



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102123960 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

(21) 申请号 200980132741. 2

(22) 申请日 2009. 08. 21

(30) 优先权数据

61/090, 719 2008. 08. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/004785 2009. 08. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02010/021746 EN 2010. 02. 25

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·阿明 M·J·德杰纳卡

L·R·平克尼 K·R·罗辛顿

R·萨比亚

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 王颖

(51) Int. Cl.

C03C 3/083(2006. 01)

C03C 3/087(2006. 01)

C03C 3/091(2006. 01)

C03C 3/093(2006. 01)

C03C 21/00(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

用于电子设备的耐久性玻璃机壳 / 封罩

(57) 摘要

本发明涉及包含玻璃材料、适合用作电子设备机壳 / 封罩或保护性覆盖物的玻璃制品。具体地, 包含离子交换玻璃的机壳 / 封罩 / 覆盖物具有以下特性: (1) 射频和微波频率透过性, 其限定条件是损耗角正切值小于 0. 03, 频率范围在 15MHz-3. 0GHz 之间; (2) 红外透过性; (3) 断裂韧性大于 $0. 6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; (4) 四点弯曲强度大于 350MPa; (5) 维氏硬度至少为 $450\text{kgf}/\text{mm}^2$, 维氏中间 / 径向裂纹引发阈值至少为 5kgf; (6) 杨氏模量在约 50-100GPa 之间的范围内; (7) 热导率小于 $2. 0\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$; 以及 (9) 至少以下特性之一: (i) 层深 (DOL) 较大的压缩表面层和大于 400MPa 的压缩应力, 或者 (ii) 超过 20MPa 的中心张力。

1. 一种适合容装、密封或覆盖便携式电子设备的组件的制品,所述制品包含离子交换玻璃,所述离子交换玻璃具有射频和微波频率透过性,其限定条件是损耗角正切值小于 0.03,频率范围在 15MHz-3.0GHz 之间;红外透过性;大于 $0.60\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的断裂韧性;大于 350MPa 的四点弯曲强度;至少为 $450\text{kgf}/\text{mm}^2$ 的维氏硬度;至少为 5kgf 的维氏中间/径向裂纹引发阈值;在 50-100GPa 之间的杨氏模量;小于 $2.0\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 的热导率;以及至少以下性质之一:

- (i) 层深(DOL)大于或等于 $20\mu\text{m}$ 的压缩表面层和大于 400MPa 的压缩应力,或者
- (ii) 超过 20MPa 的中心张力。

2. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃在 633nm 处的折射率大于 1.47。

3. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃具有射频和微波频率透过性,其限定条件是在 500MHz-3.0GHz 之间的频率范围内的损耗角正切值小于 0.015。

4. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃的断裂韧性大于 $0.75\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃的杨氏模量在 50-75GPa 之间。

6. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃的四点弯曲强度大于 475MPa。

7. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃的维氏硬度至少为 $500\text{kgf}/\text{mm}^2$,维氏中间/径向裂纹引发阈值大于 10kgf。

8. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃的热导率小于 $1.5\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃制品是透明的,至少有一个表面的 Ra 粗糙度小于 50nm。

10. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃制品看上去是不透明的,至少有一个表面的 Ra 粗糙度在 50nm 与 $15\mu\text{m}$ 之间。

11. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃在 750-2000nm 波长范围内的近红外透过率大于 80%。

12. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述制品的总厚度为 1.2mm,压缩层的 DOL 在 $40-80\mu\text{m}$ 之间的范围内,压缩层的压缩应力为 525MPa。

13. 如权利要求 1 所述的制品,其特征在于,所述玻璃是碱性铝硅酸盐玻璃。

14. 如权利要求 13 所述的制品,其特征在于,在批量基础上,以氧化物的摩尔百分数计,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含 40-80% SiO_2 , 0-28% Al_2O_3 , 0-8% B_2O_3 , 0-18% Li_2O , 0-10% Na_2O , 0-11% K_2O , 0-16% MgO , 0-18% CaO , 0-15% CaF_2 , 0-20% SrO , 0-12% BaO , 0-8% ZnO , 0-4% P_2O_5 , 0-8% TiO_2 , 0-5% ZrO_2 , 0-1% SnO_2 和 0-1% Sb_2O_3 , 0-1% As_2O_3 。

15. 如权利要求 13 所述的制品,其特征在于,所述碱性铝硅酸盐玻璃主要由以下成分组成: $64\text{摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68\text{摩尔}\%$; $12\text{摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16\text{摩尔}\%$; $8\text{摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\text{摩尔}\%$; $0\text{摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3\text{摩尔}\%$; $2\text{摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5\text{摩尔}\%$; $4\text{摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 6\text{摩尔}\%$; 以及 $0\text{摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 5\text{摩尔}\%$, 其中 $66\text{摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69\text{摩尔}\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10\text{摩尔}\%$; $5\text{摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8\text{摩尔}\%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\text{摩尔}\%$; $2\text{摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6\text{摩尔}\%$; 以及 $4\text{摩尔}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10\text{摩尔}\%$ 。

16. 如权利要求 13 所述的制品,其特征在于,在批量基础上,以氧化物的摩尔百分数计,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含 60-70 摩尔% SiO_2 ; 6-14 摩尔% Al_2O_3 ; 0-15 摩尔% B_2O_3 ;

0-15 摩尔 % Li_2O ; 0-20 摩尔 % Na_2O ; 0-10 摩尔 % K_2O ; 0-8 摩尔 % MgO ; 0-10 摩尔 % CaO ; 0-5 摩尔 % ZrO_2 ; 0-1 摩尔 % SnO_2 ; 0-1 摩尔 % CeO_2 ; 小于 50ppm 的 As_2O_3 ; 以及小于 50ppm 的 Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔 \%}$ 且 $0 \text{ 摩尔 \%} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔 \%}$ 。

17. 如权利要求 13 所述的制品, 其特征在于, 在批量基础上, 以氧化物的摩尔百分数计, 所述碱性铝硅酸盐玻璃包含 61-75 % SiO_2 , 7-15 % Al_2O_3 , 0-12 % B_2O_3 , 9-21 % Na_2O , 0-4 %, 0-7 % MgO 以及 0-3 %。

18. 如权利要求 13 所述的制品, 其特征在于, 在批量基础上, 以氧化物的摩尔百分数计, 所述碱性铝硅酸盐玻璃包含 60-72 % SiO_2 ; 9-16 % Al_2O_3 ; 5-12 % B_2O_3 ; 8-16 % Na_2O ; 以及 0-4 % K_2O , 其中

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{摩尔 \%}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{摩尔 \%})}{\sum \text{碱金属改进剂}(\text{摩尔 \%})} > 1。$$

19. 如权利要求 15 所述的制品, 其特征在于, 所述玻璃在低于 1275℃ 的温度下的液相线粘度大于 130000 泊。

20. 如权利要求 15 所述的制品, 其特征在于, 所述玻璃是可熔合形成的, 所述制品通过标准加工技术形成, 所述技术选自下组: 压制、垂挂、真空垂挂、压板及其组合。

用于电子设备的耐久性玻璃机壳 / 封罩

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U.S.C. § 119(e) 要求 2008 年 8 月 21 日提交的美国临时申请第 61/090719 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及可用作电子设备的耐久性机壳或封罩的玻璃材料。具体地,本发明涉及及具有高强度、低热导率以及近 IR、射频和微波频率透过性的离子交换玻璃制品,其适合用作电子设备的耐久性机壳或封罩。

背景技术

[0004] 过去十年,便携式电子设备如膝上型电脑、PDA、媒体播放器、蜂窝电话等(经常称作“便携式计算设备”)变小、变轻、功能强大。推动这些小设备的开发和供应的一个因素是制造商有能力将这些设备的电子组件缩小到越来越小的尺寸,同时增强这些组件的功能和/或加快其运行速度。不过,将设备做得更小、更轻、功能更强的趋势给便携式计算设备的一些组件的设计持续带来挑战。

[0005] 在便携式计算设备的设计方面,一个特别的挑战是用来容装设备的各种内部组件的封罩。这种设计上的挑战一般来自两个相互冲突的设计目标——既希望把封罩做得更轻、更薄,又希望把封罩做得更结实、更坚固。要使封罩更轻,通常采用薄塑料结构和少量紧固件,因而它越柔韧,容易擦伤,更容易弯曲变形,这与通常采用更厚的塑料结构和更多紧固件,因而更厚、更重但更结实和坚固的封罩相反。遗憾的是,更结实、更坚固的结构重量增加,可能令使用者不满意,而更轻的结构发生弯曲/变形可能损坏便携式计算设备的内部部件。

[0006] 鉴于现有封罩或机壳遇到的前述问题,人们需要经过改善的便携式计算设备封罩或机壳。具体地,人们需要比当前的封罩设计更具性价比、更小、更轻、更结实且更美观的封罩。

发明内容

[0007] 在一个实施方式中,本发明涉及能进行无线通信的便携式电子设备。便携式电子设备包括包绕和/或保护电子设备内部运行组件的封罩/机壳或保护性覆盖物。封罩/机壳/覆盖物由允许无线通信穿越的玻璃材料组成。无线通信可以是例如红外(IR)、RF 和微波通信,而玻璃材料可以透过 IR、微波和射频,从而允许无线通信穿越。

[0008] 本发明还涉及适合容装、封闭或覆盖便携式电子设备的组件的制品,所述制品包含离子交换玻璃,其压缩层具有大于或等于 $20\mu\text{m}$ 的层深(DOL)。所述玻璃材料还具有特定的性质,使得它特别适合作为电子设备的机壳/封罩/覆盖物。具体地,使此玻璃适用于机壳/封罩/覆盖物的那些性质包括:(1) 射频和微波频率透过性,其限定条件是损耗角正切值小于 0.03,频率范围在 15MHz-3.0GHz 之间;(2) 红外透过性;(3) 断裂韧性大于

0.6MPa·m^{1/2}; (4) 四点弯曲强度大于 350MPa; (5) 维氏 (Vickers) 硬度至少为 450kgf/mm², 维氏中间 / 径向 (median/radial) 裂纹引发阈值至少为 5kgf; (6) 杨氏模量在约 50-100GPa 之间的范围内; (7) 热导率小于 2.0W/m°C; 以及 (8) 至少以下特性之一: (i) 层深 (DOL) 较大的压缩表面层和大于 400MPa 的压缩应力, 或者 (ii) 超过 20MPa 的中心张力。

[0009] 在一些实施方式中, 玻璃制品机壳 / 封罩或覆盖物的厚度小于 2mm, 长宽比大于 25 比 1 (即长、宽或直径的最大尺寸大于厚度的 25 倍)。

[0010] 离子交换玻璃制品可用于许多日用电子制品中, 例如蜂窝电话及其他能进行无线通信的电子设备, 音乐播放器, 笔记本电脑, PDA, 游戏控制器, 计算机“鼠标”, 电子书阅读器及其他设备。

[0011] 发明详述

[0012] 如下文将要描述的, 通过用耐久性玻璃制品作为日常电子用品如蜂窝电话、音乐播放器、笔记本电脑、游戏控制器、计算机“鼠标”、电子书阅读器及其他设备的外壳或封罩 / 机壳 / 覆盖物, 可以满足工业上对性价比更高、更小、更轻、更结实、更美观的机壳、封罩或保护性覆盖物的需求。这些玻璃材料相比于目前材料如塑料和金属, 具有某些优点, 如重量和 / 或耐冲击损伤 (例如凹陷) 和擦伤。此外, 本文所述玻璃材料不仅具有耐久性, 而且不同于目前用于机壳 / 封罩 / 覆盖物的许多材料, 特别是金属机壳 / 封罩, 使用玻璃材料不影响无线通信。

[0013] 本文所用术语“封罩”和“机壳”以及“覆盖物或保护性覆盖物”可互换使用。另外, 本文所用表述“本发明组合物主要由……组成, 在批量基础上, 以氧化物计的摩尔百分数为……”是指用来制备玻璃的材料中可能存在杂质如铁、镍、钴及其他元素, 但除非出于颜色的需要, 它们不是为形成玻璃组合物而引入, 也不能理解成为形成玻璃组合物而特意加入。

[0014] 适用于容装 / 密封或保护 / 覆盖便携式电子设备的组件的玻璃材料优选由碱性铝硅酸盐玻璃组成, 因为这种类型的玻璃一般具有充分的化学和机械耐久性, 以适应这种容装 / 密封 / 覆盖应用, 特别是与基于塑料及其他非碱性玻璃的机壳 / 封罩 / 覆盖物相比时; 在下文中, 术语“封罩”涵盖机壳、封罩或保护性覆盖物。

[0015] 材料的选择一般取决于许多因素, 包括但不限于射频和微波频率透过性、四点弯曲强度、劲度 / 杨氏模量、硬度、压裂阈值、热导率、压缩层深度 (DOL)、表面压缩应力和中心张力。与此玻璃材料相关的形成性、精整性、设计灵活度和制造成本也是影响特定玻璃材料是否适合用作电子设备封罩的因素。此外, 材料的选择还取决于美观性, 包括颜色、表面精整度、重量等。

[0016] 在一个特定实施方式中, 本发明包括适合用作电子设备封罩的制品, 所述电子设备封罩包含同时具有射频和微波频率透过性的离子交换玻璃材料, 所述射频和微波频率透过性限定为损耗角正切值小于 0.03, 频率范围在 15MHz-3.0GHz 之间, 透红外, 断裂韧性大于 0.6MPa·m^{1/2}, 四点弯曲强度大于 350MPa, 维氏硬度至少为 600kgf/mm², 维氏中间 / 径向裂纹引发阈值至少为 5kgf, 杨氏模量在约 50-100GPa 之间的范围内, 热导率小于 2.0W/m°C。

[0017] 此外, 所述玻璃制品封罩应具有至少以下特性之一: (i) 层深 (DOL) 大于 20 μm 的压缩表面层和大于 400MPa 的压缩应力, 或者 (ii) 超过 20MPa 的中心张力。

[0018] 所述玻璃材料 / 封罩由具有至少一个离子交换表面的玻璃材料组成, 所述离子交

换表面可用本领域技术人员已知的任何离子交换方法形成,只要能达到上述 DOL 和压缩应力就合适。

[0019] 在另一个示例性实施方式中,封罩或机壳的整体厚度为 2mm,压缩层的 DOL 为 40 μm ,该压缩层的压缩应力至少为 525MPa。同样,能实现这些特征的任何离子交换方法都合适。

[0020] 具体地,玻璃制品内的中心张力 CT 可通过压缩应力 CS 计算。压缩应力 CS 在表面附近(即在 100 μm 以内)测量,得到最大 CS 值和压缩应力层的测量深度(在本文中也称“层深”或“DOL”)。CS 与 CT 之间的关系通过以下表达式给出:

$$[0021] \quad CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2DOL) \quad (1)$$

[0022] 其中 t 是玻璃制品的厚度。除非另有说明,中心张力 CT 和压缩应力 CS 在本文中用兆帕斯卡 (MPa) 表示,而厚度 t 和层深 DOL 用毫米表示。

[0023] 对断裂韧性超过 $0.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的这种要求,加上 20 μm /表面压缩应力超过 400MPa 组合(或 CT 超过 20MPa)、维氏硬度/压痕阈值要求、四点弯曲强度大于 350MPa,它们共同作用,使得到的封罩体足够结实和经久耐用,从而经受典型的日常使用/应用的考验。前述离子交换玻璃制品能够满足的这种耐久性特征的一种度量方法是看离子交换玻璃制品能否满足标准下落测试要求,所述测试涉及从 1 米的高度数次(例如 5 次)冲击/下落到硬表面如混凝土或花岗岩上。

[0024] 在另一个示例性实施方式中,所述制品,特别是电子设备封罩,具有射频和微波频率透过性,其定义为在 500MHz-3.0GHz 的频率范围内,损耗角正切值小于 0.015。对于封罩内包含天线的手持式无线设备,此射频和微波频率透过性特征尤其重要。此射频和微波透过性使无线信号能够穿过封罩/机壳封闭体,在一些情况下还能促进这些信号的传输。此外,还可能适宜在红外范围内具有透过性,以实现电子设备之间的无线光通信;具体而言是在 750-2000nm 的波长范围内,红外透过率大于 80%。例如,IR 通信可用来下载音乐文件到便携式音乐播放器上,或者将锻炼数据从 GPS 或心率监控器上传到计算机上进行分析。

[0025] 本文所述玻璃封罩包含增强玻璃,该玻璃在压痕时变形主要是因为致密化作用而不是因为剪切故障 (shear faulting)。该玻璃变形时不存在表面下故障和径向裂纹,因此较之于典型的离子交换玻璃,它更耐损伤,若通过离子交换增强,它更能抵抗剪切故障对裂纹的引发。在一个实施方式中,所述玻璃封罩包含离子交换玻璃,其维氏中间/径向裂纹引发阈值至少为 5 千克 (kgf)。在第二个实施方式中,所述玻璃封罩的维氏中间/径向裂纹引发阈值至少约为 10kgf;在第三个实施方式中,所述玻璃封罩的维氏中间/径向裂纹引发阈值至少约为 30kgf。

[0026] 在又一个实施方式中,电子设备机壳或封罩包含这样的玻璃,其断裂韧性大于 $0.70\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,四点弯曲强度大于 475MPa,优选大于 525MPa,杨氏模量/弹性在 50-75GPa 之间的范围内。

[0027] 热导率在前述水平下,特别是小于 $2\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ 时,有可能使机壳/热罩即使在接近高达 100°C 的高温时,摸上去仍是凉的。较佳的是,玻璃机壳的热导率小于 $1.5\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。作为比较,应当指出,陶瓷如氧化铝的热导率高达 $29\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。

[0028] 在一些实施方式中,所述玻璃制品具有透明表面,其限定条件是至少一个表面的 Ra 粗糙度小于 50nm,优选小于 15nm。为达到此水平的表面粗糙度,一种选择是用标准抛光

技术抛光表面,从而实现必要的表面粗糙度,使其小于 50nm,优选小于 15nm。或者,所述玻璃制品可利用具有经过抛光或非织构化表面的模具形成,从而实现必要的表面粗糙度,使其小于 50nm,优选小于 15nm。

[0029] 在其他一些实施方式中,所述玻璃制品看上去可以是不透明的,这意味着所述制品的至少一个表面的 Ra 粗糙度在 50nm-15 μ m 之间。此不透明制品特征的优点是,所述玻璃机壳 / 封罩制品具有有利的抗污性或耐指纹性 (fingerprintresistant)。为实现此水平的表面粗糙度,得到看上去不透明的制品,可对玻璃制品进行机械研磨 (使用标准研磨技术),然后将其投入蚀刻步骤,除去在研磨步骤可能产生的任何表面下损伤。这种研磨步骤 / 蚀刻步骤的组合可在实际形成制品期间或之后进行。或者,所述玻璃制品可用具有织构化表面的模具形成,从而实现 50nm-15 μ m 之间的必要表面粗糙度。

[0030] 如上文所述,适合用作电子设备机壳或封罩的玻璃材料包含碱性铝硅酸盐玻璃材料,因为它们具有充分的化学耐久性和机械性质,从而适用于此容装 / 密封应用,尤其是与基于塑料及其他非碱性玻璃的机壳 / 封罩相比时。

[0031] 在最广义的实施方式中,在批量基础上,以氧化物的摩尔百分数计,适合用作电子机壳 / 封罩的代表性广义碱性铝硅酸盐玻璃组成系列包含 40-80% SiO_2 , 0-28% Al_2O_3 , 0-12% B_2O_3 , 0-18% Li_2O , 0-10% Na_2O , 0-18% K_2O , 0-16% MgO , 0-10% MgF_2 , 0-8% CaO , 0-15% CaF_2 , 0-20% SrO , 0-12% BaO , 0-8% ZnO , 0-4% P_2O_5 , 0-2% TiO_2 , 0-5% ZrO_2 , 0-1% SnO_2 , 0-1% Sb_2O_3 , 0-1% As_2O_3 。

[0032] 在较狭义的实施方式中,合适的封罩 / 机壳玻璃是能下拉 (更具体地是熔合拉制) 成薄玻璃制品的碱性铝硅酸盐,所述薄玻璃制品随后可形成电子设备机壳 / 封罩。以摩尔百分数 (mol%) 表示浓度,此碱性铝硅酸盐玻璃包含以下氧化物: $64 \leq \text{SiO}_2 \leq 68$; $12 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$; $8 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$; $0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3$; $2 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5$; $4 \leq \text{MgO} \leq 6$; $0 \leq \text{CaO} \leq 5$ 。此外, $66 \text{ 摩尔} \% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔} \%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 摩尔} \%$; $5 \text{ 摩尔} \% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔} \%$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔} \%$; $2 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔} \%$; $4 \text{ 摩尔} \% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。所述玻璃的液相线粘度至少为 130 千泊 (kpoise), 使该玻璃能够被下拉。

[0033] 本文所用“液相线粘度”是指熔融玻璃在液相线温度下的粘度,其中液相线温度是指熔融玻璃从熔化温度冷却下来时第一次出现晶体的温度,或者温度从室温上升时最后的晶体熔化的温度。

[0034] 下面展示了能被下拉 (更具体地是熔合拉制) 成薄玻璃制品,随后形成电子设备机壳 / 封罩的合适的碱性铝硅酸盐的另一个具体实施方式。该碱性铝硅酸盐玻璃具体包含: 60-70 摩尔% SiO_2 ; 6-14 摩尔% Al_2O_3 ; 0-15 摩尔% B_2O_3 ; 0-15 摩尔% Li_2O ; 0-20 摩尔% Na_2O ; 0-10 摩尔% K_2O ; 0-8 摩尔% MgO ; 0-10 摩尔% CaO ; 0-5 摩尔% ZrO_2 ; 0-1 摩尔% SnO_2 ; 0-1 摩尔% CeO_2 ; 少于 50ppm 的 As_2O_3 ; 少于 50ppm 的 Sb_2O_3 ; 其中 $12 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔} \%$ 且 $0 \text{ 摩尔} \% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔} \%$ 。

[0035] 下面展示了能被下拉 (更具体地是熔合拉制) 成薄玻璃制品,随后形成电子设备机壳 / 封罩的合适的碱性铝硅酸盐的又一个更具体实施方式。该碱性铝硅酸盐玻璃具体包含: $61 \text{ 摩尔} \% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 摩尔} \%$; $7 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ 摩尔} \%$; $0 \text{ 摩尔} \% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔} \%$; $9 \text{ 摩尔} \% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ 摩尔} \%$; $0 \text{ 摩尔} \% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ 摩尔} \%$; $0 \text{ 摩尔} \% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ 摩$

尔% ;0 摩尔% ≤ CaO ≤ 3 摩尔%。

[0036] 下面展示了能被下拉（更具体地是熔合拉制）成薄玻璃制品，随后形成电子设备机壳 / 封罩的合适的碱性铝硅酸盐的最后一个具体实施方式。该碱性铝硅酸盐玻璃具体包含：60-72 摩尔% SiO₂ ;9-16 摩尔% Al₂O₃ ;5-12 摩尔% B₂O₃ ;8-16 摩尔% Na₂O ;0-4 摩尔% K₂O, 其中

[0037]

$$\frac{Al_2O_3(\text{摩尔}\%) + B_2O_3(\text{摩尔}\%)}{\sum \text{碱金属改进剂}(\text{摩尔}\%)} > 1$$

[0038] 无论所述碱性铝硅酸盐玻璃组合物是否能被下拉成初始薄板形状，为机壳或封罩选用的玻璃最终都应额外显示出良好的形成性。因此，它应容易形成所需的机壳或封罩。具体而言，所用玻璃材料宜容易利用标准加工技术形成所需的机壳或封罩形状，所述技术包括但不限于例如压制、垂挂（sagging）、真空垂挂、压板（sheet coin）及其组合等技术。显然，若要制备的玻璃制品是二维平坦保护性覆盖物（或背衬），则该制品无需任何整形，不过可以设想，一旦将玻璃制品拉制成平板，可能需要一些研磨或抛光处理。

[0039] 另一方面，玻璃制品，特别是机壳，可进行离子交换方法。玻璃 - 陶瓷制品至少有一个表面进行离子交换方法，使得一个离子交换（“IX”）表面具有层深（DOL）大于或等于 20 μm 的压缩层，其压缩强度至少为 400MPa。本领域技术人员已知的任何离子交换方法都是合适的，只要能实现上述 DOL 和压缩强度。这样的方法包括但不限于将玻璃制品浸没在锂、钠、钾和 / 或铯的熔融硝酸盐、硫酸盐和 / 或氯化物或其任意混合物的盐浴中；例如 KNO₃、K₂SO₄、KCl、NaNO₃。盐浴和样品保持在高于盐的熔化温度但低于其分解温度的恒定温度下，通常在 350-600℃ 之间。典型玻璃的离子交换所需时间可在 15 分钟与 48 小时之间的范围内，具体取决于离子在玻璃中的扩散性。在一些情况下，对于给定的玻璃材料，可利用一种以上的离子交换方法产生具体的应力曲线或表面压缩应力。代表性离子交换是在不锈钢容器所装的 410℃ 100% KNO₃ 熔融盐浴中浸泡 6-8 小时。离子交换之后，将玻璃制品从盐浴中取出，冷却，在水中洗涤，然后检查。

[0040] 表 1 为前述三种碱性铝硅酸盐玻璃组成范围各自提供了一个代表性实施例：

[0041] ○ 实施例 1 代表最广义的组成系列；

[0042] ○ 实施例 2 和 3 分别代表第一和第二种可下拉组合物；

[0043] ○ 实施例 4 和 5 代表所列第三种可下拉组合物；以及

[0044] ○ 实施例 6 和 7 代表所列第四种可下拉组合物。

[0045] 此外，表 1 揭示了每种代表性组合物的下述性质：应变点（应变）、退火点（退火）、软化点（软化）、密度（密度）和热膨胀系数（CTE）。

[0046] 表 1

[0047]

组成重量%	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
SiO ₂	60.5	61.45	61.54	70.22	70.16	57.4	64
Al ₂ O ₃	17.0	16.4	16.24	8.63	8.86	19.0	13.5
Na ₂ O	12.5	13	13.43	14.27	13.42	11.5	13.5
K ₂ O	3.35	3.45	3.57	1.18	1.67	1.4	
MgO	3.6	3.53	3.56	5.09	5.18		
CaO	0.5	0.39	0.5	0.44	0.44		
B ₂ O ₃		0.68	0.65			10.4	9.0
SnO ₂	0.023	0.014	0.48	0.20	0.17	.27	0.1
ZrO ₂		0.04	0.02	0.01	0.02		
Fe ₂ O ₃	0.025	0.02	0.02	0.01	0.01		
TiO ₂	0.8						
As ₂ O ₃	1.05	1.01					
Sb ₂ O ₃	0.15						
性质							
应变 (°C)	574	546	553			526	
退火 (°C)	624	598	602			577	
软化 (°C)	875	833	837			820	
密度 (g/cm ³)	2.45	2.45	2.452			2.35	
CTE (×10 ⁻⁷ /°C, 0-300°C)	88	90	91.4			75	

[0048] 形成包含实施例 3 的组成的玻璃样品,测试一些电学和机械性质(如所列出的),这些性质分别报告在表 2 和 3 中。具体地,上述玻璃经分批、熔化,形成球(boule),然后钻取其芯部,形成两根不同尺寸的棒,进行机械和电学测试:(1) 直径 3.5mm×长 12mm 的棒和(2) 直径 5.5mm×长 30mm 的棒。如表 2 中所报告的,此玻璃样品具有良好的射频和微波透过性,其证据是在 54MHz-2986MHz 频率范围内的损耗角正切值不超过 0.021。此外,此玻璃具有充分的机械性质,使其适合用作电子设备机壳/封罩,其证据是所测断裂韧性为 0.7MPa·m^{1/2},杨氏模量/劲度为 73.3GPa。

[0049] 表 2

[0050]

电学性质	实施例 A
频率	损耗角正切值
A 组	
54MHz	0.021
163MHz	0.014
272MHz	0.012
381MHz	0.012

490MHz	0.011
599MHz	0.012
B 组	
397MHz	0.010
912MHz	0.012
1499MHz	0.012
1977MHz	0.012
2466MHz	0.013
2986MHz	0.013

[0051] 表 3

[0052]

机械性质	实施例 A
断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.7
劲度 (杨氏模量, GPa)	73.3
CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 0-300 $^{\circ}\text{C}$)	91
密度 (g/cm^3)	2.45

[0053] 形成分别包含实施例 3 和实施例 7 的组成、实施例 B 和实施例 C 的组成的玻璃样品,测试一些电学和机械性质,这些性质分别报告于表 4 和 5;CS 表示压缩应力,DOL 表示压缩应力层深,CT 表示中心张力,维氏 H 和维氏 IT 分别表示维氏硬度和维氏压痕阈值。以类似于实施例 A 的方式,将玻璃分批、熔化并形成球,同样钻取芯部,形成两根不同尺寸的棒,进行电学测试:(1) 直径 3.5mm $\times$ 长 12mm 的棒和 (2) 直径 5.5mm $\times$ 长 30mm 的棒。同前面一样,为进行机械测试,具体说是四点弯曲强度测试,制备 60mm $\times$ 44mm $\times$ 0.7mm 厚的样品;采用标准 ASTM 四点弯曲测试程序。如表 4 所报告的,这些玻璃样品具有良好的射频和微波透过性,其证据是在 54MHz-2986MHz 频率范围内的损耗角正切值分别不超过 0.016 和 0.018。此外,此玻璃具有充分的机械性质,使其适合用作电子设备机壳/封罩,其证据是 DOL 为 60 或更大,压缩应力和中心张力超过 650MPa 和约 50,所测断裂韧性为 0.66 和 0.68 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,杨氏模量/劲度为 71.07 和 61.62GPa。应当指出,所达到的维氏硬度和维氏压痕阈值也使它适合用作设备封罩材料。

[0054] 表 4

[0055]

电学性质	实施例 B	实施例 C
频率	损耗角正切值	
A 组		
54MHz	0.015	0.013
163MHz	0.014	0.013
272MHz	0.013	0.0017
381MHz	0.013	0.014
490MHz	0.013	0.015
599MHz	0.012	0.015
B 组		
397MHz	0.012	0.009
912MHz	0.014	0.015
1499MHz	0.014	0.016
1977MHz	0.015	0.017
2466MHz	0.015	0.017
2986MHz	0.016	0.018

[0056] 表 5

[0057]

机械性质	实施例 B	实施例 C
断裂韧性 (MPa $\text{m}^{1/2}$)	0.68	0.66
劲度 (杨氏模量, GPa)	71.07	61.62
CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 0-300 $^{\circ}\text{C}$)	85	75
密度 (g/cm^3)	2.439	2.346
CS (MPa)	676	691

DOL(μ m)	60	65
CT(MPa)	49	74
维氏 H(kgf/mm ²)	550	490
维氏 IT(gf)	650	680
四点弯曲强度 (MPa)	6-7	> 30

[0058] 可对本文所述材料、方法和制品作出各种改进和改变。在考虑本文所述材料、方法和制品的说明和实践之后,本文所述材料、方法和制品的其他方面是显而易见的。上述说明和实例应当视为示例性的。