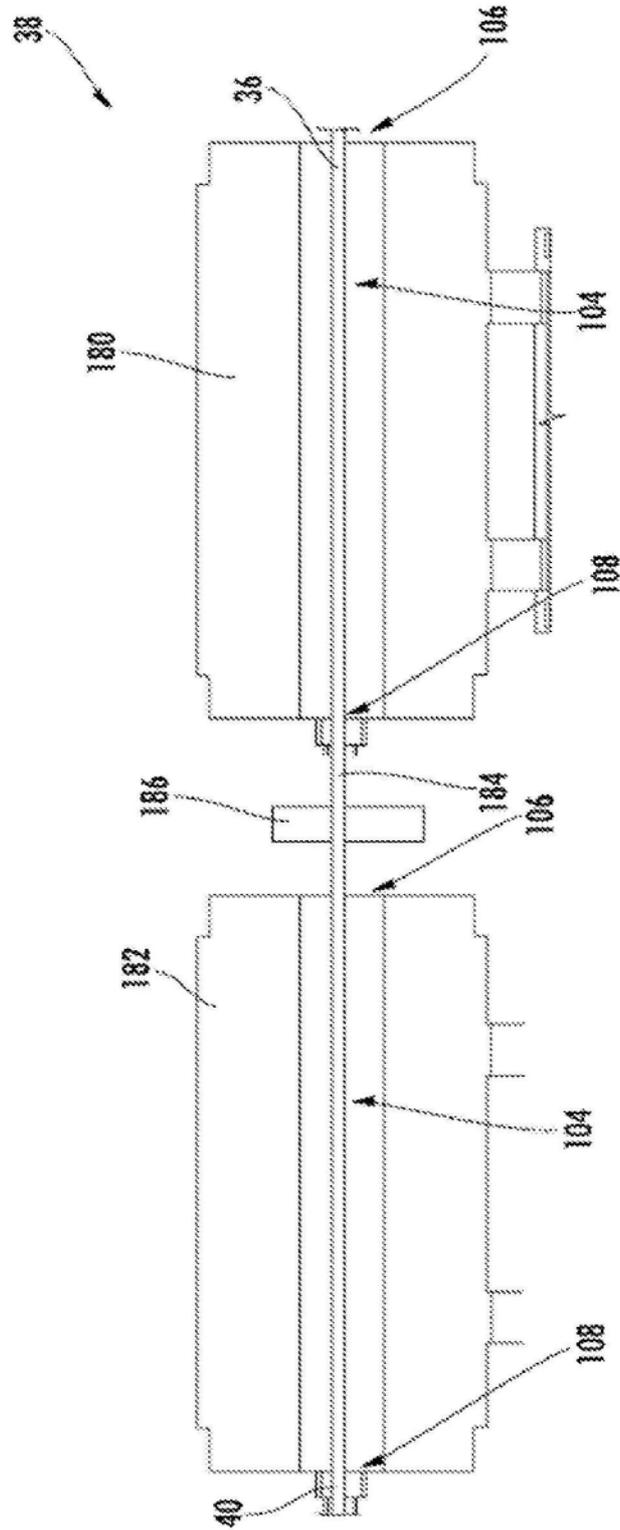


图18

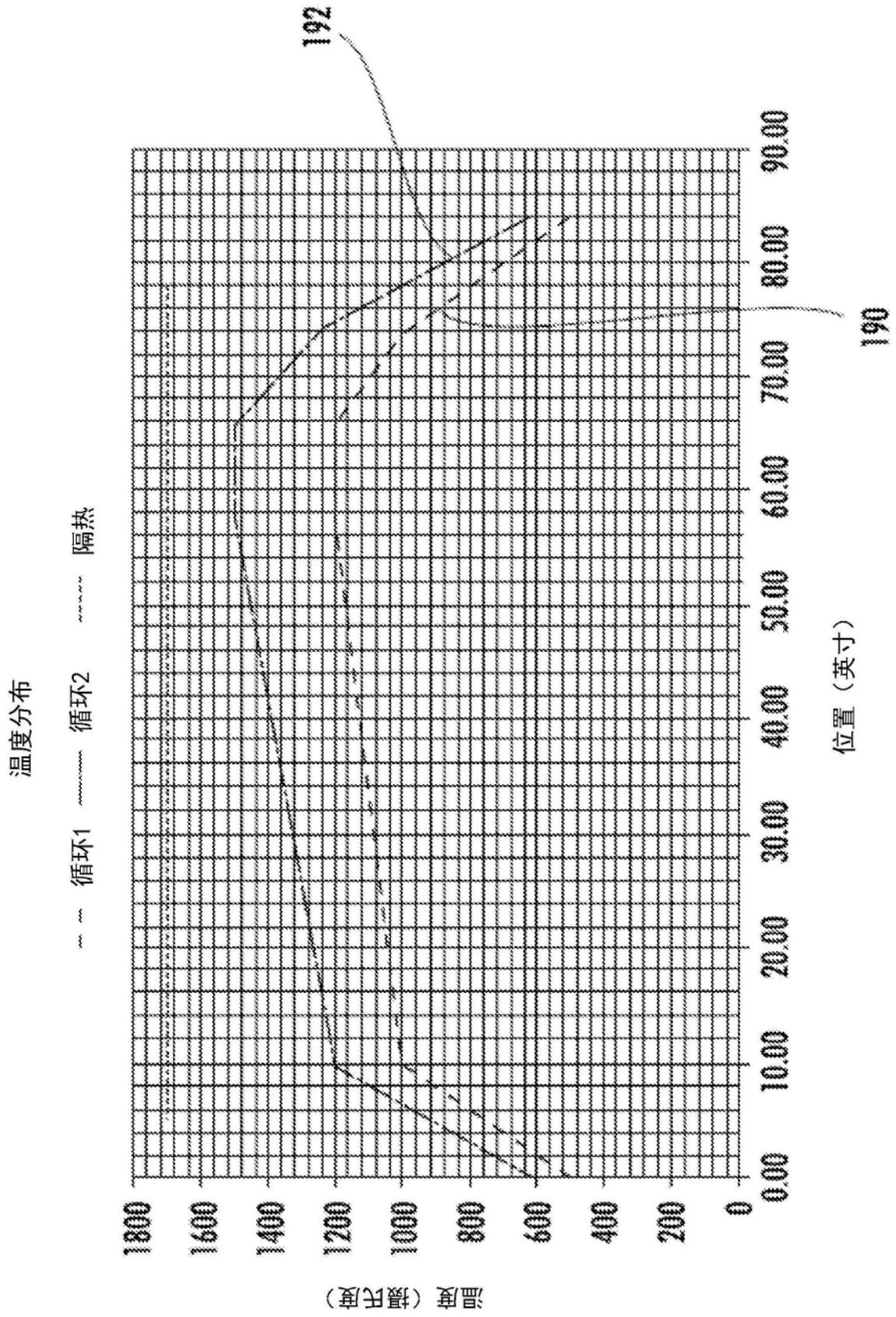


图19

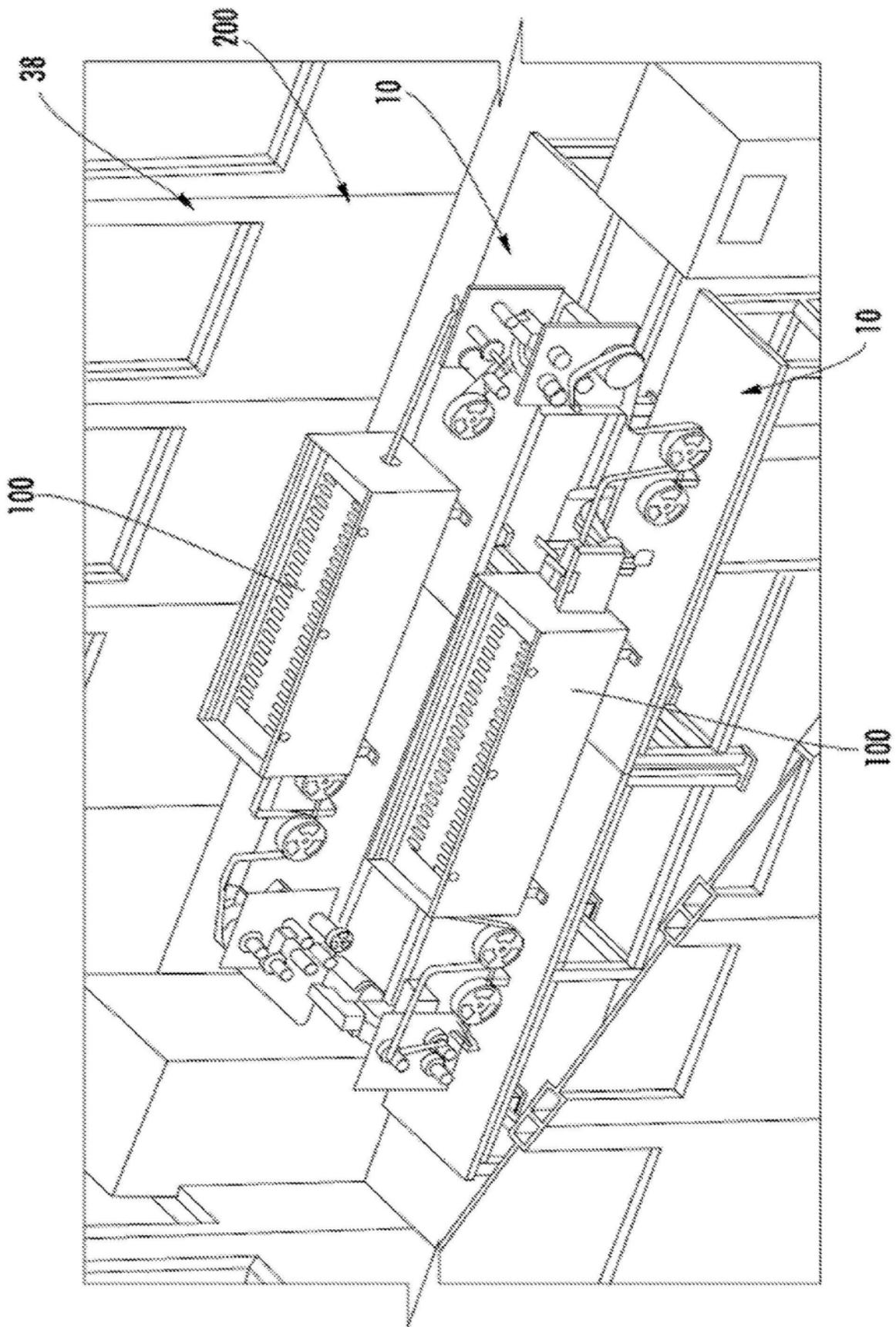


图20

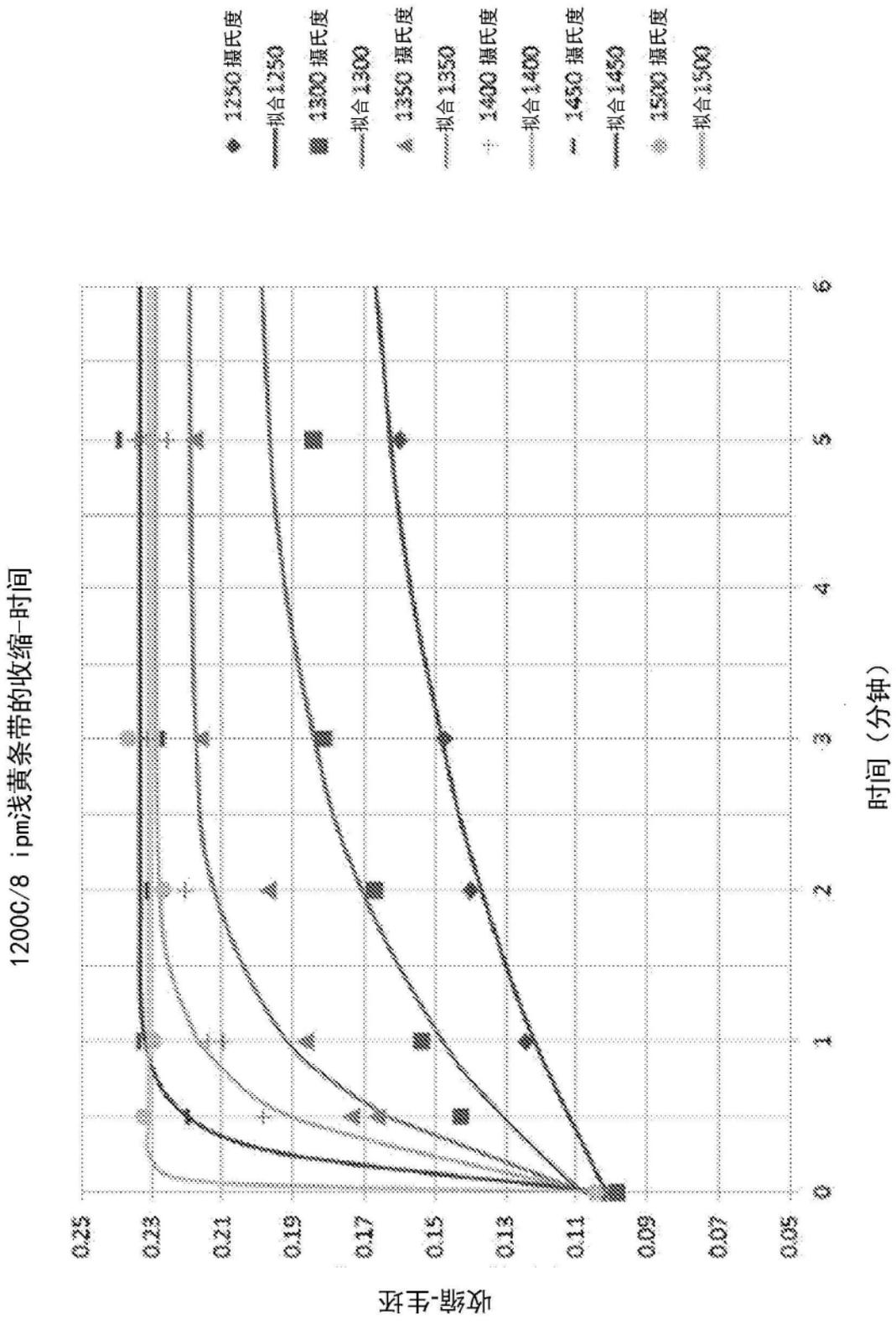


图21

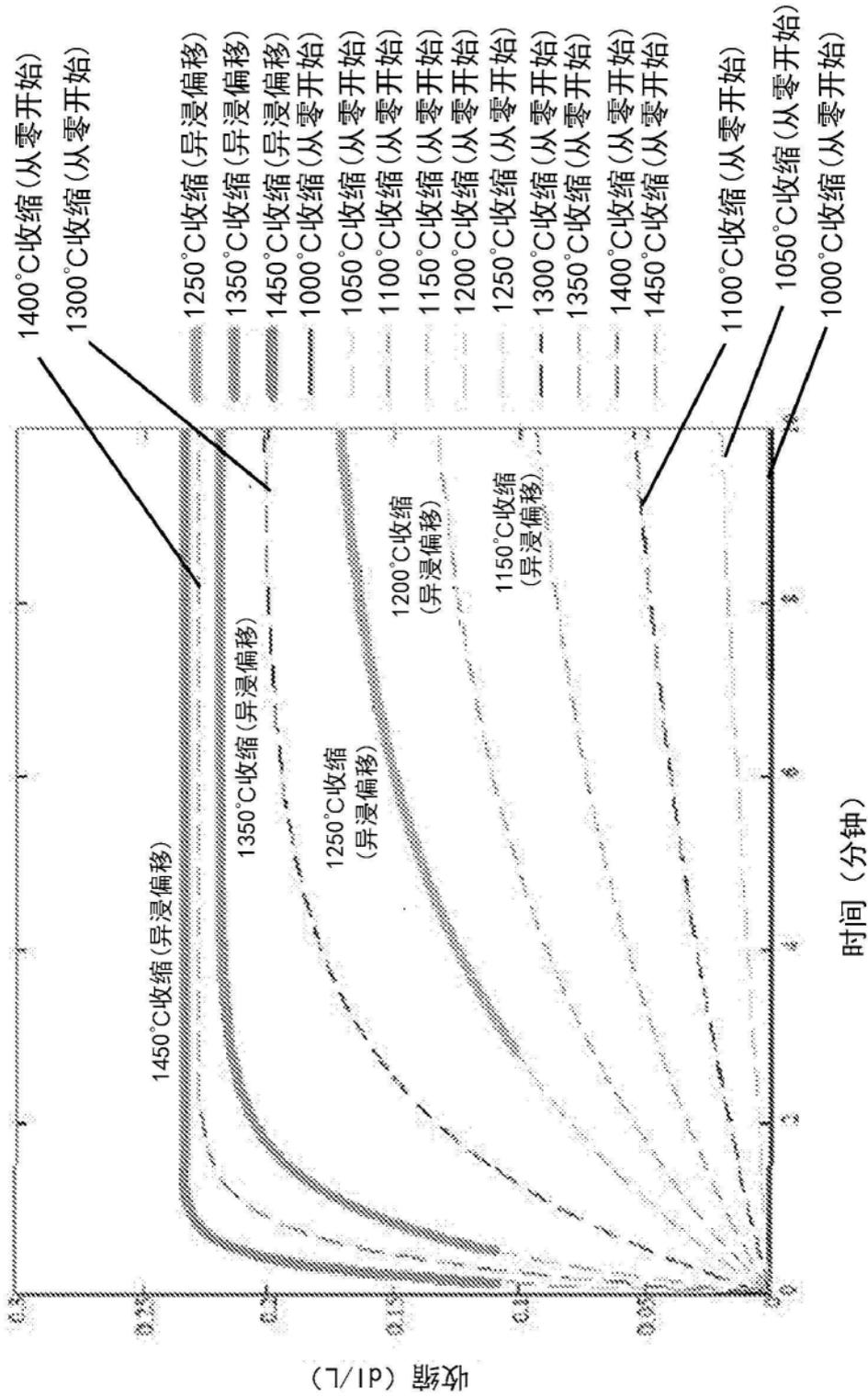


图22

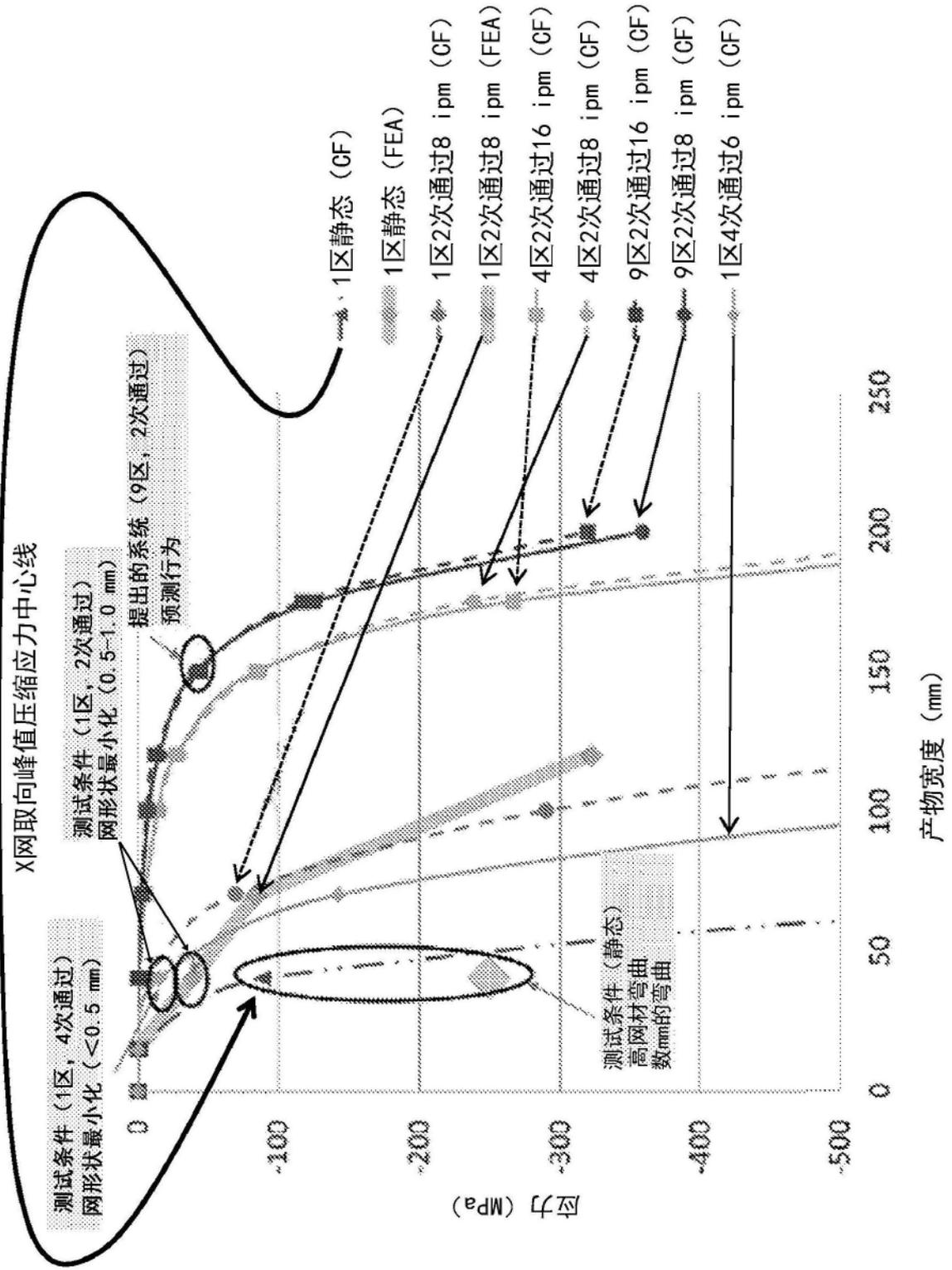


图23

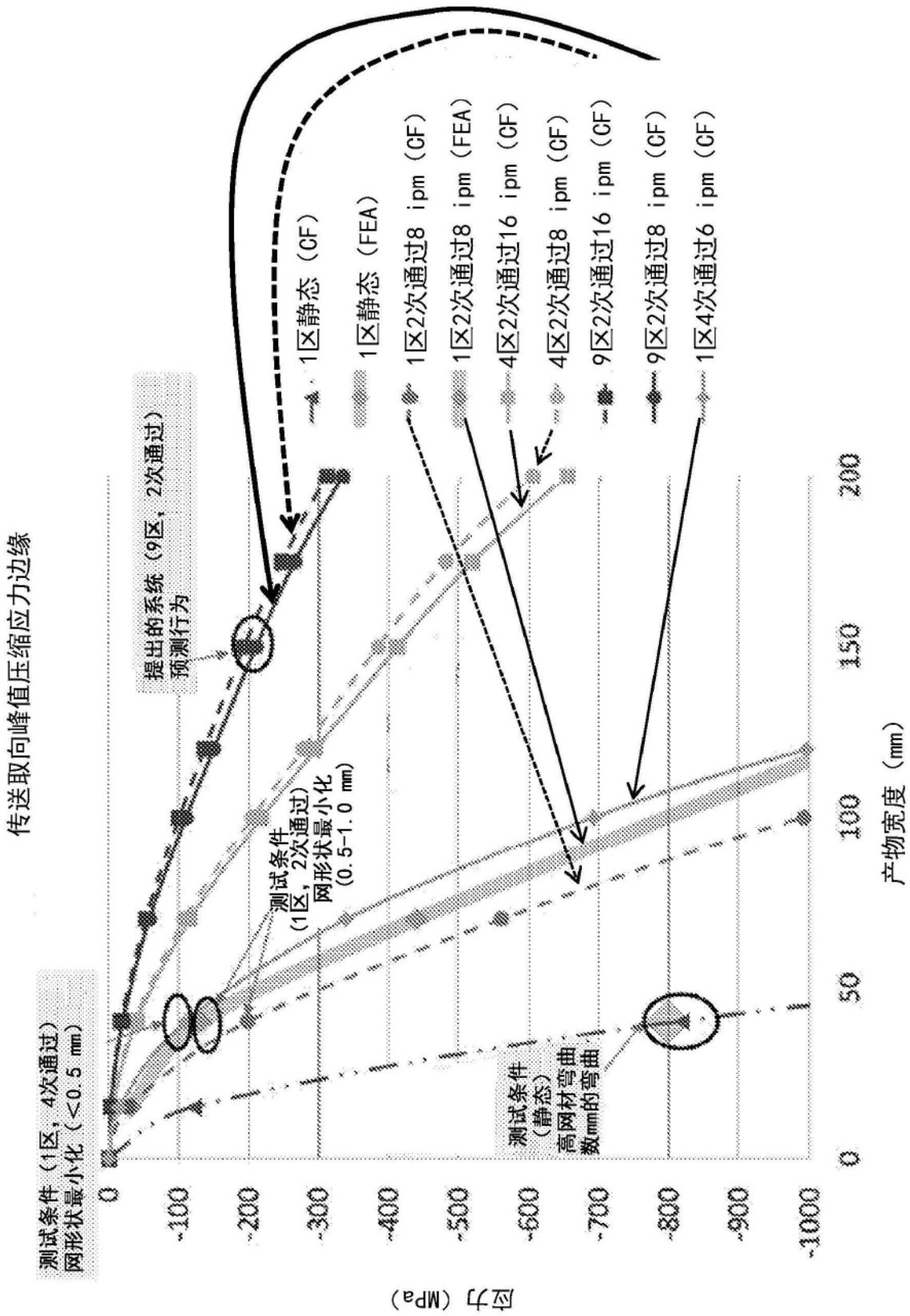


图24

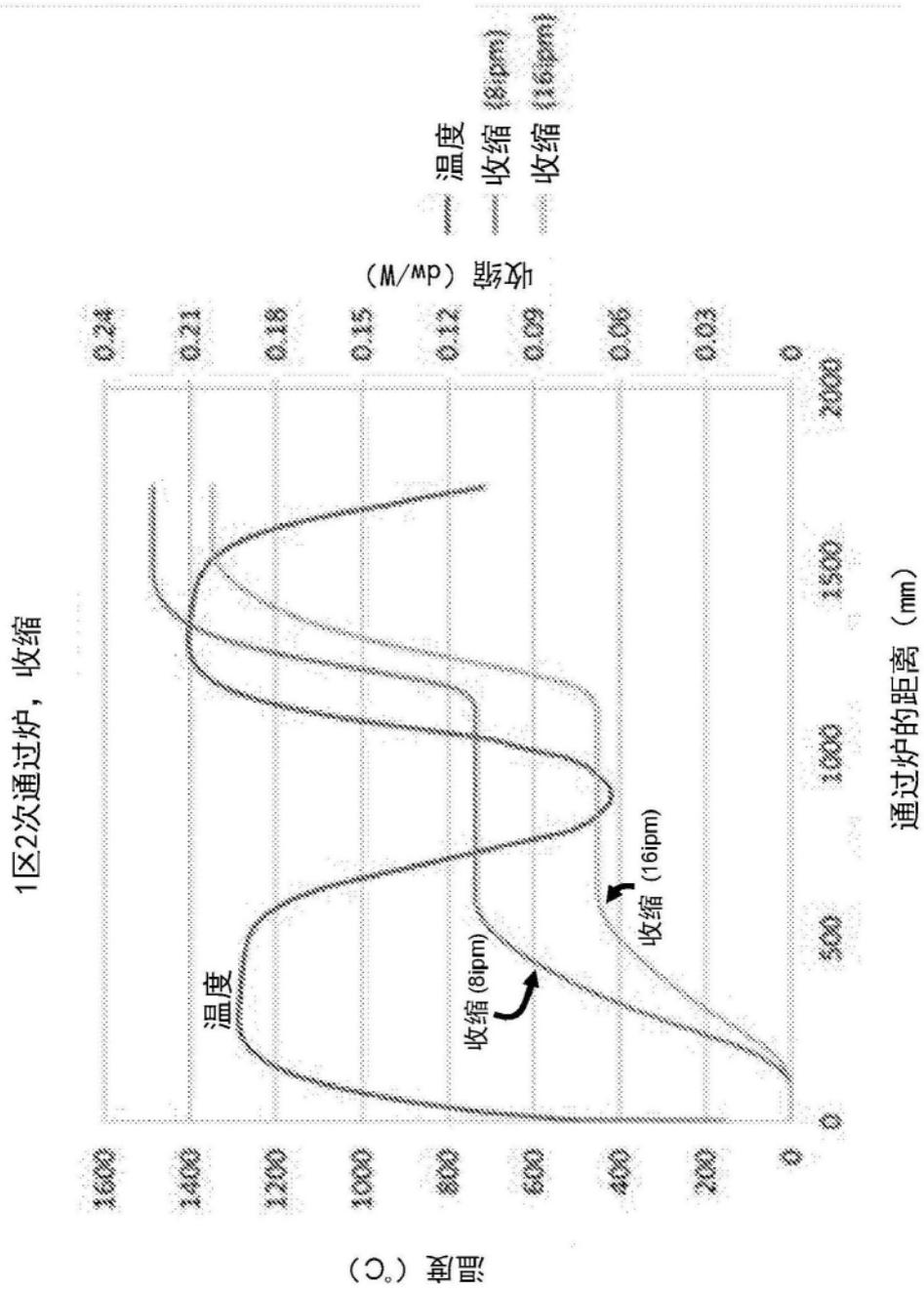


图25

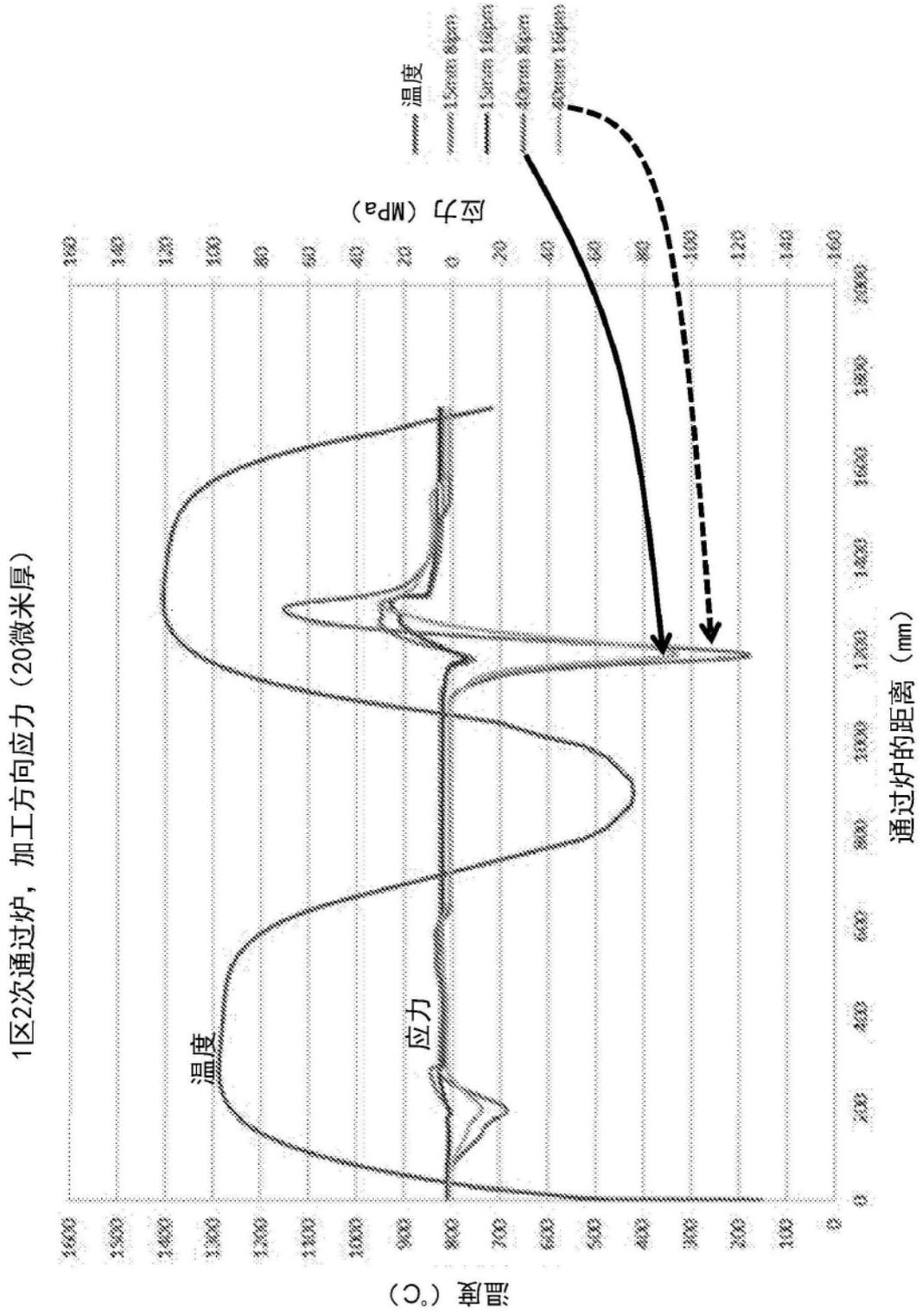


图26

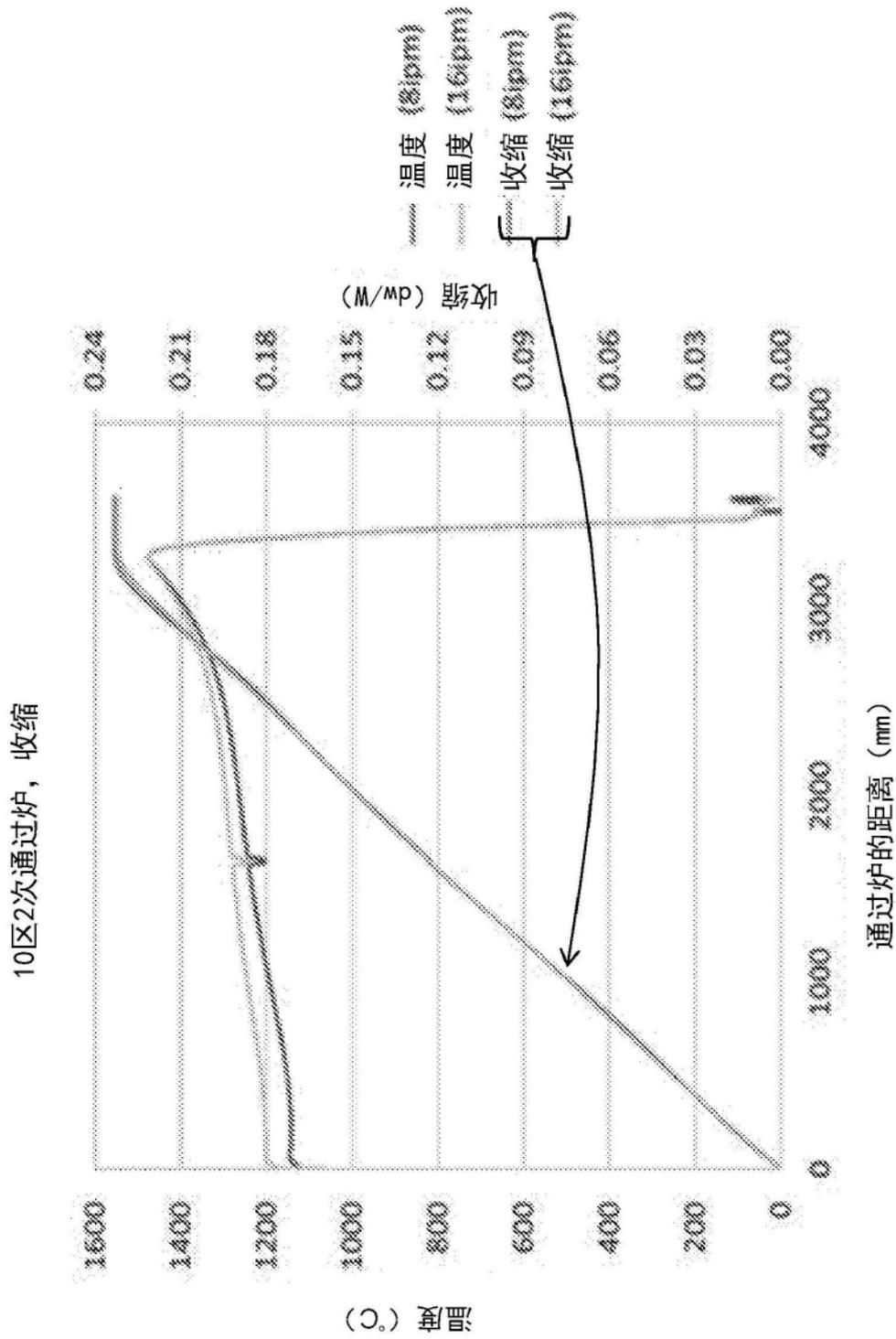
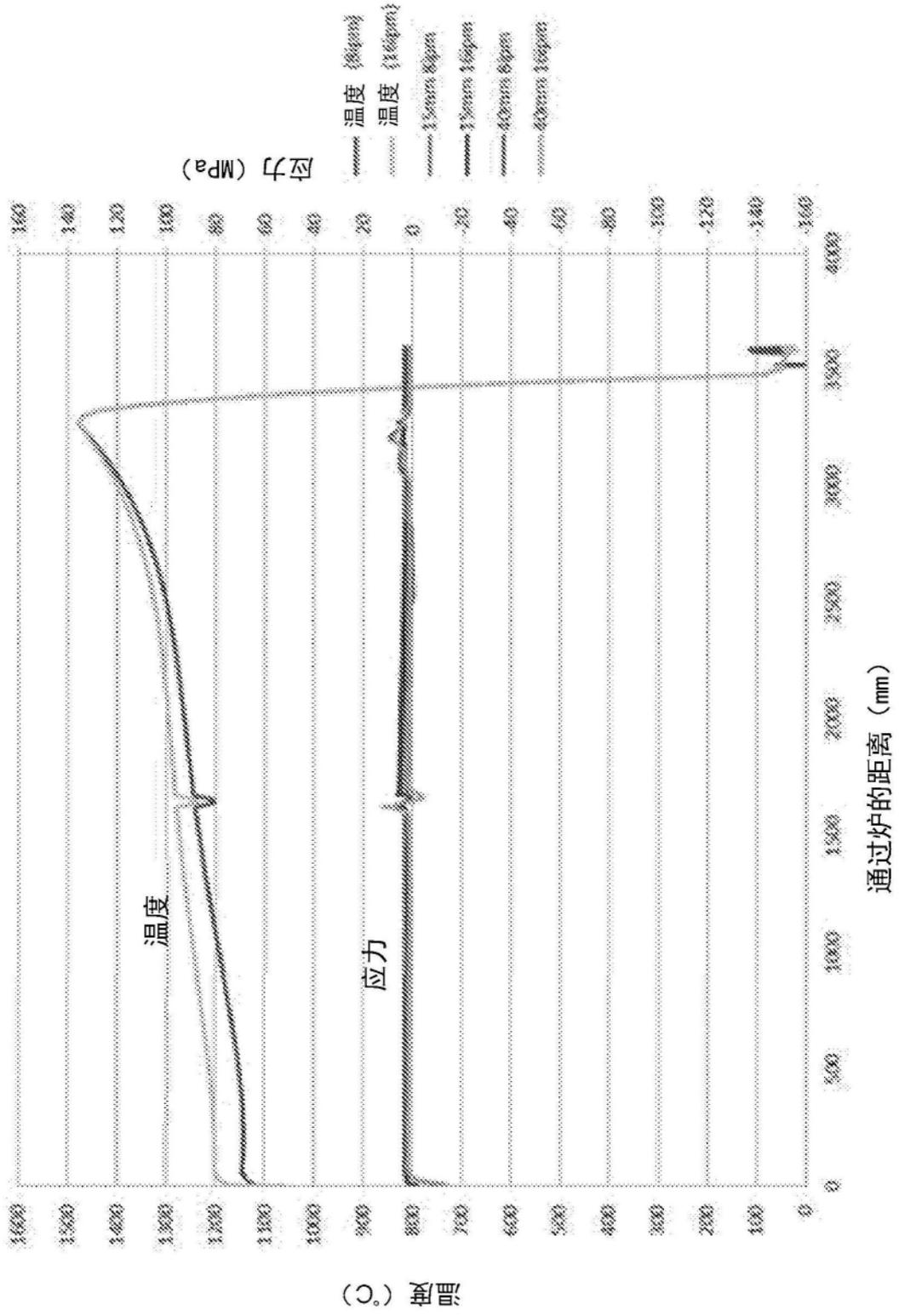


图27

10区2次通过炉，加工方向应力（20微米厚）



(C) 温度 (°C)

图28

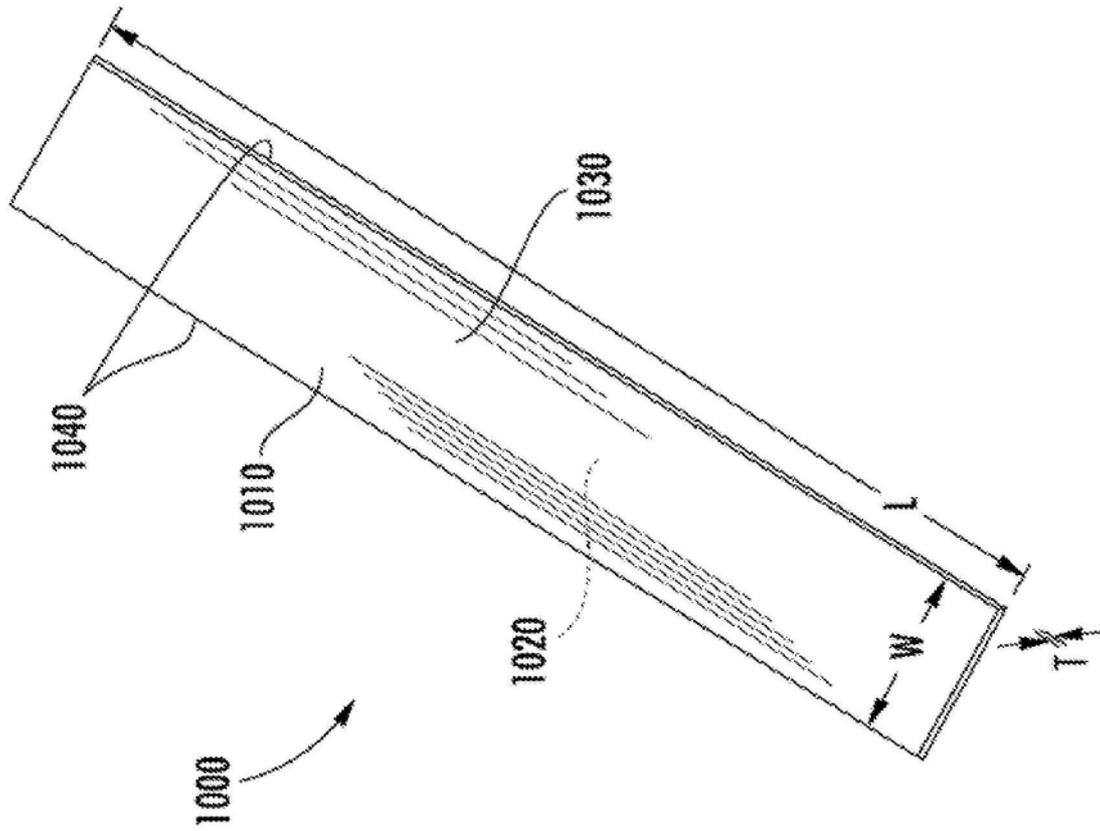


图29

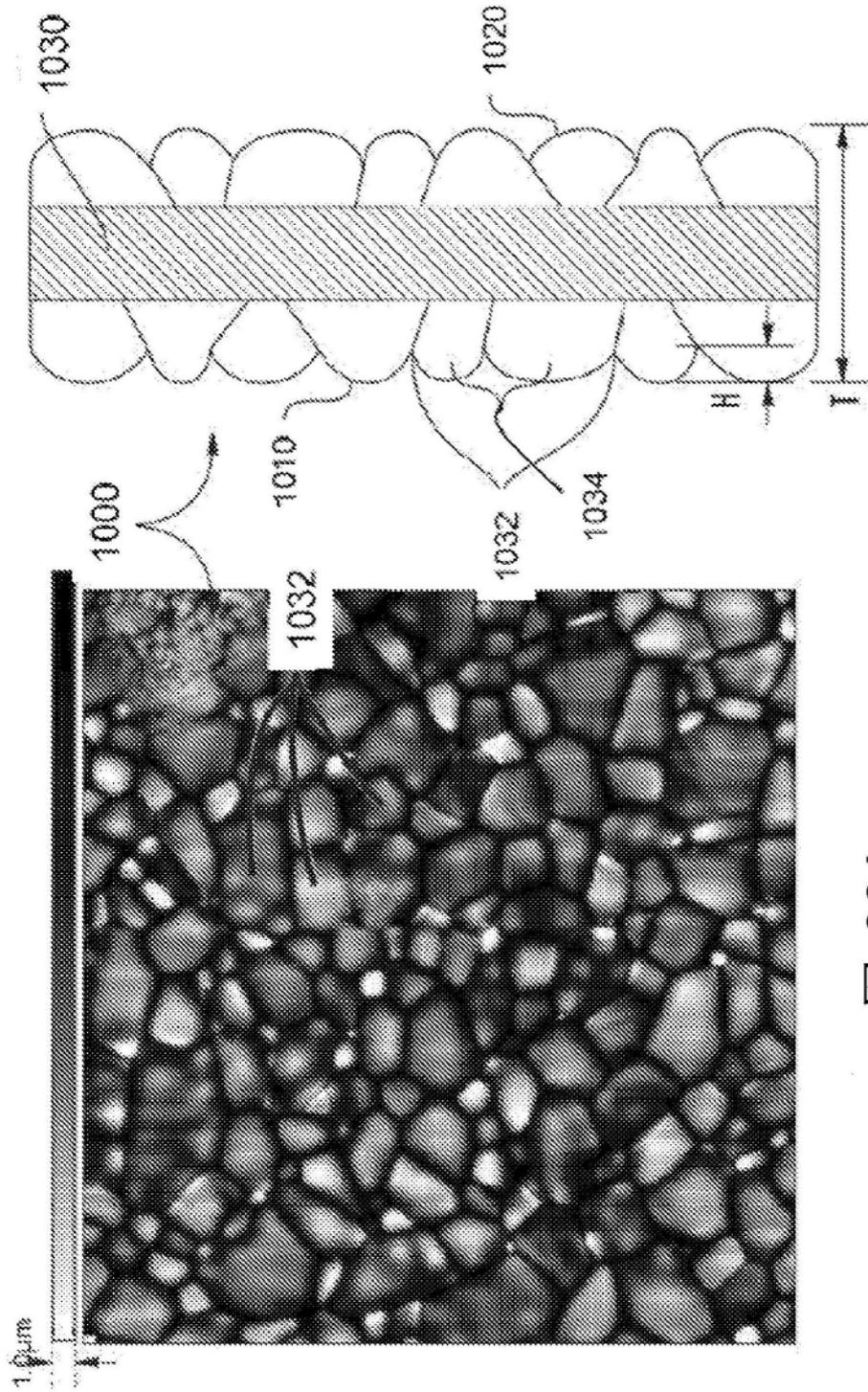


图 30A

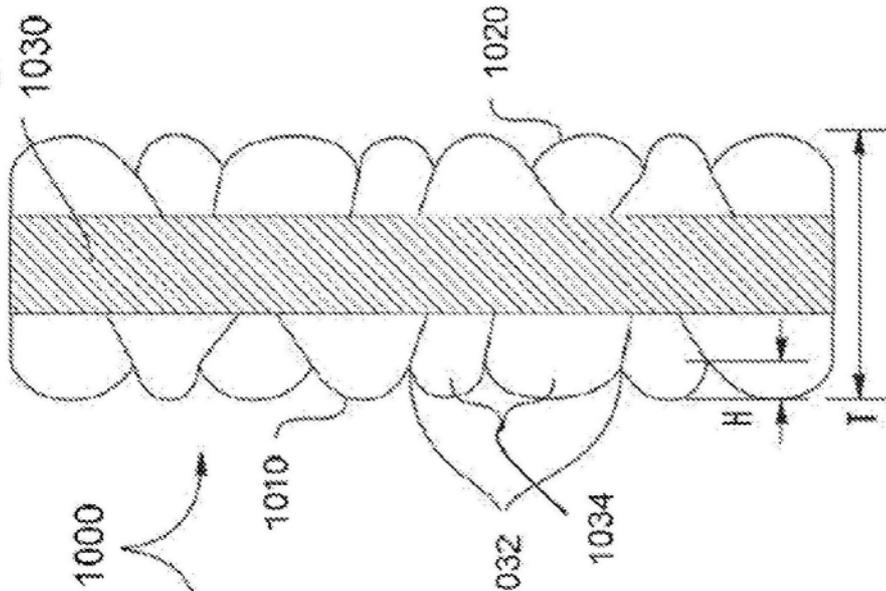


图 30B

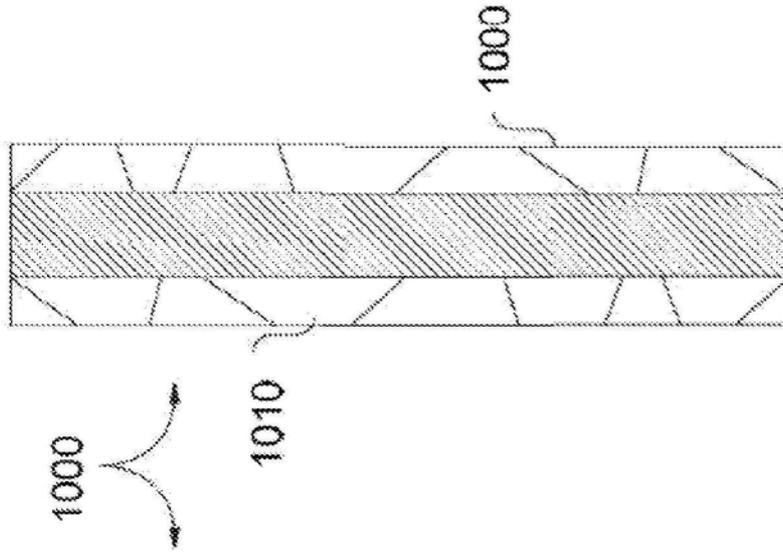


图 31B

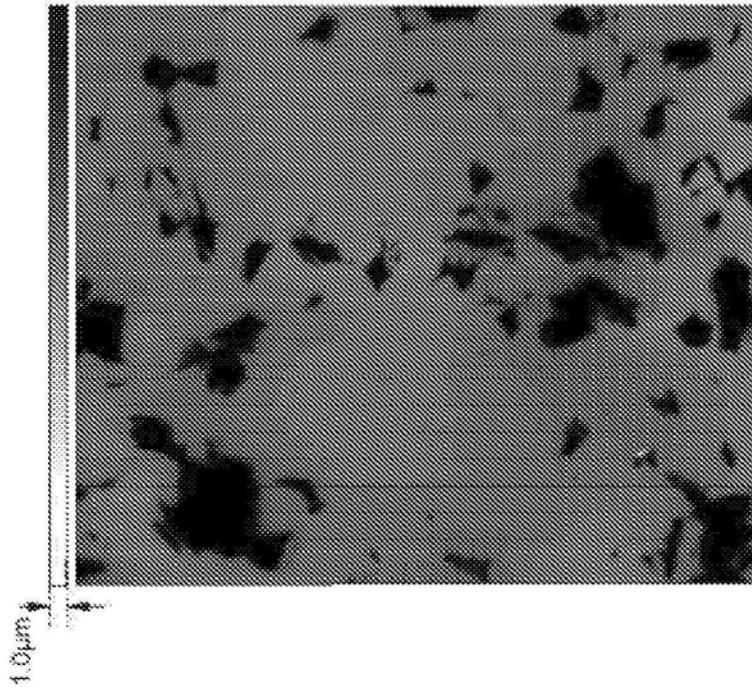


图 31A

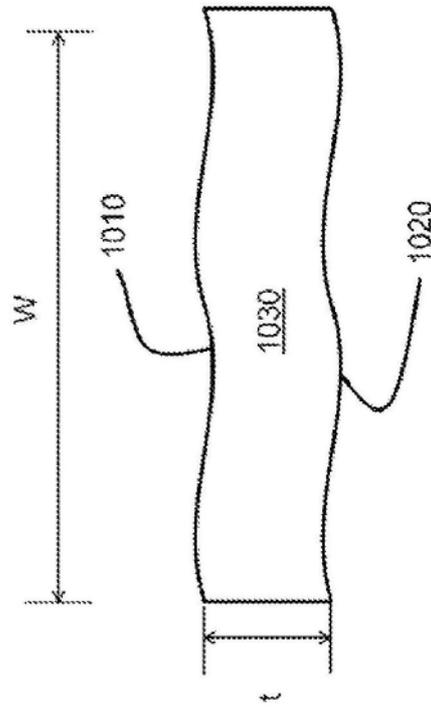


图32

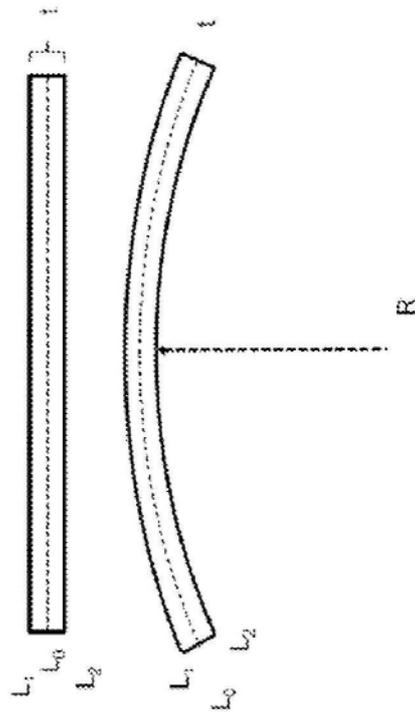


图33

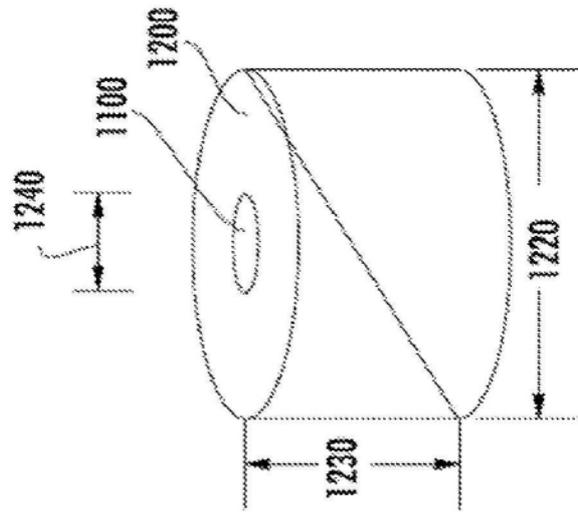


图34A

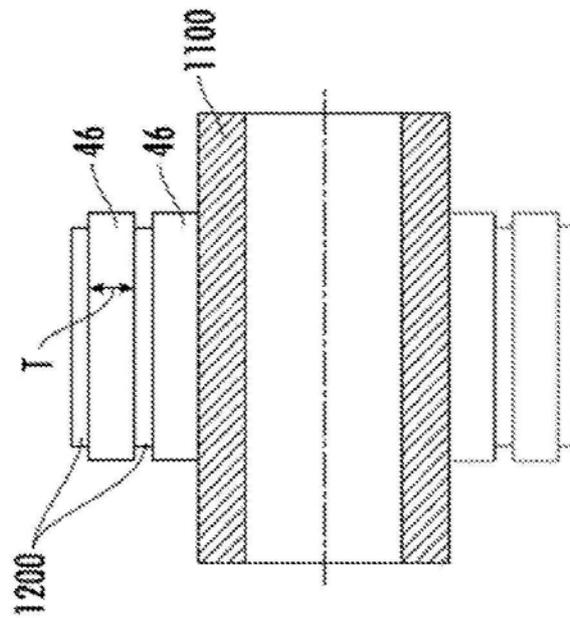


图34B

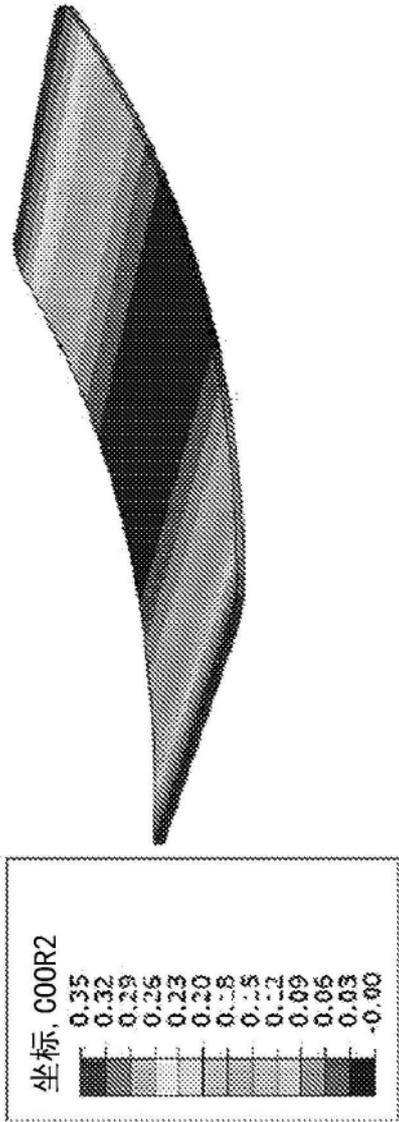


图35

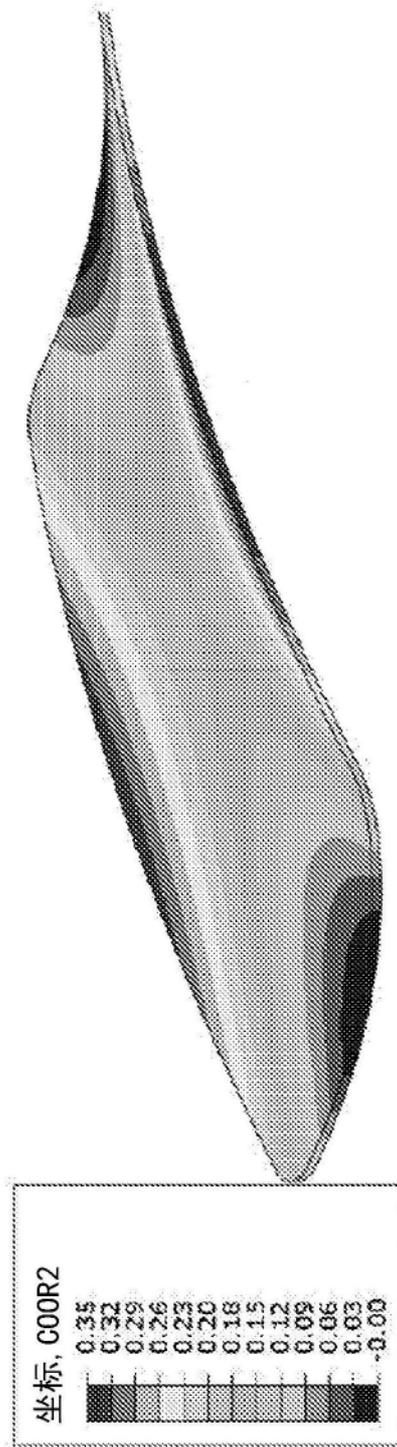


图36

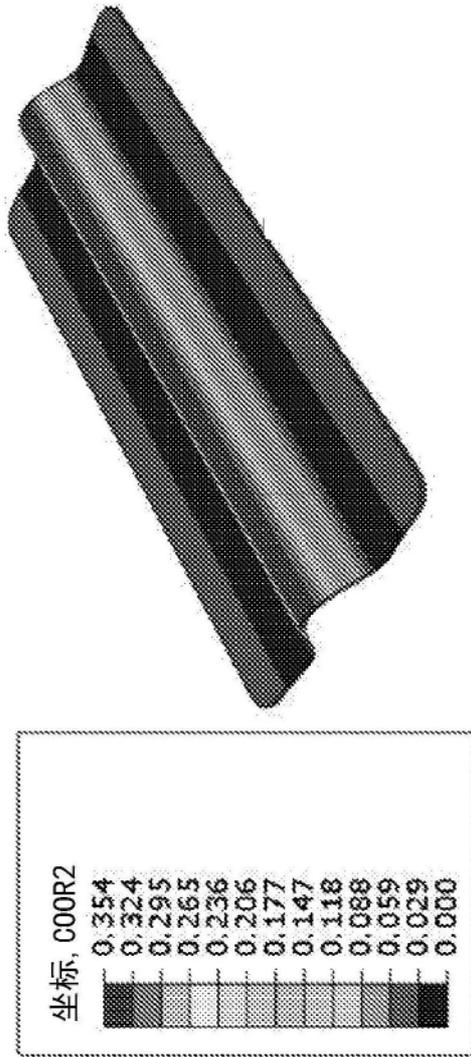


图37

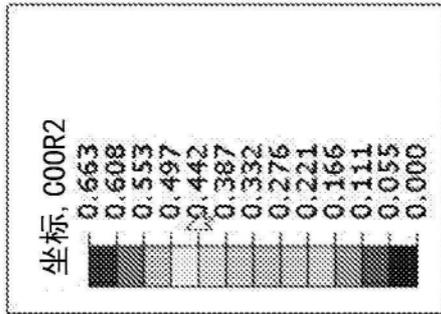
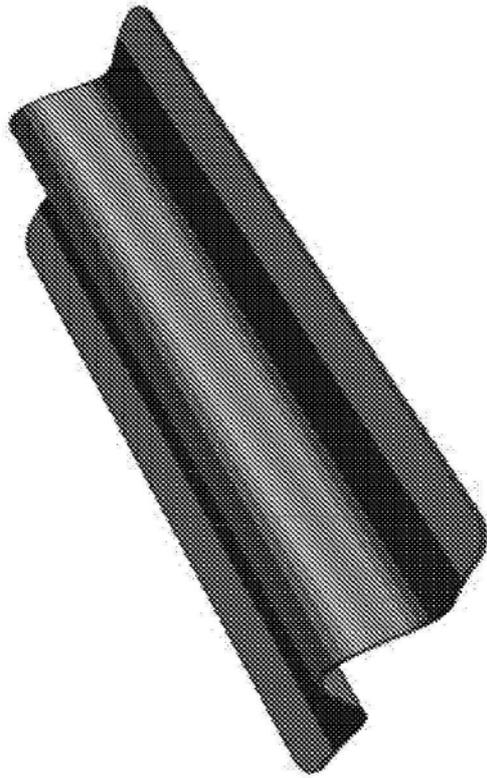


图38

在平坦化之前高于平面的高度

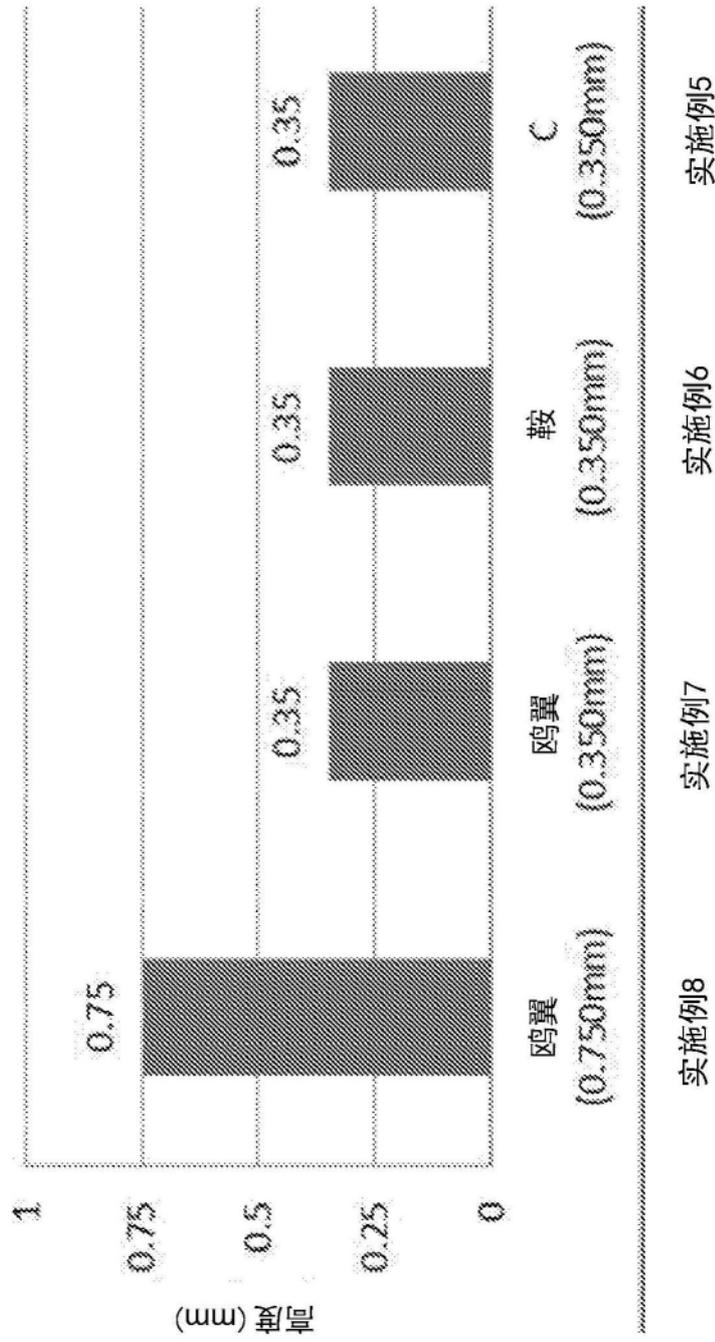


图39

使形状平坦化的两块刚性板之间的作用力

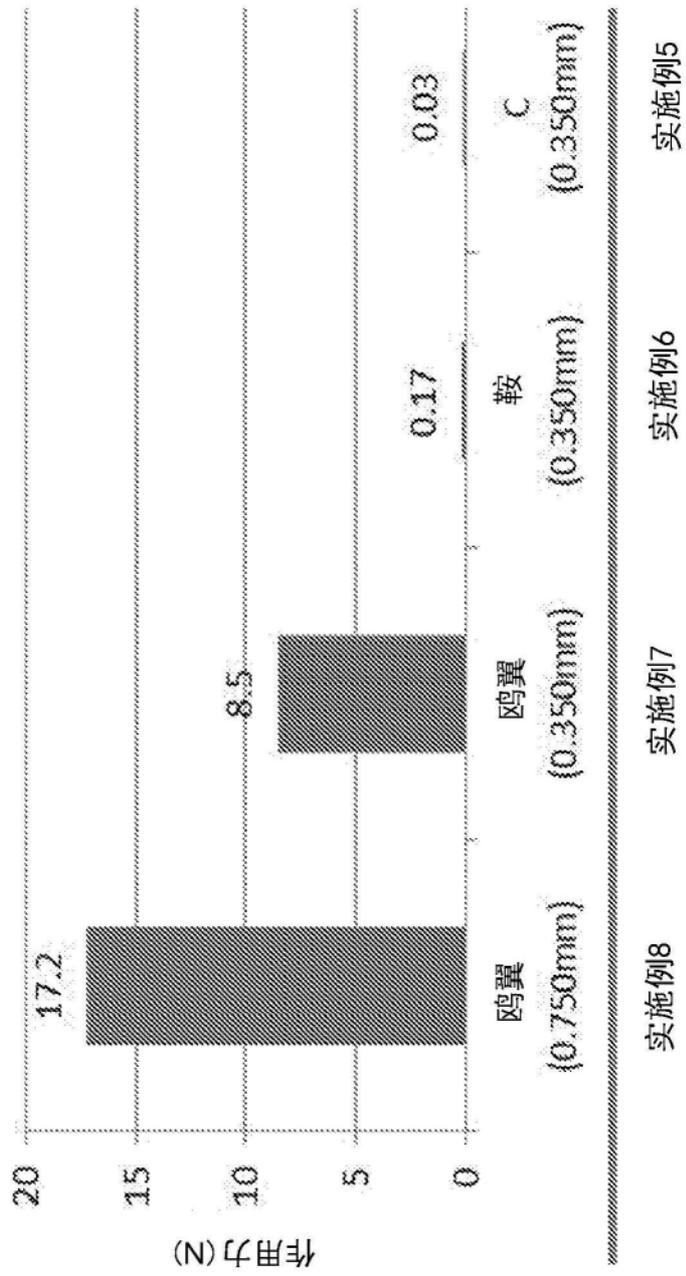


图40

使得表面形状为平坦化形状的压力

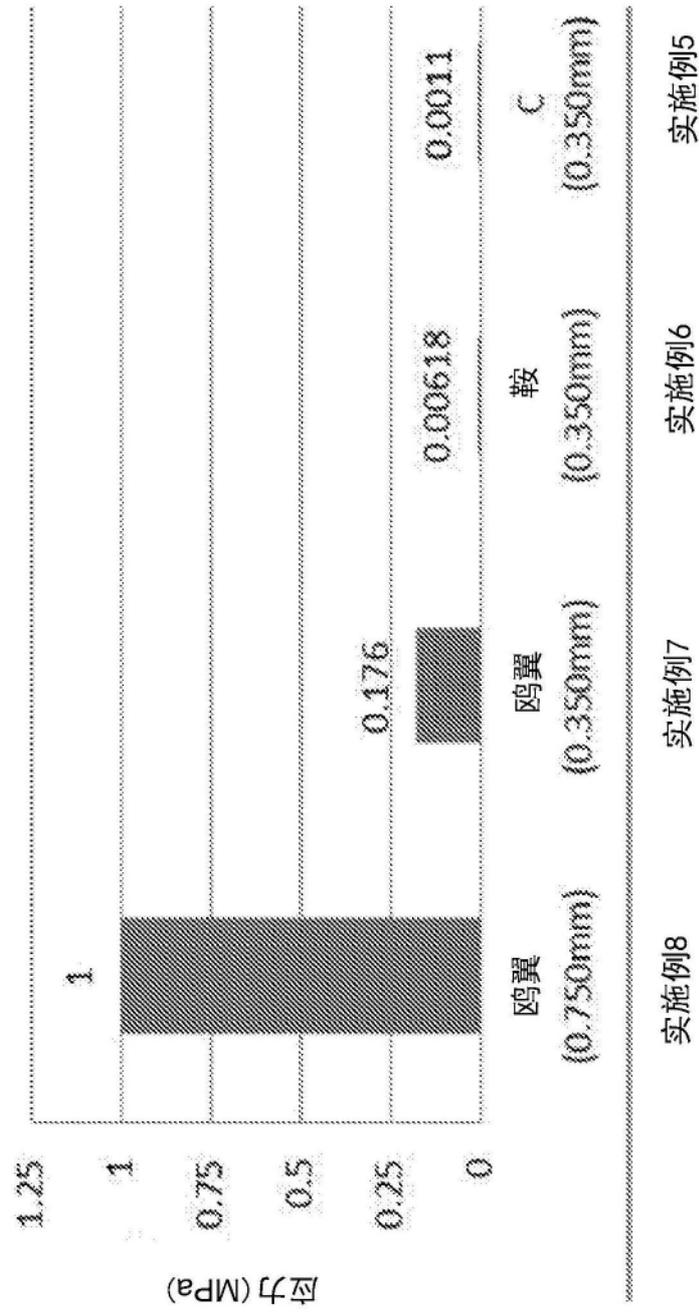


图41

平坦化的形状中的最大面内主要应力

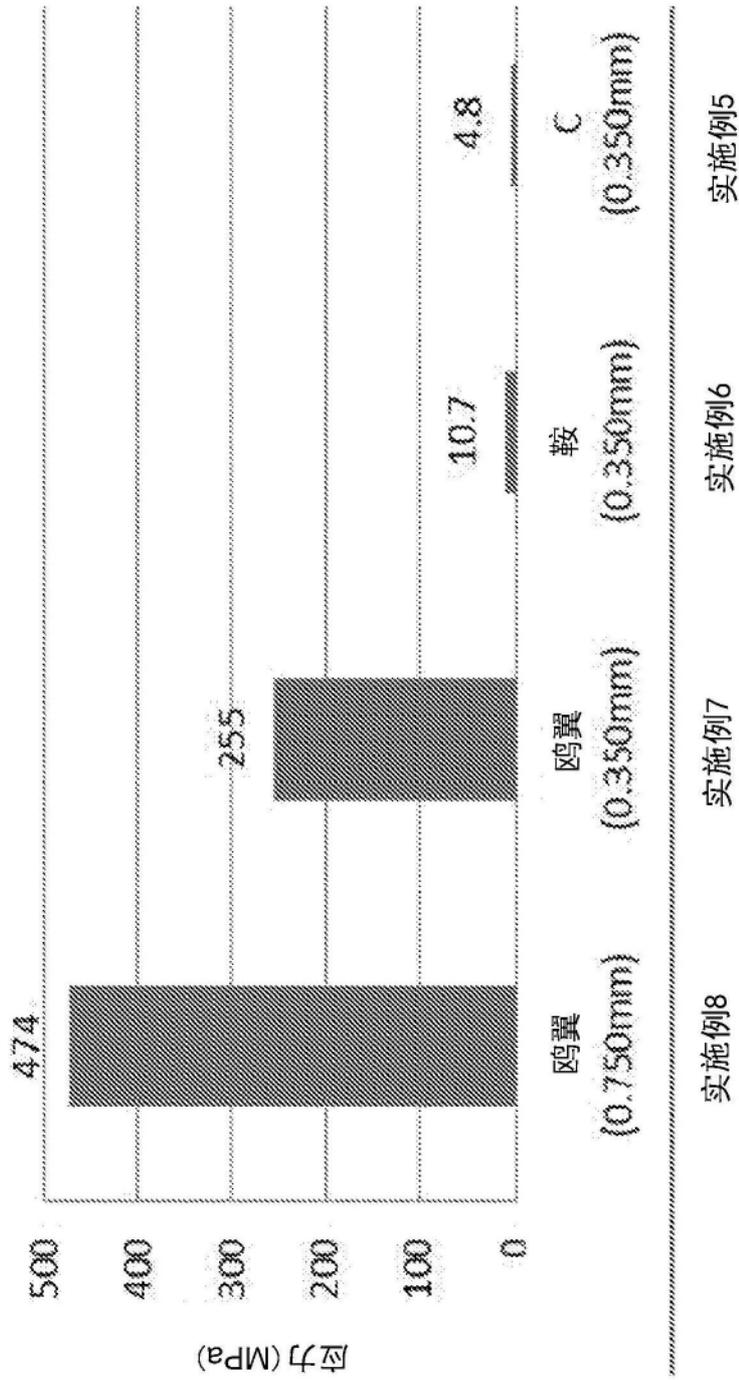


图42

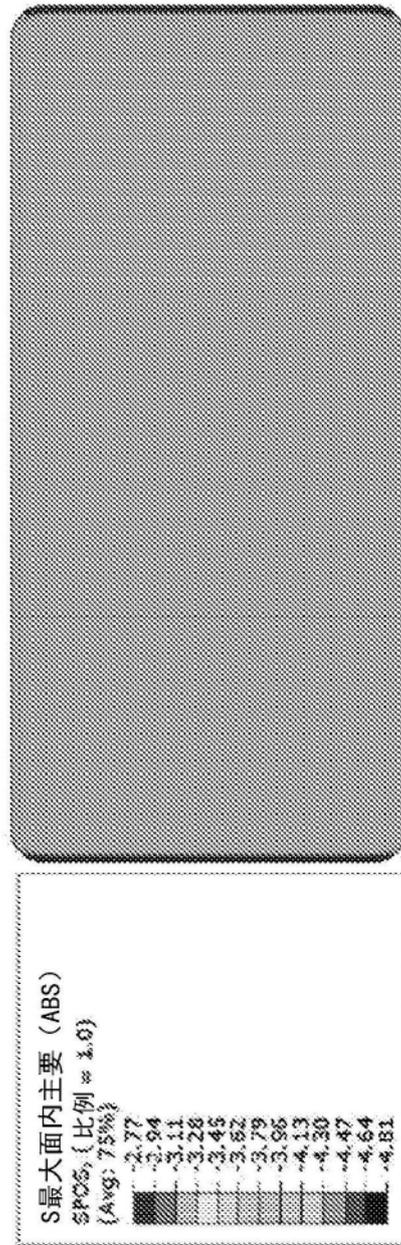


图43A

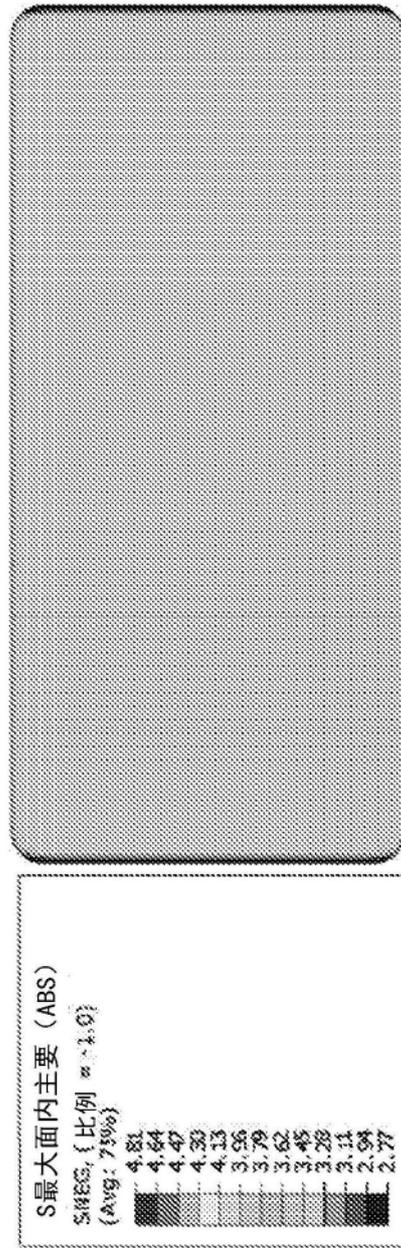


图43B

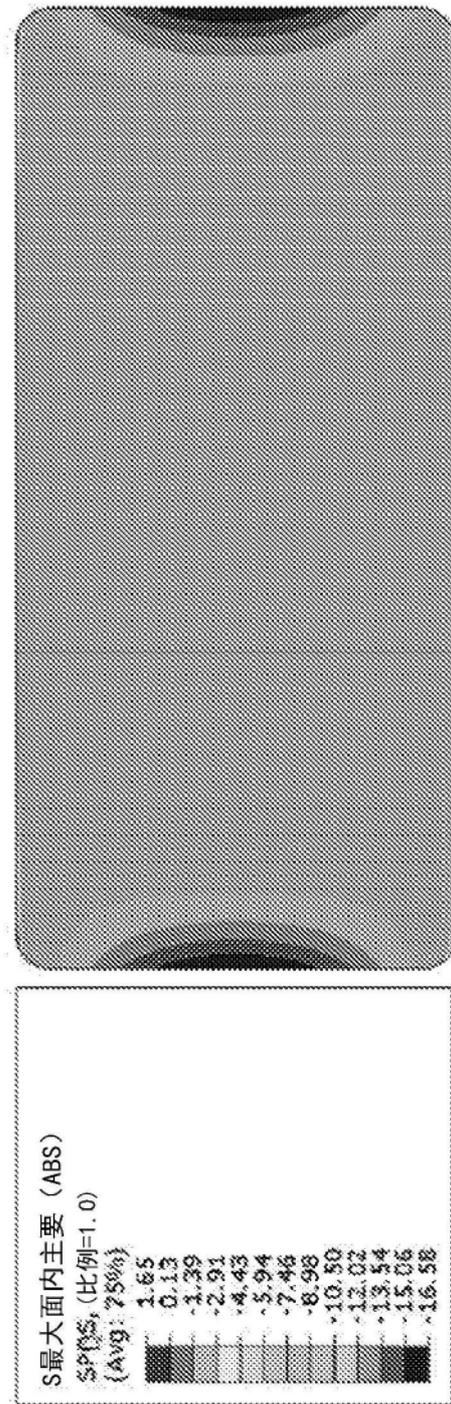


图44A

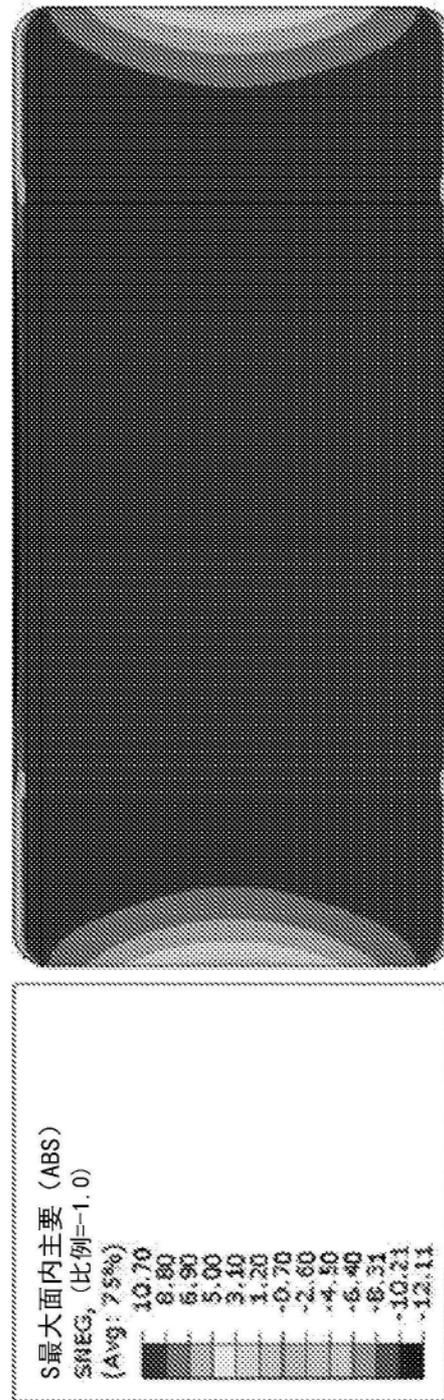


图44B

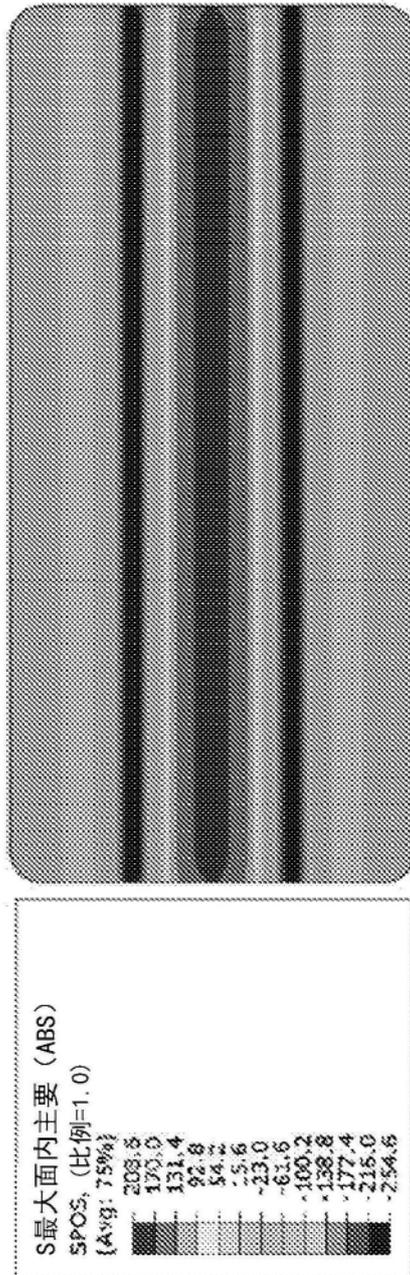


图45A

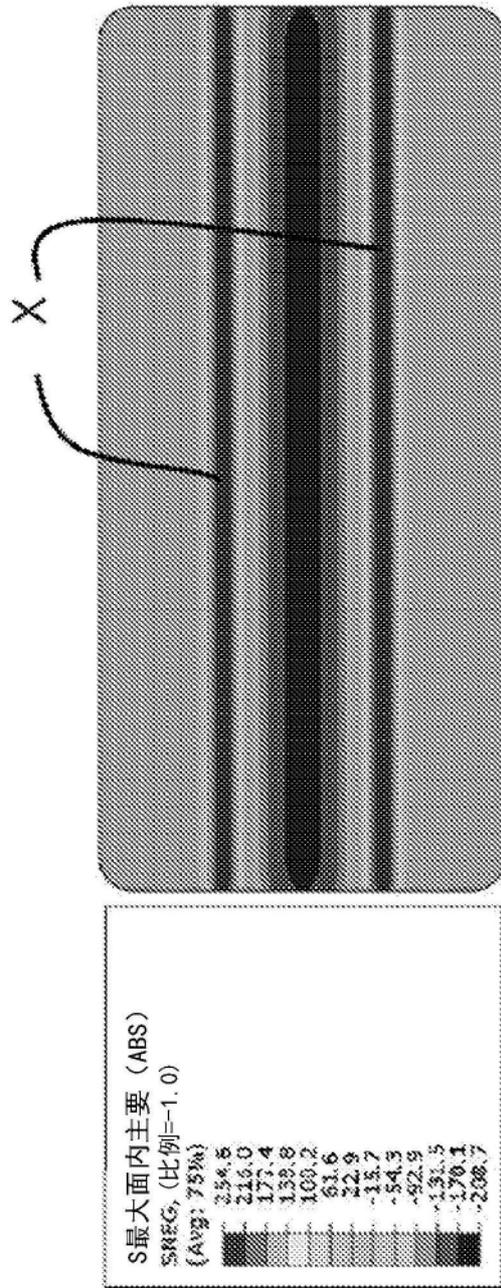


图45B

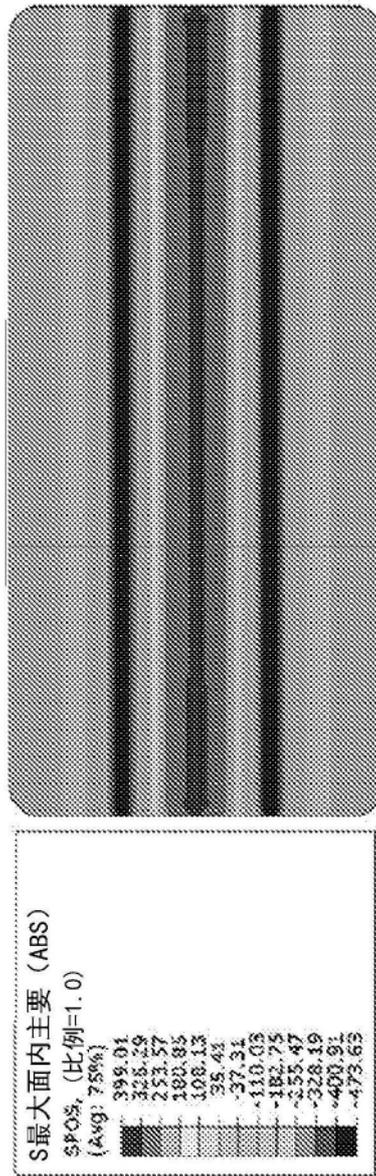


图46A

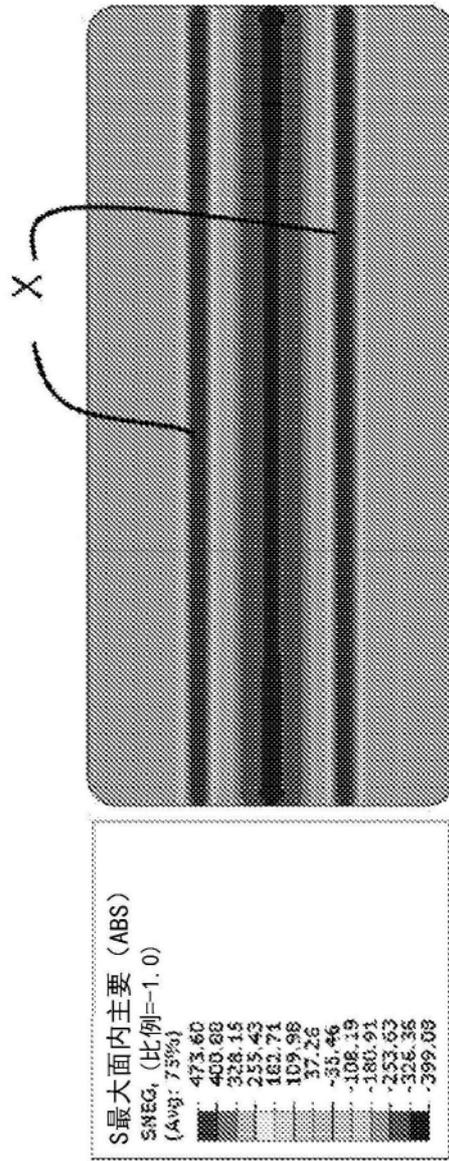


图46B

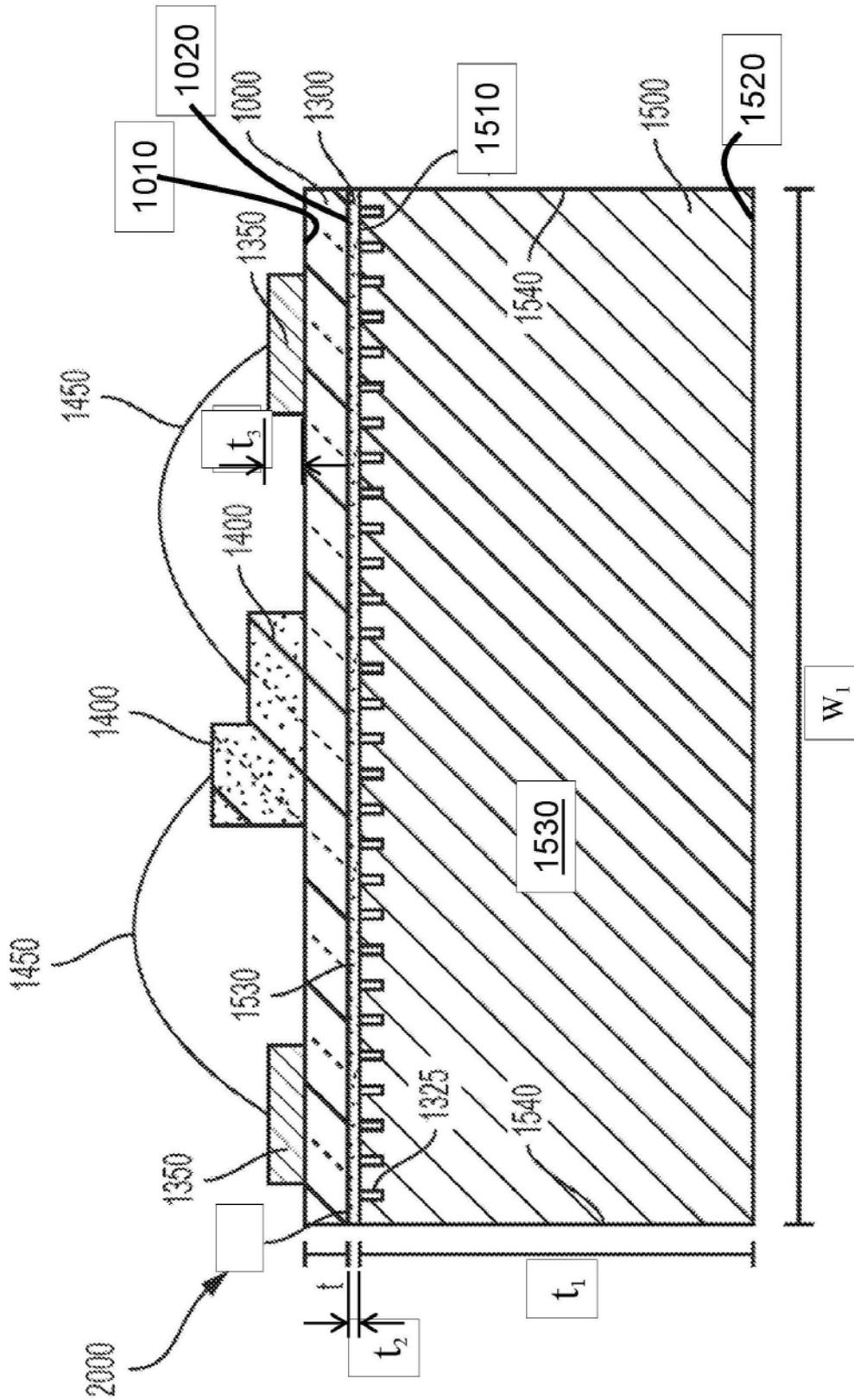


图47

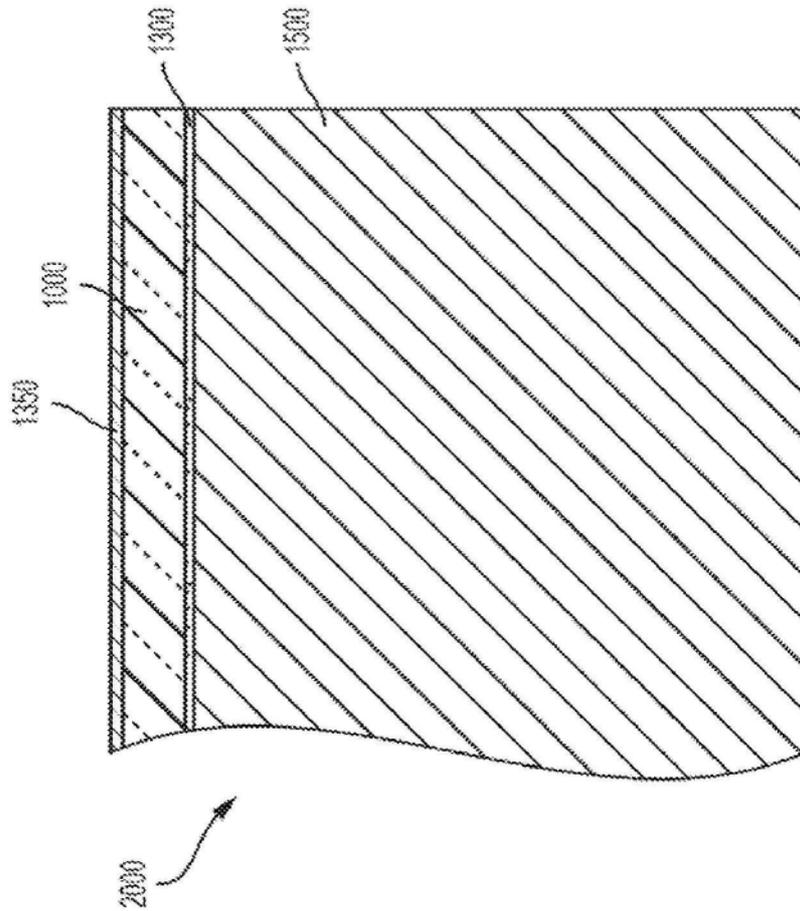


图48

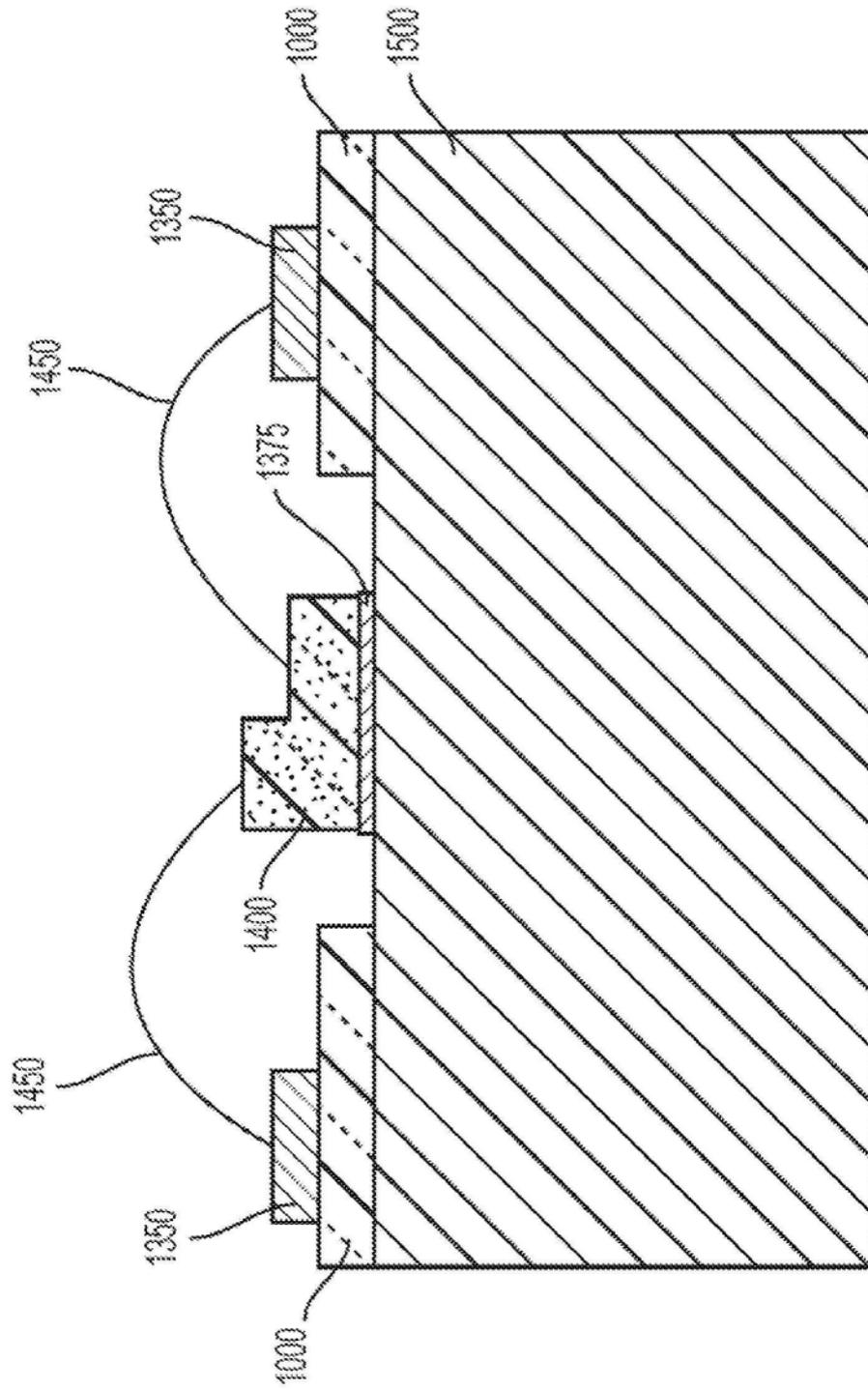


图49

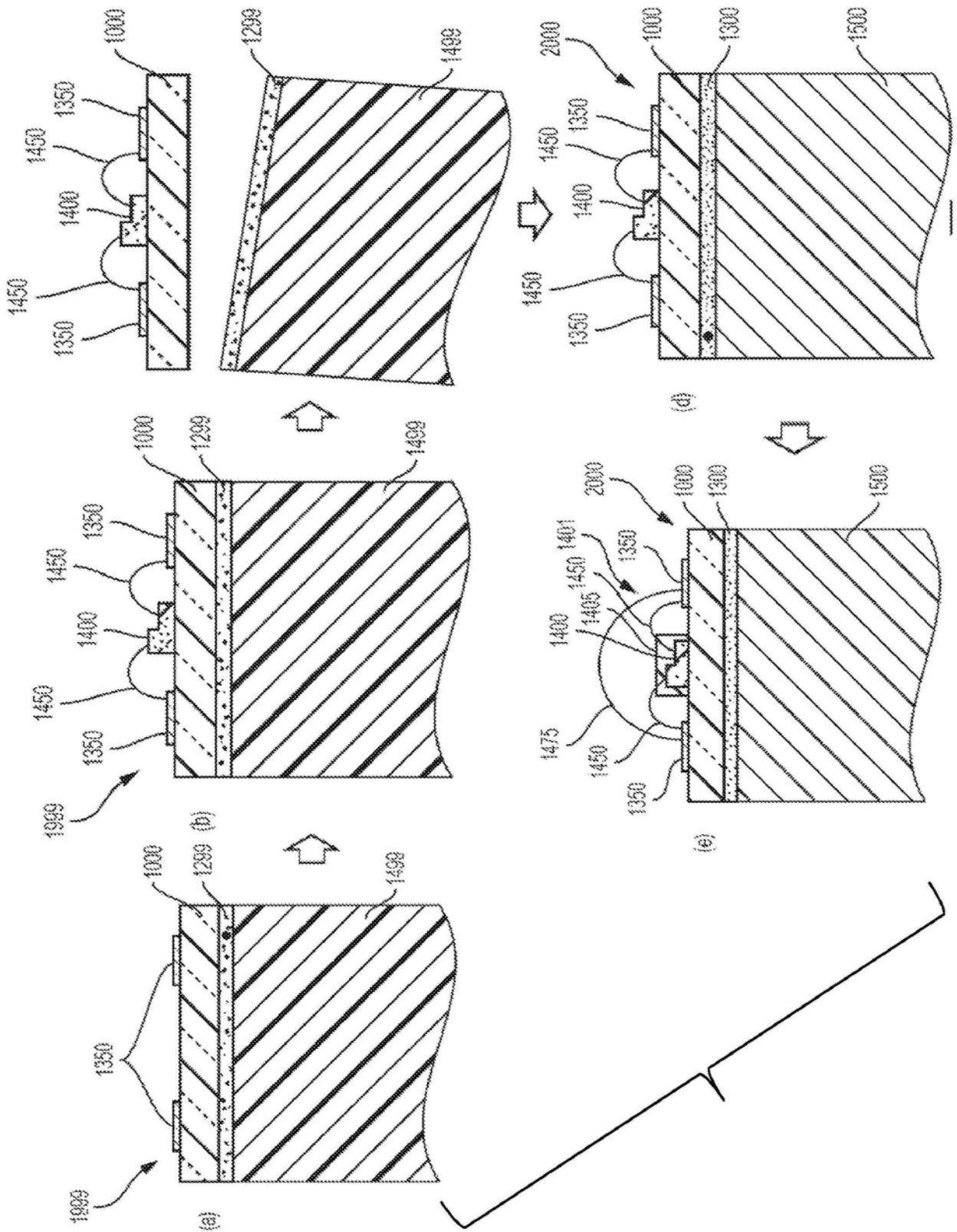


图50

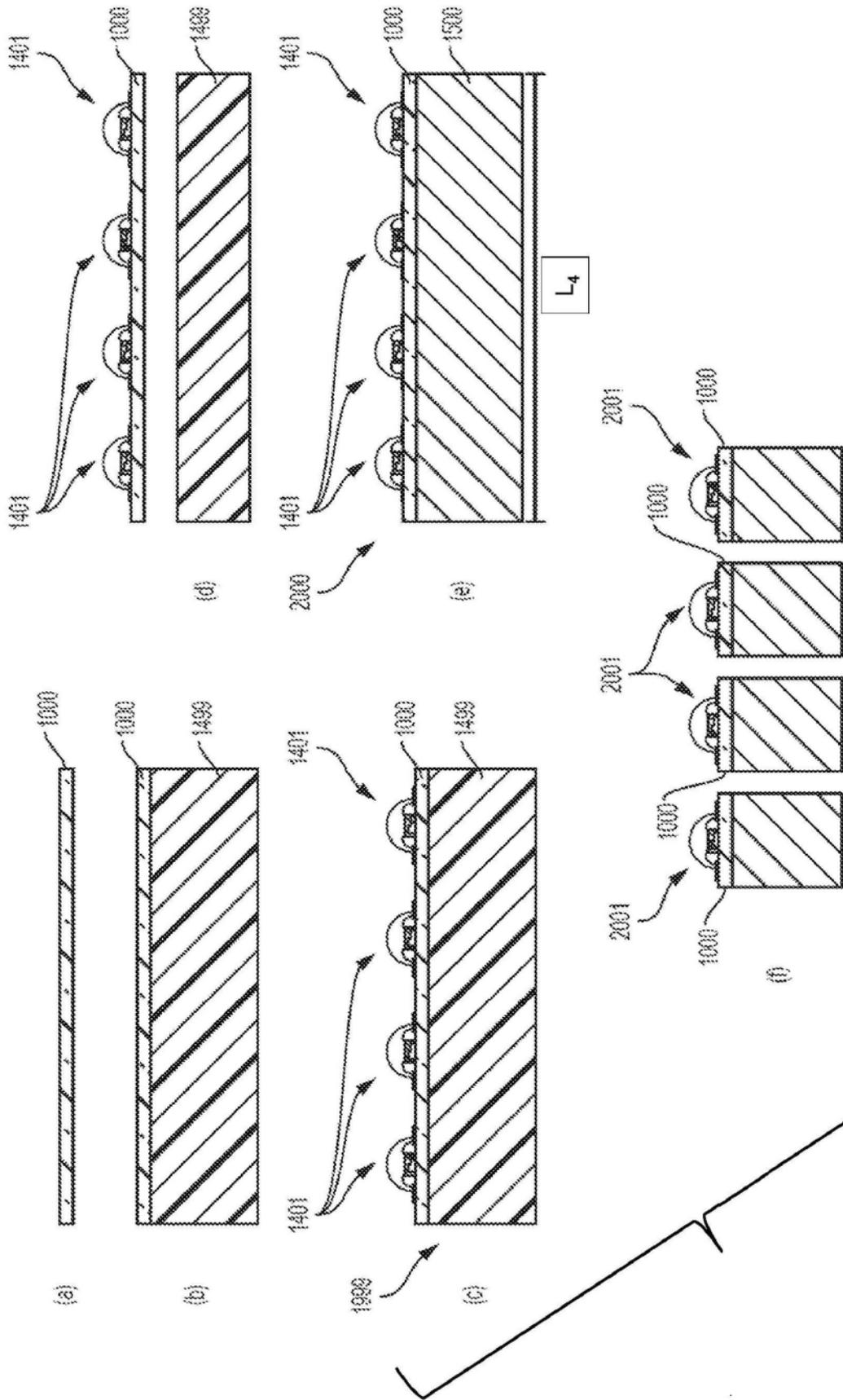


图51

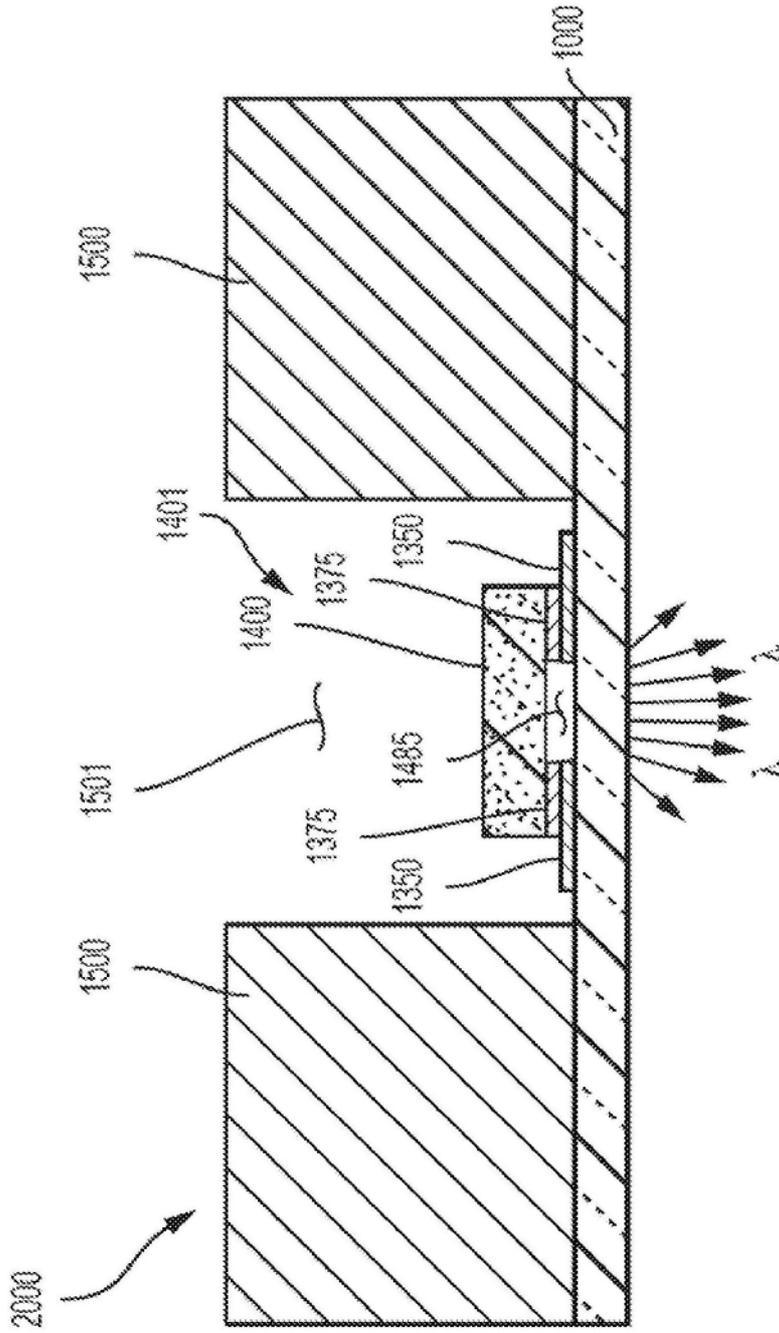


图52

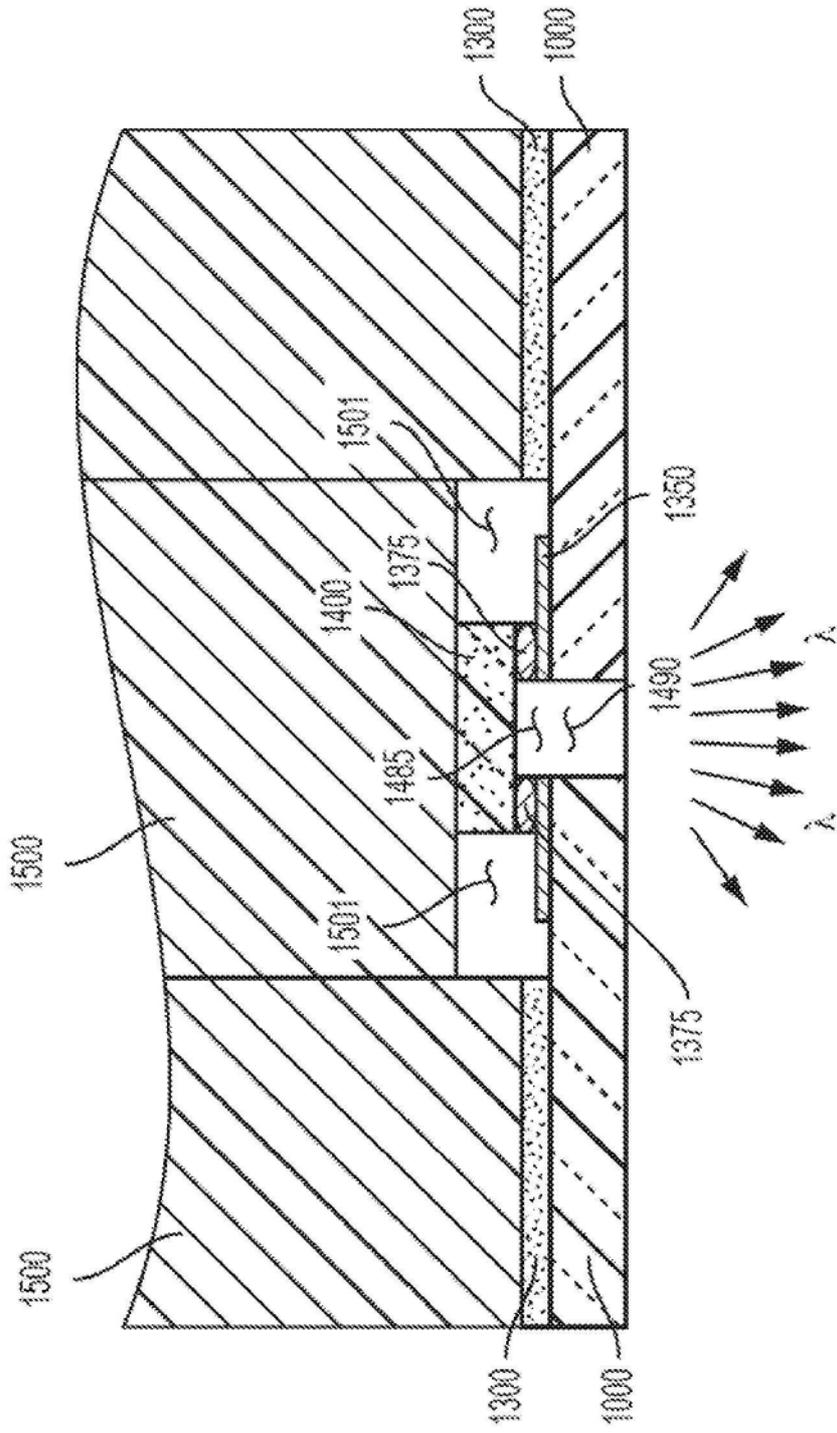


图53

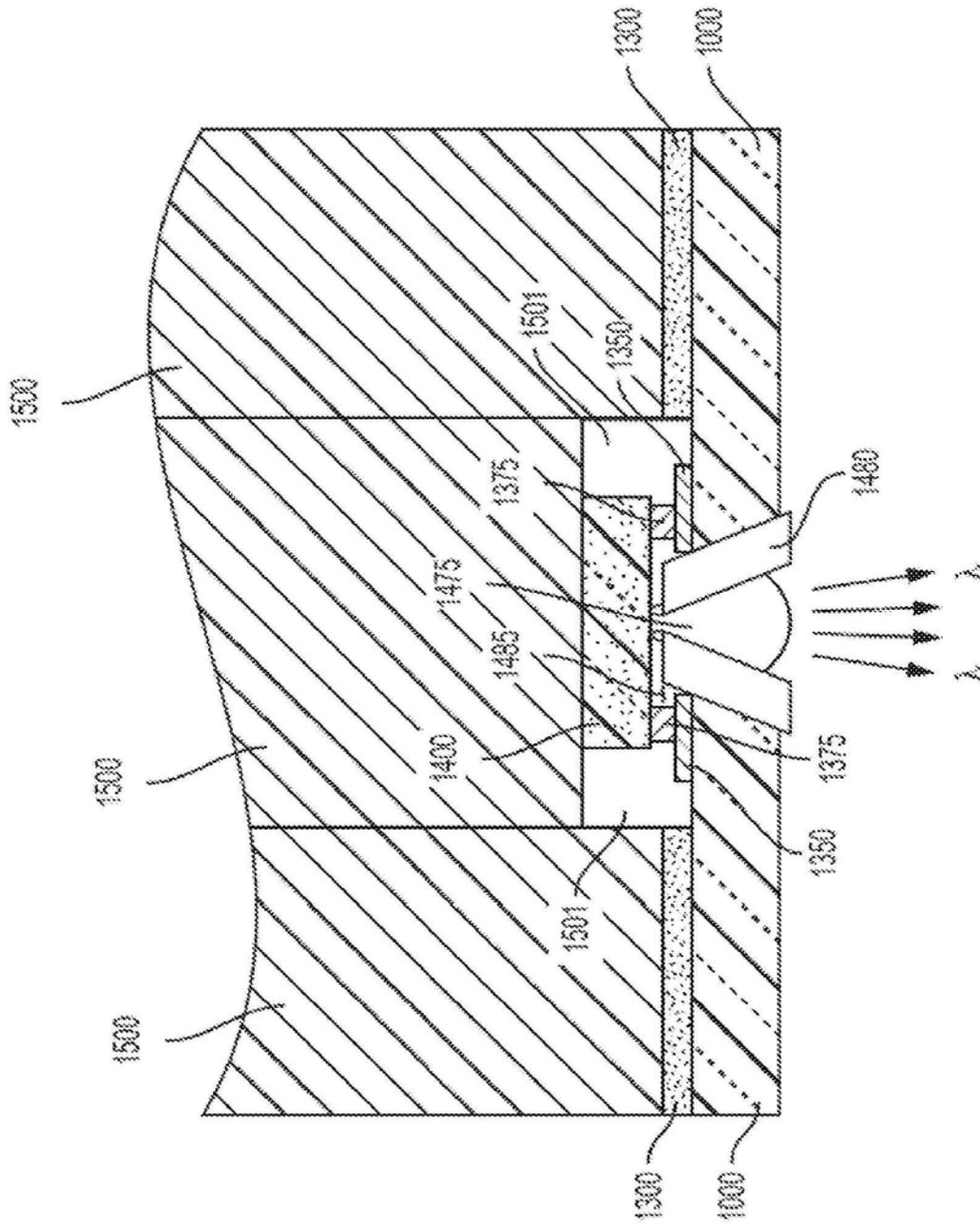


图54

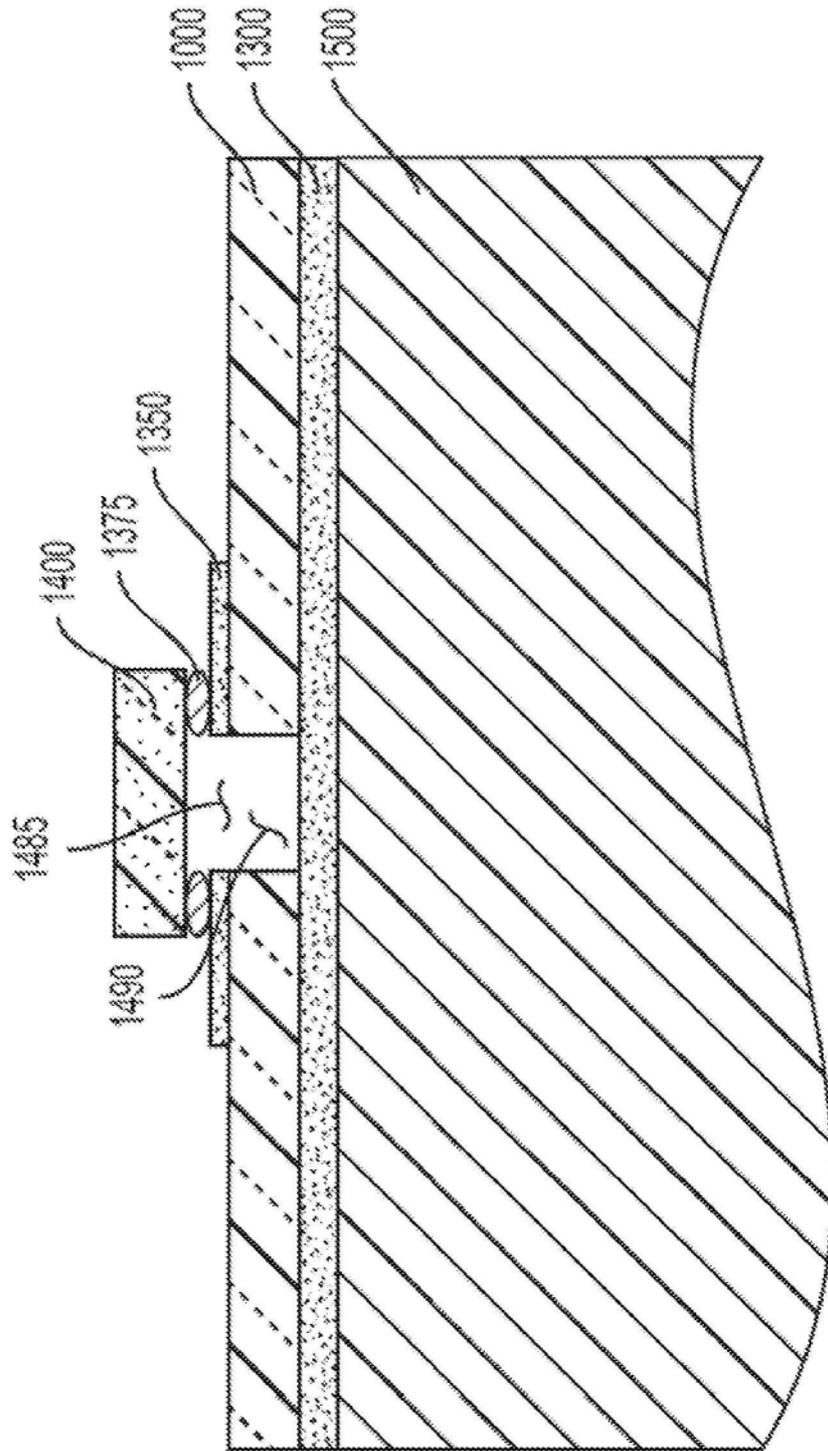


图55

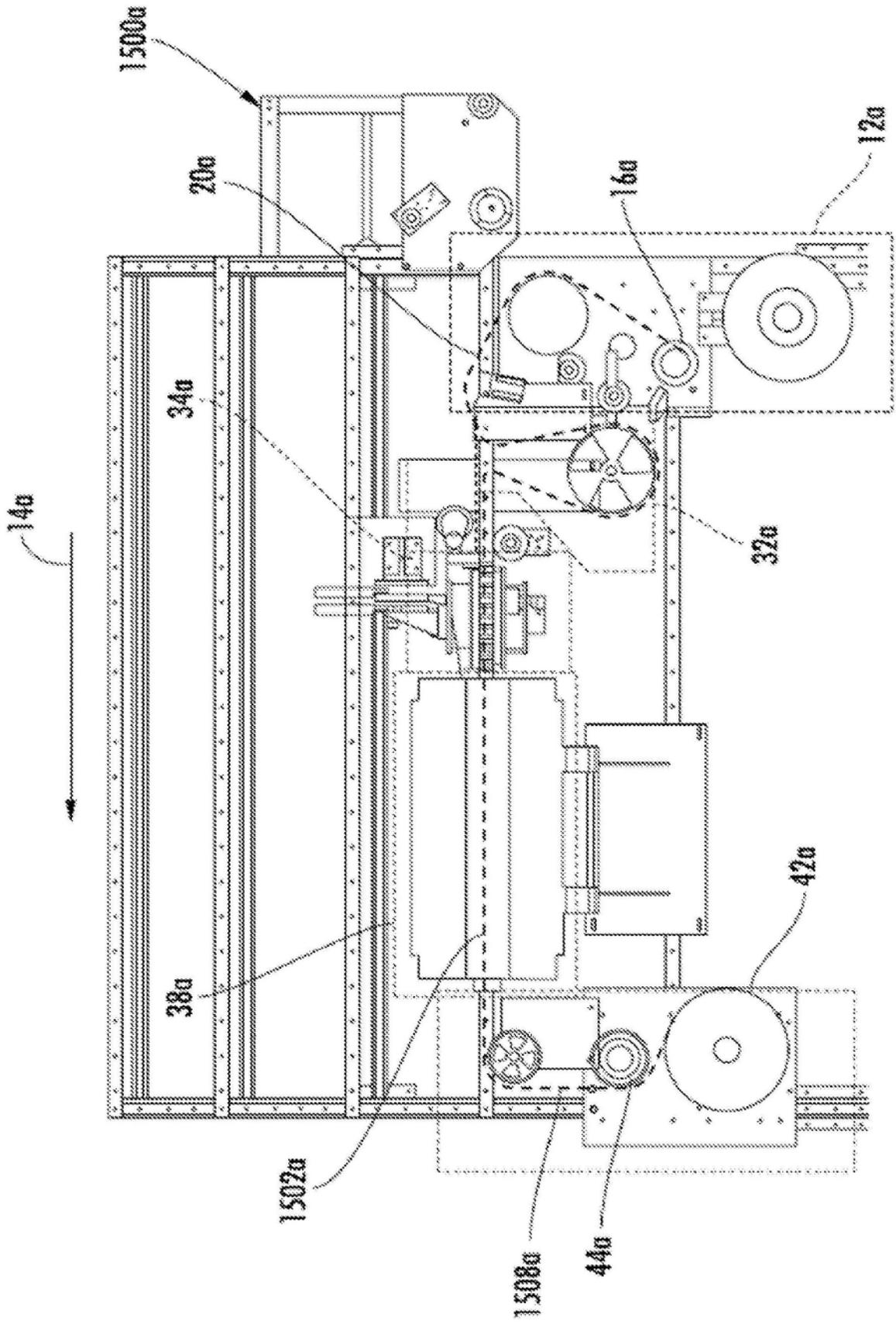


图56

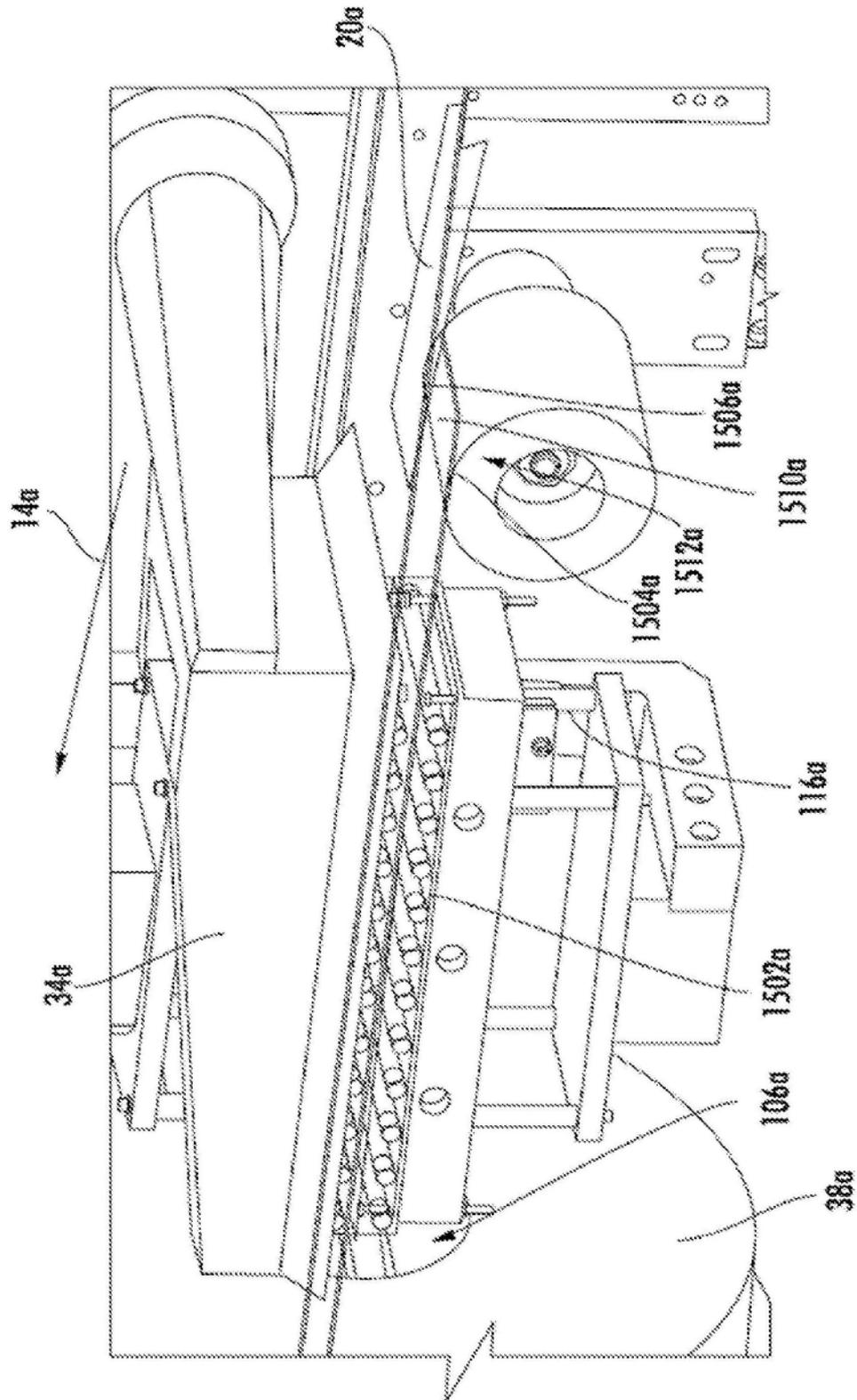


图57

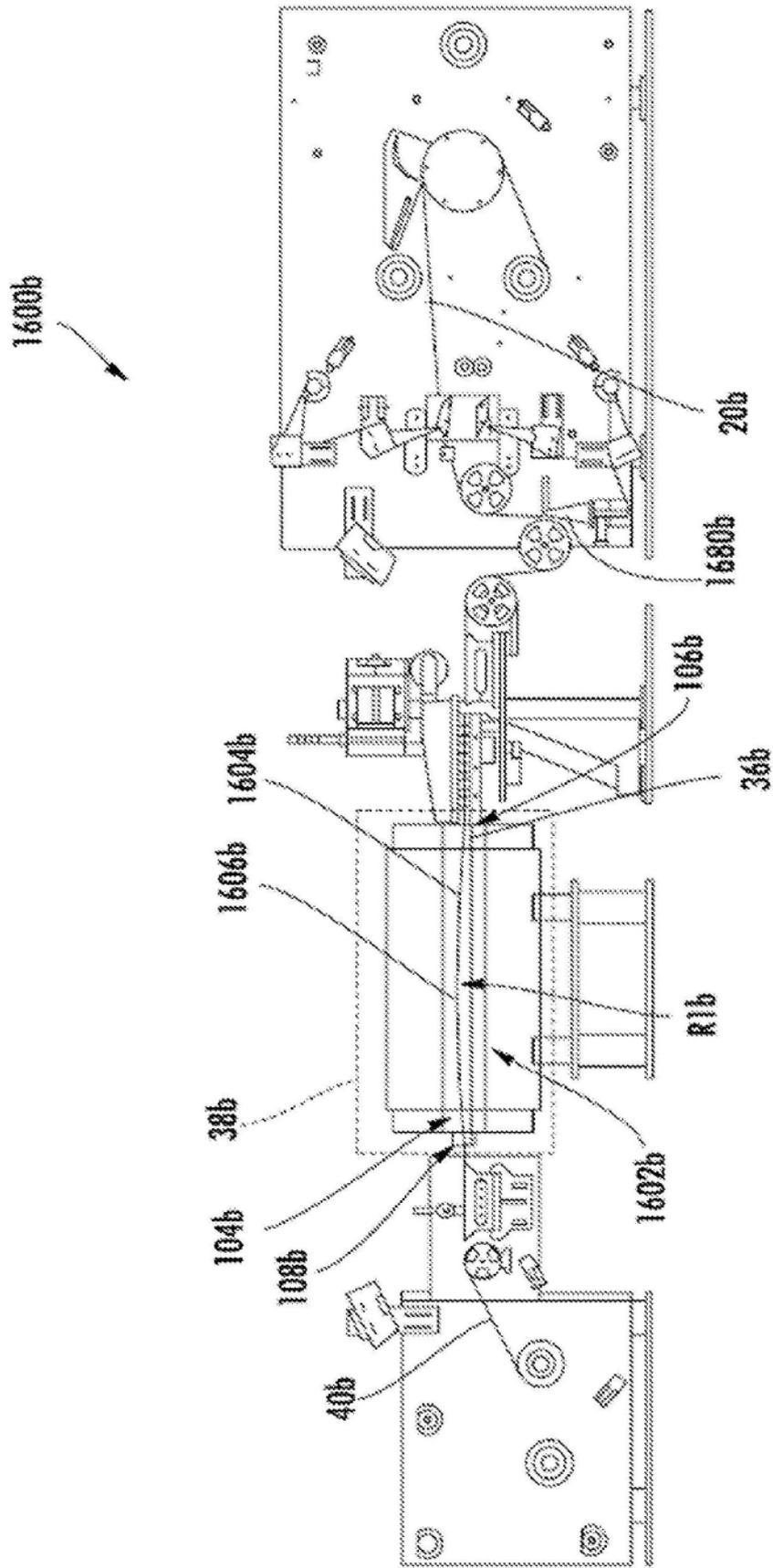


图58

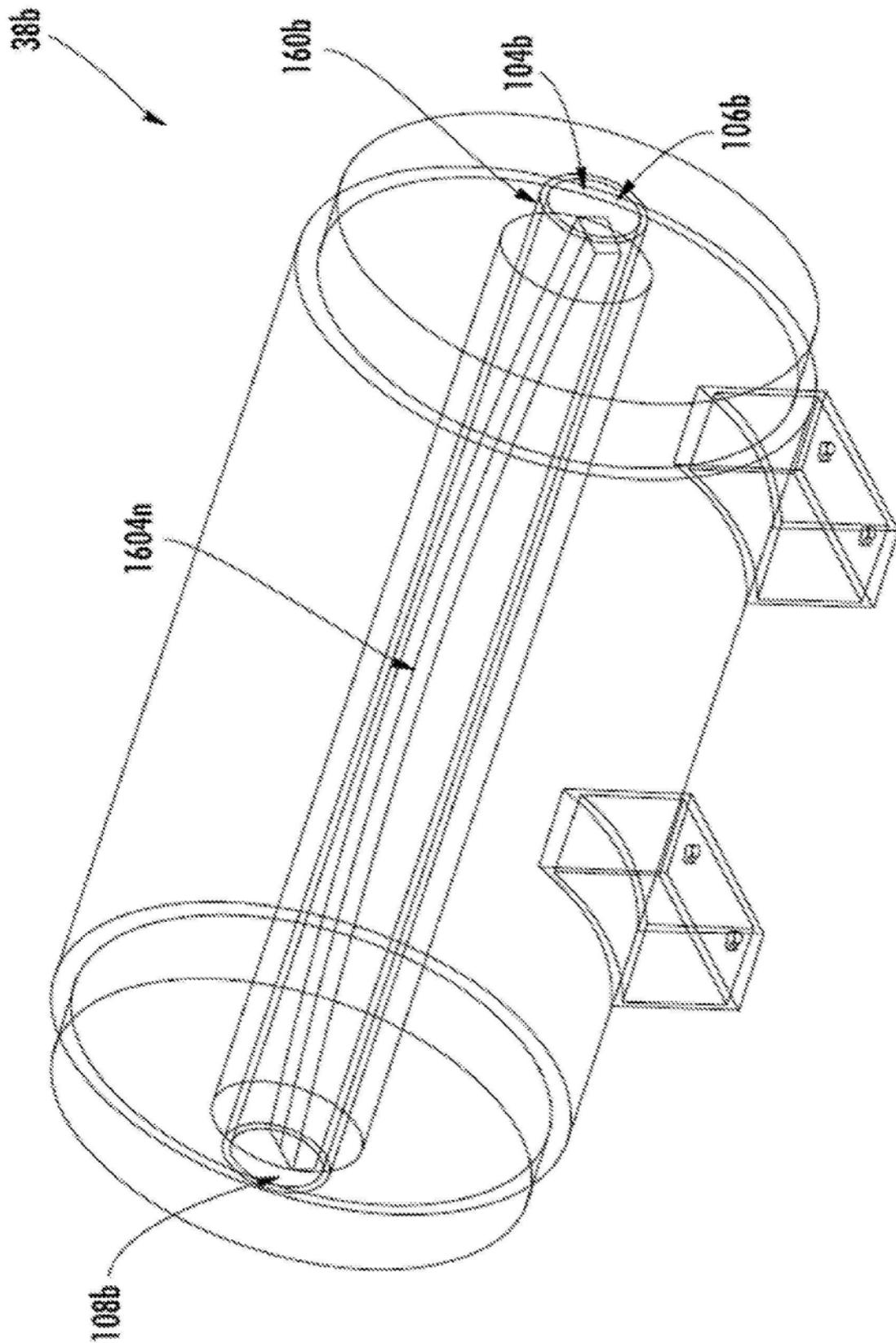


图59

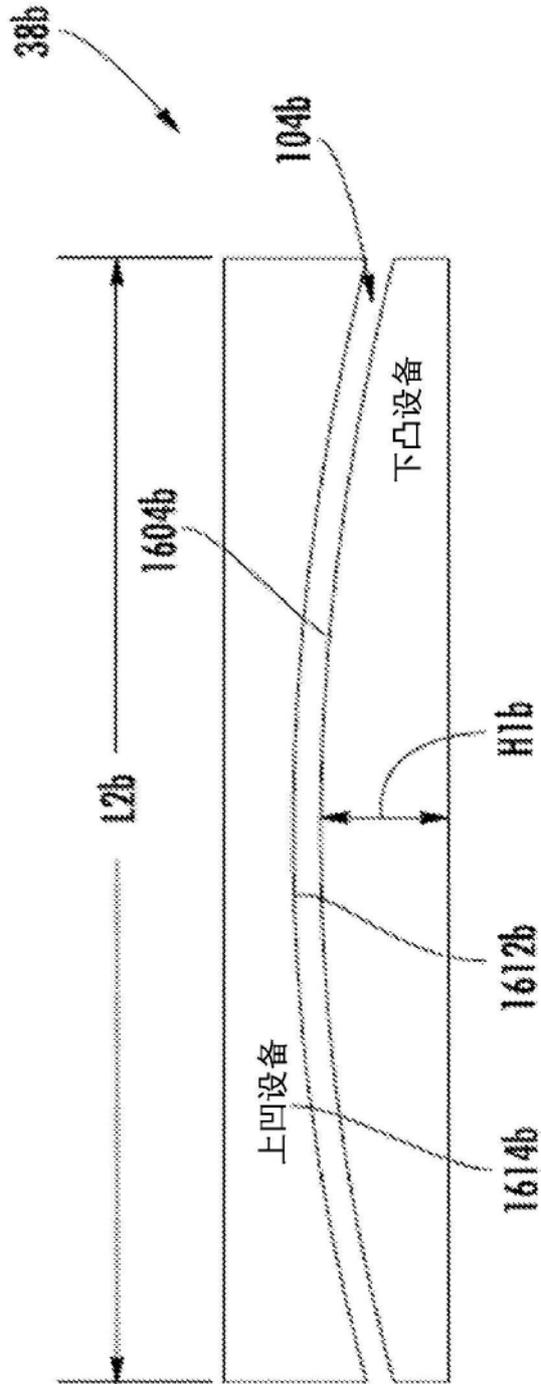


图60

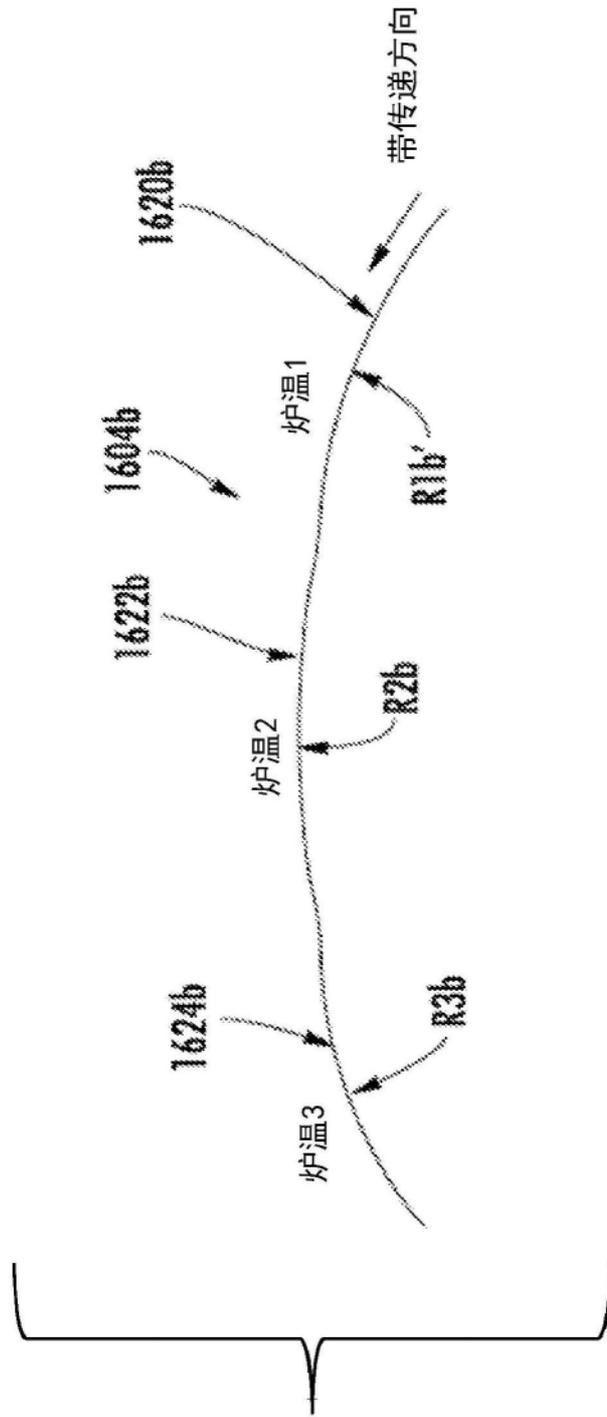


图61

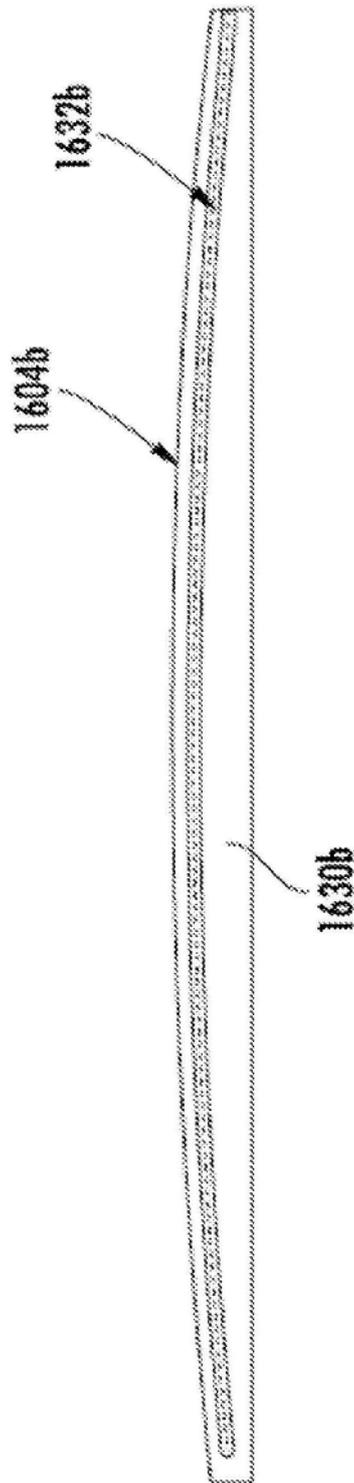


图62

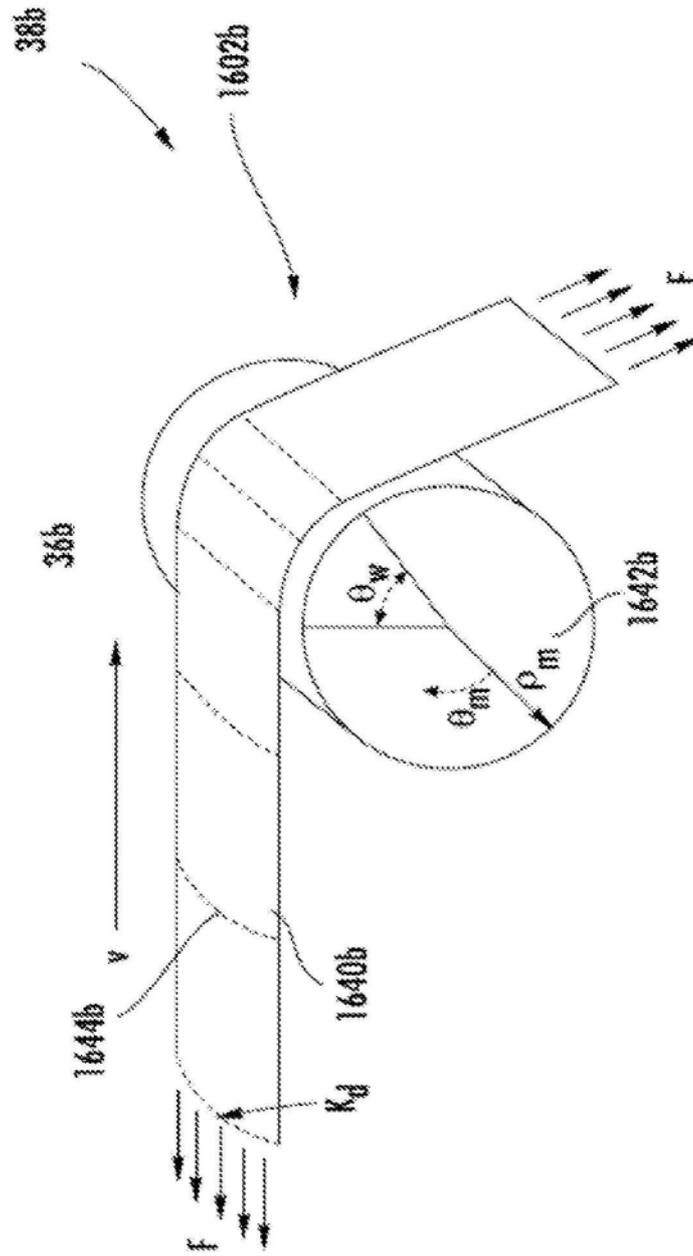


图63

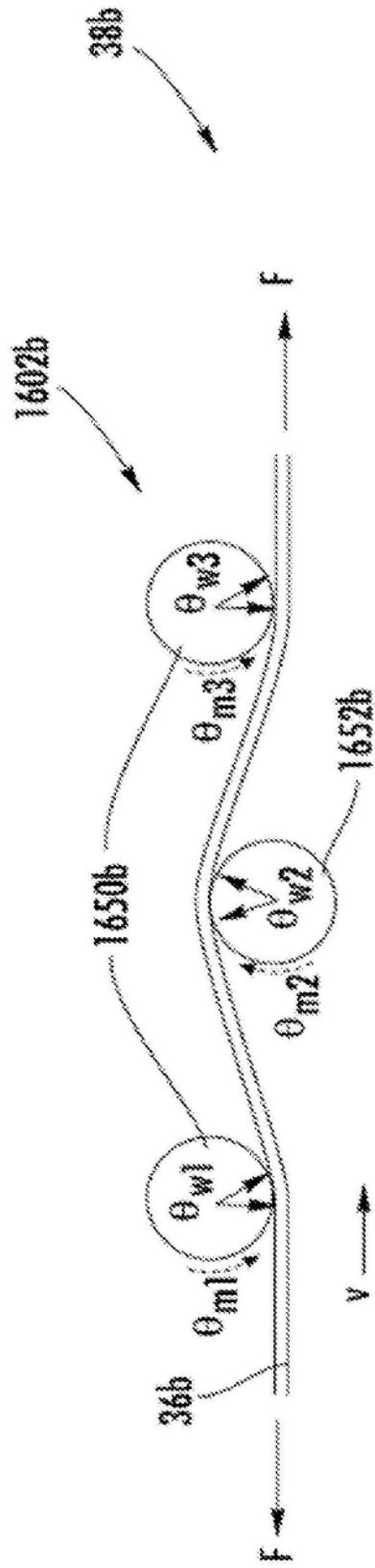


图64

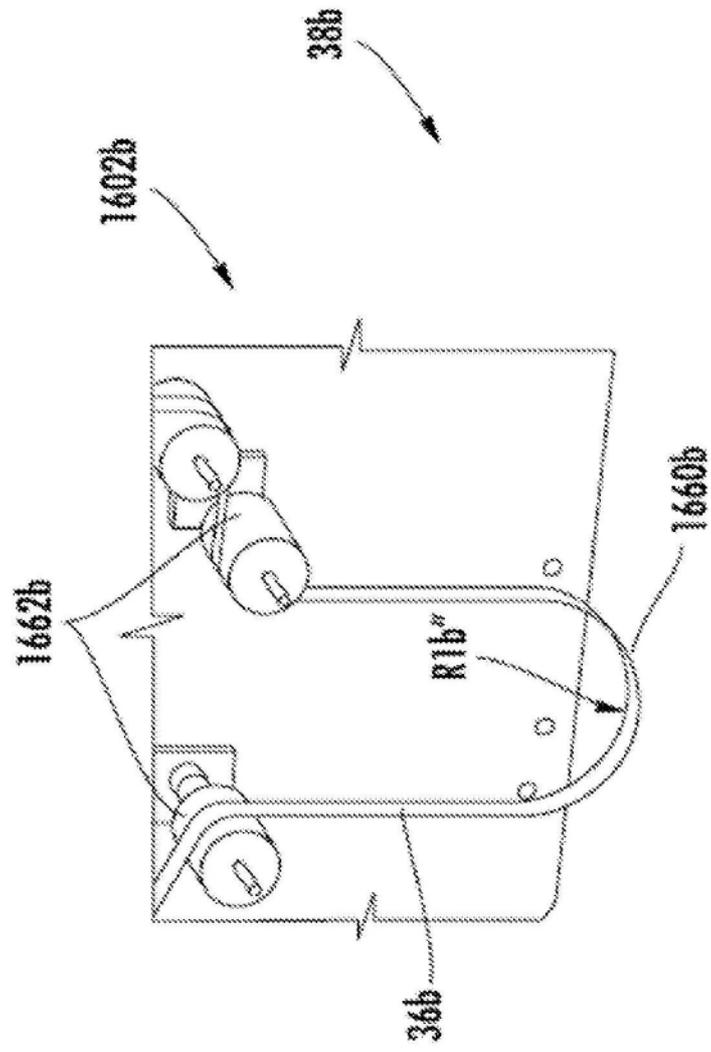


图65

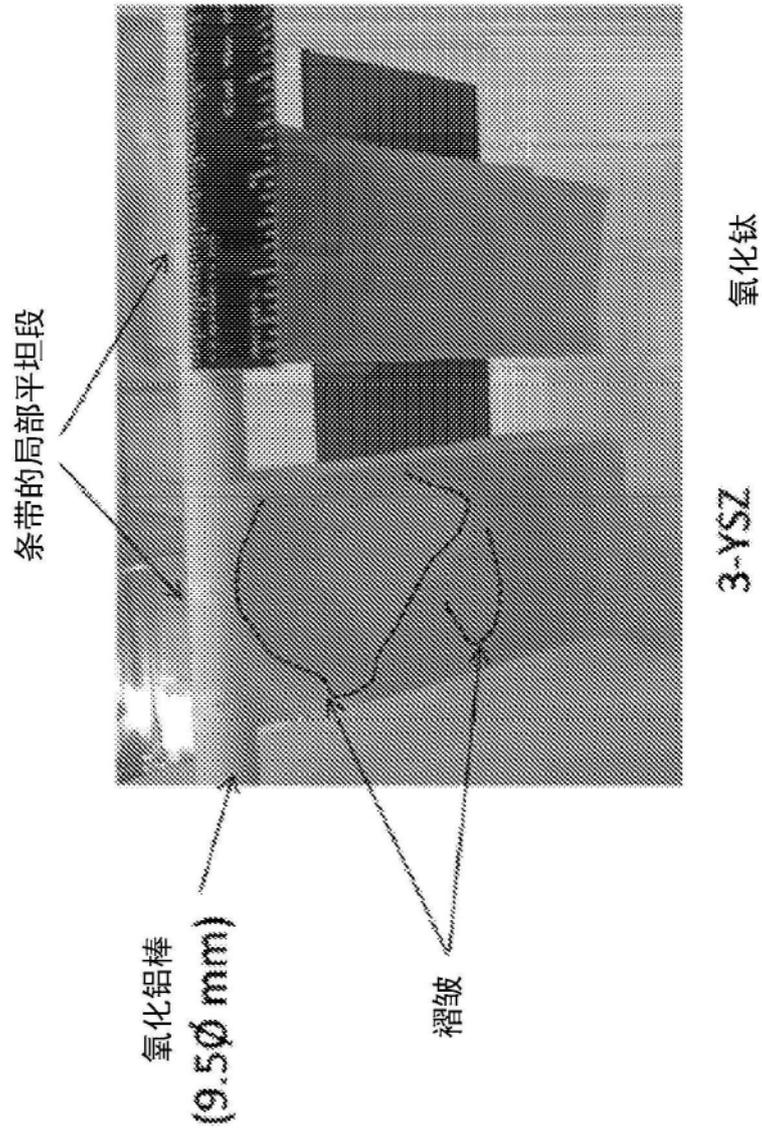


图66

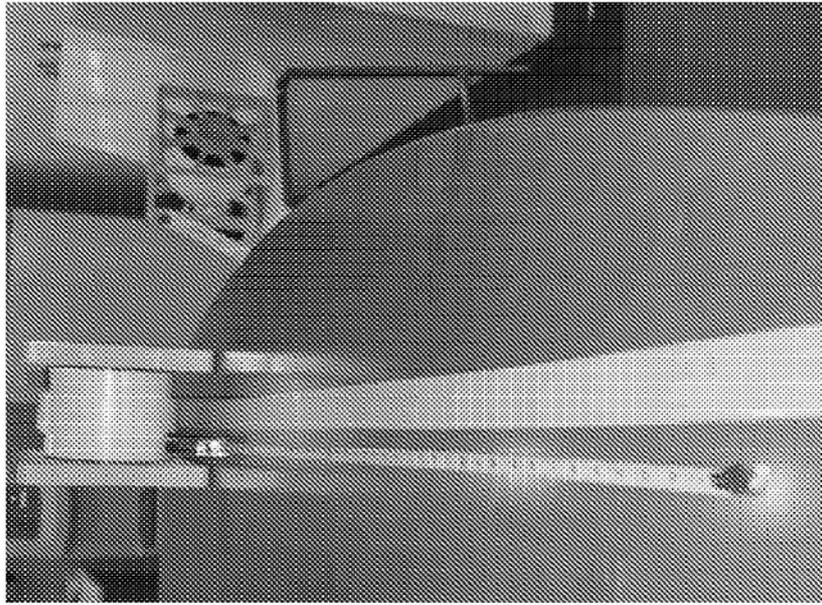


图67A

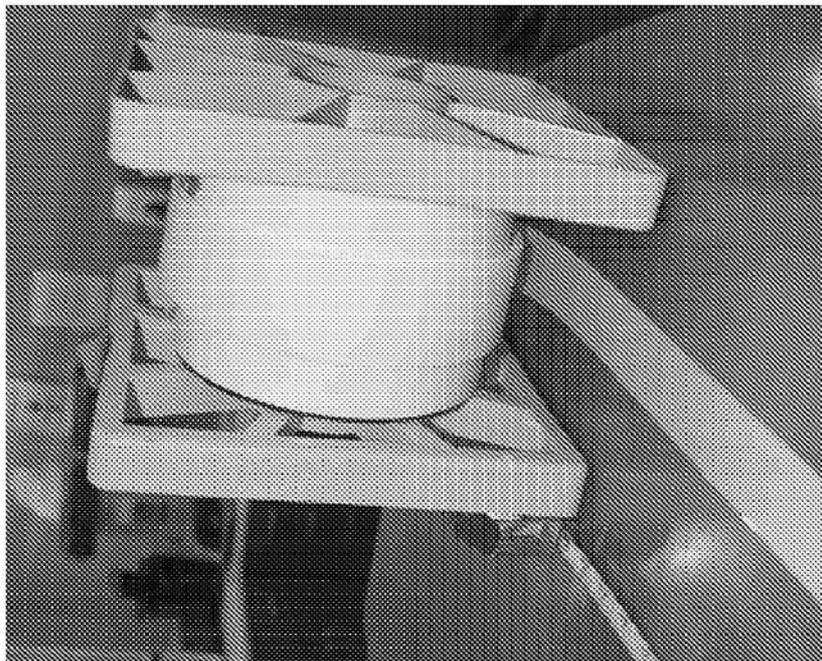


图67B

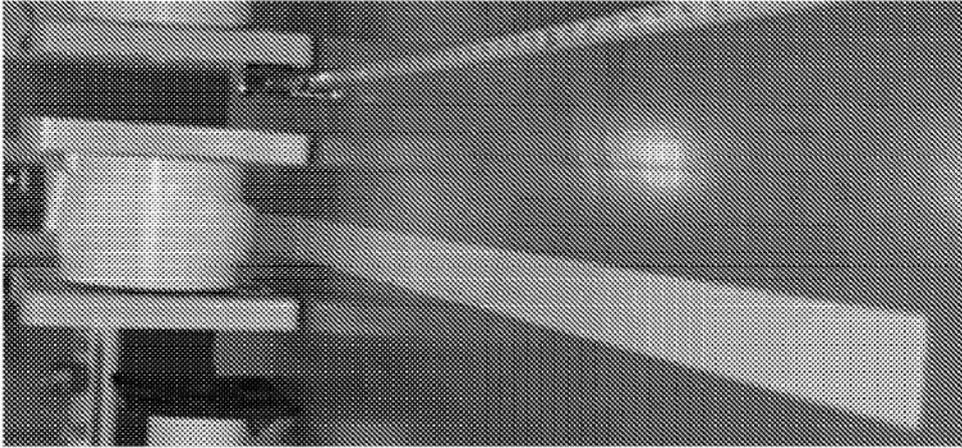


图68

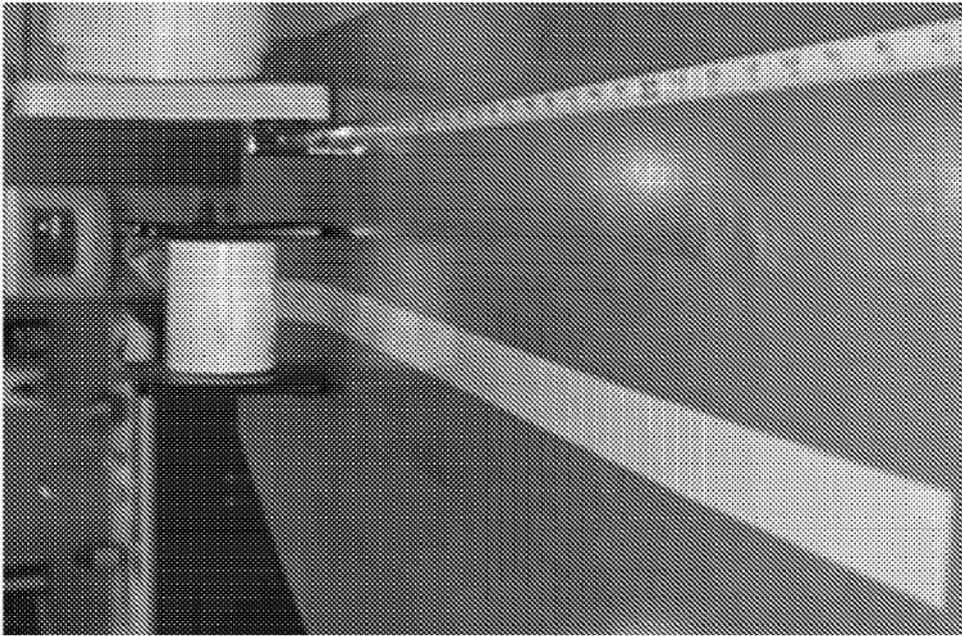


图69

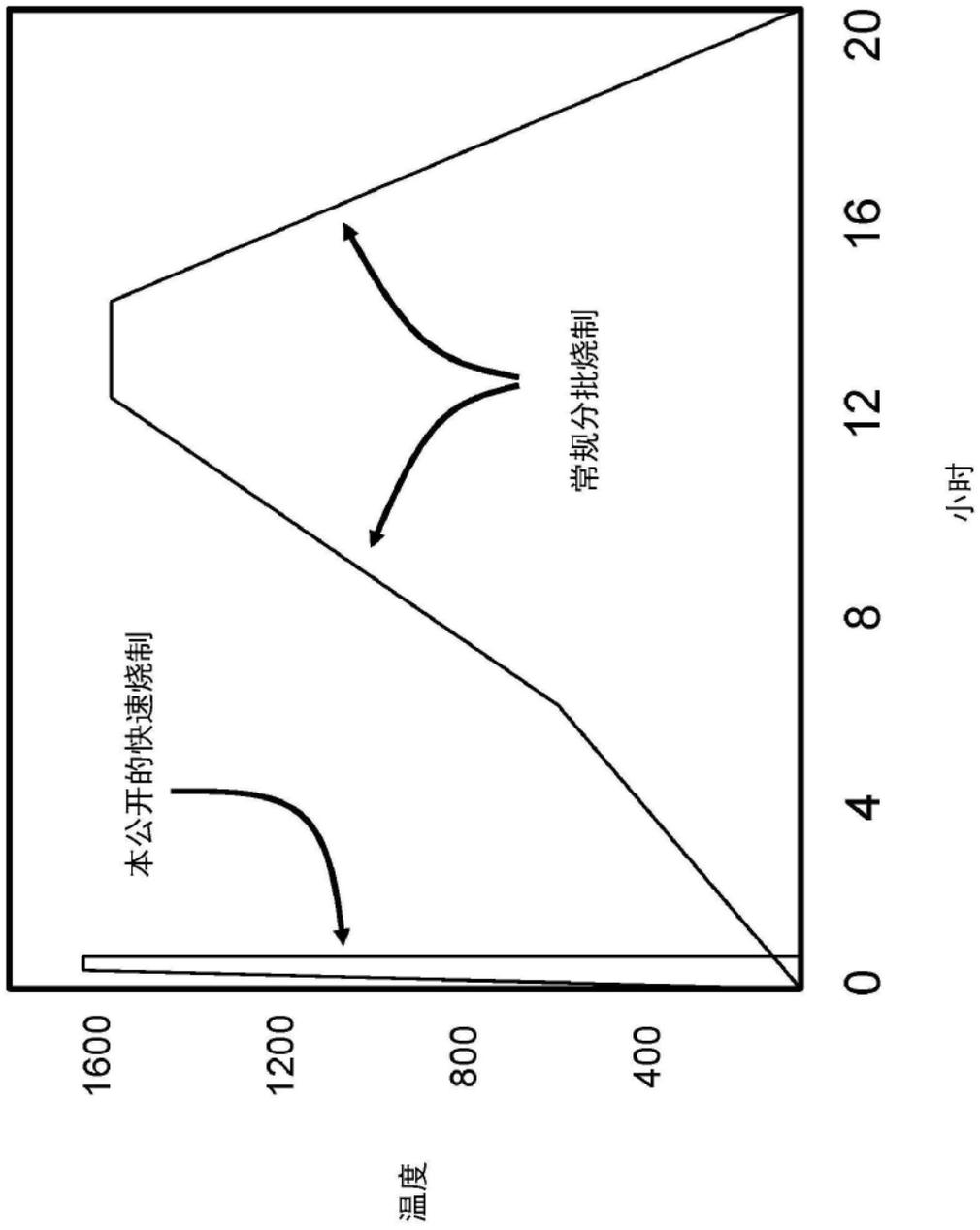


图70

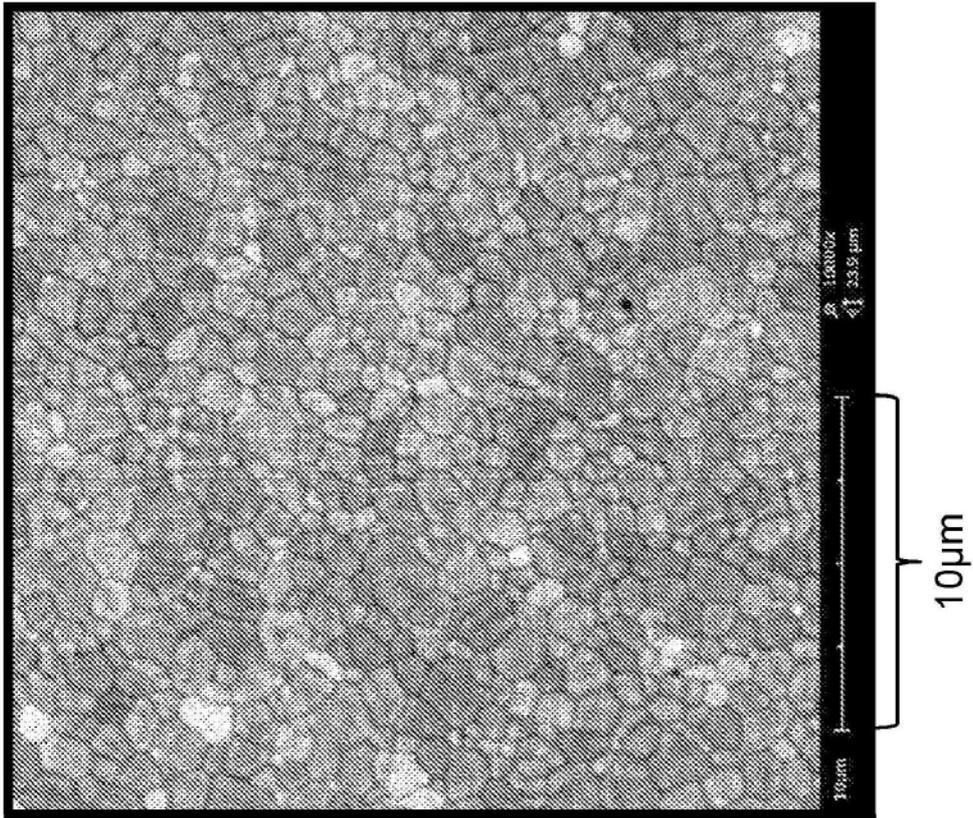


图71A

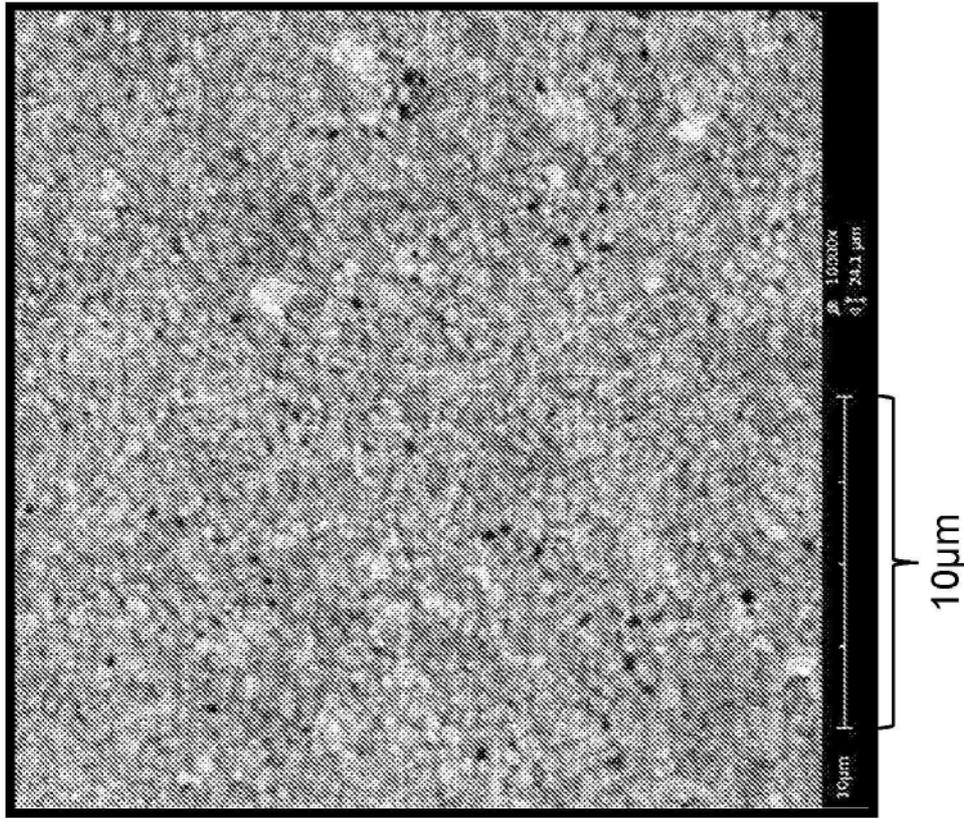


图71B

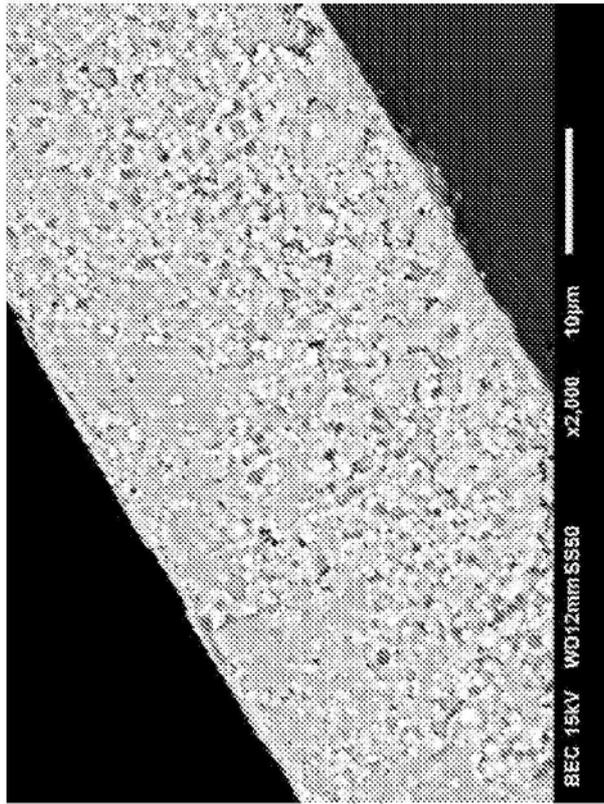


图72A

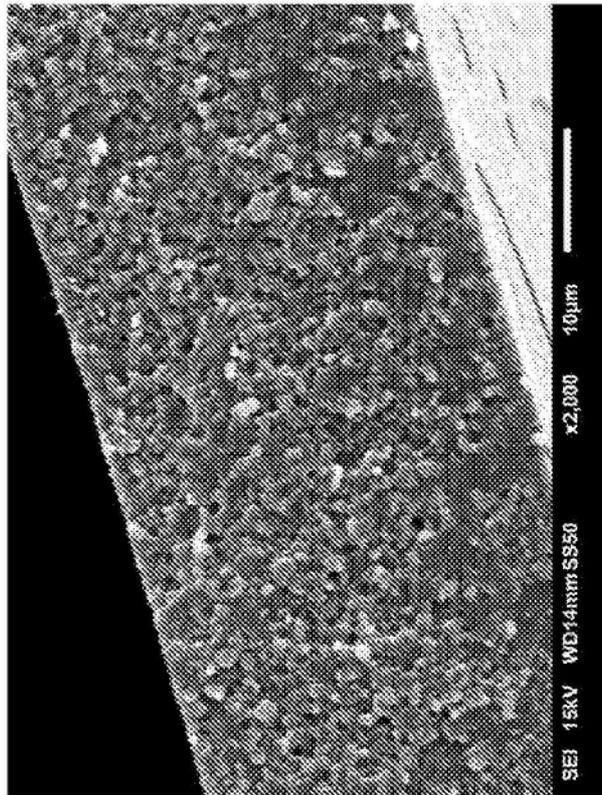


图72B

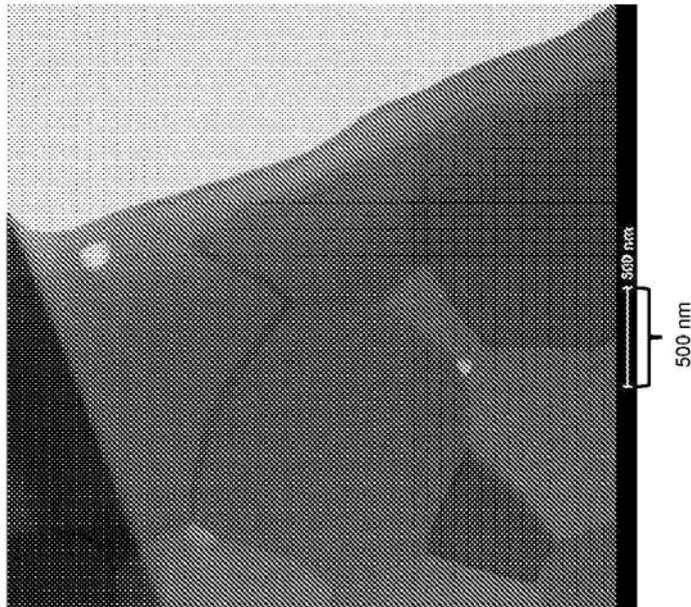


图73A

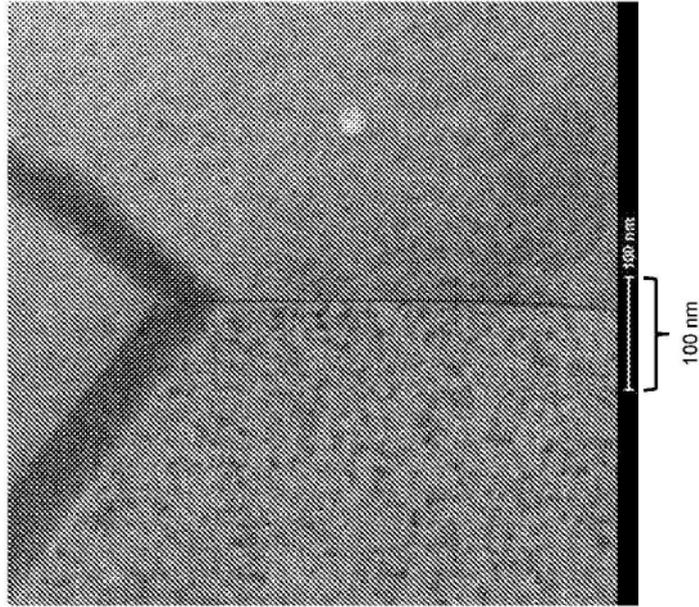


图73B

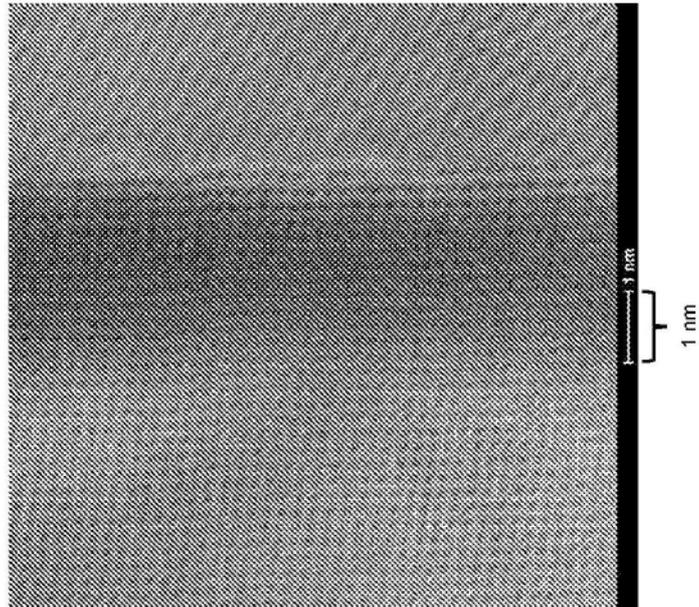


图73C

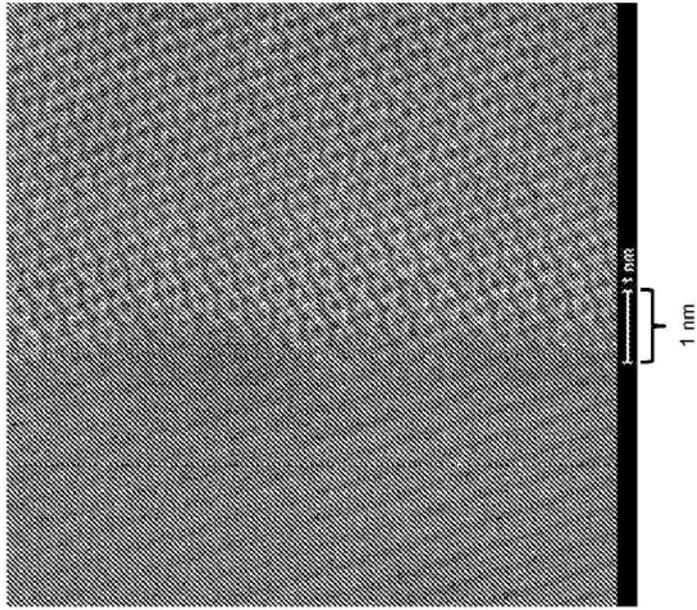


图74

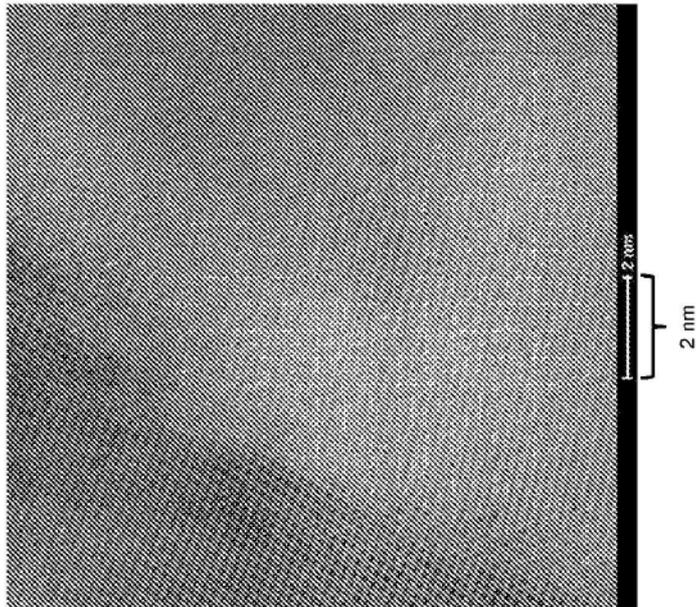


图75

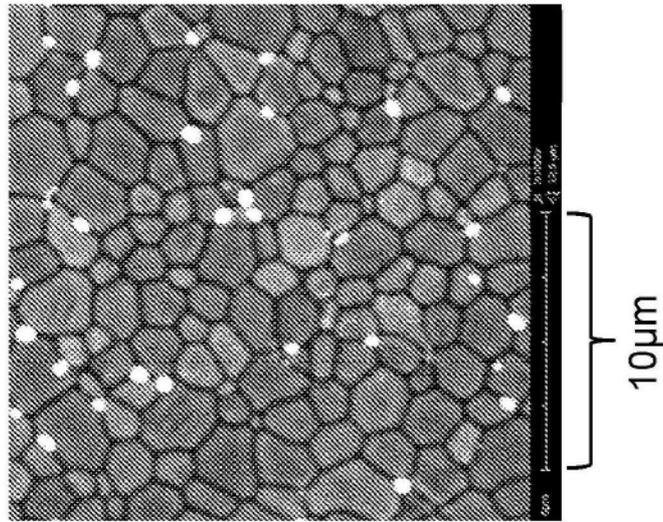


图76

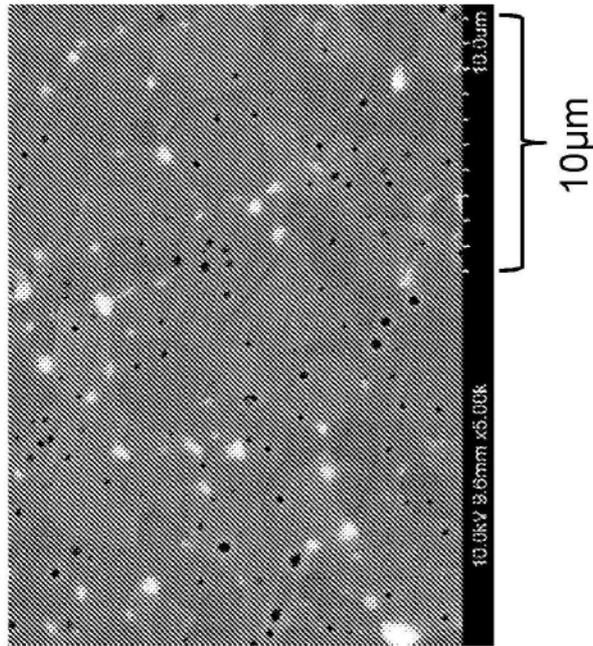


图77

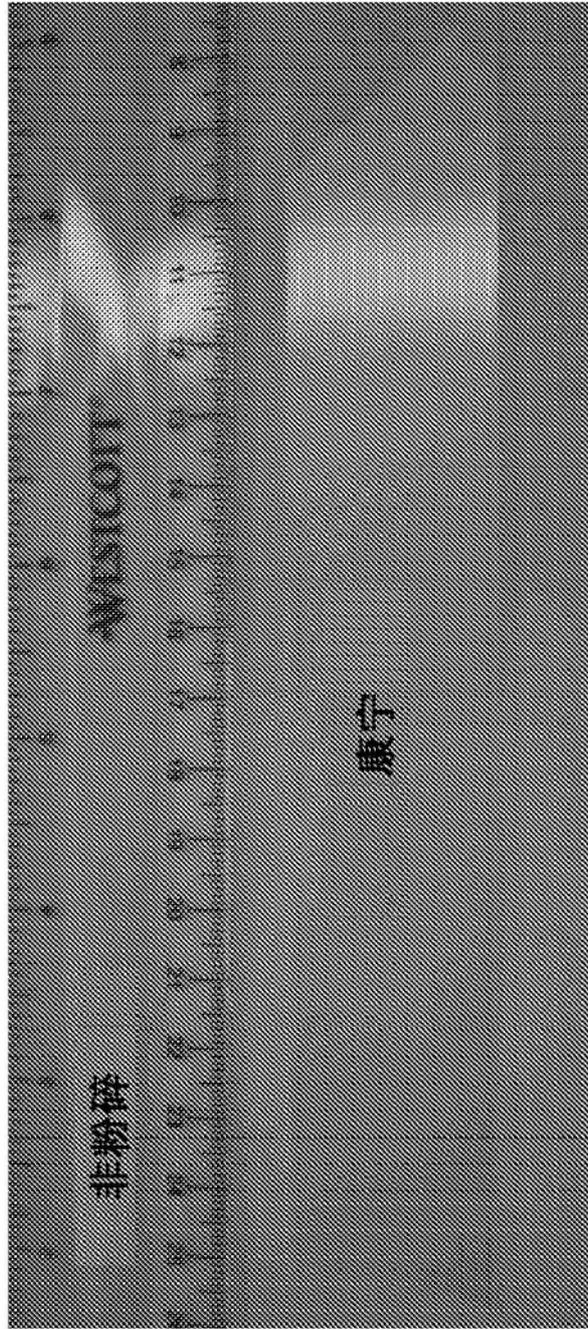


图78

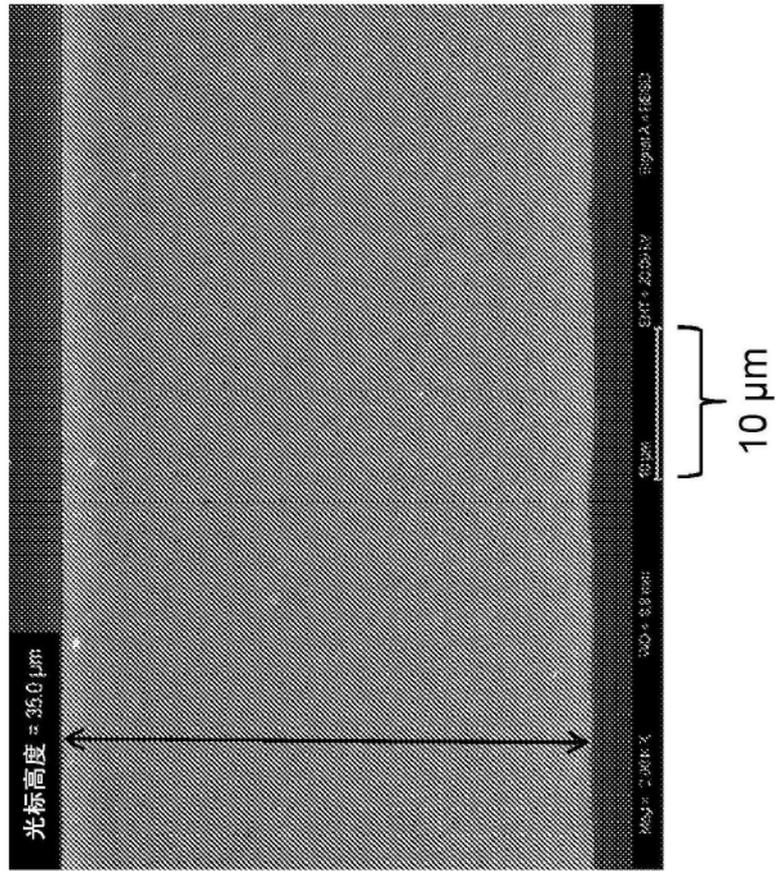


图79A

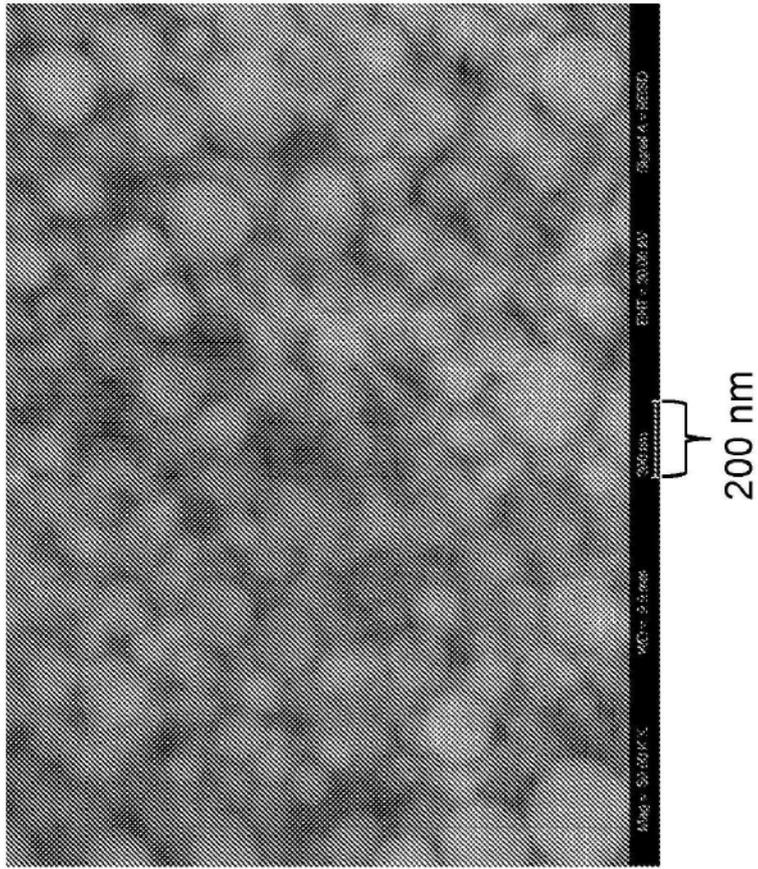


图79B

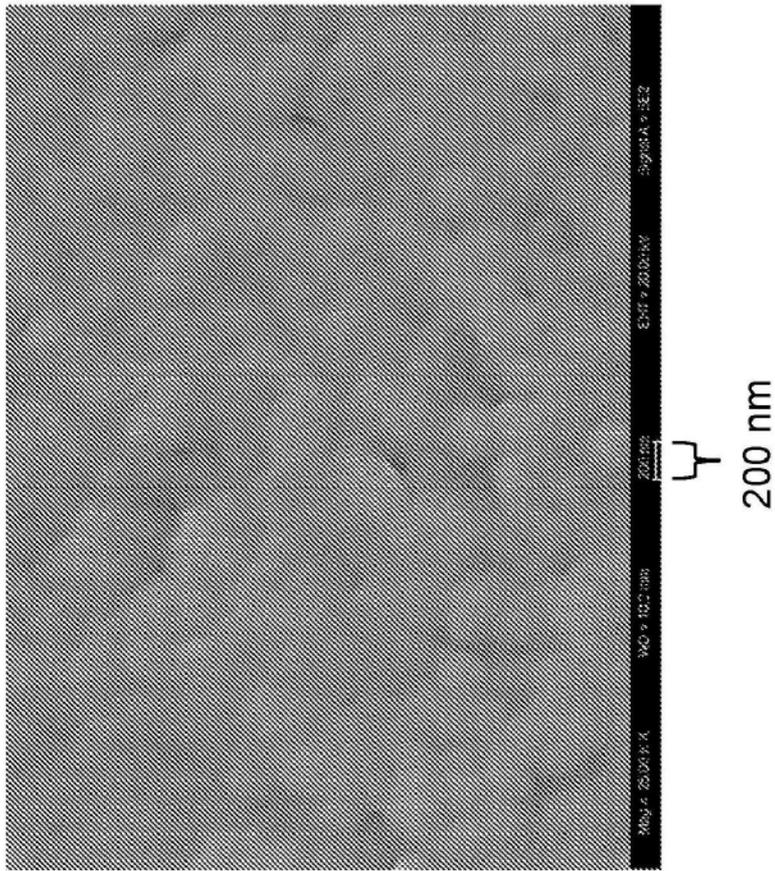


图80

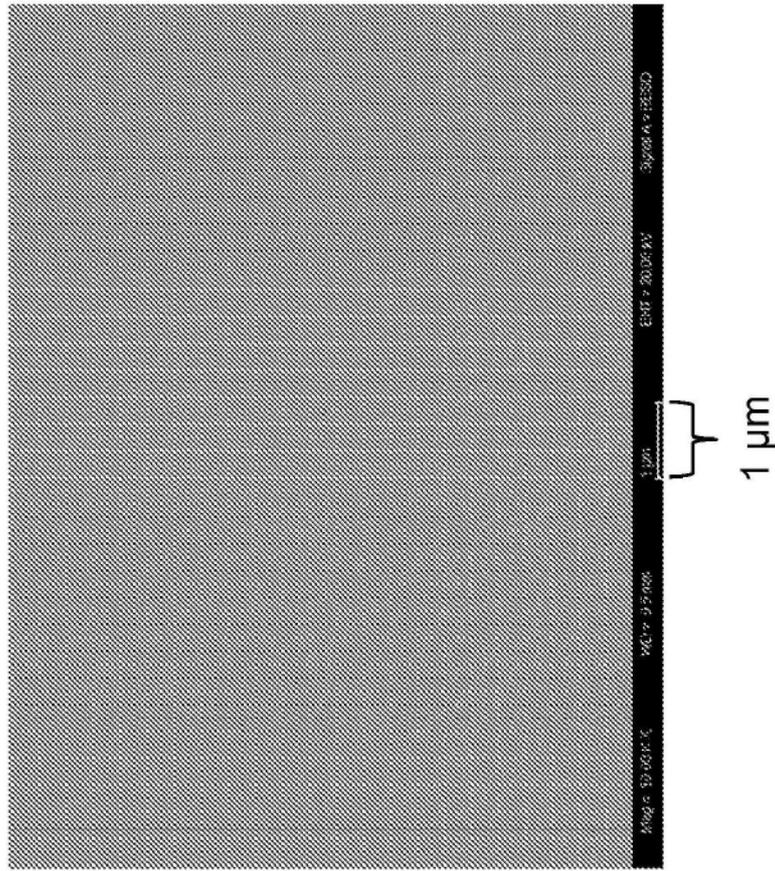


图81

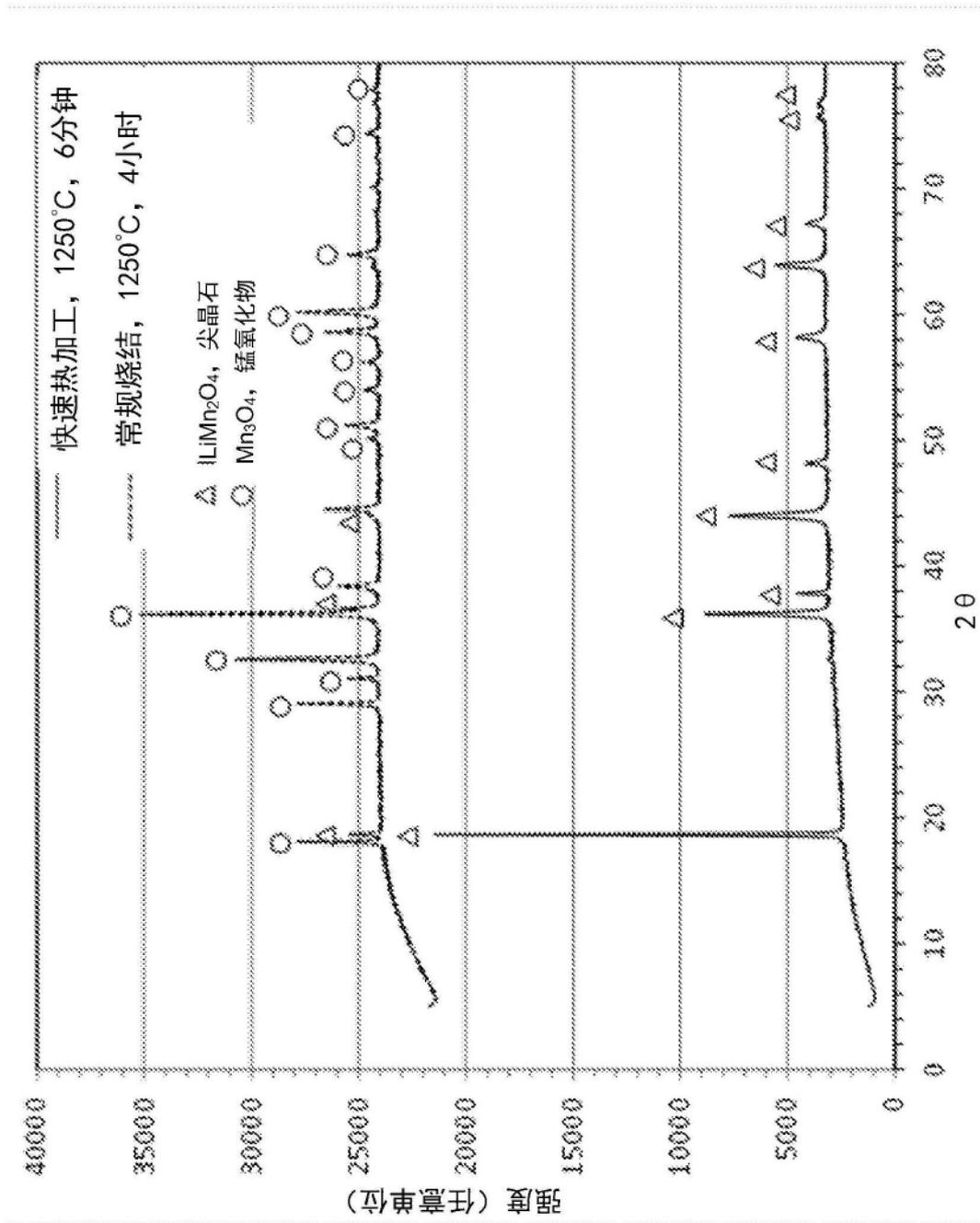


图82

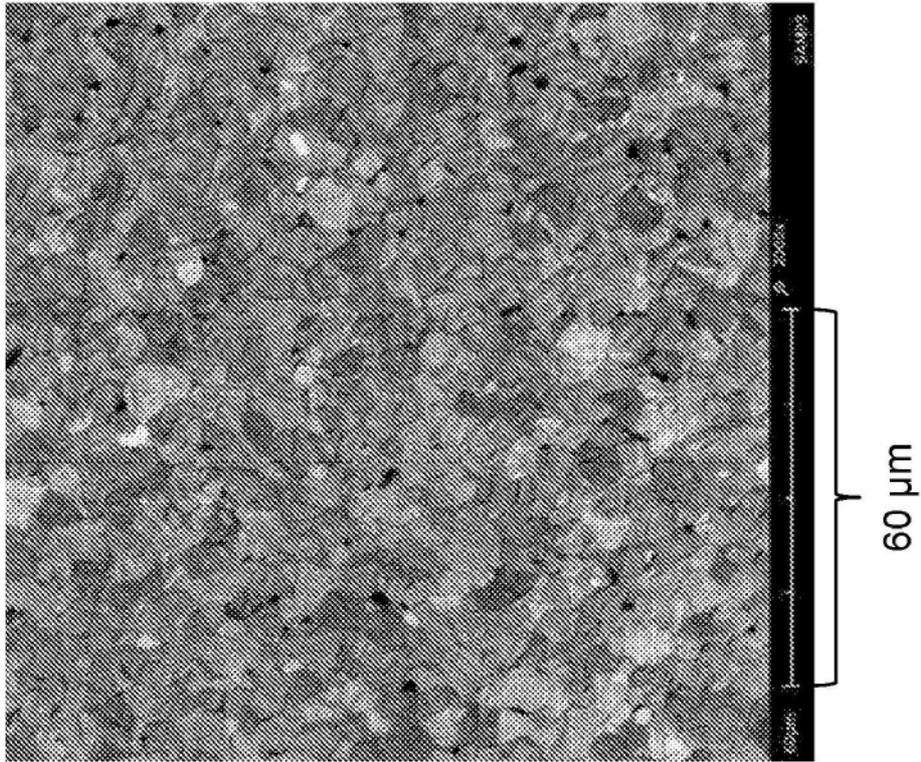


图83

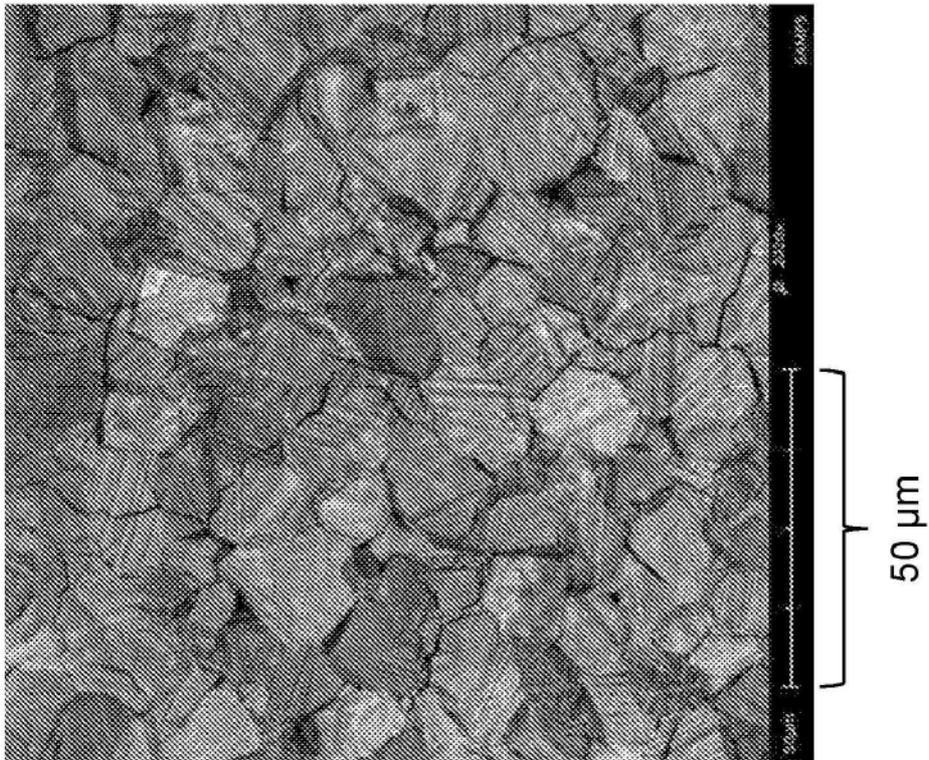


图84

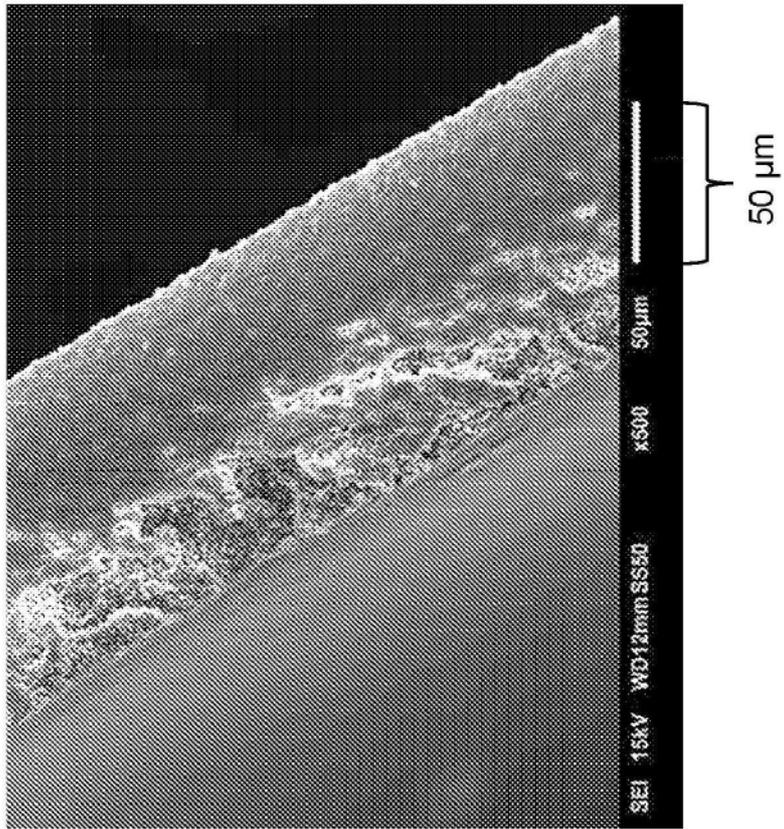


图85A

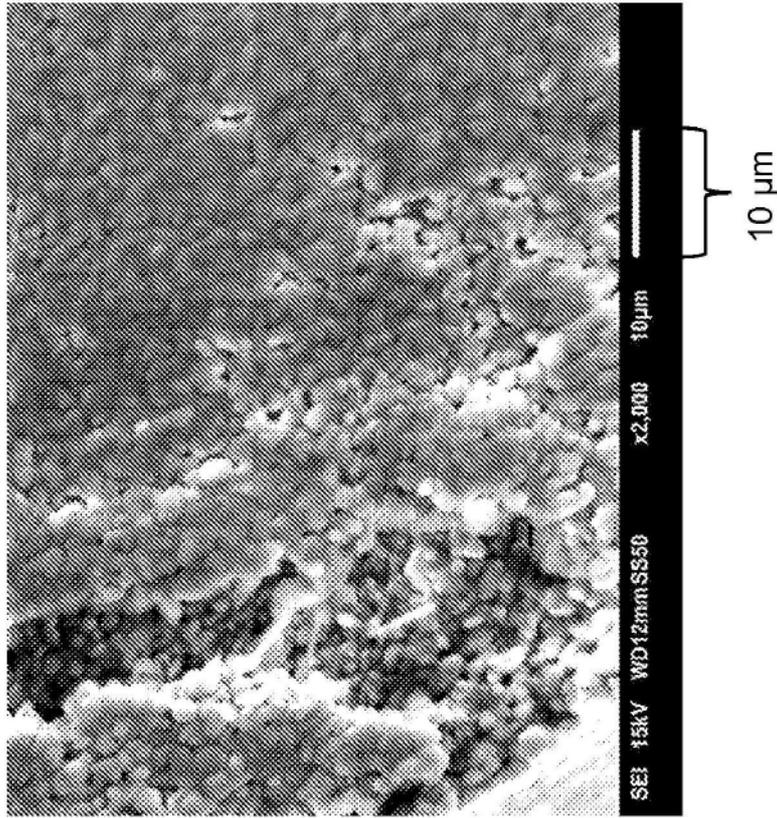


图85B

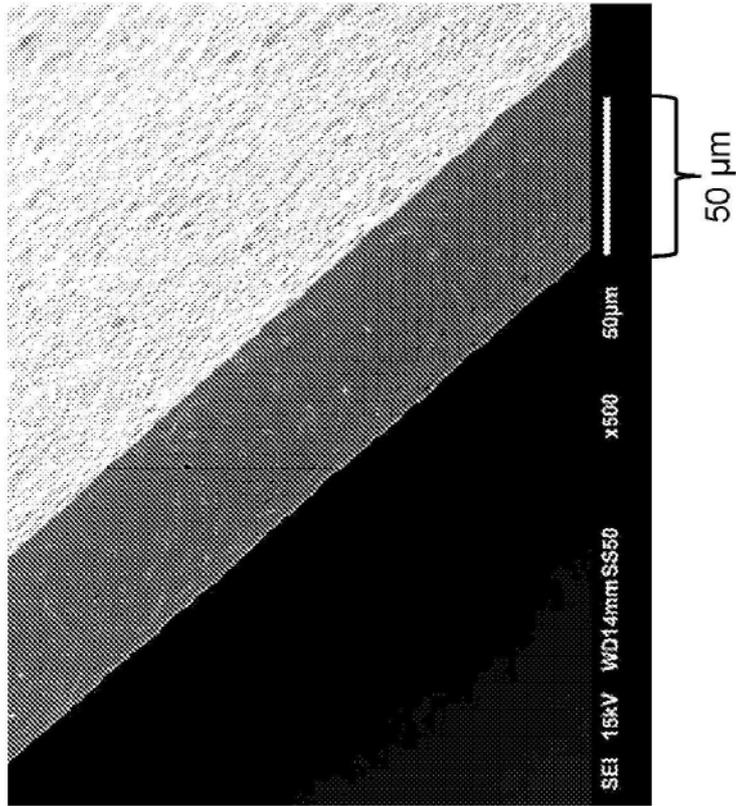


图86A

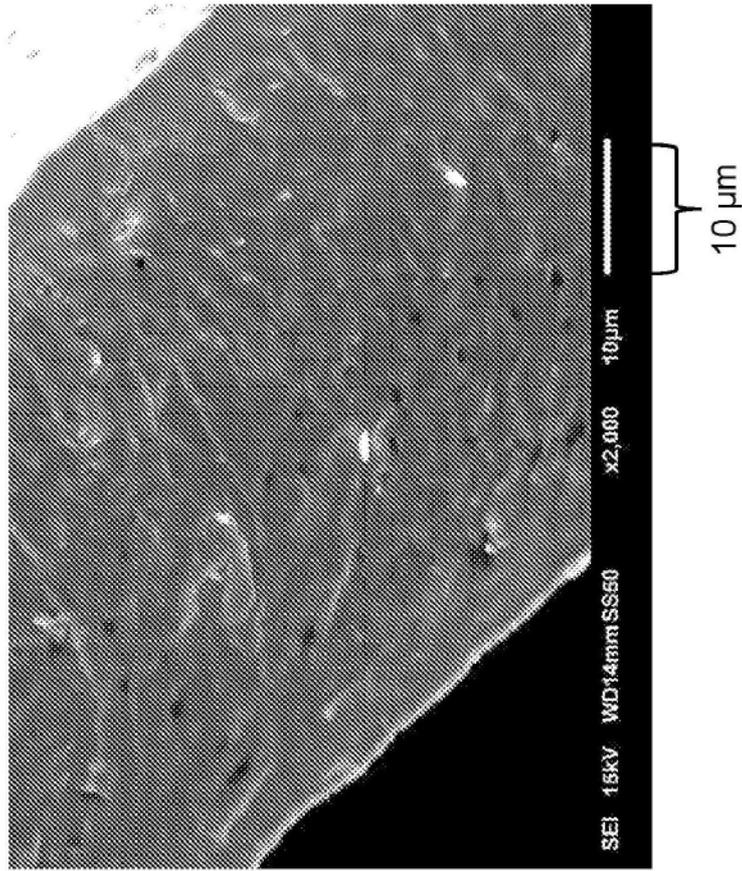


图86B

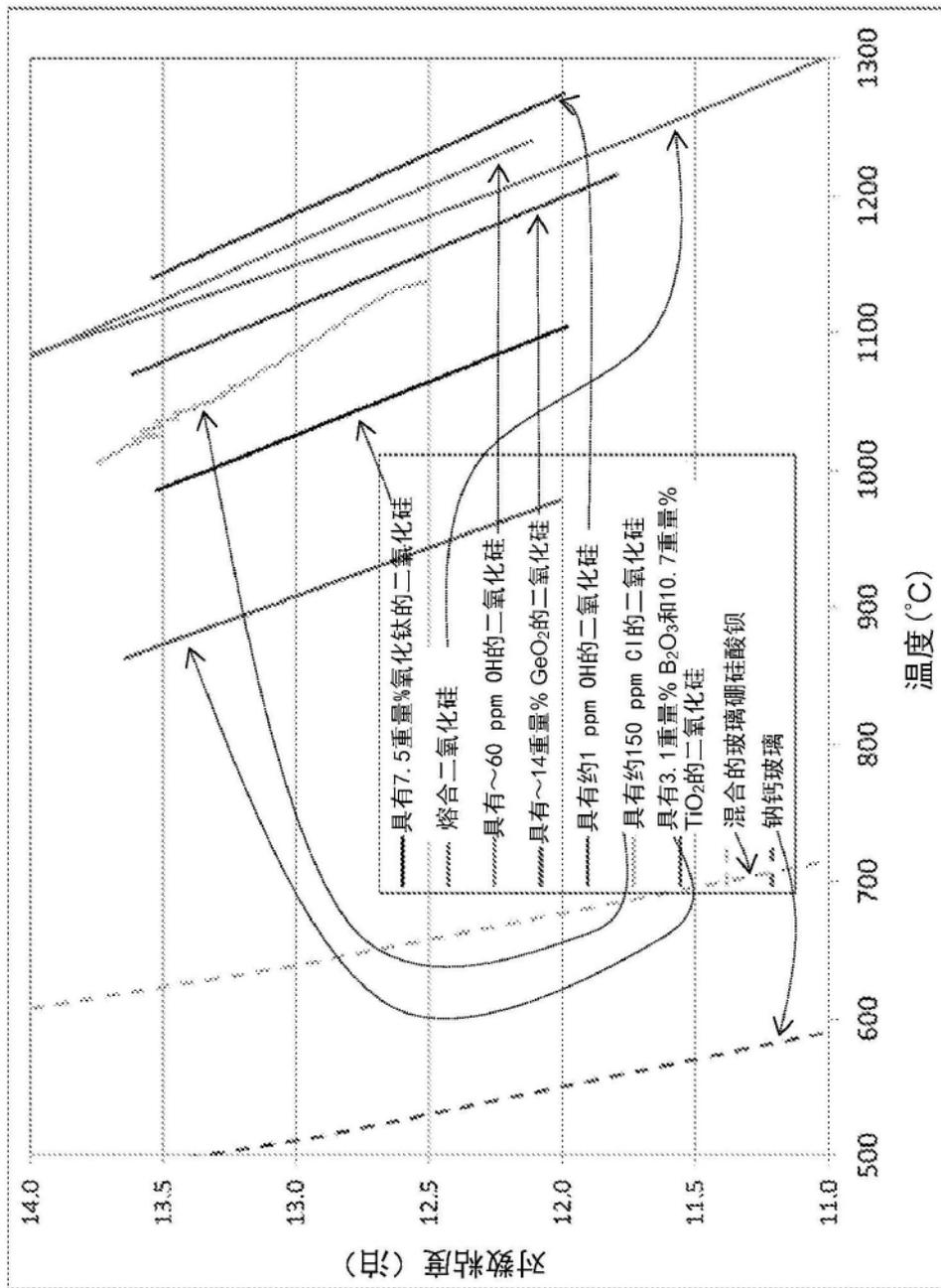


图87

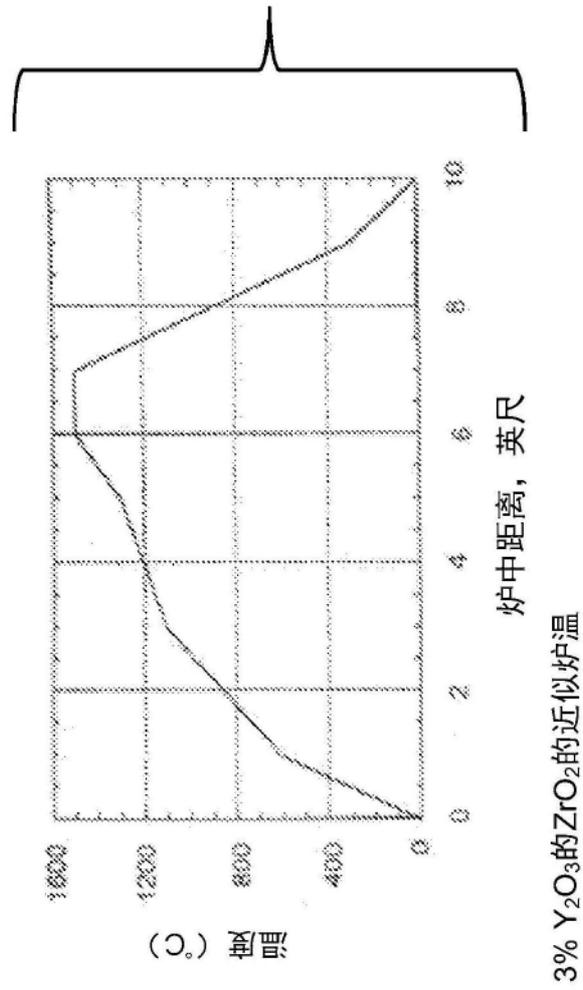


图88A

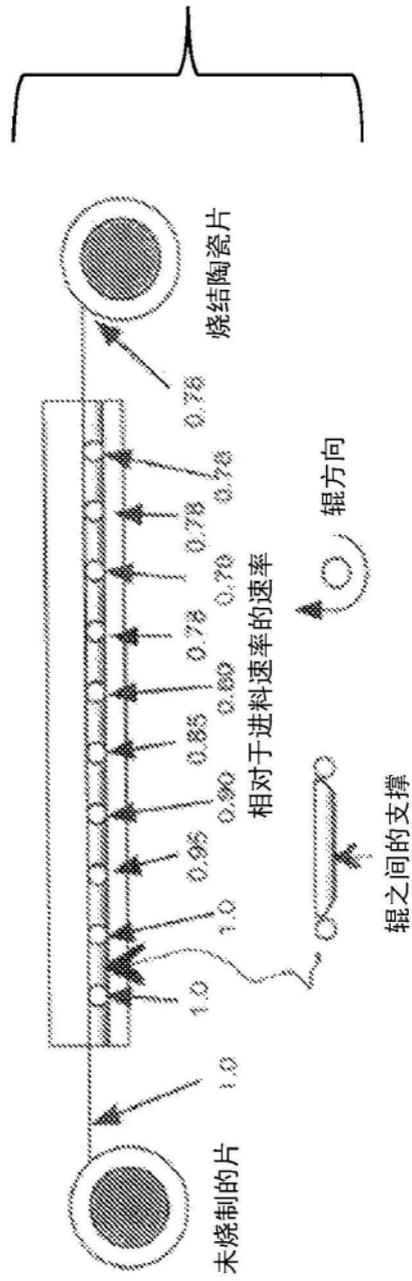


图88B

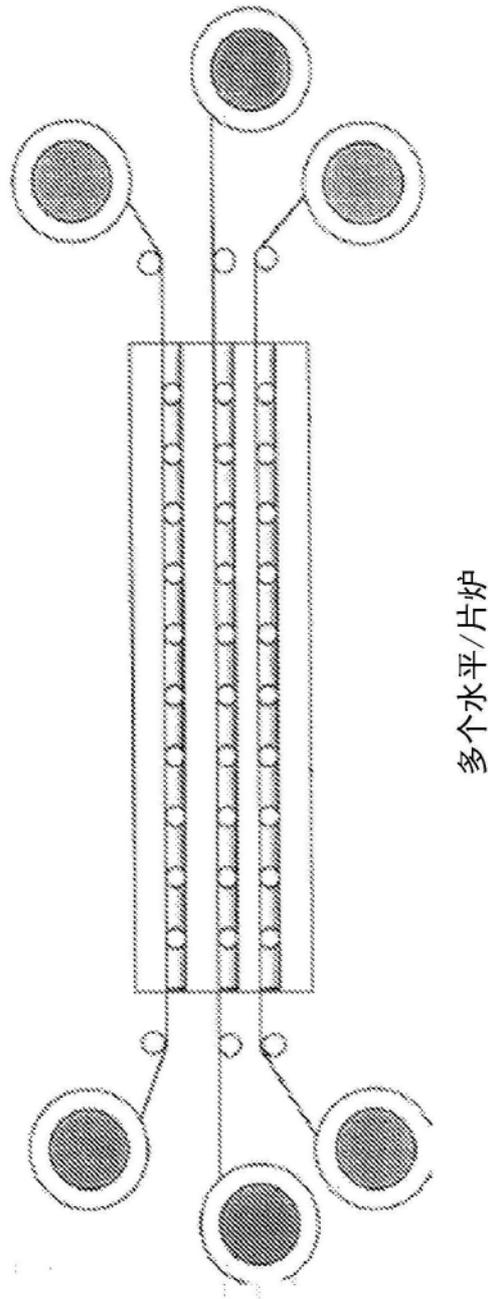


图89

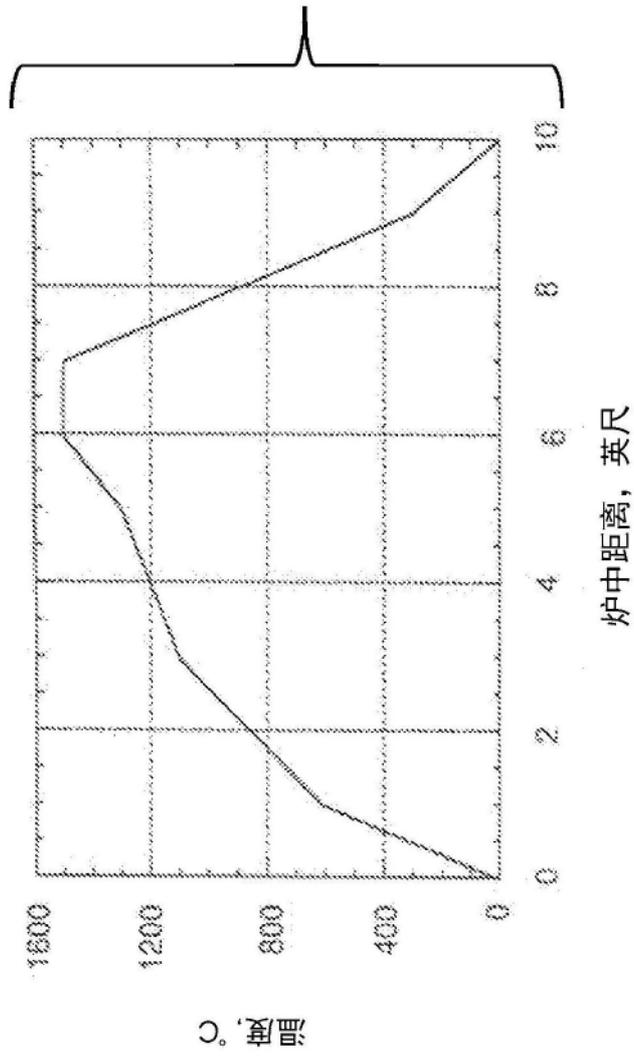


图90A

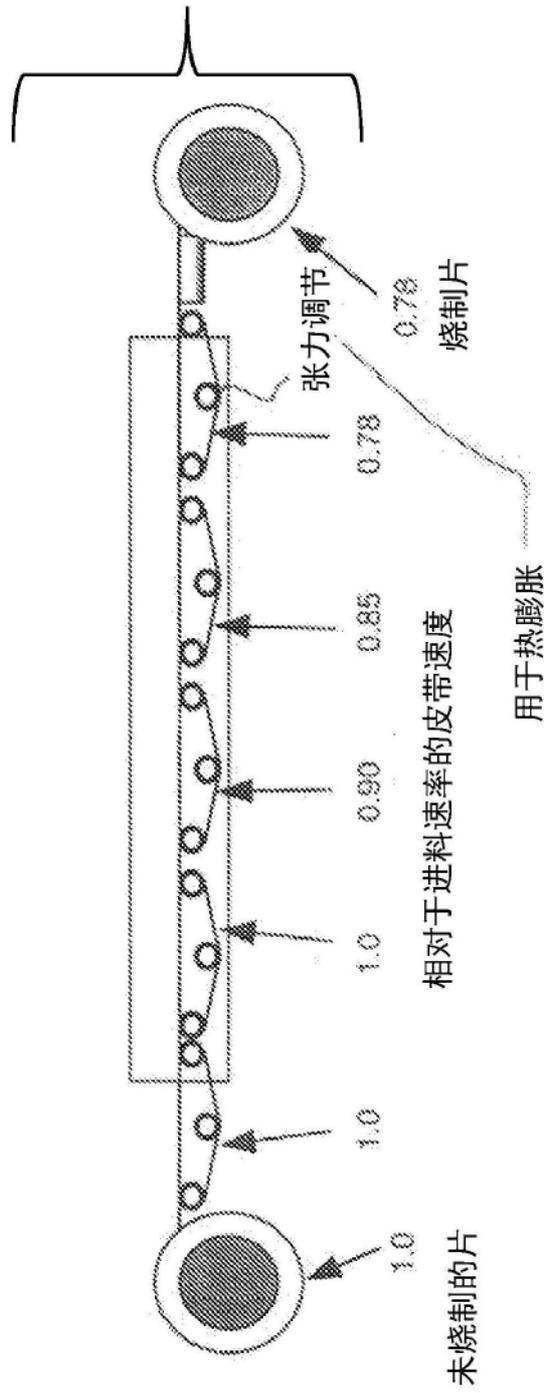


图90B

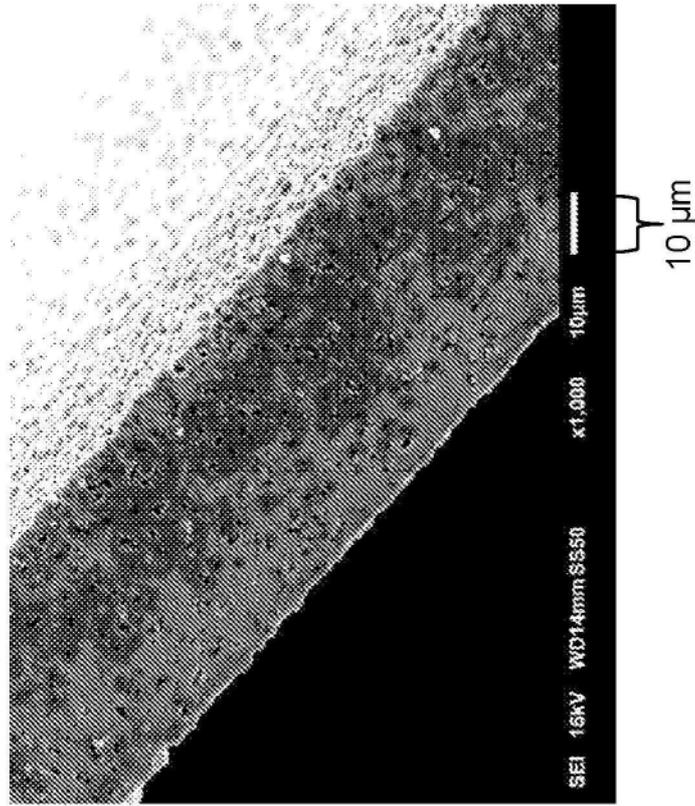


图91A

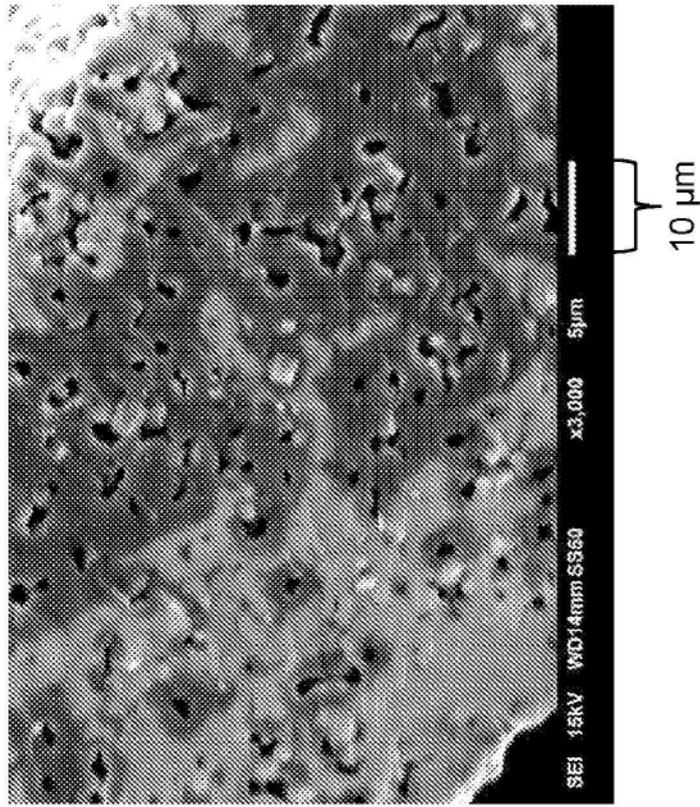


图91B

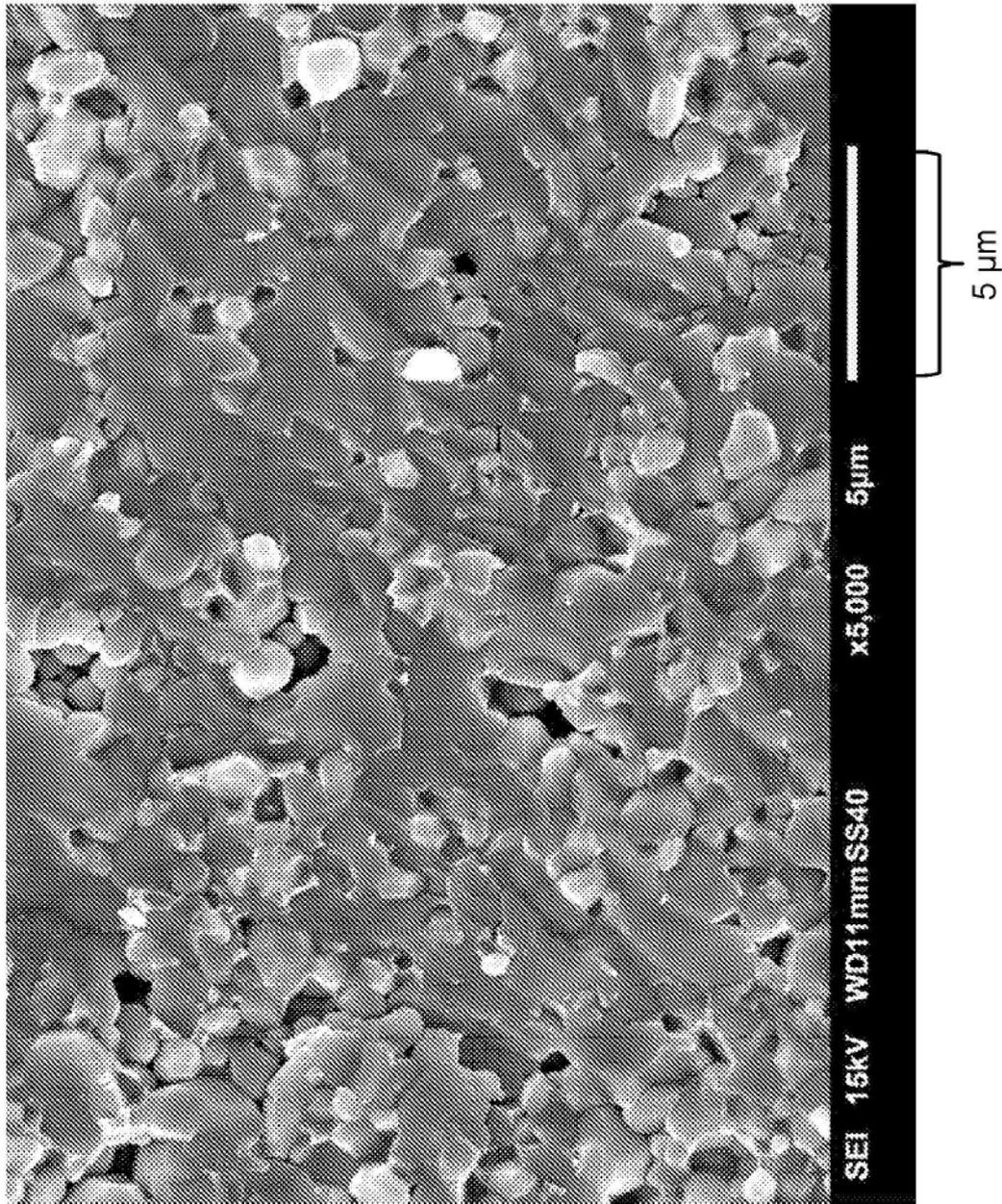


图92

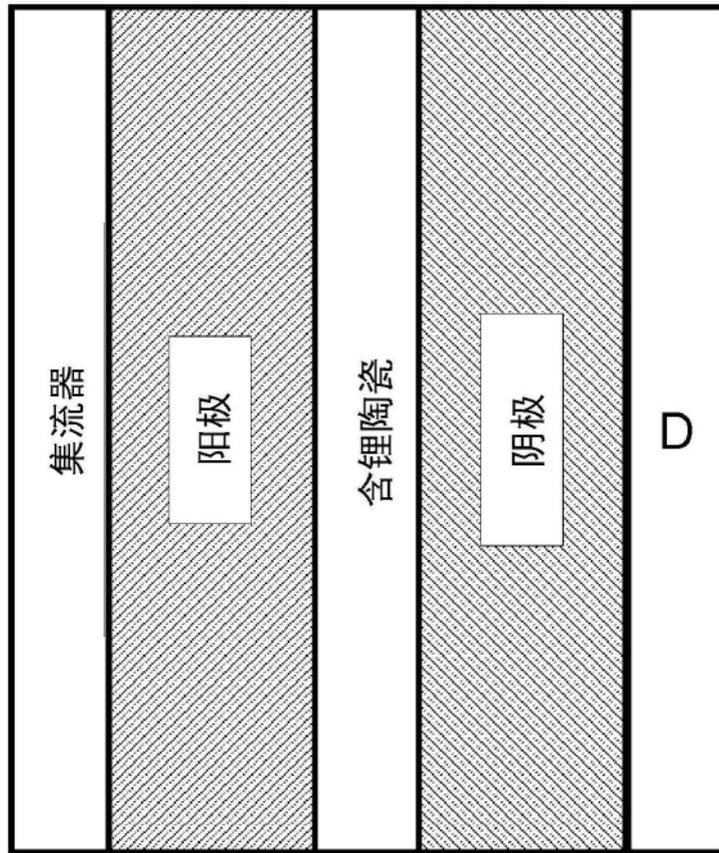


图93

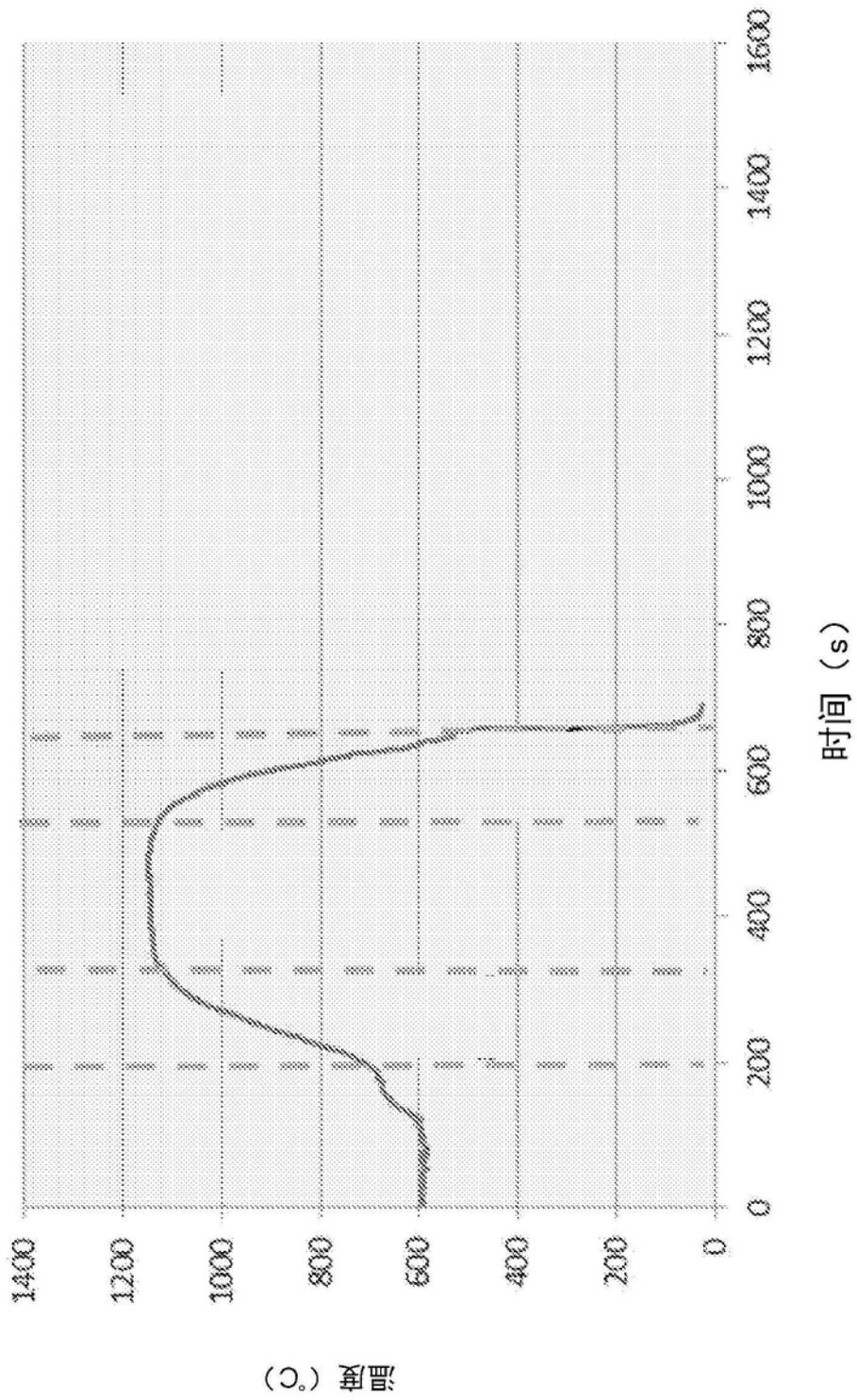


图94

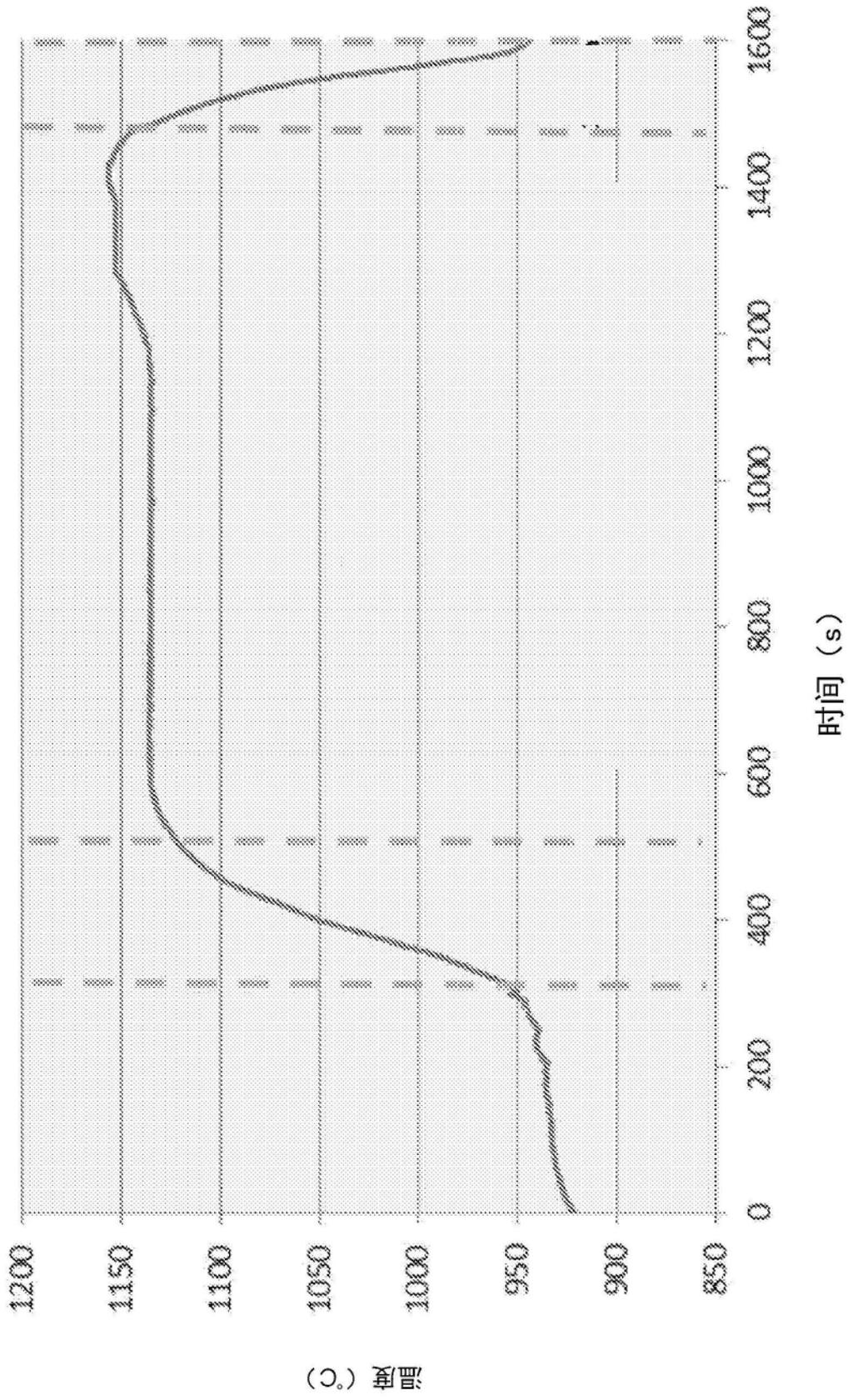


图95

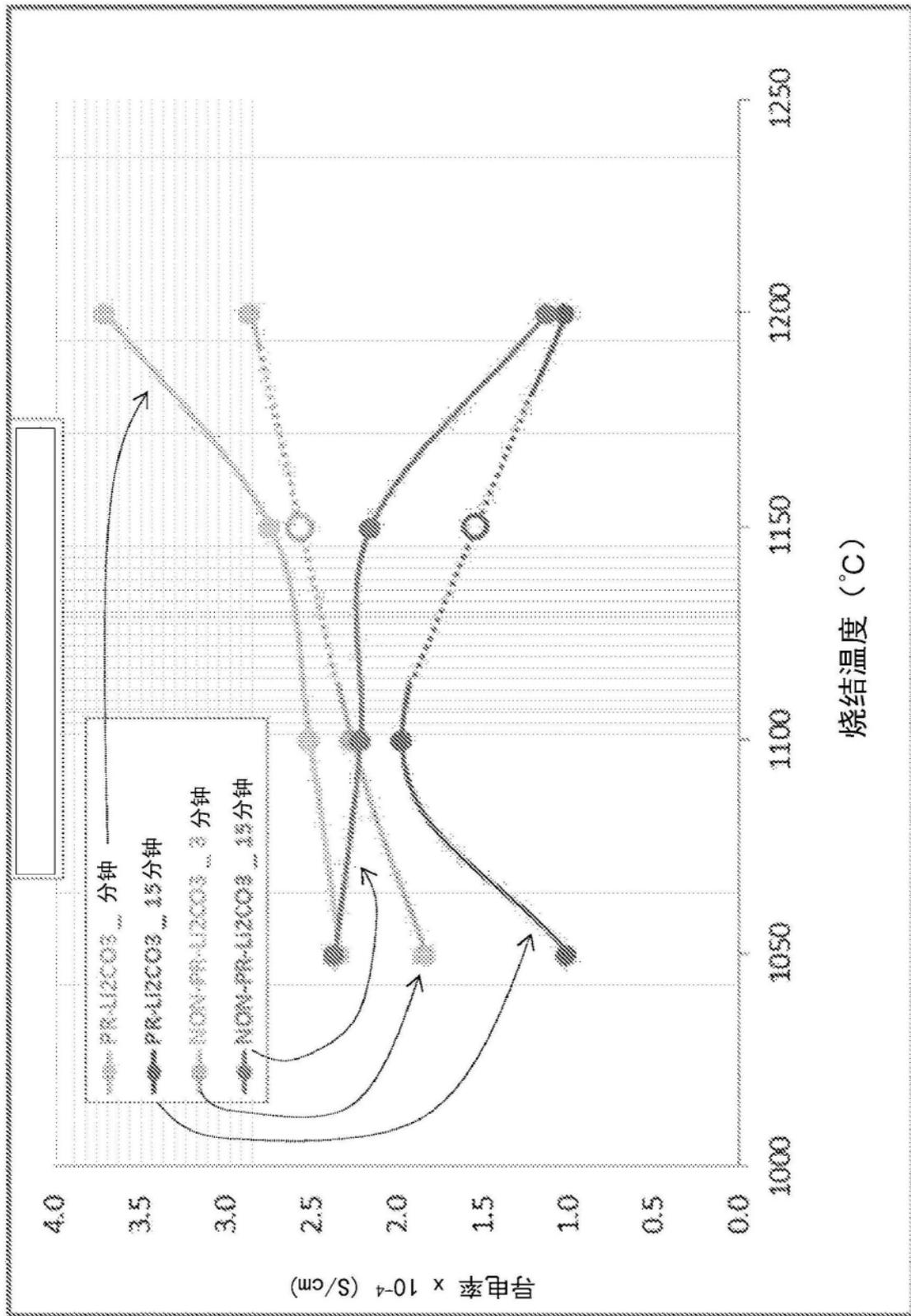


图96

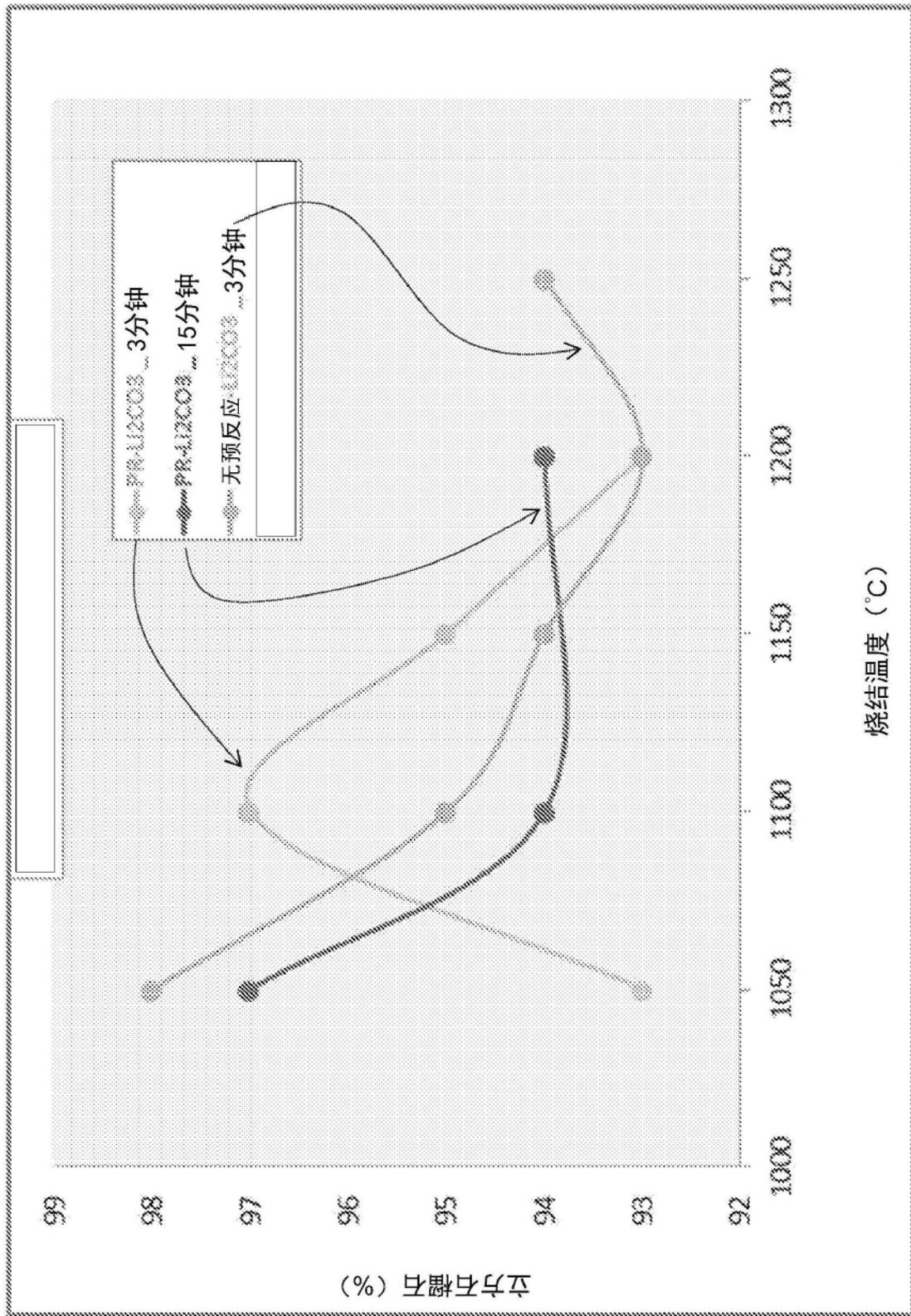


图97

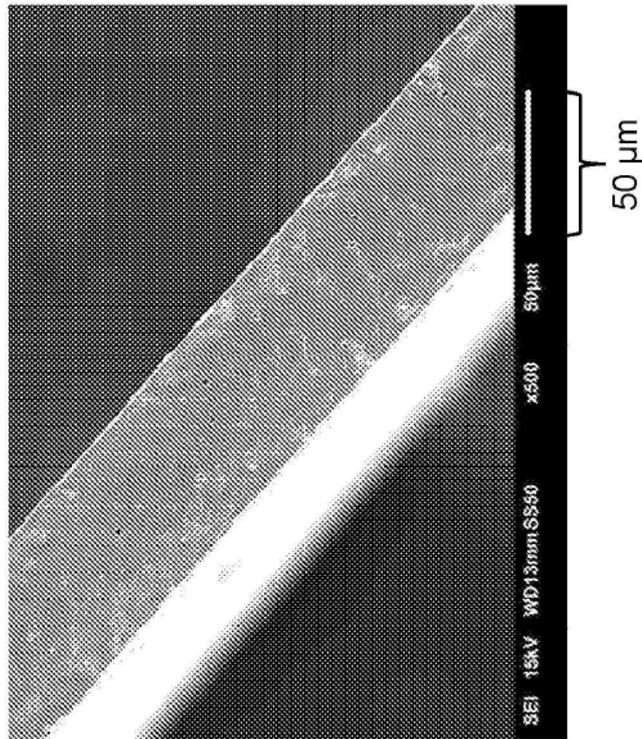


图98

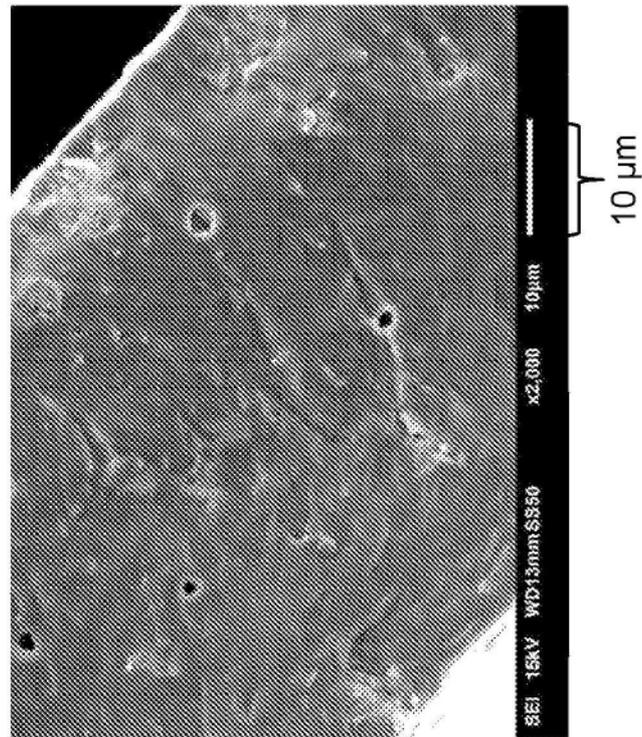


图99

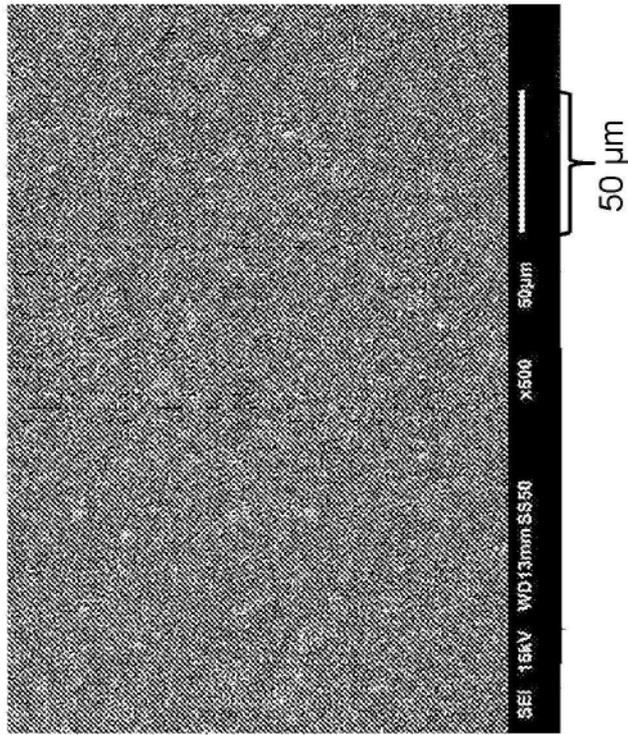


图100A

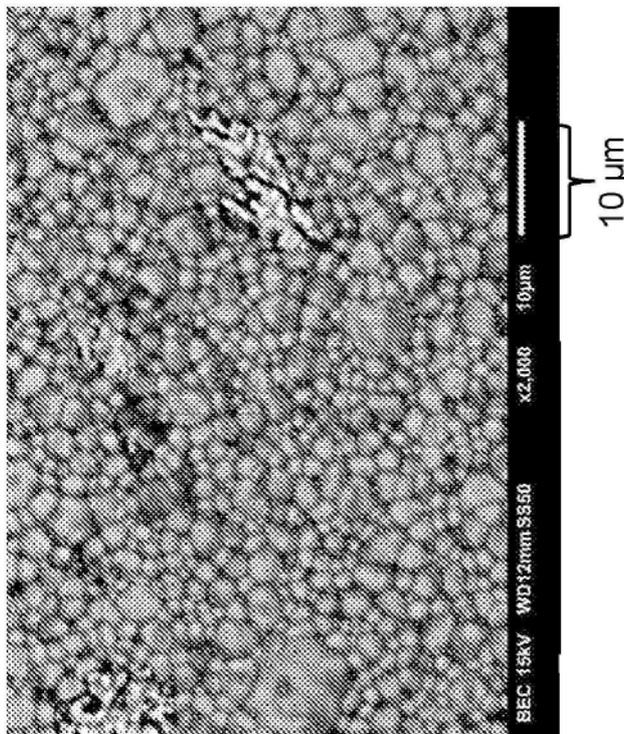


图100B

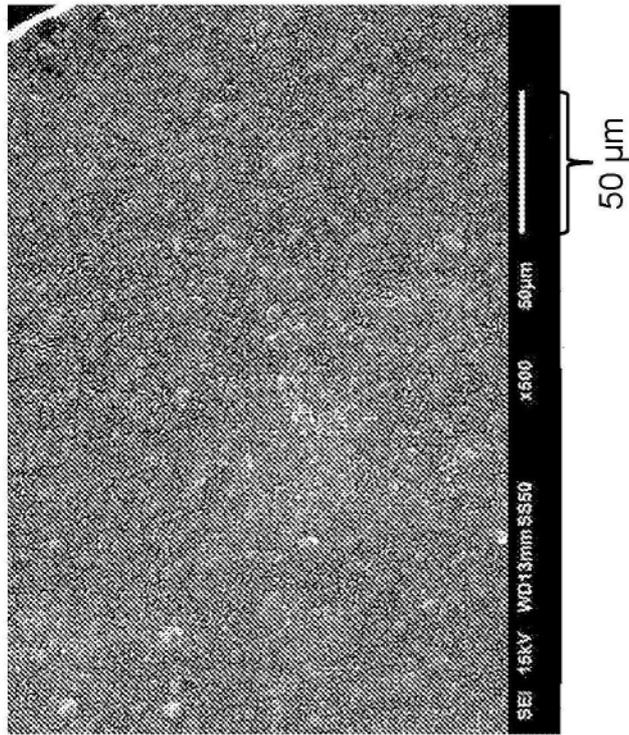


图101A

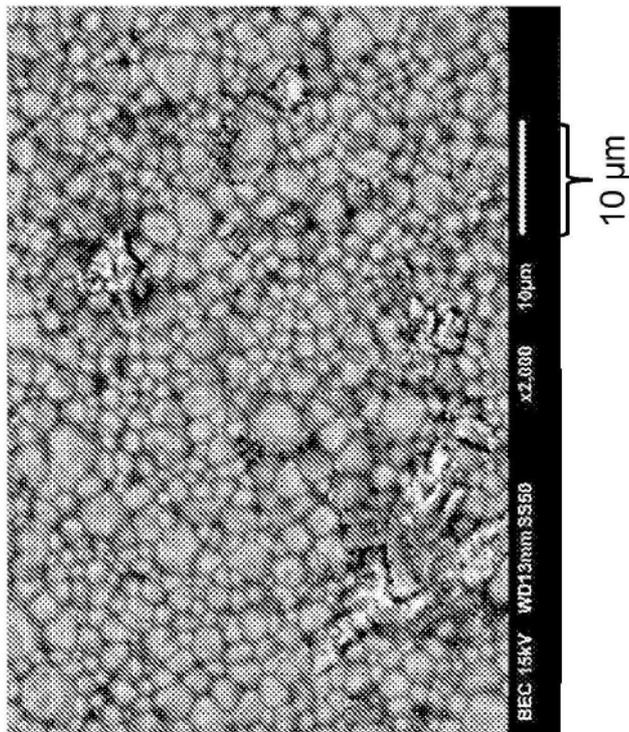


图101B

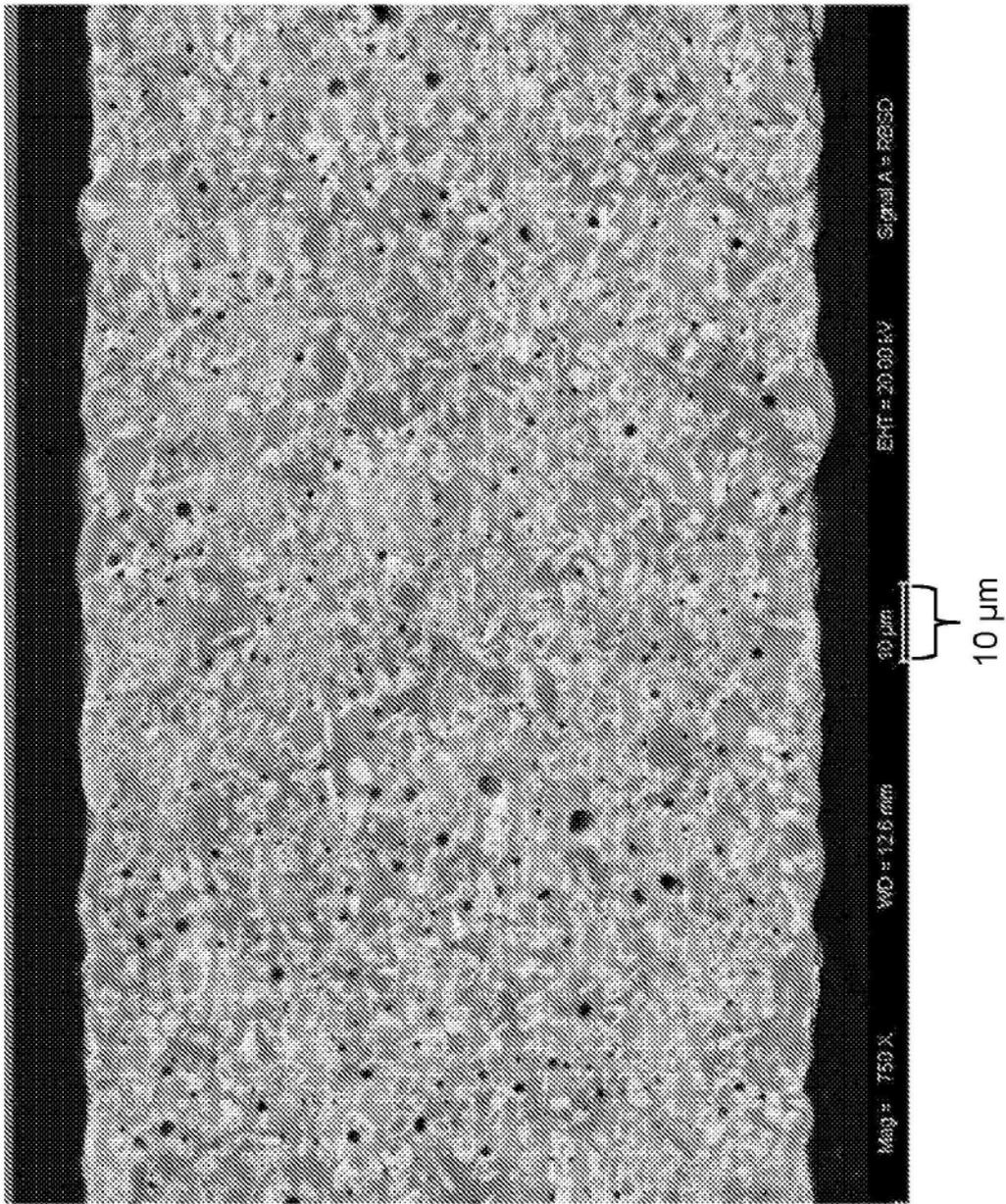


图102

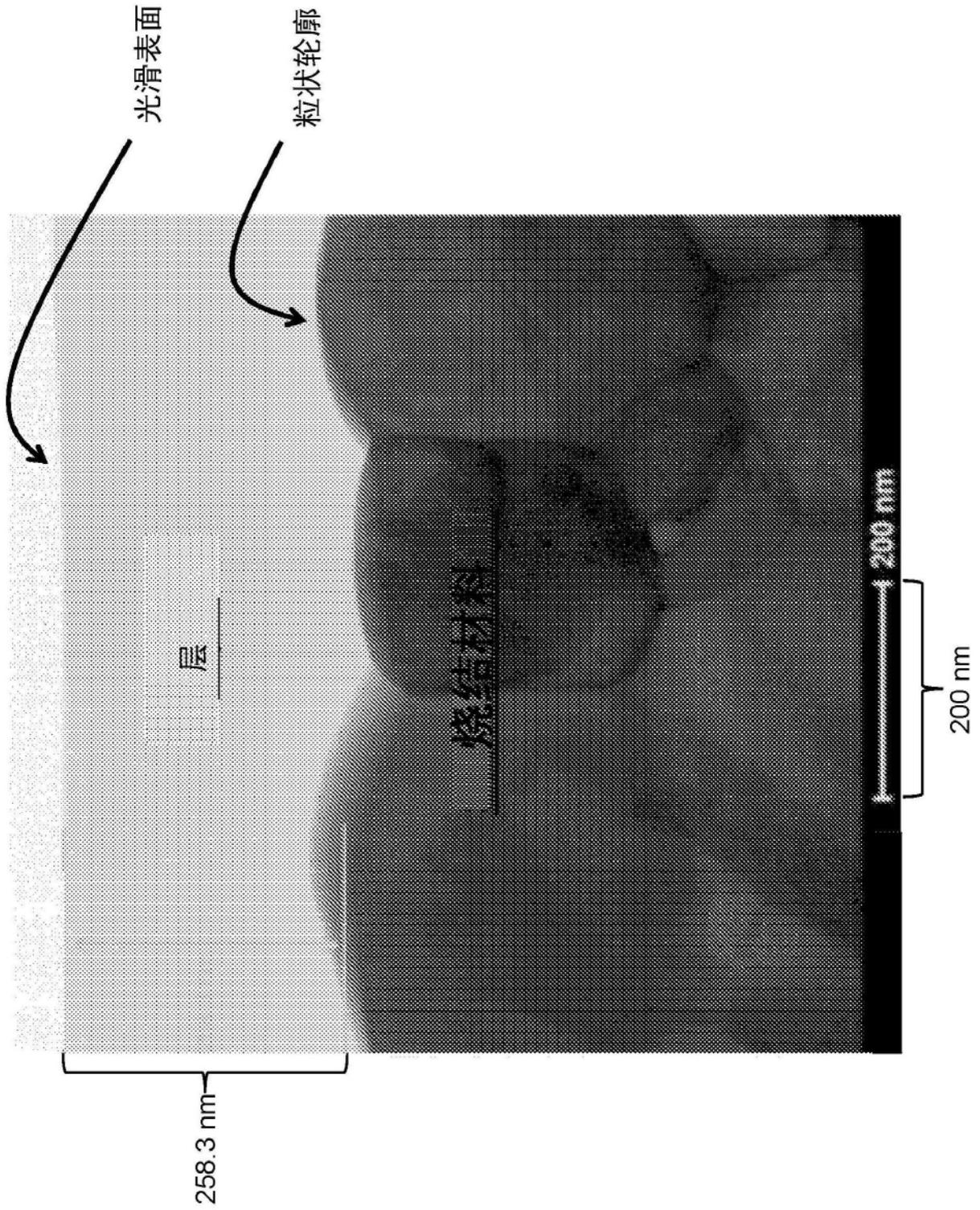


图103

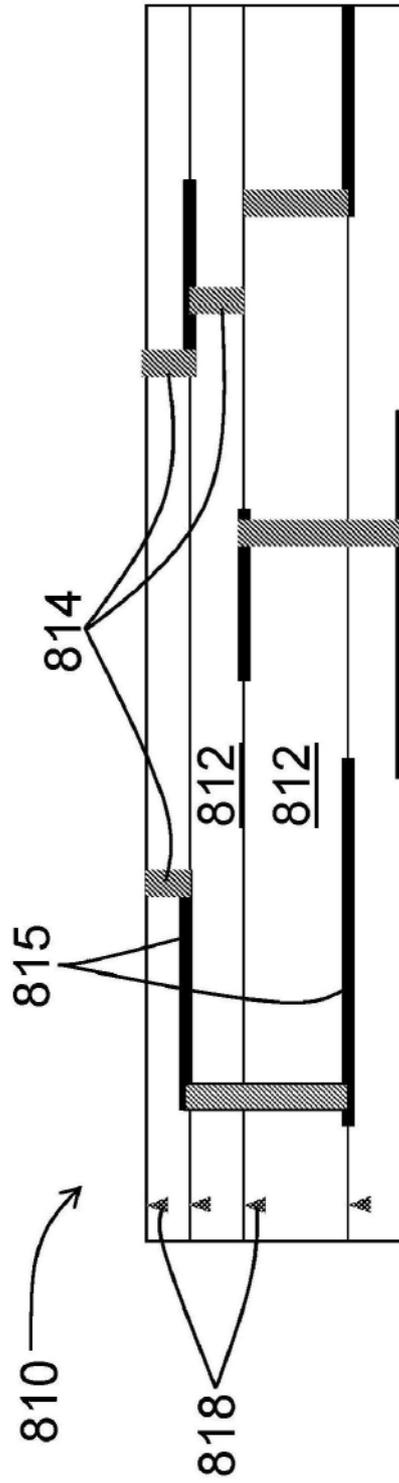


图104