

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C03B 5/08	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년09월05일 10-0512538 2005년08월29일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7003938	(65) 공개번호	10-2000-0053039
(22) 출원일자	1999년04월28일	(43) 공개일자	2000년08월25일
번역문 제출일자	1999년04월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/018040	(87) 국제공개번호	WO 1998/18731
국제출원일자	1997년10월03일	국제공개일자	1998년05월07일

(81) 지정국  
 국내특허 : 캐나다, 일본, 대한민국,  
 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장      08/736,848      1996년10월28일      미국(US)

(73) 특허권자      코닝 인코포레이티드  
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자      도펠드, 윌리엄, 지.  
 미국, 14812뉴욕, 비버댐스, 베일리로드 11205  
 린네만, 데이비드, 엠.  
 미국, 14870뉴욕, 페인티드포스트, 해밀턴서클 132

(74) 대리인      청운특허법인

심사관 : 이영재

(54) 유리 성형 방법

**요약**

본 발명은 백금 또는 폴리브덴 용융, 정제, 전달 또는 성형 용기를 사용하는 제조 시스템을 이용한 유리 성형 방법에 관한 것으로, 백금 또는 폴리브덴과 접촉하는 유리에서의 표면 부풀음을 최소화하기 위하여 상기 용기 외부의 수소 분압은 백금 구조물 내부의 수소 분압에 대하여 조절되거나 처리된다.

**대표도**

도 1

**색인어**

백금, 몰리브덴, 전극, 유리, 수소-분압

명세서

기술분야

본 발명은 유리의 성형 방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 백금 또는 몰리브덴 (molybdenum)을 사용하는 제조 시스템에서, 상대적으로 비소를 사용하지 않는 유리의 성형방법에 관한 것이다. 본 발명은 비소 함유 물질을 사용할 필요 없이, 예를 들면, 평판 디스플레이 (flat panel display)장치용 유리 기판(substrate)에 사용되는 고 용융점 (melting point) 또는 고 변형점(strain point) 유리를 성형하는데 특히 유용하다.

배경기술

액정 디스플레이 (LCD)는 발광용 외부 광원에 의존하는 비활성의 평판 디스플레이이다. 이들은 세그먼트 디스플레이 (segmented display) 또는 두 개의 기본 구성(basic configuration) 중 하나로써 제조된다. 기판은 (디스플레이 공정 동안 노출되는 화학적 조건을 견딜 수 있고 투명한 것 이외에) 두 개의 매트릭스 타입의 변형을 요한다. 첫 번째 타입은 상기 액정물질의 한계 특성에 의존하는, 어드레스화된(addressed) 내부 매트릭스(intrinsic matrix)이다. 두 번째 타입은 일련의 다이오드 (diode), 금속-절연체-금속 (MIM) 장치, 또는 박막 트랜지스터 (TFT)가 전기 스위치를 각 픽셀 (pixel)에 공급하는 어드레스화된 외부 (extrinsic) 매트릭스 또는 활성 매트릭스 (active matrix, AM)이다. 두 경우 모두에 있어서, 두 개의 유리 시트가 디스플레이의 구조를 형성한다. 상기 두 시트 사이의 간격(seperation)은 5-10 $\mu$ m의 크리티컬 갭 디멘션 (critical gap dimension)이다.

내부적으로 어드레스화된 LCD는 금속 침적 기술, 통상적으로는  $\leq 350^{\circ}\text{C}$ 의 온도 후, 표준 금속 에칭 (etching) 공정을 이용하여 제조된다. 그 결과, 기판 조건은 세그먼트 디스플레이의 조건과 종종 같다. 경계층(barrier layer)을 갖는 소다-라임-실리카 (soda-lime-silica) 유리는 대부분의 요구사항에 적절한 것으로 증명된 상태이다. 내부적으로 어드레스화된 LCD, 슈퍼 트위스티드 네마틱 (super twisted nematic, STN) 타입의 고 성능 버전 (version)은 상기 갭 디멘션을 균일하게 유지하기 위해 매우 정밀한 평면성(flatness)이라는 부가된 조건을 갖는다. 상기 조건 때문에, 플로트 유리 (float glass) 제조 공정을 이용하여 제조된 소다-라임-실리카 유리는 연마(polish)되어야 한다. 이러한 연마 공정은 비싸며, 시간 소비적이고, 유리 시트의 추가 공정에 부정적인 영향을 주는 잠재력을 갖는 많은 양의 유리 입자를 생성한다. 또 다르게, 유리는 예를 들면 융합 다운드로우(fusion downdraw)와 같은 연마 단계를 요구하지 않는 공정을 이용하여 제조될 수 있다.

외부적으로 어드레스화된 LCD는 각 광학적 부품 (서브픽셀)에 위치한 전기 스위치의 특성에 의존하여 더욱 나뉘어질 수 있다. 외부적으로 어드레스화된 LCD (또는 활성 매트릭스, AMLCD)의 가장 유명한 타입들 중 두 개는 비결정성 (a-Si) 또는 다결정성 (poly-Si) 실리콘 박막 트랜지스터 (TFT) 중 하나에 기초한 것이다.

미국특허 제 4,824,808호 (Dumbaugh, Jr.)는 외부적으로 어드레스화 된 LCD용 기판의 요건을 완전하게 충족시키기 위해 유리가 나타내는 네 개의 특성을 다음과 같이 기술하고 있다:

첫째, 유리는 TFT의 알칼리 금속 오염의 가능성을 피하기 위해 의도적으로 첨가된 알칼리 금속 산화물이 실질적으로 없어야 하고;

둘째, 상기 유리 기판은 상기 TFT의 제조시 사용된 시약을 화학적으로 충분히 견딜 수 있어야 하며;

셋째, TFT 어레이 (array) 내에 존재하는 유리 와 실리콘 사이의 팽창 미스매치(mismatch)는 상기 기판 증가에 대한 공정 온도로서 상대적으로 낮은 수준에서 유지되어야 하며;

넷째, 유리는 저 비용으로 양질의 얇은 시트형을 제조할 수 있어야 한다; 즉, 이는 필수적인 표면 마무리를 제공하기 위해 값비싼 분쇄(grinding) 및 연마(polishing) 단계를 필요로 하지 않아야 한다.

상기 마지막 요건은 실질적으로 마무리된 유리 시트를 제조할 수 있는 시트 유리 제조 공정을 필요로 하는 한 성취하기 매우 어렵다. 이 요건을 충족시킬 수 있는 공정은 특히, 오버플로우 다운드로우 (overflow downdraw) 또는 용융(fusion), 시트 제조 공정으로 알려진 다운드로우 공정이다. 예를 들면, 미국특허 제 3,338,696호 (Dockerty) 및 미국특허 제

3,682,609호 (Dockerty)에 기술되어 있는 상기 용융 또는 오버플로우 다운 드로우 공정은 용융된 유리(molten glass)를 구유(trough)로 공급하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 용융된 유리는 상기 구유를 넘쳐서 파이프의 어느 한 면 아래로 진행하여 파이프의 바닥에서 함께 용융한다. 플리트 유리 시트와는 달리, 용융 성형된 유리 시트(fusion formed glass sheet)는 이들이 성형 후 연마될 필요가 없을 만큼 충분히 평평하다. 상기 요건들을 만족시키는 두 개의 유리, 즉, Corning Incorporated Codes 7059 및 1737 시트 유리는 현재 외부적으로 어드레스화된 LCD용 기관으로 사용된다. 상기 유리들은 상기 오버플로우 다운드로우 공정을 이용하여 제조되며, 그 결과 성형 후 연마 단계를 필요로 하지 않는다.

외부적으로 어드레스화된 LCD의 해상도에 있어서 최근의 발전은 다섯번째의 유리 요건, 즉, 높은 유리 변형점의 발달을 초래하였다. 인식할 수 있는 바와 같이, 변형점이 높을수록, 열 수축(shrinkage)에 대한 내성은 더 커진다. TFT 공정시 연속적인 광석판인쇄 및 다른 패턴화 단계 동안 정확한 정렬을 위해 낮은 열 수축이 바람직하다. 그 결과, 더 높은 변형점을 갖는 유리들은 일반적으로 외부적으로 어드레스화된 LCD, 특히, poly-Si TFT 기술을 사용하는 것에 바람직하다. 따라서, 장치 공정시 열 수축이 최소화되도록 높은 변형점을 나타내는 유리를 개발하기 위해 상당한 연구가 진행중이다. AMLCD 기관 산업에서 가장 높은 변형점(666°C)을 갖는 Corning Code 1737 유리는 빠르게 산업 표준물질로 되고 있다. 상기 유리들은 이들의 높은 변형점과 동시에 종종 1550-1650°C의 높은 용융 온도를 갖는다.

"칩-온-글래스(chip-on-glass)"(COG)로 불려지는 또 다른 기술은 열 팽창에 있어서 실리콘과 매우 매치되는 기관 유리에 대한 요구를 더욱 강조하였다. 따라서, 초기 LCD 장치는 기관 유리 상에 드라이버 칩(driver chip)이 장착되지 않았다. 대신, 실리콘 칩이 떨어져서 장착되었고, 유연성 있는 선(wiring)을 통해 LCD 기관 회로에 연결되었다. LCD 장치 기술이 향상됨에 따라 그리고 상기 장치가 더 커지고 더 섬세한 해상도를 요구함에 따라, 상기 유연성 있는 마운팅(mounting)은 비용 및 불확실한 신뢰도 때문에 수용 불가능하게 되었다.

이러한 상황은 실리콘 칩의 테이프 오토매틱 본딩(Tape Automatic Bonding, TAB)을 낳았다. 상기 공정에서, 실리콘 칩 및 상기 실리콘 칩과의 전기적 연결은 캐리어 테이프(carrier tape) 상에 장착되었고, 서브어셈블리(subassembly)가 LCD 기관 상에 직접적으로 장착된 후, 상기 LCD 회로와의 연결이 완성되었다.

TAB는 신뢰도를 향상시키고 컨덕터의 허용 밀도를 약 200  $\mu\text{m}$ 의 피치(pitch)까지 --모든 의미 있는 인자, 증가시킨 반면 비용을 감소시켰다. 그러나, COG는 세 개의 인자에 대하여 TAB을 더욱 향상시켰다. 그 결과, LCD 장치의 크기 및 질 요건이 증가하기 때문에, 통합된 회로 실리콘 칩의 사용에 의존하는 장치에 대하여 COG가 요구된다. 이러한 이유로, 기관 유리는 바람직하게 실리콘의 선형 열팽창계수에 가깝게 매칭되는 선형 열팽창계수(0-300°C), 즉, 약  $32-46 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  사이, 가장 바람직하게는  $32-40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 의 선형 열팽창계수를 나타낸다.

평판 디스플레이 적용을 위해 제조된 많은 유리, 특히, 다운드로우 공정(예를 들면, 용융 또는 슬롯(slot) 드로우 공정)에 의해 성형된 유리들은 예를 들면, 백금 또는 백금 합금과 같은 내화성 금속(refractory metal)으로 구성된 제조 장치를 이용하여 용융되거나 성형된다. 이는 유리와 산화 내화성 물질(oxide refractory materials)의 접촉에 의해 야기되는 기체 함유물의 생성과 조성상 불균일성을 최소화시키기 위해 상기 내화성 금속이 사용되는 공정의 정제 및 조건화 부분에서 특히 중요하다. 또한, 많은 이러한 제조 공정들이 청징제로 비소를 사용한다. 이는 비소가 가장 높은 온도의 청징제로서 알려져 있기 때문이며, 이는 상기 용융된 유리 배스(bath)에 첨가될 때, 높은 용융 온도(예를 들면 1450°C를 넘는)에서 유리 용융물로부터  $\text{O}_2$ 를 방출시킬 수 있음을 의미한다. 더 낮은 조건화 온도에서  $\text{O}_2$  흡수(이는 상기 유리 내의 임의의 잔류 기체 함유물의 붕괴를 도움)의 강한 경향과 함께, 상기 고온  $\text{O}_2$  방출(이는 유리 제조시 용융 및 정제 단계동안 거품의 제거를 도움)은 기체 함유물이 실질적으로 없는 유리 제품을 형성시킨다. 다른 청징제들은 통상적으로, 높은 용융 온도 유리에 청징제로서 첨가될 때 용융되고 산소를 너무 일찍 방출하며, 상기 조건화 공정 동안 너무 늦게  $\text{O}_2$ 를 재 흡수하여서, 이들의 정제 및 산소의 재흡수를 불가능하게 한다.

주변 관점으로, 청징제로서 비소를 사용할 필요가 없는 고 용융점 및 고 변형점 유리를 제조하는 또 다른 방법을 발견하는 것이 바람직하다. 다운드로우(특히, 유사-용융) 공정을 경유하여 이러한 유리를 제조하는 방법을 발견하는 것이 특히 바람직하다. 불행히도, 이러한 것을 발견하려는 선행 노력들은 상기 유리 내에 수용불가능한 양의 거품(bubble)의 생성에 의해 방해받아 왔다. 이는 이들의 용융된 유리 전달 시스템에서 백금 또는 백금 함유 합금과 같은 내화성 금속을 사용하는 유리에 있어서 특히 문제가 되어 왔다. 이는 백금(및 몰리브덴)과 같은 금속이 전기화학적으로 반응을 일으켜, 상기 유리와 상기 백금이 접촉하는 면인 유리/백금(또는 유리/몰리브덴) 경계면에서 거품을 형성하는 유리를 발생시킬 수 있기 때문이다. 유리/백금 또는 유리/몰리브덴 접촉 영역에서의 거품 형성은 본 명세서에서 표면 부풀음(surface blistering)으로 칭한다.

[발명의 요약]

본 발명은 용융, 정제, 전달, 조건화 또는 성형 단계에서 백금, 팔라듐, 로듐, 몰리브덴 또는 이들의 합금을 사용하는 제조 공정에서의 유리 성형 방법에 관한 것이다. 본 발명은, 관련 제조 용기 외부의 수소 분압을 유리 (또는 상기 제조 용기 내부) 에서의 수소 분압에 대하여 조절하는 것을 포함한다. 유리 제조 시스템에서의 백금 또는 몰리브덴 함유 부분 내부 대 외부의 상대적 수소 분압을 조절함으로써, 우리는 백금 또는 몰리브덴을 사용한 이러한 유리 제조 시스템에서 문제가 되었던 표면 부풀음의 양을 조절할 수 있고, 원한다면, 감소시킬 수 있다. 예를 들면, 수소가 유리 외부로 나와 백금 벽을 통하여 이동하는 것을 방지하기에 충분한, 용기 외부의 수소 분압의 정도를 제공함으로써, 상기 부풀음의 양은 감소될 수 있다 (달리 말하면, 이러한 수소 이동은 거품을 생성시킬 수 있는 유리/백금 경계면에서 산소 풍부 영역을 초래할 수 있음). 시스템 내부 및 외부의 수소 부분 증기압은 예를 들면, 시스템의 내부 및 외부의 물의 부분 증기압을 조절함으로써 조절될 수 있다.

예를 들면, 백금 함유 성형 용기를 사용하는 유리 제조 시스템에 대하여, 본 출원인은 상기 백금 함유 성형 용기 외부의 물의 부분 증기압 (결과적으로 수소의 부분 증기압)을 용융된 유리 내의 물의 부분 증기압 (결과적으로 수소의 부분 증기압)에 대하여 또는 상기 백금 함유 성형 용기 내부의 물의 부분 증기압 (결과적으로 수소의 부분 증기압)에 대하여 조정함으로써,  $As_2O_3$  를 사용할 필요 없이 유리는 성공적으로 정제될 수 있다는 것을 발견했다. 필요하거나 원한다면, 높은 용융 온도 (용융 온도는 본 명세서에서 유리가 200 포이즈 (poise)의 점도를 나타내는 온도로 정의됨)에서  $As_2O_3$ 보다 일반적으로 덜 효과적인 다른 정제 성분이 성공적으로 사용될 수 있다. 이러한 청정제의 예로  $Sb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , 할라이드 (halide), 설페이트 (sulfate) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 청정제는 백금 또는 몰리브덴 제조 용기를 사용하는 유리 제조 시스템에서 상기 유리를 성공적으로 정제하기 위해 본 발명에서  $As_2O_3$  대신 사용될 수 있다.

내부 및 외부 수소 부분 증기압 사이의 바람직한 관계는 예를 들면, 용융, 정제, 조건화, 전달 및 성형 공정시 유리내의 상대적으로 낮은 함량의 물을 사용함으로써 촉진될 수 있다. 하기 설명된 바와 같이, 유리 내의  $\beta-OH$  또는 물 함량을 감소시키기 위해, 상기 유리에서의 저 함량의 물은 예를 들면, 할라이드 함유 물질을 사용함으로써 성취될 수 있다.

또 다르게, 본 발명에 따르면, 이러한 관계는 백금-함유 또는 몰리브덴 함유 제조 용기 외부의 공기를 조절함으로써 촉진될 수 있다. 일 실시예에서, 백금 용기 외부의 수소 분압은 수소가 유리 용융물의 외부로 나와 상기 백금 용기를 통하여 이동하는 것을 방지하기에 충분하도록 유지된다. 바꿔 말하면, 이러한 수소 이동은 유리 백금 경계면에서 산소 형성을 증가시킬 수 있으며, 이는 바꿔 말하면, 이 영역에서 유리에서의 거품 형성을 초래할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는, 백금 또는 몰리브덴 함유 제조 용기는, 유리가 최종 모양을 형성하는 지점 이전에 위치하는 제조 공정에서의 구성 요소, 및 유리와 접촉하는 데 있어서 백금 또는 몰리브덴을 사용하는 제조 공정에서의 구성 요소를 의미한다 (결과적으로, 제조 시스템은 용융, 정제, 조건화, 전달 관, 또는 성형 공정에서 백금 또는 몰리브덴을 사용함).

상기 백금 또는 몰리브덴 함유 용기 주변의 공기 조절은 예를 들면, 공정 중 백금 (또는 몰리브덴) 함유 부분 주변의 공기 조절 밀봉체(enclosure)를 형성시킴으로써 촉진된다. 또 다르게, 전체 제조 공정 주변에 더 큰 밀봉체가 제공될 수 있거나, 바꿔 말하면, 실내 공기가 제공될 수 있으며, 여기서, 상기 성형 공정 외부의 물 (결과적으로 수소)의 부분 증기압을 상기 성형 공정의 내부에 존재하는 물의 부분 증기압과 비교하여 조절하도록 공기의 노점 (dew point)이 조절된다.

본 발명은 백금 또는 몰리브덴 제조 용기를 사용하는 제조 공정을 이용하여 제조되는 임의의 산화 유리의 형성에 적합한 것으로 사료된다. 본 발명은 고 변형점, 즉,  $630^{\circ}C$  보다 높은, 더 바람직하게는  $640^{\circ}C$  보다 높은 변형점을 갖는 유리뿐만 아니라, 약  $1500^{\circ}C$  보다 높은 용융점 (본 명세서에서, 상기 점도가 200 포이즈와 일치하는 온도로 정의됨)을 갖는 보로실리케이트 (borosilicate) 및 알루미늄오실리케이트 (aluminosilicate) 유리를 제조하는데 특히 유용하다. 이러한 유리는 통상적으로 청정제로서 상당한 양의  $As_2O_3$ 를 사용하여 제조되었다. 본 발명은 필수적으로(essentially) 또는 실질적으로 (substantially) 무-비소인 고 용융점 및 고 변형점 유리의 형성을 가능하게 한다. 실질적으로 무-비소란, 유리가 0.02몰% 미만의  $As_2O_3$ 를 갖는 것을 의미한다 (상기 양은 통상적으로 원료 물질의 불순도의 결과로 나타남). 이는 많은 기술분야에 바로 사용될 수 있는 상당한 성과이며, 그 하나가 특히, 평판 디스플레이용 고 변형점 유리 시트 기관의 제조이다. 본 발명은 또한 제조 공정 중 용융 또는 성형 단계시 유리와 접촉하는 백금, 몰리브덴 또는 이들의 합금을 사용하는 제조 시스템을 이용하여 고 용융점 유리의 형성을 가능하게 한다. 이 공정은 특히 다운드로우 공정을 이용하여 제조된 성형 유리에 적합하다. 본 발명의 방법은 청정제로서 아주 적은 양의 비소를 사용하거나 전혀 사용하지 않으며, 다른 고 변형점 (즉, 약  $630^{\circ}C$  보다 높은)의 실리케이트 유리, 특히, 알루미늄오실리케이트 및 보로실리케이트 유리의 제조를 가능하게 한다.

성형 용기 내부 대 외부의 바람직한 상대 분압은 성형 용기가 유리접촉 물질로서 백금 또는 폴리브텐 (또는 팔라듐 또는 로듐) 중 어느 것을 함유하는지에 의존한다.

예를 들면, 백금은 우선 그의 불활성 특성 때문에 유리 성형 용기로 사용하기에 바람직하다. 그러나, 백금은 유리 용융물로부터 백금을 통하여 수소이동을 가능하게 하여, 표면 부풀음을 초래할 수 있는 유리/백금 경계면에서의 산소 풍부 층의 생성을 가능하게 한다. 따라서, 백금 유리 제조용기에 대해서는, 수소의 상대적인 내부 및 외부 분압을 대응 수준(아마도 실질적으로는 동일한)으로 유지하여 유리 제조 용기의 내부 또는 외부 중 어느 하나에서 수소 이동이 일어나지 않도록 하는 것이 가장 바람직하다. 그러나, 만일 수소 이동이 발생한다면, 유리에서의 표면 부풀음의 형성을 방지하는 것이 바람직하며, 상기 수소 이동이 용기 외부로부터 유리 내로 일어나도록 하는 것이 더 바람직하다. 따라서, 또 다른 실시예에서, 백금 또는 폴리브텐 제조 용기 외부의 수소의 분압은 최소한의 수소가 상기 용기내로 이동하기에 충분한 수준(예를 들면, 상기 용기 내부의 분압 보다 더 높은 수준)으로 유지된다.

반면, 폴리브텐은 산화 용융물에 대하여 환원 물질로서 작용한다. 그러므로, 유리 성분의 환원의 결과로서 형성된 부풀음(예를 들면, 용해된  $\text{SO}_3$ 의 환원의 결과로서  $\text{SO}_2$  거품의 형성)의 양을 감소시키기 위해, 폴리브텐 함유 성형 용기 외부의 수소 분압을 폴리브텐 함유 성형 용기 내부의 수소 분압 보다 더 낮게 유지시키는 것이 바람직하다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명은 백금 또는 폴리브텐 함유 제조 시스템에서 유리를 용융시키고 성형하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 청정제로서 실질적인 양의 비소를 사용할 필요 없이, 유리의 제조를 심지어 고 용융점(약  $1500^\circ\text{C}$  보다 높은)의 실리케이트 유리 조성물의 제조를 가능하게 한다. 이론에 의하지 않고도, 백금 시스템에서 발생하는, 예를 들면, 백금-유리 용융물 경계면 근처의 산소 풍부 층 형성의 결과로서 발생하는 거품 형성 표면 부풀음 효과가 예상된다. 유리에서의 산소 풍부 층은 용융물의 열전기적 전기분해, 산화 청정제의 파괴 및 상기 유리에 용해된 OH기의 수의 조합에 의해 생성되는 것으로 사료된다. 후자 효과는 백금과 유리의 접촉의 결과로서 부풀음의 속도에 큰 영향을 주는 것으로 사료된다. OH 기는 중성 수소 및 산소로 분리되는 것으로 사료된다. 그 후, 수소는 백금표면을 통과하여, 만일 유리의 용해도 제한이 초과된다면 거품을 형성할 수 있는 산소로 유리의 표면영역(백금 함유 영역)을 포화시킬 수 있다. 따라서, 시스템 외부 대 내부의 수소의 상대적 분압을 조절함으로써, 백금 금속을 통한 수소 통과는 조절될 수 있고, 그 결과 거품 생성이 감소된다.

예를 들면, 이는 백금 용기를 감싸는 공기 하에서 물의 양(결과적으로는 수소의 부분 증기압)을 조절함으로써 달성될 수 있다. 예를 들면, 제조 시스템의 백금 함유 부분은, 유리로부터 상기 백금을 통하여 공기(백금용기의 경우로서)로의 수소의 확산(diffusion)을 저항하기 위해, 조절된 높은 수소 분압을 형성하는 수단으로써 물의 분압이 조절되는 습윤 자켓(humidity jacket) 내에 밀봉될 수 있다. 이는 백금 시스템 내에서 산화경계 층(oxidized boundary layer)에 대한 상당한 기여물(contributor)을 제거하고, 상기 유리 용융물에서 용해된  $\text{O}_2$ 를 OH 기로 전환시킴으로써 과도한 산화를 감소시키는 작용도 할 수 있다. 이러한 전체적인 영향은 백금을 사용하는 제조 공정 중 용융 및 성형 단계에서 산소 부풀음 형성을 최소화시킨다.

상기 습윤 자켓 또는 밀봉체의 배치는 중요하지 않은 것으로 사료된다. 이의 기능은 기체를 배제하기보다는 물의 분압을 유지시키는 것이기 때문에 이는 상대적으로 리크 타이트(leak tight)해야 하나, 진공 밀착은 요구되지 않는다.

밀봉체 외부의 공기로부터 공기가 상기 밀봉체 내부로 유입되지 않도록 상기 밀봉체 내에 양의 압력이 사용되는 것이 바람직하다. 백금 함유 시스템에 대하여, 물의 분압을 가능한 한 높게 유지시키는 것이 바람직하다. 이 분압의 상한선 및 결과적으로는 조절된 노점은, 용융되는 특정 유리, 사용된 청정제 및 제조 시스템이 폴리브텐 및/또는 백금 중 어느 것을 사용하는지를 포함하여 많은 요인들에 좌우된다. 예를 들면, 하기 표 1에 설명된 실시예 3 유리 조성물에서, 약  $55$  및  $65^\circ\text{F}$  사이로 조절된 노점이 부풀음을 피하기 위해 가장 바람직한 것으로 현재 사료된다. 백금 금속을 사용하는 제조 공정 중 고온 단계를 단순히 차단시킴으로써 약간의 가열이 기대되며, 결과적으로는 밀봉체의 추가적인 가열이 필요할 수 있거나 필요하지 않을 수 있다. 예를 들면, 필요하거나 원한다면, 습윤기(humidifier)에서 사용된 통상의 기술을 사용하거나, 물의 조절 흐름을 불꽃 증기화(flash vaporizing)시키거나 끓임으로써 물의 증기가 유입될 수 있다. 또다른 실시예에서, 수소 분압을 조절하기 위해 수소 기체가 사용될 수 있고, 예를 들면, 1 퍼센트의 수소 기체와 혼합된, 일차 질소 기체의 혼합물이 밀봉체 내로 펌핑(pumping)될 수 있고, 상기 수소의 퍼센트는 원하는 만큼 변화된다.

본 발명은 또한 약간의 비소를 사용하거나 전혀 사용하지 않는, 실리케이트 유리 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 바람직한 유리는 알루미늄실리케이트 또는 보로실리케이트 유리이다. 이러한 유리를 위한 바람직한 제조 공정은 다운

드로우 시트 제조 공정을 경유한다. 본 명세서에서 사용되는, 다운드로우 시트 제조 공정은 아래 방향으로 움직이는 동안 유리시트가 형성되는 임의의 형태의 유리 시트 제조 공정을 말한다. 융합 또는 오버플로우 다운드로우 형성 공정에서, 용융된 유리는 구유로 흐른 후, 파이프 (pipe)의 양면 아래로 흐르며, 공지의 경로 (파이프가 끝나고, 유리의 두 개의 오버플로우 부분이 재결합하는 곳)에서 함께 융합하고, 냉각될 때까지 아래 방향으로 인발(drawn)된다. 오버플로우 다운드로우 시트 제조공정은 예를 들면, 미국특허 제 3,338,696호(Dockerty) 및 미국특허 제 3,682,609호 (Dockerty)에 기술되어 있다. 융합 (fusion) 형성 공정의 일장점은 유리 표면이 내화성의 형성 표면과 접촉하지 않고 유리 시트가 제조 될수 있다는 점이다. 이는 부드러운 무-오염 표면을 제공한다. 또한, 이 기술은 매우 높은 내성에 부가하여 매우 평평하고 얇은 시트를 제조할 수 있다. 결과적으로, 융합 형성된 유리 시트는 플로트 유리 시트와는 달리, TFT 및 STN LCD 분야에 비싼 연마 단계를 필요로 하지 않는다.

다른 형태의 다운드로우 시트 형성 기술은 슬롯 드로우 (slot draw) 및 리드로우 (redraw) 형성 기술을 포함한다. 상기 슬롯 드로우 기술에서, 용융된 유리는 바닥에 기계화된 슬롯을 갖는 구유로 흐른다. 유리의 시트는 상기 슬롯을 통하여 아래로 밀린다. 상기 유리의 질은 상기 기계화된 슬롯의 정확도에 명백히 의존한다. 리드로우 공정은 일반적으로 유리 조성물을 약간의 형태를 갖는 덩어리로 예형화시켜, 상기 유리를 재가열하고 아래방향으로 인발시켜, 더 얇은 시트 제품을 형성하는 단계를 포함한다.

일 바람직한 실시예에서, 제조되는 유리 내의 물의 함량은 상대적으로 낮은 수준으로 유지된다. 유리 내의 물 함량을 측정하는 한 방법은 베타-OH ( $\beta$ -OH)를 측정하는 것이다. 본 명세서에서 사용되는,  $\beta$ -OH는 IR분광법에 의해 측정된, 유리 내의 수산기 함량의 측정치이며, 약 2800nm에서 발생하는 기본 수산기 흡수를 이용하여 측정된다. 상기  $\beta$ -OH는 2809nm에서 물질의 선형 흡광계수 (흡광도/mm 두께)이다. 하기 수학적식은 상기 시료의 IR투과도 스펙트럼 (spectrum)에서  $\beta$ -OH가 어떻게 계산되는지를 나타낸 것이다.

$\beta$ -OH = (1/X) LOG<sub>10</sub>(T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub>)여기서, X는 밀리미터 (millimeter) 단위의 시료 두께이고, T<sub>1</sub>은 기준 파장(2600nm)에서 시료의 투과도이고, T<sub>2</sub>는 수산기 흡광 파장 (2809nm)에서 최소의 시료 투과도이다. 상기 기준 파장은 시료 내의 표면 반사, 산란 및 굴절에 기인한 신호 손실을 보상하며, 흡광이 없고 대상군의 흡광 파장과 가능한 가까운 영역으로부터 선택된다.

## 삭제

다운드로우 시트 형성 공정을 경유하여 저 비소 함유 유리를 성형하기 위한 본 발명의 일 바람직한 실시예에서, 배치 성분은 최종 유리가  $\beta$ -OH 수준으로 지시되는 물의 함량을 0.5 미만, 더 바람직하게는 0.4 미만, 및 가장 바람직하게는 0.35 미만이 되도록 선택된다.

바람직하게, 본 발명에 따라 성형된 유리는 0.1 몰% 미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하며, 가장 바람직하게는 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 필수적으로 존재하지 않는다. 본 출원인은 본 발명의 방법을 이용하면, 실리케이트 유리 (특히 알루미늄실리케이트 및 보로실리케이트 유리)는 최종 유리에 존재하는 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양으로, 0.05몰% 미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 심지어 0.02몰% 미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여 성형될 수 있음을 발견하였다. 심지어 백금계 금속 전달 시스템을 사용하는 다운드로우 시트 형성 공정을 이용하여 성형될 때조차도, 이러한 유리는 상당한 양의 전기화학적 부풀음을 발생시키지 않고 성형될 수 있다. 가장 바람직한 실시예에서, 이러한 유리의 정제를 촉진시키기 위해, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들의 혼합물이 이러한 유리에 단독 또는 조합하여, 0.02-2 몰%의 양으로 첨가될 수 있다. 일 바람직한 실시예에서, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 0.2-0.5 몰% 사이의 양으로 첨가된다.

유리의 물 함량 또는  $\beta$ -OH 값은 다양한 방법으로 감소될 수 있다. 예를 들면, 배치 물질을 단순히 적절히 선택함으로써, 유리 내의 물의 수준은 어느 정도 조정될 수 있다. 또한, 물 감소는 할라이드 (halide) 물질과 같은 건조제를 부가함으로써 성취될 수 있다. 예를 들면, 할라이드 함유 물질은 최종 유리가 약 0.1-4몰% 할라이드, 더 바람직하게는 0.1-2몰% 할라이드, 및 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 0.3몰% 할라이드를 포함하도록 하는 양으로 첨가될 수 있다. 실시예에 기술된 유리 조성물을 제조하기 위한 일 바람직한 실시예에서, 예를 들면, CaCl<sub>2</sub>와 같은 0.4몰% 염소가 배치되어 최종 유리 내에 약 0.15 내지 0.19몰% Cl이 포함되도록 한다.

또한, 유리에 용해된 모든 휘발성 기체의 분압의 합을 1 기압 미만(below)으로 유지시키는 것이 바람직하다. 이러한 결과를 촉진시키는 한 방법은 배치 물질의 적절한 선택에 의하여 최종 유리 내의 황의 양을 제한하는 것이다. 바람직하게, 배치 물질의 선택은 최종적으로 성형된 유리 내에 SO<sub>3</sub>로 나타나는 황이 가능한 한 낮도록 이루어져야 하며, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더 바람직하게는 50 미만, 및 가장 바람직하게는 25 ppm 미만이 되도록 이루어져야 한다.

본 발명에 따른 방법은 예를 들면, 산화물에 대한 몰%로, 하기 조성을 갖는 고 변형점 알루미늄노보로실리케이트 유리를 성형하는데 특히 이점이 있다:

SiO<sub>2</sub> 60-73 MgO 0-5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8-14 CaO 1-13

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-17 SrO 0-8

TiO<sub>2</sub> 0-5 BaO 0-14

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-5.

더 바람직하게, 기본 유리는 산화물에 대한 몰%로 다음과 같은 조성을 갖는다:

SiO<sub>2</sub> 64-70 MgO 0-5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.5-14 CaO 3-13

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-12 SrO 0-5.5

TiO<sub>2</sub> 0-5 BaO 2-8

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-5 MgO + CaO + SrO + BaO 10-20.

이러한 바람직한 조성물 범위 내의 유리는 예를 들면, 미국특허 제 5,374,595호에 기술되어 있으며, 상기 특허의 명세서는 본 명세서에서 참고로 첨부된다. 본 발명에 따라 성형된 바람직한 유리는 0-300°C의 온도에서 32-46×10<sup>-7</sup>/°C, 더 바람직하게는 32-40×10<sup>-7</sup>/°C의 선형 열팽창계수; 630°C 보다 높은, 더 바람직하게는 640°C 보다 높은, 및 가장 바람직하게는 650°C 보다 높은 변형점; 1125°C 미만의 액상 온도; 바람직하게는 400,000 포이즈 보다 큰 및 가장 바람직하게는 600,000 포이즈 (60,000 Pa.s) 보다 큰, 다운드로우 제조 공정에 의한 성형을 가능하게 하기에 충분한 액상 점도; 95°C에서 5중량% HCl 수용액 내에 24시간 동안 담금질한 후의 2 mg/cm<sup>2</sup> 미만의 중량 손실; 용융 및 성형 온도에서 실투(devitrification)에 대한 장기안정도, 및 1675°C 미만에서 약 200 포이즈 (20 Pa.s)의 용융 점도를 나타낸다. 본 발명의 방법은 예를 들면, 미국특허 제 5,374,595호의 실시예에 기술된 유리와 같이, 상술된 범위내의 조성을 갖는 유리에 사용되어, 비소를 사용할 필요 없이 이러한 유리를 정제시키고 성형시킬 수 있다.

가장 바람직한 유리에서, 낮은 몰 수준에 부가하여, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수준은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수준을 증가할 것이며, 가장 바람직한 유리에서, 조성물은 몰%로서, 필수적으로 다음으로 이루어질 것이다: 약

SiO<sub>2</sub> 65-69 MgO 1-5

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10-12 CaO 3-9

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7-10 SrO 1-3

TiO<sub>2</sub> 0-3 BaO 2-5

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-3 MgO + CaO + SrO + BaO 11-16.

바람직하게, 상기 유리 내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비는 1 보다 크다.

본 발명의 유리는 바람직하게 0.2 몰% 미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 더 바람직하게는 0.05 몰% 미만의 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 가장 바람직하게는 0.02 몰% 미만 (원료 물질의 불순도에 의해 일반적으로 존재하는 양)을 포함한다. 이러한 유리는 또한 미국 특허출원 제 08/742,610호에 기술되어 있으며, 상기 출원의 명세서에 본 명세서에서 참고로 첨부된다.

본 명세서에 기술된 방법은 다양한 유리에 적용되며, 특히 성형 단계에서 백금을 사용하는 다운드로우 제조 공정을 경유하여 성형된 유리에 적용될 수 있는 것으로 사료된다. 예를 들면, 본 발명의 적용은 하기 표 1에 설명된 것과 같은 유리의 성형에 유리한 것으로 사료되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 유리들은 이러한 타입의 제품의 상업적 제조에 통상적으로 사용되는 오버플로우 다운드로우 용융 유니트 (unit)와 유사한 실험실-규모의 연속적인 용융 유니트로 제조되었다. 상기 실험적 용융 유니트는 백금/로듐 합금 내화성 금속 전달 시스템을 사용하며, 여기서, 용융된 유리는 백금 합금 금속과 접촉한다. 표 1의 실시예 4는 상업적으로 유용한 Corning Code 1737 유리과 매우 유사하며, 물론 최종 유리에 약 0.4몰%로 존재하도록 하는 양의 비소를 사용하여 정제되었다. 실시예 1, 2 및 3은 물의 양의 감소가 이러한 조성물에 미치는 효과를 예시한다. 유리의 β-OH 값이 감소함에 따라, 유리 내의 기체 함유물 (Inc./Ib.)도 또한 감소한다. 이러한 실시예에서, 기체 함유물은 상기 용융된 유리를 전달하는 백금 합금파이프, 및 결과적으로 백금과 같은 금속을 사용하는 매우 유사한 제조 공정에 의해 발생된 전기화학적 부풀음의 일차적인 결과이다. 기체 함유물들은 2 내지 3일간 파운드(pound) 단위로 측정되었다. 실시예에 의해 예시된 바와 같이, 파운드 단위 함유물은 β-OH 값의 각 감소와 함께 상당히 감소되었다. 청정제로서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용할 필요 없이 이러한 결과가 달성되었다는 사실은 매우 의미 있다.

표 1은 본 발명을 예시하는, 산화물 중량부로 표시된 β-OH 수준을 변화시킨 유사한 유리 조성물을 나타내고 있다. 실용성을 위해, 각 성분의 합이 100이거나 또는 이에 가까운 값인 한, 기록된 모든 값들은 중량%로 간주될 수 있다. 표 1A는 동일한 유리 조성을 산화물에 대한 몰%로 나타내고 있다. 실제 배치 성분들은 산화물, 또는 다른 배치 성분과 함께 용융될 때 적절한 비율의 원하는 산화물로 전환될 수 있는 다른 화합물 중 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, SrCO<sub>3</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>는 각각 SrO 및 CaO의 소스(source)를 제공할 수 있다. 실시예 3에서, Cl 이 CaCl<sub>2</sub>로서 배치에 초과하여 0.2 중량%의 수준으로 첨가되었고, 약 0.087 중량%의 Cl이 최종 유리에 유지되었다. 배치에 초과하여 약 2.7 중량%의 물이 실시예 1 및 4에 첨가되었다.

표 1은 또한 유리 분야의 통상적인 기술에 따라 상기 유리 상에 결정되는 몇몇 화학적 물리적 특성의 측정치를 나타내고 있다. 따라서, ×10<sup>-7</sup>/°C 단위로 나타나는 0-300°C의 온도에서의 선형 열팽창계수, 및 °C 단위로 나타나는 연화점 (softening point, S.P.), 어닐링 점 (annealing point, A.P.) 및 변형점 (St.P.)은 섬유 확장에 의해 결정되었다. HCl 내성 (HCl Dur.)은 95°C에서 24시간 동안 5중량%의 HCl 수용액 용기 내에서 담금질한 후 중량 손실 (mg/cm<sup>2</sup>)을 측정하여 결정되었다.

유리의 액상 온도 (Liq. Temp.)는 표준 액상법 (standard liquidus method)을 이용하여 측정되었으며, 상기 방법은 분쇄된 유리 입자를 백금 보트(boat)에 넣는 단계, 상기 보트를 그라디언트 (gradient) 온도 영역을 갖는 로(furnace)에 넣는 단계, 24시간 동안 적절한 온도에서 상기 보트를 가열하는 단계, 상기 유리의 내부에서 결정이 나타나는 가장 높은 온도를 현미경 검사에 의해 결정하는 단계를 포함한다. 용융 온도 (M.P. °C 단위) (유리 용융물이 200 포이즈 [20 Pa.s]의 점도를 나타내는 온도로 정의됨)는 고온의 점도 데이터에 맞춰진 Fulcher식을 사용하여 계산되었다. 또한, 액상 점도 (Liq. Vis.)는 Fulcher식의 계수를 이용하여 계산되었고, ×1,000,000 포이즈 (100,000 Pa.s)로 표시된다. 제조시 용융 조건을 반복하기에 적절한 양으로 SnO<sub>2</sub>를 실시예 1-3에 첨가하였으며, 여기서, 상기 유리를 용융시키는데 사용된 주석 전극은 최종 유리에 잔류 주석 산화물을 초래한다.

**표 1.**

	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	59.49	58.82	58.91	57.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	16.7	16.58	16.46
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.29	8.3	8.21	8.35
MgO	0.737	0.739	0.765	0.77
CaO	4.109	4.111	4.116	4.21
SrO	1.889	1.883	1.887	1.88
BaO	8.6	8.59	8.61	9.49
SnO <sub>2</sub>	0.062	0.09	0.092	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.857	1.852	1.856	0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	1.11
첨가된 H <sub>2</sub> O %	2.70	0	0	2.7
Cl	0	0	0.087	0
β -OH	0.481	0.41	0.358	0.440
기체 함유물(Inc./Ib.)	15.2	2.06	0.26	0.21
연화점(S.P.)	973	976	977	968
용융온도(M.P.)	1641	1638	1644	1625
변형점(St.Pt.)	660	665	664	658
어닐링 점(A.P.)	717	719	720	714
액상 온도(Liq.Temp.)	1080	1080	1090	1050
액상 점도(Liq.Vis.)	1.37	1.4	1.06	2.51
HCl 내성(HCl Dur.)	0.46	0.44	0.45	0.61
선형 열팽창계수(CTE)	36.3	36.6	36.6	37.6

표 1A.

	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	68.6	68.2	68.3	67.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1	11.4	11.3	11.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.25	8.31	8.22	8.5
MgO	1.27	1.28	1.32	1.35
CaO	5.08	5.11	5.11	5.32
SrO	1.26	1.27	1.27	1.28
BaO	3.89	3.9	3.91	4.39
SnO <sub>2</sub>	0.03	0.04	0.04	--
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.44	0.44	--
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.4	

이하, 실시예는 백금 성형, 용융, 또는 전달 시스템 외부의 수소 분압의 조절이 최종 유리에 미치는 효과를 설명하지만, 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명에 따른 습도 조절된 밀봉체를 예시한 예시도이다.

**실시예**

본 실시예는 Pt 용기의 공기 접촉 표면상의 공기의 노점이 유리/Pt 경계면에서 pO<sub>2</sub> (O<sub>2</sub> 분압) 및 결과적으로는 상기 영역에서 형성된 산소 표면 부풀음의 양에 미치는 영향을 예시한다. 본 실시예에서, 0.030 인치 두께의 벽을 구비한 두 개의 인접 말단의 0.435" 지름의 Pt-10Rh 관을 실시예 3과 유사한 조성을 갖는 용융된 유리에 담그었으며 (따라서, 상기 유리는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여 정제되었음), 약 1590℃까지 가열하였다. 본 실험을 통하여, 이 두개의 관에서 노점은 각각, 68 ° 및 87 °F에서 유지되었다. 또한, 안정한 기준 전극으로써 사용된 지르코니아 (zirconia) 산소 기준 전극을 상기 유리에 담그었다. 산소의 분압 및 상기 지르코니아 산소 센서 내부의 노점은 일정하게 유지되었다. 이러한 산소 전극은 백금과 같이, 분압의 차이에 기인한 산소 이동이 가능하게 하지 않고, 그 결과 우수한 기준 전극을 만든다. 그 후, 상기 지르코니아 산소 전극에 대한 각 백금 관의 직류 (D.C.) 전위를 100 시간동안 모니터링하였다. 상기 직류 전위는 약 4 내지 5시간 평형을 이루었다. 100 시간 후 상기 실험을 종결하고, Sb 분석을 위하여 상기 관의 유리 노출 부분으로부터 Pt의 시료를 취하였다. 본 출원인은 네른스트 식 (Nernst equation)을 통해, 측정된 평형 DC 전위가 관 표면에서 유리 용융물 내의 산소의 분압과 관련한다는 사실을 발견하였다. 용융된 유리와 백금 관 사이의 경계면에서의 산소 분압에 대한 하기 기록된 수치들은 결과적으로 네른스트 식을 이용하여 계산되었다;

$$E = (RT/nF) \ln (Pt/유리 경계면에서의 pO_2 / 기준 pO_2),$$

여기서,

R = 기체 상수

T = 켈빈 온도 (K)

n = 교환된 전자 수 (4)

F = 페러데이 상수 (Faraday's constant).

상기 테스트로부터 얻은 결과는 직류 전위 및 결과적으로 Pt/유리 경계면에서의 산소 분압은 백금 관 내부의 공기의 노점과 관련되었다. 백금 내의 Sb 오염 수준도 또한 Pt/유리 경계면에서의  $pO_2$ 와 관련하였다.

노점	$pO_2$	Pt 내의 Sb ppm
68 ° F	0.48 atm	337
87 ° F	0.19 atm	623

본 실시예는 노점이 감소함에 따라, 백금/유리 경계면에서의 산소분압이 증가하였음을 나타낸다. 백금/유리 경계면에서 증가된 산소의 분압은 백금을 통하여 수소가 외부 공기로 이동하였음을 증명한다. 만일 이것이 유리 제조 공정이었다면, 백금/유리 경계면에서의 산소 부분 증기압의 최종증가는 이 영역에서 부풀음을 증가시킬 것이다. 또한, 상기 노점이 증가함에 따라, 백금으로 이동하는 안티몬 (이 경우 청정제로서 사용됨)의 농도도 증가한다는 사실은 명백하다. 이는 또한, Pt 용기 내에서 Sb의 양이 증가함에 따라, 형성된 상기 Pt/Sb 합금의 용융점이 통상적으로 사용되는 Pt 또는 Pt/Rh 합금보다 일반적으로 더 낮게 되기 때문에 문제가 될 수 있다. 이는 예를 들면, Pt-함유 용기의 용융과 같은 자명한 제조상 문제를 초래할 수 있다. 결과적으로,  $Sb_2O_3$ 를 이용하여 정제되는 유리에 대하여, 백금 용기 외부의 노점은 바람직하게 유리에서 부풀음 형성이 발생하지 않는 적절한 수준으로 유지되어야 하며, 백금 용기로의 Sb 이동은 실질적으로 최소화되도록 유지되어야 한다.

소정의 유리 제조 공정을 위한 최적 노점은 특정 제조 공정 및 성형되는 유리 조성물을 포함하여, 다양한 인자들에 좌우되어 변화할 것이다. 예를 들면, 일 제조 공정에서, Pt를 통한 제로 넷 (zero net) 수소 이동의 조건이 바람직할 수 있다. 이러한 조건 하에서, 귀금속 용기는 거의 불활성 용기이다 (즉, 산소 이동이 용기 벽을 통하여 일어나지 않음).

일 바람직한 실시예에서, 확산성 수소 플럭스 (flux)가 감지 장치에 의해 모니터된다. 예를 들면, 이러한 감지 장치는 상기 실시예에서 기술된 것과 유사할 수 있으며, 여기서, 백금 벽의 일면이 주요 백금 용기로부터 전기적으로 분리되며, 이의 직류 전기 전위는 용융물 스트림 (stream)으로 삽입된 안정한 산소 기준 전극에 대하여 측정된다. 측정된 전기 전위는 백금 관 센서 내의 백금 벽을 통한 수소 이동량에 비례할 것이다. 상술한 바와 같이, 수소 이동량은 백금 용기 외부 대 내부의 수소의 상대적인 분압에 의존한다. 그 결과, 상기 측정된 전위는 상기 백금 제조 용기 외부 대 내부의 상대적인 산소 분압을 평가하는데 사용될 수 있다. 그러므로, 바람직한 직류 전위는 백금 제조 용기 외부 대 내부의 상대적인 분압을 조정함으로써 유지될 수 있다. 상술된 바와 같이, 이는 백금과 접촉하는 유리를 사용하는 제조 공정의 일부를 밀봉하거나 감싸고, 이러한 밀봉체 내부의 습도 또는 노점을 조절함으로써 수행될 수 있다. 결과적으로, 표면 부풀음이 없는 유리가 성형되는 만족할 만한 수소 분압 관계 (내부 대 외부)가 발견될 때까지, 다양한 조합이 사용될 수 있다. 상기 습도 관계에 대응하는 직류 전위를 주의함으로써, 상기 전위는 타겟 전위로서 사용될 수 있고, 필요하다면, 상기 타겟 전위에서 상기 전위를 유지시키기 위해 습도가 변할 수 있다. 또 다르게, 직류 전류를 조절하여 기준 전극에 대하여 바람직한 일정 전위로 백금 용기를 유지시킬 수 있다.

바람직한 측정 기구가 도 1에 나타나 있다. 백금 용기 (10)는 용융된 유리(13)가 흐르는 백금 벽 (12)을 포함한다. 백금 용기 (10)의 백금 벽(12)은 임의의 모양 (예를 들면, 둥글거나 사각형 단면적)을 가질 수 있으며, 상기 백금 용기 (10)를 통한 용융된 유리의 흐름은 중요하지 않다. 백금 플래그 (flag) 전극 (14)을 상기 용융된 유리에 담근다. 백금 플래그란, 백금의 양면이 용융된 유리(13)와 접촉하여, 플래그가 수소 통과를 경험하지 않도록 하는 평평한 시트의 백금을 의미한다. 또한, 백금 관 (20)을 용융된 유리 (13)에 담그고, 백금 관의 내면은 백금 용기 (10) 외부의 공기와 접촉한다. 상기 플래그 전극 (14) 및 상기 백금 관(20) 모두는 절연 물질 (24)을 통하여 상기 백금 제조 용기 (10)로부터 분리된다. 그 후, 상기 플래그 전극 (14) 및 백금 관 (20)은 도 1에 예시된 바와 같이 연결된다. 플래그 전극 (14) 및 백금관 (20) 사이의 타겟 전위를 유지하는데 필요한 변성 직류 전력원(power source, 16)로부터 전압을 조절하는데 조절기(controller, 15)가 사용된다. 그 후, 이 전압을 유지하는데 필요한 전류는 상기 백금 벽 (20) 및 결과적으로 백금 벽 (12)을 통한 수소 흐름의 지시자로서 전류계 (ammeter, 17)로 기록된다. 예를 들면, 전류의 증가는 유리로부터 Pt 시스템 외부 공기로의 수소 이동 속도에서의 넷 (net) 감소를 지시한다. 바꿔 말하면, 전류의 감소는 유리로부터 Pt 시스템 외부 공기로의 수소 이동 속도의 넷 증가를 의미한다.

도 1에 예시된 장치는 밀봉체 (30) (개략적으로 나타냄)에 의해 밀봉되며, 이는 백금 용기 (10)를 감싸는 수소 분압의 조절을 가능하게 한다. 따라서, 만일 상술된 측정 시스템이 타겟 전위로부터의 변화를 지시한다면, 이러한 변화를 보정하기

위해 밀봉체 (30) 내부 습도가 조정될 수 있다. 당업자는 본 발명의 범주를 벗어나지 않고, 이를 다양하게 변형할 수 있다. 예를 들면, 플러그 전극 (14)와 백금 관 (20) 사이의 전위는 전압 조정기(voltage regulator), 및 측정된 전압에 대하여 생성된 신호에 의해 간단히 모니터링될 수 있으며, 그 후, 상기 신호는 상기 신호에 감응하는 상기 밀봉체 내의 습도 또는 노점을 증가시키거나 감소시킬 수 있는 조절 장치로 보내진다. 또한, 도 1에서, 백금 용기 (10)의 일부만이 밀봉되는 반면, 일반적인 실시예에서는, 백금 용기를 사용하는 제조 공정의 전체가 밀봉된다. 명확하게, 만일 수소 분압이 직접적으로 변화된다면 유사한 조절 시스템이 고안될 수 있다.

당업자는 본 발명의 범주를 벗어나지 않고, 이를 자유로이 변형할 수 있다. 예를 들면, 본 명세서에 기술된 많은 원리는 백금 제조 용기에 대하여 기술되어 있으나, 이러한 원리들은 몰리브덴, 팔라듐, 로듐 또는 이들의 합금을 사용하는 제조 용기에도 동일하게 적용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

백금, 몰리브덴, 팔라듐, 로듐 및 이들의 합금으로부터 선택된 금속으로 이루어진 용융, 정제, 전달 또는 성형 용기를 사용하며, 상기 용기와 산화 유리 사이의 경계면에 인접한 유리 영역에서의 기체 함유물의 형성을 감소시키도록 상기 용기 외부의 수소 분압을 상기 용기 내부의 수소 분압에 대하여 조절하는 것을 특징으로 하는 산화 유리를 성형하는 방법.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서, 상기 조절 단계는 최종 유리에서의 기체 함유물의 존재에 따라 상기 용기 외부의 수소 분압을 조정하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3.**

제 1항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 용기 내부의 수증기 분압에 대하여 상기 용기를 감싸는 수증기 분압을 조정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4.**

제 1항에 있어서, 상기 방법은 상기 조절 단계를 촉진하기 위해 상기 용기 주위에 밀봉체를 제공하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5.**

제 4항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 밀봉체 내의 습도를 조절하기 위한 수단을 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6.**

제 4항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 밀봉체를 가습시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7.**

제 4항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 밀봉체를 탈습시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8.**

제 4항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 밀봉체 내부의 노점을 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9.**

제 1항에 있어서, 상기 조절 단계는 기준점에 대하여 상기 용기에서의 전위를 모니터링하는 단계 및 모니터링된 상기 전위에 따라 상기 용기 외부의 분압을 조정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10.**

제 9항에 있어서, 상기 모니터링 단계는 상기 알고 있는 기준 전위에 대하여 상기 용기에서의 원하는 전위를 유지하는데 요구되는 직류 전류를 모니터링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11.**

제 10항에 있어서, 상기 용기는 백금을 포함하고, 상기 방법은 전류의 감소에 따라 상기 용기 외부의 수소 분압을 증가시키는 단계 및 전류의 증가에 따라 상기 용기 외부의 수소 분압을 감소시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12.**

제 10항에 있어서, 상기 용기는 폴리브덴을 포함하고, 상기 방법은 전류의 증가에 따라 상기 용기 외부의 수소 분압을 감소시키는 단계 및 전류의 감소에 따라 상기 용기 외부의 수소 분압을 증가시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13.**

제 1항에 있어서, 상기 방법은 다운드로우 유리 제조 공정을 이용하여 상기 유리를 성형하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14.**

제 1항에 있어서, 상기 방법은 최종 유리가  $As_2O_3$ 로 표시되는 0.2몰% 미만의 비소를 함유하도록 배치 성분들을 선택하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15.**

제 14항에 있어서, 상기 방법은 최종 유리의  $\beta-OH$ 가  $0.5 \text{ mm}^{-1}$  미만(below)이 되도록 배치 성분들을 선택하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16.**

제 13항에 있어서, 상기 다운드로우 유리 제조 공정은 시트 성형 다운드로우 공정인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17.**

제 16항에 있어서, 상기 시트 성형 단계에서의 상기 다운드로우 공정은 융합 공정인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18.**

제 1항에 있어서, 상기 방법은  $Sb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , 할라이드 함유 화합물, 설페이트 함유 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 시약으로 필수적으로 이루어진 청징제를 사용하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19.**

제 18항에 있어서, 상기 배치 성분 및 공정 조절 변수는 상기 유리가 0.1몰% 미만의  $As_2O_3$  를 포함하도록 조정되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20.**

제 18항에 있어서, 상기 배치 성분 및 공정 조절변수는 상기 유리가 필수적으로(essentially) 비소를 함유하지 않도록 조정되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 21.**

제 1항에 있어서, 상기 용융 단계는 최종 유리가 0.02 내지 1몰% 의  $Sb_2O_3$ 를 갖도록 하는 양으로 안티몬 함유 물질을 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 22.**

제 1항에 있어서, 상기 용융 단계는 최종 유리에서의 할라이드 함량이 0.1 내지 2몰%가 되도록 하는 양으로 할라이드 함유 화합물을 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 23.**

제 1항에 있어서, 상기 최종 유리는 산화물에 대한 몰%, 하기 조성을 갖는 알루미늄노보로실리케이트 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

$SiO_2$  60-73  $MgO$  0-5

$Al_2O_3$  8-14  $CaO$  1-13

$B_2O_3$  5-17 SrO 0-8

$TiO_2$  0-5 BaO 0-14

$Ta_2O_5$  0-5

#### 청구항 24.

제 23항에 있어서, 상기 최종 유리는 알칼리 금속 산화물이 필수적으로(essentially) 없으며, 630°C 보다 높은 변형점 및 0-300°C의 온도에서  $32-46 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 의 선형 열팽창계수를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25.

제 1항에 있어서, 상기 조절 단계는, 상기 용기로의 수소 이동을 일으켜서 유리/백금 경계면을 따라 기체 함유물의 형성을 방지하기에 충분한, 용기 외부의 수소 분압을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 26.

제 1항에 있어서, 상기 조절 단계는 상기 용기 내부 유리의 수소 분압 보다 큰 상기 용기 외부의 수소 분압을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 27.

제 1항의 방법을 사용하여 성형된 실리케이트 유리 시트.

#### 청구항 28.

제 22항의 방법을 사용하여 성형된 실리케이트 유리 시트.

#### 청구항 29.

제 28항에 있어서, 상기 유리는 0.1몰% 미만의  $As_2O_3$  를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 시트.

#### 청구항 30.

제 28항에 있어서, 상기 유리는  $As_2O_3$  를 필수적으로(essentially) 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 유리 시트.

#### 청구항 31.

백금, 팔라듐, 로듐, 몰리브덴 및 이들의 합금으로 부터 선택된 금속으로 이루어진 벽을 사용하는 유리 제조 용기를 통하여 수소의 상대적인 흐름을 측정하는 방법으로서,

기준 전극을 용융된 유리에 담그는 단계;

상기 금속의 관을 상기 용융된 유리에 담그는 단계; 및

상기 기준 전극에 대하여 상기 금속의 관의 직류 전위를 측정하는 단계;를 포함하며,

상기 금속의 관의 공기는 상기 금속 벽 외부의 공기와 접촉하는 것을 특징으로 하는 수소의 상대적인 흐름을 측정하는 방법.

### 청구항 32.

제 31항에 있어서, 상기 방법은 상기 금속 벽으로부터 상기 기준 전극과 상기 금속의 관을 전기적으로 절연시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 33.

제 31항 또는 제 32항에 있어서, 상기 기준 전극은 상기 기준 전극의 내부 대 외부의 수소 분압 차이에 의해 야기된 수소 이동에 기인한 전기화학적 변화에 영향 받기 쉽지 않은 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 34.

제 33항에 있어서, 상기 기준 전극은 지르코니아 산소 센서를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 35.

제 31항 또는 제 32항에 있어서, 상기 기준 전극은 상기 금속의 플래그를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 36.

전위에 따라 백금 또는 몰리브덴 벽 내부의 수소 분압에 비교하여 상기 백금 또는 몰리브덴 벽 외부의 수소 분압을 조정하는 단계를 포함하는, 제 31항의 측정 방법을 사용하여 백금 또는 몰리브덴 제조 용기 외부의 수소 부분 증기압을 조절하는 방법.

도면

도면1

