(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C03C 3/062

(45) 공고일자 2002년04월06일
(11) 등록번호 10-0319348
(24) 등록일자 2001년12월18일

(21) 출원번호 10-1994-0017225
(22) 출원일자 1994년07월16일

(65) 공개번호 특1995-0003203
(43) 공개일자 1995년02월16일

(30) 우선권주장 08/092,474 1993년07월16일 미국(US)

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
알프레드 엘. 미첼슨
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자
윌리엄헨리덤버프2세
미합중국,14870뉴욕,페인티드포스트,이스트캣필드플레이스6

(74) 대리인
이철
염승윤

심사관 : 양인수

(54) 무결함표면을갖는유리쉬트의제조방법및이를위한무알카리금속의용해성유리

요약

본 발명은 다음 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 필수적으로 무결함이면서 폴리싱된 유리 표면과 대등한 정도의 평평도를 나타내는 표면을 갖는 유리 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

(a) 다른 조성의 배치를 형성하는 두개의 무알카리 금속 유리를 용융시키는 단계로써 제1 유리용 배치는 산용액에서 비교적 불용성이고 600℃보다 높은 변형점을 가지며, 제2 유리용 배치는 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 표현하여 다음의 조성으로 필수적으로 이루어져 있으며

SiO_2	23-40	B_2O_3	0-36	SrO 및/또는 BaO	0-5
Al_2O_3	15-43	MgO	0-7	ZnO	0-5
CaO	5-25			MgO+SrO+BaO+ZnO	0-10

제2 유리가 상기와 같은 산용액에서 적어도 1000배 이상 더 잘 용해되고, 다음의 특성을 나타내며

(1) 열팽창 선계수가 고정점(setting point)에서 부터 실온까지 상기 제1 유리의 열팽창 선계수인 약 5 x10-7/℃ 이내이고,

(2) 변형점이 600℃보다 높고 상기 제1 유리의 변형점에 비교적근접해 있고,

(3) 0-300℃의 온도범위 전체에 걸쳐서 열팽창 선계수가 20-60x10-7/℃ 사이이고,

(b) 제1 유리가 용해상태로 적층시트를 형성시키는 것과 동시에 용해된 배치들은 상기 제2 유리내에 필수적으로 완전히 넣어지도록 되며,

(c) 상기 적층 시트는 냉각시켜서 유동상태로 존재하는 각각의 유리를 고형화시킨 다음,

(d) 상기 라미네이트를 산용액과 접촉시켜 제2 유리를 제거한 후 상기 제2 유리가 제거된 상기 제1 유리의 표면이 필수적으로 무결함이되고 폴리싱된 유리 표면과 대등한 정도의 평평도를 갖도록 하는 단계.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 정밀하게 평평한 유리시트가 요구되는 곳에 사용하기 위하여 높은 변형점을 가지며 무결함 표면을 가진 유리로부터 유리시트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명을 위한 특별한 용도는 액정 디스플레이(LCD) 소자에 이용하기 위한 유리기판의 제작인데, 이는 미국 특허 제 5,116,787호에 개시되어 있으며 여기서 유리는 첫째, 투명성을 가지고 둘째, 디스플레이 공정동안 노출되어지는 화학적, 물리학적 (열적 조건 포함) 조건에 견딜수 있으며 세째, 정확하게 조절된치수의 적층 시트를 적절한 비용으로 제작할 수 있기 때문에 기판으로서 선택되어졌다.

본질적으로 어드레스된 액정 디스플레이는 상대적으로 낮은 온도, 즉 ≤350℃에서 제작된다. 따라서 나트륨 이온의 이동을 방지하기 위한 실리카 배리어층을 가진 소다 라임 실리케이트 유리 시트가 기판으로서 광범위하게 사용되어져 왔다. 본질적으로 어드레스된 액정디스플레이의 고성능 버젼인 " 슈퍼 트위스트 네마틱(super twisted nematic)" 은 정밀한 평평도를 요구하는데 이는 이러한 디스플레이에 사용되는 소다 라임 실리케이트 유리들이 폴리싱되어야 하며 또는 다운드로우 융해(downdraw fusion)에 의해 만들어져야 한다는 것을 의미하며, 이것은 미국 특허 제 3,338,696호와 제 3,682,609호에 개시되어 있다.

다결정 실리콘(Poly-Si)으로부터 형성된 소자는 비결정질 실리콘(a-Si)과 함께 사용된 소자보다 실질적으로 더 높은 온도에서 제작되어지기 때문에 소다 라임 실리케이트 유리와 Corning Code 7059 유리(변형정 593℃)보다 높은 변형점을 가진 유리 조성이 공정이 이루어지는동안 상기 시트의 열적 변형을 방지하고, 약 600℃이상의 공정온도에서도 치수변화를 최소화하여 자극 증가를 방지하는데 필요하다. 600℃를 초과하는 변형점을 가진 유리를 비교적 저온 a-Si 소자의 제작에사용할 때에는 세심한 어닐링의 필요성을 무시할 수 있다. 게다가유리 표면으로부터 알카리 금속의 이동에 의한 박막 트랜지스터의 오염은 기판위에 베리어층을 제공하기 위한 코팅의 사용에 다른 결과로 알려져 있다. 따라서, 최근 유리 조성 연구는 무알카리 금속 유리의 사용과 600℃ 이상, 더 좋게는 625℃ 이상, 최적으로는 650℃ 이상이 변형점 및 다운드로우 융해(downdraw fusion)에 의해 형성되어진 정밀도에 대해 행해졌다. 이런 특징을 만족시키는 유리는 필수적으로 무알카리 금속산화물이고, 바람직하게는 붕소산화물을 함유하는알카리 토금속 알루미노실리케이

트 시스템에서 개발되었다.

참고자료는 미국 특허 제4,824,808호, 제5,116,787호, 제5,116,788호, 제5,116,789호, 본 출원인이 1993년. 1. 23.자로 출원한 미국 특허출원 제 08/8,560호인데, 이들은 필수적으로 무알카리 금속산화물이고 64-70몰% SiO_2, 9.5-12몰% Al_2O_3, 5-10몰% B_2O_3, 0-5몰% TiO_2, 0-5몰% Ta_2O_5, 0-5몰% MgO, 3-13몰% CaO, 0-5.5몰% SrO, 2-5.5몰% BaO, 10-20몰% MgO+Cao+SrO+BaO로 필수적으로 구성된 유리조성이 언급되어 있다. 상기 유리는 650℃ 이상의 변형점과 34-46 × 10 -7/℃ 의 열팽창 선계수(0-300℃) 및 95℃의 HCI에서 24시간 후 2mg/㎠ 보다 적은 무게손실을 나타내었다.

1993년 5월 17일에 출원되어 본 출원인에게 양도된 미국 특허출원 제 08/61,459호에는 필수적으로 무알카리 금속산화물이고, 65-76몰% SiO_2, 7-11몰% Al_2O_3, 12-19몰% BaO, 0-5몰% B_2O_3, 0-5몰% MgO, 0-10몰% CaO, 0-10몰% SrO, 0-15몰% MgO+CaO+SrO, 0-2.5몰% ZrO_2, 0-3몰%TiO_2, 0-3몰% Ta_2O_5, 0.5-5몰% ZrO_2+TiO_2+Ta_2O_5로 필수적으로 구성된 유리조성이 언급되어 있다. 상기 유리는 660℃ 이상의 변형점과 45 - 55 × 10-7/℃ 사이의 열팽창 선계수(0-300℃) 및 95℃의 5% HCI에서 24시간 후 0.5 mg/㎠ 보다 적은 무게손실을 나타내었다.

비록 다운드로우 융해 파이프를 사용해서 형성된 유리시트가 드로운(drawn)처럼 표면을 폴리싱할 필요가 없다해도 이어지는 취급과 운반과정에서 시트의 표면을 손상시킬 수 있다. 그러나 침적되는동안에 유리 시트들 사이에 층시이트 및 기타 다른 물질들을 형성시키는 방법은 비용의 추가와 함께 공정 전체에 걸쳐 별도의 공정을 필요로하고 인터리빙(interleaving)과 시트의 워드드로운(withdrawn)시 세심한 주의를 요구하게 된다.

본 발명의 주요한 목적은 매우 정밀한 평평도가 필요한 곳에 사용하기 위해 설계된 고 변형점의 조성물로부터 제조된 유리시트의 표면손실 방지를 확실히 하기 위한 방법을 개발하는 것인데, 상기 방법은 공정의 흐름에서 별도의 단계를 필요로하지 않는다. 본 발명은 LCD소자 성형에 사용되어지는 시트의 제작에 사용하기 위해서 특별히 설계되었다. 본 발명의 방법을 가장 넓게 표현하면 성형공정 동안 용해성 유리의 박층으로 내구성 유리의 시트를 압축 클래딩(cladding)하는 방법이다. 그 다음, 상기 라미네이트를 잘라서 보관하거나, 처리하여 상기 용해성 유리층에 의해 표면손실이 흡수되도록 한다. 상기용해성 유리는 성형시 내구성 유리의 표면을 보호하여 폴리싱(polishing)과 그라인딩(grinding)의 필요성 없이 상기 내구성 유리위에 폴리싱된 표면을 부여한다. 상기 시트가 사용되어질 때, 상기용해성유리층은 화학적으로 제거되어 무결함 표면을 남긴다.

상기에서 살펴보았듯이, LCD 소자용 기판성형에 사용되어지기 위한유리시트의 제조에는 표면 폴리싱이 필요없기 때문에 다운드로우 융해(downdraw fusion) 파이프의 사용을 바람직하게도 포함한다. 그리고 상기 방법은 여전히 가장 적절한 것이다. 그럼에도 불구하고 본발명에서는 다른 시트성형공정, 예를 들어 업 드로우(updraw)와 슬롯드로우(slot draw) 공정을 적용할 수 있다. 그러한 다른 시트 성형공정은 부정확한 평평도와 표면의 결함을 초래할 수는 있지만, 용해성 유리로 코팅한 후 적층시트가 평평해지고 상승된 온도에서 상기 표면결함이 제거될 수 있다.

미국 특허 제4,102,664호(Dumbaugh, Jr.)는 그라인디와 폴리싱에의해 생상된 것과 평평도에 있어서 거의 대등한 정도의 무결함 표면을 가진 유리 제품의 제조에 대해 광범위하게 기재되어 있다.

미국 특허 제4,880,453호는 기본 공정의 변형에 대해 설명하고 미국 특허제5,100,452호는 그것을 좀 더 변형시킨 것에 대해 설명하고있다.

상기에서 강조되었듯이 알카리 금속의 존재는 LCD 소자의 작동에해로우므로 삼가해야 한다. 뿐만 아니라, 실리콘 박막 트렌지스터가 사용되기 때문에 유리기판의 열팽창 선계수는 실리콘의 열팽창 선계수(35 × 10-7/℃)와 크게 다르지 않아야 한다. 다라서 유리기판의 열팽창 선계수(0-300℃)는 대략 35-60 × 10-7/℃의 영역이 적절하다. 기판유리상의 무결함 표면과 용해성 유리의 빠른 용해를 보증하기 위하여 후자는 기판보다 용제에서 적어도 1000배는 더 잘 용해될것이다.

그러므로 본 발명의 목적은 변형점이 600℃보다 높고, 더욱 좋게는 625℃보다 높고 0-300℃의 영역의 온도에서 약 35-60 × 10-7/℃의 열팽창 선계수를 갖는 내구성 유리로 사용하기 적당한 무알카리 금속의 용해성유리 조성물류를 개발하는 것이었다. 따라서 두개 유리의 열팽창 선계수는 5 × 10-7/℃ 이내일 것이고 가장 바람직하게는 더욱 연화된 유리의 고정점(setting point)에서 부터 실온까지에서 약 2×10-7/℃ 이내일 것이며 두 유리의 변형점은 서로 비교적 근접한다. 즉 서로의 차이가 약 20℃사이가 좋고, 더 좋게는 10℃ 사이, 가장 좋게는 5℃사이이다. (여기서 정의된 바와 같이, 상기 " 더욱 연화된" 유리는 더 낮은 연화점을 갖는다.)

변형점이 600℃를 초과하고, 바람직 하게는 625℃를 초과하며, 열팽창 선계수(0-300℃)가 20 - 60 × 10-7/℃ 사이이며 및 산용액에서 높은 용해도를 가진 무알카리 금속 용해성 유리는 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 표현하여 다음의 조성으로 필수적으로 이루어진 조성물로부터 제조될 수 있다.

SiO_2 23-40	B_2O_3 0-36	SrO 및/또는 BaO 0-5	
Al_2O_3 15-43	MgO 0-7	ZnO 0-5	
CaO 5-25		MgO+SrO+BaO+ZnO 0-10	

상기 몇몇 조성성분의 조성비율을 관찰하는 것이 바람직한 특성을 가진 안정된 유리를 위해 절대적으로 필요하다. 예를 들어 SiO2의농도가 40%를 초과하면 상기 유리는 산용액에서 필요로 하는 용해도를상실한다. 실리카 함유가 23% 미만인 경우는 상기 유리의 불투명화 가능성 및/또는 열팽창 선계수가 너무 높아지는 현상이 일어난다. Al2O3가 상기에 기재된 범위밖일 경우에는 상기 유리는 매우 불투명화될 수 있다. CaO의 첨가는 불투명화에 대해 상기 유리에 안정성을 주고 그의 물성을 조정한다. B2O3의 농도가 36%보다 큰 경우 유리의 변형점은 600℃이하로 떨어진다. 소량의 BaO, MgO, SrO, ZnO는 물성 조성을 위해 포함시킨다.

비록 양이온 %의 범위를 중량%의 정확한 범위로 전환하는 것이 불가능할지라도 그 값들, 즉 본 발명 용해성 유리의 기본 유리 조성물을 중량%의 항목으로 표현한 근사치를 하기에 기재하였다.

SiO_2 27-47	B_2O_3 0-25	SrO 및/또는 BaO 0-10	
Al_2O_3 17-41	MgO 0-4	ZnO 0-7	
CaO 7-25		MgO+SrO+BaO+ZnO 0-15	

상기 특허 제 4,102,664호에서 설명된 것과 마찬가지로 필수적으로 무결함의 표면을 갖고 폴리싱된 표면면과 대등한 평평도를 가진 유리시트는 하기에 기술된 단계로 제조될 수 있다.

(a) 다른 조성의 배치를 형성하는 두개의 무알카리 금속 유리를 용해시키되, 제1 유리 배치는 산용액에서 비교적 잘 용해되지 않는 600℃보다 높은 변형점을 갖고, 제2 유리 배치는 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 표현할때 다음과 같으며,

SiO_2 23-40	B_2O_3 0-36	SrO 및/또는 BaO 0-5
Al_2O_3 15-43	MgO 0-7	ZnO 0-5
CaO 5-25		MgO+SrO+BaO+ZnO 0-10

제2 유리배치는 상기와 같은 산용액에서 적어도 1000배 이상 잘용해되며,

(1) 열팽창 선계수가 고정점(setting point)에서 부터 실온가지 상기 제1의 유리 열팽창 선계수인 약 5 × 10-7/℃ 이내이고,

(2) 변형점이 600℃보다 높고 상기 제1 유리의 변형점에 비교적근접해 있고,

(3) 0-300℃의 온도범위 전체에 걸쳐서 열팽창 선계수가 20-60×10-7/℃ 사이인 특성을 나타내며,

(b) 상기 용해된 배치들은 제1 유리기 용해 상태로 적층시트를 형성시키는 것과 동시에 상기 제2 유리내에 필수적으로 완전히 넣어지도록 되며,

(c) 레미네(laminae)는 용융물이 유동형태로 무결함인 경계면(interface)을 제공하는 온도에서 함께 융합되며,

(d) 상기 적층 시트는 유동형태로 존재하는 각 유리를 고형화시키기 위해 냉각시키며,

(e) 상기 적층물은 산용애과 접촉시켜 상기 제2 유리를 제거시키고 제2 유리가 제거된 상기 제1 유리의 표면이 필수적으로 무결함이 되고폴리싱된 유리 표면과 같은 정도의 평평도를 얻게 된다.

상기 내구성 유리가 용해성 유리에 완전히 덮히는 것이 바람직할것이나 시트의 몇몇 작은 부분, 이들의 대부분이 모서리인데 이는 완전히 덮이지 않을 수도 있다. 따라서 " 필수적으로 완전히 덮인다" 라는 상기 표현은 이러한 가능성을 나타내기 위해 쓰여졌다.

알수 있는 바와 같이, 산용액에서의 용해성 유리의 용해는 상기 적층시트가 그것의 목적에 도달한 후에 실행될 것이다. 따라서 상기라미네이트에서 잘려진 시트는 쌓여서 소자에 그것을 사용하기 바로 전에 용해성유리를 제거하는 LCD 디스플레이 소자의 제조업자에게 이송될수 있다.

두 유리들의 액화 값들은 선택될 성형 공정동안 불투명화가 일어나는 것을 막기 위하여 적층이 이루어지는 온도이하가 적절할 것이다.

마지막으로, 통상적 실험에 따라, 쌓기 적층 시트는 어떤 해로운변형을 피하기 위하여 서서히 어닐(anneal)시켜야 하는데 비록 냉각된 적층이 재가열 직후 어닐될 수 있다 할지라도 냉각단계 동안이 가장적절하다. 상기에서 설명된 바와 같이, 본 발명 유리들의 변형점은 충분히 높기 대문에 a-Si 소자의 성형에서는 어닐링이 요구되지 않는다.

비록 유기산을 포함한 다른 용제도 사용 가능하지만 경제성을 고려하여 HCl, H2SO4, HNO3 및 H3PO4같은 무기산의 수성 용액이 적절하다. 상기 용해유리는 내구성 유리보다 용액에서 적어도 1000배 정도 더 잘 녹아야 한다.

변형점이 600℃보다 높고, 더욱 좋게는 625℃보다 높고, 35-60×10-7/℃의 열팽창 선계수(0-300℃)를 갖는 LCD 소자용 기판을 제조하는 것에 관한 상기 특허 및 특허출원의 유리 조성물이 일반적으로 산용액에 대해 뛰어난 내구성이 있지만, 보다 바람직한 유리조성 성분의 범위는 산화물을 기준으로하여 양이온 %로 표현하여 하기와 같이 구성된다.

SiO_2 50-65	B_2O_3 0-20	BaO 0-10
Al_2O_3 10-20	CaO 0-15	MgO+CaO+SrO+BaO 0-25
MgO 0-10	SrO 0-25	

이들을 중량%로 대략 표시하면 하기와 같다.다음의 표 1은 본 발명에서 작동가능하며 무기 산 희석수 용액에서용해될 수 있는 유리의 조성물 그룹을 산화물을 기준으로 하여 기초한양이온 %로 표현한 것이다. 실질적으로 배치 성분은 함께 용해할때

SiO_2 53-60	B_2O_3 4-9	BaO 0-25
Al_2O_3 11-17	CaO 0-25	MgO+CaO+SrO+BaO 0-45
MgO 0-7.5	SrO 0-40	

적절한 비율의 바람직한 산화물로 전환되는 산화물 또는 기타 다른 성분을 포함할 수 있다. 일례로는 H3BO3는 B2O3의 출처를 CaCO3는CaO의 출처를 제공할 수 있다.

상기 배치성분를 합성시키고 안정된 균질의 용해를 조성하기 위하여 함께 섞고 백금도가니로 이동시킨다. 덮개는 약 1600℃에서 운전되는 용광로에 넣어지는 도가니 위에 놓는다. 약 4시간 지체후, 용융물을 약 6” × 6” × 0.5”(15.25 × 15.25 × 1.25 cm)의 치수를 갖는 유리 슬랩을 만들기 위하여 스틸 주조에 붓고 즉시 슬랩을 어닐러(annealer)에 옮긴다.

또한, 표 I은 상기 유리 기술분야의 통상적 기술에 따라 측정된 변형점(℃)과 0-300℃에서의 열팽창 신계수(×10-7/℃)의 결과를 보고한다. 또한 표 I은 상기 95℃에서 작동하는 중량 5%의 HCl의 수성용액에 교반하면서 4시간 동안 침지시킨 후에 유리에 의해 나타나는무게손실(Loss)을 %로 표시하였다.

표 IA는 상기와 같은 유리 조성의 그룹을 산화물을 기준으로 하여중량부로 기재하였는데, 각 성분의 합이 거의 100에 가깝기 때문에 모든 실질적 목적을 위하여 표IA에 기재된 각 값들은 중량%로 간주될 수 있다.

상기 설명이 실험실적 용해 및 성형 공정을 나타낸 것이지만 본 발명의 유리는 대단위의 상업적 유리 성형 및 용해장치와 공정을 작용하여 요융및 성형시킬 수 있다. 다만, 상기 배치의 성분을 함께 섞고 균질의 용액을 만들기에 충분히 높은 온도에서 적절한 시간동안 용해이고, 그 후 유리제품으로 성형하는 것이 필요하다.

표 I

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	39.1	39.1	34.1	34.1	29.1	29.1
Al_2O_3	27.3	27.3	32.3	37.3	22.3	37.3
B_2O_3	25.0	25.0	20.0	15.0	35.0	15.0
MgO	---	2.0	---	---	---	2.0
CaO	8.6	6.6	13.6	13.6	13.6	16.6
변형점 온도	657	660	692	714	619	705
열팽창선계수	35.1	34.1	42.2	43.3	47.7	48.3
무게손실	7.4	5.9	37	25	57.8	37

표 I (계속)

	7	8	9	10	11
SiO_2	29.1	29.1	24.1	29.1	34.1
Al_2O_3	37.3	37.3	42.3	42.3	17.3
B_2O_3	15.0	20.0	5.0	---	35.0
MgO	---	2.0	5.0	5.0	---
CaO	16.6	9.6	23.6	23.6	13.6
ZnO	2.0	2.0	---	---	---
변형점 온도	695	675	716	749	608
열팽창선계수	48.5	41.5	58.9	54.8	47.0
무게손실	39	18	59	58	44.2

표 IA

	1	2	3	4	5	6
SiO_2	46.1	46.4	28.6	39.1	35.9	33.7
Al_2O_3	27.3	27.5	42.5	31.3	23.3	36.3
B_2O_3	17.1	17.2	13.7	9.91	25.0	10.1
MgO	---	1.59	---	---	---	1.55
CaO	9.46	7.30	15.0	14.5	15.7	17.9

	7	8	9	10	11
SiO_2	33.2	34.1	27.2	32.1	41.7
Al_2O_3	36.1	37.0	40.5	39.5	17.9
B_2O_3	9.9	13.6	3.27	---	24.8
MgO	---	1.57	3.78	3.7	---
CaO	17.7	10.5	24.8	24.3	15.5
ZnO	3.09	3.17	---	---	---

표 II는 본 발명에서 이용가능한 무기산 희석수용액에 비교적 불용성인 유리 조성물의 그룹을 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 나타낸 것이다. 상기 표 I에 나타난 유리 조성물의 방법과 마찬가지로, 실질적인 배치성분에는 함께 용해시킬 때 적당한 비율로 바람직한 산화물로 피복되는 산화물 또는 다른 화합물도 포함될 수 있다.

상기 배치 성분은 합성되고 균질적 용액을 얻는 것을 촉진하기 위해 함께 섞고 백금도가니로 이동시킨다. 그 위에 덮개를 놓은 후에 도가니는 약 1600℃에서 운전되는 용광로로 이동시키고 약 16시간동안 용광로 안에서 지체한 후 그 용융물은 약 6”×6”×0.5”(15.25 ×15.25 ×1.25 cm)의 치수를 갖는 유리 슬랩으로 만들기 위하여 스틸 주조에 붓고 즉시 슬랩을 어닐러(annealer)에 옮긴다.

또한 표 II는 유리 기술분야에서 통상적인 기술에 따라 측정된 변혈정(℃)과 0-300℃에서의 열팽창 선계수($\times 10^{-7}$/℃)의 결과를 보고한다. 또한 표 I은 상기 95℃에서 작동하는 5% 중량의 HCl의 수용액내에 교반하면서 4시간 동안 침전시킨 후의 무게손실(LOSS)을 mg/㎠로기재하였다.

표IIA는 상기와 같은 유리 조성의 그룹을 산화물 기준으로 하여 중량부로 기재한 것이며, 각 성분의 합이 거의 100에 가깝기 때문에 모든 실질적 목적을 위하여 표IIA에 기재된 각 값들은 중량%로 간주될수 있다.

한편, 표 I에 보고된 유리와 마찬가지로 상기 설명이 실험실적 용해 및 성형 공정을 나타낸 것이긴 하지만 상기 유리의 조성은 대단위의 상업적 유리 용해 및 성형장치와 공정을 적용하여 용융 및 성형시킬 수있다.

표 II

	12	13	14	15
SiO_2	55.3	54.5	57.6	63.9
Al_2O_3	18.8	18.5	17.3	14.8
B_2O_3	13.9	8.0	8.13	----
MgO	3.05	8.0	----	----
CaO	4.29	8.0	12.0	----
SrO	1.05	----	----	21.3
BaO	3.59	3.0	4.94	----
변형점 온도	676	675	671	718
열팽창선계수	38.6	43.5	48.8	58.4
무게손실	0.9	0.25	0.11	0.03

표 IIA

SiO_2	57.3	57.2	56.8	56.4
Al_2O_3	16.5	16.5	14.6	11.1
B_2O_3	8.35	4.86	4.43	----
MgO	2.12	5.63	----	----
CaO	4.15	7.83	11.0	----
SrO	1.88	----	<0.3*	32.4
BaO	9.5	8.03	12.4	----
As_2O_3**	0.8	----	0.75	----

* SrO는 BaO 배치 원료의 불순물로써 존재한다.

** As_2O_3 는 청징제로서 존재한다.

중량%에 기초한 표 II에 나타난 상기 유리의 용해도 손실은 0.01 - 0.3% 정도가 된다. 그럼에도 불구하고, 희석산의 배치에서 이들의 지체시간이 표 I의 유리보다 6배가 길다는 것을 인지해야 한다.

비록 본 발명의 요점이 내구성 유리 시트를 용해성유리로 필수적으로 모두 봉합하는 것이 고려되었을 지라도 내구성 유리와 용해성유리의 흐름을 내구성 유리의 단 한면만이 덮이는 방법으로 바꿀 수 있다. 예를 들어, 매우 평평한 유리시트는 비교적 유동 형태로 상기 용해성 유리가 내구성 유리의 아래에 놓이고 상기 적층은 냉각을 위해 평평한 표면위에 놓여 평평한 형상을 나타내도록 유리의 흐름을 바꿀 수 있다. 상기 용해성 유리는 무결함 표면을 형성시킬 수 있다. 상기 내구성 유리의 상부 표면은 결함이 없도록 단지 대기 중에 노출되어야 한다. 두 유리의 열팽창은 뒤틀림 또는 다른 변형을 피하기 위하여 거의 정확하게 진행되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 단계로 이루진 것을 특징으로 하는 필수적으로 무결함이면서 폴리싱된 유리 표면과 대등한 정도의 평평도를 나타내는 표면을 갖는 유리 시트의 제조방법.

(a) 다른 조성의 배치를 형성하는 두개의 무알카리 금속 유리를 용융시키는 단계로써 제1 유리용 배치는 산용액에서 비교적 불용성이고 600℃보다 높은 변형점을 가지며, 제2 유리용 배치는 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 표현하여 다음의 조성을 포함하며,

SiO_2 23 - 40

Al_2O_3 15 - 43

CaO 5 - 25

제2 유리가 상기와 같은 산용액에서 적어도 1000배 이상 더 잘 용해되고, 다음의 특성을 나타내며,

(1) 열팽창 선계수가 고정점(setting point)에서 부터 실온까지 상기 제1 유리의 열팽창 선계수인 약 5×10^{-7} /℃ 이내이고,

(2) 변형점이 600℃보다 높고 상기 제1 유리의 변형점에 비교적 근접해 있고,

(3) 0 - 300℃의 온도범위 전체에 걸쳐서 일팽창 선계수가 20 - 60 $\times 10^{-7}$ /℃ 사이이고,

(b) 제1 유리가 용해상태로 적층시트를 형성시키는 것과 동시에 용해된 배치들은 상기 제2 유리내에 필수적으로 완전히 넣어지도록 되며,

(c) 상기 적층 시트는 냉각시켜서 유동상태로 존재하는 각각의 유리를 고형화시킨 다음,

(d) 상기 라미네이트를 산용액과 접촉시켜 제2 유리를 제거한 후 상기 제2 유리가 제거된 상기 제1 유리의 표면이 필수적으로 무결함이 되고 폴리싱된 유기 표면과 대등만 정도의 평평도를 갖도록 하는 단계.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 제2 유리용 배치는 산화물 기준으로하여 양이온%로 표현하여 다음 조성으로 이루어진 군으로부터 적어도 한 성분을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조방법.

B_2O_3 36 이하

SrO 및/또는 BaO 5 이하

MgO 7 이하

ZnO 5 이하

MgO +Sr0 + BaO + ZnO 10이하

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산 용액은 무기산인 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 유리는 0-300℃ 온도 범위전체에 있어서 열팽창 선계수가 35-60 x10^{-7}/℃ 인것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 유리는 산화물을 기준으로 하여 양이온 %로 표현되어 다음 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조방법.

SiO_2 50-65

Al_2O_3 10-20

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 제1 유리는 산화물을 기준으로하여 양이온%로 표현되어 다음 조성으로 이루어진 군으로부터 적어도 한 성분을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조방법.

B_2O_3 20 이하

BaO 10 이하

CaO 15 이하

MgO 10 이하

Sr0 25 이하

MgO + CaO + SrO + BaO 25 이하

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 유리의 변형점과 제2 유리의 변형점이 모두 625℃보다 높은 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조 방법.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 유리의 변형점이 상기 제1 유리 변형점의 약 20℃ 이내인 것을 특징으로 하는 유리 시트의 제조 방법.