



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월15일
(11) 등록번호 10-2578590
(24) 등록일자 2023년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/097 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)
H01L 31/048 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/097 (2013.01)
C03C 3/093 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7019357
(22) 출원일자(국제) 2018년11월14일
심사청구일자 2020년07월03일
(85) 번역문제출일자 2020년07월03일
(65) 공개번호 10-2020-0088906
(43) 공개일자 2020년07월23일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2018/115460
(87) 국제공개번호 WO 2019/114486
국제공개일자 2019년06월20일
(30) 우선권주장
201711330222.X 2017년12월13일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170008278 A*
CN101092280 A*
KR1020140015314 A
JP2006036626 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
통수 테크놀로지 그룹 컴퍼니 리미티드
중국, 베이징, 핑타이구, 시혜주후양 로드 넘버
2, 빌딩 4, 플로우 1 티오 플로우 17, 101, 이너
11 플로우, 1112
통수 그룹 컴퍼니 리미티드
중국 헤베이 시지아주앙 뉴 앤 하이테크 인터스트
리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지앙 로드
(72) 발명자
리, 칭
중국 허베이 05000 시지아주앙 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지앙 로드
장, 구양타오
중국 허베이 05000 시지아주앙 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지앙 로드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이은철, 이우영, 전병기

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 유리 조성물, 알루미늄실리케이트 유리 및 그 제조 방법, 적용

(57) 요약

본 발명은 유리 제조 분야에 관한 것으로, 유리 조성물, 알루미늄실리케이트 유리 및 그 제조 방법, 적용을 제공 하는데, 몰 백분율로 나타내면, 상기 조성물에서 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂ 및 TeO₂의 총합량은 60 내지 85mol%이고; Al₂O₃ 및 Ga₂O₃의 총합량은 3 내지 20mol%이고; ZnO 및 Y₂O₃의 총합량은 0.1 내지 5mol%이고; 알칼리 토금속 산화 물의 총합량은 4 내지 30mol%이다. 본 발명에 의해 제조된 유리는 비교적 높은 스트레인점, 비교적 낮은 용융 온 도 및 비교적 높은 열팽창 계수를 가지는 동시에 우수한 인성을 가지며 대규모 산업 생산에 적합하다.

(52) CPC특허분류

H01L 31/048 (2013.01)

Y02E 10/50 (2020.08)

(72) 발명자

왕, 준평

중국 허베이 05000 시지아주양 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지양 로드

왕, 샤오이

중국 허베이 05000 시지아주양 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지양 로드

안, 등청

중국 허베이 05000 시지아주양 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지양 로드

왕, 리홍

중국 허베이 05000 시지아주양 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지양 로드

정, 쿠안

중국 허베이 05000 시지아주양 뉴 앤 하이테크 인
더스트리얼 디벨롭먼트 존 넘버 369 주지양 로드

명세서

청구범위

청구항 1

유리 조성물에 있어서,

몰 백분율로 나타내면, 상기 조성물에서 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 및 TeO_2 의 총합량은 60 내지 85mol%이고; Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 총합량은 3 내지 20mol%이고; ZnO 및 Y_2O_3 의 총합량은 0.1 내지 5mol%이고; 알칼리 토금속 산화물의 총합량은 4 내지 30mol%이며, 몰함량으로 나타내면, B_2O_3 과 P_2O_5 의 함량의 합과 B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 및 TeO_2 의 함량의 합의 비는 0.68 내지 0.92이고,

몰 백분율로 나타내면, SiO_2 의 함량은 44 mol%이상이고 72mol%미만이며;

몰 백분율로 나타내면, B_2O_3 의 함량은 2 내지 20mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, P_2O_5 의 함량은 0 내지 14mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, GeO_2 의 함량은 0.1 내지 4mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, TeO_2 의 함량은 0.1 내지 1mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, Al_2O_3 의 함량은 3 내지 14mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, Ga_2O_3 의 함량은 0 내지 3mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, ZnO 의 함량은 0.5 내지 1.4mol%이고;

몰 백분율로 나타내면, Y_2O_3 의 함량은 0.4 내지 3mol%인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO 및 BaO 중의 임의의 한가지 또는 여러 가지로 선택되는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

몰함량으로 나타내면, B_2O_3 과 P_2O_5 의 함량의 합은 0보다 크고;

몰함량으로 나타내면, Al_2O_3 의 함량과 Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 함량의 합의 비는 0.7 내지 1이며;

몰함량으로 나타내면, MgO 와 BaO 의 함량의 합과 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 함량의 합의 비는 0.5보다 큰 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

몰 백분율로 나타내면, Al₂O₃ 및 Ga₂O₃의 총합량은 5 내지 17mol%인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

몰 백분율로 나타내면, 하기 수식 (I)에 의해 계산된 D값은 -5 내지 40이며,

$$\text{수식(I): } D = P_1 \times (B_2O_3 + P_2O_5 + 0.5 \times GeO_2 + 0.5 \times TeO_2) + P_2 \times (1.5 \times Y_2O_3 + ZnO) + P_3 \times (MgO + BaO) + P_4 \times (1.5 \times CaO + SrO) + P_5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3) + P_6 \times SiO_2;$$

수식 (I)에서, P₁의 값은 -0.5이고, P₂의 값은 -3이고, P₃의 값은 -1.5이고, P₄의 값은 1이고, P₅의 값은 2이고, P₆의 값은 0.25이며;

SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, ZnO, Y₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO는 모두 조성물 중에서 차지하는 몰 백분율을 나타내는 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

청구항 9

알루미노실리케이트 유리 제조 방법에 있어서,

제1항의 유리 조성물에 대해 순차적으로 용융, 성형, 어닐링 및 기계 가공 처리를 수행하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미노실리케이트 유리 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 방법은,

기계 가공 처리에 의해 얻은 생성물에 대해 2차 용융 박형화 처리를 수행하는 단계;를 더 포함하며,

제조된 유리의 두께는 2차 용융 박형화 처리 조건에 의해 0.1mm미만이 되며, 바람직하게는, 900 내지 1200℃에서 연신 성형 영역의 점도는 10^{5.5} 내지 10⁷포아즈(Poise)인 것을 특징으로 하는 알루미노실리케이트 유리 제조 방법.

청구항 11

제9항의 방법에 의해 제조되는 알루미노실리케이트 유리.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 알루미노실리케이트 유리는 50 내지 350℃범위 내에서 열팽창 계수가 40×10⁻⁷/℃미만이고, 스트레인점 온도가 700℃이상이고, 점도가 200포아즈(Poise)일때 대응하는 용융 온도(T_m)가 1550℃미만이고, 성형 온도(T₁)와 액상선 온도(T₂)사이의 차이값은 90℃이상이고, 영률은 80GPa미만이며;

바람직하게는, 상기 알루미노실리케이트 유리의 파괴 인성(K_{IC})은 1.0 MPa·m^{1/2}이상인 것을 특징으로 하는 알루미노실리케이트 유리.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 알루미노실리케이트 유리의 두께는 0.05mm이고, 곡률 반경은 3.5cm미만인 것을 특징으로 하는 알루미노실리케이트 유리.

청구항 14

제8항에 있어서, D의 값은 -2.1 내지 32 범위 내인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유리 제조 분야에 관한 것으로, 특히 유리 조성물, 알루미늄실리케이트 유리 및 그 제조 방법, 적용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰과 태블릿PC가 보편화되면서 모바일 인텔리전스 시대가 시작되었다. 현재 스마트폰과 태블릿을 포함하는 스마트 장치의 성능은 노트북과 비슷하므로, 사람들은 무선 통신의 편리성을 기반으로 언제든지 높은 수준의 비즈니스 및 엔터테인먼트 활동을 수행하고 즐길 수 있다. 이러한 추세에 따라, 모니터 성능에 대한 요구도 지속적으로 높아지고 있으며, 특히 모바일 스마트 기기의 화면 품질, 실외 디스플레이 성능에 대한 요구도 높아지고 있는 가운데, 핸드 장치의 사용 부담을 줄이기 위해 제품의 무게가 가벼워지고 두께가 얇아지는 추세가 불가피하다. 이러한 발전 추세에 따라, 디스플레이 패널은 가볍고 얇은 초고화질 디스플레이 방향으로 발전하고 패널 공정 기술도 더욱 높은 가공 온도로 발전하고 있다. 동시에, 단일 시트 유리는 공정 처리를 거쳐 두께가 0.25mm, 0.2mm 및 0.1mm, 심지어 더욱 얇아지고 있다. 다만, 유리기관의 두께가 대폭 얇아짐에 따라, 디스플레이 패널의 기계적 강도가 대폭 감소되고 낙하 충격 저항 성능이 지나치게 저하되어 패널 제조 공정에서 Bending 테스트 파괴 문제가 종종 발생한다. 따라서, 기관의 유리 소재의 파괴 인성을 향상시키고 유리 소재의 취약성을 감소시키는 것은 원료 협력 연구에 있어서 중요한 과제 중 하나이다.

[0003] 또한, 플렉서블 디스플레이 장치의 기관 기체는 유리, 유기고분자, 및 금속 등 소재로 제작될 수 있으며, 기존 소재의 성능에는 각각 장단점이 있는데, 동시에 높은 강도와 인성을 갖는 소재가 현재 아직 개발되지 못했다. 유기 고분자 플렉서블 기관은 원가가 저렴하고 제조가 용이한 장점이 있지만, 내열성에 큰 단점이 존재하는데, 예를 들어 최적화된 폴리이미드(Polyimide,PI)는 400℃ 이상의 고온 저항성을 갖지만, 저온 폴리 실리콘(LTPS) 공정에서 600℃ 고온 공정의 요구를 만족할 수 없다. 두께가 0.1mm 미만인 초박형 유리는 원료 협력이 고도로 최적화된 유리 소재로서, 폴리머 및 금속 포일과 같은 유연한 재료와 비교하면, 수분 및 산소 차단 성능이 우수하고 양호한 내화학성 및 기계적 특성을 가지며 열팽창이 적고 열 안정성이 높다. 초박형 유리의 가장 큰 장점은 코팅 기술의 성숙도 및 호환성이다. 현재 주류인 액티브 매트릭스 액정 디스플레이(AMLCD) 및 능동형 유기 발광 다이오드(AMOLED) 패널은 모두 유리 기관에 박막 트랜지스터(TFT)를 제작하며, 그 관련 기술, 장비 및 산업 체인이 매우 성숙되고 호환성이 우수하여 생산 원가를 크게 절감시킬 수 있다. 플렉서블 유리 기관은 접을 수 없는 문제가 존재하지만, 모든 응용 시나리오에서 폴딩 장치가 필요한 것은 아니다. 폴딩형이 아닌 플렉서블 광전자 장치는 여전히 광범위한 응용 수요를 갖는다.

[0004] 초박형 유리는 취약성 재료이므로 초박형 유리의 취약성을 감소시키고 장점을 확대하는 것은 여전히 원료 협력 측면에서 돌파해야 할 문제이며; 한편, 스트레인점이 600℃, 640℃, 심지어 680℃를 초과하는 높은 내열성을 갖는 플렉서블 유리 기관을 제공하면 LTPS 등 다른 기술의 실시에도 유리하다. 플렉서블 패키징 커버 소재의 경우, 취약성이 낮은 초박형 플렉서블 무알칼리 유리 커버 플레이트는 강도 및 기밀성 측면에서 폴리머 재료보다 훨씬 우수하지만, 마찬가지로 유리 재료로는 피면할 수 없는 취약성 문제가 존재하기 때문에, 원료 협력 측면에서 취약성을 감소시키고 유연성을 향상하는 것은 반드시 해결해야 할 중요한 과제 중 하나이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 알루미늄실리케이트 유리를 제조하기 위한 조성물, 알루미늄실리케이트 유리 및 그 제조 방법, 적용을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 제1 양태에서는 유리 조성물을 제공하는데, 몰 백분율로 나타내면, 상기

조성물에서 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂ 및 TeO₂의 총합량은 60 내지 85mol%이고; Al₂O₃ 및 Ga₂O₃의 총합량은 3 내지 20mol%이고; ZnO 및 Y₂O₃의 총합량은 0.1 내지 5mol%이고; 알칼리 토금속 산화물의 총합량은 4 내지 30mol%이다.

- [0007] 대안적으로, 상기 알칼리 토금속 산화물은 MgO, CaO, SrO 및 BaO 중의 임의의 한가지 또는 여러 가지로 선택된다.
- [0008] 대안적으로, 몰함량으로 나타내면, B₂O₃과 P₂O₅의 함량의 합은 0 보다 크고, B₂O₃와 P₂O₅의 함량의 합과 B₂O₃, P₂O₅, GeO₂ 및 TeO₂의 함량의 합을 비는 0.6 내지 1이며;
- [0009] 몰함량으로 나타내면, Al₂O₃의 함량과 Al₂O₃ 및 Ga₂O₃의 함량의 합을 비는 0.7 내지 1이며;
- [0010] 몰함량으로 나타내면, MgO와 BaO의 함량의 합과 MgO, CaO, SrO 및 BaO의 함량의 합을 비는 0.5 이상이다.
- [0011] 대안적으로, 몰함량으로 나타내면, B₂O₃과 P₂O₅의 함량의 합과 B₂O₃, P₂O₅, GeO₂ 및 TeO₂의 함량의 합을 비는 0.68 내지 0.92이다.
- [0012] 대안적으로, 몰 백분율로 나타내면, SiO₂의 함량은 40 mol% 이상이고;
- [0013] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, B₂O₃의 함량은 0 내지 20mol%이고;
- [0014] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, P₂O₅의 함량은 0 내지 17mol%이고;
- [0015] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, GeO₂의 함량은 0 내지 4mol%이고;
- [0016] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, TeO₂의 함량은 0 내지 5mol%이고;
- [0017] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, Al₂O₃의 함량은 3 내지 18mol%이고;
- [0018] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, Ga₂O₃의 함량은 0 내지 4mol%이고;
- [0019] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, ZnO의 함량은 0 내지 2.5mol%이고;
- [0020] 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, Y₂O₃의 함량은 0 내지 3mol%이다.
- [0021] 대안적으로, 몰 백분율로 나타내면, Al₂O₃ 및 Ga₂O₃의 총합량은 5 내지 17mol%이다.
- [0022] 대안적으로, 몰 백분율로 나타내면, 하기 수식(I)에 의해 계산된 취약성 계수D값은 -5 내지 40이며,
- [0023] 수식(I): $D = P_1 \times (B_2O_3 + P_2O_5 + 0.5 \times GeO_2 + 0.5 \times TeO_2) + P_2 \times (1.5 \times Y_2O_3 + ZnO) + P_3 \times (MgO + BaO) + P_4 \times (1.5 \times CaO + SrO) + P_5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3) + P_6 \times SiO_2$;
- [0024] 수식 (I)에서, P₁의 값은 -2 내지 0 이고, P₂의 값은 -5 내지 -2 이고, P₃의 값은 -2 내지 -1 이고, P₄의 값은 0 내지 1.5 이고, P₅의 값은 1.5 내지 3 이고, P₆의 값은 0 내지 0.5 이며;
- [0025] SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, ZnO, Y₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO는 모두 조성물 중에서 차지하는 몰 백분율을 나타내며;
- [0026] 바람직하게는, D의 값은 -2.1 내지 32 이며; 더 바람직하게는, D의 값은 2 내지 19 이다.
- [0027] 본 발명의 제2 양태에서는 알루미늄노실리케이트 유리 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은, 본 발명의 제1 양태에 따른 유리 조성물에 대해 순차적으로 용융, 성형, 어닐링 및 기계 가공 처리를 수행하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 대안적으로, 상기 방법은 기계 가공 처리에 의해 얻은 생성물에 대해 2차 용융 박형화 처리를 수행하는 단계;를 더 포함하며, 제조된 유리의 두께는 2차 용융 박형화 처리 조건에 의해 0.1mm 미만이 되며, 바람직하게는, 900 내지 1200℃에서 연신 성형 영역의 점도는 10^{5.5} 내지 10⁷ 포아즈(Poise)이다.
- [0029] 본 발명의 제3 양태에서는 상기 방법에 의해 제조되는 알루미늄노실리케이트 유리를 제공한다.

- [0030] 대안적으로, 상기 알루미늄실리케이트 유리는 50 내지 350℃ 범위 내에서 열팽창 계수가 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만이고, 스트레인점 온도가 700℃ 이상이고, 점도가 200 포아즈(Poise)일때 대응하는 용융 온도(T_m)가 1550℃ 미만이고, 성형 온도(T_1)와 액상선 온도(T_1)사이의 차이값은 90℃ 이상이고, 영률은 80GPa 미만이며;
- [0031] 대안적으로, 상기 알루미늄실리케이트 유리의 파괴 인성(K_{IC})은 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이고; 더 바람직하게는, K_{IC} 이 $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이다.
- [0032] 대안적으로, 상기 알루미늄실리케이트 유리의 두께는 0.05mm 이고, 곡률 반경은 3.5cm 미만이다.
- [0033] 본 발명의 제4 양태에서는 본 발명에 따른 상기 유리 조성물 또는 본 발명에 따른 상기 알루미늄실리케이트 유리의 디스플레이 장치 및/또는 태양 전지 제조에서의 적용을 제공하며,
- [0034] 바람직하게는, 평판 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 표면 패키징 유리 재질 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 태양 전지의 유리 기판 기재의 제조에서의 적용을 제공한다.
- [0035] 본 발명의 유리 조성물은 알루미늄실리케이트계 유리에 속하는 유리 원료 협력으로서, 파괴 인성이 우수하며, 플로트법, 오버플로우법, 캐린더법, 다운드로우법 등 다양한 종래 유리 제조법에 적용되어 두께가 0.1mm 이상인 평판 유리 또는 두께가 0.1mm 미만인 플렉서블 유리(즉, 1 차 성형 방법으로 얻은 두께가 0.1mm 미만인 플렉서블 유리)를 제조하거나 또는 2 차 용융 박형화 방법에 적용되어 두께가 0.1mm 미만인 플렉서블 유리를 제조한다. 본 발명에 따라 제조된 유리는 높은 스트레인점, 낮은 용융 온도 및 높은 열팽창 계수를 갖는 동시에 우수한 인성을 가지며, 대규모 산업 생산에 적합하다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 실시 방식에서, 몰 백분율로 나타내면, 유리 조성물에서 SiO_2 의 함량은 40mol% 이상이고, 유리 조성물에 특정 함량의 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO , Y_2O_3 및 알칼리 토금속 산화물이 포함되며, 이와 같은 유리 조성물에 의해 제조된 유리의 파괴 인성(K_{IC})이 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이고, 50 내지 350℃ 범위 내에서 열팽창 계수가 $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 미만이며, 스트레인점 온도가 700℃ 이상이고, 점도가 200 포아즈(Poise)일때 대응되는 용융 온도(T_m)가 1550℃ 미만이며, 성형 온도(T_1)와 액상선 온도(T_1) 사이의 차이값이 90℃ 이상이고, 영률이 80GPa 미만이다. 그리고, 제품의 취약성이 낮고, 인성이 강하다. 제조된 제품은 두께가 0.05mm 미만이고 곡률 반경이 3.5cm 미만인 플렉서블 유리일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 유리 조성물 또는 알루미늄실리케이트 유리는 디스플레이 장치 및/또는 태양 전지의 제조에 적용될 수 있으며, 특히 평판 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 표면 패키징 유리 재질 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 태양 전지의 유리 기판 기재의 제조 및 다른 낮은 취약성과 높은 유연성을 요구하는 유리 소재의 적용 분야에 적용될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 다른 특징과 장점은 다음의 구체적인 구현 방식 부분에서 상세히 설명될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 발명의 구체적인 실시 방식에 대해 상세히 설명하고자 한다. 다만, 여기에 설명된 구체적인 실시 방식은 본 발명을 설명 및 해석하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것이 아니다.
- [0040] 본 발명의 제1 양태에서는 유리 조성물을 제공하는데, 몰 백분율로 나타내면, 상기 조성물에서 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 및 TeO_2 의 총함량이 60 내지 85mol%이고; Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 총함량이 3 내지 20mol%이고; ZnO 및 Y_2O_3 의 총함량이 0.1 내지 5mol%이고; 알칼리 토금속 산화물의 총함량이 4 내지 30mol%이다.
- [0041] 본 발명의 유리 조성물에서, SiO_2 는 망막 구조를 구성하는 매트릭스로서, SiO_2 를 첨가하면 유리의 내열성 및 화학적 내구성이 향상되고, 유리가 쉽게 실투되지 않으며, 유리화 공정에 유리하다. 그러나, SiO_2 의 함량이 너무 크면, 용융 온도를 상승시키고 취약성이 증가하여 생산 공정에 과도한 요구가 발생하게 된다.
- [0042] 본 발명의 유리 조성물에서 B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 는 알루미늄실리케이트 유리를 구성하는 매트릭스로서 사용되

고 단독으로 유리를 형성할 수 있지만, B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 을 첨가하면 유리의 취약성을 감소시키는 동시에 B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 자체가 우수한 공용매이므로 유리의 용융 온도를 대폭 감소시킬 수 있고, 유리화 과정에 유리하다. 그러나, GeO_2 , TeO_2 함량이 너무 크면 유리의 저온 점도를 감소시키기 때문에, 바람직하게는, 몰 함량으로 나타내면, B_2O_3 및 P_2O_5 의 함량의 합이 >0보다 크고, B_2O_3 및 P_2O_5 의 함량의 합과 B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 및 TeO_2 의 함량의 합의 비율이 0.6 내지 1이며; 더 바람직하게는, 상기 비율이 0.68 내지 0.92이다.

[0043] 본 발명의 발명자들은 연구 과정에서, 몰 백분율로 나타내면, SiO_2 의 함량이 40mol%이상일때, 제조된 유리의 기계적 특성 및 내식성을 한층 더 향상시킬수 있다는 사실을 발견하였다. 따라서, 제조된 유리의 종합적인 성능을 향상하고 취약성을 감소시키기 위해, 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, SiO_2 의 함량은 40mol%이상이고, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 및 TeO_2 의 총합량은 65 내지 80mol%이다. 더 바람직하게는, SiO_2 의 함량은 44mol% 이상이고 72mol%미만이다.

[0044] 본 발명의 유리 조성물에서 Al_2O_3 가 첨가되면 이온 교환 과정을 가속화하고 깊이를 증가시킬 수 있지만, Al_2O_3 의 유리 산소 경쟁 능력이 너무 강하여 대량의 Al_2O_3 를 첨가하면 유리 구조의 개방 정도를 감소시키며, 유리가 단단해져 유리의 취약성을 증가시키는 동시에, 유리의 실투를 초래하고 열팽창 계수가 감소하여 주변 물질과 조합되기 어려우며 고온 표면 장력 및 고온 점도가 너무 커서 유리 제조 공정이 더 어렵게 된다. Ga_2O_3 는 일부분 작용이 Al_2O_3 와 유사한데, 화학 강화 과정에서 이온 교환 속도를 크게 향상시킬 수 있고 유리 스트레인점을 효과적으로 증가시켜 용융 온도를 천천히 제고할 수 있는 한편, 유리의 충격 강도 저항과 인성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 그러나, 반지름비 효과로 인해, Ga_2O_3 함량이 지나치게 높으면 유리 망막 형성체로서의 비율이 저하되고 망막수식체로서의 비율이 상승하여 상기 장점을 약화시키는 동시에, 액상선 온도를 과도하게 상승시킨다. 따라서, Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 첨가량 및 첨가비율이 특별히 한정된다. 종합적으로 고려하면, 몰 백분율로 나타내면, Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 총합량은 3 내지 20mol% 범위로 한정되며, 바람직하게는 5 내지 17mol%, 더 바람직하게는, 몰 백분율로 나타내면, Al_2O_3 의 함량과 Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 함량의 합의 비율이 0.7 내지 1로 한정된다.

[0045] 본 발명의 유리 조성물에서, MgO , CaO , SrO , BaO 은 모두 알칼리 토금속 산화물에 속하며, 상기 산화물을 첨가하면 유리의 고온 점도를 효과적으로 감소시킴으로써 유리의 용융성 및 성형성을 향상시키고 유리의 스트레인점을 향상시킬 수 있으며, MgO , BaO 은 유리의 취약성을 감소시키는 특성을 가진다. 그러나, 함량이 너무 크면 밀도를 증가시키고 균열, 실투 및 상분리의 발생을 증가시킨다. 따라서, 종합적으로, 각 성분의 총 몰함량을 기준으로, 4 내지 30mol%의 알칼리 토금속 산화물을 포함하며, 상기 알칼리 금속 산화물은 MgO , CaO , SrO 및 BaO 중의 임의의 한가지 또는 여러 가지로 선택된다. 바람직하게는, 몰 함량으로 나타내면, MgO 및 BaO 의 함량의 합과 MgO , CaO , SrO 및 BaO 의 함량의 합의 비율은 0.5보다 크다.

[0046] 본 발명의 유리 조성물에서, 희토 산화물인 Y_2O_3 은 유리의 일부 성능을 향상하는 측면에서 독특한 능력을 가진다. 예를 들어, 희토 산화물을 첨가함에 따라, 유리의 굽힘 강도, 스트레인점 등 성능이 대폭 향상되어 유리의 취약성을 감소시키고, 파괴 인성을 대폭 향상시키며, 고온 점도를 감소시켜 유리의 대규모 산업 제조에 매우 큰 편의를 제공한다. ZnO 은 유리의 결정화 상한 온도를 효과적으로 감소시키며; 연화점 이하에서 강도, 경도를 향상시키고 유리의 내화학성을 제고하며, 취약성을 감소시키고 유리의 열팽창 계수를 감소시키는 역할을 한다. 그러나, Y_2O_3 의 함량이 너무 크면, 비가교 산소를 감소시키고, 상기 장점을 약화시키며; ZnO 함량이 너무 크면, 유리의 스트레인점이 대폭 감소된다. 따라서, 각종 요인을 종합적으로 고려하면, 조성물의 몰 함량을 기준으로, ZnO 및 Y_2O_3 의 함량의 합이 0.1 내지 5mol%범위에 속해야 한다.

[0047] 본 발명의 유리 조성물에서, 유리 제조 공정에 따라, 조성물에 유리 용융 청징제가 추가로 포함될 수 있으며, 상기 청징제는 바람직하게 황산염, 질산염, 산화 주석, 산화제일주석 중의 임의의 한가지 또는 여러 가지로 선택되며; 각 성분의 총 몰함량을 기준으로, 청징제의 함량은 1mol%미만이다. 청징제의 구체적인 선택에 대해서는 특별히 한정하지 않는데, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법으로 선택할 수 있다. 예를 들어, 황산염은 황산 바륨으로, 질산염은 질산 바륨으로 대체할 수 있다.

[0048] 상기 유리조성물에 청징제로서 황산 바륨 및/또는 질산 바륨 및/또는 질산 스트론튬이 포함되는 경우, 황산 바륨, 질산 바륨의 함량은 산화 바륨 함량에 의해 계산되고, 질산 스트론튬 함량은 산화 스트론튬 함량에 의해 계

산된다. 이 경우, 상기 R0의 함량은 청징제 중의 산화 바륨 함량에 의해 계산되거나 및/또는 산화 스트론튬 함량에 의해 계산된 황산 바륨, 질산 바륨 및 질산 스트론튬을 포함한다.

- [0049] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, B₂O₃의 함량은 0 내지 20mol%이고;
- [0050] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, P₂O₅의 함량은 0 내지 17mol%이고;
- [0051] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, GeO₂의 함량은 0 내지 4mol%이고;
- [0052] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, TeO₂의 함량은 0 내지 5mol%이고;
- [0053] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Al₂O₃의 함량은 3 내지 18mol%이고;
- [0054] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Ga₂O₃의 함량은 0 내지 4mol%이고;
- [0055] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, ZnO의 함량은 0 내지 2.5mol%이고;
- [0056] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Y₂O₃의 함량은 0 내지 3mol%이다.
- [0057] 본 발명의 더 바람직한 실시 방식에서,
- [0058] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, B₂O₃의 함량은 2 내지 20mol%이고;
- [0059] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, P₂O₅의 함량은 0 내지 14mol%이고;
- [0060] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, GeO₂의 함량은 0.1 내지 4mol%이고;
- [0061] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, TeO₂의 함량은 0.1 내지 1mol%이고;
- [0062] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Al₂O₃의 함량은 3 내지 14mol%이고;
- [0063] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Ga₂O₃의 함량은 0 내지 3mol%이고;
- [0064] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, ZnO의 함량은 0.5 내지 1.4mol%이고;
- [0065] 바람직하게는, 물 백분율로 나타내면, Y₂O₃의 함량은 0.4 내지 3mol%이다.
- [0066] 본 발명의 바람직한 실시 방식에서, 물 백분율로 나타내면, 하기 수식(I)에 의해 얻은 D값은 -5 내지 40이며,
- [0067] 수식(I) : $D = P_1 \times (B_2O_3 + P_2O_5 + 0.5 \times GeO_2 + 0.5 \times TeO_2) + P_2 \times (1.5 \times Y_2O_3 + ZnO) + P_3 \times (MgO + BaO) + P_4 \times (1.5 \times CaO + SrO) + P_5 \times (Al_2O_3 + Ga_2O_3) + P_6 \times SiO_2$;
- [0068] 수식(I)에서, P₁의 값은 -2 내지 0이고, P₂의 값은 -5 내지 -2이고, P₃의 값은 -2 내지 -1이고, P₄의 값은 0 내지 1.5이고, P₅의 값은 1.5 내지 3이고, P₆의 값은 0 내지 0.5이며;
- [0069] SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, ZnO, Y₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO는 모두 조성물 중에서 차지하는 물 백분율을 나타내며;
- [0070] 바람직하게는, D의 값은 -2.1 내지 32이고; 더 바람직하게는, D의 값은 2 내지 19이다. 더 바람직하게는, P₁은 -0.5이고, P₂은 -3이고, P₃은 -1.5이고, P₄는 1이고, P₅는 2이고, P₆은 0.25이다.
- [0071] 본 발명의 유리 조성물에서, 상기 조성물을 이용하여 제조한 알루미늄오실리케이트 유리가 상기와 같은 우수한 종합적인 성능을 갖는 주요한 이유는, 조성물 중의 각 성분의 협력하였기 때문인데, 특히 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, TeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, ZnO, Y₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO간의 협력 작용때문이며, 보다 특히는 특정 함량의 각 성분 간의 서로 협력하였기 때문이다.
- [0072] 본 발명의 제2 양태에서는 알루미늄오실리케이트 유리 제조 방법을 제공하는데, 상기 방법은, 본 발명에 따른 유리 조성물에 대해 순차적으로 용융, 성형, 어닐링 및 기계 가공 처리를 수행하는 단계;를 포함한다.

- [0073] 본 발명의 방법에서, 바람직하게는, 용융 처리 조건으로서 온도가 1550℃미만이고, 시간이 1h이상인 조건을 포함한다. 당업자는 실제 상황에 따라 구체적인 용융 온도 및 용융 시간을 결정할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 방법에서, 바람직하게는, 어닐링 처리 조건으로는 온도가 750℃이상이고 시간이 0.1h이상인 조건을 포함한다. 당업자는 실제 상황에 따라 구체적인 어닐링 온도 및 어닐링 시간을 결정할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 방법에서, 기계 가공 처리 방식에 대해 특별히 한정하지 않는데, 당업계의 통상적인 각종 기계 가공 방식일 수 있다. 예를 들어, 어닐링 처리에 의해 얻어진 생성물에 대해 절단, 연마, 버핑 등 조작성을 수행할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 방법에서, 플로트법, 오버플로우법, 다운드로우법 등 다양한 종래의 유리 제조 방법으로 두께가 0.1mm이상인 평판 유리 또는 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리(즉, 1차 성형법에 의해 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리를 얻음)을 제조할 수 있고, 2차 용융 박형화 방법으로 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리를 제조할 수도 있다. 따라서, 상기 방법은 기계 가공 처리에 의해 얻은 생성물에 대해 2차 용융 박형화 처리를 수행하여 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 2차 용융 박형화 처리의 구체적인 방법에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 다양한 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 2 차 용융 박형화 처리 방법은 플로트법, 오버플로우법, 다운드로우법 등 유리 제조 방법을 통해 두께가 1mm미만인 평판 유리를 제조하고, 평판유리를 2 차 연신 형성 장치의 공급 포트에 운반하여 적절한 속도 (V_0 mm/min)로 연신 형성로 내부로 공급하며, 연신 형성 영역의 점도를 약 105.5 내지 107 포아즈 범위로 제어하고, 연신기 및 롤러를 통해 적절한 속도(V_1 mm/min)로 롤투롤방식으로 권취를 수행함으로써, 0.1mm 미만의 두께를 갖는 초박형 플렉서블 유리 시트를 얻으며, 상기 인상속도 V_1 는 V_0 보다 크다.
- [0077] 본 발명의 제3 양태에서는 상기 방법에 의해 제조된 알루미늄실리케이트 유리를 제공한다.
- [0078] 바람직하게는, 본 발명의 알루미늄실리케이트 유리의 파괴 인성(K_{IC})은 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이고, 50 내지 350℃ 범위에서 열팽창 계수는 $40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 미만이고, 스트레인점 온도는 700℃이상이고, 점도가 200포아즈(Poise)일때 대응하는 용융 온도(T_m)는 1550℃미만이고, 성형 온도(T_4)와 액상선 온도(T_1) 사이의 차이값은 90℃이상이며, 영률은 80GPa미만이다.
- [0079] 상술한 바와 같이, 상이한 공정을 통해 상이한 두께를 갖는 유리를 제조할 수 있고, 플로트법, 오버플로우법, 다운드로우법 등 다양한 종래의 유리 제조 방법으로 두께가 0.1mm이상인 평판 유리 또는 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리를 생산할 수 있으며, 또는 한층 더 나아가, 2차 용융 박형화 방법으로 두께가 0.1mm미만인 플렉서블 유리를 생산할 수 있다. 여기서, 두께가 0.05mm인 알루미늄실리케이트 유리의 곡률 반경은 3.5cm미만이다.
- [0080] 본 발명의 제4 양태에서는 본 발명에 따른 유리 조성물 또는 알루미늄실리케이트 유리의 디스플레이 장치 및/또는 태양 전지 제조에서의 적용을 제공하는데, 바람직하게는, 평판 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 표면 패키징 유리 재질 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 태양 전지의 유리 기판 기재의 제조 및 다른 낮은 취약성과 높은 내열성을 요구하는 유리 소재의 적용분야에 적용된다.
- [0081] 실시예
- [0082] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 대해 상세히 설명하고자 한다. 하기 실시예에서, 별도의 설명이 없는 한, 실시예에 사용되는 재료는 모두 시장에서 구매할 수 있고, 실시예에 사용되는 방법은 당업계에 통상적으로 사용되는 방법이다.
- [0083] ASTM E-228을 기준으로, 수평 팽창계를 사용하여 50 내지 350℃의 유리열팽창 계수를 측정하며, 단위는 $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 이다.
- [0084] ASTM C-623을 기준으로, 유리의 영률을 측정하며, 단위는 GPa이다.
- [0085] ASTM E-1820을 기준으로, 유리의 파괴 인성(K_{IC})을 측정하며, 단위는 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이다.
- [0086] ASTM C-336을 기준으로, 어닐링 포인트 스트레인점 테스트를 사용하여 유리의 스트레인점을 측정하며, 단위는 $^\circ\text{C}$ 이다.

- [0087] ASTM C-829을 기준으로, 구배 보트법을 사용하여 유리의 결정화 상한 온도를 측정하며, 여기서 액상선 온도는 T_1 이고, 단위는 $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0088] ASTM C-965을 기준으로, 회전식 고온 점도계를 사용하여 유리의 고온 점도-온도 곡선을 측정하며, 여기서, 200P 점도에 대응하는 용융 온도는 T_m 이고, 단위는 $^{\circ}\text{C}$ 이며; 40000P 점도에 대응하는 성형 온도는 T_4 이고, 단위는 $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0089] 수식(1)을 통해 취약성 계수 D값을 계산할때, P_1 은 -0.5, P_2 는 -3, P_3 은 -1.5, P_4 는 1, P_5 는 2, P_6 은 0.25를 취한다.
- [0090] 실시예1 내지 실시예 32
- [0091] 표 1에 나타낸 양에 따라 각 성분을 칭량하여 교반하고, 혼합물을 백금 도가니에 부으며, 1530°C 의 저항로에서 4 시간 동안 가열 한 후, 백금 막대로 교반하여 기포를 방출한다. 용융된 유리를 스테인레스 스틸 주철 금형에 부어서 소정의 블록 유리 제품을 형성한 다음, 유리 제품을 760°C 의 소둔로(어닐링로)에서 2 시간 동안 어닐링하고, 전원을 차단하여 가열로에서 25°C 로 냉각시킨다. 유리 제품을 절단, 연마 및 버핑한 다음, 탈 이온수로 세척하고 건조하여 두께가 0.5mm 인 유리 제품을 제조한다. 각 유리 제품의 성능을 각각 측정하여 표 1 내지 표 3에 결과를 나타낸다.

표 1

성분(몰 백분율 mol%)		실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂		57	44	71	57	53	53	54	54	54
B ₂ O ₃		8	18	4	2	20	8	8	8	8
P ₂ O ₅		5	8	2	11	2	14	9	8	8
GeO ₂		2	2	2	2	2	2	0.1	4	2
TeO ₂		0.8	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	1
Al ₂ O ₃		10	10	6	10	5	5	10.9	8.4	9.5
Ga ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO		4	4	3	4	4	4	4	4	4
CaO		3	3	2	3	3	3	3	3	3
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	2
BaO		4	4	3	4	4	4	4	4	4
ZnO		1	1	1	1	1	1	1	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	1	1	1	1
청정제	SnO ₂	0.1	0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0
	SnO	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0
	BaSO ₄ (BaO로 계산)	0	0.5	0	0.2	0.2	0.2	0.1	0	0.5
	Ba(NO ₃) ₂ (BaO로 계산)	0.1	0	0	0	0.1	0.1	0	0.2	0
	Sr(NO ₃) ₂ (SrO로 계산)	0	0	0	0.1	0	0	0.2	0	0
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		72.8	72.5	79.8	72.5	77.5	77.5	71.6	74.1	73
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		12	12	8	12	7	7	12.9	10.4	11.5
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.82	0.91	0.68	0.84	0.9	0.9	0.97	0.80	0.84
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.83	0.83	0.75	0.83	0.71	0.71	0.84	0.81	0.83
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2
RO		13.1	13.5	10	13.3	13.3	13.3	13.3	13.2	13.5
(MgO+BaO)/RO		0.62	0.63	0.6	0.62	0.62	0.62	0.61	0.62	0.63
열팽창 계수	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	26.66	32.18	35.78	32.66	37.19	34.39	30.05	35.02	33.07
영률	GPa	69.6	66.04	72.99	71.37	56.99	67.17	70.13	73.11	70.53

용융 온도 T_m	℃	1482	1526	1536	1518	1531	1524	1499	1507	1495
성형 온도 T_4	℃	1138	1010	1082	1168	1239	1254	1124	1068	1018
액상선 온도 T_1	℃	1010	900	980	1030	1110	1120	970	950	905
T_4-T_1	℃	128	110	102	138	129	134	154	118	113
스트레인점	℃	706	730	717	743	723	713	746	730	729
D값		17.9	7.6	18.6	17.9	2.2	2.2	17.7	12.0	14.0
파괴 인성 K_{IC}		5.06	5.02	3.57	2.85	5.93	5.65	2.87	3.04	2.98

표 2

[0093]

성분(몰 백분율 mol%)		실시예									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂		53	57	53	52	50	54	52	57	48	69
B ₂ O ₃		8	12	8	12	12	9	8	8	7	8
P ₂ O ₅		5	9	8	8	8	8	8	5	3	5
GeO ₂		2	2	2	2.5	2	2	2	2.5	2	2
TeO ₂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.8
Al ₂ O ₃		14	3	10	8	10	10	10	10	5	7
Ga ₂ O ₃		2	1	3	2	2	2	2	2	2	2
MgO		4	4	4	4	4	4	4	4	8	1
CaO		3	3	3	3	3	3	3	3	8	1
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	6	1
BaO		4	4	4	4	4	4	4	4	7.9	1
ZnO		1	1	1	0.5	1.4	1	1	1	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	0.4	3	1	1	1
청징제	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0	0.1	0.1
	SnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
	BaSO ₄ (BaO로 계산)	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
	Ba(NO ₃) ₂ (BaO로 계산)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (SrO로 계산)	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0.1	0	0	0
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		68.5	80.5	71.5	75	72.5	73.5	70.5	73	60.9	84.8
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		16	4	13	10	12	12	12	12	7	9
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.84	0.89	0.86	0.87	0.89	0.87	0.86	0.81	0.78	0.82
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.88	0.75	0.77	0.8	0.83	0.83	0.83	0.83	0.71	0.78
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	1.5	2.4	1.4	4	2	2	2
RO		13.3	13.3	13.3	13.3	13.1	13	13.3	13	30	4.1
(MgO+BaO)/RO		0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.53	0.51
열팽창 계수	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	28.31	36.15	34.36	32.72	29.87	30.77	35.21	36.68	37.78	38.41
영률	GPa	71.5	65.0	69.8	67.5	67.9	68.2	72.8	70.1	74.4	65.2
용융 온도 T_m	℃	1501	1499	1468	1455	1431	1487	1433	1525	1407	1545
성형 온도 T_4	℃	1181	1083	1120	1086	1075	1127	1089	1191	1027	1228
액상선 온도 T_1	℃	1030	970	990	960	950	1005	973	1030	860	1070
T_4-T_1	℃	151	113	130	126	125	122	116	161	167	158
스트레인점	℃	768	707	738	706	712	728	739	744	710	765
D값		24.9	-2.1	17.4	10.6	11.5	18.1	6.2	18.0	6.8	19.9

파괴 인성 K_{IC}	2.26	1.02	2.57	2.45	1.93	2.37	2.65	2.04	2.65	1.43
----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

표 3

[0094]

성분(몰 백분율 mol%)		실시예												
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂		40	59	57	50	55	55	50	49	56	52	52	49	54
B ₂ O ₃		18	0	18	8	6	8	8	8	12	8	12	12	9
P ₂ O ₅		12	11	0	17	8	8.5	8	5	9	8	8	8	8
GeO ₂		2	2	2	2	0	3	2	2	2	2	2.5	2	2
TeO ₂		0.5	0.5	0.5	0.5	2.5	0	5	0.5	0.5	0.5	1	0.4	0.5
Al ₂ O ₃		10	10	5	5	11	8	9.5	18	5	10	8	10	10
Ga ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	0	4	2	2	2
MgO		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CaO		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SrO		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
BaO		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ZnO		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	2.5	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
칭징제	SnO ₂	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	SnO	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	BaSO ₄ (BaO로 계산)	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
	Ba(NO ₃) ₂ (BaO로 계산)	0	0	0.1	0.1	0	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (SrO로 계산)	0	0.1	0	0	0.2	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		72.5	72.5	77.5	77.5	71.5	74.5	73	64.5	79.5	70.5	75.5	71.5	73.5
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		12	12	7	7	13	10	11.5	20	5	14	10	12	12
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅) /(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.92	0.81	0.88	0.91	0.85	0.85	0.7	0.84	0.89	0.86	0.85	0.89	0.87
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.83	0.83	0.71	0.71	0.85	0.8	0.83	0.9	1	0.71	0.8	0.83	0.83
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	3.5	1
RO		13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.2	13.5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.1	13.3
(MgO+BaO)/RO		0.63	0.62	0.62	0.62	0.61	0.62	0.63	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
열팽창 계수	×10 ⁻⁷ /°C	31.0	37.5	36.5	39.2	32.9	33.2	39.2	35.2	35.2	35.9	38.2	31.6	37.5
		1	3	4	9	9	7	2	2	6	1	2	7	1
영률	GPa	70.4	77.7	69.3	71.9	76.8	74.2	74.4	78.1	70.7	74.9	72.5	72.9	72.6
용융 온도T _m	°C	1436	1521	1548	1460	1478	1495	1438	1460	1492	1454	1453	1424	1495
성형 온도T ₄	°C	1018	1240	1254	1039	1234	1204	1165	1257	1172	1204	1178	1150	1223
액상선 온도T ₁	°C	890	1095	1045	945	1050	1030	960	1070	1030	1020	1000	980	1050
T ₄ -T ₁	°C	128	145	209	94	184	174	205	187	142	184	178	170	173
스트레인점	°C	734	769	712	707	739	703	719	770	707	720	716	712	707
D값		4.6	19.4	5.2	-0.1	19.2	11.5	12.0	31.9	-0.3	19.2	11.9	8.0	19.7
파괴 인성 K_{IC}		2.46	2.02	2.57	1.75	1.43	2.55	2.37	1.24	1.48	1.35	2.27	2.46	1.25

[0095]

비교예 1 내지 비교예 7

[0096]

실시예1 내지 실시예 32의 방법에 따라 유리 제품을 제조하며, 차이점은 표 4에 나타난 혼합물 성분이고, 얻어

진 제품의 성능 측정 결과는 표 5에 나타낸 바와 같다.

표 4

[0097]

성분(몰 백분율 mol%)		비교예						
		1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂		72	65	50	54	50	63	40
B ₂ O ₃		8	13	2	8	8	12	6
P ₂ O ₅		4	2	8	8	8	5	2
GeO ₂		1	2	2	4	2	2	2
TeO ₂		0.8	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5
Al ₂ O ₃		6	2	20	10	9.5	10	14
Ga ₂ O ₃		1	0	2	2	2	2	1
MgO		1	4	4	4	4	1	8
CaO		1	3	3	3	3	1	8
SrO		2	2	2	2	2	1	8
BaO		0.7	4	4	4	4	0	8
ZnO		1	1	1	0	2	1	1
Y ₂ O ₃		1	1	1	0	4	1	1
청징제	SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1
	SnO	0.1	0.1	0.2	0.2	0	0.1	0.1
	BaSO ₄ (BaO로 계산)	0.2	0.2	0	0	0.5	0.1	0.1
	Ba(NO ₃) ₂ (BaO로 계산)	0.1	0.1	0.2	0.2	0	0.1	0.1
	Sr(NO ₃) ₂ (SrO로 계산)	0	0	0	0	0	0.1	0.1
SiO ₂ +B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂		85.8	82.5	62.5	74.5	69	82.5	50.5
Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃		7	2	22	12	11.5	12	15
(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅)/(B ₂ O ₃ +P ₂ O ₅ +GeO ₂ +TeO ₂)		0.87	0.86	0.8	0.78	0.84	0.87	0.76
Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃)		0.86	1	0.91	0.83	0.83	0.83	0.93
ZnO+Y ₂ O ₃		2	2	2	0	6	2	2
RO		5	13.3	13.2	13.2	13.5	3.3	32.3
(MgO+BaO)/RO		0.40	0.62	0.62	0.62	0.63	0.36	0.5
열팽창 계수	×10 ⁻⁷ /℃	30.98	46.32	42.97	37.62	38.15	34.97	47.81
영률	GPa	69.7	60.9	87.2	73.2	79.1	69.5	85.2
용융 온도T _m	℃	1620	1575	1755	1557	1524	1643	1479
성형 온도T ₄	℃	1277	1247	1381	1231	1194	1279	1097
액상선 온도T ₁	℃	1250	1190	1410	1150	1160	1200	1220
T ₄ -T ₁	℃	27	57	-29	81	34	79	-123
스트레인점	℃	671	617	816	715	688	697	671
D값		18.6	-1.3	37.6	22.6	-3.5	23.9	23.7
파괴 인성K _{1C}		0.96	0.77	0.82	0.84	0.78	0.73	0.99

[0098]

표 1 내지 표 3 및 표 4의 데이터를 비교하면, 본 발명의 방법에 의해 제조된 유리 제품은 취약성이 현저히 낮고 파괴 인성이 현저히 높다는 것을 알 수 있다. 본 발명의 유리 조성물 또는 알루미늄실리케이트 유리는 디스플레이 장치 및/또는 태양 전지의 제조에 사용될 수 있고, 특히 평판 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 디스플레이 제품의 유리 기판 기재 및/또는 표면 패키징 유리 재질 및/또는 스크린 표면 보호용 유리필름층 재료, 플렉서블 태양 전지의 유리 기판 기재의 제조 및 다른 낮은 취약성을 요구하는 유리 소재의 제조에 적용될 수 있다.

[0099] 일부 실시예 및 비교예의 방법에 따라 유리를 제조한 후 2차 용융 박형화 처리를 수행하며, 여기서, 2차 용융 박형화 처리 방법은 절단, 연마 및 버핑을 통해 얻은 두께가 0.7mm이고 폭이 50mm인 평판 유리를 2 차 연신 형성 장치의 공급 포트에 운반하여 V_0 mm/min 속도로 연신 형성로 내부로 공급하고, 연신 형성 영역의 점도(P)를 제어하며, 연신기 및 롤러를 통해 V_1 mm/min 속도로 롤투물방식으로 권취를 수행함으로써, 두께가 d1이고 폭이 d2인 플렉서블 유리를 얻는다. 곡률 반경 테스트를 사용하여 각 유리 완제품의 최소 곡률 반경을 측정하며, 일부 실시예의 조건 및 대응하는 최소 곡률 반경은 표 5에 나타난 바와 같다.

표 5

[0100]

실시예	속도 V_0 (mm/min)	점도P (포아즈)	속도 V_1 (mm/min)	두께d1 (mm)	폭d2 (mm)	곡률 반경 (cm)
1	5	$10^{6.4}$	269	0.05	13	0.9
2	5	$10^{5.5}$	175	0.05	20	0.4
3	5	$10^{6.8}$	292	0.05	12	1.3
4	5	10^6	389	0.05	9	1.3
5	5	10^6	250	0.05	14	0.8
6	5	10^6	500	0.05	7	1.1
7	5	10^6	700	0.05	5	1.3
8	5	10^6	318	0.05	11	2.1
9	5	10^6	250	0.05	14	1.9
10	5	10^6	389	0.05	9	2.8
11	5	10^6	438	0.05	8	3.2
12	5	10^6	250	0.05	14	2.6
13	5	10^6	318	0.05	11	1.9
14	5	10^6	350	0.05	10	1.7
15	5	10^6	500	0.05	7	2.3
16	5	10^6	250	0.05	14	1.3
17	5	10^6	219	0.05	16	2.4
18	5	10^6	206	0.05	17	1.5
19	5	10^6	389	0.05	9	1.7
20	5	10^6	292	0.05	12	1.1
21	5	10^6	233	0.05	15	2.3
22	5	10^6	194	0.05	18	1.3
23	5	10^6	233	0.05	15	3.4
24	5	10^6	250	0.05	14	3.1
25	5	10^6	438	0.05	8	2.2
26	5	10^6	389	0.05	9	1.8
27	5	$10^{6.6}$	583	0.05	6	3.4
28	5	10^6	875	0.05	4	3.3

29	5	$10^{6.6}$	583	0.05	6	3.2
30	5	$10^{6.3}$	438	0.05	8	3
31	5	$10^{6.3}$	233	0.05	15	2.4
32	5	$10^{6.3}$	175	0.05	20	2.7
비교예	속도 V_0 (mm/min)	접도P (포아즈)	속도 V_1 (mm/min)	두께d1 (mm)	폭d2 (mm)	곡률 반경 (cm)
1	5	$10^{5.6}$	438	0.05	8	16.9
2	5	10^6	1167	0.05	3	15.5
3	5	$10^{5.5}$	700	0.05	5	23.6
4	5	10^6	389	0.05	9	30.7
5	5	10^6	292	0.05	12	41.9
6	5	10^6	219	0.05	16	36.7
7	5	$10^{6.5}$	318	0.05	11	41.1

[0101] 표 5의 결과로부터 알수 있다 시피, 본 발명의 방법에 의해 두께가 0.05 mm이고 곡률 반경이 3.5 cm 미만인 알루미늄실리케이트 유리를 제조할 수 있다.

[0102] 본 발명의 바람직한 실시 방식에 대해 상기와 같이 상세히 설명하였지만, 본 발명은 상기에 개시된 실시 방식의 구체적인 세부사항으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서, 본 발명의 기술적 해결책에 대해 다양하게 변경할 수 있고, 이러한 변경은 모두 본 발명의 보호 범위에 속한다.

[0103] 또한, 서로 모순되지 않는 한, 상기 구체적인 실시 방식에서 설명된 각 구체적인 기술적 특징은 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있으며, 불필요한 반복을 피하기 위해, 본 발명은 가능한 다양한 조합 방식에 대해 더 이상 달리 설명하지 않는다.

[0104] 또한, 본 발명의 다양한 실시 방식은 임의로 조합될 수 있으며, 본 발명의 사상에 어긋나지 않는 한, 이러한 조합도 마찬가지로 본 발명의 내용으로 간주되어야 한다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

제8항에 있어서, D의 값은 -2.1 내지 32 범위 내인 것을 특징으로 하는 알루미늄실리케이트 유리.

【변경후】

제8항에 있어서, D의 값은 -2.1 내지 32 범위 내인 것을 특징으로 하는 유리 조성물.