



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I543952 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：101116200

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 07 日

(51)Int. Cl. : C03C3/083 (2006.01)

C03C3/085 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/10 日本

2011-104801

2011/05/10 日本

2011-104802

2011/06/15 日本

2011-132963

2012/02/15 日本

2012-030235

2012/02/15 日本

2012-030287

(71)申請人：日本電氣硝子股份有限公司 (日本) NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：六車真人 MUGURUMA, MASATO (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

US 2003/0087746A1

US 2010/0129944A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

薄膜太陽電池用玻璃板

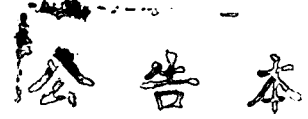
GLASS PLATE FOR FILM SOLAR CELL

(57)摘要

本發明的薄膜太陽電池用玻璃板，其特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~60%的 SiO<sub>2</sub>、超過 8.0%~18%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0%~15%(但是，不包括 15%)的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1%~40%的 MgO+CaO +SrO+BaO 及 1%~30%的 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O，且應變點超過 580°C。

A glass plate for a film solar cell of the invention is provided. The glass plate for the film solar cell is characterized by having a glass composition including (by mass%) 45% to 60% of SiO<sub>2</sub>, 8% to 18% (over 8.0%) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0% to 15% (but excluding 15%) of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% to 40% of MgO+CaO+SrO+BaO and 1% to 30% of Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O, and by having a strain point over 580°C.

# 發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 101116200

※ 申請日期： 101-5-7

※IPC 分類： C03C 3/083 (2006.01)  
3/085 (2006.01)  
3/091 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

薄膜太陽電池用玻璃板

GLASS PLATE FOR FILM SOLAR CELL

## 二、中文發明摘要：

本發明的薄膜太陽電池用玻璃板，其特徵在於，作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~60%的  $\text{SiO}_2$ 、超過 8.0%~18%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~15%(但是，不包括 15%)的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1%~40% 的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  及 1%~30% 的  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ，且應變點超過  $580^\circ\text{C}$ 。

## 三、英文發明摘要：

A glass plate for a film solar cell of the invention is provided. The glass plate for the film solar cell is characterized by having a glass composition including (by mass%) 45% to 60% of  $\text{SiO}_2$ , 8% to 18% (over 8.0%) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0% to 15% (but excluding 15%) of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1% to 40% of  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  and 1% to 30% of  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , and by having a strain point over  $580^\circ\text{C}$ .

**四、指定代表圖：**

(一) 本案之指定代表圖：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於薄膜太陽電池用玻璃板，特別是有關於適用於銅銦硒化合物(CIS)系太陽電池及碲化鎘(CdTe)系太陽電池。

### 【先前技術】

薄膜太陽電池中，例如 CIS 系太陽電池，其將包括 Cu、In、Ga 及 Se 的黃銅礦(chalcopyrite)型化合物半導體及 Cu(InGa)Se<sub>2</sub> 作為光電轉換膜而形成在玻璃板上。

為了藉由多元蒸鍍法及硒(selenium)化法等玻璃板上塗佈 Cu、In、Ga 及 Se 並使其成為黃銅礦型化合物，而需要 500°C~600°C 左右的熱處理步驟。

即便在 CdTe 系太陽電池中，將包括 Cd 及 Te 的光電轉換膜形成在玻璃基板上。在該情況下亦需要 500°C~600°C 左右的熱處理步驟。

歷來 CIS 系太陽電池及 CdTe 系太陽電池等皆使用鹼石灰(soda lime)玻璃作為玻璃基板。但是，鹼石灰玻璃在高溫的熱處理步驟中容易產生熱變形或熱收縮。為了解決該問題，現在已研究使用高應變點(strain point)玻璃(參照專利文獻 1)。

但是，PDP(Plasma Display Panel, 電漿顯示器)依下述來製作。首先在前面玻璃板的表面成膜氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)膜及奈塞(NESA)膜等的透明電極，在其上形成介電層(dielectric layer)的同時，在背

面玻璃板的表面形成 Al、Ag、Ni 等的電極並在其上形成介電層，進而在其上形成間隔壁。接著，使前面玻璃板及背面玻璃板相對向進行電極等的對位後，以 450°C~550°C 的溫度範圍對前面玻璃板及背面玻璃板的外周緣部進行熔接密封 (frit seal)。之後透過排氣管對面板 (panel) 內部進行真空排氣，進而將惰性氣體 (noble gas) 封入面板內部。

歷來 PDP 使用包括以下的玻璃板：藉由浮式 (float) 法等成形的板厚 1.5 mm~3.0 mm 的鹼石灰玻璃 (熱膨脹係數：約  $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )。但是，鹼石灰玻璃的應變點為 500°C 左右，因此在熱處理步驟中容易產生熱變形或熱收縮。因此，現在使用具有與鹼石灰玻璃相同的熱膨脹係數及高應變點的玻璃板 (參照專利文獻 2)。

[ 先前技術文獻 ]

[ 專利文獻 ]

[ 專利文獻 1 ] 日本專利特開平 11-135819 號公報

[ 專利文獻 2 ] 日本專利特開 2005-89286 號公報

[ 專利文獻 3 ] 日本專利特許第 2987523 號公報

CIS 系太陽電池及 CdTe 系太陽電池中，認為若以高溫成膜光電轉換膜，則光電轉換膜的結晶品質會被改善且光電轉換效率提升。但是，專利文獻 1 所述的高應變點玻璃的應變點不夠高，因此在光電轉換膜的成膜溫度為超過 600°C~650°C 的情況下，容易產生熱變形或熱收縮，無法充分地提高光電轉換效率。

另一方面，專利文獻 2 揭露具有超過  $600^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$  的應變點的玻璃板，但是該玻璃板的熱膨脹係數過低，無法與薄膜太陽電池的電極膜及光電轉換膜的熱膨脹係數匹配，容易引起剝膜等的缺點。並且，該玻璃板的高溫黏度過高，因此熔融溫度及成形溫度變高，結果無法低廉化玻璃板的製造成本。

並且，CIS 系太陽電池中，若鹼成分（特別是  $\text{Na}_2\text{O}$ ）從玻璃基板擴散，則黃銅礦結晶容易析出。但是，若鹼成分（特別是  $\text{Na}_2\text{O}$ ）的含量過少，則無法成膜高品質的光電轉換膜，有無法提高光電轉換效率的問題（參照專利文獻 3）。

此時，本發明的技術性課題（此外，以下稱第 1 技術課題）在於提供一種玻璃板，該玻璃板的應變點非常高，且與周邊構件的熱膨脹係數匹配，並且可以成膜高品質的光電轉換膜。

此外，本發明的相關發明的課題如下所述。亦即，如以 PDP 作為例子所說明過的，若提高玻璃板的應變點，則可以降低玻璃板的熱收縮或熱變形。並且，在以浮式法成形玻璃板的情況下，隨著浮式槽（float bath）的操作條件的變動，玻璃板的溫度歷程會變化，因此造成玻璃板的熱收縮或熱變形的程度容易變得不均，但是相對於該問題，亦為提高玻璃板的應變點的有效的方法。

但是，專利文獻 2 所述的玻璃板的應變點不夠高（ $600^{\circ}\text{C}$  以下），因此無法充分地解決熱收縮或熱變形的問題。

另一方面，專利文獻 3 揭露具有超過  $600^{\circ}\text{C}$ ~ $650^{\circ}\text{C}$  的應變點的玻璃板，但是由於該玻璃板的熱膨脹係數過低，因此無法與密封玻璃料 (seal frit) 等的周邊構件的熱膨脹係數匹配，容易引起密封不良等的缺點。並且，由於該玻璃板的高溫黏度過高，因此熔融溫度及成形溫度變高，結果無法低廉化玻璃板的製造成本。

此時，本發明的相關發明的技術性課題（此外，以下稱第 2 技術課題）在於提出一種玻璃（特別是玻璃板），該玻璃的應變點非常高，且與周邊構件的熱膨脹係數匹配，並且高溫黏度低。

#### 【發明內容】

本發明者經過熱切研究所得的結果，發現到藉由將玻璃組成及玻璃特性規定成所規定的範圍，可以解決上述第 1 技術課題，而將其作為本發明的提案。亦即，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板，其特徵在於：作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~60% 的  $\text{SiO}_2$ 、超過 8.0%~18% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~15%（但是，不包括 15%）的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1%~40% 的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  及 1%~30% 的  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ，且應變點超過  $580^{\circ}\text{C}$ 。此處，「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 」意指  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  及  $\text{BaO}$  的總量。「 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」意指  $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  的總量。「應變點」意指根據 ASTM C336-71 所測量到的值。

本發明的薄膜太陽電池用玻璃板規定了如上述的玻璃組成範圍。藉由如此，應變點容易上升，且容易與周邊

構件的熱膨脹係數匹配。並且， $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度容易成為  $1200^{\circ}\text{C}$  以下，液相黏度容易成為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上。

此外，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板的應變點超過  $580^{\circ}\text{C}$ 。藉由如此，容易以高溫成膜光電轉換膜，且在光電轉換膜的結晶品質被改善的同時，玻璃板難以產生熱變形或熱收縮。結果可以充分地提高薄膜太陽電池的光電轉換效率。

第二，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  為  $0.05\sim 0.5$ 。此處，「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」意指  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  的總量。

第三，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  為  $28\%\sim 50\%$ ， $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  為  $15\%\sim 40\%$ ， $\text{MgO}+\text{CaO}$  為  $0\%\sim 10\%$ ，質量比  $\text{CaO}/\text{MgO}$  為超過 1.0， $\text{CaO}+\text{SrO}$  為  $0\%\sim 30\%$ 。此處，「 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 」意指  $\text{SiO}_2$  的含量減去  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量所得到的值。「 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 」意指  $\text{MgO}$  及  $\text{CaO}$  的總量。「 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 」意指  $\text{CaO}$  及  $\text{SrO}$  的總量。

第四，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是更包括  $0.01\%\sim 1\%$  的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

第五，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是更包括  $0.01\%\sim 1\%$  的  $\text{SO}_3$  且以浮式法成形。

第六，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是應變點為超過  $600^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。



第七，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是熱膨脹係數為  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。此處，「熱膨脹係數」意指藉由膨脹計 (dilatometer) 測量  $30^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$  下的平均熱膨脹係數所得到的值。

第八，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是  $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度為  $1200^{\circ}\text{C}$  以下。此處，「 $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度」意指以鉑球提拉法所測量到的值。

第九，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是液相黏度為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上。此處，「液相黏度」意指以鉑球提拉法測量液相溫度下玻璃的黏度所得到的值。「液相溫度」意指將通過標準篩 30 目 ( $500 \mu\text{m}$ ) 而殘留於 50 目 ( $300 \mu\text{m}$ ) 的玻璃粉末放入鉑舟後，將該鉑舟保持在溫度梯度爐中 24 小時，測量結晶析出的溫度所得到的值。

第十，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是成膜熱膨脹係數為  $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  的膜，且該膜的成膜溫度為  $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 。藉由如此，光電轉換膜的結晶品質可以被改善並可以提高薄膜太陽電池的光電轉換效率。並且玻璃板與膜的熱膨脹係數容易匹配。

第十一，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是不進行化學強化處理。

第十二，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是用於 CIS 系太陽電池。

第十三，本發明的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是用於 CdTe 系太陽電池。

此外，本發明者經過熱切研究所得的結果，發現到藉由將玻璃組成規定成所規定的範圍，可以解決上述第 2 技術課題，而將其作為上述本發明的相關發明的提案。亦即，相關發明的玻璃，其特徵在於：作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~55%（但是，不包括 55%）的  $\text{SiO}_2$ 、超過 10.0%~15% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~15% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~未滿 3.7% 的  $\text{MgO}$ 、超過 2.9%~8% 的  $\text{CaO}$ ，超過 4.0%~15% 的  $\text{SrO}$ ，超過 2.0%~未滿 14%（但是，不包括 14%）的  $\text{BaO}$ 、0%~10% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、超過 4.0%~15% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0%~10% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0%~7% 的  $\text{ZrO}_2$  及 0.01%~1% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

相關發明的玻璃如上述規定玻璃組成範圍。藉由如此而容易達成應變點為超過  $600^\circ\text{C}$ ~ $650^\circ\text{C}$ 、熱膨脹係數為  $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、 $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  下的溫度為  $1200^\circ\text{C}$  以下及液相黏度為  $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  以上。

第二，相關發明的玻璃較佳的是作為玻璃組成，以下述氧化物換算的質量%計， $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  為 30%~45%（但是，不包括 45%）， $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  為超過 17.0%~40%， $\text{MgO}+\text{CaO}$  為超過 2.9%~10%，質量比  $\text{CaO}/\text{MgO}$  為超過 1.0， $\text{CaO}+\text{SrO}$  為 6.92%~23%，質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  為 0.137~0.355。此處，「 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 」意指  $\text{SiO}_2$  的含量減去  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量所得到的值。「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 」意指  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  及  $\text{BaO}$  的總量。「 $\text{MgO}+\text{CaO}$ 」意指  $\text{MgO}$  及  $\text{CaO}$  的總量。「 $\text{CaO}+\text{SrO}$ 」意指  $\text{CaO}$  及  $\text{SrO}$  的總量。

「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」意指  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  的總量。

第三，相關發明的玻璃較佳的是更包括 0.01 質量%~1 質量%的  $\text{SO}_3$  且以浮式法成形。

第四，相關發明的玻璃較佳的是應變點為超過  $600^\circ\text{C}$ ~ $650^\circ\text{C}$ 。「應變點」意指根據 ASTM C336-71 所測量到的值。

第五，相關發明的玻璃較佳的是熱膨脹係數為  $70\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。此處，「熱膨脹係數」意指藉由膨脹計測量  $30^\circ\text{C}$ ~ $380^\circ\text{C}$  下的平均熱膨脹係數所得到的值。

第六，相關發明的玻璃較佳的是  $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度為  $1200^\circ\text{C}$  以下。此處，「 $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度」意指以鉑球提拉法所測量到的值。

第七，相關發明的玻璃較佳的是液相黏度為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上。此處，「液相黏度」意指以鉑球提拉法測量液相溫度下玻璃的黏度所得到的值。「液相溫度」意指將通過標準篩 30 目（篩網眼  $500\ \mu\text{m}$ ）而殘留於 50 目（篩網眼  $300\ \mu\text{m}$ ）的玻璃粉末放入鉑舟後，將該鉑舟保持在溫度梯度爐中 24 小時，測量結晶析出的溫度所得到的值。

第八，相關發明的玻璃較佳的是用於 FPD（Flat Panel Display，平板顯示器）。

第九，相關發明的玻璃較佳的是用於 PDP。

第十，相關發明的玻璃較佳的是板狀。

[發明的效果]

藉由本發明的薄膜太陽電池用玻璃板，可以一邊充分地提高應變點，一邊與周邊構件的熱膨脹係數匹配，並且可以成膜高品質的光電轉換膜。

### 【實施方式】

#### <本發明的實施形態>

關於本發明的實施形態（以下稱第 1 實施形態）的薄膜太陽電池用玻璃板，其特徵在於：作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~60%的  $\text{SiO}_2$ 、超過 8.0%~18%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~15%（但是，不包括 15%）的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1%~40%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  及 1%~30%的  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 。下列將說明上述所規定的各成分的含量的理由。

$\text{SiO}_2$  為形成玻璃網狀結構（glass network）的成分。 $\text{SiO}_2$  的含量為 45%~60%，較佳的是 45%~54%，更佳的是 49%~52%。若  $\text{SiO}_2$  的含量過多，則除了高溫黏度不當地變高，熔融性及成形性容易降低以外，熱膨脹係數變得過低，難以與薄膜太陽電池的電極膜及光電轉換膜的熱膨脹係數匹配。此外，第 1 實施形態的玻璃組成中，即便增加  $\text{SiO}_2$  的含量，應變點亦不太上升。另一方面，若  $\text{SiO}_2$  的含量過少，則耐失透性（devitrification resistance）容易降低。並且，熱膨脹係數變得過高，玻璃板的耐熱衝擊性容易降低，結果在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板容易發生裂痕（crack）。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  為提高應變點的成分，同時亦為提高耐候性（weather resistance）及化學耐久性的成分，並且為提高玻

玻璃板的表面硬度的成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量為超過 8.0%~18%，較佳的是超過 10.0%~15%，更佳的是超過 11.0%~14.5%，進一步更佳的是 11.5%~14%。若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過多，則高溫黏度不當地變高，熔融性及成形性容易降低。另一方面，若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過少，則應變點容易降低。此外，若玻璃板的表面硬度高，則在 CIS 系太陽電池的圖案化 (patterning) 中，在除去光電轉換膜的步驟中玻璃板難以破損。

$\text{B}_2\text{O}_3$  為藉由降低玻璃的黏度而使熔融溫度及成形溫度降低的成分，但是亦為降低應變點的成分，且伴隨著熔融時的成分揮發，亦為消耗爐耐火物材料的成分。因此， $\text{B}_2\text{O}_3$  為任意成分， $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量為 0%~未滿 15%，較佳的是 0%~1.5%，更佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  為不降低應變點而降低高溫黏度的成分。若  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  的含量過多，則耐失透性容易降低，且原料成本升高。而且若  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  的含量過多，則容易抑制鹼成分（特別是  $\text{Na}_2\text{O}$ ）的擴散。另一方面，若  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  的含量過少，則高溫黏度變得過高。因此， $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  的含量較佳的是 1%~40%、15%~40%、超過 17.0%~40%、18%~30%，特佳的是 19%~25%。

$\text{MgO}$  為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且  $\text{MgO}$  在鹼土類氧化物中，亦為難以使玻璃板破

裂的效果大的成分。但是，在 MgO 及 ZrO<sub>2</sub> 共存的情況下，藉由使 ZrO<sub>2</sub> 系的失透結晶顯著地析出，MgO 為使液相黏度顯著地降低的成分。而且，在 MgO 及 CaO 共存的情況下，MgO 為容易使 CaMgSiO 系的失透結晶析出的成分。因此，MgO 為任意成分，MgO 的含量較佳的是 0%~10%、0%~未滿 3.7%、0.01%~3%、0.02%~2%，特佳的是 0.03%~0.5%。

CaO 為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且 CaO 在鹼土類氧化物中，亦為難以使玻璃板破裂的效果大的成分。CaO 的含量較佳的是 0%~10%、0.1%~9%、超過 2.9%~8%、3.0%~7.5%，特佳的是 4.2%~6%。若 CaO 的含量過多，則耐失透性容易降低，玻璃板難以成形。

SrO 為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且，在 SrO 及 ZrO<sub>2</sub> 共存的情況下，SrO 為難以析出 ZrO<sub>2</sub> 系的失透結晶的成分。SrO 的含量較佳的是 0%~20%、0.1%~15%、超過 4.0%~15%、5%~14%、超過 7.0%~13%，特佳的是 9.2%~12.5%。若 SrO 的含量過多，則長石族 (feldspar group) 的失透結晶容易析出，且原料成本升高。

BaO 為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。BaO 的含量較佳的是 0%~20%、0.1%~15%、超過 2.0%~未滿 14%、超過 2.0%~未滿 8%，特佳的是超過 2.0%~未滿 5%。若 BaO 的含量過多，則鋇 (barium) 長石族的失透結晶容易析出，且原料成本升高。而且密度增大，支持構件

的成本容易升高。此外，若 BaO 的含量過少，則高溫黏度變高，有熔融性及成形性降低的傾向。

$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。而且，在 CIS 系太陽電池中， $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  為黃銅礦結晶的成長上有效果的成分，亦為用以提高光電轉換效率的重要的成分。 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  的含量較佳的是 1%~30%、2%~20%、4%~18%、超過 4.3%~15%，特佳的是 7%~12%。若  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  的含量過多，則除了應變點容易降低以外，熱膨脹係數變得過高，玻璃板的耐熱衝擊性容易降低。結果在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板產生熱收縮或熱變形，且容易發生裂痕。另一方面，若  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  的含量過少，則難以享受上述的效果。

$\text{Na}_2\text{O}$  為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。而且，在 CIS 系太陽電池中， $\text{Na}_2\text{O}$  為黃銅礦結晶的成長上有效果的成分，亦為用以提高光電轉換效率的重要的成分。 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量較佳的是 0%~20%、0.1%~15%、4%~12%，特佳的是超過 4.3%~9%。若  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量過多，則除了應變點容易降低以外，熱膨脹係數變得過高，玻璃板的耐熱衝擊性容易降低。結果在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板產生熱收縮或熱變形，且容易發生裂痕。

$\text{K}_2\text{O}$  為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。而且，在 CIS 系太陽電池中，

$K_2O$  為黃銅礦結晶的成長上有效果的成分，亦為用以提高光電轉換效率的重要的成分。但是在含有超過 10% 的  $Al_2O_3$  的玻璃系中，若  $K_2O$  的含量過多，則  $KAlSiO$  系的失透結晶容易析出。而且，若  $K_2O$  的含量過多，則應變點容易降低，且熱膨脹係數變得過高，玻璃板的耐熱衝擊性容易降低。結果在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板產生熱收縮或熱變形，且容易發生裂痕。因此  $K_2O$  的含量較佳的是 0%~15%、0.1%~10%，特佳的是 1%~7%。

進而，較佳的是具有下述的成分含量及成分比。

$Li_2O$  為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。而且，在 CIS 系太陽電池中， $Li_2O$  與  $Na_2O$  或  $K_2O$  同樣地為黃銅礦結晶的成長上有效果的成分。但是， $Li_2O$  除了原料成本高以外，亦為使應變點大幅降低的成分。因此， $Li_2O$  為任意成分， $Li_2O$  的含量較佳的是 0%~10%、0%~2%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$ZrO_2$  為不提升高溫黏度而提高應變點的成分。但是，若  $ZrO_2$  的含量過多，則密度容易變高，且玻璃板容易破裂，並且  $ZrO_2$  系的失透結晶容易析出，玻璃板難以成形。因此， $ZrO_2$  為任意成分， $ZrO_2$  的含量較佳的是 0%~15%、0%~10%、0%~7%、0.1%~6.5%，特佳的是 2%~6%。

玻璃中的 Fe 為以  $Fe^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  的狀態存在，但是特別的是  $Fe^{2+}$  在近紅外線區域具有強的光吸收特性。因此， $Fe^{2+}$  在大容量的玻璃溶解窯中容易吸收玻璃溶解窯內的輻射能量，具有提高熔融效率的效果。此外， $Fe^{3+}$  在鐵的價數變



化時會放出氧，因此具有澄清 (fining) 效果。並且，為了低廉化玻璃板的製造成本，較佳的是限制高純度原料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量極少的原料) 的使用，使用含少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原料。另一方面，若  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量過多，則容易吸收太陽光，因此，薄膜太陽電池的表面溫度容易上升，結果有光電轉換效率降低之虞。此外，若  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量過多，則窯的輻射能量在能量源的附近被吸收，無法到達窯的中央部，在玻璃溶解窯的熱分布容易產生不均勻性 (nonuniformity)。因此， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0.01%~1%。此外， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的適合的下限範圍為超過 0.05%、超過 0.10%，特別適合的是超過 0.20%。此外，氧化鐵無關於 Fe 的價數，將其換算成「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 」來表示。

$\text{TiO}_2$  為防止因紫外線而造成的著色且同時提高耐候性的成分。但是，若  $\text{TiO}_2$  的含量過多，則玻璃失透且玻璃容易著色茶褐色。因此， $\text{TiO}_2$  的含量較佳的是 0%~10%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{P}_2\text{O}_5$  為提高耐失透性的成分，特別是抑制  $\text{ZrO}_2$  系的失透結晶的析出的成分，且為使玻璃板難以破裂的成分。但是，若  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量過多，則玻璃容易分相成乳白色。因此， $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量較佳的是 0%~10%、0%~0.2%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{ZnO}$  為降低高溫黏度的成分。若  $\text{ZnO}$  的含量過多，則耐失透性容易降低。因此， $\text{ZnO}$  的含量較佳的是 0%~10%，特佳的是 0%~5%。

$\text{SO}_3$  是作為澄清劑而作用的成分， $\text{SO}_3$  的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0.01%~1%。此外，若以浮式法成形玻璃板，則能夠以便宜價格大量生產玻璃板，但是在該情況下，較佳的是使用芒硝（mirabilite）（硫酸鈉，sodium sulfate）作為澄清劑。

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  是作為澄清劑而作用的成分，但是在以浮式法成形玻璃板的情況下，為使玻璃著色的成分，且為造成環境的負荷的成分。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{As}_2\text{O}_3$  是作為澄清劑而作用的成分，但是在以浮式法成形玻璃板的情況下，為使玻璃著色的成分，且為造成環境的負荷的成分。 $\text{As}_2\text{O}_3$  的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{SnO}_2$  是作為澄清劑而作用的成分，但是亦為降低耐失透性的成分。 $\text{SnO}_2$  的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  為構成玻璃網狀結構的成分中，主要構成成分的  $\text{SiO}_2$  及提高應變點的貢獻大的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的差值。若  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  過大，則應變點容易降低。另一方面，若  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  過小，則耐失透性容易降低。因此， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量較佳的是 28%~50%、30%~未滿 45%、32%~43%，特佳的是 34%~40%。

$\text{MgO}+\text{CaO}$  為鹼土類金屬氧化物中，藉由降低高溫黏度而提高玻璃溶解窯內的上升流、下降流及往批料（batch）

投入口方向的後退流的移動速度，並使玻璃均質化的 2 成分的總和。此外， $MgO+CaO$  為鹼土類金屬氧化物中，最可以維持玻璃板的破裂難度，同時最可以使密度降低的 2 成分的總和。若降低密度，則可以低廉化薄膜太陽電池的支持構件的成本。 $MgO+CaO$  的含量較佳的是 0%~10%、0.1%~10%、超過 2.9%~10%，特佳的是超過 3.4%~未滿 9.4%。若  $MgO+CaO$  的含量過多，則耐失透性降低，特別是  $ZrO_2$  系的失透結晶容易析出。此外，若  $MgO+CaO$  的含量過少，則在玻璃溶解窯內的玻璃融液的移動速度降低，玻璃融液無法均質化，結果熔融性及成形性有降低的傾向。

質量比  $CaO/MgO$  為鹼土類氧化物中使高溫黏度降低的效果大的  $MgO$  及  $CaO$  的比。若從耐失透性的觀點來看，亦為相對於使  $ZrO_2$  系的失透結晶特別容易發生的  $MgO$ ，與  $MgO$  比較下使  $ZrO_2$  系的失透結晶難以發生的  $CaO$  的比值。質量比  $CaO/MgO$  為一邊抑制  $ZrO_2$  系的失透結晶的析出，一邊降低高溫黏度，因此較佳的是超過 1、超過 2、超過 2.5，特佳的是超過 3.4。

$CaO+SrO$  的含量較佳的是 0%~30%、0.1%~25%、6.92%~23%、8%~21%，特佳的是 9%~20%。若  $CaO+SrO$  的含量過多，則耐失透性容易降低。此外，若  $CaO+SrO$  的含量過少，則在玻璃溶解窯內的玻璃融液的移動速度降低，玻璃融液無法均質化，結果熔融性及成形性有降低的傾向。

質 量 比  $Na_2O/$

( $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) 為在 CIS 系太陽電池中，相對於降低高溫黏度的效果大的成分的總量 ( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  的總量)，在黃銅礦結晶的析出中有用的  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量的比。質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  較佳的是 0.005~0.5、0.05~0.4、0.1~0.38、0.137~0.355、0.140~0.300，特佳的是超過 0.158~0.250。若質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過大，則難以維持高應變點，且熔融性及成形性容易降低。另一方面，若質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過小，則薄膜太陽電池的光電轉換效率容易降低。而且，若質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過小，則為了使高溫黏度降低，不得不使  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$  的含量增加，結果原料成本升高。此外，若優先地增加  $\text{K}_2\text{O}$  的含量，則在含有超過 10% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃系中， $\text{KAlSiO}_3$  系的失透結晶容易析出。並且，即便質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過小，亦難以維持高應變點，且耐失透性降低，液相黏度容易降低。

上述成分以外，為了提高溶解性、澄清性及成形性，亦可以各自添加 F、Cl、 $\text{CeO}_2$  直至 1%。此外，為了提高化學耐久性，亦可以各自添加  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  直至 3%。並且，為了色調的調整，亦可添加上述以外的稀土類氧化物、過渡金屬氧化物直至總量 2%。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，熱膨脹係

數較佳的是  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，特佳的是  $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。藉由如此，容易與薄膜太陽電池的電極膜及光電轉換膜的熱膨脹係數匹配。此外，若熱膨脹係數過高，則玻璃板的耐熱衝擊性容易降低，結果在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板容易發生裂痕。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，密度較佳的是  $2.90 \text{ g/cm}^3$  以下，特佳的是  $2.85 \text{ g/cm}^3$  以下。藉由如此，容易低廉化薄膜太陽電池的支持構件的成本。此外，「密度」能夠以周知的阿基米德 (Archimedes) 法測量。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，應變點為超過  $580^{\circ}\text{C}$ ，較佳的是超過  $600^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ ，更佳的是超過  $605^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ ，進一步更佳的是超過  $610^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 。藉由如此，在製造薄膜太陽電池時的熱處理步驟中，玻璃板難以發生熱收縮或熱變形。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中， $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  下的溫度較佳的是  $1200^{\circ}\text{C}$  以下，特佳的是  $1180^{\circ}\text{C}$  以下。藉由如此，容易以低溫成形玻璃板。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中， $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  下的溫度較佳的是  $1520^{\circ}\text{C}$  以下，特佳的是  $1460^{\circ}\text{C}$  以下。藉由如此，容易以低溫溶解玻璃原料。此外，「 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  下的溫度」能夠以鉑球提拉法測量。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，液相溫度較佳的是  $1160^{\circ}\text{C}$  以下，特佳的是  $1100^{\circ}\text{C}$  以下。若液相溫度上升，則成形時玻璃容易失透，且成形性容易降低。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，液相黏度較佳的是  $10^{4.0}$  dPa·s 以上，特佳的是  $10^{4.3}$  dPa·s 以上。若液相黏度降低，則成形時玻璃容易失透，且成形性容易降低。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板中，楊氏模數 (Young's modulus) 較佳的是 78 GPa 以上，特佳的是 80 GPa 以上。此外，比楊氏模數較佳的是  $27.5 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$  以上，特佳的是  $28 \text{ GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$  以上。藉由如此，因為玻璃板難以撓曲，在搬送步驟或包裝步驟中的處理時，即便因大大地搖動而落下，與其他構件接觸亦難以破損。此處，「楊氏模數」意指以共振法所測量到的值。「比楊氏模數」為楊氏模數除以密度所得到的值。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板能夠以成為上述的玻璃組成範圍的方式藉由下述方式製作：將混合過的玻璃原料投入連續熔融爐，將玻璃原料加熱熔融後，將所得到的玻璃融液進行脫氣 (degassing) 且供給至成形裝置，成形且徐冷成板狀。

作為玻璃板的成形方法，可以列舉浮式法、流孔下拉法 (slot down draw)、溢流下拉法 (overflow down draw) 及再拉 (redraw) 法等，但是在以便宜價格大量生產玻璃板的情況下，較佳的是採用浮式法。

第 1 實施形態的薄膜太陽電池用玻璃板較佳的是不進行化學強化處理，特佳的是不進行離子交換處理。薄膜太陽電池中存在高溫的熱處理步驟。在高溫的熱處理步驟

中，強化層（壓縮應力層）會消失而缺乏進行化學強化處理的實質益處。此外，藉由與上述的同樣的理由，較佳的是不進行風冷強化等的物理強化處理。

特別在 CIS 系太陽電池的情況下，若對玻璃板進行離子交換處理，則玻璃表面的 Na 離子會減少，光電轉換效率容易降低。在該情況下，較佳的是採用額外地在玻璃板形成 Na 供給膜的方法。

#### < 相關發明的實施形態 >

關於相關發明的實施形態（以下稱第 2 實施形態）的玻璃，其特徵在於：作為玻璃組成，以下述氧化物換算的質量%計，含有 45%~55%（但是，不包括 55%）的  $\text{SiO}_2$ 、超過 10.0%~15% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~15% 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、0%~3.7%（但是，不包括 3.7%）的  $\text{MgO}$ 、超過 2.9%~8% 的  $\text{CaO}$ 、超過 4.0%~15% 的  $\text{SrO}$ 、超過 2.0%~14%（但是，不包括 14.0%）的  $\text{BaO}$ 、0%~10% 的  $\text{Li}_2\text{O}$ 、超過 4.0%~15% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、0%~10% 的  $\text{K}_2\text{O}$ 、0%~7% 的  $\text{ZrO}_2$  及 0.01%~1% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。下列將說明上述所規定的各成分的含量的理由。

$\text{SiO}_2$  為形成玻璃網狀結構的成分。 $\text{SiO}_2$  的含量為 45%~未滿 55%，較佳的是 49%~52%。若  $\text{SiO}_2$  的含量過多，則除了高溫黏度不當地變高，熔融性及成形性容易降低以外，熱膨脹係數變得過低，難以與密封玻璃料等的周邊構件的熱膨脹係數匹配。此外，相關發明的玻璃組成系中，即便使  $\text{SiO}_2$  的含量增加，應變點亦不太上升。另一方面，若  $\text{SiO}_2$  的含量過少，則耐失透性容易降低。並且，熱膨脹

係數變得過高，耐熱衝擊性容易降低，結果在製造 PDP 等時的熱處理步驟中，玻璃板容易發生裂痕。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  為提高應變點的成分，同時亦為提高耐候性及化學耐久性的成分，並且為提高玻璃的表面硬度的成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量為超過 10.0%~15%，較佳的是超過 11.0%~14.5%，更佳的是 11.5%~14%。若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過多，則高溫黏度不當地變高，熔融性及成形性容易降低。另一方面，若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量過少，則應變點容易降低。

$\text{B}_2\text{O}_3$  為藉由降低玻璃的黏度而使熔融溫度及成形溫度降低的成分，但是亦為降低應變點的成分，且伴隨著熔融時的成分揮發，亦為消耗爐耐火物材料的成分。因此， $\text{B}_2\text{O}_3$  為任意成分， $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量為 0%~15%，較佳的是 0%~1.5%，更佳的是 0%~未滿 0.1%。

$\text{MgO}$  為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且  $\text{MgO}$  在鹼土類氧化物中，亦為難以使玻璃破裂的效果大的成分。但是，在  $\text{MgO}$  及  $\text{ZrO}_2$  共存的情況下，藉由使  $\text{ZrO}_2$  系的失透結晶顯著地析出， $\text{MgO}$  為使液相黏度顯著地降低的成分。而且，在  $\text{MgO}$  及  $\text{CaO}$  共存的情況下， $\text{MgO}$  為容易使  $\text{CaMgSiO}$  系的失透結晶析出的成分。因此， $\text{MgO}$  為任意成分， $\text{MgO}$  的含量為 0%~未滿 3.7%，較佳的是 0.01%~3%，更佳的是 0.02%~2%，進一步更佳的是 0.03%~0.5%。

$\text{CaO}$  為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且  $\text{CaO}$  在鹼土類氧化物中，亦為難以使玻璃破裂的



效果大的成分。CaO 的含量為超過 2.9%~8%，較佳的是 3%~7.5%，更佳的是 4.2%~6%。若 CaO 的含量過多，則耐失透性容易降低，玻璃板難以成形。另一方面，若 CaO 的含量過少，則難以享受上述的效果。

SrO 為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。而且，在 SrO 及 ZrO<sub>2</sub> 共存的情況下，SrO 為難以析出 ZrO<sub>2</sub> 系的失透結晶的成分。SrO 的含量為超過 4.0%~15%，較佳的是 5%~14%，更佳的是超過 7.0%~13%，進一步更佳的是 9.2%~12.5%。若 SrO 的含量過多，則長石族的失透結晶容易析出，且原料成本升高。另一方面，若 SrO 的含量過少，則難以享受上述的效果。

BaO 為降低高溫黏度且提高熔融性或成形性的成分。BaO 的含量為超過 2.0%~未滿 14%，較佳的是超過 2.0%~未滿 8%，更佳的是超過 2.0%~未滿 5%。若 BaO 的含量過多，則鉬長石族的失透結晶容易析出，且原料成本升高。而且密度增大，支持構件的成本容易升高。另一方面，若 BaO 的含量過少，則高溫黏度不當地變高，熔融性及成形性容易降低。

Li<sub>2</sub>O 為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。但是，Li<sub>2</sub>O 除了原料成本高以外，亦為使應變點大幅降低的成分。因此，Li<sub>2</sub>O 為任意成分。Li<sub>2</sub>O 的含量為 0%~10%，較佳的是 0%~2%，更佳的是 0%~未滿 0.1%。

Na<sub>2</sub>O 為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度

而提高熔融性或成形性的成分。 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量為 4%~15%，較佳的是超過 4.3%~12%，更佳的是 4.5%~9%，最佳的是 5%~7%。若  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量過多，則除了應變點容易降低以外，熱膨脹係數變得過高，耐熱衝擊性容易降低。結果在製造 PDP 等時的熱處理步驟中，玻璃板產生熱收縮或熱變形，且容易發生裂痕。

$\text{K}_2\text{O}$  為調整熱膨脹係數的成分，且為降低高溫黏度而提高熔融性或成形性的成分。在含有超過 10% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃系中，若  $\text{K}_2\text{O}$  的含量過多，則  $\text{KAlSiO}$  系的失透結晶容易析出。而且，若  $\text{K}_2\text{O}$  的含量過多，則應變點容易降低，且熱膨脹係數變得過高，耐熱衝擊性容易降低。結果在製造 PDP 等時的熱處理步驟中，玻璃板產生熱收縮或熱變形，且容易發生裂痕。因此， $\text{K}_2\text{O}$  為任意成分， $\text{K}_2\text{O}$  的含量為 0%~10%，較佳的是 0.1%~7%。

$\text{ZrO}_2$  為不提升高溫黏度而提高應變點的成分。若  $\text{ZrO}_2$  的含量過多，則密度容易變高，且玻璃容易破裂，並且  $\text{ZrO}_2$  系的失透結晶容易析出，玻璃板難以成形。因此， $\text{ZrO}_2$  為任意成分， $\text{ZrO}_2$  的含量為 0%~7%，較佳的是 0.1%~6.5%，更佳的是 2%~6%。

玻璃中的 Fe 為以  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的狀態存在，但是特別的是  $\text{Fe}^{2+}$  在近紅外線區域具有強的光吸收特性。因此， $\text{Fe}^{2+}$  在大容量的玻璃溶解窯中容易吸收玻璃溶解窯內的輻射能量，具有提高熔融效率的效果。此外， $\text{Fe}^{3+}$  在鐵的價數變化時會放出氧，因此具有澄清效果。並且，為了低廉化玻

璃板的製造成本，較佳的是限制高純度原料（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量極少的原料）的使用，使用含少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原料。另一方面，若  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量過多，則窯的輻射能量在能量源的附近被吸收，無法到達窯的中央部，在玻璃溶解窯的熱分布容易產生不均勻性。因此， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量為 0.01%~1%。此外， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的適合的下限範圍為超過 0.05%，超過 0.10%，特別適合的是超過 0.20%。此外，氧化鐵無關於 Fe 的價數，將其換算成「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 」來表示。

進而，較佳的是具有下述的成分含量及成分比。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  為構成玻璃網狀結構的成分中，主要構成成分的  $\text{SiO}_2$  及提高應變點的貢獻大的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的差值。若  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  過大，則應變點容易降低。另一方面，若  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  過小，則耐失透性容易降低。因此， $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量較佳的是 30%~未滿 45%、32%~43%，特佳的是 34%~40%。

$\text{MgO+CaO+SrO+BaO}$  為不降低應變點而降低高溫黏度的成分。若  $\text{MgO+CaO+SrO+BaO}$  的含量過多，則耐失透性容易降低，且原料成本升高。另一方面，若  $\text{MgO+CaO+SrO+BaO}$  的含量過少，則高溫黏度變得過高。因此， $\text{MgO+CaO+SrO+BaO}$  的含量較佳的是超過 17.0%~40%、18%~30%，特佳的是 19%~25%。

$\text{MgO+CaO}$  為鹼土類金屬氧化物中，藉由降低高溫黏度而提高玻璃溶解窯內的上升流、下降流及往批料投入口方向的後退流的移動速度，並使玻璃均質化的 2 成分的總

和。此外， $MgO+CaO$  為鹼土類金屬氧化物中，最可以維持玻璃板的破裂難度，同時最可以使密度降低的 2 成分的總和。若降低密度，則可以低廉化 PDP 等的支持構件的成本。 $MgO+CaO$  的含量較佳的是超過 2.9%~10%，特佳的是超過 3.4%~未滿 9.4%。若  $MgO+CaO$  的含量過多，則耐失透性降低，特別是  $ZrO_2$  系的失透結晶容易析出。另一方面，若  $MgO+CaO$  的含量過少，則在玻璃溶解窯內的玻璃融液的移動速度過於降低，玻璃融液無法均質化，結果熔融性及成形性容易降低。

質量比  $CaO/MgO$  為鹼土類氧化物中使高溫黏度降低的效果大的  $MgO$  及  $CaO$  的比。若從耐失透性的觀點來看，亦為相對於使  $ZrO_2$  系的失透結晶特別容易發生的  $MgO$ ，與  $MgO$  比較下使  $ZrO_2$  系的失透結晶難以發生的  $CaO$  的比值。質量比  $CaO/MgO$  為一邊抑制  $ZrO_2$  系的失透結晶的析出，一邊降低高溫黏度，因此較佳的是超過 1、超過 2、超過 2.5，特佳的是超過 3.4。

$CaO+SrO$  的含量較佳的是 6.92%~23%、8%~21%，特佳的是 9%~20%。若  $CaO+SrO$  的含量過多，則耐失透性容易降低。另一方面，若  $CaO+SrO$  的含量過少，則在玻璃溶解窯內的玻璃融液的移動速度過於降低，玻璃融液無法均質化，結果熔融性及成形性容易降低。

質 量 比  $Na_2O/$   
( $MgO+CaO+SrO+BaO+Li_2O+Na_2O+K_2O$ ) 為相對於降低  
高溫黏度的效果大的成分的總量 ( $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、

Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 及 K<sub>2</sub>O 的總量) 的 Na<sub>2</sub>O 的含量的比。質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  較佳的是 0.137~0.355、0.140~0.300，特佳的是超過 0.158~0.250。若質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過大，則難以維持高應變點，且熔融性及成形性容易降低。另一方面，若質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過小，則為了使高溫黏度降低，不得不使 Li<sub>2</sub>O 或 K<sub>2</sub>O 的含量增加，結果原料成本升高。此外，若優先地增加 K<sub>2</sub>O 的含量，則在含有超過 10% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的玻璃系中，KAlSiO 系的失透結晶容易析出。另一方面，即便質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  過小，亦難以維持高應變點，且耐失透性降低，液相黏度容易降低。

上述成分以外，例如亦可添加以下的成分。

TiO<sub>2</sub> 為防止因紫外線而造成的著色且同時提高耐候性的成分。但是，若 TiO<sub>2</sub> 的含量過多，則玻璃失透且玻璃容易著色茶褐色。因此，TiO<sub>2</sub> 的含量較佳的是 0%~10%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 為提高耐失透性的成分，特別是抑制 ZrO<sub>2</sub> 系的失透結晶的析出的成分，且為使玻璃難以破裂的成分。但是，若 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量過多，則玻璃容易分相成乳白色。因此，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量較佳的是 0%~10%、0%~0.2%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

ZnO 為降低高溫黏度的成分。若 ZnO 的含量過多，則

耐失透性容易降低。因此，ZnO 的含量較佳的是 0%~10%，特佳的是 0%~5%。

SO<sub>3</sub> 是作為澄清劑而作用的成分，SO<sub>3</sub> 的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0.01%~1%。此外，若以浮式法成形玻璃板，則能夠以便宜價格大量生產玻璃板，但是在該情況下，較佳的是使用芒硝作為澄清劑。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是作為澄清劑而作用的成分，但是在以浮式法成形玻璃板的情況下，為使玻璃著色的成分，且為造成環境的負荷的成分。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是作為澄清劑而作用的成分，但是在以浮式法成形玻璃板的情況下，為使玻璃著色的成分，且為造成環境的負荷的成分。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

SnO<sub>2</sub> 是作為澄清劑而作用的成分，但是亦為降低耐失透性的成分。SnO<sub>2</sub> 的含量較佳的是 0%~1%，特佳的是 0%~未滿 0.1%。

上述成分以外，為了提高溶解性、澄清性及成形性，亦可以各自添加 F、Cl、CeO<sub>2</sub> 直至 1%。此外，為了提高化學耐久性，亦可以各自添加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 直至 3%。並且，為了色調的調整，亦可添加上述以外的稀土類氧化物、過渡金屬氧化物直至總量 2%。

第 2 實施形態的玻璃中，熱膨脹係數較佳的是  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，特佳的是  $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。藉由如

此，容易與密封玻璃料等的周邊構件的熱膨脹係數匹配。此外，若熱膨脹係數過高，則耐熱衝擊性容易降低，結果在製造 PDP 等時的熱處理步驟中，玻璃板容易發生裂痕。

第 2 實施形態的玻璃中，密度較佳的是  $2.90 \text{ g/cm}^3$  以下，特佳的是  $2.85 \text{ g/cm}^3$  以下。藉由如此，容易低廉化 PDP 等的支持構件的成本。此外，「密度」能夠以周知的阿基米德法測量。

第 2 實施形態的玻璃中，應變點較佳的是超過  $600^\circ\text{C}$  ~  $650^\circ\text{C}$ 、超過  $605^\circ\text{C}$  ~  $650^\circ\text{C}$ ，特佳的是超過  $610^\circ\text{C}$  ~  $650^\circ\text{C}$ 。藉由如此，在製造 PDP 等時的熱處理步驟中，玻璃板難以發生熱收縮或熱變形。

第 2 實施形態的玻璃中， $10^{4.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  下的溫度較佳的是  $1200^\circ\text{C}$  以下，特佳的是  $1180^\circ\text{C}$  以下。藉由如此，容易以低溫成形玻璃板。

第 2 實施形態的玻璃中， $10^{2.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  下的溫度較佳的是  $1520^\circ\text{C}$  以下，特佳的是  $1460^\circ\text{C}$  以下。藉由如此，容易以低溫溶解玻璃原料。此外，「 $10^{2.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  下的溫度」能夠以鉑球提拉法測量。

第 2 實施形態的玻璃中，液相溫度較佳的是  $1160^\circ\text{C}$  以下，特佳的是  $1100^\circ\text{C}$  以下。若液相溫度上升，則成形時玻璃容易失透，且成形性容易降低。

第 2 實施形態的玻璃中，液相黏度較佳的是  $10^{4.0} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上，特佳的是  $10^{4.3} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  以上。若液相黏度降低，則成形時玻璃容易失透，且成形性容易降低。

第 2 實施形態的玻璃中，介電常數(dielectric constant)較佳的是 8 以下、7.9 以下，特佳的是 7.8 以下。藉由如此，用以使電池 (cell) 發光 1 次的必要的電流量會變小，因此容易降低 PDP 等的消費電力。此處，「介電常數」意指根據 ASTM D150-87 並以 25°C、1 MHz 的條件所測量到的值。

第 2 實施形態的玻璃中，體積電阻率 (electrical resistivity) (150°C) 較佳的是 11.0 以上，特佳的是 11.5 以上。藉由如此，玻璃中的鹼成分變得難以移動，因此鹼成分難以與 ITO 膜等的電極反應，結果電極的電阻變得難以變化。此處，「體積電阻率 (150°C)」意指根據 ASTM C657-78 並以 150°C 所測量到的值。

第 2 實施形態的玻璃中，介電正切(dielectric tangent)較佳的是 0.05 以下、0.01 以下，特佳的是 0.005 以下。若介電正切變高，則在畫素電極 (pixel electrode) 等施加電壓時，玻璃會發熱，恐怕會對 PDP 等的動作特性產生不好的影響。此處，「介電正切」意指根據 ASTM D150-87 並以 25°C、1 MHz 的條件所測量到的值。

第 2 實施形態的玻璃中，楊氏模數較佳的是 78 GPa 以上，特佳的是 80 GPa 以上。此外，比楊氏模數較佳的是 27.5 GPa/(g/cm<sup>3</sup>) 以上，特佳的是 28 GPa/(g/cm<sup>3</sup>) 以上。藉由如此，因為玻璃板難以撓曲，在搬送步驟或包裝步驟中的處理時，即便因大大地搖動而落下，與其他構件接觸亦難以破損。此處，「楊氏模數」意指以共振法所測量到的值。「比楊氏模數」為楊氏模數除以密度所得到的值。



第 2 實施形態的玻璃能夠以成為上述的玻璃組成範圍的方式藉由下述方式製作：將混合過的玻璃原料投入連續熔融爐，將玻璃原料加熱熔融後，將所得到的玻璃融液進行脫氣且供給至成形裝置，成形且徐冷成板狀等。

作為玻璃板的成形方法，可以列舉浮式法、流孔下拉法、溢流下拉法及再拉法等，但是在以便宜價格大量生產玻璃板的情況下，較佳的是採用浮式法。

此外，相關發明的玻璃除了 PDP 及場發射顯示器 (Field Emission Display) 等的 FPD 以外，亦可適用於矽 (silicon) 太陽電池及色素增感型太陽電池。

[ 實施例 1 ]

< 本發明的實例 >

以下將對本發明的實例進行說明。此外，以下的實例僅為單純的例示。本發明並不限定於以下的實例。

表 1~表 6 表示本發明的實例 ( 試料 No.1~No.35 及試料 No.39~No.45 ) 及比較例 ( 試料 No.36~No.38 ) 。

〔表 1〕

		實例							
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	51.0	51.0	51.0	52.0	53.0	53.0	53.5	51.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	12.4	13.0
	MgO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	7.1	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.1	5.4
	SrO	11.9	13.6	11.9	9.1	9.1	9.1	11.2	11.9
	BaO	3.5	3.5	5.2	6.3	6.3	6.7	3.3	3.5
	Na <sub>2</sub> O	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	5.7	6.0
	K <sub>2</sub> O	4.3	4.3	4.3	6.0	6.0	5.6	4.1	4.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	4.6	3.6	2.6	2.6	4.4	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
Si-Al	38.0	38.0	38.0	39.0	40.0	40.0	41.1	38.0	
Na+K	8.6	8.6	8.6	10.3	10.3	9.9	9.8	10.3	
Mg+Ca+Sr+Ba	22.6	22.6	22.6	20.9	20.9	21.3	19.7	20.9	
Mg+Ca	7.2	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.2	5.5	
Ca/Mg	71.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	51.0	54.0	
Ca+Sr	19.0	19.0	17.3	14.5	14.5	14.5	16.3	17.3	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.193	0.192	
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	80	80	80	83	83	83	81	83	
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.83	2.84	2.84	2.80	2.79	2.80	2.79	2.82	
Ps(°C)	未測量	647	645	631	624	625	627	626	
Ta(°C)	未測量	694	692	679	671	672	674	672	
Ts(°C)	未測量	891	892	881	874	875	875	867	
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1168	1178	1181	1187	1185	1187	1176	1159	
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1313	1326	1331	1347	1348	1350	1333	1309	
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1408	1423	1428	1453	1455	1457	1437	1409	
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1531	1542	1551	1582	1589	1589	1567	1533	
TL(°C)	1150	1140	1135	1126	1131	1123	1124	1104	
$\log_{10}\eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	4.2	4.3	4.4	4.5	4.4	4.5	4.4	4.5	
$\rho(150^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	11.0	11.4	
$\rho(250^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	8.6	8.9	
$\rho(350^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	7.0	7.2	
$\epsilon$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	7.7	7.8	
$\tan\delta$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	0.004	0.003	

〔表 2〕

		實例							
		No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.8	51.0	52.8	52.5	51.0	51.0	51.0	51.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	MgO	0.1	1.0	1.0	0.1	1.0	1.0	1.0	0.1
	CaO	5.4	4.5	6.5	5.4	6.5	4.5	6.5	5.4
	SrO	10.9	6.9	9.1	11.9	9.1	11.9	6.9	9.1
	BaO	4.5	8.5	4.3	3.5	4.3	3.5	6.5	6.3
	Na <sub>2</sub> O	5.8	5.0	5.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	K <sub>2</sub> O	4.6	5.3	5.3	4.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	2.6	3.1	4.6	4.6	4.6	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.10	0.30	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	
Si-Al		37.9	38.0	39.8	39.5	38.0	38.0	38.0	38.0
Na+K		10.4	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
Mg+Ca+Sr+Ba		20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9
Mg+Ca		5.5	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5
Ca/Mg		54.0	4.5	6.5	54.0	6.5	4.5	6.5	54.0
Ca+Sr		16.3	11.4	15.6	17.3	15.6	16.4	13.4	14.5
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.184	0.160	0.160	0.192	0.160	0.160	0.160	0.160
$\alpha[30-380^{\circ}\text{C}]$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		83	82	83	84	81	82	82	82
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$		2.83	2.83	2.76	2.79	2.81	2.82	2.81	2.83
Ps( $^{\circ}\text{C}$ )		626	625	616	613	630	630	629	630
Ta( $^{\circ}\text{C}$ )		673	672	662	659	677	677	675	677
Ts( $^{\circ}\text{C}$ )		870	881	863	855	875	878	876	879
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1164	1186	1164	1154	1165	1174	1170	1178
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1317	1342	1321	1311	1314	1326	1321	1331
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1418	1444	1424	1416	1411	1425	1419	1431
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1544	1569	1548	1547	1528	1545	1539	1550
TL( $^{\circ}\text{C}$ )		1098	1126	1112	1109	1121	1098	1135	1096
$\log_{10}\eta\text{TL}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )		4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	4.7	4.3	4.7
$\rho(150^{\circ}\text{C})$		11.4	11.8	11.0	11.2	11.5	未測量	11.7	11.6
$\rho(250^{\circ}\text{C})$		8.9	9.1	8.8	8.7	9.0	未測量	9.1	9.0
$\rho(350^{\circ}\text{C})$		7.2	7.3	7.3	7.1	7.3	未測量	7.3	7.3
$\epsilon$		7.8	7.8	7.6	7.7	7.8	未測量	7.8	7.8
$\tan\delta$		0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	未測量	0.002	0.003
楊氏模數(GPa)		未測量	未測量	80.0	未測量	81.0	未測量	未測量	80.8

〔表 3〕

		實例							
		No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.7	51.0	51.0	51.0	51.0	50.0	50.0	53.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	12.0	13.0	13.0	12.0	12.0	12.0	13.0
	MgO	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	3.4	3.9	5.4	4.5	3.9	3.9	3.9	5.4
	SrO	9.1	11.4	9.9	9.1	8.4	8.4	8.4	9.1
	BaO	8.3	5.5	5.5	6.3	8.5	9.5	8.5	6.3
	Na <sub>2</sub> O	5.0	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5	5.5	5.0
	K <sub>2</sub> O	5.3	4.8	4.8	5.3	4.8	4.8	5.8	5.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	5.6	4.6	4.6	5.6	5.6	5.6	2.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
Si-Al	37.7	39.0	38.0	38.0	39.0	38.0	38.0	40.0	
Na+K	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	11.3	10.3	
Mg+Ca+Sr+Ba	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	21.9	20.9	20.9	
Mg+Ca	3.5	4.0	5.5	5.5	4.0	4.0	4.0	5.5	
Ca/Mg	34.0	39.0	54.0	4.5	39.0	39.0	39.0	54.0	
Ca+Sr	12.5	15.3	15.3	13.6	12.3	12.3	12.3	14.5	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.160	0.176	0.176	0.160	0.176	0.171	0.171	0.160	
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	82	83	83	82	82	83	85	82	
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.84	2.85	2.83	2.82	2.86	2.88	2.86	2.78	
Ps(°C)	628	628	628	626	625	624	620	614	
Ta(°C)	676	675	674	674	672	671	667	661	
Ts(°C)	884	876	873	880	877	874	871	864	
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1197	1176	1180	1180	1180	1172	1173	1166	
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1358	1328	1336	1336	1335	1325	1327	1330	
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1464	1428	1439	1438	1437	1425	1427	1436	
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1594	1550	1565	1563	1562	1544	1549	1561	
TL(°C)	1106	1076	1096	1098	1071	1079	1077	1114	
$\log_{10} \eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	4.8	4.9	4.7	4.7	5.0	4.8	4.8	4.4	
$\rho(150^{\circ}\text{C})$	11.7	未測量	11.6	11.8	11.7	11.8	11.8	11.5	
$\rho(250^{\circ}\text{C})$	9.1	未測量	9.0	9.2	9.0	9.1	9.1	8.9	
$\rho(350^{\circ}\text{C})$	7.3	未測量	7.2	7.4	7.2	7.3	7.3	7.2	
$\epsilon$	7.8	未測量	7.8	7.8	7.9	7.9	7.9	7.6	
$\tan\delta$	0.003	未測量	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	
楊氏模數	未測量	未測量	未測量	未測量	80.4	80.5	80.9	未測量	

〔表4〕

		實例							
		No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.5	53.0	53.6	51.0	53.5	51.0	49.1	50.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	13.0	14.9	13.0	12.4	13.0	13.0	13.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1.9	0.9
	MgO	0.1	1.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	3.9	7.7	7.8	6.5	5.1	5.4	5.4	5.4
	SrO	8.4	9.1	9.1	11.8	11.2	11.9	11.9	11.9
	BaO	8.5	3.0	3.0	2.5	3.3	3.5	3.5	3.5
	Na <sub>2</sub> O	5.5	5.0	5.0	5.0	5.7	6.0	6.0	6.0
	K <sub>2</sub> O	4.8	5.3	5.3	5.3	4.1	4.3	4.3	4.3
	ZrO <sub>2</sub>	5.6	2.6	0.1	4.6	4.4	4.6	4.6	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.19	0.19	0.19	0.19	
Si-Al	38.0	40.0	38.7	38.0	41.1	38.0	36.1	37.1	
Na+K	10.3	10.3	10.3	10.3	9.8	10.3	10.3	10.3	
Mg+Ca+Sr+Ba	20.9	20.9	20.9	20.9	19.7	20.9	20.9	20.9	
Mg+Ca	4.0	8.8	8.8	6.6	5.2	5.5	5.5	5.5	
Ca/Mg	39.0	7.0	7.8	65.0	51.0	54.0	54.0	54.0	
Ca+Sr	12.3	16.8	16.9	18.3	16.3	17.3	17.3	17.3	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.176	0.160	0.160	0.160	0.193	0.192	0.192	0.192	
$\alpha[30-380^{\circ}\text{C}]$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	82	83	84	83	81	83	84	84	
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.86	2.75	2.71	2.81	2.79	2.82	2.82	2.82	
Ps( $^{\circ}\text{C}$ )	629	620	614	637	627	626	613	620	
Ta( $^{\circ}\text{C}$ )	676	665	660	683	674	672	656	665	
Ts( $^{\circ}\text{C}$ )	882	862	858	877	875	867	839	854	
$10^4\text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1185	1153	1162	1166	1176	1159	1121	1141	
$10^3\text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1340	1306	1324	1314	1333	1309	1269	1290	
$10^{2.5}\text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1441	1406	1431	1412	1437	1409	1486	1511	
$10^2\text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1565	1530	1501	1532	1567	1533	1505	1540	
TL( $^{\circ}\text{C}$ )	1140	1151	1153	1145	1124	1104	1065	1084	
$\log_{10}\eta\text{TL}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	4.4	4.0	4.1	4.2	4.4	4.5	4.5	4.5	
$\rho(150^{\circ}\text{C})$	11.6	11	11.1	未測量	11.0	11.4	11.5	11.4	
$\rho(250^{\circ}\text{C})$	9	8.8	8.7	未測量	8.6	8.9	未測量	未測量	
$\rho(350^{\circ}\text{C})$	7.2	7.3	7.2	未測量	7.0	7.2	未測量	未測量	
$\epsilon$	7.8	7.6	7.5	未測量	7.7	7.8	7.6	7.6	
$\tan\delta$	0.003	0.003	0.003	未測量	0.004	0.003	未測量	未測量	

〔表 5〕

		實例			比較例		
		No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.6	51.0	51.0	59.9	55.8	57.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	17.0	7.0	7.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	-	-	7.8	-	-
	MgO	0.1	3.8	0.1	3.3	2.0	2.0
	CaO	5.4	3.0	3.0	4.2	2.0	5.0
	SrO	11.9	8.9	3.0	7.7	9.0	7.0
	BaO	3.5	5.5	15.1	0.1	8.5	8.0
	Na <sub>2</sub> O	6.0	4.8	4.3	-	4.5	4.0
	K <sub>2</sub> O	4.3	5.2	5.7	-	6.5	7.0
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	4.6	-	4.5	2.0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.10	0.10	0.00	0.10	0.10
SO <sub>3</sub>	0.19	0.10	0.10	0.00	0.10	0.10	
Si-Al		37.6	38.0	38.0	42.9	48.8	50.8
Na+K		10.3	10.0	10.0	-	11.0	11.0
Mg+Ca+Sr+Ba		20.9	21.2	21.2	15.3	21.5	22.0
Mg+Ca		5.5	6.8	3.1	7.5	4.0	7.0
Ca/Mg		54.0	0.8	30	1.3	1.0	2.5
Ca+Sr		17.3	11.9	6.0	11.9	11.0	12.0
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.192	0.154	0.138	0	0.138	0.121
α[30-380°C] (×10 <sup>-7</sup> /°C)		84	83	82	37	85	85
d(g/cm <sup>3</sup> )		2.82	2.81	2.84	2.50	2.82	2.77
Ps(°C)		623	627	610	660	580	570
Ta(°C)		669	675	659	未測量	630	620
Ts(°C)		861	881	876	未測量	840	830
10 <sup>4</sup> dPa·s(°C)		1151	1177	1209	1268	1150	1130
10 <sup>3</sup> dPa·s(°C)		1300	1329	1374	未測量	1310	1300
10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)		1523	1428	1465	1660	1410	1400
10 <sup>2</sup> dPa·s(°C)		1550	1549	未測量	未測量	未測量	未測量
TL(°C)		1094	>1320	未測量	未測量	未測量	未測量
log <sub>10</sub> η <sub>TL</sub> (dPa·s)		4.5	<3.0	未測量	未測量	未測量	未測量
ρ(150°C)		11.4	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量
ε		7.6	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量

〔表 6〕

		實例						
		No.39	No.40	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	51.0	51.2	50.9	50.2	52.7	48.7	48.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	14.0	13.0	9.0	17.0	17.9
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	5.5	5.3	4.8	5.5	4.0	4.0	4.0
	SrO	12.0	12.0	11.0	12.0	10.0	11.0	11.0
	BaO	3.0	4.0	3.0	3.0	5.5	5.5	5.5
	Na <sub>2</sub> O	6.5	7.0	8.0	7.3	5.0	5.0	5.0
	K <sub>2</sub> O	3.7	3.2	3.0	4.2	5.5	4.5	4.5
	ZrO <sub>2</sub>	5.0	4.0	5.0	4.5	8.0	4.0	3.0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SO <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Si-Al		38	38.2	36.9	37.2	43.7	31.7	30.9
Na+K		10.2	10.2	11	11.5	10.5	9.5	9.5
Mg+Ca+Sr+Ba		20.6	21.4	18.9	21	19.6	20.6	20.6
Mg+Ca		5.6	5.4	4.9	6	4.1	4.1	4.1
Ca/Mg		55.0	53.0	48.0	55.0	40.0	40.0	40.0
Ca+Sr		17.5	17.3	15.8	18.0	14.0	15.0	15.0
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.211	0.222	0.268	0.227	0.166	0.166	0.166
$\alpha[30-380^{\circ}\text{C}]$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		84	86	87	86	80	80	81
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$		2.82	2.82	2.81	2.83	2.85	2.82	2.80
Ps( $^{\circ}\text{C}$ )		626	611	612	612	634	649	646
Ta( $^{\circ}\text{C}$ )		671	656	657	657	681	698	695
Ts( $^{\circ}\text{C}$ )		866	851	852	849	876	893	890
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1157	1139	1144	1140	1179	1197	1195
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1304	1289	1299	1285	1335	1366	1369
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1403	1390	1403	1382	1432	1476	1483
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1521	1490	1520	1500	1560	1570	1580
TL( $^{\circ}\text{C}$ )		1111	1093	1096	1100	1142	1135	1144
$\log_{10}\eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )		4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	4.5	4.4
$\rho(150^{\circ}\text{C})$		11.6	11.5	11.4	11.3	11.5	11.5	11.5
$\rho(250^{\circ}\text{C})$		8.5	8.4	8.3	8.3	8.4	8.4	8.4
$\rho(350^{\circ}\text{C})$		7.1	7.0	6.0	6.8	7.0	7.0	7.0
$\epsilon$		7.8	7.7	7.8	7.8	7.8	7.7	7.8
$\tan\delta$		0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003

如下述製作試料 No.1~No.45。首先，以成為表中的玻璃組成的方式將混合過的玻璃批料放入鉑坩堝 (crucible) 並以 1550 $^{\circ}\text{C}$  熔融 2 小時。接著，在碳 (carbon) 板上流出

所得到的熔融玻璃並成形為平板形狀後進行徐冷。之後，依各測量進行所規定的加工。對所得到的各試料進行以下的評估：熱膨脹係數  $\alpha$ 、密度  $d$ 、應變點  $P_s$ 、徐冷點  $T_a$ 、軟化點  $T_s$ 、 $10^4$  dPa·s 下的溫度、 $10^3$  dPa·s 下的溫度、 $10^{2.5}$  dPa·s 下的溫度、 $10^2$  dPa·s 下的溫度、液相溫度  $T_L$ 、液相黏度  $\log_{10}\eta_{TL}$ 、體積電阻率  $\rho$  ( $150^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ )、介電率  $\epsilon$ 、介電正切  $\tan\delta$ 、楊氏模數及比楊氏模數。該些結果如表 1~表 6 所示。

熱膨脹係數  $\alpha$  為藉由膨脹計測量  $30^\circ\text{C}$ ~ $380^\circ\text{C}$  下的平均熱膨脹係數所得到的值。此外，使用直徑 5.0 mm、長度 20 mm 的圓柱試料作為測量試料。

密度  $d$  為依公知的阿基米德法所測量到的值。

應變點  $P_s$ 、徐冷點  $T_a$  及軟化點  $T_s$  為根據 ASTM C336-71 所測量到的值。

$10^4$  dPa·s 下的溫度、 $10^3$  dPa·s 下的溫度及  $10^{2.5}$  dPa·s 下的溫度為依鉑球提拉法所測量到的值。此外， $10^4$  dPa·s 下的溫度與成形溫度相當。

液相溫度  $T_L$  為將通過標準篩 30 目 ( $500\ \mu\text{m}$ ) 而殘留於 50 目 ( $300\ \mu\text{m}$ ) 的玻璃粉末放入鉑舟後，將該鉑舟保持在溫度梯度爐中 24 小時，測量結晶析出的溫度所得到的值。液相黏度  $\log_{10}\eta_{TL}$  為以鉑球提拉法測量液相溫度  $T_L$  下的玻璃的黏度所得到的值。此外，若液相溫度愈低且液相黏度愈高，則耐失透性提升，成形時在玻璃中失透結晶難以析出，結果容易以便宜價格製作大型的玻璃板。



體積電阻率  $\rho$  意指在各溫度下根據 ASTM C657-78 所測量到的值。

介電率  $\epsilon$  及介電正切  $\tan\delta$  為根據 ASTM D150-87 並以 25°C、1 MHz 的條件所測量到的值。

楊氏模數意指以共振法所測量到的值。此外，比楊氏模數為楊氏模數除以密度所得到的值。

如表 1~表 6 明確所示，試料 No.1~No.35 及試料 No.39~No.45 的應變點為超過 600°C~650°C，因此具有高耐熱性。此外，試料 No.1~No.35 及試料 No.39~No.45 的熱膨脹係數為  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，因此容易與薄膜太陽電池的電極膜及光電轉換膜的熱膨脹係數匹配。並且，試料 No.1~No.33 及試料 No.39~No.45 的  $10^4$  dPa·s 下的溫度為未滿 1200°C 且液相黏度為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上，因此生產性優異。

另一方面，雖然試料 No.36 的應變點高，但是不含有鹼成分（特別是  $\text{Na}_2\text{O}$ ），因此認為難以提高 CIS 系太陽電池的光電轉換效率。此外，試料 No.36 的熱膨脹係數過低，因此認為難以與薄膜太陽電池的電極膜及光電轉換膜的熱膨脹係數匹配。

試料 No.37 及 No.38 為泛用的玻璃板。特別的是試料 No.38 為專利文獻 1 所述的玻璃板。試料 No.37 及 No.38 的應變點為約 580°C 以下，因此熱處理步驟中玻璃板容易產生熱變形或熱收縮，並認為無法充分地提高薄膜太陽電池的光電轉換效率。

## 〔實施例 2〕

## 〈相關發明的實例〉

以下將對相關發明的實例進行說明。此外，以下的實例僅為單純的例示。相關發明並不限定於以下的實例。

表 7~表 12 表示相關發明的實例（試料 No.46~No.78 及試料 No.81~No.84）及比較例（試料 No.79~No.80）。

〔表 7〕

		實例							
		No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	51.0	51.0	51.0	52.0	53.0	53.0	53.5	51.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	12.4	13.0
	MgO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	7.1	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.1	5.4
	SrO	11.9	13.6	11.9	9.1	9.1	9.1	11.2	11.9
	BaO	3.5	3.5	5.2	6.3	6.3	6.7	3.3	3.5
	Na <sub>2</sub> O	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	5.7	6.0
	K <sub>2</sub> O	4.3	4.3	4.3	6.0	6.0	5.6	4.1	4.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	4.6	3.6	2.6	2.6	4.4	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Si-Al	38.0	38.0	38.0	39.0	40.0	40.0	41.1	38.0	
Mg+Ca+Sr+Ba	22.6	22.6	22.6	20.9	20.9	21.3	19.7	20.9	
Mg+Ca	7.2	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.2	5.5	
Ca/Mg	71.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	51.0	54.0	
Ca+Sr	19.0	19.0	17.3	14.5	14.5	14.5	16.3	17.3	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.193	0.192	
$\alpha[30-380^{\circ}\text{C}]$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	80	80	80	83	83	83	81	83	
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.83	2.84	2.84	2.80	2.79	2.80	2.79	2.82	
Ps( $^{\circ}\text{C}$ )	未測量	647	645	631	624	625	627	626	
Ta( $^{\circ}\text{C}$ )	未測量	694	692	679	671	672	674	672	
Ts( $^{\circ}\text{C}$ )	未測量	891	892	881	874	875	875	867	
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1168	1178	1181	1187	1185	1187	1176	1159	
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1313	1326	1331	1347	1348	1350	1333	1309	
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1408	1423	1428	1453	1455	1457	1437	1409	
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1531	1542	1551	1582	1589	1589	1567	1533	
TL( $^{\circ}\text{C}$ )	1150	1140	1135	1126	1131	1123	1124	1104	
$\log_{10}\eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	4.2	4.3	4.4	4.5	4.4	4.5	4.4	4.5	
$\rho(150^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	11.0	11.4	
$\rho(250^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	8.6	8.9	
$\rho(350^{\circ}\text{C})$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	7.0	7.2	
$\epsilon$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	7.7	7.8	
$\tan\delta$	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	未測量	0.004	0.003	

〔表 8〕

		實例							
		No.54	No.55	No.56	No.57	No.58	No.59	No.60	No.61
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.8	51.0	52.8	52.5	51.0	51.0	51.0	51.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	MgO	0.1	1.0	1.0	0.1	1.0	1.0	1.0	0.1
	CaO	5.4	4.5	6.5	5.4	6.5	4.5	6.5	5.4
	SrO	10.9	6.9	9.1	11.9	9.1	11.9	6.9	9.1
	BaO	4.5	8.5	4.3	3.5	4.3	3.5	6.5	6.3
	Na <sub>2</sub> O	5.8	5.0	5.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	K <sub>2</sub> O	4.6	5.3	5.3	4.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	2.6	3.1	4.6	4.6	4.6	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.10	0.30	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.10	
Si-Al	37.9	38.0	39.8	39.5	38.0	38.0	38.0	38.0	
Mg+Ca+Sr+Ba	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	
Mg+Ca	5.5	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5	
Ca/Mg	54.0	4.5	6.5	54.0	6.5	4.5	6.5	54.0	
Ca+Sr	16.3	11.4	15.6	17.3	15.6	16.4	13.4	14.5	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.184	0.160	0.160	0.192	0.160	0.160	0.160	0.160	
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	83	82	83	84	81	82	82	82	
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.83	2.83	2.76	2.79	2.81	2.82	2.81	2.83	
Ps(°C)	626	625	616	613	630	630	629	630	
Ta(°C)	673	672	662	659	677	677	675	677	
Ts(°C)	870	881	863	855	875	878	876	879	
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1164	1186	1164	1154	1165	1174	1170	1178	
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1317	1342	1321	1311	1314	1326	1321	1331	
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1418	1444	1424	1416	1411	1425	1419	1431	
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$	1544	1569	1548	1547	1528	1545	1539	1550	
TL(°C)	1098	1126	1112	1109	1121	1098	1135	1096	
$\log_{10}\eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )	4.6	4.5	4.4	4.4	4.4	4.7	4.3	4.7	
$\rho(150^{\circ}\text{C})$	11.4	11.8	11.0	11.2	11.5	未測量	11.7	11.6	
$\rho(250^{\circ}\text{C})$	8.9	9.1	8.8	8.7	9.0	未測量	9.1	9.0	
$\rho(350^{\circ}\text{C})$	7.2	7.3	7.3	7.1	7.3	未測量	7.3	7.3	
$\epsilon$	7.8	7.8	7.6	7.7	7.8	未測量	7.8	7.8	
$\tan\delta$	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	未測量	0.002	0.003	
楊氏模數(GPa)	未測量	未測量	80.0	未測量	81.0	未測量	未測量	80.8	
比楊氏模數 ( $\text{GPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ )	未測量	未測量	29.0	未測量	28.9	未測量	未測量	28.6	

〔表 9〕

		實例							
		No.62	No.63	No.64	No.65	No.66	No.67	No.68	No.69
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.7	51.0	51.0	51.0	51.0	50.0	50.0	53.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	12.0	13.0	13.0	12.0	12.0	12.0	13.0
	MgO	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	3.4	3.9	5.4	4.5	3.9	3.9	3.9	5.4
	SrO	9.1	11.4	9.9	9.1	8.4	8.4	8.4	9.1
	BaO	8.3	5.5	5.5	6.3	8.5	9.5	8.5	6.3
	Na <sub>2</sub> O	5.0	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5	5.5	5.0
	K <sub>2</sub> O	5.3	4.8	4.8	5.3	4.8	4.8	5.8	5.3
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	5.6	4.6	4.6	5.6	5.6	5.6	2.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Si-Al		37.7	39.0	38.0	38.0	39.0	38.0	38.0	40.0
Mg+Ca+Sr+Ba		20.9	20.9	20.9	20.9	20.9	21.9	20.9	20.9
Mg+Ca		3.5	4.0	5.5	5.5	4.0	4.0	4.0	5.5
Ca/Mg		34.0	39.0	54.0	4.5	39.0	39.0	39.0	54.0
Ca+Sr		12.5	15.3	15.3	13.6	12.3	12.3	12.3	14.5
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.160	0.176	0.176	0.160	0.176	0.171	0.171	0.160
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		82	83	83	82	82	83	85	82
d(g/cm <sup>3</sup> )		2.84	2.85	2.83	2.82	2.86	2.88	2.86	2.78
Ps(°C)		628	628	628	626	625	624	620	614
Ta(°C)		676	675	674	674	672	671	667	661
Ts(°C)		884	876	873	880	877	874	871	864
10 <sup>4</sup> dPa·s(°C)		1197	1176	1180	1180	1180	1172	1173	1166
10 <sup>3</sup> dPa·s(°C)		1358	1328	1336	1336	1335	1325	1327	1330
10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)		1464	1428	1439	1438	1437	1425	1427	1436
10 <sup>2</sup> dPa·s(°C)		1594	1550	1565	1563	1562	1544	1549	1561
TL(°C)		1106	1076	1096	1098	1071	1079	1077	1114
log <sub>10</sub> $\eta$ TL (dPa·s)		4.8	4.9	4.7	4.7	5.0	4.8	4.8	4.4
$\rho$ (150°C)		11.7	未測量	11.6	11.8	11.7	11.8	11.8	11.5
$\rho$ (250°C)		9.1	未測量	9.0	9.2	9.0	9.1	9.1	8.9
$\rho$ (350°C)		7.3	未測量	7.2	7.4	7.2	7.3	7.3	7.2
$\epsilon$		7.8	未測量	7.8	7.8	7.9	7.9	7.9	7.6
tan $\delta$		0.003	未測量	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
楊氏模數		未測量	未測量	未測量	未測量	80.4	80.5	80.9	未測量
比楊氏模數 (GPa/(g/cm <sup>3</sup> ))		未測量	未測量	未測量	未測量	28.1	27.9	28.3	未測量

〔表 10〕

		實例							
		No.70	No.71	No.72	No.73	No.74	No.75	No.76	No.77
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.5	53.0	53.6	51.0	53.5	51.0	49.1	50.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	13.0	14.9	13.0	12.4	13.0	13.0	13.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1.9	0.9
	MgO	0.1	1.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	3.9	7.7	7.8	6.5	5.1	5.4	5.4	5.4
	SrO	8.4	9.1	9.1	11.8	11.2	11.9	11.9	11.9
	BaO	8.5	3.0	3.0	2.5	3.3	3.5	3.5	3.5
	Na <sub>2</sub> O	5.5	5.0	5.0	5.0	5.7	6.0	6.0	6.0
	K <sub>2</sub> O	4.8	5.3	5.3	5.3	4.1	4.3	4.3	4.3
	ZrO <sub>2</sub>	5.6	2.6	0.1	4.6	4.4	4.6	4.6	4.6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
SO <sub>3</sub>	0.10	0.10	0.10	0.10	0.19	0.19	0.19	0.19	
Si-Al	38.0	40.0	38.7	38.0	41.1	38.0	36.1	37.1	
Mg+Ca+Sr+Ba	20.9	20.9	20.9	20.9	19.7	20.9	20.9	20.9	
Mg+Ca	4.0	8.8	8.8	6.6	5.2	5.5	5.5	5.5	
Ca/Mg	39.0	7.0	7.8	65.0	51.0	54.0	54.0	54.0	
Ca+Sr	12.3	16.8	16.9	18.3	16.3	17.3	17.3	17.3	
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)	0.176	0.160	0.160	0.160	0.193	0.192	0.192	0.192	
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	82	83	84	83	81	83	84	84	
d(g/cm <sup>3</sup> )	2.86	2.75	2.71	2.81	2.79	2.82	2.82	2.82	
Ps(°C)	629	620	614	637	627	626	613	620	
Ta(°C)	676	665	660	683	674	672	656	665	
Ts(°C)	882	862	858	877	875	867	839	854	
10 <sup>4</sup> dPa·s(°C)	1185	1153	1162	1166	1176	1159	1121	1141	
10 <sup>3</sup> dPa·s(°C)	1340	1306	1324	1314	1333	1309	1269	1290	
10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)	1441	1406	1431	1412	1437	1409	1486	1511	
10 <sup>2</sup> dPa·s(°C)	1565	1530	1501	1532	1567	1533	1505	1540	
TL(°C)	1140	1151	1153	1145	1124	1104	1065	1084	
log <sub>10</sub> TL (dPa·s)	4.4	4.0	4.1	4.2	4.4	4.5	4.5	4.5	
$\rho$ (150°C)	11.6	11	11.1	未測量	11.0	11.4	11.5	11.4	
$\rho$ (250°C)	9	8.8	8.7	未測量	8.6	8.9	未測量	未測量	
$\rho$ (350°C)	7.2	7.3	7.2	未測量	7.0	7.2	未測量	未測量	
$\epsilon$	7.8	7.6	7.5	未測量	7.7	7.8	7.6	7.6	
tan $\delta$	0.003	0.003	0.003	未測量	0.004	0.003	未測量	未測量	

〔 表 11 〕

		實例	比較例	
		No.78	No.79	No.80
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	50.6	55.8	57.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	7.0	7.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	-	-
	MgO	0.1	2.0	2.0
	CaO	5.4	2.0	5.0
	SrO	11.9	9.0	7.0
	BaO	3.5	8.5	8.0
	Na <sub>2</sub> O	6.0	4.5	4.0
	K <sub>2</sub> O	4.3	6.5	7.0
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.5	2.0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.10	0.10
	SO <sub>3</sub>	0.19	0.10	0.10
Si-Al		37.6	48.8	50.8
Mg+Ca+Sr+Ba		20.9	21.5	22.0
Mg+Ca		5.5	4.0	7.0
Ca/Mg		54.0	1.0	2.5
Ca+Sr		17.3	11.0	12.0
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.192	0.138	0.121
$\alpha$ [30-380°C] ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		84	85	85
d(g/cm <sup>3</sup> )		2.82	2.82	2.77
Ps(°C)		623	580	570
Ta(°C)		669	630	620
Ts(°C)		861	840	830
10 <sup>4</sup> dPa·s(°C)		1151	1150	1130
10 <sup>3</sup> dPa·s(°C)		1300	1310	1300
10 <sup>2.5</sup> dPa·s(°C)		1523	1410	1400
10 <sup>2</sup> dPa·s(°C)		1550	未測量	未測量
TL(°C)		1094	未測量	未測量
log <sub>10</sub> η <sub>TL</sub> (dPa·s)		4.5	未測量	未測量
ρ(150°C)		11.4	未測量	未測量
ε		7.6	未測量	未測量

〔表 12〕

		實例			
		No.81	No.82	No.83	No.84
玻璃 組成 (質量%)	SiO <sub>2</sub>	51.0	51.2	50.9	50.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	13.0	14.0	13.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
	MgO	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	5.5	5.3	4.8	5.5
	SrO	12.0	12.0	11.0	12.0
	BaO	3.0	4.0	3.0	3.0
	Na <sub>2</sub> O	6.5	7.0	8.0	7.3
	K <sub>2</sub> O	3.7	3.2	3.0	4.2
	ZrO <sub>2</sub>	5.0	4.0	5.0	4.5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1
SO <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	
Si-Al		38.0	38.2	36.9	37.2
Mg+Ca+Sr+Ba		20.6	21.4	18.9	21.0
Mg+Ca		5.6	5.4	4.9	6
Ca/Mg		55	53	48	55.0
Ca+Sr		17.5	17.3	15.8	18
Na/(Li+Na+K+ Mg+Ca+Sr+Ba)		0.211	0.222	0.268	0.227
$\alpha[30-380^{\circ}\text{C}]$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )		84	86	87	86
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$		2.82	2.82	2.81	2.83
Ps( $^{\circ}\text{C}$ )		626	611	612	612
Ta( $^{\circ}\text{C}$ )		671	656	657	657
Ts( $^{\circ}\text{C}$ )		866	851	852	849
$10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1157	1139	1144	1140
$10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1304	1289	1299	1285
$10^{2.5} \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1403	1390	1403	1382
$10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}(^{\circ}\text{C})$		1521	1490	1520	1500
TL( $^{\circ}\text{C}$ )		1111	1093	1096	1100
$\log_{10}\eta_{\text{TL}}$ ( $\text{dPa}\cdot\text{s}$ )		4.4	4.4	4.4	4.40
$\rho(150^{\circ}\text{C})$		11.6	11.5	11.4	11.3
$\rho(250^{\circ}\text{C})$		8.5	8.4	8.3	8.3
$\rho(350^{\circ}\text{C})$		7.1	7.0	6.0	6.8
$\epsilon$		7.8	7.7	7.8	7.8
tan $\delta$		0.003	0.003	0.003	0.003

如下述製作試料 No.46~No.84。首先，以成為表中的玻璃組成的方式將混合過的玻璃批料放入鉑坩堝並以 1550 $^{\circ}\text{C}$  熔融 2 小時。接著，在碳板上流出所得到的熔融玻璃並成形為平板形狀後進行徐冷。之後，依各測量進行所



規定的加工。對所得到的各試料進行以下的評估：熱膨脹係數  $\alpha$ 、密度  $d$ 、應變點  $P_s$ 、徐冷點  $T_a$ 、軟化點  $T_s$ 、 $10^4$  dPa·s 下的溫度、 $10^3$  dPa·s 下的溫度、 $10^{2.5}$  dPa·s 下的溫度、 $10^2$  dPa·s 下的溫度、液相溫度  $TL$ 、液相黏度  $\log_{10}\eta_{TL}$ 、體積電阻率  $\rho$  ( $150^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ )、介電率  $\epsilon$ 、介電正切  $\tan\delta$ 、楊氏模數及比楊氏模數。該些結果如表 7~表 12 所示。

熱膨脹係數  $\alpha$  為藉由膨脹計測量  $30^\circ\text{C}$ ~ $380^\circ\text{C}$  下的平均熱膨脹係數所得到的值。此外，使用直徑 5.0 mm、長度 20 mm 的圓柱試料作為測量試料。

密度  $d$  為依公知的阿基米德法所測量到的值。

應變點  $P_s$ 、徐冷點  $T_a$  及軟化點  $T_s$  為根據 ASTM C336-71 所測量到的值。

$10^4$  dPa·s 下的溫度、 $10^3$  dPa·s 下的溫度及  $10^{2.5}$  dPa·s 下的溫度為依鉑球提拉法所測量到的值。此外， $10^4$  dPa·s 下的溫度與成形溫度相當。

液相溫度  $TL$  為將通過標準篩 30 目 ( $500\ \mu\text{m}$ ) 而殘留於 50 目 ( $300\ \mu\text{m}$ ) 的玻璃粉末放入鉑舟後，將該鉑舟保持在溫度梯度爐中 24 小時，測量結晶析出的溫度所得到的值。液相黏度  $\log_{10}\eta_{TL}$  為以鉑球提拉法測量液相溫度  $TL$  下的玻璃的黏度所得到的值。此外，若液相溫度愈低且液相黏度愈高，則耐失透性提升，成形時在玻璃中失透結晶難以析出，結果容易以便宜價格製作大型的玻璃板。

體積電阻率  $\rho$  意指在各溫度下根據 ASTM C657-78 所



測量到的值。

介電率  $\epsilon$  及介電正切  $\tan\delta$  為根據 ASTM D150-87 並以 25°C、1 MHz 的條件所測量到的值。

楊氏模數意指以共振法所測量到的值。此外，比楊氏模數為楊氏模數除以密度所得到的值。

如表 7~表 12 明確所示，試料 No.46~No.78 及試料 No.81~No.84 的應變點為超過 600°C~650°C，因此具有高耐熱性。此外，試料 No.46~No.78 及試料 No.81~No.84 的熱膨脹係數為  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ~ $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，因此容易與 PDP 等的構成構件的熱膨脹係數匹配。並且，試料 No.46~No.78 及試料 No.81~No.84 的  $10^4$  dPa·s 下的溫度為未滿 1200°C 且液相黏度為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上，因此生產性優異。

試料 No.79 及試料 No.80 的應變點為約 580°C 以下，因此熱處理步驟中熱收縮變大，認為難以製作高精細的顯示器 (display) 等。

此外，試料 No.79 及試料 No.80 為泛用的玻璃。

試料 No.82 的 MgO 的含量在所規定的範圍以外，因此 ZrO<sub>2</sub> 系的失透結晶容易析出，液相溫度高。

試料 No.83 的 SrO 的含量過少，因此  $10^4$  dPa·s 下的溫度上升，有玻璃的製造成本升高之虞。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種薄膜太陽電池用玻璃板，其特徵在於：  
作為玻璃組成，以質量%計，含有 45%~60%的  $\text{SiO}_2$ 、超過 8.0%~14.9%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0%~0.9%的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、1%~40%的  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  以及 1%~30%的  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ，且應變點超過  $580^\circ\text{C}$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  為 0.05~0.5。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  為 28%~50%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  為 15%~40%、 $\text{MgO}+\text{CaO}$  為 0%~10%、質量比  $\text{CaO}/\text{MgO}$  超過 1.0 以及  $\text{CaO}+\text{SrO}$  為 0%~30%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，更包括 0.01%~1%的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，更包括 0.01%~1%的  $\text{SO}_3$ ，且以浮式法成形。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中應變點為超過  $600^\circ\text{C}$ ~ $650^\circ\text{C}$ 。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中熱膨脹係數為  $70\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ~ $100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中  $10^{4.0}$  dPa·s 下的溫度為  $1200^\circ\text{C}$  以下。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻

璃板，其中液相黏度為  $10^{4.0}$  dPa·s 以上。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中成膜有熱膨脹係數為  $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 120 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  的膜，且所述膜的成膜溫度為  $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其不進行化學強化處理。

12. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其用於 CIS 系太陽電池。

13. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其用於 CdTe 系太陽電池。

14. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中質量比  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  為  $0.137 \sim 0.355$ 。

15. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量為 14 質量%以下。

16. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的薄膜太陽電池用玻璃板，其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量為未滿 0.1 質量%。