

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036427**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.10

(21) Номер заявки
201890117

(22) Дата подачи заявки
2016.07.08

(51) Int. Cl. **C03C 17/23** (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ УПРОЧНЕННОЙ СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКИ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ КРИВИЗНОЙ**

(31) **15177057.5**

(32) **2015.07.16**

(33) **EP**

(43) **2018.06.29**

(86) **PCT/EP2016/066298**

(87) **WO 2017/009235 2017.01.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

(72) Изобретатель:
**Шейверт Флорэн, Дюсулье Лоран,
Дено Жан-Мишель (BE)**

(74) Представитель:
Квашин В.П. (RU)

(56) **WO-A1-2014156577
JP-A-2015013774
US-A1-2011293928
US-A1-2014305165
US-A1-2013017380
DE-A1-102007009785**

(57) Изобретение относится к стеклянной подложке для химического упрочнения, где поверхность покрыта посредством магнетронного распыления временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, и где временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения посредством обработки травильным раствором. Другие варианты осуществления относятся к способу получения химически упрочненной стеклянной подложки с контролируемой кривизной, включающему обеспечение подложки с противоположными поверхностями, которые устойчивы к приведенному травильному раствору, образование временной тонкой пленки по меньшей мере на части поверхности стеклянной подложки, химическое упрочнение стеклянной подложки, содержащей временную тонкую пленку, и удаление временной тонкой пленки после указанного химического упрочнения указанным травильным раствором. Толщина временной тонкой пленки выбрана таким образом, что контролируемая кривизна получена при химическом упрочнении.

B1

036427

036427

B1

Изобретение относится к стеклянной подложке для химического упрочнения, к способу снижения деформации стеклянной подложки, вызванной процессом химического упрочнения, и способу получения химически упрочненной стеклянной подложки.

В течение многих лет стекло было материалом для строительства и окон автомобиля, а также для покрытий дисплеев. Стекло обеспечивает высокую химическую и механическую прочность и высокую прозрачность. Стекло также совместимо с любой технологией отображения, например LCD, плазменный дисплей, OLED, а также с широким диапазоном технологий с сенсорными экранами. Стеклянные покрытия, например, используются на экранах телевизоров, смартфонах, мобильных телефонах, планшетных компьютерах, электронных книгах, часах и компьютерных дисплеях. Более поздняя тенденция в технологии дисплеев относится как к более тонким, более легким, так и к более крупным устройствам. Аналогичная тенденция к более крупным и более легким окнам также наблюдается в транспортной отрасли (например, автомобильной, авиационной). Поэтому стало необходимо производить более тонкие стеклянные покрытия, которые по-прежнему обеспечивают желаемые оптические свойства, а также необходимую механическую и химическую стойкость.

Одной из хорошо известных технологий укрепления стекла является химическое упрочнение. При химическом упрочнении содержащее щелочь стекло погружают в нагретую ванну, содержащую расплавленную соль щелочного металла, такую как, например, KNO_3 , при значениях температуры значительно ниже точки разупрочнения стекла. Происходит ионный обмен между ионами-хозяевами щелочного металла и вторгающимися ионами щелочного металла из расплавленной соли. Если вторгающиеся ионы имеют больший размер, чем ионы-хозяева, то полученное в результате объединение вторгающихся ионов в практически жесткую атомную сеть стекла приводит к развитию профиля напряжения, включающего высокое поверхностное сжатие и некоторое балансирующее внутреннее напряжение растяжения в зависимости от количества обменных ионов, глубины ионного обмена и толщины листа стекла. По сравнению с другими способами упрочнения стекла химическое упрочнение имеет то преимущество, что оно обеспечивает более высокое поверхностное сжатие без оптических искажений и может применяться к тонким листам стекла, даже толщиной менее 1 мм.

В зависимости от параметров процесса химического упрочнения и от стеклянной подложки получают различные значения степени ионного обмена. Степень ионного обмена, то есть количество обменных ионов и глубина ионообменного слоя в стеклянной подложке, приводит к профилям напряжений, характеризующимся поверхностным напряжением сжатия (CS) от 300 до 1300 МПа с глубиной сжимаемого слоя (DOL) в диапазоне от нескольких микрон до нескольких сотен микрон. Общий уровень упрочнения определяется профилем напряжения по толщине стеклянной подложки. С целью получения высокой прочности на разрыв необходим профиль напряжения с высокими значениями DOL и высокими значениями CS. В зависимости от предполагаемого применения устройства отображения, химически упрочненное защитное стекло для отображения обычно должно обладать поверхностным напряжением сжатия (CS) выше 600 МПа с глубиной сжимаемого слоя (DOL) выше 12 мкм.

В химическом упрочнении могут использоваться многие различные типы стекла, они обычно содержат ион щелочного металла, называемый ионом-хозяином, имеющий относительно небольшой ионный радиус, такой как ион лития или натрия, который можно обменивать с другим ионом, называемым вторгающимся ионом, имеющим относительно больший ионный радиус, таким как ион калия, рубидия или цезия. Стеклянные подложки обычно применяют в качестве листов стекла различного размера с двумя противоположными основными поверхностями.

Некоторые стеклянные подложки имеют противоположные поверхности с различными ионообменными свойствами, одну поверхность с высоким ионным обменом и одну поверхность с низким ионным обменом. На поверхности с высоким ионным обменом степень ионного обмена, степень ионного обмена, то есть количество обменных ионов и/или глубина ионообменного слоя, выше, чем на противоположной поверхности с низким ионным обменом. При таких подложках наблюдалось, что если количество обменных ионов и/или глубина ионного обмена отличаются с двух сторон листа стекла, то CS и DOL отличаются с двух сторон и полученный в результате профиль напряжения по толщине листа стекла является асимметричным. Когда профиль напряжения асимметричен и CS и DOL с обеих сторон не уравновешивают друг друга, это может привести к тому, что обычно плоская стеклянная подложка будет иметь кривизну или деформироваться. Действительно, в некоторых случаях профиль напряжения по толщине стеклянного листа является асимметричным, но сбалансированным, так что деформация не происходит. В частности, когда стеклянные подложки тонкие, например, толщиной менее 1,6 мм и когда требуются высокие уровни упрочнения, например, для покрытий дисплея, уровень деформации может стать очень высоким. Определены некоторые причины этого различного поведения ионного обмена. В некоторых случаях количество ионов-хозяев натрия вблизи поверхности может быть ниже на одной стороне стеклянного листа из-за стадии деалкализации, применяемой во время его производства. Другой причиной может быть присутствие олова в поверхностном слое с одной стороны стеклянного листа вследствие флоат-процесса, используемого для производства стекла, где нижняя сторона стекла вступает в контакт с ванной расплавленного олова, а верхняя сторона не вступает. Ионный обмен на нижней стороне стекла в таком случае медленнее, чем на верхней стороне.

Одним из способов избежать деформации химически упрочненного стекла является ограничение уровня упрочнения. Тем не менее, стекло не может достичь механического сопротивления, необходимого для его предполагаемого применения.

Другим способом избежать деформации является полирование, травление или шлифование одной стеклянной поверхности или обеих стеклянных поверхностей перед химическим упрочнением, тем самым устраняя поверхностный слой, который вызывает различия в ионообменных свойствах. Этот процесс, однако, требует много времени и является сложным, особенно для больших тонких стеклянных подложек.

В заявке на патент US 2014/0305165 описан способ снижения деформации, вызванной химическим упрочнением, который основан на формировании химически осажденной из паровой фазы пленки, содержащей конкретное количество атомов Н, на поверхность с высоким ионным обменом, которая, например, представляет собой наружную поверхность стекла, образованного посредством флоат-процесса. Регулирование содержания атомов Н в пленке контролирует скорость диффузии ионов через пленку и, таким образом, профиль напряжения, полученный посредством химического упрочнения. Такие регулирования содержания атомов Н необходимы не только вследствие того, что ионообменные свойства поверхностных слоев стекла отличаются для различных типов стекла, но также вследствие того, что в ходе получения одного типа стекла возникают отклонения и, конечно же, вследствие того, что условия процесса химического упрочнения могут изменяться. Тем не менее, регулирование количества атомов Н в химически осажденной из паровой фазы пленке не является легким. С одной стороны, осаждение включает сложные физические и химические реакции, которые трудно предсказать, с другой стороны, проверка количества атомов Н в данной пленке не может выполняться легко в ходе самого процесса осаждения. Кроме того, пленка постоянно остается на подложке и будет влиять на ее оптические свойства, ее поверхностные свойства, такие как, например, шероховатость, и должны учитываться для всех последующих процессов.

Терминология

Поверхностное напряжение сжатия (CS): напряжение, которое имеет место в результате эффекта экструзии в структуре стекла посредством поверхности стекла после ионного обмена в стекле, измеренное с помощью коммерчески доступного измерителя поверхностного напряжения FSM от Orihara Industrial Co. Ltd., на основе оптического принципа.

Глубина ионообменного слоя (DOL): толщина слоя стеклянной поверхности, где происходит ионный обмен и возникает напряжение сжатия. DOL может быть измерена с помощью коммерчески доступного измерителя поверхностного напряжения FSM от Orihara Industrial Co. Ltd. на основе оптического принципа.

Центральное напряжение растяжения (CT): напряжение растяжения, которое образуется в промежуточном слое стекла и препятствует напряжению сжатия, которое образуется между верхней и нижней поверхностями стекла после ионного обмена. CT может быть рассчитано исходя из измеренных значений CS и DOL.

Деформация: деформация листа стекла представляет собой отклонение от плоскости изогнутого листа стекла. Уровень деформации можно оценивать посредством измерения кривизны. Направление деформации может быть вогнутым или выпуклым относительно выбранной стороны подложки.

Цель

Целью настоящего изобретения является обеспечение стеклянной подложки для химического упрочнения, по меньшей мере на часть поверхности которой нанесена легко удаляемая временная тонкая пленка, которая модифицирует степень ионного обмена при химическом упрочнении покрытой поверхности.

В частности, целью настоящего изобретения является обеспечение стеклянной подложки, имеющей поверхность с низким ионным обменом и поверхность с высоким ионным обменом, и легко удаляемой временной пленки на поверхности с высоким ионным обменом, которая может быть химически упрочнена с низким уровнем деформации или даже остающаяся практически плоской.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения изогнутой химически упрочненной стеклянной подложки с контролируемой кривизной и предпочтительно не содержащей покрытия.

В частности, целью настоящего изобретения является обеспечение способа химического упрочнения стеклянной подложки с противоположными поверхностями, имеющими различные ионообменные свойства, с целью получения химически упрочненной стеклянной подложки с низким уровнем деформации и предпочтительно не содержащей покрытия.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение стеклянной подложки, имеющей различные ионообменные свойства на ее двух поверхностях, которая является химически упрочненной, имеет низкую деформацию или даже является практически плоской и не содержит покрытия.

Описание изобретения

Настоящее изобретение относится к стеклянной подложке для химического упрочнения, имеющей первую и вторую противоположные поверхности, которые являются устойчивыми к определенному тра-

вильному раствору в их непокрытом состоянии, где по меньшей мере часть подложки покрыта на первой поверхности первой временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, где первая временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения путем обработки указанным травильным раствором, и где толщина первой временной тонкой пленки выбрана таким образом, чтобы первая контролируемая кривизна была получена при химическом упрочнении в части подложки, покрытой первой временной тонкой пленкой на первой поверхности.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что степень ионного обмена у поверхности стеклянной подложки может быть снижена с помощью временной тонкой пленки, которая может быть удалена посредством травления без воздействия на непокрытые поверхности стекла. Таким образом, они смогли модифицировать и контролировать степень ионного обмена стеклянной поверхности, чтобы контролировать уровень и направление кривизны, полученные при химическом упрочнении стеклянной подложки. Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения путем травления, например, определенным травильным раствором, таким образом восстанавливая поверхность до первоначального состояния без покрытия. Поверхности подложки в их непокрытом состоянии устойчивы к указанному травильному раствору, то есть они не подвергаются травлению или его воздействию в течение времени, необходимого для удаления временной тонкой пленки. Травильный раствор может представлять собой водный раствор кислоты или основания, например, уксус. Непокрытые химически упрочненные стеклянные подложки в первоначальном состоянии с практически контролируемой кривизной могут быть получены путем повышения разницы ионообменных свойств противоположных поверхностей стеклянной подложки.

Для данной подложки, данного состава временной тонкой пленки и данных условий химического упрочнения, авторы настоящего изобретения обнаружили, что кривизна при химическом упрочнении существенно зависела от толщины тонкой пленки. Таким образом, они смогли получить контролируемую кривизну, выбирая толщину временной тонкой пленки.

В конкретном варианте осуществления настоящего изобретения представлена стеклянная подложка для химического упрочнения, где дополнительно к первой временной тонкой пленке по меньшей мере часть подложки покрыта на первой поверхности второй временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении и которая отличается от первой временной тонкой пленки, где вторая временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения путем обработки указанным травильным раствором, и где толщина второй временной тонкой пленки выбрана таким образом, что вторая контролируемая кривизна получена при химическом упрочнении в части подложки, покрытой второй временной тонкой пленкой на первой поверхности.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что если различные временные тонкие пленки присутствуют по меньшей мере на частях поверхности подложки, то различные варианты контролируемой кривизны могут быть получены на различных покрытых частях подложки. Первая и вторая временные тонкие пленки могут отличаться их толщиной и/или их составом.

В другом конкретном варианте осуществления настоящего изобретения представлена стеклянная подложка для химического упрочнения, где дополнительно к первой или первой и второй временной тонкой пленке по меньшей мере часть поверхности подложки покрыта на второй поверхности третьей временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, где третья временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения путем обработки указанным травильным раствором, и где толщина третьей временной тонкой пленки выбрана таким образом, что третья контролируемая кривизна получена при химическом упрочнении в части подложки, покрытой третьей временной тонкой пленкой на второй поверхности.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что если различные временные тонкие пленки присутствуют по меньшей мере на частях обеих противоположных поверхностей подложки, то могут быть получены более различные и отличные варианты контролируемой кривизны на различных покрытых частях подложки. Третья временная тонкая пленка может отличаться от первой и/или второй временной тонкой пленки их толщиной и/или их составом, или не отличаться.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения представлена стеклянная подложка для химического упрочнения, имеющая первую и вторую противоположные поверхности, которые являются устойчивыми к определенному травильному раствору в их непокрытом состоянии, где первая и вторая противоположные поверхности имеют различные ионообменные свойства в их непокрытом состоянии перед химическим упрочнением, при этом первая поверхность представляет собой поверхность с высоким ионным обменом, и вторая поверхность представляет собой поверхность с низким ионным обменом, где по меньшей мере часть подложки покрыта на первой поверхности первой временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, где первая временная тонкая пленка может быть удалена после химического упрочнения путем обработки указанным травильным раствором, и где толщина первой временной тонкой пленки выбрана таким образом, что первая контролируемая кривизна, составляющая от $-0,04^*1/м$ до $0,04^*1/м$, получена при химическом упрочнении покрытой части подложки. Предпочтительно подложка покрыта практически на всей первой поверхности и контролируемая кривизна, составляющая от $-0,04^*1/м$ до $0,04^*1/м$,

получена на всей подложке при химическом упрочнении. Предпочтительно подложка практически полностью покрыта на первой поверхности и контролируемая кривизна, составляющая от $-0,01^*1/м$ до $0,01^*1/м$, получена на всей подложке при химическом упрочнении.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что стеклянные подложки с противоположными поверхностями с различными ионообменными свойствами в их непокрытом состоянии могут быть химически упрочненными с малой кривизной, даже практически без кривизны, если временная тонкая пленка, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, присутствовала на поверхности с высоким ионным обменом. Они обнаружили, что если временная тонкая пленка обладала некоторой выбранной толщиной, то ионообменные свойства поверхности с высоким обменом могут быть адаптированы к ионообменным свойствам противоположной поверхности с низким ионным обменом. Выбранная толщина зависит от состава временной тонкой пленки, условий химического упрочнения и стекла подложки.

Настоящее изобретение также относится к способу химического упрочнения стеклянной подложки, включающему следующие операции:

- a) обеспечение подложки, имеющей первую и вторую противоположные поверхности, которые являются устойчивыми к определенному травильному раствору,
- b) нанесение покрытия по меньшей мере на часть подложки на первой поверхности первой временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении,
- c) химическое упрочнение покрытой стеклянной подложки,
- d) удаление временной тонкой пленки после указанного химического упрочнения указанным травильным раствором.

В конкретном варианте осуществления настоящего изобретения способ включает перед операцией c) дополнительную операцию нанесения покрытия по меньшей мере на часть подложки на первой поверхности второй временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, и/или дополнительную операцию нанесения покрытия по меньшей мере на часть подложки на второй поверхности третьей временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении.

В особенно предпочтительном варианте осуществления в настоящем изобретении настоящее изобретение обеспечивается способ химического упрочнения стеклянной подложки, включающий следующие операции:

- a) обеспечение подложки, имеющей первую и вторую противоположные поверхности, которые являются устойчивыми к определенному травильному раствору, при этом первая и вторая противоположные поверхности имеют различные ионообменные свойства в их непокрытом состоянии, при этом первая поверхность представляет собой поверхность с высоким ионным обменом, и вторая поверхность представляет собой поверхность с низким ионным обменом,
- b) нанесение покрытия по меньшей мере на часть подложки на первой поверхности первой временной тонкой пленкой, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении, с такой толщиной, что первая контролируемая кривизна, составляющая от $-0,04^*1/м$ до $0,04^*1/м$, получена при химическом упрочнении,
- c) химическое упрочнение покрытой стеклянной подложки,
- d) удаление временной тонкой пленки после указанного химического упрочнения указанным травильным раствором.

Настоящее изобретение также относится к химически упрочненной стеклянной подложке, имеющей первую и вторую противоположные поверхности с различными ионообменными свойствами, которая практически является плоской и которая не имеет покрытия. Предпочтительно химически упрочненная стеклянная подложка на обеих противоположных поверхностях имеет значения CS по меньшей мере 400 МПа и значения DOL по меньшей мере 6 мкм. Значения CS предпочтительно составляют от 400 МПа до 1200 МПа, значения DOL предпочтительно оставляют от 6 до 40 мкм. Предпочтительно химически упрочненная стеклянная подложка имеет толщину от 0,1 до 3 мм. Если стеклянная подложка представляет собой известково-натриевое стекло, то значения CS противоположных поверхностей предпочтительно составляют по меньшей мере 400 МПа при значениях DOL по меньшей мере 8 мкм. Если стеклянные подложки представляют собой алюмосиликатные стеклянные подложки, то значения CS предпочтительно составляют по меньшей мере 650 МПа и значения DOL составляют по меньшей мере 16 мкм.

Стеклянные подложки, пригодные для применения в связи с настоящим изобретением, в частности включают плоские листовые стеклянные подложки с двумя основными противоположными поверхностями и с составом, который делает возможным упрочнение посредством химического упрочнения. Стеклянные подложки, пригодные в данном случае в связи с настоящим изобретением, могут иметь различные ионообменные свойства на их первой и второй противоположных поверхностях, или могут не иметь.

Их конкретные примеры включают известково-натриевое стекло, алюмосиликатное стекло, боратное стекло, литиево-алюмосиликатное стекло, боросиликатное стекло и бесщелочное стекло, и прозрачные стеклянные пластины, образованные из различных других видов стекла. Особенно часто применяют

известково-натриевое стекло и алюмосиликатное стекло.

Среди них стекла, содержащие ионы щелочного металла или ионы щелочно-земельного металла, которые имеют меньший ионный радиус, являются предпочтительными, и стекло, содержащее ионы Na, является более предпочтительным. Стекло, содержащее ионы Na⁺, способно подвергаться ионному обмену с ионами щелочного металла, имеющими ионный радиус больше Na⁺, например, ионами K⁺. Ионы Na⁺, таким образом, можно эффективно заменить, для упрочнения таким образом стекла, даже если стеклянная подложка имеет временную тонкую пленку, образованную на ее поверхности.

Композиция стеклянной подложки для химического упрочнения по настоящему изобретению особенно не ограничена, за исключением того, что она должна обеспечивать ионный обмен. Например, можно применять следующие композиции стекла.

Композиция стеклянной подложки по настоящему изобретению особенно не ограничена и может относиться к известково-натриевому стеклу, боросиликатному стеклу или алюмосиликатному стеклу, или к еще иному типу стекла, поскольку он содержит щелочь. В частности, он может быть сформирован в листовое стекло посредством флоат-процесса.

Предпочтительно, композиция стеклянной подложки по настоящему изобретению не содержит бор и литий. Это означает, что элементы бор и литий не преднамеренно добавляют в стеклянную партию/сырье и что, если они присутствуют, их содержание в составе стеклянного листа достигает только уровня примеси, неизбежно включаемого в производство.

В варианте осуществления композиция стеклянной подложки содержит следующее в весовых процентах, выраженное в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	55-78%
Al ₂ O ₃	0-18%
B ₂ O ₃	0-18%
Na ₂ O	>0-20%
CaO	0-15%
MgO	0-10%
K ₂ O	0-10%
BaO	0-5%

Преимущественно, особенно из-за низких издержек производства, композиция стеклянной подложки представляет собой известково-натриевое стекло. В соответствии с данным вариантом осуществления, композиция стеклянной подложки содержит следующее в весовых процентах, выраженное в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	60-78%
Al ₂ O ₃	0-8%
B ₂ O ₃	0-4%
CaO	0-15%
MgO	0-10%
Na ₂ O	5-20%
K ₂ O	0-10%
BaO	0-5%.

Предпочтительно, композиция стеклянной подложки содержит следующее в весовых процентах, выраженное в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	60-78%
Al ₂ O ₃	0-6%
B ₂ O ₃	0-1%
CaO	5-15%
MgO	0-8%
Na ₂ O	10-20%
K ₂ O	0-5%
BaO	0-1%.

Стеклоподложки, пригодные для применения в настоящем изобретении, должны быть устойчивы к определенному травильному раствору, применяемому для удаления временной тонкой пленки. То есть, стеклоподложки не подвергаются воздействию травильного раствора в значительной степени в условиях, применяемых для удаления временных тонких пленок. Стеклоподложки, представ-

ленные выше, как правило, устойчивы к слабым кислотам и основаниям в обычных условиях для удаления временных тонких пленок, как описано ниже.

Толщина стеклянных подложек, пригодных для применения в связи с настоящим изобретением, особенно не ограничена. Как правило, толщина стеклянной подложки предпочтительно составляет 3 мм или меньше для осуществления эффективного процесса химического упрочнения, который описан далее. Вопрос деформации при химическом упрочнении важен для стеклянных подложек с толщиной от 0,1 до 3 мм, в частности, с толщиной от 0,1 до 1,6 мм, и наиболее важен для стеклянных подложек с толщиной от 0,1 до 0,7 мм. Вопрос деформации при химическом упрочнении также становится более важным, если стеклянные подложки имеют малую толщину от 0,1 до 1,6 мм и необходим высокий уровень упрочнения. Для известково-натриевых композиций вопрос деформации важен для уровней поверхностного напряжения сжатия по меньшей мере 400 МПа и глубины сжимаемого слоя более 6 мкм, в частности, более 8 мкм. Для алюмосиликатных композиций вопрос деформации особенно важен для уровней поверхностного напряжения сжатия по меньшей мере 650 МПа и глубины сжимаемого слоя более 15 мкм.

Один способ для подтверждения того, что стеклянная подложка имеет различные ионообменные свойства на ее противоположных поверхностях, включает следующие стадии: химическое упрочнение стеклянной подложки и измерение деформации или определение CS и DOL или анализ и сравнение профилей проникновения вторгающегося иона на каждой поверхности.

Предпочтительно химическое упрочнение осуществляют в ванне с расплавленной солью, предпочтительно содержащей KNO_3 , при температуре от 400 до 500°C в течение от 20 мин до 24 ч. Затем CS и DOL могут быть определены посредством способов, описанных выше. Профиль проникновения вторгающегося иона на каждой поверхности стекла может быть определен посредством известного способа масс-спектропии вторичных ионов (SIMS) или предпочтительно посредством известного способа спектропии рентгеновских фотоэлектронов (XPS). Значения количества вторгающегося иона, например, K^+ , например, можно сравнивать с использованием рентгенофлуоресцентных измерений на химически упрочненных подложках.

С целью вычисления деформации подложки образец $4 \times 4 \text{ см}^2$ измеряют с помощью стилусного профилометра DEKТАК 6М. Стилус последовательно изображает линейный профиль вдоль двух ортогональных линий длиной 3 мм в центре образца. Для каждой ортогональной линии выполняются три измерения, а кривизну вычисляют из среднего значения шести измерений с использованием параболической подгонки и известных способов вычисления. По соглашению, когда направление деформации вогнуто, кривизне дается положительный знак, когда направление деформации выпукло, кривизне дается отрицательный знак. По соглашению, стеклянные подложки, полученные с помощью флоат-процесса, измеряются с помощью стороны олова, обращенной к стилусу профилирующего устройства, и поскольку кривизна является обратной величиной радиуса, единица представляет собой 1/м. Стеклянная подложка считается имеющей низкую деформацию или низкую кривизну, если кривизна составляет от $-0,04 \cdot 1/\text{м}$ до $0,04 \cdot 1/\text{м}$, или радиус кривизны составляет не менее 25 м в центре подложки. Стеклянная подложка считается практически плоской или практически не имеет кривизны, если абсолютная величина кривизны не превышает $0,01 \cdot 1/\text{м}$, или радиус кривизны составляет не менее 100 м. Стеклянная подложка считается имеющей значительную деформацию или значительную кривизну, когда абсолютная величина кривизны выше $0,04 \cdot 1/\text{м}$.

Временная тонкая пленка по настоящему изобретению может содержать тонкую пленку любого подходящего материала, имеющего желаемые характеристики, то есть они влияют на ионообменные свойства покрытой стеклянной поверхности и удаляются с помощью способа травления, который не влияет на стеклянную подложку. В качестве барьеров для миграции щелочных металлов известно множество различных материалов, например TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 . Особенно эффективными барьерами для щелочных металлов являются SiO_2 , Si_3N_4 , оксид цинка-олова.

Существуют разные способы травления этих материалов, которые являются трудными и/или дорогостоящими в реализации и они часто включают токсичные и/или опасные химические вещества. Следовательно, данные материалы не являются предпочтительными в качестве временных тонких пленок.

Предпочтительно временная тонкая пленка предусматривает тонкую пленку материала, имеющего желаемые характеристики, то есть он влияет на ионообменные свойства покрытой стеклянной поверхности и удаляется травильным раствором, к которому не покрытая стеклянная подложка является устойчивой. Влажное травление с помощью такого травильного раствора обычно является более предпочтительным, так как оно предлагает быстрый недорогой процесс. В отношении процесса химического упрочнения операция влажного травления может сочетаться с операцией промывания, которая обычно выполняется после химического упрочнения стекла. Например, временная тонкая пленка может быть образована из материала, который удаляется травильным раствором, содержащим основание или кислоту, предпочтительно травильный раствор является водным раствором. Кислота может представлять собой неорганическую кислоту, такую, как, например, HCl или HNO_3 . Основание может представлять собой неорганическое основание, например, NaOH или KOH . В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения кислота представляет собой слабую кислоту, наиболее предпочтительно слабую органическую кислоту, например, уксусную кислоту или лимонную кислоту, которая является более экологиче-

ски чистой и нетоксичной. Если кислота представляет собой жидкость при стандартных условиях давления и температуры, ее также можно использовать в чистом виде. Например, уксусную кислоту можно применять в качестве травильного раствора в неразбавленной форме, также называемой ледяной уксусной кислотой, или разбавленной водой, например, разбавленной с помощью воды, чтобы она содержала от 3 до 9% по объему уксусной кислоты, например, уксус. Несмотря на то, что кислотность кислого травильного раствора может изменяться, значение pH обычно составляет от 2 до 4. В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения временная тонкая пленка содержит материал, который удаляют травильным раствором, содержащим слабое основание, например, аммиак. Несмотря на то, что pH основного травильного раствора может изменяться, значение pH обычно составляет от 8 до 10. Травление обычно проводят при значениях температуры, близких к комнатной температуре, или немного выше комнатной температуры, например при температуре от 20 до 50°C. Продолжительность травления зависит от используемого травителя, температуры травильного раствора, временной тонкой пленки и ее толщины.

Временную тонкую пленку предпочтительно формируют из материала, который полностью удаляется выбранным травильным раствором. Предпочтительно формировать временную тонкую пленку материала, которая может быть осаждена с необходимой толщиной, с использованием общих способов осаждения, таких как химическое осаждение из паровой фазы, химическое осаждение из паровой фазы под воздействием плазмы или, предпочтительно, магнетронное распыление, на общих промышленных линиях нанесения покрытия в пределах экономически приемлемого времени цикла.

Временная тонкая пленка преимущественно состоит из материала, который обладает достаточной механической и химической стойкостью для сопротивления нормальным условиям обработки стекла при транспортировке, обращении и хранении. Предпочтительно временная тонкая пленка по настоящему изобретению содержит оксид одного или нескольких металлов, выбранных из цинка, висмута, кадмия, железа или никеля. Оксиды металлов этой группы имеют достаточную механическую и химическую стойкость для сопротивления нормальным условиям обработки стекла. Оксиды этой группы также могут быть удалены травильным раствором, содержащим основание или кислоту. Они также могут влиять на ионообменное поведение поверхности стекла, на которую их осаждают.

Наиболее предпочтительно временная тонкая пленка по настоящему изобретению содержит оксид цинка. Оксид цинка особенно хорошо подходит для применения в качестве временной тонкой пленки по настоящему изобретению, поскольку он способен влиять на ионообменное поведение поверхности стекла. Оксид цинка может быть эффективно осажден в широком диапазоне толщин с использованием известных способов осаждения. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что изменение толщины временной тонкой пленки оксида цинка обеспечивает постепенную модификацию ионообменных свойств стекла в широком диапазоне. Оксид цинка имеет особое преимущество перед другими тонкими пленками, которые очень эффективно блокируют ионный обмен. Действительно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что если временная тонкая пленка содержит оксид цинка, то кривизна при химическом упрочнении может быть точно отрегулирована с использованием широкого диапазона толщины тонкой пленки. Тонкие пленки, которые блокируют ионный обмен более эффективным образом, не могут быть использованы для тонкой настройки кривизны при химическом упрочнении, поскольку небольшие изменения толщины пленки приводят к большим изменениям степени ионного обмена. Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что после химического упрочнения временная тонкая пленка оксида цинка легко удаляется травильными растворами, такими как слабокислые растворы, такие как травильные растворы на основе уксусной кислоты, например уксус, к которым устойчивы практически все стеклянные подложки, подходящие для химического упрочнения. Оксид цинка можно осаждают в полностью окисленной форме или в виде субоксида. В конкретном варианте осуществления настоящего изобретения временная тонкая пленка по сути состоит из оксида цинка.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения во временной тонкой пленке вместе с оксидом цинка могут присутствовать другие оксиды металлов. Оксид цинка может, например, быть легирован металлами, такими как алюминий, бор, галлий, индий или олово. В этих случаях атомное отношение металл-цинк не превышает 0,1, предпочтительно не превышает 0,05, для гарантии легкого удаления слабой кислотой.

В варианте осуществления настоящего изобретения пленку на основе оксида цинка осаждают путем химического осаждения из паровой фазы с использованием предшественника, представляющего собой металлоорганическое соединение цинка, при температуре стеклования от 200 до 700°C. В другом варианте осуществления настоящего изобретения пленку на основе оксида цинка осаждают путем химического осаждения из паровой фазы под воздействием плазмы при температуре стеклования ниже 300°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения временная тонкая пленка предусматривает пленку распыленного материала. Распыленные тонкие пленки можно осаждают с большой степенью однородности состава и толщины в широком диапазоне составов и значений толщины подложки. Временные тонкие пленки по настоящему изобретению являются практически непористыми и хорошо прилипающими и, следовательно, обеспечивают достаточную механическую и химическую стойкость для сопротивления нормальным условиям обработки стекла. Распыленные временные тонкие

пленки на основе оксида металла по настоящему изобретению предпочтительно осаждают посредством способов магнетронного усиленного распыления. Оксиды металлов можно осаждать посредством распыления из мишени, образованной металлом желаемого оксида металла в окислительной атмосфере. Атмосфера распыления может состоять из чистого кислорода или смеси кислорода и инертного газа, такого как аргон. Предпочтительно, атмосфера распыления содержит кислород и до приблизительно 40% аргона. В качестве альтернативы оксиды металлов можно осаждать посредством распыления мишени, образованной самим оксидом металла, в нереакционноспособной атмосфере, такой как аргон. В этом случае мишень оксида металла обычно включает легирующую примесь, такую как Al, Ga, In или Sn для увеличения электропроводности мишени. При любом из этих способов распыления пленки оксида металла практически не содержат водород, который может влиять на их эффект относительно ионообменных свойств стеклянной поверхности. Как будет понятно специалистам в данной области, различные параметры осаждения могут быть адаптированы для контроля скорости осаждения и качества пленки, например, мощность, приложенная к мишени для распыления, и парциальные давления газов, образующих атмосферу распыления.

Способы распыления особенно полезны для осаждения временной тонкой пленки только на выбранных участках, например, при использовании масок во время осаждения. Они также могут быть адаптированы для осаждения с обеих сторон подложки одновременно или последовательно.

Временные тонкие пленки, пригодные в связи с настоящим изобретением, предпочтительно имеют толщину от 1 до 200 нм. Регулирование толщины вследствие различных типов стекла с различными ионообменными свойствами, и/или вследствие колебаний в процессе производства определенного типа стекла и/или вследствие различных условий процесса химического упрочнения, а также вследствие различной деформации или требований кривизны легко осуществить и легко контролировать во время процесса нанесения покрытия с использованием общих способов контроля толщины.

Временная тонкая пленка по настоящему изобретению образована по меньшей мере на части поверхности стеклянной подложки. Ее также можно осаждать по меньшей мере с двумя различными значениями толщины на более чем одном участке стеклянной подложки. Автора настоящего изобретения обнаружили, что это приводит к областям, имеющим различные значения кривизны на различных участках стеклянной подложки. Он также может быть нанесен поверх по меньшей мере части обеих поверхностей подложки. Таким образом, при химическом упрочнении могут быть получены различные уровни и направления кривизны. В конкретном варианте осуществления настоящего изобретения временную тонкую пленку наносят практически на всю поверхность подложки. Таким образом, на всей подложке получается однородная кривизна.

Значения толщины временной тонкой пленки в диапазоне от 20 до 60 нм являются предпочтительными для уменьшения деформации на химически укрепленном стекле, в частности толщина от 0,5 мм до 0,7 мм, поскольку им удастся компенсировать диапазон различий ионообменных свойств, обычно наблюдаемых на противоположных поверхностях стеклянных подложек, полученных с помощью флоат-процесса. Таким образом, могут быть получены подложки, практически не имеющие кривизну после химического упрочнения. Данные временные тонкие пленки достаточно толстые для оказания влияния на деформацию при химическом упрочнении подложки. Значения толщины в этом диапазоне также являются предпочтительными, так как они обеспечивают быстрое травление после стадии химического упрочнения с помощью необходимого травильного раствора.

В зависимости от толщины временной тонкой пленки, толщины стекла и условий химического упрочнения, могут быть получены значительные значения кривизны, составляющие по меньшей мере $1^{\circ}/\text{м}$, по меньшей мере $5^{\circ}/\text{м}$ и даже по меньшей мере $10^{\circ}/\text{м}$.

Процессы химического упрочнения, пригодные для настоящего изобретения, предпочтительно включают так называемый ионный обмен при низкой температуре с использованием наружного источника вторгающегося щелочного иона с относительно большим ионным радиусом по сравнению с радиусом иона-хозяина. В процессе ионного обмена может быть использован внешний источник вторгающихся ионов щелочного металла в виде ванны с расплавленной солью, в виде напыленной солевой смеси, в виде пасты или в виде пара. Примеры расплавленных солей для осуществления процесса ионного обмена включают нитрат калия, и сульфаты щелочных металлов, и хлориды щелочных металлов, например, такие как сульфат натрия, сульфат калия, хлорид натрия и хлорид калия.

Данные расплавленные соли можно применять как самостоятельно, так и в комбинации.

Процесс химического упрочнения можно осуществлять, например, путем погружения стеклянной подложки в ванну из расплавленного нитрата калия при температуре от 400 до 500°C в течение от 5 мин до 24 ч. Как будет понятно специалистам в данной области техники, можно выбрать различные параметры процесса ионного обмена, принимая во внимание состав и толщину стекла, используемую расплавленную соль и профиль напряжения, необходимый для конечного использования химически упрочненного стекла.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения химическое упрочнение осуществляют посредством погружения стеклянной подложки в ванну расплавленного нитрата калия при температуре от 400 до 500°C в течение от 24 до 48 ч. Было обнаружено, что эти условия осо-

бенно эффективны для получения значительных уровней кривизны без разрушения стеклянных подложек.

Примеры конечных вариантов применения химически упрочненных стеклянных подложек по настоящему изобретению включают защитные стекла дисплеев, такие как цифровые камеры, мобильные телефоны, смартфоны, сенсорные планшеты, КПК и сенсорные панели, а также любое покрытие дисплея.

Примеры

Сравнительные примеры С1-С4 представляют собой образцы 4×4 см² известково-натриевого стекла, полученного с помощью флоат-процесса, толщиной 0,55 или 0,7 мм, которые не были покрыты временной тонкой пленкой.

Примеры 1-11 представляют собой образцы 4×4 см² известково-натриевого стекла, полученного с помощью флоат-процесса, толщиной 0,55 или 0,7 мм, на которые было нанесено покрытие ZnO с различными значениями толщины со стороны воздуха, как может быть видно из табл. 1.

Пример 12 представляет собой образцы 4×4 см² известково-натриевого стекла, полученного с помощью флоат-процесса, толщиной 0,4 мм, на которые было нанесено покрытие ZnO толщиной 160 нм на его стороне олова.

Покрытие ZnO получали путем распыления металлической мишени Zn (чистота >99,9%) в атмосфере аргона/кислорода на промышленной линии магнетронного распыления.

Химическое упрочнение сравнительных примеров С1-С4 и примеров 1-12 осуществляли посредством помещения в кассету, предварительного нагрева, а затем погружения в ванну с расплавленным KNO₃ (>99%) с заданным набором длительности и температуры, как может быть видно из табл. 1.

Таблица 1

Образец			Химическое упрочнение	
Номер	Толщина стекла	Толщина ZnO	Температура	Длительность
	[мм]	[нм]	[°C]	[ч.]
С1	0,55	0	430	4
1	0,55	25	430	4
2	0,55	35	430	4
3	0,55	45	430	4
С2	0,7	0	430	4
4	0,7	25	430	4
5	0,7	30	430	4
6	0,7	35	430	4
С3	0,55	0	465	4
7	0,55	10	465	4
8	0,55	20	465	4
9	0,55	50	465	4
С4	0,55	0	430	2
10	0,55	25	430	2
С5	0,55	0	410	4
11	0,55	25	410	4
12	0,40	160	430	41

После химического упрочнения, охлаждения и промывания образцы с покрытием ZnO, выдерживали в течение 1 мин в ванне, содержащей чистую уксусную кислоту при комнатной температуре приблизительно 20°C для стравливания всего покрытия ZnO. Затем напряжение поверхностного сжатия (CS), глубину слоя (DOL) и кривизну измеряли, как описано выше.

После травления на стеклянной подложке не было видимым травление или химическое воздействие.

Количество калия (K^+) на поверхности химически упрочненных подложек сравнивали с измерениями с помощью рентгеновской флуоресценции и выражали в виде произвольной единицы тысячи импульсов в секунду [kcps].

Полное удаление временной тонкой пленки подтверждалось рентгенофлуоресцентными измерениями.

В табл. 2 обобщены данные измерений для примеров.

Таблица 2

Образец	Кривизна [1/м]	Сторона воздуха			Сторона Sn		
		CS [МПа]	DOL [мкм]	K^+ [kcps]	CS [МПа]	DOL [мкм]	K^+ [kcps]
C1	0,092	662	9,5	185	699	8,2	174
1	0,033	632	8,8	176	685	8,0	175
2	-0,006	670	8,7	171	638	8,2	177
3	-0,039	630	8,4	167	661	8,2	176
C2	0,075	637	9,6	188	667	8,4	176
4	0,042	646	9,0	179	651	8,5	175
5	0,024	678	8,9	175	662	8,4	176
6	0,012	652	8,9	173	670	8,5	178
C3	0,190	522	17,1	269	525	13,3	258
7	0,124	569	15,5	259	570	13,8	256
8	0,016	578	15	251	559	13,8	255
9	-0,112	585	14,6	241	571	13,8	255
C4	0,081	718	7,4		715	5,9	
10	0,049	697	6,2		701	5,9	
C5	0,075	744	7,5		786	6,1	
11	0,046	777	7,2		799	5,8	
12	7,7	509	31,1		не поддается обнаружению	не поддается обнаружению	

Как видно из таблицы выше, при сравнении C1 с примерами 1-3, C2 с примерами 4-6, C3 с примерами 7-9, временная тонкая пленка снижает количество K^+ , который обменивался на Na^+ на стороне воздуха стеклянной подложки. Чем больше толщина временной тонкой пленки, тем больше степень ионного обмена была снижена на покрытой поверхности. В то же время глубина слоя напряжения сжатия была снижена.

Как видно из измерений кривизны, непокрытые сравнительные примеры C1, C2, C3, C4 и C5 имеют

значительную деформацию или значительную кривизну с уровнями кривизны более $0,04 \cdot 1/\text{м}$. Они имеют положительные значения кривизны, что означает, что они вогнуты, если смотреть со стороны олова. При сравнении С1 с примерами 1-3, С2 с примерами 4-6, С3 с примерами 7-9, С4 с примером 10 и С5 с примером 11, может быть видно, что вогнутая кривизна вначале уменьшается, а затем становится выпуклой с повышением толщины временной тонкой пленки.

В примере 12 показано, что очень высокий уровень кривизны $7,7 \cdot 1/\text{м}$ по меньшей мере может достигаться при химическом упрочнении стеклянной подложки толщиной 0,4 мм, покрытой временной тонкой пленкой по настоящему изобретению. CS и DOL было невозможно измерить на стороне олова.

Как продемонстрировано в данных примерах, с временной тонкой пленкой по настоящему изобретению при выборе определенной толщины пленки может быть получен широкий диапазон значений контролируемой кривизны в широком диапазоне значений толщины стекла и условий химического упрочнения. В зависимости от того, какая толщина временной тонкой пленки будет выбрана, кривизна после химического упрочнения может контролироваться как низкая или даже контролироваться до уровня, при котором кривизна практически отсутствует. Кривизну также можно контролировать с получением очень высокой кривизны, как показано в примере 12.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения химически упрочненной стеклянной подложки с контролируемой кривизной, включающий следующие операции:

а) нанесение покрытия в виде первой временной тонкой пленки, которая снижает степень ионного обмена при химическом упрочнении по меньшей мере на часть первой поверхности стеклянной подложки, первая и вторая противоположные поверхности которой имеют различные ионообменные свойства в их непокрытом состоянии, при этом первая поверхность представляет собой поверхность с высоким ионным обменом и вторая поверхность представляет собой поверхность с низким ионным обменом,

б) химическое упрочнение покрытой стеклянной подложки в ванне с расплавленной солью, содержащей KNO_3 , при температуре от 400 до 500°C в течение от 20 мин до 24 ч,

в) удаление временной тонкой пленки после указанного химического упрочнения указанным травильным раствором, где указанный травильный раствор представляет собой водный раствор кислоты или основания,

причем подложка имеет толщину от 0,1 до 3 мм и является устойчивой к травильному раствору, указанная первая временная тонкая пленка содержит оксид цинка и имеет толщину от 1 до 200 нм, такую что контролируемая кривизна, полученная в результате химического упрочнения, составляет от $-0,04 \cdot 1/\text{м}$ до $0,04 \cdot 1/\text{м}$.

2. Способ по п.1, где нанесение покрытия первой временной тонкой пленкой осуществляют практически по всей первой поверхности подложки.

3. Способ по п.1 или 2, где операцию нанесения покрытия первой, второй и/или третьей временной тонкой пленкой осуществляют путем магнетронного распыления.

