



(21)申請案號：108114060 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 08 日

(51)Int. Cl. : C03C3/093 (2006.01) C03C3/091 (2006.01)
C03C10/00 (2006.01) C03C21/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/08 美國 62/061,372
2015/02/18 美國 62/117,585
2015/06/04 美國 62/171,110
2015/07/21 美國 62/194,967

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

(72)發明人：胡廣立 HU, GUANGLI (CN)；史密斯 夏琳瑪莉 SMITH, CHARLENE MARIE
(US)；唐中幟 TANG, ZHONGZHI (CN)；提特傑 史蒂芬艾爾文 TIETJE, STEVEN
ALVIN (US)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：39 共 122 頁

(54)名稱

含有金屬氧化物濃度梯度之玻璃以及玻璃陶瓷

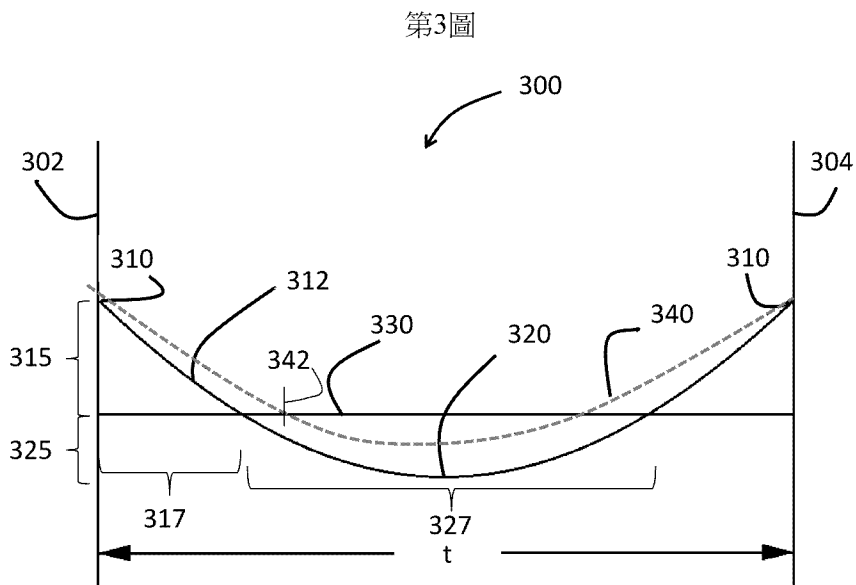
GLASSES AND GLASS CERAMICS INCLUDING A METAL OXIDE CONCENTRATION
GRADIENT

(57)摘要

本案揭示一種基於玻璃之物件之實施例，該基於玻璃之物件包括界定約 3 毫米或更小(例如約 1 毫米或更小)之厚度(t)的第一表面及與該第一表面相對之第二表面，及應力型態，其中在約 0•t 直至 0.3•t 與大於 0.7•t 之厚度範圍之間該應力型態之所有點均包含小於約 -0.1 MPa/微米或大於約 0.1 MPa/微米之切線。在一些實施例中，該基於玻璃之物件包括沿著至少一部分厚度(例如 0•t 至約 0.3•t)變化之非零金屬氧化物濃度。在一些實施例中，金屬氧化物或鹼金屬氧化物之濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。金屬氧化物之濃度可在該厚度內為約 0.05 mol%或更大或約 0.5 mol%或更大。亦揭示用於形成該等基於玻璃之物件之方法。

Embodiments of a glass-based article including a first surface and a second surface opposing the first surface defining a thickness (t) of about 3 millimeters or less (e.g., about 1 millimeter or less), and a stress profile, wherein all points of the stress profile between a thickness range from about 0•t up to 0.3•t and from greater than 0.7•t, comprise a tangent that is less than about -0.1 MPa/micrometers or greater than about 0.1 MPa/micrometers, are disclosed. In some embodiments, the glass-based article includes a non-zero metal oxide concentration that varies along at least a portion of the thickness (e.g., 0•t to about 0.3•t). In some embodiments, the concentration of metal oxide or alkali metal oxide decreases from the first surface to a point between the first surface and the second surface and increases from the point to the second surface. The concentration of the metal oxide may be about 0.05 mol% or greater or about 0.5 mol% or greater throughout the thickness. Methods for forming such glass-based articles are also disclosed.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 300 . . . 基於玻璃之物件
- 302 . . . 第一表面
- 304 . . . 第二表面
- 310 . . . 表面 CS
- 312 . . . 應力型態
- 315 . . . CS 層
- 317 . . . DOC
- 320 . . . 最大 CT
- 325 . . . CT 層
- 327 . . . 相關深度或長度
- 330 . . . (處)
- 340 . . . 估計之應力型態
- 342 . . . 化學深度
- t . . . 厚度

【發明說明書】

【中文發明名稱】含有金屬氧化物濃度梯度之玻璃以及玻璃陶瓷

【英文發明名稱】GLASSES AND GLASS CERAMICS INCLUDING A
METAL OXIDE CONCENTRATION GRADIENT

【技術領域】

【0001】本申請案根據專利法主張2015年7月21日申請之美國臨時申請案第62/194967號、2015年6月4日申請之美國臨時申請案第62/171110號、2015年2月18日申請之美國臨時申請案第62/117585號、2014年10月8日申請之美國臨時申請案第62/061372號的優先權權益，該等美國臨時申請案之內容為本案之基礎且以全文引用之方式併入本文中。

【0002】本發明係關於基於玻璃之物件，其展現改良之抗破壞性，包括改良之抗斷裂性，且更特定言之係關於展現非零金屬氧化物濃度梯度或沿著大部分厚度變化之濃度的玻璃及玻璃陶瓷物件。

【先前技術】

【0003】基於玻璃之物件經常經歷嚴重衝擊，該等衝擊可將大裂紋引入至該等物件之表面中。該等裂紋可延伸至距表面多達約200微米之深度。傳統上，熱回火玻璃已用於防止其中可將該等裂紋引入至玻璃之破裂，因為熱回火玻璃經常展現大壓縮應力(*compressive stress*; *CS*)層(例如，玻璃之總厚度的約21%)，該等層可防止裂紋傳播且因此破裂。藉由熱回火產生之應力

型態的實例顯示於第1圖中。在第1圖中，基於熱處理玻璃之物件100包括第一表面101、厚度 t_1 及表面CS 110。該基於玻璃之物件100展現自第一表面101至如本文所定義之層深度(depth of layer; DOL) 130降低之CS，在該深度處，應力自壓縮應力改變為拉伸應力且達到最大中央拉伸(central tension; CT) 120。

【0004】熱回火目前限於基於厚玻璃之物件(亦即，具有約3毫米或更大的厚度 t_1 之基於玻璃之物件)，因為為了實現熱強化及所需殘餘應力，必須在該等物件之核心與表面之間形成充足熱梯度。該等厚物件在多種應用中為非所需或不實際的，該等應用諸如顯示器(例如消費者電子產品，包括行動電話、平板電腦、電腦、導航系統及其類似物)、架構(例如窗、淋浴屏、作業檯面等)、運輸(例如汽車、火車、飛機、海輪等)、電器或需要優良抗斷裂性但薄且輕質物件之任何應用。

【0005】基於已知化學強化玻璃之物件不展現基於熱回火玻璃之物件的應力型態，不過化學強化不會以與熱回火相同之方式受該基於玻璃之物件的厚度限制。藉由化學強化(例如藉由離子交換製程)產生之應力型態的實例顯示於第2圖中。在第2圖中，基於化學強化玻璃之物件200包括第一表面201、厚度 t_2 及表面CS 210。該基於玻璃之物件200展現自第一表面201至如本文所定義之DOC 230降低之CS，在該深度處，應力自壓縮應力改變為拉伸應力且達到最大CT 220。如第2圖中所示，

該等型態展現平坦CT區或具有恆定或接近恆定拉伸應力及通常如與第1圖中所示之最大中央值相比較低最大CT值之CT區。

【0006】 因此，對展現改良之抗斷裂性的基於薄玻璃之物件存在需要。

【發明內容】

【0007】 本發明之第一態樣係關於基於玻璃之物件，其包括第一表面及與該第一表面相對的第二表面，該等表面限定厚度(t) (例如約3毫米或更小、1毫米或更小或約0.5毫米或更小)，及沿著該厚度延伸之應力型態。在一或多個實施例中，其中在約 $0 \cdot t$ 直至約 $0.3 \cdot t$ 與大於 $0.7 \cdot t$ 之厚度範圍之間應力型態之所有點均包含小於約 -0.1 MPa/微米 或大於約 0.1 MPa/微米 之切線。

【0008】 在一些實施例中，該基於玻璃之物件包括沿著大部分厚度或整個厚度變化之非零金屬氧化物濃度。金屬氧化物濃度之變化可在本文中稱作梯度。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度為非零且均沿著約 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$ 之厚度範圍變化。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度為非零且沿著約 $0 \cdot t$ 至約 $0.35 \cdot t$ 、約 $0 \cdot t$ 至約 $0.4 \cdot t$ 、約 $0 \cdot t$ 至約 $0.45 \cdot t$ 或約 $0 \cdot t$ 至約 $0.48 \cdot t$ 之厚度範圍變化。金屬氧化物可被描述為在基於玻璃之物件中產生應力。金屬氧化物濃度之變化可包括沿著約100微米之厚度區段約0.2 mol%之改變。濃度之變化可為沿著上文所提及之厚度範圍連續的。在一些實施例中，濃度

之變化可為沿著在約10微米至約30微米範圍內之厚度區段連續的。

【0009】 在一些實施例中，金屬氧化物之濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。

【0010】 如本文所用，金屬氧化物包含強化離子或在基於玻璃之物件中產生CS之離子。在一些實施例中，金屬氧化物具有在基於玻璃之基板上之所有總的金屬氧化物之最大離子直徑。在一或多個實施例中，金屬氧化物可包括鹼金屬氧化物，或不同金屬氧化物或鹼金屬氧化物之組合。示範性金屬氧化物包括 Ag_2O 。示範性鹼金屬氧化物包括 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 及 Cs_2O 中之任一者或多者。金屬氧化物可以彼特定金屬氧化物之非零濃度存在，該濃度沿著基於玻璃之物件的大部分或整個濃度變化。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。金屬氧化物之濃度可在該點處非零。

【0011】 金屬氧化物之濃度可在該厚度內為約0.05 mol%或更大或約1 mol%或更大。例如， Na_2O 之濃度在基於玻璃之物件的厚度內可為約0.05 mol%或更大，但 Na_2O 之該濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。在一些實施例中，沿著基於玻璃之物件的整個厚度金屬氧化物之總濃度在約1 mol%至約20 mol%範圍內。在一些實施例

中，表面附近金屬氧化物之濃度可為在介於約 $0.4 \cdot t$ 至約 $0.6 \cdot t$ 範圍內之深度處彼相同金屬氧化物之濃度的超過 1 倍或 1.5 倍（例如 5 倍、10 倍、15 倍或甚至 20 倍）。金屬氧化物之濃度可由經修飾以展現濃度型態（亦即梯度或變化，如本文所述）之前基於玻璃之物件中彼金屬氧化物濃度之基線量測定。

【0012】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件包括第一金屬氧化物濃度及第二金屬氧化物濃度，使得該第一金屬氧化物濃度沿著約 $0t$ 至約 $0.5t$ 之第一厚度範圍在約 $0 \text{ mol}\%$ 至約 $15 \text{ mol}\%$ 範圍內，且該第二金屬氧化物濃度由約 0 微米至約 25 微米之第二厚度範圍在約 $0 \text{ mol}\%$ 至約 $10 \text{ mol}\%$ 範圍內。基於玻璃之物件可包括視情況存在之第三金屬氧化物濃度。第一金屬氧化物可為 Na_2O 且第二金屬氧化物可為 K_2O 。

【0013】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件包括約 150 MPa 或更大或約 200 MPa 或更大之表面 CS 。在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可展現大於約 300 MPa 、大於約 600 MPa 或大於約 700 MPa 之表面 CS 。基於玻璃之物件可展現約 $0.4 \cdot t$ 或更大之化學深度。

【0014】 在一些實施例中，基於玻璃之物件可包括自第一表面延伸至約 $0.1 \cdot t$ 或更大之 DOC 的 CS 層。在一些情形中，基於玻璃之物件包括 CT 層，該層包括沿著大部分之厚度 t 變化之非零金屬氧化物濃度。該 CT 層可展現

最大CT，使得最大CT與表面CS之比率在約0.01至約0.5範圍內。最大CT可為約25 MPa或更大。

【0015】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可展現抗斷裂性，使得當基於玻璃之物件斷裂時，基於玻璃之物件斷裂成至少2個片段/吋²。在一些情形中，基於玻璃之物件可斷裂成3個片段/吋²或更多、5個片段/吋²或更多或10個片段/吋²或更多。

【0016】 在一些情形中，基於玻璃之物件可展現約大於0 J/m²至小於20 J/m²之儲存拉伸能量。

【0017】 基於玻璃之物件的一或多個實施例之CT區可展現由以下方程式限定之應力型態：

應力 (x) = MaxCT - (((MaxCT • (n+1))/0.5ⁿ) • |(x/t) - 0.5|ⁿ)，其中 MaxCT 為最大CT值且以單位為MPa之正值提供，x為沿著以微米計之厚度(t)的位置，且n在1.5與5之間(或在1.8至約2之間)。

【0018】 基於玻璃之物件可包括非晶結構、結晶結構或其組合。基於玻璃之物件可為透明或不透明的。在一些實施例中，基於玻璃之物件展現實質上白色或實質上黑色。或者或另外，基於玻璃之物件可包括提供特定色彩之著色劑。

【0019】 本發明之第二態樣係關於非晶玻璃基板，其包含包括以mol%計介於約68至約75範圍內之量的SiO₂、介於約12至約15範圍內之量的Al₂O₃、介於約

0.5 至約 5 範圍內之量的 B_2O_3 、介於約 2 至約 8 範圍內之量的 Li_2O 、介於約 0 至約 6 範圍內之量的 Na_2O 、介於約 1 至約 4 範圍內之量的 MgO 、介於約 0 至約 3 範圍內之量的 ZnO 及介於約 0 至約 5 範圍內之量的 CaO 之組成物。在一些實施例中，玻璃基板展現以下任一者或多者：介於約 0.5 至約 1 範圍內之 Li_2O 與 R_2O 的比率；介於約 -5 至約 0 範圍內之 R_2O 的總量至 Al_2O_3 之量之間的差異；介於約 0 至約 3 範圍內之 R_xO 的總量（以 mol% 計）與 Al_2O_3 之量之間的差異；及介於約 0 至約 2 範圍內之 MgO 的量（以 mol% 計）與 RO 的總量（以 mol% 計）之比率。

【0020】 在一或多個實施例中，玻璃基板為可離子交換的。在其他實施例中，玻璃基板藉由離子交換製程強化。

【0021】 本發明之第三態樣係關於一種形成如本文所述之抗斷裂性基於玻璃之物件的方法。該方法之實施例包括提供具有有限定約 3 毫米或更小的厚度之第一表面及第二表面之基於玻璃之基板，在該基於玻璃之基板中產生包含 CT 層及 CS 層之應力型態，其中該 CS 層具有表面 CS 、約 $0.4t$ 或更大之化學深度及約 $0.1 \cdot t$ 或更大之 DOC ，且其中該 CT 層包含最大 CT 且最大 CT 與表面 CS 之比率為約 0.01 至約 0.5。

【0022】 額外特徵及優勢將在以下實施方式中陳述，且部分地將由熟習此項技術者根據彼描述顯而易知或藉

由實踐如本文(包括以下實施方式、申請專利範圍以及附圖)所述之實施例來識別。

【0023】 應瞭解，前述一般描述及以下實施方式均僅為示範性的，且意欲提供概述或構架以瞭解申請專利範圍之性質及特性。附圖包括在內以提供進一步瞭解，且併入本說明書中且構成本說明書之一部分。該等圖說明一或多個實施例，且連同說明書用於解釋各種實施例之原則及操作。

【圖式簡單說明】

【0024】 第1圖為橫跨基於已知熱回火玻璃之物件的厚度之橫截面視圖；

【0025】 第2圖為橫跨基於已知化學強化玻璃之物件的厚度之橫截面視圖；

【0026】 第3圖為橫跨根據本發明之一或多個實施例的基於化學強化玻璃之物件的厚度之橫截面視圖；

【0027】 第4圖為環對環裝置之示意性橫截面視圖；

【0028】 第5圖為展示基於已知化學強化玻璃之物件及根據本發明之一或多個實施例的基於玻璃之物件中 Na_2O 之濃度的圖；

【0029】 第6圖為展示根據本發明之一或多個實施例隨離子交換時間而變之CT值及DOC值的圖；

【0030】 第7圖為比較基於已知化學強化玻璃之物件及根據本發明之一或多個實施例的基於玻璃之物件的隨深度而變之應力型態之圖；

【0031】 第8圖展示已知化學強化玻璃及玻璃-陶瓷之應力型態之圖；

【0032】 第9圖展示根據本發明之一或多個實施例的玻璃及玻璃-陶瓷之應力型態之圖；

【0033】 第9A圖展示在實例3D之掉落測試中的破裂高度之圖；

【0034】 第10圖為比較基於化學強化玻璃之物件及根據本發明之一或多個實施例的基於玻璃之物件的已知應力型態之圖；

【0035】 第11圖為展示隨厚度而變之實例4A-4D的應力型態之圖；

【0036】 第12圖為展示關於實例4B-4D之離散儲存拉伸能量資料點之圖；

【0037】 第13圖為展示實例4A-4D中隨深度而變之 K_2O 及 Na_2O 濃度的圖；

【0038】 第14圖為展示與第12圖中相同之資料的圖，但具有不同比例尺以更清楚地說明隨深度而變之 Na_2O 濃度；

【0039】 第15圖為展示隨深度而變之實例4A及4C-4F的應力型態之圖；

【0040】 第16圖為展示第14圖之不同比例尺的圖；

【0041】 第17圖為展示隨深度而變之實例5A-5G的應力型態之圖；

【0042】 第18圖為展示隨第二及/或第三離子交換步驟之持續時間而變之實例5A-5G的DOC值之圖；

【0043】 第19圖為展示隨第二及/或第三離子交換步驟之持續時間而變之實例5A-5G的CT值之圖；

【0044】 第20圖為展示隨深度而變之實例6A-1至6A-6的應力型態之圖；

【0045】 第21圖為展示隨離子交換時間而變之實例6A-1至6A-6的CT及DOC值之圖；

【0046】 第22圖為展示隨深度而變之實例6B-1至6B-6的應力型態之圖；

【0047】 第23圖為展示隨離子交換時間而變之實例6B-1至6B-6的CT及DOC值之圖；

【0048】 第24圖為展示隨深度而變之實例6C-1至6C-6的應力型態之圖；

【0049】 第25圖為展示隨離子交換時間而變之實例6C-1至6C-6的CT及DOC值之圖；

【0050】 第26圖為展示隨深度而變之實例6D-1至6D-6的應力型態之圖；

【0051】 第27圖為展示隨離子交換時間而變之實例6D-1至6D-6的CT及DOC值之圖；

【0052】 第28圖為展示關於實例7A-7G的隨離子交換時間而變之CT之圖；

【0053】 第29圖為展示關於實例7A-7G的均隨離子交換時間而變之中央拉伸值及儲存拉伸能量的改變之圖；

【0054】 第30圖為展示隨深度而變之比較實例8A及實例8B的應力型態之圖；

【0055】 第31圖為展示隨CT而變之比較實例8A及實例8B的儲存拉伸能量之圖；且

【0056】 第32圖為展示隨CT而變之比較實例8C及實例8D的儲存拉伸能量之圖。

【0057】 第33圖為展示關於實例2、6及9B以及比較實例9I之掉落高度破裂之圖；

【0058】 第34圖為展示關於實例2、6、9B及比較實例9J之研磨環對環結果之圖；

【0059】 第35圖為展示關於實例2及9B之4點彎曲結果之韋伯(Weibull)分佈曲線；

【0060】 第36圖為用於執行本發明中所述之砂紙上倒置球(IBoS)測試的裝置之一實施例之示意性橫截面視圖；

【0061】 第37圖為典型地在用於行動或手持式電子器件中之基於玻璃之物件中發生的歸因於破壞引入加上彎曲之破裂的支配機制之示意性橫截面表示；

【0062】 第38圖為在本文所述之裝置中進行IBoS測試之方法的流程圖；且

【0063】 第39圖為說明根據本發明之一或多個實施例的各種應力型態之圖。

【實施方式】

【0064】 現將詳細參考各種實施例，其實例在隨附實施例及圖中加以說明。

【0065】 在以下描述中，在圖中所示之若干視圖中之相同參考符號指定相同或相應部件。亦應瞭解，除非另外規定，否則諸如「頂部」、「底部」、「向外」、「向內」及其類似術語之術語為便捷詞且不應被視為限制性術語。另外，只要一個群組被描述為包含要素之群組的至少一者及其組合，則應瞭解該群組可包含任何數目之單獨或彼此組合之所陳述之彼等要素，基本上由該等要素組成或由該等要素組成。同樣，只要一個群組被描述為由要素之群組的至少一者或其組合組成，則應瞭解該群組可由任何數目之單獨或彼此組合之所陳述之彼等要素組成。除非另外規定，否則在陳述時，值之範圍包括該範圍之上限及下限以及其間任何範圍。除非另外規定，否則如本文所用，不定冠詞「一(a/an)」及相應定冠詞「該」意謂「至少一個」或「一或多個」。亦應瞭解，在本說明書及圖中揭示之各種特徵可以任何及所有組合使用。

【0066】 如本文所用，術語「基於玻璃之物件」及「基於玻璃之基板」以其最廣泛含義使用以包括完全或部分由玻璃製得之任何物體。基於玻璃之物件包括玻璃及非

玻璃材料之層合物、玻璃及結晶材料之層合物及玻璃-陶瓷(包括非晶相及結晶相)。除非另外規定，否則所有組成均以莫耳百分比(mol%)表述。

【0067】 應注意，術語「實質上」及「約」可在本文中用於表示可歸因於任何定量比較、值、量測或其他表示之固有不确定程度。此等術語亦在本文中用於表示定量表示可自所陳述參考值變化而不導致所論述主題之基本功能發生改變的程度。因此，例如，「實質上不含MgO」的基於玻璃之物件為其中MgO未被主動添加或分批加入基於玻璃之物件中，但可作為污染物以極少量存在的基於玻璃之物件。

【0068】 總體上參考各圖且尤其參考第1-3圖，應瞭解該等圖解係出於描述特定實施例之目的且不意欲限制本發明或其隨附申請專利範圍。該等圖未必按比例繪製，且為明晰及簡明起見，該等圖之某些特徵及某些視圖可放大比例尺或以示意方式展示。

【0069】 如本文所用，DOC係指基於玻璃之物件中的應力自壓縮應力改變為拉伸應力時所處之深度。在DOC處，應力自正(壓縮)應力跨至負(拉伸)應力(例如第1圖中之130)，且因此展現零應力值。

【0070】 如本文所用，術語「化學深度」、「化學層深度」及「化學層之深度」可互換使用且係指金屬氧化物或鹼金屬氧化物之離子(例如金屬離子或鹼金屬離子)擴散至基於玻璃之物件中的深度及如藉由電子探針顯微

分析 (Electron Probe Micro-Analysis; EPMA) 或輝光放電 - 光學發射光譜學 (Glow Discharge - Optical Emission Spectroscopy; GD-OES)) 所測定該離子之濃度達到最小值時所處之深度。特定言之，為了分析 Na_2O 擴散深度，可使用 EPMA 及 FSM (下文更詳細描述) 測定 Na^+ 離子濃度。

【0071】 根據此項技術中通常使用之慣例，壓縮以負 (< 0) 應力表述且拉伸以正 (> 0) 應力表述。然而，在本說明書中，CS 以正或絕對值表述，亦即，如本文所陳述， $\text{CS} = |\text{CS}|$ 。

【0072】 本文中描述基於薄、化學強化玻璃之物件，其包括玻璃，諸如矽酸鹽玻璃 (包括含鹼金屬玻璃)，及可用作行動電子器件及觸控啟動式顯示器之覆蓋玻璃的玻璃 - 陶瓷。基於玻璃之物件亦可用於顯示器 (或作為顯示器物件) (例如看板、銷售點系統、電腦、導航系統及其類似物)、架構物件 (壁、夾具、屏、窗等)、運輸物件 (例如在汽車應用、火車、飛機、海輪等中)、電器 (例如洗滌器、乾燥器、洗碗機、冰箱及其類似物) 或需要一些抗斷裂性之任何物件。

【0073】 詳言之，本文所述之基於玻璃之物件為薄的且展現典型地僅可經由對厚玻璃物件 (例如具有約 2 mm 或 3 mm 或更大之厚度) 回火而實現之應力型態。基於玻璃之物件沿著其厚度展現獨特的應力型態。在一些情形中，基於玻璃之物件展現比回火玻璃物件大之表面 CS。

在一或多個實施例中，基於玻璃之物件展現較大的壓縮層深度(其中CS較基於已知的化學強化玻璃物件更漸進地增減)，使得基於玻璃之物件展現實質上改良之抗斷裂性，即使當基於玻璃之物件或包括該物件之器件掉落於硬、粗糙表面上時。一或多個實施例之基於玻璃之物件展現比一些已知化學強化玻璃基板大之最大CT值。

【0074】CS及壓縮應力層深度(「DOL」)使用此項技術中已知之彼等手段量測。DOL藉由量測技術與DOC區分，其中DOL藉由表面應力計(surface stress meter; FSM)使用諸如由Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)製造的FSM-6000或其類似物之市售儀器測定，且量測CS及層深度之方法描述於名稱為「用於化學強化平板玻璃之標準規範(Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass)」之ASTM 1422C-99，及ASTM 1279.19779「用於退火、熱強化及完全回火平板玻璃中邊緣及表面應力之非破壞性光彈性量測的標準試驗方法(Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass)」中，其內容以整體引用之方式併入本文中。表面應力量測依賴於與玻璃之雙折射率相關的應力光學係數(stress optical coefficient; SOC)之準確量測。SOC又藉由此項技

術中已知之彼等方法量測，該等方法諸如纖維及四點彎曲方法，兩者均描述於名稱為「用於量測玻璃應力-光學係數之標準試驗方法(Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient)」之ASTM標準C770-98(2008)中，其內容以整體引用之方式併入本文中；以及體積圓柱(bulk cylinder)方法。

【0075】關於基於強化玻璃之物件，其中CS層延伸至基於玻璃之物件內的較深深度，FSM技術可遭遇對比度問題，該等問題影響所觀察到之DOL值。在較深DOL值下，在TE與TM光譜之間可存在不適當對比度，因此使得TE與TM光譜之間之差異的計算及測定DOL更困難。此外，FSM技術不能測定應力型態(亦即，隨基於玻璃之物件內的深度而變之CS的變化)。另外，FSM技術不能測定由某些元素之離子交換(諸如鈉交換成鋰)所產生之DOL。

【0076】已開發下文所述之技術以更準確地測定基於強化玻璃之物件的DOC及應力型態。

【0077】在由Rostislav V. Roussev等人在2012年5月3日申請之名稱為「Systems And Methods for Measuring the Stress Profile of Ion-Exchanged Glass(下文稱作「Roussev I」)」且主張具有相同名稱且在2011年5月25日申請之美國臨時專利申請案第61/489,800號的優先權之美國專利

申請案第 13/463,322 號中，揭示兩種用於推斷回火或化學強化玻璃之詳細且精確應力型態（隨深度而變之應力）之方法。關於 TM 及 TE 極化之束縛光學模式之頻譜經由稜鏡耦合技術收集，且整體使用以獲得詳細且精確 TM 及 TE 折射率型態 $n_{TM}(z)$ 及 $n_{TE}(z)$ 。以上應用之內容以整體引用之方式併入本文中。

【0078】 在一個實施例中，詳細折射率型態藉由使用逆 Wentzel-Kramers-Brillouin (inverse Wentzel-Kramers-Brillouin; IWKB) 方法自模式頻譜獲得。

【0079】 在另一實施例中，詳細折射率型態藉由使經量測之模式頻譜與描述折射率型態之形狀的預定函數形式之數字計算頻譜擬合且自最佳擬合獲得該等函數形式之參數來獲得。詳細應力型態 $S(z)$ 藉由使用應力-光學係數 (stress-optic coefficient; SOC) 之已知值自回收的 TM 及 TE 折射率型態之差異計算：

$$S(z) = [n_{TM}(z) - n_{TE}(z)] / SOC \quad (2)。$$

【0080】 歸因於小 SOC 值，在任何深度 z 處之雙折射率 $n_{TM}(z) - n_{TE}(z)$ 為折射率 $n_{TM}(z)$ 及 $n_{TE}(z)$ 中任一者之一小部分（典型地約 1%）。獲得未顯著歸因於經量測模式頻譜中之雜訊而變形之應力型態需要以約 0.00001 RIU 之精度測定模式有效折射率。Roussev I 中揭示之方法進一步包括為了確保經量測模式折射率之該高精度而應用於原始資料之技術，不考慮所收集之 TE

及TM模式頻譜或模式頻譜之影像中的雜訊及/或不良對比度。該等技術包括雜訊平均、濾波及曲線擬合以發現對應於具有子像素解析度之模式的極值之位置。

【0081】 同樣，由Rostislav V. Roussev等人在2013年9月23日申請之名稱為「Systems and Methods for Measuring Birefringence in Glass and Glass-Ceramics (下文「Roussev II」)」且主張具有相同名稱且在2012年9月28日申請之美國臨時申請案第61/706,891號的優先權之美國專利申請案第14/033,954號揭示用於光學量測玻璃及玻璃陶瓷之表面上的雙折射率之裝置及方法，該等玻璃及玻璃陶瓷包括不透明玻璃及玻璃陶瓷。不同於其中鑑定個別模式頻率之Roussev I，Roussev II中揭示之方法依賴於由稜鏡耦合量測組態中之稜鏡-樣品界面反射的TM及TE光之角度強度分佈之小心分析。以上應用之內容以整體引用之方式併入本文中。

【0082】 因此，反射之光學強度對角度之正確分佈比傳統稜鏡耦合應力量測中重要得多，在傳統稜鏡耦合應力量測中僅探索個別模式之位置。為此，Roussev I及Roussev II中揭示之方法包含用於校正強度頻譜之技術，包括針對參考影像或信號進行校正、針對偵測器之非線性的校準、對多個影像求平均值以降低影像雜訊及斑點以及應用數位濾波以進一步使強度角度頻譜平滑。另外，一種方法包括形成對比信號，該對比信號另外經

校正以針對 T M 與 T E 信號之間的基礎形狀差異進行校準。上述方法依賴於實現兩個幾乎相同之信號及藉由比較信號中含有最陡區域之部分而以子像素解析度測定其相互位移。雙折射率與相互位移成比例，其係數藉由包括稜鏡幾何形狀及折射率、透鏡之焦距及感測器上的像素間距之裝置設計來測定。藉由使經量測之雙折射率乘以已知應力-光學係數來測定應力。

【0083】 在另一所揭示方法中，在應用上述信號調節技術之一些組合後測定 T M 及 T E 信號之導數。T M 及 T E 信號之最大導數的位置以子像素解析度獲得，且雙折射率與以上兩個最大值之間距成比率，其係數如先前藉由裝置參數測定。

【0084】 與正確強度推導之需求有關，該裝置包含若干增強，諸如使用與稜鏡進入表面密切接近或在稜鏡進入表面上之光散射表面(靜態擴散器)以改良照明之角度均一性，當光源為相干或部分相干時使用用於斑點減少之移動擴散器，及在稜鏡之輸入及輸出面之一部分上及在稜鏡之側面上使用光吸收塗層，以降低傾向於使強度信號變形之寄生背景。另外，該裝置可包括紅外光源以使得能夠量測不透明材料。

【0085】 此外，R o u s s e v I I 揭示所研究樣品之波長及衰減係數之範圍，其中藉由所述方法及裝置增強使得能夠進行量測。範圍藉由 $\alpha_s \lambda < 250 \pi \sigma_s$ 定義，其中 α_s 為在量測波長 λ 下之光學衰減係數，且 σ_s 為欲以針對實

際應用之典型所需精度量測的應力之預期值。此寬範圍允許量測欲在其中最大光學衰減使得先前存在之量測方法不適用之波長下獲得的實際重要性。例如，R o u s s e v I I 揭示在 1550 nm 波長下不透明白色玻璃 - 陶瓷之應力誘導雙折射率的成功量測，其中衰減大於約 30 dB / mm。

【0086】 儘管上文應注意在較深 D O L 值下關於 F S M 技術存在一些問題，F S M 仍為可使用之有益習知技術，其中應瞭解多達 $\pm 20\%$ 之誤差範圍在較深 D O L 值下為可能的。如本文所用之 D O L 係指使用 F S M 技術計算之壓縮應力層深度值，而 D O C 係指藉由 R o u s s e v I 及 I I 中所述之方法測定的壓縮應力層深度。

【0087】 如上文所述，本文所述之基於玻璃之物件可藉由離子交換以化學方式強化且展現與已知強化玻璃所展現之彼等應力型態不同的應力型態。在此方法中，在基於玻璃之物件的表面處或附近之離子藉由具有相同價態或氧化態之較大離子置換或與具有相同價態或氧化態之較大離子交換。在其中基於玻璃之物件包含鹼鋁矽酸鹽玻璃之彼等實施例中，在玻璃之表面層中的離子及較大離子為單價鹼金屬陽離子，諸如 Li^+ (當存在於基於玻璃之物件中時)、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 及 Cs^+ 。或者，表面層中的單價陽離子可由不同於鹼金屬陽離子之單價陽離子 (諸如 Ag^+ 或其類似離子) 置換。

【0088】 離子交換製程典型地藉由將基於玻璃之物件浸沒於含有較大離子的熔融鹽浴中來進行，該等較大離

子欲與基於玻璃之物件中之較小離子交換。應注意，亦可使用水性鹽浴。另外，該(等)浴之組成可包括超過一種類型之較大離子(例如 Na^+ 及 K^+) 或單一較大離子。熟習此項技術者應瞭解，用於離子交換製程之參數包括(但不限於)浴組成及溫度、浸沒時間、基於玻璃之物件於(一或多種)鹽浴中之浸沒次數、多種鹽浴之使用、額外步驟(諸如退火、洗滌)及其類似參數，該等參數大體上由基於玻璃之物件的組成(包括物件之結構及存在之任何結晶相)及因強化操作而產生的基於玻璃之物件之所需 DOL 或 DOC 及 CS 決定。舉例而言，基於玻璃之物件之離子交換可藉由將基於玻璃之物件浸沒於至少一種含有鹽的熔融浴中來達成，該鹽諸如(但不限於)較大鹼金屬離子之硝酸鹽、硫酸鹽及氯化物。典型硝酸鹽包括 KNO_3 、 NaNO_3 、 LiNO_3 、 NaSO_4 及其組合。熔融鹽浴之溫度典型地在約 380°C 直至約 450°C 範圍內，而浸沒時間在約 15 分鐘直至約 100 小時範圍內變化，視玻璃厚度、浴溫度及玻璃擴散性而定。然而，亦可使用與以上所述之彼等溫度及浸沒時間不同的溫度及浸沒時間。

【0089】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可浸沒於具有約 370°C 至約 480°C 之溫度的 100% NaNO_3 熔融鹽浴中。在一些實施例中，基於玻璃之基板可浸沒於包括約 5% 至約 90% KNO_3 及約 10% 至約 95% NaNO_3 之熔融混合鹽浴中。在一些實施例中，基於玻璃之基板可浸沒於包括 Na_2SO_4 及 NaNO_3 且具有較寬溫

度範圍(例如,高達約 500°C)之熔融混合鹽浴中。在一或多個實施例中,基於玻璃之物件可在浸沒於第一浴中之後浸沒於第二浴中。浸沒於第二浴中可包括浸沒於包括 100% KNO_3 之熔融鹽浴中持續15分鐘至8小時。

【0090】 離子交換條件可經定製以提供「尖峰信號」或增加表面處或附近之應力型態的斜率。此尖峰信號可歸因於用於本文所述之基於玻璃之物件中的玻璃組成物之獨特特性而藉由單一浴或多種浴來達成,其中該(等)浴具有單一組成或混合組成。

【0091】 如第3圖中所說明,一或多個實施例之基於玻璃之物件300包括第一表面302及與第一表面相對之第二表面304,該等表面界定厚度 t 。在一或多個實施例中,厚度 t 可為約3毫米或更小(例如在約0.01毫米至約3毫米、約0.1毫米至約3毫米、約0.2毫米至約3毫米、約0.3毫米至約3毫米、約0.4毫米至約3毫米、約0.01毫米至約2.5毫米、約0.01毫米至約2毫米、約0.01毫米至約1.5毫米、約0.01毫米至約1毫米、約0.01毫米至約0.9毫米、約0.01毫米至約0.8毫米、約0.01毫米至約0.7毫米、約0.01毫米至約0.6毫米、約0.01毫米至約0.5毫米、約0.1毫米至約0.5毫米或約0.3毫米至約0.5毫米範圍內)。

【0092】 基於玻璃之物件包括自第一表面302延伸至第二表面304(或沿著厚度 t 之整個長度)之應力型態。在第3圖中所示之實施例中,如藉由如本文所述之

R o u s s e v I及II量測的應力型態312連同藉由如本文所述之FSM量測技術估計的應力型態340一起展示。x軸表示應力值且y軸表示基於玻璃之物件內的厚度或深度。

【0093】如第3圖中所說明，應力型態312展現CS層315（具有表面CS 310）、CT層325（具有最大CT 320）及在330處應力型態312自壓縮轉換為拉伸時所處之DOC 317。CT層325亦具有相關深度或長度327（CT區或層）。估計之應力型態340展現大於DOC之DOL。如本文所用，提及DOC及DOL係就距一表面（第一表面302或第二表面304）之各深度而言，應瞭解該DOC或DOL亦可相對於另一表面存在。

【0094】表面CS 310可為約150 MPa或更大或約200 MPa或更大（例如約250 MPa或更大、約300 MPa或更大、約400 MPa或更大、約450 MPa或更大、約500 MPa或更大或約550 MPa或更大）。表面CS 310可為高達約900 MPa、高達約1000 MPa、高達約1100 MPa或高達約1200 MPa。最大CT 320可為約25 MPa或更大、約50 MPa或更大或約100 MPa或更大（例如約150 MPa或更大、約200 MPa或更大、250 MPa或更大或約300 MPa或更大）。在一些實施例中，最大CT 320可介於約50 MPa至約250 MPa（例如約75 MPa至約250 MPa、約100 MPa至約250 MPa、約150 MPa至約250 MPa、約50 MPa至約175 MPa、約50 MPa至約150 MPa或約50 MPa至約100 MPa）。

範圍內。最大CT 320可在約 $0.3 \cdot t$ 至約 $0.7 \cdot t$ 、約 $0.4 \cdot t$ 至約 $0.6 \cdot t$ 或約 $0.45 \cdot t$ 至約 $0.55 \cdot t$ 範圍內定位。應注意，表面CS 310及最大CT 320中之任一者或多者可取決於基於玻璃之物件的厚度。例如，具有約0.8 mm厚度之基於玻璃之物件可具有約100 MPa或更大之最大CT。當基於玻璃之物件的厚度降低時，最大CT可增加。換言之，最大CT隨著降低之厚度(或當基於玻璃之物件變得更薄時)增加。

【0095】 在一些實施例中，最大CT 320與表面CS 310之比率在約0.05至約1範圍內(例如，在約0.05至約0.5、約0.05至約0.3、約0.05至約0.2、約0.05至約0.1、約0.5至約0.8、約0.05至約1、約0.2至約0.5、約0.3至約0.5範圍內)。在基於已知化學強化玻璃之物件中，最大CT 320與表面CS 310之比率為0.1或更小。在一些實施例中，表面CS可為最大CT的1.5倍(或2倍或2.5倍)或更多倍。在一些實施例中，表面CS可為最大CT的高達約20倍。

【0096】 在一或多個實施例中，應力型態312包含最大CS，其典型地為表面CS 310，該表面CS 310可在第一表面302及第二表面304中之一或兩者處發現。在一或多個實施例中，CS層或區315沿著厚度之一部分延伸至DOC 317及最大CT 320。在一或多個實施例中，DOC 317可為約 $0.1 \cdot t$ 或更大。例如，DOC 317可為約 $0.12 \cdot t$ 或更大、約 $0.14 \cdot t$ 或更大、約 $0.15 \cdot t$ 或更大、

約 $0.16 \cdot t$ 或更大、 $0.17 \cdot t$ 或更大、 $0.18 \cdot t$ 或更大、 $0.19 \cdot t$ 或更大、 $0.20 \cdot t$ 或更大、約 $0.21 \cdot t$ 或更大或高達約 $0.25 \cdot t$ 。在一些實施例中，DOC 317 小於化學深度 342。化學深度 342 可為約 $0.4 \cdot t$ 或更大、 $0.5 \cdot t$ 或更大、約 $0.55 \cdot t$ 或更大或約 $0.6 \cdot t$ 或更大。在一或多個實施例中，應力型態 312 可描述為拋物線樣形狀。在一些實施例中，沿著基於玻璃之物件中展現拉伸應力之區域或深度之應力型態展現拋物線樣形狀。在一或多個特定實施例中，應力型態 312 不含平坦應力（亦即，壓縮或拉伸）部分或展現實質上恆定應力（亦即，壓縮或拉伸）之部分。在一些實施例中，CT 區展現實質上不含平坦應力或不含實質上恆定應力之應力型態。在一或多個實施例中，在約 $0 \cdot t$ 直至約 $0.2 \cdot t$ 與大於 $0.8 \cdot t$ （或約 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$ 與大於 $0.7 \cdot t$ ）之厚度範圍之間應力型態 312 之所有點均包含小於約 $-0.1 \text{ MPa} / \text{微米}$ 或大於約 $0.1 \text{ MPa} / \text{微米}$ 之切線。在一些實施例中，切線可小於約 $-0.2 \text{ MPa} / \text{微米}$ 或大於約 $0.2 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。在一些更特定實施例中，切線可小於約 $-0.3 \text{ MPa} / \text{微米}$ 或大於約 $0.3 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。在一甚至更特定實施例中，切線可小於約 $-0.5 \text{ MPa} / \text{微米}$ 或大於約 $0.5 \text{ MPa} / \text{微米}$ 。換言之，沿著此等厚度範圍（亦即， $0 \cdot t$ 直至約 $2 \cdot t$ 與大於 $0.8 \cdot t$ ，或約 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$ 與 $0.7 \cdot t$ 或更大）一或多個實施例之應力型態排除具有如本文所述之切線的點。不受理論束縛，已知誤差函數或準線性應力型態沿著此等厚度範圍（亦即， $0 \cdot t$ 直

至約 $2 \cdot t$ 與大於 $0.8 \cdot t$ ，或約 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$ 與 $0.7 \cdot t$ 或更大) 具有切線為約 -0.1 MPa/微米 至約 0.1 MPa/微米 、約 -0.2 MPa/微米 至約 0.2 MPa/微米 、約 -0.3 MPa/微米 至約 0.3 MPa/微米 或約 -0.5 MPa/微米 至約 0.5 MPa/微米 之點(指示沿著該等厚度範圍之平坦或零斜率應力型態，如第 2 圖 220 所示)。本發明之一或多個實施例之應力型態不展現如第 3 圖中所示沿著此等厚度範圍具有平坦或零斜率應力型態之該應力型態。

【0097】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件在約 $0.1 \cdot t$ 至 $0.3 \cdot t$ 及約 $0.7 \cdot t$ 至 $0.9 \cdot t$ 之厚度範圍內展現包含最大切線及最小切線之應力型態。在一些情形中，最大切線與最小切線之間的差異為約 3.5 MPa/微米 或更小、約 3 MPa/微米 或更小、約 2.5 MPa/微米 或更小或約 2 MPa/微米 或更小。

【0098】 在一或多個實施例中，應力型態 312 實質上不含在深度方向上或沿著基於玻璃之物件的厚度 t 之至少一部分延伸之任何線性區段。換言之，應力型態 312 實質上沿著厚度 t 連續地增加或降低。在一些實施例中，應力型態實質上不含在深度方向上具有約 10 微米或更長、約 50 微米或更長或約 100 微米或更長或約 200 微米或更長之長度的任何線性區段。如本文所用，術語「線性」係指沿著該線性區段具有小於約 5 MPa/微米 或小於約 2 MPa/微米 之量值的斜率。在一些實施例中，應力型態中實質上不含在深度方向上之任何線性區段之一

或多個部分在基於玻璃之物件內以距第一表面或第二表面中之任一者或兩者約 5 微米或更大 (例如 10 微米或更大、或 15 微米或更大) 之深度存在。例如，沿著距第一表面約 0 微米至小於約 5 微米之深度，應力型態可包括線性區段，但自距第一表面約 5 微米或更大之深度，應力型態可實質上不含線性區段。

【0099】 在一些實施例中，應力型態可在約 0 t 直至約 0.1 t 之深度處包括線性區段且在約 0.1 t 至約 0.4 t 之深度處實質上不含線性區段。在一些實施例中，來自介於約 0 t 至約 0.1 t 範圍內之厚度的應力型態可具有介於約 20 MPa/微米至約 200 MPa/微米範圍內之斜率。如本文將描述，該等實施例可使用單一離子交換製程或多種 (例如 2 種或 2 種以上) 離子交換製程形成，在該單一離子交換製程中，浴包括兩種或兩種以上鹼金屬鹽或為混合鹼金屬鹽浴。

【0100】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可依據應力型態沿著 CT 區 (第 3 圖中之 327) 之形狀描述。例如，在一些實施例中，沿著 CT 區 (其中應力呈拉伸) 之應力型態可藉由方程式求近似值。在一些實施例中，沿著 CT 區之應力型態可藉由方程式 (1) 求近似值：

$$\text{應力}(x) = \text{MaxCT} - \left(\left(\text{MaxCT} \cdot (n+1) \right) / 0.5^n \right) \cdot |(x/t) - 0.5|^n \quad (1)$$

在方程式 (1) 中，應力 (x) 為在位置 x 處之應力值。此處，應力為正 (拉伸)。MaxCT 為呈以 MPa 計的正值之最大

中央拉伸。值 x 為沿著以微米計之厚度 (t) 的位置，其範圍為 0 至 t ； $x=0$ 為一個表面 (302，在第 3 圖中)， $x=0.5t$ 為基於玻璃之物件的中央，應力 $(x) = \text{MaxCT}$ ，且 $x=t$ 為相對表面 (304，在第 3 圖中)。用於方程式 (1) 中之 MaxCT 可介於約 50 MPa 至約 350 MPa (例如 60 MPa 至約 300 MPa，或約 70 MPa 至約 270 MPa) 範圍內，且 n 為 1.5 至 5 (例如 2 至 4、2 至 3 或 1.8 至 2.2) 之擬合參數，藉此 $n=2$ 可提供拋物線應力型態，由 $n=2$ 推導之指數提供具有近拋物線應力型態之應力型態。第 39 圖展示針對具有 0.8 mm 厚度之基於玻璃之物件，關於 MaxCT 及 n (1.5 至 5，如圖例中所指示) 之不同組合的說明性應力型態。

【0101】 在一些實施例中，應力型態可藉由熱處理來修飾。在該等實施例中，熱處理可發生於任何離子交換製程之前、離子交換製程之間或所有離子交換製程之後。在一些實施例中，熱處理可導致降低表面處或附近之應力型態的斜率。在其中表面處需要較陡或較大斜率之一些實施例中，可在熱處理之後使用離子交換製程以提供「尖峰信號」或增加表面處或附近之應力型態的斜率。

【0102】 在一或多個實施例中，歸因於沿著厚度之一部分變化的金屬氧化物之非零濃度產生應力型態 312 (及 / 或估計之應力型態 340)。濃度之變化可在本文中稱作梯度。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度為非零且

均沿著約 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$ 之厚度範圍變化。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度為非零且沿著約 $0 \cdot t$ 至約 $0.35 \cdot t$ 、約 $0 \cdot t$ 至約 $0.4 \cdot t$ 、約 $0 \cdot t$ 至約 $0.45 \cdot t$ 或約 $0 \cdot t$ 至約 $0.48 \cdot t$ 之厚度範圍變化。金屬氧化物可被描述為在基於玻璃之物件中產生應力。濃度之變化可為沿著上文所提及之厚度範圍連續的。濃度之變化可包括沿著約 100 微米之厚度區段約 0.2 mol% 之金屬氧化物濃度改變。此改變可藉由此項技術中已知之方法，包括如實例 1 中所示之微探針來量測。濃度為非零且沿著厚度之一部分變化的金屬氧化物可被描述為在基於玻璃之物件中產生應力。

【0103】 濃度之變化可為沿著上文所提及之厚度範圍連續的。在一些實施例中，濃度之變化可為沿著在約 10 微米至約 30 微米範圍內之厚度區段連續的。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。

【0104】 金屬氧化物之濃度可包括超過一種金屬氧化物(例如 Na_2O 及 K_2O 之組合)。在其中使用兩種金屬氧化物且其中離子之半徑彼此不同之一些實施例中，在淺深度處具有較大半徑之離子的濃度大於具有較小半徑之離子的濃度，而在較深深度處，具有較小半徑之離子的濃度大於具有較大半徑之離子的濃度。例如，在單一含 Na 及含 K 浴用於離子交換製程中時，在較淺深度處基於玻璃之物件中 K^+ 離子的濃度大於 Na^+ 離子的濃

度，而在較深深度處 Na^+ 之濃度大於 K^+ 離子之濃度。這部分地歸因於離子之大小。在該等基於玻璃之物件中，表面處或附近之區域歸因於表面處或附近較大離子之較大量包含較大 CS 。此較大 CS 可藉由表面處或附近具有較陡斜率(亦即，表面處應力型態中之尖峰信號)之應力型態展現。

【0105】 一或多種金屬氧化物之濃度梯度或變化藉由化學強化基於玻璃之物件，例如藉由本文中先前所述之離子交換製程來產生，在離子交換製程中基於玻璃之物件中的複數個第一金屬離子與複數個第二金屬離子交換。第一離子可為鋰、鈉、鉀及銣離子。第二金屬離子可為鈉、鉀、銣及銫之一的離子，其限制條件在於第二鹼金屬離子具有大於第一鹼金屬離子之離子半徑的離子半徑。第二金屬離子以其氧化物形式(例如 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 或其組合)存在於基於玻璃之基板中。

【0106】 在一或多個實施例中，金屬氧化物濃度梯度通過基於玻璃之物件的厚度 t 之大部分或整個厚度 t 延伸，包括 CT 層 325。在一或多個實施例中，金屬氧化物之濃度在 CT 層 325 中為約 0.5 mol% 或更大。在一些實施例中，金屬氧化物之濃度沿著基於玻璃之物件的整個厚度可為約 0.5 mol% 或更大(例如約 1 mol% 或更大)，且在第一表面 302 及/或第二表面 304 處最大且實質上恆定地降低至第一表面 302 與第二表面 304

之間的點。在彼點處，金屬氧化物之濃度沿著整個厚度 t 為最小；然而，濃度在彼點處亦為非零。換言之，彼特定金屬氧化物之非零濃度沿著厚度 t 之大部分(如本文所述)或整個厚度 t 延伸。在一些實施例中，該特定金屬氧化物之最低濃度在 CT 層 327 中。基於玻璃之物件中該特定金屬氧化物之總濃度可介於約 1 mol% 至約 20 mol% 範圍內。

【0107】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件包括第一金屬氧化物濃度及第二金屬氧化物濃度，使得該第一金屬氧化物濃度沿著約 $0t$ 至約 $0.5t$ 之第一厚度範圍在約 0 mol% 至約 15 mol% 範圍內，且該第二金屬氧化物濃度由約 0 微米至約 25 微米(或約 0 微米至約 12 微米)之第二厚度範圍在約 0 mol% 至約 10 mol% 範圍內。基於玻璃之物件可包括視情況存在之第三金屬氧化物濃度。第一金屬氧化物可包括 Na_2O ，而第二金屬氧化物可包括 K_2O 。

【0108】 金屬氧化物之濃度可由經修飾以包括該金屬氧化物之濃度梯度之前基於玻璃之物件中該金屬氧化物之基線量測定。

【0109】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可依據其如何斷裂及由該斷裂產生之片段描述。在一或多個實施例中，當斷裂時，基於玻璃之物件斷裂成每平方吋(或每 6.4516 平方公分)基於玻璃之物件(斷裂之前) 2 個或 2 個以上片段。在一些情形中，基於玻璃之物件斷

裂成每平方吋(或每 6.4516 平方公分)基於玻璃之物件(斷裂之前) 3 個或 3 個以上、4 個或 4 個以上、5 個或 5 個以上或 10 個或 10 個以上片段。在一些情形中,當斷裂時,基於玻璃之物件斷裂成片段,使得 50% 或 50% 以上之片段具有小於 5%、小於 2% 或小於 1% 之基於玻璃之物件(斷裂之前)的表面積之表面積。在一些實施例中,當斷裂時,基於玻璃之物件斷裂成片段,使得 90% 或 90% 以上或甚至 100% 之片段具有小於 5%、小於 2% 或小於 1% 之基於玻璃之物件(斷裂之前)的表面積之表面積。

【0110】 在一或多個實施例中,在化學強化基於玻璃之物件之後,基於玻璃之物件的所得應力型態 317 (及估計之應力型態 340) 提供改良之抗斷裂性。例如,在一些實施例中,在斷裂後,基於玻璃之物件包含具有小於或等於約 $2 \cdot t$ (例如 $1.8 \cdot t$ 、 $1.6 \cdot t$ 、 $1.5 \cdot t$ 、 $1.4 \cdot t$ 、 $1.2 \cdot t$ 或 $1 \cdot t$ 或更小) 之平均最長橫截面尺寸的片段。

【0111】 在一或多個實施例中,基於玻璃之物件可展現約 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大之斷裂韌度 (K_{1c})。在一些情形中,斷裂韌度可為約 $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大,或約 $0.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 或更大。在一些實施例中,斷裂韌度可介於約 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 至約 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 範圍內。

【0112】 在一些實施例中,基板亦可表徵為具有約 500 HVN 至約 800 HVN 之硬度,如藉由維氏硬度測試 (Vickers hardness test) 在 200 g 負載下所量測。

【0113】 本文所述之基於玻璃之物件可展現介於大於 0 J/m^2 至約 20 J/m^2 範圍內之儲存拉伸能量。在一些情形中，儲存拉伸能量可介於約 1 J/m^2 至約 20 J/m^2 、約 2 J/m^2 至約 20 J/m^2 、約 3 J/m^2 至約 20 J/m^2 、約 4 J/m^2 至約 20 J/m^2 、約 1 J/m^2 至約 19 J/m^2 、約 1 J/m^2 至約 18 J/m^2 、約 1 J/m^2 至約 16 J/m^2 、約 4 J/m^2 至約 20 J/m^2 或約 4 J/m^2 至約 18 J/m^2 範圍內。儲存拉伸能量藉由使用方程式(2)在拉伸區域中整合每單位面積之厚度 t 樣本的儲存彈性能量 Σ 來計算：

$$\Sigma = 0.5 \sigma^2 t / E \quad (2)$$

其中 σ 為應力且 E 為楊氏模數。

【0114】 更特定言之，儲存拉伸能量使用以下方程式(3)來計算：

$$\text{儲存拉伸能量 (J/m}^2\text{)} = (1 - \nu) / 2 E \int \sigma^2 dt \quad (3)$$

其中 ν 為帕松比率 (Poisson's ratio)， E 為彈性模數且整合僅針對拉伸區域計算。

【0115】 在一或多個實施例中，基於玻璃之物件當經受研磨環對環 (abraded ring-on-ring; AROR) 測試時展現改良之表面強度。材料之強度定義為發生斷裂時之應力。A-ROR 測試為用於測試平坦玻璃樣本之表面強度量測，且名稱為「在周圍溫度下用於精密陶瓷之單調等邊撓曲強度的標準試驗方法 (Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural

Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature)」之 ASTM C1499-09(2013)用作本文所述之環對環研磨 ROR 測試方法之基礎。ASTM C1499-09 之內容以整體引用之方式併入本文中。在一個實施例中，玻璃樣本經研磨，接著使用名稱為「用於玻璃之撓曲強度的標準試驗方法(破壞模數之測定法)(Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture))」之 ASTM C158-02(2012)中名稱為「研磨程序」之附錄 A2 中所述的方法及裝置用遞送至玻璃樣品之 90 粒度碳化矽(SiC)粒子進行環對環測試。ASTM C158-02 之內容及附錄 2 之內容詳言之以整體引用之方式併入本文中。

【0116】 在環對環測試之前，基於玻璃之物件的表面如 ASTM C158-02，附錄 2 中所述經研磨，以使用 ASTM C158-02 之第 A2.1 圖中所示之裝置校正及/或控制樣品之表面缺陷條件。研磨材料典型地在 15 psi 負載下使用 304 kPa (44 psi) 之空氣壓力經噴砂至基於玻璃之物件的表面 110 上；不過在以下實例中，研磨材料在 25 psi 及 45 psi 負載下經噴砂至表面 110 上。在建立空氣流之後，5 cm³ 之研磨材料經傾瀉至漏斗中且在引入研磨材料之後持續 5 秒鐘對樣品進行噴砂。

【0117】 關於環對環測試，如第 4 圖中所示具有至少一個經研磨表面 410 之基於玻璃之物件置於不同大小的

兩個同心環之間以測定等雙軸彎曲強度(亦即，當在兩個同心環之間經歷彎曲時材料能夠承受之最大應力)，亦如第 4 圖中所示。在研磨環對環組態 400 中，經研磨之基於玻璃之物件 410 由具有直徑 D_2 的支撐環 420 支撐。力 F 藉由具有直徑 D_1 之裝帶環 430 由測力計(未示)施加於基於玻璃之物件的表面。

【0118】 裝帶環及支撐環之直徑的比率 D_1/D_2 可介於約 0.2 至約 0.5 範圍內。在一些實施例中， D_1/D_2 為約 0.5。裝帶環及支撐環 430、420 應同心地對準至支撐環直徑 D_2 之 0.5% 內。用於測試之測力計應在所選範圍內之任何負載下準確至 $\pm 1\%$ 內。在一些實施例中，測試在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 之溫度及 $40 \pm 10\%$ 之相對濕度下進行。

【0119】 關於夾具設計，裝帶環 430 之突出表面的半徑 r 為 $h/2 \leq r \leq 3h/2$ ，其中 h 為基於玻璃之物件 410 的厚度。裝帶環及支撐環 430、420 典型地由具有硬度 $\text{HRC} > 40$ 之硬化鋼製成。ROR 夾具為市售的。

【0120】 關於 ROR 測試之預期破裂機制為觀察基於玻璃之物件 410 中起源於裝帶環 430 內的表面 430a 之斷裂。在此區域(亦即，在裝帶環 430 與支撐環 420 之間)外部發生之破裂自資料分析中省略。然而，歸因於基於玻璃之物件 410 的薄度及高強度，有時觀察到超過樣本厚度 h 之 $1/2$ 的大偏差。因此，觀察到大比例之起源於裝帶環 430 下方之破裂並非罕見的。在不瞭解該環內

部及下方之應力發展(經由應變儀分析收集)及各樣本中破裂之起源的情況下無法準確地計算應力。A R O R 測試因此聚焦於作為所量測之反應發生破裂時之峰值負載。

【0121】 基於玻璃之物件的強度取決於表面裂紋之存在。然而，既定大小之裂紋存在的可能性無法精確地預測，因為玻璃之強度實際上具統計性。機率分佈一般可因此用作所獲得之資料的統計學表示。

【0122】 在一些實施例中，本文所述之基於強化玻璃之物件具有至少 20 kgf 且至多約 30 kgf 之表面或等雙軸彎曲強度，如藉由研磨環對環測試使用 25 psi 或甚至 45 psi 之負載來研磨表面所測定。在其他實施例中，表面強度為至少 25 kgf，且在其他實施例中為至少 30 kgf。

【0123】 在一些實施例中，本文所述之基於強化玻璃之物件可依據砂紙上倒置球(I B o S)測試中之效能來描述。I B o S 測試為模擬典型地在用於行動或手持式電子器件中之基於玻璃之物件中發生的歸因於破壞引入加上彎曲之破裂的支配機制之動態組件級測試，如第 36 圖中示意性展示。在場中，在基於玻璃之物件的頂面上發生破壞引入(第 37 圖中之 a)。斷裂在基於玻璃之物件的頂面上起始且破壞穿透基於玻璃之物件(第 37 圖中之 b)，或斷裂自頂面上之彎曲或自基於玻璃之物件的內部部分傳播(第 37 圖中之 c)。I B o S 測試經設計為同時向玻璃之表面引入破壞且在動態負載下施加彎曲。在一些

情形中，基於玻璃之物件在其包括壓縮應力時展現與相同基於玻璃之物件不包括壓縮應力時相比改良之掉落效能。

【0124】 I B o S 測試裝置示意性地展示於第 36 圖中。裝置 500 包括測試台 510 及球 530。球 530 為剛性或實心球，諸如不銹鋼球或其類似物。在一個實施例中，球 530 為具有 10 mm 直徑之 4.2 公克不銹鋼球。球 530 自預定高度 h 處直接掉落於基於玻璃之物件樣品 518 上。測試台 510 包括包含諸如花崗岩或其類似物之硬、剛性材料之實心基座 512。表面上安置有研磨材料之薄片 514 置於實心基座 512 之上表面上，使得具有研磨材料之表面面向上。在一些實施例中，薄片 514 為具有 30 粒度表面且在其他實施例中 180 粒度表面之砂紙。基於玻璃之物件樣品 518 藉由樣品固持器 515 固持於薄片 514 上方適當位置，使得空氣間隙 516 存在於基於玻璃之物件樣品 518 與薄片 514 之間。薄片 514 與基於玻璃之物件樣品 518 之間的空氣間隙 516 允許基於玻璃之物件樣品 518 在藉由球 530 衝擊時彎曲且至薄片 514 之研磨表面上。在一個實施例中，基於玻璃之物件樣品 218 在所有角處經夾緊以保持所含彎曲僅至球衝擊點及確保可重複性。在一些實施例中，樣品固持器 514 及測試台 510 經調適以適應高達約 2 mm 之樣品厚度。空氣間隙 516 介於約 50 μm 至約 100 μm 範圍內。空氣間隙 516 經調適以適應材料剛度之差異(楊

氏模數， E_{mod})，而且包括樣品之彈性模數及厚度。若基於玻璃之物件樣品 518 在球 530 之衝擊後斷裂，則黏著膠帶 520 可用於覆蓋基於玻璃之物件樣品的上表面以收集片段。

【0125】 多種材料可用作研磨表面。在一個特定實施例中，研磨表面為砂紙，諸如碳化矽或氧化鋁砂紙、經工程改造之砂紙，或熟習此項技術者已知具有可相當硬度及/或尖銳度之任何研磨材料。在一些實施例中，可使用具有 30 粒度之砂紙，因為其具有比混凝土或瀝青更相容之表面形狀，及產生所需程度之樣本表面破壞的粒徑及尖銳度。

【0126】 在一態樣中，上文所述之使用裝置 500 進行 IBoS 測試之方法 600 展示於第 38 圖中。在步驟 610 中，先前所述且固定於樣品固持器 515 中之基於玻璃之物件樣品(第 36 圖中的 218)置於測試台 510 上，使得在基於玻璃之物件樣品 518 與具有研磨表面之薄片 514 之間形成空氣間隙 516。方法 600 假定具有研磨表面之薄片 514 已經置於測試台 510 中。然而，在一些實施例中，該方法可包括將薄片 514 置於測試台 510 中，使得具有研磨材料之表面面向上。在一些實施例中(步驟 610a)，黏著膠帶 520 應用於基於玻璃之物件樣品 518 的上表面，接著將基於玻璃之物件樣品 518 固定於樣品固持器 510 中。

【0127】 在步驟 520 中，預定質量及大小之實心球 530 自預定高度 h 掉落至基於玻璃之物件樣品 518 的上表面上，使得球 530 在上表面之大致中心處（亦即，中心之 1 mm 內、或 3 mm 內、或 5 mm 內、或 10 mm 內）衝擊上表面（或貼附於上表面之黏著膠帶 520）。在步驟 520 中之衝擊後，測定基於玻璃之物件樣品 518 的破壞程度（步驟 630）。如上文先前所述，本文中術語「斷裂」意謂當基板由物體掉落或衝擊時裂縫在該基板之整個厚度及/或整個表面上傳播。

【0128】 在方法 600 中，具有研磨表面之薄片 518 可在每一次掉落之後更換以避免在其他類型（例如混凝土或瀝青）之掉落測試表面的重複使用中已觀察到之「老化」效應。

【0129】 多種預定掉落高度 h 及增量典型地用於方法 600 中。該測試可例如使用最小掉落高度來開始（例如約 10-20 cm）。該高度可接著針對連續掉落以設定增量或可變增量增加。一旦基於玻璃之物件樣品 518 開裂或斷裂，即停止方法 600 中所述之測試（步驟 631）。或者，若掉落高度 h 達到最大掉落高度（例如約 100 cm）而無斷裂，則亦可停止方法 300 之掉落測試，或可在最大高度下重複步驟 520 直至斷裂發生。

【0130】 在一些實施例中，在各預定高度 h 下僅對各基於玻璃之物件樣品 518 執行方法 600 之 IBoS 測試

一次。然而，在其他實施例中，各樣品可在各高度下經受多次測試。

【0131】 若基於玻璃之物件樣品 518 之斷裂已發生(第 38 圖中的步驟 631)，則終止根據方法 600 之 IBoS 測試(步驟 640)。若在預定掉落高度下未觀察到由球掉落引起之斷裂(步驟 632)，則該掉落高度以諸如 5、10 或 20 cm 之預定增量增加(步驟 634)，且重複步驟 620 及 630 直至觀察到樣品斷裂(631)或達到最大測試高度(636)而無樣品斷裂。當達到步驟 631 或 636 時，終止根據方法 600 之測試。

【0132】 當經受上述砂紙上倒置球(IBoS)測試時，本文所述之基於玻璃之物件的實施例在球自 100 cm 高度掉落至玻璃表面上時具有至少約 60% 殘存率。例如，當五個相同(或幾乎相同)樣品(亦即，如本文所述具有大致相同組成且當強化時，具有大致相同壓縮應力及壓縮或壓縮應力層深度)中之三個在自指定高度(此處 100 cm)掉落時經受得住 IBoS 掉落測試而無斷裂時，基於玻璃之物件被描述為在自既定高度掉落時具有 60% 殘存率。在其他實施例中，在經強化之基於玻璃之物件的 100 cm IBoS 測試中之殘存率為至少約 70%，在其他實施例中為至少約 80%，且在其他實施例中為至少約 90%。在其他實施例中，在 IBoS 測試中自 100 cm 高度掉落之基於強化玻璃之物件的殘存率為至少約 60%，在其他實施例中為至少約 70%，在其他實施例中

為至少約 80%，且在其他實施例中為至少約 90%。在一或多個實施例中，在 IBoS 測試中自 150 cm 高度掉落之基於強化玻璃之物件的殘存率為至少約 60%，在其他實施例中為至少約 70%，在其他實施例中為至少約 80%，且在其他實施例中為至少約 90%。

【0133】 為了使用上文所述之 IBoS 測試方法及裝置測定自預定高度掉落時基於玻璃之物件的殘存率，測試基於玻璃之物件的至少五個相同(或幾乎相同)樣品(亦即，具有大致相同組成且若強化，則具有大致相同壓縮應力及壓縮或層深度)，不過較大數目(例如 10、20、30 個等)之樣品可經受測試以提高測試結果之置信程度。各樣品自預定高度(例如 100 cm 或 150 cm)掉落單次或在其他情況下，自逐漸變高之高度掉落而無斷裂直至達到預定高度，且在視覺上(亦即，用裸眼)檢查斷裂跡象(裂縫形成及在樣品之整個厚度及/或整個表面上傳播)。若在自預定高度掉落之後未觀察到斷裂，則樣品被認為「經受得住」掉落測試，且若在樣品自小於或等於預定高度之高度掉落時觀察到斷裂，則樣品被認為「失效(或「未經受得住」)」。殘存率即定為經受得住掉落測試之樣品群體的百分比。例如，若一組 10 個樣品中之 7 個樣品在自預定高度掉落時未斷裂，則玻璃之殘存率將為 70%。

【0134】 本文所述之基於玻璃之物件可為透明或不透明的。在一或多個實施例中，基於玻璃之物件可具有

約 1 毫米或更小之厚度且在介於約 380 nm 至約 780 nm 範圍內之波長下展現約 88% 或更大之透射率。在另一實施例中，基於玻璃之物件可具有約 1 毫米或更小之厚度且在介於約 380 nm 至約 780 nm 範圍內之波長下展現約 10% 或更小之透射率。

【0135】 基於玻璃之物件亦可展現實質上白色。例如，基於玻璃之物件可在 CIE 施照體 F02 下展現 CIE L A B 色彩空間坐標：約 88 及更大之 L^* 值，介於約 -3 至約 +3 範圍內之 a^* 值，及介於約 -6 至約 +6 範圍內之 b^* 值。或者，基於玻璃之物件可在 CIE 施照體 F02 下展現 CIE L A B 色彩空間坐標：約 40 及更小之 L^* 值，介於約 -3 至約 +3 範圍內之 a^* 值，及介於約 -6 至約 +6 範圍內之 b^* 值。該等色彩空間坐標可在其他 CIE 施照體（例如 D65）下存在。

【0136】 基板之選擇未受特定限制。在一些實施例中，基於玻璃之物件可描述為針對離子交換具有高陽離子擴散率。在一或多個實施例中，玻璃或玻璃-陶瓷具有快速離子交換能力，亦即其中擴散率大於 $500 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 或可表徵為在 460°C 下大於 $450 \mu\text{m}^2/\text{h}$ 。

【0137】 在特定溫度下，擴散率使用方程式(4)計算：
 擴散率 = $D O L^2 / 5.6 * T$ (4)

其中 D O L 為離子交換層之深度且 T 為其達到彼 D O L 所耗用之 I O X 時間。

【0138】 基於玻璃之物件可包括非晶基板、結晶基板或其組合(例如玻璃-陶瓷基板)。在一或多個實施例中，基於玻璃之物件基板(在如本文所述經化學強化之前)可包括具有如下組成物之玻璃，該組成物以莫耳百分比(莫耳%)計包括：

【0139】 介於約 40 至約 80 範圍內之 SiO_2 、介於約 10 至約 30 範圍內之 Al_2O_3 、介於約 0 至約 10 範圍內之 B_2O_3 、介於約 0 至約 20 範圍內之 R_2O 及介於約 0 至約 15 範圍內之 RO 。在一些情形中，該組成物可包括介於約 0 mol% 至約 5 mol% 範圍內之 ZrO_2 及介於約 0 至約 15 mol% 範圍內之 P_2O_5 中的任一者或兩者。 TiO_2 可以約 0 mol% 至約 2 mol% 存在。

【0140】 在一些實施例中，玻璃組成物可包括以 mol% 計介於約 45 至約 80、約 45 至約 75、約 45 至約 70、約 45 至約 65、約 45 至約 60、約 45 至約 65、約 45 至約 65、約 50 至約 70、約 55 至約 70、約 60 至約 70、約 70 至約 75、約 70 至約 72 或約 50 至約 65 範圍內之量的 SiO_2 。

【0141】 在一些實施例中，玻璃組成物可包括以 mol% 計介於約 5 至約 28、約 5 至約 26、約 5 至約 25、約 5 至約 24、約 5 至約 22、約 5 至約 20、約 6 至約 30、約 8 至約 30、約 10 至約 30、約 12 至約 30、約 14 至約 30、約 16 至約 30、約 18 至約 30、約 18 至約 28 或約 12 至約 15 範圍內之量的 Al_2O_3 。

【0142】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括以 mol% 計介於約 0 至約 8、約 0 至約 6、約 0 至約 4、約 0.1 至約 8、約 0.1 至約 6、約 0.1 至約 4、約 1 至約 10、約 2 至約 10、約 4 至約 10、約 2 至約 8、約 0.1 至約 5 或約 1 至約 3 範圍內之量的 B_2O_3 。在一些情形中，玻璃組成物可實質上不含 B_2O_3 。如本文所用，關於玻璃組成物之組分的措辭「實質上不含」意謂在初始分批配料或後續離子交換期間組分未被主動或有意地添加至玻璃組成物中，但可作為雜質存在。舉例而言，當組分以小於約 0.1001 mol% 的量存在時，玻璃可被描述為實質上不含該組分。

【0143】 在一些實施例中，玻璃組成物可包括一或多種鹼土金屬氧化物，諸如 MgO 、 CaO 及 ZnO 。在一些實施例中，一或多種鹼土金屬氧化物之總量可為非零量直至約 15 mol%。在一或多個特定實施例中，任何鹼土金屬氧化物之總量可為非零量直至約 14 mol%、直至約 12 mol%、直至約 10 mol%、直至約 8 mol%、直至約 6 mol%、直至約 4 mol%、直至約 2 mol% 或直至約 1.5 mol%。在一些實施例中，一或多種鹼土金屬氧化物以 mol% 計之總量可介於約 0.1 至 10、約 0.1 至 8、約 0.1 至 6、約 0.1 至 5、約 1 至 10、約 2 至 10 或約 2.5 至 8 範圍內。 MgO 之量可介於約 0 mol% 至約 5 mol% (例如約 2 mol% 至約 4 mol%) 範圍內。 ZnO 之量可介於約 0 至約 2 mol% 範圍內。 CaO 之量

可為約 0 mol% 至約 2 mol%。在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括 MgO 且可實質上不含 CaO 及 ZnO。在一種變體中，玻璃組成物可包括 CaO 或 ZnO 中任一者且可實質上不含 MgO、CaO 及 ZnO 中其他物質。在一或多個特定實施例中，玻璃組成物可包括鹼土金屬氧化物 MgO、CaO 及 ZnO 中僅兩者且可實質上不含該等鹼土金屬氧化物中之第三者。

【0144】玻璃組成物中鹼金屬氧化物 R_2O 之以 mol% 計的總量可介於約 5 至約 20、約 5 至約 18、約 5 至約 16、約 5 至約 15、約 5 至約 14、約 5 至約 12、約 5 至約 10、約 5 至約 8、約 5 至約 20、約 6 至約 20、約 7 至約 20、約 8 至約 20、約 9 至約 20、約 10 至約 20、約 6 至約 13 或約 8 至約 12 範圍內。

【0145】在一或多個實施例中，玻璃組成物包括介於約 0 mol% 至約 18 mol%、約 0 mol% 至約 16 mol% 或約 0 mol% 至約 14 mol%、約 0 mol% 至約 10 mol%、約 0 mol% 至約 5 mol%、約 0 mol% 至約 2 mol%、約 0.1 mol% 至約 6 mol%、約 0.1 mol% 至約 5 mol%、約 1 mol% 至約 5 mol%、約 2 mol% 至約 5 mol% 或約 10 mol% 至約 20 mol% 範圍內之量的 Na_2O 。

【0146】在一些實施例中， Li_2O 及 Na_2O 之量經控制至特定量或比率以平衡可成形性及可離子交換性。例如，當 Li_2O 之量增加時，液體黏度可降低，因此防止

使用一些成形方法；然而，該等玻璃組成物經離子交換至較深的如本文所述之 DOC 值。 Na_2O 之量可修飾液體黏度，但可抑制離子交換至較深的 DOC 值。

【0147】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括小於約 5 mol%、小於約 4 mol%、小於約 3 mol%、小於約 2 mol% 或小於約 1 mol% 之量的 K_2O 。在一或多個替代實施例中，玻璃組成物可如本文所定義實質上不含 K_2O 。

【0148】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括約 0 mol% 至約 18 mol%、約 0 mol% 至約 15 mol% 或約 0 mol% 至約 10 mol%、約 0 mol% 至約 8 mol%、約 0 mol% 至約 6 mol%、約 0 mol% 至約 4 mol% 或約 0 mol% 至約 2 mol% 之量的 Li_2O 。在一些實施例中，玻璃組成物可包括約 2 mol% 至約 10 mol%、約 4 mol% 至約 10 mol%、約 6 mol% 至約 10 mol% 或約 5 mol% 至約 8 mol% 之量的 Li_2O 。在一或多個替代實施例中，玻璃組成物可如本文所定義實質上不含 Li_2O 。

【0149】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括 Fe_2O_3 。在該等實施例中， Fe_2O_3 可以小於約 1 mol%、小於約 0.9 mol%、小於約 0.8 mol%、小於約 0.7 mol%、小於約 0.6 mol%、小於約 0.5 mol%、小於約 0.4 mol%、小於約 0.3 mol%、小於約 0.2 mol%、小於約 0.1 mol% 及其間所有範圍及子範圍之量存在。

在一或多個替代實施例中，玻璃組成物可如本文所定義實質上不含 Fe_2O_3 。

【0150】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括 ZrO_2 。在該等實施例中， ZrO_2 可以小於約 1 mol%、小於約 0.9 mol%、小於約 0.8 mol%、小於約 0.7 mol%、小於約 0.6 mol%、小於約 0.5 mol%、小於約 0.4 mol%、小於約 0.3 mol%、小於約 0.2 mol%、小於約 0.1 mol% 及其間所有範圍及子範圍之量存在。在一或多個替代實施例中，玻璃組成物可如本文所定義實質上不含 ZrO_2 。

【0151】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括介於約 0 mol% 至約 10 mol%、約 0 mol% 至約 8 mol%、約 0 mol% 至約 6 mol%、約 0 mol% 至約 4 mol%、約 0.1 mol% 至約 10 mol%、約 0.1 mol% 至約 8 mol%、約 4 mol% 至約 8 mol% 或約 5 mol% 至約 8 mol% 範圍內之 P_2O_5 。在一些情形中，玻璃組成物可實質上不含 P_2O_5 。

【0152】 在一或多個實施例中，玻璃組成物可包括 TiO_2 。在該等實施例中， TiO_2 可以小於約 6 mol%、小於約 4 mol%、小於約 2 mol% 或小於約 1 mol% 之量存在。在一或多個替代實施例中，玻璃組成物可如本文所定義實質上不含 TiO_2 。在一些實施例中， TiO_2 以介於約 0.1 mol% 至約 6 mol% 或約 0.1 mol% 至約 4 mol% 範圍內之量存在。

【0153】 在一些實施例中，玻璃組成物可包括多種組成關係。例如，玻璃組成物可包括介於約 0.5 至約 1 範圍內之 Li_2O 之量(以 mol% 計)與 R_2O 之總量(以 mol% 計)的比率。在一些實施例中，玻璃組成物可包括介於約 -5 至約 0 範圍內之 R_2O 之總量(以 mol% 計)至 Al_2O_3 之量(以 mol% 計)之間的差異。在一些情形中，玻璃組成物可包括介於約 0 至約 3 範圍內之 R_xO 之總量(以 mol% 計)與 Al_2O_3 之量之間的差異。一或多個實施例之玻璃組成物可展現介於約 0 至約 2 範圍內之 MgO 之量(以 mol% 計)與 RO 之總量(以 mol% 計)的比率。

【0154】 在一些實施例中，玻璃組成物可實質上不含成核劑。典型成核劑之實例為 TiO_2 、 ZrO_2 及其類似物。成核劑可依據成核劑為玻璃中可起始玻璃中形成微晶之成分的功能描述。

【0155】 在一些實施例中，用於玻璃基板之組成物可用 0-2 mol% 的選自包括 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaF 、 NaBr 、 K_2SO_4 、 KCl 、 KF 、 KBr 及 SnO_2 之群的至少一種澄清劑分批配料。根據一或多個實施例之玻璃組成物可進一步包括介於約 0 至約 2、約 0 至約 1、約 0.1 至約 2、約 0.1 至約 1 或約 1 至約 2 範圍內之 SnO_2 。本文所揭示之玻璃組成物可實質上不含 As_2O_3 及 / 或 Sb_2O_3 。

【0156】 在一或多個實施例中，該組成物可特定地包括 62 mol% 至 75 mol% SiO_2 ；10.5 mol% 至約 17 mol% Al_2O_3 ；5 mol% 至約 13 mol% Li_2O ；0 mol% 至約 4 mol% ZnO ；0 mol% 至約 8 mol% MgO ；2 mol% 至約 5 mol% TiO_2 ；0 mol% 至約 4 mol% B_2O_3 ；0 mol% 至約 5 mol% Na_2O ；0 mol% 至約 4 mol% K_2O ；0 mol% 至約 2 mol% ZrO_2 ；0 mol% 至約 7 mol% P_2O_5 ；0 mol% 至約 0.3 mol% Fe_2O_3 ；0 mol% 至約 2 mol% MnO_x ；及 0.05 mol% 至約 0.2 mol% SnO_2 。在一或多個實施例中，該組成物可包括 67 mol% 至 74 mol% SiO_2 ；11 mol% 至約 15 mol% Al_2O_3 ；5.5 mol% 至約 9 mol% Li_2O ；0.5 mol% 至約 2 mol% ZnO ；2 mol% 至約 4.5 mol% MgO ；3 mol% 至約 4.5 mol% TiO_2 ；0 mol% 至約 2.2 mol% B_2O_3 ；0 mol% 至約 1 mol% Na_2O ；0 mol% 至約 1 mol% K_2O ；0 mol% 至約 1 mol% ZrO_2 ；0 mol% 至約 4 mol% P_2O_5 ；0 mol% 至約 0.1 mol% Fe_2O_3 ；0 mol% 至約 1.5 mol% MnO_x ；及 0.08 mol% 至約 0.16 mol% SnO_2 。在一或多個實施例中，該組成物可包括 70 mol% 至 75 mol% SiO_2 ；10 mol% 至約 15 mol% Al_2O_3 ；5 mol% 至約 13 mol% Li_2O ；0 mol% 至約 4 mol% ZnO ；0.1 mol% 至約 8 mol% MgO ；0 mol% 至約 5 mol% TiO_2 ；0.1 mol% 至約 4 mol% B_2O_3 ；0.1 mol% 至

Mol%	實例 G	實例 H	實例 I	實例 J	實例 K	實例 L	實例 M	實例 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
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

【0160】 在基於玻璃之物件包括玻璃 - 陶瓷之情況下，結晶相可包括 β -鋰輝石、金紅石、鋅尖晶石或其他已知結晶相及其組合。

【0161】 基於玻璃之物件可為實質上平坦的，不過其他實施例可使用彎曲或以其他方式成形或雕刻之基板。在一些情形中，基於玻璃之物件可具有 3D 或 2.5D 形狀。基於玻璃之物件可為實質上光學澄清、透明的且免於光散射。基於玻璃之物件可具有介於約 1.45 至約 1.55 範圍內之折射率。如本文所用，折射率值就 550 nm 之波長而言。

【0162】 或者或另外，基於玻璃之物件的厚度出於美學及 / 或功能原因可沿著一或多個尺寸恆定或可沿著一或多個其尺寸變化。例如，基於玻璃之物件的邊緣如與

基於玻璃之物件的更中央區域相比可更厚。基於玻璃之物件的長度、寬度及厚度尺寸亦可根據物件應用或用途變化。

【0163】 基於玻璃之物件可以其成形方式表徵。例如，其中基於玻璃之物件可表徵為可浮動成形(亦即，藉由浮動製程成形)、可向下拉製且詳言之可熔合成形或可狹縫拉製(亦即，藉由諸如熔合拉製製程或狹縫拉製製程之向下拉製製程成形)。

【0164】 可浮動成形之基於玻璃之物件的特徵可在於平滑表面，且藉由使熔融玻璃在熔融金屬(通常為錫)床上浮動來製成均勻厚度。在一實例製程中，饋送至熔融錫床之表面上的熔融玻璃形成浮動玻璃帶。隨著玻璃帶沿著錫浴流動，溫度逐步降低直至玻璃帶固化成固體基於玻璃之物件，該固體基於玻璃之物件可自錫提升至滾筒上。一旦離開該浴，基於玻璃之物件即可進一步冷卻且退火以減少內部應力。在基於玻璃之物件為玻璃陶瓷的情況下，自浮動製程成形之基於玻璃之物件可經受陶瓷化製程，藉由該製程產生一或多個結晶相。

【0165】 向下拉製製程產生具有均勻厚度之基於玻璃之物件，該等基於玻璃之物件具有相對原始表面。因為基於玻璃之物件之平均彎曲強度藉由表面裂紋之量及大小控制，故有過最小接觸的原始表面具有較高初始強度。當此高強度基於玻璃之物件接著進一步經強化(例如，化學強化)時，所得強度可高於具有已研磨及拋光的

表面之基於玻璃之物件的強度。向下拉製之基於玻璃之物件可經拉製至小於約 2 mm 之厚度。另外，向下拉製之基於玻璃之物件具有極平坦、光滑表面，該表面可用於其最終應用而無需昂貴研磨及拋光。在基於玻璃之物件為玻璃陶瓷的情況下，自向下拉製製程成形之基於玻璃之物件可經受陶瓷化製程，藉由該製程產生一或多個結晶相。

【0166】 熔合拉製製程例如使用拉製槽，該拉製槽具有用於接收熔融玻璃原料之通道。通道具有堰口，該等堰口在通道之兩側上沿著通道之長度於頂部處敞開。當通道充滿熔融材料時，熔融玻璃溢出堰口。由於重力，熔融玻璃作為兩個流動的玻璃膜沿著拉製槽之外表面向下流動。拉製槽之此等外表面向下延伸且向內延伸，使得此等表面在拉製槽下方的邊緣處銜接。兩個流動玻璃膜在此邊緣處銜接以熔合且形成單個流動的基於玻璃之物件。熔合拉製方法提供的優點在於：因為在通道上方流動的兩個玻璃膜熔合在一起，故所得基於玻璃之物件之任一外表面均不與裝置之任何部分接觸。因此，熔合拉製之基於玻璃之物件之表面特性不受該接觸影響。在基於玻璃之物件為玻璃陶瓷的情況下，自熔合製程成形之基於玻璃之物件可經受陶瓷化製程，藉由該製程產生一或多個結晶相。

【0167】 狹縫拉製製程不同於熔合拉製方法。在狹縫拉製製程中，熔融原料玻璃經提供至拉製槽。拉製槽之

底部具有敞開狹縫，該狹縫具有沿狹縫之長度延伸的噴嘴。熔融玻璃流動穿過狹縫/噴嘴且作為連續的基於玻璃之物件向下拉製且進入退火區域中。在基於玻璃之物件為玻璃陶瓷的情況下，自狹縫拉製製程成形之基於玻璃之物件可經受陶瓷化製程，藉由該製程產生一或多個結晶相。

【0168】 在一些實施例中，基於玻璃之物件可使用如名稱為「Precision Glass Roll Forming Process and Apparatus」之美國專利第8,713,972號、名稱為「Precision Roll Forming of Textured Sheet Glass」之美國專利第9,003,835號、名稱為「Methods And Apparatus For Forming A Glass Ribbon」之美國專利公開案第20150027169號及名稱為「Apparatus and Method for Forming Thin Glass Articles」之美國專利公開案第20050099618號所述之薄軋製製程成形，該等專利之內容以整體引用之方式併入本文中。更特定言之，基於玻璃之物件可藉由以下步驟成形：供應熔融玻璃的垂直流，用維持於約500℃或更高或約600℃或更高之表面溫度下的一對成形輥使熔融玻璃或玻璃-陶瓷之供應流成形以形成具有成形厚度之成形玻璃帶，用維持於約400℃或更低之表面溫度下的一對定徑輥對成形玻璃帶定徑以產生具有小於成形厚度之所需厚度及所需厚度均勻性之定徑玻璃帶。用於形成玻璃帶之裝置可包括用於

供應熔融玻璃之供應流的玻璃饋料器件；維持於約 500 °C 或更高之表面溫度下的一對成形輥，該等成形輥彼此緊密相鄰地間隔，在成形輥之間界定玻璃成形間隙，其中該玻璃成形間隙垂直地位於玻璃饋料器件下方用於接收熔融玻璃之供應流且使成形輥之間熔融玻璃之供應流變薄以形成具有成形厚度之成形玻璃帶；及維持於約 400 °C 或更低之表面溫度下的一對定徑輥，該等定徑輥彼此緊密相鄰地間隔，在定徑輥之間界定玻璃定徑間隙，其中該玻璃定徑間隙垂直地位於成形輥下方用於接收成形玻璃帶且使成形玻璃帶變薄以產生具有所需厚度及所需厚度均勻性之定徑玻璃帶。

【0169】 在一些情形中，在玻璃之黏度不允許使用熔合或狹縫拉製方法的情況下可使用薄軋製製程。例如，當玻璃展現小於 100 kP 之液體黏度時，可使用薄軋製來形成基於玻璃之物件。

【0170】 基於玻璃之物件可經酸拋光或以其他方式經處理以移除或降低表面裂紋之效應。

【0171】 本發明之另一態樣係關於一種形成抗斷裂性基於玻璃之物件的方法。該方法包括提供具有第一表面及第二表面之基於玻璃之基板，該等表面界定約 1 毫米或更小的厚度，及如本文所述在基於玻璃之基板中產生應力型態以提供抗斷裂性基於玻璃之物件。在一或多個實施例中，產生應力型態包含離子交換複數個鹼離子至基於玻璃之基板中以形成非零鹼金屬氧化物濃度，該

濃度沿著大部分厚度(如本文所述)或沿著整個厚度變化。在一個實例中，產生應力型態包括將基於玻璃之基板浸沒於具有約 350 °C 或更高(例如約 350 °C 至約 500 °C)之溫度的熔融鹽浴中，該鹽浴包括 Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺之硝酸鹽或其組合。在一個實例中，熔融浴可包括 NaNO₃ 且可具有約 485 °C 之溫度。在另一實例中，該浴可包括 NaNO₃ 且具有約 430 °C 之溫度。基於玻璃之基板可浸沒於該浴中持續約 2 小時或更久，直至約 48 小時(例如約 12 小時至約 48 小時、約 12 小時至約 32 小時、約 16 小時至約 32 小時、約 16 小時至約 24 小時或約 24 小時至約 32 小時)。

【0172】 在一些實施例中，該方法可包括在超過一個浴中使用連續浸沒步驟在超過一個步驟中化學強化或離子交換基於玻璃之基板。例如，可連續使用兩個或兩個以上浴。一或多個浴之組成物可包括單一金屬(例如 Ag⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺或 Cs⁺)或同一浴中金屬之組合。當使用超過一個浴時，該等浴可具有彼此相同或不同之組成物及/或溫度。各該浴中之浸沒時間可相同或可變化以提供所需應力型態。

【0173】 在一或多個實施例中，可使用第二浴或後續浴來產生較大表面 CS。在一些情形中，該方法包括將基於玻璃之基板浸沒於第二或後續浴中以產生較大表面 CS，而不顯著影響化學層深度及/或 DOC。在該等實施例中，第二或後續浴可包括單一金屬(例如 KNO₃ 或

NaNO_3) 或金屬混合物 (KNO_3 及 NaNO_3)。第二或後續浴之溫度可經定製以產生較大表面 CS。在一些實施例中，基於玻璃之基板於第二或後續浴中之浸沒時間亦可經定製以產生較大表面 CS，而不影響化學層深度及 / 或 DOC。例如，第二或後續浴中之浸沒時間可小於 10 小時 (例如約 8 小時或更短、約 5 小時或更短、約 4 小時或更短、約 2 小時或更短、約 1 小時或更短、約 30 分鐘或更短、約 15 分鐘或更短或約 10 分鐘或更短)。

【0174】 在一或多個替代實施例中，該方法可包括一或多個熱處理步驟，該等步驟可與本文所述之離子交換製程組合使用。熱處理包括熱處理基於玻璃之物件以獲得所需應力型態。在一些實施例中，熱處理包括退火、回火或加熱基於玻璃之基板至介於約 300°C 至約 600°C 範圍內之溫度。熱處理可持續 1 分鐘直至約 18 小時。在一些實施例中，熱處理可在一或多種離子交換製程之後或在離子交換製程之間使用。

實例

【0175】 將藉由以下實例進一步闡明多個實施例。在該等實例中，在經強化之前，該等實例被稱作「基板」。在經受強化之後，該等實例被稱作「物件」或「基於玻璃之物件」。

實例 1

【0176】 提供具有如下文表 2 中所示之標稱組成之玻璃-陶瓷基板。該等玻璃-陶瓷基板具有 0.8 毫米之厚度

離子交換之玻璃-陶瓷物件展現類似於已知應力型態之應力型態。

實例 2

【0179】 具有如表 2 中所示之相同組成及 0.8 mm 厚度但具有非晶結構(且無結晶相)之玻璃基板藉由浸沒於具有約 430 °C 溫度之包括 100% NaNO_3 的熔融鹽浴中持續多種持續時間來進行化學強化以提供玻璃物件。玻璃物件之 DO) 及最大 CT 值使用散射光偏光鏡(scattered light polariscope; SCALP)量測。如第 6 圖中所示,DOC 及最大 CT 隨著浸沒或離子交換之持續時間增加而增加。在浸沒玻璃持續約 16 小時之後觀察到最大 CT 值。

【0180】 實例 2 之玻璃物件之應力型態使用 SCALP 量測且展示於第 7 圖中。x 軸中指示正應力值之上部部分為 CT 層且 x 軸中指示負應力值之下部部分為 CS 值。化學強化持續 16 小時之玻璃物件的應力型態展現最大 CT 值(亦即 175 MPa)及拋物線樣形狀,該形狀實質上不包括在深度方向上 100 微米之線性部分。藉由 SCALP 量測之表面 CS 為約 410 MPa。相應地,實例 2 之最大 CT 與表面 CS 之比率為約 0.4375。

實例 3

【0181】 為進行比較,實例 1 之玻璃-陶瓷基板及實例 2 之玻璃基板(各具有約 0.8 mm 厚度)藉由浸沒於具有 350 °C 溫度之 NaNO_3 熔融鹽浴中持續 3.5 小時而經

受化學強化(分別為實例 3A 及 3B)。第 8 圖中所示之玻璃-陶瓷物件及玻璃物件的所得應力型態類似於誤差函數(*error function; erfc*)或準線性形狀。此外,層之 CS 深度小於交換至玻璃或玻璃-陶瓷中之鹼離子的深度(或化學離子交換深度)。

【0182】 當實例 1 之玻璃-陶瓷基板及實例 2 之玻璃基板(各具有約 0.8 mm 厚度)藉由浸沒於具有 430 °C 溫度之 NaNO_3 熔融鹽浴中持續 24 小時而經受本文所述的化學強化時(分別為實例 3C 及 3D),所得基於玻璃之物件展現如第 9 圖中所示之金屬氧化物濃度型態(藉由 EPMA 獲得)。該等金屬氧化物濃度型態為拋物線樣且展示 Na^+ 離子貫穿整個厚度之離子交換。化學型態使用 EMPA 量測且 Na_2O 擴散之化學深度展示為等於或大於 400 微米。此外, Na_2O 以約 1 mol% 或更大之濃度存在於該厚度內,包括 CT 層中。實例 3D 之所得玻璃-陶瓷物件在掉落測試中展現優良抗斷裂性,在掉落測試中玻璃-陶瓷基板改型為相同行動電話外殼。特定言之,實例 3D 之五個樣品組裝於行動電話器件中且在 50 cm 高度處開始掉落至砂紙上用於連續掉落。當各樣品經受得住來自一高度之掉落時,使其自增加高度掉落一次直至其斷裂,此時彼樣品之破裂高度記錄於第 9A 圖中。實例 3D 展現 172.5 cm 之平均破裂高度。

【0183】 第 10 圖展示根據已知製程化學強化之基於玻璃之基板及根據本文所述方法化學強化之基於玻璃之

基板的應力型態。如第 10 圖中所示，本文所述之實施例的基於玻璃之物件之應力型態具有實質上不含線性區段(具有大於約 50 微米之長度或絕對深度)的形狀且展現約 $0.2 \cdot t$ 之 DOC，而已知應力型態展現來自約 0.1 毫米至約 0.7 毫米之深度的實質上線性部分(約 0.6 毫米或 600 微米之總長度)。已知應力型態亦展現較低 CT 值及較低 DOC。

實例 4

【0184】具有表 2 之組成的玻璃基板(各具有約 1 mm 厚度)藉由浸沒於具有 430 °C 溫度之 NaNO_3 第一熔融鹽浴中持續 24 小時而經受化學強化。一種基於玻璃之物件不經受任何額外強化步驟(實例 4A)。三種基於玻璃之物件藉由浸沒於具有約 430 °C 溫度之 KNO_3 第二熔融鹽浴中持續 0.75 小時、4 小時或 8 小時而經受第二強化步驟(分別為實例 4B、4C 及 4D)。如藉由 SCALP 所量測之所得基於玻璃之物件的應力型態展示於第 11 圖中，其中基於玻璃之物件的深度或厚度在 x 軸上繪製曲線且應力在 y 軸上繪製曲線。正應力值為 CT 值且負應力值為 CS 值。儀器之空間解析度禁止量測與第二 KNO_3 離子交換步驟相關之 CS。實例 4A 及 4B 之基於玻璃之物件展現類似型態。實例 4C 及 4D 之基於玻璃之物件隨著時間推移及在第二強化步驟中之浸沒之後展現降低的 CT (如與實例 4A 及 4B 相比)及降低的 CS (如與實例 4A 及 4B 相比)。如與實例 4A 及 4B

相比，實例 4C 及 4D 之基於玻璃之物件亦展現增加的 DOC，且該等 DOC 值大於 $0.2 \cdot t$ 。

【0185】 第 12 圖展示針對實例 4B-4D 中每一者之以 J/m^2 計的儲存拉伸能量，其大於 $15 J/m^2$ ，視浸沒於 KNO_3 第二熔融鹽浴中之時間而定。儲存拉伸能量可自經量測之 SCALP 應力型態資料且使用上文方程式(3)計算。

【0186】 第 13 圖及第 14 圖展示針對實例 4B-4D 中每一者，隨深度(以微米計)而變的 K_2O 及 Na_2O 中每一者之濃度型態。如第 13 圖中所示， K_2O 之化學深度為 3 微米(實例 4B，浸沒於 KNO_3 浴中持續 0.75 小時)、6 微米(實例 4C，浸沒於 KNO_3 浴中持續 4 小時)及 5 微米(實例 4D，浸沒於 KNO_3 浴中持續 8 小時)。如第 14 圖中所示， Na_2O 穿透整個深度且針對實例 4B-4D 中每一者沿著基於玻璃之物件的整個深度具有約 1 mol% 或更大之濃度。

【0187】 實例 4E 及 4F 包括具有表 2 之組成的玻璃基板(各具有約 1 mm 厚度)，該等玻璃基板藉由浸沒於具有 $430^\circ C$ 溫度之 $NaNO_3$ 第一熔融鹽浴中持續 24 小時而經受化學強化，接著在空氣中熱處理至 $430^\circ C$ 之溫度分別持續 4 小時或 8.25 小時。實例 4E、4F 之基於玻璃之物件的應力型態展示於第 15 圖中，其中展示實例 4A、4C 及 4D 之應力型態用於比較。第 16 圖展示

與第 15 圖相同之圖，在較小比例尺下以說明 $0.5 \cdot t$ 之深度處或附近應力型態的差異。

實例 5

【0188】具有表 2 之組成的玻璃基板(各具有約 1 mm 厚度)藉由浸沒於具有 430°C 溫度之 NaNO_3 第一熔融鹽浴中持續 24 小時而經受化學強化。一種基於玻璃之物件不經受任何額外強化步驟(實例 5A)。兩種基於玻璃之物件藉由將基於玻璃之物件置於 390°C 下的熔爐中且使基於玻璃之物件在熔爐中維持約 8 小時或 28 小時(分別為實例 5B - 5C)而經受第二強化步驟。四種基於玻璃之物件藉由浸沒於具有 430°C 溫度之 KNO_3 第二熔融鹽浴中持續 4 小時或 8 小時(實例 5D - 5G)而經受第三強化步驟(在第一強化步驟及不同的第二強化步驟中之任一者之後)。實例 5A - 5G 中之每一者之強化步驟展示於表 3 中。經量測之 CT 值亦展示於表 3 中。

【0189】表 3：實例 5A - 5G 之強化步驟。

步驟	實例 5A	實例 5B	實例 5C	實例 5D	實例 5E	實例 5F	實例 5G
第一步驟	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時	NaNO_3 , 430°C , 24 小時
第二步		空氣 , 390°C , 8 小時	空氣 , 390°C , 28 小時	空氣 , 390°C , 8 小時	空氣 , 390°C , 28 小時	空氣 , 390°C , 8 小時	空氣 , 390°C , 28 小時

驟							
第 三 步 驟				KNO ₃ , 430°C , 4 小時	KNO ₃ , 430°C , 4 小時	KNO ₃ , 430°C , 8 小時	KNO ₃ , 430°C , 8 小時
CT	174 MPa	148 MPa	96 MPa	129 MPa	82 MPa	103 MPa	72 MPa

【0190】 所得基於玻璃之物件的應力型態展示於第 17 圖中，其中基於玻璃之物件的深度或厚度在 x 軸上繪製曲線且應力在 y 軸上繪製曲線。正應力值為 CT 值且負應力值為 CS 值。如第 17 圖中所示，隨著第二及 / 或第三熱處理之持續時間增加，DOC 增加且 CT 降低。DOC 及 CT 之降低分別更清楚地展示於第 18 圖及第 19 圖中。

【0191】 實例 5A-5G 之基於玻璃之物件接著經受戳刺測試，其中基於玻璃之物件的一個側面黏附於膠帶且相對的裸側面由尖銳工具衝擊且斷裂。所得片段數目可與基於玻璃之物件的儲存拉伸能量相關。實例 5A、5B 及 5D 展現多個片段 (亦即，超過 50 個且甚至 100 個)，而實例 5F 展現 10 個片段，實例 5C 展現 3 個片段，且實例 5E 及 5G 展現 4 個片段。斷裂成多個片段之實例 5A、5B 及 5D 展現高於實例 5C、5E、5F 及 5G 之 CT (大於約 100 MPa)，實例 5C、5E、5F 及 5G 均具有約 100 MPa 或更小之 CT 值。

實例 6

【0192】 具有 57.5 mol% SiO₂、16.5 mol% Al₂O₃、16.7 mol% Na₂O、2.5 mol% MgO 及 6.5 mol% P₂O₅ 之標稱組成且具有約 0.4 mm、0.55 mm 或 1 mm 之厚度的玻璃基板經受化學強化。厚度及化學強化條件展示於表 4 中。

【0193】 表 4：實例 6A - 6D 之厚度及化學強化條件。

實例	厚度	浴組成	浴溫度
6A	0.4 mm	80% KNO ₃ , 20% NaNO ₃	430°C
6B	0.55 mm	80% KNO ₃ , 20% NaNO ₃	430°C
6C	0.55 mm	90% KNO ₃ , 10% NaNO ₃	430°C
6D	1.0 mm	70% KNO ₃ , 30% NaNO ₃	430°C

【0194】 實例 6A 浸沒於如表 4 中所指示之熔融鹽浴中持續 4 小時、8 小時、16 小時、32 小時、64 小時及 128 小時(實例 6A-1 至 6A-6)。實例 6B 浸沒於如表 4 中所指示之熔融鹽浴中持續 4 小時、8 小時、16 小時、32 小時、64 小時及 128 小時(實例 6B-1 至 6B-6)。實例 6C 浸沒於如表 4 中所指示之熔融鹽浴中持續 1 小時、2 小時、4 小時、8 小時、16 小時及 32 小時(實例 6C-1 至 6C-6)。實例 6D 浸沒於如表 4 中所指示之熔融鹽浴中持續 4 小時、8 小時、16 小時、32 小時、64 小時及 128 小時(實例 6D-1 至 6D-6)。實例 6A-1 至 6A-6、6B-1 至 6B-6、6C-1 至 6C-6 及 6D-1 至 6D-6 之應力型態分別展示於第 20、22、24 及 26 圖中。在第 20、22、24 及 26 圖中，玻璃物件之深度或厚度在

x 軸上繪製曲線且應力在 y 軸上繪製曲線。正應力值為 CT 值且負應力值為 CS 值。

【0195】 實例 6A-1 至 6A-6、實例 6B-1 至 6B-6、實例 6C-1 至 6C-6 及 6D-1 至 6D-6 之隨浸沒於熔融鹽浴中的時間而變之 CT 及 DOC 值分別展示於第 21、23、25 及 27 圖中。

實例 7

【0196】 具有如表 2 中所示之標稱組成且具有約 1 mm 厚度之玻璃基板在包括 100% NaNO_3 及 430 °C 溫度之熔融鹽浴中經受化學強化。玻璃基板浸沒於熔融鹽浴中之持續時間展示於表 5 中。

【0197】 表 4：實例 7A-7G 之化學強化持續時間(或離子交換時間)。

實例	IOX 時間(小時)
7A	2
7B	4
7C	8
7D	16
7E	24
7F	32.5
7G	48

【0198】 實例 7A-7G 之基於玻璃之物件的應力型態展示於第 28 圖中。應力型態使用 SCALP 量測。如第 28 圖中所示，玻璃基板浸沒於熔融鹽浴中持續 16 小時及 24 小時會產生展現最大表面 CS 值及最大 CT 值(絕對值)之基於玻璃之物件。展示均隨離子交換時間而變之 CT 值及儲存拉伸能量的改變之圖展示於第 29 圖中。

實例 8

【0199】 具有如表 2 中所示之標稱組成且具有約 0.8 mm 厚度之玻璃基板在包括 NaNO_3 及 NaSO_4 的混合物及 500 °C 溫度之熔融鹽浴中經受化學強化持續 15 分鐘(比較實例 8A)及持續 16 小時(實例 8B)。實例 8A 及 8B 之基於玻璃之物件的應力型態展示於第 30 圖中。如第 30 圖中所示，比較實例 8A 展現已知應力型態，而實例 8B 展示根據本發明之一或多個實施例的應力型態。實例 8A 及 8B 之基於玻璃之物件的儲存拉伸能量以與實例 4B-4D 相同之方式計算。經計算之儲存拉伸能量隨經量測 CT (MPa) 而變繪製曲線，如第 31 圖中所示。

【0200】 如第 31 圖中所示，比較 8A 針對既定 CT 值展現比實例 8B (針對相同 CT 值)大得多之儲存拉伸能量值。特定言之，在約 55 MPa 之 CT 下，比較實例 8A 展現約 8 J/m^2 之儲存拉伸能量，而實例 8B 展現約 3.5 J/m^2 之儲存拉伸能量。比較實例 8A 及實例 8B 斷裂且實例 8B 斷裂成少於比較實例 8A 之塊，比較實例 8A 斷裂成顯著較大數目之塊。因此，不受理論束縛，感信控制儲存拉伸能量可提供一種控制或預測片段化模式或由斷裂所產生之片段的數目之方式。

【0201】 具有如表 2 中所示之標稱組成且各具有約 1 mm 厚度之玻璃基板在包括 NaNO_3 及 430 °C 溫度之熔融鹽浴中經受化學強化持續 4 小時(比較實例 8C)及持續 61.5 小時(實例 8D)。比較實例 8C 展現已知應力型

態，而實例 8D 展示根據本發明之一或多個實施例的應力型態。實例 8C 及 8D 之儲存拉伸能量使用用於實例 4B - 4D 之相同方法計算且隨經量測 CT (MPa) 而變繪製曲線，如第 32 圖中所示。

【0202】 如第 32 圖中所示，比較 8C 針對既定 CT 值展現比實例 8D (針對相同 CT 值) 大得多之儲存拉伸能量值。比較實例 8C 及實例 8D 斷裂且實例 8D 斷裂成少於比較實例 8C 之塊，比較實例 8C 斷裂成顯著較大數目之塊。

實例 9

【0203】 具有 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 及 0.1 mol% SnO₂ 之標稱組成且具有約 0.8 mm 厚度之玻璃基板經受表 5 之離子交換條件。表 6 中實例 9 之多種特性與實例 2 進行比較。

【0204】 表 5：實例 9 之離子交換條件。

條件	浴組成	浴溫度(°C)	浸沒時間
1	100% NaNO ₃	430°C	16 小時
2	20% NaNO ₃ ，80% KNO ₃	430°C	11 小時
3	100% NaNO ₃	430°C	24 小時
4	20% NaNO ₃ ，80% KNO ₃	430°C	12.5 小時

【0205】 表 6：實例 9B 及實例 2 之特性的比較。

特性	單位	實例 9B	實例 2
應變點	°C	592	615
退火點	°C	642	663

彈性模數	GPa	81.4	83.8
剪切模數	GPa	33.8	34.3
帕松比率		0.211	0.222
CTE (RT-300°C)	ppm/°C	4.58	3.84
熱導率	W/cm*K		
SOC	nm/cm/MPa	30.94	32.65
折射率(在 550 nm 下)		1.5087	1.532

【0206】 實例 9 之基於玻璃之物件的應力型態經量測且展現本文所述之形狀。

【0207】 提供具有與實例 9 相同之厚度的根據實例 2、實例 6 及比較實例 9A 之玻璃基板。根據實例 2 之玻璃基板在具有 430 °C 溫度之 100% NaNO₃ 熔融浴中離子交換持續 33 小時。根據實例 6 之玻璃基板經離子交換以展現已知誤差函數應力型態。比較實例 9A 在具有 390 °C 溫度之 100% NaNO₃ 熔融浴中離子交換持續 16 小時且亦展現已知誤差函數應力型態。如本文所用，術語「誤差函數應力型態」係指類似於第 1 圖之應力型態。

【0208】 來自實例 2、比較實例 6、實例 9 及比較實例 9A 之基於玻璃之物件接著改型至相同行動電話器件上。該等電話器件自在 20 公分處開始之增量高度掉落至 30 粒度砂紙上。若基於玻璃之物件經受得住來自一高度(例如 20 cm)之掉落，則行動電話自較大高度(例如 30 cm、40 cm、50 cm 等)再次掉落。基於玻璃之物件破裂時所處之高度在實例 32 中繪製曲線，實例 32 亦展示實例 2、6 及 9 及比較實例 9A 之樣品的平均破

裂高度。如第 33 圖中所示，實例 2 及 9 展現在顯著大於實例 6 及比較實例 9A 之掉落高度下破裂。特定言之，實例 6 及比較實例 9A 分別展現在約 38 cm 及 55 cm 之掉落高度下破裂，而實例 2 及 9 分別展現在約 147 cm 及 132 cm 之掉落高度下破裂。

【0209】 使用相同行動電話器件在 180 粒度砂紙上用新樣品重複相同測試。實例 6 之平均破裂高度為 190 cm，比較實例 9A 之平均破裂高度為 204 cm，實例 2 之平均破裂高度為 214 cm 且實例 9 之平均破裂高度為 214 cm。

【0210】 具有 65 mol% SiO_2 、5 mol% B_2O_3 、14 mol% Al_2O_3 、14 mol% Na_2O 、2 mol% MgO 及 0.1 mol% SnO_2 之標稱組成及 0.8 mm 厚度之根據比較實例 9B 之玻璃基板經離子交換以展現已知誤差函數應力型態。實例 2 及比較實例 6（展現上文在此實例中所述之應力型態）、比較實例 9B 之基於玻璃之物件樣品及根據如表 5 中所示之條件 4 進行離子交換的實例 9 之基於玻璃之物件經受如本文所述之 A-ROR 測試。

【0211】 實例 6 及 9 及比較實例 9B 使用 25 psi 及 45 psi 之負載或壓力經研磨，且實例 2 僅使用 25 psi 之負載經研磨。AROR 資料展示於第 34 圖中。如第 34 圖中所示，實例 2 及 9 展現高於實例 6 及比較實例 9B 之破裂負載。

【0212】 實例 2 (如上文在此實例中所述進行離子交換)及 9 (根據條件 4 進行離子交換)之基於玻璃之物件樣品經受 4 點彎曲測試。結果展示於第 35 圖之韋伯 (Weibull)分佈曲線中。如第 35 圖中所示，實例 9 展現較高破裂應力或負載(例如大於約 400 MPa)。

【0213】 如上文所示，由具有大於 525 °C 之應變點的組成物製造之基於玻璃之物件使得介於約 350 °C 至約 480 °C 範圍內之離子交換溫度(或離子交換浴溫度)成為可能。在一些實施例中，展現大於約 800 平方微米/小時之擴散率的玻璃組成物使得金屬氧化物能夠擴散至基於玻璃之物件中以快速地穿透物件之整個深度或厚度，使得應力鬆弛降至最低。過量應力鬆弛可降低基於玻璃之物件的表面壓縮應力。

【0214】 熟習此項技術者將顯而易知，可進行各種修改及變化而不悖離本發明之精神或範圍。

【符號說明】

【0215】

100 基於熱處理玻璃之物件

101 第一表面

110 表面 CS

120 最大中央拉伸 (CT)

130 層深度 (DOL)

200 基於化學強化玻璃之物件

201 第一表面

- 2 1 0 表面 C S
- 2 2 0 最大 C T
- 2 3 0 D O C
- 3 0 0 基於玻璃之物件
- 3 0 2 第一表面
- 3 0 4 第二表面
- 3 1 0 表面 C S
- 3 1 2 應力型態
- 3 1 5 C S 層
- 3 1 7 D O C
- 3 2 0 最大 C T
- 3 2 5 C T 層
- 3 2 7 相關深度或長度
- 3 3 0 (處)
- 3 4 0 估計之應力型態
- 3 4 2 化學深度
- 4 0 0 研磨環對環組態
- 4 1 0 經研磨之基於玻璃之物件
- 4 2 0 支撐環
- 4 3 0 裝帶環
- 4 3 0 a 表面
- 5 0 0 裝置
- 5 1 0 測試台
- 5 1 2 實心基座

5 1 4 薄片

5 1 5 樣品固持器

5 1 6 空氣間隙

5 1 8 基於玻璃之物件樣品

5 2 0 黏著膠帶

5 3 0 球

6 0 0 方法

6 1 0 步驟

6 1 0 a 步驟

6 2 0 步驟

6 3 0 步驟

6 3 1 步驟

6 3 2 步驟

6 3 4 步驟

6 3 6 步驟

6 4 0 步驟

t_1 厚度

t_2 厚度

t 厚度

F 力

D_1 直徑

D_2 直徑

h 厚度

【生物材料寄存】

【 0 2 1 6 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 2 1 7 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無



201930218

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 含有金屬氧化物濃度梯度之玻璃以及玻璃陶瓷**【英文發明名稱】** GLASSES AND GLASS CERAMICS INCLUDING A METAL OXIDE CONCENTRATION GRADIENT**【中文】**

本案揭示一種基於玻璃之物件之實施例，該基於玻璃之物件包括界定約3毫米或更小(例如約1毫米或更小)之厚度(t)的第一表面及與該第一表面相對之第二表面，及應力型態，其中在約 $0 \cdot t$ 直至 $0.3 \cdot t$ 與大於 $0.7 \cdot t$ 之厚度範圍之間該應力型態之所有點均包含小於約 $-0.1 \text{ MPa} / \text{微米}$ 或大於約 $0.1 \text{ MPa} / \text{微米}$ 之切線。在一些實施例中，該基於玻璃之物件包括沿著至少一部分厚度(例如 $0 \cdot t$ 至約 $0.3 \cdot t$)變化之非零金屬氧化物濃度。在一些實施例中，金屬氧化物或鹼金屬氧化物之濃度自第一表面至第一表面與第二表面之間的點降低且自該點至第二表面增加。金屬氧化物之濃度可在該厚度內為約 $0.05 \text{ mol} \%$ 或更大或約 $0.5 \text{ mol} \%$ 或更大。亦揭示用於形成該等基於玻璃之物件之方法。

【英文】

Embodiments of a glass-based article including a first surface and a second surface opposing the first surface defining a thickness (t) of about 3 millimeters or less (e.g., about 1 millimeter or less), and a stress profile, wherein all points of the stress profile between a thickness range from about $0 \cdot t$ up to $0.3 \cdot t$ and from greater than $0.7 \cdot t$, comprise a tangent that is less than about $-0.1 \text{ MPa/micrometers}$ or

greater than about 0.1 MPa/micrometers,, are disclosed. In some embodiments, the glass-based article includes a non-zero metal oxide concentration that varies along at least a portion of the thickness (e.g., $0 \cdot t$ to about $0.3 \cdot t$). In some embodiments, the concentration of metal oxide or alkali metal oxide decreases from the first surface to a point between the first surface and the second surface and increases from the point to the second surface. The concentration of the metal oxide may be about 0.05 mol% or greater or about 0.5 mol% or greater throughout the thickness. Methods for forming such glass-based articles are also disclosed.

【指定代表圖】第(3)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

3 0 0 基於玻璃之物件

3 0 2 第一表面

3 0 4 第二表面

3 1 0 表面 C S

3 1 2 應力型態

3 1 5 C S 層

3 1 7 D O C

3 2 0 最大 C T

3 2 5 C T 層

3 2 7 相關深度或長度

3 3 0 (處)

3 4 0 估計之應力型態

3 4 2 化學深度

t 厚度

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種玻璃組成物於一強化玻璃中之用途，該

玻璃組成物以 mol% 計包含：

含量為約 60 至約 72 之 SiO_2 ；

含量為約 6 至約 10 之 Al_2O_3 ；

總量為約 0.1 至約 8 之 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ ；

總量為約 5 至約 15 之 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ；

含量為約 6 至約 10 之 Li_2O ；

含量為約 0 至約 10 之 Na_2O ；

含量為小於約 2 之 K_2O ；及

含量為約 0.1 至約 1 之 ZrO_2 ；其中

該玻璃組成物實質上不含 TiO_2 ；

該玻璃組成物實質上不含 Fe_2O_3 ；且

Li_2O 與 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 的比率係介於約 0.5 至約 1。

【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃組成物之用途，其中

該玻璃組成物包含含量為約 0.1 至約 6 之 Na_2O 。

【第3項】 如請求項 1 所述之玻璃組成物之用途，其中

該玻璃組成物包含含量為約 0 至約 3 之 ZnO 。

【第4項】 如請求項 1 所述之玻璃組成物之用途，其中

該玻璃組成物包含含量為約 0 至約 5 之 CaO 。

【第5項】 如請求項 1 所述之玻璃組成物之用途，其中

MgO 含量與 RO 總量以 mol% 計的比率係介於約 0 至約 2。

【第 6 項】 一種包含一組成物之玻璃基板，該組成物以 mol% 計包含：

含量為約 60 至約 72 之 SiO_2 ；

含量為約 6 至約 10 之 Al_2O_3 ；

總量為約 0.1 至約 8 之 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ ；

總量為約 5 至約 15 之 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ；

含量為約 6 至約 10 之 Li_2O ；

含量為約 0 至約 10 之 Na_2O ；

含量為小於約 2 之 K_2O ；及

含量為約 0.1 至約 1 之 ZrO_2 ；其中

該玻璃組成物實質上不含 TiO_2 ；

該玻璃組成物實質上不含 Fe_2O_3 ；且

Li_2O 與 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 的比率係介於約 0.5 至約 1。

【第 7 項】 如請求項 6 所述之玻璃基板，其中該玻璃基板為可離子交換且為非晶形的。

【第 8 項】 如請求項 6 所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約 0.1 至約 6 之 Na_2O 。

【第 9 項】 如請求項 6 所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約 0 至約 3 之 ZnO 。

【第10項】 如請求項6所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約0至約5之CaO。

【第11項】 如請求項6所述之玻璃基板，其中MgO含量與RO總量以mol%計的比率係介於約0至約2。

【第12項】 一種包含一組成物之玻璃基板，該組成物以mol%計包含：

含量為約60至約70之SiO₂；

含量為約6至約10之Al₂O₃；

總量不為零且可高達約15 mol%之MgO+CaO+ZnO；

總量為約5至約15之Li₂O+Na₂O+K₂O；

含量為約6至約10之Li₂O；

含量為約0至約10之Na₂O；

含量為小於約2之K₂O；及

含量為約0.1至約1之ZrO₂；其中

該玻璃組成物實質上不含TiO₂；

該玻璃組成物實質上不含Fe₂O₃；且

MgO含量與RO總量以mol%計的比率係介於約0至約2，其中RO為該玻璃基板中BaO、CaO、MgO、PbO、SrO以及ZnO以mol%計之總和。

【第13項】 如請求項12所述之玻璃基板，其中該玻璃基板為可離子交換且為非晶形的。

【第14項】 如請求項 12 所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約 0.1 至約 6 之 Na_2O 。

【第15項】 如請求項 12 所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約 0 至約 3 之 ZnO 。

【第16項】 如請求項 12 所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約 0 至約 5 之 CaO 。

【第17項】 如請求項 12 所述之玻璃基板，其中 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ 的總量不為零且可高達約 12 mol%。

【第18項】 一種包含一組成物之玻璃基板，該組成物以 mol% 計包含：

含量為約 60 至約 70 之 SiO_2 ；

含量為約 6 至約 10 之 Al_2O_3 ；

總量不為零且可高達約 15 mol% 之 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ ；

總量為約 5 至約 15 之 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ；

含量為約 6 至約 10 之 Li_2O ；

含量為約 0 至約 10 之 Na_2O ；

含量為小於約 2 之 K_2O ；及

含量為約 0.1 至約 1 之 ZrO_2 ；其中

該玻璃組成物實質上不含 TiO_2 ；

該玻璃組成物實質上不含 Fe_2O_3 。

- 【第19項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中 Na_2O 濃度為變化的。
- 【第20項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中該玻璃基板為可離子交換且為非晶形的。
- 【第21項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約0.1至約6之 Na_2O 。
- 【第22項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約0至約3之 ZnO 。
- 【第23項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中該玻璃組成物包含含量為約0至約5之 CaO 。
- 【第24項】 如請求項18所述之玻璃基板，其中 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$ 的總量不為零且可高達約14 mol%。

