

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0062349
(43) 공개일자 2020년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) C03C 3/062 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 10/0009 (2013.01)
C03C 3/062 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014446
(22) 출원일자(국제) 2018년10월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/057009
(87) 국제공개번호 WO 2019/083937
국제공개일자 2019년05월02일
(30) 우선권주장
62/575,763 2017년10월23일 미국(US)
15/840,040 2017년12월13일 미국(US)

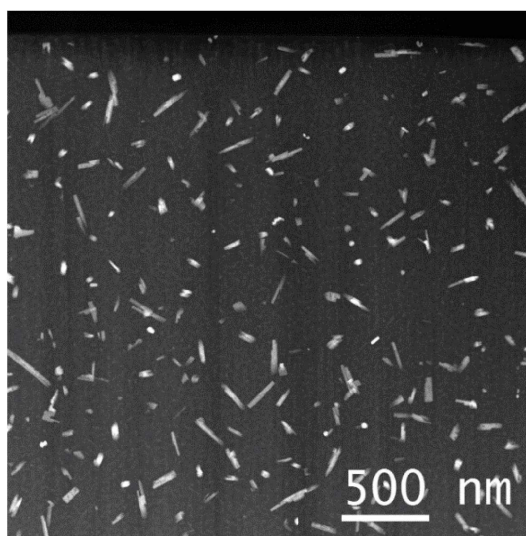
(71) 출원인
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
데네카 매튜 존
미국 뉴욕주 14830 코닝 엘리슨 로드 2386
코홀 제스
미국 뉴욕주 14845 호스헤드즈 사우스 메인 스트
리트 501
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 62 항

(54) 발명의 명칭 유리-세라믹 및 유리

(57) 요약

유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 및, 텅스텐 및/또는 몰리브데넘, 또는 대안적으로 티타늄의 비-화학량론적 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하고, 도펀트 양이온에 의해 빈 격자점이 점유된 '침동'-타입 고체 상태 결함 구조를 형성한다.

대표도 - 도9

(52) CPC특허분류

C03C 3/087 (2013.01)

C03C 3/091 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비결정질 상; 및

$0 < x < 1$ 이고 M은 도펀트 양이온인 화학식 M_xWO_3 및/또는 M_xMoO_3 을 포함하는 복수의 침전물을 포함하는 결정질 상을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침전물은 전자 현미경에 의해 측정시 약 1 nm 내지 약 200 nm의 길이를 갖는 유리-세라믹.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 결정질 상의 침전물은 유리-세라믹 내에 실질적으로 균질하게 분포되는 유리-세라믹.

청구항 4

실리케이트 유리; 및

실리케이트-함유 유리 내에 균질하게 분포되고 도펀트 양이온으로 삽입된 비-화학량론적 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 아산화물을 포함하는 결정을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 5 %/mm 이상의 투과율을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 도펀트 양이온은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Se, Ta, Bi, 및 Ce 중 하나 이상을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 결정은 막대-유사 형태를 갖는 유리-세라믹.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 결정의 일부는 유리-세라믹의 외부 표면으로부터 약 10 μ m 초과와 깊이에 있는 유리-세라믹.

청구항 9

유리 상, 및

홀이 도펀트 양이온으로 점유된 고체 상태 결함 구조를 포함하는 텅스텐 및/또는 몰리브데넘의 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 결정질 상은 유리-세라믹 내의 부피 분율 약 0.001 % 내지 약 20 %를 포함하는 유리-세라믹.

청구항 11

하나 이상의 비결정질 상 및 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%인 (i) W, (ii) Mo, (iii) V 및 알칼리 금속 양이온, 및 (iv) Ti 및 알칼리 금속 양이온 중 하나 이상을 포함하는 산화물을 포함하는 결정질 상; 및 약 1 mol% 내지 약 95 mol%의 SiO_2 를 포함하는 제품.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 결정질 상은 제품 내에서 복수의 침전물로서 실질적으로 균질하게 분포되는 제품.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 침전물의 적어도 일부는 제품의 외부 표면으로부터 약 10 μm 초과와 깊이에 위치하는 제품.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 결정질 상은 전자 현미경에 의해 측정시 약 1 nm 내지 약 500 nm의 길이를 포함하는 복수의 침전물을 포함하는 제품.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 제품은 실질적으로 Cd 및 Se를 함유하지 않는 제품.

청구항 16

SiO_2 약 25 mol% 내지 약 99 mol%;

Al_2O_3 약 0 mol% 내지 약 50 mol%;

$\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ 약 0.35 mol% 내지 약 30 mol%;

R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 및 Cs_2O 중 하나 이상이고, 또한 $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 약 -35 mol% 내지 약 7 mol%인, R_2O 약 0.1 mol% 내지 약 50 mol%; 및,

(i) MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 중 하나 이상인 RO 약 0.02 mol% 내지 약 50 mol% 및 (ii) SnO_2 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol% 중 하나 이상

인 배치성분을 포함하고,

만약 WO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%인 경우, 유리는 Fe_2O_3 약 0.9 mol% 이하 또는 SiO_2 약 60 mol% 내지 약 99 mol%를 추가로 포함하고;

만약 WO_3 가 약 0.35 mol% 내지 약 1 mol%인 경우, 유리는 SnO_2 약 0.01 mol% 내지 약 5.0 mol%를 포함하고;

만약 MoO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%인 경우, SiO_2 약 61 mol% 내지 약 99 mol%이거나, Fe_2O_3 약 0.4 mol% 이하이고, R_2O 는 RO를 초과하고;

만약 MoO_3 가 약 0.9 mol% 내지 약 30 %이고 SiO_2 약 30 mol% 내지 약 99 mol%인 경우, 유리는 SnO_2 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%를 추가로 포함하는 유리.

청구항 17

제16항에 있어서, 약 2.0 mol% 내지 약 40 mol%의 B_2O_3 를 추가로 포함하고, 상기 SiO_2 는 약 45 mol% 내지 약 80 mol%, 및 Al_2O_3 는 약 0.5 mol% 내지 약 15 mol%이고, 상기 R_2O 는 약 0 mol% 내지 약 14 mol% 및 RO는 약 0 mol% 내지 약 1 mol%이고, 및 상기 (1) MoO_3 는 약 0 mol% 및 WO_3 는 약 1.0 mol% 내지 약 17 mol%이고; (2) SnO_2 가 약 0.01 mol% 내지 약 0.4 mol%이고; 및/또는 (3) Fe_2O_3 가 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%인 것 중 하나 이상인 유리.

청구항 18

제16항에 있어서, 약 5 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 를 추가로 포함하고, 상기 SiO_2 는 약 55 mol% 내지 약 75 mol%, 및 Al_2O_3 는 약 8 mol% 내지 약 12 mol%이고, 상기 R_2O 는 약 3 mol% 내지 약 14 mol% 및 RO 는 약 0.5 mol% 내지 약 4.5 mol%이고, 상기 WO_3 는 약 1.9 mol% 내지 약 10 mol%, 상기 MoO_3 는 약 0 mol% 내지 약 1.0 mol%인 유리.

청구항 19

제16항에 있어서, 약 4 mol% 내지 약 35 mol%의 B_2O_3 를 추가로 포함하고, 상기 SiO_2 는 약 55 mol% 내지 약 75 mol%, Al_2O_3 는 약 9 mol% 내지 약 14 mol%이고, 상기 R_2O 는 약 2.9 mol% 내지 약 12.2 mol% 및 RO 는 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%이고, 상기 MoO_3 는 약 0 mol% 내지 약 8.2 mol% 및 WO_3 는 약 0 mol% 내지 약 9 mol%, 및 상기 (1) SnO_2 는 약 0.04 mol% 내지 약 0.4 mol%이고, (2) Fe_2O_3 는 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%이고, 및/또는 (3) V_2O_5 는 약 0 mol% 내지 약 0.4 mol%인 것 중 하나 이상인 유리.

청구항 20

제16항에 있어서, 약 5 mol% 내지 약 25 mol%의 B_2O_3 를 추가로 포함하고, 상기 SiO_2 는 약 50 mol% 내지 약 75 mol% 및 Al_2O_3 는 약 7 mol% 내지 약 14 mol%이고, 상기 R_2O 는 약 5 mol% 내지 약 14 mol% 및 RO 는 약 0.02 mol% 내지 약 0.5 mol%이고, 상기 MoO_3 는 약 1.9 mol% 내지 약 12.1 mol% 및 WO_3 는 약 1.7 mol% 내지 약 12 mol%이고, 및 상기 (1) 유리는 Ag 약 0.01 mol% 내지 약 0.75 mol%, Au 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%, V_2O_5 약 0.01 mol% 내지 약 0.03 mol%, 및 CuO 약 0.01 mol% 내지 약 0.75 mol% 중 하나 이상을 추가로 포함하고; 및/또는 (2) SnO_2 는 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%인 것 중 하나 이상인 유리.

청구항 21

제16항에 있어서, 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 를 추가로 포함하고, 상기 SiO_2 는 약 60 mol% 내지 약 78 mol%, Al_2O_3 는 약 0.3 mol% 내지 약 10 mol%이고, 상기 R_2O 는 약 0.6 mol% 내지 약 10 mol% 및 RO 는 약 0.02 mol%이고, 및 상기 MoO_3 는 약 0 mol% 및 WO_3 는 약 1.0 mol% 내지 약 7.0 mol%인 유리.

청구항 22

유리 용융물을 형성하기 위해 (1) 결합된 알칼리, (2) 실리카, 및 (3) 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함하는 성분을 함께 용융시키는 단계;

유리 용융물을 유리로 고화시키는 단계; 및

유리-세라믹 제품을 형성하기 위해 유리 내에서 결정질 상을 침전시키는 단계를 포함하는 유리-세라믹 제품의 형성 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 유리는 단일의 균질한 상인 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 상기 결정질 상은 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함하는 방법.

청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합된 알칼리는 (A) 장석, (B) 네펠린, (C) 봉산 나트륨, (D) 스포듀민, (E) 나트륨 장석, (F) 칼륨 장석, (G) 알칼리-알루미늄-실리케이트, (H) 알칼리 실리케이트, 및/또는 (I)(I-i) 알루미늄, (I-ii) 보리아 및/또는 (I-iii) 실리카에 결합된 알칼리를 포함하는 방법.

청구항 26

유리 용융물을 형성하기 위해 실리카 및 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함하는 성분을 함께 용융시키는 단계;

유리를 형성하기 위해 유리 용융물을 고화시키는 단계; 및

유리내에서 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함하는 복수의 청동-타입 결정을 침전시키는 단계를 포함하는 유리-세라믹의 형성 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 복수의 청동-타입 결정을 침전시키는 단계는 유리를 열적으로 가공하는 것을 포함하는 방법.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 복수의 청동-타입 결정을 약 1 nm 이상 및 약 500 nm 이하의 길이로 성장시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

비결정질 상; 및

$0 < x < 1$ 이고 M은 도펀트 양이온인 화학식 M_xTiO_2 의 침전물을 포함하는 결정질 상을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 1 %/mm 이상의 투과율을 나타내는 유리-세라믹.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 침전물의 적어도 일부는 1 nm 길이 이상 및 300 nm 길이 이하인 유리-세라믹.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 결정질 상의 침전물은 유리-세라믹 내에 균질하게 분포되는 유리-세라믹.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 화학식 M_xTiO_2 의 침전물은 유리 세라믹 내의 부피 분율 0.001 % 이상 20 % 이하인 유리-세라믹.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 화학식 M_xTiO_2 의 침전물은 유리 세라믹 내의 부피 분율 5 % 이상인 유리-세라믹.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 도펀트 양이온은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Se, Ta, Bi, 및/또는 Ce을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 36

실리케이트 유리; 및

실리케이트 유리 내에 균질하게 분포되고 도펀트 양이온으로 삽입된 티타늄 아산화물을 포함하는 결정을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 1 %/mm 이상의 투과율을 나타내는 유리-세라믹.

청구항 38

제36항에 있어서, 상기 결정은 1 nm 길이 이상 및 300 nm 길이 이하인 유리-세라믹.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 결정은 유리-세라믹 내에 균질하게 분포되는 유리-세라믹.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 결정은 유리 세라믹 내의 부피 분율 0.001 % 이상 20 % 이하인 유리-세라믹.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 결정은 유리 세라믹 내의 부피 분율 5 % 이상인 유리-세라믹.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 도펀트 양이온은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Se, Ta, Bi, 및/또는 Ce를 포함하는 유리-세라믹.

청구항 43

유리 상, 및

홀이 도펀트 양이온으로 점유된 고체 상태 결합 구조를 형성하는 티타늄의 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 44

제43항에 있어서, 상기 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 1 %/mm 이상의 투과율을 포함하는 유리-세라믹.

청구항 45

하나 이상의 비결정질 상 및 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%인 비-화학량론적 티타늄 아산화물을 포함하는 결정질 상; 및

약 1 mol% 내지 약 95 mol% SiO₂를 포함하고, 산화물은 (i) Ti, (ii) V 및 알칼리 금속 양이온 중 하나 이상을 포함하는 유리-세라믹 제품.

청구항 46

제45항에 있어서, 상기 결정질 상은 유리-세라믹 제품 내에서 복수의 침전물로서 실질적으로 균질하게 분포되는 유리-세라믹 제품.

청구항 47

제46항에 있어서, 상기 침전물의 적어도 일부는 제품의 외부 표면으로부터 약 10 μm 초과와 깊이에 위치하는 유리-세라믹 제품.

청구항 48

제45항에 있어서, 상기 결정질 상은 전자 현미경에 의해 측정시 약 1 nm 내지 약 500 nm의 길이를 포함하는 복수의 침전물을 포함하는 유리-세라믹 제품.

청구항 49

제45항에 있어서, 상기 제품은 실질적으로 Cd 및 Se를 함유하지 않는 유리-세라믹 제품.

청구항 50

유리 용융물을 형성하기 위해 실리카 및 티타늄을 포함하는 성분을 함께 용융시키는 단계;

제1 평균 근적외선 흡광도를 포함하는 유리를 형성하기 위해 유리 용융물을 고화시키는 단계; 및

(a) 제1 평균 근적외선 흡광도에 대한 제2 평균 근적외선 흡광도의 비는 약 1.5 이상인 제2 평균 근적외선 흡광도, 및 (b) 약 1.69 이하의 mm당 평균 광학 밀도를 포함하는 유리-세라믹을 형성하기 위해 유리 내에 결정질 상을 침전시키는 단계를 포함하는 유리-세라믹의 형성 방법.

청구항 51

제50항에 있어서, 상기 결정질 상을 침전시키는 단계는 약 450 °C 내지 약 850 °C의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 52

제50항에 있어서, 상기 결정질 상을 침전시키는 단계는 약 500 °C 내지 약 700 °C의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 53

제50항에 있어서, 상기 결정질 상을 침전시키는 단계는 약 15 분 내지 약 240 분의 기간 동안 수행되는 방법.

청구항 54

제50항에 있어서, 상기 결정질 상을 침전시키는 단계는 약 60 분 내지 약 90 분의 기간 동안 수행되는 방법.

청구항 55

SiO₂ 약 1 mol% 내지 약 90 mol%;

Al₂O₃ 약 0 mol% 내지 약 30 mol%;

TiO₂ 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%;

금속 황화물 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%;

Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O 및 Cs₂O 중 하나 이상인 R₂O 약 0 mol% 내지 약 50 mol%; 및

BeO, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZnO 중 하나 이상인 RO 약 0 mol% 내지 약 50 mol%인 배치 성분을 포함하고, 실질적으로 Cd를 함유하지 않는 유리.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 TiO₂는 약 1.0 mol% 내지 약 15 mol%인 유리.

청구항 57

제55항에 있어서, 상기 TiO₂는 약 2.0 mol% 내지 약 10 mol%인 유리.

청구항 58

제55항에 있어서, 상기 금속 황화물은 약 1.0 mol% 내지 약 15 mol%인 유리.

청구항 59

제58항에 있어서, 상기 금속 황화물은 약 1.5 mol% 내지 약 5 mol%인 유리.

청구항 60

제55항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 황화물은 MgS, Na₂S, 및 ZnS 중 하나 이상을 포함하는

유리.

청구항 61

제55항에 있어서, 상기 유리는 실질적으로 Li를 함유하지 않는 유리.

청구항 62

제55항에 있어서, 상기 유리는 실질적으로 Zr을 함유하지 않는 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

상호참조

[0002]

본 출원은 2017년 10월 23일자로 출원된 미국 출원 일련 번호 62/575,763에 대한 우선권을 주장하며, 2017년 12월 13일자로 출원된 미국 출원 일련 번호 15/840,040의 부분계속출원으로, 두 출원의 내용은 전문이 참조로 본 발명에 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 개시는 일반적으로 유리 및/또는 유리-세라믹을 포함하는 제품에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이러한 제품을 형성하는 조성 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

금속 자외선("UV") 및 근적외선("NIR")을 흡수하는 알칼리 함유 실리케이트 유리-세라믹은 유리-세라믹에 입사하는 광의 파장에 의존하는 광학 특성을 나타내는 유리-세라믹의 부류이다. 종래의 UV/IR-차단 유리(낮은 또는 높은 가시광선 투과율을 갖는)는 유리 네트워크와 결합된 특정한 양이온 중(예를 들어, NIR 파장을 흡수하기 위한 Fe^{2+} 및 UV 파장을 흡수하기 위한 Fe^{3+} , 및 가시광선 투과율을 변경하기 위해 Co, Ni 및 Se와 같은 다른 도펀트)을 도입함으로써 형성된다. 전통적으로, 이들 유리-세라믹은 성분을 함께 용융시켜 유리를 형성한 후, 형성 후 열처리를 통해 초미세 침전물을 현장에서 형성하여 유리-세라믹을 형성함으로써 제조되었다. 이러한 초미세 침전물(예를 들어, 텅스테이트- 및 몰리브데이트-함유 결정)은 유리-세라믹에 그것의 광학 특성을 부여하는 광 파장 대역의 흡수성을 갖는다. 이러한 종래의 유리-세라믹은 투명한 뿐만 아니라 유백화된(opalized) 형태로 제조될 수 있다.

[0006]

종래의 텅스텐 및 몰리브데넘 알칼리 함유 실리케이트 유리는 가시광선 파장에서 투명한 유리 및 유리-세라믹을 제조하기 위해 특정한 및 좁은 조성 범위에 묶여 있는 것으로 여겨졌다. 이렇게 여겨진 조성 범위는 과알칼리성(peralkaline) 유리 내의 텅스텐 산화물의 인지된 용해도 한계를 기초로 하였다. 예를 들어, 종래의 방식으로 배치되고 용융될 때, 텅스텐 산화물은 용융로에 넣어진 직후에 용융의 초기 단계 동안에 저온에서 배치 내의 알칼리 금속 산화물과 반응하여 조밀한 알칼리 텅스테이트 액체를 형성할 수 있다(예를 들어, 반응은 약 500 °C에서 발생한다). 이 단계의 높은 밀도 때문에, 이는 도가니의 하부에서 신속하게 분리된다. 상당히 더 높은 온도(예를 들어, 약 1000 °C 초과)에서, 실리케이트 성분은 용융하기 시작하고, 실리케이트 성분의 더 낮은 밀도 때문에, 이는 알칼리 텅스테이트 액체의 꼭대기에 남아있다. 성분의 밀도의 차이는 상이한 액체의 층화를 초래하여 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 서로 비혼화성인 외관을 제공하고, 특히 R_2O (예를 들어, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) - Al_2O_3 가 약 0 mol% 이상인 경우, 이 효과가 특히 관찰되었다. 용융 온도에서 생성된 겔보기 액체 비혼화성은 그것이 냉각될 때 텅스텐-풍부 상 분리 및 결정화를 초래하였으며, 이는 그 자체가 유백화된, 불투명한 결정으로서 나타났다. 이러한 문제는 또한 몰리브데넘을 함유하는 용융물에도 존재했다.

[0007]

본 기술 분야의 통상의 기술자는 실리케이트-풍부 상으로부터 분리된 텅스텐- 및/또는 몰리브데넘-풍부 상을 관찰하였고, 이들은 실리케이트 풍부 상 내에서 텅스텐 및/또는 몰리브데넘의 용해도 한계(예를 들어, 약 2.5 mol%)를 인지하였다. 인지된 용해도 한계는 유리가 텅스텐 또는 몰리브데넘 산화물로 과포화되는 것을 막아서, 이들 원소를 포함하는 결정질 상을 갖는 유리-세라믹을 제조하기 위해 형성 후 열처리를 통해 어느 한 성분이 제어 가능하게 침전되는 것을 막는다. 따라서, 인지된 용해도는 후속 열처리를 통해 파장 의존성 초미세 결정

을 함유하는 텅스텐 및/또는 몰리브데넘의 형성을 허용하기에 충분한 양의 가용화된 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 달성하는 유리-세라믹 조성의 발달을 막았다.

[0008] 이러한 한계의 관점에서, 개선된 근적외선 및 자외선 차단(예를 들어, 더 높은 텅스텐 및 몰리브데넘 용해도를 통해)을 용이하게 하는 새로운 조성 및 이들의 제조 방법에 대한 필요가 존재한다.

발명의 내용

[0009] 요약

[0010] 본 명세서에 기술된 "결합된" 알칼리의 사용을 통해 균질한 단일상 W 또는 Mo 함유-과알칼리성 용융물을 얻을 수 있음이 발견되었다. 예시적인 결합된 알칼리는 장석(feldspar), 네펠린(nepheline), 붕사(borax), 스포듀민(spodumene), 다른 나트륨 또는 칼륨 장석, 알칼리-알루미늄-실리케이트 및/또는 하나의 알칼리와 하나 이상의 알루미늄 및/또는 규소 원자를 함유하는 다른 자연 발생 및 인공적으로 생성된 미네랄을 포함할 수 있다. 결합된 형태의 알칼리를 도입함으로써, 알칼리는 용융물 중에 존재하는 W 또는 Mo와 반응하지 않아서 조밀한 알칼리 텅스테이트 및/또는 알칼리 몰리브데이트 액체를 형성할 수 있다. 또한, 이러한 배치 물질의 변화는 임의의 알칼리 텅스테이트 및/또는 알칼리 몰리브데이트 제2 상의 형성 없이 강력한 과알칼리성 조성(예를 들어, $R_2O - Al_2O_3 =$ 약 2.0 mol% 이상)의 용융을 허용할 수 있다. 이는 또한 용융 온도 및 혼합 방법이 변화되게 하면서 여전히 단일 상 균질한 유리를 생성하였다.

[0011] 본 개시의 양태에 따르면, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 및 결정질 상을 포함하며, 여기서 결정질 상은 텅스텐 및/또는 몰리브데넘, 또는 대안적으로 티타늄의 비-화학량론적 아산화물을 포함하고, 도펀트 양이온에 의해 빈 격자점(vacancie)이 점유된 '청동'-타입 고체 상태 결합 구조를 형성한다.

[0012] 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 비결정질 상 및 화학식 M_xWO_3 및/또는 M_xMoO_3 의 복수의 침전물을 포함하는 결정질 상을 포함하며, 여기서 $0 < x < 1$ 이고 M은 도펀트 양이온이다. 몇몇 이러한 실시양태에서, 침전물은 전자 현미경에 의해 측정시 약 1 nm 내지 약 200 nm의 길이를 갖는다. 결정질 상의 침전물은 유리-세라믹 내에 실질적으로 균질하게 분포될 수 있다.

[0013] 또한, 유리-세라믹은 비결정질 상 및 화학식 M_xTiO_2 의 복수의 침전물을 포함하는 결정질 상을 포함할 수 있고, 여기서 $0 < x < 1$ 이고, M은 도펀트 양이온이다. 몇몇 이러한 실시양태에서, 침전물은 전자 현미경에 의해 측정시 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 1 nm 내지 약 300 nm 또는 1 nm 내지 약 500 nm의 길이를 갖는다. 결정질 상의 침전물은 유리-세라믹 내에 실질적으로 균질하게 분포될 수 있다.

[0014] 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 및 실리케이트-함유 유리 내에 균질하게 분포된 도펀트 양이온으로 삽입된(intercalated) 비-화학량론적 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 아산화물의 결정을 포함한다. 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 5 %/mm 이상의 투과율을 가질 수 있다. 도펀트 양이온은 H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Se, Ta, Bi, 및/또는 Ce 일 수 있다. 몇몇 이러한 실시양태에서, 결정의 적어도 일부는 유리-세라믹의 외부 표면으로부터 약 10 μm 초과와 깊이에 있다. 결정은 막대-유사 형태를 가질 수 있다.

[0015] 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 상 및 텅스텐 및/또는 몰리브데넘의 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하고, 홀(hole)이 도펀트 양이온으로 점유된 고체 상태 결합 구조를 형성한다. 유리-세라믹 내의 결정질 상의 부피 분율은 약 0.001 % 내지 약 20 %일 수 있다.

[0016] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 및 실리케이트-함유 유리 내에 균질하게 분포된 도펀트 양이온으로 삽입된 비-화학량론적 티타늄 아산화물의 결정; 및/또는 실리케이트-함유 유리 상 및 티타늄의 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하고, 홀이 도펀트 양이온으로 점유된 고체 상태 결합 구조를 형성한다.

[0017] 몇몇 실시양태에서, 제품은 하나 이상의 비결정질 상 및 하나의 결정질 상을 포함하고, 제품은 SiO_2 를 배치 성분으로서 약 1 mol% 내지 약 95 mol%로 포함한다. 결정질 상은 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%인 (i) W, (ii) Mo, (iii) V 및 알칼리 금속 양이온 및 (iv) Ti 및 알칼리 금속 양이온 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 제품은 실질적으로 Cd 및 Se를 함유하지 않을 수 있다.

[0018] 또 다른 실시양태에서, 유리-세라믹에 대한 유리 전구체와 같은 유리는 배치 성분으로 약 25 mol% 내지 약 99

mol%의 SiO_2 , 약 0 mol% 내지 약 50 mol%의 Al_2O_3 , 약 0.35 mol% 내지 약 30 mol%의 $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$, 약 0.1 mol% 내지 약 50 mol%의 R_2O 를 포함하고, 여기서 R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 및 Cs_2O 중 하나 이상이고, 여기서 $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 는 약 -35 mol% 내지 약 7 mol%이다. 몇몇 이러한 실시양태에서, (i) RO 는 약 0.02 mol% 내지 약 50 mol%의 범위 내에 있고 (ii) SnO_2 는 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%이고, 여기서 RO 는 MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 중 하나 이상인 경우 중 적어도 하나이다. 몇몇 이러한 실시양태에서, 만약 WO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%인 경우, 유리는 약 0.9 mol% 이하의 Fe_2O_3 또는 약 60 mol% 내지 약 99 mol%의 SiO_2 를 추가로 포함한다. 만약 WO_3 가 약 0.35 mol% 내지 약 1 mol%인 경우, 유리는 약 0.01 mol% 내지 약 5.0 mol%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 만약 MoO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%인 경우, SiO_2 가 약 61 mol% 내지 약 99 mol%의 범위일 수 있거나, Fe_2O_3 가 약 0.4 mol% 이하일 수 있고, R_2O 는 RO 초과일 수 있다. 만약 MoO_3 가 약 0.9 mol% 내지 약 30 %이고 SiO_2 가 약 30 mol% 내지 약 99 mol%인 경우, 유리는 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%의 SnO_2 를 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹을 형성하는 방법은 유리 용융물을 형성하기 위해 (1) 결합된 알칼리, (2) 실리카, 및 (3) 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 함께 용융시키는 단계; 유리 용융물을 유리로 고화시키는 단계; 및 유리-세라믹 제품을 형성하기 위해 유리 내에서 결정질 상을 침전시키는 단계를 포함한다. 유리는 단일의 균질한 고체 상일 수 있다. 결정질 상은 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함할 수 있다. 또한, 몇몇 이러한 실시양태에서, 결합된 알칼리는 (A) 장석, (B) 네켈린, (C) 봉산 나트륨(sodium borate), (D) 스포듀민, (E) 나트륨 장석, (F) 칼륨 장석, (G) 알칼리-알루미노-실리케이트, (H) 알칼리 실리케이트, 및/또는 (I)(I-i) 알루미나, (I-ii) 보리아 및/또는 (I-iii) 실리카에 결합된 알칼리를 포함한다.

[0020] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹을 형성하는 방법은 유리 용융물을 형성하기 위해 실리카 및 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 함께 용융시키는 단계, 유리를 형성하기 위해 유리 용융물을 고화시키는 단계, 및 유리내에서 텅스텐 및/또는 몰리브데넘을 포함하는 청동-타입 결정을 침전시키는 단계를 포함한다. 결정질 상을 침전시키는 단계는 유리를 열적으로 가공하는 단계를 포함할 수 있다. 적어도 몇몇 이러한 실시양태에서, 방법은 결정질 상의 침전물을 적어도 약 1 nm 및 약 500 nm 이하의 길이로 성장시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0021] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리 상; 및 티타늄의 아산화물을 포함하는 결정질 상을 포함하고, 티타늄의 아산화물은 홀이 도펀트 양이온으로 점유되는 고체 상태 결합 구조를 포함한다.

[0022] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 비결정질 상; 및 화학식 M_xTiO_2 의 복수의 침전물을 포함하는 결정질 상을 포함하며, 여기서 $0 < x < 1$ 이고, M은 도펀트 양이온이다.

[0023] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 실리케이트-함유 유리; 및 실리케이트-함유 유리 내에 균질하게 분포된 복수의 결정을 포함하며, 결정은 비-화학량론적 티타늄 아산화물을 포함하고, 추가로 결정은 도펀트 양이온으로 삽입된다.

[0024] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹 제품은 하나 이상의 비결정질 상 및 결정질 상을 포함하고; SiO_2 는 약 1 mol% 내지 약 95 mol%이고; 결정질 상은 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%의 비-화학량론적 티타늄 아산화물을 포함하고, 산화물은 (i) Ti, (ii) V 및 알칼리 금속 양이온 중 하나 이상을 포함한다.

[0025] 다른 실시양태에서, 유리-세라믹을 형성하는 방법은 유리 용융물을 형성하기 위해 실리카 및 티타늄을 포함하는 성분들을 함께 용융시키는 단계; 제1 평균 근적외선 흡광도를 포함하는 유리를 형성하기 위해 유리 용융물을 고화시키는 단계; 및 (a) 제1 평균 근적외선 흡광도에 대한 제2 평균 근적외선 흡광도의 비는 약 1.5 이상인 제2 평균 근적외선 흡광도, 및 (b) 약 1.69 이하의 mm당 평균 광학 밀도를 포함하는 유리-세라믹을 형성하기 위해 유리 내에 결정질 상을 침전시키는 단계를 포함한다.

[0026] 다른 실시양태에서, 실질적으로 Cd를 함유하지 않는 유리는 배치 성분으로 약 1 mol% 내지 약 90 mol%의 SiO_2 ; 약 0 mol% 내지 약 30 mol%의 Al_2O_3 ; 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%의 TiO_2 ; 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%의 금속 황화물; 약 0 mol% 내지 약 50 mol%이고 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 및 Cs_2O 중 하나 이상인 R_2O ; 및 약 0 mol% 내지 약 50 mol%이고 BeO , MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 중 하나 이상인 RO 를 포함한다.

[0027] 본 개시의 이들 및 다른 특징, 장점, 및 목적은 이하의 명세서, 청구범위, 및 첨부 도면을 참조하여 본 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 추가로 이해되고 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028]

첨부 도면은 추가의 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 통합되어 그 일부를 구성한다. 명세서 도면 부분의 도면들은 하나 이상의 실시양태를 도시하고, 상세한 설명과 함께 다양한 실시양태들의 원리 및 작동을 설명하는 역할을 한다. 이와 같이, 본 개시는 첨부 도면과 함께 이하의 상세한 설명으로부터 보다 완전히 이해 될 것이다.

도 1은 본 개시의 하나 이상의 예에 따른, 유리-세라믹 조성을 포함하는 기판을 포함하는 제품의 단면도이다.

도 2a는 본 개시의 하나 이상의 예에 따른, 비교예 CdSe 유리 및 열처리된 유리-세라믹의 투과율 vs 파장의 플롯이다.

도 2b는 비교예 CdSe 유리 및 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프(cutoff) 파장을 나타내기 위해 리스케일링(rescale)된, 도 2a 내의 플롯이다.

도 3a는 본 개시의 예에 따른, 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 525 °C 내지 700 °C로 열처리된 유리-세라믹 샘플의 투과율 vs 파장의 플롯이다.

도 3b는 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프 파장을 나타내기 위해 리스케일링된, 도 3a 내의 플롯이다.

도 4a는 본 개시의 예에 따른, 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 700 °C 내지 800 °C로 열처리된 유리-세라믹 샘플의 투과율 vs 파장의 플롯이다.

도 4b는 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프 파장을 나타내기 위해 리스케일링된, 도 4a 내의 플롯이다.

도 4c는 비교예 CuInSe 및 CuInS 유리 샘플에 대한 투과율 vs 파장과 함께, 비교예 CdSe 유리의 컷오프 파장을 나타내기 위해 스케일된 도 4a 내의 플롯이고, 유리-세라믹 샘플은 다양한 조건 및 CuInSe 및 CuInS 샘플에 따라 열처리된다.

도 5는 본 개시의 하나 이상의 예에 따른, 열처리된 유리-세라믹의 x-선 회절("XRD") 플롯이다.

도 6a 내지 6c는 본 개시의 예에 따른, 스플랫-퀵칭된(splat-quenched) 유리-세라믹 샘플 및 다양한 조건에 따라 650 °C 및 700 °C에서 열처리된 유리-세라믹 샘플의 각각의 라만 분광 플롯이다.

도 7a 및 7b는 본 개시의 실시예에 따른 스플랫-퀵칭되는 및 다양한 조건에 따라 650 °C 및 700 °C에서 열처리된 유리-세라믹 샘플의 라만 분광 플롯이다.

도 8은 본 개시의 예에 따른, 2 개의 각각의 이온-교환 공정 조건으로부터 얻어진 압축 응력 영역을 갖는 2 개의 유리-세라믹 샘플의 잔류 응력 vs 기판 깊이의 플롯이다.

도 9는 예시적인 실시양태에 따른 유리-세라믹의 주사 전자 현미경(SEM) 현미경 사진이다.

도 10a 및 10b는 또 다른 예시적인 실시양태에 따른 유리-세라믹의 SEM 및 투과 전자 현미경(TEM) 각각의 현미경 사진이다.

도 11a 및 11b는 또 다른 예시적인 실시양태에 따른 유리-세라믹의 SEM 및 TEM 각각의 현미경 사진이다.

도 12a 및 12b는 열처리된 조건(600 °C 1 시간) 및 제조된 대로 비-어닐링(un-annealed)된 상태에서의 조성 889FLZ의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 13a 및 13b는 열처리된 조건(700 °C 1 시간) 및 제조된 대로 비-어닐링된 상태에서의 조성 889FMB의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 14a 및 14b는 열처리된 조건(500 °C 1 시간 및 600 °C 1 시간) 및 제조된 대로 비-어닐링된 상태에서의 조성 889FMC의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 15a 및 15b는 열처리된 조건(500 °C 1 시간 및 600 °C 1 시간) 및 제조된 대로 비-어닐링된 상태에서의 조성 889FMD의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 16a 및 16b는 열처리된 조건(600 °C 1 시간 및 700 °C 1 시간) 및 제조된 대로 비-어닐링된 상태에서의 조성

889FME의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 17a 및 17b는 열처리된 조건(700 °C 1 시간 및 700 °C 2시간) 및 제조된 대로 비-어닐링된 상태에서의 조성 889FMG의 0.5 mm 연마된 플랫의 수집된 투과율 스펙트럼 및 OD/mm 단위의 흡광도 스펙트럼이다.

도 18a 내지 18d는 700 °C에서 1 시간 동안 열처리된 조성 889FMC의 열처리된 샘플 내의 티타늄-함유 결정의 4 가지 상이한 배열의 TEM 현미경 사진이다.

도 19a는 700 °C에서 1 시간 동안 열처리된 조성 889FMC의 열처리된 샘플 내의 티타늄-함유 결정의 TEM 현미경 사진이다.

도 19b는 도 19a의 TEM 현미경 사진의 티타늄의 전자 분산 분광법(EDS) 원소 지도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 예시적인 실시예들을 상세히 설명하는 이하의 상세한 설명 및 도면을 참조하기 전에, 본 발명의 기술은 상세한 설명에 설명되거나 도면에 도시된 세부 사항 또는 방법론에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 본 기술분야의 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이, 도면 중 하나에 도시되거나 실시양태 중 하나와 관련된 본문에 기술된 실시양태와 관련된 특징 및 속성은 다른 도면에 도시되거나 본문의 다른 곳에 기술된 다른 실시양태에도 잘 적용될 수 있다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "및/또는"은 둘 이상의 항목의 목록에서 사용될 때, 열거된 항목 중 임의의 하나가 그 자체로 사용될 수 있거나 또는 열거된 항목 중 둘 이상의 임의의 조합이 사용될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 조성이 성분 A, B 및/또는 C를 함유하는 것으로 기술되어 있는 경우, 조성은 A 단독; B 단독; C 단독; A 및 B 조합; A 및 C 조합; B 및 C 조합; 또는 A, B 및 C 조합을 함유할 수 있다.
- [0031] 본 문서에서, 제1 및 제2, 상부 및 하부 등과 같은 관계 용어는 단지 하나의 독립체(entity) 또는 동작을 다른 독립체 또는 동작과 구별하기 위해 사용되며, 이러한 독립체 또는 동작 사이의 임의의 실제의 이러한 관계 또는 순서를 반드시 필요로 하거나 암시하지 않는다.
- [0032] 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 및 본 개시를 제조하거나 사용하는 사람에게 본 개시의 변경이 발생할 것이다. 따라서, 도면에 도시되고 위에서 기술된 실시양태는 단지 예시적인 목적을 위한 것이며, 균등론을 포함하는 특허법의 원리에 따라 해석되는, 이하의 청구범위에 의해 정의되는 본 개시의 범위를 제한하도록 의도되지 않는 것으로 이해된다.
- [0033] 본 기술 분야의 통상의 기술자는 기술된 개시 내용 및 다른 성분이 임의의 특정한 물질로 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 본 명세서에 개시된 개시의 다른 예시적인 실시양태는 본 명세서에서 달리 기술되지 않는 한, 매우 다양한 물질로부터 형성될 수 있다.
- [0034] 본 개시의 목적상, 용어 "결합된"(결합하다, 결합하는, 결합된 등의 그 형태들 모두에서)은 일반적으로 서로 직접적으로 또는 간접적으로 2 개의 성분(전기적 또는 기계적)의 접합을 의미한다. 이러한 접합은 사실상 정지되어 있거나 사실상 이동될 수 있다. 이러한 접합은 2 개의 성분(전기적 또는 기계적) 및 임의의 추가적인 중간 부재가 서로 또는 2 개의 성분과 함께 일체식으로 단일의 일체로 형성되어 달성될 수 있다. 이러한 접합은 사실상 영구적일 수 있거나 달리 언급되지 않는 한 사실상 제거 가능하거나 해제될 수 있다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "약"은 양, 크기, 제형, 파라미터, 및 다른 양 및 특성이 정확하지 않고 정확할 필요는 없고, 대략적이고/거나 필요에 따라 허용치(tolerance), 변환 인자, 반올림, 측정 오차 등의 본 기술 분야의 통상의 기술자에게 공지된 다른 인자를 반영하여 더 크거나 더 작을 수 있다. "약"이라는 용어가 범위의 값 또는 끝점(end-point)을 설명하는 데 사용되는 경우, 본 개시는 언급된 특정한 값 또는 끝점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서의 범위의 수치 값 또는 끝점이 "약"을 언급하는지 여부와 관계없이, 범위의 수치 값 또는 끝점은 "약"에 의해 수식된 하나 및 "약"에 의해 수식되지 않은 하나의 2 개의 실시양태를 포함하도록 의도된다. 각각의 범위의 끝점은 다른 끝점과 관련하여 그리고 다른 끝점과 독립적으로 중요하다라는 것이 추가로 이해될 것이다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 바와 같은 용어 "실질적인", "실질적으로" 및 그 변형은 기술된 특징이 값 또는 기술과 동일하거나 대략 동일하다는 것을 주목하도록 의도된다. 예를 들어, "실질적으로 평면형" 표면은 평면형 또는 대략 평면형인 표면을 나타내도록 의도된다. 또한, "실질적으로"는 2 개의 값이 동일하거나 대략 동일한 것을 나타내도록 의도된다. 몇몇 실시양태에서, "실질적으로"는 서로의 약 10 % 이내, 예컨대 서로의 약 5 % 이내

또는 서로의 약 2 % 이내의 값을 나타낼 수 있다.

- [0037] 본 명세서에서 사용되는 위, 아래, 오른쪽, 왼쪽, 전면, 후면, 상부, 하부와 같은 방향 용어는 단지 도시된 도면을 참조하여 만들어진 것이고, 절대적인 방향을 암시하도록 의도되지 않는다.
- [0038] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 단수형태는 "하나 이상의"를 의미하고 반대로 명시적으로 지시되지 않는 한 "단지 하나"로 제한되지 않아야 한다는 것이 이해되어야 한다. 따라서 예를 들어 "성분"에 대한 언급은 명백히 달리 나타내지 않는 한 둘 이상의 이러한 성분을 갖는 실시양태를 포함한다.
- [0039] 달리 명시되지 않는 한, 모든 조성은 배치된 몰 퍼센트(mol%)의 관점에서 표현된다. 본 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 다양한 용융 성분(예를 들어, 플루오린, 알칼리 금속, 붕소 등)은 성분의 용융 동안 상이한 수준의 휘발(예를 들어, 증기압, 용융 시간 및/또는 용융 온도의 함수로서)의 대상일 수 있다. 이와 같이, 이러한 성분에 대한 용어 "약"은, 본 명세서에 제공된 배치된 조성과 비교하여 최종 제품의 측정시 약 0.2 mol% 이내의 값을 포함하는 것으로 의도된다. 상기를 염두에 두고, 최종 제품과 배치된 조성 사이의 실질적인 조성 동등성이 예상된다.
- [0040] 본 개시의 목적상, 용어 "벌크", "벌크 조성" 및/또는 "전체 조성"은 전체 제품의 전체 조성을 포함하도록 의도되며, 이는 결정질 및/또는 세라믹 상의 형성으로 인해 벌크 조성(bulk composition)과 상이할 수 있는 "국소 조성(local composition)" 또는 "국소화된 조성(localized composition)"으로부터 구별될 수 있다.
- [0041] 또한 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "제품", "유리-제품", "세라믹 제품", "유리-세라믹", "유리 요소", "유리-세라믹 제품" 및 "유리-세라믹 제품들"은 전체적으로 또는 부분적으로 유리 및/또는 유리-세라믹 물질로 제조된 임의의 물체를 포함하도록 상호교환가능하게 그리고 그것의 가장 넓은 의미로 사용될 수 있다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "유리 상태"는 결정화 없이 강성 조건으로 냉각된 용합의 생성물인 본 개시의 제품 내의 무기 비결정질 상 물질을 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "유리-세라믹 상태"는 본 명세서에서 기술된 바와 같은 유리 상태 및 "결정질 상" 및/또는 "결정질 침전물" 모두를 포함하는 본 개시의 제품 내의 무기 물질을 지칭한다.
- [0043] 열 팽창 계수(CTE)는 $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 표현되고 달리 명시되지 않는 한 약 0°C 내지 약 300°C 의 온도 범위에 걸쳐 측정된 값을 나타낸다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "투과" 및 "투과율"은 흡수, 산란 및 반사를 고려하는 외부 투과 또는 투과율을 지칭한다. 프레넬 반사(Fresnel reflection)는 본 명세서에서 보고된 투과 및 투과율 값으로부터 제외되지 않는다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "광학 밀도 단위", "OD" 및 "OD 단위"는, $\text{OD} = -\log(I/I_0)$ 에 의해 주어진 분광계로 측정된 시험된 물질의 흡광도의 측정치로서, 일반적으로 이해되는 바와 같이, 광학 밀도 단위를 지칭하기 위해 본 개시에서 상호교환가능하게 사용되며, 여기서 I_0 는 샘플에 입사하는 광의 강도이고, I 는 샘플을 통해 투과되는 광의 강도이다. 또한, 본 개시에서 사용되는 용어 "OD/mm" 또는 "OD/cm"는 광학 밀도 단위(즉, 광학 분광계에 의해 측정)를 샘플의 두께(예를 들어, 밀리미터 또는 센티미터 단위)로 나눔으로써 측정된, 흡광도의 정규화된 측정치이다. 또한, 특정 파장 범위(예를 들어, 280 nm 내지 380 nm UV 파장에서 3.3 OD/mm 내지 24.0 OD/mm)에 걸쳐 언급된 임의의 광학 밀도 단위는 특정 파장 범위에 걸쳐 광학 밀도 단위의 평균 값으로서 주어진다.
- [0046] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "헤이즈(haze)"는 약 1 mm의 투과 경로를 갖고 ASTM 절차 D1003에 따라 측정된 샘플에서 $\pm 2.5^{\circ}$ 의 각도 콘(angular cone) 외부에서 산란된 투과된 광의 백분율을 지칭한다.
- [0047] 또한 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "[성분]-비함유 [유리 또는 유리-세라믹]"(예를 들어, "카드뮴 및 셀레늄-비함유 유리-세라믹")은 열거된 성분(들)이 완전히 없거나 실질적으로 없는(즉, < 500 ppm) 유리 또는 유리-세라믹을 나타내고, 열거된 성분(들)이 유리 또는 유리-세라믹 내로 능동적으로, 의도적으로 또는 목적적으로 첨가 또는 배치되지 않도록 제조된 것이다.
- [0048] 본 개시의 유리-세라믹 및 유리-세라믹 물질 및 제품과 관련될 때, 압축 응력 및 압축 깊이("DOC")는 본 명세서에 달리 명시되지 않는 한, 글라스스트레스, Ltd.(GlasStress, Ltd.)(에스토니아 탈린 소재)에서 제작한 산란 광편광기(scattered light polariscope) SCALP 220 및 수반되는 소프트웨어 버전 5, 또는 오리하라 Co., Lt.(Orihara Co., Lt.)(일본 도쿄 소재)에서 제작한 FSM-6000과 같은 상업적으로 이용 가능한 기기를 사용하여

표면 응력을 평가함으로써 측정된다. 두 기기는 시험되는 물질의 응력 광학 계수("SOC")를 통해 응력으로 변환되어야 하는 광학 위상지연(optical retardation)을 측정한다. 따라서, 응력 측정은 유리의 복굴절과 관련된 SOC의 정확한 측정에 의존한다. SOC는 이어서, 제목이 "유리 응력-광학 계수의 측정을 위한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Measurement of Glass Profile-Optical Coefficient)"인 ASTM 표준 C770-98(2013)("변형 절차 C")에 기재되어 있는 절차 C의 변경된 버전에 따라 측정되며, 그 내용은 그 전문이 본 명세서에 참조로 포함된다. 변경된 절차 C는 5 내지 10 mm의 두께 및 12.7 mm의 직경을 갖는 표본으로서 유리 또는 유리-세라믹 디스크를 사용하는 것을 포함한다. 디스크는 등방성이고 균질하고, 양쪽 면이 연마되고 평행하게 코어-드릴링된다. 변경된 절차 C는 또한 디스크에 적용될 최대 힘 F_{max} 를 계산하는 것을 포함한다. 힘은 20 MPa 이상의 압축 응력을 생성하기에 충분해야 한다. 하기 식을 사용하여 F_{max} 를 계산한다.:

[0049]
$$F_{max} = 7.854 \cdot D \cdot h$$

[0050] 여기서 F_{max} 는 최대 힘(N)이고, D는 디스크의 직경(mm)이고, h는 광 경로의 두께(mm)이다. 가해진 각각의 힘에 대해, 응력은 하기 식을 사용하여 계산된다:

[0051]
$$\sigma \text{ (MPa)} = 8F / (\pi \cdot D \cdot h)$$

[0052] 여기서, F는 힘(N)이고, D는 디스크의 직경(mm)이고, h는 광 경로의 두께(mm)이다.

[0053] 또한 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "예리한 컷오프 파장" 및 "컷오프 파장"은 상호교환가능하게 사용되고, 유리-세라믹이 컷오프 파장(λ_c) 아래의 투과율과 비교하여 컷오프 파장(λ_c) 위에서 실질적으로 더 높은 투과율을 갖는 약 350 nm 내지 800 nm의 범위 내의 컷오프 파장을 지칭한다. 컷오프 파장(λ_c)은 유리-세라믹에 대한 주어진 스펙트럼에서의 "흡수 한계 파장"과 "고 투과율 한계 파장" 사이의 중간점에서의 파장이다. "흡수 한계 파장"은 투과율이 5 %인 파장으로서 특정되고, "고 투과율 파장"은 투과율이 72 %인 파장으로서 정의된다. 본 명세서에서 사용되는 "예리한 UV 컷오프"는 전자기 스펙트럼의 자외선 대역 내에서 발생하는 전술한 바와 같은 컷오프 파장의 예리한 컷오프 파장일 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0054] 본 내용의 제품은 본 명세서에 요약된 하나 이상의 조성을 갖는 유리 및/또는 유리-세라믹으로 구성된다. 제품은 임의의 수의 응용에 사용될 수 있다. 예를 들어, 제품은 임의의 수의 광학 관련 및/또는 심미적 응용에서 기관, 요소, 렌즈, 커버 및/또는 다른 요소의 형태로 사용될 수 있다.

[0055] 제품은 배치된 조성으로부터 형성되고 유리 상태로 캐스팅(casting)된다. 제품은 나중에 복수의 세라믹 또는 결정질 입자를 갖는 유리-세라믹 상태를 형성하도록 어닐링될 수 있고/있거나 열적으로 가공될 수 있다(예를 들어, 열처리된다). 사용된 캐스팅 기술에 따라, 제품은 용이하게 결정화될 수 있고 추가 열처리 없이 유리-세라믹이 될 수 있다는 것(예를 들어, 유리-세라믹 상태로 본질적으로 캐스팅되는)을 이해할 것이다. 형성 후 열처리가 사용되는 예에서, 제품의 일부, 대부분, 실질적으로 전부 또는 전부가 유리 상태에서부터 유리-세라믹 상태로 전환될 수 있다. 이와 같이, 제품의 조성이 유리 상태 및/또는 유리-세라믹 상태와 관련하여 기재될 수 있지만, 제품의 국소화된 부분이 상이한 조성(즉, 세라믹 또는 결정질 침전물의 형성으로 인해)을 갖더라도, 제품의 벌크 조성은 유리 및 유리-세라믹 상태 사이에서 전환될 때 실질적으로 변경되지 않고 남아 있을 수 있다.

[0056] 다양한 예에 따르면, 제품은 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , WO_3 , MO_3 , R_2O , RO 및 다수의 도펀트를 포함할 수 있고, 여기서 R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 및 Cs_2O 중 하나 이상이고, RO는 MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 중 하나 이상이다. 본 명세서에 제공된 교시 내용으로부터 벗어남이 없이 다수의 다른 성분(예를 들어, F, As, Sb, Ti, P, Ce, Eu, La, Cl, Br 등)이 이해될 수 있을 것이다.

[0057] 제1 예에 따르면, 제품은 약 58.8 mol% 내지 약 77.58 mol%의 SiO_2 , 약 0.66 mol% 내지 약 13.69 mol%의 Al_2O_3 , 약 4.42 mol% 내지 약 27 mol%의 B_2O_3 , 약 0 mol% 내지 약 13.84 mol%의 R_2O , 약 0 mol% 내지 약 0.98 mol%의 RO, 약 1.0 mol% 내지 약 13.24 mol%의 WO_3 및 약 0 mol% 내지 약 0.4 mol%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 이러한 제품의 예는 일반적으로 표 1의 실시예 1 내지 109와 관련될 수 있다.

[0058] 제2 예에 따르면, 제품은 약 65.43 mol% 내지 약 66.7 mol%의 SiO_2 , 약 9.6 mol% 내지 약 9.98 mol%의 Al_2O_3 , 약 9.41 mol% 내지 약 10.56 mol%의 B_2O_3 , 약 6.47 mol% 내지 약 9.51 mol%의 R_2O , 약 0.96 mol% 내지 약 3.85 mol%의 RO, 약 1.92 mol% 내지 약 3.85 mol%의 WO_3 , 약 0 mol% 내지 약 1.92 mol%의 MoO_3 및 약 0 mol% 내지 약

0.1 mol%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 이러한 제품의 예는 일반적으로 표 2의 실시예 110 내지 122와 관련될 수 있다.

[0059] 제3 예에 따르면, 제품은 약 60.15 mol% 내지 약 67.29 mol%의 SiO_2 , 약 9.0 mol% 내지 약 13.96 mol%의 Al_2O_3 , 약 4.69 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 , 약 2.99 mol% 내지 약 12.15 mol%의 R_2O , 약 0.00 mol% 내지 약 0.14 mol%의 RO , 약 0 mol% 내지 약 7.03 mol%의 WO_3 , 약 0 mol% 내지 약 8.18 mol%의 MoO_3 , 약 0.05 mol% 내지 약 0.15 mol%의 SnO_2 , 및 약 0 mol% 내지 약 0.34 mol%의 V_2O_5 를 포함할 수 있다. 이러한 제품의 예는 일반적으로 표 3의 실시예 123 내지 157과 관련될 수 있다.

[0060] 제4 예에 따르면, 제품은 약 54.01 mol% 내지 약 67.66 mol%의 SiO_2 , 약 9.55 mol% 내지 약 11.42 mol%의 Al_2O_3 , 약 9.36 mol% 내지 약 15.34 mol%의 B_2O_3 , 약 9.79 mol% 내지 약 13.72 mol%의 R_2O , 약 0.00 mol% 내지 약 0.22 mol%의 RO , 약 1.74 mol% 내지 약 4.48 mol%의 WO_3 , 약 0 mol% 내지 약 1.91 mol%의 MoO_3 , 약 0.0 mol% 내지 약 0.21 mol%의 SnO_2 , 약 0 mol% 내지 약 0.03 mol%의 V_2O_5 , 약 0 mol% 내지 약 0.48 mol%의 Ag 및 약 0 mol% 내지 약 0.01 mol%의 Au 를 포함할 수 있다. 이러한 제품의 예는 일반적으로 표 4의 실시예 158 내지 311과 관련될 수 있다.

[0061] 제5 예에 따르면, 제품은 약 60.01 mol% 내지 약 77.94 mol%의 SiO_2 , 약 0.3 mol% 내지 약 10.00 mol%의 Al_2O_3 , 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 , 약 0.66 mol% 내지 약 10 mol%의 R_2O , 약 1.0 mol% 내지 약 6.6 mol%의 WO_3 및 약 0.0 mol% 내지 약 0.1 mol%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 이러한 제품의 예는 일반적으로 표 5의 실시예 312 내지 328과 관련될 수 있다.

[0062] 제품은 약 1 mol% 내지 약 99 mol% SiO_2 , 또는 약 1 mol% 내지 약 95 mol% SiO_2 , 또는 약 45 mol% 내지 약 80 mol% SiO_2 , 또는 약 60 mol% 내지 약 99 mol% SiO_2 , 또는 약 61 mol% 내지 약 99 mol% SiO_2 , 또는 약 30 mol% 내지 약 99 mol% SiO_2 , 또는 약 58 mol% 내지 약 78 mol% SiO_2 , 또는 약 55 mol% 내지 약 75 mol% SiO_2 , 또는 약 50 mol% 내지 약 75 mol% SiO_2 , 또는 약 54 mol% 내지 약 68 mol% SiO_2 , 또는 약 60 mol% 내지 약 78 mol% SiO_2 , 또는 약 65 mol% 내지 약 67 mol% SiO_2 , 또는 약 60 mol% 내지 약 68 mol% SiO_2 , 또는 약 56 mol% 내지 약 72 mol% SiO_2 , 또는 약 60 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 를 가질 수 있다. SiO_2 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. SiO_2 는 1차 유리-형성 산화물로서 작용하고, 제품의 안정성, 내열투성(resistance to devitrification) 및/또는 점도에 영향을 미칠 수 있다.

[0063] 제품은 약 0 mol% 내지 약 50 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.5 mol% 내지 약 20 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.5 mol% 내지 약 15 mol% Al_2O_3 , 또는 약 7 mol% 내지 약 15 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.6 mol% 내지 약 17 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.6 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 , 또는 약 7 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 , 또는 약 9.5 mol% 내지 약 10 mol% Al_2O_3 , 또는 약 9 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 , 약 9.5 mol% 내지 약 11.5 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.3 mol% 내지 약 10 mol% Al_2O_3 , 또는 약 0.3 mol% 내지 약 15 mol% Al_2O_3 , 또는 약 2 mol% 내지 약 16 mol% Al_2O_3 , 또는 약 5 mol% 내지 약 12 mol% Al_2O_3 , 또는 약 8 mol% 내지 약 12 mol% Al_2O_3 , 또는 약 5 mol% 내지 약 10 mol% Al_2O_3 를 포함할 수 있다. Al_2O_3 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. Al_2O_3 는 조건부 네트워크 형성체로서 기능할 수 있고, 낮은 CTE, 제품 강성을 갖는 안정한 제품에 기여하고, 용융 및/또는 형성을 용이하게 한다.

[0064] 제품은 WO_3 및/또는 MoO_3 를 포함할 수 있다. 예를 들어, $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ 는 약 0.35 mol% 내지 약 30 mol%일 수 있다. MoO_3 는 약 0 mol%일 수 있고 WO_3 는 약 1.0 mol% 내지 약 20 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 0 mol%일 수 있고 WO_3 는 약 1.0 mol% 내지 약 14 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 0 mol% 내지 약 8.2 mol%이고 WO_3 는 약 0 mol% 내지 약 16 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 0 mol% 내지 약 8.2 mol%이고 WO_3 는 약 0 mol% 내지 약 9 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 1.9 mol% 내지 약 12.1 mol%이고 WO_3 는 약 1.7 mol% 내지 약 12 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 0 mol% 내지 약

8.2 mol%이고 WO_3 는 약 0 mol% 내지 약 7.1 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 1.9 mol% 내지 약 12.1 mol%이고 WO_3 는 약 1.7 mol% 내지 약 4.5 mol%이거나, 또는 MoO_3 는 약 0 mol%이고 WO_3 는 약 1.0 mol% 내지 약 7.0 mol%이다. 이 MoO_3 에 대해, 유리 조성은 약 0.35 mol% 내지 약 30 mol% MoO_3 , 또는 약 1 mol% 내지 약 30 mol% MoO_3 , 또는 약 0.9 mol% 내지 약 30% MoO_3 , 또는 약 0.9 mol% 내지 약 20% MoO_3 , 또는 약 0 mol% 내지 약 1.0 mol% MoO_3 , 또는 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol% MoO_3 를 가질 수 있다. WO_3 에 대해, 유리 조성은 약 0.35 mol% 내지 약 30 mol% WO_3 , 또는 약 1 mol% 내지 약 30 mol% WO_3 , 또는 약 1 mol% 내지 약 17 mol% WO_3 , 또는 약 1.9 mol% 내지 약 10 mol% WO_3 , 또는 약 0.35 mol% 내지 약 1 mol% WO_3 , 또는 약 1.9 mol% 내지 약 3.9 mol% WO_3 , 또는 약 2 mol% 내지 약 15 mol% WO_3 , 또는 약 4 mol% 내지 약 10 mol%의 WO_3 , 또는 약 5 mol% 내지 약 7 mol% WO_3 를 가질 수 있다. WO_3 및/또는 MoO_3 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다.

[0065] 제품은 약 2 mol% 내지 약 40 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 4 mol% 내지 약 40 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 4.0 mol% 내지 약 35 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 4.0 mol% 내지 약 27 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 5.0 mol% 내지 약 25 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 9.4 mol% 내지 약 10.6 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 5 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 4.6 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 9.3 mol% 내지 약 15.5 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 B_2O_3 , 또는 약 10 mol% 내지 약 25 mol%의 B_2O_3 를 포함할 수 있다. B_2O_3 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. B_2O_3 은 CTE, 밀도 및 점도를 감소시켜 제품을 저온에서 더 쉽게 용융 및 형성시키는데 사용되는 유리-형성 산화물일 수 있다.

[0066] 제품은 하나 이상의 알칼리 금속 산화물을 포함할 수 있다. 알칼리 금속 산화물은 R_2O 가 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , 및/또는 이들의 조합 중 하나 이상인 화학식 R_2O 로 표시될 수 있다. 제품은 약 0.1 mol% 내지 약 50 mol% R_2O , 또는 약 0 mol% 내지 약 14 mol% R_2O , 또는 약 3 mol% 내지 약 14 mol% R_2O , 또는 약 5 mol% 내지 약 14 mol% R_2O , 또는 약 6.4 mol% 내지 약 9.6 mol% R_2O , 또는 약 2.9 mol% 내지 약 12.2 mol% R_2O , 또는 약 9.7 mol% 내지 약 12.8 mol% R_2O , 또는 약 0.6 mol% 내지 약 10 mol% R_2O , 또는 약 0 mol% 내지 약 15 mol% R_2O , 또는 약 3 mol% 내지 약 12 mol% R_2O , 또는 약 7 mol% 내지 약 10 mol% R_2O 의 알칼리 금속 산화물 조성을 가질 수 있다. R_2O 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. (i) 용융 온도를 감소시키는 것, (ii) 형성성을 증가시키는 것, (iii) 이온 교환에 의해 화학적 강화를 가능하게 하는 것, 및/또는 (iv) 특정한 결정자(crystallite)로 분할하는 종으로서 포함하는 다수의 이유로 제품에 알칼리 산화물(예를 들어, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O)이 포함될 수 있다.

[0067] 다양한 예에 따르면, $R_2O - Al_2O_3$ 는 약 -35 mol% 내지 약 7 mol%, 또는 약 -12 mol% 내지 약 2.5 mol%, 또는 약 -6 % 내지 약 0.25 %, 또는 약 -3.0 mol% 내지 약 0 mol%의 범위이다. $R_2O-Al_2O_3$ 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다.

[0068] 제품은 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함할 수 있다. 알칼리 토금속 산화물은 RO 가 MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZnO 중 하나 이상인 화학식 RO 로 나타낼 수 있다. 제품은 약 0.02 mol% 내지 약 50 mol% RO , 또는 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol% RO , 또는 약 0.02 mol% 내지 약 5 mol% RO , 또는 약 0.05 mol% 내지 약 10 mol% RO , 또는 약 0.10 mol% 내지 약 5 mol% RO , 또는 약 0.15 mol% 내지 약 5 mol% RO , 또는 약 0.05 mol% 내지 약 1 mol% RO , 또는 약 0.5 mol% 내지 약 4.5 mol% RO , 또는 약 0 mol% 내지 약 1 mol% RO , 또는 약 0.96 mol% 내지 약 3.9 mol% RO , 또는 약 0.2 mol% 내지 약 2 mol% RO , 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol% RO , 또는 약 0.02 mol% 내지 약 0.22 mol% RO 의 RO 를 포함할 수 있다. 상기 언급된 RO 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. 다양한 예에 따르면, R_2O 는 RO 초과일 수 있다. 또한, 제품은 RO 를 함유하지 않을 수 있다. 알칼리 토류 산화물(예를 들어, MgO , CaO , SrO 및 BaO) 및 다른 2가 산화물, 예컨대 ZnO 는 제품의 용융 거동(melting behavior)을 개선시킬 수 있고, 제품의 CTE, 영률(Young's modulus), 및 전단 탄성률(shear modulus)을 증가시키는 작용도 할 수 있다.

- [0069] 제품은 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%의 SnO_2 , 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%의 SnO_2 , 또는 약 0.05 mol% 내지 약 0.5 mol% SnO_2 , 또는 약 0.05 mol% 내지 약 2 mol% SnO_2 , 또는 약 0.04 mol% 내지 약 0.4 mol% SnO_2 , 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.4 mol% SnO_2 , 또는 약 0.04 mol% 내지 약 0.16 mol% SnO_2 , 또는 약 0.01 mol% 내지 약 0.21 mol% SnO_2 , 또는 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol% SnO_2 , 또는 약 0 mol% 내지 약 0.1 mol% SnO_2 를 포함할 수 있다. SnO_2 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다. 제품은 또한 용융 동안 기체 함유물의 제거를 돕기 위해 작은 농도로 존재하는 청정제로서 SnO_2 를 포함할 수 있다(예를 들어, 다른 청정제는 CeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Cl^- , F^- 등을 포함할 수 있음). 특정 청정제는 또한 제품에 형성된 결정자로 삽입하거나 또는 핵형성(nucleate)하는 산화환원 커플, 색 중심(color center), 및/또는 종으로서 작용할 수 있다.
- [0070] 제품의 특정 성분의 조성은 다른 성분의 존재 및/또는 조성에 의존할 수 있다. 예를 들어, WO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%인 경우, 제품은 약 0.9 mol% 이하의 Fe_2O_3 를 추가로 포함하거나 또는 SiO_2 는 약 60 mol% 내지 약 99 mol%이다. 또 다른 예에서, WO_3 가 약 0.35 mol% 내지 약 1 mol%인 경우, 제품은 약 0.01 mol% 내지 약 5.0 mol%의 SnO_2 를 포함한다. 또 다른 예에서, MoO_3 가 약 1 mol% 내지 약 30 mol%이면, SiO_2 는 약 61 mol% 내지 약 99 mol%이거나 Fe_2O_3 는 약 0.4 mol% 이하이고, R_2O 는 R0 초과이다. 또 다른 예에서, MoO_3 가 약 0.9 mol% 내지 약 30%이고 SiO_2 가 약 30 mol% 내지 약 99 mol%인 경우, 제품은 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%의 SnO_2 를 포함한다.
- [0071] 제품은 실질적으로 카드뮴 및 실질적으로 셀레늄을 함유하지 않을 수 있다. 다양한 예에 따르면, 제품은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Pd, Au, Cd, Se, Ta, Bi, Ag, Ce, Pr, Nd, 및 Er로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 도펀트를 추가로 포함하여 자외선, 시각, 색 및/또는 근적외선 흡광도를 변경할 수 있다. 도펀트는 제품 내에서 약 0.0001 mol% 내지 약 1.0 mol%의 농도를 가질 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 0.01 mol% 내지 약 0.48 mol%의 Ag, 약 0.01 mol% 내지 약 0.13 mol%의 Au, 약 0.01 mol% 내지 약 0.03 mol%의 V_2O_5 , 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%의 Fe_2O_3 , 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%의 Fe_2O_3 , 및 약 0.01 mol% 내지 약 0.48 mol%의 CuO 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 제품은 약 0.01 mol% 내지 약 0.75 mol%의 Ag, 약 0.01 mol% 내지 약 0.5 mol%의 Au, 약 0.01 mol% 내지 약 0.03 mol%의 V_2O_5 , 및 약 0.01 mol% 내지 약 0.75 mol%의 CuO 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 제품은 약 0 mol% 내지 약 5 mol% 범위의 플루오린을 포함하여 유리를 연화시킬 수 있다. 제품은 제품의 물리적 특성을 추가로 변경하고 결정 성장을 조절하기 위해 약 0 mol% 내지 약 5 mol%의 인을 포함할 수 있다. 제품은 제품의 물리적 및 광학적(예를 들어, 굴절률) 특성을 추가로 변경하기 위해 Ga_2O_3 , In_2O_3 및/또는 GeO_2 를 포함할 수 있다. 이하의 미량 불순물은 자외선, 가시광선(예를 들어, 390 nm 내지 약 700 nm), 및 근적외선(예를 들어, 약 700 nm 내지 약 2500 nm)의 흡광도를 추가로 변경하고/하거나 제품을 형광으로 만들기 위해 약 0.001 mol% 내지 약 0.5 mol%의 범위로 존재할 수 있다: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Te, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ti, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu. 또한, 제품의 물리적 특성 및 점도를 추가로 변경하기 위해 특정 조성에 P_2O_5 를 소량 첨가할 수 있다.
- [0072] SiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$, B_2O_3 , R_2O , R0, V_2O_5 , Ag, Au, CuO, SnO_2 및 도펀트에 대한 상기 언급된 조성 및 조성 범위 각각은 본 명세서에서 요약된 바와 같은 제품의 다른 성분의 임의의 다른 조성 및/또는 조성 범위와 함께 사용될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0073] 상기 설명된 바와 같이, 용융 공정 동안에 용융 성분의 분리에 의해, 텅스텐, 몰리브데넘, 또는 혼합된 텅스텐-몰리브데넘 함유 알칼리 유리의 통상적인 형성이 방해되었다. 용융 공정 동안 유리 성분의 분리는 용융 유리 내의 알칼리 텅스테이트의 인지된 용해도 한계를 초래하였고, 따라서 이러한 용융물로부터 캐스팅된 제품을 생성하였다. 통상적으로, 텅스텐, 몰리브데넘, 또는 혼합된 텅스텐-몰리브데넘 용융물은 심지어 약간 과알칼리성(예를 들어, $\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{약 } 0.25 \text{ mol\% 이상}$)일 경우, 용융된 보로실리케이트 유리는 유리 및 조밀한 액체 제2 상 둘 모두를 형성하였다. 알칼리 텅스테이트 제2 상의 농도는 철저한 혼합, 고온에서의 용융, 및 작은 배치 크기(~ 1000 g)의 사용에 의해 감소될 수 있지만, 완전히 제거되지 않을 수 있어 유해한 제2 결정질 상 형성을

초래한다. 이러한 알칼리 텅스테이트 상의 형성은 용융의 초기 단계에서 일어나고, 여기서 텅스텐 및/또는 산화 몰리브데넘은 "비함유" 또는 "비결합" 알칼리 카보네이트와 반응한다고 여겨진다. 형성되는 보로실리케이트 유리에 대한 알칼리 텅스테이트 및/또는 알칼리 몰리브데이트의 고밀도로 인해, 그것은 신속하게 분리 및/또는 층을 이루게 되고, 밀도의 상당한 차이로 인해 도가니의 하부에 고이게 되고 유리에서 신속하게 용해되지 않는다. R_2O 성분이 유리 조성에 유리한 특성을 제공할 수 있기 때문에, 단순히 용융물 내의 R_2O 성분의 존재를 감소시키는 것이 바람직하지 않을 수 있다.

[0074] 본 개시의 발명자에 의해 균질한 단일 상 W 또는 Mo-함유 과알칼리성 용융물이 "결합된" 알칼리를 사용하여 얻어질 수 있다는 것이 발견되었다. 본 개시의 목적상, "결합된" 알칼리는 알루미늄, 보리아 및/또는 실리카에 결합된 알칼리 원소이고, "비함유" 또는 "비결합" 알칼리는 알칼리가 실리카, 보리아 또는 알루미늄에 결합되지 않는 알칼리 카보네이트, 알칼리 니트레이트 및/또는 알칼리 설페이트이다. 예시적인 결합된 알칼리는 장석, 네펠린, 봉사, 스포듀민, 다른 나트륨 또는 칼륨 장석, 알칼리-알루미늄-실리케이트, 알칼리 실리케이트 및/또는 다른 자연 발생 및 하나의 알칼리와 하나 이상의 알루미늄, 붕소 및/또는 규소 원자를 함유하는 인위적으로 생성된 미네랄을 포함할 수 있다. 결합된 형태의 알칼리를 도입함으로써, 알칼리는 용융물 중에 존재하는 W 또는 Mo와 반응하지 않아서 조밀한 알칼리 텅스테이트 및/또는 알칼리 몰리브데이트 액체를 형성할 수 있다. 또한, 이러한 배치 물질의 변화는 임의의 알칼리 텅스테이트 및/또는 알칼리 몰리브데이트 제2 상의 형성 없이 강력한 과알칼리성 조성(예를 들어, $R_2O - Al_2O_3 =$ 약 2.0 mol% 이상)의 용융을 허용할 수 있다. 이는 또한 용융 온도 및 혼합 방법이 변화될 수 있게 하고 여전히 단일-상 균질한 유리를 제조하였다. 알칼리 텅스테이트 상 및 보로실리케이트 유리가 완전히 비혼화성이 아니므로, 연장된 교반은 또한 2 개의 상을 혼합하여 단일 상 제품을 캐스팅할 수 있음을 이해할 것이다.

[0075] 유리 용융물이 유리 상태 제품으로 캐스팅 및 고화되면, 제품은 어닐링되거나, 열처리되거나 또는 다른 방식으로 열적으로 가공되어 제품 내의 결정질 상을 형성할 수 있다. 따라서, 제품은 유리 상태에서부터 유리-세라믹 상태로 변형될 수 있다. 유리-세라믹 상태의 결정질 상은 다양한 형태를 취할 수 있다. 다양한 예에 따르면, 결정질 상은 제품의 열처리 영역 내의 복수의 침전물로서 형성된다. 이와 같이, 침전물은 일반적으로 결정질 구조를 가질 수 있다.

[0076] 본 명세서에서 사용되는 "결정질 상"은 3차원에서 주기적인 패턴으로 배열된 원자, 이온 또는 분자로 구성된 고체인 본 개시의 제품 내의 무기 물질을 지칭한다. 또한, 본 개시에서 언급된 바와 같은 "결정질 상"은, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 이하의 방법을 사용하여 존재하는 것으로 판단된다. 첫째, 분말 X선 회절("XRD")을 사용하여 결정질 침전물의 존재를 검출한다. 둘째, 라만 분광("라만")을 사용하여 XRD가 성공적이지 않은 경우에 결정질 침전물의 존재를 검출한다(예를 들어, 침전물의 크기, 양 및/또는 화학에 기인함). 임의로, 투과 전자 현미경("TEM")을 이용하여 XRD 및/또는 라만 기술을 통해 얻어진 결정질 침전물의 판단을 시각적으로 확인하거나 또는 그렇지 않으면 입증한다. 특정 상황에서, 침전물의 양 및/또는 크기는 침전물의 시각적 확인이 특히 어려울 수 있을 정도로 충분히 낮을 수 있다. 이와 같이, XRD 및 라만의 샘플 크기가 클수록 침전물의 존재를 판단하기 위해 더 많은 양의 물질을 샘플링하는데 유리할 수 있다.

[0077] 결정질 침전물은 일반적으로 막대-유사 또는 바늘-유사 형태를 가질 수 있다. 침전물은 약 1 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 75 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 25 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 20 nm 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm의 가장 긴 길이 치수를 가질 수 있다. 침전물의 크기는 전자 현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 본 개시의 목적상, 용어 "전자 현미경"은 먼저 주사 전자 현미경을 사용하여 침전물의 가장 긴 길이를 시각적으로 측정하고, 침전물을 분해(resolve)할 수 없는 경우 다음으로 투과 전자 현미경을 사용하는 것을 의미한다. 결정질 침전물이 일반적으로 막대-유사 또는 바늘-유사 형태를 가질 수 있기 때문에, 침전물은 약 2 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 2 nm 내지 약 10 nm 또는 약 2 nm 내지 약 7 nm의 폭을 가질 수 있다. 침전물의 크기 및/또는 형태는 균일하거나, 실질적으로 균일하거나 또는 달라질 수 있음을 이해할 수 있다. 일반적으로, 제품의 과알루미늄 조성은 약 100 nm 내지 약 250 nm의 길이 및 약 5 nm 내지 약 30 nm의 폭을 갖는 바늘-유사 형태를 갖는 침전물을 생성할 수 있다. 제품의 과알칼리성 조성은 약 10 nm 내지 약 30 nm의 길이 및 약 2 nm 내지 약 7 nm의 폭을 갖는 바늘-유사 침전물을 생성할 수 있다. Ag, Au 및/또는 Cu 함유 제품의 예는 약 2 nm 내지 약 20 nm의 길이 및 약 2 nm 내지 약 10 nm의 폭 또는 직경을 갖는 막대-유사 침전물을 생성할 수 있다. 제품 내의 결정질 상의 부피 분율은 약 0.001 % 내지 약 20 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 15 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 10 % 또는 약 0.001 % 내지

약 5 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 1 %의 범위일 수 있다.

[0078] 침전물의 비교적 작은 크기는 침전물에 의해 산란되는 광의 양을 감소시켜 유리-세라믹 상태에 있을 때 제품의 높은 광학 선명도(clarity)를 초래하는 데 유리할 수 있다. 아래에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 침전물의 크기 및/또는 양은 제품의 상이한 부분이 상이한 광학 특성을 가질 수 있도록 제품에 걸쳐 변할 수 있다. 예를 들어, 침전물이 존재하는 제품의 부분은 상이한 침전물(예를 들어, 크기 및/또는 양)이 존재하고/하거나 존재하지 않는 제품의 부분에 비해 광의 흡광도, 색, 반사율 및/또는 투과율 뿐만 아니라 굴절률의 변화를 야기할 수 있다.

[0079] 침전물은 텅스텐 산화물 및/또는 몰리브데넘 산화물로 구성될 수 있다. 결정질 상은 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%의 (i) W, (ii) Mo, (iii) V 및 알칼리 금속 양이온, 및 (iv) Ti 및 알칼리 금속 양이온 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 이론에 얽매어는 것은 아니지만, 제품의 열적 가공(예를 들어, 열처리) 동안 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 양이온은 응집되어 결정질 침전물을 형성하여 유리 상태를 유리-세라믹 상태로 변형시키는 것으로 여겨진다. 침전물 중에 존재하는 몰리브데넘 및/또는 텅스텐은 환원되거나 부분적으로 환원될 수 있다. 예를 들어, 침전물 내의 몰리브데넘 및/또는 텅스텐은 0 내지 약 +6의 산화 상태를 가질 수 있다. 다양한 예에 따르면, 몰리브데넘 및/또는 텅스텐은 +6 산화 상태를 가질 수 있다. 예를 들어, 침전물은 WO_3 및/또는 MoO_3 의 일반적인 화학 구조를 가질 수 있다. 그러나, 또한 +5 산화 상태에서 텅스텐 및/또는 몰리브데넘의 상당한 분율이 있을 수 있고, 침전물은 비-화학량론적 텅스텐 아산화물, 비-화학량론적 몰리브데넘 아산화물, "몰리브데넘 청동" 및/또는 "텅스텐 청동"으로 알려질 수 있다. 상기 언급된 알칼리 금속 및/또는 도펀트 중 하나 이상은 W 또는 Mo 상의 +5 전하를 보상하기 위해 침전물 내에 존재할 수 있다. 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 청동은 M_xWO_3 및 M_xMoO_3 의 일반적인 화학적인 형태를 가지는 비-화학량론적 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 아산화물 군으로, 여기서 $M = H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Cd, In, Tl, Pb, Bi, Th, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$, 및/또는 U 중 하나 이상이고, $0 < x < 1$ 이다. 구조 M_xWO_3 및 M_xMoO_3 는 환원된 WO_3 또는 MoO_3 네트워킹에서 홀(즉, 결정 격자의 빈 격자점 또는 채널)이 M^+ 양이온 및 자유 전자로 해리되는 M 원자에 의해 무작위로 점유되는 고체 상태 결합 구조인 것으로 간주된다. "M"의 농도에 따라, 물질 특성은 금속성으로부터 반도체성의 범위일 수 있고, 그에 의해 다양한 광학 흡수 및 전자적 특성이 조정될 수 있게 한다. $5+ W$ 또는 Mo 가 많을 수록, 보다 많은 M^+ 양이온이 보상에 필요하고 x의 값이 커질 수 있다.

[0080] 텅스텐 청동은 일반적으로 화학식 M_xWO_3 의 비-화학량론적 화합물이고, 여기서 M은 양이온 도펀트, 예컨대 몇몇 다른 금속, 가장 일반적으로는 알칼리이고, x는 1 미만의 변수이다. 명료함을 위해, '청동'이라고 불리지만, 이들 화합물은 구리 및 주석의 합금인 금속 청동에 구조적으로 또는 화학적으로 관련되지 않는다. 텅스텐 청동은 균질성이 x의 함수로서 달라지는 고체 상의 스펙트럼이다. 도펀트 M 및 상응하는 농도 x에 따라, 텅스텐 청동의 물질 특성은 금속성으로부터 반도체성의 범위일 수 있고, 조정 가능한 광학 흡수를 나타낼 수 있다. 이들 청동의 구조는 M^+ 양이온이 2원 산화물 호스트의 홀 또는 채널 내로 삽입되고 M^+ 양이온 및 자유 전자로 해리되는 고체-상태 결합 구조이다.

[0081] 명료함을 위해, M_xWO_3 은 비-화학량론적 또는 '아화학량론적' 화합물의 복잡한 시스템에 대한 명명 규칙이며, 여기서 다양한 결정 구조는 육방정(hexagonal), 정방정(tetragonal), 입방정(cubic), 또는 파이로클로어(pyrochlore)일 수 있고, 여기서 M은 주기율표 상의 특정 원소 중 하나 또는 조합일 수 있고, 여기서 x는 $0 < x < 1$ 이고, 여기서 청동 형성 종(이 경우에, W)의 산화 상태는 그의 가장 높은 산화 상태(W^{6+}) 및 더 낮은 산화 상태(예를 들어, W^{5+})의 종의 혼합물이고, 여기서 WO_3 의 숫자 3("3")은 2 내지 3일 수 있는 산소 음이온의 개수를 나타낸다. 따라서 M_xWO_3 은 대안적으로 $0 < x < 1$, 및 $2 < z < 3$ 인 화학 형태 M_xWO_z 로 표현되거나, $0 < x < 1$ 및 $0 < z < 1$ 인 M_xWO_{3-z} 로 표현될 수 있다. 그러나, 간결함을 위해, M_xWO_3 은 이런 비-화학량론적 결정의 계열(family)에 이용된다. 유사하게, '청동'은 일반적으로 화학식 $M'_xM''_yO_2$ 의 3원 금속 산화물에 적용되고, 여기서 (i) M'' 은 전이 금속이고, (ii) M''_yO_2 는 그의 최고 2원 산화물이고, (iii) M' 은 몇몇 다른 금속이고, (iv) x는 $0 < x < 1$ 의 범위에 속하는 변수이다.

[0082] 제품의 일부, 대부분, 실질적으로 전부 또는 전부가 열적으로 가공되어 침전물을 형성할 수 있다. 열적 가공

기술은 로(예를 들어, 열처리 로), 마이크로파, 레이저 및/또는 제품의 국소적 및/또는 벌크 가열의 다른 기술을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 열적 가공을 거치는 동안, 결정질 침전물은 제품이 유리 상태를 유리-세라믹 상태로 변환하도록 열적으로 가공되는 균질한 방식으로 제품 내에서 내부적으로 핵형성한다. 이와 같이, 몇몇 예에서, 제품은 유리-세라믹 상태와 유리 상태 모두를 포함할 수 있다. 제품이 벌크로 열적으로 가공되는 예에서(예를 들어, 전체 제품이 로에 배치되는 경우), 침전물은 제품 전체에 걸쳐 균질하게 형성될 수 있다. 다시 말해서, 침전물은 제품의 벌크 전체에 걸쳐 제품의 외부 표면으로부터(예를 들어, 표면으로부터 약 10 μm 초과) 존재할 수 있다. 제품이 국소적으로(예를 들어, 레이저를 통해서) 열적으로 가공되는 예에서, 침전물은 열적 가공이 충분한 온도에 도달하는 곳(예를 들어, 표면에서 및 열원에 근접한 제품의 벌크 내로)에서만 존재할 수 있다. 제품이 하나 초과의 열적 가공을 거쳐 침전물을 생성할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 부가적으로 또는 대안적으로, 열적 가공은 이미 형성된(예를 들어, 이전의 열적 가공의 결과로서) 침전물을 제거 및/또는 변경하기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 열적 가공은 침전물의 분해를 초래할 수 있다.

[0083] 다양한 예에 따르면, 제품은 침전물이 존재하는 곳 및 침전물이 존재하지 않는 곳(즉, 유리 상태 또는 유리-세라믹 상태에 있는 부분에서) 모두에서 전자기 스펙트럼의 가시광선 영역(즉, 약 400 nm 내지 약 700 nm)에서 광학적으로 투명할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 1 mm 경로 길이에 걸쳐 약 1 % 초과와 투과율(예를 들어, 단위: %/mm)을 지칭한다. 몇몇 예에서, 제품은 모두 스펙트럼의 가시광선 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 5 %/mm 이상, 약 10 %/mm 이상, 약 15 %/mm 이상, 약 20 %/mm 이상, 약 25 %/mm 이상, 약 30 %/mm 이상, 약 40 %/mm 이상, 약 50 %/mm 이상, 약 60 %/mm 이상, 약 70 %/mm 이상, 약 80 %/mm 이상 및 이들 값 사이의 모든 하한 초과와 투과율을 갖는다.

[0084] 다양한 예에 따르면, 제품의 유리-세라믹 상태는 추가의 코팅 또는 필름을 사용하지 않고 침전물의 존재에 기초하여 자외선("UV") 영역(즉, 약 400 nm 미만의 파장)에서 광을 흡수한다. 몇몇 구현예에서, 제품의 유리-세라믹 상태는 스펙트럼의 UV 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역 내의 광(예를 들어, 약 200 nm 내지 약 400 nm)에 대해 투과율 10 %/mm 미만, 9 %/mm 미만, 8 %/mm 미만, 7 %/mm 미만, 6 %/mm 미만, 5 %/mm 미만, 4 %/mm 미만, 3 %/mm 미만, 2 %/mm 미만, 및 심지어 1 %/mm 미만을 특징으로 한다. 몇몇 예에서, 유리-세라믹 상태는 스펙트럼의 UV 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역 내의 광에 대해 90 %/mm 이상, 91 %/mm 이상, 92 %/mm 이상, 93 %/mm 이상, 94 %/mm 이상, 95 %/mm 이상, 96 %/mm 이상, 97 %/mm 이상, 98 %/mm 이상, 또는 심지어 99 %/mm 이상의 흡수율을 갖거나 흡수한다. 유리-세라믹 상태는 약 320 nm 내지 약 420 nm의 예리한 UV 컷오프 파장을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-세라믹 상태는 약 320 nm, 약 330 nm, 약 340 nm, 약 350 nm, 약 360 nm, 약 370 nm, 약 380 nm, 약 390 nm, 약 400 nm, 약 410 nm, 약 420 nm, 약 430 nm 또는 그 사이의 임의의 값에서, 예리한 UV 컷오프를 가질 수 있다.

[0085] 몇몇 예에서, 제품의 유리-세라믹 상태는 모두 스펙트럼의 근적외선 영역(NIR)(예를 들어, 약 700 nm 내지 약 2700 nm) 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 5 %/mm 초과, 약 10 %/mm 초과, 약 15 %/mm 초과, 약 20 %/mm 초과, 약 25 %/mm 초과, 약 30 %/mm 초과, 약 40 %/mm 초과, 약 50 %/mm 초과, 약 60 %/mm 초과, 약 70 %/mm 초과, 약 80 %/mm 초과, 약 90 %/mm 초과, 및 이들 값 사이의 모든 하한 초과와 투과율을 갖는다. 또 다른 예에서, 제품의 유리-세라믹 상태는 모두 스펙트럼의 NIR 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 90 %/mm 미만, 약 80 %/mm 미만, 약 70 %/mm 미만, 약 60 %/mm 미만, 약 50 %/mm 미만, 약 40 %/mm 미만, 약 30 %/mm 미만, 약 25 %/mm 미만, 약 20 %/mm 미만, 약 15 %/mm 미만, 약 10 %/mm 미만, 약 5 %/mm 미만, 4 %/mm 미만, 3 %/mm 미만, 2 %/mm 미만, 1 %/mm 미만 및 심지어 0.1 %/mm 미만 그리고 이러한 값 사이의 모든 상한 미만의 투과율을 갖는다. 다른 예에서, 제품의 유리-세라믹 상태는 스펙트럼의 NIR 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역 내의 광에 대해 90 %/mm 이상, 91 %/mm 이상, 92 %/mm 이상, 93 %/mm 이상, 94 %/mm 이상, 95 %/mm 이상, 96 %/mm 이상, 97 %/mm 이상, 98 %/mm 이상, 또는 99 %/mm 이상, 또는 심지어 99.9 %/mm 이상의 흡수율을 갖거나 흡수한다.

[0086] 본 개시의 다양한 예는 다양한 특성 및 장점을 제공할 수 있다. 특정 특성 및 장점이 특정 조성과 관련하여 개시될 수 있지만, 개시된 다양한 특성 및 장점이 다른 조성에 동등하게 적용될 수 있음을 이해할 것이다.

[0087] 하기 표 1 및 5의 조성과 관련하여, 개시된 조성으로 제조된 제품은 낮은 열 팽창 계수("CTE")를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 0 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에 걸쳐 약 $10 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 내지 약 $60 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 의 열 팽창 계수를 가질 수 있다. 이러한 낮은 CTE는 제품이 크고 신속한 온도 변동을 견딜 수 있게 하여, 가혹한 환경에서 작동하기에 적합한 그러한 제품을 제조할 수 있다. 광학 특성과 관련하여, 제품은 약 368 nm 이하의 파

장에서 1 % 미만의 투과율, 가시광선(예를 들어, 약 500 nm 내지 약 700 nm) 영역(regime)에서의 광학 투명성, 및 NIR 파장(예를 들어, 약 700 nm 내지 약 1700 nm)의 강한 감쇠(예를 들어, 차단)를 나타낼 수 있다. 이러한 제품은, 제품이 코팅 또는 필름을 이용하지 않는다는 점에서, 종래의 NIR 처리 용액(예를 들어, 기계적으로 취약할 수 있고, UV 광 및 수분에 민감할 수 있음)에 비해 유리할 수 있다. 제품이 산소, 수분, 및 자외선 파장에 불투과성(즉, 유리 또는 유리-세라믹 성질로 인해)이기 때문에, NIR 흡수 침전물은, 가혹한 환경 조건(예를 들어, 수분, 가성산, 염기 및 가스) 및 온도의 신속한 변화로부터 보호될 수 있다. 또한, 제품의 유리-세라믹 상태의 UV 컷오프 파장 및 굴절률 변화는 형성 후 열처리에 의해 조절될 수 있다. 제품의 유리-세라믹 상태는 그의 결정질 침전물의 결과로서 UV 컷오프 또는 그의 굴절률의 변화를 나타낼 수 있다. 제품의 유리 상태는 약 1.505 내지 약 1.508의 굴절률을 가질 수 있는 반면, 제품의 유리-세라믹 상태는 약 1.520 내지 약 1.522의 굴절률을 가질 수 있다. 열적으로 조절될 수 있는 UV 컷오프 및 굴절률은 제품의 형성 후 열적 가공 조건을 변화시킴으로써 하나의 유리 탱크가 다수의 UV 컷오프 유리 사양을 즉석에서 충족시킬 수 있게 할 수 있다. 열적으로 조절된 굴절률은 큰 굴절률 델타(10^{-2})를 생성할 수 있다. UV 흡광도를 조절하는데 요구되는 열처리는 높은 점도(예를 들어, 10^8 내지 10^{12} 포이즈)에서 수행되기 때문에, 마무리된 제품은 표면을 손상시키거나 변형을 유발하지 않고 열처리될 수 있다.

[0088] 표 1 및 2의 조성과 관련하여, 이들 조성으로 제조된 제품은 예리하고 조정 가능한 컷오프 파장을 갖는 광학 소광(optical extinction)을 나타내는 신규한 비독성, 카드뮴 및 셀레늄-비함유 제품의 계열을 제공할 수 있다. Se를 함유하는 CdSe 필터 유리에 대한 Cd-비함유 대안과 달리, 이들 제품은 자원 및 회복 작업("RCRA") 금속 또는 다른 유해한 작용제를 함유하지 않는다. 또한, 제품은 인듐 및/또는 갈륨을 함유하는 Cd-비함유 대안과 달리, 저비용 원소로 구성될 수 있다. 광학 특성과 관련하여, 이러한 조성으로 제조된 제품은 NIR에 대해 2.7 마이크로미터까지의 높은 투명성(예를 들어, 약 90 % 초과)을 제공할 수 있다. 또한, 제품은 열적 가공 조건(예를 들어, 시간 및 온도)에 의해, 및 조성에 의해 조정 가능한 약 320 nm 내지 525 nm 범위의 예리한 가시광선 컷오프 파장을 나타낼 수 있다.

[0089] 표 3의 조성과 관련하여, 이러한 예시적인 조성의 제품은 텅스텐 대신 몰리브데넘을 사용할 수 있으며, 이는 몰리브데넘이 일반적으로 텅스텐보다 덜 비싸다는 점에서 유리할 수 있다. 추가로, 이들 조성으로 제조된 제품은 다양한 광학 특성을 제공할 수 있는 유리-세라믹 상태로 열적으로 가공될 수 있다. 예를 들어, 약 0.5 mm의 두께에서, 이러한 조성의 제품의 투과율은 가시광선 스펙트럼(예를 들어, 약 400 nm 내지 약 700 nm)에서 약 4 % 내지 약 30 %, NIR(예를 들어, 약 700 nm 내지 약 1500 nm)에서 약 5 % 내지 약 15 %, 약 370 nm 미만의 파장에서 약 1 % 이하의 UV 투과율 및 약 370 nm 내지 약 390 nm의 파장에서 약 5 % 이하의 범위일 수 있다. 몇몇 예에 따르면, 제품의 혼합된 몰리브데넘-텅스텐 예는 태양 스펙트럼의 92.3 %를 흡수할 수 있다. 이러한 광학 특성은 제품에 대한 색조로서 시각적으로 인지될 수 있다. 다른 조성과 유사하게, 광학 특성은 침전물의 성장을 통해 생성되고, 따라서 색조는 열적 가공에 기초하여 제품에 걸쳐 변할 수 있다. 이러한 열 가변 색조는 제품의 윈드쉴드 또는 문루프 응용 분야 내의 셰이딩된 에지 또는 보더의 생성과 같은 제품 내의 틴트의 구배를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 특징은 종래의 윈드쉴드 및 문루프의 표면 상에 베이킹되는 프릿의 제거에 유리할 수 있다. 이 열적으로 조정 가능한 색조는 또한 제품에 걸쳐 구배 흡수를 생성하는데 사용될 수 있다. 추가로, 이들 조성으로부터 생성된 제품은 레이저(예를 들어, 355 nm, 810 nm 및 $10.6 \mu\text{m}$ 의 파장에서 작동하는)에 의해 표백 가능하고 패턴화 가능하다. 이들 파장에 대한 레이저 노출시, 제품의 노출된 영역은 UV 및 NIR 흡수 침전물의 열분해로 인해 청색 또는 회색(예를 들어, 침전물로 인한 색)으로부터 투명한 물 백색 또는 희미한 황색 색조로 변할 것이다. 원하는 영역을 선택적으로 표백하기 위해 제품의 표면을 따라 레이저를 래스터링(rastering)함으로써, 패턴이 제품 내에 생성될 수 있다. 제품이 표백될 때, 생성 유리 상태는 NIR에서 더 이상 흡수성이 아니고, 그에 따라 표백 공정은 자기-제한적이다(즉, NIR 흡수 침전물이 분해되었기 때문에). 또한, 선택적 레이저 노출은 제품에 걸쳐 패턴을 생성할 뿐만 아니라 가변 UV & NIR 흡광도도 생성할 수 있다. 또 다른 예에 따르면, 제품은 충분히 작은 크기로 분쇄되고, 암 치료를 위한 광열 서셉터 작용제(photothermal susceptor agent)로서 사용되도록 기능화될 수 있다(즉, 그의 NIR 흡수 광학 특성 때문에).

[0090] 표 4의 조성과 관련하여, 이들 조성으로 제조된 제품은 형성(예를 들어, 유리-세라믹 상태를 형성하는) 후에 열처리되어 광학 흡광도를 조절하고 단일 조성으로부터 큰 범위의 색을 생성할 수 있다. 또한, 이러한 예는 융합 형성 및/또는 이온-교환할 수 있다. Ag, Au 및/또는 Cu를 이용하는 종래의 착색된 유리 조성은 일반적으로 색을 생성하기 위해 나노규모 금속 침전물의 형성에 의존한다. 본 개시의 발명자에 의해 발견되는 바와 같이, Ag^{1+} 양이온은 텅스텐 및 몰리브데넘 산화물에 삽입되어 은 텅스텐 청동 및/또는 은 몰리브데넘 청동을 형성할

수 있으며, 이는 제품에 다색 성질을 제공할 수 있다. 놀랍게도, 제품의 조성에 대한 M_xWO_3 또는 M_xMoO_3 에 대한 작은 농도의 Ag_2O 또는 $AgNO_3$ 를 첨가함으로써, 상이한 시간 및 온도에서 제품을 열적으로 가공함으로써 다양한 색(예를 들어, 적색, 주황색, 황색, 녹색, 청색, 다양한 갈색 및/또는 이들의 조합)을 제조한다. Au 및/또는 Cu가 유사한 방식으로 이용될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 분석은 색 조정성이 결정질 상(예를 들어, M_xWO_3 또는 M_xMoO_3) 위에 주형을 이루는 금속성 나노입자의 앙상블의 형성으로 인한 것이 아니라는 것을 입증한다. 오히려, 이러한 다색 제품에서의 색 조정성의 원점은, 다양한 화학량론의 순수한 알칼리, 순수한 금속 및/또는 혼합 알칼리 금속, 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 청동을 형성하기 위해 침전물 내로의 알칼리 양이온 및 Ag^{1+} , Au 및/또는 Cu 양이온의 삽입된 농도로부터 발생하는 도핑된 텅스텐 및/또는 몰리브데넘 산화물 침전물의 밴드 갭 에너지(band gap energy)의 변화로 인한 것으로 여겨진다. 침전물의 밴드 갭 에너지에서의 변화는 그의 화학량론으로 인한 것이고, 이것은 다시 침전물 크기 및/또는 형상과는 대체로 독립적이다. 따라서, 도핑된 M_xWO_3 또는 M_xMoO_3 침전물은 동일한 크기 및/또는 형상으로 유지될 수 있지만, 도펀트 "M" 정제 및 농도 "x"에 따라 많은 상이한 색을 가질 수 있다. 이러한 제품을 열적으로 처리하여 단일 제품 내에서 거의 완전한 색의 무지개를 생성할 수 있다. 또한, 색의 구매는 제품에 적용되는 열 구매에 의해 일부 물리적 거리에 걸쳐 신장되거나 압축될 수 있다. 또 다른 예에서, 제품은 제품의 색을 국소적으로 변경하도록 레이저 패턴화될 수 있다. 이러한 제품은 유리-세라믹으로 구성될 수 있고 심미적으로 착색될 수 있는 착색된 선글라스 렌즈 블랭크, 전화 및/또는 태블릿 커버 및/또는 다른 제품의 제조에 유리할 수 있다. 침전물이 유리-세라믹 내에 위치함에 따라, 스크래치 내성 및 환경 내구성은 착색을 제공하기 위해 적용되는 종래의 금속 및 중합체 착색 층보다 더 크다. 제품의 색이 열처리에 기초하여 변경될 수 있기 때문에, 유리 용융물의 하나의 탱크는 고객 요구가 지시하는 특정 색으로 열처리될 수 있는 블랭크를 연속적으로 생산하는데 사용될 수 있다. 추가로, 이들 유리 조성으로부터 제조된 제품은 본 명세서에 개시된 다른 조성과 유사한 UV 및/또는 IR 방사선을 흡수할 수 있다.

[0091] 본 개시의 다양한 예에 따르면, 제품은 다양한 융합 형성 공정에 적용될 수 있다. 예를 들어, 본 개시의 다양한 조성은 투명 텅스텐, 몰리브데넘, 혼합 텅스텐 몰리브데넘, 및/또는 티타늄 유리가 기반 주위의 클래딩 물질로서 사용되어 라미네이트 제품을 형성하는 단일 또는 이중 융합 라미네이트에서 이용될 수 있다. 클래딩으로서의 응용 후에, 유리 상태 클래딩은 유리-세라믹 상태로 변환될 수 있다. 융합 라미네이트 제품의 유리-세라믹 상태 클래딩은 약 50 μm 내지 약 200 μm 의 두께를 가질 수 있고, 높은 평균 가시광선 투과율(예를 들어, 자동차 윈드실드 및/또는 건축 글레이징용에 대해 약 75 % 내지 약 85 %)을 갖는 강한 UV 및 IR 감쇠, 낮은 가시광선 투과율(예를 들어, 자동차 측면 광, 자동차 선루프, 및 프라이버시 글레이징에 대해 약 5 % 내지 약 30 %)을 갖는 강한 UV 및 IR 감쇠, 및/또는 구매로에서의 처리, 국소 가열 및/또는 국소화된 표백에 의해 가시광선 및 적외선 흡광도가 조절될 수 있는 라미네이트를 가질 수 있다. 추가로, 제품을 형성하기 위한 클래딩으로서 조성의 사용은 동시에 강화된 모놀리식 유리 층(glass ply)을 생성하면서 조정 가능한 광학 특성을 완전히 활용하는 신규한 공정을 제공한다.

[0092] 다양한 예에 따르면, 본 개시의 조성으로부터 제조된 제품은 분말화되거나 과립화되어 다양한 물질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 분말화된 제품은 페인트, 바인더, 중합체 물질(예를 들어, 폴리비닐 부티랄), 졸-겔 및/또는 이들의 조합에 첨가될 수 있다. 이러한 특징은 상기 언급된 물질에 제품의 특성 중 하나 이상을 부여하는 데 유리할 수 있다.

[0093] 다양한 예에 따르면, 제품은 TiO_2 를 포함할 수 있다. 제품은 약 0.25 mol%, 또는 약 0.50 mol%, 또는 약 0.75 mol%, 또는 약 1.0 mol%, 또는 약 2.0 mol%, 또는 약 3.0 mol%, 또는 약 4.0 mol%, 또는 약 5.0 mol%, 또는 약 6.0 mol%, 또는 약 7.0 mol%, 또는 약 8.0 mol%, 또는 약 9.0 mol%, 또는 약 10.0 mol%, 또는 약 11.0 mol%, 또는 약 12.0 mol%, 또는 약 13.0 mol%, 또는 약 14.0 mol%, 또는 약 15.0 mol%, 또는 약 16.0 mol%, 또는 약 17.0 mol%, 또는 약 18.0 mol%, 또는 약 19.0 mol%, 또는 약 20.0 mol%, 또는 약 21.0 mol%, 또는 약 22.0 mol%, 또는 약 23.0 mol%, 또는 약 24.0 mol%, 또는 약 25.0 mol%, 또는 약 26.0 mol%, 또는 약 27.0 mol%, 또는 약 28.0 mol%, 또는 약 29.0 mol%, 또는 약 30.0 mol% 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 농도로 TiO_2 를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제품은 TiO_2 를 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 30 mol%의 TiO_2 , 또는 약 1.0 mol% 내지 약 15 mol%의 TiO_2 , 또는 약 2.0 mol% 내지 약 15 mol%의 TiO_2 , 또는 약 2.0 mol% 내지 약 15.0 mol%의 TiO_2 의 농도로 포함할 수 있다. TiO_2 의 상기 언급된 범위 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위가 고려된다는 것이 이해될 것이다.

[0094] 다양한 예에 따르면, 제품은 하나 이상의 금속 황화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속 황화물은 MgS , Na_2S 및/또는 ZnS 를 포함할 수 있다. 다양한 예에 따르면, 제품은 하나 이상의 금속 황화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속 황화물은 MgS , Na_2S 및/또는 ZnS 를 포함할 수 있다. 제품은 약 0.25 mol%, 또는 약 0.50 mol%, 또는 약 0.75 mol%, 또는 약 1.0 mol%, 또는 약 2.0 mol%, 또는 약 3.0 mol%, 또는 약 4.0 mol%, 또는 약 5.0 mol%, 또는 약 6.0 mol%, 또는 약 7.0 mol%, 또는 약 8.0 mol%, 또는 약 9.0 mol%, 또는 약 10.0 mol%, 또는 약 11.0 mol%, 또는 약 12.0 mol%, 또는 약 13.0 mol%, 또는 약 14.0 mol%, 또는 약 15.0 mol%, 또는 약 16.0 mol%, 또는 약 17.0 mol%, 또는 약 18.0 mol%, 또는 약 19.0 mol%, 또는 약 20.0 mol%, 또는 약 21.0 mol%, 또는 약 22.0 mol%, 또는 약 23.0 mol%, 또는 약 24.0 mol%, 또는 약 25.0 mol%, 또는 약 26.0 mol%, 또는 약 27.0 mol%, 또는 약 28.0 mol%, 또는 약 29.0 mol%, 또는 약 30.0 mol% 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 농도로 금속 황화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 0.25 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 1.0 mol% 내지 약 15 mol%, 또는 약 1.5 mol% 내지 약 5 mol%의 농도로 금속 황화물을 포함할 수 있다.

[0095] 상기 강조된 텅스텐 및 몰리브데넘 산화물과 유사하게, 티타늄을 포함하는 제품의 예는 또한 티타늄 산화물의 침전물로 이루어진 결정질 상을 생성할 수 있다. 결정질 상은 결정질 상의 약 0.1 mol% 내지 약 100 mol%의 Ti 및 알칼리 금속 양이온의 산화물을 포함한다. 이론에 얽매어는 것은 아니지만, 제품의 열적 가공(예를 들어, 열처리) 동안, 티타늄 양이온은 응집되어 금속 황화물 근처 및/또는 금속 황화물 상에서 결정질 침전물을 형성하여 유리 상태를 유리-세라믹 상태로 변환시키는 것으로 여겨진다. 금속 황화물은 핵형성제로서(즉, 금속 황화물이 용융물보다 높은 용융 온도를 가질 수 있음으로써, 티타늄이 응집될 수 있는 시드 결정으로서 작용) 및 환원제로서(즉, 금속 황화물이 고환원제이고, 응집된 티타늄이 $3+$ 상태로 환원될 수 있음) 작용하는 이중 역할을 할 수 있다. 이와 같이, 침전물 중에 존재하는 티타늄은 금속 황화물로 인해 환원되거나 부분적으로 환원될 수 있다. 예를 들어, 침전물 내의 티타늄은 0 내지 약 +4의 산화 상태를 가질 수 있다. 예를 들어, 침전물은 TiO_2 의 일반적인 화학 구조를 가질 수 있다. 그러나 +3 산화 상태에서 티타늄의 상당한 분율이 또한 존재할 수 있고, 몇몇 경우에 이들 Ti^{3+} 양이온은 티타니아 결정 격자에서 채널 내로 삽입된 종에 의해 전하 안정화되어, 비-화학량론적 티타늄 아산화물, "티타늄 청동", 또는 "청동-타입" 티타늄 결정으로 알려진 화합물을 형성할 수 있다. 상기 언급된 알칼리 금속 및/또는 도펀트 중 하나 이상이 Ti 상의 +3 전하를 보상하기 위해 침전물 내에 존재할 수 있다. 티타늄 청동은 M_xTiO_2 의 일반적 화학적 형태를 갖는 비-화학량론적 티타늄 아산화물의 균이고, 여기서 $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Th}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{U}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Se}, \text{Ta}, \text{Bi}, \text{ 및 Ce}$ 중 하나 이상의 도펀트 양이온이고, $0 < x < 1$ 이다. 구조 M_xTiO_2 는 환원된 TiO_2 네트워크 내의 홀(즉, 결정 격자 내의 빈 격자점 또는 채널)이 M^+ 양이온 및 자유 전자로 해리되는 M 원자에 의해 무작위로 점유되는 고체 상태 결합 구조인 것으로 간주된다. "M"의 농도에 따라, 물질 특성은 금속성으로부터 반도체성으로의 범위일 수 있고, 그에 의해 다양한 광학 흡수 및 전자적 특성이 조정될 수 있게 한다. $3+$ Ti가 많을 수록, 보다 많은 M^+ 양이온이 보상에 필요할 수 있고 x의 값이 커질 수 있다.

[0096] 상기 개시와 일치하는, 티타늄 청동은 일반적으로 화학식 M_xTiO_2 의 비-화학량론적 화합물이고, 여기서 M은 양이온 도펀트, 예컨대 가장 흔하게는 알칼리인 몇몇 다른 금속, x는 1 미만의 변수이다. 명료함을 위해, '청동'이라고 불리지만, 이들 화합물은 구리 및 주석의 합금인 금속 청동에 구조적으로 또는 화학적으로 관련되지 않는다. 티타늄 청동은 균질성이 x의 함수로서 달라지는 고체 상의 스펙트럼이다. 도펀트 M 및 상응하는 농도 x에 따라, 티타늄 청동의 물질 특성은 금속성으로부터 반도체성의 범위일 수 있고, 조정 가능한 광학 흡수를 나타낼 수 있다. 이러한 청동의 구조는 M' 도펀트 양이온이 2원 산화물 호스트의 홀 또는 채널 내로 삽입(즉, 점유)되고, M^+ 양이온 및 자유 전자로 해리되는 고체-상태 결합 구조이다.

[0097] 명료함을 위해, M_xTiO_2 는 다양한 결정 구조를 갖는 단사정, 육방정, 정방정, 입방정, 또는 파이크로클로어일 수 있는 비-화학량론적 또는 '아화학량론적' 화합물의 복잡한 시스템에 대한 명명 규칙이며, 여기서 M은 주기율표 상의 특정 원소 중 하나 또는 조합일 수 있고, 여기서 x는 $0 < x < 1$ 이고, 여기서 청동 형성 종(이 경우 Ti)의 산화 상태는 그의 가장 높은 산화 상태(Ti^{4+}) 및 더 낮은 산화 상태(예를 들어, Ti^{3+})의 종의 혼합물이고, 여기서 TiO_2 의 숫자 2("2")는 1 내지 2일 수 있는 산소 음이온의 개수를 나타낸다. 따라서 M_xTiO_2 는 대안적으로 $0 < x < 1$, 및 $1 < z < 2$ 인 화학 형태 $\text{M}_x\text{TiO}_{2-z}$ 로 표현되거나, $0 < x < 1$ 및 $0 < z < 1$ 인 $\text{M}_x\text{TiO}_{2-z}$ 로 표현될 수 있다. 그러나, 간

결합을 위해, M_xTiO_2 는 이러한 비-화학량론적 결정의 계열에 이용된다. 유사하게, '청동'은 일반적으로 화학식 $M'_xM''_yO_z$ 의 3원 금속 산화물에 적용되고, 여기서 (i) M' 은 전이 금속이고, (ii) M''_yO_z 는 그의 최고 2원 산화물이고, (iii) M' 은 몇몇 다른 금속이고, (iv) x 는 $0 < x < 1$ 의 범위에 속하는 변수이다.

[0098] 다양한 예에 따르면, 티타늄을 포함하는 유리-세라믹 제품은 W, Mo 및 희토류 원소를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 상기 강조된 바와 같이, 티타늄이 그 자신의 아산화물을 형성하는 능력은 텅스텐 및 폴리브테늄에 대한 필요성을 제거할 수 있고, 티타늄 아산화물은 희토류 원소를 필요로 하지 않을 수 있다.

[0099] 다양한 예에 따르면, 유리-세라믹 제품은 철을 낮은 농도로 가질 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 1 mol% 이하의 Fe, 또는 약 0.5 mol% 이하의 Fe, 또는 약 0.1 mol% 이하의 Fe, 또는 0.0 mol% Fe 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위를 포함할 수 있다.

[0100] 다양한 예에 따르면, 유리-세라믹 제품은 리튬을 낮은 농도로 가질 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 1 mol% 이하의 Li, 또는 약 0.5 mol% 이하의 Li, 또는 약 0.1 mol% 이하의 Li, 또는 0.0 mol% Li 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위를 포함할 수 있다.

[0101] 다양한 예에 따르면, 유리-세라믹 제품은 지르코늄을 낮은 농도로 가질 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 1 mol% 이하의 Zr, 또는 약 0.5 mol% 이하의 Zr, 또는 약 0.1 mol% 이하의 Zr, 또는 0.0 mol% Zr 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위를 포함할 수 있다.

[0102] 텅스텐 또는 폴리브테늄을 함유하는 제품을 형성하는 것과 유사하게, 티타늄을 포함하는 제품은, 실리카와 티타늄을 포함하는 성분을 함께 용융시켜 유리 용융물을 형성하는 단계; 유리 용융물을 고화시켜 유리를 형성하는 단계; 및 유리 내에서 티타늄을 포함하는 청동-타입 결정을 침전시켜 유리-세라믹을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 형성될 수 있다. 다양한 예에 따르면, 청동-타입 결정을 침전시키는 단계는 하나 이상의 열처리를 통해 수행될 수 있다. 티타늄 청동-타입 결정에 대한 열처리는 약 400 °C 내지 약 900 °C, 또는 약 450 °C 내지 약 850 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 800 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 750 °C, 또는 약 500 °C 내지 약 700 °C 또는 이들 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 다시 말해서, 청동-타입 결정을 침전시키는 단계는 약 450 °C 내지 약 850 °C의 온도에서 수행되거나 청동-타입 결정을 침전시키는 단계는 약 500 °C 내지 약 700 °C의 온도에서 수행된다. 열처리는 약 15 분 내지 약 240 분, 또는 약 15 분 내지 약 180 분, 또는 약 15 분 내지 약 120 분, 또는 약 15 분 내지 약 90 분, 또는 약 30 분 내지 약 90 분, 또는 약 60 분 내지 약 90 분 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 기간 동안 수행될 수 있다. 다시 말해서, 청동-타입 결정을 침전시키는 단계는 약 15 분 내지 약 240 분의 기간 동안 수행되거나 청동-타입 결정을 침전시키는 것은 약 60 분 내지 약 90 분의 기간 동안 수행된다. 열처리는 주위 공기, 불활성 분위기 또는 진공에서 수행될 수 있다.

[0103] 제품의 티타늄 함유 예에서 티타늄 아산화물의 형성은 광의 상이한 파장 대역의 흡수 및 투과율의 차이를 초래할 수 있다. 티타늄 아산화물의 침전 전에 유리-상태에서의 제품은 광의 자외선(UV) 대역(예를 들어, 약 200 nm 내지 약 400 nm)에서, 약 18 % 내지 약 30 %의 평균 UV 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-상태에서 제품의 평균 UV 투과율은 약 18 %, 또는 약 19 %, 또는 약 20 %, 또는 약 21 %, 또는 약 22 %, 또는 약 23 %, 또는 약 24 %, 또는 약 25 %, 또는 약 26 %, 또는 약 27 %, 또는 약 28 %, 또는 약 29 %, 또는 약 30 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위일 수 있다. 티타늄 아산화물의 형성 또는 침전 후에, 유리-세라믹 상태에서의 제품은 약 0.4 % 내지 약 18 %의 평균 UV 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-세라믹 상태에서 제품의 평균 UV 투과율은 약 0.4 %, 또는 약 0.5 %, 또는 약 1 %, 또는 약 2 %, 또는 약 3 %, 또는 약 4 %, 또는 약 5 %, 또는 약 6 %, 또는 약 7 %, 또는 약 8 %, 또는 약 9 %, 또는 약 10 %, 또는 약 11 %, 또는 약 12 %, 또는 약 13 %, 또는 약 14 %, 또는 약 15 %, 또는 약 16 %, 또는 약 17 %, 또는 약 18 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위일 수 있다. 상기 언급된 투과율 값은 약 0.4 mm 내지 약 1.25 mm의 두께, 또는 광의 경로 길이를 갖는 제품에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0104] 티타늄 아산화물의 침전 전에 유리-상태에서의 제품은 광의 가시광선 대역(예를 들어, 약 400 nm 내지 약 750 nm)에서, 약 60 % 내지 약 85 %의 평균 가시광선 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-상태에서의 제품의 평균 가시광선 투과율은 약 60 %, 또는 약 61 %, 또는 약 62 %, 또는 약 63 %, 또는 약 64 %, 또는 약 65 %, 또는 약 66 %, 또는 약 67 %, 또는 약 68 %, 또는 약 69 %, 또는 약 70 %, 또는 약 71 %, 또는 약 72 %, 또는 약 73 %, 또는 약 74 %, 또는 약 75 %, 또는 약 76 %, 또는 약 77 %, 또는 약 78 %, 또는 약 79 %, 또는 약 80 %, 또는 약 81 %, 또는 약 82 %, 또는 약 83 %, 또는 약 84 %, 또는 약 85 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모

든 값 및 범위일 수 있다. 티타늄 아산화물의 형성 또는 침전 후에, 유리-세라믹 상태에서의 제품은 약 4 % 내지 약 85 %의 평균 가시광선 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-세라믹 상태에서 제품의 평균 UV 투과율은 약 4 %, 또는 약 5 %, 또는 약 10 %, 또는 약 20 %, 또는 약 30 %, 또는 약 40 %, 또는 약 50 %, 또는 약 60 %, 또는 약 70 %, 또는 약 80 %, 또는 약 85 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위일 수 있다. 상기 언급된 투과율 값은 약 0.4 mm 내지 약 1.25 mm의 두께 또는 광의 경로 길이를 갖는 제품에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0105] 티타늄 아산화물의 침전 전에 유리-상태에서의 제품은 광의 근적외선(NIR) 대역(예를 들어, 약 750 nm 내지 약 1500 nm)에서, 약 80 % 내지 약 90 %의 평균 NIR 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-상태에서 제품의 평균 NIR 투과율은 약 80 %, 또는 약 81 %, 또는 약 82 %, 또는 약 83 %, 또는 약 84 %, 또는 약 85 %, 또는 약 86 %, 또는 약 87 %, 또는 약 88 %, 또는 약 89 %, 또는 약 90 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위일 수 있다. 티타늄 아산화물의 형성 또는 침전 후에, 유리-세라믹 상태에서의 제품은 약 0.1 % 내지 약 10 %의 평균 NIR 투과율을 가질 수 있다. 예를 들어, 유리-세라믹 상태에서 제품의 평균 UV 투과율은 약 1 %, 또는 약 2 %, 또는 약 3 %, 또는 약 4 %, 또는 약 5 %, 또는 약 6 %, 또는 약 7 %, 또는 약 8 %, 또는 약 9 %, 또는 약 10 % 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위일 수 있다. 상기 언급된 투과율 값은 약 0.4 mm 내지 약 1.25 mm의 두께 또는 광의 경로 길이를 갖는 제품에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0106] 광의 NIR 대역에서, 티타늄 아산화물이 없는 유리-상태에서의 제품은 약 0.4 이하, 또는 약 0.35 이하, 또는 약 0.3 이하, 또는 약 0.25 이하, 또는 약 0.2 이하, 또는 약 0.15 이하, 또는 약 0.1 이하, 또는 약 0.05 이하 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 mm당 평균 광학 밀도(즉, 제1 근적외선 흡광도)를 가질 수 있다. 티타늄 아산화물의 침전 후에, 티타늄 아산화물을 갖는 유리-세라믹 상태에서의 제품은, 약 6.0 이하, 또는 약 5.5 이하, 또는 약 5.0 이하, 또는 약 4.5 이하, 또는 약 4.0 이하, 또는 약 3.5 이하, 또는 약 3.0 이하, 또는 약 2.5 이하, 또는 약 2.0 이하, 또는 약 2.0 이하, 또는 약 1.5 이하, 또는 약 1.0 이하, 또는 약 0.5 이하 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 mm당 광학 밀도(즉, 제2 근적외선 흡광도)를 가질 수 있다. 이와 같이, 몇몇 경우에 제1 평균 근적외선 흡광도에 대한 제2 평균 근적외선 흡광도의 비율은 약 1.5 이상, 또는 약 2.0 이상, 또는 약 2.5 이상, 또는 약 3.0 이상, 또는 약 5.0 이상, 또는 약 10.0 이상일 수 있다. 이러한 예에서, 티타늄 아산화물을 갖는 유리-세라믹 상태에서 제품의 가시광선 파장에서 mm당 평균 광학 밀도는 1.69 이하일 수 있다.

[0107] 다양한 예에 따르면, 제품은 낮은 헤이즈를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 제품은 약 20 % 이하, 또는 약 15 % 이하, 또는 약 12 % 이하, 또는 약 11 % 이하, 또는 약 10.5 % 이하, 또는 약 10 % 이하, 또는 약 9.5 % 이하, 또는 약 9 % 이하, 또는 약 8.5 % 이하, 또는 약 8 % 이하, 또는 약 7.5 % 이하, 또는 약 7 % 이하, 또는 약 6.5 % 이하, 또는 약 6 % 이하, 또는 약 5.5 % 이하, 또는 약 5 % 이하, 또는 약 4.5 % 이하, 또는 약 4 % 이하, 또는 약 3.5 % 이하, 또는 약 3 % 이하, 또는 약 2.5 % 이하, 또는 약 2 % 이하, 또는 약 1.5 % 이하, 또는 약 1 % 이하, 또는 약 0.5 % 이하, 또는 약 0.4 % 이하, 또는 약 0.3 % 이하, 또는 약 0.2 % 이하, 또는 약 0.1 % 이하 또는 그 사이의 임의의 그리고 모든 값 및 범위의 헤이즈를 나타낼 수 있다. 제품의 헤이즈는 1 mm 두께 샘플 상에서, 헤이즈 측정과 관련하여 상기 요약된 절차에 따라 측정하였다. 다양한 예에 따르면, 제품의 헤이즈는 종종 특정 유리-세라믹에 존재하지만 헤이즈를 증가시키는 경향이 있는 베타-석영(즉, 버질라이트)의 부재로 인해 종래의 유리-세라믹보다 낮을 수 있다. 다시 말해서, 유리-세라믹 제품은 베타-석영 결정질 상을 함유하지 않을 수 있다. 또한, 제품의 헤이즈는 광을 산란시키는 경향이 있는 큰 결정자(예를 들어, 약 <100 nm, 또는 약 <60 nm, 또는 약 <40 nm)의 낮은 양 또는 부재로 인한 것일 수 있다.

[0108] 결정이 일반식 M_xTiO_2 또는 비화학량론적 티타늄 청동을 갖는 티타늄 아산화물을 포함하는 제품의 사용은 다수의 장점을 제공할 수 있다.

[0109] 첫째, 티타늄 아산화물을 제조하기 위한 열적 가공 시간은 다른 유리-세라믹의 제조보다 더 짧을 수 있다. 또한, 열적 가공 온도는 제품의 연화점 미만일 수 있다. 이러한 특징은 제조 복잡성 및 비용을 감소시키는데 유리할 수 있다.

[0110] 둘째, 색 패키지(예를 들어, $TiO_2 + ZnS$)는 이온 교환 능력을 갖는 것을 포함하는 광범위한 용융물 조성에 도입될 수 있다. 또한, 비교적 낮은 농도의 색 패키지가 필요하기 때문에, 이러한 색 패키지의 추가는 제품의 화학적 내구성 및 다른 관련 특성에 더 적은 영향을 미칠 수 있다.

[0111] 셋째, 유리-세라믹을 함유하는 티타늄 아산화물의 사용은 방사선 트랩핑(trapping)으로 인한 용융 어려움을 갖

지 않을 수 있는 자외선 및/또는 적외선 차단 물질을 위한 융합 형성 가능하고 화학적으로 강화 가능한 물질을 제공할 수 있다. 예를 들어, 티타늄 아산화물을 포함하는 제품은, 용융될 때 또는 캐스트 상태(즉, 열처리 전의 미처리 상태)에서, 용융된 경우에도 근적외선에서 강하게 흡수되는 Fe^{2+} -도핑된 유리와 달리 가시광선 및 NIR 파장에서 매우 투명하다.

[0112] 실시예

[0113] 이하의 실시예는 본 개시의 제품의 조성의 특정 비제한적 예를 나타낸다.

[0114] 이제 표 1을 참조하면, 제품은 약 58.8 mol% 내지 약 77.58 mol%의 SiO_2 , 약 0.66 mol% 내지 약 13.69 mol%의 Al_2O_3 , 약 4.42 mol% 내지 약 27 mol%의 B_2O_3 , 약 0 mol% 내지 약 13.84 mol%의 R_2O , 약 0 mol% 내지 약 0.98 mol%의 RO , 약 1.0 mol% 내지 약 13.24 mol%의 WO_3 및 약 0 mol% 내지 약 0.4 mol%의 SnO_2 를 가질 수 있다. 표 1의 임의의 예시적인 조성은 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%의 MnO_2 , 약 0 mol% 내지 약 0.1 mol%의 Fe_2O_3 , 약 0 mol% 내지 약 0.01 mol%의 TiO_2 , 약 0 mol% 내지 약 0.17 mol%의 As_2O_5 , 및/또는 약 0 mol% 내지 약 0.1 mol%의 Eu_2O_3 를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 표 1의 조성은 도가니 내에 배치된 상태로 제공된다.

[표 1]

실시예	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	Cs_2O	MgO	CaO	ZnO	SnO_2	WO_3	P_2O_5
1	76.90	2.00	17.00	0.00	0.00	0.000	1.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
2	75.90	2.00	17.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
3	72.90	2.00	20.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
4	69.90	2.00	23.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
5	65.90	2.00	27.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
6	77.58	0.66	20.00	0.00	0.00	0.000	0.66	0.00	0.000	0.00	0.10	1.00	0.000
7	76.92	1.32	20.00	0.00	0.00	0.000	0.66	0.00	0.000	0.00	0.10	1.00	0.000
8	76.26	1.32	20.00	0.00	0.00	0.000	1.32	0.00	0.000	0.00	0.10	1.00	0.000
9	61.70	6.60	20.00	0.00	0.00	0.000	6.60	0.00	0.000	0.00	0.10	5.00	0.000
10	65.90	5.00	20.00	0.00	0.00	0.000	5.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
11	64.90	5.00	20.00	0.00	0.00	0.000	5.00	0.00	0.000	0.00	0.10	5.00	0.000
12	63.90	7.00	20.00	0.00	0.00	0.000	5.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
13	63.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	3.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
14	63.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
15	63.91	9.00	20.00	0.00	2.99	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
16	63.90	9.00	20.00	0.00	0.00	3.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
17	62.90	10.00	20.00	0.00	0.00	0.000	3.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
18	61.90	11.00	20.00	0.00	0.00	0.000	3.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
19	64.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
20	62.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	4.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
21	63.90	10.00	20.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
22	61.90	12.00	20.00	0.00	0.00	0.000	2.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
23	63.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	2.90	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
24	63.90	9.00	20.00	1.50	0.00	1.500	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
25	63.90	9.00	20.00	1.50	0.00	0.000	1.50	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
26	64.00	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	4.00	0.000
27	64.40	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.50	0.000
28	64.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.00	0.000
29	65.40	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	2.50	0.000
30	64.90	9.00	20.00	2.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
31	65.90	9.00	20.00	1.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
32	66.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
33	65.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	2.00	0.000
34	66.40	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	1.50	0.000
35	60.90	9.00	20.00	6.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
36	65.90	9.00	15.00	6.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
37	69.90	10.00	10.00	6.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	4.00	0.000
38	66.00	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	2.00	0.000
39	65.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	2.00	0.000
40	65.80	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.20	2.00	0.000

41	65.60	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.40	2.00	0.000
42	65.80	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	2.00	0.000
43	65.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.00	2.00	0.000
44	67.41	9.61	9.95	0.00	7.86	1.202	0.00	0.00	0.010	0.00	0.10	3.85	0.000
45	67.42	9.62	9.42	0.00	8.13	1.467	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
46	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
47	67.66	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
48	67.42	9.62	8.99	0.00	7.90	2.124	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
49	67.23	9.62	9.95	0.00	7.86	1.202	0.00	0.00	0.000	0.00	0.29	3.85	0.000
50	65.50	9.62	10.92	0.00	8.34	1.683	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
51	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
52	67.17	9.62	9.42	3.85	4.41	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
53	67.17	9.62	9.42	7.69	0.58	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
54	67.51	9.42	9.47	0.00	8.41	1.715	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.38	0.000
55	67.56	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.10	0.011	0.00	0.10	3.85	0.000
56	67.17	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.48	0.014	0.00	0.10	3.85	0.000
57	66.69	9.01	9.42	0.00	8.60	1.346	0.00	0.96	0.019	0.00	0.10	3.85	0.000
58	66.52	9.66	9.47	0.00	8.28	1.594	0.00	0.03	0.000	0.00	0.10	3.86	0.483
59	66.44	9.61	9.42	0.00	8.24	1.586	0.00	0.03	0.000	0.72	0.10	3.85	0.000
60	67.08	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.03	0.000	0.00	0.00	3.85	0.000
61	66.12	9.62	10.39	2.88	6.95	0.000	0.00	0.10	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
62	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
63	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
64	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
65	67.18	9.62	9.42	0.00	8.25	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
66	67.18	9.62	9.43	0.00	9.83	0.000	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
67	66.45	9.62	9.42	8.41	0.58	1.587	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
68	67.17	9.62	9.42	6.97	0.58	1.587	0.00	0.00	0.000	0.72	0.10	3.85	0.000
69	62.44	11.65	8.64	4.76	6.29	1.262	0.00	0.00	0.000	0.00	0.10	3.88	0.971
70	67.10	9.61	9.41	0.00	8.24	1.585	0.00	0.12	0.000	0.00	0.10	3.84	0.000
71	67.02	9.59	9.40	0.00	8.23	1.583	0.00	0.23	0.000	0.00	0.10	3.84	0.000
72	66.86	9.57	9.38	0.00	8.21	1.579	0.00	0.47	0.000	0.00	0.10	3.83	0.000
73	67.16	9.61	9.42	0.00	8.24	1.586	0.00	0.02	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
74	67.16	9.61	9.42	0.00	8.24	1.586	0.00	0.02	0.000	0.00	0.10	3.85	0.000
75	67.15	9.61	9.42	0.00	8.24	1.586	0.00	0.02	0.000	0.00	0.10	3.84	0.000
76	67.10	9.61	9.41	0.00	8.24	1.585	0.00	0.12	0.000	0.00	0.10	3.84	0.000
77	67.12	9.61	9.42	0.00	8.24	1.585	0.00	0.12	0.000	0.00	0.07	3.84	0.000
78	67.07	9.60	9.41	0.00	8.23	1.584	0.00	0.19	0.000	0.00	0.05	3.84	0.000
79	67.15	9.61	9.42	3.84	4.41	1.586	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.85	0.000
80	67.11	9.61	9.41	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.130	0.00	0.05	3.84	0.000
81	67.12	9.61	9.42	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.130	0.00	0.05	3.84	0.000
82	67.16	9.61	9.42	3.85	4.41	1.586	0.00	0.00	0.065	0.00	0.05	3.85	0.000
83	67.44	9.41	9.46	5.79	2.74	1.593	0.00	0.00	0.127	0.00	0.05	3.38	0.000

84	67.12	9.61	9.42	0.00	8.24	1.586	0.00	0.00	0.131	0.00	0.05	3.84	0.000
85	67.16	9.61	9.42	3.84	5.99	0.000	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.85	0.000
86	67.14	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
87	67.18	9.62	9.43	3.85	5.60	0.397	0.00	0.00	0.036	0.00	0.05	3.85	0.000
88	67.17	9.62	9.42	3.85	5.30	0.697	0.00	0.00	0.058	0.00	0.05	3.85	0.000
89	67.18	9.62	9.43	4.81	4.64	0.397	0.00	0.00	0.035	0.00	0.05	3.85	0.000
90	67.16	9.61	9.42	3.84	5.99	0.000	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.85	0.000
91	66.90	9.61	9.42	5.08	5.00	0.022	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
92	66.42	9.61	9.42	5.56	5.00	0.024	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
93	64.97	10.57	9.42	6.03	5.01	0.026	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
94	64.49	10.57	9.42	6.51	5.01	0.028	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
95	62.55	11.53	9.42	6.63	5.21	0.725	0.00	0.00	0.055	0.00	0.05	3.84	0.000
96	65.94	9.61	9.42	6.03	5.00	0.026	0.00	0.00	0.080	0.00	0.05	3.84	0.000
97	67.12	9.61	9.42	3.84	4.41	1.586	0.00	0.00	0.121	0.00	0.05	3.84	0.000
98	66.96	9.59	9.39	3.83	4.40	1.582	0.00	0.00	0.121	0.00	0.05	4.07	0.000
99	66.80	9.56	9.37	3.82	4.39	1.578	0.00	0.00	0.120	0.00	0.05	4.30	0.000
100	66.49	9.52	9.33	3.81	4.37	1.570	0.00	0.00	0.120	0.00	0.05	4.76	0.000
101	65.38	13.69	4.88	7.70	1.92	0.033	0.00	0.00	0.014	0.00	0.10	4.39	1.891
102	62.46	13.69	7.81	7.70	1.92	0.033	0.00	0.00	0.014	0.00	0.10	4.39	1.891
103	65.30	13.67	4.88	7.69	1.92	0.033	0.00	0.00	0.146	0.00	0.10	4.38	1.888
104	64.81	13.67	4.88	8.17	1.92	0.035	0.00	0.00	0.146	0.00	0.10	4.38	1.888
105	61.18	13.20	6.79	10.06	3.73	0.043	0.00	0.00	0.142	0.00	0.11	4.75	0.000
106	64.18	13.54	4.83	8.09	1.91	0.034	0.00	0.00	0.145	0.00	0.10	5.30	1.870
107	63.57	13.41	4.78	8.02	1.89	0.034	0.00	0.00	0.143	0.00	0.10	6.20	1.852
108	61.51	12.98	4.63	7.76	1.83	0.033	0.00	0.00	0.139	0.00	0.09	9.24	1.792
109	58.80	12.41	4.42	7.42	1.75	0.032	0.00	0.00	0.132	0.00	0.09	13.24	1.713

[0117] 이제 표 2를 참조하면, 제품은 약 65.43 mol% 내지 약 66.7 mol%의 SiO₂, 약 9.6 mol% 내지 약 9.98 mol%의 Al₂O₃, 약 9.41 mol% 내지 약 10.56 mol%의 B₂O₃, 약 6.47 mol% 내지 약 9.51 mol%의 R₂O, 약 0.96 mol% 내지 약 3.85 mol%의 RO, 약 1.92 mol% 내지 약 3.85 mol%의 WO₃, 약 0 mol% 내지 약 1.92 mol%의 MoO₃ 및 약 0 mol% 내지 약 0.1 mol%의 SnO₂를 가질 수 있다. 표 2의 조성은 도가니 내에 배치된 상태로 제공된다.

[0118] [표 2]

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	SnO ₂	WO ₃	MoO ₃
110	66.70	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	3.85	0.00
111	66.58	9.60	9.41	0.00	7.99	1.344	0.00	0.03	0.149	0.960	0.005	0.10	3.84	0.00
112	66.67	9.61	9.42	0.00	8.00	1.346	0.00	0.03	0.011	0.008	0.961	0.10	3.85	0.00
113	66.21	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	1.44	0.021	0.000	0.000	0.10	3.85	0.00
114	66.69	9.98	9.42	0.00	7.65	1.346	0.00	0.96	0.017	0.000	0.000	0.10	3.85	0.00
115	66.58	9.60	9.41	0.00	0.15	9.360	0.00	0.96	0.010	0.000	0.000	0.10	3.84	0.00
116	66.65	9.61	9.42	9.37	0.06	0.000	0.00	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	3.84	0.00
117	66.59	9.60	9.41	0.00	0.33	0.007	9.17	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	3.84	0.00
118	65.43	9.60	10.56	0.00	0.15	9.361	0.00	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	3.84	0.00
119	66.70	9.62	9.42	0.00	7.53	0.866	0.00	1.92	0.000	0.000	0.000	0.10	3.85	0.00
120	66.70	9.62	9.42	0.00	6.47	0.000	0.00	3.85	0.000	0.000	0.000	0.10	3.85	0.00
121	66.70	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	2.89	0.96
122	66.70	9.62	9.42	0.00	8.01	1.346	0.00	0.96	0.000	0.000	0.000	0.10	1.92	1.92

[0119]

[0120] 이제 표 3을 참조하면, 제품은 약 60.15 mol% 내지 약 67.29 mol%의 SiO₂, 약 9.0 mol% 내지 약 13.96 mol%의 Al₂O₃, 약 4.69 mol% 내지 약 20 mol%의 B₂O₃, 약 2.99 mol% 내지 약 12.15 mol%의 R₂O, 약 0.00 mol% 내지 약 0.14 mol%의 RO, 약 0 mol% 내지 약 7.03 mol%의 WO₃, 약 0 mol% 내지 약 8.18 mol%의 MoO₃, 약 0.05 mol% 내지 약 0.15 mol%의 SnO₂ 및 약 0 mol% 내지 약 0.34 mol%의 V₂O₅를 가질 수 있다. 표 3의 임의의 예시적인 조성은 약 0 mol% 내지 약 0.0025 mol%의 Fe₂O₃를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 표 3의 조성은 도가니 내에 배치된 상태로 제공된다.

[0121] [표 3]

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	MgO	CaO	SnO ₂	WO ₃	MoO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
123	63.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	4.00	0.00	0.000
124	63.91	9.00	20.00	0.00	2.99	0.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	4.00	0.00	0.000
125	63.90	9.00	20.00	0.00	0.00	3.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	4.00	0.00	0.000
126	63.90	9.00	20.00	0.00	0.00	0.000	3.00	0.00	0.000	0.10	0.00	4.00	0.00	0.000
127	64.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	3.00	0.00	0.000
128	62.90	11.00	20.00	3.00	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	3.00	0.00	0.000
129	65.31	13.96	13.47	3.07	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.10	0.00	4.09	0.00	0.000
130	60.15	13.96	13.47	4.09	0.00	0.000	0.00	0.00	0.000	0.15	0.00	8.18	0.00	0.000
131	67.17	9.62	9.42	4.84	5.00	0.021	0.00	0.02	0.019	0.05	3.61	0.24	0.00	0.000
132	67.17	9.62	9.42	4.84	5.00	0.021	0.00	0.02	0.019	0.05	3.37	0.48	0.00	0.000
133	67.17	9.62	9.42	4.84	5.00	0.021	0.00	0.02	0.019	0.05	2.88	0.96	0.00	0.000
134	67.18	9.62	9.42	4.85	5.00	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	1.92	1.92	0.00	0.000
135	67.18	9.62	9.42	4.85	5.00	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	0.96	2.89	0.00	0.000
136	65.24	11.60	7.04	4.37	7.77	0.000	0.00	0.00	0.079	0.10	2.85	0.95	0.00	0.000
137	65.24	11.60	7.04	4.37	7.77	0.000	0.00	0.00	0.079	0.10	1.90	1.90	0.00	0.000
138	67.12	9.61	9.42	3.84	4.41	1.586	0.00	0.00	0.121	0.05	2.88	0.96	0.00	0.000
139	67.12	9.61	9.42	3.84	4.41	1.586	0.00	0.00	0.121	0.05	1.92	1.92	0.00	0.000
140	66.96	9.59	9.39	3.83	4.40	1.582	0.00	0.00	0.121	0.05	2.88	1.20	0.00	0.000
141	66.80	9.56	9.37	3.82	4.39	1.578	0.00	0.00	0.121	0.05	2.87	1.43	0.00	0.000
142	66.49	9.52	9.33	3.81	4.37	1.570	0.00	0.00	0.120	0.05	2.86	1.90	0.00	0.000
143	66.96	9.59	9.39	3.83	4.40	1.582	0.00	0.00	0.121	0.05	1.92	2.16	0.00	0.000
144	66.80	9.56	9.37	3.82	4.39	1.578	0.00	0.00	0.120	0.05	1.91	2.39	0.00	0.000
145	66.64	9.54	9.35	3.82	4.38	1.574	0.00	0.00	0.120	0.05	1.91	2.62	0.00	0.000
146	67.16	9.61	9.42	4.84	5.00	0.021	0.00	0.00	0.003	0.10	2.88	0.96	0.00	0.000
147	67.15	9.61	9.42	6.77	3.08	0.029	0.00	0.00	0.002	0.10	2.88	0.96	0.00	0.000
148	62.97	13.28	4.74	7.94	1.87	0.034	0.00	0.00	0.142	0.09	6.15	0.95	1.83	0.000
149	62.38	13.16	4.69	7.87	1.85	0.034	0.00	0.00	0.140	0.09	7.03	0.94	1.82	0.000
150	67.10	9.61	9.41	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.121	0.05	2.88	0.96	0.00	0.034
151	67.10	9.61	9.41	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.121	0.05	1.92	1.92	0.00	0.034
152	67.10	9.61	9.41	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.121	0.05	3.84	0.00	0.00	0.034
153	67.11	9.61	9.41	3.84	4.41	1.585	0.00	0.00	0.121	0.05	3.84	0.00	0.00	0.029
154	67.29	9.63	9.44	4.85	4.81	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	3.85	0.00	0.00	0.034
155	67.15	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	3.85	0.00	0.00	0.038
156	67.12	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	3.84	0.00	0.00	0.096
157	66.96	9.58	9.39	4.83	4.98	0.021	0.00	0.00	0.019	0.05	3.83	0.00	0.00	0.335

[0122]

[0123] 이제 표 4를 참조하면, 제품은 약 54.01 mol% 내지 약 67.66 mol%의 SiO₂, 약 9.55 mol% 내지 약 11.42 mol%의 Al₂O₃, 약 9.36 mol% 내지 약 15.34 mol%의 B₂O₃, 약 9.79 mol% 내지 약 13.72 mol%의 R₂O, 약 0.00 mol% 내지 약 0.22 mol%의 RO, 약 1.74 mol% 내지 약 4.48 mol%의 WO₃, 약 0 mol% 내지 약 1.91 mol%의 MoO₃, 약 0.0 mol% 내지 약 0.21 mol%의 SnO₂, 약 0 mol% 내지 약 0.03 mol%의 V₂O₅, 약 0 mol% 내지 약 0.48 mol%의 Ag 및 약 0 mol% 내지 약 0.01 mol%의 Au를 가질 수 있다. 표 4의 임의의 예시적인 조성은 약 0 mol% 내지 약 0.19 mol%의 CeO₂, 약 0 mol% 내지 약 0.48 mol%의 CuO, 약 0 mol% 내지 약 0.52 mol%의 Br⁻, 약 0 mol% 내지 약 0.2 mol%의 Cl⁻, 약 0 mol% 내지 약 0.96 mol%의 TiO₂ 및/또는 약 0 mol% 내지 약 0.29 mol%의 Sb₂O₃를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 표 4의 조성은 도가니 내의 배치된 상태로 제공된다.

[0124] [표 4]

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SnO ₂	WO ₃	MoO ₃	Ag	Au	V ₂ O ₅	F-
158	63.05	10.54	11.38	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.10	3.48	0.00	0.105	0.000	0.005	0.00
159	63.05	10.54	11.38	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.10	3.48	0.00	0.105	0.000	0.010	0.00
160	63.04	10.54	11.37	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.10	3.48	0.00	0.105	0.000	0.020	0.00
161	67.51	9.66	9.47	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.19	0.00	0.097	0.000	0.010	0.00
162	63.07	10.55	11.38	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.105	0.000	0.020	0.00
163	63.03	10.54	11.37	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.10	3.48	0.00	0.105	0.000	0.030	0.00
164	67.15	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.019	0.05	3.85	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
165	67.12	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.019	0.05	3.84	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
166	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.019	0.05	3.83	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00
167	67.13	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.02	0.019	0.05	3.84	0.00	0.048	0.000	0.000	0.00
168	67.10	9.61	9.41	4.84	4.99	0.021	0.02	0.019	0.05	3.84	0.00	0.096	0.000	0.000	0.00
169	66.85	9.57	9.38	4.82	4.97	0.020	0.02	0.019	0.05	3.83	0.00	0.478	0.000	0.000	0.00
170	66.99	9.59	9.40	4.83	4.98	0.021	0.00	0.019	0.05	3.64	0.00	0.479	0.000	0.000	0.00
171	67.05	9.60	9.41	4.84	4.99	0.021	0.00	0.019	0.05	3.65	0.00	0.384	0.000	0.000	0.00
172	67.12	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.019	0.05	3.65	0.00	0.288	0.000	0.000	0.00
173	67.12	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.019	0.05	3.46	0.00	0.480	0.000	0.000	0.00
174	67.18	9.62	9.42	4.85	5.00	0.021	0.00	0.019	0.05	3.46	0.00	0.385	0.000	0.000	0.00
175	67.25	9.63	9.43	4.85	5.00	0.021	0.00	0.019	0.05	3.47	0.00	0.289	0.000	0.000	0.00
176	67.06	9.60	9.41	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.65	0.00	0.384	0.000	0.000	0.00
177	67.19	9.62	9.43	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.46	0.00	0.385	0.000	0.000	0.00
178	67.32	9.64	9.44	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.28	0.00	0.385	0.000	0.000	0.00
179	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.019	0.05	3.83	0.00	0.383	0.000	0.000	0.00
180	66.80	9.56	9.37	4.82	4.97	0.020	0.00	0.019	0.05	3.82	0.00	0.382	0.000	0.000	0.00
181	66.87	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.05	3.83	0.00	0.383	0.000	0.000	0.00

[0125]

182	66.74	9.55	9.36	4.81	4.96	0.020	0.00	0.003	0.05	3.82	0.00	0.478	0.000	0.000	0.00
183	66.97	9.59	9.39	4.83	4.98	0.021	0.00	0.003	0.05	3.64	0.00	0.383	0.000	0.000	0.00
184	67.13	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.288	0.000	0.000	0.00
185	67.19	9.62	9.43	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
186	67.26	9.63	9.44	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.096	0.000	0.000	0.00
187	67.21	9.62	9.43	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
188	67.18	9.62	9.42	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
189	67.26	9.63	9.44	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.37	0.00	0.289	0.000	0.000	0.00
190	67.32	9.64	9.44	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.37	0.00	0.193	0.000	0.000	0.00
191	67.39	9.65	9.45	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.38	0.00	0.096	0.000	0.000	0.00
192	67.13	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.65	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
193	67.32	9.64	9.44	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.47	0.00	0.096	0.000	0.000	0.00
194	67.11	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.36	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
195	66.87	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.05	3.35	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
196	66.84	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.05	3.35	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
197	66.77	9.56	9.37	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.05	3.35	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
198	66.80	9.56	9.37	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.14	3.35	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
199	66.84	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.003	0.05	3.35	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
200	67.18	9.62	9.42	4.85	5.00	0.021	0.00	0.002	0.05	3.37	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
201	67.01	9.59	9.40	4.83	4.98	0.021	0.00	0.002	0.05	3.36	0.00	0.192	0.000	0.000	0.00
202	66.69	9.55	9.36	4.81	4.96	0.021	0.00	0.002	0.05	3.34	0.00	0.191	0.000	0.000	0.00
203	67.47	9.66	9.47	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.28	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
204	67.45	9.66	9.46	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.28	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
205	67.53	9.67	9.47	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.19	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
206	67.52	9.67	9.47	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.19	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
207	67.66	9.69	9.49	4.88	5.03	0.021	0.00	0.002	0.05	3.00	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
208	67.65	9.68	9.49	4.88	5.03	0.021	0.00	0.002	0.05	3.00	0.00	0.097	0.000	0.000	0.00
209	67.55	9.67	9.48	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.19	0.00	0.048	0.000	0.000	0.00
210	67.48	9.66	9.47	4.87	5.02	0.021	0.00	0.002	0.05	3.19	0.00	0.145	0.000	0.000	0.00

[0126]

211	67.35	9.64	9.45	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.37	0.00	0.193	0.000	0.000	0.00
212	67.36	9.64	9.45	4.86	5.01	0.021	0.00	0.002	0.05	3.38	0.00	0.193	0.000	0.000	0.00
213	67.35	9.64	9.45	4.86	5.01	0.021	0.00	0.024	0.05	3.37	0.00	0.193	0.000	0.000	0.00
214	67.13	9.61	9.42	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.56	0.00	0.384	0.000	0.000	0.00
215	67.10	9.61	9.41	4.84	4.99	0.021	0.00	0.002	0.05	3.55	0.00	0.384	0.000	0.000	0.00
216	63.69	10.64	10.43	5.36	5.53	0.023	0.00	0.021	0.05	3.83	0.00	0.426	0.000	0.000	0.00
217	66.45	9.62	9.42	6.73	3.84	0.036	0.00	0.019	0.05	3.46	0.00	0.385	0.000	0.000	0.00
218	63.62	10.63	10.42	5.36	5.52	0.023	0.00	0.021	0.05	3.93	0.00	0.425	0.000	0.000	0.00
219	63.55	10.62	10.41	5.35	5.52	0.023	0.00	0.021	0.05	4.03	0.00	0.425	0.000	0.000	0.00
220	63.25	10.57	10.36	5.59	5.49	0.024	0.00	0.021	0.05	4.23	0.00	0.423	0.000	0.000	0.00
221	61.37	11.19	10.96	5.64	5.81	0.024	0.00	0.022	0.06	4.48	0.00	0.448	0.000	0.000	0.00
222	61.58	11.23	11.00	5.66	5.83	0.024	0.00	0.022	0.06	4.15	0.00	0.449	0.000	0.000	0.00
223	61.51	11.21	10.99	5.65	5.83	0.024	0.00	0.022	0.06	4.26	0.00	0.449	0.000	0.000	0.00
224	63.48	10.61	10.39	5.61	5.51	0.024	0.00	0.021	0.05	3.98	0.00	0.318	0.000	0.000	0.00
225	63.42	10.60	10.38	5.60	5.51	0.024	0.00	0.021	0.05	3.97	0.00	0.424	0.000	0.000	0.00
226	63.36	10.59	10.37	4.29	6.43	0.395	0.00	0.218	0.05	3.97	0.00	0.318	0.000	0.000	0.00
227	63.29	10.57	10.36	4.29	6.43	0.395	0.00	0.218	0.05	3.97	0.00	0.423	0.000	0.000	0.00
228	62.74	10.48	11.32	4.25	6.53	0.246	0.00	0.133	0.05	3.93	0.00	0.314	0.000	0.000	0.00
229	62.63	10.46	11.30	4.25	6.52	0.308	0.00	0.133	0.05	3.92	0.00	0.419	0.000	0.000	0.00
230	62.88	10.51	11.35	5.29	5.98	0.023	0.00	0.021	0.05	3.57	0.00	0.315	0.000	0.000	0.00
231	62.69	10.47	11.31	5.28	5.97	0.022	0.00	0.021	0.05	3.88	0.00	0.314	0.000	0.000	0.00
232	64.74	9.98	10.78	5.03	5.69	0.021	0.00	0.020	0.05	3.39	0.00	0.299	0.000	0.000	0.00
233	64.54	9.95	10.75	5.01	5.67	0.021	0.00	0.020	0.05	3.68	0.00	0.299	0.000	0.000	0.00
234	62.82	10.50	11.34	5.29	5.98	0.023	0.00	0.021	0.05	3.78	0.00	0.210	0.000	0.000	0.00
235	62.75	10.48	11.32	5.28	5.97	0.023	0.00	0.021	0.05	3.88	0.00	0.210	0.000	0.000	0.00
236	63.05	10.53	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.158	0.000	0.000	0.00
237	63.08	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
238	63.25	10.57	11.41	5.32	6.02	0.023	0.00	0.021	0.05	3.17	0.00	0.159	0.000	0.000	0.00
239	63.28	10.57	11.42	5.33	6.02	0.023	0.00	0.021	0.05	3.17	0.00	0.106	0.000	0.000	0.00

240	62.98	10.52	11.36	5.30	5.99	0.023	0.00	0.021	0.05	3.58	0.00	0.158	0.000	0.000	0.00
241	62.95	10.52	11.36	5.30	5.99	0.023	0.00	0.021	0.05	3.58	0.00	0.210	0.000	0.000	0.00
242	63.52	10.61	10.40	5.61	5.51	0.024	0.00	0.021	0.05	3.98	0.00	0.265	0.000	0.000	0.00
243	63.59	10.62	10.41	5.62	5.52	0.024	0.00	0.021	0.05	3.88	0.00	0.266	0.000	0.000	0.00
244	63.65	10.63	10.42	5.62	5.53	0.024	0.00	0.021	0.05	3.78	0.00	0.266	0.000	0.000	0.00
245	62.85	10.50	11.34	5.55	5.46	0.024	0.00	0.021	0.05	3.94	0.00	0.262	0.000	0.000	0.00
246	62.92	10.51	11.35	5.56	5.46	0.024	0.00	0.021	0.05	3.84	0.00	0.263	0.000	0.000	0.00
247	62.98	10.52	11.36	5.56	5.47	0.024	0.00	0.021	0.05	3.74	0.00	0.263	0.000	0.000	0.00
248	63.02	10.53	11.37	5.30	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.58	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
249	63.00	10.53	11.37	5.30	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.58	0.00	0.132	0.000	0.000	0.00
250	63.09	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.098	0.000	0.000	0.00
251	63.10	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.087	0.000	0.000	0.00
252	63.12	10.55	11.39	5.31	6.01	0.023	0.00	0.021	0.00	3.48	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
253	63.05	10.53	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.11	3.48	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
254	63.08	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
255	63.05	10.53	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.53	0.00	0.105	0.000	0.000	0.00
256	58.65	11.42	13.33	5.71	6.98	0.024	0.00	0.020	0.10	3.61	0.00	0.150	0.000	0.000	0.00
257	57.15	11.42	14.34	5.71	7.48	0.024	0.00	0.020	0.10	3.61	0.00	0.150	0.000	0.000	0.00
258	55.64	11.42	15.34	5.71	7.98	0.024	0.00	0.020	0.10	3.61	0.00	0.150	0.000	0.000	0.00
259	58.92	11.39	12.80	5.70	6.71	0.024	0.00	0.200	0.10	4.00	0.00	0.150	0.000	0.000	0.00
260	58.17	11.39	13.30	5.70	6.96	0.024	0.00	0.200	0.10	4.00	0.00	0.150	0.000	0.000	0.00
261	58.27	9.74	10.52	4.91	5.54	0.021	0.00	0.019	0.10	3.40	0.00	0.103	0.000	0.000	7.39
262	56.48	11.06	12.91	5.53	6.76	0.023	0.00	0.194	0.10	3.88	0.00	0.146	0.000	0.000	2.91
263	54.88	10.75	12.55	5.38	6.57	0.023	0.00	0.189	0.09	3.77	0.00	0.142	0.000	0.000	5.66
264	56.02	10.97	12.81	5.49	6.70	0.023	0.00	0.193	0.10	3.85	0.00	0.144	0.000	0.000	3.70
265	54.01	10.58	12.35	5.29	6.46	0.022	0.00	0.186	0.09	3.71	0.00	0.139	0.000	0.000	7.15
266	55.65	10.90	12.73	5.45	6.66	0.023	0.00	0.191	0.10	3.64	0.00	0.127	0.000	0.000	4.54
267	55.15	10.80	12.61	5.40	6.60	0.023	0.00	0.190	0.09	3.60	0.00	0.126	0.000	0.000	5.40
268	56.39	11.04	12.89	5.52	6.75	0.023	0.00	0.194	0.10	3.25	0.00	0.122	0.000	0.000	3.72

269	56.36	11.04	12.89	5.52	6.74	0.023	0.00	0.194	0.10	3.29	0.00	0.124	0.000	0.000	3.72
270	56.33	11.03	12.88	5.52	6.74	0.023	0.00	0.194	0.10	3.34	0.00	0.125	0.000	0.000	3.72
271	56.30	11.03	12.87	5.52	6.74	0.023	0.00	0.194	0.10	3.39	0.00	0.127	0.000	0.000	3.72
272	56.27	11.02	12.87	5.51	6.73	0.023	0.00	0.194	0.10	3.43	0.00	0.129	0.000	0.000	3.71
273	56.24	11.01	12.86	5.51	6.73	0.023	0.00	0.193	0.10	3.48	0.00	0.131	0.000	0.000	3.71
274	56.30	11.03	12.87	5.52	6.74	0.023	0.00	0.194	0.15	3.34	0.00	0.125	0.000	0.000	3.72
275	56.27	11.02	12.87	5.51	6.73	0.023	0.00	0.194	0.19	3.34	0.00	0.125	0.000	0.000	3.72
276	56.79	11.12	12.99	5.56	6.80	0.024	0.00	0.195	0.10	3.37	0.00	0.126	0.000	0.000	2.93
277	56.76	11.12	12.98	5.56	6.79	0.024	0.00	0.195	0.15	3.37	0.00	0.126	0.000	0.000	2.93
278	56.74	11.11	12.97	5.56	6.79	0.024	0.00	0.195	0.20	3.37	0.00	0.126	0.000	0.000	2.93
279	56.80	11.12	12.99	5.57	6.76	0.000	0.00	0.195	0.15	3.37	0.00	0.126	0.000	0.000	2.93
280	56.39	11.04	12.89	5.53	6.75	0.023	0.00	0.194	0.19	3.15	0.00	0.118	0.000	0.000	3.72
281	56.33	11.03	12.88	5.52	6.74	0.023	0.00	0.194	0.19	3.24	0.00	0.122	0.000	0.000	3.72
282	55.42	10.85	12.67	5.43	6.63	0.023	0.00	0.191	0.14	3.10	0.00	0.116	0.000	0.000	5.43
283	55.36	10.84	12.66	5.42	6.63	0.023	0.00	0.190	0.14	3.19	0.00	0.120	0.000	0.000	5.43
284	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.020	0.00	0.019	0.05	2.87	0.96	0.479	0.000	0.000	0.00
285	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.020	0.00	0.019	0.05	2.87	0.96	0.383	0.000	0.000	0.00
286	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.019	0.05	1.91	1.91	0.479	0.000	0.000	0.00
287	66.86	9.57	9.38	4.82	4.97	0.021	0.00	0.019	0.05	1.91	1.91	0.383	0.000	0.000	0.00
288	63.06	10.54	11.38	5.31	5.99	0.023	0.00	0.021	0.11	1.74	1.74	0.105	0.000	0.000	0.00
289	54.41	10.75	12.55	5.38	6.57	0.023	0.00	0.189	0.09	2.83	1.42	0.142	0.000	0.000	5.66
290	63.15	10.55	11.39	5.32	6.01	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.000	0.003	0.000	0.00
291	63.15	10.55	11.39	5.32	6.01	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.000	0.006	0.000	0.00
292	63.14	10.55	11.39	5.32	6.01	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.000	0.013	0.000	0.00
293	63.09	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.087	0.003	0.000	0.00
294	63.09	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.087	0.006	0.000	0.00
295	63.09	10.54	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.05	3.48	0.00	0.088	0.013	0.000	0.00
296	63.86	10.67	10.46	5.64	5.54	0.024	0.00	0.021	0.05	3.63	0.00	0.099	0.003	0.000	0.00
297	63.86	10.67	10.46	5.64	5.54	0.024	0.00	0.021	0.05	3.63	0.00	0.099	0.006	0.000	0.00

[0129]

298	63.85	10.67	10.46	5.64	5.54	0.024	0.00	0.021	0.05	3.63	0.00	0.099	0.013	0.000	0.00
299	63.05	10.53	11.38	5.31	6.00	0.023	0.00	0.021	0.11	3.48	0.00	0.105	0.003	0.000	0.00
300	62.92	10.51	11.35	5.30	5.99	0.023	0.00	0.021	0.21	3.57	0.00	0.105	0.003	0.000	0.00
301	63.86	10.67	10.46	5.64	5.54	0.024	0.00	0.021	0.05	3.63	0.00	0.099	0.002	0.000	0.00
302	63.86	10.67	10.46	5.64	5.54	0.024	0.00	0.021	0.05	3.63	0.00	0.099	0.001	0.000	0.00
303	63.52	10.61	10.40	5.61	5.51	0.024	0.00	0.021	0.05	4.24	0.00	0.000	0.003	0.000	0.00
304	63.43	10.60	10.38	5.60	5.51	0.024	0.00	0.021	0.05	4.24	0.00	0.000	0.003	0.000	0.00
305	63.33	10.58	10.37	5.60	5.50	0.024	0.00	0.021	0.05	4.23	0.00	0.000	0.003	0.000	0.00
306	63.30	10.58	10.36	5.59	5.50	0.024	0.00	0.021	0.11	4.23	0.00	0.000	0.003	0.000	0.00
307	61.56	10.28	10.08	5.44	5.35	0.023	0.00	0.021	0.05	4.11	0.00	0.000	0.003	0.000	3.09
308	61.49	10.27	10.07	5.43	5.34	0.023	0.00	0.021	0.05	4.11	0.00	0.113	0.003	0.000	3.08
309	63.51	10.61	10.40	5.61	5.52	0.024	0.00	0.021	0.05	3.18	1.06	0.000	0.003	0.000	0.00
310	61.56	10.28	10.08	5.44	5.35	0.023	0.00	0.021	0.05	3.09	1.03	0.000	0.003	0.000	3.09
311	61.49	10.27	10.07	5.43	5.34	0.023	0.00	0.020	0.05	3.08	1.03	0.113	0.003	0.000	3.08

[0130]

[0131]

이제 표 5를 참조하면, 제품은 약 60.01 mol% 내지 약 77.94 mol%의 SiO₂, 약 0.3 mol% 내지 약 10.00 mol%의 Al₂O₃, 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 B₂O₃, 약 0.66 mol% 내지 약 10 mol%의 R₂O, 약 1.0 mol% 내지 약 6.6 mol%의 WO₃ 및 약 0.0 mol% 내지 약 0.1 mol%의 SnO₂를 가질 수 있다. 표 5의 임의의 예시적인 조성은 약 0 mol% 내지 약 0.09 mol%의 Sb₂O₃를 포함할 수 있음을 이해할 것이다. 표 5의 조성은 도가니 내의 배치된 상태로 제공된다.

[0132] [표 5]

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Cs ₂ O	SnO ₂	WO ₃
312	77.94	0.30	20.00	0.00	0.66	0.10	1.00
313	72.30	3.30	20.00	0.00	3.30	0.10	1.00
314	65.70	6.60	20.00	0.00	6.60	0.10	1.00
315	64.70	6.60	20.00	0.00	6.60	0.10	2.00
316	63.70	6.60	20.00	0.00	6.60	0.10	3.00
317	65.70	5.60	20.00	0.00	7.60	0.10	1.00
318	65.70	4.60	20.00	0.00	8.60	0.10	1.00
319	63.70	4.60	20.00	0.00	8.60	0.10	3.00
320	64.20	8.10	20.00	0.00	6.60	0.10	1.00
321	62.70	9.60	20.00	0.00	6.60	0.10	1.00
322	62.20	8.10	20.00	0.00	6.60	0.10	3.00
323	60.70	9.60	20.00	0.00	6.60	0.10	3.00
324	60.10	6.60	20.00	0.00	6.60	0.10	6.60
325	66.90	9.00	20.00	3.00	0.00	0.10	1.00
326	67.90	10.00	10.00	8.00	0.00	0.10	4.00
327	65.90	10.00	10.00	10.00	0.00	0.10	4.00
328	65.91	9.00	20.00	3.00	0.00	0.00	2.00

[0133]

[0134] 이제 표 6을 참조하면, 결합된 알칼리 물질(예를 들어, 네펠린) 대신 비결합 알칼리 배치 물질(예를 들어, 알칼리 카보네이트)을 사용하여 용융될 때, 용융 공정 동안 분리되는 액체 알칼리 텅스테이트를 형성하는 비교 예시적 유리 조성의 목록이 제공된다. 전술한 바와 같이, 제2, 액체, 알칼리 텅스테이트 상은 그로부터 제조된 기판을 유백화할 수 있는 별도의 결정으로서 고화될 수 있다.

[0135] [표 6]

실시예	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	CaO	SnO ₂	WO ₃	P ₂ O ₅	Ag
1	77.90	0.00	18.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
2	76.90	0.00	18.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
3	75.90	0.00	18.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
4	74.90	2.00	17.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
5	74.38	0.00	18.85	0.00	0.00	0.00	1.67	0.00	0.10	5.00	0.00	0.00
6	77.90	0.00	18.00	0.50	0.00	0.00	0.50	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
7	63.70	4.60	20.00	0.00	0.00	0.00	8.60	0.00	0.10	3.00	0.00	0.00
8	63.90	3.00	20.00	0.00	0.00	0.00	9.00	0.00	0.10	4.00	0.00	0.00
9	68.73	9.80	8.18	0.00	8.99	2.21	0.00	0.01	0.10	1.96	0.00	0.00
10	67.41	9.61	8.03	0.00	8.82	2.16	0.00	0.01	0.10	3.85	0.00	0.00
11	66.14	9.43	7.88	0.00	8.65	2.12	0.00	0.01	0.09	5.66	0.00	0.00
12	67.41	9.61	8.99	0.00	8.34	1.68	0.00	0.01	0.10	3.85	0.00	0.00
13	64.49	12.12	6.83	4.91	6.43	1.25	0.00	0.01	0.10	3.85	0.00	0.00
14	65.45	9.61	9.42	6.51	5.01	0.03	0.00	0.08	0.05	3.84	0.00	0.00
15	64.01	10.57	9.42	6.98	5.01	0.03	0.00	0.08	0.05	3.84	0.00	0.00
16	63.53	10.57	9.42	7.46	5.02	0.03	0.00	0.08	0.05	3.84	0.00	0.00
17	69.13	7.69	9.42	4.63	4.98	0.02	0.00	0.00	0.05	3.85	0.24	0.00
18	67.86	7.77	9.51	4.67	5.03	0.02	0.00	0.00	0.05	3.88	1.21	0.00
19	57.48	9.60	10.37	4.84	5.46	0.02	0.00	1.39	0.10	3.35	0.00	0.10
20	57.34	9.73	10.51	5.83	5.54	0.02	0.00	0.02	0.10	3.40	0.00	0.10
21	56.41	9.73	10.51	6.75	5.55	0.03	0.00	0.02	0.10	3.40	0.00	0.10
22	55.62	9.42	10.18	4.75	5.80	0.16	0.00	0.03	0.09	3.29	0.00	0.10
23	55.04	9.42	10.18	4.75	6.25	0.30	0.00	0.03	0.09	3.29	0.00	0.10

[0136]

[0137] 예시적인 응용

[0138] 문맥상, 카드뮴 및 셀레늄-함유 유리("CdSe 유리")는 이들이 상당한 양의 카드뮴 및 셀레늄을 보유하기에 그의

독성을 특징으로 할 수 있다. CdSe 유리에 대한 비독성 또는 덜 독성인 대체물을 발달시키기 위한 몇몇 노력이 이루어졌다. 예를 들어, 몇몇 종래의 대안은 Cd-비합유 유리 조성을 포함한다. 그러나, 이러한 조성은 여전히 셀레늄 및 기타 비용이 많이 드는 도펀트, 예컨대 인듐 및 갈륨을 함유한다. 또한, 종래의 Cd-비합유, 셀레늄-합유 유리는 CdSe 유리에 비해 열등한 컷오프 파장 및/또는 시야각 의존성을 특징으로 한다. 따라서, 출원인은 종래의 CdSe 유리에 비해 필적하거나 개선된 광학 특성을 갖는 카드뮴 및 셀레늄-비합유 물질에 대한 필요성이 존재한다고 믿는다. 바람직하게는, 이들 물질은 CdSe 유리에 대한 비독성 대안으로서 조정 가능한 밴드 갭 및 예리한 컷오프를 갖는다. 이러한 물질의 의도된 응용의 관점에서, 낮은 열 팽창 계수(CTE), 내구성, 열 응력 저항성 및/또는 비교적 간단하고 낮은 제조 비용 및 공정 요건을 특징으로 하는 비독성 CdSe 유리 대안이 또한 필요하다.

[0139] 본 개시의 몇몇 양태에 따르면, 알루미늄-보로-실리케이트 유리; 약 0.7 내지 약 15 mol%의 WO_3 ; 약 0.2 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물; 및 약 0.1 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 유리-세라믹이 제공된다.

[0140] 본 개시의 몇몇 양태에 따르면, 알루미늄-보로-실리케이트 유리; 약 0.7 내지 약 15 mol%의 WO_3 ; 약 0.2 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물; 및 약 0.1 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 유리-세라믹이 제공된다. 또한, 유리-세라믹은 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 포함한다.

[0141] 본 개시의 추가 양태에 따르면, 알루미늄-보로-실리케이트 유리; 약 0.7 내지 약 15 mol%의 WO_3 ; 약 0.2 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물; 및 약 0.1 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 유리-세라믹이 제공된다. 또한, 유리-세라믹은 알칼리 토류, 알칼리 및 혼합 알칼리 토류-알칼리 텅스테이트 결정질 상 중 하나 이상을 포함하며, 결정질 상은 화학량론적 또는 비-화학량론적 형태이다.

[0142] 유리-세라믹의 상기 양태의 몇몇 구현예에서, 알루미늄-보로-실리케이트 유리는 약 55 내지 약 80 mol%의 SiO_2 , 약 2 내지 약 20 mol%의 Al_2O_3 , 및 약 5 내지 약 40 mol%의 B_2O_3 , 68 내지 72 mol%의 SiO_2 , 8 내지 12 mol%의 Al_2O_3 , 및 5 내지 20 mol%의 B_2O_3 를 포함한다. 또한, 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물은 MgO 를 0.1 내지 5 mol%로 포함할 수 있다. 하나 이상의 알칼리 금속 산화물은 5 내지 15 mol%의 Na_2O 를 포함할 수 있다. 또한, 알루미늄-보로-실리케이트 유리에서 Al_2O_3 및 하나 이상의 알칼리 금속 산화물의 양의 차이는 -6 mol% 내지 +2 mol%의 범위일 수 있다.

[0143] 유리-세라믹의 상기 양태의 추가적인 구현예에서, 유리-세라믹은 실질적으로 카드뮴 비합유 및 실질적으로 셀레늄 비합유일 수 있다. 또한, 유리-세라믹은 F, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Sb, Te 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 도펀트를 추가로 포함할 수 있다. 유리-세라믹의 상기 양태의 추가적인 구현예에서, 유리-세라믹은 유리-세라믹 내에 존재하는 WO_3 의 0 % 내지 약 50 %의 MoO_3 를 추가로 포함할 수 있다.

[0144] 본 개시의 추가적인 양태에 따르면, 주 표면(primary surface)을 포함하는 기관 및 알루미늄-보로-실리케이트 유리; 약 0.7 내지 약 15 mol%의 WO_3 ; 약 0.2 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물; 및 약 0.1 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 유리-세라믹 조성을 포함하는 제품이 제공된다. 또한, 이러한 양태의 몇몇 구현예에서, 기관은 압축 응력 영역을 추가로 포함하고, 압축 응력 영역은 주 표면으로부터 기관 내의 제1 선택된 깊이까지 연장되고 이온 교환 공정으로부터 얻어진다. 또한, 이 양태의 몇몇 실시양태에서, 기관은 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 포함할 수 있다.

[0145] 본 개시의 추가 양태에 따르면, 알루미늄-보로-실리케이트 유리, 약 0.7 내지 약 15 mol%의 WO_3 , 약 0.2 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물, 및 약 0.1 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함하는 배치를 혼합하는 단계; 약 1500 °C 내지 약 1700 °C에서 배치를 용융시켜 용융물을 형성하는 단계; 약 500 °C 내지 약 600 °C에서 용융물을 어닐링하여 어닐링된 용융물을 형성하는 단계; 및 어닐링된 용융물을 약 500 °C 내지 약 1000 °C에서 약 5분 내지 약 48시간 동안 열처리하여 유리-세라믹을 형성하는 단계를 포함하는 유리-세라믹을 제조하는 방법이 제공된다.

- [0146] 유리-세라믹을 제조하는 상기 방법의 몇몇 구현예에서, 열처리하는 단계는 어닐링된 용융물을 약 600 °C 내지 약 800 °C에서 약 5분 내지 약 24시간 동안 열처리하여 유리-세라믹을 형성하는 것을 포함한다. 또한, 열처리하는 단계는 어닐링된 용융물을 약 650 °C 내지 약 725 °C에서 약 45분 내지 약 3시간 동안 열처리하여 유리-세라믹을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 방법의 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 포함할 수 있다.
- [0147] 본 개시에 상세히 설명된 바와 같이, 카드뮴 및 셀레늄-비함유 유리-세라믹 물질에는 종래의 CdSe 유리에 비해 필적하거나 개선된 광학 특성이 제공된다. 실시양태에서, 이들 물질은 CdSe 유리에 대한 비독성 대안으로서 조정 가능한 밴드 갭 및 예리한 컷오프를 갖는다. 이들 물질의 실시양태는 또한 낮은 열 팽창 계수(CTE), 내구성, 열 응력 내성 및/또는 비교적 간단하고 낮은 제조 비용 및 공정 요건을 특징으로 할 수 있다.
- [0148] 보다 일반적으로, 본 명세서에 개시된 유리-세라믹 물질, 및 그를 함유하는 제품은 알루미늄-boro-실리케이트 유리, 텅스텐 산화물, 하나 이상의 알칼리 금속 산화물 및 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물의 균형을 포함한다. 이들 유리-세라믹 물질은 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 특징으로 할 수 있다. 또한, 이들 물질은 예를 들어 유리-세라믹의 형성 후에 특정 열처리 조건에 의해 발달된, 하나 이상의 알칼리 토류 텅스테이트 결정질 상을 포함할 수 있다. 또한, 이들 유리-세라믹 물질의 실시양태는 특정 열처리 조건의 선택에 의해 조정 가능한 컷오프를 특징으로 한다. 이와 같이 이들 유리-세라믹 물질은 종래의 CdSe 유리에 대한 대안으로서 비독성, 카드뮴 및 셀레늄-비함유 유리-세라믹을 제공한다.
- [0149] 본 개시의 유리-세라믹 물질의 다양한 실시양태는 이하의 임의의 응용에서 기관, 요소(element), 커버 및 다른 요소의 형태로 사용될 수 있다: 적외선 조명을 위한 가시광선을 억제하도록 구성된 보안 및 감시 필터; 공항 활주로 램프; 레이저 눈 보호 렌즈; 전기 기계에서의 모션 제어를 위한 광 배리어; 바코드 판독기; 원자력 현미경; 나노인텐터; 레이저 간섭계 측정 솔루션; 레이저-기반 동적 보정 시스템; 집적 회로 제조를 위한 리소그래피 솔루션; 광자 비트 에러율 시험 솔루션; 광자 디지털 통신 분석기; 광자 지터 발생 및 분석 시스템; 광학 조절 분석기; 광학 파워 측정기; 광학 감쇠기; 광원; 광파 성분 분석기; 기체 크로마토그래피; 분광계; 형광 현미경; 교통 모니터링 카메라; 환경 폐기물; 물 및 배기 가스 모니터링 장비; 사진 카메라를 위한 스펙트럼 필터; 방사선 온도계; 영상화 휘도 색도계; 산업용 영상 처리; 위조 검출에 사용되는 제어 파장 광원; 컬러 이미지를 디지털화하기 위한 스캐너; 천문학 필터; 의료 진단 장비의 험프리 필드 분석기; 및 초단 펄스 레이저 용 광학 필터. 이들 유리-세라믹 물질의 실시양태는 또한 유리 송풍기, 방염기, 스테인드 글라스 아티스트 등과 같은 착색된 유리, 유리-세라믹 및 세라믹을 사용하는 다양한 예술적 노력 및 응용에 사용하기에 적합하다.
- [0150] 유리-세라믹 물질, 및 그를 포함하는 제품은 CdSe 유리를 비롯한 동일한 분야에서 종래의 유리, 유리-세라믹 및 세라믹 물질에 비해서 다양한 장점을 제공한다. 앞서 언급된 바와 같이, 본 개시의 유리-세라믹 물질은 카드뮴 및 셀레늄-비함유이며, 주황색으로 착색된 종래의 CdSe 필터 유리와 유사한 예리한 가시광선 소광을 제공한다. 본 개시의 유리-세라믹 물질은 또한 CdSe 유리에 대한 종래의 대안인 반도체-도핑된 유리에 비해 더 예리한 가시광선 소광을 제공한다. 또한, 본 개시의 유리-세라믹 물질은 인듐, 갈륨 및/또는 다른 고비용 금속 및 성분을 사용하는 CdSe 유리에 대한 종래의 대안과 비교하여 저비용 물질로 만들어진다. 이들 유리-세라믹 물질의 또 다른 장점은 이들이 열처리 온도 및 시간 조건의 선택을 통해 조정 가능한 컷오프 파장을 특징으로 할 수 있다는 것이다. 이들 유리-세라믹의 추가 장점은, CdSe 유리와 대조적으로, 이들이 근적외선("NIR") 스펙트럼에서 투명하고, 900 내지 1100 nm 파장에서의 투과율 감소를 나타내지 않는다는 것이다. 또한, 이들 유리-세라믹 물질은 추가의 반도체 합성 및 밀링(milling) 단계를 필요로 하는 인듐 및 갈륨-함유 반도체-도핑된 유리와 같은 다른 종래의 CdSe 유리 대안과 달리 종래의 용융 퀀칭 공정으로 제조될 수 있다.
- [0151] 이제 도 1을 참조하여, 본 개시에 따른 유리-세라믹 조성을 포함하는 기관(10)을 포함하는 제품(100)이 묘사된다. 이들 제품은 앞서 요약한 응용(예를 들어, 광학 필터, 공항 활주로 램프, 바코드 판독기 등) 중 임의의 것에서 사용될 수 있다. 따라서, 기관(10)은, 몇몇 실시양태에서, 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 특징으로 할 수 있다. 기관(10)은 한 쌍의 대향하는 주 표면(12, 14)을 포함한다. 제품(100)의 몇몇 실시양태에서, 기관(10)은 압축 응력 영역(50)을 포함한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 제품(110)의 압축 응력 영역(50)은 예시적이고, 주 표면(12)에서부터 기관 내의 제1 선택된 깊이(52)까지 연장된다. 제품(100)의 몇몇 실시양태(미도시)는 주 표면(14)으로부터 제2 선택된 깊이(미도시)까지 연장되는 추가의 필적하는 압축 응력 영역(50)을 포함한다. 또한, 제품(100)의 몇몇 실시양태(미도시)는 기관(10)의 주 표면(12, 14)으로부터 연장되는 다수의 압축 응력 영역(50)을 포함한다. 또한, 제품(100)의 몇몇 실시양태(미도시)는 각각의 주 표면(12, 14)으로부터 연장되는 다수의 압축 응력 영역(50) 및 기

관(10)의 짧은 에지(즉, 주 표면(12, 14)에 수직인 에지)로부터 또한 연장되는 압축 응력 영역을 포함한다. 본 개시의 분야에서 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이, 압축 응력 영역(들)(50)을 생성하기 위해 사용되는 공정 조건에 따라, 압축 응력 영역(들)(50)의 다양한 조합이 제품(100) 내에 통합될 수 있다(예를 들어 용융 염 이온-교환 베스 내의 기관(10)의 완전 침지, 용융 염 이온-교환 베스 내의 기관(10)의 부분 침지, 기관(10)의 완전한 침지, 특정 에지 및/또는 마스크된 표면을 갖는 등).

[0152] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "선택된 깊이"(예를 들어, 선택된 깊이(52)), "압축 깊이" 및 "DOC"는 본 명세서에서 기술된 바와 같이 기관(10) 내의 응력이 압축에서 인장으로 변화되는 깊이를 정의하기 위해 상호교환가능하게 사용된다. DOC는 이온 교환 처리에 따라 표면 응력계, 예컨대 FSM-6000, 또는 산란 광 편광기(SCALP)에 의해 측정될 수 있다. 유리 또는 유리-세라믹 조성을 갖는 기관(10) 내의 응력이 유리 기관 내로 칼륨 이온을 교환함으로써 생성된 경우, 표면 응력계가 DOC를 측정하는데 사용된다. 응력이 나트륨 이온을 유리 제품 내로 교환함으로써 생성되는 경우, SCALP가 DOC를 측정하는데 사용된다. 유리 또는 유리-세라믹 조성을 갖는 기관(10)에서의 응력이 칼륨 및 나트륨 이온 모두를 유리 내로 교환함으로써 생성되는 경우, DOC는 SCALP에 의해 측정되는데, 이는 나트륨의 교환 깊이가 DOC를 나타내고 칼륨 이온의 교환 깊이가 압축 응력의 크기의 변화를 나타내는 것으로 여겨지기 때문이다(그러나, 압축에서 인장으로의 응력 변화는 없음); 이러한 유리 기관에서 칼륨 이온의 교환 깊이는 표면 응력계에 의해 측정된다. 또한 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "최대 압축 응력"은 기관(10) 내의 압축 응력 영역(50) 내의 최대 압축 응력으로서 정의된다. 몇몇 실시양태에서, 최대 압축 응력은 압축 응력 영역(50)을 형성하는 하나 이상의 주 표면(12, 14)에서 또는 그에 근접하여 얻어진다. 다른 실시양태에서, 최대 압축 응력은 하나 이상의 주 표면(12, 14)과 압축 응력 영역(50)의 선택된 깊이(52) 사이에서 얻어진다.

[0153] 도 1을 다시 참조하면, 제품(100)의 기관(10)은 유리-세라믹 조성을 특징으로 할 수 있다. 실시양태에서, 기관(10)의 유리-세라믹 조성은 0.7 내지 15 mol%의 WO_3 , 0.2 내지 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물, 0.1 내지 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물 및 나머지 양의 실리케이트-함유 유리로 주어진다. 이들 실리케이트-함유 유리는 알루미늄-보로-실리케이트 유리, 보로-실리케이트 유리, 알루미늄-실리케이트 유리, 소다-석회 유리, 및 이들 실리케이트-함유 유리의 화학적으로-강화된 버전을 포함한다.

[0154] 또한, 도 1에 도시된 제품(100)의 실시양태에서, 기관(10)은 그의 표면적을 형성하기 위해 선택된 길이 및 폭, 또는 직경을 가질 수 있다. 기관(10)은 그 길이 및 폭, 또는 직경에 의해 형성된 기관(10)의 주 표면(12, 14) 사이의 하나 이상의 에지를 가질 수 있다. 기관(10)은 또한 선택된 두께를 가질 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 기관은 약 0.2 mm 내지 약 1.5 mm, 약 0.2 mm 내지 약 1.3 mm, 및 약 0.2 mm 내지 약 1.0 mm의 두께를 갖는다. 다른 실시양태에서, 기관은 약 0.1 mm 내지 약 1.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 1.3 mm, 또는 약 0.1 mm 내지 약 1.0 mm의 두께를 갖는다.

[0155] 도 1에 예시적인 형태로 도시된 바와 같이, 제품(100)의 몇몇 실시양태에서, 기관(10)은 화학적으로 강화된 알루미늄-보로-실리케이트 유리로부터 선택된다. 예를 들어, 기관(10)은 150 MPa 초과와 최대 압축 응력을 갖는 10 μ m 초과와 제1 선택된 깊이(52)까지 연장되는 압축 응력 영역(50)을 갖는 화학적으로 강화된 알루미늄-보로-실리케이트 유리로부터 선택될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 기관(10)은 400 MPa 초과와 최대 압축 응력을 갖는 25 μ m 초과와 제1 선택된 깊이(52)까지 연장되는 압축 응력 영역(50)을 갖는 화학적으로 강화된 알루미늄-보로-실리케이트 유리로부터 선택된다. 제품(100)의 기관(10)은 하나 이상의 주 표면(12, 14)으로부터 약 150 MPa 초과, 200 MPa 초과, 250 MPa 초과, 300 MPa 초과, 350 MPa 초과, 400 MPa 초과, 450 MPa 초과, 500 MPa 초과, 550 MPa 초과, 600 MPa 초과, 650 MPa 초과, 700 MPa 초과, 750 MPa 초과, 800 MPa 초과, 850 MPa 초과, 900 MPa 초과, 950 MPa 초과, 1000 MPa 초과와 최대 압축 응력, 및 이들 값 사이의 모든 최대 압축 응력 수준을 갖는 선택된 깊이(52)(또는 깊이들)로 연장되는 하나 이상의 압축 응력 영역(50)을 또한 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 최대 압축 응력은 2000 MPa 이하이다. 또한, 압축 깊이(DOC) 또는 제1 선택된 깊이(52)는, 기관(10)의 두께 및 압축 응력 영역(50) 생성과 연관된 공정 조건에 따라, 10 μ m 이상, 15 μ m 이상, 20 μ m 이상, 25 μ m 이상, 30 μ m 이상, 35 μ m 이상, 및 심지어 더 높은 깊이로 설정될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, DOC는 기관(10)의 두께(t)의 0.3배 이하, 예를 들어 0.3 t, 0.28 t, 0.26 t, 0.25 t, 0.24 t, 0.23 t, 0.22 t, 0.21 t, 0.20 t, 0.19 t, 0.18 t, 0.15 t, 또는 0.1 t이다.

[0156] 앞서 요약된 바와 같이, 제품(100)에 사용된 기관(10)(도 1 참조)을 포함하는, 본 개시의 유리-세라믹 물질은 이하의 유리-세라믹 조성을 특징으로 한다: 0.7 내지 15 mol%의 WO_3 , 0.2 내지 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물, 0.1 내지 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물 및 나머지 양의 알루미늄-보로-실리케이트

유리와 같은 실리케이트-함유 유리. 실시양태에서, 유리-세라믹 물질은 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 특징으로 할 수 있다. 몇몇 구현예에서, 유리-세라믹 물질은 하나 이상의 알칼리 토류 텅스테이트 결정질 상 및/또는 하나 이상의 알칼리 금속 텅스테이트 결정질 상의 존재를 또한 특징으로 할 수 있다. 예를 들어, 알칼리 토류 텅스테이트 결정질 상은 M_xWO_3 로 주어질 수 있고, 여기서 M은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Ra 중 하나 이상이고, 여기서 $0 < x < 1$ 이다. 본 개시의 유리-세라믹의 실시양태에서, 하나 이상의 알칼리 토류 텅스테이트 결정질 상은 $MgWO_4$ 결정질 상(예를 들어, 도 5 및 그의 상응하는 설명 참조) 및 MgW_2O_7 결정질 상(예를 들어, 도 6a 내지 6c, 도 7a 및 7b 및 그의 상응하는 설명 참조) 중 하나 또는 둘 다이다. 또 다른 예로서, 알칼리 텅스테이트 결정질 상은 M_xWO_3 에 의해 주어질 수 있고, 여기서 M은 Li, Na, K, Cs, Rb 중 하나 이상이고, 여기서 $0 < x < 1$ 이다. 추가의 예로서, 텅스테이트 결정질 상은 M_xWO_3 에 의해 주어질 수 있고, 여기서 M은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra로 이루어진 군으로부터의 알칼리 토류 및 Li, Na, K, Cs, Rb로 이루어진 군으로부터의 알칼리 금속의 조합이며, 여기서, $0 < x < 1$ 이다.

[0157] 실시양태에서, 본 개시의 유리-세라믹은 스펙트럼의 가시광선 영역(즉, 약 400 nm 내지 약 700 nm)에서 광학적으로 투명하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "광학적으로 투명한"은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 1 mm 경로 길이에 걸쳐 약 1 % 초과와 투과율(예를 들어, %/mm의 단위)을 지칭한다. 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 모두 스펙트럼의 가시광선 영역에서 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 적어도 약 5 %/mm 초과, 약 10 %/mm 초과, 약 15 %/mm 초과, 약 20 %/mm 초과, 약 25 %/mm 초과, 약 30 %/mm 초과, 약 40 %/mm 초과, 약 50 %/mm 초과, 약 60 %/mm 초과, 약 70 %/mm 초과, 및 이들 값 사이의 모든 하한 초과와 큰 투과율을 갖는다.

[0158] 본 개시의 유리-세라믹의 실시양태는 추가의 코팅 또는 필름을 사용하지 않고 스펙트럼의 자외선("UV") 영역(즉, 약 370 nm 미만의 파장) 및/또는 근적외선("NIR") 영역(즉, 약 700 nm 내지 약 1700 nm의 파장)에서 광을 흡수한다. 몇몇 구현예에서, 유리-세라믹은 스펙트럼의 UV 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에서의 광에 대해, 10 %/mm 미만, 9 %/mm 미만, 8 %/mm 미만, 7 %/mm 미만, 6 %/mm 미만, 5 %/mm 미만, 4 %/mm 미만, 3 %/mm 미만, 2 %/mm 미만, 심지어 1 %/mm 미만의 투과율을 특징으로 한다. 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 스펙트럼의 UV 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에서의 광에 대해, 90 %/mm 이상, 91 %/mm 이상, 92 %/mm 이상, 93 %/mm 이상, 94 %/mm 이상, 95 %/mm 이상, 96 %/mm 이상, 97 %/mm 이상, 98 %/mm 이상, 또는 심지어 99 %/mm 이상의 흡수율을 갖거나 흡수한다. 다른 구현예에서, 유리-세라믹은 스펙트럼의 NIR 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에서의 광에 대해, 10 %/mm 미만, 9 %/mm 미만, 8 %/mm 미만, 7 %/mm 미만, 6 %/mm 미만, 5 %/mm 미만, 4 %/mm 미만, 3 %/mm 미만, 2 %/mm 미만, 심지어 1 %/mm 미만의 투과율을 특징으로 한다. 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 스펙트럼의 NIR 영역 내의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에서의 광에 대해 90 %/mm 이상, 91 %/mm 이상, 92 %/mm 이상, 93 %/mm 이상, 94 %/mm 이상, 95 %/mm 이상, 96 %/mm 이상, 97 %/mm 이상, 98 %/mm 이상, 또는 심지어 99 %/mm 이상의 흡수율을 갖거나 흡수한다.

[0159] 본 개시의 유리-세라믹 물질의 실시양태는 알루미늄-보로-실리케이트 유리(예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 및 B_2O_3 를 함유), WO_3 , 하나 이상의 알칼리 금속 산화물, 및 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 알루미늄-보로-실리케이트 유리는 약 55 mol% 내지 약 80 mol% SiO_2 , 약 60 mol% 내지 약 74 mol% SiO_2 , 또는 약 64 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 를 포함한다. 또한, 유리-세라믹의 알루미늄-보로-실리케이트 유리는 약 2 mol% 내지 약 40 mol% B_2O_3 , 약 5 mol% 내지 약 16 mol% B_2O_3 , 또는 약 6 mol% 내지 약 12 mol% B_2O_3 를 포함할 수 있다. 또한, 유리-세라믹의 알루미늄-보로-실리케이트 유리는 약 0.5 mol% 내지 약 16 mol% Al_2O_3 , 약 2 mol% 내지 약 20 mol% Al_2O_3 , 또는 약 6 mol% 내지 약 14 mol% Al_2O_3 를 포함할 수 있다.

[0160] 본 개시의 유리-세라믹 물질은 약 0.7 mol% 내지 약 15 mol% WO_3 를 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹 물질은 약 1 mol% 내지 약 6 mol% WO_3 , 또는 약 1.5 mol% 내지 약 5 mol% WO_3 를 포함한다. 몇몇 구현예에서, 유리-세라믹은 조성 내에 존재하는 WO_3 의 약 0 % 내지 약 50 %의 MoO_3 (즉 약 0 % 내지 5 mol%의 MoO_3)를 추가로 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 유리-세라믹은 MoO_3 를 약 0 mol% 내지 약 3 mol%, 또는 약 0 mol% 내지 약 2 mol%로 추가로 포함한다.

[0161] 본 개시의 유리-세라믹 물질은 하나 이상의 알칼리 금속 산화물을 포함한다. 실시양태에서, 유리-세라믹 물질

은 약 0.2 mol% 내지 약 15 mol%의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물을 포함한다. 하나 이상의 알칼리 금속 산화물은 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 및 Cs_2O 를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 알루미늄-boro-실리케이트 유리에서의 하나 이상의 알칼리 금속 산화물 및 Al_2O_3 의 양의 차이는 -6 mol% 내지 +2 mol%의 범위이다.

[0162] 본 개시의 유리-세라믹 물질은 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 또한 포함한다. 실시양태에서, 유리-세라믹은 약 0.1 mol% 내지 약 5 mol%의 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물을 포함한다. 하나 이상의 알칼리 토금속 산화물은 MgO , SrO 및 BaO 를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 추가의 실시양태에서, 본 개시의 유리-세라믹 물질은 약 0 mol% 내지 약 0.5 mol%, 약 0 mol% 내지 약 0.25 mol%, 또는 약 0 mol% 내지 약 0.15 mol%의 SnO_2 를 포함한다.

[0163] 본 개시의 유리-세라믹 물질은 바람직한 구현예에 따라 실질적으로 카드뮴 및 실질적으로 셀레늄을 함유하지 않는다. 실시양태에서, 유리-세라믹은 F, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Ag, Sb, Te 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 도펀트를 추가로 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 하나 이상의 도펀트는 산화물로서 유리-세라믹에 약 0 mol% 내지 약 0.5 mol%로 존재한다.

[0164] 본 개시의 원리에 따른 유리-세라믹의 비제한적 조성을 하기 표 1a(중량%로 기록됨) 및 1b(mol%로 기록됨)에 나열하였다.

[0165] [표 1a]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
SiO_2	55.5625	56.3882	55.0188	54.7179	55.8834	55.2258	55.741	55.444
Al_2O_3	13.5958	13.7978	13.4627	13.3891	13.5764	13.6115	12.787	14.0755
B_2O_3	9.0977	9.2329	9.0086	8.9594	9.0847	9.1082	9.1269	9.0783
Li_2O	0	0	0	0	0	0	0	0
Na_2O	6.8808	5.645	6.8134	6.7762	6.871	6.8887	7.4195	6.5578
K_2O	1.7586	0.0003	1.7414	1.7318	1.7561	1.7606	1.7642	1.7548
Cs_2O	0	0	0	0	0	0	0	0
SnO_2	0.2009	0.2039	0.199	0.1979	0.2006	0.2012	0.2016	0.2005
WO_3	12.3662	12.55	12.2452	12.1782	12.3486	12.3805	12.4059	12.3398
MoO_3	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0.5375	2.182	0.0166	0.0161	0.2684	0.8072	0.5392	0.5364
SrO	1.3682	0	0.0109	0	0	0	0	0
BaO	0.0111	0	2.0136	0	0	0	0	0

[0166]

[0167] 표 1a - 계속

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
SiO₂	53.5576	58.3067	43.5656	52.5575	55.8432	56.2216	56.8964
Al₂O₃	13.1052	14.2672	10.6602	13.0869	13.6644	13.757	13.9222
B₂O₃	8.7694	9.547	7.1333	9.8295	9.1436	9.2056	9.3161
Li₂O	0	4.0761	0	0	0	0	0
Na₂O	0.1232	0.0508	0.2213	0.123	6.5014	6.9624	7.046
K₂O	11.8054	0.0003	0.0068	11.7889	1.1362	1.7794	1.8008
Cs₂O	0	0	28.1377	0	0	0	0
SnO₂	0.1937	0.2109	0.1575	0.1934	0.2019	0.2033	0.2058
WO₃	11.92	12.977	9.6961	11.9034	12.4287	9.3847	6.3315
MoO₃	0	0	0	0	0	1.9421	3.9308
MgO	0.5181	0.5641	0.4215	0.5174	1.0805	0.5439	0.5504
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0

[0168]

[0169] 표 1b

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
SiO₂	66.0670	66.6962	66.6781	67.3275	67.1805	66.2187	66.7009	66.6988
Al₂O₃	9.5259	9.6166	9.6140	9.7077	9.6171	9.6171	9.0162	9.9776
B₂O₃	9.3356	9.4245	9.4219	9.5137	9.4249	9.4249	9.4251	9.4249
Li₂O	0	0	0	0	0	0	0	0
Na₂O	7.9310	6.4724	8.0043	8.0823	8.0069	8.0069	8.6063	7.6473
K₂O	1.3337	0.0002	1.3460	1.3591	1.3464	1.3464	1.3464	1.3464
Cs₂O	0	0	0	0	0	0	0	0
SnO₂	0.0952	0.0961	0.0961	0.0971	0.0961	0.0962	0.0962	0.0962
WO₃	3.8105	3.8468	3.8457	3.8832	3.8470	3.8470	3.8470	3.8469
MoO₃	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0.9527	3.8472	0.0300	0.0295	0.4810	1.4428	0.9618	0.9619
SrO	0.9433	0	0.0077	0	0	0	0	0
BaO	0.0052	0	0.9562	0	0	0	0	0

[0170]

[0171] 표 1b - 계속

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
SiO₂	66.5848	66.6470	66.5891	65.4328	66.6986	66.6997	66.6997
Al₂O₃	9.6006	9.6095	9.6012	9.6006	9.6169	9.6171	9.6172
B₂O₃	9.4087	9.4175	9.4093	10.5609	9.4248	9.4250	9.4250
Li₂O	0	9.3682	0	0	0	0	0
Na₂O	0.1485	0.0563	0.3279	0.1484	7.5273	8.0069	8.0070
K₂O	9.3608	0.0002	0.0066	9.3608	0.8655	1.3464	1.3464
Cs₂O	0	0	9.1690	0	0	0	0
SnO₂	0.0960	0.0961	0.0960	0.0960	0.0961	0.0961	0.0962
WO₃	3.8404	3.8440	3.8406	3.8404	3.8469	2.8852	1.9235
MoO₃	0	0	0	0	0	0.9617	1.9233
MgO	0.9602	0.9612	0.9604	0.9602	1.9238	0.9619	0.9618
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0

[0172]

[0173] 실시양태에 따르면, 본 개시의 유리-세라믹 물질은 용융 퀀칭 공정을 사용함으로써 제조될 수 있다. 성분의 적절한 비는 난류 혼합 및/또는 볼 밀링에 의해 혼합 및 블렌딩될 수 있다. 배치 물질은 모래, 스포듀민, 페탈라이트, 네펠린 사이나이트(nepheline syenite), 알루미나, 붕사, 붕산, 알칼리 및 알칼리 토류 카보네이트 및 니트레이트, 텅스텐 산화물 및 암모늄 텅스테이트 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 이어서, 배치된 물질은 소정의 시간 동안 약 1500 °C 내지 약 1700 °C 범위의 온도에서 용융된다. 몇몇 구현예에서, 소정의 시간은 약 6 내지 약 12 시간의 범위이고, 그 후에 본 개시의 분야의 숙련자가 이해하는 바와 같이, 생성된 용융물이 캐스팅되거나 형성되고 이어서 어닐링될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 용융물은 어닐링된 용융물을 형성하도록 약 500 °C 내지 약 600 °C 사이에서 어닐링될 수 있다.

[0174] 방법의 이 단계에서, 어닐링된 용융물을 약 500 °C 내지 약 1000 °C로 약 5 분 내지 약 48 시간 동안 열처리하여 유리-세라믹을 형성한다. 실시양태에서, 열처리 단계는 유리-세라믹의 어닐링점에서 또는 그의 약간 초과, 및 그의 연화점 아래에서 수행되어 하나 이상의 결정질 텅스테이트 상을 발달시킨다.

[0175] 몇몇 실시양태에서, 어닐링된 용융물을 약 600 °C 내지 약 800 °C에서 약 5 분 내지 약 24 시간 동안 열처리하여 유리-세라믹을 형성한다. 몇몇 실시양태에 따르면, 어닐링된 용융물은 약 650 °C 내지 약 725 °C에서 약 45 분 내지 약 3 시간 동안 열처리되어 유리-세라믹을 형성한다. 다른 구현예에서, 어닐링된 용융물은 특정 광학 특성, 예를 들어 700 nm 내지 3000 nm에서 90 % 이상의 광학 투과율 및 약 320 nm 내지 약 525 nm의 예리한 컷오프 파장을 얻기 위한 온도 및 시간에 따라 열처리된다. 또한, 실시예에서 아래에 요약된 바와 같이, 추가의 열처리 온도 및 시간을 이용하여 유리-세라믹 물질을 얻을 수 있다.

[0176] 예시적인 응용에 대한 실시예

[0177] 이하의 실시예는 본 개시의 유리-세라믹 물질 및 제품 및 그 제조 방법의 특정 비제한적 실시예를 나타낸다.

[0178] 이제 도 2a 및 2b를 참조하면, 비교예 CdSe 유리("비교예 1") 및 열처리된 유리-세라믹("실시예 1")의 투과율 vs 파장의 플롯이 제공된다. 도 2b는 비교예 CdSe 유리 및 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프 파장을 나타내기 위해 리스케일링된, 도 2a 내의 플롯이다. 이 예에서, 비교예 CdSe 유리, 비교예 1은 이하에 따른 종래의 CdSe 유리 조성을 갖는다: 40-60 % SiO₂, 5-20 % B₂O₃, 0-8 % P₂O₅, 1.5-6 % Al₂O₃, 4-8 % Na₂O, 6-14 % K₂O, 4-12 % ZnO, 0-6 % BaO, 0.2-2.0 CdO, 0.2-1 % S, 및 0-1 % Se; 그리고 열처리된 유리-세라믹은 실시예 1 샘플에 대한 표 1a 및 1b에 지시된 바와 같은 동일한 조성을 갖는다. 또한, 도 2a 및 2b에 도시된 유리-세라믹은, 본 개시에서 앞서 언급한 바와 같이, 700 °C에서 약 1 시간 동안 어닐링된 용융물을 가열하는 것을 포함하는 열처리 단계를 포함하는 유리-세라믹 물질의 제조 방법에 따라 준비되었다. 또한, 도 2a 및 도 2b에 도시된 모든

샘플은 4 mm의 정규화된 경로 길이를 갖는다. 이들 도면으로부터 명백한 바와 같이, 700 °C에서 1 시간 동안 열처리된 유리-세라믹 샘플(실시예 1)은 CdSe 유리(비교예 1)과 거의 동일한 파장 범위 및 날카로움의 예리한 컷오프를 나타낸다.

[0179] 이제, 도 3a 및 3b를 참조하면 비교예 CdSe 유리("비교예 1") 및 열처리된 유리-세라믹("실시예 1a 내지 1k")의 투과율 vs 파장의 플롯이 제공된다. 도 3b는 비교예 CdSe 유리 및 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프 파장을 나타내기 위해 리스케일링된, 도 3a 내의 플롯이다. 이 예에서, 비교예 CdSe 유리, 비교예 1은 이하에 따른 종래의 CdSe 유리 조성을 갖는다: 40-60 % SiO_2 , 5-20 % B_2O_3 , 0-8 % P_2O_5 , 1.5-6 % Al_2O_3 , 4-8 % Na_2O , 6-14 % K_2O , 4-12 % ZnO , 0-6 % BaO , 0.2-2.0 CdO , 0.2-1 % S, 및 0-1 % Se; 그리고 열처리된 유리-세라믹 샘플 각각은 실시예 1 샘플에 대한 표 1a 및 1b에 지시된 바와 같은 동일한 조성을 갖는다. 또한, 도 3a 및 3b에 도시된 유리-세라믹은, 본 개시에서 앞서 언급한 바와 같이, 어닐링 후의 이하의 열처리 단계를 포함하는 유리-세라믹 물질의 제조 방법에 따라 각각 준비되었다: 1 시간 40 분 동안 525 °C(실시예 1a); 10 시간 39 분 동안 525 °C(실시예 1b); 3 시간 10 분 동안 550 °C(실시예 1c); 6 시간 24 분 동안 600 °C(실시예 1d); 15 시간 20 분 동안 600 °C(실시예 1e); 2 시간 동안 650 °C(실시예 1f); 3 시간 동안 650 °C(실시예 1g); 5 시간 35 분 동안 650 °C(실시예 1h); 23 시간 10 분 동안 650 °C(실시예 1i); 1 시간 동안 700 °C(실시예 1j); 및 2 시간 동안 700 °C(실시예 1k). 또한, 도 3a 및 도 3b에 도시된 모든 샘플은 4 mm의 정규화된 경로 길이를 갖는다. 이들 도면으로부터 명백한 바와 같이, 다양한 조건에 따라 열처리된 모든 유리-세라믹 샘플(실시예 1a 내지 1k)은 CdSe 유리 샘플(비교예 1)과 거의 동일한 파장 범위 및 날카로움의 예리한 컷오프를 나타낸다. 또한, 이들 도면으로부터, 다양한 열처리 온도 및 시간 조건이 약 320 nm 내지 약 525 nm의 범위 내에서 컷오프 파장 및 그 날카로움을 변화시키고 조정하기 위해 사용될 수 있다는 것이 명백하다.

[0180] 또 다른 예에 따르면, 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 700 °C 및 800 °C에서 열처리된 유리-세라믹 샘플을 준비하고 그의 광학 특성에 대해 평가하였다. 도 4a는 비교예 CdSe 유리("비교예 1") 및 다양한 조건에 따라 700 °C 및 800 °C에서 열처리된 유리-세라믹 샘플(실시예 1k 및 2a)의 투과율 vs 파장의 플롯이다. 도 4b는 비교예 CdSe 유리 및 다양한 조건에 따라 열처리된 유리-세라믹 샘플의 컷오프 파장을 나타내기 위해 리스케일링된, 도 4a 내의 플롯이다. 이 예에서, 비교예 CdSe 유리, 비교예 1은 이하에 따른 종래의 CdSe 유리 조성을 갖는다: 40-60 % SiO_2 , 5-20 % B_2O_3 , 0-8 % P_2O_5 , 1.5-6 % Al_2O_3 , 4-8 % Na_2O , 6-14 % K_2O , 4-12 % ZnO , 0-6 % BaO , 0.2-2.0 CdO , 0.2-1 % S, 및 0-1 % Se; 열처리된 유리-세라믹 샘플, 실시예 1k는 실시예 1 샘플에 대한 표 1a 및 1b에 지시된 바와 동일한 조성을 갖고; 및 열처리된 유리-세라믹 샘플, 실시예 2a는 실시예 2 샘플에 대한 표 1a 및 1b에 지시된 바와 동일한 조성을 갖는다. 또한, 도 4a 및 4b에 도시된 유리-세라믹은, 본 개시에서 앞서 언급한 바와 같이, 어닐링 후의 이하의 열처리 단계를 포함하는 유리-세라믹 물질의 제조 방법에 따라 각각 준비되었다: 700 °C에서 2 시간 동안(실시예 1k); 및 800 °C에서 1시간 4분(실시예 2a). 또한, 도 4a 및 도 4b에 도시된 모든 샘플은 4 mm의 정규화된 경로 길이를 갖는다. 이들 도면으로부터 명백한 바와 같이, 다양한 조건에 따라 열처리된 모든 유리-세라믹 샘플(실시예 1k 내지 2a)은 CdSe 유리 샘플(비교예 1)과 거의 동일한 파장 범위 및 날카로움의 예리한 컷오프를 나타낸다. 또한, 이들 도면 및 유리-세라믹(표 1a 및 1b 참조)의 각각의 조성으로부터, 특정 열처리 조건을 갖는 이러한 마그네슘 텅스텐 유리-세라믹 조성이 약 320 nm 내지 약 525 nm의 범위 내에서 컷오프 파장 및 그 날카로움을 변화시키고 조정하기 위해 사용될 수 있다는 것이 명백하다. 또한, 실시예 2a 유리-세라믹(~3.84 mol%)이 실시예 1k 유리-세라믹(~0.95 mol%)의 것과 비교할 때 더 높은 마그네슘 함량을 갖는 것은 그것의 더 낮은 컷오프 파장 및 아마도 NIR 범위에서의 그것의 더 높은 투과율에 기여할 수 있다는 것이 명백하다. 따라서, 이론에 얽매이는 것은 아니지만, 다양한 열처리 조건과 함께, 이들 유리-세라믹 조성에서 마그네슘 함량을 변화시키는 것은 유리-세라믹의 스펙트럼 및 컷오프 파장을 변화시키는 효과를 가질 수 있다.

[0181] 이제 도 4c를 참조하면, 비교예 CuInSe 및 CuInS 유리 샘플(각각 "비교예 2" 및 "비교예 3")에 대한 투과율 vs 파장과 함께 도 4a 내의 플롯이 다시 제공된다. 비교예 2 및 비교예 3 스펙트럼 플롯은 2015년 3월 26일에 오크-인스티튜트 에.프.(Okon-Institut e.V.)에 제출된 슈펙타리스 에.프.(Spectaris e.V.) "Exemption Renewal Request 13(b),"로부터 얻었다. 또한, 도 4c는 비교예 CdSe 유리, 비교예 1, 다양한 조건에 따라 열처리된 유리-세라믹 샘플(실시예 1k 및 2a) 및 비교예 CuInSe 및 CuInS 샘플(비교예 2 및 비교예 3)의 컷오프 파장을 도시하도록 스케일링된다. 도 4c로부터, 본 개시에 따른 유리-세라믹 물질(실시예 1k 및 2a)이 비교예 CuInSe 및 CuInS 유리보다 비교예 CdSe 유리의 컷오프 파장에 근접하다는 점에서 성능이 우수하는 점이 분명하다. 즉, 이러한 유리-세라믹은 다른 반도체-도핑된 유리 대안인 CuInSe 및 CuInS에 비해 CdSe 유리의 것에 더 근접한 광학

특성을 갖는다.

[0182] 이제 도 5를 참조하면, 열처리된 유리-세라믹, 실시예 11(표 1a 및 1b 참조)의 x-선 회절("XRD") 플롯이 본 개시의 하나 이상의 예에 따라 제공된다. 이 샘플을 700 °C에서 17 시간 16 분 동안 열처리하였다. 열거된 d 간격(예를 들어, $d = 3.6127$, $d = 3.2193$ 등)에서 피크로부터 명백한 것으로 보이는 바와 같이, 실시예 11 유리 세라믹은 결정질 $MgWO_4$ 텅스텐 산화물 상을 포함할 수 있다. 이론에 얽매이지 않고, 도 5의 XRD 플롯은 또한, 유리-세라믹이 $MxWO_4$ 결정으로서 기술될 수 있는 비-화학량론적 $MgWO_4$ 상 또는 혼합된 알칼리- $MgWO_4$ 상을 포함하고, 여기서 M= Mg 또는 M= Mg 및 Li, Na, K, Rb 및 Cd로 이루어진 알칼리 금속의 군의 하나 이상, 및 $0 < x < 1$ 인 것을 시사할 수 있다.

[0183] 이제 도 6a 내지 6c를 참조하면, 본 개시의 실시예에 따른 스피넬-퀀칭된 유리-세라믹 샘플(즉, 도 6a, 실시예 1, 어닐링 후의 열처리하지 않음) 및 650 °C에서 5시간 35분 동안 및 700 °C에서 17 시간 16 분 동안 열처리된 유리-세라믹 샘플(각각 도 6b 및 도 6c에 도시된 바와 같은 실시예 1h 및 실시예 11)의 라만 분광 플롯이 제공된다. 이전 실시예에서와 같이, 라만 분광 시험의 대상인 모든 유리-세라믹 물질은 표 1a 및 1b의 실시예 1에 따른 유리-세라믹 조성을 가졌다. 도 6b 및 6c의 데이터 시리즈(즉, "#1", "#2-주황색", "#2-회색" 등)와 연관된 특징의 수 지정은 라만 분광 시험을 수행하는 샘플에 대한 특정 평가 위치(이러한 위치에서의 샘플의 색을 포함함)에 대응한다. 도 6a는 추가 열처리 없이 스피넬-퀀칭된 샘플(실시예 1)이 비-결정질 상을 나타내는 다양한 증가된 강도 수준(예를 들어, 470 cm^{-1} 에서 네트워크 굽힘 Si-O, Al-O 및 B-O)을 나타낸다는 것을 입증한다. 대조적으로, 도 6b 및 6c는 열처리된 샘플(실시예 1h 및 11)이 스피넬-퀀칭된 샘플(실시예 1)에서 관찰된 더 낮은 강도 수준과 관련된 동일한 라만 시프트 위치에서 실질적으로 더 높은 강도 수준을 갖는다는 것을 입증하며, 위치는 결정질 상의 존재를 나타낸다(예를 들어, $846\text{ \& } 868\text{ cm}^{-1}$ 에서 MgW_2O_7 과 관련된 W-O-W). 이와 같이, 열처리 조건은, 비제한적으로 345, 376, 404, 464, 718, 846 및 868 cm^{-1} 을 포함하나 이에 제한되지 않는 라만 시프트 위치에서 신호 피크의 존재에 의해 입증되는 바와 같이, 결정질 텅스텐 산화물 상, 예를 들어 MgW_2O_7 의 발달을 초래하는 것이 명백해 보인다. 도 6b 및 6c는 또한 열처리 조건이 결정질 텅스텐 산화물 상(즉, 앞서 요약된 $MxWO_4$ 결정질 상)과 조합하여 또는 그 대신 결정질 텅스텐 아산화물 상(즉, 비-화학량론적 상)의 발달을 초래하는 것을 시사한다.

[0184] 이제 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 본 개시의 실시예에 따른, 650 °C에서 5 시간 35 분 및 700 °C에서 17 시간 16 분 동안 열처리된 유리-세라믹 샘플(각각 실시예 1h 및 실시예 11), 및 스피넬-퀀칭(즉, 실시예 1, 어닐링 후 열처리하지 않음)된 것의 라만 분광 플롯이 제공된다. 이전 실시예에서와 같이, 라만 분광 시험의 대상인 모든 유리-세라믹 물질은 표 1a 및 1b의 실시예 1에 따른 유리-세라믹 조성을 가졌다. 이들 도면의 데이터 시리즈(즉, "#1", "#2-주황색", 등)와 연관된 특징의 수 지정은 라만 분광 시험의 대상인 샘플에 대한 특정 평가 위치(이러한 위치에서의 샘플의 색을 포함함)에 대응한다. 가장 중요하게는, 도 7a 및 7b는, 스피넬-퀀칭된 샘플(실시예 1)이 특정 열처리 조건의 대상인 샘플(실시예 1h 및 11)에 대해 관찰된 높은 강도 수준과 관련된 동일한 라만 시프트 위치에서 실질적으로 더 낮은 강도 수준을 갖는다는 것을 입증한다. 이와 같이, 열처리 조건은 결정질 텅스텐 산화물 상(예를 들어, 도 7a 및 7b 둘 다에 도시된 바와 같은 MgW_2O_7) 및/또는 결정질 텅스텐 아산화물 상(즉, 비-화학량론적 상)의 발달을 초래할 수 있음이 명백하다.

[0185] 이제 도 8을 참조하면, 2 개의 각각의 이온-교환 공정 조건(실시예 10-IOXA 및 10-IOXB)으로부터 얻어진 압축 응력 영역을 갖는 2 개의 유리-세라믹 샘플에 대한 잔류 응력(MPa) vs 기판 깊이(mm)의 플롯이 제공된다. 도 8에서, y-축은 기판 내의 잔류 응력이고, 양의 값은 인장 잔류 응력을 지칭하고 음의 값은 압축 잔류 응력을 지칭한다. 또한, 도 8에서, x-축은 각각의 기판의 깊이이고, 0 mm 및 1.1 mm에서의 값은 기판의 주 표면(예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이, 기판(10)의 주 표면(12, 14))을 나타낸다. 본 실시예에서의 각각의 유리-세라믹 샘플, 실시예 10-IOXA 및 10-IOXB는 실시예 10에 대한 표 1a 및 1b에 지시된 바와 동일한 조성을 갖는다. 또한, 각각의 샘플을 용융시키고 스틸 테이블 상에 캐스팅하여, 본 개시에서 앞서 요약된 방법과 일치하는 광학 패티(patty)를 형성하였다. 이어서, 각각의 샘플을 1시간 동안 570 °C에서 어닐링한 다음, 주위 온도로 로 속도로 냉각시켰다. 이어서, 25 mm x 25 mm x ~1.1 mm의 치수를 갖는 샘플을 마쇄하고 연마하여 어닐링된 광학 패티를 형성하였다. 마지막으로, 실시예 10-IOXA 샘플을 100 % $NaNO_3$ 용융 염 베스에 390 °C에서 여덟(8)시간 동안 침지시켜 그의 압축 응력 영역을 형성하였다. 마찬가지로, 실시예 10-IOXB를 100 % $NaNO_3$ 용융 염 베스에 390 °C에서 열여섯(16)시간 동안 침지시켜 그의 압축 응력 영역을 형성하였다. 실시예 10-IOXA 및 10-IOXB 샘플

플의 실제 두께는 각각 1.10 mm 및 1.06 mm로 측정되었다는 점에 주목한다.

- [0186] 도 8에서 명백한 바와 같이, 더 긴 이온 교환 지속시간은 DOC를 증가시키고, 유리-세라믹의 저장된 변형 에너지 및 피크 장력(즉, 중앙 장력 영역에서 최대 인장 응력)의 크기를 증가시키는 경향이 있고, 동시에 최대 압축 응력을 감소시킨다. 특히, 더 짧은 이온 교환 지속시간을 갖는, 실시예 10-IOXA와 같은 유리-세라믹 샘플은 136.7 μm 의 압축 깊이(DOC)를 갖는 압축 응력 영역, 약 -320 MPa의 최대 압축 응력, 피크 장력 57 MPa로 주어지는 중앙 장력(CT) 영역, 및 16.6 J/m^2 의 저장된 변형 에너지를 나타낸다. 대조적으로, 더 긴 이온 교환 지속시간을 갖는, 실시예 10-IOXB와 같은 유리-세라믹 샘플은 168.0 μm 의 DOC, 약 -270 MPa의 최대 압축 응력, 피크 장력 72 MPa로 주어지는 CT 영역, 및 25 J/m^2 의 저장된 변형 에너지를 나타낸다. 따라서, 더 짧은 이온 교환 공정 지속시간을 갖는 실시예 10-IOXA와 비교할 때, 실시예 10-IOXB 샘플의 더 긴 이온 교환 지속시간은 더 큰 DOC, 더 낮은 최대 압축 응력, 더 큰 피크 장력으로 주어지는 CT 영역 및 더 큰 저장된 변형 에너지를 초래한다.
- [0187] 도 8에 도시된 전술한 유리-세라믹 샘플은 100 % NaNO_3 의 용융 염 배스 내에서의 침지로부터 발달된 압축 응력 영역을 나타내는 것이 명백하지만, 다른 접근법도 본 개시 내에서 고려된다. 예를 들어, 유리-세라믹은 또한 용융된 KNO_3 의 배스, NaNO_3 및 KNO_3 의 혼합물에서 이온-교환될 수 있거나 또는 순차적으로 먼저 NaNO_3 배스에서 이온-교환되고, 둘째로 KNO_3 에서 이온-교환되어, 기관의 표면(들) 상에서, 및 그에 근접하여 압축 응력 수준을 증가시킬 수 있다. 따라서, 설페이트, 클로라이드, 및 이온-교환 금속 이온의 다른 염(예를 들어, Na^+ , K^+ 등)이 또한 이들 배스(들)에서 사용될 수 있다. 또한, 이온-교환 온도는 염 분해 및 응력 완화를 방지하기 위해 약 350 $^{\circ}\text{C}$ 내지 550 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 370 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 450 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 변할 수 있다.
- [0188] 일반적으로 도 9 내지 11b를 참조하여, 상기 기재된 텅스텐 청동 및 다색 텅스텐 청동 유리-세라믹에서 뚜렷한 크기 영역의 결정이 발견되었다. 결정 크기는 기본 유리 조성에 의존하였지만, 또한 열처리 시간 및 온도에 의해 약간 조정될 수도 있었다. 추가로, 결정화 속도는 산화 칼슘(CaO)의 작은 첨가로 상당히 증가되고, 이것은 텅스텐 산화물과 상호작용하여, 스킨라이트(scheelite)의 나노결정, 또는 핵형성 부위로서 작용할 수 있는 비-화학량론적 스킨라이트-유사 구조를 형성하는 것으로 여겨진다.
- [0189] 이제, 도 9를 참조하면, 비교적 큰 결정이 매우 과알루미늄 텅스텐 청동 용융물(예를 들어, M_xWO_3 유리-세라믹)에서 발견되었고, 이는 도 9에 도시되고 위에 기술된 바와 같다. 이들 결정은 형상이 바늘-유사이고, 길이가 100 내지 250 nm이고, 폭이 5 내지 30 nm이다. 퀀칭된 상태에서, 2 개의 철판 사이에서 급속히 퀀칭된 후(즉, 스플랫 퀀칭), 이들 유리-세라믹 물질은 x-선 비결정질이고 주사 전자 현미경(SEM) 분석은 침전물(결정, 결정자)이 존재하지 않음을 보여주었다. 퀀칭된 유리를 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 이상 동안 열처리하고, 10 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 실온으로 냉각시킨 후, 텅스텐 청동 침전물은 알루미늄-풍부 바늘과 함께 형성된다. 침전물 농도는 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 40 분 동안 열처리하고 10 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 실온으로 냉각시킨 후에서와 같이 열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 열처리 후에 형성된 결정자의 x-선 에너지-분산 x-선 분광(EDS) 맵은 이들이 텅스텐, 산소, 및 칼륨으로 구성된다는 것을 보여준다.
- [0190] 도 10a 및 10b를 참조하면, 적어도 몇몇 과알칼리성 텅스텐 청동 용융물($\text{R}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 > 0$) 결정자 크기는 과알루미늄 용융물의 것보다 작았고(도 9), 알루미늄-풍부 바늘의 형성은 없었다. 과알루미늄 용융물과 유사하게, 이러한 과알칼리성 물질은 2 개의 철판 사이에서 퀀칭되었을 때(즉, 스플랫 퀀칭됨) x-선 비결정질이었다. 현미경 사진은 열처리 전에 물질에 결정자가 존재하지 않음을 보여준다. 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 시간 내지 30 시간의 시간 동안의 스플랫 퀀칭의 열처리 후, 1 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 475 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 실온으로 로 속도로 냉각시킨 후, 도 10a 내지 10b에 도시된 바와 같이, TEM 분석은 높은 중형비의 바늘-유사 텅스텐 청동 결정자의 형성을 나타내었다. 대부분의 생성된 바늘은 직경이 2 내지 7 nm이고, 길이가 10 내지 30 nm이었다. 열처리된 스플랫-퀀칭 샘플의 x-선 EDS는 결정자가 텅스텐을 함유하였음을 밝혔다.
- [0191] 도 11a 및 11b를 참조하면, 은 텅스텐 청동 유리-세라믹은 2 내지 4의 중형비, 대부분 약 2 내지 20 nm의 길이, 대부분 약 2 내지 10 nm의 직경, 및 물질 유리-세라믹의 약 11 내지 14.8 부피 퍼센트를 갖는 일반적으로 막대-유사 형상의 결정자를 포함하였다. 도 11a 및 11b에 나타난 샘플을 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 동안 열처리하고, 1 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 475 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 다음, 실온으로 로 속도로 냉각시켰다. 이어서, 케인(cane)의 한 단부가 실온으로 남아 있고 케인의 나머지 단부가 650 $^{\circ}\text{C}$ 에 있도록 5 분 동안 구배로 내에 케인을 배치하였다. 각각의 단부 사이의 영역을 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 650 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 대략 균일한 구배에 노출시켰다. 온도가 대략 575 $^{\circ}\text{C}$ 초과인 영역

에서, 색은 청색으로부터 녹색으로, 황색으로, 주황색으로, 그리고 최종적으로 적색으로 이동하기 시작하였다. 모든 색은 매우 투명하였다.

[0192] 전술한 바와 같이, 몇몇 예시적인 실시양태에 따르면, 유리-세라믹은 약 400 nm 내지 약 700 nm 범위의 광의 하나 이상의 50 nm-폭의 파장 대역에 걸쳐 약 5 %/mm 이상의 투과율을 갖는다. 그러나, 다른 실시양태에서, 유리-세라믹은 불투명한 것과 같은 더 낮은 투과율을 갖는다. 적어도 몇몇 이러한 실시양태에 따르면, 이들 유리-세라믹은 이들이 광을 강하게 흡수하지만 산란하지 않고 매우 낮은 헤이즈를 갖는다는 점에서 독특하다. 다양한 이러한 실시양태에 따르면, 유리-세라믹은 200-400 nm 파장을 갖는 광의 적어도 일부(예를 들어, 최대 90 % 초과)에 대해 0.07 이상의 밀리미터당 광학 밀도(OD/mm)를 가지며, 동일 파장에서 최대 25 OD/mm, 및/또는 10 % 미만의 헤이즈이고, 광학 밀도는 분광 광도계로 수행된 광학 흡광도의 측정으로부터 계산되고, 헤이즈는 헤이즈 미터 광각 산란 시험에 의해 측정된다. 다양한 이러한 실시양태에 따르면, 유리-세라믹은 400-750 nm 파장을 갖는 광의 적어도 일부(예를 들어, 최대 90 % 초과) 광에 대해 0.022 이상의 밀리미터당 광학 밀도(OD/mm)를 가지며, 동일 파장에서 최대 10 OD/mm, 및/또는 10 % 미만의 헤이즈이다. 다양한 이러한 실시양태에 따르면, 유리-세라믹은 750-2000 nm 파장을 갖는 광의 적어도 일부(예를 들어, 최대 90 % 초과) 광에 대해 0.04 이상의 밀리미터당 광학 밀도(OD/mm)를 가지며, 동일 파장에서 최대 15 OD/mm, 및/또는 10 % 미만의 헤이즈이다.

[0193] 티타늄 함유 실시예

[0194] 이제 표 8a 및 8b를 참조하면, 티타늄을 포함하는 제품을 위한 예시적인 유리 세라믹 조성의 목록이 제공된다.

[0195] [표 8a]

산화물 (mol%)	889FLY	889FLZ	889FMA	889FMB	889FMC	889FMD	889FME	889FMF	889FMG
SiO ₂	57.86	60.88	63.89	70.92	67.93	64.92	63.92	62.21	65.79
Al ₂ O ₃	12.05	9.03	9.03	9.03	9.03	9.03	12.04	13.40	13.78
B ₂ O ₃	20.08	20.07	20.07	10.04	10.03	10.03	7.02	4.92	4.91
Li ₂ O	6.02	6.02	3.01	6.02	6.02	6.02	6.02	0.00	7.75
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	6.00	7.00	13.19	1.94
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.29	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.01
SnO ₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.05
ZnS	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.68	1.61	1.64
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.90
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Cl-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.17	2.21
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
R ₂ O- Al ₂ O ₃	-6.02	-3.01	-6.02	-3.01	-0.01	2.99	0.98	-0.21	-4.06

[0196]

[0197] [표 8b]

산화물 (mol%)	889FRY	889FRZ	889FSA	889FSB	889FSC	889FSD	889FSE
SiO₂	63.02	63.26	63.46	63.71	62.93	62.94	62.90
Al₂O₃	3.21	3.23	3.24	3.25	3.21	3.21	3.21
B₂O₃	19.33	19.40	19.46	19.54	19.29	19.28	19.29
Li₂O	7.42	7.45	7.47	7.50	7.41	7.40	7.40
Na₂O	1.85	1.86	1.87	1.87	1.85	1.85	1.85
K₂O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SnO₂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ZnS	1.18	0.79	1.18	0.79	1.57	1.56	1.57
P₂O₅	1.82	1.83	1.83	1.84	1.82	1.82	1.82
Fe₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO₂	2.11	2.12	1.42	1.43	1.88	1.88	1.88
As₂O₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V₂O₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
R₂O- Al₂O₃	6.06	6.08	6.10	6.13	6.05	6.05	6.05

[0198]

[0199] 이제 표 8c 및 도 12a 내지 17b를 참조하면, 표 8a 및 8b로부터의 조성의 샘플링에 대한 광학 데이터가 제공된다.

[0200] [표 8c]

유리 코드	열처리	평균 UV 투과율 (%) (200-400 nm)	평균 VIS 투과율 (%) (400-750 nm)	평균 NIR 투과율 (%) (750-1500 nm)
889FLZ	만들어진 대로의	22.7	73.8	88.6
889FLZ	600° C-1 시간	23.7	76.2	87
889FMB	만들어진 대로의	22.8	71.2	87.3
889FMB	700° C-1 시간	17	54.9	66.3
889FMC	만들어진 대로의	19.3	61.2	83.2
889FMC	500° C-1 시간	66.7	84	91.8
889FMC	600° C-1 시간	7.3	11.3	6.7
889FMD	만들어진 대로의	20.8	64.2	83.9
889FMD	500° C-1 시간	2.1	33	73.5
889FMD	600° C-1 시간	0.4	4.1	0.8
889FME	만들어진 대로의	26.1	80.5	88.9
889FME	600° C-1 시간	14	59.9	64
889FME	700° C-1 시간	12.2	53.1	42.7
889FMG	만들어진 대로의	20	67.5	85.9
889FMG	700° C-1 시간	6.7	15.4	12
889FMG	700° C-2 시간	2.2	7.7	4

[0201]

[0202]

표 8c 및 도 12a-17b의 다양한 조성은 배치 성분을 계량하고, 셰이커-혼합기 또는 볼 밀에 의해 배치 성분을 혼합하고, 용융 실리카 도가니 내에서 1300-1650 °C의 온도에서 4-32 시간 동안 용융시킴으로써 준비되었다. 유리를 금속 테이블 상에서 캐스팅하여 0.5 mm 두께의 유리의 패티를 생성하였다. 일부 용융물을 스틸 테이블 상에서 캐스팅하고, 이어서 스틸 롤러를 사용하여 시트로 롤링하였다. 광학 투과 및 흡광도를 발달시키고 제어하기 위해, 샘플을 주위 공기 전기 오븐 내에서 425-850 °C 범위의 온도에서 5-500 분 범위의 시간 동안 열처리하였다. 이어서, 샘플 패티를 0.5 mm의 두께로 연마하고 시험하였다.

[0203]

표 8c 및 도 12a 내지 17b의 데이터로부터 명백한 바와 같이, 티타늄 함유 유리의 제조된 대로의 상태는 NIR 영역에서 매우 투명하고 가시광선 파장에서 매우 투명하다. 약 500 °C 내지 약 700 °C 범위의 온도에서 열처리시, 결정질 상(즉, 티타늄 아산화물)이 침전되고 이들 샘플의 광학 투과율이 감소하고, 일부는 NIR에서 강하게 흡수된다.

[0204]

표 8c의 각각의 조성에 대해 분말 x-선 회절을 수행하였고, 제조된 대로의 상태 및 어닐링되지 않은 상태에서 모든 조성이 x-선 비결정질인 것으로 나타났다. 열처리된 샘플은 아나타제(889FLY) 및 루틸(889FMC 및 889FMD)을 포함한 일부 티타니아-함유 결정질 상의 증거를 보여주었다. 샘플은 낮은 헤이즈(즉, 약 10 % 이하, 또는 약 5 % 이하, 또는 약 1 % 이하, 또는 약 0.1 % 이하)를 나타낸다. 이론에 얽매이지 않고, 제조된 대로의 및 후-열처리된 상태에서 이러한 조성이 나타내는 낮은 헤이즈는, 결정자가 매우 작은(즉, 약 100 nm 이하) 및 낮은 존재비(즉, TiO₂가 단지 약 2 mol%로 도입된다는 사실로 인한 것임)로 인한 것이다. 따라서 이들 물질에서 형성된 좋은 종래의 분말 XRD에 대해 검출 한계(크기 및 존재비) 미만인 것으로 여겨진다. 이러한 가설을 TEM

현미경에 의해 확인하였다.

[0205] 이제 도 18a 내지 18d를 참조하면, 1 시간 동안 700 °C에서 열처리된 유리 코드 조성 889FMC 샘플 내의 티타니아-함유 결정의 4 가지 상이한 배율의 TEM 현미경 사진이 제공된다. 이들 결정은 외관이 막대-유사고, 평균 폭이 약 5 nm이고 평균 길이가 약 25 nm이다.

[0206] 이제 도 19a 및 19b를 참조하면, 유리 코드 조성 889FMC의 열처리된 샘플의 TEM 현미경 사진(도 19a) 및 상응하는 EDS 원소 지도(도 19b)가 제공된다. 도 19a로부터 알 수 있는 바와 같이, 샘플은 복수의 결정자를 포함한다. EDS 맵을 티타늄을 검출하도록 설정하였다. 알 수 있는 바와 같이, 티타늄의 EDS 맵핑의 결과는 결정자와 밀접하게 추적되며, 이는 결정자가 티타늄이 풍부하다는 것을 나타낸다. 이 맵에서, 광 또는 '백색' 영역은 Ti의 존재를 나타낸다.

[0207] 이제, 표 9a를 참조하면, 티타늄을 함유하지 않는 예시적인 유리 조성이 제공된다.

[0208] [표 9a]

산화물 (mol%)	196KGA
SiO ₂	66.5646
Al ₂ O ₃	9.5109
B ₂ O ₃	9.3209
Li ₂ O	3.8038
Na ₂ O	4.3623
K ₂ O	1.5693
MgO	0.0148
SnO ₂	0.0951
WO ₃	3.8045
MoO ₃	0.9511
Fe ₂ O ₃	0.0027
합계	100.0000

[0209]

[0210] 표 9b는 다양한 유리에 대한 태양 성능 측정 항목을 제공한다. 표 9b에서, 조성 196KGA는 이중 융합 라미네이트의 클래드 층으로서 통합되었고(즉, 총 클래드 유리-세라믹 두께 = 0.2 mm), 여기서 라미네이트의 코어 조성은 코닝 인코포레이티드®(Corning Incorporated®)의 화학적으로 강화된 고릴라®(Gorilla®) 유리이다. 조성 196KGA는 1 mm 두께였고, 30 분 동안 550 °C에서 열처리되었고, 1 °C/분으로 475 °C로 냉각되도록 하였다. 889FMD 샘플은 두께 5 mm였고, 600 °C에서 1 시간 동안 열처리하였다. 889FMG 샘플은 0.5 mm 두께였고, 700 °C에서 2 시간 동안 열처리되었다. VG10 샘플은 생-고뱅®(Saint-Gobain®)에 의해 상표명 SGG VENUS(VG 10)으로 판매되는 유리를 나타내고, 두께가 서로 상이하다.

[0211] [표 9b]

태양 성능 측정 항목	196KGA (0.2 mm)	889FMD (0.5 mm)	889FMG (0.5 mm)	VG10 (3.85 mm)	VG10 (2.1 mm)	VG10 (0.7 mm)
T _L (A/2°)	2.6%	4.7%	6.8%	10.6%	28.1%	61.7%
T _L (ISO 9050)	3.2%	5.3%	7.5%	10.7%	28.3%	61.9%
T _{TS} (ISO 13837A)	28.0%	28.9%	31.4%	32.8%	44.0%	68.1%
T _{DS} (ISO 13837A)	2.0%	3.3%	6.7%	8.8%	24.4%	58.2%
R _{DS} (ISO 13837A)	4.0%	4.0%	4.0%	4.3%	4.6%	5.9%
T _E (ISO 9050)	2.1%	3.3%	6.8%	8.7%	24.4%	58.1%
T _{UV} (ISO 9050)	0.0%	0.3%	3.0%	1.1%	6.7%	35.9%
T _{UV} (ISO 13837A)	0.2%	1.0%	6.1%	3.0%	11.8%	42.8%
T _{IR} (VW TL 957)	1.4%	2.6%	5.9%	7.0%	21.0%	55.3%

[0212]

[0213] 표 9b에서, T_L은 총 가시광선 투과율이다(380 nm 내지 780 nm의 파장 범위에서 글레이징을 통한 광의 가중-평

균 투과율이고, ISO 9050 섹션 3.3에 따라 시험됨). T_{TS} 는 총 투과된 태양(또한, 태양 계수("SF") 또는 총 태양열 투과("TSHT"))라고도 지칭되고, 이는 T_{DS} (총 직접 태양) + 글레이징에 의해 흡수되고 나서 ISO 13837-2008 부록 B & ISO 9050-2003 섹션 3.5에 의해 측정된 바와 같이 차량 내부 내로 재방사된 태양 에너지의 분율의 합이다. 이 경우에, T_{TS} 는 4 m/s(14 km/hr)의 풍속 조건의 주차된 차에 대해 계산되고, $\%T_{TS}$ 는 $(\%T_{DS}) + 0.276 * (\% \text{ 태양 흡수})$ 와 동일하다. T_{DS} 는 총 직접 태양 투과율("태양 투과"("Ts") 또는 "에너지 투과"로도 지칭되고, 이는 ISO 13837 섹션 6.3.2에 의해 시험된 바와 같이 300 nm 내지 2500 nm의 광장 범위에서 글레이징을 통한 광의 가중-평균 투과)이다. R_{DS} 는 반사된 태양 성분(즉, 명목상 4 % 프레넬 반사를 갖는)이다. T_E 는 태양 직접 투과율이다. T_{UV} 는 ISO 9050 및 ISO 13837A 하에서 측정된 UV 투과율이다. T_{IR} 은 폭스바겐(Volkswagen) 표준 TL 957 하에서 측정된 적외선 투과율이다.

[0214] 표 9b의 데이터로부터 자명한 바와 같이, 유리 코드 196KGA는 최상의 광학 성능을 갖고, 매우 짧은 경로 길이(0.2 mm)에서 최저 UV, VIS, 및 NIR 투과율을 생성할 수 있다. 0.5 mm 두께의 티타늄 함유 조성 889FMD 및 889FMG는 3.85 mm 이하의 경로 길이에서 VG10 유리에 우수한 광학 성능을 생성하였다. 다시 말해서, 티타늄 함유 조성 889FMD 및 889FMG는 더 짧은 경로 길이를 가짐에도 불구하고 VG10 유리보다 우수한 성능을 가졌다.

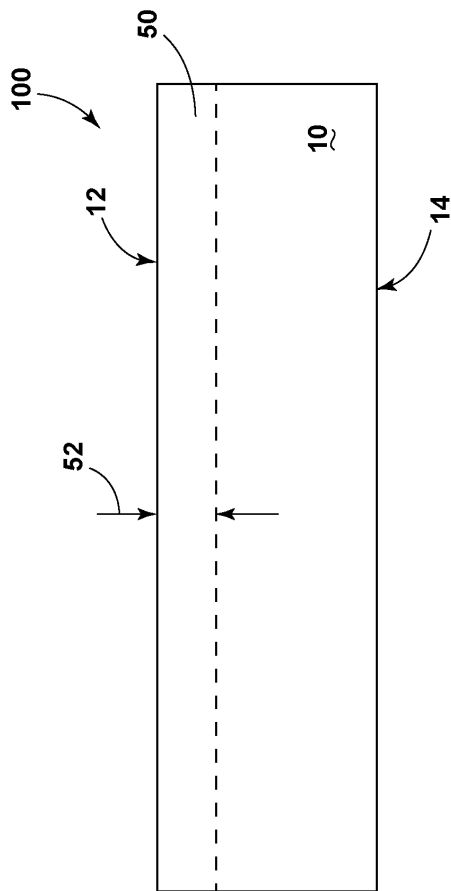
[0215] 또한 본 명세서에 개시되거나 고려되는 적어도 몇몇 유리-세라믹을 참조하면, 유리-세라믹은 비결정질 상 및 결정질 상을 포함하며, 여기서 결정질 상은 본 명세서에 개시된 바와 같은 화학식 M_xTiO_2 , M_xWO_3 등의 침전물과 같이 본 명세서에 개시된 바와 같은 청동-구조를 포함한다(예를 들어, 포함한다, 이다, 대부분이다). 결정질 상의 부피 분율은 약 0.001 % 내지 약 20 %, 또는 약 1 % 내지 약 20 %, 또는 약 5 % 내지 약 20 %, 또는 약 10 % 내지 약 20 %, 또는 약 10 % 내지 약 30 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 50 %의 범위일 수 있다. 다른 실시양태에서, 결정질 상의 부피 분율은 약 0.001 % 내지 약 20 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 15 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 10 % 또는 약 0.001 % 내지 약 5 %, 또는 약 0.001 % 내지 약 1 % 범위일 수 있다. 다른 고려된 실시양태에서, 유리-세라믹에서 결정질 상의 부피 분율은 50 % 초과일 수 있다.

[0216] 또한, 본 명세서에 개시되거나 고려되는 적어도 몇몇 유리-세라믹을 참조하면, 유리-세라믹은 비결정질 상 및 결정질 상을 포함하며, 여기서 결정질 상은 본 명세서에 개시된 바와 같은 화학식 M_xTiO_2 , M_xWO_3 등의 침전물과 같이 본 명세서에 개시된 바와 같은 청동 구조를 포함하고(예를 들어, 포함하고, 이고, 대부분이고), 여기서 M은 본 명세서에 개시된 바와 같은 도펀트 양이온을 나타내고, 침전물(예를 들어, 결정)은 아산화물이고, 여기서 $0 < x < 1$ 이고, 예컨대 여기서 $0 < x < 1$, 예컨대 여기서 $0 < x < 0.9$, 예컨대 여기서 $0 < x < 0.75$, 예컨대 여기서 $0 < x < 0.5$, 예컨대 여기서 $0 < x < 0.2$ 및/또는 여기서 $0.01 < x < 1$, 예컨대 여기서 $0.01 < x < 1$, 예컨대 여기서 $0.1 < x < 1$, 예컨대 여기서 $0.2 < x < 1$, 예컨대 여기서 $0.5 < x < 1$, 및/또는 여기서 $0.001 < x < 0.999$, 예컨대 여기서 $0.01 < x < 0.99$, 예컨대 여기서 $0.1 < x < 0.9$, 예컨대 여기서 $0.2 < x < 0.9$ 또는 여기서 $0.1 < x < 0.8$ 이다.

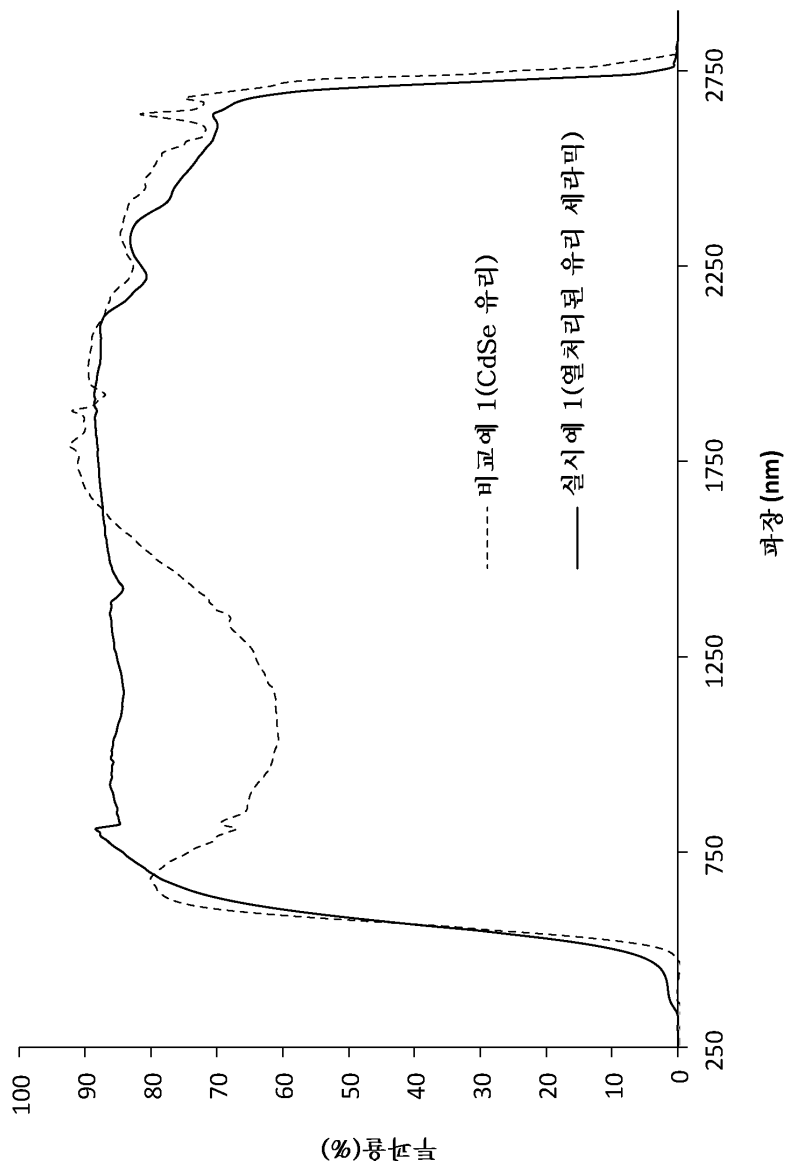
[0217] 다양한 예시적인 실시양태에 도시된 바와 같은 방법 및 제품의 구성 및 배열은 단지 예시적인 것이다. 단지 몇몇 실시양태가 본 개시에서 상세히 기술되었지만, 본 명세서에 기술된 소재의 신규한 교시 및 장점을 물질적으로 벗어나지 않으면서 많은 변경이 가능하다(예를 들어, 다양한 요소의 크기, 치수, 구조, 형상, 및 비율, 파라미터의 값, 장착 배열, 물질의 사용, 색, 배향의 변형). 일체로 형성된 것으로 도시된 몇몇 요소는 다수의 부품 또는 요소로 구성될 수 있고, 요소의 위치는 역전되거나 다른 방식으로 변화될 수 있고, 개별 요소 또는 위치의 성질 또는 개수는 바뀌거나 변경될 수 있다. 임의의 공정, 논리적 알고리즘, 또는 방법 단계들의 순서 또는 시퀀스는 대안적인 실시양태에 따라 변경되거나 재순서화될 수 있다. 다양한 예시적인 실시양태의 설계, 작동 조건 및 배열에서 다른 대체, 변경, 수정 및 생략이 또한 본 발명의 기술의 범주로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있다.

도면

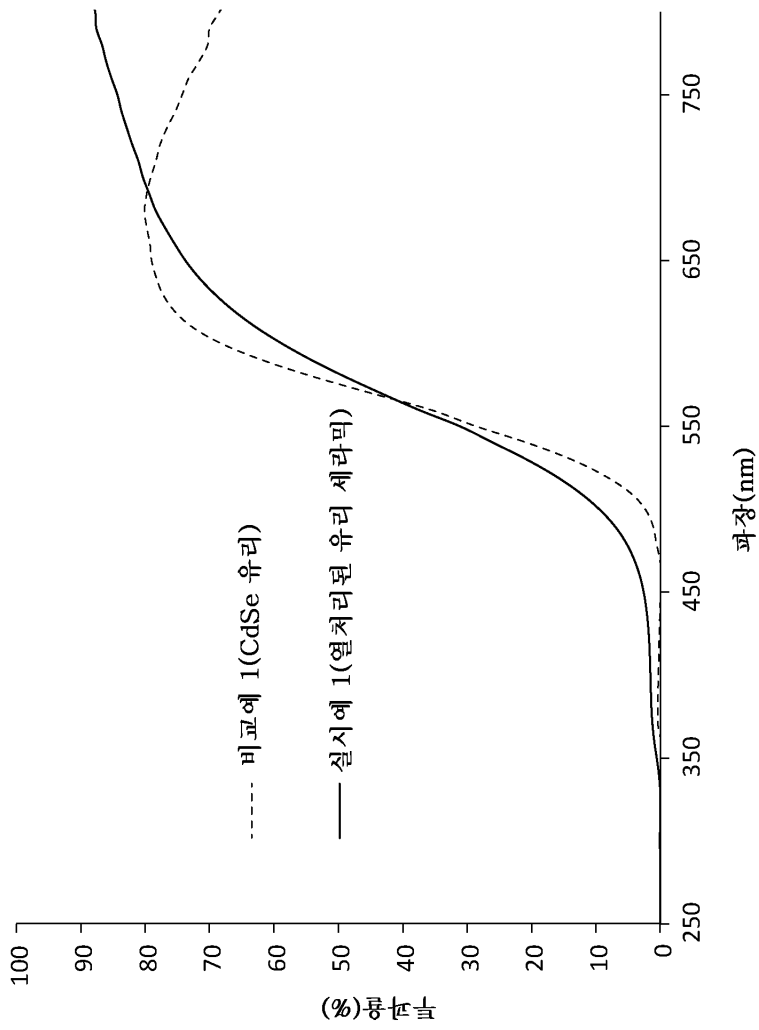
도면1



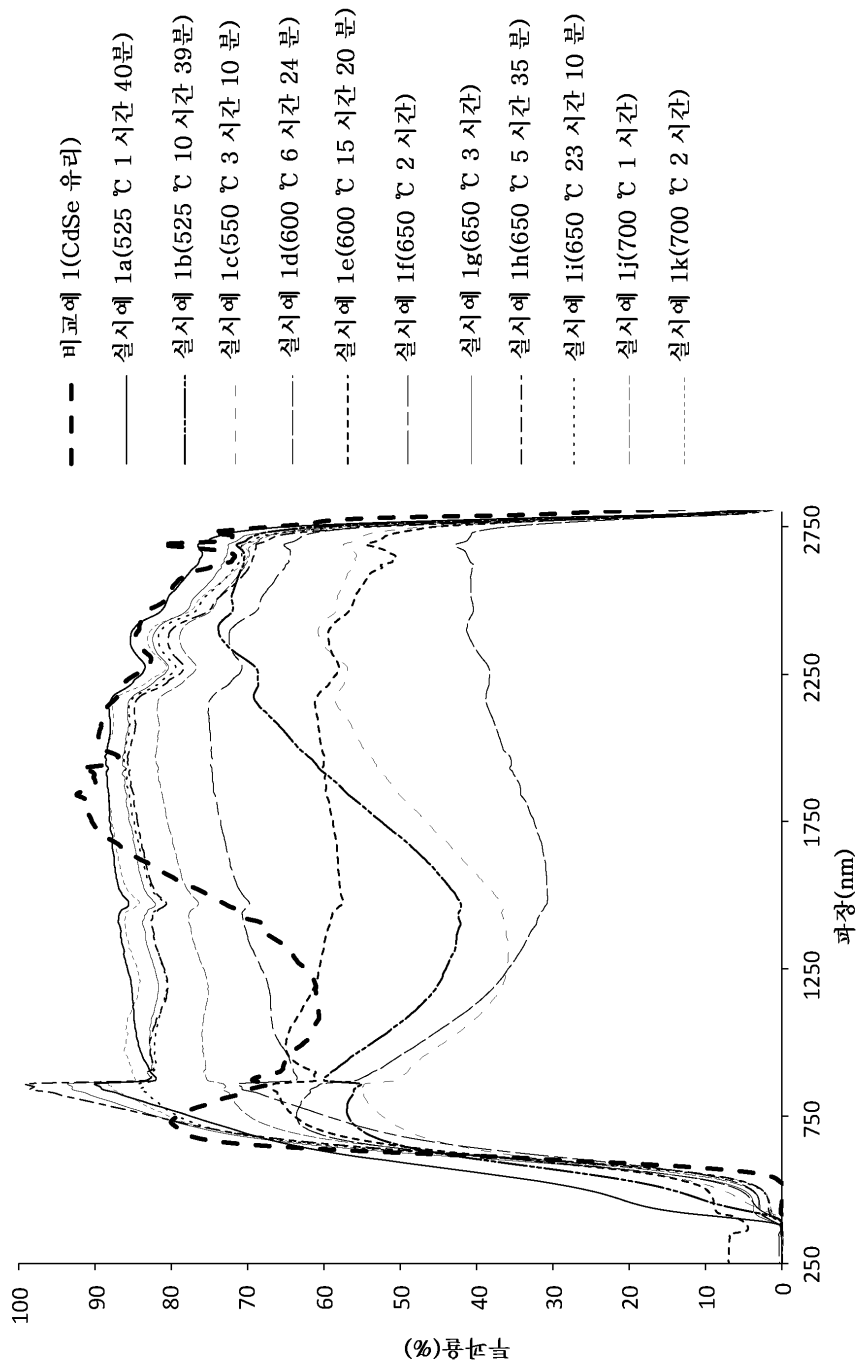
도면2a



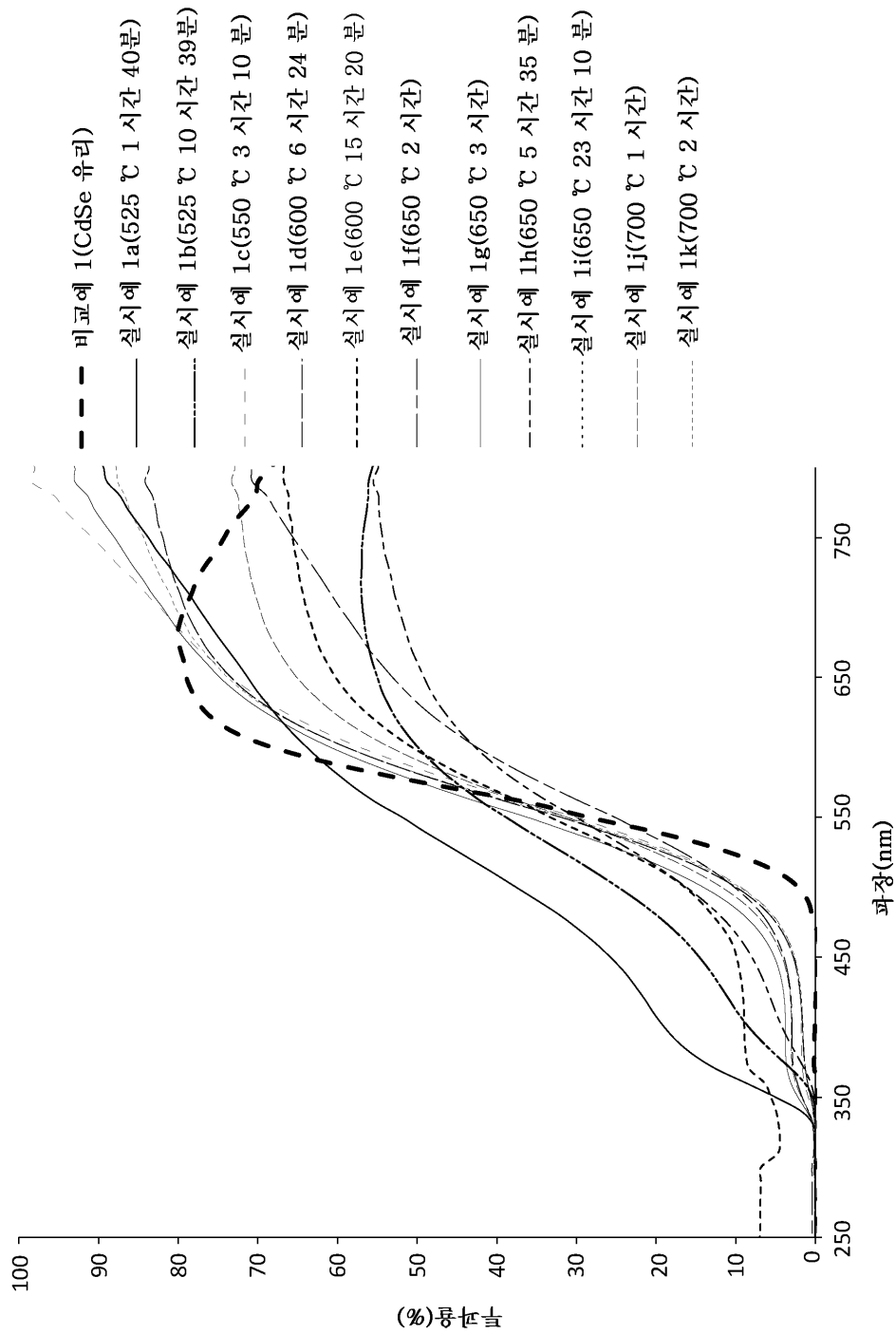
도면2b



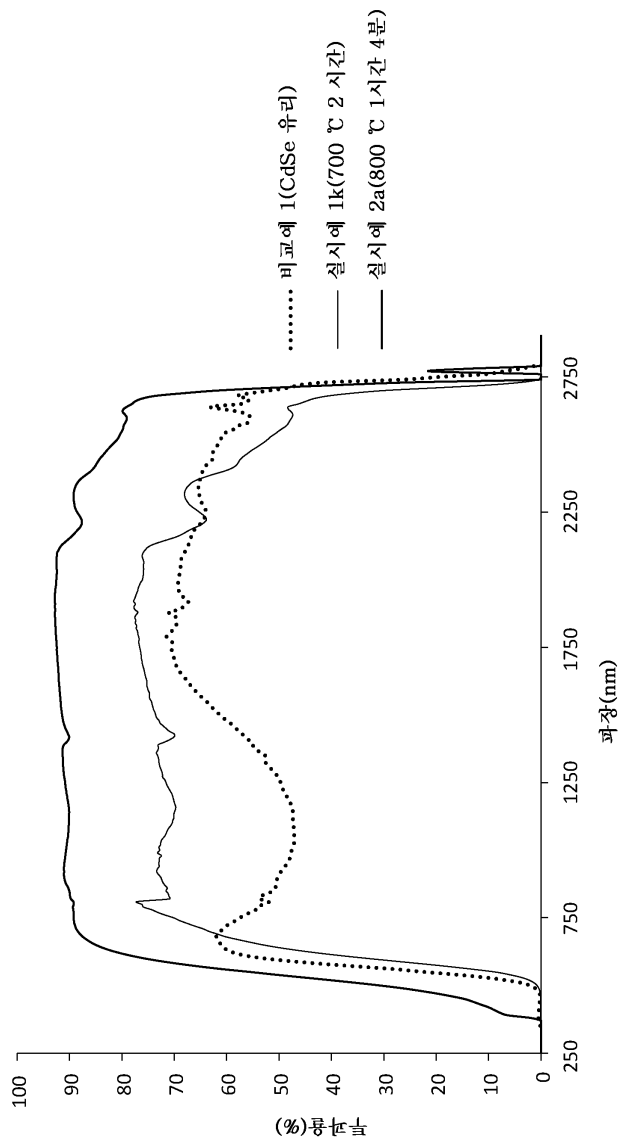
도면3a



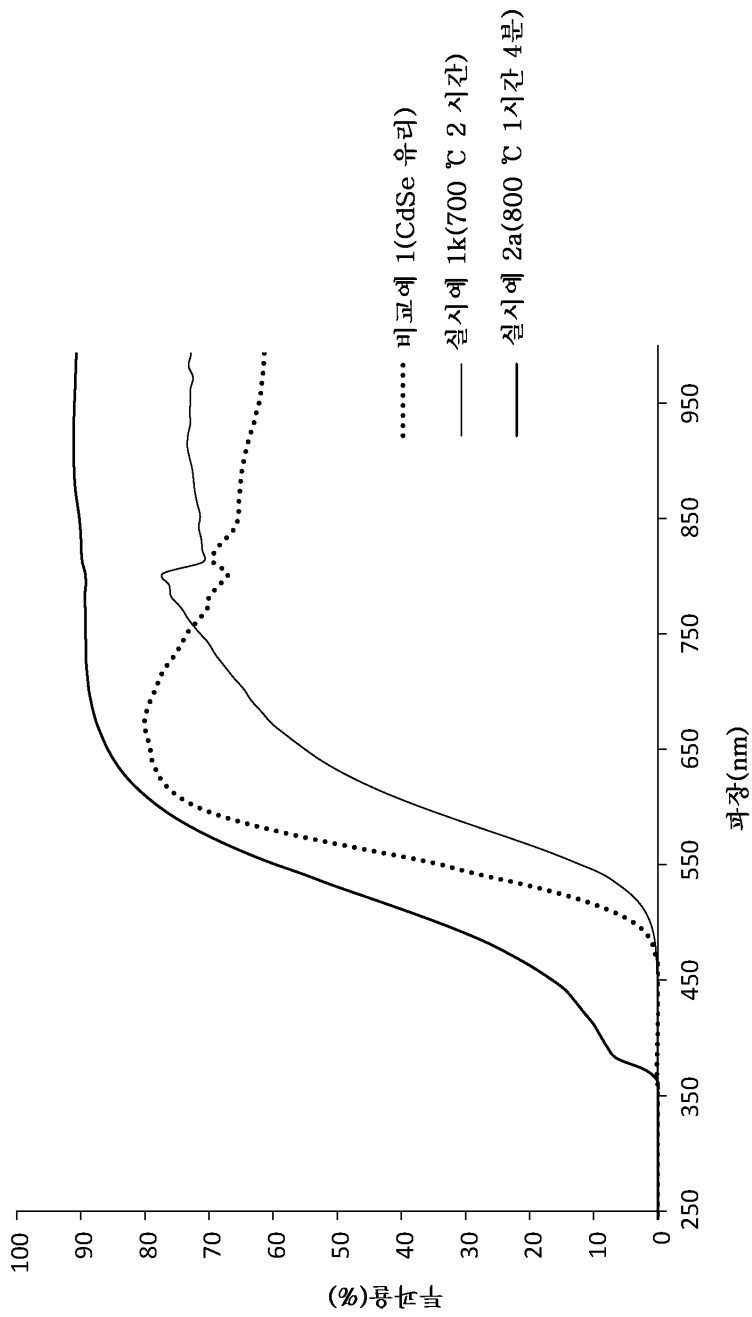
도면3b



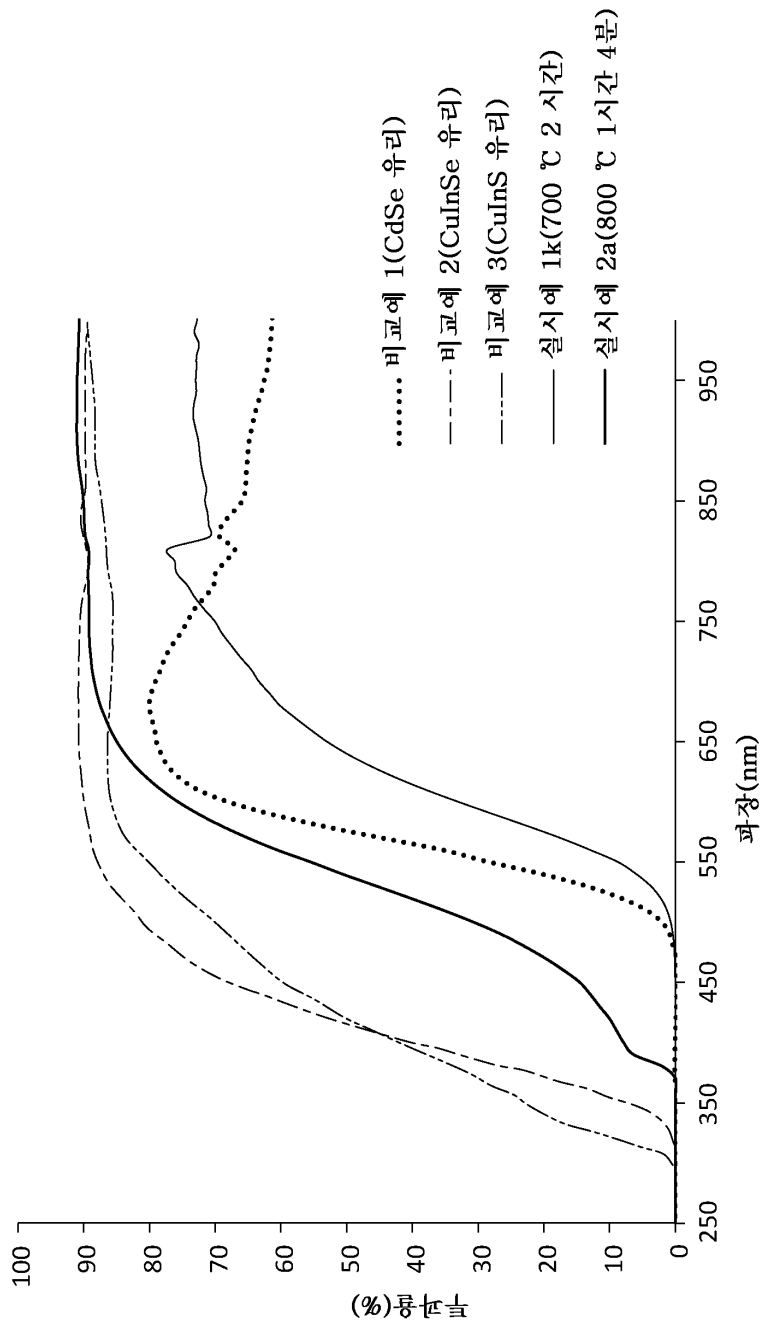
도면4a



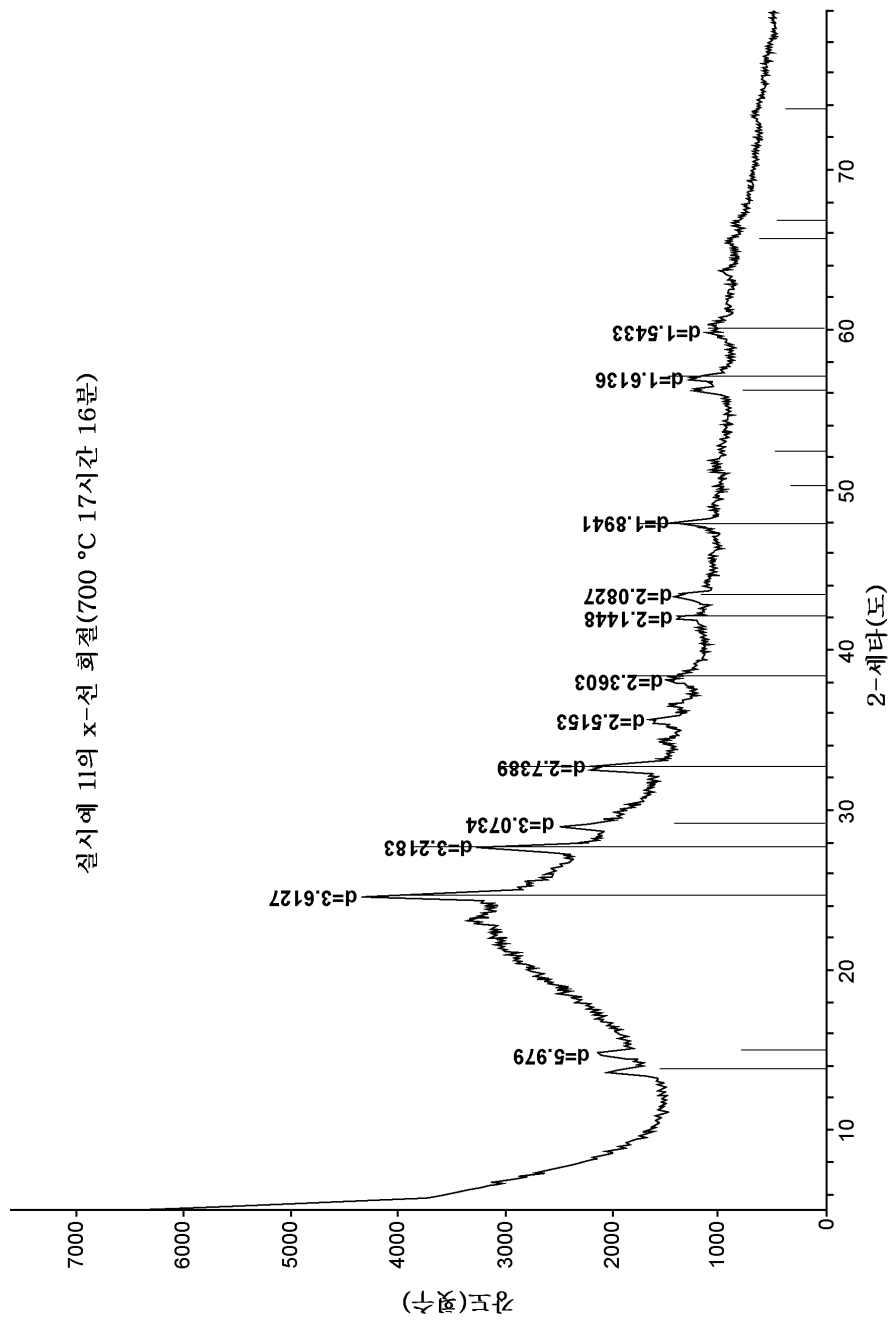
도면4b



도면4c

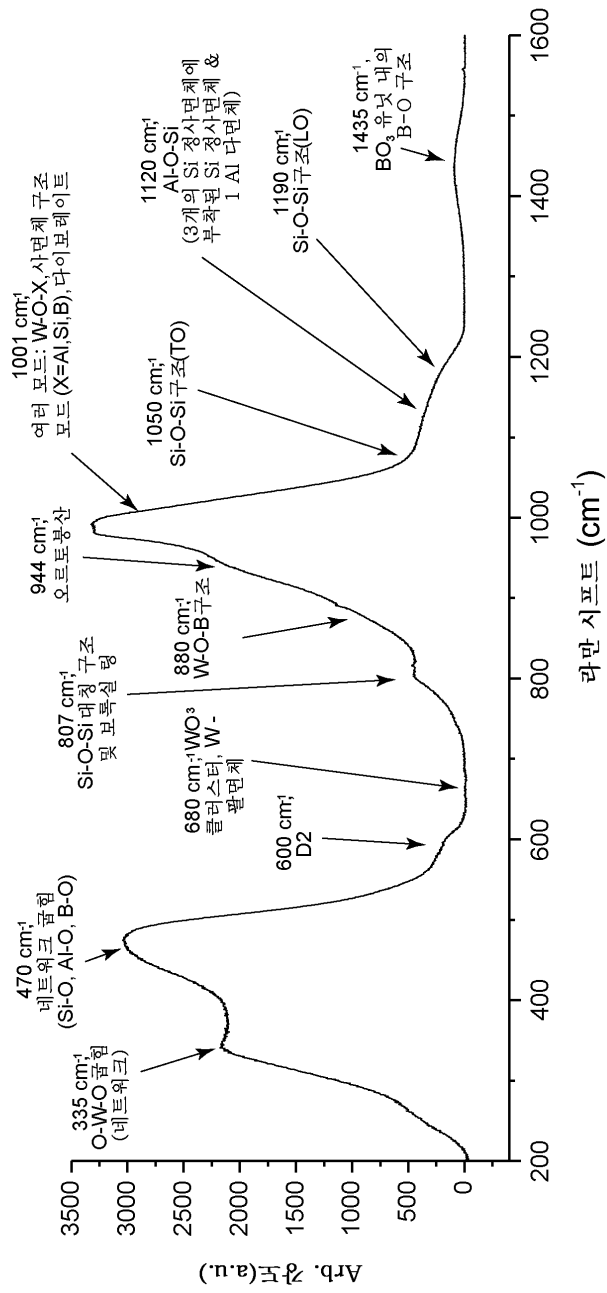


도면5



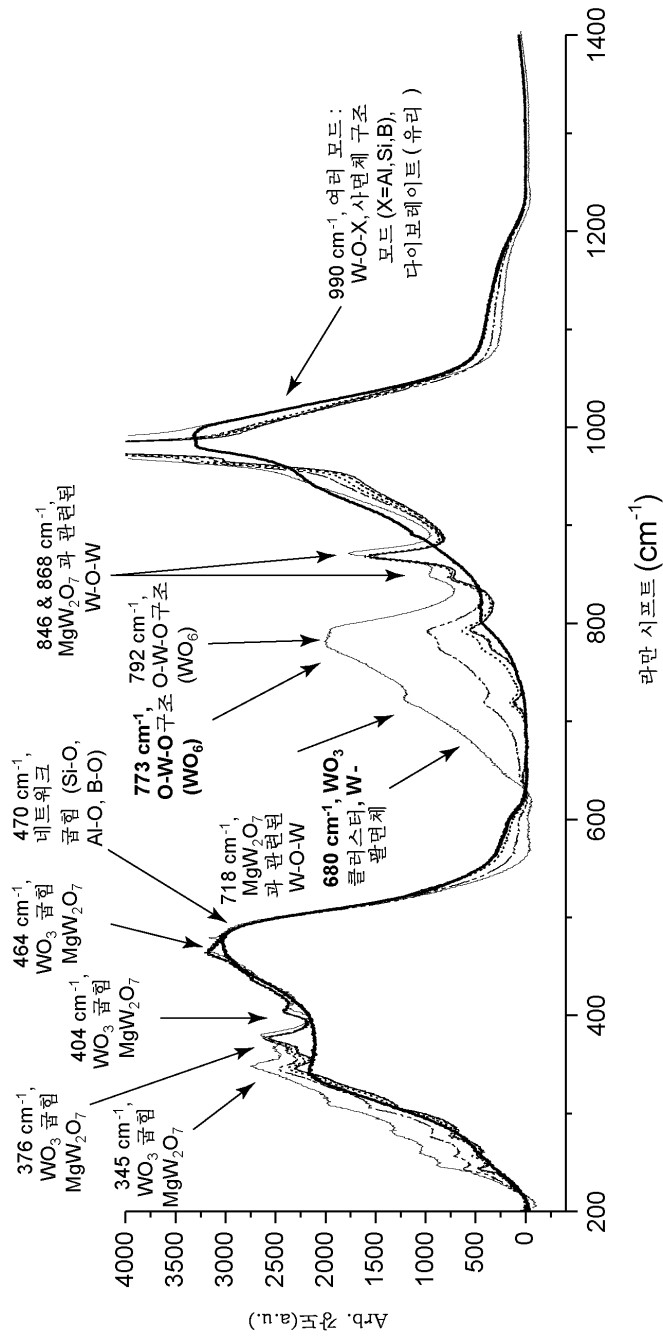
도면6a

— 실시예 1(스플랫 웨칭 제어, 열처리하지 않음)

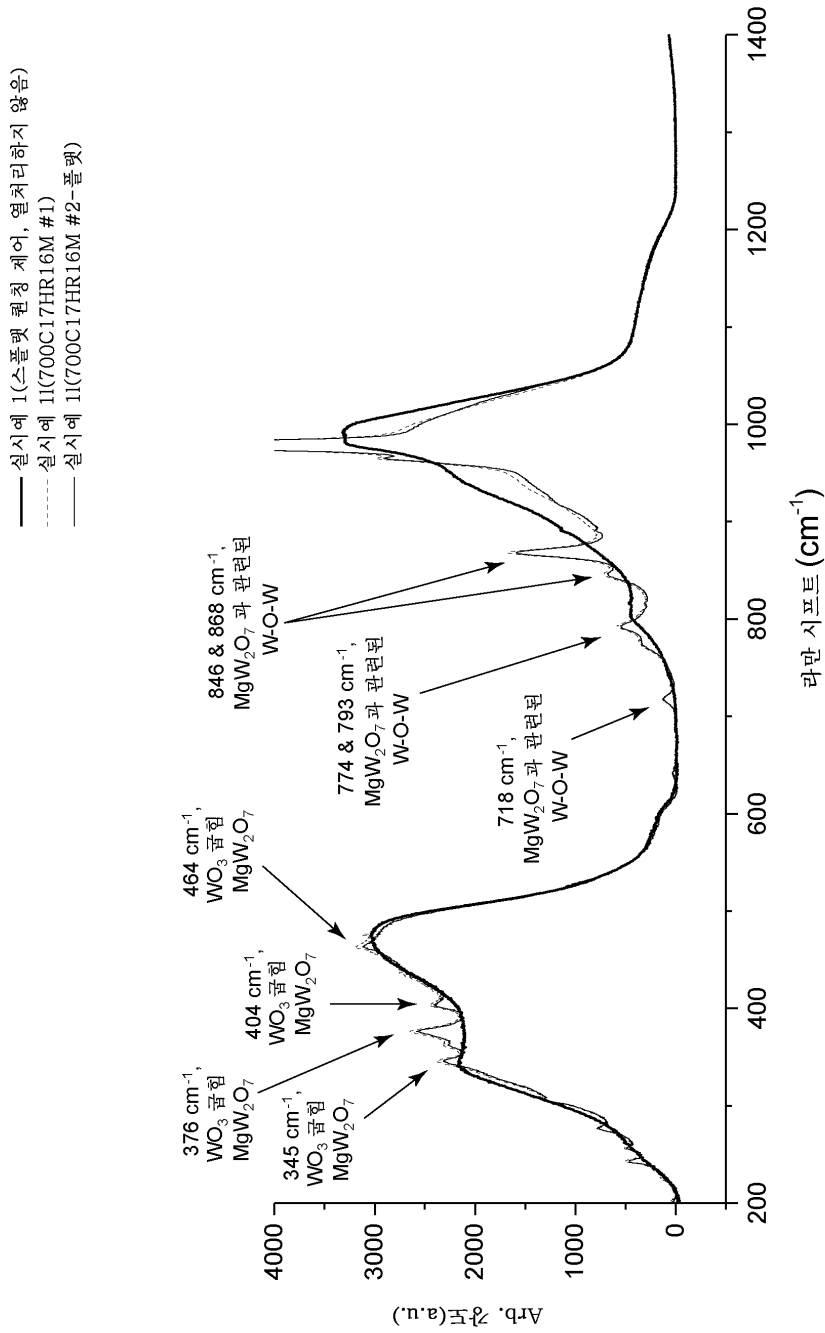


도면6b

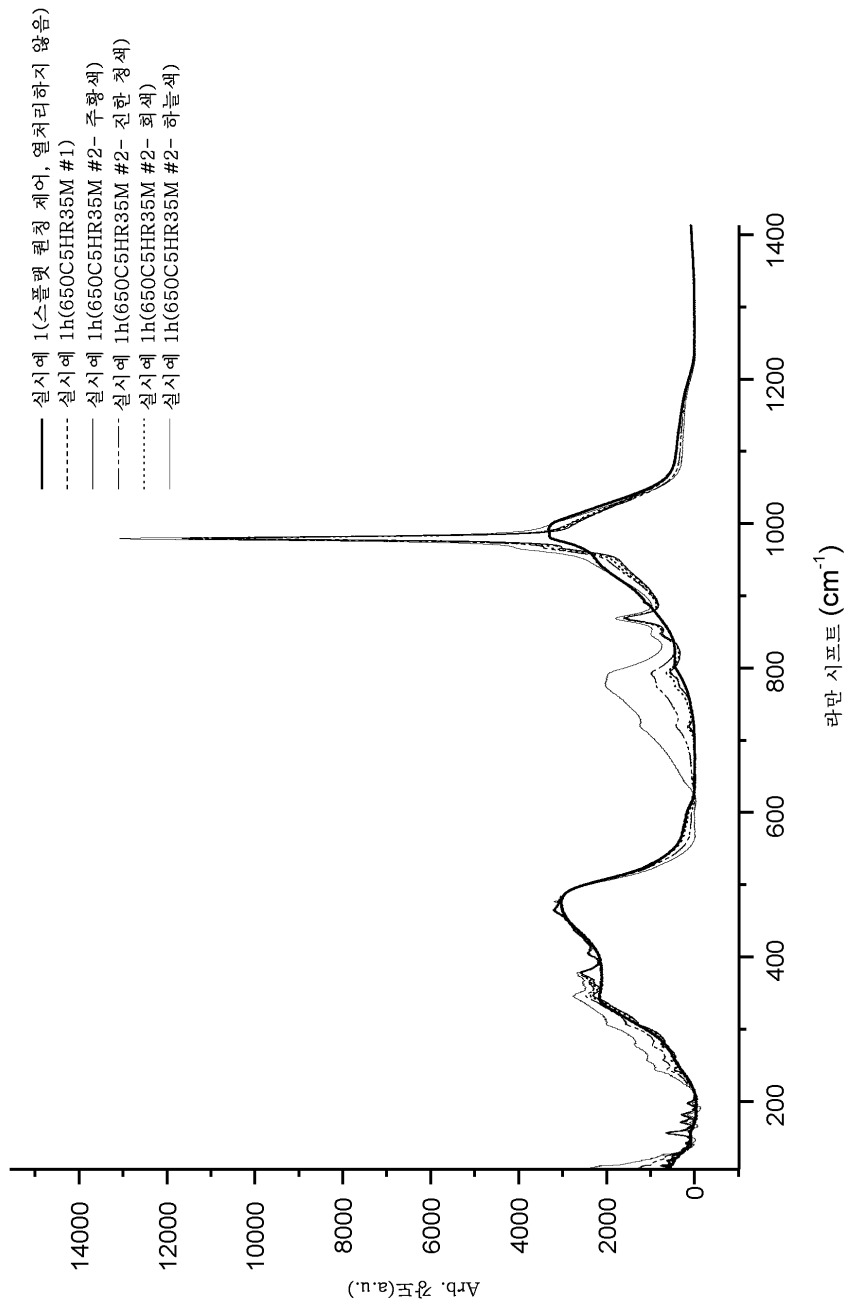
—— 실시에 1(스플랫 퀀칭 제어, 열처리하지 않음)
 - - - - - 실시에 1h(650C5HR35M #1)
 ——— 실시에 1h(650C5HR35M #2- 주황색)
 - - - - - 실시에 1h(650C5HR35M #2- 진한 청색)
 실시에 1h(650C5HR35M #2- 회색)
 ——— 실시에 1h(650C5HR35M #2- 하늘색)



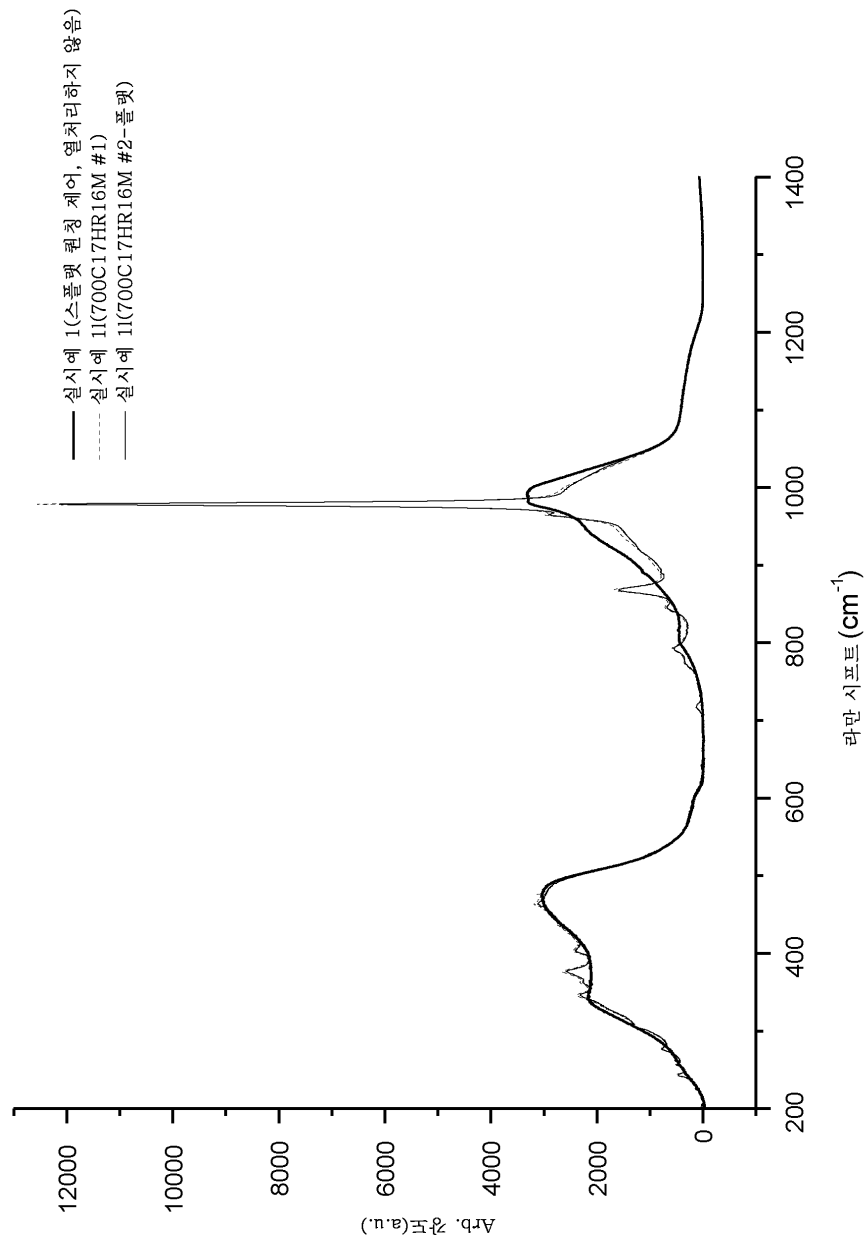
도면6c



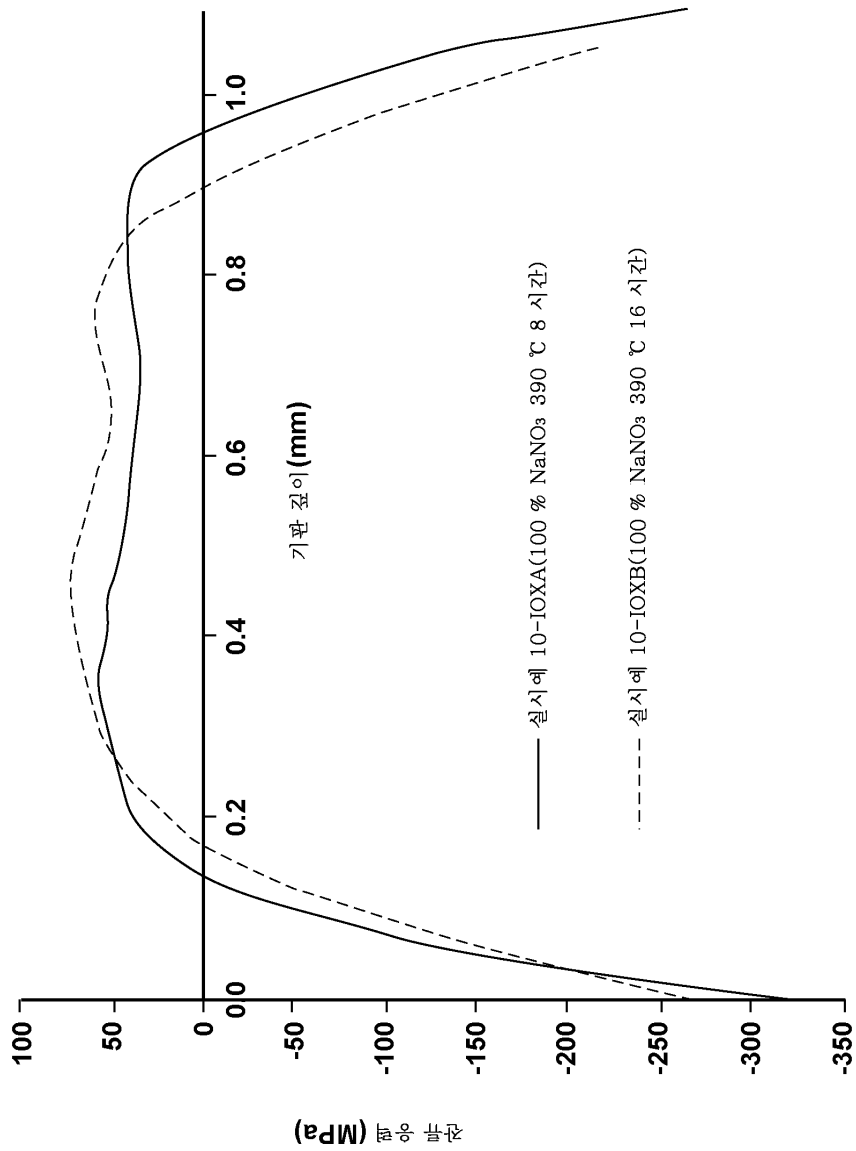
도면7a



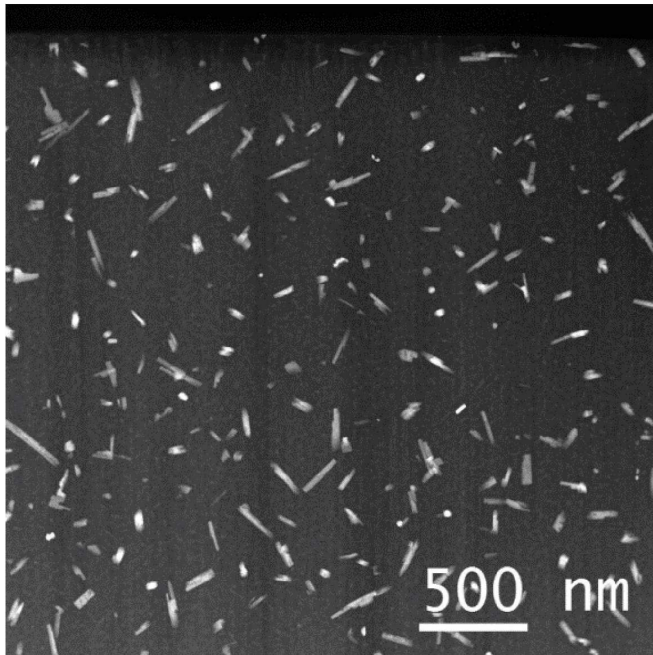
도면7b



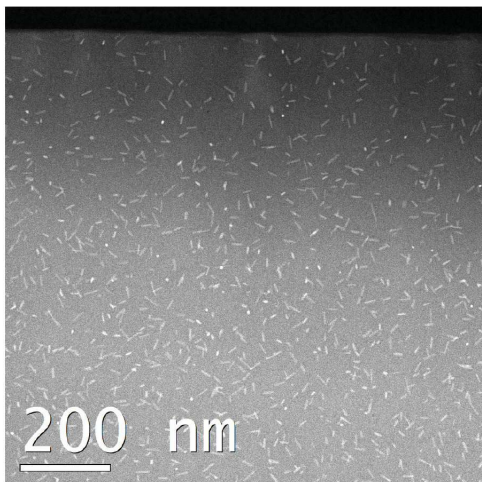
도면8



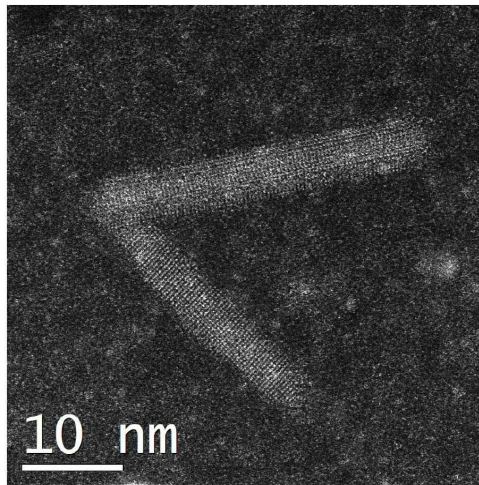
도면9



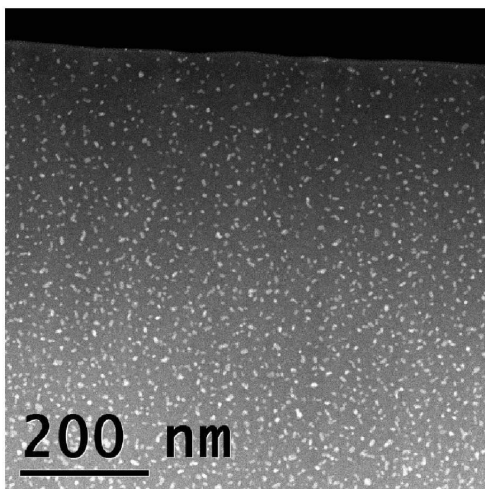
도면10a



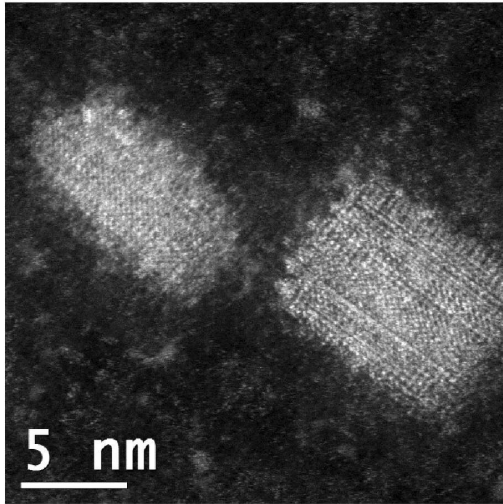
도면10b



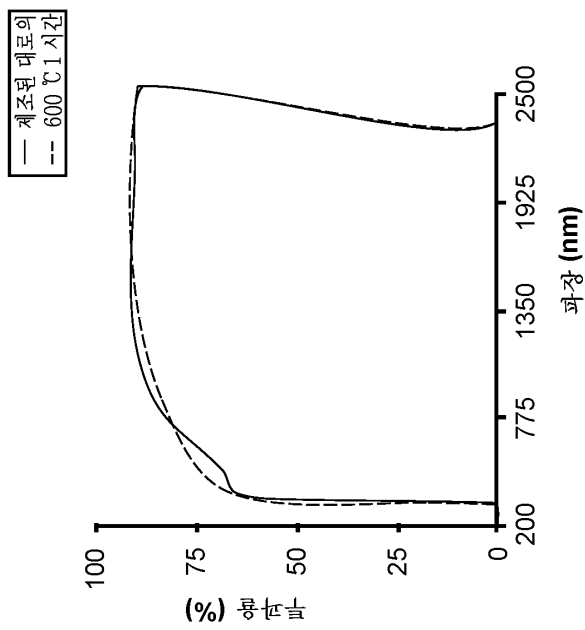
도면11a



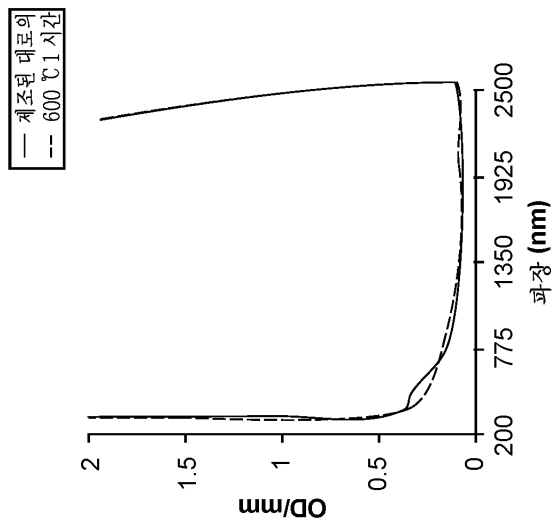
도면11b



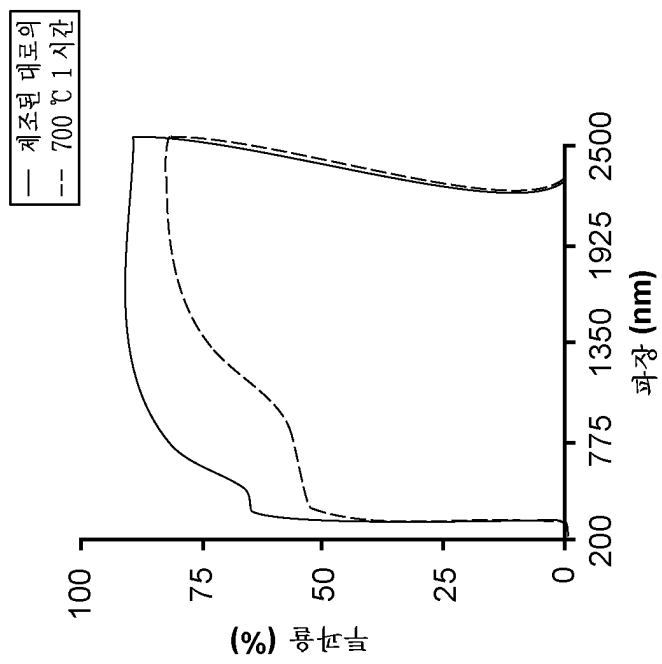
도면12a



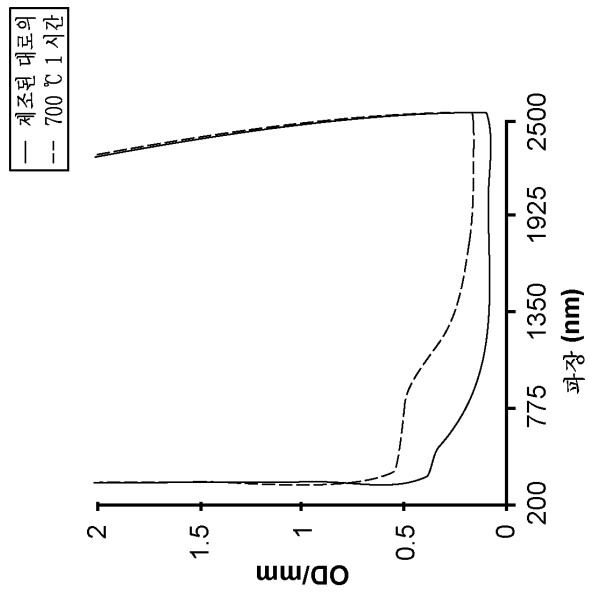
도면12b



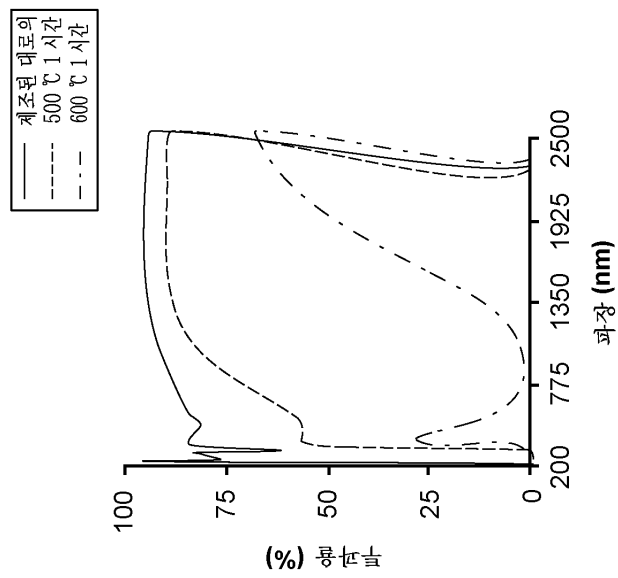
도면13a



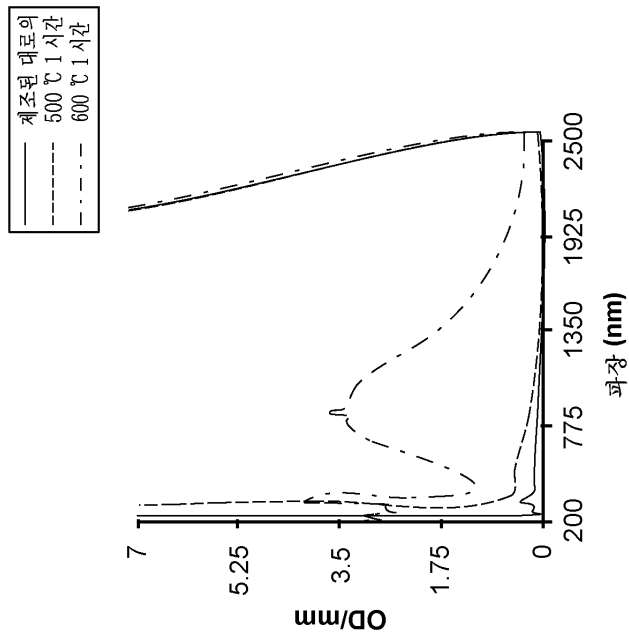
도면13b



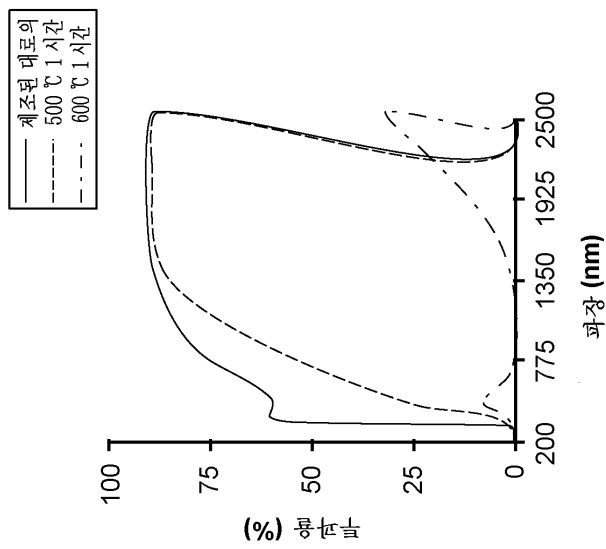
도면14a



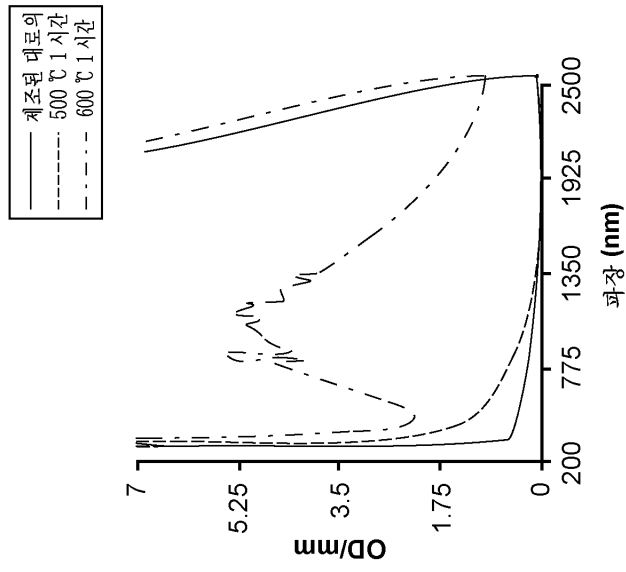
도면14b



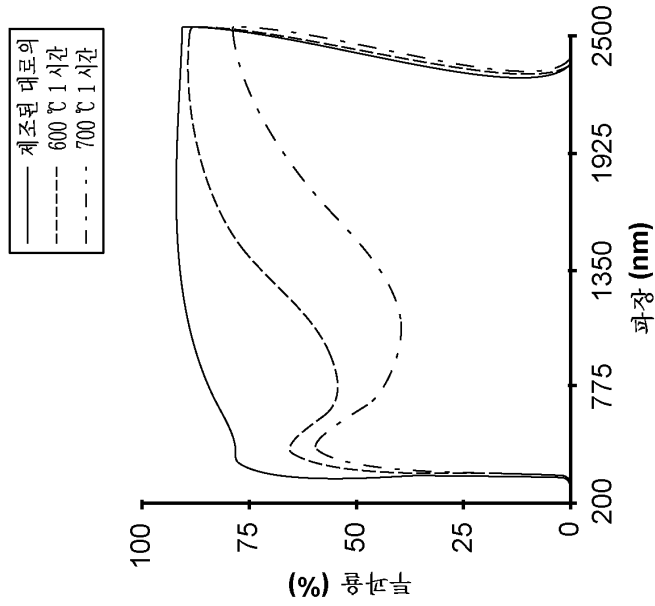
도면15a



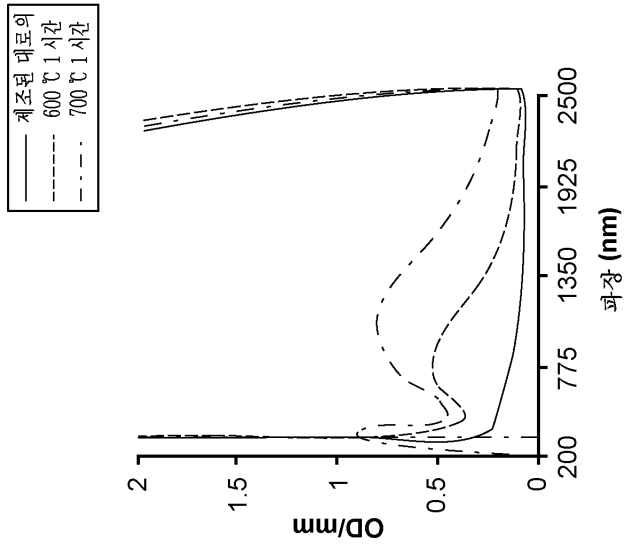
도면15b



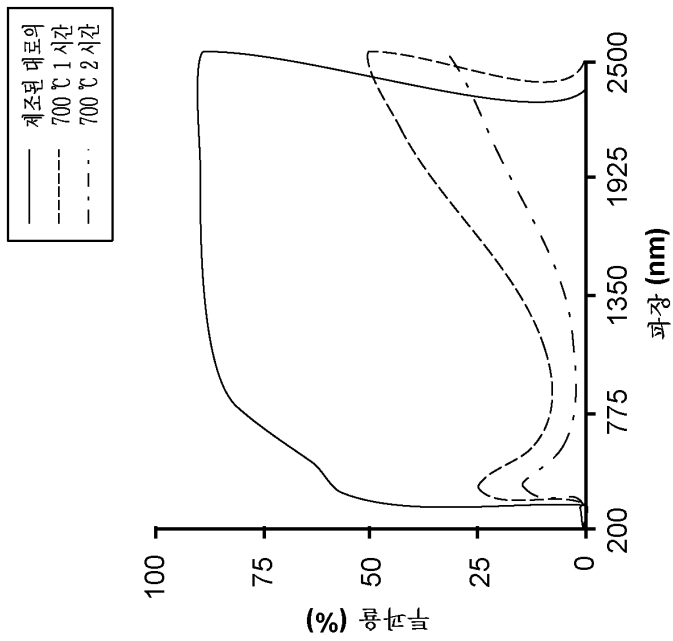
도면16a



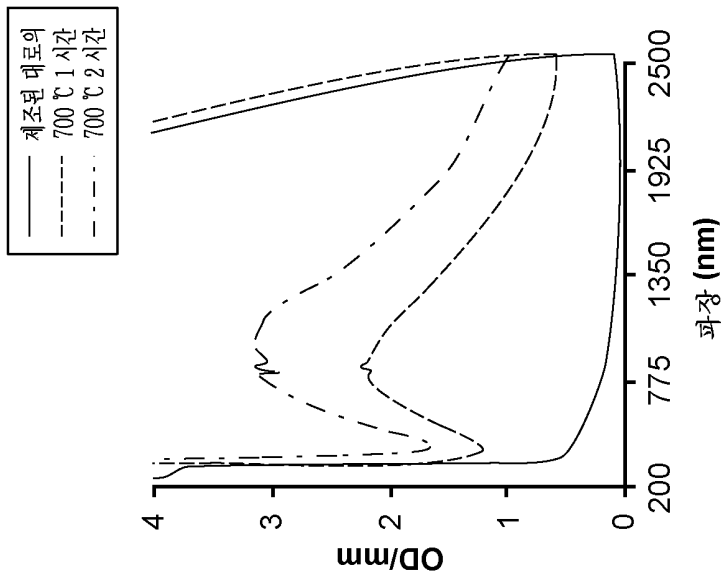
도면16b



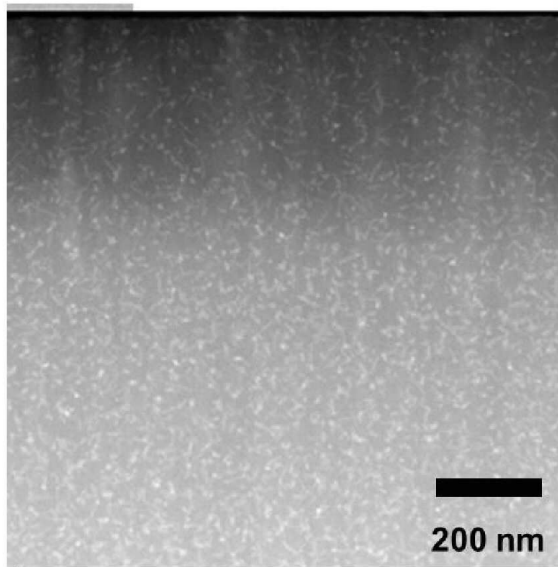
도면17a



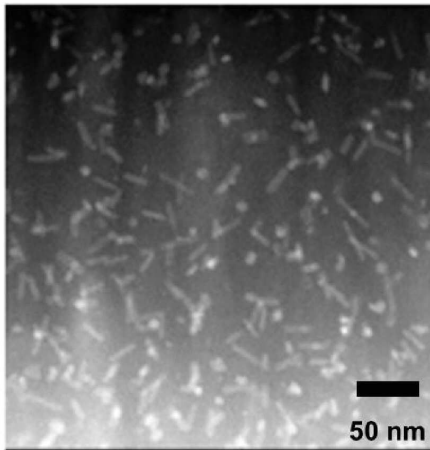
도면17b



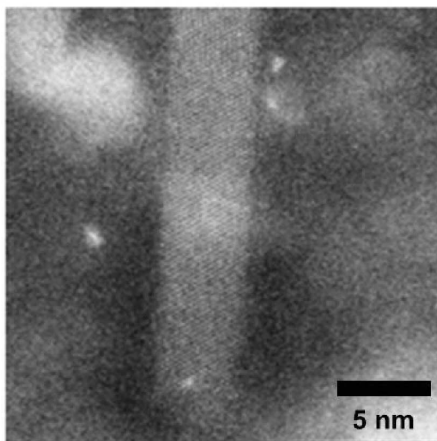
도면18a



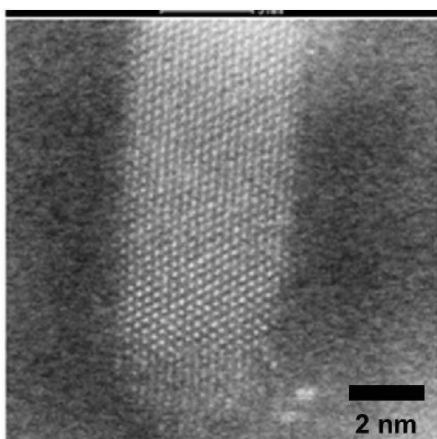
도면18b



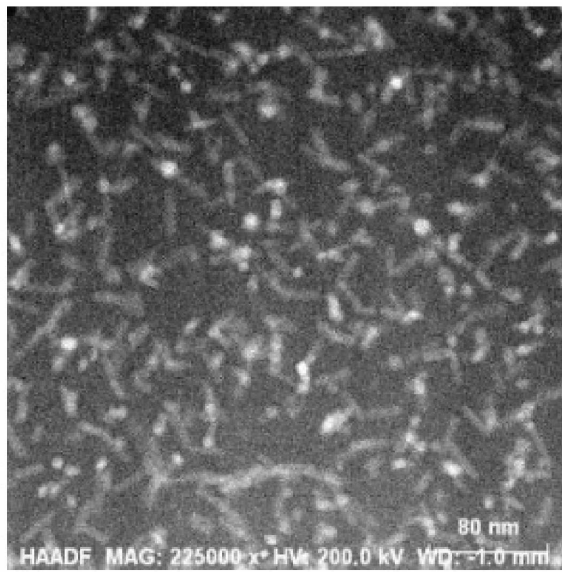
도면18c



도면18d



도면19a



도면19b

