



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0025144
(43) 공개일자 2022년03월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 17/10 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01) C03C 17/38 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 17/10137 (2021.01)
B32B 17/10174 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7004139(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월13일
심사청구일자 2022년02월07일
- (62) 원출원 특허 10-2021-7007878
원출원일자(국제) 2014년10월13일
심사청구일자 2021년03월16일
- (85) 번역문제출일자 2022년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/060245
- (87) 국제공개번호 WO 2015/057555
국제공개일자 2015년04월23일
- (30) 우선권주장
14/053,139 2013년10월14일 미국(US)
14/248,868 2014년04월09일 미국(US)

- (71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
아딧, 카베
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 어퍼 델리반 애비뉴 235 벨만, 로버트 아란
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스톤 레인 108
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

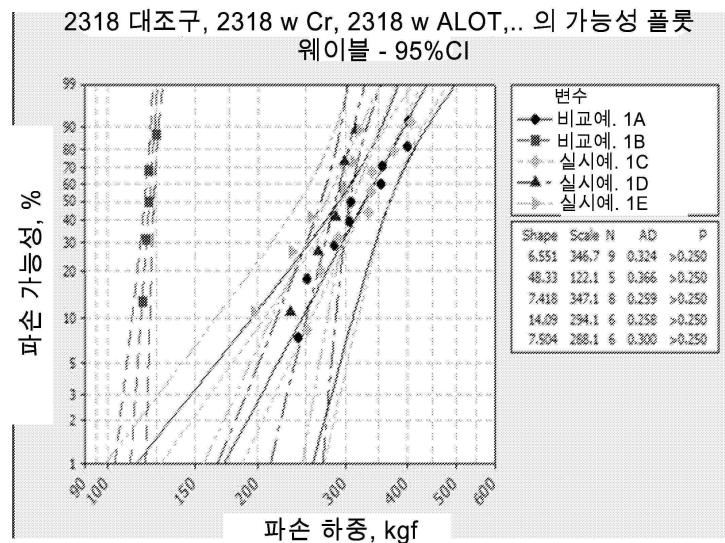
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 중간 접착력 및 잔류 강도를 갖는 필름을 갖는 유리 제품

(57) 요약

본 개시의 하나 이상의 관점은, 강화될 수 있는, 유리 기판상에 배치된 필름을 포함하는 제품에 관한 것이며, 여기서, 상기 필름과 유리 기판 사이의 계면은, 상기 제품이 개선된 평균 휨 강도를 갖고, 상기 필름이 이의 적용을 위한 핵심 기능적 특성을 보유하도록 변형된다. 상기 필름의 몇몇 핵심 기능적 특성은 광학적, 전기적 및/또는 기계적 특성을 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 계면은 약 4 J/m² 미만의 유효 접착 에너지를 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 상기 계면은 상기 유리 기판과 필름 사이에 무기물을 함유하는 크랙 완화층의 포함에 의해 변형된다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B32B 17/10201 (2021.01)
C03C 17/3417 (2013.01)
C03C 17/3435 (2013.01)
C03C 17/3447 (2013.01)
C03C 17/3621 (2013.01)
C03C 17/3649 (2013.01)
C03C 17/38 (2013.01)
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 3/083 (2013.01)

(72) 발명자

하트, 산돈 디

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 핀 힐 로드 4005

후, 구안글리

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 1073 싱 싱 로드,
아파트먼트 에이6

맨리, 로버트 조지

미국, 뉴욕 13850, 베스탈, 웨스트 힐 로드 29

마줌더, 프란틱

미국, 뉴욕 14850, 이타카, 이스트 폴스 스트리트
316

사하, 찬단 쿠마

미국, 미시건 48025, 프랭클린, 하버포드 32509

명세서

청구범위

청구항 1

적층 제품으로서:

제1 주 표면 및 제2 주 표면을 포함하는 대립하는 주 표면들을 갖는 기판;

상기 제1 주 표면 상에 배치된 크랙 완화층; 및

상기 크랙 완화층 상에 배치되는 제1 필름을 포함하며,

여기서 상기 제1 필름은 25 GPa 이상의 탄성률을 갖는 적층 제품.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 필름은 하나 이상의 반사-방지층을 포함하는 적층 제품.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 크랙 완화층은 5 nm 내지 500 nm의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 5

디스플레이 장치로서:

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항의 적층 제품을 포함하고,

여기서 상기 기판은 화학적으로 강화된 유리 기판이며,

여기서 상기 적층 제품은 디스플레이 장치를 위한 보호 커버 유리로서 작용을 하는 디스플레이 장치.

청구항 6

적층 제품으로서:

제1 주 표면 및 제2 주 표면을 포함하는 대립하는 주 표면들을 갖는 기판;

제1 계면을 형성하는 제1 주 표면 상에 배치된 크랙 완화층, 여기서 상기 크랙 완화층은 1 nm 내지 10,000 nm의 두께를 가짐; 및

제2 계면을 형성하는 상기 크랙 완화층 상에 배치된 제1 필름을 포함하고, 상기 제1 필름은 25 GPa 이상의 탄성률을 갖고,

여기서 상기 제1 필름은 하나 이상의 산화물의 층을 포함하는 적층 제품.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 크랙 완화층은 실란을 포함하는 적층 제품.

청구항 8

청구항 6 또는 7에 있어서,
 상기 제1 필름은 하나 이상의 반사-방지층을 포함하는 적층 제품.

청구항 9

청구항 6 내지 8 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 크랙 완화층은 5 nm 내지 500 nm의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 10

청구항 6 내지 9 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 제1 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 11

디스플레이 장치로서:
 청구항 6 내지 10 중 어느 한 항의 적층 제품을 포함하고,
 여기서 상기 기판은 화학적으로 강화된 유리 기판이며,
 여기서 상기 적층 제품은 디스플레이 장치를 위한 보호 커버 유리로서 작용을 하는 디스플레이 장치.

청구항 12

적층 제품으로서:
 제1 주 표면 및 제2 주 표면을 포함하는 대립하는 주 표면들을 갖는 기판;
 제1 계면을 형성하는 제1 주 표면 상에 배치된 크랙 완화층, 여기서 상기 크랙 완화층은 1 nm 내지 10,000 nm의 두께를 가짐;
 제2 계면을 형성하는 상기 크랙 완화층 상에 배치되는 제1 필름, 상기 제1 필름은 25 GPa 이상의 탄성률을 가짐; 및
 상기 기판의 제2 주 표면 상에 배치된 추가 필름을 포함하고, 상기 추가 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 가지며,
 여기서 상기 추가 필름은 산화물, 산질화물 및 질화물 중 하나 이상을 포함하는 내-스크래치층을 포함하는 적층 제품.

청구항 13

청구항 12에 있어서,
 상기 크랙 완화층은 실란을 포함하는 적층 제품.

청구항 14

청구항 12 또는 13에 있어서,
 상기 제1 필름은 하나 이상의 반사-방지층을 포함하는 적층 제품.

청구항 15

청구항 12 내지 14 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 크랙 완화층은 5 nm 내지 500 nm의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 16

청구항 12 내지 15 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 17

디스플레이 장치로서:

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항의 적층 제품을 포함하고,
여기서 상기 기판은 화학적으로 강화된 유리 기판이며,
여기서 상기 적층 제품은 디스플레이 장치를 위한 보호 커버 유리로서 작용을 하는 디스플레이 장치.

청구항 18

적층 제품으로서:

제1 주 표면 및 제2 주 표면을 포함하는 대립하는 주 표면들을 갖는 기판;
제1 계면을 형성하는 제1 주 표면 상에 배치된 크랙 완화층, 여기서 상기 크랙 완화층은 1 nm 내지 10,000 nm의 두께를 가짐;
제2 계면을 형성하는 상기 크랙 완화층 상에 배치되는 제1 필름; 및
상기 기판의 제2 주 표면 상에 배치된 추가 필름을 포함하고, 상기 추가 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 가지며,
여기서 상기 제1 필름은 하나 이상의 산화물의 층을 포함하고,
여기서 상기 추가 필름은 산화물, 산질화물 및 질화물 중 하나 이상을 포함하는 내-스크래치층을 포함하는 적층 제품.

청구항 19

청구항 18에 있어서,
상기 크랙 완화층은 실란을 포함하는 적층 제품.

청구항 20

청구항 18 또는 19에 있어서,
상기 제1 필름은 25 GPa 이상의 탄성률을 갖는 적층 제품.

청구항 21

청구항 18 내지 20 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 필름은 하나 이상의 반사-방지층을 포함하는 적층 제품.

청구항 22

청구항 21에 있어서,
상기 제1 필름, 크랙 완화층, 및 제1 계면의 총 반사율은 400 nm 내지 700 nm의 가시 파장 범위에 걸쳐 약 2% 미만인 적층 제품.

청구항 23

청구항 18 내지 22 중 어느 한 항에 있어서,
상기 크랙 완화층은 5 nm 내지 500 nm의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 24

청구항 18 내지 23 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 필름은 0.01 μm 내지 20 μm 의 두께를 갖는 적층 제품.

청구항 25

청구항 18 내지 24 중 어느 한 항에 있어서,
상기 추가 필름은 10 GPa 이상의 경도를 포함하는 적층 제품.

청구항 26

디스플레이 장치로서:
청구항 18 내지 25 중 어느 한 항의 적층 제품을 포함하고,
여기서 상기 기판은 화학적으로 강화된 유리 기판이며,
여기서 상기 적층 제품은 디스플레이 장치를 위한 보호 커버 유리로서 작용을 하는 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 10월 12일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/712,908호 및 2013년 5월 7일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/820,395호의 우선권을 주장하는, 2013년 10월 14일자에 출원한 미국 특허출원 제14/053,139호의 일부 계속 출원인, 2014년 4월 9일자에 출원한 미국 특허출원 제14/248,868호의 우선권을 주장하고, 본 출원은 또한 2012년 10월 12일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/712,908호 및 2013년 5월 7일자에 출원한 미국 가 특허출원 제61/820,395호의 우선권을 주장하는, 2013년 10월 14일자에 출원한 미국 특허출원 제14/053,139호의 일부 계속 출원인이며, 이들의 전체적인 내용은 여기에 참조로서 혼입된다.

[0002] 본 개시는 유리 기판의 표면에 배치된 필름을 갖는 유리 기판, 및 상기 유리 기판이 이의 평균 휨 강도 (flexural strength)를 실질적으로 보유하고, 필름 (이하 "막"이라고도 함)이 이의 적용을 위한 핵심적인 특성을 보유하도록, 상기 필름과 유리 기판 사이의 변형된 계면을 갖는 적층을 포함하는 제품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 여기에 기재된 바와 같은 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기판을 포함하는 제품은, 디스플레이, 구체적으로, 터치-스크린 적용을 위한 보호 커버 유리로서 최근 광범위하게 사용되며, 자동차 또는 건축용 창 및 광전지 시스템용 유리 및 다른 전자 장치 적용에서 사용하기 위한 유리 기판과 같은, 많은 다른 적용에 이들의 사용에 대해 잠재력이 있다. 다수의 이들 적용에서, 상기 유리 기판에 필름을 적용하는 것이 유리할 수 있다. 대표적인 필름 ("막"이라고도 한다)은 인듐-주석-산화물 (indium-tin-oxide) ("ITO") 또는 다른 투명 전도성 산화물 (conductive oxide) (예를 들어, 알루미늄 및 갈륨 도핑된 산화아연 및 불소 도핑된 산화주석), 다양한 종류의 경질막 (예를 들어, 다이아몬드-형 탄소, Al_2O_3 , AlN , AlO_xN_y , Si_3N_4 , SiO_xN_y , $\text{SiAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$, TiN , TiC), IR 또는 UV 반사층 (reflecting layers), 전도 또는 반전도층 (conducting or semiconducting layers), 전자소자층 (electronics layers), 박막 트랜지스터층, 또는 반사 방지 (anti-reflection) ("AR") 막 (예를 들어, SiO_2 , Nb_2O_5 및 TiO_2 층 구조)을 포함한다. 다수의 경우에서, 이들 필름은 필수적으로 경질이어야만 하고 및/또는 고 탄성률을 가져야 하는데, 그렇지 않으면 이들의 다른 기능적 특성 (예를 들어, 기계적, 내구성 (durability), 전기 전도성 (electrical conductivity), 광학 특성)은 저하될 것이다. 대부분 경우에서, 이들 필름은 박막이다, 즉, 이들은 일반적으로 0.005 μm 내지 10 μm (예를 들어, 5nm 내지 10,000nm) 범위의 두께를 갖는다.

[0004] 강화될 수 있거나 또는 강한 것을 특징으로 하는, 유리 기판의 표면에 필름이 적용된 경우, 상기 유리 기판의 평균 휨 강도는, 예를 들어, 볼-낙하 또는 링-온-링 강도 시험을 사용하여 평가된 경우, 감소될 수 있다. 이러한 거동은 온도 효과와 독립적으로 측정되어 왔다 (즉, 상기 거동은 어떤 가열에 기인하여 강화된 유리 기판에서 표면 압축 응력의 상당한 또는 측정 가능한 이완에 의해 유발되지 않는다). 평균 휨 강도에서 감소는 또한 가공으로부터 어떤 유리 표면 손상 또는 부식과는 명백하게 독립적이고, 약 5nm 내지 약 10 μm 범위의 두께를 갖는 박막이 제품에 적용된 경우일지라도, 명백하게 상기 제품의 고유한 기계적 속성이다. 이론에 의한 제한

없이, 평균 휨 강도에서 이러한 감소는, 강화된 또는 강한 유리 기관에 대하여 이러한 필름들 사이에 접착력, 선택된 필름에 대하여 선택된 강화된 또는 강한 유리 기관의 초기 높은 평균 휨 강도 (또는 높은 평균 파단-변형률 (strain-to-failure))와 함께, 이러한 필름 및 유리 기관 사이에서 크랙 다리 형성 (crack bridging)과 연관되는 것으로 믿어진다.

[0005] 유리 기관을 사용하는 이들 제품이 어떤 전자 장치 적용에서 사용된 경우, 예를 들어, 이들은 제작 동안 추가적인 고온 공정에 적용될 수 있다. 좀 더 구체적으로, 상기 제품은 유리 기관상에 필름의 침착 후에 추가적인 열적 처리에 적용될 수 있다. 이들 추가적인 고온 처리는 종종 제품의 필름 및/또는 기관상에 추가적인 구조 및 부품의 적용-특이적 개발의 결과이다. 더욱이, 기관상에 필름 자체의 침착은 상대적으로 고온에서 수행될 수 있다.

[0006] 이들 새로운 이해의 관점에서, 이들 제품에서 유리 기관의 평균 휨 강도의 감소로부터 필름을 보호하는 필요가 있다. 비록 필름 침착 공정 및 추가적인 적용-특이적 열 처리로부터 고온 노출된 후조차도, 상기 유리 기관의 평균 휨 강도가 실질적으로 유지되는 것을 보장할 필요가 또한 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시의 제1 관점은 유리 기관, 상기 유리 기관의 제1 주 표면 상에 배치되어 제1계면을 형성하는 크랙 완화층; 및 상기 크랙 완화층 상에 배치되어 제2계면을 형성하는 필름을 포함하는 제품 (예를 들어, 적층 제품)에 관한 것이다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유리 기관은 필름의 평균 파단-변형률을 초과하는 평균 파단-변형률을 갖는다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제1계면 및 제2계면은, 상기 제품이 유리 기관의 평균 파단-변형률 및 필름의 평균 파단-변형률 사이에서 변형 수준으로 변형된 경우, 상기 크랙 완화층의 적어도 일부가 상기 필름 또는 유리 기관으로부터 분리되는 중간 접착력 (moderate adhesion)을 갖는 것으로 나타낸다. 특정 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 적어도 일부는, 상기 필름에서 기원하는 크랙이 상기 크랙 완화층으로 다리를 형성하는 경우 (예를 들어, 상기 필름 및 상기 크랙 완화층 사이 계면에서 접착 파단 (adhesive failure)), 상기 필름으로부터 분리된다. 또 다른 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 적어도 일부는, 상기 유리 기관에서 기원하는 크랙이 상기 크랙 완화층으로 다리를 형성하는 경우 (예를 들어, 상기 유리 기관 및 상기 크랙 완화층 사이 계면에서 접착 파단), 상기 유리 기관으로부터 분리된다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 상기 필름 및 유리 기관 중 하나에서 기원하고, 상기 크랙 완화층으로 진입하는 크랙을 상기 크랙 완화층 내에 남게 하거나, 또는 실질적으로 상기 크랙 완화층 내에 남는다. (예를 들어, 상기 크랙 완화층에서 응집 파단 (cohesive failure)). 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 상기 필름 및 유리 기관 중 하나에서 기원하는 크랙을 이러한 필름 및 유리 기관 중 다른 하나로 전파하는 것을 효과적으로 제한한다.

과제의 해결 수단

[0008] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 유리 기관 및 필름 중 하나의 파괴 인성보다 약 50% 이하인 파괴 인성 (fracture toughness)을 갖는다. 예를 들어, 상기 크랙 완화층의 파괴 인성은 약 $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 미만일 수 있다. 상기 크랙 완화층의 두께는 약 100nm 이하, 약 20나노미터 이하, 또는 몇몇 예에서, 약 5nm 이하일 수 있다. 하나 이상의 구체 예의 크랙 완화층은 연속층 또는 불연속층일 수 있다.

[0009] 상기 크랙 완화층은 플라즈마-중합 중합체, 실란 또는 금속을 포함할 수 있다. 플라즈마-중합 중합체의 예로는 플라즈마-중합 불소중합체, 플라즈마-중합 탄화수소 중합체, 플라즈마-중합 실록산 중합체 및 플라즈마-중합 실란 중합체를 포함한다. 상기 플라즈마-중합 탄화수소 중합체는 휘발성 가스 (예를 들어, 알칸 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), 알켄 (C_nH_{2n}) 및/또는 알킨 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$), 여기서 $n < 8$) 및 선택적으로 수소로부터 형성된 진공-침착 물질일 수 있다. 또 다른 변형에서, 상기 크랙 완화층은 중합체-형성 불화탄소 가스 (fluorocarbon gas) (예를 들어, CHF_3 및 C_4F_8) 및 불소계 식각액 (예를 들어, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)으로부터 형성된 진공-침착 물질을 포함하는 플라즈마-중합 불소중합체를 포함할 수 있다. 따라서, 상기 크랙 완화층은 불소를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 불소는 불소-함유 가스 (예를 들어, CHF_3 , C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)로부터 유도될 수 있다.

[0010] 또 다른 변형에서, 상기 크랙 완화층은 실란 소스 물질 (예를 들어, 화학식 $\text{R}_x\text{SiX}_{4-x}$ 를 포함하는 실란 소스 물질, 여기서 R은 알킬 또는 아릴 유기 그룹이고, X는 수소, 할라이드, 및/또는 알콕시 그룹이다) 및 선택적 산

화제 (예를 들어, 산소, 오존, 아산화질소, 이산화탄소, 수증기, 및/또는 과산화수소)로부터 형성된 진공-침착 물질을 포함하는 플라즈마-중합 실란 중합체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은, 플라즈마의 사용없이, 용액-침착 또는 기상-침착인 실란을 포함한다. 상기 실란은 지방족 실란 및/또는 방향족 실란을 포함할 수 있다. 상기 실란은 화학식 R_xSiX_{4-x} 를 선택적으로 포함할 수 있고, 여기서 R은 불소, 알킬, 선택적으로-불소화된 아릴 유기 그룹 또는 염소화 아릴 유기 그룹이고, 및 X는 할라이드 또는 알콕시 그룹이다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 Au 또는 Cu를 포함할 수 있고, 또는 선택적으로 다공층 (porous layer) (예를 들어, 다공성 실리카)를 포함할 수 있다.

[0011] 몇몇 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 금속 불화물을 포함할 수 있다. 어떤 구체 예에 따르면, 상기 크랙 완화층은 무기물을 포함하는 나노기공 층 (nanoporous layer)으로 형성될 수 있다. 몇몇 경우에서, 상기 크랙 완화층은 무기물을 포함한다. 상기 무기물은, 몇몇 구체 예에서, 금속 불화물 (예를 들어, CaF_2 , BaF_2 , AlF_3 , MgF_2 , SrF_2 , LaF_3 , YF_3 , 및 란타네 삼불화물 (lanthanide series trifluorides))일 수 있다. 상기 무기물은 또한 유리 기판으로부터 적어도 일부 유래된 반응 산물을 포함할 수 있다.

[0012] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름은, (여기서 기재된 바와 같이, 상기 필름 및/또는 유리 기판으로부터 크랙 완화층의 어떤 후속 분리 전에) 상기 크랙 완화층과 조합된 경우 실질적으로 동일하거나 또는 보유되는, 하나 이상의 기능적 특성 (예를 들어, 광학 특성, 전기적 특성 및/또는 기계적 특성)을 나타낼 수 있다. 상기 필름은 투명 전도성 산화물층, IR 반사층, UV 반사층, 도전층, 반도체층, 전자소자층 (electronics layers), 박막 트랜지스터층, EMI 차폐층, 반사-방지층, 방-현층, 내-면지층, 자기-세척층, 내-스크래치층, 배리어층 (barrier layers), 패시베이션층 (passivation layers), 밀폐층 (hermetic layers), 확산-방지층, 및/또는 내-지문층을 포함할 수 있다.

[0013] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유리 기판은 크랙 완화층 및 필름과 조합된 경우 실질적으로 유지되는 평균 휨 강도를 갖는다. 상기 유리 기판은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리, 알칼리 함유 보로실리케이트 유리 및/또는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 기판은 화학적으로 강화될 수 있고, 약 500MPa 초과와 압축 응력 및 약 15 μ m 초과와 압축 응력 층의 깊이를 나타낼 수 있다.

[0014] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제품 (예를 들어, 적층 제품)은, 유리 기판 및 필름을 포함하지만 크랙 완화층이 없는 제품과 비교한 경우, 실질적으로 개선된 평균 휨 강도를 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 상기 제품은 약 4 J/m² 미만, 또는 심지어 약 0.85 J/m² 미만의 제1계면 및 제2계면 중 하나 이상에서 유효 접착 에너지 (effective adhesion energy)를 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 하나 이상의 제1계면 및 제2계면에서 유효 접착 에너지는 약 0.1 J/m² 내지 약 0.85 J/m², 또는 약 0.3 J/m² 내지 약 0.7 J/m²이다. 본 개시의 제2 관점은 적층 제품의 형성 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 유리 기판을 제공하는 단계, 상기 유리 기판과 계면을 형성하는 제1 대립하는 주 표면에 하나 이상의 기능적 특성을 갖는 필름을 배치하는 단계, 및 약 4 J/m² 미만으로 상기 계면의 유효 접착 에너지를 조절하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 상기 필름 및 유리 기판 사이에 크랙 완화층을 배치하여 유효 접착 에너지를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 크랙 완화층은 불소를 포함할 수 있고, 몇몇 경우에, 금속을 더욱 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에 따르면, 상기 크랙 완화층은 불소를 갖는 금속 불화물을 포함한다. 상기 크랙 완화층은 또한 불소를 함유하는 무기 금속 불화물 화합물을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 불소는 불소-함유 가스 (예를 들어, CHF_3 , C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)로부터 유래될 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에 따르면, 상기 계면의 유효 접착 에너지를 제어하는 단계는, 크랙 완화층에서 금속이 기판으로부터 적어도 일부 유래되도록, 불소-함유 가스 및 기판 사이에서 반응을 초래하는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 하나 이상의 구체 예에 따른, 유리 기판, 필름 및 크랙 완화층을 포함하는 제품의 예시이다.
- 도 2는 필름에서 크랙의 발달 및 이의 가능한 다리 형성 모드의 개략적 다이어그램이다.
- 도 3은 탄성 불일치 α 의 함수에 따른 필름에서 크랙의 존재 및 이의 가능한 다리 형성에 대한 이론적 모델의 예시이다.
- 도 4는 에너지 해방률 (energy release ratio) G_d/G_p 를 예시하는 다이어그램이다.
- 도 5a는 크랙 완화층 상에 필름을 배치하기 전에, 도 1에서 나타난 선택적인 구체 예의 크랙 완화층 및 유리 기

판의 평면도를 나타낸다.

도 5b는 선 1B-1B를 따라, 도 5a에서 나타낸 유리 기판 및 크랙 완화층의 단면도를 나타낸다.

도 5c는 크랙 완화층 상의 필름을 배치하기 전에, 도 1에서 나타낸 선택적인 구체 예의 크랙 완화층 및 유리 기판의 평면도를 나타낸다.

도 6은 실시 예 1A-1E에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 제품 또는 유리 기판의 링-온-링 하중-대-파손 (load-to-failure) 성능을 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시 예 2A-2E에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 제품 또는 유리 기판의 링-온-링 하중-대-파손 성능을 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시 예 2A 및 2F-2H에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 제품 또는 유리 기판의 링-온-링 하중-대-파손 성능을 보여주는 그래프이다.

도 9a는 본 개시의 관점에 따른 크랙 완화층에서 응집 파단의 개략도이다.

도 9b는 본 개시의 관점에 따른 크랙 완화층과 연관된 집착 파단의 개략도이다.

도 10a는 본 개시의 또 다른 관점에 따른 불소-함유 가스를 사용하는 유리 표면의 다양한 플라즈마-보조 처리에 대한 탄소 및 불소 x-선 광전자 분광법 ("XPS") 데이터의 그래프이다.

도 10b는 본 개시의 관점에 따른 불소-함유 가스를 사용하는 유리 표면의 다양한 플라즈마-보조 처리에 대한 산소, 실리콘 및 알루미늄 XPS 데이터의 그래프이다.

도 11은 본 개시의 관점에 따라 에칭 가스 (사플루오르화 탄소)를 사용하는 플라즈마-보조 처리에 적용된 유리 및 대조구 유리에 대한 XPS 데이터의 그래프이다.

도 12는 본 개시의 관점에 따라, 또 다른 유리 표면에 결합된 바와 같은, 불소-함유 가스를 사용하는 다양한 플라즈마-보조 처리에 적용된 유리 표면에 대한 온도의 함수로서 집착 에너지의 그래프이다.

도 13은 본 개시의 또 다른 관점에 따라, 또 다른 유리 표면에 결합된 바와 같은, 다양한 불소-함유 표면 처리에 적용된 유리 기판상에 유리, 실리카, 및 알루미늄 표면에 대한 온도의 함수로서 집착 에너지의 그래프이다.

도 14는 실시 예 14A-14C에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 크롬 필름 및 불화칼슘 크랙 완화층을 갖는 기판 및 유리 기판 대조구의 링-온-링 하중-대-파괴 성능을 나타내는 그래프이다.

도 15는 실시 예 15A-15C2에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 크롬 필름 및 불화 바륨 크랙 완화층을 갖는 기판 및 유리 기판 대조구의 링-온-링 하중-대-파괴 성능을 나타내는 그래프이다.

도 16은 실시 예 16A-16C에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따른 크롬 필름 및 불화 마그네슘 크랙 완화층을 갖는 기판 및 유리 기판 대조구의 링-온-링 하중-대-파괴를 나타내는 그래프이다.

도 17은 실시 예 17A-17C에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따라 인듐 주석 산화물 필름 및 불화칼슘 크랙 완화층을 갖는 기판 및 유리 기판 대조구의 링-온-링 하중-대-파괴 성능을 나타내는 그래프이다.

도 18은 실시 예 18A-18C2에 의해 제공된 본 개시의 관점에 따라 인듐 주석 산화물 필름 및 불화 바륨 크랙 완화층을 갖는 기판 및 유리 기판 대조구의 링-온-링 하중-대-파괴 성능을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 하기의 상세한 설명에서, 다수의 특별한 상세는 본 개시의 구체 예의 전체적인 이해를 제공하기 위해 서술될 수 있다. 그러나, 본 개시의 구체 예가 약간 또는 전부의 이들 특별한 상세 없이 실행될 수 있는 경우는 기술분야에서 당업자에게 명백할 것이다. 다른 경우에서, 잘-알려진 특색 또는 공정은 본 개시를 불필요하게 불명확하게 하지 않도록 상세에서 기재되지 않을 수 있다. 부가적으로, 유사 또는 동일한 참조 번호는 일반적 또는 유사한 요소를 확인하는데 사용될 수 있다.

[0017] 도 1을 참조하면, 본 개시의 관점은 필름 (110) 및 유리 기판 (120)을 포함하는 적층 제품 (100)을 포함하고, 여기서 유효 계면 (effective interface) (140)에서 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이의 계면 특성 (interfacial properties)은 상기 제품이 이의 평균 휨 강도를 실질적으로 보유하고, 상기 필름이 이의 적용을 위한 핵심적인 기능적 특성을 보유하도록 변형된다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제품은 이러한 변형 후 또

한 보유되는 기능적 특성을 나타낸다. 상기 필름 및/또는 제품의 기능적 특성은 경도, 탄성률, 파단-변형률, 내마모성, 내스크래치성, 기계적 내구성, 마찰 계수, 전기 전도성, 전기 저항, 전자 이동도, 전자 또는 중공 캐리어 도핑, 광 굴절률, 밀도, 불투명, 투명, 반사도 (reflectivity), 흡수도, 투과도 등과 같은, 광학 특성, 전기적 특성 및/또는 기계적 특성을 포함할 수 있다. 상기 필름의 이들 기능적 특성은 여기서 기재된 바와 같은 상기 필름 및/또는 유리 기판으로부터 크랙 완화층의 어떤 분리 전에, 상기 크랙 완화층과 조합한 후에 보유된다.

[0018] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이의 유효 계면 (140)에 대한 변형은 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 중 하나로부터 상기 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 중 다른 하나로 다리를 형성하는 하나 이상의 크랙을 방지하는 단계를 포함하면서, 상기 필름 (110) 및/또는 제품의 다른 기능성 특성을 보존시킨다. 도 1에 예시된 바와 같은, 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 계면 특성의 변형은 상기 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이에 크랙 완화층 (130)을 배치시키는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 유리 기판 (120) 상에 배치되어 제1계면 (150)을 형성하고, 상기 필름 (110)은 크랙 완화층 (130) 상에 배치하여 제2계면 (160)을 형성한다. 상기 유효 계면 (140)은 제1계면 (150), 제2계면 (160) 및/또는 크랙 완화층 (130)을 포함한다.

[0019] 상기 필름 (110) 및/또는 상기 적층 제품 (100)으로 혼입된 다른 필름에 적용된 바와 같은, 용어 "필름"은 개별적 침착 또는 연속적 침착 공정을 포함하는, 기술분야의 어떤 알려진 방법에 의해 형성된 하나 이상의 층을 포함한다. 이러한 층은 서로 직접 접촉할 수 있다. 상기 층은 동일한 물질 또는 하나 이상의 다른 물질로부터 형성될 수 있다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 이러한 층들은 이들 사이에 배치된 다른 물질의 개입 층들을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 필름은 하나 이상의 인접하고 계속된 층 및/또는 하나 이상의 불연속 및 중단된 층 (즉, 서로 인접하게 형성된 다른 물질을 갖는 층)을 포함할 수 있다.

[0020] 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "배치"는 기술분야에서 어떤 알려진 방법을 사용하여 표면에 물질을 코팅, 침착 및/또는 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 배치된 물질은 여기에 정의된 바와 같은 층 또는 필름을 구성할 수 있다. 문구 "에 배치된"은 물질이 표면과 직접 접촉하도록 표면상으로 물질을 형성의 경우를 포함하고, 또한 물질이 표면에 형성된 경우, 여기서 하나 이상의 개입 물질이 배치된 물질 및 표면 사이에 있는 경우를 포함한다. 상기 개입 물질은, 여기에 정의된 바와 같은, 층 또는 필름을 구성할 수 있다.

[0021] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "평균 휨 강도"는 링-온-링, 불-온-링, 또는 불 낙하 시험과 같은 방법을 통해 시험된 바와 같은, 유리-함유 물질 (예를 들어, 제품 및/또는 유리 기판)의 휨 강도에 관한 것으로 의도된다. 평균 휨 강도 또는 어떤 다른 특성과 관련하여 사용된 경우, 용어 "평균"은 적어도 5 샘플, 적어도 10 샘플, 또는 적어도 15 샘플 또는 적어도 20 샘플 상에 이러한 특성의 측정의 수학적 평균에 기초한다. 평균 휨 강도는 링-온-링 또는 불-온-링 시험하에서 파손 하중의 두 파라미터의 웨이블 (Weibull) 통계의 스케일 파라미터에 관한 것이다. 이러한 스케일 파라미터는 또한, 물질의 파손 가능성이 63.2%인, 웨이블 특징 강도 (characteristic strength)로 불린다. 좀 더 광범위하게, 평균 휨 강도는 또한 불 낙하 시험과 같은 다른 시험에 의해 정의될 수 있고, 여기서 유리 표면 휨 강도는 파손 없이 견딜 수 있는 불 낙하 높이를 특징으로 한다. 유리 표면 강도는 또한, 유리-함유 물질 (예를 들어, 제품 및/또는 유리 기판) 제품을 함유하는 가전제품 또는 장치가 표면 휨 응력을 생성할 수 있는 다른 배향에서 낙하되는 장치 구조에 시험될 수 있다. 몇몇 경우에서, 평균 휨 강도는 또한 3-점 굽힘 또는 4-점 굽힘 시험과 같은, 기술분야에서 알려진 다른 방법에 의해 시험된 것과 같은 강도를 혼입한다. 몇몇 경우에서, 이들 시험 방법들은 상기 제품의 예지 강도에 의해 상당히 영향받을 수 있다.

[0022] 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "다리 형성" 또는 "다리를 형성하는"은, 크랙, 흠 또는 결함 형성 및 이러한 크랙, 흠 또는 결함의 크기에서 성장 및/또는 하나의 물질, 층 또는 필름으로부터 또 다른 물질, 층 또는 필름으로 전파를 의미한다. 예를 들어, 다리를 형성하는 것은 필름 (110)에 존재하는 크랙이 또 다른 물질, 층 또는 필름 (예를 들어, 유리 기판 (120))으로 전파되는 경우를 포함한다. 상기 용어 "다리 형성" 또는 "다리를 형성하는"은 또한 크랙이 다른 물질, 다른 층 및/또는 다른 필름 사이의 계면을 가로지르는 경우를 포함한다. 상기 물질, 층 및/또는 필름은 이러한 물질, 층 및/또는 필름 사이에서 다리를 형성하는 크랙에 대해 서로 직접 접촉할 필요는 없다. 예를 들어, 상기 크랙은 제1 및 제2 물질 사이에 배치된 중간물질을 통하여 다리를 형성하여, 제1 물질과 직접 접촉하지 않고, 제1 물질로부터 제2 물질로 다리를 형성할 수 있다. 동일한 시나리오는 층 및 필름 및 물질, 층 및 필름의 조합에 적용할 수 있다. 여기에 기재된 제품에서, 크랙은 상기 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 중 하나에서 기원할 수 있고, 또는 유효 계면 (140)을 가로질러 (구체적으로는 제1계면 (150) 및 제2계면 (160)을 가로질러) 상기 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 중 다른 하나로 다리를 형성할 수 있다. 여기에 기재되는 바와 같은, 상기 크랙 완화층 (130)은 크랙이 어디서 (즉, 필름 (110) 또는 유리 기판 (120)) 기원하는 것과 무관하게, 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에서 크랙이 다리를 형성하는 것을 방지할 수

있다. 크랙 편향 (Crack deflection)은 하나의 물질 (예를 들어, 필름 (110), 유리 기판 (120), 또는 크랙 완화층 (130))으로부터 또 다른 물질 (예를 들어, 필름 (110), 유리 기판 (120) 또는 크랙 완화층 (130))으로 크랙이 다리를 형성시, 여기서 기재된 바와 같이, 상기 필름 (110) 및/또는 유리 기판 (120)으로부터 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 부분적인 박리를 포함할 수 있다. 크랙 편향은 또한 상기 필름 (110) 및/또는 유리 기판 (120)으로 전파하는 대신에 상기 크랙 완화층 (130)을 통해 크랙이 전파하는 것을 유발시키는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 경우에서, 상기 크랙 완화 층 (130)은 유리 기판 또는 필름 대신에 상기 크랙 완화층을 통해 크랙 전파를 가능하게 하는 유효 계면 (140)에서 저 인성 계면 (low toughness interface)을 형성할 수 있다. 이러한 타입의 메커니즘은 상기 유효 계면 (140)을 따라 크랙을 편향시키는 단계로 기재될 수 있다.

[0023] 하기 이론적 파단 기계적 분석은 크랙이 적층 제품 내에 다리를 형성할 수 있거나 또는 경감시킬 수 있는 선택된 방식을 예시한다. 도 2는 유리 기판상에 배치된 필름에서 크랙의 존재 및 이의 가능한 다리 형성 또는 완화 모드를 예시하는 개략도이다. 도 2에서 참조 번호가 기재된 요소는 유리 기판 (10), 유리 기판 (10)의 표면 (참조 번호 없음)의 상부 상에 필름 (12), 유리 기판 (10) 및 필름 (12) 사이에 계면으로 두-측면 편향 (14), (필름 (12)에서 발달하여 시작되지만 필름 (12)을 통해 완전하게 진행하지 못한 크랙인) 어레스트 (arrest) (16), (필름 (12)의 표면에서 발생하지만, 유리 기판 (10)의 표면에 도달한 경우, 유리 기판 (10)으로 침투하지 못하고, 대신에, 도 2에서 나타난 바와 같이 측면 방향으로 움직이고, 그 다음 또 다른 위치에서 유리 기판 (10)의 표면을 침투하는, 크랙인), "킹킹 (kinking)" (18), 상기 필름 (12)에서 발생하고, 상기 유리 기판 (10)으로 침투되는, 침투 크랙 (11), 일-측면 편향 (one-sided deflection) (13)이다. 도 2는 또한 제로 축 (15)에 비교한 상기 유리 기판 (10)에서 장력 대 압축 (tension vs. compression)의 그래프 (17)이다. 예시된 바와 같이, 외부 하중의 적용시 (이러한 경우에서, 인장 하중 (tensile loading)은 가장 해로운 상황이다), 상기 필름에서 흡은 잉여 압축된 (residually compressed) 유리 기판에서 크랙의 발생 전에 크랙을 형성하기 위해 우선적으로 활성화될 수 있다. 도 2에 예시된 시나리오에서, 외부 하중의 연속적인 증가로, 상기 크랙은 이들이 유리 기판과 마주할 때까지 다리를 형성할 것이다. 상기 크랙이 기판 (10)의 표면에 도달한 때, 상기 필름에서 크랙이 기원하는 경우, 상기 크랙의 가능한 다리 형성 모드는: (a) 번호 (11)에 의해 나타난 바와 같이 이의 경로의 변화 없이 유리 기판으로 침투; (b) 번호 (13)에 의해 나타난 바와 같이 상기 필름 및 유리 기판 사이의 계면을 따라 일 면으로 편향; (c) 번호 (14)에 의해 나타난 바와 같이 계면을 따라 양 측면으로 편향; (d) 번호 (18)에 의해 나타난 바와 같이 먼저 계면을 따라 편향한 다음 유리 기판으로 킹킹, 또는 (e) 미세 변형 메커니즘, 예를 들어, 크랙 팁에서 가소성, 나노-스케일 둔화, 또는 나노-스케일 편향에 기인하여 번호 (16)에 의해 나타난 바와 같이 크랙 어레스트이다. 크랙은 필름에서 기원할 수 있고, 유리 기판으로 다리를 형성할 수 있다. 전술된 다리 형성 모드는 유리 기판에서 기원하고, 필름으로 다리를 형성하는 크랙, 예를 들어, 유리 기판에서 이미 존재하는 크랙 또는 흡은, 필름에서 크랙 또는 흡을 유도할 수 있거나 또는 핵생성할 수 있고, 따라서 유리 기판으로부터 필름으로 크랙 성장 또는 전파를 유도하여, 크랙 다리 형성을 결과한다.

[0024] 상기 유리 기판 및/또는 필름으로 크랙 침투 (Crack penetration)는 유리 기판 단독 (즉, 필름 또는 크랙 완화층 없음)의 평균 휨 강도와 비교해서 상기 적층 제품 및 유리 기판의 평균 휨 강도를 감소시키는 반면, 크랙 편향, 크랙 둔화 또는 크랙 어레스트 (여기서 크랙 완화로 총괄적으로 언급함)는 상기 제품의 평균 휨 강도를 유지하는 것을 돕는다. 크랙 둔화 및 크랙 어레스트는 서로 구분될 수 있다. 크랙 둔화는, 예를 들어, 가소성 변형 또는 산출 메커니즘 (yielding mechanisms)을 통하여 증가한 크랙 팁 반경을 포함할 수 있다. 다른 한편으로, 크랙 어레스트는, 예를 들어, 크랙 팁에서 높은 압축 응력, 저-탄성률 중간층 또는 저-탄성률-대-고-탄성률 계면 전이의 존재로부터 결과하는 크랙 팁에서 응력 확대 계수의 감소; 몇몇 다결정 또는 복합 물질에서와 같이 나노-스케일 크랙 편향 또는 크랙 비틀림 (tortuosity), 크랙 팁에서 변형 경화 (strain hardening) 및 이와 유사한 것과 같은 다수의 다른 메커니즘을 포함할 수 있다. 다양한 모드의 크랙 편향은 여기서 기대될 것이다.

[0025] 이론에 의해 제한됨이 없이, 어떤 가능한 크랙 다리 형성 경로는 선형 탄성 파단 메커니즘의 상황에서 분석될 수 있다. 하기 문구들에서, 하나의 크랙 경로는 예로서 사용되고, 파단 메커니즘 개념은 문제를 분석하기 위한 크랙 경로에 적용되며, 특정 범위의 물질 특성에 대해, 제품의 평균 휨 강도 성능을 유지하는 것을 돕기 위한 물질 파라미터의 요구조건을 예시한다.

[0026] 도 3은 이론적 모델 틀거리의 예시를 나타낸다. 이것은 필름 (12) 및 유리 기판 (10) 사이의 계면 영역의 간단한 개략도이다. 용어 μ_1 , E_1 , ν_1 , 및 μ_2 , E_2 , ν_2 는 유리 기판 및 필름 물질의 전단 계수, 영의 계수 (Young's modulus), 푸아송 (Poisson's ratio)의 비이고, Γ_c^{Glass} 및 Γ_c^{IT} 는 각각 유리 기판의 임계 에너지 해방률 및 기

판 및 필름 사이의 계면이다.

[0027] 필름 및 기판 사이에 탄성률 불일치 (elastic mismatch)을 특징으로 하는 보통 파라미터는 하기 수학적 식 1 및 2에 정의된 바와 같은, Dundurs의 파라미터 α 및 β 이다:

[0028] [수학적 식 1]

$$\alpha = \frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{\bar{E}_1 + \bar{E}_2}$$

[0029]

[0030] 여기서 평면 변형률에 대해 $\bar{E} = E/(1-\nu^2)$ 이고,

[0031] [수학적 식 2]

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{\mu_1(1-2\nu_2) - \mu_2(1-2\nu_1)}{\mu_1(1-\nu_2) + \mu_2(1-\nu_1)}$$

[0032]

[0033] 임계 에너지 해방률은 하기 수학적 식 3으로 정의된 관계를 통해 물질의 파괴 인성과 밀접하게 연관된다는 것을 주목할 가치가 있다:

[0034] [수학적 식 3]

$$\Gamma = \frac{1-\nu^2}{E} K_C^2$$

[0035]

[0036] 상기 필름에 이미-존재하는 흠이 있다는 가정하에, 인장 하중시 상기 크랙은 도 3에서 예시된 바와 같이 수직적으로 아래로 확장할 것이다. 상기 계면에서 바로, 만약 하기 수학적 식 4라면, 상기 크랙은 상기 계면을 따라 편향하는 경향이 있고,

[0037] [수학적 식 4]

$$\frac{G_d}{G_p} \geq \frac{\Gamma_c^{IT}}{\Gamma_c^{Glass}}$$

[0038]

[0039] 및 만약 하기 수학적 식 5라면, 상기 크랙은 상기 유리 기판으로 침투할 것이다:

[0040] [수학적 식 5]

$$\frac{G_d}{G_p} \leq \frac{\Gamma_c^{IT}}{\Gamma_c^{Glass}}$$

[0041]

[0042] 여기서 G_d 및 G_p 는 각각 상기 계면을 따라 편향된 크랙 및 유리 기판으로 침투된 크랙의 에너지 해방률이다. 수학적 식 4 및 5의 좌측에서, 비 G_d/G_p 는 탄성 불일치 파라미터 α 의 강한 함수이고, β 에 약하게 의존하며; 우측에서, 인성 비 (toughness ratio) $\Gamma_c^{IT}/\Gamma_c^{Glass}$ 는 물질 파라미터이다.

[0043] 도 4는 이중 편향 크랙에 대한 참조로부터 재생산된 탄성 불일치 α 의 함수에 따른 G_d/G_p 의 추세를 그래프로 예시한다 (Ming-Yuan, H. and J.W. Hutchinson, Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. International Journal of Solids and Structures, 1989. 25(9): p. 1053-1067.).

[0044] 비 G_d/G_p 는 α 에 강하게 의존한다는 것을 보여준다. 음의 α 는 상기 필름이 유리 기판보다 더 딱딱하다는 것을

의미하고, 양의 α 는 상기 필름이 유리 기판보다 더 부드럽다는 것을 의미한다. α 의 독립적인, 인성 비 $\Gamma_c^{IT}/\Gamma_c^{Glass}$ 는 도 4에서 수평선이다. 도 4에서, 만약 기준 (4)이 수평선 위의 영역에서 만족되는 경우, 상기 크랙은 기판의 평균 휨 강도의 유지를 위해 유리할 수 있는 계면을 따라 편향하는 경향이 있다. 다른 한편으로, 도 4에서 만약 기준 (5)이 수평선 아래의 영역에서 만족되는 경우, 상기 크랙은, 제품, 특히 여기서 기재된 바와 같은, 강화되거나 또는 강한 유리 기판을 활용한 제품의 평균 휨 강도의 저하를 유도하는, 유리 기판으로 침투하는 경향이 있다.

[0045] 하기에서, 전술된 개념으로, 인듐-주석-산화물 (ITO) 막은 예시적인 실시 예로 활용된다. 유리 기판에 대하여, $E_1 = 72\text{GPa}$, $\nu_1 = 0.22$, 및 $K_{Ic} = 0.7\text{MPa m}^{1/2}$; ITO에 대하여, $E_2 = 99.8\text{GPa}$, $\nu_2 = 0.25$. (Zeng, K., et al., Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films. Thin Solid Films, 2003. 443(1-2): p. 60-65.). ITO 막 및 유리 기판 사이의 계면 인성 (interfacial toughness)은 침착 조건에 의존하여, 대략 $\Gamma_{in} = 5 \text{ J/m}^2$ 일 수 있다. (Cotterell, B. and Z. Chen, Buckling and cracking of thin films on compliant substrates under compression. International Journal of Fracture, 2000. 104(2): p. 169-179.). 이것은 탄성 불일치 $\alpha = -0.17$ 및 $\Gamma_c^{IT}/\Gamma_c^{Glass} = 0.77$ 를 제공할 것이다. 이들 값들은 도 4에서 플롯된다. 이러한 판단 분석은 ITO 막에 대한 유리 기판으로 크랙 침투가 유리, 특히 강화되거나 또는 강한 유리의 평균 휨 강도의 저하를 유도하는 것을 예견한다. 이것은, 강화된 또는 강한 유리 기판을 포함하는, 유리 기판상에 배치된 다양한 인듐-주석-산화물 또는 다른 투명 전도성 산화물 막들로 관찰된 잠재적 기저 메커니즘 중 하나인 것으로 믿어진다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 평균 휨 강도의 저하를 완화시키기 위한 하나의 방법은 탄성 불일치 α 를 변화 (선택 1) 또는 계면 인성을 조정 (선택 2)하기 위해 적절한 물질을 선택하는 것이다.

[0046] 전술된 이론적 분석 개요는 크랙 완화층 (130)이 제품 강도를 더 우수하게 보유하는데 사용될 수 있음을 제시한다. 구체적으로는, 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이에 크랙 완화층의 삽입은, 좀 더 바람직한 경로인, 여기에서 정의된 바와 같은, 크랙 완화를 만들고, 따라서 제품은 이의 강도를 더 우수하게 보유할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은, 여기에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 크랙 편향을 가능하게 한다.

[0047] 유리 기판

[0048] 도 1을 참조하면, 제품 (100)은, 여기에 기재된 바와 같이, 대립하는 주 표면 (122, 124)를 가지며, 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기판 (120), 적어도 하나의 대립하는 주 표면 (122 또는 124) 상에 배치된 필름 (110) 및 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에 배치된 크랙 완화층 (130)을 포함한다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110)은 적어도 하나의 주 표면 (122 또는 124) 상에 배치되는 대신에 또는 부가하여 유리 기판의 부 표면 (minor surface)에 배치될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같이, 상기 유리 기판 (120)은, 비록 다른 구체 예가 곡면 또는 그렇지 않으면 형상화되거나 또는 조각된 유리 기판을 활용할 수 있을지라도, 실질적으로 평면 시트일 수 있다. 상기 유리 기판 (120)은 실질적으로 맑고, 투명하며, 광 산란이 없을 수 있다. 상기 유리 기판은 약 1.45 내지 약 1.55 범위의 굴절률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유리 기판 (120)은 여기에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 강화될 수 있거나 또는 강한 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 유리 기판 (120)은 이러한 강화 전에 (예를 들어, 약 1 micron 미만의 평균 표면 흠 크기 또는 적은 수의 표면 흠을 갖는) 상대적으로 원래 그대로이고 흠이-없을 수 있다. 강화되거나 또는 강한 유리 기판 (120)이 활용되는 경우, 이러한 기판은 이러한 기판의 하나 이상의 주요 대립하는 표면상에 (강화되지 않거나 또는 강하지 않은 유리 기판과 비교한 경우) 높은 평균 휨 강도를 갖거나, 또는 (강화되지 않거나 또는 강하지 않은 유리 기판과 비교한 경우) 높은 표면 파단-변형률을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0049] 부가적으로 또는 선택적으로, 상기 유리 기판의 두께 (120)는 미관상 및/또는 기능적 이유 때문에 하나 이상의 이의 치수에 따라 변할 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 기판 (120)의 에지는 유리 기판 (120)의 좀 더 중심 영역에 비하여 더 두꺼울 수 있다. 상기 유리 기판 (120)의 길이, 폭, 및 두께 치수는 또한 제품 (100) 적용 또는 사용에 따라 변화될 수 있다.

[0050] 하나 이상의 구체 예에 따른 유리 기판 (120)은 상기 유리 기판 (120)이 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층과 조합되기 전 및 후에 측정될 수 있는 평균 휨 강도를 포함한다. 여기에 기재된 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제품 (100)은, 조합 전에 유리 기판 (120)의 평균 휨 강도와 비교한 경우, 상기 유리

기관 (120)과 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름, 층들 또는 물질의 조합 후에 이의 평균 휨 강도를 보유한다. 다시 말해서, 상기 제품 (100)의 평균 휨 강도는 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층들이 상기 유리 기관 (120) 상에 배치되기 전 및 후에 실질적으로 동일하다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제품 (100)은 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 유사한 제품의 평균 휨 강도를 상당히 초과하는 평균 휨 강도 (예를 들어, 개입 크랙 완화층이 없는, 직접 접촉하는 필름 (110) 및 유리 기관 (120)을 포함하는 제품보다 더 높은 강도)를 갖는다.

[0051] 하나 이상의 구체 예에 따르면, 상기 유리 기관 (120)은 유리 기관 (120)이 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층들과 조합하기 전 및 후에 측정될 수 있는 평균 파단-변형률을 갖는다. 용어 "평균 파단-변형률"은 크랙이 부가적인 하중의 적용 없이 전파하여, 통상적으로 제공된 물질, 층 또는 필름에서 돌발 파손 (catastrophic failure)을 유도하고, 아마도 심지어, 여기에 정의된 바와 같은, 또 다른 물질, 층, 또는 필름에 다리를 형성하는 변형을 의미한다. 평균 파단-변형률은, 예를 들어, 볼-온-링 시험을 사용하여 측정될 수 있다. 이론에 의해 제한됨이 없이, 상기 평균 파단-변형률은 적절한 수학적 전환을 사용하여 평균 휨 강도와 직접 연관될 수 있다. 특별한 구체 예에서, 여기에 기재된 바와 같이 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관 (120)은 0.5% 이상, 0.6% 이상, 0.7% 이상, 0.8% 이상, 0.9% 이상, 1% 이상, 1.1% 이상, 1.2% 이상, 1.3% 이상, 1.4% 이상 1.5% 이상 또는 심지어 2% 이상인 평균 파단-변형률을 갖는다. 특별한 구체 예에서, 상기 유리 기관은 1.2%, 1.4%, 1.6%, 1.8%, 2.2%, 2.4%, 2.6%, 2.8% 또는 3% 이상의 평균 파단-변형률을 갖는다. 상기 필름 (110)의 평균 파단-변형률은 상기 유리 기관 (120)의 평균 파단-변형률 및/또는 상기 크랙 완화층 (130)의 평균 파단-변형률 미만일 수 있다. 이론에 의해 제한됨이 없이, 유리 기관 또는 어떤 다른 물질의 평균 파단-변형률은 이러한 물질의 표면 품질에 의존하는 것으로 믿어진다. 유리 기관에 대하여, 특별한 유리 기관의 평균 파단-변형률은 유리 기관의 표면 품질을 대신하거나 또는 부가하여 활용된 이온 교환 또는 강화 공정의 조건에 의존한다.

[0052] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120)은 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층과 조합한 후에 이의 평균 파단-변형률을 보유한다. 다시 말해서, 상기 유리 기관 (120)의 평균 파단-변형률은 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층이 유리 기관 (120) 상에 배치되기 전 및 후에 실질적으로 동일하다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제품 (100)은 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 유사한 제품의 평균 파단-변형률을 상당히 초과하는 평균 파단-변형률 (예를 들어, 개입 크랙 완화층이 없이, 직접 접촉하는 필름 (110) 및 유리 기관 (120)을 포함하는 제품보다 더 높은 파단-변형률)을 갖는다. 예를 들어, 상기 제품 (100)은 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 유사한 제품의 평균 파단-변형률보다 적어도 10% 초과, 25% 초과, 50% 초과, 100% 초과, 200% 초과 또는 300% 초과인 평균 파단-변형률을 나타낼 수 있다.

[0053] 상기 유리 기관 (120)은 다양한 다른 공정을 사용하여 제공될 수 있다. 예를 들어, 대표 유리 기관 형성 방법은 플루오트 유리 공정 및 융합-인발 및 슬롯 인발과 같은 다운-인발 공정을 포함한다.

[0054] 플루오트 유리 공정에서, 매끄러운 표면 및 균일한 두께를 특징으로 할 수 있는 유리 기관은 용융 금속, 통상적으로 주석의 층 (bed) 상에 용융 유리를 플루오팅시켜 만들어진다. 대표 공정에서, 용융 주석 층의 표면상에 주입된 용융 유리는 플루오팅 유리 리본 (floating glass ribbon)을 형성한다. 유리 리본이 주석 욕조를 따라 흐름에 따라, 온도는 유리 리본이 상기 주석으로부터 롤러 상으로 들릴 수 있는 고체 유리 기관으로 고체화될 때까지 점진적으로 감소된다. 욕조로부터 떨어질 때, 상기 유리 기관은 내부 응력을 감소시키기 위해 더욱 냉각 및 어닐링될 수 있다.

[0055] 다운-인발 공정은 상대적으로 원래 그대로의 표면을 소유할 수 있는 균일한 두께를 갖는 유리 기관을 생산한다. 상기 유리 기관의 평균 휨 강도가 표면 흠의 빈도수, 양 및 크기에 의해 조절되기 때문에, 최소 접촉을 갖는 원래 그대로의 표면은 더 높은 초기 강도를 갖는다. 이러한 고 강도 유리 기관이 그 다음 (예를 들어, 화학적으로) 더욱 강화된 경우, 최종 강도는 랩핑되고 연마된 표면을 갖는 유리 기관의 강도보다 더 높을 수 있다. 다운-인발 유리 기관은 약 2mm 미만의 두께로 인발될 수 있다. 부가적으로, 다운 인발 유리 기관은 고가의 그라인딩 및 연마 없이 이의 최종 적용에서 사용될 수 있는 매우 평평하고, 매끄러운 표면을 가질 수 있다.

[0056] 예를 들어, 융합 인발 공정은 용융 유리 원료 물질을 수용하기 위해 채널을 갖는 인발 탱크를 사용한다. 상기 채널은 채널의 양면 상에 채널의 길이에 따라 상부에 개방된 웨어 (weir)를 갖는다. 상기 채널이 용융 물질로 채워진 경우, 상기 용융 유리는 웨어를 범람한다. 중력에 기인하여, 상기 용융 유리는 두 개의 유동 유리 필름으로 인발 탱크의 외부 표면 아래로 흐른다. 상기 인발 탱크의 이들 외부 표면은 이들이 인발 탱크 에지 아래에서 합류되도록 하향 및 내부로 확장된다. 두 개의 유동 유리 필름은 단일 유동 유리 기관을 융합 및 형성하기

위해 이들 예지에서 합류된다. 상기 융합 인발 방법은, 채널을 넘쳐 흐르는 두 개의 유리 필름이 서로 융합하기 때문에, 최종 유리 기관의 외부 표면 중 어느 것도 상기 장치의 어떤 부분과 접촉하지 않는 장점을 제공한다. 따라서, 상기 융합 인발 유리 기관의 표면 특성은 이러한 접촉에 의해 영향받지 않는다.

[0057] 상기 슬롯 인발 공정은 융합 인발 방법과 구분된다. 슬롯 인발 공정에서, 용융 원료 물질 유리는 인발 탱크에 제공된다. 상기 인발 탱크의 하부는 슬롯의 길이를 확장시키는 노즐을 갖는 개방 슬롯을 갖는다. 상기 용융 유리는 슬롯/노즐을 통해 흐르고, 연속적인 기관으로서 어닐링 영역으로 하향 인발된다.

[0058] 형성시, 유리 기관은 강화된 유리 기관을 형성하기 위해 강화될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "강화된 유리 기관"은, 예를 들어, 유리 기관의 표면에서 더 작은 이온에 대해 더 큰 이온의 이온-교환을 통해, 화학적으로 강화된 유리 기관을 의미할 수 있다. 그러나, 열 템퍼링과 같은, 기술분야에서 알려진 다른 강화 방법은 강화된 유리 기관을 형성하는데 활용될 수 있다. 기재된 바와 같이, 강화된 유리 기관은 유리 기관의 강도 보존에 도움이 되는 이의 표면에서 표면 압축 응력을 갖는 유리 기관을 포함할 수 있다. 강한 유리 기관은 또한 본 개시의 범주 내에 있고, 특별한 강화 공정을 수행하지 않고, 표면 압축 응력을 가질 수 없지만, 그럼에도 불구하고 강한 유리 기관을 포함한다. 이러한 강한 유리 기관 제품은 약 0.5%, 0.7%, 1%, 1.5%, 또는 심지어 2%를 초과하는 평균 파단-변형률을 갖는 유리 기관 또는 유리 시트 제품으로 정의될 수 있다. 이러한 강한 유리 기관은, 예를 들어, 유리 기관을 용융 및 형성시킨 후 원래 그대로의 유리 표면을 보호하여, 만들어질 수 있다. 이러한 보호의 예는, 유리 필름의 표면이 형성 후 다른 표면 또는 장치의 어떤 부분과 접촉하지 않는, 융합 인발 공정에서 발생한다. 융합 인발 방법으로부터 형성된 유리 기관은 이들의 원래 그대로의 표면 품질로부터 이들의 강도를 유도한다. 원래 그대로의 표면 품질은 또한 에칭 또는 연마 및 후속 유리 기관 표면의 보호, 및 기술분야에서 알려진 다른 방법을 통해 달성될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 강화된 유리 기관 및 강한 유리 기관 모두는, 예를 들어, 링-온-링 또는 불-온-링 굴곡 시험을 사용하여 측정된 경우, 약 0.5%, 0.7%, 1%, 1.5%, 또는 심지어 2%를 초과하는 평균 파단-변형률을 갖는 유리 시트 제품을 포함할 수 있다.

[0059] 전술된 바와 같이, 여기서 기재된 유리 기관은 강화된 유리 기관 (120)을 제공하기 위해 이온 교환 공정에 의해 화학적으로 강화될 수 있다. 상기 유리 기관은 또한, 열 템퍼링과 같은, 기술분야에서 알려진 다른 방법에 의해 강화될 수 있다. 이온-교환 공정에서, 통상적으로 미리결정된 시간 동안 용융염 욕조에 유리 기관의 침지시켜, 상기 유리 기관의 표면에 또는 근처에서 이온은 염 욕조로부터의 더 큰 금속 이온으로 교환된다. 하나의 구체 예에서, 상기 용융염 욕조의 온도는 약 350°C 내지 450°C이고, 미리결정된 시간은 약 2 내지 8시간이다. 상기 유리 기관으로 더 큰 이온의 혼입은 유리 기관의 표면에서 및 인접한 영역에서 또는 근 표면 영역에서 압축 응력을 생성시켜 유리 기관을 강화시킨다. 상응하는 인장 응력은 압축 응력을 균형을 이루기 위해 상기 유리 기관의 표면으로부터 먼 지점의 영역 또는 중심 영역 내에서 유도된다. 이러한 강화 공정을 활용하는 유리 기관은 화학적으로-강화된 유리 기관 (120) 또는 이온-교환된 유리 기관 (120)으로 좀 더 구체적으로 기재될 수 있다. 강화되지 않은 유리 기관은 비-강화된 유리 기관으로 여기에서 언급될 수 있다.

[0060] 일 실시 예에서, 강화된 유리 기관 (120)에서 나트륨 이온은, 비록 루비듐 또는 세슘과 같은, 더 큰 원자 반경을 갖는 다른 알칼리 금속 이온이 유리에서 더 작은 알칼리 금속 이온을 대체할 수 있을지라도, 질화 칼륨 염욕조와 같은, 용융 욕조로부터 칼륨 이온에 의해 대체된다. 특정 구체 예에 따르면, 유리에서 더 작은 알칼리 금속 이온은 Ag^+ 이온에 의해 대체될 수 있다. 유사하게, 황화물, 인화물, 할라이드, 및 이와 유사한 것과 같지만, 이에 제한되지 않는, 다른 알칼리 금속염은 이온 교환 공정에서 사용될 수 있다.

[0061] 유리 네트워크가 완화될 수 있는 아래의 온도에서 더 큰 이온에 의해 더 작은 이온의 대체는 강화된 유리 기관 (120)의 표면을 가로지르는 이온의 분포를 생산하여 응력 프로파일을 결과한다. 유입 이온의 더 큰 부피는 표면 상에 압축 응력 (CS) 및 강화된 유리 기관 (120)의 중심에서 인장 (중심 인장, 또는 CT)을 생산한다. 교환의 깊이는, 이온 교환 공정에 의해 가능해진 이온 교환이 발생하는, 강화된 유리 기관 (120) 내에 깊이 (즉, 유리 기관의 표면으로부터 유리 기관의 중심 영역까지의 거리)로서 묘사될 것이다.

[0062] 하나의 구체 예에서, 강화된 유리 기관 (120)은 300MPa 이상, 예를 들어, 400MPa 이상, 450MPa 이상, 500MPa 이상, 550MPa 이상, 600MPa 이상, 650MPa 이상, 700MPa 이상, 750MPa 이상 또는 800MPa 이상의 표면 압축 응력을 가질 수 있다. 상기 강화된 유리 기관 (120)은 15 μ m 이상, 20 μ m 이상 (예를 들어, 25 μ m, 30 μ m, 35 μ m, 40 μ m, 45 μ m, 50 μ m 이상)의 압축 층의 깊이 및/또는 10MPa 이상, 20MPa 이상, 30MPa 이상, 40MPa 이상 (예를 들어, 42MPa, 45MPa, 또는 50MPa 이상)이지만 100MPa 미만 (예를 들어, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55MPa 이하)의 중심 인장을 가질 수 있다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 강화된 유리 기관 (120)은: 500MPa를 초과하는 표면 압축 응력, 15 μ m를 초과하는 압축 층의 깊이, 및 18MPa를 초과하는 중심 인장 중 하나 이상을

갖는다.

[0063] 이론에 의해 제한됨이 없이, 500MPa을 초과하는 표면 압축 응력 및 약 15 μ m를 초과하는 압축 층의 깊이를 갖는 강화된 유리 기관 (120)은 비-강화된 유리 기관 (또는, 다시 말해서, 이온 교환되지 않거나, 또는 그렇지 않으면 강화된 유리 기관)보다 더 큰 파단-변형률을 갖는다고 믿어진다. 몇몇 구체 예에서, 여기서 기재된 하나 이상의 구체 예의 이점은, 많은 통상적인 적용에 있어서 취급 또는 보통의 유리 표면 손상 사건의 존재 때문에, 표면 압축 응력 또는 압축 층의 깊이의 수준을 충족시키지 못하는 강화되지 않거나 또는 약하게 강화된 타입의 유리 기관에서 현저하지 않을 수 있다. 그러나, 이미 언급된 바와 같이, 유리 기관 표면이 스크래치 또는 표면 손상으로부터 (예를 들어, 보호 코팅 또는 다른 층에 의해) 적절하게 보호될 수 있는 다른 특별한 적용에서, 상대적으로 높은 파단-변형률을 갖는 강한 유리 기관은 또한, 융합 형성 방법과 같은 방법을 사용하여, 원래 그대로의 유리 표면 품질을 형성 및 보호를 통해 생성될 수 있다. 이들 선택적인 적용에서, 여기서 기재된 하나 이상의 구체 예의 이점은 유사하게 인식될 수 있다.

[0064] 강화된 유리 기관 (120)에 사용될 수 있는 대표 이온-교환 가능한 유리는, 다른 유리 조성물이 고려될지라도, 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 조성물 또는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리 조성물을 포함할 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은, "이온 교환 가능한"은 유리 기관의 표면에 또는 근처에 위치한 양이온을 크기에서 더 크거나 또는 더 작은 동일한 원자가의 양이온으로 교환 가능한 것인 유리 기관을 의미한다. 하나의 대표 유리 조성물은 SiO₂, B₂O₃ 및 Na₂O를 포함하고, 여기서 (SiO₂ + B₂O₃) \geq 66 mol.%, 및 Na₂O \geq 9 mol.%이다. 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120)은 적어도 6 wt.% 산화알루미늄을 갖는 유리 조성물을 포함한다. 또 다른 구체 예에서, 유리 기관 (120)은 알칼리 토 산화물의 함량이 적어도 5 wt.%가 되도록, 하나 이상의 알칼리 토 산화물을 갖는 유리 조성물을 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 적절한 유리 조성물은 K₂O, MgO, 및 CaO 중 적어도 하나를 더욱 포함한다. 특정 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120)에 사용된 유리 조성물은 61-75 mol.% SiO₂; 7-15 mol.% Al₂O₃; 0-12 mol.% B₂O₃; 9-21 mol.% Na₂O; 0-4 mol.% K₂O; 0-7 mol.% MgO; 및 0-3 mol.% CaO를 포함할 수 있다.

[0065] 선택적으로 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관에 대해 적절한 또 다른 대표 유리 조성물은, 60-70 mol.% SiO₂; 6-14 mol.% Al₂O₃; 0-15 mol.% B₂O₃; 0-15 mol.% Li₂O; 0-20 mol.% Na₂O; 0-10 mol.% K₂O; 0-8 mol.% MgO; 0-10 mol.% CaO; 0-5 mol.% ZrO₂; 0-1 mol.% SnO₂; 0-1 mol.% CeO₂; 50ppm 미만의 As₂O₃; 및 50ppm 미만의 Sb₂O₃를 포함하고; 여기서 12 mol.% \leq (Li₂O + Na₂O + K₂O) \leq 20 mol.% 및 0 mol.% \leq (MgO + CaO) \leq 10 mol.%이다.

[0066] 선택적으로 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관 (120)에 대해 적절한 또 다른 대표 유리 조성물은, 63.5-66.5 mol.% SiO₂; 8-12 mol.% Al₂O₃; 0-3 mol.% B₂O₃; 0-5 mol.% Li₂O; 8-18 mol.% Na₂O; 0-5 mol.% K₂O; 1-7 mol.% MgO; 0-2.5 mol.% CaO; 0-3 mol.% ZrO₂; 0.05-0.25 mol.% SnO₂; 0.05-0.5 mol.% CeO₂; 50ppm 미만의 As₂O₃; 및 50ppm 미만의 Sb₂O₃를 포함하고; 여기서 14 mol.% \leq (Li₂O + Na₂O + K₂O) \leq 18 mol.% 및 2 mol.% \leq (MgO + CaO) \leq 7 mol.%이다.

[0067] 특정 구체 예에서, 선택적으로 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관 (120)에 대해 적절한 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 조성물은 알루미늄, 적어도 하나의 알칼리 금속 및, 몇몇 구체 예에서, 50 mol.% 초과 SiO₂, 다른 구체 예에 있어서 적어도 58 mol.%의 SiO₂, 및 또 다른 구체 예에서, 적어도 60 mol.%의 SiO₂를 포함하고,

$$\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{개질체}} > 1$$

여기서 비는 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{개질체}}$ 이며, 여기서 상기 성분의 비는 mol.%로 표시되며, 개질체는 알칼리 금속 산화물이다. 특정 구체 예에서, 이러한 유리 조성물은 58-72 mol.% SiO₂; 9-17 mol.% Al₂O₃; 2-12 mol.% B₂O₃; 8-16

$$\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{개질체}} > 1$$

mol.% Na₂O; 및 0-4 mol.% K₂O를 포함하고, 여기서 비는 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{개질체}}$ 이다.

[0068] 또 다른 구체 예에서, 선택적으로 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관은: 64-68 mol.% SiO₂; 12-16 mol.% Na₂O; 8-12 mol.% Al₂O₃; 0-3 mol.% B₂O₃; 2-5 mol.% K₂O; 4-6 mol.% MgO; 및 0-5 mol.% CaO를 포함하는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 조성물을 포함할 수 있고, 여기서: 66 mol.% \leq SiO₂ + B₂O₃ + CaO \leq 69 mol.%; Na₂O

+ K₂O + B₂O₃ + MgO + CaO + SrO > 10 mol.%; 5 mol.% ≤ MgO + CaO + SrO ≤ 8 mol.%; (Na₂O + B₂O₃) - Al₂O₃ ≤ 2 mol.%; 2 mol.% ≤ Na₂O - Al₂O₃ ≤ 6 mol.%; 및 4 mol.% ≤ (Na₂O + K₂O) - Al₂O₃ ≤ 10 mol.%이다.

[0069] 몇몇 구체 예에서, 선택적으로 강화될 수 있거나 또는 강한, 유리 기관 (120)은 2 mol% 이상의 Al₂O₃ 및/또는 ZrO₂, 또는 4 mol% 이상의 Al₂O₃ 및/또는 ZrO₂를 포함하는 알칼리 실리케이트 유리 조성물을 포함할 수 있다.

[0070] 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120)에 사용된 유리 기관은 Na₂SO₄, NaCl, NaF, NaBr, K₂SO₄, KCl, KF, KBr, 및 SnO₂를 포함하는 군으로부터 선택된 0-2 mol.%의 적어도 하나의 청징제와 함께 배치 (batche)될 수 있다.

[0071] 하나 이상의 구체 예에 따른 유리 기관 (120)은 약 50 μ m 내지 5 mm 범위의 두께를 가질 수 있다. 대표 유리 기관 (120) 두께는 100 μ m 내지 500 μ m의 범위, 예를 들어, 100, 200, 300, 400 또는 500 μ m이다. 또 다른 대표 유리 기관 (120) 두께는 500 μ m 내지 1000 μ m의 범위, 예를 들어, 500, 600, 700, 800, 900 또는 1000 μ m이다. 상기 유리 기관 (120)은 1mm를 초과, 예를 들어, 약 2, 3, 4, 또는 5mm인 두께를 가질 수 있다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120)은 2mm 이하 또는 1mm 미만의 두께를 가질 수 있다. 상기 유리 기관 (120)은 산 연마될 수 있거나, 또는 그렇지 않으면 표면 흠의 영향을 감소시키거나 또는 제거시키기 위해 처리될 수 있다.

[0072] 필름

[0073] 상기 제품 (100)은 유리 기관 (120)의 표면에 및 크랙 완화층 (130) 상에 배치된 필름 (110)을 포함한다. 상기 필름 (110)은 유리 기관 (120) 중 하나 또는 모든 주 표면 (122, 124) 상에 배치될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 하나 또는 모든 주 표면 (122, 124)에 부가하거나 또는 배치되는 대신에 상기 유리 기관 (120)의 하나 이상의 부 표면 (도시되지 않음) 상에 배치될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 눈으로 쉽게 볼 수 있는 거대 스크래치 또는 결함이 없다. 상기 필름 (110)은 유리 기관 (120)과 유효 계면 (140)을 형성한다.

[0074] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름은, 여기서 기재된 메커니즘을 통해, 이러한 필름 및 유리 기관을 혼입하는 제품의 평균 휨 강도를 낮출 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 이러한 메커니즘은, 이러한 필름에서 발생하는 크랙이 유리 기관으로 다리를 형성하기 때문에, 상기 필름이 상기 제품의 평균 휨 강도를 더 낮출 수 있는 경우를 포함한다. 다른 구체 예에서, 상기 메커니즘은, 유리 기관에서 발생하는 크랙이 필름으로 다리를 형성하기 때문에, 상기 필름이 상기 제품의 평균 휨 강도를 더 낮출 수 있는 경우를 포함한다. 하나 이상의 구체 예의 필름은 여기서 기재된 유리 기관의 파손에 대한 변형도 미만한 파단-변형률 또는 2% 이하의 파단-변형률을 나타낼 수 있다. 이들 속성 중 어느 하나를 포함하는 필름은 취성 (brittle)을 특징으로 할 수 있다.

[0075] 하나 이상의 구체 예에 따르면, 상기 필름 (110)은 유리 기관 (120)의 파단-변형률보다 더 낮은 파단-변형률 (또는 크랙 온셋 변형 (crack onset strain) 수준)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 (110)은 약 2% 이하, 약 1.8% 이하, 약 1.6% 이하, 약 1.5% 이하, 약 1.4% 이하, 약 1.2% 이하, 약 1% 이하, 약 0.8% 이하, 약 0.6% 이하, 약 0.5% 이하, 약 0.4% 이하 또는 약 0.2% 이하의 파단-변형률을 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 필름 (110)의 파단-변형률은 500MPa 초과와 표면 압축 응력 및 약 15 μ m 초과와 압축 층의 깊이를 갖는 강화된 유리 기관 (120)의 파단-변형률보다 더 낮을 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 상기 유리 기관 (120)의 파단-변형률보다 적어도 0.1% 이하, 또는 몇몇 경우에서, 적어도 0.5% 이하인 파단-변형률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 상기 유리 기관 (120)의 파단-변형률보다 적어도 0.15%, 0.2%, 0.25%, 0.3%, 0.35%, 0.4%, 0.45%, 0.55%, 0.6%, 0.65%, 0.7%, 0.75%, 0.8%, 0.85%, 0.9%, 0.95% 또는 1% 이하인 파단-변형률을 가질 수 있다. 이들 파단-변형률 값은, 예를 들어, 선택적 현미경 또는 고-속-카메라 분석과 조합된 볼-온-링 휨 시험 방법을 사용하여, 측정될 수 있다. 몇몇 경우에서, 필름 크래킹의 온셋은 전도성 필름의 전기 저항을 분석하여 측정될 수 있다. 이들 다양한 분석은 하중 또는 응력의 적용 동안, 또는 몇몇 경우에서, 하중 또는 응력의 적용 후 수행될 수 있다.

[0076] 대표적인 필름 (110)은, 비록 이들 범위 밖의 몇몇 조합이 가능할지라도, 적어도 25GPa의 탄성률 및/또는 적어도 1.75GPa의 경도를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 50GPa 이상 또는 심지어 70GPa 이상의 탄성률을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 탄성률은 55GPa, 60GPa, 65GPa, 75GPa, 80GPa, 85GPa 이상일 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 3.0GPa를 초과하는 경도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 (110)은 5GPa, 5.5GPa, 6GPa, 6.5GPa, 7GPa, 7.5GPa, 8GPa, 8.5GPa, 9GPa, 9.5GPa, 10GPa 이상의 경도를 가질 수 있다. 이들 탄성률 및 경도 값은 필름의 탄성률 및 경도를 결정하기 위해 일반적으로 사용된 공지

의 다이아몬드 나노-압입 방법을 사용하여 이러한 필름 (110)에 대해 측정될 수 있다. 대표적인 다이아몬드 나노-압입 방법은 베르코비치 (Berkovich) 다이아몬드 압입자를 활용할 수 있다.

[0077] 여기서 기재된 필름 (110)은 또한 약 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 미만, 또는 몇몇 경우에서, $5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 미만, 또는 몇몇 경우에서, $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 미만의 파괴 인성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 필름은 $4.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $3.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $2.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $0.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하의 파괴 인성을 나타낼 수 있다.

[0078] 여기서 기재된 필름 (110)은 또한 약 0.1kJ/m^2 미만, 또는 몇몇 경우에서, 0.01kJ/m^2 미만인 임계 변형 에너지 해방률 ($G_{IC} = K_{IC}^2/E$)을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 0.09kJ/m^2 , 0.08kJ/m^2 , 0.07kJ/m^2 , 0.06kJ/m^2 , 0.05kJ/m^2 , 0.04kJ/m^2 , 0.03kJ/m^2 , 0.02kJ/m^2 , 0.0075kJ/m^2 , 0.005kJ/m^2 , 0.0025kJ/m^2 이하의 임계 변형 에너지 해방률을 가질 수 있다.

[0079] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 복수의 층을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름의 층의 각각은, 여기에서 기재된 바와 같은, 제품의 평균 휨 강도에 대한 하나 이상의 층의 충격 및/또는 층의 파단-변형률, 파괴 인성 또는 임계 변형 에너지 해방률 값에 기초한 취성을 특징으로 할 수 있다. 하나의 변형에서, 상기 필름 (110)의 층들은 탄성을 및/또는 파괴 인성과 같은 동일한 특성을 가질 필요가 없다. 또 다른 변형에서, 상기 필름 (110)의 층들은 서로 다른 물질을 포함할 수 있다.

[0080] 상기 필름 (110)의 조성물 또는 물질은 특별하게 제한되지 않는다. 필름 (110) 물질의 몇몇 비-제한 예는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 와 같은 산화물; SiO_xN_y , $\text{SiAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$, 및 AlO_xN_y 와 같은 산질화물 (oxynitride); SiN_x , AlN_x , 입방정 질화붕소, 및 TiN_x 와 같은 질화물; SiC , TiC , 및 WC 과 같은 탄화물; 산탄화물 (oxycarbide) 및 옥시-카보-질화물 (예를 들어, SiC_xO_y 및 $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$)과 같은 상기 조합; Si 및 Ge과 같은 반도체 물질; 인듐-주석-산화물, 산화주석, 플루오르화 산화주석, 산화알루미늄아연, 또는 산화아연과 같은 투명 도체; 탄소 나노튜브 또는 그라펜-도핑된 산화물; 은 또는 다른 금속-도핑된 산화물, 고도로 경화된 실록산 및 실세스퀴녹산과 같은 고도의 실리콘성 중합체; 다이아몬드 또는 다이아몬드-형-탄소 물질; 또는 파단 거동을 나타낼 수 있는 선택된 금속 필름을 포함한다.

[0081] 상기 필름 (110)은 진공 침착 기술, 예를 들어, 화학적 기상 침착 (예를 들어, 플라즈마 강화 화학적 기상 침착, 대기압 화학적 기상 침착, 또는 플라즈마-강화 대기압 화학적 기상 침착), 물리적 기상 침착 (예를 들어, 반응성 또는 비반응성 스퍼터링 또는 레이저 삭마), 열적, 저항성, 또는 e-빔 증발, 또는 원자층 침착에 의해 유리 기판 (120) 상에 배치될 수 있다. 상기 필름 (110)은 또한 액체-계 기술, 예를 들어, 졸-겔 코팅 또는 중합 코팅 방법, 그 중에서, 예를 들어, 스핀, 분무, 슬롯 인발, 슬라이드, 와이어-권취 막대 (wire-wound rod), 블레이드/나이프, 에어 나이프, 커튼, 그라비아, 및 롤러 코팅을 사용하여 유리 기판 (120)의 하나 이상의 표면 (122, 124)상에 배치될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이, 상기 유리 기판 (120) 및 크랙 완화층 (130) 사이, 상기 크랙 완화층 (130)의 층들 (만약 있다면) 사이, 상기 필름 (110)의 층들 (만약 있다면) 사이, 및/또는 상기 필름 (110) 및 크랙 완화층 (130) 사이에 실란-계 물질과 같은, 접착 촉진제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 전사층 (transfer layer)으로서 유리 기판 (120)상에 배치될 수 있다.

[0082] 상기 필름 (110) 두께는 상기 제품 (100)의 의도된 용도에 의존하여 변할 수 있다. 하나의 구체 예에서, 상기 필름 (110) 두께는 약 $0.005\mu\text{m}$ 내지 약 $0.5\mu\text{m}$ 또는 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $0.5\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $0.15\mu\text{m}$ 또는 약 $0.015\mu\text{m}$ 내지 약 $0.2\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0083] 몇몇 구체 예에서, 하기 굴절률을 갖는 필름 (110)에서 물질을 포함하는 것이 유리할 수 있다:

[0084] (1) 광학 간섭 효과 (interference effect)를 최소화하기 위하여, 유리 기판 (12), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름 또는 층의 굴절률과 유사한 굴절률;

[0085] (2) 반사-방지 (anti-reflective) 간섭 효과를 달성하기 위해 조정된 굴절률 (실제 및/또는 가상의 성분); 및/

또는

- [0086] (3) UV 또는 IR 차단 또는 반사를 달성하기 위해, 또는 채색/착색 효과를 달성하기 위한 것과 같은, 파장-선택 반사 또는 파장-선택 흡수 효과를 달성하기 위해 조정된 굴절률 (실제 및/또는 가상의 성분).
- [0087] 하나의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 유리 기판 (120)의 굴절률을 초과 및/또는 크랙 완화층 (130)의 굴절률을 초과하는 굴절률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름은 약 1.7 내지 약 2.2의 범위, 또는 약 1.4 내지 약 1.6의 범위, 또는 약 1.6 내지 약 1.9의 범위인 굴절률을 가질 수 있다.
- [0088] 상기 필름 (110)은 또한 다중 기능을 제공할 수 있거나, 또는 상기 필름 (110)보다 다른 기능 또는 상기 필름 (110)과 같은 동일한 기능을 제공하는 부가적인 필름 또는 층으로 통합될 수 있다. 상기 필름 (110)은 UV 또는 IR 광 반사 또는 흡수층, 반사-방지층, 방-현층, 내-면지층, 자기-세척층, 내-스크래치층, 배리어층, 패시베이션층, 밀폐층, 확산-방지층, 내-지문층, 및 이와 유사한 층을 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 필름 (110)은 도전 또는 반-도전층, 박막 트랜지스터층, EMI 차폐층, 파손 센서 (breakage sensor), 알람 센서, 전기변색 (electrochromic) 물질, 광색성 물질 (photochromic materials), 터치 센싱층, 또는 정보 디스플레이 층을 포함할 수 있다. 상기 필름 (110) 및/또는 전술된 층 중 어느 하나는 색료 또는 염료 (tint)를 포함할 수 있다. 정보 디스플레이 층은 제품 (100)으로 통합된 경우, 상기 제품 (100)은 터치-센서 디스플레이, 투명 디스플레이, 또는 천정형 디스플레이 (heads-up display)의 일부를 형성할 수 있다. 상기 필름 (110)은 광의 색상 또는 다른 파장을 선택적으로 투과, 반사, 또는 흡수하는 간섭 기능을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 상기 필름 (110)은 천장형 디스플레이 적용에서 표적화된 파장을 선택적으로 반사할 수 있다.
- [0089] 상기 필름 (110)의 기능적 특성은, 경도, 탄성률, 파단-변형률, 내마모성, 기계적 내구성, 마찰 계수, 전기 전도성, 전기 저항력, 전자 이동성, 전자 또는 중공 캐리어 도핑, 광학 굴절률, 밀도, 불투명도, 투명도, 반사도, 흡수도, 투과도 및 이와 유사한 것과 같은, 광학 특성, 전기적 특성 및/또는 기계적 특성을 포함할 수 있다. 이들 기능적 특성은 필름 (110)이 제품 (100)에 포함된 유리 기판 (120), 크랙 완화층 (130) 및/또는 다른 필름과 조합된 후에 실질적으로 유지 또는 심지어 개선된다.
- [0090] 크랙 완화층
- [0091] 여기서 기재된 바와 같이, 상기 크랙 완화층은 유효 계면 (140)에서 중간 접착력 에너지를 제공한다. 상기 크랙 완화층 (130)은 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 대신에 크랙 완화층으로 크랙 편향을 가능하게 하는 유효 계면에서 낮은 인성 층을 형성시켜 중간 접착력 에너지를 제공한다. 상기 크랙 완화층 (130)은 저 인성 계면을 형성하여 중간 접착력 에너지를 제공할 수 있다. 상기 저 인성 계면은 명시된 하층의 적용시 상기 유리 기판 (120) 또는 필름 (110)으로부터 크랙 완화층 (130)의 박리를 특징으로 한다. 이러한 박리는 크랙을 제1계면 (150) 또는 제2계면 (160)을 따라 편향시킨다. 크랙은 또한 제1 및 제2계면 (150 및 160)의 조합, 예를 들어, 한 계면으로부터 다른 계면을 넘어 가로지를 수 있는 경로를 따라, 편향될 수 있다.
- [0092] 하나 이상의 구체 예에서, 크랙 완화층 (130)은 상기 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이의 유효 계면 (140)에서 유효 접착 에너지를 변형시켜 중간 접착력을 제공한다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 제1계면 (150) 및 제2계면 중 하나 또는 모두는 유효 접착 에너지를 나타낸다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유효 접착 에너지는 약 5 J/m² 이하, 약 4.5 J/m² 이하, 약 4 J/m² 이하, 약 3.5 J/m² 이하, 약 3 J/m² 이하, 약 2.5 J/m² 이하, 약 2 J/m² 이하, 약 1.5 J/m² 이하, 약 1 J/m² 이하 또는 약 0.85 J/m² 이하일 수 있다. 상기 유효 접착 에너지의 더 낮은 한도는 약 0.1 J/m² 또는 약 0.01 J/m²일 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 제1계면 및 제2계면 중 하나 이상에서 상기 유효 접착 에너지는 약 0.85 J/m² 내지 약 3.85 J/m², 약 0.85 J/m² 내지 약 3 J/m², 약 0.85 J/m² 내지 약 2 J/m², 및 약 0.85 J/m² 내지 약 1 J/m²의 범위에 있을 수 있다. 상기 제1계면 및 제2계면 중 하나 이상에서 상기 유효 접착 에너지는 또한 약 0.1 J/m² 및 약 0.85 J/m², 또는 약 0.3 J/m² 및 약 0.7 J/m²일 수 있다. 몇몇 구체 예에 따르면, 상기 제1계면 및 제2계면 중 하나 이상에서 상기 유효 접착 에너지는 실질적으로 일정하거나, 또는 주변 온도에서 약 600°C까지, 0.1 J/m² 내지 약 0.85 J/m²과 같은 목표 범위 내에서 유지된다. 몇몇 구체 예에서, 하나 이상의 계면에서 상기 유효 접착 에너지는 주변 온도에서 약 600°C까지 유리 기판의 평균 응집 접착 에너지보다 적어도 25% 미만이다.
- [0093] 상기 유효 계면 (140), 제1계면 (150) 및/또는 제2계면 (160)이 중간 접착력을 나타내는 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 적어도 일부는 필름 및/또는 크랙 완화층에서 크랙 성장 및/또는 크랙 형성을 유발시키는 하중 고정 동안 유리 기판 및/또는 필름으로부터 분리될 수 있다. 상기 크랙 완화층의 적어도 일부가 유리 기판 (120) 및/또는 필름 (110)으로부터 분리된 경우, 이러한 분리는 크랙 완화층이 분리되는 유리 기판 (120) 및/또는 필

름 (110) 및 크랙 완화층 사이에서 접착력이 없거나 또는 감소된 접착력을 포함할 수 있다. 다른 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 오직 일부가 분리되는 경우, 이러한 분리된 부분은 상기 유리 기판 (120) 및/또는 필름 (110)에 여전히 부착된 상기 크랙 완화층의 일부에 의해 완전하게 또는 적어도 부분적으로 감쌀 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 일부는, 적층 제품이 이러한 하중 동안 명시된 변형 수준에서 변형된 경우, 상기 필름 (110) 또는 유리 기판 (120) 중 하나로부터 분리될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 변형 수준은 상기 유리 기판 (120)의 제1 평균 파단-변형률 및 상기 필름 (110)의 평균 파단-변형률 사이일 수 있다.

[0094] 하나 이상의 특정 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 일부는, 필름 (110)에서 기원하는 균열이 크랙 완화층 (130)으로 연결되는 (또는 제2계면 (160)을 가로지르는) 경우, 필름 (110)으로부터 분리된다. 특정 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 일부는, 필름 (110)에서 기원하는 균열이 크랙 완화층 (130)으로 연결되는 경우, 계면 (160)에서 접착 파단 (190)으로서 필름 (100)으로부터 분리된다 (도 9b를 참조). 다른 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 일부는, 유리 기판에서 기원하는 균열이 크랙 완화층 (130)으로 연결되는 (또는 제1계면 (150)을 가로지르는) 경우, 유리 기판 (120)으로부터 분리된다. 또 다른 특정 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 적어도 일부는, 유리 기판 (120)에서 기원하는 균열이 크랙 완화층 (130)으로 연결되는 경우, 계면 (150)에서 접착 파단 (190)으로서 유리 기판 (120)으로부터 분리된다 (도 9b 참조). 여기서 사용된 바와 같이, 용어 "접착 파단"은 크랙 완화층 (130), 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에 하나 이상의 계면 (150 및 160)에 실질적으로 국한된 균열 전파를 의미한다.

[0095] 상기 크랙 완화층은 크랙 성장 및/또는 크랙 형성을 유발하지 않는 하중 수준에서 (즉, 상기 유리 기판의 평균 파단-변형률 미만 및 상기 필름의 평균 파단-변형률 미만의 평균 파단-변형률 수준에서) 상기 유리 기판 (120) 및 필름 (110)에 부착된 채 분리되지 않고, 남는다. 이론에 의해 제한됨이 없이, 상기 크랙 완화층 (130)의 박리 또는 부분적 박리는 상기 유리 기판 (120)에서 응력 농도를 감소시킨다. 따라서, 상기 유리 기판 (120)에서 응력 농도의 감소는 파손을 위해 상기 유리 기판 (120) (및 궁극적으로 적층 제품 (100))에 요구된 하중 또는 변형 수준의 증가를 유발시키는 것으로 믿어진다. 이러한 방식에 있어서, 상기 크랙 완화층 (130)은, 크랙 완화층이 없는 적층 제품과 비교한 경우, 상기 적층 제품의 평균 휨 강도의 감소 또는 증가를 방지한다.

[0096] 상기 크랙 완화층 (130)의 물질 및 두께는 상기 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이의 유효 접착 에너지를 조절하기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 두 표면 사이의 접착 에너지는 ("A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension", L. A. Girifalco and R. J. Good, J. Phys. Chem., V 61, p904)에 의해 하기 수학적 식 6과 같이 제공된다:

[0097] [수학적 식 6]

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

[0099] 여기서 γ_1 , γ_2 , 및 γ_{12} 는 각각 표면 1, 표면 2의 표면 에너지 및 표면 1 및 2의 계면 에너지이다. 개별 표면 에너지는 일반적으로 수학적 식 7과 같이 두 항 (terms)의 조합이다: 분산 성분 (dispersion component) γ^d , 및 극성 성분 (polar component) γ^p :

[0100] [수학적 식 7]

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

[0102] 접착력이 주로 런던 (London) 분산력 (dispersion forces) (γ^d) 및 극성 힘 (polar forces), 예를 들어, 수소 결합 (γ^p)에 대부분 기인하는 경우, 상기 계면 에너지는 하기 수학적 식 8 (전술된 바와 같이, Girifalco and R. J. Good)에 의해 제공될 수 있다:

[0103] [수학적 식 8]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$$

[0105] 상기 수학적 식 6에서, 상기 수학적 식 8을 대체한 후, 접착력의 에너지는 하기 수학적 식 9로 대략적으로 계산될 수 있

다:

[0106] [수학식 9]

$$W \sim 2 \left[\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right]$$

[0108] 상기 수학식 9에서, 오직 접촉 에너지의 반데르발스 (및/또는 수소 결합) 성분은 고려된다. 이들은 극성-극성 상호작용 (Keesom), 극성-비극성 상호작용 (Debye) 및 비극성-비극성 상호작용 (London)을 포함한다. 그러나, 다른 인력 에너지 (attractive energies)는, 예를 들어, 공유 결합 및 정전기 결합은, 존재할 수 있다. 그래서, 좀 더 일반화된 형태에서, 상기 수학식은 하기 수학식 10과 같이 기재된다:

[0109] [수학식 10]

$$W \sim 2 \left[\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right] + w_c + w_e$$

[0111] 여기서, w_c 및 w_e 는 공유 및 정전기 접촉 에너지이다. 수학식 10은, 접촉 에너지가, 만약 있다면, 공유 및 정전기 에너지에 더하여 네 개의 표면 에너지 파라미터의 함수인 것을 묘사한다. 적절한 접촉 에너지는 반데르발스 (및/또는 수소) 결합 및/또는 공유 결합을 조절하기 위해 크랙 완화층 (130) 물질의 선택에 의해 달성될 수 있다.

[0112] 상기 크랙 완화층 (130) 및 유리 기판 (120) 또는 필름 (110) 사이의 접촉 에너지를 포함하는, 박막의 접촉 에너지는 직접 측정하는 건 힘들다. 대조적으로, 두 조각의 유리 사이에 결합의 결합 강도는 박형 블레이드를 삽입하고 균열 길이를 측정하여 결정될 수 있다. 코팅 또는 표면 변형을 갖는 더 두꺼운 캐리어에 결합된 박형 유리의 경우에서, 결합 접촉 에너지 γ 는, 하기 수학식 11에 의해 제공된, 수학식에 의해 캐리어 영률 E_1 , 캐리어 두께 t_{w1} , 박형 유리 모듈러스 E_2 , 박형 유리 두께 t_{w2} , 블레이드 두께 t_b , 및 균열 길이 L 와 관련된다.

[0113] [수학식 11]

$$\gamma = \frac{3t_b^2 E_1 t_{w1}^3 E_2 t_{w2}^3}{16L^4 (E_1 t_{w1}^3 + E_2 t_{w2}^3)}$$

[0115] 수학식 11은 크랙 완화층 (130) 및 유리 기판 (120) 또는 필름 (110) 사이에 접촉 에너지 (예를 들어, 계면 (150 및 160) 각각에서 접촉 에너지)에 근사치로 사용될 수 있다. 예를 들어, 두 유리 기판 (예를 들어, 하나는 두껍고 하나는 박형)사이의 접촉 에너지는 대조구로서 수학식 11을 사용하여 측정될 수 있다. 다양한 유리 기판 샘플은 그 다음 대조구 유리 기판 (예를 들어, 두꺼운 캐리어 기판)에 표면 처리를 수행하여 준비될 수 있다. 상기 표면 처리는 특정 크랙 완화 필름 (130)의 예이다. 상기 표면 처리 후, 처리된 유리 기판은 그 다음 대조구로서 사용된 박형 기판과 비슷한 박형 유리 기판에 결합된다. 처리된 샘플에 대한 접촉 에너지는 그 다음 수학식 11을 사용하여 측정될 수 있고, 그 다음 유리 대조구 샘플과 비슷한 측정으로부터 얻어진 결과와 비교된다.

[0116] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에서 다리를 형성하는 것 이외에 크랙 전파의 바람직한 경로를 형성할 수 있다. 다시 말해서, 상기 크랙 완화층 (130)은 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 중 하나에서 형성되고 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 중 다른 하나를 향하여 전파하는 크랙을 상기 크랙 완화층 (130)으로 편향시킬 수 있다. 이러한 구체 예에서, 크랙은 제1계면 (150) 또는 제2계면 (160) 중 적어도 하나와 실질적으로 평행인 방향에서 상기 크랙 완화층 (130)을 통해 전파될 수 있다. 도 9a에 나타난 바와 같이, 상기 균열은 크랙 완화층 (130) 내에 국한된, 응집 차단 (180)이 된다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "응집 차단"은 크랙 완화층 (130) 내에 실질적으로 국한된 균열 전파를 의미한다.

[0117] 도 9에 나타난 바와 같은 응집 차단 (180)을 발생하도록 구성된 경우, 상기 크랙 완화층 (130)은 이러한 구체 예에서 균열 전파에 대한 바람직한 경로를 제공한다. 상기 크랙 완화층 (130)은 상기 필름 (110) 또는 유리 기판 (120)에서 기원하고 상기 크랙 완화층 (130)으로 진입하는 크랙이 상기 크랙 완화층에 남게 할 수 있다. 선

택적으로 또는 부가적으로, 상기 크랙 완화층 (130)은 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 중 하나에서 기원하고 이러한 필름 및 유리 기판 중 다른 하나로 전파하는 크랙을 효과적으로 국한시킨다. 이들 거동은 개별적으로 또는 통합적으로 크랙 편향으로 특징화될 수 있다. 이러한 방식에서, 상기 크랙은 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에서 다리를 형성하는 것으로부터 편향된다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은, 상기 필름 (110) 및/또는 유리 기판 (120)으로 상기 크랙 완화층을 통하는 대신에 상기 크랙 완화층 (130)으로 크랙 편향을 촉진시킬 수 있는, 저 파괴 인성 및/또는 저 임계 에너지 해방률 (low critical strain energy release rate)을 나타내는 저 인성 층 또는 계면을 제공할 수 있다. 여기서 사용된 바와 같이, "가능하게 하는"은 상기 유리 기판 (120) 또는 필름 (110)으로 전파하는 대신에 상기 크랙 완화층 (130)으로 크랙을 편향시키는 유리한 조건을 생성하는 단계를 포함한다. "가능하게 하는"은 또한 상기 유리 기판 (120) 또는 필름 (110) 대신에 상기 크랙 완화층 (130)을 통해 및/또는 상기 크랙 완화층 (130)으로 크랙 전파를 위한 덜 구불구불한 경로를 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0118] 상기 크랙 완화층 (130)은, 이하 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 저 인성 크랙 완화층을 제공하기 위해 상대적으로 낮은 파괴 인성을 나타낼 수 있다. 이러한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 유리 기판 (120) 또는 필름 (110)의 파괴 인성의 약 50% 또는 50% 미만인 파괴 인성을 나타낼 수 있다. 좀 더 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 파괴 인성은 유리 기판 (120) 또는 필름 (110)의 파괴 인성의 약 25% 또는 25% 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 크랙 완화층 (130)은 약 $1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.75\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.25\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.2\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, $0.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하, 및 이들 사이의 모든 범위 및 중간 범위의 파괴 인성을 나타낼 수 있다.

[0119] 하나 이상의 구체 예에 따르면, 상기 크랙 완화층 (130)은 상기 필름 (110)의 평균 파단-변형률을 초과하는 평균 파단-변형률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 약 0.5%, 0.7%, 1%, 1.5%, 2%, 또는 심지어 4% 이상인 평균 파단-변형률을 가질 수 있다. 상기 크랙 완화층 (130)은 0.6%, 0.8%, 0.9%, 1.1%, 1.2%, 1.3%, 1.4%, 1.6%, 1.7%, 1.8%, 1.9%, 2.2%, 2.4%, 2.6%, 2.8%, 3%, 3.2%, 3.4%, 3.6%, 3.8%, 5% 또는 6% 이상의 평균 파단-변형률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 1.5%, 1.0%, 0.7%, 0.5%, 또는 심지어 0.4% 이하인 평균 파단-변형률 (크랙 온셋 변형 (crack onset strain))을 가질 수 있다. 상기 필름 (110)은 1.4%, 1.3%, 1.2%, 1.1%, 0.9%, 0.8%, 0.6%, 0.3%, 0.2%, 0.1% 이하의 평균 파단-변형률을 가질 수 있다. 상기 유리 기판 (120)의 평균 파단-변형률은 상기 필름 (110)의 평균 파단-변형률을 초과할 수 있고, 몇몇 경우에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 평균 파단-변형률을 초과할 수 있다. 몇몇 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 유리 기판상에 크랙 완화층의 어떤 부정적인 기계적인 영향을 최소화하기 위해, 유리 기판보다 더 높은 평균 파단-변형률을 가질 수 있다.

[0120] 하나 이상의 구체 예에 따른 크랙 완화층 (130)은 필름 (110)의 임계 변형 에너지 해방률을 초과한 임계 변형 에너지 해방률 ($G_{IC} = K_{IC}^2/E$)을 가질 수 있다. 다른 실시 예에서, 상기 크랙 완화층은 상기 유리 기판의 임계 변형 에너지 해방률의 0.25 배 또는 0.5 배 미만인 임계 변형 에너지 해방률을 나타낼 수 있다. 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 임계 변형 에너지 해방률은 약 0.1kJ/m^2 이하, 약 0.09kJ/m^2 이하, 약 0.08kJ/m^2 이하, 약 0.07kJ/m^2 이하, 약 0.06kJ/m^2 이하, 약 0.05kJ/m^2 이하, 약 0.04kJ/m^2 이하, 약 0.03kJ/m^2 이하, 약 0.02kJ/m^2 이하, 약 0.01kJ/m^2 이하, 약 0.005kJ/m^2 이하, 약 0.003kJ/m^2 이하, 약 0.002kJ/m^2 이하, 약 0.001kJ/m^2 이하일 수 있지만; 몇몇 구체 예에서, 약 0.0001kJ/m^2 초과 (즉, 약 0.1J/m^2 초과)일 수 있다.

[0121] 상기 크랙 완화층 (130)은 유리 기판 (120)의 굴절률을 초과하는 굴절률을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 굴절률은 상기 필름 (110)의 굴절률 미만일 수 있다. 좀 더 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 굴절률은 유리 기판 (120) 및 필름 (110)의 굴절률 사이일 수 있다. 예를 들어, 상기 크랙 완화층 (130)의 굴절률은 약 1.45 내지 약 1.95, 약 1.5 내지 약 1.8, 또는 약 1.6 내지 약 1.75의 범위일 수 있다. 선택적으로, 상기 크랙 완화층은 유리 기판과 실질적으로 동일한 굴절률, 또는 가시 파장 범위 (예를 들어, 450 내지 650 nm)의 실질적 부분에 걸쳐 유리 기판 초과 또는 미만의 0.05 지수 단위를 넘지 않는 굴절률을 가질 수 있다.

[0122] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 고온 공정을 견딜 수 있다. 이러한 공정은 화학적 기상 침착 (예를 들어, 플라즈마 강화 화학적 기상 침착), 물리적 기상 침착 (예를 들어, 반응성 또는 비반응성 스퍼터링 또는 레이저 삭마), 열 또는 e-빔 증발 및/또는 원자층 침착과 같은 진공 침착 공정을 포함할 수 있다. 하나

이상의 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 진공 침착 공정을 견딜 수 있고, 여기서 상기 필름 (110) 및/또는 유리 기판 (120)상에 배치된 다른 필름은 진공 침착을 통해 상기 크랙 완화층 (130)상에 침착된다. 여기에서 사용된 바와 같은, 용어 "견디는"은 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C 및 잠재적으로 더 높은 온도를 초과하는 온도에 대한 상기 크랙 완화층 (130)의 내성을 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은, 만약 상기 크랙 완화층 (130)이, 상기 필름 (110) 및/또는 유리 기판 (및 상기 크랙 완화층 (130))상에 다른 필름의 침착 후에, 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 4% 이하, 2% 이하 또는 1% 이하의 중량 손실을 경험한다면, 진공 침착 또는 온도 처리 공정을 견디는 것으로 고려될 수 있다. 상기 크랙 완화층이 중량 손실을 경험하는 침착 공정 (또는 침착 공정 후의 시험)은 약 100°C 이상, 200°C 이상, 300°C 이상, 400°C 이상의 온도; 특정 기체 (specific gas) (예를 들어, 산소, 질소, 아르곤 등)이 풍부한 환경; 및/또는 침착이 고 진공 (예를 들어, 10^{-6} Torr)하에서, 대기 조건하에서 및/또는 이들 사이의 압력에서 (예를 들어, 10 mTorr) 수행될 수 있는 환경을 포함할 수 있다. 여기서 논의되는 바와 같이, 상기 크랙 완화층 (130)을 형성하기 위해 활용된 물질은 이의 고온 내성 (즉, 진공 침착 공정과 같은 고온 공정을 견딜 수 있는 능력) 및/또는 이의 환경적 내성 (즉, 특정 기체가 풍부한 환경 또는 특정 압력에서 견딜 수 있는 능력)을 위해 특별하게 선택될 수 있다. 이들 내성은 고온 내성, 고 진공 내성, 저 진공 배출가스, 플라즈마 또는 이온화된 가스에 대한 높은 내성, 오존에 대한 높은 내성, UV에 대한 높은 내성, 용매에 대한 높은 내성, 또는 산 또는 염기에 대한 높은 내성을 포함할 수 있다. 몇몇 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 ASTM E595에 따른 탈가스 시험 (outgassing test)을 통과하도록 선택될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)을 포함하는 제품은 크랙 완화층 (130) 없는 제품보다 개선된 평균 휨 강도를 나타낼 수 있다. 다시 말해서, 유리 기판 (120), 필름 (110) 및 크랙 완화층 (130)을 포함하는 제품은 유리 기판 (120) 및 필름 (110)을 포함하지만 크랙 완화층 (130)이 없는 제품보다 더 큰 평균 휨 강도를 나타낸다.

[0123] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 플라즈마-중합 중합체를 포함할 수 있다. 플라즈마 중합화는 공급원 가스로부터, 대기 또는 감소된 압력 및 플라즈마 여기 (plasma excitation) (예를 들어, DC 또는 RF 평형 플레이트, Inductively Coupled Plasma (ICP) Electron Cyclotron Resonance (ECR) downstream microwave or RF plasma) 하에서 박형 중합체 필름의 침착을 포함한다. 대표적인 공급원 가스는 (CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_2F_2 , CH_3F , C_4F_8 , 염화불화 (chlorofluoro) 탄소, 또는 수소염화불화 탄소 (hydrochlorofluoro)를 포함하는) 탄화플루오로 (fluorocarbon) 공급원, 탄화수소, 예를 들어, (메탄, 에탄, 프로판, 부탄을 포함하는) 알칸, (에틸렌, 프로필렌을 포함하는) 알켄, (아세틸렌을 포함하는) 알킨, 및 (벤젠, 톨루엔을 포함하는) 방향족, 수소, 및 다른 가스 공급원 예를 들어, SF_6 를 포함한다. 플라즈마 중합화는 고급 가공된 물질의 층을 생성한다. 반응 조건 및 공급원 가스의 조절은 필름 두께, 밀도, 및 화학을 조절하는데 사용될 수 있어, 원하는 적용에 대한 작용기를 맞춘다.

[0124] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 플라즈마-중합 중합체는 플라즈마-중합 불소중합체, 플라즈마-중합 탄화수소 중합체, 플라즈마 중합 실록산 중합체 및 플라즈마-중합 실란 중합체 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 플라즈마-중합 중합체가 플라즈마-중합화된 플루오로탄소를 포함하는 경우, 이러한 물질은, 진술된 바와 같이, 플루오로탄소 공급원 가스를 형성하는 중합체, 및 불소계 식각액으로부터 형성된 진공-침착 물질일 수 있다. 따라서, 상기 크랙 완화층은, 몇몇 구체 예에서, 불소를 포함할 수 있다. 상기 불소는 불소-함유 가스 (예를 들어, CHF_3 , C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)로부터 유래될 수 있다. 이러한 구체 예에서, 플루오르화 탄소 공급원 가스 및 플루오르화된 에칭제는 바람직한 층 및 층의 두께를 달성하기 위해 순차적으로 또는 동시에 유동된다.

[0125] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 플라즈마-중합화된 탄화수소는 휘발성 가스 및 선택적으로 수소로부터 형성된 진공-침착 물질을 포함할 수 있다. 상기 휘발성 가스는 알칸 (C_nH_{2n+2}), 알켄 (C_nH_{2n}), 알킨 (C_nH_{2n-2}), 또는 이의 조합을 포함할 수 있고, 여기서 $n < 8$ 이다. 플라즈마-중합 실란 중합체를 활용하는 구체 예에서, 이러한 물질은 진공-침착 물질일 수 있고, 실란 공급원 물질 및 선택적으로 산화제로부터 형성될 수 있다. 실란 공급원 물질은 화학식 R_nSiX_{4-n} 를 포함할 수 있고, 여기서 R은 알킬 또는 아릴 유기 그룹이고, X는 수소, 할라이드, 또는 알콕시 그룹 중 하나를 포함한다. 상기 선택적인 산화제는 산소, 오존, 아산화질소, 이산화탄소, 수증기, 과산화수소 및/또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0126] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은, 상기 플라즈마-중합 실란 중합체와 구분되는, 실란을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 실란은, 플라즈마의 사용 없이 형성되는, 용액-침착 실란 및/또는 기상-침착 실란을 포함할 수 있다. 상기 실란은 지방족 실란 및/또는 방향족 실란을 포함할 수 있다. 몇몇

구체 예에서, 상기 실란은 화학식 R_xSiX_{4-x} 를 포함할 수 있고, 여기서 R은 불소, 알킬, 또는 선택적으로-불소화된 또는 염소화 아틸 유기 그룹을 포함하고, X는 할라이드 또는 알콕시 그룹을 포함한다.

[0127] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 Al, Cu, Ti, Fe, Ag, Au와 같은, 금속 또는 다른 유사한 금속 및 이의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 초박형 금속 필름 (예를 들어, 약 1 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 및/또는 약 1 nm 내지 약 10 nm의 범위)은 하나 이상의 계면에서 접착력을 변형시키면서 상대적으로 높은 광 투과율 (예를 들어, 50% 초과 또는 80% 광 투과율 초과)을 유지시키는데 사용될 수 있다.

[0128] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 SiO_2 , SiO, SiO_x , Al_2O_3 와 같은, 다공성 산화물; TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , GeO_2 및 기술분야에서 알려진 유사한 물질; 여기서 언급된 필름의 다공성 형태, 예를 들어, 다공성 인듐-주석-산화물, 다공성 알루미늄-아연-산화물, 또는 다공성 플루오르화-주석-산화물; 다공성 질화물 또는 탄화물, 예를 들어, Si_3N_4 , AlN, TiN, TiC; 다공성 산탄화물 및 산소-탄소-질화물, 예를 들어, SiC_xO_y 및 $SiC_xO_yN_z$; Si 또는 Ge과 같은 다공성 반도체; SiO_xN_y , AlO_xN_y , 또는 $SiAl_xO_yN_z$ 와 같은 다공성 산질화물; Al, Cu, Ti, Fe, Ag, Au, 및 다른 금속과 같은 다공성 금속을 포함할 수 있다.

[0129] 몇몇 경우에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 무기물을 포함한다. 상기 무기물은 금속 불화물 (예를 들어, CaF_2 , BaF_2 , AlF_3 , MgF_2 , SrF_2 , LaF_3 및 단단계 삼불화물)를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 둘 이상의 금속 불화물을 포함한다. 상기 크랙 완화층 (130)에 사용된 금속 불화물은, 다양한 기상 침착 기술, 예를 들어, e-빔 증발을 포함하지만 이에 제한되는 않는, 다양한 방법에 의해 상기 유리 기판 (120) 상에 개별 필름으로 침착될 수 있다. 유리하게, 크랙 완화층 (130)에 사용된, 개별의 금속 불화물 필름, 및 다른 무기물은, 이러한 진공 침착 기술을 사용하여 필름 (110)의 후속 침착과 함께 인시튜 개별 필름으로 침착될 수 있다. 청결 (Cleanliness)은 이러한 다중-필름 침착 순서 동안 유지될 수 있다. 더욱이, 제작 시간은 단일 진공 챔버에서 유리 기판 (120) 상에 다중 필름의 침착에 의해 감소될 수 있다.

[0130] 상기 크랙 완화층 (130)에 함유된 무기물은 또한 유리 기판 (120)으로부터 적어도 일부 유래된 반응 산물을 포함할 수 있다. 이들 몇몇의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 유리 기판 (120) 상에 플라즈마-중합 중합체의 침착 및/또는 유리 기판 (120)의 표면 (예를 들어, 계면 (150))에서 어떤 유리 구성분의 선택적 에칭을 통해 발생될 수 있다. 몇몇 경우에서, 상기 침착 및/또는 에칭은 저압 플라즈마 처리 (예를 들어, 약 50 mTorr)를 사용하여 수행된다. 몇몇 구체 예에 따르면, 불소-함유 공급원 가스는 CHF_3 , C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6 을 포함하지만, 이에 제한되지 않으며, 플라즈마-중합화된 중합체를 발생 및/또는 유리 기판 (120)을 에칭하는데 사용된다.

[0131] 도 10a 및 10b에 도시된 바와 같이, 몇몇 대표적인 구체 예에서, CHF_3 및 CF_4 사이의 상대적인 비는 크랙 완화층 (130)의 플라즈마-보조 침착 및/또는 크랙 완화층 (130)을 형성 또는 발생하기 위한 유리 기판 (120)의 에칭에 영향을 미치도록 조절될 수 있다. 높은 퍼센트의 CF_4 (즉, 도 10a 및 10b의 x-축 상에 $CF_4/(CF_4+CHF_3)$ 는 1.0에 근접 및/또는 1.0을 초과한다)는, 예를 들어, 유리 표면으로부터 Si 및 B를 효과적으로 에칭하는데 사용될 수 있는 반면, 동시에 Al, Ca, 및 Mg의 불소화는 또한 유리 표면에서 존재한다. 이들 불화물, 및 기타 물질의 발생은 크랙 완화층 (130) 및 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이에 접착 에너지를 감소시킬 수 있다. 높은 퍼센트의 CHF_3 (즉, 도 10a 및 10b의 x-축 상에 $CF_4/(CF_4+CHF_3)$ 는 0에 근접함)는, 예를 들어, 크랙 완화층 (130)으로 제공되는, 유리 기판 (120)의 표면에 탄소-풍부 불소 중합체 층 또는 영역을 발생하는데 사용될 수 있다. 실제로, 도 10a는 순수 CHF_3 가 크랙 완화층 (130)의 플라즈마-보조 발생에 사용된 경우, 상대적으로 높은 수준의 탄소를 보여준다. 더욱이, 상기 크랙 완화층 (130)으로 제공되기 위한, 이러한 탄소-풍부 불소 중합체 필름 및 다른 중합체 필름의 발생은, 또한 층 (130) 및 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이에 접착 에너지를 감소시킬 수 있다.

[0132] 다른 구체 예에서, 불소-함유 에칭제 가스 (예를 들어, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)는 유리 기판 (120)의 표면에 존재하는 SiO_2 및 B_2O_3 으로부터 Si 및/또는 B를 에칭하기 위해 플라즈마-보조 처리로 사용될 수 있다. 동시에, 이들 에칭제는 유리 기판 (120)의 Al_2O_3 , CaO 및 MgO 구성분들에서 Al, Ca 및/또는 Mg를 불소화할 수 있다. 기판에 원래 함유된 금속으로부터 이들 금속 불화물, 예를 들어, AlF_x , CaF_x 및/또는 MgF_x 의 발생 및/또는 상기 크랙 완화층 (130)에 SiO_2 및 B_2O_3 의 양의 국소적 감소는, 후속 고온 처리 이후조차도, 유리 기판 (120) 및

필름 (110) 사이에 전체 접착 에너지를 감소시킬 수 있다. 부가적으로, 불소-함유 중합체 형성 유리 (예를 들어, CHF_3 , C_4F_8)는 크랙 완화층 (130)을 형성하기 위해 유리 기판 (120)의 표면에서 불소 중합체 필름 및/또는 영역을 발생시키는데 사용될 수 있다. 이러한 불소-함유 가스의 다른 조성물을 통해 생성된, 이들 금속 불화물 및 불소 중합체 필름의 조합은, 또한 크랙 완화층 (130)으로 제공될 수 있는 유리 기판 (120)의 표면에서 필름 및/또는 영역을 발생시키기 위해 사용될 수 있다. 이 방식으로 형성된 크랙 완화층 (130)은 또한 이러한 기판 및 필름을 함유하는 제품의 후속 열적 공정 및/또는 필름 (110)의 생성과 연관된 상승된 온도에 제한된 민감도를 갖게 유리 기판 (120) 및 필름 (110) 사이에 전체 접착 에너지를 감소시킬 수 있다.

[0133] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 연속층 또는 불연속층일 수 있다. 상기 크랙 완화층이 불연속층인 경우, 상기 크랙 완화층 (130)이 배치된 제1 반대 표면 (122)은, 도 5A-5C에서 나타난 바와 같이, 노출된 영역 (132) (또는 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 영역) 및 크랙 완화층 (130)을 포함하는 영역을 포함할 수 있다. 상기 크랙 완화층 (130)의 패턴은, 도 5B에 나타난 바와 같이, 노출된 영역 (132) (또는 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 영역)에 의해 감싸진 물질의 개별 섬을 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 크랙 완화층 (130)은, 도 5C에서 나타난 바와 같이, 상기 크랙 완화층에 의해 감싸진 노출된 영역 (132) (또는 크랙 완화층 (130)을 포함하지 않는 영역)을 갖는 물질의 연속적 매트릭스를 형성할 수 있다. 상기 크랙 완화층 (130)은 제1 대립하는 표면 (122)의 면적의 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90% 또는 약 100%를 피복할 수 있다. 상기 크랙 완화층 (130)의 두께는 이것이 배치된 실질적으로 모든 제1 반대 표면의 영역에 따라 균일할 수 있다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 두께는 더 적은 두께의 영역 및 더 큰 두께의 영역을 제공하기 위해 변화될 수 있다. 상기 두께에서 변화는 상기 크랙 완화층이 연속적이거나 또는 불연속적인 경우 존재할 수 있다.

[0134] 상기 크랙 완화층 (130)은 다양한 방법에 의해 상기 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이에 배치될 수 있다. 상기 크랙 완화층 (130)은 진공 침착 기술, 예를 들어, 화학적 기상 침착 (예를 들어, 플라즈마 강화 화학적 기상 침착, 대기압 화학적 기상 침착, 또는 플라즈마-향상 대기 화학적 기상 침착), 물리적 기상 침착 (예를 들어, 반응성 또는 비반응성 스퍼터링, 열 증발, e-빔 증발, 또는 레이저 삭마), 열, 저항성, 또는 e-빔 증발 및/또는 원자층 침착을 사용하여 배치될 수 있다. 하나 이상의 구체 예의 크랙 완화층 (130)은 더 높은 온도 내성, UV 오존 또는 플라즈마 처리에 대한 견고성 (robustness), UV 투명도, 환경적 노화에 대한 견고성, 진공에서 낮은 탈가스, 및 이와 유사한 것을 나타낼 수 있다. 상기 필름이 진공 침착에 의해 형성된 경우에서, 상기 크랙 완화층 및 필름 모두는 동일하거나 또는 유사한 진공 침착 챔버 또는 동일하거나 또는 유사한 코팅 장비를 사용하여 형성될 수 있다.

[0135] 상기 크랙 완화층 (130)은 또한 액체-계 침착 기술, 예를 들어, 졸-겔 코팅 또는 중합체 코팅 방법, 그 중에서도, 예를 들어, 스핀, 분무, 슬롯 인발, 슬라이드, 와이어-권취형 막대, 블레이드/나이프, 에어 나이프, 커튼, 롤러, 그라비아 코팅 및 기술분야에서 알려진 다른 방법을 사용하여 배치될 수 있다.

[0136] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 다공성 층, 또는 좀 더 구체적으로는, 나노다공성 층을 포함할 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "나노다공성"은 전통적으로-정의된 "기공" (예를 들어, 개구 또는 공동)을 갖는 물질을 포함하고, 또는 동일하거나 유사한 화학적 조성물을 갖는 완전히 치밀한 물질에 대해 예상된 것보다 더 낮은 밀도 또는 더 낮은 탄성률을 특징으로 하는 물질을 포함한다. 따라서, 상기 나노다공성 층에서 "기공"은 원주형 공동, 원자 공공 (atomic vacancie), 구형 기공 (spherical pores), 알갱이 또는 입자 사이의 간극 (interstices), 낮거나 또는 변화하는 밀도의 영역, 또는 나노다공성 층에 대한 밀도 또는 탄성률에서 거시적 감소를 유도하는 어떤 다른 기하학의 형태를 취할 수 있다. 기공률 (porosity)의 부피 분율 (volume fraction)은 나노스케일 기공 및 광 산란 없는 또는 매우 낮은 광 산란을 갖는 물질에 대해, 알려진 방법을 사용하여 굴절률 측정으로부터 평가될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 기공률의 부피 분율은 약 5% 초과, 약 10% 초과, 또는 약 20% 초과일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 기공률의 부피 분율은 취급 및 최종 사용 동안 나노다공성 층의 기계적 내구성을 보존하기 위해, 약 90% 미만 또는 약 60% 미만일 수 있다.

[0137] 상기 나노다공성 층은, 예를 들어, 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 4% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하 및 이들 사이의 모든 범위 및 중간-범위의 광투과 헤이즈를 갖는, 실질적으로 광학적으로 투명하고 광 산란이 없을 수 있다. 상기 나노다공성 층의 투과 헤이즈는, 여기서 정의된 바와 같이, 기공의 평균 크기를 조절하여 조절될 수 있다. 상기 나노다공성 층에서 대표적인 평균 기공 크기는 200nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하, 10 nm 이하, 5 nm 이하 및 이들 사이의 모든 범위 및 중간 범위를 포함할 수 있다. 이들 기공 크기는 광 산란

측정으로부터 평가될 수 있거나, 또는 투과 전자 현미경 (TEM) 및 다른 알려진 방법들을 사용하여 직접 분석될 수 있다.

[0138] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)에서 나노기공 층은 무기물을 포함할 수 있다. 상기 나노기공 층에서 무기물은, 몇몇 경우에서, 금속 및/또는 불소를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에 따르면, 상기 나노기공 층에 무기물은 금속 불화물 (예를 들어, CaF_2 , BaF_2 , AlF_3 , MgF_2 , SrF_2 , LaF_3 , YF_3 및 탄단계 삼불화물)을 포함할 수 있다. 나노기공 층의 형성에서 크랙 완화층 (예를 들어, 크랙 완화층 (130))에 함유된 무기물은 또한 기관 (예를 들어, 유리 기관 (120))으로부터 적어도 일부 유래된 반응 산물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 나노다공성 층을 오직 포함하고, 전체적으로 나노다공성이다. 상기 나노다공성 층은 무기 물질을 포함할 수 있고, 선택적으로, 유기 물질을 배제할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층은 낮은 내재성 필름 응력을 나타내는 무기 나노다공성 층을 포함할 수 있다. 특별한 구체 예에서, 이러한 크랙 완화층은 (예를 들어, 몇몇 졸-겔 코팅 공정과 비교하여) 상기 크랙 완화층에서 내재성 필름 응력을 조절하는 기술 (예를 들어, 진공 침착)을 사용하여 형성될 수 있다. 내재성 필름 응력의 조절은 크랙 완화층의 파단-변형률과 같은 다른 기계적 특성을 조절할 수 있다.

[0139] 상기 크랙 완화층의 기공률 및 기계적 특성은 진공 챔버에서 가스의 미세한 과압, 저온 침착, 침착물 조절, 및 플라즈마 및/또는 이온-빔 에너지 변형과 같은 침착 방법의 신중한 조절을 사용하여 조절될 수 있다. 비록 기상 침착 방법은 일반적으로 사용될지라도, 다른 알려진 방법은 원하는 기공률 및/또는 기계적 특성을 갖는 크랙 완화층을 제공하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 나노다공성 층을 포함하는 크랙 완화층은 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯/슬릿 코팅, 롤러 코팅, 그라비아 코팅 및 분무 코팅과 같은 습식-화학 또는 졸-겔 방법에 의해 형성될 수 있다. 기공률은 나중에 용해되거나 또는 열적으로 분해된, 상 분리 방법, 또는 입자 사이의 간극이 부분적으로 공동을 남기는 미립자 또는 나노미립자 층의 캐스팅 (casting)인 (블럭 공중합체 기공 형성제 (pore former)와 같은) 기공 형성제의 사용에 의해 습식-코팅된 나노다공성 층으로 도입될 수 있다.

[0140] 몇몇 구체 예에서, 상기 나노다공성 층은, 광학 간섭 효과를 최소화하기 위해, 유리 기관 및/또는 필름 및/또는 (여기에서 기재된 바와 같은) 부가적인 층에 유사한 굴절률을 나타낼 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 상기 나노다공성 층은 반사-방지 간섭 효과를 달성하도록 조정된 굴절률을 나타낼 수 있다. 상기 나노다공성 층의 굴절률은 상기 나노다공성 층의 나노기공률을 조절하여 어느 정도 설계될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 경우에서, 표적 기공률 수준을 갖는 나노다공성 층으로 만들어진 경우, 약 1.4 내지 약 1.8 범위의 중간 굴절률 또는 유리 기관에 근사치인 굴절률 (예를 들어, 약 1.45 내지 약 1.6의 범위)을 나타낼 수 있는, Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Si_3N_4 , 또는 AlN 과 같은, 상대적으로 높은 굴절률을 갖는 물질을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 나노다공성 층의 굴절률은 기술분야에서 알려진 "유효 지수 (effective index)" 모델을 사용하여 기공률 수준과 연관될 수 있다.

[0141] 상기 크랙 완화층 (130)의 (상기 크랙 완화층의 두께가 변화하는 경우 평균 두께를 포함하는) 두께는 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$ 의 범위 (1nm 내지 10,000nm) 또는 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $0.5\mu\text{m}$ 의 범위 (5nm 내지 약 500nm), 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $0.5\mu\text{m}$ (10nm 내지 약 500nm), 약 $0.02\mu\text{m}$ 내지 약 $0.2\mu\text{m}$ (20nm 내지 약 200nm)의 범위일 수 있고; 그러나 몇몇 경우에서, 필름은 훨씬 더 얇을 수 있으며, 예를 들어, 상기 크랙 완화층 (130)은 약 0.1nm 내지 약 1nm의 두께를 갖는 단일-분자 "모노층 (monolayer)"일 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 두께는 약 $0.02\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.03\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.04\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.06\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.07\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.08\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.09\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $9\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $7\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $6\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $4\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 $2\mu\text{m}$, 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 약 1 micron, 약 $0.02\mu\text{m}$ 내지 약 1 micron, 약 0.03 내지 약 $1\mu\text{m}$, 약 $0.04\mu\text{m}$ 내지 약 $0.5\mu\text{m}$, 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $0.25\mu\text{m}$ 또는 약 $0.05\mu\text{m}$ 내지 약 $0.15\mu\text{m}$ 범위이다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 크랙 완화층의 두께는 약 30 nm 이하, 약 20nm 이하, 약 10nm 이하, 약 5nm 이하, 약 4nm 이하, 약 3nm 이하, 약 2nm 이하 또는 약 1nm 이하일 수 있다.

[0142] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유리 기관 (120), 필름 (110) 및/또는 크랙 완화층 (130)의 두께는 서로 연관하여 구체화될 수 있다. 예를 들어, 상기 크랙 완화층은 필름의 두께의 10배 이하인 두께를 가질 수 있다. 필름 (110)이 약 85nm의 두께를 갖는, 또 다른 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 약 850nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 또 다른 실시 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)의 두께는 약 35nm 내지 약 80nm 범위일 수 있고, 상기 필름 (110)은 약 30 nm 내지 약 300nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 하나의 변형에서, 상기 크랙 완화층은 필름의

두께의 약 9배, 8배, 7배, 6배, 5배, 4배, 3배 또는 2배 이하인 두께를 가질 수 있다. 또 다른 변형에서, 상기 필름의 두께 및 크랙 완화 필름의 두께는 각각 약 10 μ m 미만, 약 5 μ m 미만, 약 2 μ m 미만, 약 1 μ m 미만, 약 0.5 μ m 미만, 또는 약 0.2 μ m 미만이다. 상기 크랙 완화층 (130) 두께 대 필름 (110) 두께의 비는, 몇몇 구체 예에서, 약 1:1 내지 약 1:8의 범위, 약 1:2 내지 약 1:6의 범위, 약 1:3 내지 약 1:5의 범위, 또는 약 1:3 내지 약 1:4의 범위일 수 있다. 또 다른 변형에서, 상기 크랙 완화층의 두께는 약 0.1 μ m 미만이고, 상기 필름의 두께는 크랙 완화층을 초과한다.

[0143] 하나 이상의 구체 예의 상기 제품은 플라즈마-중합 중합체, 실란, 금속 또는 이의 조합을 포함하는 크랙 완화층 (130)을 포함한다. 이러한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)이 활용된 경우, 상기 필름 (110)은 기능적 특성 (예를 들어, 광학 특성, 전기 전도성 및 기계적 특성)를 유지하고, 상기 제품 (100)은 이의 평균 휨 강도를 유지한다. 이러한 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 인듐-주석-산화물층과 같은, 하나 이상의 투명 전도성 산화물층 또는 AlOxNy, AlN 및 이의 조합과 같은, 내스크래치층을 포함할 수 있다. 부가적으로, 상기 유리 기판 (120)은 강화될 수 있거나 또는 좀 더 구체적으로 화학적으로 강화될 수 있다.

[0144] 부가적으로 또는 선택적으로, 하나 이상의 인듐-주석-산화물층, 내-스크래치층 (예를 들어, AlOxNy, AlN 및 이의 조합), 세정-용이 층 (easy-to-clean layer), 반사-방지층 (anti-reflective layer), 내-지문층 및 이와 유사한 것을 포함하는 필름 (110) 및 플라즈마-중합 중합체, 실란, 금속 또는 이의 조합을 포함하는 크랙 완화층 (130)은 스택을 형성하고, 여기서 상기 스택은 전체적으로 낮은 광학 반사율 (reflectance)을 갖는다. 예를 들어, 이러한 스택의 전체 (또는 층) 반사율은 450-650nm, 420-680nm, 또는 심지어 400-700nm의 가시 파장 범위를 가로질러 15% 이하, 10% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6.5% 이하, 6% 이하, 5.5% 이하일 수 있다. 상기 반사율 수치는, 몇몇 구체 예에서, 외부 코팅되지 않은 유리 계면 단독으로부터 대략 4% 반사율이거나, 또는 (상기 유리 기판의 코팅되지 않은 제2 주 표면으로부터 4% 반사율을 배제하는) 제1 주 표면 상에 배치된 필름 및 층 (및 연관된 계면) 및 유리 기판의 제1 주 표면에 대한 반사율을 특징으로 할 수 있는, 하나의 외부 맨 (또는 코팅되지 않은) 유리 계면으로부터 반사율을 포함하여 존재할 수 있다. 상기 필름 스택 구조 및 (코팅되지 않은 유리 계면이 반사율을 뺀) 필름-유리 코팅된 계면 단독으로부터 반사율은, 상기 유리 기판 중 하나 이상의 주 표면이 약 1.45-1.65의 엔캡슐화제 (encapsulant) 굴절률을 갖는 통상적인 엔캡슐화제 (즉, 부가적인 필름 또는 층)에 의해 피복된 경우에서, 450-650nm, 420-680nm, 또는 심지어 400-700nm의 가시 파장 범위를 가로질러 약 5%, 4%, 3%, 2%, 또는 심지어 약 1.5% 미만일 수 있다. 부가적으로, 상기 스택 구조는, 일반적인 수학적식: 투과율 = 100% - 반사율 - 흡수율 (Absorptance)에 따라, 저 반사율 및 저 흡수율 모두를 나타내는, 높은 광투과율 (transmittance)을 나타낼 수 있다. (단독의 유리 기판 또는 엔캡슐화제 층과 연관된 반사율 및 흡수율을 무시하는 경우) 상기 스택 구조에 대한 투과율 값은, 450-650nm, 420-680nm, 또는 심지어 400-700nm 범위의 가시 파장을 가로질러 약 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 또는 심지어 98%를 초과할 수 있다.

[0145] 상기 제품의 하나 이상의 구체 예는 나노다공성인, 기상-침착된 SiO₂를 포함하는 크랙 완화층 (130)을 포함한다. 이러한 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)이 활용된 경우, 상기 필름 (110)은 기능적 특성 (예를 들어, 광학 특성, 전기적 특성 및 기계적 특성)을 유지하고, 상기 제품 (100)은 이의 평균 휨 강도를 유지하거나, 또는 상기 크랙 완화층 (130)이 없는 필름 (110) 및 유리 기판 (120)을 포함하는 유사한 제품과 비교하여 개선된 평균 휨 강도를 갖는다. 이러한 구체 예에서, 상기 필름 (110)은, 인듐-주석-산화물층, 내스크래치층, 세정-용이층, 반사-방지층, 내-지문층 및 이와 유사한 것과 같은, 하나 이상의 투명 전도성 산화물층을 포함할 수 있다. 부가적으로, 상기 유리 기판 (120)은 강화될 수 있거나, 또는 좀 더 구체적으로, 화학적으로 강화될 수 있다. 이들 구체 예에서, 여기서 기재된 크랙-완화 층은 여기 어디에선가 언급된 온도, 진공, 및 환경적 내성 인자 때문에, 몇몇 적용에 대해 활용될 수 있다.

[0146] 상기 제품 (100)의 광학 특성은 상기 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 유리 기판 (120) 중 하나 이상의 특성을 변화시켜 조정될 수 있다. 예를 들어, 상기 제품 (100)은 약 400 nm 내지 약 700nm의 가시 파장 범위에 걸쳐, 15% 이하, 10% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6.9% 이하, 6.8% 이하, 6.7% 이하, 6.6% 이하, 6.5% 이하, 6.4% 이하, 6.3% 이하, 6.2% 이하, 6.1% 이하 및/또는 6% 이하의 총 반사율을 나타낼 수 있다. 범위는 상기에서 명시된 바와 같이 더욱 변화될 수 있고, 상기 필름 스택/코팅 유리 계면 단독에 대한 범위는 상기에서 열거된다. 좀 더 구체적인 구체 예에서, 여기에 기재된 제품 (100)은 크랙 완화층 (130)이 없는 제품보다 더 낮은 평균 반사율 및 더 높은 평균 휨 강도를 나타낼 수 있다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 제품 (100)의 광학 특성, 전기 특성 또는 기계적 특성 중 적어도 둘은 상기 유리 기판 (120), 필름 (110) 및/또는 크랙 완화층 (130)의 두께를 변화시켜 조정될 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 상기 제품 (100)의 평균 휨 강도는 상기 유리 기판 (120), 필름 (110) 및/또는 크랙 완화층 (130)의 두께를 변경시켜 조정 또는 개선될 수 있다.

- [0147] 상기 제품 (100)은 유리 기판에 배치된 하나 이상의 추가적인 필름을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 하나 이상의 추가적인 필름은 필름 (110) 상에 또는 필름으로부터 대립하는 주 표면상에 배치될 수 있다. 상기 추가적인 필름은 필름 (110)과 직접 접촉하여 배치될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 추가적인 필름은: 1) 유리 기판 (120) 및 크랙 완화층 (130); 또는 2) 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110) 사이에 위치될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110) 모두는 유리 기판 (120) 및 추가적인 필름 사이에 위치될 수 있다. 상기 추가적인 필름은 보호층 (protective layer), 접착층 (adhesive layer), 평면층 (planarizing layer), 쪼개짐-방지층 (splintering layer), 광학 결합층 (optical bonding layer), 디스플레이층, 편광층 (polarizing layer), 광-흡수층, 반사-변형 간섭층, 내-스크래치층, 배리어층, 패시베이션층, 밀폐층 (hermetic layer), 확산-방지층 및 이의 조합, 및 이들 또는 연관된 기능을 수행하기 위해 기술분야에서 알려진 다른 층을 포함할 수 있다. 적절한 보호 또는 배리어층의 예로는 SiO_x , SiN_y , SiO_xN_y , 다른 유사한 물질 및 이의 조합을 함유하는 층을 포함한다. 이러한 층은 또한 상기 필름 (110), 크랙 완화층 (130) 및/또는 유리 기판 (120)의 광학 특성을 일치 또는 보완하도록 변형될 수 있다. 예를 들어, 상기 보호층은 상기 크랙 완화층 (130), 필름 (110), 또는 유리 기판 (130)과 같은 유사한 굴절률을 갖도록 선택될 수 있다. 기술분야의 당업자에게 굴절률 및/또는 두께를 변화시켜 다중 추가적인 필름이 다양한 이유 때문에 삽입될 수 있는 것은 명백할 것이다. 상기 추가적인 필름 (뿐만 아니라 상기 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110))의 굴절률, 두께 및 다른 특성은 본 개시의 사상을 벗어나지 않고, 더욱 변형되고 최적화될 수 있다. 다른 경우에서, 예를 들어, 교대하는 필름 디자인은 상기 크랙 완화층 (130)이 필름보다 더 높은 굴절률을 가질 수 있는 곳에 사용될 수 있다.
- [0148] 하나 이상의 구체 예에서, 기재된 제품 (100)은 정보 디스플레이 장치 및/또는 터치-센서 장치에서 사용될 수 있다. 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 제품 (100)은, 예를 들어, 자동차 또는 비행기 창에서 사용될 유리-중합체-유리 적층 안전 유리와 같은, 적층 구조의 일부일 수 있다. 이들 적층에서 중간층으로 사용된 대표적인 중합체 물질은 PVB (폴리비닐 부티랄)이고, 기술분야에서 알려진 많은 다른 중간층 물질이 사용될 수 있다. 추가적으로, 적층 유리의 구조를 위한 다양한 옵션이 있고, 특별하게 제한되지 않는다. 상기 제품 (100)은 최종 적용, 예를 들어, 자동차 방풍창, 선루프, 또는 측면 창으로 곡면화 또는 형상화될 수 있다. 상기 제품 (100)의 두께는 디자인 또는 기계적 이유 때문에, 변화될 수 있고; 예를 들어, 상기 제품 (100)은 제품의 중심에서보다 에지에서 더 두꺼울 수 있다. 상기 제품 (100)은 표면 흠의 영향을 제거 또는 감소시키기 위해 산 연마 또는 처리될 수 있다.
- [0149] 본 개시의 제2 관점은 여기에서 기재된 제품을 활용하는 커버 유리 적용에 관한 것이다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 커버 유리는 (강화되거나 또는 강화되지 않을 수 있는) 유리 기판 (120), AlO_xN_y , AlN , SiO_xN_y , $\text{SiAl}_x\text{O}_y\text{N}_z$, Si_3N_4 및 이의 조합과 같은 단단한 물질을 포함하는 내-스크래치성 필름, 및 크랙 완화층 (130)을 갖는 적층 제품을 포함할 수 있다. 상기 적층 제품은 적층 제품상에 세정 용이 또는 내-지문 표면을 제공하고 및/또는 반사를 감소시키기 위한 하나 이상의 추가적인 필름을 포함할 수 있다.
- [0150] 본 개시의 또 다른 관점은 여기에서 기재된 제품을 포함하는 터치-센서 장치에 관한 것이다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 터치 센서 장치는 (강화될 수 있거나 또는 강화되지 않은) 유리 기판 (120), 투명 전도성 산화물을 포함하는 필름 (110) 및 크랙 완화층 (130)을 포함할 수 있다. 상기 투명 전도성 산화물은 인듐-주석-산화물, 알루미늄-아연-산화물, 불화 산화주석, 또는 기술분야에서 알려진 다른 것을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 필름 (110)은 유리 기판 (120) 상에 불연속적으로 배치된다. 다시 말해서, 상기 필름 (110)은 유리 기판 (120)의 개별 영역 상에 배치될 수 있다. 필름을 갖는 개별 영역은 패터닝된 또는 코팅된 영역 (도시되지 않음)을 형성하는 반면, 필름이 없는 개별 영역은 패터닝되지 않거나 또는 코팅되지 않은 영역을 형성한다 (도시되지 않음). 하나 이상의 구체 예에서, 상기 패터닝되거나 또는 코팅된 영역 및 패터닝되지 않거나 또는 코팅되지 않은 영역은 유리 기판 (120)의 표면상에 연속적으로 필름 (110)을 배치시킨 다음, 이들 개별 영역에서 필름 (110)이 없애기 위해 개별 영역에서 필름 (110)을 선택적으로 에칭시켜 형성된다. 상기 필름 (110)은, Transene Co로부터 상업적으로 이용가능한 TE-100 에칭제와 같은, 수성 용액 내에 HCl 또는 FeCl_3 와 같은 에칭제를 사용하여 에칭시켜 제거될 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 에칭제에 의해 상당히 분해 또는 제거되지 않는다. 선택적으로, 상기 필름 (110)은 패터닝되거나 또는 코팅된 영역 및 패터닝되지 않거나 또는 코팅되지 않은 영역을 형성하기 위해 유리 기판 (120)의 표면의 개별 영역 상에 선택적으로 침착될 수 있다.
- [0151] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 코팅되지 않은 영역은 코팅된 영역의 총 반사율과 유사한 총 반사율을 갖는다.

하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 패터닝되지 않거나 또는 코팅되지 않은 영역은 약 450nm 내지 약 650 nm, 약 420nm 내지 약 680nm 또는 심지어 약 400nm 내지 약 700nm 범위의 가시 파장에 걸쳐 약 5% 이하, 4.5% 이하, 4% 이하, 3.5% 이하, 3% 이하, 2.5% 이하, 2.0% 이하, 1.5% 이하 또는 심지어 1% 이하만큼 상기 패터닝된 또는 코팅된 영역의 총 반사율과 차이가 나는 총 반사율을 갖는다.

[0152] 본 개시의 또 다른 관점에 따르면, 인듐-주석-산화물 또는 다른 투명 전도성 산화물을 포함할 수 있는, 필름 (110) 및 크랙 완화층 (130) 모두를 포함하는 제품 (100)은, 터치 센싱 장치에 이러한 제품의 사용을 위해 허용 가능한 저항력을 나타낸다. 하나 이상의 구체 예에서, 여기서 개시된 제품에 존재하는 경우, 상기 필름 (110)은 약 100 ohm/square 이하, 80 ohm/square 이하, 50 ohm/square 이하, 또는 심지어 30 ohm/square 이하의 시트 저항 (sheet resistance)을 나타낸다. 이러한 구체 예에서, 상기 필름은 약 200nm 이하, 150nm 이하, 100 nm 이하, 80nm 이하, 50nm 이하 또는 심지어 35nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 제품에 존재하는 경우, 이러한 필름은 10×10^{-4} ohm-cm 이하, 8×10^{-4} ohm-cm 이하, 5×10^{-4} ohm-cm 이하, 또는 심지어 3×10^{-4} ohm-cm 이하의 저항력을 나타낸다. 따라서, 여기에 개시된 제품 (100)에 존재하는 경우, 상기 필름 (110)은 투명 전도성 산화물막 및 전기용량 방식 터치 센서 장치를 포함하는 터치 센서 적용에 사용된 다른 이러한 필름의 예상된 전기적 및 광학 성능을 유리하게 유지할 수 있다.

[0153] 여기에서 개시는 또한 상호작용 또는 디스플레이를 위해서가 아닌 제품을 갖는 제품에 적용될 수 있는데; 예를 들어, 이러한 제품은 디스플레이를 위해 사용되고, 상호작용될 수 있는, 유리 전면, 및 몇몇 색상으로 "채색될" 수 있는 배면을 의미하는, 매우 넓은 의미에서 "장식용"일 수 있고, 제조자, 모델 및 시리얼 번호, 텍스처링, 또는 다른 특색에 대한 예술 작업 또는 정보를 가지는 후면을 갖는, 장치인 경우에 있어서 사용될 수 있다.

[0154] 본 개시의 또 다른 관점은 제품 (100)을 형성하는 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 구체 예에서, 이러한 방법은 유리 기판 (120)을 제공하는 단계, 그 사이의 유효 계면을 생성시키기 위해 유리 기판의 제1 주 표면 상에 필름 (110)을 배치하는 단계 및 유효 계면의 유효 접착 에너지를 조절하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 약 4 J/m^2 미만으로 유효 접착 에너지를 조절하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 유효 접착 에너지를 조절하는 단계는 필름에 배치되기 전에 상기 유리 기판 (130)의 표면 (예를 들어, 하나 이상의 주 표면 (122, 124) 및/또는 하나 이상의 부 표면) 상에 크랙 완화층 (130)을 배치하는 단계를 포함한다. 다시 말해서, 상기 유효 접착 에너지를 조절하는 단계는 필름 (110) 및 유리 기판 (120) 사이의 크랙 완화층 (130)을 배치하는 단계를 포함한다.

[0155] 제품 (100)을 형성하는 방법에서, 상기 크랙 완화층 (130)은 불소를 포함할 수 있고, 몇몇 경우에서, 금속을 더욱 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에 따르면, 상기 크랙 완화층 (130)은 금속 불화물을 포함한다. 상기 크랙 완화층 (130)은 또한 불소를 함유하는 무기 금속 불화물 화합물을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 불소는 하나 이상의 불소-함유 가스 (예를 들어, CHF_3 , C_4F_8 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , NF_3 , 및 SF_6)로부터 유래될 수 있다. 제품 (100)을 형성하기 위한 방법의 몇몇 다른 구체 예에 따르면, 계면의 유효 접착 에너지를 조절하기 위한 단계는 상기 크랙 완화층 (130)에서 금속이 기판으로부터 적어도 일부 유래되도록 불소-함유 가스 및 기판 (예를 들어, 유리 기판 (120)) 사이에서 반응을 초래하는 단계를 포함할 수 있다.

[0156] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 진공 침착 공정을 통해 필름 (110) 및/또는 크랙 완화층 (130)을 배치하는 단계를 포함한다. 특별한 구체 예에서, 이러한 진공 침착 공정은 적어도 약 100°C , 200°C , 300°C , 400°C 및 이들 사이의 모든 범위 및 중간 범위의 온도를 활용할 수 있다.

[0157] 하나 이상의 특별한 구체 예에서, 상기 방법은 크랙 완화층 (130) 및/또는 필름 (110)의 두께를 조절하는 단계를 포함한다. 여기에 개시된 크랙 완화층 및/또는 필름의 두께를 조절하는 단계는 크랙 완화층 및/또는 필름이 원하는 또는 한정된 두께를 갖게 적용되도록 크랙 완화층 및/또는 필름을 형성하기 위한 하나 이상의 공정을 조절시켜 수행될 수 있다. 좀 더 특별한 구체 예에서, 상기 방법은 상기 필름 (110)의 기능적 특성 및/또는 유리 기판 (120)의 평균 휨 강도를 유지시키기 위해 상기 크랙 완화층 (130) 및/또는 필름 (110)의 두께를 조절하는 단계를 포함한다.

[0158] 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 방법은 상기 크랙 완화층 (130) 및/또는 필름의 지속성 (continuity)을 조절하는 단계를 포함한다. 상기 크랙 완화층 (130)의 지속성을 조절하는 단계는 연속성 크랙 완화층을 형성시키는 단계 및 불연속성 크랙 완화층을 생성하기 위해 상기 크랙 완화층의 선택된 부분을 제거시키는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구체 예에서, 상기 크랙 완화층의 지속성을 조절하는 단계는 불연속성 크랙 완화층을 형성하기 위해 상기 크랙 완화층을 선택적으로 형성시키는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 구체 예에서, 상기 크

랙 완화층의 지속성을 조절하기 위해 마스크, 에칭제, 및 이의 조합을 사용할 수 있다.

- [0159] 하나 이상의 선택적인 구체 예에서, 상기 방법은 유리 기판 (120) 상에 배치된 경우이지만, 상기 필름 (110)의 침착 전에, 상기 크랙 완화층 (130)의 표면 에너지를 조절하는 단계를 포함한다. 제작의 중간 단계에서 상기 크랙 완화층의 표면 에너지를 조절하는 단계는 반복 가능한 제작 공정을 확립하는데 유용할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 약 70 mJ/m² 이하, 60 mJ/m² 이하, 50 mJ/m² 이하, 40 mJ/m² 이하, 30 mJ/m² 이하, 20 mJ/m² 이하로, 몇몇 경우에서, 약 15 mJ/m²를 초과하는 (상기 크랙 완화층 (130)이 피복되지 않고 공기에 노출된 경우 측정된 바와 같은) 상기 크랙 완화층 (130)의 표면 에너지를 조절하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 전술된 표면 에너지 값 및 범위는 극성 및 분산 성분 모두를 포함하고, 세 개의 시험 액체; 물, 디오도메탄 (diodomethane) 및 헥사데칸 (hexadecane)의 세 개의 접촉 각으로 S. Wu (1971)에 의해 개발된 공지의 이론적 모델을 조정하여 측정될 수 있다 (참조:S. Wu, J. Polym. Sci C, 34, 19, 1971).
- [0160] 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 상기 크랙 완화층 (130)에서 기공률 (porosity)을 생성시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 여기서 별도로 기재된 바와 같은 상기 크랙 완화층의 기공률을 조절하는 단계를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 크랙 완화층의 제작 공정 및 침착의 조절을 통해 상기 크랙 완화층 및/또는 필름의 내재성 필름 응력을 조절하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0161] 상기 방법은 유리 기판 (120) 상에, 여기에서 기재된 바와 같은, 부가적인 필름을 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상기 방법은 부가적인 필름이 상기 유리 기판 (120) 및 크랙 완화층 (130) 사이, 상기 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110) 사이에 배치되도록, 또는 상기 필름 (110)이 크랙 완화층 (130) 및 부가적인 필름 사이에 있도록 유리 기판상에 부가적인 필름을 배치하는 단계를 포함할 수 있다. 선택적으로, 상기 방법은 필름이 배치된 표면으로부터 상기 유리 기판 (120)의 대립하는 주 표면상에 부가적인 필름을 배치시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0162] 하나 이상 구체 예에서, 상기 방법은 유리 기판상에 크랙 완화층 (130), 필름 (110) 및/또는 부가적인 필름을 배치하기 전 또는 후에 상기 유리 기판 (120)을 강화시키는 단계를 포함한다. 상기 유리 기판 (120)은 화학적으로 강화할 수도 또는 그렇지 않을 수 있다. 상기 유리 기판 (120)은 유리 기판 (120) 상에 크랙 완화층을 배치시킨 후이지만, 유리 기판상에 필름 (110)을 배치시키지 전에 강화될 수 있다. 상기 유리 기판 (120)은 유리 기판 (120)상에 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110)을 배치한 후이지만, 유리 기판상에 부가적인 필름 (만약 있다면)을 배치시키기 전에 강화될 수 있다. 부가적인 필름이 활용되지 않는 경우, 상기 유리 기판 (120)은 유리 기판상에 크랙 완화층 (130) 및 필름 (110)을 배치시킨 후에 강화될 수 있다.
- [0163] 하기 실시 예는 본 개시의 어떤 비-제한 구체 예를 대표한다.
- [0164] 실시 예 1A-1E
- [0165] 실시 예 1A-1E는 61 mol% ≤ SiO₂ ≤ 75 mol%; 7 mol% ≤ Al₂O₃ ≤ 15 mol%; 0 mol% ≤ B₂O₃ ≤ 12 mol%; 9 mol% ≤ Na₂O ≤ 21 mol%; 0 mol% ≤ K₂O ≤ 4 mol%; 0 mol% ≤ MgO ≤ 7 mol%; 0 mol% ≤ CaO ≤ 3 mol%, 및 0 mol% ≤ SnO₂ ≤ 1 mol%의 조성물을 포함하는 유리 기판을 제공하여 형성된다. 상기 유리 기판은 0.7 mm의 두께를 갖는다. 상기 유리 기판은 이온 교환에 의해 강화되어 약 690MPa의 표면 압축 응력 (CS) 및 약 24μm의 압축 층의 깊이 (DOL)을 제공한다. 상기 이온-교환 공정은 약 350°C 내지 450°C의 온도 범위에서 가열된 용융 질화 칼륨 (KNO₃) 욕조에 유리 기판을 침지시켜 수행된다. 상기 유리 기판은 표면 CS 및 압축 DOL을 달성하기 위해 3-8 시간의 지속기간 동안 욕조에 침지된다. 이온 교환 공정이 완성된 후에, 실시 예 1A-1E의 유리 기판은 Semiclean KG에 의해 공급된, 약 50°C의 온도를 갖는, 2% 농도의 KOH 세제 용액에서 세정된다.
- [0166] 플라즈마-중합 불소중합체를 포함하는 크랙 완화층은 ICP 챔버를 사용하여 실시 예 1C-1E의 강화된 유리 기판 상에 배치된다. 상기 크랙 완화층은 코일 상에 1500W 13.56 MHz RF 및 평면상에 50W 13.56 MHz RF으로, 약 5 mT의 압력에서, 각각 40 sccm 및 20 sccm으로 흐르는 C₄F₈ 가스 및 H₂ 가스의 혼합물을 사용하여 약 25°C 온도에서 60초 침착 공정에서 침착된다. 필름과 조합 이전에, 상기 크랙 완화층의 표면 에너지는 약 19 mJ/m² 내지 약 24 mJ/m²의 범위에서 측정된다. 상기 표면 에너지는 DI 수, 헥사데칸, 및 디오도메탄 (diodomethane)을 사용하는 접촉 각 측정을 사용하여 측정된다. Cr을 포함하는 필름은 e-빔 증발 공정을 사용하여 실시 예 1B-1E 각각에 대해 배치된다. 비교 예 1A는 크랙 완화층 또는 필름을 포함하지 않고, 비교 예 1B는 필름을 포함하지만 크랙 완화층이 없다. 실시 예 1C-1E에 대해 필름의 침착 전에, 실시 예 1A-1E 각각은 약 2x10⁻⁷ torr의 압력하에서 약 120°C로 가열되고, 이후 실온으로 냉각된다. 표 1에 제공된 두께 측정은 분광 타원 편광분석 (spectroscopic

ellipsometry)에 의해 측정된다.

표 1

실시 예 1A-1E

실시 예	크랙 완화층 두께	필름 두께
1A (비교)	없음	없음
1B (비교)	없음	30 nm
1C	6 nm	30 nm
1D	6 nm	30 nm
1E	6 nm	30 nm

[0168] 링-온-링 하중 대 파손 시험 (Ring-on-ring load to failure testing)은, 도 6에 나타난 바와 같이, 실시 예 1A-1E의 평균 휨 강도의 유지를 입증하는데 사용된다. 링-온-링 하중 대 파손 시험을 위해, 상기 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력 내에 있다. 상기 링-온-링 하중 대 파손 시험 파라미터는 1.6 mm의 접촉 반경, 1.2 mm/minute의 크로스-헤드 속도 (cross-head speed), 0.5 inches의 하중 링 직경, 및 1inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 전에, 접착 필름은 깨어진 유리 파편 (broken glass shards)을 함유하도록 시험될 샘플의 양면 상에 위치된다.

[0169] 도 6에서 예시된 바와 같이, 크랙 완화층의 부가는 크랙 완화층 또는 필름 (비교 예 1A)이 없는 유리 기판과 같은 동일한 평균 휨 강도를 보유하는 제품을 결과한다. 더군다나, 크랙 완화층을 갖는 제품은, 평균 휨 강도에서 상당한 감소를 나타내는 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화된 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 1B)보다 더 큰 평균 휨 강도를 나타낸다.

[0170] 실시 예 2: 나노다공성 크랙 완화층

[0171] 실시 예 2A-2G는 0.7mm 두께의 이온-교환 강화된 알루미늄실리케이트 유리 기판을 제공하여 만들어진다. 상기 유리 기판은 61 mol% ≤ SiO₂ ≤ 75 mol%; 7 mol% ≤ Al₂O₃ ≤ 15 mol%; 0 mol% ≤ B₂O₃ ≤ 12 mol%; 9 mol% ≤ Na₂O ≤ 21 mol%; 0 mol% ≤ K₂O ≤ 4 mol%; 0 mol% ≤ MgO ≤ 7 mol%; 0 mol% ≤ CaO ≤ 3 mol%, 및 0 mol% ≤ SnO₂ ≤ 1 mol%의 조성물을 포함한다. 상기 유리 기판은 3-8시간 동안 약 350-450°C의 온도를 갖는 KNO₃ 용융염 욕조에 이온-교환된다. 상기 이온-교환된 유리 기판은 약 687MPa의 압축 응력 및 약 24 microns의 이온-교환 층의 깊이를 갖는다. 상기 유리 기판은 그 다음 40-110 KHz에서 초음파 교반과 함께 약 50-70°C의 온도를 갖는, KOH 세제 용액 (1-4% Semiclean KG)에 세정되고, 동일한 주파수 범위에서 초음파와 함께 DI수로 행구고, 건조된다.

[0172] 실시 예 2A의 유리 기판은 그 위에 배치된 층 또는 필름이 없는, 맨 상태로 남는다. 나노다공성 SiO₂ 층은 5 angstroms/second의 침착 속도, 7.3x10⁻⁴ Torr의 침착 압력, 100 sccm의 산소 유속, 100 sccm의 아르곤 유속, 및 침착 공정에 의해 발생된 열에 기인하여, 침착 동안 약 50°C까지 증가하는, 약 25°C의 초기 기판 온도에서 SiO 전구체 물질의 저항성 열 증발 (resistive thermal evaporation)을 사용하여 실시 예 2B, 2C, 2F 및 2G의 유리 기판 각각에 침착된다. 최종 나노다공성 SiO₂ 층은 21%의 추정된 기공률을 유도하는 550nm 파장에서 1.38의 굴절률을 갖는다. 상기 나노다공성 SiO₂ 층은 나노압입을 사용하여 20GPa의 탄성률을 갖는 것으로 측정된다. 실시 예 2B 및 2F는 약 200nm의 두께를 갖는 나노다공성 SiO₂ 층을 포함하고, 실시 예 2C 및 2G는 약 500nm의 두께를 갖는 나노다공성 SiO₂ 층을 포함한다.

[0173] (나노다공성 층을 포함하지 않는) 실시 예 2D-2E 및 (나노다공성 층을 각각 포함하는) 실시 예 2F 및 2G의 유리 기판들은 약 100nm의 두께를 갖는 인듐-주석-산화물 (ITO) 막으로 더욱 코팅된다. 상기 ITO 막은 스퍼터링 공정 및 KDF, 모델 903i, ITO 코팅 시스템을 사용하여 형성된다. KDF에 의해 또한 공급된, SnO₂:In₂O₃=10:90 (중량)의 스퍼터링 표적은 활용된다. 상기 ITO 막은 90:10 혼합된 Ar:O₂의 5 sccm 흐름으로 15 mtorr의 압력, 95 sccm Ar 흐름, 및 1000 W DC 전력에서 스퍼터링된다. 침착 후에, 실시 예 2E-2G는 공기 중에서 60분 동안 200°C에서 어닐링된다. 실시 예 2D는 어닐링되지 않는다. 표 2는 실시 예 2A-2G의 공정 및 속성을 요약한다.

표 2

실시 예 2A-2G

실시 예	나노다공성 SiO ₂ 층 두께	ITO 필름 두께	어닐링 온도	어닐링 시간
실시 예 2A (비교)	없음	없음	N/A	N/A
실시 예 2B (비교)	200 nm	없음	N/A	N/A
실시 예 2C (비교)	500 nm	없음	N/A	N/A
실시 예 2D (비교)	없음	100 nm	없음	N/A
실시 예 2E (비교)	없음	100 nm	200°C	60 min
실시 예 2F	200 nm	100 nm	200°C	60 min
실시 예 2G	500 nm	100 nm	200°C	60 min

[0174]

실시 예 2A-2G의 평균 휨 강도는 실시 예 1A-1E와 동일한 방식으로 평가된다. 도 7 및 8에서 나타낸 바와 같이, (유리 기판 및 ITO 막 사이에 배치된 기상-침착된 나노다공성 SiO₂ 층을 각각 포함하는) 실시 예 2F 및 2G는 (오직 ITO 막만이 포함된) 실시 예 2D 및 2E보다 개선된 강도를 나타낸다. 실시 예 2D 및 2E는 또한 (맨 유리 기판인) 실시 예 2A보다 평균 휨 강도에서 실질적 감소를 나타낸다. ITO 막 없는, 실시 예 2B 및 2C는 실시 예 2A와 같은 동일한 평균 휨 강도를 나타내어, 상기 나노다공성 SiO₂ 층이 상기 유리 기판의 강도를 저하시키지 않음을 나타낸다.

[0175]

100nm ITO 막을 단독으로 포함하고, 어닐링된, 실시 예 2D는 상기 제품의 웨이블 특징 강도를 약 106 kgf로 낮춘다. (동일한 어닐링 사이클을 갖는) 100nm ITO 막 및 상기 유리 기판 사이의 200-500nm 나노다공성 SiO₂ 층의 부가는, 실시 예 2F 및 2G에서, 특징 휨 강도를 175-183 kgf로 증가시킨다.

[0176]

실험적인 스크린에서, 상기 나노다공성 SiO₂ 층의 상부에 침착된 ITO 막은 (개입 나노다공성 SiO₂ 층이 없는) 유리 기판상에 직접 침착된 ITO 막과 같은 비슷한 저항력 수준을 나타낸다. 시트 저항은 (약 10 x 10⁻⁴ ohm-cm 미만의 저항력에 상응하는) 실시 예 2D-2G에 대해 35-95 ohms/square의 범위이다.

[0177]

실시 예 3: 알루미늄 산질화물막을 갖는 나노다공성 무기 크랙 완화층

[0178]

실시 예 3A-3B는 1.0 mm 두께의 이온-교환 강화된 알루미늄실리케이트 유리 기판을 제공하여 만들어진다. 상기 유리 기판은 61 mol% ≤ SiO₂ ≤ 75 mol%; 7 mol% ≤ Al₂O₃ ≤ 15 mol%; 0 mol% ≤ B₂O₃ ≤ 12 mol%; 9 mol% ≤ Na₂O ≤ 21 mol%; 0 mol% ≤ K₂O ≤ 4 mol%; 0 mol% ≤ MgO ≤ 7 mol%; 0 mol% ≤ CaO ≤ 3 mol%, 및 0 mol% ≤ SnO₂ ≤ 1 mol%의 조성물을 포함한다. 상기 유리 기판은 강화된 유리 기판을 제공하기 위해 3-8시간 동안 약 350-450°C의 온도를 갖는 KNO₃ 용융염 욕조에서 이온-교환된다. 상기 강화된 유리 기판은 약 885MPa의 압축 응력 및 약 42 microns의 이온-교환 층의 깊이를 갖는다. 상기 유리 기판은 40-110 KHz에서 초음파 교반과 함께 약 50-70°C의 온도를 갖는, KOH 세제 용액 (1-4% Semiclean KG)에서 세정되고, 동일한 주파수 범위에서 초음파와 함께 DI 수로 헹구며, 건조된다.

[0179]

비교 예 3A의 다섯 개의 유리 기판은 그 위에 배치된 층 또는 필름 없는, 맨 유리로 남는다. 나노다공성 SiO₂ 층은 5 angstroms/second의 침착 속도, 9.0x10⁻⁴ Torr의 침착 압력, 150 sccm의 산소 유속, 100 sccm의 아르곤 유속, 및 침착 공정에 의해 발생된 열에 기인하여, 침착 동안, 약 50°C까지 증가하는, 초기에 약 25°C의 기판 온도에서 SiO 전구체 물질의 저항성 열 증발을 사용하여 진공 챔버에 실시 예 3B의 다섯 개 유리 기판상에 침착된다. 실시 예 3B의 다섯 개 샘플은 그 다음 115 sccm의 속도에서 흐르는 아르곤, 50 sccm의 속도에서 흐르는 질소, 및 4 sccm의 속도에서 흐르는 산소의 존재하에서 약 0.75 mTorr의 압력에서 알루미늄 표적으로부터 DC 반응성 스퍼터링에 의해 2000nm 두께의 AlO_xN_y 필름으로 더욱 코팅된다. DC 전력은 4000W에서 공급된다. 상기 AlO_xN_y 필름은 약 70 angstroms/minute의 침착 속도에서 형성된다. 표 3은 실시 예 3A-3B의 속성 및 평균 강도 값을 요약한다. 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 이러한 세트로부터 코팅되지 않은 유리 샘플 (비교 예 3A)의 평균 강도는 약 330 kgf이고, 이러한 경우에서, RoR 하중 대 파손에 대하여 다섯 개의 시험 샘플의 평균값으로 계산된다. 실시 예 3B의 샘플의 평균 강도는 약 391 kgf이다. 평균 강도 값의 표준 편차를 고려하면, 기술분야의 당업자들은 이들 두 개의 샘플 세트 (비교 예 3A 및 실시 예 3B)의 강도 분포가 통계적으로 유사하거나, 또는 실

[0180]

질적으로 동일한 것으로 쉽게 이해할 수 있다. 웨이블 분포 분석은 유사한 통계상 결론을 산출한다. 비교 예 2B에 의해 예시된 바와 같이, 유사한 2000 nm 두께의 AlO_xN_y 필름은 약 140-160 kgf의 RoR 평균 하중 대 파손 값을 산출한 유사한 유리 기판상으로 직접 배치된다. 따라서, 실시 예 3B의 크랙 완화층은, 크랙 완화층이 없이 만들어진 동일하거나 또는 실질적으로 동일한 제품과 비교하여, 코팅된 유리 강도에서 실질적인 개선을 유도한다.

표 3

실시 예 3A-3B

실시 예	나노다공성 층 두께	SiO ₂	AlO _x N _y 필름 두께	평균 강도 (파손에 대한 RoR에서 평균 하중, kgf)	파손에 대한 하중의 표준 편차, kgf
실시 예 3A (비교)	없음		없음	330	28.1
실시 예 3B	2000 nm		2000 nm	391	71.5

[0181]

[0182]

실시 예 4: 에칭제 가스로부터 발생된 크랙 완화층

[0183]

실시 예 4A-4B3는 코닝사의 상표명 Eagle XG® 하에서 상업적으로 이용 가능한 0.7 mm 두께의 유리 기판을 제공하여 만들어진다. 상기 유리 기판은 그 다음 40-110 KHz에서 초음파 교반으로 약 50-70°C의 온도를 갖는 KOH 세제 용액 (1-4% Semiclean KG)에 세정되고, 동일한 주파수 범위에서 초음파와 함께 DI 수로 행구며, 건조된다. 이후, 상기 기판은 500W에서 1.2 torr, 300 sccm의 유동 산소에서 300초 동안, Branson ICP에 의해 발생된 산소 플라즈마에 노출된다.

[0184]

실시 예 4A의 유리 기판은 그 위에 배치된 층 또는 필름 없이, 가장 기본적인 것만 남긴다. 실시 예 4B1-4B3의 유리 기판은 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에서 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생된 크랙 완화층을 포함한다. 상기 크랙 완화층은 CF₄ 에칭제에 각각, 6초, 60초, 및 600초로 노출시켜 실시 예 4B1-4B3의 유리 기판상에 발생된다.

[0185]

실시 예 4A-5B의 유리 기판의 표면은 표면 조성을 평가하기 위해 XPS를 사용하여 측정된다. 상기 XPS 측정의 결과는 도 11에 도시된다. 대조구로 제공된, 실시 예 4A는 상당한 양의 SiO₂ 및 B₂O₃를 함유하는 기판 유리 조성물을 시사하는, 상대적으로 높은 수준의 붕소, 산소, 및 실리콘을 보여준다. 도 11에 의해 나타낸 바와 같이, 상기 유리 기판은 CF₄로 에칭되고, 실시 예 4B1-4B3는, 에칭제 노출 시간을 증가에 따라 점진적으로 더 낮은 수준의 산소, 실리콘 및 붕소를 보여준다. 부가적으로, 상기 불소, 칼슘 및 마그네슘 수준은 에칭제 노출 시간의 함수에 따라 이들 샘플에서 증가된다. 종합하면, 이 데이터는 CF₄로 이들 유리 기판의 플라즈마-보조 에칭이 이들 기판의 표면을 불소화하여, 상기 표면으로부터 SiO₂ 및 B₂O₃를 우선적으로 제거하고, AlF_x, CaF_x 및 MgF_x 화합물을 남기는 것을 보여준다. 이들 AlF_x, CaF_x 및 MgF_x 금속 불화물은 이들 유리 기판상에 발생된 크랙 완화층을 구성한다.

[0186]

실시 예 5: 플라즈마-보조 불소화를 통해 발생된 크랙 완화층을 갖는 유리 기판의 접착 에너지.

[0187]

실시 예 5A1-5A3는 실시 예 4에서 사용된 것과 동일한 유리 기판을 제공하여 만들어진다.

[0188]

Eagle XG 유리.

[0189]

상기 유리 기판은 그 다음 실시 예 4에서 제공된 바와 같이 세정된다.

[0190]

실시 예 5A1의 유리 기판은 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에서 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생된 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 5A1의 기판의 탄소 피복률 (Carbon coverage)는 대략 22%에서 측정된다. 실시 예 5A2의 유리 기판은 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에서 10부 (parts)의 C₄F₈ 중합체-형성 가스 및 30부의 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생된 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 5A2의 기판의 탄소 피복률은, 유리 기판의 표면상에 플루오로탄소 중합체 층의 형성을 입증하는, 대략 79%에서 측정된다. 마지막으로, 실시 예 5A3의 유리 기판은 대략 50 mTorr의 압력으로 RIE 챔버에서 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈

마-보조 노출에 의해 발생된 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 5A3의 기관의 탄소 피복률은 대략 9%에서 측정된다.

[0191] 플라즈마-보조 불소화를 통해 형성된 크랙 완화층을 갖는 실시 예 5A1-5A3의 유리 기관 (즉, 캐리어)은 그 다음 캐리어 기관에 대한 조성물에서 비슷한 유리 기관에 결합된다. 이들 적층 제품은 그 다음 크랙 완화층의 접착 강도를 나타내는 접착 에너지를 얻기 위해 수학적 11에 상응하는 시험에 적용된다. 이들 측정의 결과는 어닐링 온도의 함수로서 도 12에 도시된다. 이 비교는 통상적인 후-가공 온도에 노출 후에 접착 에너지의 지표를 제공한다. 특히, 실시 예 5A1-A3의 몇몇 처리된 기관은 크랙 완화층에 걸쳐 필름 침착과 연관된 상승된 온도를 모의 실험하기 위해 10분 동안 다양한 온도에서 어닐링 및/또는 특정 적용과 연관된 기관의 후-제작 열적 공정과 연관된 열적 가공에 적용된다. 결과가 보여주는 바와 같이, 모든 샘플은 유리 기관 강도의 유지에 도움이 되는 크랙 완화층을 나타내는, 400°C까지 대략 500 mJ/m² 이하의 상대적으로 보통의 접착 에너지를 보여준다. 더욱이, 플루오로탄소 층을 함유하는 실시 예 5A2 샘플은 600°C까지 접착 에너지에서 해로운 증가가 없음을 보여준다.

[0192] 실시 예 6: 플라즈마-보조 불소화 및 금속 불화물 침착을 통해 발생된 크랙 완화층을 갖는 유리, 알루미나 및 실리카 표면의 접착 에너지.

[0193] 실시 예 6A1-A3, 6B 및 6C는 실시 예 4 및 5와 같은 동일한 기관을 제공하여 만들어진다. 상기 기관은 실시 예 4 및 5와 동일한 방식으로 세정된다.

[0194] 실시 예 6A1의 유리 기관은 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생된 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 6A2의 유리 기관의 표면은, 크랙 완화층이 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에서 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생되기 전에, SiO₂ 층의 침착에 의해 먼저 변형된다. 상기 SiO₂ 층 (약 100-130nm 두께)은 플라즈마-강화 화학 기상 침착 ("PECVD")에 의해 발생된다. 유사하게, 실시 예 6A3의 유리 기관의 표면은, 크랙 완화층이 대략 50 mTorr의 압력으로 ICP 챔버에서 CF₄ 에칭제 가스에 플라즈마-보조 노출에 의해 발생되기 전에, Al₂O₃ 층의 침착에 의해 먼저 변형된다. 상기 Al₂O₃ 층 (약 3nm 두께)은 반응성 스퍼터링에 의해 발생된다. 마지막으로, 실시 예 6B 및 6C의 유리 기관은 e-빔 증발에 의해 발생된, 각각 CaF₂ 및 MgF₂의 크랙 완화층을 각각 포함한다. 상기 CaF₂ 및 MgF₂ 층은 약 20nm의 두께로 각각 설정된다.

[0195] e-빔 증발을 통해 개별의 금속 불화물 층으로 또는 플라즈마-보조 불소화를 통해 형성된 크랙 완화층을 갖는 실시 예 6A1-A3, 6B 및 6C의 유리 기관 (즉, 캐리어)은 그 다음 캐리어 기관에 조성물에서 비슷한 유리 기관에 결합된다. 이들 적층 제품은 그 다음 크랙 완화층의 접착 강도를 나타내는 접착 에너지를 얻기 위해 수학적 11에 상응하는 시험에 적용된다. 이들 측정의 결과는 어닐링 온도의 함수로서 도 13에 나타난다. 특히, 실시 예 13A1-A3, 13B 및 13C의 몇몇 처리된 기관은 상기 크랙 완화층에 걸친 필름 침착과 연관된 상승된 온도를 모의 실험하기 위해 10분 동안 다양한 온도에서 어닐링 및/또는 특정 적용과 연관된 기관의 후-제작 열적 공정과 연관된 열적 공정에 적용된다.

[0196] 도 13에서 결과가 보여주는 바와 같이, 모든 샘플은, 유리 기관 강도의 유지에서 도움이 되는 크랙 완화층을 나타내는, 300°C까지 대략 500 mJ/m² 이하의 상대적으로 보통의 접착 에너지를 보여준다. 실시 예 6A1-A3과 연관된 접착 에너지 데이터와 비교하면, CF₄-처리된 유리가 약 500°C까지 상대적으로 낮은 접착 에너지를 나타내는 반면, CF₄-처리된 SiO₂ 및 Al₂O₃-코팅 유리는 각각 300 및 400°C에서 접착 에너지에서 가파른 증가를 경험하는 것이 명백하다. 유리의 불소화 (실시 예 6A1)가 500°C까지 접착 에너지를 효과적으로 완화시키는 반면, SiO₂ 및 Al₂O₃의 불소화 (실시 예 6A2 및 6A3)는 유리하지 않다는 것을 암시한다. 이로써, 유리에서 (SiO₂ 및 Al₂O₃이 아닌) 다른 성분의 불소화는 온도의 함수에 따라 유리한 접착 에너지 안정화를 제공하는 것으로 나타난다. 상기 유리에서 이들 "다른 성분"은 금속 산화물, 예를 들어, CaO, MgO, 및 기타 등인 것으로 믿어진다. 개별의 CaF₂ 및 MgF₂ 크랙 완화층을 갖는 실시 예 6B 및 6C에서 유리 기관은 각각 600°C까지 대략 500 mJ/m² 이하의 접착 에너지를 나타낸다.

[0197] 실시 예 7: e-빔 침착된 CaF₂ 크랙 완화층 및 Cr 필름을 갖는 유리 기관의 링-온-링 강도.

[0198] 실시 예 7A, 7B, 및 7C1-C4는 1.0mm 두께의 이온-교환 강화된 알칼리 토 보로-알루미노실리케이트 유리 기관을 제공하여 만들어진다. 상기 유리 기관은 적어도 약 50 mol% SiO₂, (Na₂O을 포함하는) 적어도 약 10 mol% R₂O,

Al_2O_3 , 여기서 $-0.5 \text{ mol}\% \leq Al_2O_3(\text{mol}\%)-R_2O(\text{mol}\%) \leq 2 \text{ mol}\%$; 및 B_2O_3 , 여기서 $B_2O_3(\text{mol}\%) - (R_2O(\text{mol}\%) - Al_2O_3(\text{mol}\%)) \geq 4.5 \text{ mol}\%$ 의 조성물을 포함한다. 상기 유리 기판은 3-8시간 동안 약 350-450°C의 온도를 갖는 KNO_3 용융염 욕조에서 이온-교환된다. 상기 이온-교환된 유리 기판은 약 883MPa의 압축 응력 및 약 41.3 microns의 이온-교환 층의 깊이를 갖는다. 상기 유리 기판은 40-110 KHz에서 초음파 교반으로 약 50-70°C의 온도를 갖는 KOH 세제 용액 (1-4% Semiclean KG)에서 세정되고, 동일한 주파수 범위에서 초음파와 함께 DI 수로 헹구며, 건조된다.

[0199] 실시 예 7A의 유리 기판은 그 위에 배치된 필름 또는 크랙 완화층이 없이, 기본적인 것만 남는다. 실시 예 7B의 유리 기판은 3000Å Cr 필름으로, 크랙 완화층이 없이 제조된다. 상기 Cr 필름은 e-빔 증발 기술에 의해 침착된다. 실시 예 7C1-C4의 유리 기판은 각각 e-빔 증발 기술에 의해 유리 기판의 표면 상에 배치된, CaF_2 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 7C1-C4에서 CaF_2 크랙 완화층의 두께는 각각 200, 500, 1000 및 2000Å이다. 더욱이, 실시 예 7C1-C4의 기판은 또한 3000Å Cr 필름을 포함한다.

[0200] 파단 시험을 위한 링-온-링 하중은, 도 14에 나타낸 바와 같이, 실시 예 7A, 7B 및 7C1-C4의 평균 휨 강도의 유지를 보여주는 데 사용된다. 파단 시험을 위한 링-온-링 하중에 대해, 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력하에 있다. 파단 시험 파라미터에 대한 링-온-링 하중은 1.6 mm의 접촉 반경, 0.5 inche의 하중 링 직경, 및 1 inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 절차는 ASTM C1499에 따라 수행된다. 시험 전에, 접착 필름은 깨진 유리 파편을 함유하도록 시험될 샘플의 양 면상에 놓인다.

[0201] 도 14에서 예시된 바와 같이, CaF_2 크랙 완화층의 부가는 CaF_2 크랙 완화층 또는 Cr 필름 (비교 예 7A)이 없는 유리 기판과 동일한 평균 휨 강도를 유지하는 제품 (실시 예 7C1-7C4)을 결과한다. 더욱이, CaF_2 크랙 완화층을 갖는 제품은, 평균 휨 강도 및 특징화 강도 (characteristic strength)에서 실질적인 감소를 나타내는 Cr 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 7B)보다 더 큰 평균 휨 강도 및 특징화 강도 값 (σ_o)을 나타낸다.

[0202] 실시 예 8: e-빔 침착된 BaF_2 크랙 완화층 및 Cr 필름을 갖는 유리 기판의 링-온-링 강도.

[0203] 실시 예 8A, 8B 및 8C1-C2는 실시 예 14와 동일한 기판을 제공하여 만들어진다. 실시 예 8A의 유리 기판은 그 위에 배치된 필름 또는 크랙 완화층이 없이, 기본적인 것만 남는다. 실시 예 8B의 유리 기판은 3000Å Cr 필름을 갖고, 크랙 완화층이 없이 제조된다. 상기 Cr 필름은 e-빔 증발 기술에 의해 침착된다. 실시 예 8C1-C2의 유리 기판은 각각 e-빔 증발 기술에 의해 유리 기판의 표면 상에 배치된, BaF_2 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 8C1-C2에서 BaF_2 크랙 완화층의 두께는 각각 500 및 1000Å이다. 더욱이, 실시 예 8C1-C2의 기판은 또한 3000Å Cr 필름을 포함한다.

[0204] 파단 시험에 대한 링-온-링 하중은, 도 15에 나타낸 바와 같은, 실시 예 8A, 8B 및 8C1-C2의 평균 휨 강도의 유지를 보여주는 데 사용된다. 파단 시험에 대한 링-온-링 하중에 대해, 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력하에 있다. 파단 시험 파라미터에 대한 링-온-링 하중은 1.6 mm의 접촉 반경, 0.5 inche의 하중 링 직경, 및 1 inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 절차는 ASTM C1499에 따라 수행된다. 시험 전에, 접착 필름은 깨진 유리 파편을 함유하도록 시험될 샘플의 양 면상에 놓인다.

[0205] 도 15에서 예시된 바와 같이, BaF_2 크랙 완화층의 부가는 BaF_2 크랙 완화층 또는 Cr 필름이 없는 유리 기판 (비교 예 8A)과 동일한 평균 휨 강도를 보유하는 제품 (실시 예 8C1-8C2)을 결과한다. 더욱이, BaF_2 크랙 완화층을 갖는 제품은 평균 휨 강도 및 특징화 강도에서 실질적인 감소를 나타내는 Cr 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 8B)보다 더 큰 평균 휨 강도 및 특징화 강도 값 (σ_o)을 나타낸다.

[0206] 실시 예 16: e-빔 침착된 MgF_2 크랙 완화층 및 Cr 필름을 갖는 유리 기판의 링-온-링 강도.

[0207] 실시 예 9a, 9B, 및 9C는 실시 예 14와 동일한 기판을 제공하여 만들어진다. 실시 예 9a의 유리 기판은 그 위에 배치된 크랙 완화층 또는 필름이 없이, 기본적인 것만 남는다. 실시 예 9B의 유리 기판은 3000Å Cr 필름을 갖고, 크랙 완화층이 없이 제조된다. 상기 Cr 필름은 e-빔 증발 기술에 의해 침착된다. 실시 예 9C의 유리 기판은 각각 e-빔 증발 기술에 의해 유리 기판의 표면상에 배치된, MgF_2 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 9C에서 MgF_2

크랙 완화층의 두께는 1000Å이다. 더욱이, 실시 예 9C의 기판은 또한 3000Å Cr 필름을 포함한다.

- [0208] 파단 시험에 대한 링-온-링 하중은, 도 16에 나타난 바와 같은, 실시 예 9a, 9B 및 9C의 평균 휨 강도의 유지를 보여주는 데 사용된다. 파단 시험에 대한 링-온-링 하중에 대해, 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력하에 있다. 파단 시험 파라미터에 대한 링-온-링 하중은 1.6 mm의 접촉 반경, 0.5 inche의 하중 링 직경, 및 1 inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 절차는 ASTM C1499에 따라 수행된다. 시험 전에, 접착 필름은 깨진 유리 파편을 함유하도록 시험될 샘플의 양 면상에 놓인다.
- [0209] 도 16에서 예시된 바와 같이, MgF₂ 크랙 완화층의 부가는 MgF₂ 크랙 완화층 또는 Cr 필름이 없는 유리 기판 (비교 예 9a)과 동일한 평균 휨 강도를 보유하는 제품 (실시 예 9C)을 결과한다. 더욱이, MgF₂ 크랙 완화층을 갖는 제품은 평균 휨 강도 및 특징화 강도에서 실질적인 감소를 나타내는 Cr 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 9B)보다 더 큰 평균 휨 강도 및 특징화 강도 값 (σ_o)을 나타낸다.
- [0210] 실시 예 17 : e-빔 침착된 CaF₂ 크랙 완화층 및 ITO 필름을 갖는 유리 기판의 링-온-링 강도.
- [0211] 실시 예 10A, 10B, 및 10C는 실시 예 14와 동일한 기판을 제공하여 만들어진다.
- [0212] 실시 예 10A의 유리 기판은 그 위에 배치된 필름 또는 크랙 완화층이 없이, 기본적인 것만 남는다. 실시 예 10B의 유리 기판은 1000Å 인듐 주석 산화물 ("ITO") 필름을 갖지만, 크랙 완화층이 없이 제조된다. ITO 필름은 10 mTorr의 압력에서 10:90 (중량) SnO₂:In₂O₃ 산화물 타겟으로부터 DC 스퍼터링에 의해 침착된다. 실시 예 10C의 유리 기판은 e-빔 증발 기술에 의해 유리 기판의 표면에 배치된, CaF₂ 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 10C에서 CaF₂ 크랙 완화층의 두께는 500Å이다. 더욱이, 실시 예 10C의 기판은 1000Å ITO 필름을 포함한다.
- [0213] 파단 시험에 대한 링-온-링 하중은, 도 17에 나타난 바와 같은, 실시 예 10A, 10B 및 10C의 평균 휨 강도의 유지를 입증하는 데 사용된다. 파단 시험에 대한 링-온-링 하중에 대해, 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력하에 있다. 파단 시험 파라미터에 대한 링-온-링 하중은 1.6 mm의 접촉 반경, 0.5 inche의 하중 링 직경, 및 1 inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 절차는 ASTM C1499에 따라 수행된다. 시험 전에, 접착 필름은 깨진 유리 파편을 함유하도록 시험될 샘플의 양 면상에 놓인다.
- [0214] 도 17에서 예시된 바와 같이, 500Å - 두께의 CaF₂ 크랙 완화층의 부가는 CaF₂ 크랙 완화층 또는 ITO 필름이 없는 유리 기판 (비교 예 10A)과 동일한 평균 휨 강도를 보유하는 제품 (실시 예 10C)을 결과한다. 더욱이, CaF₂ 크랙 완화층을 갖는 제품은 평균 휨 강도 및 특징화 강도에서 실질적인 감소를 나타내는 ITO 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 10B)보다 더 큰 평균 휨 강도 및 특징화 강도 값 (σ_o)을 나타낸다.
- [0215] 실시 예 18 : e-빔 침착된 BaF₂ 크랙 완화층 및 ITO 필름을 갖는 유리 기판의 링-온-링 강도.
- [0216] 실시 예 11A, 11B, 및 11C1-C2은, 실시 예 17에 사용된 바와 같이, 동일한 기판을 제공하여 만들어진다. 실시 예 11A의 유리 기판은 그 위에 배치된 크랙 완화층 또는 필름이 없이, 기본적인 것만 남는다. 실시 예 11B의 유리 기판은 1000Å 인듐 주석 산화물 ("ITO") 필름을 갖지만, 크랙 완화층이 없이 제조된다. 상기 ITO 필름은 10 mTorr의 압력에서 10:90 (중량) SnO₂:In₂O₃ 산화물 타겟으로부터 DC 스퍼터링에 의해 침착된다. 실시 예 11 C1-C2의 유리 기판은 e-빔 증발 기술에 의해 유리 기판의 표면에 배치된, BaF₂ 크랙 완화층을 포함한다. 실시 예 11 C1-C2에서 BaF₂ 크랙 완화층의 두께는 각각 1000 및 2000Å이다. 더욱이, 실시 예 11C1-C2의 기판은 또한 1000Å ITO 필름을 포함한다.
- [0217] 파단 시험에 대한 링-온-링 하중은, 도 18에 나타난 바와 같은, 실시 예 11A, 11B 및 11C의 평균 휨 강도의 유지를 입증하는 데 사용된다. 파단 시험에 대한 링-온-링 하중에 대해, 필름 및/또는 크랙 완화층을 갖는 면은 장력하에 있다. 파단 시험 파라미터에 대한 링-온-링 하중은 1.6 mm의 접촉 반경, 0.5 inche의 하중 링 직경, 및 1 inch의 지지 링 직경을 포함한다. 시험 절차는 ASTM C1499에 따라 수행된다. 시험 전에, 접착 필름은 깨진 유리 파편을 함유하도록 시험될 샘플의 양 면상에 놓인다.
- [0218] 도 18에서 예시된 바와 같이, BaF₂ 크랙 완화층의 부가는 BaF₂ 크랙 완화층 또는 ITO 필름이 없는 유리 기판 (비교 예 11A)과 동일한 평균 휨 강도를 유지하는 제품 (실시 예 11C1-C2)을 결과한다. 더욱이, BaF₂ 크랙 완화층을

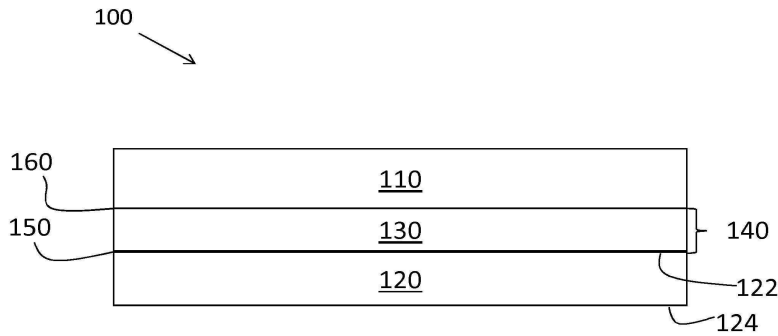
갖는 제품은 평균 휨 강도 및 특징화 강도에서 실질적인 감소를 나타내는 ITO 필름만 있고 크랙 완화층이 없는 강화 및 비-강화된 유리 기판 (즉, 비교 예 11B)보다 더 큰 평균 휨 강도 및 특징화 강도 값 (σ_0)을 나타낸다.

[0219]

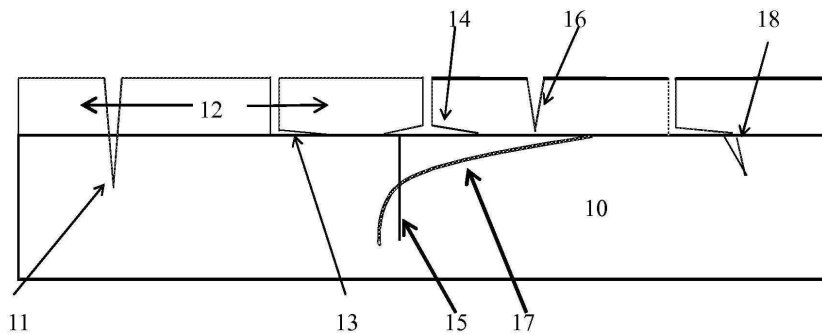
본 개시가 예시의 목적을 위해 제한된 수의 구체 예에 대하여 기재되는 동안, 이러한 개시의 이점을 갖는, 기술 분야의 당업자들은, 다른 구체 예들이 여기서 개시된 바와 같은 개시의 범주를 벗어나지 않고 고안될 수 있는 것으로 인지할 것이다. 따라서, 다양한 변형, 적용 및 변경은 본 개시의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 기술 분야에서 당업자에게 발생할 수 있다.

도면

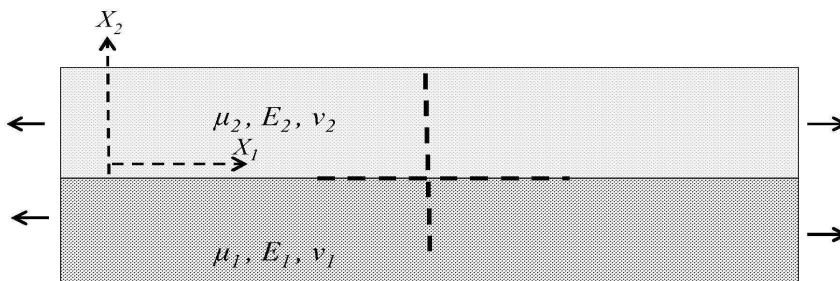
도면1



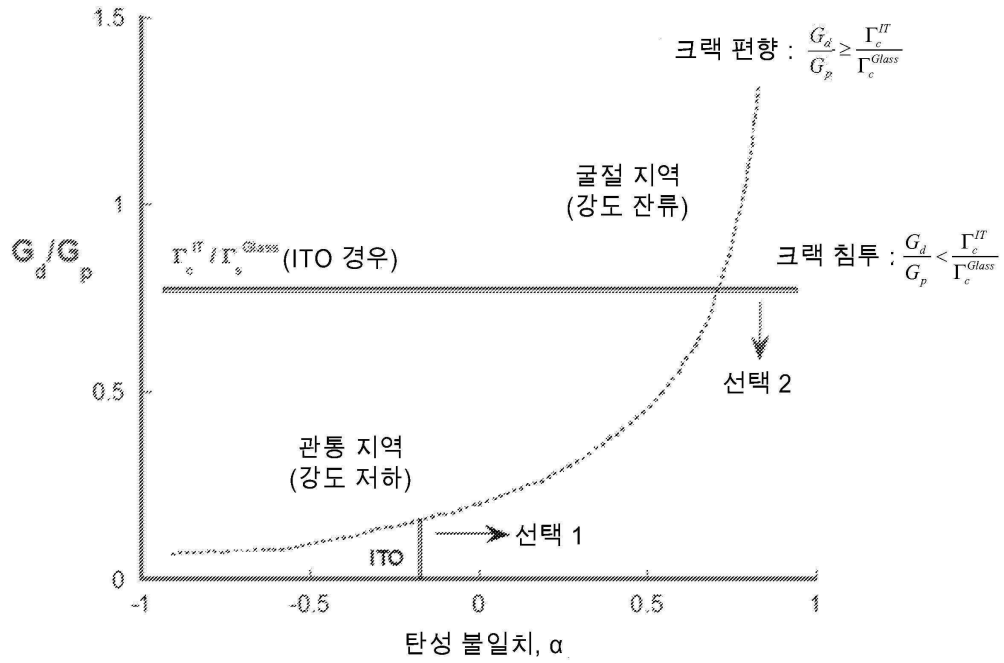
도면2



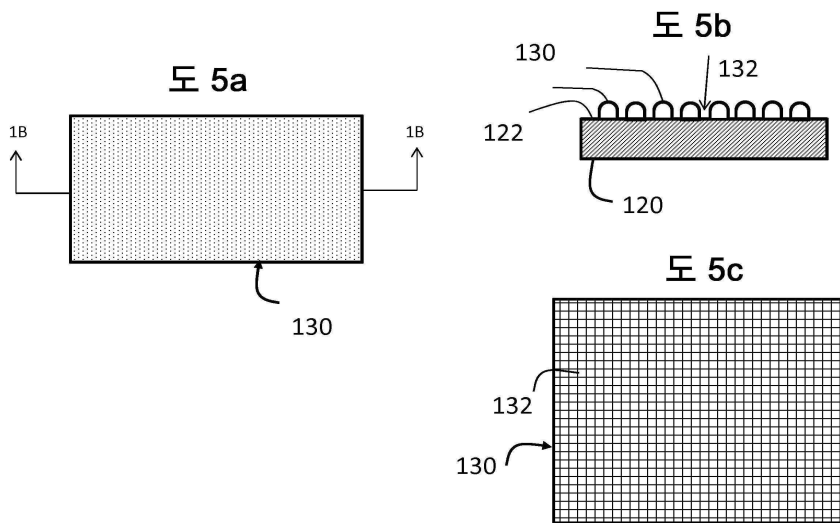
도면3



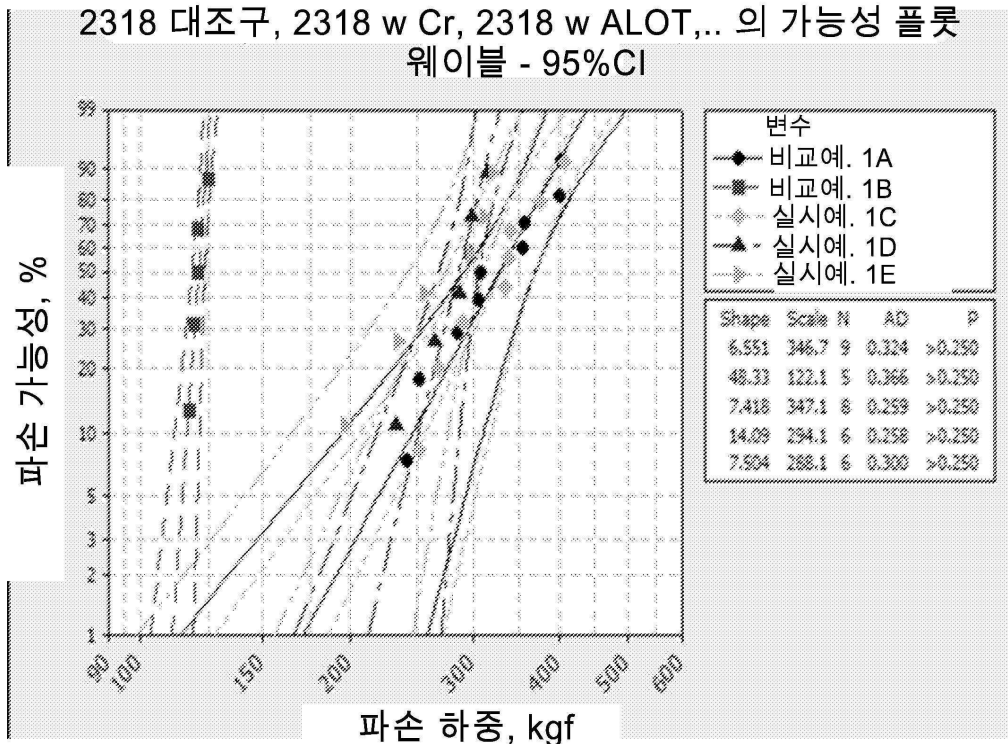
도면4



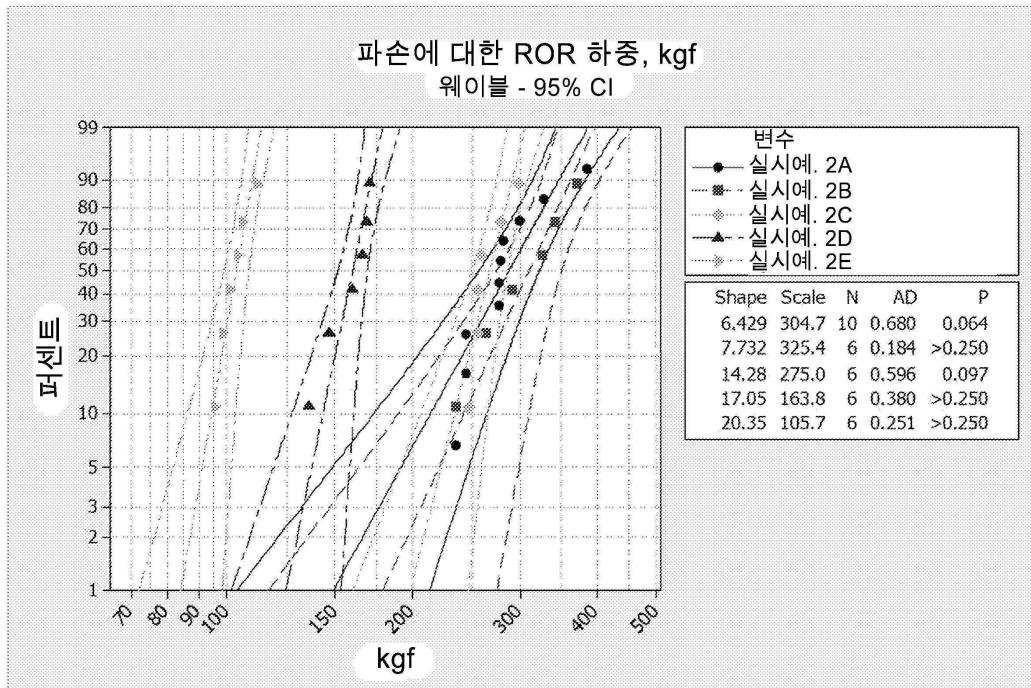
도면5



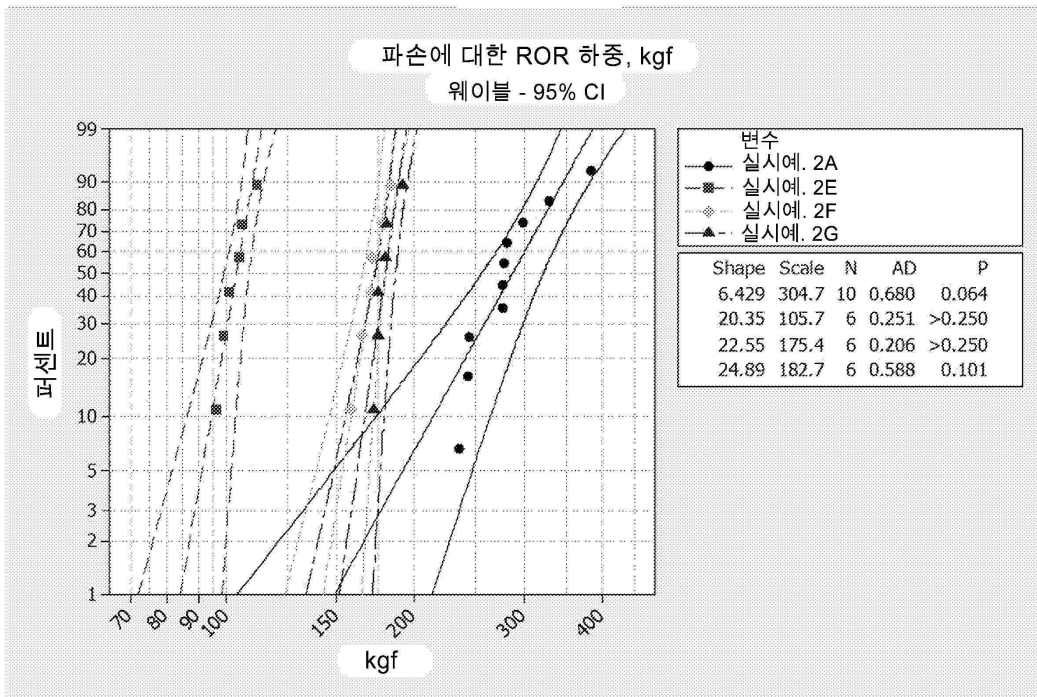
도면6



도면7

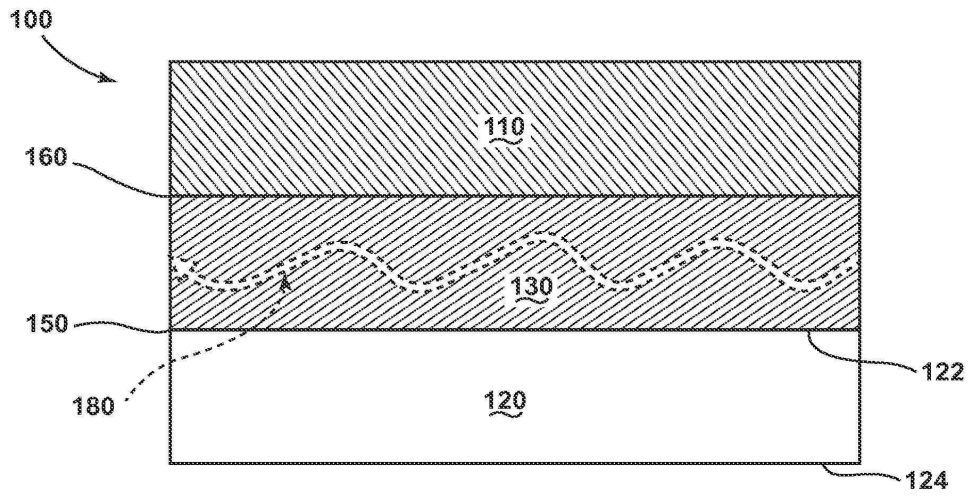


도면8

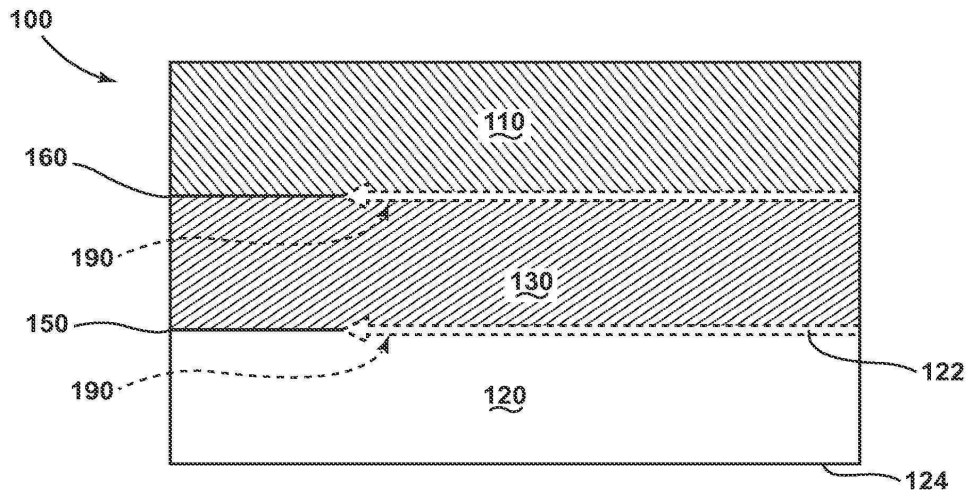


도면9

도 9a

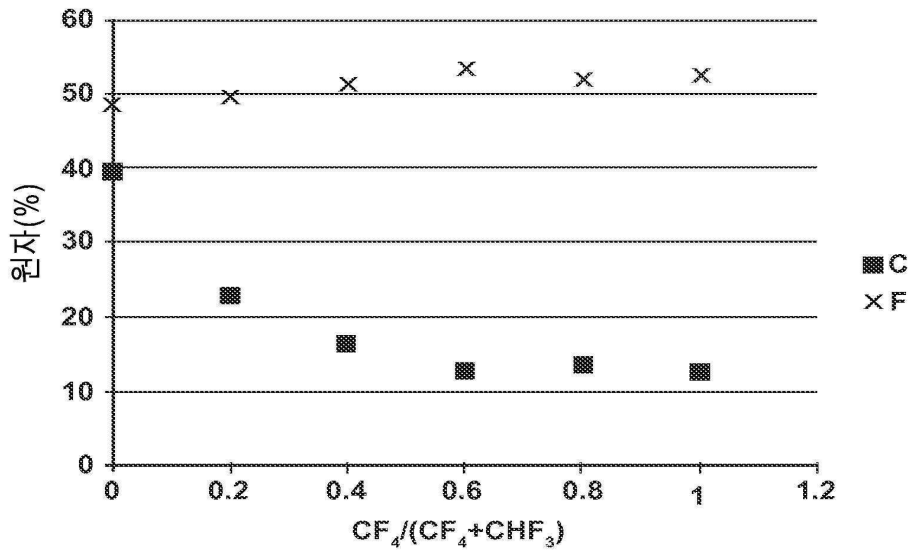


도 9b

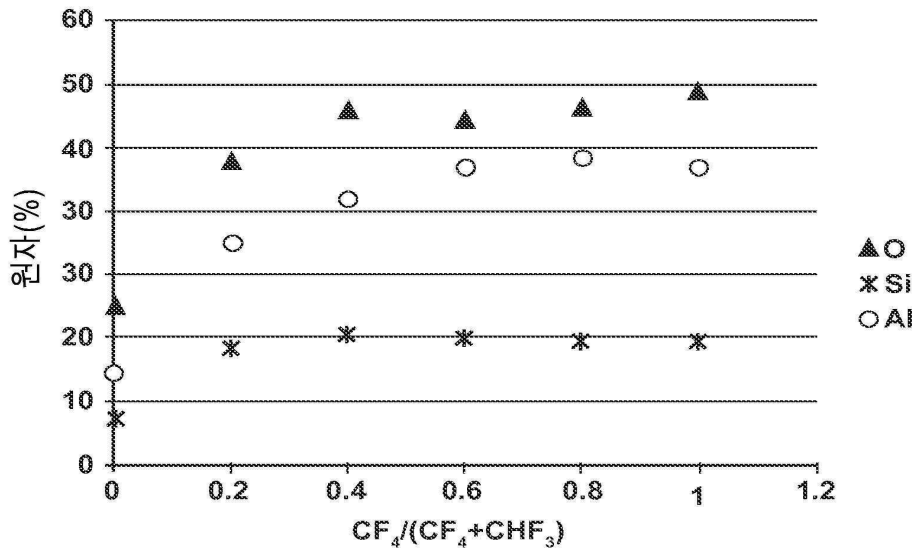


도면10

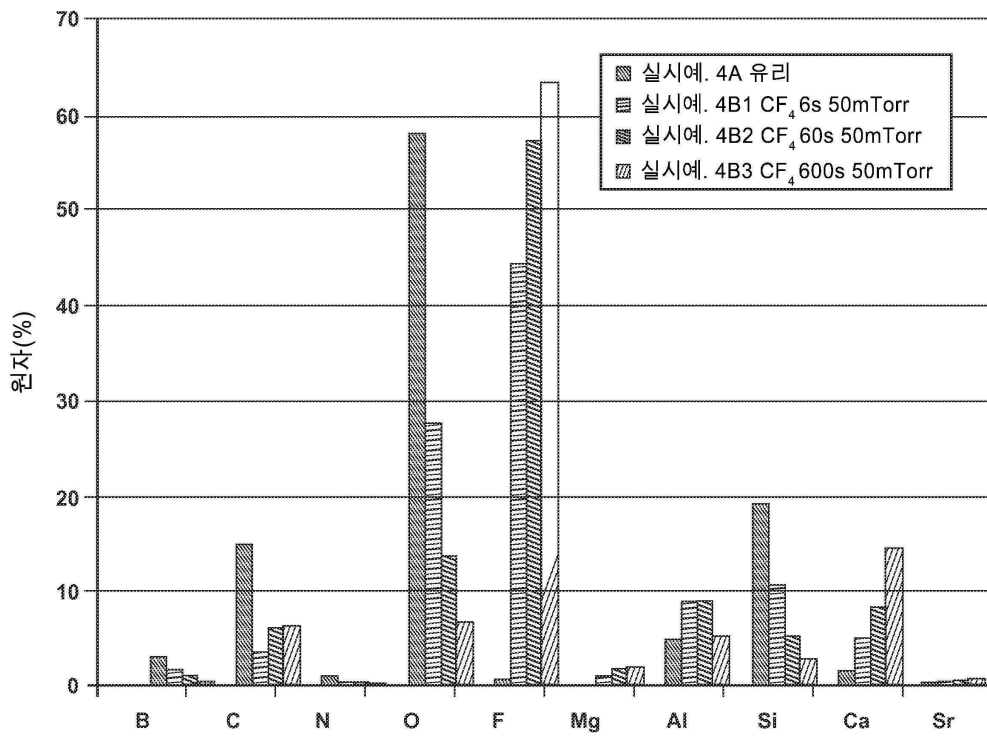
도 10a



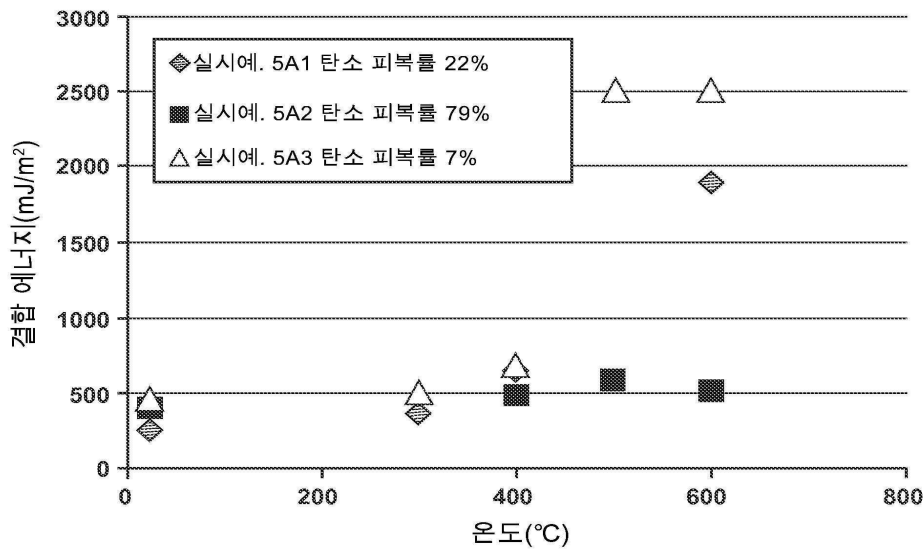
도 10b



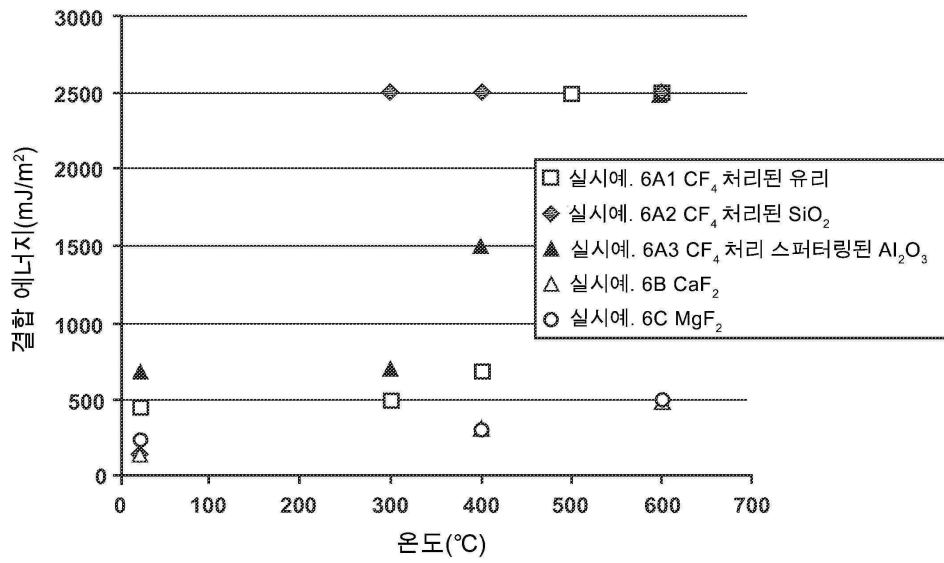
도면11



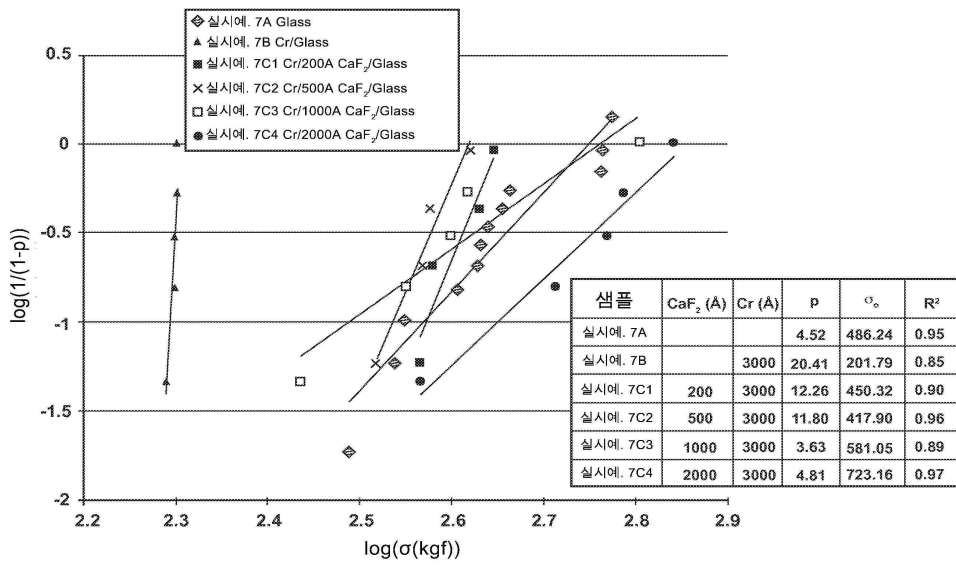
도면12



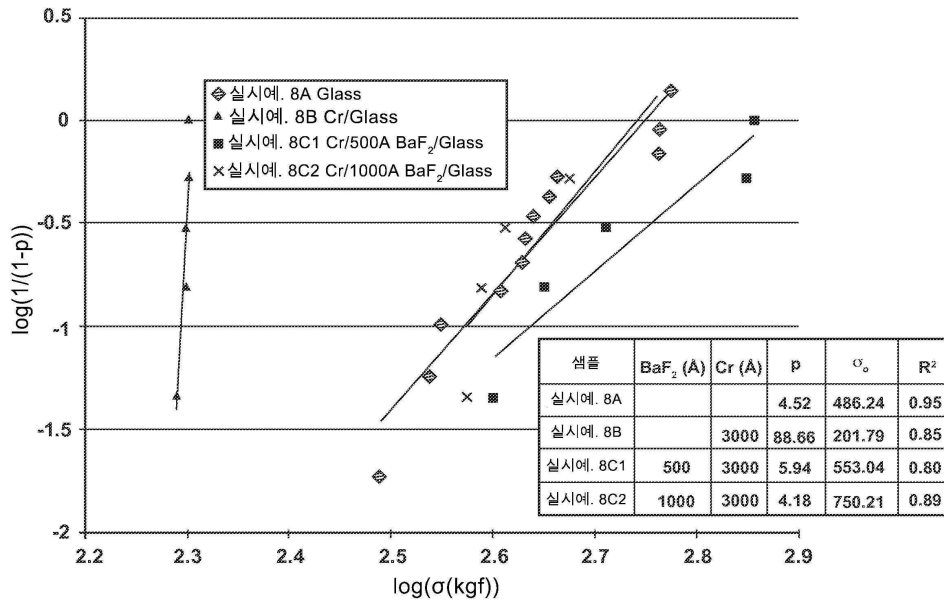
도면13



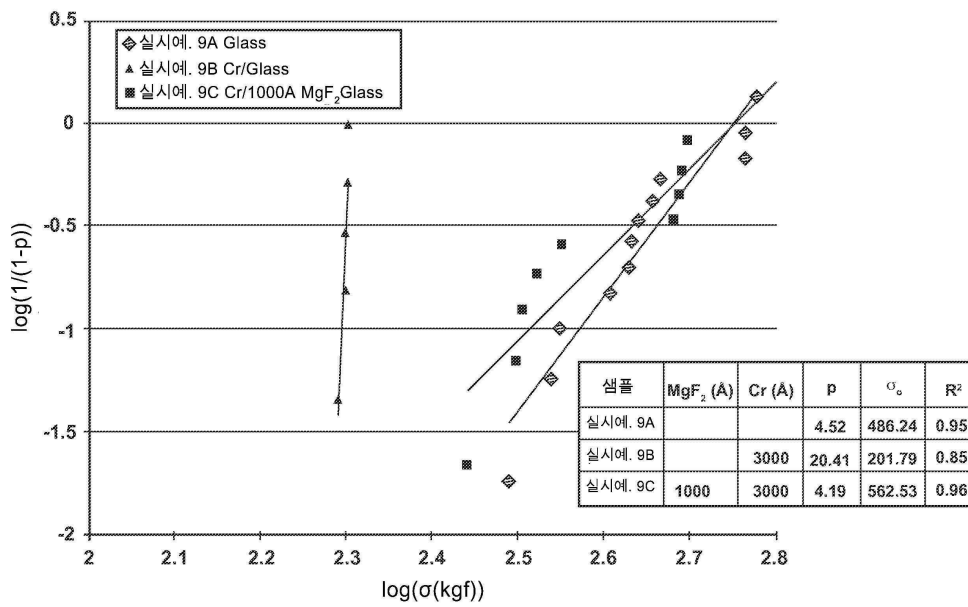
도면14



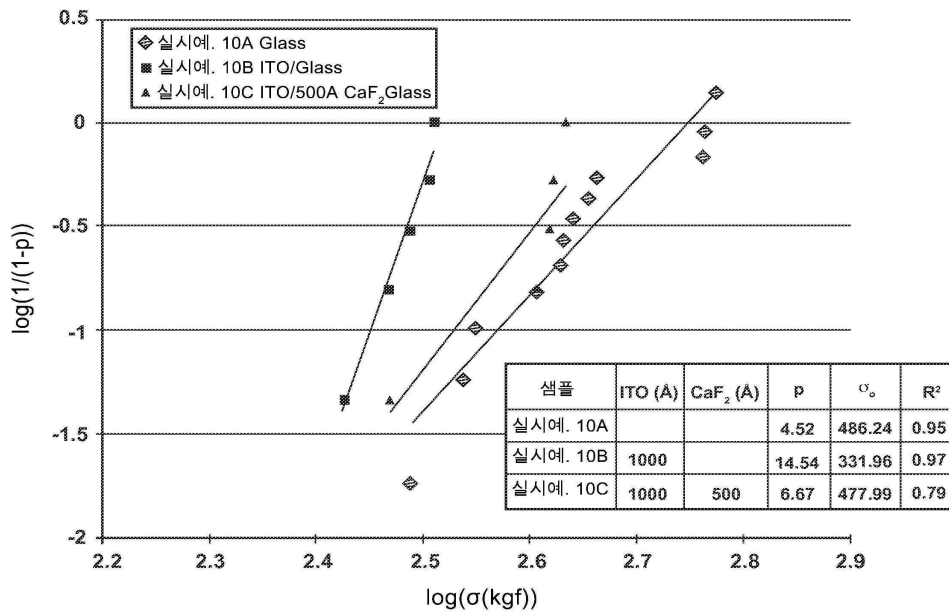
도면15



도면16



도면17



도면18

