



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월31일

(11) 등록번호 10-2690495

(24) 등록일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 4/04 (2006.01) C03B 32/02 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)

C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/095 (2006.01)

C03C 3/112 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C03C 4/04 (2013.01)

C03B 32/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7024090

(22) 출원일자(국제) 2017년01월26일

심사청구일자 2021년12월29일

(85) 번역문제출일자 2018년08월21일

(65) 공개번호 10-2018-0100241

(43) 공개일자 2018년09월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/015176

(87) 국제공개번호 WO 2017/132406

국제공개일자 2017년08월03일

(30) 우선권주장

62/287,157 2016년01월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004238280 A\*

JP3360065 B2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

빌, 조지 할시

미국, 뉴욕 14814, 빅 플래츠, 우드랜드 드라이브 16

보렐리, 니콜라스 프랜시스

미국, 뉴욕 14905, 엘미라, 웨스트 워터 스트리트 935

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 45 항

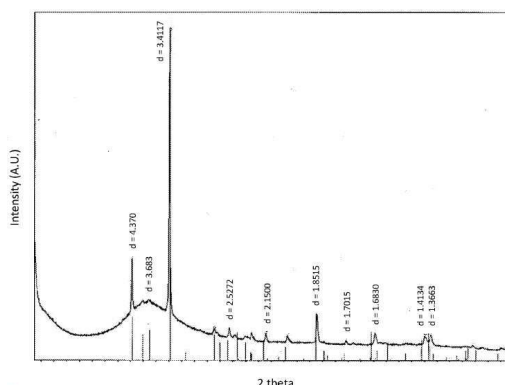
심사관 : 조성희

(54) 발명의 명칭 감광성 유리 및 유리 세라믹 및 이들로 만들어진 복합 유리 재료

## (57) 요약

선택적으로 조사되고 세라믹화되어 유리 및 리튬-계 유리 세라믹의 패턴화된 영역을 제공할 수 있는 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리, 및 이러한 유리 및 유리 세라믹으로부터 만들어진 복합 유리 제품이 제공된다. 리튬-계 유리-세라믹 및 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리의 계면에서 압축 및 인장 응력은 이러한 복합 유리/유리 세라믹 제품 내에서의 크랙 전파를 방해하는데 사용될 수 있다. 이러한 리튬-계 유리 세라믹 및 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 포함하는 복합 유리 제품을 만드는 방법 또한 제공된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C03C 10/0027* (2013.01)

*C03C 23/002* (2013.01)

*C03C 23/0025* (2013.01)

*C03C 23/007* (2013.01)

*C03C 3/085* (2013.01)

*C03C 3/095* (2013.01)

*C03C 3/112* (2013.01)

*Y02P 40/57* (2020.08)

(72) 발명자

슈워더, 조셉 프란시스 III

미국, 뉴욕 14858, 린들리, 스티븐즈 로드 8769

세워드, 토마스 필립 III

미국, 뉴욕 14905-1939, 엘미라, 둘랜드 에비뉴 94

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 영역 및 계면에서 상기 제1 영역과 접촉하는 제2 영역을 포함하는 복합 유리 제품으로서, 상기 제1 영역은 리튬-계 유리 세라믹을 포함하고, 상기 리튬-계 유리 세라믹은 세라믹상 및 잔류 유리상을 포함하며, 여기서 상기 세라믹상은 리튬 알루미늄오실리케이트 봉입된(stuffed)  $\beta$ -석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄오실리케이트상을 포함하고, 상기 제2 영역은 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리를 포함하며, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 투명하고 적어도 하나의 증감제(sensitizing agent) 및 적어도 하나의 조핵제(nucleating agent)를 포함하며, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 음의 감광성이고(negatively photosensitive), 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는:

66 wt% 내지 76 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

5 wt% 내지 9 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

5 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

0 wt% 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

0 wt% 초과 내지 6 wt%의  $\text{F}^-$ ;

0 wt% 초과 내지 0.1 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0 wt% 초과 내지 0.05 wt%의 Ag; 및

6 wt% 내지 8 wt%의 ZnO를 포함하는, 복합 유리 제품.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 영역은 상기 제2 영역과 공간적으로 분리되는(spatially separate) 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 투명한 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 영역은 불투명하거나 반투명한 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 리튬-계 유리 세라믹은 상기 계면에서 압축 응력하에 있고, 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 상기 계면에서 인장 응력하에 있는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 적어도 하나의 증감제는 은 및 세륨 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 적어도 하나의 조핵제는 적어도 하나의 할로젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제2 영역은 248 nm 내지 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출되는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 1 wt%까지의  $K_2O$ ; 10 wt%까지의  $Br^-$ ; 0.01 wt% 내지 0.07 wt%  $CeO_2$ ; 0.01 wt% 내지 0.05 wt%  $Ag$ ; 1 wt%까지의  $Na_2O$ ; 0 wt% 내지 3 wt%  $F^-$ ; 및 5 wt%까지의  $ZrO_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 72 wt% 내지 76 wt%  $SiO_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $K_2O$ ; 5 wt% 내지 7 wt%  $ZnO$ ; 0.5 wt% 내지 0.8 wt%  $Br^-$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $Al_2O_3$ ; 0.01 wt% 내지 0.04 wt%  $CeO_2$ ; 0.03 wt% 내지 0.05 wt%  $Ag$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $Li_2O$ ; 0.05 wt%까지의  $Na_2O$ ; 2 wt% 내지 3 wt%  $F^-$ ; 및 0.5 wt% 내지 5 wt%  $ZrO_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 68 wt% 내지 76 wt%  $SiO_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $K_2O$ ; 0.5 wt% 내지 1.0 wt%  $Br^-$ ; 0.01 wt% 내지 0.07 wt%  $CeO_2$ ; 0.03 wt% 내지 0.05 wt%  $Ag$ ; 0.05 wt%까지의  $Na_2O$ ; 및 2 wt% 내지 3 wt%  $F^-$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 0.5 wt% 내지 1 wt%  $K_2O$ ; 0.5 wt% 내지 1.0 wt%  $Br^-$ ; 7 wt% 내지 10 wt%  $Al_2O_3$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $CeO_2$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $Ag$ ; 0.05 wt%까지의  $Na_2O$ ; 1 wt% 내지 3 wt%  $F^-$ ; 및 4 wt%까지의  $ZrO_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 0.5 wt% 내지 1 wt%  $K_2O$ ; 5 wt% 내지 7 wt%  $ZnO$ ; 0 wt% 내지 10 wt%  $Br^-$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $Al_2O_3$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $CeO_2$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $Ag$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $Li_2O$ ; 1 wt%까지의  $Na_2O$ ; 및 0 wt% 내지 3 wt%  $F^-$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 0.01 wt% 내지 0.07 wt%의  $\text{CeO}_2$ 를 포함하는, 복합 유리 제품.

#### 청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는:

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{Br}^-$ ; 또는

0 wt% 초과 내지 5 wt%의  $\text{F}^-$ 를 포함하는, 복합 유리 제품.

#### 청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 유리 세라믹은  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 및 브롬 중 적어도 하나가 없는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 알루미늄노실리케이트상은 적어도 50 부피 퍼센트의 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 제1 영역 및 상기 제2 영역은 패턴화된 어레이(array)를 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품.

#### 청구항 19

적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리로서, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 복사에 양의 감광성 (positively photosensitive)이며, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는:

68 wt% 내지 78 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

1 wt%까지의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

5 wt% 내지 10 wt%의  $\text{ZnO}$ ;

10 wt%까지의  $\text{Br}^-$ ;

5 wt% 내지 14 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

0.01 wt% 내지 0.07 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0.01 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{Ag}$ ;

5 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

1 wt%까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

0 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ ; 및

5 wt%까지의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는, 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 20**

청구항 19에 있어서,

상기 적어도 하나의 조핵제는 다음 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리:

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{Br}^-$ ; 또는

0 wt% 초과 내지 5 wt%의  $\text{F}^-$ .

**청구항 21**

청구항 19에 있어서,

상기 감광성 유리는  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 및 브롬 중 적어도 하나가 없는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 22**

청구항 19에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 72 wt% 내지 76 wt%  $\text{SiO}_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 5 wt% 내지 7 wt%  $\text{ZnO}$ ; 0.5 wt% 내지 0.8 wt%  $\text{Br}^-$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.01 wt% 내지 0.04 wt%  $\text{CeO}_2$ ; 0.03 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{Ag}$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2 wt% 내지 3 wt%  $\text{F}^-$ ; 및 0.5 wt% 내지 5 wt%  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 23**

청구항 19에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 68 wt% 내지 76 wt%  $\text{SiO}_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 5 wt% 내지 8 wt%  $\text{ZnO}$ ; 0.5 wt% 내지 1.0 wt%  $\text{Br}^-$ ; 7 wt% 내지 14 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.01 wt% 내지 0.07 wt%  $\text{CeO}_2$ ; 0.03 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{Ag}$ ; 7 wt% 내지 9 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 및 2 wt% 내지 3 wt%  $\text{F}^-$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 24**

청구항 19에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 68 wt% 내지 77 wt%  $\text{SiO}_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 6 wt% 내지 10 wt%  $\text{ZnO}$ ; 0.5 wt% 내지 1.0 wt%  $\text{Br}^-$ ; 7 wt% 내지 10 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{Ag}$ ; 7 wt% 내지 10 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1 wt% 내지 3 wt%  $\text{F}^-$ , 및 4 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 25**

청구항 19에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 70 wt% 내지 78 wt%  $\text{SiO}_2$ ; 0.5 wt% 내지 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 5 wt% 내지 7 wt%  $\text{ZnO}$ ; 0 wt% 내지 10 wt%  $\text{Br}^-$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$ ; 0.02 wt% 내지 0.05 wt%  $\text{Ag}$ ; 6 wt% 내지 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 및 0 wt% 내지 3 wt%  $\text{F}^-$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리.

**청구항 26**

청구항 19에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는:

70 wt% 내지 78 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

5 wt% 내지 7 wt%의  $\text{ZnO}$ ;

0 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Br}^-$ ;

6 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

6 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 및

0 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ 를 포함하는, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리.

#### 청구항 27

복합 유리 제품을 만드는 방법으로서, 상기 복합 유리 제품은 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하고, 상기 리튬-계 유리 세라믹은 세라믹상 및 잔류 유리상을 포함하며, 상기 세라믹 상은 리튬 알루미늄실리케이트  $\beta$ -석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄실리케이트 상을 포함하고, 상기 방법은:

- 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 제공하는 단계, 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조해제를 포함하고, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 음의 감광성이며;
- 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리의 제1 영역을 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출시키는 단계, 이때, 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리의 제2 영역은 상기 자외선 복사에 미노출되며; 및
- 상기 제2 영역 내에 상기 리튬-계 유리 세라믹을 형성하여, 상기 복합 유리 제품을 형성하기 위해 상기 노출된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계를 포함하고,

여기서 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는:

66 wt% 내지 76 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

5 wt% 내지 9 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

5 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

0 wt% 초과 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

0 wt% 초과 내지 6 wt%의  $\text{F}^-$ ;

0 wt% 초과 내지 0.5 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0 wt% 초과 내지 0.5 wt%의  $\text{Ag}$ ; 및

6 wt% 내지 8 wt%의  $\text{ZnO}$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 28

청구항 27에 있어서,

상기 노출된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계는 약 550℃ 내지 약 650℃ 범위 내의 온도에서 상기 노출된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 29

청구항 27에 있어서,

상기 노출된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계는 상기 노출된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 적어도 약 2시간 동안 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 30

청구항 27에 있어서,

상기 적어도 하나의 증감제는 0.01 wt% 내지 0.07 wt%의  $\text{CeO}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 31

청구항 27에 있어서,

상기 적어도 하나의 조핵제는 다음 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법:

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{Br}^-$ ; 또는

0 wt% 초과 내지 5 wt%의  $\text{F}^-$ .

#### 청구항 32

청구항 27에 있어서,

상기 제2 영역은 불투명하거나 반투명한 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 33

청구항 27에 있어서,

상기 리튬 알루미늄실리케이트상은 적어도 50 부피 퍼센트의 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 34

청구항 27에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는:

10 wt%까지의  $\text{Br}^-$ ;

0.01 wt% 내지 0.07 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0.01 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{Ag}$ ;

1 wt%까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

0 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ ; 및

5 wt%까지의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 35

청구항 34에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는:

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

0.5 wt% 내지 1.0 wt%의 Br-;  
 0.02 wt% 내지 0.05 wt%의 CeO<sub>2</sub>;  
 0.02 wt% 내지 0.05 wt%의 Ag;  
 0.05 wt% 까지의 Na<sub>2</sub>O;  
 1 wt% 내지 3 wt%의 F-; 및  
 4 wt% 까지의 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

### 청구항 36

청구항 27에 있어서,  
 상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는:  
 72 wt% 내지 76 wt%의 SiO<sub>2</sub>;  
 0.5 wt% 내지 1 wt%의 K<sub>2</sub>O;  
 0.5 wt% 내지 0.8 wt%의 Br-;  
 6 wt% 내지 8 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 0.01 wt% 내지 0.04 wt%의 CeO<sub>2</sub>;  
 0.03 wt% 내지 0.05 wt%의 Ag;  
 6 wt% 내지 8 wt%의 Li<sub>2</sub>O;  
 0.05 wt% 까지의 Na<sub>2</sub>O;  
 2 wt% 내지 3 wt%의 F-; 및  
 0.5 wt% 내지 5 wt%의 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

### 청구항 37

청구항 27에 있어서,  
 상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는:  
 68 wt% 내지 76 wt%의 SiO<sub>2</sub>;  
 0.5 wt% 내지 1 wt%의 K<sub>2</sub>O;  
 0.5 wt% 내지 10 wt%의 Br-;  
 0.01 wt% 내지 0.07 wt%의 CeO<sub>2</sub>;  
 0.03 wt% 내지 0.05 wt%의 Ag;  
 0.05 wt% 까지의 Na<sub>2</sub>O; 및  
 2 wt% 내지 3 wt%의 F-를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

### 청구항 38

복합 유리 제품을 만드는 방법으로서, 상기 복합 유리 제품은 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하고, 상기 리튬-계 유리 세라믹은 세라믹상 및 잔류 유리상을 포함하며, 상기 세라믹 상은 리튬 알루미늄노실리케이트 β-석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄노실리케이트상을 포함하고, 상기 방법은:

- a. 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 제공하는 단계, 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조색제를 포함하고, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 양의 감광성이며;
  - b. 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리의 제1 영역을 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출시키는 단계, 이때 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리의 제2 영역은 상기 자외선 복사에 미노출되며;
  - c. 은을 환원시키기 위해 제1 시간 주기 동안 제1 온도에서 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계; 및
  - d. 상기 제1 영역 내에 상기 리튬-계 유리 세라믹을 형성하여 상기 복합 유리 제품을 형성하기 위해 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 제2 시간 주기 동안 제2 온도에서 가열하는 단계를 포함하며,
- 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는:

68 wt% 내지 78 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

1 wt% 까지의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

5 wt% 내지 10 wt%의  $\text{ZnO}$ ;

10 wt% 까지의  $\text{Br}^-$ ;

5 wt% 내지 14 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

0.01 wt% 내지 0.07 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0.01 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{Ag}$ ;

5 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

0 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ ; 및

5 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 39

청구항 38에 있어서, 상기 제1 온도는 약 550°C 내지 약 675°C 범위 내이며, 상기 제1 시간 주기는 약 0.5시간 내지 약 4시간 범위 내인 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 40

청구항 38에 있어서,

상기 제2 온도는 약 550°C 내지 약 675°C 범위 내이며, 상기 제2 시간 주기는 약 0.5시간 내지 약 4시간 범위 내인 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 41

청구항 38에 있어서,

상기 리튬 알루미늄실리케이트상은 적어도 50 부피 퍼센트의 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 42

청구항 38에 있어서,

상기 방법은 약 0.5시간 내지 약 4시간 동안 상기 제1 온도에서 가열하는 단계 후에 상기 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리를 실온으로 냉각시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 유리 제품을

만드는 방법.

#### 청구항 43

청구항 39에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는:

72 wt% 내지 76 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

5 wt% 내지 7 wt%의  $\text{ZnO}$ ;

0.5 wt% 내지 0.8 wt%의  $\text{Br}^-$ ;

6 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

0.01 wt% 내지 0.04 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0.03 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{Ag}$ ;

6 wt% 내지 8 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

2 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ ; 및

0.5 wt% 내지 5 wt%의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 44

청구항 39에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는:

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $\text{K}_2\text{O}$ ;

6 wt% 내지 10 wt%의  $\text{ZnO}$ ;

0.5 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Br}^-$ ;

7 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

0.02 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{CeO}_2$ ;

0.02 wt% 내지 0.05 wt%의  $\text{Ag}$ ;

7 wt% 내지 10 wt%의  $\text{Li}_2\text{O}$ ;

0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

1 wt% 내지 3 wt%의  $\text{F}^-$ ; 및

4 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 45

청구항 39에 있어서,

상기 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는:

70 wt% 내지 78 wt%의  $\text{SiO}_2$ ;

0.5 wt% 내지 1 wt%의  $K_2O$ ;

5 wt% 내지 7 wt%의  $ZnO$ ;

6 wt% 내지 8 wt%의  $Al_2O_3$ ; 및

6 wt% 내지 8 wt%의  $Li_2O$ 를 포함하는, 복합 유리 제품을 만드는 방법.

#### 청구항 46

삭제

#### 청구항 47

삭제

#### 청구항 48

삭제

#### 청구항 49

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 35 U.S.C. § 119 하에 2016년 1월 26일에 출원된 미국 가출원 제 62/287,157 호의 우선권 이익을 주장하며, 상기 특허 문헌의 내용은 본 발명에 의존되고 참조에 의해 본 발명에 모두 포함된다.

[0003]

본 개시는 감광성 유리에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시는 유리 세라믹을 형성하도록 처리될 수 있는 감광성 유리에 관한 것이다. 보다 더 구체적으로, 본 개시는 투명 및 불투명 또는 반투명(즉, 오팔화된(opalized)) 영역을 모두 포함할 수 있는 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리 및 유리 세라믹에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0004]

유리-세라믹은 명목상 열 공정에 의해 제조되고, 상기 열 공정에서 상기 제조된 유리는 열적으로 처리되어 제어된 결정상을 제조한다. 세륨 및 은 광감제(photosensitizer)는 FOTOFORM™ 및 FOTA-LITE™와 같은 유리 시스템에서 사용되어 결정 함량이 전형적으로 유리 세라믹을 정의하는 50% 수준보다 훨씬 낮은 감광성 재료를 제조한다. 이러한 유리 시스템에서, NaF 함유 오팔(즉, 불투명하고, 광학적으로 조밀하며, 흰색이고 광 산란되는)상은 짧은 파장의 광에 노출된 후에 열처리되는 유리의 영역 내에서 형성되는 반면, 유리의 미노출(unexposed) 영역은 맑게(clear) 유지된다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005]

선택적으로 세라믹화(ceram)되어 유리 및 유리 세라믹의 패턴화된 영역을 제공할 수 있는 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리 및 이러한 유리 및 유리 세라믹으로부터 만들어지는 복합 유리 제품이 제공된다. 이들 유리가 자외선(UV) 복사에 노출되고 열적으로 처리(세라믹화)되는 경우,  $\beta$ -석영 결정 구조를 갖는 리튬-계 유리 세라믹은 유리의 선택된 영역 내에 형성된다. 몇몇 구체예에서, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 "음적인" 감광성이며, 즉, 투명 리튬 아연 알루미늄실리케이트는 UV 복사에 노출된 영역 내에 남아있는 반면, 리튬-계 유리 세라믹은 UV 복사에 노출되지 않거나 차폐되는 유리의 일부분 내에 형성된다. 다른 구체예에서, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 "양적인" 감광성이며, 즉, 리튬-계 유리 세라믹은 UV 복사에 노출되는 유리의 일부분 내에서 형성되는 반면, 투명 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 UV 복사에 노출되지 않는 영역 내에

남아있다. 몇몇 구체예에서, 리튬-계 유리 세라믹은 "오팔화"되고; 즉, 불투명 또는 반투명이며, 또는 몇몇 구체예에서 유백색(opalescent)이다. 리튬-계 유리-세라믹 및 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리의 계면에서의 압축 및 인장 응력은 이러한 복합 유리/유리 세라믹 제품에서 크랙 전파를 방해하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 리튬-계 유리 세라믹 및 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리를 포함하는 복합 유리 제품을 만드는 방법이 또한 제공된다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 따라서, 본 개시의 일 관점은 제1 영역 및 제2 영역을 포함하는 복합 유리 제품을 제공하는 것이다. 제1 영역은 리튬-계 유리 세라믹을 포함한다. 리튬-계 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 리튬 알루미늄오실리케이트 봉입된(stuffed)  $\beta$ -석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄오실리케이트상을 포함하는 세라믹상을 포함한다. 제2 영역은 적어도 하나의 증감제(sensitizing agent) 및 적어도 하나의 조핵제(nucleating agent)를 포함하는 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리를 포함한다. 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 감광성이다.

[0007] 본 개시의 제2 관점은 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리를 제공하는 것이며, 여기서 상기 리튬 알루미늄오실리케이트 유리는 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 복사에 감광성이다.

[0008] 본 개시의 제3 관점은 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 복합 유리 제품을 만드는 방법을 제공하는 것이다. 리튬-계 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 세라믹상을 포함하며, 여기서 세라믹상은 리튬 알루미늄오실리케이트  $\beta$ -석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄오실리케이트상을 포함한다. 상기 방법은: 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 제공하는 단계, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 음의 감광성이며; 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리의 제1 영역을 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출시키는 단계, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리의 제2 영역은 상기 자외선 복사에 미노출되며; 및 상기 제2 영역 내에 상기 리튬-계 유리 세라믹을 형성하기 위해 상기 노출된 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계를 포함한다.

[0009] 본 개시의 제4 관점은 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 복합 유리 제품을 만드는 방법을 제공하는 것이다. 리튬-계 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 세라믹상을 포함하며, 여기서 상기 세라믹상은 리튬 알루미늄오실리케이트  $\beta$ -석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄오실리케이트상 및 잔류 유리상을 포함한다. 상기 방법은: 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 제공하는 단계, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리는 양의 감광성이며; 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리의 제1 영역을 약 240 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출시키는 단계, 여기서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 유리의 제2 영역은 상기 자외선 복사에 미노출되며; 제1 시간 주기 동안 제1 온도에서 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 가열하는 단계; 및 상기 제1 영역 내에 상기 리튬-계 유리 세라믹을 형성하기 위해 상기 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 제2 시간 주기 동안 제2 온도에서 가열하는 단계를 포함한다.

[0010] 이러한 및 다른 관점, 이점, 및 핵심적인 특징은 다음의 상세한 설명, 수반된 도면, 및 첨부된 청구항으로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 도면의 간단한 설명

도 1은  $ZrO_2$ 가 음의 감광성 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리 조성물에 첨가된 양의 감광성 리튬 아연 알루미늄오실리케이트 전구체 유리/유리-세라믹 샘플의 사진이고;

도 2는 UV 복사에 노출되고, 2시간 동안 575°C에서 먼저 열 처리되고, 실온으로 냉각된 후, 2시간 동안 575°C에서 열 처리된 샘플의 오팔화된 부분에 대해 얻어진 X-레이 회절 패턴이며;

도 3은 자외선 복사에의 노출, 및 제1 온도 및 제2 온도에서의 열 처리 후의 2개의 샘플의 사진이고;

도 4는 자외선 복사에의 노출, 및 제1 온도 및 제2 온도에서의 열 처리 후의 2개의 샘플의 사진이며;

도 5a는 본원에 기술된 복합 유리 제품의 리튬-계 유리 세라믹에 대한 온도의 함수로서의 열 팽창의 플롯이고;

도 5b는 본원에 기술된 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리에 대한 온도의 함수로서의 열 팽창의 플롯이며;

도 6은 비-편광된 광(A) 및 편광된 광(B) 하에서 관찰된 복합 유리 제품의 현미경 이미지를 도시하고;

도 7은 본원에 기술된 양의 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 패턴화된 복합 유리 제품 내에 제조된 내부 응력을 나타내는 사진이며;

도 8은 본원에 기술된 패턴화된 복합 유리 제품의 개략도이고;

도 9는 음의 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리로부터 복합 유리 제품을 만드는 방법을 설명하는 흐름도이며; 및

도 10은 양의 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리로부터 복합 유리 제품을 만드는 방법을 설명하는 흐름도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

이하의 설명에서, 동일한 참조 번호는 도면에 도시된 몇몇 그림 전체에서 동일하거나 대응하는 부분을 의미한다. 또한, 달리 명시되지 않는 한, 용어 "탑(top)", "버텀(bottom)", "외측", "내측" 등과 같은 용어는 편의상의 단어이며 제한 용어로 해석되어서는 안됨을 이해해야 한다. 또한, 일 군이 일 군의 요소 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기술될 때마다, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여 열거되는 임의의 수의 요소들을 포함할 수 있거나, 이들로 필수적으로 이루어질 수 있거나, 이들로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 일 군이 일 군의 요소 또는 이들의 조합 중 적어도 하나로 이루어지는 것으로 기술될 때마다, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여 열거되는 임의의 수의 요소들로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 달리 명시되지 않는 한, 값의 범위는, 열거될 때, 범위의 상한 및 하한 뿐 아니라 이들 사이의 임의의 범위를 포함한다. 본원에 사용된 부정관사 "하나(a, an)" 및 대응하는 정관사 "상기(the)"는 달리 명시되지 않는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 또한, 명세서 및 도면에 개시된 다양한 특징은 임의 및 모든 조합으로 사용될 수 있음이 이해된다.

본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "복합 유리 제품" 및 "복합 유리 세라믹 제품"은 전체적으로 또는 부분적으로 유리 및 유리 세라믹으로 만들어진 임의의 물체를 포함하는 가장 넓은 의미로 사용된다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 조성은 중량 퍼센트(wt%)로 표현된다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "세라믹화(ceram)" 및 "세라믹화시키는 것"은 열 처리(또는 열 처리들) 또는 전구체 유리가 유리-세라믹으로 전환되는 공정을 의미한다.

본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "유리 세라믹"은 유리상 및 결정질 세라믹상을 포함하는 재료를 의미하며, 여기서 세라믹상은 재료의 적어도 50 부피 퍼센트를 차지하거나 포함한다. 용어 "유리 세라믹" 및 "결정질"은 동등한 용어이며 본원에서 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "오팔"은 유백색의 특성을 가질 수 있으나, 이를 필수적으로 갖는 것은 아닌 불투명하고, 광학적으로 조밀하며, 흰색이고, 및/또는 광 산란하는 유리, 세라믹, 또는 유리 세라믹 재료를 의미한다. 용어 "오팔화"는 유리, 세라믹, 또는 유리 세라믹 재료를 오팔 재료로 변형시키는 공정을 의미한다. 오팔 또는 오팔화된 재료는 결정질 입자가 가시광선의 파장 범위(400 nm-750 nm) 이내 또는 이를 초과하는 평균 입자 크기를 갖는 적어도 하나의 결정질 또는 세라믹상을 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "반투명"은 광을 투과하고 확산시켜 재료 너머의 물체가 육안으로 선명하게 보일 수 없도록 하는 재료를 의미한다.

본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "역 감광성", "음의 감광성" 및 "음적인 감광성"은 전자기 복사에 노출된 재료의 영역이 맑게 유지되는 반면, 재료의 미노출된 나머지는 재료가 실온을 초과하는 온도에서 후에 가열되는 경우 오팔화되거나 반투명해지는 재료 및 공정을 의미한다. 반대로, 용어 "양의 감광성" 및 "양적인 감광성"은 전자기 복사에 노출된 재료의 영역이 오팔화되거나 반투명해지는 반면, 노출되지 않은 재료의 나머지는 맑게 유지되는 재료 및 공정을 의미한다.

용어 "실질적으로" 및 "약"은 임의의 정량적 비교, 값, 측정, 또는 다른 표현에 기인할 수 있는 고유의 불확실한 정도를 나타내기 위해 본원에서 활용될 수 있음에 주목해야 한다. 이 용어는 또한 정량적인 표현이 문제되는 주제의 기본 기능의 변화를 초래하지 않고 언급된 참조와 달라질 수 있는 정도를 나타내기 위해 본원에서 활용

된다. 따라서, 예를 들어, "실질적으로  $\text{TiO}_2$ 가 없는" 또는 " $\text{TiO}_2$ 가 없는" 유리는  $\text{TiO}_2$ 가 유리에 적극적으로 첨가되거나 배치(batch)되지 않지만, 오염 물질로서 매우 소량(예를 들어,  $\leq 100$  ppm 또는, 몇몇 구체예에서,  $\leq 50$  ppm)으로 존재할 수 있다.

[0019] 일반적으로 도면을 참조하면, 예시는 특정 구체예를 설명하기 위한 것이며, 본 개시 또는 첨부된 청구항을 제한하려는 의도가 아님이 이해될 것이다. 도면은 반드시 크기가 변경되는 것은 아니며, 도면의 특정 특징 및 특정 그림은 명료성 및 간결함을 위해 축척 또는 도식적으로 과장하여 도시될 수 있다.

[0020] 일 관점에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리가 제공된다. 유리는 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함한다. 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선(UV) 복사에 감광성이다. 몇몇 구체예에서, 적어도 하나의 증감제는 은 및 세륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적어도 하나의 조핵제는, 은 및/또는 적어도 하나의 할로젠 또는 할로겐화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 구체예에서, 적어도 하나의 조핵제는 불소, 염소 및 브롬 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 적어도 하나의 조핵제는 불소 및/또는 브롬을 포함한다.

[0021] 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 음의 감광성이며; 즉, 자외선 복사에 노출되고 그 후 열 처리 또는 세라믹화된 재료의 영역은 투명하게 유지되는 반면, 이러한 복사에 노출되지 않거나 차폐되고, 그 후 적어도 약  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열 처리된 재료의 나머지는 오팔화되거나 반투명해진다. 이러한 구체예에서, 감광성 유리는 불소와 같은, 그러나 이에 제한되지는 않는 조핵제 및 증감제를 포함한다. 유리의 노출된 부분에서 조핵제로 작용하는 은은 격자 상수가 0.408 nm인 면심 결정(FCC) 구조를 가지나, LiF는 격자 상수가 0.407 nm인 FCC 구조를 갖는다. 은 격자 상수가 LiF와 거의 일치하기 때문에, 은은 LiF에 대해 매우 효과적인 조핵제로서 작용한다. 이러한 핵 형성 위치의 다양성은 매우 크며 핵 형성은 매우 많아서 LiF 결정이 현저하게 광을 산란시키는 크기로 성장하지 않아, 노출된 영역을 투명하게 만든다. 몇몇 구체예에서, 이러한 노출된 영역 내 형성된 미결정(crystallite)은 가시 광선의 파장(400 nm-750 nm)보다 작다. 몇몇 구체예에서, 노출된 영역 내 형성된 미결정은 크기가 100 nm 미만이다.

[0022] 이러한 복사에 노출되지 않은(또한 본원에서 "미노출"로 언급된) 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 이러한 영역에서, 은 금속 핵은 형성되지 않는다. 결과적으로, 다양한 세라믹상의 결정은 UV 복사에 노출되지 않은 유리의 이러한 영역 내에서 보다 큰 크기로 성장할 수 있고, 몇몇 구체예에서는 이들 영역을 오팔-즉, 불투명 또는 최소한 반투명하게 만든다. 몇몇 구체예에서, 이러한 노출되지 않은 영역 내에 형성된 미결정은 적어도 가시 광선의 파장(400 nm-750 nm)만큼 크다. 몇몇 구체예에서, 미노출된 영역 내에 형성된 미결정은 크기가 1  $\mu\text{m}$  초과이다. 적어도 약  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열되는 경우, 결정질 세라믹상 및 잔류 유리를 포함하는 리튬-계 유리 세라믹은 이러한 복사에 노출되지 않는 유리의 이러한 영역 내에 형성된다.

[0023] 열 처리 온도에 따라, UV 복사에 노출되지 않는 전구체 유리의 영역 내의 결정질 세라믹상은  $\beta$ -석영 결정 구조를 갖는 리튬 알루미늄노실리케이트(LAS, 또는 Virgilite), 및 불화 리튬(LiF, 또는 Griceite)를 포함한다. LAS상은  $\text{LiAl}_2\text{O}_3$ 가 결정 구조 내의  $\text{SiO}_2$  위치를 차지하는 "봉입된  $\beta$ -석영"상으로서 기술될 수 있다. 몇몇 구체예에서, LAS는 지배적인 결정상이다; 즉, LAS는 세라믹 내 존재하는 결정질상의 대부분을 포함한다. 세라믹상은 LiF를 더욱 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, LAS상은 유리 세라믹의 적어도 약 50 부피 퍼센트를 포함한다. 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 만들어진 바와 같이 맑고 투명하지만, 몇몇 구체예에서, 248-360 nm 범위 내의 UV 복사에 노출되지 않고 열 처리된("세라믹화된") 경우, 적어도 약  $540^\circ\text{C}$ 의 온도로 재가열될 때 오팔화된다.

[0024] 약  $540^\circ\text{C}$  미만의 온도에서, LiF 만이 결정상인 반면, LiF 및 LAS상 모두가 보다 높은 온도에서 결정화한다. 은 금속은 LiF를 응집하고 은 또는 LiF는 LAS상을 응집한다. 그러나, 미노출 영역은 은 침전물이 전혀 없고, LiF는 이러한 영역 내의 LAS에 대한 응집상으로 짐작된다.

[0025] 상기 본원에 기술된 음적인 감광성 유리 및 유리 세라믹은 또한 불소를 포함한다. 불소는 감광성을 제공할 뿐 아니라, 전구체 유리의 미노출 영역 내에서 결정상의 광범위한 응집을 보장한다. 불소가 없으면, 미노출 영역은  $550^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 재료의 균열 및 파괴(crumbling)로 이어지는 제어되지 않은 방식의 결정화를 나타낸다.

[0026] 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 전자기 복사에 노출되고 그 후  $500^\circ\text{C}$  이상 또는, 몇몇 구체예에서,  $550^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 약 0.5시간 내지 약 8시간, 약 1시간 내지 약 8시간, 약 1시간 내지 약 7시간, 약 1시간 내지 약 6시간, 약 0.5시간 내지 약 7시간, 약 0.5시간 내지 약 6시간, 약 2시간 내지 약 6시간, 또는 약 1시간 내지 약 5시간 범위의 주기 동안 가열되는 경우, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 본

기술 분야에서 공지되고 결정 크기를 결정하는데 일반적으로 사용되는 x-레이 분말 회절 기술에 의해 탐지 가능한 충분한 크기(< 10 nm)의 결정질상 재료가 실질적으로 없다.

[0027] 몇몇 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 60 wt% 내지 약 80 wt%  $\text{SiO}_2$  (즉,  $60 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 80 \text{ wt}\%$ ); 약 3 wt% 내지 약 12 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (즉,  $3 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ wt}\%$ ); 약 2 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  (즉,  $2 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 내지 약 5 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  (즉,  $0 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 10 wt%  $\text{F}^-$  (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{F}^- \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 2 wt%  $\text{CeO}_2$  (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{CeO}_2 \leq 2 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 2 wt% Ag (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{Ag} \leq 2 \text{ wt}\%$ ); 및 0 wt% 초과 내지 약 10 wt% ZnO (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{ZnO} \leq 10 \text{ wt}\%$ )을 포함한다.

[0028] 몇몇 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 66 wt% 내지 약 76 wt%  $\text{SiO}_2$  (즉,  $66 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 76 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 9 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (즉,  $5 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 9 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  (즉,  $5 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 6 wt%  $\text{F}^-$  (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{F}^- \leq 6 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 0.1 wt%  $\text{CeO}_2$  (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{CeO}_2 \leq 0.1 \text{ wt}\%$ ); 0 wt% 초과 내지 약 0.05 wt% Ag (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 및 약 6 wt% 내지 약 8 wt% ZnO (즉,  $6 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 8 \text{ wt}\%$ )을 포함한다.

[0029] 몇몇 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 알루미늄노실리케이트 유리는 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  (즉,  $6 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 8 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  (즉,  $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 0.03 wt% 내지 약 0.09 wt%  $\text{CeO}_2$  (즉,  $0.03 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.09 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 0 wt% 초과 내지 약 0.03 wt% Ag (즉,  $0 \text{ wt}\% < \text{Ag} \leq 0.03 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 2 wt% 내지 약 4 wt%  $\text{F}^-$  (즉,  $2 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 4 \text{ wt}\%$ ) 또는 약 2 wt% 내지 약 3.5 wt%  $\text{F}^-$  (즉,  $2 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3.5 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 1.5 wt% 까지의  $\text{Br}^-$  (즉,  $0 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 4 \text{ wt}\%$ ), 또는 약 0.3 wt% 내지 약 1.5 wt%  $\text{Br}^-$  (즉,  $0.3 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 1.5 \text{ wt}\%$ ), 또는 약 0.3 wt% 내지 약 1.3 wt%  $\text{Br}^-$  (즉,  $0.3 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 1.3 \text{ wt}\%$ )을 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 유리는 브롬이 없다.

[0030] 몇몇 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 약 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 또는 0.1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  (즉,  $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.5 \text{ wt}\%$ )를 포함할 수 있고, 몇몇 구체예에서는  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 없다. 몇몇 구체예에서, 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , 및  $\text{ZrO}_2$  중 적어도 하나가 없다. 이러한 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 비-제한적인 예는 표 1에 열거된다. UV 복사에의 노출 후의  $500^\circ\text{C}$  이상, 몇몇 구체예에서  $550^\circ\text{C}$  이상에서의 열 처리는 노출된 영역을 맑게 유지하고, 미노출 영역 주변은, 몇몇 구체예에서, 흐릿하거나 심지어 오판화된다.

【표 1】

음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 실시예의 조성

실시예	1	2	3	4	5	6
Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
SiO <sub>2</sub>	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
ZnO	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Br <sup>-</sup>	1.26	0.63	0.32	1.26	0.63	0.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
CeO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07
	7	7	7	7	7	4
Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Li <sub>2</sub> O	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
MgO	0	0	0	0	0	0
F <sup>-</sup>	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0
실시예	7	8	9	10	11	12
Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
SiO <sub>2</sub>	74.1	75.0	75.9	74.4	75.0	75.6
	7	5	3	4	1	8
Na <sub>2</sub> O	0.76	0.77	0.78	0.76	0.77	0.78
K <sub>2</sub> O	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ZnO	0.70	0.70	0.71	0.70	0.70	0.71
Br <sup>-</sup>	74.1	75.0	75.9	74.4	75.0	75.6
	7	5	3	4	1	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.72	7.16	5.56	7.09	7.16	7.22
CeO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04
Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Li <sub>2</sub> O	6.12	6.68	7.26	6.14	6.68	7.23
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F <sup>-</sup>	2.21	2.23	2.26	2.21	2.23	2.25

[0031]

[0032]

다른 구체예에서, 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 양적인 감광성이다; 즉, 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출되고 그 후 각각 제1 온도 및 제2 온도에서 열 처리된 재료의 영역은 오판화되거나 반투명해지는 반면, 재료의 미노출된 나머지는 이러한 열 처리 후에 맑게 유지된다. 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는, 몇몇 구체예에서, 상기 본원에 기술된 음적인 감광성 유리-세라믹 또는 전구체 유리의 조성을 변경함 및 전구체 유리에 추가적인 열 처리를 가함에 의해 얻어질 수 있다.

[0033]

몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 65 wt% 내지 약 80 wt % SiO<sub>2</sub> (65 wt% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 80 wt%); 약 1 wt%까지의 K<sub>2</sub>O (0 wt% ≤ K<sub>2</sub>O ≤ 1 wt%); 약 3 wt% 내지 약 12 wt% ZnO (3 wt% ≤ ZnO ≤ 12 wt%); 약 10 wt%까지의 Br<sup>-</sup> (0 wt% ≤ Br<sup>-</sup> ≤ 10 wt%); 약 5 wt% 내지 약 16 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 wt% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 16 wt%); 0 wt% 초과 내지 약 2 wt% CeO<sub>2</sub> (0 wt% < CeO<sub>2</sub> ≤ 2 wt%); 0 wt% 초과 내지 약 2 wt% Ag (0 wt% < Ag ≤ 2 wt%); 약 2 wt% 내지 약 14 wt% Li<sub>2</sub>O (2 wt% ≤ Li<sub>2</sub>O ≤ 14 wt%); 약 1 wt%까지의 Na<sub>2</sub>O (0 wt% ≤ Na<sub>2</sub>O ≤ 1 wt%); 약 0 wt% 내지 약 5 wt% F<sup>-</sup> (0 wt% ≤ F<sup>-</sup> ≤ 5 wt%); 및 약 8 wt%까지의 ZrO<sub>2</sub> (0 wt% ≤ ZrO<sub>2</sub> ≤ 8 wt%)를 포함한다.

[0034]

몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 68 wt% 내지 약 78 wt% SiO<sub>2</sub> (68 wt% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 78 wt%); 약 1 wt%까지의 K<sub>2</sub>O (0 wt% ≤ K<sub>2</sub>O ≤ 1 wt%); 약 5 wt% 내지 약 10 wt% ZnO (5 wt% ≤ ZnO ≤ 10 wt%); 약 10 wt%까지의 Br<sup>-</sup> (0 wt% ≤ Br<sup>-</sup> ≤ 10 wt%); 약 5 wt% 내지 약 14 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 wt% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 14 wt%); 약 0.01 wt% 내지 약 0.07 wt% CeO<sub>2</sub> (0.01 wt% ≤ CeO<sub>2</sub> ≤ 0.07 wt%); 약 0.01 wt% 내지 약 0.05 wt% Ag (0.01 wt% ≤ Ag ≤ 0.05 wt%); 약 5 wt% 내지 약 10 wt% Li<sub>2</sub>O (5 wt% ≤ Li<sub>2</sub>O ≤ 10 wt%); 약 1 wt%까지의 Na<sub>2</sub>O (0 wt% ≤ Na<sub>2</sub>O ≤ 1 wt%); 약 0 wt% 내지 약 3 wt% F<sup>-</sup> (0 wt% ≤ F<sup>-</sup> ≤ 3 wt%); 및 약 5 wt%

까지의  $ZrO_2$  ( $0 \text{ wt\%} \leq ZrO_2 \leq 5 \text{ wt\%}$ )를 포함한다.

[0035]

몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 조성물에  $ZrO_2$ 를 첨가함으로써 제조될 수 있다. 이러한 유리의 비-제한적인 예는 아래 표 2에 열거된다. 표 2의 예 16은 광음성(photonegative) 유리 세라믹 및 유리의 예시적인 조성이다. 이러한 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 72 wt% 내지 약 76 wt%  $SiO_2$  ( $72 \text{ wt\%} \leq SiO_2 \leq 76 \text{ wt\%}$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $K_2O$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq K_2O \leq 1 \text{ wt\%}$ ); 약 5 wt% 내지 약 7 wt%  $ZnO$  ( $5 \text{ wt\%} \leq ZnO \leq 7 \text{ wt\%}$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 0.8 wt%  $Br^-$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq Br^- \leq 0.8 \text{ wt\%}$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $Al_2O_3$  ( $6 \text{ wt\%} \leq Al_2O_3 \leq 8 \text{ wt\%}$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.04 wt%  $CeO_2$  ( $0.01 \text{ wt\%} \leq CeO_2 \leq 0.04 \text{ wt\%}$ ); 약 0.03 wt% 내지 약 0.05 wt%  $Ag$  ( $0.03 \text{ wt\%} \leq Ag \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $Li_2O$  ( $6 \text{ wt\%} \leq Li_2O \leq 8 \text{ wt\%}$ ); 약 0.05 wt%까지의  $Na_2O$  ( $0 \text{ wt\%} \leq Na_2O \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 2 wt% 내지 약 3 wt%  $F^-$  ( $2 \text{ wt\%} \leq F^- \leq 3 \text{ wt\%}$ ); 및 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%  $ZrO_2$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq ZrO_2 \leq 5 \text{ wt\%}$ )를 포함한다.

[0036]

도 1은  $ZrO_2$ 가 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리 조성물에 첨가된 샘플의 사진이다. 생성된 유리는 양적인 감광성이며, UV 복사에 노출된 샘플의 부분 내에 존재하는 오판화된 세라믹상 및 UV 복사에 노출되지 않은 샘플의 부분 내에 존재하는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리상을 가진다. 샘플 A 및 B는 각각 표 2에 열거된 조성 19(2.92 wt%  $ZrO_2$ 를 함유)를 갖고, 샘플 C, D, 및 E는 각각 표 2에 열거된 조성 20(3.85 wt%  $ZrO_2$  함유)를 갖는다. 예 19 및 20에서 리튬-계 유리 세라믹을 형성하기 위해 사용된 열 처리 시간 및 온도는 표 2a에 열거된다. 도 1의 샘플 A-E의 노출된 부분(110)은 오판화되는 반면, 미노출 부분(120)은 맑게 유지된다. 오판화된 재료의 X-레이 회절(XRD) 분석은 버질라이트(virgilite) Li-알루미늄노실리케이트상의 존재를 나타낸다. 도 2는 UV 복사에 노출된 후 2시간 동안 575°C에서 먼저 열 처리되고, 실온으로 냉각된 후, 2시간 동안 575°C에서 다시 열 처리된 조성 18을 갖는 샘플의 오판화된 부분에 대해 얻어진 XRD 패턴이다. 상기 XRD 패턴은 지배적인 상이 봉입된  $\beta$ -석영 리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트  $Li_xAl_xSi_{3-x}O_8$ ) 결정 구조를 갖는 것을 나타낸다.

## 【표 2】

$ZrO_2$ 가 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 조성물에 첨가된

양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 조성

실지예	16	17	18	19	20
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
$SiO_2$	75.6 8	75.0 4	74.1 9	73.4 6	72.7 6
$K_2O$	0.77	0.77	0.76	0.76	0.76
$ZnO$	6.04	5.99	5.91	5.85	5.80
$Br^-$	0.71	0.57	0.69	0.69	0.68
$Al_2O_3$	7.22	7.15	7.09	7.01	6.94
$CeO_2$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$Ag$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
$Li_2O$	7.23	7.17	7.09	7.02	6.95
$Na_2O$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$F^-$	2.25	2.23	2.21	2.18	2.16
$ZrO_2$	0.00	0.99	1.96	2.92	3.85

[0037]

【표 2a】

도 1에 도시된 유리 세라믹 샘플에 대한 열 처리 시간 및 온도

도 1	실시예/조성	제1 열 처리	제2 열 처리
A	20	550℃에서 2시간	650℃에서 2시간
B	20	550℃에서 2시간	600℃에서 2시간
C	19	675℃에서 2시간	675℃에서 2시간
D	19	675℃에서 2시간	675℃에서 2시간
E	19	650℃에서 2시간	650℃에서 2시간

다른 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 음적인 감광성 리튬 알루미늄노실리케이트 조성물 내의  $\text{SiO}_2$ 의 함량에 대해 알루미늄 함량을 증가시킴에 의해 제조된다. 이러한 구체예에서, 양적인 감광성 전구체 유리는: 약 68wt% 내지 약 76 wt%  $\text{SiO}_2$  ( $68\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 76 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 8wt%  $\text{ZnO}$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 8\text{wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 1.0 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 14 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ wt}\%$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.07 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.01 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.07 \text{ wt}\%$ ); 약 0.03 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.03 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 9wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 9\text{wt}\%$ ); 약 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 및 약 2 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $2 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ )을 포함한다. 이러한 유리 및 유리-세라믹의 비-제한적인 예는 아래 표 3에 열거된다. 예 21 및 22의 알루미늄 함량은 표 1에 열거된, 참조 예 16의 조성에 대해 각각 2 wt% 및 4 wt% 만큼 증가되었다. 예 21은 2시간 동안 575℃에서 먼저 가열된 후 실온(약 25℃)로 냉각된 후 2시간 동안 575℃에서 가열된 반면, 예 22는 먼저 2시간 동안 550℃에서 가열된 후, 실온으로 냉각된 후 2시간 동안 575℃에서 가열되었다. 도 3은 조사(irradiation) 및 열 처리 후 예 21(도 3의 F) 및 22(도 3의 G)의 샘플의 사진이다. 두 샘플 모두 UV 복사에 노출된 오판화된 영역(110-및 샘플 G에서, 112 및 114)을 갖는다. 예 22/샘플 G에 대해 얻어진 XRD 패턴은 오판화된 영역 내의 주 상(major phase)이 "봉입된  $\beta$ -석영"리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트)  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$  결정 구조를 갖는 것을 나타낸다.

【표 3】

알루미늄 함량이  $\text{SiO}_2$ 의 함량에 대해 증가된 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 조성

실시예	21	22	23	24	25	26
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
$\text{SiO}_2$	73.89	72.14	73.80	71.98	70.11	68.31
$\text{K}_2\text{O}$	0.77	0.76	0.78	0.81	0.87	0.92
$\text{ZnO}$	5.99	5.94	6.56	7.02	7.46	7.93
$\text{Br}^-$	0.71	0.70	0.72	0.76	0.82	0.87
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9.14	11.04	7.85	8.41	9.02	9.51
$\text{CeO}_2$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	0.06
$\text{Ag}$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
$\text{Li}_2\text{O}$	7.17	7.11	7.77	8.32	8.84	9.39
$\text{Na}_2\text{O}$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$\text{F}^-$	2.23	2.21	2.42	2.59	2.75	2.93
$\text{ZrO}_2$	0.00	0.00	—	—	—	—

$\text{ZnO}$ 는 음적인 감광성 유리-세라믹 및 전구체 유리의 구성 성분이지만, 양적인 감광성 유리-세라믹 및 전구체 유리는 음적인 감광성 리튬 알루미늄노실리케이트 조성물 내 알루미늄 및 실리카 함량에 대해  $\text{ZnO}$  농도를 증가시킴으로써 얻어질 수 있다. 이러한 구체예에서, 양적인 감광성 유리 전구체 유리는: 약 68 wt% 내지 약 77wt %  $\text{SiO}_2$  ( $68 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 77\text{wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약

10wt% ZnO ( $6 \text{ wt\%} \leq \text{ZnO} \leq 10\text{wt\%}$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq \text{Br}^- \leq 1 \text{ wt\%}$ ); 약 7 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7 \text{ wt\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ wt\%}$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.02 \text{ wt\%} \leq \text{CeO}_2 \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt% Ag ( $0.03 \text{ wt\%} \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 7 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $7 \text{ wt\%} \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10 \text{ wt\%}$ ); 약 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt\%} \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 1 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $1\text{wt\%} \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt\%}$ ), 및 약 4 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$  ( $0 \text{ wt\%} \leq \text{ZrO}_2 \leq 4 \text{ wt\%}$ )를 포함한다. 이러한 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 비-제한적인 예의 조성은 아래 표 4에 열거된다. 몇몇 구체예에서, 유리-세라믹은 자외선 광에 양적인 감광성 전구체 유리를 먼저 노출시킨 후, 2시간 동안 약 575℃에서 먼저 열 처리 후, 실온(약 25℃)으로의 냉각 및 그 후 2시간 동안 약 575℃에서의 전구체 유리를 가열하여 유리 세라믹을 형성함으로써 얻어질 수 있다. 도 4는 조사 및 열 처리 후 예 28(도 4의 H) 및 30(도 4의 I)의 샘플의 사진이다. 두 샘플 모두 재료가 UV 복사에 노출된 오팔화된 영역(110 및 샘플 H의 114 및 샘플 I의 112)을 갖는다. 예 30/샘플 I(도 4)에 대해 얻어진 XRD 패턴은 오팔화된 영역의 주 상이 "봉입된  $\beta$ -석영" 리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트)  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$  결정 구조를 갖는 것을 나타낸다.

【표 4】

ZnO 농도가 알루미늄 및  $\text{SiO}_2$  함량에 대해 증가되는 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 조성

실지예	TVY	TVZ	TWA	TWB	TWC
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
$\text{SiO}_2$	73.84	73.19	72.89	75.20	70.97
$\text{K}_2\text{O}$	0.77	0.78	0.79	0.79	0.74
ZnO	6.56	9.05	7.45	6.16	6.31
$\text{Br}^-$	0.72	0.71	0.70	0.70	0.69
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7.86	7.02	8.96	7.36	7.55
$\text{CeO}_2$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$\text{Li}_2\text{O}$	7.77	7.77	8.32	8.84	9.39
$\text{Na}_2\text{O}$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$\text{F}^-$	2.25	2.18	2.17	1.84	2.33
$\text{ZrO}_2$	0	0	0	0	3.84

다른 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 불소를 브롬으로 대체하여 얻어질 수 있다. 이러한 구체예에서, 전구체 유리는 약 10 wt% 까지의, 또는 몇몇 구체예에서, 약 1 wt% 까지의 Br을 포함할 수 있다. 이러한 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는: 약 70 wt% 내지 약 78 wt%  $\text{SiO}_2$  ( $70 \text{ wt\%} \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \text{ wt\%}$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt\%}$ ); 약 5 wt% 내지 약 7 wt% ZnO ( $5 \text{ wt\%} \leq \text{ZnO} \leq 7 \text{ wt\%}$ ); 약 0 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt\%} \leq \text{Br}^- \leq 10 \text{ wt\%}$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $6 \text{ wt\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 8 \text{ wt\%}$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.02 \text{ wt\%} \leq \text{CeO}_2 \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt% Ag ( $0.02 \text{ wt\%} \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt\%}$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $6 \text{ wt\%} \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 8 \text{ wt\%}$ ); 약 1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt\%} \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt\%}$ ); 및 0 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $0 \text{ wt\%} \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt\%}$ )을 포함할 수 있다. 이러한 유리 및 유리-세라믹의 비-제한적인 예는 아래 표 5에 열거된다. 예 34에 열거된 조성을 갖는 샘플에 대해 얻어진 XRD 패턴은 오팔화된 영역 내 주 상이 "봉입된  $\beta$ -석영" 리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트)  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$  결정 구조를 갖는다는 것을 나타낸다. 이들 샘플은 상이한 온도에서 열 처리되었지만, XRD 데이터에서 식별 가능한 차이는 관측되지 않았다.

【표 5】

불소가 브롬으로 대체된 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구

체 유리의 조성

실시예	32	33	34	35	36	37	38
	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
SiO <sub>2</sub>	77.9	77.3	76.7	73.0	72.4	71.9	70.5
K <sub>2</sub> O	8	6	5	0	5	1	8
ZnO	0.80	0.79	0.79	0.75	0.74	0.74	0.72
Br <sup>-</sup>	0	0	0	6.40	6.35	6.30	9.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.44	7.38	7.32	6.96	6.91	6.86	6.73
CeO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Ag	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Li <sub>2</sub> O	7.45	7.39	7.33	6.98	6.92	6.87	6.74
Na <sub>2</sub> O	0.80	0.79	0.79	0.75	0.74	0.03	0.03
F <sup>-</sup>	0	0.78	1.59	0	0.75	1.49	0

[0044]

[0045]

또 다른 관점에서, 리튬-계 유리 세라믹 및 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 포함하는 복합 유리 제품이 제공된다. 복합 유리 제품은 제1 영역 및 제2 영역을 포함한다. 제1 영역은 세라믹상 및 잔류 유리상을 포함하는 리튬-계 유리 세라믹을 포함한다. 세라믹상은 상기 본원에 기술된 바와 같은 리튬 알루미늄실리케이트 봉입된 β-석영 구조를 갖는 리튬 알루미늄실리케이트(LAS)상을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 리튬-계 유리 세라믹은 Na<sub>2</sub>O, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 또는 브롬 중 적어도 하나가 없다. 몇몇 구체예에서, LAS상은 유리 세라믹 영역의 적어도 약 50 부피 퍼센트를 포함한다.

[0046]

제2 영역은 상기 본원에 기술된 바와 같이, 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 감광성인 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 포함한다. 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함한다. 몇몇 구체예에서, 적어도 하나의 증감제는 은 및 세륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적어도 하나의 조핵제는 은 및/또는 적어도 하나의 할로겐 또는 할로젠화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 구체예에서, 적어도 하나의 조핵제는 불소, 염소, 또는 브롬 중 적어도 하나를 포함한다. 특정 구체예에서, 적어도 하나의 조핵제는 불소 또는 브롬을 포함한다.

[0047]

몇몇 구체예에서, 제1 영역은 불투명 또는 반투명하다. 몇몇 구체예에서, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 투명하다.

[0048]

몇몇 구체예에서, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는 자외선 복사에 대해 음적인 감광성이다; 즉, 자외선 복사에 노출되고 이후 열 처리 또는 세라믹화된 유리의 영역은 맑게 유지되는 반면, 이러한 복사에 노출되지 않거나 차폐되고 열 처리된 재료의 나머지는 열 처리 또는 세라믹화되는 경우 오판화되거나 반투명해진다. 제2 영역이 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 포함하는 구체예에서, 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 제1 영역은, UV 복사에 노출되지 않는다(즉, "미노출된다")

[0049]

몇몇 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리는: 약 66 wt% 내지 약 76 wt% SiO<sub>2</sub> (즉, 66 wt% ≤ SiO<sub>2</sub> ≤ 76 wt%); 약 5 wt% 내지 약 9 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (즉, 5 wt% ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 9 wt%); 약 5 wt% 내지 약 8 wt% Li<sub>2</sub>O (즉, 5 wt% ≤ Li<sub>2</sub>O ≤ 8 wt%); 0 wt% 초과 내지 약 1 wt% K<sub>2</sub>O (즉, 0 wt% < K<sub>2</sub>O ≤ 1 wt%); 0 wt% 초과 내지 약 6 wt% F<sup>-</sup> (즉, 0 wt% < F<sup>-</sup> ≤ 6 wt%); 0 wt% 초과 내지 0.1 wt% CeO<sub>2</sub> (즉, 0 wt% < CeO<sub>2</sub> ≤ 0.1 wt%); 0 wt% 초과 내지 약 0.05 wt% Ag (즉, 0 wt% < Ag ≤ 0.05 wt%); 및 약 6 wt% 내지 약 8 wt% ZnO (즉, 6 wt% ≤ ZnO ≤ 8 wt%)을 포함한다.

[0050]

다른 구체예에서, 제2 영역은 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 유리를 포함한다; 즉, 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출된 유리의 영역은, 이후 제1 온도 및 제2 온도에서 각각 열 처리된 경우, 오판화 또는 반투명해지는 반면, 재료의 미노출된 나머지는 이러한 열 처리 후 맑게 유지된

다. 이들 양적인 감광성 유리는 상기 본원에 이전에 기술되었고, 다음을 포함한다: 약 68 wt% 내지 약 78 wt %  $\text{SiO}_2$  ( $68 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \text{ wt}\%$ ); 약 1 wt% 까지의  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{ZnO}$  ( $4 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 10 wt% 까지의  $\text{Br}^-$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 14 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ wt}\%$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.07 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.01 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.07 \text{ wt}\%$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.01 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 0 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ ); 및 약 5 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 5 \text{ wt}\%$ ).

[0051] 몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 72 wt% 내지 약 76 wt %  $\text{SiO}_2$  ( $72 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 76 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 7 wt%  $\text{ZnO}$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 7 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 0.8 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 0.8 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $6 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.04 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.01 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.04 \text{ wt}\%$ ); 약 0.03 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.03 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $6 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 2 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $2 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ ); 및 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%  $\text{ZrO}_2$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 5 \text{ wt}\%$ )를 포함한다.

[0052] 몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 68 wt% 내지 약 76 wt%  $\text{SiO}_2$  ( $68 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 76 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{ZnO}$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 1.0 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 14 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ wt}\%$ ); 약 0.01 wt% 내지 약 0.07 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.01 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.07 \text{ wt}\%$ ); 약 0.03 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.03 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 9 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 9 \text{ wt}\%$ ); 약 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 및 약 2 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $2 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ )을 포함한다.

[0053] 몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 68 wt% 내지 약 77 wt%  $\text{SiO}_2$  ( $68 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 77 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{ZnO}$  ( $6 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.02 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.03 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 7 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $7 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 0.05 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 1 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $1 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ ), 및 약 4 wt% 까지의  $\text{ZrO}_2$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{ZrO}_2 \leq 4 \text{ wt}\%$ )를 포함한다.

[0054] 몇몇 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 70 wt% 내지 약 78 wt%  $\text{SiO}_2$  ( $70 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \text{ wt}\%$ ); 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 약 5 wt% 내지 약 7 wt%  $\text{ZnO}$  ( $5 \text{ wt}\% \leq \text{ZnO} \leq 7 \text{ wt}\%$ ); 약 0 wt% 내지 약 10 wt%  $\text{Br}^-$  ( $0.5 \text{ wt}\% \leq \text{Br}^- \leq 10 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $6 \text{ wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{CeO}_2$  ( $0.02 \text{ wt}\% \leq \text{CeO}_2 \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 0.02 wt% 내지 약 0.05 wt%  $\text{Ag}$  ( $0.02 \text{ wt}\% \leq \text{Ag} \leq 0.05 \text{ wt}\%$ ); 약 6 wt% 내지 약 8 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $6 \text{ wt}\% \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 8 \text{ wt}\%$ ); 약 1 wt% 까지의  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1 \text{ wt}\%$ ); 및 0 wt% 내지 약 3 wt%  $\text{F}^-$  ( $0 \text{ wt}\% \leq \text{F}^- \leq 3 \text{ wt}\%$ )을 포함한다.

[0055] 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 복합 유리 제품의 제1 영역(리튬-계 유리 세라믹) 및 제2 영역(리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리)은 복합 유리 제품 전체에 무작위로 분산될 수 있다. 다른 구체예에서, 제1 및 제2 영역은

서로 공간적으로 분리된다.

- [0056] 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 복합 유리 제품의 제1 영역(리튬-계 유리 세라믹) 및 제2 영역(리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리)은 어레이(array)로 배치될 수 있다. 어레이는, 몇몇 구체예에서, 짧은 범위(즉, 약 1 mm 이하)까지의 치수를 갖는/치수로 연장하는) 또는 긴 범위(즉, 1 mm 초과)의 치수를 갖는/치수로 연장하는)일 수 있는, 규칙적인, 반복되는 패턴일 수 있다. 이러한 어레이는 전구체 유리의 일부분을 미리 결정된 패턴으로 UV 광으로 선택적으로 조사하거나, UV 광으로부터 전구체 유리의 일부분을 차폐함으로써 형성될 수 있다.
- [0057] 몇몇 구체예에서, 리튬-계 유리 세라믹은 실온과 제2 온도 T 사이에서 측정된 열 팽창  $\Delta L_1/L_1$ 을 갖고 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 실온과 제2 온도 T 사이에서 측정된 열 팽창  $\Delta L_2/L_2$ 를 가지며, 여기서  $25^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$ 이고,  $\Delta L_i$ 는 측정된 온도 범위에 걸친 리튬-계 유리 세라믹 및 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 치수  $L_i$ 의 변화이다. 이러한 열 팽창 차이는 유리와 세라믹상 사이의 경계에서 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리를 인장시키고 리튬-계 유리 세라믹을 압축시켜 배치함으로써, 복합 유리 제품의 기계적 강도를 증가시킨다.
- [0058] 복합 유리 제품의 리튬-계 유리 세라믹 및 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 열 팽창은 각각 도 5a 및 5b에 온도의 함수로 플롯된다. 도 5a 및 5b에 도시된 바와 같이, 리튬-계 유리 세라믹은 600°C의 열현상(thermal development) 온도로부터 냉각될 때 0.6%의 부피 감소를 겪는 반면, 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 열 현상 온도로부터 냉각될 때 0.3%의 부피 감소를 겪는다. 따라서 리튬-계 유리 세라믹의 부피는 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리보다 50% 더 큰 부피 감소를 경험하고, 이는 유리 세라믹/유리 계면의 경계에서 리튬-계 유리 세라믹 내 압축 응력 및 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 내 인장 응력의 빌드 업(build-up)을 초래한다. 이러한 조건 하에서 발달하는 압축 및 인장 응력의 본질은 전파하는 크랙의 편향(deflecting)을 가능하게 하는 응력 영역을 제공한다.
- [0059] 리튬-계 유리 세라믹과 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 사이의 유도된 응력은 생성된 광학 복굴절에서 및 현미경 수준에서도 관측될 수 있다. 도 6a 및 6b는 각각 비-편광된 광 및 편광된 광 하에서의 복합 유리 제품의 현미경 이미지이다. 복합 유리 제품(600)은 리튬-계 유리 세라믹(620) 및 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리(610)를 포함한다. 광탄성(photoelastic) 효과에 의해 유도된 리튬-계 유리 세라믹(620)과 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리(610) 사이의 계면에서의 응력(614)은 편광된 광 하에서 보인다(도 6b).
- [0060] 도 7은 본원에 기술된 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함하는 패턴화된 복합 유리 제품에 의해 생성된 내부 응력을 나타내는 사진이다. 샘플은 교차된 편광판 사이에서 관찰되고, 응력의 크기는 광탄성 효과(즉, 응력-유도된 복굴절)를 통해 나타난다. 복합 유리 제품은 리튬-계 유리 세라믹(720)에 의해 둘러싸인 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리(710)를 포함한다. 복합 유리 제품(700) 내 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 예 16의 조성(표 2)을 갖는다. 교차된 편광판 사이에서 관찰될 때, 응력 패턴(715)은 유리 세라믹 영역(720)에 의해 둘러싸인 유리 영역(710) 내에서 나타난다.
- [0061] 유리-세라믹과 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 경계면에 압축성 및 인장 응력을 도입함으로써, 본원에 기술된 패턴화된 복합 유리 제품은 이러한 제품의 에지(edge)로부터의 크랙 전파를 방해하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 제품은 도 8에 개략적으로 도시된다. 복합 유리 제품(805)은 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리를 포함하는 제1 영역(815) 및 리튬-계 유리 세라믹(825)을 포함하는 제2 영역을 포함한다. 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹 모두 본원에 기술된다. 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리가 양적인 감광성인 경우, 전구체 유리(800)의 중심 부분(810)은 UV 복사에 노출되지 않으나, 전구체 유리(800)의 주변(peripheral) 부분(820)은 UV 복사에 노출된다. UV 복사에 노출된 후(도 8의 830), 전구체 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 제1 온도로 가열된 후 미리 결정된 주기의 시간 동안 유지되고 실온으로 냉각되며(840), 그 후 제2 온도로 가열되고 미리 결정된 주기의 시간 동안 유지되며 실온으로 냉각되어(850) 리튬-계 유리 세라믹 및 복합 유리 제품(805)을 형성한다. 유리-세라믹은 노출된 주변 부분(820) 내에 형성되고, 여기서 압축 응력(도 8의 815)은 리튬-계 유리 세라믹 내에 존재하고 인장 응력은 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리와 리튬-계 유리 세라믹 사이의 계면에 만들어진다. 이러한 계면 응력은 복합 유리 제품(805)의 에지로부터의 크랙의 전파를 방해한다.
- [0062] 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리가 음적인 감광성인 경우, 전구체 유리(800)의 중심 부분(810)은 UV 복사에 노출되는 반면, 전구체 유리(800)의 주변 부분(820)은 UV 복사에 노출되지 않는다. UV 복사에 노출된 후(도 8의 830), 전구체 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리는 제1 온도에서 가열되어 미리 정해진 주기의 시간동안 유지되고 실온으로 냉각되어(845) 리튬-계 유리 세라믹 및 복합 유리 제품(805)을 형성한다.

- [0063] 또 다른 관점에서, 음적인 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리(전구체 유리)로부터 상기 본원에 기술된 복합 유리 제품을 만드는 방법이 제공된다. 복합 유리 제품은 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함한다. 리튬-계 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 봉입된  $\beta$ -석영 리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트, 또는  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ) 결정 구조 및, 몇몇 구체예에서는 결정질 LiF상을 포함하는 세라믹상을 포함한다. 몇몇 구체예에서, 리튬-계 유리 세라믹은 오팔화되거나 반투명일 수 있다.
- [0064] 상기 방법을 기술하는 흐름도는 도 9에 도시된다. 상기 방법(900)의 제1 단계(910)에서, 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리가 제공된다. 전구체 유리는 다운-드로우(down-draw)(퓨전(fusion)- 또는 슬롯(slot)-드로우), 업(up) 드로우, 플로트(float) 방법, 캐스팅(casting), 몰딩(molding) 등을 포함하는 본 기술분야의 공지된 수단에 의해 형성될 수 있다.
- [0065] 제2 단계(920)에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 제1 영역은 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출되는 반면, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 제2 영역은 자외선 복사에 미노출된다. 몇몇 구체예에서, 제1 영역은 예를 들어, 355 nm 펄스 레이저와 같은 UV 레이저로 또는, 예를 들어 310 nm Hg 아크 램프와 같은 연속적인 UV 광의 빔으로 조사되는 반면, 전구체 유리의 제2 영역은 UV 복사로 조사되지 않는다(즉, 미노출된다). 다른 구체예에서 전구체 유리의 제2 영역은 UV 복사로부터 차폐될 수 있다. 이러한 차폐는 본 기술분야에서 공지된, 제2 영역의 표면에 적용되는 불투명 또는 반사 필름을 포함할 수 있다. 상기 본원에 기술된 바와 같이, UV 조사는, 몇몇 구체예에서, 355 nm의 파장, 10 Hz의 주파수, 및  $6.5 \text{ W/cm}^2$ 의 플루언스(fluence)를 갖는다. 몇몇 구체예에서, UV 레이저 또는 빔은 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 적어도 일부분을 가로질러 래스터화된다(rastered). 예를 들어, 전구체 유리는 10 mm/초의 속도로 재료를 가로질러 래스터화되는 UV 광에 5초간 조사될 수 있다. 다른 구체예에서, 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 일정 시간 주기 동안(예를 들어, 약 1분 동안 또는 약 5 내지 약 10초 범위의 시간 동안) UV 광에 연달아 조사될 수 있다.
- [0066] UV-노출된 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 이후 가열되어 제2 영역 내에 리튬-계 유리 세라믹을 형성함으로써 복합 유리 제품을 형성한다(단계 930). 몇몇 구체예에서, 노출된 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리는 적어도 약 2시간 동안 약  $550^\circ\text{C}$  내지 약  $650^\circ\text{C}$  범위 내의 온도에서 가열된다. 몇몇 구체예에서, UV 복사에 노출되지 않은 제2 영역 내의 결정질 리튬-알루미늄노실리케이트 및 LiF상(존재하는 경우)은, 적어도 가시 광선의 파장(= 400 nm)만큼 큰 결정 크기를 가지므로 광을 산란시키고 오팔화되며, 세라믹상을 불투명 또는 반투명하게 만든다. 그러나, 몇몇 구체예에서, 제2 영역 내의 결정 크기는 광을 눈에 띄게 굴절시키거나 산란시키지 않기에 충분히 작으므로, 세라믹상을 투명하게 만든다.
- [0067] 또 다른 관점에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리(전구체 유리)로부터 상기 본원에 기술된 복합 유리 제품을 만드는 방법이 제공된다. 복합 유리 제품은 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리 및 리튬-계 유리 세라믹을 포함한다. 리튬-계 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 봉입된  $\beta$ -석영 리튬-알루미늄노실리케이트(버질라이트, 또는  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ) 결정 구조 및, 몇몇 구체예에서, 결정질 LiF상을 포함하는 세라믹상을 포함한다. 리튬-계 유리 세라믹은, 몇몇 구체예에서 오팔화되거나 반투명일 수 있다.
- [0068] 상기 방법을 기술하는 흐름도가 도 10에 도시된다. 상기 방법(1000)의 제1 단계(1010)에서, 적어도 하나의 증감제 및 적어도 하나의 조핵제를 포함하는 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리가 제공된다. 전구체 유리는 다운-드로우(퓨전- 또는 슬롯-드로우), 업 드로우, 플로트 방법, 캐스팅, 몰딩 등을 포함하는 본 기술분야의 공지된 수단에 의해 형성될 수 있다.
- [0069] 제2 단계(1020)에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 제1 영역은 약 248 nm 내지 약 360 nm 범위 내의 파장을 갖는 자외선 복사에 노출되는 반면, 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 유리의 제2 영역은 자외선 복사에 미노출된다(즉, 노출되지 않는다). 몇몇 구체예에서, 제1 영역은 예를 들어, 355 nm 펄스 레이저 등과 같은 UV 레이저로 또는, 예를 들어, 310 nm Hg 아크 램프와 같은 연속적인 UV 광으로 조사되는 반면; 전구체 유리의 제2 영역은 UV 복사로 조사되지 않는다. 다른 구체예에서, 전구체 유리의 제2 영역은 UV 복사로부터 차폐될 수 있다. 이러한 차폐는 본 기술분야에서 공지된 것과 같은, 제2 영역의 표면에 적용되는 불투명 또는 반사 필름을 포함할 수 있다. 상기 본원에 기술된 바와 같이, UV 복사는, 몇몇 구체예에서, 355 nm의 파장, 10 Hz 주파수, 및  $6.5 \text{ W/cm}^2$ 의 에너지를 가질 수 있다. 몇몇 구체예에서, UV 레이저 또는 집속 빔(focused beam)은 음적인 감광성 리튬 아연 알루미늄노실리케이트 전구체 유리의 적어도 일부분을 가로질러 래스터화된다. 예를 들어, 전구체 유리는 10 mm/초의 속도로 재료를 가로질러 래스터화되는 UV 빔으로 5초간 조사될

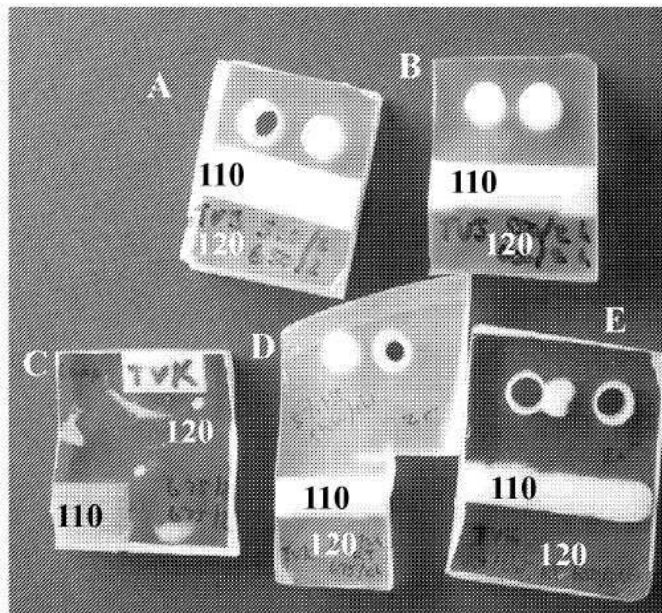
수 있다. 다른 구체예에서, 양적인 감광성 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는 일정 시간 주기 동안 (예를 들어, 약 1분 동안, 또는 약 5 내지 약 10초 범위의 시간 동안, 또는, 몇몇 구체예에서, 2시간 까지 동안) UV 광으로 연달아 조사될 수 있다.

[0070] UV 복사에의 노출 후, 리튬 아연 알루미늄실리케이트 전구체 유리는 제1 미리 정해진 시간 주기 동안 제1 온도에서 가열되어 광학 중간체로서 세륨을 사용하여 은을 환원시킨다(단계 1030). 몇몇 구체예에서, 제1 온도는 약 550°C 내지 약 700°C 범위 내이고, 제1 미리 정해진 시간 주기는 약 0.5시간 내지 약 4시간 범위이다. 전구체 유리는 그 후 실온(약 25°C)로 냉각된다(도시되지 않음). 노출된 전구체 유리는 그 후 제2 미리 정해진 시간 동안 제2 온도에서 가열되어 제1 영역 내에 리튬-계 유리 세라믹을 형성하고, 여기서 유리 세라믹은 잔류 유리상 및 봉입된  $\beta$ -석영 리튬-알루미늄실리케이트(버질라이트, 또는  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ) 결정 구조 및, 몇몇 구체예에서, 결정질 LiF상을 포함하는 세라믹상을 포함하며(단계 1040), 복합 유리 제품을 형성한다. 몇몇 구체예에서, 제2 온도는 약 500°C 내지 약 700°C 범위 내이며, 제2 미리 정해진 시간 주기는 약 0.5시간 내지 약 4시간 범위이다. 마지막으로, 복합 유리 제품은 실온(약 25°C)으로 냉각된다(도시되지 않음).

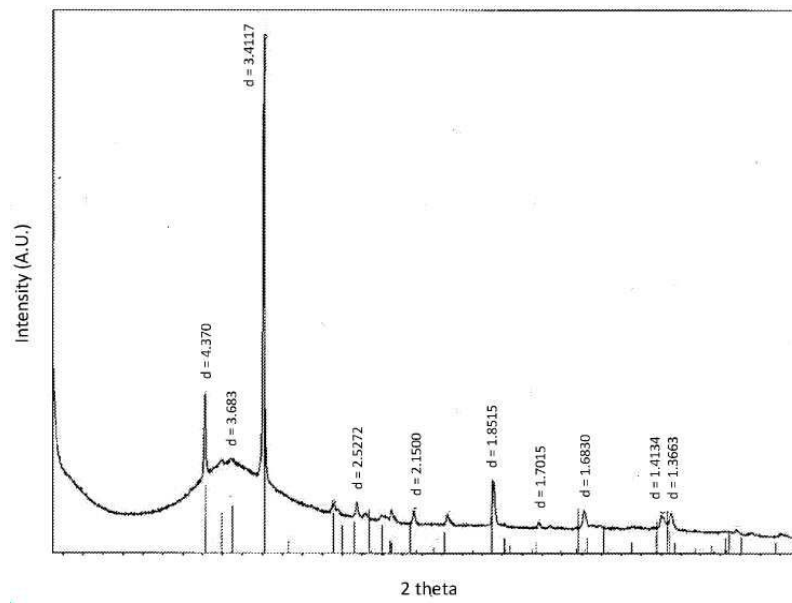
[0071] 전형적인 구체예가 설명의 목적으로 제시되었으나, 전술한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 범위에 대한 제한으로 간주되어서는 안된다. 따라서, 본 기술 분야의 기술자는 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 수정, 개조 및 대체를 발생시킬 수 있다.

## 도면

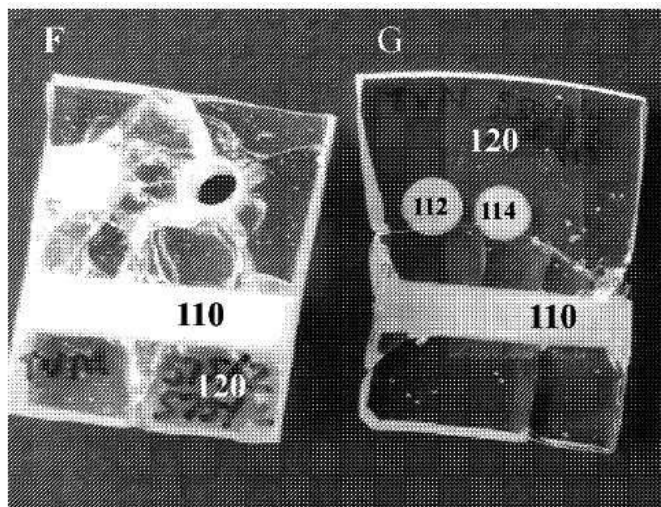
### 도면1



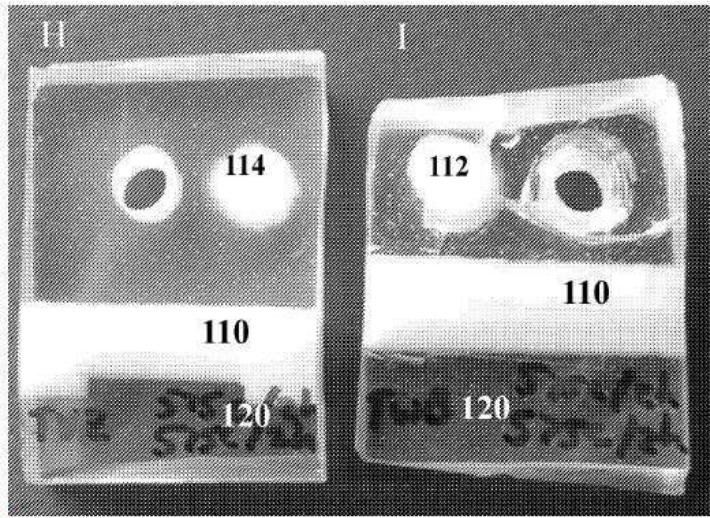
도면2



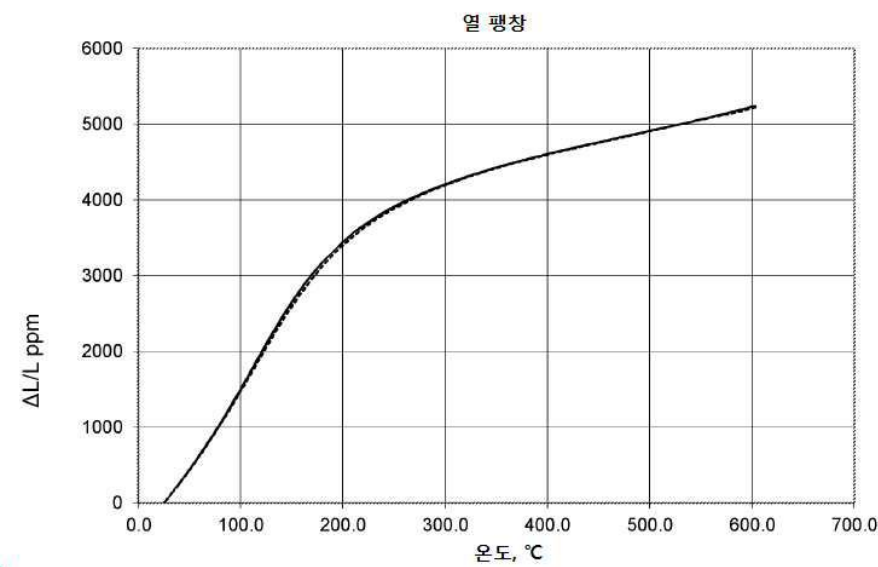
도면3



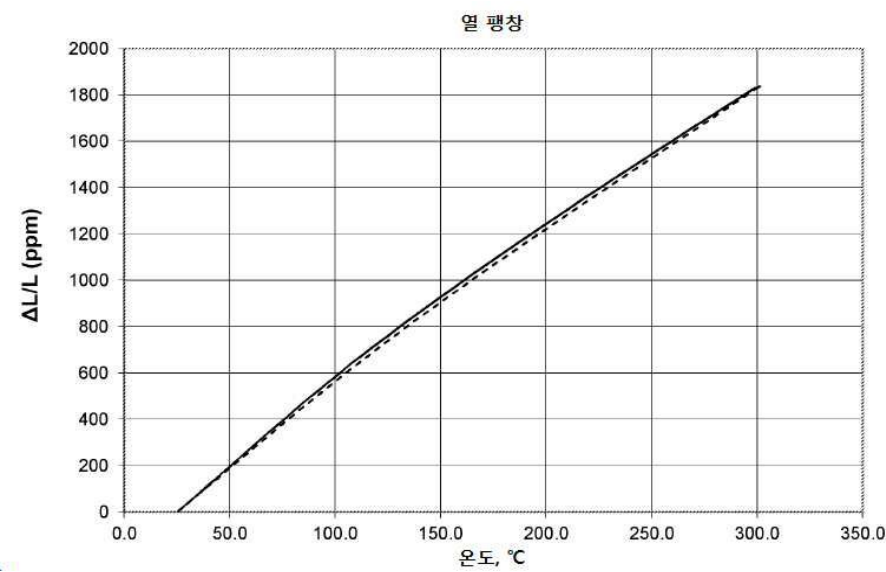
도면4



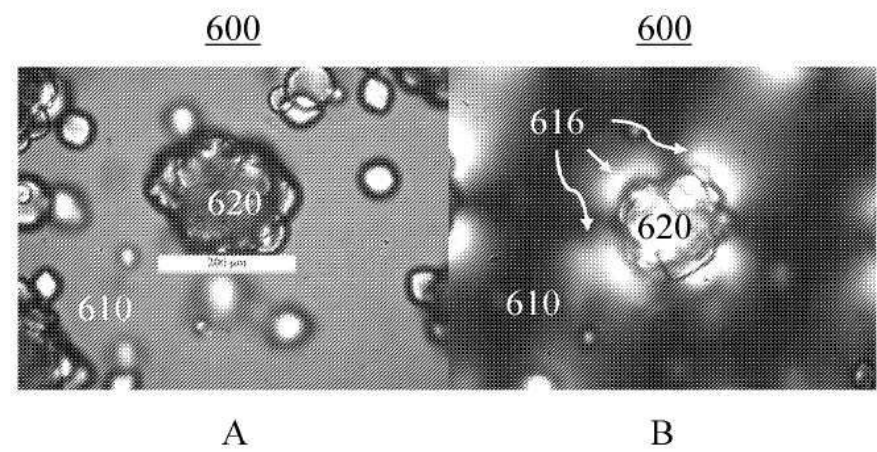
도면5a



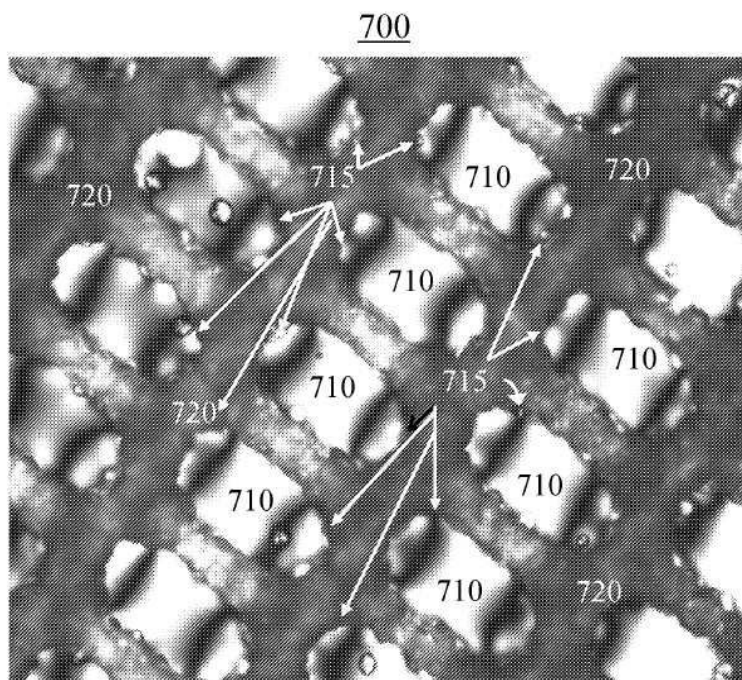
도면5b



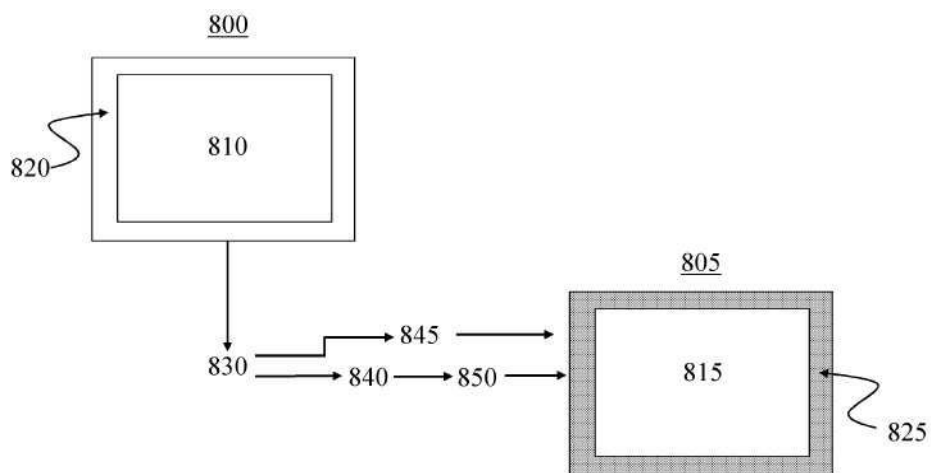
도면6



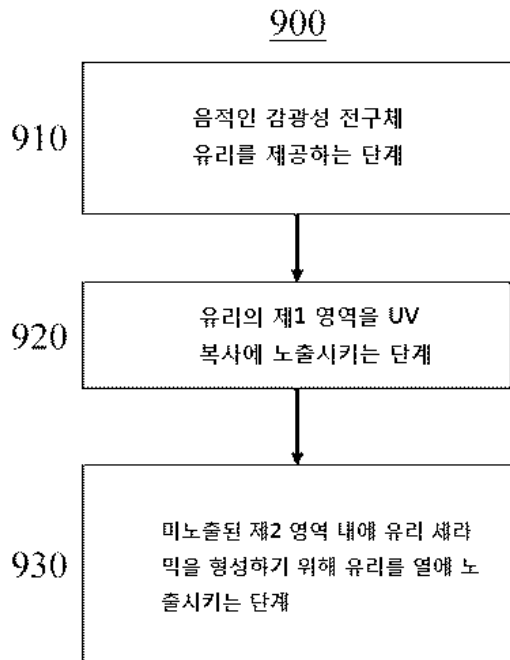
도면7



도면8



도면9



도면10

