(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C03C 3/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년09월18일
(11) 등록번호 10-0623805
(24) 등록일자 2006년09월06일

(21) 출원번호 10-2001-7016815
(22) 출원일자 2001년12월28일
번역문 제출일자 2001년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/004309
국제출원일자 2000년06월29일

(65) 공개번호 10-2002-0019933
(43) 공개일자 2002년03월13일
(87) 국제공개번호 WO 2001/00538
국제공개일자 2001년01월04일

(81) 지정국 국내특허 : 독일, 일본, 대한민국, 싱가포르,

(30) 우선권주장 60/140,986 1999년06월29일 미국(US)

(73) 특허권자 호야 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나까오찌아이 2쵸메 7-5

엔에이치 테크노글라스 가부시키가이샤
일본국 카나가와 요코하마시 코우호쿠쿠 신요코하마 2쵸메 12-20

(72) 발명자 다끼와나,가쯔오
일본도쿄하무라시미도리가오카2쵸메3-3

(74) 대리인 남상선

심사관 : 고홍열

(54) 액정 패널에 사용하기 위한 유리 기판 및 유리 조성물

요약

폴리실리콘 TFT 기판에 적합한 액정 패널 유리에 있어서, 폴리실리콘 TFT 기판에 대한 지속적인 용해도, 경량 및 강도를 얻기 위해 변형점, 비중 및 영율이 측정된다. 구체적으로, 변형점은 680℃ 이상이고, 비중은 2.45 이하이고, 영율은 7600GPa 이상이다. 이러한 유리는 SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3 및 MgO를 조합하여 포함할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 액정 패널에 사용하기 위한 유리 기판 및 유리 조성물(본 명세서에서는, 이를 간단히 각각 유리 기판 및 유리 조성물이라 함)에 관한 것이다.

배경기술

최근, 액정 패널 또는 디스플레이는 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 이러한 액정 패널은 또한 랩탑 컴퓨터(laptop computer) 및 디지탈 비디오 디스크(DVD) 플레이어에 사용되고 있다. 이러한 사실로부터, 액정 패널은 경량이고, 소형이고, 매우 미세한 화상을 디스플레이할 수 있어야 한다.

이를 위해, 박막 트랜지스터(TFT)가 액정 패널 상에 형성될 수 있도록 높은 변형점(strain point), 경량 및 높은 강도를 갖는 액정 패널 유리 조성물이 제공되어야 한다.

본원에서, 종래 TFT는 비정질 실리콘 TFT 및 폴리실리콘 TFT로 분류되는 것으로 주지된다. 이중에서, 비정질 TFT는 와이드 스크린(wide screen)을 실현할 수 있으며, 저온 공정으로 제조될 수 있다. 따라서, 비정질 TFT는 폴리실리콘 TFT에 비해 더욱 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 비정질 TFT는 그 안에 사용되는 물질의 특성으로 인해 구조적으로 불가피하게 드라이브 회로 컴플렉스(drive cirucuit complex)를 발생시키는데, 이로써 미세한 집적화가 어려워진다.

한편, 폴리실리콘 TFT는 구조적으로 드라이브 회로를 단순화시킬 수 있어, 이로써 고밀도로 픽셀(pixel)을 형성시킨다는 점에서 유리하다. 그러나, 폴리실리콘 TFT는 폴리실리콘 TFT를 제조하는데 있어 고온 공정이 요구된다는 결점을 갖는다. 최근 저온에서 제조될 수 있는 폴리실리콘 TFT에 대한 연구가 진행되고 있지만, 이들 연구에서는 반드시 600 내지 650℃의 공정이 필요한 것으로 보고되었다.

이러한 상황에서, 액정 패널 유리는 열수축도 변형도 일어나지 않도록 높은 안정성을 갖는 석영 유리로 형성되는 것이 일반적이다. 이러한 석영 유리는 그 특성 때문에 액정 패널에 적합하긴 하지만, 고가이다.

대안으로, 알칼리 성분을 전혀 포함하지 않고, 비알칼리 유리로 불리우는 유리가 또한 액정 패널 유리로서 사용되어 왔다. 그러나, 아직까지 폴리실리콘 TFT의 제조 공정을 견딜 수 있는 높은 변형점을 갖는 비알칼리 유리에 대한 제안은 개시된 바 없다.

또한, 액정 유리는 액정 패널이 이동 장치, 랩탑 컴퓨터와 같은 휴대용 장치에 흔히 사용되기 때문에 경량인 것이 바람직하다. 또한, 액정 패널 유리는 제조 공정 및 시험 공정 동안에 유리를 용이하게 취급할 수 있도록 낮은 비중 및 낮은 가요성을 가져야 한다. 이러한 낮은 가요성은 높은 영율(Young's modulus)을 초래한다.

일반적으로, 상기 언급된 모든 요건을 충족하는 유리는 매우 불량한 가용성 및 매우 높은 용해 온도를 갖는 것으로 예상할 수 있다. 이는 정련 및 균일성에 어려움을 가져올 수 있다. 또한, 변형점이 680℃ 이상이고, 비탄성율이 31GPa 이상(여기에서, 비탄성율은 비중에 대한 영비(Young's ratio)의 비에 의한 것이다)인 유리 조성물 및 유리 기판에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다.

발명의 요약

본 발명의 목적은 폴리실리콘 TFT 기판에 적합하며, 680℃ 이상의 높은 변형점을 갖는 액정 패널 유리 기판 또는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 경량이고 강도가 높은 상기 기술된 유형의 액정 패널 유리 기판 또는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 우수한 용해도와 정련 및 균일성이 우수한 상기 기술된 유형의 액정 패널 유리 기판 또는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 내실투성 및 정련 또는 탈기가 탁월하고, 사실상 줄무늬(stria)가 없는 상기 기술된 유형의 액정 패널 유리 기판 또는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 31GPa 이상의 높은 비탄성율을 갖는 상기 기술된 유형의 유리 기판 또는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 액정 패널 유리는 680℃ 이상의 변형점, 2.45 이하의 비중 및 76GPa 이상의 영율을 갖는다. 바람직하게는 액정 패널 유리는 690℃ 이상의 변형점, 2.42 이하의 비중 및 77GPa 이상의 영율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 한쌍의 유리 기판을 사용하는 액정 디스플레이의 개략적인 단면도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들의 실험 연구에 따르면, 폴리실리콘 TFT용 액정 패널 유리 기판 또는 조성물은 680℃(바람직하게는, 690℃) 이상의 변형점, 2.45(바람직하게는, 2.42) 이하의 비중 및 76GPa(바람직하게는, 77GPa) 이상의 영율을 갖는다. 이는 비탄성율이 비중에 대한 영율(E)의 비에 의해 정해지기 때문에 계산될 수 있음을 보여준다. 상기 언급된 영율 및 비중을 사용하므로써, 본 발명에 따른 유리 기판 또는 조성물은 31GPa 이상의 비탄성율을 갖는다.

영율(E)을 계산하기 위해, 특정 밀도(ρ) 및 20 x 20 x 100mm의 크기를 갖는 어닐링된 유리 시편을 준비하여, 이를 고온으로 유지되는 챔버에 도입시켰다. 이후, 6MHz 초음파의 종파 속도(V_L)에 대해 측정하였다. 이러한 경우에, 영율은 하기 식에 의해 정해진다:

$$E = (4G2-3GV_L{}^2\rho)/(G-V_L{}^2\rho)$$

여기에서, G는 전단율(shear modulus) 또는 강성율(modulus of rigidity)을 나타낸다.

또한, 비중이 작아짐에 따라, 액정 디스플레이에 조립될 때 유리 기판의 뒤틀림 또는 변형을 감소시킬 수 있다. 이것은 뒤틀림(W) 정도가 하기 식에 의해 정해지기 때문이다:

$$W = (L^4g\rho(1-\nu^2))/(6.4Et^2)$$

여기에서, L 및 t는 각각 유리 시편의 길이 및 두께이고, ν, 푸아송비(Poisson's ratio) 및 뒤틀림(W)은 주로 ρ/E에 의존한다. 이는 뒤틀림(W)이 비중(ρ)에 의존하여 감소함을 의미한다.

상기 언급된 변형점, 비중 및 영율은, 67 내지 72몰%의 SiO_2, 6 내지 10몰%의 B_2O_3, 9 내지 15몰%의 Al_2O_3, 3 내지 13.5몰%의 MgO, 0 내지 6몰%의 CaO, 0 내지 0.3몰%의 SrO, 0 내지 0.2몰%의 BaO 및 0 내지 0.5몰%의 As_2O_3를 포함하는 유리에 의해 실현되었다. 또한, Sb_2O_3 및 SnO_2 각각이 1몰% 이하로 첨가될 수 있는 것으로 확인되었다.

또한, 유리 기판 또는 조성물에서 Al_2O_3, MgO 및 CaO의 제 1합량은 20몰% 내지 24몰%내에 있는 것이 바람직하다. 더욱이, SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, MgO 및 CaO의 제 2합량(즉, SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 + MgO + CaO)은 97몰% 이상, 바람직하게는 98.5몰% 이상, 보다 바람직하게는 99몰% 이상일 수 있다. 어떠한 경우라도, 제 2합량은 97몰% 내지 99.5몰%의 범위내에 포함될 수 있다. B_2O_3에 대한 Al_2O_3의 제 1비, 즉 Al_2O_3/B_2O_3는 1.1 내지 2.2의 몰비내에 존재할 수 있는 반면, (SiO_2 + B_2O_3)의 제 3양에 대한 제 1합량(Al_2O_3 + MgO + CaO)의 제 2비는 0.25 내지 0.32의 몰비내에 존재할 수 있다. 이는 (Al_2O_3 + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)의 몰비가, Al_2O_3 + MgO + CaO가 20몰% 이상인 조건에 대해 0.25 이상일 수 있음을 보여준다. 보다 바람직하게는, Al_2O_3 + MgO + CaO는 20 내지 22.5몰%의 범위내에 있을 수 있고, Al_2O_3/B_2O_3의 몰비는 1.1 내지 1.7이다. 이러한 경우에, (SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 + MgO + CaO)는 99몰% 이상이고, (Al_2O_3 + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)의 비는 0.25 내지 3.0이다.

본원에서, As_2O_3 또는 알칼리 금속 산화물은 실질적으로 유리에 포함되지 않을 수 있는 것으로 주지되어야 한다. 이러한 유리는 바람직하게는 100 내지 300℃의 온도 범위내에서 평균 열팽창 계수가 35 x 10^{-7}/℃ 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 열팽창 계수는 100 내지 300℃의 온도 범위내에서 31 x 10^{-7}/℃ 이하일 수 있다.

추가로, 하기 표는 그 밖의 다른 실시예인 1 내지 4를 기재하고 있다.

표

	실시예				
	1	2	3	4	5
	몰%	몰%	몰%	몰%	몰%
SiO_2	69	72	68	69	70
B_2O_3	8	7	9	8	7
Al_2O_3	13	11	11	9	11
MgO	5	5	7	13.5	9
CaO	4	4	4	0	2
SrO	0.3	0.3	0.3	0	0.4
BaO	0.2	0.2	0.2	0	0.1
As_2O_3	-	-	-	-	-
Sb_2O_3	-	-	0.5	0.5	-
SnO_2	0.5	0.5	-	-	0.5
Total	100	100	100	100	100
Al_2O_3+MgO+CaO	22	20	22	22.5	22
Al_2O_3/B_2O_3	1.63	1.57	1.38	1.13	1.57
$SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$+MgO+CaO	99	99	99	99.5	99
$(Al_2O_3+MgO+CaO)/(SiO_2+B_2O_3)$	0.286	0.253	0.286	0.292	0.286
변형점 (℃)	706	695	695	690	700
비탄성율 (GPa)	32.8	32.4	32.6	33.4	33.3
비중	2.41	2.38	2.41	2.39	2.40
영율 (GPa)	79	77	78.5	80.5	80
α100-300 (x 10^{-7}/℃)	27	28	30	31	29
1500℃에서의 점도(포이즈)	250	300	200	200	29-
1100℃ x 18시간의 열처리 후에 얻어진 유리중 액정의 존재 또는 부재	부재	부재	부재	부재	부재

상기 사항을 고려하면, 액정 패널용 유리 기판 또는 유리 조성물은 65 내지 75몰%의 SiO_2, 6 내지 11몰%의 B_2O_3, 8 내지 15몰%의 Al_2O_3, 3 내지 15몰%의 MgO, 0 내지 8몰%의 CaO, 0 내지 1몰%의 SrO, 0 내지 1몰%의 BaO, 0 내지 1몰%의 As_2O_3, 0 내지 1몰%의 Sb_2O_3 및 0 내지 1몰%의 SnO_2를 포함할 수 있는 것으로 결론지을 수 있다. 추가로, 제 1합량, (Al_2O_3 + MgO + CaO)은 20몰% 내지 25몰%의 범위내에 있을 수 있고, 제 1비, Al_2O_3/B_2O_3는 1.1 내지 2.2의 범위내에 존재한다. 이와 유사하게, 제 2합량, (SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 + MgO + CaO)는 98.5몰% 이상일 수 있고, 제 2비(SiO_2 + B_2O_3의 제 3합량에 대한 제 1합량), 즉, (Al_2O_3 + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)는 0.25 이상일 수 있다.

보다 바람직하게는, 유리 기판 또는 조성물은, 68 내지 72몰%의 SiO_2, 7 내지 9몰%의 B_2O_3, 9 내지 13몰%의 Al_2O_3, 5 내지 13.5몰%의 MgO, 0 내지 3.4몰%의 CaO, 0 내지 0.4몰%의 SrO, 0 내지 0.1몰%의 BaO, 0 내지 0.5몰%의 As_2O_3, 0 내지 0.5몰%의 Sb_2O_3 및 0 내지 0.5몰%의 SnO_2를 포함할 수 있다.

상기 열거된 제한 이유는 하기에 기재될 것이다.

670℃ 이상의 변형점을 달성하기 위해서는, 8몰% 이상의 Al_2O_3 및 11몰% 이하의 B_2O_3가, B_2O_3에 대한 Al_2O_3의 제 1비(Al_2O_3/B_2O_3)가 1.1 이상인 범위에서 유지되도록 유리에 포함되어야 한다. 변형점에 대해서는, 알칼리 금속 산화물이 유리에 포함되지 않는 것이 바람직하다.

2.45 이하의 비중은 제 1합량(Al_2O_3 + MgO + CaO)을 25몰% 이하의 범위내로 유지시키고, 제 2합량(SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 + MgO + CaO)을 97몰% 이상의 범위내로 유지시키므로써 달성될 수 있다.

추가로, 76GPa 이상의 영율은, 제 1합량(Al_2O_3 + MgO + CaO)이 20몰% 이상인 경우와 제 2비(Al_2O_3 + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)가 0.25 이상인 경우에 얻어질 수 있다.

내실투성은, Al_2O_3가 15몰%를 초과하지 않는다는 가정하에 SiO_2 및 B_2O_3가 각각 65몰% 이상 및 6몰% 이상인 경우에 유지될 수 있다. 이러한 경우에, 제 1비(Al_2O_3/B_2O_3)는 2.2 이하를 유지시켜야 한다. CaO, SrO 및 BaO는 각각 8몰%, 1몰% 및 1몰% 이하로 첨가된다.

용해도는 SiO_2 및 Al_2O_3가 각각 80몰% 및 15몰% 이하인 경우, 및 B_2O_3 및 MgO가 각각 6몰% 및 3몰% 이상인 경우에 바람직하게 유지될 수 있다. 용해도는 CaO, SrO 및 BaO가 심지어 각각 8몰%, 1몰% 및 1몰% 이하로 첨가되는 경우에도 불변한다.

보다 구체적으로, 65몰% 미만의 SiO_2는 바람직하지 않게 변형점을 낮추는 반면, 75몰% 초과의 SiO_2는 유리 조성물의 점도를 부적당하게 증가시킨다. 6몰% 미만의 B_2O_3는 용해도의 감소를 초래하고, 11몰% 초과의 B_2O_3는 플루오르산 내성을 저하시킨다. 5몰% 내지 15몰% 범위를 초과하는 Al_2O_3는 각각 변형점을 감소시키고, 실투를 야기한다. 3몰% 미만의 MgO는 점도를 증가시키고, 15몰% 초과의 MgO는 유리 기판의 실투를 초래한다. 이와 유사하게, 8몰% 초과의 CaO는 실투를 초래한다.

SrO 및 BaO 모두가 $Ba(NO_3)_2$ 및 $Sr(NO_3)_2$의 형태로 첨가될 수 있으며, 이는 단지 0.1몰%가 첨가되는 경우에도 정련 특성을 향상시키는데 효과적이어서 실투 및 상분리 경향을 억제한다. 그러나, 0.4몰% 초과의 SrO 및 0.2몰% 초과의 BaO는 점성의 증가를 초래하고, 실투를 악화시킨다. As_2O_3, Sb_2O_3, 및 SnO_2는 정련제로서 제공되지만, 과량의 As_2O_3는 본 명세서의 전문에서 언급된 바와 같이 환경 오염을 일으키고, 과량의 Sb_2O_3 및 SnO_2는 변형점을 감소시킨다.

환경에 견디는 성질을 개선시키기 위해서는 As_2O_3를 유리에 전혀 첨가하지 않을 수 있다. 이러한 유리 기판은 당해 공지된 바와 같이 다운 드로잉법(down drawing method), 플로잉법(flowing method) 등에 의해 제조될 수 있다. 즉, 상기 언급된 유리 조성물은 종래의 다운 드로잉법, 플로잉법 등을 사용하여 액정 패널용 플레이트로 용이하게 성형될 수 있다.

도 1을 참조하면, 상기 언급된 한쌍의 유리 기판(11)을 갖고 있는 액정 디스플레이가 개략적으로 일부 도시되어 있다. 유리 기판(11)은 그 사이에 내부 갭(gap)을 두어 서로 마주하고 있다. 이 내부 갭은 밀봉제(14)에 의해 밀봉되고, 내부 갭내 배치된 스페이서(spacer)(15)에 의해 지지된다. 내부갭에 접하는 유리 기판(11)의 각각의 표면 상에는, 전극막(12) 및 정렬막(13)이 CVD 등에 의해 연속해서 증착된다.

사실상, 전극막(12)은 능동형 매트릭스 LCD에서 트랜지스터, 다이오드 및/또는 화소 전극을 형성할 수 있으며, 단순 매트릭스 LCD에서는 투명막일 수 있다.

내부 갭내에서, 액정 층(16)은 정렬막(13) 사이에 개재될 수 있다. 유리 기판(11)의 각각의 외부면 상에는 편광막(17)이 배치된다.

이러한 액정 디스플레이는 전극막(12) 및 정렬막(13)을 구비한 각각의 유리 기판(11)을 준비하고, 밀봉제(14)를 도포하고, 스페이서(15)를 정위시키므로써 제조된다. 이후, 두 유리 기판(11)이 함께 조립되고, 밀봉제(14)에 의해 결합된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

액정 패널의 유리 기판으로서 사용하기 위한 유리 조성물에 있어서,

67 내지 72몰%의 SiO_2, 6 내지 10몰%의 B_2O_3, 9 내지 15몰%의 Al_2O_3, 3 내지 13.5몰%의 MgO, 0 내지 6몰%의 CaO, 0 내지 0.4몰%의 SrO, 0 내지 0.2몰%의 BaO, 0 내지 0.5몰%의 As_2O_3, 0 내지 0.5몰%의 Sb_2O_3 및 0 내지 0.5몰%의 SnO_2를 포함하고, As_2O_3 + Sb_2O_3 + SnO_2가 0 내지 1몰%의 범위내에 있으며;

SiO_2 + Al_2O_3 + B_2O_3 + MgO + CaO가 97몰% 이상이고;

변형점(strain point)이 690℃ 이상이고, 비중 및 영율이 각각 2.42 이하 및 77GPa 이상임을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 68 내지 72몰%의 SiO_2, 7 내지 9몰%의 B_2O_3, 9 내지 13몰%의 Al_2O_3, 5 내지 13.5몰%의 MgO, 0 내지 3.4몰%의 CaO, 0 내지 0.4몰%의 SrO 및 0 내지 0.1몰%의 BaO를 포함함을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1 항에 있어서, SiO_2 + Al_2O_3 + B_2O_3 + MgO + CaO가 98.5몰% 이상임을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, Al_2O_3 + MgO + CaO가 20몰% 이상이고, (Al_2O_3 + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)의 몰비가 0.25 이상임을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, Al_2O_3 + MgO + CaO가 20몰% 이상이고, Al_2O_3/B_2O_3의 몰비가 1.1 내지 2.2의 범위내에 있으며, $(Al_2O_3$ + MgO + CaO)/(SiO_2 + B_2O_3)의 몰비가 0.25 이상임을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, As_2O_3를 사실상 함유하지 않음을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 산화물을 사실상 함유하지 않음을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 100 내지 300℃의 온도에서 열팽창 계수가 35 x 10^{-7}/℃ 이하임을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

제 1 항, 제 6 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항 또는 제 13 항 중의 어느 한 항의 유리 조성물에 의해 각각 형성되고, 그 사이에 내부 갭을 두어 서로 마주하는 한 쌍의 유리 기판을 포함하는 액정 패널로서, 내부 갭에 접하는 각각의 유리 기판의 마주하는 표면상에 전극막과 정렬막, 및 내부 갭에 충전된 액정을 포함하는 액정 패널.

청구항 19.

제 18 항의 액정 패널, 및 이러한 액정 패널에 접속된 드라이브 회로를 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 20.

용융 유리를 다운 드로잉(down drawing) 또는 플로잉(flowing)에 의해 플레이트로 성형하여 유리 기판을 형성시키는 단계를 포함하여, 제 1 항, 제 6 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항 또는 제 13 항 중의 어느 한 항의 유리 조성물을 제조하는 방법.

도면

도면1

