

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月13日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/024850 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071172
- (22) 国際出願日: 2013年8月5日(05.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-173698 2012年8月6日(06.08.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安間 伸一 (AMMA, Shinichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 黒岩 裕 (KUROIWA, Yutaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 安部 朋美 (ABE, Tomomi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 臼井 玲大 (USUI, Reo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡東 健 (OKATO, Takeshi); 〒

1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 富澤 剛 (TOMIZAWA, Takeshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

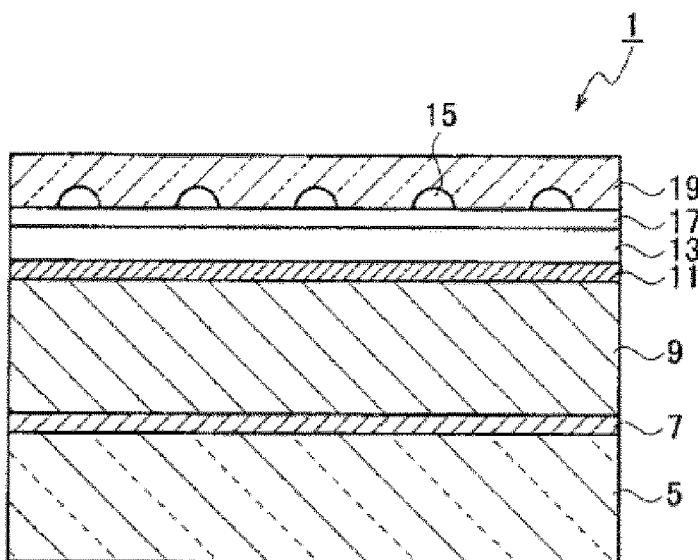
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: GLASS SUBSTRATE FOR Cu-In-Ga-Se SOLAR CELL, AND SOLAR CELL USING SAME

(54) 発明の名称: Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池



(57) Abstract: Provided is a glass substrate for a CIGS solar cell and a solar cell using the substrate. The substrate demonstrates high power generation efficiency, high glass transition temperature, a predetermined average thermal expansion coefficient, high glass strength, low glass density, and an excellent balance between solubility, moldability and devitrification prevention during plate glass production. A Cu-In-Ga-Se-solar-cell glass substrate containing 45 to 70% of SiO₂, 11 to 20% of Al₂O₃, 0 to 0.5% of B₂O₃, 0 to 6% of MgO, 0 to less than 4% of CaO, 9.5 to 20% of SrO, 0 to 5% of BaO, 0 to 8% of ZrO₂, 3 to 10% of Na₂O, and 2 to 9.5% of K₂O, the amounts indicating percentage by mass expressed in terms of oxides.

(57) 要約: 高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、高いガラス強度、低いガラス密度、板ガラス生産時の溶解性、成形性、失透防止の特性をバランスよく満たすCIGS太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池の提供。酸化物基準の質量百分率表示

で、SiO₂を45~70%、Al₂O₃を11~20%、B₂O₃を0~0.5%、MgOを0~6%、CaOを0~4%未満、SrOを9.5~20%、BaOを0~5%、ZrO₂を0~8%、Na₂Oを3~10%、K₂Oを2~9.5%含有するCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

WO 2014/024850 A1

WO 2014/024850 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

Cu－In－Ga－Se 太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板の間に光電変換層が形成されている太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池に関する。より詳しくは、ガラス基板として、典型的にはガラス基板とカバーガラスとを有し、ガラス基板上に 11 族、13 族、16 族元素を主成分とした光電変換層が形成されている Cu－In－Ga－Se 太陽電池用ガラス基板、およびそれを用いた太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] カルコパイライト結晶構造を持つ 11－13 族、11－16 族化合物半導体や立方晶系あるいは六方晶系の 12－16 族化合物半導体は、可視から近赤外の波長範囲の光に対して大きな吸収係数を有している。そのために、高効率薄膜太陽電池の材料として期待されている。代表的な例として Cu (In, Ga) Se₂ (以下、「CIGS」または「Cu－In－Ga－Se」と記述する。) や CdTe があげられる。

[0003] CIGS 薄膜太陽電池 (以下、「CIGS 太陽電池」ともいう) では、安価であることと平均熱膨張係数が CIGS 化合物半導体のそれに近いことから、ソーダライムガラスが基板として用いられ、太陽電池が得られている。

また、効率の良い太陽電池を得るため、高温の熱処理温度に耐えうるガラス材料の提案もされている (特許文献 1～5 参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：日本特開平 11－135819 号公報

特許文献 2：日本特開 2010－118505 号公報

特許文献3：日本特開2008-280189号公報

特許文献4：日本特開平8-290938号公報

特許文献5：日本特開平10-25129号公報

特許文献6：日本特開2010-267965号公報

特許文献7：国際公開第2011/158841号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ガラス基板にはCIGS光電変換層（以下、「CIGS層」ともいう）が形成されるが、特許文献1に開示されているように、発電効率の良い太陽電池を作製するにはより高温での熱処理が好ましく、ガラス基板にはそれに耐えること、および、所定の平均熱膨張係数を満たすことが要求される。特許文献1では比較的徐冷点の高いガラス組成物が提案されているが、特許文献1に記載された発明が高い発電効率を有するとは必ずしもいえない。

[0006] 特許文献2、3に記載の発明では、歪点が高く所定の平均熱膨張係数を満たす太陽電池用ガラスが提案されている。しかし、特許文献2の課題は耐熱性の確保と生産性の改善であり、特許文献3の課題は表面品位の向上と耐失透性の改善であり、いずれも発電効率に関する課題を解決するものではない。そのため、特許文献2、3に記載された発明が高い発電効率を有するとは必ずしもいえない。

また、特許文献4、5では、高歪点ガラス基板の提案があるが、これらはプラズマディスプレイ用途を主眼としているもので、課題が異なるものであり、特許文献4、5記載の発明が高い発電効率を有するとは必ずしもいえない。

[0007] さらに、特許文献3では、酸化ホウ素を多く含有し、歪点が高く所定の平均熱膨張係数を満たすガラスが提案されている。しかしながら、ガラス中にホウ素が多く存在すると、特許文献6に記載されているように、p型半導体であるCIGS層中にホウ素が拡散してドナーとして働き、発電効率を低下させるおそれがある。さらに、ホウ素の除去設備が必要で、コスト増となり

やすいという問題があった。

特許文献6では、ガラス中のホウ素を低減させているが、具体的に記載されているガラス組成では発電効率は不十分であり、さらなる発電効率の向上という点では改善の余地がある。

[0008] さらに特許文献7では、ガラス中のNaをCIGS層に拡散させることで効率を向上させるという方法が開示されている。

[0009] このようにCIGS太陽電池に使用されるガラス基板において高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、板ガラス生産時の溶解性、成形性、失透防止の特性をバランスよく有することは困難であった。

[0010] 本発明は、高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、板ガラス生産時の溶解性、成形性、および失透防止の特性をバランスよく有するCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本願発明者等は、上記課題を解決する上で鋭意検討した結果、Cu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板において、特定の組成とすることで高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、板ガラス生産時の溶解性、成形性、および失透防止の特性をバランスよく有するCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板とすることができることを見出した。

[0012] すなわち、本発明の一態様に係るCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO₂を45～70%、

Al₂O₃を10～20%、

B₂O₃を0～0.5%、

MgOを0～6%、

CaOを0～4%未満、

SrOを9.5～20%、

BaOを0～5%、

ZrO_2 を0～8%、
 Na_2O を3～10%、
 K_2O を2～9.5%、

含有する。

発明の効果

[0013] 本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板は、高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、板ガラス生産時の溶解性、成形性、および失透防止の特性をバランスよく有することができ、本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板を用いることで発電効率の高い太陽電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板を用いた太陽電池の実施形態の一例を模式的に表す断面図である。

[図2]図2は、実施例において評価用ガラス基板上に作製した太陽電池セル（a）とその断面図（b）を示す。

[図3]図3は、実施例において評価用ガラス基板上に作製した複数の太陽電池セルの平面図を示す。

発明を実施するための形態

[0015] <本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板>

以下、本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板について説明する。

本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 を45～70%、
 Al_2O_3 を10～20%、
 B_2O_3 を0～0.5%、
 MgO を0～6%、
 CaO を0～4%未満、

SrOを9.5～20%、

BaOを0～5%、

ZrO₂を0～8%、

Na₂Oを3～10%、

K₂Oを2～9.5%、

含有する。なお、Cu-In-Ga-Seを以下「CIGS」と記載する。

[0016] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板のガラス転移点温度（T_g）は、640℃以上、700℃以下であり、ソーダライムガラスのガラス転移点温度より高い。ガラス転移点温度（T_g）は、高温におけるCIGS層の形成を担保するため645℃以上であるのが好ましく、650℃以上がより好ましく、655℃以上がさらに好ましい。一方、溶解時の粘性を上げ過ぎないようにするために、690℃以下とするのが好ましい。より好ましくは685℃以下、さらに好ましくは680℃以下である。

[0017] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板の50～350℃における平均熱膨張係数は、 $60 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。 $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満または $110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 超ではCIGS層との熱膨張差が大きくなりすぎ、剥がれ等の欠点が生じやすくなる。好ましくは $65 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上である。また、プラス電極であるMo（モリブデン）膜との膨張差による反りを低減するために、好ましくは $100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $95 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

[0018] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（T₄）と失透温度（T_L）との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ である。T₄ - T_Lが-30℃未満では、板ガラス成形時に失透が生じやすく、ガラス板の成形が困難になるおそれがある。T₄ - T_Lは、好ましくは-10℃以上、より好ましくは10℃以上、さらに好ましくは30℃以上、特に好ましくは50℃以上である。ここで、失透温度とは、ガラスを特定の温度で17時間保持

するときに、ガラス表面および内部に結晶が生成しない最大温度を指す。ガラス板の成形性、即ち、平坦性向上、および生産性向上を考慮すると、 T_4 は 1230°C 以下である。 T_4 は 1220°C 以下が好ましく、 1210°C 以下がより好ましく、 1200°C 以下がさらに好ましく、 1190°C 以下が特に好ましい。

[0019] また、本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は、ガラスの溶解性、即ち、均質性向上、および生産性向上を考慮して、粘度が $10^2\text{ dPa}\cdot\text{s}$ となる温度(T_2)を 1620°C 以下とする。 T_2 は 1590°C 以下が好ましく、 1570°C 以下がより好ましく、 1560°C 以下がさらに好ましく、 1550°C 以下が特に好ましい。

[0020] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は、密度が $2.45\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.9\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である。密度が $2.9\text{ g}/\text{cm}^3$ を超えると、製品質量が重くなり好ましくない。また、ガラス基板が脆くなり破壊しやすくなり好ましくない。密度はより好ましくは $2.85\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $2.82\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、特に好ましくは $2.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である。

また、密度が $2.45\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であると、ガラス基板の構成元素として、原子番号の小さい軽元素しか使用することができず、所望の発電効率、ガラス粘度を得られないおそれがある。より好ましくは $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $2.55\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、特に好ましくは $2.6\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。

[0021] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板において上記組成（以下、「母組成」ともいう）範囲に限定する理由は以下のとおりである。

SiO_2 :

SiO_2 は、ガラスの骨格を形成する成分で、45質量%（以下、「質量%」を単に「%」と記載する）未満ではガラス基板の耐熱性および化学的耐久性が低下し、平均熱膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは48%以上であり、より好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは52%以上である。

しかし、70%超ではガラスの高温粘度が上昇し、溶解性が悪化する問題が生じるおそれがある。好ましくは65%以下であり、より好ましくは60%以下であり、さらに好ましくは58%以下である。

[0022] Al_2O_3 :

Al_2O_3 は、ガラス転移点温度を上げ、耐候性（ソラリゼーション）、耐熱性および化学的耐久性を向上し、ヤング率を上げる。その含有量が10%未満では、ガラス転移点温度が低下するおそれがある。また平均熱膨張係数が所定の範囲から外れるおそれがある。好ましくは11%以上であり、より好ましくは14%以上、さらに好ましくは15%以上である。

しかし、20%超では、ガラスの高温粘度が上昇し、溶解性が悪くなるおそれがある。また、失透温度が上昇し、成形性が悪くなるおそれがある。また発電効率が低下するおそれがある。好ましくは19%以下、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは17%以下、特に好ましくは16%以下である。

[0023] B_2O_3 :

B_2O_3 は、溶解性を向上させる等のために0.5%まで含有してもよい。含有量が0.5%を超えると、ガラス転移点温度が下がるおそれ、または平均熱膨張係数が小さくなるおそれがあり、CIGS層を形成するプロセスにとって好ましくない。また失透温度が上昇して失透しやすくなり、板ガラス成形が難しくなるおそれがある。さらに、大規模なホウ素の除去設備が必要となり、環境負荷が大きくなるため好ましくない。

また、p型半導体であるCIGS層中にB（ホウ素）が拡散してドナーとして働き、発電効率を低下させるおそれがあり好ましくない。好ましくは含有量が0.3%以下である。実質的に含有しないことがより好ましい。

なお、本発明において「実質的に含有しない」とは、原料等から混入する不可避免的不純物以外には含有しないこと、すなわち、意図的に含有させないことを意味する。以下、同様である。

[0024] MgO :

MgOは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有してもよい。好ましくは0.05%以上であり、より好ましくは0.1%以上であり、さらに好ましくは0.2%以上である。

しかし、6%超では、失透温度が上昇するおそれがある。さらに、発電効率が低下するおそれがある。好ましくは5%以下、より好ましくは4.5%以下、さらに好ましくは4%以下である。

[0025] CaO :

CaOは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有してもよい。好ましくは0.05%以上であり、より好ましくは0.1%以上であり、さらに好ましくは0.2%以上である。しかし、Na拡散を阻害する効果があるため、4%未満の範囲で含有させ、好ましくは3.5%以下、より好ましくは3%以下である。

[0026] SrO :

SrOは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、平均熱膨張係数を所定の値に維持し、溶解を促進する効果がある。さらに、CIGS層へのNaの拡散を促進する効果があるので、9.5%以上含有させる。好ましくは10%以上、より好ましくは10.5%以上、さらに好ましくは11%以上である。しかし、20%超含有するとガラス基板の平均熱膨張係数が増大するとともに密度が増大し、ガラスが脆くなるおそれがある。好ましくは19%以下、より好ましくは18%以下、さらに好ましくは16%以下、特に好ましくは15%以下である。

[0027] BaO :

BaOは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.5%以上である。しかし、5%超含有すると発電効率が低下し、またガラス基板の平均熱膨張係数が増大するとともに密度が増大し、ガラスが脆くなるおそれがある。また、ヤング率が低下するおそれがある。好ましくは4%以下、より好ましくは3%以下、さらに好まし

くは2%以下である。

[0028] ZrO_2 :

ZrO_2 は、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、8%超含有するとガラス基板の平均熱膨張係数が低下し、発電効率が低下し、また失透温度が上昇して失透しやすくなり板ガラス成形が難しくなる。好ましくは7%以下、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは5.5%以下である。また、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは1.5%以上である。

[0029] TiO_2 :

TiO_2 を含有させると失透温度が上昇するため、 TiO_2 は含有しないことが好ましい。ただし本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は、通常のソーダライムガラスに比べて熔融ガラス表面に泡層が生成しやすい。泡層が生成すると、熔融ガラスの温度が上がらず、清澄しづらくなり、生産性が悪化する傾向がある。熔融ガラス表面に生成した泡層を薄化ないし消失させるために消泡剤としてチタン化合物が、熔融ガラス表面に生成した泡層に供給されることがある。チタン化合物は、熔融ガラス中に取り込まれ、 TiO_2 として存在する。このチタン化合物は、無機チタン化合物（四塩化チタン、酸化チタン等）であってもよく、有機チタン化合物であってもよい。有機チタン化合物としては、チタン酸エステルまたはその誘導体、チタンキレートまたはその誘導体、チタンアシレートまたはその誘導体、シュウ酸チタネート等が挙げられる。上記の理由により、 TiO_2 は、不純物として0.2%以下ガラス中に含有することが許容される。

[0030] MgO 、 CaO 、 SrO および BaO :

MgO 、 CaO 、 SrO および BaO は、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進させ、熱膨張係数を所定の範囲にするために、 MgO 、 CaO 、および BaO からなる群から選ばれる少なくとも1種と SrO との含量（すなわち、 $(MgO + CaO + SrO + BaO)$ ）は、17%以上が好ましい

。18%以上がより好ましく、19%以上がさらに好ましい。しかし、含量が30%超では失透温度が上昇し、成形性が悪くなる恐れがある。そのため、30%以下が好ましく、26%以下がより好ましく、24%以下がさらに好ましい。

[0031] さらに、上記MgO、CaO、SrOおよびBaOのうちSrOの占める割合は、0.6以上が好ましい。すなわち、MgO、CaO、SrOおよびBaOのそれぞれの含有量の含量（以下、これらのアルカリ土類金属酸化物（RO）の含量を（MgO+CaO+SrO+BaO）とも記す。）に対するSrOの占める割合、すなわち、 $SrO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ は0.6以上であることが好ましい。0.6以上にすることによって、CIGS太陽電池を作製した時にNaがガラス上のCIGS層へ拡散するのを促進する効果をより強めることができる。より好ましくは0.65以上であり、さらに好ましくは0.7以上である。

[0032] Na₂O :

Na₂Oは、CIGSの太陽電池の発電効率向上に寄与するための成分であり、必須成分である。また、ガラス溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくする効果があるので3~10%含有させる。Naは、ガラス基板上に構成されたCIGS層中に拡散し、発電効率を高めるが、含有量が3%未満ではガラス基板上のCIGS層へのNa拡散が不十分となり、発電効率も不十分となるおそれがある。含有量が3.5%以上であると好ましく、含有量が4%以上であるとより好ましく、4.5%以上であるとさらに好ましい。

Na₂O含有量が10%を超えると、平均熱膨張係数が所定の範囲から外れ、ガラス転移点温度が低下する傾向がある。または化学的耐久性が劣化する。または、ヤング率が低下するおそれがある。または、過剰なNaにより、プラス電極として形成されるMo（モリブデン）膜を劣化させて発電効率の低下につながるおそれがある。含有量が9%以下であると好ましく、8%以下であるとより好ましく、7%以下であるとさらに好ましい。

[0033] K₂O :

K_2O は、 Na_2O と同様の効果があるため、また、CIGS太陽電池の製造工程における高温でのCIGSの結晶成長において、CIGS組成の変化を抑える働きがあり、それにより、短絡電流の低下が抑えられるため2～9.5%含有させる。

しかし、9.5%超ではガラス転移点温度が低下し、平均熱膨張係数が所定の範囲から外れるおそれがある。または、ヤング率が低下するおそれがある。好ましくは3%以上、より好ましくは3.5%以上、さらに好ましくは4%以上である。また、好ましくは9%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは7%以下である。

[0034] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は本質的に上記母組成からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を、上記ガラス母組成に対し内割りで、それぞれ1%以下、合計で5%以下含有してもよい。例えば、耐候性、溶解性、失透性、紫外線遮蔽、屈折率等の改善を目的に、 ZnO 、 Li_2O 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 P_2O_5 等を含有してもよい場合がある。

[0035] また、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため、ガラス基板中に SO_3 、F、Cl、 SnO_2 などの清澄剤を上記ガラス母組成に対し外割りで、それぞれ1%以下、合量で2%以下含有するように、これらの原料を母組成原料に添加してもよい。

また、ガラス基板の化学的耐久性向上のため、ガラス基板中に Y_2O_3 、 La_2O_3 を合量で2%以下含有させてもよい。

[0036] また、ガラスの色調を調整するため、ガラス中に Fe_2O_3 等の着色剤を含有してもよい。このような着色剤の含有量は、合量で1%以下が好ましい。より好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.05%以下である。また好ましくは0.005%以上、より好ましくは0.01%以上である。

また、本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板は、環境負荷を考慮すると、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。また、安定してフロート成形することを考慮すると、 ZnO を実質的に含有しないことが

好ましい。しかし、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板は、フロート法による成形に限らず、フュージョン法等による成形により製造してもよい。

[0037] <本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板の製造方法>

続いて、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板の製造方法の一態様について説明する。

本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を製造する場合、従来の太陽電池用ガラス基板を製造する際と同様に、溶解・清澄工程および成形工程を実施する。なお、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板は、アルカリ金属酸化物(Na_2O 、 K_2O)を含有するアルカリガラス基板であるため、清澄剤として SO_3 を効果的に用いることができ、成形方法としてフロート法およびフュージョン法（ダウンドロー法）に適している。

太陽電池用のガラス基板の製造工程において、ガラスを板状に成形する方法としては、太陽電池の大型化に伴い、大面積のガラス基板を容易に、安定して成形できるフロート法を用いることが好ましい。

[0038] 以下、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板の製造方法の好ましい態様について説明する。

初めに、原料を溶解して得た溶融ガラスを板状に成形する。例えば、得られるガラス基板が上記組成となるように原料を調製し、上記原料を溶解炉に連続的に投入し、 $1500\sim 1700^\circ\text{C}$ に加熱して溶融ガラスを得る。そしてこの溶融ガラスを例えばフロート法を適用してリボン状のガラス板に成形する。

次に、リボン状のガラス板をフロート成形炉から引出した後に、冷却手段によって室温状態まで冷却し、切断後、C I G S太陽電池用ガラス基板を得る。

[0039] <本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板の用途>

本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板は、C I G S層を形成するガラス基板に限らず、C I G S層が形成された太陽電池素子の表面側を保護するカバーガラス用のガラス基板としても好適である。

本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板の厚さは3 mm以下とするのが好ましく、より好ましくは2 mm以下、さらに好ましくは1.5 mm以下である。またガラス基板上にC I G S層を形成する方法は特に制限されないが、Cu、In等を含む金属積層膜をセレン系ガス雰囲気中で熱処理するセレン化法による方法が特に好ましい。本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を用いることで、C I G S層を形成する際の加熱温度を500～700℃、好ましくは600～650℃とすることができる。

本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を使用した太陽電池素子のカバーガラスは、上記した本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を用いてもよいが、このようなガラス基板に限らず、ソーダライムガラス板を用いてもよい。

[0040] なお、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を、C I G S層形成用のガラス基板およびカバーガラスに併用すると、平均熱膨張係数が同等であるため太陽電池組立時の熱変形等が発生せず好ましい。

[0041] <本発明におけるC I G S太陽電池>

次に、本発明における太陽電池について説明する。

本発明における太陽電池は、ガラス基板と、カバーガラスと、上記ガラス基板と上記カバーガラスとの間に、光電変換層として配置されるC I G S層と、を有し、C I G S層が形成されるガラス基板が少なくとも、上記した本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板である。

[0042] 以下、添付の図面を使用して本発明における太陽電池を詳細に説明する。なお本発明は添付の図面に限定されない。

図1は本発明における太陽電池の実施形態の一例を模式的に表す断面図である。

図1において、本発明におけるC I G S太陽電池1は、ガラス基板5、カバーガラス19、およびガラス基板5とカバーガラス19との間にC I G S層9を有する。ガラス基板5は、上記で説明した本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板からなる。太陽電池1は、ガラス基板5上にプラス電極7であるMo膜の裏面電極層を有し、その上にC I G S層9を有する。C I G S層

の組成は、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ が例示できる。 x は In と Ga の組成比を示すもので、 $0 < x < 1$ である。

CIGS 層 9 上には、バッファ層 11 としての CdS (硫化カドミウム) 層、 ZnS (亜鉛硫化物) 層、 ZnO (酸化亜鉛) 層、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (水酸化亜鉛) 層、またはこれらの混晶層を有する。バッファ層を介して、 ZnO または ITO 、または Al をドープした ZnO (AZO) 等の透明導電膜 13 を有し、さらにその上にマイナス電極 15 である Al 電極 (アルミニウム電極) 等の取出し電極を有する。これらの層の間の必要な場所には反射防止膜を設けてもよい。図 1 においては、透明導電膜 13 とマイナス電極 15 との間に反射防止膜 17 が設けられている。

[0043] また、マイナス電極 15 上にカバーガラス 19 を設けてもよく、必要な場合はマイナス電極とカバーガラスとの間には、樹脂封止される、または接着用の透明樹脂で接着される。カバーガラスには、本発明の CIGS 層の形成用基板として用いたガラス基板を用いてもよい。

本発明において、CIGS 層の端部または太陽電池の端部は封止されていてもよい。封止するための材料としては、例えば本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板と同じ材料、そのほかのガラス、樹脂が挙げられる。

なお添付の図面に示す太陽電池の各層の厚さは図面に限定されない。

実施例

[0044] 以下、実施例および製造例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例および製造例に限定されない。

本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板の実施例 (例 1 ~ 9) および比較例 (例 10 ~ 11) を示す。

[0045] 表 1 及び表 2 で表示した組成になるように各成分の原料を調合し、該ガラス基板用成分の母組成原料 100 質量部に対し、硫酸塩を SO_3 換算で 0.1 質量部、前記原料に添加し、白金坩堝を用いて 1600°C の温度で 3 時間加熱し溶解した。溶解にあたっては、白金スターラーを挿入し 1 時間攪拌しガラスの均質化を行った。次いで熔融ガラスを流し出し、板状に成形後冷却し

、ガラス板を得た。

こうして得られたガラス板の平均熱膨張係数（単位： $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）、ガラス転移点温度 T_g （単位： $^{\circ}\text{C}$ ）、密度 d （単位： g/cm^3 ）、ヤング率 E （単位： GPa ）、比弾性率 E/d （単位： $\text{GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ）、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_4 ）（単位： $^{\circ}\text{C}$ ）、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ T_2 ）（単位： $^{\circ}\text{C}$ ）、失透温度（ T_L ）（単位： $^{\circ}\text{C}$ ）、発電効率を測定し、表1及び表2に示した。以下に各物性の測定方法を示す。

なお、実施例では、ガラス板について測定しているが、各物性は、ガラス板とガラス基板とで同じ値である。得られたガラス板を加工、研磨を施すことで、ガラス基板とすることができる。

[0046] (1) T_g :

T_g は、示差熱膨張計（TMA）を用いて測定した値であり、JIS R 3103-3（2001年度）の規格により求めた。

(2) $50 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数 :

平均熱膨張係数は、TMAを用いて測定し、JIS R 3102（1995年度）の規格より求めた。

[0047] (3) 密度 :

密度は、ガラス板から切り出した、泡を含まない約20gのガラス塊をアルキメデス法によって測定した。

[0048] (4) 粘度 :

粘度は、回転粘度計を用いて測定し、粘度 η が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となるときの温度 T_2 （溶解性の基準温度）と、粘度 η が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となるときの温度 T_4 （成形性の基準温度）を測定した。

(5) 失透温度（ T_L ） :

失透温度は、ガラス板から切り出したガラス塊5gを白金皿に置き、所定温度で17時間電気炉中で保持した。保持した後のガラス塊表面および内部に結晶が析出しない温度の最大値を失透温度とした。

(6) Na拡散量 :

Na拡散量は、得られたガラス板を太陽電池の基板に用い、以下に示すように評価用太陽電池を作製し、これを用いてNa拡散量について評価を行った。

評価用太陽電池の作製について、図2、3およびその符号を用いて以下説明している。なお、評価用太陽電池の層構成は、図1の太陽電池のカバーガラス19および反射防止膜17を有さない以外は、図1に示す太陽電池の層構成とほぼ同様である。

得られたガラス板を、大きさ3cm×3cm、厚さ1.1mmに加工し、ガラス基板を得た。ガラス基板5aの上に、スパッタ装置にて、プラス電極7aとしてMo（モリブデン）膜を成膜した。成膜は室温にて実施し、厚み500nmのMo膜を得た。

プラス電極7a（Mo膜）上にスパッタ装置にて、CuGa合金ターゲットでCuGa合金層を成膜し、続いてInターゲットを使用してIn層を成膜することで、In-CuGaのプリカーサ膜を成膜した。成膜は室温にて実施した。蛍光X線によって測定したプリカーサ膜の組成が、Cu/(Ga+In)比が0.8、Ga/(Ga+In)比が0.25となるように各層の厚みを調整し、厚み650nmのプリカーサ膜を得た。

[0049] プリカーサ膜をRTA（Rapid Thermal Annealing）装置を用いてアルゴンおよびセレン化水素混合雰囲気（セレン化水素はアルゴンに対し5体積%、「セレン雰囲気」と呼ぶ）にて加熱処理した。

[0050] 条件としては、まず、第1段階としてセレン雰囲気で500℃で10分保持を行い、CuおよびInおよびGaとSeとを反応させて、その後、第2段階として硫化水素雰囲気（硫化水素はアルゴンに対し5体積%）に置換した後、さらに580℃で30分保持してCIGS結晶を成長させることでCIGS層9aを得た。得られたCIGS層9aの厚みは2μmであった。

[0051] CIGS層9a上にCBD（Chemical Bath Deposition）法にて、バッファ層11aとしてCdS層を成膜した。具体的には、まず、ビーカー内で、濃度0.01Mの硫酸カドミウム、濃度1.0Mのチ

オウレア、濃度 15 M のアンモニア、および純水を混合させた。次に、CIGS 層を前記混合液に浸し、ビーカーごと予め水温を 70 °C にしておいた恒温バス槽に入れ、CdS 層を 50 ~ 80 nm 成膜した。

さらに CdS 層上にスパッタ装置にて、透明導電膜 13 a を以下の方法で成膜した。まず、ZnO ターゲットを使用して ZnO 層を成膜し、次に、AZO ターゲット（すなわち、Al₂O₃ を 1.5 wt % 含有する ZnO ターゲット）を使用して AZO 層を成膜した。各層の成膜は室温にて実施し、厚み 480 nm の 2 層構成の透明導電膜 13 a を得た。

透明導電膜 13 a の AZO 層上に EB 蒸着法により、U 字型のマイナス電極 15 a として膜厚 1 μm のアルミ膜を成膜した（ここにおいて、U 字の電極長は、縦 8 mm、横 4 mm、電極幅は、0.5 mm）。

[0052] 最後に、メカニカルスクライブによって透明導電膜 13 a 側から CIGS 層 9 a までを削り、図 2 に示すようなセル化を行った。図 2 (a) は、1 つの太陽電池セルを上面から見た図であり、図 2 (b) は、図 2 (a) 中の A-A' の断面図である。一つのセルは幅 0.6 cm、長さ 1 cm で、マイナス電極 15 a を除いた面積が 0.5 cm² であり、図 3 に示すように、合計 8 個のセルが 1 枚のガラス基板 5 a 上に得られた。

ソーラーシミュレータ（山下電装株式会社製、YSS-T80A）に、評価用 CIGS 太陽電池（上記 8 個のセルを作製した評価用ガラス基板 5 a）を設置し、あらかじめ InGa 溶剤を塗布したプラス電極 7 a にプラス端子を（不図示）、マイナス電極 15 a の U 字の下端にマイナス端子 16 a をそれぞれ電圧発生器に接続した。ソーラーシミュレータ内の温度は 25 °C 一定に温度調節機にて制御した。疑似太陽光を照射し、60 秒後に、電圧を -1 V から +1 V まで 0.015 V 間隔で変化させ、8 個のセルのそれぞれの電流値を測定した。

[0053] この照射時の電流と電圧特性から発電効率を下記式（2）により算出した。8 個のセルのうち最も効率の良いセルの値を、各ガラス基板の発電効率の値として表 1、2 に示す。試験に用いた光源の照度は 0.1 W/cm² であっ

た。

[0054] 発電効率 [%] = V_{oc} [V] × J_{sc} [A/cm²] × FF [無次元] × 100 / 試験に用いる光源の照度 [W/cm²] …… 式 (2)

[0055] 発電効率は、開放電圧 (V_{oc}) と短絡電流密度 (J_{sc}) と曲線因子 (FF) の掛け算で求められる。

なお、開放電圧 (V_{oc}) は、端子を開放した時の出力であり、短絡電流 (I_{sc}) は短絡した時の電流である。短絡電流密度 (J_{sc}) は、 I_{sc} をマイナス電極を除いたセルの面積で割ったものである。

また最大の出力を与える点が最大出力点と呼ばれ、その点の電圧が最大電圧値 (V_{max})、電流が最大電流値 (I_{max}) と呼ばれる。最大電圧値 (V_{max}) と最大電流値 (I_{max}) の掛け算の値を、開放電圧 (V_{oc}) と短絡電流 (I_{sc}) の掛け算の値で割った値が曲線因子 (FF) として求められる。上記の値を使用し、発電効率を求めた。

[0056] ここで、CIGS層へのアルカリ金属元素の拡散に対するガラス基板の効果を観察するために、Na拡散量を測定した。測定方法は以下のとおりである。

上記RTA装置による加熱の第2段階終了後、試料を二次イオン質量分析法 (SIMS) にてCIGS膜中の²³Naの積分強度を測定する。なお、表1及び表2に記載した値は、例10を100とした時の相対量である。例10と比較したNa拡散量が60以上であればNa拡散量が多く、高い発電効率を有する太陽電池に適したガラス基板であるといえることができる。

[0057] 本実施例におけるガラス中のSO₃残存量は100～500ppmであった。

なお、ガラス組成物中のSO₃の残存量は、ガラス板から切り出したガラスの塊を粉末状にして蛍光X線で評価し、測定した。

[0058]

[表1]

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6
質量%	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
SiO ₂	49.9	47.3	50.9	50.1	49.5	50.5
Al ₂ O ₃	17.5	18.0	15.9	15.8	16.4	16.2
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3
CaO	2.3	0.1	3.1	2.3	2.1	2.3
SrO	14.2	18.0	12.9	13.8	14.1	14.3
BaO	1.9	1.4	1.9	2.5	2.1	2.1
ZrO ₂	3.4	4.8	3.4	5.1	5.0	4.2
Na ₂ O	6.8	6.6	5.1	6.8	6.8	6.8
K ₂ O	3.9	3.8	6.5	3.6	3.9	3.2
Fe ₂ O ₃	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
TiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO+CaO+SrO+BaO	18.5	19.5	18.2	18.6	18.4	19.0
Na ₂ O+K ₂ O	10.7	10.4	11.6	10.4	10.6	10.1
SrO/RO	0.77	0.92	0.71	0.74	0.77	0.75
平均熱膨張係数×10 ⁻⁷ /°C	84	83	88	85	85	76
Tg (°C)	667	698	661	633	665	654
密度d (g/cm ³)	2.79	2.85	2.78	2.55	2.83	2.55
T ₂ (°C)	1594	1583	1602	1598	1580	1596
T ₄ (°C)	1214	1225	1220	1182	1210	1202
失透温度T _L (°C)	1215	1240	1220	1192		1210
T ₄ -T _L (°C)	-1	-15	0	-10		-8
Na拡散量	70	67	73	76	74	73
発電効率	14.9					

[0059]

[表2]

	例 7	例 8	例 9	例 1 0	例 1 1
質 量 %	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
SiO ₂	48.3	50.4	52.9	57.7	60.9
Al ₂ O ₃	16.2	15.9	13.1	6.9	9.5
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0
MgO	0.1	0.1	0.0	2.0	5.0
CaO	1.5	2.3	4.0	5.0	6.1
SrO	16.8	14.3	11.6	7.0	1.6
BaO	2.5	1.5	3.6	8.0	0
ZrO ₂	4.8	4.9	4.5	3.0	2.5
Na ₂ O	6.7	6.8	6.1	4.3	4.9
K ₂ O	3.1	3.9	4.3	6.0	9.5
Fe ₂ O ₃	0.015	0.015	0.015	0.100	0.100
TiO ₂	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
MgO+CaO+SrO+BaO	20.8	18.1	19.1	22.0	12.7
Na ₂ O+K ₂ O	9.7	10.7	10.4	10.3	14.4
SrO/RO	0.81	0.79	0.60	0.32	0.13
平均熱膨張係数×10 ⁻⁷ /°C	84	84	84	83	84
Tg (°C)	661	670	653	620	640
密度d (g/cm ³)	2.83	2.80	2.81	2.77	2.55
T ₂ (°C)	1540	1577	1568	1537	1599
T ₄ (°C)	1172	1205	1183	1136	1178
失透温度T _L (°C)				1080	1186
T ₄ -T _L (°C)				56	-8
Na拡散量	86	101	76	100	35
発電効率				14.9	11.9

[0060] 表 1 及び表 2 より明らかなように、実施例（例 1 ～ 9）のガラス基板は、
SiO₂を 45 ～ 70 %、
Al₂O₃を 10 ～ 20 %、

B_2O_3 を0～0.5%、
 MgO を0～6%、
 CaO を0～4%未満、
 SrO を9.5～20%、
 BaO を0～5%、
 ZrO_2 を0～8%、
 Na_2O を3～10%、
 K_2O を2～9.5%、

含有する組成を満たしているためCIGS太陽電池を作製した時に、ガラス上のCIGS層へ拡散するNa量が多く、太陽電池用ガラス基板の特性をバランスよく有している。

加えて、ガラス転移点温度 T_g が640℃以上と高く、平均熱膨張係数が $60 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、密度が 2.9 g/cm^3 以下である。

したがって、高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、をバランスよく有することができる。そのため、CIGS光電変換層がMo膜付ガラス基板から剥離することがなく、さらに本発明における太陽電池を組立てる際（具体的にはCIGSの光電変換層を有するガラス基板とカバーガラスとを加熱してはりあわせる際）、ガラス基板が変形しにくく発電効率により優れる。

[0061] 一方、表1が示すように比較例（例10）のガラス基板は T_g が低く、600℃以上での成膜時にガラス基板が変形しやすいため適していない。

また、比較例（例11）のガラス基板は SrO が少なく、発電効率の高さの一因となるCIGS層へのNaの拡散を促進する効果が不十分であるため適していない。

[0062] 本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板は、CIGSの太陽電池用のガラス基板として好適である。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明のC u - I n - G a - S e太陽電池用ガラス基板は、高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、高いガラス強度、低いガラス密度、板ガラス生産時の溶解性、成形性、および失透防止の特性をバランスよく有することができ、本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板を用いることで発電効率の高い太陽電池を提供できる。

なお、2012年8月6日に出願された日本特許出願2012-173698号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

- [0064] 1 太陽電池
- 5、5 a ガラス基板
 - 7、7 a プラス電極
 - 9、9 a C I G S層
 - 11、11 a バッファ層
 - 13、13 a 透明導電膜
 - 15、15 a マイナス電極
 - 17 反射防止膜
 - 19 カバーガラス

請求の範囲

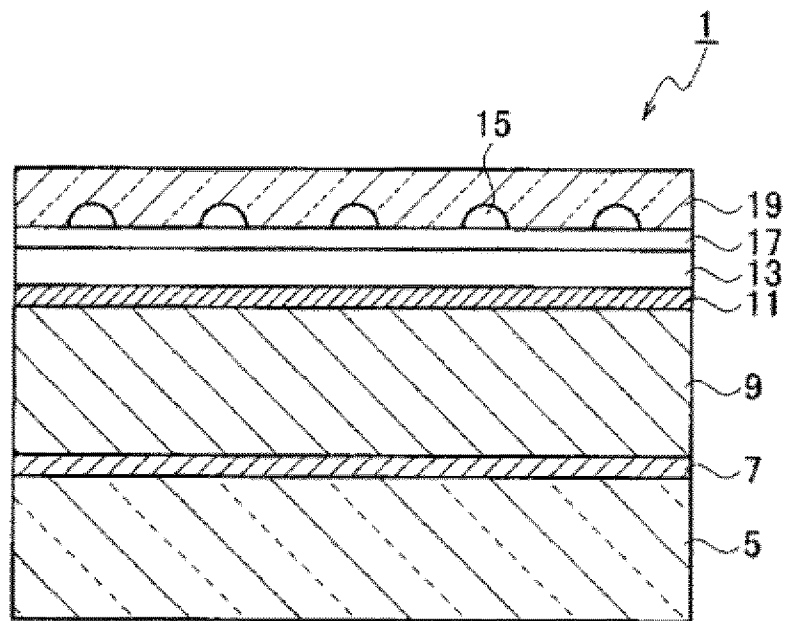
- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で、
 SiO_2 を45～70%、
 Al_2O_3 を10～20%、
 B_2O_3 を0～0.5%、
 MgO を0～6%、
 CaO を0～4%未満、
 SrO を9.5～20%、
 BaO を0～5%、
 ZrO_2 を0～8%、
 Na_2O を3～10%、
 K_2O を2～9.5%、
含有する Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項2] ガラス転移点温度が640℃～700℃である、請求項1に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項3] 平均熱膨張係数が $60 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である、請求項1または2に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項4] 密度が 2.9 g/cm^3 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項5] 酸化物基準の質量百分率表示で、 $\text{SrO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ が0.6以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項6] 前記ガラス基板の母組成原料100質量部に対し、 TiO_2 の含有量が0.2%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板。
- [請求項7] 酸化物基準の質量百分率表示で、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量の和が17%以上、30%以下である請求項1～6のいずれ

か1項に記載のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

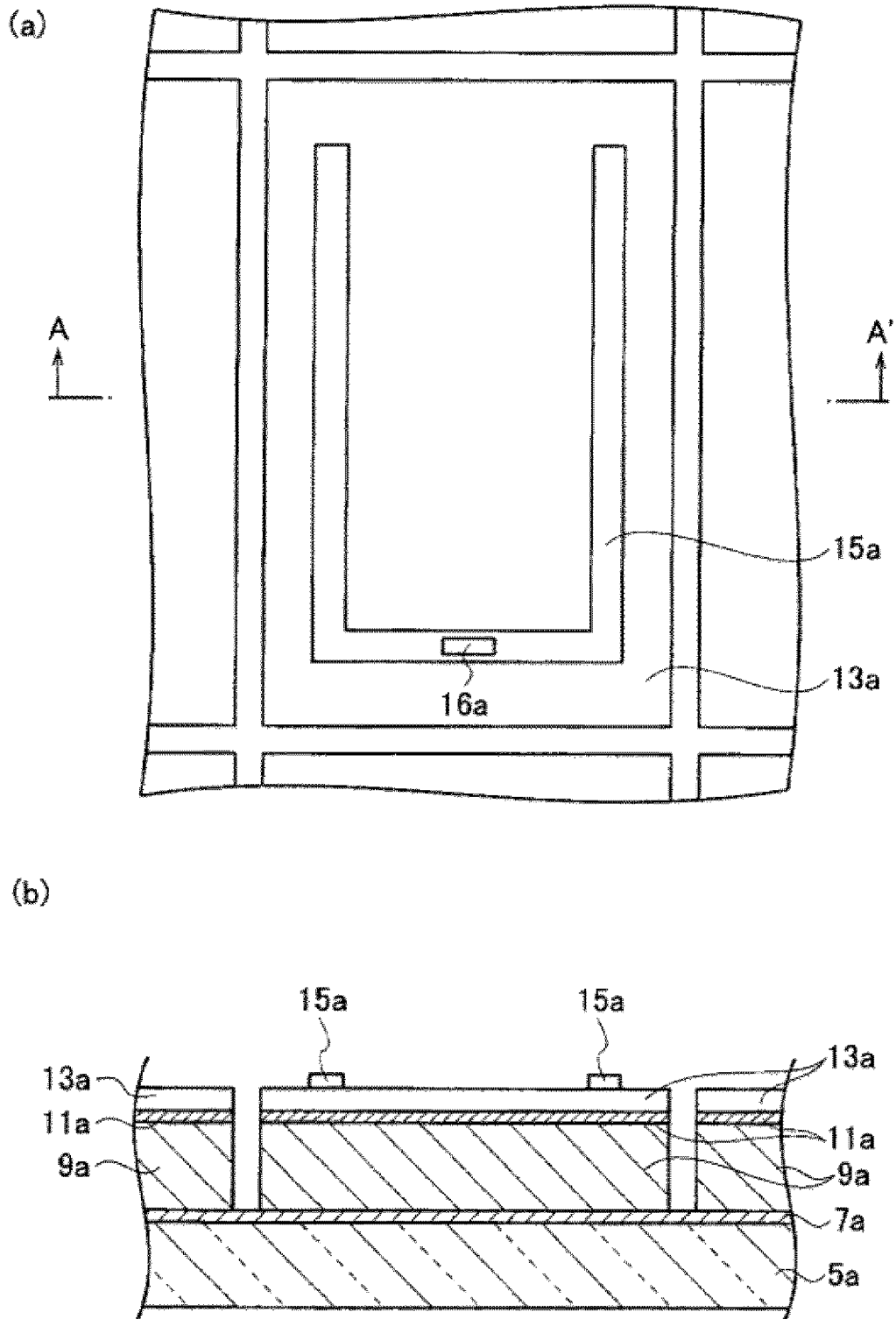
[請求項8] ガラス基板と、カバーガラスと、前記ガラス基板と前記カバーガラスとの間に配置されるCu-In-Ga-Seの光電変換層と、を有し、前記ガラス基板が、請求項1～7のいずれか1項に記載のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板であるCu-In-Ga-Se太陽電池。

[請求項9] 前記カバーガラスが請求項1～7のいずれか1項に記載のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板である請求項8に記載のCu-In-Ga-Se太陽電池。

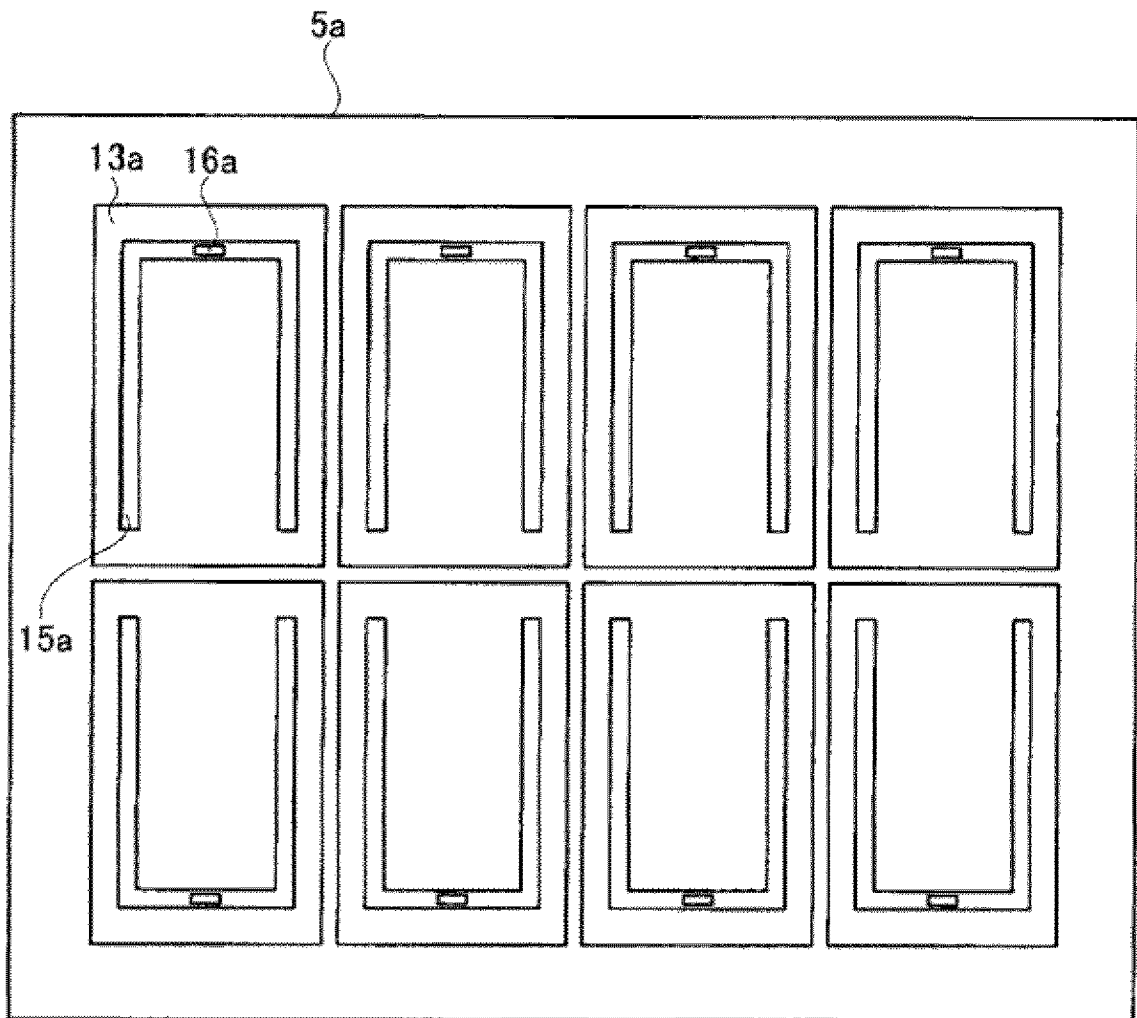
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-143790 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), paragraphs [0017], [0024], [0028]; example 5 (Family: none)	1-9
X	WO 2009/054419 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraphs [0001], [0023], [0025]; example 2 & US 2010/0137122 A1 & EP 2202207 A1 & CN 101835718 A & KR 10-2010-0068399 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2013 (19.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i,
H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-143790 A（日本電気硝子株式会社）2010.07.01, 【0017】、【0024】、【0028】、実施例5（ファミリーなし）	1-9
X	WO 2009/054419 A1（旭硝子株式会社）2009.04.30, 【0001】、【0023】、【0025】、例2 & US 2010/0137122 A1 & EP 2202207 A1 & CN 101835718 A & KR 10-2010-0068399 A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 貴之

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4 4 2 5