



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월28일

(11) 등록번호 10-2471603

(24) 등록일자 2022년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 21/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7035282(분할)

(22) 출원일자(국제) 2014년11월17일

심사청구일자 2021년10월28일

(85) 번역문제출일자 2021년10월28일

(65) 공개번호 10-2021-0134082

(43) 공개일자 2021년11월08일

(62) 원출원 특허 10-2016-7016881
 원출원일자(국제) 2014년11월17일

심사청구일자 2019년11월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/065920

(87) 국제공개번호 WO 2015/077179

국제공개일자 2015년05월28일

(30) 우선권주장
 61/908,369 2013년11월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011527661 A*

JP2013049603 A*

US20090220761 A1*

US20130224492 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

알란, 더글라스 클리핑거

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 웨스트 피프스 스트리트 147

구오, 시아오주

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 오버브룩 로드 66

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

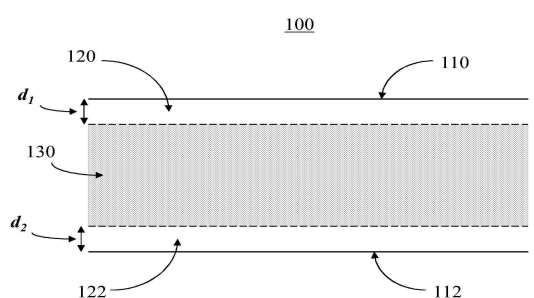
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 유리에서 응력 프로파일을 달성하는 방법

(57) 요약

화학적으로 강화된 유리에 대한 다양한 응력 프로파일을 발생시키기 위한 방법. 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는, 예를 들어, 유리 내의 알칼리 금속 양이온보다 더 큰 알칼리 금속 양이온을 함유하는 용융염 욕조와 같은 이온 교환 매체와 접촉을 일으킨다. 상기 이온 교환은 약 420℃를 초과하고, 상기 유리의 어닐링점보다 적어도 약

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

30℃ 낮은 온도에서 수행된다.

(52) CPC특허분류

C03C 3/093 (2013.01)

C03C 4/18 (2013.01)

C03C 2204/00 (2013.01)

Y02P 40/50 (2020.08)

(72) 발명자

후, 구안글리

미국, 뉴저지 07922, 버클리 하이츠, 리버 벤드 로
드 267

펑, 가오주

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 린허스트 애비뉴
602

명세서

청구범위

청구항 1

제1 금속 양이온을 포함하고, 소정의 어닐링점을 갖는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법으로서, 상기 방법은:

- 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를, 적어도 하나의 제2 금속의 염을 포함하는 용융염 욕조에 침지시키며, 여기서 상기 제2 금속의 양이온은 상기 제1 금속 양이온보다 더 큰 침지 단계; 및
- 상기 용융염 욕조로부터의 제2 금속의 양이온을 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내의 제1 금속 양이온에 대해 420℃를 초과하고, 상기 어닐링점보다 적어도 30℃ 낮은 온도에서 이온 교환시키는 단계를 포함하고, 여기서 이온 교환 단계는 압축 응력의 영역을 형성하고, 상기 영역은 유리의 표면으로부터 유리 내로 적어도 40 μm 의 층의 깊이로 연장하며, 여기서 표면에서의 압축 응력은 제1 깊이에서의 압축 응력보다 작고, 제1 깊이는 층의 깊이의 30% 내지 70%이고, 제1 깊이에서의 압축 응력은 적어도 350 MPa인, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 금속 양이온은 나트륨 양이온이고 상기 제2 양이온은 칼륨 양이온, 루비듐 양이온, 또는 은 양이온 중 적어도 하나인, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 용융염 욕조는 황산칼륨 및 질산칼륨 중 적어도 하나를 포함하는, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 용융염 욕조는 10 wt%까지의 적어도 하나의 나트륨염을 더욱 포함하는, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 이온 교환시키는 단계는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 0.5시간 내지 8시간의 기간 범위 동안 이온 교환시키는 단계를 포함하는, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 방법은

- 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를, 적어도 하나의 제3 금속의 염을 포함하는 제2 용융염 욕조에 침지시키며, 여기서 상기 제3 금속의 양이온은 상기 제1 금속 양이온 및 제2 금속 양이온보다 더 큰 침지 단계; 및
- 상기 제2 용융염 욕조로부터의 제3 금속의 양이온을 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내의 제1 금속의 양이온 및 제2 금속의 양이온 중 적어도 하나에 대해 420℃를 초과하고, 상기 어닐링점보다 적어도 30℃ 낮은 온도에서 이온 교환시키는 단계를 더욱 포함하고, 여기서 제2 용융염 욕에서 이온 교환시키는 단계는 제3 금속

의 양이온을 포함하는 표면 영역을 형성하는, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리의 강화 방법.

청구항 7

압축 응력 하의 영역을 갖는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품으로서,

상기 영역은 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품의 표면으로부터 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품 내로 적어도 $40\mu\text{m}$ 의 층의 깊이로 연장하며, 여기서 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품은 소정의 표면에서의 압축 응력 및 제1 깊이에서의 제1 압축 응력을 갖고, 상기 제1 깊이는 층의 깊이의 30% 내지 70%이며, 여기서 상기 표면에서의 압축 응력은 제1 깊이에서의 제1 압축 응력보다 작고, 제1 압축 응력은 적어도 350 MPa인, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 표면에서의 압축 응력은 적어도 100 MPa인, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 제1 깊이는 $25\mu\text{m}$ 인, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 11월 25일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/908,369호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 유리를 화학적으로 강화시키는 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로는, 본 개시는 유리 내에서 응력 프로파일을 발생시키는 이온 교환에 의해 유리를 화학적으로 강화시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이온 교환은 유리를 화학적으로 강화시키는데 사용되어 왔고, 유리에 균열 및 파손을 유발하는 힘의 도입에 대해 저항하는 압축 층을 갖는 유리의 표면을 제공한다. 표면으로부터 유리로 연장하는 압축 응력의 프로파일은 통상적으로 선형으로 감소하거나 또는 보상 오차 함수 (complementary error function: erfc)에 의해 근사값을 구할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시는 화학적으로 강화된 유리에 대한 다양한 응력 프로파일을 발생시키기 위한 방법을 제공한다. 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는, 예를 들어, 유리 내의 알칼리 금속 양이온보다 더 큰 알칼리 금속 양이온을 함유하는 용융염 욕조와 같은 이온 교환 매체와 접촉을 일으킨다. 이온 교환은 약 420°C 를 초과하고 유리의 어닐링점 적어도 약 30°C 아래의 온도에서 수행된다. 알칼리 알루미늄실리케이트 유리에서 응력 프로파일을 형성하는 방법 및 설계된 응력 프로파일을 갖는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품은 또한 제공된다.

과제의 해결 수단

[0005] 따라서, 본 개시의 하나의 관점은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 강화하는 방법을 제공하는 데 있다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 어닐링점을 갖고, 복수의 제1 금속 양이온을 포함한다. 상기 방법은: 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를, 적어도 하나의 제2 금속의 염을 포함하는 용융염 욕조에 침지시키며, 여기

서 상기 제2 금속의 양이온은 상기 제1 금속 양이온보다 더 큰 침지 단계; 및 상기 용융염 욕조로부터의 제2 금속의 양이온을 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 내의 제1 금속 양이온에 대해 약 420℃를 초과하고, 상기 어닐링점보다 적어도 약 30℃ 낮은 온도에서 이온 교환시키는 단계를 포함한다. 상기 이온교환은 유리의 표면으로부터 유리 내로 적어도 약 40 μ m의 층의 깊이까지 연장하는 압축 응력의 영역을 형성하고, 여기서 제1 깊이에서 압축 응력은 유리의 표면에서 압축 응력의 적어도 약 50%이고, 상기 제1 깊이는 층의 깊이의 약 30% 내지 약 70%이다.

[0006] 본 개시의 제2 관점은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품에 압축 응력 프로파일을 형성하는 방법을 제공하는 데 있다. 상기 방법은 약 420℃를 초과하고 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품의 어닐링점보다 적어도 약 30℃ 미만의 온도로 이온 교환 욕조에서 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품을 함침시키는 단계, 및 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품의 표면으로부터 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품 내로 적어도 약 40 μ m의 층의 깊이까지 연장하는 압축 응력의 영역을 형성하기 위해 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품 내의 복수의 제2 양이온에 대하여 단일 이온교환 욕조 내의 복수의 제1 양이온을 교환시키는 단계를 포함하고, 여기서 제1 깊이에서 제1 압축 응력은 표면에서 압축 응력의 적어도 약 50%이고, 상기 제1 깊이는 층의 깊이의 약 30% 내지 약 70%이다.

[0007] 본 개시의 제3 관점은 압축 응력 하에 영역을 갖는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품을 제공하는 데 있다. 상기 영역은 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품의 표면으로부터 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품 내에서 적어도 약 40 μ m이 층의 깊이까지 연장한다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품은 표면에서 압축 응력 및 제1 깊이에서 제1 압축 응력을 갖고, 상기 제1 깊이는 층의 깊이의 약 30% 내지 약 70%이며, 여기서 상기 제1 압축 응력은 상기 표면에서 압축 응력의 적어도 약 50%이다.

[0008] 이들 및 다른 관점들, 장점들, 및 현저한 특색들은 하기 상세한 설명, 수반되는 도면, 및 첨부된 청구항으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 이온 교환된 유리 제품의 개략적인 단면도이다;

도 2는 이온 교환에 의해 얻어진 압축 응력 프로파일 (즉, 압축 응력 대 깊이)의 개략적 예시이다;

도 3a 및 3b는 다른 조건하에서 이온 교환된 제1 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 (유리 A)의 샘플에 대하여 역 WKB 방법을 사용하여 결정된 압축 응력 프로파일의 그래프이다;

도 4는 설계된 압축 응력 프로파일의 개략적인 대표도이다;

도 5는 다른 조건하에서 이온 교환된 제2 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 (유리 B)의 샘플에 대하여 역 WKB 방법을 사용하여 결정된 압축 응력 프로파일의 그래프이다;

도 6은 다른 조건하에서 이온 교환된 유리 샘플에 대한 K₂O 프로파일의 플롯이다;

도 7은 유리의 이온 교환된 샘플의 계산된 보유 강도의 플롯이다;

도 8은 제1 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 (유리 A)의 이온 교환된 샘플에 대해 다른 마모 압력을 가한 후에 링-온-링 시험 (ring-on-ring testing)의 보유 강도 측정의 결과의 플롯이다; 및

도 9는 제2 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 (유리 B)의 이온 교환된 샘플에 대해 다른 마모 압력을 가한 후에 링-온-링 시험의 보유 강도 성능의 결과의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 하기 상세한 설명에서, 동일한 참조 부호는 도면들에 도시된 몇 가지 도들 도처에서 동일하거나 또는 상응하는 부품을 지명한다. 또한, 별도의 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부", "내부", 및 이와 유사한 것과 같은 용어는 편의의 단어이지 제한 용어로 해석되지 않는 것으로 이해된다. 부가적으로, 군 (group)이 요소의 군 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기재된 경우, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여 인용된 이들 요소의 어떤 수를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어질 수 있다. 유사하게, 군이 요소의 군 및 이들의 조합 중 적어도 하나로 이루어진 것으로 기재된 경우, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여 인용된 이들 요소의 어떤 수를 함유하는 것으로 이해된다. 별도의 언급이 없는 한, 인용된 경우, 값의 범위는,

상기 범위의 상한 및 하한값들뿐만 아니라 그들 사이의 어떤 값을 모두 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, "단수" 및 "복수"는 특별히 구분없이 사용되며, 별도의 언급이 없는 한, "단수" 및 "복수" 모두 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 본 명세서 및 도면들에 개시된 다양한 특색들은 어떤 하나 및 모두 조합하여 사용될 수 있는 것으로 또한 이해된다.

[0011] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "유리 제품" 및 "유리 제품들"은 유리로 전체적으로 또는 부분적으로 만들어진 어떤 물건을 포함하는 넓은 의미로 사용된다. 별도의 언급이 없다면, 모든 조성물은 몰 퍼센트 (mol%)로 표시된다.

[0012] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 어떤 정량적인 비교, 값, 측정, 또는 다른 표현에 기인할 수 있는 내재하는 불확실성의 정도를 나타내는 것으로 여기에서 활용될 수 있는 점에 주의된다. 이들 용어는 또한 문제의 주제의 기본적인 기능의 변화를 결과하지 않고 정량적인 표현이 명시된 기준으로부터 변할 수 있는 정도를 나타내는 것으로 여기에서 활용된다. 따라서, 예를 들어 "MgO가 실질적으로 없는" 유리는 MgO가 유리에 능동적으로 첨가되지 않았거나 또는 배치되지 (batched) 않았지만, 오염물로서 매우 소량으로 존재할 수 있는 유리이다.

[0013] 압축 응력 및 층의 깊이는 기술분야에서 알려진 이들 수단들을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan) 등에 의해 제작된, FSM-6000과 같은 상업적으로 이용 가능한 기구를 사용하여 표면 응력의 측정 (FSM)을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니며, 압축 응력 및 층의 깊이를 측정하는 방법은 명칭이 "Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass"인 ASTM 1422C-99, 및 ASTM 1279.19779 "Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass"에 기재되며, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 표면 응력 측정은, 유리 제품의 복굴절 (birefringence)과 연관된, 응력 광학 계수 (SOC)의 정확한 측정에 의존한다. SOC는 결과적으로 섬유 및 4점 굽힘 방법들, 이들 모두는 명칭이 "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"인 ASTM 표준 C770-98 (2008)에 기재되고, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입됨, 및 벌크 실린더 방법과 같은, 기술분야에서 알려진 이들 방법에 의해 측정된다. 여기서 사용된 바와 같은, "DOL"은 FSM 측정에 의해 결정된 압축 층의 깊이를 의미한다.

[0014] 일반적으로 도면, 특히, 도 1을 참조하면, 예시는 특정 구체 예를 기재할 목적을 위한 것이며, 본 개시 또는 여기에 첨부된 청구항을 제한하지 않는 것으로 이해될 것이다. 도면들은 반드시 크기를 조정된 것은 아니며, 도면들의 어떤 특색 및 어떤 도들은 명료성 및 간결성을 도모하기 위해 크기를 조정하여 연장되거나 또는 개략적으로 도시될 수 있다.

[0015] 이온 교환은 유리를 화학적으로 강화시키는데 통상 사용된다. 하나의 특정 실시 예에서, 양이온의 공급원 (예를 들어, 용융염, 또는 "이온 교환" 욕조)내에 알칼리 양이온은 유리의 표면 근처에 압축 응력 (CS) 하에 있는 층을 달성하기 위해 유리 내에 더 작은 알칼리 양이온과 교환된다. 예를 들어, 양이온 공급원으로부터 칼륨 이온은 종종 유리 내에 나트륨 이온과 교환된다. 압축 층은 표면으로부터 유리 내에 층의 깊이 (DOL)까지 연장한다.

[0016] 평면의 이온 교환된 유리 제품의 개략적 단면도는 도 1에 나타낸다. 유리 제품 (100)은 두께 (t), 제1 표면 (110), 및 제2 표면 (112)을 갖는다. 도 1에서 나타난 구체 예가 평평한 평면 시트 또는 플레이트로 유리 제품 (100)을 도시하지만, 유리 제품은 삼차원 형상 또는 비-평면 형태와 같은, 다른 형태를 가질 수 있다. 유리 제품 (100)은 제1 표면 (110)으로부터 유리 제품 (100)의 벌크로 층의 깊이 (d_1)까지 연장하는 제1 압축 층 (120)을 갖는다. 도 1에 나타난 구체 예에서, 유리 제품 (100)은 또한 제2 표면 (112)으로부터 제2 층의 깊이 (d_2)까지 연장하는 제2 압축 층 (122)을 갖는다. 유리 제품은 또한 d_1 으로부터 d_2 까지 연장하는 중심 영역 (130)을 갖는다. 중심 영역 (130)은, 압축 응력 층 (120 및 122)과 균형을 이루거나 또는 대항하는, 인장 응력 (tensile stress) 또는 중심 장력 (central tension) (CT)하에 있다. 제1 및 제2 압축 층 (120, 122)의 깊이 (d_1 , d_2)는 유리 제품 (100)의 제1 및 제2 표면 (110, 112)에 예리한 충격에 의해 도입된 흠의 전파로부터 상기 유리 제품 (100)을 보호하면서, 반면에 상기 압축 응력은 제1 및 제2 압축 층 (120, 122)의 깊이 (d_1 , d_2)를 통한 흠의 침투 가능성을 최소화시킨다.

[0017] 이온 교환에 의해 얻어진 통상적인 압축 응력 프로파일 (즉, 압축 응력 대 깊이)은 도 2에서 개략적으로 나타낸다. 하나의 관점에서, 상기 응력 프로파일은 CS_a 의 표면에서 압축 응력으로 (도 2에서 선 "a"에 의해 나타낸) 선형으로 감소하는 보상 오차 함수 형상을 갖는다. 또 다른 관점에서, 상기 압축 응력 프로파일은 CS_b 의 표면에서 압축 응력으로 (도 2에서 선 "b"로 나타낸) 직선이다.

- [0018] 선형 또는 오차 함수-형이 아닌 "설계된" 응력 프로파일은, 통상적으로 약 420℃ 이하의 온도에서 수행되는, 2-단계, 또는 이중, 이온 교환 공정에 의해 얻어진다. 그러나, 이중 이온 교환 공정의 조작은 복잡한데, 이는 개별적인 이온 교환 욕조에서 Na 대 K 비 및 이온 교환 온도가 표면 장력을 피하기 위해 조심스럽게 조작되어야 하고, 두 개의 개별 이온 교환 욕조의 유지가 엄청나게 비싸기 때문이다.
- [0019] 알칼리 알루미늄실리케이트 유리에서 설계된 응력 프로파일을 발생시키는 방법 및 넓은 온도 범위에 걸친 유리의 이온 교환을 통한 유리 제품은 여기에 개시된다. 다른 타입의 비-선형 또는 비-오차 함수 프로파일은 이온 교환 온도를 선택하여 이온 교환 공정으로 달성될 수 있다. 기계론적 모델을 사용하여, 이러한 설계된 프로파일 이 이중 이온 교환을 사용하여 얻어진 선형 또는 오차-함수-형 프로파일보다 더 높은 보유 강도 및 더 작은 강도 변화를 가질 수 있다는 것을 확인하였다. 관찰된 기계적인 장점은 압입 파단 임계값 시험 및 마모 링 온 링 시험에 의해 뒷받침된다. 다른 적용에서 필드 파괴 흠 특징 (field failure flaw characteristic)을 알기 때문에, 최적 응력 프로파일은 최적 생산물 신뢰도를 달성하도록 설계될 수 있다.
- [0020] 따라서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 이온 교환 및 강화시키는 방법은 제공된다. 상기 알칼리 유리는 복수의 제1 금속 양이온을 포함하고, 어닐링점을 갖는다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "어닐링점"은 유리가 $10^{13.2}$ poise의 점도를 갖는 온도를 의미한다.
- [0021] 제1단계에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 복수의 제2 금속 양이온을 함유하는 이온 교환 매체와 접촉을 일으킨다. 상기 제2 금속 양이온은 제1 금속 양이온과 동일한 원자가/산화 상태를 가지며, 제1 금속 양이온보다 더 크다.
- [0022] 몇몇 구체 예에서, 상기 제1 금속 양이온 및 제2 금속 양이온 모두는 알칼리 금속 양이온이다. 예를 들어, 상기 제1 금속 양이온은 Na^+ 일 수 있고, 상기 제2 금속 양이온은 K^+ , Rb^+ , Cs^+ , 또는 이의 어떤 조합일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 제2 금속 양이온은 Ag^+ , Tl^+ , 또는 이와 유사한 것 같은 다른 일가 양이온을 포함할 수 있다.
- [0023] 몇몇 구체 예에서, 상기 이온 교환 매체는 적어도 하나의 제2 금속 양이온의 이온성 염을 포함하는 용융 또는 부분 용융염 욕조를 포함할 수 있다. 상기 제2 양이온이 K^+ 인 경우에서, 예를 들어, 상기 용융염 욕조는 질산칼륨 (KNO_3), 황산칼륨 (K_2SO_4), 염화칼륨 (KCl), 이의 혼합물, 또는 이와 유사한 것을 포함할 수 있다. 이러한 제2 금속 양이온의 염은 통상적으로 중량으로 용융염 욕조의 대부분을 구성한다. 상기 용융염 욕조는 또한 더 소량의 제1 금속 양이온의 염뿐만 아니라 용융염에 의한 유리 제품 또는 욕조 용기의 공격을 감소시키기 위해 작용하는 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 부가적인 성분은, 규산 (silicic acid), 겔 형태의 알루미늄, 겔 형태의 실리카, 또는 이와 유사한 것과 같은, 유리의 선택된 성분을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 제1 금속 양이온은 Na^+ 이고, 제2 양이온은 K^+ 인 몇몇 구체 예에서, 상기 용융염 욕조는 황산칼륨 및 질산칼륨 중 적어도 하나 및 약 10 중량%까지의 적어도 하나의 나트륨염을 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 용융염 욕조는 약 4 중량%까지의 적어도 하나의 나트륨염을 포함할 수 있다.
- [0024] 다른 구체 예에서, 상기 이온 교환 매체는 제2 금속 양이온을 함유하는 다른 화합물 또는 이온성 염을 포함하는, 겔, 용액, 스프레이, 가스, 또는 이와 유사한 것을 포함할 수 있다.
- [0025] 이온 교환 매체가 용융염 욕조인 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 욕조에 함침시켜 용융염 욕조와 접촉을 일으킨다. 상기 용융염 욕조는, 약 420℃를 초과하고 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리의 어닐링점보다 적어도 30℃ 낮은 온도에서 가열된다. 상기 용융염 욕조의 상당한 냉각 및 열 충격에 기인한 유리의 파괴를 방지하기 위하여, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 용융염 욕조에 함침하기 전에 가열될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는 용융염 욕조의 약 50℃ 이내 및 미만인 온도까지 함침하기 전에 가열될 수 있다.
- [0026] 상기 유리 제품이 용융염 욕조에 함침되는 동안, 상기 욕조로부터 제2 금속 양이온은 유리 내의 제1 금속 양이온에 대해 교환되며, 따라서, 압축 응력 하에 영역을 형성하고, 상기 영역은 유리의 표면으로부터 층의 깊이까지 연장한다. 상기 유리는 미리결정된 압축 응력 수준 및/또는 층의 깊이가 달성될 때까지 용융염 욕조에 함침되어 유지하고, 그 후에 상기 유리는 이온 교환 욕조로부터 제거되며, 통상적으로 어떤 잔류 염을 제거하기 위해 세척된다. 실제 함침 시간은 또한 이온 교환 공정이 수행되는 온도, 유리 조성물, 및 다른 요인들에 의존한다. 몇몇 구체 예에서, 이온 교환 시간은 약 0.5 시간 내지 약 8시간까지의 범위이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 층의 깊이는 적어도 약 40 microns (μm); 다른 구체 예에서, 적어도 약 50 μm ; 및 또 다른 구체 예에서, 적어도

약 70 μ m이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 표면 압축 응력 CS_s 는 적어도 약 100 MPa이다.

[0027] 이온 교환 공정에서 달성된 압축 응력 프로파일이 유리 표면에서 최대 또는 "스파이크 (spike)" (예를 들어, 도 2에서 CS_a , CS_b)를 나타내고, 및 선형 (도 2에서 "b") 또는 보상 오차 함수 (도 2에서 선 "a")에 따라 감소하는 경향이 있는 반면, 여기에 기재된 방법을 사용하여 달성된 압축 응력 프로파일은 일반적으로 유리 표면에서 "스파이크"를 나타내지 않는다. 본 방법에서, 이온 교환된 유리의 표면 응력은 "정상" 이온 교환 조건; 즉, 410 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 단일 또는 이중 교환에서 처리된 유리의 것보다 상당히 낮다. 410 $^{\circ}$ C 이하의 "정상" 온도에서 이온 교환된 유리나 비교하면, 더 높은 온도에서 이온 교환된 유리는, 도 3a 및 3b에 나타낸 바와 같이, 더 깊은 깊이에서 더 높은 압축 응력을 나타낸다. 하나의 구체 예에서, 표면 아래 제1 깊이 d_1 에서, 여기서 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이 DOL의 약 30% 내지 약 70%이고, 압축 응력은 표면 압축 응력의 적어도 약 70%이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이의 약 40% 내지 약 60%이고, 다른 구체 예에서, 층의 깊이의 약 30% 내지 약 35%이다. 어떤 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 는 약 25 μ m이다. 몇몇 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 에서 압축 응력은 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 50%이고; 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 70%이며; 및 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 90%이다.

[0028] 전술된 이온 교환 공정은, 몇몇 구체 예에서, 유리 제품이 적용된 초기 또는 제1 이온교환이다. 전술된 이온 교환 공정 이후에, 유리 제품은 부가적인 이온 교환을 수행할 수 있다. 높은 표면 압축 응력 CS_s "스파이크"가 요구된 경우에서, 상기 유리 제품은 제1 이온 교환 욕조의 것보다 낮은 온도에서 제2 금속 양이온을 함유하는 제2 욕조에서 이온 교환될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 제품은 약 420 $^{\circ}$ C 미만의 온도로 제2 욕조에서 이온 교환된다. 상기 제2 욕조는, 어떤 구체 예에서, 적어도 하나의 제2 금속 양이온의 염을 포함하고, 제1 금속 양이온의 염은 실질적으로 없다. 상기 유리 제품에서 Na^+ 에 대한 K^+ 의 교환에서, 예를 들어, 제2 욕조는 오직 칼륨염 만을 함유하고, 어떤 나트륨 염이 실질적으로 없다. 이온 교환 시간이 다수의 요인에 의존하지만, 제2 이온 교환 욕조에서 이온 교환 시간은 통상적으로 제1 이온 교환 욕조에서의 시간 미만이다.

[0029] 다른 구체 예에서, 유리 제품의 표면에 또는 근처에, 제3의, 더 큰 (즉, 제1 및 제2 금속 양이온 모두보다 더 큰), 금속 양이온의 혼입은 표면에서 압축 응력 CS_s 을 증가시키는데 바람직할 수 있다. Cs^+ 또는 Rb^+ 이온은, 예를 들어, 제1 이온 교환 동안 도입된 K^+ 이온에 대해 교환될 수 있다. 이것은 제3 양이온을 포함하는 제2 욕조에서 제1 이온 교환의 온도 (즉, 약 420 $^{\circ}$ C를 초과하고 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품의 어닐링점보다 적어도 약 30 $^{\circ}$ C 미만인 온도) 이상인 온도에서 유리 제품을 이온 교환하여 달성될 수 있다. 상기 제2 욕조는, 어떤 구체 예에서, 적어도 하나의 제3 금속 양이온의 염을 포함하고, 제1 및 제2 금속 양이온의 염이 실질적으로 없다. 유리 제품에서 K^+ 에 대한 Cs^+ 의 교환에서, 예를 들어, 제2 이온 교환 욕조는 오직 세슘염 만을 함유하고, 어떤 칼륨염이 실질적으로 없다. 이온 교환 시간은 다수의 요인에 의존하지만, 제2 이온 교환 욕조에서 이온 교환 시간은 제1 이온 교환 욕조에서의 교환 시간 미만이다.

[0030] 이온 교환 온도를 증가시켜, 응력 프로파일은 유리 제품에 대해 이용 가능한 전체 CS/깊이 공간을 거의 커버하도록 조작될 수 있다. 특정 응력 프로파일이 하기에 기재된 파단 기계적 틀 (fracture mechanics framework)에 의존하여, 흠 크기의 함수에 따른 보유 강도는 예측될 수 있다.

[0031] 대부분 물질은 약간의 임계적 수준을 넘어 응력된 경우 파단하는 경향이 있다. 응력 확대 계수 (stress intensity factor) K_a 는 원격 하중 (remote loading) 또는 잔류 응력에 의해 유발된 균열 팁 근처에서 응력 상태 또는 강도를 예측하는데 사용되고, 이것은 일반적으로 하기 수학적 1로 나타낼 수 있다:

[0032] [수학적 1]

$$K_a = M\sigma_a\sqrt{\pi s}$$

[0033]

[0034] 여기서 M은 균열 및 표면 기하학에 의존하는 상수이고 (여기서 $M = 1.12$), s는 균열 크기이며, σ_a 는 적용된 인장 응력이다.

[0035] 이온-교환 잔류 응력 프로파일에 기인한, 응력 확대 계수, K_r 는 수학식 2로 평가될 수 있다:

[0036] [수학식 2]

$$K_r = \frac{M}{\sqrt{\pi s}} \int_0^s \sigma(z) g(z) dz$$

[0037]

[0038] 여기서, $g(z)$ 는 하기 수학식 3의 고려된 균열 기하학에 대한 그린 함수 (Green function)이고, 및 $\sigma(z)$ 는 설계된 응력 프로파일이다:

[0039] [수학식 3]

$$g(z) = \frac{2s}{\sqrt{s^2 - z^2}}$$

[0040]

[0041] 파괴 인성 (Fracture toughness), K_{IC} 는 균열 성장에 저항하는 물질 고유의 능력을 특징으로 하는 임계적인 물질 파라미터이다. 일반적으로, 유리의 파괴 인성은 $0.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 이다.

[0042] 균열은, 하기 수학식 4로 표시된 바와 같이, 외부 균열 구동력, K_a 이 잔류 응력 프로파일, K_r , 및 파괴 인성, K_{IC} 모두에 의해 제공된 내부 균열 저항과 동일한 경우 성장하기 시작한다:

[0043] [수학식 4]

$$K_a = K_{IC} - K_r$$

[0044]

[0045] 여기서 전술된 수학식 2에서와 같이, $K_r < 0$ 인 경우, K_a 는 수학식 4에 따라 더 커진다. 이것은 잔류 압축 응력의 이점이다.

[0046] 또 다른 관점에서, 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품에서 압축 응력 프로파일을 형성하는 방법은 제공된다. 상기 방법은 약 420°C 를 초과하고 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품의 어닐링점보다 적어도 약 30°C 미만인 온도에서, 전술된 것과 같은, 이온 교환 욕조에서 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품을 함침하는 단계; 및 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품의 표면으로부터 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품 내로 적어도 약 $40\mu\text{m}$ 의 층의 깊이까지 연장하는 압축 응력의 영역을 형성하기 위해 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품 내의 제2 양이온에 대해 이온 교환 욕조 내의 제1 금속 양이온을 교환시키는 단계를 포함한다. 하나의 구체 예에서, 표면 아래 제1 깊이 d_1 에 압축 응력은 표면 압축 응력의 적어도 약 70%이다. 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이 DOL의 약 30% 내지 약 70%이다. 몇몇 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이의 약 40% 내지 약 60%이고, 다른 구체 예에서, 층의 깊이의 약 30% 내지 약 35%이다. 어떤 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 는 약 $25\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 에서 압축 응력은, 또한 표면 압축 응력 CS_s 라 하는, 표면에서 압축 응력의 적어도 약 50%이고; 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 70%; 및 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 90%이다.

[0047] 또 다른 관점에서, 설계된 응력 프로파일을 갖는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품은 제공된다. 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품은 제품의 표면으로부터 유리 제품 내에서 적어도 약 $40\mu\text{m}$ 의 층의 깊이 DOL까지 연장하는 압축 응력하의 영역을 갖는다. 상기 압축 응력 및 층의 깊이는 전술된 방법들에 의해 얻어진다. 이러한 설계된 압축 응력 프로파일의 두 개의 비-제한 실시 예는 도 4에 개략적으로 나타낸다. 도 4를 참조하면, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 제품은 표면에서 압축 응력 CS_s (또한, 표면 압축 응력이라고도 한다), 및 제1 깊이 d_1 에서 제1 압축 응력 CS_1 을 갖는다. 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이 DOL의 약 30% 내지 약 70%이다. 몇몇 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 는 층의 깊이 DOL의 약 40% 내지 약 60%이고, 다른 구체 예에서, 층의 깊이 DOL의 약 30% 내지 약 35%이다. 어떤 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 는 약 $25\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 제1 깊이 d_1 에 압축 응력 CS_1 은 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 50%; 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 70%; 및

또 다른 구체 예에서, 표면 압축 응력 CS_s 의 적어도 약 90%이다.

[0048] 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리의 표면에서 압축 응력 CS_s 는 제1 깊이 d_1 에서 압축 응력 이상이다 (도 4에서 실시 예 a). 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리의 표면에서 압축 응력 CS_s 는 제1 깊이 d_1 에서 압축 응력 미만이다 (도 4에서 실시 예 b). 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품은 약 1.5 mm까지의 두께를 갖는다. 다른 구체 예에서, 여기에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 제품은 약 0.2 mm 내지 약 1.5 mm까지의 두께 범위, 또 다른 구체 예에서, 약 0.2 mm 내지 약 1.0 mm까지의 두께 범위를 갖는다.

[0049] 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 및 적어도 약 11 mol%의 Na_2O 를 포함하고, 상기 압축 응력은 적어도 약 900 MPa이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는 Al_2O_3 및 B_2O_3 , K_2O , MgO 및 ZnO 중 적어도 하나를 더욱 포함하고, 여기서 $-340 + 27.1 \cdot Al_2O_3 - 28.7 \cdot B_2O_3 + 15.6 \cdot Na_2O - 61.4 \cdot K_2O + 8.1 \cdot (MgO + ZnO) \geq 0$ mol%이다. 특정 구체 예에서, 상기 유리는: 약 7 mol% 내지 약 26 mol%의 Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 9 mol%의 B_2O_3 ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%의 Na_2O ; 0 mol% 내지 약 2.5 mol%의 K_2O ; 0 mol% 내지 약 8.5 mol%의 MgO ; 및 0 mol% 내지 약 1.5 mol%의 CaO 를 포함한다. 상기 유리는 2011년 7월 1일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/503,734호의 우선권을 주장하여, 2012년 6월 26일자에 발명의 명칭 "Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제 13/533,298호에 개시되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0050] 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 ; 및 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 $B_2O_3 - (R_2O - Al_2O_3) \geq 3$ mol%이다. 어떤 구체 예에서, 상기 유리는: 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 약 9 mol% 내지 약 22 mol%의 Al_2O_3 ; 약 3 mol% 내지 약 10 mol%의 B_2O_3 ; 약 9 mol% 내지 약 20 mol%의 Na_2O ; 0 mol% 내지 약 5 mol%의 K_2O ; 및 적어도 약 0.1 mol%의 MgO , ZnO , 또는 이의 조합, 여기서 $0 \leq MgO \leq 6$ 및 $0 \leq ZnO \leq 6$ mol%; 및, 선택적으로, CaO , BaO , 및 SrO 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서 $0 \text{ mol\%} \leq CaO + SrO + BaO \leq 2 \text{ mol\%}$ 이다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는, 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 10 kgf의, 표면에 압입자 하중의 적용에 의해 결정된, 비커스 균열 압입 임계값을 갖는다. 이러한 유리는 2012년 5월 31일자에 출원한 미국 가 특허 출원 제61/653,489호의 우선권을 주장하여, 2013년 5월 28일자에 발명의 명칭 "Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/903,433호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0051] 또 다른 구체 예에서, 상기 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 , 여기서 $-0.5 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3(\text{mol\%}) - R_2O(\text{mol\%}) \leq 2 \text{ mol\%}$; 및 B_2O_3 를 포함하고, 및 여기서 $B_2O_3(\text{mol\%}) - (R_2O(\text{mol\%}) - Al_2O_3(\text{mol\%})) \geq 4.5 \text{ mol\%}$ 이다. 다른 구체 예에서, 상기 유리는 상기 유리가 약 40 kPoise를 초과하는 점도를 갖는 온도와 동일한 지르콘 분해 온도를 가지며, 및 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 ; 및 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 $B_2O_3(\text{mol\%}) - (R_2O(\text{mol\%}) - Al_2O_3(\text{mol\%})) \geq 4.5 \text{ mol\%}$ 이다. 또 다른 구체 예에서, 상기 유리는 이온 교환되고, 적어도 약 30 kgf의, 표면에 압입자 하중의 적용에 의해 결정된, 비커스 균열 압입 임계값을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 , 여기서 $-0.5 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3(\text{mol\%}) - R_2O(\text{mol\%}) \leq 2 \text{ mol\%}$; 및 B_2O_3 를 포함하며, 여기서 $B_2O_3(\text{mol\%}) - (R_2O(\text{mol\%}) - Al_2O_3(\text{mol\%})) \geq 4.5 \text{ mol\%}$ 이다. 이러한 유리는 2012년 5월 31일자에 출원한 미국 가 특허출원 제 61/653,485호의 우선권을 주장하여, 2012년 5월 28일자에 발명의 명칭 "Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/903,398호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0052] 또 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%의 P_2O_5 를 포함하고, 여기서 $(M_2O_3(\text{mol\%})/R_xO(\text{mol\%})) < 1$, 여기서 $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$, 및 여기서 R_xO 는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리에 존

재하는 일가 및 이가 양이온 산화물의 합이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 일가 및 이가 양이온 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , 및 ZnO 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는 0 mol%의 B_2O_3 를 포함한다. 상기 유리는 2011년 11월 16일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/560,434호의 우선권을 주장하여, 2012년 11월 15일자에 발명의 명칭 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 Timothy M. Gross에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/678,013호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0053] 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 리튬, 붕소, 바륨, 스트론튬, 비스무스, 안티몬, 및 비소 중 적어도 하나가 실질적으로 없다 (즉, 0 mol% 함유).

[0054] 몇몇 구체 예에서, 전술된 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 슬롯-인발, 풀전 인발, 재-인발, 및 이와 유사한 것과 같은, 기술분야에서 알려진 공정에 의해 다운-인발 가능하고, 적어도 130 kilopoise의 액상 점도를 갖는다.

[0055] 하기 실시 예는 여기에 기재된 방법의 특색 및 장점을 예시하지만, 본 개시 또는 이에 첨부된 청구항을 제한하지 않는다.

[0056] 여기에 기재된 화학적 강화 방법은 두 개의 개별 조성물을 갖는 유리 샘플의 이온 교환에 의해 예시된다. 유리 A를 포함하는 샘플은 68.96 mol%의 SiO_2 , 0 mol%의 B_2O_3 , 10.28 mol%의 Al_2O_3 , 15.21 mol%의 Na_2O , 0.012 mol%의 K_2O , 5.37 mol%의 MgO , 0.007 mol%의 Fe_2O_3 , 0.006 mol%의 ZrO_2 , 및 0.17 mol%의 SnO_2 의 명목상 조성물을 갖는다. 유리 A는, 여기에서 참조된, 2012년 6월 26일자에 출원된, 미국 특허 출원 제13/533,298호에 기재된다. 유리 B를 포함하는 샘플은 67.55 mol%의 SiO_2 , 3.67 mol%의 B_2O_3 , 12.67 mol%의 Al_2O_3 , 13.66 mol%의 Na_2O , 0.014 mol%의 K_2O , 2.33 mol%의 MgO , 0.008 mol%의 Fe_2O_3 , 0.005 mol%의 ZrO_2 , 및 0.10 mol%의 SnO_2 의 명목상 조성물을 갖는다. 유리 B는, 여기에서 참조된, 미국 가 특허출원 제61/653,489호의 우선권을 주장하여, 2013년 5월 28일자에 출원된 미국 특허출원 제13/903,433호에 기재된다. 유리는 Li_2O 및/또는 CaO 를 함유하지 않는다.

[0057] 이온 교환이 수행된 조건은 유리 A 및 B 각각에 대해 표 1 및 2에 기재된다. 염 육조 조성물, 온도, 및 이온 교환 시간은 두 타입 유리 모두에 대해 변화된다.

표 1

[0058] 이온 교환 유리 A에 사용된 조건

육조	1	2	3	4
이온 교환 육조 조성물	100% KNO_3	100% KNO_3	98.5% KNO_3 + 1.5% KSO_4	97% KNO_3 + 3% KSO_4
이온 교환 온도 (°C)	410	440	470	500
이온 교환시간 (hours)	6, 9, 13	4, 6, 9	2, 3, 5	1, 2, 3
육조	5	6	7	8
이온 교환 육조 조성물	95.5% KNO_3 + 4.5% KSO_4	94% KNO_3 + 6% KSO_4	92.5% KNO_3 + 7.5% KSO_4	91% KNO_3 + 9% KSO_4
이온 교환 온도 (°C)	530	560	590	620
이온 교환 시간 (hours)	0.5, 1, 2	0.33, 0.67, 1.33	0.25, 0.5, 1	0.17, 0.33

표 2

[0059] 이온 교환 유리 B에 사용된 조건

육조	1	2	3
이온 교환 육조 조성물	100% KNO_3	95% KNO_3 + 5% KSO_4	92% KNO_3 + 8% KSO_4
이온 교환 온도 (°C)	420	530	580
이온 교환 시간 (hours)	5.5	1.75	1, 1.5, 2

- [0060] 이온 교환 샘플의 압축 응력 프로파일은 이온-교환된 유리에 형성된 광 도파로 (optical waveguide)의 TM 및 TE 가이드 모드 스펙트럼 (guided mode spectra)에 기초한 응력 프로파일을 측정하기 위한 방법을 사용하여 결정된다. 상기 방법은 TM 및 TE 가이드 모드 스펙트럼으로부터 극값 강도의 위치를 디지털적으로 정의하는 단계, 및 이들 위치로부터 각각의 TM 및 TE 유효 굴절률을 계산하는 단계를 포함한다. TM 및 TE 굴절률 프로파일 $n_{TM}(z)$ 및 $n_{TE}(z)$ 은 역 WKB 계산을 사용하여 계산된다. 상기 방법은 또한 응력 프로파일 $S(z) = [n_{TM}(z) - n_{TE}(z)]/SOC$ 을 계산하는 단계를 포함하고, 여기서 SOC는 유리 기판에 대한 응력 광학 계수 (stress optic coefficient)이다. 이 방법은 2011년 5월 25일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/489,800호의 우선권을 주장하여, 2012년 5월 3일자에 발명의 명칭이 "Systems and Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass"로 Douglas C. Allan 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/463,322호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다. 상기 압축 응력 프로파일은 다른 조건 방법하에서 이온 교환된 유리 A의 샘플에 대해 역 WKB 방법을 사용하여 결정되고, 결과는 도 3a 및 3b에 플롯된다. 410°C에서 9시간 동안 이온 교환된 경우 (표 1에서 육조 1), 선형 응력 프로파일 (도 3b)은 얻어진다. 560°C에서 80분 동안 이온 교환 (표 1에서 육조 6)은 응력 프로파일 (도 3a)을 생산하며, 여기서 유리의 표면에서 압축 응력은 낮아지고, 다량의 압축 응력은 표면 아래 더 깊은 깊이로 분포된다.
- [0061] 압축 응력 프로파일은 다른 조건 방법하에서 이온 교환된 유리 B의 샘플에 대해 역 WKB 방법을 사용하여 결정되고, 그 결과는 도 5에 플롯된다. 420°C에서 5.5시간 동안 이온 교환된 경우 (표 2에서 육조 1), 오차 함수-형 응력 프로파일 (도 5에서 선 "a")은 얻어진다. 530°C에서 1.75시간 동안 이온 교환 (표 2에서 육조 2)은 응력 프로파일 (도 5에서 선 "b")을 생산하고, 여기서, 약 470 MPa의 최대 압축 응력은 표면 아래 약 10 μ m의 깊이에서 달성된다. 580°C에서 1.5시간 동안 이온 교환 후에 (표 2에서 육조 3), 상기 압축 응력 프로파일은 유리의 표면으로부터 약 35 μ m의 깊이까지 약 280 MPa에서 본질적으로 일정하고, 그 이후에 응력 프로파일은 약 80 μ m에서 0 MPa로 점진적으로 감소한다 (도 5에서 선 "c"). 560°C에서 1.5시간 동안 이온 교환 (표 2에서 육조 3)은 약 300 MPa의 최대 CS가 약 30 μ m의 깊이에서 발생하고, 약 85 μ m의 층의 깊이에서 0 MPa로 감소하는 압축 응력 프로파일을 생산한다 (도 5에서 선 "d").
- [0062] 도 6은 다른 조건하에서 이온 교환된 유리 1의 샘플에 대한 K₂O 프로파일의 플롯이다. K₂O 프로파일은 전자 마이크로프로브 분석에 의해 결정된다. K⁺ 이온은 도 3a 및 3b에 나타난 압축 응력 프로파일과 대략 동일한 깊이로 유리 안으로 침투한다.
- [0063] 모델링으로부터 보유 강도 성능 대 미리-존재하는 흠 (균열) 크기는, 유리 A의 이온 교환된 샘플의 계산된 보유 강도의 플롯인, 도 6에 나타난다. 420°C에서 5.5시간 동안, 530°C에서 1.75시간 동안, 및 580°C에서 1시간 동안 이온 교환된 유리 B의 샘플의 보유 강도 측정의 결과는 2 psi, 5 psi, 7 psi, 10 psi, 및 15 psi 마모 후 결정되고, 이는 도 7에서 나타난다. 마모 입자는 90 그릿 (grit) SiC이고, 총 부피는 1ml이며, 및 마모 기간은 5초이다. 더 좁은 흠 깊이에 상응하는, 2 psi 마모 후에, 420°C에서 이온 교환된 유리는 더 높은 온도에서 이온 교환된 유리보다 훨씬 더 큰 보유 강도를 갖는다. 마모 압력이 5 psi로 증가된 경우, 420°C에서 이온 교환된 유리의 특유한 보유 강도는 540 MPa로부터 425 MPa로 감소한다. 530°C에서 이온 교환된 유리에 대해 2 psi 마모 후에 보유 강도는 434 MPa이다. 상기 값은 410 MPa로 감소하고, 여기서 감소는 오직 24 MPa이다. 흠 도입 깊이가 7 psi로부터 15 psi로 마모 압력을 증가시켜 증가됨에 따라, 530°C 및 580°C에서 이온 교환된 유리는 표준 420°C 이온 교환된 유리의 것과 비교하여 더 큰 보유 강도 능력을 나타낸다. 이러한 보유 강도 성능은 또한 낙하 시험과 같은, 디바이스 레벨 성능 (device level performance) (즉, 전자 장치용 디스플레이 창 및 스크린)에서 장점을 제공할 수 있다.
- [0064] 여기에서 설명하는 설계된 응력 프로파일에 의해 제공된 장점은 유리 A 및 유리 B의 이온 교환된 샘플 상에 링-온-링 시험의 보유 강도 성능에 의해 입증된다. 마모 입자는 90 그릿 SiC이고, 총 부피는 1ml이며, 및 마모 기간은 5초이다. 다른 조건하에서 이온 교환된 유리 A 샘플에 대한 다른 압력 (5 psi, 10 psi, 및 15 psi)에서 마모 후에 링-온-링 시험의 보유 강도 성능은 도 8에 나타난다. 샘플은 420°C에서 5.5시간 동안, 530°C에서 2.5시간 동안, 또한 580°C에서 1.33시간 동안 이온 교환된다. 530°C 및 580°C에서 이온 교환 후 얻어진 설계된 응력 프로파일은 420°C에서 이온 교환하여 얻어진 응력 프로파일보다 더 큰 보유 강도를 제공한다. 다른 조건하에서 이온 교환된 유리 B 샘플에 대한 다른 압력 (2 psi, 5 psi, 7 psi, 10 psi, 및 15 psi)에서 마모 후에 링-온-링 시험의 보유 강도 성능은 도 9에 나타난다. 샘플은 420°C에서 5.5시간 동안, 530°C에서 1.75시간 동안, 또는

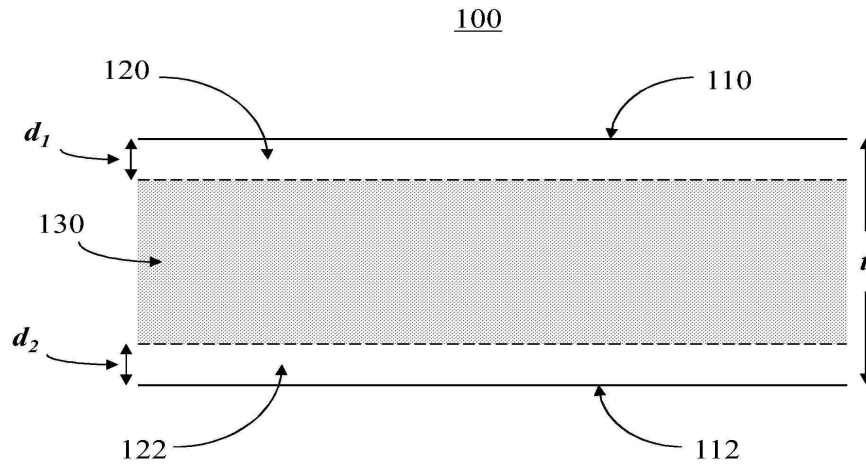
580℃에서 1시간 동안 이온 교환된다. 530℃에서 이온 교환하여 얻어진 설계된 응력 프로파일은 420℃에서 이온 교환하여 얻어진 응력 프로파일보다 더 큰 보유 강도를 제공한다. 이 보유 강도 성능은, 예를 들어, 낙하 시험과 같은, 다른 타입의 시험에 적용된 경우, 디바이스 레벨 성능을 제공할 수 있다.

[0065]

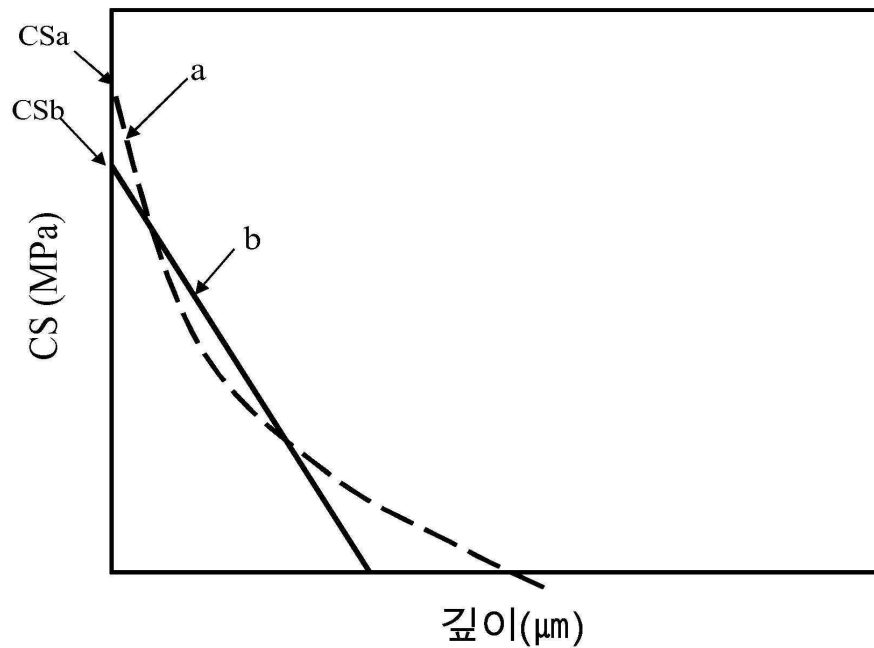
통상적인 구체 예가 예시의 목적을 위해 서술되는 동안에, 전술한 상기 상세한 설명은 본 개시의 범주 또는 첨부된 청구항을 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 따라서, 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형, 채택, 및 변경은 기술분야의 당업자에게 일어날 수 있다.

도면

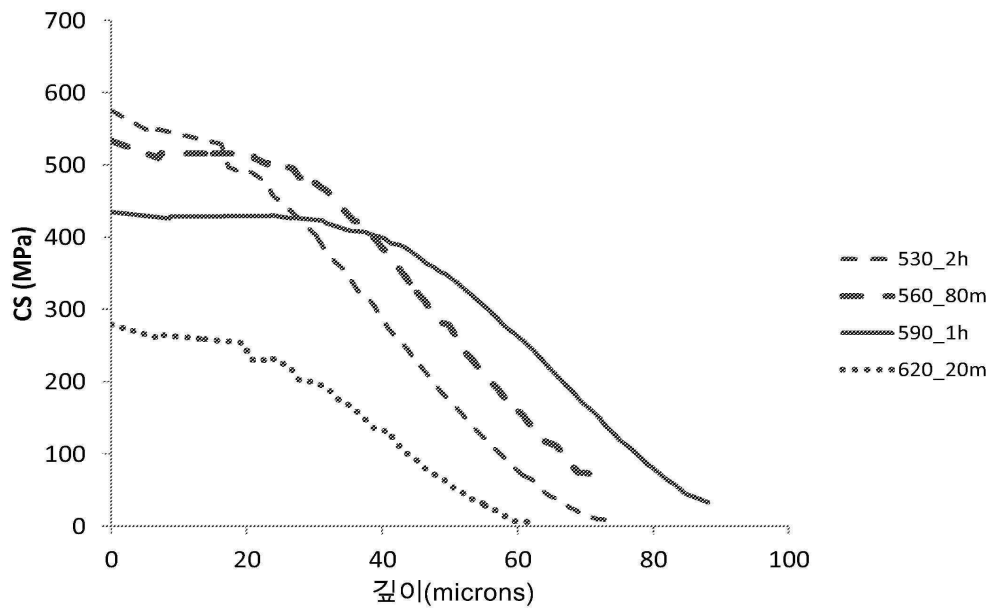
도면1



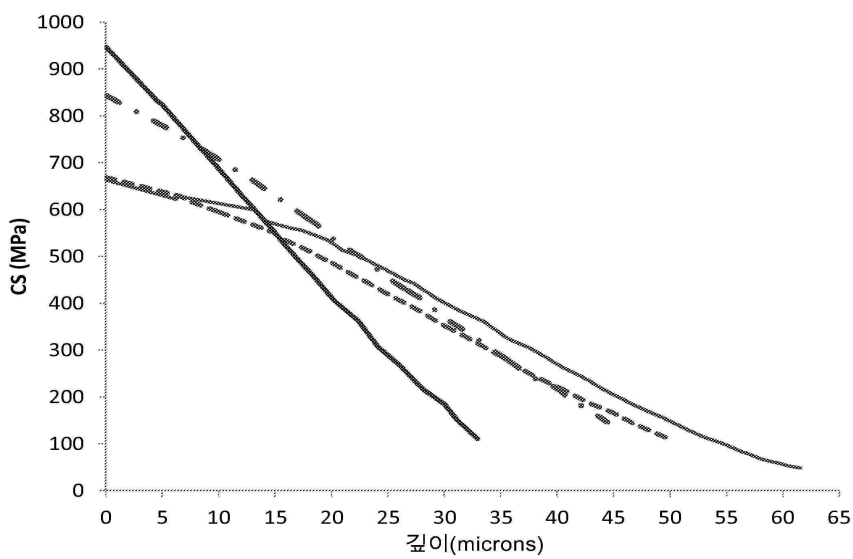
도면2



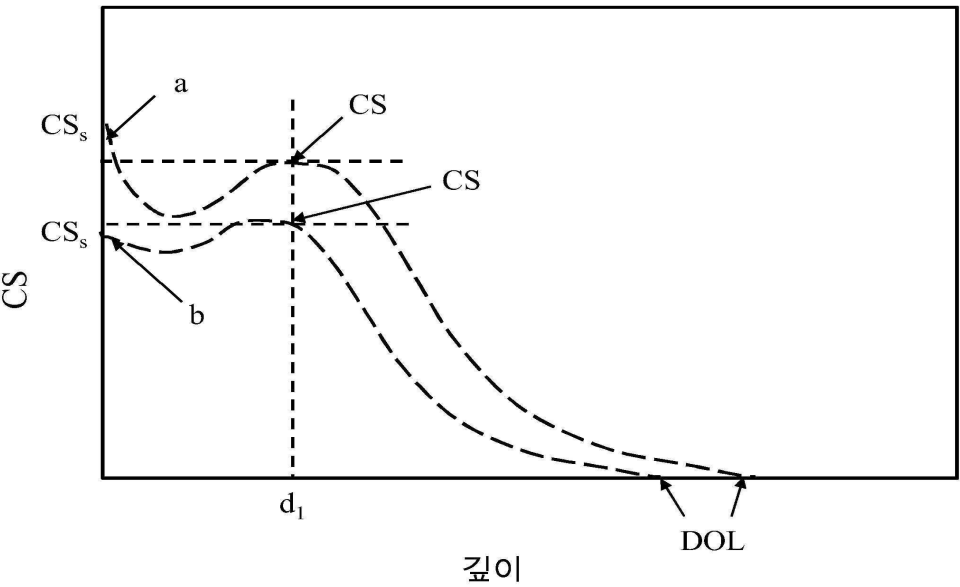
도면3a



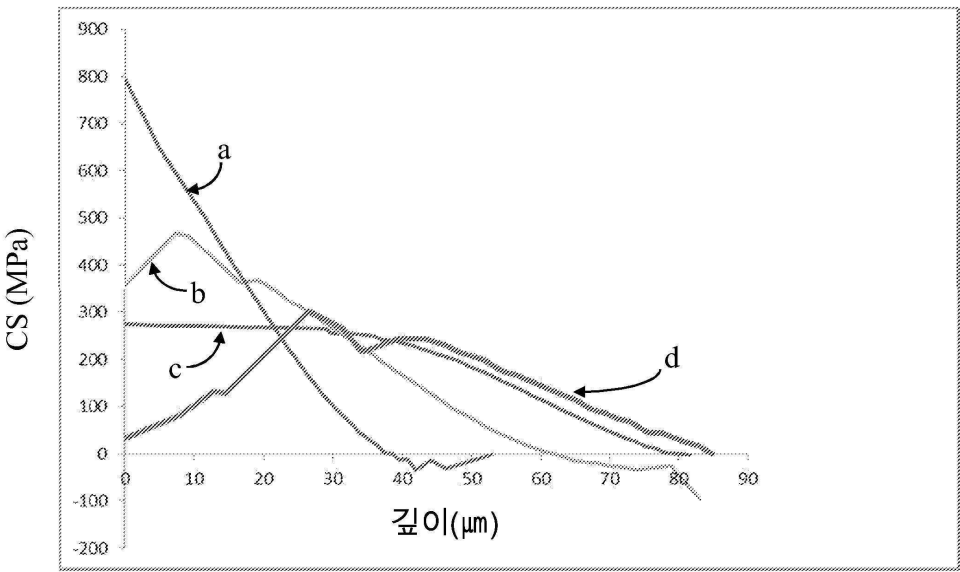
도면3b



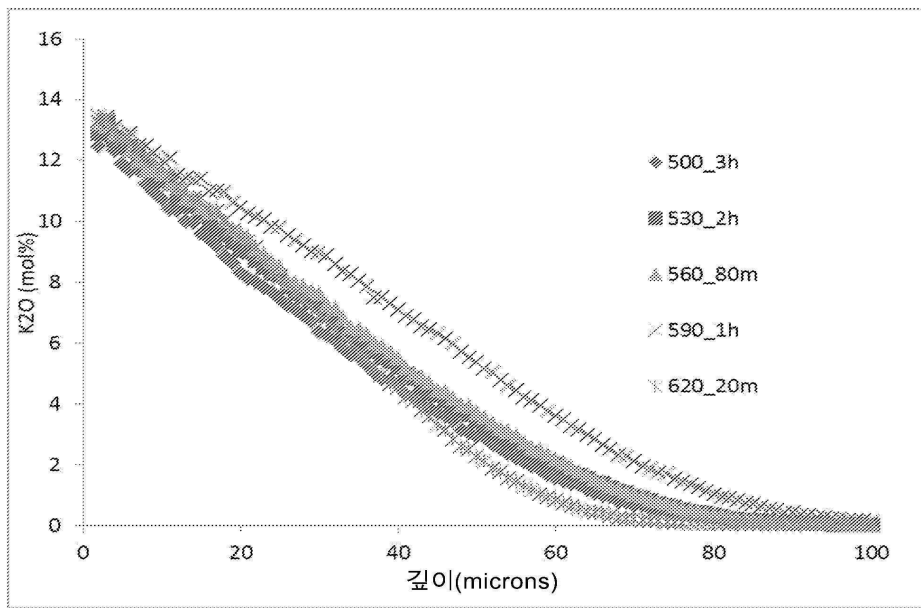
도면4



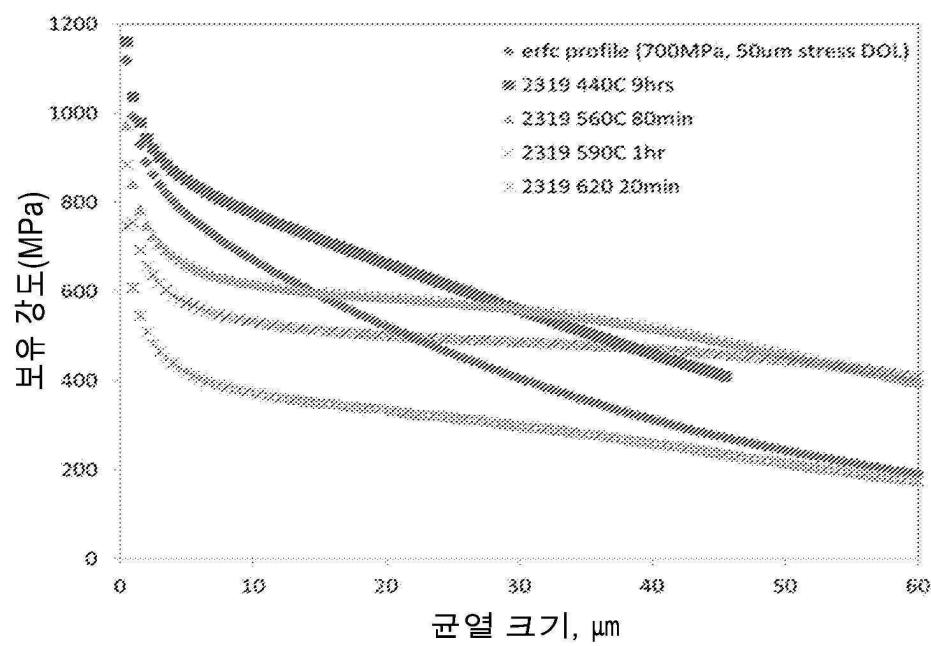
도면5



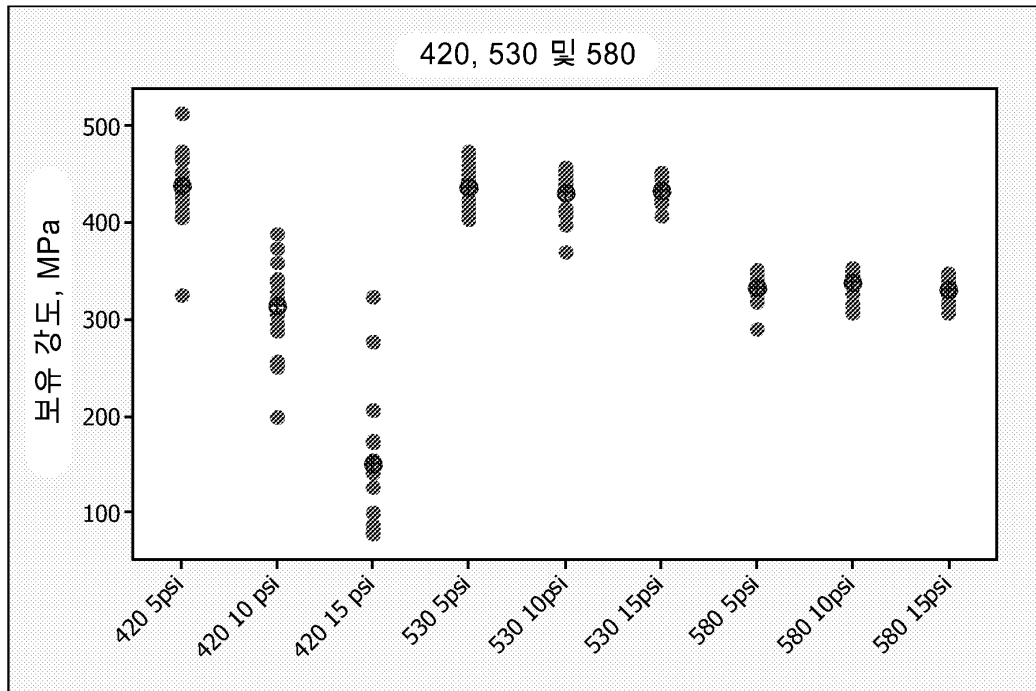
도면6



도면7



도면8



도면9

