



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I753850 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：104136076

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : C03C3/097 (2006.01)

C03C21/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/31 美國

62/073,252

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：艾敏傑明 AMIN, JAYMIN (US)；伊柏尹班奈迪克歐索柏曼 EGBOIYI, BENEDICK OSOBOMEN (NG)；皮森斯凱強納森大衛 PESANSKY, JONATHAN DAVID (US)；雷曼凱文貝里 REIMAN, KEVIN BARRY (US)；路瑟夫羅斯提斯拉夫費契夫 ROUSSEV, ROSTISLAV VATCHEV (BG)；史代布連保 STRINES, BRIAN PAUL (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201341324A

CN 104114503A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：6 共 77 頁

(54)名稱

具有超深壓縮深度之強化玻璃

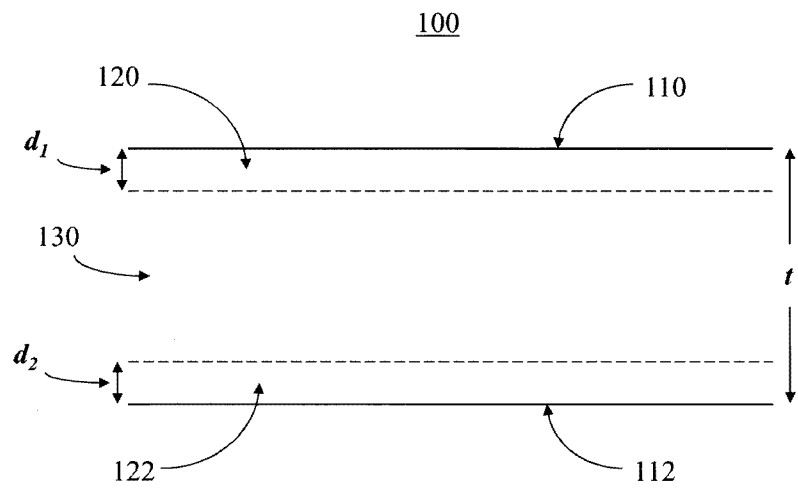
(57)摘要

本發明提供具有至少一深壓縮層的化學強化玻璃物件，該深壓縮層從該玻璃物件的表面延伸至該物件內部達至少約 125 微米的壓縮深度 DOC。該壓縮應力輪廓包括從該表面延伸至壓縮深度 DOC 的單一線性區段或部分。或者，該壓縮應力輪廓可包括從該表面延伸至相對淺深度的附加部分及從該淺深度延伸至該壓縮深度的該線性部分。

Chemically strengthened glass articles having at least one deep compressive layer extending from a surface of the article to a depth of compression DOC of at least about 125 μm within the glass article. The compressive stress profile includes a single linear segment or portion extending from the surface to the depth of compression DOC. Alternatively, the compressive stress profile may include an additional portion extending from the surface to a relatively shallow depth and the linear portion extending from the shallow depth to the depth of compression.

指定代表圖：

第1圖



符號簡單說明：

100 . . . 玻璃物件

110 . . . 表面

112 . . . 表面

120 . . . 壓縮區域

122 . . . 壓縮區域

130 . . . 中心區域

t . . . 厚度

d_1 . . . 壓縮深度

d_2 . . . 第二壓縮深度

I753850

【發明摘要】

【中文發明名稱】具有超深壓縮深度之強化玻璃

【英文發明名稱】STRENGTHENED GLASS WITH ULTRA-DEEP DEPTH
OF COMPRESSION

【中文】

本發明提供具有至少一深壓縮層的化學強化玻璃物件，該深壓縮層從該玻璃物件的表面延伸至該物件內部達至少約 125 微米的壓縮深度 DOC。該壓縮應力輪廓包括從該表面延伸至壓縮深度 DOC 的單一線性區段或部分。或者，該壓縮應力輪廓可包括從該表面延伸至相對淺深度的附加部分及從該淺深度延伸至該壓縮深度的該線性部分。

【英文】

Chemically strengthened glass articles having at least one deep compressive layer extending from a surface of the article to a depth of compression DOC of at least about 125 μm within the glass article. The compressive stress profile includes a single linear segment or portion extending from the surface to the depth of compression DOC. Alternatively, the compressive stress profile may include an additional portion extending from the surface to a relatively shallow depth and the linear portion extending from the shallow depth to the depth of compression.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100 玻璃物件

1 1 0 表 面

1 1 2 表 面

1 2 0 壓 縮 區 域

1 2 2 壓 縮 區 域

1 3 0 中 心 區 域

t 厚 度

d₁ 壓 縮 深 度

d₂ 第 二 壓 縮 深 度

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】具有超深壓縮深度之強化玻璃

【英文發明名稱】STRENGTHENED GLASS WITH ULTRA-DEEP DEPTH OF COMPRESSION

【0001】 此申請案依據專利法主張享有2014年10月31號申請之美國專利臨時申請案第62/073252號的優先權，本案仰賴該案內容且該案內容以引用方式全文併入本案。

【技術領域】

【0002】 本發明有關一種化學強化玻璃物件。更明確言之，本發明有關具有深壓縮表面層的化學強化玻璃。

【先前技術】

【0003】 強化玻璃廣泛用於電子裝置中以作為可攜式或行動式電子通訊及娛樂裝置(例如，行動電話、智慧型手機、平板電腦、影像播放器、信息終端(IT)裝置、筆記型電腦及諸如此類者)的蓋板或視窗及用於其他應用中。由於強化玻璃的利用逐漸增多，因此研發具有高抗損毀性(尤其是當玻璃受到拉伸應力及/或當因接觸堅硬/尖銳表面而產生相對深裂紋時具有高抗損毀性)的強化玻璃材料變得越來越重要。

【發明內容】

【0004】 本發明提供具有至少一深壓縮層的化學強化玻璃物件，該深壓縮層從該物件的表面延伸至該物件內部達至少約125微米的壓縮深度DOC。在一實施例中，

該壓縮應力輪廓(profile)包括從該表面延伸至該壓縮深度DOC的單一線性區段或部分。或者，該壓縮應力輪廓可包括從該表面延伸至相對淺深度的附加部分及從該淺深度延伸至該壓縮深度的該線性部分。

【0005】 因此，本發明之一態樣提供一種玻璃物件，該玻璃物件具有厚度 t 及在該玻璃物件的表面處具有壓縮區域且該壓縮區域處在至少約 120 MPa 的壓縮應力 CS_s 下。該壓縮區域從該表面延伸至壓縮深度DOC，其中 $0.1 \cdot t \leq \text{DOC} \leq 0.25 \cdot t$ ，且該壓縮區域具有壓縮應力輪廓。該壓縮應力輪廓具有第一部分 a ，該第一部分 a 從該表面延伸至深度 d_a ，且該壓縮應力輪廓具有斜率 m_a ，其中該深度 d_a 等於該壓縮深度，且 $-0.4\text{ MPa}/\text{微米} \geq m_a \geq -3.0\text{ MPa}/\text{微米}$ 。在某些實施例中，該部分 a 為線性或實質線性。

【0006】 本發明另一態樣提供一種鹼鋁矽酸鹽玻璃(alkali aluminosilicate glass)，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括至少約4莫耳%的 P_2O_5 及0莫耳%至約4莫耳%的 B_2O_3 ，其中 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ ，其中 $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ ，及 R_2O 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物(monovalent cation oxide)的總和。該鹼鋁矽酸鹽玻璃經離子交換，且該鹼鋁矽酸鹽玻璃具有厚度 t 及壓縮區域。該壓縮區域在該鹼鋁矽酸鹽玻璃的表面處具有範圍介在約 100 MPa 至約 400 MPa 間的壓縮應力 CS_s ，及該壓縮區域從該表面延

伸至壓縮深度 DOC ，其中 $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ 。該壓縮區域具有壓縮應力輪廓。該壓縮應力輪廓具有從該表面延伸至深度 d_a 的部分 a 及斜率 m_a ，其中該深度 d_a 等於該壓縮深度 DOC ，且 $-0.4 \text{ MPa} / \text{微米} \geq m_a \geq -3.0 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。在某些實施例中，該部分 a 為線性或實質線性。

【0007】 本發明的又一態樣提供一種玻璃物件，該玻璃物件具有厚度 t 及壓縮區域。該壓縮區域在該玻璃物件的表面處具有範圍介於約 400 MPa 至約 1200 MPa 間的壓縮應力 CS_s ，且該壓縮區域從該表面延伸至壓縮深度 DOC ，其中 $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ 。該壓縮區域具有壓縮應力輪廓，該壓縮應力輪廓包括：第一部分 b ，該第一部分 b 從該表面延伸至該表面下的深度 d_b ，且該第一部分 b 具有斜率 m_b ，其中 $-40 \text{ MPa} / \text{微米} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa} / \text{微米}$ ；及第二實質線性部分 c ，該第二實質線性部分 c 從約 d_c 處延伸至該壓縮深度 DOC ，且該第二實質線性部分 c 具有斜率 m_c ，其中 $-0.4 \text{ MPa} / \text{微米} \geq m_c \geq -3.0 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。

【0008】 藉由以下實施方式、附圖及後附請求項將可明白此等及其他的態樣、優點及主要特徵。

【圖式簡單說明】

【0009】 第1圖為化學強化玻璃物件的概要剖面圖；

【0010】 第2圖為利用單步驟離子交換製程所得到之壓縮應力輪廓的概要圖；

【0011】 第3圖為顯示強化玻璃物件在1)破裂時表現出易碎行為；及2)在破裂時表現出不易碎行為之影像的圖形表示圖；

【0012】 第4a圖為顯示強化玻璃物件在1)破裂時表現出易碎行為；及2)在破裂時表現出不易碎行為之影像的圖形表示圖；

【0013】 第4b圖為顯示在破裂時表現出不易碎行為之強化玻璃片的影像圖形表示圖；

【0014】 第5a圖是用來進行本發明中所述之砂紙上反向球試驗法(IBoS)的設備實施例之概要剖面圖；

【0015】 第5b圖是用來說明用於行動電子裝置或手持電子裝置中之強化玻璃物件常發生因受損加上彎曲而導致故障之主要機制的概要剖面圖；

【0016】 第5c圖是用來說明用於行動電子裝置或手持電子裝置中之強化玻璃物件常發生因受損加上彎曲而導致故障之主要機制的概要剖面圖；

【0017】 第5d圖為在文中所述設備中進行IBoS試驗的方法流程圖；及

【0018】 第6圖為環對環設備的概要剖面圖。

【實施方式】

【0019】 在以下說明中，以相同元件符號來代表該等圖式中所示之數個視圖裡所有相同或相似的部位。亦應明白，除非另有說明，否則諸如「頂部」、「底部」、「向外」、「向內」及諸如此類用語皆為方便性用語且

不應視為限制性用語。此外，每當描述一群組中包括一群元件中的至少一個元件及該等元件之組合時，應理解該群組可包含該等所述元件之中任意數目的元件，或該群組主要由該等所述元件之中任意數目的元件所組成，或該群組由該等所述元件之中任意數目的元件所組成，且該等元件可採各自獨立或彼此組合的形式存在。同樣地，每當描述一群組是由一群元件中的至少一個元件及該等元件之組合所組成時，應理解該群組可由該等所述元件之中任意數目的元件以各自獨立或彼此組合的形式所組成。除非另有說明，否則當舉出數值範圍時，該數值範圍包括該範圍的上限值與下限值及介於上下限值之間的任意範圍。當用於本文中時，除非另有說明，否則不定冠詞「一」、「一個」及對應的定冠詞「該」意指「至少一個」或「一或更多個」之意。亦應瞭解可採用任一組合或所有的組合方式來使用本案說明書及圖式中所揭示的各種特徵。

【0020】 文中所使用的用語「玻璃物件」及「玻璃物件(們)」就其最廣義的方式而言，可包括完全由玻璃製成或部分由玻璃製成的任何物品。除非另有說明，否則所有的玻璃組成皆以莫耳百分比(mol%)表示，及所有離子交換浴的組成皆以重量百分比(wt%)表示。

【0021】 應注意，「實質上」及「約」一詞可用於本文中以表示可能因任何數量性比較、數值、測量或其他表示方法所造成固有的不確定性。文中亦使用此等用語

來表示數量表示法可能隨著所述參考物而有所變化的程度，但不會改變所述標的物的基本功能。因此，「實質上不含MgO」的玻璃是指在玻璃中無主動添加或批量摻混MgO但可能以雜質形式含有極小量MgO(例如， ≥ 0.1 莫耳%)的玻璃。

【0022】 整體參閱該等圖式並具體參閱第1圖，應瞭解該等圖式是用於說明特定實施例之用且不欲用來限制本發明的揭示內容或後附請求項。該等圖式未必按照比例繪製，且該等圖式的某些特徵及某些視圖可能放大比例或概要繪製以求清晰簡明。

【0023】 文中所使用之用語「層深度(depth of layer)」及「DOL」意指使用市售儀器(例如，FSM-6000)進行表面應力計(FSM)測量所測得的壓縮層深度。

【0024】 文中所使用之用語「壓縮深度(depth of compression)」及「DOC」意指玻璃內部的應力從壓縮應力變成拉伸應力所在之處的深度。在DOC處，應力從正(壓縮)應力過渡到負(拉伸)應力，且因此在DOC處的應力為零值。

【0025】 除非另有說明，否則如文中所述，壓縮應力(CS)及中心張力(CT)以百萬巴斯卡(MPa)來表示，層深度(DOL)及壓縮深度(DOC)以微米(μm)表示，其中1微米=0.001毫米(mm)，及厚度t在本文中以毫米表示，其中1毫米=1000微米。

【0026】 除非文中另有說明，否則文中所使用之用語「破裂」意指當基板掉落或受到物品撞擊時，裂紋擴大(propagate)至跨越該基板的整個厚度及/或整個表面。

【0027】 根據所屬技術領域中一般使用的科學慣例，壓縮作用表示為負(<0)應力，且拉伸作用表示為正(>0)應力。然而，在此通篇說明內容中，壓縮應力CS以正值或絕對值來表示，即如文中所載般 $CS = |CS|$ ，及中心張力或拉伸應力表示為負值，藉以較佳地使文中所述之壓縮應力輪廓可視化。

【0028】 文中所使用的「斜率(m)」意指該應力輪廓中非常趨近直線之區段或部分的斜率。主要斜率(predominant slope)定義為近似直線區段之區域的平均斜率。有一些區域中，該應力輪廓之二階導數的絕對值小於一階導數與約二分之一該區域深度之絕對值的比值，如以下方程式(4)所示。對於該應力輪廓在靠近強化玻璃物件表面處的驟變淺層區段(steeplshallow segment)而言，例如，該實質直線區段是指在該部分中，每個點的應力輪廓之二階導數的絕對值都小於該應力輪廓之局部斜率除以該應力絕對值變化處的深度再乘上因數2後的絕對值。同樣的，對於該應力輪廓在玻璃內部更深處的區段而言，該區段的直線部分是指在該區域中，該應力輪廓的局部二階導數的絕對值小於該應力輪廓之局部斜率除以二分之一DOC的絕對值。

【0029】就典型的應力輪廓而言，對該二階導數設下此種限制可保證該斜率隨著深度而改變的變化相對緩慢，從而合理且明確地定義該斜率，且該斜率可用來界定出認為對掉落性能有利之應力輪廓而言重要的斜率區域。

【0030】應力分佈與深度 x 的關係可用以下函數表示：

$$\sigma = \sigma(x) \quad (1)$$

及該應力輪廓的一階導數與深度的關係可表示為：

$$\sigma' = \frac{d\sigma}{dx} \quad (2)$$

及二階導數為：

$$\sigma'' = \frac{d^2\sigma}{dx^2} \quad (3)。$$

【0031】若淺層區段延伸至約深度 d_s ，則為了界定主斜率，該輪廓的直線部分為如下式所示之區域：

$$|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_s} \right| \quad (4)。$$

【0032】若深層區段延伸至約更大深度 DOC ，或延伸至更大的深度 d_d ，或延伸至(傳統術語上的)深度 DOL ，則該輪廓的直線部分為如下式所示之區域：

$$|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_d} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOC} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOL} \right| \quad (5)。$$

【0033】該後者方程式亦適用於在僅含單種鹼離子之鹽中進行單離子交換以進行化學強化所得到的1-段式應

力輪廓 (1-segment stress profile)，其中該鹼離子與該玻璃中欲被取代的離子不相同。

【0034】 較佳者，該直線區段選擇如下式所示的區域：

$$|\sigma''(x)| < \left| \frac{\sigma'(x)}{d} \right| \quad (6)$$

其中 d 代表該區域的相對深度 (淺或深)。

【0035】 文中所述的壓縮應力輪廓之線性區段的斜率 **m** 定為斜率 $\frac{d\sigma}{dx}$ 的絕對值，即，如文中所述的 **m** 等於 $\left| \frac{d\sigma}{dx} \right|$ 。更明確言之，斜率 **m** 代表一種壓縮應力大體上隨深度增加而減小的應力輪廓之斜率絕對值。

【0036】 本文中描述一種玻璃物件，該玻璃物件藉由離子交換進行化學強化以得到指定的壓縮應力輪廓，從而達到使該玻璃物件從指定高度掉落至堅硬粗糙表面上時不易損毀。

【0037】 壓縮應力 CS 及該 DOL 層的深度是多年來用以對化學強化進行品質控制的應力輪廓參數。壓縮應力 CS 提供表面壓縮作用的估計值，表面壓縮作用則是與造成玻璃物件損壞所需施加之應力大小密切相關的重要參數，特別是當該玻璃實質上不具有深的機械性裂紋時更是如此。層深度 DOL 被用來作為較大 (強化) 陽離子 (例如，用 K^+ 交換 Na^+ 過程中的 K^+) 之滲透深度的近似測量值，當 DOL 越大代表壓縮層的深度越大，較大的壓縮層

深度可藉由壓制較深裂紋來保護玻璃，並在玻璃受到相對低的外部應力的情況下防止裂紋造成故障。

【0038】即使是輕微至中等程度地彎曲玻璃物件，該彎曲力距也會引發通常與距離該表面的深度呈線性的應力分佈、在彎曲處的外側上具有最大拉伸應力、在該彎曲處的內側上具有最大壓縮應力，及在所謂的中性表面(neutral surface，通常位在內部)處具有零應力。對於經過回火的玻璃部分，此種因彎曲所誘發的固定斜率應力分佈會添加至該回火應力輪廓中，而產生在具有外部(彎曲)應力存在下的淨應力輪廓。

【0039】在彎曲誘發的應力存在下，淨應力輪廓的壓縮深度DOC與未彎曲時之應力輪廓的壓縮深度DOC不相同。特別是在彎曲時，在彎曲處的外側上，壓縮深度DOC會減小。若回火應力輪廓在該DOC附近或小於DOC的深度處具有相對小的應力斜率，那麼在彎曲時，該DOC可能大幅減小。在淨應力輪廓中，中等深度裂紋的端點可能暴露在張力下，然而在未彎曲時，同樣的裂紋端點在回火應力輪廓的壓縮區域中通常是被壓制住的。因此在彎曲時，中等深度的裂紋可能會擴大並導致破裂。

【0040】彎曲應力在掉落試驗中也很重要。在透過玻璃物件進行機械性震動與波傳播的過程中會發生局部應力隨時間變化的區域。隨著掉落高度的提高，玻璃物件在與地板表面接觸及在接觸之後發生振動時會經歷較高

的時變(time-varying)應力。因此，會因為在相對淺裂紋(相對淺裂紋在經回火且沒有此等時變應力的情況下通常是無害)的端點處發生過大的接觸後拉伸應力而可能導致發生某些破裂失效情形。

【0041】 本發明描述的斜率範圍可在掉落試驗及彎曲試驗中的玻璃物件性能之間提供良好的權衡取捨。應力測量設備(例如，FSM-6000應力儀)可用來收集或解讀應力輪廓的相關圖譜以供製造期間用來進行品質控制之用，但該等較佳斜率範圍在某些情況下可能受到應力測量設備的性能及侷限性而受到部分界定或限制。該應力輪廓的層深度(DOL)以及斜率(藉由該應力輪廓之相關指標輪廓的斜率)都會影響解讀該耦合光譜中之特定線段的能力，從而影響有效控制產品品質的能力。

【0042】 離子交換常用來對玻璃進行化學強化。在一特定實例中，此種陽離子來源(例如，熔融鹽或「離子交換」浴)中的鹼金屬陽離子與玻璃中較小的鹼金屬陽離子進行交換以在靠近玻璃表面處建立處於壓縮應力(CS)下的層。例如，來自陽離子源的鉀離子通常與玻璃中的鈉離子進行交換。該壓縮層從該表面延伸至玻璃內部達一深度。

【0043】 第1圖中示出平坦且經離子交換之玻璃物件的概要剖面圖。玻璃物件100具有厚度 t 、第一表面110及第二表面112。在某些實施例中，玻璃物件100的厚度 t 為至少0.15毫米且至多約(即少於或等於)2.0毫

米、或至多約1.0毫米、或至多約0.7毫米或至多約0.5毫米。儘管第1圖所示實施例示出的玻璃物件100是平坦的平面片狀物或板狀物，但玻璃物件100可具有其他形態，例如三維造形或其他的非平面形態。玻璃物件100具有第一壓縮區域120，該第一壓縮區域120從第一表面110延伸至玻璃物件100之主體中達到壓縮深度(DOC) d_1 。在第1圖所示實施例中，玻璃物件100亦具有第二壓縮區域122，該第二壓縮區域122從第二表面112延伸至第二壓縮深度(DOC) d_2 。玻璃物件100亦具有中心區域130，該中心區域130從 d_1 延續至 d_2 。中心區域130處於拉伸應力下，且拉伸應力在該中心區域130的中心處具有最大值，稱為中心張力或中央張力(CT)。區域130的拉伸應力與區域120及區域122的壓縮應力CS達成平衡或抵銷。第一壓縮區域120的深度 d_1 及第二壓縮區域122的深度 d_2 保護玻璃物件100免於發生因銳物撞擊玻璃物件100的第一表面110及第二表面112而引起裂紋擴大的情形，同時該壓縮應力CS可使裂紋成長並穿越第一壓縮區域120及第二壓縮區域122之深度 d_1 和 d_2 的機率減至最小。

【0044】 文中所述的強化玻璃物件具有至少約150百萬巴斯卡(MPa)的最大壓縮應力 CS_s 。在某些實施例中，該最大壓縮應力 CS_s 為至少約100MPa，在其他實施例中，該最大壓縮應力 CS_s 為至少約140MPa，及在某些實施例中，該最大壓縮應力 CS_s 可高達約

400 MPa。在某些實施例中，該最大壓縮應力 CS_s 位在表面處（位在第1圖中的表面110與表面112處）。然而，在其他實施例中，該最大壓縮應力 CS_s 可座落在位於該玻璃物件表面下方某深度處的壓縮區域（120、122）中。每個壓縮區域（120、122）從該玻璃物件的表面起延伸達至少約95微米至約250微米的壓縮深度 $DOC(d_1, d_2)$ 。在某些實施例中， DOC 的範圍為自約100微米，及在其他實施例中， DOC 為約140微米至約190微米。壓縮深度 $DOC(d_1, d_2)$ 亦可用玻璃物件100的厚度 t 來表示。在某些實施例中， $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ ，在其他實施例中， $0.12 \cdot t \leq DOC \leq 0.22 \cdot t$ 。

【0045】該壓縮應力隨著該強化玻璃物件表面下的深度而變化，而在該壓縮區域中產生壓縮應力輪廓。在某些實施例中，於該壓縮區域內，該壓縮應力輪廓與該表面下的深度呈實質線性關係，如第2圖中概要所示者。在第2圖中，該壓縮應力隨該表面下的深度而表現出實質線性的行為，得到具有斜率 m_a （單位為 MPa / 微米）的直線 a ，且該直線 a 與垂直 $y(CS)$ 軸在 CS_s 處相交。壓縮應力（ CS ）輪廓 a_n 與 x 軸在壓縮深度 DOC 處相交。在此點處，總應力（拉伸+壓縮）為零。 DOC 下方，該玻璃物件處於拉伸狀態（ CT ），逐漸接近中心值 CT 。在非限制性實例中，可具有子區域，在該子區域中，張力從0升高至

最大張力(絕對值)且該最大張力等於CT，及可具有張力實質恆定且等於CT的區域。

【0046】 在某些實施例中，文中所述玻璃物件之壓縮應力輪廓a的實質線性部分具有斜率 m_a ，該斜率 m_a 在指定範圍內。在第2圖中，例如，線a的斜率 m_a 落在上邊界 δ_2 與下邊界 δ_1 之間；即， $\delta_2 \leq m_a \leq \delta_1$ 。在某些實施例中，斜率 m_a 在約 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 至約 $-3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 的範圍間。在某些實施例中， $-0.7 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，在其他實施例中， $-1.0 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，及在其他實施例中， $-1.5 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 。當斜率 m_a 具有此等值且該壓縮深度DOC為至少約95微米時，該強化玻璃對於抵抗某些裝置設計現場故障情況中普遍遇到的至少一種破裂模式(例如，極深穿刺)特別有利。

【0047】 在其他實施例中，該壓縮應力輪廓是由不只一個的實質線性函數所組合而成，如第3圖中概要所示者。如第3圖中所見，該壓縮應力輪廓具有第一區段或部分b及第二區段或部分c。從該玻璃物件之強化表面至深度 d_b 間的第一部分b表現出實質線性的行為。第一部分b具有斜率 m_b ，且y軸截距為 CS_s 。該壓縮應力輪廓的第二部分從約深度 d_b 延伸至該壓縮深度DOC且具有斜率 m_c 。在深度 d_b 處的該壓縮應力 $CS(d_b)$ 以下式表示：

$$CS(d_b) \approx CS_s - d_b(m_b) \quad (7)。$$

在某些實施例中，深度 d_b 落在約 3 微米至約 8 微米的範圍間，即 $3 \text{ 微米} \leq d_b \leq 8 \text{ 微米}$ 。在其他實施例中， $3 \text{ 微米} \leq d_b \leq 10 \text{ 微米}$ 。在又一些其他實施例中， $3 \text{ 微米} \leq d_b \leq 15 \text{ 微米}$ 。

【0048】 所述技術領域中熟悉該項技藝者將明白本發明並不限於僅由兩不同部分所組成的壓縮應力輪廓。反之，該壓縮應力輪廓可包括附加區段。在某些實施例中，可利用過渡區域(圖中未示出)連接該壓縮應力輪廓的不同線性部分或區段，在過渡區域中，該輪廓的斜率會從第一斜率轉變為第二斜率(例如，從 m_b 轉變為 m_c)。

【0049】 如第3圖中所示，該壓縮應力輪廓之部分 **b** 的斜率比部分 **c** 的斜率傾斜許多，即 $|m_b| \gg |m_c|$ 。這符合連續進行多次離子交換製程而建立出在玻璃物件表面處具有「驟升(spike)」情形的壓縮應力輪廓，藉以在該表面處提供足夠的壓縮應力來承受因受到撞擊所引起的裂紋或所產生的一些裂紋擴大。

【0050】 在某些實施例中，文中所述玻璃物件的壓縮應力輪廓 **b** 及壓縮應力輪廓 **c** 分別具有落在指定範圍內的斜率 m_b 及斜率 m_c 。在第3圖中，例如，線段/第一部分 **b** 的斜率 m_b 落在上邊界 δ_3 與下邊界 δ_4 之間，及線段/第一部分 **c** 的斜率 m_c 落在上邊界 δ_5 與下邊界 δ_6 之間；即 $\delta_3 \geq m_b \geq \delta_4$ ，及 $\delta_5 \geq m_c \geq \delta_6$ 。在某些實施例中， $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，及 $-0.7 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 。在某些實施例中， $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m}$

$\geq m_b \geq -120 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，及在某些實施例中， $-50 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -120 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 。在某些實施例中，斜率 m_c 在約 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 至約 $-3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 的範圍內。在某些實施例中， $-0.7 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，在其他實施例中， $-1.0 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，在其他實施例中， $-1.5 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 。

【0051】 使用所述技術領域中已知的方法來測量壓縮應力 CS 及壓縮層的深度(稱為「層深度」或 DOL)。此等方法包括，但不限於，使用市售設備來測量表面應力(FSM)，市售設備可例如位在日本東京之 $Luceo$ 有限公司所製造的 $FSM-6000$ 或諸如此類設備。在 $ASTM 1422C-99$ 標準(標題為「化學強化平面玻璃之標準規格」)中及 $ASTM 1279.19779$ 標準(標題為「以非破壞性光彈方式測量經退火、熱強化及全回火平面玻璃中之邊緣應力及表面應力的標準試驗方法」)中描述了測量壓縮應力及層深度的方法，該等標準試驗方法的內容以引用方式全文併入本案。表面應力測量仰賴應力光學係數(SOC)的精確測量，而應力光學係數與玻璃的雙折射性有關。從而使用所屬技術領域中已知的方法測量該應力光學係數，已知方法可例如纖維法與四點彎曲法及塊狀圓柱體法($bulk\ cylinder\ method$)，纖維法與四點彎曲法兩者在標題為「測量玻璃應力光學係數之標準試

驗法」的ASTM標準C770-98(2008年)中有所描述，該等方法的內容以引用方式全文併入。

【0052】 在某些實施例中，CS與中心張力CT之間的關係可大約表示成：

$$CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (8),$$

其中t為玻璃物件的厚度，並以微米(μm)表示之。在本發明的各個不同段落中，中心張力CT及壓縮應力CS於文中以百萬巴斯卡(MPa)來表示，厚度t以微米(μm)或毫米(mm)其中一者來表示，及層深度DOL則與厚度t的表示方式一樣以微米(μm)或毫米(mm)表示。

【0053】 對於壓縮應力層延伸至玻璃內部更深深度的強化玻璃物件而言，FSM技術可能遇到對比問題而影響所觀察到的DOL值。在DOL值較深之處，TE與TM光譜之間可能具有不適當的對比，而使得TE與TM光譜之間的差值計算更加困難，從而更難測出DOL。此外，FSM軟體分析不能測量壓縮應力輪廓(即，不能測出壓縮應力隨玻璃內部深度所做的變化)。此外，FSM技術不能測量某些元素(例如，用鈉取代鋰的離子交換)進行離子交換後所產生的層深度。

【0054】 當DOL為厚度t的一小部分r且係數輪廓所具有的深度分佈情形合理地近似於簡單線性截斷輪廓時，利用FSM技術所測得的DOL則相對良好地趨近於壓縮深度(DOC)。當該DOL佔據相當部分的厚度時，例如 $DOL \geq 0.1 \cdot t$ ，則該DOC很多時候明顯小於該DOL。

例如，在線性截斷輪廓的理想情況中，保持 $DOC = DOL$ ($1 - r$) 的關係，其中 $r = DOL / t$ 。

【0055】大部份的 TM 及 TE 係數輪廓在靠近係數輪廓的底部處具有曲線狀部分，且可能某種程度涉及到 DOC 與 DOL 之間的關係，但通常 DOC / DOL 的比例隨著 r 的提高而降低。就某些輪廓形狀而言，甚至 $DOC \geq DOL$ 也是有可能的，特別是當 $r < 0.02$ 的時候。

【0056】當藉由離子交換引入較大(強化用)離子(例如， K^+)所產生的濃度分佈輪廓具有兩個區段，在最靠近表面的區段具有實質較高的濃度，且涵蓋大深度的區段則具有實質較低的濃度，FSM 技術所測出的 DOL 明顯小於該較大離子的化學滲透總深度。此結果與單一區段擴散輪廓的情形相反，在單一區段擴散輪廓中，該 DOL 提供良好的化學滲透深度估計值。在兩區段式的輪廓中，視該厚度及該輪廓的應力參數和深度參數而定，DOC 可能大於或小於 DOL。

【0057】當對強化玻璃施加低外部應力時，相較於 DOL 而言，破裂所造成之裂紋的深度與 DOC 較有關聯。就簡單的單區段應力輪廓而言，DOL 之所以可成功用來作為化學強化極具意義之參數的原因在於該 DOL 與 DOC 具有良好的相關性。此外，DOC 與 DOL 是類似的，多年來 DOL 通常都低於 $0.1 \cdot t$ 且在大多數情況下都低於 $0.05 \cdot t$ 。因此，就習知的化學強化玻璃而言，DOL 與強度限制性裂紋的深度有著密切關聯。

【0058】 隨著較薄覆蓋玻璃(例如該玻璃的 $t < 0.5$ 毫米)的重要性逐漸提高,及爲了改善掉落性能且同時爲了保有在高應力試驗(例如,環對環(ROR)試驗、磨損環對環(AROR)試驗及四點彎曲(4PB)試驗)下具有高強度而導入更深更複雜的應力輪廓,該層深度DOL明顯偏離該壓縮深度DOC。在低外部應力環境下,破裂誘發裂紋通常發生在比該DOL要小但與該DOC相同的深度處。

【0059】 已開發出以下所述技術以用於更精確地測量強化玻璃物件的壓縮深度(DOC)及壓縮應力輪廓。

【0060】 由Rostislav V. Roussev等人於2012年5月3日申請且發明名稱爲「測量離子交換玻璃之應力輪廓的系統及方法(Systems And Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass)」的美國專利申請案第13/463,322號中(該案以下稱爲「Roussev I」,並主張享有2011年5月25日申請且具有相同發明名稱之美國專利臨時申請案第61/489,800號的優先權),揭示用來取得經回火或化學強化玻璃之詳細精確應力輪廓(應力與深度之關係)的兩種方法。藉由稜鏡耦合技術收集TM及TE極化之束縛光學模式的光譜,並使用整個光譜來獲得詳細且精確的TM折射率係數輪廓 $n_{TM}(z)$ 及TE折射率係數輪廓 $n_{TE}(z)$ 。在某些實施例中是利用反溫策爾-克雷默-布里淵方法(inverse Wentzel-Kramers-Brillouin (IWKB) method)

從該等模式光譜獲得詳細的係數輪廓。上述應用方法的內容以引用方式全文併入本案中。

【0061】 在另一實施例中，是將所測得的模式光譜與諸多描述係數輪廓形狀之預定義函數形式的數值計算光譜進行匹配(fitting)並取得最匹配之函數形式的參數而得到詳細的係數輪廓。利用已知的應力-光學係數(SOC)值從所重建之TM係數輪廓與TE係數輪廓的差值來計算出詳細應力輪廓 $S(z)$ ：

$$S(z) = [n_{TM}(z) - n_{TE}(z)] / SOC \quad (9)。$$

【0062】 由於SOC的值很小，在任一深度 z 處的雙折射作用 $n_{TM}(z) - n_{TE}(z)$ 是該指數 $n_{TM}(z)$ 及該指數 $n_{TE}(z)$ 兩者其中之一的相對小部分(通常接近1%)。要得到沒有因測得模式光譜中之雜訊而明顯失真的應力輪廓，必須以0.00001 RIU(折射係數單位)的精密度來測量該等模式有效指數。Roussev I中所揭示的該等方法進一步包括可應用於原始數據的技術，儘管在所收集到的TE及TM模式光譜或模式光譜影像中有雜訊及/或對比很差，也能確保所測得的模式指數具有如此高的精密度。此等技術包括雜訊平均(noise-averaging)、過濾及曲線擬合以次像素解析度(sub-pixel resolution)找出對應到模式中的該等極限值位置。

【0063】 同樣的，在Rostislav V. Roussev等人於2013年9月23日申請且發明名稱爲「用來測量玻璃及玻璃-陶瓷中之雙折射作用的系統及方法(Systems and

Methods for Measuring Birefringence in Glass and Glass-Ceramics)」的美國專利申請案第 14/033,954 號中(以下稱為「Roussev II」，且該申請案主張享有於 2012 年 9 月 28 日申請且具有相同發明名稱之美國專利臨時申請案第 61/706,891 號的優先權)，揭示數種用於光學測量玻璃及玻璃陶瓷(包括不透明的玻璃及玻璃陶瓷)表面上之雙折射作用的設備及方法。不同於用來鑑別不連續光譜之模式的 Roussev I，Roussev II 中所揭示的方法則是仰賴針對稜鏡耦合測量結構中被稜鏡-樣本界面所反射的 TM 及 TE 光進行詳細的角強度分佈分析。上述申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0064】 在另一種揭示方法中，在結合應用了某些前述的訊號調整技術之後，可確定該等 TM 及 TE 訊號的導數。使用如先前利用該等設備參數所判定的係數，來得到該等 TM 及 TE 訊號具有次像素解析度的最大導數位置，且該表面雙折射率與上述兩最大值的間距成比例。

【0065】 在有關正確強度擷取方面的要求，該等設備包括數種強化手段，例如在靠近稜鏡入射表面附近或在稜鏡入射表面上使用光散射表面(靜態漫射器)以增進光照的角均勻性、當光源為連續或部分連續時可使用活動式漫射器以減少光斑及在該稜鏡之射入面及射出面的一部分上及在稜鏡的側面上使用光吸收塗層以降低寄生背

景(寄生背景易使強度訊號失真)。此外，該設備可包括紅外線來源而能夠測量不透明材料。

【0066】此外，Roussev II揭示該等研究樣本的波長範圍及衰減係數，且利用所述的方法及改良設備能夠測量該等研究樣本的波長範圍及衰減係數。以 $\alpha_s \lambda < 250 \pi \sigma_s$ 來定義該範圍，其中 α_s 為在測量波長 λ 處的光學衰減係數，及 σ_s 則是以實際應用通常所需的精密度進行測量而得的應力期望值。此廣範圍可讓在發生大幅光學衰減而導致以前既有方法無法應用的波長處可得到有實際意義的測量值。例如，Roussev II揭示成功測量出不透明白色玻璃-陶瓷在1550奈米波長處有由應力所造成的雙折射作用，在該處衰減作用大於約30 dB/mm。

【0067】雖然上述內容提到FSM技術在較深的DOL值處會有一些問題，但在瞭解到在較深DOL值處可能有高達+/-20%之誤差範圍的情況下，FSM技術仍是可用的傳統有利技術。「層深度」及「DOL」一詞用於本文中時，意指使用FSM技術所計算而得的DOL值，然而「壓縮深度」及「DOC」一詞意指利用Roussev I及Roussev II中所述方法測量而得的壓縮層深度。

【0068】如上述，可藉由離子交換對該玻璃物件進行化學強化。在此製程中，通常使用具有相同效價或氧化態的較大離子來取代或交換該玻璃表面處或靠近玻璃表面處的離子。在玻璃物件包括鹼鋁矽酸鹽玻璃、玻璃物

件主要由鹼鋁矽酸鹽玻璃所構成或玻璃物件由鹼鋁矽酸鹽玻璃所構成的此等實施例中，該玻璃之表面層中的離子與該等較大離子為單價鹼金屬陽離子，例如 Na^+ （當玻璃中存在有 Li^+ 時）、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+ 。或者，可使用除了鹼金屬陽離子以外的單價陽離子（例如 Ag^+ 或諸如此類離子）來取代該表面層中的單價陽離子。

【0069】離子交換製程的進行通常是使玻璃物件浸泡在含有較大離子的熔融鹽浴中，該等較大離子將會與玻璃中的較小離子進行交換。所屬技術領域中熟悉該項技藝者將可明白通常是由玻璃的組成及期望藉由強化作業所產生的玻璃壓縮應力及層深度來決定離子交換製程的參數（包括，但不限於，溶液的組成及溫度、浸泡時間、玻璃在一鹽浴（或多種鹽浴）中的浸泡次數、多種鹽浴的使用、諸如退火、清洗等附加步驟及諸如此類參數）。舉例言之，可使玻璃浸泡在至少一種含鹽（例如，但不限於，由較大鹼金屬離子所形成的硝酸鹽、硫酸鹽及氯鹽）的熔融溶液中來達成含鹼金屬之玻璃的離子交換。該熔融鹽浴的溫度通常在約 380°C 至約 450°C 的範圍間，同時浸泡時間的範圍約15分鐘至約40小時。然而，也可使用與上述溫度及浸泡時間不相同的溫度和浸泡時間。

【0070】此外，在離子交換製程中使玻璃浸泡在多種離子交換浴裡並在該等浸泡步驟之間進行清洗及/或退火步驟之離子交換製程的非限制性實例在以下文獻中有所描述：Douglas C. Allan等人於2013年10月22日

獲准專利且發明名稱爲「用於消費應用之具有壓縮表面的玻璃 (Glass with Compressive Surface for Consumer Applications)」的美國專利案第 8,561,429 號，且該專利案主張於 2008 年 7 月 11 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/079,995 號的優先權，在該等專利案及臨時申請案中，是使玻璃浸泡在不同濃度的鹽浴中以進行連續多種離子交換處理來強化該玻璃；及 Christopher M. Lee 等人於 2012 年 11 月 20 日獲准專利且發明名稱爲「用來化學強化玻璃的雙階段離子交換 (Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass)」的美國專利案第 8,312,739 號，且該專利案主張於 2008 年 7 月 29 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/084,398 號的優先權，在該等專利案及臨時申請案中，是使玻璃在使用流出離子 (effluent ion) 稀釋後的第一浴液中進行離子交換且隨後使該玻璃浸泡在第二浴液中 (該第二溶液的流出離子濃度小於該第一浴液中的流出離子濃度) 來強化該玻璃。美國專利案第 8,561,429 號及美國專利案第 8,312,739 號的內容以引用方式全文併入本案。

【0071】 壓縮應力是藉由化學強化該玻璃物件所建立而成，例如利用文中先前所述的離子交換製程強化該玻璃物件所建立而成，在離子交換製程中，該玻璃物件之外側區域內的複數個第一金屬離子與複數個第二金屬離子進行交換，使得該外側區域包含複數個第二金屬離

子。該等第一金屬離子各自具有第一離子半徑，及該等第二鹼金屬離子各自具有第二離子半徑。該第二離子半徑大於該第一離子半徑，且在該外側區域中出現較大的第二鹼金屬離子會在該外側區域中建立壓縮應力。

【0072】第一金屬離子及第二金屬離子之其中至少一者是鹼金屬離子。該等第一離子可為鋰離子、鈉離子、鉀離子及銣離子。該等第二離子可為鈉、鉀、銣及鉍其中一者的離子，條件是該第二鹼金屬離子的離子半徑要大於該第一鹼金屬離子的半徑。

【0073】在某些實施例中，該玻璃在單一離子交換步驟中進行強化以產生第2圖中所示的壓縮應力輪廓。通常使該玻璃浸泡在含有由較大鹼金屬陽離子所形成之鹽的熔融鹽浴中。在某些實施例中，該熔融鹽浴含有由較大鹼金屬陽離子所形成的鹽或主要由該較大鹼金屬陽離子形成的鹽所組成。然而，該浴液中可能存在小量(在某些實施例中少於約10重量%，在某些實施例中少於約5重量%，及在其他實施例中少於約2重量%)之由較小鹼金屬陽離子所形成的鹽。在其他實施例中，由較小鹼金屬陽離子所形成的鹽可占該離子交換浴的至少約30重量%，或可占該離子交換浴的至少約40重量%，或可占該離子交換浴的約40重量%至約75重量%。可在至少約400°C的溫度下及在某些實施例中可在至少約440°C的溫度下進行此單一離子交換製程持續一段足以達到期

望壓縮深度DOC的時間。在某些實施例中，視該溶液的組成而定，該單步驟式離子交換製程可進行至少8小時。

【0074】 在另一實施例中，該玻璃在雙步驟式或雙重式離子交換方法中進行強化以產生第3圖中所示的壓縮應力輪廓。該製程的第一步驟是使該玻璃在上述的第一熔融鹽浴中進行離子交換。完成該第一離子交換步驟之後，使該玻璃浸泡在第二離子交換浴中。該第二離子交換浴與該第一浴液不同，即是該第二離子交換浴與該第一浴液是分開的，且在某些實施例中，該第二離子交換浴與該第一浴液具有不同的組成。在某些實施例中，該第二離子交換浴僅含由較大鹼金屬陽離子所形成的鹽，雖然在某些實施例中，該浴液中可能存在小量的較小鹼金屬陽離子（例如， ≤ 2 重量%； ≤ 3 重量%）。此外，第二離子交換步驟的浸泡時間及溫度可能與第一離子交換步驟的浸泡時間及溫度有所不同。在某些實施例中，在至少約 350°C 的溫度下進行該第二離子交換步驟，及在其他實施例中，在至少約 380°C 的溫度下進行該第二離子交換步驟。該第二離子交換步驟的持續時間足以達到期望的淺層區段深度 d_a ，在某些實施例中，該第二離子交換步驟的持續時間可為30分鐘或更短。在其他實施例中，該持續時間為15分鐘或更短，及在某些實施例中，該持續時間在約10分鐘至約60分鐘的範圍內。

【0075】 由於第二離子交換步驟是用來將與第一離子交換步驟不同濃度的較大陽離子送入鹼鋁矽酸鹽玻璃物

件中，或在某些實施例中，第二離子交換步驟是用來將與第一離子交換步驟完全不同的陽離子送入鹼鋁矽酸鹽玻璃物件中，因此該第二離子交換浴與該第一離子交換浴不同。在一或更多個實施例中，該第二離子交換浴可包括至少約95重量%的含鉀組成物，該含鉀組成物將鉀離子送入該鹼鋁矽酸鹽玻璃物件中。在具體實施例中，該第二離子交換浴可包括約98重量%至約99.5重量%的含鉀組成物。雖然該第二離子交換浴可能僅包括至少一種鉀鹽，但在進一步實施例中，該第二離子交換浴可包括0重量%~5重量%或約0.5重量%~2.5重量%的至少一種鈉鹽，例如 NaNO_3 。在示例性實施例中，該鉀鹽為 KNO_3 。在進一步實施例中，該第二離子交換步驟的溫度可為 380°C 或更高。

【0076】 第二離子交換步驟的目的是為了在與該玻璃物件表面緊鄰之區域中使壓縮應力形成「驟升」，如第3圖示出之應力輪廓的部分**b**所呈現般。

【0077】 文中所描述的玻璃物件可包括任何藉由離子交換而經化學強化的玻璃，或主要由任何藉由離子交換而經化學強化的玻璃所組成。在某些實施例中，該玻璃為鹼鋁矽酸鹽玻璃。

【0078】 在一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：氧化鋁及氧化硼之其中至少一者；及鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物之其中至少一者，其中—15莫耳

$\% \leq (R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2) - B_2O_3 \leq 4$ 莫耳%，其中 R 為 Li、Na、K、Rb 及 Cs 之其中之一，且 R' 為 Mg、Ca、Sr 及 Ba 之其中至少一者。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：約 62 莫耳% 至約 70 莫耳% 的 SiO_2 ；0 莫耳% 至約 18 莫耳% 的 Al_2O_3 ；0 莫耳% 至約 10 莫耳% 的 B_2O_3 ；0 莫耳% 至約 15 莫耳% 的 Li_2O ；0 莫耳% 至約 20 莫耳% 的 Na_2O ；0 莫耳% 至約 18 莫耳% 的 K_2O ；0 莫耳% 至約 17 莫耳% 的 MgO ；0 莫耳% 至約 18 莫耳% 的 CaO ；及 0 莫耳% 至約 5 莫耳% 的 ZrO_2 。在某些實施例中，該玻璃包括氧化鋁及氧化硼及至少一種鹼金屬氧化物，其中 $\% \leq (R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2) - B_2O_3 \leq 4$ 莫耳%，其中 R 為 Li、Na、K、Rb 及 Cs 之其中至少一者，且 R' 為 Mg、Ca、Sr 及 Ba 之其中至少一者；其中 $10 \leq Al_2O_3 + B_2O_3 + ZrO_2 \leq 30$ ，及 $14 \leq R_2O + R'O \leq 25$ ；其中該矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：62 ~ 70 莫耳% 的 SiO_2 ；0 ~ 18 莫耳% 的 Al_2O_3 ；0 ~ 10 莫耳% 的 B_2O_3 ；0 ~ 15 莫耳% 的 Li_2O ；6 ~ 14 莫耳% 的 Na_2O ；0 ~ 18 莫耳% 的 K_2O ；0 ~ 17 莫耳% 的 MgO ；0 ~ 18 莫耳% 的 CaO ；及 0 ~ 5 莫耳% 的 ZrO_2 。在 Matthew J. Dejneka 等人於 2008 年 11 月 25 日申請且發明名稱爲「具有增進韌性及抗刮性的玻璃 (Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance)」之美國專利申請案第

12/277,573 號中及在 Matthew J. Dejneka 等人於 2012 年 8 月 17 日申請且發明名稱爲「具有增進韌性及抗刮性的玻璃 (Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance)」之美國專利案第 8,652,978 號中描述有該玻璃，且該兩案皆主張於 2008 年 11 月 29 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/004,677 號的優先權。上述所有案件的內容皆以引用方式全文併入本案。

【0079】 在另一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：約 60 莫耳%至約 70 莫耳%的 SiO_2 ；約 6 莫耳%至約 14 莫耳%的 Al_2O_3 ；0 莫耳%至約 15 莫耳%的 B_2O_3 ；0 莫耳%至約 15 莫耳%的 Li_2O ；0 莫耳%至約 20 莫耳%的 Na_2O ；0 莫耳%至約 10 莫耳%的 K_2O ；0 莫耳%至約 8 莫耳%的 MgO ；0 莫耳%至約 10 莫耳%的 CaO ；0 莫耳%至約 5 莫耳%的 ZrO_2 ；0 莫耳%至約 1 莫耳%的 SnO_2 ；0 莫耳%至約 1 莫耳%的 CeO_2 ；少於約 50 ppm 的 As_2O_3 ；及少於約 50 ppm 的 Sb_2O_3 ；其中 $12 \text{ 莫耳}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 莫耳}\%$ 及 $0 \text{ 莫耳}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 莫耳}\%$ 。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：60～70 莫耳%的 SiO_2 ；6～14 莫耳%的 Al_2O_3 ；0～3 莫耳%的 B_2O_3 ；0～1 莫耳%的 Li_2O ；8～18 莫耳%的 Na_2O ；0～5 莫耳%的 K_2O ；0～2.5 莫耳%的 CaO ；大於 0 莫耳%至 3 莫耳%的 ZrO_2 ；0～1 莫耳%的 SnO_2 ；

及 0 ~ 1 莫耳 % 的 CeO_2 ，其中 12 莫耳 % < $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20$ 莫耳 %，及其中該矽酸鹽玻璃包括少於 50 ppm 的 As_2O_3 。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：60 ~ 72 莫耳 % 的 SiO_2 ；6 ~ 14 莫耳 % 的 Al_2O_3 ；0 ~ 3 莫耳 % 的 B_2O_3 ；0 ~ 1 莫耳 % 的 Li_2O ；0 ~ 20 莫耳 % 的 Na_2O ；0 ~ 10 莫耳 % 的 K_2O ；0 ~ 2.5 莫耳 % 的 CaO ；0 ~ 5 莫耳 % 的 ZrO_2 ；0 ~ 1 莫耳 % 的 SnO_2 ；及 0 ~ 1 莫耳 % 的 CeO_2 ，其中 12 莫耳 % $\leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20$ 莫耳 %，及其中該矽酸鹽玻璃包括少於 50 ppm 的 As_2O_3 及少於 50 ppm 的 Sb_2O_3 。在 Sinue Gomez 等人於 2009 年 2 月 25 日申請且發明名稱爲「用於矽酸鹽玻璃的澄清劑 (Fining Agents for Silicate Glasses)」之美國專利案第 8,158,543 號中；在 Sinue Gomez 等人於 2012 年 6 月 13 日申請且發明名稱爲「具有低晶種濃度的矽酸鹽玻璃 (Silicate Glasses Having Low Seed Concentration)」之美國專利案第 8,431,502 號中；及在 Sinue Gomez 等人於 2013 年 6 月 19 日申請且發明名稱爲「具有低晶種濃度的矽酸鹽玻璃 (Silicate Glasses Having Low Seed Concentration)」之美國專利案第 8,623,776 號中描述有該玻璃，且該等案件皆主張於 2008 年 2 月 26 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/067,130 號的優先權。上述所有案件的內容皆以引用方式全文併入本案。

【0080】 在另一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括 SiO_2 及 Na_2O ，其中該玻璃在該玻璃之黏度為35千泊時具有溫度 $T_{35\text{kp}}$ ，其中鋯石分解成 ZrO_2 及 SiO_2 時的溫度 $T_{\text{breakdown}}$ 大於 $T_{35\text{kp}}$ 。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：約61莫耳%至約75莫耳%的 SiO_2 ；約7莫耳%至約15莫耳%的 Al_2O_3 ；0莫耳%至約12莫耳%的 B_2O_3 ；約9莫耳%至約21莫耳%的 Na_2O ；0莫耳%至約4莫耳%的 K_2O ；0莫耳%至約7莫耳%的 MgO ；及0莫耳%至約3莫耳%的 CaO 。在 Matthew J. Dejneka 等人於2010年8月10日申請且發明名稱為「用於下拉法的鋯石相容性玻璃 (Zircon Compatible Glasses for Down Draw)」之美國專利案第8,802,581號中描述有該玻璃，且該案主張於2009年8月29日所申請之美國專利臨時申請案第61/235,762號的優先權。上述專利案及申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0081】 在另一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括至少50莫耳%的 SiO_2 及選自於由鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物所構成之群組中的至少一改質劑，其中 $[(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%)+\text{B}_2\text{O}_3(\text{莫耳}\%))/(\sum \text{鹼金屬改質劑}(\text{莫耳}\%))] > 1$ 。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：50莫耳%至約72莫耳%的 SiO_2 ；約9莫耳%至約17莫耳%的 Al_2O_3 ；約2莫耳%至約12莫耳%的 B_2O_3 ；約8莫耳%至約16莫耳%

的 Na_2O ；及 0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 的 K_2O 。在某些實施例中，該玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：至少 58 莫耳 % 的 SiO_2 ；至少 8 莫耳 % 的 Na_2O ；5.5 莫耳 % 至 12 莫耳 % 的 B_2O_3 ；及 Al_2O_3 ，其中 $[(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{莫耳 \%}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{莫耳 \%})) / (\sum \text{鹼金屬改質劑}(\text{莫耳 \%}))] > 1$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{莫耳 \%}) > \text{B}_2\text{O}_3(\text{莫耳 \%})$ ， $0.9 < \text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1.3$ 。在 Kristen L. Barefoot 等人於 2010 年 8 月 18 日申請且發明名稱爲「抗裂抗刮玻璃及由該玻璃所製成之外殼 (Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom)」之美國專利案第 8,586,492 號及在 Kristen L. Barefoot 等人於 2013 年 11 月 18 日申請且發明名稱爲「抗裂抗刮玻璃及由該玻璃所製成之外殼 (Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom)」之美國專利申請案第 14/082,847 號中描述有該玻璃，且該兩案主張於 2009 年 8 月 21 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/235,767 號的優先權。上述所有案件的內容皆以引用方式全文併入本案。

【0082】在另一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 及至少一種鹼金屬氧化物 (R_2O)，其中 $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{莫耳 \%}) + \text{R}_2\text{O}(\text{莫耳 \%})) / \text{M}_2\text{O}_3(\text{莫耳 \%})] \leq 1.2$ ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 。在某些實施例中，該鹼鋁矽酸

鹽玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：約40莫耳%至約70莫耳%的 SiO_2 ；0莫耳%至約28莫耳%的 B_2O_3 ；0莫耳%至約28莫耳%的 Al_2O_3 ；約1莫耳%至約14莫耳%的 P_2O_5 ；及約12莫耳%至約16莫耳%的 R_2O ，及在某些實施例中，約40莫耳%至約64莫耳%的 SiO_2 ；0莫耳%至約8莫耳%的 B_2O_3 ；約16莫耳%至約28莫耳%的 Al_2O_3 ；約2莫耳%至約12莫耳%的 P_2O_5 ；及約12莫耳%至約16莫耳%的 R_2O 。在Dana C. Bookbinder等人於2011年11月28日申請且發明名稱爲「具有深壓縮應力層及高損壞臨界值的可離子交換玻璃 (Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold)」之美國專利申請案第13/305,271號中描述有該玻璃，且該案主張於2010年11月30日所申請之美國專利臨時申請案第61/417,941號的優先權。上述申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0083】在又另一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括至少約50莫耳%的 SiO_2 及至少約11莫耳%的 Na_2O 且具有至少約900MPa的表面壓縮應力。在某些實施例中，該玻璃進一步包括 Al_2O_3 及以下至少一者： B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 及 ZnO ，其中， $-340+27.1\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-28.7\cdot\text{B}_2\text{O}_3+15.6\cdot\text{Na}_2\text{O}-61.4\cdot\text{K}_2\text{O}+8.1\cdot(\text{MgO}+\text{ZnO})\geq 0$ 莫耳%。在特定實施例中，該玻璃包括以下成分或主要由以下成分所組成：約7莫耳%至約26莫耳%的

Al_2O_3 ；0 莫耳% 至約 9 莫耳% 的 B_2O_3 ；約 11 莫耳% 至約 25 莫耳% 的 Na_2O ；0 莫耳% 至約 2.5 莫耳% 的 K_2O ；0 莫耳% 至約 8.5 莫耳% 的 MgO ；及 0 莫耳% 至約 1.5 莫耳% 的 CaO 。在 Matthew J. Dejneka 等人於 2012 年 6 月 26 日申請且發明名稱爲「具有高壓縮應力的可離子交換玻璃 (Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress)」之美國專利申請案第 13/533,298 號中描述有該玻璃，且該案主張於 2011 年 7 月 1 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/503,734 號的優先權。上述申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0084】 在其他實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃可進行離子交換且包括：至少約 50 莫耳% 的 SiO_2 ；至少約 10 莫耳% 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O ； Al_2O_3 ；及 B_2O_3 ，其中 $\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3$ 莫耳%。在某些實施例中，該玻璃包括：至少約 50 莫耳% 的 SiO_2 ；至少約 10 莫耳% 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O ； Al_2O_3 ，其中 Al_2O_3 (莫耳%) $< \text{R}_2\text{O}$ (莫耳%)；及 3 莫耳% 至 4.5 莫耳% 的 B_2O_3 ，其中 B_2O_3 (莫耳%) $-(\text{R}_2\text{O}$ (莫耳%) $- \text{Al}_2\text{O}_3$ (莫耳%)) ≥ 3 莫耳%。在某些實施例中，該玻璃包括以下成分或該玻璃主要由以下成分所組成：至少約 50 莫耳% 的 SiO_2 ；約 9 莫耳% 至約 22 莫耳% 的 Al_2O_3 ；約 3 莫耳% 至約 10 莫耳% 的 B_2O_3 ；約 9 莫耳% 至約 20 莫耳% 的 Na_2O ；0 莫耳% 至約 5 莫耳% 的 K_2O ；

至少約 0.1 莫耳 % 的 MgO 、 ZnO 或其組合物，其中 $0 \leq MgO \leq 6$ 且 $0 \leq ZnO \leq 6$ 莫耳 %；及，視情況需要， CaO 、 BaO 及 SrO 之其中至少一者，其中 $0 \text{ 莫耳 \%} \leq CaO + SrO + BaO \leq 2 \text{ 莫耳 \%}$ 。在某些實施例中，當該玻璃經離子交換後，該玻璃具有至少約 10 公斤力 (kgf) 的維氏裂紋引發臨界值 (Vickers crack initiation threshold)。在 Matthew J. Dejneka 等人於 2013 年 5 月 28 日申請且發明名稱爲「具有高抗損壞性的鋯石相容性可離子交換玻璃 (Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance)」之美國專利申請案第 14/197,658 號中描述有此等玻璃，且該案爲 Matthew J. Dejneka 等人於 2013 年 5 月 28 日所申請且發明名稱爲「具有高抗損壞性的鋯石相容性可離子交換玻璃」之美國專利申請案第 13/903,433 號的延續案且該兩案皆主張於 2012 年 5 月 31 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/653,489 號的優先權。此等申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0085】 在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括：至少約 50 莫耳 % 的 SiO_2 ；至少約 10 莫耳 % 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O ； Al_2O_3 ，其中 $-0.5 \text{ 莫耳 \%} \leq Al_2O_3 \text{ (莫耳 \%)} - R_2O \text{ (莫耳 \%)} \leq 2 \text{ 莫耳 \%}$ ；及 B_2O_3 ，其中 $B_2O_3 \text{ (莫耳 \%)} - (R_2O \text{ (莫耳 \%)} - Al_2O_3 \text{ (莫耳 \%)}) \geq 4.5 \text{ 莫耳 \%}$ 。在其他實施例中，該玻璃具有鋯石分解溫度 (zircon breakdown temperature，等於該玻璃之黏度高於約

40 千泊時的溫度) 且該玻璃包括：至少約 50 莫耳 % 的 SiO_2 ；至少約 10 莫耳 % 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O ； Al_2O_3 ；及 B_2O_3 ，其中 B_2O_3 (莫耳 %) - (R_2O (莫耳 %) - Al_2O_3 (莫耳 %)) ≥ 4.5 莫耳 %。在又一些其他實施例中，該玻璃經離子交換、具有至少約 30 kgf 的維氏裂紋引發臨界值且包括：至少約 50 莫耳 % 的 SiO_2 ；至少約 10 莫耳 % 的 R_2O ，其中 R_2O 包括 Na_2O ； Al_2O_3 ，其中 -0.5 莫耳 % $\leq \text{Al}_2\text{O}_3$ (莫耳 %) - R_2O (莫耳 %) ≤ 2 莫耳 %；及 B_2O_3 ，其中 B_2O_3 (莫耳 %) - (R_2O (莫耳 %) - Al_2O_3 (莫耳 %)) ≥ 4.5 莫耳 %。在 Matthew J. Dejneka 等人於 2013 年 5 月 28 日申請且發明名稱爲「具有高抗損壞性的可離子交換玻璃 (Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance)」之美國專利申請案第 13/903,398 號中描述有此等玻璃，且該案主張於 2012 年 5 月 31 日所申請之美國專利臨時申請案第 61/653,485 號的優先權。此等專利申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0086】 在某些實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括：至少約 4 莫耳 % 的 P_2O_5 ，其中 $(\text{M}_2\text{O}_3 \text{ (莫耳 \%)} / \text{R}_x\text{O} \text{ (莫耳 \%)}) < 1$ ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ，及其中 R_xO 爲存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物及二價陽離子氧化物的總和。在某些實施例中，該等單價陽離子氧化物及二價陽離子氧化物選自於以下群組中： Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、

SrO 、 BaO 及 ZnO 。在某些實施例中，該玻璃包括 0 莫耳 % 的 B_2O_3 。在某些實施例中，該玻璃經離子交換達到至少約 10 微米的層深度且包含至少約 4 莫耳 % 的 P_2O_5 ，其中 $0.6 < [\text{M}_2\text{O}_3 (\text{莫耳} \%)/\text{R}_x\text{O} (\text{莫耳} \%)] < 1.4$ 或 $1.3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O})/\text{M}_2\text{O}_3] \leq 2.3$ ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ， R_xO 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物及二價陽離子氧化物的總和，及 R_2O 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。在一實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包含至少約 4 莫耳 % 的 P_2O_5 及 0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 的 B_2O_3 ，其中 $1.3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O})/\text{M}_2\text{O}_3] \leq 2.3$ ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ，及 R_2O 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。在某些實施例中，該玻璃不含鋰且主要由以下成分所組成：約 40 莫耳 % 至約 70 莫耳 % 的 SiO_2 ；約 11 莫耳 % 至約 25 莫耳 % 的 Al_2O_3 ；約 4 莫耳 % 至約 15 莫耳 % 的 P_2O_5 ；約 13 莫耳 % 至約 25 莫耳 % 的 Na_2O ；約 13 莫耳 % 至約 30 莫耳 % 的 R_xO ，其中 R_xO 為存在於該玻璃中之該等鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物及過渡金屬一氧化物的總和；約 11 莫耳 % 至約 30 莫耳 % 的 M_2O_3 ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ；0 莫耳 % 至約 1 莫耳 % 的 K_2O ；0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 的 B_2O_3 ，及 3 莫耳 % 或更少的 TiO_2 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 HfO_2 、 CdO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、

As₂O₃、Sb₂O₃、Cl及Br之其中一者或更多者；該玻璃不含鋰；及 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O) / M_2O_3] \leq 2.3$ ，其中R₂O為存在於該玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。在Timothy M. Gross於2012年11月15日申請且發明名稱爲「具有高裂紋引發臨界值的可離子交換玻璃(Ion Exchangeable Glasses with High Crack Initiation Threshold)」的美國專利申請案第13/678,013號中及在Timothy M. Gross於2012年11月15日申請且發明名稱爲「具有高裂紋引發臨界值的可離子交換玻璃(Ion Exchangeable Glasses with High Crack Initiation Threshold)」的美國專利第8,756,262號中描述有該玻璃，該兩案皆主張於2011年11月16日所申請之美國專利臨時申請案第61/560,434號的優先權。上述專利及專利申請案的內容以引用方式全文併入本案。

【0087】 在其他實施例中，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括：約50莫耳%至約72莫耳%的SiO₂；約12莫耳%至約22莫耳%的Al₂O₃；高達約15莫耳%的B₂O₃；高達約1莫耳%的P₂O₅；約11莫耳%至約21莫耳%的Na₂O；高達約5莫耳%的K₂O；高達約4莫耳%的MgO；高達約5莫耳%的ZnO；及高達約2莫耳%的CaO。在某些實施例中，該玻璃包括：約55莫耳%至約62莫耳%的SiO₂；約16莫耳%至約20莫耳%的Al₂O₃；約4莫耳%至約10莫耳%的B₂O₃；約14莫耳%至約18莫耳%的Na₂O；約

0.2 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 的 K_2O ; 高達約 0.5 莫耳 % 的 MgO ; 高達約 0.5 莫耳 % 的 ZnO ; 及高達約 0.5 莫耳 % 的 CaO , 其中該玻璃實質不含 P_2O_5 。在某些實施例中 , $Na_2O + K_2O - Al_2O_3 \leq 2.0$ 莫耳 % , 在某些實施例中 , $Na_2O + K_2O - Al_2O_3 \leq 0.5$ 莫耳 % 。在某些實施例中 , $B_2O_3 - (Na_2O + K_2O - Al_2O_3) > 4$ 莫耳 % , 及在某些實施例中 , $B_2O_3 - (Na_2O + K_2O - Al_2O_3) > 1$ 莫耳 % 。在某些實施例中 , $24 \text{ 莫耳 \%} \leq RAlO_4 \leq 45 \text{ 莫耳 \%}$, 其中 R 為 Na 、 K 及 Ag 之其中至少一者。在 Matthew J. Dejneka 等人於 2013 年 11 月 26 日申請且發明名稱爲「具有高壓痕臨界值的可快速離子交換玻璃 (Fast Ion Exchangeable Glasses with High Indentation Threshold)」的美國專利臨時申請案第 61/909,049 號中描述有該玻璃,該案內容以引用方式全文併入本案。

【0088】 在某些實施例中,本文中所述玻璃實質上不含至少一種以下成分:砷、銻、鋇、鋇、鉍及上述元素之化合物。在其他實施例中,該等玻璃可包括高達約 0.5 莫耳 % 的 Li_2O 或高達約 5 莫耳 % 的 Li_2O , 或在某些實施例中,該等玻璃可包括高達約 10 莫耳 % 的 Li_2O 。在其他實施例中,該等玻璃不含 Li_2O 。

【0089】 在某些實施例中,當文中所述玻璃經過離子交換可抵抗因銳物撞擊或突然撞擊所引起的裂紋。因此,此等經離子交換的玻璃表現出至少約 10 kgf 至高達約 50 kgf 的維氏裂紋引發臨界值。在某些實施例中,此

等玻璃表現出至少 20 kgf 的維氏裂紋引發臨界值，及在某些實施例中，此等玻璃表現出至少約 30 kgf 的維氏裂紋引發臨界值。

【0090】 在某些實施例中，文中所述的玻璃可使用所屬技術領域中已知的製程（例如，流孔拉制法、融合拉制法、再拉制法（re-drawing）及諸如此類製程）向下拉引且具有至少 130 千泊的液態黏度。除了以上列出的該等組成之外，也可使用其他各種可進行離子交換的鹼鋁矽酸鹽玻璃組成。

【0091】 預期文中所述的強化玻璃適用於各種二維及三維形狀且可用於各種不同應用中，及在本發明中可預期具有各種不同厚度。在某些實施例中，該玻璃物件的厚度範圍約 0.1 毫米至最多約 1.5 毫米。在某些實施例中，該玻璃物件的厚度範圍約 0.1 毫米至最多約 1.0 毫米，及在某些實施例中，該玻璃物件的厚度範圍約 0.1 毫米至最多約 0.5 毫米。

【0092】 亦可藉由強化玻璃物件的中心張力 CT 來界定該強化玻璃物件。在一或更多個實施例中，文中所述強化玻璃物件的 $CT \leq 150 \text{ MPa}$ ，或 $CT \leq 125 \text{ MPa}$ ，或 $CT \leq 100 \text{ MPa}$ 。該強化玻璃的中心張力與該強化玻璃物件的易碎行為有關聯性。

【0093】 在另一態樣中提供一種製造具有至少一壓縮應力層之強化玻璃物件的方法，且該至少一壓縮應力層從該強化玻璃物件的表面開始延伸達到至少約 125 微米

的壓縮深度DOC。在某些實施例中，該方法包括單個離子交換步驟，在該離子交換步驟中，使鹼鋁矽酸鹽玻璃物件在溫度高於400°C的第一離子交換浴中浸泡足夠長的時間，使得經過該離子交換步驟之後，該壓縮應力層具有至少約100MPa的壓縮深度，在其他實施例中，該壓縮應力層具有至少約140MPa至高達約400MPa的壓縮深度。

【0094】 在離子交換浴中的實際浸泡時間可取決於諸多因子，例如離子交換浴的溫度及/或組成、玻璃中之陽離子的擴散率及諸如此類者。因此，可思量各種不同的離子交換時間長度是否適合。在離子交換浴中之鉀陽離子與玻璃中之鈉陽離子進行交換的例子中，該浴液通常包含硝酸鉀(KNO_3)。此時，在某些實施例中，進行該離子交換步驟的時間持續至少約5小時。進行離子交換步驟的離子交換時間越長與該第一離子交換浴中的鈉離子含量越高有關。在某些實施例中，該第一離子交換浴中可包含至少約30重量%的鈉化合物(例如，硝酸鈉 NaNO_3 或類似化合物)以使該第一離子交換浴中達到期望的鈉離子含量，或在某些實施例中，該第一離子交換浴中可包含至少約40重量%的鈉化合物(例如，硝酸鈉 NaNO_3 或類似化合物)以使該第一離子交換浴中達到期望的鈉離子含量。在某些實施例中，該鈉化合物在該第一離子交換浴中占約40重量%至約60重量%。在示例性實施例中，在約440°C或更高溫度下進行該第一離子交

換步驟，及在某些實施例中，在高達約 500°C 的溫度下進行該第一離子交換步驟。

【0095】 進行第一離子交換步驟之後，該強化玻璃物件可具有至少約 100MPa 的最大壓縮應力(CS)，及在其他實施例中，該強化玻璃物件可具有至少約 140MPa 的最大壓縮應力(CS)，及在某些實施例中，該強化玻璃物件可具有高達約 400MPa 的最大壓縮應力(CS)。第一離子交換步驟達成約 100 微米至約 200 微米的壓縮層深度/壓縮深度DOC，及在某些實施例中，經過第一離子交換步驟之後達到約 140 微米至約 200 微米的壓縮層深度/壓縮深度DOC。

【0096】 於某些實施例中，接在以上所述的離子交換步驟之後，可進行第二離子交換步驟，該第二離子交換步驟是將鹼鋁矽酸鹽玻璃物件浸泡在溫度至少 350°C 且高達約 450°C 的第二離子交換浴中持續足夠長的時間以製造出具有至少約 3 微米之深度 d_b 的驟變淺層區段(見第3圖)。在某些實施例中，第二離子交換浴的組成及/或溫度不同於第一離子交換浴的組成及/或溫度。第二離子交換步驟在該表面處建立至少約 400MPa 至約 1200MPa 的壓縮應力。

【0097】 第二離子交換步驟是相對快速的離子交換步驟，如第3圖所示般，該第二離子交換步驟在靠近玻璃的表面處形成壓縮應力「尖峰」。在一或更多個實施例中，第二離子交換步驟可進行多達約 30 分鐘，或在其他實施

例中，第二離子交換步驟可進行多達約15分鐘，或在某些實施例中，第二離子交換步驟可進行約10分鐘至約60分鐘。

【0098】 第二離子交換步驟所送入鹼鋁矽酸鹽玻璃物件中的離子與第一離子交換步驟所提供的離子不同。因此第二離子交換浴的組成與第一離子交換浴的組成不同。在某些實施例中，第二離子交換浴包括至少約95重量%的含鉀成分(例如， KNO_3)，該含鉀成分提供鉀離子給該鹼鋁矽酸鹽玻璃物件。在特定實施例中，第二離子交換浴可包括約98重量%至約99.5重量%的含鉀成分。雖然第二離子交換浴可以僅包括一種鉀鹽(或多種鉀鹽)，但在進一步實施例中，第二離子交換浴可包括高達約2重量%或約0.5重量%至約1.5重量%的含鈉成分，例如 NaNO_3 。在進一步實施例中，第二離子交換步驟的溫度可為 390°C 或更高。

【0099】 易碎行為具有以下至少一項特徵：強化玻璃物件(例如，玻璃板或玻璃片)碎成多個小片(例如， ≤ 1 毫米)；單位面積之玻璃物件形成的碎片數量；從玻璃物件中的一初始裂紋分枝出多個裂紋；至少一碎片從該碎片的原始位置強力噴出規定距離(例如，噴出約5公分或約2英吋)；及上述破裂行為(尺寸與密度)、裂紋行為及噴出行為中之任何行為的組合。本文中所使用的術語「易碎行為」及「易碎性」意指強化玻璃物件在沒有任何外部限制(例如，塗層、黏著劑層或諸如此類者)情況下的

該等強力或劇烈碎裂模式。雖然塗層、黏著劑層及諸如此類材料可與文中所述的強化玻璃物件併用，但在測量玻璃物件之易碎性或易碎行為時並不使用此等外部限制。

【0100】 第4a圖及第4b圖示出當使用具有尖銳碳化鎢(WC)尖端的劃線器對強化玻璃物件進行點撞擊(point impact)時，該強化玻璃物件所表現出的易碎行為及不易碎行為的實例。用來測量易碎行為的點撞擊試驗包括對玻璃物件表面施加作用力的設備，該作用力恰好足以釋出存在於強化玻璃物件中的內部儲存能量。也就是，該點撞擊力足以在該強化玻璃片的表面製造出至少一條新裂紋並使該裂紋延伸貫穿該壓縮應力CS區域(即，層深度)而延伸進入處在中心張力CT下的區域中。在強化玻璃片中製造出裂紋或使強化玻璃片中之裂紋活化所需的撞擊能量取決於該物件的壓縮應力CS及層深度DOL而定，從而取決於對該玻璃片進行強化時的所處條件而定(即，利用離子交換來強化玻璃時所使用的條件)。否則，使第13a圖及第13b圖中所示的每個離子交換玻璃板與尖銳鏢狀壓頭(例如，具有尖銳碳化鎢(WC)尖端的劃線器)接觸便足以使裂紋擴大而進入該玻璃板的內部區域中，該內部區域處於拉伸應力下。施加於玻璃板的力正好足以到達該內部區域的起點，使得該驅使裂紋擴大的能量是來自該內部區域的拉伸應力，而不是來自外表面上的突刺撞擊力。例如藉著將玻璃樣

本置於方格紙(g r i d)中央、撞擊該樣本並使用該方格紙測量各別碎片噴出的距離可測量噴出程度。

【0101】 參閱第4 a 圖，玻璃板 a 可歸類為易碎。具體而言，玻璃板 a 碎成多個飛噴而出的小碎片且呈現出由初始裂紋產生大程度的裂紋分枝情形而產生該等小碎片。約有50%的碎片其尺寸小於1毫米，且估計從該初始裂紋分枝出約8至10道裂紋。如第4 a 圖中所見，玻璃碎片亦噴到與原始玻璃板 a 相距約5公分遠處。表現出上述三項標準(即，多裂紋分枝、噴出及極破碎)中之任一項標準的玻璃物件可歸類為易碎。例如，若玻璃僅表現出過多裂紋分枝，但沒有表現出上述噴出或極破碎的情形，該玻璃仍視為易碎。

【0102】 玻璃板 b、玻璃板 c(見第4 b 圖)及玻璃板 d(見第4 a 圖)歸類為不易碎。在此等各個樣本中，該玻璃片碎成少數量的大碎片。例如，玻璃板 b(見第4 a 圖)碎成兩大片且沒有裂紋分枝；玻璃板 c(見第4 b 圖)碎成四片且具有從初始裂紋分枝出來的兩個裂紋；及玻璃板 d(見第4 a 圖)碎成四片且具有從初始裂紋分枝出來的兩個裂紋。基於沒有噴出的碎片(即，沒有碎片強力地噴到與碎片原始位置相距超過2英吋遠處)、沒有尺寸小於或等於1毫米的可見碎片且所觀察到的裂紋分枝的數量很少，因此樣本 b、樣本 c 及樣本 d 歸類為不易碎或實質上不易碎。

【0103】 根據上述內容，可建立易碎指數(表1)以用來定量當玻璃、玻璃陶瓷及/或陶瓷物件受到另一物品撞擊時所表現之易碎行為或不易碎行為的程度。該指數範圍從1到5，1代表不易碎性，5代表高易碎性，可用該等指數來描述易碎性或不碎性的不同程度。可使用該指數用諸多參數的形式來表達出易碎性：1)直徑(即最大尺寸)小於1毫米之碎片數量的百分比(表1中的「碎片尺寸」)；2)單位面積(在此實例中為平方公分 cm^2)之樣本所形成的碎片數量(表1中的「碎片密度」)；3)當受到撞擊時，從初始裂紋分枝出來的裂紋數量(表1中的「裂紋分枝」)；及4)當受到撞擊時，從原始位置噴出超過約5公分(或約2英吋)遠的碎片數量百分比(表1中的「噴出距離」)。

【0104】 表1、用來決定易碎度及易碎指數的標準

易碎度	易碎指數	碎片尺寸 (%≤1毫米)	碎片密度 (碎片/ cm^2)	裂紋分枝	噴出距離 (%≥5公分)
高	5	> 20	>7	> 9	>6
中	4	$10 < n \leq 20$	$5 < n \leq 7$	$7 < n \leq 9$	$4 < n \leq 6$
低	3	$5 < n \leq 10$	$3 < n \leq 5$	$5 < n \leq 7$	$2 < n \leq 4$
無	2	$0 < n \leq 5$	$1 < n \leq 3$	$2 < n \leq 5$	$0 < n \leq 2$
	1	0	$n \leq 1$	$n \leq 2$	0

【0105】 若玻璃物件符合至少一個與特定指數值有關的標準，便可為該玻璃物件指定易碎指數。或者，若玻璃物件符合兩個特定易碎程度之間的標準，可為該物件指定一易碎指數範圍(例如，易碎指數為2~3)。可依據表1中列出的個別標準來決定可為該玻璃物件指定最高

值的易碎指數。在許多情況中，可能無法確定各個標準的值，例如表1中列示的碎片密度或從原始位置噴出超過5公分遠之碎片的百分比。因此需要單獨考慮不同的標準、易碎行為及易碎指數的諸多替代測量法，而可為落在某一標準水平內的玻璃物件指定相應的易碎度及易碎指數。若根據表1中所列四項標準中之任一標準而訂出的易碎指數為3或大於3，該玻璃物件則歸類為易碎。

【0106】 將上述易碎指數套用於第13a圖及第13b圖中所示的該等樣本，玻璃板a破碎成多個飛射而出的小碎片並表現出從初始裂紋產生大程度的裂紋分枝情形而生成很多小玻璃片。約有50%的碎片其尺寸小於1毫米，且估計從初始裂紋分枝出約8至10道裂紋。依據表1中列出的標準，玻璃板a具有介於約4至5之間的易碎指數並歸類為具有中高度的易碎性。

【0107】 易碎指數小於3(低易碎性)的玻璃物件可被視為是不易破碎或實質上不易破碎。玻璃板b、玻璃板c及玻璃板d各自都不具有以下情形：直徑小於1毫米的碎片、從撞擊時所形成之初始裂紋分枝出多個裂紋及從原始位置噴出超過5公分遠的碎片。玻璃板b、玻璃板c及玻璃板d不易破碎且故而具有1的易碎指數(不易破碎)。

【0108】 如先前所討論般，第4a圖及第4b圖中示出觀察到玻璃板a(玻璃板a表現出易碎行為)與玻璃板b、玻璃板c及玻璃板d(玻璃板b、c、d表現出不易碎的行為)之行為間的差異可歸因於該等受試樣本之間中心張力

CT 方面有所差異。在設計各種玻璃產品時，例如可攜式或行動式電子裝置（例如，行動電話、娛樂裝置及諸如此類裝置）及信息（IT）終端裝置的顯示器（例如，筆記型電腦）時，發生此種易碎行為的可能性是其中一項考量。此外，可設計在玻璃物件中或提供給玻璃物件的壓縮層深度 DOL 及壓縮應力 CS 的最大值會受限於此易碎行為。

【0109】 因此，在某些實施例中，當受到足以打破本文中所述強化玻璃物件的點撞擊時，該強化玻璃物件表現出易碎指數小於 3。在其他實施例中，不易碎的強化玻璃物件可達到小於 2 或小於 1 的易碎指數。

【0110】 當文中所述的強化玻璃物件重複接受掉落試驗時，該強化玻璃物件表現出提高的破裂抗性（fracture resistance）。此等掉落試驗的目的是用來鑑定此等玻璃物件在作為手持式電子裝置（例如行動電話、智慧型手機及諸如此類裝置）之顯示窗或蓋板在正常使用下的性能。

【0111】 第 5a 圖中示出目前使用的典型球掉落試驗概念。該球掉落試驗組合 250 包括實心硬質基材 212（例如花崗岩平板或諸如此類基材）及具有預定質量和直徑的鋼球 230。玻璃樣本 220 固定於基材 212，在位於該基材 212 對面處的該玻璃樣本 220 之上表面上放置具有期望粒度型號的砂紙 214。砂紙 214 放在玻璃樣本 220 上以使砂紙 214 的粗糙表面 214a 接觸該玻璃樣本 220 的上表面 222。使鋼球 230 從預定高度 h 自由掉落在砂紙

214 上。玻璃樣本 220 的上表面 222 或壓縮面與砂紙 214 的粗糙表面 214a 接觸而在該上表面 / 壓縮面 222 的表面中產生裂縫。可逐漸提高該高度 h ，直到達到最大高度或該玻璃樣本破裂為止。

【0112】 以上所述的球掉落試驗 250 不代表玻璃掉落在粗糙表面上並接觸粗糙表面時的實際行為。反之，眾所皆知玻璃表面是受到拉伸而向外彎，而非如第 5a 圖中所示般地受到壓縮而向內彎。

【0113】 砂紙上反向球 (IBoS) 試驗是一種動態元件級試驗 (dynamic component level)，該動態元件級試驗是模擬行動電話或手持電子裝置中所使用之強化玻璃物件常發生受損加上彎曲而造成破裂的主要機制，如第 5c 圖中概要所示者。在該領域中，在該玻璃的頂表面上導入損傷 (第 5c 圖中的 a)。在該玻璃的頂表面上引發破裂，且損傷侵入該壓縮層 (第 5c 圖中的 b) 或該頂表面上的彎曲動作或中心張力 (第 5c 圖中的 c) 造成破裂擴大。該 IBoS 試驗設計成同時在該玻璃的表面引入損傷並在處於動態負荷 (dynamic load) 的情況下使玻璃彎曲。

【0114】 第 5b 圖中概要圖示 IBoS 試驗設備。設備 200 包括試驗臺 210 及球 230。球 230 為堅硬或實心的球，舉例而言，例如不鏽鋼球或諸如此類者。在一實施例中，球 230 是重量 4.2 公克且直徑為 10 毫米的不鏽鋼球。球 230 從預定高度 h 直接掉落在玻璃樣本 218 上。試

驗臺210包括實心基座212，該基座212包括硬質剛性材料，例如花崗岩或諸如此類材料。將表面上配置有研磨材料的薄片214放置在該實心基座212的上表面上，使得具有研磨材料的表面面朝上。在某些實施例中，薄片214是具有30號粒度表面的砂紙，及在其他實施例中，薄片214是具有180號粒度表面的砂紙。利用樣本固定器215把玻璃樣本218固定在薄片214上，使得玻璃樣本218與薄片214之間出現氣隙216。薄片214與玻璃樣本218之間的氣隙216可允許當玻璃樣本218受到球230撞擊而彎曲並撞在薄片214的研磨表面上。在一實施例中，玻璃樣本218的所有角落都被夾住，以維持彎曲作用僅控制在球撞擊點處進行並確保再現性。在某些實施例中，樣本固定器214及試驗臺210可調整以容納最多約2毫米的樣本厚度。氣隙216的範圍約50微米至約100微米。膠帶220可用來覆蓋該玻璃樣本的上表面，以當球230撞擊玻璃樣本218時，發生玻璃樣本218破裂的情況下可用來收集碎片。

【0115】各種不同材料可用來作為研磨表面。在一特定實施例中，該研磨表面為砂紙，例如碳化矽砂紙或氧化鋁砂紙、工程砂紙或所屬技術領域中具有通常技藝者已知任何具有可比擬之硬度及/或銳度的研磨材料。在某些實施例中，30號粒度(30 grit)的砂紙由於具有已知範圍的顆粒銳度、比混凝土或柏油具有更一致的表面形

貌及可製造出具有期望程度之樣本表面損傷的粒度和銳度。

【0116】 在一態樣中，第5d圖中示出使用上述設備200進行IBoS試驗的方法300。在步驟310中，玻璃樣本(見第5d圖中的元件218)放置在先前所述的試驗臺210中且固定在樣本固定器215內，使得該玻璃樣本218與具有研磨表面的薄片214之間形成氣隙216。方法300假設該具有研磨表面的薄片214已放置在試驗臺210中。然而在某些實施例中，該方法可包括將薄片214放置在試驗臺210中以使具有研磨材料的該表面面朝上。在某些實施例中(步驟310a)，於玻璃樣本218的上表面黏貼膠帶220之後，將玻璃樣本218固定在樣本固定器215中。

【0117】 在步驟320中，使已預先決定質量與尺寸的實心球230從預定高度h掉落在玻璃樣品218的上表面上，使得球230撞擊該上表面(或撞擊固定於該上表面上的膠帶220)的大約中心處(即撞擊在該中心的方圓1毫米以內、或方圓3毫米以內、或方圓5毫米以內、或方圓10毫米以內)。經步驟320中的撞擊後，測量該玻璃樣本218的受損程度(步驟330)。如先前於上文中所述般，此處，「破裂(fracture)」一詞意指當基板掉落或被物品撞擊，裂紋擴大到整個基板的厚度及/或整個表面。

【0118】 在試驗方法300中，在每次掉落後，可更換具有粗糙表面的玻璃片218以避免「老化(aging)」作

用的影響，在其他種類(例如，混凝土或柏油)掉落測試表面的重複使用中曾觀察到老化作用。

【0119】 在試驗方法300中通常使用各種不同的預定掉落高度 h 及高度增量。該試驗可例如在開始時使用最小掉落高度(例如，約10公分至20公分)。隨後可隨著逐次掉落而使該高度增加一既定的高度增量或不同的高度增量。一旦玻璃樣本218破裂或斷裂，終止該試驗300(步驟331)。或者，若該掉落高度 h 達到最大掉落高度(例如，約80公分)而玻璃卻未破裂，亦可終止該掉落試驗方法300，或可以最大高度重複進行步驟320直到玻璃發生破裂。

【0120】 在某些實施例中，每個玻璃樣本218僅在每個預定高度 h 處進行一次IBoS試驗方法300。然而在其他實施例中，每個樣本在每個高度處進行多次試驗。

【0121】 若玻璃樣本218發生破裂(第5d圖中的步驟331)，結束該IBoS試驗300(步驟340)。若觀察到球從預定掉落高度處落下沒有造成破裂(步驟332)，使該掉落高度提高預定增量，例如增量5公分、10公分或20公分(步驟334)，且重複進行步驟320及步驟330直到觀察到有樣本破裂(步驟331)或沒有樣本破裂但達到最大試驗高度(步驟336)。當進行到步驟331或步驟336任一步驟時，結束該試驗方法300。

【0122】 當上述該等強化玻璃進行上述砂紙上反向球試驗(IBoS)，該球從100公分的高度掉落在該玻璃表面

上時，上述強化玻璃的抗損毀性可用「存活率」來表示。例如，在IBoS掉落試驗中，當5個相同(或幾乎相同)的樣本(即，具有大致相同的組成且當經過強化後具有大致相同的CS及DOC或DOL)從指定高度掉落時，該5個樣本中有3個樣本未破裂而得以存活時，該強化玻璃物件可描述成具有60%的存活率。

【0123】 使用上述IBoS試驗法及設備測量強化玻璃物件從預定高度掉落時的抗損毀率(survivability rate)，對至少5個相同(或幾乎相同)的強化玻璃樣本(即，具有大致相同的組成及大致相同的CS及DOC或DOL)進行試驗，但也可使用更多數量(例如，10個、20個、30個等等)的樣本進行試驗以提高試驗結果的可信度。使每個樣品從預定高度(例如，80公分)掉落一次並目測檢查(即，用肉眼檢查)樣本的整個表面及/或整個厚度各處是否有破裂情形(裂紋生成並擴大)。若樣本掉落後沒有觀察到破裂情形，則判定該樣本「存活(survived)」。抗損毀率則定為在掉落試驗中未損毀之樣本在樣本群中所占的百分比。例如，當10個為一組的樣本從預定高度掉落，若該群組中有7個樣本未損毀時，該玻璃的抗損毀率將為70%。

【0124】 當文中所述強化玻璃物件進行磨損環對環(AROR)試驗時，該強化玻璃物件亦展現出改進的表面強度。材料的強度定義為發生破裂時的應力。磨損環對環試驗是一種用來測試平面玻璃樣本的表面強度測量方

法，且文中所述的磨損環對環試驗方法依據ASTM C1499-09標準(2013年，標題為「常溫下先進陶瓷之單調等向雙軸撓曲強度的標準試驗方法(Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature)」)。ASTM C1499-09標準的內容以引用方式全文併入本案。在一實施例中，進行環對環試驗之前，使用ASTM C158-02標準「藉由撓曲來測量玻璃強度之標準試驗方法(測量斷裂模數)」(2012年)之附件A2「研磨程序」中所述的方法及設備以90號粒度的碳化矽(SiC)粒子研磨該玻璃樣本。ASTM C158-02標準的內容且尤其是附件2的內容以引用方式全文併入本案。

【0125】進行環對環試驗之前，先使用ASTM C158-02標準第A2.1圖中所示的設備如ASTM C158-02標準附件2中所述般地磨損該玻璃樣本的表面，以標準化及/或控制該樣本的表面缺陷狀況。使用304kPa(44psi)的空氣壓力以15psi的負載用研磨材料對該樣本表面進行噴砂。待空氣氣流穩定後，在漏斗中加入5立方公分的研磨材料，並在加入研磨材料之後對該樣本進行噴砂5秒鐘。

【0126】就環對環試驗而言，可如第6圖中概要所示般，玻璃樣本具有至少一磨損表面412，將該玻璃樣本放置在兩個不同尺寸的同心環之間以測量等向雙軸撓曲

強度(即，當位在兩個同心環之間的材料受到彎折時，該材料所能承受的最大應力)。在磨損環對環結構400中，直徑為 D_2 的支撐環420支撐著磨損玻璃樣本410。利用加載單元(圖中未示出)藉由直徑為 D_1 的加載環430對該玻璃樣本的表面施加力 F 。

【0127】 加載環與支撐環的直徑比值 D_1/D_2 範圍可介於約0.2至約0.5間。在某些實施例中， D_1/D_2 為約0.5。加載環430及支撐環420應同心對齊以使準確度在支撐環直徑 D_2 的0.5%以內。用來進行試驗之荷重單元(load cell)的精確度需在選定範圍內任何負載的 $\pm 1\%$ 以內。於某些實施例中，在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的溫度及 $40 \pm 10\%$ 的相對濕度下進行試驗。

【0128】 對於固定器的設計，該加載環430之突出表面的半徑 r 為 $h/2 \leq r \leq 3h/2$ ，其中 h 為樣本410的厚度。加載環430及支撐環420一般是由硬度 $\text{HR}_c > 40$ 的硬化鋼所製成。ROR固定器可從市面上取得。

【0129】 ROR試驗的刻意破壞機制是用來觀察從加載環430內的表面430a開始破壞樣本410的情形。省略對發生在此區域(即，介於該加載環430與支撐環420之間的區域)以外處的損毀進行數據分析。然而，由於玻璃樣本410既薄且具有高強度，有時會觀察到超過 $1/2$ 該樣本厚度 h 的大型偏差。因此，觀察到有相當高的比例會從加載環430下方開始損毀的情況並不罕見。需要對該環下方及內側兩者的應力發展(利用應變計進行分析來收

集應力發展)及各樣本中的損毀起源有所認識才可精確計算出應力。因此A R O R試驗法著重在測量損毀處的峰值負載值以作為測得的響應。

【0130】 玻璃的強度取決於是否出現表面裂紋。然而，無法精確預測出現指定大小之裂紋的機率，因此玻璃的強度在本質上是一種統計結果。因此韋氏機率分佈通常用來作為所得數據的統計表現方式。

【0131】 儘管已舉出多個代表性實施例以供示範說明之用，但上述說明內容不應用來限制本發明或後附請求項的範圍。因此，在不偏離本發明或後附請求項之精神與範圍下，所屬技術領域中熟悉該項技藝者當可做出各種變化、調整及替換。

【符號說明】

【0132】

100 玻璃物件

110 表面

112 表面

120 壓縮區域

122 壓縮區域

130 中心區域

200 設備

210 試驗臺

212 基座/基材

214 薄片/砂紙

2 1 4 a 粗糙表面

2 1 5 樣本固定器

2 1 6 氣隙

2 1 8 玻璃樣本

2 2 0 膠帶

2 2 2 上表面

2 3 0 球

2 5 0 球掉落試驗 / 球掉落試驗組合

3 0 0 I B o S 試驗方法

3 1 0 、 3 1 0 a 、 3 2 0 步驟

3 3 0 、 3 3 1 、 3 3 2 步驟

3 3 4 、 3 3 6 、 3 4 0 步驟

4 0 0 磨損環對環結構

4 1 0 樣本

4 2 0 支撐環

4 3 0 加載環

4 3 0 a 表面

a 第一區段 / 部分

b 第一區段 / 部分

c 第二區段 / 部分

C S_s 壓縮應力

D O C 壓縮深度

d₁ 壓縮深度

d₂ 第二壓縮深度

- d_a 深度
- d_b 深度
- d_c 深度
- D₁ 加 載 環 直 徑
- D₂ 支 撐 環 直 徑
- F 力 / 作 用 力
- h 厚 度
- r 半 徑
- t 厚 度

【生物材料寄存】

【 0 1 3 3 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 3 4 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鹼鋁矽酸鹽玻璃，該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括至少約 4 莫耳 % 的 P_2O_5 及從 0 莫耳 % 至約 4 莫耳 % 的 B_2O_3 ，其中

$$1.3 < [(P_2O_5 + R_2O) / M_2O_3] \leq 2.3, \text{ 其中}$$

$M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ ，且 R_2O 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物的總和，其中：

a. 該鹼鋁矽酸鹽玻璃經離子交換，且該鹼鋁矽酸鹽玻璃具有厚度 t 及一壓縮區域，該壓縮區域在該鹼鋁矽酸鹽玻璃的一表面處具有範圍介在約 400 MPa 至約 1200 MPa 間的一壓縮應力 CS_s ，其中該壓縮區域從該表面延伸至一壓縮深度 DOC ，其中 $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ ，且該壓縮區域具有一壓縮應力輪廓；

b. 該壓縮應力輪廓包含：一第一線性部分 b ，從該表面延伸至該表面下方之一深度 d_b 並具有一斜率 m_b ，其中 $-40 \text{ MPa/微米} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa/微米}$ ；及一第二線性部分 c ，從深度 d_b 附近延伸至該壓縮深度 DOC 並具有一斜率 m_c ，其中 $-0.4 \text{ MPa/微米} \geq m_c \geq -3.0 \text{ MPa/微米}$ 。

【第2項】 如請求項 1 所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中該玻璃不含鋰。

【第3項】 如請求項1所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中該玻璃主要由以下成分所組成：約40莫耳%至約70莫耳%的 SiO_2 ；約11莫耳%至約25莫耳%的 Al_2O_3 ；約4莫耳%至約15莫耳%的 P_2O_5 ；約13莫耳%至約25莫耳%的 Na_2O ；約13至約30莫耳%的 R_xO ，其中 R_xO 為存在於該玻璃中之鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物及過渡金屬一氧化物的總和；約11莫耳%至約30莫耳%的 M_2O_3 ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ；0莫耳%至約1莫耳%的 K_2O ；0莫耳%至約4莫耳%的 B_2O_3 ，及3莫耳%或更少的以下一或多者： TiO_2 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 HfO_2 、 CdO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、Cl及Br；及

$$1.3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O}) / \text{M}_2\text{O}_3] \leq 2.3$$

，其中 R_2O 為存在於該玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。

【第4項】 如請求項1所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中該壓縮深度DOC在約95微米至約250微米的範圍間。

【第5項】 如請求項4所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中該壓縮深度DOC在約100微米至約190微米的範圍間。

【第6項】 如請求項1所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中

$$0.12 \cdot t \leq D O C \leq 0.22 \cdot t。$$

【第7項】 如請求項 1 所述之鹼鋁矽酸鹽玻璃，其中該厚度 t 在約 0.1 毫米至約 2.0 毫米的範圍間。

【第8項】 一種玻璃物件，該玻璃物件具有一厚度 t 及一壓縮區域，該壓縮區域在該玻璃物件的一表面處具有範圍介在約 400 MPa 至約 1200 MPa 間的一壓縮應力 $C S_s$ ，其中該壓縮區域從該表面延伸至一壓縮深度 $D O C$ ，其中 $0.1 \cdot t \leq D O C \leq 0.25 \cdot t$ ，且該壓縮區域具有一壓縮應力輪廓，該壓縮應力輪廓包括：

a. 一第一線性部分 b ，從該表面延伸至該表面下方之一深度 d_b 並具有一斜率 m_b ，其中 $-40 \text{ MPa} / \text{微米} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa} / \text{微米}$ ；及

b. 一第二線性部分 c 從深度 d_b 附近延伸至該壓縮深度 $D O C$ 並具有一斜率 m_c ，其中 $-0.4 \text{ MPa} / \text{微米} \geq m_c \geq -3.0 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。

【第9項】 如請求項 8 所述之玻璃物件，其中該壓縮深度 $D O C$ 在約 95 微米至約 250 微米的範圍間。

【第10項】 如請求項 9 所述之玻璃物件，其中該壓縮深度 $D O C$ 在約 100 微米至約 190 微米的範圍間。

【第11項】 如請求項 8 所述之玻璃物件，其中
$$0.12 \cdot t \leq D O C \leq 0.22 \cdot t。$$

【第12項】 如請求項 8 所述之玻璃物件，其中該厚度

t 在約 0.15 毫米至約 2.0 毫米的範圍間。

【第 13 項】 如請求項 8 所述之玻璃物件，其中該斜率 m_c 在約 -0.7 MPa/微米至約 -2.7 MPa/微米的範圍間。

【第 14 項】 如請求項 13 所述之玻璃物件，其中該斜率 m_c 在約 -1.5 MPa/微米至約 -2.7 MPa/微米的範圍間。

【第 15 項】 如請求項 8 所述之玻璃物件，其中該玻璃物件包括一鹼鋁矽酸鹽玻璃。

【第 16 項】 如請求項 14 所述之玻璃物件，其中該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括高達約 10 莫耳%的 Li_2O 。

【第 17 項】 如請求項 15 所述之玻璃物件，其中該鹼鋁矽酸鹽玻璃包括至少約 4 莫耳%的 P_2O_5 及從 0 莫耳%至約 4 莫耳%的 B_2O_3 ，其中

$$1.3 < [(P_2O_5 + R_2O) / M_2O_3] \leq 2.3, \text{ 其中}$$

$M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ ，且 R_2O 為存在於該鹼鋁矽酸鹽玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。

【第 18 項】 如請求項 15 所述之玻璃物件，其中該玻璃不含鋰。

【第 19 項】 如請求項 15 所述之玻璃物件，其中該玻璃物件主要由以下成分所組成：約 40 莫耳%至約 70 莫耳%的 SiO_2 ；約 11 莫耳%至約 25 莫耳%的

Al_2O_3 ；約 4 莫耳%至約 15 莫耳%的 P_2O_5 ；約 13 莫耳%至約 25 莫耳%的 Na_2O ；約 13 莫耳%至約 30 莫耳%的 R_xO ，其中 R_xO 為存在於該玻璃中之鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物及過渡金屬一氧化物的總和；約 11 莫耳%至約 30 莫耳%的 M_2O_3 ，其中 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ；0 莫耳%至約 1 莫耳%的 K_2O ；0 莫耳%至約 4 莫耳%的 B_2O_3 ，及 3 莫耳%或更少的以下一或多者： TiO_2 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 HfO_2 、 CdO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、Cl 及 Br；且 $1.3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O}) / \text{M}_2\text{O}_3] \leq 2.3$ ，其中 R_2O 為存在於該玻璃中之單價陽離子氧化物的總和。

【第 20 項】 一種製造一玻璃物件的方法，該玻璃物件具有一厚度 t 及一壓縮區域，該壓縮區域在該玻璃物件的一表面處具有範圍介在約 400 MPa 至約 1200 MPa 間的一壓縮應力 CS_s ，其中該壓縮區域從該表面延伸至一壓縮深度 DOC ，其中 $0.1 \cdot t \leq \text{DOC} \leq 0.25 \cdot t$ ，且該壓縮區域具有一壓縮應力輪廓，該方法包含以下步驟：

a. 使該玻璃物件與一第一離子交換浴進行離子交換，以產生該壓縮應力輪廓的一第二線性部分 c ；以

及

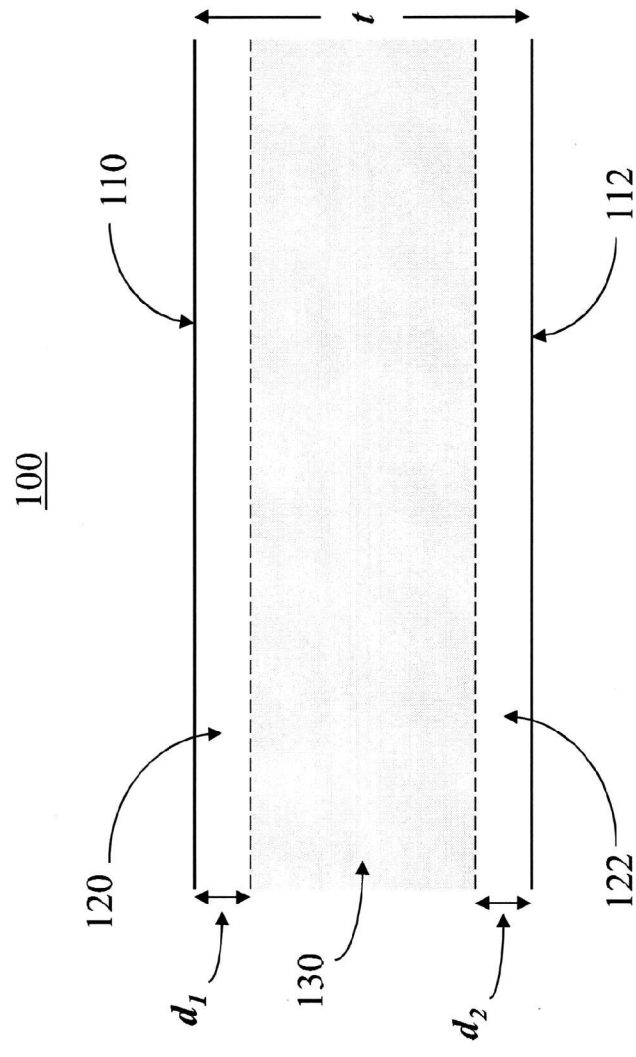
b. 使該玻璃物件與一第二離子交換浴進行離子交換，該第二離子交換浴具有與該第一離子交換浴不同之組成，以產生該壓縮應力輪廓的一第一線性部分 **b**；

其中該第一線性部分 **b** 從該表面延伸至該表面下方之一深度 **d_b** 並具有一斜率 **m_b**，其中 $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ ，且

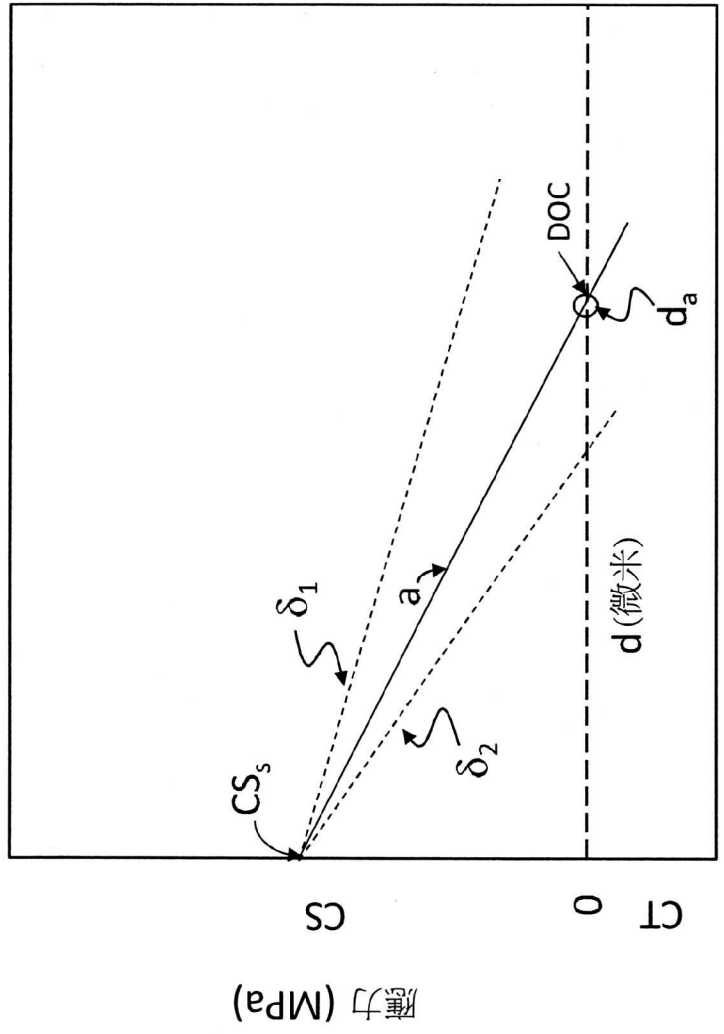
其中該第二線性部分 **c** 從深度 **d_b** 附近延伸至該壓縮深度 **DOC** 並具有一斜率 **m_c**，其中 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 。

圖式

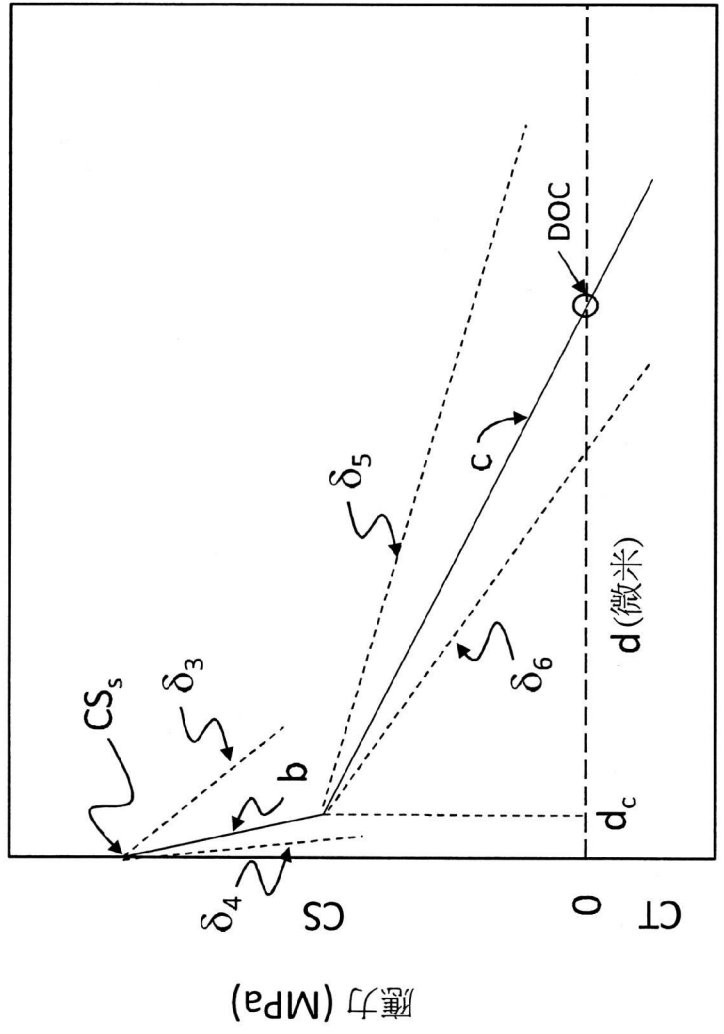
第1圖



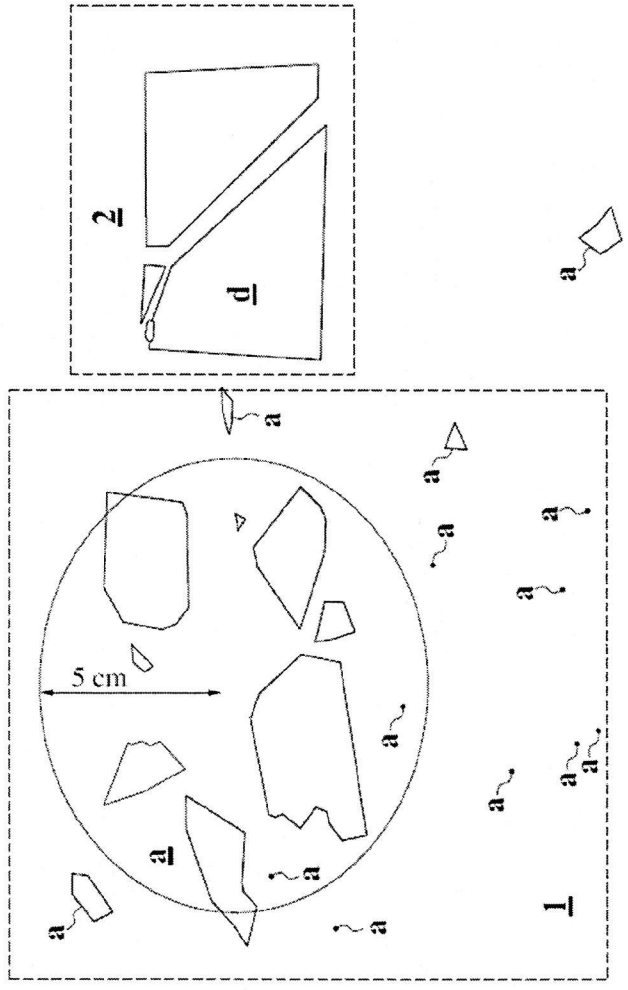
第2圖



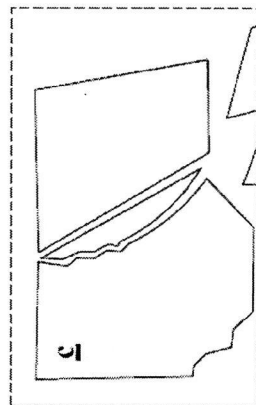
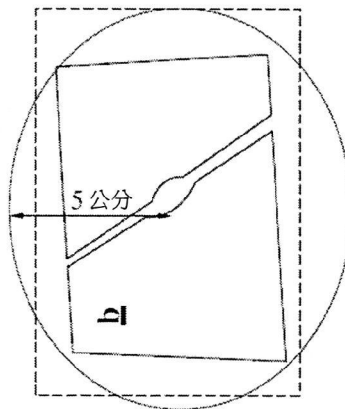
第3圖



第4a圖

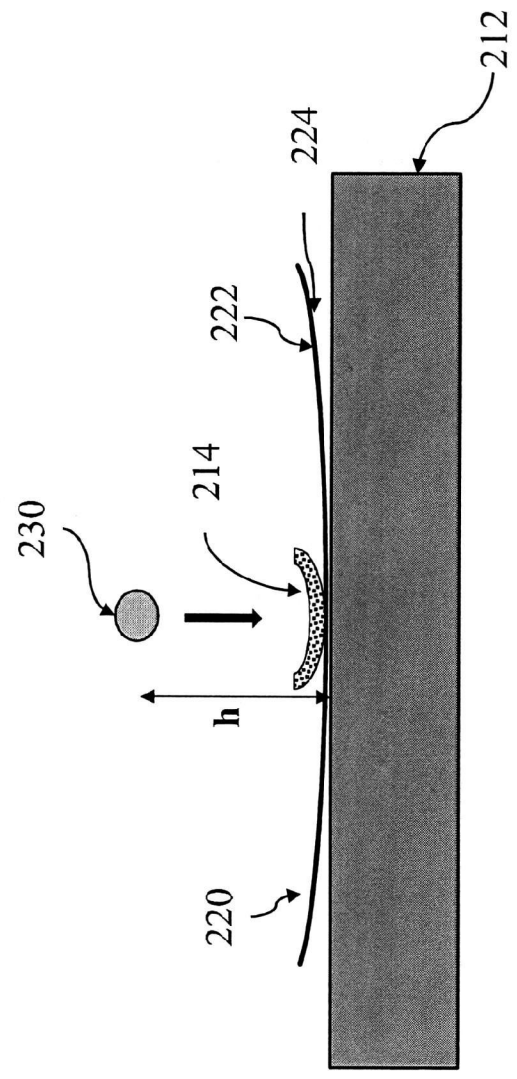


第4b圖

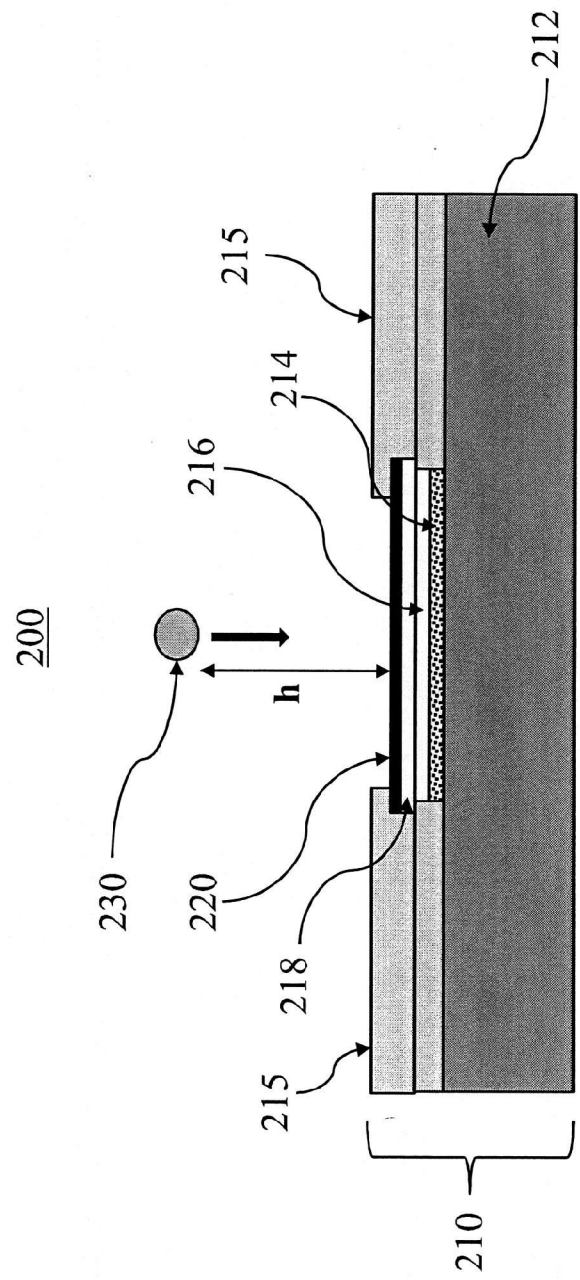


第5a圖
(先前技術)

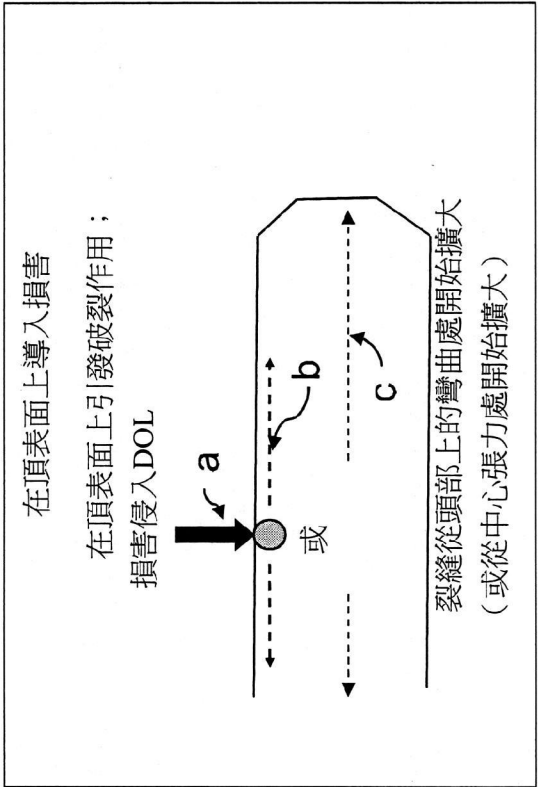
250



第5b圖

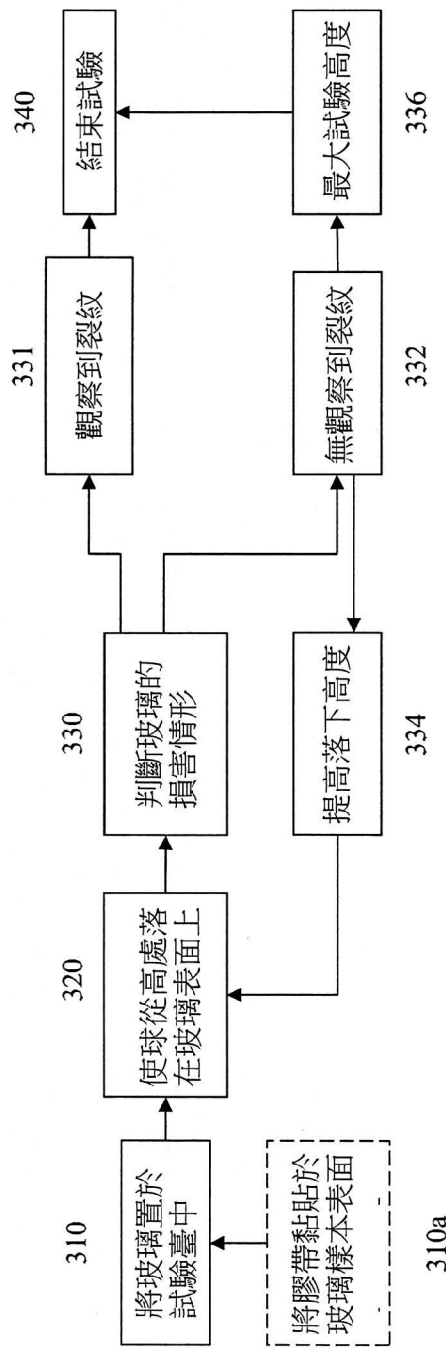


第5c圖



第5d圖

300



第6圖

