



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월21일
(11) 등록번호 10-1951085
(24) 등록일자 2019년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/091 (2006.01) C03B 17/06 (2006.01)
C03B 25/12 (2006.01) C03B 5/43 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/091 (2013.01)
C03B 17/064 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7023966(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년12월26일
심사청구일자 2017년12월26일
(85) 번역문제출일자 2016년08월30일
(65) 공개번호 10-2016-0106206
(43) 공개일자 2016년09월09일
(62) 원출원 특허 10-2013-7008165
원출원일자(국제) 2012년12월26일
심사청구일자 2014년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083702
(87) 국제공개번호 WO 2013/099970
국제공개일자 2013년07월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-288651 2011년12월28일 일본(JP)
JP-P-2012-187879 2012년08월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080098058 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아반스트레이트 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 시나가와구 니시고탄다 1쵸메 11방
1코
(72) 발명자
교야마, 아끼히로
일본 510-0051 미에켄 요카이찌시 지토세쵸 2 아
반스트레이트 가부시카이가이샤 내
아미, 사또시
일본 510-0051 미에켄 요카이찌시 지토세쵸 2 아
반스트레이트 가부시카이가이샤 내
이찌카와, 마나부
일본 510-0051 미에켄 요카이찌시 지토세쵸 2 아
반스트레이트 가부시카이가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립하는 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관과 플랫 패널 디스플레이를 제공한다.

본 발명의 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관은, 몰% 표시로,

SiO₂: 55 내지 80%,

Al₂O₃: 8 내지 20%,

B₂O₃: 0 내지 8%,

MgO: 0% 초과 내지 15%,

CaO: 0 내지 20%,

SrO: 0 내지 15%

를 함유하고,

BaO를 실질적으로 함유하지 않고,

SiO₂+2×Al₂O₃가 100% 이하이고,

(뒷면에 계속)

몰비 $B_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ 가 0 내지 0.12이며,

몰비 MgO/RO (단, RO 은 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 합량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며,

실투(失透) 온도가 $1280^{\circ}C$ 미만이고,

상온으로부터 $10^{\circ}C/분$ 으로 승온하고, $550^{\circ}C$ 에서 2시간 유지하고, 그 후, $10^{\circ}C/분$ 으로 상온까지 강온한 후의 하기 식으로 나타내어지는 열 수축률이 3ppm 이상 75ppm 미만이다.

열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$

(52) CPC특허분류

C03B 25/12 (2013.01)

C03B 5/43 (2013.01)

H01L 51/0096 (2013.01)

G02F 2001/133302 (2013.01)

Y02P 40/57 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

몰% 표시로,

SiO_2 : 55 내지 80%,

Al_2O_3 : 8 내지 20%,

B_2O_3 : 0 내지 8%,

MgO : 0% 초과 내지 15%,

CaO : 4 내지 13%,

SrO : 0 내지 15%

BaO : 0 내지 10%

를 함유하고,

Li_2O , Na_2O 및 K_2O 의 함량은, 0.1몰% 초과, 0.5몰% 이하이며,

$\text{SiO}_2 + 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 가 100% 이하이고,

$(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/2)$ 가 50-63% 이고,

몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 0 내지 0.12이며,

몰비 MgO/RO (단, RO는 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 함량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며,

변형점이 690℃ 이상이며,

유리 전이 온도가 740℃ 이상이며,

실투(失透) 온도가 1235℃ 이하인, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 2

몰% 표시로,

SiO_2 : 55 내지 80%,

Al_2O_3 : 8 내지 20%,

B_2O_3 : 0 내지 8%,

MgO : 0% 초과 내지 15%,

CaO : 0 내지 20%,

SrO : 0 내지 4%

BaO : 0 내지 10%

를 함유하고,

Li_2O , Na_2O 및 K_2O 의 함량은, 0.1몰% 초과, 0.5몰% 이하이며,

$\text{SiO}_2 + 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ 가 100% 이하이고,

($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/2$)가 50-63% 이고,

몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 0 내지 0.12이며,

몰비 MgO/RO (단, RO는 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 합량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며,

변형점이 690°C 이상이며,

유리 전이 온도가 740°C 이상이며,

실투(失透) 온도가 1235°C 이하인, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상온으로부터 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 승온하고, 550°C 에서 2시간 유지하고, 그 후, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 상온까지 온도를 강하시킨 후의 하기식으로 나타내어지는 열 수축률이 3ppm 이상 75ppm 미만인, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

몰% 표시로,

SiO_2 : 63 내지 70%,

Al_2O_3 : 12 내지 15%,

B_2O_3 : 1.5 내지 7%,

MgO : 3 내지 11%,

CaO : 5 내지 11%,

SrO : 0 내지 4%

BaO : 0 내지 4%

를 함유하는 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

SnO_2 과 Fe_2O_3 을 함유하고,

몰% 표시로,

SnO_2 : 0.03 내지 0.15%,

SnO_2 과 Fe_2O_3 의 합량은 0.05 내지 0.2%의 범위인, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

As_2O_3 및 Sb_2O_3 을 함유하지 않는, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

100 내지 300℃에서의 평균 열팽창 계수가 $28 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 이상, $50 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만인, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판.

청구항 8

LTPS 또는 산화물 반도체로 형성된 박막 트랜지스터를 유리 기판 표면에 형성한 플랫 패널 디스플레이로서, 상기 유리 기판이 제1항 또는 제2항의 유리 기판인, 플랫 패널 디스플레이.

청구항 9

유리 기판을 구비한 액정 디스플레이 또는 유기 EL 디스플레이로서, 상기 유리 기판이 제1항 또는 제2항의 유리 기판인, 디스플레이.

청구항 10

소정의 조성으로 조합한 유리 원료를 용해하는 용해 공정과,

상기 용해 공정에서 용해한 용융 유리를 평판 형상 유리로 성형하는 성형 공정과,

상기 평판 형상 유리를 서냉(徐冷)하는 공정으로서, 상기 평판 형상 유리의 열 수축률을 저감하도록 상기 평판 형상 유리의 냉각 조건을 제어하는 서냉 공정을 포함하는 제1항 또는 제2항에 기재된 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 저온 폴리실리콘 박막 트랜지스터(이하, LTPS-TFT(Low-Temperature-Polycrystalline-Silicon Thin-Film-Transistor)라고 기재함) 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 산화물 반도체 박막 트랜지스터(이하, OS-TFT(Oxide-Semiconductor Thin-Film-Transistor)라고 기재함) 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은, 상기 플랫 패널 디스플레이가 액정 디스플레이인 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판에 관한 것이다. 또는 상기 플랫 패널 디스플레이가, 유기 EL 디스플레이인 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 기기 등에 탑재된 디스플레이는, 소비 전력을 저감할 수 있는 등의 이유에서 박막 트랜지스터(TFT)의 제조에 LTPS를 적용하는 것이 요망되지만, LTPS-TFT의 제조에서 400 내지 600℃라고 하는 비교적 고온에서의 열처리가 필요하다. 한편, 소형 휴대 기기의 디스플레이에는, 최근 고정밀화가 더욱 요구되고 있다. 그로 인해,

화소의 피치 어긋남을 일으키는, 디스플레이 패널 제조 시에 발생하는 유리 기판의 열수축이 문제로 되고 있다. 또한, OS-TFT가 형성되는 유리 기판에서도, 마찬가지로 열수축의 억제가 과제로 되고 있다.

[0003] 유리 기판의 열 수축률은, 일반적으로, 유리의 변형점을 향상시키는 것 또는 열팽창 계수를 저하시킴으로써 저감하는 것이 가능하다.

[0004] 열 수축률에 주목한 유리 기판을 개시하는 문헌으로서, 특허문헌 1 내지 2가 있다. 특허문헌 1 내지 2는, 모두 액정 디스플레이용 유리 기판에 관한 발명을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-315354호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-302550호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1에 기재된 유리 기판은, 변형점은 높지만 실투(失透) 온도가 높아, 실투가 발생하기 쉽다는 문제가 있었다. 예를 들면, 특허문헌 1에 기재된 유리 기판은, 유리 기판 표면의 연마 공정 등을 생략하여 생산성을 향상할 수 있는 오버플로우 다운드로우법 등의 성형 방법에서는 실투의 문제가 현저해진다고 하는 문제가 있었다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 유리 기판은, 변형점이 충분히 높지 않으므로, 열 수축률을 저감시키고자 하면, 성형 후의 평판 형상 유리가 Tg 근방으로 되는 온도 범위 내에서의 냉각 속도를 극히 늦출 필요가 있다. 그로 인해, 특허문헌 2에 기재된 유리 기판은, 생산성을 유지하면서 열 수축률을 저감하는 것이 어렵다는 문제가 있었다.

[0007] 따라서 본 발명은, 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립하는 유리 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 특히, 본 발명은, LTPS-TFT를 이용한 플랫 패널 디스플레이에 적합한 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 나아가서는, OS-TFT를 이용한 플랫 패널 디스플레이에서도, 적합한 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립하는 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것도 본 발명의 목적이다.

[0008] 본 발명자들은, 유리 조성을 연구함으로써, 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립한, LTPS-TFT를 이용한 플랫 패널 디스플레이에 적합한 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판을 제공할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다. 또한, 상기 유리 기판은, OS-TFT용으로서도 이용 가능한 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립한 것임도 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 본 발명은 이하와 같다.

[0010] [1]

[0011] 몰% 표시로,

[0012] SiO₂: 55 내지 80%,

[0013] Al₂O₃: 8 내지 20%,

[0014] B₂O₃: 0 내지 8%,

[0015] MgO: 0% 초과 내지 15%,

[0016] CaO: 0 내지 20%,

[0017] SrO: 0 내지 15%,

[0018] BaO: 0 내지 10%

- [0019] 를 함유하고,
- [0020] $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 100% 이하이고,
- [0021] 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 이 0 내지 0.12이며,
- [0022] 몰비 MgO/RO (단, RO은 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 합량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며, 실투 온도가 1280°C 미만 이고,
- [0023] 상온으로부터 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서 승온하고, 550°C 에서 2시간 유지하고, 그 후, $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서 상온까지 강온한 후의 하 기식으로 나타내는 열 수축률이 3ppm 이상 75ppm 미만인 플랫폼 패널 디스플레이용 유리 기판.
- [0024] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/ 열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$
- [0025] [2]
- [0026] 몰% 표시로,
- [0027] SiO_2 : 63 내지 72%,
- [0028] Al_2O_3 : 11 내지 15%
- [0029] 를 함유하는 [1] 에 기재된 유리 기판.
- [0030] [3]
- [0031] $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/2$ 가 45% 내지 64%의 범위인 [1] 또는 [2]에 기재된 유리 기판.
- [0032] [4]
- [0033] 몰% 표시로,
- [0034] SiO_2 : 63 내지 70%,
- [0035] Al_2O_3 : 12 내지 15%,
- [0036] B_2O_3 : 1.5 내지 7%,
- [0037] MgO : 3 내지 11%,
- [0038] CaO : 5 내지 11%,
- [0039] SrO : 0 내지 4%,
- [0040] BaO : 0 내지 4%
- [0041] 를 함유하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
- [0042] [5]
- [0043] 몰% 표시로,
- [0044] BaO : 0 내지 2%
- [0045] 를 함유하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
- [0046] [6]
- [0047] SnO_2 과 Fe_2O_3 을 함유하고,
- [0048] 몰% 표시로,
- [0049] SnO_2 : 0.03 내지 0.15%,
- [0050] SnO_2 과 Fe_2O_3 의 합량은 0.05 내지 0.2%의 범위인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.

[0051]	[7]
[0052]	몰% 표시로,
[0053]	Li ₂ O, Na ₂ O 및 K ₂ O의 합량은, 0.01 내지 0.5mol%인 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
[0054]	[8]
[0055]	As ₂ O ₃ 및 Sb ₂ O ₃ 을 실질적으로 함유하지 않는 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
[0056]	[9]
[0057]	100 내지 300℃에서의 평균 열팽창 계수가 $28 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 이상, $50 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만인 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
[0058]	[10]
[0059]	오버플로우 다운드로우법으로 성형된 유리 기판인 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판.
[0060]	[11]
[0061]	LTPS 또는, 산화물 반도체로 형성된 박막 트랜지스터를 유리 기판 표면에 형성한 플랫 패널 디스플레이로서, 상기 유리 기판이 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 유리 기판인 플랫 패널 디스플레이.
[0062]	[12]
[0063]	플랫 패널 디스플레이가 액정 디스플레이 또는 유기 EL 디스플레이인 [11]에 기재된 플랫 패널 디스플레이.
[0064]	[13]
[0065]	소정의 조성으로 조합한 유리 원료를 용해하는 용해 공정과,
[0066]	상기 용해 공정에서 용해한 용융 유리를 평판 형상 유리로 성형하는 성형 공정과,
[0067]	상기 평판 형상 유리를 서냉하는 공정으로서, 상기 평판 형상 유리의 열 수축률을 저감하도록 상기 평판 형상 유리의 냉각 조건을 제어하는 서냉 공정을 포함하는 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판의 제조 방법.
[0068]	[14]
[0069]	상기 용해 공정은, 적어도 직접 통전 가열을 이용하여 유리 원료를 용해하는 [13]에 기재된 제조 방법.
[0070]	[15]
[0071]	상기 용해 공정은, 적어도 고(高) 지르코니아계 내화물을 포함하여 구성되는 용해조에서 유리 원료를 용해하는 [13] 또는 [14]에 기재된 제조 방법.
[0072]	[16]
[0073]	상기 서냉 공정은, 평판 형상 유리가 Tg로부터 Tg-100℃로 되는 온도 범위 내에서, 평판 형상 유리의 냉각 속도가 30 내지 300℃/분으로 되도록 서냉을 행하는 [13] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.
[0074]	[17]
[0075]	SiO ₂ : 55 내지 80%,
[0076]	Al ₂ O ₃ : 8 내지 20%,
[0077]	B ₂ O ₃ : 0 내지 5%,
[0078]	MgO: 0% 초과 내지 15%,
[0079]	CaO: 0 내지 20%,
[0080]	SrO: 0 내지 15%,

- [0081] BaO: 0 내지 2%
- [0082] 를 함유하고,
- [0083] $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 100% 이하이고,
- [0084] 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 이 0 내지 0.12이며,
- [0085] 몰비 MgO/RO (단, RO는 MgO, CaO, SrO 및 BaO의 합량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며, 상온으로부터 10℃/분에서 승온하고, 550℃에서 2시간 유지하고, 그 후, 10℃/분에서 상온까지 강온한 후의 하기식으로 나타내는 열 수축률이 60ppm 미만인 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관.
- [0086] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$

발명의 효과

- [0087] 본 발명에 의하면, 낮은 열 수축률과 실투의 억제를 양립한 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관을 제공할 수 있다. 특히, LTPS-TFT 또는 OS-TFT를 이용한 플랫 패널 디스플레이에 적합한 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0088] 본 발명의 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관은, 몰% 표시로,
- [0089] SiO_2 : 55 내지 80%,
- [0090] Al_2O_3 : 8 내지 20%,
- [0091] B_2O_3 : 0 내지 8%,
- [0092] MgO: 0% 초과 내지 15%
- [0093] CaO: 0 내지 20%,
- [0094] SrO: 0 내지 15%,
- [0095] BaO: 0 내지 10%
- [0096] 를 함유하고,
- [0097] $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 100% 이하이고,
- [0098] 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 이 0 내지 0.12이며,
- [0099] 몰비 MgO/RO (단, RO는 MgO, CaO, SrO 및 BaO의 합량임)이 0.15 내지 0.9의 범위이며,
- [0100] 실투 온도가 1280℃ 미만이고,
- [0101] 상온으로부터 10℃/분에서 승온하고, 550℃에서 2시간 유지하고, 그 후, 10℃/분에서 상온까지 강온한 후의 하기식으로 나타내는 열 수축률이 3ppm 이상 75ppm 미만이다.
- [0102] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$
- [0103] 이하, 본 발명의 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관에 대하여 설명한다.
- [0104] SiO_2 은, 유리의 골격 성분이며, 따라서, 필수 성분이다. 함유량이 적어지면, 내산성이 저하되고, 변형점이 저하되어, 열팽창 계수가 증가하는 경향이 있다. 또한, SiO_2 함유량이 지나치게 적으면, 유리 기관을 저밀도화하는 것이 어려워진다. 한편, SiO_2 함유량이 지나치게 많으면, 용융 점성이 현저하게 높아져 용해가 곤란해지는 경향이 있다. SiO_2 함유량이 지나치게 많으면, 내실투성이 저하되는 경향도 있다. SiO_2 의 함유량은, 55 내지 80mol%의 범위로 한다. SiO_2 의 함유량은, 바람직하게는 60 내지 75mol%, 보다 바람직하게는 62 내지 73mol%,

더 바람직하게는 63 내지 72mol%, 한층 바람직하게는 63 내지 70mol%, 보다 한층 바람직하게는 65 내지 70mol%, 더한층 바람직하게는 65 내지 69mol%, 또 한층 바람직하게는 65 내지 68mol%의 범위이다.

[0105] Al_2O_3 은, 분상(分相)을 억제하고, 변형점을 높게 하는 필수 성분이다. Al_2O_3 함유량이 지나치게 적으면, 유리가 분상하기 쉬워진다. 또한, Al_2O_3 함유량이 지나치게 적으면, 변형점이 저하된다. 또한, Al_2O_3 함유량이 지나치게 적으면, 열충도 저하하고, 산(酸)에 의한 에칭 레이트도 저하되는 경향이 있다. Al_2O_3 함유량이 지나치게 많으면, 유리의 실투 온도가 상승하여, 내실투성이 저하되므로 성형성이 악화하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, Al_2O_3 의 함유량은 8 내지 20mol%의 범위이다. Al_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 8 내지 18mol%, 보다 바람직하게는 9 내지 17mol%, 더 바람직하게는 11 내지 15mol%, 한층 바람직하게는 12 내지 15mol%, 보다 한층 바람직하게는 12 내지 14mol%의 범위이다.

[0106] B_2O_3 는, 유리의 고온점성을 저하시켜, 용융성을 개선하는 성분이다. 즉, 용융 온도 근방에서의 점성을 저하시키므로, 용해성을 개선한다. 또한, 실투 온도를 저하시키는 성분이기도 한다. B_2O_3 함유량이 적으면, 용해성이 저하되고, 내실투성이 저하되는 경향이 있다. B_2O_3 함유량이 지나치게 많으면, 변형점이 저하되고, 내열성이 저하된다. 또한, B_2O_3 함유량이 지나치게 많으면, 열충도 저하된다. 또한, 유리 성형 시의 B_2O_3 의 휘발에 의해, 실투가 발생하기 쉬워진다. 특히, 변형점이 높은 유리는, 성형 온도가 높아지는 경향이 있기 때문에, 상기 휘발이 촉진되어, 실투의 생성이 현저한 문제로 된다. 또한, 유리 용해시의 B_2O_3 의 휘발에 의해, 유리의 불균질이 현저해져서, 맥리가 발생하기 쉬워진다. 이러한 관점에서, B_2O_3 함유량은, 0 내지 8mol%, 바람직하게는 0 내지 5mol%의 범위이다. B_2O_3 함유량은, 바람직하게는 0.1 내지 5mol%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5mol%, 더 바람직하게는 1.5 내지 4.5mol%의 범위이다. 한편, 내실투성을 중시한 경우에는, B_2O_3 함유량은 바람직하게는 0 내지 7mol%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 7mol%, 더 바람직하게는 1 내지 7mol%, 한층 바람직하게는 1.5 내지 7mol%, 보다 한층 바람직하게는 1.5 내지 6.5mol%, 더한층 바람직하게는 2 내지 6mol%의 범위이다. B_2O_3 함유량은, 용해성과 내실투성 양쪽을 고려하여 적절하게 결정된다. 용해성과 내실투성 양쪽을 고려하면 B_2O_3 함유량은, 바람직하게는 1 내지 5mol%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5mol%, 더 바람직하게는 1.5 내지 4.5mol%의 범위이다.

[0107] MgO 은 용해성을 향상시키는 필수 성분이다. 또한, 알칼리 토금속 중에서는 밀도를 증가시키기 어려운 성분이므로, 그 함유량을 상대적으로 증가시키면, 저밀도화를 도모하기 쉬워진다. 함유시킴으로써 용해성을 향상할 수 있다. 단, MgO 의 함유량이 지나치게 많으면, 유리의 실투 온도가 급격하게 상승하기 때문에, 특히 성형 공정에서 실투하기 쉬워진다. 또한, MgO 함유량이 지나치게 많으면, 내산성 저하의 경향이 있다. 이러한 관점에서, MgO 함유량은, 0mol% 초과 내지 15mol%이며, 바람직하게는 1.5 내지 15mol%, 보다 바람직하게는 2 내지 15mol%, 더 바람직하게는 2 내지 12mol%, 한층 바람직하게는 3 내지 11mol%, 보다 한층 바람직하게는 4 내지 10mol%, 더한층 바람직하게는 5 내지 9mol%의 범위이다.

[0108] CaO 은, 유리의 실투 온도를 급격하게 올리지 않고 유리의 용해성을 향상시키는데도 유효한 성분이다. 또한, 알칼리 토금속 중에서는 밀도를 증가시키기 어려운 성분이므로, 그 함유량을 상대적으로 증가시키면, 저밀도화를 도모하기 쉬워진다. 함유량이 지나치게 적으면, 내실투성 저하가 발생하는 경향이 있다. CaO 함유량이 지나치게 많으면, 열팽창 계수가 증가하여, 밀도가 상승하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, CaO 함유량은, 0 내지 20mol%, 바람직하게는 3 내지 15mol%, 보다 바람직하게는 4 내지 13mol%, 더 바람직하게는 5 내지 11mol%, 한층 바람직하게는 7 내지 11mol%의 범위이다.

[0109] SrO 은, 유리의 실투 온도를 낮출 수 있는 성분이다. SrO 은, 필수적이지 않지만, 함유시키면 내실투성 및 용해성이 향상한다. 그러나, SrO 함유량이 지나치게 많으면, 밀도가 상승하게 된다. 이러한 관점에서, SrO 함유량은 0 내지 15mol%이며, 바람직하게는 0 내지 10mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 7mol%, 더 바람직하게는 0 내지 4mol%, 한층 바람직하게는 0 내지 2mol%, 보다 한층 바람직하게는 0 내지 1.5mol%, 더한층 바람직하게는 0 내지 1mol%의 범위이다. 유리의 밀도를 저하시키고자 하는 경우에는, SrO 은 실질적으로 함유시키지 않는 것이 바람직하다.

[0110] BaO 은, 유리의 실투 온도를 낮출 수 있는 성분이다. 필수적이지 않지만, 함유시키면, 내실투성 및 용해성이 향상한다. 그러나, BaO 의 함유량이 지나치게 많으면, 밀도가 상승하게 된다. 또한, 환경 부하의 관점 및 열

팽창 계수가 증대하는 경향이 있기 때문에, BaO 함유량은, 0 내지 10mol%이며, 바람직하게는 0 내지 4mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 3mol%, 더 바람직하게는 0 내지 2.5 mol%, 한층 바람직하게는 0 내지 2mol%, 보다 한층 바람직하게는 0 내지 1 mol%, 더한층 바람직하게는 0 내지 0.5mol%, 또 한층 바람직하게는 실질적으로 함유시키지 않는다.

[0111] Li_2O 및 Na_2O 은, 유리 기관으로부터 용출하여 TFT 특성을 열화시키거나, 유리의 열팽창 계수를 크게 하여 열 처리 시에 기관을 파손할 우려가 있는 성분이다. Li_2O 및 Na_2O 은, 바람직하게는 모두 실질적으로 함유시키지 않는다.

[0112] K_2O 은, 유리의 염기성도를 높여, 청정(淸澄)성을 촉진시키는 성분이다. 또한, 용해성을 향상하여, 용융 유리의 비저항을 저하시키는 성분이다. 필수적이지 않지만, 함유시키면, 용융 유리의 비저항이 저하되어, 용해조를 구성하는 내화물에 전류가 흐르게 되는 것을 방지할 수 있고, 용해조가 침식되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 용해조를 구성하는 내화물이 지르코니아를 함유하는 경우, 용해조가 침식되어, 용해조로부터 유리에 지르코니아가 용출되는 것을 억제할 수 있기 때문에, 지르코니아에 기인한 실투도 억제할 수 있다. 또한, 용해 온도 근방에서의 유리 점성을 저하시키므로, 용해성과 청정성이 향상한다. 한편, K_2O 함유량이 지나치게 많으면, 유리 기관으로부터 용출하여 TFT 특성을 열화시킬 우려가 있다. 또한, 열팽창 계수도 증대하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, K_2O 함유량은, 바람직하게는 0 내지 0.8mol%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.5mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.3mol%의 범위이다.

[0113] ZrO_2 및 TiO_2 은, 유리의 화학적 내구성 및 변형점을 향상시키는 성분이다. ZrO_2 및 TiO_2 은, 필수 성분이 아니지만, 함유시킴으로써 변형점의 상승 및 내산성 향상을 실현할 수 있다. 그러나, ZrO_2 의 양 및 TiO_2 의 양이 지나치게 많아지면, 실투 온도가 현저하게 상승하기 때문에 내실투성 및 성형성이 저하되는 경우가 있다. 특히, ZrO_2 은 용점이 높아 용해되기 어렵기 때문에, 원료의 일부가 용해로의 바닥부에 퇴적된다고 하는 문제를 일으킨다. 이들 미용해의 성분이 유리 소지에 혼입되면 내포물(inclusion)로서 유리의 품질 악화를 일으킨다. 또한, TiO_2 은, 유리를 착색시키는 성분이므로, 디스플레이용 기관에는 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, 본 발명의 유리 기관에서는, ZrO_2 및 TiO_2 의 함유율은, 각각 0 내지 5mol%가 바람직하고, 0 내지 3mol%가 보다 바람직하고, 0 내지 2mol%가 더 바람직하고, 0 내지 1mol%가 한층 바람직하다. 더한층 바람직하게는, 본 발명의 유리 기관에는, ZrO_2 및 TiO_2 을 실질적으로 함유시키지 않는 것이다.

[0114] ZnO 은, 내 BHF성이나 용해성을 향상시키는 성분이다. 단, 필수 성분은 아니다. ZnO 함유량이 지나치게 많아지면, 실투 온도가 상승하여, 변형점이 저하되고, 밀도가 상승하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, ZnO 함유량은, 바람직하게는 0 내지 5mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 3mol%, 더 바람직하게는 0 내지 2mol%, 한층 바람직하게는 0 내지 1mol%의 범위이다. ZnO 은 실질적으로 함유시키지 않는 것이 바람직하다.

[0115] P_2O_5 은, 고온점성을 저하시켜, 용해성을 향상시키는 성분이다. 단, 필수 성분은 아니다. P_2O_5 함유량이 지나치게 많으면, 유리 용해시의 P_2O_5 의 휘발에 의해, 유리의 불균질이 현저해져서, 맥리가 발생하기 쉬워진다. 또한, 내산성이 현저하게 악화된다. 또한, 유백(乳白)이 발생하기 쉬워진다. 이러한 관점에서, P_2O_5 함유량은 바람직하게는 0 내지 3mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 1mol%, 더 바람직하게는 0 내지 0.5mol%의 범위이며, 실질적으로 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0116] 본 발명의 유리 기관은 청징제를 포함할 수 있다. 청징제로서는, 환경에 대한 부하가 작고, 유리의 청징성이 우수한 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 Sn, Fe, Ce, Tb, Mo, Sb 및 W의 금속 산화물의 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 청징제로서는 SnO_2 이 적합하다. 청징제의 함유량은 지나치게 적으면, 기포 품질이 악화되고, 함유량이 지나치게 많아지면, 실투나 착색 등의 원인이 되는 경우가 있다. 청징제의 함유량은, 청징제의 종류나 유리의 조성에도 의한다. 예를 들면, SnO_2 , Fe_2O_3 및 Sb_2O_3 의 함량은 0.05 내지 0.20mol%인 것이 바람직하다.

[0117] SnO_2 은 1600℃ 이상이어도 청징 효과가 얻어지는 청징제이며, 알칼리 금속 산화물을 미량밖에 함유할 수 없는 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관(예를 들면, 알칼리 금속 산화물의 함량이 0 내지 0.8mol%)의 제조에 이용할 수 있는 몇 안 되는 청징제이다. 그러나, SnO_2 은 실투가 발생하기 쉬운 성분이기 때문에, 실투를 억제하는 관

점에서는, 다량으로 첨가하는 것은 바람직하지 않다.

[0118] 또한, 변형점이 높은 유리(예를 들면, 변형점이 670℃ 이상인 유리)는, 변형점이 낮은 유리(예를 들면, 변형점이 670℃ 미만인 유리)와 비교하여 실투 온도가 높아지기 쉬운 경향이 있기 때문에, 실투를 억제하기 위해서, 성형 공정에서의 용융 유리의 온도를 변형점이 낮은 유리와 비교하여 높게 해야만 하는 경우가 있다. 여기에서, 오버플로우 다운드로우법으로 이용되는 성형체는, 내크리프성·내열성이라고 하는 관점에서, 지르코니아를 함유하는 내화물을 포함하여 구성되는 것이 바람직하다. 성형 방법으로서 오버플로우 다운드로우를 채용하는 경우, 성형 공정에서의 용융 유리의 온도를 높게 하고자 할수록, 성형체의 온도도 상승시킬 필요가 있다. 그러나, 성형체의 온도가 높아지면, 성형체로부터 지르코니아가 용출하고, 상기 지르코니아의 실투가 발생하기 쉬워진다고 하는 문제가 있다. 또한, 특히 SnO₂을 많이 함유하는 유리에서는, 이 지르코니아에 기인하여 SnO₂의 실투가 발생할 우려가 있다.

[0119] 또한, 변형점이 높은 유리(예를 들면, 변형점이 670℃ 이상인 유리)는, 변형점이 낮은 유리(예를 들면, 변형점이 670℃ 미만인 유리)와 비교하여, 유리 원료를 용해하는 온도도 높아지기 쉬운 경향이 있다. 여기에서, 용해 공정을 행하는 용해조는, 내침식성의 관점에서, 지르코니아를 함유하는 고 지르코니아계 내화물을 포함하여 구성되는 것이 바람직하다. 또한, 에너지 효율의 관점에서, 전기 용융 혹은 전기 용융과 다른 가열 수단의 조합으로 유리 원료를 용해하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 기재된 바와 같은 고변형점이면서, 알칼리 금속 산화물을 미량밖에 함유할 수 없는 유리를 용해하는 경우, 용융 유리의 비저항이 크기 때문에, 고 지르코니아계 내화물에 전류가 흐르게 되어, 용융 유리 중에 지르코니아가 용출하게 된다는 문제가 발생하기 쉬워진다. 지르코니아가 용출되면, 상술한 지르코니아의 실투 및 지르코니아에 기인하는 SnO₂의 실투가 발생할 우려가 있다.

[0120] 즉, 지르코니아에 기인한 SnO₂의 실투를 억제한다고 하는 관점에서도, 본 발명의 유리 기관에서는, SnO₂은 0.2mol%를 초과하여 함유시키는 것은 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, SnO₂ 함유량은, 예를 들면 0.01 내지 0.2mol%의 범위로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03 내지 0.15 mol%, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.12 mol%의 범위이다.

[0121] Fe₂O₃은, 청정제로서의 작용을 갖는 이외에, 용융 유리의 비저항을 저하시키는 성분이다. 고온점성이 높고, 난용해성의 유리에서는, 용융 유리의 비저항을 저하시키기 위해서 함유시키는 것이 바람직하다. 그러나, Fe₂O₃ 함유량이 지나치게 많아지면, 유리가 착색되고, 투과율이 저하된다. 그 때문에 Fe₂O₃ 함유량은, 0 내지 0.1mol%의 범위이며, 바람직하게는 0 내지 0.05mol%, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.05mol%, 더 바람직하게는 0.003 내지 0.05mol%, 한층 바람직하게는 0.005 내지 0.03mol%의 범위이다.

[0122] 본 발명에서 청정제는, SnO₂과 Fe₂O₃을 조합하여 이용하는 것이 바람직하다. 실투의 관점에서는, SnO₂을 많이 함유시키는 것이 바람직하지 않은 것은 상술한 바와 같다. 그러나, 청정 효과를 충분히 얻기 위해서는 청정제를 소정값 이상 함유시키는 것이 요구된다. 따라서, SnO₂과 Fe₂O₃을 병용함으로써, SnO₂의 함유량을 실투가 발생하는 만큼 많게 하지 않아도, 충분한 청정 효과를 얻어 기포가 적은 유리 기관을 제조할 수 있다. SnO₂와 Fe₂O₃의 합량은, 바람직하게는 0.05 내지 0.2mol%의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.2mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.18mol%, 한층 바람직하게는 0.1 내지 0.15mol%의 범위이다.

[0123] SnO₂와 Fe₂O₃의 합량에 대한 SnO₂의 함유량의 몰비(SnO₂/(SnO₂+Fe₂O₃))는, 지나치게 크면 실투가 발생하기 쉬워지고, 지나치게 작으면 충분한 청정 효과를 얻을 수 없게 되어, 유리가 착색되는 경우가 있다. 그로 인해, 바람직하게는 0.55 내지 1의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1, 더 바람직하게는 0.65 내지 1, 한층 바람직하게는 0.65 내지 0.95, 보다 한층 바람직하게는 0.65 내지 0.9의 범위이다.

[0124] 본 발명의 유리 기관은, 환경 부하의 문제에서 As₂O₃는 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 유리 기관은, 환경 부하의 문제에서, Sb₂O₃은 바람직하게는 0 내지 0.5mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 0.1mol%, 가장 바람직하게는 실질적으로 함유하지 않는다.

[0125] 본 발명의 유리 기관은, 환경상의 이유에서 PbO 및 F은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0126] 또한, 본 명세서에서, 「실질적으로 함유하지 않음」이란, 상기 유리 원료에 이들 성분의 원료로 되는 물질을

이용하지 않는 것을 의미하고, 다른 성분의 유리 원료에 불순물로서 포함되는 성분, 제조 장치로부터 유리로 용출되는 성분의 혼입을 배제하는 것은 아니다.

[0127] SiO_2 의 함유량과 Al_2O_3 의 함유량의 2배의 합량인 $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 지나치게 적으면, 변형점이 저하되는 경향이 있고, 지나치게 많으면, 내실투성이 악화하는 경향이 있다. 그 때문에 $\text{SiO}_2+2\times\text{Al}_2\text{O}_3$ 은, 100mol% 이하이고, 바람직하게는 75 내지 100mol%, 보다 바람직하게는 75 내지 97mol%, 보다 바람직하게는 80 내지 96mol%, 더 바람직하게는 85 내지 96mol%, 한층 바람직하게는 85 내지 95mol%, 보다 한층 바람직하게는 87 내지 95mol%, 더한층 바람직하게는 89 내지 95mol%, 또한 한층 바람직하게는 89 내지 94mol%이다.

[0128] SiO_2 의 함유량과 Al_2O_3 의 1/2의 차 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/2$ 는, 값이 지나치게 작으면, 에칭 레이트는 향상하지만, 내실투성이 저하될 우려가 있다. 값이 지나치게 높으면, 에칭 레이트가 저하될 우려가 있다. 이러한 관점에서, $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3/2$ 는, 69mol% 이하인 것이 바람직하고, 바람직하게는 45 내지 69mol%, 보다 바람직하게는 45 내지 64mol%, 더 바람직하게는 50 내지 63mol%, 한층 바람직하게는 55 내지 62 mol%, 보다 한층 바람직하게는 55 내지 61.5mol%, 더한층 바람직하게는 55 내지 61mol%이다.

[0129] 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 는, 주로 변형점과 내실투성의 지표로 된다. B_2O_3 는, 전술한 바와 같이, 함유량이 적으면, 용해성 및 내실투성이 저하된다. 한편, 함유량이 많아지면, 변형점이 저하되고, 내열성이 저하된다. 또한, 함유량이 많아지면, 내산성 및 영률이 저하되는 경향이 있다. $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 에 대해서도 기본적으로는 마찬가지로의 경향이 있다. 그 때문에 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 는 0 내지 0.12의 범위로 한다. $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 가 0.12 초과이면, 변형점을 충분히 높게 할 수 없어, 0에 근접할수록 내실투성은 저하되는 경향이 있다. 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 는, 바람직하게는 0 내지 0.1, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.08, 더 바람직하게는 0.005 내지 0.08, 한층 바람직하게는 0.01 내지 0.075, 보다 한층 바람직하게는 0.01 내지 0.07의 범위이다. 한편, 보다 내실투성을 중시한 경우에는, 몰비 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 는 0 내지 0.12, 바람직하게는 0.01 내지 0.10, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.09, 더 바람직하게는 0.025 내지 0.085의 범위이다. 또한, 상기 몰비의 역수인 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ 는, B_2O_3 가 0mol% 초과인 경우, 바람직하게는 8.3 이상이다.

[0130] B_2O_3 와 P_2O_5 의 합량인 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 은 지나치게 적으면, 용해성이 저하되는 경향이 있고, 지나치게 많으면, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 의 유리의 불균질이 현저해지고, 맥리가 발생하기 쉬워져 변형점이 저하되는 경향이 있다. 그로 인해 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 은, 바람직하게는 0 내지 8mol%, 보다 바람직하게는 0 내지 5mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 5mol%, 한층 바람직하게는 1.5 내지 5mol%이다. 한편, 내실투성을 중시한 경우에는, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 은, 바람직하게는 0 내지 7mol%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 7mol%, 더 바람직하게는 1 내지 7mol%, 한층 바람직하게는 1.5 내지 7mol%, 보다 한층 바람직하게는 1.5 내지 6.5mol%, 더한층 바람직하게는 2 내지 6.5mol%, 또 한층 바람직하게는 2 내지 6mol%의 범위이다. $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 은, 용해성과 내실투성 양쪽을 고려하여 적절하게 결정된다. 용해성과 내실투성 양쪽을 고려하면, $\text{B}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ 은, 바람직하게는 1 내지 8 mol%, 보다 바람직하게는 1.5 내지 7mol%, 더 바람직하게는 2 내지 5 mol%이다.

[0131] 몰비 MgO/RO 은 내실투성의 지표로 된다. 단, RO는 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 함유량의 합량 ($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)이다. MgO/RO 은 바람직하게는 0.15 내지 0.9, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.8, 더 바람직하게는 0.3 내지 0.7, 한층 바람직하게는 0.3 내지 0.6의 범위이다. 이들 범위로 함으로써, 내실투성과 용해성을 양립할 수 있다. 또한, 저밀도화를 도모할 수 있다.

[0132] SrO 및 BaO 은, 유리의 실투 온도를 낮출 수 있는 성분이다. 필수적이지 않지만, 함유시키면, 내실투성 및 용해성이 향상된다. 단, 함유량이 지나치게 많으면, 밀도가 상승하게 된다. 이러한 관점에서, SrO 함유량 및 BaO 함유량의 합량 ($\text{SrO}+\text{BaO}$)은, 바람직하게는 0 내지 15mol%의 범위이며, 보다 바람직하게는 0 내지 10mol%, 더 바람직하게는 0 내지 7mol%, 한층 바람직하게는 0 내지 5mol%, 보다 한층 바람직하게는 0 내지 4mol%, 더한층 바람직하게는 0 내지 3mol%, 또 한층 바람직하게는 0 내지 2mol%의 범위이다. 밀도를 저하시키고자 하는 경우에는, 실질적으로 함유시키지 않는 것이 바람직하다.

[0133] MgO , CaO , SrO 및 BaO 은, 용해성을 향상시키는 성분이다. MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 함유량의 합량인 $\text{RO}(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 이 지나치게 적으면, 용해성이 악화한다. RO가 지나치게 많으면, 변형점이 저하되고, 밀도가 상승하여, 영률이 저하된다. 또한, RO가 지나치게 많으면, 열팽창 계수가 증대하는 경향도 있다. 이러한

관점에서, R0은, 바람직하게는 4 내지 25mol%의 범위이며, 보다 바람직하게는 7 내지 21mol%, 더 바람직하게는 12 내지 19mol%의 범위이다.

[0134] BaO은, 환경에 대한 부하가 큰 성분이며, 또한 그 함유량이 많아지면 유리의 밀도가 높아져서, 유리 기관의 경량화를 도모하기 어려워진다. BaO/R0은 바람직하게는 0 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0 내지 0.1, 더 바람직하게는 0 내지 0.07, 한층 바람직하게는 0 내지 0.05, 보다 한층 바람직하게는 0 내지 0.02의 범위이다.

[0135] Li_2O , Na_2O 및 K_2O 은, 유리의 염기성도를 높이고, 청징제의 산화를 용이하게 하여, 청징성을 발휘시키는 성분이다. 또한, 용융 온도에서의 점성을 저하시켜, 용해성을 향상시키는 성분이다. 또한, 용융 유리의 비저항을 저하시키는 성분이기도 한다. Li_2O , Na_2O 및 K_2O 은, 필수적이지 않지만, 함유시키면 용융 유리의 비저항이 저하되고, 청징성 및 용해성이 향상된다. 특히, 용해조를 구성하는 내화물에 전류가 과도하게 흐르게 되는 것을 방지할 수 있어, 용해조가 침식되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 용해조가 지르코니아를 함유하는 경우, 용해조로부터 유리체의 지르코니아의 용출을 억제할 수 있기 때문에, 지르코니아에 기인한 실투도 억제할 수 있다. 또한, 용해 유리의 점성을 저하시키므로, 용해성과 청징성이 향상된다. 그러나, Li_2O , Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합량인 R_2O 이 지나치게 많으면, 유리 기관으로부터 용출하여 TFT 특성을 열화시킬 우려가 있다. 또한, 열팽창 계수가 증대하는 경향이 있다. R_2O 은 바람직하게는 0 내지 0.8mol%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.5mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 0.3mol%이다.

[0136] K_2O 은, Li_2O 이나 Na_2O 과 비교하여, 분자량이 크기 때문에, 유리 기관으로부터 용출하기 어렵다. 그로 인해, R_2O 을 함유시키는 경우에는, Li_2O 이나 Na_2O 보다도 K_2O 을 많이 함유시키는 것이 바람직하다. Li_2O 및 Na_2O 의 비율이 크면, 유리 기관으로부터 용출하여 TFT 특성을 열화시킬 우려가 커진다. 몰비 $\text{K}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$ 은, 바람직하게는 0.5 내지 1, 보다 바람직하게는 0.6 내지 1, 더 바람직하게는 0.65 내지 1, 한층 바람직하게는 0.7 내지 1의 범위이다.

[0137] 본 발명의 유리 기관은 실투 온도가, 바람직하게는 1280℃ 미만, 보다 바람직하게는 1260℃ 이하, 더 바람직하게는 1250℃ 이하, 한층 바람직하게는 1235℃ 이하, 보다 한층 바람직하게는 1215℃ 이하이다. 실투 온도가 1280℃ 미만이면 오버플로우 다운드로우법으로 유리관의 성형이 하기 쉬워진다. 오버플로우 다운드로우법을 적용함으로써, 유리 기관 표면을 연마하는 공정을 생략할 수 있으므로, 유리 기관의 표면 품질을 향상할 수 있다. 또한, 생산 비용도 저감할 수 있다. 실투 온도가 지나치게 높으면, 실투가 발생하기 쉬어, 품질 저하의 우려가 있다. 또한, 오버플로우 다운드로우법에 대한 적용이 어려워지는 경향이 있다.

[0138] 본 발명의 유리 기관은, 100℃ 내지 300℃에서의 평균 열팽창 계수(100-300℃)가, $28 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 이상, $50 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만인 것이 바람직하고, 바람직하게는 $41 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만, 보다 바람직하게는 28 내지 $41 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만, 더 바람직하게는 28 내지 $39 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만, 한층 바람직하게는 28 내지 $38 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만, 보다 한층 바람직하게는 32 내지 $38 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만, 더한층 바람직하게는 $34 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 초과 내지 $38 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만의 범위이다. 열팽창 계수가 크면, 열처리 공정에서, 열 충격이나 열 수축률이 증대하는 경향이 있다. LTPS- TFT의 제조 공정에서는, 급가열과 급랭이 반복되어, 유리 기관에 가해지는 열 충격은 커진다. 또한, 대형의 유리 기관은, 열처리 공정에서, 온도차(온도 분포)가 나기 쉬어, 유리 기관의 파괴 확률이 높아진다. 또한, 열팽창 계수가 크면, 열 수축률을 저감하는 것이 곤란해진다. 한편, 열팽창 계수가 작으면, 유리 기관 위에 형성되는 금속, 유기계 접착제 등의 주변 재료와 열팽창 계수의 정합을 취하기 어려워져서, 주변 부재가 박리하게 될 우려가 있다.

[0139] 일반적으로 유리 기관은 변형점이 낮으면, 디스플레이 제조 시의 열처리 공정에서 열 수축이 발생하기 쉬워진다. 본 발명의 유리 기관은, 변형점이, 바람직하게는 670℃ 이상, 보다 바람직하게는 680℃ 이상, 더 바람직하게는 685℃ 이상, 한층 바람직하게는 690℃ 이상, 보다 한층 바람직하게는 695℃ 이상이다.

[0140] 본 발명의 유리 기관은 열 수축률이, 75ppm 미만이고, 바람직하게는 70ppm 미만, 보다 바람직하게는 65ppm 미만, 보다 바람직하게는 60ppm 미만이다. 열 수축률은, 바람직하게는 55ppm 이하, 더 바람직하게는 50ppm 이하, 한층 바람직하게는 48ppm 이하, 보다 한층 바람직하게는 45ppm 이하이다. 열 수축률(양)이 지나치게 커지면, 화소의 큰 피치 어긋남을 일으켜서, 고정밀의 디스플레이를 실현할 수 없게 된다. 열 수축률(양)을 소정 범위로 제어하기 위해서는, 유리 기관의 변형점을 670℃ 이상으로 하고, 또한 평균 열팽창 계수 (100-300℃)를 $50 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 미만으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 열 수축률은 가장 바람직하게는 0ppm이지만, 열 수축률을

0ppm으로 하고자 하면, 서냉 공정을 극히 길게 하는 것이나, 서냉, 절단 공정 후에 열 수축 저감 처리(오프라인 서냉)를 실시하는 것이 요구되지만, 이 경우, 생산성이 저하되어, 비용이 크게 올라가게 된다. 생산성 및 비용을 감안하면, 열 수축률은, 예를 들면 3ppm 이상 75ppm 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5ppm 이상 75ppm 미만, 더 바람직하게는 10ppm 이상 65ppm 미만, 한층 바람직하게는 15ppm 이상 60ppm 미만, 보다 한층 바람직하게는 20 내지 55ppm, 또한 한층 바람직하게는 25 내지 50ppm이다.

[0141] 또한, 열 수축률은, 승강온 속도가 10℃/분, 550℃에서 2시간 유지의 열처리가 실시된 후의 하기식으로 나타낸다. 보다 상세하게는, 상온으로부터 10℃/분에서 승온하고, 550℃에서 2시간 유지하고, 그 후, 10℃/분에서 상온까지 강온한다.

[0142] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이}×10⁶

[0143] 이때, 「열수축 처리 전후의 유리의 수축량」이란, 「열처리 전의 유리의 길이-열처리 후의 유리의 길이」이다.

[0144] 본 발명의 유리 기판은 밀도가, 유리 기판의 경량화 및 디스플레이의 경량화라고 하는 관점에서, 바람직하게는 2.6g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 2.57g/cm³ 이하, 더 바람직하게는 2.53g/cm³ 이하, 한층 바람직하게는 2.5g/cm³ 이하이다. 밀도가 지나치게 높아지면, 유리 기판의 경량화가 곤란해져서, 디스플레이의 경량화도 도모할 수 없게 된다.

[0145] 유리의 전이점(이하, Tg라 기재함)이 낮아지면, 내열성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 열처리 공정에서 열 수축이 발생하기 쉬워지는 경향도 있다. 본 발명의 유리 기판은 Tg가, 바람직하게는 720℃ 이상, 보다 바람직하게는 730℃ 이상, 더 바람직하게는 740℃ 이상, 한층 바람직하게는 750℃ 이상이다. 유리 기판의 Tg를 상기 범위로 하기 위해서는, 본 발명의 유리 기판의 조성의 범위에서, Tg를 높이는, 예를 들면 SiO₂ 및 Al₂O₃ 등의 성분을 많이 하거나, 혹은 B₂O₃의 성분을 적게 하는 것이 적당하다.

[0146] 본 발명의 유리 기판을 구성하는 유리는, 에칭 레이트가 50μm/h 이상인 것이 바람직하다. 에칭 레이트가 빨라지면, 생산성이 향상된다. 특히, TFT층과 컬러 필터층의 유리 기판을 맞댄 후에 에칭을 행하여 경량화를 도모하는 경우에는, 에칭 레이트가 생산성을 좌우한다. 그러나, 에칭 레이트가 지나치게 높아지면 액정 제조 시의 생산성은 향상되지만, 유리의 내실투성이 저하된다. 또한, 열 수축률도 증대하기 쉬워진다. 에칭 레이트는 바람직하게는 60 내지 140μm/h, 보다 바람직하게는 70 내지 120μm/h, 더 바람직하게는 75 내지 120μm/h, 한층 바람직하게는 80 내지 120μm/h이다. 유리의 에칭 레이트를 높이기 위해서는, SiO₂-Al₂O₃/2의 값을 작게 하면 된다. 한편, 유리의 에칭 레이트를 낮게 하기 위해서는, 예를 들면 SiO₂-Al₂O₃/2의 값을 크게 하면 된다. 본 발명에서는, 상기 에칭 레이트는 이하의 조건으로 측정한 것이라 정의한다. 에칭 레이트(μm/h)는, 유리 기판을, HF 농도 1mol/kg, HCl 농도 5mol/kg으로 되도록 조정한 40℃의 에칭액에 1시간 침지한 경우의, 단위 시간(1시간)당 유리 기판의 한쪽 표면의 두께 감소량(μm)으로서 표현한다.

[0147] 본 발명의 유리 기판은 판 두께가, 예를 들면 0.1 내지 1.1mm의 범위일 수 있다. 단, 이 범위로 한정하는 의도는 아니다. 판 두께는, 예를 들면 0.1 내지 0.7mm, 0.3 내지 0.7mm, 0.3 내지 0.5mm의 범위일 수도 있다. 유리판의 두께가 지나치게 얇으면, 유리 기판 자체의 강도가 저하된다. 예를 들면, 플랫 패널 디스플레이 제조 시의 파손이 발생하기 쉬워진다. 판 두께가 지나치게 두꺼우면, 박형화가 요구되는 디스플레이에는 바람직하지 않다. 또한, 유리 기판의 중량이 무거워지기 때문에, 플랫 패널 디스플레이의 경량화를 도모하기 어려워진다. 또한, TFT 형성 후에 에칭 처리를 행하는 경우에는, 에칭 처리량이 많아져서 비용과 시간이 걸리게 된다.

[0148] 본 발명의 유리 기판은, 예를 들면 어레이·컬러 필터를 맞댄 후에 유리 기판 표면을 에칭 처리하는 플랫 패널 디스플레이의 제조에 이용된다. 특히 본 발명의 유리 기판은, LTPS-TFT 또는 OS-TFT가 형성되는 플랫 패널 디스플레이용 유리 기판에 적합하다. 구체적으로는, 액정 디스플레이용 유리 기판, 유기 EL 디스플레이용 유리 기판에 적합하다. 특히, LTPS-TFT 액정 디스플레이용 유리 기판, LTPS-TFT 유기 EL 디스플레이용 유리 기판에 적합하다. 그 중에서도, 고정밀이 요구되는 휴대 단말기 등의 디스플레이용 유리 기판에 적합하다.

[0149] <플랫 패널 디스플레이>

[0150] 본 발명은, LTPS-TFT 또는 OS-TFT를 유리 기판 표면에 형성한 플랫 패널 디스플레이를 포함하고, 이 플랫 패널 디스플레이는 유리 기판이 상기 본 발명의 유리 기판이다. 본 발명의 플랫 패널 디스플레이는, 예를 들면 액정 디스플레이 또는 유기 EL 디스플레이일 수 있다.

- [0151] <유리 기관의 제조 방법>
- [0152] 본 발명의 플랫 패널 디스플레이용 유리 기관의 제조 방법은, 소정의 조성에 조합한 유리 원료를, 예를 들면 직접 통전 가열이나 연소 가열을 이용하여, 용해하는 용해 공정과,
- [0153] 상기 용해 공정에 의해 용해한 용융 유리를 평판 형상 유리로 성형하는 성형 공정과,
- [0154] 상기 평판 형상 유리를 서냉하는 서냉 공정을 갖는다.
- [0155] 특히, 상기 서냉 공정은, 상기 평판 형상 유리의 열 수축률을 저감하도록 상기 평판 형상 유리의 냉각 조건을 제어하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0156] [용해 공정]
- [0157] 용해 공정에서는, 소정의 조성을 갖도록 조합한 유리 원료를, 예를 들면 직접 통전 가열이나 연소 가열을 이용하여 용해한다. 유리 원료는, 공지의 재료로부터 적절하게 선택할 수 있다. 에너지 효율의 관점에서, 용해 공정에서는, 유리 원료를, 적어도 직접 통전 가열을 이용하여 용해하는 것이 바람직하다. 또한, 용해 공정을 행하는 용해조는, 고 지르코니아계 내화물을 포함하여 구성되는 것이 바람직하다.
- [0158] [성형 공정]
- [0159] 성형 공정에서는, 용해 공정에서 용해한 용융 유리를 평판 형상 유리로 성형한다. 평판 형상 유리에서의 성형 방법은, 예를 들면 다운드로우법, 특히 오버플로우 다운드로우법이 적합하며, 평판 형상 유리로서 유리 리본이 성형된다. 그 밖에, 플롯법, 리드로우법, 롤아웃법 등을 적용할 수 있다. 다운드로우법을 채용함으로써, 플롯법 등 다른 성형 방법을 이용한 경우에 비하여, 얻어진 유리 기관의 주 표면이 분위기 이외에는 비접촉인 자유 표면에서 형성되기 때문에, 극히 높은 평활성을 가지며, 성형 후의 유리 기관 표면의 연마 공정이 불필요하게 되기 때문에, 제조 비용을 저감할 수 있어, 생산성도 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 다운드로우법을 사용하여 성형한 유리 기관의 양쪽 주 표면은 균일한 조성을 갖기 때문에, 에칭 처리를 행하였을 때에, 성형시의 표면에 관계없이 균일하게 에칭을 행할 수 있다. 게다가, 다운드로우법을 사용하여 성형함으로써, 유리 기관 표면의 연마 공정에 기인한 마이크로 균열이 없는 표면 상태를 갖는 유리 기관을 얻을 수 있기 때문에, 유리 기관 자체의 강도도 향상시킬 수 있다.
- [0160] [서냉 공정]
- [0161] 서냉 시의 조건을 적절하게 조정함으로써 유리 기관의 열 수축률을 컨트롤할 수 있다. 특히, 상기 평판 형상 유리의 열 수축률을 저감하도록 상기 평판 형상 유리의 냉각 조건을 제어하는 것이 바람직하다. 유리 기관의 열 수축률은 상술한 바와 같이 3ppm 이상 75ppm 미만이다. 3ppm 이상 75ppm 미만의 유리 기관을 제조하기 위해서는, 예를 들면 다운드로우법을 사용하는 경우에는, 평판 형상 유리로서의 유리 리본의 온도를, Tg로부터 Tg-100℃의 온도 범위 내를 20 내지 200초에 걸쳐 냉각하도록, 성형을 행하는 것이 바람직하다. 20초 미만이면 열 수축률을 충분히 저감할 수 없는 경우가 있다. 한편, 200초를 초과하면, 생산성이 저하됨과 함께, 유리 제조 장치(서냉로)가 대형화해 된다. 또는, 평판 형상 유리로서의 유리 리본의 냉각 속도를, Tg로부터 Tg-100℃의 온도 범위 내에서, 30 내지 300℃/분으로 하도록 서냉을 행하는 것이 바람직하다. 냉각 속도가, 300℃/분을 초과하면, 열 수축률을 충분히 저감할 수 없는 경우가 있다. 한편, 30℃/분 미만이면 생산성이 저하됨과 함께, 유리 제조 장치(서냉로)가 대형화해 된다. 냉각 속도의 바람직한 범위는, 30 내지 300℃/분이며, 50 내지 200℃/분이 보다 바람직하고, 60 내지 120℃/분이 더욱 바람직하다. 또한, 서냉 공정의 하류에서 평판 형상 유리를 절단한 후에, 별도 오프라인에서 서냉을 행함으로써도 열 수축률은 저하시킬 수 있지만, 이 경우, 서냉 공정을 행하는 설비 이외에, 별도 오프라인에서 서냉을 행할 설비가 필요해진다. 그로 인해, 상술한 바와 같이, 오프라인 서냉을 생략할 수 있도록, 서냉 공정을 열 수축률을 저감할 수 있도록 제어한 쪽이, 생산성 및 비용의 관점에서도 바람직하다.
- [0162] [실시예]
- [0163] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0164] <실시예 1 내지 34>
- [0165] 표 1에 나타내는 유리 조성으로 되도록, 실시예 1 내지 34 및 참고예 1 내지 4의 시료 유리를 이하의 수순에 따라서 제조하였다. 얻어진 시료 유리 및 시료 유리 기관에 대하여, 실투 온도, Tg, 100 내지 300℃의 범위에서

의 평균 열팽창 계수, 열 수축률, 밀도, 변형점을 구하였다.

표 1

mol%	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	70.0	66.7	67.7	67.4	67.4	67.4	67.4	67.1
Al ₂ O ₃	10.0	13.2	12.7	12.8	12.8	12.8	12.8	12.2
B ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	2.0	4.0	3.5	3.5	3.5
K ₂ O		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	6.9	6.4	6.6	11.0	7.0	8.0	7.0	6.0
CaO	3.0	2.2	1.3	6.0	8.0	8.0	7.0	11.0
SrO	4.0	6.2	6.5	0.4	0.4		2.0	
BaO	1.0			0.2	0.2			
ZnO								
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015	0.005	0.02
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	65.0	60.1	61.4	61.0	61.0	61.0	61.0	61.0
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.06	0.06	0.06	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	16.0	16.0	16.1	40.1	20.1	22.9	22.9	22.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	90.0	93.1	93.1	93.0	93.0	93.0	93.0	91.5
SrO+BaO	5.0	6.2	6.5	0.6	0.6		2.0	
MgO/RO	0.46	0.43	0.46	0.63	0.45	0.50	0.44	0.35
실투 온도 (°C)	1275	1189	1203	1276	1226	1237	1214	1244
Tg (°C)	741	756	760	772	759	769	764	759
α (×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	36.4	35.0	36.8	39.0	35.6	34.9	37.0	35.0
밀도 (g/cm ³)	2.52	2.56	2.55	2.51	2.48	2.46	2.52	2.49
열 수축률 (ppm)	57	45	43	42	51	44	47	50
변형점 (°C)	691	706	710	722	709	719	714	709
에칭 속도 (μm/h)	69	85	81	82	84	82	85	82

[0166]

mol%	실시예							
	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	63.9	65.9	67.4	66.1	65.2	65.6	63.6	63.6
Al ₂ O ₃	9.7	13.7	12.8	12.8	13.4	13.6	13.4	13.4
B ₂ O ₃		3.5	2.0	6.0	6.0	4.3	6.0	6.0
K ₂ O		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	7.7	8.3	8.8	6.0	6.1	5.7	3.3	6.7
CaO	18.8	8.3	8.8	8.9	9.1	8.5	13.4	10.0
SrO						1.0		
BaO								
ZnO						1.0		
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	59.1	59.1	61.0	59.7	58.5	58.8	56.9	56.9
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)		0.04	0.02	0.08	0.08	0.05	0.08	0.08
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃		22.7	40.1	13.2	13.1	18.4	12.8	12.8
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	83.3	93.3	93.1	91.7	92.0	92.8	90.4	90.4
SrO+BaO						1.0		
MgO/RO	0.29	0.50	0.50	0.40	0.40	0.37	0.20	0.40
실투 온도 (°C)	1255	1222	1245	1211	1208	1221	1264	1222
Tg (°C)	763	762	772	751	752	757	740	749
α (×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	48.8	36.1	36.6	34.5	34.9	37.0	42.0	37.5
밀도 (g/cm ³)	2.60	2.48	2.49	2.45	2.46	2.51	2.48	2.47
열 수축률 (ppm)	51	48	38	52	52	59	61	54
변형점 (°C)	713	712	725	700	702	705	689	700
에칭 속도 (μm/h)	89	89	82	87	91	90	96	96

[0167]

mol%	실시예							
	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	63.6	62.2	61.0	70.5	71.6	71.6	67.2	67.2
Al ₂ O ₃	13.4	13.1	11.0	10.9	11.1	11.1	13.2	13.2
B ₂ O ₃	6.0	8.0	6.0	7.4	6.0	6.0	4.3	4.3
K ₂ O	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	10.0	6.5	8.7	2.0	1.7	3.3	5.6	4.8
CaO	6.7	9.8	13.0	8.9	9.4	7.8	8.4	7.2
SrO								
BaO							1.0	3.0
ZnO								
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.10	0.10
Fe ₂ O ₃	0.003	0.003	0.003	0.022	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	56.9	55.7	55.5	65.0	66.0	66.0	60.6	60.6
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.08	0.11	0.08	0.09	0.07	0.07	0.05	0.05
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	12.8	9.4	12.0	11.0	13.8	13.8	18.7	18.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	90.4	88.5	83.0	92.3	93.7	93.7	93.7	93.7
SrO+BaO							1.0	3.0
MgO/RO	0.60	0.40	0.40	0.18	0.15	0.30	0.37	0.32
실부 온도 (°C)	1228	1163	1200	1201	1218	1243	1210	1169
T _g (°C)	743	730	724	742	761	756	759	758
α (×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	36.6	38.3	43.0	30.4	33.2	31.1	37.6	39.0
밀도 (g/cm ³)	2.46	2.45	2.50	2.38	2.39	2.39	2.50	2.56
열 수축률 (ppm)	59	71	74	58	46	49	42	46
변형점 (°C)	693	680	671	692	710	706	706	708
에칭 속도 (μm/h)	95	104	101	67	63	66	84	85

[0168]

mol%	실시예							
	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂	67.2	67.2	65.2	65.1	65.3	65.2	65.2	65.2
Al ₂ O ₃	13.2	13.2	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4
B ₂ O ₃	4.3	4.3	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
K ₂ O	0.17	0.17	0.10	0.30	0.17	0.17	0.17	0.17
MgO	4.8	4.0	6.1	6.0	6.1	6.1	6.0	6.0
CaO	7.2	6.0	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
SrO	2.0	2.0						
BaO	1.0	3.0						
ZnO								
SnO ₂	0.10	0.10	0.1	0.1	0.01	0.05	0.15	0.18
Fe ₂ O ₃	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	60.6	60.6	58.5	58.4	58.6	58.5	58.5	58.5
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.05	0.05	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	18.7	18.7	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	93.7	93.7	92.1	91.9	92.1	92.1	92.0	91.9
SrO+BaO	3.0	5.0						
MgO/RO	0.32	0.27	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
실부 온도 (°C)	1216	1173	1213	1200	1196	1201	1215	1219
Tg (°C)	761	759	758	745	752	752	750	748
α (×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	38.5	40.5	34.2	35.9	32.4	33.5	36.3	37.1
밀도 (g/cm ³)	2.55	2.59	2.46	2.47	2.45	2.45	2.47	2.47
열 수축률 (ppm)	41	43	33	38	35	35	36	37
변형점 (°C)	709	710	706	690	702	702	700	698
에칭 속도 (μm/h)	88	90	90	91	91	92	92	92

[0169]

mol%	실시예		참고예			
	33	34	1	2	3	4
SiO ₂	65.2	65.2	71.7	68.3	68.0	67.2
Al ₂ O ₃	13.4	13.4	11.1	16.6	12.9	13.2
B ₂ O ₃	6.0	6.0	8.0	5.0	7.0	4.3
K ₂ O	0.17	0.17				0.17
MgO	6.0	6.0	0.8			
CaO	9.1	9.1	8.3			11.5
SrO				10.0	12.0	3.5
BaO						
ZnO						
SnO ₂	0.10	0.10	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.030	0.050	0.003	0.003	0	0
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /2	58.5	58.5	66.2	60.0	61.6	60.6
B ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.08	0.08	0.10	0.06	0.09	0.05
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃	13.1	13.1	10.4	17.0	11.6	18.7
(SiO ₂ +2×Al ₂ O ₃)	92.0	92.0	93.9	101.5	93.8	93.6
SrO+BaO				10.0	12.0	3.5
MgO/RO	0.40	0.40	0.09			
실부 온도 (°C)	1211	1216	1290	1385	1308	1317
Tg (°C)	751	750	758	808	874	765
α (×10 ⁻⁷ /°C) (100-300°C)	35.4	36.3	28.4	33.2	42.0	37.0
밀도 (g/cm ³)	2.46	2.46	2.37	2.59	2.61	2.54
열 수축률 (ppm)	35	36	37	25	10	47
변형점 (°C)	701	700	708	758	824	708
에칭 속도 (μm/h)	90	90	65	86	81	84

[0170]

- [0171] (시료 유리의 제조)
- [0172] 우선, 표 1에 나타내는 유리 조성으로 되도록, 통상의 유리 원료인, 실리카, 알루미나, 산화 붕소, 탄산칼슘, 염기성 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 질산스트론튬, 질산바륨, 산화 제2 주석 및 산화 제2 철을 이용하여, 유리 원료 배치(이하 '배치'라 함)를 조합하였다. 또한, 유리로 400g이 되는 양으로 조합하였다.
- [0173] 상기 조합한 배치는, 백금 도가니 중에서 용융 및 청징하였다. 우선, 이 도가니를 1600℃로 설정한 전기로에서 3시간 유지하여 배치를 용융하였다. 다음으로, 그 전기로를 1640℃까지 승온하고, 4시간 유지함으로써 유리 용액의 청징을 행하였다. 그 후, 유리 용액을 로(爐) 밖에서 철판 위로 흘러 내려, 냉각 고화하여 유리체를 얻었다. 이 유리체에서는 계속해서 서냉 조작을 실시하였다. 서냉 조작은, 이 유리체를 800℃로 설정한 다른 전기로 중에서 2시간 유지한 후, 740℃까지 2시간, 또한 660℃까지 2시간으로 냉각 후, 그 전기로의 전원을 끄고, 실온까지 냉각함으로써 행하였다. 이 서냉 조작을 거친 유리체를 시료 유리로 하였다. 상기 시료 유리는, 서냉 조건에 영향을 받지 않기 때문에, 또한/또는, 기관 형상에서는 측정할 수 없는 특성(실투 온도, 열팽창 계수, Tg 및 변형점)의 측정에 이용하였다.
- [0174] 상기 시료 유리를 절단, 연삭 및 연마 가공을 실시하여, $\phi 5\text{mm}$, 길이 20mm의 원기둥 형상으로 하고, 이것을 Tg에서 30분 유지한 후, Tg-100℃까지 100℃/분에서 냉각하고, 실온까지 방랭(放冷)함으로써, 열 수축 측정용 시료 유리로 하였다.
- [0175] (변형점)
- [0176] 상기 시료 유리를, 3mm각, 길이 55mm의 각기둥 형상으로 절단·연삭 가공하여, 시험편으로 하였다. 이 시험편에 대하여, 빔 굽힘 측정 장치(도쿄코교가부시키키가이샤 제조)를 이용하여 측정을 행하고, 빔 굽힘법(ASTM C-598)에 따라, 계산에 의해 변형점을 구하였다.
- [0177] (열 수축률)
- [0178] 열 수축률은, 상온으로부터 10℃/분에서 승온하고, 550℃에서 2시간 유지하고, 그 후, 10℃/분에서 상온까지 강온한 후의 열 수축 측정용 시료 유리의 수축량을 이용하여, 이하의 식으로 구하였다.
- [0179] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이} $\times 10^6$
- [0180] (실투 온도의 측정 방법)
- [0181] 상기 시료 유리를 분쇄하고, 2380 μm 의 체를 통과하여, 1000 μm 의 체 위에 남은 유리 입자를 얻었다. 이 유리 입자를 에탄올에 침지하고, 초음파 세정한 후, 항온조에서 건조시켰다. 건조시킨 유리 입자를, 폭 12mm, 길이 200mm, 깊이 10mm의 백금 보트 위에, 상기 유리 입자 25g를 거의 일정한 두께로 되도록 넣었다. 이 백금 보트를, 1080 내지 1400℃의 온도 구배를 가진 전기로 내에 5시간 유지하고, 그 후, 로(爐)로부터 취출하여, 유리 내부에 발생한 실투를 50배의 광학 현미경으로 관찰하였다. 실투가 관찰된 최고 온도를, 실투 온도로 하였다.
- [0182] (100 내지 300℃의 범위에서의 평균 열팽창 계수 α 및 Tg의 측정 방법)
- [0183] 상기 시료 유리를, $\phi 5\text{mm}$, 길이 20mm의 원기둥 형상으로 가공하고, 시험편으로 하였다. 이 시험편에 대하여, 시차열 팽창계(Thermo Plus2 TMA8310)를 이용하여, 승온 과정에서의 온도와 시험편의 신축량을 측정하였다. 이때의 승온 속도는 5℃/분으로 하였다. 상기 온도와 시험편의 신축량의 측정 결과를 기초로 100 내지 300℃의 온도 범위에서의 평균 열팽창 계수 및 Tg를 구하였다. 또한, 본원에서의 Tg란, 유리체를 800℃로 설정한 다른 전기로 중에서 2시간 유지한 후, 740℃까지 2시간, 660℃까지 2시간 더 냉각 후, 그 전기로의 전원을 끄고, 실온까지 냉각한 시료 유리에 대하여 측정한 값이다.
- [0184] (밀도)
- [0185] 유리의 밀도는, 아르키메데스법에 의해 측정하였다.
- [0186] (에칭 레이트)
- [0187] 에칭 레이트($\mu\text{m}/\text{h}$)는, 시료 유리(12.5mm \times 20mm \times 0.7mm)를, HF 농도 1mol/kg, HCl 농도 5mol/kg으로 되도록 조정된 40℃의 에칭액(200mL)에 1시간 침지한 경우의, 단위 시간(1시간)당 유리 기관의 한쪽 표면의 두께 감소량(μm)으로서 표현한다.
- [0188] 실시예에서 나타내는 조성으로 되도록 조합한 유리 원료를, 고 지르코니아계 내화물을 포함하는 내화 벽돌제의

용해조와 백금 합금제의 조정조를 구비한 연속 용해 장치를 이용하여, 1560 내지 1640℃에서 용해하고, 1620 내지 1670℃에서 청정하고, 1440 내지 1530℃에서 교반한 후에 오버플로우 다운드로우법에 의해 두께 0.7mm의 박판 형상으로 성형하고, Tg로부터 Tg-100℃의 온도 범위 내에서, 100℃/분의 속도로 서냉을 행하여, 유리 기판을 얻었다. 또한, 상기 기재의 각 특성에 대해서는, 얻어진 유리 기판을 이용하여 측정하였다. 또한, 열 수축률은, 하기의 방법에 의해 구하였다.

[0189] 유리 기판의 소정 개소에 직선 형상의 마킹을 기입한 후, 이 유리 기판을 마킹에 대하여 수직으로 커터 선을 넣고, 2개의 유리판 편으로 분할하였다. 다음으로, 한쪽 유리판 편에만, 550℃, 2시간의 열처리를 실시하였다. 그 후, 열처리를 실시한 유리판 편과 미처리의 유리판 편을 배열하여 접착 테이프로 고정하고 나서, 마킹의 어긋남을 측정하고, 하기식으로 열 수축률을 구하였다.

[0190] 열 수축률(ppm)={열처리 전후의 유리의 수축량/열처리 전의 유리의 길이}×10⁶

[0191] 상기와 같이 얻어진 유리는, 열 수축률이 3ppm 이상 75ppm 미만이었다. 또한, 실투 온도도 1280℃ 미만이었다. 따라서, 이들 유리를 이용함으로써 오버플로우 다운드로우법에 의해, LTPS-TFT가 적용되는 디스플레이에 이용하는 것이 가능한, 유리 기판을 제조할 수 있다. 또한, 이들 유리 기판은, OS-TFT용 유리 기판으로서 적합한 것이다.