



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I765159 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：108119523

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : C03B27/03 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/29 美國 61/604,654

(71)申請人：美商康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國(72)發明人：布可白德 丹娜克瑞格 BOOKBINDER, DANA CRAIG (US)；費牙哥 理察麥可
FIACCO, RICHARD MICHAEL (US)；格爾斯 提蒙西麥可 GROSS, TIMOTHY
MICHAEL (US)；羅格諾瓦 史蒂芬勒文契 LOGUNOV, STEPHAN LVOVICH (US)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

US 20130224492A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 38 頁

(54)名稱

經過非誤差函數的壓縮應力分佈之離子交換玻璃

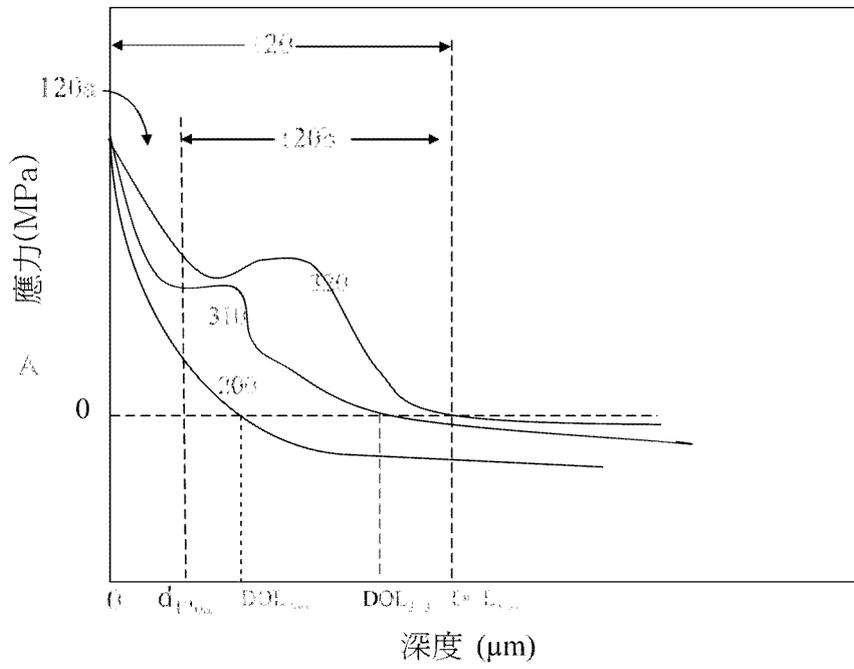
(57)摘要

具有壓縮應力分佈之玻璃，在已知儲存張力大小下，該壓縮應力分佈使玻璃比在有依循補誤差函數之應力分佈之玻璃有更高的表面壓縮與更深的層深 (DOL)。在某些實例中，在層深中存在較大壓縮之埋藏層或局部最大值，其可調整裂縫系統的方向。該等壓縮應力分佈係由一個三步驟程序而達成，該程序包括第一次離子交換步驟以產生依循補誤差函數之壓縮應力與層深，在低於玻璃應變點的溫度下之熱處理以部分鬆弛玻璃中的應力並使較大的鹼金屬離子擴散至較大深度，以及短時間的再次離子交換以於表面處重新建立高壓縮應力。

Glasses with compressive stress profiles that allow higher surface compression and deeper depth of layer (DOL) than is allowable in glasses with stress profiles that follow the complementary error function at a given level of stored tension. In some instances, a buried layer or local maximum of increased compression, which can alter the direction of cracking systems, is present within the depth of layer. These compressive stress profiles are achieved by a three step process that includes a first ion exchange step to create compressive stress and depth of layer that follows the complimentary error function, a heat treatment at a temperature below the strain point of the glass to partially relax the stresses in the glass and diffuse larger alkali ions to a greater depth, and a re-ion-exchange at short times to re-establish high compressive stress at the surface.

指定代表圖：

第 3 圖



符號簡單說明：

120 . . . 第一壓縮層

120a . . . 第一區段

120b . . . 第二區段

200 . . . 補誤差函數

310 . . . 壓縮應力函數

320 . . . 壓縮應力函數

d120a . . . 深度

A . . . 面積



I765159

【發明摘要】

【中文發明名稱】經過非誤差函數的壓縮應力分佈之離子交換玻璃

【英文發明名稱】ION EXCHANGED GLASSES VIA NON-ERROR FUNCTION
COMPRESSIVE STRESS PROFILES

【中文】

具有壓縮應力分佈之玻璃，在已知儲存張力大小下，該壓縮應力分佈使玻璃比在有依循補誤差函數之應力分佈之玻璃有更高的表面壓縮與更深的層深（DOL）。在某些實例中，在層深中存在較大壓縮之埋藏層或局部最大值，其可調整裂縫系統的方向。該等壓縮應力分佈係由一個三步驟程序而達成，該程序包括第一次離子交換步驟以產生依循補誤差函數之壓縮應力與層深，在低於玻璃應變點的溫度下之熱處理以部分鬆弛玻璃中的應力並使較大的鹼金屬離子擴散至較大深度，以及短時間的再次離子交換以於表面處重新建立高壓縮應力。

【英文】

Glasses with compressive stress profiles that allow higher surface compression and deeper depth of layer (DOL) than is allowable in glasses with stress profiles that follow the complementary error function at a given level of stored tension. In some instances, a buried layer or local maximum of increased compression, which can alter the direction of cracking systems, is present within the depth of layer. These compressive stress profiles are achieved by a three step process that includes a first ion exchange step to create compressive stress and depth of layer that follows the complimentary

error function, a heat treatment at a temperature below the strain point of the glass to partially relax the stresses in the glass and diffuse larger alkali ions to a greater depth, and a re-ion-exchange at short times to re-establish high compressive stress at the surface.

【指定代表圖】第（ 3 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 2 0 第一壓縮層
- 1 2 0 a 第一區段
- 1 2 0 b 第二區段
- 2 0 0 補誤差函數
- 3 1 0 壓縮應力函數
- 3 2 0 壓縮應力函數
- d 1 2 0 a 深度
- A 面積

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】經過非誤差函數的壓縮應力分佈之離子交換玻璃

【英文發明名稱】ION EXCHANGED GLASSES VIA NON-ERROR
FUNCTION COMPRESSIVE STRESS PROFILES

【技術領域】

【0001】 本申請案基於法條35 U.S.C. § 119主張在2012年2月29日所申請的美國臨時申請案第61/604654號的優先權，該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0002】 本發明係關於經過非誤差函數壓縮應力分佈之離子交換玻璃。

【先前技術】

【0003】 玻璃的化學強化（也稱為離子交換（IOX））是指使玻璃中的較小陽離子（例如單價的鹼金屬陽離子，如 Li^+ 與 Na^+ ）交換為一外部媒介（例如在低於玻璃應變點的溫度下之熔融鹽浴）中之較大的單價陽離子（例如 K^+ ）。離子交換程序係用以產生自玻璃表面延伸至特定深度之壓縮應力分佈，該壓縮應力分佈係依循補誤差函數。在壓縮層的深度（層深，或DOL（Depth of Layer））中具有裂縫時，高壓縮應力即提供高彎曲強度。

【0004】 來自玻璃兩個表面的儲存壓縮應力係由儲存張力予以平衡，可允許的限值是由已知玻璃厚度的脆度極

限所設定。壓縮應力的限值與層深是由各種允許組合所決定，該等組合係依循補誤差函數並保持低於脆度極限。儲存之壓縮應力是表示為自表面至層深在補誤差函數下的面積。

【發明內容】

【0005】 本發明提供玻璃壓縮應力分佈，使得具有依循補誤差函數的玻璃在已知儲存張力程度下可有較高的表面壓縮性與較深的層深（DOL）。在某些實例中，在層深內係存在埋入層或較高壓縮性之局部最大值，其可調整裂縫系統的方向。藉由三步驟處理係可達成該等壓縮應力分佈，包括：第一次離子交換步驟，以產生依循補誤差函數之壓縮應力與層深；在低於玻璃應變點的溫度下之熱處理，以部分鬆弛玻璃中的應力，並使較大的鹼金屬離子擴散至較大深度；以及在短時間中之再次離子交換，以於表面處重新建立高壓縮應力。

【0006】 因此，本發明之態樣在於提供一種具有表面與厚度 t 之玻璃，該玻璃包括：受壓縮應力之第一區域，該第一區域是從該表面延伸至該玻璃中達一層深 DOL，其中該壓縮應力 CS 在該表面處具有最大值 $CS1$ ，且該壓縮應力 CS 根據補誤差函數以外之函數而隨著離該表面之距離 d 變化；及受張應力 CT 之第二區域，該第二區域係自該層深延伸至該玻璃中。

【0007】 本發明之第二態樣在於提供一種具有表面與厚度 t 之離子交換玻璃，該玻璃包含第一層，該第一層受到壓縮應力 CS 且延伸至該玻璃中一層深 DOL 。該第一區域包含第一區段與第二區段，在該第一區段中壓縮應力 CS 係根據第一函數而變化，在該第二區段中壓縮應力 CS 係根據第二函數而變化，且其中該第一函數與該第二函數不同。

【0008】 本發明之第三態樣在於提供一種對玻璃提供壓縮應力之方法，該壓縮應力是提供於從該玻璃的表面延伸至該玻璃中一層深的層中。該方法包括：以包括第一陽離子之鹽類對該玻璃離子交換至第一壓縮應力與第一層深，其中該第一壓縮應力係根據補誤差函數而隨該玻璃中之距離改變；鬆弛該玻璃內之應力，並使該第一陽離子擴散更深至該玻璃中；及以包括該第一陽離子之鹽類對該玻璃再次離子交換至該表面處之第二壓縮應力，其中該壓縮應力係根據不同於該補誤差函數之函數而隨距離改變。

【0009】 從下列詳細說明、如附圖式與如附申請專利範圍即可清楚理解該等與其他態樣、優點及顯著特徵。

【圖式簡單說明】

【0010】 第1圖為經離子交換之平坦玻璃物品的截面示意圖；

【0011】 第2圖為離子交換玻璃的應力圖表，其中壓縮應力係依循補誤差函數；

【0012】 第3圖為不依循補誤差函數的壓縮應力分佈實例與依循補誤差函數的壓縮應力分佈實例之比較示意圖；

【0013】 第4圖是具有依循補誤差函數（為厚度 t 之函數）之壓縮應力分佈的傳統強化玻璃之脆度限制 CT_{limit} 圖；

【0014】 第5圖為玻璃實例的壓縮應力-厚度圖，該等玻璃實例係經：1)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行離子交換8小時；2)在 500°C 下進行熱處理90分鐘；及3)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行再次離子交換5分鐘；

【0015】 第6圖為玻璃實例的壓縮應力-厚度圖，該等玻璃實例係經：1)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行離子交換8小時；2)在 500°C 下進行熱處理90分鐘；及3)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行再次離子交換30分鐘；

【0016】 第7圖為玻璃實例的壓縮應力-厚度圖，該等玻璃實例係經：1)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行離子交換8小時；2)在 500°C 下進行熱處理90分鐘；及3)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行再次離子交換60分鐘；

【0017】 第8圖為玻璃實例的壓縮應力-厚度圖，該等玻璃實例係經：1)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行離子交換16小時；2)在 500°C 下進行熱處理90分鐘；及3)在 410°C 下於 KNO_3 鹽類中進行再次離子交換60分鐘；及

【0018】 第9圖為離子交換玻璃之壓縮應力分佈的模型化實例圖。

【實施方式】

【0019】 在下列說明中，相同的元件符號代表在圖式中所示的數個視圖中相同或對應的元件。同時需理解，如無特別指明，凡如「頂部」、「底部」、「外」、「內」等用語僅為便利文字，而不應被解釋為限制性用語。此外，不管何時，在描述一群組為包括一元件群組與其組合中至少其一時，應理解該群組即包括、實質上含有，或由任何數量之彼等所引述元件所組成，無論是個別，或是與彼此組合。同樣地，當一群組被描述為是由一元件群組中至少一者或該等元件群組之組合所組成時，應理解該群組係可由任何數量之彼等所引述元件所組成，無論是個別，或是與彼此組合。如無另行指明，在引述到數值範圍時，該數值範圍係包括範圍的上限值與下限值，以及之間的任何範圍。在本文中，不定冠詞「一」、「一個」以及相應的定冠詞「該」意謂「至少一個」或「一或多個」，除非另行指明。

【0020】 參閱整體圖式，及特別參閱第1圖，可理解到說明內容係僅為了描述特定具體實施例之目的，而不是要限制本發明或如附申請專利範圍。該等圖式不需依實際尺寸而繪製，且圖式的某些特徵與某些視圖係特別放大顯示或為示意顯示以求清晰明確。

【0021】 玻璃的化學強化（也稱為離子交換（IOX））是指使玻璃中的較小陽離子（例如單價的鹼金屬陽離子，如 Li^+ 與 Na^+ ）交換為外部媒介（例如在低於玻璃應變點的溫度下之一熔融鹽浴）中之較大的單價陽離子（例如 K^+ ）。離子交換程序係用以產生自玻璃表面延伸至特定深度之壓縮應力分佈，該壓縮應力分佈係依循補誤差函數。在壓縮層的深度（層深，或DOL（Depth of Layer））中具有裂縫時，高壓縮應力即提供高彎曲強度。來自玻璃兩個表面的儲存壓縮應力係由儲存張力予以平衡，可允許的限值是由已知玻璃厚度的脆度極限所設定。

【0022】 第1圖繪示了經離子交換之平坦玻璃物品的截面示意圖。玻璃物品100具有厚度 t 、第一表面110與第二表面112。在某些具體實施例中，玻璃物品100具有之厚度 t 係介於 0.05 mm 至約 4 mm 的範圍。雖然第1圖所示之具體實施例係說明玻璃物品100為平坦的平面片材或板材，但玻璃物品100也可具有其他的形態，例如三維形狀或非平面形態。玻璃物品100具有第一壓縮層120，該第一壓縮層120自第一表面110延伸至層深 d_1 而至該玻璃物品100的主體（bulk）中。在第1圖所示具體實施例中，玻璃物品100也具有第二壓縮層122，該第二壓縮層122自第二表面112延伸至第二層深 d_2 。玻璃物品100也具有中央區域130，該中央區域130係自 d_1 延伸至 d_2 。中央區域130是受到張應力或集中張力（CT），該張應力或集中張力可平衡或反制第一與第二壓縮層120、122

的壓縮應力。在因對玻璃物品 100 的第一與第二表面 110、112 的劇烈衝擊而產生裂縫傳播時，第一與第二壓縮層 120、122 的深度 d_1 、 d_2 係保護玻璃物品 100，而壓縮應力係使裂縫穿透第一與第二壓縮層 120、122 的深度 d_1 、 d_2 的機率降至最低。

【0023】一般是由依循補誤差函數的各種允許組合來決定壓縮應力與層深的限值，且該等限值係保持為低於脆度限制。儲存之壓縮應力是以從表面到層深、在補誤差函數下的面積來表示。在本文中，用語「層深」與「DOL」是表示零應力點，在該處表面壓縮層首先轉變為張力。第 2 圖是經離子交換之玻璃中的應力圖，其中壓縮應力在第一壓縮層 120 中係依循補誤差函數 200。壓縮應力在玻璃表面處（深度 = 0 微米）具有最大數值，並通過第一壓縮層 120 直接降低，直到達到層深 DOL 為止，在該點壓縮應力係轉變為張力，且總應力等於零。

【0024】深壓縮層提供抗破壞性，亦即當裂縫深度因與玻璃有更多的嚴重接觸而變得更大時保持強度的能力。雖需達到高的壓縮應力與深的壓縮層厚度，然限值是當儲存能量超過安全限值（在本文中稱為「脆度限制」）時轉變為脆性行為所設定。儲存的壓縮應力是由從表面到層深、在補誤差函數 200 下的面積 A 加以表示。從兩個表面所儲存的壓縮應力係由儲存之中央張力 CT 予以平衡，該中央張力 CT 之允許限值是已知玻璃厚度之脆度限制所

設定。壓縮應力與層深的限值是由依循補誤差函數 200 且保持低於脆度限制的各種允許組合所決定。

【0025】如本文所述，提供了一種用於各種應用（例如、但不限於：可攜式與固定式電子裝置之覆蓋玻璃、建築與車用鑲嵌玻璃/窗，以及玻璃容器）中之抗破壞性的經化學強化（亦即經離子交換）之玻璃。該玻璃具有受壓縮應力之第一區域（例如第 1 圖中的第一與第二壓縮層 120、122）與受張應力或中央張力 CT 之第二區域（例如第 1 圖中的中央區域 130），該第一區域係從表面延伸至玻璃的層深 DOL，而該第二區域是從層深延伸至玻璃的中央或內部區域。

【0026】壓縮應力 CS 具有在其表面處之最大壓縮應力 CS_1 ，以及隨著離表面之距離 d 、根據與補誤差函數不同（亦即該補誤差函數以外）之函數而變化之壓縮應力。本文中所述之可行的玻璃壓縮應力分佈的此類壓縮應力函數 310、320 的實例係示意繪示於第 3 圖中，並且與補誤差函數 200 相比較。特別參閱壓縮應力函數 320，區域 120（第 1 圖）包括第一區段 120a（其中壓縮應力函數 320 係第一補誤差函數）以及位於第一區段 120a 和中央區域 130 之間的第二區段 120b（其中壓縮應力係依循與該第一補誤差函數不同之第二函數）。

【0027】在本文中，用語「誤差函數」與「Erf」是指一正規化高斯函數在 0 與 $x/\sigma\sqrt{2}$ 之間的積分的兩倍的函

數，而用語「補誤差函數」與「 Erfc 」則等於1減去誤差函數；亦即 $\text{Erfc}(x) = 1 - \text{Erf}(x)$ 。

【0028】第一區段120a係從第一表面110延伸一段深度 d_{120a} 並定義了玻璃100的表面壓縮或壓縮應力CS。在某些具體實施例中，壓縮應力為至少約400 MPa；在其他具體實施例中，至少為約600 MPa；且在另外一些具體實施例中，至少為約800 MPa。第一與第二壓縮層120、122中每一層的層深DOL為至少約50微米，且在某些具體實施例中則至少約為100微米。

【0029】第二區段120b中的函數可包括第二補誤差函數、擴散尾等。第二區段120b係位於 d_{120a} 與層深DOL之間。第3圖中的壓縮應力函數310、320係各具有至少一個反曲點，且該壓縮應力係在玻璃的表面110下達到局部最大值 CS_2 及/或局部最小值 CS_3 。在某些具體實施例中，第一壓縮層120可包括兩個以上的區段，其中每一區段都具有壓縮應力，該壓縮應力依循相鄰區段之特徵化函數以外的函數。

【0030】兩個主要表面（第1圖中的110、112）的儲存壓縮應力係由玻璃中央區域（130）中所儲存的張力予以平衡，該張力之可允許限值是由已知玻璃厚度之脆度極限所設定。脆度極限與脆度係說明於Kristen L. Barefoot等人在2009年8月7日所申請之美國專利號8,075,999中（名稱為「強化之玻璃物品及該玻璃物品之製造方法（Strengthened Glass Articles and

Method of Making)」，且主張2008年8月8日所申請之美國臨時專利申請案第61/087,324號的優先權)，該專利之內容係藉由引用形式而整體併入本文。如美國專利號8,075,999中所述，脆度或脆性行為係以下列至少其一為特徵：強化玻璃物品（例如平板或片材）破裂為多個小片（例如 $\leq 1\text{ mm}$ ）；每單位面積的玻璃物品所形成的碎片數；從玻璃物品中的初始裂縫分支為多個裂縫；以及至少一個碎片從其原始位置被劇烈拋出一指定距離（例如約5 cm，或約2英吋）；以及任何前述破裂（尺寸與密度）、裂縫與拋出行為之組合。用語「脆性行為」與「脆度」是指強化玻璃物品在無任何外部限制（例如塗層、黏著劑層等）下的彼等劇烈或有力的脆裂模式。雖然塗層、黏著劑層等係可與本文所述之強化玻璃結合使用，但此類外部限制並不會決定玻璃物品的脆度或脆性行為。

【0031】 壓縮應力CS與層深DOL的限值係由依循補誤差函數且保持低於脆度限制的各種允許組合來設定。第4圖為傳統強化玻璃的脆度限制 CT_{limit} ，該玻璃具有依循補誤差函數而為厚度t之函數的壓縮應力分佈，如美國專利號8,075,999中所教示者。玻璃物品在高於第4圖的線時即為脆性。中央張力CT係利用下式而由玻璃的壓縮應力CS、層深DOL以及厚度t所決定：

$$CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2 \cdot DOL), (1)$$

該式代表關於誤差函數分佈的三角逼近值之中央張力CT的上限值。在已知玻璃厚度t下，傳統強化玻璃（即壓縮

應力分佈以單一補誤差函數為其中特徵之玻璃)的 CT_{limit} 係由下式決定：

$$CT_{limit}(\text{MPa}) = -37.6(\text{MPa/mm}) \cdot \ln(t)(\text{mm}) + 48.7(\text{MPa}), \quad (2)$$

其中 CT_{limit} 、玻璃厚度 t 係以毫米 (mm) 來表示，其中 $t \leq 1$ ，且 $\ln(t)$ 為厚度 t 的自然對數 (底數為 e)。

【0032】 因此，為了使具有補誤差函數壓縮應力分佈之傳統強化玻璃能保持低於脆度限制，CS與DOL需符合下式3：

$$(CS \cdot DOL) / (t - 2 \cdot DOL) \leq CT_{limit}, \quad (3)$$

【0033】 本文所述之玻璃與方法提供了壓縮應力分佈，此壓縮應力分佈比使用補誤差函數分佈更允許有較高表面壓縮應力和較深層深之組合。如式3所示，仍從傳統補誤差函數分佈的三角逼近值來計算 CT_{limit} ，但本文所述之玻璃中央張力 CT 會超過 CT_{limit} ：

$$(CS \cdot DOL) / (t - 2 \cdot DOL) > CT_{limit}, \quad (4)$$

【0034】 本文所述之玻璃可包括，或是含有以離子交換進行化學強化的任何玻璃。在某些具體實施例中，該玻璃係鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃。

【0035】 在一具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括：從約 64 mol% 至約 68 mol% 的 SiO_2 ；從約 12 mol% 至約 16 mol% 的 Na_2O ；從約 8 mol% 至約 12 mol% 的 Al_2O_3 ；從約 0 mol% 至約 3 mol% 的 B_2O_3 ；從約 2 mol% 至約 5 mol% 的 K_2O ；從約 4 mol% 至約 6 mol% 的 MgO ；以及從 0 mol% 至約 5 mol% 的 CaO ；其中 66

$\text{mol}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ mol}\%$;
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ mol}\%$; 5
 $\text{mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ mol}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$
 $- \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 2 \text{ mol}\%$; $2 \text{ mol}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$
 $\text{mol}\%$; 且 $4 \text{ mol}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$
 $\text{mol}\%$ 。該玻璃係說明於 Adam J. Ellison 等人在 2007
 年 7 月 27 日所申請的美國專利號 7,666,511 中（名稱為
 「用於蓋板之可下抽之化學強化玻璃」，該專利主張於
 2007 年 5 月 18 日所申請之美國臨時專利申請案第
 60/930,808 號的優先權），該專利之內容係藉由引用形
 式而整體併入本文。

【0036】 在另一具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃
 包括：氧化鋁與氧化硼中至少其一，及鹼金屬氧化物與鹼
 土金屬氧化物中至少其一，其中 $-15 \text{ mol}\% \leq$
 $(\text{R}_2\text{O} + \text{R}'\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2) - \text{B}_2\text{O}_3 \leq 4 \text{ mol}\%$ ，其中 R
 為 Li、Na、K、Rb，與 Cs 中其一，且 R' 為 Mg、Ca、
 Sr 與 Ba 中其一。在某些具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸
 鹽玻璃包括：從約 62 mol% 至約 70 mol% 的 SiO_2 ；從 0
 mol% 至約 18 mol% 的 Al_2O_3 ；從 0 mol% 至約 10 mol%
 的 B_2O_3 ；從 0 mol% 至約 15 mol% 的 Li_2O ；從 0 mol%
 至約 20 mol% 的 Na_2O ；從 0 mol% 至約 18 mol% 的
 K_2O ；從 0 mol% 至約 17 mol% 的 MgO ；從 0 mol% 至
 約 18 mol% 的 CaO ；及從 0 mol% 至約 5 mol% 的
 ZrO_2 。該玻璃係說明於 Matthew J. Dejneka 等人在

2008年11月25日所申請的美國專利申請案第12/277,573號中(名稱為「具有增進之韌性與抗刮性的玻璃(Glasses Having Improved Toughness And Scratch Resistance)」,該申請案主張2008年11月29日所申請之美國臨時專利申請案第61/004,677號的優先權),該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0037】 在另一具體實施例中,該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括:從約60 mol%至約70 mol%的 SiO_2 ;從約6 mol%至約14 mol%的 Al_2O_3 ;從約0 mol%至約15 mol%的 B_2O_3 ;從0 mol%至約15 mol%的 Li_2O ;從0 mol%至約20 mol%的 Na_2O ;從0 mol%至約10 mol%的 K_2O ;從0 mol%至約8 mol%的 MgO ;以及從0 mol%至約10 mol%的 CaO ;從0 mol%至約5 mol%的 ZrO_2 ;從0 mol%至約1 mol%的 SnO_2 ;從0 mol%至約1 mol%的 CeO_2 ;低於約50 ppm的 As_2O_3 ;及低於約50 ppm的 Sb_2O_3 ;其中 $12 \text{ mol}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol}\%$ 且 $0 \text{ mol}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ mol}\%$ 。該玻璃係說明於Sinue Gomez等人在2009年2月25日所申請的美國專利申請案第12/392,577號中(名稱為「矽酸鹽玻璃之細化劑(Fining Agents for Silicate Glasses)」,該申請案主張2008年2月26日所申請之美國臨時專利申請案第

61/067,130號的優先權)，該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0038】 在另一具體實施例中，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括 SiO_2 與 Na_2O ，其中該玻璃具有一溫度 $T_{35\text{kp}}$ （玻璃在該溫度下具有之黏度為 35kpoise ），其中溫度 $T_{\text{breakdown}}$ （在該溫度下鋯石會分解形成 ZrO_2 與 SiO_2 ）大於 $T_{35\text{kp}}$ 。在某些具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括：從約 61 mol% 至約 75 mol% 的 SiO_2 ；從約 7 mol% 至約 15 mol% 的 Al_2O_3 ；從約 0 mol% 至約 12 mol% 的 B_2O_3 ；從約 9 mol% 至約 21 mol% 的 Na_2O ；從 0 mol% 至約 4 mol% 的 K_2O ；從 0 mol% 至約 7 mol% 的 MgO ；以及從 0 mol% 至約 3 mol% 的 CaO 。該玻璃係說明於 Matthew J. Dejneka 等人在 2010 年 8 月 10 日所申請的美國專利申請案第 12/856,840 號中（名稱為「下抽式之鋯石相容玻璃 (Zircon Compatible Glasses for Down Draw)」，該申請案主張 2009 年 8 月 29 所申請之美國臨時申請案第 61/235,762 號的優先權)，該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0039】 在另一具體實施例中，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括至少 50 mol% 的 SiO_2 與至少一種改質劑（該改質劑選自由鹼金屬氧化物與鹼土金屬氧化物所組成之群組），其中 $[(\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%) + \text{B}_2\text{O}_3 (\text{mol}\%)) / (\sum \text{鹼金屬改質劑} (\text{mol}\%))] > 1$ 。在某些具體實施例中，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括：從約 50 mol% 至約 72 mol% 的 SiO_2 ；從

約 9 mol% 至約 17 mol% 的 B_2O_3 ；從約 8 mol% 至約 16 mol% 的 Na_2O ；以及從約 0 mol% 至約 4 mol% 的 K_2O 。該玻璃係說明於 Kristen L. Barefoot 等人在 2010 年 8 月 18 日所申請的美國專利申請案第 12/858,490 號中（名稱為「抗裂與抗刮玻璃及該玻璃所製成之外殼 (Crack And Scratch Resistant Glass and Enclosures Made Therefrom)」，該申請案主張 2009 年 8 月 21 日所申請之美國臨時專利申請案第 61/235,767 號的優先權），該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0040】 在另一具體實施例中，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ，以及至少一種鹼金屬氧化物 (R_2O)，其中 $0.75 \leq [(P_2O_5(mol\%)+R_2O(mol\%))/M_2O_3(mol\%)] \leq 1.2$ ， $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 。在某些具體實施例中，鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括：從約 40 mol% 至約 70 mol% 的 SiO_2 ；從 0 mol% 至約 28 mol% 的 B_2O_3 ；從 0 mol% 至約 28 mol% 的 Al_2O_3 ；從約 1 mol% 至約 14 mol% 的 P_2O_5 ；從約 12 mol% 至約 16 mol% 的 R_2O ；且在某些具體實施例中，從約 40 mol% 至約 64 mol% 的 SiO_2 ；從 0 mol% 至約 8 mol% 的 B_2O_3 ；從約 16 mol% 至約 28 mol% 的 Al_2O_3 ；從約 2 mol% 至約 12 mol% 的 P_2O_5 ；以及從約 12 mol% 至約 16 mol% 的 R_2O 。該玻璃係說明於 Dana C. Bookbinder 等人在 2011 年 11 月 28 日所申請的美國專

利申請案第13/305,271號中（名稱為「具深壓縮層與高破壞容限的離子交換玻璃(Ion Exchangeable Glass with Deep Compressive Layer and High Damage Threshold)」，該申請案主張2010年11月30日所申請之美國臨時專利申請案第61/417,941號的優先權），該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0041】 在另外一些具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括至少約4 mol%的 P_2O_5 ，其中 $(M_2O_3(mol\%)/R_xO(mol\%)) < 1$ ，其中 $M_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ ，且其中 R_xO 為在鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃中的單價與雙價陽離子氧化物的總和。在某些具體實施例中，單價與雙價陽離子氧化物是從由 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 ZnO 所組成之群組中選出。在某些具體實施例中，該玻璃包括0 mol%的 B_2O_3 。該玻璃係說明於Timothy M. Gross等人在2011年11月16日所申請的美國專利臨時申請案第61/560,434號中（名稱為「具有高裂縫初始容限之可離子交換玻璃(Ion Exchangeable Glass with High Crack Initiation Threshold)」），該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0042】 在另外一個具體實施例中，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃包括至少約50 mol%的 SiO_2 與至少約11 mol%的 Na_2O ，且壓縮應力係至少為約900 MPa。在某些具體實施例中，該玻璃更包括 Al_2O_3 及 B_2O_3 、 K_2O 、 MgO

與 ZnO 中至少其一，其中 $-340 + 27.1 \cdot Al_2O_3 - 28.7 \cdot B_2O_3 + 15.6 \cdot Na_2O - 61.4 \cdot K_2O + 8.1 \cdot (MgO + ZnO) \geq 0$ mol%。在特定具體實施例中，該玻璃包括：從約 7 mol% 至約 26 mol% 的 Al_2O_3 ；從 0 mol% 至約 9 mol% 的 B_2O_3 ；從約 11 mol% 至約 25 mol% 的 Na_2O ；從 0 mol% 至約 2.5 mol% 的 K_2O ；從 0 mol% 至約 8.5 mol% 的 MgO ；及從 0 mol% 至約 1.5 mol% 的 CaO 。該玻璃係說明於 Matthew J. Dejneka 等人在 2011 年 7 月 1 日所申請的美國專利臨時申請案第 61/503,734 號中（名稱為「具有高壓縮應力之可離子交換玻璃 (Ion Exchangeable Glass with High Compressive Stress)」），該申請案之內容係藉由引用形式而整體併入本文。

【0043】 在某些具體實施例中，上述鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃係實質上不含（亦即含有 0 mol% 的）鋰、硼、鋇、銻、鉍、銻與砷中至少其一。

【0044】 在某些具體實施例中，上述鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃可由該領域中習知程序（例如狹縫抽拉、熔融抽拉、再抽拉等）進行下抽，且上述鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有之液相黏度係至少為 130 kpoise。

【0045】 本文也提供了一種對玻璃（例如上述彼等玻璃）提供壓縮應力分佈之方法，該壓縮應力分佈並不依循補誤差函數。該玻璃係先以離子交換媒介進行離子交換。該離子交換媒介可為熔融鹽浴、膠體、糊體等，且該離子

交換媒介包括含第一陽離子之鹽類。該第一陽離子會取代玻璃中的第二、較小的陽離子至第一層深，於該第一層深內產生第一壓縮應力。該第一壓縮應力係根據補誤差函數而隨至玻璃中之距離而改變。可修改此步驟以使開始的壓縮應力與層深固定為任何需要程度，而不受限於脆度限制 CT_{limit} 。

【0046】 在離子交換之後，鬆弛該表面壓縮應力並使該第一離子擴散更深至該玻璃中，達第二層深（該第二層深大於該第一層深）。在某些具體實施例中，此步驟包括在低於玻璃應變點的溫度下加熱該玻璃。將經離子交換之玻璃加熱至此溫度之步驟係導致在該表面下一深度處有壓縮應力之局部最大值，亦即「埋藏」在玻璃表面下的壓縮應力最大值。

【0047】 在鬆弛玻璃表面壓縮應力的步驟之後，該玻璃係再次經離子交換，以重新建立表面壓縮應力。如同於第一次離子交換步驟，該離子交換是藉由使玻璃與媒介接觸而實施，該媒介係熔融鹽浴、膠體、糊體等，且該媒介包括含第一陽離子之鹽類，以於玻璃中產生第二表面壓縮應力。在某些具體實施例中，第二次離子交換實施的時間比第一次離子交換實施的時間短。

【0048】 在玻璃的第二次離子交換之後所得到的壓縮應力分佈（亦即壓縮應力 CS 的變化）係根據補誤差函數以外（且與該補誤差函數不同）的函數而改變，且該壓縮

應力分佈可具有前述之並繪示於如附圖式中的彼等函數形式。

【0049】 本文所述玻璃與方法達到更高的CS與DOL之組合，同時仍保持在脆度限制下。能達到壓縮應力之埋藏增加或局部最大值的實例係可導致裂縫系統重新定向。較高的壓縮應力也使玻璃可通過處理、落球，以及製後環對環強度測試。壓縮應力層的較深深度也提供了抗破壞性，亦即在裂縫深度因更多嚴重接觸而變得更大時保持強度的能力。

實例

【0050】 下述實例說明了本文所述玻璃與方法的特徵與優點，且下述實例不是用來限制本發明或如附申請專利範圍。

【0051】 製備具有下述名義上組成的四個玻璃實例：69 mol%的 SiO_2 、10 mol%的 Al_2O_3 、14 mol%的 Na_2O 、1 mol%的 K_2O 、6 mol%的 MgO 、0.5 mol%的 CaO 、0.01 mol%的 ZrO_2 、0.2 mol%的 SnO_2 ，及0.01 mol%的 Fe_2O_3 ，並以本文所述方法對玻璃進行離子交換，以達到不依循一單一補誤差函數之應力分佈。應力測量與深度分佈係利用干涉儀在經離子交換之玻璃桿體（直徑為650微米）上進行。該方法係限於測量桿體開始的5至10微米內的應力。表面應力的修正是利用對1.3 mm厚之平坦玻璃樣品作FSM測量而進行。

【0052】 該方法是由三個步驟所組成。第一個步驟是對玻璃進行離子交換，以含有標準補誤差函數應力分佈。第4圖至第6圖中所示樣品之離子交換步驟1係在 410°C 下於 KNO_3 鹽浴中進行的8小時浸沒處理，該浸沒處理產生典型的補誤差函數分佈，其中每一樣品之DOL為44微米，且CS為595 MPa。此處理產生了約44微米之層深（DOL）與約595 MPa之壓縮應力（CS），然也可修改步驟1以使初始CS與DOL固定為任何需要的程度，且不需受脆度測試所建立的中央張力 CT_{limit} 限制。

【0053】 在步驟2中，經離子交換之玻璃樣品係在低於玻璃之應變點的溫度下熱處理達一需要時間量，以促進鉀的擴散以延伸DOL的深度，同時鬆弛樣品中的表面壓縮應力。此步驟導致壓縮應力最大值係「埋藏」在玻璃表面的下方、而非在表面處。第5圖至第7圖中所示樣品係在 N_2 氛圍中於 500°C 下熱處理90分鐘，該熱處理導致DOL之延伸會超過在步驟1中所達到的DOL。熱處理溫度與時間的選擇係依已知玻璃組成在已知溫度下之應力鬆弛的速率以及擴散速率而定。

【0054】 在步驟3中，短時間量的第二次離子交換係重新建立了表面壓縮應力。在第5圖中，在 410°C 下進行第二次離子交換5分鐘係因步驟2與步驟3之分佈重疊而在表面處產生CS尖峰，並產生具有增加之CS的埋藏區域。步驟3也產生約為64微米之埋藏壓縮層總DOL以及約為684 MPa之CS。

【0055】 在第6圖中，在410°C下進行第二次離子交換30分鐘係因步驟2與3之分佈重疊而於表面處產生較高CS，並出現肩部。步驟3也產生約為59微米之埋藏壓縮層總DOL以及約為744 MPa之CS。

【0056】 在第7圖中，在410°C下進行第二次離子交換60分鐘係產生了表面CS尖峰延伸地更深入至玻璃中之分佈。步驟3也產生約為55微米之埋藏壓縮層總DOL以及約為749 MPa之CS。

【0057】 第8圖所示之玻璃樣品為在步驟1中在450°C下於KNO₃鹽類中進行離子交換16小時，該離子交換產生了典型的補誤差函數分佈。在步驟2中，玻璃樣品係在500°C下進行熱處理90分鐘，以鬆弛表面處的壓縮應力，並且驅動鉀離子擴散至較深的深度中，而產生壓縮層之較深深度。在步驟3中，該等樣品係在410°C下於KNO₃鹽類中進行再次離子交換60分鐘，以重新建立高表面壓縮。步驟3也產生約為90微米之埋藏壓縮層總DOL以及約為740 MPa之CS。

【0058】 平坦玻璃之壓縮應力分佈的模型化實例係繪示於第9圖中。整體應力A係可表示為深度L的函數A(L)，函數A(L)可表示為：

$$A(L) = (A1 \cdot \text{Erf}(L/b1) - CT1) \cdot (1 - \text{Exp}(-(L/b2)^{1.2})) + A2 \cdot \text{Erf}(L/b3) - CT2, (5)$$

項次A1為在第一次離子交換之後的尖峰壓縮應力（不考慮應力鬆弛效應的作用），CT1為在第一次離子交換步驟

與後續的鬆弛步驟之後的壓縮應力，而 b_1 與 $\text{Erf}(L/b_1)$ 則分別為與第一次離子交換步驟相關之離子交換層的深度以及應力分佈的誤差函數。項次 b_2 為在第一次離子交換步驟之後的應力鬆弛深度。 A_2 為在應力鬆弛步驟（在第一次離子交換步驟後）之後的尖峰壓縮應力。項次 b_3 與 CT_2 分別為在第二次離子交換步驟之後的離子交換層深度與中央張力調整。

【0059】 利用式(1)，在第一次離子交換與後續鬆弛步驟之後的中央張力 CT_1 係由下式所示：

$$CT_1 = (CS_1 \cdot DOL_1) / (t - 2 \cdot DOL_1), \quad (6)$$

其中壓縮應力 CS_1 為「埋藏（亦即位於玻璃表面下方）」於壓縮層中 DOL_2 處之壓縮應力的尖峰數值或局部最大值（第9圖中之 X ）。在第二次離子交換步驟之後，中央張力係降低至第二數值 CT_2 ， CS_1 與 DOL_1 係分別降低為 CS_{1-1} 與 DOL_{1-1} ，而在表面（厚度 = 0）處達到最大壓縮應力 CS_2 ：

$$CT_2 = (CS_2 \cdot DOL_2) / (t - 2 \cdot DOL_2), \quad (7)$$

【0060】 在某些具體實施例中，總張應力 $CT = CT_1 + CT_2$ 應低於或等於脆度極限 CT_{limit} （式(3)）。總張應力 CT 係藉由式(6)與式(7)之相加而得：

$$CT = (CS_1 \cdot DOL_1) / (t - 2 \cdot DOL_1) + (CS_2 \cdot DOL_2) / (t - 2 \cdot DOL_2), \quad (8)$$

【0061】 已經提出的典型具體實施例係作為說明之用，前述內容不應被視為對本發明範疇或如附申請專利範圍之限制。因此，熟習該領域技術之人係可進行各種修飾

例、使用例或替代例，其皆不背離本發明或如附申請專利範圍之精神與範疇。

【符號說明】

【 0 0 6 2 】

1 0 0	玻璃物品
1 1 0	第一表面
1 1 2	第二表面
1 2 0	第一壓縮層
1 2 2	第二壓縮層
1 3 0	中央區域
1 2 0 a	第一區段
1 2 0 b	第二區段
2 0 0	補誤差函數
3 1 0	壓縮應力函數
3 2 0	壓縮應力函數
d_{120a}	深度
A	面積
t	厚度
d_1	深度
d_2	深度
CT	張應力 / 集中張力
CS	壓縮應力
DOL	層深

【生物材料寄存】

【 0 0 6 3 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 6 4 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種具有一表面與一厚度 t 之玻璃，該厚度 t 為 0.05 mm 至 1.3 mm ，該玻璃包括：

受一壓縮應力之一第一區域，該第一區域係自該表面延伸至該玻璃中達一層深 DOL ，其中該壓縮應力 CS 在該表面處具有一最大值 CS_1 ，且該壓縮應力 CS 根據一補誤差函數以外之一函數而隨著離該表面之距離 d 變化，其中該最大壓縮應力 CS_1 至少為 400 MPa ；以及

受一張應力 CT 之一第二區域，該第二區域係自該層深延伸至該玻璃之一內部區域，其中 CT 以 MPa 來表示，係大於 $-38.7 \ln(t)(MPa) + 48.2(MPa)$ ，其中該玻璃係為非脆性。

【第2項】 如請求項 1 所述之玻璃，其中該第一區域包括：

a. 一第一區段，該第一區段係自該表面延伸至一第一深度 $D2$ ，其中該深度 $D2$ 小於該層深 DOL ，其中該壓縮應力 CS 在該第一區段中係根據一第一函數而變化；以及

b. 一第二區段，該第二區段係自該第一深度 $D2$ 延伸達該層深 DOL ，其中該壓縮應力 CS 在該第二區段中係根據一第二函數而變化，且其中該第一函數與該

第二函數不同。

【第3項】如請求項2所述之玻璃，其中該第一函數為一第一補誤差函數。

【第4項】如請求項2所述之玻璃，其中該壓縮應力在該第二區段中具有一局部最大值 CS_2 ，其中 $CS_1 > CS_2$ 。

【第5項】如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃為一鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有一鹼金屬氧化物濃度，其中鹼金屬係由 Na 或 K 所構成。

【第6項】如請求項1所述之玻璃，其中該層深 DOL 至少為 $40 \mu m$ 。

【第7項】如請求項1所述之玻璃，其中該玻璃係經離子交換。

【第8項】一種經離子交換玻璃，其具有一表面與一厚度 t ，該厚度 t 為 $0.05 mm$ 至 $1.3 mm$ ，該玻璃包括：受一壓縮應力 CS 之一第一區域，該第一區域係延伸至該玻璃中達一層深 DOL；以及受一張應力之一第二區域，該第二區域係自該層深延伸至該玻璃之一內部區域，其中 CT 以 MPa 來表示，係大於 $-38.7 \ln(t)$ (MPa) + 48.2 (MPa)，該第一區域包括：一第一區段，於該第一區段中，該壓縮應力 CS 在該表面處具有一最大值 CS_1 ，且該壓縮應力 CS 係根據一第一誤差函

數而變化，其中該最大壓縮應力 CS_1 至少為 400 MPa ，該第一區段係自該表面延伸至一第一深度 D_2 ，其中該深度 D_2 小於該層深 DOL ；以及一第二區段，於該第二區段中，該壓縮應力 CS 係根據一第二函數而變化，該第二區段係自該第一深度 D_2 延伸達該層深 DOL ，其中該第一誤差函數與該第二函數不同，其中該玻璃係為非脆性。

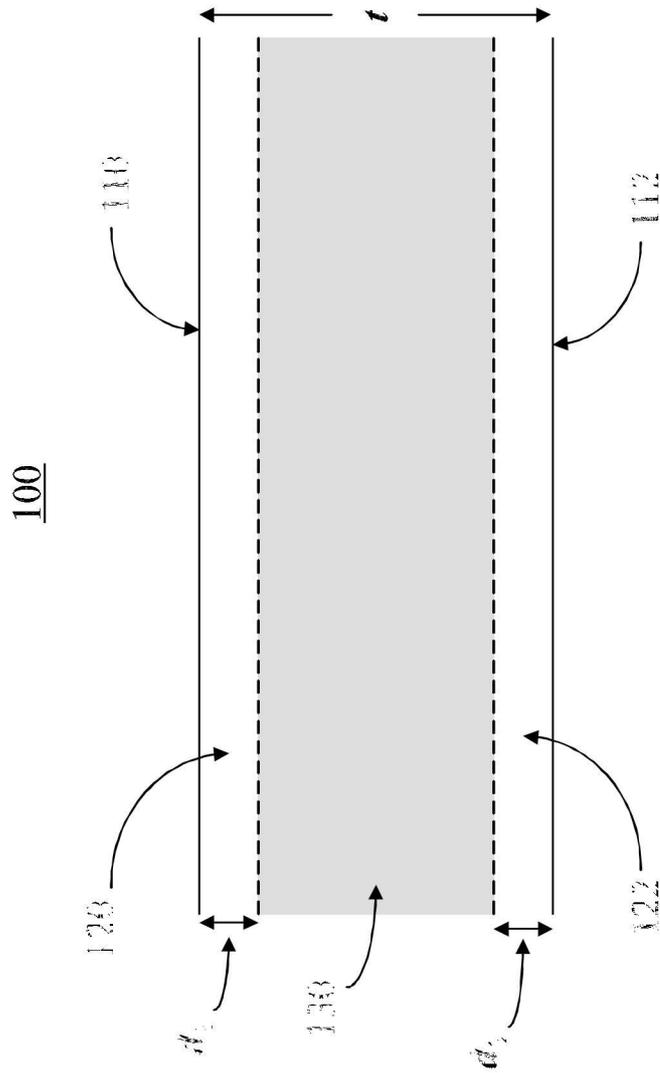
【第9項】 如請求項 8 所述之經離子交換玻璃，其中該壓縮應力在該第二區段中具有一局部最大值 CS_2 ，其中 $CS_1 > CS_2$ 。

【第10項】 如請求項 8 所述之經離子交換玻璃，其中該層深 DOL 至少為 $40 \mu\text{m}$ 。

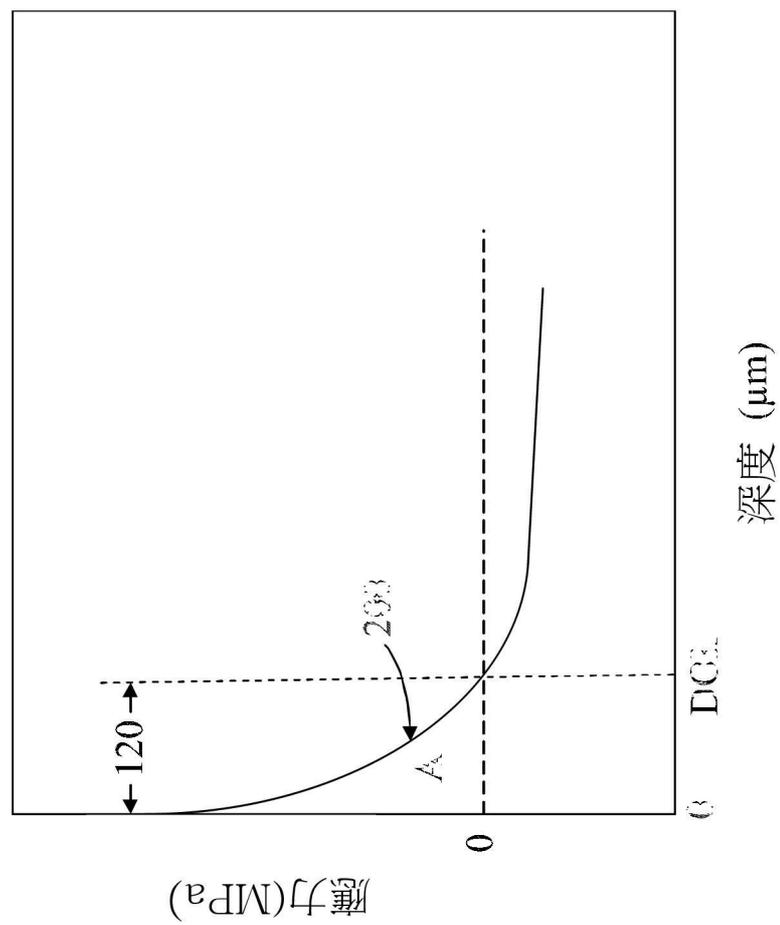
【第11項】 如請求項 8 所述之經離子交換玻璃，其中該玻璃為一鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃，該鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有一鹼金屬氧化物濃度，其中鹼金屬係由 Na 或 K 所構成。

【發明圖式】

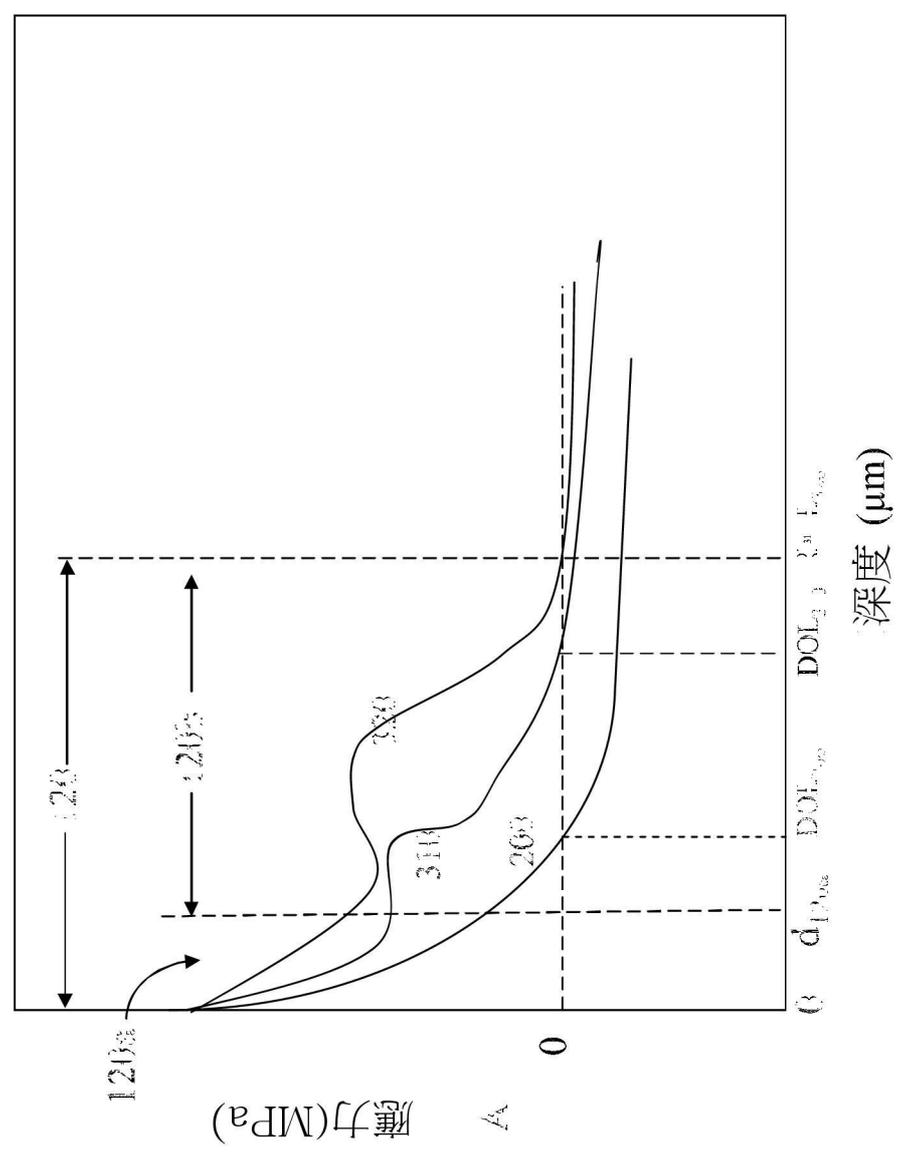
第 1 圖



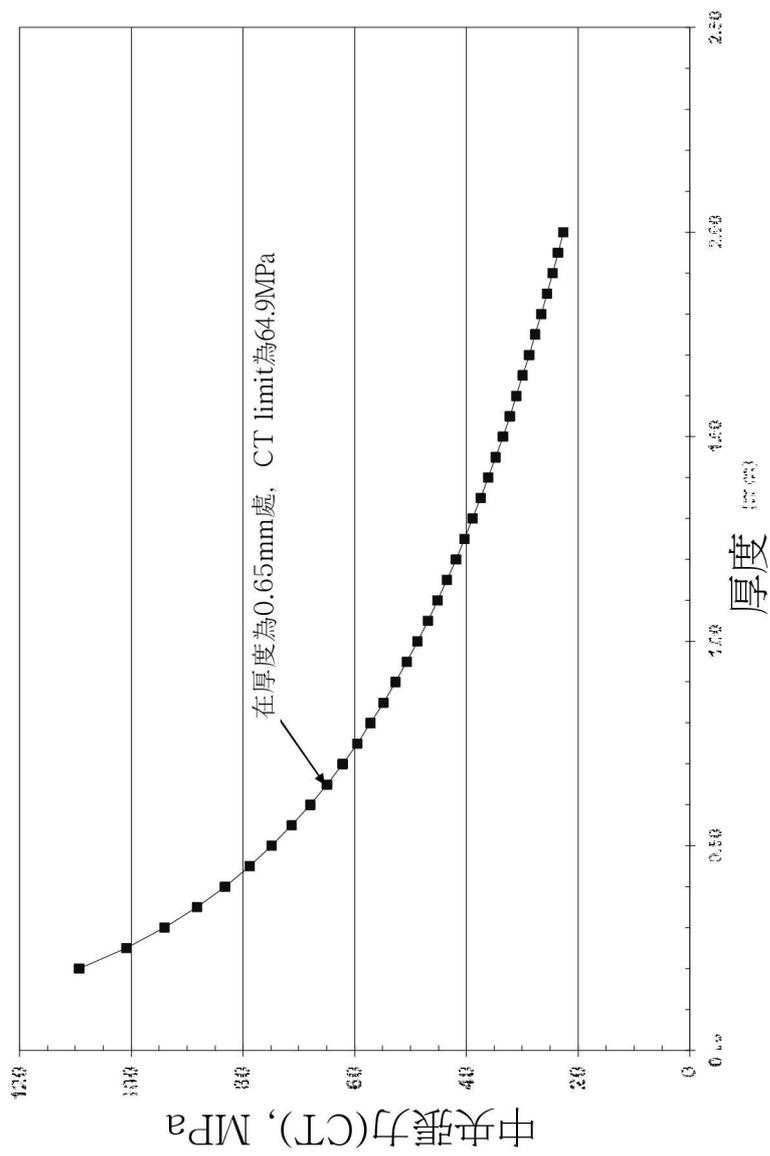
第2圖



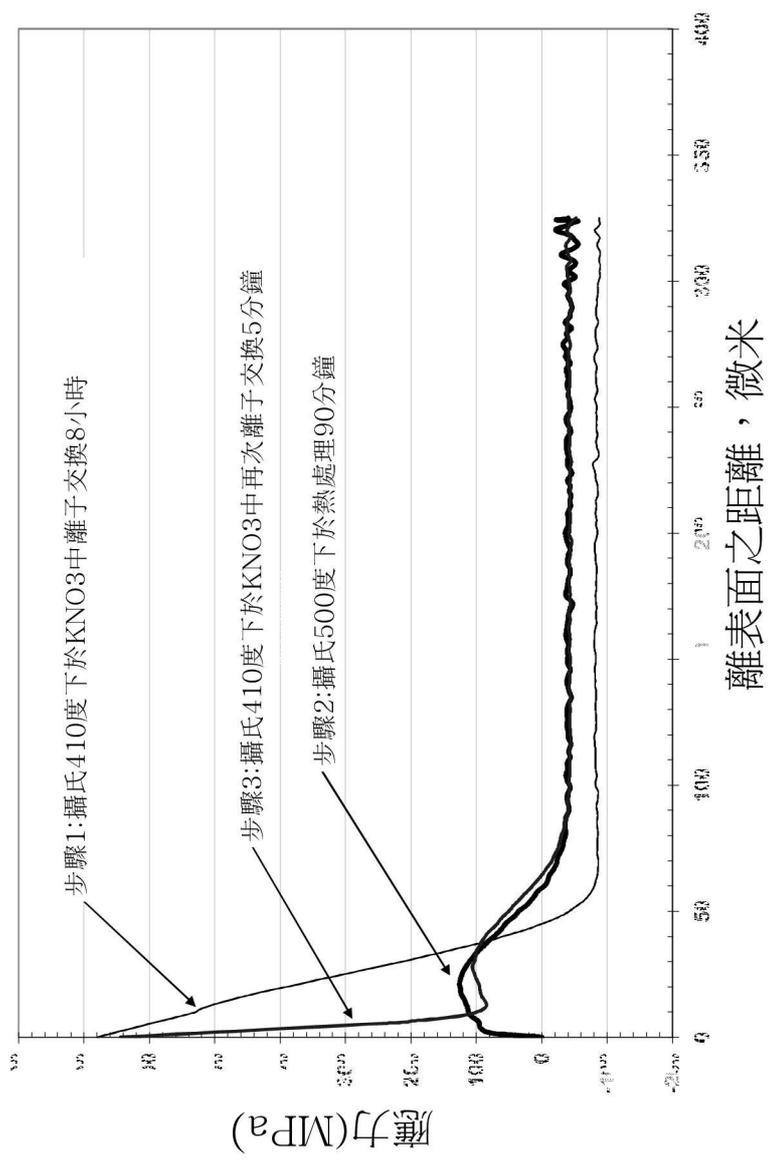
第3圖



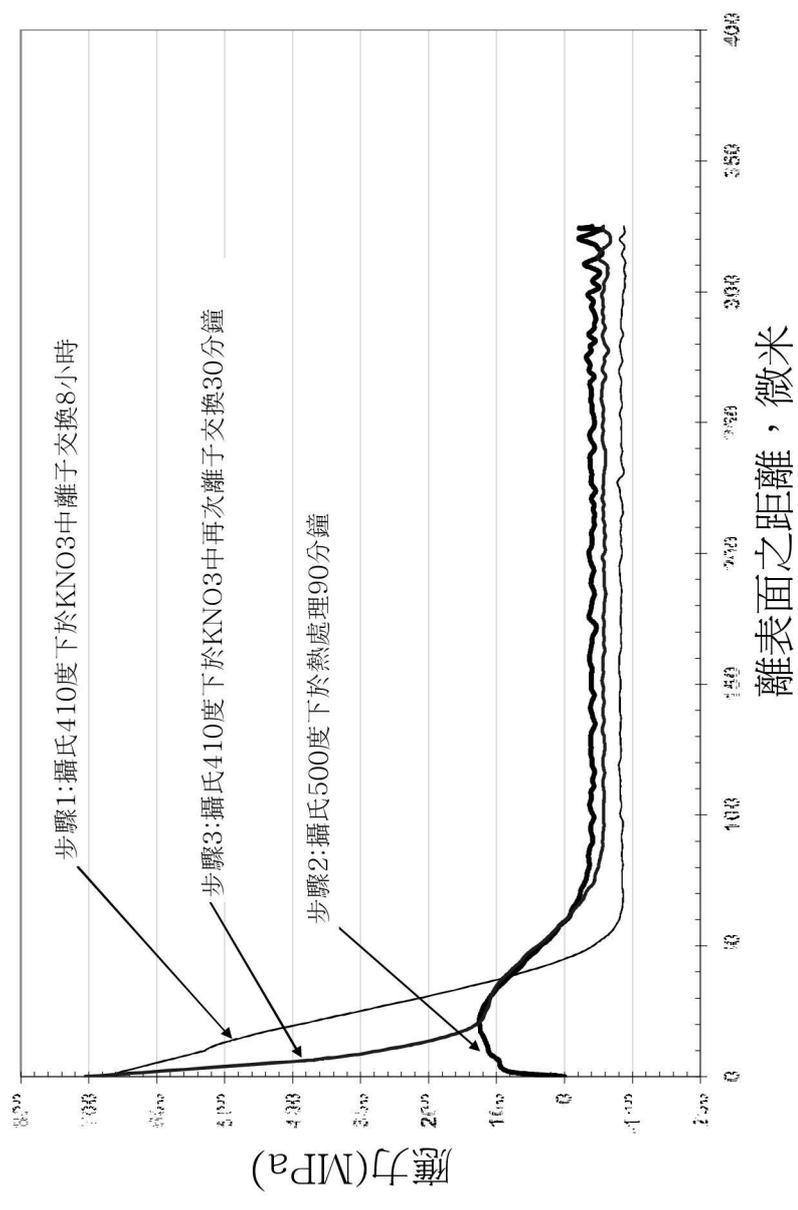
第4圖



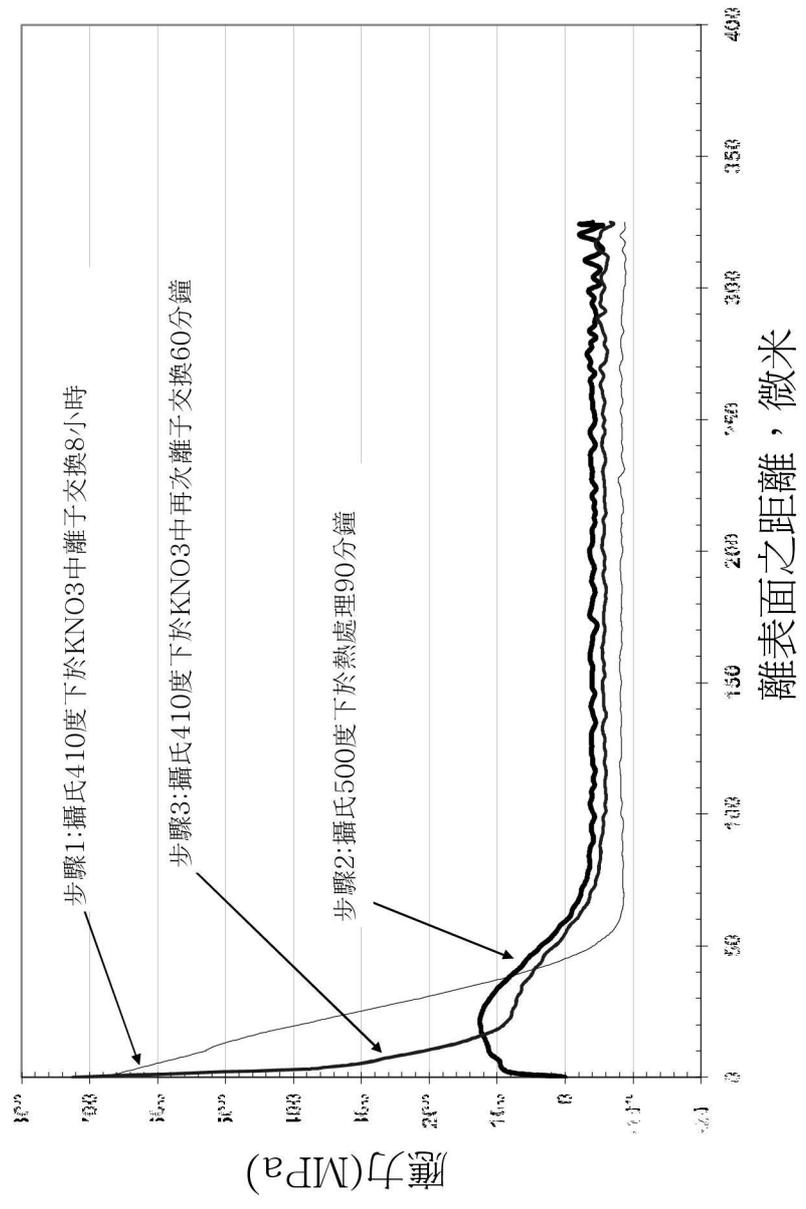
第5圖



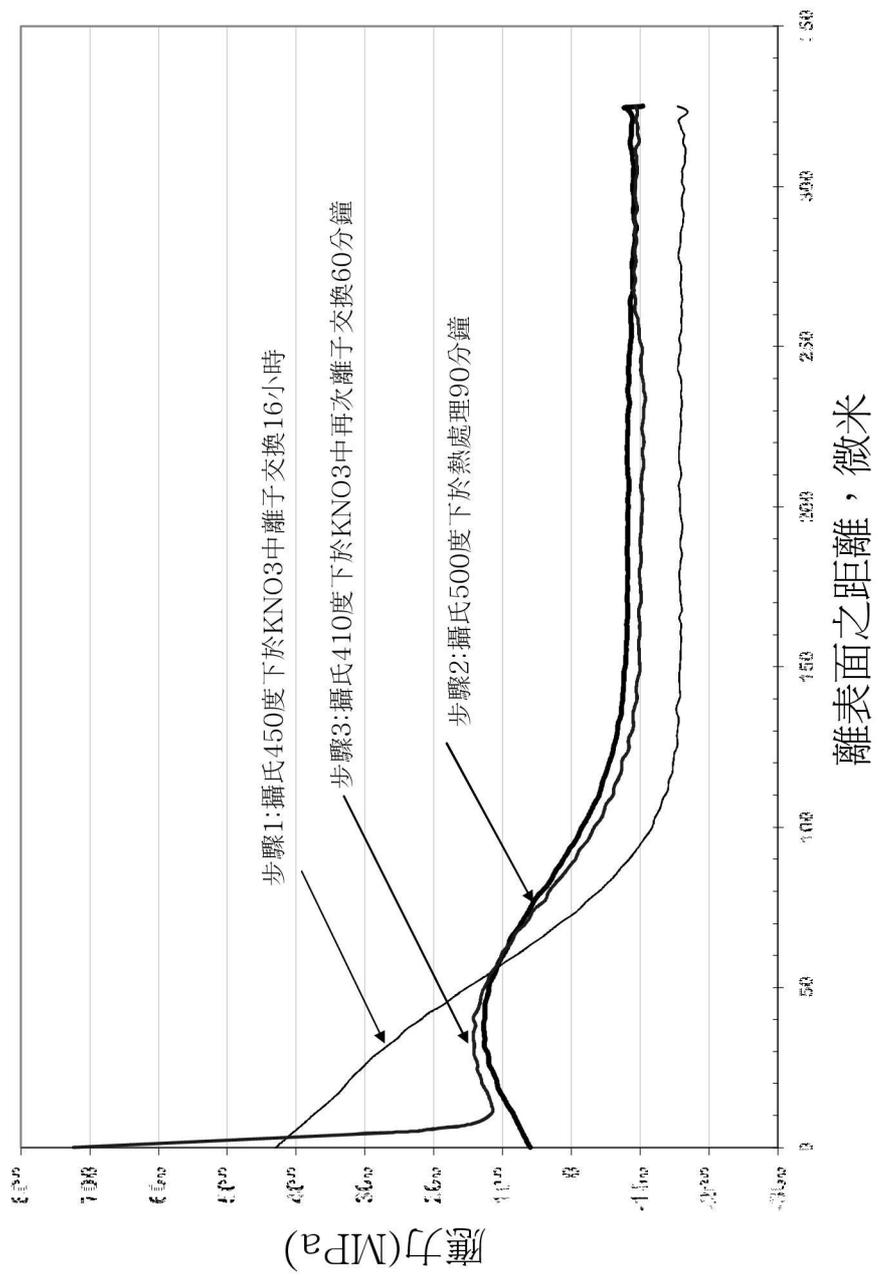
第6圖



第 7 圖



第 8 圖



第9圖

