

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5686801号
(P5686801)

(45) 発行日 平成27年3月18日(2015.3.18)

(24) 登録日 平成27年1月30日(2015.1.30)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 31/06	(2012.01)	H01L 31/06
C03C 3/087	(2006.01)	C03C 3/087
C03C 3/085	(2006.01)	C03C 3/085
C03C 3/091	(2006.01)	C03C 3/091

請求項の数 19 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2012-521823 (P2012-521823)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月23日 (2010.7.23)
 (65) 公表番号 特表2013-500229 (P2013-500229A)
 (43) 公表日 平成25年1月7日 (2013.1.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/043027
 (87) 國際公開番号 WO2011/011667
 (87) 國際公開日 平成23年1月27日 (2011.1.27)
 審査請求日 平成25年7月3日 (2013.7.3)
 (31) 優先権主張番号 61/228,290
 (32) 優先日 平成21年7月24日 (2009.7.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 61/263,930
 (32) 優先日 平成21年11月24日 (2009.11.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 513193912
 コルサム テクノロジーズ エルエルシー
 CORSAM TECHNOLOGIES
 LLC
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング ワン リバーフロント
 プラザ
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 エイトケン, ブルース ジー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング ビーバー ポンド レ
 イン 10235

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フュージョン成形可能なシリカおよびナトリウム含有ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスおよび活性光電池媒体を含む光電池装置であって、
 該ガラスが、質量パーセントで以下：

50から72パーセントのSiO₂；
 15より大きく25パーセントまでのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 0より大きく25パーセントまでの総R₂O；

から成り、

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、
 前記ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、Baお
 よびSrから選択されるアルカリ土類金属であり、

前記ガラスが4質量パーセント未満のK₂Oを含み、前記ガラスがシートの形であり基
 板または表板であり、

前記活性光電池媒体が、前記基板または表板に隣接し、

前記ガラスが、535以上の中点歪み点、50×10⁻⁷以上の熱膨張係数、および13
 0,000ポアズ(13,000Pa·s)以上の液相粘度を有する、
 ことを特徴とする光電池装置。

【請求項 2】

10

20

前記活性光電池媒体が、銅インジウムガリウムジセレニドまたはテルル化カドミウムを含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項3】

前記ガラスが、0.5から14質量パーセント未満までのROを含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項4】

前記ガラスが、2.5質量パーセント未満のMgOを含むことを特徴とする請求項3記載の光電池装置。

【請求項5】

前記ガラスが、55から72質量パーセントまでのSiO₂を含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

10

【請求項6】

前記ガラスが、9から17質量パーセントまでのNa₂Oを含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項7】

前記活性光電池媒体と前記基板または表板との間にバリヤ層を含むことを特徴とする請求項1記載の光電池。

【請求項8】

前記ガラスが、2.5質量パーセント未満のMgOを含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

20

【請求項9】

ガラスであって、質量パーセントで以下：

50から72パーセントのSiO₂；

21から25パーセントまでのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

から成り、

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、前記ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属であり、

30

前記ガラスが4質量パーセント未満のK₂Oを含み、

前記ガラスが、535以上の中点歪み、50×10⁻⁷以上の熱膨張係数、および130,000ボアズ(13,000Pa·s)以上の液相粘度を有する、
ことを特徴とするガラス。

【請求項10】

前記ガラスが、21から25パーセントのAl₂O₃を含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項11】

前記ガラスが、0から3パーセントのK₂Oを含むことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

40

【請求項12】

前記ガラスが、K₂Oを実質的に含まないことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項13】

前記ガラスが、B₂O₃を含まないことを特徴とする請求項1記載の光電池装置。

【請求項14】

前記ガラスが、0から3パーセントのK₂Oを含むことを特徴とする請求項10記載の光電池装置。

【請求項15】

50

前記ガラスが、K₂Oを実質的に含まないことを特徴とする請求項10記載の光電池装置。

【請求項16】

前記ガラスが、B₂O₃を含まないことを特徴とする請求項10記載の光電池装置。

【請求項17】

0から3パーセントのK₂Oを含むことを特徴とする請求項9記載のガラス。

【請求項18】

K₂Oを実質的に含まないことを特徴とする請求項9記載のガラス。

【請求項19】

B₂O₃を含まないことを特徴とする請求項9記載のガラス。

10

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2009年7月24日に出願された米国仮特許出願第61/228、290号、2009年11月24日に出願された米国仮特許出願第61/263,930号、2010年5月24日に出願された米国仮特許出願第61/347,589号、および2010年7月21日に出願された米国特許出願第12/840754号に優先権を主張する。

【技術分野】

【0002】

20

本発明の実施の形態は、概してナトリウム含有ガラスに関し、より詳細には、フォトクロミック、エレクトロクロミック、有機発光ダイオード(OLED)照明、または光電池用途、例えば薄膜光電池に有用な、フュージョン成形可能なシリカおよびナトリウム含有ガラスに関する。

【背景技術】

【0003】

薄膜光電池によって提供されるより高い効率性への近年の関心によって、この新しい市場のニーズに合う新しいガラス基板および表板(supstrate)を開発するためにかなりの努力が行われてきた。薄膜光電池製造方法は通常、そりを生じずに長期間高温で処理できる基板を必要とし、これによりガラスはこれらの用途に特に適するようになる。さらに、薄膜光電池製法のいくつか(例えばCIGS)においては、ナトリウムがガラスから堆積層中に拡散することが好ましく、これによりナトリウム含有ガラスは特定の用途にさらに所望となる。

30

【0004】

既存のガラス(例えばソーダ石灰またはディスプレイ組成)は、この分野において著しく高い効率性を示すものとして使用してきたが、他の用途に設計された任意のガラスは問題を有しながら使用してきた。例えば、ソーダ石灰ガラスは、安く、容易に利用できるナトリウム含有基板を提供するが、その低い歪み点によって、薄膜光電池製法を最高の効率に達するより高温の処理での使用が大幅に抑制される。

【0005】

40

ディスプレイ用途に設計されたガラスの使用により、必要な高歪み点が提供されるが、これらのガラスの熱膨張係数(CTE)はしばしば低過ぎて、光電池膜とのCTEのミスマッチにより、大きい光電池パネルを確実に構築することができない。さらに、ディスプレイ用途に設計された多くのガラスは、意図的にアルカリを含まず、ガラスからのナトリウム拡散を所望とする薄膜光電池用途に有用でなくなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

いくつかの薄膜光電池用途において、高い歪み点および高いCTEを有するナトリウム含有ガラスシートを有することが有利であろう。さらに、最適の表面特性を有するフラッ

50

トシートへ処理するようフュージョン成形可能な、高い歪み点および高いCTEを有するナトリウム含有ガラスを有することが有利であろう。

【課題を解決するための手段】

【0007】

例えは薄膜光電池用途に有用な、フュージョン成形可能で、高歪み点のナトリウム含有アルミノシリケートおよびボロアルミノシリケートガラスの組成範囲がここに記載される。より詳細には、これらのガラスは、セル効率の最適化に必要なナトリウムが基板ガラスに由来する、銅インジウムガリウムジセレニド(CIGS)光電池モジュールでの使用に好都合な材料である。現在のCIGSモジュール基板は通常、フロート法により製造されるソーダ石灰ガラスシートから作製される。しかしながら、より高い歪み点のガラス基板を使用することによって、より高い温度のCIGS製法が可能となり、これによりセル効率が所望に改良されると考えられる。さらに、フュージョン成形されたガラスシートのより滑らかな表面によって、例えは改良された膜接着性のような追加の利点が生じるかもしれない。10

【0008】

したがって、ここに記載されるナトリウム含有ガラスは、540以上、例えは、ソーダ石灰ガラスに関して利点を提供するように570以上の歪み点および/またはフュージョン法による製造を可能とするように50,000ポアズ(5,000Pa·s)以上の液相粘度、例えは130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上の液相粘度により特徴付けられてもよい。基板とCIGS層との間の熱膨張ミスマッチを避けるために、本発明のガラスは、いくつかの実施の形態により、8から9ppm/までの範囲の熱膨張係数によってさらに特徴付けられる。20

【0009】

ある実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスである：
 50から72パーセントのSiO₂；
 15より大きく25パーセントまでのAl₂O₃；
 0から15パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 0より大きく25パーセントまでの総RO；
 ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。30

【0010】

別の実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスである：
 50から72パーセントのSiO₂；
 10から25パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 0.5から14パーセント未満までのRO；
 ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。40

【0011】

別の実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスを有する光電池装置である：
 50から72パーセントのSiO₂；
 10から25パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 0より大きく25パーセントまでの総RO；
 ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、50

ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0012】

本発明のさらなる特徴および利点が、以下の詳細な説明に記載され、一部はこの記載から当業者に明らかであろう、または、明細書および特許請求の範囲、並びに添付の図面に記載されるように本発明を実施することにより認識されるであろう。

【0013】

上記の一般的な説明および以下の詳細な説明はいずれも、本発明の単なる例示であり、特許請求される発明の性質および特徴を理解するための概要または骨組みを提供することを意図することが理解されるべきである。

10

【0014】

添付の図面は、本発明のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書に組み込まれ、その一部を構成する。図面は、本発明の1つ以上の実施の形態を示し、明細書本文と共に本発明の原理および動作を説明する作用をする。

【0015】

本発明は、以下の詳細な説明のみから、または添付の図面と共に以下の詳細な説明から、理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、ある実施の形態による光電池装置の特徴を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

次に、本発明の様々の実施の形態が詳細に参照される。

【0018】

ここで用いたように、「基板」という用語は、光電池セルの構成に依存して基板または表板のいずれかを表すために使用できる。例えば基板は、光電池セルに組み立てられる場合に、光電池セルの光入射側である、表板である。表板は、太陽スペクトルの適切な波長を透過する一方で、光電池材料を衝撃および環境悪化から保護できる。さらに、複数の光電池セルを光電池モジュールに配置できる。光電池装置は、セル、モジュールまたは両方を示すことができる。

30

【0019】

ここで用いたように、「隣接」という用語は、近くに存在することとして定義できる。隣接構造は、互いに物理的に接触してもしなくてもよい。隣接構造は、その間に配置される他の層および/または構造を有してもよい。

【0020】

ある実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスである：

50から72パーセントのSiO₂；

15より大きく25パーセントまでのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

40

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0021】

別の実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスである：

50から72パーセントのSiO₂；

10から25パーセントのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

50

0.5から14パーセント未満までの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0022】

別の実施の形態は、質量パーセントで以下を含むガラスを有する光電池装置である：

50から72パーセントのSiO₂；

10から25パーセントのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

10

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0023】

別の実施の形態は、質量パーセントで以下から実質的に成るガラスを有する光電池装置である：

50から72パーセントのSiO₂；

10から25パーセントのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

20

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0024】

光電池装置は、開示されるガラスの任意の実施の形態を含んでもよい。ガラスは、シートの形でもよく、光電池装置の基板または表板あるいは両方でもよい。

【0025】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

30

50から72パーセントのSiO₂；

10から25パーセントのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

ここで、Mは、Na、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは実質的にK₂Oを含まず、ガラスは9から17質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0026】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

40

50から72パーセントのSiO₂；

10から25パーセントのAl₂O₃；

0から10パーセントのB₂O₃；

10から25パーセントの総M₂O；および

0より大きく25パーセントまでの総RO；

ここで、Mは、Na、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは実質的にK₂Oを含まず、ガラスは9から17質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0027】

ある実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

50

50から59パーセントのSiO₂；
 10から25パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 2から25パーセントの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0028】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

54から59パーセントのSiO₂；
 10から21パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 2から25パーセントの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0029】

別の実施の形態によれば、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

54から59パーセントのSiO₂；
 17から21パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 2から25パーセントの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0030】

別の実施の形態によれば、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

52から59パーセントのSiO₂；
 20から25パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 2から25パーセントの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0031】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

54から59パーセントのSiO₂；
 17から21パーセントのAl₂O₃；
 0から10パーセントのB₂O₃；
 10から25パーセントの総M₂O；および
 2から25パーセントの総RO；

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0032】

さらなる実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下を含む：

10

20

30

40

50

5 6 から 5 8 パーセントの SiO₂ ;
 1 7 から 2 1 パーセントの Al₂O₃ ;
 0 から 1 0 パーセントの B₂O₃ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの 総M₂O ; および
 2 から 2 5 パーセントの 総R O ;

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0033】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

5 0 から 5 9 パーセントの SiO₂ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの Al₂O₃ ;
 0 から 1 0 パーセントの B₂O₃ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの 総M₂O ; および
 2 から 2 5 パーセントの 総R O ;

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0034】

別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

5 2 から 5 9 パーセントの SiO₂ ;
 2 0 から 2 5 パーセントの Al₂O₃ ;
 0 から 1 0 パーセントの B₂O₃ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの 総M₂O ; および
 2 から 2 5 パーセントの 総R O ;

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0035】

さらに別の実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

5 6 から 5 8 パーセントの SiO₂ ;
 1 7 から 2 1 パーセントの Al₂O₃ ;
 0 から 1 0 パーセントの B₂O₃ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの 総M₂O ; および
 2 から 2 5 パーセントの 総R O ;

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0036】

ある実施の形態において、ガラスは、質量パーセントで以下から実質的に成る：

5 4 から 5 9 パーセントの SiO₂ ;
 1 0 から 2 1 パーセントの Al₂O₃ ;
 0 から 1 0 パーセントの B₂O₃ ;
 1 0 から 2 5 パーセントの 総M₂O ; および
 2 から 2 5 パーセントの 総R O ;

ここで、Mは、Na、K、Li、RbおよびCsから選択されるアルカリ金属であり、ガラスは少なくとも9質量パーセントのNa₂Oを含み、Rは、Mg、Ca、BaおよびSrから選択されるアルカリ土類金属である。

【0037】

ある実施の形態によれば、ガラスは、5 5 から 7 2 質量パーセントの SiO₂、例えば

50

51から72質量パーセントのSiO₂、例えば52から72質量パーセントのSiO₂、例えれば53から72質量パーセントのSiO₂、例えれば54から72質量パーセントのSiO₂、例えれば55から72質量パーセントのSiO₂、例えれば56から72質量パーセントのSiO₂、例えれば57から72質量パーセントのSiO₂、例えれば58から72質量パーセントのSiO₂、例えれば59から72質量パーセントのSiO₂、例えれば60から72質量パーセントのSiO₂を含む。ある実施の形態において、ガラスは、55から72質量パーセントのSiO₂を含み、15より大きく25質量パーセントまでのAl₂O₃を含む。

【0038】

ある実施の形態において、ガラスはロール可能である。ある実施の形態において、ガラスはダウンドロー可能である。ガラスは、例えば、スロットドローまたはフュージョンドローされてもよい。別の実施の形態によれば、ガラスはフロート成形されてもよい。

【0039】

ある実施の形態によれば、ガラスは、8質量パーセント未満のK₂O、例えれば、7質量パーセント未満のK₂O、例えれば、6質量パーセント未満のK₂O、5質量パーセント未満のK₂O、4質量パーセント未満のK₂O、例えれば、3質量パーセント未満のK₂Oを含む。いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、実質的にK₂Oを含まない、例えれば、実質的にK₂Oフリーである。

【0040】

ある実施の形態によれば、ガラスは、4質量パーセント未満のK₂Oを含み、またガラスは、535以上の歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数を有し、130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えれば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。

【0041】

ある実施の形態によれば、ガラスは、4質量パーセント未満のK₂Oおよび2.5質量パーセント未満のMgOを有する。ある実施の形態において、ガラスは、4質量パーセント未満のK₂Oおよび2.5質量パーセント未満のMgOを有し、535以上の歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数、および130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えれば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。

【0042】

開示されるガラスのいくつかの実施の形態は、高Na₂O含量の利点を有し、これにより、光電池セルの製造中に堆積されたCIGS層へより多くのNaを供給でき、これにより今度はより高いCIGSセル効率を生じると考えられる。最後に、CIGS堆積／結晶化中のNa外方拡散は、別のアルカリの存在によってことによると妨げられるかもしれない、いくつかの実施例はKを含まないまたは実施的に低減されたK₂O含量を有するという事実は、さらに別の利点を提供するかもしれない。

【0043】

ガラスはさらに、3質量パーセント以下、例えれば、0から3質量パーセント、例えれば、0より大きく3質量パーセントまで、例えれば、1から3質量パーセントの、TiO₂、MnO、ZnO、Nb₂O₅、MoO₃、Ta₂O₅、WO₃、ZrO₂、Y₂O₃、La₂O₃、HfO₂、CdO、SnO₂、Fe₂O₃、CeO₂、As₂O₃、Sb₂O₃、Cl、Br、またはそれらの組合せをさらに含んでもよい。ある実施の形態において、ガラスは、3質量パーセント以下、例えれば、0から3質量パーセント、例えれば、0より大きく3質量パーセントまで、例えれば、1から3質量パーセントのTiO₂またはZrO₂を含む。

【0044】

上記のように、いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、0から10質量パーセント

10

20

30

40

50

、例えば1から8質量パーセント、または例えば、0より大きく10質量パーセントまでのB₂O₃、例えば、0.5から10質量パーセントのB₂O₃、例えば1から10質量パーセントのB₂O₃を含む。ガラスにB₂O₃を加えることにより、B₂O₃を含まないガラスに比較して、溶融温度が低下し、液相温度が低下し、液相粘度が増加し、機械的耐久性が改良される。

【0045】

ある実施の形態によれば、ガラスは、0より大きく25パーセントまでのR O、例えば、0.5から25パーセントのR O、例えば、1から25パーセントのR Oを含み、ここでRはアルカリ土類金属である。ある実施の形態によれば、ガラスは、14パーセント未満のR O、例えば13パーセント以下、例えば12パーセント以下、例えば11パーセント以下、例えば10パーセント以下、例えば9パーセント以下、例えば8パーセント以下のR Oを含む。ある実施の形態において、ガラスは、0.5から14パーセント未満までのR O、例えば、0.5から13パーセントのR Oを含む。ある実施の形態によれば、ガラスは、2より大きく25パーセントまでのR Oを含み、Rはアルカリ土類金属である。
10

【0046】

ある実施の形態によれば、ガラスは、0.5から14パーセント未満までのR Oを含み、535以上の中点歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数を有し、130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。
20

【0047】

いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、4.0質量パーセント未満のMgO、例えば、3.0質量パーセント未満のMgO、例えば、2.5質量パーセント未満のMgO、2.0質量パーセント未満のMgOを含む。例えば、ガラスは、0から4質量パーセントのMgO、例えば、0より大きく4質量パーセントまでのMgO、例えば、0より大きく3質量パーセントまでのMgO、例えば、0より大きく2.5質量パーセントまでのMgO、例えば、0.2から4質量パーセントのMgO、例えば、0.2から3質量パーセントのMgO、例えば、0.2から2.5質量パーセントのMgOを含んでもよい。別の実施の形態によれば、ガラスは、例えば、1から3質量パーセントのMgOを含む。ガラスにMgOを加えることにより、溶融温度を低下させ、歪み点を上昇させててもよい。これは他のアルカリ土類(例えば、CaO、SrO、BaO)に比較してCTEを不都合なほど低下せ得るので、他の調整を行ってCTEを所望の範囲内に維持してもよい。適切な調整の例には、CaOを犠牲にしたSrOの増加、アルカリ酸化物濃度の増加、および小さいアルカリ酸化物(例えばNa₂O)のより大きいアルカリ酸化物(例えばK₂O)による一部置換が含まれる。
30

【0048】

ある実施の形態によれば、ガラスは、2.5質量パーセント未満のMgOを含み、535以上の中点歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数を有し、130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。
40

【0049】

別の実施の形態によれば、ガラスは、実質的にBaOを含まない。例えば、BaOの含有量は0.05質量パーセント以下、例えば、0質量パーセントでもよい。

【0050】

いくつかの実施の形態において、ガラスは、Sb₂O₃、As₂O₃、またはそれらの組合せを実質的に含まない、例えば、ガラスは0.05質量パーセント以下のSb₂O₃またはAs₂O₃またはそれらの組合せを含む。例えば、ガラスは、0質量パーセントのSb₂O₃、As₂O₃、またはそれらの組合せを含んでもよい。

【0051】

10

20

30

40

50

いくつかの実施の形態において、ガラスは、2から4質量パーセントのCaOを含む。アルカリ酸化物またはSrOに比較して、CaOは、より高い歪み点、より低い密度、およびより低い溶融温度に寄与する。ある考えられる失透相の主成分は、特に灰長石(CaAl₂Si₂O₈)であり、この相は、類似のナトリウム相である、ソーダ長石(NaAlSi₃O₈)と共に完全な固溶体を有する。高いNaおよびCa含有量が単独で取られると、液相温度が受け入れがたいほど高くなり得る。しかしながら、CaOについての化学的供給源は、非常に安価な材料であるソーダ石灰を、大量および低コストが要因である限り含み、通常は、CaO含有量を、他のアルカリ土類酸化物に比較して合理的に達成できるだけ高くすることが有用である。

【0052】

10

いくつかの実施の形態において、ガラスは、0.2から4質量パーセントのSrO、例えば、0.5から4質量パーセント、例えば、1から4、例えば、2から4質量パーセントのSrOを含んでもよい。ある実施の形態において、ガラスは、故意にバッチ処理されたSrOを含まないが、他のバッチ材料中の汚染物質としてはもちろん含まれてもよい。SrOは、より高い熱膨張係数に寄与し、SrOおよびCaOの組成比を操作して、液相温度、およびしたがって液相粘度を改良してもよい。SrOは、歪み点の改良にはCaOまたはMgOほど有効でなく、これらのいずれかをSrOで置換すると溶融温度が上昇する傾向がある。

【0053】

20

また上記のように、いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、10から25パーセントのM₂Oを含み、ここでMは、アルカリ陽イオンLi、Na、K、RbおよびCsの1つである。アルカリ陽イオンは、CTEを急激に上昇させるが、同時に歪み点を低下させ、どのように加えられるかに依存して、溶融温度を上昇させる。CTEについて最も効果のないアルカリ酸化物はLi₂Oであり、最も有効なアルカリ酸化物はCs₂Oである。上記のように、ナトリウムは本発明のガラスの考えられる失透相の1つに関与し得、一方で他の成分の調整を使用して、例えばCaO/(CaO+SrO)比を変えてこの影響を弱めることができ、この傾向により、ナトリウムを他のアルカリで置換する、またはナトリウム単独の代わりにアルカリの混合物を使用することが有利になるかもしれない。大量および低コストが重量である場合、可能な限りアルカリ酸化物をNa₂OおよびK₂Oまたはそれらの混合物に限定することが所望である。

30

【0054】

いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、9から17質量パーセントのNa₂O、例えば、10から16質量パーセントのNa₂Oを含む。ある実施の形態において、ガラスは、9質量パーセント以上のNa₂O、例えば、9から12質量パーセントのNa₂Oを含む。

【0055】

いくつかの実施の形態によれば、ガラスは、ダウンドロー可能である；すなわち、例えばガラス製造技術の当業者に知られるフュージョンドローおよびスロットドロー法のような、だがこれに限定されない、ダウンドロー法を使用して、ガラスをシートに成形できる。そのようなダウンドロー法は、イオン交換可能なフラットガラスの大規模製造で使用される。

40

【0056】

ある実施の形態によれば、ガラスは、10から30質量パーセントのAl₂O₃+B₂O₃を含む。

【0057】

ある実施の形態によれば、ガラスは、20から30質量パーセントのAl₂O₃+B₂O₃を含む。

【0058】

ある実施の形態によれば、ガラスは、21から25質量パーセントのAl₂O₃を含む。

【0059】

50

ある実施の形態によれば、ガラスは、10から21質量パーセントのAl₂O₃+B₂O₃を含む。

【0060】

ある実施の形態によれば、ガラスは、17から21質量パーセントのAl₂O₃+B₂O₃を含む。

【0061】

ある実施の形態によれば、ガラスは、15より大きく25質量パーセントまでのAl₂O₃、例えば、16以上25質量パーセントまで、例えば、16から24質量パーセントのAl₂O₃、または例えば、17から25質量パーセントのAl₂O₃、例えば、17から21質量パーセントのAl₂O₃を含む。

【0062】

ある実施の形態によれば、ガラスは、15より大きく25質量パーセントまでのAl₂O₃を含み、535以上の歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数、および130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。

【0063】

ある実施の形態によれば、ガラスは、15より大きく25質量パーセントまでのAl₂O₃を含み、0.5から14質量パーセント未満までのROを含む。ある実施の形態において、ガラスは、15より大きく25質量パーセントまでのAl₂O₃、0.5から14質量パーセント未満までのROを含み、535以上の歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数、および130,000ポアズ(13,000Pa·s)以上、例えば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。

【0064】

ある実施の形態によれば、ガラスは、以下を含む：

9から12質量パーセントのNa₂O；
2から8質量パーセントのK₂O；
2から8質量パーセントのCaO；
2から4質量パーセントのSrO；および
1から3質量パーセントのMgO。

【0065】

フュージョンドロー法は、溶融ガラス原材料を受け入れるためのチャンネルを有するドローリングタンクを使用する。チャンネルは、チャンネルの両側にチャンネルの長さに沿って頂部で開く堰を有する。チャンネルに溶融材料が充填されると、溶融ガラスは堰から溢れる。重力により、溶融ガラスはドローリングタンクの外表面を下に流れる。これらの外表面は、下方および内側に伸長し、ドローリングタンクの下の端部で連結する。2つの流動ガラス表面は、この端部で一緒になり、融合して単一の流動シートを形成する。フュージョンドロー法は、チャンネルを超えて流動する2つのガラス膜が互いに融合するので、生じるガラスシートのいずれの外表面も装置の任意の部分に接触しないという利点を提供する。したがって、表面特性はそのような接触により影響を受けない。

【0066】

スロットドロー法は、フュージョンドロー法と別個である。ここでは、溶融原材料ガラスがドローリングタンクに供給される。ドローリングタンクの底は、スロットの長さに伸長するノズルを有するオープンスロットを有する。溶融ガラスは、スロット/ノズルを通して流れ、それを通じて連続的なシートとして下方におよびアニーリング領域中にドローされる。フュージョンドロー法と比較して、スロットドロー法は、フュージョンドロー法におけるように2つのシートが一緒に融合されるのでなく、単一のシートのみがスロットを通してドローされるので、より薄いシートを提供する。

【0067】

10

20

30

40

50

ダウンドロー法に適合するために、ここに記載されるアルミノボロシリケートガラスは、高い液相粘度を有する。ある実施の形態において、ガラスは、50,000ポアズ(5,000Pa·s)以上、例えば150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上、例えば、200,000ポアズ(20,000Pa·s)以上、例えば、250,000ポアズ(25,000Pa·s)以上、例えば、300,000ポアズ(30,000Pa·s)以上、例えば、350,000ポアズ(35,000Pa·s)以上、例えば、400,000ポアズ(40,000Pa·s)以上、例えば、500,000ポアズ(50,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。いくつかの例示的なガラスの液相粘度は、液相温度と軟化点との間の差異と密接な相関関係があり得る。

【0068】

10

ある実施の形態において、ガラスは、535以上の歪み点、例えば、540以上、例えば、560以上の歪み点、例えば、570以上の歪み点、例えば、580以上の歪み点を有する。いくつかの実施の形態において、ガラスは、 50×10^{-7} 以上、例えば、 60×10^{-7} 以上、例えば、 70×10^{-7} 以上、例えば、 80×10^{-7} 以上の熱膨張係数を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 50×10^{-7} から 90×10^{-7} までの熱膨張係数を有する。

【0069】

ある実施の形態において、ガラスは、535以上の歪み点、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数を有し、150,000ポアズ(15,000Pa·s)以上の液相粘度を有する。ある実施の形態において、これらの特性を有するガラスは、フュージョン成形可能である。

20

【0070】

ある実施の形態において、ガラスは、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数および535以上の歪み点を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数および540以上の歪み点を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 60×10^{-7} 以上の熱膨張係数および560以上の歪み点を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 60×10^{-7} 以上の熱膨張係数および580以上の歪み点を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 50×10^{-7} 以上の熱膨張係数および570以上の歪み点を有する。ある実施の形態において、ガラスは、 70×10^{-7} 以上の熱膨張係数および570以上の歪み点を有する。記載されるガラスの実施の形態は、開示される範囲内の特性の様々な組合せを有してもよい。可能な組合せの全てがここに記載されるのではないことを理解すべきである。

30

【0071】

ある実施の形態によれば、ガラスは、アルカリイオンの1つ以上の塩を含む塩浴中でイオン交換される。ガラスは、機械的特性を変えるためにイオン交換されてもよい。例えば、リチウムまたはナトリウムのようなより小さいアルカリイオンを、ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムのような1つ以上のより大きいアルカリイオンを含有する溶融塩中でイオン交換してもよい。歪み点よりずっと低い温度で十分な時間行った場合、拡散特性は、より大きいアルカリが塩浴からガラス表面中に移動し、より小さいイオンがガラスの内部から塩浴中に移動する形を作るであろう。サンプルが除去されると、表面は圧縮を受け、損傷に対して強化された強靭性を生じる。そのような強靭性は、電にさらされる光電池グリッドのように、悪環境条件にガラスがさらされる場合に所望かもしれない。すでにガラス中に存在する大きいアルカリもまた、塩浴中でより小さいアルカリに交換されてもよい。これが歪み点に近い温度で行われる場合、およびガラスが除去されその表面が高温に急速に再加熱され急速に冷却される場合、ガラスの表面は、熱的焼き戻しにより生じる相当の圧縮応力を示すであろう。これによりまた、悪環境条件に対する保護が提供されるであろう。任意の一価陽イオンを、銅、銀、タリウム等を含むガラス中にすでに存在するアルカリに交換してもよく、これらはまた、照明のための導入色または光捕獲のための高屈折率の層のような最終用途に潜在的価値のある特性を提供する。

40

【0072】

50

別の実施の形態によれば、ガラスは、フロート成形ガラスの技術において既知のようにフロート成形してもよい。

【0073】

ある実施の形態において、ガラスは、シートの形である。シートの形のガラスは、熱的に焼き戻してもよい。

【0074】

ある実施の形態において、有機発光ダイオード装置は、シートの形のガラスを含む。

【0075】

ある実施の形態によれば、ガラスは透明である。ある実施の形態によれば、ガラスシートは透明である。

10

【0076】

図1は、ある実施の形態による光電池装置の特徴100の説明図である。ある実施の形態において、光電池装置はシートの形のガラスを含む。光電池装置は、例えば、基板および／または表板として、1つ以上のガラスシートを含んでもよい。ある実施の形態において、光電池装置は、基板および／または表板としてガラスシート10、基板に隣接して配置される導電材料12、および導電材料に隣接する活性光電池媒体16を含む。ある実施の形態において、活性光電池媒体は、銅インジウムガリウムジセレニド(CIGS)層を含む。ある実施の形態において、活性光電池媒体は、テルル化カドミウム(CdTe)層を含む。ある実施の形態において、活性光電池媒体は、CIGS層を含む。ある実施の形態において、活性光電池媒体は、テルル化カドミウム(CdTe)層である。

20

【0077】

ある実施の形態によれば、光電池装置はさらに、表板または基板と活性光電池媒体との間に配置されたバリヤ層14を含む。ある実施の形態において、光電池装置はさらに、表板または基板と酸化物透明導電(TCO)層との間にまたはそれらに隣接して配置されるバリヤ層を含み、ここでTCO層は活性光電池媒体とバリヤ層との間にまたはそれらに隣接して配置される。TCOは、CdTe機能層を含む光電池装置中に存在してもよい。ある実施の形態において、バリヤ層は直接ガラス上に配置される。バリヤ層は、ガラスから装置の他の層中への、例えば活性光電池媒体中へのアルカリイオンの移動に影響し得る、例えば、移動を増加、減少、または計量し得る。

30

【0078】

ある実施の形態において、ガラスシートは透明である。ある実施の形態において、基板および／または表板としてのガラスシートは透明である。

【0079】

いくつかの実施の形態によれば、ガラスシートは、4.0mm以下、例えば、3.5mm以下、例えば、3.2mm以下、例えば、3.0mm以下、例えば、2.5mm以下、例えば、2.0mm以下、例えば、1.9mm以下、例えば、1.8mm以下、例えば、1.5mm以下、例えば、1.1mm以下、例えば、0.5mmから2.0mm、例えば、0.5mmから1.1mm、例えば、0.7mmから1.1mmの厚さを有する。これらは例示的な厚さであるが、ガラスシートは、0.1mmから4.0mm以下の範囲の少数位を含む任意の数値の厚さを有してもよい。

40

【0080】

ある実施の形態において、エレクトロクロミック装置は、シートの形のガラスを含む。エレクトロクロミック装置は、例えば、エレクトロクロミック窓でもよい。ある実施の形態において、エレクトロクロミック窓は、単一、二重または三重窓ガラスのような1つ以上のガラスシートを含む。

【0081】

本発明のフュージョン成形可能なガラスは、その比較的高い歪み点によって、CIGS光電池モジュールのための有利な基板材料を示す。フュージョン法により作製される場合、フロートガラスのものに比較して優れた表面の性質によって、光電池モジュール作製法がさらに改良され得る。本発明の有利な実施の形態は、400,000ボアズ(40,0

50

0.0 Pa · s) を超える液相粘度により特徴づけられ、それによって比較的厚いガラスシートの製造が可能となり、これはあるモジュール製造者にとって有利かもしれない。

【実施例】

【0082】

以下は、表1に示されるような、本発明のある実施の形態による例示的なガラスのサンプルを製造する方法の例である。この組成は、表3に示される実施例番号1に対応する。

【表1】

酸化物	mol%
SiO ₂	63.64
Al ₂ O ₃	13.00
MgO	3.14
CaO	3.15
SrO	1.56
Na ₂ O	11.32
K ₂ O	4.09
SnO ₂	0.10

表1.

【0083】

いくつかの実施の形態において、ある不定要素が無視できない濃度で存在するので、総量を100%に至るまで加えない。

【0084】

表2に示されるようなバッチ材料の重さを量り、4リットルプラスチック容器に加えた：

【表2】

バッチ成分	バッチ重量
サンド	1322.67
アルミナ	473.03
マグネシア	45.22
石灰石	115.32
炭酸ストロンチウム	83.32
ソーダ灰	425.20
炭酸カリウム	202.74
10% SnO ₂ および 90% サンド	52.8

表2.

【0085】

バッチ中で、石灰石は、供給源に依存して不定要素および/または様々な量の1つ以上の酸化物、例えばMgOおよび/またはBaOを含んでもよい。質量で少なくとも80%が、60メッシュ、例えば80メッシュ、例えば100メッシュを通過するように、サンドが有利に選別される。この実施例において、加えられるSnO₂は、他の成分との均一な混合を確実にするために、10質量%のレベルのサンドと予め混合された。このバッチ材料を含むボトルをタンブラーに取り付け、バッチ材料を混合して均一なバッチを作製し柔らかい凝集体を粉碎した。混合されたバッチを1800ccの白金るつぼに移し、高温セラミックのバッカー(backer)中に配置した。バッカー中の白金を、1630の温度で空運転中のグローバー(glo-bar)加熱炉に入れた。16時間後、るつぼ+バッカーを取り出し、ガラス溶融物を鋼板のような冷たい表面上に注いでパーティを形成

10

20

30

40

50

し、その後 640 の温度で保持されたアニーラに移した。ガラスパーティを 2 時間アニーラの温度に保ち、その後 1 分間に 1 の速度で室温に冷却した。

【0086】

表 3、表 4、表 5、表 6、表 7、表 8、表 9、表 10、表 11、および表 12 は、本発明の実施の形態による、上記の実施例に従って作製された例示的なガラスを示す。いくつかの例示的ガラスについての特性データもまた、表 3、表 4、表 5、表 6、表 7、表 8、表 9、表 10、表 11、および表 12 に示される。表中、 T_{start} () は、粘度がビームベンディングまたはファイバ伸長により測定されて $10^{14.7} \text{ P}$ ($10^{13.7} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) に等しい場合の温度である歪み点である。 T_{ann} () は、粘度がビームベンディングまたはファイバ伸長により測定されて $10^{13.18} \text{ P}$ ($10^{12.18} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) に等しい場合の温度である焼きなまし点である。 T_s () は、粘度がビームベンディングまたはファイバ伸長により測定されて $10^{7.6} \text{ P}$ ($10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) に等しい場合の温度である軟化点である。表中の $(10^{-7}/)$ または $a(10^{-7}/)$ は、測定に依存して 0 から 300 までまたは 25 から 300 までの寸法変化の量である熱膨張係数 (CTE) である。CTE は通常ディラトメトリーにより測定される。 (g/cc) は、アルキメデス法 (ASTM C693) により測定される密度である。 T_{200} () は、200 ポアズ (P) ($20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の温度である。これは、溶融物の粘度が、同軸シリンダ粘度計を使用する HTV (高温粘度) 測定により測定されて 200 P ($20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) の場合の温度である。 T_{liquid} () は、液相温度である。これは、標準勾配ポート液相測定において最初の結晶が観察される温度である。通常、このテストは 72 時間行われるが、24 時間に短くして精度を犠牲にして処理能力を増加してもよい (より短いテストは液相粘度を過小評価し得る)。 T_{liquid} () は、液相粘度である。これは、液相温度に対応する溶融物の粘度である。

10

20

【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6
組成物(mol%)						
Na ₂ O	11.32	10.30	12.30	11.32	11.32	11.32
K ₂ O	4.09	5.11	3.11	3.09	2.09	4.09
MgO	3.14	3.14	3.14	3.54	3.94	3.94
CaO	3.14	3.14	3.14	3.54	3.94	3.94
SrO	1.57	1.57	1.57	1.77	1.97	1.97
Al ₂ O ₃	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	12.00
SiO ₂	63.63	63.63	63.63	63.63	63.63	62.63
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)						
Na ₂ O	10.40	9.43	11.40	10.50	10.50	10.50
K ₂ O	5.74	7.13	4.38	4.36	2.96	5.78
MgO	1.89	1.88	1.89	2.14	2.39	2.38
CaO	2.63	2.62	2.64	2.98	3.33	3.32
SrO	2.42	2.41	2.43	2.75	3.07	3.06
Al ₂ O ₃	19.70	19.60	19.80	19.80	19.90	18.30
SiO ₂	56.90	56.60	57.20	57.20	57.50	56.40
SnO ₂	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	595	591	583	593	603	570
T _{ann} (°C)	644	642	635	646	656	621
α (10 ⁻⁷ /°C)	87.9	90.2	88.2	83.6	80.5	89.8
ρ (gm/cc)	2.513	2.509	2.512	2.519	2.527	2.534
T ₂₀₀ (°C)	1630					
T _{liq} (°C)	1025	1045	1025	1055	1090	1040
η _{liq} (kp)	546					

表3.

10

20

30

【表4】

実施例	7	8	9	10	11
組成物(mol%)					
Na ₂ O	11.32	11.32	11.32	11.09	10.87
K ₂ O	4.09	4.09	4.09	4.01	3.93
MgO	3.14	3.14	3.14	3.08	3.01
CaO	3.15	3.15	3.15	3.09	3.02
SrO	1.56	1.56	1.56	1.53	1.5
Al ₂ O ₃	11.00	9.00	7.00	12.74	12.48
SiO ₂	63.63	63.63	63.63	62.36	61.09
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
B ₂ O ₃	2.00	4.00	6.00	2.00	4.00
(RO+R ₂ O)/Al ₂ O ₃	2.11	2.58	3.32	1.79	1.79
R ₂ O/RO	1.96	1.96	1.96	1.96	1.97
(RO+R ₂ O)/Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃	1.79	1.79	1.79	1.55	1.35
R ₂ O/Al ₂ O ₃ +B ₂ O ₃	1.19	1.19	1.19	1.02	0.90
組成物(wt%)					
Na ₂ O	10.51	10.61	10.72	10.19	9.98
K ₂ O	5.79	5.85	5.91	5.62	5.51
MgO	1.90	1.92	1.94	1.85	1.80
CaO	2.66	2.68	2.71	2.58	2.52
SrO	2.43	2.45	2.48	2.36	2.31
Al ₂ O ₃	16.86	13.93	10.94	19.32	18.91
SiO ₂	57.47	58.04	58.61	55.73	54.55
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22
B ₂ O ₃	2.09	4.23	6.41	2.07	4.14
T _{str} (°C)	550	539	537	566	550
T _{ann} (°C)	595	582	579	614	595
α (10 ⁻⁷ /°C)	90.4	87.7	83.6	90.2	87.5
ρ (gm/cc)	2.503	2.500	2.494	2.507	2.494
T ₂₀₀ (°C)	1574			1583	
T _{liq} (°C)					
η _{liq} (kp)	389			323	

表4.

10

20

30

【表5】

実施例	12	13	14	15	16	17	18	19
組成物 (mol%)								
Na ₂ O	10.93	11.06	11.19	11.19	11.06	10.93	10.93	10.93
K ₂ O	3.95	3.99	4.04	4.04	3.99	3.95	3.95	3.95
MgO	0	0	0	3.11	3.07	3.03	0	0
CaO	7.59	7.68	7.77	3.11	3.07	3.04	7.59	7.59
SrO	0	0	0	1.55	1.54	1.52	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1.00	2.00
Al ₂ O ₃	16.00	15.00	14.00	14.00	15.00	16.00	16.00	16.00
SiO ₂	61.43	62.17	62.9	62.9	62.17	61.43	60.43	59.43
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)								
Na ₂ O	9.92	10.10	10.30	10.20	10.10	9.88	9.90	9.89
K ₂ O	5.46	5.55	5.66	5.63	5.53	5.44	5.46	5.45
MgO	0	0	0	1.86	1.82	1.79	0	0
CaO	6.25	6.36	6.47	2.58	2.53	2.49	6.24	6.23
SrO	0	0	0	2.38	2.35	2.30	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1.02	2.04
Al ₂ O ₃	23.90	22.60	21.20	21.10	22.50	23.90	23.90	23.90
SiO ₂	54.20	55.20	56.10	55.90	55.00	54.00	53.20	52.30
SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
T _{str} (°C)	630	618	604	602	615	628	607	588
T _{ann} (°C)	684	669	655	653	669	683	659	639
α (10 ⁻⁷ /°C)	85.9	87.9	89	86.7	85.5	85.2	86.2	86.7
ρ (gm/cc)	2.502	2.505	2.504	2.513	2.513	2.515	2.496	2.499
T ₂₀₀ (°C)	1622	1622		1646	1645	1659	1613	1604
T _{liq} (°C)	1055	1085		1035	1075	1120	1035	1025
h _{liq} (kP)	448	194		729	339	237	539	427

表5.

10

20

30

【表6】

実施例	20	21	22	23	24	25	26	27
組成物(mol%)								
Na ₂ O	14.80	12.20	14.80	14.80	14.80	14.80	14.00	14.00
K ₂ O	0.90	2.90	0	0	0.50	0	0	0
MgO	3.60	1.30	4.50	3.60	3.60	3.60	0	0
CaO	1.90	5.70	1.90	2.80	1.90	1.90	8.00	5.00
SrO	0	0	0	0	0.40	0.90	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	10.80	14.20	10.80	10.80	10.80	10.80	10.00	11.00
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	67.90	63.60	67.90	67.90	67.90	67.90	67.90	69.90
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)								
Na ₂ O	14.20	11.30	14.30	14.30	14.20	14.20	13.50	13.30
K ₂ O	1.32	4.09	0	0	0.73	0	0	0
MgO	2.25	0.78	2.83	2.26	2.25	2.25	0	0
CaO	1.65	4.78	1.67	2.45	1.65	1.65	6.98	4.33
SrO	0	0	0	0	0.64	1.44	0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.10	21.70	17.20	17.20	17.10	17.10	15.90	17.30
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	63.30	57.20	63.70	63.60	63.20	63.20	63.50	64.80
SnO ₂	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	582	604	586	581	579	578	573	583
T _{ann} (°C)	632	658	639	632	629	629	622	636
T _s								
α (10 ⁻⁷ /°C)	84.6	86.6	82.3	83	80.1	83.8	81	78.9
ρ (gm/cc)	2.451	2.489	2.45	2.452	2.461	2.469	2.489	2.455
T ₂₀₀ (°C)	1652	1646	1633	1623	1631	1635		1656
T _{liq} (°C)	990	1025	1040	1040	985	1010	1130	1070
h _{liq} (kP)	765	771	360	261	558	552		157

表6.

10

20

30

40

【表7】

実施例	28	29	30	31	32	33	34	35
組成物(mol%)								
Na ₂ O	14.00	14.80	14.00	14.00	11.50	12.50	14.80	14.00
K ₂ O	0	0	0	0	3.9	3.9	0	0
MgO	2.00	2.75	0	2.00	0	0	3.60	0
CaO	2.00	1.45	4.00	2.00	7.60	7.60	1.90	0
SrO	1.00	0.70	0	1.00	0	0	0.90	5.00
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	11.00	12.30	12.00	11.00	16.00	16.00	10.80	11.00
TiO ₂	0	0	0	2.00	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	1.50	0
SiO ₂	69.90	67.90	69.90	67.90	60.90	59.90	66.40	69.90
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)								
Na ₂ O	13.30	14.00	13.30	13.20	10.40	11.30	14.00	12.90
K ₂ O	0	0	0	0	5.39	5.39	0	0
MgO	1.24	1.70	0	1.23	0	0	2.22	0
CaO	1.73	1.25	3.44	1.72	6.26	6.26	1.63	0
SrO	1.59	1.11	0	1.58	0	0	1.42	7.70
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.30	19.20	18.70	17.20	24.00	23.90	16.80	16.70
TiO ₂	0	0	0	2.44	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	2.82	0
SiO ₂	64.60	62.50	64.30	62.40	53.70	52.80	60.90	62.40
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22
T _{str} (°C)	585	602	599	595	626	624	614	570
T _{ann} (°C)	639	656	654	641	678	669	662	618
T _s								
α (10 ⁻⁷ /°C)	77.6	79.6	77.8	78.4	88.9	91.4	79	79.1
ρ (gm/cc)	2.458	2.455	2.44	2.479	2.51	2.516	2.516	2.536
T ₂₀₀ (°C)	1681	1682	1725				1605	
T _{liq} (°C)	1030	1040	1040	1035	1080	1110	1010	1060
h _{liq} (kP)	536	790	848				910	

表7.

10

20

30

40

【表 8】

実施例	36	37	38	39	40	41	42	43
組成物(mol%)								
Na ₂ O	14.00	16.00	14.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	5.00	4.50	4.00	3.50	3.50	3.00	5.90
CaO	0	0	0	4.00	3.50	3.50	3.00	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	5.00	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	1.00	0	0	0
Al ₂ O ₃	11.00	9.00	8.20	10.00	9.00	10.00	9.00	8.08
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	69.90	70.00	73.50	69.00	70.00	70.00	72.00	73.00
SnO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)								
Na ₂ O	13.10	15.61	13.70	12.60	12.64	12.58	12.64	12.81
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	3.18	2.87	2.53	2.22	2.21	1.9	3.81
CaO	0	0	0	3.52	3.09	3.08	2.65	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnO	6.16	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	1.11	0	0	0
Al ₂ O ₃	17.00	14.49	13.24	16.00	14.44	15.97	14.44	13.14
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	63.50	66.43	69.92	65.06	66.22	65.87	68.08	69.95
SnO ₂	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
T _{str} (°C)	617	570	580	600	572	594	578	592
T _{ann} (°C)	671	621	634	650	620	646	631	650
T _s		854	886	880	851	888	878	915
α (10 ⁻⁷ /°C)		82.9	76.6	74.3	75.8	74.1	73	71.5
ρ (gm/cc)	2.497	2.429	2.392	2.457	2.443	2.445	2.432	2.404
T ₂₀₀ (°C)		1641	1731	1641	1637	1664	1678	1687
T _{liq} (°C)	1010	970	985	1105	1050	1090	1050	1030
h _{liq} (kP)		1223	2127	104	177	178	338	668

表 8 .

10

20

30

40

【表 9】

実施例	44	45	46
組成物(mol%)			
Na ₂ O	15.00	15.34	11.90
K ₂ O	0	0	0
MgO	0	0	5.00
CaO	3.40	0.59	0
SrO	0	0	0
ZnO	0	0	0
B ₂ O ₃	0	5.00	2.00
Al ₂ O ₃	11.50	16.03	9.00
TiO ₂	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0
SiO ₂	70.00	62.94	72.00
SnO ₂	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)			
Na ₂ O	14.23	14.02	11.6
K ₂ O	0	0	0
MgO	0	0	3.18
CaO	2.93	0.49	0
SrO	0	0	0
ZnO	0	0	0
B ₂ O ₃	0	5.15	2.20
Al ₂ O ₃	18.00	24.17	14.48
TiO ₂	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0
SiO ₂	64.57	55.92	68.26
SnO ₂	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	589	609	591
T _{ann} (°C)	638	668	645
T _s	876	954	918
α (10 ⁻⁷ /°C)	80	80.7	68.1
ρ (gm/cc)	2.445	2.405	2.395
T ₂₀₀ (°C)			
T _{liq} (°C)	1010	none	1110
h _{liq} (kP)			

表 9.

10

20

30

40

【表 10】

実施例	47	48	49	50	51	52
組成物(mol%)						
Na ₂ O	14.80	14.85	14.88	14.80	14.80	14.80
MgO	3.60	1.38	0.69	3.85	3.60	3.30
CaO	1.90	3.73	4.86	2.05	1.90	1.75
SrO	0.90	0.35	0.18	1.00	0.90	0.85
Al ₂ O ₃	10.80	13.15	13.58	12.30	12.80	13.30
ZrO ₂	1.00	0	0	0	0	0
SiO ₂	66.90	66.44	65.71	65.90	65.90	65.90
SnO ₂	0.10	0.10	0	0.10	0.10	0.10
組成物(wt%)						
Na ₂ O	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	13.90
MgO	2.23	0.85	0.42	2.38	2.22	2.03
CaO	1.63	3.19	4.14	1.76	1.63	1.49
SrO	1.43	0.55	0.28	1.59	1.43	1.34
Al ₂ O ₃	16.90	20.40	21.00	19.20	20.00	20.70
ZrO ₂	1.89	0	0	0	0	0
SiO ₂	61.60	60.80	59.90	60.70	60.50	60.30
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	607	612	616	606	621	623
T _{ann} (°C)	654	663	666	657	670	675
T _s						
α (10 ⁻⁷ /°C)	79.8	80.5	81.3	79.4	78.8	79.6
ρ (gm/cc)	2.501	2.474	2.479	2.482	2.476	2.474
T ₂₀₀ (°C)	1628			1641		1668
T _{liq} (°C)	1015	1050	1045	1060	1070	1080
η _{liq} (kp)	817			358		475

表 10.

10

20

30

【表 1 1】

実施例	53	54	55	56	57	58
組成物(mol%)						
Na ₂ O	13.50	14.90	13.19	14.90	15.58	16.93
K ₂ O	0	0	0.98	0	0	0
MgO	0	0	5.68	0	0	0
CaO	4.50	6.00	1.17	2.00	4.92	1.60
SrO	0	0	0.38	0	0	0
ZnO	0	0	0	4.00	0	0
Al ₂ O ₃	12.00	14.00	9.50	14.00	15.34	18.57
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	70.00	65.00	67.31	65.00	64.09	58.80
SnO ₂	0.10	0	0.10	0.10	0.10	0.01
組成物(wt%)						
Na ₂ O	12.77	13.93	12.87	13.73	14.42	15.25
K ₂ O	0	0	1.46	0	0	0
MgO	0	0	3.62	0	0	0
CaO	3.86	5.09	1.04	1.67	4.14	1.31
SrO	0	0	0.62	0	0	0
ZnO	0	0	0	4.85	0	0
Al ₂ O ₃	18.72	21.60	15.29	21.28	23.44	27.6
ZrO ₂	0	0		0	0	0
SiO ₂	64.38	59.10	63.87	58.23	57.67	51.5
SnO ₂	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
T _{str} (°C)	613	619	588	623	636	617
T _{ann} (°C)	666	669	637	675	686	675
T _s	911	899	872	924	919	937
α (10 ⁻⁷ /°C)	75.6	81.6	80.1	79.4	82.4	83.1
ρ (gm/cc)	2.449	2.484	2.549	2.519	2.482	2.442
T ₂₀₀ (°C)	1744	1641			1679	1634
T _{liq} (°C)	1040	1050	1000	1035	1040	1050
η _{liq} (kp)	985	521			1927	1279

表 1 1 .

10

20

30

40

【表 1 2】

実施例	59	60	61	62	63	64
組成物(mol%)						
Na ₂ O	12.57	12.27	10.77	11.07	10.82	11.58
K ₂ O	2.30	2.24	2.24	3.44	2.79	2.30
MgO	4.81	4.69	4.69	3.39	3.64	6.20
CaO	2.60	2.00	3.00	3.15	3.15	0.60
SrO	0	1.00	1.50	1.56	1.56	0
ZnO	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	8.70	10.44	10.44	12.15	11.30	7.61
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	68.82	67.16	67.16	65.13	66.63	71.51
SnO ₂	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
組成物(wt%)						
Na ₂ O	12.17	11.65	10.20	10.28	10.14	11.32
K ₂ O	3.39	3.24	3.24	4.87	3.99	3.43
MgO	3.04	2.91	2.90	2.05	2.23	3.96
CaO	2.28	1.72	2.58	2.66	2.68	0.53
SrO	0	1.59	2.38	2.43	2.45	0
ZnO	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	13.88	16.36	16.32	18.62	17.48	12.27
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	64.73	62.01	61.86	58.80	60.74	67.97
SnO ₂	0.47	0.46	0.46	0.23	0.23	0.48
T _{str} (°C)	560	584	598	592	593	571
T _{ann} (°C)	610	634	648	642	644	622
T _s	837.6	866.1	876.6	871.8	876.8	866.8
α (10 ⁻⁷ /°C)	86.5	85.2	81.2	88.3	84.9	82.4
ρ (gm/cc)	2.459	2.483	2.498	2.507	2.500	2.428
T ₂₀₀ (°C)	1629	1641	1650	1630	1663	1677
T _{liq} (°C)	1005	1040	1090	1040	1070	915
η _{liq} (kp)	370	384	143	338	282	4800

表 1 2 .

【 0 0 8 7 】

本発明の原理および範囲を逸脱せずに、本発明に様々の変更および変化が可能であることが当業者に明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲およびその均等物の範囲内に基づくものであれば本発明の変更および変化を含むことが意図される。

10

20

30

40

【図1】

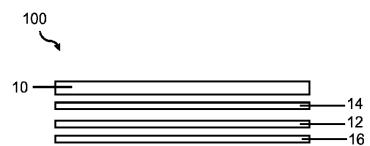


Figure 1

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/347,589
(32)優先日 平成22年5月24日(2010.5.24)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 12/840,754
(32)優先日 平成22年7月21日(2010.7.21)
(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ディッキンソン , ジェームス イー ジュニア
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ウォール ストリート 202
(72)発明者 キッゼンスキ , ティモシー ジェイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング スティージ ヒル ロード 361

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特開2009-057271(JP,A)
特開2009-084075(JP,A)
特開2005-015328(JP,A)
特開2009-123962(JP,A)
特開2007-287926(JP,A)
特開平09-036400(JP,A)
特開2002-175844(JP,A)
特開2009-013052(JP,A)
特開2006-083045(JP,A)
特開2004-043295(JP,A)
特開2008-211217(JP,A)
特開2004-131314(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00~14/00
H01L 31/06~31/077