I689479

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I689479 B

(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：107143392 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl.： *C03C3/093 (2006.01)* *C03B27/03 (2006.01)*
C03B23/203 (2006.01) *B32B17/00 (2006.01)*

(30)優先權：2013/11/20 美國 61/906,666

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

(72)發明人：艾利森亞當詹姆斯 ELLISON,ADAM JAMES (US)；門羅約翰克里斯多福 MAURO,JOHN CHRISTOPHER (US)；諾尼二世道格拉斯邁斯 NONI JR.,DOUGLAS MILES (US)；席瑞恩萊恩瑪莉 THIRION,LYNN MARIE (US)；文卡塔拉曼納特桑 VENKATARAMAN,NATESAN (US)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

CN 102249542A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 32 頁

(54)名稱

防刮硼鋁矽酸鹽玻璃

(57)摘要

茲提供具有高水平固有防刮性的可離子交換硼鋁矽酸鹽玻璃。該玻璃包括網絡形成劑 SiO_2、B_2O_3、及 Al_2O_3 與 Li_2O、Na_2O、及 K_2O 中之至少一者。當經過離子交換時，這些玻璃可以具有至少約 40 牛頓（N）的努氏（Knoop）刮痕引發臨界值。這些玻璃還可被用於形成玻璃層合體的包層，其中芯層具有的熱膨脹係數大於包覆玻璃的熱膨脹係數。

Ion exchangeable boroaluminosilicate glasses having high levels of intrinsic scratch resistance are provided. The glasses include the network formers SiO_2, B_2O_3, and Al_2O_3, and at least one of Li_2O, Na_2O, and K_2O. When ion exchanged these glasses may have a Knoop scratch initiation threshold of at least about 40 Newtons (N). These glas ses may also be used to form a clad layer for a glass laminate in which the core layer has a coefficient of thermal expansion that is greater than that of the clad glass.

指定代表圖：

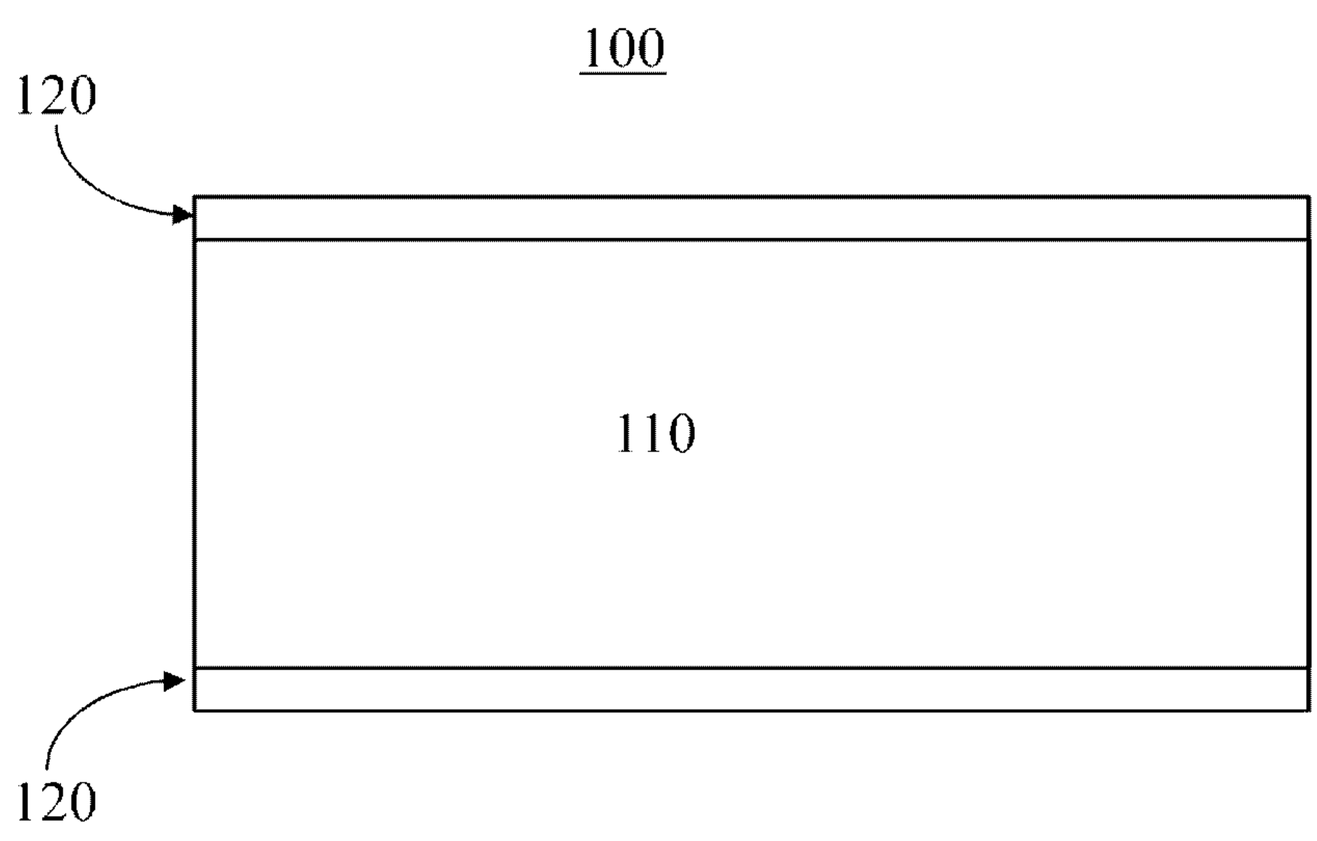
符號簡單說明：

100・・・玻璃層合體

110・・・芯玻璃

120・・・包覆玻璃

第1圖



公告本

I689479

【發明摘要】

【中文發明名稱】防刮硼鋁矽酸鹽玻璃

【英文發明名稱】SCRATCH-RESISTANT BOROALUMINOSILICATE GLASS

【中文】

茲提供具有高水平固有防刮性的可離子交換硼鋁矽酸鹽玻璃。該玻璃包括網絡形成劑SiO_2、B_2O_3、及Al_2O_3與Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者。當經過離子交換時，這些玻璃可以具有至少約40牛頓（N）的努氏（Knoop）刮痕引發臨界值。這些玻璃還可被用於形成玻璃層合體的包層，其中芯層具有的熱膨脹係數大於包覆玻璃的熱膨脹係數。

【英文】

Ion exchangeable boroaluminosilicate glasses having high levels of intrinsic scratch resistance are provided. The glasses include the network formers SiO_2, B_2O_3, and Al_2O_3, and at least one of Li_2O, Na_2O, and K_2O. When ion exchanged these glasses may have a Knoop scratch initiation threshold of at least about 40 Newtons (N). These glas ses may also be used to form a clad layer for a glass laminate in which the core layer has a coefficient of thermal expansion that is greater than that of the clad glass.

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100 玻璃層合體

110 芯玻璃

120 包覆玻璃

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】防刮硼鋁矽酸鹽玻璃

【英文發明名稱】SCRATCH-RESISTANT BOROALUMINOSILICATE GLASS

【技術領域】

【0001】 本專利申請案根據專利法主張於2013年11月20日提出申請的美國臨時專利申請案序號第61/906666號的優先權權益，該申請案之內容為本案所依據且該申請案之內容以引用方式全部併入本文中。

【0002】 本揭示係關於具有高水平的固有防刮性的可離子交換玻璃。更特定言之，本揭示係關於含有網絡形成劑SiO_2、B_2O_3、及Al_2O_3的可離子交換玻璃。甚至更特定言之，本揭示係關於具有包含這種可離子交換玻璃作為包層的玻璃層合體。

【先前技術】

【0003】 現有的技術中仍然存在缺陷。本發明的目的在於解決這樣的缺陷及/或提供優於現有技術的改良。

【發明內容】

【0004】 茲提供具有高水平固有防刮性的可離子交換硼鋁矽酸鹽玻璃。該玻璃包括網絡形成劑SiO_2、B_2O_3、及Al_2O_3與Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者。當經過離子交換時，這些玻璃可以具有至少約40牛頓（N）的

努氏（Knoop）刮痕引發臨界值。這些玻璃還可被用於形成玻璃層合體的包層，其中芯層具有的熱膨脹係數大於包覆玻璃的熱膨脹係數。

【0005】 因此，本揭示之一個態樣係提供一種玻璃，該玻璃包含約50莫耳%至約70莫耳%的SiO_2；約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3；約5莫耳%至約35莫耳%的B_2O_3；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%；多達約5莫耳%的MgO；多達約5莫耳%的CaO；以及多達約2莫耳%的SrO。

【0006】 本揭示之第二態樣係提供一種包含SiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、及Li_2O、Na_2O、和K_2O中之至少一者的玻璃，其中該玻璃係經過離子交換並具有至少約40 N（牛頓）的努氏（Knoop）刮痕臨界值。

【0007】 本揭示之第三態樣係提供一種玻璃層合體，該玻璃層合體包含芯玻璃及包覆玻璃，該包覆玻璃被層合於該芯玻璃之外表面上，該包覆玻璃層包含約50莫耳%至約70莫耳%的SiO_2；約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3；約5莫耳%至約35莫耳%的B_2O_3；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%；多達約5莫耳%的MgO；多達約5莫耳%的CaO；以及多達約2莫耳%的SrO，其中該包覆玻璃具有第一熱膨脹係數，並且該芯玻

璃具有第二熱膨脹係數，該第二熱膨脹係數大於該第一熱膨脹係數。

【0008】 本揭示之第四態樣係提供一種製造玻璃層合體的方法，該玻璃層合體包含芯玻璃及包覆玻璃。該方法包含以下步驟：提供芯玻璃熔化物；熔融拉伸該芯玻璃熔化物以形成芯玻璃；提供包覆玻璃熔化物，及熔融拉伸該包覆玻璃熔化物以形成該包覆玻璃，其中該包覆玻璃包圍至少一部分的該芯玻璃，而且該芯玻璃具有的熱膨脹係數大於該包覆玻璃的熱膨脹係數。該包覆玻璃熔化物包含約50莫耳%至約70莫耳%的SiO_2；約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3；約5莫耳%至約35莫耳%的B_2O_3；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%；多達約5莫耳%的MgO；多達約5莫耳%的CaO；及多達約2莫耳%的SrO。

【0009】 從以下實施方式、附圖以及申請專利範圍，這些態樣和其它態樣、優點以及顯著的特徵將會變得顯而易見。

【圖式簡單說明】

【0010】 第1圖為玻璃層合體之示意剖面圖；及

【0011】 第2圖為表1所列玻璃組成物的努氏刮痕臨界值之圖；以及

【0012】 第3圖為表1所列玻璃組成物的維氏裂紋引發臨界值之圖。

【實施方式】

【0013】 在下面的描述中，在圖式中所顯示的幾個視圖從頭至尾，相同的參照符號表示相同或相應的部件。還應該瞭解的是，除非另有指明，否則用語如「頂部」、「底部」、「向外」、「向內」及類似者是方便的用詞，並且不被解釋為限制性的用語。此外，只要一個群組被描述為包含一組元素及上述元素之組合中之至少一者，則瞭解的是，該群組可以包含任何數量的這些列舉元素、或基本上由或由任何數量的這些列舉元素所組成，無論是個別地或是相互組合。同樣地，當一群組被描述為由一組元素及上述元素之組合中之至少一者所組成時，則瞭解的是，該群組可以包括任何數量的這些列舉元素，無論是個別地或是相互組合。除非另有指明，否則當敘述值的範圍時，該值的範圍包括範圍的上限和下限兩者以及中間的任何範圍。本文所用的不定冠詞「一」及相應的定冠詞「該」意指「至少一」或「一或多個」，除非另有指明。還瞭解的是，本說明書和圖示中揭示的各種特徵可被用於任何及所有的組合。

【0014】 本文中使用的術語「玻璃物件」係以最廣泛的意義使用，以包括全部或部分由玻璃製成的任何物體。除非另有指明，否則所有的組成皆以莫耳百分比（莫耳%）表示。除非另有指明，否則熱膨脹係數（CTE）係以

10^{-7}/℃表示並代表在約20℃至約300℃的溫度範圍間量測的值。

【0015】 值得注意的是，本文中可以使用術語「大體上」或「約」來表達可能歸因於任何定量比較、值、量測、或其它表示的固有不確定度。本文中還可以使用這些術語來表示表達的量與所述參考物之間可能的差異程度不會造成所討論標的物之基本功能產生變化。因此，舉例來說，「大體上不含P_2O_5」的玻璃為其中P_2O_5未被主動或分批加入玻璃中、但可以作為雜質以非常少量存在的玻璃。

【0016】 一般性地參照圖式，尤其是第1圖，將瞭解到的是，該等圖示係用於描述特定實施例的目的，並非意圖限制該揭示或所附申請專利範圍。該等圖式不一定依照比例繪製，而且為了清楚和簡明的益處，可將該等圖式中的某些特徵和某些視圖以誇大的比例或示意的方式圖示。

【0017】 本文中描述的是可離子交換玻璃及由該可離子交換玻璃製成的玻璃物件，例如層合體。該玻璃包含網絡形成劑SiO_2、B_2O_3、及Al_2O_3，並具有特別高濃度的三角配位B_2O_3，以實現高的原生防刮性。這些玻璃還包括鹼金屬氧化物Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，並具有比在典型的化學強化玻璃上觀測到的更低的CTE值。本文所述的玻璃可以個別地或作為層合體中的包層被熔融拉伸。當與具有較高CTE的芯玻璃配對時，該包層將處於另外的壓縮應力，該壓縮應力進一步改良玻璃的機械性能（例如防損傷性和防刮性）。

【0018】 在一些實施例中，本文描述的玻璃可藉由本技術領域中習知的下拉製程來成形，該下拉製程例如狹縫拉伸和熔融拉伸製程。該熔融拉伸製程是一種已被用於大規模製造薄玻璃板的工業技術。與其它諸如浮法或狹縫拉伸製程的平板玻璃製造技術相比，該熔融拉伸製程產出的薄玻璃板具有優異的平整度和表面品質。結果，該熔融拉伸製程已在製造用於液晶顯示器的薄玻璃基板以及用於個人電子裝置的覆蓋玻璃中成為主要的製造技術，該個人電子裝置例如筆記型電腦、娛樂裝置、桌、膝上型輕便電腦、及類似者。

【0019】 熔融拉伸製程牽涉到熔融玻璃溢流於習知為「隔熱管（isopipe）」的槽，該隔熱管通常是由鋯或另一種耐火材料所製成。熔融玻璃從兩側溢流於隔熱管的頂部，並在隔熱管的底部會合，以形成單一的片，其中只有最終的片內部曾與隔熱管有過直接接觸。由於最終的玻璃片之曝露表面在拉伸製程的過程中皆未曾與隔熱管材料有過接觸，故玻璃的兩個外表面皆具有純淨的品質，而且不需要隨後的修整。

【0020】 為了成為可以熔融拉伸的，玻璃必須具有足夠高的液相線黏度（即熔融玻璃在液相線溫度下的黏度）。在一些實施例中，本文所述的玻璃具有至少約30千泊（kpoise）的液相線黏度；在其它的實施例中，本文所述的玻璃具有至少約100千泊的液相線黏度；在其它的實施例中，本文所述的玻璃具有至少約120千泊的液相線黏

度；並且在仍其它的實施例中，這些玻璃具有至少約300千泊的液相線黏度。在其中摻雜鹼金屬和不含鹼金屬的玻璃被使用於玻璃層合體中作為包層並且芯玻璃相對於溫度的黏度行為與包覆玻璃相對於溫度的黏度行為大致相同的那些例子中，包覆玻璃的液相線黏度可以大於或等於約70千泊。

【0021】 傳統的熔融拉伸是使用單個隔熱管完成的，從而產生均勻的玻璃產品。更複雜的層合體熔融製程利用兩個隔熱管來形成包含芯玻璃組成物的層合片，並且該芯玻璃組成物之任一側（或兩側皆）被外包層包圍。層合體熔融的其中一個主要的優點在於，在包覆玻璃的熱膨脹係數小於芯玻璃的熱膨脹係數時出現的CTE差異會導致外包層中產生壓縮應力，該壓縮應力提高了最終玻璃產品的強度，而且在一些實施例中可以消除經由離子交換來強化層合體之包覆玻璃的需求。然而，因為本文所述的玻璃是可以離子交換的，所以可以不需層合來賦予玻璃表面壓縮應力。

【0022】 因此，在一些實施例中，本文所述摻雜鹼金屬的和不含鹼金屬的玻璃可以被用來形成第1圖示意性圖示的玻璃層合體。玻璃層合體100包含被包覆玻璃120或「包層」包圍的芯玻璃110，包覆玻璃120或「包層」係由本文所述摻雜鹼金屬的和不含鹼金屬的玻璃所形成。芯玻璃110的CTE大於包層120中摻雜鹼金屬的和不含鹼金屬的玻璃之CTE。在一些實施例中，該芯玻璃可以是

鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃。在一個非限制性的實例中，該芯玻璃為具有組成66.9莫耳% SiO_2、10.1莫耳% Al_2O_3、0.58莫耳% B_2O_3、7.45莫耳% Na_2O、8.39莫耳% K_2O、5.78莫耳% MgO、0.58莫耳% CaO、0.2莫耳% SnO_2、0.01莫耳% ZrO_2、及0.01莫耳% Fe_2O_3且應變點572℃、退火點629℃、軟化點888 ℃並且CTE=95.5 x 10^{-7}/℃的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃。

【0023】 當被用作層合產品中的包覆玻璃時，本文所述的玻璃可以提供包層高的壓縮應力。本文所述的低鹼金屬氧化物/摻雜鹼金屬的和不含鹼金屬的熔融成形玻璃之CTE通常是在約75 x 10^{-7}/℃或更小的範圍中，而且在一些實施例中是在約55 x 10^{-7}/℃或更小的範圍中。當這種玻璃被與例如CTE為90 x 10^{-7}/℃的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃（例如由康寧公司製造的Gorilla® Glass）配對時，包覆玻璃中的預期壓縮應力可以使用以下給出的彈性應力方程式計算，其中下標1和2分別指芯玻璃和包覆玻璃：

$$\sigma_2 = \frac{E_1(e_2 - e_1)}{(\frac{E_1}{E_2}(1-\nu_2)) + (\frac{2t_2}{t_1}(1-\nu_1))}$$

以及

$$\sigma_1 = -\frac{2t_2}{t_1}\sigma_2$$

其中E為楊氏模數，ν為帕松比，t為玻璃厚度，σ為應力，以及$e_2 - e_1$為包覆玻璃和芯玻璃之間的熱膨脹差異。使用相同彈性模數和帕松比的包覆玻璃和芯玻璃進一步簡化了上面的方程式。

【0024】 為了計算由於包覆玻璃和芯玻璃之間的熱膨脹差異而在包層中產生的壓縮應力，假設應力在包覆玻璃和芯玻璃中較軟的玻璃之應變點以下開始產生。包覆玻璃中的應力可以使用這些假設和上面的方程式來估計。對於CTE為約30 x 10^{-7}/℃的典型顯示狀包覆玻璃及CTE為90 x 10^{-7}/℃的鹼金屬鋁矽酸鹽芯玻璃、總厚度在0.5-1.0 mm的範圍中以及10-100 μm的包覆玻璃厚度來說，包覆玻璃的壓縮應力據估計是在從約200 MPa至約315 MPa的範圍中。在一些實施例中，本文所述的玻璃具有小於約40×10^{-7}/℃的熱膨脹係數，而且在一些實施例中，本文所述的玻璃具有小於約35×10^{-7}/℃的熱膨脹係數。對於這些玻璃，包覆玻璃層的壓縮應力將為至少約30 MPa，在其它的實施例中，包覆玻璃層的壓縮應力將為至少約40 MPa，而且在仍其它的實施例中，包覆玻璃層的壓縮應力將為至少約80 MPa。

【0025】 本文所述的玻璃具有特別低的熱膨脹係數。在一些實施例中，玻璃的熱膨脹係數小於約40 x 10^{-7}/℃，而且在其它的實施例中，玻璃的熱膨脹係數小於約35 x 10^{-7}/℃。當與具有較高CTE的芯玻璃配對時，本文所述的玻璃在最終的層合玻璃產品之包層中提供高水平的壓縮應力。這提高了玻璃層合產品的強度。藉由使用本文中揭示的玻璃，在層合體的包層中可以獲得至少約30 MPa的室溫壓縮應力，在其它的實施例中，在層合體的包層中可以獲得至少約40 MPa的室溫壓縮應力，而且在仍其它

的實施例中，在層合體的包層中可以獲得至少約80 MPa的室溫壓縮應力。當被用作包層時，本文所述的玻璃之液相線黏度要求可以降低。在芯玻璃相對於溫度的黏度行為與包覆玻璃相對於溫度的黏度行為大致相同（即「匹配」）的那些實施例中，包覆玻璃的液相線黏度可以大於或等於約70千泊。

【0026】 在一些實施例中，包覆玻璃組成物具有的楊氏模數和剪切模數值明顯小於其它市售可得的熔融拉伸玻璃之楊氏模數和剪切模數值。在一些實施例中，楊氏模數小於約70 GPa，而且在仍其它的實施例中，楊氏模數小於約65 GPa。低的彈性模數提供這些玻璃高水平的固有防損傷性。

【0027】 在一些實施例中，本文所述的玻璃基本上由以下所組成或包含：約50莫耳%至約70莫耳%的SiO_2（即50莫耳%≤SiO_2≤70莫耳%）；約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3（即5莫耳%≤Al_2O_3≤12莫耳%）；約5莫耳%至約35莫耳%的B_2O_3（即5莫耳%≤B_2O_3≤35莫耳%）；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%；多達約5莫耳%的MgO（即0莫耳%≤MgO≤5莫耳%）；多達約5莫耳%的CaO（即0莫耳%≤CaO≤5莫耳%）；以及多達約2莫耳%的SrO（即0莫耳%≤SrO≤2莫耳%）。在一些實施例中，4莫耳%≤$MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O$≤$Al_2O_3$+4

莫耳%，而且在一些實施例中，4莫耳%≤B_2O_3 -($MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O$ - Al_2O_3)≤35莫耳%。在某些實施例中，玻璃大體上不含或含有0莫耳%的P_2O_5及/或鹼金屬氧化物修飾劑。

【0028】 玻璃可以進一步包括多達約0.5莫耳%的Fe_2O_3（即0莫耳%≤Fe_2O_3≤0.5莫耳%）；多達約0.5莫耳%的ZrO_2（即0莫耳%≤ZrO_2≤0.5莫耳%）；以及選擇性的至少一種澄清劑，例如SnO_2、CeO_2、As_2O_3、Sb_2O_5、Cl^-、F^-、或類似者。在一些實施例中，該至少一種澄清劑包括多達約0.5莫耳%的SnO_2（即0莫耳%≤SnO_2≤0.5莫耳%）；多達約0.7莫耳%的CeO_2（即0莫耳%≤CeO_2≤0.7莫耳%）；多達約0.5莫耳%的As_2O_3（即0莫耳%≤As_2O_3≤0.5莫耳%）；以及多達約0.5莫耳%的Sb_2O_3（即0莫耳%≤Sb_2O_3≤0.5莫耳%）。

【0029】 在特定的實施例中，玻璃基本上由以下所組成或包含：約62莫耳%至約68莫耳%的SiO_2（即62莫耳%≤SiO_2≤68莫耳%）;約6莫耳%至約10莫耳%的Al_2O_3（即6莫耳%＜Al_2O_3≤10莫耳%）；約6莫耳%至約20莫耳%的B_2O_3（即6莫耳%≤B_2O_3≤20莫耳%）；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中6莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤13莫耳%；多達約4莫耳%的MgO（即0莫耳%≤MgO≤4莫耳%）；多達約4莫耳%的CaO（即0莫耳%≤CaO≤4莫耳%）；以及多達約1莫耳%的SrO（即0莫耳%≤SrO≤1莫耳%。在一些實施例中，

本文所述的玻璃中MgO、CaO、SrO、Li_2O、Na_2O、及K_2O的總量大於或等於約4莫耳%且小於或等於4莫耳%加上玻璃中存在的Al_2O_3量（即4莫耳%≤MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O≤Al_2O_3+4莫耳%）。在一些實施例中，4莫耳%≤B_2O_3-(MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O-Al_2O_3)≤20莫耳%。在某些實施例中，玻璃大體上不含或含有0莫耳%的P_2O_5及/或鹼金屬氧化物修飾劑。

【0030】玻璃可以進一步包括多達約0.5莫耳%的ZrO_2（即0莫耳%≤ZrO_2≤0.5莫耳%），多達約0.5莫耳%的Fe_2O_3（即0莫耳%≤Fe_2O_3≤0.5莫耳%）以及至少一種澄清劑，例如SnO_2、CeO_2、As_2O_3、Sb_2O_5、Cl^-、F^-、或類似者。在一些實施例中，該至少一種澄清劑包括多達約0.5莫耳%的SnO_2（即0莫耳%≤SnO_2≤0.5莫耳%）；多達約0.7莫耳%的CeO_2（即0莫耳%≤CeO_2≤0.7莫耳%）；多達約0.5莫耳%的As_2O_3（即0莫耳%≤As_2O_3≤0.5莫耳%）；以及多達約0.5莫耳%的Sb_2O_3（即0莫耳%≤Sb_2O_3≤0.5莫耳%）。

【0031】這些玻璃的組成和非限制性實例列於表1中。這些玻璃的每個氧化物成分皆提供功能。例如，二氧化矽（SiO_2）是主要的玻璃成形氧化物，並形成熔融玻璃的網絡骨架。純的SiO_2具有低的熱膨脹係數，並且不含鹼金屬。然而，由於SiO_2的極高熔化溫度，純的SiO_2與熔融拉伸製程並不相容。黏度曲線也遠過高而無法與層

合體結構中的任何芯玻璃匹配。在一些實施例中，本文所述的玻璃中SiO_2量的範圍在約60莫耳%至約70莫耳%。在其它的實施例中，SiO_2濃度範圍在約62莫耳%至約68莫耳%。

【0032】 除了二氧化矽之外，本文所述的玻璃包含網絡形成劑Al_2O_3和B_2O_3來實現穩定的玻璃成形、低熱膨脹係數、低楊氏模數、低剪切模數，並便於熔化及/或成形。藉由以適當的濃度混合全部這三種網絡形成劑，能夠實現穩定的塊狀玻璃成形，同時最少化對於諸如鹼金屬或鹼土金屬氧化物等網絡修飾劑的需求，該等網絡修飾劑的作用是提高熱膨脹係數和模數。就像SiO_2，Al_2O_3有助於玻璃網絡的剛性。氧化鋁可以以四或五配位存在於玻璃中。在一些實施例中，本文所述的玻璃包含約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3，而且在特定的實施例中，本文所述的玻璃包含約6莫耳%至約10莫耳%的Al_2O_3。

【0033】 氧化硼（B_2O_3）也是用來降低黏度並從而提高熔化及成形玻璃的能力的玻璃成形氧化物。B_2O_3可以以三或四配位存在於玻璃網絡中。三配位的B_2O_3是降低楊氏模數和剪切模數並從而提高玻璃的固有防損傷性的最有效氧化物。因此，在一些實施例中，本文所述的玻璃包含約5莫耳%至多達約35莫耳%的B_2O_3，而且在其它的實施例中，本文所述的玻璃包含約6莫耳%至約20莫耳%的B_2O_3。

【0034】 就像B_2O_3，鹼土金屬氧化物（MgO、CaO、及SrO）也改良了玻璃的熔化行為。然而，它們也作用來提高CTE及楊氏模數和剪切模數。在一些實施例中，本文所述的玻璃包含多達約5莫耳%的MgO、多達約5莫耳%的CaO、及多達約2莫耳%的SrO。在其它的實施例中，這些玻璃可以包含多達約4莫耳%的MgO、約2莫耳%至多達約4莫耳%的CaO、以及多達約1莫耳%的SrO。

【0035】 使用鹼金屬氧化物Li_2O、Na_2O、及K_2O來藉由離子交換實現玻璃的化學強化。在一些實施例中，玻璃包括Na_2O，Na_2O可被含有例如KNO_3的鹽浴中的鉀交換。對於本文揭示的玻璃來說，1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%，而且在某些實施例中，6莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤13莫耳%。在一些實施例中，1莫耳%≤Na_2O≤15莫耳%，在其它的實施例中，6莫耳%≤Na_2O≤13莫耳%，而且在某些實施例中，玻璃大體上不含Li_2O和K_2O或包含0莫耳%的Li_2O和K_2O。在其它的實施例中，1莫耳%≤Li_2O≤15莫耳%，而且在某些實施例中，6莫耳%≤Li_2O≤13莫耳%。在其它的實施例中，1莫耳%≤K_2O≤15莫耳%，而且在某些實施例中，6莫耳%≤K_2O≤13莫耳%。

【0036】 為了確保玻璃中絕大部分的B_2O_3是處在三配位的狀態並從而獲得高的原生防刮性，4莫耳%≤$MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O$≤$Al_2O_3$+4莫耳%。在一些實施例中，4莫耳%≤$B_2O_3$ -

$(MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O-Al_2O_3)\leq 35$ 莫耳%，而且在其它的實施例中，4莫耳%$\leq B_2O_3-(MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O-Al_2O_3)\leq 20$ 莫耳%。

【0037】 玻璃還可以包括至少一種澄清劑，例如低濃度的SnO_2、CeO_2、As_2O_3、Sb_2O_5、Cl^-、F^-、或類似者，以幫助在熔化過程中消除氣態夾雜物。在一些實施例中，玻璃可以包含多達約0.5莫耳%的SnO_2、多達約0.7莫耳%的CeO_2、多達約0.5莫耳%的As_2O_3、及/或多達約0.5莫耳%的Sb_2O_3。

【0038】 少量的ZrO_2也可以藉由在熔爐中使熱玻璃與氧化鋯系耐火材料接觸來引入，因此監測ZrO_2在玻璃中的含量對於判斷槽隨著時間的磨損率可能是重要的。在一些實施例中，玻璃可以包括多達約0.5莫耳%的ZrO_2。玻璃可以進一步包含低濃度的Fe_2O_3，因為這種材料是批次材料中共同的雜質。在一些實施例中，玻璃可以包括多達約0.5莫耳%的Fe_2O_3。

【0039】 將本文所述的玻璃組成之非限制性實例列於表1中。表2列出表1所列實例之選擇物理性質（應變、退火和軟化點、密度、CTE、液相線溫度、模數、折射率、及應力光學係數（SOC））。

表 1. 示例性玻璃組成

莫耳%	1	2	3	4	5
SiO_2	64.39	64.62	64.05	65.17	65.51
Al_2O_3	6.11	6.95	7.57	8.35	9.11
B_2O_3	22.23	20.11	19.19	16.29	14.22

莫耳%	1	2	3	4	5
Na_2O	0.73	2.41	3.80	5.15	6.76
K_2O	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	3.11	3.00	2.88	2.84	2.69
CaO	3.16	2.74	2.33	2.05	1.59
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO_2	0.13	0.09	0.08	0.08	0.05
ZrO_2	0.10	0.06	0.06	0.05	0.05
Fe_2O_3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
總計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 1. 接續的

莫耳%	6	7	8	9	10
SiO_2	65.96	66.13	66.47	67.09	67.19
Al_2O_3	9.76	10.71	11.63	12.21	12.47
B_2O_3	12.30	9.97	7.32	5.27	4.62
Na_2O	7.84	9.58	11.64	12.69	13.12
K_2O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	2.67	2.59	2.50	2.42	2.36
CaO	1.35	0.94	0.34	0.21	0.12
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO_2	0.05	0.03	0.06	0.08	0.08
ZrO_2	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01
Fe_2O_3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
總計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 2. 表 1 所列玻璃之物理性質

實例	1	2	3	4	5
退火點（℃）	578.9	562.4	560.5	563.9	567.4
應變點（℃）	524.8	510.6	511.4	514	517.2
軟化點（℃）	860.9	810.9	805.2	806	814
密度（g/cm^3）	2.204	2.228	2.251	2.27	2.292
CTE（$x10^{-7}$/℃）	33.0	36.8	40.8	45.1	49.9
液相線（℃）：	無	無	無	無	900
模數(Mpsi)	7.56	9.60	9.35	9.19	8.86
折射率	1.4840	1.4859	1.4874	1.4887	1.4897
SOC	4.809	4.476	4.27	4.15	3.958

表 2. 接續的

實例	6	7	8	9	10
退火點（℃）	573.7	582.7	598.5	613.1	619.6
應變點（℃）	525	533.4	547	560.6	566.3
軟化點（℃）	820.8	831.8	853.4	878	885.8
密度	2.309	2.334	2.36	2.376	2.383

實例	6	7	8	9	10
（g/cm^3）					
CTE（x10^{-7}/℃）	53.9	52.2	66.9	71.6	72.4
液相線（℃）：	960	955	990	1010	1010
模數(Mpsi)	8.69	8.40	9.63	8.20	7.96
折射率	1.4909	1.4924	1.4937	1.4952	1.4951
SOC	3.801	3.68	3.523	3.426	3.343

【0040】 在一些態樣中，本文所述的玻璃是可離子交換的；即存在於這些玻璃中的陽離子（通常是一價的鹼金屬陽離子）被較大的陽離子（通常是一價的鹼金屬陽離子）取代，雖然其它的陽離子例如Ag^+或Tl^+（具有相同價數或氧化態）也可以使用。使用較大的陽離子取代較小的陽離子形成了處於壓縮或壓縮應力CS下的表面層。該層從表面延伸進入玻璃的內部或整體到達DOL的層深。在玻璃的內部或內側區域中，玻璃表層中的壓縮應力可被拉伸應力或中心張力CT平衡。壓縮應力和層深係使用本技術領域中習知的工具進行量測。這樣的工具包括、但不限於使用市購由Luceo Co., Ltd.（Tokyo, Japan)製造的儀器例如FSM-6000或類似者進行的表面應力量測（FSM）、以及標題為「化學強化平板玻璃之標準規範（Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass）」的ASTM 1422C-99和ASTM 1279.19779「在退火、熱強化、及完全回火平板玻璃中邊緣和表面應力的非破壞性光彈性量測之標準測試方法（Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed,

Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass）」中描述的量測壓縮應力和層深之方法，將上述方法之內容以引用方式全部併入本文中。表面應力量測仰賴於應力光學係數（SOC）的精確測量，應力光學係數與應力引起的玻璃雙折射有關。SOC進而藉由本技術領域中習知的那些方法量測，例如纖維和四點彎曲法，這兩種方法都被描述在標題為「玻璃應力-光學係數量測之標準測試方法（Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient）」的ASTM標準C770-98(2008)中，將上述方法之內容以引用方式全部併入本文中，以及整體汽缸法（bulk cylinder method）。將為表1所列玻璃組成物測得的SOC值記述於表2。

【0041】 在特定的非限制性實施例中，離子交換是藉由將玻璃物件沉浸在大體上包含硝酸鉀（KNO_3）及選擇性的少量硝酸鈉（$NaNO_3$）的熔融鹽浴中來進行。該鹽浴是處在約410 ℃的溫度下，而且玻璃進行約16小時的離子交換。可以使用上述那些以外的其它鹼金屬鹽（例如氯化物、硫酸鹽等）、鹽浴溫度、以及離子交換時間來實現所需水平的壓縮應力和表面壓縮層深度（層深）。類似地，離子交換並不限於使用來自鹽浴的K^+離子交換玻璃中的Na^+離子。例如鈉交換鋰的離子交換可以藉由將含鋰玻璃浸入含有鈉鹽的熔融浴中來完成，而且鉀交換鋰的離子交換可以藉由將含鋰玻璃浸入含有鉀鹽的熔融浴中來完成。

【0042】 在一些實施例中，本文所述的玻璃經過離子交換並具有從玻璃表面延伸到層深的壓縮層。在某些實施例中，壓縮層處於至少約220兆帕斯卡（MPa）的壓縮應力下，並延伸到至少約8微米（μm）的層深DOL。在其它的實施例中，該壓縮應力為至少約400 MPa，並且該層深為至少約30 μm。表3列出具有表1所列組成的玻璃在410 ℃的KNO_3熔融鹽浴中進行16小時的離子交換之後測得的壓縮應力和層深。表3還列出每個玻璃的Na_2O含量。具有低鈉含量的那些玻璃中發生極少的離子交換或沒有離子交換發生（實例1-3），而具有高鈉含量的那些玻璃（實例8-10）被最適化得到良好的離子交換性能，因而表現出較大的壓縮應力和較深的層深。在組成空間的中間觀察到最佳的整體防損傷性（例如實例5-7）。

表3. 壓縮應力、層深、及以離子交換玻璃之莫耳%表示的Na_2O含量。

實例	1	2	3	4	5
CS (MPa)	A	A	A	233.67	296.43
DOL (μm)	A	A	A	8.37	14.51
Na_2O	0.73	2.41	3.80	5.15	6.76

A：極少或沒有離子交換發生

表3. 接續的

實例	6	7	8	9	10
CS (MPa)	338.73	407.74	558.26	632.42	670.43
DOL (μm)	20.2	31.34	39.11	48.4	52.2
Na_2O	7.84	9.58	11.64	12.69	13.12

【0043】 存在的大量硼與離子交換帶來的化學強化結合而提供玻璃高水平的固有或「原生」防刮性。防刮性是藉由努氏（Knoop）刮痕臨界值測試來測定。在努氏臨

界值測試中，機械測試儀夾持努氏鑽石，其中玻璃被以增加的負載刮傷，以測定橫向龜裂的開始；即比原始刮痕/裂紋的兩倍寬度更大的持續裂紋。這個橫向龜裂的開始被定義為「努氏刮痕臨界值」。當經過離子交換時，本文所述的玻璃具有約15 N（牛頓）的最小努氏刮痕臨界值。在一些實施例中，該努氏刮痕臨界值為至少約10 N；在其它的實施例中，該努氏刮痕臨界值為至少約15 N；在其它的實施例中，該努氏刮痕臨界值為至少約30 N；而且在仍其它的實施例中，該努氏刮痕臨界值為至少約40 N。

【0044】 將表1所列玻璃之努氏刮痕臨界值繪示於第2圖。將玻璃在410 ℃的熔融KNO_3鹽浴中進行離子交換16小時之後測定壓痕斷裂臨界值。組成5和7（參見表1）展現的努氏刮痕臨界值超出量測設備可測的最大臨界值（40 N）。

【0045】 與本文所述的玻璃相比，其它的鹼土硼矽酸鹽玻璃（Eagle XG® Glass，由康寧公司製造）表現出8-10 N的努氏刮痕臨界值，而經離子交換的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃（Gorilla® Glass和Gorilla® Glass 3，由康寧公司製造）分別表現出3.9-4.9 N和9.8-12 N的努氏刮痕臨界值。

【0046】 本文所述的離子交換玻璃還具有一定程度的固有防損傷性（IDR），該固有防損傷性可以藉由該離子交換玻璃之維氏裂紋引發臨界值來特徵化。在一些實施例

中，該離子交換玻璃具有至少約10 N的維氏裂紋引發臨界值；在其它的實施例中，該離子交換玻璃具有至少約15 N的維氏裂紋引發臨界值；在其它的實施例中，該離子交換玻璃具有至少約30 N的維氏裂紋引發臨界值；而且在仍其它的實施例中，該離子交換玻璃具有至少約40 N的維氏裂紋引發臨界值。本文所述的維氏裂紋引發臨界值量測是藉由以0.2 mm/min的速率對玻璃表面施加壓痕負載然後移除來進行。將最大壓痕負載保持10秒。裂紋引發臨界值被定義為10個壓痕中有50 %表現出任何數量的、從壓痕印記角落產生的徑向/中間裂紋之壓痕負載。增加最大負載，直到達到給定的玻璃組成物之臨界值。所有的壓痕量測都是在室溫下、在50 %相對濕度中進行。

【0047】 將表1所列玻璃之維氏壓痕斷裂臨界值繪示於第3圖。壓痕斷裂臨界值是將玻璃在410 ℃的熔融KNO_3鹽浴中進行離子交換26小時之後測定的。

【0048】 這些玻璃表現出的高刮痕和壓痕臨界值可以歸因於玻璃組成物的化學性質和從離子交換產生的壓縮應力層。本文所述的玻璃組成物之目的是提供完全連接的網絡（即沒有非橋接氧）並實現高水平的三配位硼。三配位的硼賦予玻璃更開放的結構，從而允許玻璃在壓痕或刮痕負載下可塑地緻密化。這種塑性緻密化吸收來自外部負載的能量，該能量通常會被用來引發裂紋。添加藉由離子交換所形成的壓縮應力層產生了必須被克服才能損傷玻

璃的附加屏障。這兩種效用的結合給予了這些玻璃自身的特殊高防損傷性。

【0049】 還提供了製造本文所述玻璃層合體的方法。該方法包括提供芯玻璃熔化物及熔融拉伸該芯玻璃熔化物以形成芯玻璃；提供包覆玻璃熔化物；以及熔融拉伸該包覆玻璃熔化物以形成包覆玻璃，該包覆玻璃包圍該芯玻璃，其中該芯玻璃之熱膨脹係數大於該包覆玻璃之熱膨脹係數。在一些實施例中，該包覆玻璃可以是鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃。該包覆玻璃包含約50莫耳%至約70莫耳%的SiO_2；約5莫耳%至約12莫耳%的Al_2O_3；約5莫耳%至約35莫耳%的B_2O_3；Li_2O、Na_2O、及K_2O中之至少一者，其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤15莫耳%；多達約5莫耳%的MgO；多達約5莫耳%的CaO；及多達約2莫耳%的SrO。在某些實施例中，該包覆玻璃包含約62莫耳%至約68莫耳%的SiO_2；從超過6莫耳%至約10莫耳%的Al_2O_3；約6莫耳%至約20莫耳%的B_2O_3；多達約4莫耳%的MgO；多達約4莫耳%的CaO；及多達約1莫耳%的SrO，以及選擇性的至少一澄清劑，而且其中1莫耳%≤$Li_2O+Na_2O+K_2O$≤13莫耳%。該包覆玻璃層係處於至少約30 MPa的壓縮應力下，在其它的實施例中，該包覆玻璃層係處於至少約40 MPa的壓縮應力下，而且在仍其它的實施例中，該包覆玻璃層係處於至少約80 MPa的壓縮應力下。

【0050】 雖然已經為了說明的目的闡述典型的實施例，但不應將前面的描述視為是對本揭示或所附申請專利範圍之範圍的限制。因此，本技術領域中具有通常知識之人士可以在不脫離本揭示或所附申請專利範圍之精神和範圍下進行各種修改、適變和替換。

【符號說明】

【0051】

100 玻璃層合體

110 芯玻璃

120 包覆玻璃

【生物材料寄存】

【0052】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0053】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種玻璃，該玻璃包含：62 莫耳%至約 68 莫耳%的 SiO_2；約 6 莫耳%至 10 莫耳%的 Al_2O_3；約 5 莫耳%至約 35 莫耳%的 B_2O_3；1 莫耳%至 15 莫耳%的 Na_2O，其中 1 莫耳% $\leq Li_2O+Na_2O+K_2O \leq$ 15 莫耳%；多達約 5 莫耳%的 MgO；多達約 5 莫耳%的 CaO；以及多達約 2 莫耳%的 SrO，且其中 4 莫耳% $\leq B_2O_3-(MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O-Al_2O_3) \leq$ 35 莫耳%，且 4 莫耳% $\leq MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O \leq Al_2O_3+$ 4 莫耳%。

【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃，其中該玻璃經過離子交換並具有至少約 30 N 的努氏（Knoop）刮痕臨界值。

【第3項】 如請求項 1 所述之玻璃，其中該玻璃包含：62 莫耳%至約 68 莫耳%的 SiO_2；從超過 6 莫耳%至 10 莫耳%的 Al_2O_3；約 6 莫耳%至約 20 莫耳%的 B_2O_3；6 莫耳%至 13 莫耳%的 Na_2O，其中 6 莫耳% $\leq Li_2O+Na_2O+K_2O \leq$ 13 莫耳%；多達約 4 莫耳%的 MgO；多達約 4 莫耳%的 CaO；以及多達約 1 莫耳%的 SrO。

【第4項】 一種玻璃，該玻璃包含 Li_2O、Na_2O、K_2O 的至少一者以及 SiO_2、Al_2O_3、B_2O_3，其中該玻璃經過離子交換並具有至少約 40 N 的努氏刮痕臨界值。

【第5項】 如請求項 1 或 4 所述之玻璃，其中熱膨脹係數小於約 75×10^{-7}/℃。

【第6項】 如請求項 4 所述之玻璃，其中該玻璃包含：約 60 莫耳%至約 70 莫耳%的 SiO_2；約 5 莫耳%至約 12 莫耳%的 Al_2O_3；約 5 莫耳%至約 35 莫耳%的 B_2O_3；Li_2O、Na_2O、K_2O 的至少一者，其中 1 莫耳% $\leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq$ 15 莫耳%；多達約 5 莫耳%的 MgO；多達約 5 莫耳%的 CaO；以及多達約 5 莫耳%的 SrO。

【第7項】 一種玻璃層合體，該玻璃層合體包含一芯玻璃及一包覆玻璃，該包覆玻璃被層合於該芯玻璃之一外表面上，該包覆玻璃層包含 62 莫耳%至約 68 莫耳%的 SiO_2；約 6 莫耳%至 10 莫耳%的 Al_2O_3；約 5 莫耳%至約 35 莫耳%的 B_2O_3；1 莫耳%至 15 莫耳%的 Na_2O，其中 1 莫耳% $\leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq$ 15 莫耳%；多達約 5 莫耳%的 MgO；多達約 5 莫耳%的 CaO；以及多達約 2 莫耳%的 SrO，且其中 4 莫耳% $\leq B_2O_3 - (MgO + CaO + SrO + Li_2O + Na_2O + K_2O -$

Al_2O_3)≤35 莫耳%，且 4 莫耳%≤MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O≤Al_2O_3+4 莫耳%，其中該包覆玻璃具有一第一熱膨脹係數，並且該芯玻璃具有一大於該第一熱膨脹係數的第二熱膨脹係數。

【第8項】 如請求項 7 所述之玻璃層合體，其中該第一熱膨脹係數小於約 75 x 10^{-7}/℃。

【第9項】 如請求項 7 所述之玻璃層合體，其中該包覆玻璃係處於一至少約 30 MPa 的壓縮應力下。

【第10項】 一種製造一玻璃層合體的方法，該玻璃層合體包含一芯玻璃及一包覆玻璃，該方法包含以下步驟：

a. 提供一芯玻璃熔化物；

b. 熔融拉伸該芯玻璃熔化物以形成該芯玻璃，該芯玻璃具有一第一熱膨脹係數；及

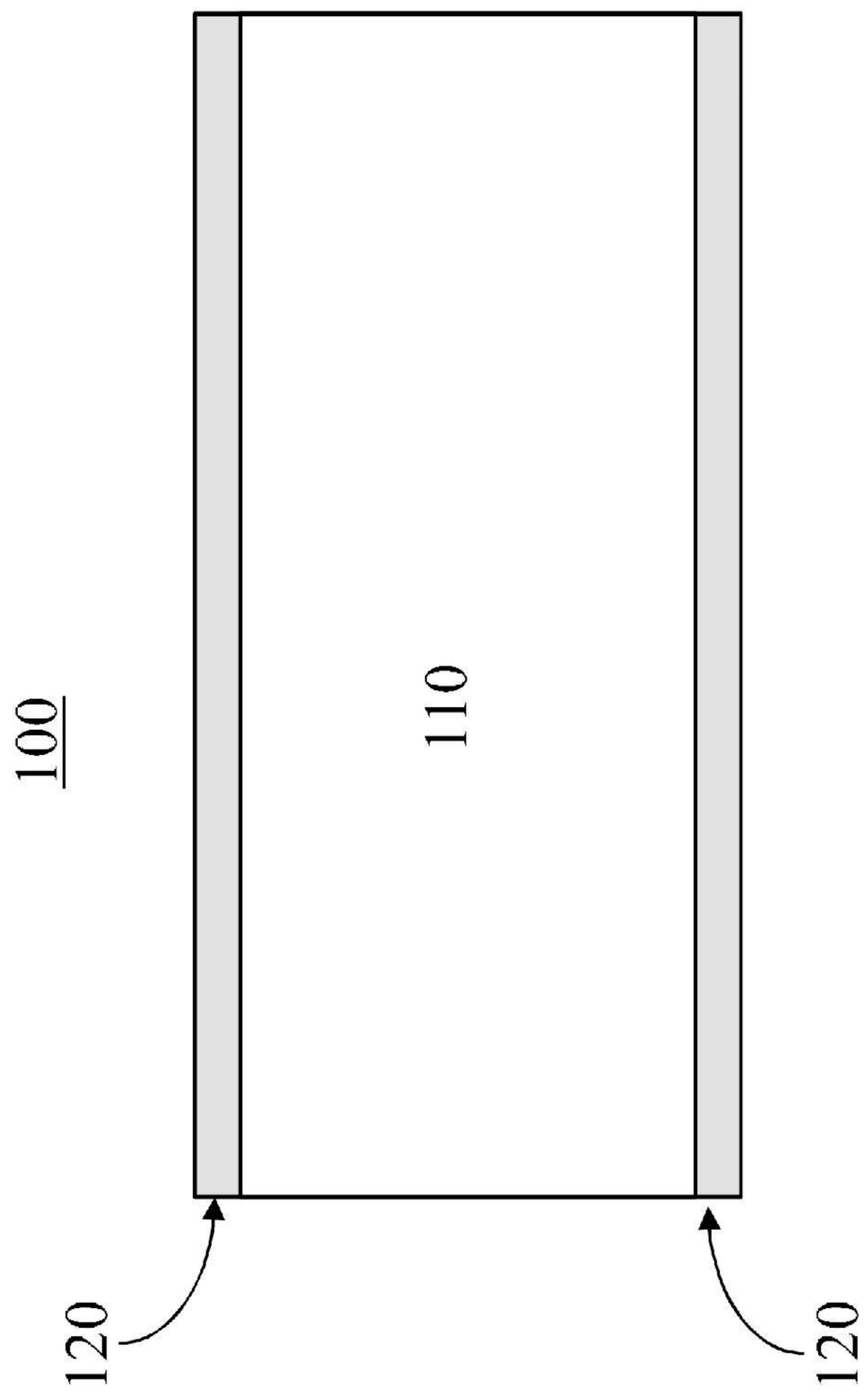
c. 提供一包覆玻璃熔化物，該包覆玻璃熔化物包含：62 莫耳%至約 68 莫耳%的 SiO_2；約 6 莫耳%至 10 莫耳%的 Al_2O_3；約 5 莫耳%至約 35 莫耳%的 B_2O_3；1 莫耳%至 15 莫耳%的 Na_2O，其中 1 莫耳%≤Li_2O+Na_2O+K_2O≤15 莫耳%；多達約 5 莫耳%的 MgO；多達約 5 莫耳%的 CaO；及多達約 2 莫耳%的 SrO，且其中 4 莫耳%≤

B_2O_3-($MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O-Al_2O_3$)≤35 莫耳%，且 4 莫耳%≤$MgO+CaO+SrO+Li_2O+Na_2O+K_2O \leq Al_2O_3$+4 莫耳%；以及

d. 熔融拉伸該包覆玻璃熔化物以形成該包覆玻璃，該包覆玻璃包圍該芯玻璃並具有一第二熱膨脹係數，其中該第一熱膨脹係數大於該第二熱膨脹係數。

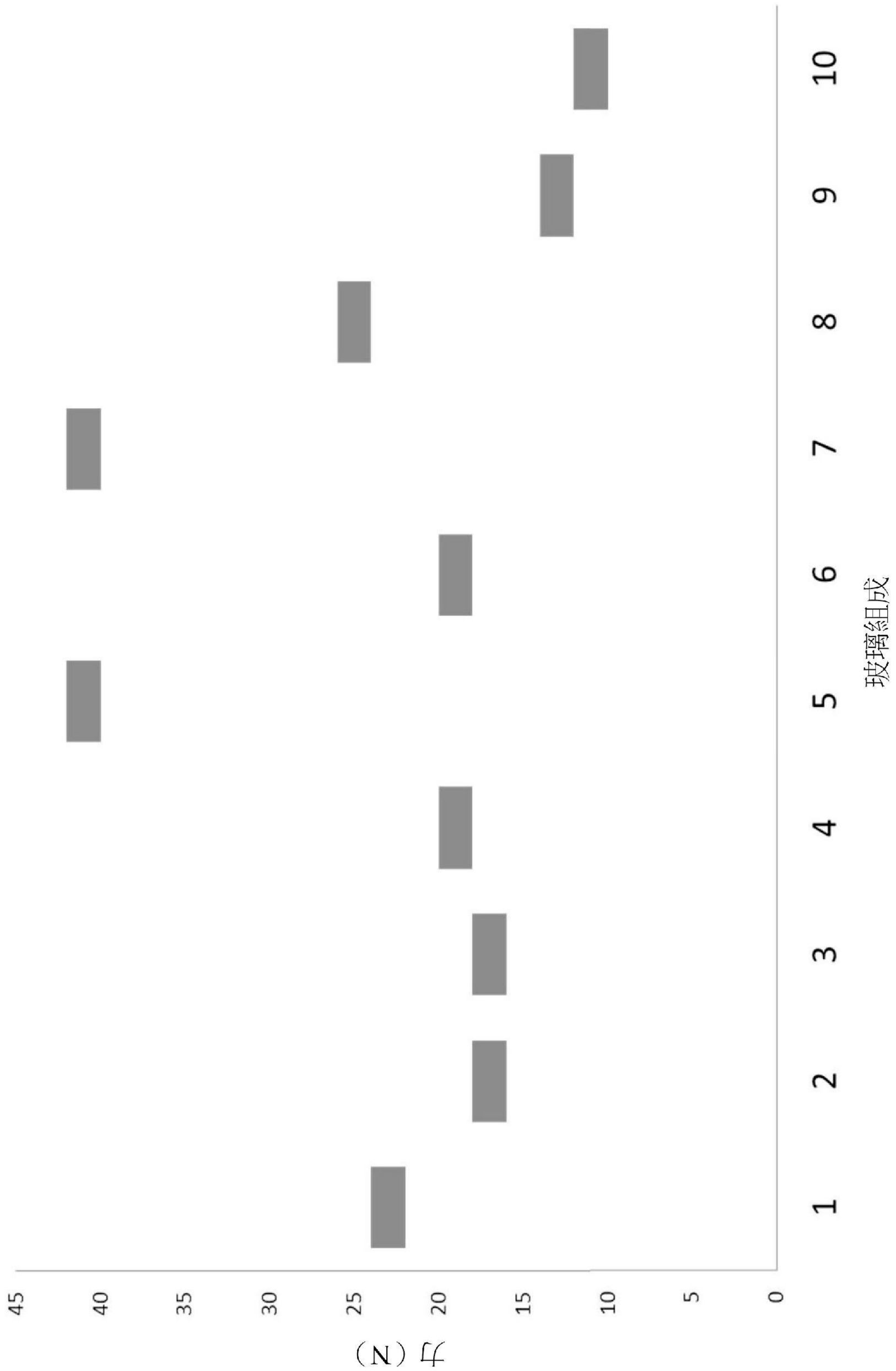
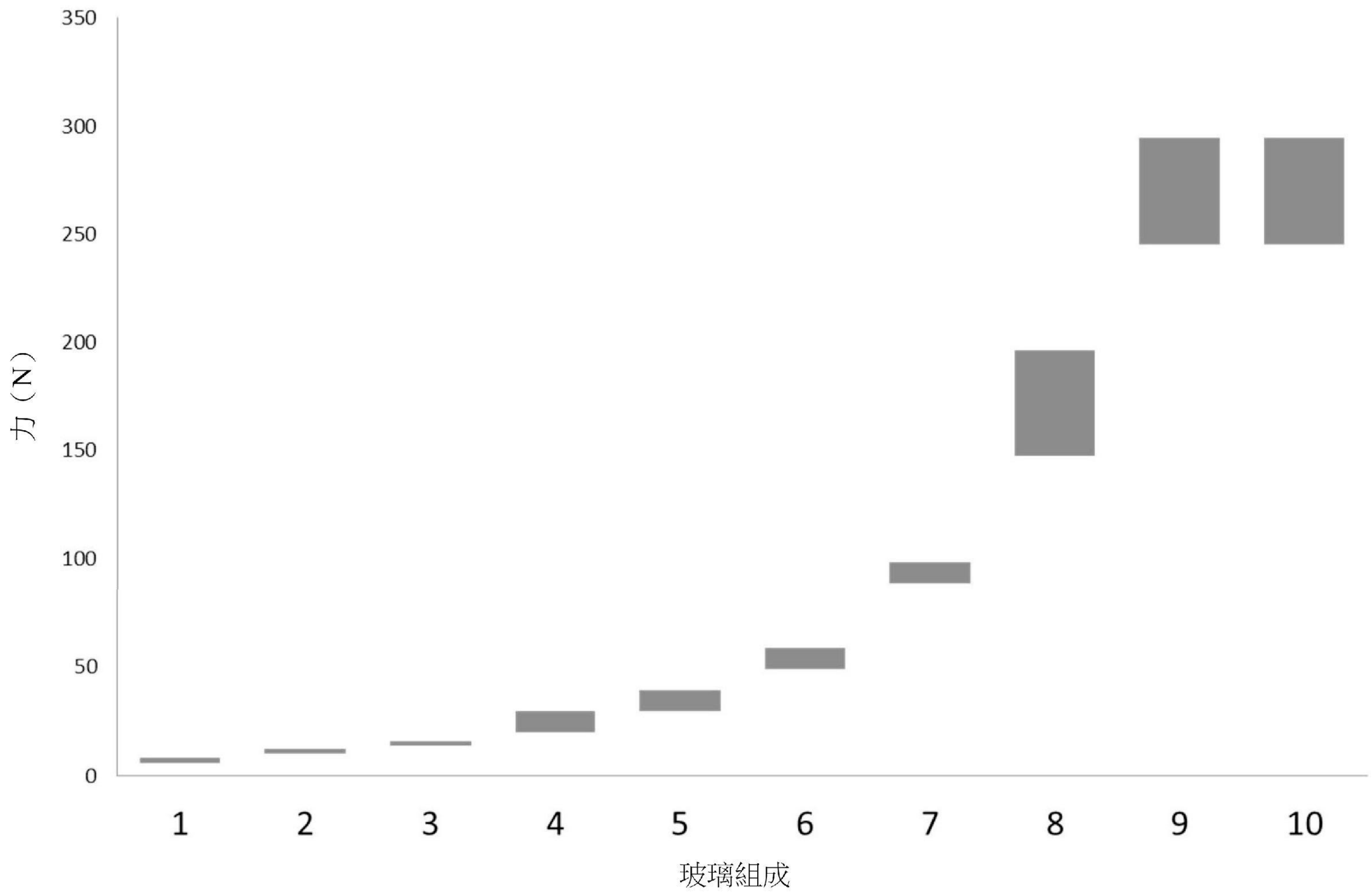
【發明圖式】

圖式



第1圖

第2圖



第3圖