



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월10일
(11) 등록번호 10-2664949
(24) 등록일자 2024년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01) C03C 3/15 (2006.01)
C03C 4/06 (2006.01) C03C 4/08 (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01) G02B 5/20 (2022.01)
(52) CPC특허분류
C03C 10/0009 (2013.01)
C03C 10/0018 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7038989(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년06월16일
심사청구일자 2022년11월07일
(85) 번역문제출일자 2022년11월07일
(65) 공개번호 10-2022-0153126
(43) 공개일자 2022년11월17일
(62) 원출원 특허 10-2019-7001381
원출원일자(국제) 2017년06월16일
심사청구일자 2020년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/037809
(87) 국제공개번호 WO 2017/218859
국제공개일자 2017년12월21일
(30) 우선권주장
62/351,616 2016년06월17일 미국(US)
62/352,602 2016년06월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP02581353 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
데네카, 매튜, 존
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 엘리스 로드 2385
코홀, 제스
미국, 뉴욕 14845, 호스헤즈, 에스. 메인 스트리트 501
파틸, 팔라나고우다, 디아마나고우다
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 로워 드라이브 11811
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

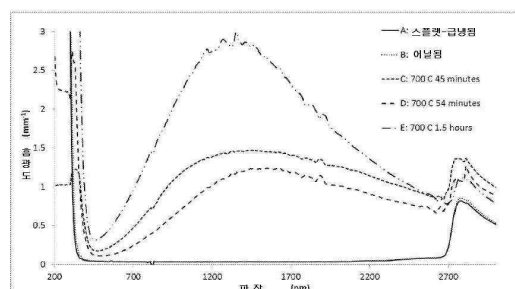
심사관 : 박수정

(54) 발명의 명칭 투명한, 근적외선-차폐 유리 세라믹

(57) 요약

유리 상 함유 및 나노입자를 포함하는 결정성 텅스텐 청동 상을 포함하는 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질로서, 화학식 M_xWO_3 을 가지며, 여기서 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 U 중 적어도 하나를 포함하고, 여기서 $0 < x < 1$ (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



인 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질이 개시된다. Sm_2O_3 , Pr_2O_3 , 및 Er_2O_3 중 적어도 하나를 포함하는 아연-비스무트-붕산염 유리 및 알루미늄실리케이트가 또한 제공된다.

(52) CPC특허분류

C03C 10/0027 (2013.01)
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 3/089 (2013.01)
C03C 3/091 (2013.01)
C03C 3/095 (2013.01)
C03C 3/15 (2013.01)
C03C 4/065 (2013.01)
C03C 4/082 (2013.01)
C03C 4/085 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP09241035 A
 JP2005320225 A
 JP2011256081 A*
 JP2015044921 A
 JP63242946 A
 KR1020110095315 A
 EP02657202 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유리로서:

$$56 \text{ mol\%} \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \text{ mol\%};$$

$$8 \text{ mol\%} \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 27 \text{ mol\%};$$

$$0.5 \text{ mol\%} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 14 \text{ mol\%};$$

$$1 \text{ mol\%} \leq \text{WO}_3 \leq 10 \text{ mol\%}; \text{ 및}$$

mol%로 $-10 \text{ mol\%} \leq (\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.1 \text{ mol\%}$ 인 R_2O 를 포함하고, 여기서 R_2O 는 Na_2O , K_2O , Cs_2O , 및/또는 Rb_2O 중 적어도 하나인, 유리.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

$$\text{mol\%로, } 0 \leq (\text{R}_2\text{O}/\text{WO}_3) \leq 4 \text{인, 유리.}$$

청구항 3

청구항 1에 있어서,

$$\text{mol\%로, } 1 \leq [(\text{R}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{WO}_3] \leq 6 \text{인, 유리.}$$

청구항 4

청구항 1에 있어서,

$$\text{mol\%로, } 0 < (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O}) \leq 9 \text{인, 유리.}$$

청구항 5

청구항 1에 있어서,

$$\text{좀더 구체적으로 } 60 \text{ mol\%} \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \text{ mol\%} \text{를 포함하는, 유리.}$$

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

$$\text{좀더 구체적으로 } 1 \text{ mol\%} \leq \text{WO}_3 \leq 5 \text{ mol\%} \text{를 포함하는, 유리.}$$

청구항 7

청구항 1에 있어서,

$$0 \text{ mol\%} \leq \text{SnO}_2 \leq 0.5 \text{ mol\%} \text{를 더욱 포함하는, 유리.}$$

청구항 8

청구항 1에 있어서,

0 mol% < Li₂O ≤ 9 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

0 mol% < Na₂O ≤ 9 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

0 mol% < K₂O ≤ 9 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

0 mol% < Cs₂O ≤ 10 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

0 mol% < Rb₂O ≤ 9 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

9.8 mol% ≤ B₂O₃ ≤ 11.4 mol%를 더욱 포함하는, 유리.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

다음 중 적어도 하나를 더욱 포함하는, 유리:

0 mol% ≤ MgO ≤ 0.5 mol%;

0 mol% ≤ P₂O₅ ≤ 2 mol%; 및/또는

0 mol% ≤ ZnO ≤ 1 mol%.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 119 하에서 2016년 6월 21일자에 출원된 미국 가출원번호 제62/352,602호, 및 2016년 6월 17일자로 출원된 미국 가출원번호 제62/351,616호의 우선권의 이익을 향유하며, 각각의 내용은 그 전체가 본원에 참조로서 포함된다.

배경 기술

[0002] 본 기재는 유리 세라믹 물질에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 본 기재는 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 기재는 결정성 텅스텐 청동 상을 갖는 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질에 관한 것이다.

[0003] 근 적외선 (NIR)-차폐 유리가 광학 필터, 렌즈, 및 의학용 글레이징, 방어물, 항공기 및 컴퓨터 적용으로부터의 범위의 적용을 위하여 700-2500 nm 범위의 파장을 제거하거나 및/또는 차단하기 위하여 개발되고 있다.

[0004] 낮은 이미턴스(낮은-E) 코팅이 투과되는 가시광의 양을 저해하지 않고 유리를 통해서 통과할 수 있는 자외선 및

적외선 광의 양을 최소화하기 위하여 개발되어 왔다. 낮은-E 코팅은 통상적으로 스퍼터링 또는 열분해 코팅이다. 대안적으로, 낮은-E 플라스틱 적층체는 유리 기판에 새로 장착될 수 있다.

- [0005] 비-화학적 텅스텐 하부산화물 또는 도핑된 비-화학적 텅스텐 삼산화물(텅스텐 청동으로 언급됨)의 나노- 또는 마이크로-크기의 입자를 함유하는 박막, 코팅 및 및 복합 물질이 가시 스펙트럼에서 높은 투명성을 갖는 근 적외선 차폐를 제공하는데 사용되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 텅스텐 청동 막은 종종 값비싼 진공 증착 챔버를 요구하고, 제한된 기계적 강장(robustness)를 가지며, 이러한 물질의 NIR 차폐 성능을 감소시키고 불능으로 만드는, 산소, 수분, 및 UV 광에 영향받기 쉽다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 기재는 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질을 제공하며, 일부 구현예에서, 상기 물질은 적어도 약 80 중량%의 실리카 및 화학식 M_xWO_3 를 갖는 결정성 텅스텐 청동 상을 함유하는 유리 상을 함유하며, 여기서 M은 이에 한정되는 것은 아니나 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 U 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 $0 < x < 1$ 이다. 상기 결정성 텅스텐 청동 상은 나노입자를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 낮은 열팽창계수 (CTE), 약 360 nm 미만의 파장에서 자외선(UV) 방사선 및 약 700 nm 내지 약 3000 nm 범위의 파장에서의 근 적외선(NIR) 방사선의 차단 또는 강한 감쇠를 갖는다. Sm_2O_3 , Pr_2O_3 , 및 Er_2O_3 중 적어도 하나를 포함하는 아연-비스무트-붕산염 유리 및 알루미늄오실리케이트가 또한 제공된다.

- [0008] 따라서, 본 기재의 제1의 관점은 실리케이트 유리 상(glass phase); 및 나노입자를 포함하는, 약 0.1 mol% 내지 약 10 mol%의 결정성 M_xWO_3 상을 포함하며, 여기서 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 U 중 적어도 하나이고, $0 < x < 1$ 인 유리 세라믹을 제공하는 것이다.

- [0009] 본 기재의 제2의 관점은 실리케이트 유리 상; 및 나노입자를 포함하는, 약 0.1 mol% 내지 약 10 mol%의 결정성 M_xWO_3 상을 포함하며, 여기서 M은 적어도 하나의 알칼리 금속이고, $0 < x < 1$ 인 유리 세라믹을 제공하는 것이다.

- [0010] 또 다른 관점에서, Al_2O_3 와 SiO_2 , 및 Sm_2O_3 , Pr_2O_3 및 Er_2O_3 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 $Sm_2O_3 + Pr_2O_3 + Er_2O_3 \leq 12$ mol%인 알루미늄오실리케이트 유리가 또한 제공된다. 일부 구현예에서, 상기 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 하나의 알칼리 토 산화물 및 B_2O_3 를 더욱 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 유리는 약 1400 nm 및 약 1600 nm 사이의 파장에서 약 30% 미만의 투과를 갖는다.

- [0011] 또 다른 관점에서, ZnO, Bi_2O_3 , B_2O_3 , 및 Sm_2O_3 , Pr_2O_3 및 Er_2O_3 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 $Sm_2O_3 + Pr_2O_3 + Er_2O_3 \leq 12$ mol%인 아연-비스무트-붕산염 유리가 제공된다. 일부 구현예에서, 상기 Zn-Bi-붕산염 유리는 Na_2O 및 TeO_2 중 적어도 하나를 더욱 포함한다. 이러한 유리들은 일부 구현예에서 약 1400 nm 및 약 1600 nm의 파장에서 약 30% 미만의 투과를 갖는다.

- [0012] 이들 및 다른 관점, 이점 및 특히 현저한 특징은 다음의 상세한 설명, 첨부된 도면 및 청구항으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 스플랫-급냉(splat-quenched), 어닐 및 열-처리된 유리 세라믹 샘플의 파장 대 흡수도를 도시한 것이며; 도 2는 스플랫-급냉(A), 어닐(B) 및 열-처리된(C) 유리 세라믹 조성물의 스펙트럼을 도시한 것이며; 도 3은 유리 세라믹 샘플에 대해 측정된 시차주사 열량측정법 냉각 곡선을 도시한 것이며; 도 4는 다른 알칼리 텅스텐 청동을 함유하는 유리 세라믹의 스펙트럼을 도시한 것이며;

- 도 5는 스플랫-급냉 유리 세라믹의 x-선 분말 회절 프로파일이며;
- 도 6은 가열-처리된 유리 세라믹의 x-선 분말 회절 프로파일이고;
- 도 7은 유리 세라믹을 형성하기 위하여 유리를 침윤시키는 방법에 대한 공정흐름도이고;
- 도 8은 표 E에 나타난 유리 E에 대한 분산 곡선을 도시한 것이며;
- 도 9는 표 E에 나타난 유리 E에 대한 투과를 도시한 것이며; 그리고
- 도 10은 표 F에 나타난 유리 J, K 및 L에 대한 투과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 다음의 설명에서, 유사한 참조 부호가 도면에 나타난 수 개의 도를 통해서 유사하거나 또는 대응되는 부분에 사용된다. 또한, 다르게 나타내지 않는 한, "상부", "하부", "외부", "내부" 및 유사어와 같은 용어는 편의를 위한 단어로서, 한정하는 용어로 고려되지 않는다. 또한, 하나의 군이 성분들 및 이들의 조합의 군 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기술되는 경우, 상기 군을 언급된 모든 수의 성분들을 개별적으로 또는 서로의 조합으로 포함하거나, 구성되거나 또는 구성될 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 군이 부재들 또는 이들의 조합의 군 중 적어도 하나로 구성되는 것으로 기술되는 경우, 이는 언급된 모든 수의 성분들이 개별적으로 또는 서로의 조합으로 구성될 수 있는 것으로 이해된다. 다르게 기재되지 않는 한, 값의 범위는 언급되는 경우 상기 범위의 하한 및 상한 값 모두를 포함하며, 또한 그들 사이의 모든 범위를 포함한다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 부정사 "a," "an," 및 대응되는 정관사 "상기(the)"는 다르게 기재되지 않는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 본 명세서 및 도면에 개시된 다양한 특징들은 어떠한 그리고 모든 조합으로 사용될 수 있는 것으로 이해된다.
- [0015] 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "유리 제품" 및 "유리 제품들"은 유리 및/또는 유리 세라믹의 전체적 또는 부분을 이루는 모든 대상을 포함하며, 통상의 유리와 본원에 개시된 유리 및 유리 세라믹의 적층체를 포함하도록 가장 광범위한 의미로 사용된다. 다르게 개시되지 않는 한, 모든 조성물은 몰%로 표시된다. 열팽창계수 (CTE)는 다르게 개시되지 않는 한, $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 향으로 표시되며, 약 20°C 내지 약 300°C 의 온도 범위에 걸쳐 측정된 값을 나타낸다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "나노입자" 및 "나노입자들"은 약 1 및 약 1,000 나노미터(nm) 사이의 입자들을 나타낸다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "혈소판" 및 "혈소판들"은 평평한 또는 평탄한 결정을 나타낸다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "나노로드" 및 "나노로드들"은 약 1,000 nm 까지의 길이 및 적어도 3, 및 일부 구현예에서 약 3 내지 약 5 범위의 가로세로비(길이/폭)를 갖는 긴 결정을 나타낸다.
- [0017] 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "투과" 및 "투과율"은 흡수, 산란 및 반사를 고려한 외(external) 투과 또는 투과율을 나타낸다. 프리넬반사는 본원에 보고된 투과 및 투과율 값을 뺀 것이 아니다.
- [0018] 용어 "실질적으로" 및 "약"은 모든 양적인 비교, 값, 측정 또는 기타 표현에 기여할 수 있는 내재된 불확실성의 정도를 나타내는데 사용될 수 있다. 이러한 용어는 또한 양적인 표현이 중요 대상의 기본적인 기능에서의 변화를 초래하지 않고 언급된 참조로부터 변화될 수 있는 정도를 나타내도록 사용된다. 따라서, "MgO를 함유하지 않는" 유리는 MgO가 유리에 능동적으로 첨가되거나 또는 배치되지 않는 것을 의미하나, 오염물로서 소량으로(예를 들어, 400 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만) 존재할 수 있다.
- [0019] 압축 응력 및 층의 깊이는 당해 분야에 공지된 이러한 수단을 사용하여 측정된다. 이러한 수단은 이에 한정되는 것은 아니나 Orihara Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에 의해 제조된 FSM-6000과 같은 상업적으로 입수 가능한 기구를 사용한 표면 응력의 측정(FSM)을 포함한다. 표면 응력 측정은 응력 광학 계수(SOC)의 정확한 측정에 좌우되며, 이는 유리의 복굴절에 관련된다. SOC는 차례로 "유리 응력-광학 계수의 측정을 위한 표준 시험 방법"의 명칭으로, ASTM 표준 C770-98 (2013)에 기술된, 과정 C의 개정 버전(이하, "개정판"이라 함)에 따라 측정되며, 상기 내용은 그 전체가 참조로서 본원에 포함된다. 과정 C의 개정판은 5 내지 10 mm의 두께 및 12.7 mm의 직경을 갖는 견본으로서 유리 디스크를 사용하는 단계를 포함한다. 상기 디스크는 등방성이고 균질하며, 연마되고 평행한 양 면으로 중심-드릴된다. 상기 개정판은 또한 상기 디스크에 적용될 최대 힘, F_{max} 를 계산하는 단계를 포함한다. 상기 힘은 적어도 20 MPa의 압축 응력을 생산하기에 충분하여야 한다. F_{max} 는 다음 식을 사용하여 계산된다:

- [0020] $F_{\max} = 7.854 \cdot D \cdot h$
- [0021] 여기서: F_{\max} 는 뉴턴으로 표시되는 최대 힘이고; D 는 밀리미터(mm)로 표시되는 디스크의 직경이며, h 는 광 로의 두께이며 또한 mm로 표시된다. 적용되는 각 힘에 대해서, 응력은 다음의 식을 사용하여 계산된다:
- [0022] $\sigma \text{ (MPa)} = 8F/(\pi \cdot D \cdot h)$
- [0023] 여기서: F 는 뉴턴으로 표시되는 힘이고; D 는 밀리미터(mm)로 표시되는 디스크의 직경이며, h 는 광 로의 두께이며 또한 mm로 표시된다.
- [0024] 다르게 개시되지 않는 한, 용어 "층의 깊이", "DOL" 및 "FSM_DOL"은 이에 한정되는 것은 아니나, FSM-6000 응력 미터와 같은 상업적으로 입수가능한 기구를 사용한 표면 응력 측정(FSM)에 의해 결정된 바와 같은 압축 층의 깊이를 나타낸다. 압축의 깊이 DOC는 응력이 유리 내에서 효과적으로 제로인 깊이를 나타내며, 당해 분야에 공지된 굴절 근거리장(RNF) 및 편광분석법을 사용하여 얻어진 응력 프로파일로부터 결정될 수 있다. 상기 DOC는 통상적으로 단일 이온 교환 공정을 위한 FSM 기구에 의해 측정된 FSM_DOL 미만이다.
- [0025] 압축 응력층이 유리 내의 좀 더 깊은 깊이까지 연장하는 강화된 유리 제품들에 대해서, 상기 FSM 기술은 관찰된 DOL 값에 영향을 미치는 대비 문제를 겪을 수 있다. 좀 더 깊은 압축 층의 깊이에서, TE 및 TM 스펙트럼 사이의 부적절한 대비가 존재할 수 있으며, 따라서 TM 및 TE 편광에 대한 바운드 광학 모드(bound optical mode)의 스펙트럼들 사이의 차이를 계산할 수 있으며 - DOL의 정확한 계산은 더욱 어렵다. 또한, 상기 FSM 소프트웨어 분석으로는 압축 응력 프로파일의 결정이 어렵다(즉, 유리 내의 깊이의 함수로서 압축 응력의 변화). 추가로, 상기 FSM 기술은 예를 들어, 리튬에 대한 나트륨의 이온 교환과 같은 유리에서의 특정 원소의 이온 교환으로 귀결되는 층의 깊이의 결정을 할 수 없다.
- [0026] FSM에 의해 결정된 바와 같은 DOL은 상기 DOL이 두께 t 의 작은 부분(fraction) r 이고 상기 굴절률이 단순 선형의 굴절 프로파일(linear truncated profile)로 타당한 근사치로 계산된 깊은 분포를 갖는 경우 압축 층의 깊이(DOC)에 대한 상대적으로 우수한 근사치이다. $DOL \geq 0.1 \cdot t$ 인 경우와 같이, 상기 DOL이 두께의 실질적인 부분인 경우, 상기 DOC는 상기 DOL보다 대부분 현저하게 낮다. 예를 들어, 선형의 굴절 프로파일의 이상적인 경우에, 상기 관계식 $DOC = DOL \cdot (1 - r)$ 이 유지되고, 여기서 $r = DOL/t$ 이다.
- [0027] 대안적으로, 상기 압축 응력, 응력 프로파일 및 층의 깊이는 당해 분야에 공지된 산란 선형 편광기(SCALP) 기술을 사용하여 결정될 수 있다. 상기 SCALP 기술은 표면 응력 및 층의 깊이의 비-파괴적인 측정을 가능하게 한다.
- [0028] 일반적으로 도면, 특히 도 1을 참조하면, 상기 도해는 특정 구현예를 기술하기 위한 목적으로 첨부된 청구항 또는 기재를 한정하고자 하는 것은 아님이 이해될 것이다. 상기 도면은 필수적으로 일정한 비율로 나타낸 것은 아니며, 도면 중 특징의 특징 및 특징의 관점이 비율적으로 또는 명확성 및 간결성의 목적으로 개략적으로 과장되어 나타내어질 수 있다.
- [0029] 일부 구현예에서, 적어도 90중량%의 실리카 및 결정성 텅스텐 청동 상을 함유하는 유리 상을 포함하는 광학적으로 투명한 유리 세라믹 물질이 개시된다. 이러한 유리 세라믹은 실리케이트 유리 상 및 약 0.1 mol% 내지 약 10 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 4 mol%, 또는 약 0.5 mol% 내지 약 5 mol%의, 결정성 M_xWO_3 나노입자를 포함하는 결정성 텅스텐 청동 상을 포함한다. 일 구현예에서, 상기 결정성 M_xWO_3 나노입자는 일부 구현예에서 잔여 유리 상을 통해서 그리고 그 내부에 분산되며 그 내부에 인캡슐화된다. 또 다른 구현예에서, 상기 M_xWO_3 결정성 나노입자는 유리 세라믹의 표면에 또는 그 부근에 배치된다. 일부 구현예에서, 상기 M_xWO_3 결정성 나노입자는 혈소판-형상이며 당해 분야에 공지된 수단에 의해 결정된, 약 2 내지 약 75 nm 범위의 평균 폭 및 10 nm 내지 1000nm 범위의, 당해 분야에 공지된 수단에 의해 결정된, 평균 길이, 및 높은 가로세로비를 갖는 M_xWO_3 나노로드 및/또는 약 10nm 내지 1000 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 5 μ m 범위의, 당해 분야에 공지된 수단(SEM 및/또는 TEM 현미경, x-선 회절, 광 산란, 원심분리법, 등)에 의해 결정된 평균 직경을 갖는다. 일부 구현예에서, 강한 가시 투명성 및 강한 UV 및 NIR 흡수를 나타내는 텅스텐 청동 유리 세라믹은 약 10 nm 내지 약 200 nm 범위의 평균 길이 및 약 2 nm 내지 30 nm 범위의 평균 폭을 갖는 높은 가로세로비 (length/width) M_xWO_3 로드를 함유한다. 상기 결정성 텅스텐 청동 상은 화학식 M_xWO_3 을 가지며, 여기서 M은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 및 U 중 적어도 하나이고, 여기서 $0 < x < 1$ 이다. 이러한 유리 세라믹은 낮은 열팽창계수 (CTE), 약 700 nm 내지 약 2500

nm 범위의 근 적외선(NIR) 방사선 및 약 250 nm 미만의 파장에서 자외선 (UV) 방사선의 강한 감쇠 또는 차단을 갖는다.

[0030] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 스펙트럼의 가시(즉, 약 400 nm 내지 약 700 nm의 파장) 영역에서 광학적으로 투명하다. 즉, 상기 유리 세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm의 범위에서 적어도 하나의 50 nm-장파장 대역의 광에 걸쳐 1 mm 패스 길이("%/mm"로서 표시됨)에 걸쳐 약 1% 초과 투과율을 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 적어도 약 10%/mm 초과, 일부 구현예에서 약 30%/mm 초과, 다른 구현예에서, 약 50%/mm(예를 들어, 스펙트럼의 가시 영역 내의 적어도 하나의 50 nm-장파장 대역의 광에 걸쳐 $\geq 75\%/mm$, $\geq 80\%/mm$, $\geq 90\%/mm$) 초과 투과율을 갖는다. 또한, 이러한 유리 세라믹은 기계적으로 취성을 가지며 UV 광 및 수분에 민감한, 코팅 또는 필름의 사용 없이 스펙트럼의 자외선(UV) 영역(약 370 nm 미만의 파장) 및 근 적외선(NIR) 영역(약 700 nm 내지 약 1700 nm 초과)에서의 광을 흡수한다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 약 370 nm 이하(예를 들어, 370 nm 파장에서)의 파장을 갖는 광에 대해서 10%/mm 미만, 또는 5%/mm 미만 및 다른 구현예에서, 2%/mm 미만 또는 1%/mm 미만의 투과율을 갖는다. 일부 구현예에서, 약 370 nm 이하의 파장을 갖는 광에 대해서, 상기 유리 세라믹은 상기 파장에서(예를 들어, 370 nm 파장에서) 적어도 90%/mm, 다른 구현예에서, 적어도 95%/mm, 및 다른 구현예에서 적어도 98 %, 또는 적어도 99%/mm를 흡수하거나 또는 흡수를 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 상기 스펙트럼의 NIR 영역 (즉, 약 700 nm 내지 약 2500 nm)에서의 광에 대해서 적어도 하나의 50 nm-장파장 대역의 광에 걸쳐 10%/mm 미만, 및 다른 구현예에서, 5%/mm 미만의 투과율을 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 상기 스펙트럼의 NIR 영역 (즉, 약 700 nm 내지 약 2500 nm)에서의 광에 대해서 적어도 하나의 50 nm-장파장 대역의 광에 걸쳐 적어도 90%/mm 및 다른 구현예에서 적어도 95%/mm를 흡수한다.

[0031] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 광학적 또는 기계적 성질을 저해하지 않고 적어도 약 300°C, 또는 일부 구현예에서, 적어도 약 200°C의 온도를 견딜 수 있다. 일부 구현예에서, 약 500 nm 및 약 2500 nm 사이의 유리 세라믹의 투과율은 상기 유리 세라믹이 적어도 한 시간의 기간 동안 약 200°C 내지 약 300°C의 범위의 온도에서 가열되는 경우 10%/mm 미만으로 인해 변화한다. 이러한 유리 세라믹은, 일부 구현예에서, 비반응성이거나 그렇지 않으면, 산소, 수소 및 수분에 대해 불침투성을 갖는다. 상기 유리 세라믹의 불침투성 성질은 최대 7일의 기간 동안 312 nm 및 365 nm 광에 선택된 샘플(예를 들어, 표 1의 샘플 13, 14, 15, 및 16)을 노출시켜 증명되었다. 다음의 노출에서 이러한 샘플들의 광학 흡수도에서 무 변화가 관찰되었으며, 이는 산소, 수분 및/또는 수소가 M_xWO_3 결정성 상과 반응하지 않고 변화시키지 않는다는 점을 나타낸다.

[0032] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 약 $75 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 약 0°C 내지 약 300°C 범위의 온도에서의 열팽창계수 (CTE)를 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 약 $33.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 내지 약 $66.3 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (예를 들어, 표 1의 샘플 2, 11, 12, 13, 및 54)의 약 0°C 내지 약 300°C 범위의 온도에서의 열팽창계수 (CTE)를 갖는다.

[0033] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 표백가능한 - 즉, 상기 결정성 M_xWO_3 는 이들 각각의 연화점 위에서 단 기간동안 유리/유리 세라믹을 열 처리함으로써 "지워진다". 이러한 열 처리는 이에 한정되는 것은 아니나, 저항로, 레이저, 마이크로웨이브 또는 그 유사물과 같은 당해 분야에 공지된 에너지 원을 사용하여 수행될 수 있다. 조성물 37(표 1)은 예를 들어 약 5분 동안 약 685°C 및 약 740°C 사이의 온도에서 물질을 유지함으로써 표백될 수 있다. 상기 M_xWO_3 청동 상은 다음으로 UV-펄스 레이저에 노출에 의해 물질의 표면 상에서 재형성되거나 또는 재결정될 수 있다; 즉, 상기 텅스텐 청동 상은 레이저에 노출된 영역에서 재-형성될 수 있다.

[0034] 본원에 개시된 유리 세라믹은 열적 면 차폐, 의학 안경, 광학 필터 및 그 유사물을 포함하는, 건축, 자동차, 의학, 우주항공기 또는 다른 적용에서 낮은-이미턴스 글레이징에 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 핸드폰 또는 스마트폰, 랩톱 컴퓨터, 태블릿 또는 그 유사물과 같은 소비자 전자 제품의 부분을 형성한다. 이러한 소비자 전자 제품은 통상적으로 전면, 후면 및 측면을 갖는 하우징을 포함하며, 상기 하우징의 내부에 적어도 부분적으로 있는 전기 부품을 포함한다. 상기 전기 부품은 적어도 파워 소스, 컨트롤러, 메모리 및 디스플레이를 포함한다. 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 이에 한정되는 것은 아니나 하우징 및/또는 디스플레이와 같은 보호 부재의 적어도 일부를 포함한다.

[0035] 일부 구현예에서, 상기 유리 상은 보로실리케이트 유리이며, 상기 유리 세라믹은 SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , WO_3 , 및 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O 를 포함하며, 여기서 R_2O 는 Na_2O , K_2O , Cs_2O , 및/또는 Rb_2O 중 적어도 하나이

고, 상기 결정성 텅스텐 청동 상은 MWO_3 를 함유하거나, 포함하거나 또는 필수적으로 구성되는 텅스텐 고용체이며, 여기서 M은 Na_2O , K_2O , Cs_2O , 및 Rb_2O 중 적어도 하나이다. 일부 구현예에서, 상기 결정성 알칼리 텅스텐 청동 상은 알칼리 텅스텐 청동 고용체 $M_1M_2W_3O_3$ 의 혼합물인 결정성 알칼리 텅스텐 청동 상이고, 여기서 $M_1 = Li, Na, K, Cs, Rb$ 이고 $M_2 = Li, Na, K, Cs, Rb$ 이며, 여기서 $M_1 \neq M_2$ 이고 $0 < (x + y) < 1$ 이다.

[0036] 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 다음을 포함한다: 약 56 mol% 내지 약 78 mol% SiO_2 ($56 \text{ mol\%} \leq SiO_2 \leq 78 \text{ mol\%}$) 또는 약 60 mol% 내지 약 78 mol% SiO_2 ($60 \text{ mol\%} \leq SiO_2 \leq 78 \text{ mol\%}$); 약 8 mol% 내지 약 27 mol% B_2O_3 ($8 \text{ mol\%} \leq B_2O_3 \leq 27 \text{ mol\%}$); 약 0.5 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 ($0.5 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3 \leq 14 \text{ mol\%}$); 0 mol% 초과 내지 약 10 mol%의, Na_2O , K_2O , Cs_2O , 및 Rb_2O 중 적어도 하나 ($0 \text{ mol\%} < Na_2O + K_2O + Cs_2O + Rb_2O \leq 9 \text{ mol\%}$); 약 1 mol% 내지 약 10 mol% WO_3 ($1 \text{ mol\%} \leq WO_3 \leq 10 \text{ mol\%}$) 또는, 일부 구현예에서, 약 1 mol% 내지 약 5 mol% WO_3 ($1 \text{ mol\%} \leq WO_3 \leq 5 \text{ mol\%}$); 및 0 mol% 내지 약 0.5 SnO_2 ($0 \text{ mol\%} \leq SnO_2 \leq 0.5$). 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 0 mol% 내지 약 9 mol% Li_2O ; 일부 구현예에서, 0 mol% 내지 약 9 mol% Na_2O ($0 \text{ mol\%} < Na_2O \leq 9 \text{ mol\%}$); 일부 구현예에서, 0 mol% 내지 약 9 mol% K_2O ($0 \text{ mol\%} < K_2O \leq 9 \text{ mol\%}$) 또는 0 mol% 내지 약 3 mol% K_2O ($0 \text{ mol\%} < K_2O \leq 3 \text{ mol\%}$); 일부 구현예에서, 0 mol% 내지 약 10 mol% Cs_2O ($0 \text{ mol\%} < Cs_2O \leq 10 \text{ mol\%}$) 또는 0 mol% 초과 내지 약 7 mol% Cs_2O ($0 \text{ mol\%} < Cs_2O \leq 7 \text{ mol\%}$); 및/또는, 일부 구현예에서, 0 mol% 내지 약 9 mol% Rb_2O ($0 \text{ mol\%} < Rb_2O \leq 9 \text{ mol\%}$)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 약 9.8 mol% 내지 약 11.4 mol% B_2O_3 ($9.8 \text{ mol\%} \leq B_2O_3 \leq 11.4 \text{ mol\%}$)를 포함한다.

[0037] 특정 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 다음을 포함한다: 약 80 mol% 내지 약 97 mol% SiO_2 ($80 \text{ mol\%} \leq SiO_2 \leq 97 \text{ mol\%}$); 0 mol% 내지 약 5 mol% Al_2O_3 ($0 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3 \leq 5 \text{ mol\%}$); 0 mol% 내지 약 2 mol% R_2O ($0 \text{ mol\%} \leq R_2O \leq 2 \text{ mol\%}$), 여기서 $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$, 및/또는 Cs_2O , 또는 0 mol% 초과 내지 약 2 mol% Cs_2O ($0 \text{ mol\%} < Cs_2O \leq 2 \text{ mol\%}$), 또는 0 mol% 초과 내지 약 0.5 mol% Cs_2O ($0 \text{ mol\%} < Cs_2O \leq 0.5 \text{ mol\%}$); 및 약 0.2 mol% 내지 약 2 mol% WO_3 ($0.2 \text{ mol\%} \leq WO_3 \leq 2 \text{ mol\%}$). 특정 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 다음을 포함한다: 약 87 mol% 내지 약 93 mol% SiO_2 ($87 \text{ mol\%} \leq SiO_2 \leq 93 \text{ mol\%}$); 0 mol% 내지 약 0.5 mol% Al_2O_3 ($0 \text{ mol\%} \leq Al_2O_3 \leq 0.5 \text{ mol\%}$); 3 mol% 내지 약 6 mol% B_2O_3 ($3 \text{ mol\%} \leq B_2O_3 \leq 6 \text{ mol\%}$); 0.75 mol% WO_3 내지 약 1.25 mol% WO_3 ($0.75 \text{ mol\%} \leq WO_3 \leq 1.25 \text{ mol\%}$); 및 0.2 mol% 내지 약 2 mol% R_2O , 여기서 $R = Li, Na, K$, 및/또는 Cs ($0.2 \text{ mol\%} \leq R_2O \leq 2 \text{ mol\%}$).

[0038] 일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 다음 중 적어도 하나를 더욱 포함할 수 있다: 최대 약 0.5 mol% MgO ($0 \text{ mol\%} \leq MgO \leq 0.5 \text{ mol\%}$); 최대 약 2 mol% P_2O_5 ($0 \text{ mol\%} \leq P_2O_5 \leq 2 \text{ mol\%}$); 및 최대 약 1 mol% ($0 \text{ mol\%} \leq ZnO \leq 1 \text{ mol\%}$). 냉각 또는 열 처리 시 $M_xW_3O_3$ 의 형성 속도는 MgO (예를 들어, 표 1의 샘플 55, 56, 및 57), P_2O_5 (예를 들어, 표 1의 샘플 58), 및 ZnO (예를 들어, 표 1의 샘플 59) 중 적어도 하나의 추가에 의해 증가될 수 있다. 가시 광선 범위에서 투명한 및 UV 및 NIR-흡수 유리 세라믹의 비-환경적인 조성물을 표 1에 나타낸다. UV 또는 NIR 방사선 중 어느 하나를 흡수하지 않는 조성물을 표 2에 나타낸다.

[0039] (표 1) 가시 광선 범위에서 광학적으로 투명하며 UV 및 NIR 광 범위에서 흡수하는 유리 세라믹 조성물

표 1

| Mol% | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 76.9 | 75.9 | 72.9 | 69.9 | 65.9 | 77.6 | 76.9 | 61.7 | 61.7 | 65.9 |
| B ₂ O ₃ | 17 | 17 | 20 | 23 | 27 | 20 | 17 | 20 | 20 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0.66 | 1.32 | 6.6 | 6.6 | 5 |
| Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0.66 | 0.66 | 1.32 | 6.6 | 5 |
| WO ₃ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 5 | 4 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0040]

| Mol% | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 64.9 | 63.9 | 63.9 | 63.9 | 63.9 | 63.9 | 62.9 | 61.9 | 64.9 | 62.9 |
| B ₂ O ₃ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 5 | 7 | 9 | 9 | 9 | 9 | 10 | 11 | 9 | 9 |
| Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 5 | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 2 | 4 |
| WO ₃ | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0041]

| Mol% | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 63.9 | 61.9 | 63.9 | 63.9 | 63.9 | 64 | 64.4 | 64.9 | 65.4 | 64.9 |
| B ₂ O ₃ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 10 | 12 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 1.5 | 1.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 1.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 2 | 2 | 2.9 | 0 | 1.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3.5 | 3 | 2.5 | 4 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0042]

| Mol% | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|
| SiO ₂ | 65.9 | 66.9 | 65.9 | 66.4 | 60.9 | 65.9 | 69.9 | 66 | 65.9 | 65.8 |
| B ₂ O ₃ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 15 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 10 | 9 | 9 | 9 |
| Li ₂ O | 1 | 0 | 3 | 3 | 6 | 6 | 6 | 3 | 3 | 3 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 4 | 4 | 2 | 1.5 | 4 | 4 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.1 | 0.2 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0043]

| Mol% | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
|--------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 65.6 | 65.8 | 65.9 | 70.1 | 70.1 | 69.85 | 70.35 | 70.1 | 69.9 | 68.1 |
| B ₂ O ₃ | 20 | 20 | 20 | 10.35 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 12.35 | 10.35 | 11.35 |
| Al ₂ O ₃ | 9 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 |
| Li ₂ O | 3 | 3 | 3 | 0 | 8.475 | 8.6 | 8.35 | 7.7 | 8.2 | 8.7 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 8.2 | 1.525 | 1.65 | 1.4 | 0.75 | 1.25 | 1.75 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 1.25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| SnO ₂ | 0.4 | 0 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| Mol% | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| SiO ₂ | 69.85 | 69.85 | 69.85 | 69.85 | 70.25 | 69.85 | 69.35 | 68.85 | 69.1 | 69.75 | 68.75 |
| B ₂ O ₃ | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 9.8 | 10.8 |
| Al ₂ O ₃ | 10 | 10 | 10 | 9.75 | 10 | 10 | 9.375 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Li ₂ O | 0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Na ₂ O | 8.6 | 4.6 | 0.6 | 8.725 | 8.35 | 8.35 | 8.975 | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 7.25 |
| K ₂ O | 1.65 | 1.65 | 1.65 | 1.775 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.65 | 1.65 | 1.65 | 0 |
| Cs ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 4 | 4 | 4 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.1 |
| P ₂ O ₅ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ZnO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| As ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.75 | 0 | 0 |

(표 2) UV 및 NIR 광 범위에서 방사선을 흡수하지 않는 유리 세라믹 조성물

표 2

| Mol% | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
|--------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 77.9 | 77.94 | 72.3 | 65.7 | 64.7 | 63.7 | 65.7 | 65.7 | 64.2 | 62.7 |
| B ₂ O ₃ | 20.7 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Al ₂ O ₃ | 0 | 0.3 | 3.3 | 6.6 | 6.6 | 0.66 | 5.6 | 4.6 | 8.1 | 9.6 |
| Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 0.3 | 0.66 | 3.3 | 6.6 | 6.6 | 6.6 | 7.6 | 8.6 | 6.6 | 6.6 |
| WO ₃ | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| Mol% | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 62.2 | 60.7 | 62.7 | 60.1 | 63.9 | 63.9 | 63.9 | 66.9 | 67.9 | 65.9 |
| B ₂ O ₃ | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 |
| Al ₂ O ₃ | 8.1 | 9.6 | 6.6 | 6.6 | 5 | 9 | 9 | 9 | 10 | 10 |
| Li ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 8 | 10 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 6.6 | 6.6 | 6.6 | 6.6 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 3 | 3 | 4 | 6.6 | 4 | 4 | 4 | 1 | 4 | 4 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0048]

| Mol% | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 79 |
|--------------------------------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| SiO ₂ | 63.9 | 65.8 | 65.9 | 65.75 | 67 | 67 | 70.1 | 69.35 | 70.1 | 70.1 |
| B ₂ O ₃ | 10 | 20 | 20 | 20 | 8.1 | 9.1 | 9.35 | 9.8 | 9.35 | 9.35 |
| Al ₂ O ₃ | 10 | 9 | 9 | 9 | 12.6 | 12.6 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Li ₂ O | 12 | 3 | 3 | 3 | 5.1 | 5.1 | 8.242 | 8.35 | 8.7 | 8.7 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 6.2 | 5.7 | 2.208 | 1.4 | 1.75 | 1.75 |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cs ₂ O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| WO ₃ | 4 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2.5 | 2.5 |
| SnO ₂ | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Eu ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MnO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CeO ₂ | 0 | 0.2 | 0 | 0.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0.1 | 0.05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |

[0049]

[0050]

일부 구현예에서, $-10 \text{ mol\%} \leq R_2O(\text{mol\%}) - Al_2O_3(\text{mol\%}) \leq 0.1 \text{ mol\%}$. 조성물 및 열 처리가 유리 세라믹의 광학 성질에 어떻게 영향을 미치는가와 관련하여, 페랄루민 용융물은 3개의 서브-카테고리로 나눌 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "페랄루민 용융물"은 R_2O 보다 큰 알루미늄의 함량 또는 몰비를 갖는 용융물을 언급하며, 여기서 R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , 및 Cs_2O 중 적어도 하나이며; 즉 $Al_2O_3(\text{mol\%}) > R_2O(\text{mol\%})$ 이다. 상기 제1의 서브-카테고리는 어닐링 후 용융 상태에서부터 빠르게 급냉될 때 페랄루민 용융물이 가시 파장 범위 및 NIR 영역에서 투명한 것이다(예를 들어, 표 1의 샘플 12, 15-17, 20, 23, 25, 33, 35-42, 44, 46, 47, 및 48). 이러한 물질은 NIR-흡수 나노결정성 M_xWO_3 상을 전개시키기 위하여 어닐링 온도 약간 위 및 연화점 아래에서의 연이은 열 처리를 요구한다. 열 처리의 함수로서 광학 성질의 변화를 도 1에 나타내며, 이는 조성물 13의 스플랫-급냉, 어닐, 및 열 처리된 샘플에 대한 흡수도 대 파장을 도시한다. 본원에서 사용되는 바에 따라, 용어 "스플랫-급냉"은 유리의 얇은(3-6mm) 디스크 내에 글로브를 프레스하고 유리를 빠르게 냉각시키도록 실온인 철 플레이트 상에 용융 유리의 "글로브" 또는 소량을 붓고 철 플런저로(또한 실온에서) 글로브를 즉각 프레스하는 공정을 언급한다. 조성물/샘플 13의 상기 스플랫-급냉된(도 1의 A) 및 어닐된 샘플(B)은 가시 또는 NIR 영역에서 어떠한 흡수도 나타내지 않는 반면, 열 처리된 샘플(C, D, E)은 열 처리 시간을 증가시킴에 따라 증가하는 NIR 영역에서의 흡수도를 나타내며, 또한 600-700 nm 범위의 파장에서 일부 가시 광선 감쇠를 나타내며 이는 파란 색조를 갖는 물질을 초래한다.

[0051]

페랄루민 용융물의 제2의 카테고리는 빠르게 급냉된다면 가시 및 NIR 영역에서 투명하게 남으나, 어닐링 후 NIR 흡수를 나타낸다(표 1의 샘플 12, 14, 19, 21, 22, 24, 및 26-32 참조). 페랄루민 용융물의 균을 전술한 바와 같이, 도 2에 유리 세라믹 조성물 11의 스플랫-급냉된(A), 어닐된(B) 및 열처리된(C) 샘플의 스펙트럼을 나타내며, 스플랫-급냉된 또는 어닐된 유리 세라믹의 NIR 흡수도는 추가적인 열 처리에 의해 향상될 수 있다.

[0052]

페랄루민 용융물의 제3의 카테고리는 빠른 급냉 시 조차 NIR 흡수를 나타낸다(표 1의 샘플 1 및 7 참조). 이러한 물질의 NIR 흡수는 어닐점에서 또는 그 위 및 연화점 아래에서 연이은 열처리에 의해 더욱 향상될 수 있다.

[0053]

근거리-전하 균형 용융물(즉, $R_2O(\text{mol\%}) - Al_2O_3(\text{mol\%}) = 0 \pm 0.25 \text{ mol\%}$)은 빠른 퀀칭 시 가시광에서 투명하고 어닐링 후 NIR 흡수를 나타내거나(표 1의 샘플 8-11 및 45 참조), 또는 이어지는 빠른 급냉 또는 어닐링 중 어느 하나에서 NIR 흡수를 나타낼 수 있다(표 1의 샘플 2-7 참조). 상술한 바의 용융물에서와 같이, NIR 흡수는

어닐점에서 또는 그 위 및 연화점 아래에서 연이은 열처리에 의해 더욱 향상될 수 있다.

[0054] 2개의 퍼알칼린 (즉, $R_2O(mol\%) > Al_2O_3(mol\%)$) UV- 및 NIR-흡수 용융물 (표 1의 샘플 46 및 50)은 빠르게 급냉 될 때 가시 및 NIR에서 투명하였고 어닐링 후 NIR-흡수였다. 전술한 용융물로, NIR 흡수가 어닐링 점에서 또는 그 위에서 그리고 연화점 아래에서의 연이은 열 처리에 의해 더욱 향상될 수 있다.

[0055] 광학 흡수도를 결정하는 결정성 M_xWO_3 의 형성 속도가 또한 적어도 하나의 열 처리 시간 및 온도를 조절함으로써 조정될 수 있다; 상기 $(R_2O(mol\%) + Al_2O_3(mol\%))/WO_3(mol\%)$ 비; 상기 $R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 비; 상기 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 비; 및 배치될 알칼리(또는 알칼리들)의 선택. 모든 경우, 좀 더 많은 결정성 M_xWO_3 상이 좀 더 긴 열 처리 시간으로 침전되어 좀 더 강한 NIR 흡수를 갖는 물질로 귀결된다. 그러나, 과도한 열 처리 시간은 결정성 M_xWO_3 상을 조대화시킨다. 일부 경우에서, 조대화는 보라스탈라이트 또는 알루미늄 붕산염과 같은 2차 또는 3차 결정성 상의 형성에 의해 수반될 수 있다. 이러한 2차 상들의 형성은 광의 가시 파장을 산란시키고 따라서 헤이즈 또는 오팔색을 나타내는 물질을 생성할 수 있다. 추가로, 대부분의 경우 M_xWO_3 형성 속도는 열 처리 온도가 증가하고 유리의 연화점에 다다름에 따라 대부분의 경우 증가한다.

[0056] 일부 구현예에서, $1 \leq (R_2O(mol\%) + Al_2O_3(mol\%))/WO_3(mol\%) \leq 6$ 이다. 상기 비 $(R_2O(mol\%) + Al_2O_3(mol\%))/WO_3(mol\%)$ 가 증가함에 따라, M_xWO_3 의 형성 비는 감소한다. $(R_2O(mol\%) + Al_2O_3(mol\%))/WO_3(mol\%) \geq 6$ 인 경우, 상기 NIR-흡수 결정성 M_xWO_3 상은 용융물로부터의 침전을 끝낸다.

[0057] 결정성 M_xWO_3 NIR-흡수 상이 침전하는 유리의 경우, 비 $R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 는 0 이상 및 4 이하($0 \leq R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 4$)이고, 비 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 는 약 0.66 and 약 6의 범위($0.66 \leq Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 6$)에 있다. $R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 가 4를 초과($R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%) > 4$)하는 경우, 상기 유리들은 치밀한 비혼합 2차 상을 침전시키고 분리되며, 분균질한 용융물로 귀결된다. 상기 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 비가 6을 초과($Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) > 6$)하는 경우, 상기 유리들은 상기 결정성 M_xWO_3 NIR-흡수 상을 침전시키는 것을 멈춘다. 상기 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 비가 표 1의 샘플 34에서와 같은 6과 같은 경우($Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) = 6$), 상기 NIR 흡수 나노결정성 M_xWO_3 청동이 형성되나, 매우 천천히 형성된다. 상기 $R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 비가 약 0 내지 약 3.5 ($0 \leq R_2O/WO_3 \leq 3.5$) (예를 들어, 표 1의 샘플 26)의 범위에 있는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, R_2O/WO_3 는 약 1.25 내지 약 3.5의 범위($1.25 \leq R_2O(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 3.5$) (예를 들어, 표 1의 샘플 53)에 있으며, 이러한 조성 범위의 샘플은 UV 및 NIR 흡수 M_xWO_3 결정성 상을 빠르게 침전시키고, 강한 NIR 흡수를 갖는 높은 가시 투명성을 나타내며, 표백가능하다(즉, 상기 M_xWO_3 결정성 상은 "지워질" 수 있다). 특정 구현예에서, 상기 비 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 는 약 0.66 내지 약 4.5 ($0.66 \leq Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 4.5$)의 범위(예를 들어, 표 1의 샘플 40)이고, 특정 구현예에서, 약 0.66 내지 약 4.5 ($0.66 \leq Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 4.5$)의 범위이고 (예를 들어, 표 1의 샘플 40), 가장 바람직하게는 $Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%)$ 은 약 2 내지 약 3의 범위($1 \leq Al_2O_3(mol\%)/WO_3(mol\%) \leq 3$) (예를 들어, 표 1의 샘플 61)이다. 상술한 범위에서, 상기 NIR 흡수 나노결정성 M_xWO_3 청동은 천천히 형성된다.

[0058] 다른 알칼리 금속 산화물은 상기 결정성 M_xWO_3 상을 다른 속도로 침전시킨다. 동일한 배치 조성물을 가지나 다른 알칼리 금속 산화물 R_2O (여기서 $R = Li, Na, K$, 또는 Cs)를 갖는 용융물에 대해서, 상기 M_xWO_3 침전 속도는 M (or R)이 Cs 인 경우 가장 느리고 M (또는 R)이 Li 인 경우 - 즉, $Cs < K < Na < Li$ (예를 들어, 표 1의 샘플 14, 15, 16, 및 13), 가장 빠르다. 상기 결정성 M_xWO_3 상이 유리 세라믹에서 형성되는 온도는 또한 존재하는 알칼리 금속에 따라 시프트할 수 있다. 도 3은 표 1에 나타난 조성물인 샘플 14, 15, 16, 및 13에 대해 측정된 시차주사 열량측정법 (DSC) 냉각 곡선을 나타낸다. 도 3 및 아래의 표 A에 나타난 바와 같이, 상기 세습-함유 용융물은 가장 높은 온도에서 결정화하고, 이어서 칼륨-함유, 나트륨-함유 및 리튬-함유 용융물의 순서이다.

[0059] [표 A] 결정성 M_xWO_3 상에 대한 결정화 온도

| 샘플 | 알칼리 금속 M | 결정화 온도 (°C) |
|----|----------|-------------|
| 14 | Li | 593.8 |
| 15 | Na | 682.2 |
| 16 | K | 706.3 |
| 13 | Cs | 714.1 |

[0060]

[0061] 상기 유리 세라믹의 가시 범위 및 NIR 흡수 가장자리에서의 피크 또는 최대 투과 파장은 조성물, 열 처리 시간 및 온도, 및 알칼리 금속 산화물 선택을 통해서 조절될 수 있다. 다른 알칼리 텅스텐 청동을 함유하며 그외에는 동일한 조성물(표 1의 샘플 14, 15, 16, 및 13)을 갖는 유리 세라믹의 스펙트럼을 도 4에 나타낸다. 칼륨 및 세슘 아날로그(각각 샘플 16 및 13)는 각각 460 nm 및 510 nm의 피크 가시 투과율 파장을 갖는, 나트륨 및 리튬 아날로그(각각 샘플 15 및 14)보다 짧은 피크 가시 투과율 파장 (440-450 nm)을 갖는다.

[0062] 일부 구현예에서 (예를 들어, 표 1의 실시예 37, 44, 46, 및 50), 본원에 개시된 유리 세라믹은 좀 더 낮은 붕소 농도를 갖는다 - 즉, 약 9.8 mol% 내지 약 11.4 mol% B_2O_3 ($9.8 \text{ mol}\% \leq B_2O_3 \leq 11.4 \text{ mol}\%$). 이러한 샘플에서, 상기 NIR-흡수 결정성 M_xWO_3 상은 표 B에 나타난 바와 같은 좁고 낮은 온도 범위에 걸쳐 침전된다. 이러한 조성물들은 각각의 연화점 위에서 가열되어 결정성 M_xWO_3 상의 성장 없이 약화되거나(sagged), 슬럼프되거나(slump) 또는 형성될 수 있다. 이는 상기 유리 제품을 제1의 형성 및/또는 성형하고 이어서 NIR-흡수 결정성 M_xWO_3 제2의 상을 침전시키기 위하여 낮은 온도에서 상기 물질을 연이어 열처리함으로써 이러한 유리 세라믹의 광학 성능을 제어하고 재단할 수 있도록 한다. 부가적으로, 상술한 조성물을 갖는 유리 세라믹에서 결정성 M_xWO_3 제2의 상은 각각의 연화점 위에서 단 기간동안 상기 유리들을 가열함으로써 "지워질"수 있다("표백된" 유리 세라믹). 예를 들어, 조성물 44는 약 5분 동안 약 685°C 및 약 740°C 사이의 온도에서 물질을 유지함으로써 표백될 수 있다.

[0063] [표 B] 낮은 B_2O_3 함량을 갖는 샘플에서 결정성 M_xWO_3 상에 대한 결정성 온도 범위

| 샘플 | B_2O_3 (mol%) | 결정성 온도 범위 (°C) |
|----|-----------------|----------------|
| 37 | 10 | 575-625 |
| 44 | 10.4 | 500-550 |
| 46 | 9.8 | 500-575 |
| 50 | 11.4 | 500-650 |

[0064]

[0065] 일부 구현예에서, 이들 유리 및 유리 세라믹은 UV 레이저로 패턴화될 수 있다. 상기 M_xWO_3 상은 급냉된(quenched) 조성물(예를 들어, 표 1의 샘플 14)에서 상기 물질을 예를 들어 10 와트 355 nm 펄스 레이저에 노출 시킴으로써 빠르게 침전될 수 있다.

[0066] 표 C는 표 1에 나타난 선택된 샘플 조성물에 대해서 선택된 왜곡, 어닐 및 연화점, 열팽창계수 (CTE), 밀도, 굴절률, 푸아송 비, 진단 계수, 열률, 액화(최대 결정화) 온도, 및 응력 광학 계수(SOC)를 포함하는 물리적 성질을 나타낸다. 나아가, 스피릿-급냉 열-처리된 유리 세라믹 조성물의 x-선 분말 회절(XRD) 프로파일이 표 1에 나타난 선택된 샘플에 대해 얻어졌다. 도 5 및 6은 각각 표 1의 조성물 14를 갖는, 스피릿-급냉 및 열-처리된 물질에 대해 얻어진 대표적인 XRD 프로파일이다. 이러한 XRD 프로파일은 급냉된 물질(도 5)이 비정질이며 열처리 전에 결정성 M_xWO_3 상을 함유하지 않고, 열-처리된 유리 물질이 결정성 M_xWO_3 제2의 상을 함유함을 증명한다.

[0067] [표 C] 표 1로부터 선택된 조성물을 갖는 유리 세라믹에 대해 측정된 물리적 성질

| 성질 | 2 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|---|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 왜곡점 (° C) | 495 | 450 | 461 | 505.8 | 512.1 | 497.4 | 497.3 |
| 어닐점 (° C) | 557 | 498 | 513 | 566.1 | 563.1 | 552.2 | 553.7 |
| 연화점 PPV (° C) | 963.1 | 850.9 | 837.9 | 952.4 | | | |
| CTE ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) | 33.5 | 53.2 | 48.6 | 37 | | | |
| 밀도 (g/cm^3) | 2.335 | 2.612 | 2.569 | 2.516 | 2.427 | 2.402 | 2.392 |
| 굴절률 633 nm | | | 1.4944 | 1.4997 | | | |
| 굴절률 1549 nm | | | 1.4798 | 1.4835 | | | |

[0068]

| 성질 | 33 | 34 | 35 | 36 | 45 | 46 | 50 |
|---|------------------------|---|---|---------|-------------|-------------|-------------|
| 왜곡점 (* C) | 515.1 | 471.2 | 485.2 | 523.9 | 486.8 | 483 | 471.3 |
| 어닐점 (* C) | 568.9 | 514.3 | 530.8 | 573.1 | 540.8 | 536.7 | 521.2 |
| 연화점 PPV (* C) | | 725.6 | 769.6 | 857.9 | 831.5 | 822.2 | 797.3 |
| CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) | | | | | | | |
| 밀도 (g/cm^3): | 2.307 | 2.416 | 2.429 | 2.452 | | | |
| 굴절률 633 nm | | | | | | | |
| 굴절률 1549 nm | | | | | | | |
| 투과율 비 | 0.228 | 0.23 | 0.226 | 0.217 | | | |
| 전단 계수 Mpsi | 3.47 | 3.48 | 3.65 | 3.95 | | | |
| 영률 Mpsi | 8.53 | 8.56 | 8.96 | 9.61 | | | |
| 응력 광학 계수 nm/nm/MPa | | 4.176 | 4.033 | 3.763 | | | |
| 최대 결정화 온도 (* C) | >1320 | 1160 | 1175 | 1290 | 1210 | 1210 | 1155 |
| 1 차 상 | Unknown | Unknown | Mullite | Mullite | Cassiterite | Cassiterite | Cassiterite |
| 코멘트 | Devitrified to hot end | Cassiterite up to 1155 $^{\circ}\text{C}$ | Cassiterite up to 1170 $^{\circ}\text{C}$ | | | | |

[0069]

| 성질 | 51 | 52 | 53 | 54 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 왜곡점 (* C) | 489.7 | 466.5 | | |
| 어닐점 (* C) | 544.4 | 522.3 | | |
| 연화점 PPV (* C) | | | | |
| CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) | 64.4 | 57.3 | | |
| 밀도 (g/cm^3): | | | | |
| 굴절률 633 nm | | | | |
| 굴절률 1549 nm | | | | |
| 투과율 비 | 0.219 | 0.219 | 0.219 | 0.214 |
| 전단 계수 Mpsi | 0.217 | 3.79 | 3.88 | 3.55 |
| 영률 Mpsi | 8.60 | 9.25 | 9.47 | 8.62 |
| 응력 광학 계수 nm/nm/MPa | 3.838 | 3.628 | 3.65 | 3.81 |
| 최대 결정화 온도 (* C) | | | | |
| 1 차 상 | | | | |
| 코멘트 | | | | |

[0070]

[0071]

유리 세라믹이 알루미늄(Al_2O_3) 및 적어도 하나의 알칼리 금속을 포함하는 이러한 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 이온 교환가능할 수 있다. 이온 교환은 유리를 화학적으로 강화하는데 통상적으로 사용된다. 하나의 특정 실시예에서, 이러한 양이온의 소스(예를 들어, 용융 염, 또는 "이온 교환", 욕) 내의 알칼리 양이온은 표면에서부터 상기 유리 상 내의 압축 DOC의 깊이 또는 층의 깊이(DOL)까지 연장하는 압축 응력(CS) 하에, 여기서 CS는 최대임, 층을 달성하기 위하여 유리 내에 좀 더 작은 알칼리 양이온으로 이온교환된다. 예를 들어, 양이온 소스로부터의 칼륨 이온은 종종 유리 상 내의 나트륨 이온으로 이온교환된다.

[0072]

일부 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 이온 교환되며, 적어도 하나의 표면에서부터 상기 유리 세라믹 내에서 적어도 약 10 μm 의 깊이(DOC 및/또는 DOL로 나타낸 바와 같은)까지 연장하는 압축 층을 갖는다. 상기 압축 층은 상기 표면에서 약 1500 MPa 미만이며 적어도 약 100 MPa인 압축 응력 CS를 갖는다.

[0073]

비-한정 실시예에서, 조성물 51 및 54가 이온교환되었다. 상기 샘플은 15 시간동안 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제1의 열-처리된 다음 475 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 $^{\circ}\text{C}$ /분에서 냉각되고 파워가 정지될 때(로 속도) 상기 로의 냉각 속도에서의 실온까지 더욱 냉각된다. 다음으로 유리-세라믹 조성물 51 및 54에 대해서 상기 세라믹화된 샘플을 KNO_3 의 용융 욕에서 3시간 동안 390 $^{\circ}\text{C}$ 에서 이온 교환하여 각각 360 MPa 및 380MPa의 표면 압축 응력 및 31 및 34 마이크론의 층의 깊이를 얻었다.

[0074] 일 구현예에서, 본원에 개시된 유리 세라믹은 용융 급냉 공정을 사용하여 이루어질 수 있다. 구성성분들의 적합한 비율은 와동 혼합 또는 볼 밀링에 의해 혼합되고 블렌드될 수 있다. 다음으로, 이러한 배치된 물질은 약 1550℃ 내지 약 1650℃의 범위의 온도에서 용융되고 약 6 내지 약 12 시간 범위의 시간 동안 온도에서 유지되며, 이후 캐스트 또는 형성된 후 어닐링될 수 있다. 상기 물질의 조성물에 따라, 어닐점 살짝 위 및 연화점 아래에서의 추가적인 열 처리가 결정성 M_xWO_3 제2의 상을 발전시키고 UV- 및 NIR-흡수 성질을 제공하기 위하여 수행된다. 최적의 UV- 및 NIR-흡수 성질이 표 1의 샘플 12-16, 37, 46, 50-53 및 61의 조성물에서 얻어졌다. 예시적인 조성물에 대해 결정성 M_xWO_3 제2의 상을 발전시키기 위해 사용된 열-처리 시간 및 온도 범위를 표 D에 나타낸다.

[0075] [표 D] 용융-급냉 공정을 통해서 UV- 및 NIR-흡수 M_xWO_3 유리 세라믹을 생성하는데 사용되는 열 처리 온도 및 시간 범위

| 조성물 (표 1) | 열 처리 온도 범위 (°C) | 열 처리 시간 범위 (hours) |
|-----------|-----------------|--------------------|
| 12 | 520-550 | 20-30 |
| 13 | 650-725 | 0.5-1.5 |
| 14 | 575-700 | 0.08-0.5 |
| 15 | 625-725 | 0.4-2 |
| 16 | 650-725 | 0.5-2 |
| 37 | 600-625 | 16-30 |
| 46 | 525-600 | 0.75-10 |
| 50 | 525-650 | 0.75-10 |
| 51 | 525-600 | 0.75-10 |
| 52 | 525-575 | 1-10 |
| 53 | 525-575 | 0.5-5 |
| 61 | 525-650 | 0.2-2 |

[0076]

[0077] 다른 구현예에서, 상기 유리 세라믹은 이에 한정되는 것은 아니나 코닝 인코포레이트에 의해 제조된 고-실리카 유리, VYCOR®과 같은 나노-다공성 유리를 침윤시켜(infiltrating) 형성된다. 이러한 나노-다공성 유리들은 좁은 기공 크기 분포(평균 직경에서 +0.6 nm인 유리에서 96%의 기공을 갖는)를 갖는, 4.5-16.5 nm의 평균 기공 직경을 갖는, 20 내지 30% 다공성일 수 있다. 상기 유리를 상 분리하는데 요구되는 열 처리 스케줄을 조정하고 예칭 조건을 변형시킴으로서 상기 평균 기공 직경은 약 16.5 nm까지 증가될 수 있다. 유리를 침윤시키고 유리 세라믹을 형성하는 방법의 공정 흐름도를 도 7에 나타낸다.

[0078] 방법(100)의 단계(110)에서, 텅스텐 함유 제1의 용액, 금속 양이온 M 함유 제2의 용액, 및 붕산의 제3의 용액이 제조되거나 또는 나노-기공 유리 기관에 이러한 성분들이 전달되었다. 일 구현예에서, 상기 텅스텐 용액은 원하는 농도의 텅스텐 이온을 생성하기 위하여 탈염수에 메타텅스텐산 암모늄을 용해시켜 제조된다. 일부 구현예에서, 텅스텐 카르보닐, 텅스텐 핵사클로라이드 또는 그 유사물과 같은 유기 전구체는 상기 텅스텐을 나노-기공 유리 기관의 기공으로 전달하는데 사용될 수 있다. 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물 또는 그 유사물을 포함하는 다수의 수용성 전구체가 또한 M_xWO_3 청동에서 금속 M 양이온을 제공하기 위하여 사용될 수 있다.

[0079] 하나의 비-한정 실시예에서, 세슘 양이온 농도가 상기 텅스텐 양이온 농도의 1/3이도록 0.068 M AMT의 제1의 수 용액 및 0.272 M의 질산 세슘의 제2의 수용액을 준비하거나 제공한다.

[0080] 제3의 용액은 일부 구현예에서 붕산 수화물을 탈염수에 첨가하고 교반하에 상기 혼합물을 끓을 때까지 가열함으로써 제조될 수 있는 과포화 붕산 용액이다.

[0081] 일부 구현예에서(도 7에 도시되지 않음), 상기 나노-기공 유리는 유리 세라믹을 형성하기 전에 세정될 수 있다. 유리의 샘플(예를 들어, 1 mm 시트)은 외기(ambient air)에서 약 550℃의 온도로 먼저 천천히 가열되어 수분 및 유기 오염물을 제거하고 연이어 사용하기까지 약 150℃에서 저장된다.

[0082] 상기 나노-기공 유리는 제1의 텅스텐-함유 용액에 실온(약 25℃)에서 침지함으로써 제1의 침윤된다(단계 120). 하나의 비-한정 실시예에서, 상기 나노-기공 유리는 약 1 시간 동안 제1의 용액에 침지된다. 다음으로 상기 유리 샘플을 상기 제1의 용액에서 제거하고 약 1분 동안 탈염수에 담그고 약 24 내지 약 72 시간 범위의 시간 동안 외기에서 건조한다.

- [0083] 방법(100)의 다음 단계에서, 상기 침윤된 나노-기공 유리 샘플은 유동 산소에서 가열되어 암모늄 텅스텐 메타텅스텐산염을 분해시키고 WO_3 를 형성한다(단계 130). 상기 유리는 약 225℃에서 약 1℃/분의 속도로 제1 가열된 후 약 225℃ 내지 약 450℃에서 2.5℃/분의 속도로 가열되고 이어서 450℃에서 4 시간 동안 유지된 후 약 450℃에서 실온으로 분 당 약 5℃ 내지 약 7℃의 범위에서의 속도로 냉각된다. 일부 구현예에서, 단계(130)는 상술한 열처리 전에 최대 약 24 시간 동안 약 80℃에서 상기 유리를 전-가열하는 단계를 포함한다.
- [0084] 단계(130)에 이어서, 상기 유리는 실온에서(약 25℃) 제2의 용액(단계 140)에 침지되어 M 양이온 용액으로 유리를 침윤시킨다. 단계(140)는, 일부 구현예에서, 침지하기 전에 상기 유리를 약 80℃에서 최대 약 24 시간 동안 예-열시킴으로써 선행될 수 있다. 하나의 비-한정적인 실시예에서, 상기 나노-기공 유리는 약 1 시간 동안 제2의 용액에 침지된다. 다음으로, 상기 유리 샘플을 제2의 용액에서 제거하고 탈염수에 약 1분 동안 담군 후 약 24 시간 내지 약 72 시간 범위의 시간 동안 외기에서 건조시킬 수 있다.
- [0085] 단계(140)에 이어서, 상기 나노-기공 유리 샘플을 가열하여 결정성 텅스텐 청동 M_xWO_3 상을 형성한다(단계 150). 가열 단계(150)는 질소 분위기에서 약 1℃/분의 속도에서(램프 속도) 약 5℃ 내지 약 200℃로 상기 유리를 제1 가열한 후, 3% 수소 및 97% 질소 하에서 약 3℃/분의 속도에서 약 200℃ 내지 약 575℃에서 가열하고, 575℃에서 한 시간 동안 유지시킨 다음, 가열 단계가 일어난 로를 오픈시켜 상기 유리를 약 300℃까지 빠르게 냉각시키는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 샘플을 다음으로 특정되지 않는 시간 동안 외기에 남겨둔다.
- [0086] 단계(150)에 이어서, 상기 유리 샘플을 과포화된 봉산 용액인 제3의 용액에 침지시킨다(단계 160). 단계(160) 동안 제3의 용액을 끓게 유지시키고 조심스럽게 교반한다. 일부 구현예에서, 상기 유리 샘플을 약 30 분 동안 끓는 용액에 침지시킨다. 제3의 용액으로부터 제거한 후, 일부 구현예에서, 상기 샘플을 탈염수로 세척하고 약 24 시간 동안 외기에 남겨둔다. 다음으로, 상기 유리를 질소 분위기 하에서 가열하여 상기 유리 세라믹을 형성하고 강화시킨다(consolidate)(단계 170). 상기 유리를 단계(170)에서 약 1℃/분의 램프 속도에서 실온에서 약 225℃까지 제1가열하고, 이어서 약 5℃/분의 속도로 약 225℃ 내지 약 800℃의 온도에서 가열한다. 상기 유리를 800℃에서 약 1 시간 동안 유지시키고 다음으로 약 10℃/분의 속도로 약 800℃ 내지 실온으로 냉각시킨다.
- [0087] 또 다른 관점에서, 희토류 산화물(REO)로 도핑되고 스펙트럼의 NIR 영역에서 높은 흡수도를 갖는 유리가 제공된다. 일부 구현예에서, 이러한 유리는 IR에서 유리의 높은 굴절률에 기여한다. Sm_2O_3 , Pr_2O_3 , 및 Er_2O_3 를 포함하는 희토류 산화물 도펀트는 최대 약 12 mol%의 유리를 포함한다.
- [0088] 일부 구현예에서, 상기 REO-도핑된 유리들은 Al_2O_3 및 SiO_2 , 및 Sm_2O_3 , Pr_2O_3 , 및 Er_2O_3 중 적어도 하나를 포함하며, 여기서 $Sm_2O_3 + Pr_2O_3 + Er_2O_3 \leq 12 \text{ mol\%}$ 인 알루미늄실리케이트 유리들이다. 일부 구현예에서, 상기 유리들은 적어도 하나의 알칼리 토 산화물 및 B_2O_3 를 더욱 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 유리들은 약 1400 nm 및 약 1600 nm 사이의 파장에서 약 30% 미만의 투과를 갖는다. 알루미늄실리케이트 유리들의 조성물의 비-한정 실시예를 표 E에 나타낸다. 이러한 유리에 대해 측정된 굴절률(RI)을 또한 표 E에 나타낸다. 어떠한 알칼리 토 개질제도 함유하지 않는 유리들 A, B 및 C는 1650℃에서조차도 따르기에는(to pour) 지나치게 점성이 높았다. 상당량(> 21 mol%)의 알칼리 토 개질제 및 B_2O_3 를 함유하는 유리 E 및 F는 1650℃에서 쉽게 따를 수 있었다. 스펙트럼의 가시 및 NIR 영역 모두에 대한 유리 E의 % 투과율 및 분산을 각각 도 9 및 8에 도시한다. 유리 E는 1550nm에서 높은 흡수도 및 적외선(IR) 영역에서 높은 굴절률 모두를 나타낸다. 3-5 mol% Pr_2O_3 를 함유하는 이들 조성물의 UV-VIS-IR 스펙트럼을 도 10에 도시하며, 1550 nm에서 이들 유리의 높은 흡수도를 나타낸다.
- [0089] [표 E] 희토류-도핑된 알루미늄실리케이트 유리의 조성물

| (Mol %) | A | B | C | D | E | F |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| MgO | 0 | 0 | 0 | 9.2 | 9.2 | 9.2 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 9.2 | 9.2 | 9.2 |
| BaO | 0 | 6 | 6 | 3.4 | 3.4 | 3.4 |
| Al_2O_3 | 18 | 18 | 18 | 10.7 | 10.7 | 10.7 |
| B_2O_3 | 0 | 0 | 0 | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| SiO_2 | 70 | 70 | 70 | 62.9 | 62.9 | 62.9 |
| Pr_2O_3 | 12 | 6 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| Sm_2O_3 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 5 |
| RI at 1550nm | 1.604 | 1.565 | 1.562 | 1.528 | 1.58 | 1.576 |

[0090]

[0091] 일부 구현예에서, 상기 REO-도핑된 유리는 ZnO, Bi₂O₃, B₂O₃, 및 Sm₂O₃, Pr₂O₃, 및 Er₂O₃ 중 적어도 하나를 포함하는 아연-비스무트-붕산염 유리이며, 여기서 Sm₂O₃ + Pr₂O₃ + Er₂O₃ ≤ 12 mol%이다. 일부 구현예에서, 상기 REO-도핑된 Zn-Bi-붕산염 유리는 Na₂O 및 TeO₂ 중 적어도 하나를 더욱 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 유리는 약 1400 nm 및 약 1600 nm 사이의 파장에서 약 30% 미만의 투과를 갖는다. Zn-Bi-붕산염 유리 조성물의 비-한정적인 실시예를 표 F에 나타낸다. 이러한 유리들에 대해 측정된 굴절률(RI)을 또한 표 F에 나타낸다.

[0092] [표 F] 희토류-도핑된 Zn-Bi-붕산염 유리의 조성물

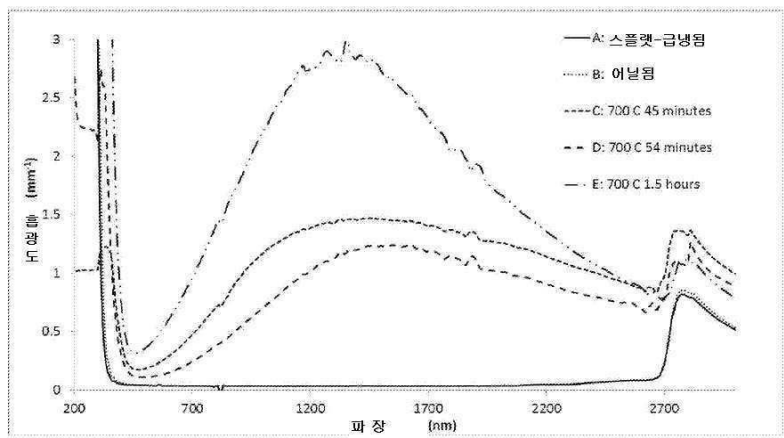
| (Mol %) | G | H | I | J | K | L |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| ZnO | 26.2 | 26.2 | 28.5 | 22.3 | 22.3 | 27 |
| Bi ₂ O ₃ | 4.9 | 4.9 | 19 | 15 | 15 | 5 |
| B ₂ O ₃ | 43.6 | 43.6 | 47.5 | 42.7 | 42.7 | 45 |
| TeO ₂ | 5.8 | 5.8 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| Na ₂ O | 14.1 | 14.1 | 0 | 10 | 10 | 14.5 |
| BaO | 2.4 | 2.4 | 0 | 10 | 10 | 2.5 |
| Pr ₂ O ₃ | 3 | 0 | 5 | 3 | 5 | 5 |
| Sm ₂ O ₃ | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| RI at 1550nm | 1.683 | 1.680 | 1.857 | 미측정 | 미측정 | 미측정 |

[0093]

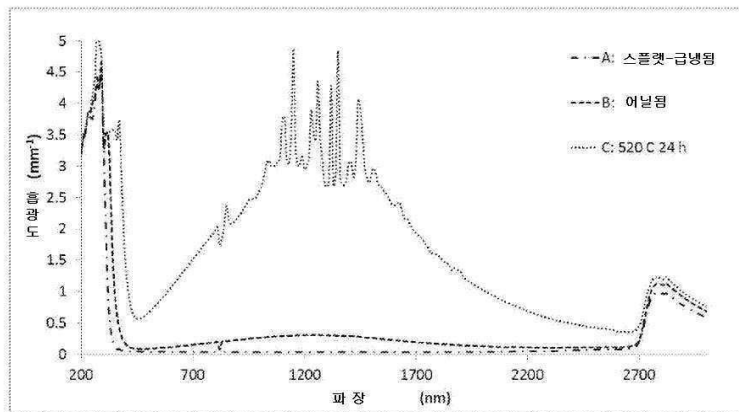
[0094] 전형적인 구현예가 실례를 목적으로 설명된 한편, 전술한 설명은 첨부된 청구항 또는 기재의 범위를 한정하는 것으로 고려되어서는 안된다. 따라서, 다양한 변형, 적응 및 대안이 본 기재 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 통상의 기술자에게 가능할 것이다.

도면

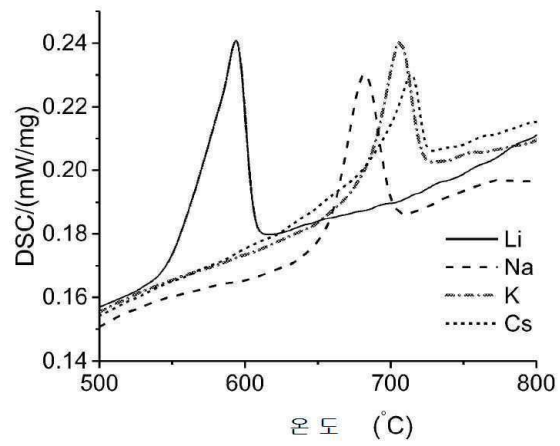
도면1



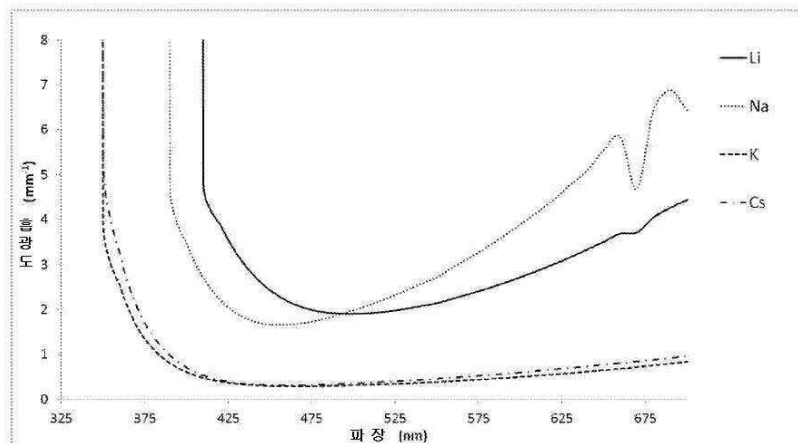
도면2



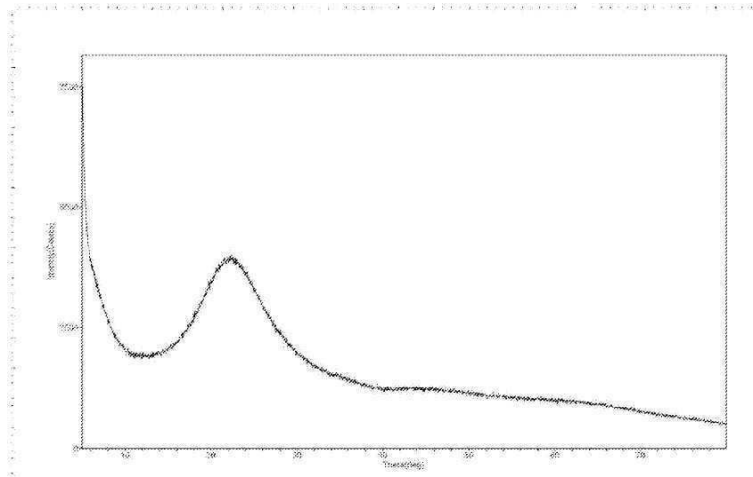
도면3



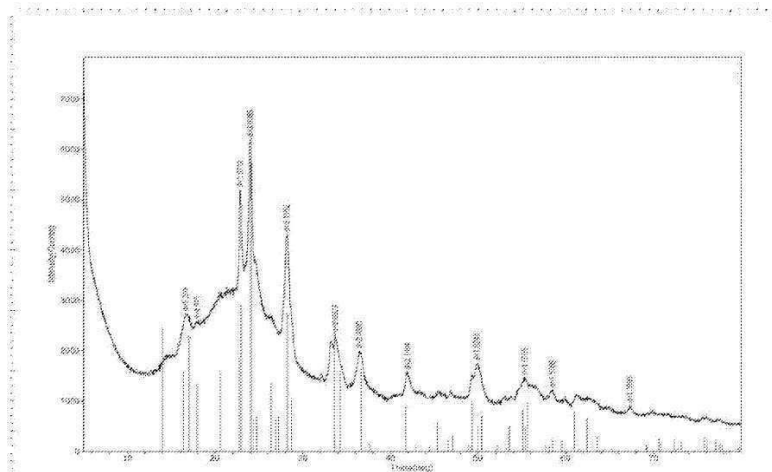
도면4



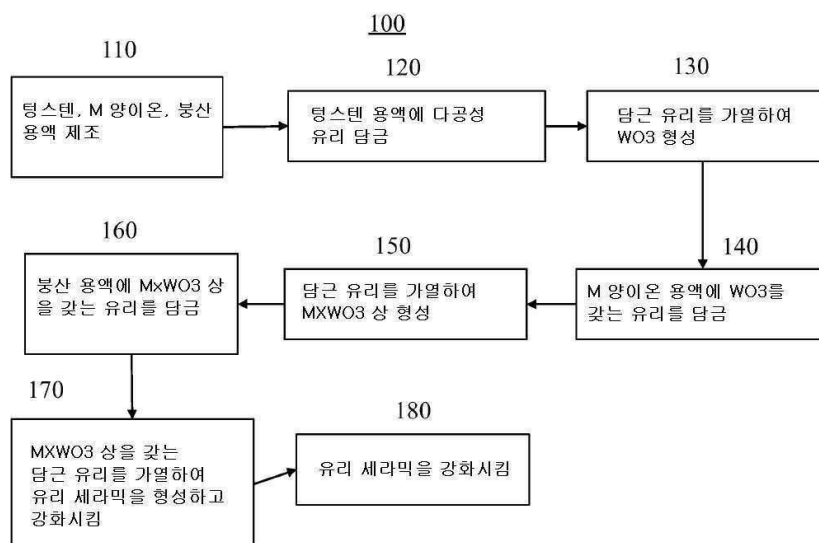
도면5



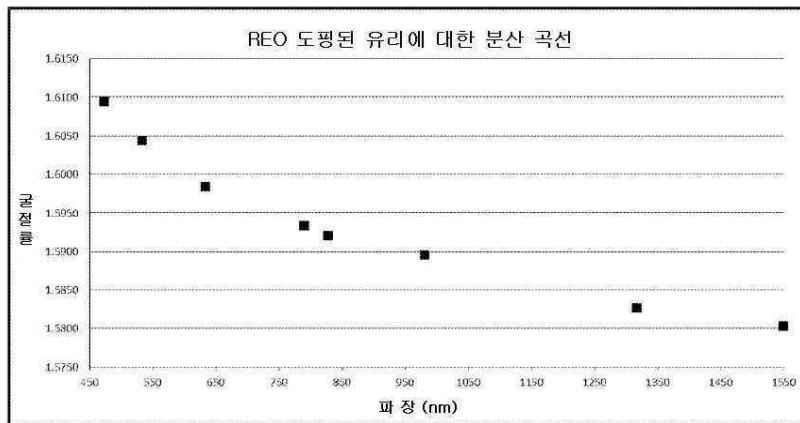
도면6



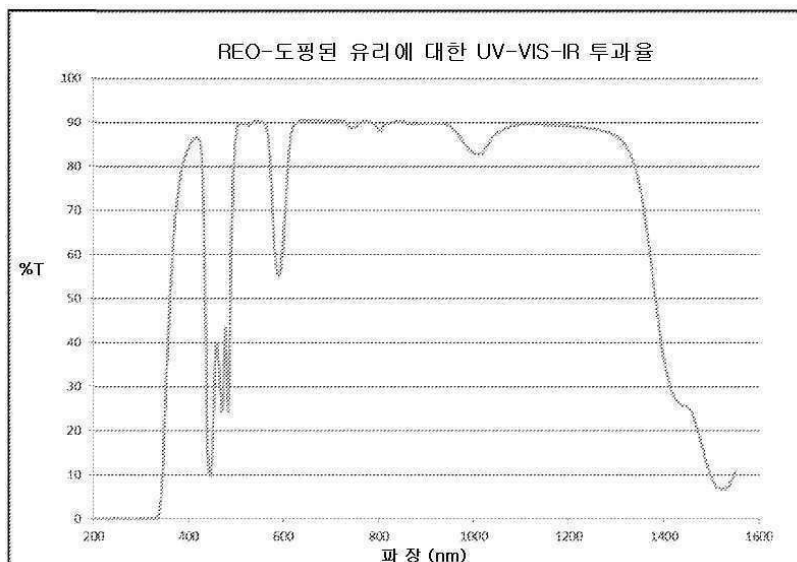
도면7



도면8



도면9



도면10

