

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0138571  
(43) 공개일자 2021년11월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
     C03C 3/097 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)  
     C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)  
     C03C 3/093 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
     C03C 3/097 (2013.01)  
     C03C 3/085 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7024870  
 (22) 출원일자(국제) 2020년03월06일  
     심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2021년08월05일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/009669  
 (87) 국제공개번호 WO 2020/189337  
     국제공개일자 2020년09월24일  
 (30) 우선권주장  
     JP-P-2019-052377 2019년03월20일 일본(JP)
- (71) 출원인  
     니폰 덴키 가라스 가부시키키가이샤  
     일본 시가켄 오즈시 세이란 2쵸메 7반 1고
- (72) 발명자  
     하야시 마사히로  
     일본 시가켄 오즈시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰  
     덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이  
     후지이 마유  
     일본 시가켄 오즈시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰  
     덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인  
     하영욱

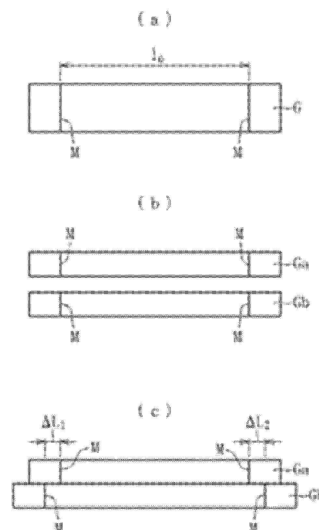
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 유리 기판

## (57) 요약

본 발명의 유리 기판은 변형점이 695~740℃,  $10^{4.5}$  dPa·s에 있어서의 온도가 1300℃ 이하, 액상 점도가  $10^{4.5}$  dPa·s 이상, 영률이 78GPa 이상, 또한 500℃ 1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률이 20ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C03C 3/087* (2013.01)

*C03C 3/091* (2013.01)

*C03C 3/093* (2013.01)

*G02F 1/1333* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

변형점이 695~740℃,  $10^{4.5}$  dPa·s에 있어서의 온도가 1300℃ 이하, 액상 점도가  $10^{4.5}$  dPa·s 이상, 영률이 78GPa 이상, 또한 500℃ 1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률이 20ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유리 기판.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

유리 조성으로서, 몰%로 SiO<sub>2</sub> 60~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~15%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~5%, Li<sub>2</sub>O 0~0.1%, Na<sub>2</sub>O 0~0.1%, K<sub>2</sub>O 0~1%, MgO 0~8%, CaO 0~10%, SrO 0~10%, BaO 0~10%, ZnO 0~10%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~10%, SnO<sub>2</sub> 0~1%를 함유하는 것을 특징으로 하는 유리 기판.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유리 기판에 관한 것으로서, 구체적으로는 유기 EL(OLED) 디스플레이, 액정 디스플레이에 적합한 유리 기판에 관한 것이고, 산화물 TFT, 저온 p-Si·TFT(LTPS) 구동의 디스플레이에 바람직한 유리 기판에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 종래부터, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이, 하드 디스크, 필터, 센서 등의 기판으로서, 유리 기판이 널리 사용되고 있다. 최근에서는 종래의 액정 디스플레이에 더해서, OLED 디스플레이가 자발광, 높은 색재현성, 고시야각, 고속응답, 고선명 등의 이유로부터, 활발히 개발됨과 아울러, 일부에서는 이미 실용화되고 있다.

[0003] 또한, 스마트폰 등의 모바일 기기의 액정 디스플레이, OLED 디스플레이는 소면적이면서, 많은 정보를 표시하는 것이 요구되기 때문에, 초고선명의 화면이 필요하게 된다. 또한, 동영상 표시를 행하기 위해서, 고속 응답도 필요하게 된다.

[0004] 이러한 용도에서는 OLED 디스플레이 또는 LTPS로 구동하는 액정 디스플레이가 바람직하다. OLED 디스플레이는 화소를 구성하는 OLED 소자에 전류가 흐름으로써 발광한다. 이 때문에, 구동 TFT 소자로서, 저저항, 고전자 이동도의 재료가 사용된다. 이 재료로서, 상기의 LTPS 이외에, IGZO(인듐, 갈륨, 아연 산화물)에 대표되는 산화물 TFT가 주목받고 있다. 산화물 TFT는 저저항, 고이동도이고, 또한 비교적 저온에서 형성이 가능하다. 종래의 p-Si·TFT, 특히 LTPS는 비결정 Si(a-Si)의 막을 다결정화할 때에 사용하는 엑시머레이저의 불안정성에 기인하고, 대면적의 유리 기판에 소자를 형성할 때에 TFT 특성이 편차가 쉽고, TV 용도 등에서는 화면의 표시 불균일이 생기기 쉬웠다. 한편, 산화물 TFT는 대면적의 유리 기판에 소자를 형성하는 경우에, TFT 특성의 균질성이 우수하기 때문에 유력한 TFT 형성 재료로서 주목받고 있고, 일부에서는 이미 실용화되어 있다.

[0005] 고선명의 디스플레이에 사용되는 유리 기판에는 많은 특성이 요구된다. 특히, 이하의 (1) 및 (2)의 특성이 요구된다.

[0006] (1) 유리 중의 알칼리 성분이 많으면, 열처리 중에 알칼리 이온이 성막된 반도체 물질 중에 확산하여 막의 특성의 열화를 초래한다. 따라서, 알칼리 성분(특히, Li 성분, Na 성분)의 함유량이 적은 것 또는 실질적으로 함유하지 않는 것.

[0007] (2) 성막, 탈수소, 반도체층의 결정화, 어닐 등의 공정에서, 유리 기판은 수백℃에서 열처리된다. 열처리 시에 일어나는 문제로서, 유리 기판의 열수축 등이 원인으로 일어나는 패턴 엇갈림이 열거된다. 디스플레이가 고선명일수록 열처리 온도는 고온이 되지만, 패턴 엇갈림의 허용 폭은 반대로 작아진다. 따라서, 유리 기판에는 열처리 시에 치수 변화가 작은 것이 요구된다. 열처리 시의 치수 변화의 요인은 열수축, 성막 후의 막응력 등이 주

요인이다. 따라서, 열처리 시의 치수 변화를 작게 하기 위해서, 변형점이 높은 것, 영률(또는 비영률)이 높은 것, 예를 들면 78GPa 이상인 것이 요구된다.

[0008] 또한, 유리 기관을 제조하는 관점으로부터, 유리 기관에는 이하의 (3)~(5)의 특성이 요구된다.

[0009] (3) 성형 설비를 장수명화하기 위해서, 성형 온도가 낮은 것.

[0010] (4) 기포, 이물, 맥리 등의 용융 결함을 방지하기 위해서, 용융성이 우수한 것.

[0011] (5) 유리 기관 중의 실투결정의 혼입을 피하기 위해서, 내실투성이 우수한 것.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 열수축률을 저감하는 어프로치의 하나로서, 상기한 바와 같이, 변형점을 높게 설계하는 것이 열거된다. 그러나, 변형점이 지나치게 높으면, 용융 온도나 성형온도가 높게 되기 때문에, 용융 설비나 성형 설비의 수명이 짧아진다고 하는 디메리트가 있다.

[0013] 또한, 열수축률을 작게 하는 어프로치의 하나로서, 상기한 바와 같이, 성형 시의 냉각 속도를 느리게 하는 방법이 있다. 그러나, 냉각 속도를 느리게 하면, 유리 기관의 생산 효율이 저하한다고 하는 디메리트가 있다.

[0014] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이고, 그 기술적 과제는 생산 효율을 저하시키지 않고, 열처리 시의 치수 변화를 저감할 수 있는 유리 기관을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자 등은 예의 검토한 결과, 유리 기관의 유리 특성을 소정 범위로 규제함으로써, 상기 기술적 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명으로서 제안하는 것이다. 즉, 본 발명의 유리 기관은 변형점이  $695\sim 740^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도가  $1300^{\circ}\text{C}$  이하, 액상 점도가  $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  이상, 영률이 78GPa 이상, 또한  $500^{\circ}\text{C}$  1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률이 20ppm 이하인 것을 특징으로 한다. 여기서, 「변형점」은 ASTM C336의 방법에 기초하여 측정한 값을 나타낸다. 「 $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도」는 백금구 인상법에 의해 측정한 값을 나타낸다. 「액상 점도」는 액상 온도에 있어서의 유리의 점도를 백금구 인상법으로 측정한 값을 나타낸다. 「액상 온도」는 표준체 30메쉬( $500\mu\text{m}$ )를 통과하고, 50메쉬( $300\mu\text{m}$ )에 남는 유리 분말을 백금 보트에 넣어서,  $1100^{\circ}\text{C}$ 로부터  $1350^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 온도 구배로 중에 24시간 유지한 후, 백금 보트를 인출하고, 유리 중에 실투결정(결정 이물)이 확인된 온도를 나타낸다. 「영률」은 JIS R1602에 근거하는 동적 탄성을 측정법(공진법)에 의거하여 측정한 값을 나타낸다. 「 $500^{\circ}\text{C}$  1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률」은 이하의 방법으로 측정했다. 우선, 도 1(a)에 나타내는 바와 같이, 측정 시료로서  $160\text{mm}\times 30\text{mm}$ 의 직사각형 형상 시료 G를 준비했다. 이 직사각형 형상 시료 G의 장변방향의 양단부의 각각에 #1000의 내수 연마지를 이용하여, 끝 가장자리로부터  $20\sim 40\text{mm}$  떨어진 위치에 마킹 M을 형성했다. 그 후, 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 마킹 M을 형성한 직사각형 형상 시료 G를 마킹 M과 직교 방향을 따라 2개로 접어 나누어 시료편 Ga, Gb를 제작했다.

[0016] 그리고, 일방의 시료편 Gb만을, 상온으로부터  $500^{\circ}\text{C}$ 까지  $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 승온시켜,  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 유지한 후에,  $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 강온시키는 열처리를 행했다. 상기 열처리 후, 도 1(c)에 나타내는 바와 같이, 열처리를 행하고 있지 않은 시료편 Ga와, 열처리를 행한 시료편 Gb를 병렬로 배열한 상태에서, 2개의 시료편 Ga, Gb의 마킹 M의 위치 어긋남량( $\Delta L1$ ,  $\Delta L2$ )을 레이저 현미경에 의해 판독하고, 하기의 식에 의해 열수축률을 산출했다. 또한, 하기의 식의 10mm는 초기의 마킹 M 간의 거리이다.

[0017] 열수축률(ppm)=[ $\{\Delta L1(\mu\text{m})+\Delta L2(\mu\text{m})\}\times 10^3$ ]/10(mm)

[0018] 본 발명의 유리 기관에서는 변형점이  $695\sim 740^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도가  $1300^{\circ}\text{C}$  이하, 액상 점도가  $10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$  이상, 영률이 78GPa 이상, 또한  $500^{\circ}\text{C}$  1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률이 20ppm 이하로 규제되어 있다. 이것에 의해 생산 효율을 저하시키지 않고, 열처리 시의 치수 변화를 저감할 수 있는 유리 기관을 얻을 수 있다.

[0019] 본 발명의 유리 기관에서는 변형점이  $740^{\circ}\text{C}$  이하, 또한  $500^{\circ}\text{C}$  1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률이 20ppm

이하로 규제되어 있다. 양 특성은 종래의 제조 설비, 제조 방법에서는 양립하기 어렵지만, 예를 들면 서랭 경로를 종래보다 길게 하고, 서랭 속도도 종래보다 느리게 하는 방법을 채택하면, 양 특성을 양립하는 것이 가능하게 된다. 단, 본 방법에서는 유리 기관의 생산성이 저하할 우려가 있지만, G10.5의 초대형 사이즈의 유리 원판을 성형한 후에, 그 유리 원판으로부터 G6사이즈의 유리 기관을 2매 채취하면, 유리 기관의 생산 효율을 유지할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 유리 기관은 유리 조성으로서, 몰%로,  $\text{SiO}_2$  60~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~15%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~5%,  $\text{Li}_2\text{O}$  0~0.1%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0~0.1%,  $\text{K}_2\text{O}$  0~1%,  $\text{MgO}$  0~8%,  $\text{CaO}$  0~10%,  $\text{SrO}$  0~10%,  $\text{BaO}$  0~10%,  $\text{ZnO}$  0~10%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0~10%,  $\text{SnO}_2$  0~1%를 함유하는 것이 바람직하다.

### 도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 열수축률의 측정 방법을 설명하기 위한 설명도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 유리 기관에 있어서, 500℃ 1시간의 열처리를 행했을 때의 열수축률은 20ppm 이하이고, 바람직하게는 19ppm 이하, 18ppm 이하, 17ppm 이하, 16ppm 이하, 15ppm 이하, 14ppm 이하, 13ppm 이하, 특히 12ppm 이하이다. 이렇게 하면, LTPS의 제조 공정에서 열처리를 받아도, 패턴 엇갈림 등의 불량 발생이 어려워진다. 또한, 열수축률이 너무 낮으면, 유리 기관의 생산 효율이 저하하기 쉬워진다. 따라서, 열수축률은 바람직하게는 1ppm 이상, 2ppm 이상, 3ppm 이상, 4ppm 이상, 특히 5ppm 이상이다.

[0023] 변형점이 높을수록 열수축률을 저하시킬 수 있다. 변형점은 695℃ 이상이고, 바람직하게는 697℃ 이상, 700℃ 이상, 702℃ 이상, 705℃ 이상, 710℃ 이상, 711℃ 이상, 712℃ 이상, 713℃ 이상, 714℃ 이상, 특히 715℃ 이상이다. 한편, 변형점이 지나치게 높으면, 용융 온도나 성형 온도가 높게 되기 때문에, 유리 기관의 생산 효율이 저하하기 쉬워진다. 따라서, 변형점은 740℃ 이하이고, 바람직하게는 735℃ 이하, 730℃ 이하, 725℃ 이하, 720℃ 이하, 특히 715℃ 이하이다. 변형점의 가장 바람직한 범위는 715~735℃이다.

[0024]  $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도가 낮을수록, 성형 설비에 걸리는 부하를 저감할 수 있다.  $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도는 1300℃ 이하이고, 바람직하게는 1290℃ 이하, 1280℃ 이하, 1275℃ 이하, 1270℃ 이하, 1265℃ 이하, 1260℃ 이하, 1255℃ 이하, 특히 1250℃ 이하이다. 한편,  $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도가 너무 낮으면, 변형점을 높게 설계할 수 없게 된다. 따라서,  $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도는 바람직하게는 1150℃ 이상, 1170℃ 이상, 1180℃ 이상, 1185℃ 이상, 1190℃ 이상, 1195℃ 이상, 특히 1200℃ 이상이다.

[0025] 오버플로우 다운드로우법 등으로 판형상으로 성형하는 경우, 내실투성이 중요해진다. 유리 조성 중에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  및 알칼리 토류 금속 산화물(RO)을 포함하는 유리의 성형 온도를 고려하면, 액상 온도는 바람직하게는 1300℃ 이하, 1280℃ 이하, 1270℃ 이하, 1250℃ 이하, 1240℃ 이하, 1230℃ 이하, 1220℃ 이하, 1210℃ 이하, 특히 1200℃ 이하이다. 또한, 액상 점도는  $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상이고, 바람직하게는  $10^{4.6} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상,  $10^{4.7} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상,  $10^{4.8} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상,  $10^{4.9} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상,  $10^{5.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상,  $10^{5.2} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상, 특히  $10^{5.3} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상이다.

[0026] 영률이 높을수록 유리 기관이 변형하기 어려워진다. 영률은 78GPa 이상이고, 바람직하게는 78.5GPa 이상, 79GPa 이상, 79.5GPa 이상, 특히 80~120GPa이다.

[0027] 본 발명의 유리 기관은 상기 특성 이외에도, 이하의 특성을 갖는 것이 바람직하다.

[0028] 열팽창 계수의 바람직한 상한 범위는  $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이하,  $42 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이하,  $41 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이하, 특히  $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이하이고, 바람직한 하한 범위는  $35 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이상,  $36 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이상, 특히  $37 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  이상이다. 열팽창 계수가 상기 범위 밖이 되면, 각종 막(예를 들면, a-Si, p-Si)의 열팽창 계수와 부정합이 되고, 막박리, 열처리 시의 치수 변화 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 또한, 「열팽창 계수」는 30~380℃의 온도 범위에서 측정한 평균 열팽창 계수를 나타내고, 예를 들면, 달라토미터로 측정 가능하다.

[0029] 10질량% HF 수용액에 실온에서 30분간 침지했을 때의 에칭 깊이는 바람직하게는 20 $\mu\text{m}$  이상, 23 $\mu\text{m}$  이상, 25 $\mu\text{m}$  이상, 27 $\mu\text{m}$  이상, 28 $\mu\text{m}$  이상, 29~50 $\mu\text{m}$ , 특히 30~40 $\mu\text{m}$ 가 되는 것이 바람직하다. 에칭 깊이가 지나치게 작으면,

슬리밍 공정에서 유리 기판을 박판화하기 어려워진다. 또한, 에칭 깊이는 에칭 레이트의 지표가 된다. 즉, 에칭 깊이가 크면, 에칭 레이트가 빨라지고, 에칭 깊이가 작으면, 에칭 레이트가 느려진다.

[0030]  $\beta$ -OH값은 바람직하게는 0.50/mm 이하, 0.45/mm 이하, 0.40/mm 이하, 0.35/mm 이하, 0.30/mm 이하, 0.25/mm 이하, 0.20/mm 이하, 0.15/mm 이하, 특히 0.10/mm 이하이다.  $\beta$ -OH값을 저하시키면, 변형점을 높일 수 있다.  $\beta$ -OH값을 저하시키는 방법으로서, 이하의 방법이 열거된다. (1) 저함수량의 원료를 선택한다. (2) 유리 중의 수분량을 감소시키는 성분( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_3$  등)을 첨가한다. (3) 로내 분위기중의 수분량을 저하시킨다. (4) 용융 유리 중에서  $\text{N}_2$ 버블링을 행한다. (5) 소형 용융 로를 채용한다. (6) 용융 유리의 유량을 크게 한다. (7) 전기 용융법을 채용한다. 여기서, 「 $\beta$ -OH값」은 FT-IR을 이용하여 유리의 투과율을 측정하고, 하기의 식을 이용하여 구한 값을 나타낸다.

[0031]  $\beta\text{-OH값} = (1/X) \log(T_1/T_2)$

[0032] X: 유리 두께(mm)

[0033] T1: 참조 파장  $3846\text{cm}^{-1}$ 에 있어서의 투과율(%)

[0034] T2: 수산기 흡수 파장  $3600\text{cm}^{-1}$  부근에 있어서의 최소 투과율(%)

[0035] 본 발명의 유리 기판은 유리 조성으로서, 몰%로,  $\text{SiO}_2$  60~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10~15%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~5%,  $\text{Li}_2\text{O}$  0~0.1%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0~0.1%,  $\text{K}_2\text{O}$  0~1%,  $\text{MgO}$  0~8%,  $\text{CaO}$  0~10%,  $\text{SrO}$  0~10%,  $\text{BaO}$  0~10%,  $\text{ZnO}$  0~10%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0~10%,  $\text{SnO}_2$  0~1%를 함유하는 것이 바람직하다. 각 성분의 함유 범위를 상기한 바와 같이 한정된 이유를 하기에 나타낸다. 또한, 각 성분의 함유 범위의 설명에 있어서, %표시는 몰%를 의미한다.

[0036]  $\text{SiO}_2$ 의 함유량이 지나치게 적으면, 내약품성, 특히 내산성이 저하하기 쉬워짐과 아울러, 변형점이 저하하기 쉬워진다. 한편,  $\text{SiO}_2$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 불화 수소산 또는 불화 수소산의 혼합 용액에 의한 에칭 속도가 느려지기 쉽고, 또한 고온 점도가 높게 되어 용융성이 저하하기 쉽고, 또한  $\text{SiO}_2$ 계 결정, 특히 크리스토팔라이트가 석출하여 액상 점도가 저하하기 쉬워진다. 따라서,  $\text{SiO}_2$ 의 바람직한 상한 함유량은 70%, 69.5%, 69%, 68.5%, 68%, 특히 67.5%이고, 바람직한 하한 함유량은 60%, 61%, 62%, 62.5%, 63%, 63.5%, 64%, 64.5%, 특히 65%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 65~67.5%이다.

[0037]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 적으면, 변형점이 저하하고, 열수축량이 커짐과 아울러, 영률이 저하하고, 유리 기판이 휘어지기 쉬워진다. 한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 내BHF(버퍼드 불산)성이 저하하고, 유리 표면에 백탁이 생기기 쉬워짐과 아울러, 내크랙 저항성이 저하하기 쉬워진다. 또한, 유리 중에  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 결정, 특히 플라이트가 석출하여 액상 점도가 저하하기 쉬워진다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 바람직한 상한 함유량은 15%, 14.5%, 특히 14%이고, 바람직한 하한 함유량은 10%, 10.5%, 11%, 11.5%, 특히 12%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 12~14%이다.

[0038]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 은 용제로서 기능하고, 점성을 저하시켜서 용융성을 개선하는 성분이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 적으면, 용제로서 충분하게 작용하지 않고, 또 내BHF성이나 내크랙성이 저하하기 쉬워진다. 또한, 액상 온도가 상승하기 쉬워진다. 한편,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 변형점, 내열성, 내산성이 저하하기 쉬워지고, 특히 변형점이 저하하기 쉬워진다. 또한, 유리가 분상하기 쉬워진다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 바람직한 상한 함유량은 5%, 특히 4.5%이고, 바람직한 하한 함유량은 0%, 1%, 1.5%, 2%, 특히 2.5%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 2.5~4.5%이다.

[0039] 알칼리 금속 산화물( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ )은 유리 기판 상에 형성되는 각종의 막이나 반도체 소자의 특성을 열화시키기 때문에, 그 함유량을 각각 0.1%(바람직하게는 0.06%, 0.05%, 0.02%, 특히 0.01%)까지 저감하는 것이 바람직하다.

[0040]  $\text{MgO}$ 는 변형점을 저하시키지 않고 고온 점성을 저하시켜서 용융성을 개선하는 성분이다. 또한,  $\text{MgO}$ 는 RO 중에서는 가장 밀도를 저하시키는 효과가 있지만, 과잉으로 도입하면,  $\text{SiO}_2$ 계 결정, 특히 크리스토팔라이트가 석출하여 액상 점도가 저하하기 쉬워진다. 또한,  $\text{MgO}$ 는 BHF와 반응해서 생성물을 형성하기 쉬운 성분이다. 이 반응 생성물은 유리 기판 표면의 소자 상에 고착하거나 유리 기판에 부착하거나 해서, 소자나 유리 기판을 백탁시킬 우려



가 있다. 또한, 돌로마이트 등의 MgO의 도입원료로부터  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등의 불순물이 유리 중에 혼입하여 유리 기관의 투과율이 저하할 우려가 있다. 따라서, MgO의 바람직한 상한 함유량은 8%, 7.5%, 7%, 6.5%, 특히 6%이며, 바람직한 하한 함유량은 0%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5%, 4%, 특히 4.5%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 4.5~6%이다.

[0041] CaO는 MgO와 동일하게 하여, 변형점을 저하시키지 않고 고온 점성을 저하해서, 용융성을 현저하게 개선하는 성분이다. 그러나, CaO의 함유량이 지나치게 많으면,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계 결정, 특히 아노타이트가 석출하여 액상 점도가 저하하기 쉬워짐과 아울러, 내BHF성이 저하하고, 반응 생성물이 유리 표면의 소자 상에 고착되거나, 유리 기관에 부착되거나 해서, 소자나 유리 기관을 백탁시킬 우려가 있다. 따라서, CaO의 바람직한 상한 함유량은 10%, 9.5%, 9%, 특히 8.5%이고, 바람직한 하한 함유량은 0%, 1%, 2%, 3%, 3.5%, 4%, 4.5%, 5%, 5.5%, 5.6%, 6%, 특히 6.5%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 6.5~8.5%이다.

[0042] SrO는 내약품성, 내싯투성을 높이는 성분이지만, RO 전체 중에서, 그 비율을 지나치게 높이면, 용융성이 저하하기 쉬워짐과 아울러, 밀도, 열팽창 계수가 상승하기 쉬워진다. 따라서, SrO의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~9%, 0~8%, 0~7%, 0~6%, 특히 0~5%이다.

[0043] BaO는 내약품성, 내싯투성을 높이는 성분이지만, 그 함유량이 지나치게 많으면, 밀도가 상승하기 쉬워진다. 또한,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ 계 유리는 일반적으로 용융하기 어렵기 때문, 고품질의 유리 기관을 염가, 또한 대량으로 공급하는 관점으로부터, 용융성을 높이고, 기포, 이물 등에 의한 불량률을 경감하는 것이 매우 중요해진다. 그러나, BaO는 RO 중에서는 용융성을 높이는 효과가 모자란다. 따라서, BaO의 바람직한 상한 함유량은 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 특히 5%이고, 바람직한 하한 함유량은 0%, 0.1%, 0.3%, 특히 0.2%이다.

[0044] ZnO는 용융성, 내BHF성을 개선하는 성분이지만, 그 함유량이 지나치게 많으면, 유리가 싯투하기 쉬워지거나, 변형점이 저하하거나 해서, 내열성을 확보하기 어려워진다. 따라서, ZnO의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~5%, 0~3%, 0~2%, 특히 0~1%이다.

[0045]  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계 결정(특히 아노타이트)과  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 결정(특히 물라이트)의 액상선 온도를 저하시키는 성분이다. 그러나,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 다량으로 도입하면, 유리가 분상하기 쉬워진다. 따라서,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~5%, 0~3%, 0~2%, 0~1%, 특히 0~0.1%이다.

[0046]  $\text{SnO}_2$ 는 유리 중의 기포를 저감하는 청징제로서의 기능을 갖는다. 한편,  $\text{SnO}_2$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 유리 중에  $\text{SnO}_2$ 의 싯투 결정이 발생하기 쉬워진다.  $\text{SnO}_2$ 의 바람직한 상한 함유량은 1%, 0.5%, 0.4%, 특히 0.3%이고, 바람직한 하한 함유량은 0%, 0.01%, 0.03%, 특히 0.05%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.05~0.3%이다.

[0047] 상기 성분 이외에도, 다른 성분을 도입해도 된다. 그 도입량은 바람직하게는 5% 이하, 3% 이하, 특히 1% 이하이다.

[0048]  $\text{ZrO}_2$ 는 화학적 내구성을 높이는 성분이지만, 그 도입량이 많아지면,  $\text{ZrSiO}_4$ 의 결정이 발생하기 쉬워진다.  $\text{ZrO}_2$ 의 바람직한 상한 함유량은 1%, 0.5%, 0.3%, 0.2%, 특히 0.1%이고, 화학적 내구성의 관점으로부터 0.001% 이상 도입하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.001%~0.1%이다. 또한,  $\text{ZrO}_2$ 는 원료로부터 도입해도 되고, 내화물로부터의 용출에 의해 도입해도 된다.

[0049]  $\text{TiO}_2$ 는 고온 점성을 저하시켜 용융성을 높이는 성분이고, 또한 화학적 내구성을 높이는 성분이지만, 과잉으로 도입하면, 자외선 투과율이 저하하기 쉬워진다.  $\text{TiO}_2$ 의 함유량은 바람직하게는 3% 이하, 1% 이하, 0.5% 이하, 0.1% 이하, 0.05% 이하, 0.03%, 특히 0.01% 이하이다. 또한,  $\text{TiO}_2$ 를 극소량 도입(예를 들면 0.0001% 이상)하면, 자외선에 의한 착색을 억제하는 효과가 얻어진다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.0001~0.01%이다.

[0050]  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 은 청징제로서 작용하는 성분이지만, 환경 부하 화학 물질이기 때문에, 가능한 한 사용하지 않는 것이 바람직하다.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 함유량은 각각 0.3% 미만, 0.1% 미만, 0.09% 미만, 0.05% 미만, 0.03% 미만, 0.01% 미만, 0.005% 미만, 특히 0.003% 미만이 바람직하다.

[0051] 철은 불순물로서, 원료로부터 혼입하는 성분이지만, 철의 함유량이 지나치게 많으면, 자외선 투과율이 저하할 우려가 있다. 자외선 투과율이 저하하면, TFT를 제작하는 포토리소그래피 공정이나 자외선에 의한 액정의 배향

공정, 또는 플라스틱 OLED 제조 공정에 있어서의 레이저 리프트오프 공정에서 문제가 발생할 우려가 있다. 따라서, 철의 바람직한 하한 함유량은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 환산하고, 0.0001%, 0.0005%, 0.001%, 특히 0.0015%이며, 바람직한 상한 함유량은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 환산하고, 0.01%, 0.009%, 0.008%, 0.007%, 특히 0.006%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.0015%~0.006%이다.

[0052]  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 불순물로서, 원료로부터 혼입하는 성분이지만,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 유리 기관 끝면으로부터 광을 입사하고, 산란광에 의해 유리 기관내부의 이물 검사를 행하는 경우에, 광의 투과가 생기기 어려워져, 이물 검사에 불량이 생길 우려가 있다. 특히, 기관 사이즈가 730mm×920mm 이상인 경우에, 이 문제가 발생하기 쉬워진다. 또한, 유리 기관의 판두께가 작으면(예를 들면 0.5mm 이하, 0.4mm 이하, 특히 0.3mm 이하), 유리 기관 끝면으로부터 입사하는 광이 적어지기 때문에,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함유량을 규제하는 의의가 커진다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 바람직한 상한 함유량은 0.001%, 0.0008%, 0.0006%, 0.0005%, 특히 0.0003%이며, 바람직한 하한 함유량은 0.00001%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.00001~0.0003%이다.

[0053]  $\text{SO}_3$ 는 불순물로서, 원료로부터 혼입하는 성분이지만,  $\text{SO}_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면, 용융이나 성형 중에 리보일링(reboiling)이라고 불리는 기포를 발생시켜서, 유리 중에 결함을 발생시킬 우려가 있다.  $\text{SO}_3$ 의 바람직한 상한 함유량은 0.005%, 0.003%, 0.002%, 특히 0.001%이고, 바람직한 하한 함유량은 0.0001%이다. 가장 바람직한 함유 범위는 0.0001%~0.001%이다.

[0054] 본 발명의 유리 기관은 오버플로우 다운드로우법으로 성형되어서 이루어지는 것이 바람직하다. 오버플로우 다운드로우법은 설형의 홈통 형상 내화물의 양측으로부터 용융 유리를 넘치게 해서, 넘친 용융 유리를 설형의 하단에서 합류시키면서, 하방으로 연신 성형해서 유리 기관을 성형하는 방법이다. 오버플로우 다운드로우법에서는 유리 기관의 표면이 되어야 할 면은 내화물에 접촉시키지 않고, 자유 표면의 상태에서 성형된다. 이 때문에, 미연마로 표면 품질이 양호한 유리 기관을 제작하기 쉽고, 또한 대면적화나 박형화도 용이하다.

[0055] 오버플로우 다운드로우법 이외에도, 예를 들면 기타의 다운드로우법(슬롯 다운법, 리드로우법 등), 플로트법 등으로 유리 기관을 성형하는 것도 가능하다.

[0056] 본 발명의 유리 기관에 있어서, 판두께는 특별하게 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.5mm 이하, 0.4mm 이하, 0.35mm 이하, 특히 0.3mm 이하이다. 판두께가 작을수록 디바이스를 경량화하기 쉬워진다. 한편, 판두께가 작을수록 유리 기관이 휘기 쉬워지지만 본 발명의 유리 기관은 영률이나 비영률이 높기 때문에, 휨에 기인하는 불량이 생기기 어렵다. 또한, 판두께는 유리 제조 시의 유량이나 판인상 속도 등으로 조정 가능하다.

#### [0057] 실시예 1

[0058] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시예는 단순한 예시이다. 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다.

[0059] 표 1~5는 본 발명의 실시예(시료 No.1~51)를 나타내고 있다.



표 1

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
		mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%
유리 조성	SiO <sub>2</sub>	67.32	67.97	67.34	64.92	64.87	64.75	65.86	65.80	65.87	66.80
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.57	12.70	12.27	13.93	13.97	14.14	13.98	14.02	14.05	13.00
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.00	3.00	2.80	3.98	3.99	4.04	3.01	3.02	3.05	3.05
	Na <sub>2</sub> O	0.0109	0.0131	0.0152	0.0109	0.0098	0.0133	0.0120	0.0131	0.0155	0.0128
	K <sub>2</sub> O	0.0021	0.0014	0.0021	0.0029	0.0014	0.0022	0.0014	0.0022	0.0022	0.0028
	MgO	6.02	5.69	7.01	6.04	5.05	4.94	6.04	5.04	4.93	7.07
	CaO	6.49	6.49	6.24	7.00	7.98	6.98	6.99	7.97	6.97	6.97
	SrO	2.02	1.43	1.23	2.02	2.03	2.52	2.02	2.03	2.51	1.47
	BaO	2.46	2.60	2.98	1.99	1.99	2.51	1.98	1.99	2.50	1.51
	TiO <sub>2</sub>	0.0025	0.0034	0.0025	0.0021	0.0025	0.0034	0.0025	0.0042	0.0017	0.0008
	ZrO <sub>2</sub>	0.0027	0.0055	0.0109	0.0055	0.0028	0.0045	0.0055	0.0082	0.0100	0.0108
	SnO <sub>2</sub>	0.0895	0.0895	0.0893	0.0898	0.0900	0.0911	0.0897	0.0899	0.0909	0.0880
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0038	0.0038	0.0034	0.0042	0.0051	0.0047	0.0042	0.0042	0.0039	0.0037
$\beta$ -OH		/mm	0.15	0.15	0.14	0.18	0.18	0.15	0.15	0.15	0.15
밀도		g/cm <sup>3</sup>	2.569	2.575	2.593	2.585	2.587	2.608	2.592	2.613	2.559
열팽창계수		$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	38.2	37.8	38.9	36.9	39.7	39.8	38.7	39.6	40.0
영률		GPa	82.3	82.2	82.9	82.8	82.4	81.8	83.4	83.1	82.6
변형점		$^{\circ}\text{C}$	722	725	719	717	716	715	726	727	726
$10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도		$^{\circ}\text{C}$	1255	1260	1250	1226	1227	1231	1240	1240	1243
액상 온도		$^{\circ}\text{C}$	1188	1191	1183	1177	1216	1205	1227	1216	1199
액상 점도 (log $\eta$ at TL)		dPa·s	5.2	5.2	5.2	5.0	4.6	4.8	4.6	4.5	4.8
열수축률 (500 $^{\circ}\text{C}$ 1 시간)		ppm	12.2	11.9	12.6	12.8	12.9	13.0	11.8	11.7	11.8
											12.1

표 2

		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	
우리 조성	SiO <sub>2</sub>	mol%	66.88	66.80	66.92	66.77	66.76	67.87	67.72	67.76	67.94	64.89
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	13.04	13.00	13.00	13.02	13.01	12.02	12.02	11.98	11.98	13.97
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	2.96	3.00	2.97	3.00	3.03	3.00	3.03	3.04	2.97	3.98
	Na <sub>2</sub> O	mol%	0.0107	0.0109	0.0108	0.0120	0.0115	0.0126	0.0149	0.0107	0.0140	0.0131
	K <sub>2</sub> O	mol%	0.0021	0.0014	0.0021	0.0014	0.0022	0.0028	0.0014	0.0021	0.0021	0.0014
	MgO	mol%	5.94	6.01	4.96	5.01	5.06	6.95	7.03	6.06	5.96	7.03
	CaO	mol%	8.06	6.96	9.03	8.05	7.04	8.02	7.05	8.01	7.02	6.02
	SrO	mol%	1.48	2.01	1.48	2.02	2.50	1.01	1.53	1.53	2.00	2.02
	BaO	mol%	1.52	2.11	1.52	2.02	2.48	1.02	1.50	1.51	2.00	1.98
	TiO <sub>2</sub>	mol%	0.0042	0.0034	0.0025	0.0017	0.0026	0.0024	0.0016	0.0008	0.0021	0.0013
	ZrO <sub>2</sub>	mol%	0.0162	0.0109	0.0135	0.0098	0.0055	0.0063	0.0075	0.0064	0.0070	0.0082
	SnO <sub>2</sub>	mol%	0.0882	0.0893	0.0884	0.0894	0.0903	0.0865	0.0874	0.0876	0.0886	0.0896
β-OH	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	0.0042	0.0038	0.0046	0.0051	0.0051	0.0053	0.0058	0.0050	0.0042	0.0042
		/mm	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.18
	밀도	g/cm <sup>3</sup>	2.555	2.581	2.563	2.581	2.604	2.527	2.548	2.551	2.572	2.582
	열팽창계수	×10 <sup>-7</sup> /℃	38.4	39.0	39.3	39.6	39.4	37.5	37.9	38.6	39.1	38.3
	영률	GPa	83.7	83.0	83.2	82.4	82.2	83.7	83.3	82.8	82.7	83.2
	변형점	℃	722	721	721	720	720	717	716	717	715	718
	10 <sup>4.5</sup> dPa·s에 있어서의 온도	℃	1243	1246	1244	1247	1250	1245	1247	1247	1253	1227
	액상 온도	℃	1208	1210	1239	1216	1211	1258	1222	1221	1234	1193
	액상점도 (log η at TL)	dPa·s	4.8	4.9	4.6	4.8	4.9	4.5	4.7	4.7	4.7	4.8
	열수축률 (500℃1 시간)	ppm	12.2	12.3	12.3	12.4	12.4	12.8	12.9	12.8	13.0	12.7

표 3

	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30
SiO <sub>2</sub>	mol%	64.90	64.88	65.75	65.80	65.85	65.76	65.86	66.83	66.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	14.10	14.01	14.03	14.01	13.99	13.02	14.01	12.98	13.01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	3.93	4.05	3.00	3.04	2.98	3.01	3.99	4.03	3.97
Na <sub>2</sub> O	mol%	0.0122	0.0155	0.0131	0.0099	0.0112	0.0131	0.0109	0.0108	0.0109
K <sub>2</sub> O	mol%	0.0007	0.0007	0.0014	0.0022	0.0022	0.0014	0.0022	0.0021	0.0014
MgO	mol%	5.95	5.96	7.03	5.93	4.98	7.05	6.05	5.97	6.01
CaO	mol%	5.98	6.98	6.02	6.09	6.05	6.04	6.04	7.03	6.00
SiO	mol%	2.51	0.00	2.02	2.51	3.01	2.48	1.96	1.03	2.01
BaO	mol%	2.50	3.99	2.02	2.50	3.02	2.52	1.99	2.01	2.02
TiO <sub>2</sub>	mol%	0.0026	0.0017	0.0034	0.0043	0.0035	0.0034	0.0025	0.0025	0.0025
ZrO <sub>2</sub>	mol%	0.0100	0.0134	0.0131	0.0111	0.0056	0.0055	0.0110	0.0054	0.0027
SnO <sub>2</sub>	mol%	0.0909	0.0912	0.0896	0.0907	0.0919	0.0899	0.0898	0.0887	0.0894
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	0.0039	0.0052	0.0046	0.0047	0.0039	0.0038	0.0034	0.0042	0.0051
$\beta$ -OH	/mm	0.18	0.18	0.15	0.15	0.14	0.15	0.18	0.18	0.18
밀도	g/cm <sup>3</sup>	2.603	2.609	2.586	2.610	2.633	2.612	2.571	2.549	2.564
열팽창계수	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	39.3	39.0	38.2	39.3	40.4	40.1	37.6	37.4	37.8
영률	GPa	82.3	81.7	84.1	83.1	82.4	83.2	82.4	81.9	81.7
변형점	$^{\circ}\text{C}$	716	715	727	726	725	717	721	715	715
10 <sup>4.5</sup> dPa·s에 있어서의 온도	$^{\circ}\text{C}$	1232	1228	1241	1247	1250	1235	1242	1241	1246
액상 온도	$^{\circ}\text{C}$	1200	1186	1200	1205	1191	1222	1195	1223	1213
액상 점도 (log $\eta$ at TL)	dPa·s	4.8	4.9	4.9	4.9	5.1	4.6	5.0	4.7	4.8
열수축률(500 $^{\circ}\text{C}$ 1 시간)	ppm	12.9	13.0	11.7	11.8	11.9	12.8	12.3	13.0	13.0

표 4

		No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38	No.39	No.40	
유리 조성	SiO <sub>2</sub>	mol%	64.87	66.15	65.77	66.80	66.79	66.22	66.88	66.64	67.87	66.77
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	13.99	13.84	14.00	14.03	14.00	14.51	14.03	14.04	12.99	14.03
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	4.04	3.96	4.00	2.99	3.01	3.02	2.99	3.03	2.99	2.96
	Na <sub>2</sub> O	mol%	0.0122	0.0130	0.0110	0.0130	0.0109	0.0109	0.0108	0.0121	0.0108	0.0133
	K <sub>2</sub> O	mol%	0.0015	0.0021	0.0022	0.0029	0.0022	0.0014	0.0021	0.0014	0.0021	0.0029
	MgO	mol%	6.97	6.00	6.07	6.00	6.04	6.06	6.00	6.09	6.00	5.12
	CaO	mol%	5.99	6.95	6.06	7.07	6.03	6.05	5.99	6.08	5.99	6.01
	SrO	mol%	0.00	0.97	1.51	0.97	2.02	2.03	2.98	0.99	2.01	1.99
	BaO	mol%	4.02	2.02	2.48	2.02	1.98	1.99	1.01	3.02	2.02	3.00
	TiO <sub>2</sub>	mol%	0.0026	0.0042	0.0017	0.0025	0.0042	0.0034	0.0025	0.0017	0.0025	0.0026
	ZrO <sub>2</sub>	mol%	0.0056	0.0082	0.0099	0.0109	0.0165	0.0110	0.0136	0.0100	0.0055	0.0067
	SnO <sub>2</sub>	mol%	0.0910	0.0892	0.0902	0.0891	0.0897	0.0900	0.0891	0.0904	0.0892	0.0912
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mol%	0.0043	0.0042	0.0038	0.0038	0.0042	0.0038	0.0046	0.0051	0.0051	0.0056
	$\beta$ -OH	/mm	0.18	0.18	0.18	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14
밀도		g/cm <sup>3</sup>	2.608	2.557	2.577	2.563	2.576	2.581	2.563	2.589	2.567	2.606
열팽창계수		×10 <sup>-7</sup> /°C	38.6	37.2	37.7	37.2	37.2	37.0	37.1	37.2	37.3	38.5
영률		GPa	82.9	83.1	82.8	84.0	83.6	84.1	83.9	83.3	82.8	82.6
변형점		°C	716	719	719	730	731	733	733	733	727	730
10 <sup>4.5</sup> dPa·s에 있어서의 온도		°C	1230	1235	1238	1252	1254	1251	1253	1258	1260	1259
액상 온도		°C	1207	1192	1189	1221	1202	1239	1214	1208	1188	1204
액상 점도 (0g η at TL)		dPa·s	4.7	4.9	5.0	4.8	5.0	4.6	4.9	5.0	5.2	5.0
열수축률 (500°C 1 시간)		ppm	12.9	12.6	12.6	11.4	11.3	11.0	11.0	11.0	11.7	11.4

표 5

		No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51
		mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%
유리 조성	SiO <sub>2</sub>	67.14	67.65	67.78	66.85	67.06	67.33	67.21	67.37	67.88	67.88	67.52
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.18	13.03	13.01	13.03	13.47	13.02	12.19	12.59	12.70	13.00	13.11
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.91	3.03	2.93	4.05	2.93	2.93	2.86	2.99	3.00	3.00	3.30
	Na <sub>2</sub> O	0.0109	0.0110	0.0143	0.0130	0.0121	0.0110	0.0129	0.0098	0.0108	0.0109	0.0067
	K <sub>2</sub> O	0.0014	0.0022	0.0022	0.0014	0.0007	0.0007	0.0014	0.0021	0.0021	0.0022	0.0004
	MgO	6.87	5.07	5.57	5.99	5.57	5.06	6.93	6.00	6.00	5.70	6.16
	CaO	6.26	6.56	6.55	6.46	6.55	6.55	7.23	6.59	6.30	6.30	6.50
	SrO	1.30	1.51	0.53	1.49	1.51	2.50	1.28	2.33	1.70	1.40	1.59
	BaO	3.21	3.02	3.51	2.01	2.79	2.49	2.17	2.02	2.30	2.60	1.69
	TiO <sub>2</sub>	0.0017	0.0026	0.0021	0.0025	0.0026	0.0017	0.0033	0.0025	0.0025	0.0025	0.0028
$\beta$ -OH	ZrO <sub>2</sub>	0.0077	0.0066	0.0072	0.0082	0.0099	0.0133	0.0129	0.0109	0.0055	0.0055	0.0101
	SnO <sub>2</sub>	0.0896	0.0904	0.0903	0.0891	0.0902	0.0903	0.0882	0.0892	0.0892	0.0897	0.0958
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0059	0.0051	0.0043	0.0042	0.0038	0.0051	0.0046	0.0046	0.0042	0.0042	0.0035
	밀도	g/cm <sup>3</sup>	2.596	2.590	2.588	2.554	2.592	2.619	2.574	2.561	2.572	2.549
열팽창계수		$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	38.8	38.5	38.1	37.5	38.4	40.4	39.1	37.7	38.1	37.3
영률		GPa	82.4	82.0	82.1	82.1	82.9	82.0	83.4	82.4	82.5	81.7
변형점		$^{\circ}\text{C}$	718	726	727	717	728	721	726	723	728	725
$10^{4.5}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도		$^{\circ}\text{C}$	1250	1263	1262	1244	1256	1251	1241	1258	1256	1255
액상 온도		$^{\circ}\text{C}$	1158	1202	1181	1173	1200	1227	1192	1201	1196	1207
액상 점도(log $\eta$ at TL)		dPa·s	5.4	5.1	5.3	5.2	5.1	4.7	5.0	5.1	5.1	5.2
열수축률 (500 $^{\circ}\text{C}$ 1시간)		ppm	12.7	11.8	11.7	12.8	11.6	12.3	12.8	11.8	12.1	11.6

[0064]

[0065]

다음과 같이, 각 시료를 제작했다. 우선, 표 중의 유리 조성이 되도록 유리 원료를 조합한 유리 배치를 백금 도가니에 넣고, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 용융했다. 유리 배치의 용해에 있어서는 백금 스테러를 이용하여 교반하고, 균질화를 행했다. 이어서, 용융 유리를 카본판 상에 흘리고, 평판 형상으로 성형했다. 얻어진 각 시료에 대해서,  $\beta$ -OH값, 밀도, 열팽창 계수, 영률, 변형점,  $104.5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 에 있어서의 온도, 액상 온도, 액상 점도 및 열수축률을 평가했다.

[0066]

$\beta$ -OH값은 상기 식에 의해 산출한 값이다.

[0067]

밀도는 주지의 아르키메데스법에 의해 측정된 값이다.

[0068]

열팽창 계수는 30~380 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에 있어서, 디라토미터로 측정된 평균 열팽창 계수이다.

- [0069] 영률은 JIS R1602에 기초하는 동적 탄성률 측정법(공진법)에 의해 측정된 값이다.
- [0070] 변형점은 ASTM C336의 방법에 기초하여 측정된 값이다.
- [0071] 고온 점도  $10^{4.5}$  dPa · s에 있어서의 온도는 백금구 인상법으로 측정된 값이다.
- [0072] 액상 온도는 각 시료를 분쇄하고, 표준체 30메쉬( $500\mu\text{m}$ )를 통과하고, 50메쉬( $300\mu\text{m}$ )에 남는 유리 분말을 백금 보트에 넣어서,  $1100^{\circ}\text{C}$ 로부터  $1350^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 온도 구배 로 중에 24시간 유지한 후, 백금 보트를 인출하고, 유리 중에 실투결정(결정 이물)이 확인된 온도이다. 액상 점도는 액상 온도에 있어서의 유리의 점도를 백금구 인상법으로 측정된 값이다.
- [0073] 열수축률의 측정 시료를 이하의 방법으로 제작했다. 우선  $160\text{mm}\times 30\text{mm}$ 의 유리 기판을 준비했다. 이것을  $900^{\circ}\text{C}$ 까지 승온한 후, 약 180초 걸쳐서  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 강온하고, 그 후 자연 방치하여 냉각했다. 이 서랭 조건은 오버플로우 다운드로우법에서 서랭 경로를 종래보다 길게 하고, 서랭 속도를 종래보다 느리게 한 서랭 조건에 대응하고 있다. 이 측정 시료에 대해서, 상기의 측정 방법을 따라서 열수축률을 측정했다.
- [0074] 시료 No.1~51은 열팽창 계수가  $37\times 10^{-7}\sim 40\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 영률이 80GPa 이상, 변형점이  $715^{\circ}\text{C}$  이상, 열수축률이 14.0ppm 이하이므로 열처리 시의 치수 변화를 저감할 수 있는 것이라 생각된다. 또한, 시료 No. 1~51은  $10^{4.5}$  dPa · s에 있어서의 온도가  $1270^{\circ}\text{C}$  이하, 액상 온도가  $1260^{\circ}\text{C}$  이하, 액상 점도가  $10^{4.5}$  dPa · s 이상이 기 때문에, 유리 기판의 생산 효율을 높일 수 있다.
- [0075] **실시예 2**
- [0076] 표 1~5에 기재된 시료 No. 1~51의 유리 조성이 되는 유리 배치를 시험 용융 로에서 용융하고, 용융 유리를 얻은 후, 오버플로우 다운드로우법으로 판두께 0.5mm의 G 10.5사이즈의 유리 원판을 성형했다. 그 후, 이 유리 원판을 절단하고, G6 사이즈의 유리 기판을 2매 채취했다. 또한, 성형에 있어서, 서랭 경로를 종래보다 길게 하고, 서랭 속도를 종래보다 느리게 함으로써, 표 1~5에 기재된 시료 No. 1~51에 대응하는 열수축률을 갖는 유리 기판을 얻었다.



도면

도면1

