



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201309611 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101125218

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : C03C17/245 (2006.01)

C03B18/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/12 日本

2011-154314

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：廣松邦明 HIROMATSU, KUNIAKI (JP) ; 白井正信 SHIRAI, MASANOBU (JP) ;
宮下純一 MIYASHITA, JUNICHI (JP) ; 米道友廣 YONEMICHI, TOMOHIRO
(JP) ; 遠藤健朗 ENDO, TAKEO (JP)

(74)代理人：陳長文

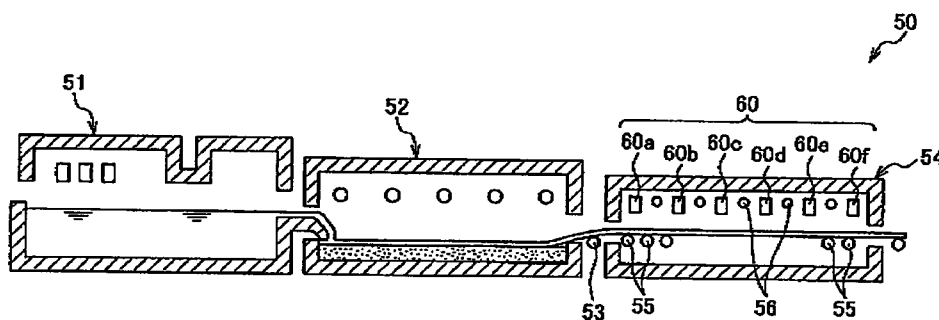
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

附積層膜之玻璃基板之製造方法

(57)摘要

本發明係藉由 CVD 法且藉由設置於緩冷爐內之複數個噴射器而於玻璃帶上形成積層膜，並切斷上述玻璃帶之附積層膜之玻璃基板之製造方法，且積層膜於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成，且積層膜中至少 2 層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成。進而，形成積層膜之所有層之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度 $K1$ 為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 。



50：玻璃製造裝置

51：熔解爐

52：浮拋窯

53：提昇輥

54：緩冷爐

55：搬送輥

56：電熱器

60：噴射器

60a：噴射器

60b：噴射器

60c：噴射器

60d：噴射器

60e：噴射器

60f：噴射器



(21)申請案號：101125218

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : C03C17/245 (2006.01)

C03B18/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/12 日本

2011-154314

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：廣松邦明 HIROMATSU, KUNIAKI (JP) ; 白井正信 SHIRAI, MASANOBU (JP) ;
宮下純一 MIYASHITA, JUNICHI (JP) ; 米道友廣 YONEMICHI, TOMOHIRO
(JP) ; 遠藤健朗 ENDO, TAKEO (JP)

(74)代理人：陳長文

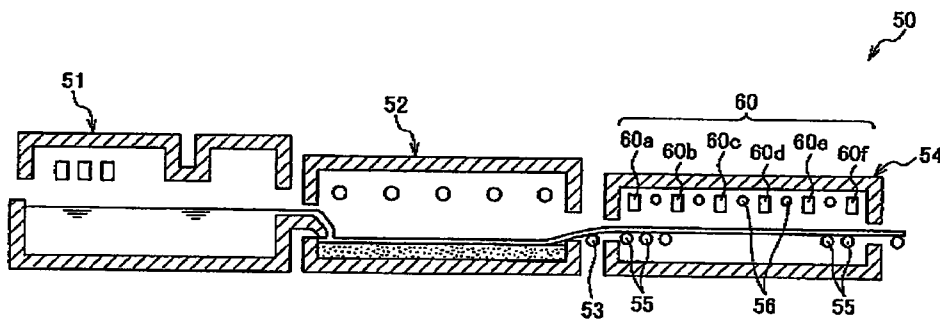
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

附積層膜之玻璃基板之製造方法

(57)摘要

本發明係藉由 CVD 法且藉由設置於緩冷爐內之複數個噴射器而於玻璃帶上形成積層膜，並切斷上述玻璃帶之附積層膜之玻璃基板之製造方法，且積層膜於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成，且積層膜中至少 2 層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成。進而，形成積層膜之所有層之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度 $K1$ 為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 。



50：玻璃製造裝置

51：熔解爐

52：浮拋窯

53：提昇輥

54：緩冷爐

55：搬送輥

56：電熱器

60：噴射器

60a：噴射器

60b：噴射器

60c：噴射器

60d：噴射器

60e：噴射器

60f：噴射器

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：101125218

※ 申請日：101.7.12

※ IPC 分類：H04M

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

附積層膜之玻璃基板之製造方法

C03C 17/265
C03B 8/02

(2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係藉由CVD法且藉由設置於緩冷爐內之複數個噴射器而於玻璃帶上形成積層膜，並切斷上述玻璃帶之附積層膜之玻璃基板之製造方法，且積層膜於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成，且積層膜中至少2層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成。進而，形成積層膜之所有層之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度 $K1$ 為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

50	玻璃製造裝置
51	熔解爐
52	浮拋窯
53	提昇輥
54	緩冷爐
55	搬送輥
56	電熱器
60	噴射器
60a	噴射器
60b	噴射器
60c	噴射器
60d	噴射器
60e	噴射器
60f	噴射器

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】

本發明係關於一種附積層膜之玻璃基板之製造方法、尤其是藉由線上CVD(Cheical Vapor Deposition, 化學氣相沈積)法而於緩冷爐內在玻璃帶上形成積層膜之附積層膜之玻璃基板之製造方法。

【先前技術】

作為藉由線上CVD法而於玻璃帶上形成膜之方法，已知有例如專利文獻1~3中記載之方法。

專利文獻1中揭示有於浮拋窯內之玻璃帶上藉由CVD法而成膜含有矽及氧之氧化物。揭示有為防止此種情形下因浮拋窯之熔融金屬之氧氣而引起之氧化，而使用不飽和烴化合物及二氧化碳作為氧源。

專利文獻2中揭示有藉由配置於浮拋窯之被覆單元(station)(噴射器)及配置於緩冷爐之被覆單元而於玻璃帶上依序形成二氧化矽覆膜、氧化錫覆膜之方法。

專利文獻3中揭示有於浮拋窯之出口與緩冷爐入口之間之區域設置噴嘴(噴射器)，於玻璃帶上成膜之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平1-201046號公報

[專利文獻2]日本專利特開平3-33036號公報

[專利文獻3]日本專利特公平4-35558號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於浮拋窯內，通常，為防止熔融金屬之氧化而將熔融金屬之周圍設為非氧化環境。又，於浮拋窯內玻璃帶為柔軟之狀態，當於浮拋窯內之柔軟之玻璃帶上藉由CVD法而成膜之情形時，不易產生因溫度差而引起之玻璃帶之翹曲或破裂。

專利文獻1中揭示有為防止浮拋窯之熔融金屬之氧化而使用不飽和烴化合物及二氧化碳作為氧源。此係由於當於非氧化環境下成膜氧化物之情形時不能使用氧氣，而必需使用包含氧分子之反應氣體。然而，於藉由該方法而成膜含有矽及氧之氧化物之情形時，於氧化物膜中混入有來自烴或二氧化碳之碳(C)。其結果，膜之吸收增加，與不含碳之膜相比，成為滲透率劣化之膜。

因此，當於浮拋窯內藉由CVD法而成膜氧化物之情形時，存在膜質劣化之問題，因而期待於浮拋窯外之成膜。

專利文獻2中指出有：當於緩冷爐內包括被覆單元之情形時，由於用以成膜之溫度條件與用以將玻璃帶進行緩冷之溫度條件不同而產生問題；及於形成多層被覆之情形時問題進一步變得複雜。為此，於專利文獻2中，推薦使預混合之氧及被覆前驅物於浮拋窯內接觸於玻璃帶上。然而，於該方法中為密閉氧氣而必需封件因而裝置變得複雜。又，若欲於緩冷爐內包括被覆單元，且於玻璃帶上形成金屬氧化物覆膜，則與不包括被覆單元之情形時相比，有因玻璃帶與噴射器之熱交換而自玻璃帶產生急遽之脫熱

而使玻璃帶變形、或產生劃傷及破裂之虞。其尤其是存在以下情形：被覆單元之個數越多產生劃傷及破裂之可能性越高，因翹曲之玻璃帶接觸於被覆單元，而產生與玻璃之劃傷及破裂。

因此，專利文獻2揭示有當於形成多層被覆時於緩冷爐內包括一個以上被覆單元之情形時，存在必需確立不同之溫度控制之問題。另一方面，完全未具體地揭示當於緩冷爐內配置有複數個被覆單元之情形時之適當之溫度管理方法。

專利文獻3中揭示有於浮拋窯之出口與緩冷爐入口之間之區域以被覆玻璃整體之寬度之方式設置噴嘴(噴射器)。然而，即便欲直接利用先前之浮式製造裝置，亦無於浮拋窯與緩冷爐之間配置噴嘴之充分之空間。又，若於浮拋窯與緩冷爐之間之空間不進行玻璃帶之溫度控制，而於浮拋窯與緩冷爐之間之空間成膜，則有因噴嘴與玻璃帶之熱交換而使玻璃帶產生急遽之脫熱之問題。

本發明係著眼於以上問題而成者，且提供一種於線上CVD法中對玻璃帶進行適當之溫度管理，並使用設置於緩冷爐內之複數個噴射器向玻璃帶上形成積層膜之附積層膜之玻璃基板之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明係提供以下態樣。

(1) 一種附積層膜之玻璃基板之製造方法，其特徵在於：其係使用包括熔解玻璃之原料之熔解爐、使熔融玻璃浮於

熔融金屬上並成形為玻璃帶之浮拋窯、及將上述玻璃帶進行緩冷之緩冷爐之玻璃製造裝置，藉由CVD法且藉由設置於上述緩冷爐內之複數個噴射器而於上述玻璃帶上形成積層膜，並切斷上述玻璃帶者；且

於將玻璃轉移溫度設為 T_g 之情形時，上述積層膜於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成，且上述積層膜中至少2層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成；且

形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K_1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

(2) 如(1)之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $1^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 5^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

(3) 如(1)或(2)之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於將玻璃應變溫度設為 T_s 之情形時，於自上述緩冷爐之入口溫度至玻璃應變溫度 T_s 為止之溫度區域，形成上述積層膜之所有層。

(4) 如(1)或(2)之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於自上述 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域，形成上述積層膜之所有層。

(5) 如(1)至(4)中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於將玻璃應變溫度設為 T_s 之情形時，自玻璃應變溫度 T_s 至上述緩冷爐之出口溫度為止之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度快於形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度。

(6) 如(1)至(5)中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方

法，其中沿著上述玻璃帶之搬送方向於鄰接之噴射器間設置有加熱器。

(7) 如(1)之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 $K1$ 為 $2^{\circ}\text{C}/\text{m} \leq K1 \leq 4.5^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ，若將設置於上述緩冷爐內之上述複數個噴射器之個數設為 N_{INJ} ，則沿著上述搬送方向鄰接之噴射器之中心間距離 T_{INJ} 為 $1.0 \text{ m} \leq T_{\text{INJ}} \leq 25/N_{\text{INJ}} \text{ m}$ 。

(8) 如(1)至(7)中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中上述噴射器之下表面與玻璃帶之距離為30 mm以下。

[發明之效果]

根據本發明之附積層膜之玻璃基板之製造方法，實現於線上CVD法中對玻璃帶進行適當之溫度管理，並使用設置於緩冷爐內之複數個噴射器向玻璃帶上形成積層膜之附積層膜之玻璃基板之製造方法。

【實施方式】

首先，參照圖1，對在本發明之附積層膜之玻璃基板之製造方法中使用之玻璃製造裝置之一態樣進行說明。再者，於以下說明中，有時包含形成積層膜之至少1層，稱為成膜。

如圖1所示，玻璃製造裝置50係包括熔解玻璃之原料之熔解爐51、使被熔解之熔融玻璃浮於熔融錫上並成形為平坦之玻璃帶之浮拋窯52、及於藉由提昇輥(lift out roller)53

而將玻璃帶自浮拋窯52中拉出後，藉由逐漸地降低玻璃帶之溫度而進行緩冷之緩冷爐54而構成。

緩冷爐54例如具有以下作用：藉由燃燒氣體或電熱器而將控制其輸出之熱量供給至爐內之必要位置，並將藉由搬送輥55而搬送之玻璃帶緩慢地冷卻至接近常溫之溫度區，藉此使玻璃帶內在之殘留應力消失，從而抑制玻璃帶產生翹曲或破裂。於緩冷爐54內，設置複數個噴射器60，於玻璃帶上藉由CVD法而形成積層膜。再者，進入至緩冷爐54時之玻璃帶之溫度於鹼石灰矽酸鹽玻璃之情形時大多為 610°C ($T_g+50^{\circ}\text{C}$)左右。

噴射器60包含6個噴射器60a~60f，於被搬送之玻璃帶上形成積層膜。於各噴射器間，設置有電熱器56。再者，噴射器60之個數並不限定於此，較佳為2~9個之範圍內，電熱器亦能夠視需要而增減。藉由該等電熱器，而防止自緩冷爐內之入口至出口玻璃帶之溫度降得過低。另一方面，設置於噴射器間之加熱器雖可加熱噴射器間之玻璃帶，但不會加熱噴射器下表面之玻璃帶，故藉由設置該加熱器，而不會對於自噴射器之入口至出口為止被冷卻之玻璃帶之溫度變化造成影響。

噴射器60(60a~60f)係如圖2所示，配置於隔著玻璃帶70而與搬送輥55相反側之玻璃帶70之上方。各噴射器於下表面65之大致中央部設置有相對於玻璃帶之搬送方向為直角方向上細長之狹縫狀之噴出口61，於噴出口61之前後方向兩側分別設置有與噴出口61平行地延伸之排氣口62。

於噴出口 61 中，位於中央之第 1 孔口 61a、構成為隔著第 1 孔口 61a 而位於前後方向且流路分別自原料氣體供給源向第 1 孔口 61a 傾斜之第 2 及第 3 孔口 61b、61c 形成開口。該等噴出口 61 及排氣口 62 之寬度係設定為玻璃帶 70 之寬度以上。又，符號 66a、66b 為冷卻管，且使冷卻氣體或油等冷卻介質循環，而將噴射器 60 保持為最佳之溫度、例如 100~220°C (於噴射器下表面測定)。噴射器 60 之下表面為與原料氣體接觸之面，若溫度過高則接觸於噴射器 60 之下表面之原料氣體因熱而發生反應並附著而成膜不需要之膜。因此，上限較佳為 250°C 以下。又，若溫度過低則與玻璃帶之熱交換量增多，引起玻璃帶之急遽之溫度降低。因此，下限較理想的是 100°C 以上。

噴射器 60 於玻璃帶 70 上空出 3 mm~30 mm 之間隔地配置於上方。因此，噴射器 60 之下表面 65 與搬送至緩冷爐 54 內之玻璃帶 70 隔著 3 mm~30 mm 之間隙而對向配置。間隙越小對成膜時之膜厚、膜質、成膜速度越有利，但於因玻璃帶之翹曲或振動而有間隙產生變動之情形時，對膜厚、膜質之影響增大。又，於間隙較大之情形時，成膜時之原料之效率降低。若考慮膜厚、膜質、成膜速度，則間隙較佳為 4~12 mm，更佳為 5~10 mm。

自第 1 孔口 61a 噴出包含形成氧化物膜之化合物之主要原料之氣體。又，自第 2 及第 3 孔口 61b、61c 噴出形成氧化物膜時之反應氣體(成為氧源之氣體)。又，排氣口 62 排出 CVD 反應後之多餘之氣體。

玻璃帶之組成只要可藉由浮式法而成型則可適當選擇，可列舉鹼石灰矽酸鹽玻璃、氧化鋁矽酸鹽玻璃、鋰鋁矽酸鹽玻璃、硼矽玻璃、無鹼玻璃。其中，於無色透明、廉價且市場上指定面積、形狀、板厚等規格且容易到手之方面，較佳為鹼石灰矽酸鹽玻璃。

玻璃帶之厚度可適當選擇，較佳為玻璃厚0.1~6.0 mm。於較薄之玻璃中，因不易產生表與背之溫度差故向噴射器側之翹曲之產生較少，但因玻璃自身較輕，故一旦向噴射器側翹曲之玻璃不會藉由自重而恢復翹曲。又，較厚之玻璃雖易於產生表與背之溫度差，但由於有自重故減少翹曲之力發生作用。因此，即便玻璃之厚度於0.1~6.0 mm之間變化，翹曲量自身亦不會產生太大變化。

被成膜之積層膜之種類、構成等並無特別限定，可適當選擇，但於以下說明中，使用形成太陽電池用透明導電膜之例進行說明。作為太陽電池用透明導電膜以外之用途，例如可列舉抗反射膜、熱線反射膜等。

圖3係藉由本發明之附積層膜之玻璃基板之製造方法而製造之太陽電池用透明導電性基板之一實施形態之剖面圖。以太陽電池用透明導電性基板之入射光側位於圖3之下側之方式進行圖示。

如圖3所示，太陽電池用透明導電性基板10於基體12上自基體12側依序包含氧化鈦層14、氧化矽層16、第1氧化錫層18、第2氧化錫層20作為積層膜13。

基體12之材質並無特別限定，例如可列舉鹼石灰矽酸鹽

玻璃、氧化鋁矽酸鹽玻璃、鋰鋁矽酸鹽玻璃、硼矽玻璃、無鹼玻璃。其中，於無色透明、廉價且市場上指定面積、形狀、板厚等規格且容易到手之方面，較佳為鹼石灰矽酸鹽玻璃。

基體12之厚度較佳為0.2~6.0 mm。若為上述範圍，則機械強度及透光性之平衡優異。

於圖3中，於基體12上形成有氧化鈦層14。於本發明中，於基體12與氧化矽層16之間具有氧化鈦層14之態樣由於可抑制因基體12與氧化錫層18、20之折射率之差異而產生之於基體12與氧化錫層18、20之界面之反射，故為較佳之態樣之一。

為於圖1所示之玻璃製造裝置50之緩冷爐54內藉由CVD法而形成該太陽電池用透明導電性基板10之積層膜13，而例如於玻璃帶上藉由第1噴射器60a而形成氧化鈦層14，藉由第2噴射器60b而形成氧化矽層16，藉由第3噴射器60c而形成第1氧化錫層18，藉由第4~第6噴射器60d~60f而形成第2氧化錫層20。

於該情形時，於第1噴射器60a之噴出口61中，自第1孔口61a噴附已氣化之四異丙氧基鈦，自第2及第3孔口61b、61c噴附氮氣。藉此，四異丙氧基鈦於玻璃帶上發生熱分解反應，從而於搬送中之狀態之玻璃帶之背面形成氧化鈦層14。

於第2噴射器60b之噴出口61中，自第1孔口61a噴附矽烷氣體，自第2及第3孔口61b、61c噴附氧氣。藉此，矽烷氣

體與氧氣於玻璃帶之氧化鈦層 14 上混合並反應，從而於搬送中之狀態之玻璃帶之氧化鈦層 14 之表面形成氧化矽層 16。

於第 3 噴射器 60c 之噴出口 61 中，自第 1 孔口 61a 噴附四氯化錫，自第 2 及第 3 孔口 61b、61c 噴附水蒸氣。藉此，四氯化錫與水於玻璃帶之氧化矽層 16 上混合並反應，從而於搬送中之狀態之玻璃帶之氧化矽層 16 之表面形成未摻雜氟之第 1 氧化錫層 18。

於第 4~第 6 噴射器 60d~60f 之噴出口 61 中，自第 1 孔口 61a 噴附四氯化錫，自第 2 及第 3 孔口 61b、61c 噴附水蒸氣及氟化之氟化氫。藉此，四氯化錫、水及氟化氫於玻璃帶之第 1 氧化錫層 18 上混合並反應，從而於搬送中之狀態之玻璃帶之第 1 氧化錫層 18 之表面形成摻雜有氟之第 2 氧化錫層 20。

形成有第 2 氧化錫層 20 之玻璃帶一面被搬送一面自緩冷爐 54 排出且冷卻至室溫附近為止，並被切斷成所需之大小，從而成為太陽電池用透明導電性基板 10，被搬出。

如此般成膜如氧化鈦、氧化矽、氧化錫之氧化物材料於緩冷爐內之成膜中較佳。此係由於緩冷爐內之環境為空氣，容易供給製造氧化物時之氧氣等氧分子。

此處，亦參照圖 4，對成膜時之玻璃帶之溫度控制進行說明。

於將通過緩冷爐 54 之入口時之玻璃帶之表面溫度設為 Tin、將通過緩冷爐 54 之出口時之玻璃帶之表面溫度設為

T_{out} 、將玻璃轉移溫度設為 T_g 、將玻璃應變溫度設為 T_s 時，被成膜之玻璃帶之表面溫度為 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下且 T_s 以上。若玻璃帶之表面溫度高於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 則玻璃帶「未壓印」或易於產生平面缺陷。若低於 T_s ，則原料氣體因熱而反應變得不充分。

上述包含氧化鈦層 14、氧化矽層 16、第 1 氧化錫層 18、及第 2 氧化錫層 20 之積層膜 13 於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成。較佳為於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_s 之範圍內，更佳為於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域(於 T_{in} 低於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 之情形時，自 T_{in} 至 T_g 之溫度區域)形成。

若玻璃帶之溫度低於 T_g ，則有因伴隨玻璃之黏性變化之收縮而使玻璃帶較大地產生鬆弛之虞，故較佳為於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成所有層。藉此，無論玻璃之黏性如何均可抑制玻璃帶之鬆弛。再者，當亦於自 T_g 至 T_s 之溫度區域成膜之情形時，於自 T_g 至 T_s 之溫度區域被成膜之層數較佳為 3 層以下，更佳為 2 層以下。

然而，於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以上之溫度下玻璃帶柔軟，於向玻璃帶之成膜中玻璃帶不易產生翹曲或破裂。

因噴射器 60 維持為低於玻璃帶之溫度，故於成膜中於與噴射器 60 之間進行熱交換從而使玻璃帶之溫度降低。

若將「形成所有積層膜之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度」稱為 K_1 (以下，亦簡稱為下降溫度 K_1)，則設定為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K_1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ ，較佳為 $1^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 5^\circ\text{C}/\text{m}$ ，更佳為 $2^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 3^\circ\text{C}/\text{m}$ 。再者，下降溫度 K_1 係將形成

積層膜之溫度區域中之「形成積層膜時之最初之噴射器之入口之玻璃帶溫度與最後之噴射器之出口之玻璃帶溫度之溫度差」除以「形成積層膜之最初之噴射器之入口位置與最後之噴射器之出口位置之距離之差」所得者。若下降溫度 $K1$ 為 $10^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 以上則有玻璃帶較大地變形，且因噴射器與玻璃帶之接觸而使玻璃帶產生劃傷及破裂之虞，若下降溫度 $K1$ 為 $0^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 則於成膜時於緩冷爐54內無法緩冷玻璃帶，且因於成膜後進行緩冷故緩冷爐54之長度變長。

亦可將因噴射器60而溫度降低之玻璃帶藉由沿著玻璃帶之搬送方向設置於鄰接之噴射器60間之電熱器56等而加熱並使下降溫度 $K1$ 緩慢。又，因噴射器60而引起之脫熱量亦依存於與玻璃帶對向之噴射器60之下表面65之面積，故亦可為了減少脫熱量而預先縮小下表面65之面積。

為算出下降溫度 $K1$ 而使用之玻璃帶之溫度為玻璃帶之上表面(成膜側)之溫度。成膜中之玻璃帶之上表面與該位置之下表面之溫度差較佳為 10°C 以內。藉由將玻璃帶之上表面與該位置之下表面之溫度差設為 10°C 以內，而進一步抑制於噴射器之下方之玻璃帶之翹曲，從而更確實地抑制噴射器與玻璃帶之接觸。

此處，形成所有積層膜之溫度區域處於自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域內，若將自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 至 T_g 之下降溫度 $K1$ 設為 $2^{\circ}\text{C}/\text{m}\sim 4.5^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ，則玻璃帶之溫度自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 下降至 T_g 為止所需之距離 L 為 $11.1\text{ m}\leq L\leq 25\text{ m}$ 。較理想的是使緩冷爐之總長儘可能地短，若將設置於緩冷爐內之噴射器之個數設

為 N_{INJ} ，則沿著玻璃帶之搬送方向鄰接之噴射器之中心間距離 T_{INJ} 為 $1.0 \text{ m} \leq T_{INJ} \leq 25/N_{INJ} \text{ m}$ 。之所以將鄰接之噴射器之中心間距離 T_{INJ} 設為 1.0 m 以上，是由於若中心間距離 T_{INJ} 短於 1.0 m 則有受到鄰接之噴射器之影響之虞。於上述實施例中，因設置於緩冷爐內之噴射器之個數為 6 個，故將噴射器之中心間距離 T_{INJ} 設定為 $1.0 \text{ m} \leq T_{INJ} \leq 4.17 \text{ m}$ 。又，若將噴射器之搬送方向之長度設為 L_{INJ} ，則鄰接之噴射器間之間隙、換言之加熱器可配置之長度 L_h 為 $1.0 - L_{INJ} \text{ m} \leq L_h \leq 4.17 - L_{INJ} \text{ m}$ 。

於成膜時，必需使噴射器 60 之下表面 65 與玻璃帶之間隙穩定，若玻璃帶翹曲則噴射器 60 之下表面 65 與玻璃帶之間隙產生變動，成膜時之膜厚、膜質易於變得不均勻。尤其是於所成膜之膜厚較厚之情形(例如 600 nm 以上)時，由於產生膜之應力故成膜後之玻璃帶之翹曲易於變大。因此，尤其是於成膜膜厚較厚之膜之情形時，較佳為於自 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成所有層。

又，因於低於 T_s 之溫度區域對玻璃之翹曲之影響較小，故能夠以快於形成積層膜 13 之所有層之溫度區域中之玻璃帶之下降溫度之速度進行冷卻。

[實施例]

以下，對於本發明之實施例進行說明。

於以下所說明之實施例中，溫度測定係藉由接觸式之 K 型熱電偶(感測器，安立計器公司製造：213K-TC1-ASP)而測定。

<實施例 1>

於本實施例中，於製造鹼石灰玻璃時，如圖 1 所示，於緩冷爐內在 6 個噴射器 60a~60f 與各噴射器之間配置電熱器 56，於玻璃帶上藉由第 1 噴射器 60a 而形成氧化鈦層 14，藉由第 2 噴射器 60b 而形成氧化矽層 16，藉由第 3 噴射器 60c 而形成第 1 氧化錫層 18，藉由第 4~第 6 噴射器 60d~60f 而形成第 2 氧化錫層 20，其後，切斷成所需之大小，形成圖 3 所示之附太陽電池用透明導電膜之基板 10。自各噴射器 60a~60f 噴出之氣體係如上所述。尤其是於作成氧化矽時，因可使用氧氣，故為無膜質之劣化且吸收較少之膜。又，將自噴射器之下表面至玻璃帶為止之間隙設為 $7\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ 。

將緩冷爐之入口之玻璃帶溫度設為 610°C 、將緩冷爐之出口之玻璃帶溫度設為 250°C ，於玻璃轉移溫度 T_g 為 560°C 、玻璃應變溫度 T_s 為 510°C 之鹼石灰玻璃中，於自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域、即自 610°C 至 560°C 之溫度區域配置 3 個噴射器，於自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成 3 層。又，於自 560°C 至 510°C 之溫度區域配置 3 個噴射器，於自 T_g 至 T_s 之溫度區域形成 3 層。此時，藉由電熱器而加熱玻璃帶，藉此將自 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域中之每單位長度之下降溫度維持為 $2^{\circ}\text{C}/\text{m} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 且平均為 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 。將自 T_g 至 T_s 之溫度區域中之每單位長度之下降溫度亦維持為 $2^{\circ}\text{C}/\text{m} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 且形成所有積層膜之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 。此時，自各噴射器

之入口 I_{in} 至出口 I_{out} 為止被冷卻之玻璃帶之溫度為 $2^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ 。又，自玻璃應變溫度 510°C 至作為出口溫度之 250°C 為止，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{m}\sim 14^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 且平均為 $13^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 之每單位長度之下降溫度將玻璃帶進行緩冷。於藉由 CVD 法而成膜積層膜時，玻璃帶無破裂或翹曲。玻璃帶於冷卻後，被切斷成所需之大小，從而獲得附太陽電池用透明導電膜之基板。

測定以如此方式製造之太陽電池用透明導電性基板之翹曲，結果，翹曲為 0.3 mm ，為容許範圍 (1 mm) 內。又，未產生劃傷及破裂等。再者，翹曲之測定係藉由以下方法而測定：水平地支持製品尺寸 ($1100\text{ mm}\times 1400\text{ mm}$) 之大小之太陽電池用透明導電性基板之兩端，測定自感測器至太陽電池用透明導電性基板之表面為止之距離並且將太陽電池用透明導電性基板翻過來而測定自感測器至太陽電池用透明導電性基板之背面為止之距離，排除自重對彎曲之影響。

<實施例 2>

為製造相同之附太陽電池用透明導電性膜之基板，而改變玻璃帶之流量及加熱器之加熱條件，藉由 6 個噴射器而形成相同之積層膜。6 個噴射器係噴射器中心間以 2 m 間隔而等間隔地配置。玻璃帶之流量 P 為 500 ton/day ，噴射器之下表面之面積 S 為 1.76 m^2 。

使用玻璃轉移溫度 T_g 為 560°C 、玻璃應變溫度 T_s 為 510°C 、板厚 $3.2\sim 3.9\text{ mm}$ 之鹼石灰玻璃。玻璃帶溫度係藉

由接觸式之K型熱電偶而測定玻璃帶之上表面溫度。

玻璃帶之溫度係於噴射器之前後進行測定。測定點間為2 m。噴射器中心之下表面之玻璃帶之溫度係藉由計算而求出。玻璃帶之溫度之降低主要由於向噴射器之放射冷卻，故將噴射器前後之溫度之平均值設為噴射器中心之下表面之玻璃帶之溫度。將使用6個噴射器成膜透明導電膜時之溫度測定位置及噴射器中心之玻璃帶之溫度示於表1。

[表 1]

位置		玻璃帶溫度		一個噴射器之溫度變化
距離		實測溫度	計算值	
(m)	位置名	(°C)	(°C)	(°C)
0	溫度測定位置-1	600		
	噴射器1位置		595	10°C
2	溫度測定位置-2	590		
	噴射器2位置		586	8°C
4	溫度測定位置-3	582		
	噴射器3位置		578	8°C
6	溫度測定位置-4	574		
	噴射器4位置		569.5	9°C
8	溫度測定位置-5	565		
	噴射器5位置		561	8°C
10	溫度測定位置-6	557		
	噴射器6位置		553.5	7°C
12	溫度測定位置-7	550		

根據表1可知：於各噴射器中自噴射器之入口至出口為止被冷卻之玻璃帶之溫度為10°C以下。

根據表1，求出最初之噴射器入口溫度與最後之噴射器出口溫度之溫度差，將除以最初之噴射器入口位置與最後之噴射器出口位置之距離之差10.5 m所得之形成所有層之

溫度區域之每單位長度之下降溫度K1示於表2。

[表 2]

形成所有層之溫度區域之每單位長度之下降溫度K1	4.8°C/m
-------------------------	---------

根據表2，形成所有層之溫度區域之每單位長度之下降溫度K1為4.8°C/m。

即便於以如此之方式製造之太陽電池用透明導電性基板中，亦不會因噴射器與玻璃帶之接觸而使玻璃帶產生劃傷及破裂，且可於緩冷室內進行使用6個噴射器之成膜。又，自玻璃應變溫度510°C至作為出口溫度之250°C為止，以10°C/m~14°C/m且平均為13°C/m之每單位長度之下降溫度將玻璃帶進行緩冷。玻璃帶於冷卻後，被切斷成所需之大小，從而獲得附太陽電池用透明導電膜之基板。

<實施例3>

同樣地，將鹼石灰玻璃於緩冷爐內一面相對於實施例2改變玻璃帶之流量、板厚、加熱器之加熱條件進行冷卻，一面使用6個噴射器進行成膜。此處，鹼石灰玻璃之T_g為560°C，T_s為510°C。玻璃帶之流量P為640 ton/day，板厚2.2 mm，噴射器之下表面之面積S為1.76 m²。

與實施例2同樣地，將使用6個噴射器作成透明導電膜成膜時之溫度測定位置及噴射器中心之玻璃帶之溫度示於表3。

[表 3]

位置		玻璃帶溫度		一個噴射器之溫度變化
距離		實測溫度	計算值	
(m)	位置名	(°C)	(°C)	(°C)
0	溫度測定位置-1	577		
	噴射器1位置		573.5	7°C
2	溫度測定位置-2	570		
	噴射器2位置		567	6°C
4	溫度測定位置-3	564		
	噴射器3位置		561	6°C
6	溫度測定位置-4	558		
	噴射器4位置		555	6°C
8	溫度測定位置-5	552		
	噴射器5位置		549	6°C
10	溫度測定位置-6	546		
	噴射器6位置		543.5	5°C
12	溫度測定位置-7	541		

根據表 3 可知：於各噴射器中自噴射器之入口至出口為止被冷卻之玻璃帶之溫度為 10°C 以下。

根據表 3，求出最初之噴射器入口溫度與最後之噴射器出口溫度之溫度差，將除以最初之噴射器入口位置與最後之噴射器出口位置之距離之差 10.5 m 所得之形成所有層之溫度區域之每單位長度之下降溫度 K_1 示於表 4。

[表 4]

形成所有層之溫度區域之每單位長度之下降溫度 K_1	3.4°C/m
-----------------------------	---------

根據表 4，形成所有層之溫度區域之每單位長度之下降溫度 K_1 為 3.4°C/m。

又，形成所有層之溫度區域中之玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $2^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 4.5^\circ\text{C}/\text{m}$ ，複數個噴射器之個數 (N_{INJ}) 為 6 個，沿著搬送方向鄰接之噴射器之中心間距離

(T_{INJ})為2 m，滿足 $1.0 \text{ m} \leq T_{INJ} \leq 25/N_{INJ} \text{ m}$ 。

即便於以如此之方式製造之太陽電池用透明導電性基板中，亦不會因噴射器與玻璃帶之接觸而使玻璃帶產生劃傷及破裂，且可於緩冷室內進行使用6個噴射器之成膜。又，自玻璃應變溫度 510°C 至作為出口溫度之 250°C 為止，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{m} \sim 14^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 且平均為 $13^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 之每單位長度之下降溫度將玻璃帶進行緩冷。玻璃帶於冷卻後，被切斷成所需之大小，從而獲得附太陽電池用透明導電膜之基板。

<參考例>

又，於本發明之製造方法中，亦測定成膜太陽電池用透明導電性膜時之玻璃帶之上表面溫度為 590°C 、 560°C 、 550°C 之位置之玻璃帶之下表面溫度。

上表面溫度 590°C 之上表面溫度之位置之玻璃帶之下表面溫度： 580°C

上表面溫度 560°C 之上表面溫度之位置之玻璃帶之下表面溫度： 560°C

上表面溫度 550°C 之上表面溫度之位置之玻璃帶之下表面溫度： 550°C ，玻璃帶之厚度方向之溫度差為 10°C 以下。

由此，預測：於本發明方法之製造方法中，玻璃帶之厚度方向之溫度分佈較少，玻璃帶之翹曲較少。

如以上所說明般，根據本實施形態之附積層膜之玻璃基板之製造方法，於藉由線上CVD法而於緩冷爐內在玻璃帶上形成積層膜時，積層膜於 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度成膜，且

積層膜中至少2層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成，進而，藉由將形成積層膜之所有層之溫度區域中之玻璃帶之下降溫度設為 $0^\circ\text{C}/\text{m}<K1<10^\circ\text{C}/\text{m}$ ，而可避免噴射器與玻璃帶之接觸，從而抑制玻璃帶產生劃傷及破裂。

又，藉由於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域，形成積層膜之所有層，而可避免因玻璃帶之收縮而引起之玻璃帶之鬆弛。

再者，本發明並不限定於上述實施形態，可於不脫離其主旨之範圍內以各種形態實施。

例如，雖例示了電熱器作為加熱器，但並不限定於此，可使用任意加熱機構。

本申請案係基於2011年7月12日提出申請之日本專利申請案2011-154314者，其內容作為參照而併入本文。

【圖式簡單說明】

圖1係玻璃製造裝置之概略圖。

圖2係噴射器之剖面圖。

圖3係藉由本發明之附積層膜之玻璃基板之製造方法而製造之太陽電池用透明導電性基板之一實施形態之剖面圖。

圖4係說明緩冷爐內之玻璃帶之溫度控制之曲線。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|--------------|
| 10 | 太陽電池用透明導電性基板 |
| 12 | 基體 |
| 13 | 積層膜 |

14	氧化鈦層
16	氧化矽層
18	第1氧化錫層
20	第2氧化錫層
50	玻璃製造裝置
51	溶解爐
52	浮拋窯
53	提昇輥
54	緩冷爐
55	搬送輥
56	電熱器
60	噴射器
60a	噴射器
60b	噴射器
60c	噴射器
60d	噴射器
60e	噴射器
60f	噴射器
61	噴出口
61a	第1孔口
61b	第2孔口
61c	第3孔口
62	排氣口
65	噴射器60之下表面

66a	冷卻管
66b	冷卻管
70	玻璃帶
Iin	噴射器之入口
Iout	噴射器之出口

七、申請專利範圍：

1. 一種附積層膜之玻璃基板之製造方法，其特徵在於：其係使用包括熔解玻璃之原料之熔解爐、使熔融玻璃浮於熔融金屬上並成形為玻璃帶之浮拋窯、及將上述玻璃帶進行緩冷之緩冷爐之玻璃製造裝置，藉由CVD法且藉由設置於上述緩冷爐內之複數個噴射器而於上述玻璃帶上形成積層膜，並切斷上述玻璃帶者；且

於將玻璃轉移溫度設為 T_g 之情形時，上述積層膜於 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的溫度形成，且上述積層膜中至少2層以上之層於自 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域形成；且

形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $0^\circ\text{C}/\text{m} < K_1 < 10^\circ\text{C}/\text{m}$ 。

2. 如請求項1之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $1^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 5^\circ\text{C}/\text{m}$ 。
3. 如請求項1或2之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於將玻璃應變溫度設為 T_s 之情形時，於自上述緩冷爐之入口溫度至玻璃應變溫度 T_s 為止之溫度區域，形成上述積層膜之所有層。
4. 如請求項1或2之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於自上述 $T_g+50^\circ\text{C}$ 至 T_g 之溫度區域，形成上述積層膜之所有層。
5. 如請求項1至4中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中於將玻璃應變溫度設為 T_s 之情形時，自玻璃應

變溫度 T_s 至上述緩冷爐之出口溫度為止之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度快於形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度。

6. 如請求項 1 至 5 中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中沿著上述玻璃帶之搬送方向於鄰接之噴射器間設置有加熱器。

7. 如請求項 1 之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中形成上述積層膜之所有層之溫度區域中之上述玻璃帶之每單位長度之下降溫度 K_1 為 $2^\circ\text{C}/\text{m} \leq K_1 \leq 4.5^\circ\text{C}/\text{m}$ ；且

若將設置於上述緩冷爐內之上述複數個噴射器之個數設為 N_{INJ} ，則沿著上述搬送方向鄰接之噴射器之中心間距離 T_{INJ} 為 $1.0 \text{ m} \leq T_{INJ} \leq 25/N_{INJ} \text{ m}$ 。

8. 如請求項 1 至 7 中任一項之附積層膜之玻璃基板之製造方法，其中上述噴射器之下表面與玻璃帶之距離為 30 mm 以下。

八、圖式：

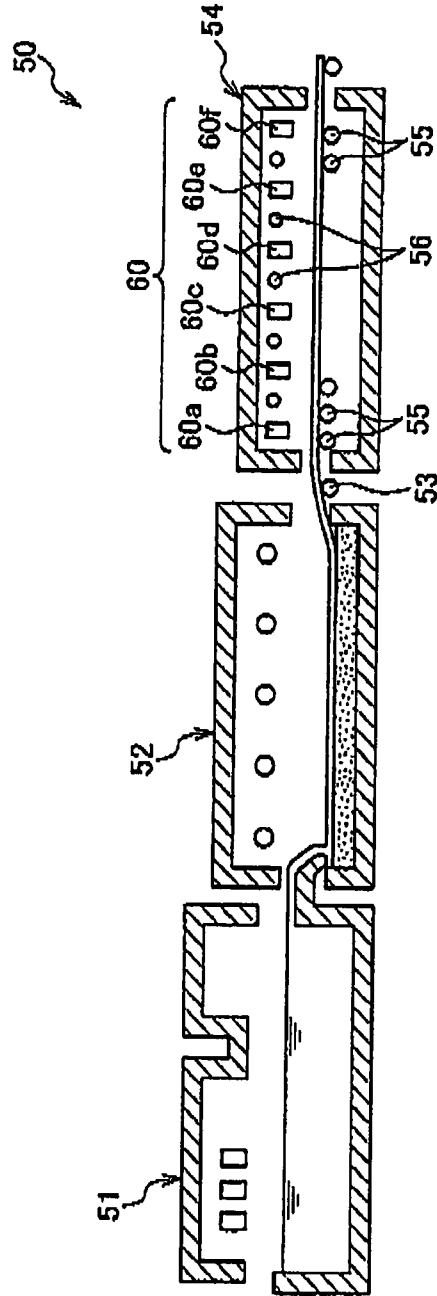


圖 1

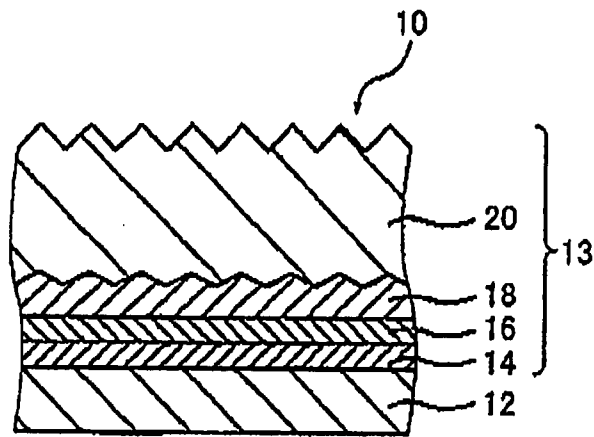


圖3

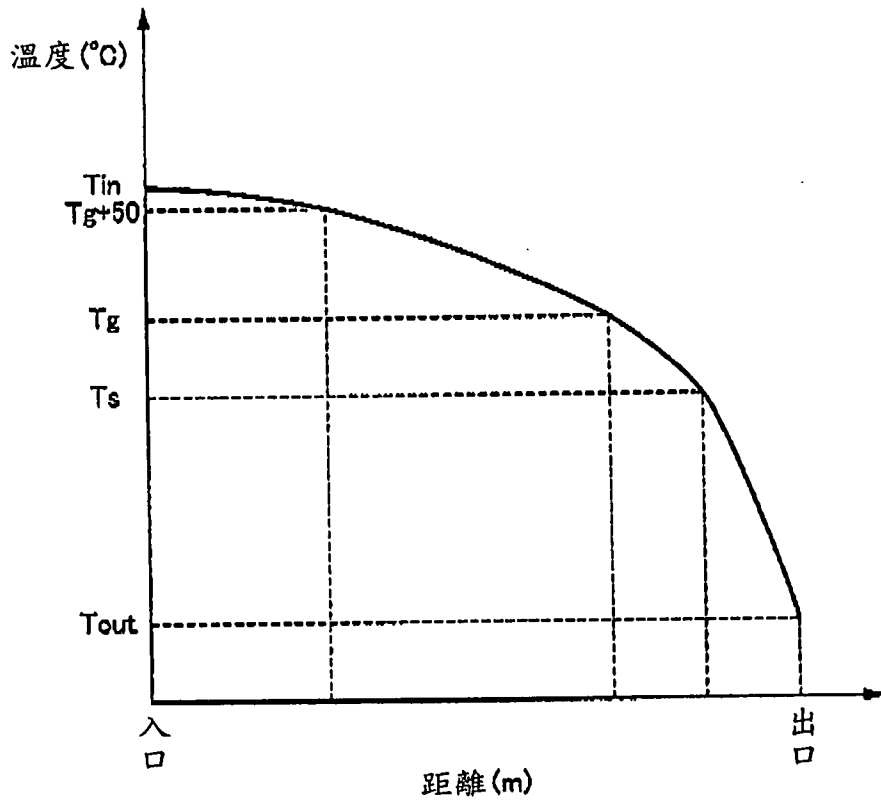


圖4