



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월04일

(11) 등록번호 10-1369143

(24) 등록일자 2014년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 3/076 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)

C03C 3/089 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0030903

(22) 출원일자 2007년03월29일

심사청구일자 2010년12월13일

(65) 공개번호 10-2007-0098664

(43) 공개일자 2007년10월05일

(30) 우선권주장

10 2006 016 257.9 2006년03월31일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US20020032117 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쇼오토 아게

독일, 마인츠 55122, 하텐베르그슈트라쎄 10

(72) 발명자

요에르그 폐흐너

독일, 마인츠 55118, 헌텐베르그스트라세 43

피터 브릭스

독일, 마인츠 55116, 스타드트하우스스트라세 17

(74) 대리인

이재민

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 알루미노 봉규산염 유리

(57) 요 약

열팽창계수 $CTE \leq 3.3 \cdot 10^{-6}/K$ 를 갖는 알루미노 봉규산염 유리가 개시되며, 이는 조성물(중량%)로: SiO_2 58 - 70, Al_2O_3 17 - 18, B_2O_3 5 - 15, MgO 0 - 9, CaO 2 - 12, BaO 0.1 - 5, SnO_2 0 - 1, As_2O_3 0 - 2,를 포함하고,

상기 유리는, 임의의 불순물은 별도로 하고, 산화스트론튬 및 산화알칼리가 부존재한다.

SiO_2 B_2O_3 / Al_2O_3 의 비율(중량 %)은 32 내지 38이며, 점성도 곡선의 평균 기울기는 4 및 2 사이 점성도의 일반 대수사이 범위에서 (즉, 10^4 dPas 및 10^2 dPas 사이의 점성도에 대해서) $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(dPas)/K$ 과 동일 또는 그 이하이다. 상기 유리는 (예를들면 LCD 표시장치용) 기판유리로서 특히 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

열팽창계수 CTE $< 3.3 \cdot 10^{-6} /K$ 를 갖고 성분(중량%)으로

SiO₂ 58 ~ 70

Al₂O₃ 17 ~ 18

B₂O₃ 5 ~ 15

MgO 0 ~ 9

CaO 2 ~ 12

BaO 0.1 ~ 5

SrO 0 ~ 4

SnO₂ 0 ~ 1

As₂O₃ 0 ~ 2

불순물 < 0.5,

를 포함하는 무알칼리 알루미노 봉규산염 유리에 있어서,

상기 유리는, SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃의 비율(중량 %)은 32 내지 38이며, 점성도 곡선의 평균 기울기는 10⁴ dPas 및 10² dPas 사이의 점성도에 대해서, $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(\text{dPas})/K$ 과 동일 또는 그 이하인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 2

제1항에 있어서, SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃의 비율(중량%)은 33 내지 37인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 3

제1항에 있어서, 0 ~ 10 중량%의 자외선 차단용 산화제를 갖는 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 4

제1항에 있어서, SiO₂ / Al₂O₃ 비(중량 %로)는 3.2 내지 3.6인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 5

제1항에 있어서, 중량%로

SiO₂ 58 ~ 70

Al₂O₃ 17 ~ 18

B₂O₃ 9.5 ~ 11

MgO 1 ~ 4

CaO 3 ~ 6

BaO >3 ~ 4

SnO₂ 0 - 1

As₂O₃ 0 - 2,

불순물 < 0.5,

의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 6

제1항에 있어서, 산화알칼리 및 산화스트론튬 함량은 각 경우에 0.1 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 7

제1항에 있어서, 열팽창계수 (CTA)는 $3.2 \cdot 10^{-6}/K$ 인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 8

제1항에 있어서, 변태온도 T_g 는 710 °C 이상인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 0 - 5 중량%의 자외선 차단용 산화제를 갖는 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 산화제는 Fe₂O₃, TiO₂ 및 CeO₂ 를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 13

제1항에 있어서, SiO₂ / Al₂O₃ 비 (중량 %로)는 3.3 내지 3.55 인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

청구항 14

제6항에 있어서, 산화알칼리 및 산화스트론튬 함량은 0.01 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 알루미노 봉규산염 유리.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 이로운 공정을 위해 최적화된 성질을 갖는 무알칼리 알루미노 봉규산염 유리 및 상기 유리의 이로운 용도에 관한 것이다.

[0002] LCD 표시장치는 최근에 광범위하게 증가되고 있다. TFT-LCD 표시장치 (능동 매트릭스 박막 트랜지스터 LCD)는 특히, 저밀도 및 전력소비가 낮으므로 많은 응용예에서 (예를들면 노트북, 평판스크린, 디지털 카메라 등) 사

용된다. 표시장치 기판은 일반적으로 각 경우에서 유리판으로 구성된다.

[0003] 상기 기판은 고(高)표준을 맞추어야 한다. 고열충격저항 및 평판스크린의 제조에서 사용되는 독성화학물에 대한 호(好)저항에 추가하여, 상기 유리는 광범위 스펙트럼 범위(VIS, UV), 고투명도, 및 중량을 줄이기 위한 저밀도를 가져야 한다. 또한, 접적반도체회로용 기판재료로서 상기 유리를 사용함은, 예를들면 TFT 표시장치에서, 실리콘 박막재료에 유리가 열적으로 순응됨을 요구한다. 주로 결정성 실리콘층은 약 700도 이상 온도에서 고열처리로 또는 CVD 공정에서 직접분해에 의해 생성될 때, 기판은 가능하다면 $3.2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 이하의 저열팽창계수를 가질 것을 요한다. 표시장치 및 광전변환공학의 기술분야에서 응용을 위한 또다른 조건은 알칼리 이온이 없어야 한다는 것이다. 생산관련 공자는 1000 ppm 이하인 것이 바람직하며 100 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0004] 또한, 적합한 유리는, 예를들면, 평판유리 플랜트 또는 유리인발공정(glass drawing process)(예를들면 인발(down-draw) 또는 과잉용융)에서, 비용효율방식으로 충분한 수준의 질(무거품, 무매듭 또는 무폐색)에서 상업적으로 제조될 수 있는 것이 바람직하다. 저표면 기복이 있는 얇은 ($< 1\text{mm}$), 조흔없는 기판의 인발공정에서의 제조는 특히, 유리가 고결정화 안정성(high devitrification stability)을 구비할 것을 요한다. 제조동안 반도체 미세구조상 기판의 임의의 불리한 압밀(compaction)을 중화하기 위해서, 특히 TFT 표시장치의 경우에, 유리는 또한 적절한 온도의존 점성도 곡선을 가질 것을 요한다. 이것은 열공정 및 형태 안정성이 관계하는 한, 너무 높지 않은 그러나 충분히 고변태온도(즉 $T_g \geq 700^\circ\text{C}$)를 갖는 용융 및 공정범위상 점성도를 가져야 함을 의미한다.

[0005] 표시장치의 대규모 제조에 기인하여, 최적화된 점성도 곡선이 근래에 바람직하게 되었다. VA (10^4dPas) 이상의 점성도에서의 온도는 가능하면 낮아야 한다. VA 및 약 $10^{1.9}\text{dPas}$ 사이의 범위가 특히 적절하다. 예를들면, 10^4dPas 및 10^2dPas (4 및 2 사이에서 $\log 0$) 사이 범위상, 증가하는 온도에서 점성도의 급감소가 요구된다. 즉, 유리는 상기 범위에서 가능한 한 얇아야 한다.

[0006] 예를들면, LCD 및 TFT LCD 같은 표시장치 사용을 위한 적절한 유리가 종래기술에서 기본적으로 공지되어 있다.

[0007] 예를들면, 58 - 65 중량% SiO_2 , 6 - 10.5 중량% B_2O_3 , 14 - 25 중량% Al_2O_3 , 0-< 3 중량% MgO , 0 - 9 중량% CaO , >3 - 8 중량% BaO 를 함유하는 무알칼리 알루미노 봉규산염 유리는 DE 100 00 836 A1에 공지되어 있으며, MgO , CaO , BaO 및 ZnO 의 총함량은 0-<2 이다.

[0008] 그러나, 10^4dPas 내지 10^2dPas 범위에 걸쳐서 점성도의 감소는 여기서는 불충분한 것으로 간주된다.

[0009] 고탄성계수 및 높은 고유탄성계수를 갖는 상기 용도용 수많은 다른 알루미노 봉규산염 유리는 US 6,537,937에 공지되어 있다.

[0010] 그러나, 상기 유리의 변태온도는 지속적으로 700°C 이하이며 이는 결점으로 간주된다.

[0011] 다른 무알칼리 알루미노 봉규산염 유리는 WO 02/060831에 공지되어 있으나, 이들의 점성도 곡선은 공정에 최적 이지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0012] 본 발명의 목적은 10^4dPas 및 10^2dPas 사이에서 최적화된 점성도 곡선을 갖는 무알칼리 알루미노 봉규산염 유리를 제공하는 것이다. 상기 유리는 표시장치 용도용(예를들면, LCD 및 TFT-LCD 용) 기판유리로서 특히 적합하다.

발명의 구성 및 작용

[0013] 상기 목적은 열팽창계수 $\text{CTE} \leq 3.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 를 갖고 및 하기의 요소(중량%)를 포함하는 알루미노 봉규산염 유리에 대해서 달성될 수 있다.

[0014] SiO_2 58 - 70

[0015] Al_2O_3 17 - 18

[0016] B_2O_3 5 - 15

[0017]	MgO	0 ~ 9
[0018]	CaO	2 ~ 12
[0019]	BaO	0.1 ~ 5
[0020]	SrO	0 ~ 4
[0021]	SnO ₂	0 ~ 1
[0022]	As ₂ O ₃	0 ~ 2,

[0023] 임의의 불순물은 별도로 하고, 상기 유리는 산화스트론튬 및 산화알칼리가 부존재하며, SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃의 비율(중량 %)은 32 내지 38이며, 점성도 곡선의 평균 기울기는 4 및 2 사이 점성도의 일반 대수사이 범위에서 (즉, 10⁴dPas 및 10²dPas 사이의 점성도에 대해서) $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(\text{dPas})/\text{K}$ 과 동일 또는 그 이하이다.

[0024] 발명의 문제점은 상기 방식으로 완전히 해결된다.

[0025] 본 발명에 의한 유리는 점성도의 일반 대수가 4 및 2 사이 (즉, 점성도가 10⁴dPas 및 10²dPas 사이)일 때 점성도 곡선의 평균 기울기가 $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(\text{dPas})/\text{K}$ 과 동일 또는 그 이하라는 점에서 특징이 있다.

[0026] 본 발명에 의한 유리는 10⁴dPas 및 10²dPas 사이 주요범위에서 특히 짧다.

[0027] 상기는 특히 호(好)가공성을 야기한다. 이것으로 또한 700 °C 이상, 바람직하게는 710 °C 이상의 고변태온도가 된다. 열팽창계수 (CTA)는 바람직한 범위안에 놓여지며 $\leq 3.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 이다. 본 발명에 의한 유리는 또한 2500 kg/m³ 이하, 바람직하게는 2450 kg/m³ 이하의 저밀도를 갖는다. 바람직한 점성도 곡선은 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃의 특정비율 및 산화스트론튬이 없는 유리에 의해 달성될 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 실시예로, SiO₂ · B₂O₃ / Al₂O₃ 비는 33 내지 37 이다.

[0029] 본 발명에 의한 유리는 0 ~ 10 중량%, 바람직하게는 0 ~ 5 중량%의 자외선 차단용 산화제를 또한 포함할 수 있다. 상기 산화제는 예를들면 Fe₂O₃, TiO₂ 또는 CeO₂ 일 수 있다.

[0030] 본 발명의 바람직한 실시예로, SiO₂ / Al₂O₃ 비 (중량 %-로 표시됨)는 3.2 내지 3.6이며, 바람직하게는 3.3 내지 3.55 이다.

[0031] 또다른 이로운 실시예에서, 본 발명에 의한 유리는 하기의 조성(중량%)을 갖는다.

[0032] SiO₂ 58 ~ 70

[0033] Al₂O₃ 17 ~ 18

[0034] B₂O₃ 9.5 ~ 11

[0035] MgO 1 ~ 4

[0036] CaO 3 ~ 6

[0037] BaO >3 ~ 4

[0038] SnO₂ 0 ~ 1

[0039] As₂O₃ 0 ~ 2,

[0040] 불순물 < 0.5, 바람직하게는 < 0.1

[0041] 산화알칼리 및 산화스트론튬 함량은 각 경우에 0.1 중량% 이하이며, 바람직하게는 0.01 중량% 이하이다.

[0042] 발명의 바람직한 일 실시예로, 열팽창계수 (CTA)는 $3.2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 이다.

- [0043] 이것은 유리가, 원하는 팽창 특성에 대하여 특히 잘 순응될 있음을 뒷받침한다.
- [0044] 변태온도 T_g 는 바람직하게는 710 °C 이상이다.
- [0045] 이것은 유리가 표시장치 용도용으로 처리될 때 발생할 수 있는 다양한 공정에 대하여 큰 장애가 된다.
- [0046] 본 발명에 의한 유리는 특히 OLED, AMOLED (능동 매트릭스 OLED), FED (필드 방출 디스플레이), SED (표면 방출 디스플레이), 필터, 컬러필터용 기판유리 및 및 TFT용 컬러필터로서 적합하다.
- [0047] 이것은 또한 LCD-TFT 표시장치, 비-자체 발광시스템에서의 평스크린 표시장치의 후광이 구비된 표시장치에서 유리를 사용하는 것이 유리하며, 특히 FFL(flat fluorescent lamp, 면광원램프)용, 특히 외부전극을 구비한 EEFL (외부전극광원램프) 시스템용 평유리로서 사용하는 것이 유리하다.
- [0048] 본 발명에 의한 유리는 바람직하게는 평탄화공정에 의해 제조될 수 있다. 인발공정 특히, 과잉용융공정을 사용하여 유리를 제조하는 것이 또한 가능하며 장점이 된다.
- [0049] 전술한 대로 및 하기 설명되는 본 발명의 특징은 발명의 범위를 벗어나지 않고 각 경우에 특정된 조합뿐아니라 또다른 조합 또는 분리하여 적용될 수 있음을 명백하다.
- [0050] 부가 특징 및 이점은 바람직한 실시예의 하기 상세한 설명으로부터 도출될 수 있다.
- [0051] [실시예]
- [0052] 본 발명에 의한 유리는 바람직하게는 하기의 성분 (중량 %)을 갖는다.
- [0053] SiO_2 58 ~ 65
- [0054] Al_2O_3 17 ~ 18
- [0055] B_2O_3 9.5 ~ 11
- [0056] MgO 1 ~ 4
- [0057] CaO 3 ~ 6
- [0058] BaO >3 ~ 4
- [0059] SnO_2 0 ~ 1
- [0060] As_2O_3 0 ~ 2,
- [0061] SiO_2 . B_2O_3 / Al_2O_3 비(중량%)는 32 내지 38 이다.
- [0062] $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(\text{dPas})/\text{K}$ 와 동일 또는 그 이하인 평균 점성도 곡선 기울기는 점성도의 일반 대수가 4 및 2 사이 (즉, 점성도가 10^4 dPas 및 10^2 dPas 사이)일 때 달성될 수 있으며, 이로써 특히 호가공성이 된다.
- [0063] 표1은 본 발명에 의한 유리의 조성 및 특성을 도시한다(예 A1). 상기 표는 또한 본 발명에 속하지 않는 유리로 비교예(V1, V2)를 포함하는 데, 이의 조성은 특히 실리콘 함량, 산화알루미늄 함량 및 산화붕소 함량, 및 상기 산화제의 각각의 비율면에서 본 발명과 차이가 있다.
- [0064] 본 발명인 유리(A1)는 (중량%로) 36.80의 SiO_2 . B_2O_3 / Al_2O_3 비를 가지며, 산화스트론튬 및 산화알칼리가 존재하지 않는다.
- [0065] 이는 또한 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 이하의 밀도를 갖는다. 변태온도 T_g 는 719 °C이며 이는 700 °C 이상으로 적절하다.
- [0066] 점성도는 4 및 2 사이의 범위 $\log 0$ 에서 $-5.50 \cdot 10^{-3} \log(\text{dPas})/\text{K}$ 이며 이는 공정을 위해 특히 바람직한 범위이다.
- [0067] $3.15 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ 에서 열팽창계수는 또한 바람직한 범위에 있다.
- [0068] 대조적으로, 본 발명에 의한 범위 밖에 있는 2개의 비교 유리(V1, V2)의 성질(V1의 경우 38.72, V2의 경우

40.75의 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 갖음)은 주요범위에서 훨씬 좁다.

표 1

예	A1	V1	V2
조성 (wt.-%)			
SiO_2	61.15	63.15	63.7
Al_2O_3	17.45	15.9	16.1
B_2O_3	10.5	9.75	10.3
MgO	2.8	2.8	0.2
CaO	4.7	5	7.8
SrO	-	-	0.8
BaO	3.2	3.2	-
SnO_2	0.2	0.2	-
As_2O_3	-	-	1.1
$\alpha (10^{-6}/\text{K}) (20 - 300^\circ\text{C})$	3.15	3.22	23.21
$T_g (\text{^\circC})$	719	709	716
$\rho (\text{kg}/\text{m}^3)$	2428.1	2426.7	2381
$T_4 (\text{^\circC})$ for $\eta = 10^4 \text{ dPas}$	1304	1308	1324
$T_3 (\text{^\circC})$ for $\eta = 10^3 \text{ dPas}$	1458	1469	1490
$T_2 (\text{^\circC})$ for $\eta = 10^2 \text{ dPas}$	1662	1687	1717
$T_{1.9} (\text{^\circC})$ for $\eta = 10^{1.9} \text{ dPas}$	1692	1720	1750
온도계차 $T_{1.9} - T_4 (\text{K})$	388	412	426
A (Vogel-Fulcher-Tammann 계수)	-4.063	-3.642	-3.422
B VFT 계수	8756.7	8167.7	7912
T_0 VFT 계수	217.8	239.6	258.1
영의 계수 (GPa)	78	76	70
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비	3.50	3.97	3.96
$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비	36.80	38.72	40.75
10^2 dPas 및 10^4 dPas (dPas/K) 사이 범위에서의 평균기울기	-5.58×10^{-3}	-5.28×10^{-3}	-5.28×10^{-3}

[0069]

발명의 효과

[0070]

본 발명에 의한 유리는 최적화된 점성도 곡선을 갖고므로, 표시장치 용도용 기판유리로서 특히 적합한 효과가 있다.