

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6593726号
(P6593726)

(45) 発行日 令和1年10月23日(2019.10.23)

(24) 登録日 令和1年10月4日(2019.10.4)

(51) Int.Cl.		F I			
CO3C	3/087	(2006.01)	CO3C	3/087	
CO3C	21/00	(2006.01)	CO3C	21/00	1 0 1
CO3C	3/091	(2006.01)	CO3C	3/091	
CO3C	3/093	(2006.01)	CO3C	3/093	
HO1L	31/0392	(2006.01)	HO1L	31/04	2 8 4

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-166699 (P2018-166699)
 (22) 出願日 平成30年9月6日(2018.9.6)
 (62) 分割の表示 特願2014-254977 (P2014-254977)
 の分割
 原出願日 平成26年12月17日(2014.12.17)
 (65) 公開番号 特開2018-197191 (P2018-197191A)
 (43) 公開日 平成30年12月13日(2018.12.13)
 審査請求日 平成30年9月6日(2018.9.6)

(73) 特許権者 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72) 発明者 六車 真人
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
 気硝子株式会社内
 審査官 田中 永一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用ガラス板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 2.5~6%、 B_2O_3 0~20%、 MgO 0~20%、 CaO 3.8~20%、 Na_2O 4.4~30%、 K_2O 0~20%、 ZrO_2 0~5%を含有することを特徴とする太陽電池用ガラス板。

【請求項2】

質量比 $Na_2O / (MgO + CaO + SrO + BaO + Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が0.3~1.0であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項3】

歪点が560 以下であることを特徴とする請求項1 又は2に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項4】

ナトリウム溶出量が0.3mg以下であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項5】

熱膨張係数が $80 \sim 110 \times 10^{-7} /$ であることを特徴とする請求項1~4の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項6】

$10^4 \cdot 0$ dPa・sにおける温度が1200 未満であることを特徴とする請求項1

～ 5 の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項 7】

10²・⁵ dPa・s における温度が 1600 未満であることを特徴とする請求項 1～6 の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項 8】

液相粘度が 10³・⁷ dPa・s 以上であることを特徴とする請求項 1～7 の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【請求項 9】

イオン交換による表面圧縮応力層を有していないことを特徴とする請求項 1～8 の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

10

【請求項 10】

カルコパイライト太陽電池の基材に用いることを特徴とする請求項 1～9 の何れか一項に記載の太陽電池用ガラス板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池用ガラス板に関し、特に C I S 系太陽電池、C I G S 系太陽電池に代表されるカルコパイライト系太陽電池、C Z T S 系太陽電池に代表されるケステライト系太陽電池、C d T e 系太陽電池、色素増感太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池等の各種太陽電池の基材又はカバーガラスに好適な太陽電池用ガラス板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

薄膜太陽電池、例えば C I G S 系太陽電池では、C u、I n、G a、S e からなるカルコパイライト型化合物半導体、C u (I n , G a) S e ₂ が光電変換膜としてガラス基材上に形成される。

【0003】

カルコパイライト型化合物は、ガラス基材上に多元蒸着法、セレン化法等により C u、I n、G a、S e を塗布して、500 程度以上の熱処理を行うことにより形成される。

【0004】

C I G S 系太陽電池を作製する際、C I G S 膜を高温で成膜すると、アルカリイオンがガラス基材から C I G S 膜に拡散するため、C I G S 膜の結晶品位が改善されて、光電変換効率が向上すると考えられていた。そこで、ガラス基材の耐熱性を高めるために、高歪点ガラス板を使用することが検討されている。例えば、特許文献 1 には、550 以上の高温で光電変換膜を成膜するために、高歪点ガラス板を用いることが記載されている。特許文献 2 には、歪点が 600 超の高歪点ガラス板が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11 - 135819 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 018698 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、C I G S 系太陽電池において、膜構成元素、特に I n、G a 元素の深さ方向の組成プロファイルを最適化すると、C I G S 膜中の深さ方向のバンドギャップ構造を最適化することができる。深さ方向の組成プロファイルを最適化するためには、セレン化法ではプリカーサ膜を多層化し、多元蒸着法では各蒸着源からの蒸着量を厳密に管理することになる。

【0007】

しかし、C I G S 膜の成膜温度が高過ぎる場合、膜成分が、熱拡散により C I G S 膜内

50

を移動し易くなる。このため、C I G S膜中の深さ方向のバンドギャップ構造を最適化し難くなる。また、 $CuSe_2$ に代表される低抵抗相が形成されて、C I G S膜のシャントが発生する確率も高まる。結果として、C I G S膜の成膜温度が高過ぎると、C I G S系太陽電池の光電変換効率が低下する虞がある。

【0008】

一方、C I G S膜の成膜温度を低下させると、成膜装置の低コスト化、成膜工程の短時間化、成膜後のC I G S膜の蒸発又は揮発の防止、C I G S膜の深さ方向バンドギャップ構造の最適化を図ることができると考えられるが、特許文献1、2に記載の高歪点ガラス板を基材に用いる場合、C I G S膜の成膜温度を低下させると、アルカリイオン、特にナトリウムイオンの拡散が不十分になり、C I G S膜の結晶品位の改善効果を楽しむことができなくなる。

10

【0009】

また、汎用のソーダ石灰ガラス板は、ガラス組成中に Na_2O を12～14質量%含み、歪点が510程度と低いため、C I G S膜の成膜時にナトリウムイオンをC I G S膜へ拡散させ易い性質を有している。その一方で、ソーダ石灰ガラス板は、耐候性が低いため、ガラス中のアルカリ成分が大気中の水分や炭酸ガス成分と結合することにより、ガラス基材の表面にアルカリ塩を不均質に析出させ易い性質を有する。析出したアルカリ塩は、洗浄により表面から脱離するが、この場合、ガラス基材の表面近傍のアルカリ分布が不均質になる。結果的に、ガラス基材からのアルカリ成分、特にナトリウムイオンの拡散が不均質になり、ガラス基材上にC I G S結晶を均質に形成することが困難になる。なお、汎用のソーダ石灰ガラスは、低温(例えば550未満)の熱処理でも、熱変形や熱収縮のばらつきが大きいいため、パターンニング不良を招来させる虞もある。

20

【0010】

そこで、本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その技術的課題は、C I G S膜の成膜温度を低下させても、アルカリイオンの拡散を適正化し得るガラス板を創案することにより、C I G S膜の結晶品位を適正化し、C I G S系太陽電池の光電変換効率を高めることである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、鋭意検討した結果、ガラス組成範囲を厳密に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50～80%、 Al_2O_3 0～30%、 B_2O_3 0～20%、 MgO 0～20%、 CaO 0～20%、 Na_2O 4.4～30%、 K_2O 0～20%、 ZrO_2 0～5%を含有することを特徴とする。

30

【0012】

本発明の太陽電池用ガラス板は、上記のようにガラス組成範囲を規制している。このようにすれば、C I G S膜の成膜温度を低下させても、ナトリウムイオンの拡散を適正化させることができる。またC I G S膜の剥離を抑制することができる。更にガラス表面へのアルカリ塩の偏析や不均質なアルカリ脱離を抑制することができる。結果として、太陽電池の光電変換効率を高めることができる。

40

【0013】

また、上記のようにガラス組成範囲を規制すれば、高温粘性を低下させつつ、液相粘度を高め易くなり、高品位なガラス板を高い歩留りで作製し易くなる。更に安価な原料構成が選択可能になるため、ガラス板の製造コストを低廉化することができる。

【0014】

第二に、本発明の太陽電池用ガラス板は、質量比 $Na_2O / (MgO + CaO + SrO + BaO + Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が0.3～1.0であることが好ましい。ここで、「 $MgO + CaO + SrO + BaO + Li_2O + Na_2O + K_2O$ 」は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量を指す。「 $Na_2O / (M$

50

g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)」は、N a ₂ Oの含有量をM g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ Oの含有量で割った値を指す。

【0015】

第三に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 5 ~ 18 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 4 %、M g O 0 ~ 3 . 4 %、C a O 0 ~ 2 %未満、M g O + C a O 2 ~ 5 . 4 %、L i ₂ O 0 ~ 2 %、N a ₂ O 4 . 6 ~ 30 %、K ₂ O 0 ~ 4 %未満、Z r O ₂ 0 ~ 3 %、S i O ₂ + A l ₂ O ₃ + M g O + C a O + N a ₂ O + K ₂ O 90 %以上を含有することが好ましい。ここで、「M g O + C a O」は、M g OとC a Oの含量を指す。「S i O ₂ + A l ₂ O ₃ + M g O + C a O + N a ₂ O + K ₂ O」は、S i O ₂、A l ₂ O ₃、M g O、C a O、N a ₂ O及びK ₂ Oの含量を指す。

10

【0016】

第四に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 0 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 3 . 5 %、M g O 3 . 4 超 ~ 20 %、C a O 1 . 0 超 ~ 20 %、N a ₂ O 5 . 5 ~ 23 %、K ₂ O 1 . 4 ~ 20 %、Z r O ₂ 0 ~ 1 . 9 %を含有し、質量比N a ₂ O / (M g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)が0 . 47 ~ 0 . 79であることが好ましい。

【0017】

第五に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 3 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 1 . 5 %未満、M g O 3 . 4 超 ~ 20 %、C a O 1 . 0 超 ~ 20 %、N a ₂ O 4 . 4 ~ 23 %、K ₂ O 0 . 5 ~ 20 %、Z r O ₂ 0 ~ 1 . 9 %を含有し、質量比N a ₂ O / (M g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)が0 . 46 ~ 0 . 82であることが好ましい。

20

【0018】

第六に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 10 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 10 %、M g O 3 . 3 超 ~ 20 %、C a O 0 ~ 20 %、N a ₂ O 11 . 5 超 ~ 30 %、K ₂ O 0 ~ 1 . 5 %、Z r O ₂ 0 ~ 3 %未満を含有することが好ましい。

【0019】

第七に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 4 . 7 超 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 3 . 5 %、M g O 4 . 0 超 ~ 20 %、C a O 0 . 3 ~ 20 %、N a ₂ O 4 . 9 ~ 23 %、K ₂ O 1 . 4 ~ 20 %、Z r O ₂ 0 ~ 1 . 9 %を含有し、質量比N a ₂ O / (M g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)が0 . 46 ~ 0 . 80であることが好ましい。

30

【0020】

第八に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 2 . 5 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 20 %、M g O 3 . 1 ~ 20 %、C a O 1 . 0 超 ~ 20 %、N a ₂ O 4 . 4 ~ 23 %、K ₂ O 1 ~ 20 %、Z r O ₂ 0 ~ 1 . 9 %を含有し、質量比N a ₂ O / (M g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)が0 . 46 ~ 0 . 81であることが好ましい。

40

【0021】

第九に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ガラス組成として、質量%で、S i O ₂ 50 ~ 80 %、A l ₂ O ₃ 3 ~ 30 %、B ₂ O ₃ 0 ~ 3 %、M g O 3 . 2 ~ 5 . 1 %、C a O 1 . 0 超 ~ 20 %、N a ₂ O 6 ~ 23 %、K ₂ O 2 ~ 20 %、Z r O ₂ 0 ~ 5 %未満を含有し、質量比N a ₂ O / (M g O + C a O + S r O + B a O + L i ₂ O + N a ₂ O + K ₂ O)が0 . 49 ~ 0 . 78であることが好ましい。

【0022】

第十に、本発明の太陽電池用ガラス板は、歪点が560 以下であることが好ましい。このようにすれば、C I G S膜の成膜温度を低下させた場合に、アルカリイオン、特にナ

50

トリウムイオンの拡散を適正化し易くなる。また成膜装置で使用するエネルギーの低減、太陽電池製造装置への負荷の低減、成膜時の高温工程でのC I G S膜成分の揮発や蒸発を抑制し得るため、光電変換膜を安価に形成することができる。更にC I G S膜成分の過剰拡散を抑制し得るため、バンドギャップ構造の最適化が容易になる。結果として、光電変換効率の高い太陽電池を安価に作製することができる。ここで、「歪点」は、A S T M C 3 3 6 - 7 1に基づいて測定した値を指す。

【0023】

第十一に、本発明の太陽電池用ガラス板は、ナトリウム溶出量が0.3mg以下であることが好ましい。このようにすれば、大気中の水分や炭酸ガス成分とガラス中のアルカリ成分とが反応し難くなるため、ガラス表面のアルカリ成分の偏析を抑制することができる。結果として、ガラス基材の面方向に均質な光電変換膜を形成し易くなる。ここで、「ナトリウム溶出量」は、J I S R 3 5 0 2に基づく方法により測定した値であり、例えばナトリウム溶出量の特定に際し、原子吸光分析装置を用いることができる。

10

【0024】

第十二に、本発明の太陽電池用ガラス板は、熱膨張係数が $80 \sim 110 \times 10^{-7} /$ であることが好ましい。このようにすれば、ガラス板と光電変換膜、電極膜との熱膨張係数差による膜剥離を低減することができる。また光電変換膜に発生する応力を適正化することができる。結果として、太陽電池の光電変換効率を高めることができる。ここで、「熱膨張係数」は、ディラトメーターにより $30 \sim 380$ における平均熱膨張係数を測定した値を指す。

20

【0025】

第十三に、本発明の太陽電池用ガラス板は、 $10^4 \cdot 0$ d P a · sにおける温度が1200未満であることが好ましい。このようにすれば、板成形に必要なエネルギーを低減することができる。特にフロート法でガラス板を安価に作製することができる。ここで、「 $10^4 \cdot 0$ d P a · sにおける温度」は、白金球引き上げ法で測定した値を指す。

【0026】

第十四に、本発明の太陽電池用ガラス板は、 $10^2 \cdot 5$ d P a · sにおける温度が1600未満であることが好ましい。このようにすれば、ガラス溶解窯への負荷が低減されるため、ガラス溶解に必要なエネルギーを低減でき、ガラス板を安価に作製することができる。ここで、「 $10^2 \cdot 5$ d P a · sにおける温度」は、白金球引き上げ法で測定した値を指す。

30

【0027】

第十五に、本発明の太陽電池用ガラス板は、液相粘度が $10^3 \cdot 7$ d P a · s以上であることが好ましい。このようにすれば、フロート法、オーバーフローダウンドロー法等により、表面品位が高いガラス板を作製し易くなる。ここで、「液相粘度」は、液相温度におけるガラスの粘度を白金球引き上げ法で測定した値を指す。「液相温度」は、標準篩30メッシュ(500μm)を通過し、50メッシュ(300μm)に残るガラス粉末を白金ボートに入れた後、この白金ボートを温度勾配炉中に24時間保持して、結晶が析出する温度を測定した値を指す。

【0028】

第十六に、本発明の太陽電池用ガラス板は、イオン交換による表面圧縮応力層を有していないことが好ましい。このようにすれば、イオン交換処理が不要になるため、ガラス板の製造コストを低廉化し易くなる。

40

【0029】

第十七に、本発明の太陽電池用ガラス板は、イオン交換による表面圧縮応力層を有していることが好ましい。このようにすれば、ガラス板の機械的強度を高めることができる。

【0030】

第十八に、本発明の太陽電池用ガラス板は、圧縮応力層の圧縮応力値が200~1200MPa、圧縮応力層の厚みが5~60μmであることが好ましい。

【0031】

50

第十九に、本発明の太陽電池用ガラス板は、カルコパイライト太陽電池の基材に用いることが好ましい。

【0032】

第二十に、本発明の太陽電池用ガラス板は、薄膜太陽電池又は色素増感太陽電池の基材に用いることが好ましい。

【0033】

第二十一に、本発明の太陽電池用ガラス板は、太陽電池のカバーガラスに用いることが好ましい。このようにすれば、基材とカバーガラスの熱膨張特性を一致させることができるため、基材とカバーガラスの熱膨張係数差による太陽電池（特に薄膜太陽電池）の反りを改善することができる。

10

【0034】

第二十二に、本発明のガラス板は、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 4.7超~30%、 B_2O_3 0~1.5%未満、 MgO 3.4超~20%、 CaO 1.0超~20%、 Na_2O 5.6~23%、 K_2O 1.4~20%、 ZrO_2 0~1.9%、 ZnO 0~5%を含有し、質量比 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ が0.49~0.80であることを特徴とする。

【0035】

第二十三に、本発明のガラスは、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 0~30%、 B_2O_3 0~20%、 MgO 0~20%、 CaO 0~20%、 Na_2O 4.4~30%、 K_2O 0~20%、 ZrO_2 0~5%を含有することを特徴とする。なお、本発明のガラスは、各種太陽電池の基材やカバーガラスに限られず、太陽電池に用いられるガラス管に適用することもできる。

20

【発明を実施するための形態】

【0036】

本発明の太陽電池用ガラスは、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50~80%、 Al_2O_3 0~30%、 B_2O_3 0~20%、 MgO 0~20%、 CaO 0~20%、 Na_2O 4.4~30%、 K_2O 0~20%、 ZrO_2 0~5%を含有することを特徴とする。上記のように、各成分の含有量を規制した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示は、質量%を指す。

30

【0037】

SiO_2 は、ガラスネットワークを形成する成分である。その含有量は50~80%である。 SiO_2 の含有量が多過ぎると、高温粘度が不当に高くなり、熔融性や成形性が低下し易くなることに加えて、熱膨張係数が低くなり過ぎて、CIGS系太陽電池の電極膜、CIGS膜の熱膨張係数に整合させ難くなる。一方、 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、耐失透性、化学的耐久性、耐候性が低下し易くなる。また原料コストが高騰し易くなる。更に熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなり、結果として、成膜工程でガラス板に割れが発生し易くなる。したがって、 SiO_2 の好適な下限範囲は55%以上、58%以上、特に61%以上であり、好適な上限範囲は75%以下、70%以下、特に67%以下である。

40

【0038】

Al_2O_3 は、歪点を高める成分であると共に、耐候性、化学的耐久性を高める成分であり、更にはガラス表面の硬度を高める成分である。またアルカリイオンの拡散性を高める成分である。 Al_2O_3 の含有量は0~30%である。 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、高温粘度が不当に高くなり、熔融性や成形性が低下し易くなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、歪点が低下し易くなる。なお、ガラスの表面硬度が高いと、CIGS系太陽電池のパターニングにおいて、CIGS膜を除去する工程で、ガラス板が破損し難くなる。 Al_2O_3 の好適な下限範囲は2.5%以上、3%以上、4%以上、4.7超%、5%以上、7%以上、特に10%以上であり、好適な上限範囲は25%以下、20%以下、18%以下、特に15%以下である。

50

【0039】

B₂O₃は、高温粘度を低下させて、熔融温度や成形温度を低下させる成分であり、また耐失透性を改善する成分であるが、熔融時の成分蒸発に伴い、炉耐火物材料を消耗させる成分であり、また原料コストを高騰させる成分である。よって、B₂O₃は任意成分であり、好適な上限範囲は20%以下、10%以下、5%以下、4%以下、3.52%以下、3.5%以下、3%以下、1.5%未満、特に1%以下である。

【0040】

MgOは、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。また、MgOは、アルカリ土類酸化物の中では、ガラスを割れ難くする効果が大きい成分である。しかし、MgOは、液相粘度を低下させ易い成分である。またCaOと共存する場合に、CaMgSiO系の失透結晶を析出させ易い成分である。よって、MgOの含有量は0~20%である。MgOの好適な下限範囲は1%以上、2%超、3.1%以上、3.1%超、3.2%以上、3.3%超、3.4%超、特に3.5%以上であり、高温粘性の低下を優先する場合、3.7%以上、特に4%超であり、MgOの好適な上限範囲は10%以下、8%以下、6%以下、5.1%以下、特に5%以下であり、耐失透性の向上を優先する場合、4%以下、4%未満、3.4%以下、特に3%以下である。

10

【0041】

CaOは、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。また、アルカリ土類成分の内、最も安価に導入し得る成分である。CaOの含有量は0~20%である。CaOの含有量が多過ぎると、耐失透性が低下して、ガラス板に成形し難くなる。CaOの好適な下限範囲は0.3%以上、0.5%以上、1%超、1.5%超であり、高温粘性と原料コストの低下を優先する場合、2%超、特に3%以上であり、好適な上限範囲は10%以下、8%以下、特に5%以下であり、耐失透性の向上を優先する場合、3%以下、特に2%未満である。

20

【0042】

SrOは、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分であり、またアルカリ溶出量を低減させる成分であり、更にCIGS膜へのアルカリイオン拡散量を調整し得る成分であるが、原料コストを高騰させる成分である。よって、SrOは任意成分であり、その含有量は0~20%が好ましい。SrOの含有量が多過ぎると、長石族の失透結晶が析出し易くなり、また密度が増大して、太陽電池の支持部材のコストが高騰し易くなる。更にガラス基材からアルカリイオンの拡散を不当に抑制する虞がある。SrOのより好適な範囲は8%以下、5%以下、3%以下、2%以下、2%未満、特に1%以下である。

30

【0043】

BaOは、高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分であり、またアルカリ溶出量を低減させる成分であり、更にCIGS膜へのアルカリイオン拡散量を調整し得る成分であるが、原料コストを高騰させる成分である。よって、BaOは任意成分であり、その含有量は0~20%が好ましい。BaOの含有量が多過ぎると、バリウム長石族の失透結晶が析出し易くなり、また密度が増大して、太陽電池の支持部材のコストが高騰し易くなる。更にガラス基材からアルカリイオンの拡散を不当に抑制する虞がある。BaOのより好適な範囲は8%以下、5%以下、3%以下、2%以下、2%未満、特に1%以下である。

40

【0044】

Li₂Oは、熱膨張係数を調整し得る成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分であるが、原料コストを高騰させる成分であり、更にアルカリイオン同士の拡散の競合により、ナトリウムイオンの拡散を抑制させる成分である。よって、Li₂Oは任意成分であり、その含有量は10%以下、2%以下、1%以下、特に0.1%未満が好ましい。

【0045】

Na₂Oは、熱膨張係数を調整し得る成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。また、Na₂Oは、CIGS系太陽電池において、CIG

50

S結晶の成長に効果的な成分であり、光電変換効率を高めるために重要な成分である。よって、 Na_2O の含有量は4.4～30%である。 Na_2O の含有量が多過ぎると、歪点が低下し過ぎたり、熱膨張係数が不当に上昇して、耐熱衝撃性が低下し易くなる。結果として、成膜工程で、ガラス板に熱収縮や熱変形が生じたり、割れが発生し易くなる。また太陽電池膜へ不当な応力が発生し易くなる。 Na_2O の好適な下限範囲は4.6%以上、4.6%超、4.9%以上、5%以上、特に5.5%以上であり、CIGS結晶の成長を優先する場合、6%以上、7%以上、9%以上、10%以上、特に11.5%超であり、好適な上限範囲は23%以下、22%以下、20%以下、18%以下、特に15%以下、歪点の維持を優先する場合、13%以下、特に11%以下である。

【0046】

K_2O は、熱膨張係数を調整し得る成分であり、また高温粘度を低下させて、熔融性や成形性を高める成分である。その一方で、 K_2O の導入量は、カリウムイオンの拡散がナトリウムイオンの拡散と競合するため、ある程度規制される。また、 Al_2O_3 を多く含むガラス系において、 K_2O の含有量が多過ぎると、カリウム長石族の失透が形成され易くなる。更に、 K_2O の含有量が多過ぎると、CIGS膜へのナトリウムイオンの拡散量が減少して、高品位のCIGS膜を形成し難くなったり、原料コストが高騰し易くなる。更に、 K_2O の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が不当に高くなって、耐熱衝撃性が低下し易くなる。結果として、成膜工程で、ガラス板に熱収縮や熱変形が生じたり、割れが発生し易くなる。よって、 K_2O の含有量は0～20%であり、好適な下限範囲は0.45%以上、0.5%以上、1%以上、1.34%以上、特に1.4%以上であり、高温粘度の低下を優先する場合、2%以上、3.39%以上、特に4.5%以上であり、好適な上限範囲は10%以下、8%以下、7%以下、6%以下、特に5%以下であり、耐失透性の向上やナトリウムイオンの拡散性を優先する場合、4%以下、4%未満、特に1.5%以下である。

【0047】

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は、ガラス組成中の主要成分の含量である。 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が少な過ぎると、高価な成分を導入する必要があり、原料コストが高騰する虞がある。よって、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の好適な範囲は85%以上である。好ましい下限範囲は90%以上、92%以上、95%以上、特に98%以上である。一方、清澄剤、着色剤を導入したり、不純物を含む原料を使用する場合、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の上限含有量が制限される。好適な上限範囲は99.95%以下、99.9%以下、特に99.8%以下である。

【0048】

MgO と CaO は、アルカリ土類金属酸化物の中では、高温粘度を低下させることにより、ガラス溶解窯内の上昇流、下降流、バッチ投入口方向への後退流の移動速度を高めて、熔融ガラスを均質化させる成分である。また、 $\text{MgO} + \text{CaO}$ は、アルカリ土類金属酸化物の中では、ガラスの割れ難さを最も維持させると共に、密度を最も低下させる2成分の総和である。 $\text{MgO} + \text{CaO}$ の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。一方、 $\text{MgO} + \text{CaO}$ の含有量が少な過ぎると、ガラス溶解窯内で熔融ガラスの移動速度が低下して、熔融ガラスが均質化されず、結果として、熔融性や成形性が低下する傾向がある。よって、 $\text{MgO} + \text{CaO}$ の含有量は0～40%である。好適な下限は1%以上、2%以上、2%超、3%以上、4.2%以上、特に4.5%以上であり、熔融ガラスの均質化を優先する場合、5%以上、特に6%以上であり、好適な下限は12%以下、10%以下、9%以下、8%以下、特に8%未満であり、耐失透性の向上を優先する場合、5.4%以下、特に5%以下である。なお、「 $\text{MgO} + \text{CaO}$ 」は、 MgO と CaO の含量である。

【0049】

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は、アルカリ金属酸化物の総量である。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が高くなり過ぎて、耐熱衝撃性が低下し易くなる。結果として、成膜工程で、ガラス板に熱収縮や熱変形が生じたり、割れが発生し

10

20

30

40

50

易くなる。一方、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が少な過ぎると、熱膨張係数が低くなり、光電変換膜との熱膨張係数の不一致により膜剥がれが発生し易くなる。また、光電変換効率を高める効果を享受し難くなる。よって、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量は5.2~4.0%が好ましい。好適な下限範囲は5.5%以上、6%以上、8%以上、特に10%以上であり、好適な上限範囲は30%以下、25%以下、22%以下、20%以下、17%以下、特に15%以下である。なお、「 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合量である。

【0050】

$\text{Na}_2\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、ガラスネットワークを修飾する成分の合量に対する Na_2O の比率である。 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が少ないと、ナトリウムイオンが少なくなること、ナトリウムイオンの拡散を抑制するアルカリ土類が多くなること、或いはナトリウムイオンの拡散と競合するアルカリイオンが多くなることにより、CIGS膜へ拡散するナトリウムイオンが少なくなる。結果として、太陽電池の高効率化を達成し難くなる。一方、 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が大きいと、ガラスネットワークを修飾する成分の内、 Na_2O の割合が高くなり過ぎて、耐候性が低下する虞がある。また、ガラス表面へアルカリ塩が偏析して、均質なCIGS膜を成膜し難くなったり、歪点が低くなり過ぎて、ナトリウムイオンがCIGS膜に過剰に供給されて、太陽電池の光電変換効率が低下する虞がある。よって、質量比 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は0.3~1.0が好ましい。好適な下限範囲は0.46以上、0.47以上、0.49以上、0.495以上、0.50以上、0.51以上、0.52以上、0.53以上、0.54以上、特に0.55以上であり、好適な下限範囲は0.82以下、0.81以下、0.80以下、0.79以下、0.78以下、0.75以下、0.70以下、0.65以下、0.60以下、特に0.58以下である。

【0051】

$\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、一価のカチオンであるアルカリイオンが拡散する際に、ナトリウムイオンが拡散する優先度合いを示している。 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が少ないと、CIGS膜へ拡散するアルカリイオンの内、ナトリウムイオンの割合が少ないことを示し、太陽電池の高効率化を達成し難くなる。よって、質量比 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は0.1~1.0が好ましい。好適な下限範囲は0.5以上、0.6以上、0.7以上、特に0.75以上であり、好適な上限範囲は0.95以下、0.9以下、0.85以下、特に0.8以下である。なお、「 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 」は、 Na_2O の含有量を $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量で割った値である。

【0052】

ZrO_2 は、高温粘度を上げずに、歪点を高める成分である。しかし、 ZrO_2 の含有量が多過ぎると、密度や原料コストが高くなり易く、またガラスが割れ易くなり、更には ZrO_2 系の失透結晶が析出し易くなり、ガラス板に成形し難くなる。よって、 ZrO_2 は任意成分であり、好適な上限範囲は5%以下、5%未満、4.5%以下、3%以下、3%未満、1.95%以下、1.9%以下、1.8%以下、1%以下、特に0.5%以下が好ましい。

【0053】

上記成分以外にも、例えば、以下の成分を導入してもよい。

【0054】

ガラス中のFeは Fe^{2+} 又は Fe^{3+} の状態で存在するが、特に Fe^{2+} は近赤外領域に強い光吸収特性を有する。このため、 Fe^{2+} は、大容量のガラス溶解窯において、ガラス溶解窯内の輻射エネルギーを吸収し易く、溶融効率を高める効果を有する。また、 Fe^{3+} は、鉄の価数変化の際に酸素を放出するため、清澄効果も有する。

【0055】

10

20

30

40

50

ガラス板の製造コストを低廉化するために、高純度原料 (Fe_2O_3 の含有量が極めて少ない原料) の使用を制限して、少量の Fe_2O_3 を含む原料を使用することが好ましい。一方、 Fe_2O_3 の含有量が多過ぎると、太陽光を吸収し易くなるため、太陽電池の表面温度が上昇し易くなり、結果として、太陽電池の光電変換効率が低下する虞がある。また、 Fe_2O_3 の含有量が多過ぎると、窯の輻射エネルギーが、エネルギー源の近傍で吸収されて、窯の中央部に到達せず、ガラス溶解窯の熱分布にムラが生じ易くなる。よって、 Fe_2O_3 の含有量は 0 ~ 1 %、特に 0.01 ~ 1 % が好ましい。また、 Fe_2O_3 の好適な下限範囲は 0.02 % 超、0.03 % 超、特に 0.05 % 超である。なお、本発明では、酸化鉄は、Fe の価数に係らず、「 Fe_2O_3 」に換算して表記するものとする。

【0056】

10

TiO_2 は、紫外線による着色を防止すると共に、耐候性を高める成分である。しかし、 TiO_2 の含有量が多過ぎると、ガラスが失透したり、ガラスが茶褐色に着色したり、原料コストが高騰し易くなる。よって、 TiO_2 の含有量は 0 ~ 10 %、特に 0 ~ 0.1 % 未満が好ましい。

【0057】

P_2O_5 は、耐失透性を高める成分、特に ZrO_2 系の失透結晶の析出を抑制する成分であり、またガラスを割れ難くする成分である。しかし、 P_2O_5 の含有量が多過ぎると、ガラスが乳白色に分相し易くなり、また原料コストが高騰し易くなる。よって、 P_2O_5 の含有量は 0 ~ 10 %、0 ~ 0.2 %、特に 0 ~ 0.1 % 未満が好ましい。

【0058】

20

ZnO は、高温粘度を低下させる成分である。 ZnO の含有量が多過ぎると、耐失透性が低下し易くなり、原料コストが高騰し易くなる。よって、 ZnO の含有量は 0 ~ 10 %、0 ~ 5 %、0 ~ 1 %、0 ~ 0.1 % が好ましい。

【0059】

SO_3 は、清澄剤として作用する成分であり、その含有量は 0 ~ 1 %、特に 0.01 ~ 0.3 % が好ましい。なお、フロート法で成形すると、大量のガラス板を安価に作製し得るが、この場合、清澄剤として芒硝を用いることが好ましい。

【0060】

Cl は、清澄剤として作用する成分であり、その含有量は 0 ~ 0.5 %、0.01 ~ 0.1 %、特に 0.001 ~ 0.06 % が好ましい。また、 Cl は、アルカリ塩として導入することが好ましい。

30

【0061】

Sb_2O_3 は、清澄剤として作用する成分であるが、フロート法でガラス板を成形する場合、ガラスを着色させる成分であり、また環境的負荷が懸念される成分である。よって、 Sb_2O_3 の含有量は 0 ~ 1 %、特に 0 ~ 0.1 % 未満が好ましい。

【0062】

As_2O_3 は、清澄剤として作用する成分であるが、フロート法でガラス板を成形する場合、ガラスを着色させる成分であり、また環境的負荷が懸念される成分である。よって、 As_2O_3 の含有量は 0 ~ 1 %、特に 0 ~ 0.1 % 未満が好ましい。

【0063】

40

SnO_2 は、清澄剤として作用する成分であるが、耐失透性を低下させる成分である。但し、ダウンドロー法による成形では SnO_2 を清澄剤とすることが好ましい。よって、 SnO_2 の含有量は 0 ~ 1 %、特に 0 ~ 0.3 % 未満が好ましい。

【0064】

上記成分以外にも、溶解性、清澄性、成形性を高めるために、F、 CeO_2 を各々 1 %、好ましくは 0.5 % まで添加してもよい。また、化学的耐久性を高めるために、 Nb_2O_5 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 を各々 3 %、好ましくは 1 % まで添加してもよい。更に、色調の調整のために、上記以外の希土類酸化物、遷移金属酸化物を含量で 2 %、好ましくは 1 % まで添加してもよい。

【0065】

50

本発明の太陽電池用ガラス板は、以下の特性を有することが好ましい。

【0066】

熱膨張係数は $80 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ が好ましい。熱膨張係数の好適な下限範囲は $83 \times 10^{-7} /$ 以上、 $85 \times 10^{-7} /$ 以上、 $90 \times 10^{-7} /$ 以上、特に $95 \times 10^{-7} /$ 以上であり、好適な上限範囲は $105 \times 10^{-7} /$ 以下、 $103 \times 10^{-7} /$ 以下、 $100 \times 10^{-7} /$ 以下、特に $95 \times 10^{-7} /$ 以下である。このようにすれば、CIGS系太陽電池の電極膜、CIGS膜等の周辺部材の熱膨張係数に整合させ易くなる。なお、熱膨張係数が高過ぎると、耐熱衝撃性が低下し易くなり、結果として、成膜工程でガラス板に割れが発生し易くなる。

【0067】

密度は 2.75 g/cm^3 以下、 2.6 g/cm^3 以下、 2.55 g/cm^3 以下、特に 2.50 g/cm^3 以下が好ましい。このようにすれば、太陽電池の支持部材のコストを低廉化し易くなる。なお、「密度」は、周知のアルキメデス法で測定可能である。

【0068】

歪点は $475 \sim 570$ が好ましい。歪点の好適な下限範囲は 510 超、 515 以上、 520 以上、特に 525 以上であり、好適な上限範囲は 560 以下、 550 以下、 540 以下、 535 以下、特に 530 以下である。このようにすれば、CIGS膜の成膜温度を低下させた場合に、アルカリイオンの拡散を適正化し易くなる。また膜構成成分の拡散が抑制されるため、バンドギャップの最適化が達成し易くなる。結果として、太陽電池の光電変換効率を十分に高めることが可能になる。

【0069】

$10^4 \cdot 0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度は 1230 以下、 1200 以下、 1180 以下、特に 1150 以下が好ましい。このようにすれば、低温でガラス板を成形し易くなる。

【0070】

$10^2 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ における温度は 1600 以下、 1550 以下、特に 1500 以下が好ましい。このようにすれば、低温でガラス原料を溶解し易くなる。

【0071】

液相温度は 1200 以下、 1100 以下、 1050 以下、特に 1000 以下が好ましい。液相温度が高くなると、成形時にガラスが失透し易くなり、成形性が低下し易くなる。

【0072】

液相粘度は $10^3 \cdot 7 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^4 \cdot 0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^4 \cdot 3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^4 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^4 \cdot 7 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、特に $10^5 \cdot 0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましい。液相粘度が低くなると、成形時にガラスが失透し易くなり、成形性が低下し易くなる。

【0073】

ナトリウム溶出量は 0.3 mg 以下が好ましい。ナトリウム溶出量の好適な上限範囲は 0.25 mg 以下、 0.20 mg 以下、特に 0.15 mg 以下である。このようにすれば、大気中の水分や炭酸ガスとガラス中のアルカリ成分との反応性が低下するため、ガラス表面に形成されるアルカリ塩の偏析を抑制することができる。結果として、CIGS膜等の太陽電池膜の均質性や耐剥離性が改善されて、太陽電池の光電変換効率を十分に高めることが可能になる。

【0074】

本発明の太陽電池用ガラス板は、上記のガラス組成範囲になるように、調合済みのガラスバッチを連続熔融炉に投入し、加熱熔融した後、得られた熔融ガラスを脱泡した上で、成形装置に供給し、板状に成形、徐冷することにより、作製することができる。

【0075】

ガラス板の成形方法としては、フロート法、スロットダウンドロー法、オーバーフロードダウンドロー法、リドロー法等を例示し得るが、大量のガラス板を安価に作製したい場合

10

20

30

40

50

、フロート法を採択することが好ましい。

【0076】

本発明の太陽電池用ガラス板は、製造コストの観点から、イオン交換処理が行われていないことが好ましい。つまりイオン交換による表面圧縮応力層を有していないことが好ましい。このようにすれば、イオン交換処理が不要になるため、ガラス板の製造コストを低廉化し易くなる。また表面圧縮応力層の不存在により、ガラス板の切断加工、端面加工等の加工処理の効率も向上する。なお、成膜温度が高い場合、表面圧縮応力層が消失する虞があり、化学強化処理を行う実益が乏しくなる。

【0077】

本発明の太陽電池用ガラスは、光電変換効率の観点から、イオン交換処理が行われていることが好ましい。つまりイオン交換による表面圧縮応力層を有することが好ましい。このようにすれば、イオン交換によりガラス表面のナトリウム濃度が減少するため、ガラス表面のナトリウム濃度が過剰である場合に、CIGS系太陽電池の光電変換効率を改善することができる（逆に言えば、ガラス表面のナトリウム濃度が過剰でない場合は、イオン交換による表面圧縮応力層を形成しないことが好ましい）。また、イオン交換によりガラス表面のナトリウム濃度を低減すると、太陽電池カバーガラスに用いる場合に、太陽電池モジュールに高電圧が印加された際に発生するPID現象を緩和することができる。

10

【0078】

圧縮応力層の圧縮応力値は200MPa以上、300MPa以上、400MPa以上、600MPa以上、特に800MPa以上が好ましい。一方、ガラス表面に極端に大きな圧縮応力が形成されると、ガラス板に内在する引っ張り応力が極端に高くなり、ガラス板が自己破壊する虞がある。またイオン交換処理の前後でガラス板の寸法変化が大きくなる虞がある。よって、圧縮応力層の圧縮応力値は1200MPa以下が好ましい。

20

【0079】

圧縮応力層の応力深さは1 μ m以上、5 μ m以上、10 μ m以上、特に20 μ m以上が好ましい。圧縮応力層の応力深さが大きい程、ガラス板に深い傷が付いても、ガラス板が割れ難くなると共に、機械的強度のばらつきが小さくなる。また、圧縮応力層の応力深さが大き過ぎると、ガラス板に内在する引っ張り応力が極端に高くなり、ガラス板が自己破壊する虞がある。更にガラス板の切断加工、端面加工等の加工処理の効率が低下し易くなる。よって、圧縮応力層の応力深さは60 μ m以下が好ましい。

30

【実施例】

【0080】

以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は単なる例示である。本発明は、以下の実施例に何ら限定されない。

【0081】

表1～3は、本発明の実施例（試料No. 1～57）及び比較例（試料No. 58）を示している。なお、試料No. 58は、特許文献2の試料No. 2に相当している。

【0082】

【表 1】

ガラス組成(質量%)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
SiO ₂	66.3	62.3	66.3	65.5	65.3	65.9	64.3	62.3	62.3	53.3	63.3	59.3	67.7	64.7	70.7	70.7	67.7	67.7	67.7	63.3
Al ₂ O ₃	4.5	8.5	4.5	9.0	11.0	8.4	11.0	11.0	11.0	11.0	12.0	14.0	6.0	9.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	13.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	4.6	4.6	4.6	3.1	4.0	2.0	3.9	3.9	4.1	4.0	4.0	4.0	4.1	3.9	4.0	4.1	4.0	1.9	6.0	4.0
CaO	3.8	3.8	3.8	5.3	4.0	5.5	4.1	4.1	3.9	4.0	4.0	4.0	8.5	8.7	8.6	8.5	8.6	10.7	6.6	4.0
SrO	7.5	7.5	7.5	2.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.1	0.1	0.1	2.6	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ₂ O	3.6	5.6	5.6	7.6	10.5	6.5	11.5	13.5	10.5	10.5	11.5	13.5	13.0	13.0	13.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.5
K ₂ O	8.9	6.9	6.9	4.7	5.0	3.9	5.0	5.0	8.0	5.0	5.0	5.0	0.5	0.5	0.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Na/(Mg+Ca+Sr+Ba+Li+Na+K)	0.126	0.196	0.196	0.300	0.447	0.286	0.469	0.508	0.396	0.296	0.469	0.508	0.498	0.498	0.498	0.383	0.383	0.383	0.383	0.447
Sr/(Al+Mg+Ca+Na+K)	91.7	91.7	91.7	95.2	99.8	92.2	99.8	99.8	99.8	87.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
Mg+Ca	8.40	8.40	8.40	8.40	8.00	7.50	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	8.00
α (×10 ⁻⁷ /°C)	81	84	83	82	89	82	93	99	97	98	93	100	81	83	85	81	81	82	85	90
d(g/cm ³)	2.56	2.59	2.57	2.53	2.47	2.57	2.48	2.49	2.48	2.71	2.48	2.50	2.54	2.53	2.52	2.47	2.50	2.51	2.49	2.47
Ps(°C)	566	568	545	550	542	567	530	515	525	518	536	529	530	545	519	560	537	541	539	554
Ta(°C)	614	613	590	596	587	613	570	555	265	557	580	570	570	585	559	610	578	582	581	599
Ts(°C)	831	824	801	813	805	829	780	755	780	742	794	774	755	770	744	820	772	771	779	821
10 ⁴⁰ Pa-s(°C)	1171	1154	1147	1164	1166	1165	1130	1090	1125	1036	1144	1110	1055	1075	1042	1120	1089	1078	1105	1178
10 ³⁵ Pa-s(°C)	1346	1329	1325	1354	1363	1347	1320	1275	1315	1196	1339	1296	1125	1245	1212	1310	1262	1251	1279	1379
10 ³⁰ Pa-s(°C)	1474	1445	1441	1481	1492	1463	1445	1400	1445	1301	1469	1414	1340	1370	1325	1420	1379	1373	1393	1493
10 ²⁵ Pa-s(°C)	1657	1589	1585	1636	1469	1609	1780	1545	1580	1428	1609	1555	1480	1525	1466	1560	1521	1526	1534	1537
TL(°C)	1086	1089	1086	1078	1084	1080	<1050	1000	1015	1045	1068	1026	1080	1120	1021	1120	1087	1141	1141	1112
log τ_{TL} (dPa·s)	4.8	4.4	4.8	4.6	4.6	4.6	>4.7	4.7	4.8	4.0	4.6	4.6	4.0	3.7	4.2	4.1	4.0	3.6	3.9	4.4
Na ₂ 溶出量(mg)	0.042	0.066	0.066	0.083	0.15	未測定	0.19	0.29	0.20	0.18	0.17	0.23	未測定							
CS(MPa)	259	454	420	635	815	588	638	851	757	762	868	955	未測定							
DOL(μ m)	17	17	13	16	24	13	23	24	30	9	24	24	未測定							

10

20

30

40

【表 2】

ガラス組成(質量%)	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38	No.39	No.40	
SiO ₂	63.8	63.3	63.8	61.3	65.3	65.3	64.5	66.5	65.5	66.5	63.3	64.3	63.3	61.3	57.3	61.3	72.8	67.8	62.8	69.8	
Al ₂ O ₃	13.0	13.0	13.0	15.0	13.0	13.0	10.0	9.0	10.0	9.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	13.0	2.0	7.0	12.0	7.0	
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MgO	4.0	5.9	6.1	4.0	2.0	4.0	3.1	3.1	3.1	2.7	4.1	4.1	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
CaO	4.0	2.1	1.9	4.0	4.0	2.0	5.3	5.3	5.3	4.7	3.9	3.9	4.1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	1.5	1.5	2.0	0.0	0.0	0.0	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	2.1	2.1	2.6	0.0	0.0	0.0	2.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Na ₂ O	12.0	10.5	12.0	10.5	10.5	10.5	7.6	7.6	7.6	7.6	12.5	10.5	10.5	10.5	10.5	12.5	17.0	17.0	17.0	15.0	
K ₂ O	3.0	5.0	3.0	5.0	5.0	5.0	4.7	4.7	4.7	4.7	5.0	6.0	7.0	5.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Na/(Mg+Ca+Sr+Ba+Li+Na+K)	0.522	0.447	0.522	0.447	0.488	0.488	0.300	0.313	0.313	0.313	0.490	0.429	0.412	0.382	0.333	0.490	0.680	0.680	0.680	0.652	
Si/(Al+Mg+Ca+Ni+K)	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	95.2	96.2	96.2	95.2	99.8	99.8	99.8	95.8	91.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	
Mg+Ca	8.00	8.00	8.00	8.00	6.00	6.00	8.40	8.40	8.40	7.40	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
α ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	89	87	87	90	89	88	82	81	81	81	97	93	95	93	97	97	94	94	95	86	
d(g/cm ³)	2.48	2.47	2.46	2.48	2.45	2.44	2.54	2.51	2.52	2.52	2.48	2.47	2.48	2.55	2.63	2.49	2.47	2.49	2.51	2.47	
Ps(°C)	552	564	561	568	548	558	557	553	560	548	520	535	530	530	523	533	478	499	524	514	
Ta(°C)	596	610	607	613	594	606	602	599	606	595	560	575	755	572	564	575	517	539	564	555	
Ts(°C)	811	838	830	836	819	846	819	819	824	817	770	790	790	778	759	783	708	729	758	755	
10 ⁴ Pa-s(°C)	1166	1197	1183	1208	1202	1227	1174	1180	1187	1183	1110	1155	1145	1120	1078	1127	1017	1051	1065	1084	
10 ⁹ Pa-s(°C)	1360	1389	1374	1401	1406	1431	1366	1374	1381	1382	1300	1350	1340	1307	1253	1316	1198	1295	1270	1287	
10 ¹⁵ Pa-s(°C)	1486	1512	1499	1525	1539	1560	1493	1501	1511	1512	1420	1475	1470	1428	1368	1437	1320	1355	1389	1415	
10 ²⁰ Pa-s(°C)	1637	1659	1651	1674	1694	1711	1652	1652	1673	1671	1560	1630	1610	1575	1508	1576	1470	1504	1535	1577	
TL(°C)	1101	1139	1107	1126	1038	1075	1088	1076	1118	1044	<1045	1055	1055	未測定	未測定	1056	未測定	未測定	未測定	884	
log τ_{TL} (dPa·s)	4.4	4.4	4.5	4.5	5.1	5.1	4.5	4.7	4.5	5.0	>4.5	4.7	4.6	未測定	未測定	4.6	未測定	未測定	未測定	5.8	
Na ₂ 溶出量(mg)	未測定	未測定																			
CS(MPa)	未測定	未測定																			
DOL(μm)	未測定	未測定																			

【表 3】

ガラス組成(質量%)	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53	No.54	No.55	No.56	No.57	No.58
SiO ₂	67.1	74.8	60.8	67.8	61.1	58.9	64.6	58.0	59.0	63.3	61.3	59.3	67.8	60.3	57.0	63.2	57.9	51.0
Al ₂ O ₃	6.7	2.0	12.0	7.0	14.4	17.5	15.2	14.6	17.5	12.0	13.0	14.0	7.0	13.0	14.6	12.0	14.6	13.0
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0
MgO	3.8	4.0	4.0	4.0	3.8	3.1	2.8	4.2	3.3	4.5	4.4	4.3	4.2	4.0	4.2	4.0	4.2	4.0
CaO	3.9	4.0	4.0	4.0	0.0	2.2	0.9	3.6	1.9	3.5	3.6	3.7	3.8	4.0	3.6	4.0	3.6	5.4
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.6
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5
Li ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
Na ₂ O	18.3	15.0	19.0	15.0	17.5	17.4	15.6	18.7	17.4	11.5	12.5	13.5	15.0	12.5	18.7	11.5	18.7	4.3
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	2.0	3.0	0.7	0.7	0.7	0.7	5.0	5.0	5.0	2.0	5.0	0.7	5.0	0.7	4.3
ZrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Na/(Mg+Ca+Sr+Ba+Li+Hf+Na+K)	0.704	0.652	0.704	0.600	0.720	0.744	0.780	0.688	0.747	0.469	0.490	0.509	0.600	0.490	0.688	0.467	0.685	0.138
Si+Al+Mg+Ca+Na+K	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	98.8	99.7	99.7	78.1
Mg+Ca	7.70	8.00	8.00	8.00	3.80	5.30	3.70	7.80	5.20	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	7.80	8.00	7.80	5.50
α ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	98	86	101	95	103	97	88	103	103	93	97	100	95	97	103	93	103	80
d(g/cm ³)	2.51	2.46	2.52	2.49	2.52	2.52	2.51	2.52	2.52	2.48	2.49	2.50	2.49	2.49	2.52	2.48	2.52	2.84
Ps(°C)	490	488	512	498	515	547	548	521	545	535	530	525	495	520	515	530	515	647
Ta(°C)	529	530	550	539	558	590	595	560	590	575	570	565	535	570	555	575	555	694
Ts(°C)	713	726	734	734	770	800	826	749	800	590	760	770	730	775	545	590	745	891
10 ⁴ dPa·s(°C)	1027	1056	1044	1070	1134	1151	1208	1068	1151	1140	1125	1105	1065	1120	1065	1140	1060	1178
10 ³ dPa·s(°C)	1208	1248	1221	1259	1331	1344	1417	1246	1344	1335	1315	1295	1255	1300	1240	1330	1240	1326
10 ^{2.5} dPa·s(°C)	1329	1376	1338	1383	1456	1467	1549	1361	1467	1465	1435	1410	1380	1420	1355	1460	1350	1423
10 ² dPa·s(°C)	1480	1552	1479	1539	1598	1613	1701	1499	1613	1605	1570	1550	1535	1555	1490	1600	1490	1551
TL(°C)	<840	983	979	946	<850	965	931	968	965	1065	1050	1025	940	1045	960	1080	960	1140
log η -TL(dPa·s)	>5.7	4.5	4.5	4.9	>6.5	5.5	6.2	4.8	5.5	4.6	4.6	4.6	4.9	4.6	4.8	4.6	4.8	4.3
Na溶出量(mg)	未測定																	
OS(MPa)	未測定																	
DOL(μm)	未測定																	

10

20

30

40

【0085】

次のようにして、試料No. 1~58を作製した。まず表中のガラス組成になるように調合したガラスバッチを白金坩堝に入れて、1550の電気炉内で2時間溶融した。次に、得られた溶融ガラスをカーボン板上に流し出して、平板形状に成形した後、徐冷した。その後、各測定に応じて、所定の加工を行った。得られた各試料について、熱膨張係数、密度d、歪点Ps、徐冷点Ta、軟化点Ts、10⁴・⁰dPa・sにおける温度、10³・⁰dPa・sにおける温度、10²・⁵dPa・sにおける温度、液相温度TL

50

、液相粘度 $\log \tau_L$ 、ナトリウム溶出量、圧縮応力層の圧縮応力値 C_S 、圧縮応力層の応力深さ DOL を評価した。これらの結果を表 1 ~ 3 に示す。

【 0 0 8 6 】

熱膨張係数は、ディラトメーターにより 30 ~ 380 における平均熱膨張係数を測定した値である。なお、測定試料として、直径 5.0 mm、長さ 20 mm の円柱試料を用いた。

【 0 0 8 7 】

密度 d は、公知のアルキメデス法で測定した値である。

【 0 0 8 8 】

歪点 P_s 、徐冷点 T_a 、軟化点 T_s は、ASTM C 336 - 71 に基づいて測定した値である。 10

【 0 0 8 9 】

$10^4 \cdot 0$ dPa · s における温度、 $10^3 \cdot 0$ dPa · s における温度及び $10^2 \cdot 5$ dPa · s における温度は、白金球引き上げ法で測定した値である。なお、 $10^4 \cdot 0$ dPa · s における温度は、成形温度に相当しており、 $10^2 \cdot 5$ dPa · s における温度は、溶融温度に相当している。

【 0 0 9 0 】

液相温度 T_L は、標準篩 30 メッシュ (500 μ m) を通過し、50 メッシュ (300 μ m) に残るガラス粉末を白金ボートに入れた後、この白金ボートを温度勾配炉中に 24 時間保持して、結晶が析出する温度を測定した値である。液相粘度 $\log \tau_L$ は、液相 20 温度 T_L におけるガラスの粘度を白金球引き上げ法で測定した値である。なお、液相温度が低い程、また液相粘度が高い程、耐失透性が向上し、成形時にガラス中に失透結晶が析出し難くなり、結果として、ガラス板を安価に作製し易くなる。

【 0 0 9 1 】

ナトリウムの溶出量は、JIS R 3502 に記載の方法により測定した値であり、溶液中の Na_2O 濃度を原子吸光分析装置で測定し、その Na_2O 濃度からナトリウムの溶出量を計算したものである。なお、ナトリウムの溶出量は、耐候性や耐水性の目安になる。ナトリウムの溶出量が多い場合、大気中の水分や炭酸ガスとガラス板のガラス成分が反応し易く、アルカリ塩がガラス表面に析出し易いと言える。 30

【 0 0 9 2 】

次のようにして圧縮応力層の圧縮応力値 C_S と圧縮応力層の応力深さ DOL を測定した。まず各試料の両表面に光学研磨を施した後、430 の KNO_3 溶融塩中に 4 時間浸漬することにより、イオン交換処理を行った。次に、得られた試料の表面を洗浄した。続いて、表面応力計 (株式会社東芝製 F S M - 6000) を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔から圧縮応力層の圧縮応力値 C_S と圧縮応力層の応力深さ DOL を算出した。算出に当たり、各試料の屈折率を 1.50、光学弾性定数を $29.5 [(nm/cm) / MPa]$ とした。 30

【 0 0 9 3 】

表 1 ~ 3 から明らかなように、試料 No. 1 ~ 57 は、ガラス組成が所定範囲に規制されているため、歪点が 478 ~ 568 であり、CIGS 膜の成膜温度を低下させた場合、アルカリイオンの拡散を適正化し易くなるものと考えられる。また、試料 No. 1 ~ 57 は、熱膨張係数が $81 \times 10^{-7} \sim 103 \times 10^{-7} /$ であるため、CIGS 系太陽電池の電極膜、CIGS 膜の熱膨張係数に整合させ易い。更に、試料 No. 1 ~ 57 は、 $10^4 \cdot 0$ dPa · s における温度が 1227 以下、液相粘度が $10^3 \cdot 6$ dPa · s 以上であるため、ガラス板の生産性に優れている。また、ナトリウム溶出量が 0.042 ~ 0.29 mg であるため、アルカリ塩がガラス表面に析出し難い。更に、圧縮応力層の圧縮応力値が 260 ~ 955 MPa、圧縮応力層の応力深さが 9 ~ 30 μ m であるため、機械的強度が高いものと考えられる。 40

【 0 0 9 4 】

一方、試料 No. 58 は、歪点が高過ぎるため、CIGS 膜中の深さ方向のバンドギャ 50

ップ構造を最適化し難いものと考えられる。また、試料No. 58は、 Na_2O の含有量が少なく、質量比 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が低過ぎるため、CIGS膜へのナトリウムイオンの拡散量が少なく、高品位のCIGS膜を形成し難いものと考えられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2011/049146(WO, A1)
特開2009-057271(JP, A)
特開2014-166938(JP, A)
特表2013-513537(JP, A)
国際公開第2012/131824(WO, A1)
国際公開第2012/043482(WO, A1)
特開2004-043295(JP, A)
特許第6497576(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
C03C 21/00
H01L 31/0392
H01L 31/048
INTERGLAD