



(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 I409237B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098103996

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 06 日

(51)Int. Cl. : C03C21/00 (2006.01)

(71)申請人：康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)  
美國(72)發明人：可拉司曼 格羅史客可 GLAESEMANN, GREGORY SCOTT (US)；派司 傑母約  
塞 PRICE, JAMES JOSEPH (US)；沙巴 羅伯 SABIA, ROBERT (US)；山昔哈  
納加拉 SHASHIDHAR, NAGARAJA (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 200808673A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：12 共 0 頁

(54)名稱

抗損壞、經化學韌化之保護性覆蓋玻璃

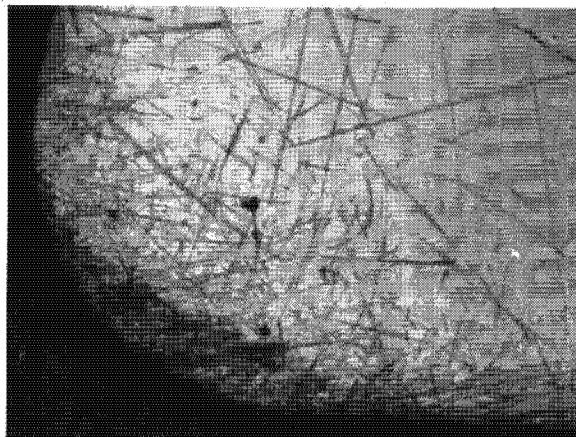
DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED PROTECTIVE COVER GLASS

(57)摘要

本發明係關於高強度、經化學韌化之保護性玻璃物品，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，該玻璃物品在缺乏初始徑向裂縫量測下，具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

The invention is directed to a high strength, chemically toughened protective glass article, the glass article having a high damage tolerance threshold of at least 2000 g as measured by the lack of initiation of radial cracks when the load is applied to the glass using a Vickers indenter.

圖 1



# 圖式

圖1



圖2

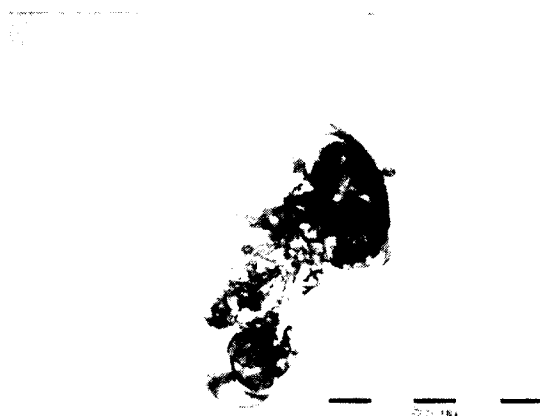


圖3

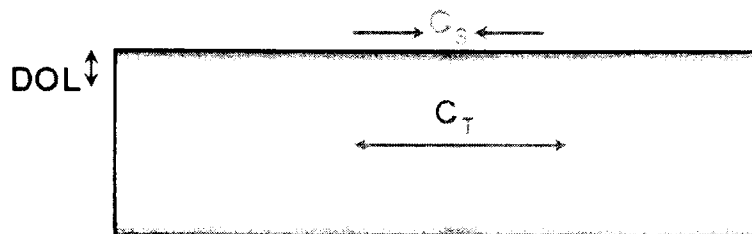


圖 4

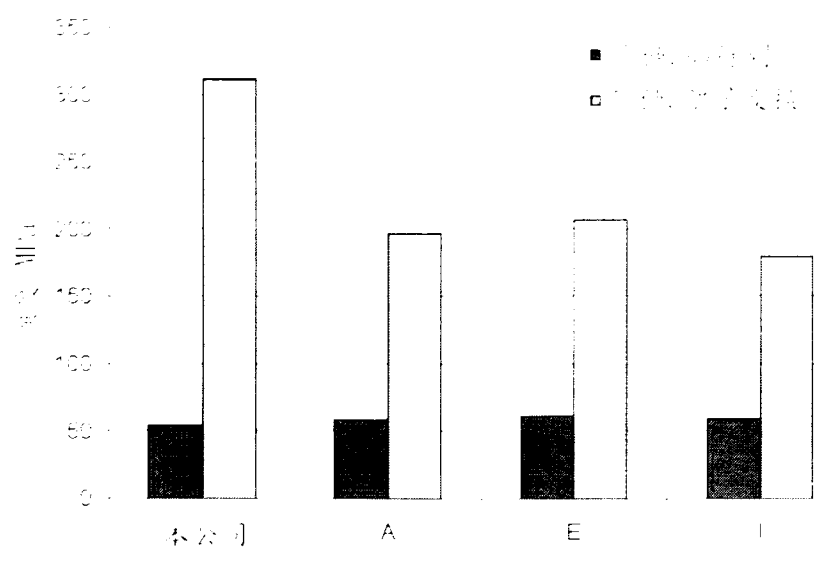


圖 5

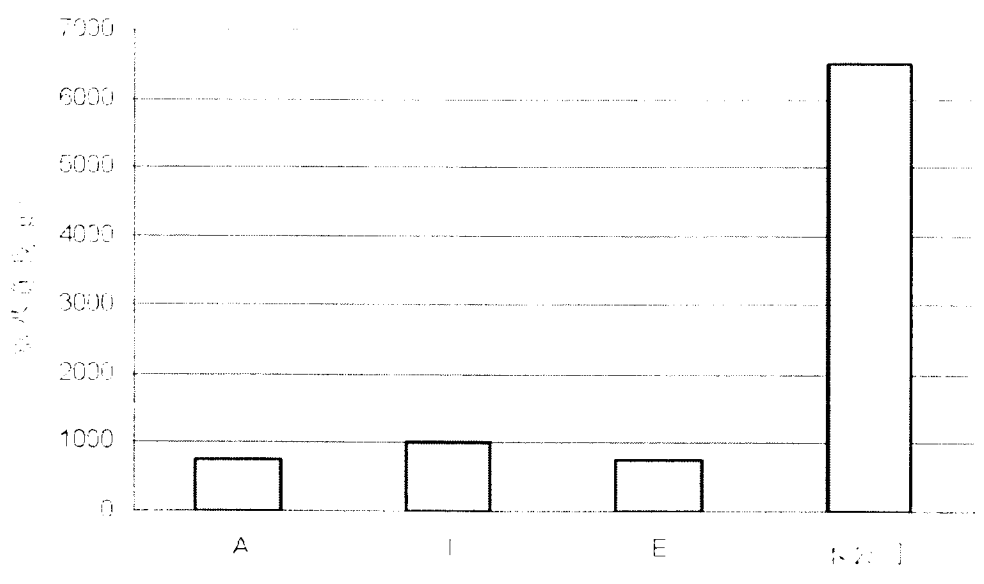


圖6

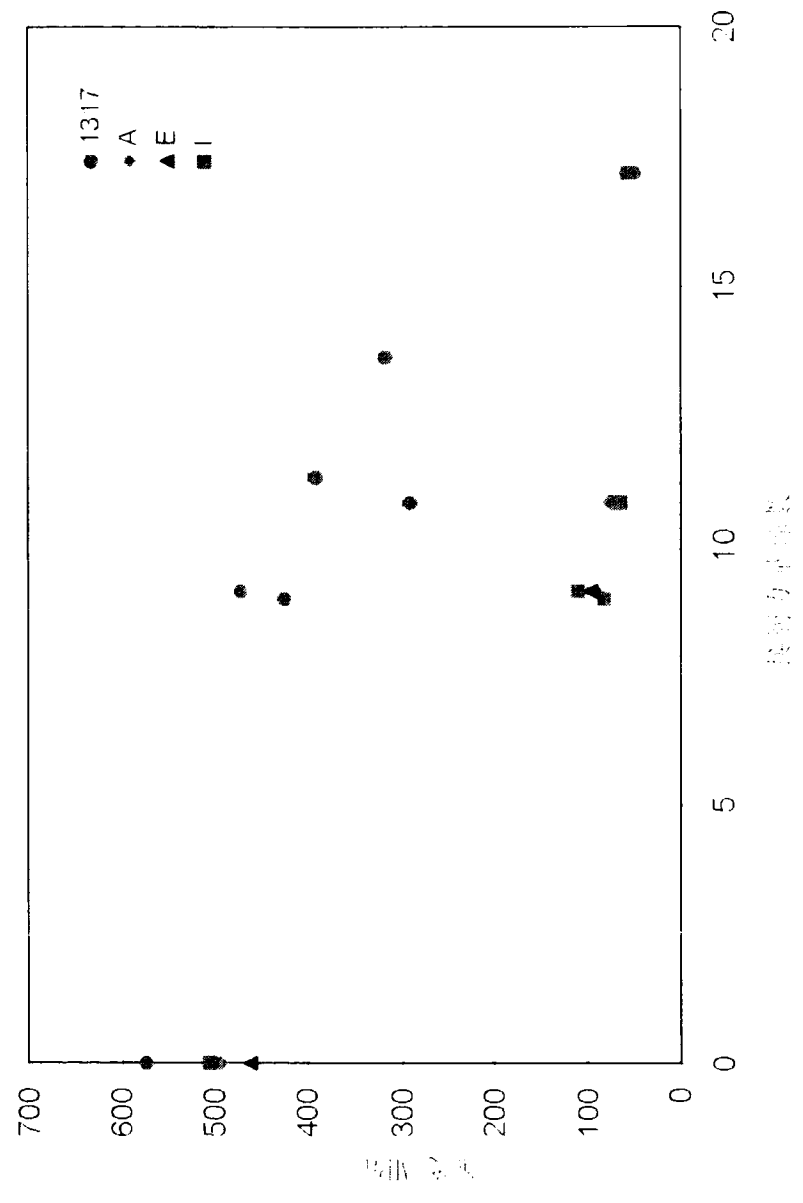


圖 7

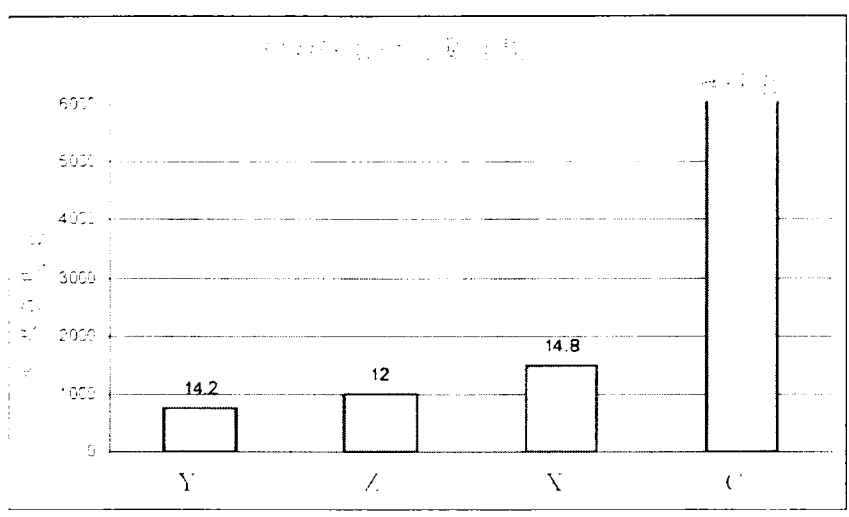
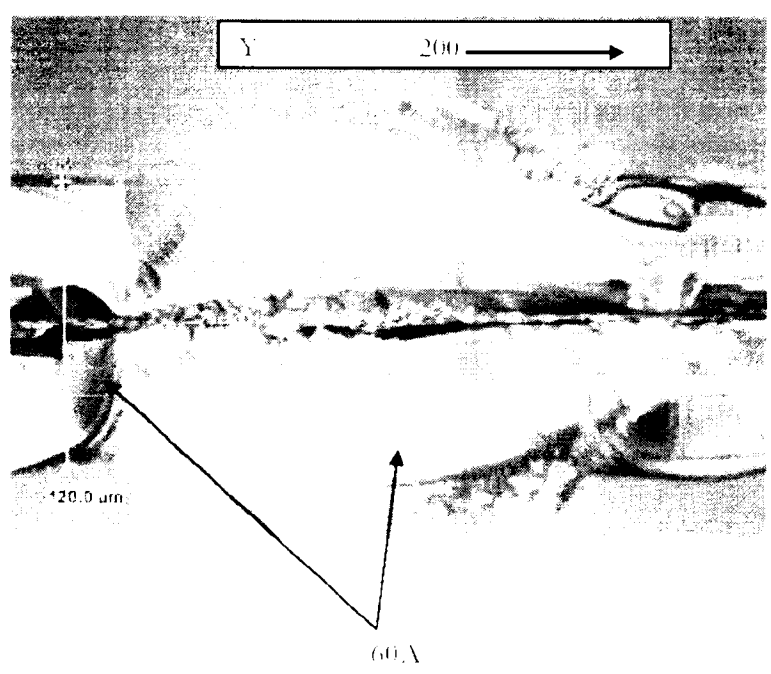
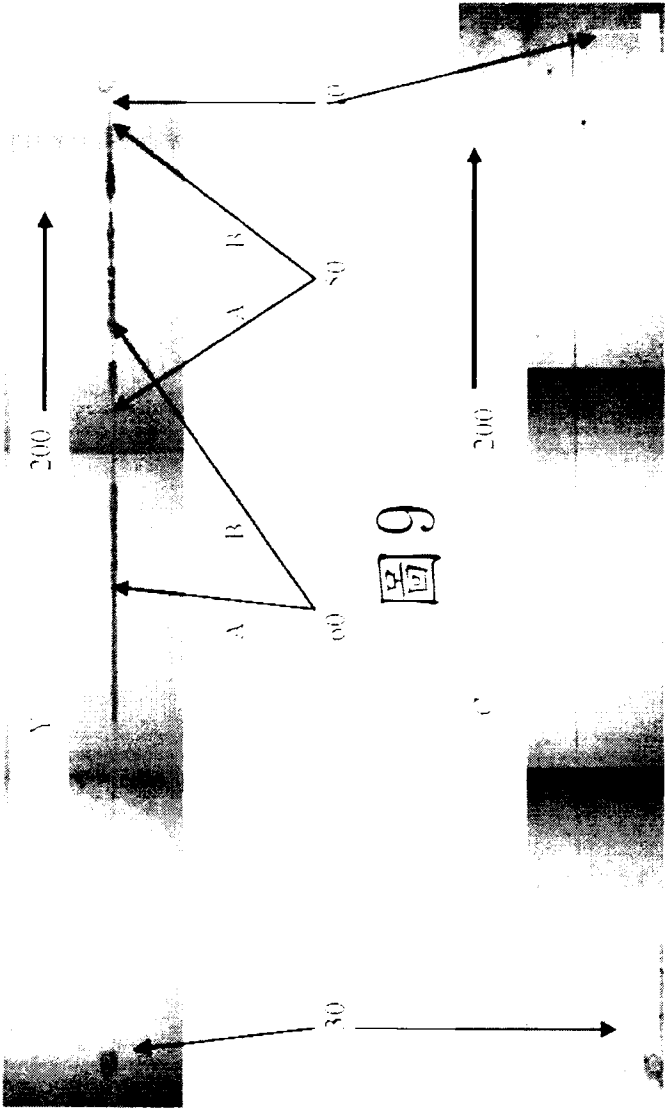


圖 10

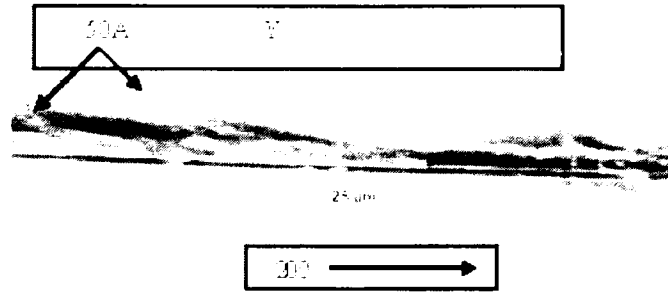


8



9

# 圖 11



# 圖 12

當CT-54MPa時線條

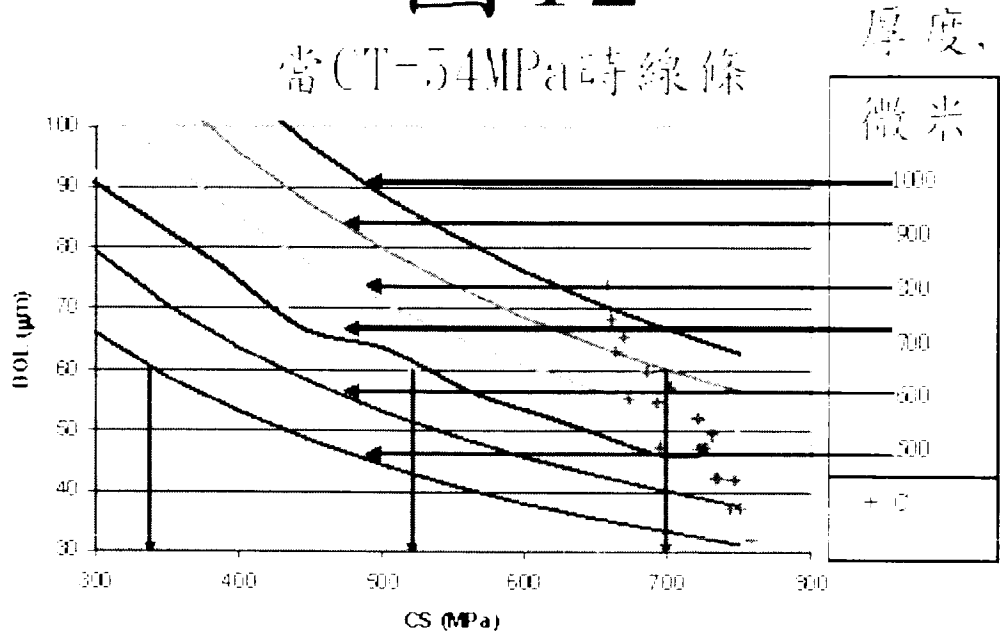
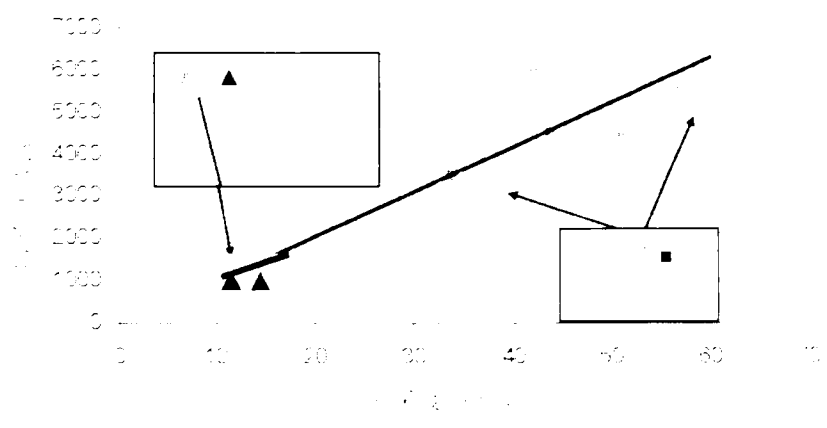


圖 13





102年4月24日修正本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

抗損壞、經化學韌化之保護性覆蓋玻璃

DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED  
PROTECTIVE COVER GLASS

【0001】 本申請案主張以 2008 年 2 月 8 日申請之美國臨時專利申請案第 61/065,167 號，發明名稱爲「DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED PROTECTIVE COVER GLASS」之申請案爲優先權，該申請案發明人爲 Gregory S. Glaesmmm, James J. Price, Robert Sabia 及 Nagaraja Shashidhar。

## 【技術領域】

【0002】 本發明係關於保護性玻璃覆蓋，以及特別是關於適合使用於電子裝置中之經化學韌化、抗損壞玻璃覆蓋。

## 【先前技術】

【0003】 使用具有較大顯示器的行動式裝置在一些裝置中變爲更加普遍，例如行動電話、手持遊戲機、MP3 播放器、手錶、筆記型電腦、行動式 GPS 以及其他汽車中顯示器銀幕、觸摸板銀幕以及不限於其他電子裝置。至少部份覆蓋板爲透

明的，以允許使用者觀看顯示器。對於一些應用，覆蓋板對使用者觸摸為靈敏的。由於使用該裝置提高覆蓋玻璃破裂之機率，遭受意外、清理、疏忽使用以及一般使用之損壞亦增加。目前可利用的覆蓋玻璃並未特別設計或加以選擇，以在高度不正常使用或發生一些一般意外，例如尖銳接觸或與其他物體碰撞，而能保存。由於頻繁接觸，例如覆蓋板必需具有高強度以及抗刮損。

**【0004】** 對於現存玻璃之「選擇標準」，雖然並非總是必要條件，通常受限於下列：

- 1.最小高度，當 135 公克球掉落於以規定的方式支撐的玻璃上時，玻璃將保持不受損；

- 2.最小強度，其以四點彎曲測試量測；以及

- 3.硬度，雖然一般量測並非必需。

用於使用在顯示器裝置中現存保護性玻璃的這些「標準」並非十分為人所熟知。除此，接受覆蓋玻璃適合作為使用之主要測試方法為球掉落測試，該項我們所熟知的測試無法精確地評估玻璃破壞抵抗性，因為其對現存表面缺陷十分靈敏以及無法加入新的裂縫。例如在離子交換後立即進行的強度測試，已被使用為覆蓋玻璃保護能力之預期指標。這些測試將自然地促使人們評估在深離子交換層上之高表面壓應力。我們已發現此為不正確的以及與實際情況相反。因而，目前在這些裝置中薄的覆蓋玻璃並未對這些裝置中與磨損抵抗性以及目視外觀直接相關之玻璃與離子交換特性最佳化。例如，目前使用於行動裝置中的 SLS 玻璃由於離子交換能力本質性

限制而受到機械性阻礙。

【0005】 上述所說明標準亦適用於選擇主要為石灰蘇打矽酸鹽系列之玻璃，包含提高礬土含量之玻璃，其稱為鋁矽酸鹽或改良之鋁矽酸鹽玻璃。(上述所提及美國第 11/888213 號專利申請案揭示出一些玻璃組成份，其對先前技術覆蓋玻璃配方作改善。)我們發現這些標準並不說明這些裝置現場觀察到的實際破壞模式。當行動裝置掉落於尖銳物體例如小石頭上時，由先前技術界定出的規格無法預測玻璃能夠承受多少負載。亦無法預測在行動裝置經歷使用中表面累積受到損壞後，玻璃仍然保持下來之程度。先前技術規格會導致零件帶有無法接受的不良強度以及刮損。本發明將克服目前使用作為電子裝置中保護性覆蓋及/或接觸銀幕之玻璃中的一些缺點。

#### 【發明內容】

【0006】 本發明係關於高強度、經化學韌化之保護性及/或交互性(例如，觸摸銀幕)玻璃物品，當使用 Vickers 壓痕器(indenter)施加負載於玻璃時，在缺乏初始徑向裂縫量測下，玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。在一項實施例中，高損壞耐受門檻值至少為 4000 公克。在另一項實施例中，高損壞耐受門檻值至少為 6000 公克。

【0007】 在更進一步實施例中高強度、經化學韌化之保護性玻璃物品是透明的。

【0008】 在其他實施例中高強度、經化學韌化之保護性玻璃

物品為不透光的及/或不透明的。

【0009】 在一項實施例中本發明係關於保護性玻璃，其由蘇打石灰玻璃、含有鹼金屬之鋁矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之鋁硼矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之硼矽酸鹽玻璃或含有鹼金屬之玻璃陶瓷製造出，其已作離子交換，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時在缺乏初始徑向裂縫量測下玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。在一項實施例中，高損壞耐受門檻值至少為 4000 公克。在另一項實施例中，高損壞耐受門檻值至少為 6000 公克。

【0010】 本發明亦關於在使用作為保護性覆蓋片之薄的玻璃物品中設計離子交換參數之方法，該方法具有下列步驟：

選擇所需要的壓縮層之深度，以達成使用 Vickers 壓痕器測試量測之抗損壞及/或使用 Knoop 鑽石壓痕器之抗刮損測試所需要的水平；

選擇壓應力，其將使玻璃物品中央發展所設計最大張應力；以及

稀釋含有鹼金屬離子之離子交換浴，所述鹼金屬離子直徑大於鈉離子直徑，並與鈉作離子交換以達成所需要之壓應力。

【0011】 本發明亦關於製造經化學強化的玻璃物品之方法，該玻璃物品適合使用作為保護性覆蓋玻璃，該方法包含下列步驟：

提供玻璃片，玻璃片由選自於含有鹼金屬之鋁矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之鋁硼矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬之玻璃陶瓷組成的群組之玻璃製造出；

藉由將玻璃表面中的 Na 及/或 Li 離子以較大鹼金屬離子(或其他較大可交換離子)做離子交換，來化學地增加玻璃片強度，由玻璃片表面化學交換深度至少為 40 微米；以及

依需求切割及拋光(包括邊緣切割、研磨以及拋光)修飾玻璃片，以製造出玻璃物品；

其中當修飾時，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，在缺乏初始徑向裂縫量測下，玻璃物品具有至少 2000 公克之損壞耐受門檻值。

#### 【圖式簡單說明】

【0012】 圖 1 顯示出商業使用之玻璃材料以及由於使用而存在於玻璃上的刮痕。

【0013】 圖 2 顯示出商業使用玻璃材料以及由於玻璃接觸尖銳或受物體衝擊造成的損壞。

【0014】 圖 3 示意性地顯示出具有深度 DOL、表面壓應力  $C_s$  以及中央張力 CT 之離子交換層的玻璃。

【0015】 圖 4 為顯示出在離子交換之前及之後，經選擇玻璃材料的強度之圖表。

【0016】 圖 5 為顯示出當利用 Vickers 壓痕法量測時，限制徑向裂縫開始形成之強度之圖表。

【0017】 圖 6 為顯示出在使用 SiC 顆粒作空氣噴砂的研磨後，經選擇的離子交換玻璃強度之圖表。

【0018】 圖 7 為顯示出使用 Vickers 壓痕量測側向裂縫最初門檻值(目視缺陷)之圖表。

【0019】 圖 8 顯示出以 Knoop 鑽石壓痕器滑移過市售的覆蓋玻璃引起之刮痕損傷。

【0020】 圖 9 顯示出以 Knoop 鑽石壓痕器滑移過依據本發明的經化學強化覆蓋玻璃所引起之刮痕損傷。

【0021】 圖 10 為箭頭 60A 所顯示區域之放大圖以及顯示出在商業化玻璃中發生的破裂。

【0022】 圖 11 為箭頭 50A 所顯示區域之放大圖以及顯示出在商業化玻璃中發生的側向裂縫。

【0023】 圖 12 為曲線圖，其顯示出不同厚度玻璃(一般)以及本發明玻璃 DOL 以及 CS 間之關係。

【0024】 圖 13 為曲線圖，其顯示出目前使用作為保護性玻璃之經化學強化蘇打石灰玻璃以及本發明玻璃之臨界負載與層深度(DOL)關係。

### 【實施方式】

【0025】 如本文所使用，所謂「經化學強化」、「經化學韌化」以及「離子交換」，以及類似名詞係指玻璃組成份中鹼金屬離子與較大直徑鹼金屬離子作交換。本文所列舉所有玻璃組成份為任何離子交換前之玻璃。人們亦了解本文所請之玻璃物品為保護性及/或交互性，例如觸摸銀幕。如圖 8-11 所使用，箭頭 200 表示刮傷方向。如本文所使用關於玻璃組成份，所謂「基本上由…組成」係指組成份含有所述材料以及數量，以及排除存在於玻璃中污染物。

【0026】 本發明一般所揭示為薄的保護性覆蓋玻璃，其已化

學地強化，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，在缺乏初始徑向裂縫量測下，玻璃物品具有至少 2000 公克高損壞門檻值。同時本發明能夠使用來製造任何厚度(例如為 30 mm)覆蓋玻璃，覆蓋玻璃作為使用於電子裝置中，以及特別是手持裝置，基於重量理由必需為薄的以及一般具有厚度為小於或等於 5.0 mm；較佳為小於或等於 2.0 mm；在一些實施例中為小於 1.7 mm；以及在額外的實施例中為小於 1.2 mm。關於薄的覆蓋玻璃困難處在於雖然為薄的，玻璃必需在使用環境中能夠承受摩擦物，以及亦能夠抵抗破裂、剝離以及其他型式之損壞。由於行動顯示器製造商將現存以及未來的產品由塑膠顯示器覆蓋轉變為玻璃覆蓋，玻璃暴露於比以往增加的不當使用程度。目前可適用於行動電話、市售的離子交換玻璃上，刮損以及衝擊損壞之範例顯示於圖 1 及 2 中。圖 1 顯示出保護性玻璃覆蓋上由於一般使用所發生之刮痕。圖 2 顯示出相同玻璃由於接觸尖銳物或與一物體衝擊發生之損壞。相同型式玻璃使用於其他電子裝置中。

**【0027】** 在一態樣中，本發明係關於薄的離子交換(經化學鞣化)覆蓋玻璃最佳化，使得其使用於行動式(或非行動)顯示器裝置時能夠抵抗損壞以及破裂。該玻璃性能依據一些試驗(現存或將發展)加以說明，這些試驗特別地設計來量化損壞門檻值以及破壞抵抗性。本發明玻璃壓力層已加以最佳化至深度至少為 40 微米，其比使用於這些裝置中其他離子交換覆蓋玻璃更深，以及具有壓應力至少為 700 MPa。此為層深度(DOL)以及壓應力(CS)合併效果，其對裂縫初始形成以及破壞提供

良好的抵抗性。

【0028】 當最大張力強度限制施加於薄的玻璃物品，CS 以及 DOL 必需加以限制。該限制能夠藉由達到最大 CS 同時控制壓力層之深度達成，或其能夠藉由達成所需要 DOL 同時限制最大 CS 加以控制。DOL 能夠藉由控制時間加以限制，同時 CS 能夠藉由控制在離子交換浴中鈉離子濃度加以限制。圖 12 顯示不同厚度(500 至 1000 微米)玻璃物品之最大張應力限制以及當 CT(中央應力)為 54 MPa 時每一厚度畫出之曲線。在圖 12 中「+」數據點表示依據本發明經化學強化玻璃(圖 12 中「C」說明)之 DOL/CS 關係。+數據點左邊 CS/DOL 數值能夠藉由稀釋離子交換浴來達成。

【0029】 假如 60 微米 DOL 為所需要的，對於 0.5、0.7 以及 0.9 mm 物體在玻璃物品表面發展之最大壓應力能夠分別為 330、520 以及 700 MPa。假如需要特定衝擊抵抗性，一般需要規定層深度指標同時限制表面壓應力。衝擊負載與層深度相關，如圖 13 中所示。在圖 13 中▲90 代表利用目前市售所使用的經化學強化蘇打石灰玻璃所得到的結果，以及符號■C 代表利用依據本發明的經化學強化蘇打石灰玻璃所得到的結果。最終結果為能夠控制薄玻璃的經化學強化參數以得到所需要的損壞抵抗水平。

【0030】 由易碎性觀點，我們發現玻璃中央大約 1 mm 厚度張應力值應該低於 54 MPa 是需要的，如同利用 FSM-6000 表面應力儀量測 CS 及 DOL 計算出。該 MPa 數值將隨著玻璃厚度改變，由於玻璃變薄 MPa 數值提高以及玻璃變厚該數值減



小。

【0031】 如本文所提出之數據顯示，本發明之經化學韌化(強化)玻璃具有一些經改善以及高度期望之特性。這些包含：

1. 比起目前使用於這些裝置中的其他玻璃，對於尖銳物體撞擊玻璃表面而產生的表面碎裂有較大抵抗性。

2. 對限制強度初始裂縫有較大抵抗性，裂縫被證實存在於具有覆蓋玻璃之現存裝置中。

3. 機器加工以及處理離子交換前所引起的裂縫，該裂縫被交換層所包封並位於受壓狀態。此將使得最終玻璃產物更能忍受修飾處理過程。

4. 因為玻璃製造期間使用熔融處理過程，玻璃表面可直接被形成，故減少修飾成本。

【0032】 本發明能夠以可被化學強化（即，玻璃中含有之元素能夠作離子交換）之玻璃組成來實行。特別適合於本發明之玻璃為含有鹼金屬之鋁矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之硼矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬之鋁硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬之玻璃陶瓷。在較佳實施例中，玻璃以及玻璃陶瓷為透明的。玻璃能夠藉由離子交換化學強化以及組成份能夠向下抽拉為玻璃片。玻璃具有熔融溫度為小於約 1650°C 以及液相線黏滯係數至少為 130 千泊以及，在一實施例中為大於 250 千泊。玻璃能夠在相當低溫度下作離子交換以及達到深度至少為 30 微米。

【0033】 一項範例性玻璃在離子交換之前具有組成份，以莫耳百分比表示為： $64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%$ 、 $12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%$ 、 $8\%$

$\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$ 、 $0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\%$ 、 $2\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\%$ 、 $4\% \leq \text{MgO} \leq 6\%$ 以及  $0\% \leq \text{CaO} \leq 5\%$ ；其中： $66\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10\%$ 、 $5\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8\%$ 、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%$ 、 $2\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\%$ 以及  $4\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%$ 。

**【0034】** 其他範例性玻璃在離子交換之前具有組成份，以重量百分比表示包含： $64-68\% \text{SiO}_2$ 、 $10-12\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $0-2\% \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $12-15\% \text{Na}_2\text{O}$ 、 $2-4\% \text{K}_2\text{O}$ 、 $5-7\% \text{MgO}$ 、 $>0-1\% \text{CaO}$ 、 $0-0.5\% (\text{As}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2)$ 、 $0-1\% (\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2)$ 以及 $>0-1\% \text{TiO}_2$ 。砷以及銻常被加入至玻璃組成份中作為澄清劑以輔助去除玻璃中氣態雜質。不過，砷以及銻一般視為危險性材料。因而，在一實施例中，玻璃實質上不含銻以及砷，這些元素的每一種氧化物含量小於約  $0.05$  重量%。在澄清劑為必須的應用中，使用非毒性成份例如錫、鹵化物或硫酸鹽以產生澄清效果是有益的。錫(IV)氧化物( $\text{SnO}_2$ )以及錫(IV)氧化物與鹵化物之組合特別有用於作為澄清劑以及能夠使用來替代先前組成份中的砷以及銻。

**【0035】** 使用來製造本發明經化學韌化之玻璃之玻璃組成份能夠使用適當的處理過程被製成玻璃片；例如融合抽拉、細縫抽拉、滾壓片狀物、精確壓製以及業界熟知之其他方法。較佳方法為向下抽拉法，例如融合抽拉以及細縫抽拉，因為其產生具有相當純淨表面之玻璃。這些向下抽拉方法使用於大規模製造可離子交換平板玻璃。

**【0036】** 融合抽拉處理過程使用抽拉槽，其具有溝槽以接受

熔融玻璃原料。溝槽具有頂部敞開之堰沿著溝槽長度位於溝槽兩側。當溝槽填滿熔融材料，熔融玻璃溢流過堰體。由於重力，熔融玻璃向下流動於抽拉槽外側表面。這些外側表面向下以及向內延伸，使得其在抽拉槽下方邊緣處結合。兩個流動玻璃表面在該邊緣處結合以融合及形成單一流動玻璃片。融合抽拉方法提供一些優點，由於兩個玻璃薄膜流經溝槽融合在一起，所形成玻璃片外側表面均不接觸裝置之任何部份。因而，表面特性並不受到該接觸而產生影響。

**【0037】** 細縫抽拉方法不同於融合抽拉方法。在此提供熔融原料玻璃至抽拉槽。抽拉槽之底部具有噴嘴之敞開細縫，其延伸過細縫長度。熔融玻璃流動通過細縫/噴嘴以及向下抽拉成爲連續性玻璃片然後進入退火區域。與融合抽拉處理過程比較，細縫抽拉處理過程提供較薄的玻璃片，由於只有單一玻璃片向下抽拉通過細縫，而非如在向下融合-抽拉處理過程中兩片被熔融在一起。

**【0038】** 爲了與向下抽拉處理過程相匹配，本文所述之鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有高液相線黏滯係數。在一實施例中，液相線黏滯係數至少爲 130 千泊，以及在另一實施例中，液相線黏滯係數至少爲 250 千泊。

**【0039】** 在一實施例中，玻璃藉由離子交換強化。如本文中所述，所謂「離子交換」係指玻璃藉由玻璃製造業界所熟知的離子交換處理過程強化。該離子交換處理過程包含，但不限於以含有離子之加熱溶液處理加熱之鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃(或其他適當的含鹼金屬玻璃)，該離子具有大於存在於玻璃

表面中之離子的離子半徑，因而以較大離子替代較小離子。例如鉀離子能夠替代玻璃中鈉或鋰離子。可加以變化，其他具有較大原子半徑之鹼金屬離子例如銣(Rb)或銻(Cs)能夠替代玻璃中較小金屬離子，包括鉀。同樣地，其他鹼金屬鹽類例如，但不限於硫酸鹽、鹵化物等可使用於離子處理過程中。當使用本文所述之組成份以及使用 100%硝酸鉀浴時通常離子交換時間以及溫度分別為 380-460°C 及 3-16 小時。所需要的確實時間以及溫度決定於要作離子交換之確實玻璃組成份。在一實施例中，向下抽拉玻璃藉由放置玻璃於包含  $\text{KNO}_3$  熔融鹽浴中，歷時預先決定之時間以達成離子交換而經化學強化。在一實施例中，熔融鹽浴之溫度約為 430°C 以及預先決定之時間約為 8 小時。在另一實施例中，離子交換最先使用 K 離子實施以達成所需要交換深度，以及再使用 Ce 或 Rb 離子實施以藉由交換相對靠近表面的 K 離子更進一步來強化表面。

**【0040】** 向下抽拉處理過程產生相當純淨之表面。因為玻璃表面之強度藉由表面裂縫之數量以及尺寸加以控制，具有最小接觸之純淨表面具有較高之初始強度。當該高強度玻璃再化學地強化，最終強度高於經重疊以及拋光之表面的強度。藉由離子交換來化學強化或回火，亦提高玻璃由於處理所導致的裂縫形成之抵抗性。因而，在一實施例中，對於 300 mm x 400 mm 玻璃片而言，向下抽拉的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃之翹曲為小於約 0.5 mm。在另一實施例中，翹曲為小於約 0.3 mm。

**【0041】** 表面壓應力係指包含於玻璃表面層之鹼金屬離子由

具有較大離子半徑之鹼金屬離子化學地強化過程中由於替代所產生之應力。在一實施例中，鉀離子替代在此所說明玻璃表面層中鈉離子。玻璃具有表面壓應力至少大約 200 MPa。在一實施例中，表面壓應力至少大約 600 MPa。在更進一步實施例中，表面壓應力強度至少為 700 MPa。鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃具有壓應力層，其具有深度為至少 40 微米。

【0042】 在玻璃網狀結構能夠鬆弛的溫度下，較小離子由較大離子替代能夠於玻璃表面產生離子分佈，其導致應力分佈。進入離子較大體積在表面產生壓應力(CS)以及在玻璃中央(CT)產生張應力。壓應力與中央張力關係如下：

$$CS=CT \times (t-2DOL)/DOL$$

其中 t 為玻璃厚度以及 DOL 為交換深度。

【0043】 舉例說明本發明，如上面段落【0033】所述之玻璃組成份可融合抽拉成為玻璃片試樣「C」，以及評估三樣非康寧公司的市售玻璃標示為試樣「X」、「Y」以及「Z」。所有四樣試樣作離子交換，將 K 離子替代 Na 離子。所有玻璃試樣厚度為 1mm。所有玻璃試樣為離子交換最佳化。表 1 顯示出四個試樣之離子交換深度。

表 1

	X	Y	Z	C
DOL(μm)	15	14	12	63
CS (MPa)	532	500	768	708
溫度, °C	390	430	410	410
時間 (Hr)	12	7	11	12

【0044】 表 1 顯示出使用本文所述之玻璃，一項能夠達成化

學地強化玻璃，其具有層深度 DOL(K 離子對 Na 離子離子交換之深度)大於 40 微米以及表面壓應力 CS 為大於 700 MPa。

【0045】 如上述所說明，所有玻璃試樣在離子交換處理過程中作最佳化。因而，試樣代表在圖 4-7 所顯示之玻璃損壞抵抗性之最佳可利用試樣。通常，在最後修飾後包含於離子交換層內之裂縫為較佳的，如同離子交換後強度增加所示。

【0046】 在圖 4-7 中 X、Y、Z 及 C 之每一交換離子及非交換離子試樣均進行評估。非離子交換試樣全部加以磨損至相同的 50 MPa 強度水平然後作離子交換。圖 4 顯示出所有試樣在離子交換之前具有相同的強度，磨損後但在離子交換前，試樣 C 大約比試樣 X、Y 以及 Z 強固 100 MPa。

【0047】 圖 5 顯示出限制裂縫開始形成之強度，如利用 Vickers 壓痕法量測，所有四種試樣均以相同的方式進行。所有試樣 X、Y 以及 Z 呈現出徑向裂縫臨界負載在 800-1000 公克範圍內。試樣 C 並不會呈現出徑向裂縫，直到試樣 C 之臨界負載為大於 6000 公克。試樣 C 之臨界負載至少大於其他試樣負載 6 倍。

【0048】 圖 6 顯示出在依據 ASTM 方法 C158 利用尖銳堅硬 SiC 顆粒噴砂處理後離子交換試樣 X、Y、Z 以及 C 之強度。x-軸，標示「接觸力量係數」或「CFF」為顆粒尺寸以及噴砂處理壓力之組合。噴砂處理之 SiC 顆粒磨損玻璃表面。在 SiC 噴砂處理後玻璃強度使用 ting-on 環方法進行量測。顯示於圖 6 中結果顯示所有試樣 X、Y 以及 Z 具有初始強度(單位為 MPa)在 450 以及 5500 之間，其中試樣 C 具有初始強度約為 575

MPa。在 CFF 約為 10 下 SiC 噴砂處理後，所有試樣 X、Y 以及 X 顯示強度在 80-100 MPa 範圍內，其中試樣 C 顯示出平均強度約為 400 MPa。

【0049】 圖 7 顯示出所需要初始形成側向裂縫之負載，所述側向裂縫為破裂的原因。側向裂縫門檻值(可見缺陷)使用 Vickers 壓痕器量測。[並無 Vickers 壓痕器測試適用之 ASTM 法，該方法說明於 Tandon 等人之 "Stress Effects in Indentation Fracture Sequences," J. Am. Ceram Soc. 73 [9] 2619-2627 (1990); R. Tandon 等人之 "Indentation Behavior of Ion-Exchanges Glasses" J. Am. Ceram Soc. 73 [4] 970-077 (1990); 以及 P.H. Kobrin 等人之 "The Effects of Thin Compressive Films on Indentation Fracture Toughness Measurements," J. Mater. Sci. 24 [4] 1363-1367 (1980)]。每一長條上的數目代表每一試樣離子交換層之深度以及亦顯示於表 1 中。顯示於圖 7 中之結果示出試樣 X、Y 及 Z 裂縫初始形成所需要之臨界負載大約在 800-1400 公克範圍內，其中試樣 C 並無側向裂縫，因而並未形成碎片，觀察到負載高達 6000 公克。結果顯示出試樣 C 側向裂縫抵抗性超過試樣 X、Y 以及 Z 至少 4 倍。

【0050】 圖 8 以及 9 顯示出本發明玻璃損壞抵抗性改善優於市售使用作為保護性覆蓋之玻璃。使用 UMT 刮痕測試法進行測試。UTM 為商業化儀器 (CETR Inc., Campbell, CA)，其允許允許各種型式之摩擦性測試，包括刮痕測試。適當的參考文獻為 V. Le Houerou 等人之 "Surface Damage of

Soda-lime-silica Glasses: Indentation Scratch Behavior," J. Non-Cryst Solids, 316[1]54-63 (2003)。在該測試中 Knoop 壓痕器拉引通過表面，並在大約 100 秒內增加壓痕負載至 500 公克最大負載(以區分玻璃與玻璃之差異)。

【0051】 圖 8 以及 9 顯示出藉由在增加負載下滑移 Knoop 鑽石壓痕器，該壓痕器分別經過玻璃試樣 Y 以及 C 之表面引起刮痕。數值 30 以及 40 代表每一試樣開始以及最終刮痕測試點。對於兩者試樣 Y 以及 C，玻璃存在由壓痕器溝槽所形成如預期情況之溝槽以及剝離。不過，在試樣 Y 中為三階段損壞，其為刮痕溝槽、側向裂縫(標號 50，線條 A 以及 B)以及破裂(標號 60，線條 A 以及 B)。試樣 Y 之側向裂縫以及破裂發生於小於 200 公克負載下。亦產生中間裂縫出口。在試樣 C 中並未顯現側向裂縫或破裂，其只顯示出刮痕溝槽。在本發明中玻璃物品在該測試中高達 500 公克並未形成該裂縫系統。圖 10 為圖 8 中試樣 Y 箭頭 60A 所標示之放大圖以及顯示出破裂，其發生於試樣該點處。類似碎裂以箭頭 60B 表示，能夠發現於該區域試樣 Y 中以及沿著溝槽各處。圖 11 為圖 8 中試樣 Y 區域箭頭 50A 表示之放大圖，顯示出於試樣 Y 中發現側向裂縫。類似側向裂縫能夠試樣 Y 中沿著溝槽線各處。

【0052】 不像已使用來製造覆蓋玻璃之浮式玻璃，融合形成以及細縫抽拉玻璃在修飾過程中並不必需變薄。一旦邊緣加以處理，玻璃立即可作為產品組件。此將降低製造覆蓋玻璃之價格，特別作為需要大玻璃表面積之裝置例如 ATM 觸摸銀幕，筆記型電腦以及其他大的銀幕裝置。有利於表面形成亦



會影響採用之製造處理步驟。生產裝置投資以及處理過程時間能夠專注於邊緣研磨操作，其因而能夠允許更嚴密處理過程之控制，因而改善研磨邊緣之強度，該區域通常是最先破壞區域。

**【0053】** 雖然所揭示實施例作為列舉用途，先前說明並不視為對本發明範圍作限制。因而業界熟知此技術者受益於所揭示內容能夠設計出各種變化、改變以及替代而並不會脫離在此所揭示本發明之內容。

**【符號說明】**

**【0054】**

無

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無

102年4月4日修正本

## 發明摘要

公告本

※ 申請案號：98103996

※ 申請日：2009 年 2 月 6 日

※IPC 分類：C03C21/00 (2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

抗損壞、經化學韌化之保護性覆蓋玻璃

DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED  
PROTECTIVE COVER GLASS

## 【中文】

本發明係關於高強度、經化學韌化之保護性玻璃物品，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，該玻璃物品在缺乏初始徑向裂縫量測下，具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

## 【英文】

The invention is directed to a high strength, chemically toughened protective glass article, the glass article having a high damage tolerance threshold of at least 2000 g as measured by the lack of initiation of radial cracks when the load is applied to the glass using a Vickers indenter.

## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

102年4月4日修正本

## 申請專利範圍

1. 一種高強度、經化學韌化之保護性玻璃物品，當使用一 Vickers 壓痕器施加負載於該玻璃時，該玻璃物品在缺乏初始徑向裂縫的量測下具有至少 2000 公克的一高損壞耐受門檻值；

其中該玻璃物品之組成份在任何離子交換以化學地強化前，以莫耳百分比表示包含：

$$64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%、$$

$$12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%、$$

$$8\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%、$$

$$0\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\%、$$

$$2\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\%、$$

$$4\% \leq \text{MgO} \leq 6\%、\text{以及}$$

$$0\% \leq \text{CaO} \leq 5\%；$$

$$\text{其中：} 66\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\%、$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10\%、$$

$$5\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8\%、$$

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\%、$$

$$2\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\%、\text{以及}$$

$$4\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\%。$$

2. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中當使用一 Vickers 壓痕器施加負載於該玻璃時，該覆蓋玻璃在缺乏初始徑向裂縫的量測下具有至少 4000 公克的一高損壞耐受門檻值。

3. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中當使用一 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，該覆蓋玻璃在缺乏初始徑向裂縫的量測下具有至少 6000 公克的一高損壞耐受門檻值。
4. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該覆蓋玻璃之該玻璃係選自於由含有鹼金屬的鋁矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬的鋁硼矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬的硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬的玻璃陶瓷所組成之群組。
5. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該玻璃物品之組成份在任何離子交換以化學地強化前，以莫耳百分比表示包含：  
64–68%  $\text{SiO}_2$ 、10–12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0–2%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、12–15%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、2–4%  $\text{K}_2\text{O}$ 、5–7%  $\text{MgO}$ 、>0–1%  $\text{CaO}$ 、0–0.5% ( $\text{As}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$ )、0–1% ( $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$ )以及>0–1%  $\text{TiO}_2$ 。
6. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中在化學韌化後，該物品具有至少 250 MPa 的強度。
7. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中依據 ASTM 方法 C158，利用 SiC 顆粒噴砂處理該物品的該表面後，該物品具有一 200 MPa 或更大的強度。

8. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中依據 ASTM 方法 C158，利用 SiC 顆粒噴砂處理該物品的該表面後，該物品具有一 300 MPa 或更大的強度。
9. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該物品的該表面經化學韌化至一至少為 40 微米的深度。
10. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該物品的該表面具有一大於 700 MPa 的表面壓應力。
11. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該物品能夠承受至少 2000g 負載及不含側向裂縫的負載釋除，該負載係利用一 Vickers 鑽石壓痕器施加。
12. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該物品厚度為小於 2 mm。
13. 依據請求項 1 所述之玻璃物品，其中該物品由融合抽拉或細縫抽拉玻璃所製造出並經化學強化，當使用一 Vickers 壓痕器施加負載於該玻璃時，在缺乏初始徑向裂縫的量測下，該物品具有至少 2000 公克的損壞耐受門檻值。
14. 一種在薄的玻璃物品中設計離子交換參數之方法，該玻璃物品使用作為保護性覆蓋玻璃，該方法包含下列步驟：

選擇一所需要的壓縮層之深度，以達成藉由一 Vickers 壓痕器測試所量測之抗損壞及/或使用一 Knoop 鑽石壓痕器之抗刮損測試所欲的程度；

選擇一壓應力，其將使一經設計之最大張應力產生於該玻璃物品的中央；

以鈉離子稀釋含有鹼金屬離子之一離子交換浴，以達成所欲之壓應力，該鹼金屬離子直徑大於鈉離子直徑；

提供一玻璃片，該玻璃片是由選自由含有鹼金屬的鋁矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬的鋁硼矽酸鹽玻璃、含有鹼金屬的硼矽酸鹽玻璃以及含有鹼金屬的玻璃陶瓷所組成的群組之一玻璃所製造出；

藉由較大鹼金屬離子對該玻璃的該表面中的 Na 及/或 Li 離子作離子交換，以化學地增強該玻璃片，該化學交換達到該玻璃片的該表面起算至少 40 微米的深度；以及

依需求藉由切割及拋光修飾該玻璃片，以製造出該玻璃物品；

其中在修飾時，當使用一 Vickers 壓痕器施加負載於該玻璃時，在缺乏初始徑向裂縫的量測下，該玻璃物品具有至少 2000 公克的損壞耐受門檻值；以及

其中該物品之玻璃組成份在任何離子交換以化學地強化前，以莫耳百分比表示包含：

$$64\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\%、$$

$$12\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\%、$$

$$8\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%、$$

$$0\% \leq B_2O_3 \leq 3\%、$$

$$2\% \leq K_2O \leq 5\%、$$

$$4\% \leq MgO \leq 6\%、以及$$

$$0\% \leq CaO \leq 5\%；$$

$$其中：66\% \leq SiO_2 + B_2O_3 + CaO \leq 69\%、$$

$$Na_2O + K_2O + B_2O_3 + MgO + CaO + SrO > 10\%、$$

$$5\% \leq MgO + CaO + SrO \leq 8\%、$$

$$(Na_2O + B_2O_3) - Al_2O_3 \leq 2\%、$$

$$2\% \leq Na_2O - Al_2O_3 \leq 6\%、以及$$

$$4\% \leq (Na_2O + K_2O) - Al_2O_3 \leq 10\%。$$

15. 依據請求項 14 所述之方法，其中該提供一玻璃片意指提供的一玻璃片之組成份以莫耳百分比表示包含：64–68%  $SiO_2$ 、10–12%  $Al_2O_3$ 、0–2%  $B_2O_3$ 、12–15%  $Na_2O$ 、2–4%  $K_2O$ 、5–7%  $MgO$ 、>0–1%  $CaO$ 、0–0.5% ( $As_2O_3, SnO_2$ )、0–1% ( $Sb_2O_3, SnO_2$ )以及>0–1%  $TiO_2$ 。

102年4月4日修正本

## 發明摘要

公告本

※ 申請案號：98103996

※ 申請日：2009 年 2 月 6 日

※IPC 分類：C03C21/00 (2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

抗損壞、經化學韌化之保護性覆蓋玻璃

DAMAGE RESISTANT, CHEMICALLY TOUGHENED  
PROTECTIVE COVER GLASS

## 【中文】

本發明係關於高強度、經化學韌化之保護性玻璃物品，當使用 Vickers 壓痕器施加負載於玻璃時，該玻璃物品在缺乏初始徑向裂縫量測下，具有至少 2000 公克高損壞耐受門檻值。

## 【英文】

The invention is directed to a high strength, chemically toughened protective glass article, the glass article having a high damage tolerance threshold of at least 2000 g as measured by the lack of initiation of radial cracks when the load is applied to the glass using a Vickers indenter.

## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



無