



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0096103  
 (43) 공개일자 2014년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C03C 3/087* (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-7015089  
 (22) 출원일자(국제) 2012년12월21일  
 심사청구일자 2014년06월03일  
 (85) 번역문제출일자 2014년06월03일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083217  
 (87) 국제공개번호 WO 2013/094727  
 국제공개일자 2013년06월27일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2011-281035 2011년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인  
**니폰 덴키 가라스 가부시키키가이샤**  
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코  
 (72) 발명자  
**무구루마 마사토**  
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코 니폰  
 덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이  
**타카세 히로노리**  
 일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1코 니폰  
 덴키 가라스 가부시키키가이샤 나이  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**하영욱**

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **태양 전지용 유리 기판**

**(57) 요약**

본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 유리 조성으로서 질량%로 SiO<sub>2</sub> 40~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~20%, Na<sub>2</sub>O 1~20%를 함유하고, 또한 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**무라타 타카시**

일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰 덴  
키 가라스 가부시카가이샤 나이

**이세키 준이치**

일본 시가켄 오츠시 세이란 2쵸메 7반 1고 니폰 덴  
키 가라스 가부시카가이샤 나이

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

유리 조성으로서 질량%로 SiO<sub>2</sub> 40~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~20%, Na<sub>2</sub>O 1~20%를 함유하고, 또한 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만인 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

유리 조성으로서 질량%로 SiO<sub>2</sub> 40~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~20%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~15%, Li<sub>2</sub>O 0~10%, Na<sub>2</sub>O 1~20%, K<sub>2</sub>O 0~15%, MgO+CaO+SrO+BaO 5~35%, ZrO<sub>2</sub> 0~10%를 함유하고, 또한 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만인 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

변형점이 560℃ 이상인 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

30~380℃에 있어서의 열팽창 계수가  $70 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

박막 태양 전지에 사용하는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

색소 증감형 태양 전지에 사용하는 것을 특징으로 하는 태양 전지용 유리 기판.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 태양 전지용 유리 기판에 관한 것이며, 특히 CIGS계 태양 전지, CdTe계 태양 전지 등의 박막 태양 전지에 적합한 태양 전지용 유리 기판에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 칼코파이라이트형 박막 태양 전지, 예를 들면 CIGS계 태양 전지에서는 Cu, In, Ga, Se으로 이루어지는 칼코파이라이트형 화합물 반도체, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>가 광전 변환막으로서 유리 기판 상에 형성된다. 그리고, 이 광전 변환막은 다윈 증착법, 셀렌화법 등에 의해 형성된다.

[0003] 다윈 증착법, 셀렌화법 등에 의해 Cu, In, Ga, Se 등으로부터 광전 변환막을 형성하기 위해서는 500~600℃ 정도의 열처리 공정이 필요하게 된다.

[0004] CdTe계 태양 전지에 있어서도 Cd, Te로 이루어지는 광전 변환막이 유리 기판 상에 형성된다. 이 경우도 500~600℃ 정도의 열처리 공정이 필요하게 된다.

[0005] 또한, 색소 증감형 태양 전지의 제조 공정에서는 유리 기판 상에 투명 도전막, TiO<sub>2</sub> 다공질체를 형성하는 공정이 존재하지만 유리 기판 상에 고품위의 투명 도전막 등을 형성하기 위해서는 고온의 열처리(예를 들면, 500℃ 이

상)가 필요하게 된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 11-135819호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2005-89286호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제 2987523호 공보

**발명의 내용**

- [0007] 종래까지 CIGS계 태양 전지, CdTe계 태양 전지 등에는 유리 기판으로서 소다 석회 유리가 사용되어 있었다. 그러나, 소다 석회 유리는 고온의 열처리 공정에 의해 열변형이나 열수축이 생기기 쉽다. 이 문제를 해결하기 위해서 현재에서는 태양 전지용 유리 기판으로서 고변형점 유리를 사용하는 것이 검토되고 있다(특허문헌 1 참조).
- [0008] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 고변형점 유리는 변형점이 충분히 높지 않기 때문에 광전 변환막 등의 성막 온도가 600초과~650℃인 경우에 열변형이나 열수축이 생기기 쉬워 광전 변환 효율을 충분히 높일 수 없었다. 또한, CIGS계 태양 전지, CdTe계 태양 전지에서는 고온에서 광전 변환막을 성막하면 광전 변환막의 결정 품위가 개선되어서 광전 변환 효율이 향상된다.
- [0009] 또한, 특허문헌 2에 기재된 유리 기판은 600초과~650℃의 변형점을 갖고 있다. 그러나, 이 유리 기판은 열팽창 계수가 너무 낮기 때문에 박막 태양 전지의 전극막, 광전 변환막, 색소 증감형 전지의 TiO<sub>2</sub> 다공질체, 봉착 프리트의 열팽창 계수에 정합하지 않아 막 박리 등의 불량을 야기시키기 쉽다.
- [0010] 또한, 특허문헌 3에 기재된 유리 기판은 650℃ 초과와 변형점을 갖고 있다. 그러나, 이 유리 기판은 알칼리 성분, 특히 Na<sub>2</sub>O의 함유량이 적기 때문에 광전 변환막으로의 Na 공급이 곤란하며, 고품위인 광전 변환막을 성막할 수 없어 결과적으로 별도로 알칼리 공급막을 성막하지 않는 한 광전 변환 효율을 향상시킬 수 없다. 한편, 알칼리 성분, 특히 Na<sub>2</sub>O의 함유량을 증가시키면 변형점이 저하되기 쉬워진다. 또한, CIGS계 태양 전지에 있어서 유리 기판으로부터 알칼리 성분, 특히 Na<sub>2</sub>O가 확산되면 칼코파이라이트 결정이 석출되기 쉬워진다.
- [0011] 그래서, 본 발명의 기술적 과제는 알칼리 성분, 특히 Na<sub>2</sub>O를 포함함과 아울러 변형점이 충분히 높고, 또한 주변 부재의 열팽창 계수에 정합할 수 있는 태양 전지용 유리 기판을 창안하는 것이다.
- [0012] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 각 성분의 함유량을 규제함과 아울러 유리 중의 수분량을 규제함으로써 상기 기술적 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명으로서 제안하는 것이다. 즉, 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 유리 조성으로서 질량%로 SiO<sub>2</sub> 40~70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~20%, Na<sub>2</sub>O 1~20%를 함유하고, 또한 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 여기에서, 「유리 중의 수분량」은 파장 2700nm에 있어서의 광 흡수로부터 이하의 방법에 의해 산출되는 값을 가리킨다.
- [0014] 우선 범용의 FT-IR 장치를 사용하여 파장 2500~6500nm에 있어서의 광 흡수를 측정하고, 파장 2700nm 근방에서의 흡수 극대값 A<sub>m</sub>[%]을 결정한다. 이어서, 하기 수식 1에 의해 흡수 계수 α[cm<sup>-1</sup>]를 구한다. 또한, 수식 1에 있어서 d[cm]는 측정 시료의 두께이며, T<sub>i</sub>[%]는 측정 시료의 내부 투과율이다.
- [0015] α=(1/d)×log<sub>10</sub>{1/(T<sub>i</sub>/100)}[cm<sup>-1</sup>] . . . (1)
- [0016] 여기에서, 내부 투과율 T<sub>i</sub>는 하기 수식 2를 사용해서 흡수 극대값 A<sub>m</sub>, 굴절율 n<sub>d</sub>로부터 산출한 값이다.
- [0017] T<sub>i</sub>=A<sub>m</sub>/{(1-R)} . . . (2)

- [0018] 단,  $R=[1-\{(n_d-1)/(n_d+1)\}^2]^2$
- [0019] 이어서, 함수량  $c[\text{mol/L}]$ 를 하기 수식 3에 의해 산출한다.
- [0020]  $c = \alpha / e \cdot \dots \cdot (3)$
- [0021] 또한,  $e$ 는 「Glastechnischen Berichten」, 제 36 권, 제 9 호, 제 350 페이지로부터 판독할 수 있다. 그리고, 본원에서는  $e$ 로서  $110[\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ 을 채용하는 것으로 한다.
- [0022] 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은  $\text{Na}_2\text{O}$  1~20질량%를 함유한다. 이렇게 하면 광전 변환막으로의 Na 공급이 가능해져 별도로 알칼리 공급막을 성막하지 않아도 광전 변환 효율을 높일 수 있다. 또한, 용융 온도, 성형 온도가 저하됨과 아울러 주변 부재의 열팽창 계수에 정합하기 쉬워진다.
- [0023] 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만이다. 이렇게 하면 변형점을 높일 수 있다. 결과적으로 알칼리 성분, 특히  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함유량을 증가시키는 것이 가능해져 고변형점과 광전 변환막의 품위를 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0024] 제 2로 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 유리 조성으로서 질량%로  $\text{SiO}_2$  40~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3~20%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0~15%,  $\text{Li}_2\text{O}$  0~10%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1~20%,  $\text{K}_2\text{O}$  0~15%,  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  5~35%,  $\text{ZrO}_2$  0~10%를 함유하고, 또한 유리 중의 수분량이 25mmol/L 미만인 것이 바람직하다. 여기에서, 「 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 」는  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  및  $\text{BaO}$ 의 합량을 가리킨다.
- [0025] 제 3으로 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 변형점이  $560^\circ\text{C}$  이상인 것이 바람직하다. 이렇게 하면 고온에서 광전 변환막을 성막하기 쉬워져 광전 변환막의 결정 품위가 개선됨과 아울러 유리 기판에 열변형이나 열수축이 생기기 어려워진다. 결과적으로 박막 태양 전지 등의 제조 비용을 저감하면서 광전 변환 효율을 충분히 높일 수 있다. 여기에서, 「변형점」은 ASTM C336-71에 의거하여 측정된 값을 가리킨다.
- [0026] 제 4로 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은  $30\sim 380^\circ\text{C}$ 에 있어서의 열팽창 계수가  $70 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 여기에서, 「 $30\sim 380^\circ\text{C}$ 에 있어서의 열팽창 계수」는 딜라토미터로 측정된 평균값을 가리킨다.
- [0027] 제 5로 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 박막 태양 전지에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 제 6으로 본 발명의 태양 전지용 유리 기판은 색소 증감형 태양 전지에 사용하는 것이 바람직하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 본 발명의 실시형태에 의한 태양 전지용 유리 기판은 유리 조성으로서 질량%로  $\text{SiO}_2$  40~70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1~20%,  $\text{Na}_2\text{O}$  1~20%를 함유한다. 상기한 바와 같이 각 성분의 함유량을 한정된 이유를 이하에 설명한다.
- [0030]  $\text{SiO}_2$ 는 유리 네트워크를 형성하는 성분이다.  $\text{SiO}_2$ 의 함유량은 40~70%, 바람직하게는 45~60%, 보다 바람직하게는 47~57%, 더욱 바람직하게는 49~52%이다.  $\text{SiO}_2$ 의 함유량이 지나치게 많으면 고온 점도가 부당하게 높아져 용융성, 성형성이 저하되기 쉬워지는 것에 추가해서, 열팽창 계수가 지나치게 낮아져서 박막 태양 전지 등의 전극막, 광전 변환막의 열팽창 계수에 정합시키기 어려워진다. 한편,  $\text{SiO}_2$ 의 함유량이 지나치게 적으면 내열특성이 저하되기 쉬워진다. 또한, 열팽창 계수가 지나치게 높아져서 유리 기판의 내열충격성이 저하되기 쉬워져 결과적으로 박막 태양 전지 등을 제조할 때의 열처리 공정에서 유리 기판에 깨짐이 발생하기 쉬워진다.
- [0031]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 변형점을 높이는 성분임과 아울러 내후성, 화학적 내구성을 높이는 성분이며, 또한 유리 기판의 표면 경도를 높이는 성분이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유량은 1~20%, 바람직하게는 5~17%, 보다 바람직하게는 8~16%, 더욱 바람직하게는 10.0초과~15%, 특히 바람직하게는 11.0초과~14.5%, 가장 바람직하게는 11.5~14%이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면 고온 점도가 부당하게 높아져 용융성, 성형성이 저하되기 쉬워진다. 한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함유량이 지나치게 적으면 변형점이 저하되기 쉬워진다. 또한, 유리 기판의 표면 경도가 높으면 CIGS계 태양 전지의 패터닝에 있어서 광전 변환막을 제거하는 공정에서 유리 기판이 파손되기 어려워진다.
- [0032]  $\text{Na}_2\text{O}$ 는 열팽창 계수를 조정하는 성분이며, 또한 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 또한,  $\text{Na}_2\text{O}$ 는 CIGS계 태양 전지를 제작할 때에 칼코파이라이트 결정의 성장에 대하여 효과적인 성분이며, 광전 변

환 효율을 향상시키기 위해서 중요한 성분이다.  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함유량은 1~20%, 바람직하게는 2~15%, 보다 바람직하게는 3.5~13%, 더욱 바람직하게는 4.3초과~10%이다.  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 변형점이 저하되기 쉬워지는 것에 추가해서, 열팽창 계수가 지나치게 높아져서 유리 기관의 내열충격성이 저하되기 쉬워진다. 결과적으로 박막 태양 전지 등을 제조할 때의 열처리 공정에서 유리 기관에 열수축이나 열변형이 생기거나, 깨짐이 발생하기 쉬워진다. 한편,  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함유량이 지나치게 적으면 상기 효과를 얻기 어려워진다.

- [0033] 상기 성분 이외에도, 예를 들면 이하의 성분을 첨가해도 좋다.
- [0034]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 유리의 점도를 낮춤으로써 용융 온도, 성형 온도를 저하시키는 성분이지만, 변형점을 저하시키는 성분이며, 또한 용융 시의 성분 휘발에 따라 로 내화물 재료를 소모시키는 성분이다. 또한, 유리 중의 수분량을 증가시키는 성분이다. 따라서,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함유량은 바람직하게는 0~15% 미만, 0~5% 미만, 0~1.5%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0035]  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 열팽창 계수를 조정하는 성분이며, 또한 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 또한,  $\text{Li}_2\text{O}$ 는  $\text{Na}_2\text{O}$ 와 마찬가지로 CIGS계 태양 전지를 제작할 때에 칼코파이라이트 결정의 성장에 대하여 효과적인 성분이다. 그러나,  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 원료 비용이 높은 것에 추가해서 변형점을 대폭으로 저하시키는 성분이다. 따라서,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~2%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0036]  $\text{K}_2\text{O}$ 는 열팽창 계수를 조정하는 성분이며, 또한 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 또한,  $\text{K}_2\text{O}$ 는  $\text{Na}_2\text{O}$ 와 마찬가지로 CIGS계 태양 전지를 제작할 때에 칼코파이라이트 결정의 성장에 대하여 효과적인 성분이며, 광전 변환 효율을 향상시키기 위해서 중요한 성분이다. 그러나,  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 변형점이 저하되기 쉬워지고, 또한 열팽창 계수가 지나치게 높아져서 유리 기관의 내열충격성이 저하되기 쉬워진다. 결과적으로 박막 태양 전지 등을 제조할 때의 열처리 공정에서 유리 기관에 열수축이나 열변형이 생기거나 깨짐이 발생하기 쉬워진다. 따라서,  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~15%, 0.1~10%, 특히 4~8%이다.
- [0037]  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 는 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 그러나,  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 내실투성이 저하되기 쉬워져 유리 기관으로 성형하기 어려워진다. 따라서,  $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 의 함유량은 바람직하게는 5~35%, 10~30%, 15~27%, 18~25%, 특히 20~23%이다.
- [0038]  $\text{MgO}$ 는 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 또한,  $\text{MgO}$ 는 알칼리 토류 산화물 중에서는 유리 기관을 깨지기 어렵게 하는 효과가 큰 성분이다. 그러나,  $\text{MgO}$ 는 실투 결정을 석출시키기 쉬운 성분이다. 따라서,  $\text{MgO}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~5% 미만, 0.01~4%, 0.03~3%, 특히 0.5~2.5%이다.
- [0039]  $\text{CaO}$ 는 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 그러나,  $\text{CaO}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 내실투성이 저하되기 쉬워져 유리 기관으로 성형하기 어려워진다. 따라서,  $\text{CaO}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0.1~9%, 2.9초과~8%, 3.0~7.5%, 특히 4.2~6%이다.
- [0040]  $\text{SrO}$ 는 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다. 또한,  $\text{SrO}$ 는  $\text{ZrO}_2$ 와 공존할 경우에  $\text{ZrO}_2$ 계의 실투 결정의 석출을 억제하는 성분이다.  $\text{SrO}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 장석족의 실투 결정이 석출되기 쉬워지고, 또한 원료 비용이 높아진다. 따라서,  $\text{SrO}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~15%, 0.1~13%, 특히 4.0초과~12%이다.
- [0041]  $\text{BaO}$ 는 고온 점도를 저하시켜서 용융성, 성형성을 높이는 성분이다.  $\text{BaO}$ 의 함유량이 지나치게 많으면 바륨 장석족의 실투 결정이 석출되기 쉬워지고, 또한 원료 비용이 높아진다. 또한, 밀도가 증대해서 지지 부재의 비용이 높아지기 쉬워진다. 한편,  $\text{BaO}$ 의 함유량이 지나치게 적으면 고온 점도가 부당하게 높아져 용융성, 성형성이 저하되는 경향이 있다. 따라서,  $\text{BaO}$ 의 함유량은 바람직하게는 0~15%, 0.1~12%, 특히 2.0초과~10%이다.
- [0042]  $\text{ZrO}_2$ 는 고온 점도를 높이지 않고, 변형점을 높이는 성분이다. 그러나,  $\text{ZrO}_2$ 의 함유량이 지나치게 많으면 밀도가 높아지기 쉽고, 또한 유리 기관이 깨지기 쉽고, 또한  $\text{ZrO}_2$ 계의 실투 결정이 석출되기 쉬워져 유리 기관으로 성형하기 어려워진다. 따라서,  $\text{ZrO}_2$ 의 함유량은 바람직하게는 0~15%, 0~10%, 0~7%, 0.1~6.5%, 특히 2~6%이다.
- [0043] 유리 중의 Fe는  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 상태로 존재하지만 특히  $\text{Fe}^{2+}$ 는 근적외 영역에 강한 광 흡수 특성을 갖는다. 이

때문에  $Fe^{2+}$ 는 대용량의 유리 용해 가마에 있어서 유리 용해 가마 내의 복사 에너지를 흡수하기 쉬워 용융 효율을 향상시키는 효과를 갖는다. 또한,  $Fe^{3+}$ 는 철의 가수 변화 시에 산소를 방출하기 때문에 청징 효과도 갖는다. 또한, 고순도 원료( $Fe_2O_3$ 의 함유량이 매우 적은 원료)의 사용을 제한해서 소량의  $Fe_2O_3$ 을 포함하는 원료를 사용하면 유리 기관의 제조 비용을 저감화할 수 있다. 한편,  $Fe_2O_3$ 의 함유량이 지나치게 많으면 태양광을 흡수하기 쉬워지기 때문에 박막 태양 전지 등의 표면 온도가 상승하기 쉬워져 결과적으로 광전 변환 효율이 저하될 우려가 있다. 또한, 가마의 복사 에너지가 에너지원의 근방에 흡수되어서 가마의 중앙부에 도달하지 않아 유리 용해 가마의 열분포에 편차가 생기기 쉬워진다. 따라서,  $Fe_2O_3$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 특히 0.01~1%이다. 또한,  $Fe_2O_3$ 의 적합한 하한 범위는 0.020% 초과, 0.050% 초과, 특히 0.080% 초과이다. 또한, 본 발명에서는 산화철은 Fe의 가수에 관계없이 「 $Fe_2O_3$ 」로 환산해서 표기하는 것으로 한다.

- [0044]  $TiO_2$ 는 자외선에 의한 착색을 방지함과 아울러 내후성을 높이는 성분이다. 그러나,  $TiO_2$ 의 함유량이 지나치게 많으면 유리가 실투되거나 유리 자체가 다갈색으로 착색되기 쉬워진다. 따라서,  $TiO_2$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0045]  $P_2O_5$ 는 내실투성을 높이는 성분이며, 특히  $ZrO_2$ 계의 실투 결정의 석출을 억제하는 성분이며, 또한 유리 기관을 깨지기 어렵게 하는 성분이다. 그러나,  $P_2O_5$ 의 함유량이 지나치게 많으면 유리가 유백색으로 분상되기 쉬워진다. 따라서,  $P_2O_5$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 0~0.2%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0046]  $ZnO$ 는 고온 점도를 저하시키는 성분이다.  $ZnO$ 의 함유량이 지나치게 많으면 내실투성이 저하되기 쉬워진다. 따라서,  $ZnO$ 의 함유량은 바람직하게는 0~10%, 특히 0~5%이다.
- [0047]  $SO_3$ 는 유리 중의 수분량을 저하시키는 성분임과 아울러 청징제로서 작용하는 성분이다.  $SO_3$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 0.001~1%, 특히 0.01~0.5%이다. 또한, 플로트법으로 유리 기관을 성형하면 저렴하게 유리 기관을 대량 생산할 수 있지만, 이 경우 청징제로서 망초(芒硝)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048]  $Cl$ 은 유리 중의 수분량을 저하시키는 성분임과 아울러 청징제로서 작용하는 성분이다.  $Cl$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 0.001~1%, 특히 0.01~0.5%이다.
- [0049]  $As_2O_3$ 은 청징제로서 작용하는 성분이지만 플로트법으로 유리 기관을 성형할 경우 유리를 착색시키는 성분이며, 또한 환경적 부하가 우려되는 성분이다. 따라서,  $As_2O_3$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0050]  $Sb_2O_3$ 은 청징제로서 작용하는 성분이지만 플로트법으로 유리 기관을 성형할 경우 유리를 착색시키는 성분이며, 또한 환경적 부하가 우려되는 성분이다. 따라서,  $Sb_2O_3$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0051]  $SnO_2$ 는 청징제로서 작용하는 성분이지만 내실투성을 저하시키는 성분이다. 따라서,  $SnO_2$ 의 함유량은 바람직하게는 0~1%, 특히 0~0.1% 미만이다.
- [0052] 상기 성분 이외에도 용해성, 청징성, 성형성을 높이기 위해서 F,  $CeO_2$ 를 각각 1%까지 첨가해도 좋다. 또한, 화학적 내구성을 높이기 위해서  $Nb_2O_5$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ 을 각각 3%까지 첨가해도 좋다. 또한, 색조의 조정을 위해서 상기 이외의 희토류 산화물, 전이 금속 산화물을 함량으로 2%까지 첨가해도 좋다.
- [0053] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기관에 있어서 유리 중의 수분량은 25mmol/L 미만이며, 바람직하게는 10~23mmol/L, 15~21mmol/L, 특히 18~20mmol/L이다. 이렇게 하면 광전 변환 효율의 개선에 유효한 알칼리 성분, 특히  $Na_2O$ 를 많이 첨가해도 고변형점을 유지할 수 있다.
- [0054] 유리 중의 수분량이 지나치게 많으면 변형점이 부당하게 저하된다. 한편, 유리 중의 수분량이 지나치게 적으면 저렴하며 대량의 유리 기관을 용융할 수 있는 연소법을 채용하기 어려워지기 때문에 유리 기관의 제조 비용이 증대된다.
- [0055] 유리 중의 수분량을 낮추는 방법으로서 이하의 방법을 들 수 있다. (1) 함유량이 낮은 원료를 선택한다. (2) 유리 중의 수분량을 감소시키는 성분( $Cl$ ,  $SO_3$  등)을 첨가한다. (3) 로 내 분위기 중의 수분량을 저하시킨다. (4)

용융 유리 중에서 N<sub>2</sub> 버블링을 행한다. (5) 소형 용융로를 채용한다. (6) 용융 유리의 유량을 빠르게 한다. (7) 전기 용융법을 채용한다.

[0056] 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 도입 원료로서 용해성을 높이기 위해서 일반적으로 수산화 알루미늄이 사용되고 있다. 이 때문에 종래의 태양 전지용 유리 기판은 유리 조성 중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 5% 이상, 특히 8% 이상 포함할 경우 원료 배치 중의 수산화 알루미늄의 비율이 커 결과적으로 유리 중의 수분량이 25mmol/L 이상이 되어 있었다.

[0057] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서 30~380℃에 있어서의 열팽창 계수는 바람직하게는  $70 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ , 특히  $80 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 이다. 이렇게 하면 박막 태양 전지의 전극막, 광전 변환막의 열팽창 계수에 정합하기 쉬워진다. 또한, 열팽창 계수가 지나치게 높으면 유리 기판의 내열충격성이 저하되기 쉬워져 결과적으로 박막 태양 전지를 제조할 때의 열처리 공정에서 유리 기판에 깨짐이 발생하기 쉬워진다.

[0058] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서 밀도는 바람직하게는 2.90g/cm<sup>3</sup> 이하, 특히 2.85g/cm<sup>3</sup> 이하이다. 이렇게 하면 유리 기판의 질량이 저하되기 때문에 박막 태양 전지의 지지 부재의 비용을 저렴화하기 쉬워진다. 또한, 「밀도」는 주지의 아르키메데스법에 의해 측정 가능하다.

[0059] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서 변형점은 바람직하게는 560℃ 이상, 600초과~650℃, 605초과~640℃, 특히 610초과~630℃이다. 이렇게 하면 박막 태양 전지를 제조할 때의 열처리 공정에서 유리 기판에 열 수축이나 열변형이 생기기 어려워진다. 또한, 변형점의 상한은 특별히 설정되지 않지만, 변형점이 지나치게 높으면 용융 온도나 성형 온도가 부당하게 상승할 우려가 있다.

[0060] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서  $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도는 바람직하게는 1200℃ 이하, 특히 1180℃ 이하이다. 이렇게 하면 저온에서 유리 기판을 성형하기 쉬워진다. 또한, 「 $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도」는 백금구 인상법에 의해 측정 가능하다.

[0061] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서  $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도는 바람직하게는 1520℃ 이하, 특히 1460℃ 이하이다. 이렇게 하면 저온에서 유리 원료를 용해하기 쉬워진다. 또한, 「 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도」는 백금구 인상법에 의해 측정 가능하다.

[0062] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서 액상 온도는 바람직하게는 1160℃ 이하, 특히 1100℃ 이하이다. 액상 온도가 지나치게 높으면 성형 시에 유리가 실투되기 쉬워져 성형성이 저하되기 쉬워진다. 여기에서, 「액상 온도」는 표준체 30메시(500μm)를 통과하여 50메시(300μm)에 남는 유리 분말을 백금 보트에 넣은 후 이 백금 보트를 온도 구배로 중에 24시간 유지해서 결정이 석출되는 최고 온도를 측정할 값을 가리킨다.

[0063] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판에 있어서 액상 점도는 바람직하게는  $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상, 특히  $10^{4.3} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  이상이다. 액상 점도가 너무 낮으면 성형 시에 유리가 실투되기 쉬워져 성형성이 저하되기 쉬워진다. 여기에서, 「액상 점도」는 액상 온도에 있어서의 유리의 점도를 백금구 인상법에 의해 측정할 값을 가리킨다.

[0064] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판은 상기 유리 조성 범위, 수분량이 되도록 조합한 유리 원료를 연속 용융로에 투입하고, 유리 원료를 가열 용융한 후 얻어진 유리 용액을 탈포한 후에 성형 장치에 공급하여 판형상으로 성형, 서냉함으로써 제작할 수 있다.

[0065] 유리 기판의 성형 방법으로는 플로트법, 슬롯 다운드로우법, 오버플로우 다운드로우법, 리드로우법 등을 예시할 수 있다. 특히, 저렴하게 유리 기판을 대량 생산할 경우 플로트법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0066] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판은 화학 강화 처리, 특히 이온 교환 처리가 행해져 있지 않은 것이 바람직하다. 박막 태양 전지 등에는 상기한 바와 같이 고온의 열처리 공정이 존재한다. 고온의 열처리 공정에서는 강화층(압축 응력층)이 소실되기 때문에 화학 강화 처리를 행하는 실익이 모자라게 된다. 또한, 상기와 마찬가지로의 이유에 의해 풍내 강화 등의 물리 강화 처리도 행해져 있지 않은 바람직하다.

[0067] 특히, CIGS계 태양 전지의 경우 유리 기판을 이온 교환 처리하면 유리 표면의 Na 이온이 감소해버려 광전 변환 효율이 저하되기 쉬워진다. 이 경우 별도로 알칼리 공급막을 성막할 필요가 있다.

[0068] 본 실시형태의 태양 전지용 유리 기판은 열팽창 계수가  $50 \times 10^{-7} \sim 120 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 광전 변환막이 성막되어 있고, 또한 상기 광전 변환막의 성막 온도가 500~700℃인 것이 바람직하다. 이렇게 하면 광전 변환막의 결정 품위가

개선되어서 박막 태양 전지 등의 광전 변환 효율을 높일 수 있다. 또한, 유리 기판과 광전 변환막의 열팽창 계수가 정합되기 쉬워진다.

[0069] 실시예

[0070] 이하, 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시예는 단순한 예시이다. 본 발명은 이하의 실시예에 조금도 한정되지 않는다.

[0071] 표 1 및 표 2는 본 발명의 실시예(시료 No. 1~16) 및 비교예(시료 No. 17)를 나타내고 있다.

표 1

	실시예								
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
유리 조성 (wt%)	SiO <sub>2</sub>	55.8	55.8	55.8	55.8	57.8	50	50	50
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	7	7	7	7	13.5	13.5	10.1
	MgO	2	2	2	2	2	-	-	5
	CaO	2	2	2	2	5	7	7	7
	SrO	9	9	9	9	7	12.4	12.4	12.4
	BaO	8.5	8.5	8.5	8.5	8	2	2	2
	Na <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5	4	7	7	7
	K <sub>2</sub> O	6.5	6.5	6.5	6.5	7	2.9	2.9	2.9
	ZrO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	2	5	5	5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SO <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	85	85	85	85	85	82	82	82	86
$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.82	2.82	2.82	2.82	2.77	2.83	2.83	2.83	2.56
H <sub>2</sub> O (mmol/L)	9.7	15.7	19.8	24.1	10	10.1	19.4	23.9	20.5
P <sub>8</sub> (°C)	586	583	580	575	577	629	621	619	590
T <sub>a</sub> (°C)	630	627	624	621	621	673	665	663	635
T <sub>s</sub> (°C)	840	837	834	829	830	860	852	850	850
10 <sup>1</sup> dPa·s (°C)	1150	1150	1150	1150	1130	1150	1150	1150	1175
10 <sup>2</sup> dPa·s (°C)	1310	1310	1310	1310	1300	1290	1290	1290	1340
10 <sup>3</sup> dPa·s (°C)	1410	1410	1410	1410	1400	1390	1390	1390	1470
10 <sup>4</sup> dPa·s (°C)	1510	1510	1510	1510	1500	1525	1525	1525	-
TL (°C)	1010	1010	1010	1010	1070	1115	1115	1115	1200
log <sub>10</sub> η <sub>L</sub> (dPa·s)	5.3	5.3	5.3	5.3	4.6	4.3	4.3	4.3	4

[0072]

표 2

	샘플예										비교예
	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17			
유리 조성 (wt%)	SiO <sub>2</sub>	51	51	51	61.3	65.3	55.8	55.8	57.8	57.8	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13	13	9.5	5.5	18.5	17	7	7	
	MgO	1	1	1	7	8	4.5	5.5	2	2	
	CaO	6.5	6.5	6.5	4.5	3	2.5	3	5	5	
	SiO	9.1	9.1	9.1	1	0	1.5	1.5	7	7	
	BaO	4.3	4.3	4.3	0.5	0	2.5	1	8	8	
	Na <sub>2</sub> O	5	5	5	5	3.5	9	7.5	4	4	
	K <sub>2</sub> O	5.3	5.3	5.3	7.5	10.5	3.5	6.5	7	7	
	ZrO <sub>2</sub>	4.6	4.6	4.6	3.5	4	2	2	2	2	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
SO <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
$\alpha$ ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	81	81	81	76	76	79	85	85	85		
d ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.81	2.81	2.81	2.51	2.55	2.57	2.56	2.77	2.77		
H <sub>2</sub> O (mmol/L)	9.2	18.3	24.9	14.7	15.2	14.5	15.5	37.8	37.8		
Ps ( $^{\circ}\text{C}$ )	631	624	619	610	605	615	605	538	538		
Ta ( $^{\circ}\text{C}$ )	677	670	666	650	650	660	650	602	602		
Ts ( $^{\circ}\text{C}$ )	875	868	864	870	885	890	880	811	811		
10 <sup>4</sup> dPa·s ( $^{\circ}\text{C}$ )	1165	1165	1165	1220	1200	1240	1230	1130	1130		
10 <sup>3</sup> dPa·s ( $^{\circ}\text{C}$ )	1315	1315	1315	1400	1365	1410	1400	1300	1300		
10 <sup>2</sup> dPa·s ( $^{\circ}\text{C}$ )	1410	1410	1410	1510	1470	1520	1510	1400	1400		
10 <sup>1</sup> dPa·s ( $^{\circ}\text{C}$ )	1530	1530	1530	1650	1595	1650	1635	1500	1500		
TL ( $^{\circ}\text{C}$ )	1120	1120	1120	1210	1220	1235	1230	1070	1070		
log <sub>10</sub> η <sub>TL</sub> (dPa·s)	4.4	4.4	4.4	4.1	3.9	4	4	4.6	4.6		

[0073]

[0074]

다음과 같이 해서 시료 No. 1~17을 제작했다. 우선, 표 중의 유리 조성이 되도록 조합한 배치를 백금 도가니 또는 알루미나 도가니에 넣은 후 전기로 또는 가스로에 의해 1550℃에서 2시간 용융했다. 유리 중의 수분량은 원료중 및 용융로의 선정에 의해 조정되었다. 이어서, 얻어진 용융 유리를 카본판 위에 흘러내어 평판형상으로 성형한 후 서냉했다. 그 후, 각 측정에 따라 소정의 가공을 행했다.

[0075]

얻어진 각 시료에 대해서 열팽창 계수  $\alpha$ , 밀도 d, 유리 중의 수분량, 변형점 Ps, 서냉점 Ta, 연화점 Ts, 10<sup>4</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 10<sup>3</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 10<sup>2.5</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 10<sup>2</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 액상 온도 TL, 액상 점도 log<sub>10</sub>η<sub>TL</sub>을 평가했다. 이들의 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0076]

열팽창 계수  $\alpha$ 는 dilatometer에 의해 측정된 값이며, 30~380℃에 있어서의 평균값이다. 또한, 측정 시료로서 직경 5.0mm, 길이 20mm의 원기둥 시료를 사용했다.

[0077]

밀도 d는 공지의 아르키메데스법에 의해 측정된 값이다.

[0078]

유리 중의 수분량은 상기의 싱글 밴드법에 의해 측정된 값이다.

[0079]

변형점 Ps, 서냉점 Ta는 ASTM C336에 의거하여 측정된 값이다.

[0080]

연화점 Ts는 ASTM C338에 의거하여 측정된 값이다.

[0081]

10<sup>4</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 10<sup>3</sup>dPa·s에 있어서의 온도, 10<sup>2.5</sup>dPa·s에 있어서의 온도는 백금구 인상법에 의해 측정된 값이다. 또한, 10<sup>4</sup>dPa·s에 있어서의 온도는 성형 온도에 상당하고 있다.

[0082]

액상 온도 TL은 표준체 30메시(500μm)를 통과하여 50메시(300μm)에 남는 유리 분말을 백금 보트에 넣은 후, 이 백금 보트를 온도 구배로 중에 24시간 유지해서 결정이 석출되는 온도를 측정된 값이다. 또한, 액상 온도 TL이 낮을수록 내실투성이 향상되고, 성형 시에 유리 중에 실투 결정이 석출되기 어려워져 결과적으로 대형의 유리

기판을 저렴하게 제작하기 쉬워진다.

- [0083] 액상 점도  $\log_{10} \eta_{TL}$ 은 액상 온도 TL에 있어서의 유리의 점도를 백금구 인상법에 의해 측정된 값이다. 또한, 액상 점도  $\log_{10} \eta_{TL}$ 이 높을수록 내실투성이 높아지고, 성형 시에 유리 중에 실투 결정이 석출되기 어려워져 결과적으로 대형의 유리 기판을 저렴하게 제작하기 쉬워진다.
- [0084] 표 1 및 표 2로부터 명확한 바와 같이 시료 No. 1~16은 유리 중의 수분량이 24.9mmol/L 이하이기 때문에  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 4.0질량% 이상 포함함에도 불구하고, 변형점  $P_s$ 가 575°C 이상이였다. 또한,  $\text{Na}_2\text{O}$ 는 CIGS계 태양 전지의 광전 변환 효율의 개선에 유용하지만 변형점  $P_s$ 를 낮추는 효과가 큰 성분이다. 또한, 시료 No. 1~16은 열팽창 계수  $\alpha$ 가  $81 \times 10^{-7} \sim 86 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 이기 때문에 박막 태양 전지의 전극막, 광전 변환막의 열팽창 계수에 정합되어 있다. 또한, 시료 No. 1~16은  $10^4 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 에 있어서의 온도가 1175°C 이하이며, 또한 액상 점도  $\log_{10} \eta_{TL}$ 이  $10^{4.0} \text{dPa} \cdot \text{s}$  이상이기 때문에 생산성이 우수하다.
- [0085] 한편, 시료 No. 17은 유리 중의 수분량이 37.8mmol/L이기 때문에 변형점  $P_s$ 가 558°C이였다. 따라서, 시료 No. 17은 박막 태양 전지용 유리 기판으로서 부적합하다고 고려된다.