

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0119188

(43) 공개일자 2019년10월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/10 (2006.01) **C03C 17/00** (2006.01)
C03C 17/22 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 17/10064 (2013.01)
B32B 17/10137 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7030128(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월01일
 심사청구일자 2019년10월14일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7011554
 원출원일자(국제) 2013년10월01일
 심사청구일자 2018년06월07일
- (85) 번역문제출일자 2019년10월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/062825
- (87) 국제공개번호 WO 2014/055489
 국제공개일자 2014년04월10일
- (30) 우선권주장
 61/709,334 2012년10월03일 미국(US)

- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
 플라자
- (72) 발명자
파울슨, 찰리스 앤드류
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 톨 미도우
 코트 5
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

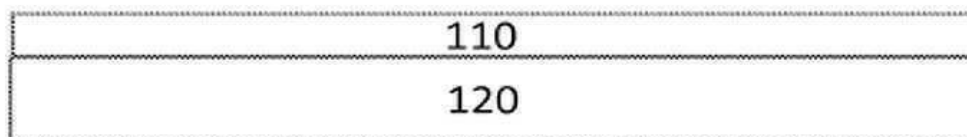
(54) 발명의 명칭 유리 표면 보호용 물리적 증착층

(57) 요약

내-스크래치성 유리 기판은 기판의 주 표면에 걸쳐 단단한, 내-스크래치성 층을 형성시켜 제조된다. 상기 층은, 예를 들어, 500℃ 미만의 공정 온도에서 반응성 또는 비-반응성 스퍼터링과 같은, 물리적 증착을 사용하여, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 또는 금속 붕소화물과 같은, 무기 물질로부터 형성된다. 상기 무기층은, 사용시에 유리 기판의 가시적 외관을 보호할 수 있는, 미세-연성 스크래칭에 대해 내성이 있다. 상기 유리 기판은 화학적으로-강화된 유리를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1

100 →



(52) CPC특허분류

C03C 17/001 (2013.01)

C03C 17/22 (2013.01)

B32B 2307/536 (2013.01)

B32B 2307/581 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법으로서:

대립하는 주 표면을 갖는 유리 기판을 제공하는 단계; 및

제1 주 표면의 대부분에 걸쳐 광학적으로-투명한 무기 층을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 형성 단계는 상기 유리 기판을 500 °C 미만의 온도로 가열하는 단계를 포함하고 상기 유리 기판은 화학적으로-강화된 유리를 포함하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 형성 단계는 반응성 또는 비-반응성 스퍼터링, e-빔 증발(evaporation), 화학적 증착(chemical vapor deposition) 또는 플라즈마 강화된 화학적 증착을 포함하는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 형성 단계는 상기 유리 기판을 약 300 °C 미만의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 무기 층은 약 1 내지 600분 사이의 침착(deposition) 시간을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 무기 층은 약 0.1 mTorr 내지 100 Torr 사이의 처리 압력을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 층은 약 10 nm 내지 3 미크론 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 층은 인접층인 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 층은 상기 유리 기판과 직접 물리적 접촉을 형성하는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을

형성하기 위한 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

접착-증진 층, 반사-방지 층 및 응력-감소 층 중 일 이상이 상기 유리 기판과 상기 무기 층 사이에 형성되는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 기판은 약 100 미크론 내지 5 mm 범위의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 내-스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 10월 3일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/709,334호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 내-스크래치성 유리 제품에 관한 것으로, 좀더 구체적으로는, 기판의 주 표면에 걸쳐 형성된 내-스크래치성 층을 갖는 유리 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 스크래치는 휴대용 장치 및 모니터 및 다른 디스플레이와 같은 다른 장치에서 유리 커버 적용에 대한 근심거리이다. 스크래치는 광의 산란을 증가시키고, 이러한 스크린상에 나타나는 이미지 및 문서의 휘도 및 명암을 감소시킬 수 있다. 더욱이, 장치-오프 상태에서, 스크래치는 디스플레이를 흐리고, 손상되며 보기 안 좋게 만들 수 있다. 특히 디스플레이 및 휴대용 장치에 대하여, 내스크래치성은 중요한 속성일 수 있다.

[0004] 스크래치는 이들의 폭뿐만 아니라 깊이를 특징으로 할 수 있다. 깊은 스크래치는 물질의 표면으로 적어도 2 미크론 정도 확장되고, 폭 스크래치는 2 미크론 폭을 초과한다. 상기 스크래치의 물리적 정도에 기인하여, 파쇄(fragmentation) 또는 칩핑(chipping)은 통상적으로 깊고 및/또는 폭넓은 스크래치를 수반한다. 유리 기판과 같은, 깨지기 쉬운 고체에 있어서, 깊고 및 넓은 스크래치에 대한 내성은 유리 화학, 즉, 유리 조성물의 최적화를 통해 개선될 수 있다.

[0005] 다른 한편으로, 스크래치는 또한 얇고 및/또는 좁을 수 있다. 얇은 스크래치는 2 미크론 미만의 깊이를 특징으로 하고, 좁은 스크래치는 2 미크론 미만의 폭을 특징으로 한다. 이들 치수 규모에서 스크래치는 때때로 "미세연성(microductile)" 스크래치로 묘사된다. 유리 커버가 산화물 유리로부터 형성될 수 있는, 디스플레이 및 휴대용 장치에 있어서, 사용동안 축적된 많은 부분의 스크래치는 미세연성 스트래치인 것으로 믿어진다. 미세연성 스크래치가 통상적으로 큰 부피의 파쇄되거나 또는 칩핑된 물질과 연관되지 않을지라도, 미세연성 스크래치는 유리 커버의 광학 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 더욱이, 크고, "심한" 스크래치에 대조적으로, 미세연성 스크래치는 유리 화학의 변형을 통해 쉽게 방지되지 않는다.

[0006] 미세연성 스크래치의 형성은 스크래치될 표면의 경도(hardness)를 조정하여 약화될 수 있다. 더 단단한 표면은 통상적으로 미세연성 스크래치에 대해 좀더 내성이 있다. 많은 유리 커버에 사용된 유리 기판을 형성하는 산화물 유리(oxide glasses)가, 여기에 개시된 바와 같은, 6 내지 9 GPa의 범위에서의 경도 값을 통상적으로 갖는 반면, 미세연성 스크래치 형성의 경향은 산화물 유리 상에 더 단단한 표면층을 형성시켜 극적으로 감소될 수 있고, 여기서 상기 표면층은 9 GPa를 초과하는 경도 값을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 전술된 관점에 있어서, 기저 유리(underlying glass) 시트와 경제적, 광학적으로 투명하고 물리적 및 화학적으로 호환가능한 단단한 유리 커버에 적용될 수 있는 단단한, 내-스크래치 코팅을 제공하는 것이 바람직할

것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 내스크래치성 유리 제품을 형성하기 위한 방법은 여기에서 개시된다. 상기 방법의 구현 예는 대립하는 주 표면을 갖는 화학적으로-강화된 유리 기판을 제공하는 단계, 및 500℃ 미만의 온도에서 유리 기판을 가열하는 동안, 제1 주 표면의 대부분에 걸쳐 무기, 광학적으로 투명한 층을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 무기층의 형성 동안 500℃ 미만 또는 300℃ 미만으로 기판의 온도를 제한하여, 화학적으로-강화된 유리 내에 응력 분포 프로파일은 보호될 수 있다.
- [0009] 비록 다른 물리적 증착(vapor deposition) 또는 화학적 증착 공정이 사용될 수 있을지라도, 상기 무기층은 반응성 또는 비-반응성 스퍼터링(sputtering)을 사용하여 형성될 수 있다. 10 nm 내지 3 micron의 총 두께 범위일 수 있는, 상기 무기층을 형성하기 위한 적절한 공정 시간은, 1 분 내지 몇 시간의 범위일 수 있다. 상기 유리 기판은 실질적으로 평면일 수 있고, 약 100 microns 내지 5 mm 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [0010] 구현 예에 있어서, 상기 무기층은 기판의 주 표면에 걸쳐 형성된 인접하고, 연속적인 층이다. 상기 무기층은 상기 기판과 직접 접촉하여 형성될 수 있거나, 선택적으로 응력-완화 층(stress-relief layers), 반사-방지층 또는 접착-증진 층과 같은 하나 이상의 층이 상기 무기층 및 기판 사이에 형성될 수 있다.
- [0011] 개시된 방법을 사용하여 형성된 내-스크래치성 유리 제품은 대립하는 주 표면을 갖는 화학적으로-강화된 유리 기판, 및 상기 기판의 제1 주 표면의 대부분에 걸쳐 형성된 무기, 선택적-투명 층을 포함한다.
- [0012] 상기 무기층은, 비록 다른 전이 금속 산화물이 사용될 수 있을지라도, 산화 알루미늄층 또는 산화 지르코늄층과 같은 산화물층을 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 무기층은 또한 질화 금속, 탄화 금속 및/또는 붕소화 금속을 포함할 수 있다. 산화물, 질화물, 탄화물 또는 붕소화물 무기층을 위한 대표 금속은 붕소, 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 바나듐, 크롬, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 주석, 하프늄, 탄탈륨 및 텅스텐을 포함한다.
- [0013] 상기 무기층은 상기 기판의 경도를 초과(예를 들어, 적어도 10% 초과)하는 경도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 무기층은 적어도 9 GPa의 베르코비치 압입자 경도(Berkovich indenter hardness)를 가질 수 있다. 상기 무기층은 압축 응력의 상태 하에 있을 수 있다.
- [0014] 상기 유리 기판은, 예를 들어, 터치 스크린 및 수동 디스플레이(passive displays)를 포함하는, 다양한 다른 장치에서 커버 유리로서 사용될 수 있다. 이로써, 상기 무기층은 광학적으로 맑고(예를 들어, 무색 투명(water clear) 및 투명할 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 무기층은 약 3 미만, 예를 들어, 약 1.4 내지 2의 가시 스펙트럼 내에서 굴절률(refractive index) 및 40% 미만의 가시 스펙트럼에 걸친 반사율(reflectance)을 가질 수 있다. 상기 무기층은, 미세연성 스크래치를 포함하는, 스크래치가 실질적으로 없을 수 있다.
- [0015] 본 발명의 부가적인 특색 및 장점들은 하기의 상세한 설명에서 더욱 서술될 것이고, 부분적으로는, 하기의 상세한 설명, 청구항, 뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 바와 같은 본 발명을 실행하여 인지되거나 또는 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 쉽게 명백해 질 것이다.
- [0016] 전술한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 모두는 본 발명의 구현 예들을 제시하며, 청구된 바와 같은 본 발명의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해되어야 한다. 첨부하는 도면은 본 발명의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 일부를 구성한다. 도면은 본 발명의 다양한 구현 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 유리 기판의 주 표면에 걸쳐 형성된 내-스크래치성 무기층의 개략도이다;
- 도 2는 유리 기판상에 무기, 내-스크래치성 층을 형성시키기 위한 단일 챔버 스퍼터 도구(sputter tool)의 개략도이다;
- 도 3은 단조 하중 주기(monotonic loading cycle) 하에 유리 표면에서 스크래치 형성을 나타내는 개략도이다;
- 도 4는 (A) 형성된-대로의 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 기판, (B) 화학적으로-강화된 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 기판, 및 (C) 산화 알루미늄-코팅된, 화학적으로-강화된 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 기판에 대한 스크래치 깊이 대 하중의 그래프이다; 및

도 5는 다양한 구현 예에 따른 내-스크래치성 유리로 형성된 커버 플레이트를 갖는 이동 전자 장치의 평면도이다;

도 6은 맨 유리 주 몸체와 비교한 하나 이상의 구현 예에 따른 유리 기관의 스크래치 깊이 및 폭 감소를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 내-스크래치성 유리 제품의 형성 방법은 대립하는 주 표면을 갖는 화학적으로-강화된 유리 기관을 제공하는 단계, 및 제1 주 표면의 대부분에 걸쳐 무기, 광학적으로-투명한 층을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 기관의 화학적 강화에 악영향을 피하기 위해, 상기 형성 단계의 작용은 500℃의 최대 온도에서 상기 유리 기관을 가열하는 단계를 포함한다. 상기 무기층을 형성하는 작용 동안 기관의 온도는 약 -200℃ 내지 500℃의 범위일 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 기관 온도는 상기 무기층의 형성 동안 약 실온 및 약 500℃ 사이 온도, 예를 들어, 500℃ 미만 또는 300℃ 미만의 온도에서 유지된다.
- [0019] 여기에 개시된 방법은 상기 유리 기관의 화학적 강화의 역효과를 다룬다. 상기 유리 기관의 화학적 강화에 역효과는, 공정 조건에 기인한 상기 무기층의 특성에 어떤 역효과 또는 유리한 효과로부터 구분될 수 있다. 하나 이상의 구현 예에 있어서, 상기 유리 기관의 화학적 강화에 대한 역효과는, 여기에서 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 화학적 강화 공정에 의해 유리 기관에서 발생된 압축 응력의 이완을 포함할 수 있다.
- [0020] 유리 기관 (120)에 걸쳐 형성된 무기층 (110)을 포함하는 내-스크래치성 유리 제품 (100)은 도 1에 나타낸다.
- [0021] 상기 유리 기관 자체는 다양한 다른 공정을 사용하여 제공될 수 있다. 예를 들어, 대표 유리 기관 형성 방법은 플루오트 공정 및 융합 인발 (fusion draw), 슬롯 인발 과 같은 다운-인발 공정을 포함한다.
- [0022] 상기 플루오트 유리 방법에 있어서, 매끄러운 표면 및 균일한 두께를 특징으로 할 수 있는 유리 시트는 용융 금속, 통상적으로 주석의 층 (bed) 상에 용융 유리를 흘러가게 하여 만들어진다. 대표 공정에 있어서, 용융 주석 층의 표면상으로 주입된 용융 유리는 플루오팅 리본 (floating ribbon)을 형성한다. 상기 유리 리본이 주석 욕조에 따라 흐름에 따라, 온도는 고체 유리 시트가 상기 주석으로부터 롤러상으로 들어 올려질 수 있을 때까지 점진적으로 감소된다. 상기 욕조에서 떨어질 때, 상기 유리 시트는 내부 응력을 감소시키기 위해 더욱 냉각 및 어닐링될 수 있다.
- [0023] 다운-인발 공정은 상대적으로 원래 그대로의 표면을 보유한 균일한 두께를 갖는 유리 기관을 생산한다. 상기 유리 표면의 강도가 표면 흠 (flaws)의 양 및 크기에 의해 조절되기 때문에, 최소 접촉을 갖는 원래 그대로의 표면은 더 큰 초기 강도를 갖는다. 그 다음 이러한 고 강도 유리가 화학적으로-강화된 경우, 최종 강도는 연마 랩으로 닦아내고 연마된 표면을 갖는 유리 기관의 것보다 더 클 수 있다. 다운-인발 유리는 약 2 mm 미만의 두께로 인발될 수 있다. 부가적으로, 다운 인발 유리는 비용이 드는 그라인딩 및 연마 없이 이의 최종 적용에서 사용될 수 있는 매우 평평하고, 매끄러운 표면을 갖는다.
- [0024] 예를 들어, 상기 융합 인발 공정은 용융 유리 원료 물질을 수용하기 위한 채널을 갖는 인발 탱크를 사용한다. 상기 채널은 채널의 양 측면 상에 채널의 길이를 따라 상부에 개방된 웨어 (weir)를 갖는다. 상기 채널이 용융 물질로 충전된 경우, 상기 용융 유리는 상기 웨어를 범람한다. 중력에 기인하여, 상기 용융 유리는 인발 탱크의 외부 표면 아래로 흐른다. 이들 외부 표면은 이들이 인발 탱크 아래의 엷지에서 합류되도록 하부 및 내부 쪽으로 확장한다. 두 개의 유동 유리 표면은 이러한 엷지에서 합류하여 단일 유동 시트를 융합하고 형성한다. 상기 채널에 넘쳐 흐르는 두 개의 유리 필름이 함께 융합하기 때문에, 상기 융합 인발 방법은 최종 유리 기관의 외부 표면들이 상기 장치의 어떤 부분과 접촉을 일으키지 않는 장점을 제공한다. 따라서, 상기 융합 인발 유리 시트의 표면 특성은 이러한 접촉에 영향을 받지 않는다.
- [0025] 상기 슬롯 인발 방법은 융합 인발 방법과 구분된다. 슬롯 인발 공정에 있어서, 용융 원료 물질 유리는 인발 탱크에 제공된다. 상기 인발 탱크의 바닥은 슬롯의 길이를 연장하는 노즐을 구비한 개방 슬롯을 구비한다. 상기 용융 유리는 상기 슬롯/노즐을 통해 흐르고, 연속적인 시트로서 어닐링 영역으로 하향 인발된다. 상기 슬롯 인발 공정은, 함께 융합된 두 개의 시트라기보다, 오직 단일 시트가 슬롯을 통해 인발되기 때문에, 융합 인발 공정보다 더 박형 시트를 제공할 수 있다.
- [0026] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 화학적으로-강화된 유리 기관은 0-2 mol.%의 Na_2SO_4 , NaCl , NaF , NaBr , K_2SO_4 , KCl , KF , KBr , 및 SnO_2 를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 청정제와 함께 배치 (batched)될 수 있다.

[0027] 형성시, 유리 기판은 이온 교환 공정에 의해 화학적으로 강화될 수 있다. 이러한 공정에 있어서, 통상적으로 미리결정된 시간 동안 용융염 욕조로 상기 유리 기판을 함침시켜, 상기 유리의 표면의 또는 근처의 이온은 염 욕조로부터 더 큰 금속 이온으로 교환된다. 하나의 구현 예에 있어서, 용융염 욕조의 온도는 약 430℃이고, 미리결정된 시간은 약 8 시간이다. 상기 유리로 더 큰 이온의 혼입은 근 표면 영역에 압축 응력을 생성시켜 기판을 강화시킨다. 상응하는 인장 응력은 압축 응력과 균형을 이루기 위해 유리의 중심 영역 내에서 유도된다.

[0028] 하나의 대표 구현 예에 있어서, 화학적으로-강화된 유리에서 나트륨 이온은, 비록 루비듐 또는 세슘과 같은, 더 큰 원자 반경을 갖는 다른 알칼리 금속 이온이 유리에서 더 작은 알칼리 금속 이온을 대체할 수 있을지라도, 용융 욕조로부터 칼륨 이온에 의해 대체될 수 있다. 특정 구현 예에 따르면, 상기 유리에서 더 작은 알칼리 금속 이온은 Ag^+ 이온에 의해 대체될 수 있다. 유사하게, 황산염, 할라이드 및 이와 유사한 것과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 다른 알칼리 금속염은 이온 교환 공정에 사용될 수 있다.

[0029] 유리 네트워크가 완화될 수 있는 아래의 온도에서 더 큰 이온에 의해 더 작은 이온의 대체는 유리 시트의 표면을 가로지르는 이온의 분포를 생산하여 응력 프로파일을 결과한다. 유입 이온의 더 큰 부피는 표면상에 압축 응력 (CS) 및 유리의 중심영역에서 인장 (중심 인장, 또는 CT)을 생산한다. 상기 압축 응력은 하기 적절한 관계식에 의해 중심인장과 관련된다:

$$CS = CT \left(\frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

[0030]

[0031] 여기서 t는 유리 시트의 총 두께이고, DOL은 또한 압축 층의 깊이로 언급되는, 교환의 깊이이다.

[0032] 하나의 구현 예에 있어서, 화학적으로 강화된 유리 시트는 적어도 300 MPa, 예를 들어, 적어도 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 또는 800 MPa의 표면 압축 응력, 적어도 약 20 μm (예를 들어, 적어도 약 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 μm)의 층의 깊이, 및/또는 40 MPa 초과 (예를 들어, 40, 45, 또는 50 MPa 초과) 100 MPa 미만 (예를 들어, 100 미만, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 또는 55 MPa 미만)의 중심 인장을 가질 수 있다.

[0033] 상기 유리 기판으로 사용될 수 있는 대표 이온-교환가능한 유리는, 비록 다른 유리 조성물이 고려될지라도, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 또는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리이다. 여기에 사용된 바와 같은, "이온 교환가능한"은 유리가 크기에서 더 크거나 또는 더 작은 동일한 원자의 양이온으로 유리 표면에서 또는 유리 표면 근처에 위치된 양이온을 교환 가능하다는 것을 의미한다. 하나의 대표 유리 조성물은 SiO_2 , B_2O_3 및 Na_2O 를 포함하고, 여기서 $(SiO_2 + B_2O_3) \geq 66 \text{ mol.}\%$, 및 $Na_2O \geq 9 \text{ mol.}\%$ 이다. 구현 예에 있어서, 상기 유리 기판은 적어도 6 wt.% 산화 알루미늄을 포함한다. 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 기판은 알칼리 토 산화물의 함량이 적어도 5 wt.%가 되도록, 하나 이상의 알칼리 토 산화물을 포함한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 적절한 유리 조성물은 K_2O , MgO , 및 CaO 중 적어도 하나를 더욱 포함한다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 유리 기판은 61-75 mol.% SiO_2 ; 7-15 mol.% Al_2O_3 ; 0-12 mol.% B_2O_3 ; 9-21 mol.% Na_2O ; 0-4 mol.% K_2O ; 0-7 mol.% MgO ; 및 0-3 mol.% CaO 를 포함할 수 있다.

[0034] 상기 유리 기판에 대해 적절한 또 다른 대표 유리 조성물은: 60-70 mol.% SiO_2 ; 6-14 mol.% Al_2O_3 ; 0-15 mol.% B_2O_3 ; 0-15 mol.% Li_2O ; 0-20 mol.% Na_2O ; 0-10 mol.% K_2O ; 0-8 mol.% MgO ; 0-10 mol.% CaO ; 0-5 mol.% ZrO_2 ; 0-1 mol.% SnO_2 ; 0-1 mol.% CeO_2 ; 50 ppm 미만의 As_2O_3 ; 및 50 ppm 미만의 Sb_2O_3 를 포함하고; 여기서 $12 \text{ mol.}\% \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 20 \text{ mol.}\%$ 및 $0 \text{ mol.}\% \leq (MgO + CaO) \leq 10 \text{ mol.}\%$ 이다.

[0035] 또 다른 대표 유리 조성물은: 63.5-66.5 mol.% SiO_2 ; 8-12 mol.% Al_2O_3 ; 0-3 mol.% B_2O_3 ; 0-5 mol.% Li_2O ; 8-18 mol.% Na_2O ; 0-5 mol.% K_2O ; 1-7 mol.% MgO ; 0-2.5 mol.% CaO ; 0-3 mol.% ZrO_2 ; 0.05-0.25 mol.% SnO_2 ; 0.05-0.5 mol.% CeO_2 ; 50 ppm 미만의 As_2O_3 및 50 ppm 미만의 Sb_2O_3 를 포함하고, 여기서 $14 \text{ mol.}\% \leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 18 \text{ mol.}\%$ 및 $2 \text{ mol.}\% \leq (MgO + CaO) \leq 7 \text{ mol.}\%$ 이다.

[0036] 특정 구현 예에 있어서, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 알루미늄, 적어도 하나의 알칼리 금속 및, 몇몇 구

현 예에 있어서, 50 mol.% 초과인 SiO_2 , 다른 구현 예에 있어서 적어도 58 mol.%의 SiO_2 , 및 또 다른 구현 예에

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{개질제}} > 1$$

있어서, 적어도 60 mol.%의 SiO_2 를 포함하고, 여기서 비는 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{개질제}}$ 이며, 여기서 상기 성분의 비는 mol.%로 표시되고, 개질제는 알칼리 금속 산화물이다. 특정 구현 예에 있어서, 상기 유리는 58-72 mol.% SiO_2 ; 9-17 mol.% Al_2O_3 ; 2-12 mol.% B_2O_3 ; 8-16 mol.% Na_2O ; 및 0-4 mol.% K_2O 를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{개질제}} > 1$$

나 또는 이루어지며, 여기서 비는 $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3}{\sum \text{개질제}}$ 이다.

[0037] 또 다른 구현 예에 있어서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 61-75 mol.% SiO_2 ; 7-15 mol.% Al_2O_3 ; 0-12 mol.% B_2O_3 ; 9-21 mol.% Na_2O ; 0-4 mol.% K_2O ; 0-7 mol.% MgO ; 및 0-3 mol.% CaO 를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어진다.

[0038] 또 다른 구현 예에 있어서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 기관은: 60-70 mol.% SiO_2 ; 6-14 mol.% Al_2O_3 ; 0-15 mol.% B_2O_3 ; 0-15 mol.% Li_2O ; 0-20 mol.% Na_2O ; 0-10 mol.% K_2O ; 0-8 mol.% MgO ; 0-10 mol.% CaO ; 0-5 mol.% ZrO_2 ; 0-1 mol.% SnO_2 ; 0-1 mol.% CeO_2 ; 50 ppm 미만의 As_2O_3 ; 및 50 ppm 미만의 Sb_2O_3 를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나 또는 이루어지고; 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.

[0039] 또 다른 구현 예에 있어서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 64-68 mol.% SiO_2 ; 12-16 mol.% Na_2O ; 8-12 mol.% Al_2O_3 ; 0-3 mol.% B_2O_3 ; 2-5 mol.% K_2O ; 4-6 mol.% MgO ; 및 0-5 mol.% CaO 를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어지고, 여기서: $66 \text{ mol.\%} \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol.\%}$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol.\%}$; $5 \text{ mol.\%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol.\%}$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ mol.\%}$; $2 \text{ mol.\%} \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol.\%}$; 및 $4 \text{ mol.\%} \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol.\%}$ 이다.

[0040] 상기 유리 기관은 약 100 microns 내지 5 mm 범위의 두께를 가질 수 있다. 대표 기관 두께는 100 microns 내지 500 microns의 범위, 예를 들어, 100, 200, 300, 400 또는 500 microns이다. 또 다른 대표 기관 두께는 500 microns 내지 1000 microns의 범위, 예를 들어, 500, 600, 700, 800, 900 또는 1000 microns이다. 상기 유리 기관은 1 mm 초과, 예를 들어, 약 2, 3, 4, 또는 5 mm의 두께를 가질 수 있다.

[0041] 상기 무기층은 유리 기관상으로 직접 적절한 출발 물질의 화학적 증착 (예를 들어, 플라즈마 강화 화학적 증착), 물리적 증착 (예를 들어, 스퍼터 침착(deposition) 또는 어블레이션 (laser ablation)) 또는 열 증발에 의해 형성될 수 있다. 스퍼터링 공정은 반응성 스퍼터링 또는 비-반응성 스퍼터링을 포함할 수 있다. 이러한 무기층을 형성하기 위한 단일-챔버 스퍼터 침착 장치 (200)는 도 2에 개략적으로 예시된다.

[0042] 상기 장치 (200)는 하나 이상의 유리 기관 (212)이 탑재될 수 있는 기관 탑재대 (substrate stage) (210), 및 기관의 한정된 영역 상으로 무기층의 패턴화된 침착을 위한 섀도우 마스크 (shadow masks) (222)를 탑재하는데 사용될 수 있는, 마스크 탑재대 (mask stage) (220)를 갖는 진공 챔버 (205)를 포함한다. 상기 챔버 (205)는 내부 압력을 조절하기 위한 진공 포트 (240)뿐만 아니라, 수냉 포트 (250) 및 가스 주입 포트 (260)로 장착된다. 상기 진공 챔버는 크라이오-펌프 (CTI-8200/Helix; MA, USA)될 수 있고, 증발 공정 ($\sim 10^{-6}$ Torr) 및 RF 스퍼터 침착 공정 ($\sim 10^{-3}$ Torr) 모두에 대해 적절한 압력에서 작동할 수 있다.

[0043] 도 2에 도시된 바와 같이, 유리 기관 (212)상으로 물질을 증발시키기 위한 선택적 상용 섀도우 마스크 (222)를 각각 갖는, 다중 증발 픽스처 (multiple evaporation fixtures) (280)는 각각의 전원 (290)에 전도성 리드 (conductive leads) (282)를 통해 연결된다. 증발될 출발 물질 (200)은 각각 픽스처 (280)에 배치될 수 있다. 두께 모니터 (286)는 침착된 물질의 양의 조절에 영향을 미치기 위해 제어기 (293) 및 제어실 (control station) (295)을 포함하는 피드백 제어 루프 (feedback control loop)로 통합될 수 있다.

[0044] 대표 시스템에 있어서, 상기 증발 픽스처 (280)의 각각은 약 80-180 Watt의 작동 전력에서 DC 전류를 제공하도

록 한 쌍의 동 리드 (282)가 갖춰져 있다. 효과적인 픽스처 저항은 일반적으로, 정밀한 전류 및 전력량 (wattage)을 결정할, 이의 기하학의 함수일 것이다.

[0045] 스퍼터 표적 (310)을 갖는 RF 스퍼터 건 (300)은 또한 유리 기관상에 무기 물질 (예를 들어, 금속 산화물, 질화물, 탄화물, 또는 붕소화물)의 층을 형성하기 위해 제공된다. 상기 RF 스퍼터 건 (300)은 RF 전원 (390) 및 피드백 제어기 (393)를 통해 제어실 (395)에 연결된다. 스퍼터링 무기층을 형성하기 위해, 수-냉식 실린더형 RF 스퍼터링 건 (Onyx-3™, Angstrom Sciences, Pa)은 챔버 (105) 내에 위치될 수 있다. 적절한 RF 침착 조건은, 약 ~ 5 A/초의 통상적 침착 속도에 상응하는, 50-150 W 순방향 전력 (< 1 W 반사 전력)을 포함한다 (Advanced Energy, Co, USA). 구현 예에 있어서, 상기 스퍼터링 속도는, 예를 들어, 초당 0.1 및 10 옹스트롬 (angstroms) 사이에서 변할 수 있다.

[0046] 상기 유리 기관의 화학적 강화에 역효과를 피하기 위해, 상기 무기 물질의 층을 형성하기 위해 활용된 침착 온도, 공정 압력 및/또는 침착 시간은 조절될 수 있다. 하나 이상의 구현 예에 있어서, 상기 침착 시간은 약 1 분 내지 약 600 분, 약 10 분 내지 약 600 분, 약 30 분 내지 약 500 분, 약 100 분 내지 약 400 분, 약 200 분 내지 약 300 분, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브-범위의 시간으로 조절될 수 있다. 하나의 변형에 있어서, 상기 무기 물질의 층이 형성된 압력, 또는 공정 압력은 약 0.1mTorr 및 100 Torr, 약 0.1mTorr 내지 약 100 mTorr 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브-범위 사이에서 조절될 수 있다. 또 다른 변형에 있어서, 상기 무기 물질의 층이 형성된 온도는 약 300 °C 미만의 온도로 조절될 수 있다.

[0047] 하나 이상의 구현 예에 있어서, 침착 시간, 압력 및 침착 온도의 하나, 둘, 또는 셋의 공정 조건은 조절될 수 있다. 침착 온도와 관련하여, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 침착 시간은, 침착 온도가 약 300 °C 미만에서 유지되는 경우, 제한되는 것이 필요하지 않다는 것에 주의한다. 예를 들어, 이러한 온도에서, 상기 침착 공정은 활용된 침착 공정의 타입에 의존하여 수 분에서 몇 시간 동안 연속될 수 있다. 몇몇 스퍼터링 공정에 대하여, 상기 침착 시간은 침착 온도가 약 300 °C 미만으로 조절되는 경우, 몇 시간 지속할 수 있다. 이들 온도에서, 상기 유리 기관에서 발생된 압축 응력 (및 어떤 상응하는 중심 장력은 유리 기관의 중심 영역에 존재한다)은 상당한 영향을 미치지 않는다.

[0048] 300 °C 이상 (예를 들어, 400 °C 이상 및 500 °C 이상)의 침착 온도가 활용된 경우, 상기 침착 시간은 유리 기관의 화학적 강화가 역효과를 시작하기 전, 수 분 또는 수 초로 제한되는 것이 필요할 수 있다. 상기 역효과는 총 침착 시간이 수 분 또는 수 초인 경우에서도 볼 수 있다. 총 침착 시간은, 상기 유리 기관이 (예를 들어, 침착 챔버로부터 유리 기관을 제거하거나 또는 그렇지 않으면 약 300 °C 이하인 온도로 침착 챔버를 냉각시켜) 침착 온도에 더 이상 노출되지 않도록 침착이 중단된 침착 레시피를 포함하는, 침착 온도에 상기 유리 기관이 노출되는 시간을 포함한다. 상기 유리 기관이 침착 온도에 노출되지 않는 동안의 시간은 총 침착 시간에서 포함되지 않는다. 상기 유리 기관의 화학적 강화에 역효과는, 적어도 부분적으로, 상승된 침착 온도의 결과로서 상기 유리 기관 내에 축진된 확산에 기인하는 것으로 믿어진다. 상기 승온된 침착 온도는 유리 기관에서 이온 이동성을 증가시키고, 따라서 상기 유리 기관의 표면에 존재하는 더 큰 이온을 층으로의 이주를 유발시킬 수 있으며, 따라서, 상기 유리 기관의 표면에서 압축 응력에 역영향을 미친다.

[0049] 상기 무기층은 금속 산화물층, 금속 질화물층, 금속 탄화물층 또는 금속 붕소화물층을 포함할 수 있다. 이러한 산화물, 질화물, 탄화물 또는 붕소화물 층을 위한 대표 금속은 붕소, 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 바나듐, 크롬, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 주석, 하프늄, 탄탈륨 및 텅스텐을 포함한다. 비-제한적인 대표 무기층은 산화 알루미늄 및 산화 지르코늄층을 포함한다.

[0050] 상기 무기층의 두께는 10 nm 내지 3 microns의 범위일 수 있다. 예를 들어, 평균 무기층 두께는 약 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000 nm, 2500 nm, 3000 nm 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브-범위일 수 있다.

[0051] 상기 무기층은 기관의 경도를 초과 (예를 들어, 적어도 10% 초과)하는 경도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 무기층 경도는 기관 경도보다 적어도 10, 20, 30, 40 또는 50% 초과할 수 있다. 대표 무기층은 적어도 9 GPa의 베르코비치 압입자 경도를 가질 수 있다. 상기 무기층은 압축 응력의 상태 하에 있을 수 있다. 여기서 언급된 바와 같이, 몇몇 예에 있어서, 상기 무기층의 압축 응력은 무기층을 형성하는데 활용된 공정에 기인하여 기저 유리 기관의 압축 응력 및/또는 기저 유리 기관의 압축 응력에 영향에 독립적이다.

[0052] 상기 무기층의 특성은 유리 기관상에 형성 또는 침착된 온도에 의존하여 변경될 수 있다. 예를 들어, 상기 무기층과 같은 층이 고온에서 침착된 경우, 상기 층을 형성하는데 활용된 전구체 물질 또는 이러한 층에서 발견될

수 있는 불순물은 제거될 수 있다. 더 높은 온도는 또한 좀더 치밀한 필름을 유도할 수 있는, 상기 층에서 어떤 공극을 충전할 수 있다. 이것은 층 (예를 들어, 무기층)을 형성하기 위해 유리 기판상으로 침착된 원자가 더 큰 표면 이동성을 갖고, 이러한 공극을 충전하도록 이동할 수 있기 때문이다. 다른 한편으로, 상기 유리 기판의 표면이 냉각되거나 또는 가열되지 않는 경우, 상기 층 (예를 들어, 무기층)을 형성하기 위해 유리 기판상으로 침착된 원자는 이동성이 적고, 따라서 형성된 층 내의 공극을 쉽게 충전시키지 못한다. 따라서 더 낮은 온도에서 형성된 최종 층은 덜 치밀하다. 이하 논의되는 바와 같이, 비록 더 낮은 온도가 여기서 기재된 구현 예의 무기층을 형성하는데 활용될지라도, 최종 무기층은 필요한 내스크래치성 또는 다른 특성을 부여하는 반면, 상기 유리 기판은 화학적 강화에 기인하여 이의 강도를 유지한다.

[0053] 상기 무기층은 화학적으로 강화된 유리 기판과 CTE-일치될 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 무기층은 많아야 10%만큼 유리 기판의 열팽창계수와 다른 열팽창계수를 갖는데, 예를 들어, CTE 차이는 10, 5, 2 또는 1% 미만이다.

[0054] 다양한 구현 예에 따르면, 내-스크래치성 유리 기판은, 저 중량, 고 내충격성, 및 고 광학 투명도를 포함할 수 있는, 다수의 특성을 보유할 수 있다.

[0055] 상기 무기층의 광학 특성은 광의 산란 및 흡수를 최소화하도록 조정될 수 있어, 고 광학-품질의 유리 제품을 결과할 수 있다. 상기 유리 기판이 디스플레이 커버 유리로 사용되는 적용에 있어서, 상기 층은 광학적으로 맑고 (예를 들어, 무색 투명 (water clear)) 광학적으로 투명할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기층은 약 3 미만, 예를 들어, 약 1.4 내지 2의 가시 스펙트럼 내에서 굴절률 (refractive index) 및 40% 미만, 예를 들어, 40, 30, 20, 10 또는 5% 미만의 가시 스펙트럼 내에서 반사율 (reflectance)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 무기층은 입사광의 95% 이상, 예를 들어, 적어도 95, 96, 97, 98 또는 99%를 투과할 수 있다. 상기 무기층은 미세연성 스크래치를 포함하는, 스크래치가 실질적으로 없을 수 있다.

[0056] 내-스크래치성 시험 동안 적용된 하중 사이클은 통상적으로 세 개의 다른 반응 레짐을 생기게 한다. 스크래치 패턴은 도 3에서 개략적으로 나타난 적용된 하중의 함수에 따라 유리 표면에 만들어진다. 도 3에서 화살표 A는 스크래치의 방향을 나타낸다. 제1 레짐은, 영구 홈 (permanent groove) (410)의 출현 및 압입자 (400)하의 가소성 변형에 상응하는, 미세-연성 레짐 (I)이다. 이러한 제1 레짐에 있어서, 서브-표면 측면 균열은 또한 나타날 수 있다. 상기 미세-연성 레짐의 특징은 홈 (410)의 측면 상에 손상 또는 잔해의 부재이다. 하중이 증가된 경우 겪는, 제2 레짐 (II)은 미세-균열 레짐이라 불린다. 칩 및 단편 (420)형성은 표면과 측면 균열의 교차의 결과로서 미세-균열 레짐에서 발생한다. 방사상 (chevron) 균열 (425)은 또한 미세-균열 레짐에서 형성될 수 있다. 이러한 균열은 유리의 광학 투명도에 극적으로 영향을 미칠 수 있다. 제3 레짐 (III)은 미세-마모 레짐으로 불리고, 벌크 잔해 (430)의 형성을 특징으로 한다.

[0057] 산화물 코팅의 실험에 있어서, 예를 들어, 미세연성 스크래치 쪽으로 내스크래치에서 두드러진 개선은 동일한 기본 조성물의 화학적으로 강화되지 않은 및 화학적으로-강화된 유리과 비교하여 무기층-코팅된 화학적으로-강화된 유리 기판에 대해 달성된다.

[0058] 일련의 실험에 있어서, 박형 산화 알루미늄층은 화학적으로-강화된 유리 기판상으로 산화 알루미늄 표적으로부터 RF 마그네트론 스퍼터링을 통해 침착된다. 상기 기판 온도는 침착 동안 100 및 300℃ 사이를 유지하고, 및 최종 산화물층 두께는 약 200 nm이다. 상기 침착 속도는 0.01 및 1 nm/sec 사이에서 변한다.

[0059] 내스크래치성의 증가는 보호된 유리 기판에 대한 스크래치 깊이의 감소와 연관된다. 다이아몬드-팁 베르코비치 압입자를 사용하여 측정된 바와 같이, 무기 보호층을 갖는 유리 기판에 대한 스크래치 깊이는 상당히 감소된다. 스크래치 깊이 대 적용된 하중의 그래프는, 상기 기판의 시험된 표면에 걸쳐 형성된 (A) 화학적으로-강화되지 않은 유리 기판, (B) 화학적으로-강화된 유리 기판, 및 (C) 무기층을 갖는 화학적으로 강화된 유리 기판에 대해서도 4에서 나타낸다. 무기 보호층이 없는 화학적으로-강화된 유리 기판과 비교하면, 무기 보호층의 부가는 25%만큼 더 많이 스크래치 깊이를 감소시킨다. 하나의 예로서, 상기 유리 기판의 표면의 무기층의 형성은 적어도 10%, 예를 들어, 10, 20, 30, 40 또는 50%를 초과만큼 (다른 균등물이지만 보호되지 않은 유리 기판과 비교한) 이러한 샘플에서 스크래치 깊이를 감소시킬 수 있다.

[0060] 개시된 방법에 부가하여, 또한 상기 방법을 사용하여 만든 내스크래치성 유리 제품은 개시된다. 상기 유리 제품은 상기 기판의 하나의 주 표면의 대부분에 걸쳐 형성된 화학적으로-강화된 유리 기판 및 무기, 광학적으로-투명한 층을 포함한다. 상기 무기층은 제품의 전체 광학 선명도 (optical clarity)를 유지하면서 유리 표면의 내스크래치성을 실질적으로 향상시킬 수 있다.

- [0061] 스크래치 내성으로부터 이익을 얻을 수 있는 유리 제품을 혼입하는 기술은 시계 뚜껑 유리, 식료품점에서 스캐너 창, 복사기에 스캐너 창, 및 LCD 스크린 보호장치, 하드 디스크 메모리 표면, 엔진에서 피스톤 링, 공작 기계, 및 다른 이동 및 슬라이딩 부품을 포함하는, 군대 및 민간 광학을 포함한다.
- [0062] 적어도 일부가 투명한 커버 플레이트를 포함하는 모바일 전자 장치는 또한 개시된다. 이러한 모바일 전자 장치는 개인용 데이터 보조장치, 휴대폰, 무선호출기, 시계, 라디오, 랩탑 컴퓨터 및 노트북, 및 이와 유사한 것과 같은, 휴대용 통신 장치를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에 사용된 바와 같은, "커버 플레이트"는 영상 디스플레이 (visual display)를 커버하는 유리 시트 또는 창을 의미한다. 상기 커버 플레이트의 적어도 일부는 투명하여 디스플레이의 뷰잉을 허용한다. 상기 커버 플레이트는 충격, 파괴 및 스크래칭에 대해 어느 정도로 내성일 수 있고, 높은 표면 강도, 경도, 및 내스크래치성을 갖는 창이 바람직한 전자 장치에 적용을 확인할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커버 플레이트는 터치 감응식이다.
- [0063] 휴대폰의 평면도의 개략도는 도 5에 도시된다. 휴대폰 (500)은 여기에 기재된 바와 같은 내-스크래치성, 화학적으로-강화된 유리를 포함하는 커버 플레이트 (510)를 포함한다. 휴대폰 (500)에 있어서, 커버 플레이트 (510)는 디스플레이 창으로 제공된다. 상기 커버 플레이트의 형성 동안, 다운-인발 유리의 시트는 원하는 형상 및 크기로 절단될 수 있다. 상기 커버 플레이트를 크기화하기 전 또는 후에, 상기 유리 시트는 이온 교환에 의해 강화될 수 있고, 그 다음 상기 유리의 노출된 표면에 걸쳐 무기, 내-스크래치성 층과 함께 제공될 수 있다. 상기 커버 플레이트는 그 다음 접착제 또는 기술분야에 공지된 다른 수단들을 사용하여 모바일 전자 장치의 몸체에 결합될 수 있다.
- [0064] 비-전자 시계뿐만 아니라 전술된 모바일 전자 장치와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 장치용 커버 플레이트는 또한 제공된다. 상기 커버 플레이트는 상기에서 개시된 유리 조성물 중 어느 하나로부터 형성될 수 있다.
- [0065] 여기에 사용된 바와 같은, 용어들의 "단수"는, 특별한 언급이 없는 한, 적어도 하나 또는 하나 이상을 의미한다. 따라서, 예를 들어, "층"은, 특별한 언급이 없는 한, 둘 이상의 "층들"을 갖는 실시 예들을 포함한다.
- [0066] 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 여기에서 표현될 수 있다. 이러한 범위로 표현된 경우, 예들은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행하는 "약"의 사용에 의해, 값이 대략으로 표현된 경우, 특정 값이 또 다른 관점을 형성하는 것으로 이해될 것이다. 상기 범위의 각 말단 점은 다른 말단 점과 관련하여, 그리고 상기 다른 말단 점에 독립적으로 모두 의미 있는 것으로 더욱 이해될 것이다.
- [0067] 특별한 언급이 없는 한, 여기에서 서술된 어떤 방법의 단계들이 특정한 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되는 것을 의도하지 않는다. 따라서, 방법 청구항은 이의 단계를 수반하는 순서를 사실상 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정한 순서로 제한되는 청구항 또는 상세한 설명에서 구체적으로 언급되지 않는 경우, 어떤 특정 순서로 추정되는 것으로 의도되지 않는다.
- [0068] 실시 예
- [0069] 다양한 구현 예는 하기 실시 예들에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0070] 실시 예 1
- [0071] 네 개의 샘플 각각은 실시 예 1 및 비교 예 2에 따라 준비된다. 실시 예 1에 따른 네 개의 샘플은 대립하는 주 표면을 갖는 화학적으로-강화된 유리 기판을 제공하고, 이온 빔 스퍼터링 공정을 통해 질화 알루미늄을 포함하는 하나의 표면에 무기층을 침착시켜 준비된다. 실시 예 1에 따른 각각의 네 개의 샘플 상에 형성된 최종 무기층은 약 $1.175\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 상기 침착 온도는 약 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지되고, 압력은 0.588 mTorr 에서 유지된다.
- [0072] 상기 무기층은 3.9 kW 에 공급된 DC 전력으로, 약 75 sccm 의 속도로 유동하는 아르곤의 존재하에서 표적으로부터 스퍼터링된다. 상기 이온 빔은 질소 및 산소 가스의 혼합물을 사용하여 약 0.224 kW 내지 약 0.196 kW 범위의 전력에서 발생된다.
- [0073] 비교 예 2의 네 개의 샘플 각각은 실시 예 1의 샘플에서 활용된 화학적으로 강화된 유리 기판과 같은 동일한 압축 응력 및 압축 응력 층 두께를 갖는 네 개의 화학적으로-강화된 유리 기판을 제공하여 준비된다.
- [0074] 실시 예 1 및 비교 예 2의 각각의 샘플은 베르코비치 압입자 (Berkovich indenter)를 사용하여 네 개의 다른 하

중에서 스크래치된다. 실시 예 1의 샘플에 대하여, 상기 무기층을 포함하는 유리 기판의 측면은 스크래치된다. 상기 샘플의 각각에 대한 스크래치의 폭 및 깊이는 측정되고, 하기 표 1에 제공된다.

표 1

스크래치 하중 및 폭 및 깊이 측정

	샘플	폭 (μm)	깊이 (nm)	폭 감소	깊이 감소
실시 예 1	1 (160mN 하중)	4.42	145	12%	23%
비교 예 2	1 (160mN 하중)	5.05	189		
실시 예 1	2 (120mN 하중)	3.71	130	22%	20%
비교 예 2	2 (120mN 하중)	4.74	163		
실시 예 1	3 (60mN 하중)	2.45	65	26%	40%
비교 예 2	3 (60mN 하중)	3.33	108		
실시 예 1	4 (30mN 하중)	0.95	33	57%	45%
비교 예 2	4 (30mN 하중)	2.21	60		

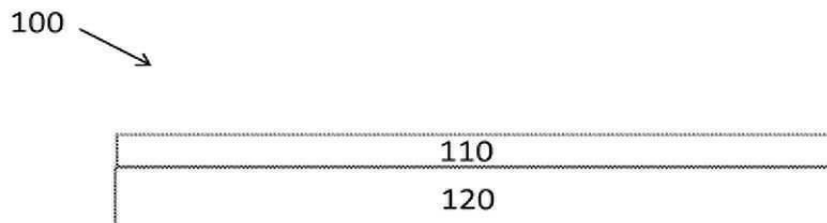
도 6은, 각 샘플이 스크래치된 후에, 실시 예 1 및 비교 예 2의 샘플의 원자력 현미경 (Atomic Force Microscopy) (AFM) 이미지를 나타낸다. 알 수 있는 바와 같이, 이러한 층이 약 300℃ 아래의 온도에서 형성되어도, 유리 기판상에 형성된 무기층이 포함된 샘플에서 스크래치 깊이 및 폭의 상당한 감소가 있다. 실시 예 1에 따른 유리 기판의 화학적 강화는 유지되거나, 또는 다시 말해서, 역효과가 없다. 이것은 또한 여기에서 설명이 특정 방식에서 기능에 "구성되거나" 또는 "적용된" 구성요소를 의미하는 점에 주의한다. 이러한 점에서, 이러한 구성요소는 특정 방식에서 기능, 또는 특정한 특성을 구체화하기 위해 "구성" 또는 "적용되고", 여기서 이러한 설명은 의도된 용도의 설명과 대립하는 구조적 설명이다. 좀더 구체적으로는, 상기 구성요소가 "구성" 또는 "적용"되는 상기 방식에 대한 여기에서 참조는 상기 구성요소의 현존하는 물리적 조건을 의미하고, 이로써, 상기 구성요소의 구조적 특징의 명확한 설명으로서 받아들일 것이다.

특정 구현 예의 다양한 특색, 요소 또는 단계들이 전환 문구 "포함하는"을 사용하여 개시될 수 있지만, 전환 문구 "이루어지는" 또는 "필수적으로 이루어지는"을 사용하여 기재될 수 있는 것을 포함하는, 선택적인 구현 예가 함축된 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, 유리 물질을 포함하는 유리 기판에 대해 함축된 선택적인 구현 예는 유리 기판이 유리 물질로 이루어진 구현 예 및 유리 기판이 유리 물질로 필수적으로 이루어진 구현 예를 포함한다.

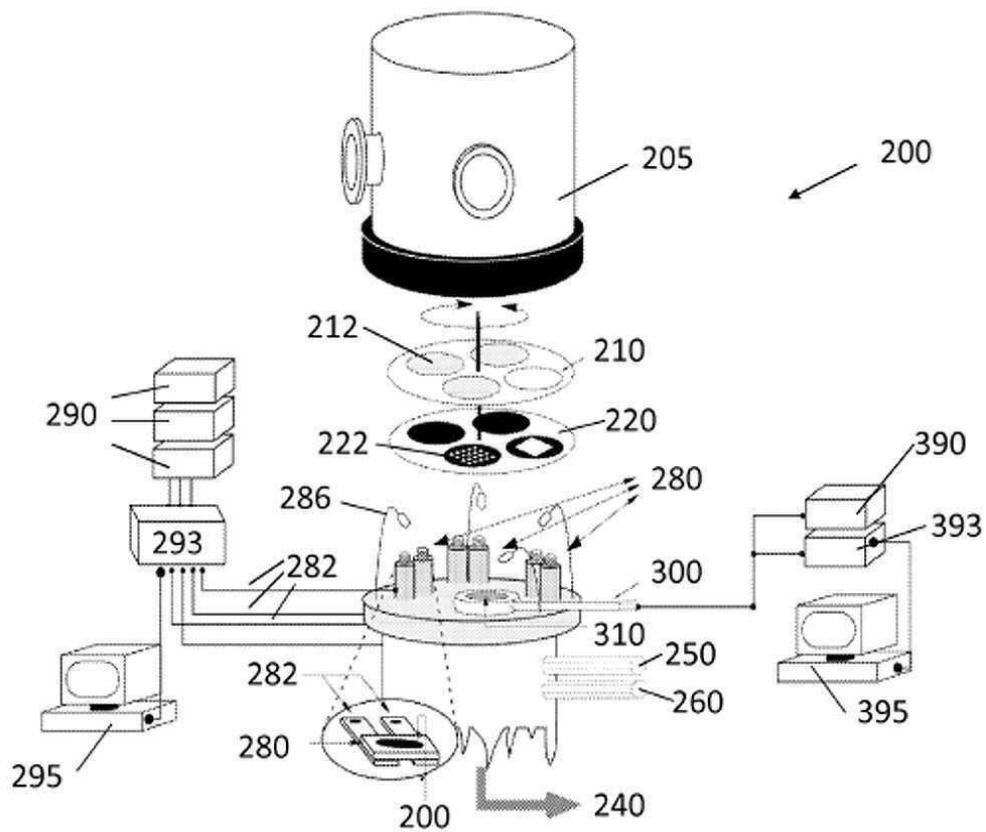
당업자들이 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경을 만들 수 있음은 명백할 것이다. 본 발명의 사상 및 물질을 혼입하는 개시된 구현 예의 변형 조합, 준-조합 및 변경이 당업자에게 일어날 수 있기 때문에, 본 발명은 첨부된 청구항의 범위 및 이들의 균등물 내의 모든 것을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

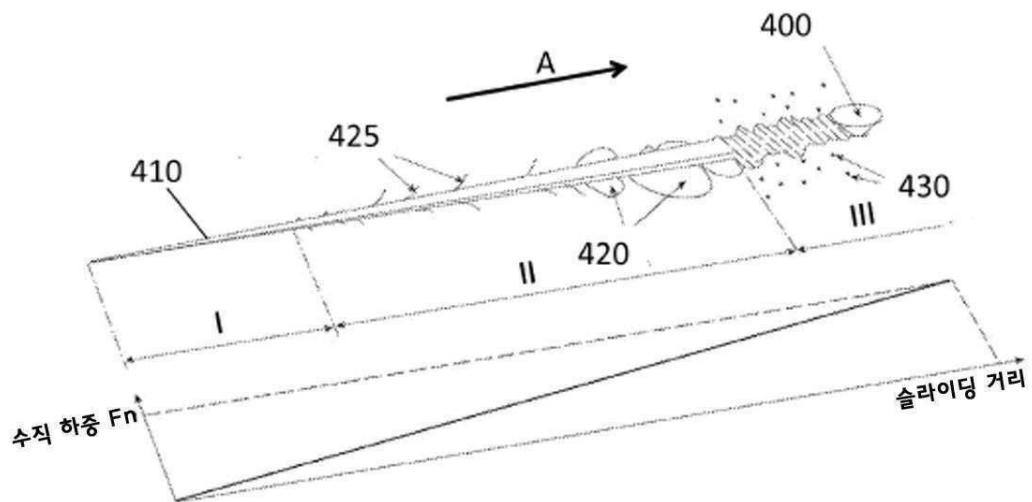
도면1



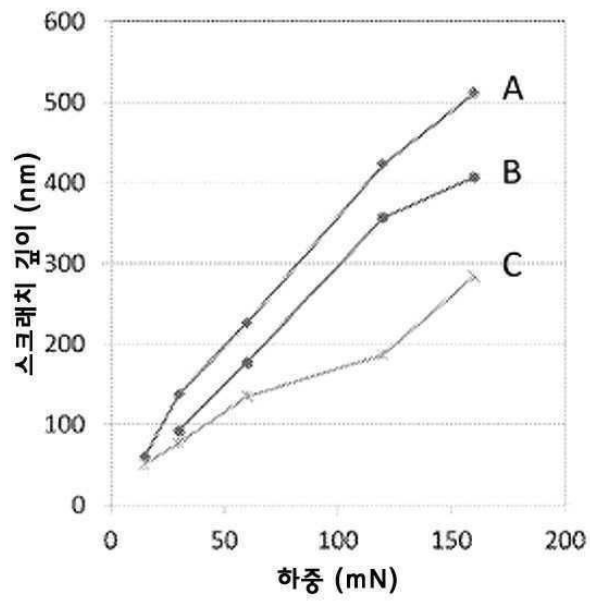
도면2



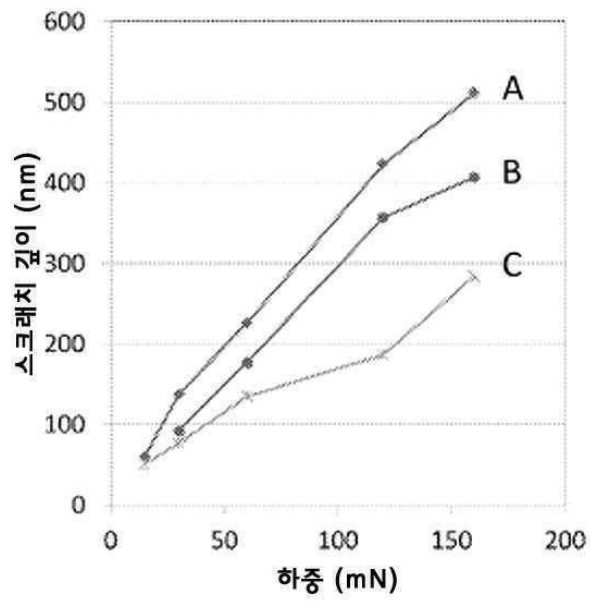
도면3



도면4



도면5



도면6

