

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6225652号
(P6225652)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(51) Int.Cl. F 1
C O 3 B 25/08 (2006.01) C O 3 B 25/08

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-234773 (P2013-234773)	(73) 特許権者	000232243 日本電気硝子株式会社
(22) 出願日	平成25年11月13日(2013.11.13)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(65) 公開番号	特開2014-208565 (P2014-208565A)	(74) 代理人	100168583 弁理士 前井 宏之
(43) 公開日	平成26年11月6日(2014.11.6)		
審査請求日	平成28年7月21日(2016.7.21)	(72) 発明者	谷田 正一 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-63276 (P2013-63276)	(72) 発明者	岩坪 喜雄 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
(32) 優先日	平成25年3月26日(2013.3.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基板製造方法、及びガラス基板製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスリボン徐冷炉で徐冷してガラス基板を製造する方法であって、
 フロートバスで熔融ガラスを前記ガラスリボンに成形する工程と、
 前記徐冷炉内の上流ゾーンにおいて、前記ガラスリボンの雰囲気温度を制御することにより、前記ガラスリボンの粘度が前記フロートバスから引き出された時点より低下するように、前記ガラスリボンを加熱する加熱工程と、
 前記加熱工程によって前記ガラスリボンを加熱した後、前記徐冷炉において、前記ガラスリボンを徐冷する工程と
 を含むことを特徴とする、ガラス基板製造方法。

10

【請求項2】

前記フロートバスと前記徐冷炉との間の前記ガラスリボンの温度を、前記加熱工程における前記ガラスリボンの温度よりも低い温度に保持する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のガラス基板製造方法。

【請求項3】

前記ガラスリボンの歪点は610 を超えることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載のガラス基板製造方法。

【請求項4】

前記加熱工程において、前記ガラスリボンが前記徐冷炉に入ってから第1時間で前記ガラスリボンの粘度(dPa・s)の常用対数が、 11.71 ± 0.14 になるように、か

20

つ、前記フロートバスを出た時点の前記ガラスリボンの粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数より小さくなるように、前記ガラスリボンを加熱することを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のガラス基板製造方法。

【請求項 5】

前記ガラスリボンが前記フロートバスを出てから前記徐冷炉に入る前までの時間、前記ガラスリボンの粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 11.77 ± 0.18 に保持されるように前記ガラスリボンの温度を制御する工程と、

前記加熱工程で前記ガラスリボンの粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 11.71 ± 0.14 になった後、第 2 時間で粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 12.70 ± 0.35 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程と、

粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 12.70 ± 0.35 になった後、第 3 時間で粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 13.88 ± 0.68 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程と、

粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 13.88 ± 0.68 になった後、第 4 時間で粘度 ($\text{dPa}\cdot\text{s}$) の常用対数が 14.60 ± 0.65 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程と

をさらに含むことを特徴とする、請求項 4 に記載のガラス基板製造方法。

【請求項 6】

前記溶融ガラスはアルカリ金属を含み、

前記溶融ガラスを前記フロートバスに供給する工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載のガラス基板製造方法。

【請求項 7】

ガラスリボンからガラス基板を製造する装置であって、

溶融ガラスを前記ガラスリボンに成形するフロートバスと、

前記フロートバスよりも下流側に配置され、前記ガラスリボンを徐冷する徐冷炉とを備え、

前記徐冷炉は、前記徐冷炉内の上流ゾーンにおいて、前記ガラスリボンの雰囲気温度を制御することにより、前記ガラスリボンの粘度が前記フロートバスから引き出された時点より低下するように、前記ガラスリボンを加熱し、加熱後に前記ガラスリボンを徐冷することを特徴とする、ガラス基板製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスリボンからガラス基板を製造するガラス基板製造方法、ガラス基板製造装置、及びガラス基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、CIGS 型薄膜太陽電池が製造販売されている。CIGS 型薄膜太陽電池のガラス基板の素材として、一般的にアルカリ金属を含有する高歪点アルミノシリケートガラスが使用される。ガラス基板にアルカリ金属を含有させる理由は、高い変換効率を得るために、CIGS 型薄膜太陽電池の光吸収層にアルカリ金属を拡散させるためである。高歪点ガラスを使用する理由は、光吸収層を形成するためのセレン化 / 硫化工程ではガラス基板を鉛直面に平行に配置して高温の反応性ガスの雰囲気中で熱処理する必要があり、ガラス基板が軟化及び変形し難いことが要求されるからである。

【0003】

CIGS 型薄膜太陽電池のガラス基板の製造方法としてフロート法がある。特許文献 1 が開示するフロート法では、フロートバスの溶融錫上で成形されたガラスリボンは、フロートバスの下流端に隣接するリフトアウト部のリフトアウトローラ (Lift Out Roll) によって溶融錫上から引き上げられ、リフトアウト部の下流端に隣接した徐冷炉に搬送される。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-136847号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記のような太陽電池用途のガラス基板は、熱収縮率が小さいことが好ましい。ガラス基板の熱収縮率が大きいと、太陽電池の品質、具体的には太陽電池の光電変換効率が低下する場合がある。

10

【0006】

以下、ガラス基板の熱収縮により太陽電池の光電変換効率の向上が妨げられる理由を説明する。始めに、図8を参照して、CIGS型薄膜太陽電池の製造工程の概略を説明する。図8は、一般的なCIGS型薄膜太陽電池50の構造を模式的に示す断面図である。ガラス基板51上に金属（モリブデン）裏面電極層53が形成され、金属裏面電極層53上に、光吸収層55、バッファ層57、及び透明導電膜層59が順に形成される。製造工程には、各層に溝を形成し、各層を切り分ける工程が含まれる。金属裏面電極層53にはレーザー光で溝p1が形成されて、金属裏面電極層53が切り分けられる（レーザスクライピング）。透明導電膜層59と光吸収層55との両層には、それぞれ、刃により機械的に溝p2及び溝p3が形成されて、透明導電膜層59及び光吸収層55が、それぞれ、切り分けられる（メカニカルスクライピング）。一般的には、溝p2は溝p1と溝p3の間に配置される。

20

【0007】

スクライピングによって形成された溝p1～溝p3の溝間領域61は、発電に寄与しない領域である。従って、発電効率を高めるためには、溝間領域61が狭いことが望まれる。メカニカルスクライピングにより溝p2及び溝p3を形成した場合、溝p2及び溝p3の縁部に鋸刃状の凹凸が形成されてしまい、局所的な溝幅の変動が著しくなる。このような溝幅の変動に起因して溝同士が接触又は短絡すると所定の発電効果が得られなくなるので、その変動に見合ったマージンを設けて溝同士の離間距離（溝間距離）が設計される。この理由により、メカニカルスクライピングを用いて溝を形成する場合、溝p1と溝p2との溝間距離及び溝p2と溝p3との溝間距離はマージンを大きく取って設計される。その結果、溝間領域61が大きくなってしまい発電効率向上の妨げになっている。将来、更に発電効率を高めるために、溝の縁部を直線的な形状に形成できるレーザスクライピングを用いて全ての溝p1～溝p3を形成して、溝間距離を狭めて溝間領域61を小さくしようとする試みが検討されている。

30

【0008】

しかしながら、ガラス基板51の熱収縮率が大きいと、レーザスクライピング時のレーザー光の熱により、ガラス基板51の熱収縮が大きくなる。ガラス基板51と金属裏面電極層53とは強固に密着しているので、ガラス基板51の熱収縮は金属裏面電極層53にも影響を及ぼし、金属裏面電極層53に形成される溝p1の蛇行が大きくなる。蛇行が大きくなると、結果的に溝同士が接触又は短絡する可能性が増し、レーザスクライピング化による溝間領域61を小さく設計できるメリットを享受できなくなる。その結果、変換効率の向上が妨げられるという問題がある。

40

【0009】

将来的に、より一層の発電効率の向上のために溝p1から溝p3までの全ての溝がレーザスクライピングにより形成されても、縁部が直線的な形状の溝を形成できるというレーザスクライピングの持ち味を最大限生かして設計できるように、熱収縮による蛇行の小さな、CIGS型薄膜太陽電池用ガラス基板が求められている。

【0010】

一方、高歪点ガラスであるアルミノシリケートガラスにおいて上記のような熱収縮を抑

50

制するためには、一般的なソーダライムガラスよりも高温でガラスを熔融および成形し、ガラスリボンが高い温度から徐冷する必要がある。

【0011】

しかしながら、フロート法によって高温で、アルカリ金属を含有するアルミノシリケートガラスを生産しようとする、次の理由によりガラス基板に傷がつきやすくなるという問題があった。

【0012】

フロート法を用いたガラスの製造過程では、リフトアウトローラがフロートバスからガラスリボンを引き上げる際、熔融錫がガラスリボンの下面に付着してフロートバスから持ち出され、リフトアウトローラに付着する場合がある。錫とリフトアウトローラとが反応すると、リフトアウトローラ表面に異物が形成される。その結果、ガラスリボンのボトム面（熔融錫と接触していた面）に傷（以下、本明細書において、「LOR傷」と定義する。）が付くおそれがある。

10

【0013】

ここで、高歪点ガラスは、上述の通り高温で成形し、徐冷する必要があるため、熔融錫の温度を高く設定する必要がある。その結果、フロートバスから引き上げられるガラスリボンの温度が高くなり、また、ガラスリボンと接触するリフトアウトローラの温度も高くなる。リフトアウトローラの温度が高くなるほど、フロートバスから持ちだされた錫とリフトアウトローラとが反応し易くなり、リフトアウトローラ表面に異物が形成され易くなる。したがって、LOR傷が付き易くなる。特に、ガラスリボンがアルカリ金属を含有する場合、アルカリ金属を含有しないものに比べて変形し易いため、よりLOR傷が生じ易い。

20

【0014】

以上のように、LOR傷の発生を抑制するためにフロートバスの下流端でガラスリボンの温度を低く設定すると、徐冷炉に入るまでにガラスリボンの温度が徐冷に適した温度以下に下がってしまうため、熱収縮率の大きいガラス基板が製造される。同時に、フロートバスからガラスリボンを引き上げる時の変形が残留してしまうために、ガラスの反り及び/又は変形が発生してしまうこともある。一方、フロートバスの下流端でのガラスリボンの温度を高く設定すると、徐冷炉に入るまでにガラスリボンの温度を徐冷に適した温度以上に維持してガラスの熱収縮率を小さくでき、同時に反り及び変形の発生も抑制できるが、LOR傷の発生を抑制できない。

30

【0015】

従って、熱収縮の抑制とLOR傷の発生抑制との双方を安定して実現できるガラス基板製造方法は存在しない。

【0016】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、ガラスリボンから製造されるガラス基板の熱収縮の抑制と傷の発生抑制との双方を実現できるガラス基板製造方法、ガラス基板製造装置、及びガラス基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の第1の観点によるガラス基板製造方法は、ガラスリボン徐冷炉で徐冷してガラス基板を製造する方法である。ガラス基板製造方法は、フロートバスで熔融ガラスを前記ガラスリボンに成形する工程と、前記徐冷炉内の上流ゾーンにおいて、前記ガラスリボンの粘度が前記フロートバスから引き出された時点より低下するように、前記ガラスリボンを加熱する加熱工程と、前記加熱工程によって前記ガラスリボンを加熱した後、前記徐冷炉において、前記ガラスリボンを徐冷する工程とを含む。

40

【0018】

本発明のガラス基板製造方法は、前記フロートバスと前記徐冷炉との間の前記ガラスリボンの温度を、前記加熱工程における前記ガラスリボンの温度よりも低い温度に保持する工程をさらに含むことが好ましい。

50

【0019】

本発明のガラス基板製造方法において、前記ガラスリボンの歪点は610を超えてることが好ましい。

【0020】

本発明のガラス基板製造方法において、前記加熱工程において、前記ガラスリボンが前記徐冷炉に入ってから第1時間で前記ガラスリボンの粘度(dPa・s)の常用対数が、 11.71 ± 0.14 になるように、かつ、前記フロートバスを出た時点の前記ガラスリボンの粘度(dPa・s)の常用対数より小さくなるように、前記ガラスリボンを加熱することが好ましい。

【0021】

本発明のガラス基板製造方法は、前記ガラスリボンが前記フロートバスを出てから前記徐冷炉に入る前までの時間、前記ガラスリボンの粘度(dPa・s)の常用対数が 11.77 ± 0.18 に保持されるように前記ガラスリボンの温度を制御する工程と、前記加熱工程で前記ガラスリボンの粘度(dPa・s)の常用対数が 11.71 ± 0.14 になった後、第2時間で粘度(dPa・s)の常用対数が 12.70 ± 0.35 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程と、粘度(dPa・s)の常用対数が 12.70 ± 0.35 になった後、第3時間で粘度(dPa・s)の常用対数が 13.88 ± 0.68 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程と、粘度(dPa・s)の常用対数が 13.88 ± 0.68 になった後、第4時間で粘度(dPa・s)の常用対数が 14.60 ± 0.65 になるように前記ガラスリボンの粘度を制御する工程とをさらに含むことが好ましい。

【0022】

本発明のガラス基板製造方法において、前記溶融ガラスはアルカリ金属を含み、前記溶融ガラスを前記フロートバスに供給する工程をさらに含むことが好ましい。

【0023】

本発明の第2の観点によるガラス基板製造装置は、ガラスリボンからガラス基板を製造する。ガラス基板製造装置は、フロートバスと、徐冷炉とを備える。フロートバスは、溶融ガラスを前記ガラスリボンに成形する。徐冷炉は、前記フロートバスよりも下流側に配置され、前記ガラスリボンを徐冷する。前記徐冷炉は、前記徐冷炉内の上流ゾーンにおいて、前記ガラスリボンの粘度が前記フロートバスから引き出された時点より低下するように、前記ガラスリボンを加熱し、加熱後に前記ガラスリボンを徐冷する。

【0024】

本発明の第3の観点によるガラス基板は、ガラスリボンから切り出される。ガラス基板は、アルカリ金属を含有し、歪点が610を超えている。ガラス基板は、室温から加熱して所定温度で60分にわたって熱処理され、室温に戻されたときの熱収縮率が310ppm以下である。前記所定温度は、歪点から35を差し引いた温度に対して ± 15 の範囲内の温度である。

【0025】

本発明のガラス基板において、前記ガラスリボンが、フロートバスから引き出され、徐冷炉に搬送される過程において、前記ガラスリボンに生じる傷が1平方メートル当たり4つ以下であることが好ましい。

【0026】

本発明のガラス基板において、1辺を1000mmの正方形に形成し、水平な定盤上に主面が接する状態で載置した場合に、前記定盤と前記主面との隙間が0.4mm以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、徐冷炉内の上流ゾーンにおいて、ガラスリボンの粘度がフロートバスから引き出された時点より低下するように、ガラスリボンを加熱するので、徐冷炉よりも上流側に配置されるフロートバスと徐冷炉との間においては、徐冷炉による徐冷開始時の

10

20

30

40

50

ガラスリボンの温度よりも、ガラスリボンの温度を低く設定できる。従って、フロートバスから持ち出される熔融金属とガラスリボンを引き上げるローラとの反応を抑制でき、ローラ表面への異物の形成を抑制できる。その結果、フロートバスからガラスリボンを引き上げる際にガラスリボンに生じる傷（LOR傷）の発生を抑制できる。また、徐冷炉内の上流ゾーンにおいてガラスリボンを加熱するので、傷の発生を抑制するためにフロートバスと徐冷炉との間におけるガラスリボンの温度を低く設定した場合でも、熱収縮を抑制可能な十分低い粘度に、ガラスリボンの徐冷開始時の粘度を設定できる。その結果、ガラスリボンから生成されるガラス基板の熱収縮を抑制できる。以上の結果、ガラス基板の熱収縮の抑制と傷の抑制との双方を実現できる。更に附带的にガラス基板の反り及び変形の発生も抑制できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の実施形態1におけるガラス基板製造装置を模式的に示す斜視図である。

【図2】図1のガラス基板製造装置の概略構成を示す縦断側面図である。

【図3】(a)図1のガラス基板製造装置が設定する温度条件を概略的に示す図である。

(b)図3(a)の温度条件に対応する粘度条件を概略的に示す図である。

【図4】本発明の実施形態2におけるガラス基板製造方法を示すフローチャートである。

【図5】本発明の実施例及び比較例によるフロートバスを出た後のガラスリボンの成形条件を示す図である。

【図6】本発明の実施例及び比較例により製造されたガラス基板の熱収縮率、溝の蛇行幅、LOR傷の数、及びガラス基板の反りを示す図である。

20

【図7】本発明の実施例及び比較例により製造されたガラス基板の熱収縮率と熱処理時間との関係を示す図である。

【図8】一般的なCIGS型薄膜太陽電池の構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。なお、図中、同一または相当部分については同一の参照符号を付して説明を繰り返さない。

【0030】

(実施形態1)

30

[基本原理]

図1は、本発明の実施形態1におけるガラス基板製造装置1(以下、「製造装置1」と記載する。)を模式的に示した斜視図である。図1では、理解の便宜のため、製造装置1の上部が省略され、また、一方側壁が二点鎖線で示される。

【0031】

製造装置1は、フロート法を用いてガラスリボン15(帯状ガラス)からガラス基板17を製造する。製造装置1は、フロートバス3、リフトアウト部5、及び徐冷炉(レア)7を備える。フロートバス3は熔融錫9を貯留する。リフトアウト部5は複数のリフトアウトローラ10(以下、「ローラ10」と記載する。)を含む。徐冷炉7は複数の搬送ローラ11(以下、「ローラ11」と記載する。)を含む。

40

【0032】

フロートバス3は、熔融ガラス13をガラスリボン15に成形する。徐冷炉7は、フロートバス3よりも下流側に配置され、ガラスリボン15を徐冷する。ただし、徐冷炉7は、徐冷炉7内の上流ゾーンZ12(以下、「ゾーンZ12」と記載する。)において、ガラスリボン15の粘度がフロートバス3から引き出された時点より低下するように、ガラスリボン15を加熱する。そして、徐冷炉7は、ゾーンZ12におけるガラスリボン15の加熱後に、徐冷炉7内のゾーンZ23及びゾーンZ23より下流のゾーンにおいて、ガラスリボン15を徐冷する。すなわち、徐冷炉7は、ゾーンZ12では、ガラスリボン15の粘度がフロートバス3から引き出された時点より低下するように、ガラスリボン15の温度を上昇させる。また、徐冷炉7は、ゾーンZ23及びゾーンZ23より下流のゾー

50

ンでは、ガラスリボン 15 の温度を徐々に下降させて、粘度を徐々に上昇させる。リフトアウト部 5 はゾーン Z 0 1 を有する。リフトアウト部 5 は、ゾーン Z 0 1 では、ガラスリボン 15 の温度を、ゾーン Z 1 2 におけるガラスリボン 15 の温度よりも低い温度に保持する。

【 0 0 3 3 】

本実施形態 1 によれば、徐冷炉 7 内のゾーン Z 1 2 において、ガラスリボン 15 の粘度がフロートバス 3 から引き出された時点より低下するように、ガラスリボン 15 を加熱するので、徐冷炉 7 よりも上流側に配置されるフロートバス 3 と徐冷炉 7 との間においては、徐冷炉 7 による徐冷開始時のガラスリボン 15 の温度よりも、ガラスリボン 15 の温度を低く設定できる。従って、フロートバス 3 から持ち出される熔融金属（実施形態 1 では熔融錫 9）とガラスリボン 15 を引き上げるローラ 1 0 との反応を抑制でき、ローラ 1 0 表面への異物の形成を抑制できる。その結果、フロートバス 3 からガラスリボン 15 を引き上げる際にガラスリボン 15 に生じる傷（L O R 傷）の発生を抑制できる。また、徐冷炉 7 内のゾーン Z 1 2 においてガラスリボン 15 を加熱するので、L O R 傷の発生を抑制するためにフロートバス 3 と徐冷炉 7 との間におけるガラスリボン 15 の温度を低く設定した場合でも、熱収縮（熱によりガラスが収縮する現象）を抑制可能な十分低い粘度に、ガラスリボン 15 の徐冷開始時の粘度を設定できる。その結果、ガラスリボン 15 から生成されるガラス基板 1 7 の熱収縮を抑制できる。以上の結果、ガラスリボン 15 から製造されるガラス基板 1 7 の熱収縮の抑制と L O R 傷の発生の抑制との双方を実現できる。更に、附带的にガラス基板 1 7 の反り及び変形の発生も抑制できる。

【 0 0 3 4 】

なお、フロートバス 3 の下流端、リフトアウト部 5 の下流端、及び徐冷炉 7 の下流端は、それぞれ、フロートバス 3 の出口、リフトアウト部 5 の出口、及び徐冷炉 7 の出口に対応する。フロートバス 3 の上流端、リフトアウト部 5 の上流端、及び徐冷炉 7 の上流端は、それぞれ、フロートバス 3 の入口、リフトアウト部 5 の入口、及び徐冷炉 7 の入口に対応する。

【 0 0 3 5 】

[製造装置]

図 2 は、製造装置 1 の概略構成を示す縦断側面図である。リフトアウト部 5 は、フロートバス 3 と徐冷炉 7 との間に配置される。フロートバス 3 のガラスリボン 15 は、リフトアウト部 5 のローラ 1 0 によって熔融錫 9 上から引き上げられ、リフトアウト部 5 よりも下流側に配置された徐冷炉 7 に連続的に搬送される。ガラスリボン 15 は、ローラ 1 1 によって連続的に搬送され、徐冷炉 7 の下流端から搬出された後、切断装置（図示せず）により所定サイズに切断される。その結果、ガラスリボン 15 からガラス基板 1 7（図 1 参照）が得られる。以上のようにして、製造装置 1 は、フロートバス 3 で成形されたガラスリボン 15 を徐冷炉 7 で徐冷してガラス基板 1 7 を製造する。以下、詳細を説明する。

【 0 0 3 6 】

フロートバス 3 の熔融錫 9 の上方には、ヒータ群 1 9 が配置される。ヒータ群 1 9 は、熔融錫 9 及びガラスリボン 15 の温度を制御する。従って、フロートバス 3 の下流端でのガラスリボン 15 の温度（粘度）は、ヒータ群 1 9 により制御される。

【 0 0 3 7 】

ローラ 1 0 の下部には、ヒータ群 2 1 が配置される。ヒータ群 2 1 は、ゾーン Z 0 1 において、フロートバス 3 の下流端（位置 P 0）でのガラスリボン 15 の温度（粘度）に、ガラスリボン 15 の温度（粘度）を保持する。ゾーン Z 0 1 は、ガラスリボン 15 がフロートバス 3 を出てから徐冷炉 7 に入る前までのゾーンであり、フロートバス 3 の下流端（位置 P 0）を始端とし、徐冷炉 7 の上流端（位置 P 1）を終端とし、搬送方向 2 4 に沿った第 0 距離を有する。

【 0 0 3 8 】

ローラ 1 1 の下部にはヒータ群 2 3 が配置される。ヒータ群 2 3 のうち、ゾーン Z 1 2 に配置されるヒータ群をヒータ群 2 3 a と表記し、ゾーン Z 2 3 及びゾーン Z 2 3 より下

10

20

30

40

50

流側に配置されるヒータ群をヒータ群 2 3 b と表記する。

【 0 0 3 9 】

ゾーン Z 1 2 は、徐冷炉 7 の上流端 (位置 P 1) を始端とし、ガラスリボン 1 5 の搬送方向 2 4 に沿った第 1 距離を有するゾーンである。ゾーン Z 2 3 は、ゾーン Z 1 2 の終端 (位置 P 2) を始端とし、搬送方向 2 4 に沿った第 2 距離を有するゾーンである。ゾーン Z 3 4 は、ゾーン Z 2 3 の終端 (位置 P 3) を始端とし、搬送方向 2 4 に沿った第 3 距離を有するゾーンである。ゾーン Z 4 5 は、ゾーン Z 3 4 の終端 (位置 P 4) を始端とし、搬送方向 2 4 に沿った第 4 距離を有するゾーンである。ゾーン Z 4 5 の終端は位置 P 5 である。

【 0 0 4 0 】

ヒータ群 2 3 a は、ゾーン Z 1 2 において、ガラスリボン 1 5 を加熱し、ガラスリボン 1 5 がフロートバス 3 から引き出された時点 (時刻 t_0 、位置 P 0) よりも、ガラスリボン 1 5 の粘度を低下させる (ガラスリボン 1 5 の温度を上昇させる)。ヒータ群 2 3 b は、ゾーン Z 2 3 から徐冷炉 7 の下流端までガラスリボン 1 5 を徐冷し、ガラスリボン 1 5 の粘度を制御する。

【 0 0 4 1 】

なお、ヒータ群 1 9、ヒータ群 2 1、ヒータ群 2 3 a、及びヒータ群 2 3 b の各々は、複数のヒータ (図示せず) を含む。複数のヒータの各々は独立して制御可能である。ヒータ群 1 9、ヒータ群 2 1、ヒータ群 2 3 a、及びヒータ群 2 3 b は、製造装置 1 の単数又は複数のコンピュータ (図示せず) により制御される。また、リフトアウト部 5 の上流端はフロートバス 3 の下流端に隣接しているため、リフトアウト部 5 の上流端の位置は、実質的にはフロートバス 3 の下流端と同一位置 P 0 である。リフトアウト部 5 の下流端は徐冷炉 7 の上流端に隣接しているため、リフトアウト部 5 の下流端の位置は、実質的には徐冷炉 7 の上流端と同一位置 P 1 である。

【 0 0 4 2 】

[温度及び粘度制御の詳細]

本実施形態 1 では、ヒータ群 1 9、ヒータ群 2 1、及びヒータ群 2 3 によって、ガラスリボン 1 5 の雰囲気温度を制御することにより、ガラスリボン 1 5 の温度及び粘度を制御する。なお、温度と粘度とは一定の関係を有しており、ガラスの組成及び製造条件に応じて、温度から一義的に粘度を決定できる。従って、ガラスリボン 1 5 の温度の制御は粘度を制御することを意味し、逆に、ガラスリボン 1 5 の粘度を制御することは温度を制御することを意味する。従って、温度と粘度とが別々に制御されるわけではない。

【 0 0 4 3 】

以下、図 2 及び図 3 を参照して、ガラスリボン 1 5 の温度及び粘度の制御の詳細を説明する。図 3 (a) は、製造装置 1 が設定する温度条件を概略的に示す図である。図 3 (b) は、図 3 (a) の温度条件に対応する粘度条件を概略的に示す図である。ガラスリボン 1 5 の粘度 ($dPa \cdot s$) の常用対数 \log を粘度 # と表記する。ガラスリボン 1 5 の雰囲気温度を雰囲気温度 T_a と表記する。ガラスリボン 1 5 がフロートバス 3 の下流端を出た時点の時刻を時刻 t_0 とする。

【 0 0 4 4 】

図 3 (a) において縦軸は雰囲気温度 T_a () を示し、横軸は位置を示す。図 3 (b) において縦軸は粘度 # ($dPa \cdot s$) を示し、横軸は位置を示す。図 3 (a) 及び図 3 (b) の横軸において、位置に対応する時間をカッコ内に示した。

【 0 0 4 5 】

ヒータ群 1 9 は、フロートバス 3 の下流端 (位置 P 0) でのガラスリボン 1 5 の粘度 # が粘度 0 になるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_0 に設定する。ヒータ群 2 1 は、ゾーン Z 0 1 (時刻 t_0 から時刻 t_1 までの第 0 時間 I_{01}) において、粘度 # が粘度 0 に保持されるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_0 に設定する。温度 T_0 は粘度 0 に対応する温度である。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

ヒータ群 23 a は、ゾーン Z 12 において（時刻 t 1 から時刻 t 2 までの第 1 時間 I 12 で）、粘度 # が粘度 0 から粘度 2 まで低下するように、雰囲気温度 T a を温度 T 0 から温度 T 2 まで上昇させる。温度 T 2 は粘度 2 に対応する温度である。

【0047】

ヒータ群 23 b は、ゾーン Z 23 において（時刻 t 2 から時刻 t 3 までの第 2 時間 I 23 で）、粘度 # が粘度 2 から粘度 3 まで上昇するように、雰囲気温度 T a を温度 T 2 から温度 T 3 まで下降させる。温度 T 3 は粘度 3 に対応する温度である。ヒータ群 23 b は、ゾーン Z 34 において（時刻 t 3 から時刻 t 4 までの第 3 時間 I 34 で）、粘度 # が粘度 3 から粘度 4 まで上昇するように、雰囲気温度 T a を温度 T 3 から温度 T 4 まで下降させる。温度 T 4 は粘度 4 に対応する温度である。ヒータ群 23 b は、ゾーン Z 45 において（時刻 t 4 から時刻 t 5 までの第 4 時間 I 45 で）、粘度 # が粘度 4 から粘度 5 まで上昇するように、雰囲気温度 T a を温度 T 4 から温度 T 5 まで下降させる。温度 T 5 は粘度 5 に対応する温度である。ヒータ群 23 b は、ゾーン Z 45 の終端から徐冷炉 7 の下流端において、所定の冷却速度に従って、雰囲気温度 T a を温度 T 5 から室温まで下降させ、ガラスリボン 15 を徐冷する。

【0048】

以上、本実施形態 1 によれば、徐冷炉 7 の上流端（位置 P 1）からガラスリボン 15 を加熱するので（ゾーン Z 12）、徐冷炉 7 による徐冷開始時の粘度 2 に対応する温度よりも、リフトアウト部 5（ゾーン Z 01）におけるガラスリボン 15 の温度を低く保持できる。その結果、溶融錫 9 とローラ 10 との反応が抑制され、LOR 傷の発生を抑制できる。また、徐冷炉 7 の上流端からガラスリボン 15 を加熱して、ガラスリボン 15 の粘度を低下させ、その後、ガラスリボン 15 を徐冷する。従って、LOR 傷の発生を抑制するためにリフトアウト部 5 おけるガラスリボン 15 の温度を低く設定した場合でも、熱収縮を抑制可能な十分低い粘度 2 に、ガラスリボン 15 の徐冷開始時の粘度を設定できる。その結果、ガラスリボン 15 から生成されるガラス基板 17 の熱収縮を抑制できる。以上の結果、ガラス基板 17 の熱収縮の抑制と LOR 傷の発生の抑制との双方を実現できる。更に、附带的にガラス基板 17 の反り及び変形の発生も抑制できる。

【0049】

（実施形態 2）

[製造方法]

本発明の実施形態 2 におけるガラス基板製造方法（以下、「製造方法」と記載する。）は、実施形態 1 における製造装置 1 が実行するガラス基板製造方法である。以下、図 1～図 4 を参照して、製造方法を説明する。図 4 は、製造方法を示すフローチャートである。製造方法は、ガラスリボン 15 を徐冷炉 7 で徐冷してガラス基板 17 を製造する。工程 S 1 にて、製造装置 1 は、フロートバス 3 に溶融ガラス 13 を供給する。工程 S 3 にて、製造装置 1 は、フロートバス 3 で溶融ガラス 13 をガラスリボン 15 に成形する。

【0050】

工程 S 5 にて、製造装置 1 は、ヒータ群 21 を制御して、フロートバス 3 と徐冷炉 7 との間のガラスリボン 15 の温度を、工程 S 7 におけるガラスリボン 15 の温度よりも低い温度に保持する（ゾーン Z 01、第 0 時間 I 01）。例えば、工程 S 5 では、製造装置 1 は、ヒータ群 21 を制御して、ガラスリボン 15 の温度を、ガラスリボン 15 がフロートバス 3 から引き出された時点（時刻 t 0、位置 P 0）の温度に保持する。工程 S 7（加熱工程）にて、製造装置 1 は、ヒータ群 23 a を制御して、徐冷炉 7 内のゾーン Z 12 において、ガラスリボン 15 の粘度がフロートバス 3 から引き出された時点より低下するように、ガラスリボン 15 を加熱する（ゾーン Z 12、第 1 時間 I 12）。

【0051】

工程 S 9 にて、製造装置 1 は、工程 S 7 によってガラスリボン 15 を加熱した後に、ヒータ群 23 b を制御して、ガラスリボン 15 を徐冷する（ゾーン Z 23 から徐冷炉 7 の下流端、第 2 時間 I 23 から徐冷炉 7 の終端に至るまでの時間）。工程 S 11 にて、製造装置 1 は、切断装置により、徐冷後のガラスリボン 15 を切断して、ガラス基板 17 を得る

。つまり、ガラスリボン 15 からガラス基板 17 が切り出される。

【0052】

ここで、実際には、工程 S 1、工程 S 3、工程 S 5、工程 S 7、工程 S 9、及び工程 S 11 は、同時に実行され、各工程の制御は、ガラス基板 17 の製造が完了するまで継続される。

【0053】

以上、本実施形態 2 による製造方法によれば、徐冷炉 7 内のゾーン Z 12 においてガラスリボン 15 を加熱するので（工程 S 7）、実施形態 1 による製造装置 1 と同様の効果を奏する。

【0054】

次に、本発明が実施例に基づき具体的に説明されるが、本発明は以下の実施例によって限定されない。

【実施例】

【0055】

図 2、図 3、及び図 5 を参照して、本発明の実施例 1 ~ 実施例 3 によるガラスリボン 15 の成形条件を比較例 1 ~ 比較例 3 と比較しながら説明する。図 5 は、本発明の実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 による成形条件を示す図である。

【0056】

実施例 1 ~ 実施例 3 の各々では、実施形態 1 の製造装置 1 は、実施形態 2 の製造方法によって、時刻 t 0 ~ 時刻 t 5 において、次の処理を実行する。ヒータ群 21 は、ガラスリボン 15 がフロートバス 3 を出てから徐冷炉 7 に入る前までの時刻 t 0 ~ 時刻 t 1 において（1.0分：第 0 時間 I 01）、ガラスリボン 15 の粘度 # が 11.77 ± 0.18 （粘度 0）に保持されるように、ガラスリボン 15 の雰囲気温度 T_a を温度 T_0 に設定し、ガラスリボン 15 の温度を制御する。粘度 0 は、ガラスリボン 15 がフロートバスを出た時点のガラスリボン 15 の粘度 # である。

【0057】

ヒータ群 23a は、ガラスリボン 15 が徐冷炉 7 に入ってから時刻 t 1 ~ 時刻 t 2 で（0.9分：第 1 時間 I 12）、ガラスリボン 15 の粘度 # が、 11.71 ± 0.14 （粘度 2）になるように、かつ、粘度 0 より小さくなるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_0 から温度 T_2 に上昇させて、ガラスリボン 15 を加熱し、ガラスリボン 15 の粘度を制御する。その結果、ガラスリボン 15 から切り出されるガラス基板 17 の熱収縮を抑制可能な十分低い粘度に、ガラスリボン 15 の徐冷開始時（時刻 t 2）の粘度を設定できる。

【0058】

ヒータ群 23b は、粘度 # が粘度 2 になった後の時刻 t 2 ~ 時刻 t 3 で（1.0分：第 2 時間 I 12）、粘度 # が 12.70 ± 0.35 （粘度 3）になるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_2 から温度 T_3 に上昇させ、ガラスリボン 15 の粘度を制御する。

【0059】

ヒータ群 23b は、粘度 # が粘度 3 になった後の時刻 t 3 ~ 時刻 t 4 で（0.9分：第 3 時間 I 34）、粘度 # が 13.88 ± 0.68 （粘度 4）になるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_3 から温度 T_4 に上昇させ、ガラスリボン 15 の粘度を制御する。

【0060】

ヒータ群 23b は、粘度 # が粘度 4 になった後の時刻 t 4 ~ 時刻 t 5 で（1.0分：第 4 時間 I 45）、粘度 # が 14.60 ± 0.65 （粘度 5）になるように、雰囲気温度 T_a を温度 T_4 から温度 T_5 に上昇させ、ガラスリボン 15 の粘度を制御する。以降、徐冷炉 7 の終端まで、ガラスリボン 15 は徐冷され、その後、切断されてガラス基板 17 が得られる。

【0061】

比較例 1 ~ 比較例 3 の各々では、時刻 t 0 ~ 時刻 t 5 において、次の処理が実行される。時刻 t 0 ~ 時刻 t 1 において、ガラスリボンの粘度 # が保持される。その後、時刻 t

10

20

30

40

50

1～時刻 t 5 において、ガラスリボンは徐冷される。以降、徐冷炉の終端まで、ガラスリボンは徐冷され、その後、切断されてガラス基板（以下、「ガラス基板 C」と記載する。）が得られる。このように、比較例 1～比較例 3 では、実施例 1～実施例 3 の粘度を低下させる工程（図 4 の工程 S 7）を含まない。

【 0 0 6 2 】

なお、実施例 1～3 及び比較例 1～3 において、ガラスリボンの搬送速度 V_c は、 0.1 m/s である。従って、実施例 1～3 において、製造装置 1 のゾーン Z 0 1～ゾーン Z 4 5（図 2 参照）の第 0 距離～第 4 距離は、搬送速度 V_c と時刻 t 0～時刻 t 5 とに基づいて算出される。

【 0 0 6 3 】

次に、図 6 を参照して、実施例 1～3 で得られたガラス基板 1 7 と比較例 1～3 で得られたガラス基板 C とで、熱収縮率（ppm）、溝の蛇行幅（ μm ）、LOR 傷の数（ガラス基板の 1 m^2 当たりの数）、及び反りを比較する。

【 0 0 6 4 】

溝の蛇行幅は、化合物薄膜太陽電池の製造工程と同様にして、ガラス基板 1 7 及びガラス基板 C に金属（モリブデン）膜を形成し、レーザスクライピングにより 1000 mm の溝を形成したときの蛇行幅である。

【 0 0 6 5 】

LOR 傷とは、蛍光灯透過光で 600 lux の照度にて正常な視力の検査員が目視平面視検査して、1 秒以内に視認できる程度の傷のうちリフトアウトローラ 1 0（LOR）起因の傷を指す。正常な視力とは、裸眼視力又は矯正視力が 0.8 以上のことを指す。

【 0 0 6 6 】

ガラス基板の反りは、次のようにして測定される。ガラス基板を 1 辺が 1000 mm の正方形に形成する。つまり、ガラスリボンを切断して、1 辺が 1000 mm の正方形のガラス基板を製造する。そして、水平な定盤上にガラス基板の主面（以下、「主面 P」と記載する。）が接する状態でガラス基板を載置する。さらに、定盤と主面 P との隙間を測定する。測定された定盤と主面 P との隙間がガラス基板の反りである。具体的には、主面 P の縁の各点と定盤との隙間を測定し、測定された複数の隙間のうちの最大値がガラス基板の反りである。つまり、ガラス基板の反りは、定盤と主面 P との隙間の最大値である。

【 0 0 6 7 】

図 6 は、実施例 1～3 及び比較例 1～3 により製造されたガラス基板 1 7 及びガラス基板 C の熱収縮率、溝の蛇行幅、LOR 傷の数、並びにガラス基板 1 7 及びガラス基板 C の反りを示す図である。

【 0 0 6 8 】

実施例 1～3 では、ガラス基板 1 7 の LOR 傷の数が 4 つ以下となった。なお、ガラス基板 1 7 の LOR 傷が 4 つ以下ということは、ガラスリボン 1 5 の LOR 傷が 4 つ以下ということと同義である。また、ガラス基板 1 7 の熱収縮率が 310 ppm 以下であった。その結果、溝の蛇行幅の上限が $4.8 \mu\text{m}$ 以下となった。溝の蛇行幅の上限が $4.8 \mu\text{m}$ 以下の場合、溝の蛇行は化合物薄膜太陽電池の変換効率の向上を目的とした設計の許容範囲内に入る。従って、実施例 1～3 によるガラス基板 1 7 は、化合物薄膜太陽電池用のガラス基板として好適である。例えば、化合物薄膜太陽電池は、カルコパイライト型薄膜太陽電池である。カルコパイライト型薄膜太陽電池は、例えば、CIS 型薄膜太陽電池、又は CIGS 型薄膜太陽電池である。CIS 型薄膜太陽電池は、銅（Cu）、インジウム（In）、及びセレン（Se）を原料とする。CIGS 型薄膜太陽電池は、銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、及びセレン（Se）を原料とする。以上の結果、LOR 傷の発生が抑制されるとともに、熱収縮率が抑制されて変換効率の向上を妨げない化合物薄膜太陽電池用のガラス基板 1 7 を製造できる。

【 0 0 6 9 】

更に附带的にガラス基板 1 7 の反り及び変形の発生も抑制できる。実施例 1～3 では、

10

20

30

40

50

いずれもガラス基板 17 の反りが 0.3 mm 未満であった。一般に、ガラス基板の反りが 0.4 mm 以下であれば、太陽電池パネルを製造する際に、パネルのフレームとガラス基板との嵌合性において、問題がないとされている。実施例 1 ~ 3 では、ガラス基板 17 の反りが 0.4 mm 以下であり、太陽電池パネルの製造に好適である。

【0070】

特に、実施例 1 及び実施例 2 では、LOR 傷の数は 3 つ以下となった。なお、ガラス基板 17 の LOR 傷が 3 つ以下ということは、ガラスリボン 15 の LOR 傷が 3 つ以下ということと同義である。また、熱収縮率が 270 ppm 以下であった。その結果、溝の蛇行幅の上限が 4.5 μ m 以下となった。従って、実施例 1 及び実施例 2 によるガラス基板 17 は、実施例 3 によるガラス基板 17 と比較して、LOR 傷も少なく、また、化合物薄膜太陽電池用のガラス基板としてより一層好適である。

10

【0071】

一方、比較例 1 ~ 3 では、LOR 傷の数が 4 つを超えた。また、熱収縮率が 310 ppm を超えた。その結果、溝の蛇行幅の上限が 4.8 μ m を超えた。溝の蛇行幅の上限が 4.8 μ m を超える場合、溝の蛇行は化合物薄膜太陽電池の変換効率の向上を妨げるおそれがある。従って、比較例 1 ~ 3 によるガラス基板 C は、化合物薄膜太陽電池用のガラス基板として不適である。

【0072】

更に、比較例 1 ~ 3 ではガラス基板 C の反りが 0.5 mm 以上となった。反りが 0.4 mm より大きい場合、太陽電池パネルを製造する際に、パネルのフレームとガラス基板との嵌合性において、問題が生じるおそれがある。

20

【0073】

次に、熱収縮率を測定するための熱処理条件を説明する。ガラス基板 17 及びガラス基板 C に対して、室温から所定昇温速度で加熱して所定温度 T_h (以下、「熱処理温度 T_h 」と記載する。) で所定時間 t_h (以下、「熱処理時間 t_h 」と記載する。) にわたって熱処理し、所定降温速度で室温に戻された。所定昇温速度は 10 /分である。熱処理時間 t_h は 60 分である。所定降温速度は 5 /分である。熱処理温度 T_h は、ガラス基板の歪点から 35 を差し引いた温度である。実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 では、ガラス基板 17 及びガラス基板 C の歪点は 615 である。従って、熱処理温度 T_h は 580 である。

30

【0074】

次に、図 7 を参照して、熱収縮率と熱処理時間 t_h との関係を説明する。図 7 は、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 により製造されたガラス基板 17 及びガラス基板 C の熱収縮率と熱処理時間 t_h との関係を示す図である。図 7 の熱収縮率曲線 A1 ~ A3 及び熱収縮率曲線 B1 ~ B3 は、図 6 の熱収縮率 (熱処理時間 t_h が 60 分) に基づいてシミュレーションした結果である。熱収縮率曲線 A1 ~ A3 は、それぞれ、実施例 1 ~ 3 に対応する。熱収縮率曲線 B1 ~ B3 は、それぞれ、比較例 1 ~ 3 に対応する。実施例 1 ~ 3 によるガラス基板 17 は、広い熱処理時間 t_h にわたって、比較例 1 ~ 3 によるガラス基板 C よりも、熱収縮率は小さい。

【0075】

一般的には、レーザスクライビング時のレーザ光の照射によってガラス基板の局所の温度が熱収縮を起こしうる温度以上まで上昇している時間 (熱処理時間 t_h に相当) は 3 分以下である。従って、熱収縮率曲線から予測できるように、熱処理時間 t_h が 3 分以下の場合であっても、実施例 1 ~ 3 のガラス基板 17 の熱収縮率は、比較例 1 ~ 3 のガラス基板 C の熱収縮率よりも小さい。従って、実施例 1 ~ 3 によるガラス基板 17 は、比較例 1 ~ 3 によるガラス基板 C よりも、変換効率の向上を妨げず、化合物薄膜太陽電池用のガラス基板として好適である。

40

【0076】

次に、実施例 1 ~ 3 のガラス基板 17 の組成を説明する。ガラス基板 17 は、アルカリ金属を含有する高歪点アルミノシリケートガラスである。具体的には、ガラス基板 17 は

50

、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 を51%、 Al_2O_3 を13%、 B_2O_3 を0%、 MgO を0%、 CaO を6%、 SrO を12%、 BaO を3%、 Na_2O を6%、 K_2O を4%、 ZrO_2 を5%含有し、かつ歪点が615である。なお、比較例1~3のガラス基板Cの組成及び歪点は、ガラス基板17と同じである。

【0077】

このように、ガラス基板17には6%の Na_2O （アルカリ金属）が含まれている。6%の質量%は、化合物薄膜太陽電池の発電効率を高めるNaの拡散が十分に行える量である。また、歪点が615であり、610を超えている。歪点が610を超えたガラス基板17は、化合物薄膜太陽電池を製造する際のセレン化/硫化工程でも、軟化及び変形し難い。以上の結果、実施例1~3におけるガラス基板17は、化合物薄膜太陽電池用のガラス基板として好適である。また、アルカリ金属を含有するガラスにはLOR傷が付き易いが、実施例1~3では、ガラスリボン15がフロートバス3を出てから徐冷炉7に入る前までの時刻t0~時刻t1において、ガラスリボン15の温度を低く保持して、LOR傷の発生を抑制している。従って、実施形態1の製造装置1及び実施形態2の製造方法は、アルカリ金属を含有するガラス基板17の製造に好適である。

10

【0078】

ここで、 Na_2O 等の成分は、図1のフロートバス3に供給される溶融ガラス13に含まれる。即ち、図4の工程S1では、 Na_2O 等の成分を含有する溶融ガラス13がフロートバス3に供給される。その結果、ガラスリボン15、ひいては、ガラス基板17にも、 Na_2O 等の成分が含まれる。

20

【0079】

なお、本発明は、上記の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の態様において実施することが可能であり、例えば、以下のような変形も可能である。

【0080】

(1) ガラス基板17の組成及び歪点は、実施例1~3で製造されたガラス基板17の組成及び歪点に限定されない。例えば、ガラス基板17は、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 を45~60%、 Al_2O_3 を8.0超~18%、 B_2O_3 を0~15%（但し、15%を含まず）、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を1~40%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ を1~30%含有し、かつ歪点が580超であることができる。 ZrO_2 は任意成分であり、質量%で、2~6%を含むことができる。

30

【0081】

(2) 図6に関連して説明した熱処理温度Thは、ガラス基板17の歪点から35を差し引いた温度であった。ただし、熱処理温度Thは、ガラス基板17の歪点から35を差し引いた温度に対して ± 15 の範囲内の温度でもよい。

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明は、熱収縮、LOR傷、及びガラス基板の反りが最終生産物の品質に影響を及ぼすガラス基板を製造、使用する分野に利用可能である。例えば、化合物薄膜太陽電池用ガラス基板を製造、使用する分野に利用可能である。

40

【符号の説明】

【0083】

- 1 ガラス基板製造装置
- 3 フロートバス
- 5 リフトアウト部
- 7 徐冷炉（レア）
- 9 溶融錫
- 10 リフトアウトローラ
- 11 搬送ローラ
- 13 溶融ガラス

50

1 5	ガラスリボン	
1 7	ガラス基板	
1 9	ヒータ群	
2 1	ヒータ群	
2 3	(2 3 a , 2 3 b)	ヒータ群
2 4	搬送方向	
5 0	C I G S 型薄膜太陽電池	
5 1	ガラス基板	
5 3	金属裏面電極層	
5 5	光吸収層	10
5 7	バッファ層	
5 9	透明導電膜層	
6 1	溝間領域	
Z 0 1	ゾーン	
Z 1 2	ゾーン	
Z 2 3	ゾーン	
Z 3 4	ゾーン	
Z 4 5	ゾーン	
P 0	位置	
P 1	位置	20
P 2	位置	
P 3	位置	
P 4	位置	
P 5	位置	
p 1	溝	
p 2	溝	
p 3	溝	

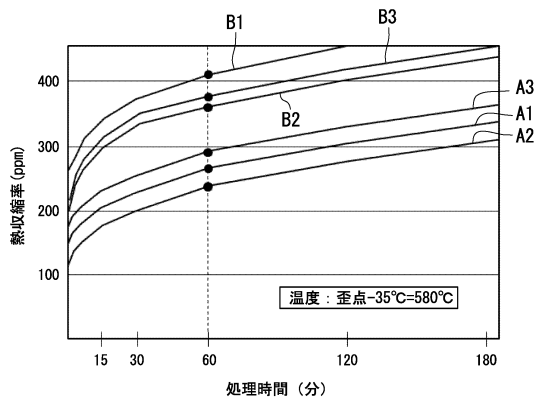
【 図 5 】

時刻(分)	粘度 η # (=log η)						
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	
t0	0	11.88	11.91	11.62	10.47	11.85	10.87
t1	1.0	11.88	11.91	11.62	10.47	11.85	10.87
t2	1.9	11.81	11.75	11.61	11.72	12.89	11.56
t3	2.9	12.89	12.37	13.03	12.89	14.10	12.89
t4	3.8	14.10	13.22	14.53	14.10	14.88	14.1
t5	4.8	14.88	13.97	15.22	14.88	15.58	14.88

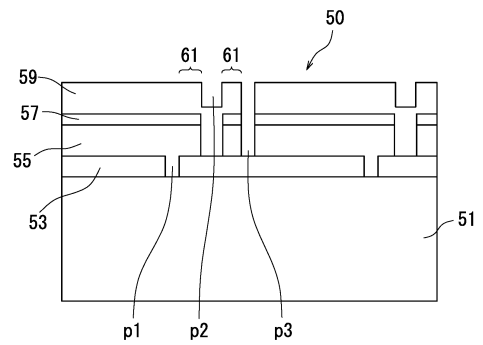
【 図 6 】

580°C-60分熱処理 (昇温10°C/分、降温5°C/分)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
熱収縮率(ppm)	267	244	296	402	355	360
溝の総行幅(μm)	2.0~4.5	1.8~4.2	2.2~4.8	6.7~10.2	4.9~6.1	5.2~6.7
LDR値(1μm当りの数)	3	2	4	20	5	15
ガラス基板の厚さ(mm)	0.1	0.2	0.2	0.8	0.5	0.6

【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2011-529433(JP,A)
国際公開第2012/099002(WO,A1)
特開2010-064948(JP,A)
特開2010-105841(JP,A)
特開2005-320180(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 23/00 - 35/26
C03B 17/00 - 17/06