



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월01일
 (11) 등록번호 10-1903219
 (24) 등록일자 2018년09월20일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7027231
(22) 출원일자(국제) 2013년02월27일
심사청구일자 2017년09월08일
(85) 번역문제출일자 2014년09월26일
(65) 공개번호 10-2014-0131558
(43) 공개일자 2014년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/028079
(87) 국제공개번호 WO 2013/130653
국제공개일자 2013년09월06일
(30) 우선권주장
61/604,654 2012년02월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011527661 A*
JP2011530470 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자
북바인더, 다나 크라이그
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 다비스 로드 2675
피아코, 리차드 미카엘
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 이스트 포스트 스트리트 83
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

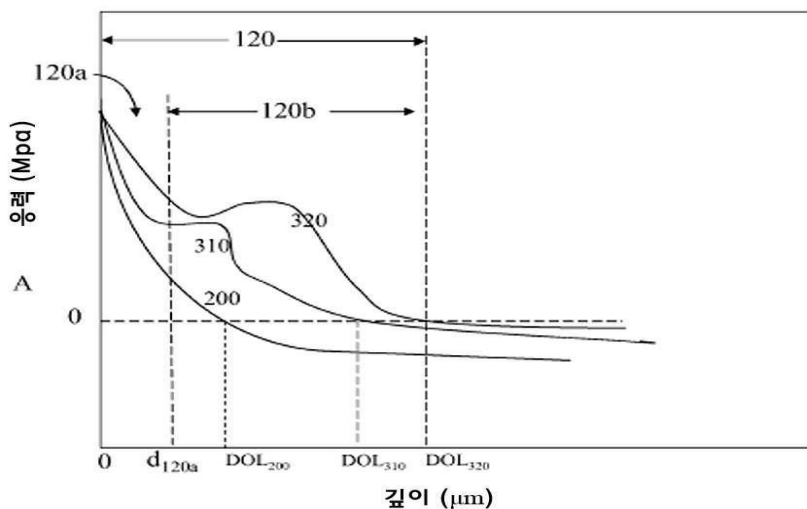
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 비-오차 함수 압축 응력 프로파일을 통한 이온 교환된 유리

(57) 요약

압축 응력 프로파일을 갖는 유리는 저장된 장력의 제공된 수준에서 상보 오차 함수에 따르는 응력 프로파일을 갖는 유리에서 허용가능한 것보다 더 높은 표면 압축 및 더 깊은 층의 깊이 (DOL)을 허용한다. 몇몇 경우에 있어서, 균열 시스템의 방향을 변경할 수 있는, 증가된 압축의 국부 최대값 또는 매립 층은 상기 층의 깊이 내에 존재한다. 이러한 압축 응력 프로파일은 상기 상보 오차 함수에 따르는 압축 응력 및 층의 깊이를 생성하기 위한 제1 이온 교환 단계, 상기 유리에서 응력을 부분적으로 이완하기 위해 상기 유리의 변형점 이하의 온도에서 열처리 단계 및 더 큰 깊이로 더 큰 알칼리 이온을 확산시키는 단계, 및 상기 표면에서 높은 압축 응력을 재-설정하기 위해 짧은 시간에서 재-이온-교환시키는 단계를 포함하는, 3단계 공정에 의해 달성된다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

그로스, 티모쎬 미카엘

미국, 뉴욕 14892, 웨이버리, 풀튼 스트리트 452

로구노브, 스테판 로보비히

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 파인우드 서클 2780

명세서

청구범위

청구항 1

표면 및 0.05 mm 내지 1.3 mm의 두께 (t)를 갖는 유리로서:

상기 유리에서 표면으로부터 층의 깊이 (DOL)로 확장하는, 압축 응력 하의 제1 영역, 여기서 상기 압축 응력 (CS)는 상기 표면에서 최대 압축 응력 (CS₁)을 가지며, 상보 오차 함수 외에 다른 함수에 따라서 표면으로부터의 거리 (d)에 따라 변화하고; 및

상기 층의 깊이로부터 상기 유리의 내부 영역으로 확장하는, 인장 응력 (CT) 하의 제2 영역을 포함하고,

여기서, 상기 제1 영역은:

a. 상기 표면으로부터 제1 깊이 (d₁)으로 확장하며, 제1 양이온이 상기 유리 내로 확산되는 제1 세그먼트, 여기서 상기 깊이 (d₁)은 층의 깊이 (DOL) 미만이고, 여기서 상기 제1 세그먼트에서의 압축 응력 (CS)는 제1 함수에 따라 변화하고, 상기 제1 함수는 제1 상보 오차 함수임; 및

b. 상기 제1 깊이 (d₁)으로부터 상기 층의 깊이 (DOL)로 확장하며, 상기 유리 내로 확산되는 동일한 제1 양이온을 함유하는 제2 세그먼트를 포함하며, 여기서 상기 제2 세그먼트에서의 압축 응력 (CS)는 제2 함수에 따라 변화하고, 여기서 상기 제1 함수는 상기 제2 함수와 다르며, 상기 제2 함수는 제2 상보 오차 함수이며;

여기서 MPa로 표시되는, (CT)는 {-37.6ln(t)(MPa) + 48.7(MPa)}를 초과하며, 여기서 상기 유리는 깨지기 쉽지 않으며(not frangible), (CT)는 식 $(CT) = (CS_1 \cdot DOL) / (t - 2 \cdot DOL)$ 로 정의되고, 여기서 (CS₁)은 MPa로 표시되며, (DOL) 및 (t)는 밀리미터 (mm)로 표시되는 유리.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 압축 응력은 제2 세그먼트에서의 국부 최대값 (CS₂)를 갖고, 여기서 (CS₁) > (CS₂)인 유리.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 알칼리 금속 산화물 농도를 갖는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리이고, 여기서 상기 알칼리 금속은 Na 또는 K로 이루어지는 유리.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 최대 압축 응력 (CS₁)은 적어도 400 MPa인 유리.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
상기 층의 깊이 (DOL)은 적어도 40 μm 인 유리.

청구항 9

청구항 1에 있어서,
상기 유리는 이온 교환된 유리.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

표면 및 0.05 mm 내지 1.3 mm의 두께 (t)를 갖는 이온 교환된 유리로서:

상기 유리는 압축 응력 (CS) 하에 있고, 상기 유리에서 층의 깊이 (DOL)로 확장하는 제1 영역 및 상기 층의 깊이로부터 상기 유리의 내부 영역으로 확장하는, 인장 응력 (CT) 하의 제2 영역을 포함하고, 여기서 MPa로 표시되는, (CT)는 $\{-37.6\ln(t)(\text{MPa}) + 48.7(\text{MPa})\}$ 를 초과하며, 상기 제1 영역은 상기 압축 응력 (CS)가 최대값 (CS_1)을 가지고, 제1 함수에 따라서 변화하며, 상기 표면으로부터 제1 깊이 (d_1)으로 확장하며, 상기 유리 내로 확산하는 제1 양이온을 함유하는 제1 세그먼트, 여기서 상기 깊이 (d_1)은 층의 깊이 (DOL) 미만이고, 상기 제1 함수는 제1 상보 오차 함수임, 및 상기 압축 응력 (CS)가 최대값 (CS_2)를 가지고, 제2 함수에 따라 변화하며, 상기 제1 깊이 (d_1)으로부터 상기 층의 깊이 (DOL)로 확장하며, 상기 유리 내로 확산하는 동일한 제1 양이온을 함유하는 제2 세그먼트를 포함하고, 여기서 상기 제1 함수는 상기 제2 함수와 다르며, 상기 제2 함수는 제2 상보 오차 함수이며, 여기서 상기 유리는 깨지기 쉽지 않고, (CT)는 식 $(\text{CT}) = [(\text{CS}_1 \cdot d_1)/(t - (2 \cdot d_1))] + [(\text{CS}_2 \cdot (\text{DOL} - d_1))/(t - (2 \cdot (\text{DOL} - d_1)))]$ 로 정의되고, 여기서 (CS_1) 및 (CS_2)는 MPa로 표시되며, (DOL), (d_1) 및 (t)는 밀리미터 (mm)로 표시되는 이온 교환된 유리.

청구항 17

청구항 16에 있어서,
상기 최대 압축 응력 (CS_1)은 적어도 400 MPa인 이온 교환된 유리.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 층의 깊이 (DOL)은 적어도 40 μm 인 이온 교환된 유리.

청구항 19

청구항 16에 있어서,

상기 유리는 알칼리 금속 산화물 농도를 갖는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리이고, 여기서 상기 알칼리 금속은 Na 또는 K로 이루어지는 이온 교환된 유리.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 2월 29일에 출원한 미국 가 특허출원 제61/604,654호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

배경 기술

[0002] 유리의 화학적 강화, 소위 이온-교환 (IOX)은, 상기 유리의 변형점 이하의 온도에서 용융염 욕과 같은, 외부 매체에서 더 큰 일가 양이온 (예를 들어, K^+)에 대해 상기 유리에서 더 작은 양이온 (예를 들어, Li^+ 및 Na^+ 와 같은 일가 알칼리 금속 양이온)의 교환을 의미한다. 상기 이온 교환 공정은 상기 유리의 표면으로부터 상보 오차 함수 (complementary error function)에 따르는 특정 깊이로 확장하는 압축 응력 프로파일을 부여하기 위해 사용된다. 높은 압축 응력은 흠 (flaw)이 상기 압축층의 깊이 (층의 깊이, 또는 "DOL")에 둘러싸여 있는 한 굽힘 (bending)에서 높은 강도를 제공한다.

[0003] 상기 유리의 모든 표면으로부터 저장된 압축 응력은 저장된 장력 (tension)에 의해 균형을 이루고, 이의 허용가능한 한도는 제공된 유리 두께에 대한 취성 한도 (frangibility limit)에 의해 설정된다. 압축 응력 및 층의 깊이의 한도는 상기 상보 오차 함수에 따르고, 상기 취성 한도 이하로 유지하는 다양하게 허용가능한 조합에 의해 결정된다. 상기 저장된 압축 응력은 상기 표면으로부터 층의 깊이로 상보 오차 함수 하의 면적에 의해 나타난다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시는 더 높은 표면 압축을 허용하는 압축 응력 프로파일 및 저장된 장력의 제공된 수준에서 상보 오차 함수에 따르는 응력 프로파일을 갖는 유리에서 허용가능한 것보다 더 깊은 층의 깊이 (DOL)를 갖는 유리를 제공한다. 몇몇 예에 있어서, 균열 시스템의 방향을 변경시킬 수 있는, 증가된 압축의 국부 최대값 (local maximum) 또는 매립 층은, 층의 깊이 내에 존재한다. 이러한 압축 응력 프로파일은 상보 오차 함수에 따르는 압축 응력 및 층의 깊이를 생성하기 위한 제1 이온 교환 단계, 더 큰 깊이로 더 큰 알칼리 이온의 확산시키고, 상기 유리에서 응력을 부분적으로 이완시키기 위해 상기 유리의 변형점 이하의 온도에서 열 처리하는 단계, 및 상기 표면에서 높은 압축 응력을 재-설정하기 위해 단기간에 재-이온-교환시키는 단계를 포함하는, 3 단계 공정에 의해 달성된다.

과제의 해결 수단

- [0005] 따라서, 본 개시의 하나의 관점은 표면 및 두께 (t)를 갖는 유리를 제공하는 데 있다. 상기 유리는 상기 유리에서 표면으로부터 층의 깊이 (DOL)로 확장하는 압축 응력 하에 제1 영역, 여기서 상기 압축 응력 (CS)는 상기 표면에서 최대값 (CS₁)을 가지며, 상보 오차 함수 외에 다른 함수에 따라서 상기 표면으로부터의 거리 (d)에 따라 변화하고; 및 상기 유리로 상기 층의 깊이로부터 확장하는, 인장 응력 (tensile stress) (CT) 하의 제2 영역을 포함한다.
- [0006] 본 개시의 제2 관점은 표면 및 두께 (t)를 갖는 이온 교환된 유리를 제공하는 데 있다. 상기 유리는 상기 유리에서 층의 깊이 (DOL)로 확장하고, 압축 응력 (CS) 하에 제1 층을 포함한다. 제1 영역은 상기 압축 응력 (CS)이 제1 함수에 따라서 변화하는 제1 세그먼트, 및 상기 압축 응력 (CS)이 제2 함수에 따라서 변화하는 제2 세그먼트를 포함하고, 여기서 상기 제1 함수는 상기 제2 함수와 다르다.
- [0007] 본 개시의 제3 관점은 유리의 표면으로부터 상기 유리 내의 층의 깊이로 확장하는 층에서 압축 응력을 갖는 유리를 제공하는 방법을 제공하는 데 있다. 상기 방법은: 제1 압축 응력 및 제1 층의 깊이로 제1 양이온을 포함하는 염으로 유리를 이온 교환시키는 단계, 여기서 상기 제1 압축 응력은 상보 오차 함수에 따라서 유리에서 거리에 따라 변화하고; 상기 유리 내에 응력을 이완시키는 단계 및 상기 유리로 더 깊게 제1 양이온을 확산시키는 단계; 및 상기 표면에서 제2 압축 응력으로 상기 제1 양이온을 포함하는 염으로 유리를 재-이온 교환시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 압축 응력은 상기 상보 오차 함수 외에 다른 함수에 따라서 거리에 따라 변화한다.
- [0008] 이들 및 다른 관점들, 장점, 및 두드러진 특색은 하기 상세한 설명, 수반된 도면, 및 첨부된 청구항으로부터 명백해 질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 이온 교환된 평면 유리 제품의 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 압축 응력이 상보 오차 함수에 따르는 이온 교환된 유리에 응력의 그래프이다.
- 도 3은 상보 오차 함수에 따르는 압축 응력 프로파일과 상보 오차 함수에 따르지 않는 압축 응력 프로파일의 실시 예를 비교하는 개략적인 그래프이다.
- 도 4는 두께 (t)의 함수에 따라 상보 오차 함수에 따르는 압축 응력 프로파일을 갖는 전통적으로 강화된 유리에 대한 취성 한도 CT_{한도}의 그래프이다.
- 도 5는 1) KNO₃ 염에서 8시간 동안 410℃에서 이온 교환; 2) 90분 동안 500℃에서 열 처리; 및 3) KNO₃ 염에서 5분 동안 410℃에서 재-이온-교환된 유리 샘플에 대한 압축 응력 대 두께의 그래프이다.
- 도 6은 1) KNO₃ 염에서 8시간 동안 410℃에서 이온 교환; 2) 90분 동안 500℃에서 열 처리; 및 3) KNO₃ 염에서 30분 동안 410℃에서 재-이온-교환된 유리 샘플에 대한 압축 응력 대 두께의 그래프이다.
- 도 7은 1) KNO₃ 염에서 8시간 동안 410℃에서 이온 교환; 2) 90분 동안 500℃에서 열 처리; 및 3) KNO₃ 염에서 60분 동안 410℃에서 재-이온-교환된 유리 샘플에 대한 압축 응력 대 두께의 그래프이다.
- 도 8은 1) KNO₃ 염에서 16시간 동안 410℃에서 이온 교환; 2) 90분 동안 500℃에서 열 처리; 및 3) KNO₃ 염에서 60분 동안 410℃에서 재-이온-교환된 유리 샘플에 대한 압축 응력 대 두께의 그래프이다.
- 도 9는 이온 교환된 유리에 대한 압축 응력 프로파일의 범례의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 하기 상세한 설명에 있어서, 유사한 참조 문자는 유사하거나 또는 도면에서 도시된 몇 가지 시각에 걸쳐 상응하는 부분을 지정한다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부" "내부" 및 이와 유사한 용어는 제한 용어가 아닌, 편의의 용어로 사용되는 것으로 이해된다. 부가적으로, 그룹이 요소의 그룹 및 이의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기재되는 경우, 상기 그룹은 개별적으로 또는 서로 조합하여, 어떤 수의 인용된 이들 요소를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 그룹이 요소의 그룹 및 이의 조합 중 적어도 하나로 이루어지는 것으로서 기재되는 경우, 상기 그룹은 개별적으로

또는 서로 조합하여, 어떤 수의 인용된 이들 요소로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 특별한 언급이 없는 한, 값의 범위가 인용된 경우, 이들 사이의 어떤 범위뿐만 아니라 상기 범위의 상한 및 하한 모두를 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 단수 및 복수는, 특별한 언급이 없는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다.

[0011] 일반적으로 도면, 특히, 도 1을 참조하여, 예시는 특정한 구현 예를 설명하려는 목적을 위한 것이지, 본 개시 또는 이에 첨부된 청구항을 제한하려는 의도가 없는 것으로 이해될 것이다. 도면들은 척도가 필수적인 것은 아니고, 어떤 특색 및 어떤 도면의 시각은 관심의 명확성 및 간결성에서 개략적으로 또는 척도에서 확대하여 도시될 수 있다.

[0012] 유리의 화학적 강화, 또한 소위 이온-교환 (IOX)은 상기 유리의 변형점 이하의 온도에서, 용융염 욕과 같은, 외부 매체에서 더 큰 일가 양이온 (예를 들어, K^+)에 대해 상기 유리에서 더 작은 양이온의 교환 (예를 들어, Li^+ 및 Na^+ 과 같은, 일가 알칼리 금속 양이온)을 의미한다. 상기 이온 교환 공정은 상기 유리의 표면으로부터 상보 오차 함수에 따르는 특정 깊이로 확장하는 압축 응력 프로파일을 부여하기 위해 사용된다. 높은 압축 응력은 흡이 상기 압축층의 깊이 (층의 깊이, 또는 "DOL")에서 둘러싸인 한 굽힘에서 높은 강도를 제공한다. 상기 유리의 양면으로부터 저장된 압축 응력은 저장된 장력에 의해 균형을 이루고, 이의 허용가능한 한도는 제공된 유리 두께에 대한 취성 한도에 의해 설정된다.

[0013] 이온 교환된 평면 유리 제품의 개략적인 단면도는 도 1에서 나타난다. 유리 제품 (100)은 두께 (t), 제1 표면 (110), 및 제2 표면 (112)를 갖는다. 몇몇 구현 예에 있어서, 유리 제품 (100)은 0.05 mm 내지 약 4 mm의 범위에서 두께(t)를 갖는다. 도 1에서 나타난 구현 예가 평면 시트 또는 플레이트로서 유리 제품 (100)을 도시하는 반면, 유리 제품 (100)은 3차원 모양 또는 비-평면 형상과 같은 다른 형상을 가질 수 있다. 유리 제품 (100)은 상기 유리 제품 (100)의 벌크로 제1 표면 (110)으로부터 층의 깊이 (d_1)로 확장하는 제1 압축 응력 (120)을 갖는다. 도 1에 나타난 구현 예에 있어서, 유리 제품 (100)은 또한 제2 표면 (112)으로부터 제2 층의 깊이 (d_2)로 확장하는 제2 압축층 (122)을 갖는다. 유리 제품 (100)은 d_1 로부터 d_2 로 확장하는 중심 영역 (central region) (130)을 갖는다. 중심 영역 (130)은, 제1 및 제2 압축층 (120 및 122)의 압축 응력과 균형을 이루거나 또는 대응하는, 인장 응력 또는 중심 장력 (CT) 하에 있다. 제1 및 제2 압축층 (120, 122)의 깊이 (d_1, d_2)는 유리 제품 (100)의 제1 및 제2 표면 (110, 112)에 날카로운 충격에 의해 도입된 흡의 전파로부터 상기 유리 제품 (100)을 보호하면서, 상기 압축 응력은 제1 및 제2 압축층 (120, 122)의 깊이 (d_1, d_2)를 통해 침투하는 흡의 가능성을 최소화시킨다.

[0014] 압축 응력 및 층의 깊이의 한도는 상기 상보 오차 함수에 따르고, 상기 취성 한도 이하로 유지하는 다양한 허용가능한 조합에 의해 통상적으로 결정된다. 상기 저장된 압축 응력은 상기 표면으로부터 상기 층의 깊이로 상보 오차 함수 하의 면적에 의해 나타난다. 본 명세서에 사용된 바와 같은, 용어 "층의 깊이" 및 "DOL"은 장력으로 상기 표면 압축층이 우선 이행하는 제로 응력 점 (zero stress point)을 의미한다. 도 2는 상기 압축 응력이 제1 압축층 (120)에서 상보 오차 함수 (200)에 따르는 이온 교환된 유리에서 응력의 그래프이다. 상기 압축 응력은 상기 유리의 표면 (깊이 = 0 μm)에서 최대값을 가지며, 상기 층의 깊이 (DOL)가 도달될 때까지 제1 압축층 (120)을 통해 꾸준히 감소하고, 이 지점에서 장력으로 상기 압축 응력이 이동하고, 총 응력은 0과 같다.

[0015] 깊은 압축층은 내손상성을 제공한다; 즉, 흡 깊이가 상기 유리와 더욱 심하게 접촉하여 더 커짐으로써 강도를 보유하는 능력. 높은 압축 응력 및 깊은 압축층의 깊이 모두를 달성하는 것이 바람직하지만, 한도는 상기 저장 에너지가 "취성 한도"로 본 명세서에 언급된, 안전 한도를 초과함에 따라 깨지기 쉬운 거동으로 이행에 의해 설정된다. 상기 저장된 압축 응력은 상기 표면으로부터 상기 층의 깊이로 상보 오차 함수 (200) 하에 면적 (A)에 의해 나타난다. 양면으로부터 저장된 압축 응력은 저장된 중심 장력 CT에 의해 균형을 이루고, 이의 허용가능한 한도는 제공된 유리 두께에 대한 취성 한도에 의해 설정된다. 압축 응력 및 층의 깊이의 한도는 상보 오차 함수 (200)에 따르고, 상기 취성 한도 이하로 유지하는 다양한 허용가능한 조합에 의해 결정된다.

[0016] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 휴대가능하고, 고정된 전자기기, 건축용 및 자동차용 글레이징/창, 및 유리 용기에 대한 커버 유리와 같지만, 이에 제한되지 않는, 적용을 위한 내손상성인, 화학적으로 강화된 - 즉, 이온 교환된- 유리는 제공된다. 상기 유리는 상기 유리의 표면으로부터 층의 깊이 (DOL)로 확장하는 압축 응력 하의 제1 영역 (예를 들어, 도 1에서 제1 및 제2 압축층 (120, 122)) 및 상기 층의 깊이로부터 상기 유리의 중심 또는 내부 영역으로 확장하는 인장 응력 또는 중심 장력 (CT) 하의 제2 영역 (예를 들어, 도 1에서 중심 영역

(130))을 갖는다.

- [0017] 상기 압축 응력 (CS)은 이의 표면에 최대 압축 응력 (CS₁) 및 상보 오차 함수와 다른 함수 (즉, 외 다른)에 따라서 상기 표면으로부터 거리 (d)에 따라 변화하는 압축 응력을 갖는다. 도 3에서 본 명세서에 기재된 유리의 가능한 압축 응력 프로파일의 이러한 압축 응력 함수 (310, 320)의 예들은 개략적으로 나타내고, 상보 오차 함수 (200)와 비교한다. 특히 압축 응력 함수 (130)를 참조하면, 영역 (120) (도 1)은 압축 응력 함수 (320)가 제1 상보 오차 함수인 제1 세그먼트 (120a), 및 제1 세그먼트 (120a) 및 중심 영역 (130) 사이에 위치한, 제2 세그먼트 (120b)를 포함하고, 여기서 압축 응력은 상기 제1 상보 오차 함수와 다른 제2 함수를 따른다.
- [0018] 본 명세서에 사용된 바와 같은, 용어 "오차 함수" 및 "Erf"는 0 및 $x/\sigma\sqrt{2}$ 사이의 표준화된 가우스 함수 (Gaussian function)의 적분을 두 배로 하는 함수를 의미하고, 용어 "상보 오차 함수" 및 "Erfc"는 1에서 오차 함수를 뺀; 즉, $Erfc(x) = 1 - Erf(x)$ 과 같다.
- [0019] 제1 세그먼트 (120a)는 제1 표면 (110)으로부터 깊이 (d_{120a})로 확장하고, 유리 (100)의 표면 압축 또는 압축 응력 (CS)를 한정한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 압축 응력은 적어도 400 MPa, 다른 구현 예에 있어서, 적어도 약 600 MPa, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 적어도 약 800 MPa이다. 제1 및 제2 압축층 (120, 122)의 각각의 층의 깊이 (DOL)는 적어도 약 50 μ m이고, 몇몇 구현 예에 있어서, 적어도 약 100 μ m이다.
- [0020] 제2 세그먼트 (120b)에서 함수 또는 함수들은 제2 상보 오차 함수 또는 이와 같은 것을 포함할 수 있다. 제2 세그먼트 (120b)는 d_{120a} 및 층의 깊이 (DOL) 사이에 위치된다. 도 3에서 압축 응력 함수 (310, 320)는 적어도 하나의 변곡점 (inflection point)을 가지며, 상기 압축 응력은 상기 유리의 표면 (110) 아래에서 국부 최대값 (CS₂) 및/또는 국부 최소값 (CS₃)에 도달한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 제1 압축층 (120)은 인접 세그먼트 또는 세그먼트들을 특징으로 하는 함수 외에 다른 함수에 따르는 압축 응력을 갖는 각 세그먼트를 갖는 둘 이상의 세그먼트들을 포함할 수 있다.
- [0021] 주 양면 (도 1에서 110, 112)의 저장된 압축 응력은 상기 유리의 중심 영역 (130)에서 저장된 장력에 의해 균형을 이루고, 이의 허용가능한 한도는 제공된 유리 두께에 대한 취성 한도에 의해 설정된다. 상기 취성 한도 및 취성은, 2008년 8월 8일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/087,324호의 우선권을 주장하며, 발명의 명칭이 "strengthened Glass Articles and Method of Making"인, Kristen L. Barefoot et al.에 의해 2009년 8월 7일자에 출원된 미국특허 제8,075,999호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다. 미국 특허 제8,075,999호에 기재된 바와 같이, 취성 또는 깨지기 쉬운 거동은: 다중 작은 조각 (예를 들어, ≤ 1 mm)으로 강화된 유리 제품 (예를 들어, 플레이트 또는 시트)의 파괴 (breaking); 상기 유리 제품의 단위면적당 형성된 단편의 수; 상기 유리 제품에서 초기 균열로부터 다중 균열 분지 (branching); 및 파편의 본래 위치로부터 명시된 거리 (예를 들어, 약 5 cm, 또는 약 2 inches)로 적어도 하나 파편의 격렬한 방출 (violent ejection); 및 전술된 파괴 (크기 및 밀도), 균열, 및 방출 거동 중 어느 하나의 조합 중 적어도 하나에 의해 특징화된다. 상기 용어 "깨지기 쉬운 거동" 및 "취성"는 코팅, 접착층, 또는 이와 같은 어떤 외부 제한 없는 강화된 유리 제품의 격렬한 또는 활동적인 파쇄 (energetic fragmentation)의 모드를 의미한다. 코팅, 접착층, 또는 이와 같은 것이 본 명세서에 기재된 강화된 유리와 함께 사용될 수 있는 반면, 이러한 외부 제한은 상기 유리 제품의 취성 또는 깨지기 쉬운 거동을 결정하는데 사용되지 않는다.
- [0022] 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)의 한도는 상기 상보 오차 함수에 따르고, 취성 한도 이하로 유지하는 다양한 허용가능한 조합에 의해 결정된다. 도 4는 미국특허 제8,075,999호에 교시된 바와 같이, 두께 (t)의 함수에 따라 상보 오차 함수에 따르는 압축 응력 프로파일을 갖는 전통적으로 강화된 유리에 대한 취성 한도 CT_{한도}의 그래프이다. 유리 제품은 도 4에 나타난 선 이상에서 깨지기 쉽다. 중심 장력 CT는 하기 수학 식 1을 사용하여 상기 유리의 압축 응력 CS, 층의 깊이 DOL, 및 두께 t로부터 결정될 수 있고:
- [0023] [수학식 1]
- [0024] $CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2 \cdot DOL)$,
- [0025] 이것은 상기 오차 함수 프로파일의 삼각 근사치 (triangle approximation)에 대하여 중심 장력 CT의 상한을 나타낸다. 유리의 제공된 두께 (t)에 대한 전통적으로 강화된 유리 (즉, 상기 압축 응력 프로파일이 단일 상보 오차 함수를 특징으로 하는 유리)에 대한 CT_{한도}는 하기 수학 식 2에 의해 결정된다:
- [0026] [수학식 2]

- [0027] $CT_{\text{한도}} \text{ (MPa)} = -37.6 \text{ (MPa/mm)} \cdot \ln(t) \text{ (mm)} + 48.7 \text{ (MPa)},$
- [0028] 여기서, 상기 $CT_{\text{한도}}$, 유리 두께 (t)는 밀리미터 (mm)로 표시되고, 여기서 $t \leq 1 \text{ mm}$ 이며, $\ln(t)$ 는 상기 두께 (t)의 자연 로그 (natural logarithm) (base e)이다.
- [0029] 따라서, 상보 오차 함수 압축 응력 프로파일을 갖는 전통적으로 강화된 유리에 대한 취성 한도 이하에서 머물기 위하여, 다음은 하기 수학 식 3에서 나타낸 바와 같이 CS 및 DOL에 대해 요구된다:
- [0030] [수학식 3]
- [0031] $(CS \cdot DOL)/(t-2 \cdot DOL) \leq CT_{\text{한도}}.$
- [0032] 본 명세서에 기재된 유리 및 방법들은 상보 오차 함수 프로파일을 사용한 경우 허용가능한 다른 것보다 더 높은 표면 압축 응력 및 더 깊은 층의 깊이의 조합을 허용하는 압축 응력 프로파일을 제공한다. 수학 식 3에서 나타낸 바와 같이, $CT_{\text{한도}}$ 는 전통적인 상보 오차 함수 프로파일의 삼각 근사치로부터 계산되지만, 본 명세서에 기재된 유리의 중심 장력 (CT)은, 하기 수학 식 4와 같이, $CT_{\text{한도}}$ 를 초과할 수 있다:
- [0033] [수학식 4]
- [0034] $(CS \cdot DOL)/(t-2 \cdot DOL) > CT_{\text{한도}}.$
- [0035] 본 명세서에 기재된 유리는 이온 교환에 의해 화학적으로 강화된 어떤 유리를 포함하거나 또는 이루어질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리이다.
- [0036] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 64 mol% 내지 약 68 mol% SiO_2 ; 약 12 mol% 내지 약 16 mol% Na_2O ; 약 8 mol% 내지 약 12 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 3 mol% B_2O_3 ; 약 2 mol% 내지 약 5 mol% K_2O ; 약 4 mol% 내지 약 6 mol% MgO ; 및 0 mol% 내지 약 5 mol% CaO ; 여기서: $66 \text{ mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$; $5 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ mol}\%$; 및 $4 \text{ mol}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ mol}\%$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2007년 5월 18일자에 출원된, 미국 가 특허출원 제60/930,808호의 우선권을 주장하는, 발명의 명칭이 "Down-Drawable, Chemically Strengthened Glass for Cover Plate"인, Adam J. Ellison et al.에 의해 2007년 7월 27일자에 출원된, 미국특허 제7,666,511호에 기재되며, 이의 전체적인 내용이 참조로서 본 명세서에 혼입된다.
- [0037] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 알루미늄 및 붕소 산화물 중 적어도 하나, 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토 금속 산화물 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서 $-15 \text{ mol}\% \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4 \text{ mol}\%$ 이며, 여기서 R은 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 하나이고, R'은 Mg, Ca, Sr, 및 Ba 중 하나이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 62 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 18 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 10 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 18 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 17 mol% MgO ; 0 mol% 내지 약 18 mol% CaO ; 및 0 mol% 내지 약 5 mol% ZrO_2 를 포함한다. 상기 유리는, 2008년 11월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제 61/004,677호의 우선권을 주장하는, 발명의 명칭이 "Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance"인, Matthew J. Dejneka et al.에 의해 2008년 11월 25일 출원된 미국 특허출원 제12/277,573호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.
- [0038] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 60 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 약 6 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 15 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 10 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 8 mol% MgO ; 0 mol% 내지 약 10 mol% CaO ; 0 mol% 내지 약 5 mol% ZrO_2 ; 0 mol% 내지 약 1 mol% SnO_2 ; 0 mol% 내지 약 1 mol% CeO_2 ; 약 50 ppm 미만 As_2O_3 ; 및 약 50 ppm 미만의 Sb_2O_3 ; 여기서 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 및 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$ 를 포함한다. 상기 유리는, 2008년 2월 26일자에 출원된 미국 특허출원 제61/067,130호의 우선권을 주장하는, 발

명의 명칭이 "Fining Agents for Silicate Glasses"인, Sinue Gomez et al.에 의해 2009년 2월 25일자에 출원된 미국 특허출원 제12/392,577호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0039] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 SiO_2 및 Na_2O 를 포함하고, 여기서 상기 유리는 온도 $T_{35\text{kp}}$ 에서 35 kilo poise (kpoise)의 점도를 가지며, 여기서 지르콘이 ZrO_2 및 SiO_2 를 형성하기 위해 파쇄되는 온도 $T_{\text{파쇄}}$ 는 $T_{35\text{kp}}$ 보다 더 높다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 61 mol % 내지 약 75 mol% SiO_2 ; 약 7 mol % 내지 약 15 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 12 mol% B_2O_3 ; 약 9 mol % 내지 약 21 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 4 mol% K_2O ; 0 mol% 내지 약 7 mol% MgO ; 및 0 mol% 내지 약 3 mol% CaO 를 포함한다. 상기 유리는, 2009년 8월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/235,762호의 우선권을 주장하는, 발명의 명칭이 "Zircon Compatible Glasses for Down Draw"인, Matthew J. Dejneka et al.에 의해 2010년 8월 10일자에 출원된 미국 특허출원 제12/856,840호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0040] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 적어도 50 mol% SiO_2 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼린 토 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 개질제를 포함하고, 여기서 $[(\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%))/(\sum \text{알칼리 금속 개질제 (mol}\%))] > 1$ 이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 50 mol% 내지 약 72 mol% SiO_2 ; 약 9 mol% 내지 약 17 mol% Al_2O_3 ; 약 2 mol% 내지 약 12 mol% B_2O_3 ; 약 8 mol% 내지 약 16 mol% Na_2O ; 및 0 mol% 내지 약 4 mol% K_2O 를 포함한다. 상기 유리는, 2009년 8월 21일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/235,767호의 우선권을 주장하는, 발명의 명칭이 "Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom"인, Kristen L. Barefoot et al.에 의해 2010년 8월 18일자에 출원된 미국 특허출원 제12/858,490호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0041] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 (R_2O)을 포함하고, 여기서 $0.75 \leq [(\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol}\%) + \text{R}_2\text{O}(\text{mol}\%))/ \text{M}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%)] \leq 1.2$ 이며, 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 28 mol% Al_2O_3 ; 약 1 mol% 내지 약 14 mol% P_2O_5 ; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R_2O ; 및, 특정한 구현 예에 있어서, 약 40 내지 약 64 mol% SiO_2 ; 0 mol% 내지 약 8 mol% B_2O_3 ; 약 16 mol% 내지 약 28 mol% Al_2O_3 ; 약 2 mol% 내지 약 12% P_2O_5 ; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R_2O 를 포함한다. 상기 유리는, 2010년 11월 30일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/417,941호의 우선권을 주장하는, 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold"인, Dana C. Bookbinder et al.에 의해 2011년 11월 28일자에 출원된 미국 특허출원 제13/305,271호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0042] 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%의 P_2O_5 를 포함하고, 여기서 $(\text{M}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)/\text{R}_x\text{O}(\text{mol}\%)) < 1$ 이며, 여기서 $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ 이고, 여기서 R_xO 는 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리에 존재하는 일가 및 이가 양이온의 합이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 일가 및 이가 양이온 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , 및 ZnO 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리는 0 mol% B_2O_3 을 포함한다. 상기 유리는 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"인, Timothy M. Gross에 의해 2011년 11월 16일자에 출원된 미국 가 특허출원 제 61/560,434호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0043] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 적어도 약 50 mol%의 SiO_2 및 적어도 약 11 mol%의 Na_2O 를 포함하고, 상기 압축 응력은 적어도 약 900 MPa이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리는 Al_2O_3 및 B_2O_3 , K_2O , MgO 및 ZnO 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서 $-340 + 27.1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 28.7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 15.6 \cdot \text{Na}_2\text{O} - 61.4 \cdot \text{K}_2\text{O} + 8.1 \cdot (\text{MgO} + \text{ZnO}) \geq 0$ mol%이다. 특별한 구현 예에 있어서, 상기 유리는: 약 7 mol% 내지 약 26 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 9 mol% B_2O_3 ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 2.5 mol% K_2O ; 0

mol% 내지 약 8.5 mol% MgO; 및 0 mol% 내지 약 1.5 mol% CaO를 포함한다. 상기 유리는 발명의 명칭이 "Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress"인, Matthew J. Dejneka et al.에 의해 2011년 7월 1일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/503,734호에 기재되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

- [0044] 몇몇 구현 예에 있어서, 본 명세서에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 리튬, 붕소, 바륨, 스트론튬, 비스무스, 안티몬, 및 비소 중 적어도 하나가 실질적으로 없다 (즉, 0 mol% 함유).
- [0045] 몇몇 구현 예에 있어서, 본 명세서에 기재된 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 슬롯-인발, 융합 인발, 재-인발 등과 같은 기술분야에서 알려진 공정에 의해 다운-인발 가능하고, 적어도 130 kilopoise의 액상 점도를 갖는다.
- [0046] 본 명세서에 기재된 이러한 유리들과 같은, 상보 오차 함수에 따르지 않는 압축 응력 프로파일을 갖는 유리를 제공하는 방법은 또한 제공된다. 상기 유리는 이온 교환 매체로 먼저 이온 교환된다. 상기 이온 교환 매체는 용융염 욕, 젤, 페이스트, 또는 이와 같은 것 일 수 있고, 제1 양이온을 포함하는 염을 포함한다. 상기 제1 양이온은 상기 유리에서 제2, 더 작은 양이온을 제1 층의 깊이로 대체하여, 제1 층의 깊이 내에서 제1 압축 응력을 생성한다. 상기 제1 압축 응력은 상보 오차 함수에 따라서 상기 유리로 거리에 따라 변화한다. 이러한 단계는 출발 압축 응력 및 어떤 바람직한 수준에서 층의 깊이를 고정하기 위해 변경될 수 있고, 상기 취성 한도 $CT_{\text{한도}}$ 에 의해 제한되는 것이 필요하지 않다.
- [0047] 이온 교환 후, 상기 표면 압축 응력은 이완되고, 상기 제1 이온은 제1 층의 깊이보다 더 큰 제2 층의 깊이로 상기 유리로 더 깊게 확산된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 이러한 단계는 상기 유리의 변형점 미만인 온도에서 상기 유리를 가열하는 단계를 포함한다. 이러한 온도로 이온 교환된 유리를 가열하는 단계는 표면 아래 깊이에서 압축 응력의 국부 최대값 - 즉, 상기 유리의 표면 아래 "매립된" 압축 응력 최대값 -을 결과한다.
- [0048] 상기 유리의 표면 압축 응력이 이완된 단계 이후에, 상기 유리는 표면 압축 응력을 재-설정하기 위해 다시 이온 교환된다. 제1 이온 교환 단계에서, 상기 이온 교환은 상기 유리를, 용융염 욕, 젤, 페이스트, 또는 이와 같은 것일 수 있고, 및 상기 유리에서 제2 표면 압축 응력을 생성하기 위해 제1 양이온을 포함하는 염을 포함하는, 매체와 접촉을 일으켜서 수행된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 제2 이온 교환은 상기 제1 이온 교환보다 더 짧은 시간 동안 수행된다.
- [0049] 상기 유리의 제2 이온 교환 후에 얻어진 압축 응력 프로파일 (즉, 압축 응력 (CS)의 변화)은 상보 오차 함수 외의 - 및 다른 - 함수에 따라서 변화하고, 및 첨부된 도면에 도시되고, 상기에서 이미 기술된 이들 함수의 형태를 취할 수 있다.
- [0050] 본 명세서에 기재된 유리 및 방법은 CS 및 DOL의 더 높은 조합을 달성하면서, 취성 한도 이하를 유지한다. 압축 응력의 국부 최대값 또는 매립 증가 (buried increase)가 달성된 경우는 균열 시스템의 재-방향을 결과할 수 있다. 더 높은 압축 응력은 또한 상기 유리를 취급, 불 낙하, 및 만들어진데로의 링-온-링 강도 시험을 통과하도록 허용한다. 압축 응력 층의 더 깊은 깊이는 또한 내손상성을 제공한다; 즉, 흠 깊이가 더 심각한 접촉으로 더 커짐으로써 강도를 보유하는 능력.
- [0051] 실시 예
- [0052] 하기 실시 예는 본 명세서에 기재된 유리 및 방법의 특색 및 장점을 예시하지만, 상기 상세한 설명 또는 여기에 첨부된 청구항의 제한을 의도하지는 않는다.
- [0053] 명목상 조성물: 69 mol% SiO₂; 10 mol% Al₂O₃; 14 mol% Na₂O; 1. mol% K₂O; 6 mol% MgO; 0.5 mol% CaO; 0.01 mol% ZrO₂; 0.2 mol% SnO₂; 및 0.01 mol% Fe₂O₃를 갖는 네 개의 예의 유리는 단일 상보 오차 함수에 따르지 않는 압축 응력을 달성하기 위해 본 명세서에 기재된 방법에 따라서 제조되고 이온 교환된다. 응력 측정 및 깊이 프로파일은 이온 교환된 유리의 650 μm 직경 막대 상에 간섭굴절측정법 (interferometry)을 사용하여 만들어진다. 상기 방법은 상기 막대의 제1 5-10 μm 내의 응력을 측정하는 데 제한된다. 표면 압축에 대한 보정은 1.3 mm 두께 평면 유리 샘플 상에서 FSM 측정을 사용하여 수행된다.
- [0054] 상기 방법은 세 단계로 이루어진다. 상기 제1 단계는 표준 상보 오차 함수 (complimentary error function) 응력 프로파일을 함유하도록 유리를 이온 교환시키는 것이다. 도 4-6에서 나타낸 상기 샘플에 대한 이온 교환 단계 1은 410°C에서 KNO₃ 염 욕에 8시간 동안 침지 처리이고, 이것은 각 샘플에 대해 44 microns의 DOL 및 595

MPa의 CS를 갖는 통상적인 상보 오차 함수 프로파일을 결과한다. 비록 단계 1이 어떤 바람직한 수준에서 출발 CS 및 DOL을 고정하기 위해 변경될 수 있고, 취성 시험에 의해 설정된 중심 장력 $CT_{한도}$ 에 의해 제약될 필요가 없을지라도, 이러한 처리는 약 44 μm 의 층의 깊이 (DOL) 및 약 595 MPa의 압축 응력 (CS)을 결과한다.

[0055] 단계 2에 있어서, 상기 이온 교환된 유리 샘플은 DOL의 깊이를 확장하기 위해 칼륨의 확산을 증진하는 원하는 시간의 양 동안 상기 유리의 변형점 이하의 온도에서 열 처리되고, 동시에 상기 샘플에서 표면 압축 응력을 이완시킨다. 이러한 단계는 상기 표면에서 보다 상기 유리의 표면 밑에 "매립된" 압축 응력 최대값을 결과한다. 도 5-7에 나타난 샘플은 N_2 분위기에서 90분 동안 500°C에서 열 처리되고, 단계 1에 달성된 DOL을 넘어 DOL의 확장을 결과한다. 열 처리 온도 및 시간의 선택은 제공된 온도에서 제공된 유리 조성물에 대한 확산 속도 및 응력 이완 속도에 의존한다.

[0056] 단계 3에 있어서, 짧은 시간의 양 동안 제2 이온-교환은 상기 표면 압축 응력을 재-설정한다. 도 5에 있어서, 5분 동안 410°C에서 제2 이온-교환은 상기 표면에서 CS 스파크 (spike) 및 단계 2 및 3으로부터의 프로파일의 중첩으로부터 증가하는 CS의 매립된 영역을 결과한다. 단계 3은 또한 약 64 μm 의 총 매립된 압축층의 DOL 및 약 684 MPa의 CS를 결과한다.

[0057] 도 6에 있어서, 30분 동안 410°C에서 제2 이온-교환은 상기 표면에서 더 높은 CS를 결과하고, 솔더 (shoulder)는 단계 2 및 3으로부터의 프로파일의 중첩으로부터 나타난다. 단계 3은 또한 약 59 micron의 DOL을 갖는 총 매립된 압축층 및 약 744 MPa의 CS를 결과한다.

[0058] 도 7에 있어서, 60분 동안 410°C에서 제2 이온 교환은 상기 유리로 더 깊게 확장하는 표면 CS 스파크를 갖는 프로파일을 결과한다. 단계 3은 또한 약 55 microns의 DOL을 갖는 총 매립된 압축층 및 약 749 MPa의 CS를 결과한다.

[0059] 도 8에서 나타난 유리 샘플은 450°C의 KNO_3 염에서 16시간 동안 단계 1에서 이온 교환되어, 통상적인 상보 오차 함수 프로파일을 결과한다. 단계 2에 있어서, 상기 유리 샘플은 표면에서 압축 응력을 이완하기 위해 90분 동안 500°C에서 열 처리되고, 압축층의 더 깊은 깊이를 결과하는 더 큰 깊이까지 나트륨 이온의 확산을 추진한다. 단계 3에 있어서, 상기 샘플은 높은 표면 압축을 재-설정하기 위해 410°C의 KNO_3 염에서 60분 동안 제-이온 교환된다. 단계 3은 또한 약 90 μm 의 DOL을 갖는 총 매립된 압축층 및 약 740 MPa의 CS를 결과한다.

[0060] 평탄한 유리에 대한 압축 응력 프로파일의 범례는 도 9에 나타난다. 깊이 (L)의 함수 A(L)로 표시된, 전체 응력 (A)은 하기 수학 식 5로 설명될 수 있다:

[0061] [수학식 5]

[0062]
$$A(L)=(A1 \cdot \text{Erf}(L/b1)-CT1) \cdot (1-\text{Exp}(-(L/b2)^{1.2}))+A2 \cdot \text{Erf}(L/b3)-CT2.$$

[0063] 용어 A1은 응력 이완 효과 기여를 고려하지 않은 제1 이온 교환 단계 이후의 피크 압축 응력이고, CT1은 제1 이온 교환 단계 및 뒤이은 이완 단계 후 압축 응력이며, b1 및 $\text{Erf}(L/b1)$ 은 각각 제1 이온 교환 단계와 연관된, 이온 교환된 층의 깊이 및 응력 프로파일의 오차 함수이다. 용어 b2는 제1 이온 교환 단계 이후에 응력 이완의 깊이이다. A2는 제1 이온 교환 단계에 따르는, 상기 응력 이완 단계 이후에 피크 압축 응력이다. 상기 용어 b3 및 CT2는 각각 제2 이온 교환 단계 이후의, 이온 교환 층의 깊이 및 조정된 중심 장력이다.

[0064] 수학 식 1을 사용하여, 제1 이온 교환 및 뒤이은 이완 단계 이후의 중심 장력 CT1은 하기 수학 식 6에 의해 제공된다:

[0065] [수학식 6]

[0066]
$$CT1 = (CS1 \cdot DOL1)/(t - 2 \cdot DOL1),$$

[0067] 여기서 압축 응력 (CS1)은 압축층에서 DOL2에 "매립된 (즉, 유리의 표면 밑에 위치된)" 압축 응력의 피크값 또는 국부 최대값 (도 9에서 X)이다. 상기 제2 이온 교환 단계 이후, 상기 중심 장력은 제2 값 (CT2)으로 감소하고, CS1 및 DOL1는 각각 CS1-1 및 DOL1-1으로 감소하며, 최대 압축 응력 (CS2)은 표면 (두께= 0)에서 하기 수학 식 7과 같이 달성된다:

[0068] [수학식 7]

[0069]
$$CT2 = (CS2 \cdot DOL2)/(t - 2 \cdot DOL2).$$

[0070] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 총 인장 응력 $CT = CT_1 + CT_2$ 은 취성 한도 $CT_{\text{한도}}$ 이하일 수 있다 (수학 식 3). 총 인장 응력 (CT)은 하기 수학 식 8과 같이 수학 식 6 및 7을 더하여 얻어진다:

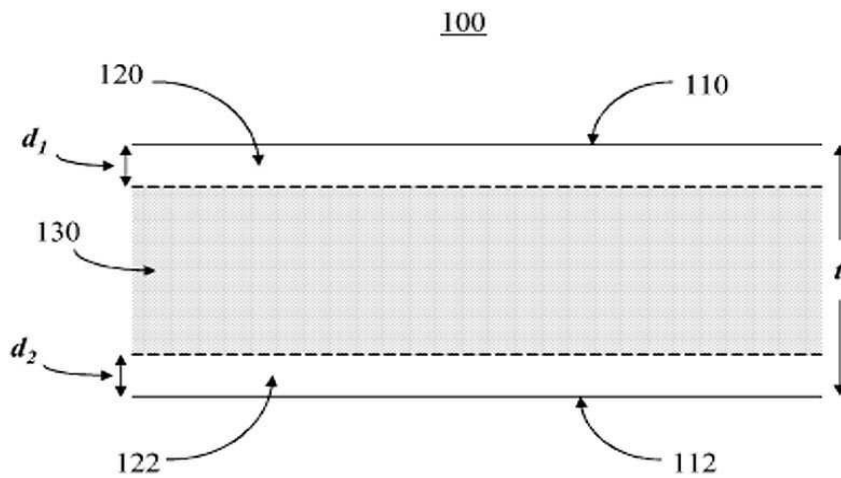
[0071] [수학식 8]

[0072]
$$CT = (CS1 \cdot DOL1)/(t - 2 \cdot DOL1) + (CS2 \cdot DOL2)/(t - 2 \cdot DOL2).$$

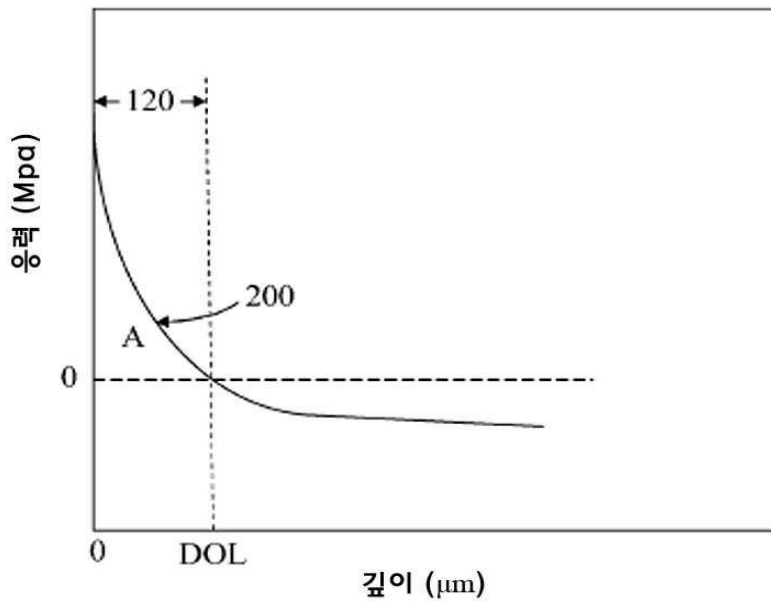
[0073] 통상적인 구현 예는 예시의 목적을 위해 서술되지만, 전술된 상세한 설명은 개시 또는 첨부된 청구항의 범주를 제한하려는 의도가 아니다. 따라서, 다양한 변형, 적용, 및 대안은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 기술분야의 당업자에 의해 발생할 수 있다.

도면

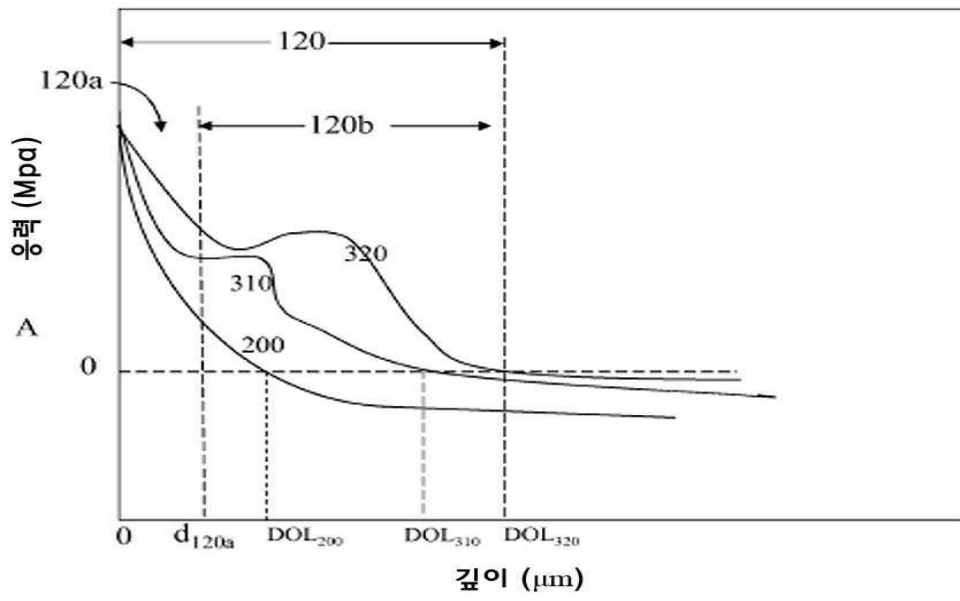
도면1



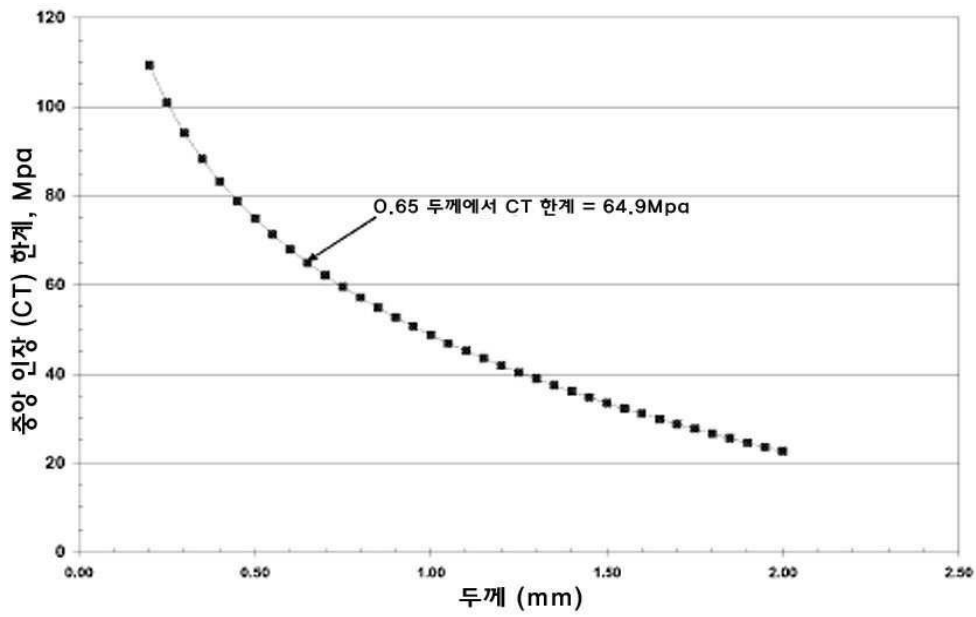
도면2



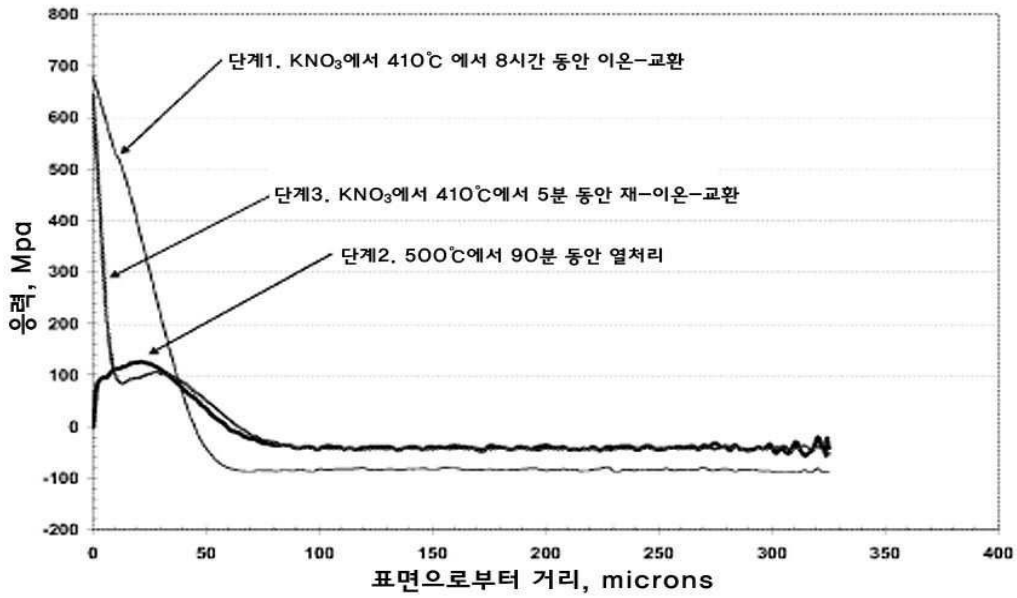
도면3



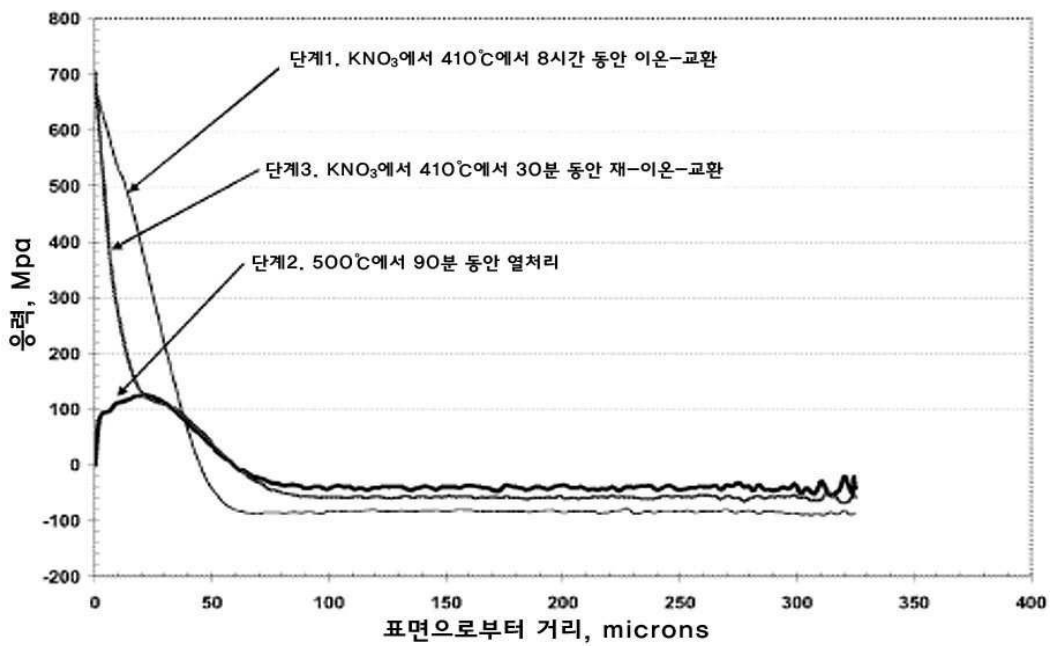
도면4



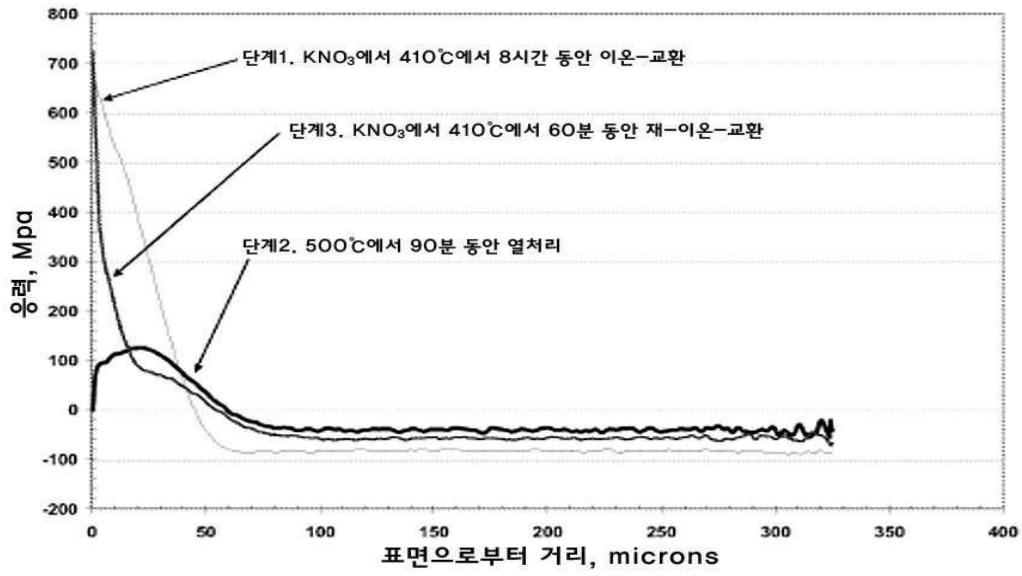
도면5



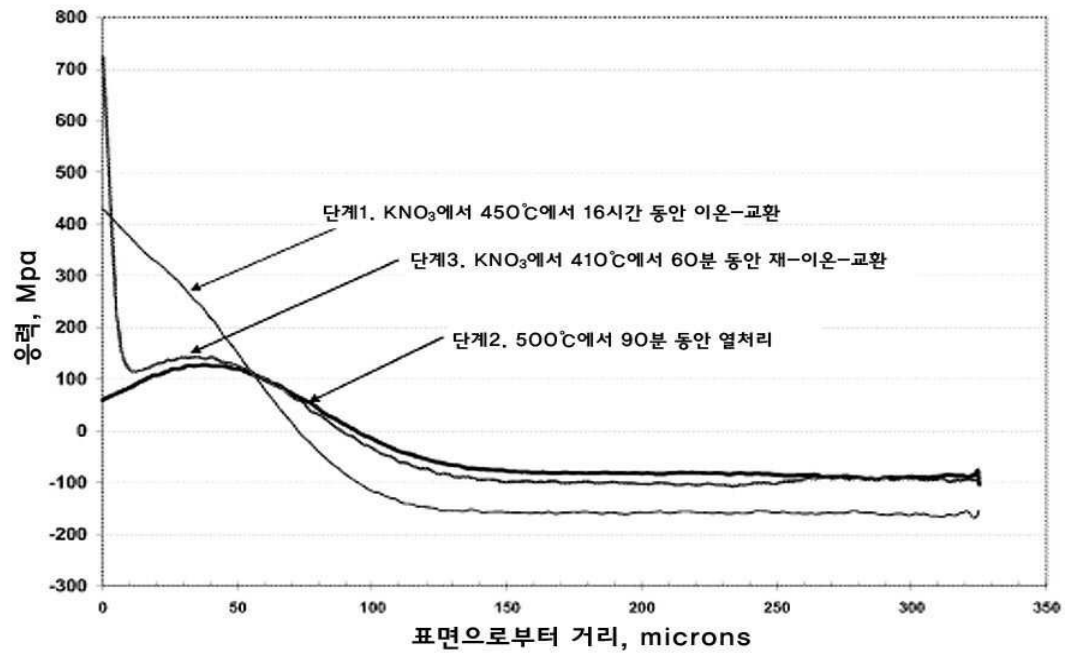
도면6



도면7



도면8



도면9

