



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월05일

(11) 등록번호 10-2235722

(24) 등록일자 2021년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 21/00 (2006.01) B32B 17/06 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01) C03C 4/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C03C 21/002 (2013.01)

B32B 17/06 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2016-7012434

(22) 출원일자(국제) 2014년10월13일

심사청구일자 2019년05월08일

(85) 번역문제출일자 2016년05월11일

(65) 공개번호 10-2016-0071427

(43) 공개일자 2016년06월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/060241

(87) 국제공개번호 WO 2015/057552

국제공개일자 2015년04월23일

(30) 우선권주장

61/890,530 2013년10월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US8431502 B1

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자

(72) 발명자

가너, 셀 매튜

미국, 뉴욕 14905, 엘미라, 포스터 애비뉴 415

소렌슨, 마이클 레슬리

미국, 뉴욕 14892, 웨이버리, 폴톤 스트리트 451

(74) 대리인

청운특허법인

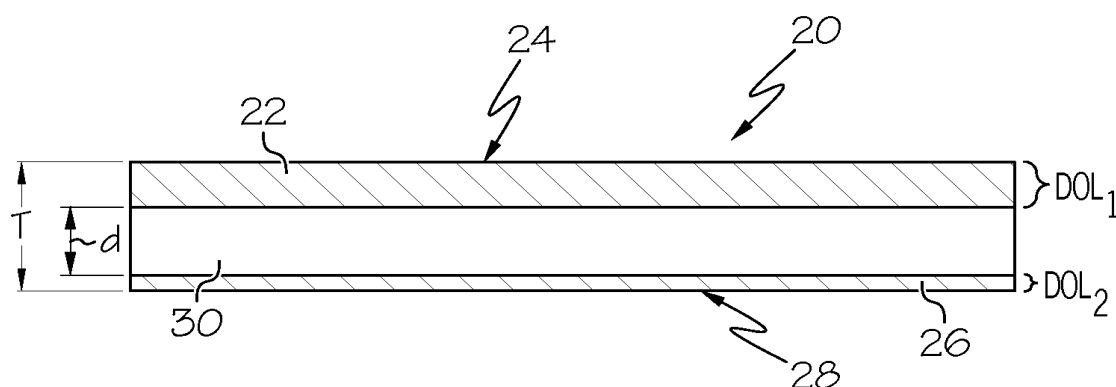
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 이온 교환 공정 및 이로부터 결과하는 화학적으로 강화된 유리 기판

**(57) 요약**

유리 기판을 화학적으로 강화시키기 위해 약 0.3 mm 이하의 평균 두께를 갖는 얇은, 플렉시블 유리 기판의 이온 교환을 수행하는 방법은 개시된다. 상기 화학적으로 강화된 유리 기판은 제1 층의 깊이를 갖는 제1 압축 응력층, 및 제2 층의 깊이를 갖는 제2 압축 응력층을 포함하고, 제1 및 제2 응력층은 인장 응력의 층에 의해 분리된다. 상기 화학적으로 강화된 유리 기판을 포함하는 적층 제품은 또한 개시된다.

**대표도** - 도2

(52) CPC특허분류

*B32B 17/10137* (2021.01)

*C03C 4/20* (2013.01)

*B32B 2307/50* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

유리 제품으로서:

제1 표면 및 상기 제1 표면에 대향하는 제2 표면을 포함하는 유리 기관, 여기서 상기 제1 표면과 제2 표면 사이의 상기 유리 기관의 평균 두께는 0.3 mm 이하이며;

제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 상기 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층;

제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 상기 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하며, 및

여기서  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과하는 유리 제품.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

$DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 2% 초과하는 유리 제품.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리 기관의 제1 표면에서 압축 응력은 적어도 500 MPa인 유리 제품.

#### 청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 기관의 제2 표면에서 압축 응력은 적어도 850 MPa인 유리 제품.

#### 청구항 5

유리 제품의 형성 방법으로서:

제1 표면 및 상기 제1 표면에 대향하는 제2 표면 및 0.3 mm 이하의 상기 제1 표면과 제2 표면 사이의 평균 두께를 포함하는 유리 기관을 곡선 모양의 배열(configuration)로 위치시키는 단계, 상기 곡선 모양의 배열에서 유리 기관의 곡률 반경이 10mm 내지 300mm 범위이며;

상기 제1 및 제2 표면이 화학적으로 강화된 유리 기관을 생산하기 위해 용융 알칼리 금속염에 의해 접촉되도록 상기 곡선 모양의 배열에서 상기 유리 기관을 용융 알칼리 금속염에 침지시키는 단계를 포함하고, 및

여기서 상기 유리 제품은 상기 유리 기관의 제1 표면으로부터 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 로 내부로 연장하는 제1 압축 응력층;

상기 유리 기관의 제2 표면으로부터 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 로 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하며; 및

여기서  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과하는 유리 제품의 형성 방법.

#### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 유리 기관은 상기 침지 동안에 상기 유리 기관의 곡선 모양의 배열을 생산하는 장치에 고정되는 유리 제품의 형성 방법.

## 청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 유리 기판은 유리 리본이고, 및 상기 침지 단계는 상기 유리 리본을 공급 릴로부터 테이크-업 릴로 이동시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 침지 단계 동안, 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부가 용융 알칼리 금속염을 통해 진행(travel)하는 유리 제품의 형성 방법.

## 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 이동 유리 리본의 적어도 일부는 상기 용융 알칼리 금속염 내에서 롤러를 이용하여 진행되는 유리 제품의 형성 방법.

## 청구항 9

적층 제품으로서:

제1 기판; 및

제1 표면 및 상기 제1 표면에 대향하는 제2 표면을 포함하는 제2 기판을 포함하며, 여기서 상기 제1 표면과 제2 표면 사이의 상기 제2 기판의 평균 두께는 0.3 mm 이하이고, 상기 제2 표면은 상기 제1 기판에 결합되며, 상기 제2 기판은:

유리 기판으로서:

제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 상기 제1 표면으로부터 상기 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층;

제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 상기 제2 표면으로부터 상기 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하는 유리 기판을 포함하고, 및

여기서  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과하는 적층 제품.

## 청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 제1 기판은 중합체 및 금속 중 적어도 하나를 포함하는 적층 제품.

## 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 청구항 14

삭제

## 청구항 15

삭제

## 청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 10월 14일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/890,530호의 우선권을 주장하고, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 발명은 일반적으로 플렉시블 유리의 분야에 관한 것으로, 특히 높은 기계적 신뢰성을 갖는 화학적으로-강화된 얇은, 플렉시블 유리 기관의 생산에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 기계적 신뢰성을 달성하기 위해 박형의, 플렉시블 유리 시트 또는 리본 (ribbon)에서 결함 수준을 최소화하기 위한 하나의 접근법은, 강도를 제한하는 이의 사용기간 내내 부가적인 손상 또는 결함을 발생시키지 않는 유리에 의존한다. 이것 때문에, 이러한 상황에서 플렉시블 유리 기관은 외부 표면으로 사용되는 것이 가능하지 않을 수 있다. 최근에, 중합체 및 금속 기관에 플렉시블 유리의 적층은 입증되었다. 두꺼운 중합체 또는 금속 기관에 적층이 전반적인 적용 요구조건과 양립 가능하지 않은 경우일지라도, 상황은 존재할 수 있다. 부가적인 상황은 표면에서 증가된 압축 응력이 요구되는 경우 존재할 수 있다. 최근 생겨난 적용 요구를 충족하기 위한 새롭고 선택적인 방식에서 플렉시블 유리 기관의 표면 강도를 증가시키는 능력에 대하여 관심이 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 유리 기관의 강도 및 내구성을 증가시키는 하나의 방법은 유리 기관의 적어도 하나의 주 표면의 화학적 강화를 통해, 예를 들어, 이온 교환 공정을 통해서이다. 주 표면의 하나 또는 모두는 유리 기관의 표면으로부터 깊이로 화학적으로 강화될 수 있고, 여기서 각각의 주 표면과 연관된 강화된 부분은 주 표면의 화학적 강화의 층의 깊이 (DOL)로 알려져 있다.

[0005] 화학적 강화 공정이 완성된 때, 상기 유리 기관은 대칭 응력 프로파일 또는 비대칭 유리 프로파일을 포함할 수 있다. 대칭 응력 프로파일은 유리 기관의 주 표면 모두가 제2 주 표면의 DOL과 실질적으로 동일한 제1 주 표면의 DOL로 대칭적으로 화학적으로 강화된 경우 존재한다. 비대칭 응력 프로파일은, 예를 들어, 유리 기관의 주 표면 중 오직 하나만이 화학적으로 강화된 경우, 존재한다. 또 다른 실시 예에서, 비대칭 응력 프로파일은 유리 기관의 주 표면 모두가 제2 주 표면의 DOL과 실질적으로 다른 제1 주 표면의 DOL로 비대칭적으로 화학적 강화된

경우 존재한다.

[0006]

(예를 들어, 이온 교환 공정에 의한) 화학적 강화는 유리 기관의 하나 또는 양 주 표면상에 어떤 두께의 DOL을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 본 명세서 전체적으로, 상기 DOL의 두께는 화학적 강화 공정에 의해 달성된 주 표면 아래로 상기 유리 기관의 강화의 깊이를 의미한다. 본 개시의 화학적 강화 공정은 의도된 적용을 위하여 유리 기관을 주문제작하기 위해 유리 기관의 주 표면의 하나 또는 모두의 표적화하는 것을 허용한다. 일 실시 예에서, 상기 유리 기관의 평균 두께의 25%를 초과하는 DOL은 대칭 응력 프로파일 또는 비대칭 응력 프로파일을 생산하도록 유리 기관의 하나 또는 양 주 표면상에 생산될 수 있다. 대칭 응력 프로파일은 양 표면상에 동등한 내구성을 갖는 플렉시블 유리 기관을 제공할 수 있다. 선택적으로, 비대칭 응력 프로파일은 다른 주 표면과 비교하여 향상된 내구성을 갖는 하나의 주표면을 갖는 플렉시블 유리 기관을 제공할 수 있다. 화학적으로 강화된 대칭 및 비대칭 유리 기관은 중합체, 금속, 또는 부가적인 유리 구조를 포함하는 다른 기관과 적층 구조로 더욱 통합될 수 있어 증가된 내구성을 위한 좀 더 복잡한 응력 프로파일을 생성한다.

### 과제의 해결 수단

[0007]

하나의 관점에서, 개시된 화학적으로 강화된 유리 제품은, 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하는 유리 기관, 여기서 상기 제1표면 및 제2표면 사이에 유리 기관의 평균 두께는 약 0.3 mm 이하이며; 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층; 및 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 을 포함하는 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하고; 여기서  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과한다.  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 2% 초과할 수 있다. 예를 들어,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 6% 초과할 수 있고, 몇몇 구체 예에서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 10% 초과할 수 있다.  $DOL_1$ 은 10 $\mu$ m 이상일 수 있다. 상기 유리 기관의 제1표면에서 압축 응력은 적어도 500MPa일 수 있고, 반면 상기 유리 기관의 제2표면에서 압축 응력은 제1표면 미만이다.

[0008]

또 다른 관점에서, 기재된 화학적으로 강화된 유리를 형성하는 방법은: 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하고, 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 평균 두께가 약 0.3 mm 이하인 유리 기관을 곡선 모양의 형태 (curved configuration)으로 위치시켜, 상기 곡선 모양의 형태에서 유리 기관의 곡률 반경이 약 10mm 내지 약 300mm 범위인 유리 기관을 위치시키는 단계; 및 상기 제1 및 제2표면들이 화학적으로 강화된 유리 기관을 생산하기 위해 용융 알칼리 금속염에 의해 접촉되도록 곡선 모양의 형태에서 유리 기관을 용융 알칼리 금속염에 침지시키는 단계를 포함하고; 여기서, 상기 화학적으로 강화된 유리 기관은 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 으로 상기 유리 기관의 제1표면으로부터 내부로 연장하는 제1 압축 응력층, 및 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 로 상기 유리 기관의 제2표면으로부터 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하며; 여기서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과한다.  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 2% 초과,  $DOL_2$ 를 적어도 6% 초과 또는  $DOL_2$ 를 적어도 10% 초과할 수 있다. 상기 화학적으로 강화된 유리 기관의 제1표면에서 압축 응력은, 950MPa 이상과 같은, 적어도 500MPa일 수 있다. 상기 화학적으로 강화된 유리 기관의 제2표면에 압축 응력은 제1표면 미만이다. 상기 유리 기관은 침지 동안 유리 기관의 곡선 모양의 형태를 생산하는 장치에 고정될 수 있다. 상기 유리 기관은 유리 리본일 수 있고, 침지 단계는 상기 유리 리본을 공급 릴 (supply reel)로부터 테이크-업 릴 (take-up reel)로 이동시키는 단계를 포함할 수 있고, 여기서 침지 단계 동안 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부는 용융 알칼리 금속염의 욕조를 통해 진행(travel)한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부는 용융 알칼리 금속염의 욕조 내 롤러를 거쳐 이송될 수 있고, 여기서 상기 롤러는 약 20mm 내지 약 300mm의 범위와 같은, 약 10mm 내지 약 300mm의 범위에서 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부 상에 굽힘 반경 (bend radius)을 부여한다.  $DOL_1$ 은 10 $\mu$ m 이상일 수 있다.

[0009]

또 다른 구체 예에서, 개시된 적층 제품은: 제1기관; 및 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하고, 여기서 상기 제1표면 및 상기 제2표면 사이에 제2 기관의 평균 두께가 약 0.3 mm 이하인 제2 기관을 포함하며, 상기 제2기관은 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 제1표면으로부터 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층; 및 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 제2표면으로부터 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 포함하는 유리 기관을 포함하고; 여기서  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과한다. 상기 유리 기관은  $DOL_2$ 를 적어도 10% 초과하는  $DOL_1$ 을 포함할 수 있다. 상기 제1기관은 중합체, 금속, 또는 다른 유리 구조를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 제1기관은 금속을 포함한다.  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 적어도 2% 초과,  $DOL_2$ 를 적어도



6% 초과, 또는  $DOL_2$ 를 적어도 10% 초과할 수 있다. 상기 제2기판의 제1표면에 압축 응력은 500MPa 이상, 몇몇 예에서, 950MPa 이상일 수 있는 반면, 상기 제2기판의 제2표면에 압축 응력은 상기 제1표면 미만일 수 있다.

[0010] 또 다른 관점에서, 개시된 화학적으로 강화된 유리를 형성하기 위한 방법은: 용융 알칼리 금속염의 욕조에서 0.3 mm 이하의 평균 두께를 갖는 유리 기판을 침지시켜, 상기 유리 기판의 제1표면이 용융 알칼리 금속염과 접촉하에 있고, 상기 유리 기판의 제2표면이 전체 제2표면에 걸쳐 마스크에 의해 접촉되어서, 적어도 상기 유리 기판의 제1표면을 화학적으로 강화시키는 침지 단계를 포함하고; 여기서 상기 화학적으로 강화된 유리 시트는 상기 제2표면에서 압축 응력층을 초과하는, 상기 유리 기판의 제1표면으로부터 내부로 연장하는 압축 응력층을 포함한다. 상기 마스크는, 예를 들어, 금속 또는 캐리어 기판 (carrier substrate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 기판의 제1표면으로부터 내부로 연장하는 압축 응력층은 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과할 수 있다.

[0011] 여전히 또 다른 관점에서, 개시된 화학적으로 강화된 유리 제품은 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하고, 여기서 상기 제1표면 및 상기 제2표면 사이에서 평균 두께가 약 0.3mm 이하인 유리 기판; 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 상기 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층을 포함하며, 여기서  $DOL_1$ 은 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과한다. 상기 화학적으로 강화된 유리 제품은 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 더욱 포함할 수 있다. 하나의 실시 예에서,  $DOL_2$ 는 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과할 수 있다. 또 다른 실시 예에서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 와 동일할 수 있다.

[0012] 여전히 또 다른 관점에서, 개시된 화학적으로 강화된 유리를 형성하는 방법은: 제1표면, 상기 제1표면에 대향하는 제2표면 및 상기 제1 및 제2표면들 사이에 평균 두께가 0.3 mm 이하인 유리 기판을 용융 알칼리 금속염의 욕조에서 침지시켜, 상기 제1 및 제2표면들이 용융 알칼리 금속염과 접촉하에 있어, 화학적으로 강화된 유리 기판을 생산하는 침지 단계를 포함하고; 여기서 상기 화학적으로 강화된 유리 기판은 상기 유리 기판의 제1표면으로부터 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 으로 내부 연장하는 압축 응력층을 포함하며; 여기서  $DOL_1$ 은 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과한다. 상기 화학적으로 강화된 유리 제품은 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 더욱 포함할 수 있다. 하나의 실시 예에서,  $DOL_2$ 는 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과할 수 있다. 또 다른 실시 예에서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 와 동일할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 기판은 유리 리본일 수 있고, 침지 단계는 상기 유리 리본을 공급 릴로부터 테이크-업 릴로 이동시키는 단계를 포함하고, 여기서 침지 단계 동안 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부는 상기 용융 알칼리 금속염을 통해 진행된다.

[0013] 또 다른 관점에서, 개시된 화학적으로 강화된 유리를 형성하기 위한 방법은: 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하고, 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 평균 두께가 약 0.3 mm 이하인 유리 기판을 곡선 모양의 형태로 위치시켜, 상기 곡선 모양의 형태에서 유리 기판의 곡률 반경이 약 10mm 내지 약 300mm 범위인 유리 기판을 위치시키는 단계; 및 상기 제1 및 제2표면들이 화학적으로 강화된 유리 기판을 생산하기 위해 용융 알칼리 금속염에 의해 접촉되도록 곡선 모양의 형태에서 유리 기판을 용융 알칼리 금속염에 침지시키는 단계를 포함하고; 여기서 상기 화학적으로 강화된 유리 기판은 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 으로 상기 유리 기판의 제1표면으로부터 내부로 연장하는 제1 압축 응력층을 포함하며, 여기서  $DOL_1$ 은 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과한다. 상기 화학적으로 강화된 유리 제품은 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 더욱 포함할 수 있다. 하나의 실시 예에서,  $DOL_2$ 는 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 기판은 침지 동안 유리 기판의 곡선 모양의 형태를 생산하는 장치에서 고정될 수 있다. 다른 구체 예에서, 상기 유리 기판은 유리 리본일 수 있고, 침지 단계는 상기 유리 기판을 공급 릴로부터 테이크-업 릴로 이동시키는 단계를 포함하고, 여기서 침지 단계 동안 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부는 용융 알칼리 금속염을 통해 진행된다. 상기 이동 리본 유리의 적어도 일부는 용융 알칼리 금속염 내에 롤러를 거쳐 진행할 수 있고, 상기 롤러는 약 10mm 내지 약 300mm의 범위에서 상기 이동 유리 리본의 적어도 일부 상에 굽힘 반경을 부여할 수 있다.

[0014] 또 다른 구체 예에서, 적층 제품은 제1기판 및 제2기판을 포함한다. 상기 제2기판은 제1표면 및 상기 제1표면에 대향하는 제2표면을 포함하고, 여기서 상기 제1표면 및 상기 제2표면 사이의 제2기판의 평균 두께는 약 0.3mm

이하이며, 상기 제2표면은 상기 제1기판에 결합되고, 상기 제2기판은 제1 층의 깊이  $DOL_1$ 을 포함하는 제1표면으로부터 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층을 포함하는 유리 기판을 포함하고; 여기서  $DOL_1$ 은 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과한다. 상기 유리 기판은 제2 층의 깊이  $DOL_2$ 를 포함하는 유리 기판의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층을 더욱 포함할 수 있다. 하나의 실시 예에서,  $DOL_2$ 는 상기 유리 기판의 평균 두께의 25%를 초과할 수 있다. 또 다른 실시 예에서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 와 동일할 수 있다. 상기 적층 제품의 또 다른 실시 예에서, 상기 제1기판은 금속 및 중합체 중 적어도 하나, 또는 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0015] 여기에 개시된 구체 예들의 부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면으로부터 기술분야의 당업자에게 명백하거나, 또는 구체 예들을 실행시켜 용이하게 인지될 것이다.

[0016] 전문한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 다양한 구체 예를 설명하고, 구체 예들의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 구체 예들의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부를 구성하고 혼입된다. 도면은, 상세한 설명과 함께, 여기에 개시된 구체 예들의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 기판의 대향하는 표면에 대해 대칭적인 층의 깊이를 갖는 전통적으로 생산된 화학적으로 강화된 유리 기판의 단면도로서, 여기서 각 층의 깊이는 상기 유리 기판의 두께의 25% 미만으로 예시된다;

도 2는 여기에 개시된 구체 예에 의해 생산되고, 기판의 대향하는 표면에 대해 비대칭적으로 층의 깊이를 갖는 유리 기판의 단면도로서, 여기서 하나의 층의 깊이는 상기 유리 기판의 두께의 25%를 초과하는 것으로 예시되고, 또 다른 층의 깊이는 상기 유리 기판의 두께의 25% 미만으로 예시된다;

도 3은 마스크와 접촉한 유리 기판의 측면도로서, 여기서 하나의 층의 깊이는 상기 유리 기판의 두께의 25%를 초과하는 것으로 예시되고, 또 다른 층의 깊이는 상기 유리 기판의 두께의 25% 미만으로 예시된다;

도 4는 유리 기판상에 만곡 부분 (curvature)을 부여하는 지그 (jig) 내에 위치된 유리 기판의 단면도로서, 상기 지그 및 유리 기판은 용융염 욕조에 침지 가능하다;

도 5는, 이온 교환 공정 동안 볼록면 (convex surface)을 갖는, 유리 기판의 표면에서 압축 응력과, 이온 교환 공정 동안 오목한 만곡 부분 (concave curvature)을 갖는 대향 표면에서 압축 응력 사이에 퍼센트 차이를 나타내는 그래프이다.

도 6은, 이온 교환 공정 동안 볼록면을 갖는, 유리 기판의 표면에서 층의 깊이와, 이온 교환 공정 동안 오목한 만곡 부분을 갖는 대향 표면에서 층의 깊이 사이에 퍼센트 차이를 나타내는 그래프이다.

도 7은 이온 교환 공정 동안 평평한 형상으로 유지되는 유리 기판과 비교하여 곡선 모양의 형태에서 이온 교환된 유리 기판의 표면에서 압축 응력을 나타내는 그래프이다.

도 8은 유리 리본을 이온 교환하기 위한 장치의 단면도로서, 여기서 상기 유리는 용융염의 욕조에서 롤러를 거쳐 통과한다.

도 9는 비대칭적으로 이온 교환된 기판을 포함하는 제품의 측 단면도로서, 여기서 하나의 층의 깊이는 유리 기판의 두께의 25%를 초과하는 것으로 예시되고, 또 다른 층의 깊이는 유리 기판의 두께의 25% 미만으로 예시된다.

도 10은 기판의 오직 일 표면상에 층의 깊이를 갖는 유리 기판의 단면도로서, 여기서 층의 깊이는 유리 기판의 두께의 25%를 초과하는 것으로 예시된다.

도 11은 유리 기판의 두께의 25%를 초과하는 것으로 예시된 기판의 일 표면상에 층의 깊이 및 상기 기판의 두께의 25% 미만으로 예시된 유리 기판의 다른 표면상에 층의 깊이를 갖는 유리 기판의 단면도이다.

도 12는 유리 기판의 두께의 25%를 각각 초과하는 유리 기판의 양 표면상에 비대칭 층의 깊이를 갖는 유리 기판의 단면도이다.

도 13은 유리 기판의 두께의 25%를 각각 초과하는 기판의 양 표면상에 대칭 층의 깊이를 갖는 유리 기판의 단면

도이다; 및

도 14는 주어진 파단 확률 (failure probabilities)에서 비대칭 유리 시트의 비-이온-교환된 또는 마스크된 표면의 강도와 비교하여 이온-교환된 표면의 강도를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하 참조는 다양한 구체 예에 대해 매우 상세하게 만들어질 것이고, 이의 실시 예들은 수반되는 도면에 예시된다. 가능한 한, 동일한 참조 번호는 동일하게나 또는 유사한 부품에 대하여 도면 전체적으로 사용될 것이다.
- [0019] 유리에 대한 이온 교환 공정에서, 유리 제품의 표면층에서 이온은 유리에 존재하는 이온과 동일한 원자가 또는 산화 상태를 갖는 더 큰 이온에 의해 대체- 또는 교환된다. 더 큰 이온은, 통상적으로  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ , 및 이와 유사한 것과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 일가 금속 양이온이다. 이온 크기에서 불일치는, 균열의 형성 및 전파 모두를 억제하는, 유리의 표면에서 압축 응력을 발생시킨다. 유리의 파열을 위하여, 적용된 응력은 반드시 충분한 인장하에서 기계적인 결함에 놓여야 존재하는 흠을 전파시킨다. 만약 이들 결함이 이온 교환된 층의 깊이 내에 존재한다면, 적용된 응력은 유리의 표면에서 압축 응력을 먼저 넘어서야만 한다. 유리에서 이온 교환은 또한 광학적 굴절률을 변화시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0020] 이온 교환 공정은 통상적으로 유리 내의 더 작은 이온과 교환될 더 큰 이온을 함유하는 용융염 욕조에서 유리 또는 유리 세라믹 제품 또는 기관을 침지시키는 단계를 포함한다. 욕조의 사용 이외에 다른 공정은 유리 또는 유리 세라믹 제품과 용융염을 접촉시켜 이온의 교환을 유발시키는 것이면 가능하다. 몇몇 구체 예에서, 이온 교환 욕조는 나트륨 및 칼륨 또는 다른 알칼리 금속 원소의 할라이드, 황화물, 및 질화물과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 적어도 하나의 알칼리 금속염을 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어진다. 몇몇 구체 예에서, 상기 이온 교환 욕조는 또한 다른 일가 금속 (예를 들어,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cu}$ , 또는 이와 유사한 것)의 염을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 이온 교환 욕조는 이러한 염의 공용 혼합물 (eutectic mixture)이거나 또는 제2 염 내에 하나의 염의 용융 용액이다. 용융염 용액의 비-제한 예로는 질화 암모늄 내에 질화 칼륨의 용액이다.
- [0021] 욕조 조성물 및 온도, 침지 시간 또는 상호작용 시간, 염 욕조 (또는 욕조들)에 유리의 침지의 수, 다중 염 욕조들의 사용, 어닐링, 세척, 및 이와 유사한 것과 같은 부가적인 단계를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 이온 교환 공정을 위한 파라미터가, 유리의 조성물, 상기 유리의 표면에 압축 응력 및 강화 공정에 의해 달성될 원하는 유리 또는 유리 세라믹의 압축 층의 깊이에 의해 일반적으로 결정되는 것을 기술분야에 당업자들은 인식할 것이다. 예로서, 알칼리 금속-함유 유리의 이온 교환은 적어도 하나의 용융 알칼리 금속염 욕조에 유리 제품의 침지에 의해 달성될 수 있다. 이러한  $\text{KNO}_3$  용융염 욕조의 온도는, 통상적으로, 예를 들어, 약  $380^\circ\text{C}$  내지 약  $450^\circ\text{C}$ 의 범위이고, 침지 시간은 몇 분에서 약 16시간의 범위일 수 있다. 그러나, 여기에 기재된 것과 다른 온도 및 침지 시간은 사용될 수 있다. 이러한 이온 교환 처리는 통상적으로 압축 응력 (CS) 하에 있는 외부 표면층을 갖는 강화된 유리 또는 유리 세라믹을 결과한다.
- [0022] 이온 교환에 의해 발생된 압축 응력층은 통상적으로 제품의 표면에서 최대 값을 갖고, 깊이에 따라 감소한다. 제품 내에서 힘 균형을 유지하기 위해, 표면에 존재하는 압축 응력은, 제품의 중심 영역에서, 인장 응력 (이하 중심 인장 (CT)이라 함)에 의해 균형을 이룬다. 총 응력이 0이거나, 또는 부호가 변화하는 (예를 들어, 압축 응력에서 인장 응력으로 변화하는) 위치와 표면 사이의 거리는, 층의 깊이 (DOL)라 한다. 단일 온도, 시간, 두께, 및 욕조 농도를 사용하는, 전통적인 이온 교환 공정에 대하여, 이들 변수들 사이에 관계는 명확하다.
- [0023] 이온 교환된 응력 장 (stress field)의 측정은 유리 제품의 기계적 성능과 연관될 수 있다. 예를 들어, 마모 (abrasion) 또는 취급 후에 보유 강도는 DOL에 따라 직접 개선된다. 압축 응력은, 링-온-링 (ring-on-ring) 또는 볼 낙하 시험을 통해 결정된 것으로, 표면 흠 거동 (flaw behavior)을 조절하는 것으로 알려져 있다. 낮은 중심 인장은 절단 동안 파손을 조절하고, 취약성 (frangibility) 조절을 위해 좀 더 바람직하다.
- [0024] 이온 교환 공정은, 전체 유리 제품, 예를 들어, 유리 시트가, 용융염 욕조에 침지되고, 유리 시트에 대하여, 상기 유리 시트의 양 표면이 동등하게 이온 교환되는 점에서, 대칭적일 수 있다. 그 결과는, 유리 시트의 일 면상과 다른 면 상에도 실질적으로 동일한 주 표면 모두에서 한정된 층의 깊이 및 압축 응력층을 갖는 화학적으로 강화된 유리이다. 도 1은 이러한 종래의 공정에 의해 이온-교환된 후에 유리 기관 (10)을 예시한다. 최종 화학적으로 강화된 유리 시트 (10)는 제1 압축 응력층 (12), 제2 압축 응력층 (14), 및 이들 사이에 배치된 인장 응

력의 영역 (16)을 포함한다. 각 압축 응력층 (12 및 14)은 층의 깊이 DOL (즉, 각각  $DOL_1$  및  $DOL_2$ )을 포함한다. 도 1의 예에서,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 와 동일하고,  $DOL_1$  및  $DOL_2$ 은 유리 시트 (10)의 두께 "T"의 25% 미만으로 모두 예시된다. 압축 응력층 (12)의 표면에 압축 응력은 압축 응력층 (14)의 표면에서 압축 응력과 동일하다.

[0025] 유리 시트의 양 표면이 물리적으로 혹독한 환경에 노출될 수 있는 것과 같은 몇몇 적용에서, 대칭적으로 또는 비대칭적으로 화학적으로 강화된 양 표면을 갖는 것이 유리할 수 있다. 다른 적용에서, 유리의 오직 하나의 표면이 강화된 표면을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 또 다른 적용에서, 유리 시트의 두께 상에 적어도 일부에 기초한 유리의 하나 또는 양 표면상에 DOL의 두께를 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 이온 교환된 유리 제품은 3D 외형 (contours)으로 미리 형상화된 평면 기관 또는 기관일 수 있다.

[0026] 하나의 실시 예에서, 대칭적 방식에서, 바람직한 강도 이점을 위한 충분한 깊이에서 적절한 압축 응력을 제공하는 것은 인장 응력과 균형을 이루기 위해 매우 적은 유리 시트의 총 두께를 남길 수 있다. 또 다른 실시 예에서, 매우 얇은 유리를 위한 적용은 유리 시트의 양 표면이 화학적으로 강화되는 것을 요구하지 않을 수 있거나, 또는 유리 시트의 하나의 표면만이 유리 시트의 다른 표면 이상으로 강화되는 것을 요구할 수 있다. 예를 들어, 이러한 유리 시트는 컴퓨터, 휴대폰 및 테블릿과 같은 전자 디스플레이 장치용 커버 유리로서 사용될 수 있고, 여기서 상기 강화 유리는 디스플레이 패널의 전면에 배치되거나 또는 부착되고, 따라서 상기 강화 유리의 오직 단일 표면만이 주변 환경에 노출된다. 다른 실시 예에서, 상기 유리 시트는 가정용 또는 사무실 가전제품 또는 가구의 중합체 또는 금속 표면과 같은, 다른 표면에 적용될 수 있다. 또 다른 경우에서, 오직 하나의 표면은, 중합체 또는 금속 또는 다른 기관 물질에 적용된 대향 표면이 외부 환경에 노출되지 않기 때문에, 이온 교환될 필요가 있거나, 또는 다른 면보다 더 큰 정도로 적어도 이온 교환된다. 따라서, 본 개시는 대칭 및 비대칭적으로 이온 교환된 유리 기관의 생산 방법, 및 최종 기관에 관한 것이다.

[0027] 도 2는 비대칭적으로 이온 교환된 유리 기관 (20)의 가장자리의 단면도를 예시한다. 유리 기관 (20)은 상기 유리 기관 (20)의 제1표면 (24)으로부터 상기 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제1 압축 응력층 (22)을 포함한다. 유리 기관 (20)은 상기 유리 기관 (20)의 제2표면 (28)으로부터 상기 유리 기관의 중심을 향하여 내부로 연장하는 제2 압축 응력층 (26)을 더욱 포함한다. 층의 깊이는 각각의 제1 및 제2 압축 응력층, 즉,  $DOL_1$ , 및  $DOL_2$  각각과 연관된다. 상기 유리 기관은 "T"의 전체 두께를 갖는다. 나타낸 바와 같이,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 과 다르고, 도 2에서 예시된 바와 같이,  $DOL_1$ 은  $DOL_2$ 를 초과하며, 여기서  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과하는 것으로 예시되고,  $DOL_2$ 는 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25% 미만인 것으로 예시되며, 이에 의해 유리 시트에 비대칭 응력 프로파일을 생산한다. 인장 영역 (30)은 제1 및 제2 압축 응력층 사이에 배치되고, 유리 기관의 잔여 두께를 차지한다. 즉, 인장 영역 (30)의 두께 d는  $T - (DOL_1 + DOL_2)$ 이다. 도 2에 도시된 유리 시트에 대하여, 더 큰 층의 깊이와 연관된 표면인, 표면 (24)은, 바람직하게는 외부 환경에 노출되는 표면이다.

[0028] 몇몇 구체 예에서, 하나의 표면인, 표면 (24)만이 이온 교환될 수 있고,  $DOL_2$ 는 교환되지 않는다. 본 구체 예는 도 10에 예시된다. 도 10에 더욱 예시된 바와 같이,  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과할 수 있다. 예시된 바와 같이,  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 30%이다. 다른 실시 예에서,  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의  $25\% < DOL_1 \leq 90\%$ 의 범위 (예를 들어, 26%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%)일 수 있다. 전술한 바와 같이, 몇몇 실시 예에서, 기관은 0.3mm 이하, 약 0.2mm 이하, 0.1mm 이하, 또는 0.05mm 이하인 두께를 가질 수 있다. 부가적으로, 기관은 다른 조성물의 다중 층으로 구성될 수 있고, 여기서 적어도 하나의 기관 표면상에 외부 층은 이온 교환 가능하다.

[0029] 또 다른 실시 예에서, 도 2의 구체 예와 같이, 도 11은, 유리 기관 (20)이 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과하는  $DOL_1$  및 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25% 미만인  $DOL_2$ 를 생산하도록 비대칭적으로 이온 교환될 수 있는 것을 예시한다. 도 11에서,  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 30%인 것으로 예시되고,  $DOL_2$ 는 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 20%인 것으로 예시된다. 도 12에 예시된, 또 다른 실시 예에서, 유리 기관 (20)은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과하는  $DOL_1$  및 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과하는  $DOL_2$ 를 생산하도록 비대칭적으로 이온 교환될 수 있다. 도 12에서,  $DOL_1$ 은 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 50%인 것으로 예시되고,  $DOL_2$ 는 유리 기관 (20)의 두께 "T"의 30%인 것으로 예시된다.

[0030] 도 13에 예시된, 또 다른 구체 예에서, 유리 기관 (20)은  $DOL_2$ 와 동일한  $DOL_1$ 을 생산하도록 대칭적으로 이온 교환



환될 수 있고, 여기서 각각의  $DOL_1$  및  $DOL_2$ 는 유리 기판 (20)의 두께 "T"의 25%를 초과한다. 도 13에서, 각각의  $DOL_1$  및  $DOL_2$ 는 유리 기판 (20)의 두께 "T"의 35%인 것으로 예시된다.

[0031] 본 개시의 구체 예에 따르면, 이온 교환에 적절한 유리 기판은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 포함할 수 있고, 하기에 열거된 바와 같은 다양한 유리 조성물을 포괄한다. 하나의 이러한 구체 예에서, 상기 유리는 실질적으로 리튬이 없다. 하기에 열거된 것에 부가하여, 다양한 다른 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물은 본 개시에 따라서 커버 유리로 사용될 수 있다.

[0032] 하나의 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 알루미나 및 붕소 산화물 중 적어도 하나, 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토 금속 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서  $-15 \text{ mole\%} \leq (R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2) - B_2O_3 \leq 4 \text{ mole\%}$ 이고, 여기서 R은 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나이며, 및 R'은 Mg, Ca, Sr, 및 Ba 중 하나이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 약 62 mole% 내지 약 70 mole%  $SiO_2$ ; 0 mole% 내지 약 18 mole%  $Al_2O_3$ ; 0 mole% 내지 약 10 mole%  $B_2O_3$ ; 0 mole% 내지 약 15 mole%  $Li_2O$ ; 0 mole% 내지 약 20 mole%  $Na_2O$ ; 0 mole% 내지 약 18 mole%  $K_2O$ ; 0 mole% 내지 약 17 mole%  $MgO$ ; 0 mole% 내지 약 18 mole%  $CaO$ ; 및 0 mole% 내지 약 5 mole%  $ZrO_2$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2007년 11월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/004,677호의 우선권을 주장하여, Matthew J. Dejneka 등에 의해, 2008년 11월 25일자에, 발명의 명칭이 "Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance,"로 출원된 미국 특허 출원 제 12/277,573호에 개시되며, 이의 전체적인 내용은 여기에 참조로 혼입된다.

[0033] 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 약 60 mole% 내지 약 70 mole%  $SiO_2$ ; 약 6 mole% 내지 약 14 mole%  $Al_2O_3$ ; 0 mole% 내지 약 15 mole%  $B_2O_3$ ; 0 mole% 내지 약 15 mole%  $Li_2O$ ; 0 mole% 내지 약 20 mole%  $Na_2O$ ; 0 mole% 내지 약 10 mole%  $K_2O$ ; 0 mole% 내지 약 8 mole%  $MgO$ ; 0 mole% 내지 약 10 mole%  $CaO$ ; 0 mole% 내지 약 5 mole%  $ZrO_2$ ; 0 mole% 내지 약 1 mole%  $SnO_2$ ; 0 mole% 내지 약 1 mole%  $CeO_2$ ; 약 50ppm 미만의  $As_2O_3$ ; 및 약 50ppm 미만의  $Sb_2O_3$ 를 포함하고; 여기서  $12 \text{ mole\%} \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 \text{ mole\%}$  및  $0 \text{ mole\%} \leq MgO + CaO \leq 10 \text{ mole\%}$ 이다. 상기 유리는, 2008년 2월 26일자에 출원된, 미국 가 특허출원 제61/067,130호의 우선권을 주장하여, Sinue Gomez 등에 의해, 2012년 4월 17일자에, 발명의 명칭이 "Fining Agents for Silicate Glasses"로, 출원된 미국 특허 출원 제8,158,543호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0034] 또 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 약 1 seed/cm<sup>2</sup> 미만의 씨드 농도 (seed concentration)를 가지며, 60-72 mole%  $SiO_2$ ; 6-14 mole%  $Al_2O_3$ ; 0-15 mole%  $B_2O_3$ ; 0-1 mole%  $Li_2O$ ; 0-20 mole%  $Na_2O$ ; 0-10 mole%  $K_2O$ ; 0-2.5 mole%  $CaO$ ; 0-5 mole%  $ZrO_2$ ; 0-1 mole%  $SnO_2$ ; 및 0-1 mole%  $CeO_2$ 를 포함하고, 여기서  $12 \text{ mole\%} \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 \text{ mole\%}$ 이고, 여기서 상기 실리케이트 유리는 50ppm 미만의  $As_2O_3$ 를 포함한다. 다른 구체 예에서, 상기 실리케이트 유리는: 60-72 mole%  $SiO_2$ ; 6-14 mole%  $Al_2O_3$ ; 0.63-15 mole%  $B_2O_3$ ; 0-1 mole%  $Li_2O$ ; 0-20 mole%  $Na_2O$ ; 0-10 mole%  $K_2O$ ; 0-10 mole%  $CaO$ ; 0-5 mole%  $ZrO_2$ ; 0-1 mole%  $SnO_2$ ; 및 0-1 mole%  $CeO_2$ 를 포함하고, 여기서  $12 \text{ mole\%} \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 \text{ mole\%}$ 이다. 또 다른 구체 예에서, 상기 실리케이트 유리는: 60-72 mole%  $SiO_2$ ; 6-14 mole%  $Al_2O_3$ ; 0-15 mole%  $B_2O_3$ ; 0-1 mole%  $Li_2O$ ; 0-20 mole%  $Na_2O$ ; 0-10 mole%  $K_2O$ ; 0-10 mole%  $CaO$ ; 0-5 mole%  $ZrO_2$ ; 0-1 mole%  $SnO_2$ ; 및 0-1 mole%  $CeO_2$ 를 포함하고, 여기서  $12 \text{ mole\%} \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 \text{ mole\%}$ 이며, 여기서  $0.1 \text{ mole\%} \leq SnO_2 + CeO_2 \leq 2 \text{ mole\%}$ 이고, 여기서 상기 실리케이트 유리는 적어도 하나의 산화 청정제 (oxidizer fining agent)를 포함하는 배치 또는 원료 물질로부터 형성된다. 상기 유리는, 2008년 2월 26일자에 출원된, 미국 가 특허 출원 제61/067,130호의 우선권을 주장하여, Sinue Gomez 등에 의해, 2013년 4월 30일자에, 발명의 명칭이 "Silicate Glasses Having Low Seed Concentration"으로, 출원된 미국 특허 제8,431,502호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0035] 또 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는  $SiO_2$  및  $Na_2O$ 를 포함하고, 여기서 상기 유리는 유리가 35 kilo poise (kpoise)의 점도를 갖는 온도  $T_{35kp}$ 를 가지며, 여기서 지르콘이 분해되어  $ZrO_2$  및  $SiO_2$ 를 형

성하는 온도  $T_{\text{breakdown}}$ 는  $T_{35\text{kp}}$ 를 초과한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 61 mol% 내지 약 75 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 약 7 mol% 내지 약 15 mole%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0 mole% 내지 약 12 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 약 9 mol% 내지 약 21 mole%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 mol% 내지 약 4 mole%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0 mole% 내지 약 7 mole%  $\text{MgO}$ ; 및 0 mole% 내지 약 3 mole%  $\text{CaO}$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2009년 9월 29일자에 출원된, 미국 가 특허 출원 제61/235,762호의 우선권을 주장하여, Matthew J. Dejneka 등에 의해, 2010년 8월 10일자에, 발명의 명칭이 "Zircon Compatible Glasses for Down Draw"로 출원된, 미국 특허 출원 제12/856,840호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0036] 또 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 50 mole%  $\text{SiO}_2$  및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 개질제를 포함하고, 여기서  $[(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mole}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mole}\%))/(\sum \text{알칼리 금속 개질제}(\text{mole}\%))] > 1$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 50 mole% 내지 약 72 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 약 9 mole% 내지 약 17 mole%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 약 2 mole% 내지 약 12 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 약 8 mole% 내지 약 16 mole%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 및 0 mole% 내지 약 4 mole%  $\text{K}_2\text{O}$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2009년 8월 21일자에 출원된 미국 가 특허 출원 제61/235,767호의 우선권을 주장하여, Kristen L. Barefoot 등에 의해, 2010년 8월 18일자에, 발명의 명칭이 "Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom"으로, 출원된 미국 특허 출원 제12/858,490호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0037] 또 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 ( $\text{R}_2\text{O}$ )을 포함하고, 여기서  $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mole}\%) + \text{R}_2\text{O}(\text{mole}\%))/\text{M}_2\text{O}_3(\text{mole}\%)] \leq 1.2$ 이고, 여기서  $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mole% 내지 약 70 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 0 mole% 내지 약 28 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0 mole% 내지 약 28 mole%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 약 1 mole% 내지 약 14 mole%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 및 약 12 mole% 내지 약 16 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ ; 및, 어떤 구체 예에서, 약 40 내지 약 64 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 0 mole% 내지 약 8 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 약 16 mole% 내지 약 28 mole%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 약 2 mole% 내지 약 12%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 및 약 12 mole% 내지 약 16 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2010년 11월 30일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/417,941호의 우선권을 주장하여, Dana C. Bookbinder 등에 의해, 2011년 11월 28일자에, 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold"로, 출원된 미국 특허 출원 제13/305,271호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0038] 여전히 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mole%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 포함하고, 여기서  $(\text{M}_2\text{O}_3(\text{mole}\%)/\text{R}_x\text{O}(\text{mole}\%)) < 1$ 이며, 여기서  $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이고, 여기서  $\text{R}_x\text{O}$ 는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리에 존재하는 일가 및 이가 양이온의 합이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 일가 및 이가 양이온 산화물은  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , 및  $\text{ZnO}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는 0 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2011년 11월 16일자에 출원된 미국 가 특허 출원 제61/560,434호의 우선권을 주장하여, Timothy M. Gross에 의해, 2012년 11월 15일자에 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로, 출원된 미국 특허 출원 제13/678,013호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0039] 다른 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 50 mol%  $\text{SiO}_2$  및 적어도 약 11 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하고, 상기 압축 응력은 적어도 약 900MPa이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  및  $\text{ZnO}$  중 적어도 하나를 포함하고, 여기서  $-340 + 27.1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 28.7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 15.6 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 61.4 \cdot \text{K}_2\text{O} + 8.1 \cdot (\text{MgO} + \text{ZnO}) \geq 0$  mole%이다. 특정 구체 예에서, 상기 유리는: 약 7 mole% 내지 약 26 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0 mol% 내지 약 9 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 약 11 mole% 내지 약 25 mole%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 mole% 내지 약 2.5 mole%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0 mole% 내지 약 8.5 mole%  $\text{MgO}$ ; 및 0 mole% 내지 약 1.5 mole%  $\text{CaO}$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2011년 7월 1일자에 출원된 미국 가 특허 출원 제61/503,734호의 우선권을 주장하여, Matthew J. Dejneka 등에 의해, 2012년 6월 26일자에, 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress"로, 출원된 미국 특허 출원 제13/533,298호에

기재되며, 이의 전체적인 내용은 여기에 참조로 혼입된다.

[0040] 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는: 적어도 약 50 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 적어도 약 10 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ , 여기서  $\text{R}_2\text{O}$ 는  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 을 포함하며, 여기서  $\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3 \text{ mole\%}$ 이다. 어떤 구체 예에서, 상기 유리는: 적어도 약 50 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 약 9 mole% 내지 약 22 mole%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 약 3 mole% 내지 약 10 mole%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 약 9 mole% 내지 약 20 mole%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0 mole% 내지 약 5 mole%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 적어도 약 0.1 mole%의  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , 또는 이의 조합, 여기서  $0 \leq \text{MgO} \leq 6$  및  $0 \leq \text{ZnO} \leq 6 \text{ mole\%}$ ; 및, 선택적으로, 적어도  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ , 및  $\text{SrO}$  중 하나를 포함하고, 여기서  $0 \text{ mole\%} \leq \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 2 \text{ mole\%}$ 이다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는, 몇몇 구체 예에서, 적어도 약 10 kgf의 비커스 균열 개시 임계값 (Vickers crack initiation threshold)을 갖는다. 이러한 유리는, 2012년 5월 31일자에 출원된 미국 가 특허 출원 제61/653,489호의 우선권을 주장하여, Matthew J. Dejneka 등에 의해, 2013년 5월 28일자에, 발명의 명칭이 "Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로, 출원된 미국 특허 출원 제13/903,433호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0041] 몇몇 구체 예에서, 상기 유리는: 적어도 약 50 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 적어도 약 10 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ , 여기서  $\text{R}_2\text{O}$ 은  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 여기서  $-0.5 \text{ mole\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mole\%}) - \text{R}_2\text{O} (\text{mole\%}) \leq 2 \text{ mole\%}$ ; 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함하며, 여기서  $\text{B}_2\text{O}_3 (\text{mole\%}) - (\text{R}_2\text{O} (\text{mole\%}) - \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mole\%})) \geq 4.5 \text{ mole\%}$ 이다. 다른 구체 예에서, 상기 유리는 유리가 약 40 kPoise를 초과하는 점도를 갖는 온도와 동일한 지르콘 분해 온도를 갖고, 및 적어도 약 50 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 적어도 약 10 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ , 여기서  $\text{R}_2\text{O}$ 은  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 을 포함하고, 여기서  $\text{B}_2\text{O}_3 (\text{mole\%}) - (\text{R}_2\text{O} (\text{mole\%}) - \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mole\%})) \geq 4.5 \text{ mole\%}$ 이다. 다른 구체 예에서, 상기 유리는 이온 교환되고, 적어도 약 30 kgf의 비커스 균열 개시 임계값을 가지며, 및 적어도 약 50 mole%  $\text{SiO}_2$ ; 적어도 약 10 mole%  $\text{R}_2\text{O}$ , 여기서  $\text{R}_2\text{O}$ 은  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 여기서  $-0.5 \text{ mole\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mole\%}) - \text{R}_2\text{O} (\text{mole\%}) \leq 2 \text{ mole\%}$ ; 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함하고, 여기서  $\text{B}_2\text{O}_3 (\text{mole\%}) - (\text{R}_2\text{O} (\text{mole\%}) - \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mole\%})) \geq 4.5 \text{ mole\%}$ 이다. 이러한 유리는, 2012년 5월 31일자에 출원된 미국 가 특허 출원 제61/653,485호의 우선권을 주장하며, Matthew J. Dejneka 등에 의해, 2013년 5월 28일자에, 발명의 명칭이 "Zircon Compatible, Ion Exchangeable Glass with High Damage Resistance"로, 출원된 미국 특허 출원 제13/903,398호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0042] 몇몇 구체 예에서, 전술된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 리튬, 붕소, 바륨, 스트론튬, 비스무스, 안티몬, 및 비소 중 적어도 하나가 실질적으로 없다 (즉, 0 mole% 함유). 더욱이, 많은 구체 예에서, 상기 알루미늄실리케이트 유리 조성물은  $\geq 12 \text{ mole\%}$   $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함할 수 있다.

[0043] 상기 압축 응력층의 형성은 디핑, 침지, 분무, 또는 이와 유사한 것에 의해 전술된 용융염 욕조와 유리 기관을 접촉시켜 달성될 수 있으며, 형성 동안, 유리 기관의 외부 또는 외면 영역 내의 더 작은 양이온은 용융염 욕조로부터 동일 원자가 (보통  $\text{Li}^+$ )의 더 큰 양이온으로 대체 또는 교환되어 상기 외부 또는 외면 영역이 압축 하에 놓이면서, (이온 교환이 발생하지 않는) 상기 유리의 내면 영역이 장력하에 놓인다. 기관 표면과 용융염의 접촉을 일으켜 이온의 교환을 생산하는 다른 방법은 또한 가능하다. 용융염 욕조에서 접촉 시간, 용융염 온도, 및 염 농도와 같은 조건은 압축 응력층 (이온 교환이 발생하는 외면 영역)에서 바람직한 DOL 및 CS를 달성하기 위해 조정될 수 있다.

[0044] 예로서, 상기 압축 응력층이 형성되는 방법의 하나의 실행은 이온 교환을 통해 압축 응력을 부여하기 위해 약 30분 내지 약 24시간의 범위 동안 약  $380^\circ\text{C}$  (degrees Celsius) 내지 약  $460^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{KNO}_3$ -함유 용융염 욕조에 유리 기관을 침지시키는 단계를 수반한다. 이러한 실행에서, 상기  $\text{KNO}_3$ -함유 용융염 욕조는 전적으로  $\text{KNO}_3$ 로 형성될 수 있거나; 상기  $\text{KNO}_3$ -함유 용융염 욕조는, 예를 들어, 용융염 욕조 안정성, pH 조절, 점도 조절, 또는 이와 유사한 것을 보조하지만 이온 교환 공정에서 불활성인 부가적인 성분뿐만 아니라, 이온 교환을 수행하는 오직 활성 성분으로  $\text{KNO}_3$ 를 포함할 수 있거나; 또는 상기  $\text{KNO}_3$ -함유 용융염 욕조는  $\text{KNO}_3$  및 이온 교환을 수행하는 제2 또는 다른 성분을 포함할 수 있고, 및 상기 욕조는 선택적으로 이온 교환 공정에서 불활성이지만, 예를 들어, 용융염 욕조 안정성, pH 조절, 점도 조절, 또는 이와 유사한 것을 보조하는 부가적인 성분을 포함할 수 있다.

- [0045] 이온 교환 공정의 화학 반응 및 공정 가변성은 필요한 강화 정도 및 유리 조성물에 의해 영향을 받을 것이 전술된 것으로부터 명백할 것이다. 좀 더 중요한 것은 대칭 및 비대칭 이온 교환이 달성되는 방식이다. 몇몇 구체예에서, 도 3에 예시된 바와 같이, 마스크링 물질 (32) ("마스크")은 유리 시트의 하나의 표면, 예를 들어, 제2표면 (28)에 적용될 수 있다. 상기 마스크링 물질은 유리 시트 상에 기상 침착되고, 상기 유리 시트의 전체 표면을 피복하고 결합된 알루미늄 필름과 같은, 금속 필름일 수 있다. 상기 마스크는, 접촉의 물질 및 방식에 의존하여, 상기 유리 시트의 제2표면 (28)과 용융 금속 욕조 사이에 상호작용을 방지하거나 또는 감소시키고, 상기 유리 시트의 제2표면 (28)이 제1표면 (24)보다 더 적은 정도로 이온 교환되거나, 또는 전혀 이온 교환되지 않으면서, 상기 유리 시트의 제1표면 (24)이 이온 교환된 표면을 결과한다. 다른 구체예에서, 상기 유리 시트의 표면은 마스크링 물질에 의해 접촉될 수 있지만 결합되지는 않는다. 예를 들어, 제2표면 (28)은, 접촉된 표면 및 용융 금속 욕조 사이에 접촉을 방해하는, 금속 플레이트와 같은, 플레이트에 접촉하지만 결합되지는 않을 수 있다. 이러한 배열은 비-접촉 표면에서 층의 깊이  $DOL_1$ 과 비교한 경우 접촉 표면 (28)에서 감소된 층의 깊이  $DOL_2$ 를 결과한다. 금속 플레이트 이외에, 이것은 또한 표면 (28)에 근접하게 접촉하는 롤러 또는 아크 (arc) 표면에 의해 달성될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 유리 시트는, 마스크와 같은 작용을 하는, 캐리어 (carrier)와 같은, 물질에 일시적으로 결합될 수 있다. 기판이 캐리어에 일시적으로 결합되는 동안, 제2표면에 이온 교환은 실질적으로 감소 또는 억제될 수 있다. 상기 이온 교환 공정이 수행된 후에, 상기 유리 시트는 캐리어로부터 분리될 수 있다.
- [0046] 도 4를 참고하면, 또 다른 구체예에서, 실질적으로 평평한 자연적 모양을 갖는 유리 기판 (20)은 상기 유리가 용융 금속 욕조와 접촉하는 기간 동안 곡률 반경  $r$ 을 포함하는 곡선 모양의 형태로 놓일 수 있다. 적절한 곡률 반경은, 바람직한 DOL 사이에서 차이 정도에 의존하여, 약 10mm 내지 약 40mm의 범위, 예를 들어, 약 20mm 내지 약 40mm의 범위일 수 있다. 다른 반경은 필요에 따라 사용될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같이, 자연적 모양의 유리 시트는 상기 유리 시트의 모양을 변화시킬 외부 힘의 의도적 적용이 없는 유리 시트의 모양을 의미하는 것으로 의도된다.
- [0047] 상기 유리 시트의 만곡 부분은 일 표면에 압축 응력을 유도하고, 대향하는 표면에 인장 응력을 유도한다. 도 4를 참조하면, 제1표면 (24)은 인장 응력을 포함하는 볼록면인 반면, 제2표면 (28)은 압축 응력을 포함하는 오목면 (concave surface)이다. 유리 시트의 강성 (stiffness), 즉, 이를 굽히기 위해 요구되는 힘은, 제3 파워 (third power)에 대한 두께에 의존하지만, 굽힘에 의해 유리 시트에 생성된 굽힘 응력은 유리 두께에 선형으로 의존한다. 유리 두께가 감소함에 따라, 이것은 이를 굽히고 제공된 굽힘 응력을 생성하는데 훨씬 더 적은 힘을 요구한다.
- [0048] 다른 응력은 이온 교환 공정이 진행될 수 있는 정도로 굽힘을 조절하여 유도되고, 여기서 압축 응력은 이온 교환의 진척을 방해하고, 인장 응력은 이온 교환 속도를 증가시킬 수 있다. 인장 응력 및 압축 응력에 의해 생산된 이온 교환의 다른 속도는 제1표면 (24) 및 제2표면 (28) 사이에 비대칭 층의 깊이를 결과한다. 상기 만곡 부분은, 원하는 응력 프로파일 및 층의 깊이를 의존하여, 전체 노출 시간, 또는 이의 일부 동안에, 용융 금속 욕조에 유리 시트의 노출 동안 유리 시트의 곡선 모양의 형태를 유지하는, 예를 들어, 도 4에 나타낸 지그 (34)와 같은, 장치에서 유리 시트를 설치하여, 예를 들어, 곡률 반경의 조절에 의해 조절될 수 있다. 도 4에서 나타낸 바와 같이, 상기 지그는, 기술분야에서 알려진 바와 같은 유사한 기계적 방법 또는 조정 스크류 어셈블리 (35)로 상기 기판의 곡률 반경이 변화될 수 있도록 설계될 수 있다. 교환 공정의 비대칭을 조절하기 위한 마스크링 층의 사용은 또한 굽힘 응력의 사용과 조합될 수 있다. 예로서, 300mm 이상의 굽힘 반경은 최종 비대칭적으로 교환된 물체의 바람직한 굽힘 방향을 제공하도록 마스크링 층과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0049] 하나의 실시예에서, 나트륨 알루미늄실리케이트 유리 (Corning® code 2319 유리)는 100 $\mu$ m 두께로 재인발된다. 100 $\mu$ m 두께의 유리는 50 mm x 50 mm 조각으로 레이저 절단된다. 절단 조각은 그 다음 가열로에 놓인 용융  $KNO_3$  욕조에서 이온 교환된다. 굽힘 반경, 이온 교환 시간, 및 가열로 온도의 파라미터는 이온 교환 공정에 영향을 확인하기 위해 변화된다. 평가 동안, 상기 절단 조각은 자연적으로 발생하는 평평한, 일반적으로 응력이 없는 상태, 또는 20mm 내지 40mm 범위에서 굽힘 반경을 갖는 지그 (34)에 절단 조각을 놓고 용융  $KNO_3$  욕조에 유리 기판의 절단 조각 및 지그를 침지시켜 이온 교환된다. 가열로 온도는 세 개의 온도, 즉, 380 $^{\circ}$ C, 410 $^{\circ}$ C, 및 440 $^{\circ}$ C에 걸쳐 변화된다. 이온 교환 시간은 1시간으로부터 1.5시간으로 변화된다. 이온 교환된 샘플의 최종 DOL 및 CS는, 표면 응력을 측정하기 위해 상업적으로 이용 가능한 장치인, Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에 의해 제작된, FSM-6000을 사용하여 측정된다.



- [0050] 도 5 및 6은 절단 유리 샘플의 굽힘 모양이 이온 교환 공정에 어떻게 영향을 미치는지를 나타낸다. 이 경우에서, CS에 퍼센트 차이는 굽힘 반경 (mm)을 나타내는 수평축 (X) 및 압축 응력에서 퍼센트 차이를 나타내는 수직축 (Y)으로 도 5에 플롯된다 (블록 대 오목). 부가적으로, DOL에 퍼센트 차이는 굽힘 반경 (mm)을 나타내는 수평축 (X) 및 층의 깊이에서 퍼센트 차이를 나타내는 수직축 (Y)으로 도 6에 플롯된다 (블록 대 오목). CS 및 DOL에서 퍼센트 차이는 굽힘 유리 기관의 블록 (인장) 면 대 내부 오목 (압축) 면상에서 CS 및 DOL의 증가를 나타낸다. 상기 데이터는 상응하는 유도된 굽힘 응력을 갖는 곡선 모양의 유리가 발생하는 이온 교환의 수준을 조절할 수 있다는 것을 나타낸다. 10%를 초과하는 CS에서 차이 및 20%를 초과하는 DOL에서 차이는 달성되어, 비대칭 이온 교환이 얻어질 수 있고, 굽힘 응력을 통해 조절될 수 있는 점을 확인할 수 있다.
- [0051] 도 7은 평평하게 유지되는 기준 샘플 (라인 (44))과 비교한 100 $\mu$ m 두께의 이온 교환된 샘플의 블록 (라인 (40)) 및 오목 (라인 (42)) 표면에 대한 실제 압축 응력 값을 나타낸다. 수평축 (X)은 굽힘 반경 (mm)을 나타내고, 수직축은 압축 응력 (MPa)을 나타낸다. 이들 샘플은 380℃의 온도에서 1.5시간 동안 이온 교환된다. 데이터는 유리의 블록 면이 오목 면보다 더 높은 압축 응력 값을 달성할 뿐만 아니라, 낮은-응력 블록 면이 기준 평면 샘플보다 더 높은 압축 응력을 갖는다는 것을 나타낸다. 상대적으로, 상기 오목 면은 기준과 비교하여 감소된 압축 응력 값을 갖는다. 이것은 20mm 곡률 반경뿐만 아니라 40mm 곡률 반경의 곡선 모양의 유리 부분 모두에 대해서도 그렇다. 상기 데이터는 비대칭 응력 프로파일이 생성될 수 있을 뿐만 아니라 이온 교환 공정의 속도가 굽힘 응력을 활용하여 실질적으로 증가될 수 있다는 것을 더욱 나타낸다.
- [0052] 또 다른 실시 예에서, 나트륨 알루미늄실리케이트 유리 시트 (Corning® code 2319 유리)는 50 $\mu$ m 두께로 재인발된다. 50 $\mu$ m 두께의 유리 시트는 기계적 절단의 결과로 발생할 수 있는 유리 시트의 가장자리를 따라 결함을 감소시키기 위해 레이저를 사용하여 100mm x 20mm 조각으로 절단된다. 비대칭 이온-교환 샘플, 이온-교환되지 않은 표면을 갖는 샘플, 및 대칭적 이온-교환 샘플을 포함하는, 다양한 샘플은 생산된다. 각 샘플은 그 다음 10mm/s의 일정한 속도하에서 2-점 굽힘 강도에 적용된다. 상기 비대칭 샘플은 75nm 알루미늄 코팅을 사용하여 마스크된 유리 시트의 일 표면에 중심 영역을 포함하여, 길이로 대략 30mm 영역이 상기 일 표면에서 이온 교환되는 것을 방지한다. 상기 시트에 킨 (curl)의 정도를 제한하기 위해, 중심 영역에 인접한 말단 영역은 마스크되지 않는다. 시트는 1시간 동안 420℃에서 이온-교환된다. 상기 시트의 각 말단은 대략 15 $\mu$ m의 층의 깊이 (예를 들어, 유리 시트의 두께의 30%)를 갖는 대칭적 이온-교환된 표면을 갖는다. 상기 중심 영역은 마스크된 표면에 DOL이 없는, 일 표면에 대략 15 $\mu$ m (예를 들어, 유리 시트의 두께의 30%)의 이온-교환된 DOL을 갖는다. 이온-교환된 표면은 대략 850MPa의 압축 응력을 갖는다. 또한, 두 타입의 대칭 샘플은 생산된다. 하나의 타입의 대칭 샘플은 유리 시트의 양 표면에 대략 15 $\mu$ m (예를 들어, 유리 시트의 두께의 30%)의 대칭적 층의 깊이를 생산하기 위해 1시간 동안 이온-교환된다. 또 다른 타입의 대칭적 샘플은 유리 시트의 양 표면에 9 $\mu$ m 아래 (예를 들어, 5-7 $\mu$ m)에 대칭적 층의 깊이를 생산하기 위해 더 적은 시간 동안 이온-교환된다. 강도 분포 대 파괴 확률은 다양한 샘플의 모든 이온-교환된 표면 및 모든 비-이온 교환된 표면 중에서 비교된다. 이온-교환된 표면에 대하여, (유리 시트가 대칭적 또는 비대칭적 방식으로 이온-교환되었는지와 무관하게) 이들 표면은 10% 파괴 확률에서 대략 1000MPa의 비슷한 강도 분포를 나타내는 것으로 관찰되었다. 유사하게, 이온-교환되지 않는 표면에 대하여, (상기 유리 시트가 이온-교환되지 않거나 또는 표면이 마스크 되었는지와 무관하게) 이들 표면은 또한 10% 파괴 확률에서 300-600MPa의 범위에서 비슷한 강도 분포를 나타내는 것으로 관찰되었다.
- [0053] 도 14에 나타낸, 또 다른 비교에서, 비대칭 샘플의 이온-교환된 표면의 강도는 알루미늄 코팅으로 마스크된 (예를 들어, 이온-교환되지 않는) 표면의 강도와 비교된다. 도 14에서, 수평축 (X)은 강도 (MPa)를 나타내고, 수직축 (Y)은 파괴 확률 (%)을 나타낸다. 그래프에서 나타낸 바와 같이, 이온-교환된 표면 (70)에 상응하는 데이터 점에 꼭 맞는 라인은 비교 가능한 파괴 확률에 대한 비-이온-교환된 또는 마스크된 표면 (72)에 상응하는 데이터 점에 꼭 맞는 라인보다 더 큰 강도를 예시한다. 예를 들어, 10% 파괴 확률에서, 비-이온 교환된 표면은 500MPa 미만의 평균 강도를 갖는 반면, 이온-교환된 표면은 1000MPa를 초과하는 평균 강도를 갖는다. 이것은, 일 실시 예에서, 이온-교환된 표면의 강도가 비-이온-교환된 표면의 것 두 배일 수 있다는 것을 나타낸다. 다른 실시 예에서, 이온-교환된 표면의 강도는 비-이온-교환된 표면의 강도보다 더 큰 어떤 값 (예를 들어, 2, 5, 또는 10배 초과)일 수 있다.
- [0054] 감소된 두께를 갖는 유리 기관에서 의미 있는 DOL 및 CS 값은 달성될 수 있는 것으로 결론을 낼 수 있다. 만약 이온 교환 조건이 CT 및 취약성에 제한된다면, 증가된 내구성이 요구되는 표면으로 배면 표면으로부터 이전에 "사용되지 않은" DOL 및 CS의 전달은 매우 얇은, 플렉시블 유리 기관을 위한 보호를 최대화하는데 사용될 수 있다. 이 방식에서, 비대칭적으로 이온 교환된 유리 물체의 단일 면상에서 더 큰 DOL은 대칭적으로 교환된 물체에서 달성가능한 것보다 더 클 수 있다. 더욱이, 비대칭 이온 교환 프로파일을 생성하기 위해 사용된 방법은 대

칭적 접근법을 사용하여 달성될 수 있는 것보다 일 표면상에서 더 빠르게 바람직한 DOL을 달성할 수 있다. 이온 이 이들을 요구하지 않는 표면상에서 교환되지 않기 때문에, 이온 교환 공정을 위해 통상적으로 사용된 염 욕조는 치환 전의 연장된 수명을 가질 수 있다. 부가적으로, 0.3mm 이하의 두께를 갖는 유리 기관의 감소된 강성은 미-결정된 패턴으로 굽고 편향 (deflect)시키는 유리 기관에서 성향을 생산할 수 있다. 엔캡슐화 층과 같은 몇몇 적용에서, 예측 가능하고 미리 결정된 방식으로 기관 편향을 가질 요구가 있다. 비대칭 이온 교환 프로파일의 생성은 응력 패턴을 예측 및 조절하는데 유용한 플렉시블 유리 기관에서 바람직한 굽힘 상태를 생산하는데 사용될 수 있다.

[0055] 도 8에서 나타낸 바와 같이, 플렉시블 유리를 위한 이온 교환 공정에서 굽힘 응력의 사용은 소위 릴-대-릴 (RTR) 공정 동안 활용될 수 있고, 여기서 얇은, 플렉시블 유리 리본 (50)이 공급 릴 (52)로부터 테이크-업 릴 (54)로 공정 동안 이송될 수 있다. 가장자리 그라인딩, 연마, 필름 침착, 또는 어떤 다른 알려진 또는 또 다른 공정 단계들과 같은, 유리 리본의 공정은 공급 릴 및 테이크-업 릴 사이에 하나 이상의 위치에서 수행될 수 있다. 비록 조건이 통상적인 릴-대-릴 이동 속도를 수용하도록 변화될 수 있을지라도, 상기 유리 리본은 유리 리본이 용기 (58) 내의 용융염 욕조 (56)에 침지되도록 이송될 수 있다. 상기 유리 리본 (50)은 유리 리본 또는 하나의 유리 표면 마스킹에 굽힘 응력을 생성하기 위해 사용될 수 있는 하나 이상의 롤러 (59)에 걸쳐 이송될 수 있는 동안, 유리 리본은 용융염 욕조를 통해 이송되고, 상기 플렉시블 유리의 이온 교환은 뒤이어 가속화된다. 선택적으로, 다른 굽힘 응력을 최소화시켜, RTR 수송 공정은 또한 전체 기관 두께의 25%를 초과하는 DOL을 갖는 대칭 이온 교환 프로파일을 달성하기 위해 사용될 수 있다. 비대칭 교환 공정은 또한 염 욕조를 통한 RTR 수송 동안 유리 리본에서 루프의 사용에 의해 달성 가능하다. 비대칭 교환 공정은 또한 유리 리본의 일 면이 다른 면보다 염과 덜 상호작용을 갖는 염 욕조의 표면상에 유리 리본을 이송시켜 달성 가능하다. 비대칭 교환 공정은 또한 유리 리본의 일 표면을 마스킹 층으로 코팅되게 하여 릴-대-릴 공정에서 가능하다. 연속적 릴-대-릴 공정 외에, 이들 일반적인 공정은 또한 롤러 시스템으로 이송된 개별 시트의 플렉시블 유리 기관으로 가능하다.

[0056] 여기에 개시된 기술은 강화 유리 시트, 향균성 표면의 생산, 및 광 도파관을 포함하는 다른 플렉시블 유리 적용의 이온 교환에서 활용될 수 있다.

[0057] 전술된 바와 같이, 이온 교환된 플렉시블 유리 기관은 전체 적층 구조와 조합될 수 있어, 유리에서 복합 압축 응력 프로파일을 생성한다. 이 플렉시블 유리 기관은 대칭적으로 또는 비대칭적으로 이온 교환될 수 있고, 하나 또는 양쪽 주 기관 표면에서 DOL은 전체 기관 두께의 25%를 초과할 수 있다. 예를 들어, 플렉시블 유리 시트는 적층 스택 (stack)의 외부-쪽 표면 (즉, 표면 (24))상에 10 $\mu$ m 이상인 층의 깊이 및 유리 기관의 표면에서, 500MPa (megapascal) 이상, 및 몇몇 구체 예에서, 950MPa 이상인 압축 응력을 생성하도록 비대칭적으로 이온 교환될 수 있다. 기저 (underlying) 중합체 또는 금속 스택에 플렉시블 유리를 적층시키는 공정은 부가적인 압축 응력 프로파일을 생성할 수 있고, 상기 조합 프로파일은 적용에 대한 전반적으로 완벽한 신뢰성 있는 해법을 제공할 수 있다. 이것은 발생할 수 있는데, 이는, 예를 들어, 비대칭 층의 깊이, 따라서, 비대칭 응력 프로파일이 곡선 모양의 자연 상태를 나타내도록 이온 교환된 유리 기관을 유발할 수 있기 때문이다. 만약 유리가 기저 제품에 유리의 적용 동안 평평해진다면, 상기 평평함은 유리의 표면에 부가적인 압축 응력을 유도할 수 있다. 복합 압축 응력 프로파일은 또한, 예를 들어, 다른 열 팽창 또는 다른 메커니즘에 기인하여 적층 층 및 교환된 기관의 어떤 다른 팽창 또는 수축과 조합하여 부가적인 이온 교환된 압축 응력에 의해 생성될 수 있다. 도 9에 나타낸 것은 기저 기관 (62)에 결합된 화학적으로 강화된 유리 기관 (20)을 포함하는 적층 구조 (60)이다. 유리 기관 (20)은, 예를 들어, 접착층 (64)을 사용하여, 기관 (62)에 결합될 수 있다. 기저 기관 (62)은 어떤 적절한 중합체 또는 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어, 냉장고, 스토브, 테이블 또는 어떤 다른 장치와 같은 가전제품, 내손상성 유리 층으로부터 유리할 수 있는 장비 또는 구조를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 기관 (62)은 중합체 또는 금속 외에 물질을 포함할 수 있다. 다른 적용에서, 적층된 층에 상반되는 더 큰 DOL을 갖는 표면을 갖는 것이 유리할 수 있다. 다른 적용에서, 만약 사용 동안 더 높은 인장 응력을 경험한다면, 스택의 내부에 적층된 더 높은 DOL 표면을 갖는 것이 유리할 수 있다. 부가적으로, 적층 구조는 도 9에 나타낸 바와 같이 평면 디자인일 필요는 없다. 비대칭적으로 이온 교환된 유리를 포함하는 적층 구조는 볼록, 오목, 또는 복합 만곡 모양일 수 있다. 상기 적층 구조는 정적 형상일 필요는 없고, 또한 이의 사용 동안 동적으로 구부릴 수 있다. 적층 구조는 서로 층의 다른 결합 방법 또는 접착제의 사용으로 형성될 수 있다. 다른 적용 요구사항을 충족하기 위해, 비대칭적으로 이온 교환된 플렉시블 유리는 얇은 중합체 필름 또는 코팅, 금속 포일, 또는 다른 층에 결합될 수 있다. 예를 들어, 상기 플렉시블 유리는 전체 적층 구조에 결합된 다른 층보다 더 얇을 필요는 없다.

[0058] 전체 두께의 25%를 초과하는 DOL을 달성하기 위해 화학적으로 강화된 유리 기관의 예로서, 100 $\mu$ m 두께의 유리

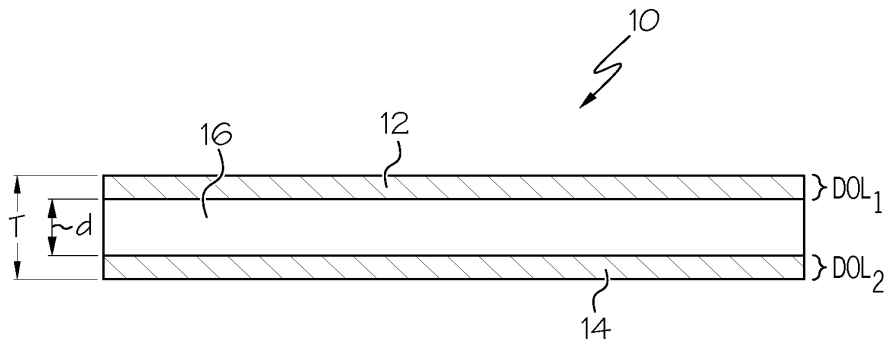
기판은 사용된다. 하나의 경우에서, 상기 유리 기판의 양쪽 주 표면은 각 표면상에 유사한 DOL 값을 생산하도록 실질적으로 동일하게 (예를 들어, 대칭적으로) 이온 교환된다. 100 $\mu$ m 두께의 기판을 위해, 양쪽 주 표면상에 달성된 DOL은 30 $\mu$ m를 초과한다. 비대칭적 이온 교환을 입증하기 위하여, 40 $\mu$ m를 초과하는 DOL은 다른 표면상에 실질적인 이온 교환이 발생하지 않은 100 $\mu$ m 유리 기판의 하나의 주 표면상에 생성된다. 이들 실시 예에서 이온 교환된 기판은 비-이온 교환된 기판보다 더 작은 반경으로 굽혀질 수 있다.

[0059] 전체 두께의 25%를 초과하는 DOL을 달성하기 위해 화학적으로 강화된 유리 기판의 또 다른 예로서, 나트륨 알루미늄 실리케이트 유리 시트 (Corning® code 2319 유리)는 50 $\mu$ m의 두께로 재인발된다. 상기 유리 시트는 1시간 및 35분 동안 420℃에서 대칭적으로 이온-교환되어, 기판의 각 표면상에 대략 20.25 $\mu$ m의 평균 층의 깊이 (예를 들어, 유리 기판의 평균 두께의 40.5%)를 생산한다. 각 층의 깊이에서 압축 응력은 642MPa가 평균이고, 기판은 어떤 뚜렷한 취약성 없이 쉽게 조작된다.

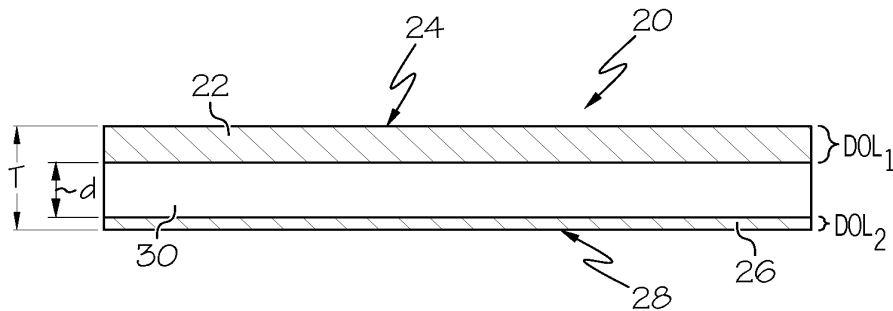
[0060] 다양한 변형 및 변화가 본 구체예들의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 본 구체 예에 대해 만들어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 구체 예들은 이러한 변형 및 변화가 첨부된 청구항 및 이의 균등물의 범주 내에 속한다면 이러한 변형 및 변화를 보호하는 것으로 의도된다.

## 도면

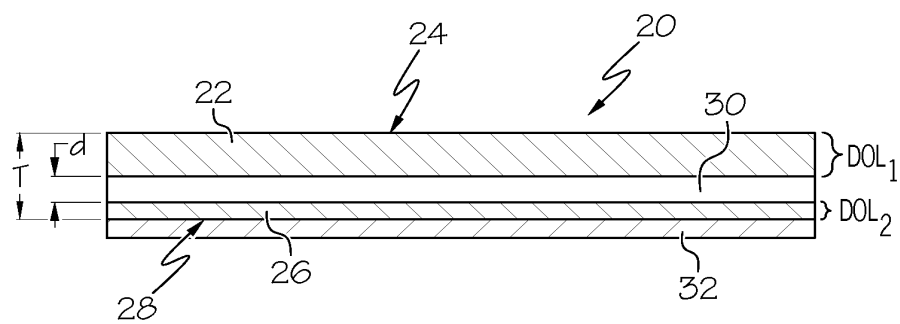
### 도면1



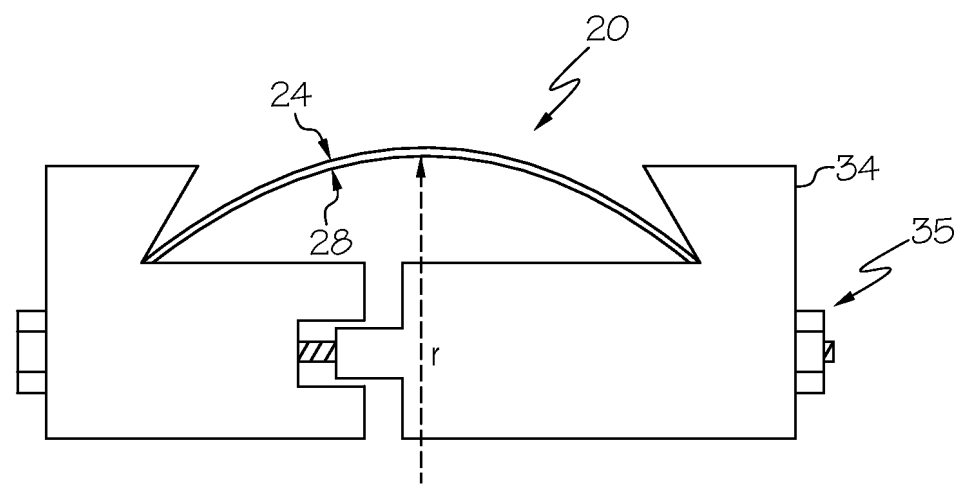
### 도면2



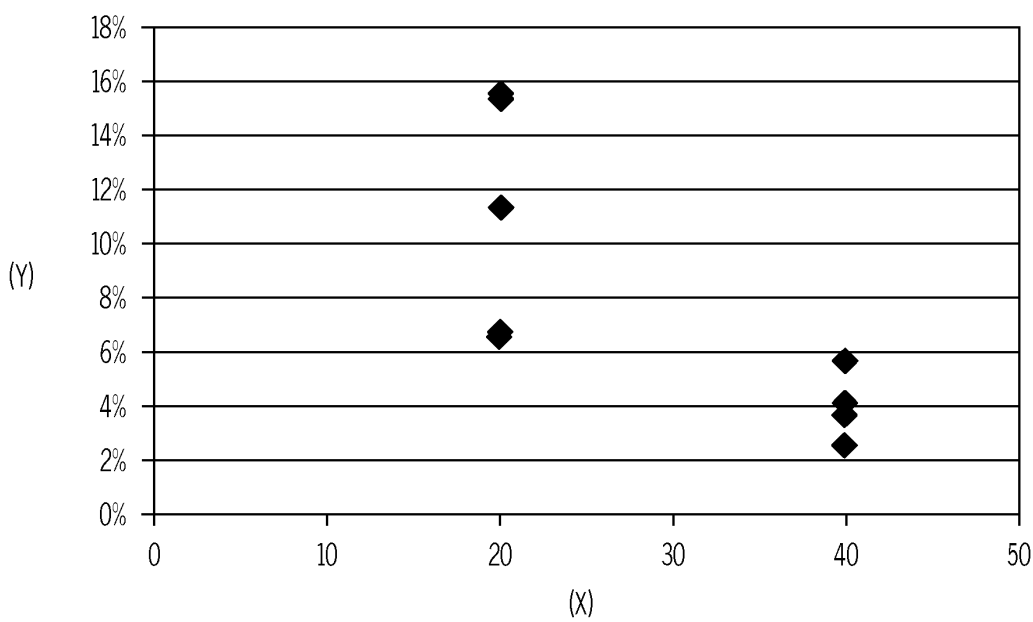
도면3



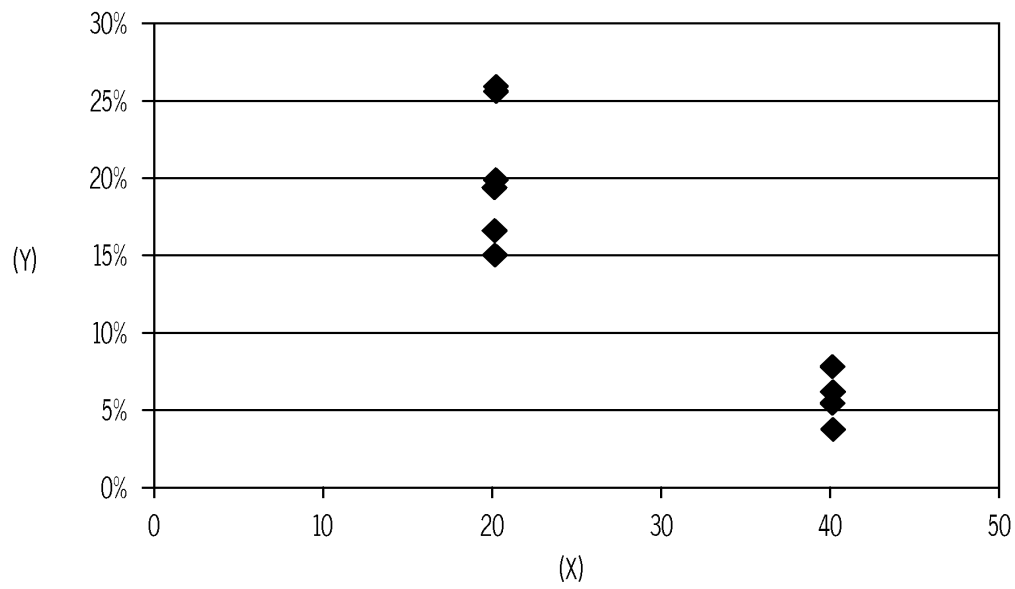
도면4



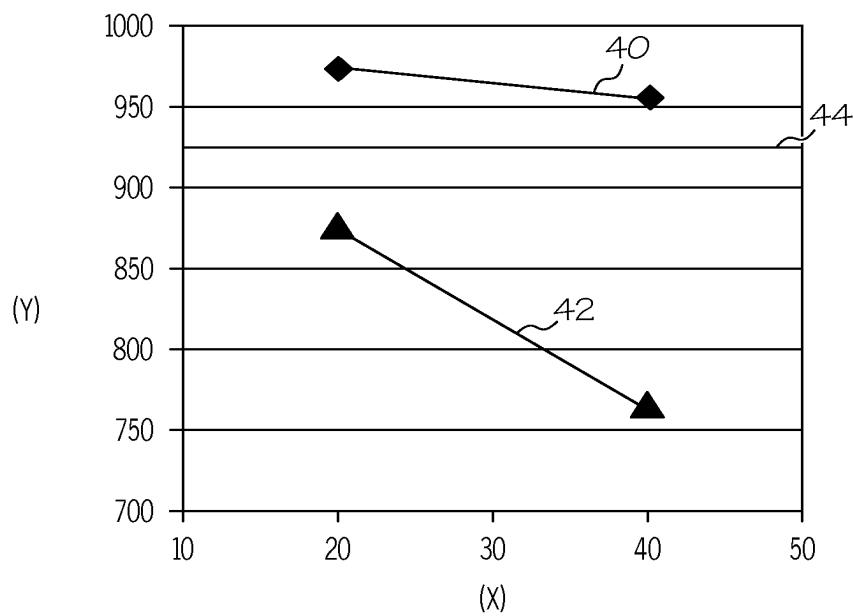
도면5



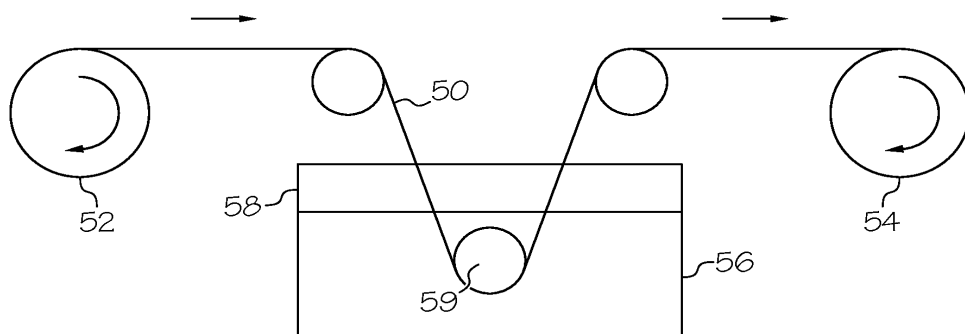
도면6



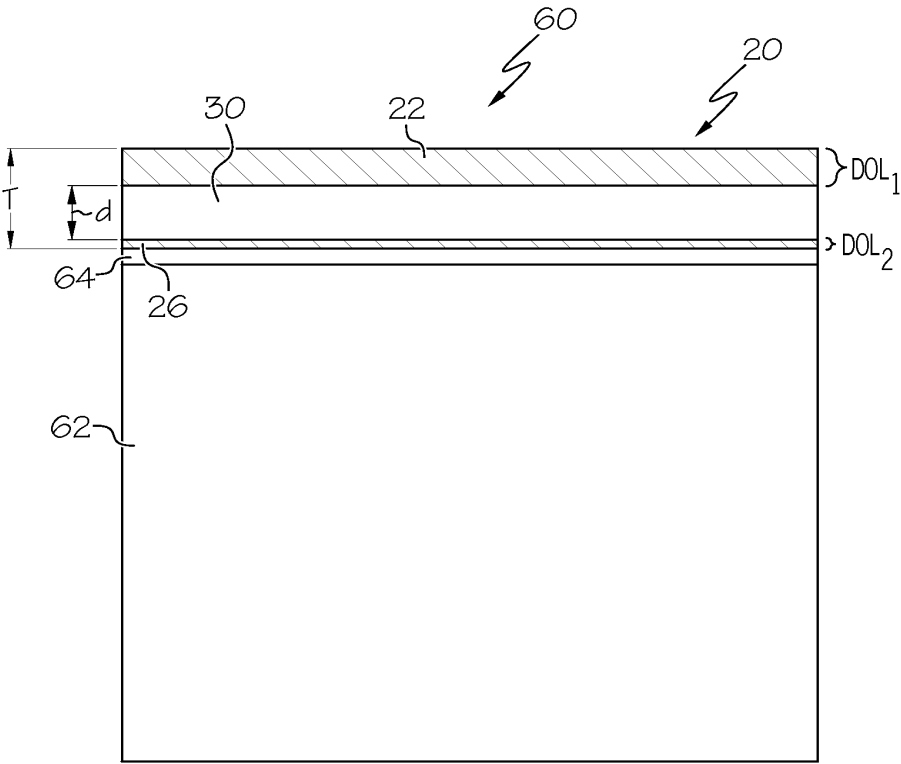
도면7



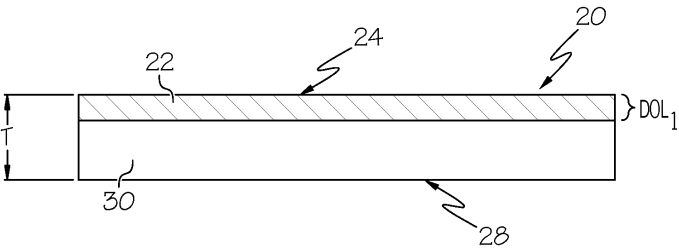
도면8



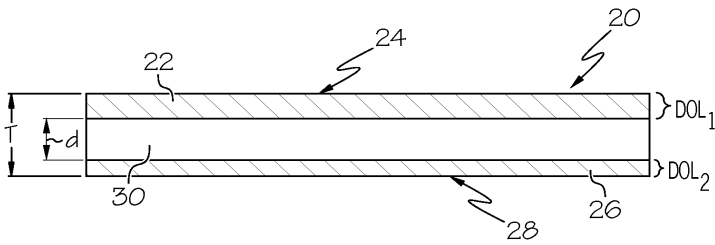
도면9



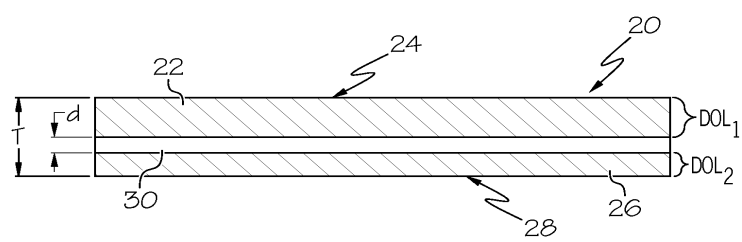
도면10



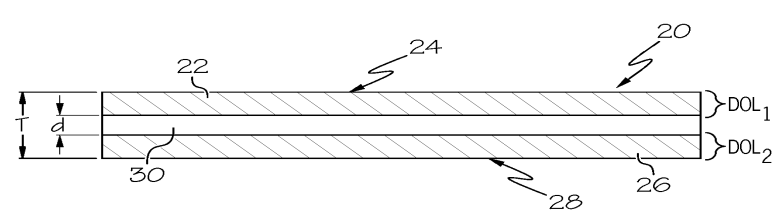
도면11



도면12



도면13



도면14

