



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월12일
(11) 등록번호 10-1808346
(24) 등록일자 2017년12월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/087 (2006.01) C03B 17/00 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/095 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-0102009
(22) 출원일자 2011년10월06일
심사청구일자 2016년05월11일
- (65) 공개번호 10-2012-0035903
(43) 공개일자 2012년04월16일
- (30) 우선권주장
61/390,406 2010년10월06일 미국(US)
61/497,295 2011년06월15일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP10029834 A
US05811361 A
US05851939 A
KR1020020086943 A
- (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
엘리슨, 아담 제이.
미국, 뉴욕 14870, 페인티트 포스트, 바 레인 57
키젠스키, 티모시 제이.
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 스티지 힐 로드 361
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

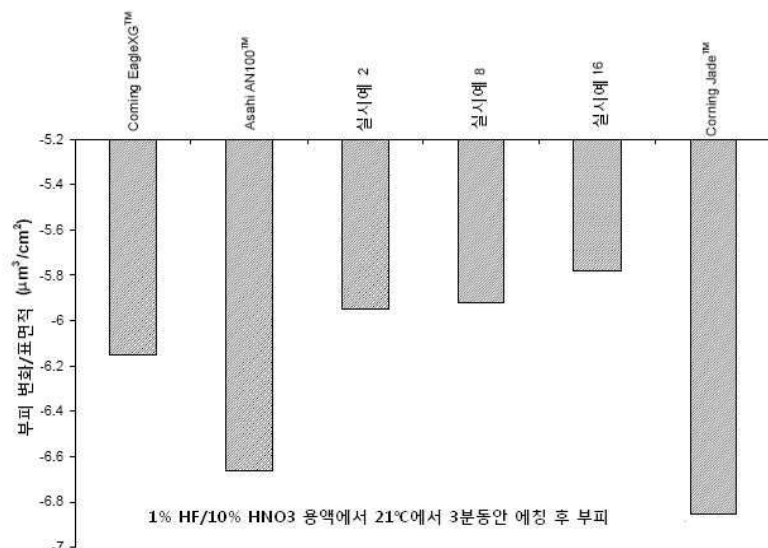
심사관 : 강대출

(54) 발명의 명칭 높은 열 및 화학적 안정성을 갖는 무알칼리 유리, 이로부터 제조된 시트, 및 유리의 제조 방법

(57) 요약

본원에는 플랫 패널 디스플레이 장치, 예를 들면, 활성 매트릭스 액정 디스플레이(AMLCD)에서 기관으로서 사용하기 위해서 소망의 물리적 및 화학적 특성을 갖는 무알칼리, 브로모알루미늄 실리케이트 유리가 기재되어 있다. 임의의 형태에 따라서, 상기 유리는 온도의 함수로서 양호한 치수안정성을 갖는다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

하기의 조성을 포함하고:

$$67 \leq \text{SiO}_2 \leq 70$$

$$11 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 13.5$$

$$3 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 6$$

$$3.5 \leq \text{MgO} \leq 7$$

$$4 \leq \text{CaO} \leq 7$$

$$1 \leq \text{SrO} \leq 4$$

$$0.5 \leq \text{BaO} \leq 3$$

$$0.02 \leq \text{SnO}_2 \leq 0.3$$

$$0 \leq \text{CeO}_2 \leq 0.3$$

$$0.00 \leq \text{As}_2\text{O}_3 \leq 0.5$$

$$0.00 \leq \text{Sb}_2\text{O}_3 \leq 0.5$$

$$0.01 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.08$$

$$\text{F}+\text{Cl}+\text{Br} \leq 0.4$$

여기서, 모든 산화물은 몰%이며,

$$1.05 \leq (\text{MgO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.25$$

$$0.7 \leq (\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.9$$

$$0.3 \leq \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) \leq 0.6\text{이고},$$

Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO 및 BaO 은 대표적인 산화물 성분의 몰%를 나타내는 유리.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, As_2O_3 , Sb_2O_3 또는 이들의 조합을 0.05중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 5

청구항 1에 있어서, F , Cl , Br 또는 이들의 조합을 0.02중량% 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 6

청구항 1에 있어서, Fe_2O_3 로 나타낸 철 250-800 ppm을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 알칼리 산화물을 1000 ppm 미만으로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 8

청구항 1에 있어서, ZrO_2 를 500 ppm 이하로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 베타-OH는 0.55 미만인 것을 특징으로 하는 유리.

청구항 10

다운-드로우 방법을 사용하여 제조된 청구항 1에 따른 유리의 시트.

청구항 11

청구항 10항에 있어서, 상기 다운 드로우 방법은 퓨전(fusion) 방법인 것을 특징으로 하는 시트.

청구항 12

1 파운드 당 0.2개 이하의 결함인 기상 혼입물 수준을 갖는 20개의 연속적인 Gen 4 시트가 다운 드로우 방법을 이용하여 제조되도록 유리를 제조하기 위해서 사용되는 배치 물질의 산화 상태를 니트레이트 첨가를 통해 조작하는, 청구항 1에 따른 유리의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 10월 6일에 출원된 미국 가출원번호 No. 61/390,406 및 2011 년 7월 15일에 출원된 미국 가출원번호 No. 61/497,295의 35 U.S.C § 119하에서 우선권의 혜택을 주장하고, 본 내용은 참조로 포함되어 있다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이, 예를 들면 활성 매트릭스 액정 디스플레이 장치(AMLCD)의 제조는 매우 복잡하고, 기관 유리의 특성은 매우 중요하다. 무엇보다도, AMLCD 장치의 제조에 사용된 유리 기관은 물리적 차원을 엄격히 조절할 필요가 있다. 다운드로우 시트 드로잉 방법 및, 특히 U.S. Patents Nos. 3,338,696 및 3,682,609, 둘다 Dockerty 에 기재된 퓨전 방법은 랩핑(lapping) 및 연마 등과 같은 고가의 형성후 마감 조작의 필요없이 기관으로서 사용될 수 있는 유리 시트를 제조할 수 있다. 불운하게도, 퓨전 방법은 유리 특성에 다소 엄격한 제한이 있고, 이는 비교적 높은 액체 점성을 필요로 한다.

[0003] 액정 디스플레이 분야에서, 다결정성 실리콘에 기초한 박막 트랜지스터(TFT)는 더욱 효과적으로 전자를 수송하는 능력 때문에 바람직하다. 다결정계 실리콘 트랜지스터(p-Si)는 비정질 실리콘계 트랜지스터(a-Si)보다 높은 이동성을 갖는 것을 특징으로 한다. 이것에 의해서 소형 및 고속 트랜지스터를 제조한다. p-Si 디스플레이는 최신 휴대 장치의 중심에 있다. 다결정성 박막 트랜지스터 어레이는 매우 낮은 전력을 소비하고, 매우 미세한 피처가 가능하고(소형 디스플레이에서 중요), 높은 명도를 제공한다.

[0004] 다결정 실리콘 TFT를 제조하기 위해서 사용된 방법은 항상 실리콘을 결정화하기 위한 매우 높은 온도에서의 열 사이클을 포함한다. 일부 방법에서, 온도만을 사용해서 결정을 생성하고, 이러한 방법에서 피크온도가 매우 높고, a-Si 트랜지스트의 제조에서 사용되는 350℃의 피크 온도에 비해서 650℃보다 높다. 이들 온도에서, 대부분의 AMLCD 유리 기관은 캄팩션으로 공지된 방법을 실시하고 하부로부터 지지되지 않으면 지나치게 변형될 것이다. 열안정성 또는 치수 변화라고 하는 캄팩션은 유리의 가상 온도에서의 변화 때문에 유리 기관에서 비가역적 치수 변화(수축 또는 팽창이 있다)가 있다. 캄팩션의 크기는 유리 제조 방법 및 유리의 점탄성 특성에 의존한다. 유리로부터 시트 제품을 제조하기 위한 플로팅 방법에서, 유리 시트는 용융물로부터 비교적 서서히 냉각되고, 따라서 비교적 낮은 온도 구조에서 유리로 응결된다. 반면, 퓨전 방법은 용융물로부터 유리 시트의 매

우 빠른 쿨링을 일으키고, 비교적 높은 온도 구조에서 응결된다. 따라서, 플로팅 방법에 의해서 제조된 유리는 퓨전 방법에 의해서 제조된 유리에 비해서 컴팩션이 낮다. 유리 제품에서, 컴팩션은 궁극적으로 칼라필터를 장착한 불량한 레지스트리를 생성할 수 있고, 충분히 크다면 장치성능에 악영향을 줄 수 있다. 따라서, 다운드로우 방법에 의해서 제조된 유리 기관에서 컴팩션의 수준을 최소화하는 것이 바람직하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 시판 유리 제품, Jade™(Corning Incorporated, Corning NY)을 개발했다. 종래의 비정질 실리콘 기관 유리에 비해서 매우 높은 어닐링점을 갖고, 따라서 종래의 비정질 실리콘 기관의 변형점을 초과해서 재가열해도 낮은 컴팩션을 나타낸다.

[0005] 종래의 p-Si 방법의 매우 높은 온도 단계를 피하기 위해서 레이저 재결정을 개발했다. 상기 방법에서, 기관을 가열하여 온도를 상승시키지만, 레이저를 사용하여 매우 국부적인 가열을 통해서 결정화를 돕는다. 이것은 짧은 시간동안 낮은 절대온도에서 처리함으로써 비용을 절감하고 쓰로우풋을 증가시킨다. 레이저 재결정화가 사용되어 낮은 전력소비, 고해상도 및 고명도를 갖는 최신 p-Si 디스플레이를 제조할 수 있다. 이는 수요가 적은 적용에 대해서 사용될 수 있는 저온 p-Si 방법이다. 이들 중에서, 피크온도에서 유지시간은 고해상도 p-Si 디스플레이에 대해서 훨씬 짧고, 또는 피크온도는 긴유지시간, 또는 결정 및 성장을 향상시키기 위해서 실리콘에 첨가된 핵제에 따라서 훨씬 저하된다. 더 낮은 피크 프로세스 온도 및 시간에도, 일반적인 퓨전 방법을 통해서 제조된 Si 기관은 지나친 컴팩션을 나타낸다. 드로우 속도가 저하되어 가상온도를 저하시키므로 컴팩션 성능을 향상시키지만, 이것은 쓰로우풋을 상당히 저감시키므로 실질적으로 p-Si 기관의 제조 비용을 증가시킨다.

[0006] Jade™의 매우 높은 어닐링점은 필요로 되는 것보다 훨씬 높아서 이들 적용에 대해서 허용가능한 컴팩션을 생성한다. 또한, Jade™의 점탄성은 높은 제조 비용을 일으키므로, 이들 적용에서 사용하는 데에 매우 고가일 수 있다. 방법 조절에 의해서 제조비용을 감소시키는 경우에도, Jade™은 종래의 비정질 실리콘 기관(2.63 g/cc vs. 2.38-2.55 g/cc)에 비해서 매우 고밀도를 갖고, 종래의 a-Si 기관에 비해서 매우 다른 산내구성을 갖는다. 따라서, 높은 밀도를 보상하기 위해서 화학적으로 얇은 Jade™을 요구하는 AMLCD 패널 제조업자는 a-Si 기관에 대해서 설계된 종래의 화학적 박막화 방법에서 그 요구를 충족시킬 수 없었다. 이것은 패널 제조 비용을 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 주류 a-Si 기관 제품에 필적하는 밀도 및 산내구성을 갖고, Si 기관(~720℃) 및 Jade™(~785℃) 사이의 어닐링점을 갖는 퓨전 상용성 유리가 요구된다.

과제의 해결 수단

[0008] 개시된 물질, 화합물, 조성물, 제품, 장치 및 방법의 목적에 따라서, 본원에는 플랫 패널 디스플레이 장치, 예를 들면, 활성 매트릭스 액정 디스플레이(AMLCD)에서 기관으로서 사용하기 위해서 소망의 물리적 및 화학적 특성을 갖는 무알칼리, 브로모알루미늄 실리케이트 유리가 구체화되고 광범위하게 기재되어 있다. 특정한 실시형태에 따라서, 유리는 변형점의 함수로서 양호한 치수안정성을 갖는다. 구체적으로, 본원에 기재된 유리는 750℃를 초과하는 어닐링점, 1650℃ 이하에서 200 posise의 온도, 2.55g/cc 미만의 밀도, 및 종래의 a-Si에 의해서 나타낸 범위의 10% 이내의 불소계 광산에서 에칭속도를 갖는 퓨전-상용성 유리이다. 추가의 이점은 후술한 설명에서 부분적으로 기재되고, 일부분은 설명으로부터 명백하거나 후술한 형태의 실시예에 의해서 알 수 있다. 후술한 이점은 첨부된 청구항에서 나타난 요소 및 조합에 의해서 실현되고 달성될 것이다. 상기 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 예시 및 설명되지만, 이들로 특별히 한정되지 않는다.

발명의 효과

[0009] 본원에는 플랫 패널 디스플레이 장치, 예를 들면, 활성 매트릭스 액정 디스플레이(AMLCD)에서 기관으로서 사용하기 위해서 소망의 물리적 및 화학적 특성을 갖는 무알칼리, 브로모알루미늄 실리케이트 유리가 기재되어 있다. 임의의 형태에 따라서, 상기 유리는 온도의 함수로서 양호한 치수안정성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0010] 본 명세서 내에 포함되고 일부를 구성하는 수반한 도면은 후술된 여러 형태를 설명한다.

도 1은 1% HF/10% HNO₃ 에서 실온에서(21℃)에서 3분동안 에칭 후 단면적 당 변화를 도시한다. 본 개시의 유리

는 a-Si 또한 p-Si 적용에 대해서 시판 유리와 비교한다.

도 2는 10% 암모늄 비플루오라이드(NH₄HF)에서 30℃에서 5분동안 에칭된 유리에 대해서 단면적 당 부피 변화를 도시한다. 본 개시된 유리는 a-Si 또한 p-Si 적용에 대해서 시판 적용 유리와 비교한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본원에 기재된 물질, 화합물, 조성물, 제품, 장치 및 방법은 본원에 포함된 개시된 부재 및 실시예의 특정한 형태의 하기 상세한 설명 및 도면을 참조해서 더욱 쉽게 이해될 것이다.
- [0012] 본 발명의 물질, 화합물, 조성물, 제품, 장치 및 방법이 기재되고 개시되기 전에, 하기 기재된 형태는 변화되기 때문에 특정한 합성 방법 또는 특정한 시약으로 한정되지 않는 것으로 이해된다. 본원에 기재된 용어는 특별한 형태만을 설명하기 위해서 사용되지만 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 명세서 전체에, 다양한 공보가 기재되어 있다. 공보의 내용은 최첨단 물질을 충분히 설명하기 위해서 본 출원에 참조로 포함된다. 개시된 참고문헌은 참고문헌에 관련된 문장에서 검토된 것에 포함된 물질에 대해서 참고로 개별적으로 및 구체적으로 포함되어 있다.
- [0013] 본 명세서의 설명 및 청구범위 전체에서 "포함한다" 및 그 단어의 다른 형태 "포함하고" 및 "포함한다"는 예를 들면 다른 첨가물, 성분, 정수 또는 단계를 포함하는 것을 의미하지만 이것으로 한정되지 않는다.
- [0014] 본원에 개시된 임의의 물질, 화합물, 조성물 및 성분은 시판되는 것 또는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 쉽게 합성될 수 있다. 예를 들면, 개시된 화합물 및 조성물을 제조하는 데에 사용된 출발 물질 및 시약은 당업자에게 공지된 방법에 의해서 제조된 또는 시판 공급업자로부터 이용가능한 것이다.
- [0015] 또한, 본원에는 물질, 화합물, 조성물 및 성분은 개시된 방법 및 조성물에 대해서 사용될 수 있고, 이들과 함께 사용될 수 있고, 이들로 제조해서 사용될 수 있고, 또는 그 제품이다. 이들 및 다른 물질은 본원에 개시되어 있고, 이들 물질의 조합, 하위요소, 상호작용, 그룹, 등은 다양한 개개의 및 총괄의, 이들 화합물의 조합 및 순열의 특정한 참고문헌은 명확하게 개시되어 있지 않고, 각각은 본원에 구체적으로 고려되고 기재되어 있다.
- [0016] 개시된 물질, 화합물, 조성물, 제품 및 방법의 특정한 형태를 상세하게 참조하고, 그 예는 수반한 실시예 및 도면에서 설명된다.
- [0017] 본원에는 높은 변형점을 갖고, 따라서 양호한 치수안정성(즉, 낮은 컴팩션)을 갖는 무알칼리 유리 및 그 제조방법이 기재되어 있다. 높은 변형점 유리는 열처리후 유리 제조시 컴팩션/수축에 기인한 패널 뒤틀림을 방지할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 범위로 나타낸 조성물은 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, MgO, CaO, SrO 및 BaO를 포함하고, 피닝제는 주석 산화물(SnO₂), 철 산화물(Fe₂O₃), 세륨 산화물(CeO₂) 다양한 할로젠화물(특히 F, Cl 및 Br), As₂O₃ 또는 Sb₂O₃을 들 수 있다. 예를 들면, 주석 산화물은 0.02-0.3몰%이다. 일 실시형태에서, 조성물은 산화물 기준으로서 몰%로 포함한 무알칼리 유리를 포함한다:
- [0019] $67 \leq \text{SiO}_2 \leq 70$
- [0020] $11 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 13.5$
- [0021] $3 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 6$
- [0022] $3.5 \leq \text{MgO} \leq 7$
- [0023] $4 \leq \text{CaO} \leq 7$
- [0024] $1 \leq \text{SrO} \leq 4$
- [0025] $0 \leq \text{BaO} \leq 3$
- [0026] $0 \leq \text{SnO}_2 \leq 0.3$
- [0027] $0 \leq \text{CeO}_2 \leq 0.3$

- [0028] $0.00 \leq \text{As}_2\text{O}_3 \leq 0.5$
- [0029] $0.00 \leq \text{Sb}_2\text{O}_3 \leq 0.5$
- [0030] $0.01 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.08$
- [0031] $\text{F}+\text{Cl}+\text{Br} \leq 0.4$
- [0032] 여기서
- [0033] a) $1.05 \leq (\text{MgO}+\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.25$
- [0034] b) $0.7 \leq (\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.9$
- [0035] c) $0.35 \leq \text{MgO}/(\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}) \leq 0.55$
- [0036] Al_2O_3 , MgO , CaO , SrO 및 BaO 는 대표적인 산화물 성분을 몰%로 나타낸다.
- [0037] 일 실시형태에서, 개시된 범위 내의 유리는 이들 산화물 중 하나 또는 둘다의 농도가 0.05wt% 미만하도록 비소 산화물(As_2O_3) 또는 안티몬 산화물 (Sb_2O_3)을 실질적으로 함유하지 않는다. 상기와 같은 경우이면, 다른 다 가 산화물, 예를 들면 SnO_2 , Fe_2O_3 및/또는 CeO_2 을 첨가하여 최종 유리에서 소량의 기상 혼입물을 보장하는 것이 바람직하다.
- [0038] 또 다른 실시형태에서, 이러한 범위내에 개시된 유리는 0.5-3몰% BaO 를 함유한다. 또 다른 실시형태에서, MgO 수준은 3.8-7몰%이다.
- [0039] 일 실시형태에서, 본 발명의 유리는 2.6g/cc 미만의 밀도를 나타낸다. 또 다른 실시형태에서, 유리는 2.56g/cc 미만의 밀도를 나타낸다. 또 다른 실시형태에서, 유리는 2.55g/cc 미만의 밀도를 나타낸다.
- [0040] 상기 한정된 범위 내에서 조성물은 표 2에 도시한다.
- [0041] 표에 나타낸 바와 같이, 개시된 범위 내의 유리는 적어도 100 kpoise의 액상 온도에서 점도를 갖고, 따라서 기존에 사용된 퓨전과 상용가능하거나, 기존의 방법에 대해서 최소한으로 조절된 퓨전과 상용가능하다. 여러 실시예는 200 kpoise 초과한 매우 높은 액상 점도를 갖고, 액상 점도의 높은 값은 하나의 생산 라인에서 장기간 제조에서 중요하다고 여겨진다. 참고로, 널리 시판된 a-Si 기판, Eagle XG™(Corning Incorporated, Corning NY)의 액상 점도는 대략 230kpoise이다. 따라서, 일 실시형태에서, 본 발명의 유리는 또 다른 실시형태에서 100 kpoise 초과; 200 kpoise 초과 및 또 다른 실시형태에서 220 kpoise 초과의 액상 온도에서 점도(액상 점도)를 갖는다.
- [0042] a-Si 기판 유리, 예를 들면 Eagle XG™ 및 그 비소 함유 프레디세서(predecessor), Eagle 2000™(Corning Incorporated, Corning NY)의 제조는 약 1605℃ 내지 1650℃ 사이의 200 poise 점도에서 온도를 나타낸다. 내화물 및 전극부식 속도는 온도에 강한 함수이며, 이러한 범위 내에 멜터(melter) 온도를 유지하는 것은 수명을 평가하는 데에 중요하다. 또한, 용융 온도가 너무 높으면, 피너(finier)의 효율이 감소되고 제품에서 기상 혼입물의 위험이 증가한다. 표로부터 명백한 바와 같이, 개시된 범위 내의 유리는 1650℃ 미만의 200 poise 온도를 갖고, 따라서 장기간 제조에 대한 허용된 범위내에 있다. 또 다른 실시형태에서, 본 발명의 유리는 1630℃ 미만의 200 poise 온도를 나타낸다.
- [0043] 35 kpoise 점도에 상응하는 온도는 퓨전 방법에서 유리를 동위체로 전달하는 대략적인 점도이기 때문에 중요한 장점이다. 높은 전달 온도는 동위체를 제조하기 위해서 사용된 내화성 물질의 크리프 때문에 고속 동위체 뒤틀림(sag)을 일으킨다. 지르콘 내화물의 성질 및 구조의 이점은 최소 3년 동위체 수명을 얻기 위해서 가장 높은 허용가능한 온도를 약 1275℃까지 올리지만, 더 낮은 온도가 항상 바람직하다. 표2에 명백한 바와 같이, 개시된 범위 내의 유리는 1275℃ 미만의 35 kpoise에서 온도를 가지므로, 수명 평가를 위한 요건을 만족시킨다. 또 다른 실시형태에서, 본 발명 개시의 유리는 1260℃ 미만의 35 kpoise에서 온도; 또 다른 실시형태에서 1250℃ 미만의 온도를 갖는다.
- [0044] 어닐링점은 낮은 온도 다결정성 실리콘 방법, 예를 들면 레이저 재결정화 방법에서 컴팩션의 낮은 수준을 생성하기 위해서 필요하고, 이는 방법의 세부사항에 의존하고, 흥미있는 열사이클을 통해서 다양한 어닐링점을 갖는 흐르는 유리없이 예상하는 것이 곤란하다. 광범위하게 말하면, 약 450℃를 초과하고 하나의 열처리단계 이하이

면, 상승된 온도에서 총노출시간이 약 10분 이하이면, 피크온도가 550℃ 내지 650℃이면, 750℃ 내지 770℃의 어닐링점은 대략 20ppm 이하의 컴팩션을 일으킬 것이다. 따라서, 본 발명 개시의 유리는 일 실시형태에서 750℃ 내지 770℃의 어닐링점 및 또 다른 실시형태에서 755℃ 내지 770℃일 수 있다.

[0045] 중량은 휴대 전자장치에서 큰 관심사이고, 실제로 Eagle2000™ 및 Eagle XG™에 대한 개발 활성에서 주요한 설계 기준이었다. 대부분의 기존의 설계에서 최종 장치에서 기판의 전체적인 목적은 TFT 어레이를 지지하는 것이고, 패널 마커는 TFT 제작 후 박막화 기판에 대해 배치되어 중량을 감소시킨다. 유리의 밀도가 증가할수록, 동등한 최종 중량을 얻기 위해서 박막화가 더욱 필요하다. Jade™는 임의의 시판 a-Si 기판 유리보다 높은 밀도를 갖고, 따라서 이러한 유리보다 더욱 박막화되어 동등한 중량의 패널을 얻는다. 이와 같이, 본 발명의 유리는 2.6g/cc의 밀도를 나타낸다. 불운하게도, Jade™의 낮은 B₂O₃ 함량은 종래의 비정질 실리콘 기판에 대해서 얻어진 것에 비해 매우 다른 산내구성을 일으키므로, 이러한 기판에 대해서 설계된 산에칭 라인은 Jade™을 처리하기 위해서 쉽게 사용될 수 없다. 도 1 및 2는 a-Si(Corning EagleXG™ 및 Asahi AN100™) 및 p-Si 적용(Corning Jade™ 및 실시예 2, 8 및 16)에 대해서 광범위한 무알칼리 기판 유리의 단면적 당 부피 손실을 비교한다. 본 발명 개시의 유리는 Jade™, 다운 드로우 방법을 사용하여 제조된 시판된 p-Si 기판보다 a-Si 기판에서 나타낸 바와 같이 훨씬 높은 내구성 결과를 나타낸다. 현저하게, 암모늄 비플루오라이드에서, a-Si 기판 에칭속도는 대략 $1.1 \pm 0.25 \mu\text{m}^3/\text{cm}^2$ 이다. 일 실시형태에서, 본 발명 개시의 대표적인 유리는 동등한 에칭 속도 범위를 가질 것이다. 마찬가지로, a-Si 기판의 1%HF/10%HNO₃에 대해서 에칭속도는 대략 $6.4 \pm 0.3 \mu\text{m}^3/\text{cm}^2$ 이다. 일 실시형태에서, 본 발명 개시의 대표적인 유리는 동등한 에칭속도 범위를 가질 것이다.

[0046] 상기 개시된 유리에서 각각의 산화물 성분은 중요한 목적에 합당하다. 실리카, 또는 SiO₂는 주요한 유리 구성 산화물이고, 용융된 유리에 점도에 기여한다. 소정의 액상 온도에 대해서 증가된 점도는 액상 점도를 증가시키고, 퓨전 방법과 상용성을 향상시킨다. 그러나, 점도가 너무 높으면, 용융 관련 결함, 예를 들면 피닝 기포가 발생하고, 내화물질의 침식 및 백금의 열화가 너무 커져서 연속적인 방법에서 장기간 제조를 가능하게 한다. 또한, 실리카가 증가함에 따라서, 연속적인 방법에서 바람직하지 않은 결정상인 SiO₂의 결정 다형, 크리스토팔라이트(cristobalite)의 안정성의 증가 때문에 액상 온도가 증가할 수 있다. 붕소 산화물(B₂O₃) 제외하고 모든 산화물에 비해서, SiO₂는 밀도 및 열팽창 계수를 감소시키고 B₂O₃에 대해서 내구성을 향상시킨다. 따라서, SiO₂는 일 실시형태에서, 본 발명 개시의 유리에서 67 내지 70몰% 사이의 범위이고, 또 다른 실시형태에서 68 내지 70몰%이다.

[0047] 알루미늄 산화물 또는 Al₂O₃는 본 발명의 유리에서 유리 형성제의 역할을 한다. SiO₂와 같이, 점도에 기여하고, SiO₂ 농도 및 알칼리 토금속의 상대적 및 절대 농도의 밸런스를 주의 깊게 유지하면서 액상 온도를 감소시켜서, 액상 점도를 향상시킬 수 있다. SiO₂를 제외하고 모든 산화물에 대해서 Al₂O₃의 증가는 비정질-실리콘계 에칭 방법에서 디스플레이 유리를 에칭하기 위해서 사용된 산계 부식액의 종류에서 내구성을 향상시킨다. SiO₂와 마찬가지로, 알칼리 토금속에 대해서 Al₂O₃의 증가는 밀도를 감소시키고, 열팽창계수를 감소시키고, 내구성을 향상시킨다. 특히 중요한 것은 SiO₂를 제외한 임의의 성분을 감소시켜서 Al₂O₃를 증가시키는 것은 일반적으로 어닐링점을 증가시키고, 따라서 다결정 적용에 필요로 된 높은 어닐링점을 얻기 위해서는 소량의 Al₂O₃를 필요로 한다. 다른 산화물에 대해서 Al₂O₃에 대한 밸런스의 필요성 때문에, 일 실시형태에서, 개시된 유리의 Al₂O₃ 함량은 11 내지 13.5몰%이다. 또 다른 실시형태에서, 상기 범위는 12-13몰%이다.

[0048] 붕소 산화물 또는 B₂O₃는 유리 형성 산화물로서 사용되어 점성을 감소시키고, 보다 중요하게 액상 온도를 감소시킨다. 일반적으로, 유리 조성물 및 점도의 세부사항에 따라서 B₂O₃의 1몰%의 증가는 동등한 점도에서 온도를 10-14℃까지 감소시킨다. 그러나, B₂O₃는 액상온도를 18-22℃/mol% 만큼 저하시킬 수 있고, 따라서 액상 온도를 액상 점도보다 빠르게 감소시킴으로써 액상 점도를 증가시키는 효과를 갖는다. 하나는 개시된 범위 외부로 더 낮은 B₂O₃ 함량으로 이동하면, 모든 다른 산화물을 각각의 범위 내로 유지하면, 액상 점도를 100kpoise만큼 높게 얻는 것은 불가능하다고 말하지 않더라도 곤란하고, 보다 바람직하게 100 kpoise 초과, 더욱 바람직하게 130 kpoise 초과, 기존에 실시된 퓨전 방법과 함께 상용성의 선행조건이다. 하나는 다른 유리 성분을 감소시켜서 붕소 산화물 농도를 증가시키면, 일반적으로 CTE 및 밀도를 감소시키지만, 어닐링점은 14℃/mol%만큼 급격히 감소시키고, 이는 p-Si 기판 적용의 매우 결정적이다. 한편, 점성을 감소시킬 수 있는 다른 성분에 대해서, 실제로

불소 산화물을 증가시킨 알칼리 토금속 산화물은 불소 함유 산의 내구성을 향상시키고, a-Si 기판 유리에 대해서 설계된 에칭 방법과 상용가능한 유리를 제조한다. 이러한 이유에 대해서, 일 실시형태에서 B₂O₃는 3 내지 6몰 %유지한다. 또 다른 실시형태에서, B₂O₃는 3 내지 5몰% 범위 내에 있다.

[0049] 알칼리 토금속 산화물, MgO, CaO, SrO 및 BaO ("R0"로 칭함)은 제조하기 위한 필수 성분이다. B₂O₃과 같이, SiO₂ 또는 Al₂O₃에 대해서 알칼리 토금속을 증가시키면 고정된 온도에서 유리 용융물의 점도를 감소시킨다. 높은 온도는 유리 탱크 및 형성장치의 수명을 한정하는 주요한 팩터이기 때문에, 유리 특성의 적당한 수트(suite)에 전달과 상응하는 용융 및 형성 온도를 감소시키는 것이 바람직하다. SiO₂, Al₂O₃ 및 B₂O₃과 달리, 유리 형성 성분에 대해서 알칼리 토금속의 증가는 p-Si 적용에서 중요한 특성을 열화시킨다: 알칼리 토금속은 일반적으로 SiO₂, Al₂O₃ 및 B₂O₃에 대해서 증가함에 따라서 CTE 및 밀도가 증가하고, 어닐링점은 일반적으로 감소하고, 내구성은 표준 a-Si 기판 유리에 비해서 증가한다. 높은 농도의 알칼리 토금속으로부터 이점을 갖는 최종 유리 특성은 영물이고, 알칼리 토금속 증가의 일부 조합에 대해서, 특정한 모듈이 이로울 수 있다. 영물은 유리의 시트의 강성을 결정하여 가능한 한 높게 할 수 있는 것은 유리 처리에 매우 중요하다. 고정된 온도에서, 넓게 띄운 지지체를 갖는 유리 시트의 새김은 특정한 모듈, 또는 영모듈과 밀도의 비율로 나타낸다. 높은 농도의 알칼리 토금속은 일반적으로 밀도를 증가시키므로, 예상된 영모듈 증가에 대해서 작용한다. 그러나, MgO 및 CaO는 큰 알칼리 토금속 Sr 및 Ba보다 서서히 밀도를 증가시키므로, 알칼리 토금속의 상대적인 특성을 조작하여 퓨전 상용성에 상응하는 영모듈 및 밀도의 최적 조합을 얻었다. 기재된 유리에서, 영모듈은 10.8 Mpsi 내지 12.1 Mpsi 의 범위 내에 있다.

[0050] 알칼리 토금속 혼합물은 낮은 액상 온도를 얻는 데에 필요하다. 이러한 이유는 복잡하다. 이러한 이론으로 한정되는 일없이, 다양한 알칼리 토금속의 개시된 범위는 본 발명의 범위내에 대부분의 유리의 액체에 대해서 2개 이상의 결정상을 갖는 효과가 있고, 그 중 하나는 크리스토팔라이트(SiO₂) 및 그 중 하나는 알칼리 토금속 알루미늄노실리케이트이다. 바륨 풍부한 유리에서, 알칼리토금속 알루미늄노실리케이트는 헥사셀시안(hexacelsian), 또는 대략 Ba_{1-x-y}Sr_xCa_yMg_zAl_{2-2z}Si_{2+2z}O₈로 나타낸 고체 용액이고, x, y, 및 z는 일반적으로 0.5 미만이다. 낮은 바륨 농도, 따라서 높은 농도의 CaO+SrO를 갖는 유리에서, 알칼리 토금속 알루미늄노실리케이트는 애노싸이트 또는 Ca_{1-x-y}Sr_xBa_yAl₂Si₂O₈로 나타낸 고체 용액이다. Mg-리치 조성물에 대해서, 액상은 코르디에라이트 또는 Mg₂Al₄Si₅O₁₈로 나타낸 고체 용액이다. 최고의 액체 온도는 일반적으로 2개 이상의 다른 알루미늄노실리케이트상 및 크리스토팔라이트가 액체 온도이거나 그 근방인 경우에 얻어진다. 유리 조성물에 대해서 각각의 상의 상대적인 경쟁은 다른 상을 불안정하게 하는 효과를 가지므로, 액상 온도뿐 아니라, 제조방법에서 불충분하게 냉각될 때 결정화 경향을 저하시킨다.

[0051] Al₂O₃에 대한 알칼리 토금속의 비율이 약 1.0 미만이면, 유리로부터 기체 혼입물을 제거하는 것은 불가능하다고 말하지 않더라도 매우 곤란하다(예를 들면 US 7,709,406 참조). 또한, 이러한 낮은 비율의 R0/Al₂O₃ 에서, 고정된 SiO₂ 및 B₂O₃ 함량을 갖는 유리의 점도는 높은 비율의 R0/Al₂O₃ 유리에 비해서 매우 높다. 낮은 비율의 R0/Al₂O₃ 에서 점도를 감소시키는 방법은 다른 알칼리 토금속에 대해서 MgO를 증가시키는 것이다. 그러나, 이것은 알루미늄노실리케이트 미네랄 플라이트를 안정화시키는 효과를 갖고, 이는 액상 온도의 급격한 증가뿐 아니라 충분하게 냉각되지 않은 액체로부터 중화시키는 것이 매우 쉽다. Al₂O₃에 대해서 높은 농도의 CaO+SrO+BaO를 유지함으로써, 증가된 수준의 MgO를 유지하면서 플라이트를 피할 수 있다. 이러한 이유로는, 일 실시형태에서 상기 기재된 유리의 MgO/(CaO+SrO+BaO) 비율이 0.3 내지 0.6이고, 또 다른 실시형태에서, 이 범위는 0.35 내지 0.55이고, 개시된 유리의 몰비(CaO+SrO+BaO)/Al₂O₃ 는 0.7 내지 0.9이다.

[0052] 액체 온도에 대한 큰 유익한 영향을 갖는 알칼리 토금속 산화물은 바륨 산화물, BaO이다. 불운하게도, 임의의 다른 알칼리 토금속 산화물로 치환되면 용융 및 전달 온도를 증가시키는 효과를 갖고 최종 유리특성, 예를 들면, 밀도, CTE 및 임의의 다른 알칼리 토금속 산화물보다 큰 어닐링점을 열화시킨다. 스트론튬 산화물, SrO는 바륨을 감소시켜서 증가시키면 이들 열화된 영향의 일부가 상쇄되지만, 액상 온도에 대한 이점은 많이 감소된다. 헥사셀시안은 비교적 낮은 CaO 및 BaO를 갖는 실질적으로 바륨-스트론튬 알루미늄노실리케이트이기 때문에 일반적으로 BaO +SrO의 결합 농도에 필적하는 CaO의 농도를 갖는 것이 바람직하다. 이들 고려사항에 대한 결과, 개시된 유리는 일 실시형태에서 0.5 내지 3몰%, 또 다른 실시형태에서 1 내지 2.5몰%를 갖는 BaO; 일 실시형태에서 1 내지 4몰%, 또 다른 실시형태에서 2 내지 3.5몰%를 갖는 SrO; 일 실시형태에서 4 내지 7몰%, 또

다른 실시형태에서 5 내지 6몰%를 갖는 CaO를 갖는다. 이들 한계 내의 조성물은 매력적인 물성을 갖지만, 일반적으로, 비교적 낮은 용융 및 전달 온도를 갖고 다운 드로우 방법, 예를 들면 퓨전 방법에 적당한 액상 점도를 갖는다.

[0053] 용융온도가 매우 낮은 경우에도, 용융 장치의 세부사항은 유리용융물로부터 기체 혼입물을 제거하는 것은 곤란할 수 있다. 잔류하는 것은 최종 제품의 결함으로서 나타난다. 다결정 실리콘 TFT 제조업자들은 유리 시트의 표면을 변형시키는 결함에 매우 민감한데, 이는 기체 혼입물이 시트의 표면이 되어버리는 것을 예상할 수 없기 때문에 기체 혼입물은 반드시 피해야한다. 또한, 처리 간편함을 위해서, TFT 제조업자들은 TFT 제조방법에서 사용된 동일한 기관 물질로부터 제조된 칼라필터 유리를 갖도록 하는데, 이러한 경우에 기상 혼입물이 화소를 차단 시킴으로써 전체 장치의 성능 떨어뜨린다. 시트로 제조하기 전에 유리용융물로부터 기상 결함을 제거하기 위해서, 피닝제를 첨가하는 것이 일반적이다. 피닝제는 고온에서 기체를 방출하는 다가 양이온 또는 할로젠화물이다. 예시의 다가 피닝제는 As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , 및 Fe_2O_3 를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 비소 및 안티몬을 함유하는 폐기물 흐름은 일부 국가에서 유해한 물질로 간주되고, 이러한 이유로 개시된 유리에서 이들의 농도를 한정하는 것이 바람직하다. 개시된 유리의 일 실시형태에서, As_2O_3 , Sb_2O_3 , 또는 이들의 조합을 500 ppm (0.05wt%) 이하의 수준으로 유지한다.

[0054] 피닝제로서 사용하는 할로젠은 F, Cl 및 Br을 포함한다. 할로젠을 포함한 폐기물 흐름은 일부국가에서 유해한 물질로서 간주될 수 있고, 용융 방법동안 방출은 강철 배관 및 지지체의 지나친 부식을 일으킬 수 있다. 한편, 용융 시스템은 할로젠의 배기가스(off-gas)를 안전하게 처리하도록 설계할 수 있고, 출발물질의 다양한 선택에 의해서 최종 유리에서 보유량에 영향을 미칠 수 있다. 할로젠은 일반적으로 안정한 염으로서 첨가되는데, 이는 알칼리 토금속 또는 알루미늄의 간단한 염 및 가수분해된 염, 예를 들면 MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, $SrCl_2 \cdot 4H_2O$, $BaCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $MgBr_2 \cdot 4H_2O$, $CaBr_2 \cdot 4H_2O$, $SrBr_2 \cdot 4H_2O$, $BaBr_2 \cdot 4H_2O$, $AlCl_3$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 출발물질 선택시에 당업자에게 친숙한 다른 형태를 포함하지만, 이들로 한정되지 않는다. 일반적으로 피닝은 비교적 낮은 수준의 할로젠 첨가로 최적화되고, 따라서, 일 실시형태에서 본 발명 개시의 유리는 0 내지 0.4몰%의 F+Cl+Br 농도를 갖는다. 일 실시형태에서 F+Cl+Br은 200 ppm 미만 또는 0.02wt%이다.

[0055] 실시예

[0056] 하기의 실시예는 개시된 부재에 따라서 방법 및 결과를 설명하기 위해서 기재되어 있다. 이들 실시예는 본원에 개시된 부재의 모든 형태를 포함하는 것을 의도하지 않고, 대표적인 방법 및 결과를 나타낸다. 이들 실시예는 당업자에게 명백한 본 발명의 등가물 및 변화물을 배제하는 것을 의도하지 않는다.

[0057] 수치(예를 들면, 양, 온도, 등)에 대한 정확성을 보장하지만, 일부 오차 및 편차는 계산될 필요가 있다. 달리 기재되어 있지 않으면, 부는 중량부, 온도는 $^{\circ}C$, 또는 실내온도이고, 압력은 대기압 또는 그 근방이다. 반응조건의 수많은 변화 및 조합, 예를 들면 성분 농도, 온도, 압력 및 기재된 방법으로부터 얻어진 제품순도 및 및 생성량을 최적화하기 위해서 사용될 수 있는 다른 반응 범위 및 조건이 있다. 합리적인 및 일상적인 실험은 이러한 프로세스 조건을 최적화하기 위해서 필요로 될 것이다.

[0058] 표1은 본 발명의 예시의 유리 조성물, 및 이를 제조하기 위한 출발물질의 특별한 선택의 예이다. 유리 제조의 당업자에게 알려진 바와 같이, 출발물질의 특별한 선택은 본래의 출발물질이 용융방법에 의해서 하나의 균일한 유리로 변형될 때 최종 유리 조성물에 영향을 미치지 않는다. 그러나, 출발물질의 실제의 선택은 특별한 용융 시스템의 제한, 또는 출발물질의 비용, 또는 둘다에 의해서 부과된 특별한 요건의 점에서 나타낸 것과 다를 수 있다.

표 1

[0059]

주요산화물	산화물 대상 (mol%)	출발물질	출발물질 중량
SiO ₂	69.2	모래, -100 mesh	1864.82
Al ₂ O ₃	12.1	알루미나, -200 mesh	550.62
B ₂ O ₃	3.8	붕산	209.65
MgO	5	마그네시아 (periclase)	88.97
CaO	5.35	석출된 칼슘 카르보네이트	243.95
SrO	2.5	스트론튬 카르보네이트	164.67
SrO	0.4	스트론튬 니트레이트	38.33

BaO	1.5	바륨 카르보네이트	132.9
SnO ₂	0.1	주석 (IV) 옥사이드	6.62
Fe ₂ O ₃	0.03	철 (II) 옥살레이트	3.43
ZrO ₂	0.02	지르코늄 디옥사이드	1.8

- [0060] SiO₂의 주요한 소스는 모래이다. 모래는 하나 이상의 다양한 소스로부터 얻어질 수 있고, 예를 들면 모래 퇴적물 (비치 또는 모래언덕), 샌드스톤, 규암, 또는 출발물질 선택에서 당업자에게 공지된 다른 소스로부터 얻을 수 있다. 모래는 종종 무알칼리 유리인 알칼리 오염의 주요 소스이고, 따라서 이러한 오염원을 줄이기 위해서 소스 물질의 주의 깊은 선택이 중요하다. 모래입자 크기는 용융 속도에 영향을 미치고, 특히 큰 모래 입자는 완전히 용융될 수 없고, 제품에서 노트(knot) 또는 스톤으로 나타날 수 있다. 이를 피하기 위해서, 일반적으로 모든 모래 입자의 90%를 초과한 입자를 표준 #80 US 표준 메시를 통과시키는 것이 바람직하다. 알루미늄은 그자체가 일반적으로 가장 저렴한 출발물질이고 Al₂O₃를 유리에 첨가하지만, 출발물질 비용이 덜 중요한 경우 다른 물질, 예를 들면 알루미늄오실리케이트 카울린 또는 알루미늄의 가수분해 형태 또는 Al₂O₃의 다형이 그 대신에 사용될 수 있다. B₂O₃는 붕산 무수물(대략 94% B₂O₃, 잔량은 대부분은 H₂O) 또는 붕산, 대략 B(OH)₃으로서 배치(batch)될 수 있다.
- [0061] MgO는 일반적으로 산화물로서 첨가되는 반면, 다른 알칼리 토금속은 일반적으로 탄화물로서 배치처리된다. CaO의 적당한 탄화물 소스는 리메스톤 및 석출된 칼슘 카르보네이트(정제된 리메스톤 제품)을 들 수 있다. MgO는 돌로마이트 형태로 CaO와 함께 배치처리될 수 있지만, 이것은 유리 내의 철의 양을 증가시킬 수 있고, 따라서 예상가능한 순수한 철소스에 비해서 바람직하지 않다. 대부분의 스트론튬 및 바륨은 일반적으로 산업적 화학 방법에 의해서 얻어진 탄화물로서 첨가될 것이다. 그러나, 배치처리된 것을 적절하게 산화시키기 위해서, 일반적으로 질화물 소스도 포함하는 것이 바람직하다. 스트론튬 니트레이트가 배치에서 나타나지만, 바륨 니트레이트는 바람직하게 작용할 것이다. 두 경우에, 일반적으로 NO_x 방출을 줄이기 위해서 질화물로서 알칼리 토금속 산화물을 약 1몰% 이하로 존재하는 것이 바람직하지만, 질화물이 용융하는 것을 돕고, 양호하게 작용할 정확한 양은 일반적으로 트라이 앤 에러 조사 대상이다. 1 파운드 당 0.2개 이하의 결합인 기상 혼입물 수준을 갖는 20개의 연속적인 Gen 4 시트가 다운 드로우 방법을 이용하여 제조되도록 유리를 제조하기 위해서 사용되는 배치 물질의 산화 상태를 니트레이트 첨가를 통해 조작한다.
- [0062] SnO₂는 피닝제로서 일반적인 역할에 포함된다. 대부분의 SnO₂는 일반적으로 피닝능력이 향상되지만, 비교적 고가의 출발물질이기 때문에, 기상 혼입물을 충분히 낮은 수준으로 구동하는 데에 필요한 양 이하로 첨가하는 것이 바람직하다. 본 발명의 유리의 SnO₂ 수준은 0.02 내지 0.3몰%인 것이 바람직하다.
- [0063] 소량의 ZrO₂(지르코니아)는 본 예에서 포함된다. 유리를 용융 또는 피닝 거동에 실제로 역할을 하지 않고, 이러한 낮은 수준에서 흥미있는 특성을 부여하지 않는다. 실험실 스케일 배치에서 포함하는 것이 유용하지만, 이것은 멜터에서 지르코니아계 내화성 물질과 함께 고온 유리의 접촉에 의해서 도입되기 때문에 유리내에 수준을 조절하는 것은 시간 경과에 따라서 탱크의 마모속도를 판단하는 데에 중요하다.
- [0064] 배치는 철 옥살레이트의 형태로 첨가된 낮은 수준의 철을 나타낸다. 철의 총중량은 다른 출발물질, 특히 샌드에서 트랩 수준 때문에 나타난 것보다 클 것이다. 철은 침투 블리스터를 관리하고 SO₂ 블리스터를 조절하는 데에 유용하지만, 너무 산화되면 유리에 색을 부여할 수 있다. 일 실시형태에서, 철의 수준은 0.02 내지 0.08wt%이어서 기상 혼입물 관리 및 지나친 착색의 양호한 밸런스를 얻을 수 있다.
- [0065] 상당량의 물은 붕산 및 모래를 수반하고, 상당량의 이산화탄소는 탄화물 출발물질을 수반한다. CO₂는 유리 내에 난용성이므로, 대부분은 용융물의 초기 단계에서 손실되고, 기상 혼입물 내에 트랩핑된 것은 일반적으로 피닝제, 예를 들면 본 실시예에서 SnO₂의 작용에 의해서 이동된다. 상당한 수준의 물은 유리 내에 용해된 OH⁻이온의 형태로 유지될 수 있다. 이것은 적외선 스펙트럼에서 3600 cm⁻¹ 근방에서 측정가능한 OH⁻ 진동 밴드를 얻는다. 1mm 두께의 경로 길이를 통해서 백그라운드 위에 이러한 밴드의 세기는 베타-OH로 칭한다. 일반적으로, 종래의 비정질 실리콘 기판 유리에서 0.2 내지 0.7의 범위내에 있다. 용해된 OH⁻는 무알칼리 유리에 대해서 어닐링점에 대한 큰 영향을 갖고, 따라서 OH⁻를 임의의 소정의 유리에서 합리적으로 달성가능한 만큼 낮게 유지되는

것이 바람직하다. 종래의 전기적 부스트 멜터(boost melter)는 일반적으로 높은 물분압을 발생시켜서 유리 내에 포함된 높은 수준의 물을 생성한, 유리 표면 위에 버너를 사용한다. 할로겐화물이 사용되어 유지된 물 수준을 감소시키고 전극을 통해서 전달된 전력을 증가시키고 버너를 통해서 전달된 전력을 감소시키는 것도 도울 수 있다. 마찬가지로, 비교적 드라이 샌드를 선택하는 것은 어닐링점에 상당한 영향을 제공하기 위해서 용해된 OH⁻에서 충분한 변화는 일으킬 수 있다. 본 발명의 유리의 베타-OH는 최종 유리의 어닐링점을 높이기 위해서 0.55 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게 0.5 미만, 가장 바람직하게 0.45 미만이다.

[0066] 실제의 조성물 및 본 실시예에서 출발물질의 선택은 매우 특별하지만, 당업자에게 대안의 출발물질이 사용되어 동일한 최종 유리 조성물을 얻고, 따라서 소정의 용융/피닝/형성방법에 가장 적합하도록 하기 위해서 출발물질의 특별한 세트가 선택될 필요가 있는 것이 명백하다. 동일한 조성물을 생성하는 임의의 다른 세트의 출발물질은 높은 어닐링점, 낮은 밀도, 낮은 CTE, 및 낮은 온도 다형 적용에 필요한 높은 내구성을 만족하는 유리를 생성할 것이다.

[0067] 또한, 개시된 유리는 p-Si 적용에 사용되지만, 이러한 유리는 a-Si, 칼러필터 기판 또는 개시된 특성을 바람직하게 하는 다른 적용에 대해서 고려될 수 있다.

[0068] 실시예-시험예의 제조

[0069] 국부적인 레이저 결정화 가열에 의해서 나타난 최선의 개략적인 조건을 위해서, 표 1에서 개시된 성분으로부터 제조된 유리의 시료를 혼합하고, 용융하고 1mm 두께의 시트로 드로운된다. 시료는 길게 절반으로 절단하고, 하나의 참조부분을 남기고, 또 다른 부분에 열처리를 실시한다. 참조 조각 및 열처리된 조각을 함께 현미경으로 검사하고 열처리에 의한 치수변화는 Mitutoyo Quick Vision QV202 Pro.를 사용하여 측정했다. 열처리된 유리 시료에 590℃에서 45분동안 열처리를 실시했다. 이러한 처리후에, 시험된 유리는 -60 ppm의 치수변화를 나타냈다. 이상적으로, 본 발명 개시의 유리는 -80ppm 이하의 치수변화를 나타낼 것이다. 자동화 광학 기기는 각각의 시료에 대해서 수십 회 반복 측정하기 때문에, 통계적인 방법을 사용하여 시료에서 10 ppm 치수 변화 미만에 상응하는 1 마이크론만큼 낮은 치수 변화를 결정할 수 있다.

[0070] 낮은 컴팩션 이외에, 유리는 퓨전 드로우 또는 관련된 방법에 적용될 엄격한 형성 요건을 만족시킬 필요가 있다. 결정화는 초기에 균질화 유리로부터 결정상의 형태로서 정의된다. 결정이 유리와 공존하는 최대온도를 액상 온도라고 정의한다. 액상 온도는 분쇄된 유리 시료를 백금 보트에 배치하고, 10℃ 이상/cm의 구배를 갖는 튜브 퍼니스에서 72시간동안 가열함으로써 측정된다. 액상 온도에서 유리의 점도는 액상 점도라고 칭한다. 일반적으로 귀금속 시트 유리 형성 방법은 비교적 높은 액상 점도, 예를 들면 40,000 poise를 초과한 점도를 필요로 한다.

[0071] 유리는 생산 목적에 대해서 엄격한 용융 요건을 만족할 필요가 있다. 유리 배치 구성은 경제적으로 합리적인 시간 내에 용융하는 온도 및 트랩핑된 기포가 합리적인 시간 내에 유리에서 방출하는 온도는 일반적으로 약 200poise의 점도에 상응한다. 높은 온도에서 내구성 내화물 또는 귀금속 컨테이너에서 제한은 약 1680℃의 200 poise의 실제의 상한을 갖는다. 기재된 바와 같이, 본 발명 개시의 유리는 1650℃ 미만에서 200 poise 온도를 나타낸다. 종래에 사용된 것으로부터 배치물질의 변화는 점성의 유리를 비례해서 높은 점도에서 용융시키지만, 이러한 물질은 형성이 가능한 비용을 추가하고, 높은 점도에서 용융 및 조절 시스템을 통해서 유리를 이동하는 것은 상당히 기술적 도전과제를 나타낸다. 기재된 바와 같이, 물성을 갖는 수많은 유리 조성물은 표 2에 나타낸다.

[0072] 표2에 기재된 나머지 특성은 산업분야에서 당업자에게 공지된 표준 시험을 통해서 달성된다.

표 2

조성 (mol%)	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	68.11	68	67.83	67.86	69.14	68.56	68.13
Al ₂ O ₃	12.38	12.5	12.43	12.33	11.74	12.11	12.25
B ₂ O ₃	4.65	4.68	4.53	4.46	4.62	4.63	4.6
MgO	4.56	4.56	4.99	5.19	4.92	4.86	4.85
CaO	5.94	5.91	5.13	5.09	4.84	5.37	5.21
SrO	2.75	2.74	3.55	3.55	3.17	3.11	3.6
BaO	1.5	1.5	1.4	1.4	1.45	1.24	1.24
SnO ₂	0.07	0.07	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
ZrO ₂	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
RO/Al ₂ O ₃	1.19	1.18	1.21	1.24	1.22	1.20	1.22
(CaO+SrO+BaO)/Al ₂ O ₃	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.80	0.82
MgO/(CaO+BaO+SrO)	0.45	0.45	0.50	0.52	0.52	0.50	0.48
특성	1	2	3	4	5	6	7
변형(섬유)	711	711	708	703	704	703	706
어닐링(섬유)	765	765	761	757	758	757	759
Soft	996.6	997.7	995.8	996.9	997.6	996.7	996.7
밀도	2.538	2.541	2.554	2.556	2.535	2.534	2.547
변형 (BBV)	712	713.7	708.5	708	705.5	705.4	706.4
어닐링 (BBV)	763.2	764.7	760	759.3	757.1	757.5	758.5
10 ¹² (BBV)	802.4	803.5	799.2	798.2	796.1	797.5	798.7
soft (PPV)	993.3	994.7	990.8	990.8	994.9	989.9	991.2
RT-300°C CTE (섬유 신장)	35.5	35.9	35.4	36.3	35.4	35.4	36
Poisson ratio	n.a.	n.a.	0.238	0.24	0.241	0.239	0.241
강성률(GPa)	n.a.	n.a.	32.8	32.9	32.4	32.7	32.8
영률(GPa)	n.a.	n.a.	81.3	81.6	80.5	81	81.4
특정 모듈러스(GPa/(g/cc))	n.a.	n.a.	31.8	31.9	31.8	32	32
T at 200 poise	1623	1622	1619	1617	1643	1630	1623
T @ 35 kpoise	1250	1249	1247	1246	1260	1253	1249
72h gradient boat internal liquidus	1160	1180	1165	1155	1170	1160	1170
내부 액상 점도	2.5E+05	1.5E+05	2.1E+05	2.6E+05	2.4E+05	2.7E+05	1.9E+05

[0073]

조성 (mol%)	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	68.5	68.36	67.94	67.62	68	68.08	68.63
Al ₂ O ₃	12.15	12.33	12.42	12.53	12.33	12.47	12.41
B ₂ O ₃	4.43	4.42	4.39	4.92	4.58	4.58	4.1
MgO	4.95	4.86	5.23	4.07	4.89	5	4.53
CaO	5.25	5.88	5.26	6.68	5.94	5.65	6.02
SrO	3.47	3.13	3.57	1.9	2.93	2.65	2.41
BaO	1.09	0.87	1.06	2.17	1.2	1.45	1.74
SnO ₂	0.1	0.1	0.09	0.05	0.07	0.07	0.1
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03
ZrO ₂	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03
RO/Al ₂ O ₃	1.21	1.20	1.22	1.18	1.21	1.18	1.18
(CaO+SrO+BaO)/Al ₂ O ₃	0.81	0.80	0.80	0.86	0.82	0.78	0.82
MgO/(CaO+BaO+SrO)	0.50	0.49	0.53	0.38	0.49	0.51	0.45
특성	8	9	10	11	12	13	14
변형(섬유)	708	710	710	710	711	705	718
어닐링(섬유)	761	763	763	764	765	759	771
soft	998.1	998	998.2	1000.3	996.5	998.7	1005.2
밀도	2.541	2.532	2.547	2.522	2.538	2.539	2.547
변형 (BBV)	708.9	710.2	710.7	710.6	709	710	715.1
어닐링 (BBV)	761	761.3	761.5	762.5	760.5	761.5	767
10 ¹² (BBV)	801	800.1	800.1	802.8	800.3	801.3	806.9
soft (PPV)	995.9	994.4	992.9	998.9	994.5	1002.5	1004
RT-300°C CTE (섬유 신장)	35.3	35.4	36.7	35	35.8	35	36.4
Poisson ratio	0.237	0.234	0.24	0.226	n.a.	n.a.	0.23
강성률(GPa)	32.8	32.9	33	32.5	n.a.	n.a.	32.9
영률(GPa)	81.2	81.3	81.9	79.7	n.a.	n.a.	80.9
특정 모듈러스(GPa/(g/cc))	32	32.1	32.2	31.6	n.a.	n.a.	31.8
T at 200 poise	1629	1623	1616	1619	1618	1622	1635
T @ 35 kpoise	1253	1251	1247	1247	1247	1250	1259
72h gradient boat internal liquidus	1170	1190	1180	1185	1180	1160	1185
내부 액상 점도	2.1E+05	1.3E+05	1.5E+05	1.3E+05	1.5E+05	2.5E+05	1.7E+05

[0074]

조성 (mol%)	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	69.53	69.24	68.96	68.94	69.5	69.39
Al ₂ O ₃	11.85	12.07	12.38	12.38	12.06	12.4
B ₂ O ₃	3.89	3.78	4.11	4	3.28	4.35
MgO	4.93	4.94	4.22	4.38	4.94	3.98
CaO	5.04	5.36	6.44	6.28	5.35	5.97
SrO	2.87	2.91	1.86	2.07	3.03	1.73
BaO	1.74	1.55	1.86	1.8	1.69	2.01
SnO ₂	0.11	0.11	0.11	0.11	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
ZrO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
RO/Al ₂ O ₃	1.23	1.22	1.16	1.17	1.24	1.10
(CaO+SrO+BaO)/Al ₂ O ₃	0.81	0.81	0.71	0.70	0.83	0.71
MgO/(CaO+BaO+SrO)	0.51	0.50	0.82	0.82	0.49	0.78
특성	15	16	17	18	19	20
변형 (섬유)	715	715	711	718	713	718
어닐링 (섬유)	769	769	769	771	769	772
soft	1008	1006.7	1006.5	1006.4	1010.1	1012.8
밀도	2.549	2.547	2.539	2.542	2.555	2.53
변형 (BBV)	718.5	718.4	715.9	716.9	717.1	720
어닐링 (BBV)	769.8	769.9	768.2	769	768.3	771
10 ¹² (BBV)	808.8	809.2	807.2	807.7	807.6	811.6
soft (PPV)	1010	1007.2	1001.9	1003.4	1009.5	1009.6
RT-300°C CTE (섬유 신장)	35.5	35.1	35.5	35.7	35.4	34.7
Poisson ratio	0.232	0.231	0.232	0.237	0.235	0.233
강성률(GPa)	32.7	32.8	4.75	4.76	33	4.72
영률(GPa)	80.7	80.8	11.71	11.78	81.6	11.65
특정 모듈러스(GPa/(g/cc))	31.7	31.7	31.8	32	31.9	31.7
T at 200 poise	1652	1645	1634	1633	1650	1646
T @ 35 kpoise	1267	1264	1258	1258	1268	1265
72h gradient boat internal liquidus	1175	1180	1180	1170	0	1170
내부 액상 점도	2.5E+05	2.1E+05	2.0E+05	2.5E+05	1.6E-21	2.8E+05

[0075]

조성 (mol%)	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	68.65	68.64	68.29	69.56	69.33	69.29
Al ₂ O ₃	12.54	12.57	12.55	12.35	12.24	12.23
B ₂ O ₃	3.82	3.85	3.69	4.23	4.27	4.28
MgO	5.13	5.14	5.54	5.03	5.14	5.09
CaO	5.72	5.69	5.56	5.42	5.55	5.48
SrO	2.53	1.73	1.78	2.1	2.15	2.36
BaO	1.47	2.24	2.46	1.17	1.19	1.13
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ZrO ₂	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
RO/Al ₂ O ₃	1.18	1.18	1.22	1.11	1.15	1.15
(CaO+SrO+BaO)/Al ₂ O ₃	0.78	0.77	0.78	0.70	0.73	0.73
MgO/(CaO+BaO+SrO)	0.53	0.53	0.57	0.58	0.58	0.57
특성	21	22	23	24	25	26
변형(섬유)	718	719	716	717	715	715
어닐링(섬유)	773	772	771	771	769	768
soft	1007	1007	1003	1009.9	1009	1006.4
밀도	2.55	2.55	2.57	2.51	2.51	2.52
변형 (BBV)						
어닐링 (BBV)						
10 ¹² (BBV)						
soft (PPV)						
RT-300°C CTE (섬유 신장)	35.2	34.8	35.5	32.8	33	33.4
Poisson ratio						
강성률(GPa)						
영률(GPa)						
특정 모듈러스(GPa/(g/cc))						
T at 200 poise	1629	1633	1622	1631	1631	1633
T @ 35 kpoise	1255	1259	1253	1256	1254	1252
72h gradient boat internal liquidus	1185	1175	1180	1210	1220	
내부 액상 점도	1.6E+05	2.2E+05	1.7E+05	9.2E+04	7.0E+04	2.8E-18

[0076]

조성 (mol%)	27	28	29	30	31	32
SiO ₂	69.24	69.6	68.87	69	69.05	69.48
Al ₂ O ₃	12.32	12.18	12.47	12.42	12.39	12.4
B ₂ O ₃	4.43	4.38	4.48	4.42	4.41	4.35
MgO	3.99	3.94	4.05	3.91	3.96	3.96
CaO	6.1	6.03	6.17	6.42	6.32	5.77
SrO	1.78	1.76	1.8	1.83	1.83	1.67
BaO	1.75	1.73	1.77	1.85	1.87	2.22
SnO ₂	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.1
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
ZrO ₂	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
RO/Al ₂ O ₃	1.11	1.11	1.11	1.13	1.13	1.10
(CaO+SrO+BaO)/Al ₂ O ₃	0.78	0.78	0.78	0.81	0.81	0.78
MgO/(CaO+BaO+SrO)	0.41	0.41	0.42	0.39	0.40	0.41
특성	27	28	29	30	31	32
변형(섬유)	716	717	718	717	716	717
어닐링(섬유)	771	772	771	771	770	772
soft	1010	1014.5	1010.9	1011.7	1008.8	1013.2
밀도	2.52	2.52	2.52	2.53	2.53	2.54
변형(BBV)	717	720	718	716	718	
어닐링(BBV)	769	772	771	769	770	
10 ¹² (BBV)	810.5	813	811.5	810.1	811.2	
soft (PPV)	1010	1011.5	1010.5	1008	1009.2	1010
RT-300°C CTE (섬유 신장)	33.7	34.3	33.7	34.5	34.4	34.6
Poisson ratio	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23	
강성률(GPa)	4.73	4.72	4.73	4.72	4.74	
영률(GPa)	11.73	11.65	11.64	11.67	11.65	
특정 모듈러스(GPa/(g/cc))	32	31.9	31.8	31.8	31.7	
T at 200 poise	1648	1654	1649	1643	1642	1653
T @ 35 kpoise	1265	1269	1266	1261	1260	1267
72h gradient boat internal liquidus	1185	1195	1195	1175	1170	1175
내부 액상 점도	1.9E+05	1.7E+05	1.6E+05	2.2E+05	2.5E+05	2.6E+05

[0077]

[0078]

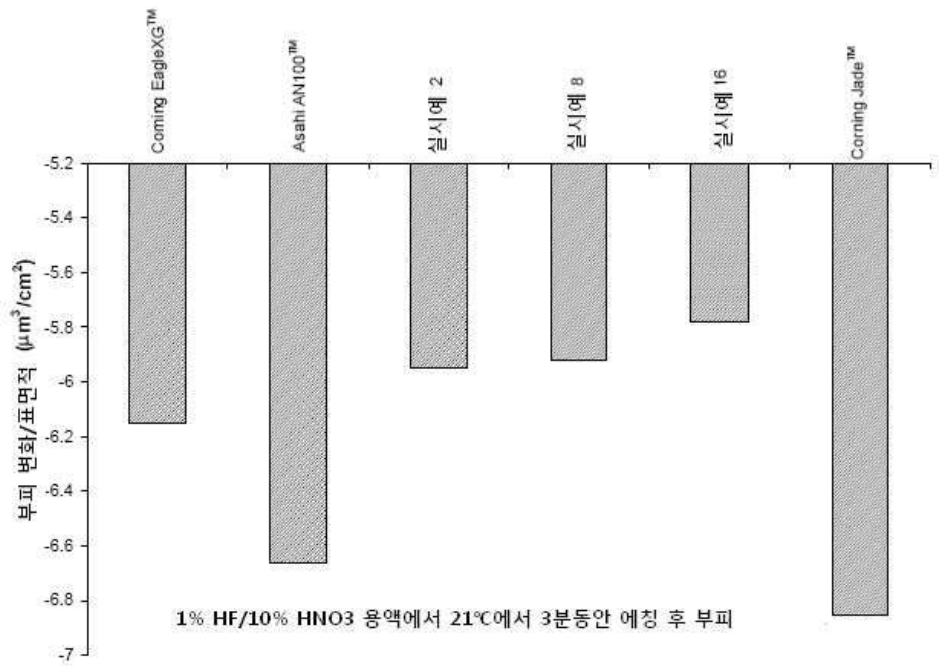
본 출원 전체에, 다양한 공보가 참고로 기재되어 있다. 이들 공보의 전체 내용은 본원에 기재된 화합물, 조성물 및 방법을 충분히 설명하기 위해서 본 출원에 참조로 포함되어 있다.

[0079]

본원에는 물질, 방법 및 제품에 다양한 변경 및 변동을 행할 수 있다. 본원에 기재된 물질, 방법 및 제품의 다른 형태는 본원에 개시된 물질, 방법 및 제품의 명세서 및 실시의 고려사항으로부터 명백하게 될 것이다. 본 명세서 및 실시에는 예시로서 고려된 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2

