



공개특허 10-2024-0033110

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0033110
(43) 공개일자 2024년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
Y02P 40/57 (2020.08)
- (21) 출원번호 10-2024-7006490(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월30일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2020-7010122
원출원일자(국제) 2015년10월30일
심사청구일자 2020년04월07일
- (85) 번역문제출일자 2024년02월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/058322
- (87) 국제공개번호 WO 2016/070048
국제공개일자 2016년05월06일
- (30) 우선권주장
62/073,252 2014년10월31일 미국(US)
- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
- (72) 발명자
아민, 자이민
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 업퍼 데레반 아비뉴 234
에그보이이, 베네딕트 오소보멘
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 월로우 드라
이브 11
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

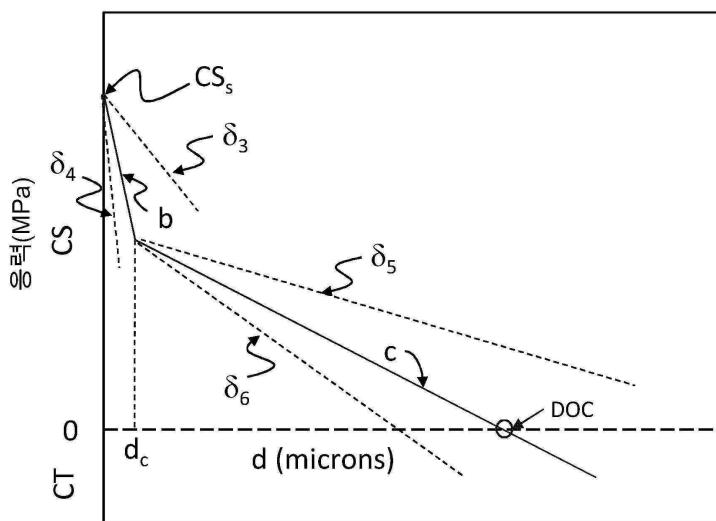
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 매우 깊은 압축의 깊이를 갖는 강화 유리

(57) 요 약

제품의 표면으로부터 유리 제품 내에서 적어도 약 125 μm 의 압축의 깊이 (DOC)로 연장되는 적어도 하나의 깊은 압축 층을 갖는 화학적으로 강화된 유리 제품. 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 압축의 깊이 (DOC)로 연장되는 단일 선형 세그먼트 또는 부분을 포함한다. 선택적으로, 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 상대적으로 얕은 깊이로 연장되는 부가적인 부분 및 얕은 깊이로부터 압축의 깊이로 연장되는 선형 부분을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

피산스키, 조나단 데이비드

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 몰크레스트 드라이브
2619

레이만, 케빈 베리

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드즈, 레싱تون 런 7

로우세브, 로스티스라브 벳체브

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 폭스 레인 웨
스트 6

스트린스, 브라이언 폴

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 애디슨 로드
834

명세서

청구범위

청구항 1

유리 제품을 강화하는 방법으로서,

상기 방법은,

유리 제품을 제1 용융염 욕조에서 제1 이온 교환하는 단계, 여기서 제1 용융염 욕조는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 또는 이들의 조합을 포함하고; 및

상기 유리 제품을 제2 용융염 욕조에서 제2 이온 교환하는 단계를 포함하며, 여기서 제2 용융염 욕조는 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 제2 용융염 욕조는 제1 용융염 욕조와 상이한 조성을 갖는, 유리 제품을 강화하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 2014년 10월 31일자에 출원된 미국 가 특허출원 제62/073,252호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002]

본 개시는 화학적으로 강화된 유리 제품에 관한 것이다. 좀 더 상세하게는, 본 개시는 깊은 압축 표면층을 갖는 화학적으로 강화된 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

강화 유리는 휴대폰, 스마트폰, 태블릿, 비디오 플레이어, 정보 단말 (IT) 장치, 랩탑 컴퓨터 및 이와 유사한 것과 같은 휴대용 또는 이동 전자 통신 및 오락 장치용 커버 플레이트 또는 창으로 전자 장치뿐만 아니라, 다른 적용에 널리 사용된다. 강화 유리가 점점 더 많이 활용되고 있음에 따라, 특히 단단하고/날카로운 표면과의 접촉으로 인해 유발되는 상대적으로 깊은 흠 및/또는 인장 응력에 적용되는 경우, 개선된 생존성 (survivability)을 갖는 강화 유리 물질을 개발하는 것은 더욱 중요해지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004]

제품의 표면으로부터 제품 내에 적어도 약 $125\mu\text{m}$ 의 깊이로 연장하는 적어도 하나의 깊은 압축 층을 갖는 화학적으로 강화된 유리 제품은 제공된다. 하나의 구체 예에서, 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 압축의 깊이 (DOC)로 연장하는 단일 선형 세그먼트 (single linear segment)를 포함한다. 선택적으로, 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 상대적으로 얇은 깊이까지 연장되는 부가적인 부분을 포함할 수 있고, 얇은 깊이로부터 압축의 깊이까지 연장되는 선형 부분을 포함할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0005]

따라서, 본 개시의 하나의 관점은, 두께 (t) 및 유리 제품의 표면에서 적어도 약 120MPa의 압축 응력 (CS_s) 하에 압축 영역을 갖는 유리 제품을 제공하는 데 있다. 상기 압축 영역은 표면으로부터 압축의 깊이 (DOC)까지 연장되며, 여기서 $0.1 \cdot t \leq \text{DOC} \leq 0.25 \cdot t$ 이며, 압축 응력 프로파일을 갖는다. 상기 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 깊이 (d_a)까지 연장되는 제1부분 (a) 및 및 기울기 (m_a)를 가지며, 여기서 깊이 (d_a)는 압축의 깊이와 동일하며, 기울기는 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 부분 (a)은 선형 또는 실질적으로 선형이다.

[0006]

본 개시의 또 다른 관점은 적어도 4 mol%의 P_2O_5 및 0 mol% 내지 약 4 mol%의 B_2O_3 를 포함하는 알칼리 알루미노

실리케이트 유리를 제공하는 데 있으며, 여기서 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ 이고, 여기서 $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이며, 및 R_2O 는 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 존재하는 1가 양이온 산화물의 합이다. 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 이온 교환되고, 두께 (t) 및 압축 영역을 갖는다. 상기 압축 영역은 유리의 표면에서 약 100MPa 내지 약 400MPa의 범위에서 압축 응력 (CS_s)를 가지며, 표면으로부터 압축의 깊이 (DOC)까지 연장되고, 여기서 DOC는 $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ 이다. 상기 압축 영역은 압축 응력 프로파일을 갖는다. 상기 압축 응력 프로파일은 표면으로부터 깊이 (d_a)까지 연장되는 부분 (a) 및 기울기 (m_a)를 가지며, 여기서 깊이 (d_a)는 압축의 깊이 (DOC)와 동일하며, $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 부분 (a)은 선형 또는 실질적으로 선형이다.

[0007] 본 개시의 또 다른 관점은 두께 (t) 및 압축 영역을 갖는 유리 제품을 제공하는 데 있다. 상기 압축 영역은 유리의 표면에서 약 400MPa 내지 1200MPa의 범위에서 압축 응력 (CS_s)을 가지며, 표면으로부터 압축의 깊이 (DOC)로 연장되고, 여기서 $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ 이다. 상기 압축 영역은 압축 응력 프로파일을 가지며, 상기 압축 응력 프로파일은: 표면으로부터 표면 아래 깊이 (d_b)까지 연장되고, 기울기 (m_b)를 갖는 제1부분 (b), 여기서 $-40 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -200 \text{ MPa}/\mu\text{m}$; 및 압축 영역은 약 깊이 (d_c)로부터 압축의 깊이 (DOC)까지 연장되고, 기울기 (m_c)를 갖는 제2의 실질적인 선형 부분 (c)을 포함하고, 여기서 $-0.4 \text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -3.0 \text{ MPa}/\mu\text{m}$ 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 화학적으로 강화된 유리 제품의 개략적인 단면도이다;

도 2는 단일 단계 이온교환 공정에 의해 얻어진 압축 응력 프로파일의 개략도이다;

도 3은 2-단계 이온교환 공정에 의해 얻어진 압축 응력 프로파일의 개략도이다;

도 4a는 1) 파쇄시 취약성 거동을 나타내고; 및 2) 파쇄시 비-취약성 거동을 나타내는 강화된 유리 제품을 나타내는 사진의 도해적 표현이다;

도 4b는 파쇄시 비-취약성 거동을 나타내는 강화 유리 시트를 나타내는 사진의 도해적 표현이다;

도 5a는 본 개시에 기재된 샌드페이퍼에 대한 인버티드 볼 (inverted ball on sandpaper: IBoS) 시험을 수행하는데 사용되는 장치의 구체 예의 개략적인 단면도이다;

도 5b는 이동 또는 휴대용 전자 장치에 사용된 강화 유리 제품에서 통상적으로 발생하는 손상 도입에 더하여 굽힘으로 인한 파손에 대한 지배적 메커니즘의 개략적인 단면도이다;

도 5c는 이동 또는 휴대용 전자 장치에 사용된 강화 유리 제품에서 통상적으로 발생하는 손상 도입에 더하여 굽힘으로 인한 파손에 대한 지배적 메커니즘의 개략적인 단면도이다;

도 5d는 여기에 기재된 장치에서 IBoS 테스트를 수행하는 방법에 대한 흐름도이다; 및

도 6은 링 온 링 장치의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 하기 상세한 설명에서, 동일한 참조 문자는 도면에 도시된 몇 가지 도들 내내 같거나 또는 상응하는 부품을 가리킨다. 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 수로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 별도의 언급이 없는 한, 인용된 경우, 값의 범위는, 상기 범위의 상한 및 하한뿐만 아니라 이들 사이의 어떤 준-범위 모두를 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. 또한, 본 명세서 및 도면들에 개시된 다양한 특색들은 어느 하나 및 모든 조

합으로 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0011] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "유리 제품" 및 "유리 제품들"은 유리로 전체적으로 또는 부분적으로 만들어진 어떤 물건을 포함하는 깊은 의미로 사용된다. 별도의 언급이 없다면, 모든 조성물은 몰 퍼센트 (mol%)로 표시되고, 모든 이온 교환 육조 조성물은 중량% (wt%)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 주목된다. 이들 용어는 또한 문제의 주제의 기본적인 기능의 변화를 결과하지 않고 정량적인 표현이 명시된 기준으로부터 변할 수 있는 정도를 나타내는 것으로 여기에서 활용된다. 따라서, "MgO가 실질적으로 없는" 유리는 MgO가 유리에 능동적으로 첨가되지 않았거나 또는 배치되지는 (batched) 않았지만, 오염물로서 매우 소량으로 존재할 수 있는 유리이다; 예를 들어, $\geq 0.1 \text{ mol\%}$.

[0013] 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 스케일이 반드시 필요한 것은 아니며, 도면들의 어떤 특색 및 어떤 도들은 명료성 및 간결성을 도모하기 위해 스케일을 조정하여 연장되거나 또는 개략적으로 도시될 수 있다.

[0014] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "층의 깊이" 및 "DOL"은, FSM-6000과 같은 상업적으로 이용 가능한 장비를 사용하여 표면 응력의 측정 (FSM)에 의해 결정된 바와 같은 압축 층의 깊이를 의미한다.

[0015] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "압축의 깊이" 및 "DOC"는, 유리 내에 응력이 압축을 인장 응력으로 변화시키는 깊이를 나타낸다. DOC에서, 응력은 양의 (압축) 응력으로부터 음의 (인장) 응력으로 교차하고, 따라서 0의 값을 갖는다.

[0016] 여기에 기재된 바와 같은, 압축 응력 (CS) 및 중심 장력 (CT)은, 특별한 언급이 없는 한, megaPascals (MPa)로 표시되고, 층의 깊이 (DOL) 및 압축의 깊이 (DOC)는 microns (μm)으로 표시되며, 여기서 $1\mu\text{m} = 0.001 \text{ mm}$ 이고, 두께 (t)는 millimeters로 표시되고, 여기서 $1 \text{ mm} = 1000\mu\text{m}$ 이다.

[0017] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "파단"은, 별도로 명시하지 않는 한, 기판을 떨어뜨리거나 또는 사물과 충돌된 경우 기판의 전체 두께 및/또는 전체 표면을 가로질러 균열이 전파되는 것을 의미한다.

[0018] 기술분야에서 통상적으로 사용된 관례에 따르면, 압축은 음의 (< 0) 응력으로 표시되고, 인장은 양의 (> 0) 응력으로 표시된다. 그러나, 본 상세한 설명 도처에서, 압축 응력 (CS)은, 양의 또는 절대값 - 즉, 여기에서 인용된 바와 같이, $CS = |CS|$ 로 표시되고, 중심 장력 또는 인장 응력은, 특별한 언급이 없는 한, 여기에 기재된 압축 응력 프로파일을 더 좋게 가시화하기 위해 음의 값으로 표시된다.

[0019] 여기에 사용된 바와 같은, "기울기 (m)"는 직선에 매우 근접한 응력 프로파일의 부분 또는 세그먼트의 기울기를 나타낸다. 주된 기울기 (predominant slope)는 직선 세그먼트와 매우 비슷한 영역에 대한 평균 기울기로 정의된다. 이들은 응력 프로파일의 2차 도함수 (second derivative)의 절대값이 1차 도함수의 절대값의 비보다 작고, 하기 수학식 4에 명시된 바와 같이, 영역의 깊이의 대략 절반인 영역이다. 예를 들어, 강화된 유리 제품의 표면 근처의 응력 프로파일의 가파르고 얇은 세그먼트에 대하여, 본질적으로 직선 세그먼트는, 2차 도함수의 절대값이, 응력의 절대값이 2배 만큼 변화하는 깊이로 나눈 응력 프로파일의 응력 프로파일의 국소 기울기의 절대값보다 작은 각 지점에 대한 부분이다. 유사하게, 유리 내에서 더 깊은 프로파일의 세그먼트에 대해, 세그먼트의 직선 부분은, 응력 프로파일의 국소적인 2차 도함수가 DOC의 절반으로 나눈 응력 프로파일의 국소 기울기의 절대값보다 작은 절대값을 갖는 영역이다.

[0020] 통상적인 응력 프로파일에 대해, 2차 도함수에 대한 이 제한은 기울기가 깊이에 따라 상대적으로 느리게 변하는 것을 보장하며, 따라서 합리적으로 잘 정의되고, 낙하 성능에 유리한 것으로 고려된 응력 프로파일에 중요한 기울기 영역을 정의하는데 사용될 수 있다.

[0021] 프로파일로서 응력을 깊이 (x)의 함수에 놓아 하기 수학식 1로 제공되고,

[수학식 1]

$$\sigma = \sigma(x),$$

및 깊이에 대한 응력 프로파일의 1차 도함수를 하기 수학식 2로 놓으면,

[수학식 2]

[0026] $\sigma' = \frac{d\sigma}{dx},$

[0027] 및 2차 도함수는 하기 수학식 3으로 놓는다:

[0028] [수학식 3]

[0029] $\sigma'' = \frac{d^2\sigma}{dx^2}.$

[0030] 얇은 세그먼트가 깊이 (d_s)로 대략 연장하면, 주된 기울기를 정의할 목적을 위해, 프로파일의 직선 부분은 하기 수학식 4인 영역이다:

[0031] [수학식 4]

[0032] $|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_s} \right|.$

[0033] 깊은 세그먼트가 더 깊은 깊이 (DOC) 또는 더 깊은 깊이 (d_d), 또는 전통적 용어로 깊이 (DOL)로 대략 연장하는 경우, 프로파일의 직선 부분은 하기 수학식 5인 영역이다:

[0034] [수학식 5]

[0035] $|\sigma''(x)| < \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{d_d} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOC} \right| \approx \left| 2 \frac{\sigma'(x)}{DOL} \right|.$

[0036] 마지막의 수학식은 또한 화학 강화를 위해 유리에서 대체되는 이온 이외의 단일 알칼리 이온만을 함유하는 염에서 단일 이온교환에 의해 얻어진 1-세그먼트 응력 프로파일에 대해 유효하다.

[0037] 바람직하게는, 직선 세그먼트는 하기 수학식 6인 영역으로 선택되고,

[0038] [수학식 6]

[0039] $|\sigma''(x)| < \left| \frac{\sigma'(x)}{d} \right|,$

[0040] 여기서 d 는 얕거나 또는 깊은, 영역에 대하여 관련된 깊이를 의미한다.

$$\frac{d\sigma}{dx}$$

[0041] 여기에 기재된 압축 응력 프로파일의 선형 세그먼트의 기울기 (m)는 기울기 $\frac{d\sigma}{dx}$ 의 절대값으로 제공되고 - 즉,

여기에서 인용된, m 은 $\left| \frac{d\sigma}{dx} \right|$ 과 동일하다. 좀 더 구체적으로, 기울기 (m)는 압축 응력이 일반적으로 증가하는 깊이의 함수에 따라 감소하는 프로파일의 기울기의 절대값을 나타낸다.

[0042] 미리 정해진 압축 응력 프로파일을 얻기 위해 이온교환에 의해 화학적으로 강화되고, 따라서 미리 정해진 높이로부터 경질의 연마 표면상에 낙하된 경우, 생존성을 달성하는 유리 제품은 여기에 기재된다.

[0043] 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 화학적 강화의 품질 조절을 가능하게 하기 위해 수년 동안 사용되어온 응력 프로파일의 파라미터이다. 압축 응력 (CS)은, 특히 유리가 실질적으로 깊은 기계적 흠이 없는 경우, 유리 제품의 파손을 유발하는데 필요한 응력의 양과 밀접한 연관성이 있는 중요한 파라미터인, 표면 압축의 추정치를 제공한다. 층의 깊이 (DOL)는 더 큰 (강화) 양이온 (예를 들어, Na^+ 에 대한 K^+ 교환 동안 K^+)의 침투 깊이의 대략적인 척도로 사용되었으며, 더 큰 DOL은, 압축 층의 깊이와 밀접한 연관성이 있고, 더 깊은 흠을 잡아줌으로써 유리를 보호하며, 및 상대적으로 낮은 외부적으로 적용된 응력의 조건하에서 흠이 파손을 유발하는 것을 방지한다.

[0044] 유리 제품의 경미한 정도의 굽힘조차도, 굽힘 모멘트 (bending moment)는, 표면으로부터 깊이로 일반적으로 선형인 응력 분포를 유도하여, 굽힘의 외측에 최대 인장 응력, 굽힘의 내측에 최대 압축 응력, 및 보통 내부에 있는 소위 중립 표면에서 0의 응력을 갖는다. 텁퍼링된 유리 부품의 경우, 이 굽힘-유도된 일정-기울기 응력 분포는 텁퍼링 응력 프로파일에 부가되어 외부 (굽힘) 응력의 존재하에서 순 응력 프로파일 (net stress profile)을

결과한다.

[0045] 굽힘-유도 응력의 존재하에서 순 프로파일은 일반적으로 굽힘 없는 응력 프로파일과 다른 압축의 깊이 (DOC)를 갖는다. 특히, 굽힘의 외측에서, 압축의 깊이 (DOC)는 굽힘의 존재하에서 감소된다. 템퍼링 응력 프로파일이 DOC 근처 및 더 작은 깊이에서 상대적으로 작은 응력 기울기를 갖는다면, DOC는 굽힘의 존재하에서 매우 상당히 떨어질 수 있다. 순 응력 프로파일에서, 적당한 깊이의 흄의 텁은 장력에 노출될 수 있지만, 동일한 흄의 텁들은 통상적으로 굽힘이 없는 템퍼링 프로파일의 압축 영역에서 억제된다. 이러한 적당한 깊이의 흄은 따라서 굽힘 동안 커지고 과단으로 이어질 수 있다.

[0046] 굽힘 응력은 또한 낙하 시험 중에도 중요하다. 국소적인 시간-가변성 응력 (time-varying stresses)의 영역은 기계적 진동 및 유리 제품을 통한 파동 전파 중에 발생한다. 낙하 높이가 증가함에 따라, 유리 제품은 바닥 표면과의 접촉 동안뿐만 아니라 접촉 후 발생하는 진동 동안 더 높은 시간-가변성 응력을 경험한다. 따라서, 약간의 과단 파손은, 통상적으로 이런 시간-가변성 응력 없이 템퍼링의 존재하에서 무해한, 상대적으로 얇은 흄의 텁에서 발생하는 과도한 접촉-후 인장 응력으로 인해 발생할 수 있다.

[0047] 본 개시는 낙하 시험 및 굽힘 시험 동안 유리 제품의 성능 사이에 우수한 교환 (trade-off)을 제공하는 기울기의 범위를 기술한다. 바람직한 범위는, 몇몇 경우에서, 생산 동안 품질 조절의 목적을 위하여 프로파일들과 연관된 스펙트럼의 수집과 해석을 위한 (예를 들어, FSM-6000 응력 미터와 같은) 응력 측정 장비의 용량 및 한도에 의해 부분적으로 한정되거나 제한될 수 있다. 층의 깊이 (DOL) 뿐만 아니라 (응력 프로파일과 연관된 지수 프로파일의 기울기를 통한) 응력 프로파일의 기울기는, 커플링 스펙트럼 (coupling spectra)에서 특정 라인을 분석하는 능력, 따라서 제품 품질을 효과적으로 제어하는 능력에 영향을 미친다.

[0048] 이온 교환은 화학적으로 강화된 유리에 일반적으로 사용된다. 하나의 특정 실시 예에서, 이러한 양이온의 공급원 (예를 들어, 용융염, 또는 "이온교환" 용조) 내에 알칼리 양이온은, 유리의 표면 근처에서 압축 응력 (CS) 하에 있는 층을 달성하기 위해 유리 내에 더 작은 알칼리 양이온과 교환된다. 예를 들어, 양이온 공급원 유래의 칼륨 이온은 유리 내에 나트륨 이온과 종종 교환된다. 압축 층은 표면으로부터 유리 내에 깊이로 연장한다.

[0049] 평면의 이온 교환된 유리 제품의 개략적인 단면도는 도 1에 나타낸다. 유리 제품 (100)은 두께 (t), 제1표면 (110), 및 제2표면 (112)을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리 제품 (100)은 적어도 0.15 mm 및 약 2.0 mm까지 (즉, 이하), 또는 약 1.0 mm까지, 약 0.7 mm까지, 약 0.5 mm까지의 두께 (t)를 갖는다. 도 1에 나타낸 구체 예에서 유리 제품 (100)을 편평한 평면 시트 또는 평판으로 묘사하지만, 유리 제품 (100)은 3차원 모양 또는 다른 비-평면 형상과 같은 다른 형상을 가질 수 있다. 유리 제품 (100)은 제1표면 (110)으로부터 유리 제품 (100)의 벌크 내로 압축의 깊이 (DOC) d_1 까지 연장되는 제1 압축 영역 (120)을 갖는다. 도 1에 나타낸 구체 예에서, 유리 제품 (100)은 또한 제2표면 (112)으로부터 제2 압축의 깊이 (DOC) d_2 까지 연장되는 제2 압축 영역 (122)을 갖는다. 유리 제품 (100)은 또한 d_1 으로부터 d_2 까지 연장되는 중심 영역 (130)을 갖는다. 중심 영역 (130)은, 중심 장력 또는 중심 장력 (CT)로 언급되는, 중심 영역 (130)의 중심에서 최댓값을 갖는, 인장 응력하에 있다. 영역 (130)의 인장 응력은 영역들 (120 및 122)의 압축 응력 (CS)과 균형을 이루거나 또는 상쇄시킨다. 제1 및 제2 압축 영역 (120, 122)의 깊이 (d_1 , d_2)는 유리 제품 (100)의 제1 및 제2표면 (110, 112)에 가해진 예리한 충격에 의해 도입된 흄의 전파로부터 유리 제품 (100)을 보호하면서, 압축 응력 (CS)은 제1 및 제2 압축 영역 (120, 122)의 깊이 (d_1 , d_2)를 통한 흄의 성장 및 전파의 가능성을 최소화한다.

[0050] 여기에 기재된 강화 유리 제품은 적어도 약 150 megaPascals (MPa)의 최대 압축 응력 (CS_s)을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 최대 압축 응력 (CS_s)은 적어도 약 100 MPa이며, 다른 구체 예에서, 적어도 140 MPa, 및 몇몇 구체 예에서, 약 400 MPa까지이다. 몇몇 구체 예에서, 최대 압축 응력 (CS_s)은 표면 (도 1의 110, 112)에 위치된다. 그러나, 다른 구체 예에서, 최대 압축 응력 (CS_s)은 유리 제품의 표면 아래에 약간의 깊이에서 압축 영역 (120, 122) 내에 위치할 수 있다. 각 압축 영역 (120, 122)은 유리 제품의 표면으로부터 적어도 약 95 microns (μm) 내지 약 250 μm 의 압축의 깊이 (DOC) (d_1 , d_2)까지 연장된다. 몇몇 구체 예에서, DOC는 약 100 μm 내지 190 μm 의 범위, 다른 실시 예에서, 약 140 μm 내지 190 μm 의 범위이다. 압축의 깊이 (DOC) (d_1 , d_2)는 또한 유리 제품 (100)의 두께 (t)의 면에서 표시될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, $0.1 \cdot t \leq DOC \leq 0.25 \cdot t$ 이고, 다른 구체 예에서, $0.12 \cdot t \leq DOC \leq 0.22 \cdot t$ 이다.

[0051] 압축 응력은 강화 유리 제품의 표면 아래의 깊이의 함수에 따라 변화하여, 압축 영역에서 압축 응력 프로파일을

생성한다. 몇몇 구체 예에서, 압축 응력 프로파일은, 도 2에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 압축 영역 내에 표면 아래의 깊이에 대해 실질적으로 선형이다. 도 2에서, 압축 응력은 표면 아래의 깊이에 대해 실질적으로 선형으로 거동하여, CS_s에서 수직 y (CS) 축을 구분하는, MPa/ μm 로 표시된, 기울기 (m_a)를 갖는 직선 (a)을 결과한다. CS 프로파일 (a)은 압축의 깊이 (DOC)에서 x 축을 구분한다. 이 지점에서, 총 응력 (장력 + 압축)은 0이다. DOC 하에서, 유리 제품은 장력 (CT)하에 있고, 중심 값 (CT)에 도달한다. 하나의 비-제한적인 실시 예에서, 장력이 0으로부터 CT와 동일한 최대 (절대값) 장력까지 변화하는 서브-영역, 및 장력이 실질적으로 일정하고 CT와 동일한 영역이 존재할 수 있다.

[0052] 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 유리 제품의 압축 응력 프로파일 (a)의 실질적으로 선형인 부분은 명시된 범위 내에 있는 기울기 (m_a)를 갖는다. 도 2에서, 예를 들어, 선 (a)의 기울기 (m_a)는 상부 경계 (d_2)와 하부 경계 (d_1) 사이; 즉, $\delta_2 \leq m_a \leq \delta_1$ 에 놓인다. 몇몇 구체 예에서, 기울기 (m_a)는 약 -0.4MPa/ μm 내지 약 -3.0MPa/ μm 의 범위이다. 몇몇 구체 예에서, $-0.7\text{MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.7\text{MPa}/\mu\text{m}$, 다른 구체 예에서, $-1.0\text{MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.0\text{MPa}/\mu\text{m}$, 및 다른 구체 예에서, $-1.5\text{MPa}/\mu\text{m} \geq m_a \geq -2.7\text{MPa}/\mu\text{m}$ 이다. 기울기 (m_a)가 이러한 값을 갖고, 압축의 깊이 (DOC)가 적어도 약 95 μm 인 경우, 어떤 장치 디자인의 필드 파손 (field failures)에서 널리 퍼질 수 있는 파손 모드의 적어도 하나의 타입 (예를 들어, 매우 깊은 천공)에 대한 강화 유리의 내성을 특별한 이점이 있다.

[0053] 다른 구체 예에서, 압축 응력 프로파일은, 도 3에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 하나 이상의 실질적인 선형 함수의 조합이다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 압축 응력 프로파일은 제1 세그먼트 또는 부분 (b) 및 제2 세그먼트 또는 부분 (c)를 갖는다. 제1부분 (b)은 유리 제품의 강화된 표면으로부터 깊이 (d_b)까지 실질적으로 선형 거동을 나타낸다. 제1부분 (b)은 기울기 (m_b) 및 y 절편 (CS_s)을 갖는다. 압축 응력 프로파일의 제2부분 (c)은 대략 깊이 (d_b)로부터 압축의 깊이 (DOC)까지 연장되며, 기울기 (m_c)를 갖는다. 깊이 (d_b)에서 압축 응력 CS(d_b)는 하기 수학식 7에 의해 제공된다:

[수학식 7]

$$\text{CS}(d_b) \doteq \text{CS}_s - d_b(m_b)$$

[0056] 몇몇 구체 예에서, 깊이 (d_b)는 약 3 μm 내지 약 8 μm 범위; 즉, $3\text{ }\mu\text{m} \leq d_b \leq 8\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 다른 구체 예에서, 3 $\mu\text{m} \leq d_b \leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 또 다른 구체 예에서, $3\text{ }\mu\text{m} \leq d_b \leq 15\text{ }\mu\text{m}$ 이다.

[0057] 기술분야의 당업자는 본 개시가 2개의 개별 부분들만으로 이루어진 압축 응력 프로파일로 제한되지 않음을 인식할 것이다. 대신에, 압축 응력 프로파일은 부가적인 세그먼트를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 압축 응력 프로파일의 다른 선형 부분들 또는 세그먼트들은 프로파일의 기울기가 제1 기울기로부터 제2 기울기로 (예를 들어, m_b 로부터 m_c 로) 전이하는 전이 영역 (transitional region) (도시되지 않음)에 의해 연결될 수 있다.

[0058] 도 3에서 나타낸 바와 같이, 압축 응력 프로파일의 부분 (b)의 기울기는 부분 (c)의 기울기보다 훨씬 더 가파르다; 즉, $|m_b| > |m_c|$. 이는 유리 제품의 표면에서 "스파이크 (spike)"를 갖는 압축 응력 프로파일이 충격을 통해 생성된 일부 흠의 도입 또는 성장을 견디는 충분한 압축 응력을 표면에 제공하기 위해 연속적으로 수행되는 다중 이온교환 공정에 의해 생성된 조건에 상응한다.

[0059] 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 유리 제품의 압축 응력 프로파일 (b 및 c)은 각각 특정 범위 내에 있는, 기울기 (m_b 및 m_c)를 갖는다. 도 3에서, 예를 들어, 선/제1부분 (b)의 기울기 (m_b)는 상부 경계 (δ_3)와 하부 경계 (δ_4) 사이에 놓이며, 선/제1부분 (c)의 기울기 (m_c)는 상부 경계 (δ_5)와 하부 경계 (δ_6) 사이에 놓인다; 즉, $\delta_3 \geq m_b \geq \delta_4$ 및 $\delta_5 \geq m_c \geq \delta_6$ 이다. 몇몇 구체 예에서, $-40\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -200\text{ MPa}/\mu\text{m}$, 및 $-0.7\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.0\text{ MPa}/\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, $-40\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -120\text{ MPa}/\mu\text{m}$, 몇몇 구체 예에서, $-50\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_b \geq -120\text{ MPa}/\mu\text{m}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 기울기 (m_c)는 약 -0.4MPa/ μm 내지 약 -3.0MPa/ μm 의 범위이다. 몇몇 구체 예에서, $-0.7\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.7\text{ MPa}/\mu\text{m}$, 다른 구체 예에서, $-1.0\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.0\text{ MPa}/\mu\text{m}$, 및 다른 구체 예에서, $-1.5\text{ MPa}/\mu\text{m} \geq m_c \geq -2.7\text{ MPa}/\mu\text{m}$ 이다.

- [0060] 압축 응력 (CS) 및 압축 층의 깊이 ("층 깊이" 또는 "DOL"로 언급됨)는 기술분야에 공지된 수단을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에 의해 제작된, FSM-6000, 또는 이와 유사한 것과 같은, 상업적으로 이용 가능한 기구를 사용하여 표면 응력의 측정 (FSM)을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 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 전제적인 내용은 참조로서 여기에 흔집된다. 표면 응력 측정은, 유리 제품의 복굴절 (birefringence)과 연관되는, 응력 광학 계수 (SOC)의 정밀한 측정에 의존한다. 응력 광학 계수는 결과적으로 섬유 및 4점 굽힘 방법들 (이들 모두는 명칭이 "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"으로 ASTM 표준 C770-98 (2008)에 기재되고, 이들의 전제적인 내용은 참조로서 여기에 흔집됨), 및 벌크 실린더 방법과 같은, 기술분야에서 알려진 이를 방법에 의해 측정된다.
- [0061] CS와 중심 장력 (CT) 사이의 관계는, 몇몇 구체 예에서, 하기 수학식 8에 의해 계산될 수 있다:
- [0062] [수학식 8]
- [0063]
$$CT = (CS \cdot DOL)/(t - 2 \cdot DOL),$$
- [0064] 여기서, t 는 유리 제품의, microns (μm)으로 표시되는, 두께이다. 본 개시의 여러 섹션에서, 중심 장력 (CT) 및 압축 응력 (CS)은 megaPascals(MPa)로 여기에서 표시되고, 두께 (t)는 microns (μm) 또는 millimeters (mm)로 표시되며, 층의 깊이 (DOL)는 t 의 표현과 일치하는, microns (μm) 또는 millimeters (mm)로 표시된다.
- [0065] 압축 응력 층이 유리 내에 더 깊은 깊이로 연장하는 강화된 유리 제품에 대하여, FSM 기술은 관찰된 DOL 값에 영향을 미치는 콘트라스트 문제 (contrast issues)를 겪을 수 있다. 더 깊은 DOL 값에서, TE 및 TM 스펙트럼 사이에서 부적당한 콘트라스트가 있을 수 있고, 따라서 TE 및 TM 스펙트럼 사이에서 차이의 계산을 만들며 - 따라서 좀 더 어렵게 DOL을 결정한다. 게다가, FSM 기술은 압축 응력 프로파일 (즉, 유리 내에 깊이의 함수에 따른 압축 응력의 변화)을 결정할 수 없다. 부가적으로, FSM 기술은, 예를 들어, 리튬에 대한 나트륨의 이온 교환과 같은 어떤 원소의 이온 교환으로부터 결과하는 층의 깊이를 결정할 수 없다.
- [0066] FSM에 의해 결정된 대로의 DOL은, DOL이 두께 (t)의 작은 부분 (r)이고 및 지수 프로파일이 단순 선형 절단 프로파일 (truncated profile)로 합리적으로 잘 균사치를 낸 깊이 분포를 갖는 경우, 압축의 깊이 (DOC)에 대한 상대적으로 양호한 근삿값이다. DOL이, $DOL \geq 0.1 \cdot t$ 와 같이, 두께의 상당한 부분인 경우, 그 다음 DOC는 대부분 DOL보다 현저하게 낮다. 예를 들어, 선형 절단 프로파일의 이상적인 경우에서, 관계식 $DOC = DOL(1-r)$ 이 성립하며, 여기서 $r = DOL/t$ 이다.
- [0067] 대부분의 TM 및 TE 지수 프로파일은 지수 프로파일의 바닥 균처에 곡선 부분을 가지며, 및 DOC와 DOL 사이에 관계는 그 다음 다소 복잡할 수 있지만, 일반적으로 r 이 증가함에 따라 비 DOC/DOL 은 감소한다. 몇몇 프로파일 형태의 경우, 특히 $r < 0.02$ 인 경우, $DOC \geq DOL$ 인 것도 가능하다.
- [0068] 이온 교환에 의해 도입된 더 큰 (강화된) 양이온 (예를 들어, K^+)의 농도 프로파일이, 실질적으로 더 높은 농도를 가지는 표면에서 가장 가까운 하나의 세그먼트, 및 실질적으로 낮은 농도를 가지며 큰 깊이에 걸쳐 퍼져있는 세그먼트로, 2개의 세그먼트를 갖는 경우, FSM에 의해 확인된 대로의 DOL은, 큰 이온의 화학적 침투 (chemical penetration)의 전체 깊이보다 명백하게 더 작다. 이는 DOL이 화학적 침투의 우수한 예측을 제공하는 단순 단일-세그먼트 확산 프로파일의 경우와는 대조적이다. 2-세그먼트 프로파일에서, DOC는 프로파일의 깊이 및 응력 파라미터 및 두께에 의존하여 DOL보다 더 크거나 또는 더 작을 수 있다.
- [0069] 낮은 외부 응력이 강화된 유리에 적용되는 경우, 파단-유발 흄은 DOL보다는 DOC와 더 연관성 있는 깊이를 갖는다. DOL이 화학적 강화의 높은-가치의 파라미터로 성공적으로 사용되는 이유는, 단순 단일-세그먼트 응력 프로파일의 경우, DOL이 DOC와의 좋은 상관관계를 갖기 때문이다. 부가적으로, DOC 및 DOL은, 수십 년 동안, DOL이 일반적으로 $0.1 \cdot t$ 보다 작으며, 대부분 $0.05 \cdot t$ 보다 작기 때문에, 비슷하였다. 따라서, 전통적인 화학적으로-강화된 유리의 경우, DOL은 강도-제한 흄의 깊이와 타당한 상관관계가 있다.
- [0070] 낙하 성능을 개선하면서, 링-온-링 (ROR), 마모된 링-온-링 (AROR), 및 4-점-굽힘 (4PB)과 같은, 고-응력 시험 하에서 고강도를 유지하는 것을 목표로 하는 깊고 복잡한 응력 프로파일의 도입 및 얇은 커버 유리 (예를 들어, $t < 0.5\text{mm}$)의 증가하는 중요성으로, 층의 깊이 (DOL)는 압축의 깊이 (DOC)로부터 상당히 벗어난다. 낮은 외부 응력 조건하에서 파단-유도 흄은 종종 DOL보다 작은 깊이에서 발생하지만, DOC와는 일치한다.

- [0071] 이하 기재된 기술은, 강화된 유리 제품에 대하여 압축의 깊이 (DOC) 및 압축 응력 프로파일을 좀 더 정확하게 결정하기 위해 개발되었다.
- [0072] 2011년 5월 25일자에 Rostislav V. Roussev 등에 의해 출원된, 발명의 명칭이 "Systems And Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass"인 미국 가 특허출원 제61/489,800호의 우선권을 주장하여, 2012년 5월 3일자에 출원된, 동일한 명칭을 갖는 미국 특허출원 제13/463,322호 (이하 "Roussev I"라 한다)에서, 텁퍼링 또는 화학적으로 강화된 유리의 상세하고 정확한 응력 프로파일 (깊이의 함수에 따른 응력)을 추출하기 위한 두 가지 방법은 개시된다. TM 및 TE 편광 (polarization)에 대한 바운드 광학 모드의 스펙트럼은, 프리즘 결합 기술을 통해 수집되고, 상세하고 정확한 TM 및 TE 굴절률 프로파일 $n_{TM}(z)$ 및 $n_{TE}(z)$ 를 얻기 위해 전체로서 사용된다. 하나의 구체 예에서, 상세한 지수 프로파일은 역 Wentzel-Kramers-Brillouin (IWKB) 방법을 사용하여 모드 스펙트럼으로부터 얻어진다. 상기 출원들의 내용은 전체적으로 참조로서 여기에 혼입된다.
- [0073] 또 다른 구체 예에서, 상세한 지수 프로파일은, 지수 프로파일의 형태를 형성하는 미리-정의된 함수 형식 (functional forms)의 수치적으로 계산된 스펙트럼에 측정된 모드 스펙트럼을 맞추고, 및 최량 적합 (best fit)으로부터 함수 형식의 파라미터를 얻어 얻어진다. 상세한 응력 프로파일 $S(z)$ 은 응력-광학 계수 (SOC)의 공지 값을 사용하여 복구된 TM 및 TE 지수 프로파일의 차이로부터 하기 수학식 9와 같이 계산된다:
- [0074] [수학식 9]
- [0075]
$$S(z) = [n_{TM}(z) - n_{TE}(z)]/\text{SOC}$$
- [0076] 작은 값의 SOC에 기인하여, 어떤 깊이 (z)에서 복굴절 $n_{TM}(z) - n_{TE}(z)$ 는, 지수 $n_{TM}(z)$ 및 $n_{TE}(z)$ 중 어느 한쪽의 상대적으로 작은 일부 (통상적으로 대략 1%)이다. 측정된 모드 스펙트럼에서 노이즈에 기인한 상당한 왜곡이 없는 응력 프로파일을 얻는 것은 대략 0.00001 RIU (굴절률 단위)의 정확성으로 모드 유효 지수의 결정을 요구한다. Roussev I에 개시된 방법은, 수집된 TE 및 TM 모드 스펙트럼 또는 상기 모드 스펙트럼의 이미지에서 노이즈 및/또는 열악한 콘트라스트에도 불구하고, 측정된 모드 지수에 대해 높은 정확성을 보장하기 위한 원 데이터에 적용된 기술들을 더욱 포함한다. 이러한 기술은, 서브-픽셀 해상도를 갖는 모드에 상응하는 극단의 위치를 확인하는데 적합한 곡선, 노이즈-평균화, 및 필터링을 포함한다.
- [0077] 유사하게, 2012년 9월 28일자에 Rostislav V. Roussev 등에 의해, 발명의 명칭이 "Systems and Methods for Measuring Birefringence in Glass and Glass-Ceramics"으로 출원된 미국 가 특허출원 제61/706,891호의 우선권을 주장하여, 동일한 명칭으로 2013년 9월 23일자에 출원된 미국 특허출원 제14/033,954호 (이하 "Roussev II")는, 불투명 유리 및 유리 세라믹을 포함하는, 유리 및 유리 세라믹의 표면상에 복굴절을 광학적으로 측정하기 위한 장치 및 방법을 개시한다. 모드의 개별 스펙트럼이 확인되는, Roussev I과 달리, Roussev II에 개시된 방법은, 측정의 프리즘-결합 형상에서 프리즘-샘플 계면에 의해 반사된 TM 및 TE 광에 대한 각도의 세기 분포 (angular intensity distribution)의 철저한 분석에 의존한다. 상기 출원들의 내용은 전체적으로 참조로서 여기에 혼입된다.
- [0078] 또 다른 개시된 방법에서, TM 및 TE 신호의 도함수 (derivatives)는, 전술된 신호 조건 기술의 몇몇 조합의 적용 후에 결정된다. TM 및 TE 신호의 최대 도함수의 위치는 서브-픽셀 해상도로 얻어지고, 표면 복굴절은, 장치 파라미터에 의해 앞서와 같이 결정된 계수로, 상기 두 개의 최댓값의 간격에 비례한다.
- [0079] 정확한 세기 추출을 위한 요건과 연관하여, 장치는, 광원의 각 균일도를 개선하기 위해 프리즘 진입 표면에 또는 상에 근접하게 광-산란 표면 (고정 확산장치), 광원이 일관성 있거나 또는 부분적으로 일관성 있는 경우 스펙클 (speckle) 감소를 위한 이동 확산장치, 및 프리즘의 입력 및 출력 면의 일부 및 프리즘의 측면 상에 광-흡수 코팅을 사용하는 것과 같은, 몇 가지 증강 (enhancements)를 포함하여, 세기 신호를 왜곡시키는 경향이 있는 기생 배경 (parasitic background)을 감소시킨다. 부가적으로, 장치는 불투명 물질의 측정을 가능하도록 적외선 광원 (infrared light source)을 포함할 수 있다.
- [0080] 더군다나, Roussev II은, 연구된 샘플의 감쇄 계수 및 광장의 범위를 개시하고, 여기서 측정은 기재된 방법 및 장치 증강에 의해 가능하다. 범위는 $a_s \lambda < 250 \pi \sigma_s$ 로 정의되고, 여기서 a_s 는 측정 광장 λ 에서 광학 감쇄 계수 (optical attenuation coefficient)이고, σ_s 는 실제 적용을 위해 통상적으로 요구된 정밀도로 측정될 응력의 예상 값이다. 이 넓은 범위는, 큰 광학 감쇄가 적용 가능하지 않은 이전에 존재하는 측정 방법을 만드는, 광장에서 실무적으로 중요한 측정이 얻어지는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, Roussev II는 1550nm의 광장에서

불투명 백색 유리-세라믹의 응력-유도 복굴절의 성공적인 측정을 개시하고, 여기서 감쇄는 약 30 dB/mm를 초과 한다.

[0081] 더 깊은 DOL 값에서 FSM 기술이 갖는 몇몇 문제가 있다고 전술하였지만, FSM은 여전히 +/-20%까지의 오차 범위가 더 깊은 DOL 값에서 가능한 해석으로 활용될 수 있는 유익한 종래의 기술이다. 여기에 사용된 바와 같은 용어 "층의 깊이" 및 "DOL"은, FSM 기술을 사용하여 계산된 DOL 값을 나타내고, 반면에 용어 "압축의 깊이" 및 "DOC"는 Roussev I & II에 기재된 방법에 의해 결정된 압축 층의 깊이를 나타낸다.

[0082] 전술된 바와 같이, 유리 제품은 이온 교환에 의해 화학적으로 강화될 수 있다. 이 공정에서, 유리의 표면에 또는 근처에 이온은 동일한 원자가 또는 산화 상태를 갖는 더 큰 이온에 의해 대체 또는 교환된다. 유리 제품이 알칼리 알루미노실리케이트 유리를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나 또는 이루어지는 구체 예에서, 유리의 표면층에서 이온 및 더 큰 이온은 Na^+ (Li^+ 가 유리에 존재하는 경우), K^+ , Rb^+ , 및 Cs^+ 과 같은, 일가 알칼리 금속 양이온이다. 선택적으로, 표면층에서 일가 양이온은, Ag^+ 또는 이와 유사한 것과 같은, 알칼리 금속 양이온 이외에 일가 양이온으로 대체될 수 있다.

[0083] 이온 교환 공정은 통상적으로 유리 내에 더 작은 이온과 교환될 더 큰 이온을 함유하는 용융염 욕조에 유리 제품을 침지하여 수행된다. 욕조 조성물 및 온도, 침지 시간, 염 욕조 (또는 욕조들)에 유리의 침지의 수, 다중 염 욕조의 사용, 어닐링, 세척, 및 이와 유사한 것과 같은 부가적 단계를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 이온 교환 공정에 대한 파라미터가 일반적으로, 강화 작업으로부터 결과하는 유리의 압축 응력 및 층의 원하는 깊이 및 유리의 조성물에 의해 결정되는 것은 기술분야의 당업자에게 명백할 것이다. 예로서, 알칼리 금속-함유 유리의 이온 교환은, 더 큰 알칼리 금속 이온의 질화물, 황화물, 및 염화물과 같은 염을 함유하지만, 이에 제한되지 않는, 적어도 하나의 용융 욕조에 침지시켜 달성될 수 있다. 용융염 욕조의 온도는 통상적으로 약 380°C 내지 약 450°C의 범위인 반면, 침지 시간은 15분 내지 약 40시간까지의 범위이다. 그러나, 전술된 것과 다른 온도 및 침지 시간은 또한 사용될 수 있다.

[0084] 부가적으로, 유리가 침지 사이에 세척 및/또는 어닐링 단계들과 함께, 다중 이온교환 욕조에 침지되는 이온 교환 공정의 비-제한 실시 예는, 2008년 7월 11일자에 출원된, 미국 가 특허출원 제61/079,995호의 우선권을 주장하여, 2013년 10월 22일자에 등록된, 발명의 명칭이 "Glass with Compressive Surface for Consumer Applications"인 Douglas C. Allan 등의 미국 특허 제8,561,429호, 여기서 유리는 다른 농도의 염 욕조 내에 다중, 연속적, 이온 교환 처리에서 침지시켜 강화됨; 및 2008년 7월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/084,398호의 우선권을 주장하며, 2012년 11월 20일자에 등록된, 발명의 명칭이 "Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass"인 Christopher M. Lee 등의 미국 특허 제8,312,739호에 기재되어 있으며, 여기서 유리는 유출 이온으로 희석된 제1 욕조에서 이온 교환 후에, 제1 욕조보다 더 작은 농도의 용출 이온을 갖는 제2 욕조에 침지되어 강화된다. 미국 특허 제8,561,429호 및 제8,312,739호의 내용은 참조로서 전체적으로 여기에 혼입된다.

[0085] 압축 응력은, 예를 들어, 여기에 이미 기재된 이온 교환 공정에 의해, 유리 제품을 화학적으로 강화시켜 생성되고, 여기서 유리 제품의 외부 영역 내에 복수의 제1 금속 이온은 복수의 제2 금속 이온으로 교환되어, 외부 영역이 복수의 제2 금속 이온을 포함한다. 제1 금속 이온의 각각은 제1 이온반경을 갖고, 제2 알칼리 금속 이온의 각각은 제2 이온반경을 갖는다. 제2 이온반경은 제1 이온반경을 초과하고, 외부 영역 내에 더 큰 제2 알칼리 금속 이온의 존재는 외부 영역에서 압축 응력을 생성한다.

[0086] 제1 금속이온 및 제2 금속이온 중 적어도 하나는 알칼리 금속의 이온이다. 제1 이온은 리튬, 나트륨, 칼륨, 및 루비듐의 이온 일 수 있다. 제2 금속이온은, 제2 알칼리 금속 이온이 제1 알칼리 금속이온보다 이온 반경이 더 큰 이온 반경을 갖는다는 전제하에서, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘 중 하나의 이온일 수 있다.

[0087] 몇몇 구체 예에서, 유리는 도 2에 나타낸 압축 응력 프로파일을 생성하도록 단일 이온교환 단계에서 강화된다. 통상적으로, 유리는 더 큰 알칼리 금속 양이온의 염을 함유하는 용융염 욕조에서 침지된다. 몇몇 구체 예에서, 용융염 욕조는 더 큰 알칼리 금속 양이온의 염들을 필수적으로 이루어지거나 또는 함유한다. 그러나, 더 작은 알칼리 금속 양이온의 - 몇몇 구체 예에서, 약 10 wt% 미만, 몇몇 구체 예에서, 약 5 wt% 미만, 및 다른 구체 예에서, 약 2 wt% 미만인 소량의 염들은 욕조에 존재할 수 있다. 다른 구체 예에서, 더 작은 알칼리 금속 양이온의 염들은 이온 교환 욕조의 적어도 약 30 wt%, 또는 적어도 약 40 wt%, 또는 약 40 wt% 내지 약 75 wt%를 포함할 수 있다. 이 단일 이온교환 공정은 원하는 압축의 깊이 (DOC)를 달성하기에 충분한 시간동안, 적어도 약 400°C 및 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 440°C의 온도에서 일어날 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 단일 단계 이온교

환 공정은, 욕조의 조성물에 의존하여, 적어도 8시간 동안 수행될 수 있다.

[0088] 또 다른 구체 예에서, 유리는, 2-단계 또는 이종 이온교환 방법으로 강화되어 도 3에 나타낸 압축 응력 프로파일을 생성한다. 상기 공정의 제1단계에서, 유리는 전술된 제1 용융염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 1차 이온교환의 완성 후, 유리는 2차 이온교환 욕조에서 침지된다. 2차 이온교환 욕조는 제1 욕조와 다른데 - 즉, 제1 욕조와 분리되고, 및 몇몇 구체 예에서, 다른 조성물을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 비록, 몇몇 구체 예에서, 소량의 더 작은 알칼리 금속 양이온 (예를 들어, ≤ 2 wt%; ≤ 3 wt%)이 욕조에 존재할 수 있을지라도, 2차 이온교환 욕조는 더 큰 알칼리 금속 양이온의 염들을 오직 함유한다. 부가적으로, 2차 이온교환 단계의 침지 시간 및 온도는 1차 이온교환 단계의 것과 다를 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 2차 이온교환 단계는 적어도 약 350°C의 온도, 및 다른 구체 예에서, 적어도 약 380°C의 온도에서 수행된다. 2차 이온교환 단계의 지속 시간은 얇은 세그먼트의 원하는 깊이 (d_a)를 달성하기에 충분하며, 몇몇 구체 예에서는 30분 이하일 수 있다. 다른 구체 예에서, 지속 시간은 15분 이하이고, 몇몇 구체 예에서는 약 10분 내지 약 60분의 범위이다.

[0089] 2차 이온교환 단계는, 1차 이온교환 단계보다 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품에, 다른 농도의 더 큰 양이온을 전달하거나, 또는 몇몇 구체 예에서, 전적으로 다른 양이온을 전달하는 것에 집중하기 때문에, 2차 이온교환 욕조는 1차 이온교환 욕조와 다르다. 하나 이상의 구체 예에서, 2차 이온교환 욕조는 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품에 칼륨 이온을 전달하는 적어도 약 95 중량%의 칼륨 조성물을 포함할 수 있다. 특정 구체 예에서, 2차 이온교환 욕조는 약 98 중량% 내지 약 99.5 중량%의 칼륨 조성물을 포함할 수 있다. 2차 이온교환 욕조는 오직 하나의 칼륨염을 포함할 수 있지만, 2차 이온교환 욕조는, 또 다른 구체 예에서, 0-5 중량%, 또는 약 0.5-2.5 중량%의 적어도 하나의 나트륨염, 예를 들어, NaNO_3 를 포함할 수 있다. 대표적인 구체 예에서, 칼륨염은 KNO_3 이다. 또 다른 구체 예에서, 2차 이온교환 단계의 온도는 380°C 이상일 수 있다.

[0090] 2차 이온교환 단계의 목적은, 도 3에 나타낸 응력 프로파일의 부분 (b)으로 나타낸 바와 같은, 유리 제품의 표면에 바로 인접한 영역에서 압축 응력을 증가시키는 "스파이크 (spike)"를 형성하는 것이다.

[0091] 여기에 기재된 유리 제품은 이온 교환에 의해 화학적으로 강화된 어떤 유리를 포함하거나 또는 필수적으로 이루어질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 알칼리 알루미노실리케이트 유리이다.

[0092] 하나의 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 알루미나 및 붕소 산화물 중 적어도 하나, 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리토 금속 산화물 중 적어도 하나로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하고, 여기서 $-15 \text{ mol\%} \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4 \text{ mol\%}$, 여기서 R은 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나이며, 및 R'은 Mg, Ca, Sr, 및 Ba 중 적어도 하나이다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 약 62 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 18 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 10 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 18 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 17 mol% MgO ; 0 mol% 내지 약 18 mol% CaO ; 및 0 mol% 내지 약 5 mol% ZrO_2 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 알루미나 및 붕소 산화물 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물을 포함하고, 여기서 $-15 \text{ mol\%} \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4 \text{ mol\%}$, 여기서 R은 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 적어도 하나이고, 및 R'은 Mg, Ca, Sr, 및 Ba 중 적어도 하나이며; 여기서, $10 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \leq 30$ 및 $14 \leq \text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} \leq 25$ 이고; 여기서, 실리케이트 유리는: 62-70 mol% SiO_2 ; 0-18 mol% Al_2O_3 ; 0-10 mol% B_2O_3 ; 0-15 mol% Li_2O ; 6-14 mol% Na_2O ; 0-18 mol% K_2O ; 0-17 mol% MgO ; 0-18 mol% CaO ; 및 0-5 mol% ZrO_2 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 상기 유리는 발명의 명칭이 "Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 2008년 11월 25일자에 출원된 미국 특허출원 제12/277,573호 및 발명의 명칭이 "Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 2012년 8월 17일자에 출원된 미국 특허 제8,652,978호에 기재되어 있으며, 이 모두는 2008년 11월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/004,677호의 우선권을 주장한다. 전술된 모든 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0093] 또 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 약 60 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 약 6 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 10 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 8 mol% MgO ; 0 mol% 내지 약 10 mol% CaO ; 0 mol% 내지 약 5 mol% ZrO_2 ; 0 mol% 내지 약 1 mol% SnO_2 ; 0 mol% 내지 약 1 mol% CeO_2 ; 약 50 ppm 미만의 As_2O_3 ; 및 약 50 ppm

미만의 Sb_2O_3 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하며; 여기서 $12 \text{ mol\%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol\%}$ 및 $0 \text{ mol\%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol\%}$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 60-70 mol% SiO_2 ; 6-14 mol% Al_2O_3 ; 0-3 mol% B_2O_3 ; 0-1 mol% Li_2O ; 8-18 mol% Na_2O ; 0-5 mol% K_2O ; 0-2.5 mol% CaO ; 0 초과 내지 3 mol% ZrO_2 ; 0-1 mol% SnO_2 ; 및 0-1 mol% CeO_2 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하고, 여기서 $12 \text{ mol\%} < \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol\%}$, 및 여기서, 실리케이트 유리는 50 ppm 미만의 As_2O_3 를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 60-72 mol% SiO_2 ; 6-14 mol% Al_2O_3 ; 0-3 mol% B_2O_3 ; 0-1 mol% Li_2O ; 0-20 mol% Na_2O ; 0-10 mol% K_2O ; 0-2.5 mol% CaO ; 0-5 mol% ZrO_2 ; 0-1 mol% SnO_2 ; 및 0-1 mol% CeO_2 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하고, 여기서 $12 \text{ mol\%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol\%}$, 및 여기서, 실리케이트 유리는 50 ppm 미만의 As_2O_3 및 50 ppm 미만의 Sb_2O_3 를 포함한다. 상기 유리는 2009년 2월 25일자에 발명의 명칭이 "Fining Agents for Silicate Glasses"로 Sinue Gomez 등에 의해 출원된 미국 특허 제8,158,543호; 2012년 6월 13일자에 발명의 명칭이 "Silicate Glasses Having Low Seed Concentration"로 Sinue Gomez 등에 의해 출원된 미국 특허 제8,431,502호; 및 2013년 6월 19일자에 발명의 명칭이 "Silicate Glasses Having Low Seed Concentration"로 Sinue Gomez 등에 의해 출원된 미국 특허 제8,623,776호에 기재되어 있으며, 이의 모두는 2008년 2월 26일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/067,130호의 우선권을 주장한다. 전술한 모든 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0094] 또 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 SiO_2 및 Na_2O 를 포함하고, 여기서 상기 유리는 온도 T_{35kp} 를 갖고, 상기 온도에서 유리는 35 kilo poise (kpoise)의 점도를 가지며, 여기서 지르콘이 분해되어 ZrO_2 및 SiO_2 를 형성하는 온도 $T_{breakdown}$ 은 T_{35kp} 를 초과한다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 약 61 mol% 내지 약 75 mol% SiO_2 ; 약 7 mol% 내지 약 15 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 12 mol% B_2O_3 ; 약 9 mol% 내지 약 21 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 4 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 7 mol% MgO ; 및 0 mol% 내지 약 3 mol% CaO 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 상기 유리는, 2009년 8월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/235,762호의 우선권을 주장하여, 2010년 8월 10일자에 발명의 명칭이 "Zircon Compatible Glasses for Down Draw"로 Matthew J. Dejneca 등에 의해 출원된 미국 특허 제8,802,581호에 기재되어 있다. 상기 특허 및 출원의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0095] 또 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 적어도 50 mol% SiO_2 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 개질제를 포함하고, 여기서 $[(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol\%}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol\%})) / (\Sigma \text{알칼리 금속 개질제}(\text{mol\%}))] > 1$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 50 mol% 내지 약 72 mol% SiO_2 ; 약 9 mol% 내지 약 17 mol% Al_2O_3 ; 약 2 mol% 내지 약 12 mol% B_2O_3 ; 약 8 mol% 내지 약 16 mol% Na_2O ; 및 0 mol% 내지 약 4 mol% K_2O 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 유리는: 적어도 58 mol% SiO_2 ; 적어도 8 mol% Na_2O ; 5.5 mol% 내지 12 mol% B_2O_3 ; 및 Al_2O_3 로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하고, 여기서 $[(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol\%}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol\%})) / (\Sigma \text{알칼리 금속 개질제}(\text{mol\%}))] > 1$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol\%}) > \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol\%})$, $0.9 < \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.3$ 이다. 상기 유리는 2010년 8월 18일자에 발명의 명칭이 "Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom"로 Kristen L. Barefoot 등에 의해 출원된 미국 특허 제8,586,492호, 및 2013년 11월 18일자에 발명의 명칭이 "Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom"로 Kristen L. Barefoot 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제14/082,847호에 기재되어 있으며, 이들 모두는 2009년 8월 21일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/235,767호의 우선권을 주장한다. 위의 모든 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0096] 또 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 (R_2O)을 포함하고, 여기서 $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol\%}) + \text{R}_2\text{O}(\text{mol\%})) / \text{M}_2\text{O}_3(\text{mol\%})] \leq 1.2$ 이며, 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% Al_2O_3 ; 약 1 mol% 내지 약 14 mol% P_2O_5 ; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R_2O ; 및 어떤 구체 예에서, 약 40 내지 약 64 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 8 mol% B_2O_3 ; 약 16 mol% 내

지 약 28 mol% Al₂O₃; 약 2 mol% 내지 약 12% P₂O₅; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R₂O로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 상기 유리는, 2010년 11월 30일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/417,941호의 우선권을 주장하여, 2011년 11월 28일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold"로 Dana C. Bookbinder 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/305,271호에 기재되어 있다. 상기 출원들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 흡입된다.

[0097] 또 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는, 적어도 약 50 mol% SiO₂ 및 적어도 약 11 mol% Na₂O를 포함하고, 및 적어도 약 900 MPa의 압축 응력을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 Al₂O₃ 및 B₂O₃, K₂O, 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, 유리는: 약 7 mol% 내지 약 26 mol% Al₂O₃; 0 mol% 내지 약 9 mol% B₂O₃; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Na₂O; 0 mol% 내지 약 2.5 mol% K₂O; 0 mol% 내지 약 8.5 mol% MgO; 및 0 mol% 내지 약 1.5 mol% CaO로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함한다. 상기 유리는, 2011년 7월 1일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/503,734호의 우선권을 주장하여, 2012년 6월 27일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/533,298호에 기재되어 있다. 상기 출원들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 흡입된다.

[0098] 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 이온 교환가능하고, 적어도 약 50 mol% SiO₂; 적어도 약 10 mol% R₂O, 여기서 R₂O는 Na₂O를 포함; Al₂O₃; 및 B₂O₃를 포함하고, 여기서 B₂O₃ - (R₂O - Al₂O₃) ≥ 3 mol%이다. 몇몇 구체 예에서, 유리는: 적어도 약 50 mol% SiO₂; 적어도 약 10 mol% R₂O, 여기서 R₂O는 Na₂O를 포함; Al₂O₃, 여기서 Al₂O₃(mol%) < R₂O(mol%); 및 3~4.5 mol% B₂O₃를 포함하고, 여기서, B₂O₃(mol%) - (R₂O(mol%) - Al₂O₃(mol%)) ≥ 3 mol%이다. 어떤 구체 예에서, 유리는: 적어도 약 50 mol% SiO₂; 약 9 mol% 내지 약 22 mol% Al₂O₃; 약 3 mol% 내지 약 10 mol% B₂O₃; 약 9 mol% 내지 약 20 mol% Na₂O; 0 mol% 내지 약 5 mol% K₂O; 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 하나로 필수적으로 이루어지거나 또는 포함하고, 여기서, 0 mol% \leq CaO + SrO + BaO \leq 2 mol%이다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는, 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 10 kgf의 비커스 균열 초기 임계값 (Vickers crack initiation threshold)를 갖는다. 이러한 유리는, 2013년 5월 28일자에 발명의 명칭이 "Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/903,433호의 계속 출원인, 2013년 5월 28일자에 발명의 명칭이 "Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제14/197,658호에 기재되어 있으며, 이들 모두는 2012년 5월 31일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/653,489호의 우선권을 주장한다. 이들 출원의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 흡입된다.

[0099] 몇몇 구체 예에서, 유리는 적어도 약 50 mol% SiO₂; 적어도 약 10 mol% R₂O, 여기서 R₂O는 Na₂O를 포함; Al₂O₃, 여기서, $-0.5 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3(\text{mol\%}) - R_2O(\text{mol\%}) \leq 2 \text{ mol\%}$; 및 B₂O₃를 포함하고, 및 여기서 B₂O₃(mol%) - (R₂O(mol%) - Al₂O₃(mol%)) ≥ 4.5 mol%이다. 다른 구체 예에서, 유리는 유리가 약 40kPoise를 초과하는 점도를 갖는 온도와 동일한 지르콘 분해온도를 가지며: 적어도 약 50 mol% SiO₂; 적어도 약 10 mol% R₂O, 여기서, R₂O는 Na₂O를 포함; Al₂O₃; 및 B₂O₃를 포함하고, 여기서, B₂O₃(mol%) - (R₂O(mol%) - Al₂O₃(mol%)) ≥ 4.5 mol%이다. 또 다른 구체 예에서, 유리는 이온 교환되고, 적어도 약 30 kgf의 비커스 균열 초기 임계값을 가지며, 적어도 약 50 mol% SiO₂; 적어도 약 10 mol% R₂O, 여기서 R₂O는 Na₂O를 포함; Al₂O₃, 여기서 $-0.5 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3(\text{mol\%}) - R_2O(\text{mol\%}) \leq 2 \text{ mol\%}$; 및 B₂O₃를 포함하고, 여기서, B₂O₃(mol%) - (R₂O(mol%) - Al₂O₃(mol%)) ≥ 4.5 mol%이다. 이러한 유리들은, 2012년 5월 31일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/653,485호의 우선권을 주장하여, 2013년 5월 28일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/903,398호에 기재되어 있다. 이들 출원들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 흡입된다.

[0100] 어떤 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol% P₂O₅를 포함하고, 여기서 (M₂O₃(mol%)/R_xO(mol%)) < 1, 여기서 M₂O₃ = Al₂O₃ + B₂O₃, 및 여기서 R_xO는 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 존

재하는 일가 및 이가 양이온의 합이다. 몇몇 구체 예에서, 일가 및 이가 양이온 산화물은 Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO, CaO, SrO, BaO, 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 0 mol%의 B₂O₃를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 적어도 약 10μm의 층의 깊이로 이온 교환되고, 및 적어도 약 4 mol% P₂O₅를 포함하며, 여기서 $0.6 < [M_2O_3(\text{mol\%})/R_xO(\text{mol\%})] < 1.4$; 또는 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ 이고; 여기서 M₂O₃ = Al₂O₃ + B₂O₃이며, R_xO는 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 존재하는 일가 및 이가 양이온 산화물의 합이며, R₂O는 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 존재하는 일가 양이온 산화물의 합이다. 하나의 구체 예에서, 유리는 적어도 약 4 mol%의 P₂O₅ 및 0 mol% 내지 약 4 mol%의 B₂O₃를 포함하며, 여기서 $1.3 < (P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3 \leq 2.3$ 이고, 여기서 M₂O₃ = Al₂O₃ + B₂O₃이며, R₂O는 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 존재하는 일가 양이온 산화물의 합이다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 리튬이 없고, 약 40 mol% 내지 약 70 mol%의 SiO₂; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%의 Al₂O₃; 약 4 mol% 내지 약 15 mol%의 P₂O₅; 약 13 mol% 내지 약 25 mol% Na₂O; 약 13 mol% 내지 약 30 mol%의 R_xO, 여기서, R_xO는 유리 내에 존재하는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 및 전이 금속 일산화물의 합; 약 11 내지 약 30 mol%의 M₂O₃, 여기서, M₂O₃ = Al₂O₃ + B₂O₃; 0 mol% 내지 약 1 mol% K₂O; 0 mol% 내지 4 mol%의 B₂O₃, 및 3 mol% 이하의 TiO₂, MnO, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, WO₃, ZrO₂, Y₂O₃, La₂O₃, HfO₂, CdO, SnO₂, Fe₂O₃, CeO₂, As₂O₃, Sb₂O₃, Cl, 및 Br 중 적어도 하나 이상으로 필수적으로 이루어지며; 유리는 리튬이 없고; 및 $1.3 < ((P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3) \leq 2.3$ 이고, 여기서 R₂O는 유리에 존재하는 일가산화물의 합이다. 상기 유리는 2012년 11월 15일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 Timothy M. Gross에 의해 출원된 미국 특허출원 제13/678,013호, 및 2012년 11월 15일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 Timothy M. Gross에 의해 출원된 미국 특허 제8,756,262호에 기재되어 있고, 이들 모두는 2011년 11월 16일자에 출원된 미국 특허출원 제61/560,434호의 우선권을 주장한다. 이들 특허 및 출원의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0101] 다른 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리는: 약 50 mol% 내지 약 72 mol% SiO₂; 약 12 mol% 내지 약 22 mol% Al₂O₃; 약 15 mol%까지의 B₂O₃; 약 1 mol%까지의 P₂O₅; 약 11 mol% 내지 약 21 mol% Na₂O; 약 5 mol%까지의 K₂O; 약 4 mol%까지의 MgO; 5 mol%까지의 ZnO; 및 약 2 mol%까지의 CaO를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 유리는: 약 55 mol% 내지 약 62 mol% SiO₂; 약 16 mol% 내지 약 20 mol% Al₂O₃; 약 4 mol% 내지 약 10 mol% B₂O₃; 약 14 mol% 내지 약 18 mol% Na₂O; 약 0.2 mol% 내지 약 4 mol% K₂O; 약 0.5 mol%까지의 MgO; 약 0.5 mol%까지의 ZnO; 및 약 0.5 mol%까지의 CaO를 포함하고, 여기서 유리는 P₂O₅가 실질적으로 없다. 몇몇 구체 예에서, Na₂O + K₂O - Al₂O₃ ≤ 2.0 mol%이고, 및 어떤 구체 예에서, Na₂O + K₂O - Al₂O₃ ≤ 0.5 mol%이다. 몇몇 구체 예에서, B₂O₃ - (Na₂O + K₂O - Al₂O₃) > 4 mol%이고, 및 어떤 구체 예에서, B₂O₃ - (Na₂O + K₂O - Al₂O₃) > 1 mol%이다. 몇몇 구체 예에서, 24 mol% ≤ RA1O₄ ≤ 45 mol%이고, 및 다른 구체 예에서, 28 mol% ≤ RA1O₄ ≤ 45 mol%이며, 여기서 R은 Na, K, 및 Ag 중 적어도 하나이다. 상기 유리는 2013년 11월 26일자에 발명의 명칭이 "Fast Ion Exchangeable Glasses with High Indentation Threshold"로 Matthew J. Dejneka 등에 의해 출원된 미국 특허출원 제61/909,049호에 기재되어 있고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0102] 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 유리는 비소, 안티몬, 바륨, 스트론튬, 비스무스, 및 이들의 화합물 중 적어도 하나가 실질적으로 없다. 다른 구체 예에서, 유리는 약 0.5 mol%까지의 Li₂O, 또는 약 5 mol%까지의 Li₂O 또는, 몇몇 구체 예에서, 약 10 mol%까지의 Li₂O를 포함할 수 있다. 다른 구체 예에서, 이러한 유리들은 Li₂O가 없다.

[0103] 몇몇 구체 예에서, 이온 교환된 경우, 여기에 기재된 유리들은 날카롭거나 또는 갑작스런 충격에 의한 흠의 도입에 저항성이 있다. 따라서, 이들 이온교환된 유리들은 적어도 약 10 kilogram force (kgf) 내지 50 kgf까지의 비커스 균열 초기 임계값을 나타낸다. 어떤 구체 예에서, 이들 유리들은 적어도 20 kgf, 및 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 30 kgf의 비커스 균열 초기 임계값을 나타낸다.

[0104] 여기에 기재된 유리들은, 몇몇 구체 예에서, 슬롯-인발, 퓨전 인발, 재-인발, 및 이와 유사한 것과 같은, 기술 분야에 알려진 공정에 의해 다운-인발 가능할 수 있고, 적어도 130 kilopoise의 액상선 점도를 갖는다. 상기에

서 열거된 이들 조성물에 부가하여, 다양한 다른 이온 교환 가능한 알칼리 알루미노실리케이트 유리 조성물은 사용될 수 있다.

[0105] 여기에 기재된 강화 유리들은 다양한 이-차원 및 삼-차원 형상에 대해 적절한 것으로 고려되고, 다양한 적용에서 활용될 수 있으며, 다양한 두께는 여기에서 고려된다. 몇몇 구체 예에서, 유리 제품은 약 0.1 mm 내지 약 1.5 mm까지의 범위에서 두께를 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리 제품은 약 0.1 mm 내지 약 1.0 mm까지의 범위, 및 어떤 구체 예에서, 약 0.1 mm 내지 약 0.5 mm까지의 범위에서 두께를 갖는다.

[0106] 강화된 유리 제품은 또한 이들의 중심 장력 (CT)에 의해 정의될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 여기에 기재된 강화된 유리 제품은 $CT \leq 150 \text{ MPa}$, 또는 $CT \leq 125 \text{ MPa}$, 또는 $CT \leq 100 \text{ MPa}$ 를 갖는다. 강화 유리의 중심 장력은 강화된 유리 제품의 취약성 거동과 상관관계가 있다.

[0107] 또 다른 관점에서, 강화된 유리 제품의 표면으로부터 적어도 약 $125\mu\text{m}$ 의 압축의 깊이 (DOC)로 연장하는 적어도 하나의 압축 응력 층을 갖는 강화된 유리 제품을 제조하는 방법은 제공된다. 상기 방법은, 몇몇 구체 예에서, 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품이 충분한 시간동안 400°C 를 초과하는 온도에서 1차 이온교환 욕조에 침지되는 단일 이온교환 단계를 포함하여, 상기 압축 응력 층은 적어도 약 100MPa 의 압축의 깊이, 및 다른 구체 예에서, 이온 교환 단계 이후에 적어도 약 140MPa 내지 400MPa 까지의 압축의 깊이를 갖는다.

[0108] 이온교환 욕조에서 실제 침지 시간은 이온 교환 욕조의 온도 및/또는 조성물, 유리 내의 양이온의 확산성, 및 이와 유사한 것과 같은 요인에 의존할 수 있다. 따라서, 이온 교환을 위한 다양한 시간 주기는 적절한 것으로 고려된다. 이온 교환 욕조로부터의 칼륨 양이온이 유리 내의 나트륨 양이온에 대해 교환되는 경우, 욕조는 통상적으로 질산칼륨 (KNO_3)을 포함한다. 여기서, 이온교환 단계는, 몇몇 구체 예에서, 적어도 5시간 동안 수행될 수 있다. 이온교환 단계에 대한 더 긴 이온 교환 기간은 1차 이온교환 욕조에 더 많은 나트륨이온 함량과 연관성이 있을 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 1차 이온교환 욕조에서 원하는 나트륨이온 함량은, 예를 들어, 1차 이온 교환 욕조에 질산나트륨 (NaNO_3) 또는 이와 유사한 것과 같은 적어도 약 30 중량%, 또는 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 40 중량%의 나트륨 화합물을 포함하여, 달성될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 나트륨 화합물은 1차 이온 교환 욕조의 약 40중량% 내지 약 60중량%를 차지한다. 대표적인 구체 예에서, 1차 이온교환 단계는 약 440°C 이상의 온도에서 수행되며, 몇몇 구체 예에서, 약 500°C 까지의 온도에서 수행된다.

[0109] 1차 이온교환 단계가 수행된 후, 강화된 유리 제품은 적어도 약 100 MPa , 및 다른 구체 예에서, 적어도 140 MPa , 및 또 다른 구체 예에서, 약 400 MPa 까지의 최대 압축 응력 (CS)을 가질 수 있다. 1차 이온교환 단계는, 1차 이온교환 단계 후에 약 $100\mu\text{m}$ 내지 약 $200\mu\text{m}$, 및 몇몇 구체 예에서, 약 $140\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 의 압축 층 깊이/압축의 깊이 (DOC)를 달성한다.

[0110] 몇몇 구체 예에서, 2차 이온교환 단계는 충분한 시간동안 적어도 350°C 내지 약 450°C 까지의 온도에서 2차 이온 교환 욕조에 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품을 침지시켜 수행되어, 전술한 이온 교환 단계 이후에 적어도 약 $3\mu\text{m}$ 의 깊이 (d_b) (도 3)를 갖는 얇은 가파른 세그먼트를 생성할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 2차 이온교환 욕조는 1차 이온교환 욕조와 조성 및/또는 온도가 상이하다. 2차 이온교환 단계는 표면에서 적어도 약 400 MPa 내지 약 1200 MPa 의 압축 응력을 달성한다.

[0111] 2차 이온교환 단계는 도 3에 도시된 바와 같이 유리의 표면 근처에 압축 응력의 "스파이크"를 산출하는 상대적으로 빠른 이온 교환 단계이다. 하나 이상의 구체 예에서, 2차 이온교환 단계는 약 30분까지, 또는 다른 구체 예에서, 약 15분까지, 또는 몇몇 구체 예에서, 약 10분 내지 약 60분 범위의 시간동안 수행될 수 있다.

[0112] 2차 이온교환 단계는 1차 이온교환 단계에 의해 제공된 이온 이외에 다른 이온을 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품으로 전달하는 것과 관련된다. 따라서, 2차 이온교환 욕조의 조성물은 1차 이온교환 욕조와 다르다. 몇몇 구체 예에서, 2차 이온교환 욕조는 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품에 칼륨 이온을 전달하는 적어도 약 95 중량%의 칼륨 조성물 (예를 들어, KNO_3)을 포함한다. 특정 구체 예에서, 2차 이온교환 욕조는 약 98 중량% 내지 약 99.5 중량%의 칼륨 조성물을 포함할 수 있다. 2차 이온교환 욕조가 오직 칼륨염 (또는 염들)을 포함하는 것이 가능하지만, 2차 이온교환 욕조는, 또 다른 구체 예에서, 예를 들어, NaNO_3 과 같은 약 2 중량%까지, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 1.5 중량%의 나트륨 조성물을 포함할 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 2차 이온교환 단계의 온도는 390°C 이상일 수 있다.

[0113] 취약성 거동은: 다수의 작은 조각 (예를 들어, $\leq 1\text{mm}$)으로 강화된 유리 제품 (예를 들어, 플레이트 또는 시트)의 파괴; 유리 제품의 단위 면적당 형성된 파편의 수; 유리 제품에 초기 균열로부터 분기하는 다수의 균열;

원래 위치로부터 명시된 거리 (예를 들어, 약 5cm, 또는 약 2 inches)로 적어도 하나의 파편의 격렬한 분출; 및 전술된 파괴 (크기 및 밀도), 균열, 및 분출 거동 중 어느 하나의 조합 중 적어도 하나를 특징으로 한다. 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "취약성 거동" 및 "취약성"은, 코팅, 접착층, 또는 이와 유사한 것과 같은, 어떤 외부 구속수단 없이 강화된 유리 제품의 격렬하거나 또는 강력한 파쇄의 모드를 나타낸다. 코팅, 접착층, 또는 이와 유사한 것이 여기에 기재된 강화된 유리 제품과 결합하여 사용될 수 있지만, 이러한 외부 구속수단은 유리 제품의 취약성 또는 취약성 거동을 결정하는데 사용되지 않는다.

[0114] 날카로운 텅스텐 카바이드 (WC) 팁을 갖는 스크라이브 (scribe)로 포인트 충격 (point impact) 시 강화된 유리 제품의 취약성 거동 및 비-취약성 거동의 실시 예는 도 4a 및 4b에서 나타낸다. 취약성 거동을 결정하는데 사용된 포인트 충격 시험은, 강화된 유리 제품 내에 존재하는 내부적으로 저장된 에너지를 분출하는데 오직 충분한 힘으로 유리 제품의 표면에 전달되는 장치를 포함한다. 즉, 포인트 충격력은 강화된 유리 시트의 표면에서 적어도 하나의 새로운 균열을 생성하고, 중심 장력 (CT) 하에 있는 영역으로 압축 응력 (CS) 영역 (즉, 충의 깊이)을 통해 균열을 연장하는데 충분하다. 강화된 유리 시트에 균열을 생성 또는 활성화하는데 요구된 충격 에너지는, 제품의 압축 응력 (CS) 및 충의 깊이 (DOL)에 의존하고, 따라서, 시트가 강화되는 조건 (즉, 이온 교환에 의해 유리를 강화시키는데 사용된 조건)에 의존한다. 반면, 각 이온교환된 유리 플레이트는, 플레이트의 인장 응력 하에 있는 내부 영역으로 균열을 전파하는데 충분한 날카로운 닉트 압입자 (dart indenter) (예를 들어, 날카로운 WC 포인트를 갖는 스크라이브) 접촉에 적용된다. 유리 플레이트에 적용된 힘은 내부 영역의 시작에 도달하는데 오직 충분하며, 따라서 에너지가 외부 표면상에 닉트 충격의 힘보다는 오히려 내부 영역 내에 인장 응력에서 생겨나는 균열을 일으키는 것을 가능하게 한다. 분출의 정도는, 예를 들어, 격자 상에 유리 샘플을 중심으로 하고, 상기 샘플에 충격을 가하며 및 상기 격자를 사용하여 개별 조각의 분출 거리를 측정하여 결정될 수 있다.

[0115] 도 4a를 참조하면, 유리 플레이트 (a)는 취약성인 것으로 분류될 수 있다. 특히, 유리 플레이트 (a)는, 다수의 분출된 작은 조각으로 파괴되고, 초기 균열로부터 분기하는 큰 균열의 정도를 나타내어 작은 조각을 생성한다. 파편의 대략 50%는 크기가 1mm 미만이고, 약 8 내지 10의 균열이 초기 균열로부터 분기된 것으로 평가된다. 유리 조각은 또한, 도 4a에서 알 수 있는 바와 같이, 원래의 유리 플레이트 (a)로부터 약 5cm 분출된다. 전술된 세 가지 기준 (즉, 다수의 균열 분지, 분출, 및 극단의 파쇄) 중 어느 하나를 나타내는 유리 제품은 취약성인 것으로 분류된다. 예를 들어, 만약 유리가 전술된 바와 같은 분출 또는 극단의 파쇄를 나타내지 않지만 단독으로 과도한 분지를 나타낸다면, 유리는 여전히 취약성인 것을 특징으로 한다.

[0116] 유리 플레이트 (b, c) (도 4b) 및 (d) (도 4a)는 취약성이 아닌 것으로 분류된다. 각각의 이들 샘플에서, 유리 시트는 소수의 큰 조각으로 파괴된다. 유리 플레이트 (b) (도 4b)는, 예를 들어, 균열 분기가 없이 두 개의 큰 조각으로 파괴되고; 유리 플레이트 (c) (도 4b)는, 초기 균열로부터 분기하는 두 개의 균열을 갖는 네 조각으로 파괴되며; 및 유리 플레이트 (d) (도 4a)는 초기 균열로부터 분기하는 두 개의 균열을 갖는 네 조각으로 파괴된다. 분출된 파편의 부재 (즉, 이들의 원래 위치로부터 2인치를 초과하여 강하게 분출된 유리 조각이 없음), 크기에서 1mm 이하인 가시적 파편은 없음, 및 최소량의 관찰된 균열 분지에 기초하여, 샘플 b, c, 및 d는 비-취약성 또는 실질적으로 비-취약성인 것으로 분류된다.

[0117] 전술된 바에 기초하여, 취약성 지수 (frangibility index) (표 1)는, 또 다른 사물과 충격시 유리, 유리 세라믹, 및/또는 세라믹 제품의 취약성의 정도 또는 비-취약성 거동을 정량화하도록 구성될 수 있다. 비-취약성 거동에 대해 1로부터 높은 취약성 거동에 대해 5의 범위인, 지수는, 다른 수준의 취약성 또는 비-취약성을 묘사하도록 할당된다. 지수를 사용하여, 취약성은 다수의 파라미터의 면에서 특징으로 될 수 있다: 1) 1mm 미만의 직경 (즉, 최대 치수)을 갖는 파편의 군의 퍼센트 (표 1에 "파편 크기"); 2) 샘플의 단위 면적당 (이 경우에, cm²) 형성된 파편의 수 (표 1에서 "파편 밀도"); 3) 충격시 형성된 초기 균열로부터 분기하는 균열의 수 (표 1에서 "균열 분기"); 및 4) 충격시 이들의 원래 위치로부터 약 5cm (또는 약 2인치)를 초과하여 분출된 파편의 군의 퍼센트 (표 1에서 "분출률").

표 1

취약성의 정도 및 취약성 지수를 결정하기 위한 기준

취약성의 정도	취약성 지수	파편 크기 (% ≤ 1mm)	파편 밀도 (파편들/cm ²)	균열 분기	분출물 (% ≥ 5cm)
높음	5	> 20	> 7	> 9	> 6
중간	4	10 < n ≤ 20	5 < n ≤ 7	7 < n ≤ 9	4 < n ≤ 6

낮음	3	$5 < n \leq 10$	$3 < n \leq 5$	$5 < n \leq 7$	$2 < n \leq 4$
없음	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

[0119] 취약성 지수는 만약 제품이 특정 지수 값과 연관된 기준 중 적어도 하나를 충족한다면 유리 제품에 할당된다. 선택적으로, 만약 유리 제품이 취약성의 두 개의 특정 수준 사이에 기준을 충족한다면, 제품은 취약성 지수 범위 (예를 들어, 2-3의 취약성 지수)로 할당될 수 있다. 유리 제품은, 표 1에 열거된 개별 기준으로부터 결정된 것으로, 취약성 지수의 가장 높은 값으로 할당될 수 있다. 많은 경우에서, 표 1에 열거된, 이들의 원래 위치로부터 5cm를 초과하여 분출된 파편의 퍼센트 또는 파쇄 밀도와 같은, 각각의 기준의 값을 확인하는 것은 가능하지 않다. 따라서, 다른 기준이 취약성 거동 및 취약성 지수의 개별적인, 선택적 측정으로 고려되어, 하나의 기준 수준 내에 속하는 유리 제품은 취약성의 상응하는 정도 및 취약성 지수에 할당될 것이다. 만약 표 1에 열거된 네 개의 기준 중 어느 하나에 기초한 취약성 지수가 3 이상이라면, 유리 제품은 취약성인 것으로 분류된다. 도 4a 및 4b에 나타낸 샘플에 전술된 취약성 지수를 적용하여, 유리 플레이트 (a)는 다수의 분출된 작은 조각으로 파쇄되고, 초기 균열로부터 분기하는 큰 균열의 정도를 나타내어 작은 조각을 생성한다. 파편의 대략 50%는 크기가 1mm 미만이고, 약 8 내지 10 균열이 초기 균열로부터 분기하는 것으로 평가된다. 표 1에 열거된 기준에 기초하여, 유리 플레이트 (a)는 약 4-5 사이의 취약성 지수를 가지며, 취약성의 중간-높음 정도를 갖는 것으로 분류된다.

[0120] 3 미만의 취약성 지수 (낮은 취약성)를 갖는 유리 제품은, 비-취약성 또는 실질적으로 비-취약성인 것으로 고려될 수 있다. 유리 플레이트 (b, c, 및 d)는 각각 1mm 미만의 직경을 갖는 파편, 충격시 형성된 초기 균열로부터 다수의 분기, 및 이들의 원래 위치로부터 5cm를 초과하여 분출된 파편이 없다. 유리 플레이트 (b, c, 및 d)는 비-취약성이고, 따라서 1의 취약성 지수 (취약성이 없음)를 갖는다.

[0121] 이전에 논의된 바와 같이, 도 4a 및 4b에서, 취약성 거동을 나타내는, 유리 플레이트 (a)와, 비-취약성 거동을 나타내는, 유리 플레이트 (b, c, 및 d) 사이의 거동에서 관찰된 차이는, 시험된 샘플 가운데 중심 장력 (CT)에서 차이에 기인할 수 있다. 이러한 취약성 거동의 가능성은, 랩탑 컴퓨터와 같은, 정보 단말 (IT) 장치용 디스플레이뿐만 아니라, 휴대폰, 오락 장치, 및 이와 유사한 것과 같은 휴대용 또는 이동 전자 장치용 커버 플레이트 또는 창과 같은, 다양한 유리 제품을 디자인하는데 하나의 고려사항이다. 게다가, 유리 제품에 제공될 또는 디자인될 수 있는 압축 충격의 깊이 (DOL) 및 압축 응력 (CS)의 최대 값은, 이러한 취약성 거동에 의해 제한된다.

[0122] 따라서, 여기에 기재된 강화된 유리 제품은, 몇몇 구체 예에서, 강화된 유리 제품을 파괴하기에 충분한 포인트 충격에 적용된 경우, 3 미만의 취약성 지수를 나타낸다. 다른 구체 예에서, 비-취약성 강화 유리 제품은, 2 미만 또는 1 미만의 취약성 지수를 달성할 수 있다.

[0123] 여기에 기재된 강화된 유리 제품은 반복된 낙하 시험에 적용된 경우 개선된 내파단성 (fracture resistance)을 나타낸다. 이러한 낙하 시험의 목적은, 핸드폰, 스마트폰, 및 이와 유사한 것과 같은, 휴대용 전자 장치용 디스플레이 창 또는 커버 플레이트로서의 통상적인 사용에서 이러한 유리 제품의 성능을 특성화하기 위한 것이다.

[0124] 현재 사용되고 있는 통상적인 볼 낙하 시험의 개념은 도 5a에 나타낸다. 볼 낙하 시험 어셈블리 (250)는 화강암 슬래브 또는 이와 유사한 것과 같은 고체, 경질 기판 (212) 및 소정의 질량 및 직경의 스틸 볼 (230)를 포함한다. 유리 샘플 (220)은 기판 (212)에 고정되고, 원하는 그릇을 갖는 샌드페이퍼 (214)의 조각은 기판 (212)에 대립하는 유리 샘플 (220)의 상부 표면상에 놓인다. 샌드페이퍼 (214)는 샌드페이퍼의 거친 표면 (214a)이 유리 샘플 (220)의 상부 표면 (222)과 접촉하도록 유리 샘플 (220) 상에 놓인다. 스틸 볼 (230)은 샌드페이퍼 (214) 상으로 소정 높이로부터 자유 낙하한다. 유리 샘플 (220)의 상부 표면 (222) 또는 압축 면은 샌드페이퍼 (214)의 거친 면 (214a)과 접촉하여, 상부 표면/압축 면 (222)의 표면에 균열을 도입한다. 높이는 최대 높이에 도달하거나 유리 샘플이 파단될 때까지 점진적으로 증가될 수 있다.

[0125] 전술한 볼 낙하 시험 (250)는 거친 표면상에 떨어뜨려 접촉했을 때의 유리의 실제 거동을 나타내지 않는다. 대신에, 유리의 면은 도 5a에 나타낸 바와 같이 압축의 내부보다는 오히려 장력의 외부로 휘어지는 것으로 알려져 있다.

[0126] 샌드페이퍼에 대한 인버티드 볼 (IBoS) 시험은, 도 5c에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 이동 또는 휴대용 전자 장치에 사용된 강화 유리 제품에 통상적으로 유발되는 손상 도입에 더하여 곱힘에 기인한 파손에 대한 지배적 메커니즘을 모방한 동적 구성요소 수준 시험 (dynamic component level test)이다. 현장에서, 손상 도입 (도

5c의 a)은 유리의 상부 표면상에 발생한다. 파단은 유리의 상부 표면에서 시작되고, 손상은 압축 충을 침투하거나 (도 5c의 b) 또는 파단은 상부 표면상의 굽힘 또는 중심 장력 (도 5c의 c)으로부터 전파된다. IBoS 시험은 유리의 표면에 손상을 도입하고 및 동시에 동적 하중하에서 굽힘을 적용하도록 설계된다.

[0127] IBoS 시험 장치는 도 5b에 개략적으로 나타낸다. 장치 (200)는 시험대 (210) 및 볼 (230)을 포함한다. 볼 (230)은, 예를 들어, 스테인레스 스틸 볼, 또는 이와 유사한 것과 같은 단단하거나 또는 고체의 볼이다. 하나의 구체 예에서, 볼 (230)은 10 mm의 직경을 갖는 4.2 그램의 스테인레스 스틸 볼이다. 볼 (230)은 미리 결정된 높이 (h)로부터 유리 샘플 (218) 상에 곧장 낙하된다. 시험대 (210)는 화강암 또는 이와 유사한 것과 같은 경질의, 단단한 물질을 포함하는 고체 기부 (212)를 포함한다. 표면에 배치된 연마재를 갖는 시트 (214)는 연마재를 갖는 표면이 위로 향하도록 고체 기부 (212)의 상부 표면상에 놓인다. 몇몇 구체 예에서, 시트 (214)는 30 그릿 표면 (grit surface), 및 다른 구체 예에서, 180 그릿 표면을 갖는 샌드페이퍼이다. 유리 샘플 (218)은 샘플 홀더 (215)에 의해 시트 (214) 위에 놓아 유지되어, 공기 캡 (216)이 유리 샘플 (218)과 시트 (214) 사이에 존재하도록 한다. 시트 (214)와 유리 샘플 (28) 사이에 공기 캡 (216)은 유리 샘플 (218)이 볼 (230)에 의해 충격시 시트 (214)의 연마 표면상으로 굽혀지는 것을 가능하게 한다. 하나의 구체 예에서, 유리 샘플 (218)은 볼 충격의 포인트에만 함유된 굽힘을 유지하고 및 반복성을 보장하도록 모든 코너를 가로질러 클램프로 고정된다. 몇몇 구체 예에서, 샘플 홀더 (214) 및 시험대 ((210)는 약 2mm까지의 샘플 두께를 수용하도록 조정된다. 공기 캡 (216)은 약 50 μm 내지 약 100 μm 범위이다. 접착테이프 (220)는 유리 샘플의 상부 표면을 회복하는데 사용되어 볼 (230)의 충격시 유리 샘플 (218)의 파단의 경우에서 파편을 수집할 수 있다.

[0128] 다양한 물질은 연마 표면으로 사용될 수 있다. 하나의 특정 구체 예에서, 연마 표면은, 실리콘 카바이드 또는 알루미나 샌드페이퍼, 엔지니어드 샌드페이퍼 (engineered sandpaper), 또는 비슷한 경도 및/또는 날카로움 (sharpness)을 갖는 기술분야의 당업자에게 잘 알려진 어떤 연마재와 같은, 샌드페이퍼이다. 몇몇 구체 예에서, 30 그릿을 갖는 샌드페이퍼가 사용될 수 있는데, 이는 이것이 알려진 범위의 입자 날카로움 (particle sharpness), 콘크리트 또는 아스팔트보다 더 일관된 표면 토포그래피 (topography), 및 원하는 수준의 표본 표면 손상을 생성시키는 입자 크기 및 날카로움을 갖기 때문이다.

[0129] 하나의 관점에서, 전술된 장치 (200)에서 IBoS 시험을 수행하는 방법 (300)은 도 5d에 나타낸다. 단계 (310)에서, 유리 샘플 (도 5d의 218)은, 이전에 묘사된, 시험대 (210) 내에 놓이고, 샘플 홀더 (215) 내에 고정되어, 공기 캡 (216)이 유리 샘플 (218)과 연마 표면을 갖는 시트 (214) 사이에 형성되도록 한다. 방법 (300)은 연마 표면을 갖는 시트 (214)가 시험대 (210)에 이미 놓여 있는 것으로 추정한다. 그러나, 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은 연마재를 갖는 표면이 위로 향하도록 시험대 (210) 내에 시트 (214)를 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예 (단계 310a)에서, 접착테이프 (220)는 유리 샘플 (218)을 샘플 홀더 (210)에 고정하기 전에 유리 샘플 (218)의 상부 표면에 적용된다.

[0130] 단계 (320)에서, 미리 결정된 질량 및 크기의 고체 볼 (230)은 유리 샘플 (218)의 상부 표면상으로 미리 결정된 높이 (h)에서 낙하되어, 볼 (230)이 상부 표면의 대략적인 중심 (즉, 중심의 1mm 내, 3mm 내, 5mm 내, 또는 10 mm 내)에서 상부 표면 (또는 상부 표면에 부착된 접착테이프 (220))에 충격을 준다. 단계 (320)에서 충격 후에, 유리 샘플 (218)에 대한 손상의 정도는 결정된다 (단계 330). 여기에서 이미 기재된 바와 같이, 용어 "파단"은, 기판이 떨어지거나 또는 사물에 의해 충격을 받은 경우, 균열이 기판의 전체 두께 및/또는 전체 표면을 가로질러 전파되는 것을 의미한다.

[0131] 시험 방법 (300)에서, 연마 표면을 갖는 시트 (218)는, 다른 타입 (예를 들어, 콘크리트 또는 아스팔트)의 낙하 시험 표면의 반복된 사용에서 관찰된 "노화 (aging)" 영향을 피하기 위해 각 낙하 후에 교체될 수 있다.

[0132] 다양한 미리 결정된 낙하 높이 (h) 및 증분 (increments)은 시험 방법 (300)에서 통상적으로 사용된다. 상기 시험은, 예를 들어, 시작할 때 최저 낙하 높이 (예를 들어, 약 10-20 cm)를 활용한다. 높이는 그 다음 설정 증분 또는 가변 증분에 의해 연속적 낙하에 대해 증가될 수 있다. 시험 (300)은 유리 샘플 (218)이 파괴 또는 파단시 중단된다 (단계 331). 선택적으로, 낙하 높이 (h)가 유리 파단 없이 최대 낙하 높이 (예를 들면, 약 80 cm)에 도달한다면, 낙하 시험 방법 (300)은 또한 중단될 수 있거나, 또는 단계 (320)은 파단이 발생할 때까지 최대 높이에서 반복될 수 있다.

[0133] 몇몇 구체 예에서, IBoS 시험 방법 (300)은 각 미리 결정된 높이 (h)에서 각 유리 샘플 (218)에서만 수행된다. 그러나, 다른 구체 예에서, 각 샘플은 각 높이에서 다중 시험에 적용될 수 있다.

[0134] 만약 유리 샘플 (218)의 파단이 발생된다면 (도 5d에서 단계 331), IBoS 시험 (300)은 종료된다 (단계 340). 만

약 미리 결정된 낙하 높이에서 볼 낙하로부터 결과하는 파단이 관찰되지 않는다면 (단계 332), 낙하 높이는 미리 결정된 증분 (단계 334) - 예를 들어, 5, 10, 또는 20cm- 만큼 증가되며, 및 단계들 (320 및 330)은 샘플 파단이 관찰 (331)될 때까지 반복되거나 또는 최대 시험 높이는 샘플 파단 없이 도달된다 (336). 단계들 (331 또는 336)이 도달된 경우, 시험 (300)은 종료된다.

[0135] 볼이 유리 표면으로 100 cm의 높이에서 낙하할 경우, 전술된 강화 유리의 내손상성은 전술된 IBoS (Inverted ball on sandpaper) 시험에 적용된 경우 "생존율"의 관점으로 표시될 수 있다. 예를 들어, 강화된 유리 제품은, 주어진 높이로부터 낙하된 경우, 5개의 동일한 (또는 거의 동일한) 샘플 (즉, 거의 동일한 조성물, 및 강화된 경우, 거의 동일한 CS 및 DOC 또는 DOL을 가짐) 중 3개가 파단 없이 IBoS 낙하 시험을 견뎌내는 경우, 60% 생존율을 갖는 것으로 기재된다.

[0136] 전술한 IBoS 시험 방법 및 장치를 사용하여 미리 결정된 높이로부터 낙하된 경우 강화된 유리 제품의 생존율을 결정하기 위해, 비록 더 많은 수 (예를 들어, 10, 20, 30, 등)의 샘플이 시험에 적용되어 시험 결과의 신뢰 수준을 상승시킬 수 있을지라도, 강화 유리의 적어도 5개의 동일한 (또는 거의 동일한) 샘플 (즉, 대략 동일한 조성물 및 대략 동일한 CS 및 DOC 또는 DOL을 갖는 샘플)은 시험된다. 각 샘플은 미리 결정된 높이 (예를 들어, 80cm)로부터 한번 낙하되고, 및 파단의 증거 (샘플의 전체 두께 및/또는 전체 표면을 가로지르는 균열 형성 및 전파)를 시작적으로 (즉, 육안으로) 조사한다. 낙하 후에 파단이 관찰되지 않으면, 샘플은 낙하 시험에서 "생존한" 것으로 간주된다. 생존율은 낙하 시험에서 생존한 샘플 집단의 백분율로 결정된다. 예를 들어, 10개의 그룹 중에서 7개 샘플이 미리 결정된 높이에서 낙하된 경우 파단되지 않는다면, 유리의 생존율은 70%이다.

[0137] 여기에 기재된 강화된 유리 제품은, 마모된 링-온-링((AROR) 시험에 적용된 경우, 개선된 표면 강도를 나타낸다. 물질의 강도는 파단이 발생하는 응력으로 정의된다. 마모된 링-온-링은 평평한 유리 표본을 시험하기 위한 표면 강도 측정이며, 및 명칭이 "Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature"인 ASTM C1499-09 (2013)은, 여기에 기재된 링-온-링 마모된 ROR 시험 방법론에 대한 기초로 제공된다. ASTM C1499-09의 내용은 전체적으로 참조로서 여기에 혼입된다. 하나의 구체 예에서, 유리 표본은, 링-온-링 시험 전에, 명칭이 "Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)"인 ASTM C158-02(2012)의 "abrasion Procedures"이라는 명칭으로 부록 A2에 기재된 방법 및 장치를 사용하여 유리 샘플에 전달되는 90 그릿 실리콘 카바이드 (SiC) 입자로 마모된다. ASTM C158-02의 내용과 특히 부록 2의 내용은 전체적으로 참조로서 여기에 혼입된다.

[0138] 링-온-링 시험 전에, 유리 샘플의 표면은, ASTM C158-02의 도 A2.1에 나타낸 장치를 사용하여 샘플의 표면 결함 상태를 표준화 및/또는 조절하기 위해 ASTM C158-02, 부록 2에 기재된 대로 연마된다. 연마제는 304 kPa (44 psi)의 공기압을 사용하여 15 psi의 하중으로 샘플 표면상에 샌드블라스팅된다. 기류 (air flow)가 설정된 후, 5cm³의 연마제는 깔때기에 버리고, 샘플은 연마제의 도입 후 5초 동안 샌드블라스팅된다.

[0139] 링-온-링 시험에서, 적어도 하나의 마모된 표면 (412)을 갖는 유리 표본은, 도 6에서 개략적으로 나타낸 바와 같은, 등이축 휨 강도 (즉, 물질이 2개의 중심 링 사이에서 휨에 적용된 경우 지탱할 수 있는 최대 응력)를 결정하기 위해 다른 크기의 두 개의 중심 링 사이에 놓인다. 마모된 링-온-링 구조 (400)에서, 마모된 유리 표본 (410)은 직경 (D₂)을 갖는 지지체 링 (420)에 의해 지지된다. 힘 (F)은 직경 (D₁)을 갖는 하중 링 (430)에 의해 유리 표본의 표면에 하중 셀 (load cell) (도시되지 않음)에 의해 적용된다.

[0140] 하중 링 및 지지체 링의 직경의 비 (D₁/D₂)는 0.2 내지 0.5의 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, D₁/D₂는 약 0.5이다. 하중 및 지지체 링들 (430, 420)는 지지체 링 직경 (D₂)의 0.5% 이내에 동심으로 배열되어야 한다. 시험을 위해 사용된 하중 셀은 선택된 범위 내에 어떤 하중에서 ±1% 내로 정확하여야 한다. 몇몇 구체 예에서, 시험은 23±2°C의 온도 및 40±10%의 상대 습도에서 수행된다.

[0141] 고정 설비 설계의 경우, 하중 링 (430)의 돌출 표면의 반경 (r)은 $h/2 \leq r \leq 3h/2$ 이고, 여기서 h는 표본 (410)의 두께이다. 하중 및 지지체 링 (430, 420)는 통상적으로 경도 HR_c > 40인 경화강 (hardened steel)으로 이루어진다. ROR 고정 설비는 상업적으로 이용 가능하다.

[0142] ROR 시험에 대하여 의도된 파손 메커니즘은 하중 링 (430) 내에 표면 (430a)로부터 기원하는 표본 (410)의 파단을 관찰하는 것이다. 이 영역 - 즉, 하중 링 (430)과 지지체 링 (420) 사이- 밖에서 발생하는 파손은 분석 데이터로부터 생략된다. 그러나, 유리 표본 (410)의 얇고 높은 강도에 기인하여, 표본 두께 (h)의 $\frac{1}{2}$ 을 초과하는 큰 편차는 때때로 관찰된다. 따라서, 하중 링 (430) 아래로부터 기원하는 높은 퍼센트의 파손을 관찰하는 것은 흔

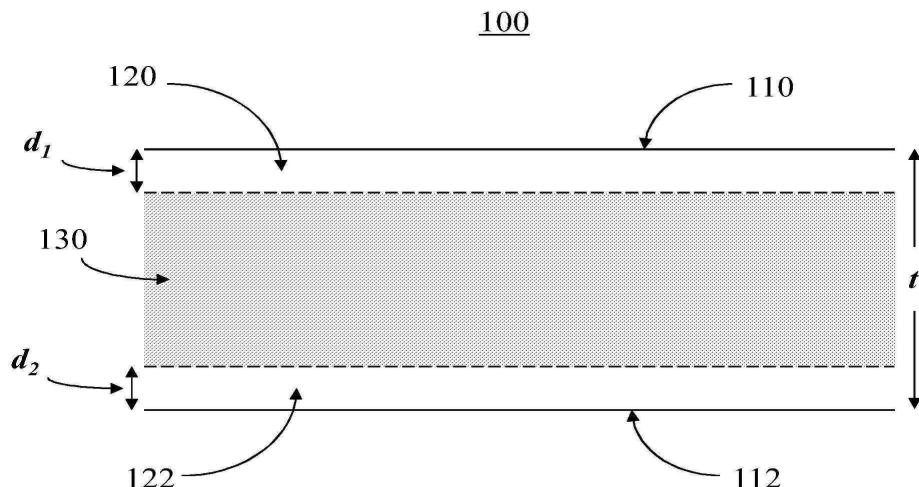
하다. 응력은 각 표본에서 파손의 기원 및 (변형 케이지 분석을 통해 수집된) 링 아래 및 내부 모두에서 응력 발달 (stress development)의 지식 없이 정확하게 계산될 수 없다. 따라서, AROR 시험은 측정된 반응으로서 파손시 피크 하중에 초점을 맞춘다.

[0143] 유리의 강도는 표면 흠의 존재 여부에 의존한다. 그러나, 유리의 강도가 본질적으로 통계적이기 때문에, 존재하는 주어진 크기의 흠의 가능성은 정확히 예측될 수 없다. 따라서, 웨이블 확률 분포 (Weibull probability distribution)은 일반적으로 얻어진 데이터의 통계적 표현으로 사용된다.

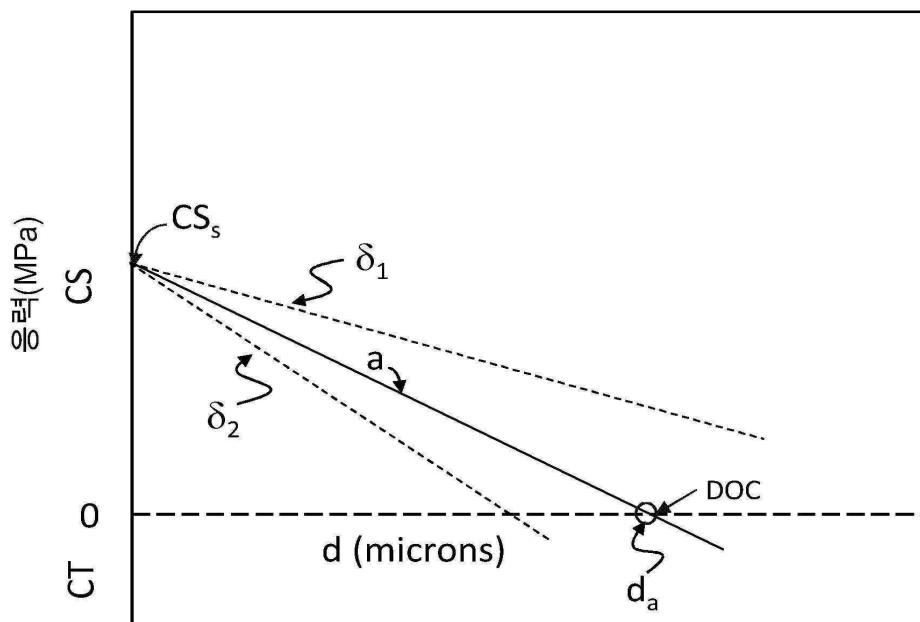
[0144] 통상적인 구체 예가 예시의 목적을 위해 서술되지만, 전술한 상세한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 범주를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 따라서, 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형, 채택, 및 변경은 기술분야의 당업자에게 일어날 수 있다.

도면

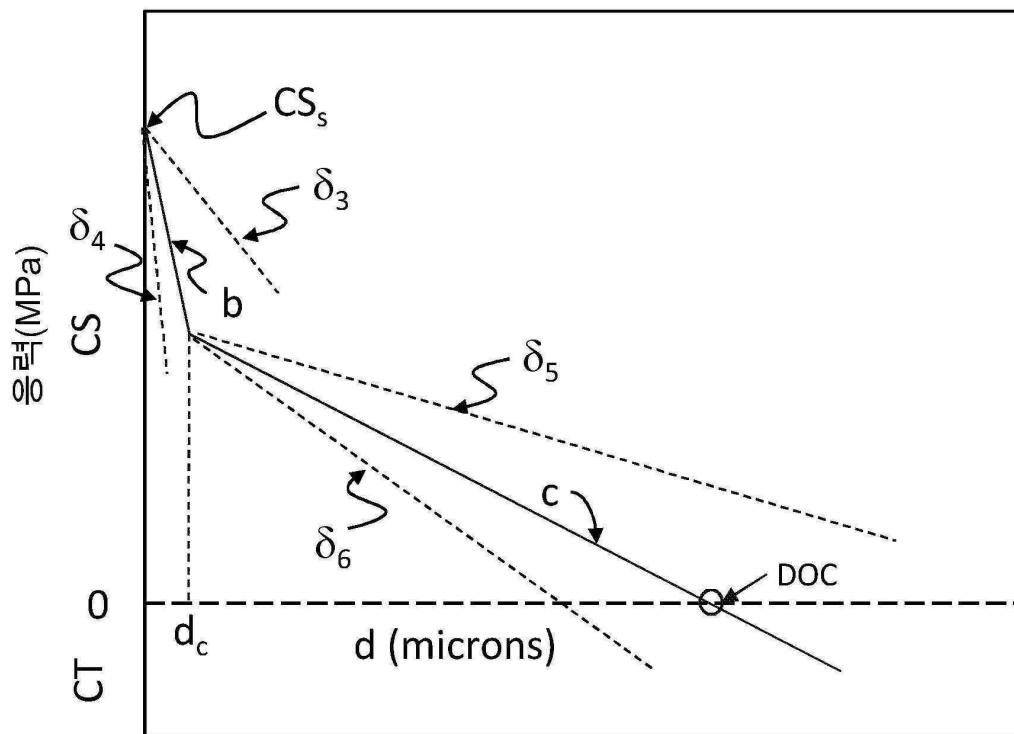
도면1



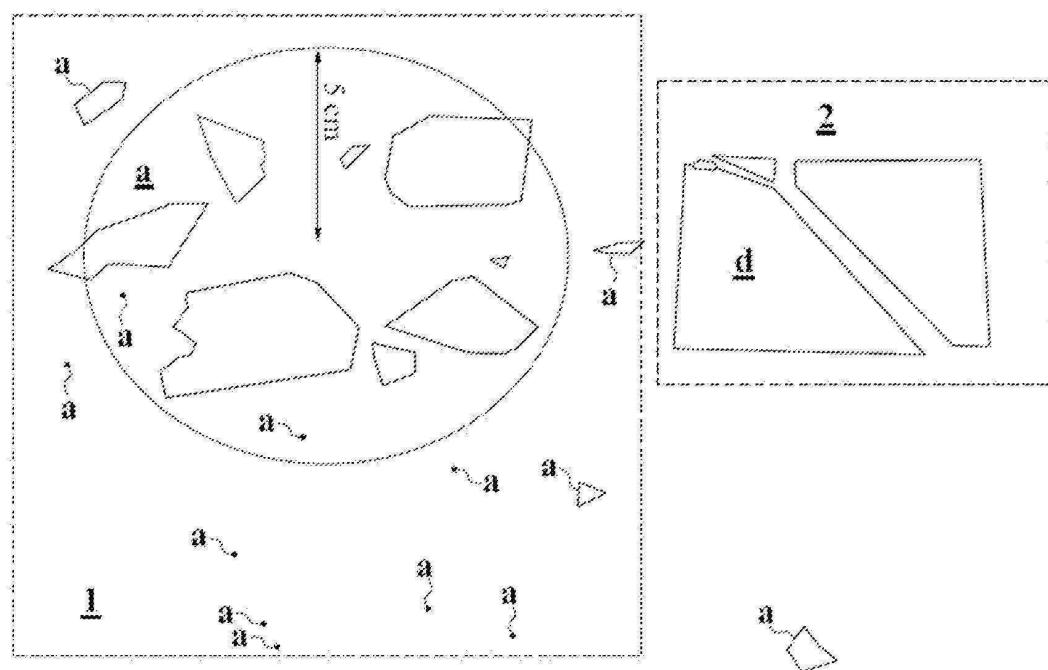
도면2



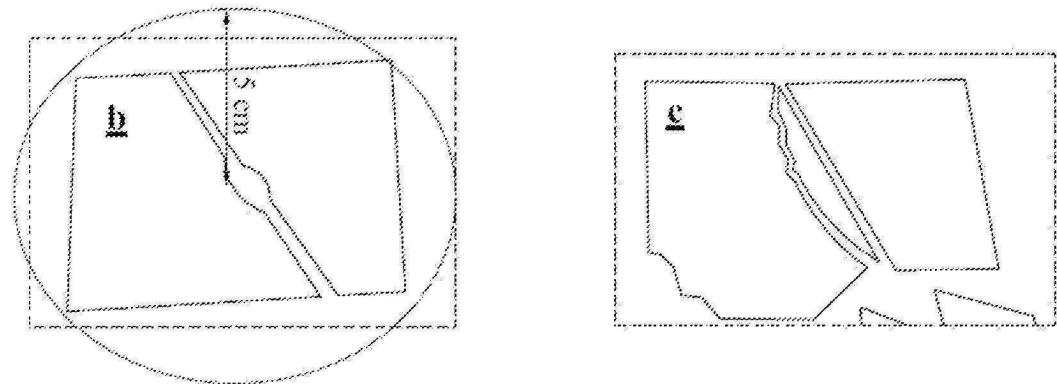
도면3



도면4a

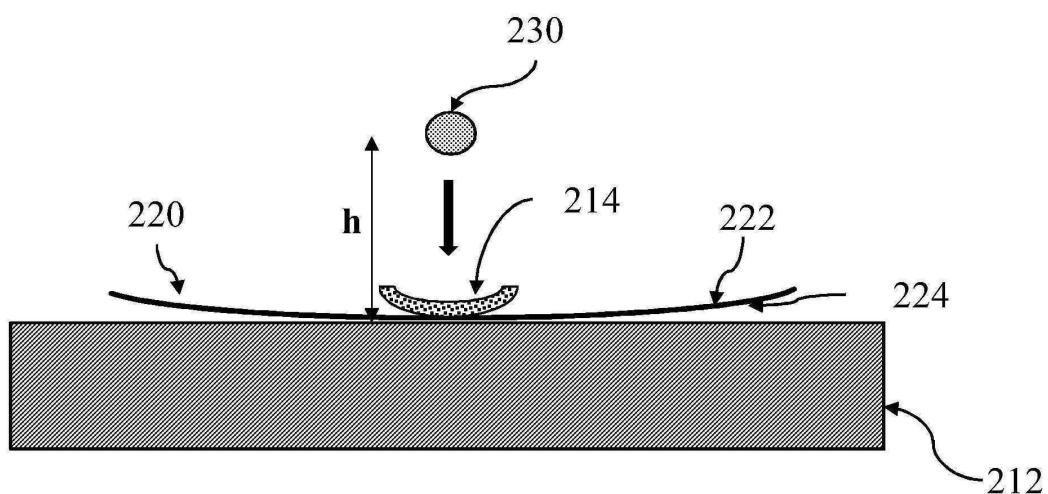


도면4b

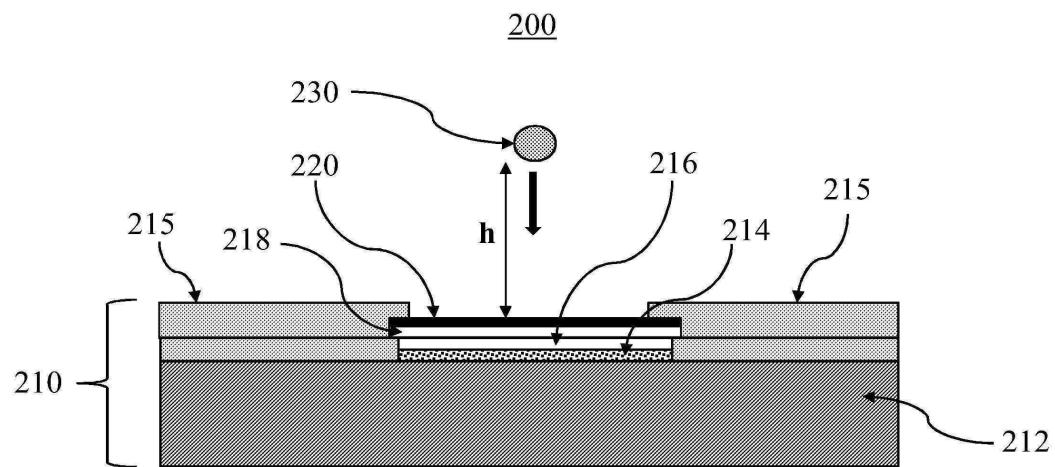


도면5a

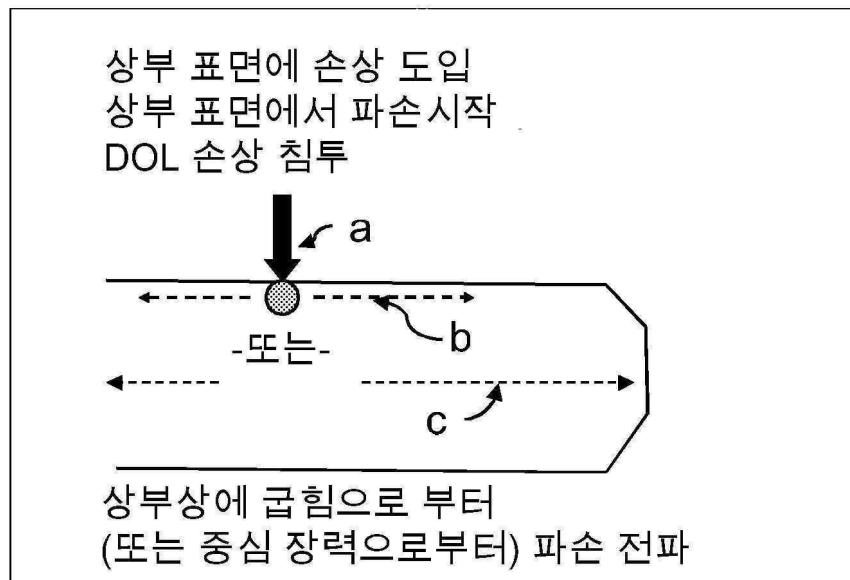
(종래 기술)
250



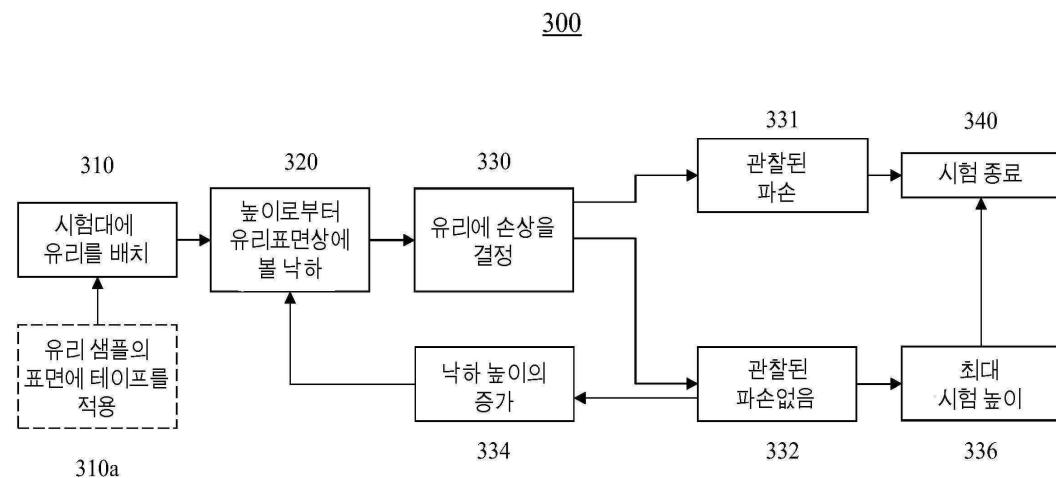
도면5b



도면5c



도면5d



도면6

