



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월30일
(11) 등록번호 10-2472676
(24) 등록일자 2022년11월25일

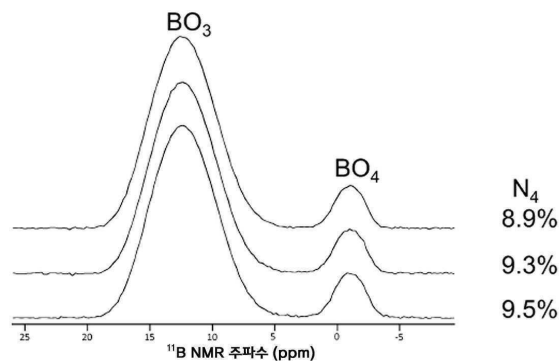
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/083 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 3/083 (2013.01)
C03C 3/085 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7033447(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년05월28일
심사청구일자 2021년10월15일
(85) 번역문제출일자 2021년10월15일
(65) 공개번호 10-2021-0129737
(43) 공개일자 2021년10월28일
(62) 원출원 특허 10-2021-7023220
원출원일자(국제) 2013년05월28일
심사청구일자 2021년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/042840
(87) 국제공개번호 WO 2013/181134
국제공개일자 2013년12월05일
(30) 우선권주장
61/653,489 2012년05월31일 미국(US)
61/748,981 2013년01월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02011022639 A2*
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 20 항
- (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
데네카, 매튜 존
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 엘리슨 로드 2385
엘리슨, 아담 제임스
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 이스트 5쓰 스트리트 70
마우로, 존 크리스토퍼
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 스카이라인 드라이브 10712에이
- (74) 대리인
청운특허법인
- 심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 높은 내손상성을 갖는 지르콘 호환가능한, 이온 교환가능한 유리

(57) 요약

고도의 내손상성을 갖는 이온 교환가능한 유리는 마모, 스크래칭, 압입, 및 이와 유사한 것에 의해 유발된다. 상기 유리는 알루미늄, B₂O₃, 및 알칼리 금속 산화물을 포함하고, 세-겍 배위를 갖는 붕소 양이온을 함유한다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는 적어도 10 kilogram force (kgf)의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 3/087 (2013.01)

C03C 3/091 (2013.01)

C03C 3/093 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011213576 A

US20100047521 A1

US05674790 A

US20110294649 A1

W02011022661 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유리로서,

66 mol% 내지 74 mol%의 SiO_2 ;

9 mol% 내지 20.9 mol% 미만의 Al_2O_3 ;

10 mol% 내지 21.9 mol% 미만의 R_2O , 여기서 R_2O 는 유리 내 알칼리 금속 산화물의 합이며;

3 mol% 내지 4.5 mol%의 B_2O_3 ; 및

0.1 mol% 초과 내지 6 mol%의 $\text{MgO} + \text{ZnO}$ 를 포함하고, 여기서 $(\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3))$ 은 3 mol% 이상 내지 4.5 mol% 이하인, 유리.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 Na_2O 를 포함하는, 유리.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 Li_2O 를 포함하는, 유리.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 K_2O 를 포함하는, 유리.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 0 mol% 내지 5 mol% K_2O 를 포함하는, 유리.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 이온 교환되고, 적어도 600 MPa의 압축 응력 하의 층을 갖고, 상기 층은 유리의 표면으로부터 적어도 $30\mu\text{m}$ 의 층의 깊이까지 유리 내로 연장하는, 유리.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 압축 응력은 적어도 800 MPa인, 유리.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 유리가 30 kPoise 내지 40 kPoise 범위 내의 점도를 가질 때의 온도와 동일한 지르코니아 파괴 온도를 갖는, 유리.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 이온 교환되고, 20 kgf 내지 30 kgf 범위의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는, 유리.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 이온 교환되고, 30 kgf 내지 35 kgf 범위의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는, 유리.

청구항 12

이온 교환된 유리 제품으로서,

66 mol% 내지 74 mol%의 SiO_2 ;

9 mol% 내지 20.9 mol% 미만의 Al_2O_3 ;

10 mol% 내지 21.9 mol% 미만의 R_2O , 여기서 R_2O 는 유리 제품 내 알칼리 금속 산화물의 합이며;

3 mol% 내지 4.5 mol%의 B_2O_3 ; 여기서 $(\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3))$ 은 3 mol% 이상 내지 4.5 mol% 이하이고;

0.1 mol% 초과 내지 6 mol%의 $\text{MgO} + \text{ZnO}$; 및

적어도 600 MPa의 압축 응력 하의 층을 포함하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 Na_2O 를 포함하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 Li_2O 를 포함하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 16

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 K_2O 를 더욱 포함하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 17

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 0 mol% 내지 5 mol%의 K_2O 를 더욱 포함하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

상기 압축 응력 하의 층은 유리의 표면으로부터 적어도 $30\mu\text{m}$ 의 층의 깊이까지 유리 내로 연장하는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 압축 응력은 적어도 800 MPa인, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 20

청구항 12에 있어서,

상기 유리는 유리가 30 kPoise 내지 40 kPoise 범위 내의 점도를 가질 때의 온도와 동일한 지르코니아 파괴 온도를 갖는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 21

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 20 kgf 내지 30 kgf 범위 내의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는, 이온 교환된 유리 제품.

청구항 22

청구항 12에 있어서,

상기 이온 교환된 유리 제품은 30 kgf 내지 35 kgf 범위 내의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는, 이온 교환된 유리 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 5월 31일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/653,489호, 및 2013년 1월 4일자로 출원된 미국 가 특허출원 제61/748,981호의 우선권을 청구하며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 이온 교환에 의해 화학적으로 강화될 수 있고, 고유 (intrinsic) 또는 "네이티브 (native)" 내손상성을 갖는 유리에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는, 본 개시는 마모, 스크래칭, 압입, 및 다른 형태의 날카로운 접촉에 의한 손상에 대한 내성을 보유하는 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이온 교환 공정은 이러한 공정에 의해 강화될 수 있는 유리의 실질적인 개선을 제공하여 날카로운 충격 또는 압입에 의한 손상에 대해 저항한다. 지금까지, 알칼리 및 알칼리 토 양이온과 같은 네트워크 개질제를 함유하는 유리는 사용되어 왔다. 이들 양이온은, 마모, 스크래칭, 또는 이와 유사한 것에 의해 도입된 손상에 대해 이온 교환된 유리의 내성을 감소시키는, 비-가교 산소를 형성한다 (산소는 오직 하나의 실리콘 원자에 결합됨).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시는 마모, 스크래칭, 압입, 및 이와 유사한 것에 의해 유발된 손상에 대한 고도의 내성을 갖는 이온 교환 가능한 유리를 제공한다. 상기 유리는 알루미늄, B_2O_3 , 및 알칼리 금속 산화물을 포함하고, 세-겹 배위 (three-fold coordination)를 갖는 붕소 양이온을 함유한다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는 적어도 10 kilogram force (kgf)의 비커스 균열 초기 임계값 (Vickers crack initiation threshold)을 갖는다.

과제의 해결 수단

- [0005] 따라서, 본 개시의 하나의 관점은 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 , 여기서 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) < \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%)$; 및 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - (\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)) \geq 3 \text{ mol}\%$ 인 이온 교환가능한 유리를 제공하는 데 있다.
- [0006] 본 개시의 제2 관점은 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 ; 및 B_2O_3 , 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - (\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)) \geq 3 \text{ mol}\%$ 를 포함하는 유리를 제공하는 데 있고, 여기서 상기 유리는 상기 유리가 약 25 kPoise 내지 약 40 kPoise 범위의 점도를 갖는 온도와 동일한 지르콘 파괴 온도 (breakdown temperature)를 갖는다.
- [0007] 본 개시의 제3 관점은 적어도 약 10 kgf의 비커스 균열 압입 임계값을 갖는 이온 교환된 유리를 제공하는 데 있다. 상기 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 , 여기서 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) < \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%)$; 및 B_2O_3 , 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - (\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)) \geq 3 \text{ mol}\%$ 를 포함한다.
- [0008] 제4 관점은 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 ; 및 배위된 붕소 양이온을 함유하는 적어도 2.7 mol%의 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3 \text{ mol}\%$ 인 유리를 제공하는 데 있다.
- [0009] 이들 및 다른 관점, 장점 및 가장 중요한 특색은 하기 상세한 설명, 수반된 도면, 및 첨부된 청구항으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 여기에 기재된 유리의 샘플에 대한 핵자기공명 (nuclear magnetic resonance) (NMR) 스펙트럼의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하 상세한 설명에 있어서, 같은 참조 문자는 도면에 도시된 몇몇 도들을 통하여 같거나 대응하는 부분을 지목한다. 또한, 별도의 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부" "내부" 등과 같은 용어는 편의를 위한 단어이지, 제한하는 용어로서 해석되지 않는다. 부가적으로, 그룹 또는 군 (group)이 요소 및 이들의 조합의 군의 적어도 하나를 포함하는 것으로 기술되는 경우, 상기 군은 개별적으로, 또는 서로의 조합으로 인용된 이들 요소의 수로 이루어지거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 포함하는 것으로 이해된다. 유사하게, 군이 요소 또는 이들의 조합의 적어도 하나로 이루어지는 것으로 기술되는 경우, 상기 군은 개별적으로, 또는 서로의 조합으로 인용된 이들 요소의 수로 이루어지는 것으로 이해된다. 특별한 언급이 없는 한, 범위의 값이 인용된 경우, 상기 범위의 상한 및 하한 모두를 포함한다. 본 발명에 사용된 바와 같은, 별도의 구분없이 사용하는 어떤 물질의 "단수" 및 "복수"는, 별도의 언급이 없는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 또한 본 명세서 및 도면에 기재된 다양한 특색은 어떤 하나 및 모든 조합에 사용될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0012] 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "유리" 및 "유리들"은 유리 및 유리 세라믹 모두를 포함한다. 상기 용어 "유리 제품" 및 "유리 제품들"은 전체적으로 또는 부분적으로 유리 및/또는 유리 세라믹으로 만들어진 어떤 사물을 포함하는 광범위한 의미로 사용된다.
- [0013] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 어떤 정량적인 비교, 값, 측정, 또는 다른 표현의 결과로 볼 수 있는 고유의 불확실성의 정도를 나타내기 위해 여기서 활용될 수 있다. 이들 용어는 또한 정량적인 표현이 문제된 주제의 기본 기능에서 변화를 결과하지 않는 명시된 기준으로부터 변할 수 있는 정도를 나타내기 위해 여기서 활용된다.
- [0014] 별도의 언급이 없는 한, 여기서 기재된 모든 조성물 및 농도는 몰 퍼센트 (mol%)로 표시된다. 여기서 청구되고 기재된 조성적 범위는 기술분야의 당업자에게 의해 어떤 수단에 의해 결정된 것으로서 유리의 벌크 조성물을 나타내고, 여기에 기재된 강화 및 강화되지 않은 유리 모두에 대해 적용가능한 것으로 이해된다.
- [0015] 일반적으로 도면, 특히, 도 1을 참고하면, 예시들은 특정한 구현 예를 묘사하기 위한 목적을 위한 것이고, 이에 첨부된 청구항 또는 개시를 제한을 의도하지 않는 것으로 이해될 것이다. 도면은 스케일이 필수적인 것은 아니

고, 어떤 특색 및 도면의 어떤 도들이 관심의 명확도 및 간편성을 도모하기 위하여 스케일 또는 개략적으로 과장되게 나타낼 수 있다.

[0016] 따라서, 고유 내손상성을 갖는 유리는 제공된다. 하나의 관점에 있어서, 날카로운 충격을 통한 손상에 대해 저항하도록 강화될 수 있는, 유리는, 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; 및, 선택적으로, 다른 알칼리 금속 산화물 (예를 들어, Li_2O , K_2O , Cs_2O , Rb_2O); 알루미늄 (Al_2O_3), 여기서 mol%로 표시되는, Al_2O_3 의 양은 유리에 존재하는 알칼리 금속 산화물의 총 양 미만 (즉, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) < \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%)$)이고; 및 산화 붕소 (B_2O_3)를 포함하고, 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - (\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)) \geq 3 \text{ mol}\%$ 이다.

[0017] 또 다른 관점에 있어서, 상기 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; Al_2O_3 ; B_2O_3 ; 및 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - (\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)) \geq 3 \text{ mol}\%$ 이고, 여기서 상기 유리는 상기 유리의 점도가 약 25 kPoise 내지 약 40 kPoise 범위인 온도와 동일한 지르콘 파괴 온도 (즉, 지르콘이 지르코니아 및 실리카를 형성하도록 파괴되는 온도)를 갖는다.

[0018] 몇몇 관점에 있어서, 여기에 기재된 유리는 이온 교환가능하다; 즉, 동일한 원자가 또는 산화 상태를 갖는 더 큰 양이온 -비록 Ag^+ 또는 Tl^+ 와 같은 다른 양이온일지라도, 통상적으로 일가 알칼리 금속 양이온-과 대체되는 이들 유리에 존재하는 양이온- 통상적으로 일가 알칼리 금속 양이온. 더 큰 양이온으로 더 작은 양이온의 대체는 압축 하, 또는 압축 응력 CS 하에 있는 표면층을 생성한다. 이러한 층은 상기 표면으로부터 상기 유리의 내부 또는 벌크로 층의 깊이 DOL로 연장한다. 상기 유리의 표면층에서 압축 응력은 상기 유리의 내부 또는 내부 영역에서, 인장 응력, 또는 중심 장력 CT에 의해 균형을 이룬다. 압축 응력 및 층의 깊이는 기술분야에서 알려진 이들 수단들을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan), 또는 이와 유사한 제조사에 의해 제작된, FSM-6000과 같은 상업적으로 이용가능한 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 명칭이 "Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass"인 ASTM 1279.19779에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 표면 응력 측정은, 유리의 응력-유도 복굴절 (stress-induced birefringence)에 관련된, 응력 광학 계수 (stress optical coefficient) (SOC)의 정확한 측정에 의존한다. 그 다음 SOC는, "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"란 명칭으로 ASTM 표준C770-98 (2008)에서 기재되고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된, 섬유 및 4점 굽힘 방법들, 및 벌크 실린더 방법과 같은, 기술분야에서 알려진 이들 방법에 의해 측정된다.

[0019] 다른 관점에 있어서, 여기에 기재된 유리는 이온 교환되고, 전술된 바와 같은, 인장 응력 하에 있는 내부 영역 및 층의 깊이로 압축하에 있는 층을 갖는 적어도 하나의 표면을 갖는다. 하나의 관점에 있어서, 상기 이온 교환된 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 ; 적어도 약 10 mol%의 R_2O , 여기서 R_2O 는 Na_2O 를 포함하고; Al_2O_3 ; 및 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 $\text{B}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3 \text{ mol}\%$ 이다. 상기 이온 교환된 유리는 적어도 약 10 kilogram force (kgf)의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는다.

[0020] 보로알루미노실리케이트 유리에 존재하는 경우, 알칼리 금속은 사면체로 배워된 알루미늄 및 붕소에 대해 전하-균형 양이온으로서 작용한다. R이 알칼리 금속이고, 알루미늄은 Al^{3+} 및 B^{3+} 인, RAlO_2 또는 RBO_2 와 유사한 종들 (Species)은, 예를 들어, 산소에 의한 4-겹 배워된다. 알루미늄 또는 붕소를 둘러싼 4 개의 산소 원자는 실리콘 원자에 결합하는 것으로 추정된다. 따라서, 각 산소는 실리콘 원자로부터 하나의 전자 및, 사실상, 사면체로 배워된 Al^{3+} 또는 B^{3+} 로부터 전자의 $\frac{3}{4}$ 을 얻는다. 알칼리 금속은 이러한 구조에서 전자를 제공하고, 따라서, 상기 사면체에서 모든 4개의 산소가 전체 전자껍질 (electron shell)을 얻도록 허용한다. 큰 알칼리 토 원소 Ca, Sr, 및 Ba는 알루미늄에 대한 이러한 역할을 채우는 것으로 알려져 있다. 따라서, $\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) + \text{CaO}(\text{mol}\%) + \text{SrO} + \text{BaO}(\text{mol}\%) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) - \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) = 0(\text{mol}\%)$ 또는, 선택적으로 $(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{mol}\%))/(\text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%) + \text{CaO}(\text{mol}\%) + \text{SrO}(\text{mol}\%) + \text{BaO}(\text{mol}\%)) = 1$ 인, 보로알루미노실리케이트 유리에 있어서, 알칼리 및 알칼리 토류로부터 제공된 많은 전자만큼 정확히 전하 균형이 필요하여 사면체로 배워된 알루미늄 및

붕소 원자가 존재한다. $R_2O(mol\%) + CaO(mol\%) + SrO(mol\%) + BaO(mol\%) - Al_2O_3(mol\%) - B_2O_3(mol\%) < 0(mol\%)$ 인 경우, 전하-균형 알칼리 또는 알칼리 토 양이온으로부터의 전자보다 전하 균형이 필요하여 더 많은 알루미늄 및 붕소 원자가 있다. 이러한 유리는 일반적으로, 이온 교환 후 상당히 향상된, 높은 고유 또는 "네이티브" 내손상성을 갖는다.

[0021]

이들 유리에 있어서, 알루미늄은, 만약 충분한 전하-균형 양이온이 이용가능하다면, 산소에 의해 거의 항상 4-겹 배위된다. 저-원자가 양이온은 작고, 더 높은 원자가 양이온보다 전하-균형 역할을 더 우수하게 수행한다. 이것은 상기 전하-균형 양이온이 전자 밀도를 위해 알루미늄과 경쟁하는 정도에 기인한다. 크고, 저-원자가 양이온은 이러한 경쟁에서 효과적이지 않고, 따라서, AlO_4 사면체 내에 크게 전자 밀도를 남긴다. 알칼리 개질제가 알루미늄과 결합에서 소비 또는 사용됨에 따라, 붕소는, 유리에 존재하는 알칼리 산화물의 양이 Al_2O_3 의 농도 이하인, 완전히 어닐링된 알칼리 보로실리케이트 유리에서 대부분 4-겹 배위된다. 유리에 존재하는 알칼리 산화물의 양이 B_2O_3 및 Al_2O_3 의 조합된 농도를 초과한 완전히 어닐링된 알칼리 보로실리케이트에 있어서, 붕소는 대부분 4-겹 배위되고, 과잉의 알칼리 개질제는 비-가교 산소 (NBO) 결합에 사용된다. $B_2O_3 \geq$ 알칼리 개질제 $> Al_2O_3$ 인 완전히 어닐링된 보로알루미노실리케이트 유리에 있어서, 붕소는 전하-균형된 조성물에서조차도, 세 및 네-겹 배위의 혼합으로 추정된다. 상기 유리의 어닐링 또는 변형점으로부터 급속-냉각되는 경우, 세-겹 배위된 붕소의 형성은 엔트로피적으로 바람직하다. 따라서, 세-겹 배위된 붕소의 비율은 다운-인발 (예를 들어, 슬롯-또는 융합-인발) 공정과 같은 형성 공정들을 통하거나, 또는 급속-냉각 (예를 들어, 적어도 약 $4^\circ C/s$ 의 속도)을 수반하는, 어닐링 또는 변형점 이상의 온도로 유리를 가열시켜 향상될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리는 상기 유리의 어닐링 또는 변형점 이상인 온도로부터 급속-냉각된다. 합리적인 근사치로, 전하-균형 양이온은 먼저 네-겹 배위에서 알루미늄을 안정화시키고, 나머지 양이온은 네-겹 배위에서 붕소의 몇몇 부분을 안정화시키며, 여기서 상기 부분은 1만큼 높을 수 있다. 여기에 기재된 유리는 적어도 2.7 mol%, 및 몇몇 구현 예에 있어서, 약 2.7 mol% 내지 약 4.5 mol%의 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 상기 붕소 양이온은 주로 세-겹 배위된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리를 포함하는 붕소 양이온의 적어도 약 50%는 세-겹 배위된다. 다른 구현 예에 있어서, 이들 유리에서 붕소의 적어도 약 80%는 세-겹 배위되고, 다른 구현 예에 있어서, 이들 유리에서 붕소의 양이온의 적어도 90%는 세-겹 배위된다. 세 겹 붕소의 비율은 ^{11}B 핵자기공명 (NMR)을 사용하여 결정될 수 있다. 도 1은 67.45 mol%의 SiO_2 , 12.69 mol%의 Al_2O_3 , 3.67 mol%의 B_2O_3 , 13.67 mol%의 Na_2O , 2.36 mol%의 MgO , 및 0.09 mol%의 SnO_2 의 조성을 갖는 여기에 기재된 유리의 샘플에 대한 NMR 스펙트럼을 나타낸다. 네-겹 배위된 붕소의 양 (도 1에서 N_4)은 8.9% 내지 9.5%의 범위이다. 따라서, 도 1에 나타난 샘플 각각에 존재하는 붕소의 약 90%는 세-겹 배위된다.

[0022]

$R_2O(mol\%) + MO(mol\%) < Al_2O_3(mol\%)$ 인 경우, 여기서 MO는 이가 금속 산화물 (예를 들어, MgO , ZnO , CaO , BaO , SrO , 등)을 나타내고, 네-겹 배위에서 알루미늄을 안정화시키기 위한 일가 또는 이가 양이온이 충분치 않고, 따라서 붕소는 이들 유리에서 거의 전체적으로 세-겹 배위이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 약 3 mol% 내지 약 4.5 mol%의 세 개의 음이온에 의해 둘러싸인 붕소 양이온을 함유하는 B_2O_3 를 포함한다; 즉, 붕소 양이온은 세-겹 배위되고, 몇몇 구현 예에 있어서, $B_2O_3(mol\%) - (R_2O(mol\%) - Al_2O_3(mol\%)) \leq 4.5 mol\%$ 이다. 세-겹 배위된 붕소는 압축시 좀더 쉽게 치밀화되기 때문에 바람직하고, 따라서, 상기 유리에 고유 또는 네이티브 내손상성을 제공한다. 그러나, $R_2O(mol\%) + MO(mol\%) - Al_2O_3(mol\%) < 0(mol\%)$ 인 조성을 갖는 유리는 일반적으로, 예를 들어, 약 10 mol% 초과하는, 매우 높은 B_2O_3 함량을 또한 갖지 않는다면, 매우 높은 용융 온도를 갖는다. 이러한 많은 양의 B_2O_3 는 고정된 지속기간/시한의 이온 교환에서 얻어진 낮은 층의 깊이에 의해 입증된 바대로, 상기 표면 압축 응력 및 이온 교환 속도 모두에 유해한 영향을 미친다. 이러한 높은 CS (예를 들어, 약 650 MPa 초과) 및 상당한 층의 깊이 (DOL) (예를 들어, 30 μm 초과)는 또한 우수한 내손상성을 얻기 위해 요구되기 때문에, 높은 고유 내손상성의 부가적인 이득은 열악한 이온 교환 특징에 의해 상쇄될 수 있다. 이온 교환 후 최적 균형의 속성을 달성하기 위하여, 충분히 낮은 붕소 농도를 유지하는 것이 바람직하다. 따라서, 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 10 mol% 미만의 B_2O_3 를 포함한다. 이러한 유리는 대량 제작을 위해 허용가능한 품질의 수준 (예를 들어, 결함 농도)으로 용융시키는 것은 매우 어렵다. 유리 제품을 위한 적용에 의존하여, 연속적 공정에서 아주 조금 허용가능한 결함 수준은 유리의 파운드 (lb) 당 크기 (예를 들어, 대략 구형 입자에 대한 직경, 또는 연장된 입자에 대한 주축)에서 약 50 μm 초과인 약 1 포유물 (inclusion)

(예를 들어, 가스 버블, 입자, 또는 "시드")이다.

[0023] 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 , 약 9 mol% 내지 약 22 mol%의 Al_2O_3 ; 약 3 mol% 내지 약 10 mol%의 B_2O_3 ; 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 Na_2O ; 0 mol% 내지 약 5 mol%의 K_2O ; 적어도 약 0.1 mol%의 MgO 및/또는 ZnO , 여기서 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO}(\text{mol}\%) + \text{ZnO}(\text{mol}\%) \leq 6 \text{ mol}\%$; 및, 선택적으로, CaO , BaO , 및 SrO 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서 $0 \text{ mol}\% \leq \text{CaO}(\text{mol}\%) + \text{SrO}(\text{mol}\%) + \text{BaO}(\text{mol}\%) \leq 2 \text{ mol}\%$ 이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 약 66 mol% 내지 약 74 mol%의 SiO_2 를 포함한다.

[0024] 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 적어도 약 0.1 mol%의 MgO 및 ZnO 중 적어도 하나를 포함한다. 어떤 구현 예에 있어서, 상기 유리는 약 6 mol%까지의 MgO 및/또는 ZnO 를 포함할 수 있다. 마그네슘 및 아연은 다른 이가 양이온과 다르게 거동한다. 마그네슘 및 아연은 어느 정도로 전하-균형 알루미늄일 수 있는 반면, 이들은 여기에 기재된 유리에서 네-겹 배위로 붕소를 안정화하는데 역할이 거의 없거나 또는 없는 것으로 나타난다. 따라서, 보로알루미늄노실리케이트 유리에서 산화 마그네슘으로 알칼리 산화물의 대체는 붕소 원자를 네-겹 배위로부터 세-겹 배위로 강제하여, 이온-교환 유리에서 더 높은 압입 균열 초기 임계 하중을 결과한다.

[0025] 상기에서 열거된 산화물에 부가하여, 여기에 기재된 유리는 할로젠 또는 할라이드 (F, Cl, Br 및 I를 함유하는 화합물) 및 산화물 As_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2 , 및 SnO_2 중 적어도 하나를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 화학적 청정제 (fining agents)를 더욱 포함할 수 있다. 존재하는 경우, 이들 청정제는 일반적으로 약 0.5 mol% 미만의 수준으로 원료 물질에 배치되고, 궁극적으로 얻어진 이온 교환의 속도 및 압축 응력 모두에 최소 영향을 미친다. 부가적으로, 다른 산화물은 이들 유리의 이온 교환 특징상에 영향이 거의 없거나 또는 영향이 없는 낮은 농도로 첨가될 수 있다. 이러한 산화물의 예로는 용융기에서 지르코니아 내화물에 의해 도입된 보통 오염원인, ZrO_2 ; 천연 실리카 공급원의 보통 떠돌이 (tramp) 성분인, TiO_2 ; 가장 순수한 화학적 시약이지만 모두 유비쿼터스 떠돌이 산화물인, Fe_2O_3 ; 및 색상 도입을 위해 사용될 수 있는 다른 전이 금속 산화물을 포함한다. 이들 전이 금속 산화물은 V_2O_5 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO , Cu_2O , 및 이와 유사한 것을 포함한다. 상기 유리에서 존재하는 경우, 이들 산화물의 농도는 약 2 mol% 이하의 수준으로 유지된다. 칼슘과 비교하면, Sr 및 Ba와 같은 더 큰 알칼리 토류는 더 낮은 확산을 유도하고, 따라서 상당히 더 낮은 깊이의 압축층을 유도한다. Sr 및 Ba이 여기에 기재된 유리에서 대부분의 다른 산화물과 비교하면 비싼 시약이기 때문에 이온 교환을 억제 또는 지연시킨다. 상기 유리에서 존재하는 경우, SrO 및 BaO의 농도는 약 0.5 mol% 초과하지 않는 수준으로 유지된다. 루비듐 및 세슘 산화물은 적절한 속도로 이온 교환하기에 너무 크고, 고가이며, 상응된 농도에서 높은 액상 온도에 원인이 된다. 이들 산화물의 농도는 따라서 0.5 mol% 이하로 유지된다. 산화 리튬은 질산 칼륨염 이온 교환 욕조의 "독성"에 원인이 되기 때문에, 일반적으로 피해야 하고, 만약 동일한 유리가 리튬-없는 염 욕조에서 이온 교환된다면, 더 낮은 압축 응력을 결과한다. 부가적으로, 칼륨-에 대한-나트륨 교환과 비교하면, 리튬의 존재는 칼륨에 대해 교환하는 경우 상당히 감소된 확산을 유도한다. 따라서, 상기 유리에 존재하는 경우, 상기 산화 리튬 농도는 약 0.5 mol% 이하로 유지되고, 몇몇 구현 예에 있어서, 약 0.1 mol% 이하로 유지될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 실질적으로 리튬이 없다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 실질적으로 인이 없다.

[0026] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "지르콘 파괴 온도" 또는 " $T^{\text{파괴}}$ "는 -보통 유리 가공 및 제조에서 내화성 물질로서 사용된- 지르콘이 지르코니아 및 실리카를 형성하도록 파괴되는 온도를 의미한다. 융합과 같은 아이소점성 (isoviscous) 공정에 있어서, 가장 높은 온도는 유리의 특정 점도에 상응하는 유리에 의해 경험한다. 예를 들어, " $T^{35\text{kP}}$ "는 상기 유리가 35 kilopoise (kP)의 점도를 갖는 온도를 의미한다. 파괴 온도 및 35,000 poise 점도에 상응하는 온도 사이의 차이는 파괴 마진 (breakdown margin) $T^{\text{마진}}$ 으로 정의되고, 여기서 $T^{\text{마진}} = T^{\text{파괴}} - T^{35\text{kP}}$ 이다. 상기 파괴 마진 $T^{\text{마진}}$ 이 음의 값인 경우, 지르콘은 융합 아이소파이프 상에 몇몇 위치에서 지르코니아 결함을 형성하도록 파괴될 것이다. $T^{\text{마진}}$ 이 0인 경우, 온도 일탈 (temperature excursions)이 지르콘 파괴의 발생을 유발할 수 있는 가능성은 존재한다. 따라서, 최종 유리 생산물에서 모든 다른 속성을 일관되게 유지하면서, 파괴 마진의 양의 값을 만들 뿐만 아니라 가능한 한 큰 $T^{\text{마진}}$ 을 극대화하는 것이 바람직하다. 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 상기 유리의 점도가 약 25 kPoise 내지 약 40 kPoise, 몇몇 구현 예에 있어서, 약 30 kPoise 내지 약 40 kPoise, 및 특정 구현 예에 있어서, 약 30 kPoise 내지 약 35 kPoise 범위인 온도와 동일한 지르콘 파괴 온도를 갖는다. 여기에 기재된 유리의 다양한 샘플에 대해 측정된 지르콘 파괴 온도

$T^{ 파괴 }$ 는 표 7 내지 12에 열거된다.

[0027] 전술된 바와 같이, 지르콘은 파괴 마진 $T^{ 마진 }$ 이 음의 값인 경우, -예를 들어, 융합 아이소파이프와 같은- 하드웨어 공정상의 몇몇 위치에서 지르코니아 및 실리카를 형성하도록 파괴될 것이다. 이것은 종종 형성된 유리에서 결함, 버블, 지르코니아 입자, 또는 이와 유사한 것의 포유물을 결과한다. 상기 유리에서 이러한 포유물의 존재는 통상적으로, 예를 들어, 광학 현미경과 같은 기술분야에서 알려진 수단에 의해 검출된다. 여기에 기재된 유리는 양의 값의 지르콘 파괴 마진을 갖고, 몇몇 구현 예에 있어서, 유리의 파운드 당 0.1 미만의 포유물을 가지며, 여기서 상기 포유물은 적어도 약 50 μm 의 크기이다 (즉, 대략 구형 입자에 대해 직경 또는 길쭉한 입자에 대해 주축). 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 유리는 유리의 파운드 당 0.01 미만의 포유물을 함유하고, 여기서 상기 포유물은 적어도 약 50 μm 크기이다.

[0028] 상기 유리가 이온 교환에 의해 강화된 구현 예에 있어서, 상기 유리는, 몇몇 구현 예에 있어서, 적어도 약 600 megapascals (MPa), 다른 구현 예에 있어서, 적어도 약 800 MPa의 압축 응력하에 있는 표면층을 생성하도록 이온 교환될 수 있다. 상기 압축 표면층은 적어도 약 30 microns (μm)의 층의 깊이를 갖는다. 여기에 기재된 이온 교환 유리는 또한 10 kilogram force (kgf) 이상의 비커스 균열 초기 임계값을 특징으로 할 수 있는, 네이티브 또는 고유 내손상성 (IDR)의 정도를 보유한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 이온 교환된 유리는 약 20 kgf 내지 약 30 kgf 범위의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 이온 교환된 유리는 약 30 kgf 내지 약 35 kgf 범위의 비커스 균열 초기 임계값을 갖는다. 여기에 기재된 비커스 균열 초기 임계값 측정은 0.2 mm/min 속도로 유리 표면에 압입 하중을 적용하고 그 다음 제거시켜 수행된다. 최대 압입 하중은 약 10초 동안 유지된다. 상기 균열 초기 임계값은 10 인덴트 (indents)의 50%가 상기 인덴트 자국의 코너로부터 발하는 다수의 방사/중간 균열을 나타내는 압입 하중에서 정의된다. 최대 하중은 상기 임계값이 제공된 유리 조성물에 대해 충족될 때까지 증가된다. 모든 압입 측정은 50% 상대 습도로 실온에서 수행된다.

[0029] 이온 교환된 경우, 여기에 기재된 유리는 다양한 종류의 충격에 대한 우수한 내손상성을 제공하기에 충분히 높은 압축 응력을 갖는다. 여기에 기재된 유리는 대량 제작을 가능하게 하는 속도에서 이온 교환될 수 있다. 이온 교환 전에 유리를 어닐링시켜 높은 압축 응력을 제공하는 것에 장점이 있는 반면, 높은 압축 응력은 또한 고온 (예를 들어, 상기 유리의 변형점 이상)으로부터 급속히 유리를 냉각시키는 대신 얻어질 수 있다. 이러한 급속 냉각은, 예를 들어, 융합 또는 슬롯 인발 공정과 같은 다운 인발 공정에서 발생할 수 있다. 여기에 기재된 이온 교환된 유리의 압축 응력, 층의 깊이, 및 고유 내손상성의 조합은 날카로운 접촉 및 스크래칭을 통해 도입된 가시적 또는 강화-제한 손상에 대한 우수한 내성을 제공한다.

[0030] 표 1에서 유리 3으로 표시된, 여기에 기재된 유리의 샘플의 물리적 특성은, 표 1에서 각각 유리 1 및 2로 표시된, 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass With High Compressive Stress"인 Matthew J. Dejneka 등에 의해 2011년 7월 1일자로 출원된 미국 가 특허출원 제61/503,734호를 우선권 주장하여, 동일한 발명의 명칭으로, Matthew J. Dejneka 등에 의해 2011년 7월 1일자로 출원된, 미국 특허출원 제13/533,298호에 기재된 유리; 및 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass With High Damage Resistance"인 Matthew J. Dejneka 등에 의해 2012년 5월 31일자로 출원된 미국 가 특허출원 제61/653,485호에 기재된 유리와 비교된다. 유리 1은 지르콘과 호환 가능하지만, 낮은 압입 임계값을 갖는 반면, 유리 2는 높은 압입 임계값을 갖지만, 지르콘과 호환가능하지 않다. 유리 3은, 전술된 바와 같이, 높은 압입 임계값 및 지르콘과 호환성의 조합을 보유한다.

표 1

유리의 물리적 특성

[0031]

유리	1	2	3
어닐링점 (°C)	650	629	644
변형점 (°C)	601	576	589
연화점 (°C)	891.7	900	922.4
밀도 (g/cm ³)	2.432	2.39	2.403
프와송의 비	0.205	0.216	0.213
전단 계수 (Mpsi)	4.287	4.051	4.142
영의 계수 (Mpsi)	10.336	9.851	10.046
액상 온도 (°C)	1020	1000	1005
액상 점도 (kPoise)	1000	1850	2210
1차 실투 상	고토감람석	하석	고토감람석

지르콘 파괴 온도 (℃)	1200	1183	1230
지르콘 파괴 점도 (kPoise)	30.4	71.4	33.4
200 Poise 온도 (℃)	1665	1679	1757
35 kPoise 온도 (℃):	1190	1226	1227
굴절률	1.50030	1.49844	1.49836
SOC (nm/MPa/cm)	29.64	32.78	31.94
비커스 압입 임계 (kgf)	7	>30	20-30

[0032]

여기에 기재된 유리의 조성물의 부가적 비-제한 실시 예들 및 이들의 특성은 표 2 내지 12에서 각각 열거된다. 상기 열거된 실시 예들은 높은 압입 임계값을 특징으로 하는, 고유 내손상성, 및 낮은 지르콘 파괴 점도를 특징으로 하는, 지르콘과의 호환성을 갖는 요구조건을 만족시킨다.

표 2

[0033]

여기에 기재된 유리의 조성물의 실시 예들

실시 예	1	2	3	4	5	6	7
분석된 (mol%)							
SiO ₂	67.26	67.47	67.37	67.43	67.22	67.12	67.29
Al ₂ O ₃	12.05	12.08	12.07	12.03	12.03	12.03	12.05
B ₂ O ₃	2.58	2.56	2.54	2.61	2.61	2.64	2.64
Na ₂ O	14.14	13.08	14.10	13.10	14.20	13.33	13.20
K ₂ O	0.01	0.96	0.01	0.96	0.03	0.94	0.96
MgO	3.80	3.69	3.34	3.27	3.34	3.36	2.82
CaO	0.05	0.04	0.48	0.49	0.06	0.05	0.48
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.42	0.45
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
ZrO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
합계 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100

표 3

[0034]

여기서 기재된 유리의 조성물의 실시 예들, 계속

실시 예	8	9	10	11	12	13	14
분석된 (mol%)							
SiO ₂	67.25	66.32	66.32	66.22	66.26	67.28	67.29
Al ₂ O ₃	12.04	12.73	12.76	12.72	12.74	12.04	12.03
B ₂ O ₃	2.63	3.53	3.64	3.62	3.63	3.41	3.44
Na ₂ O	13.30	13.93	12.89	13.07	13.06	13.87	12.93
K ₂ O	0.96	0.03	0.95	0.96	0.97	0.01	0.94
Li ₂ O							
MgO	2.76	3.31	2.84	2.85	2.32	2.79	2.77
CaO	0.05	0.05	0.48	0.05	0.47	0.49	0.49
ZnO	0.89	0.00	0.00	0.40	0.45	0.00	0.00
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
ZrO ₂	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

합계 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

표 4

[0035]

여기서 기재된 유리의 조성물의 실시 예들, 계속

실시 예	15	16	17	18	19	20	21
분석된 (mol%)							
SiO ₂	67.18	66.27	66.33	66.16	67.23	67.61	66.82
Al ₂ O ₃	12.00	12.74	12.73	12.73	12.72	12.24	12.59
B ₂ O ₃	3.39	3.54	3.53	3.58	3.63	3.64	3.51
Na ₂ O	14.10	14.11	14.12	14.19	13.91	13.96	14.47
K ₂ O	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01
MgO	1.82	2.27	1.79	1.84	2.34	2.35	2.45
CaO	0.49	0.05	0.04	0.48	0.05	0.06	0.05
ZnO	0.88	0.90	1.33	0.91	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
ZrO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
합계 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100

표 5

[0036]

여기서 기재된 유리의 조성물의 실시 예들, 계속

실시 예	22	23	24	25	26	27	28
분석된 (mol%)							
SiO ₂	66.59	67.05	66.38	66.98	67.05	67.09	67.23
Al ₂ O ₃	12.41	12.16	12.71	12.69	12.56	12.67	12.67
B ₂ O ₃	3.42	2.91	3.56	3.98	3.99	3.62	4.10
Na ₂ O	13.40	13.34	14.19	13.91	13.55	14.16	13.97
K ₂ O	0.66	0.85	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
MgO	3.01	2.88	1.79	2.21	2.05	2.24	1.83
CaO	0.12	0.06	0.04	0.03	0.03	0.03	0.06
ZnO	0.28	0.64	1.19	0.06	0.65	0.06	0.00
SnO ₂	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
ZrO ₂	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
합계 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100

표 6

[0037]

여기서 기재된 유리의 조성물의 실시 예들, 계속

실시 예	29	30	31	32	33	34	35
분석된 (mol%)							
SiO ₂	67.31	67.32	66.96	67.43	67.09	67.45	67.11
Al ₂ O ₃	12.54	12.65	12.63	12.56	12.66	12.46	12.57

B ₂ O ₃	4.25	3.76	3.96	3.93	4.15	4.07	4.12
Na ₂ O	13.62	13.76	13.84	13.54	13.64	13.50	13.64
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	2.11	2.37	2.47	2.41	2.33	2.38	2.42
CaO	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.09	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08
ZrO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
합계 (mol%)	100	100	100	100	100	100	100

표 7

실시 예들에 열거된 유리의 특성

실시 예	1	2	3	4	5	6
어닐링점 (°C):	632	632	632	624	633	629
변형점 (°C):	579	580	581	573	581	577
연화점 (°C):	890.3	895.7	888.6	884	891.5	888.4
밀도 (g/cm ³):	2.418	2.417	2.421	2.422	2.424	2.425
CTE (x10 ⁻⁷ /°C):	77.1	79.3	77.3	79.3	77.3	80.3
프와송의 비:	0.216	0.202	0.211	0.21	0.202	0.214
전단 계수 (Mpsi):	4.216	4.232	4.234	4.241	4.228	4.221
영의 계수 (Mpsi):	10.25	10.174	10.252	10.265	10.16	10.247
72-hr Pt 액상온도(°C):	1060	1070	1010	1000	1030	1040
액상 점도 (kPoise):	247	345	739	1458	810	810
1차 실투 상:	모름	모름	모름	모름	모름	모름
200-Poise 온도 (°C):	1744.5	1715.2	1733.2	1724.3	1727.5	1736.6
35-kPoise 온도 (°C):	1215.2	1210.8	1196.8	1199.6	1206.5	1213.5
가상(Fictivation)온도(°C):	721.8	715.8	714.3	704.5	717.2	717.1
굴절률:	1.50000	1.49992	1.50068	1.50104	1.50033	1.50051
SOC (nm/MPa/cm):	30.88	30.75	30.86	30.74	31.22	31.01
50 μm DOL/410°C/1 mm/어닐링/정제 에서 CS(MPa):	989.6	954.8	979.6	938.6	968.8	941.4
410°C/어닐링/정제된 50 μm DOL에 대한 시간 (h):	18.5	13.8	20.4	15	18.3	13.1
410°C/8 h/가상에서 예상된 압입 임 계값 (kgf):	15	16	14	14	16	15
지르콘 파괴 온도 (°C):	1210	1204	1207	1199	1206	1193
지르콘 파괴 점도(kPoise):	38	39	30	35	36	48

표 8

실시 예들에 열거된 유리의 특성, 계속

실시 예	7	8	9	10	11	12
어닐링점 (°C):	625	629	629	622	623	620
변형점 (°C):	573	576	577	570	571	568
연화점 (°C):	883.9	889.8	890.6	885.6	889.8	883.1
밀도 (g/cm ³):	2.428	2.422	2.411	2.414	2.418	2.421
CTE (x10 ⁻⁷ /°C):	79.3	79.9	76.5	78.8	78.8	78.4
프와송의 비:	0.221	0.209	0.213	0.209	0.212	0.215
전단 계수 (Mpsi):	4.241	4.231	4.164	4.197	4.189	4.193
영의 계수 (Mpsi):	10.36	10.228	10.106	10.148	10.153	10.192
72-hr Pt 액상 온도(°C):	970	995	1065	1025	1040	960

액상 점도 (kPoise):	2799	1401	287	939	805	4180
1차 실투 상:	조장석	모름	모름	모름	모름	모름
200-Poise 온도 (°C):	1721.0	1729.6	1716.9	1718.2	1722.0	1714.0
35-kPoise 온도 (°C):	1205.1	1205.4	1212.1	1209.7	1213.1	1204.1
가상 온도 (°C):	1.50124	1.50102	1.49967	1.50039	1.50016	1.50090
굴절률:	30.67	31.18	31.5	31.13	31.54	31.53
SOC (nm/MPa/cm):	957.4	945.5	968.3	942.5	927	927.6
50 μ m DOL/410°C/1 mm/어닐링/정제에서 CS (MPa):	14.4	13.6	18.3	15.3	13.7	15.7
410°C/어닐링된/정제된 50 μ m DOL에 대한 시간 (h):	11	15	20	18	18	17
지르콘 파괴 온도 (°C):	1192	1192	1202	1190	1187	1182
지르콘 파괴 점도(kPoise):	43	43	41	48	52	49

표 9

[0040]

실시 예들에 열거된 유리의 특성, 계속

실시 예	13	14	15	16	17	18
어닐링점 (°C):	619	617	617	627	626	622
변형점 (°C):	568	567	567	574	573	571
연화점 (°C):	877.5	876.6	871.5	890.5	889.1	881.2
밀도 (g/cm ³):	2.415	2.415	2.429	2.425	2.432	2.43
CTE (x10 ⁻⁷ /°C):	76.3	78.8	76.1	76.1	76.1	76.2
프와송의 비:	0.223	0.203		0.216	0.216	0.205
전단 계수 (Mpsi):	4.221	4.226		4.158	4.145	4.197
영의 계수 (Mpsi):	10.324	10.171		10.117	10.083	10.119
72-hr Pt 액상 온도(°C):	960	950	970	970	950	965
액상 점도 (kPoise):	2975	2742	3595	2933	3783	2470
1차 실투 상:	조장석	조장석	조장석	모름	조장석	조장석
200-Poise 온도 (°C):	1692.6	1658.8	1815.2	1714.7	1725.1	1717.9
35-kPoise 온도 (°C):	1179.0	1165.6	1226.2	1208.5	1207.9	1199.5
굴절률:	31.07	31.11	32.52	32.02	32.19	31.79
SOC (nm/MPa/cm):	933.5	908.4		969.6	976.2	963.9
50 μ m DOL/410°C/1 mm/어닐링/정제에서 CS (MPa):	21.8	16.4		19.7	19.5	21.3
410°C/어닐링된/정제된 50 μ m DOL에 대한 시간 (h):	13	16		20	21	19
지르콘 파괴 온도 (°C):	1218	1208	1205	1193	1191	1184
지르콘 파괴 점도 (kPoise):	19	18	47	45	46	44

표 10

[0041]

실시 예들에 열거된 유리의 특성, 계속

실시 예	19	20	21	22	23	24
어닐링점 (°C):	629	621	621	629	629	626
변형점 (°C):	576	569	570	577	576	574
연화점 (°C):	898.9	884.3	877.3	893.2	896.2	890.2
밀도 (g/cm ³):	2.404	2.406	2.412	2.42	2.426	2.429
CTE (x10 ⁻⁷ /°C):	76.4	76.8	78.1	78.2	78.6	76.1
프와송의 비:	0.208	0.209	0.215	0.212	0.222	0.219
전단 계수 (Mpsi):	4.141	4.161	4.152	4.222	4.222	4.158
영의 계수 (Mpsi):	10	10.058	10.09	10.232	10.315	10.138
72-hr Pt 액상 온도(°C):	980	965	960	1030	1020	955
액상 점도 (kPoise):	980	950	960	1020	1020	945
1차 실투 상:	3592	3855	3649	904	1358	5875

200-Poise 온도 (℃):	모름	조장석	조장석	모름	모름	조장석
35-kPoise 온도 (℃):	1793.2	1760.7	1749.9	1715.3	1723.8	1705.4
가상 온도 (℃):	1224.1	1209.5	1196.8	1206.8	1215.8	1205.7
굴절률:	1.49821	1.49833	1.49955	1.50044	1.50084	1.50117
SOC (nm/MPa/cm):	31.99	31.55	31.44	31.49	31.25	32
50 μm DOL/410℃/1 mm/ 어닐링/정제에서 CS (MPa):	944.9	920.7	944.7	1018.3		
410℃/어닐링된/정제된 50μm DOL에 대한 시간 (h):	15.4	16.3	17.6	16.3		
410℃/8 h/가상에서 예상된 압입 임계값 (kgf):	23	21	21	15	13	20
지르콘 파괴 온도 (℃):	1216	1224	1199	1205	1195	1220
지르콘 파괴 점도(kPoise):	39	28	34	36	49	28

표 11

[0042]

실시 예들에 열거된 유리의 특성, 계속

실시 예	25	26	27	28	29	30
어닐링점 (℃):	628	629	630	635	629	640
변형점 (℃):	576	576	577	582	576	586
연화점 (℃):	894.5	898	896.4	905.8	898.9	904.7
밀도 (g/cm ³):	2.405	2.412	2.409	2.405	2.402	2.402
CTE (x10 ⁻⁷ /℃):	76.4	74.4	76.5	75.9	75	75.3
프와송의 비:	0.225	0.219	0.206	0.207	0.223	0.214
전단 계수 (Mpsi):	4.152	4.135	4.165	4.099	4.212	4.126
영의 계수 (Mpsi):	10.173	10.079	10.048	9.893	10.299	10.02
72-hr Pt 액상 온도(℃):	980	990	965	960	970	1000
액상 점도 (kPoise):	970	970	950	945	950	995
1차 실투 상:	3223	2744	4960	5696	4346	2738
200-Poise 온도 (℃):	모름	모름	조장석	조장석	고토 갑랍석	모름
35-kPoise 온도 (℃):	1725.2	1739.8	1729.2	1741.3	1744.1	1753.8
가상 온도 (℃):	1213.2	1216.1	1215.4	1221.0	1221.4	1232.2
굴절률:	1.49840	1.49910	1.49860			
SOC (nm/MPa/cm):	32.52	32.61	31.88	31.73	32.06	32.13
50 μm DOL/410℃/1 mm/ 어닐링/정제에서 CS(MPa):	980.3	990.1	1006.9	1008.9	991.8	971.9
410℃/어닐링/정제된 50μm DOL에 대한 시간 (h):	17.1	19.3	16.7	17.5	18.0	15.8
410℃/8 h/가상에서 예상된 압입 임계값 (kgf):	19	22	21	27	14	24
지르콘 파괴 온도 (℃):	1220	1250	1215	1218	1231	1223
지르콘 파괴 점도(kPoise):	32	21	35	37	31	40

표 12

[0043]

실시 예들에 열거된 유리의 특성, 계속

실시 예	31	32	33	34	35
어닐링점 (℃):	630	632	623	634	628
변형점 (℃):	576	578	572	581	575
연화점 (℃):	903.8	909.1	888.9	909.4	912.8
밀도 (g/cm ³):	2.402	2.4	2.402	2.398	2.399
CTE (x10 ⁻⁷ /℃):	74.8	75.2	76	74.6	74.2
프와송의 비:	0.224	0.221	0.219	0.218	0.217
전단 계수 (Mpsi):	4.121	4.118	4.105	4.11	4.118

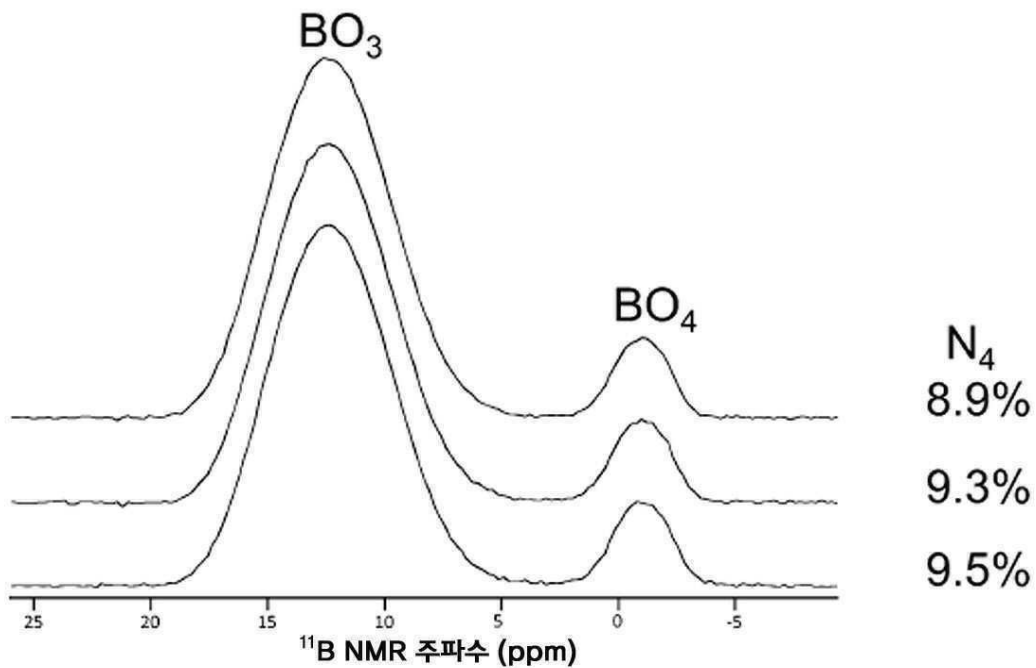
영의 계수 (Mpsi):	10.086	10.058	10.009	10.011	10.021
72-hr Pt 액상 온도 (°C):	990	1005	1000	1010	1005
액상 점도 (kPoise):	980	1000	990	1000	1000
1차 실투 상:	2569	2319	1680	1825	1896
200-Poise 온도 (°C):	모름	모름	모름	모름	모름
35-kPoise 온도 (°C):	1769.7	1776.1	1756.4	1752.8	1754.2
가상 온도 (°C):	1222.2	1231.5	1208.8	1226.4	1218.8
굴절률:					
SOC (nm/MPa/cm):	32.08	32.11	32.08	32	32.21
50 μ m DOL/410°C/1 mm/ 어닐링/정제 에서 CS(MPa):	970.3	962.8	947.1	940.8	953.0
410°C/어닐링/정제된 50 μ m DOL에 대한 시간 (h):	16.3	16.3	17.8	17.1	17.0
410°C/8 h/가상에서 예상된 압입 임계값 (kgf):	22	23	25	24	24
지르콘 파괴 온도 (°C):	1219	1232	1226	1236	1227
지르콘 파괴 점도 (kPoise):	37	35	27	31	31

[0044]

여기에 기재된 유리는 칩핑 및 스크래칭 모두에 대해 내성이 있어, 커버 플레이트, 터치 스크린, 시계 크리스탈 (watch crystals), 태양열 집광장치, 창, 스크린, 용기, 및 우수한 내스크래치성을 갖는 강하고 튼튼한 유리를 요구하는 다른 적용에 이를 사용하는데 매우 적절하게 만든다. 통상적인 구현 예들이 예시의 목적을 위해 서술 되지만, 상세한 설명은 개시 또는 첨부된 청구항의 범주를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 따라서, 다양한 변형, 적용, 및 변경은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 당업자에 의해 일어날 수 있다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

청구항 6에 있어서,

상기 압축 응력은 적어도 800 MPa인, 유리.

【변경후】

청구항 7에 있어서,

상기 압축 응력은 적어도 800 MPa인, 유리.