



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111646693 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010555625.X

(22)申请日 2020.06.17

(71)申请人 深圳南玻科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区招商街
道水湾社区南海大道南玻总部新楼
301申请人 中国南玻集团股份有限公司
清远南玻节能新材料有限公司
咸宁南玻光电玻璃有限公司(72)发明人 刘攀 陈志鸿 何进 刘建党
肖子凡 戴斌 邓臻禄 刘红刚
王明忠(74)专利代理机构 深圳市精英专利事务所
44242

代理人 武志峰

(51)Int.Cl.

C03C 3/093(2006.01)

C03B 19/02(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

H05K 5/00(2006.01)

H05K 5/03(2006.01)

C03C 4/02(2006.01)

C03B 27/03(2006.01)

C03C 4/16(2006.01)

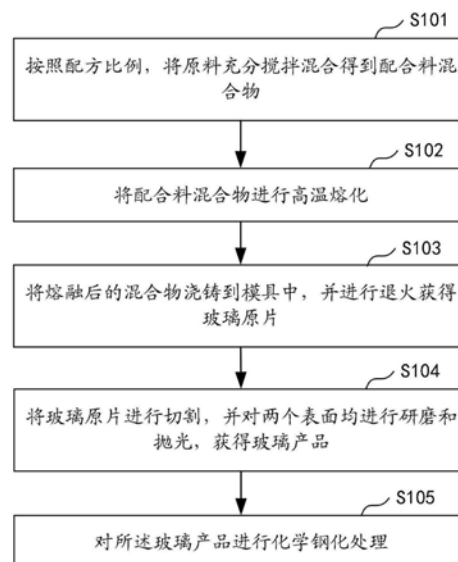
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

低介电常数和损耗的锂铝硅酸盐玻璃、制备
方法及应用

(57)摘要

本发明公开了低介电常数和损耗的锂铝硅酸盐玻璃、制备方法及应用,按质量百分比计,所述锂铝硅酸盐玻璃包括:56%-64.5%的 SiO_2 , 15.5%-23%的 Al_2O_3 , 0.2%-1%的 B_2O_3 , 4.2%-6.5%的 Li_2O , 7.6%-10.5%的 Na_2O , 0.1%-0.8%的 K_2O , 0%-3.6%的 BeO , 0.2%-1%的 MgO , 3.2%-7.3%的 ZrO_2 , 0%~0.2%的 SeO_2 。本发明实施例所述玻璃具有较低的介电常数和介电损耗,且可以提高玻璃的弹性模量和硬度等机械性能,具有较强的防刮伤性能和耐冲击性,且具有超白透亮的效果,能较好的应用于5G通信显示器件的盖板玻璃。



1. 一种锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按质量百分比计,包括:

SiO₂ 56%-64.5%

Al₂O₃ 15.5%-23%

B₂O₃ 0.2%-1%

Li₂O 4.2%-6.5%

Na₂O 7.6%-10.5%

K₂O 0.1%-0.8%

BeO 0%-3.6%

MgO 0.2%-1%

ZrO₂ 3.2%-7.3%

SeO₂ 0%~0.2%。

2. 根据权利要求1所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按质量百分比计,包括:

SiO₂ 58.3%-62.5%

Al₂O₃ 16.9%-21.1%

B₂O₃ 0.3%-0.72%

Li₂O 4.7%-5.5%

Na₂O 8.3%-10.2%

K₂O 0.24%-0.72%

BeO 0.4%-2.7%

MgO 0.3%-0.78%

ZrO₂ 3.6%-6.2%

SeO₂ 0.02%~0.18%。

3. 根据权利要求2所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,按质量百分比计,包括:

SiO₂ 60.3%-61.7%

Al₂O₃ 17.8%-19.2%

B₂O₃ 0.48%-0.62%

Li ₂ O	4.8%-5.1%
Na ₂ O	8.9%-9.3%
K ₂ O	0.39%-0.65%
BeO	1.36%-1.8%
MgO	0.35%-0.63%
ZrO ₂	4.1%-5.7%
SeO ₂	0.05%~0.15%。

4. 根据权利要求1所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,各组分的质量百分比代入公式计算得到介电因子 $E = (R_2O + MgO) / (Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + BeO)$,且满足 $0.4 \leq E \leq 0.8$;

以及,各组分的质量百分比代入公式计算得到强化因子 $S = (R_2O + MgO) / (BeO + ZrO_2)$,且满足 $0.01 \leq S \leq 0.08$;

R为Li、Na和K。

5. 根据权利要求4所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于, $0.45 \leq E \leq 0.77$ 。

6. 根据权利要求4所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于, $0.02 \leq S \leq 0.07$ 。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述锂铝硅酸盐玻璃经化学钢化后的表面压应力为799-1141MPa,应力层深度为146-190 μ m。

8. 根据权利要求1-6任一项所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,在室温下,频率为1GHz的介电常数为4.99-5.92,介电损耗为0.0040-0.0060;在70℃下,频率为1GHz的介电常数5.07-6.00,介电损耗为0.0066-0.0098。

9. 根据权利要求1-6任一项所述的锂铝硅酸盐玻璃,其特征在于,所述锂铝硅酸盐玻璃的亮度 L^* 为95.56-97.15, a^* 为-0.08-0.01, b^* 为0-0.1。

10. 一种如权利要求1~9任一项所述的锂铝硅酸盐玻璃的制备方法,其特征在于,包括:

按照配方比例,将原料充分搅拌混合得到配合料混合物;

将配合料混合物进行高温熔化;

将熔融后的混合物浇铸到模具中,并进行退火获得玻璃原片;

将玻璃原片进行切割,并对两个表面均进行研磨和抛光,获得玻璃产品;

对所述玻璃产品进行化学钢化处理。

11. 根据权利要求10所述的锂铝硅酸盐玻璃的制备方法,其特征在于,采用两步法离子交换进行化学钢化处理;

其中,二步法离子交换工艺如下:

先在300℃-350℃空气介质中预热一段时间;

第一步离子交换:在以质量百分比计含有30%~60%的NaNO₃以及40%~70%的KNO₃的混合熔盐中,在390℃~430℃的温度下离子交换180min~360min;

在390℃-420℃空气介质中预热一段时间;

第二步离子交换:在以质量百分比计含有0%~10%的NaNO₃以及90%~100%的KNO₃的混合熔盐中,在400℃~440℃的温度下离子交换60min~180min。

12. 一种如权利要求1~9任一项所述的锂铝硅酸盐玻璃的应用,其特征在于,将所述锂铝硅酸盐玻璃应用于5G通信消费电子产品的盖板玻璃。

低介电常数和损耗的锂铝硅酸盐玻璃、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂铝硅酸盐玻璃制造技术领域,特别涉及满足5G高频通信需求消费电子产品的玻璃材料,且能成为显示装置的保护玻璃。

背景技术

[0002] 近年来,随着无线通信、光纤通信、高速数据网络产品的不断推出,信息传输朝向高速化、高频化的趋势发展,市场对移动通信设备触摸屏用盖板玻璃提出了更高要求。5G技术全面进入人们的生活,作为承载5G商业场景的手机是各大厂商创新的核心,而盖板玻璃是手机上的关键部件,主要作用是保护手机触摸屏,降低通信信号和无线充电损耗。

[0003] 目前,5G广泛使用3000MHz-5000MHz以及毫米微波频率,同时要求数据传输速率提高10倍以上,频率越高、频段越宽,传输速度越快。但是,波长变短,通信信号损耗会变大,因此移动通信设备需选择低介电、低损耗的盖板玻璃来降低整个信号的损耗。

[0004] 换句话说,保护高频无线通信设备的触摸屏即需要使用低成本的盖板玻璃,同时还要求盖板玻璃具有稳定的低介电常数和低介电损耗。介电常数和介电损耗是会随温度变化的,介电性的变化会导致线路延时的变化,温度越高,延时越大。在高频微波条件下使用的低介电性盖板玻璃,低介电常数可以提高信号传输速度,低介电损耗是为了防止通信信号失真,减少信号的弛豫和交叉干扰。因此,具有低介电性的盖板玻璃就是一种理想的移动通信设备触摸屏用盖板材料,有利于触摸屏的微波信号及控制信号的发出和接受,是5G时代移动通信设备亟需的。

[0005] 另外,随着4K及高世代显示设备的兴起,手机触摸屏上均匀分布4096个像素点,像素点越多,显示画面越清晰,这就要求手机触摸屏上的盖板玻璃本体颜色尽可能降低对显示屏画质的影响。而盖板玻璃的本体颜色与玻璃原料和生产工艺联系密切,主要由于玻璃原料中硅砂、长石和白云石含有铁、铬、钛等化合物和有机物的有害杂质,以及玻璃熔制过程中耐火材料或者操作工具上的溶于玻璃中的铁质,最终形成带有一定颜色的玻璃,导致有碍于对光学要求高的显示设备上的使用。

[0006] 现有技术中,含锂的高铝硅酸盐盖板玻璃具有较高的介电常数和介电损耗(室温下,测试频率1MHz,介电常数 ϵ 大于7,介电损耗大于0.008),且作为显示屏用前盖或后盖的保护玻璃,耐摔性不足,同时目前市场对平板显示器和手机超薄化和轻质化的要求下,需要一种超薄厚度(如0.2-0.5mm),触摸屏用超白透亮的盖板玻璃,该盖板玻璃需选择低介电、低损耗的材料来降低5G高频信号的损耗,且经化学钢化后同时具有较高力学性能和钢化效果。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供低介电常数和损耗的锂铝硅酸盐玻璃、制备方法及应用,旨在解决现有技术无法同时满足5G通信的介电性能、光学性能和化学钢化性能要求的问题。

[0008] 本发明实施例提供一种锂铝硅酸盐玻璃,按质量百分比计,包括:

	SiO ₂	56%-64.5%
	Al ₂ O ₃	15.5%-23%
	B ₂ O ₃	0.2%-1%
	Li ₂ O	4.2%-6.5%
[0009]	Na ₂ O	7.6%-10.5%
	K ₂ O	0.1%-0.8%
	BeO	0%-3.6%
	MgO	0.2%-1%
	ZrO ₂	3.2%-7.3%
	SeO ₂	0%~0.2%。
[0010]	进一步的,按质量百分比计,所述的锂铝硅酸盐玻璃,包括:	
	SiO ₂	58.3%-62.5%
	Al ₂ O ₃	16.9%-21.1%
[0011]	B ₂ O ₃	0.3%-0.72%
	Li ₂ O	4.7%-5.5%
	Na ₂ O	8.3%-10.2%
	K ₂ O	0.24%-0.72%
	BeO	0.4%-2.7%
[0012]	MgO	0.3%-0.78%
	ZrO ₂	3.6%-6.2%
	SeO ₂	0.02%~0.18%。
[0013]	进一步的,按质量百分比计,所述的锂铝硅酸盐玻璃,包括:	

	SiO ₂	60.3%-61.7%
	Al ₂ O ₃	17.8%-19.2%
	B ₂ O ₃	0.48%-0.62%
	Li ₂ O	4.8%-5.1%
[0014]	Na ₂ O	8.9%-9.3%
	K ₂ O	0.39%-0.65%
	BeO	1.36%-1.8%
	MgO	0.35%-0.63%
	ZrO ₂	4.1%-5.7%
	SeO ₂	0.05%~0.15%。

[0015] 进一步的,各组分的质量百分比代入公式计算得到介电因子 $E = (R_2O + MgO) / (Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + BeO)$,且满足 $0.4 \leq E \leq 0.8$;

[0016] 以及,各组分的质量百分比代入公式计算得到强化因子 $S = (R_2O + MgO) / (BeO + ZrO_2)$,且满足 $0.01 \leq S \leq 0.08$;

[0017] R为Li、Na和K。

[0018] 进一步的, $0.45 \leq E \leq 0.77$ 。

[0019] 进一步的, $0.02 \leq S \leq 0.07$ 。

[0020] 进一步的,所述锂铝硅酸盐玻璃经化学钢化后的表面压应力为799-1141MPa,应力层深度为146-190 μ m。

[0021] 进一步的,在室温下,频率为1GHz的介电常数为4.99-5.92,介电损耗为0.0040-0.0060;在70℃下,频率为1GHz的介电常数5.07-6.00,介电损耗为0.0066-0.0098。

[0022] 进一步的,所述锂铝硅酸盐玻璃的亮度 L^* 为95.56-97.15, a^* 为-0.08-0.01, b^* 为0-0.1。

[0023] 本发明实施例还提供一种如上所述的锂铝硅酸盐玻璃的制备方法,其包括:

[0024] 按照配方比例,将原料充分搅拌混合得到配合料混合物;

[0025] 将配合料混合物进行高温熔化;

[0026] 将熔融后的混合物浇铸到模具中,并进行退火获得玻璃原片;

[0027] 将玻璃原片进行切割,并对两个表面均进行研磨和抛光,获得玻璃产品;

[0028] 对所述玻璃产品进行化学钢化处理。

[0029] 进一步的,采用两步法离子交换进行化学钢化处理;

[0030] 其中,二步法离子交换工艺如下:

[0031] 先在300℃-350℃空气介质中预热一段时间;

[0032] 第一步离子交换:在以质量百分比计含有30%~60%的NaNO₃以及40%~70%的KNO₃的混合熔盐中,在390℃~430℃的温度下离子交换180min~360min;

[0033] 在390℃-420℃空气介质中预热一段时间;

[0034] 第二步离子交换:在以质量百分比计含有0%~10%的NaNO₃以及90%~100%的

KNO₃的混合熔盐中,在400℃~440℃的温度下离子交换60min~180min。

[0035] 本发明实施例还提供一种如上所述的锂铝硅酸盐玻璃的应用,其中,将所述锂铝硅酸盐玻璃应用于5G通信消费电子产品的盖板玻璃。

[0036] 本发明实施例提供了低介电常数和损耗的锂铝硅酸盐玻璃、制备方法及应用,按质量百分比计,所述锂铝硅酸盐玻璃包括:56%-64.5%的SiO₂,15.5%-23%的Al₂O₃,0.2%-1%的B₂O₃,4.2%-6.5%的Li₂O,7.6%-10.5%的Na₂O,0.1%-0.8%的K₂O,0%-3.6%的BeO,0.2%-1%的MgO,3.2%-7.3%的ZrO₂,0%~0.2%的SeO₂。本发明实施例所述玻璃具有较低的介电常数和介电损耗,且可以提高玻璃的弹性模量和硬度等机械性能,具有较强的防刮伤性能和耐冲击性,且具有超白透亮的效果,能较好的应用于5G通信显示器件的盖板玻璃。

附图说明

[0037] 为了更清楚地说明本发明实施例技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0038] 图1为本发明实施例提供的一种锂铝硅酸盐玻璃的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0039] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 应当理解,当在本说明书和所附权利要求书中使用时,术语“包括”和“包含”指示所描述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整体、步骤、操作、元素、组件和/或其集合的存在或添加。

[0041] 还应当理解,在此本发明说明书中所使用的术语仅仅是出于描述特定实施例的目的而并不意在限制本发明。如在本发明说明书和所附权利要求书中所使用的那样,除非上下文清楚地指明其它情况,否则单数形式的“一”、“一个”及“该”意在包括复数形式。

[0042] 还应当进一步理解,在本发明说明书和所附权利要求书中使用的术语“和/或”是指相关联列出的项中的一个或多个的任何组合以及所有可能组合,并且包括这些组合。

[0043] 本发明实施例提供一种锂铝硅酸盐玻璃,按质量百分比计,包括:

[0044]	SiO_2	56%-64.5%
	Al_2O_3	15.5%-23%
	B_2O_3	0.2%-1%
	Li_2O	4.2%-6.5%
	Na_2O	7.6%-10.5%
	K_2O	0.1%-0.8%
	BeO	0%-3.6%
	MgO	0.2%-1%
	ZrO_2	3.2%-7.3%
	SeO_2	0%-0.2%。

[0045] 本发明实施例对玻璃的组成成分进行优化,本发明实施例得到的玻璃具有超白透亮、轻质、低熔化温度、优良的机械性能和热稳定性、低介电常数和低介电损耗等特点。

[0046] 进一步,按质量百分比计,所述锂铝硅酸盐玻璃包括:

[0047]	SiO_2	58.3%-62.5%
	Al_2O_3	16.9%-21.1%
	B_2O_3	0.3%-0.72%
	Li_2O	4.7%-5.5%
	Na_2O	8.3%-10.2%
	K_2O	0.24%-0.72%
	BeO	0.4%-2.7%
	MgO	0.3%-0.78%
	ZrO_2	3.6%-6.2%
	SeO_2	0.02%~0.18%。

[0048] 进一步,按质量百分比计,所述锂铝硅酸盐玻璃包括:

	SiO ₂	60.3%-61.7%
	Al ₂ O ₃	17.8%-19.2%
	B ₂ O ₃	0.48%-0.62%
	Li ₂ O	4.8%-5.1%
[0049]	Na ₂ O	8.9%-9.3%
	K ₂ O	0.39%-0.65%
	BeO	1.36%-1.8%
	MgO	0.35%-0.63%
	ZrO ₂	4.1%-5.7%
	SeO ₂	0.05%~0.15%。

[0050] 本发明实施例中, Zr⁴⁺和Be²⁺离子分别形成低介电常数的ZrSi_xO_y和[BeO₄]四面体, 来代替介电常数较高的RO (R=Mg、Ca、Sr和Ba) 碱土金属氧化物原料。同时, ZrO₂和BeO能较好提升玻璃网络空间结构, 促进离子交换, 可以较好提升化学钢化效果。

[0051] 本发明实施例选用Li₂O, Na₂O, K₂O作为碱土金属氧化物组合, 形成混合碱效应, 控制MgO含量, 且结合本发明实施例的化学钢化工艺 (具体可采用二步法化学钢化工艺) 能进一步提升化学钢化效果。

[0052] 本发明实施例通过使用氧化硒 (SeO₂) 脱色剂, 主要消除或减弱由于FeO、Fe₂O₃等化合物所产生的黄绿色, 从而得到超白透亮的玻璃成品。

[0053] 具体地, SiO₂以硅氧四面体的结构单元形成玻璃的网络骨架, 该组分是必需的。如果SiO₂的质量百分比低于56%, 则玻璃熔体网络完整度下降, 使得玻璃的介电常数升高, 同时应变点下降, 稳定性也随之下落; SiO₂含量的提高能降低玻璃的介电常数, 提升玻璃的力学强度和稳定性, 如果SiO₂的质量百分比超过64.5%, 则熔化玻璃需要更高的温度, 澄清与均化需要更长的时间。因此本发明实施例中SiO₂质量百分比的范围为56%~64.5%。

[0054] Al₂O₃是以[AlO₄]存在形式使玻璃网络结构更加完整, 降低玻璃的介电常数, 同时提高玻璃的化学稳定性和机械性能。由于铝氧四面体单元的体积大于硅氧四面体单元, 使得玻璃网络结构中的空隙通道更大, 有利于R₂O (R为Li、Na和K) 离子交换, 一方面使得化学钢化效果更好, 另一方面则会使得玻璃的介电常数升高。因此, 综合考虑玻璃的介电性和化学钢化效果, 本发明实施例中含有的Al₂O₃质量百分比范围为15.5%~23%。

[0055] B₂O₃的作用主要是优化玻璃网络结构, 可降低玻璃的介电常数, 同时提高玻璃的力学性能、应变点和耐候性。但是, 如果在玻璃中含量<0.2%, 则对上述性能改善不明显, 如果在玻璃中含量>1%, 则由于其易挥发而造成玻璃成分不均, 从而会给离子交换过程造成不利影响。因此, 本发明实施例中含有的B₂O₃质量百分比范围为0.2%~1%。

[0056] R₂O=Li₂O、Na₂O和K₂O都是网络外体, 为促进玻璃原料熔融的成分, 而且是化学钢化的主要成分。三者同时加入, 通过混合碱效应, 可提升玻璃的化学钢化效果, 降低玻璃的介电损耗。如果三者的含量过高, 则玻璃断键增加, 玻璃网络结构不完整, 玻璃的热膨胀增加, 玻璃的耐候性和稳定性变差, 同时挥发性增大, 会加剧对炉体耐材的侵蚀。反之, 如果三

者的含量过低,则玻璃的熔化变得困难,同时会明显降低玻璃的化学钢化效果。因此,本发明实施例中含有的 Li_2O 质量百分比范围为4.2%~6.5%, Na_2O 质量百分比范围为7.6%~10.5%, K_2O 质量百分比范围为0.1%~0.8%。

[0057] MgO 在高温时能提高玻璃熔融性,促进玻璃的熔化和澄清,且可降低玻璃密度和玻璃析晶倾向。如果 MgO 质量百分比低于0.1%,则玻璃的黏度太大,增加玻璃析晶倾向;若 MgO 质量百分比高于1%,则玻璃的介电常数大幅增大。因此,本发明实施例含有的 MgO 质量百分比范围为0.1%~1%。

[0058] BeO 有助于降低玻璃熔化温度,处于网络空间主要形成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体,使得玻璃结构紧密,提高热稳定性和化学稳定性;另外,若含量过多,则阻碍化学钢化过程中的 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 离子交换,降低强化性能,且使得玻璃的介电常数大幅增大。因此,综合考虑,优选情况下, BeO 质量百分比范围为0~3.6%。

[0059] ZrO_2 是网络外体氧化物, ZrO_2 容易和 SiO_2 发生反应,生成低介电常数的 ZrSi_xO_y ,同时,以 $[\text{ZrO}_8]$ 形式存在于玻璃网络空隙中,会使得玻璃网络结构致密化,起到增强玻璃网络结构的作用,提高玻璃弹性模量,抑制裂纹的发生,但是过多的 ZrO_2 会致使玻璃发生乳浊化。因此本发明实施例中含有的 ZrO_2 质量百分比范围为3.2%~7.3%。

[0060] 影响玻璃介电性的因素有网络骨架强度、离子半径大小及空间电荷等。玻璃网络形成体氧化物的电子极化率很小,所以介电常数也较小;网络外体阳离子的极化率远比网络形成体的极化率大,因此,当网络外体组分增加时,玻璃的介电常数和介电损耗变大。

[0061] 进一步的,各组分的质量百分比代入公式计算得到介电因子 $E = (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BeO})$,且满足 $0.4 \leq E \leq 0.8$;

[0062] 以及,各组分的质量百分比代入公式计算得到强化因子 $S = (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{BeO} + \text{ZrO}_2)$,且满足 $0.01 \leq S \leq 0.08$;

[0063] R 为 Li 、 Na 和 K 。

[0064] 该介电因子 E 可影响玻璃的介电性能。该强化因子 S 可影响玻璃的化学强化效果。

[0065] 进一步的,各组分的质量百分比代入公式计算得到介电因子 $E = (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BeO})$,且满足 $0.45 \leq E \leq 0.77$ 。

[0066] 进一步的,各组分的质量百分比代入公式计算得到强化因子 $S = (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{BeO} + \text{ZrO}_2)$,且满足 $0.02 \leq S \leq 0.07$ 。

[0067] Zr^{4+} 和 Be^{2+} 离子分别形成低介电常数的 ZrSi_xO_y 和 $[\text{BeO}_4]$ 带电四面体,比形成体离子争夺氧离子 O^{2-} 的能力更强,这样玻璃结构中 O^{2-} 对 Li^+ 、 Na^+ 的束缚降低, Li^+ 、 Na^+ 很容易与 K^+ 交换。同时,为了使 Al_2O_3 、 B_2O_3 和 BeO 以网络形成体的形式存在于玻璃网络结构中,需要合理控制碱金属氧化物 R_2O 和 MgO 的含量,即 $0.4 \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BeO}) \leq 0.8$,以及, $0.01 \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{BeO} + \text{ZrO}_2) \leq 0.08$, R 为 Li 、 Na 和 K 。更优选的: $0.02 \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{BeO} + \text{ZrO}_2) \leq 0.07$ 。更优选的, $0.45 \leq (\text{R}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BeO}) \leq 0.77$ 。这样有利于提高化学钢化处理时的离子交换效果,且有效降低玻璃的介电常数。

[0068] 由于玻璃原料中主要矿物原料硅砂、长石和白云石含有铁、铬、钛等化合物和有机物的有害杂质,以及玻璃熔制过程中耐火材料或者操作工具上的溶于玻璃中的铁质,最终形成带有一定颜色的玻璃,从而有碍于对光学要求高的显示设备上的使用。

[0069] 氧化硒(SeO_2)是作为玻璃中的脱色剂,主要用于消除或减弱由于 FeO 、 Fe_2O_3 等化合

物所产生的黄绿色,从而得到超白透亮的玻璃成品,玻璃的亮度 L^* 为95.56-97.15, a^* 为-0.08-0.01, b^* 为0-0.1。由于硝酸盐也可中和铁离子所产生的颜色,本发明实施例中由钠盐和钾盐带入硝酸根。因此,本发明实施例中的氧化硒为非必要组分,根据玻璃配合料中的Fe含量,本发明实施例中含有的 SeO_2 质量百分比范围为0~0.2%。

[0070] 本发明实施例组分中含有 BeO 和 ZrO_2 ,可以有效降低玻璃的介电常数和介电损耗,且可以提高盖板玻璃的弹性模量和硬度等机械性能。

[0071] 本发明实施例的玻璃经过化学钢化后,维氏硬度为716-731MPa,表面压应力(CS)为799-1141MPa,应力层深度(DOL)为146-190 μm 。即具有较强的防刮伤性能和耐冲击性,能较好的应用于消费电子产品的盖板玻璃,例如作为显示器件的盖板玻璃。

[0072] 本发明实施例的玻璃,在室温下,频率为1GHz的介电常数为4.99-5.92,介电损耗为0.0040-0.0060。在70℃下,频率为1GHz的介电常数5.07-6.00,介电损耗为0.0066-0.0098。即应用于5G消费电子产品上可以提高信号传输速度,降低通信信号失真。

[0073] 如图1所示,本发明实施例还提供一种如上所述的锂铝硅酸盐玻璃的制备方法,其包括:

[0074] S101、按照配方比例,将原料充分搅拌混合得到配合料混合物;

[0075] S102、将配合料混合物进行高温熔化;

[0076] S103、将熔融后的混合物浇铸到模具中,并进行退火获得玻璃原片;

[0077] S104、将玻璃原片进行精密线切割,并对两个表面均进行研磨和抛光,获得玻璃产品;

[0078] S105、对所述玻璃产品进行化学钢化处理。

[0079] 玻璃主要的化学钢化处理方法为一步法离子交换或二步法离子交换,通常,如果达到较高的DOL值(应力层深度值),则离子交换时间需要很长时间,但是,在经过如此长时间的离子交换后,会出现应力松弛,CS值(表面压应力值)下降。因此,玻璃的CS与DOL无法同时达到理想水平。本发明实施例提供的玻璃,熔化温度为1565-1630℃,且通过电动驱动铂铑合金搅拌杆搅拌熔融玻璃液,以促进澄清和均化,可得到超白、透亮、无气泡的玻璃液。

[0080] 本发明实施例将玻璃原料调整为能够得到上述成分要求所述玻璃的原料,经过混料机混合,高温熔化,浇注成型,充分退火,得到块状玻璃制品。

[0081] 再将块状玻璃制品经金刚石线切割机切割成长*宽*厚=200mm*80mm*0.3-0.7mm的薄片,再经研磨和抛光后,将薄玻璃片进行二步法化学钢化处理,得到低介电常数和低介电损耗、较高表面压应力(单位[MPa])和应力层深度(单位[μm])的玻璃。

[0082] 其中,二步法离子交换工艺如下:

[0083] 先在300℃-350℃空气介质中预热一段时间,如1h;

[0084] 第一步离子交换:在以质量百分比计含有30%~60%的 $NaNO_3$ 以及40%~70%的 KNO_3 的混合熔盐中,在390℃~430℃的温度下离子交换180min~360min;

[0085] 在390℃-420℃空气介质中预热一段时间,如0.5h;

[0086] 第二步离子交换:在以质量百分比计含有0%~10%的 $NaNO_3$ 以及90%~100%的 KNO_3 的混合熔盐中,在400℃~440℃的温度下离子交换60min~180min。

[0087] 本发明实施例还提供一种如上所述的锂铝硅酸盐玻璃的应用,具体将所述锂铝硅酸盐玻璃应用于5G通信消费电子产品的盖板玻璃,可作为显示装置的保护玻璃,满足5G高

频通信需求。

[0088] 本发明实施例所制备的玻璃具有如下优点：(1) 低介电常数和低介电损耗，本发明实施例的玻璃可降低通信设备传输信号的损耗，保证通信质量。(2) 较高表面压应力CS和应力层深度DOL，使得玻璃具有优良的耐划伤性和耐抗摔性。(3) 消除或减弱了由于FeO、Fe₂O₃等化合物所产生的黄绿色，从而得到超白透亮的玻璃成品，从而提高对光学要求高的显示设备上的使用率。

[0089] 具体实施例

[0090] 测试样品的主要制备步骤为：

[0091] (1) 按玻璃配方准确称取所需要的原材料1200g，由混料机机械混合1h；(2) 倒入铂铑坩锅中，在1530-1590℃下熔化、澄清和均化4-8h，且将铂金搅拌杆深入玻璃液中，电动搅拌2-4h；(3) 将熔制好的玻璃液浇注到不锈钢模具中成型，在610-720℃温度下退火1-3h，随后降温至室温。将玻璃制品用线切割机进行0.3mm厚度切片，然后进行研磨和抛光精加工，将精加工处理的玻璃片进行二步法离子交换以达到化学钢化效果，最后分别对玻璃样品理化性能测试。

[0092] 以下实施例和对比例中：

[0093] 玻璃密度是参照阿基米德法测定。

[0094] 杨氏模量是利用弯曲共振法测定。

[0095] 膨胀系数(30-300℃)是利用德国耐驰DIL-402PC卧式膨胀仪测定的，升温速率为5℃/min。

[0096] 介电常数和介电损耗是参照SJ/T11043-1993《电子玻璃高频介质损耗和介电常数的测试方法》测定。

[0097] 化学钢化后玻璃应力层深度(DOL)和表面压应力(CS)是采用SLP-1000和FSM-6000LEUV表面应力仪来测定。

[0098] 维氏硬度是参照标准ASTM E-384使用维氏硬度计测定。

[0099] 玻璃应变点、退火点和软化点是参照标准ASTM C-336和ASTM C-338测定。

[0100] 熔化温度是采用美国Orton高温粘度计测定粘度，再由Vogel-Fulcher-Tamann公式计算得出熔化温度。

[0101] 利用Datacolor650超高精度台式分光光度测色仪对其进行颜色L、a、b值的测试。

[0102] 表1、表2和表3提供了18组实施例玻璃成分配比以及理化性能测试结果，表4提供了6组对比例玻璃成分配比以及理化性能测试结果。

[0103] 表1

[0104]	玻璃组成 (%wt)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
	SiO ₂	56.1	56.7	57.2	57.8	58.3	58.8
	Al ₂ O ₃	23.0	22.5	22.1	21.7	21.1	20.6
	B ₂ O ₃	0.62	0.67	0.26	0.96	0.48	0.5
	Li ₂ O	4.2	4.7	5.2	4.61	5.83	4.3
	Na ₂ O	8.7	9.4	8.0	7.7	8.5	7.6
	K ₂ O	0.8	0.5	0.18	0.15	0.15	0.35

[0105]

MgO	1	0.48	0.36	0.83	0.95	0.4	
BeO	2.20	1.20	0.50	0.93	1.17	0.00	
ZrO ₂	3.20	3.80	6.20	5.30	3.40	7.30	
SeO ₂	0.18	0.05	0.00	0.02	0.12	0.15	
介电因子 E	0.51	0.54	0.47	0.46	0.59	0.45	
强化因子 S	0.07	0.03	0.03	0.07	0.07	0.03	
密度（g/cm ³ ）	2.489	2.487	2.511	2.499	2.480	2.506	
膨胀系数 （30-300℃） (10 ⁻⁷ /℃)	87.4	92.2	85.9	80.6	92.2	78.1	
杨氏模量(Gpa)	83.0	83.0	83.0	82.1	81.6	81.5	
维氏硬度 （钢化前）(Mpa)	622	623	622	616	612	612	
维氏硬度 （钢化后）(Mpa)	730	721	720	717	718	718	
应变点(℃)	624	639	655	646	613	674	
退火点(℃)	659	657	687	686	655	707	
软化点(℃)	741	735	773	778	742	796	
熔化温度 T2(℃)	1582	1580	1610	1609	1578	1630	
钢化 化学	CS(Mpa)	799	850	1039	908	1002	1006
	DOL(μm)	190	180	155	170	159	158
室温， 1GHz	介电常数	5.58	5.56	5.92	5.74	5.46	5.84
	介质损耗	0.0052	0.0052	0.0060	0.0056	0.0050	0.0058
90℃， 1GHz	介电常数	5.66	5.64	6.00	5.82	5.54	5.92
	介质损耗	0.0086	0.0085	0.0098	0.0092	0.0082	0.0095
颜色 值	L	96.232	96.69	96.91	96.83	96.37	96.64
	a	0.01	-0.01	-0.05	-0.02	0.00	0.01
	b	0.03	0.01	0.08	0.00	0.02	0.03

[0106] 表2:

[0107]

玻璃组成 (%wt)	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
SiO ₂	59.3	59.9	60.3	60.8	61.3	61.7
Al ₂ O ₃	20.0	19.6	19.2	18.7	18.2	17.8
B ₂ O ₃	0.65	1	0.27	0.56	0.72	0.29
Li ₂ O	4.8	4.2	4.4	6.5	5.3	4.3
Na ₂ O	9.3	10.5	8.0	8.3	8.6	8.4
K ₂ O	0.12	0.1	0.1	0.18	0.24	0.37
MgO	0.78	0.3	0.63	0.32	0.35	0.62
BeO	1.42	0.20	3.60	1.30	1.86	2.95
ZrO ₂	3.60	4.10	3.50	3.30	3.30	3.50
SeO ₂	0.03	0.10	0.00	0.04	0.13	0.07
介电因子 E	0.58	0.61	0.49	0.64	0.60	0.56
强化因子 S	0.05	0.02	0.05	0.02	0.02	0.05
密度 (g/cm ³)	2.483	2.466	2.506	2.478	2.477	2.492

[0108]

膨胀系数 (30-300℃) (10 ⁻⁷ /℃)		89.4	91.3	79.9	94.1	88.4	81.9
杨氏模量(Gpa)		80.9	80.7	80.6	80.0	79.5	79.3
维氏硬度 (钢化前) (Mpa)		607	605	604	600	596	595
维氏硬度 (钢化后) (Mpa)		720	727	717	731	716	720
应变点(℃)		623	627	637	603	630	638
退火点(℃)		658	659	673	650	657	669
软化点(℃)		742	750	761	728	740	762
熔化温度 T2(℃)		1581	1582	1596	1565	1580	1592
钢化 化学	CS(Mpa)	867	814	906	1141	954	861
	DOL(μm)	177	186	171	146	164	178
室温, 1GHz	介电常数	5.49	5.25	5.84	5.42	5.40	5.62
	介质损耗	0.0050	0.0045	0.0058	0.0049	0.0048	0.0053
90℃, 1GHz	介电常数	5.57	5.32	5.93	5.50	5.48	5.71
	介质损耗	0.0083	0.0075	0.0096	0.0081	0.0080	0.0088
颜色 值	L	96.72	97.04	96.94	96.46	95.59	95.56
	a	-0.02	0.00	-0.08	-0.01	0.00	-0.01
	b	0.01	0.02	0.10	0.01	0.02	0.01

[0109] 表3:

[0110]

玻璃组成 (%wt)	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
SiO ₂	62.2	62.5	63.0	63.4	63.9	64.5
Al ₂ O ₃	17.3	16.9	16.5	16.3	16.0	15.4
B ₂ O ₃	0.2	0.59	0.83	0.92	0.64	0.3
Li ₂ O	4.7	4.6	5.1	5.5	4.6	4.9
Na ₂ O	8.9	7.7	8.1	9.0	9.3	7.8
K ₂ O	0.39	0.65	0.13	0.5	0.28	0.72
MgO	0.85	0.9	0.21	0.86	0.53	0.45
BeO	1.36	1.80	2.70	0.00	0.40	0.18
ZrO ₂	4.00	4.30	3.40	3.40	4.30	5.70
SeO ₂	0.10	0.06	0.03	0.12	0.05	0.04
介电因子 E	0.65	0.59	0.58	0.77	0.69	0.64
强化因子 S	0.06	0.07	0.02	0.06	0.04	0.03
密度 (g/cm ³)	2.477	2.485	2.486	2.449	2.463	2.477
膨胀系数 (30-300℃) (10 ⁻⁷ /℃)	86.5	80.8	83.3	91.8	86.5	82.1
杨氏模量(Gpa)	78.7	78.2	78.3	77.4	77.7	77.2
维氏硬度 (钢化前) (Mpa)	590	587	587	581	582	579
维氏硬度 (钢化后) (Mpa)	719	718	716	716	718	717

[0111]

应变点(℃)	635	654	630	619	636	655
退火点(℃)	667	675	663	652	669	688
软化点(℃)	746	759	757	746	763	782
熔化温度 T2(℃)	1590	1598	1586	1575	1592	1611
钢化 化学	CS(Mpa)	872	886	971	972	881
	DOL(μm)	176	174	162	162	175
室温, 1GHz	介电常数	5.41	5.53	5.55	4.99	5.20
	介质损耗	0.0049	0.0051	0.0052	0.0040	0.0044
90℃, 1GHz	介电常数	5.49	5.61	5.63	5.07	5.28
	介质损耗	0.0080	0.0084	0.0085	0.0066	0.0073
颜色 值	L	97.15	96.39	95.65	95.98	97.08
	a	0.00	-0.01	-0.02	0.00	-0.01
	b	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01

[0112] 表4

[0113]

玻璃组成 (%wt)		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
SiO ₂		60.1	62.7	63.3	61.5	60.3	58.3
Al ₂ O ₃		18.0	15.5	16.5	18.0	19.2	21.1
B ₂ O ₃		1	0.1	0.88	0.22	0.27	0.48
Li ₂ O		4	4.8	5	4.8	4.4	5.83
Na ₂ O		7.2	11.6	10.2	8.6	8.0	7.0
K ₂ O		0.15	0.13	0.5	0.21	0.1	0.15
MgO		0.3	0.9	0.1	1.5	0.63	0.95
BeO		2.33	1.36	0	1.7	3.1	1.17
ZrO ₂		6.88	2.85	3.4	3.4	3.5	3.4
SeO ₂		0.04	0.06	0.12	0.07	0.5	0
NaNO ₃		0	0	0	0	0	1.62
介电因子 E		0.41	0.88	0.76	0.65	0.50	0.53
强化因子 S		0.03	0.05	0.01	0.11	0.05	0.07
密度 (g/cm ³)		2.532	2.469	2.447	2.478	2.486	2.437
膨胀系数 (30-300℃) (10 ⁻⁷ /℃)		72.9	99.7	94.8	85.4	79.7	83.8
杨氏模量(Gpa)		79.9	77.8	78.1	78.9	80.1	80.1
维氏硬度 (钢化前) (Mpa)		599	583	586	592	600	600
维氏硬度 (钢化后) (Mpa)		717	722	717	620	719	717
应变点(℃)		664	594	615	631	642	639
退火点(℃)		697	627	648	664	675	672
软化点(℃)		791	721	742	758	769	766
熔化温度 T2(℃)		1635	1565	1586	1602	1613	1610
钢化 化学	CS(Mpa)	987	908	908	860	872	990
	DOL(μm)	160	180	171	138	176	160
室温, 1GHz	介电常数	5.29	6.24	4.96	5.42	5.53	4.82
	介质损耗	0.0046	0.0068	0.0039	0.0049	0.0051	0.0036
90℃, 介电常数		5.37	6.33	5.04	5.50	5.61	4.89

[0114]

1GHz	介质损耗	0.0076	0.0111	0.0065	0.0080	0.0084	0.0061
颜色值	L*	95.27	96.29	94.91	96.08	91.674	95.77
	a	-0.013	-0.01	0	-0.008	0.26	0.08
	b	0.01	0.01	0.02	0.01	0.08	0.06

[0115] 从表1、表2和表3可知,本发明实施例制备的含有SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO、BeO、ZrO₂、SeO₂的锂铝硅酸盐玻璃,密度为2.449-2.511g/cm³,膨胀系数为78.1-94.1×10⁻⁷/℃,杨氏模量为77.2-83.0GPa,熔化温度为1565-1630℃,化学钢化后维氏硬度为716-731MPa,化学钢化后玻璃表面压应力(CS)为799-1141MPa和应力层深度(DOL)为146-190μm。在室温下,频率为1GHz的介电常数为4.99-5.92,介电损耗为0.0040-0.0060,在70℃下,频率为1GHz的介电常数5.07-6.00,介电损耗为0.0066-0.0098。玻璃的亮度L*为95.56-

97.15, a^* 为-0.08-0.01, b^* 为0-0.1。

[0116] 因此,本发明实施例得到的玻璃具有超白透亮、轻质、低熔化温度、优良的机械性能和热稳定性、低介电常数和低介电损耗等特点。此外,本发明实施例的玻璃经过二步法化学钢化后,具有较强的防刮伤性能和耐冲击性,能较好的应用于显示器件的盖板玻璃。

[0117] 此外,对比例1是在实施例9成分基础上调整组分,介电因子 $E=0.41$ 小于实施例9介电因子 $E=0.49$,从而,实施例9的介电常数和介电损耗均大幅低于对比例1。但是对比例1的熔化温度 T_2 大幅上升到 1635°C ,较实施例9的 $T_2=1596^{\circ}\text{C}$ 高出 39°C ,熔化难度大,生产条件更加严苛。

[0118] 对比例2是在实施例14成分基础上调整组分,介电因子 $E=0.88$ 大于实施例14介电因子 $E=0.59$ 。在室温下,对比例2的频率为1GHz的介电常数为6.24,介电损耗为0.0068,而实施例14的玻璃样品在室温下,频率为1GHz的介电常数为5.53,介电损耗为0.0051,从而,实施例14的介电常数和介电损耗均大幅低于对比例2。

[0119] 对比例3是在实施例16成分基础上调整组分,强化因子 $S=0.01$ 小于实施例16强化因子 $S=0.06$,对比例3的强化深度 $Do_1=171\mu\text{m}$ 大于实施例16的强化深度 $Do_1=162\mu\text{m}$ 。这说明减少 MgO 含量能促进离子交换深度,但是适量的 MgO 能降低玻璃析晶倾向。

[0120] 对比例4是在实施例11成分基础上调整组分,强化因子 $S=0.11$ 大于实施例11强化因子 $S=0.02$,对比例4的强化深度 $Do_1=138\mu\text{m}$ 均小于实施例11的强化深度 $Do_1=164\mu\text{m}$ 。这说明过多 MgO 含量阻碍离子交换深度,大大降低化学钢化后玻璃的耐摔性。

[0121] 对比例5是在实施例9成分基础上增加脱色剂 SeO_2 ,对比例5的颜色值 $L=91.67$, $a=0.26$, $b=0.8$,而实施例9的颜色值 $L=96.94$, $a=-0.08$, $b=0.10$ 。这说明过多脱色剂 SeO_2 含量大大降低玻璃的亮度,且使得玻璃呈偏红或黄色调。

[0122] 对比例6是在实施例5成分基础上减少脱色剂 SeO_2 ,对比例6的颜色值 $L=95.77$, $a=0.08$, $b=0.06$,而实施例5的颜色值 $L=96.37$, $a=-0.00$, $b=0.02$ 。这说明减少脱色剂 SeO_2 含量使得玻璃呈偏黄绿色。

[0123] 通过上述实施例可知,本发明可以有效降低玻璃的介电常数和介电损耗,且可以提高玻璃的弹性模量和硬度等机械性能,具有较强的防刮伤性能和耐冲击性,且具有超白透亮的效果,能较好的应用于显示器件的盖板玻璃。

[0124] 说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对于实施例公开的装置而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0125] 还需要说明的是,在本说明书中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的状况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排

除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

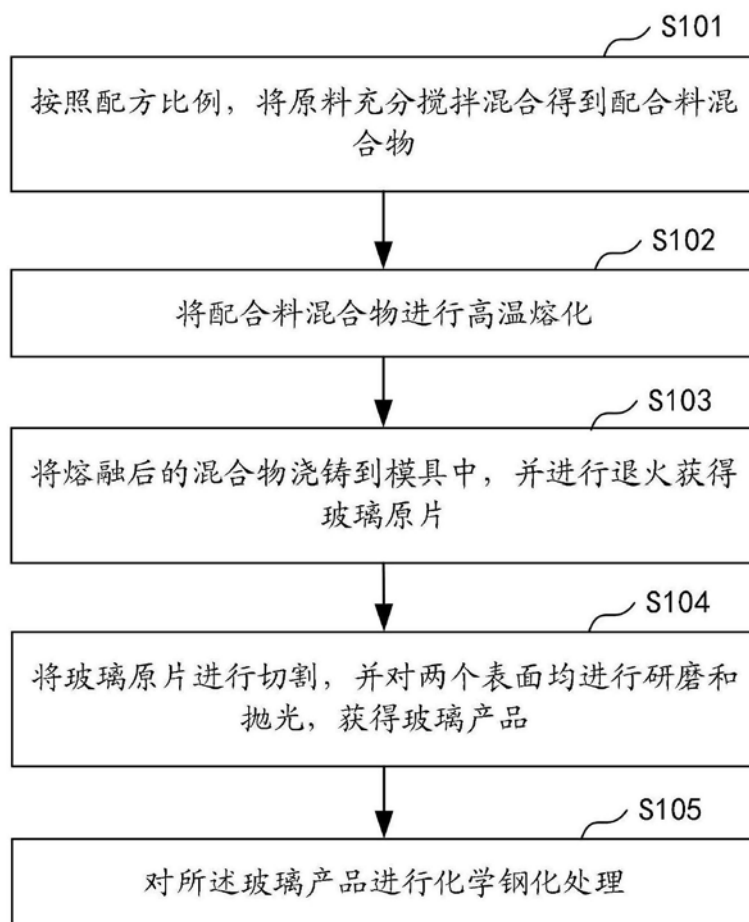


图1