

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034838**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.26

(51) Int. Cl. **C03C 23/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201790823

(22) Дата подачи заявки
2015.10.21

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКИ

(31) **14190324.5**

(56) WO-A2-2014125211
WO-A1-2014155008
US-A1-2013149459

(32) **2014.10.24**

(33) **EP**

(43) **2017.08.31**

(86) **PCT/EP2015/074400**

(87) **WO 2016/062779 2016.04.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АГК ГЛАСС ЮРОП (ВЕ); ЭЙДЖИСИ
ИНК. (JP); КВЕРТЕК ИНЖЕНЬЕРИ
(FR)**

(72) Изобретатель:
**Наве Бенжамин, Буланжер Пьер,
Вентелон Лионель (ВЕ), Бусардо
Денис, Герналек Фредерик (FR)**

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) Изобретение относится к способу повышения сопротивления царапанию у стеклянной подложки с помощью имплантации однозарядных и многозарядных ионов, предусматривающему поддержание температуры участка обрабатываемой стеклянной подложки при температуре, которая меньше температуры стеклования стеклянной подложки или равна ей, выбор ионов, подлежащих имплантации, из ионов Ar, He и N, установку значения напряжения ускорения для экстракции ионов, составляющего от 5 до 200 кВ, и установку значения ионной дозы, составляющего от 10^{14} ионов/см² до $2,5 \times 10^{17}$ ионов/см². Настоящее изобретение дополнительно относится к стеклянным подложкам, содержащим участок, обработанный с помощью имплантации однозарядных и многозарядных ионов в соответствии с данным способом, и их применению для снижения вероятности нанесения царапин на стеклянную подложку при механическом контакте.

B1**034838****034838****B1**

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к стеклянным подложкам и их изготовлению, в частности к стеклянным подложкам, которые подвергаются механическому контакту, и к их обработке с помощью ионной имплантации. Стеклянные подложки в соответствии с настоящим изобретением могут иметь различные применения. Они могут применяться в архитектурном остеклении, автомобильном остеклении, мебели, крупногабаритной бытовой технике, душевых перегородках, экранах, дисплеях, структурном остеклении, сканерах штрих-кодов и часах.

Уровень техники

Хорошо известно, что стекло чувствительно к царапинам. Царапины снижают механическую прочность стекла, ухудшают эстетическую ценность стекла и снижают видимость через стекло. Это особенно важно в случае какого-либо применения, при котором стекло подвергается частому механическому контакту. Например, это происходит в случае стекла, которое применяется в мебели или напольных покрытиях, но также и для стекла, которое применяется в дисплеях любого типа. Более того, даже любое стекло, которое подвергается очистке, может быть поцарапано частицами загрязнения на поверхности стекла, а также при применении оборудования для абразивной очистки. Существует несколько возможностей для увеличения механической прочности стекла.

Например, для увеличения механической прочности стеклянных подложек обычно применяют термическую и химическую закалку. Однако после такого усиления стеклянные подложки нельзя распиливать, разрезать, сверлить или обрабатывать. Кроме того, сообщалось, что царапины на закаленном стекле более заметны из-за образования сколов стекла вдоль царапины. Поэтому, хотя закалка повышает механическую прочность с точки зрения повреждения, она не снижает появление царапин.

Доступны некоторые материалы для формирования твердого покрытия, которые снижают чувствительность стеклянных поверхностей к царапинам. Одним из таких материалов для формирования покрытия является алмазоподобное углеродное покрытие (DLC). Однако для нанесения на стекло DLC-покрытий требуется дорогостоящее оборудование для вакуумного напыления, и они приводят к снижению светопропускаемости. Другим таким материалом для формирования покрытий является оксид олова. Оксид олова обычно осаждают с помощью химического осаждения из паровой фазы (CVD). CVD оксида олова обычно проводят при высоких температурах, часто непосредственно на линии производства флоат-стекла. Для этого требуется применение дорогостоящих химических веществ, а получающиеся в результате покрытия сильно изменяют оптические свойства стеклянной подложки.

Также известно, что механические свойства стекол можно модифицировать с помощью ионной имплантации. В частности, данные способы имплантации основаны на имплантации ионов, таких как ионы H, He, Ne, Ar, N, O, F, которые имеют положительный заряд, равный единице.

Например, в WO 2005/080285 A1 раскрыта имплантация ионов H и He в стекло с целью усиления. В случае применения ионов, имеющих энергию несколько сотен кэВ, и доз от 10^{13} до 10^{15} ионов/см² достигают глубины имплантации более 5000 нм. Однако в большинстве случаев данный способ вызывает такое высокое напряжение вблизи поверхности, что стекло становится изогнутым. Кроме того, оборудование, необходимое для получения ионов с такой высокой энергией ионов, является очень дорогостоящим. С учетом того, что имплантированные таким образом ионы имеют один положительный заряд, распределение по глубине у ионов, имплантированных в стекло, ограничивается узким диапазоном, что приводит к профилю узкого распределения по глубине. Известно, что когда количество имплантированных ионов становится очень высоким в ограниченном участке, существует риск разрушения стеклянной подложки, например, из-за повышенного напряжения в стекле. Этот риск выше, когда распределение по глубине у ионов в стекле является узким, поскольку для данной ионной дозы локальная концентрация выше. Таким образом, количество ионов, которые могут быть имплантированы с помощью данной технологии в определенный участок, весьма ограничено.

Краткое описание изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа имплантации ионов в стеклянную подложку для увеличения сопротивления царапанию. При повышении сопротивления царапанию вероятность нанесения царапин при механическом контакте снижается. В частности, целью настоящего изобретения является обеспечение способа имплантации ионов в стеклянную подложку, который обеспечивает возможность имплантации высокой дозы ионов, в то же время не допуская профиля узкого распределения по глубине.

Другой целью настоящего изобретения является имплантированная ионами стеклянная подложка с повышенным сопротивлением царапанию.

Другой целью настоящего изобретения является применение имплантированной ионами стеклянной подложки в архитектурном остеклении, автомобильном остеклении, мебели, крупногабаритной бытовой технике, душевых перегородках, экранах, дисплеях, структурном остеклении, сканерах штрих-кодов и часах для снижения вероятности нанесения царапин на эти стеклянные подложки при механическом контакте.

Стеклянная подложка в соответствии с настоящим изобретением может представлять собой листовое стекло любой толщины, характеризующееся следующими диапазонами составных частей, выражен-

ными в виде весового процента от общего веса стекла.

SiO ₂	55-85%
Al ₂ O ₃	0-30%
B ₂ O ₃	0-20%
Na ₂ O	0-25%
CaO	0-20%
MgO	0-15%
K ₂ O	0-20%
BaO	0-20%
Общее содержание железа (в пересчете на Fe ₂ O ₃)	
	0,002-0,1%.

Стеклоподложка в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно представляет собой листовое стекло, выбранное из натриево-кальциевого листового стекла или алюмосиликатного листового стекла.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения стеклоподложка представляет собой текстурированное стекло, стекло, матированное кислотой, или стекло, подвергнутое пескоструйной обработке.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения стеклоподложка представляет собой химически закаленное стекло или термообработанное стекло.

В настоящем изобретении предлагается способ обработки стеклоподложки путем воздействия на участок стеклоподложки ионным пучком с тем, чтобы имплантировать ионы пучка на определенную глубину в стеклоподложку, создавая трехмерную зону имплантации, где

1) положительно заряженные ионы генерирует источник ионов, который производит одновременно однозарядные и многозарядные ионы (ионы, несущие положительный заряд больше единицы). Одним таким источником ионов является, например, источник ионов на основе электронно-циклотронного резонанса (RCE),

2) ионы пучка выбирают из ионов Ar, N и He. Однозарядные и многозарядные ионы, генерируемые источником ионов одновременно, составляют ионы пучка,

3) для напряжения ускорения ионов устанавливают значение, составляющее от 5 до 200 кВ,

4) для мощности пучка устанавливают значение, составляющее от 1 до 500 Вт, и

5) для ионной дозы на единицу поверхности устанавливают значение, составляющее от 10^{12} ионов/см² до 10^{18} ионов/см², предпочтительно от 10^{14} ионов/см² до $2,5 \times 10^{17}$ ионов/см².

В одном варианте осуществления настоящего изобретения ионный пучок содержит Ar⁺, Ar²⁺, Ar³⁺, Ar⁴⁺ и Ar⁵⁺. Хотя в настоящем изобретении можно применять ионный пучок, содержащий варьирующие количества различных ионов Ar, иллюстративные значения интенсивности соответствующих ионов Ar показаны в табл. 1 ниже.

Таблица 1

	Иллюстративные значения интенсивности
Ar ⁺	2 мА
Ar ²⁺	1,29 мА
Ar ³⁺	0,6 мА
Ar ⁴⁺	0,22 мА
Ar ⁵⁺	0,11 мА

Экстракцию ионов Ar проводят при напряжении ускорения, составляющем от 5 до 200 кВ, предпочтительно от 10 до 100 кВ, более предпочтительно от 20 до 60 кВ, более предпочтительно от 20 до 35 кВ, наиболее предпочтительно при приблизительно 35 кВ.

Ионная доза в случае ионов Ar составляет от 10^{12} ионов/см² до 10^{18} ионов/см², предпочтительно от 10^{16} ионов/см² до 10^{18} ионов/см², предпочтительно от 5×10^{16} ионов/см² до 5×10^{17} ионов/см², наиболее предпочтительно от $7,5 \times 10^{16}$ ионов/см² до $2,5 \times 10^{17}$ ионов/см².

В другом варианте осуществления настоящего изобретения ионный пучок содержит N⁺, N²⁺ и N³⁺. Хотя в настоящем изобретении можно применять ионный пучок, содержащий варьирующие количества различных ионов N, иллюстративные значения интенсивности соответствующих ионов N показаны в табл. 2 ниже.

Таблица 2

	Пример
N^+	0,55 мА
N^{2+}	0,60 мА
N^{3+}	0,24 мА

Экстракцию ионов N проводят при напряжении ускорения, составляющем от 10 до 100 кВ, предпочтительно составляющем от 15 до 60 кВ, более предпочтительно составляющем от 25 до 60 кВ, более предпочтительно от 25 до 35 кВ, наиболее предпочтительно при приблизительно 35 кВ.

Ионная доза в случае ионов N составляет от 10^{12} ионов/см² до 10^{17} ионов/см², предпочтительно от 10^{14} ионов/см² до 10^{17} ионов/см², предпочтительно от 5×10^{14} ионов/см² до 10^{17} ионов/см², более предпочтительно от $2,5 \times 10^{15}$ ионов/см² до 10^{17} ионов/см², наиболее предпочтительно от $2,5 \times 10^{15}$ ионов/см² до 5×10^{16} ионов/см².

Ионы N имплантируют в подложку до глубины, составляющей от 0,1 до 0,5 мкм.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения ионный пучок содержит He^+ и He^{2+} . Хотя в настоящем изобретении может применяться ионный пучок, содержащий варьирующие количества различных ионов He, иллюстративные значения интенсивности соответствующих ионов He показаны в табл. 3 ниже.

Таблица 3

	Пример
He^+	1,35 мА
He^{2+}	0,15 мА

Экстракцию ионов He проводят при напряжении ускорения, составляющем от 5 до 1000 кВ, предпочтительно составляющем от 5 до 200 кВ, более предпочтительно составляющем от 10 до 100 кВ, наиболее предпочтительно от 20 до 60 кВ.

Ионная доза в случае ионов He составляет от 10^{12} ионов/см² до 10^{18} ионов/см². Предпочтительно ионная доза в случае ионов He составляет по меньшей мере 10^{15} ионов/см² и меньше 10^{17} ионов/см², наиболее предпочтительно составляет от 10^{15} ионов/см² до 5×10^{16} ионов/см².

Напряжение ускорителя и мощность пучка, а также дозу ионов на единицу площади поверхности, выбирают так, чтобы обеспечить имплантацию ионов из пучка в зону имплантации, характеризующуюся толщиной D от 0,1 мкм до 1 мкм, предпочтительно от 0,1 мкм до 0,5 мкм.

В случае фиксированного напряжения ускорения каждый различно заряженный ион будет иметь разную энергию. Например, в ионном пучке, содержащем Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} , Ar^{4+} и Ar^{5+} , и при напряжении ускорения, составляющем 35 кВ, ионы Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} , Ar^{4+} и Ar^{5+} будут иметь энергию 35 кэВ, 70 кэВ, 105 кэВ, 140 кэВ и 175 кэВ (килоэлектронвольт) соответственно. Максимальная глубина имплантации будет возрастать от иона с наименьшей энергией (Ar^+) до иона с самой высокой энергией (Ar^{5+}).

Вследствие их более высокой энергии ионы, несущие более высокий заряд, будут имплантированы в подложку глубже, чем ионы, несущие более низкий заряд. Таким образом, в случае данной суммарной ионной дозы узкое распределение по глубине получают, когда имплантируют только однозарядные ионы, и более широкое распределение по глубине получают при одновременной имплантации однозарядных и многозарядных ионов.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения температура участка обрабатываемой стеклянной подложки, расположенного под обрабатываемым участком, меньше температуры стеклования стеклянной подложки или равна ей. Например, данная температура зависит от значений интенсивности ионов в пучке, от времени пребывания обрабатываемого участка в пучке и от любых средств для охлаждения подложки.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стеклянная подложка и ионный пучок смещаются друг относительно друга для постепенной обработки стеклянной подложки. Предпочтительно они смещаются друг относительно друга со скоростью V_D , составляющей от 0,1 до 1000 м/с. V_D выбирают соответствующим образом для контроля времени пребывания образца в пучке, что влияет на ионную дозу и температуру обрабатываемого участка.

В одном варианте осуществления стеклянную подложку обрабатывают по меньшей мере на части одной или обеих ее поверхностей.

В одном варианте осуществления стеклянную подложку обрабатывают по меньшей мере на всей одной или обеих ее поверхностях.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения для обработки стеклянной подложки применяют одновременно или последовательно несколько ионных пучков.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения суммарную дозу ионов на единицу площади поверхности участка стеклянной подложки получают путем однократной обработки ионным пучком.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения суммарную дозу ионов на единицу площади поверхности участка стеклянной подложки получают путем нескольких последовательных обработок ионным пучком.

Таким образом возможно усиливать свойства сопротивления царапанию у поверхности стеклянной подложки путем введения определенной дозы выбранных ионов на значительную глубину в стеклянную подложку.

Также возможно получать варьирующие свойства сопротивления царапанию у поверхности стеклянной подложки путем введения разных доз выбранных ионов в разные зоны имплантации на стеклянной подложке.

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа повышения сопротивления царапанию у стекла путем имплантации однозарядных и многозарядных ионов.

Таким образом возможно выбирать эти условия, исходя из требуемого сопротивления царапанию.

Стеклянную подложку в соответствии с настоящим изобретением можно подвергать дополнительным видам обработки и модификациям, таким как разрезание и шлифование кромок, химическая закалка, термическая закалка, или видам обработки для изменения гидрофильности или гидрофобности поверхности.

Подробное описание конкретных вариантов осуществления

Иллюстративные варианты ионной имплантации готовили в соответствии с различными параметрами, подробно описанными в таблицах ниже, с использованием источника ионов RCE для генерации пучка однозарядных и многозарядных ионов.

Все образцы имели размер 10×10 см² и толщину 4 мм, и их обрабатывали по всей поверхности путем перемещения стеклянной подложки через ионный пучок со скоростью 80 мм/с.

Температуру участка обрабатываемой стеклянной подложки поддерживали при температуре, меньше температуры стеклования стеклянной подложки или равной ей.

Для всех иллюстративных вариантов имплантацию проводили в вакуумной камере при давлении 10^{-5} мбар.

Сопротивление царапанию стеклянных подложек определяли с помощью испытания на твердость царапанием с увеличивающейся нагрузкой. Данное испытание соответствует линейному изменению нагрузки, применяемой во время определенного перемещения образца под ней. В данном документе измерения проводили с помощью микроскрепч-тестера "MicroCombiterster" от CSM Instruments. Испытание на твердость царапанием заключается в перемещении алмазной иглы, которая помещена на поверхности подложки, вдоль обозначенной линии в условиях линейно увеличивающейся вертикально направленной силы и при постоянной скорости. Для образцов стекла натриево-кальциевого типа царапины наносили с помощью алмазного индентора Rockwell с радиусом наконечника 200 мкм (200 мкм наконечник), а также с помощью алмазного индентора Rockwell с радиусом наконечника 100 мкм (100 мкм наконечник). Для образцов стекла алюмосиликатного типа царапины наносили с помощью алмазного индентора Rockwell с радиусом наконечника 100 мкм (100 мкм наконечник).

Иглу перемещали вдоль прямой линии длиной 1,5 см. Поддерживали постоянную скорость, составляющую 5 мм/мин. Вертикально направленную силу (нагрузку), прилагаемую на иглу, увеличивали от 0,03 Н в начале нанесения царапины до 30 Н в конце нанесения царапины. Во время нанесения царапины регистрировали глубину проникновения, акустическую эмиссию и тангенциальную силу, и исследовали внешний вид царапины в зависимости от глубины проникновения.

Нагрузка, прилагаемая к игле, при которой на поверхности стекла появляются первые трещины, представляет собой критическую нагрузку с 100 мкм наконечником или критическую нагрузку с 200 мкм наконечником, в зависимости от радиуса применяемого алмазного индентора Rockwell. Испытание на твердость царапанием, проводимое с 100 мкм наконечником, является более серьезным, чем испытание на твердость царапанием, проводимое с 200 мкм наконечником. Сопротивление царапанию образца при применении определенного наконечника пропорционально значению критической нагрузки, полученному с помощью данного наконечника в испытании на твердость царапанием.

Для каждого образца определяли среднее значение на основании по меньшей мере трех измерений. Чем выше сопротивление царапанию, тем выше нагрузка, при которой появляются первые трещины. Появление трещин вдоль царапины приводит к более легкому обнаружению царапины невооруженным глазом. На идентичных образцах трещины будут появляться при меньшей нагрузке на 100 мкм наконечник и при большей нагрузке на 200 мкм наконечник.

На оборудовании, применяемом для экспериментов в настоящем изобретении, максимальная возможная нагрузка была ограничена 30 Н.

На некоторых образцах с очень высоким сопротивлением царапанию трещины не появлялись даже при приложении максимальной нагрузки на иглу с 200 мкм наконечником.

В зоне имплантации стеклянной подложки профиль распределения по глубине азота в стекле определяли с помощью масс-спектропии вторичных ионов (SIMS). SIMS-профили распределения по глубине получали на приборе Cameca imsf-4. Условия эрозии под действием распыления: первичный пучок 5,5 кэВ Cs⁺, плотность тока 0,16 мА/см²; участок распыления 125×125 мкм². Анализируемый участок имел диаметр 60 мкм. Обнаруживали ионы MCs⁺, где М обозначает элемент, подлежащий обнаружению. В заранее определенные интервалы времени регистрировали обнаруженный сигнал интенсивности I(M)

для каждого элемента M в зависимости от времени распыления, что давало профиль интенсивности для этого элемента в зависимости от шкалы времени. Шкалу глубин получали с помощью измерения общей глубины кратера, полученного после эрозии под действием распыления, с применением прибора для определения ступенчатого профиля после получения SIMS-измерений. Шкалу времени преобразовали в шкалу глубины, исходя из постоянной скорости распыления.

Для каждого образца (обработанного и необработанного в качестве эталона) рассчитывали интеграл распределения по глубине (мкм) интенсивности $I(\text{CsM})$ ионов MCs^+ , нормализованной относительно изотопного отношения и интенсивности Cs . В данном случае M обозначает элементы N и Si . Полуколичественное определение количеств имплантированного азота проводили с помощью расчета разницы Δ между значениями $I(\text{CsN})/I(\text{CsSi})$, интегрированными по всей глубине имплантации у обработанных стекол, и значением $I(\text{CsN})/I(\text{CsSi})$ у необработанного эталонного стекла. Глубина имплантации D у обработанного образца представляет собой глубину, на которой значение $I(\text{CsN})/I(\text{CsSi})$ падает до уровня $I(\text{CsN})/I(\text{CsSi})$ у необработанного эталонного стекла.

Для целей настоящего изобретения отношение интенсивности $I(\text{CsN})/I(\text{CsSi})$ вычисляли на основе сигнала интенсивности $I(\text{CsN}) \text{NCs}^+$ для азота и на основе интенсивности сигнала $I(\text{CsSi}) \text{SiCs}^+$ для кремния, где обнаруженным изотопом азота являлся ^{14}N и обнаруженным изотопом кремния являлся ^{28}Si .

Полуколичественное определение концентрации ионов N в зоне имплантации получали путем расчета отношения Δ/D .

Подходящего способа для определения профиля распространения имплантированных Ag или He в стекле найти не смогли.

В табл. 4 показаны эталонный пример R1, который представляет собой необработанное натриево-кальциевое стекло, и натриево-кальциевые стеклянные подложки, обработанные пучком ионов аргона. Необработанное натриево-кальциевое стекло характеризовалось критической нагрузкой 12,5 Н при применении 200 мкм наконечника.

Для примеров 1-3 показано, что с повышением ионной дозы имплантированных однозарядных и многозарядных ионов аргона критическая нагрузка возрастала. Таким образом, сопротивление царапанию натриево-кальциевого стекла увеличивалось при имплантации ионов аргона.

Таблица 4

Пример	Тип стекла	Имплантированный ион	Напряжен ие ускорения ионов (кВ)	Ионная доза (ионов/см ²)	Критическа я нагрузка при применени и 200 мкм наконечни ка (Н)
R1	Натриево-кальциевое	-	-	-	12,5
1	Натриево-кальциевое	Аргон	35	$7,5 \times 10^{16}$	19,0
2	Натриево-кальциевое	Аргон	35	10^{17}	16,4
3	Натриево-кальциевое	Аргон	35	$2,5 \times 10^{17}$	19,2

В табл. 5 приведены натриево-кальциевые стеклянные подложки, обработанные пучком ионов гелия.

Для примеров 4 и 5 показано, что при ионной дозе от 10^{15} до 10^{16} ионов/см² критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника выше, чем для необработанного натриево-кальциевого стекла.

Для примера-исключения C1 показано, что при ионной дозе, составляющей 10^{17} ионов/см², критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника ниже, чем для необработанного натриево-кальциевого стекла. Таким образом, сопротивление царапанию натриево-кальциевого стекла увеличивалось при имплантации гелия вплоть до ионной дозы, составляющей по меньшей мере 10^{16} ионов/см². При более высоких дозах, составляющих 10^{17} ионов/см², количество имплантированных ионов гелия было слишком велико и сопротивление царапанию уменьшалось.

Таблица 5

Пример	Тип стекла	Имплантированный ион	Напряжен ие ускорения ионов (кВ)	Ионная доза (ионов/см ²)	Критическа я нагрузка при применени и 200 мкм наконечни ка (Н)
4	Натриево-кальциевое	Гелий	35	10^{15}	17,5
5	Натриево-кальциевое	Гелий	35	5×10^{15}	14,3
C1	Натриево-кальциевое	Гелий	35	10^{17}	5,1

В табл. 6 приведены натриево-кальциевые стеклянные подложки, обработанные пучком ионов азота.

Как можно видеть при сравнении образцов, обработанных N , и образцов, обработанных Ag или He ,

получали намного более высокое сопротивление царапанию, зачастую оно достигало максимальной нагрузки, доступной для микроскретч-тестера с 200 мкм наконечником.

Для примеров 7-9 показано, что при ионной дозе от 10^{15} до 10^{17} ионов/см², при напряжении ускорения ионов, составляющем 20 кВ, критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника выше, чем для необработанного натриево-кальциевого стекла.

В примерах 10-12 показано, что при ионной дозе от 5×10^{15} до 10^{16} ионов/см², при напряжении ускорения ионов, составляющем 35 кВ, критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника выше, чем для необработанного натриево-кальциевого стекла.

В примере-исключении С2 показано, что при ионной дозе, составляющей 5×10^{17} ионов/см², при напряжении ускорения ионов, составляющем 35 кВ, критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника ниже, чем для необработанного натриево-кальциевого стекла. Таким образом, сопротивление царапанию натриево-кальциевого стекла увеличивалось с имплантацией азота вплоть до ионной дозы, составляющей 10^{17} ионов/см². При более высоких дозах, составляющих 5×10^{17} ионов/см² или больше, количество имплантированных ионов азота было слишком велико и сопротивление царапанию уменьшалось.

Таблица 6

Пример	Тип стекла	Имплантированный ион	Напряжение ускорения ионов (кВ)	Ионная доза (ионов/см ²)	Критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника (Н)
7	Натриево-кальциевое	Азот	20	10^{15}	≥ 30
8	Натриево-кальциевое	Азот	20	10^{16}	≥ 30
9	Натриево-кальциевое	Азот	20	10^{17}	16,5
10	Натриево-кальциевое	Азот	35	5×10^{15}	≥ 30
11	Натриево-кальциевое	Азот	35	10^{16}	≥ 30
12	Натриево-кальциевое	Азот	35	10^{16}	25,8
С2	Натриево-кальциевое	Азот	35	5×10^{17}	8,6

В табл. 7 показано сопротивление царапанию у дополнительных образцов натриево-кальциевого стекла, имплантированных азотом, в сравнении с образцом необработанного натриево-кальциевого стекла (R1). Для этих примеров и примеров-исключений сопротивление царапанию определяли при применении 100 мкм наконечника. Для каждой группы образцов, имплантированных с применением напряжения ускорения ионов 15 кВ (примеры 13-16) или 25 кВ (примеры 17-20) соответственно, критическая нагрузка и, следовательно, сопротивление царапанию увеличивались при увеличении дозы от $5,0 \times 10^{14}$ ионов/см² до $7,5 \times 10^{16}$ ионов/см². Для группы образцов, имплантированных с применением напряжения ускорения ионов, составляющего 35 кВ, критическая нагрузка возрастала при увеличении ионной дозы от $5,0 \times 10^{14}$ ионов/см² до $7,5 \times 10^{15}$ ионов/см² (примеры 21-23), и вновь немного уменьшалась при дозе, составляющей $5,0 \times 10^{16}$ ионов/см² (пример 24). При ионных дозах, превышающих 10^{17} ионов/см² (примеры С3, С4, С5, С6, С7), критическая нагрузка и, следовательно, сопротивление царапанию значительно снижались. Для этих образцов критическая нагрузка даже падала ниже критической нагрузки, полученной для образца R1 необработанного натриево-кальциевого стекла. Из нижеприведенной таблицы также можно увидеть, что при одинаковой дозе критическая нагрузка выше, когда выше напряжение ускорения ионов.

Таблица 7

Пример	Тип стекла	Импантированный ион	Напряжение ускорения ионов (кВ)	Ионная доза (ионов/см ²)	Критическая нагрузка при применении 100 мкм наконечника (Н)
R1	Натриево-кальциевое	-	-	-	6,3
13	Натриево-кальциевое	Азот	15	$5,0 \times 10^{14}$	7,1
14	Натриево-кальциевое	Азот	15	$2,5 \times 10^{15}$	7,3
15	Натриево-кальциевое	Азот	15	$7,5 \times 10^{15}$	7,6
16	Натриево-кальциевое	Азот	15	$5,0 \times 10^{16}$	7,6
17	Натриево-кальциевое	Азот	25	$5,0 \times 10^{14}$	7,3
18	Натриево-кальциевое	Азот	25	$2,5 \times 10^{15}$	7,4
19	Натриево-кальциевое	Азот	25	$7,5 \times 10^{15}$	7,5
20	Натриево-кальциевое	Азот	25	$5,0 \times 10^{16}$	7,7
21	Натриево-кальциевое	Азот	35	$5,0 \times 10^{14}$	7,5
22	Натриево-кальциевое	Азот	35	$2,5 \times 10^{15}$	8,0
23	Натриево-кальциевое	Азот	35	$7,5 \times 10^{15}$	8,1
24	Натриево-кальциевое	Азот	35	$5,0 \times 10^{16}$	8,0
C3	Натриево-кальциевое	Азот	15	$7,5 \times 10^{17}$	4,6
C4	Натриево-кальциевое	Азот	25	$2,5 \times 10^{17}$	4,0
C5	Натриево-кальциевое	Азот	25	$7,5 \times 10^{17}$	4,4
C6	Натриево-кальциевое	Азот	35	$2,5 \times 10^{17}$	5,0
C7	Натриево-кальциевое	Азот	35	$7,5 \times 10^{17}$	3,6

Как можно увидеть из табл. 6 и 7, образцы натриево-кальциевого стекла, имплантированного азотом при ионных дозах, составляющих от $5,0 \times 10^{14}$ ионов/см² до 10^{17} ионов/см², демонстрировали повышенное сопротивление царапанию по сравнению с необработанным натриево-кальциевым стеклом.

При ионных дозах, составляющих от $2,5 \times 10^{15}$ ионов/см² до 10^{17} ионов/см², сопротивление царапанию было особенно высоким, при ионных дозах, составляющих от $2,5 \times 10^{15}$ ионов/см² до $5,0 \times 10^{16}$ ионов/см², достигали наилучших результатов в отношении сопротивления царапанию.

В случае этих примеров наблюдалось увеличение сопротивления царапанию при значениях напряжения ускорения ионов, составляющих от 15 до 35 кВ, однако напряжение ускорения ионов может быть увеличено до 60 кВ. Увеличение сопротивления царапанию было выше при значениях напряжения ускорения ионов, составляющих от 25 до 35 кВ, чем при напряжении ускорения ионов, составляющем 15 кВ. Для этих примеров увеличение сопротивления царапанию было самым высоким при значениях напряжения ускорения ионов, составляющих 35 кВ.

В табл. 8 показаны эталонный пример R2, который представляет собой необработанное алюмосиликатное стекло, и алюмосиликатная стеклянная подложка, обработанная пучком ионов азота.

Данный образец R2 необработанного алюмосиликатного стекла характеризовался критической нагрузкой 5,0 Н при применении 100 мкм наконечника.

В примере 25 показано, что при имплантации однозарядных и многозарядных ионов азота с дозой, составляющей 10^{16} ионов/см², при напряжении ускорения, составляющем 35 кВ, критическая нагрузка увеличивалась. Таким образом, сопротивление царапанию алюмосиликатного стекла увеличивалось при имплантации ионов азота. Таким образом, имплантацию N в соответствии с настоящим изобретением также можно применять к стеклянным подложкам алюмосиликатного типа.

Таблица 8

Пример	Тип стекла	Импантированный ион	Напряжение ускорения ионов (кВ)	Ионная доза (ионов/см ²)	Критическая нагрузка при применении 100 мкм наконечника (Н)
25	Алюмосиликатное	Азот	35	10^{16}	9,2
R2	Алюмосиликатное	-	-	-	5,0

В табл. 9 показано, как количество и глубина имплантированного азота связаны с критической нагрузкой при применении 200 мкм наконечника. Неожиданно было обнаружено, что существует связь между сопротивлением царапанию, определяемым по критической нагрузке, с одной стороны, и количеством и глубиной распределения имплантированного азота (определяемыми соотношением Δ/D), с другой стороны.

При высоких значениях Δ/D количество азота становится настолько большим, или глубина его распределения становится настолько малой, что сопротивление царапанию становится ниже максимального (см. пример 9).

При слишком высоких значениях Δ/D количество азота слишком велико или глубина его распределения слишком мала для получения достаточного сопротивления царапанию (см. пример C2).

В предпочтительном диапазоне значений Δ/D , составляющем от по меньшей мере 4,5 мкм⁻¹ до менее 21,3 мкм⁻¹, сопротивление царапанию у стеклянной подложки увеличивается. В более предпочтительном диапазоне значений Δ/D , составляющем от по меньшей мере 4,5 до менее 15,4 мкм⁻¹, сопротивление царапанию у стеклянной подложки дополнительно увеличивается.

Таблица 9

Пример	Критическая нагрузка при применении 200 мкм наконечника (Н)	Глубина имплантации D (мкм)	Количество имплантированного азота Δ	Концентрация ионов N Δ/D (мкм ⁻¹)
7	≥30	0,15	0,67	4,5
8	≥30	0,35	2,10	6,0
9	16,5	0,35	5,40	15,4
10	≥30	0,40	2,00	5,0
11	≥30	0,35	2,71	7,7
12	25,8	0,35	2,91	8,3
C2	8,6	0,55	12,0	21,3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение стеклянной подложки, содержащей зону имплантации ионов азота, где концентрация ионов, выраженная как отношение количества имплантированного азота на глубину имплантации Δ/D , составляет по меньшей мере 4,5 мкм⁻¹ и меньше 21,3 мкм⁻¹, для снижения вероятности нанесения царапин на стеклянную подложку при механическом контакте.

2. Применение стеклянной подложки по п.1, где концентрация ионов Δ/D составляет по меньшей мере 4,5 мкм⁻¹ и меньше 16,5 мкм⁻¹.

3. Применение стеклянной подложки по п.1, где концентрация ионов Δ/D составляет от 4,5 до 7,7 мкм⁻¹.

4. Применение стеклянной подложки по п.1, где концентрация ионов Δ/D составляет от 5 до 6 мкм⁻¹.

5. Применение стеклянной подложки, где стеклянная подложка была имплантирована однозарядными и многозарядными ионами путем

поддержания температуры участка обрабатываемой стеклянной подложки при температуре, которая меньше температуры стеклования стеклянной подложки или равна ей, затем

выбора ионов, подлежащих имплантации, из ионов N, Ar и He,

установки значения напряжения ускорения для экстракции ионов, составляющего от 15 до 60 кВ, и установки значения ионной дозы, составляющего от 10 ионов/см² до 10¹⁷ ионов/см²

для снижения вероятности нанесения царапин на стеклянную подложку при механическом контакте.

6. Применение стеклянной подложки по любому из пп.1-5, где стеклянная подложка представляет собой стекло для архитектурного остекления, автомобильного остекления, мебели, крупногабаритной бытовой техники, душевых перегородок, экранов, дисплеев, структурного остекления, сканеров штрих-кодов и часов.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2