



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201029943 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098103996

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 06 日

(51)Int. Cl. : C03C21/00 (2006.01)

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

美國

(72)發明人：可拉司曼 格羅史客可 GLAESEMAN, GREGORY SCOTT (US)；派司 傑母約塞 PRICE, JAMES JOSEPH (US)；沙巴 羅伯 SABIA, ROBERT (US)；山昔哈納加拉 SHASHIDHAR, NAGARAJA (US)

(74)代理人：吳洛傑

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：13 共 30 頁

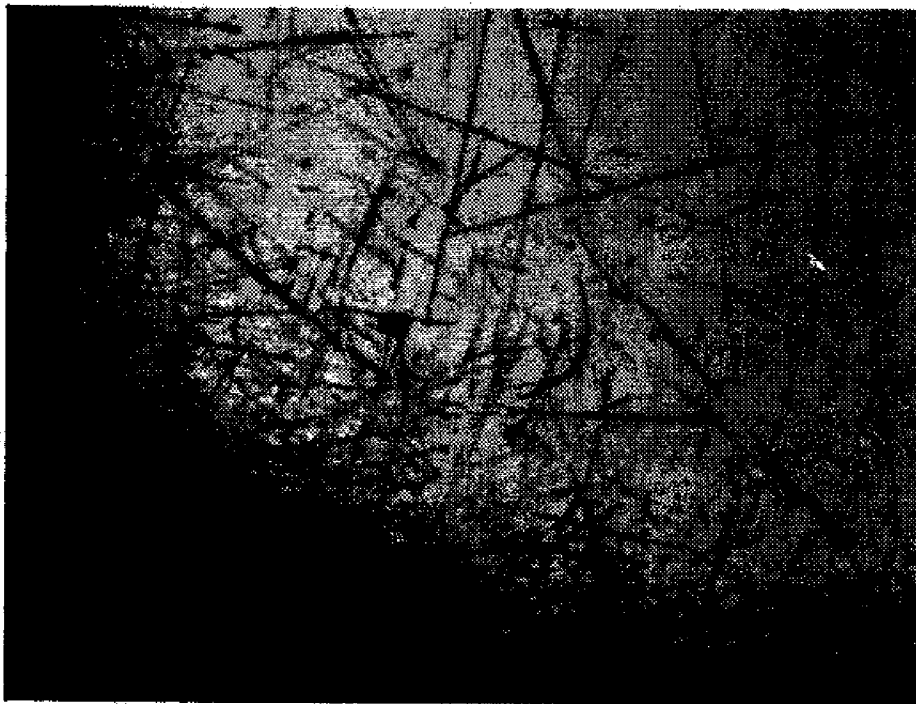
(54)名稱

抗損壞增加化學韌性之保護性覆蓋玻璃

DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED PROTECTIVE COVER GLASS

(57)摘要

本發明係關於高強度化學地增韌保護性玻璃物品,玻璃物品當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於保護性玻璃覆蓋，以及特別是關於化學地增韌，抗損壞玻璃覆蓋而適合使用於電子裝置中。

【先前技術】

使用具有較大顯示器的行動式裝置變為更加普遍存在於一些裝置，例如行動電話，手持遊戲機，MP3 播放器，手錶，筆記型電腦，行動式 GPS 以及其他汽車中顯示器銀幕，觸摸板銀幕，以及其他電子裝置而沒有受到限制。至少部份覆蓋板為透明的，以允許使用者觀看顯示器。對於一些應用，覆蓋板對使用者觸摸為靈敏的。由於使用該裝置提高覆蓋玻璃破裂之機率或遭受意外，清理，疏忽使用以及一般使用之損壞亦增加。目前可利用覆蓋玻璃並未特別設計或加以選擇以在高程度不正常使用或一些或會發生一般意外例如尖銳接觸或與其他物體碰撞而能保存。由於頻繁接觸，例如覆蓋板必需具有高強度以及為抗刮損。

對於現存玻璃之選擇標準，雖然並非總是加以規格化，通常受限於下列：

1. 最小高度，當 135 公克球掉落於以先前方式支撐玻璃上時將保持不受損之高度；
2. 最小強度，其以四點彎曲測試量測；以及
3. 硬度，雖然一般量測並非必需的。

使用於顯示器裝置中現存保護性玻璃並非十分為人所熟知。除此，接受覆蓋玻璃適合作為使用之主要測試方法

為球掉落測試,該項我們所熟知的測試無法精確地評估玻璃破壞抵抗性,因為其對現存表面缺陷十分靈敏以及無法加入新的裂縫。例如在離子交換後立即進行的強度測試已使用作為覆蓋玻璃保護能力之預期指標。這些測試將自然地促使人們評估在深離子交換層上高表面壓應力。我們已發現此為不正確的以及與實際情況相反。因而,目前在這些裝置中薄的覆蓋玻璃對玻璃以及在這些裝置中與磨損抵抗性以及目視外觀直接相關之離子交換特性無法最佳化。例如,目前使用於行動裝置中 SLS 玻璃由於離子交換能力本質性限制而受到機械性阻礙。

上述所說明標準亦適用於選擇主要為石灰蘇打矽酸鹽系列之玻璃,包含提高礬土含量之玻璃,其稱為鋁矽酸鹽或改良之鋁矽酸鹽玻璃。上述所提及美國第 11/888213 號專利申請案揭示出一些玻璃組成份,其對先前技術覆蓋玻璃配方作改善。我們發現這些規格並不說明這些裝置現場觀察到的實際破壞模式。由先前技術界定出規格無法預測當行動裝置掉落於尖銳物體例如小石頭上時玻璃能夠承受多少負載。亦無法預測玻璃在行動裝置經歷使用中表面累積受到損壞後玻璃仍然保持下來之程度。先前技術規格會導致零件為無法接受不良的強度以及刮損。本發明將克服目前使用作為電子裝置中保護性覆蓋及/或接觸銀幕之玻璃中一些缺點。

【發明內容】

本發明係關於高強度化學地增韌保護性及/或交互性(

例如, 觸摸銀幕)玻璃物品, 當負載使用 Vickers 壓痕器(indenter)施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。在一項實施例中, 高損壞耐受門檻值至少為 4000 公克。在另一項實施例中, 高損壞耐受門檻值至少為 6000 公克。

在更進一步實施例中高強度化學地增韌保護性玻璃物品透明的。

在其他實施例中高強度化學地增韌保護性玻璃物品為不透光的及/或不透明的。

在一項實施例中本發明係關於保護性玻璃, 其由蘇打石灰玻璃, 含有鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃, 含有鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃製造出, 其已作離子交換, 當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。在一項實施例中, 高損壞耐受門檻值至少為 4000 公克。在另一項實施例中, 高損壞耐受門檻值至少為 6000 公克。

本發明亦關於在使用作為保護性覆蓋片之薄的玻璃物體中設計離子交換參數之方法, 該方法具有下列步驟:

選擇所需要壓縮層之深度以達成使用 Vickers 壓痕器測試量測之抗損壞及/或使用 Knoop 鑽石壓痕器之抗刮損所需要數值;

選擇壓應力, 其將使玻璃物品中央發展所設計最大張應力; 以及

稀釋含有鹼金屬離子之離子交換浴, 鹼金屬離子直徑大

於鈉離子直徑並與鈉作離子交換以達成所需要之壓應力。

本發明亦關於製造化學地增加強度玻璃物品之方法，該玻璃物品適合使用作為保護性覆蓋玻璃，該方法包含下列步驟：

提供玻璃片，玻璃片由選自於含有鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃，含有鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃，含有鹼金屬硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬玻璃陶瓷群組之玻璃製造出；

藉由離子交換玻璃表面中 Na 及/或 Li 離子以較大鹼金屬離子(或其他較大可交換離子)化學地增加玻璃片強度，由玻璃片表面化學交換深度至少為 40 微米；以及

藉由切割及拋光修飾玻璃片為所需要程度(包括以及邊緣切割，研磨以及拋光)以製造出玻璃物品；

其中當修飾時，當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

【實施方式】

如在此所使用，所謂"化學增加強度"，"化學增韌"以及"離子交換"，以及類似名詞係指玻璃組成份中鹼金屬離子與較大直徑鹼金屬離子作交換。在此所列舉所有玻璃組成份為任何離子交換前之玻璃。人們了解申請專利玻璃物品為保護性及/或交互性例如觸摸銀幕。如圖 8-11 所使用，箭頭 200 表示刮傷方向。如在此所使用關於玻璃組成份，所謂"實質上包含"係指組成份含有引述材料以及數量，以及排除存在於玻璃中污染物。

本發明一般所揭示為薄的保護性覆蓋玻璃,其已化學地增加強度當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞門檻值。同時本發明能夠使用來製造任何厚度(例如為 30 mm)覆蓋玻璃,覆蓋玻璃作為使用於電子裝置中,以及特別是手持裝置,基於重量理由必需為薄的以及一般具有厚度為小於或等於 5.0mm;優先地小於或等於 2.0mm;在一些實施例中為小於 1.7mm;以及在其他實施例中為小於 1.2mm。關於薄的覆蓋玻璃困難處在於雖然為薄的,玻璃必需在使用環境中能夠承受研磨以及亦能夠抵抗破裂,剝離以及其他型式之損壞。由於行動顯示器製造商將現存以及未來的產品由塑膠顯示器覆蓋轉變為玻璃覆蓋,玻璃暴露於比以往增加不當使用程度。目前可適用於行動電話商業化離子交換玻璃上刮損以及衝擊損壞之範例顯示於圖 1 及 2 中。圖 1 顯示出保護性玻璃覆蓋上由於一般使用所發生之刮痕。圖 2 顯示出相同玻璃由於接觸尖銳物或與一物體衝擊發生之損壞相同型式玻璃使用於其他電子裝置中。

在一項中,本發明係關於薄的離子交換(化學地增韌)覆蓋玻璃最佳化,使得其使用於行動式(或非行動)顯示器裝置時能夠抵抗損壞以及破裂。該玻璃性能依據一些試驗(現存或將發展)加以說明,這些試驗特別地設計來量化損壞門檻值以及破壞抵抗性。本發明玻璃壓力層已加以最佳化至深度至少為 40 微米,其比使用於這些裝置中其他離子交換覆蓋玻璃更深,以及具有壓應力至少為 700MPa。此為

層深度(DOL)以及壓應力(CS)合併效果,其對裂縫初始形成以及破壞提供良好的抵抗性。

當最大張力強度限制施加於薄的玻璃物體,CS 以及 DOL 必需加以限制。該限制能夠藉由達到最大 CS 同時控制壓力層之深度達成或其能夠藉由達成所需要 DO 同時限制最大 CS 加以控制。DOL 能夠藉由控制時間加以限制同時 CS 能夠藉由控制在離子交換浴中鈉離子濃度加以限制。不同厚度(500 至 1000 微米)玻璃物體之最大張應力限制顯示於圖 12 以及當 CT(中央應力)為 54MPa 時每一厚度劃出曲線。在圖 12 中 "+" 數據點表示依據本發明化學地增加強度玻璃(圖 12 中 "C" 說明)DOL/CS 關係。+ 數據點左邊 CS/DOL 數值能夠藉由稀釋離子交換浴。

假如 60 微米 DOL 為所需要的,對於 0.5, 0.7 以及 0.9 物體在玻璃物品表面發展之最大壓應力能夠分別為 330, 520 以及 700MPa。假如需要特定衝擊抵抗性,一般需要規定層深度指標同時限制表面壓應力。衝擊負載與層深度相關,如圖 13 中所示。在圖 13 中 ▲90 代表利用目前商業化所使用化學地增加強度蘇打石灰玻璃所得到結果,以及符號 ■C 代表利用依據本發明化學地增加強度所得到結果。合併效應為能夠控制薄玻璃化學地增加強度參數將得到所需要損壞抵抗性。

由易碎性觀點,我們發現玻璃中央大約 1mm 厚度張應力值應該低於 54MPa 如同利用 FSM-6000 表面應力儀量測 CS 及 DOL 計算出。該 MPa 數值將隨著玻璃厚度改變,由於玻璃變

薄 MPa 數值提高以及玻璃變厚該數值減小。

如在此所提出數據顯示,本發明化學地增韌(增加強度)玻璃具有一些改善以及為高度所需要之特性。這些包含:

1. 由於投射玻璃表面尖銳物體產生表面碎裂為較大抵抗性,而比目前使用於這些裝置中之其他玻璃高。

2. 對限制強度初始裂縫為較大抵抗性,裂縫證明存在於具有覆蓋之現存裝置中。

3. 離子交換前所引起機器加工以及處理裂縫被交換層所包封以及位於受壓狀態。此將使得最終玻璃產物更能忍受修飾處理過程。

本發明能夠利用能夠化學地增加強度之玻璃組成份(其含有玻璃中能夠作離子交換之元素)。特別適合於本發明之玻璃為含有鹼金屬之鋁矽酸鹽玻璃,含有鹼金屬之硼矽酸鹽玻璃,含有鹼金屬之鋁硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬之玻璃陶瓷。在優先實施例中,玻璃以及玻璃陶瓷為透明的。玻璃能夠藉由離子交換化學地增加強度以及組成份能夠向下抽拉為玻璃片。玻璃具有熔融溫度為小於大約 1650°C 以及液相線黏滯係數至少為 130 千泊以及,在一項實施例中,大於為 250 千泊。玻璃能夠在相當低溫度下作離子交換以及達到深度至少為 30 微米。

一項範例性玻璃在離子交換之前具有組成份以莫耳百分比表示為: $64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%$; $12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%$; $8\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$; $0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\%$; $2\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\%$; $4\% \leq \text{MgO} \leq 6\%$; 以及 $0\% \leq \text{CaO} \leq 5\%$; 其中: $66\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} +$

$B_2O_3 + MgO + CaO + SrO > 10\%$; $5\% \leq MgO + CaO + SrO \leq 8\%$; $(Na_2O + B_2O_3) \leq Al_2O_3 \leq 2\%$; $2\% \leq Na_2O \leq Al_2O_3 \leq 6\%$; 以及 $4\% \leq (Na_2O + K_2O) \leq Al_2O_3 \leq 10\%$ 。

其他範例性玻璃在離子交換之前具有組成份以重量百分比表示包含: 64-68% SiO_2 , 10-12% Al_2O_3 , 0-2% B_2O_3 , 12-15% Na_2O , 2-4% K_2O , 5-7% MgO , $>0-1\%$ CaO , 0-0.5% (As_2O_3 , SnO_2), 0-1% (Sb_2O_3 , SnO_2), 以及 $>0-1\%$ TiO_2 。砷以及銻通常加入至玻璃組成份作為澄清劑以輔助去除玻璃中氣態雜質。不過, 砷以及銻一般視為危險性材料。因而, 在一項實施例中, 玻璃實質上不含銻以及砷, 包含小於大約 0.05% 重有益地使用非毒性成份例如錫, 鹵化物, 或硫酸鹽以產生澄清效果。錫(IV)氧化物(SnO_2)以及錫(IV)氧化物與鹵化物組合特別地有用於作為澄清劑以及能夠使用來替代先前組成份中砷以及銻。

使用來製造本發明化學地增韌玻璃之玻璃組成份能夠使用適當的處理過程; 例如融合抽拉, 細縫抽拉, 滾壓片狀物, 精確壓製以及業界熟知之其他方法。優先方法為向下抽拉法, 例如融合抽拉以及細縫抽拉, 因為其產生具有相當原始表面之玻璃。這些向下抽拉方法使用於大規模製造可離子交換平板玻璃。

融合抽拉處理過程使用抽拉筒, 其具有溝槽以接受熔融玻璃原料。溝槽具有頂部敞開之堰沿著溝槽長度位於溝槽兩側。當溝槽填滿熔融材料, 熔融玻璃溢流過堰體。由於重力, 熔融玻璃向下流動於抽拉筒外側表面。這些外側

表面向下以及向內延伸,使得其在抽拉筒下方邊緣處結合。兩個流動玻璃表面在該邊緣處結合以融合及形成單一流動玻璃片。融合抽拉方法提供一些優點,由於兩個玻璃薄膜流經溝槽融合在一起,所形成玻璃片外側表面均不接觸裝置之任何部份。因而,表面特性並不受到該接觸而產生影響。

細縫抽拉方法不同於融合抽拉方法。在此提供熔融原料玻璃至抽拉筒。抽拉筒之底部具有噴嘴之敞開細縫,其延伸過細縫長度。熔融玻璃流動通過細縫/噴嘴以及向下抽拉成為連續性玻璃片通過以及進入退火區域。與融合抽拉處理過程比較,細縫抽拉處理過程提供較薄的玻璃片,由於只有單一玻璃片向下抽拉通過細縫,而非兩片被熔融在一起,如在向下融合-抽拉處理過程。

為了與向下抽拉處理過程相匹配,在此鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃說明具有高液相線黏滯係數。在一項實施例中,液相線黏滯係數至少為 130 千泊,以及在另一實施例中,液相線黏滯係數至少為 250 千泊。

在一項實施例中,玻璃藉由離子交換增加強度。如在此所使用,所謂"離子交換"係指玻璃藉由玻璃製造業界所熟知的離子交換處理過程增加強度。該離子交換處理過程包含非限制性處理加熱之鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃(或其他適當含鹼金屬玻璃)與含有離子之加熱溶液,該離子具有較大離子半徑大於存在於玻璃表面中離子,因而以較大離子替代較小離子。例如鉀離子能夠替代玻璃中鈉或鋰離子。可

加以變化, 其他具有較大原子半徑之鹼金屬離子例如鉍 (Rb) 或銫 (Cs) 能夠替代玻璃中較小金屬離子, 包括鉀。同樣地, 其他鹼金屬鹽類例如非限制性之硫酸鹽, 鹵素化合物等可使用於離子處理過程中。當使用在此所說明組成份以及使用 100% 硝酸鉀浴時通常離子交換時間以及溫度分別為 380-460°C 及 3-16 小時。所需要確實時間以及溫度決定於要作離子交換之確實玻璃組成份。在一項實施例中, 向下抽拉玻璃為藉由放置玻璃於包含 KNO_3 熔融鹽浴中歷時預先決定時間以達成離子交換而化學地增加強度。在一項實施例中, 熔融鹽浴之溫度約為 430°C 以及預先決定時間約為 8 小時。在另一實施例中, 離子交換最先使用 K 離子實施以達成所需要交換深度以及再使用 Ce 或 Rb 離子實施以更進一步藉由相當靠近表面與 K 作離子交換以強化表面。

向下抽拉處理過程產生相當初始純淨之表面。因為玻璃表面之強度藉由表面裂縫之數量以及尺寸加以控制, 具有最小接觸之初始純淨表面具有較高之初始強度。當該高強度玻璃再化學地增加強度, 最終強度高於表面作重疊以及拋光表面部份。藉由離子交換化學增加強度或回火亦提高玻璃由於處理所導致裂縫形成之抵抗性。因而, 在一項實施例中, 對於 300mmx400mm 玻璃片, 向下抽拉鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃之翹曲為小於大約 0.5mm。在另一實施例中, 翹曲為小於大約 0.3mm。

表面壓應力係指應力產生包含於玻璃表面層之鹼金屬離子由具有較大離子半徑之鹼金屬離子化學地增加強度過

程中由於替代產生之應力。在一項實施例中,鉀離子替代在此所說明玻璃表面層中鈉離子。玻璃具有表面壓應力至少大約 200MPa。在一項實施例中,表面壓應力至少大約 600 MPa。在更進一步實施例中,表面壓應力強度至少為 700MPa。鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有壓應力層,其具有深度為至少 40 微米。

在玻璃網狀結構能夠鬆弛溫度下較小離子由較大離子替代能夠產生離子分佈於玻璃表面,其導致應力分佈。進入離子較大體積在表面產生壓應力(CS)以及在玻璃中央(CT)產生張應力。壓應力與中央張力關係如下:
 $CS= CT \times (t-2DOL)/DOL$, 其中 t 為玻璃厚度以及 DOL 為交換深度。

舉例說明本發明,如上面所說明之玻璃組成份可融合抽拉成為玻璃片為融合抽拉為片狀物試樣"C"以及評估非本公司商業化玻璃以及標示為試樣"X","Y",以及"Z"。所有四樣試樣作離子交換,將 K 離子替代 Na 離子。所有玻璃試樣厚度為 1mm。所有玻璃試樣離子交換為最佳化。表 I 顯示出四個試樣之離子交換深度。

表 1

	X	Y	Z	C
DOL(μm)	15	14	12	63
CS (MPa)	532	500	768	708
溫度, °C	390	430	410	410
時間 (Hr)	12	7	11	12

表 1 顯示出使用在此所說明玻璃,一項能夠達成化學地

增加強度玻璃,其具有層深度 DOL(K 離子對 Na 離子離子交換)大於 40 微米以及表面壓應力 CS 為大於 700MPa。

如上述所說明,所有玻璃試樣在離子交換處理過程中作最佳化。因而,試樣代表在圖 4-7 所顯示玻璃損壞抵抗性之最佳可利用試樣。通常,在最後修飾後包含於離子交換層內之裂縫為較佳的,如同離子交換後強度增加所示。

在圖 4-7 中 X, Y, Z 及 Z 每一交換離子及非交換離子試樣均進行評估。非離子交換試樣全部加以研磨至相同的 50 MPa 強度值以及作離子交換。圖 4 顯示出所有試樣在離子交換之前具有相同的強度,試樣 C 大約為 100MPa 比研磨後試樣 X, Y 以及 Z 強固。

圖 5 顯示出限制裂縫開始形成之強度如利用 Vickers 壓痕法量測,所有四種試樣均以相同的方式進行。試樣 X, Y 以及 Z 所有呈現出徑向裂縫臨界負載在 800-1000g 範圍內。試樣 C 並不會呈現出徑向裂縫持續到臨界負載為大於 6000g。試樣 C 之臨界負載至少大於其他試樣負載 6 倍。

圖 6 顯示出在依據 ASTM 方法 C158 利用尖銳堅硬 SiC 顆粒噴砂處理後離子交換試樣 X, Y, Z 以及 C 之強度。x-軸,標示"接觸力量係數"或"CFF"為顆粒尺寸以及噴砂處理壓力之組合。噴砂處理之 SiC 顆粒磨蝕玻璃表面。在 SiC 噴砂處理後玻璃強度使用 ring-on 環方法進行量測。顯示於圖 6 中結果顯示所有試樣 X, Y 以及 Z 具有初始強度(單位為 MPa)在 450 以及 5500 之間,其中試樣 C 具有初始強度約為 575MPa。在 CFF 約為 10 下 SiC 噴砂處理後,所有試樣 X, Y 以及 X 顯示強度在 80

-100MPa 範圍內, 其中試樣 C 顯示出平均強度約為 400MPa。

圖 7 顯示出所需要初始形成側向裂縫之負載為剝離的原因。側向裂縫門檻值(可見缺陷)使用 Vickers 壓痕器量測。[ASTM 法並無 Vickers 壓痕器測試, 該方法說明於 Tandon 等人之 "Stress Effects in Indentation Fracture Sequences," J. Am. Ceram Soc. 73 [9] 2619-2627 (1990); R. Tandon 等人之 "Indentation Behavior of Ion-Exchanges Glasses" J. Am. Ceram Soc. 73 [4] 970-077 (1990); 以及 P.H. Kobrin 等人之 "The Effects of Thin Compressive Films on Indentation Fracture Toughness Measurements," J. Mater. Sci. 24 [4] 1363-1367 (1980)]。上述每一長條數目代表每一試樣離子交換層之深度以及亦顯示於表 1 中。顯示於圖 7 中之結果顯示出試樣 X, Y 及 Z 裂縫初始形成所需要臨界負載大約在 800 - 1400g 範圍內, 其中試樣 C 並無橫向裂縫, 以及因而並未形成碎片, 觀察到負載高達 6000g。結果顯示出試樣 C 側向裂縫抵抗性超過試樣 X, Y 以及 Z 至少 4 倍。

圖 8 以及 9 顯示出本發明玻璃損壞抵抗性改善優於商業可利用使用作為保護性覆蓋之玻璃。使用 UMT 刮痕測試法進行測試。UTM 為商業化儀器(CETR Inc., Campbell, CA), 其允許允許各種型式之摩擦性測試, 包括刮痕測試。適當的參考文獻為 V. Le Houerou 等人之 "Surface Damage of Soda lime silica Glasses: Indentation Scratch Behavior," J. Non Cryst Solids, 316 [1] 54-63 (2003)。在該測

試中 Knoop 壓痕器拉引通過表面並在大約 100 秒內增加壓痕負載至 500 公克最大負載(以區分玻璃與玻璃之差異)。

圖 8 以及 9 顯示出藉由在增加負載下滑移 Knoop 鑽石壓痕器分別地經由玻璃試樣 Y 以及 C 之表面所引起刮痕。數值 30 以及 40 代表每一試樣開始以及最終刮痕測試點。對於兩者試樣 Y 以及 C, 玻璃存在由壓痕器溝槽所形成溝槽以及剝離如所預期情況。不過, 在試樣 Y 中為三階段損壞, 其為刮痕溝槽, 側向裂縫(數目 50, 線條 A 以及 B)以及碎裂(數目 60, 線條 A 以及 B)。試樣 Y 之側向裂縫以及碎裂發生於小於 200 公克負載下。亦產生中間裂縫出口。在試樣 C 中並未顯現側向裂縫或碎裂, 其只顯示出刮痕溝槽。在本發明中玻璃物品在該測試中高達 500 公克並未形成該裂縫系統。圖 10 為圖 8 中試樣 Y 箭頭 60A 所標示之放大圖以及顯示出碎裂, 其發生於試樣該點處。類似碎裂能夠發現於該區域試樣 Y 中以箭頭 60B 表示以及沿著溝槽各處。圖 11 為圖 8 中試樣 Y 區域箭頭 50A 表示之放大圖以及顯示出側向裂縫形成於試樣 Y 中。類似側向裂縫能夠試樣 Y 中沿著溝槽線各處。

不像已使用來製造覆蓋玻璃之浮式玻璃, 融合形成以及細縫抽拉玻璃在修飾過程中並不必需變薄。一旦邊緣加以處理, 玻璃立即可作為產品組件。此將降低製造覆蓋玻璃之價格, 特別作為需要大玻璃表面積之裝置例如 ATM 觸摸銀幕, 筆記型電腦以及其他大的銀幕裝置。有利於表面形成亦會影響採用之製造處理步驟。生產裝置投資以及處理過程時間能夠有助於邊緣研磨操作, 其因而能夠允許更嚴

密處理過程之控制以及因而改善研磨邊緣之強度,該區域通常是最先破壞區域。

雖然所揭示實施例作為列舉用途,先前說明並不視為對本發明範圍作限制。因而業界熟知此技術者受益於所揭示內容能夠設計出各種變化,改變以及替代而並不會脫離在此所揭示本發明之內容。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示出商業使用玻璃材料以及由於使用刮痕存在於表面上。

圖 2 顯示出商業使用玻璃材料以及由於玻璃接觸尖銳或受物體衝擊造成的損壞。

圖 3 示意性地顯示出具有深度 DOL, 表面壓應力 Cs 以及中央張力 CT 之離子交換層的玻璃。

圖 4 為曲線圖,其顯示出在離子交換之前及之後經選擇玻璃材料的強度。

圖 5 為曲線圖,其顯示出當利用 Vickers 壓痕法量測時限制徑向裂縫啟始強度。

圖 6 為曲線圖,其顯示出在使用 SiC 顆粒作空氣噴砂作研磨後經選擇離子交換玻璃之強度。

圖 7 為曲線圖,其顯示出使用 Vickers 壓痕量測側向裂縫最初門檻值(目視缺陷)。

圖 8 顯示出藉由滑移 Knoop 鑽石壓痕器經過商業可利用覆蓋玻璃引起刮痕損傷。

圖 9 顯示出藉由滑移 Knoop 鑽石壓痕器經過依據本發明

化學地增加強度覆蓋玻璃引起刮痕損傷。

圖 10 為箭頭 60A 所顯示區域之放大圖以及顯示出在商業化玻璃中發生的剝離。

圖 11 為箭頭 50A 所顯示區域之放大圖以及顯示出在商業化玻璃中發生的側向裂縫。

圖 12 為曲線圖, 其顯示出不同厚度玻璃(一般)以及本發明玻璃 DOL 以及 CS 間之關係。

圖 13 為曲線圖, 其顯示出目前使用作為保護性玻璃之化學地增加強度蘇打石灰玻璃以及本發明玻璃之臨界負載與層深度(DOL)關係。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98103996

※申請日：98.2.6

※IPC 分類：G03C 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

抗損壞增加化學韌性之保護性覆蓋玻璃

DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED PROTECTIVE COVER GLASS

二、中文發明摘要：

本發明係關於高強度化學地增韌保護性玻璃物品，玻璃物品當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

三、英文發明摘要：

The invention is directed to a high strength, chemically toughened protective glass article, the glass article having a high damage tolerance threshold of at least 2000g as measured by the lack of initiation of radial cracks when the load is applied to the glass using a Vickers indenter.

七、申請專利範圍：

1. 一種高強度化學地增韌保護性玻璃物品，該玻璃物品當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。
2. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品，其中該覆蓋玻璃當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 4000 公克高損壞耐受門檻值。
3. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品，其中該覆蓋玻璃當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 6000 公克高損壞耐受門檻值。
4. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品，其中該覆蓋玻璃之玻璃選自於包含：含有鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃，含有鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃，含有鹼金屬硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬玻璃陶瓷之群組。
5. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品，其中物品之玻璃組成份在任何離子交換以化學地增加強度前，以莫耳百分比表示包含： $64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%$ ； $12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%$ ； $8\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$ ； $0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\%$ ； $2\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\%$ ； $4\% \leq \text{MgO} \leq 6\%$ ；以及 $0\% \leq \text{CaO} \leq 5\%$ ；其中： $66\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\%$ ； $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10\%$ ； $5\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8\%$ ； $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$ ； $2\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\%$ ；以及 $4\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%$ 。
6. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品，其中物品之玻璃組成份在任何離子交換以化學地增加強度前，以莫耳百分比

表示包含:64-68% SiO_2 , 10-12% Al_2O_3 , 0-2% B_2O_3 , 12-15% Na_2O , 2-4% K_2O , 5-7% MgO , >0-1% CaO , 0-0.5% (As_2O_3 , SnO_2), 0-1% (Sb_2O_3 , SnO_2), 以及>0-1% TiO_2 。

7. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中在化學地增韌後物品具有強度至少為 250MPa。

8. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品表面依據 ASTM 方法 C158 利用 SiC 顆粒噴砂處理後具有強度為 200MPa 或更大。

9. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品表面依據 ASTM 方法 C158 利用 SiC 顆粒噴砂處理後具有強度為 300MPa 或更大。

10. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品表面化學地增韌深度至少為 40 微米。

11. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品表面具有表面壓應力為大於 700MPa。

12. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品能夠承受至少 2000g 負載, 其利用 Vickers 鑽石壓痕器施加以及負載釋除並無側向裂縫。

13. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品厚度為小於 2mm。

14. 依據申請專利範圍第 1 項之玻璃物品, 其中物品由融合抽拉或細縫抽拉玻璃製造出, 該玻璃當使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下具有至少 2000 公克損壞耐受門檻值。

15. 一種在薄的玻璃物體中設計離子交換參數之方法, 該玻璃物體使用作為保護性覆蓋玻璃, 該方法包含下列步驟:

選擇所需要壓縮層之深度以達成使用 Vickers 壓痕器測試量測之損壞抵抗性及/或使用 Knoop 鑽石壓痕器之抗刮損所需要數值;

選擇壓應力, 其將使玻璃物品中央發展所設計最大張應力;

稀釋含有鹼金屬離子之離子交換浴, 鹼金屬離子直徑大於鈉離子直徑並與鈉作離子交換以達成所需要之壓應力;

提供玻璃片, 玻璃片由選自於含有鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃, 含有鹼金屬鋁硼矽酸鹽玻璃, 含有鹼金屬硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬玻璃陶瓷群組之玻璃製造出;

藉由較大鹼金屬離子(或其他較大可交換離子)對玻璃表面中 Na 及/或 Li 離子作離子交換以化學地增加玻璃片強度, 玻璃片表面化學交換深度至少為 40 微米; 以及

藉由切割及拋光修飾玻璃片為所需要程度(包括以及邊緣切割, 研磨以及拋光)以製造出玻璃物品;

其中當修飾時, 當負載使用 Vickers 壓痕器施加於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

16. 依據申請專利範圍第 15 項之方法, 其中該提供玻璃片方式為提供玻璃片, 其組成份以莫耳百分比表示包含: $64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%$; $12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%$; $8\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$; $0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\%$; $2\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\%$; $4\% \leq \text{MgO} \leq 6\%$; 以及 $0\% \leq \text{CaO} \leq 5\%$; 其中:

$66\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10\%$; $5\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$; $2\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\%$; 以及 $4\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%$ 。

17. 依據申請專利範圍第 15 項之方法, 其中該提供玻璃片方式為提供玻璃片, 其組成份以莫耳百分比表示包含: 64-68% SiO_2 , 10-12% Al_2O_3 , 0-2% B_2O_3 , 12-15% Na_2O , 2-4% K_2O , 5-7% MgO , $>0-1\%$ CaO , 0-0.5% (As_2O_3 , SnO_2), 0-1% (Sb_2O_3 , SnO_2), 以及 $>0-1\%$ TiO_2 。

圖 1

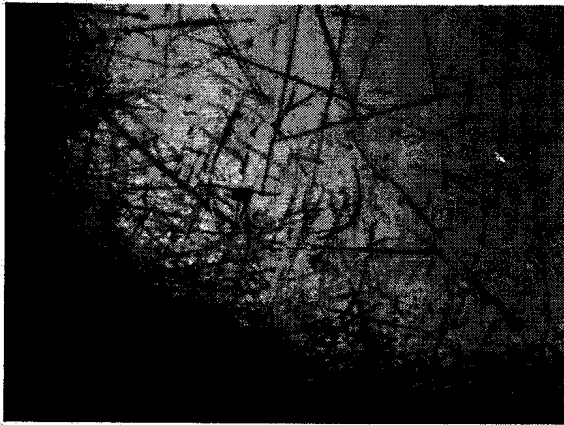


圖 2



圖 3

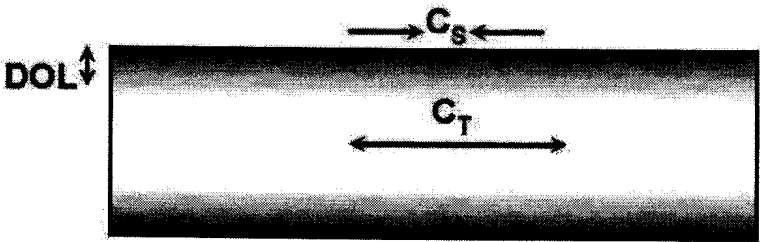


圖4

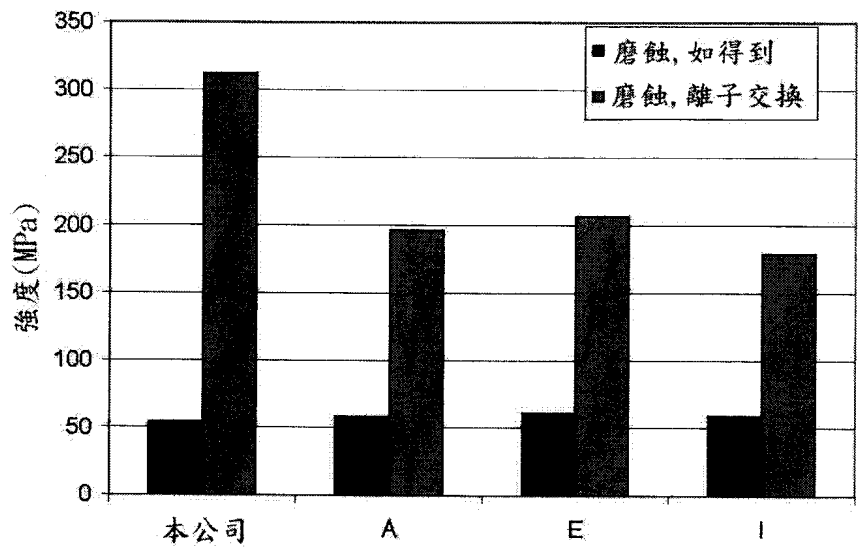


圖5

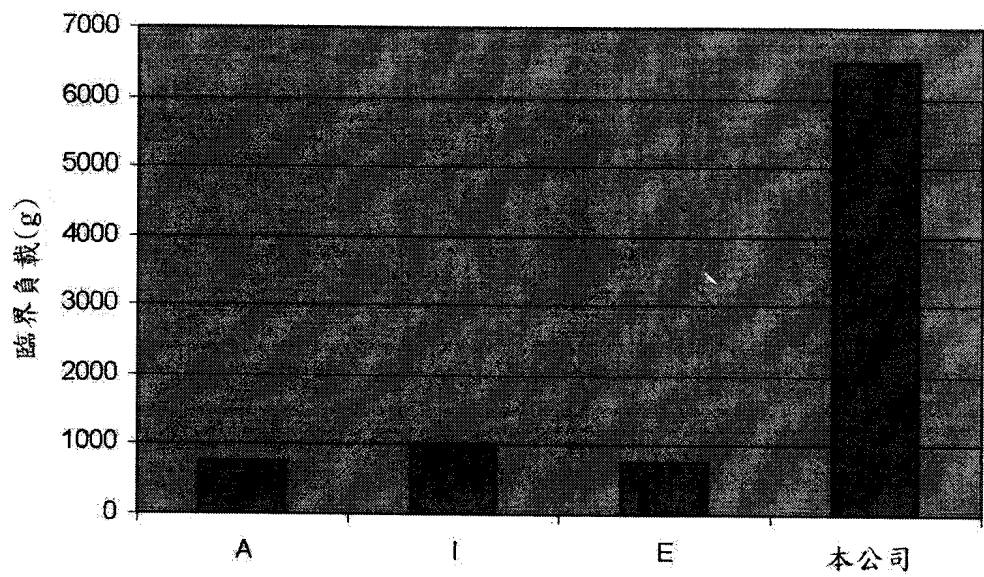


圖6

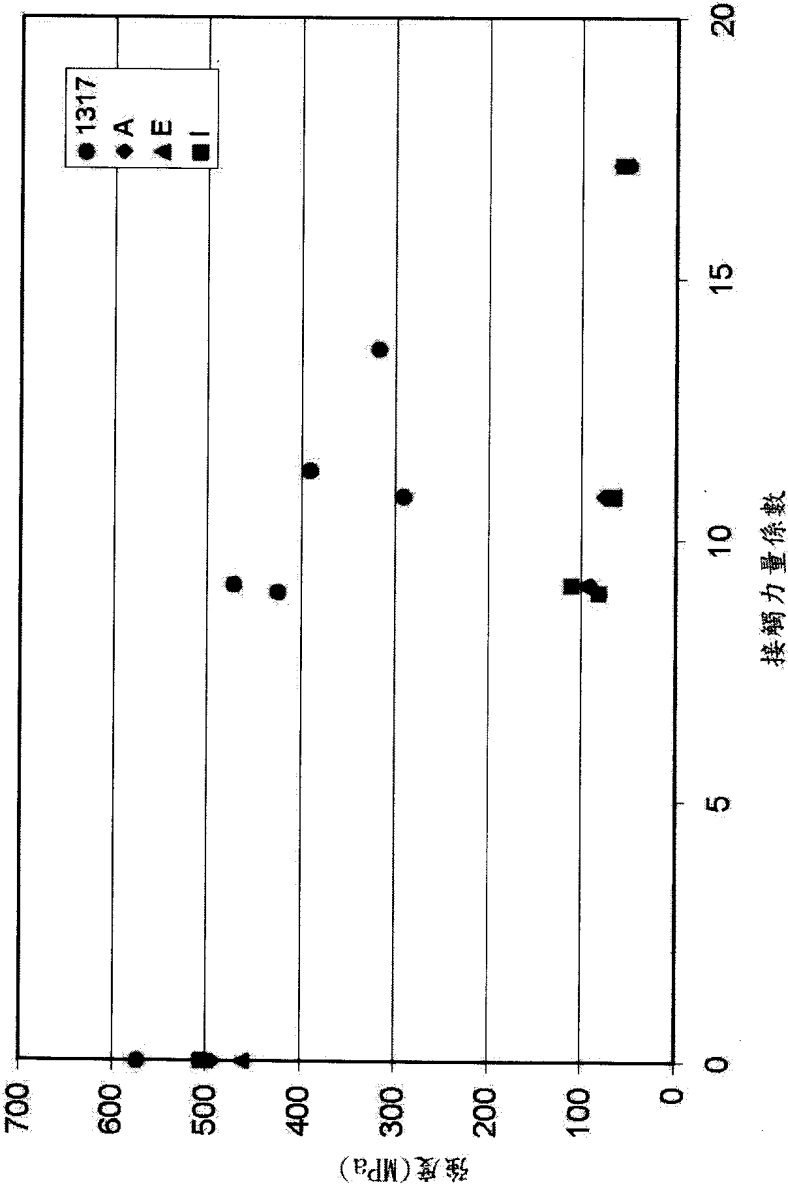


圖 7

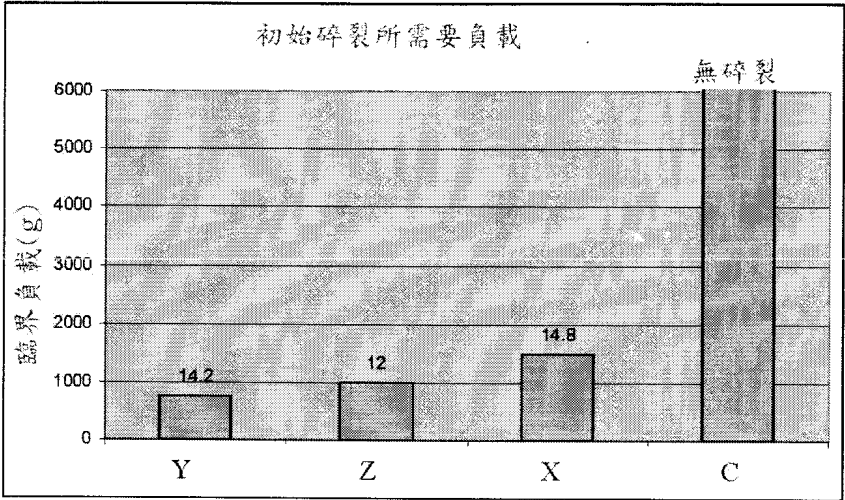
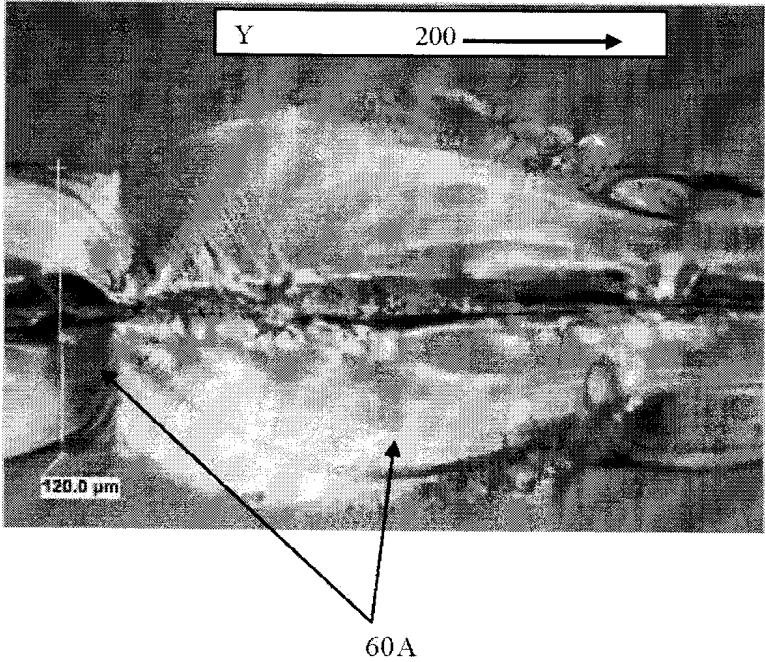
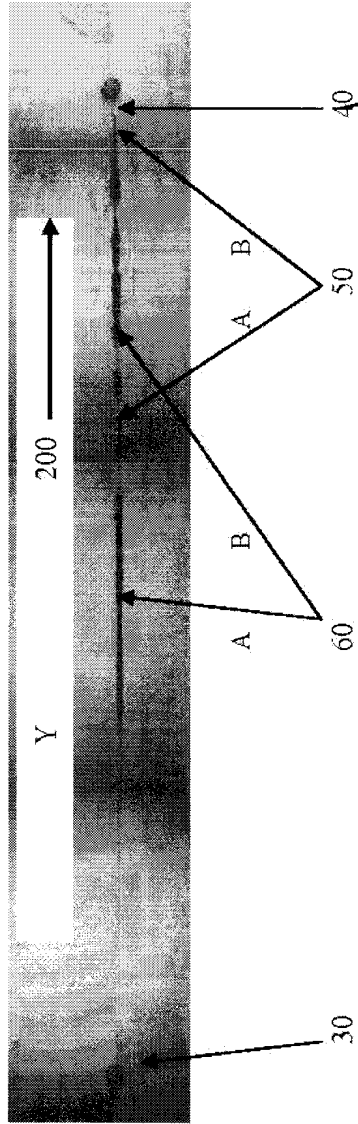


圖 10



8
回



6



圖 11

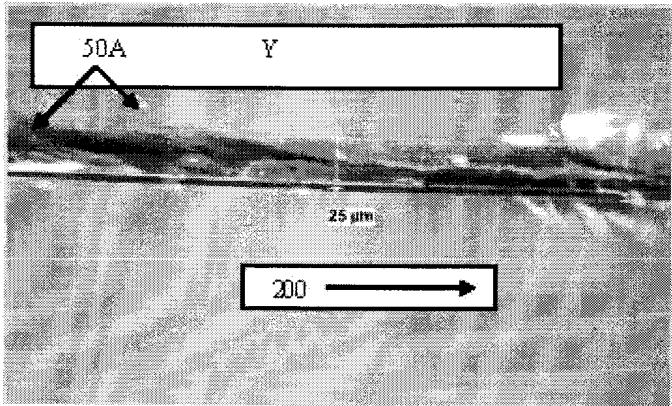


圖 12

當CT=54MPa時線條

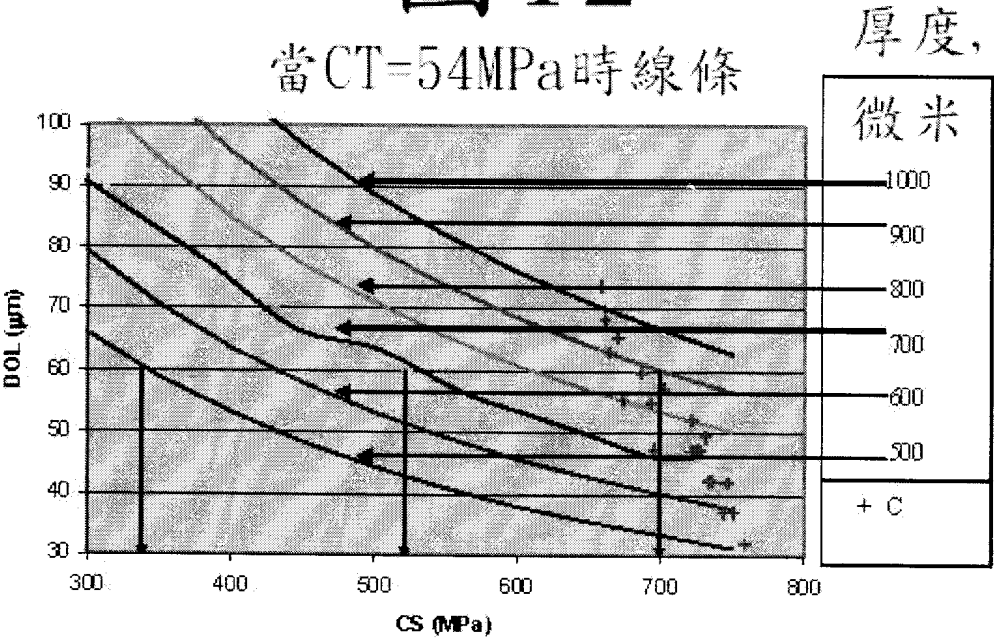
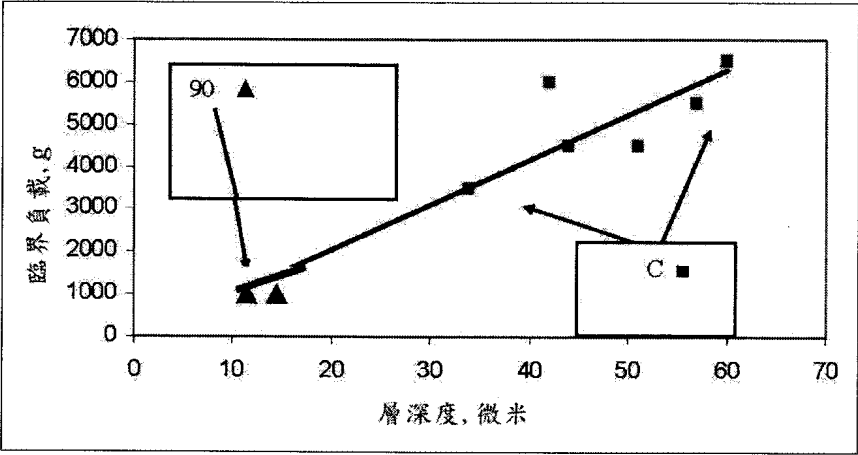


圖13



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：
無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：