



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0020028  
(43) 공개일자 2019년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 $C03C\ 3/097$  (2006.01)  $C03C\ 21/00$  (2006.01)  
 $C03C\ 23/00$  (2006.01)  $C03C\ 4/18$  (2006.01)  
 $G06F\ 1/16$  (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 $C03C\ 3/097$  (2013.01)  
 $C03C\ 21/002$  (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7000634
- (22) 출원일자(국제) 2017년06월13일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년01월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/037158
- (87) 국제공개번호 WO 2017/218475  
 국제공개일자 2017년12월21일
- (30) 우선권주장  
 62/349,802 2016년06월14일 미국(US)

- (71) 출원인  
**코닝 인코포레이티드**  
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자  
**오람, 파스칼**  
 미국, 뉴욕 14840, 하몬즈포트, 세터 스트리트 13 슈나이더, 비터 마리노  
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 팀버 레인 6
- (74) 대리인  
**청운특허법인**

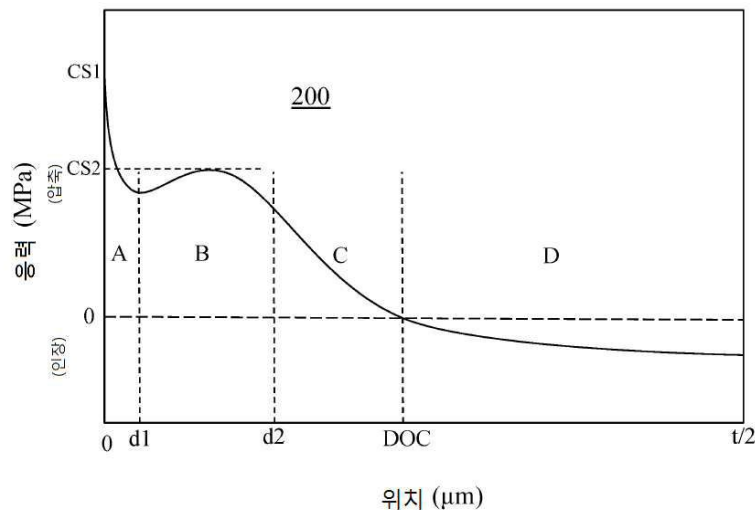
전체 청구항 수 : 총 42 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 낙하 성능을 갖는 유리**

**(57) 요약**

화학적으로 강화된 유리 제품은 연마 표면 상으로 낙하 시 우수한 내손상성을 나타낸다. 상기 강화된 유리 제품은 상기 제품 내의 압축 및 인장 응력이 상기 유리 제품의 두께  $t$ 의 함수로서 변화하는 응력 프로파일을 갖는다. 상기 응력 프로파일은 상기 유리 제품의 표면으로부터 상기 유리 내로의 깊이  $d1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d1 \leq 0.025t$  또는  $\leq 20\ \mu\text{m}$ 이고, 및 상기 표면에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력을 가지며, 적어도  $d1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d2$ 까지 연장하며 로컬 압축 응력 최대값을 갖는 제2 영역 및 상기 유리 내의 제3 깊이  $d3$ 로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 가지며, 여기서  $d2 \leq d3$ 이고  $\text{DOC} \geq 0.15t$ 이다. 낙하 시 내손상성을 제공하기 위해 유리 제품을 강화하는 방법 또한 제공된다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

*C03C 23/007* (2013.01)

*C03C 4/18* (2013.01)

*G06F 1/1656* (2013.01)

*C03C 2204/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

두께  $t$ 를 갖는 유리 제품으로서, 상기 유리 제품은 상기 유리 제품의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하고, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하며, 상기 응력 프로파일은:

상기 표면으로부터 상기 유리 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 0.025t$ 이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력 CS1을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력 CS1은 적어도 약 280 MPa이고;

적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d_2 \leq 0.0625t$ 이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값 CS2를 가지며, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값 CS2까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값 CS2로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및

상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하며, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.10t$ 인 유리 제품.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률(Young's modulus)을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

$125 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 250 \text{ MPa}$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

#### 청구항 4

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리 제품의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa 까지의 최대 인장 응력을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

#### 청구항 5

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

$50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

#### 청구항 6

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

$0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

#### 청구항 7

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿(grit) 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에

도입된 경우, 적어도 10개의 샘플에 낙하에 기초하여, 적어도 약 90%의 생존율을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 8**

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하고, 여기서 (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)/R<sub>x</sub>O(mol%)) < 1이며, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 2 mol% 내지 약 15 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 약 10 mol% 내지 약 25 mol% Na<sub>2</sub>O; 약 10 내지 약 30 mol% R<sub>x</sub>O를 포함하고, 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 11**

전술한 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은 퓨전(fusion) 형성 가능한 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 12**

소비자 전자 장치로서:

전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징(housing);

적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면에 또는 전면에 인접하여 제공되고; 및

상기 디스플레이 위에 배치(dispose)된 커버 유리를 포함하고,

여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 전술한 청구항 중 어느 한 항의 유리 제품을 포함하는 소비자 전자 장치.

**청구항 13**

두께 t 및 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률을 갖는 유리 제품으로서, 상기 유리 제품은 상기 유리의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하며, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께 t의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하고, 상기 응력 프로파일은:

상기 표면으로부터 상기 유리 제품 내로의 깊이 d1까지 연장하는 제1 영역, 여기서 d1 ≤ 20 μm이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력 CS1을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력 CS1은 적어도 약 280 MPa이고;

적어도 d1의 깊이로부터 제2 깊이 d2까지 연장하는 제2 영역, 여기서 20 μm ≤ d2 ≤ 50 μm이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값 CS2를 갖고 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이 d1에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값 CS2까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값 CS2로부터 제2 깊이 d2에서의 제2 압축 응력까

지 감소하며; 및

상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.15t$ 인 유리 제품.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서,

$125 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 250 \text{ MPa}$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 15**

청구항 13 또는 14에 있어서,

상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리 제품의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa 까지의 최대 인장 응력을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 16**

청구항 13 내지 15 중 어느 한 항에 있어서,

$50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 17**

청구항 13 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

$0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 18**

청구항 13 내지 17 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 10개의 샘플의 낙하에 기초하여 적어도 약 90% 생존율을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 19**

청구항 13 내지 18 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 20**

청구항 19에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%  $P_2O_5$ 를 포함하며, 여기서  $(M_2O_3(\text{mol}\%)/R_xO(\text{mol}\%)) < 1$  이고, 여기서  $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이며, 여기서  $R_xO$ 는 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 21**

청구항 19에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol%  $SiO_2$ ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%  $Al_2O_3$ ; 약 2 mol% 내지 약 15 mol%  $P_2O_5$ ; 약 10 mol% 내지 약 25 mol%  $Na_2O$ ; 약 10 내지 약 30 mol%  $R_xO$ 를 포함하고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 22**

청구항 13 내지 21 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유리는 퓨전 형성 가능한 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 23**

소비자 전자 장치로서:

전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;

적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면 또는 전면에 인접하여 제공되고;

상기 디스플레이 위에 배치되는 커버 유리를 포함하고,

여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 청구항 13 내지 22 중 어느 한 항의 유리 제품을 포함하는 소비자 전자 장치.

**청구항 24**

두께  $t$  및 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률을 갖는 유리 제품으로서, 상기 유리 제품은 상기 유리 제품의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하고, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하며, 상기 응력 프로파일은:

상기 표면으로부터 상기 유리 제품 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 0.025t$ 이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력  $CS_1$ 을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력  $CS_1$ 은 적어도 약 280 MPa이고;

적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d_2 \leq 0.0625t$ 이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS_2$ 를 가지며, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 250 \text{ MPa}$ 이고, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및

상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.15t$ 인 유리 제품.

**청구항 25**

청구항 24에 있어서,

상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 5개의 샘플의 낙하에 기초하여 적어도 약 90% 생존율을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 26**

청구항 24 또는 25에 있어서,

상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa 까지의 최대 인장 응력을 갖는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 27**

청구항 24 내지 26 중 어느 한 항에 있어서,

$50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 28**

청구항 24 내지 27 중 어느 한 항에 있어서,

$0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 29**

청구항 24 내지 28 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 30**

청구항 29에 있어서,  
상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하고, 여기서 (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)/R<sub>x</sub>O(mol%)) < 1 이며, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고, 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 31**

청구항 29에 있어서,  
상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 2 mol% 내지 약 15 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 약 10 mol% 내지 약 25 mol% Na<sub>2</sub>O; 약 10 내지 약 30 mol% R<sub>x</sub>O를 포함하고, 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 32**

청구항 24 내지 31 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유리는 퓨전 형성 가능한 것을 특징으로 하는 유리 제품.

**청구항 33**

소비자 전자 장치로서:

전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;

적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면 또는 전면에 인접하여 제공되고; 및

상기 디스플레이 위에 배치되는 커버 유리를 포함하고,

여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 청구항 24 내지 32 중 어느 한 항의 유리 제품을 포함하는 소비자 전자 장치.

**청구항 34**

유리를 강화하는 방법으로서, 상기 유리는 제1 알칼리 양이온을 포함하고 제1 표면, 상기 제1 표면에 대향하는 제2 표면 및 두께 t 및 t/2에서의 중심을 가지며, 여기서 상기 유리 제품은 상기 제1 표면으로부터 상기 유리 내로의 깊이 d1까지 연장하는 제1 영역, 여기서 d1 ≤ 0.025t이고 상기 표면에서 최대 압축 응력 CS1을 가지며, 적어도 d1의 깊이로부터 제2 깊이 d2까지 연장하는 제2 영역, 여기서 d2 ≤ 0.0625t이고 압축 응력 최대값 CS2을 가지며, 및 상기 유리 내의 제3 깊이 d3으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하는 응력 프로파일을 가지며, 여기서 d2 ≤ d3이고, 상기 방법은:

- a. 상기 유리를 제1 이온 교환 욕(bath) 내에 침지(immerse)시키는 단계, 상기 제1 이온 교환 욕은 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온을 포함하며, 여기서 상기 제1 이온 교환 욕은 약 20 wt% 내지 약 30 wt%의 적어도 하나의 상기 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하며, 상기 제2 알칼리 양이온은 상기 제1 알칼리 양이온과 상이하 며, 여기서 상기 이온 교환 욕으로부터의 상기 제2 알칼리 양이온은 상기 유리 제품 내에서 상기 제1 알칼리 양 이온을 대체하고;
- b. 상기 유리 제품을 상기 제1 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 상기 유리를 제2 이온 교환 욕 내에 침

지시키는 단계, 상기 제2 이온 교환 욕은 상기 제1 알칼리 양이온 및 상기 제2 알칼리 양이온을 포함하고, 여기서 상기 제2 이온 교환 욕은 약 60 wt% 내지 약 80 wt%의 적어도 하나의 상기 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하며; 및

c. 상기 유리 제품을 상기 제2 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 상기 유리를 제3 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계를 포함하고, 상기 제2 이온 교환 욕은 상기 제1 알칼리 양이온 및 상기 제2 알칼리 양이온을 포함하며, 여기서 상기 제3 이온 교환 욕은 약 75 wt% 내지 약 100 wt%의 적어도 하나의 상기 제2 알칼리 양이온의 염을 포함하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 35**

청구항 34에 있어서,

상기 방법은 상기 유리 제품을 상기 제2 이온 교환 욕 내, 상기 제1 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 및 상기 침지시키는 단계 중 적어도 하나 후에 열 확산 단계를 더욱 포함하며, 상기 열 확산 단계는 상기 유리를 약 400 °C 내지 약 500 °C 범위 내의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 36**

청구항 34 또는 35에 있어서,

상기 열 확산 단계는 상기 유리를 상기 온도에서 적어도 약 16 시간 동안 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 37**

청구항 34 내지 36 중 어느 한 항에 있어서,

상기 최대 압축 응력 CS1은 적어도 약 280 MPa인 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 38**

청구항 34 내지 39 중 어느 한 항에 있어서,

125 MPa ≤ CS2 ≤ 250 MPa인 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 39**

청구항 34 내지 40 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 40**

청구항 39에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하고, 여기서 (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)/R<sub>x</sub>O(mol%)) < 1 이며, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 41**

청구항 39에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 2 mol% 내지 약 15 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 약 10 mol% 내지 약 25 mol% Na<sub>2</sub>O; 약 10 내지 약 30 mol% R<sub>x</sub>O를 포함하고, 여기서 R<sub>x</sub>O는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합인 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**청구항 42**



청구항 34 내지 41 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법은 상기 유리 제품을 퓨전 형성하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유리를 강화하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 상호-참조
- [0002] 본 출원은 내용 전체가 본원에 의존되고 본원에 참조로서 포함된, 2016년 6월 14일 출원된 미국 출원 제 62/349,802 호의 35 U.S.C. § 119 하의 우선권의 이익을 주장한다.
- [0003] 본 개시는 강화된 유리에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시는 연마 표면 상으로 낙하될 때 내손상성인 강화된 유리에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0004] 이온 교환에 의해 강화된 유리는 상보적인(complementary) 오차 함수 또는 포물선 함수와 유사한 응력 프로파일을 나타내는 경향이 있다. 이러한 응력 프로파일은 날카로운 충격과 같은 특정 유형의 손상에 대한 적절한 보호를 제공하지만, 이들은 일정 높이로부터 연마 표면 상으로의 낙하와 같은 특정 유형의 상해(insult)에 대한 충분한 보호를 제공하지 않는다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 본 개시는 연마 표면 상으로 낙하될 때 우수한 내손상성을 나타내는 화학적으로 강화된 유리 제품을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 개시는 연마 표면 상으로 낙하될 때 우수한 내손상성을 나타내는 화학적으로 강화된 유리 제품을 제공한다. 강화된 유리 제품은 제품 내 압축 및 인장 응력이 유리 제품의 두께  $t$ 의 함수로서 변화하는 응력 프로파일을 갖는다. 응력 프로파일은 유리 제품의 표면으로부터 유리 내로의 깊이  $d1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d1 \leq 0.025t$  또는  $d1 \leq 20 \mu m$ 이고 제1 영역은 표면에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력을 가지며, 적어도  $d1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d2$ 까지 연장하며 로컬(local) 압축 응력 최대값을 갖는 제2 영역 및 유리 내 깊이  $d3$ 으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 가지며, 여기서  $d2 \leq d3$  이고  $DOC \geq 0.15t$ 이다. 낙하 시에 내손상성을 제공하기 위해 유리를 강화하는 방법 또한 제공된다.
- [0007] 따라서, 본 개시의 일 관점은 유리 제품을 제공하는 것이다. 유리 제품은 두께  $t$  및 유리의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 갖는다. 유리 제품 내의 응력은 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성한다. 응력 프로파일은: 표면으로부터 유리 내로의 깊이  $d1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d1 \leq 0.025t$ 이고 여기서 제1 영역은 표면에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력  $CS1$ 을 가지며; 적어도  $d1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d2 \leq 0.0625t$ 이고, 여기서 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS2$ 를 가지고, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 250 \text{ MPa}$  또는  $50 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 300 \text{ MPa}$ 이며; 및 유리 내 제3 깊이  $d3$ 으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d2 \leq d3$ 이고  $DOC \geq 0.10t$ 이다.
- [0008] 본 개시의 제2 관점은 유리 제품을 제공하는 것이다. 유리 제품은 두께  $t$ , 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률(Young's modulus) 및 유리의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 갖는다. 유리 제품 내의 응력은 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성한다. 응력 프로파일은: 표면으로부터 유리 내로의 깊이  $d1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d1 \leq 20 \mu m$ 이고 여기서 제1 영역은 표면에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력  $CS1$ 을 가지며; 적어도  $d1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $20 \mu m \leq d2 \leq 50 \mu m$ 이고, 여기서 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS2$ 를 가지고, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 250 \text{ MPa}$  또는  $50 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 300 \text{ MPa}$ 이고; 및 유리 내 제3 깊이  $d3$ 으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d2 \leq d3$  및  $DOC \geq 0.15t$ 이다.
- [0009] 본 개시의 제3 관점은 두께  $t$ , 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률 및 유리의 표면으로부터 압축 깊이

DOC까지 연장하는 압축 층을 갖는 유리 제품을 제공하는 것이다. 유리 제품 내의 응력은 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 다음을 포함하는 응력 프로파일을 형성한다: 표면으로부터 유리 제품 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 20 \mu\text{m}$ 이고 여기서 제1 영역은 표면에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력 CS1을 가지며; 적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $20 \mu\text{m} \leq d_2 \leq 50 \mu\text{m}$ 이고, 여기서 제2 영역은 압축 응력 최대값 CS2를 가지며, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq \text{CS2} \leq 250 \text{ MPa}$  또는  $50 \text{ MPa} \leq \text{CS2} \leq 300 \text{ MPa}$ 이고, 여기서 응력 프로파일은 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 압축 응력 최대값 CS2까지 증가하며 압축 응력 최대값 CS2로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및 유리 내 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고,  $\text{DOC} \geq 0.15t$ 이다.

[0010] 본 개시의 제4 관점은 유리를 강화하는 방법을 제공하는 것이다. 유리는 제1 알칼리 양이온을 포함하고 제1 표면, 제1 표면에 대향하는 제2 표면, 두께  $t$ ,  $t/2$ 에서의 중심을 갖는다. 유리는 제1 표면으로부터 유리 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 0.025t$ 이고 표면에서 최대 압축 응력 CS1을 가지며, 적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d_2 \leq 0.0625t$ 이고 압축 응력 최대값 CS2를 가지며, 및 유리 내 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하는 응력 프로파일을 가지며, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이다. 상기 방법은: 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온을 포함하는 제1 이온 교환 욕 내에 유리를 침지(immerse)시키는 단계, 여기서 제2 알칼리 양이온은 제1 알칼리 양이온과 상이하며, 여기서 이온 교환 욕으로부터의 제2 알칼리 양이온은 유리 제품 내의 제1 알칼리 양이온을 대체하며, 여기서 제1 이온 교환 욕은 약 20 wt% 내지 약 30 wt%의 적어도 하나의 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하고; 유리 제품을 제1 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 유리를 제2 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계, 여기서 제2 이온 교환 욕은 제1 및 제2 알칼리 양이온을 포함하며, 여기서 제2 이온 교환 욕은 약 60 wt% 내지 약 80 wt%의 적어도 하나의 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하고; 및 유리 제품을 제2 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 유리를 제3 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계를 포함하며, 여기서 제3 이온 교환 욕은 약 75 wt% 내지 약 100 wt%의 적어도 하나의 제1 알칼리 양이온의 염을 포함한다.

[0011] 이들 및 다른 관점, 이점 및 현저한 특징은 이하의 상세한 설명, 수반된 도면 및 첨부된 청구항으로부터 명백해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0012] 도 1은 강화된 유리 제품의 개략적인 단면도이고;
- 도 2는 유리에 대해 얻어질 수 있는 응력 프로파일의 개략도이며;
- 도 3은 유리 제품의 최적의 낙하 성능을 위한 응력 프로파일에 대한 통계적 목표의 플롯이고;
- 도 4는 도 3에 도시된 플롯의 상세도이며;
- 도 5는 확산 모델링(modeling)에 의해 얻어진 추정된 응력 프로파일의 플롯이고;
- 도 6은 도 5에 도시된 플롯의 상세도이며;
- 도 7은 2-단계 이온 교환 공정을 사용하여 얻어진 응력 프로파일의 플롯이고;
- 도 8은 어떻게 3-단계 이온 교환 공정의 제3 단계가 표면 부근의 압축 스파이크(spike)를 발달시키기 위해 사용될 수 있는지를 나타내는 플롯이며; 및
- 도 9는 소비자 전자 제품의 개략도이고; 및
- 도 10은 화학적으로 강화된 유리 샘플 상에서 수행된 낙하 테스트의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 다음의 설명에서, 유사한 참조 번호는 도면 내에 도시된 몇몇 뷰(view)를 통해 유사하거나 대응하는 부분을 나타낸다. 달리 명시되지 않는 한, "탑(top)", "버텀(bottom)", "외측(outward)", "내측(inward)" 등과 같은 용어는 편의상의 단어이며 제한 용어로 이해되어서는 안됨이 또한 이해된다. 또한, 일 군이 일 군의 요소 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기술될 때마다, 상기 군은 개별적으로 또는 서로의 조합으로 임의의 수의 열거된 이들 요소를 포함하거나, 필수적으로 구성되거나, 구성될 수 있음이 이해된다. 유사하게, 일 군이 일 군의 요소 또는 이들의 조합 중 적어도 하나로 구성되는 것으로 기술될 때마다, 상기 군은 개별적으로 또는 서로의 조합으로 임의의 수의 열거된 이들 요소로 구성될 수 있음이 이해된다. 달리 명시되지 않는 한, 수치의

범위는, 열거될 때, 범위의 상한 및 하한 뿐 아니라 이들 사이의 임의의 범위 또한 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 부정관사 "하나의(a, an)" 및 대응하는 정관사 "상기(the)"는 달리 명시되지 않는 한 "적어도 하나" 또는 "일 이상"을 의미한다. 또한 본 명세서 및 도면에서 개시된 다양한 특징은 임의 및 모든 조합으로 사용될 수 있음이 이해된다.

[0014] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "유리 제품" 및 "유리 제품들"은 전체적으로 또는 부분적으로 유리 또는 유리 세라믹으로 만들어진 임의의 물체를 포함하는 가장 넓은 의미로 사용된다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 조성은 몰 퍼센트(mol%)로 표현된다.

[0015] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 임의의 정량적 비교, 값, 측정 또는 다른 표현에 기인할 수 있는 고유한 정도의 불확실성을 나타내기 위해 본원에서 이용될 수 있음에 유의해야 한다. 이들 용어는 또한 정량적 표현이 문제되는 주제의 기본 기능을 변화시키는 것을 초래함이 없이 명시된 기준으로부터 변화할 수 있는 정도를 나타내기 위해 본원에서 이용된다. 따라서, "Li<sub>2</sub>O가 없는" 유리는 유리 내로 Li<sub>2</sub>O가 적극적으로 첨가되거나 배치(batch)되지 않는, 오염 물질로서 매우 소량(예를 들어, 400 ppm 이하) 존재할 수 있는 것이다.

[0016] 압축 응력은 본 기술분야에서 공지된 수단을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 Orihara Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에 의해 제조된 FSM-6000과 같은 상업적으로 이용 가능한 장치를 사용하는 표면 응력의 측정(FSM)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 표면 응력 측정은 유리의 복굴절과 관련된 응력 광학 계수(SOC)의 정확한 측정에 의존한다. SOC는 내용 전체가 참조로서 본원에 포함된, "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient" 로 명명된 ASTM 표준 C770-98(2013)에 기술된 Procedure C의 수정된 버전(이하 "수정")에 따라 차례로 측정된다. Procedure C의 수정은 테스트 시편으로서 5 내지 10 mm의 두께 및 12.7 mm의 직경을 갖는 유리 디스크를 사용하는 것을 포함한다. 디스크는 등방성(isotropic)이고 균질이며, 양 주요 면이 폴리싱되고(polished) 서로 평행하도록 코어-드릴(core-drill)된다. 수정은 또한 디스크에 적용될 최대 힘, F<sub>max</sub>를 계산하는 것을 포함한다. 상기 힘은 적어도 20 MPa의 압축 응력을 생성하기에 충분해야 한다. F<sub>max</sub>는 하기 식을 사용하여 계산된다:

[0017] 
$$F_{max} = 7.854 \cdot D \cdot h$$

[0018] 여기서: F<sub>max</sub>는 뉴턴 단위로 표현된 최대 힘이고; D는 밀리미터(mm) 단위로 표현된 디스크의 직경이며; 및 h는 또한 mm 단위로 표현된 광 경로(light path)의 두께이다. 적용된 각각의 힘에 대해, 응력은 하기 식을 사용하여 계산된다:

[0019] 
$$\sigma \text{ (MPa)} = 8F / (\pi \cdot D \cdot h)$$

[0020] 여기서: F는 뉴턴 단위로 표현된 힘이고; D는 밀리미터(mm) 단위로 표현된 디스크의 직경이며; 및 h는 또한 밀리미터 단위로 표현된 광 경로(light path)의 두께이다.

[0021] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "압축 깊이" 및 "DOC"는 응력이 실질적으로 0인 강화된 유리 내의 깊이; 즉, 유리 내 응력이 유리를 압축으로부터 장력으로, 또는 그 역으로 변형시키는 깊이를 의미한다.

[0022] 화학적으로 강화된 유리 내의 응력 프로파일은 측정 광의 직교 편광에 대한 굴절 응력 프로파일의 측정으로부터 추론될 수 있으며, 복굴절을 나타내는 양 편광 상태에 대한 인덱스(index) 프로파일에 차이가 있다. 본원에 기술된 응력 프로파일 및 중앙(또는 중심) 장력은 굴절 근접장(RNF) 방법을 사용하여 결정된다. RNF 시스템 및 방법은 측정되는 유리 제품과 접촉하는 기준 블록을 이용한다. 화학적으로 강화된 유리의 응력 프로파일은 유리를 통해 편광-스위치된(switched) 광 빔(beam)을 스캔(scan)함에 의해 측정되어 투과된 편광-스위치된 광 빔을 정의한다. 상기 방법은 또한 편광-스위치된 기준 신호를 형성하기 위해 편광-스위치된 광 빔 내의 전력(power)량을 측정하는 단계를 포함한다. 편광-스위치된 광은 검출되고 편광-스위치된 검출기 신호를 형성하며, 이는 편광-스위치된 기준 신호에 의해 나누어져 정규화된 편광-스위치된 검출기 신호를 얻는다. 이후 정규화된 신호는 응력 프로파일을 결정하기 위해 사용된다. 응력 프로파일을 측정하기 위한 시스템 및 방법은 내용 전체가 본원에 참조로서 포함된, 2012년 10월 25일 출원된 미국 가출원 번호 제 61/718,273 호에 대한 우선권을 주장하는 2013년 10월 16일 출원된, "Systems and Methods for Measuring a Profile Characteristic of a Glass Sample" 로 명명된 Norman H. Fontaine 및 Vitor M. Schneider에 의한 미국 특허 제 8,854,623 호에 기술된다.

[0023] 압축 깊이(DOC) 및 표면 아래의 압축 응력은 전술한 RNF 방법을 사용하여 얻어진 응력 프로파일로부터 결정될 수 있다. 대안적으로, 압축 깊이 DOC, 중심 장력 CT 및 응력 프로파일(표면 아래의 압축 응력을 포함함)은 본 기술분야에서 공지된 편광 방법 및 기기를 사용하여 결정될 수 있다. 예를 들어, EXICOR® BIREFRINGENCE

MICROIMAGER™ (Hinds Instruments, Hillsboro OR USA)과 같은 복굴절 이미징 현미경이 강화된 유리의 복굴절을 평가하는데 사용될 수 있으며, 따라서 압축 깊이 DOC, 중심 장력 CT 및 응력 프로파일을 결정한다. 강화된 유리 내의 요소의 농도 프로파일을 결정하기 위해 사용될 수 있는 전자 마이크로프로브(microprobe) 분석은 또한 압축 깊이 DOC 및 응력 프로파일을 결정하기 위한 수단으로서 사용될 수 있다.

- [0024] 본원에 기술된 것은 연마 표면 상으로 낙하 시에 우수한 내손상성을 나타내는 화학적으로 강화된 유리 제품이다. 강화된 유리 제품은 제품 내 압축 및 인장 응력이 유리 제품의 두께  $t$ 의 함수로서 변화하는 응력 프로파일을 갖는다.
- [0025] 일반적으로 도면을, 특히 도 1을 참조하면, 도면은 특정 구체예를 기술하는 목적이지만 개시 또는 첨부된 청구항을 이에 제한하려는 의도가 아님이 이해될 것이다. 도면은 반드시 크기가 조정(scale)되는 것은 아니며, 도면의 특정 특징 및 특정 부는 명확성 및 간결함을 위해 축척으로 또는 개략적으로 과장되어 도시될 수 있다.
- [0026] 강화된 유리 제품의 개략적인 단면도는 도 1에 도시된다. 유리 제품(100)은 두께  $t$ , 제1 표면(110) 및 제2 표면(112)을 갖는다. 유리 제품(100)은, 몇몇 구체예에서, 약  $50\ \mu\text{m}$  내지 약  $3000\ \mu\text{m}$ (3 mm)의 두께를 갖는다. 몇몇 구체예에서, 두께  $t$ 는 약  $100\ \mu\text{m}$  내지 약  $2000\ \mu\text{m}$ (2 mm) 및 다른 구체예에서, 약  $300\ \mu\text{m}$  내지 약  $1300\ \mu\text{m}$ (1.3 mm) 범위 내이다. 도 1에 도시된 구체예가 유리 제품(100)을 평탄한 평면 시트 또는 판(plate)로 도시하고 있으나, 유리 제품(100)은 3-차원 형상 또는 비-평면 배열(configuration)과 같은 다른 배열을 가질 수 있다. 유리 제품(100)은 제1 표면(110)으로부터 유리 제품(100)의 벌크(bulk) 내로의 압축 깊이(DOC)  $d_1$ 까지 연장하는 제1 압축 층(120)을 갖는다. 도 1에 도시된 구체예에서, 유리 제품(100)은 또한 제2 표면(112)으로부터 제2 압축 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 압축 층(122)을 갖는다. 달리 명시되지 않는 한,  $d_1 = d_2 = \text{DOC}$ 이다. 몇몇 구체예에서, 압축 깊이 DOC는 적어도 약  $0.10t$ ( $\text{DOC} \geq 0.10t$ )이고, 몇몇 구체예에서는, 적어도 약  $0.15t$ ( $\text{DOC} \geq 0.15t$ )이다. 몇몇 구체예에서, DOC는  $0.25t$  이하( $\text{DOC} \leq 0.25t$ )이다. 제1 및 제2 압축 층(120, 122)은 압축 응력 CS 하에 있다. 몇몇 구체예에서, 제1 및 제2 압축 층(120, 122) 각각은 각각 제1 및 제2 표면(110, 112)에서 최대 압축 응력 CS를 갖는다. 유리 제품은 또한  $d_1$ 으로부터  $d_2$ 까지 연장하는 중심 영역(130)을 갖는다. 중심 영역(130)은 인장 응력 또는 층(120 및 122)의 압축 응력과 균형을 이루거나 상쇄하는 물리적 중심 장력(CT) 하에 있으며, 이는 보통 유리의 중심, 또는  $t/2$ 에서의 인장 응력으로서 측정된다. 제1 및 제2 압축 층(120, 122)의 압축 깊이  $d_1$ ,  $d_2$ 는 유리 제품(100)을 중심 영역(130) 내로의 유리 제품(100)의 제1 및 제2 표면(110, 112)에 대한 날카로운 충격에 의해 도입된 결함의 전파로부터 보호하고, 동시에 압축 응력은 결함이 제1 및 제2 압축 층(120, 122)의 깊이  $d_1$ ,  $d_2$ 를 관통할 가능성을 최소화한다.
- [0027] 일 관점에서, 강화된 유리 제품은 두께  $t$ 의 함수로서 변화하는 응력 프로파일을 갖는다. 이러한 응력 프로파일의 개략적이고, 비-제한적인 예가 도 2에 개략적으로 도시된다. 응력 프로파일(200)은 몇몇 구체예에서, 표면에 및 표면에 바로 인접한 압축 응력의 날카로운(sharp) 증가 또는 "스파이크"를 제공하는 제1 영역 A를 포함한다. 제1 영역 A는 강화된 유리 제품(100)의 표면(도 1의 110, 112)으로부터 유리 내로의 적어도 약  $0.007t$ ( $d_1 \geq 0.0t$ ) 또는 적어도 약  $0.010t$ ( $d_1 \geq 0.010t$ )의 제1 깊이  $d_1$ 까지 연장한다. 몇몇 구체예에서,  $d_1$ 는  $0.025t$  이하( $d_1 \leq 0.025t$ )이다. 영역 A는 유리 제품의 표면(위치 = 도 2의  $0\ \mu\text{m}$ )에서 적어도 약 280 MPa의 최대 압축 응력 CS1을 갖는다.
- [0028] 응력 프로파일(200)은 적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 유리 제품의 표면 아래의 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 압축 하의 제2 영역(도 2의 영역 B)을 더욱 포함하며, 여기서  $d_2$ 는 약  $0.0625t$  이하( $d_2 \leq 0.0625t$ )이다. 몇몇 구체예에서,  $d_2$ 는 약  $20\ \mu\text{m}$  내지 약  $50\ \mu\text{m}$  범위( $20\ \mu\text{m} \leq d_2 \leq 50\ \mu\text{m}$ ) 내이다. 응력 프로파일은 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 로컬 압축 응력 최대값 CS2까지 증가하며 압축 응력 최대값 CS2로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소한다. "묻힌(buried)" 로컬 최대값 CS2는 영역 B 내의  $d_1$  초과 및 유리의 표면 아래의  $d_2$  미만의 깊이에서 발생하며, 여기서  $CS1 > CS2$ 이다. 몇몇 구체예에서, 로컬 최대 압축 응력 CS2는 약 125 MPa 내지 약 250 MPa( $125\ \text{MPa} \leq CS2 \leq 250\ \text{MPa}$ ) 또는 50 MPa 내지 약 300 MPa( $50\ \text{MPa} \leq CS2 \leq 300\ \text{MPa}$ ) 범위 내이다. 로컬 최대값 CS2가 발생하는 지점을 넘어, 압축 응력은 증가하는 깊이에 따라 감소한다.
- [0029] 응력 프로파일(200)은 또한 압축 응력 하의 제3 영역 C를 포함한다(도 2). 제3 영역 C는 표면 아래의 제3 깊이  $d_3$ (도시되지 않음)으로부터, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고, 압축 깊이 DOC까지 연장하며; 즉,  $d_2 \leq d_3 < \text{DOC}$ 이다. 몇몇 구체예에서, 압축 깊이 DOC는 적어도 약  $0.10t$ ( $\text{DOC} \geq 0.10t$ )이고, 몇몇 구체예에서, 적어도 약  $0.15t$ ( $\text{DOC} \geq 0.15t$ )이다. 몇몇 구체예에서, DOC는  $0.25t$  이하( $\text{DOC} \leq 0.25t$ )이다.
- [0030] 응력 프로파일(200)은 인장 영역 D(도 2의 D)를 더욱 포함하고, 이는 압축 깊이 DOC로부터 강화된 유리 제품의 중간점 또는 두께  $t$ 의  $1/2$ ( $t/2$ )에서의 중심까지 연장한다. 몇몇 구체예에서, 인장 응력 또는 물리적 중심 장력

은 강화된 유리 제품의 중심  $t/2$ 에서 약 100 MPa의 최대 절대값을 갖는다. 대안적으로, 인장 응력이 0 미만인 관례를 사용할 때, 인장 응력은  $t/2$ 에서 -100 MPa의 최소값을 갖는다.

- [0031] 3-단계 이온 교환 공정은 본원에서 전술한 응력 프로파일(200)을 달성하기 위해 사용된다. 따라서, 상기 응력 프로파일을 얻기 위해 유리를 이온 교환하는 방법이 제공된다.
- [0032] 제1 단계에서, 제1 알칼리 양이온을 포함하는 유리 제품은 제1 이온 교환 욕 내에 침지된다. 제1 이온 교환 욕은 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온을 포함하고, 여기서 제2 알칼리 양이온은 제1 알칼리 양이온과 상이하며 제1 알칼리 양이온보다 크기가 크다. 몇몇 구체예에서, 제1 양이온은  $\text{Na}^+$ 이며 제2 양이온은  $\text{K}^+$ 이다.  $\text{Na}^+$  및  $\text{K}^+$  양이온은 할로겐화물, 황산염, 질산염 등과 같은 염으로서 본원에 기술된 모든 이온 교환 욕 내로 도입된다. 질산염  $\text{KNO}_3$  및  $\text{NaNO}_3$ 이 가장 흔하게 사용된다. 몇몇 구체예에서, 제1 알칼리 양이온은  $\text{Na}^+$  뿐 아니라  $\text{Li}^+$ 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 제2 양이온은  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$  중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 제1 알칼리 양이온은  $\text{Li}^+$ 일 수 있고 제2 알칼리 양이온은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  및  $\text{Cs}^+$  중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0033] 제1 이온 교환 욕에서, 제1 알칼리 양이온은 욕의 50 wt% 미만 및, 몇몇 구체예에서는 약 20 wt% 내지 약 30 wt%으로 포함되며, 욕의 밸런스(balance)는 제2 알칼리 양이온 및 소량(< 5%)의 안정제 등과 같은 첨가제이다. 제1 이온 교환 단계는 약 18시간 내지 약 30시간 범위의 시간 동안 약 450 °C 내지 약 470 °C 범위 내의 온도에서 수행된다. 특정 구체예에서, 제1 이온 교환 단계는 약 20 wt% 내지 약 30 wt%  $\text{NaNO}_3$  및 약 70 wt% 내지 약 80 wt%  $\text{KNO}_3$ 를 포함하는 이온 교환 욕 내에서 약 24 시간 동안 460 °C에서 수행된다.
- [0034] 제1 이온 교환 욕 내에서의 이온 교환 후에, 유리는 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온을 포함하는 제2 이온 교환 욕 내에 침지된다. 제2 이온 교환 단계는 제1 이온 교환 단계에 도입되는 유리 표면 근처의 제2 알칼리 양이온 일부를 제1 알칼리 양이온으로 대체한다. 제1 알칼리 양이온이  $\text{Na}^+$ 이고 제2 알칼리 양이온이  $\text{K}^+$ 인 이들 경우에, 예를 들어, 제2 이온 교환 단계는 유리 표면 근처의  $\text{K}^+$  이온의 일부를  $\text{Na}^+$  이온으로 대체한다. 따라서 제2 이온 교환 단계는 본원에서 전술한 응력 프로파일의 영역 B(도 2)에서 유리 제품의 표면 아래 "묻힌"  $\text{K}^+$  농도 최대값 및 로컬 압축 응력을 생성하는 역할을 한다.
- [0035] 제2 이온 교환 욕은 약 60 wt% 내지 약 70 wt%의 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하고, 욕의 밸런스는 제2 알칼리 양이온의 염 및 소량(< 5 wt%)의 안정제 등과 같은 첨가제이다. 제2 이온 교환 단계는 약 4 시간 내지 약 8 시간 범위의 시간 동안 약 450 °C 내지 약 470 °C 범위 내의 온도에서 수행된다. 특정 구체예에서, 제2 이온 교환 단계는 약 65 wt%  $\text{NaNO}_3$  및 약 35 wt%  $\text{KNO}_3$ 를 포함하는 욕 내에서 약 6 시간 동안 460 °C에서 수행된다.
- [0036] 제2 이온 교환 단계 후에, 유리는 제3 이온 교환 욕 내에서 이온 교환된다. 제3 이온 교환 단계는 추가적인 양의 제2 알칼리 양이온을 유리의 표면 및 표면에 바로 근접한 영역(본원에서 전술한 제1 영역 A)에 도입시키고, 따라서 표면에 압축 응력 최대값 또는 "스파이크"를 생성한다.
- [0037] 제3 이온 교환 욕은 75 wt% 내지 약 100 wt%의 제2 알칼리 양이온의 염을 포함하고, 욕의 밸런스는 제1 알칼리 양이온 및 안정제 등과 같은 소량(< 5 wt%)의 첨가제이다. 제3 이온 교환 단계는 약 0.15 시간 내지 약 0.8 시간 범위의 시간 동안 약 380 °C 내지 약 400 °C 범위 내의 온도에서 수행된다. 특정 구체예에서, 제3 이온 교환 단계는 약 15 wt% 내지 약 25 wt%  $\text{NaNO}_3$  및 약 75 wt% 내지 약 85 wt%  $\text{KNO}_3$ 를 포함하는 욕 내에서 약 0.2 시간 내지 약 0.6 시간 동안 390 °C에서 수행된다.
- [0038] 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 유리 제품은 약 50 기가파스칼(GPa) 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률을 갖는다. 몇몇 구체예에서, 영률은 약 55 GPa 내지 약 100 GPa 범위 내이며, 또 다른 구체예에서, 약 60 GPa 내지 약 90 GPa 범위 내이다.
- [0039] 몇몇 구체예에서, 상기 방법은 제1 및 제2 알칼리 양이온이 유리 제품 내로 보다 깊이 확산하도록 허용하는 적어도 하나의 열 확산 단계를 더욱 포함한다. 몇몇 구체예에서, 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온은 확산된 양이온이 깊이  $t/2$ 에서의 유리의 중심에서 만날 때 까지 유리의 대향 표면으로부터 확산하는 것이 허용된다. 몇몇 구체예에서, 열 확산 단계는 유리를 0.5 시간 내지 40 시간 범위의 시간 동안 약 400 °C 내지 약 500 °C 범위 내의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 열 확산 단계는 제1 이온 교환 단계와 제2 이온 교환 단계 사이

및/또는 제2 이온 교환 단계와 제3 이온 교환 단계 사이에서 발생할 수 있다. 전술한 3-단계 이온 교환 공정에 대한 이온 교환 파라미터는 표 1에 열거된다. 3-단계 이온 교환 연구에서 사용된 유리 샘플은 800 μm의 두께 및 약 58 mol% SiO<sub>2</sub>, 약 16 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 약 6 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 약 17 mol% Na<sub>2</sub>O 및 약 3 mol% MgO의 공칭 조성(nominal composition)을 가졌다.

**표 1**

3-단계 이온 교환 공정에 대한 이온 교환 파라미터

샘플	1	2	3	4
<b>제1 이온 교환</b>				
욕 조성 (wt%)	20% NaNO <sub>3</sub> 80% KNO <sub>3</sub>	30% NaNO <sub>3</sub> 70% KNO <sub>3</sub>	25% NaNO <sub>3</sub> 75% KNO <sub>3</sub>	25% NaNO <sub>3</sub> 75% KNO <sub>3</sub>
온도 (° C)	460	460	460	460
시간 (hours)	24	24	24	24
<b>제2 이온 교환</b>				
욕 조성 (wt%)	65% NaNO <sub>3</sub> 35% KNO <sub>3</sub>	65% NaNO <sub>3</sub> 35% KNO <sub>3</sub>	65% NaNO <sub>3</sub> 35% KNO <sub>3</sub>	65% NaNO <sub>3</sub> 35% KNO <sub>3</sub>
온도 (° C)	460	460	460	460
시간 (hours)	6	6	6	6
<b>제3 이온 교환</b>				
욕 조성 (wt%)	20% NaNO <sub>3</sub> 80% KNO <sub>3</sub>	15% NaNO <sub>3</sub> 85% KNO <sub>3</sub>	20% NaNO <sub>3</sub> 80% KNO <sub>3</sub>	25% NaNO <sub>3</sub> 75% KNO <sub>3</sub>
온도 (° C)	390	390	390	390
시간 (hours)	0.6	0.6	0.6	0.2

[0041] 전형적인 180-그릿 및 30-그릿 사포의 표면의 통계적 분석이 연마 표면 상으로 낙하될 때의 강화된 유리 제품의 성능을 결정하기 위해 수행되었으며 연마 표면의 평균 입자 크기-치수 및 높이를 포함하여-가 분석되었다. 통계적인 모델은 치수 및 높이의 측정 뿐 아니라 180-그릿 및 30-그릿 사포 내의 특징의 밀도에 기초하여 유도되었다. 특정 양의 에너지가 본원에 기술된 유리 및 낙하 높이를 포함하는 핸드-헬드 전자 장치와 같은 장치에 대해 주어진 질량에 대해 장치로 이동될 것이다. 따라서, 최적 응력 프로파일은, 어느 정도는, 낙하 테스트에서 표면으로서 사용되는 사포 내의 특징의 분포의 함수이다.

[0042] 800 μm의 두께를 갖는 유리 제품의 최적 낙하 성능을 위한 30-그릿 및 180-그릿 사포의 표면 형태학 (morphology)에 기초한 응력 프로파일에 대한 통계적 목표는 도 3에 도시된다. 불완전하지만, 유추(analogy)는 단일-단계(SIOX) 또는 2-단계 이온 교환(이중 IOX 또는 DIOX) 공정으로 쉽게 실현될 수 없는 고유의 응력 프로파일 목표를 유도한다. 그러나, 3-단계(3중 IOX 또는 TRIOX) 이온 교환 공정은 실증적인(empirical) 목표 프로파일에 매우 근사(approximate)할 수 있다. 목표 응력 프로파일은 또한 재료의 영률의 함수이다. 도 3에 도시된 약 65 GPa의 영률을 갖는 유리에 대한 목표 응력 프로파일은 3개의 오차 함수(erfc)를 기반으로 하는 통계적 모델을 사용하여 계산된 이상적인 프로파일이다.

[0043] 도 4는 도 3에 도시된 최적 성능을 위한 응력 프로파일에 대한 통계적 목표의 플롯의 상세도이며, 표면(0 μm 위치)으로부터 유리 내 300 μm까지의 응력 프로파일의 부분을 나타낸다. 목표는 3개의 오차 함수(erfc)를 기반으로 하는 통계적 모델을 사용하여 계산된 이상적인 프로파일이다.

[0044] 확산 모델링은 또한 통계적 목표 주위에서 수행된 표 1에 열거된 4개의 이온 교환 시험 상에서 수행되었다. 목표는 3개의 오차 함수(erfc)를 기반으로 하는 통계적 모델을 사용하여 계산된 이상적인 프로파일이다. 확산 모

델링에 의해 얻어진 추정된 응력 프로파일은 도 5에 도시된다. 도 6은 도 5에 플롯된 모델링된 응력 프로파일의 0-300  $\mu\text{m}$  영역의 상세도를 도시한다. 유리가 열적으로 강화되거나 템퍼링되고 약 100 MPa의 중심 장력을 갖는 경우에 얻어지는 포물선 응력 프로파일(도 5 및 6의 A)은 또한 비교를 위해 도 5 및 6에 포함된다. 본원에 기술된 3-단계 이온 교환 공정은 도면에 도시된 모델링된 프로파일을 면밀하게 따르며, 열적으로 강화된 유리에 대한 포물선 프로파일은 압축 응력 내의 표면 "스파이크" 및 로컬 또는 "물힌" 최대 압축 응력이 없다.

[0045] 낙하 테스트는 표 1에 열거되고 전술한 이온-교환된 샘플 상에서 수행되었다. 2-단계 이온 교환을 사용하여 이온-교환된 동일한 조성 및 두께의 기준 샘플 또한 낙하 테스트에 도입되었다. 2-단계 이온 교환 공정은 46 내지 50 wt%의  $\text{NaNO}_3$ 을 함유하고,  $\text{KNO}_3$ 이 욕의 밸런스를 메이크업(make up)하는 욕 내에서 7.15 시간 동안 450  $^\circ\text{C}$ 에서의 제1 이온 교환; 및 0.5 내지 3 wt%의  $\text{NaNO}_3$ 을 함유하고,  $\text{KNO}_3$ 이 욕의 밸런스를 메이크업하는 욕 내에서 12분 동안 390  $^\circ\text{C}$ 에서의 제2 이온 교환을 포함하였다. 전형적인 낙하 테스트는 도 10에 개략적으로 도시된다. 화학적으로 강화된 유리(310)의 각각의 샘플은 일반적인 "스마트" 폰의 크기, 질량 및 밸런스를 근사하는 표준 테스트 비히클(vehicle)(320)에 부착되었고, 낙하 높이 h로부터 연마 표면(335)을 갖는 사포(330)의 시트 상으로 낙하되었다. 몇몇 구체예에서, 연마 표면은 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면이다. 낙하 높이 h는 0.1 미터씩 증가하는 높이의 약 0.2 미터로부터 2.2 미터 범위였다. 몇몇 구체예에서, 유리 제품이 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하에 도입될 때, 유리 제품은 적어도 10개의 샘플의 낙하에 기초하여, 적어도 약 80% 또는 적어도 약 90% 생존율을 갖는다. 낙하 테스트는 먼저 180-그릿 실리콘 카바이드 사포 표면을 사용하여 수행되었다. 외관상으로 관찰 가능한 손상(예를 들어, 파손, 크래킹 스크래칭(cracking scratching) 등) 없이 180-그릿 사포 표면 상에서의 낙하 테스트에서 생존한 이들 샘플은 이후 30-그릿 사포 표면을 사용한 동일한 테스트 절차에 도입된다. 낙하 테스트 결과는 표 2에 요약된다.

**표 2**

[0046] 도 1에 열거된 이온 교환된 샘플 및 동일한 조성 및 두께의 기준 샘플에 대한 낙하 결과. 기준 샘플은 전술한 2-단계 이온 교환 공정을 사용하여 이온-교환되었음.

샘플	1	2	3	4	기준
<b>180-그릿 표면</b>					
평균 파괴 높이 (cm)	220 <sup>1</sup>	220 <sup>1</sup>	220 <sup>2</sup>	185 <sup>3</sup>	190
<b>30-그릿 표면</b>					
평균 파괴 높이 (cm)	82.4	53.3	102	110	37.7

[0047] <sup>1</sup> 테스트된 5개의 샘플 모두는 220 cm의 최대 높이로부터의 낙하에서 생존하였음.

[0048] <sup>2</sup> 테스트된 5개의 샘플 중 4개는 220 cm의 최대 높이로부터의 낙하에서 생존하였음.

[0049] <sup>3</sup> 테스트된 5개의 샘플 중 2개는 220 cm의 최대 높이로부터의 낙하에서 생존하였음.

[0050] 표 2에 나타난 바와 같이, 3-단계 또는 3중 이온-교환된 샘플 모두는 기준 샘플보다 나은 성능을 나타냈다. 30-그릿 낙하 테스트에서, 표 1의 파라미터 세트 4를 사용하여 이온 교환된 샘플은 기준 샘플에 대해 관찰된 것보다 약 2.5 배 큰 평균 파괴 높이를 나타내었다.

[0051] 180-그릿 사포 낙하 표면을 사용한 낙하 테스트 실험이 또한 다른 방법을 사용하여 화학적으로 강화된 샘플에 대해서 수행되었다. 모든 유리는 동일한 조성(약 58mol%  $\text{SiO}_2$ , 약 16mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 약 6 mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 약 17 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  및 약 3mol%  $\text{MgO}$ 의 공칭 조성) 및 두께(0.5 mm)였다. 본원에서 전술한 바와 같이, 각 샘플은 0.1 미터의 증가분으로 약 0.2 미터 내지 약 2.2 미터 범위의 높이로부터 사포 표면 상으로 낙하되었다. 낙하 테스트의 결과는 표 3에 요약된다. 샘플 군 A는 단일 이온 교환(SIOX) 공정으로부터 생성되는 응력 프로파일을 갖는 유리 샘플로 이루어지고; 샘플 군 B는 2중 이온 교환(DIOX) 공정으로부터 생성되는 응력 프로파일을 갖는 유리 샘플로 이루어지며; 샘플 군 C는 SIOX 공정 이후 열 어닐링으로부터 생성되는 응력 프로파일을 갖는 유리 샘플로 이루어지고; 및 샘플 군 D는 SIOX 공정으로부터 생성되는 응력 프로파일을 가지며 표면에서 비교적 낮은 압축 응

력을 갖는 유리 샘플로 이루어진다.

[0052] 샘플 군 E는 상기 표 1에 기술된 제1 및 제2 이온 교환 단계를 사용하여 이온-교환된 샘플로 이루어져 유리의 표면 아래의 로컬 또는 "물힌" 압축 최대값을 생성한다. 샘플 군 E에서의 유리의 응력 프로파일은 도 7에 도시된 응력 프로파일에 의해 근사될 수 있으며, 이는 10 wt% NaNO<sub>3</sub> 및 90 wt% KNO<sub>3</sub>를 함유하는 용융된 염 옥 내에서 410 °C에서 16 시간 동안 제1 이온 교환 후 80 wt% NaNO<sub>3</sub> 및 20 wt% KNO<sub>3</sub>를 함유하는 용융된 염 옥 내에서의 410 °C에서의 10 시간 동안의 제2 이온 교환을 포함하는 2-단계 이온 교환 공정을 사용하여 얻어졌다. 완전한 응력 프로파일은 전술한 RNF 시스템 및 방법을 사용하여 측정되었다. 도 7에 도시된 응력 프로파일은 약 20 μm 내지 약 50 μm 범위 내의 깊이 및 105 μm의 압축 깊이 DOC에서 약 140 MPa의 물힌 로컬 압축 응력 최대값을 나타낸다. 도 7의 응력 프로파일의 표면에서의 응력이 제한되지만, 응력 프로파일은 본원에 기술된 유리의 중간 또는 제2 영역 B의 관점(물힌 압축 응력 최대값 및 DOC)을 나타내며, 따라서 영역 B 내의 이러한 유리의 프로파일을 근사하는데 사용될 수 있다.

[0053] 군 E 내의 샘플에 대한 파괴에서의 평균 낙하 높이는 90.5 cm인 반면, DIOX 유리(샘플 군 B) 및 SIOX 유리(샘플 군 A)에 대한 파괴에서의 평균 낙하 높이는 각각 48 cm 및 35.2 cm이다. 따라서 샘플 군 E 유리의 낙하 성능은 DIOX에 의해 얻어진 응력 프로파일에 대해 관측된 낙하 성능보다 거의 2배 우수하며 SIOX 공정에 의해 얻어진 응력 프로파일에 대해 관측된 낙하 성능보다 2.5배 우수하다.

**표 3**

화학적으로 강화된 샘플에 대한 낙하 테스트 결과

[0054]

	A 단일 이온 교환 (SIOX)	B 2중-이온 교환 (DIOX)	C SIOX 및 열 어 닐링	D 저 표면 CS를 갖는 SIOX	E 스파이크 <sup>1</sup> 없는 3-단계 이온 교환
평균 파괴 높이 (cm)	35.2	48	142	72.5	90.5

[0055] <sup>1</sup> 3단계 이온 교환 공정의 첫 두 단계(10 wt% NaNO<sub>3</sub> 및 90 wt% KNO<sub>3</sub> 옥에서의 410 °C에서 16 시간 동안의 제1 이온 교환 후 80 wt% NaNO<sub>3</sub>/20 wt% KNO<sub>3</sub>에서의 410 °C에서 10 시간 동안의 제2 이온 교환)에 따라 얻어진 결과.

[0056] 도 8은 3-단계 이온 교환 공정의 제3 단계가 어떻게 전체 응력 프로파일을 유리의 취약성(frangibility) 한계 미만으로 유지하면서 표면 및 표면에 바로 근접하여 날카로운 압축 "스파이크"를 발달시키는데 사용될 수 있는지를 나타내는 플롯이다. 도 8은 2-단계 또는 2중-IOX 공정에 비해 향상된 성능을 제공할 수 있는 0.55 mm의 두께에 대한 몇몇 추정된 응력 프로파일을 포함한다. 이 두께(A)에 대한 2중-IOX(DIOX) 프로파일은 또한 도 8에 비교를 위해 도시된다. 생성된 응력 프로파일은 80 μm 초과 DOC, 약 600 MPa 내지 약 850 MPa 범위의 최대 값을 갖는 압축 응력 스파이크 및 20 μm 미만의 스파이크 깊이 및 약 20 μm 내지 약 50 μm의 중간 영역을 가지며, 여기서 압축 응력은 동일한 중심 장력 CT를 갖는 동일한 유리에 대한 2중-IOX 비-취약성 제조법(recipe)에 의해 제공되는 것보다 크다.

[0057] 본원에 기술된 유리는 이온 교환 가능한 알칼리 알루미늄실리케이트 유리이다. 일 구체예에서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물(R<sub>2</sub>O)을 포함하며, 여기서  $0.75 \leq [(P_2O_5(mol\%) + R_2O(mol\%)) / M_2O_3 (mol\%)] \leq 1.2$ 이고, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 몇몇 구체예에서, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 0 mol% 내지 약 28 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0 mol% 내지 약 28 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 1 mol% 내지 약 14 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 및 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R<sub>2</sub>O 및, 특정 구체예에서, 약 40 내지 약 64 mol% SiO<sub>2</sub>; 0 mol% 내지 약 8 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 16 mol% 내지 약 28 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 2 mol% 내지 약 12mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 및 약 10 내지 약 16 mol% R<sub>2</sub>O 또는 약 12 mol% 내지 약 16 mol% R<sub>2</sub>O를 포함하거나 이들로 필수적으로 이루어지며, 여기서 R<sub>2</sub>O는 Na<sub>2</sub>O를 포함한다. 몇몇 구체예에서,  $11 mol\% \leq M_2O_3 \leq 30 mol\%$ 이고; 몇몇 구체예에서,  $13 mol\% \leq R_xO \leq 30 mol\%$ 이며, 여기서 R<sub>x</sub>O는 유리 내에 존재하는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이다. 몇몇 구체예에서, 유리는 리튬이 없다. 다른 구체예에서, 유리는



약 10 mol% 까지의 Li<sub>2</sub>O 또는 약 7 mol% 까지의 Li<sub>2</sub>O를 포함할 수 있다. 이들 유리는 내용 전체가 참조로서 본원에 포함된 동일한 명칭을 갖는, 2010년 11월 30일 출원된 미국 특허 가출원 제 61/417,941 호로부터 우선권을 주장하는, Dana Craig Bookbinder 등에 의해 2011년 11월 28일 출원된, "Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold"로 명명된 미국 특허 제 9,346,703 호에 기술된다.

[0058] 특정 구체예에서, 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 적어도 약 2 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 적어도 약 4 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하며, 여기서 (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)/R<sub>x</sub>O(mol%)) < 1이고, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 여기서 R<sub>x</sub>O는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합이다. 몇몇 구체예에서, 1가 및 2가 양이온 산화물은 Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택된다. 몇몇 구체예에서, 유리는 리튬이 없으며 약 40 mol% 내지 약 70 mol% SiO<sub>2</sub>; 약 11 mol% 내지 약 25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 약 2 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 약 4 mol% 내지 약 15 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 약 10 mol% Na<sub>2</sub>O 또는 약 13 mol% 내지 약 25 mol% Na<sub>2</sub>O; 약 13 내지 약 30 mol% R<sub>x</sub>O, 여기서 R<sub>x</sub>O는 유리 내에 존재하는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이고; 약 11 mol% 내지 약 30 mol% M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 여기서 M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며; 0 mol% 내지 약 1 mol% K<sub>2</sub>O; 0 mol% 내지 약 4 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 3 mol% 이하의 TiO<sub>2</sub>, MnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, CdO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl 및 Br 중 일 이상을 포함하거나 이들로 필수적으로 이루어지며, 여기서  $1.3 < [(P_2O_5 + R_2O)/M_2O_3] \leq 2.3$ 이고, 여기서 R<sub>2</sub>O는 유리 내에 존재하는 1가 양이온 산화물의 합이다. 몇몇 구체예에서, 유리는 리튬이 없고, 다른 구체예에서는, 약 10 mol% 까지의 Li<sub>2</sub>O 또는 약 7 mol% 까지의 Li<sub>2</sub>O를 포함한다. 상기 유리는 2012년 11월 15일 출원된, "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 명명된 Timothy M. Gross에 의한 미국 특허 제 9,156,724 호 및 2012년 11월 15일 출원된 "Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold"로 명명된 Timothy M. Gross에 의한 미국 특허 제 8,756,262 호에 기술되며, 이들 특허는 모두 2011년 11월 16일 출원된 미국 특허 가출원 제 61/560,434 호에 대한 우선권을 주장한다. 상기 특허 및 출원의 내용은 전체가 참조로서 본원에 포함된다.

[0059] 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 슬롯-드로우(slot-draw) 및 퓨전(fusion)-드로우 공정과 같은 본 기술분야에서 공지된 다운(down)-드로우 공정에 의해 형성 가능하다.

[0060] 퓨전-드로우 공정은 얇은 유리 시트의 대규모 제조에 사용된 산업 기술이다. 플로트(float) 또는 슬롯-드로우 공정과 같은 다른 평탄한 유리를 제조하는 기술과 비교하여, 퓨전-드로우 공정은 우수한 평탄도 및 표면 품질을 갖는 얇은 유리 시트를 생산한다. 결과적으로, 퓨전-드로우 공정은 노트북, 엔터테인먼트 장치, 태블릿, 랩탑 등과 같은 개인용 전자 장치용 커버 유리 뿐 아니라, 액정 디스플레이용 얇은 유리 기관의 제조에서 지배적인 제조 기술이 되었다.

[0061] 퓨전-드로우 공정은 전형적으로 지르콘 또는 또 다른 내화재로 만들어지는 "아이소파이프(isopipe)"로 알려진 트로프(trough)에 걸친 용융된 유리의 유동을 포함한다. 용융된 유리는 양 면으로부터 아이소파이프의 탑을 오버플로우(overflow)하고, 아이소파이프의 버팀에서 만나 최종 시트의 내부만이 아이소파이프와 직접 접촉을 만드는 단일 시트를 형성한다. 최종 유리 시트의 노출된 표면이 드로우 공정 동안 아이소파이프 재료와 접촉을 만들지 않았기 때문에, 유리의 외부 표면 모두는 깨끗한(pristine) 품질을 가지며 후속의 피니싱(finishing)을 요구하지 않는다.

[0062] 본원에 기술된 유리는 지르콘 아이소파이프 및 다운-드로우 공정에 사용되는 다른 하드웨어와 화학적으로 호환 가능하다(compatible); 즉, 유리 용융물은 지르콘이 분해되도록 눈에 띄게 반응하지 않아서, 드로우된 유리 내에 지르코니아와 같은 고체 함유물이 생기게 한다. 이러한 구체예에서, T<sup>breakdown</sup>-지르콘이 파괴되고 유리 용융물과 반응하는 온도-는 유리 또는 유리 용융물의 점도가 35 킬로포이즈(kP)인 온도인 T<sup>35kP</sup> 초과이며, 즉, T<sup>breakdown</sup> > T<sup>35kP</sup>이다.

[0063] 퓨전-드로우 가능하기 위해, 유리는 충분히 높은 액상 점도(liquidus viscosity)(즉, 액상 온도에서의 용융된 유리의 점도)를 가져야 한다. 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 유리는 적어도 약 100 킬로포이즈(kP) 또는, 몇몇 구체예에서, 적어도 약 130 kP의 액상 점도를 갖는다. 몇몇 구체예에서, 유리의 액상 점도는 적어도 약 200 킬로포이즈(kP)이고, 다른 구체예에서는, 적어도 약 500 kP이다.

- [0064] 몇몇 구체예에서, 본원에 기술된 유리 제품 및 이온-교환된 유리 제품은 휴대 전화 또는 스마트폰, 랩탑 컴퓨터, 태블릿 등과 같은 소비자 전자 제품의 일부를 형성한다. 소비자 전자 제품(예를 들어, 스마트폰)의 개략도가 도 9에 도시된다. 소비자 전자 제품(900)은 전형적으로 전면(912), 후면(914) 및 측면(916)을 가지며; 적어도 부분적으로 하우징(910) 내부에 있는 전기적 구성 요소(도시되지 않음)를 포함한다. 전기적 구성 요소는 적어도 전원, 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이(920)를 포함한다. 몇몇 구체예에서, 디스플레이(920)는 하우징의 전면(912) 또는 전면에 인접하여 제공된다. 본원에 기술된 이온-교환된 유리를 포함하는 커버 유리(930)는, 하우징(900)의 전면(912) 또는 전면 위에 제공되어 커버 유리(930)가 디스플레이(920) 위에 위치되고 충격 또는 손상에 의해 야기되는 손상으로부터 디스플레이(920)를 보호하도록 한다. 몇몇 구체예에서, 디스플레이(920) 및/또는 커버 유리(930)는 구부릴 수 있다. 몇몇 구체예에서, 하우징(910)의 일부 또는 커버 기판(930) 중 적어도 하나는 본원에 개시된 강화된 제품 중 임의의 것을 포함할 수 있다.
- [0065] 관점 (1)은 두께  $t$ 를 갖는 유리 제품을 포함하고, 상기 유리 제품은 상기 유리 제품의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하고, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하며, 상기 응력 프로파일은:
- [0066] 상기 표면으로부터 상기 유리 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 0.025t$ 이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력  $CS_1$ 을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력  $CS_1$ 은 적어도 약 280 MPa이고;
- [0067] 적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d_2 \leq 0.0625t$ 이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS_2$ 를 가지며, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및
- [0068] 상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하며, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.10t$ 이다.
- [0069] 관점 (1)에 따른 관점 (2)는, 여기서 상기 유리 제품은 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률(Young's modulus)을 갖는다.
- [0070] 관점 (1) 또는 (2)에 따른 관점 (3)은, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 250 \text{ MPa}$  또는  $50 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 300 \text{ MPa}$ 이다.
- [0071] 전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (4)는, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리 제품의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa까지의 최대 인장 응력을 갖는다.
- [0072] 전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (5)는, 여기서  $50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 이다.
- [0073] 전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (6)은, 여기서  $0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 이다.
- [0074] 전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (7)은, 여기서 상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿( grit) 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 10개의 샘플에 낙하에 기초하여, 적어도 약 90%의 생존율을 갖는다.
- [0075] 전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (8)은, 여기서 상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함한다.
- [0076] 관점 (8)에 따른 관점 (9)는, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%  $P_2O_5$ 를 포함하고, 여기서  $(M_2O_3(\text{mol}\%)/R_xO(\text{mol}\%)) < 1$ 이며, 여기서  $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이고 여기서  $R_xO$ 는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합이다.
- [0077] 관점 (8)에 따른 관점 (10)은, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol%  $SiO_2$ ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%  $Al_2O_3$ ; 약 2 mol% 내지 약 15 mol%  $P_2O_5$ ; 약 10 mol% 내지 약 25 mol%  $Na_2O$ ; 약 10 내지 약 30 mol%  $R_xO$ 를 포함하고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이다.

- [0078]     전술한 관점 중 어느 하나에 따른 관점 (11)은, 여기서 상기 유리 제품은 퓨전 형성 가능하다.
- [0079]     관점 (12)는 소비자 전자 장치를 포함하며, 상기 장치는:
- [0080]     전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징(housing);
- [0081]     적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면 또는 전면에 인접하여 제공되고; 및
- [0082]     상기 디스플레이 위에 배치(dispose)된 커버 유리를 포함하고,
- [0083]     여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 전술한 관점 중 어느 하나의 유리 제품을 포함한다.
- [0084]     관점 (13)은 두께  $t$  및 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률을 갖는 유리 제품을 포함하고, 상기 유리 제품은 상기 유리의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하며, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하고, 상기 응력 프로파일은:
- [0085]     상기 표면으로부터 상기 유리 제품 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 20 \mu\text{m}$ 이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력  $CS_1$ 을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력  $CS_1$ 은 적어도 약 280 MPa이고;
- [0086]     적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $20 \mu\text{m} \leq d_2 \leq 50 \mu\text{m}$ 이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS_2$ 를 갖고 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및
- [0087]     상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.15t$ 이다.
- [0088]     관점 (13)에 따른 관점 (14)는, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 250 \text{ MPa}$ 이거나  $50 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 300 \text{ MPa}$ 이다.
- [0089]     관점 (13) 또는 (14)에 따른 관점 (15)는, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리 제품의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa까지의 최대 인장 응력을 갖는다.
- [0090]     관점 (13) 내지 (15) 중 어느 하나에 따른 관점 (16)은, 여기서  $50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 이다.
- [0091]     관점 (13) 내지 (16) 중 어느 하나에 따른 관점 (17)은, 여기서  $0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 이다.
- [0092]     관점 (13) 내지 (17)에 따른 관점 (18)은, 여기서 상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 10개의 샘플의 낙하에 기초하여 적어도 약 90% 생존율을 갖는다.
- [0093]     관점 (13) 내지 (18) 중 어느 하나에 따른 관점 (19)는, 여기서 상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리를 포함한다.
- [0094]     관점 (19)에 따른 관점 (20)에 있어서, 여기서 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%  $P_2O_5$ 를 포함하며, 여기서  $(M_2O_3(\text{mol}\%)/R_xO(\text{mol}\%)) < 1$ 이고, 여기서  $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이며, 여기서  $R_xO$ 는 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합이다.
- [0095]     관점 (19)에 따른 관점 (21)은, 여기서 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol%  $SiO_2$ ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%  $Al_2O_3$ ; 약 2 mol% 내지 약 15 mol%  $P_2O_5$ ; 약 10 mol% 내지 약 25 mol%  $Na_2O$ ; 약 10 내지 약 30 mol%  $R_xO$ 를 포함하고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이다.
- [0096]     관점 (13) 내지 (21) 중 어느 하나에 따른 관점 (22)는, 여기서 상기 유리는 퓨전 형성 가능하다.
- [0097]     관점 (23)은 소비자 전자 장치를 포함하며, 상기 장치는:

- [0098] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;
- [0099] 적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면 또는 전면에 인접하여 제공되고; 및
- [0100] 상기 디스플레이 위에 배치되는 커버 유리를 포함하고,
- [0101] 여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 관점 (13) 내지 (22) 중 어느 하나의 유리 제품을 포함한다.
- [0102] 관점 (24)는 두께  $t$  및 약 50 GPa 내지 약 120 GPa 범위 내의 영률을 갖는 유리 제품을 포함하며, 상기 유리 제품은 상기 유리 제품의 표면으로부터 압축 깊이 DOC까지 연장하는 압축 층을 포함하고, 여기서 상기 유리 제품 내의 응력은 상기 두께  $t$ 의 함수로서 변화하여 응력 프로파일을 형성하며, 상기 응력 프로파일은:
- [0103] 상기 표면으로부터 상기 유리 제품 내로의 깊이  $d_1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d_1 \leq 0.025t$ 이고 여기서 상기 제1 영역은 상기 표면에서 최대 압축 응력  $CS_1$ 을 가지며, 여기서 상기 최대 압축 응력  $CS_1$ 은 적어도 약 280 MPa이고;
- [0104] 적어도  $d_1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d_2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d_2 \leq 0.0625t$ 이고, 여기서 상기 제2 영역은 압축 응력 최대값  $CS_2$ 를 가지며, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS_2 \leq 250 \text{ MPa}$ 이고, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 깊이  $d_1$ 에서의 압축 응력으로부터 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 까지 증가하고 상기 압축 응력 최대값  $CS_2$ 로부터 제2 깊이  $d_2$ 에서의 제2 압축 응력까지 감소하며; 및
- [0105] 상기 유리 제품 내의 제3 깊이  $d_3$ 으로부터 상기 압축 깊이 DOC까지 연장하는 제3 영역을 포함하고, 여기서  $d_2 \leq d_3$ 이고  $DOC \geq 0.15t$ 이다.
- [0106] 관점 (24)에 따른 관점 (25)는, 여기서 상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 5개의 샘플의 낙하에 기초하여 적어도 약 90% 생존율을 갖는다.
- [0107] 관점 (24) 또는 (25)에 따른 관점 (26)은, 여기서 상기 응력 프로파일은 상기 압축 깊이 DOC로부터  $t/2$ 에서의 상기 유리의 중심까지 연장하는 인장 영역을 포함하며, 여기서 상기 인장 영역은  $t/2$ 에서 약 100 MPa 까지의 최대 인장 응력을 갖는다.
- [0108] 관점 (24) 내지 (26) 중 어느 하나에 따른 관점 (27)은, 여기서  $50 \mu\text{m} \leq t \leq 3000 \mu\text{m}$ 이다.
- [0109] 관점 (24) 내지 (27) 중 어느 하나의 관점에 따른 관점 (28)은, 여기서  $0.15t \leq DOC \leq 0.25t$ 이다.
- [0110] 관점 (24) 내지 (28) 중 어느 하나에 따른 관점 (29)는, 여기서 상기 유리 제품은, 약 220 cm의 높이로부터 180 그릿 실리콘 카바이드 사포 표면 상으로의 낙하 테스트에 도입된 경우, 적어도 10개의 샘플의 낙하에 기초하여 적어도 약 90% 생존율을 갖는다.
- [0111] 관점 (24) 내지 (29) 중 어느 하나에 따른 관점 (30)은, 여기서 상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함한다.
- [0112] 관점 (30)에 따른 관점 (31)은, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%  $P_2O_5$ 를 포함하고, 여기서  $(M_2O_3(\text{mol}\%)/R_xO(\text{mol}\%)) < 1$ 이며, 여기서  $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합이다.
- [0113] 관점 (30)에 따른 관점 (32)는, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol%  $SiO_2$ ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%  $Al_2O_3$ ; 약 2 mol% 내지 약 15 mol%  $P_2O_5$ ; 약 10 mol% 내지 약 25 mol%  $Na_2O$ ; 약 10 내지 약 30 mol%  $R_xO$ 를 포함하고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이다.
- [0114] 관점 (24) 내지 (32) 중 어느 하나에 따른 관점 (33)은, 여기서 상기 유리는 퓨전 형성 가능하다.
- [0115] 관점 (34)는 소비자 전자 장치를 포함하며, 상기 장치는:
- [0116] 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징;

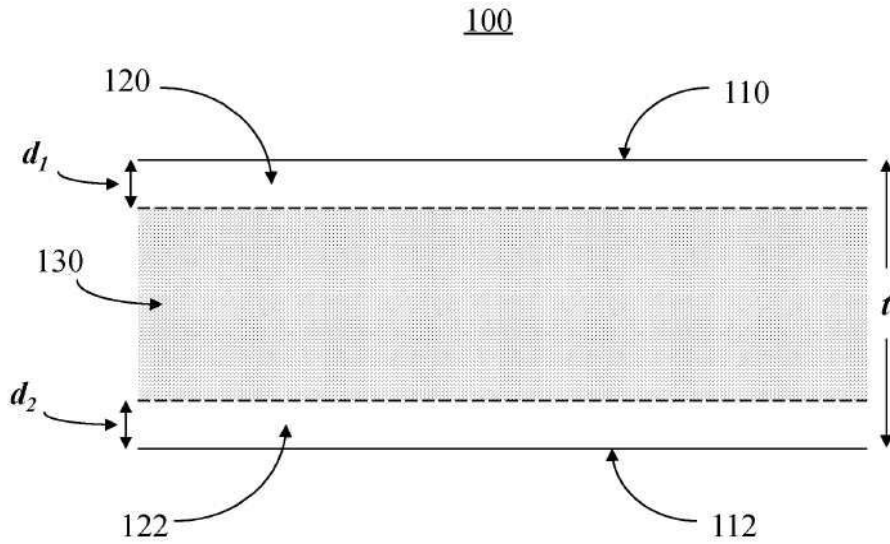
- [0117] 적어도 부분적으로 상기 하우징 내에 제공되는 전기적 구성 요소, 상기 전기적 구성 요소는 적어도 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함하며, 상기 디스플레이는 상기 하우징의 전면에 또는 전면에 인접하여 제공되고; 및
- [0118] 상기 디스플레이 위에 배치되는 커버 유리를 포함하고,
- [0119] 여기서 상기 커버 유리 또는 상기 하우징의 일부 중 적어도 하나는 관점 (24) 내지 (33) 중 어느 한 항의 유리 제품을 포함한다.
- [0120] 관점 (35)는 유리를 강화하는 방법을 포함하며, 상기 유리는 제1 알칼리 양이온을 포함하고 제1 표면, 상기 제1 표면에 대향하는 제2 표면 및 두께  $t$  및  $t/2$ 에서의 중심을 가지며, 여기서 상기 유리 제품은 상기 제1 표면으로부터 상기 유리 내로의 깊이  $d1$ 까지 연장하는 제1 영역, 여기서  $d1 \leq 0.025t$ 이고 상기 표면에서 최대 압축 응력  $CS1$ 을 가지며, 적어도  $d1$ 의 깊이로부터 제2 깊이  $d2$ 까지 연장하는 제2 영역, 여기서  $d2 \leq 0.0625t$ 이고 압축 응력 최대값  $CS2$ 을 가지며, 및 상기 유리 내의 제3 깊이  $d3$ 으로부터 상기 압축 깊이  $DOC$ 까지 연장하는 제3 영역을 포함하는 응력 프로파일을 가지며, 여기서  $d2 \leq d3$ 이고, 상기 방법은:
- [0121] a. 상기 유리를 제1 이온 교환 욕(bath) 내에 침지(immerse)시키는 단계, 상기 제1 이온 교환 욕은 제1 알칼리 양이온 및 제2 알칼리 양이온을 포함하며, 여기서 상기 제1 이온 교환 욕은 약 20 wt% 내지 약 30 wt%의 적어도 하나의 상기 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하며, 상기 제2 알칼리 양이온은 상기 제1 알칼리 양이온과 상이하며, 여기서 상기 이온 교환 욕으로부터의 상기 제2 알칼리 양이온은 상기 유리 제품 내에서 상기 제1 알칼리 양이온을 대체하고;
- [0122] b. 상기 유리 제품을 상기 제1 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 상기 유리를 제2 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계, 상기 제2 이온 교환 욕은 상기 제1 알칼리 양이온 및 상기 제2 알칼리 양이온을 포함하고, 여기서 상기 제2 이온 교환 욕은 약 60 wt% 내지 약 80 wt%의 적어도 하나의 상기 제1 알칼리 양이온의 염을 포함하며; 및
- [0123] c. 상기 유리 제품을 상기 제2 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 후에 상기 유리를 제3 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계를 포함하고, 상기 제3 이온 교환 욕은 상기 제1 알칼리 양이온 및 상기 제2 알칼리 양이온을 포함하며, 여기서 상기 제3 이온 교환 욕은 약 75 wt% 내지 약 100 wt%의 적어도 하나의 상기 제2 알칼리 양이온의 염을 포함한다.
- [0124] 관점 (35)에 따른 관점 (36)은 상기 유리 제품을 상기 제2 이온 교환 욕 내, 상기 제1 이온 교환 욕 내에 침지시키는 단계 및 상기 침지시키는 단계 중 적어도 하나 후에 열 확산 단계를 더욱 포함하며, 상기 열 확산 단계는 상기 유리를 약 400 °C 내지 약 500 °C 범위 내의 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0125] 관점 (35) 또는 (36)에 따른 관점 (37)은, 여기서 상기 열 확산 단계는 상기 유리를 상기 온도에서 적어도 약 16 시간 동안 가열하는 단계를 포함한다.
- [0126] 관점 (35) 내지 (37) 중 어느 하나에 따른 관점 (38)은, 여기서 상기 최대 압축 응력  $CS1$ 은 적어도 약 280 MPa이다.
- [0127] 관점 (35) 내지 (38) 중 어느 하나에 따른 관점 (39)는, 여기서  $125 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 250 \text{ MPa}$  또는  $50 \text{ MPa} \leq CS2 \leq 300 \text{ MPa}$ 이다.
- [0128] 관점 (35) 내지 (39) 중 어느 하나에 따른 관점 (40)은, 여기서 상기 유리 제품은 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리를 포함한다.
- [0129] 관점 (40)에 따른 관점 (41)은, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 약 4 mol%  $P_2O_5$ 를 포함하고, 여기서  $(M_2O_3(\text{mol}\%)/R_xO(\text{mol}\%)) < 1$ 이며, 여기서  $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 이고 여기서  $R_xO$ 는 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리 내에 존재하는 1가 및 2가 양이온 산화물의 합이다.
- [0130] 관점 (41)에 따른 관점 (42)는, 여기서 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 약 40 mol% 내지 약 70 mol%  $SiO_2$ ; 약 11 mol% 내지 약 25 mol%  $Al_2O_3$ ; 약 2 mol% 내지 약 15 mol%  $P_2O_5$ ; 약 10 mol% 내지 약 25 mol%  $Na_2O$ ; 약 10 내지 약 30 mol%  $R_xO$ 를 포함하고, 여기서  $R_xO$ 는 상기 유리 내에 존재하는 상기 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토 금속 산화물 및 전이 금속 일산화물의 합이다.

[0131] 관점 (35) 내지 (42) 중 어느 하나에 따른 관점 (43)은 상기 유리 제품을 퓨전 형성하는 단계를 더욱 포함한다.

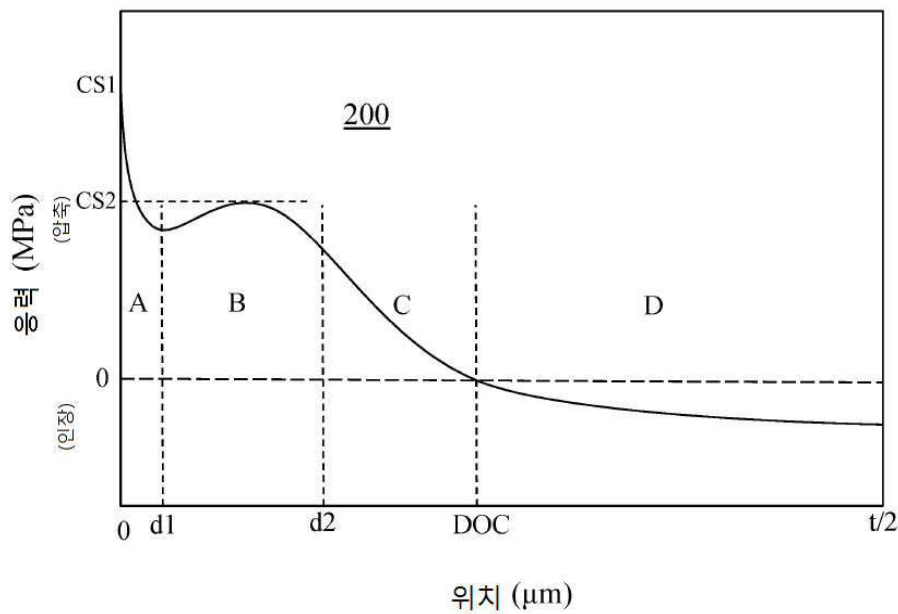
[0132] 전형적인 구체예가 설명의 목적으로 제시되었지만, 전술한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 범위에 대한 제한으로 간주되어서는 안된다. 따라서, 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 기술 분야의 기술자에 의해 다양한 수정, 개조 및 대체가 발생할 수 있다.

**도면**

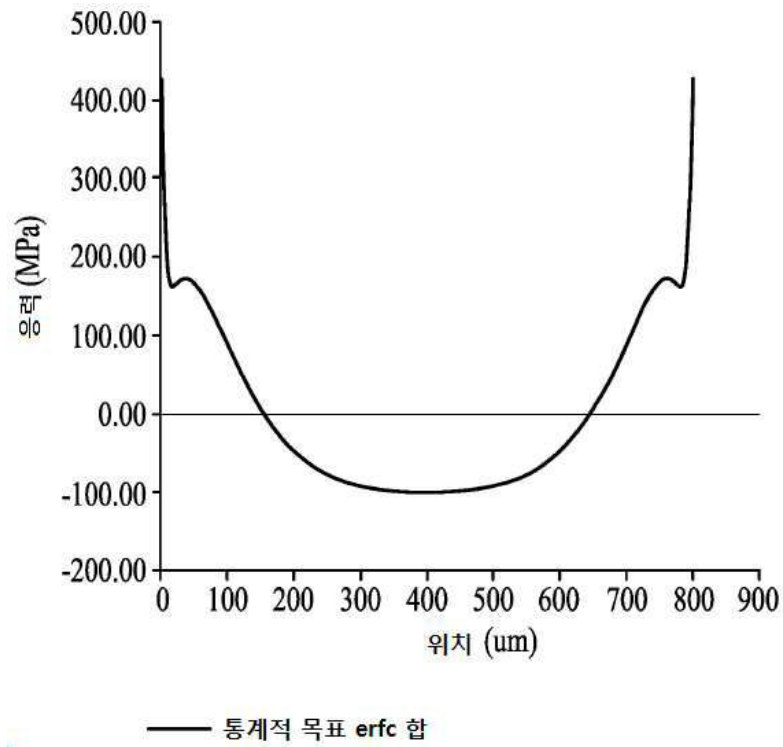
**도면1**



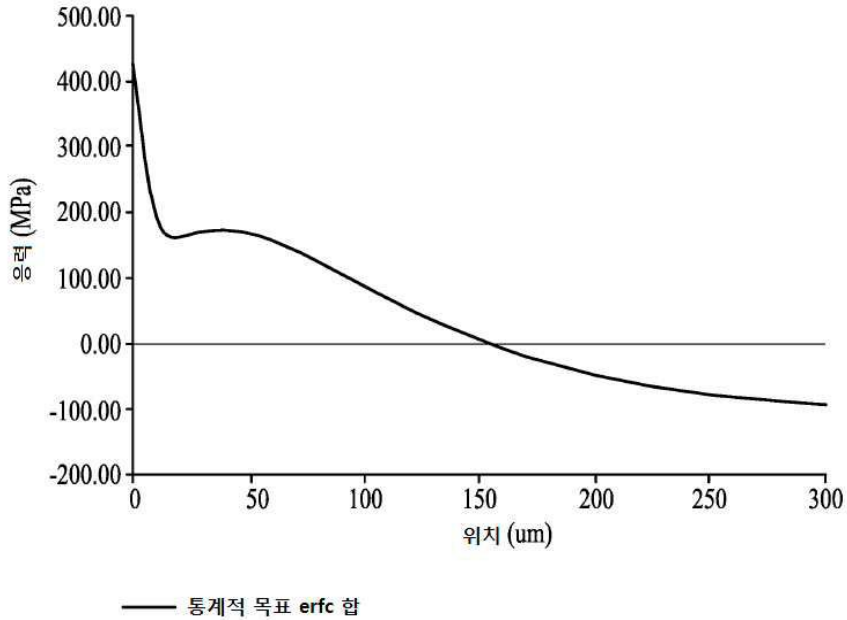
**도면2**



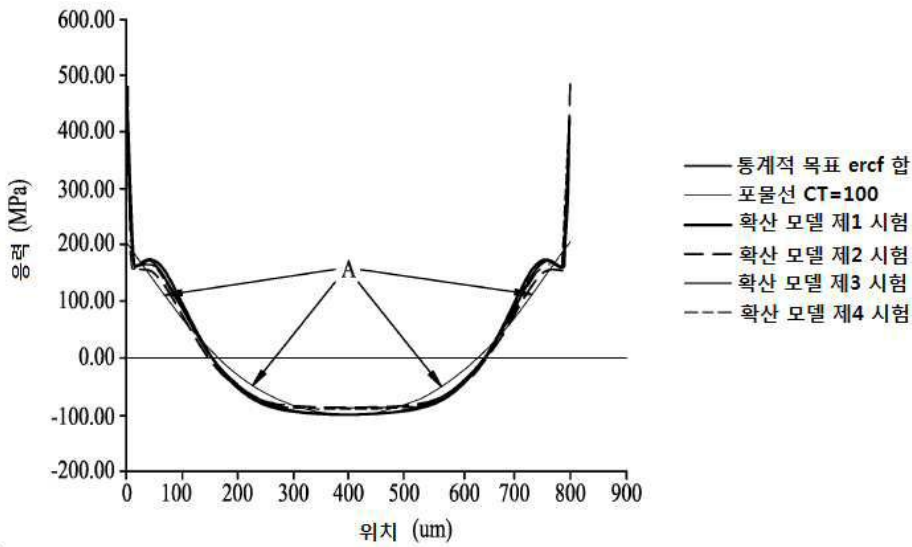
도면3



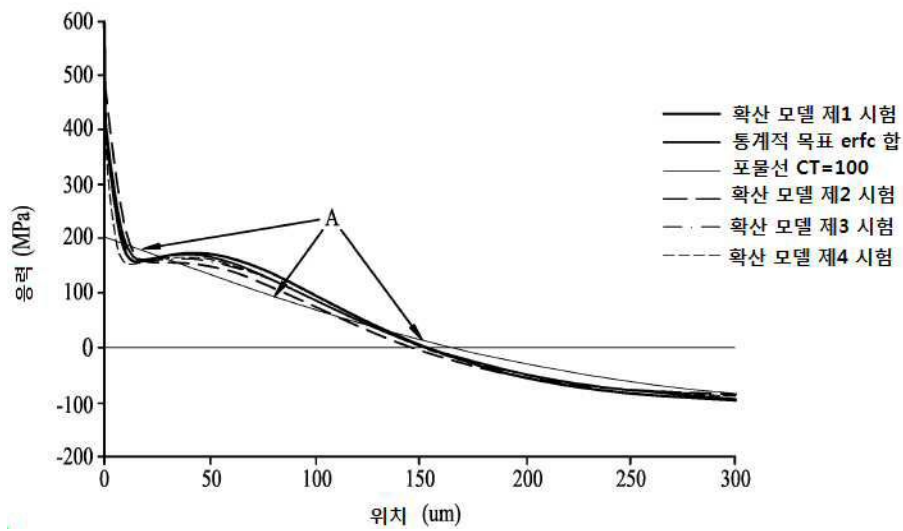
도면4



도면5

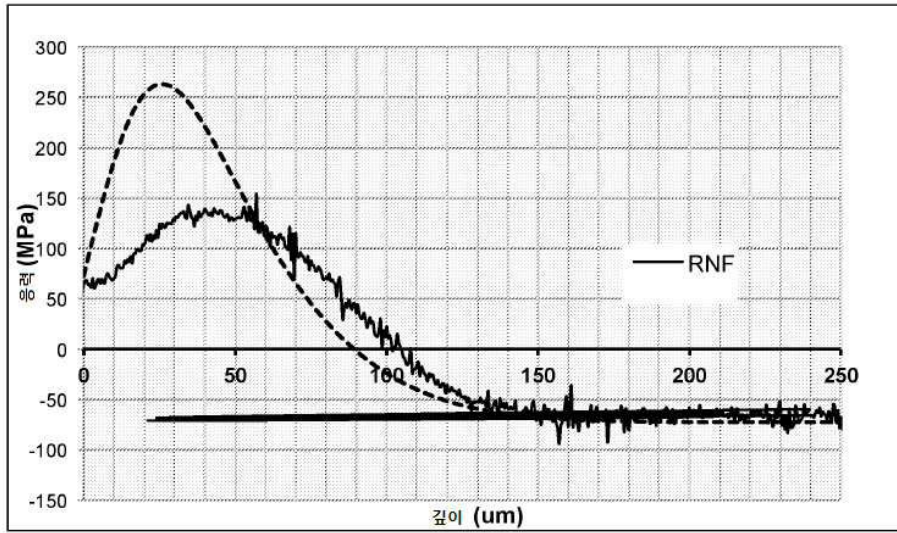


도면6

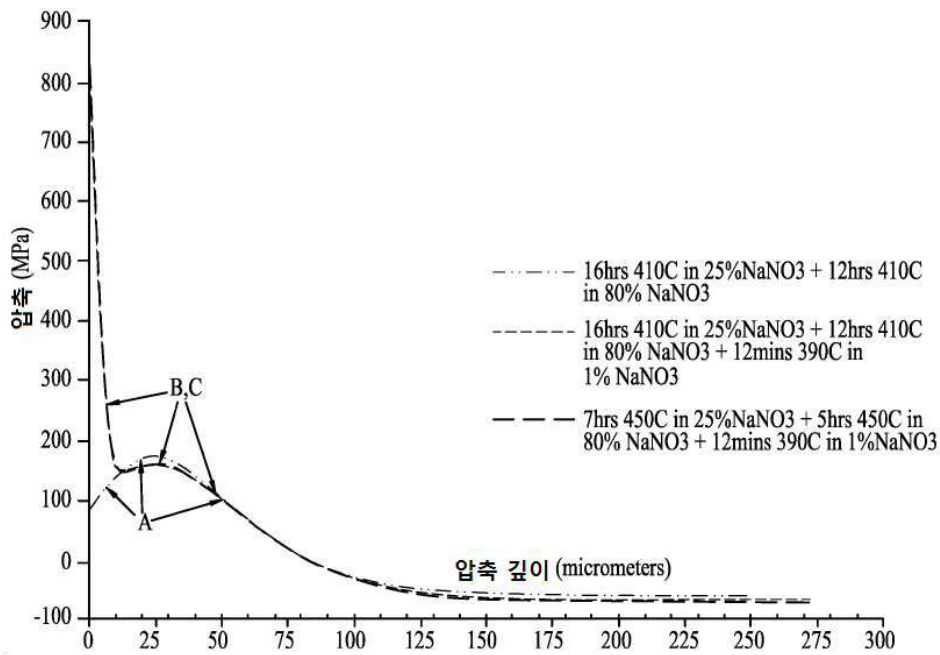




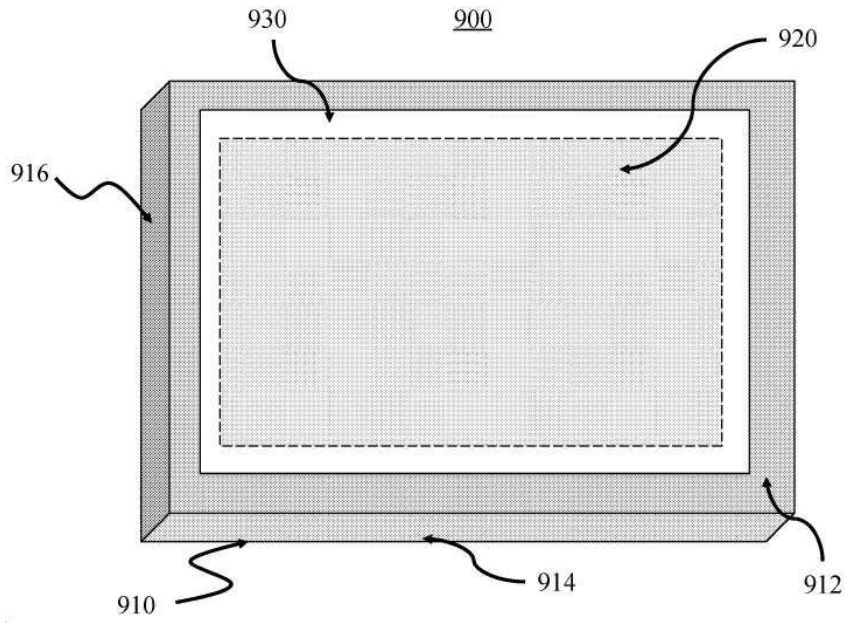
도면7



도면8



도면9



도면10

