



공개특허 10-2022-0113539



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0113539
(43) 공개일자 2022년08월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) **C03C 10/00** (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) **C03C 3/093** (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) **H05K 5/00** (2019.01)
H05K 5/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 10/0027 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7025782(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년04월07일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2021-7016630
원출원일자(국제) 2017년04월07일
심사청구일자 2021년05월31일
- (85) 번역문제출일자 2022년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/026561
- (87) 국제공개번호 WO 2017/177114
국제공개일자 2017년10월12일
- (30) 우선권주장
62/320,077 2016년04월08일 미국(US)
62/366,338 2016년07월25일 미국(US)

- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
- (72) 발명자
데네카, 매튜 존
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 엘리슨 로드 2385
고메즈, 시누
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 어퍼 멜레반 애비뉴 228
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

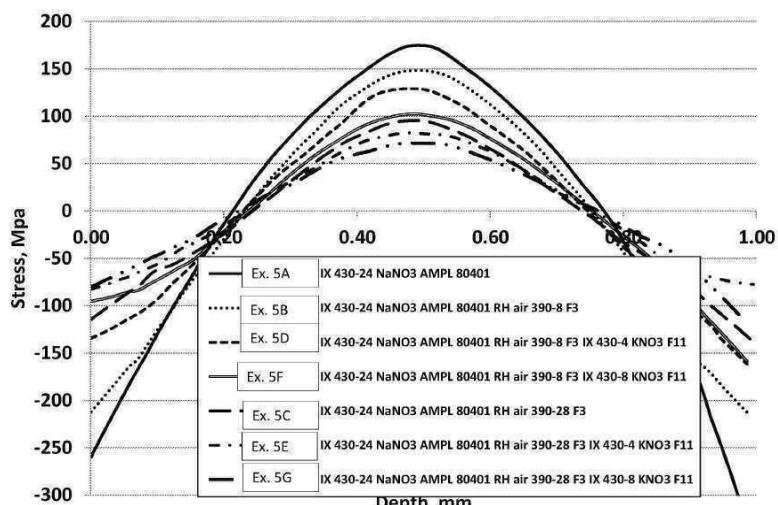
(54) 발명의 명칭 금속 산화물 농도 구배를 포함하는 유리-계 제품

(57) 요약

제1면 및 상기 제1면과 마주보며 약 3 밀리미터 이하(예를 들어, 약 1 밀리미터 이하)의 두께를 한정하는 제2면, 및 응력 프로파일을 포함하며, 여기서, 약 $0*t$ 에서부터 $0.3*t$ 까지 및 $0.7*t$ 초과에서부터 t 까지의 두께 범위 사이의 응력 프로파일의 모든 지점은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도21



하는 유리-계 제품의 구현예가 개시된다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 상기 두께(예를 들어, $0*t$ 내지 약 $0.3*t$)의 적어도 일부를 따라 변화하는 비-제로 금속 산화물 농도 및 약 80 MPa 내지 약 100 MPa 범위의 최대 중심 장력을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 금속 산화물 또는 알칼리 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값으로부터 상기 제2표면까지 증가한다. 상기 금속 산화물의 농도는 상기 두께에 걸쳐 약 0.05 mol% 이상 또는 0.5 mol% 이상일 수 있다. 이러한 유리-계 제품의 형성방법이 또한 개시된다.

(52) CPC특허분류

C03C 3/091 (2013.01)*C03C 3/093* (2013.01)*C03C 3/097* (2013.01)*H05K 5/0017* (2022.08)*H05K 5/03* (2013.01)

(72) 발명자

후, 광글리

미국, 뉴저지 07922, 버클리 하이츠, 리버 벤드 로드 267

스미스, 찰렌 마리

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 와타가 애비뉴 222

탕, 중즈히

미국, 캘리포니아 95129, 새너제이, 오픈미도우 코트 4452

티에제, 스티븐 알빈

미국, 뉴욕 14858, 린들리, 처치 크릭 로드 9769

명세서

청구범위

청구항 1

유리-계 제품으로서,

40 mol% 이상 및 80 mol% 이하의 SiO₂;

0 mol% 이상 및 6 mol% 이하의 Na₂O;

1 mol% 미만의 K₂O;

0 mol% 이상 및 5 mol% 이하의 ZrO₂;

제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 유리-계 제품의 두께 (*t*)를 한정하는 제2표면을 포함하며,

상기 유리-계 제품 내의 Li₂O (mol%) 대 R₂O (mol%)의 비가 0.7 이상 및 1.0 이하이며, 여기서 R₂O는 상기 유리-계 제품 내의 Li₂O, Na₂O, 및 K₂O의 합이며;

응력 프로파일은 표면 압축 응력(CS) 및 최대 중심 장력(CT)를 포함하며, 여기서:

상기 최대 CT는 80 MPa 이상 및 95 MPa 이하이며;

상기 최대 CT는 $0.4 \cdot t$ 이상 및 $0.6 \cdot t$ 이하인 범위에서 상기 유리-계 제품 내에 위치되며;

상기 표면 CS는 200 MPa 이상이며; 그리고

압축의 깊이(DOC)는 $0.14 \cdot t$ 이상 및 $0.25 \cdot t$ 이하이며, 그리고

상기 유리-계 제품은 비정질 상 및 결정성 상을 포함하는 유리-세라믹인, 유리-계 제품.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리-계 제품은 67 mol% 이상 및 75 mol% 이하의 SiO₂를 포함하는 유리-계 제품.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리-계 제품은 응력 프로파일로 귀결되는 이온 교환 공정에 의해 강화되는 유리-계 제품.

청구항 4

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 0.1 내지 0.8 범위의 CT 대 CS의 비를 포함하는 유리-계 제품.

청구항 5

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 약 1 mm 이하의 두께를 포함하는 유리-계 제품.

청구항 6

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 200 MPa 이상 및 400 MPa 이하의 표면 CS를 포함하는 유리-계 제품.

청구항 7

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 200 MPa 이상 및 300 MPa 이하의 표면 CS를 포함하는 유리-계 제품.

청구항 8

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 0 J/m^2 내지 약 40 J/m^2 의 인장 에너지를 갖는, 유리-계 제품.

청구항 9

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 70 GPa 이상의 영률을 갖는, 유리-계 제품.

청구항 10

청구항 1-3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-계 제품은 100 kP 미만의 액상 점도를 갖는, 유리-계 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 35 U.S.C. § 119 하에 2016년 7월 25일자로 출원된 미국 가출원번호 제62/366338호 및 2016년 4월 8일자로 출원된 미국 가출원번호 제62/320077호의 우선권의 이익을 향유하며, 이들의 내용은 전체로서 본원에 포함된다.

[0002]

본 기재는 개선된 과절 저항성(fracture resistance)을 포함하는 개선된 내 손상성을 나타내는 유리-계 제품에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 두께의 실질적인 부분을 따라 변화하는 비-제로 금속 산화물 농도 구배 또는 농도를 나타내는 유리 및 유리 세라믹에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

유리-계 제품은 종종 이러한 제품의 표면에 큰 흠결을 도입할 수 있는 가혹한 충격을 경험한다. 이러한 흠결은 표면에서부터 약 200 마이크로미터(마이크론 또는 μm) 깊이로 연장될 수 있다. 통상적으로, 열 강화된 (thermally tempered) 유리는 종종 큰 압축 응력(CS) 층(예를 들어, 유리의 총 두께의 약 21%)을 나타내며 이는 상기 흠결(flaw)이 유리 내로 더욱 전파하는 것을 방지할 수 있고 따라서 고장을 방지할 수 있으므로 열 강화된 유리는 이러한 흠결의 유리 내로의 도입에 의해 야기되는 고장을 방지하는데 사용되어 왔다. 열 강화에 의해 발생되는 응력 프로파일의 예를 도 1에 나타낸다. 도 1에서, 열 처리된 유리 제품(100)은 제1표면(101), 두께 (t_1) 및 표면 CS(110)를 포함한다. 열 처리된 유리 제품(100)은 상기 제1표면(101)에서부터, 본원에서 정의된 바에 따라, 응력 깊이가 압축에서부터 인장 응력까지 변화하며 최대 중심 장력(CT)(120)에 다다르는 압축의 깊이(DOC)(130)까지 감소하는 CS를 나타낸다.

[0004]

열 강화는 열 강화 및 원하는 잔류 응력을 달성하기 위하여 충분한 열 구배가 이러한 제품의 코어 및 표면 사이에서 형성되어야 하므로 최근에는 두꺼운 유리-계 제품(즉, 3 밀리미터 이상의 두께 t_1 을 갖는 유리-계 제품)에 국한된다. 이러한 두꺼운 제품은 바람직하지 않거나 또는 디스플레이(예를 들어, 이동 전화, 테블릿, 컴퓨터, 네비게이션 시스템, 및 유사 제품을 포함하는 소비자 가전제품), 건축(예를 들어, 윈도우, 샤워 패널, 카운터톱 등), 수송(예를 들어, 자동차, 기차, 우주선, 원양 항해선 등), 가전 제품, 또는 우수한 과절 저항성 및 박형, 경량의 제품을 요구하는 모든 적용과 같은 많은 적용에서 실질적이지 않다.

[0005]

화학적 강화가 열 강화와 동일한 방식으로 유리-계 제품의 두께에 의해 한정되는 것은 아니나, 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품은 열 강화 유리-계 제품의 응력 프로파일을 나타내지 않는다. 화학적 강화에 의해 발생되는 응력 프로파일의 예를 도 2에 나타낸다. 도 2에서, 상기 화학적으로 강화된 유리-계 제품(200)은 제1표면

면(201), 두께(t_2) 및 표면 CS(210)를 포함한다. 상기 유리-계 제품(200)은 상기 제1표면(201)에서부터, 본원에서 정의된 바에 따라, 응력 깊이가 압축에서부터 인장 응력으로 변화하며 최대 CT(220)에 다다르는 DOC(230)까지 감소하는 CS를 나타낸다. 도 2에 나타낸 바에 따라, 이러한 프로파일은 상기 CT 영역의 적어도 일부분을 따라 항수의(constant) 또는 거의 항수의 인장 응력을 갖는 실질적으로 평탄한 CT 영역 또는 CT 영역을 나타낸다. 종종, 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품은 도 1에 나타낸 최대 중심 값과 비교하여, 좀 더 낮은 최대 CT 값을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 향상된 파절 저항성을 나타내는 박형의 유리-계 제품에 대한 요구가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 기재의 제1관점은 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화하며 비-제로인 금속 산화물의 농도; 및 $71.5/\sqrt{t}$ 이상의 최대 CT를 포함하는 CT 영역을 포함하며, 상기 유리-계 제품이 파절되는 경우, Experimental Mechanics (2014) 54:903-912., Z. Tang에 의해 강화 유리의 취성 및 파편 측정을 위한 자동화 장치에서 기술된 바와 같은 "취성 시험"에 의해 측정된 바에 따라, 상기 유리-계 제품은 적어도 2파편/인치²(평방 인치 당 파편)으로 파절되며, 여기서 사용된 샘플 사이즈는 5.08 cm x 5.08 cm²(2 인치 * 2 인치)인 유리-계 제품에 관한 것이다. 상기 파편의 수는 시험될 샘플의 영역으로 나눈다(평방 인치에서). 본원에서 사용되는 바에 따라, 금속 산화물 농도에서의 변화는 금속 산화물 농도 구배로서 언급될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 비-제로이며, 전체 두께를 따라 변화한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 CT 영역은 비-제로이며 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화하는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 하나 이상의 구현예의 유리-계 제품은 약 3 밀리미터(mm) 이하, 2 mm 이하, 또는 1 mm 이하의 두께를 포함할 수 있다.

[0008] 본 기재의 제2관점은 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 약 3 밀리미터 이하의 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및 상기 두께를 따라 연장하는 응력 프로파일을 포함하며, 여기서 약 $0t$ 에서부터 $0.3t$ 까지 및 $0.7t$ 초과에서부터 t 까지의 두께 범위 사이의 모든 지점에서의 응력 프로파일은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함하며, 여기서 상기 응력 프로파일은 최대 CS, DOC 및 $71.5/\sqrt{t}$ 이상의 최대 CT를 포함하며, 여기서 최대 CT 대 최대 CS의 절대 값의 비는 약 0.01 내지 약 0.2의 범위이며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상인 유리-계 제품에 관한 것이다.

[0009] 본 기재의 제3관점은 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및 약 $0t$ 내지 약 $0.3t$ (또는 약 $0t$ 내지 약 $0.4t$ 또는 약 $0t$ 내지 $0.45t$)의 두께 범위를 따라 변하며 비-제로인 금속 산화물의 농도; 약 200MPa 이상의 표면 압축 응력; 및 $71.5/\sqrt{t}$ 이상의 최대 CT를 갖는 CT 영역을 포함하는 유리-계 제품에 관한 것이다.

[0010] 본 기재의 제4관점은 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및 농도 구배를 형성하는 금속 산화물을 포함하며, 여기서 상기 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 상기 제2표면까지 증가하며, 여기서 상기 지점에서의 금속 산화물의 농도는 비-제로이며, 상기 유리-계 제품은 0 J/m^2 초과 내지 20 J/m^2 미만의 저장된 인장 에너지 및 약 70 GPa 이상의 영률을 포함하는 유리-계 제품에 관한 것이다.

[0011] 본 기재의 제5관점은 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 약 3 밀리미터 이하의 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및 상기 두께를 따라 연장하는 응력 프로파일을 포함하며, 여기서 약 $0t$ 에서부터 $0.3t$ 까지 및 $0.7t$ 초과의 두께 범위 사이의 모든 지점에서의 응력 프로파일은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함하며, 상기 응력 프로파일은 최대 CS, DOC 및 최대 CT를 포함하며, 여기서 최대 CT 대 최대 CS의 절대 값의 비는 약 0.01 내지 약 0.2의 범위이며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이며, 그리고 여기서 상기 유리-계 제품은 0 J/m^2 초과 내지 20 J/m^2 미만의 저장된 인장 에너지 및 약 70 GPa 이상의 영률을 포함하는 유리-계 제품에 관한 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 전체 두께를 따라 연속적으로 변화하는 금속 산화물의 비-제로 농도를 포함한다. 일부 구현예에서, 약 10 마이크로미터 미만의 두께 세그먼트를 따라

연속적으로 변화하는 금속 산화물의 비-제로 농도를 더욱 포함한다.

- [0012] 본 기재의 제6관점은 CS 영역 및 CT 영역을 포함하는 응력 프로파일을 포함하는 유리-계 제품에 관한 것으로, 여기서 상기 CT 영역은 수학식 응력(x) = $\text{MaxT} - (((CT_n*(n+1))/0.5n)*|(x/t)-0.5|n)$ 에 의해 계산되며, 여기서 MaxT 는 최대 인장 값이고, CT_n 은 MaxT 이하이며, MPa 단위의 양의 값이며, x 는 마이크로미터로 두께 (t)에 따른 위치이고, n 은 1.5 및 5 사이이다. 일부 구현예에서, 상기 최대 CT 값은 약 50 MPa 내지 약 250 MPa 범위이고, 상기 최대 CT 값은 약 $0.4t$ 내지 약 $0.6t$ 범위에서의 두께에서이다. 하나 이상의 구현예에서, 약 $0t$ 내지 약 $0.1t$ 의 범위의 두께에서부터, 상기 응력 프로파일은 약 20 MPa/마이크로미터 내지 약 200 MPa/마이크로미터 범위의 기울기를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 응력 프로파일은 $0.5t$ 에서부터 상기 표면까지 측정된 바에 따른 복수의 오차 함수에 의해 계산된다.
- [0013] 본원에 개시된 유리-계 제품의 하나 이상의 구현예에 따르면, 상기 금속 산화물의 1가 이온은 상기 두께 범위 (약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$, 약 $0*t$ 내지 약 $0.4*t$, 또는 약 $0*t$ 내지 약 $0.45*t$)를 따라 응력을 생성시킨다. 하나 이상의 구현예의 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 상기 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 상기 제2표면까지 증가한다.
- [0014] 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 두께에 걸쳐 0.05 mol% 이상이다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, 상기 제1표면에서의 금속 산화물의 농도는 약 $0.5*t$ 와 같은 깊이에서 금속 산화물의 농도보다 약 1.5배 (또는 이를 초과하여)(or more) 크다. 예시적인 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 1 mol% 내지 약 15 mol% 범위의 금속 산화물의 총 농도를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물의 예는 하나 이상의 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물의 1가 이온은 상기 유리-계 기판 또는 제품의 모든 총 금속 산화물 중 가장 큰 이온 반경을 갖는다.
- [0015] 하나 이상의 구현예에서, 상기 CT 영역은 비-제로이며 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화하는 금속 산화물을 포함한다. 본원에 개시된 유리-계 제품의 하나 이상의 구현예에서, 상기 최대 CT는 $71.5/\sqrt(t)$ (MPa) 이상이고, 여기서 "71.5"는 단위 MPa * (mm) $^{0.5}$ 이고, "t"는 밀리미터(mm)이다.
- [0016] 일부 구현예의 유리-계 제품은 제1의 금속 산화물 농도 및 제2의 금속 산화물 농도를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 제1의 금속 산화물 농도는 약 $0*t$ 내지 약 $0.5*t$ 의 제1의 두께 범위로부터 약 0 mol% 내지 약 15 mol%의 범위이다. 일부 구현예에서, 상기 제2의 금속 산화물 농도는 약 0 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터의 제2의 두께 범위로부터 약 0 mol% 내지 약 10 mol%의 범위이다. 상기 유리-계 제품은 선택적인 제3의 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0017] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 최대 CT 초과의 표면 압축 응력 (CS)을 나타낼 수 있다. 본원에 개시된 상기 유리-계 제품의 하나 이상의 구현예는 약 300 MPa 이상의 표면 CS를 포함할 수 있다. 일부 예에서, 상기 표면 CS는 상기 유리-계 제품이 약 2 mm 이하의 두께를 갖는 경우 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 200 MPa 이상의 표면 CS 및 약 $0.4*t$ 이상의 총의 화학적 깊이를 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 상기 제1표면에서부터 DOC까지 연장하는 CS를 포함하며, 여기서, 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이다. 일부 경우에서, 상기 최대 CT 대 표면 CS의 절대 값의 비는 약 0.1 내지 약 0.8 범위이다.
- [0018] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 비정질 구조를 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 결정성 구조를 포함할 수 있다.
- [0019] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 약 380 nm 내지 약 780 nm 범위의 파장에 걸쳐 약 88% 이상의 투과율을 나타낼 수 있다. 일부 경우에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 CIE 광원 F02 하에서 약 88 이상의 L^* 값, 약 -3 내지 약 +3 범위의 a^* 값, 및 약 -6 내지 약 +6 범위의 b^* 값의 CIELAB 색 공간 좌표를 나타낼 수 있다.
- [0020] 하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 약 70 GPa 이상의 영률을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 약 100 kilopoise (kP) 미만의 액상 점도를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 약 $0.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성 (K_{IC})을 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 약 15 mol% 이하의 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양을 포함하는 조성물, 약 4 mol% 이상의 Na_2O 를 포함하는 조성물, 하나 이상의 B_2O_3 및 ZnO 를 포함하는 조성물, 및 실질적으로 P_2O_5 를 함유하

지 않는 조성물 중 하나 이상을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 유리-계 제품은 약 460 °C에서 약 450 μm ²/hour (시간 당 제곱 마이크로미터) 이상의 1가 이온(예를 들어, 나트륨 이온 또는 칼륨 이온) 확산도를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 1가 이온 확산도는 최대 CT의 1.5배 이상인 표면 CS 및 약 0.15*t 초과의 DOC를 갖는 조합으로 나타난다.

[0021]

하나 이상의 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 특정 파절 거동을 나타낸다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품이 단일 사건(즉, 낙하되거나 또는 도구로 한번에 충격이 가해지는 것과 같은 단일 충격)에 의해 파절되는 경우, 상기 유리-계 제품은 적어도 2파편/인치²(평방 인치 당 파편)으로 파절되며, 여기서 사용된 샘플 크기는 Experimental Mechanics (2014) 54:903-912., Z. Tang에 의해 강화 유리의 취성 및 파편 측정을 위한 자동화 장치에서 기술된 바와 같은 "취성 시험"에 의해 측정된 바에 따라, 5.08 cm X 5.08 cm (2 인치 X 2 인치) 제곱이었다. 상기 파편의 수는 시험된 샘플의 영역으로 나눈다(평방 인치에서). 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품이 파절되는 경우, 상기 유리-계 제품은 적어도 1파편/인치²에서 최대 40 파편s/인치²(평방 인치 당 파편)으로 파절되며, 여기서 사용된 샘플 사이즈는 5.08 cm x 5.08 cm²이었다.

[0022]

본 기재의 제7관점은 강화된 유리-계 제품에서 유리 기판의 사용에 관한 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 기판은 mol%로 다음을 포함한다: 약 68 내지 약 75 범위의 양으로 SiO₂; 약 12 내지 약 15 범위의 양으로 Al₂O₃; 약 0.5 내지 약 5 범위의 양으로 B₂O₃; 약 2 내지 약 10 범위의 양으로 Li₂O; 약 0 내지 약 6 범위의 양으로 Na₂O; 약 1 내지 약 4 범위의 양으로 MgO; 약 0 내지 약 3 범위의 양으로 ZnO; 및 약 0 내지 약 5 범위의 양으로 CaO, 여기서 상기 유리 기판은 이온-교환되며 비정질이다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 기판은 다음 중 하나 이상을 나타낸다: 약 0.45 내지 약 1 범위의 Li₂O 대 R₂O의 비; 약 -5 내지 약 0 범위의 R₂O의 총량 및 Al₂O₃ 양 사이의 차이; 약 0 내지 약 3 범위의 총 RxO(몰%) 및 Al₂O₃의 양 사이의 차이; 및 약 0 내지 약 1 범위의 MgO 양 대 RO 총 량(몰%)의 비, 및 여기서 상기 유리 기판은 실질적으로 핵생성제를 함유하지 않는다.

[0023]

본 기재의 제8관점은 몰%로 약 68 내지 약 75 범위의 양의 SiO₂; 약 12 내지 약 15 범위의 양의 Al₂O₃; 약 0.5 내지 약 5 범위의 양의 B₂O₃; 약 2 내지 약 10 범위의 양의 Li₂O; 약 0 내지 약 6 범위의 양의 Na₂O; 약 1 내지 약 4 범위의 양의 MgO; 약 0 내지 약 3 범위의 양의 ZnO; 및 약 0 내지 약 5 범위의 양의 CaO를 포함하는 조성물을 포함하는 유리 기판에 관한 것으로서, 상기 유리 기판은 이온-교환되며 비정질이다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 기판은 다음 중 하나 이상을 나타낸다: 약 0.45 내지 약 1의 범위의 Li₂O 대 R₂O의 비; 약 -5 내지 약 0 범위의 R₂O의 총량 및 Al₂O₃의 양 사이의 차이; 약 0 내지 약 3 범위의 RxO의 총량(몰%로) 및 Al₂O₃의 양 사이의 차이; 및 약 0 내지 약 1 범위의 MgO의 양(몰%) 대 RO의 총량(몰%)의 비율. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 기판은 실질적으로 핵생성제를 함유하지 않는다.

[0024]

본 기재의 제9관점은 몰%로 다음을 포함하는 유리 기판에 관한 것이다: 약 68 내지 약 75 범위의 양의 SiO₂; 약 12 내지 약 15 범위의 양의 Al₂O₃; 약 0.5 내지 약 5 범위의 양의 B₂O₃; 약 2 내지 약 10 범위의 양의 Li₂O; 약 0 내지 약 6 범위의 양의 Na₂O; 약 1 내지 약 4 범위의 양의 MgO; 약 0 내지 약 3 범위의 양의 ZnO; 및 약 0 내지 약 5 범위의 양의 CaO, 여기서 상기 유리 기판은 비정질이며 강화된다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 Na₂O 농도는 유리 기판에서 변화한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 기판은 실질적으로 핵생성제를 함유하지 않는다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 상기 강화된 유리 기판은 다음의 조성물 관계 중 하나 이상을 나타낸다: 약 0.45 내지 약 1 범위의 Li₂O 대 R₂O의 비율; 약 -5 내지 약 0 범위의 R₂O의 총량 및 Al₂O₃ 양 사이의 차이; 약 0 내지 약 3 범위의 RxO의 총량(몰%) 및 Al₂O₃ 양 사이의 차이; 및 약 0 내지 약 1 범위의 MgO의 양(몰%) 대 RO의 총량(몰%)의 비율.

[0025]

본 기재의 제10관점은 다음을 포함하는 소자에 관한 것이다: 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징; 상기 하우징의 내부에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품; 상기 하우징의 전면 또는 그에 인접한 디스플레이; 및 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판을 포함하며, 여기서 상기 커버 기판은 본원에 개시된 구현예에 따른 유리-계 제품을 포함한다.

[0026]

추가적인 특징 및 장점은 후술되는 상세한 설명에서 기술될 것이며, 부분적으로는 다음의 상세한 설명, 청구항

및 첨부된 도면을 포함하여, 본원에 개시된 바에 따른 구현예를 실시함으로써 인식되거나 또는 상기 설명으로부터 통상의 기술자에게 명백할 것이다.

[0027] 전술한 일반적인 설명 및 다음의 상세한 설명 모두는 단지 예시를 위한 것으로서, 본 청구항의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개관 또는 틀을 제공하기 위한 것임이 이해되어야 한다. 첨부된 도면은 좀 더 상세한 이해를 위하여 제공되며, 본 명세서의 일부를 구성한다. 상기 도면은 다양한 구현예의 원리 및 작동을 설명하기 위하여 주어진 설명과 함께 하나 이상의 구현예를 설명한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 공지된 열 강화 유리 제품의 두께를 가로지른 횡단면도이고;

도 2는 공지된 화학적으로 강화된 유리 제품의 두께를 가로지른 횡단면도이며;

도 3은 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 화학적으로 강화된 유리-계 제품의 두께를 가로지른 횡단면도이고;

도 4는 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 다양한 응력 프로파일을 나타낸 그래프이며;

도 5는 링-온-링 장치의 개략적인 횡단면도이며;

도 6은 본 기재에 기술된 사포 (IBoS) 시험 상에 역립 구를 수행하는데 사용되는 장치의 일 구현예에 대한 개략적인 횡단면도이고;

도 7은 핸드 헬드 전자 소자 또는 이동 전자 소자에서 사용되는 유리-계 제품에서 통상적으로 발생하는 손상 도입 플러스 굽힘에 기인한 고장에 대한 주요 메커니즘의 개략적인 횡단면도이며;

도 8은 본원에 개시된 장치에서 IBoS 시험을 수행하는 방법의 공정 흐름도이고;

도 9는 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 유리-계 제품 및 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품에서 Na_2O 의 농도를 나타내는 그래프이며;

도 10은 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른, 이온 교환 시간의 함수로서 CT 값 및 DOC 값을 나타내는 그래프이고;

도 11은 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 유리-계 제품 및 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품의 깊이의 함수로서 응력 프로파일을 비교한 그래프이고;

도 12는 공지된 화학적으로 강화된 유리 및 유리-세라믹의 응력 프로파일 그래프를 나타내며;

도 13은 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 유리 및 유리-세라믹의 응력 프로파일의 그래프를 나타내며;

도 13a는 실시예 3D의 낙하 시험에서 실패 높이의 그래프를 나타내며;

도 14는 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 유리-계 제품 및 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품의 응력 프로파일을 비교한 그래프이고;

도 15는 두께의 함수로서 실시예 4A-4D의 응력 프로파일을 나타낸 그래프이고;

도 16은 실시예 4B-4D에 대한 개별적인 저장된 인장 에너지 데이터 지점을 나타낸 그래프이고;

도 17은 실시예 4A-4D에서 깊이의 함수로서 K_2O 및 Na_2O 의 농도를 나타낸 그래프이며;

도 18은 깊이의 함수로서 Na_2O 의 농도를 좀 더 명확하게 나타내기 위하여 다른 스케일로 도 16과 동일한 데이터를 나타내는 그래프이며;

도 19는 깊이의 함수로서 실시예 4A 및 4C-4F의 응력 프로파일을 나타낸 그래프이고;

도 20은 도 18의 다른 스케일을 나타낸 그래프이며;

도 21은 깊이의 함수로서 실시예 5A-5G의 응력 프로파일을 나타낸 그래프이고;

도 22는 제2 및/또는 제3의 이온 교환 단계의 기간의 함수로서 실시예 5A-5G의 DOC 값을 나타낸 그래프이며;

도 23은 제2 및/또는 제3의 이온 교환 단계의 기간의 함수로서 실시예 5A-5G의 CT 값을 나타낸 그래프이며;

도 24는 실시예 6A-6G의 이온 교환 시간의 함수로서 CT를 나타낸 그래프이고;

도 25는 실시예 6A-6G의 이온 교환 시간의 함수로서 중심 장력 값 및 저장된 인장 에너지에서의 변화를 나타낸 그래프이며;

도 26은 깊이의 함수로서 비교 실시예 7A 및 7B의 응력 프로파일을 나타낸 그래프이고;

도 27은 CT의 함수로서 비교 실시예 7A 및 7B의 저장된 인장 에너지를 나타낸 그래프이고;

도 28은 CT의 함수로서 실시예 7C 및 7D의 저장된 인장 에너지를 나타낸 그래프이고;

도 29는 실시예 2 및 8, 및 비교 실시예 8A 및 8B의 실패 낙하 높이를 나타낸 그래프이며;

도 30은 실시예 2 및 8, 및 비교 실시예 8B 및 8C의 연마된 링-온-링 결과를 나타낸 그래프이고;

도 31은 실시예 2 및 8B의 4-점 굽힘 결과를 나타낸 와이블 분포 도표이며;

도 32는 이온 교환 시간의 함수로서 실시예 9A-9E의 최대 CT 값을 나타낸 그래프이고;

도 33은 실시예 9D의 유리-계 제품의 표면에서부터 상기 유리-계 제품 내로 연장하는 깊이의 함수로서 실시예 9D의 측정된 응력을 나타낸 그래프이며;

도 34는 다른 하중 또는 압력에서 연마된 후 실시예 10A에 따른 유리-계 제품의 실패 값에 대한 하중을 나타낸 그래프이고;

도 35는 실시예 10A에 따른 유리-계 제품이 그릇 사포 상에 그리고 나서 30 그릇 사포 상에의 낙하 후 실패한 높이를 나타낸 그래프이며;

도 36은 실시예 10A 및 비교 실시예 10B에 따른 유리-계 제품이 30 그릇 사포 상에 낙하된 후 실패한 높이를 나타낸 그래프이며;

도 37은 25 psi의 압력 또는 하중에서 연마된 후, 실시예 10A 및 비교 실시예 10B에 따른 유리-계 제품의 실패에 대한 평균 하중을 비교한 그래프이며;

도 38은 45 psi의 압력 또는 하중에서 연마된 후, 실시예 10A 및 비교 실시예 10B에 따른 유리-계 제품의 실패에 대한 평균 하중을 비교한 그래프이며;

도 39는 본원에 개시된 유리-계 제품의 하나 이상의 구현예를 포함하는 전자 소자의 전면도이며.

도 40은 일부 구현예에 따른 샘플에 대한 IBOS 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

첨부된 실시예 및 도면에서 설명되는 실시예 및 다양한 구현예에 대한 상세한 설명에 대한 참조가 이루어질 것이다.

[0030]

다음의 설명에서, 도면에 도시된 몇 가지 방향을 통해서 대응되는 부분 또는 유사한 부분에 대하여 유사한 참조 부호를 사용한다. 또한 다르게 명시되지 않는 한, "상부", "하부", "외부", "내부" 및 이와 유사한 용어가 편의를 위하여 사용되나 한정하는 용어로서 구성되지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 원소 및 이들의 조합의 그룹 중 적어도 하나를 포함하는 것으로서 그룹이 기술될 때, 상기 그룹은 개시된 원소들 중 모든 수를 개별적으로 또는 서로 조합하여 포함하거나, 필수적으로 구성되거나 또는 구성될 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 그룹이 원소 및 이들의 조합의 그룹 중 적어도 하나로 이루어지는 것으로 기술되는 경우, 상기 그룹은 개시된 원소들의 모든 수로 개별적으로 또는 서로 조합되어 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 명시되지 않는 한, 개시된 값의 범위는 그들 사이의 모든 범위를 뿐 아니라 범위의 상한 및 하한값 모두를 포함한다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 부정 관사 "a", "an" 및 이에 대응하는 정관사 "상기(the)"는 다르게 명시되지 않는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 또한, 명세서 및 도면에 개시된 다양한 특징이 어떠한 그리고 모든 조합으로 사용될 수 있음이 이해된다.

[0031]

본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "유리-계 제품" 및 "유리-계 기판"은 전체 또는 부분적으로 유리로 이루어진 모든 대상을 포함하는 것으로 포괄적인 의미로 사용된다. 유리-계 제품은 유리 및 비-유리 물질의 적층체,

유리 및 결정성 물질의 적층체, 및 유리-세라믹(비정질 상 및 결정성 상을 포함하여)을 포함한다. 다르게 명시되지 않는 한, 모든 조성물은 몰%로서 표현된다.

[0032] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 모든 양적인 비교, 값, 측정 또는 다른 표현에 기인할 수 있는 불확실성의 내재된 정도를 나타내기 위하여 사용될 수 있다. 상기 용어들은 또한 양적 표현이 주요 대상의 기본 함수에서 변화되지 않고 기준 상태로부터 달라질 수 있는 정도를 나타내기 위해 사용된다.

[0033] 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "약"은 양, 크기, 제형, 파라미터 및 기타 양 및 특성이 정확하거나 정확할 필요는 없으나, 공차, 전환 인자, 반올림, 측정 오차, 및 그 유사의 것, 및 통상의 기술자에게 알려진 기타 인자들을 반영하는데 바람직한 바와 같은 대략적인 및/또는 좀 더 크거나 또는 좀 더 작은 것일 수 있다. 용어 "약"이 값 또는 범위의 끝-점을 기술하는데 사용되는 경우, 상기 기술은 언급된 특정 값 또는 끝-점을 포함하도록 이해되어야 한다. 명세서의 범위의 수치 또는 끝-점에 "약"을 사용하거나 사용하지 않거나에 상관없이, 범위의 수치 또는 끝-점은 두 가지의 구현예를 포함하도록 의도된다: 하나는 "약"에 의해 변형되며, 하나는 "약"에 의해 변형되지 않음. 범위의 각 끝-점은 다른 끝점과의 관계에서 및 다른 끝점과 독립적으로 모두 중요한 것으로 이해될 것이다.

[0034] 다르게 명시되지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도($^{\circ}\text{C}$)로 표현된다. 본원에서 사용되는 바에 따라, "연화점"은 유리의 점도가 대략 $10^{7.6}$ poise (P)인 온도를 나타내며, 용어 "어닐점"은 유리의 점도가 대략 $10^{13.2}$ poise인 온도를 나타내며, 용어 "200 poise 온도 ($T^{200\text{P}}$)"는 유리의 점도가 대략 200 poise인 온도를 나타내며, 용어 " 10^{11} poise 온도"는 유리의 점도가 대략 10^{11} poise인 온도를 나타내며, 용어 "35 kP 온도 ($T^{35\text{kP}}$)"는 유리의 점도가 대략 35 kilopoise (kP)인 온도를 나타내며, 용어 " $160 \text{ kP 온도} (T^{160\text{kP}})$ "는 유리의 점도가 대략 160 kP인 온도를 나타낸다.

[0035] 일반적인 도면 그리고 특히 도 1-3을 참조하면, 상기 설명은 특정 구현예를 기술하기 위한 것으로서 첨부된 청구항 또는 본 기재를 한정하도록 의도되는 것은 아님이 이해될 것이다. 상기 도면은 필수적으로 일정한 비율인 것은 아니며, 도면의 특정 특징 및 방향은 명확성 및 간결성을 목적으로 개략적으로 또는 비율에서 과장되어 나타낸다.

[0036] 본원에서 사용되는 바에 따라, DOC는 유리-계 제품 내의 응력이 압축에서 인장 응력까지 변화하는 깊이를 의미한다. 상기 DOC에서, 상기 응력은 양의(압축) 응력에서부터 음의(인장) 응력(예를 들어, 도 1에서 130)까지 가로지르며 따라서 제로의 응력 값을 나타낸다.

[0037] 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "화학적 깊이", "총의 화학적 깊이" 및 "화학적 총의 깊이"는 상호 교환되어 금속 산화물 또는 알칼리 산화물(예를 들어, 금속 이온 또는 알칼리 금속 이온)의 이온이 유리-계 제품 내로 확산하는 깊이 및 이온의 농도가 전자 프로브 미량-분석 (EPMA) 또는 글로 방전 - 광방출 분광법 (GD-OES))에 의해 결정된 바와 같이 최소 값에 다다르는 깊이를 의미한다. 특히, Na_2O 확산 또는 Na^+ 이온 농도의 깊이를 평가하기 위하여, EPMA 및 표면 응력 미터를 사용하여 결정될 수 있다(이하에서 좀 더 상세하게 기술됨).

[0038] 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것에 따라, 특별히 다르게 명시되지 않는 한, 압축은 음의(< 0) 응력으로서 표현되고, 인장은 양의(> 0) 응력으로 표현된다. 그러나, 본 설명 전체에 걸쳐서, 압축 응력 CS의 항으로 언급될 때, 이는 양 또는 음의 값과 상관없이 주어진다 - 즉, 본원에서 사용되는 바에 따라 $CS = |CS|$ 이다.

[0039] 본원에서는 이동 전자 소자 및 터치-가능성 디스플레이용 커버 유리로서 사용될 수 있는 알칼리-함유 유리 및 유리-세라믹을 포함하는 실리케이트 유리와 같은, 유리를 포함하는 박형의 화학적으로 강화된 유리-계 제품이 기술된다. 상기 유리-계 제품은 또한 디스플레이(또는 디스플레이 제품)(예를 들어, 게시판, 판매시점관리시스템, 컴퓨터, 네비게이션 시스템, 및 그 유사 제품), 건축 제품(벽, 기구, 패널, 원도우, 등), 수송 제품(예를 들어, 자동차, 기차, 우주선, 원양항해선 등에서의 적용), 가전 제품(예를 들어, 세탁기, 드라이어, 식기세척기, 냉장고 및 유사 제품), 또는 어느 정도의 과정 저항성을 요구하는 모든 제품에 사용될 수 있다.

[0040] 특히, 본원에 개시된 유리-계 제품은 두꺼운 유리 제품(예를 들어, 2 mm 또는 3 mm 이상의 두께를 갖는)의 강화를 통해서만 통상적으로 달성가능한 응력 프로파일을 나타낸다. 상기 유리-계 제품은 그 두께를 따라 독특한 응력 프로파일을 나타낸다. 일부 경우에는, 본원에 개시된 유리-계 제품은 강화된 유리 제품보다 큰 표면 CS를 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품 내로 더욱 깊이 연장하는 압축 응

력 층을 가지며(여기서 상기 CS는 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품보다 좀 더 점진적으로 감소하고 증가함) 이러한 유리-계 제품은 동일하게 포함하는 상기 유리-계 제품 또는 소자가 단단한 표면(예를 들어, 화강암) 또는 단단하고 거친 표면(예를 들어, 아스팔트) 상에 낙하되더라도 실질적으로 향상된 파절 저항성을 나타낸다. 하나 이상의 구현예의 유리-계 제품은 일부 공지된 화학적으로 강화된 유리 기판보다 더욱 큰 최대 CT 값(최대 힘)을 나타낸다.

[0041] CS 및 칼륨 이온의 관통 깊이("칼륨 DOL")는 당해 분야에 공지된 수단을 사용하여 측정된다. 칼륨 DOL은 이온 교환 공정의 결과로서 칼륨 관통 깊이를 나타내므로 DOC와 구별된다. 칼륨 DOL은 본원에서 개시된 제품에 대한 DOC보다 통상적으로 적다. CS 및 칼륨 DOL은 Orihara Industrial Co., Ltd. (일본)에 의해 제조된, FSM-6000과 같은 상업적으로 입수 가능한 기구를 사용하여 측정된다. 표면 응력 측정은 유리의 복굴절과 관련된 응력 광학 계수(SOC)의 정확한 측정에 좌우된다. SOC는 차례로 "유리 응력-광학 계수의 측정을 위한 표준화된 시험방법"의 명칭으로 ASTM 표준 C770-98 (2013)에 기술된 과정의 개정판에 따라 측정되며, 상기 문헌의 내용은 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다. 상기 개정은 5 내지 10 mm의 두께 및 12.7 mm의 직경을 갖는 견본과 같은 유리 디스크를 사용하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 디스크는 등방성이고 균질하며, 연마되고 평행한 양면으로 코어 드릴된다. 상기 개정은 또한 적용되는 최대 힘(maximum force), F_{max}를 계산하는 단계를 포함한다. 상기 힘은 20 MPa 이상의 압축 응력을 생산하기에 충분해야 한다. F_{max}는 다음과 같이 계산된다:

$$F_{max} = 7.854 * D * h$$

[0043] 여기서:

[0044] F_{max} = 뉴턴으로 나타낸 힘

[0045] D = 디스크의 직경

[0046] h= 광 행로의 두께

[0047] 각각의 적용 힘에 대해서, 상기 응력은 다음과 같이 계산된다:

$$\sigma_{MPa} = 8F / (\delta * D * h)$$

[0049] 여기서:

[0050] F = 뉴턴으로 나타낸 힘

[0051] D = 디스크의 직경

[0052] h= 상기 광 행로의 두께.

[0053] DOC 및 최대 CT 값은 당해 분야에 공지된 산란광 편광기(SCALP)를 사용하여 측정된다. 굽절된 주변-장(Refracted near-field) (RNF) 방법 또는 SCALP는 응력 프로파일을 측정하는데 사용될 수 있다. 상기 RNF 방법이 사용되는 경우, SCALP에 의해 제공된 최대 CT 값이 사용된다. 특히, RNF에 의해 측정된 상기 응력 프로파일은 SCALP 측정에 의해 제공된 상기 최대 CT 값에 대해 힘 균형잡히고 보정된다. 상기 RNF 방법은 그 전체가 참고로서 본원에 포함되는, "유리 샘플의 프로파일 특성을 측정하기 위한 시스템 및 방법"의 명칭을 갖는 미국 특허번호 제8,854,623호에 기술되어 있다. 특히, 상기 RNF 방법은 기준 블록부근에 상기 유리-계 제품을 위치시키는 단계, 1 Hz and 50 Hz의 속도에서 직교 편파 사이에서 스위치되는 편광-스위치된 광 범을 생성시키는 단계, 상기 편광-스위치된 광 범에서 파워의 양을 측정하는 단계, 및 편광-스위치된 기준 신호를 생성시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 각 직교 편파의 측정된 파워 양은 서로 50% 이내이다. 상기 방법은 다른 깊이에 대해 상기 유리 샘플 및 기준 블록을 통해서 상기 편광-스위치된 광 범을 상기 유리 샘플 내로 투과시키는 단계, 다음으로 편광-스위치된 검출 신호를 생성시키는 신호 광검출기를 갖는 전달 광 시스템을 사용하여 상기 투과된 편광-스위치된 광 범을 신호 광검출기로 전달시키는 단계를 더욱 포함한다. 상기 방법은 또한 기준 신호에 의해 상기 검출 신호를 나누어 정규화된 검출 신호를 형성하는 단계, 및 상기 정규화된 검출 신호로부터 유리 샘플의 프로파일 특성을 결정하는 단계를 포함한다. 다음 상기 RNF 프로파일은 매끄럽게 되고 CT 영역에 대해 사용된다. 전술한 바와 같이, 상기 FSM 기술은 상기 표면 근처의 CS 영역에서 응력 프로파일의 기울기 및 표면 CS에 대해 사용된다.

[0054] 전술한 바와 같이, 본원에 개시된 유리-계 제품은 이온 교환에 의해 화학적으로 강화되며 공지된 강화된 유리 제품에 의해 나타난 것과는 구별되는 응력 프로파일을 나타낸다. 본 기재에서 유리-계 기판은 일반적으로 비강

화되며, 유리-계 제품은 강화된(예를 들어 이온 교환에 의해서) 유리-계 기판을 언급한다. 본 공정에서, 상기 유리-계 제품 표면에서 또는 그 부근에서의 이온은 동일 원자가 또는 산화 상태를 갖는 좀 더 큰 이온으로 대체(또는 이온교환)된다. 유리-계 제품이 알칼리 알루미노실리케이트 유리를 포함하는 이러한 구현예에서, 유리의 표면 층의 이온 및 좀 더 큰 이온은 Li^+ (상기 유리-계 제품에 존재할 때), Na^+ , K^+ , Rb^+ , 및 Cs^+ 와 같은 1가의 알칼리 금속 이온이다. 대안적으로, 상기 표면 층의 1가의 양이온은 Ag^+ 또는 유사물과 같은 알칼리 금속 양이온 이외의 1가의 양이온으로 대체될 수 있다. 이러한 구현예에서, 상기 유리-계 기판 내로 이온(또는 양이온) 교환된 1가 이온은 결과적인 유리-계 제품에서 응력을 생성한다.

[0055] 이온 교환 공정은 통상적으로 유리-계 기판의 좀 더 작은 이온과 교환될 좀 더 큰 이온을 함유하는 용융 염 욕(또는 2개 이상의 용융 염 욕) 내에 유리-계 기판을 침지시킴으로써 수행된다. 수성의 염 욕이 또한 이용될 수 있음이 주지되어야 한다. 추가로, 상기 욕의 조성물은 좀 더 큰 이온(예를 들어, Na^+ 및 K^+) 또는 단일의 좀 더 큰 이온의 한 가지 타입을 초과하여 포함할 수 있다. 통상의 기술자에게, 이에 한정되는 것은 아니나, 욕 조성물 및, 온도, 침지 시간, 염 욕(또는 욕들) 내 유리-계 제품의 침지 수, 다중 염 욕의 사용, 어닐링, 세척 및 그 유사 단계와 같은 추가적인 단계들을 포함하는 이온 교환 공정용 파라미터는 일반적으로 유리-계 제품의 조성물(제품의 구조 및 존재하는 모든 결정성 상을 포함하여) 및 강화로부터 귀결되는 유리-계 제품의 바람직한 DOC 및 CS에 의해 결정된다는 점이 이해될 것이다. 예로서, 유리-계 기판의 이온 교환은 이에 한정되는 것은 아니나, 좀 더 큰 알칼리 금속 이온의 질산, 황산 및 염화물과 같은 염을 함유하는 적어도 하나의 용융 욕 내에 유리-계 기판을 침지시킴으로써 달성될 수 있다. 전형적인 질산염은 KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 , NaSO_4 및 이들의 조합을 포함한다. 유리 두께, 욕 온도 및 유리(또는 1가 이온) 확산도에 따라 상기 용융 염 욕의 온도는 통상적으로 약 380°C 내지 약 450°C의 범위인 한편, 침지 시간은 약 15분에서 약 10시간의 범위이다. 그러나, 상술한 바와 다른 온도 및 침지 시간이 또한 사용될 수 있다.

[0056] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 기판은 약 370 °C 내지 약 480 °C의 온도를 갖는 100% NaNO_3 의 용융 염 욕에 침지될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 기판은 약 5% 내지 약 90% KNO_3 및 약 10% 내지 약 95% NaNO_3 를 포함하는 용융 혼합 염 욕에 침지될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 기판은 Na_2SO_4 및 NaNO_3 를 포함하는 용융 혼합된 염 욕에 침지되고 좀 더 넓은 온도 범위(예를 들어, 최대 약 500 °C)를 가질 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 제1의 욕 침지 후 제2의 욕에 침지될 수 있다. 제2의 욕에의 침지는 15 분 내지 8 시간 동안 100% KNO_3 를 포함하는 용융 염 욕에의 침지를 포함할 수 있다.

[0057] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 기판은 약 5 시간 이하 또는 약 4 시간 이하 동안 약 420 °C 미만(예를 들어, 약 400 °C 또는 약 380 °C)의 온도를 갖는 NaNO_3 및 KNO_3 (예를 들어, 49%/51%, 50%/50%, 51%/49%)를 포함하는 용융, 혼합된 염 욕에 침지될 수 있다.

[0058] 이온 교환 조건은 결과적인 유리-계 제품의 표면에서 또는 그 부근에서의 응력 프로파일의 기울기를 증가시키기 위하여 또는 "스파이크"를 제공하기 위하여 기획될 수 있다. 상기 스파이크는 본원에 개시된 유리-계 제품에서 사용되는 유리 조성물의 독특한 성질에 기인하여, 단일 조성물 또는 혼합된 조성물을 갖는 욕(들)을 갖는 단일 욕 또는 다중 욕에 의해 달성될 수 있다.

[0059] 도 3에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 구현예의 유리-계 제품(300)은 제1표면(302) 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 t 를 한정하는 제2표면(304)을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 두께 t 는 약 3 밀리미터 이하(예를 들어, 약 0.01 밀리미터 내지 약 3 밀리미터, 약 0.1 밀리미터 내지 약 3 밀리미터, 약 0.2 밀리미터 내지 약 3 밀리미터, 약 0.3 밀리미터 내지 약 3 밀리미터, 약 0.4 밀리미터 내지 약 3 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 2.5 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 2 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 1.5 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 1 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 0.9 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 0.8 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 0.7 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 0.6 밀리미터, 약 0.01 밀리미터 내지 약 0.5 밀리미터, 약 0.1 밀리미터 내지 약 0.5 밀리미터, 또는 약 0.3 밀리미터 내지 약 0.5 밀리미터의 범위)일 수 있다.

[0060] 상기 유리-계 제품은 제1표면(302)에서 제2표면(304)까지(또는 두께 t 의 전체 길이를 따라서) 연장하는 응력 프로파일을 포함한다. 도 3에 나타낸 구현예에서, 응력 프로파일(312). 상기 y-축은 응력 크기 값을 나타내며, x-축은 유리-계 제품 내의 깊이 또는 두께를 나타낸다.

[0061] 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 응력 프로파일(312)은 상기 응력 프로파일(312)이 압축에서부터 인장까지 지나

가는 DOC(330), CS 층(315) (표면 CS(310)를 가짐), CT 층(325) (최대 CT(320)를 가짐)을 포함한다. 상기 CS 층은 표면(302, 304)에서부터 DOC(330)까지 연장하는 관련 깊이 또는 길이(317)를 갖는다. 상기 CT 층(325)은 또한 관련 깊이 또는 길이(327)(CT 영역 또는 층)를 갖는다.

[0062] 상기 표면 CS(310)는 약 150 MPa 이상 또는 약 200 MPa 이상 (예를 들어, 약 250 MPa 이상, 약 300 MPa 이상, 약 400 MPa 이상, 약 450 MPa 이상, 약 500 MPa 이상, 또는 약 550 MPa 이상)일 수 있다. 상기 표면 CS(310)는 최대 약 900 MPa, 최대 약 1000 MPa, 최대 약 1100 MPa, 또는 최대 약 1200 MPa일 수 있다. 본원의 표면 CS 값은 또한 최대 CS를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 표면 CS는 최대 CS 미만이다.

[0063] 상기 최대 CT(320)는 약 $71.5/\sqrt{t}$ 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 최대 CT(320)는 약 80 MPa 이상, 약 85 MPa 이상 또는 약 90 MPa 이상이다. 일부 구현예에서, 상기 최대 CT(320)는 약 80 MPa 초과 내지 약 100 MPa (예를 들어, 약 85 MPa 내지 약 100 MPa, 약 90 MPa 내지 약 100 MPa, 약 80 MPa 내지 약 95 MPa, 약 80 MPa 내지 약 90 MPa, 약 85 MPa 내지 약 95 MPa, 또는 약 88 MPa 내지 약 92 MP) 범위일 수 있다. 상기 최대 CT(320)는 약 $0.3*t$ 내지 약 $0.7*t$, 약 $0.4*t$ 내지 약 $0.6*t$ 또는 약 $0.45*t$ 내지 약 $0.55*t$ 범위에 위치될 수 있다. 표면 CS(310) 및 최대 CT(320) 중 하나 이상은 상기 유리-계 제품의 두께에 좌우될 수 있다는 것이 주지되어야 한다. 예를 들어, 약 0.8 mm의 두께를 갖는 유리-계 제품은 약 85 MPa 내지 약 100 MPa 범위에서 최대 CT를 가질 수 있다. 상기 유리-계 제품의 두께가 감소되는 경우, 상기 최대 CT는 증가될 수 있다. 즉, 상기 최대 CT는 두께가 감소하면서 증가한다(또는 상기 유리-계 제품이 더욱 얇아짐에 따라).

[0064] 일부 구현예에서, 상기 최대 CT(320) 대 상기 표면 CS(310)의 비는 약 0.1 내지 약 0.8 (예를 들어, 약 0.1 내지 약 0.7, 약 0.1 내지 약 0.6, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.4, 약 0.1 내지 약 0.3, 약 0.1 내지 약 0.25, 약 0.1 내지 약 0.2, 약 0.15 내지 약 0.8, 약 0.2 내지 약 0.8, 약 0.3 내지 약 0.8, 약 0.4 내지 약 0.8, 약 0.5 내지 약 0.8, 또는 약 0.6 내지 약 0.8의 범위)의 범위이다. 공지된 화학적으로 강화된 유리-계 제품에서, 상기 최대 CT(320) 대 상기 표면 CS(310)의 비는 0.1 이하이다. 일부 구현예에서, 표면 CS는 상기 최대 CT의 4 배(예를 들어, 5배, 6배 또는 6.5배) 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 표면 CS는 상기 최대 CT의 최대 약 47.5배일 수 있다. 상기 표면 CS는 상기 최대 CT의 약 4배 내지 약 7.5배의 범위일 수 있다.

[0065] 하나 이상의 구현예에서, 상기 응력 프로파일(312)은 최대 CS를 포함하며, 최대 CS는 전형적으로 표면 CS(310)이며, 제1표면(302) 및 제2표면(304) 중 하나 또는 이들 모두에서 발견될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 CS 층 또는 영역(315)은 상기 두께(317)의 일부를 따라 상기 DOC(330) 및 최대 CT(320)로 연장한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 DOC(330)는 약 $0.1*t$ 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 DOC 330는 약 $0.12*t$ 이상, 약 $0.14*t$ 이상, 약 $0.15*t$ 이상, 약 $0.16*t$ 이상, $0.17*t$ 이상, $0.18*t$ 이상, $0.19*t$ 이상, $0.20*t$ 이상, 약 $0.21*t$ 이상, 또는 최대 약 $0.25*t$ 일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 DOC(330)는 화학적 깊이 미만이다. 상기 화학적 깊이는 약 $0.4*t$ 이상, $0.5*t$ 이상, 약 $55*t$ 이상, 또는 약 $0.6*t$ 이상일 수 있다.

[0066] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 6 마이크로미터 내지 약 20 마이크로미터 범위에서 칼륨 DOL을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 칼륨 DOL은 상기 유리-계 제품의 두께 t의 함수로서 표현될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 칼륨 DOL은 약 $0.005t$ 내지 약 $0.05t$ 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 칼륨 DOL은 약 $0.005t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.045t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.04t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.035t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.03t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.025t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.02t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.015t$, 약 $0.005t$ 내지 약 $0.01t$, 약 $0.006t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.008t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.01t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.015t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.02t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.025t$ 내지 약 $0.05t$, 약 $0.03t$ 내지 약 $0.05t$, 또는 약 $0.01t$ 내지 약 $0.02t$ 범위일 수 있다.

[0067] 하나 이상의 구현예에서, 상기 칼륨 DOL 깊이에서의 압축 응력 값은 약 50 MPa 내지 약 300 MPa 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 칼륨 DOL 깊이에서의 압축 응력 값은 약 50 MPa 내지 약 280 MPa, 약 50 MPa 내지 약 260 MPa, 약 50 MPa 내지 약 250 MPa, 약 50 MPa 내지 약 240 MPa, 약 50 MPa 내지 약 220 MPa, 약 50 MPa 내지 약 200 MPa, 약 60 MPa 내지 약 300 MPa, 약 70 MPa 내지 약 300 MPa, 약 75 MPa 내지 약 300 MPa, 약 80 MPa 내지 약 300 MPa, 약 90 MPa 내지 약 300 MPa, 약 100 MPa 내지 약 300 MPa, 약 1100 MPa 내지 약 300 MPa, 약 120 MPa 내지 약 300 MPa, 약 130 MPa 내지 약 300 MPa, 또는 약 150 MPa 내지 약 300 MPa 범위일 수 있다.

[0068] 하나 이상의 구현예에서, 상기 응력 프로파일(312)은 형상에서 포물선-형과 같이 기술될 수 있다. 일부 구현예에서, 인장 응력을 나타내는 유리-계 제품의 영역 또는 길이를 따른 응력 프로파일은 포물선-형 형상을 나타낸다.

다. 하나 이상의 특정 구현예에서, 상기 응력 프로파일(312)은 평탄한 응력(압축 또는 인장 중 어느 하나) 부분 또는 실질적으로 항수의(constant) 응력(압축 또는 인장 중 어느 하나)을 나타내는 부분을 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 CT 영역은 평평한 응력을 실질적으로 함유하지 않거나 또는 실질적으로 항수의 응력을 함유하지 않는 응력 프로파일을 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 약 $0t$ 내지 약 $0.2*t$ 및 $0.8*t$ 초과(또는 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 및 약 $0.7*t$ 초과 내지 t)의 두께 범위 사이의 응력 프로파일(312)의 모든 지점은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 접선의 기울기는 약 0.2 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 가질 수 있다. 일부 추가의 특정 구현예에서, 상기 접선의 기울기는 0.3 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 가질 수 있다. 좀 더 구체적인 구현예에서, 상기 접선의 기울기는 0.5 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 가질 수 있다. 즉, 이러한 두께 범위(즉, $0*t$ 내지 약 $0.2*t$ 및 $0.8*t$ 초과, 또는 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 및 약 $0.7*t$ 이상)를 따른 하나 이상의 구현예의 응력 프로파일은 제로의 기울기, 또는 대략 제로의 기울기, 또는 평평한 기울기를 갖는 접선을 갖는 지점을 배제한다. 이론에 한정되는 것은 아니나, 공지된 오차 함수 또는 유사-선형(quasi-linear) 응력 프로파일은 제로의 기울기 또는 제로에 근접한 값의 기울기, 즉 약 0.1 MPa/마이크로미터 미만의 절대 값을 가질 수 있는(도 2의 220에 도시된 바에 따른 이러한 두께 범위를 따라 평평한 또는 제로 기울기 응력 프로파일을 나타낸) 접선을 갖는, 이러한 두께 범위(즉, 약 $0*t$ 내지 약 $0.2*t$ 및 $0.8*t$ 초과, 또는 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 및 약 $0.7*t$ 이상)를 따른 지점을 갖는다. 본 기재의 하나 이상의 구현예의 유리-계 제품은 도 3에 나타낸 바에 따라, 이러한 두께 범위를 따른 평평한 또는 제로 기울기 응력 프로파일을 갖는 이러한 응력 프로파일을 나타내지 않는다.

[0069] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 최대 기울기 및 최소 기울기를 갖는 접선을 포함하는 약 $0.1*t$ 내지 $0.3*t$ 및 약 $0.7*t$ 내지 $0.9*t$ 의 두께 범위에서 응력 프로파일을 나타낸다. 일부 경우에서, 상기 최대 기울기 및 상기 최소 기울기 사이의 차이는 약 3.5 MPa/마이크로미터 이하, 약 3 MPa/마이크로미터 이하, 약 2.5 MPa/마이크로미터 이하, 또는 약 2 MPa/마이크로미터 이하이다.

[0070] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품의 두께 t 를 따른 적어도 하나의 N분을 따라 또는 깊이 방향으로 연장하는 어떠한 평평한 세그먼트도 실질적으로 함유하지 않는 응력 프로파일(312)을 포함한다. 즉, 상기 응력 프로파일(312)은 두께 t 를 따라 실질적으로 연속적으로 증가하거나 또는 감소한다. 일부 구현예에서, 상기 응력 프로파일은 약 10 마이크로미터 이상, 약 50 마이크로미터 이상, 또는 약 100 마이크로미터 이상, 또는 약 200 마이크로미터 이상의 길이를 갖는 깊이 방향에서 어떠한 평평한 세그먼트도 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "평평한"은 상기 평평한 세그먼트를 따라 약 0.5 MPa/마이크로미터 미만, 약 0.2 MPa/마이크로미터 미만의 크기를 갖는 기울기로 언급된다. 일부 구현예에서, 깊이 방향에서 어떠한 평평한 세그먼트도 실질적으로 함유하지 않는 상기 응력 프로파일의 하나 이상의 부분이 상기 제1표면 또는 상기 제2표면 중 어느 하나 또는 이들 모두로부터 약 5 마이크로미터 이상(예를 들어, 10 마이크로미터 이상, 또는 15 마이크로미터 이상)의 유리-계 제품 내의 깊이에서 존재한다. 예를 들어, 상기 제1표면에서부터 약 0 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터 미만의 깊이를 따라, 상기 응력 프로파일은 선형의 세그먼트를 포함할 수 있으나, 상기 제1표면으로부터 약 5 마이크로미터 이상의 깊이로부터, 상기 응력 프로파일은 실질적으로 평평한 세그먼트를 함유하지 않을 수 있다. 본원에서 사용되는 바에 따라, "선형"은 평평한 기울기를 가질 뿐 아니라 평평한 기울기를 갖지 않는 선 세그먼트를 포함하며; 후자의 예는 상기 표면으로부터 약 12 마이크론의 깊이 내의 도 33을 참조할 것.

[0071] 일부 구현예에서, 상기 응력 프로파일은 약 $0t$ 내지 약 $0.1t$ 의 깊이에서 선형 세그먼트를 포함할 수 있으며, 약 $0.1t$ 내지 약 $0.4t$ 의 깊이에서 평평한 세그먼트를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, 약 $0t$ 내지 약 $0.1t$ 의 범위에서의 두께에 대한 응력 프로파일은 그 크기(절대 값으로)가 약 20 MPa/micron 내지 약 200 MPa/micron 범위인 기울기를 가질 수 있다. 본원에서 기술될 바에 따라, 이러한 구현예들은 욕이 둘 이상의 알칼리 염을 포함하거나 또는 혼합된 알칼리 염 욕인 단일 이온-교환 공정 또는 다중의(예를 들어, 2 이상) 이온 교환 공정을 사용하여 형성될 수 있다.

[0072] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 상기 CT 영역(도 3에서 327)을 따라 응력 프로파일의 형상의 항으로 기술될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 상기 CT 영역을 따른 응력 프로파일(응력이 인장에 있는)은 수학식에 의해 계산될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 CT 영역을 따른 응력 프로파일은 다음의 수학식 1에 의해 계산될 수 있다:

[수학식 1]

$$\text{응력}(x) = \text{MaxT} - (((\text{CT}_n * (n+1)) / 0.5^n) * |(x/t) - 0.5|^n)$$

[0074] 수학식 1에서, 상기 응력 (x)는 지점 x 에서의 응력 값이다. 여기서 상기 응력은 양(인장)이다. 수학식 1에서, MaxT 는 최대 인장 값이며, CT_n 은 n 에서의 인장 값으로 MaxT 이하이다. MaxT 및 CT_n 모두는 MPa의 단위로 양의 값이다. 상기 값 x 는 0 내지 t 범위에서 마이크로미터로의 두께 (t)를 따른 지점이고; $x=0$ 은 일 표면 (도 3에서 302)이고, $x=0.5t$ 는 유리-계 제품의 중심(응력(x)= MaxT 인 지점에서)이며, $x=t$ 는 반대 표면(도 3에서 304)이다. 수학식 1에서 사용되는 MaxT 는 최대 CT와 동일하며, 최대 CT는 약 $71.5/\sqrt{t}$ 이상일 수 있다. 일부 구현 예에서, 수학식 1에서 사용되는 MaxT 는 약 80 MPa 초과 내지 약 100 MPa (예를 들어, 약 85 MPa 내지 약 100 MPa, 약 90 MPa 내지 약 100 MPa, than 약 80 MPa 초과 내지 약 95 MPa, 약 80 초과 내지 약 90 MPa, 또는 약 85 MPa 내지 약 95 MPa) 범위일 수 있으며, n 은 1.5 내지 5 (예를 들어, 2 내지 4, 2 내지 3 또는 1.8 내지 2.2) 또는 약 1.5 내지 약 2의 맞춤 파라미터(fitting parameter)이다. 하나 이상의 구현 예에서, $n=2$ 는 포물선의 응력 프로파일을 제공할 수 있으며, $n=2$ 를 벗어나는 지수는 근접한 포물선 응력 프로파일을 갖는 응력 프로파일을 제공한다. 도 4는 상기 맞춤 파라미터 n 에서의 변화에 기초하여, 본 기재의 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 응력 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[0075] 하나 이상의 구현 예에서, CT_n 은 MaxT 미만일 수 있으며 여기서 상기 유리-계 제품의 주 표면 중 하나 또는 둘 모두 상에서 압축 응력 스파이크가 존재한다. 하나 이상의 구현 예에서, CT_n 은 상기 유리-계 제품의 주 표면 중 하나 또는 둘 모두 상에서 어떠한 압축 응력 스파이크도 존재하지 않는 경우 MaxT 와 같다.

[0076] 일부 구현 예에서, 상기 응력 프로파일은 열 처리에 의해 변형될 수 있다. 이러한 구현 예에서, 상기 열 처리는 이온-교환 공정 전, 이온-교환 공정 사이 또는 모든 이온-교환 공정 이후에 일어날 수 있다. 일부 구현 예에서, 상기 열 처리는 표면에서 또는 그 부근에서의 응력 프로파일의 기울기의 크기의 절대 값을 감소시킬 수 있다. 일부 구현 예에서, 좀 더 가파르거나 좀 더 큰 기울기가 표면에서 바람직한 경우, "상기 표면에서 또는 그 부근에서 응력 프로파일의 기울기를 증가시키기 위하여 또는 "스파이크"를 제공하기 위하여 열 처리 이후 이온-교환 공정이 이용될 수 있다.

[0077] 하나 이상의 구현 예에서, 상기 응력 프로파일(312)은 상기 두께의 일부를 따라 변화하는 금속 산화물의 비-제로 농도에 기인하여 생성된다. 전술한 바와 같이, 금속 산화물 농도에서의 변화는 금속 산화물 농도 구배로서 본 원에서 기술될 수 있다. 일부 구현 예에서, 금속 산화물의 농도는 비-제로이며, 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화한다. 일부 구현 예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 비-제로이며, 약 $0*t$ 내지 약 $0.35*t$, 약 $0*t$ 내지 약 $0.4*t$, 약 $0*t$ 내지 약 $0.45*t$ 또는 약 $0*t$ 내지 약 $0.48*t$ 의 두께 범위를 따라 변화한다. 상기 금속 산화물은 유리-계 제품에서 응력을 생성시키는 것으로 기술될 수 있다. 상기 농도에서의 변화는 전술한 두께 범위를 따라 연속적일 수 있다. 농도에서의 변화는 약 100 마이크로미터의 두께 세그먼트를 따라 약 0.2 몰%의 금속 산화물 농도에서의 변화를 포함할 수 있다. 이러한 변화는 실시예 1에 도시된 바와 같이, 마이크로 프로브를 포함하여 당해 기술 분야에 알려진 방법에 의해 측정될 수 있다. 농도에서 비-제로이며 두께의 일부를 따라 변화하는 금속 산화물은 상기 유리-계 제품에서의 응력을 생성시키는 것으로서 기술될 수 있다.

[0078] 농도에서의 변화는 상술한 두께 범위를 따라 연속적일 수 있다. 일부 구현 예에서, 농도에서의 변화는 약 10 마이크로미터 내지 약 30 마이크로미터 범위에서의 두께 세그먼트를 따라 연속적일 수 있다. 일부 구현 예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 상기 제2표면까지 증가한다.

[0079] 금속 산화물의 농도는 하나를 초과하는 금속 산화물 (예를 들어, Na_2O 및 K_2O 의 조합)을 포함할 수 있다. 일부 구현 예에서, 두 개의 금속 산화물이 사용되고, 이온 반경이 서로 다른 경우, 좀 더 큰 반경을 갖는 이온의 농도는 좀은 깊이에서 좀 더 작은 반경을 갖는 이온의 농도보다 큰 한편, 좀 더 깊은 깊이에서, 좀 더 작은 반경을 갖는 이온의 농도는 좀 더 큰 반경을 갖는 이온의 농도보다 크다. 예를 들어, 단일 Na^+ 및 K^+ -함유 용액이 이온 교환 공정에서 사용되는 경우, 상기 유리-계 제품의 K^+ 이온의 농도는 좀 더 깊은 깊이에서 Na^+ 이온의 농도보다 큰 한편, 좀 더 깊은 깊이에서 Na^+ 이온의 농도는 K^+ 이온의 농도보다 크다. 이는 부분적으로는 좀 더 작은 1가 이온에 대해 유리 내로 교환되는 1가 이온의 크기에 기인한다. 이러한 유리-계 제품에서, 표면에서 또는 부근의 영역은 표면에서 또는 그 부근에서의 좀 더 큰 이온(즉 K^+ 이온)의 좀 더 큰 양에 기인하여 좀 더 큰 CS를 포함한다. 상기 좀 더 큰 CS는 표면에서 또는 그 부근에서 좀 더 가파른 기울기를 갖는 응력 프로파일(즉, 표면에서의 응력 프로파이에서의 스파크)에 의해 나타낼 수 있다. 하나 이상의 금속 산화물의 농도 구배 또는 변화는 전술한 바와 같이, 유리-계 기판의 화학적 강화에 의해 형성되며, 여기서 유리-계 기판의 복수의 제1금

속 이온은 복수의 제2금속 이온과 교환된다. 상기 제1금속 이온은 리튬, 나트륨, 칼륨 및 로비듐의 이온일 수 있다. 상기 제2금속 이온은 상기 제2알칼리 금속 이온이 제1알칼리 금속 이온의 이온 반경보다 큰 이온 반경을 갖는다는 전제로, 나트륨, 칼륨, 로비듐 및 세슘 중 하나의 이온일 수 있다. 상기 제2금속 이온은 이들의 산화물(예를 들어, Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 또는 이들의 조합)로서 유리-계 기판에 존재한다.

[0081] 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물 농도 구배는 CT 층(327)을 포함하여, 유리-계 제품의 전체 두께 t 또는 두께 t 의 실질적인 부분을 통해서 연장한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 CT 층(327)에서 약 0.5 mol% 이상이다. 일부 구현예에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 유리-계 제품의 전체 두께를 따라 약 0.5 mol% 이상(예를 들어, 약 1 mol% 이상)일 수 있으며, 상기 제1표면(302) 및/또는 상기 제2표면(304)에서 가장 크고, 상기 제1표면(302) 및 상기 제2표면(304) 사이의 지점에서의 값까지 실질적으로 꾸준히(constantly) 감소한다. 상기 지점에서, 금속 산화물의 농도는 전체 두께 t 를 따라 가장 적고; 그러나 상기 농도는 또한 상기 지점에서 비-제로이다. 즉, 특정 금속 산화물의 비-제로 농도는 두께 t (본원에 기술된 바에 따라)의 실질적인 부분 또는 전체 두께 t 를 따라 연장한다. 일부 구현예에서, 특정 금속 산화물에서 가장 낮은 농도는 CT 층(327)에서이다. 상기 유리-계 제품 내의 특정 금속 산화물의 총 농도는 약 1 mol% 내지 약 20 mol% 범위일 수 있다.

[0082] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 $0t$ 내지 약 $0.5t$ 의 제1두께 범위를 따라 제1금속 산화물 농도가 약 0 mol% 내지 약 15 mol%이고, 제2금속 산화물 농도가 약 0 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터(또는 약 0 마이크로미터 내지 약 12 마이크로미터)의 제2두께 범위로부터 약 0 mol% 내지 약 10 mol%의 범위이도록 제1금속 산화물 농도 및 제2산화물 농도를 포함하며; 그러나, 상기 제1금속 산화물 및 제2금속 산화물 중 하나 또는 이들 모두의 농도는 상기 유리-계 제품의 전체 두께 또는 실질적인 부분을 따라 비-제로이다. 상기 유리-계 제품은 선택적인 제3의 금속 산화물 농도를 포함할 수 있다. 상기 제1의 금속 산화물은 Na_2O 를 포함할 수 있는 한편, 상기 제2의 금속 산화물은 K_2O 를 포함할 수 있다.

[0083] 상기 금속 산화물의 농도는 이러한 금속 산화물의 농도 구배를 포함하도록 변형되기 이전에 상기 유리-계 제품 내의 금속 산화물의 양의 베이스라인으로부터 결정될 수 있다.

[0084] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 Experimental Mechanics (2014) 54:903-912., Z. Tang에 의해 강화 유리의 취성 및 과편 측정을 위한 자동화 장치에서 기술된 "취성 시험"에 의해 측정된 바에 따라, 이들이 어떻게 파절되는지 및 이러한 파절로부터 귀결되는 과편의 항목으로 기술될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 파절될 때, 상기 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품의 평방 인치(파절되기 이전에) 당 2 이상의 과편으로 파절된다. 일부 경우, 상기 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품(파절되기 이전의)의 평방 인치 당 3 이상, 4 이상, 5 이상, 또는 10 이상 과편으로 파절된다. 일부 경우에서, 파절될 때, 상기 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품(파절되기 이전의)의 표면 영역의 5% 미만, 2% 미만, 1% 미만인 표면 영역을 가지며, 상기 사용되는 샘플 크기는 $5.08 \text{ cm} * 5.08 \text{ cm}$ (2 인치 * 2 인치) 제곱이었다. 일부 구현예에서, 파절될 때, 상기 유리-계 제품은 상기 과편의 90% 이상 또는 100%가 상기 유리-계 제품(파절되기 이전의)의 표면 영역의 5% 미만, 2% 미만, 또는 1% 미만인 표면 영역을 갖도록 파절된다.

[0085] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품의 화학적 강화 이후, 상기 유리-계 제품의 결과적인 응력 프로파일(312)은 향상된 파절 저항성을 제공한다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 파절 시, 상기 유리-계 제품은 Experimental Mechanics (2014) 54:903-912., Z. Tang에 의해 강화 유리의 취성 및 과편 측정을 위한 자동화 장치에서 기술된 "취성 시험"에 의해 측정된 바에 따라, 약 $2*t$ 이하(예를 들어, $1.8*t$, $1.6*t$, $1.5*t$, $1.4*t$, $1.2*t$ 또는 $1.*t$ 이하)의 평균 최장의 횡단면 디멘션을 갖는 과편을 포함한다. 상기 과편의 수는 시험되는 샘플의 영역으로 나누고, 사용된 샘플 크기는 $5.08 \text{ cm} * 5.08 \text{ cm}$ (2 인치 * 2 인치) 제곱이었다.

[0086] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 $0.65 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성 (K_{IC})을 나타낼 수 있다. 일부 경우에서, 상기 파괴 인성은 약 $0.69 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 이상, 약 $0.7 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 이상, 약 $0.8 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 이상, 또는 약 $0.9 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 이상일 수 있다. 일부 구현예에서 상기 파괴 인성은 약 $0.65 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 내지 약 $1 \text{ MPa*m}^{1/2}$ 범위일 수 있다. 본 기재에서 언급된 파괴 인성 값 (K_{IC})은 Bubsey, R.T. 등에 의한 "실험적 적합성 측정에 기초한 쉐브론-노치 쇼트 바 및 쇼트 로드 견본에 대한 강도 인자 및 크랙-입구 변위(Crack-Mouth Displacement)에 대한 폐쇄형 표현(Closed-Form Expression)," NASA Technical Memorandum 83796, pp. 1-30 (October 1992).의 화학식 5를 사용하여 $Y_{*m}^{1/2}$ 측정되는 것을 제외하고는, Reddy, K.P.R 등에 의한 "쉐브론-노치 견본을 사용한 유리 및 세

라믹 물질의 파괴 인성 측정," J. Am. Ceram. Soc., 71 [6], C-310-C-313 (1988)에 의해 측정된 바에 따른 값으로 기술된다.

[0087] 일부 구현예에서, 상기 기판은 또한 200 g의 하중에서 비커스 경도 시험에 의해 측정된 바에 따라, 약 500 HVN 내지 약 800 HVN (kgf/mm²)의 경도를 갖는 것과 같이 특성화될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 600 HVN 내지 약 800 HVN 범위에 있는 비커스 경도를 포함할 수 있다.

[0088] 본원에 개시된 바와 같은 유리-계 제품은 0 J/m² 초과 내지 약 40 J/m² 범위에서 저장된 인장 에너지를 나타낼 수 있다. 일부 경우에서, 상기 저장된 인장 에너지는 약 5 J/m² 내지 약 40 J/m², 약 10 J/m² 내지 약 40 J/m², 약 15 J/m² 내지 약 40 J/m², 약 20 J/m² 내지 약 40 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 35 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 30 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 25 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 20 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 15 J/m², 약 1 J/m² 내지 약 10 J/m², 약 10 J/m² 내지 약 30 J/m², 약 10 J/m² 내지 약 25 J/m², 약 15 J/m² 내지 약 30 J/m², 약 15 J/m² 내지 약 25 J/m², 약 18 J/m² 내지 약 22 J/m², 약 25 J/m² 내지 약 40 J/m², 또는 약 25 J/m² 내지 약 30 J/m² 범위일 수 있다. 하나 이상의 구현예의 열적으로 그리고 화학적으로 강화된 유리-계 제품은 약 6 J/m² 이상, 약 10 J/m² 이상, 약 15 J/m² 이상, 또는 약 20 J/m² 이상의 저장된 인장 에너지를 나타낼 수 있다.

[0089] 저장된 인장 에너지는 하기 수학식 2를 사용하여 계산될 수 있다:

[수학식 2]

$$\text{저장된 인장 에너지 (J/m²)} = [(1-v)/E] \int (\sigma^2) (dt)$$

[0090] 여기서 v는 프와송 비이고, E는 영률 (MPa로)이며, τ는 응력(MPa로)이며, 적분은 단지 인장 영역의 두께(마이크론)에 걸쳐 계산된다. 본 기재에서 언급된 각 영률 값은 "금속성 및 비-금속성 부분 모두에서 결점 검출용 공명초음파분광법에 대한 표준 가이드"의 명칭으로 ASTM E2001-13에 설명된 일반 형태의 공명초음파분광 기술에 의해 측정된 바에 따른 값으로 기술된다.

[0091] 본원에 개시된 유리-계 제품은 일반적으로 약 70 GPa 이상 (예를 들어, 약 70 GPa 내지 약 100 GPa, 약 72 GPa 내지 약 100 GPa, 약 75 GPa 내지 약 100 GPa, 약 76 GPa 내지 약 100 GPa, 약 78 GPa 내지 약 100 GPa, 약 80 GPa 내지 약 100 GPa, 약 82 GPa 내지 약 100 GPa, 약 84 GPa 내지 약 100 GPa, 약 86 GPa 내지 약 100 GPa, 약 88 GPa 내지 약 100 GPa, 약 90 GPa 내지 약 100 GPa, 약 70 GPa 내지 약 95 GPa, 약 70 GPa 내지 약 90 GPa, 약 70 GPa 내지 약 88 GPa, 약 70 GPa 내지 약 86 GPa, 약 70 GPa 내지 약 85 GPa, 약 70 GPa 내지 약 84 GPa, 약 70 GPa 내지 약 82 GPa, 또는 약 70 GPa 내지 약 80 GPa 범위의)의 영률을 갖는다. 상기 유리-계 제품의 조성물에 내재된 영률은 생산되는 궁극의 유리-계 제품에, 외인적 성질인, 바람직한 높은 강성도를 제공할 수 있다.

[0092] 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 박형 롤링 기술을 통해서 상기 유리-계 제품의 형성을 가능하게 하는 낮은 액상 점도를 포함한다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "액상 점도"는 액상 온도에서 용융 유리의 점도로 기술되며, 여기서, 용어 "액상 점도"는 용융 유리가 용융 온도로부터 냉각됨에 따라 결정이 처음으로 나타나는 온도(또는 온도가 실온에서 증가함에 따라 가장 마지막 결정이 녹아 없어지는 온도)로 기술된다. 일반적으로, 본원에 기술된 유리-계 제품(또는 이러한 제품을 형성하는데 사용되는 조성물)은 약 100 kilopoise (kP) 미만의 액상 점도를 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품(또는 이러한 제품을 형성하는데 사용되는 조성물)은 약 80 kP 미만, 약 60 kP 미만, 약 40 kP 미만, 약 30 kP 미만(예를 들어, 약 15 kP 내지 약 30 kP 범위의)의 액상 점도를 나타낸다. 상기 액상 점도는 다음의 방법에 의해 결정된다. 먼저 상기 유리의 액상 온도는 "구배로 방법에 의한 유리의 액상 온도의 측정을 위한 표준 사례"의 명칭의 ASTM C829-81 (2015)에 따라 측정된다. 다음으로 액상 온도에서 상기 유리의 점도가 "연화점보다 큰 유리의 점도 측정을 위한 표준 사례"의 명칭의 ASTM C965-96(2012)에 따라 측정된다.

[0093] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 4 N 내지 약 7 N, 약 4.5 N 내지 약 7 N, 약 5 N 내지 약 7 N, 약 4 N 내지 약 6.5 N, 약 4 N 내지 약 6 N, 또는 약 5 N 내지 약 6 N 범위에서 누프 스크래치 측면 균열 임계값(Knoop Lateral Cracking Scratch Threshold)을 나타낸다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 누프 스크래치 측면 균열 임계값은 측면 균열의 시작이다(5 스크래치 중 3 이상에서). 일련의 증가하는 항수의 하중 스크래치(하중 당 최소 3, 그러나 하중 당 좀 더 많이 신뢰 수준을 높이기 위해 사용될 수 있음)가 누프 스크래치

임계값을 확인하기 위해 수행된다. 누프 스크래치 측면 균열 임계값 시험에서, 각 하중에 대한 유리 기판 및/또는 제품의 샘플이 0.25 mm/s의 속도로 10 mm의 길이에 걸쳐 누프 인덴터로 스크래치되었다. 상기 누프 스크래치 임계값 범위는 다음의 3가지 실패 모드 중 하나에 시험 견본을 비교함으로써 결정될 수 있다: 1) 그루브의 폭의 2배를 초과한 측면 표면 균열이 지속됨, 2) 손상이 그루브 내에 포함되나, 그루브 폭의 2배 미만인 측면 표면 균열이 존재하고 육안으로 확인되는 손상이 존재함, 또는 3) 상기 그루브의 폭의 2배를 초과하는 큰 보조 표면 측면 균열의 존재 및/또는 스크래치의 정점에서 중간 균열이 존재함. 다음으로, 상기 스크래치 임계값은 실패가 5 사건 중 3 이상에서 일어나지 않는 가장 높은 하중이다.

[0096] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 약 10 kgf 이상, 약 12 kgf 이상, 또는 약 15 kgf 이상의 범위에서 비커스 압입 파절 임계값을 나타낸다. 일부 경우에서, 상기 유리-계 제품은 약 15 kgf 내지 약 25 kgf 범위에서 비커스 압입 파절 임계값을 나타낸다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 비커스 압입 파절 임계값은 압입 사이트의 적어도 하나의 코너로부터 연장하는 중간/방사상 균열(5 압입 사건 중 3 이상에서)의 시작이다. 비커스 압입 파절 임계값 시험에서, 상기 유리 기판 및 제품의 샘플은 증가하는 하중에서 다이아몬드 팀(136° 각도에서)으로 반복적으로 압입되었다. 각각의 압입은 인덴트(indent)의 각 코너로부터 하나인, 4의 방사상 균열을 생산하는 잠재력을 갖는다. 각 압입 하중에서 방사상 균열의 평균 수를 셈으로써 상기 균열 임계값은 인덴트 당 평균 2개의 균열인 하중이다.

[0097] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 연마 링-온-링(AROR) 시험이 수행될 때 향상된 표면 강도를 나타낸다. 물질의 강도는 파절이 발생하는 응력이다. 상기 AROR 시험은 평평한 유리 견본에 대한 표면 강도 측정이며, "주변 온도에서 고급 세라믹의 단조 양축등가 힘 강도의 표준 시험 방법" 명칭의 ASTM C1499-09(2013)가 본원에 기술된 AROR 시험 방법에 대한 기초로서 기능한다. 상기 ASTM C1499-09의 내용은 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다. 일부 구현예에서, 상기 유리 견본은 "힘에 의한 유리의 강도 표준 시험 방법(파괴 계수의 결정)" 명칭의 ASTM C158-02(2012)의 "연마 과정"의 명칭을 갖는 부록 A2에 기술된 방법 및 장치를 사용하여 유리 샘플에 전달되는 90 그릿 탄화 규소 (SiC) 입자로 링-온-링 시험 전에 연마된다. 상기 ASTM C158-02의 내용 및 특히 부록 A2의 내용은 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다.

[0098] 링-온-링 시험하기 전에, 상기 유리-계 제품의 표면은 ASTM C158-02의 도 A2. 1에 도시된 장치를 사용하여 샘플의 표면 결함 조절을 조절하거나 및/또는 정규화하기 위하여 ASTM C158-02, 부록 2에 기술된 바에 따라 연마된다. 상기 연마 물질은 304 kPa (44 psi)의 기압을 사용하여 15 psi의 하중에서 상기 유리-계 제품의 표면(110) 상에서 통상적으로 샌드블라스트되며; 다만 아래의 실시예에서, 상기 연마 물질은 다른 하중(예를 들어, 25 psi 또는 45 psi)에서 표면(110) 상에 샌드블라스트된다. 기류가 확립된 이후, 5 cm³의 연마 물질이 여과기 내에 채워지고 샘플은 상기 연마 물질의 도입 후 5초 동안 샌드블라스트된다.

[0099] AROR 시험에서, 도 5에 도시된 바와 같은 적어도 하나의 연마된 표면(410)을 갖는 유리-계 제품이 또한 도 5에 도시된 바와 같이, 양축등가 힘 강도 (즉, 두 개의 동심원상 링 사이에 힘이 주어질 때 물질이 지탱할 수 있는 최대 응력)를 결정하기 위하여 다른 크기의 2개의 동심원상 링 사이에 위치된다. 상기 AROR 구조(400)에서, 상기 연마된 유리-계 제품(410)은 직경 D2를 갖는 지지 링(420)에 의해 지지된다. 힘 F가 직경 D1을 갖는 링(430)을 로딩함으로써 유리-계 제품의 표면에 하중 셀(도시되지 않음)에 의해 적용된다. 상기 로딩 링 및 지지 링의 직경 비 D1/D2는 약 0.2 내지 약 0.5 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, D1/D2는 약 0.5이다. 로딩 및 지지 링(130, 120)은 지지 링 직경 D2의 0.5% 내에 동심원으로 정렬되어야 한다. 시험에 사용되는 하중 셀은 선택된 범위 내에서 모든 하중에서 ±1% 내로 정확해야 한다. 일부 구현예에서, 시험은 23±2°C의 온도 및 40 ±10%의 상대 습도에서 수행된다.

[0100] 기구(fixture) 디자인에서, 로딩 링(430)의 돌출 표면의 반경 r은, $h/2 \leq r \leq 3h/2$ 이고, 여기서 h는 유리-계 제품(410)의 두께이다. 로딩 및 지지 링(430, 420)은 통상적으로 경도 HRc > 40를 갖는 경화강으로 통상적으로 제작된다. AROR 기구가 상업적으로 이용 가능하다.

[0101] AROR 시험에 대한 의도적인 실패 메커니즘은 로딩 링(430) 내의 표면(430a)으로부터 유래되는 유리-계 제품(410)의 파절을 관찰하기 위한 것이다. 이러한 영역 - 즉, 로딩 링(430) 및 지지 링(420) 사이 -의 바깥에서 발생하는 실패는 데이터 분석에서 생략된다. 그러나, 상기 유리-계 제품(410)의 박형 및 높은 강도에 기인하여, 견본 두께 h의 1/2을 초과하는 큰 굴절이 종종 관찰된다. 따라서 상기 로딩 링(430) 아래로부터 유래하는 높은 실패률을 관찰하는 것은 통상적이다. 응력은 상기 링의 내부 및 아래 모두에서 응력 전개(변형계 분석을 통해 수집됨) 및 각 견본에서의 실패 유래에 대한 인식 없이 정확하게 계산될 수 없다. 따라서 AROR 시험은 측정된 반응에 따라 실패에서의 피크 하중에 초점이 맞추어진다.

- [0102] 상기 유리-계 제품의 강도는 표면 흠결의 존재에 좌우된다. 그러나, 주어진 쿠기의 흠결의 존재 가능성은 유리의 강도가 본래 통계에 근거한 것이므로 정확하게 측정할 수 없다. 따라서, 확률 분포는 얻어진 데이터의 통계학적 표현으로서 일반적으로 사용될 수 있다.
- [0103] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 상기 유리-계 제품은 상기 표면을 연마하기 위하여 25 psi 또는 45 psi의 하중을 사용한 AROR 시험에 의해 결정된 바에 따라 20 kgf 이상 및 최대 약 30 kgf의 표면 또는 양축등가 휨 강도를 갖는다. 다른 구현예에서, 상기 표면 강도는 25 kgf 이상이고 또 다른 구현예에서 30 kgf 이상이다.
- [0104] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 사포 상의 역립 구 (IBoS) 시험에서의 성능의 항목으로 기술될 수 있다. 상기 IBoS 시험은 도 6에 개략적으로 도시된 바와 같이, 이동성 또는 핸드헬드 전자 소자에서 사용되는 유리-계 제품에서 통상적으로 발생하는 굽힘 뿐 아니라 손상 도입에 기인한 실패에 대한 주요 메커니즘을 모방하는 역학 성분 수준 시험이다. 당해 분야에서, 손상 도입(도 7에서 a)은 유리-계 제품의 표면 상에서 발생한다. 과절은 상기 유리-계 제품의 상부 표면 상에서 개시되어 손상이 유리-계 제품을 관통하거나(도 7에서 b) 또는 과절이 상부 표면 상에서의 굽힘에서부터 또는 유리-계 제품의 내부 부분(도 7의 c)에서부터 전파한다. 상기 IBoS 시험은 상기 유리의 표면에 대한 손상을 동시에 도입하고 동하중 하에 굽힘을 적용하도록 디자인된다. 일부 경우에서, 상기 유리-계 제품은 동일한 유리-계 제품이 압축 응력을 포함하지 않는 경우보다 압축 응력을 포함하는 경우 개선된 낙하 성능을 나타낸다.
- [0105] IBoS 시험 장치를 도 6에 개략적으로 나타낸다. 장치(500)는 시험 스탠드(510) 및 구(530)를 포함한다. 구(530)는 예를 들어, 스테인리스강 구 또는 그 유사품과 같은 강성(rigid) 또는 고체 구이다. 일부 구현예에서, 구(530)는 10 mm의 직경을 갖는 4.2g의 스테인리스강 구이다. 상기 구(530)는 미리결정된 높이 h로부터 상기 유리-계 제품 샘플(518) 상에 직접 낙하된다. 시험 스탠드(510)는 화강암 또는 그 유사물과 같은 단단한 강성의 물질을 포함하는 고체 베이스(512)를 포함한다. 표면 상에 배치된 연마 물질을 갖는 시트(514)는 연마 물질을 갖는 표면이 위를 향하도록 고체 베이스(512)의 상부 표면 상에 위치된다. 일부 구현예에서, 시트(514)는 30 그릿 표면, 다른 구현예에서, 180 그릿 표면을 갖는 사포이다. 상기 유리-계 제품 샘플(518)은 에어 캡(516)이 유리-계 제품 샘플(518) 및 시트(514) 사이에 존재하도록 샘플 홀더(515)에 의해 시트(514) 위의 위치에 유지된다. 상기 시트(514) 및 유리-계 제품 샘플(518) 사이의 에어 캡(516)은 상기 유리-계 제품 샘플(518)이 시트(514)의 연마 표면 상에서 그리고 구(530)에 의한 충격 시 굽힘을 허용하도록 한다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품 샘플(518)은 구 충격의 지점에 대해서만 굽힘이 함유되고 반복성이 확보되도록 모든 코너를 가로질러 클램프로 고정된다. 일부 구현예에서, 샘플 홀더(515) 및 시험 스탠드(510)는 최대 약 2 mm까지 샘플 두께를 수용하도록 조정된다. 상기 에어 캡(516)은 약 50 µm 내지 약 100 µm 범위이다. 에어 캡(516)은 다른 물질 강성도(영률, Emod)에 맞게 조절하도록 조정되며 또한 샘플의 영률 및 두께를 포함한다. 접착 테이프(520)가 구(530)의 충격 시 유리-계 제품 샘플(518)의 과절의 경우 파편을 수집하기 위하여 유리-계 제품 샘플의 상부 표면을 커버하는데 사용될 수 있다.
- [0106] 여러 가지 물질이 연마 표면으로서 사용될 수 있다. 하나의 특정 구현예에서, 상기 연마 표면은 탄화 규소 또는 알루미나 사포, 가공 사포, 또는 대적할만한 경도 및/또는 철예도를 갖는 당해 기술 분야에 공지된 모든 연마 물질과 같은 사포이다. 일부 구현예에서, 30 그릿을 갖는 사포가 콘크리트 또는 아스팔트보다 좀 더 균일한 표면 지형, 및 바람직한 수준의 견본 표면 손상을 생산하는 철예도 및 입자 크기를 가지므로 30 그릿을 갖는 사포가 사용될 수 있다.
- [0107] 일부 관점에서, 상술한 장치(500)를 사용하여 IBoS 시험을 수행하는 방법(600)을 도 8에 나타낸다. 단계(610)에서, 에어 캡(516)이 상기 유리-계 제품 샘플(518) 및 연마 표면을 갖는 시트(514) 사이에 형성되도록 유리-계 제품 샘플(도 6의 218)이 전술한 바와 같이 시험 스탠드(510)에 위치되고 샘플 홀더(515)에 확보된다. 방법(600)은 연마 표면을 갖는 시트(514)가 시험 스탠드(510)에 이미 위치된 것으로 상정한다. 그러나, 일부 구현예에서, 상기 방법은 연마 물질을 갖는 표면이 위를 향하도록 시험 스탠드(510)에서 시트(514)를 위치시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서(단계 610a), 접착 테이프(520)는 상기 샘플 홀더(515)에 상기 유리-계 제품 샘플(518)을 확보하기 이전에 상기 유리-계 제품 샘플(518)의 상부 표면에 적용된다.
- [0108] 단계(620)에서, 미리결정된 질량 및 크기의 고체 구(530)는 상기 구(530)가 상부 표면의 대략적으로 중심에서 (즉, 중심의 1 mm 이내, 또는 3 mm 이내, 또는 5 mm 이내, 또는 10 mm 이내) 상부 표면에 충격을 가하도록 상기 유리-계 제품 샘플(518)의 상부 표면 상에서 미리결정된 높이 h로부터 낙하된다. 단계(630)에서의 충격에 이어서, 상기 유리-계 제품 샘플(518)에 대한 손상의 정도가 결정된다(단계 630). 전술한 바와 같이, 용어 "과절"은 상기 기판이 대상에 의해 충격이 가해지거나 또는 낙하되는 경우 기판의 전체 두께 및/또는 전체 표면을 가

로질러 균열이 전파하는 것을 의미한다.

[0109] 방법(600)에서, 상기 연마 표면을 갖는 시트(518)는 다른 형태(예를 들어, 콘크리트 또는 아스팔트)의 낙하 시험 표면의 반복된 사용에서 관찰되는 "노후" 효과를 방지하기 위하여 각각의 낙하 후 대체될 수 있다.

[0110] 다양한 미리결정된 낙하 높이 h 및 증가가 방법(600)에서 통상적으로 사용된다. 상기 시험은 예를 들어 시작에 대한 최소 낙하 높이(예를 들어, 약 10-20 cm)를 사용할 수 있다. 상기 높이는 다음으로 일 세트의 증가 또는 변동성 증가 중 어느 하나에 의해 성공 낙하에 대해 증가될 수 있다. 방법(600)에서 기술된 시험은 상기 유리-계 제품 샘플(518)이 파손 또는 파절되면 정지된다(단계 631). 대안적으로, 상기 낙하 높이 h 가 파절 없이 최대 낙하 높이(예를 들어, 약 100 cm)에 다다르는 경우, 상기 방법(300)의 낙하 시험은 또한 정지될 수 있고, 단계(520)가 파절이 발생할 때까지 최대 높이에서 반복될 수 있다.

[0111] 일부 구현예에서, 방법(600)의 IBoS 시험은 각각의 미리결정된 높이 h 에서 각각의 유리-계 제품 샘플(518) 상에서 단지 한번 수행된다. 그러나, 다른 구현예에서, 각각의 샘플에 대해서 각각의 높이에서 다중의 시험이 수행될 수 있다.

[0112] 상기 유리-계 제품 샘플(518)의 파절이 발생하는 경우(도 8의 단계 631), 방법(600)에 따른 IBoS 시험이 종료된다(단계 640). 미리결정된 낙하 높이에서의 구 낙하로부터 초래된 어떠한 파절도 관찰되지 않는 경우(단계 632), 상기 낙하 높이는 미리결정된 증가에 의해 증가되며(단계 634) - 예를 들어 5, 10, 또는 20 cm와 같은 - 단계(620 및 630)가 파절이 관찰되거나(631) 또는 최대 시험 높이에 샘플 파절 없이 다다를(636) 때까지 반복된다. 단계 631 또는 636 중 어느 하나에 이르면, 방법(600)에 따른 시험이 종료된다.

[0113] 전술한 사포 상의 역립 구(IBoS) 시험이 수행되는 경우, 전술한 유리-계 제품의 구현예는 상기 구가 100 cm의 높이로부터 상기 유리의 표면 상에 낙하될 때 60% 이상의 생존율을 갖는다. 예를 들어, 유리-계 제품은 5개의 동일(또는 거의 동일한) 샘플(즉, 전술한 바와 같이, 대략 동일한 조성을 가지며, 강화될 때, 대략 동일한 압축 또는 압축 응력 층의 깊이 및 압축 응력을 가짐) 중 3개가 전술한 높이(여기서 100 cm)에서 낙하될 때 파절 없이 IBoS 낙하 시험을 견뎌내는 경우 주어진 높이로부터 낙하될 때 60% 생존율을 갖는 것으로 기술된다. 다른 구현예에서, 상기 강화된 유리-계 제품의 80 cm IBoS 시험에서 생존율은 약 70% 이상, 다른 구현예에서 80% 이상, 또 다른 구현예에서 약 90% 이상이다. 다른 구현예에서, 상기 IBoS 시험에서 100cm의 높이로부터 낙하된 강화된 유리-계 제품의 생존율은 약 60% 이상, 다른 구현예에서, 약 70% 이상, 또 다른 구현예에서, 약 80% 이상, 및 다른 구현예에서, 약 90% 이상이다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 IBoS 시험에서 150 cm의 높이로부터 낙하된 강화된 유리-계 제품의 생존율은 약 60% 이상, 다른 구현예에서 약 70% 이상, 또 다른 구현예에서, 약 80% 이상, 다른 구현예에서 약 90% 이상이다.

[0114] 전술한 IBoS 시험 방법 및 장치를 사용하여 미리결정된 높이로부터 낙하될 때 상기 유리-계 제품의 생존율을 결정하기 위하여, 상기 유리-계 제품의 적어도 5개의 동일한(또는 거의 동일한) 샘플(즉, 대략 동일한 조성을 가지며, 강화되는 경우, 대략 동일한 압축 응력 및 압축 또는 층의 깊이를 가짐)이 시험되며, 다만, 좀 더 큰 수(예를 들어, 10, 20, 30, 등.)의 샘플이 시험 결과의 신뢰 수준을 올리기 위하여 시험될 수 있다. 각각의 샘플은 미리결정된 높이(예를 들어, 100 cm 또는 150 cm)로부터 단일 회 낙하되거나, 또는 대안적으로 미리결정된 높이에 다다를 때까지 파절 없이 점진적으로 좀 더 높은 높이로부터 낙하되며, 파절의 증거(샘플의 전체 두께 및/또는 전체 표면을 가로지르는 균열 형성 및 전파)에 대해서 시각적으로(즉, 육안으로) 검사된다. 미리결정된 높이까지 낙하된 후 어떠한 파절도 발견되지 않는 경우, 샘플이 상기 낙하 시험을 "견뎌낸" 것으로 여기고, 샘플이 미리결정된 높이 이하인 높이에서 낙하될 때 파절이 관찰된 경우, 샘플이 "실패한(또는 견뎌내지 못한)" 것으로 여겨진다. 상기 생존율은 상기 낙하 시험을 견뎌낸 샘플 수의 %로 결정된다. 예를 들어, 10개의 그룹 중 7 샘플이 미리결정된 높이에서 낙하 시 파절되지 않았다면, 유리의 생존율은 70%가 될 것이다.

[0115] 상술한 유리-계 제품은 투명할 수 있다. 하나 이상에서, 상기 유리-계 제품은 약 3 밀리미터 이하, 예를 들어 1 밀리미터 이하의 두께를 가질 수 있고, 약 380 nm 내지 약 780 nm 범위의 파장에 걸쳐 약 88% 이상의 투과율을 나타낼 수 있다.

[0116] 상기 유리-계 제품은 또한 실질적으로 흰색을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 유리-계 제품은 CIE 광원 F02 하에 약 88 이상의 L* 값, 약 -3 내지 약 +3 범위의 a* 값, 및 약 -6 to 약 +6 범위의 b* 값의 CIELAB 색 공간 좌표를 나타낼 수 있다. 대안적으로, 상기 유리-계 제품은 CIE 광원 F02 하에 약 40 이하의 L* 값, 약 -3 내지 약 +3 범위의 a* 값, 및 약 -6 to 약 +6 범위의 b* 값의 CIELAB 색 공간 좌표를 나타낼 수 있다. 이러한 색 공간 좌표는 다른 CIE 광원 (예를 들어, D65) 하에 존재할 수 있다.

- [0117] 기판의 선택은 특별히 한정되지 않는다. 일부 실시예에서, 상기 유리-계 제품은 이온 교환에 대한 높은 양이온 확산도를 갖는 것으로 기술될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 또는 유리-세라믹은 빠른 이온-교환 능력을 가지며, 즉, 상기 유리 또는 유리-세라믹은 460 °C에서 약 $450 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상 이거나 또는 460 °C에서 약 $500 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상인 1가의 이온 확산도를 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 또는 유리-세라믹은 460 °C에서 약 $450 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상이거나 또는 460 °C에서 약 $500 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상인 나트륨 이온 확산도를 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 또는 유리-세라믹은 460 °C에서 약 $450 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상이거나 또는 460 °C에서 약 $500 \mu\text{m}^2/\text{hour}$ 이상인 칼륨 이온 확산도를 나타낸다.
- [0118] 상기 유리-계 제품은 비정질 기판, 결정성 기판 또는 이들의 조합(예를 들어, 유리-세라믹 기판)을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리-계 기판(본원에서 기술된 바에 따라 화학적으로 강화되기 이전에)은 몰%로 다음을 포함하는 유리 조성물을 포함할 수 있다:
- [0119] 약 40 내지 약 80 범위의 SiO_2 , 약 10 내지 약 30 범위의 Al_2O_3 , 약 0 내지 약 10 범위의 B_2O_3 , 약 0 내지 약 20 범위의 R_2O , 및 약 0 내지 약 15 범위의 RO . 본원에서 사용되는 바에 따라, R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 와 같은 알칼리 금속 산화물의 총 량을 언급한다. 본원에서 사용되는 바에 따라, RO 는 MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO 및 그 유사물과 같은 알칼리 토 금속 산화물의 총 량을 언급한다. 일부 경우에서, 상기 조성물은 약 0 mol% 내지 약 5 mol% 범위의 ZrO_2 및 약 0 내지 약 15 mol% 범위의 P_2O_5 중 어느 하나 또는 이를 모두를 포함할 수 있다. TiO_2 는 약 0 mol% 내지 약 2 mol%로 존재할 수 있다.
- [0120] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 몰%로 약 45 내지 약 80, 약 45 내지 약 75, 약 45 내지 약 70, 약 45 내지 약 65, 약 45 내지 약 60, 약 45 내지 약 65, 약 45 내지 약 65, 약 50 내지 약 70, 약 55 내지 약 70, 약 60 내지 약 70, 약 70 내지 약 75, 약 70 내지 약 72, 또는 약 50 내지 약 65의 범위의 양으로 SiO_2 를 포함할 수 있다.
- [0121] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 몰%로 약 5 내지 약 28, 약 5 내지 약 26, 약 5 내지 약 25, 약 5 내지 약 24, 약 5 내지 약 22, 약 5 내지 약 20, 약 6 내지 약 30, 약 8 내지 약 30, 약 10 내지 약 30, 약 12 내지 약 30, 약 12 내지 약 18, 또는 약 12 내지 약 14의 범위의 양으로 Al_2O_3 를 포함할 수 있다.
- [0122] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 몰%로 약 0 내지 약 8, 약 0 내지 약 6, 약 0 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 8, 약 0.1 내지 약 6, 약 0.1 내지 약 4, 약 1 내지 약 10, 약 2 내지 약 10, 약 4 내지 약 10, 약 2 내지 약 8, 약 0.1 내지 약 5, 또는 약 1 내지 약 3의 범위의 양으로 B_2O_3 를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 상기 유리 조성물은 실질적으로 B_2O_3 를 함유하지 않을 수 있다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 상기 조성물의 성분과 관련한 어구 "실질적으로 함유하지 않는"은 상기 성분이 초기 배치 동안 상기 조성물에 능동적으로 또는 의도적으로 첨가되지 않으나, 약 0.001 mol% 미만의 양으로 불순물로서 존재할 수 있음을 의미한다.
- [0123] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 MgO , CaO 및 ZnO 와 같은 하나 이상의 알칼리 토 금속 산화물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 하나 이상의 알칼리 토 금속 산화물의 총 량은 비-제로 양으로 최대 약 15mol%까지일 수 있다. 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 상기 알칼리 토 금속 산화물의 총 량은 비-제로의 양으로 최대 약 14 mol%, 최대 약 12 mol%, 최대 약 10 mol%, 최대 약 8 mol%, 최대 약 6 mol%, 최대 약 4 mol%, 최대 약 2 mol%, 또는 최대 약 1.5 mol%일 수 있다. 일부 구현예에서, 하나 이상의 알칼리 토 금속 산화물의 총 량은 몰%로 약 0.1 내지 10, 약 0.1 내지 8, 약 0.1 내지 6, 약 0.1 내지 5, 약 1 내지 10, 약 2 내지 10, 또는 약 2.5 내지 8 범위일 수 있다. MgO 의 양은 약 0 mol% 내지 약 5 mol% (예를 들어, 약 2 mol% 내지 약 4 mol%) 범위일 수 있다. 상기 ZnO 의 양은 약 0 내지 약 2 mol% (예를 들어, 약 0.1 mol% 내지 약 2 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 1 mol% 또는 약 0.5 mol% 내지 약 1.5 mol%) 범위일 수 있다. 상기 CaO 의 양은 약 0 mol% 내지 약 2 mol%일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 MgO 를 포함할 수 있고, 실질적으로 CaO 및 ZnO 를 함유하지 않을 수 있다. 하나의 변형에서, 상기 유리 조성물은 CaO 또는 ZnO 중 어느 하나를 포함할 수 있고, MgO , CaO 및 ZnO 중 다른 것을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 MgO , CaO 및 ZnO 의 알칼리 토 금속 산화물 중 단지 2개만을 포함하고 상기 토 금속 산화물 중 세번째 것은 실질적으로 함유하지 않을 수 있다.

- [0124] 상기 유리 조성물 중 알칼리 금속 산화물 R_2O 의 총 양은 몰%로 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 18, 약 5 내지 약 16, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 14, 약 5 내지 약 12, 약 5 내지 약 10, 약 5 내지 약 8, 약 5 내지 약 20, 약 6 내지 약 20, 약 7 내지 약 20, 약 8 내지 약 20, 약 8 내지 약 18, 약 8 내지 약 16, 약 8 내지 약 14, 약 8 내지 약 12, 또는 약 8 내지 약 11 범위일 수 있다.
- [0125] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 0 mol% 내지 약 18 mol%, 약 0 mol% 내지 약 16 mol% 또는 약 0 mol% 내지 약 14 mol%, 약 0 mol% 내지 약 12 mol%, 약 1 mol% 내지 약 18 mol%, 약 1 mol% 내지 약 16 mol%, 약 1 mol% 내지 약 14 mol%, 약 1 mol% 내지 약 12 mol%, 약 1 mol% 내지 약 10 mol%, 약 1 mol% 내지 약 8 mol%, 약 1 mol% 내지 약 5 mol%, 약 1 mol% 내지 약 4 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 3 mol%의 양으로 Na_2O 를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 조성물은 약 4 mol% 미만의 Na_2O 를 포함할 수 있다.
- [0126] 일부 구현예에서, 상기 Li_2O 및 Na_2O 의 양은 성형성 및 이온 교환성을 균형 맞추기 위하여 특정 양 또는 비율로 조절된다. 예를 들어, Li_2O 의 양이 증가함에 따라, 상기 액상 점도는 감소될 것이며, 따라서 일부 형성 방법이 사용되는 것을 막지만, 이러한 유리 조성물은 본원에서 기술된 바에 따라, 좀 더 깊은 DOC 수준으로 이온 교환된다. Na_2O 의 양은 액상 점도를 변형시킬 수 있으나 좀 더 깊은 DOC 수준으로의 이온 교환을 방지할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 유리 조성물(또는 Li^+ 에 대한 Na^+ 교환이 주요 강화 메커니즘인 조성물)을 함유하는 Li_2O 의 깊이에서의 충분한 응력에 대해서, 하나 이상의 구현예의 유리 조성물은 약 0.3 초과, 약 0.45 이상, 약 0.5 이상, 또는 약 0.7 이상의 $Li_2O/(R_2O)$ 의 조성 비율을 포함한다. 본원에 개시된 유리-계 제품, 좀 더 특히 Na_2O 를 포함하는 이러한 유리-계 제품(Na^+ 에 대한 K^+ 교환이 주요 강화 메커니즘인 조성물)에서 좀 더 깊은 깊이에서의 좀 더 높은 CS 값을 유지하기 위하여, 하나 이상의 구현예의 유리 조성물은 약 0.3 초과, 약 0.5 이상, 또는 약 0.7 이상의 $Na_2O/(R_2O)$ 의 조성 비율을 포함할 수 있다.
- [0127] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 5 mol% 미만, 약 4 mol% 미만, 약 3 mol% 미만, 약 2 mol% 미만, 또는 약 1 mol% 미만의 양으로 K_2O 를 포함할 수 있다. 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 본원에서 정의된 바에 따라 K_2O 를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다.
- [0128] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 0 mol% 내지 약 18 mol%, 약 0 mol% 내지 약 15 mol% 또는 약 0 mol% 내지 약 10 mol%, 약 0 mol% 내지 약 8 mol%, 약 0 mol% 내지 약 6 mol%, 약 0 mol% 내지 약 4 mol% 또는 약 0 mol% 내지 약 2 mol%의 양으로 Li_2O 를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 2 mol% 내지 약 10 mol%, 약 4 mol% 내지 약 10 mol%, 약 6 mol% 내지 약 10 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 8 mol%의 양으로 Li_2O 를 포함할 수 있다. 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 본원에서 정의된 바에 따라 실질적으로 Li_2O 를 함유하지 않을 수 있다.
- [0129] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 Fe_2O_3 를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, Fe_2O_3 는 약 1 mol% 미만, 약 0.9 mol% 미만, 약 0.8 mol% 미만, 약 0.7 mol% 미만, 약 0.6 mol% 미만, 약 0.5 mol% 미만, 약 0.4 mol% 미만, 약 0.3 mol% 미만, 약 0.2 mol% 미만, 약 0.1 mol% 미만 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브-범위의 양으로 존재할 수 있다. 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 본원에서 정의된 바에 따라 실질적으로 Fe_2O_3 를 함유하지 않을 수 있다.
- [0130] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 ZrO_2 를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, ZrO_2 는 약 1 mol% 미만, 약 0.9 mol% 미만, 약 0.8 mol% 미만, 약 0.7 mol% 미만, 약 0.6 mol% 미만, 약 0.5 mol% 미만, 약 0.4 mol% 미만, 약 0.3 mol% 미만, 약 0.2 mol% 미만, 약 0.1 mol% 미만 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브-범위의 양으로 존재할 수 있다. 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 본원에서 정의된 바에 따라 실질적으로 ZrO_2 를 함유하지 않을 수 있다.
- [0131] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 0 mol% 내지 약 10 mol%, 약 0 mol% 내지 약 8 mol%, 약 0 mol% 내지 약 6 mol%, 약 0 mol% 내지 약 4 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 10 mol%, 약 0.1 mol% 내지 약 8 mol%, 약 2 mol% 내지 약 8 mol%, 약 2 mol% 내지 약 6 mol% 또는 약 2 mol% 내지 약 4 mol% 범위에서 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 상기 유리 조성물은 실질적으로 P_2O_5 를 함유하지 않을 수 있다.

- [0132] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 TiO_2 를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, TiO_2 는 약 6 mol% 미만, 약 4 mol% 미만, 약 2 mol% 미만, 또는 약 1 mol% 미만의 양으로 존재할 수 있다. 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 유리 조성물은 본원에서 정의된 바에 따라 TiO_2 를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, TiO_2 는 약 0.1 mol% 내지 약 6 mol%, 또는 약 0.1 mol% 내지 약 4 mol%의 범위의 양으로 존재한다.
- [0133] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 다양한 조성적 관계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 조성물은 약 0 내지 약 1, 약 0.4 내지 약 1, 약 0.45 내지 약 1, 약 0.5 내지 약 1, 또는 약 0.6 내지 약 1 범위의 Li_2O 의 양(mol%) 대 R_2O 의 총 량(mol%)의 비를 포함할 수 있다.
- [0134] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 -5 내지 약 2 (예를 들어, 약 -5 내지 약 1.5, 약 -5 내지 약 1, 약 -5 내지 약 0, 약 -5 내지 약 -1, 약 -5 내지 약 -2, 약 -4 내지 약 2, 약 -3 내지 약 2, 약 -2 내지 약 2 또는 약 -3 내지 약 -1) 범위의 R_2O 의 총 량(몰%) 및 Al_2O_3 의 양(몰%) 사이의 차이($R_2O - Al_2O_3$)를 포함할 수 있다.
- [0135] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 0 내지 약 5 (예를 들어, 약 0 내지 약 4, 약 0 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 3, 약 1 내지 약 3, 또는 약 1 내지 약 2)의 범위에서 R_xO 총 량(몰%) 및 Al_2O_3 의 양(몰%) 사이의 차이를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 바에 따라, R_xO 는 본원에서 정의된 바에 따른 R_2O 및 RO 를 포함한다.
- [0136] 일부 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 -4 내지 약 5, 약 -2 내지 약 4, 또는 약 0.1 내지 약 5 범위의 R_2O 의 총 량(몰%) 대 Al_2O_3 의 양(몰%)의 비(R_2O/Al_2O_3)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 R_2O 의 총 량(몰%) 대 Al_2O_3 의 양의 비(R_2O/Al_2O_3)는 약 -4 내지 약 4.5, 약 -4 내지 약 4, 약 -4 내지 약 3.5, 약 -4 내지 약 3, 약 -4 내지 약 2.5, 약 -4 내지 약 2, 약 -4 내지 약 1.5, 약 -4 내지 약 1, 약 -3.5 내지 약 5, 약 -3 내지 약 5, 약 -2.5 내지 약 5, 약 -2 내지 약 5, 약 -1.5 내지 약 5, 약 -1 내지 약 5, 약 0 내지 약 5, 약 0 내지 약 4, 약 0 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 4, 약 0.1 내지 약 3, 또는 약 0.1 내지 약 2 범위일 수 있다.
- [0137] 하나 이상의 구현예에서, 상기 유리 조성물은 약 15 mol% 이하 (예를 들어, 14 mol% 이하, 13 mol% 이하, 12 mol% 이하, 11 mol% 이하, 또는 약 10.5 mol% 이하)의 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양을 포함한다. 상기 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양은 약 5 mol% 초과일 수 있다.
- [0138] 하나 이상의 구현예의 유리 조성물은 약 0 내지 약 1 범위의 MgO 의 양(몰%) 대 RO 의 총 량(몰%)의 비를 나타낼 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 비 MgO/RO 는 약 0 내지 약 0.9, 약 0 내지 약 0.8, 약 0 내지 약 0.7, 약 0 내지 약 0.6, 약 0 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 1, 약 0.2 내지 약 1, 약 0.3 내지 약 1, 약 0.4 내지 약 1, 또는 약 0.5 내지 약 1 범위이다.
- [0139] 일부 구현예에서, 유리 조성물은 실질적으로 핵생성제를 함유하지 않을 수 있다. 통상적인 핵생성제의 예는 TiO_2 , ZrO_2 및 유사물이다. 핵생성제는 유리의 구성성분으로 유리 내의 결정의 형성을 개시할 수 있는 기능의 항목으로 기술될 수 있다.
- [0140] 일부 구현예에서, 상기 유리 기판에 사용되는 조성물은 Na_2SO_4 , $NaCl$, NaF , $NaBr$, K_2SO_4 , KCl , KF , KBr , As_2O_3 , Sb_2O_3 , 및 SnO_2 중 하나 이상으로부터 선택된 적어도 하나의 청정제 약 0 mol% 내지 약 2 mol%와 배치될 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따른 유리 조성물은 약 0 내지 약 2, 약 0 내지 약 1, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1, 또는 약 1 내지 약 2의 범위에서 SnO_2 를 더욱 포함할 수 있다. 본원에 개시된 유리 조성물은 실질적으로 As_2O_3 및/또는 Sb_2O_3 를 함유하지 않을 수 있다.
- [0141] 하나 이상의 구현예에서, 상기 조성물은 구체적으로 62 mol% 내지 75 mol% SiO_2 ; 10.5 mol% 내지 약 17 mol% Al_2O_3 ; 5 mol% 내지 약 13 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 4 mol% ZnO ; 0 mol% 내지 약 8 mol% MgO ; 2 mol% 내지 약 5 mol% TiO_2 ; 0 mol% 내지 약 4 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 5 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 4 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 2 mol% ZrO_2 ; 0 mol% 내지 약 7 mol% P_2O_5 ; 0 mol% 내지 약 0.3 mol% Fe_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 2 mol% $MnOx$; 및 0.05 mol% 내지 약 0.2 mol% SnO_2 를 포함할 수 있다.

[0142] 하나 이상의 구현예에서, 상기 조성물은 67 mol% 내지 약 74 mol% SiO₂; 11 mol% 내지 약 15 mol% Al₂O₃; 5.5 mol% 내지 약 9 mol% Li₂O; 0.5 mol% 내지 약 2 mol% ZnO; 2 mol% 내지 약 4.5 mol% MgO; 3 mol% 내지 약 4.5 mol% TiO₂; 0 mol% 내지 약 2.2 mol% B₂O₃; 0 mol% 내지 약 1 mol% Na₂O; 0 mol% 내지 약 1 mol% K₂O; 0 mol% 내지 약 1 mol% ZrO₂; 0 mol% 내지 약 4 mol% P₂O₅; 0 mol% 내지 약 0.1 mol% Fe₂O₃; 0 mol% 내지 약 1.5 mol% MnO_x; 및 0.08 mol% 내지 약 0.16 mol% SnO₂를 포함할 수 있다.

[0143] 하나 이상의 구현예에서, 상기 조성물은 70 mol% 내지 75 mol% SiO₂; 10 mol% 내지 약 15 mol% Al₂O₃; 5 mol% 내지 약 13 mol% Li₂O; 0 mol% 내지 약 4 mol% ZnO; 0.1 mol% 내지 약 8 mol% MgO; 0 mol% 내지 약 5 mol% TiO₂; 0.1 mol% 내지 약 4 mol% B₂O₃; 0.1 mol% 내지 약 5 mol% Na₂O; 0 mol% 내지 약 4 mol% K₂O; 0 mol% 내지 약 2 mol% ZrO₂; 0 mol% 내지 약 7 mol% P₂O₅; 0 mol% 내지 약 0.3 mol% Fe₂O₃; 0 mol% 내지 약 2 mol% MnO_x; 및 0.05 mol% 내지 약 0.2 mol% SnO₂를 포함할 수 있다.

[0144] 본원에서 개시된 바에 따라, 화학적으로 강화되기 이전의 유리-계 제품의 다른 예시적인 조성물을 표 1A에 나타낸다. 표 1B는 표 1A에 나타낸 실시예에 대해 결정된 선택된 물리적 성질을 나타낸다. 표 1B에 나타낸 물리적 성질은 다음을 포함한다: 밀도; 저온 및 고온 CTE; 왜곡점, 어닐점 및 연화점; 10¹¹ Poise, 35 kP, 200 kP, 액상 온도 및 지르콘 분해 온도; 지르콘 분해 및 액상 점도; 프와송 비; 영률; 굴절률 및 응력 광학 계수. 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품 및 유리 기판은 30 ppm/°C 이하의 높은 온도의 CTE 및/또는 70 GPa 이상의 영률, 및 일부 구현예에서, 80 GPa까지의 영률을 갖는다.

[0145] [표 1A] 화학적 강화 이전의 예시적인 조성물

Mol%	Ex. A	Ex. B	Ex. C	Ex. D	Ex. E	Ex. F
SiO ₂	71.8	69.8	69.8	69.8	69.8	69.8
Al ₂ O ₃	13.1	13	13	13	13	13
B ₂ O ₃	2	2.5	4	2.5	2.5	4
Li ₂ O	8	8.5	8	8.5	8.5	8
MgO	3	3.5	3	3.5	1.5	1.5
ZnO	1.8	2.3	1.8	2.3	2.3	1.8
Na ₂ O	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO ₂	0	0	0	1	1	1
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0.8	0.8	0.8
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0146]

Mol%	Ex. G	Ex. H	Ex. I	Ex. J	Ex. K	Ex. L	Ex. M	Ex. N
SiO ₂	70.18	70.91	71.28	71.65	71.65	71.65	74.77	72.00
Al ₂ O ₃	12.50	12.78	12.93	13.07	13.07	13.07	10.00	12.50
B ₂ O ₃	1.91	1.95	1.98	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00
Li ₂ O	7.91	7.95	7.96	7.98	6.98	5.00	6.13	6.00
Na ₂ O	4.43	2.43	1.42	0.41	1.41	3.40	3.97	0.50
MgO	2.97	2.98	2.99	3.00	3.00	3.00	2.94	2.10
ZnO	0.00	0.89	1.34	1.80	1.80	1.80	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	4.90
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Li ₂ O/R ₂ O	0.64	0.77	0.85	0.95	0.83	0.60	0.61	0.92
R ₂ O-Al ₂ O ₃	-0.16	-2.41	-3.54	-4.68	-4.68	-4.67	0.10	-6.00
R _x O-Al ₂ O ₃	2.81	1.47	0.79	0.12	0.12	0.13	3.09	1.00
R ₂ O/Al ₂ O ₃	0.99	0.81	0.73	0.64	0.64	0.64	1.01	0.52
MgO/RO	1.00	0.77	0.69	0.63	0.63	0.63	1.00	1.00
R ₂ O	12.34	10.38	9.39	8.39	8.39	8.40	10.10	6.50
RO	2.97	3.88	4.34	4.79	4.79	4.79	2.99	7.00
Na ₂ O + Al ₂ O ₃	16.93	15.21	14.35	13.48	14.48	16.47		

[0147]

[0148]

[표 1B] 실시예 G-L의 선택된 물리적 성질

	Ex. G	Ex. H	Ex. I	Ex. J	Ex. K	Ex. L
외곡점 (C°)	553	592	604	617	613	615
어닐점 (C°)	602	642	654	667	666	668
연화점 (C°)				919	921	929
Fulcher A	-3.277	-2.717	-2.47	-3.039	-3.216	-3.212
Fulcher B	9103.3	7328.4	6642	7326.7	8338.1	8522.4
Fulcher T ₀	7.1	193.8	260	176.7	147	136.1
T ²⁰⁰ KP (°C)	1640	1654	1652	1642		
액상 온도 (°C)	1175	1235	1240	1265	1280	1290
액상선상	스포듀민	스포듀민	스포듀민	스포듀민	가나이트	가나이트
액상 점도 (P)	33000	21000	20000	14000	13900	14500
저온 CTE 25-300°C (ppm·°C)		4.6				
밀도 (g/cm ³)		2.386				
용력 광학 계수 (nm/cm ² /MPa)	30.47	30.9	30.75	30.83	31.07	31.44
589nm에서의 굴절률	1.5073	1.5087	1.51	1.5112	1.51	1.5076
영률 (GPa)	80.39	81.4	82.19	82.05	82.6	81.63
전단계수 (GPa)	33.16	33.8	33.85	33.78	34.13	33.58
프와송 비	0.211	0.205	0.213	0.215	0.209	0.214
특정 계수 (GPa/g/cc)		34.1				
K _{IC} (MPa·m ^{1/2})*		0.75				
비커스 경도 (HVN)*		605				

[0149]

*는 강화 전에 측정된 유리기판 성질을 나타냄.

[0150]

표 1C는 80% KNO₃ 및 20% NaNO₃를 가지며 430 °C의 온도를 갖는 용융 염 욕에서 16 시간 동안 이온 교환된 후 실시예 H의 성질을 나타낸다.

[0151]

[표 1C] 80% KNO₃ 및 20% NaNO₃를 가지며 430 °C의 온도를 갖는 용융 염 욕에서 16 시간 동안 이온 교환된 후 실시예 H의 성질

	Ex. H
최대 CT (MPa)	75
누르	
스크래치 임계값*	약 4 초과 내지 약 6 이하의 범위에서
비커스 경도 (HVN)	635
비커스 IFT (kgf)	약 10 초과 내지 약 15 이하의 범위에서

[0152]

*는 강화 전 측정된 유리 기판 성질을 나타냄.

[0153]

상기 유리-계 제품이 유리-세라믹을 포함하는 경우, 결정 상은 β-스포듀민, 루타일, 가나이트 또는 다른 공지된 결정 상 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0154]

상기 유리-계 제품은 실질적으로 평평하나, 다른 구현에는 곡선형의 또는 다르게 성형되거나 또는 조각된 기판을 사용할 수 있다. 일부 경우에서, 상기 유리-계 제품은 3D 또는 2.5D 형상을 가질 수 있다. 상기 유리-계 제품은 실질적으로 광학적으로 깨끗하고 투명하며 광 산란이 없을 수 있다. 상기 유리-계 제품은 약 1.45 내지 약 1.55 범위의 굴절률을 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 상기 굴절률 값은 550 nm의 파장에 대한 것이다.

[0155]

추가적으로 또는 대안적으로, 상기 유리-계 제품의 두께는 하나 이상의 디멘션을 따라서 항수일 수 있거나, 또

는 심미적 및/또는 기능적 이유에서 그 치수의 하나 이상을 따라 변화할 수 있다. 예를 들어, 상기 유리-계 제품의 가장자리는 상기 유리-계 제품의 하나 초과의 중심 영역과 비교하여 더욱 두꺼울 수 있다. 상기 유리-계 제품의 길이, 폭 및 두께 디멘션은 또한 제품 적용 또는 사용에 따라 달라질 수 있다.

[0158] 상기 유리-계 제품은 형성되는 방식에 의해 특성화될 수 있다. 예를 들어, 상기 유리-계 제품이 플로우트-형성 가능(즉 플로우트 공정에 의해 형성됨), 하향-인발 가능, 및 특히 용융-형성 가능 또는 슬롯-인발 가능(즉, 용융 인발 공정 또는 슬롯 인발 공정과 같은 하향 인발에 의해 형성됨)으로서 특성화될 수 있다.

[0159] 플로우트-형성가능한 유리-계 제품은 매끈한 표면에 의해 특성화될 수 있으며, 균일한 두께가 용융 금속, 통상적으로 주석의 베드 상에 용융 유리를 플로우팅함으로써 제조된다. 예시적인 공정에서, 용융 주석 베드의 표면 상에 공급된 용융 유리는 플로우팅 유리 리본을 형성한다. 상기 유리 리본이 주석 육을 따라 흐름에 따라, 상기 유리 리본이 롤러 상에서 주석으로부터 리프트될 수 있는 고체 유리-계 제품으로 고체화할 때까지 온도가 점차적으로 감소한다. 일단 육에서 꺼내면, 상기 유리-계 제품은 더욱 냉각되고 어닐되어 내부 응력을 감소시킬 수 있다. 상기 유리-계 제품이 유리 세라믹인 경우, 상기 플로우트 공정으로부터 형성된 유리-계 제품에는 하나 이상의 결정성 상이 발생되는 세라믹화 공정이 수행될 수 있다.

[0160] 하향-인발 공정은 상대적으로 자연 그대로의(pristine) 표면을 갖는 균일한 두께를 갖는 유리-계 제품을 생산한다. 상기 유리-계 제품의 평균 휨 강도는 표면 흠결의 크기 및 양에 의해 조절되므로, 최소의 접촉을 갖는 자연 그대로의 표면은 좀 더 높은 최초 강도를 갖는다. 상기 높은 강도 유리-계 제품이 다음으로 더욱 강화되는 경우(예를 들어, 화학적으로), 결과적인 강도는 랙되고(lapped) 연마된 표면을 갖는 유리-계 제품보다 더욱 높을 수 있다.

[0161] 하향-인발된 유리-계 제품은 약 2 mm 미만의 두께로 인발될 수 있다. 추가로, 하향 인발된 유리-계 제품은 값 비싼 그라인딩 및 연마 없이 최종 적용에 사용될 수 있는 매우 평평하고 매끈한 표면을 갖는다. 상기 유리-계 제품이 유리 세라믹인 경우, 하향 인발 공정으로부터 형성된 유리-계 제품에 하나 이상의 결정성 상이 발생될 수 있는 세라믹화 공정이 수행될 수 있다.

[0162] 상기 용융 인발 공정은 예를 들어 용융 유리 원료 물질을 수용하기 위한 채널을 갖는 인발 탱크를 사용한다. 상기 채널은 상기 채널의 양면 상의 채널의 길이를 따라 상부에서 오픈되는 와이어를 갖는다. 상기 채널이 용융 물질로 채워지는 경우, 상기 용융 유리는 상기 와이어를 흘러넘친다. 중력에 기인하여, 상기 용융 유리는 두개의 흐르는 유리 필름과 같이 인발 탱크의 표면 밖 아래로 흐른다. 이러한 인발 탱크의 바깥 표면은 상기 인발 탱크 아래의 가장자리에서 합쳐지도록 아래 및 내부로 연장된다. 상기 두 개의 흐르는 유리 필름은 상기 가장자리에서 합쳐져 용융되고 단일 흐름 유리-계 제품을 형성한다. 상기 용융 인발 방법은 채널 위의 두 개의 유리 필름이 함께 용융되므로 결과적인 유리-계 제품의 바깥 표면 중 어느 것도 상기 장치의 어떠한 부분과도 접촉하지 않는다는 이점을 제공한다. 따라서, 상기 용융 인발 유리-계 제품의 표면 성질은 이러한 접촉에 의해 영향을 받지 않는다. 상기 유리-계 제품이 유리 세라믹인 경우, 상기 용융 공정으로부터 형성된 유리-계 제품에 하나 이상의 결정성 상이 발생되는 세라믹화 공정이 수행될 수 있다.

[0163] 상기 슬롯 인발 공정은 용융 인발 방법과는 구별된다. 슬롯 인발 공정에서, 상기 용융된 원료 물질 유리가 인발 탱크에 제공된다. 상기 인발 탱크의 하부는 상기 슬롯의 길이를 연장하는 노즐을 갖는 오픈 슬롯을 갖는다. 상기 용융된 유리는 상기 슬롯/노즐을 통해서 흐르고 연속적인 유리-계 제품으로서 어닐링 영역 내로 하향 인발된다. 상기 유리-계 제품이 유리 세라믹인 경우, 상기 슬롯 인발 공정으로부터 형성된 유리-계 제품에 하나 이상의 결정성 상이 발생되는 세라믹화 공정이 수행될 수 있다.

[0164] 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 "정밀 유리 를 형성 공정 및 장치"의 명칭의, 미국특허번호 제8,713,972호, "텍스처 시트 유리의 정밀 를 형성"의 명칭을 갖는 미국특허번호 제9,003,835호, "유리 리본 형성을 위한 방법 및 장치"의 명칭의 미국특허번호 제20150027169호, 및 "박형 유리 제품 형성용 장치 및 방법"의 명칭의 미국특허번호 제20050099618호에 기술된 바와 같은 박형 롤링 공정을 사용하여 형성될 수 있으며, 상기 특허들의 내용은 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다. 좀 더 구체적으로, 상기 유리-계 제품은 용융된 유리의 수직 스트립을 제공하는 단계, 약 500 °C 이상 또는 약 600°C 이상의 표면 온도에서 유지되는 한 쌍의 형성 롤을 갖는 용융된 유리 또는 유리-세라믹의 제공된 스트립을 형성하여 형성된 두께를 갖는 형성된 유리 리본을 형성하는 단계, 약 400°C 이하의 표면 온도에서 유지되는 한 쌍의 정경 롤(sizing roll)로 유리의 형성된 리본의 크기를 재어 형성된 두께 미만의 원하는 두께 및 원하는 두께 균일성을 갖는 크기의 유리 리본을 제조하는 단계에 의해 형성될 수 있다. 상기 유리 리본을 형성하는데 사용되는 장치는 용융된 유리의 공급된 스트립을 공급하기 위한 유리 공급 소자; 약 500°C 이상의 표면 온도에서 유지되는 한 쌍의 형성 롤, 상기 형성 롤은 상기 형성 롤들 사

이에서 용융된 유리의 공급된 스트림을 수용하고 용융된 유리의 공급된 스트림을 얇게하기 위한 유리 공급 소자 아래에 수직으로 위치된 유리 형성 캡을 갖는 형성 률들 사이에 유리 형성 캡을 한정하여 서로 가깝게 인접하도록 이격되어 형성된 두께를 갖는 형성된 유리를 형성함; 및 약 400°C 이하의 표면 온도에서 유지되는 한 쌍의 정경 률을 포함할 수 있으며, 상기 정경 률은 상기 형성된 유리 리본을 수용하고 형성된 유리 리본을 얇게 하기 위한 형성 률 아래에 수직으로 위치된 유리 사이징 캡을 갖는 정경 률들 사이에서 유리 사이징 캡을 한정하여 서로 가깝게 인접하여 이격되어 원하는 두께 및 원하는 두께 균일성을 갖는 사이즈된 유리 리본을 제조한다.

[0165] 일부 경우에서, 상기 박형 롤링 공정은 상기 유리의 점도가 용융 또는 슬롯 인발 방법의 사용을 허용하지 않는 곳에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 박형 롤링은 상기 유리가 100 kP 미만의 액상 점도를 나타낼 때 상기 유리-계 제품을 형성하기 위하여 사용될 수 있다.

[0166] 상기 유리-계 제품은 표면 흠결의 효과를 제거하거나 또는 감소시키기 위하여 산 연마되거나 또는 다르게 처리될 수 있다.

[0167] 본 기재의 또 다른 관점은 본원에 개시된 유리-계 제품을 포함하는 소자에 관한 것이다. 예를 들어, 상기 소자는 디스플레이를 포함하거나 또는 강화된 박형 유리를 요구하는 모든 소자를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서 상기 소자는 이동전화, 랩톱, 태블릿, MP3 플레이어, 네비게이션 소자 및 유사품과 같은 이동 소자, 또는 차량 정보/오락 시스템에서의 컴퓨터, 전자 디스플레이, 빌보드, 판매시점관리시스템, 네비게이션 시스템 및 그 유사품과 같은 고정 소자를 포함할 수 있는 전자 소자이다. 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리-계 제품은 건축 제품(벽, 기구, 패널, 원도우, 등), 수송 제품(예를 들어, 자동차 적용에서의 글레이징 또는 내부 표면, 기차, 우주선, 원양항해선, 등), 가전제품(예를 들어, 세탁기, 드리어어, 식기세척기, 냉장고 및 유사품), 또는 일정한 파절 저항성을 요구하는 모든 제품에 포함될 수 있다. 도 39에 도시된 바와 같이, 전자 소자(1000)는 본원에 개시된 하나 이상의 구현예에 따른 유리-계 제품(100)을 포함할 수 있다. 상기 소자(100)는 전면(1040), 후면(1060) 및 측면(1080)을 갖는 하우징(1020); 적어도 컨트롤러, 메모리 및 상기 하우징의 전면 또는 그 부근에 디스플레이(1120)을 포함하며 상기 하우징 내에 적어도 부분적으로 내부에 또는 전체적으로 있는 전기 소자(도시되지 않음)를 포함한다. 상기 유리-계 제품(100)은 상기 디스플레이(1120) 위에 있도록 하우징의 전면에 또는 그 위에 배치된 커버로서 도시된다. 일부 구현예에서, 상기 유리-계 제품은 백 커버로서 사용될 수 있다.

[0168] 본 기재의 또 다른 관점은 파절-저항성 유리-계 제품을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 유리-계 기판에서 약 3 밀리미터 이하, 예를 들어 1 밀리미터 이하의 두께를 한정하는 제1표면 및 제2표면을 갖는 유리-계 기판을 제공하는 단계 및 본원에서 개시된 바에 따라 상기 유리-계 기판에 응력 프로파일을 생성시켜 파절-저항성 유리-계 제품을 제공하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 상기 응력 프로파일을 생성시키는 단계는 상기 유리-계 기판 내에 복수의 알칼리 이온을 교환시켜 두께의 실질적인 부분을 따라(본원에서 개시된 바에 따라) 또는 전체 두께를 따라 변화하는 비-제로 알칼리 금속 산화물 농도를 형성하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 응력 프로파일을 생성시키는 단계는 약 350 °C 이상(예를 들어, 약 350 °C 내지 약 500 °C)의 온도를 가지며, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ 또는 이들의 조합의 질산염을 포함하는 용융 염 욕에서 상기 유리-계 기판을 침지시키는 단계를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 용융 욕은 NaNO₃, KNO₃ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 약 485 °C 이하의 온도를 가질 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 욕은 약 460 °C의 온도를 가지며, NaNO₃ 및 KNO₃의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 유리-계 기판은 상기 욕 내에 약 2 시간 이상, 최대 약 48 시간(예를 들어, 약 2 시간 내지 약 10 시간, 약 2 시간 내지 약 8 시간, 약 2 시간 내지 약 6 시간, 약 3 시간 내지 약 10 시간, 또는 약 3.5 시간 내지 약 10 시간) 동안 침지될 수 있다.

[0169] 일부 구현예에서, 상기 방법은 하나 초과의 욕에서 연속적인 침지 단계를 사용하여 하나 초과의 단계에서 또는 단일 욕에 상기 유리-계 기판을 화학적으로 강화하거나 또는 이온 교환하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 둘 이상의 욕이 연속적으로 사용될 수 있다. 상기 하나 이상의 욕의 조성물은 단일 금속(예를 들어, Ag⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, 또는 Cs⁺) 또는 동일 욕에서 금속의 조합을 포함할 수 있다. 하나 초과의 욕이 사용되는 경우, 상기 욕들은 서로 동일하거나 또는 상이한 조성물 및/또는 온도를 가질 수 있다. 이러한 각 욕에서의 침지 시간은 원하는 응력 프로파일을 제공하기 위하여 동일하거나 달라질 수 있다.

[0170] 상기 방법의 하나 이상의 구현예에서, 제2의 욕 또는 연이은 욕들은 좀 더 큰 표면 CS를 생성시키기 위하여 사용될 수 있다. 일부 경우에서, 상기 방법은 층의 화학적 깊이 및/또는 DOC에 심각한 영향을 미치지 않고 좀 더 큰 표면 CS를 생성시키기 위하여 제2 또는 연이은 욕들에 유리-계 기판을 침지하는 단계를 포함한다. 이러한

구현예에서, 상기 제2 또는 연이은 욕은 단일 금속(예를 들어, KNO₃ 또는 NaNO₃) 또는 금속의 혼합물(KNO₃ 및 NaNO₃)을 포함할 수 있다. 상기 제2 또는 연이은 욕의 온도는 좀 더 큰 표면 CS를 생성시키기 위하여 조정될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2의 또는 연이은 욕에서 상기 유리-계 기판의 침지 시간은 층의 화학적 깊이 및/ 또는 DOC에 심각한 영향을 미치지 않고 좀 더 큰 표면 CS를 생성시키기 위하여 또한 조정될 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 또는 연이은 욕들의 침지 시간은 10 시간 미만일 수 있다(예를 들어, 약 8 시간 이하, 약 5 시간 이하, 약 4 시간 이하, 약 2 시간 이하, 약 1 시간 이하, 약 30 분 이하, 약 15 분 이하, 또는 약 10 분 이하).

[0171] 하나 이상의 대안적인 구현예에서, 상기 방법은 본원에서 개시된 이온-교환 공정과 조합되어 사용될 수 있는 하나 이상의 열처리 단계를 포함할 수 있다. 상기 열처리 단계는 상기 유리-계 제품을 열 처리하여 원하는 응력 프로파일을 얻는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 열 처리는 상기 유리-계 기판을 약 300°C 내지 약 600°C 범위의 온도로 어닐링, 강화 또는 가열하는 단계를 포함한다. 상기 열처리는 1분에서 최대 18시간 동안 지속될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 열처리는 하나 이상의 열-교환 공정 후 또는 이온-교환 공정들 사이에 사용될 수 있다.

[0172] 실시예

[0173] 다양한 구현예가 다음의 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 본 실시예에서, 강화되기 이전에, 상기 실시예는 "기판"으로서 언급된다. 강화된 후에, 상기 실시예는 "제품" 또는 "유리-계 제품"으로서 언급된다.

[0174] 실시예 1

[0175] 표 2에서 아래에 나타낸 바와 같이 명목상의 조성물을 갖는 유리-세라믹 기판이 제공되었다. 상기 유리-세라믹 기판은 0.8 밀리미터의 두께를 가지며, 주 결정상으로서 β-스포듀민 및 루틸을 포함하는 하나 이상의 보조 상을 포함하는 결정 상 어셈블리지를 포함하였다. 상기 유리-세라믹 기판을 NaNO₃를 포함하며 485 °C의 온도를 갖는 용융 염 욕에 10 시간 (조건 A), 13 시간 (조건 B) 또는 24 시간 (조건 C) 동안 침지시키거나 또는 NaNO₃를 포함하며 430 °C의 온도를 갖는 용융 염 욕에 2 시간 동안 침지시켜 유리-세라믹 제품을 형성하였다.

[0176] [표 2] 화학적 강화 이전의 실시예 1의 유리-세라믹 기판의 조성물

실시예	1
산화물 [mole%]	
SiO ₂	69.2
Al ₂ O ₃	12.6
B ₂ O ₃	1.8
Li ₂ O	7.7
Na ₂ O	0.4
MgO	2.9
ZnO	1.7
TiO ₂	3.5
SnO ₂	0.1
$\frac{[Li_2O+Na_2O+MgO+ZnO+K_2O]}{[Al_2O_3+B_2O_3]}$	$\frac{12.7}{14.4} = 0.88$
$\frac{[TiO_2+SnO_2]}{[SiO_2+B_2O_3]}$	$\frac{3.6}{71} = 0.051$

[0177]

[0178] 상기 유리-세라믹 제품의 화학적 프로파일은 도 9에 도시되며 마이크로프로브에 의해 측정되었다. 응력은 다음의 수학식 4를 통한 농도에 비례한다:

[0179] [수학식 4]

$$\text{Sigma}(z) = BE/1-n(Cavg-C(z))$$

[0180] 수학식 4에서, B는 격자확장계수이고, E는 영률이며, n은 프와송 비이고, Cavg는 샘플에 걸친 농도의 적분이다. 도 9에 나타낸 바와 같이, 상기 Na⁺ 이온은 좀 더 높은 욕이 사용되는 경우(즉, 조건 A-C), 상기 제품의 거의 전 두께에 걸쳐 이온 교환된다. 이러한 유리-세라믹에서, Na₂O는 약 1.2 mol% 이상의 양으로 CT 영역에 존재한다. 상기 유리-세라믹 제품은 공지된 응력 프로파일과 같은 응력 프로파일을 나타내는 좀 더 낮은 온도 욕(비교 조건 D)에서 이온 교환된다.

[0182] 실시예 2

[0183] 표 2에 나타낸 것과 동일한 조성물 및 0.8 mm의 두께를 가지며, 비정질 구조(및 어떠한 결정 상도 없음)를 갖는

유리 기판이 100% NaNO₃를 포함하며 약 430 °C의 온도를 갖는 용융 염 욕에서 다양한 기간 동안 침지됨으로써 화학적으로 강화되어 유리 제품을 제공하였다. 상기 유리 제품의 DOC 및 최대 CT 값을 SCALP를 이용하여 측정하였다. 도 10에 나타낸 바와 같이, 상기 DOC 및 최대 CT 증가는 침지 또는 이온 교환의 길이에 좌우된다. 가장 큰 CT 값이 약 16 시간 동안 유리를 침지한 후 관찰되었다.

[0184] 실시예 2의 유리 제품의 응력 프로파일은 도 11에 나타낸 바와 같으며 SCALP를 사용하여 측정되었다. 양의 응력 값을 나타내는 y-축의 상부 부분은 CT 층이고, 음의 응력 값을 나타내는 y-축의 하부 부분은 CS 값이다. 16 시간 동안 화학적으로 강화된 유리 제품의 응력 프로파일은 가장 큰 CT 값(즉, 175 MPa) 및 100 마이크로미터의 깊이 방향에서 실질적으로 어떠한 평평한 부분도 포함하지 않는 포물선-형인 형상을 나타내었다. SCALP에 의해 측정된 표면 CS는 약 410 MPa이었다. 따라서, 실시예 2의 최대 CT 대 표면 CS의 절대 값의 비는 약 0.4375이다. 도 11에서, 양의 수가 압축 응력에 대해 사용되고, 음의 수는 인장 응력을 나타낸다. 동일한 관습(압축 응력이 y 축 상에서 양의 값으로 나타나고, 인장 응력이 y 축 상에서 음의 값으로 나타남)이 도 1-3 및 33에서 또한 사용된다. 그러나, 나머지 도면에서는, 압축 응력이 y 축 상에서 음의 값으로서 나타나고, 인장 응력은 y 축 상에서 양의 값으로서 나타난다.

[0185] 실시예 3

[0186] 비교를 위하여, 각각 약 0.8 mm의 두께를 갖는 실시예 1의 유리-세라믹 기판 및 실시예 2의 유리 기판이 350 °C의 온도를 갖는 NaNO₃의 용융 염 욕에 3.5 시간 동안 침지됨으로써 화학적으로 강화되었다(각각 실시예 3A 및 3B). 도 12에 나타낸 유리-세라믹 제품 및 유리 제품의 결과적인 응력 프로파일(수학식 4를 사용하여 마이크로프로브에 의해 측정된 화학적 프로파일에 의해 계산된 것으로서)은 오차 함수(erfc) 또는 유사-선형 형상을 띠는다. 또한, 층의 CS 깊이는 유리 또는 유리-세라믹 내로 이온 교환된 알칼리의 깊이(또는 화학적 이온 교환 깊이) 미만이다.

[0187] 각각 약 0.8mm의 두께를 갖는 실시예 1의 유리-세라믹 기판 및 실시예 2의 유리 기판이 430 °C의 온도를 갖는 NaNO₃의 용융 염 욕에 24시간 동안 침지됨으로써 본원에서 개시된 화학적 강화가 수행될 경우(각각 실시예 3C 및 3D), 결과적인 유리-계 제품은 도 13에 나타낸 바와 같은 금속 산화물 농도 프로파일을 나타내었다(EPMA에 의해 얻어짐). 상기 금속 산화물 농도 프로파일은 포물성-형이고, 전체 두께를 걸쳐 Na⁺ 이온의 이온 교환을 나타낸다. 상기 화학적 프로파일은 EMPA를 사용하여 측정되었으며, Na₂O 확산의 화학적 깊이는 400 마이크로미터 이상으로 나타난다. 또한, Na₂O는 CT 층을 포함하여 두께를 통해서 약 1 mol% 이상의 농도에서 존재한다. 실시예 3D의 결과적인 유리-세라믹 제품은 유리-세라믹 기판이 동일한 이동전화 하우징 내로 새로 장착되는 낙하 시험에서 우수한 파절 저항성을 나타내었다. 구체적으로, 실시예 3D의 5개의 샘플이 이동전화 소자에 어셈블리되고 50 cm의 높이에서 연이은 낙하 개시로 사포 상에 낙하되었다. 각각의 샘플이 높이로부터의 낙하를 견딜 때 따라, 도 13A에서 샘플이 기록되는 실패 높이 지점에서 파절될 때까지 증가 높이로부터 다시 낙하되었다. 실시예 3D는 172.5cm의 평균 실패 높이를 나타내었다.

[0188] 도 14는 본원에 개시된 방법에 따라 화학적으로 강화된 유리-계 기판 및 공지된 공정에 따라 화학적으로 강화된 유리-계 기판의 응력 프로파일을 나타낸다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 본원에 개시된 구현예의 유리-계 제품의 응력 프로파일은 실질적으로 평평한 세그먼트를 갖지 않는 형상(약 50 마이크로미터 초파의 절대 깊이 또는 길이를 갖는)을 가지며 약 0.2*t의 DOC를 나타내는 한편, 공지된 응력 프로파일은 약 0.1 밀리미터 내지 약 0.7 밀리미터(약 0.6 밀리미터 또는 600 마이크로미터의 총 길이에 대해서)의 길이로부터 실질적으로 선형 및/또는 평평한 부분을 나타낸다. 공지된 응력 프로파일은 또한 좀 더 낮은 CT 값 및 좀 더 낮은 DOC를 나타낸다.

[0189] 실시예 4

[0190] 표 2의 조성물을 갖는 유리 기판(각각 약 1 mm의 두께를 가짐)을 430 °C의 온도를 갖는 NaNO₃의 제1의 용융 염 욕에 24시간 동안 침지시킴으로써 화학적으로 이온교환하였다. 하나의 유리-계 제품은 추가적인 강화 단계를 수행하지 않았다(실시예 4A). 3개의 유리-계 제품을 약 430 °C의 온도를 갖는 KNO₃의 제2의 용융 염 욕에 0.75 시간, 4 시간, 또는 8 시간(각각 실시예 4B, 4C 및 4D) 중 어느 하나의 시간 동안 침지시킴으로써 제2의 강화 단계를 수행하였다. 결과적인 유리-계 제품의 SCALP에 의해 측정된 응력 프로파일을 x-축 상에 유리-계 제품의 깊이 또는 두께를 도시하고 y-축 상에 응력을 도시하여 도 15에 나타낸다. 양의 응력 값은 CT 값이고 음의 응력 값은 CS 값이다. 기구의 공간 해상도가 제2의 KNO₃ 이온 교환 단계와 관련된 CS의 측정을 막는다. 실시예 4A 및 4B의 유리-계 제품은 유사한 프로파일을 나타내었다. 실시예 4C 및 4D의 유리-계 제품은 제2의 강화 단

계에서 침지 후 시간에 따라 감소하는 CT(실시예 4A 및 4B에 비하여) 및 감소하는 CS(실시예 4A 및 4B에 비하여)를 나타내었다. 실시예 4C 및 4D의 유리-계 제품은 또한 실시예 4A 및 4B에 비해서 증가하는 DOC를 나타내었으며, 이러한 DOC 값은 $0.2*t$ 를 초과하였다.

[0191] 도 16은 KNO_3 의 제2의 용융 염 욕에 침지된 시간에 따라 $15 \text{ J}/\text{m}^2$ 초과인 실시예 4B-4D 각각에 대하여 J/m^2 로 저장된 인장 에너지를 나타낸다. 상기 저장된 인장 에너지는 상술한 수학식 2를 사용하여 측정된 SCALP 응력 프로파일 데이터로부터 계산될 수 있다.

[0192] 도 17 및 18은 각각의 실시예 4B-4D에서 깊이(マイクロメーター)의 함수로서 K_2O 및 Na_2O 각각의 농도 프로파일을 나타낸다. 도 17에 나타낸 바와 같이, K_2O 의 화학적 깊이는 3 마이크로미터 (Ex. 4B, KNO_3 욕에서 0.75 시간 동안의 침지), 6 마이크로미터 (Ex. 4C, KNO_3 욕에서 4 시간 동안의 침지) 및 5 마이크로미터 (Ex. 4D, KNO_3 욕에서 8 시간 동안의 침지)이다. 도 18에 나타낸 바와 같이, Na_2O 는 상기 유리-계 제품의 전체 깊이를 따라 실시예 4B-4D 각각에 대해 약 1 mol% 이상의 농도를 가지며 전체 깊이를 관통한다.

[0193] 실시예 4E 및 4F는 표 2의 조성물을 가지며, 430 °C를 갖는 NaNO_3 의 제1의 용융 염 욕에 24 시간 동안 침지하고 이어서 각각 4 시간 또는 8.25 시간 동안 대기에서 430 °C의 온도에 열 처리함으로써 화학적으로 강화된 유리 기판(각각 약 1 mm의 두께를 가짐)을 포함하였다. 실시예 4E, 4F의 유리-계 제품의 응력 프로파일을 도 19에 나타내었으며, 실시예 4A, 4C 및 4D에 대한 응력 프로파일을 비교를 위하여 나타낸다. 도 20은 $0.5*t$ 에서 또는 그 부근에서의 응력 프로파일에서의 차이를 설명하기 위하여 좀 더 작은 크기로 도 19와 동일한 그래프를 나타낸다.

[0194] 실시예 5

[0195] 표 2의 조성물을 갖는 유리 기판(각각 약 1 mm의 두께를 가짐)을 430 °C의 온도를 갖는 NaNO_3 의 제1의 용융 염 욕에 24 시간 동안 침지시켜 화학적 강화를 하였다. 하나의 유리-계 제품은 어떠한 추가적인 강화 단계도 수행되지 않았다(실시예 5A). 두 개의 유리-계 제품은 상기 유리-계 제품을 390 °C에서 로에 위치시키고 상기 유리-계 제품을 상기 로에 약 8 시간 또는 28 시간(각각 실시예 5B-5C) 유지시킴으로써 제2의 화학적 강화를 하였다. 4개의 유리-계 제품을 430 °C의 온도를 갖는 NaNO_3 의 제2의 용융 염 욕에 4 시간 또는 8시간 동안(실시예 5D-5G) 침지시켜 제3의 화학적 강화(상기 제1의 강화 단계 및 제2의 다른 어느 하나의 강화 단계들 후)를 하였다. 각 실시예 5A-5G에 대한 강화 단계를 표 3에 나타낸다. 측정된 CT 값을 또한 표 3에 나타낸다.

[0196] [표 3] 실시예 5A-5G에 대한 강화 단계

단계	Ex. 5A	Ex. 5B	Ex. 5C	Ex. 5D	Ex. 5E	Ex. 5F	Ex. 5G
제 1 단계	NaNO_3 , 430 ° C, 24 시간						
제 2 단계	대기, 390 ° C, 8 시간	대기, 390 ° C, 28 시간	대기, 390 ° C, 8 시간	대기, 390 ° C, 28 시간	대기, 390 ° C, 8 시간	대기, 390 ° C, 28 시간	대기, 390 ° C, 28 시간
제 3 단계			KNO_3 , 430 ° C, 4 시간	KNO_3 , 430 ° C, 4 시간	KNO_3 , 430 ° C, 8 시간	KNO_3 , 430 ° C, 8 시간	KNO_3 , 430 ° C, 8 시간
CT	174 MPa	148 MPa	96 MPa	129 MPa	82 MPa	103 MPa	72 MPa

[0197] [0198] 결과적인 유리-계 제품의 응력 프로파일을 도 21에 나타내며, 상기 유리-계 제품의 깊이 또는 두께를 x-축 상에 도시하고 응력을 y-축 상에 도시한다. 상기 양의 응력 값은 CT 값이고 음의 응력 값은 CS 값이다. 도 21에 도시된 바와 같이, 제2 및/또는 제3의 열 처리 기간이 증가함에 따라, DOC가 증가하고 CT는 감소하였다. DOC 및 CT에서의 감소가 도 22 및 23에서 각각 좀 더 분명하게 나타났다.

[0199] 다음, 실시예 5A-5G의 유리-계 제품에 상기 유리-계 제품의 일면이 테이프에 접착되고 반대편 베어면이 예리한 도구로 충격을 받아 파열되는 포크 시험(poke test)을 수행하였다. 파편의 결과적인 수는 유리-계 제품의 저장된 인장 에너지와 상호관련될 수 있다. 실시예 5A, 5B 및 5D는 많은 파편(즉, 50 초과 및 100 초과)을 나타낸 반면, 실시예 5F는 10 파편을 나타내었고, 실시예 5C는 3 파편을 나타내었으며, 실시예 5E 및 5G는 4 파편을 나

타내었다. 많은 파편으로 파절된 실시예 5A, 5B 및 5D는 모두 약 100 MPa 이하의 CT 값을 갖는 실시예 5C, 5E, 5F 및 5G 보다 높은 CT(약 100 MPa 초과)를 나타내었다.

[0200] 실시예 6

표 2에 나타낸 명목상 조성물을 가지며, 각각 약 1 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 100% NaNO₃ 및 430 °C의 온도를 포함하는 용융 염 욕에서 화학적 강화하였다. 상기 유리 기판이 용융 염 욕에 침지된 기간을 표 5에 나타낸다.

[0202] [표 4] 실시예 6A-6G에 대한 화학적 강화 기간 (또는 이온 교환 시간)

Ex.	이온 교환시간 (시간)
6A	2
6B	4
6C	8
6D	16
6E	24
6F	32.5
6G	48

[0203]

실시예 6A-6G의 유리-계 제품의 응력 프로파일을 도 24에 나타낸다. 상기 응력 프로파일은 SCALP를 사용하여 측정되었다. 도 24에 나타낸 바와 같이, 유리 기판을 상기 용융 염 욕에 16 시간 및 24 시간 동안 침지하는 것은 절대 항복에서 가장 큰 표면 CS 값 및 가장 큰 CT 값을 나타내는 유리-계 제품으로 귀결된다. 모두 이온 교환 시간에 대한 함수로서 CT 값 및 저장된 인장 에너지에서의 변화를 나타내는 그래프를 도 25에 나타낸다.

[0205] 실시예 7

표 2에 도시된 명목상 조성물을 가지며 각각 약 0.8 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 NaNO₃ 및 NaSO₄의 혼합물 및 500 °C의 온도를 포함하는 용융 염 욕에서 15분(비교 실시예 7A) 및 16시간(실시예 7B) 동안 화학적 강화를 하였다. 실시예 7A 및 7B의 유리-계 제품의 응력 프로파일을 도 26에 나타낸다. 도 26에 나타낸 바와 같이, 비교 실시예 7A는 공지된 응력 프로파일을 나타낸 반면, 실시예 7B는 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 응력 프로파일을 나타내었다. 실시예 7A 및 7B의 유리-계 제품의 저장된 인장 에너지는 실시예 4B-4D과 동일한 방법으로 계산되었다. 상기 계산된 저장된 인장 에너지를 도 27에 나타낸 바와 같이, 측정된 CT(MPa)의 함수로 도시한다.

[0207]

도 27에 나타낸 바와 같이, 비교 실시예 7A는 실시예 7B(동일 CT 값에 대해서)보다 주어진 CT 값에 대해 좀 더 큰 저장된 인장 에너지 값을 나타내었다. 본 도면에서, CT는 샘플 중 최대 CT이다. 구체적으로, 55 MPa의 CT에서, 비교 실시예 7A는 약 12.5 J/m²의 저장된 인장 에너지를 나타낸 반면, 실시예 7B는 약 9 J/m²의 저장된 인장 에너지를 나타내었다. 비교 실시예 7A 및 실시예 7B는 파절되었고, 실시예 7B는 상당히 큰 수의 조각으로 파절된 비교 실시예 7A보다 적은 수로 파절되었다. 따라서, 이론에 한정되는 것은 아니라, 저장된 인장 에너지를 제어하는 것은 파절로부터 귀결되는 파편의 수 또는 파편의 패턴을 제어하거나 예상하기 위한 수단을 제공할 수 있는 것으로 믿어진다. 이러한 실시예에서, 상기 CT는 동일한 온도 및 조성물을 사용하는 한편 좀 더 긴 기간의 시간 동안 이온 교환 욕에 샘플을 유지시킴으로써 변화되었다. 도 27에서, 지점 0,0은 실험적이지 않으나, 통상의 기술자라면 이러한 경우, 즉 0 CT인 경우 0의 저장된 인장 에너지가 되는 경우를 예측할 수 있을 것이다.

[0208]

표 2에 나타낸 바와 같은 명목상 조성물을 가지며 각각 약 1 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 NaNO₃ 및 430 °C의 온도를 포함하는 용융 염 욕에 4시간(비교 실시예 7C) 및 61.5 시간 (실시예 7D) 동안 화학적 강화를 하였다. 비교 실시예 7C는 공지된 응력 프로파일을 나타낸 반면, 실시예 7D는 본 기재의 하나 이상의 구현예에 따른 응력 프로파일을 나타내었다. 실시예 7C 및 7D의 저장된 인장 에너지는 실시예 4B-4D에서 사용된 동일한 방법을 사용하여 계산되었고, 도 28에 나타낸 바와 같이 측정된 CT(MPa)의 함수로서 도시되었다.

[0209]

도 28에 나타낸 바와 같이, 비교 실시예 7C는 실시예 7D(동일한 CT 값에 대해서)보다도 주어진 CT 값에 대해서 좀 더 큰 저장된 인장 에너지 값을 나타내었다(또한, 도 27에서와 같이, 최대 CT 값들이 존재하며, 다시 한번,

상기 값들은 동일한 이온 교환 욕 온도 및 조성물을 사용하되 좀 더 긴 시간을 사용함으로써 변화되었다). 비교 실시예 7C 및 실시예 7D는 파절되었으며, 실시예 7D는 상당히 큰 수의 조각으로 파절된 비교 실시예 7C보다 좀 더 적은 수의 조각으로 파절되었다.

[0210] 실시예 8

70.9 mol% SiO₂, 12.8 mol% Al₂O₃, 1.95 mol% B₂O₃, 7.95 mol% Li₂O, 2.43 mol% Na₂O, 2.98 mol% MgO, 0.89 mol% ZnO, 및 0.1 mol% SnO₂의 명목상 조성물을 가지며, 약 0.8 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 표 5에서의 이온 교환 조건으로 수행하였다. 실시예 8의 여러가지 성질을 표 6에서 실시예 2와 비교하였다.

[표 5] 실시예 8에 대한 이온 교환 조건

조건	욕 조성물	욕 온도 (° C)	침지 시간
1	100% NaNO ₃	430 ° C	16 시간
2	20% NaNO ₃ , 80% KNO ₃	430 ° C	11 시간
3	100% NaNO ₃	430 ° C	24 시간
4	20% NaNO ₃ , 80% KNO ₃	430 ° C	12.5 시간

[0213]

[표 6] 실시예 8 및 실시예 2의 성질 비교

성질	단위	Ex. 8	Ex. 2
외곡점	° C	592	615
어닐점	° C	642	663
영률	GPa	81.4	83.8
전단 계수	GPa	33.8	34.3
프라突如其 비		0.211	0.222
CTE (RT~300° C)	ppm/° C	4.58	3.84
열전도도	W/cm*K		
SOC	nm/cm/MPa	30.94	32.65
글결률 (550 nm에서)		1.5087	1.532

[0214] 실시예 8의 유리-계 제품의 응력 프로파일이 측정되었고 본원에 개시된 형상을 나타내었다.

실시예 2, 비교 실시예 8A 및 8B에 따른 유리 기판을 실시예 8과 같은 두께를 갖도록 제공하였다. 실시예 2에 따른 유리 기판을 430 ° C의 온도를 갖는 100% NaNO₃의 용융 욕에서 33 시간 동안 이온 교환하였다. 비교 실시예 8A를 390 ° C의 온도를 갖는 100% NaNO₃의 용융 욕에서 16 시간 동안 이온 교환하였고, 공지된 오차 함수 응력 프로파일을 나타내었다. 실시예 8B에 따른 유리 기판은 57.5 mol% SiO₂, 16.5 mol% Al₂O₃, 16.7 mol% Na₂O, 2.5 mol% MgO, 및 6.5 mol% P₂O₅의 명목상 조성물을 포함하였고 이온교환되어 공지된 오차 함수 응력 프로파일을 나타냈다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "오차 함수 응력 프로파일"은 도 1을 닮은 응력 프로파일을 언급한다.

[0215] 다음으로 실시예 2, 실시예 8 및 비교 실시예 8A 및 8B로부터의 유리-계 제품을 동일한 이동전화 소자 상에 새로 장착했다. 상기 전화 소자를 30 그릿 사포 상에 20 센티미터에서 시작하는 증가 높이로부터 낙하시켰다. 유리-계 제품이 하나의 높이에서부터의 낙하를 견디면(예를 들어, 20 cm), 상기 이동 전화를 좀 더 높은 높이로부터 다시 낙하시켰다(예를 들어, 30 cm, 40 cm, 50 cm, 등.). 유리-계 제품이 실패하는 높이를 도 29에 도시 하였으며, 이는 또한 실시예 2, 및 8 및 비교 실시예 8A 및 8B의 샘플에 대한 평균 실패 높이를 나타낸다. 도 29에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 및 8은 비교 실시예 8A 및 8B보다 상당히 높은 낙하 높이에서 실패를 나타냈다. 구체적으로, 비교 실시예 8A 및 8B는 각각 38 cm 및 55 cm의 낙하 높이에서 실패를 나타낸 반면, 실시예 2 및 8은 각각 약 147 cm 및 132 cm의 낙하 높이에서 실패를 나타냈다.

[0216] 동일한 시험을 180 그릿 사포 상에 동일한 이동 전화 소자를 사용하여 새로운 샘플로 반복하였다. 비교 실시예 8A에 대한 평균 실패 높이는 204 cm이었고, 비교 실시예 8B에 대한 평균 실패 높이는 190 cm이었고, 실시예 2에 대한 평균 실패 높이는 214 cm이었으며, 실시예 8에 대한 평균 실패 높이는 214 cm이었다.

[0220] 비교 실시예 8C에 따른, 65 mol% SiO₂, 5 mol% B₂O₃, 14 mol% Al₂O₃, 14 mol% Na₂O, 2 mol% MgO, 및 0.1 mol% SnO₂의 명목상 조성률 및 0.8mm의 두께를 갖는 유리 기판을 이온 교환하여 공지된 오차 함수 응력 프로파일을 나타내었다. 실시예 2 및 비교 실시예 8B (본 실시예에서 상술한 응력 프로파일을 나타내는), 비교 실시예 8C의 유리-계 제품 샘플 및 표 5에 나타낸 바와 같은 조건 4에 따라 이온 교환된 실시예 8의 유리-계 제품을 본원에 개시된 바와 같은 A-ROR 시험을 수행하였다.

[0221] 실시예 6 및 8 및 비교 실시예 8C를 하중 또는 25 psi 및 45 psi의 압력을 사용하여 연마하고, 실시예 2를 단지 25 psi의 하중을 사용하여 연마하였다. AROR 데이터를 도 30에 나타낸다. 도 30에 도시된 바와 같이, 실시예 2 및 8은 각각의 연마 하중 또는 압력에서 비교 실시예 8B 및 비교 실시예 8C보다 실패에 대해 좀 더 높은 하중을 나타내었다.

[0222] 실시예 2(본 실시예에서 상술한 바와 같이 이온 교환됨) 및 8 (조건 4에 따라 이온 교환됨)의 유리-계 제품 샘플을 4-점 굽힘 시험을 수행하였다. 상기 결과를 도 31의 와이블 분포 도시에 나타낸다. 도 31에 나타낸 바와 같이, 실시예 8은 실패에 대해 좀 더 높은 응력 또는 하중을 나타내었다(예를 들어, 약 400 MPa 초과).

[0223] 상술한 바와 같이, 525 °C 초과의 왜곡점을 갖는 조성물로부터 제조된 유리-계 제품은 약 350 °C 내지 약 480 °C의 범위에서 이온 교환 온도(또는 이온 교환 옥 온도)를 가능하게 한다. 일부 구현예에서, 약 800 제곱 마이크로미터/hour 초과의 1가 이온 확산도를 나타내는 유리 조성물을 응력 완화가 최소화되도록 상기 금속 산화물을 상기 유리 계 제품 내로 확산시키는 것을 가능하게 하여 상기 제품의 전체 깊이 또는 두께를 빠르게 관통하도록 한다. 초과 응력 완화는 상기 유리-계 제품의 표면 압축 응력을 감소시킬 수 있다.

[0224] 통상의 기술자에게 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음이 명백 할 것이다.

[0225] 실시예 9

[0226] 실시예 8과 동일한 조성물 및 0.8mm의 두께를 갖는 유리 기판을 표 7에 제공된 조건에 따라 430 °C의 온도를 갖는 100% NaNO₃ 용융 염 옥에 침지시켜 이온 교환하였다. 결과적인 유리-계 제품은 최대 CT 값을 나타내었으며, 도 32의 이온 교환 시간의 함수로서 도시된다.

[0227] [표 7] 실시예 9A-9E에 대한 이온 교환 조건

실시예	옥에의 침지 시간 (시간)	최대 CT (MPa)
9A	2 시간	105
9B	4 시간	145
9C	8 시간	144
9D	16.5 시간	115
9E	24 시간	79

[0228]

[0229] 실시예 9에 대한 응력 프로파일을 "유리 샘플의 프로파일 특성을 측정하기 위한 시스템 및 방법"의 명칭의 미국 특허번호 제8,854,623호에 기술된 바에 따라, 굴절된 주변-장 (RNF) 측정을 사용하여 측정하였으며, 상기 내용은 그 전체가 참고로서 본원에 포함된다. 도 33은 실시예 9D의 유리-계 제품의 표면에서부터 상기 유리-계 제품내로 연장하는 깊이의 함수로서 측정된 응력을 나타낸다. 응력의 기울기가 급격하게 변화는 깊이인 "무릅"에서를 포함하는, 특정 깊이에서의 응력을 표 8에 나타낸다.

[0230]

[표 8] 실시예 9D의 특정 깊이에서의 응력

깊이 (마이크로미터)	응력 (MPa)
12 ("무릅")	151
50	105
100	66
150	20

[0231]

실시예 10

[0233] 실시예 10A는 실시예 1과 같은 조성물 및 0.8 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 포함하였다. 상기 유리 기판을

80% KNO₃ 및 20% NaNO₃를 포함하며 약 430 °C의 온도를 갖는 단일 용융 염 욕에서 16시간 동안 이온 교환하였다. 결과적인 유리-계 제품은 표 9에 나타낸 바와 같은 응력 프로파일을 나타내었다.

[표 9] 실시예 10A의 응력 프로파일

표면 압축 응력	500 MPa
칼륨에 대한 층의 깊이 (FSM 기술에 의해 측정됨)	12 마이크로미터
칼륨 DOL 에서의 응력	151 MPa
최대 CT	90 MPa
DOC	160 마이크로미터

[0235]

[0236] 실시예 10A에 따른 유리-계 제품을 본원에서 기새된 바에 따라 AROR 시험을 하였다. 한 세트의 유리-계 제품을 5 psi의 하중 또는 압력을 사용하여 연마하고, 제2세트의 유리-계 제품을 25 psi의 하중 또는 압력을 사용하여 연마하고, 제3세트의 유리-계 제품을 45 psi의 하중 또는 압력을 사용하여 연마하였다. 상기 AROR 데이터를 도 34에 나타낸다. 도 34에 나타낸 바와 같이, 실시예 10A에 따른 모든 유리-계 제품은 약 25 kgf 초과의 실패에 대한 평균 하중을 나타내었다.

[0237]

실시예 10A에 따른 유리-계 제품을 동일한 이동 전화 소자 상에 새로 장착하였다. 상기 전화 소자를 180 그릿 사포 상에 20 센티미터에서 시작하는 증가 높이에서부터 낙하시켰다. 유리-계 제품이 하나의 높이(예를 들어, 20 cm)에서부터의 낙하를 견디면, 상기 이동 전화를 좀 더 큰 높이(예를 들어, 30 cm, 40 cm, 50 cm, 등)에서부터 225 cm의 높이까지 낙하시켰다. 견뎌낸 유리-계 제품을 다음으로 30 그릿 사포 상에 낙하시켰다(동일한 전화 소자에서). 유리-계 제품이 180 그릿 사포 및 30 그릿 사포 모두 상에서 실패한 높이를 도 35에 나타낸다. 도 35에 나타낸 바와 같이, 실시예 10A의 모든 3개의 유리-계 제품이 180 그릿 사포 상에서 약 225 cm의 높이까지의 낙하 시 견뎌냈다(약 215 cm의 평균 견딤 낙하 높이를 제공함). 30 그릿 사포 상의 평균 견딤 낙하 높이는 132 cm이었다.

[0238]

실시예 10A에 따른 유리계 제품은 약 480 mHz 내지 약 3000 mHz의 주파수 범위에 걸쳐 약 5.8 내지 약 6의 유전 상수를 나타내었다. 실시예 10A에 따른 유리-계 제품은 약 480 mHz 내지 약 3000 mHz의 주파수 범위에 걸쳐 약 0.010 내지 약 0.013의 범위에서 유전 손실 탄젠트를 나타내었다.

[0239]

실시예 10A에 따른 유리-계 제품의 굴절률은 약 380 nm 내지 약 1550 nm의 범위에 걸쳐 약 1.496 내지 약 1.523, 및 약 380 nm 내지 약 800 nm의 과장 범위에 걸쳐 약 1.496 내지 약 1.503 범위이다.

[0240]

실시예 10A에 따른 유리-계 제품을 표 10에 나타낸 바와 같은 다양한 화학적 처리를 하였다. 상기 유리-계 제품의 화학적 내구성을 비교 실시예 10B, 10C 및 10D와 비교하였다. 비교 실시예 10B는 64.3 mol% SiO₂, 7.02 mol% B₂O₃, 14 mol% Al₂O₃, 14 mol% Na₂O, 0.5 mol% K₂O, 0.03 mol% Fe₂O₃, 및 0.1 mol% SnO₂의 명목상 조성물을 갖는 유리 기판이었다. 비교 실시예 10C는 64.75 mol% SiO₂, 5 mol% B₂O₃, 14 mol% Al₂O₃, 13.75 mol% Na₂O, 2.4 mol% MgO, 및 0.08 mol% SnO₂의 명목상 조성물을 갖는 유리 기판이었다. 비교 실시예 10D는 57.5 mol% SiO₂, 16.5 mol% Al₂O₃, 16.71 mol% Na₂O, 2.8 mol% MgO, 0.05 mol% SnO₂ 및 6.5 mol% P₂O₅의 명목상 조성물을 갖는 유리 기판을 포함하였다.

[0241]

[표 10] 실시예 10A 및 비교 실시예 10B, 10C 및 10D의 화학적 내구성

화학 처리	증량 손실 (mg/cm ²)			
	비교 실시예 10B	비교 실시예 10C	비교 실시예 10D	실시예 10A
5% w/w HCl, 95 ° C, 24 시간	29.3	6.7	50	5.77
5% w/w NaOH, 95 ° C, 6 시간	2.8	2.4	5.8	2.68
10% HF, 실온, 20 분	20.8	18.1	37.4	24.03
10% 암모늄 비플루오라이드 (ABF), 실온, 20 분	2	2.7	3.2	0.98

[0242]

실시예 11

[0243]

실시예 11A는 실시예 1과 동일한 조성물 및 0.8 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 포함하였다. 비교 실시예 11B는 비교 실시예 10D와 동일한 조성물 및 0.8 mm의 두께를 갖는 유리 기판을 포함하였다. 실시예 11A의 유리 기판을 표 11에 기술된 바에 따라 단일 욕을 사용하여 단일 단계에서 화학적으로 강화하였다. 비교 실시예 3B의 유리 기판을 표 11에 기술된 바에 따라, 2-단계 공정으로 이온 교환하였다.

[0244]

[표 11] 실시예 11A 및 비교 실시예 11B에 대한 이온 교환 조건

		실시예 11A	비교 실시예 11B
제 1 단계	용융 열 욕 조성물	20% NaNO ₃ / 80% KNO ₃	49% NaNO ₃ / 51% KNO ₃
	욕 온도	430 ° C	460 ° C
	침지 시간	16 시간	14 시간
제 2 단계	용융 열 욕 조성물	-	99.5% KNO ₃ / 0.5% NaNO ₃
	욕 온도	-	390 ° C
	침지 시간	-	0.25 시간
결과적인 유리 제품의 성질	표면 CS	500 MPa	825 MPa
	나트륨 DOL	12 마이크론	10 마이크론
	칼륨 DOL 에서의 응력	150 MPa	220 MPa
	DOC	160 마이크론	100 마이크론

[0245]

실시예 11A 및 비교 실시예 11B에 따른 유리-계 제품을 동일 이동 전화 소자 상에 새로 장착하였다. 상기 전화 소자를 30 그레프 사포 상에 20 cm에서 시작하는 증가 높이로부터 낙하시켰다. 상기 유리-계 제품이 30 그레프 사포 상에서 실패한 높이를 도 36에 도시한다. 도 36에 나타낸 바와 같이, 실시예 11A의 유리-계 제품은 비교 실시예 11B (즉, 38 cm)의 평균 견딤 낙하 높이의 3배(즉, 127 cm)를 초과하는 평균 견딤 낙하 높이를 나타내었다.

[0246]

실시예 11A 및 비교 실시예 11B에 따른 유리-계 제품을 25 psi의 하중 또는 압력을 사용하여 본원에 개시된 바에 따라 AROR 시험을 수행하였다. 실시예 10A의 유리-계 기판은 약 31.3 kgf의 실패에 대한 평균 하중을 나타낸 반면, 비교 실시예 10B의 유리-계 기판은 도 37에 나타낸 바와 같이 약 27.4 kgf의 실패에 대한 평균 하중을 나타내었다. 연마 하중 또는 압력이 45 psi로 증가된 경우, 실시예 10A 및 비교 실시예 10B의 실패에 대한 평균 하중에서의 차이가 증가하였다. 구체적으로, 45 psi 하중 또는 압력 하에서, 실시예 10A는 약 28.9 kgf의 실패에 대한 평균 하중을 나타낸 반면, 비교 실시예 10B는 도 38에 나타낸 바와 같이, 약 19.6 kgf의 실패에 대한 평균 하중을 나타내었다.

[0247]

실시예 12

[0250] 실시예 12A 및 12B는 실시예 1H에서와 같은 명목상 조성물 및 0.8mm의 두께를 갖는 유리 기판을 포함하였다. 실시예 12A의 유리 기판을 6.5%Na:93.5%K를 갖는 욕에서 4.5 시간 동안 430°C의 온도에서 화학적으로 강화하였고, 약 656의 CS, 약 8.1의 DOL, 및 약 105 내지 약 130 MPa의 CS_k (또는 무릎에서의 압축 응력)로 귀결되었다. 실시예 12B의 기판을 7%Na:93%K를 갖는 욕에서 430°C의 온도에서 4.5 시간 동안 화학적으로 강화하였고, 약 640의 CS, 약 8.2의 DOL, 및 약 100 MPa의 CS_k로 귀결되었다. 실시예 12A 및 12B를 본원에 개시된 과정에 따른 사포 (IBoS) 상에 역립구 낙하 시험을 수행하였다. 상기 시험은 30 그릿 사포 및 10 mm의 직경을 갖는 4.2 g 스테인리스강 구를 사용하여 수행되었다.

[0251] [표 12] 샘플 두께 층의 깊이(DOL), 표면 압축 응력 (CS), 측정된 평균 파절 높이, 및 IBoS 시험이 수행되는 샘플의 다양한 높이에서의 생존율(surv.)

샘플	두께 (mm)	CS (MPa)	DOL (μm)	평균 파절 높이 (cm)	% surv. at 75 cm	% surv. at 80 cm	% surv. at 85 cm	% surv. at 90 cm
12A	0.8	656	8.1	88	80	80	80	80
12B	0.8	640	8.2	76	60	60	60	40

[0252]

[0253] 샘플 세트 12A는 88 cm의 평균 파절 높이를 나타냈다. 또한, 5개 샘플 중 4개가 각각 75cm, 80cm, 85cm, 90cm, 및 95 cm의 낙하 높이를 견디면서 이러한 각 높이에서 80% 생존율을 나타냈다. 샘플 세트 12B는 76 cm의 평균 파절 높이를 나타냈다. 또한, 5개 샘플 중 3개가 각각 75cm, 80cm 및 85cm의 낙하 높이를 견디면서 이러한 각 높이에서 60% 생존율을 나타냈다.

[0254]

[0254] 샘플 세트 12A 및 12B는 또한 상술한 바와 같은 누프 스크래치 임계값 시험을 수행하였다. 세트 12A의 샘플은 7 N 초과 14 N 미만의 누프 스크래치 임계값을 가졌다. 한편, 세트 12B의 샘플은 10N 초과 16N 미만의 누프 스크래치 임계값을 가졌다.

[0255]

[0255] 통상의 기술자에게 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음이 명백 할 것이다. 예를 들어, 다양한 특징이 다음의 예시적인 구현예에 따라 조합될 수 있다.

[0256]

[0256] 구현예 1. 다음을 포함하는 유리-계 제품:

[0257]

[0257] 제1표면 및 두께 (t)를 한정하며 상기 제1표면과 마주보는 영역(제곱인치)을 한정하는 제2표면; 및

[0258]

[0258] 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화하며 비-제로인 금속 산화물의 농도; 및

[0259]

[0259] 약 $71.5/\sqrt{t}$ 내지 약 $100/\sqrt{t}$ 범위의 최대 CT를 포함하는 중심 장력(CT) 영역,

[0260]

[0260] 여기서, 상기 유리-계 제품이 파절되는 경우, 상기 유리-계 제품은 유리-계 제품의 2 파편s/인치² 초과로 파절 되며, 여기서, 상기 샘플 크기는 5.08 cm * 5.08 cm (2 인치 * 2 인치) 제곱이다.

[0261]

[0261] 구현예 2. 구현예 1의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 비-제로이며 전체 두께를 따라 변화한다.

[0262]

[0262] 구현예 3. 구현예 1 또는 구현예 2의 유리-계 제품에서, 금속 산화물의 1가 이온은 두께 범위를 따라 응력을 생성한다.

[0263]

[0263] 구현예 4. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 상기 제2표면까지 증가한다.

[0264]

[0264] 구현예 5. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 300 MPa 이상의 표면 압축 응력 (CS)를 더욱 포함한다.

[0265]

[0265] 구현예 6. 구현예 5의 유리-계 제품에서, 상기 표면 CS는 약 400 MPa 이상이다.

[0266]

[0266] 구현예 7. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 두께에 걸쳐 약 0.05 mol% 이상이다.

[0267]

[0267] 구현예 8. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서의 금속 산화물의 농도는 약 $0.5*t$ 과 같은 깊이에서 금속 산화물의 농도보다 약 1.5배 크다.

[0268]

[0268] 구현예 9. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 유리-계 제품은 약 1 mol% 내지 약 15 mol%의

범위의 금속 산화물의 총 농도를 포함한다.

[0269] 구현예 10. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 중 하나 이상을 포함한다.

[0270] 구현예 11. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 $0.4*t$ 이상의 총의 화학적 깊이 및 약 200 MPa 이상의 표면 CS를 더욱 포함한다.

[0271] 구현예 12. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서부터 DOC까지 연장하는 CS를 더욱 포함하며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이다.

[0272] 구현예 13. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 CT 영역은 금속 산화물을 포함한다.

[0273] 구현예 14. 구현예 11의 유리-계 제품에서, 최대 CT 대 표면 CS의 절대값의 비는 약 0.1 내지 약 0.8의 범위이다.

[0274] 구현예 15. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, t 는 약 3 밀리미터 이하를 포함한다.

[0275] 구현예 16. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 비정질 구조를 더욱 포함한다.

[0276] 구현예 17. 구현예 1-15의 유리-계 제품에서, 결정성 구조를 더욱 포함한다.

[0277] 구현예 18. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 380 nm 내지 약 780 nm 범위에서 파장에 걸쳐 약 88% 이상의 투과율을 더욱 나타낸다.

[0278] 구현예 19. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, CIE 광원 F02 하에 약 88 이상의 L^* 값, 약 -3 내지 약 +3 범위에서의 a^* 값 및 약 -6 to 약 +6 범위에서의 b^* 값의 CIELAB 색 공간 좌표를 더욱 나타낸다.

[0279] 구현예 20. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음을 더욱 포함한다:

[0280] 제1의 금속 산화물 농도 및 제2의 금속 산화물 농도,

[0281] 여기서, 상기 제1의 금속 산화물 농도는 약 $0*t$ 내지 약 $0.5*t$ 의 제1의 두께 범위로부터 약 0 mol% 내지 약 15 mol%이고, 및

[0282] 여기서, 제2의 금속 산화물 농도는 약 0 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터의 제2의 두께 범위로부터 약 0 mol% 내지 약 10 mol% 범위이다.

[0283] 구현예 21. 구현예 20의 유리-계 제품에서, 제3의 금속 산화물을 더욱 포함한다.

[0284] 구현예 22. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 70 GPa 이상의 영률을 더욱 포함한다.

[0285] 구현예 23. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 100 kilopoise (kP) 미만의 액상 점도를 더욱 포함한다.

[0286] 구현예 24. 전술한 구현예 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음 중 하나 이상을 더욱 포함한다:

[0287] 약 17 mol% 이하의 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양을 포함하는 조성물,

[0288] 약 4 mol% 이하 Na_2O 를 포함하는 조성물,

[0289] B_2O_3 및 ZnO 중 하나 이상을 포함하는 조성물, 및

[0290] P_2O_5 를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

[0291] 구현예 25. 다음을 포함하는 소자:

[0292] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;

[0293] 상기 하우징 내부에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품;

[0294] 상기 하우징의 전면 또는 그 부근의 디스플레이; 및

[0295] 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판, 여기서 상기 커버 기판은 구현예 1-24 중 어느 하나의 유리-계 제품을

포함한다.

[0296] 구현예 26. 다음을 포함하는 유리-계 제품:

[0297] 제1표면 및 약 3 밀리미터 이하의 두께를 한정하며 상기 제1표면과 마주보는 제2표면; 및

[0298] 상기 두께를 따라 연장하는 응력 프로파일,

[0299] 여기서 약 $0*t$ up 내지 $0.3*t$ 및 $0.7*t$ 초과의 두께 범위 사이의 응력 프로파일의 모든 지점은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값을 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함하며,

[0300] 여기서 상기 응력 프로파일은 약 $71.5/\sqrt{t}$ 내지 약 $100/\sqrt{t}$ 범위의 최대 CT, 최대 CS 및 DOC를 포함하며, 여기서 최대 CT 대 최대 CS의 절대 값의 비는 약 0.01 내지 약 0.2의 범위에 있으며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이고,

[0301] 여기서, 상기 유리-계 제품이 파절되는 경우, 상기 유리-계 제품은 적어도 2 파편²s/인치²으로 파절되고, 여기서 상기 샘플 크기는 5.08 cm x 5.08 cm (2 인치 x 2 인치) 제곱이다.

[0302] 구현예 27. 구현예 26의 유리-계 제품에서, 약 300 MPa 이상의 표면 CS를 더욱 포함한다.

[0303] 구현예 28. 구현예 26 또는 구현예 27의 유리-계 제품에서, 약 $0.4*t$ 이상의 층의 화학적 깊이 및 약 200 MPa 이상의 표면 CS를 더욱 포함한다.

[0304] 구현예 29. 구현예 26-28 중 어느 하나의 구현예의 유리-계 제품에서, 제1표면에서부터 DOC까지 연장하는 CS 층을 더욱 포함하며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이다.

[0305] 구현예 30. 구현예 26-29 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, CT 영역을 더욱 포함하며, 상기 CT 영역은 비-제로이며 변화하는 금속 산화물 농도를 포함한다.

[0306] 구현예 31. 구현예 26-30 중 어느 하나의 구현예의 유리-계 제품에서, 약 0.1 내지 약 0.8 범위의 최대 CT 대 표면 CS의 절대 값의 비를 더욱 포함한다.

[0307] 구현예 32. 구현예 26-31 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 70 GPa 이상의 영률을 더욱 포함한다.

[0308] 구현예 33. 구현예 26-32 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 100 kP 미만의 액상 점도를 더욱 포함한다.

[0309] 구현예 34. 구현예 26-33 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음 중 어느 하나를 더욱 포함한다:

[0310] 약 17 mol% 이하의 Al₂O₃ 및 Na₂O의 조합된 양을 포함하는 조성물,

[0311] 약 4 mol% 이하 Na₂O를 포함하는 조성물,

[0312] B₂O₃ 및 ZnO 중 하나 이상을 포함하는 조성물, 및

[0313] P₂O₅를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.

[0314] 구현예 35. 다음을 포함하는 소자:

[0315] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;

[0316] 상기 하우징 내에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품;

[0317] 상기 하우징의 전면 또는 그 부근의 디스플레이; 및

[0318] 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판, 여기서, 상기 커버 기판은 구현예 26-34 중 어느 하나의 유리-계 제품을 포함한다.

[0319] 구현예 36. 다음을 포함하는 유리-계 제품:

[0320] 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및

[0321] 약 $0*t$ 내지 약 $0.3*t$ 의 두께 범위를 따라 변화하며 비-제로인 금속 산화물의 농도;

[0322] 약 200MPa 이상의 표면 압축 응력; 및

- [0323] 약 $71.5/\sqrt{t}$ 내지 약 $100/\sqrt{t}$ 범위의 최대 CT를 갖는 CT 영역.
- [0324] 구현예 37. 구현예 36의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물 농도의 두께 범위는 약 $0*t$ 내지 약 $0.4*t$ 이다.
- [0325] 구현예 38. 구현예 36 또는 구현예 37의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물 농도의 두께 범위는 약 $0*t$ 내지 약 $0.45*t$ 이다.
- [0326] 구현예 39. 구현예 36-38 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 1가 이온은 두께 범위를 따라 응력을 생성한다.
- [0327] 구현예 40. 구현예 39의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 1가 이온은 상기 유리-계 기판의 금속 산화물의 모든 1가 이온 중 가장 큰 이온 반경을 갖는다.
- [0328] 구현예 41. 구현예 36-40 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 제2표면까지 증가한다.
- [0329] 구현예 42. 구현예 36-41 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 유리-계 제품이 과열되는 경우, 상기 유리-계 제품은 적어도 1 파편/인치² 내지 40 파편s/인치² 까지 과열되며, 상기 샘플 크기는 5.08 cm x 5.08 cm (2 인치 x 2 인치) 제곱이다.
- [0330] 구현예 43. 구현예 36-42 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 유리-계 제품은 약 460 °C에서 약 450 μm²/hour 이상의 나트륨 또는 칼륨 이온 확산도 및 약 $0.15*t$ 초과의 DOC를 포함하며, 여기서 상기 표면 CS는 최대 CT의 1.5 배 이상이다.
- [0331] 구현예 44. 구현예 36-43 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 유리-계 제품은 약 $0.65 \text{ MPa} * \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성 (K_{IC})을 포함한다.
- [0332] 구현예 45. 구현예 36-44 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 표면 CS는 상기 최대 CT 초과이다.
- [0333] 구현예 46. 구현예 36-45 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 표면 CS는 약 300 MPa 이상이고 두께는 약 2 밀리미터 이하이다.
- [0334] 구현예 47. 구현예 36-46 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 두께에 걸쳐 약 0.05 mol% 이상이다.
- [0335] 구현예 48. 구현예 36-47 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서의 금속 산화물의 농도는 약 $0.5*t$ 와 같은 깊이에서의 금속 산화물의 농도보다 약 1.5배 크다.
- [0336] 구현예 49. 구현예 36-48 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 약 1 mol% 내지 약 15 mol% 범위이다.
- [0337] 구현예 50. 구현예 36-49 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 $0.4*t$ 이상의 총의 화학적 깊이를 더욱 포함한다.
- [0338] 구현예 51. 구현예 36-50 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서부터 DOC까지 연장하는 CS 층을 더욱 포함하며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이다.
- [0339] 구현예 52. 구현예 36-51 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 CT 영역은 금속 산화물을 포함한다.
- [0340] 구현예 53. 구현예 36-52 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 최대 CT 대 표면 CS의 절대 값의 비는 약 0.1 내지 약 0.8의 범위이다.
- [0341] 구현예 54. 구현예 36-53 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, t 는 약 3 밀리미터 이하를 포함한다.
- [0342] 구현예 55. 구현예 36-54 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 70 GPa 이상의 영률을 더욱 포함한다.
- [0343] 구현예 56. 구현예 36-55 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 100 kP 미만의 액상 점도를 더욱 포함한다.
- [0344] 구현예 57. 구현예 36-56 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음 중 하나 이상을 더욱 포함한다:
약 17 mol% 이하의 Al₂O₃ 및 Na₂O의 조합된 양을 포함하는 조성물,

- [0346] 약 4 mol% 이하 Na_2O 의 조성물,
- [0347] B_2O_3 및 ZnO 중 하나 이상을 포함하는 조성물, 및
- [0348] P_2O_5 를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.
- [0349] 구현예 58. 다음을 포함하는 소자:
- [0350] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;
- [0351] 상기 하우징 내에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품;
- [0352] 상기 하우징의 전면 또는 부근의 디스플레이; 및
- [0353] 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판, 여기서 상기 커버 기판은 구현예 36-57 중 하나의 유리-계 제품을 포함한다.
- [0354] 구현예 59. 다음을 포함하는 유리-계 제품:
- [0355] 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및
- [0356] 농도 구배를 형성하는 금속 산화물,
- [0357] 여기서 상기 금속 산화물의 농도는 상기 제1표면에서부터 상기 제1표면 및 제2표면 사이의 지점에서의 값까지 감소하며, 상기 값에서부터 상기 제2표면까지 증가하며,
- [0358] 여기서 상기 지점에서의 금속 산화물의 농도는 비-제로이며,
- [0359] 여기서 상기 유리-계 제품은 약 0 J/m^2 초과 내지 20 J/m^2 미만의 저장된 인장 에너지 및 약 70 GPa 이상의 영률을 포함한다.
- [0360] 구현예 60. 구현예 59의 유리-계 제품에서, 약 300 MPa 이상의 표면 CS를 더욱 포함한다.
- [0361] 구현예 61. 구현예 59 또는 구현예 60의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 상기 두께에 걸쳐 약 0.05 mol% 이상이다.
- [0362] 구현예 62. 구현예 59-61 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서의 금속 산화물의 농도는 약 $0.5*t$ 와 같은 깊이에서 금속 산화물의 농도보다 약 1.5배 크다.
- [0363] 구현예 63. 구현예 59-62 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물의 농도는 약 1 mol% 내지 약 15 mol% 범위이다.
- [0364] 구현예 64. 구현예 59-63 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 금속 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 중 하나 이상을 포함한다.
- [0365] 구현예 65. 구현예 59-64 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면에서부터 DOC까지 연장하는 CS 층을 더욱 포함하며, 여기서 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이다.
- [0366] 구현예 66. 구현예 59-65 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, CT 영역을 더욱 포함하며, 상기 CT 영역은 금속 산화물 농도 구배를 포함한다.
- [0367] 구현예 67. 구현예 66의 유리-계 제품에서, 상기 CT 영역은 최대 CT를 포함하며, 상기 최대 CT 대 표면 CS의 절대 값의 비는 약 0.1 내지 약 0.8의 범위이다.
- [0368] 구현예 68. 구현예 59-67 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, t 는 약 3 밀리미터 이하를 포함한다.
- [0369] 구현예 69. 구현예 67의 유리-계 제품에서, 상기 최대 CT는 약 $71.5/\sqrt{(t)}$ 내지 약 $100/\sqrt{(t)}$ 의 범위이다.
- [0370] 구현예 70. 구현예 59-69 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 100 kP 미만의 액상 점도를 더욱 포함한다.
- [0371] 구현예 71. 구현예 59-70 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음 중 하나 이상을 더욱 포함한다:
- 약 17 mol% 이하의 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양을 포함하는 조성물,

- [0373] 약 4 mol% 이하 Na_2O 를 포함하는 조성물,
- [0374] B_2O_3 및 ZnO 중 하나 이상을 포함하는 조성물, 및
- [0375] P_2O_5 를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.
- [0376] 구현예 72. 다음을 포함하는 소자:
- [0377] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;
- [0378] 상기 하우징 내에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품;
- [0379] 상기 하우징의 전면 또는 그 부근의 디스플레이; 및
- [0380] 상기 디스플레이 위에 배치된 커버, 여기서 상기 커버 기판은 구현예 59-71 중 어느 하나의 유리-계 제품을 포함한다.
- [0381] 구현예 73. 다음을 포함하는 유리-계 제품:
- [0382] 제1표면 및 상기 제1표면과 마주보며 약 3 밀리미터 이하의 두께 (t)를 한정하는 제2표면; 및
- [0383] 두께를 따라 연장하는 응력 프로파일,
- [0384] 여기서 상기 약 $0t$ 내지 $0.3t$ 까지 및 $0.7t$ 초과의 두께 범위 사이의 모든 지점에서의 응력 프로파일은 약 0.1 MPa/마이크로미터 초과의 절대 값으로 갖는 기울기를 갖는 접선을 포함하며,
- [0385] 여기서 상기 응력 프로파일은 최대 CS, DOC 및 최대 CT를 포함하며, 여기서 최대 CT 대 최대 CS의 절대 값의 비는 약 0.01 내지 약 0.2의 범위이고, 상기 DOC는 약 $0.1*t$ 이상이며,
- [0386] 여기서 상기 유리-계 제품은 약 $0 \text{ J}/\text{m}^2$ 초과 내지 $20 \text{ J}/\text{m}^2$ 의 저장된 인장 에너지 및 약 70 GPa 이상의 영률을 포함한다.
- [0387] 구현예 74. 구현예 73의 유리-계 제품에서, 전체 두께를 따라 연속적으로 변화하는 금속 산화물의 비-제로 농도를 더욱 포함한다.
- [0388] 구현예 75. 구현예 73 또는 구현예 74의 유리-계 제품에서, 약 10 마이크로미터 미만의 두께 세그먼트를 따라 연속적으로 변화하는 금속 산화물의 비-제로 농도를 더욱 포함한다.
- [0389] 구현예 76. 구현예 73-75 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 최대 CS는 약 300 MPa 이상을 포함한다.
- [0390] 구현예 77. 구현예 73-76 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 $0.4*t$ 이상의 총의 화학적 깊이를 더욱 포함한다.
- [0391] 구현예 78. 구현예 73-77 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, CT 영역을 더욱 포함하며, 여기서 상기 CT 영역은 금속 산화물 농도 구배를 포함한다.
- [0392] 구현예 79. 구현예 73-78 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, t 는 약 3 밀리미터 이하를 포함한다.
- [0393] 구현예 80. 구현예 73-79 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 최대 CT는 $71.5/\sqrt(t)$ 이상이다.
- [0394] 구현예 81. 구현예 73-80 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 약 100 kP 미만의 액상 점도를 더욱 포함한다.
- [0395] 구현예 82. 구현예 73-81 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 다음 중 하나 이상을 더욱 포함한다:
- [0396] 약 17 mol% 이하의 Al_2O_3 및 Na_2O 의 조합된 양을 포함하는 조성물,
- [0397] 약 4 mol% 이하 Na_2O 를 포함하는 조성물,
- [0398] B_2O_3 및 ZnO 중 하나 이상을 포함하는 조성물, 및
- [0399] P_2O_5 를 실질적으로 함유하지 않는 조성물.
- [0400] 구현예 83. 다음을 포함하는 소자:

- [0401] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;
- [0402] 상기 하우징 내 적어도 부분적으로 있는 전기 부품;
- [0403] 상기 하우징의 전면 또는 그 부근의 디스플레이; 및
- [0404] 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판, 여기서 상기 커버 기판은 구현예 73-82 중 어느 하나의 유리-계 제품을 포함한다.
- [0405] 구현예 84. 다음을 포함하는 유리-계 제품:
- [0406] CS 영역 및 CT 영역을 포함하는 응력 프로파일, 여기서 상기 CT 영역은 다음의 식 응력(x) = $\text{MaxT} - (((\text{CT}_n * (n+1)) / 0.5^n) * |(x/t) - 0.5|^n)$ 에 의해서 계산되며,
- [0407] 여기서 MaxT는 최대 인장 값이고, CT_n 은 MaxT 이하이며 MPa의 단위로 양의 값으로 제공되며, x 는 마이크로미터로 두께(t)에 따른 위치이며, n 은 1.5 및 5 사이이다.
- [0408] 구현예 85. 구현예 84의 유리-계 제품에서, 상기 CT 영역은 약 50 MPa 내지 약 250 MPa 범위에서 최대 CT 값을 포함하고, 상기 최대 CT 값은 약 0.4t 내지 약 0.6t 범위의 깊이에 있다.
- [0409] 구현예 86. 구현예 84 또는 구현예 85의 유리-계 제품에서, 약 0t 내지 약 0.1t 마이크론의 범위에서 두께를 형성하며, 상기 응력 프로파일은 약 20 MPa/마이크론 내지 약 200 MPa/마이크론 범위에서 기울기를 포함한다.
- [0410] 구현예 87. 구현예 84-86 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 응력 프로파일은 0.5t에서부터 표면까지 측정된 바에 따른 복수의 오차 함수에 의해 계산된다.
- [0411] 구현예 88. 강화된 유리-계 제품에서 유리 기판을 사용하는 방법으로서, 상기 유리 기판은 몰%로 다음을 포함한다:
- [0412] 약 68 내지 약 75 범위의 양의 SiO_2 ;
- [0413] 약 10 내지 약 15 범위의 양의 Al_2O_3 ;
- [0414] 약 0.5 내지 약 5 범위의 양의 B_2O_3 ;
- [0415] 약 2 내지 약 10 범위의 양의 Li_2O ;
- [0416] 약 0 내지 약 6 범위의 양의 Na_2O ;
- [0417] 약 1 내지 약 4 범위의 양의 MgO ;
- [0418] 약 0 내지 약 3 범위의 양의 ZnO ; 및
- [0419] 약 0 내지 약 5의 범위의 양의 CaO ,
- [0420] 여기서 상기 유리 기판은 이온-교환 가능하며, 비정질이며,
- [0421] 여기서 상기 유리 기판은 다음 중 하나 이상을 나타내며:
- [0422] 약 0.45 내지 약 1 범위의 Li_2O 대 R_2O 의 비;
- [0423] 약 -5 내지 약 0의 범위에서 R_2O 의 총량 대 Al_2O_3 양 사이의 차이;
- [0424] 약 0 내지 약 3 범위에서 R_2O 의 총량(몰%) 및 Al_2O_3 양 사이의 차이; 및
- [0425] 약 0 내지 약 1 범위에서 MgO 의 양(몰%) 대 R_2O 의 총량(몰%)의 비,
- [0426] 여기서 상기 유리 기판은 핵생성체를 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0427] 구현예 89. 몰%로 다음을 포함하는 조성물을 포함하는 유리 기판,
- [0428] 약 68 내지 약 75 범위의 양의 SiO_2 ;

- [0429] 약 10 내지 약 15 범위의 양의 Al_2O_3 ;
- [0430] 약 0.5 내지 약 5 범위의 양의 B_2O_3 ;
- [0431] 약 2 내지 약 10 범위의 양의 Li_2O ;
- [0432] 약 0 내지 약 6 범위의 양의 Na_2O ;
- [0433] 약 1 내지 약 4 범위의 양의 MgO ;
- [0434] 약 0 내지 약 3 범위의 양의 ZnO ; 및
- [0435] 약 0 내지 약 5 범위의 양의 CaO ,
- [0436] 여기서 상기 유리 기판은 이온-교환 가능하며 비정질이며,
- [0437] 여기서 상기 유리 기판은 다음 중 하나 이상을 나타내며:
- [0438] 약 0.45 내지 약 1 범위의 Li_2O 대 R_2O 의 비;
- [0439] 약 -5 내지 약 0 범위의 R_2O 의 총량 및 Al_2O_3 양 사이의 차이;
- [0440] 약 0 내지 약 3 범위의 R_2O 의 총량(몰%) 및 Al_2O_3 양 사이의 차이; 및
- [0441] 약 0 내지 약 1 범위의 MgO 의 양(몰%) 대 R_2O 의 총량(몰%)의 비,
- [0442] 여기서, 상기 유리 기판은 실질적으로 핵생성체를 함유하지 않는다.
- [0443] 구현예 90. 몰%로 다음을 포함하는 조성물을 포함하는 유리 기판,
- [0444] 약 68 내지 약 75 범위의 양의 SiO_2 ;
- [0445] 약 10 내지 약 15 범위의 양의 Al_2O_3 ;
- [0446] 약 0.5 내지 약 5 범위의 양의 B_2O_3 ;
- [0447] 약 2 내지 약 10 범위의 양의 Li_2O ;
- [0448] 약 0 내지 약 6 범위의 양의 Na_2O ;
- [0449] 약 1 내지 약 4 범위의 양의 MgO ;
- [0450] 약 0 내지 약 3의 범위의 양의 ZnO ; 및
- [0451] 약 0 내지 약 5 범위의 양의 CaO ,
- [0452] 여기서 상기 유리 기판은 비정질이며 강화되며,
- [0453] 여기서 상기 Na_2O 농도는 변화하며, 상기 유리 기판은 실질적으로 핵생성체를 함유하지 않는다.
- [0454] 구현예 91. 구현예 90의 유리 기판에서, 다음 중 하나 이상을 더욱 나타낸다:
- [0455] 약 0.45 내지 약 1 범위의 Li_2O 대 R_2O 의 비;
- [0456] 약 -5 내지 약 0 범위의 R_2O 의 총량 대 Al_2O_3 의 양 사이의 차이;
- [0457] 약 0 내지 약 3 범위의 R_2O 의 총량(몰%) 및 Al_2O_3 의 양 사이의 차이; 및
- [0458] 약 0 내지 약 1 범위의 MgO 의 양(몰%) 대 R_2O 의 총량(몰%)의 비.
- [0459] 구현예 92. 구현예 1-88 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면 및 제2표면 중 적어도 하나의 누프 스크래치 임계값은 7N 초과이다.
- [0460] 구현예 93. 구현예 1-88, 및 92 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 상기 제1표면 및 제2표면 중 적어도 하나의

누프 스크래치 임계값은 14N 미만이다.

[0461]

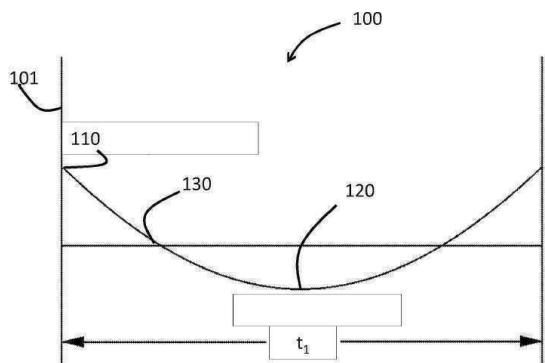
구현예 94. 구현예 1-88, 및 92-93 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 강화된 유리-계 기판은 사포 및 상기 유리의 표면 사이에 100 μm 에어 캡이 존재하도록 상기 유리의 표면 위에 위치된 30 그렷 사포 상에, i) 약 80 cm; (ii) 약 88 cm; (iii) 약 90 cm; 및 (iv) 약 95 cm 중 하나의 높이로부터 10 mm의 직경을 갖는 4.2 g의 스테인리스강 구로 역립 낙하구시험될 때 (i) 적어도 60% 생존율; (ii) 적어도 80% 생존율 중 하나를 가지며, 여기서 상기 생존율은 적어도 5개의 샘플 시험에 기반한다.

[0462]

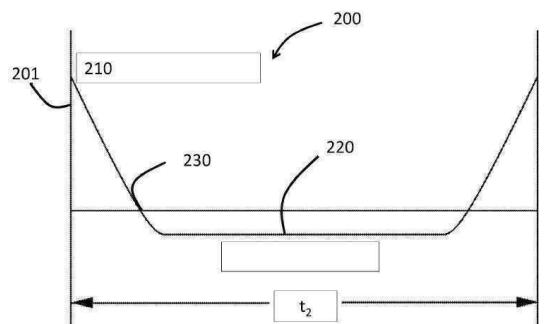
구현예 95. 구현예 1-88, 및 92-94 중 어느 하나의 유리-계 제품에서, 강화된 유리-계 기판은 사포 및 상기 유리의 표면 사이에 100 μm 에어 캡이 존재하도록 상기 유리의 표면 위에 위치된 30 그렷 사포 상에 10 mm의 직경을 갖는 4.2 g 스테인리스강 구로 역립 낙하구시험될 때 (i) 70 cm 초과; (ii) 75 cm 초과; (iii) 80 cm 초과; 및 (iv) 85 cm 초과 중 하나의 평균 파절 높이를 가지며, 여기서, 여기서 상기 생존율은 적어도 5개의 샘플 시험에 기반한다.

도면

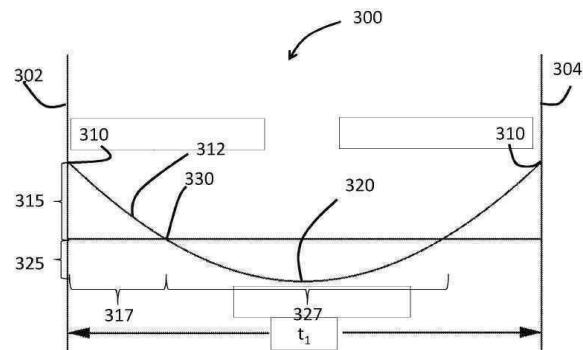
도면1

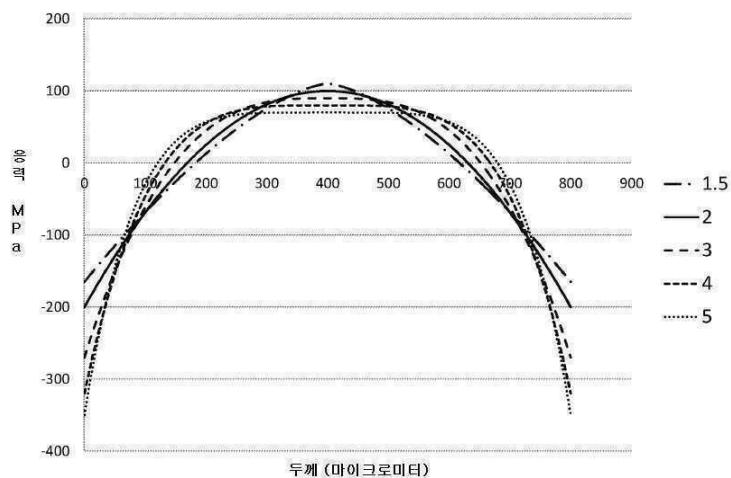
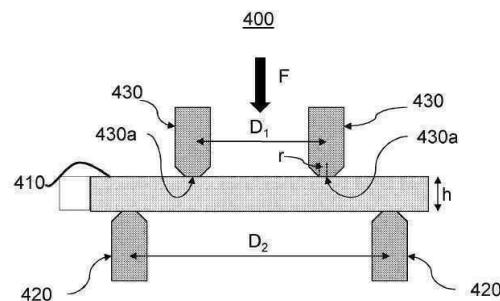
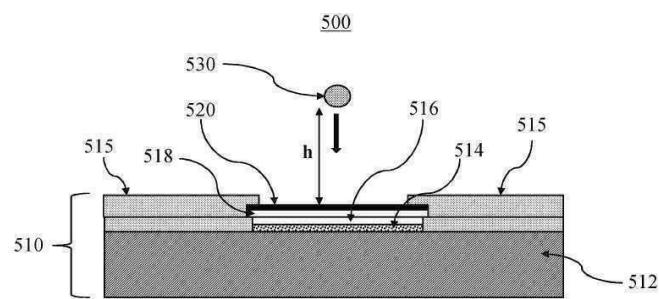
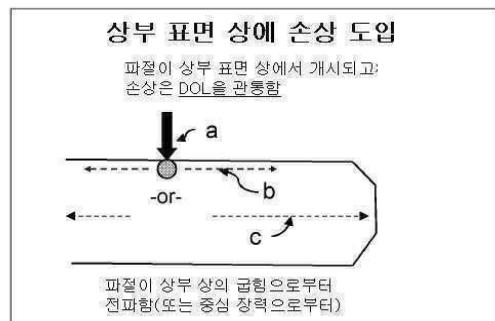


도면2

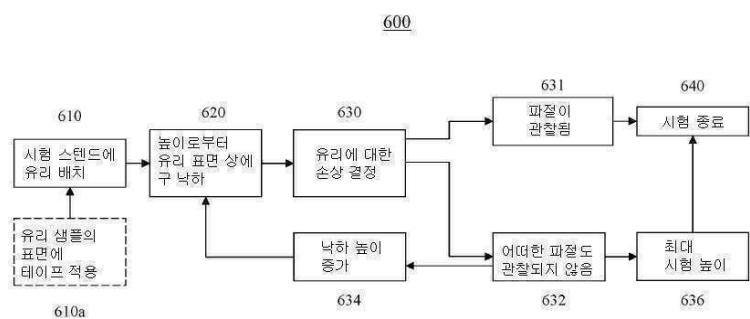


도면3

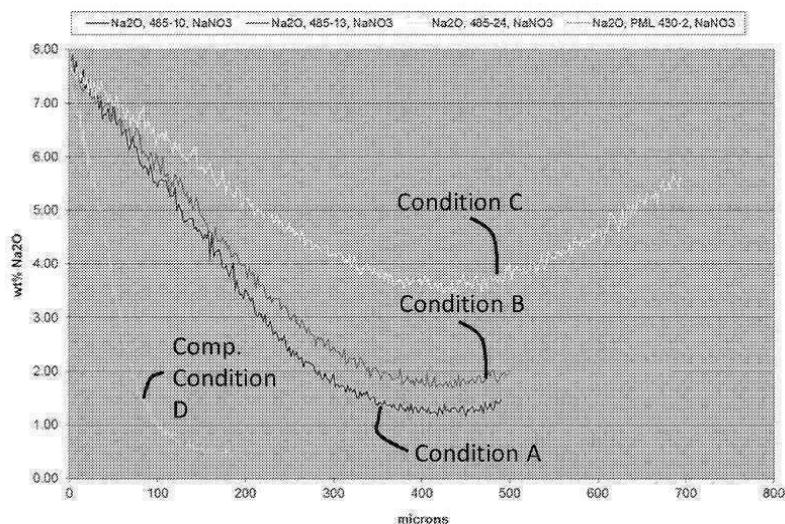


도면4**도면5****도면6****도면7**

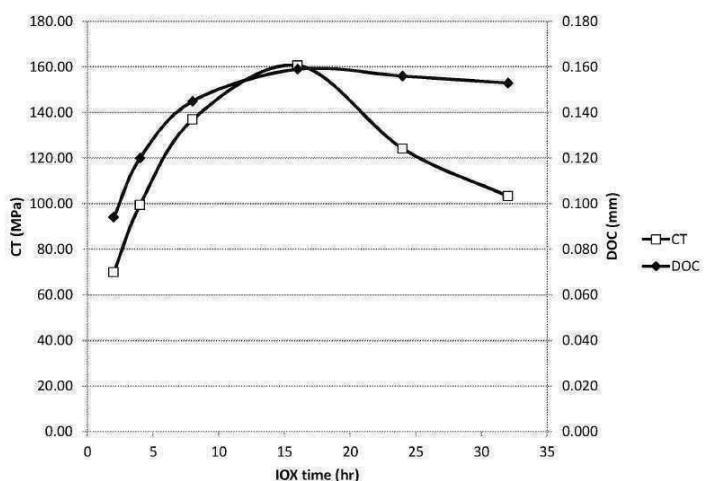
도면8



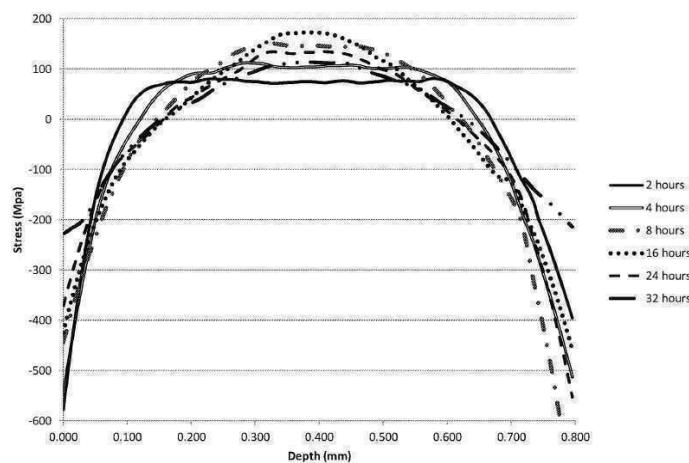
도면9



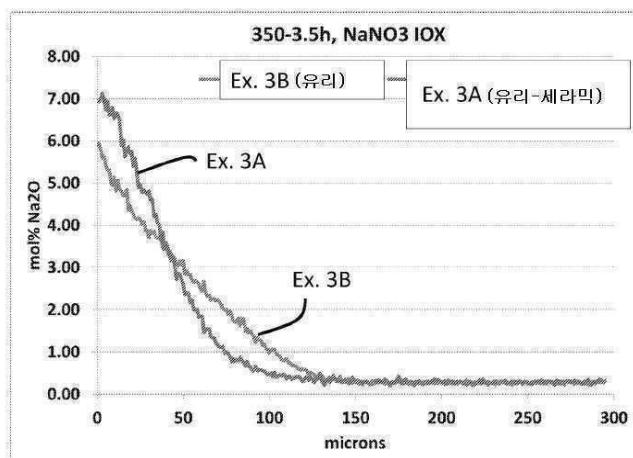
도면10



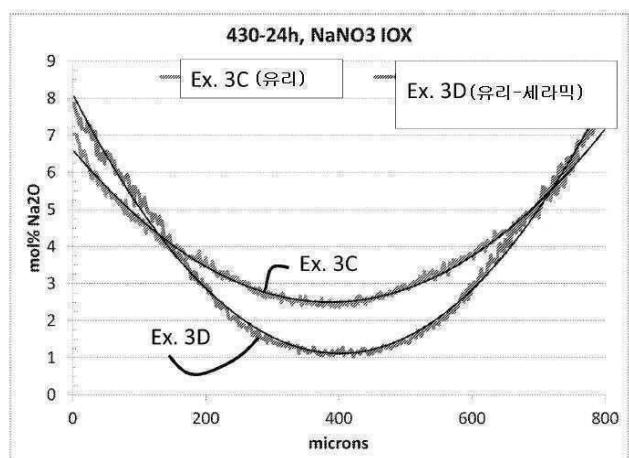
도면11



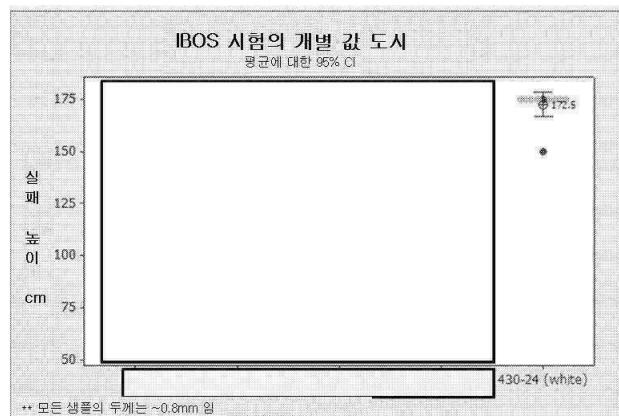
도면12



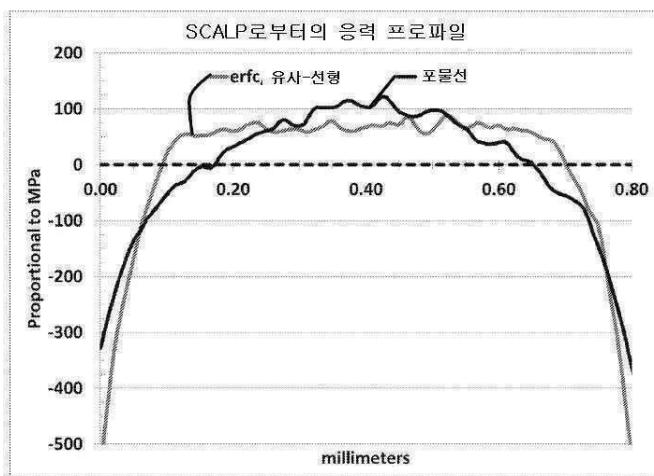
도면13



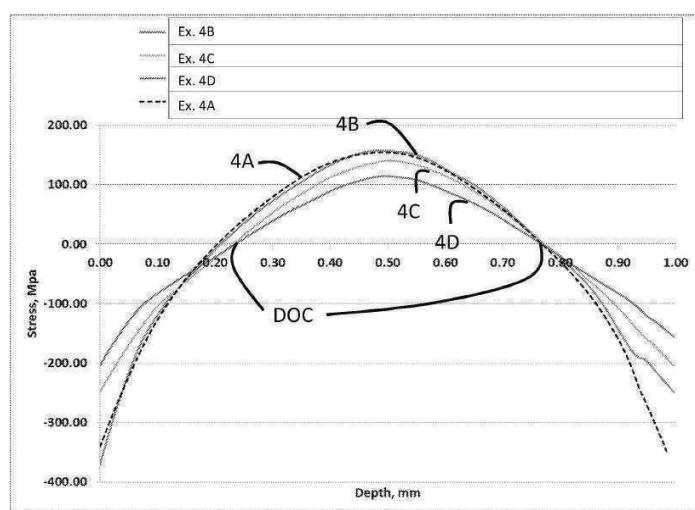
도면13a



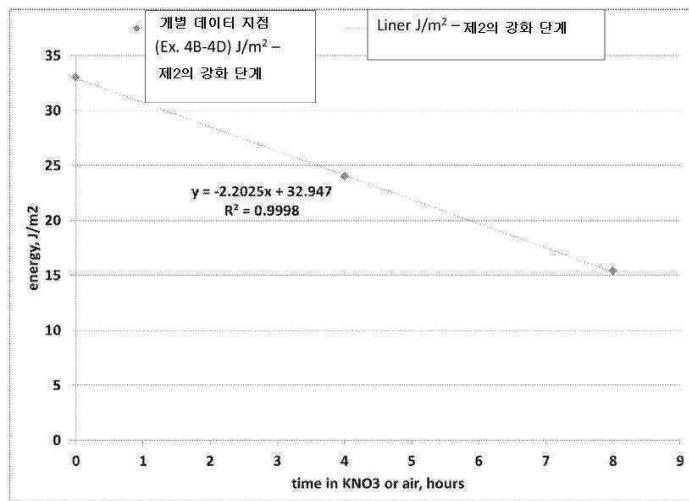
도면14



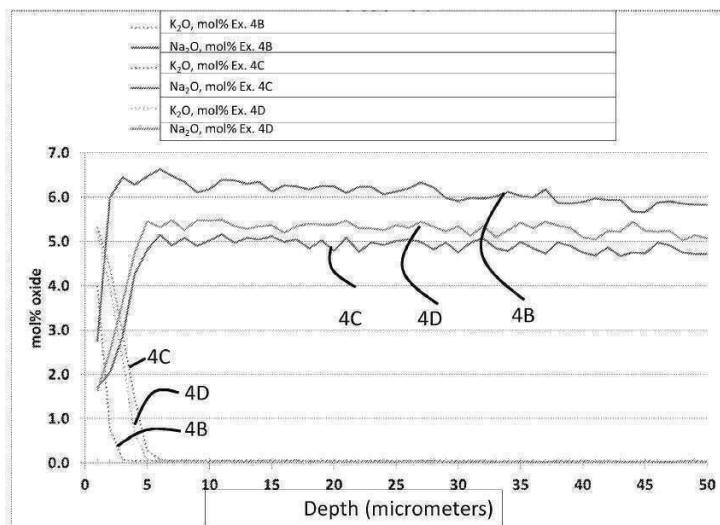
도면15



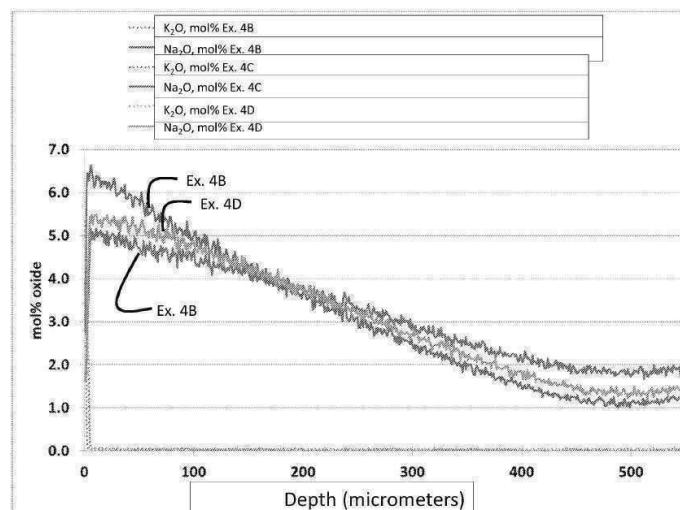
도면16



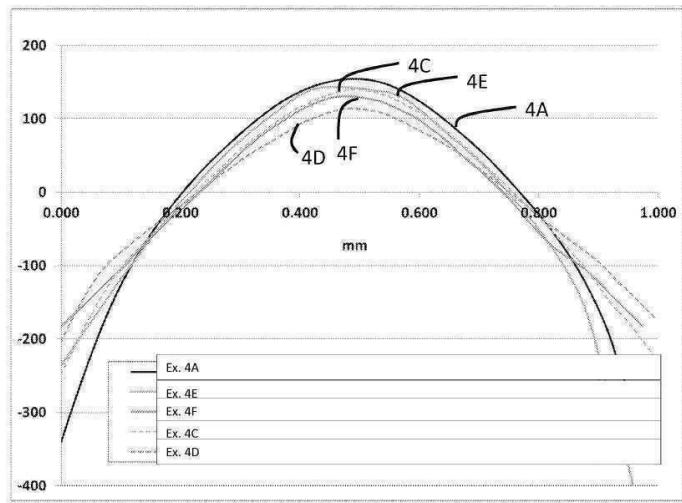
도면17



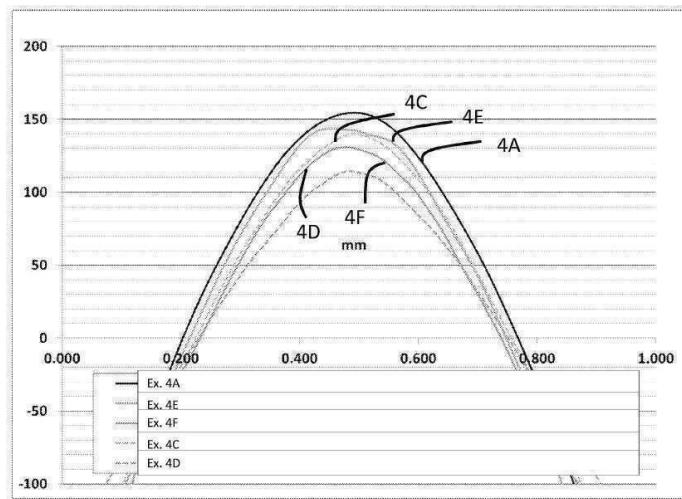
도면18



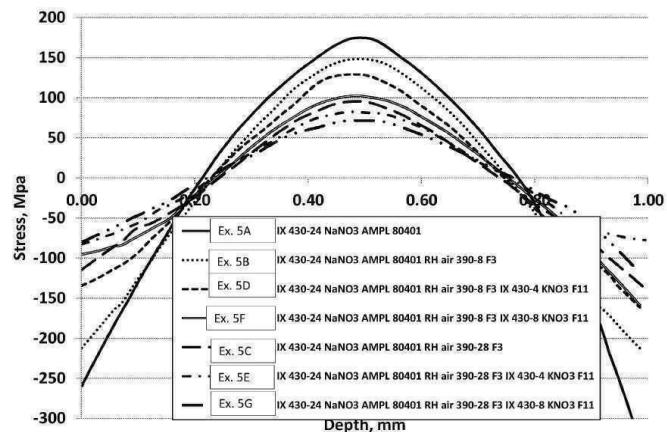
도면19



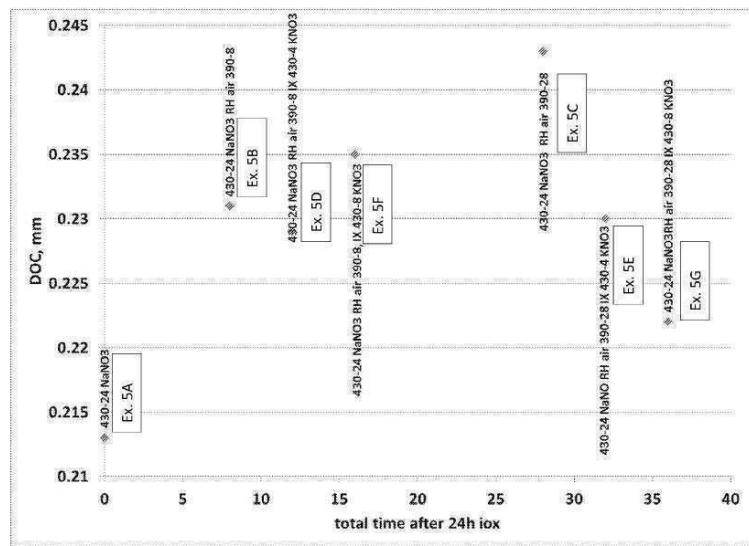
도면20



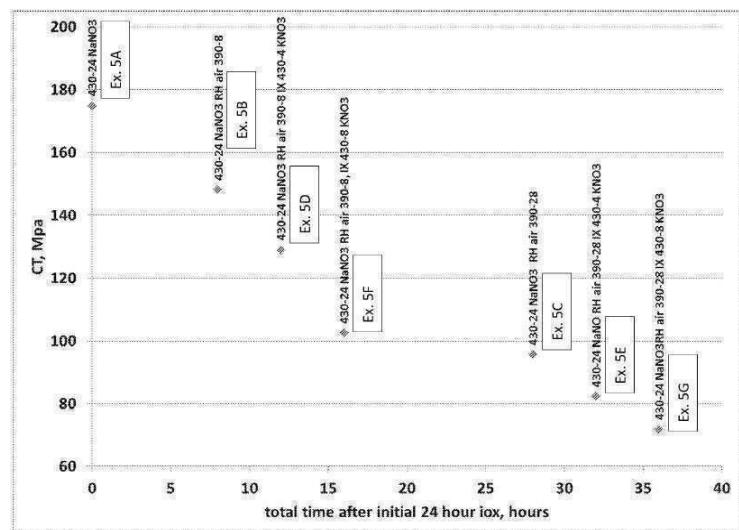
도면21



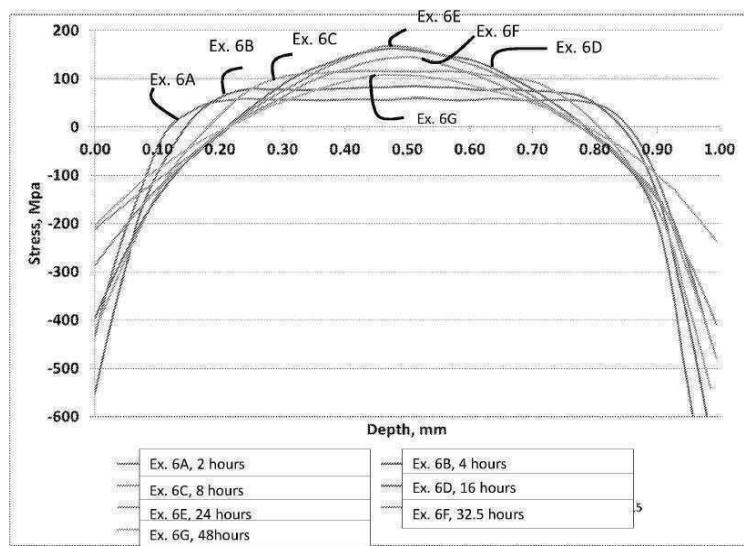
도면22



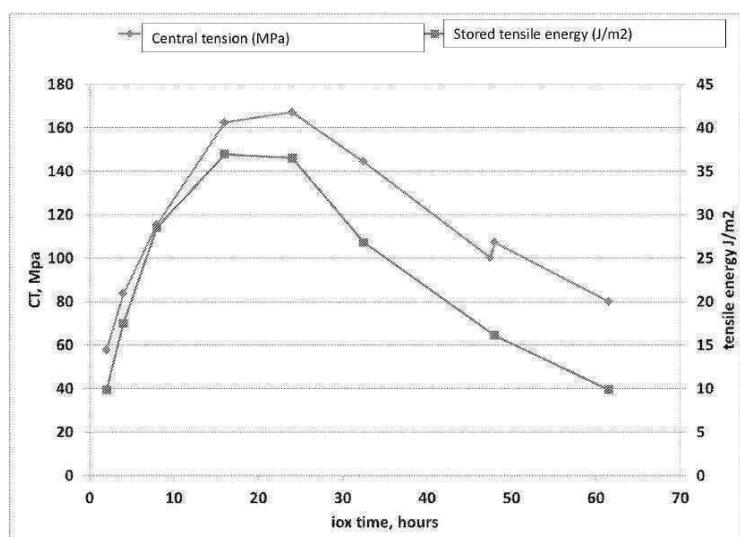
도면23



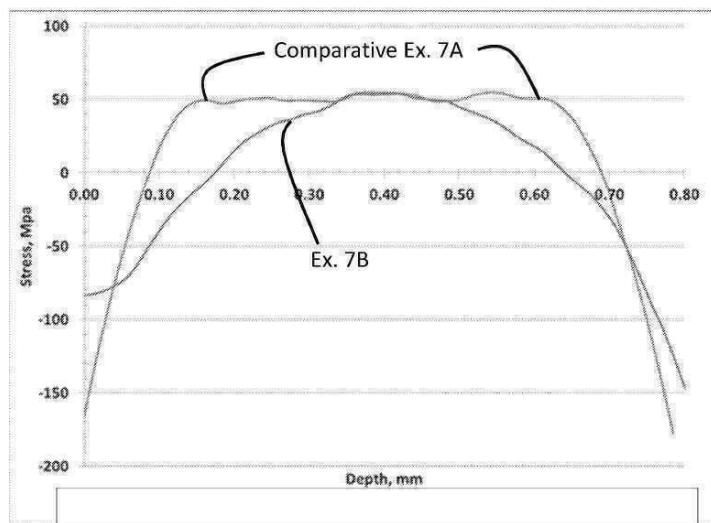
도면24



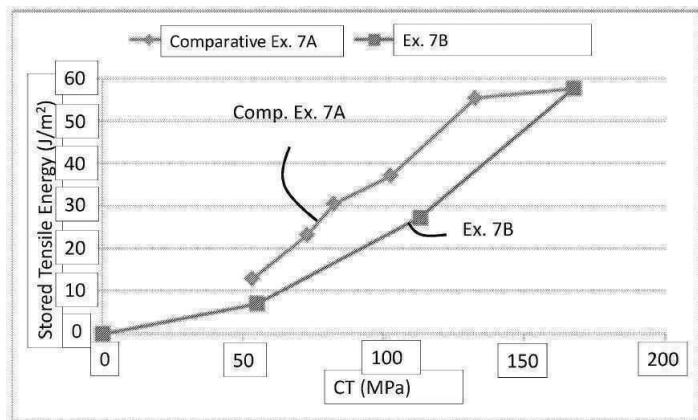
도면25



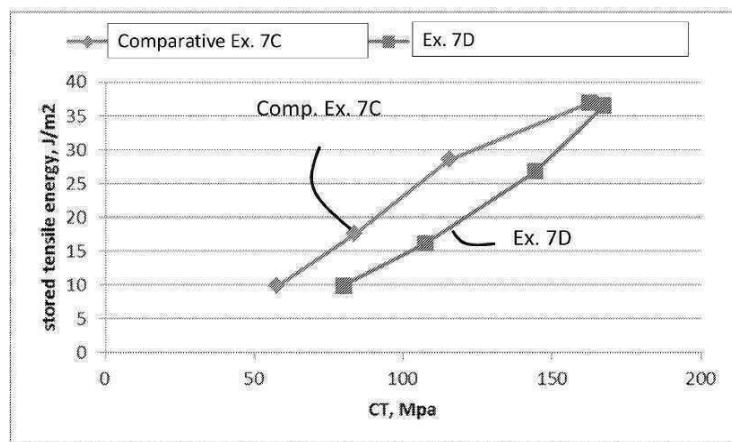
도면26



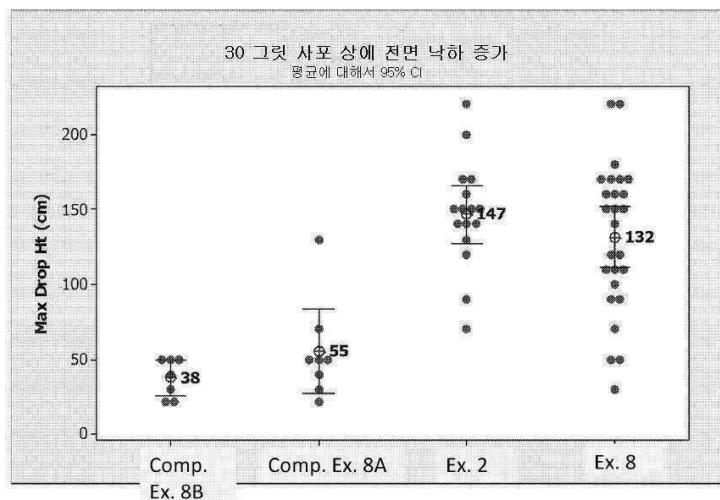
도면27



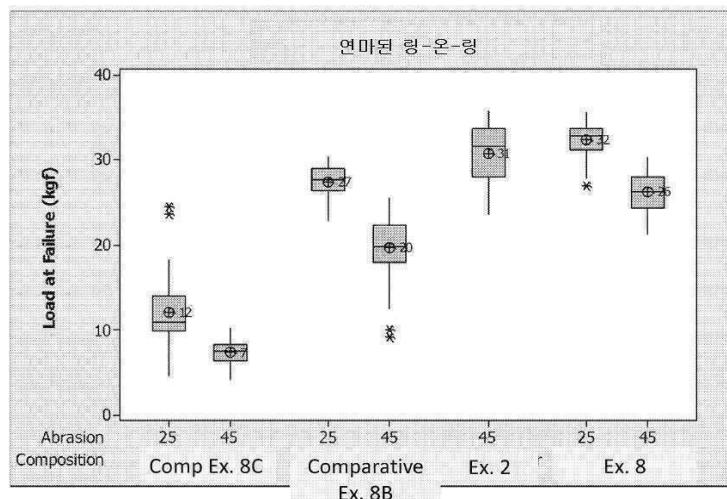
도면28



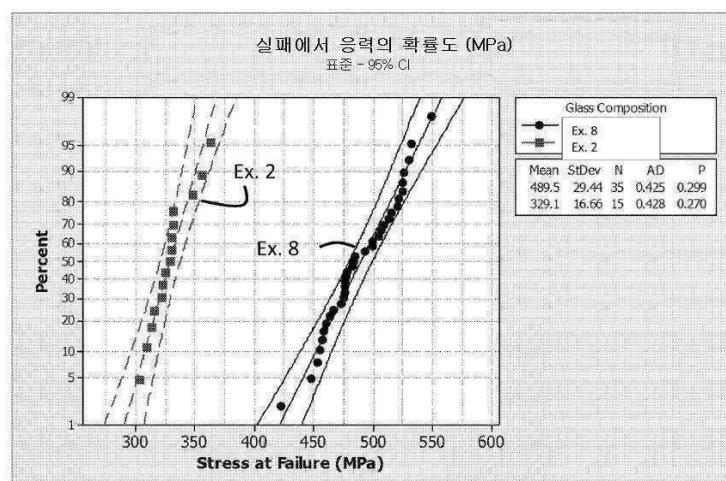
도면29



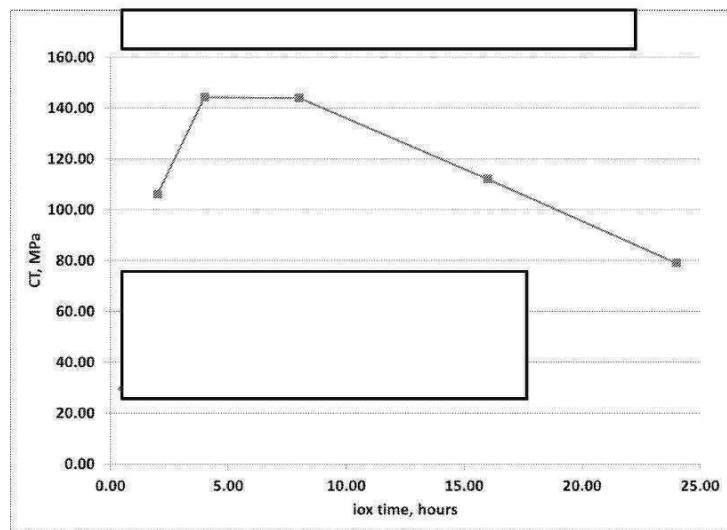
도면30



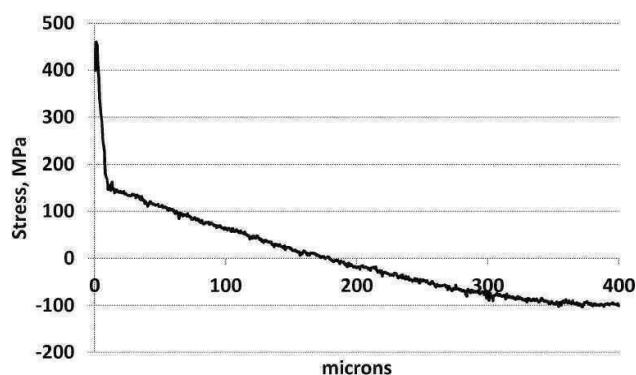
도면31



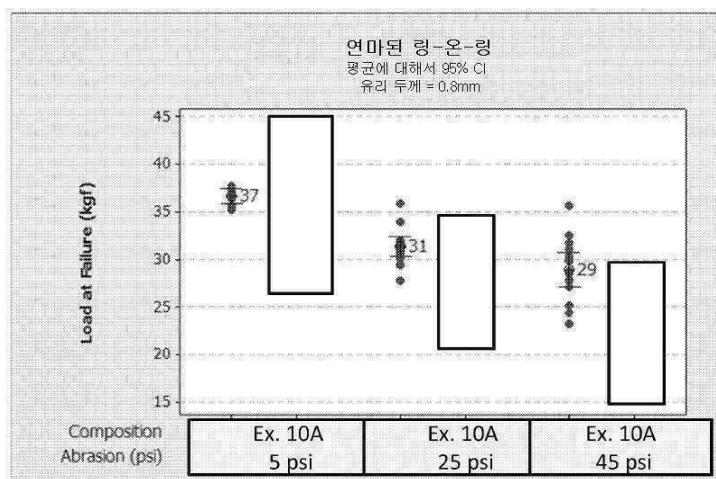
도면32



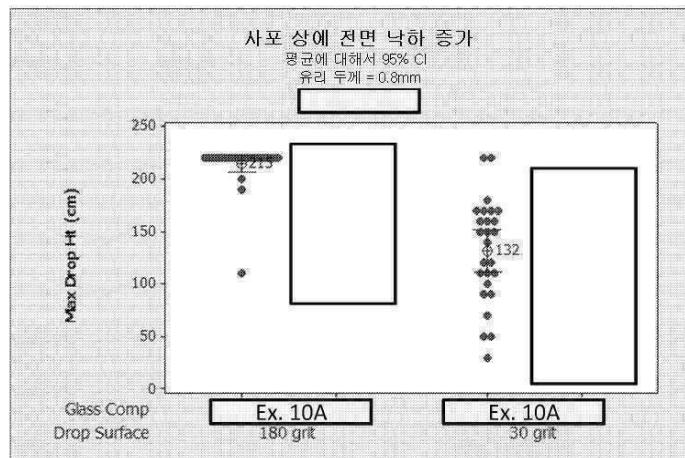
도면33



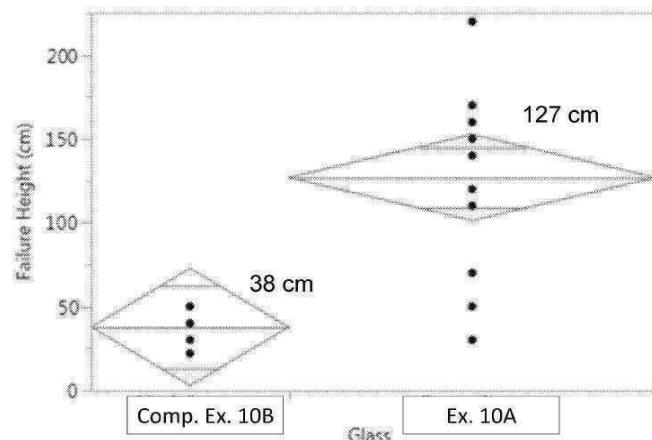
도면34



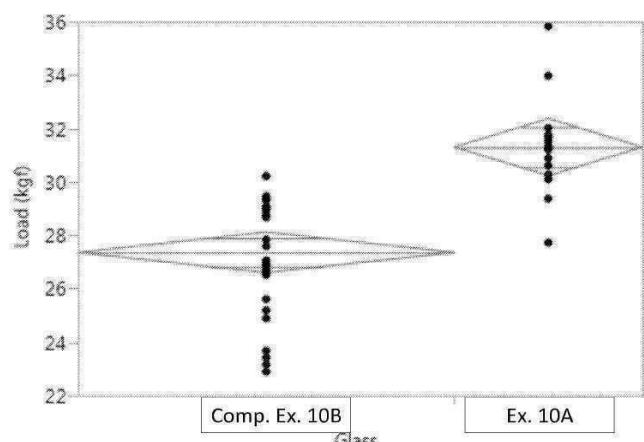
도면35



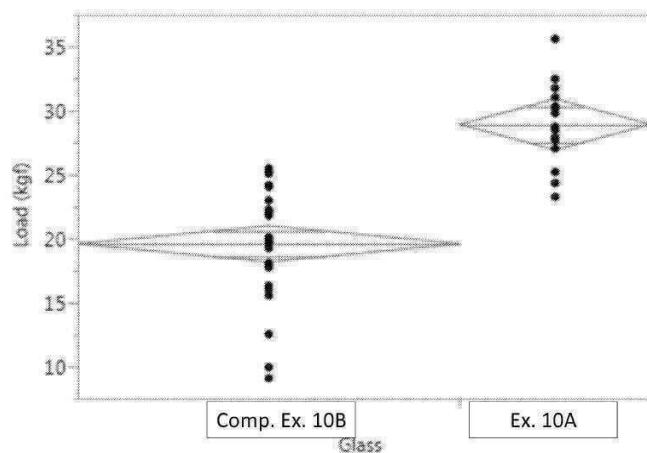
도면36



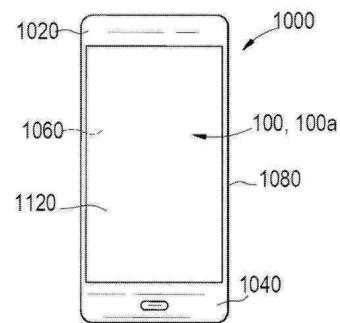
도면37



도면38



도면39



도면40

