



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월26일

(11) 등록번호 10-2459339

(24) 등록일자 2022년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 21/00 (2006.01) C03B 27/03 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C03C 21/002 (2013.01)

C03B 27/03 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7015245

(22) 출원일자(국제) 2015년11월04일

심사청구일자 2020년07월08일

(85) 번역문제출일자 2017년06월02일

(65) 공개번호 10-2017-0077237

(43) 공개일자 2017년07월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2015/058919

(87) 국제공개번호 WO 2016/073539

국제공개일자 2016년05월12일

(30) 우선권주장

62/074,872 2014년11월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11328601 A*

JP2013536155 A*

US20130122284 A1*

US20130224492 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

오람, 파스칼

미국, 뉴욕 14840, 하몬드스포트, 웨더 스트리트 13

루세브, 로스티스라브 뱃체브

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 폭스 레인 웨스트 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김준규

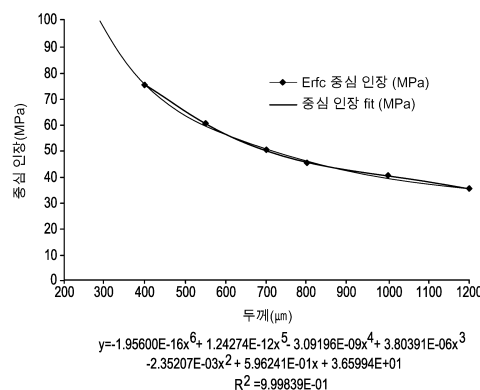
(54) 발명의 명칭 비-취약성 응력 프로파일 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이중 또는 두-단계 이온 교환(IOX) 공정으로 강화되는 비-취약성 유리 물품에 관한 것으로, 제1 IOX 단계는 압축 층의 깊이(FSM_DOL) > 0.1 · t 또는 몇몇 실시예에서 FSM_DOL > 0.15 · t로 유도하고, t는 유리의 두께이다. 유리 물품은 제1 IOX 단계 이후에 표면에서 100 MPa 내지 400 MPa 범위 또는 몇몇 실시예에서 150

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



MPa 내지 300 MPa 범위의 압축 응력(CS1)을 구비한다. 제2 IOX 단계가 제1 IOX 교환 단계 후속으로 따르게 되는데, 제2 IOX 단계 이후에 표면에서 약 500 MPa 보다 크거나 몇몇 실시예에서 700 MPa 보다 큰 "스파이크" 압축 응력(CS2)을 유도한다. 제2 IOX로 생성된 스파이크의 폭은 1 μm 내지 30 μm 범위 또는 8 μm 내지 15 μm 범위를 가지며, 기준을 사용하여 스파이크의 기울기 크기(절대값)은 20 MPa/ μm 보다 높게 되어 있다.

(52) CPC특허분류

C03C 3/091 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

Y02P 40/57 (2020.08)

(72) 발명자

슈나이더, 비터 마리노

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 팀버 레인 6

영, 에밀리 엘리자베스

미국, 뉴욕 14838, 에린, 원콕 크리크 로드 2747

명세서

청구범위

청구항 1

두께(t)와 $t/2$ 에서의 중심 및 유리 물품의 표면에서 $0.1 \cdot t$ 보다 큰 층의 깊이(DOL)까지 연장된 압축 층을 갖는 유리 물품으로서, 여기서 t 는 유리의 두께이며;

유리 물품은 표면에서 500 MPa 보다 큰 최대 압축 응력(CS)과, 표면에서 표면 아래 30 μm 로 연장하는 스파이크 영역을 갖는 응력 프로파일을 갖고,

스파이크 영역 내의 응력 프로파일은 기울기를 갖고, 상기 기울기는 20 MPa/ μm 보다 큰 절대값을 가지며;

여기서 유리 물품은

층의 깊이 또는 압축의 깊이에서 유리의 중심까지 연장하는 물리적 중심 인장(CT) 하의 인장 영역을 갖고, 물리적 중심 인장(CT)는 $|-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994|$ 보다 크고; 유리 물품은

a) 유리의 두께당 정규화된 총 탄성에너지(E_{total})를 갖고, 여기서 $(E_{\text{total}}/t(\text{mm})) = 174.75 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이고; 및

b) 유리의 두께당 정규화된 인장으로 샘플의 내부에 저장된 탄성에너지(E_{interior})를 갖고, 여기서 $(E_{\text{interior}}/t(\text{mm})) = 30 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 인, 유리 물품.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 압축 층은 $0.12 \cdot t$ 보다 큰 물리적_DOL를 갖는 유리 물품.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 스파이크 영역은 상기 표면에서 상기 표면 아래 8 μm 내지 15 μm 범위의 깊이로 연장되는 유리 물품.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

유리 물품은 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리를 포함하고, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 40 mol% 내지 70 mol% SiO_2 ; 11 mol% 내지 25 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 5 mol% B_2O_3 ; 4 mol% 내지 15 mol% P_2O_5 ; 13 mol% 내지 25 mol% Na_2O ; 및 0 mol% 내지 1 mol% K_2O 를 포함하고, 여기서 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ 이고, $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이며, 상기 R_2O 는 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리에 존재하는 1가 양이온 산화물의 합이고, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 물품은 리튬이 없는, 유리 물품.

청구항 6

두께 t 및 응력 프로파일을 갖는 유리 물품을 강화하는 방법으로서,

a. 표면에서 100 MPa 내지 400 MPa 범위의 압축 응력(CS1)을 가지며, 상기 유리 물품의 표면에서 $0.1 \cdot t$ 보다 큰 층의 깊이(FSM_DOL) 또는 압축 깊이(DOC)로 연장된 압축 층과, 상기 층의 깊이 또는 압축 깊이에서 $t/2$ 인 상기 유리의 중심으로 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하의 인장 영역을 형성하도록, 칼륨염과 적어도 30 wt% 나트

를 포함하는 제1 이온 교환 옥조에서 유리 물품을 이온 교환하는 단계; 및

b. 상기 표면에서 상기 표면 아래 30 μm 의 깊이로 연장된 스파이크 영역을 형성하는데, 상기 스파이크 영역은 상기 표면에서 500 MPa 보다 큰 최대 압축 응력(CS)을 가지고, 상기 스파이크 영역 내에 응력 프로파일은 기울기를 갖고 상기 기울기는 20 MPa/ μm 보다 큰 절대값을 갖도록, 적어도 90 wt% 칼륨염을 포함하는 제2 이온 교환 옥조에서 유리 물품을 이온 교환하는 단계를 포함하며,

여기서 물리적 중심 인장(CT)는 $|-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994|$ 보다 크고; 유리 물품은

c) 유리의 두께당 정규화된 총 탄성에너지(E_{total})를 갖고, 여기서 $(E_{\text{total}}/t(\text{mm})) = 174.75 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이고; 및

d) 유리의 두께당 정규화된 인장으로 샘플의 내부에 저장된 탄성에너지(E_{interior})를 갖고, 여기서 $(E_{\text{interior}}/t(\text{mm})) = 30 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 인, 유리 물품을 강화하는 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 압축 층은 상기 제2 이온 교환 옥조에서 이온 교환 이후에 $0.12 \cdot t$ 보다 큰 물리적_DOL를 갖는, 유리 물품을 강화하는 방법.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 유리 물품은 알칼리 알루미늄실리케이 유리로 이루어는데, 상기 알칼리 알루미늄실리케이 유리는 40 mol% 내지 70 mol% SiO_2 ; 11 mol% 내지 25 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 5 mol% B_2O_3 ; 4 mol% 내지 15 mol% P_2O_5 ; 13 mol% 내지 25 mol% Na_2O ; 및 0 mol% 내지 1 mol% K_2O 를 포함하고, 여기서 $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ 이고, $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이며, 상기 R_2O 는 상기 알칼리 알루미늄실리케이 유리에 존재하는 일가 양이온 산화물의 합으로 되어 있고, 상기 알칼리 알루미늄실리케이 유리 물품은 리튬이 없는, 유리 물품을 강화하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 119 하에 2014년 11월 4일자로 출원된 미국 가출원번호 제US 62/074,872호에 의거하여 우선권을 주장하였으며, 이의 내용은 본 명세서에 참고로 병합된다.

[0002] 본 개시는 유리의 응력 프로파일에 관한 것이다. 특별하기로, 본 개시는 깊은(deep) 압축 응력 프로파일을 갖는 유리에 관한 것이다. 더욱 특별하기로, 본 개시는 깊은 압축 응력 프로파일을 갖추고 비-취약성 거동(non-frangible behavior)을 나타내는 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 화학적으로 강화된 유리는 전화기, 노트북, 및 이와 유사한 것에 대한 휴대용 전자장치를 위한 디스플레이에 널리 사용된다. 화학적 강화는 유리의 표면에 압축 층을 생성하고 유리의 중심부에 인장 영역을 생성한다. 압축 응력(CS)과 층의 깊이(DOL)는 예컨대 FSM-6000, Luceo Co., Ltd.(도쿄, 일본)에서 제작된 표면응력 측정기 또는 이와 유사한 시중에서 구매가능한 표면 응력 측정(FSM)으로 결정된다.

[0004] 압축 응력 층이 유리 내에서 더 깊은 깊이까지 연장되는 강화 유리 물품에서, FSM 기법은 관찰된 DOL에 영향을 미치는 명암 문제로 어려움을 겪을 수 있다. 더 깊은 DOL 값에서, TE와 TM 스펙트럼 사이의 대비가 불충분하여, TE와 TM 스펙트럼 사이의 차이를 계산하고 DOL을 정확하게 결정하는 것이 더욱 어려워질 수 있다. 추가로, FSM 소프트웨어 분석은 압축 응력 프로파일(다시 말하자면, 유리 내부 깊이의 함수로서의 압축 응력의 변화)를 결정할 수 없다. 덧붙여서, FSM 기법은 예컨대, 리튬에 대한 나트륨의 이온교환과 같이 유리에 존재하는 특정 원소의 이온교환으로 층의 깊이를 결정할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는 가능한 압축 응력 프로파일의 범위를 연장한다. Orihara FSM 장비를 기초로 하는 측정에 대한 수정은 압축 층 DOL의 "매우-깊은(super-deep)" 깊이를 가진 화학적으로 강화된 유리를 측정할 수 있는데, 즉, 유리 샘플은 ("FSM_DOL" 또는 단순히 "DOL"로 지칭되는) 표면 응력/FSM 측정으로 결정된 바와 같이 약 120 μ m 보다 크고 몇몇 실시예에서 약 140 μ m 보다 큰 압축 층의 깊이를 가지며 약 4 μ m의 표준 편차를 갖는다. 몇몇 실시예에서, DOL은 약 186 μ m일 수 있으며 약 10 μ m의 표준 편차를 얻을 수 있다. 유리는 비취약성 거동을 갖는데, 다시 말하자면, 유리는 충돌 또는 공격 중에 취약성(폭발적 또는 강력한 파열) 거동을 나타내지 않는다.

과제의 해결 수단

[0006] 따라서, 일 양상에서, 강화된 유리 물품이 제공된다. 유리 물품은 두께(t)와, 유리의 표면에서 0.1·t 보다 큰 층의 깊이(DOL)까지 연장된 압축 층을 갖는다. 유리 물품은 표면에서 약 500 MPa 보다 큰 최대 압축 응력(CS)과 약 1 μ m 내지 약 30 μ m 범위의 스파이크(spike) 영역을 갖는 응력 프로파일을 갖는다. 스파이크 영역 내에 응력 프로파일은 기울기를 갖는다. 기울기는 약 20 MPa/ μ m 보다 큰 절대값을 갖는다.

[0007] 다른 양상에서, 약 0.2 mm 내지 약 1.5 mm 범위의 두께(t)와, 유리 물품의 표면에서 층의 깊이(DOL) 또는 압축 깊이(DOC)까지 연장된 압축 층, 및 층의 깊이 또는 압축 깊이에서 t/2에 유리의 중심까지 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하에 인장 영역을 갖는 유리 물품이 제공된다. 물리적 중심 인장(CT)은 $-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 +$

$1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994$ | 보다 크고, 유리 물품은 유리의 두께 당 정규화된 총 탄성에너지(E_{total})를 갖는데, 여기서 (E_{total}/t) = $174.75 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이다.

[0008] 또 다른 양상에서, 약 0.3 mm 내지 약 1 mm 범위의 두께(t)와, 유리 물품의 표면에서 층의 깊이(DOL) 또는 압축 깊이(DOC)까지 연장된 압축 층, 및 층의 깊이 또는 압축 깊이에서 t/2에 유리의 중심까지 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하에 인장 영역을 갖는 유리 물품이 제공된다. 물리적 중심 인장(CT)은 $-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994$ | 보다 크고, E_{interior} 의 인장으로 샘플 내부에 저장된 탄성에너지를 갖는데, 여기서 (E_{interior}/t) = $30 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이다.

[0009] 다른 양상에서, 두-단계 이온 교환(IOX) 공정으로 강화되고 응력 프로파일을 갖는 유리 물품이 제공된다. 유리 물품은 약 0.4 mm 내지 약 1 mm 범위와 t/2에 중심을 갖는 두께(t)와, 유리 물품의 표면에서 층의 깊이(DOL) 또는 압축 깊이(DOC)까지 연장된 압축 층, 및 층의 깊이에서 유리 물품의 중심까지 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하에 인장 영역을 갖는다. 유리 물품은 100 MPa 내지 400 MPa, 몇몇 실시예에서 150 MPa 내지 300 MPa의 표면에서 제1 이온 교환 단계 이후에 압축 응력(CS1)과, 제1 이온 교환 단계에 연이어 $0.1 \cdot t$ 보다 크거나 몇몇 실시예에서 $0.15 \cdot t$ 보다 큰 층의 깊이(FSM_DOL)를 갖는다. 제2 이온 교환 단계가 제1 이온 교환 단계 후속으로 따르게 되는데, 유리 물품은 표면에서 약 500 MPa 보다 크거나 몇몇 실시예에서 700 MPa 보다 큰 압축 응력(CS2)을 갖고, 표면에서 약 30 μm 까지, 몇몇 실시예에서 약 8 μm 내지 15 μm 까지 범위의 스파이크 영역을 갖는 응력 프로파일을 갖는다. 스파이크 영역에 응력 프로파일은 기울기를 가지며, 이 기울기는 20 MPa/ μm 보다 큰 절대값을 갖는다.

[0010] 유리 물품의 강화 방법이 또한 제공된다. 유리 물품은 두께(t)와 t/2에 중심을 갖는다. 방법은, 약 100 MPa 내지 약 400 MPa의 표면에서 압축 응력(CS1)을 갖고 유리 물품의 표면에서 $0.1 \cdot t$ 보다 큰 층의 깊이(FSM_DOL) 또는 압축 깊이(DOC)까지 연장된 압축 층과, 층의 깊이 또는 압축 깊이에서 유리 물품의 중심까지 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하에서 인장 영역을 형성하도록 칼륨염(potassium salt)과 적어도 30 wt% 나트륨염(sodium salt)을 함유하는 제1 이온 교환 욕조(bath) 내에서 유리 물품을 이온 교환하는 단계와; 표면에서 이 표면 아래에 약 30 μm 까지 연장된 스파이크 영역을 형성하도록 적어도 90 wt% 칼륨염을 함유하는 제2 이온 교환 욕조 내에서 유리 물품을 이온 교환하는 단계;를 포함한다. 스파이크 영역은 표면에서 약 500 MPa 보다 큰 최대 압축 응력(CS)을 가지며, 스파이크 영역 내에 응력 프로파일은 기울기를 갖는바, 이 기울기는 약 20 MPa/ μm 보다 큰 절대값을 갖는다.

[0011] 본 발명의 이들 및 다른 관점들, 장점들 및 현저한 특징들은 아래의 상세한 설명, 첨부도면 및 첨부된 청구범위로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 샘플 두께의 함수로서 물리적 중심 인장(MPa) 한계의 전형적인 값에 대한 플롯이다.

도 2는 이중 이온 교환 샘플의 응력 프로파일의 플롯이다.

도 3은 포아송비 $\nu = 65 \text{ GPa}$ 과 영률(Young's modulus) $E = 65 \text{ GPa}$ 를 갖는 알칼리 알루미늄노실리케이 유리의 관심 영역을 도해한 도면이다.

도 4는 포아송비 $\nu = 65 \text{ GPa}$ 과 영률 $E = 65 \text{ GPa}$ 를 갖는 알칼리 알루미늄노실리케이 유리의 관심영역을 도해한 두번째 도면이다.

도 5는 57 wt% NaNO_3 와 53 wt% KNO_3 를 함유한 욕조에 460°C 온도에서 32.1 시간의 제1 이온 교환 단계를 사용하여 강화된 비-취약성 유리 샘플을 위한 압축 응력 프로파일의 일례를 도해한 도면이다.

도 6은 500 μm 의 두께를 갖는 유리를 위한 압축 응력 프로파일의 일례를 도해한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 하기 상세한 설명에서, 동일한 참조 문자는 도면에 도시된 몇 가지 도면들 내내 같거나 또는 상응하는 부품을 가리킨다. 또한, 별도의 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부", "내부", 및 이와 유사한 것과 같은 용어는

편의의 단어이지 제한 용어로 해석되지 않는 것으로 이해된다. 부가적으로, 군 (group)이 요소의 군 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기재된 경우, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여 인용된 이들 요소의 어떤 수를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어질 수 있다. 유사하게, 군이 요소의 군 및 이들의 조합 중 적어도 하나로 이루어진 것으로 기재된 경우, 상기 군은 개별적으로 또는 서로 조합하여, 인용된 이들 요소의 어떤 수로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 별도의 언급이 없는 한, 인용된 경우, 값의 범위는, 상기 범위의 상한 및 하한뿐만 아니라 이들 사이의 어떤 준-범위 모두를 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, "단수" 및 "복수"는 특별히 구분없이 사용되며, 별도의 언급이 없는 한, "단수" 및 "복수" 모두 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 또한, 본 명세서 및 도면들에 개시된 다양한 특색들은 어느 하나 및 모든 조합으로 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

[0014] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "유리 물품" 및 "유리 물품들"은 유리로 전체적으로 또는 부분적으로 만들어진 어떤 물건을 포함하는 넓은 의미로 사용된다. 별도의 언급이 없다면, 모든 조성물은 몰 퍼센트 (mol%)로 표시된다.

[0015] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 어떤 정량적인 비교, 값, 측정, 또는 다른 표현에 기인할 수 있는 내재하는 불확실성의 정도를 나타내는 것으로 여기에서 활용될 수 있는 점에 주목된다. 이들 용어는 또한 문제의 주제의 기본적인 기능의 변화를 결과하지 않고 정량적인 표현이 명시된 기준으로부터 변할 수 있는 정도를 나타내는 것으로 여기에서 활용된다. 따라서, "MgO가 실질적으로 없는" 유리는 MgO가 유리에 능동적으로 첨가되지 않았거나 또는 배치되지는(batched) 않았지만, 오염물로서 매우 소량- 예컨대 약 0.1 mol% 보다 작게 존재할 수 있는 유리이다.

[0016] 일반적으로 도면, 특히, 도 1을 참조하면, 예시는 특정 실시예를 기재할 목적을 위한 것이며, 본 개시 또는 여기에 첨부된 청구범위를 제한하지 않는 것으로 이해될 것이다. 도면들은 스케일이 반드시 필요한 것은 아니며, 도면들의 어떤 특징 및 도면의 일부는 명료성 및 간결성을 도모하기 위해 스케일을 조정하여 연장되거나 또는 개략적으로 도시될 수 있다.

[0017] 여기에 기술된 화학적으로 강화된 유리는 "매우-깊은(super-deep)" DOL을 갖는데; 다시 말하자면 유리 샘플이 (여기서는 "FSM_DOL" 또는 단순히 "DOL"로 언급되는) 표면 응력/FSM 측정기로 결정된 약 120 μm , 몇몇 실시예에서 140 μm 보다 큰 압축 층의 깊이를 가지며, 대략 4 μm 의 표준 편차를 갖는다. 몇몇 실시예에서, DOL은 약 186 μm 일 수 있으며 약 10 μm 의 표준 편차를 갖는다.

[0018] 여기에 기술된 유리는 몇몇 실시예에서 슬롯-인발(slot-draw) 또는 융합-인발(fusion-draw)와 같이 종래기술로 알려져 있는 하향-인발 공정(down-draw process)으로 성형될 수 있는 이온 교환가능한 알칼리 알루미늄노실리케이 유리(alkali aluminosilicate glass)이다. 특정 실시예에서, 이러한 유리는 적어도 약 100 kP(kilopoise) 또는 적어도 약 130 kP의 액상 점도를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 알칼리 알루미늄노실리케이 유리는 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물(R_2O , alkali metal oxide)를 포함하는데, 여기서 $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%) + \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%))/ \text{M}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%)] \leq 1.2$ 이며, 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이다. 몇몇 실시예에서, 알칼리 알루미늄노실리케이 유리는 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% Al_2O_3 ; 약 1 mol% 내지 약 14 mol% P_2O_5 ; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R_2O ;을 포함하거나 또는 필수적으로 구성되며, 어떤 실시예에서는 약 40 mol% 내지 약 64 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 8 mol% B_2O_3 ; 16 mol% 내지 약 28 mol% Al_2O_3 ; 약 2 mol% 내지 약 12 mol% P_2O_5 ; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R_2O ;을 포함하거나 또는 필수적으로 구성된다. 몇몇 실시예에서, $11 \text{ mol}\% \leq \text{M}_2\text{O}_3 \leq 30 \text{ mol}\%$ 이고; 몇몇 실시예에서 $13 \text{ mol}\% \leq \text{R}_x\text{O} \leq 30 \text{ mol}\%$ 인데, 여기서 R_xO 는 유리에 존재하는 알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 산화물(alkaline earth metal oxides), 및 전이 금속 일산화물(transition metal monoxides)의 합이며, 또 다른 실시예에서, 유리는 리튬이 없다. 이러한 유리들은 2010년 11월 30일자에 출원된 미국 가특허출원 제 US 61/417,941호를 우선권 주장하여, 2011년 11월 28일자에 Dana Craig Bookbinder 등에 의해 "Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold"로 출원된 미국 특허출원 제US 13/305,271호에 기재되며, 이들의 내용은 참조로 여기에 병합된다.

[0019] 어떤 실시예에서, 알칼리 알루미늄노실리케이 유리는 적어도 약 4 mol% P_2O_5 를 포함하고, 여기서 $(\text{M}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)/\text{R}_x\text{O}(\text{mol}\%)) < 1$ 이고, 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이며, 및 여기서 R_xO 는 알칼리 알루미늄노실리케이

유리에 존재하는 일가 및 이가 양이온 산화물의 합이다. 몇몇 실시예에서, 일가 및 이가 양이온 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , 및 ZnO 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 실시예에서, 유리는 리튬이 없으며, 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Al_2O_3 ; 약 4 mol% 내지 약 15 mol% P_2O_5 ; 약 13 mol% 내지 약 25 mol% Na_2O ; 약 13 mol% 내지 약 30 mol% R_xO ;를 필수적으로 구성하는데, 여기서 R_xO 는 유리에 존재하는 알칼리 금속 산화물, 알칼리토류 산화물, 및 전이 금속 일산화물의 합이며, 약 11 내지 약 30 mol% M_2O_3 , 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이며, 0 mol% 내지 약 1 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 4 mol% B_2O_3 , 3 mol% 또는 이보다 작은 TiO_2 , MnO , Nb_2O_5 , MoO_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 , CdO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Cl , Br 중 하나 이상을 포함하는데, 유리는 리튬이 없고, $1.3 < [(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O})/\text{M}_2\text{O}_3] \leq 2.3$ 이며, 여기서 R_2O 는 유리에 존재하는 일가 양이온 산화물의 합이다. 유리는 2012년 11월 15일자에 Timothy M. Gross에 의해 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 출원된 미국 특허 제US 9,156,724호, 및 2012년 11월 15일자에 Timothy M. Gross에 의해 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 출원된 미국 특허 제US 8,56,262호에 기재되며, 이들 모두는 2011년 11월 16일자에 출원된 미국 가특허출원 제US 61/560,434호를 우선권 주장한다. 이들의 내용은 참조로 여기에 병합된다.

[0020] 매우-깊은 DOL μm 를 가진 유리 샘플은 다른 "중독(poisoning)" 레벨을 갖춘 이온 교환 욕조, 즉 나트륨염으로 "중독된" 칼륨염의 욕조들에서 화학적으로 강화되며, 다수의 유리 샘플들은 앞서 통상적으로 거동이 관찰되었던 중심 인장(CT) 한계라고 간주한 것을 초과하였음에도 불구하고 취약성 거동을 나타내지 않는 것으로 알려졌다. 이 경우에 총 에너지 기준이 취약성을 유발하는 것으로 확인한다. 따라서, 유리는 이러한 거동이 나타나지 않는 레짐(regime)에서 비-취약성 거동을 나타낸다.

[0021] 취약성 거동은 다수의 작은 조각(예컨대, $\leq 1 \text{ mm}$)으로 강화된 유리 물품 (예를 들어, 판 또는 시트)의 파괴; 유리 물품의 단위 면적당 형성된 파편의 수; 유리 물품에 초기 균열로부터 분기하는 다수의 균열; 원래 위치로부터 명시된 거리(예컨대, 약 5 cm 또는 약 2 inches)로 적어도 하나의 파편의 격렬한 분출; 및 전술된 파괴 (크기 및 밀도), 균열, 및 분출 거동 중 어느 하나의 조합 중 적어도 하나를 특징으로 한다. 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "취약성 거동" 및 "취약성"은 코팅, 접착층, 또는 이와 유사한 것과 같은 임의의 외부 구속수단 없이 강화된 유리 물품의 격렬하거나 또는 강력한 파단의 모드를 나타낸다. 코팅, 접착층, 또는 이와 유사한 것이 여기에 기재된 강화된 유리 물품과 결합하여 사용될 수 있지만, 이러한 외부 구속수단은 유리 물품의 취약성 또는 취약성 거동을 결정하는데 사용되지 않는다.

[0022] 강화된 유리 물품의 취약성 거동 및 비-취약성 거동은 강화된 유리 물품 내에 존재하는 내부적으로 저장된 에너지를 충분히 방출할 수 있는 외력으로 유리 물품의 표면으로 이송된 예컨대 텅스텐 카바이드 팁을 갖춘 스크라이브(scribe)와 같은 장비를 사용하여 포인트 충격(point impact) 테스트로 결정될 수 있다. 다시 말하자면, 포인트 충격력은 강화된 유리 시트의 표면에서 적어도 하나의 새로운 균열을 생성하고 압축 응력(CS) 영역을 통해 중심 인장(CT) 하에 있는 영역으로 균열을 연장하기에 충분하다.

[0023] 따라서, 여기에 기재된 화학적으로 강화된 유리는 "비-취약성"이며, 다시 말하자면, 날카로운 물체로 충격시 전술된 바와 같은 취약성 거동을 나타내지 않는다.

[0024] 여기에 기재된 화학적으로 강화된 유리는 $\text{FSM_DOL} > 0.1 \cdot t$ 이며, 몇몇 실시예에서 $\text{FSM_DOL} > 0.15 \cdot t$ 인데, 여기서 t 는 샘플의 두께이다. 유리는 NaNO_3 와 같은 약 30 wt% 나트륨염에 "중독된" 칼륨염을 함유하는 이온 교환 욕조에서 강화된다. 두께(t)는 약 400 μm (0.4 mm) 내지 약 2000 μm (2 mm) 범위에 놓인다.

[0025] 샘플은 또한 유리의 표면에서 압축 응력을 추가로 증가시켜 표면에서 압축 응력 "스파이크"를 생성하는 두-단계 이온 교환(이중 IOX) 공정을 사용하고, 표면 아래에 약 30 μm 의 깊이와 취약성의 입증없이 약 150 μm 의 "매우-깊은" DOL로 연장하여 강화될 수 있다.

[0026] 120 μm 보다 크고, 몇몇 실시예에서 약 140 μm 내지 약 150 μm 의 범위, 또 다른 실시예에서 도달가능한 적어도 약 186 μm 의 FSM으로 측정된 층의 깊이(FSM_DOL)와 스파이크를 갖는 이중 IOX 공정을 사용하는 매우-깊은 DOL 샘플이 제공된다. 스파이크를 갖춘 이중 이온 교환된 샘플은 약 800 MPa 내지 약 900 MPa 범위에 압축 응력 최대를 가지며, 부러지지 않는다.

[0027] 압축 응력(CS) 및 층의 깊이(DOL)는 종래기술에서 알려진 이러한 수단들을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 Luceo Co., Ltd.(Tokyo, Japan), 또는 이와 유사한 것에 의해 제작된 FSM-6000과 같은 상업적으로 이용가능한

장비를 사용하여 표면 응력의 측정(FSM)을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니며, 압축 응력 및 층의 깊이를 측정하는 방법은 ASTM 1422C-99 "Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass"와 ASTM 1279.19779 "Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass"에 기재되며, 이들의 내용은 참조로서 여기에 병합된다. 표면 응력 측정은 유리의 복굴절(birefringence)과 연관된 응력 광학 계수(SOC)의 정밀한 측정에 의존한다. SOC는 결과적으로 이의 내용을 참고로 병합하는 "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"으로 ASTM standard C770-98(2008)와 벌크 실린더 방법에 기재된 섬유 및 4점 굽힘 방법들과 같은 종래기술로 알려진 이러한 방법들에 의해 측정된다.

[0028] 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "DOL"과 "FSM_DOL"은 표면 응력 측정으로 결정된 압축 층의 깊이를 의미한다.

[0029] 압축 응력 층이 유리 내에 더 깊은 깊이로 연장하는 강화된 유리 물품에 대하여, FSM 기법은 관찰된 DOL 값에 영향을 미치는 콘트라스트 문제(contrast issues)를 겪을 수 있다. 더 깊은 압축 층의 깊이에서, TE 및 TM 스펙트럼 사이에서 부적당한 콘트라스트가 있을 수 있고, 따라서 TE 및 TM 분극에 대한 경계 광학 모드의 스펙트럼 사이에 차이를 계산하고 DOL을 정확하게 결정하는 것이 더욱 어려워질 수 있다. 더욱이, FSM 소프트웨어 분석은 압축 응력 프로파일(즉, 유리 내에 깊이의 함수에 따른 압축 응력의 변화)을 결정할 수 없다. 부가적으로, FSM 기법은 예컨대 리튬에 대한 나트륨의 이온 교환과 같이 유리에서 특정 원소의 이온 교환으로 층의 깊이를 결정할 수 없다.

[0030] FSM으로 결정된 DOL은 DOL이 두께(t)의 작은 일부(r; fraction)이고 인덱스 프로파일은 간단한 선형 잘림 프로파일(linear truncated profile)로 합리적으로 잘 근사된 깊이 분포를 가질 때 압축 깊이(DOC)에 대해 상당히 양호한 근사치이다. DOL이 $DOL \geq 0.1 \cdot t$ 와 같이 실제로 두께의 일부인 경우에, DOC는 종종 DOL 보다 현저하게 낮게 된다. 예컨대, 선형 잘림 프로파일의 최적화된 경우에, $DOC = DOL \cdot (1-r)$ 와 같은 연관성을 갖는데, 여기서 $r = DOL/t$ 이다.

[0031] IWKB_DOL 또는 DOCL(압축 층의 깊이)로 알려져 있는 압축 물리적_DOL의 깊이는 역 Wentzel-Kramers-Brillouin(IWKB) 방법을 사용하여 TM과 TE 분극을 위한 경계 광학 모드의 스펙트럼으로 결정된다. 여기에 사용된 바와 같이, 물리적_DOL은 응력이 유리 내에서 실제로 0인 깊이를 의미한다. 이 물리적_DOL은 단-이온 교환 공정을 위한 FSM 장비로 측정된 FSM_DOL 보다 전형적으로 작다. 이중 이온 교환 공정에서, 측정된 FSM_DOL은 장비의 특성과 처리 알고리즘으로 인해 신뢰할만한 척도는 아니다.

[0032] 이온 교환된 유리에 응력 프로파일의 형상과 값은 공지된 취약성 한계로 한정된다. 이 취약성 한계는 중심 인장(CT)의 견지에서 일반적으로 표현되는데, 위치(x)에서 유리의 중심에 인장 응력의 값이며, 여기서 $x = \text{두께}/2$ 이다. 중심 인장(CT)은 IOX 공정 중에 샘플에 의해 유발된 응력의 힘 균형으로 인해서 발생한다. 프로파일의 압축 부분에 각 지점에서 응력의 적분 또는 합은 프로파일의 인장 부분에 각 지점에서 응력의 적분 또는 합과 일치하여, 샘플이 편평하고 만족되어 있지 않다.

[0033] 만약 단일 IOX(SIOX) 프로파일을 가정하면, 확산은 고전적인 상보 오차 함수(complementary error function)로 유도된다. 물리적 CT는 도 1에 도시된 바와 같이 유리 두께로 가변되는 것으로 알려져 있다.

[0034] 도 1에서, SIOX에 대한 샘플의 두께의 함수로 알려져 있는 물리적 중심 인장 한계의 전형적인 값이 도시된다. 곡선은 200 μm 내지 1200 μm 의 두께 사이에서 다른 물리적 중심 인장값을 결정하기 위해 도 1의 데이터에 맞춰볼 수 있다. 아래의 방정식은 고전적인 물리적 CT 값이 마이크로미터로 표시된 두께(t)에 따라 어떻게 변화하는가를 기술하기 위해 사용될 수 있다.

[0035] [수학식 1]

$$CT = -1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994$$

[0037] DIOX 프로파일을 사용하여 매우-깊은 DOL 샘플을 만들 수 있는 값의 범위를 찾는 시도를 하는 경우에, 다른 주요 매개변수는 탄성에너지의 개념이다. 이중 이온 교환(DIOX) 공정으로 영향을 받는 유리 샘플의 전형적인 응력 프로파일은 도 2에 개략적으로 도시되어 있다. 표면에 저장된 에너지는 압축 상태이고 샘플의 내부에 저장된 에너지는 인장 상태이다. 총 에너지(E_{total})는 표면의 에너지와 샘플의 내부 에너지(E_{interior})의 합이다. 도 2에 도시된 방정식에 2의 인자는 유리의 양측면이 일체되어 고려해야 하는 것으로 나타낸다. 도 2에 도시된 응력 프로파일은 제1 IOX 단계에 따른 테일(tail)과 제2 IOX 단계에 따른 "스파이크"를 갖는다. 스파이크의 위치는 응

력의 기울기의 크기(예컨대, 절대값)가 약 20 MPa/ μm 보다 큰 값까지 증가하는 곳에서 발생한다.

[0038] 응력 프로파일로 저장된 탄성에너지는 아래의 방정식으로 계산된다.

[0039] [수학식 2]

$$W_{el} = \frac{(1-\nu)}{E} \int \sigma^2 dx$$

[0041] 여기서, ν 는 포아송비(샘플 유리에 대해 0.22)이고, E는 영률(샘플 유리에 대해 약 68 GPa)이며, σ 는 응력이다.

[0042] (각 외부표면상 하나인)각 압축 영역에서 탄성에너지(유리의 단위 면적당)는:

[0043] [수학식 3]

$$W_{el}^{comp} = \frac{1-\nu}{E} \int_0^{DOC} \sigma^2 dx \quad \text{이다.}$$

[0045] 압축 깊이에서 유리 기관의 중심까지의 인장 영역에 탄성에너지는:

[0046] [수학식 4]

$$W_{el}^{tens} = \frac{1-\nu}{E} \int_{DOC}^{0.5t} \sigma^2 dx \quad \text{이다.}$$

[0048] 기관에 저장된 총 탄성 에너지는 단일 압축 영역의 탄성에너지와 절반의 인장 영역의 합을 2배 곱한다:

[0049] [수학식 5]

$$W_{el}^{tot} = 2(W_{el}^{comp} + W_{el}^{tens})$$

[0051] 수학식 2 내지 수학식 5에 발견되는 정량 단위는 다음과 같다:

[0052] 응력에 대해 : $[\sigma] = \text{MPa} \equiv 10^6 \text{ N/m}^2$

[0053] 깊이에 대해 : $[x] = \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$

[0054] (단위 기관 면적당) 탄성에너지에 대해 :

$$[W_{el}] = \text{MPa}^{-1} * \text{MPa} * 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} * 10^{-6} \text{ m} \equiv \frac{\text{N} * \text{m}}{\text{m}^2} \equiv \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \equiv \frac{\mu\text{J}}{\text{mm}^2}$$

[0056] 다른 특징은 기관의 단위 두께에 대한 단위 기관 면적당 탄성에너지로, $\text{J/m}^2 \text{ mm}$ 으로 표시된다. 유리 샘플의 두께와 독립되어 있기 때문에, 이는 더욱 범용적 매개변수이다. 기관의 두께당 탄성에너지는 50 μm 내지 2000 μm 범위의 두께에서 유효하다.

[0057] 일 실시예에서, 취약성 임계값은 정규화된 총 에너지의 형태로 유도될 수 있는데, 다음과 같다:

[0058] [수학식 6]

$$W_{norm}^{tot} = \frac{W_{el}^{tot}}{\left(\frac{1-\nu}{E}\right)} = \int_0^{Thickness} \sigma^2$$

[0060] 위의 개념을 기초로 하여, 다수의 이중 IOX 실험이 미국 특허출원 제US 13/305,271호에 기재된 0.8 mm 두께의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리에 실시되었으며, 약 57 mol% SiO_2 ; 0 mol% B_2O_3 ; 약 17 mol% Al_2O_3 ; 약 7 mol% P_2O_5 ; 약 17 mol% Na_2O ; 약 0.02 mol% K_2O ; 및 약 3 mol% NgO 의 공칭 조성(nominal composition)을 갖는다. 여기에서, IWKB-계 알고리즘을 사용하는 기재된 응력 프로파일 추출이 사용된다. 방법은 2012년 5월 3일자에 Douglas C. Allan 등에 의해 출원된 "Systems And Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass"인 미국 특허 제US 9,140,543호에 기재되어 있으며, 2011년 5월 25일자에 동일한 발명의 명칭으로 출원된 미국 가특허출원 제US 61/489,800호를 우선권 주장하고, 이들의 내용은 참조로 여기에 병합된다. 전술된 공정은 근사된 물리적 응력 프로파일을 추출할 수 있으며, 응력이 압축 응력에서 인장응력까지 효과적으로 교차하는 제로에서 물리적_DOL 또는 압축 층의 깊이(DOCL)을 정확히 찾아낼 수 있다. 샘플을 교차하는 인장

과 압축력을 균형시켜, 물리적 CT가 계산된다. 덧붙여서, 압축과 인장에 탄성에너지들 뿐만 아니라 총 탄성에너지를 근사화시킬 수 있다. 몇몇 실시예에서 물리적 DOL은 $0.8 \cdot t$ 보다 크고, 몇몇 실시예에서는 $0.12 \cdot t$ 보다 크다.

[0061] 이중 또는 두-단계 IOX 공정으로 획득된 매우-깊은 DOL의 실례가 표 1과 표 2에 나열된다. 표 1은 제1 및 제2 이온 교환 욕조를 위한 매개변수(욕조 조성물, 온도, 이온 교환 시간)와, 각각의 이온 교환 단계 이후에 FSM으로 측정된 층의 깊이(DOL)과 압축 응력(CS)을 포함한다. 표 2는 샘플 취약성; 압축 깊이(DOC), 압축 응력(CS), IWKB 처리로 결정된 물리적 중심 인장(CT); 압축에너지, 인장에너지, 및 총 에너지, 및 두께에 대한 정규화된 총 에너지를 나열한다. 각 표에 나열된 유리 샘플은 $800 \mu\text{m}$ 두께와 앞서 기술된 조성을 가진다. 표 1과 표 2에 도시된 모든 샘플들은 비-취약성으로, IWKB 방법으로 결정된 물리적 CT가 $800 \mu\text{m}$ 두께의 유리에 대해 $CT_{\text{max}} = -45 \text{ MPa}$ 의 앞서 보고된 CT 취약성 한계보다 높은 몇몇 샘플을 포함한다. 이러한 샘플들은 더욱 면밀하게 샘플에 탄성에너지를 추적하고, 만약 제1 및 제2 이온 교환 단계의 CS와 DOL의 응력 프로파일 목표와 공정 매개변수의 보정 영역이 대상이라면, 종래에 도달할 수 없다고 여겨졌던 압축과 매우-깊은 층의 깊이가 달성될 수 있다.

[0062] 표 1. 제1 및 제2 이온 교환 욕조에 대한 이온 교환 매개변수와, $800 \mu\text{m}$ 두께를 갖춘 알칼리 알루미노실리케이 유리에 대한 이중-IOX 공정(DIOX)를 의해 FSM으로 측정된 압축 응력(CT)과 층의 깊이(DOL).

표 1

샘플	IOX 단계 1					IOX 단계 2				
	wt% Na	시간 (h)	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	평균 CS1 (FSM) [MPa]	평균 DOL1 (FSM) [μm]	wt% Na	시간 (h)	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	평균 CS1 (FSM) [MPa]	평균 DOL1 (FSM) [μm]
1	57	15	460	201.5	136.6	0.5	0.25	390	201.5	136.6
2	57	17.5	460	196.7	148.7	0.5	0.25	390	196.7	148.7
3	57	20.1	460	195.8	154.8	0.5	0.25	390	195.8	154.8
4	57	26	460	194.2	163.8	0.5	0.25	390	194.2	163.8
5	57	28	460	192.8	176.6	0.5	0.25	390	192.8	176.6
6	57	32.1	460	189.1	180.4	0.5	0.25	390	189.1	180.4
7	49	15	460	245.5	143.8	0.5	0.25	390	245.5	143.8
8	49	17.25	460	242.0	157.0	0.5	0.25	390	242.0	157.0

[0063]

[0064] 표 2. 샘플 취약성; 압축 깊이(DOC), 압축 응력(CS), IWKB 처리로 결정된 물리적 중심 인장(CT); 표 1에 나열된 이중 이온 교환된 샘플로 결정된 압축에너지, 인장에너지, 및 총 에너지, 및 두께에 대한 정규화된 총 에너지.

표 2

샘플	취약성	IWKB DOC (μm)	IWKB CS (MPa)	IWKB CT (MPa)	압축 에너지 (J/m^2)	인장 에너지 (J/m^2)	총 에너지 (J/m^2)	총 에너지 ($\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{mm}$)
1	no	96.81	921.38	-38.73	85.08	10.92	96.00	120.00
2	no	100.72	901.46	-40.17	85.47	11.59	97.06	121.33
3	no	107.92	927.36	-43.27	87.49	13.12	100.62	125.77
4	no	115.48	983.50	-46.46	91.15	14.74	105.89	132.36
5	no	117.53	956.90	-47.36	89.02	15.20	104.23	130.28
6	no	124.91	833.79	-50.87	88.14	17.09	105.23	131.54
7	no	103.57	948.16	-48.53	105.13	16.75	121.88	152.35
8	no	108.57	882.65	-51.09	101.20	18.26	119.47	149.33

[0065]

- [0066] 제1 이온 교환 단계를 의해 FSM-6000 장비로 측정된 층의 깊이(DOL1)는 136.6 μm 내지 180.4 μm 범위에 있으며 압축 응력(CS1)은 189 MPa 내지 245 MPa 범위에 있다. 후속의 제2 IOX 단계로, CS 피크(peak) 또는 스파이크는 852 MPa 내지 890 MPa 범위에 있다. 스파이크는 표면에서 약 10 μm 내지 약 11 μm 의 깊이로 연장된다. 실제로, 피크 폭은 제2 IOX 욕조 내에 침지 시간에 종속되어 약간 조절될 수 있다. 샘플에 저장된 탄성에너지에 종속되어, 약 1 μm 내지 25 μm 의 범위, 몇몇 실시예에서 약 30 μm 까지의 스파이크 폭이 스파이크 영역을 위해 가능하다.
- [0067] 800 μm 두께와 전술된 조성을 가진 유리 샘플에 대해, 2개의 관심영역이 물리적 CT와 탄성에너지의 개념을 기초로 하여 확인된다. 제1 관심영역은 도 3에 도시되되, 포아송비 $\nu = 65$ GPa과 영률 $E = 65$ GPa를 갖는 유리에 대한 관심영역을 도해한다. 도 3에 왼쪽 선(A)은 존재하는 것으로 여겨지는 취약성 한계로, 800 μm 두께의 샘플에서 $CT = -45$ MPa이다. 도 3에 선(B)은 응력의 제곱을 적분한 정규화된 총 에너지이다. 선(B)는 $E_{\text{total}} = 11.65 \text{ MPa}^2 \cdot \mu\text{m} \times 10^6$ 의 값을 가진 낮은 한계이고, $E_{\text{total}} = 139.8 \text{ J/m}^2$ 의 비정규화된 총 에너지에 상응한다. 두께로 정규화하면, $(E_{\text{total}}/t) = 174.75 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$, $t = 0.8 \text{ mm}$ 로서, 이는 두께와는 무관한 더욱 범용화된 값이다. 관심영역은 선(A)와 선(B) 사이의 영역이며, $CT > |45 \text{ MPa}|$ 와 두께 $t = 800 \mu\text{m}$ 에 대한 $E_{\text{total}} < 139.8 \text{ J/m}^2$ 인 영역으로 기술될 수 있다. 일반적 두께에서, 독립적인 물리적 CT는
- [0068] $|-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994|$ 보다 크며, 여기서 t 는 미크론의 두께이고 $(E_{\text{total}}/t) = 174.75 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이고, t 는 임의의 이중 IOX 프로파일을 위해 미터로 표시된 동일한 두께이다. 도 3에 선(A)와 선(B) 사이에 영역으로 기술된 매개변수는 중독 레벨과 제1 IOX 단계의 이온 교환 시간을 나타낸다. 제2 관심영역은 도 4의 도움으로 시각화될 수 있는데, 포아송비 $\nu = 65$ GPa과 영률 $E = 65$ GPa를 갖는 유리에 대한 관심영역을 도해한다. 왼쪽 선(C)은 존재하는 것으로 여겨지는 취약성 한계로, 800 μm 두께의 샘플에서 $CT = -45$ MPa이다. 선(D)은 인장 상태에 샘플의 내부 E_{interior} 에 저장된 정규화된 에너지이며, 응력이 제로에서 샘플의 중심을 가로지르는 지점에서 응력의 제곱을 적분하고 양 측면을 고려하여 2를 곱한다. 도 4에 선(D)은 $E_{\text{interior}} = 2 \text{ MPa}^2 \cdot \mu\text{m} \times 10^6$ 의 값을 가진 낮은 한계이고, $E_{\text{interior}} = 24 \text{ J/m}^2$ 의 비정규화된 총 에너지에 상응한다. 두께로 정규화하면, $(E_{\text{interior}}/t) = 30 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$, $t = 800 \mu\text{m}$ 로서, 이는 두께와는 무관한 더욱 범용화된 값이다. 요구된 관심영역은 선(C)와 선(D) 사이의 영역이며, CT는 도 1에 구비된 방정식 보다 크고 $(E_{\text{interior}}/t) < 30 \text{ J/m}^2$ 인 영역으로 기술될 수 있으며, 이는 대부분의 두께에 대해 유효하다. 선택가능하기로, 도 4에 선(C)와 선(D) 사이에 영역으로 기술된 매개변수는 중독 레벨과 제1 IOX 단계의 이온 교환 시간을 나타낸다. 이 영역은 한계선(C)와 검은선(D) 사이에 관심영역을 도해하고 물리적 $CT > |45 \text{ MPa}|$ 와 두께 $t = 800 \mu\text{m}$ 에 대한 $E_{\text{interior}} < 24 \text{ J/m}^2$ 인 영역으로 기술될 수 있다. 선택가능하기로, 일반적 두께에서, 독립적인 물리적 $CT > |-1.956 \times 10^{-16} \times t^6 + 1.24274 \times 10^{-12} \times t^5 - 3.09196 \times 10^{-9} \times t^4 + 3.80391 \times 10^{-6} \times t^3 - 2.35207 \times 10^{-3} \times t^2 + 5.96241 \times 10^{-1} \times t + 36.5994|$ 이며, 여기서 t 는 미크론의 두께이고 임의의 이중 또는 두-단계 IOX 프로파일에 대한 $(E_{\text{interior}}/t(\text{mm})) = 30 \text{ J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 이다.
- [0069] 매우-깊은 DOL을 가진 추가 비-취약성 샘플은 또한 도 5에 도시된 바와 같이 더욱 긴 IOX 시간을 사용하여 얻어질 수 있는데, 57 wt% NaNO_3 와 나머지 53 wt% KNO_3 를 함유한 욕조를 사용하고 460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 32.1 시간의 제1 IOX 단계로 얻어진 매우-깊은 IOX 비-취약성 응력 프로파일의 샘플을 도시한다. 0.5 wt% NaNO_3 + 0.5 wt% 규산 + 99 wt% KNO_3 을 함유한 욕조에 390 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 분(0.25 시간)의 제2 IOX 단계를 통해 스파이크를 획득한다. 역-WKB(IWKB) 공정은 근사화된 응력 프로파일을 재시도하기 위해 사용된다. 이론과 측정 사이에 상당한 일치를 가져오는 근사화 유한-차분 IOX 모델도 사용된다. IWKB와 IOX 모델로 지적된 응력이 제로인 압축 층의 깊이(DOL)는 약 130 μm 이다. 이 경우에, FSM-6000에 의해 얻어지는 값은 $CS = 890.3 \text{ MPa}$ 이고 $DOL = 180.4 \mu\text{m}$ 를 산출한다. $DOL = 120 \mu\text{m}$ 내지 $DOL = 180.4 \mu\text{m}$ 범위, 몇몇 실시예에서, $DOL = 140 \mu\text{m}$ 내지 150 μm 범위의 값이 매

우-깊은 DOL 샘플로 간주될 수 있다. 이러한 매우-깊은 IOX 응력 프로파일은 비-취약성이다.

[0070]

매우-깊은 IOX 프로파일의 다른 실패도 500 μm 두께에서 얻어지는데, 비-취약성 응력 프로파일은 60 wt% NaNO_3 와 40 wt% KNO_3 를 함유한 욕조에 460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 21 시간의 제1 IOX 단계 이후에 만들어져, 146 내지 149 μm 범위의 FSM-6000 DOL과 177 MPa의 CS를 갖는다. IWKB 공정은 95.8 μm 의 측정된 DOCL, 60 MPa의 CT, 10.5 J/m^2 의 E_{interior} 또는 21 $\text{J/m}^2 \cdot \text{m}$ 의 (E_{interior}/t), 및 174.75 $\text{J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 의 상한치보다 낮은 30 J/m^2 의 총 에너지 E_{total} 또는 60 $\text{J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 의 (E_{total}/t)를 갖는 응력 프로파일로 특성화하기 위해 사용된다. 이 실패는 도 6에 도해된다. 위의 실패에서 기술된 바와 같이 매우-깊은 DOL을 유지하면서 스파이크를 구비하는 DIOX 응력 프로파일은 이 실패에 기초로 설계될 수 있다. 예컨대, 위에 기술된 스파이크 공정과 조합하여 30 시간의 지속 시간으로 약간 높은 수치(61 wt%) NaNO_3 를 함유한 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 이온 교환 욕조를 사용하여 460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제1 단계 이온 교환하는 DIOX 공정은 예컨대 96.9 MPa의 물리적 중심 인장(CT), 173.8 $\text{J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 의 총 에너지 (E_{total}/t), 194 μm 의 FSM-6000 DOL, 91.4 μm 의 DOCL, 및 823 MPa의 CS를 갖는 비-취약성 유리를 얻을 수 있도록 500 μm 두께의 유리를 사용한다. DIOX 공정의 다른 실시예에서, 전술된 스파이크 공정과 조합하여 65 wt% NaNO_3 를 함유한 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 이온 교환 욕조에 460 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 시간의 제1 IOX 단계는 85 MPa의 물리적 중심 인장(CT), 29.4 $\text{J/m}^2 \cdot \text{m}$ 의 E_{interior}/t , 164 $\text{J/m}^2 \cdot \text{mm}$ 의 총 에너지 E_{total}/t , 194 μm 의 FSM-6000 DOL, 및 835 MPa의 CT를 갖춘 비-취약성 유리를 야기한다.

[0071]

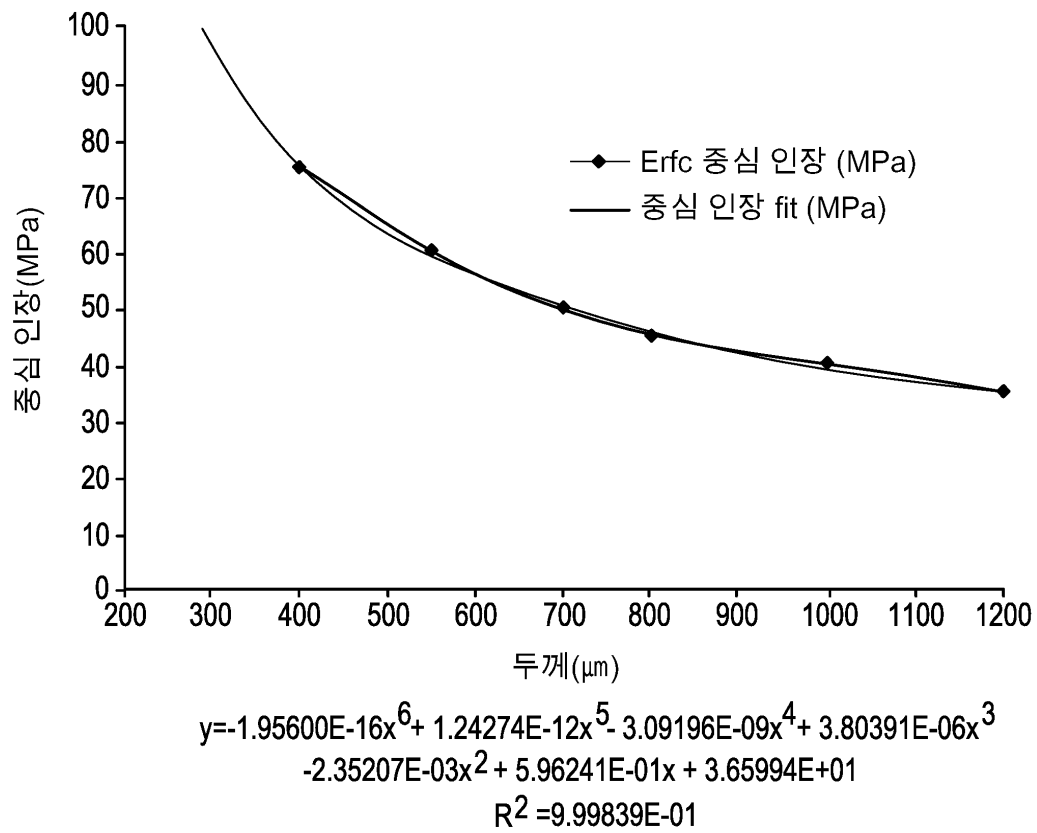
두께(t)를 갖는 유리 물품을 강화하는 다른 양상의 방법이 제공된다. 이 방법은 유리 물품이 유리 물품에서 0.1 $\cdot t$ 보다 큰 층의 깊이(FSM_DOL) 또는 압축 깊이(DOC)로 연장된 압축 층과 층의 깊이 또는 압축 깊이로부터 t/2 인 유리의 중심까지 연장된 물리적 중심 인장(CT) 하에 인장 영역을 형성하도록 칼륨염과 적어도 30 wt% 나트륨염을 포함하는 제1 이온 교환 욕조 내에서 이온 교환되는 단계를 포함한다. 압축 층은 약 100 MPa 내지 약 400 MPa 범위의 표면에서 압축 응력(CS1)을 갖는다. 제2 단계에서, 유리 물품은 표면에서 표면 아래로 약 1 μm 내지 약 30 μm 범위의 깊이까지 연장된 스파이크 영역을 형성하도록 적어도 90 wt% 칼륨염을 포함하는 제2 이온 교환 욕조 내에서 이온 교환된다. 스파이크 영역은 표면에서 약 500 MPa 보다 큰 최대 압축 응력(CS)를 가지며, 스파이크 영역 내에 응력 프로파일은 약 20 MPa/ μm 보다 큰 절대값을 가진 기울기를 갖는다. 이 방법을 따라 강화된 유리 물품은 비-취약성이다.

[0072]

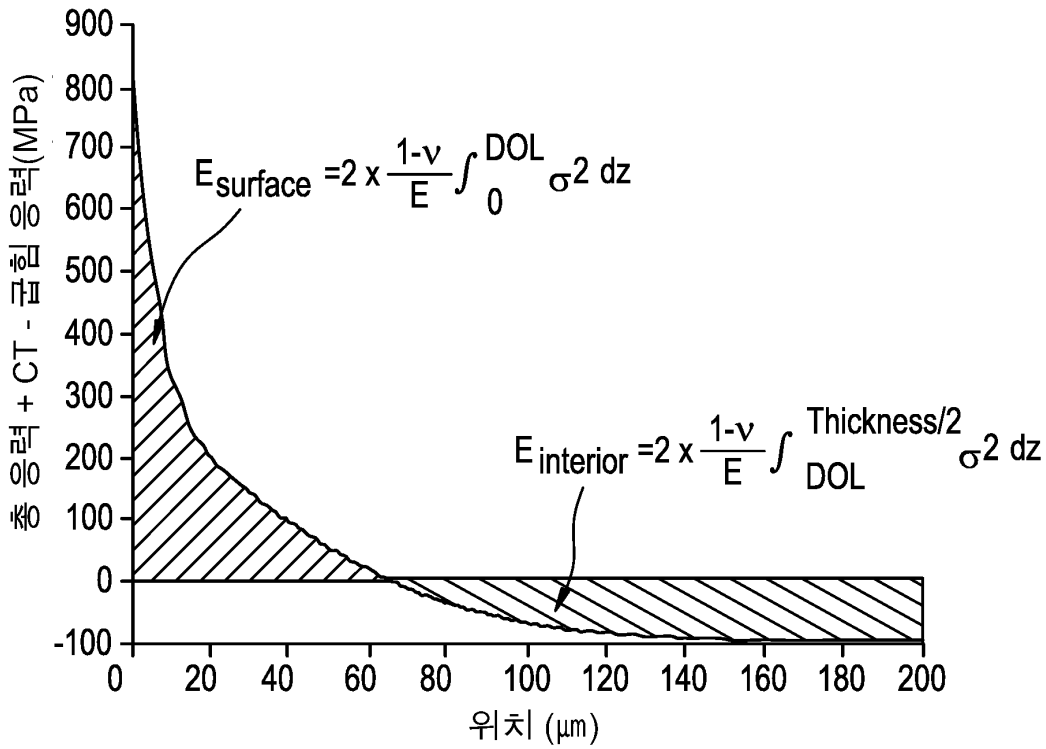
통상적인 실시예가 예시의 목적을 위해 서술되지만, 전술한 상세한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구범위의 범주를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다. 따라서, 본 개시 또는 첨부된 청구범위의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형, 채택, 및 변경은 기술분야의 당업자에게 일어날 수 있다.

도면

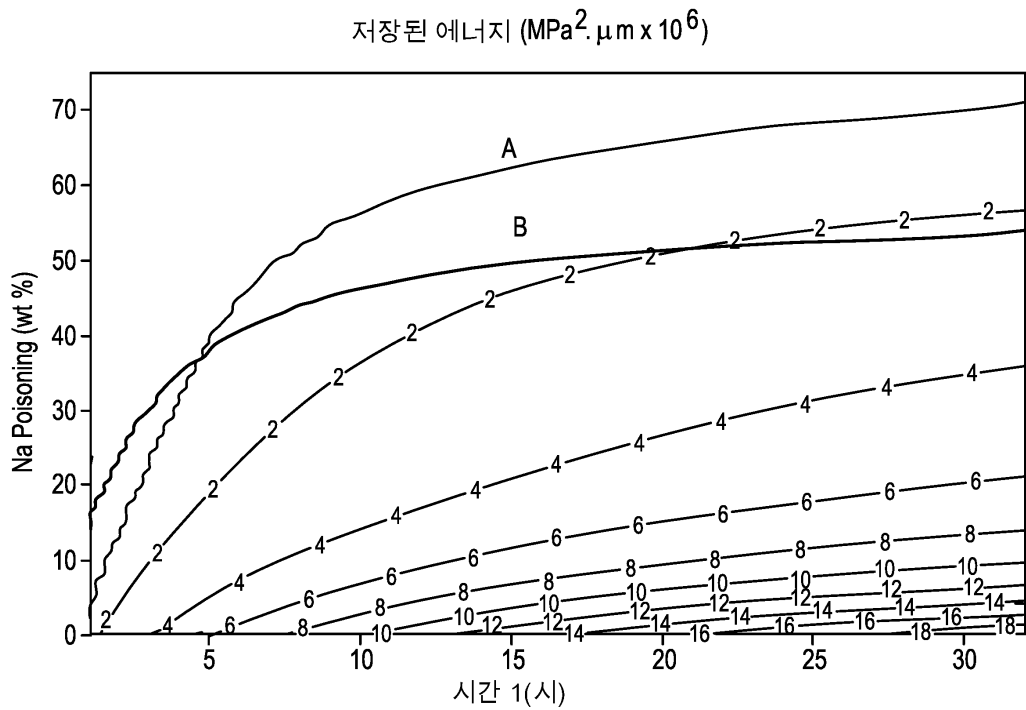
도면1



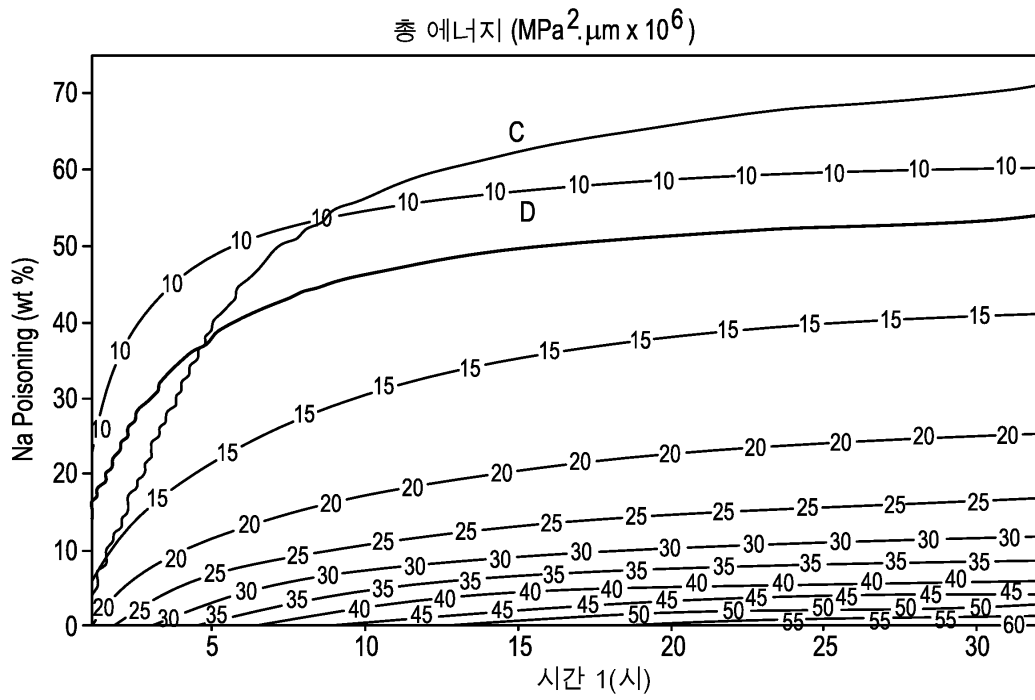
도면2



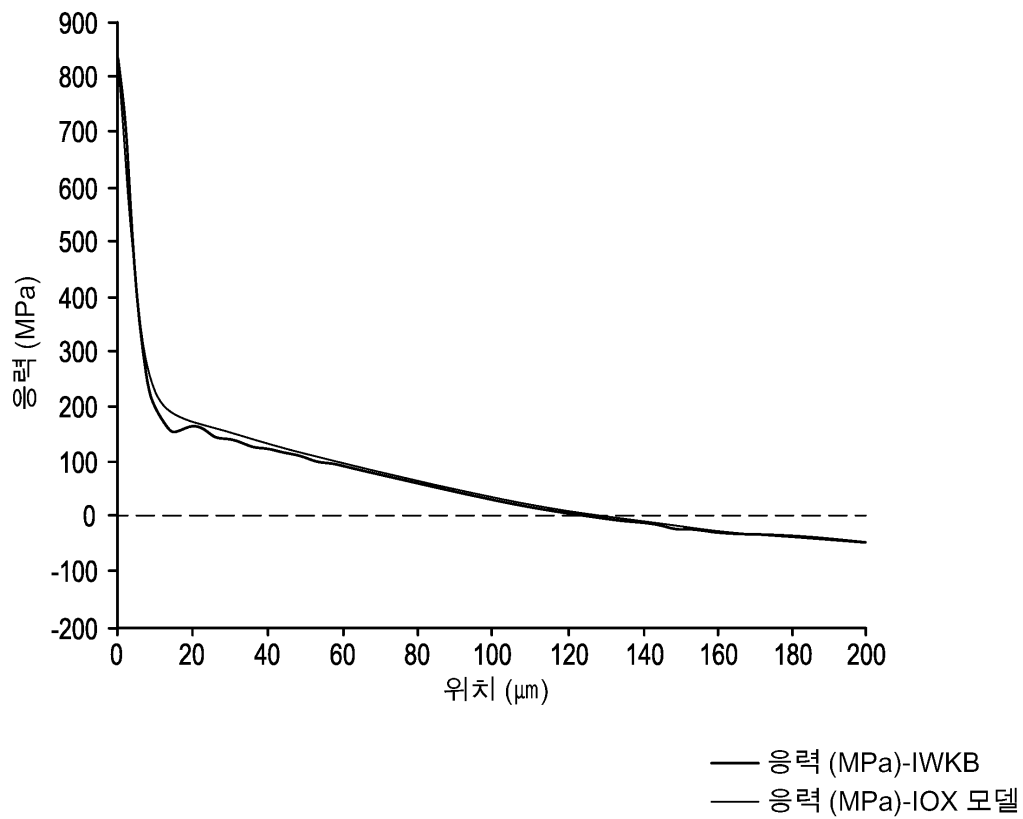
도면3



도면4



도면5



도면6

Column 1	두께(μm)	시간(분)	온도(°C)	Poisoning	CS	DOL	CT Training	물리적 CT
IOX Model	3.00	21	450	60	175	145.5	128.0	63.7
IPAT IOX CXA5022	3.00	21	450	60	175	145.5	124.5	60.0

