(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C03C 10/10

(45) 공고일자 2003년08월25일
(11) 등록번호 10-0378525
(24) 등록일자 2003년03월19일

(21) 출원번호 10-1995-0005269
(22) 출원일자 1995년03월14일

(65) 공개번호 특1995-0031958
(43) 공개일자 1995년12월20일

(30) 우선권주장 08/212,060 1994년03월14일 미국(US)
08/288,300 1994년08월10일 미국(US)

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

(72) 발명자 더너미쉘모패트
미합중국,14830뉴욕,코닝,에버그린드라이브1

딘베럴뉴바우어
미합중국,14845뉴욕,홀스헤드,스토니브루크이스트1253

(74) 대리인 이만재
청운특허법인

심사관 : 박명식

(54) 플랫판넬디스플레이용알루미노실리케이트글라스판넬및이의제조방법

요약

본 발명은 명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않고 640℃보다 높은 변형점, 95℃에서 5 중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 20mg/㎠ 미만의 중량손실 및 31-57×10^{-7}/℃ 범위의 CTE을 나타내고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로 SiO_2 49-67%, Al_2O_3 적어도 6%(Al_2O_3 6-14%인 경우에는 SiO_2 55-67%, 그리고 Al_2O_3 16-23%인 경우에는 SiO_2 49-58%), B_2O_3 0-15%, 및 BaO 0-21%, SrO 0-15%, CaO 0-18%, MgO 0-8%로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토금속 산화물로 실질적으로 이루어지고, 상기에서 $SiO_2+Al_2O_3$ ＞68%이고 BaO+CaO+SrO+MgO의 합이 12-30%인 조성을 갖는 알루미노실리케이트 글라스 판넬로 구성되는 플랫 판넬 디스플레이에 관한 것이다.

색인어

플랫 판넬, 디스플레이, 알루미노실리케이트, 열팽창계수, 중량손실

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 알루미노실리케이트 글라스(aluminosilicate glass)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 플랫 판넬 디스플레이 디바이스(flat panel display device)에 유용한 알루미노실리케이트 글라스에 관한 것이다.
플랫 판넬 디스플레이는 휴대용 컴퓨터뿐만 아니라 정보 및 오락을 위한 대형 유닛용으로 관심이 증대되고 있다. 플랫 판넬 디스플레이의 특정 형태는 액정 디스플레이(LCD)로 알려져 있다.
액정 디스플레이(LCDs)는 조명용 외부광원에 의존하는 플랫 판넬 디스플레이 소자이다.
미국특허번호 제4,824,808호(Dumbaugh, Jr)는 LCD 기판 글라스에 요구되는 4가지의 필수적 특성을 개재하고 있다.
첫째, 글라스는 기판으로부터 알칼리 금속이 트랜지스터 매트릭스로 이동할 수 있는 가능성을 배제하기 위하여 의도적으로 첨가된 알칼리 금속 산화물이 실질 적으로 함유되지 않아야 하고;
둘째, 상기 글라스 기판은 TFT 매트릭스 증착(deposition) 공정에서 사용되는 시약에 견딜 수 있도록 충분한 화학적 내구성이 있어야 하고;
셋째, 기판에 대한 가공온도가 증가되어도 글라스와 TFT 어레이(array) 내에 존재하는 실리콘 사이의 팽창의 불일치가 비교적 낮은 수준에서 유지되어야 하며; 그리고
넷째, 글라스가 저비용으로 양질의 얇은 시트 형태로 제조될 수 있어야 한다. 즉, 필요한 표면 마감(finish)을 위한 광범위한 그라인딩(grinding) 및 폴리싱(polishing)이 요구되지 않아야 한다.
상기 마지막 요건은 실질적으로 마감된 글라스 시트를 제조할 수 있는 시트 글라스 제조공정을 요구하기 때문에 달성하기 가장 어렵다. 최근에, 오버플로우 다운드로우 시트(overflow downdraw sheet) 제조 공정이 사용된다. 상기 공정은 미국특허번호 제3,338,696호(Dockerty) 및 제3,682,609호(Dockerty)에 개시되어 있다. 상기 공정은 액상화(liquidus) 온도에서 상당히 높은 점도를 나타내고, 용융 및 성형 온도에서의 실투에 대한 장기간(예를 들면, 30일 동안)의 안정성을 나타내는 글라스를 요구한다.
코닝 코드 7059 글라스는 LCD 제조에 일반적으로 사용된다. 상기 글라스는 SiO_2 약 50중량%, Al_2O_3 10중량%, 및 BaO 24중량%로 실질적으로 이루어져 있고, 명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않으며, 약 46×10^{-7} /℃의 선형 열팽창 계수(CTE, 25-300℃) 및 액상화 온도에서 60,000 Pa · s(600,000 poises)를 초과하는 점도를 나타낸다. 상기 글라스의 높은 액상화 점도는 오버플로우 다운드로우 시트 제조기술을 통하여 글라스가 시트로 드로잉될 수 있도록 하나, 상기 글라스의 비교적 낮은 변형점(약 593℃)은 단지 a-Si 소자의 제조용에 적합할 뿐, 폴리-Si 소자용으로는 적당하지 않다.
따라서, 적어도 3가지의 일반적인 요건을 만족하도록 디자인된 유리를 개발하기 위한 광범위한 연구가 이루어졌으나, 충분하지 않았다(미국특허번호 제4,409,337호; 제4,824,808호, 제5,116,786호 및 제5,116,789호). 초기에, 상기 글라스는 폴리-Si 소자 제조에 사용되도록 적응되어야 한다. 그 다음, 오버플로우 다운드로우 공정에 의하여 시트로 성형될 수 있어야 한다. 최종적으로, 실리콘과 거의 일치하는 선형 열팽창계수를 가져야 한다.
'칩-온-글라스'(chip-on-glass; COG)로 지칭되는, 최근의 진보된 액정 기술에서 기판 유리가 열 팽창에 있어서 실리콘과 거의 일치할 것이 보다 강조된다. 이처럼, 초기 LCD 소자는 이의 드라이버 칩(driver chip)이 기판 유리 상에 실장되지 않았다. 그 대신에 실리콘 칩이 이격하여 실장되고, 유연하거나 유연성 있는 배선에 의하여 LCD 기판 회로에 연결되어 있었다. LCD 소자 기술이 향상되고, 소자가 대형화함에 따라, 이러한 유연한 실장방법은 비용 및 불확실한 신뢰성으로 인하여 받아들여질 수 없게 되었다. 이러한 상황으로 인하여, 실리콘 칩의 테이프 자동결합방법(tape automatic bonding; TAB)이 개발되었다. 상기 공정에서, 실리콘 칩 및 칩으로의 전기적 연결부가 캐리어(carrier) 테이프 상에 실장되고, 상기 서브어셈 블리가 LCD 기판 상에 직접 실장되고, 그 다음 LCD 회로로의 연결이 완료되었다. TAB는 신뢰성을 향상시키고 전도체의 허용 밀도를 약 200 ㎛의 피치로 증대시키는 반면, 비용을 감소시켰다(이는 모두 중요한 인자임). 그러나, COG는 이러한 3가지 인자와 관련하여 TAB에 비하여 보다 우수한 개량점을 제공한다. 이처럼, LCD 소자의 크기 및 품질에 대한 요건이 증가됨에 따라, 집적 회로 실리콘 칩의 사용에 의존하는 상기 소자에 대하여 COG가 요구된다. 이러한 이유 때문에, 기판 유리는 선형 열팽창 계수가 실리콘의 그것과 거의 일치되어야 한다; 즉, 상기 글라스는 $31\text{-}44\times10^{-7}$ /℃, 가장 바람직하게는 $32\text{-}40\times10^{-7}$ /℃사이의 선형 열팽창 계수(0-300℃)를 나타내야 한다.
오버플로우 다운드로우 공정에서 요구되는 액상(liquidus)에서의 고점도, 600,000 poises(60,000 Pa · s)는 폴리-Si 소자에 요구되는 몇 가지 다른 특성과 결합하여 얻기 곤란하다. 결과적으로, 점도 인자가 크게 중요하지 않은 다른 시트 성형 공정이 주목되었다. 이러한 공정으로 플로트(float) 공정 및 리드로우(redraw) 공정을 들 수 있다.
플로트 공정은 용융 주석과 같은 용융 금속의 표면 상에 연속적인 글라스 시트를 드로잉(drawing)하는 단계를 수반한다. 용융 금속과 접촉하는 표면은 드로잉 과정 동안에 노출되지 않고, 이에 따라 비교적 평활하고(smooth) 흠집이 없다. 이는 단지 하나의 표면에 대한 마무리를 요구하기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 주된 목적은 플랫 판넬 디스플레이 소자용, 특히 폴리-Si 칩을 삽입시킨 LCD 소자용 판넬을 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은 플로트 공정과 같이, 오버플로우 다운드로우 공정이외의 방법에 의하여 제조될 수 있는 판넬을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 플랫 판넬 디스플레이용 판넬로서 특히 유용한 알루미노실리케이트 글라스에 관한 것으로, 640℃보다 높은 변형점(strain point), 31-57×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE, 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 20mg/㎠ 미만의 중량손실을 갖는, 명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않으면서 산화물 기준의 중량%로, SiO_2 49-67%, Al_2O_3 적어도 6%(Al_2O_3 6-14%인 경우에는 SiO_2 55-67%, 그리고 Al_2O_3 16-23%인 경우에는 SiO_2 49-58%), B_2O_3 0-15%, 및 BaO 0-21%, SrO 0-15%, CaO 0-18% 및 MgO 0-8%로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 토금속 산화물로 실질적으로 이루어지고, 상기에서 $SiO_2+Al_2O_3$ 〉 68%이며 BaO+CaO+SrO+MgO의 합이 12-30%인 조성을 갖는다.

본 발명의 방법에 따라 플랫 판넬 디스플레이용 글라스 판넬이 제조되며, 산화물 기준의 중량%로, SiO_2 49-67%, Al_2O_3 적어도 6%(Al_2O_3 6-14%인 경우에는 SiO_2 55-67%, 그리고 Al_2O_3 16-23%인 경우에는 SiO_2 49-58%), B_2O_3 0-15%, 및 BaO 0-21%, SrO 0-15%, CaO 0-18% 및 MgO 0-8%로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 토금속 산화물로 실질적으로 이루어지는 알루미늄실리케이트 글라스 제조용 배치를 용융시키는 단계; 및 상기 용융물로부터 용융된 글라스의 얇은 시트를 드로잉하는 단계를 포함하며, 상기에서 $SiO_2+Al_2O_3$ 〉 68%이고 BaO+CaO+SrO+MgO의 합이 12-30%이다.

또한, 본 발명에서는 640℃보다 높은 변형점(strain point), 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 침적시킨 후 20mg/㎠ 미만의 중량손실, 31-57×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE를 나타내고, 명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않으면서 산화물 기준의 중량%로, SiO_2 49-67%, Al_2O_3 적어도 6%(Al_2O_3 6-14%인 경우에는 SiO_2 55-67%, 그리고 Al_2O_3 16-23%인 경우에는 SiO_2 49-58%, B_2O_3 0-15%, BaO 0-21%, SrO 0-15%. CaO 0-18% 및 MgO 0-8%로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 토금속 산화물로 실질적으로 이루어지고, 상기에서 SiO_2 Al_2O_3 〉 68%이며 BaO+CaO+SrO+MgO의 합이 12-30%인 조성을 갖는 알루미노실리케이트 글라스가 고려된다.

본 발명은 오버플로우 다운드로우 공정의 요건을 부가하지 않는 방법에 의하여 제조될 수 있는 플랫 디스플레이 소자 판넬에 대한 필요성으로부터 이루어졌다. 특히, 액상화 온도에서 60,000 Pa · s(600,000 poises) 이상의 상당히 높은 점도에 대한 필요성을 회피하기 위한 것이다.

그러나, 이와 동시에 다른 요구들이 충족되어야 하며, 640℃보다 높은 글라 스 변형점, 우수한 화학적 내구성, 무알칼리 금속 및 조절된 열팽창계수(CTE)를 들 수 있다.

본 발명자들은 상기 몇 가지 요건들이 명목상 알칼리 금속을 함유하고 있지 않고, 산화물에 대한 중량%로, SiO_2 49-67%, Al_2O_3 적어도 6%(Al_2O_3 6-14%인 경우에는 SiO_2 55-67%, 그리고 Al_2O_3 16-23%인 경우에는 SiO_2 49-58%), B_2O_3 0-15%, 및 BaO 0-21%, SrO 0-15%, CaO 0-18% 및 MgO 0-8%로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 토금속 산화물로 실질적으로 이루어지고, 상기에서 $SiO_2+Al_2O_3$ 〉 68%이며 BaO+CaO+SrO+MgO의 합이 12-30%인 조성을 갖는 알리미노실리케이트 글라스의 구성에 의하여 충족될 수 있음을 발견하였다.

하기에 기재되는 바와 같이, 요구되는 화학적 특성, 성형 특성 및 물리적 특성을 갖는 매트릭스를 나타내는 글라스를 얻기 위하여는 이러한 특정의 조성 범위를 따르는 것이 요구된다.

SiO_2 및 Al_2O_3 은 글라스-형성 산화물이다. 원하는 고변형점을 부여하고 상기 목적을 위하여는 적어도 SiO_2 49% 및 Al_2O_3 6%가 요구된다. 글라스 용융은 SiO_2 함량이 67%를 초과하고 Al_2O_3 함량이 23%를 초과하면 곤란해지는 경향이 있다.

또한, SiO_2 및 Al_2O_3 은 글라스의 내구성과도 관련이 있다. 그러나, 이와 관련하여, SiO_2 및 Al_2O_3 의 함량은 상호 의존적이다. 이처럼, Al_2O_3 함량이 6-14% 범위인 경우에는 요구되는 화학적 내구성을 부여하기 위하여 적어도 55%, 바람직하게는 적 어도 60%의 SiO_2 함량이 요구된다. Al_2O_3 함량이 16-23% 범위인 경우, 적절한 내구성을 얻기 위하여는 SiO_2 함량이 49%만큼 낮아질 수 있다. 원하는 내구성을 얻기 위하여, $SiO_2+Al_2O_3$ 의 총 함량이 약 68%보다 커야 한다.

B_2O_3 는 글라스를 연화시키는 경향을 갖는다. 즉, 용융온도를 낮추어 용융을 용이하게 한다. 그러나, 상기 성분은 변형점을 낮추고,특히 많은 양을 사용하면 내구성을 저하시킨다. 결과적으로, B_2O_3 함량은 약 15%를 초과하지 않아야 하고, 바람직하게는 기껏해야 8%이다.

실리콘 칩이 글라스 상에 실장되고 31-44×10 $^{-7}$ /℃의 CTE가 필요한 경우에는 BaO 함량이 낮게 유지되는 것이 바람직하다. 다른 알칼리 토금속 산화 물 및/또는 Al_2O_3 가 대체될 수 있다.

일반적으로, 알칼리 토금속은 Ba 〉 Sr 〉 Mg순으로 CTE를 증가시키며, 이때 BaO이 가장 영향이 크고 MgO가 가장 영향이 작다.

전술한 성분에 부가하여, 다양한 선택적 성분이 또한 고려된다. 이러한 성분으로는 TiO_2, ZrO_2, ZnO, La_2O_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5 및 Y_2O_3 를 들 수 있다. 바람직하게는, 이러한 산화물들이 밀도를 증가시키는 경향을 갖고 변형점을 감소시킬 수 있으므로 약 5 중량%를 초과하는 양으로 존재하지는 않는다. 이와는 달리, 일반적으로 굴절률(refractive index) 또는 내구성과 같은 장점이 얻어질 수 있다.

알칼리 금속 및 할로겐화물(halide)은 액상 결정 유체를 피독시키는 경향이 있기 때문에 피할 수 없는 불순물인 경우를 제외하고는 함유하지 않는다.

통상적으로 인정되는 화학적 내구성에 대한 측정값은 글라스 샘플이 95℃에서 24시간 동안 5중량% HCl 수용액에 침적될 때의 중량손실(weight loss)이다. 본 발명의 목적을 위하여, 상기 중량손실은 20 mg/㎠ 미만, 바람직하게는 5 미만, 가장 바람직하게는 1 mg/㎠ 미만이어야 한다.

디스플레이 판넬, 특히 LCD 소자용 글라스 판넬에 적절한 열팽창 계수(CTE)는 2가지 레벨이 있다. 하나의 레벨은 상업적으로 표준화된, 코드 7059 글라스를 기준으로 한 것이다. 상기 글라스는 46×10 $^{-7}$ /℃의 CTE를 갖고 있고, 44-57×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE가 적합한 것으로 고려된다. 바람직하게는, 상기 범위는 45-50×10 $^{-7}$ /℃이다.
본 발명자들은 이러한 레벨의 CTE 값을 제공하는 2가지의 알루미노실리케이트 서브-패미리(sub-families) A 및 B를 발견하였다. 이러한 서브-패미리에 해당하는 조성을 갖는 글라스는 산화물을 기준으로 하는 중량%로, 하기 조성으로 실질적으로 이루어진다:

	A	B
SiO_2	50-57	55-67
Al_2O_3	16-22	6-14
B_2O_3	0-5.5	0-7.5
MgO	0.5-3	0-6.5
CaO	1-12.5	0-18.5
SrO	0.5-15	0-15.5
BaO	1-21	1-9.5
MgO+CaO+SrO+BaO	-	16.5-28

다른 CTE 레벨은 실리콘과 일치시키고자 한 것으로서 한 것으로서 직접적인 칩 부착을 가능하게 한다. 실리콘은 36×10 $^{-7}$ /℃의 CTE를 갖는다. 따라서, 글라스 판넬용 CTE 범위는 31-44×10 $^{-7}$ /℃, 바람직하게는 32-40×10 $^{-7}$ /℃일 수 있다.
이러한 범위의 CTE 값을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 상기 요건을 충족시키는 2개의 알루미노실리케이트 서브-패미리 C 및 D를 발견하였다. 이러한 서브-패미리에 해당하는 조성을 갖는 글라스는 산화물을 기준으로 하는 중량%로, 하기 조성으로 실질적으로 이루어진다:

	C	D
SiO_2	49-58	57-66
Al_2O_3	17.5-23	8-14
B_2O_3	0-14.5	0-13
MgO	0-8	0-4.5
CaO	0-9	0-9
SrO	0.4-13.5	0.5-13
BaO	0-21	2-21
MgO+CaO+SrO+BaO	13-28	

다른 관점에서, 본 발명은 상기에 설명된 글라스를 용융시키고, 플로트 공정과 같은 공정에 의하여 상기 용융물로부터 시트 글라스를 성형하고, 리드로잉(redrawing) 또는 압연(rolling)하고, 그리고 상기 시트를 판넬 크기로 절단함으로써 LCD 소자용 판넬을 제조하는 방법을 고려한다.
하기 표 I은 은 글라스 조성을 기재하고 있다. 상기 조성은 산화물을 기준으로 한 중량부로 표현되어 본 발명의 글라스의 조성상의 매개변수를 기재하고 있다. 각 성분의 합은 As_2O_3와 같은 청징제(fining agent)의 생략으로 인하여 100보다 는 다소 작으나 100에 근접한다. 그러므로, 실질적으로, 나열된 값들은 중량%로 간주될 수 있다.
실제 배치 물질은 원하는 산화물로 이루어질 수 있다. 또한, 이들은 다른 배치 성분과 함께 용융되는 경우 적절한 비율로 원하는 산화물로 전환되는 다른 화합물로 이루어질 수 있다. 예를 들면, $CaCO_3$ 및 $BaCO_3$는 각각 CaO 및 BaO의 소스로 제공될 수 있다.
이러한 조성에 근거한 글라스 배치는 컴파운딩되었다. 상기 배치는 균일한 용융물을 용이하게 얻을 수 있도록 함께 완전히 혼합되었고(tumble mixed), 그 다음 백금 도가니 내로 채워졌다. 그 위에 뚜껑을 위치시킨 후에, 상기 도가니는 1650℃의 온도에서 운전하는 노(furnace) 내부로 도입되었다. 불순물(inclusions) 및 코드(cord)를 함유하지 않는 글라스를 형성시키기 위하여, 2단계의 용융이 실시되었다. 먼저, 상기 배치는 약 16시간 동안 용융되고 교반되었다. 그 다음, 미세 흐름으로 수돗물의 배스내로 부어져 글라스의 미세한 입자를 형성하였다. 상기 공정은 유리 분야에서는 '드리게이징(drigaging)'으로 지칭되어 있다. 제2 단계에서, 상기 미세한 글라스 입자(건조 후)는 4시간 동안 1650℃에서 재용융되었다. 상기 용융물은 양방향, 즉 시계방향 및 반시계 방향으로 교반되었다. 그 다음, 상기 용융물은 약 18'×6'×0.5'(약 45.7×15.2×1.3 cm)의 치수를 갖는 글라스 슬랩(glass slabs)을 제조하기 위하여 스틸 플레이트 상으로 부어졌다. 그후, 상기 슬랩은 약 725℃에서 운전되는 어닐러(annealer)로 즉시 이송되었다.
상기 기재는 단지 실험실에서의 용융 절차를 반영한 것으로 인식되어야 한다. 이처럼, 본 발명에 따른 글라스는 대규모의 상업용 글라스 용융 및 성형 설비를 이용하여 용융되고 성형될 수 있다. 필요한 경우, 비소 및 안티몬의 산화물과 같은 청징제가 통상의 양으로 첨가될 수 있다. 글라스 내에 잔류하는 소량의 잔류물은 글라스의 물리적 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는다.
하기 표 I은 또한 유리 분야에서 통상적인 측정 기술에 따라 글라스에 대하여 정하여지는 몇 가지 화학적 및 물리적 특성에 대한 측정값을 기재하고 있다. 0-300℃ 범위의 온도에 걸친 선형 열팽창계수(CTE)는 ×10 $^{-7}$ /℃의 단위로 표현된다. 연화점(S.P.) 및 변형점(St.P)은 ℃로 표현되고, 섬유 신율(fiber elongation)에 의하여 결정되었다. HCl에서의 내구성(Dur)은 95℃에서의 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후의 중량손실을 측정하여 평가되었다.
[표 I]

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	65	65.4	50.6	65	55.7	64.7
Al_2O_3	8.2	13	22.1	8.1	13.6	8.0
B_2O_3	7.8	-	6.0	5.8	5.1	-
MgO	3.1	-	-	0.3	3.0	-
CaO	-	-	-	18	7.1	5.7
SrO	13	0.4	12.8	-	5.2	12.9
BaO	2.2	20.7	8.2	2.2	9.3	7.7
CTE	38.6	38.9	41.3	48.5	46.8	49.4
St.P.	692	810	719	669	662	710
S.P.	1016	985	1003	1093	913	980
Dur.	2.73	0.03	6.65	0.69	0.22	0.01

【표 I】

(계속)

	7	8	9	10	11	12
SiO_2	50.3	49.9	65.3	61.2	50.3	50.3
Al_2O_3	20.1	21.8	8.0	13.3	21.5	21.7
B_2O_3	0.6	-	-	5.5	-	-
MgO	0.6	5.9	5.9	2.9	5.8	3.1
CaO	6.4	0.3	-	8.7	0.6	9.2
SrO	0.4	0.5	12.6	5.9	0.4	13
BaO	20.9	20.5	7.0	2.4	20.2	2.2
CTE	48.7	43.5	44.9	43.4	43.6	51.3
St.P.	734	750	714	674	744	728
S.P.	1008	1013	993	928	1012	972
Dur.	4.9	5.4	0.01	0.07	5	240

표 I A는 동일한 글라스 조성물을 산화물을 기준으로 하는 몰%로 나타낸 것이다.

[표 I A]

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	72.43	80.18	63.56	68.05	64.03	75.05
Al_2O_3	5.33	9.38	16.36	5.02	9.20	5.48
B_2O_3	7.52	0.00	6.48	5.28	5.04	0.00
MgO	5.16	0.00	0.00	0.39	5.12	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	20.19	8.72	7.09
SrO	8.39	0.28	9.33	0.00	3.49	8.67
BaO	0.97	9.93	4.04	0.90	4.18	3.51

【표 I A】

(계속)

	7	8	9	10	11	12
SiO_2	63.65	62.03	73.34	61.56	62.46	56.70
Al_2O_3	14.96	15.94	5.27	10.57	15.70	14.39
B_2O_3	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.23	11.05	9.90	0.33	10.76	15.59
CaO	8.63	0.42	0.00	18.83	0.81	3.72
SrO	0.27	0.34	8.20	0.00	0.26	8.42
BaO	10.35	9.97	3.09	8.54	9.82	0.95

상기 글라스의 검사 결과, 본 발명을 특징짓는 몇 가지 특성을 제공하기 위하여는 유리를 제조함에 있어서 조성 조절에 주의를 요한다는 점이 설명된다. 이처럼, 조성 1, 4 및 9는 1이 실질적인 SrO 함량을 갖고, 4가 실질적인 CaO 함

량을 갖고, 9가 B_2O_3 대신 BaO를 함유하는 것을 제외하고는 상당히 유사하다. 그 결과, 변형점의 범위는 669℃로부터 714℃까지이다.

또한, 조성의 비교는 다양한 산화물 함량이 내구성에 미치는 영향을 설명한다. 이처럼, 조성 11 및 12에 대한 비교는 대체하는 알칼리 토금속 산화물이 내구성에 커다란 영향을 미친다는 것을 지시한다. 또한, 조성 1 및 6에 대한 비교는 B_2O_3 대신에 알칼리 토금속 산화물을 함유하는 경우의 유리한 영향을 암시한다.

전술한 바와 같이, 코드 7059 글라스와 양립할 수 있는 글라스 판넬용으로 바람직한 CTE 범위는 45-50×10^{-7}/℃이다. 알루미노실리케이트 서브-패미리 A' 및 B'의 글라스는 이러한 범위의 CTE를 갖고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로, 하기 조성으로 실질적으로 이루어진다:

	A′	B′
SiO_2	50-57	55.67
Al_2O_3	16-20	6-<13
B_2O_3	0-5.5	0-7.5
MgO	2-2.75	2-6.5
CaO	1-<7	0-17.5
SrO	0.5-15	0-14.5
BaO	1-21	2-9.5

하기 표 II는 이러한 서브-패미리 내의 예시적인 조성을 설명한다. 조성 13, 14 및 15는 A' 서브-패미리를 예시한 것인 반면, 조성 16, 17 및 18은 B' 서브-패미리를 예시한다.

[표 II]

	13	14	15	16	17	18
SiO_2	56.1	52.9	53.7	65.5	56.6	66.9
Al_2O_3	17.0	18.2	18.0	8.1	11.2	6.1
B_2O_3	-	2.0	4.7	-	7.4	-
MgO	2.3	2.4	2.4	6.1	2.2	6.2
CaO	6.8	6.9	6.5	5.2	2.1	-
SrO	5	5.1	5.1	12.9	12.0	13.3
BaO	12.9	12.6	9.6	2.2	8.7	7.5
CTE	48.3	48.4	45.3	48.1	47.3	45.5
변형점	718	695	677	693	650	699
HCl	0.08	0.62	1.9	0.03	0.3	0.01
밀도	2.31	2.80	2.70	2.70	2.72	2.73

실리콘과 함께 사용하기에 적합한 글라스 판넬에 바람직한 CTE 범위는 32-40 ×10^{-7}/℃인 것으로 기재되어 있다. 알루미노실리케이트 서브-패미리 C' 및 D' 내의 글라스는 상기 범위 내의 CTE를 갖고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로, 하기조성으로 실질적으로 이루어진다:

	C′	D′
SiO_2	54-57	57-65.5
Al_2O_3	17.5-23	8-13
B_2O_3	5-15	4-13
MgO	2-2.75	2-3.5
CaO	1.5-<7	0-6.5
SrO	2-6	0-13
BaO	0.5-9.5	2-21

표 III은 이러한 서브-패미리 내의 예시적인 조성을 설명한다. C' 서브-패미리는 조성 19, 20 및 21에 의하여 예시되고, D' 서브-패미리는 조성 22, 23 및 24에 의하여 예시된다.

[표 III]

	19	20	21	22	23	24
SiO_2	56.6	55.5	56.2	64.6	65	64.3
Al_2O_3	22.4	18.4	22.9	12.9	8.2	13
B_2O_3	7.8	9.3	5.9	4.4	7.8	4.4
MgO	2.3	2.3	2.4	2.2	3.1	2.2
CaO	3.4	6.9	4.9	6.3	-	6.3
SrO	4.9	5.0	5.0	0.8	13	1.2
BaO	2.6	2.6	2.7	8.8	2.2	8.7
CTE	32.2	40	35.4	38.8	38.6	38.8
변형점	692	666	706	683	692	686
HCl	1.8	2.6	0.8	0.02	2.7	0.02
밀도	2.52	2.54	2.56	2.55	2.54	2.56

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 플랫 판넬 디스플레이용 글라스 판넬은 660℃보다 높은 변형점을 갖고, 전술한 HCl 테스트에서 1mg/㎠ 미만의 중량손실을 갖는다. 본 발명자들은 2개의 알루미노실리케이트 서브-패미리에 해당되는 조성 을 갖는 글라스들이 이러한 바람직한 자격을 충족시킨다는 것을 발견하였다. 2개의 서브-패미리 E 및 F는

산화물을 기준으로 하는 중량%로, 하기 조성으로 실질적으로 이루어진다:

	E	F
SiO_2	54-58	55-67
Al_2O_3	16-23	6-14
B_2O_3	0-6	0-7.5
MgO	2-4.5	0-7
CaO	1-12.5	0-18.5
SrO	2.5-15.5	0-15
BaO	0-14.5	1-21
MgO+CaO+SrO+BaO	15-27	18-28

표 IVE 및 IVF는 각각의 서브-패미리의 몇 가지 대표적인 예에 대한 조성 및 관련된 성질을 산화물을 기준으로 분석된 대략적인 중량%로 설명한다:

[표 IVE]

	25	26	27	28	29	30
SiO_2	55.16	56.95	56.7	57.63	58.19	54.69
Al_2O_3	18.19	16.81	22.63	19.21	19.43	17.79
B_2O_3	0.95	0	0.997	5.33	5.35	0.94
MgO	2.23	2.25	2.31	2.6	2.67	2.17
CaO	1.46	4.7	6.7	8.63	8.76	1.39
SrO	13.06	4.82	4.86	5.5	5.61	14.25
BaO	8.94	14.47	5.77	1.09	0	8.76
CTE	45.4	46.8	41.8	42	41	46.8
변형점	731	724	748	684	688	722
HCl	0.074	0.06	0.57	0.16	0.48	0.11
밀도	2.79	2.429	2.676	2.579	2.564	2.819

[표 IVF]

	31	32	33	34	35	36
SiO_2	55.7	55.53	56.9	65.49	66.93	66.85
Al_2O_3	13.6	13.3	13.03	8.14	6.1	6.23
B_2O_3	5.1	3.2	7.3	0	0	0
MgO	3	2.27	2.2	6.08	6.23	0.13
CaO	7.1	4.08	0	5.16	0	5.69
SrO	5.2	12.59	11.9	12.92	13.26	13.29
BaO	9.3	9.03	8.7	2.22	7.48	7.8
CTE	46.8	50.2	45	48.1	45.5	50.9
변형점	662	675	662	693	699	699
HCl	0.22	0.076	0.31	0.03	0.0134	0.0058
밀도	2.705	2.799	2.692	2.695	2.725	2.741

보다 바람직한 구체예는 2.5 그램/cc 미만의 밀도를 갖는 글라스 판넬을 구성한다. 이러한 요건을 충족하는 글라스들은 산화물을 기준으로 하여 분석되어 하기의 조성 범위로 실질적으로 이루어지는 알루미노실리케이트 서브-패미리 G에 해당한다.

SiO_2	54.8-57
Al_2O_3	16.8-21.8
B_2O_3	0-14
MgO	2.2-2.5
CaO	1.5-9.5
SrO	4.5-5.5
BaO	0.1-14.5
MgO+CaO+SrO+BaO	12.5-27

표 V는 대표적인 예에 대한 조성 및 관련된 성질을 산화물을 기준으로 하는 대략적인 중량%로 설명한다:

[표 V]

	37	38	39	40	41	42
SiO_2	55.9	56.08	56.95	56.14	56.6	56.72
Al_2O_3	21.73	16.98	16.81	21.1	16.92	19.04
B_2O_3	9.76	0	0	1.06	0.99	9.73
MgO	2.45	2.28	2.25	2.28	2.31	2.37
CaO	2.36	6.78	4.7	5.59	9.4	6.95
SrO	5.13	5	4.82	4.84	4.78	5.07
BaO	2.67	12.86	14.47	8.99	8.91	0.12
CTE	31.2	48.3	46.8	43.6	49.3	37.6
변형점	680	718	724	737	710	670
HCl	3.36	0.08	0.06	0.27	0.15	4.15
밀도	2.496	2.312	2.429	2.467	2.265	2.494

본 발명의 보다 예시적인 구체예는 다음과 같다:
32-40×10 $^{-7}$ /℃의 CTE를 갖는 알루미노실리케이트 글라스이고, 상기 알루미노실리케이트 서브-패미리는 하기의 조성으로 실질적으로 이루어진다:
a. 54-57% SiO_2, 17.5-23% Al_2O_3, 5-15% B_2O_3, 2-2.75% MgO, 1.5-〈7% CaO, 2-6% SrO 및 0.5-9.5% BaO,
b. 57-65.5% SiO_2, 8-13% Al_2O_3, 4-13% B_2O_3, 2-3.5% MgO, 0-6.5% CaO, 0-13% SrO 및 2-21% BaO.
45-50×10 $^{-7}$ /℃의 CTE를 갖는 알루미노실리케이트 글라스이고, 상기 알루미노실리케이트 서브-패미리는 하기의 조성으로 실질적으로 이루어진다:
a. 50-57% SiO_2, 16-20% Al_2O_3, 0-5.5% B_2O_3, 2-2.75% MgO, 1-〈7% CaO, 0.5-15% SrO 및 1-21% BaO,
b. 55-67% SiO_2, 6-〈13% Al_2O_3, 0-7.5 B_2O_3, 2-6.5% MgO, 0-17.5% CaO, 0-14.5% SrO 및 2-9.5% BaO.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않고, 640℃보다 높은 변형점, 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 20mg/㎠ 미만의 중량손실 및 31 44×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE를 나타내고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로 57 66% SiO_2, 8 14% Al_2O_3, 0 13% B_2O_3, 0 4.5% MgO, 0 9% CaO, 0.5 13% SrO 및 2 21% BaO으로 실질적으로 이루어지는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 글라스 판넬.

청구항 2.
명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않고, 660℃보다 높은 변형점, 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 1mg/㎠ 미만의 중량손실 및 31 57×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE를 갖고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로 하기와 같이 실질적으로 이루어진 조성을 갖는 글라스로 구성되는 알루미노실리케이트 서브-패미리의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬:
a. 54 58% SiO_2, 16 23% Al_2O_3, 0 6% B_2O_3, 2 4.5% MgO, 1 12.5% CaO, 2.5~15.5% SrO 및 0 14.5% BaO, 상기에서 MgO+CaO+SrO+BaO의 합은 15 27%임,
b. 55 67% SiO_2, 6 14% Al_2O_3, 0-7.5% B_2O_3, 0 7% MgO, 0 18.5% CaO, 0 15% SrO 및 0 21% BaO, 상기에서 MgO+CaO+SrO+BaO의 합은 18 28%임.

청구항 3.
명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않고, 640℃보다 높은 변형점, 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 20mg/㎠ 미만의 중량손실, 31 57×10 $^{-7}$ /℃ 범위의 CTE, 및 2.5 그램/cc 미만의 밀도를 가지며, 산화물을 기준으로 하는 중량%로, 54.8 57% SiO_2, 16.8 21.8% Al_2O_3, 0-14% B_2O_3, 2.2 25% MgO, 1.5 95% CaO, 4.5 5.5% SrO 및 0.1 14.5% BaO로 실질적으로 이루어지고, MgO+CaO+SrO+BaO의 합이 12.5 27%인 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬.

청구항 4.
명목상 알칼리 금속 산화물을 함유하지 않고, 산화물을 기준으로 하는 중량%로 49 58% SiO_2, 17.5 23% Al_2O_3, 0-14.5% B_2O_3, 0 8% MgO, 0 9% CaO, 0.4 13.5% SrO 및 0 21% BaO로 필수적으로 이루어지고, MgO+CaO+SrO+BaO의 합이 13 28중량%인 조성을 갖는 알루미노실리케이트 글라스 제조용 배치를 용해시키는 단계; 및
플로트 공정에 의하여 상기 용융물로부터 용융된 글라스의 얇은 시트를 드로잉하는 단계를 포함하며,
상기에 따라 제조된 글라스 판넬이 640℃보다 높은 변형점, 31 44×10 $^{-7}$ /℃ 의 CTE, 및 95℃에서 5중량%의 HCl 수용액에 24시간 동안 침적시킨 후 20 mg/㎠ 미만의 중량손실을 갖는 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 CTE가 32 40×10 $^{-7}$ /℃의 범위 내인 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬의 제조방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 중량손실이 5 mg/㎠ 미만인 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬의 제조방법.

청구항 7.

제4항에 있어서, 상기 중량손실이 1mg/㎠ 미만인 것을 특징으로 하는 플랫 판넬 디스플레이용 알루미노실리케이트 글라스 판넬의 제조방법.