

(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 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/119680 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/25 (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052152
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)
- (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 2013-016730 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大田 政太郎(OTA, Shotaro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 元山 賢一(MOTOYAMA, Kenichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (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 1 7 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, IR, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

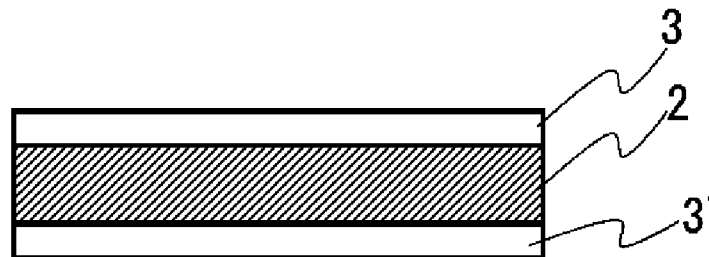
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLASS SUBSTRATE, AND DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: ガラス基板及びそれを用いたデバイス

1



(57) Abstract: Provided is a glass substrate for use as the foremost surface of a device, said glass substrate being formed from a composition obtained by subjecting a metal alkoxide of formula (I) and/or (II) to hydrolytic condensation in an organic solvent in the presence of a metal salt of formula (III), and adding a precipitation inhibitor. Formula (I) $M^1(OR^1)_n$ (M^1 : At least one selected from Si, Ti, Ta, Zr, B, Al, Mg, Sn and Zn; R^1 : a C_1 - C_5 alkyl group; n : the valency of M^1) Formula (II) $R^2M^2(OR)_4$ (M^2 : Si; R^2 : a hydrogen atom, or a C_1 - C_{20} hydrocarbon group which may be substituted with at least one selected from among a halogen atom, a vinyl group, a methacryloxy group, an acryloxy group, a phenyl group, and a cyclohexyl group, and which may have a heteroatom, or a halogen atom, a vinyl group, a methacryloxy group, an acryloxy group, a styryl group, a phenyl group, or a cyclohexyl group; R^3 : a C_1 - C_5 alkyl group; I : an integer of 1-3) Formula (III) $M^3(X)_m$ (M^3 : a metal; X : chlorine, nitric acid, sulfuric acid, acetic acid, oxalic acid, sulfaminic acid, sulfonic acid, acetoacetic acid, acetylacetonate, or a basic salt of the same; m : the valency of M^3)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/119680 A1



式(I)及び/又は(II)の金属アルコキシドを、式(III)の金属塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる組成物から形成される、デバイスの最前面に用いるガラス基板を提供する。 $M^1(OR^1)_n$ (I) (M^1 : Si、Ti、Ta、Zr、B、Al、Mg、Sn 及び Zn から選ばれる少なくとも1種、 R^1 : 炭素数1～5のアルキル基、 n : M^1 の価数) $R^2_1M^2(OR)_{4+1}$ (II) (M^2 : Si、 R^2 : 水素原子、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基、及びシクロヘキシル基から選ばれる少なくとも1種で置換されるか、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基若しくはシクロヘキシル基、 R^3 : 炭素数1～5のアルキル基、 l : 1～3の整数) $M^3(X)_m$ (III) (M^3 : 金属、X: 塩素、硝酸、硫酸、酢酸、修酸、スルファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸、アセチルアセトナート又はこれらの塩基性塩、 m : M^3 の価数)

明 細 書

発明の名称： ガラス基板及びそれを用いたデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池やディスプレイに用いるガラス基板に関する。

背景技術

[0002] パーソナルコンピュータや携帯電話、テレビのような情報端末の表示装置として、液晶ディスプレイが用いられている。一般に、液晶ディスプレイは透明電極が形成された1対の基板間に液晶が封入された構造を有している。この基板としてはソーダライムガラスや無アルカリガラス等で形成されたガラス基板が用いられている。

[0003] また、太陽電池は、薄膜化合物太陽電池の場合、基材となるガラス基板上に電極層、光電変換層、バッファ層等が形成された構造を有している。また、単結晶、多結晶シリコン太陽電池の場合、樹脂等を介して、シリコン半導体をガラス基板で挟み込むような構造を有している。

また、これらの太陽電池は、太陽電池の要部である素子を保護するためにカバーガラス基板を用いるのが通常である。例えば、薄膜化合物太陽電池ではそうした素子の上にエチレンビニルアセテート等の樹脂を塗布し、その上にカバーガラス基板が貼り付けられている。

[0004] これら用途に広く用いられるガラス基板に要求される基本特性としては、高い平坦性を有していること、高温に晒されることがあっても変質や劣化や歪みを生じないこと等が挙げられる。また、ガラス基板は、太陽光や大気中の湿気等に晒されながらの長期間の使用によっても、劣化を生じないこと、反り、剥がれ、割れを生じないこと等が求められている。

[0005] 例えば、特許文献1では、平坦性に優れたガラス基板を提供するため、オーバーフローダウンドロー法によるガラス基板の製造に好適となるよう、新規な組成を有する太陽電池用ガラス基板が開示されている。

[0006] また、特許文献2では、低価格のソーダライムガラスが用いられた場合で

あっても、そのアルカリ金属原子等の成分が素子へと拡散して劣化が生じることを抑制できる、チタン酸化物を含む絶縁物層を備えた太陽電池用基板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本特開2008-282363公報

特許文献2：日本特開平6-163955号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような高機能化が求められるガラス基板においては、新たな課題として、さらに白化の改善が求められている。

[0009] 白化とは、太陽電池及びディスプレイの使用時において、それを構成する元々透明なガラス基板が白色化してしまう現象である。ガラス基板の白化は、その使用時にガラス基板中に含まれる不純物等の成分がガラス基板の表面に析出し、ガラス表面を劣化させて微細な凹凸を形成し、それによって光の散乱が生じて発生するものと解されている。このような白化は、ガラス基板の光透過性を低下させ、その結果、太陽電池の光変換効率低下、ディスプレイの視認性低下等の問題を招来する。

[0010] そのため、白化を抑え、信頼性を向上したガラス基板が求められている。特に、太陽電池用基板や、屋外設置のディスプレイの白化は、高温高湿の環境下で発生が加速されるが、そうした高温高湿の環境下でも、白化の発生が加速されることのない、高信頼性のガラス基板が求められている。

[0011] 本発明は、以上の知見や検討結果に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明の目的は、耐光性、耐湿性に優れ、白化を抑えた、信頼性の向上されたガラス基板、及びガラス基板を用いて得られる太陽電池及びディスプレイを提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の問題に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、各種デバイスの最前面に用いるガラス基板として、表面に、特定の金属アルコキシドを金属塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる組成物から形成された保護膜を有するガラス基板が、白化を抑えた、高い信頼性を有することを見出した。

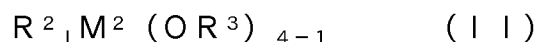
[0013] 本発明は、上記知見に基づくものであり、以下の要旨を有する。

(1) ガラス基板と該ガラス基板の表面に形成された保護膜とを有するガラス基板であって、

前記保護膜は、下記式 (I) 及び／又は (II) で示される金属アルコキシド (金属アルコキシドの部分縮合物も含む。) を、下記式 (III) で示される金属塩の存在下に、有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる組成物から形成されることを特徴とする、デバイスの最前面に用いるガラス基板。



(M^1 は珪素、チタン、タンタル、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、錫及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種である。 R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す。 n は M^1 の価数を表す。)



(M^2 は珪素を表す。 R^2 は、水素原子、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基、及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよく、かつヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基若しくはシクロヘキシル基を表す。 R^3 は、炭素数1～5のアルキル基を表す。 1 は1～3の整数を表す。)



(M^3 は金属を表す。 X は塩素、硝酸、硫酸、酢酸、蔞酸、スルファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸、アセチルアセトナート又はこれらの塩基性塩を表

す。 m は M^3 の価数を表す。)

[0014] (2) 前記式(11)における R^2 は、水素原子、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基、及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよく、かつヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である上記(1)に記載のガラス基板。

(3) 前記金属アルコキシドが、シリコンアルコキシドを含有するか、又は全てシリコンアルコキシドである上記(1)又は(2)に記載のガラス基板。

(4) 前記金属アルコキシドが、チタンアルコキシドを含有する上記(1)又は(2)に記載のガラス基板。

(5) 前記金属アルコキシドが、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合物である上記(1)、(2)又は(4)に記載のガラス基板。

(6) 前記金属アルコキシドが、全てチタンアルコキシドである上記(1)に記載のガラス基板。

[0015] (7) 前記析出防止剤が、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール及びこれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1つである上記(1)～(6)のいずれかに記載のガラス基板。

[0016] (8) 前記組成物中に含まれる、金属アルコキシドの金属原子の合計($M^1 + M^2$)と金属塩の金属原子(M^3)とのモル比が下記の式を満たす上記(1)～(7)のいずれかに記載のガラス基板。

$$0.01 \leq M^3 / (M^1 + M^2) \leq 0.7$$

[0017] (9) 前記金属塩は、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属塩化物、金属蔞酸塩、金属スルファミン酸塩、金属スルホン酸塩、金属アセト酢酸塩、金属アセチルアセトナート及びそれら塩基性塩からなる群より選択された少なくとも1種である上記(1)～(8)のいずれかに記載のガラス基板

。

(10) 式(111)の M^3 が、アルミニウム、インジウム、亜鉛、ジルコニウム、ビスマス、ランタン、タンタル、イットリウム及びセリウムからなる群より選択された少なくとも1種である上記(1)～(9)のいずれかに記載のガラス基板。

[0018] (11) 前記有機溶媒が、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を含む上記(4)～(6)のいずれかに記載のガラス基板。

(12) 上記(1)～(11)のいずれかに記載のガラス基板を用いる太陽電池用ガラス基板。

(13) 上記(1)～(11)のいずれかに記載のガラス基板を用いるディスプレイ用ガラス基板。

(14) 上記(12)に記載のガラス基板を用いる太陽電池。

(15) 上記(13)に記載のガラス基板を用いるディスプレイ。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、白化を抑え、信頼性の向上されたガラス基板を提供することが可能となり、該ガラス基板を用いることにより、信頼性の高い太陽電池及びディスプレイを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の太陽電池用基板の第1例を示す模式的な断面図である。

[図2]本発明の太陽電池用基板の第2例を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 太陽電池用のガラス基板としては、白化を抑えた、信頼性の向上されたガラス基板が求められている。本発明においては、太陽電池用基板の構成に光透過性のガラス基板を用いるとともに、そのガラス基板の表面上に、絶縁性の保護膜を配置して構成する。

すなわち、本発明のガラス基板は、白化を抑制するための、絶縁性の保護膜を、ガラス基板の表面に有している。

[0022] 本発明のガラス基板の表面を覆う保護膜は、金属アルコキシドを金属塩の

存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる組成物を用いて形成される硬化膜であり、空隙率の低い緻密な構造の絶縁膜である。このような緻密な膜構造を有する保護膜をガラス基板の表面に有することで、本発明のガラス基板は、太陽電池に用いられた場合でも、白化を抑えることができる。特に、本発明のガラス基板は、高温高湿の環境下に晒されても、白化の加速を抑えることができる。

[0023] <保護膜>

以下に、本発明の保護膜を形成するために用いられる組成物を構成する各成分について説明する。

本発明の保護膜は、上記組成物をガラスなどの基板の表面に塗布し、焼成して硬化膜として形成される。

なお、本発明のガラス基板の表面を覆う保護膜を形成するための組成物を、本発明の組成物、又は、組成物（コーティング用組成物ともいう。）と称することがある。

[0024] （式（１）の金属アルコキシド）

組成物の形成に用いることが可能な金属アルコキシドは、下記の式（１）で表わされる。ここで、金属アルコキシドとは、当該金属アルコキシドの部分縮合物も含むものとする。



（ M^1 は金属を表し、 R^1 は炭素数１～５のアルキル基を表す。 n は M^1 の価数を表す。）

[0025] M^1 としては、珪素、チタン、タンタル、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、錫及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

R^1 のアルキル基の炭素数１～３が好ましい。また、 n 個のアルキル基は、一種のアルキル基であっても、異なるアルキル基であってもかまわないが、合成上、入手の容易性の観点からは、一種のアルキル基が好ましい。 n は、４～８の整数が好ましい。

[0026] 金属アルコキシドとしては、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド等が好ましく、シリコンアルコキシドが特に好ましい。

また、組成物の形成には、チタンアルコキシドを含む金属アルコキシドの使用が好ましい。

[0027] 組成物に用いる金属アルコキシドとして、全てをシリコンアルコキシドとすることが可能である。

また、組成物に用いる金属アルコキシドとして、全てをチタンアルコキシドとすることが可能である。

[0028] さらに、組成物に用いる金属アルコキシドとしては、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合物を含むことが好ましい。

[0029] シリコンアルコキシドには、下記式 (I V) で示される化合物の1種若しくは2種以上の混合物（部分縮合物は5量体以下が好ましい。）を用いることができる。さらに、全ての金属アルコキシドが、下記式 (I V) で示される化合物の1種若しくは2種以上の混合物（部分縮合物は5量体以下が好ましい。）とすることも可能である。

[0030] $\text{Si}(\text{OR}')_4$ (I V)

(R' は炭素数1～5のアルキル基を表す。)

R' は、式 (I) のR¹と同義であり、R' としては、同一でも異なってもよい。合成上、入手の容易性の観点からは、R' は同一が好ましい。

[0031] また、チタンアルコキシドとして、下記式 (V) で示される化合物の1種又は2種以上の混合物を用いることができる。さらに、全ての金属アルコキシドが、下記式 (I V) で示される化合物の1種又は2種以上の混合物であるチタンアルコキシドとすることも可能である。

[0032] また、金属アルコキシドが、上記式 (I V) で示される化合物の1種若しくは2種以上の混合物（部分縮合物は5量体以下が好ましい。）と、下記式 (V) で示される化合物の1種又は2種以上の混合物であるチタンアルコキシドとの混合物とすることも可能である。

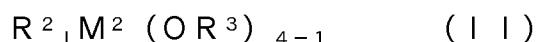
$\text{Ti}(\text{OR}'')_4$ (V)

(R³ は炭素数 1～5 のアルキル基を表す。)

R³ は、式 (I) の R¹ と同義であり、R³ としては、同一でも異なってもよい。合成上、入手の容易性の観点からは、R³ は同一が好ましい。

[0033] (式 (I I) の金属アルコキシド)

組成物の形成に用いることが可能な、もう一つの金属アルコキシドとしては、下記の式 (I I) で表す化合物が挙げられる。



(M² は珪素を表す。R² は、水素原子、又は、ハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子)、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基、及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよく、かつヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基若しくはシクロヘキシル基を表す。R³ は、炭素数 1～5 のアルキル基を表す。l は 1～3 の整数を表す。)

ここで、金属アルコキシドは、当該金属アルコキシドの部分縮合物も含む。

[0034] l は、1～3 整数を表す。R² の炭素数としては、1～20 が好ましい。また、炭化水素としては、分岐状でも直鎖状でもかまわないが、好ましくは直鎖状である。

さらに、複数の炭化水素基は、一種類の炭化水素基であっても、異なる種類の炭化水素基であってもかまわないが、合成上の観点からは、一種類の炭化水素基が好ましい。R³ としては、炭素数 1～5 が好ましい。

また、複数のアルキル基は、一種類のアルキル基であっても、異なる種類のアルキル基であってもかまわないが、合成上、入手の容易性の観点からは、一種類のアルキル基が好ましい。

[0035] 式 (I I) で表されるアルコキシシランの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、

3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリエトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリエトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、ブromoプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラントリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

[0036] ヘテロ原子を有する炭化水素基を有する金属アルコキシド(11)としては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、以下の官能基を有する金属アルコキシドを用いることが出来る。官能基としてはアミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基などが挙げられる。

上記官能基を有する金属アルコキシド(11)としては、例えば、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、2-(2-アミノエチルチオエチル)トリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリプロポキ

シシラン等が挙げられる。

[0037] 上記官能基などの親水性基を有する金属アルコキシド (11) の含有量は、用いた金属アルコキシドの全量中 (100 モル%)、30 モル%以下が好ましく、さらに好ましくは25 モル%以下である。

[0038] (式 (111) の金属塩)

次に、組成物に用いられる金属塩は、下記式 (111) で示される化合物の1種又は2種以上を用いることができる。

[0039] 金属塩としては、式 (111) で示される金属塩が使用される。



(M^3 は金属を表し、Xは塩素、硝酸、硫酸、酢酸、蔞酸、スルファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸、アセチルアセトナート又はこれらの塩基性塩を表す。 m は M^3 の価数を表す。)

[0040] 上記式 (111) で示される化合物のうち、特に、金属硝酸塩、金属塩化物塩、金属蔞酸塩及びその塩基性塩が好ましい。

[0041] M^3 としては、アルミニウム、インジウム、亜鉛、ジルコニウム、ビスマス、ランタン、タンタル、イットリウム、セリウム等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性と、調製される組成物の貯蔵安定性の点から、アルミニウム、インジウム、又はセリウム好ましく、特に、アルミニウムが好ましい。

[0042] (有機溶媒)

本発明で使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、酢酸エチルエステルなどのエステル類、エチレングリコールなどのグリコール類及びそのエーテル誘導体、エステル誘導体、ジエチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらは単独又は組み合わせて用いることができる。

[0043] チタン、タンタル、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム

、錫、亜鉛などの金属から成る金属アルコキシド成分を、安定化してコーティング用組成物液の貯蔵安定性をよくする観点から、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を含むことが望ましい。そのようなアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、それらのモノメチル-、モノエチル-、モノプロピル-、モノブチル-若しくはモノフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0044] これらのアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体は、チタン、タンタル、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、錫、亜鉛などの金属から成る金属アルコキシドに対してモル比が1未満であると、これら金属アルコキシドの安定性に効果が少なく、コーティング用組成物の貯蔵安定性が悪くなる。一方、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を多量に用いることは問題ではない。例えば、コーティング用組成物に用いられる有機溶媒の全てが、上述のアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体であっても差支えない。

アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体の使用量は、金属アルコキシドに対してモル比で1以上が好ましい。

[0045] 組成物中に、チタンアルコキシドを金属アルコキシド成分として含む場合、有機溶媒中に含まれるアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、それらのモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチル又はモノフェニルエーテル等が挙げられる。

[0046] 有機溶媒に含まれるアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体は、チタンアルコキシドに対してモル比が1未満であると、チタンアルコキシドの安定性を向上させる効果が少なく、組成物の貯蔵安定性が悪くなる。一方、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を多量に用いることは何ら問題でない。例えば、有機溶媒の全てが、上述のアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体であってもよい。

しかしながら、組成物がチタンアルコキシドを含まない場合には、有機溶媒中に、上述したアルキレングリコール及び／又はそのモノエーテル誘導体を、含む必要は特にはない。

[0047] (析出防止剤)

本発明の組成物に含まれる析出防止剤は、ガラス基板上に組成物の塗膜を形成し、保護膜を形成する際に、その塗膜中に金属塩が析出するのを防止する効果を有する。

析出防止剤としては、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、それらの誘導体等が挙げられ、これらを1種又は2種以上混合して使用することができる。中でも塗布性が良好であるヘキシレングリコール等が好ましい。

[0048] 析出防止剤は、金属塩の金属を金属酸化物に換算して、(析出防止剤)／(金属酸化物) ≥ 1 (重量比) の比率で用いられる。この比率(重量比)が1未満であると、塗膜を形成時における金属塩の析出防止効果が小さくなる。一方、析出防止剤を多量に用いることは、組成物に何ら影響を与えない。使用比率は、重量比で1以上が好ましい。

[0049] 析出防止剤は、金属アルコキシド、特に、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、又は、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドが、金属塩の存在下で加水分解・縮合反応する際に添加されていても良く、それらの加水分解・縮合反応の終了後に添加されていても良い。

[0050] (組成物)

組成物中に含まれる上記の主たる各成分の含有量は、金属アルコキシド(Ⅰ)及び／又は金属アルコキシド(ⅠⅠ)が2.5～40重量%であり、好ましくは2.5～19重量%であり、金属塩(ⅠⅠ)が0.5～45重量%であり、好ましくは0.5～35重量%であり、有機溶媒が35～95重量%であり、好ましくは45～92.5重量%である。

[0051] 本発明の組成物中の金属アルコキシドと金属塩の含有比率は、組成物中に

含まれる金属アルコキシドの金属原子の合計 ($M^1 + M^2$) と、金属塩の金属原子 (M^3) とのモル比が、 $0.01 \leq M^3 / (M^1 + M^2) \leq 0.7$ の関係を満たすことが好ましい。このモル比が 0.01 より小さいと、得られる保護膜の機械的強度が充分でないため好ましくない。一方、このモル比が 0.7 を越えると、ガラス基板に対する保護膜の密着性が低下する。

さらに、上記の含有比率を超えた組成物の塗膜を 450°C 以下の低温で焼成して、ガラス基板上に保護膜を形成した場合、得られる保護膜の耐薬品性が低下することがあり、好ましくない。

金属アルコキシドと金属塩の含有比率は、好ましくは $95/5 \sim 50/50$ である。

本発明の組成物は、下記に示すその他の成分を含有させた後、ガラス基板などに塗布するためのコーティング用組成物として使用される。

[0052] 本発明においては、本発明の効果を損なわない限り、他の成分、例えば、無機微粒子、メタロキサンオリゴマー、メタロキサンポリマー、レベリング剤、界面活性剤等の成分が、上記組成物中に含まれていてもよい。

無機微粒子としては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、フッ化マグネシウム微粒子等の微粒子が好ましく、特にコロイド溶液の状態にあるものが好ましい。このコロイド溶液は、無機微粒子を分散媒に分散したものでよいし、市販品のコロイド溶液であってもよい。本発明においては、無機微粒子を含有させることにより、形成される硬化被膜の表面形状及び屈折率の調整、その他の機能を付与することが可能となる。

無機微粒子としては、その平均粒子径が $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である。無機微粒子の平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ を超える場合には、調製される塗布液を用いて形成される硬化被膜の透明性が低下する場合がある。

[0053] 無機微粒子の分散媒としては、水及び有機溶剤を挙げることができる。コロイド溶液としては、電極保護膜形成剤の安定性の観点から、 pH 又は pK_a が $1 \sim 10$ に調整されていることが好ましい。より好ましくは $2 \sim 7$ であ

る。

コロイド溶液の分散媒に用いる有機溶剤としては、メタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。これらの中で、アルコール類、ケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して分散媒として使用することができる

[0054] 本発明の組成物中の固形分濃度については、上述した金属アルコキシドと金属塩を金属酸化物として換算した場合、固形分としては0.5～20重量%の範囲であることが好ましく、0.5～12重量%がより好ましい。固形分濃度が20重量%を越えると、組成物の貯蔵安定性が悪くなるうえ、形成される保護膜の膜厚制御が困難になる。一方、固形分濃度が0.5重量%以下では、得られる保護膜の厚みが薄くなり、所定の膜厚を得るために多数回の塗膜形成が必要となって、保護膜の製造工程が煩雑になってしまう。

本発明のガラス基板の表面を覆う保護膜を形成するための組成物は、特定の金属アルコキシドを金属塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる。

[0055] (組成物の製造方法)

本発明の組成物は、上述した金属アルコキシドを上述した金属塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合して得られるものである。すなわち、本発明の組成物は水を用いて得られる。

[0056] 金属アルコキシドが、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、又は、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合物である場合、それ

らの加水分解に用いられる水の量は、シリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、又は、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合物の総モル数に対して、モル比換算で2～24より多くすることが好ましく、2～20がより好ましい。モル比（（水の量（モル））／（シリコンアルコキシド等の総モル数））が2以下の場合には、上述のアルコキシドの加水分解が不十分となって、成膜性を低下させたり、得られる保護膜の強度を低下させたりするため好ましくない。

[0057] 他の金属アルコキシドを用いた場合においても、水の添加量については、上記と同様の条件が好ましい。

また、共存する金属塩が含水塩の場合には、その含水分が反応に関与するため、加水分解に用いる水の量に対して金属塩の含水分を考慮する必要がある。

[0058] 本発明の組成物を、金属アルコキシドにチタンアルコキシドだけを用いて場合は、得られた組成物は、室温保存下で徐々に粘度が上昇するという性質を有する。軽微な粘度の上昇であり、実用上の大きな問題となる懸念は無いが、形成される保護膜の厚みを精密に制御する必要がある場合には、組成物の保存時の温度等で、慎重な管理が必要となる。このような組成物の粘度の上昇は、含有するチタンアルコキシドの組成比率が大きくなるにしたがって顕著となる。これは、チタンアルコキシドは、シリコンアルコキシド等と比較して加水分解速度が大きく、縮合反応が速いためと考えられる。

[0059] チタンアルコキシドを含む金属アルコキシドを用いて組成物を得る場合においては、その粘度上昇をより小さくするためには、次の（１）及び（２）の製造方法が有効である。

[0060] （１）チタンアルコキシドを金属塩の存在下、加水分解する際に、あらかじめアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体とチタンアルコキシドを充分混合した後、必要に応じて、シリコンアルコキシドと混合し、有機溶媒の存在下で加水分解・縮合反応させる。

[0061] （２）予めシリコンアルコキシドを金属塩の存在下で加水分解反応させた

後、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体と混合したチタンアルコキシド溶液に混合して加水分解・縮合反応を行い、組成物を得る。

[0062] 上記（１）の製法が有効なのは、チタンアルコキシドをアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体と混合した際に発熱があることから、チタンアルコキシドのアルコキシ基と、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体との間でエステル交換反応が起こり、加水分解・縮合反応に対して安定化されるためと考えられる。

[0063] 上記（２）の製法が有効なのは、次の理由によると考えられる。すなわち、シリコンアルコキシドの加水分解反応は速い速度で行われるが、その後の縮合反応はチタンアルコキシドに比較して遅い。そのため、加水分解反応を終えた後、速やかにチタンアルコキシドを加えると、加水分解反応したシリコンアルコキシドのシラノール基と、チタンアルコキシドとが均一に反応する。これにより、チタンアルコキシドの縮合反応性を、加水分解されたシリコンアルコキシドが安定化させると考えられる。

[0064] 予め加水分解されたシリコンアルコキシドと、チタンアルコキシドとを混合する方法は、既に知られた方法である。しかし、反応に用いられる有機溶媒にアルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体が含まれていない場合には、得られる組成物が、優れた貯蔵安定性を示さないことがある。

（２）に示した方法は、大きな加水分解速度を有する、チタンアルコキシド以外の他の金属アルコキシドと、シリコンアルコキシドとから、本発明の組成物を得る場合にも有用である。

[0065] <保護膜>

本発明のガラス基板は、ガラス基板とそのガラス基板の表面に形成された保護膜とを有する。保護膜は、上述した本発明の組成物を用いて形成することができる。

すなわち、保護膜は、上記式（１）及び／又は式（１１）で示される金属アルコキシドの金属酸化物を含有する。好ましくは、シリコン酸化物を含有する。また、好ましくは、チタン酸化物を含有する。

さらに、保護膜は、上記式（ⅠⅠⅠ）で示される金属塩中の金属成分を含有する。例えば、好ましい金属塩としてアルミニウムの硝酸塩等を用いた場合、保護膜は硝酸アルミニウムに由来するアルミニウムを含有する。このような組成を有するガラス基板上の保護膜は、緻密な膜構造を有する。

[0066] ガラス基板表面への保護膜の形成は、本発明の組成物を用い、公知の塗布法等を適用して行うことができる。

保護膜の形成は、先ず、ガラス基板上に本発明の組成物を塗布し、塗膜を形成する。塗布法としては、例えば、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、刷毛塗り法、ロール転写法、スクリーン印刷法、インクジェット法、フレキソ印刷法等を用いることができる。

[0067] その後、50～100℃の温度で加熱して、塗膜を乾燥した後、100℃以上、好ましくは100～600℃、より好ましくは300～500℃で0.5～2時間、好ましくは0.5～1時間で焼成する。本発明の組成物を用いた保護膜の形成では、焼成温度を100～500℃の低温焼成とすることも可能である。このような低温の焼成であっても、本発明の組成物は、緻密な膜構造の保護膜を提供することができる。

これらの加熱処理は、オープン炉、ホットプレート等の装置を用いて行うことができる。

なお、塗膜を乾燥するための50～100℃の温度での加熱は、省略することも可能である。

[0068] また、組成物が、金属アルコキシドとしてチタンアルコキシドを含む場合は、50～100℃の温度で加熱して乾燥した後、100℃以上で行う焼成の前に、組成物の塗膜に紫外線（UV）を照射することも可能である。UVを照射することで、得られる保護膜をより緻密な膜構造とすることができる。

[0069] 以上のようにして、ガラス基板上で、本発明の組成物を用いた緻密な硬化膜が形成され、該硬化膜を保護膜として、ガラス基板とそのガラス基板の表面に形成された保護膜とを有する本発明のガラス基板が得られる。これらの

ガラス基板は、太陽電池用基板、あるいはディスプレイ用基板として利用される。

[0070] <太陽電池用基板>

図1は、本発明の太陽電池用基板の第1例を示す模式的な断面図である。

太陽電池用基板1は、ガラス基板2と、ガラス基板2の両側の表面に配置された保護膜3及び3'とを備える。保護膜3及び3'は、上述した組成物を用いて、ガラス基板2の表面に直接に形成された保護膜である。本発明の第1例の太陽電池用基板1は、このような構成を有することにより、透明性に優れるとともに白化が抑制される。

[0071] 尚、ガラス基板2の両側の表面に配置された保護膜3と保護膜3'は、同一の組成を有し、且つ、略同一の厚みを有することが好ましい。

[0072] 図2は、本発明の太陽電池用基板の第2例を示す模式的な断面図である。

太陽電池用基板11は、上述した第1例のガラス基板2と同様のガラス基板12と、ガラス基板12の片側の表面に配置された保護膜13とを備える。保護膜13は、上述した本発明の組成物を用いて、ガラス基板12の表面に直接に形成された保護膜である。本発明の第2例の太陽電池用基板11は、このような構成を有することにより、透明性に優れるとともに白化が抑制される。

[0073] 本発明の太陽電池用基板1、及び11に用いられるガラス基板2及び12の形状は、例えば、板状である。

[0074] ガラス基板2及び12としては、組成による分類から、例えば、ソーダ石灰ガラス、ホウ酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、石英ガラス等が挙げられる。また、アルカリ成分による分類からは、無アルカリガラス、低アルカリガラスが挙げられる。ガラス基板2及び12のアルカリ金属成分（例えば、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O など）の含有量は、好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは10重量%以下である。

[0075] ガラス基板2及び12の板厚は0.1～3.0mmであり、0.1～2.0mmが好ましく、0.1～1.5mmがより好ましく、0.1～0.7mm

mがさらに好ましく、0.1～0.5 mmが特に好ましい。ガラス基板2及び12の板厚は、薄い程、ガラス基板2、及び12を軽量化することができ、太陽電池を軽量化することができる。

[0076] ガラス基板2及び12の成形は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、ガラス基板2及び12は、シリカやアルミナ等の主原料と、芒硝や酸化アンチモン等の消泡剤と、カーボン等の還元剤とを含む混合物を、1400～1600℃の温度で熔融し、薄板状に成形した後、冷却して作製される。

ガラス基板2及び12の薄板成形方法としては、例えば、スロットダウンドロウ法、フュージョン法、フロート法等が挙げられる。これらの方法によって板状に成形されたガラス基板2及び12は、薄板化したり、平滑性を高めたりするために、必要に応じて、フッ酸等の溶剤により化学研磨されてもよい。

[0077] ガラス基板2及び12は、市販のものをそのまま用いてもよく、市販のガラス基板を所望の厚みになるように研磨して用いてもよい。

市販のガラス基板としては、例えば、コーニング社製「7059」、「1737」、「EAGLE2000」、旭硝子社製「AN100」、NHテクノグラス社製「NA-35」、日本電気硝子社製「OA-10」等が挙げられる。

[0078] 本発明の太陽電池用基板1、11の保護層3、3'、13の厚さは、10～1000 nmであることが好ましく、80～120 nmがより好ましい。太陽電池用基板11は、ガラス基板2、12上に、このような厚さの保護膜3、3'、13を有することにより、白化が抑制される。

[0079] また、本発明の太陽電池用基板1、11の波長550 nmにおける透過率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上である。このような透過率を有することで、本発明の太陽電池用基板1、11は、優れた光変換効率の太陽電池を構成することができる。

[0080] 上記のような構造の本発明の太陽電池用基板1、11は、ガラス基板を用

いて構成される多様な構造の太陽電池に適用され、そのガラス基板を代替し、本発明の太陽電池として提供することができる。

[0081] 例えば、本発明の太陽電池用基板 1、11 は、上述した特許文献 2 に開示された太陽電池や、日本特開 2012-134544 号公報に開示された、光起電力素子と同様の構造を有する太陽電池の構成に用いることができる。

さらに、本発明の太陽電池用基板 1、11 は、特許文献 2 及び日本特開 2012-134544 号公報に開示された太陽電池に限らず、ガラス基板を用いて構成される太陽電池であれば、ガラス基板として代替することができる、信頼性の高い太陽電池を提供することができる。

実施例

[0082] 以下、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例等に制限して解釈されるものではない。

[0083] [化合物の略称]

以下で用いられる化合物の略称は、次のとおりである。

TEOS：テトラエトキシシラン

AN：硝酸アルミニウム・6水和物

MPMS：メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

TIPT：テトライソプロポキシチタン

MeOH：メタノール

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

HG：ヘキシレングリコール

EG：エチレングリコール

BCS：エチレングリコールモノブチルエーテル

[0084] [残存アルコキシシランモノマーの測定法]

実施例等において形成される反応溶液中に残存する、残存アルコキシシランモノマーはガスクロマトグラフィー（以下、GCと称す。）で測定した。

GC測定は、島津製作所社製 Shimadzu GC-14Bを用い、下記の条件で測定した。

カラム：キャピラリーカラム C B P 1 - W 2 5 - 1 0 0（長さ 2 5 m m、直径 0. 5 3 m m、肉厚 1 μ m）

カラム温度：開始温度 5 0 °C から 1 5 °C / 分で昇温して到達温度 2 9 0 °C（保持時間 3 分）とした。

サンプル注入量：1 μ L、インジェクション温度：2 4 0 °C、検出器温度：2 9 0 °C、キャリアガス：窒素（流量 3 0 m L / 分）、検出方法：F I D 法。

[0085] <実施例 1 >

還流管を備えつけた 4 つ口反応フラスコに、溶媒（C 1）として M e O H（4 9. 1 7 g）、アルコキシシラン（A 1）として T E O S（1 1. 2 5 g）を投入し、攪拌した。次いで溶媒（C 2）として M e O H（1 6. 3 9 g）、アルミニウム塩（B 1）として硝酸アルミニウム・6 水和物（2 0. 2 7 g）、及び水（2. 9 2 g）の混合物を滴下し、3 0 分攪拌した。攪拌後、3 時間還流し、室温まで放冷し、溶液を調製した。この溶液を上述した測定方法により G C で測定したところ、アルコキシシランモノマーは検出されなかった。

[0086] この溶液（5 0 g）を H G（1 0 g）、B C S（1 0 g）、及び P G M E（3 0 g）と混合することでコーティング用組成物を得た。このコーティング用組成物の調製に用いた、アルコキシシラン（A 1）、アルミニウム塩（B 1）、水、及び溶媒（C 1 及び C 2）の各成分を添加量とともに表 1 にまとめて示す。

尚、表 1 中の成分欄における「—」記載は、当該成分が使用されなかったことを示す。

[0087] <実施例 2 ~ 5 >

実施例 1 と同様な方法で、表 1 に示す組成の実施例 2 ~ 5 のコーティング用組成物を得た。

[0088] <実施例 6 >

< A 1 液 >

フラスコ中にAN 12.7g、及び水3.0gを加えて攪拌し、ANを溶解した。そこに、EG 13.1g、HG 37.5g、BCS 35.7g、及びMPMS 37.0gを入れ、室温下で30分攪拌した。

<A2液>

フラスコ中にTIP 4.7g、及びHG 56.3gを入れ、室温下で30分攪拌した。

<A1液>と<A2液>を混合し、室温下で30分攪拌して溶液を調製し、コーティング用組成物を得た。

[0089] <比較例1>

実施例1～5のようにアルミニウム塩を使用せず、酸としてHNO₃を使用し、それ以外は実施例1と同様な方法で、表1に示す組成の比較例のコーティング用組成物を得た。

[0090] [表1]

	アルコキシシラン(A1)	アルミニウム塩(B1)	酸	水	溶媒	
					C1	C2
実施例1	TEOS (11.25g)	AN (49.17g)	—	2.92g	MeOH (16.39g)	MeOH (49.17g)
実施例2	TEOS (17.16g)	AN (7.73g)	—	4.45g	MeOH (17.66g)	MeOH (52.99g)
実施例3	TEOS (18.09g)	AN (5.75g)	—	4.70g	MeOH (17.87g)	MeOH (53.60g)
実施例4	TEOS (19.01g)	AN (3.80g)	—	4.93g	MeOH (18.06g)	MeOH (54.19g)
実施例5	TEOS (19.91g)	AN (1.89g)	—	5.17g	MeOH (18.26g)	MeOH (54.78g)
比較例1	TEOS (20.83g)	—	HNO ₃ (0.53g)	5.40g	MeOH (48.83g)	MeOH (24.42g)

[0091] <実施例7>

実施例1～5及び比較例1のコーティング用組成物を用い、基板上に塗膜を形成して加熱硬化を行い、基板上に保護膜の形成を行った。尚、形成された各保護膜について、実施例1のコーティング用組成物を用いて得られたものを、便宜上、実施例1の保護膜と言う。同様に、実施例2～5及び比較例1のコーティング用組成物を用いて得られた保護膜を、それぞれ便宜上、実

施例 2 ～ 5 及び比較例 1 の保護膜と言う。

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の保護膜の形成方法と、それら保護膜の形成された基板の評価方法及び結果について、以下に示す。

[0092] [保護膜形成方法]

ディップコーターを用い、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 のコーティング用組成物をそれぞれ、厚さ 0.7 mm のソーダライムガラスの両面に塗布し、それぞれ塗膜を形成した。その後、クリーンオーブンで 80℃、3 分間の乾燥を行った後、クリーンオーブン中、300℃で 30 分間加熱し、各塗膜を硬化させ、各基板上に、厚さ 100 nm の実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の保護膜を形成した。

[0093] [膜評価：高温高湿試験後の H A Z E 値]

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の保護膜の形成された各基板を用い、その H A Z E 値（ヘイズ値）測定を行った。

比較例 2 として、いずれの保護膜も形成されていない、基板（ソーダライムガラスのみ）を用い、その H A Z E 測定を行った。

測定結果は、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 について、「試験前 H A Z E」として表 2 にまとめて示した。

[0094] 次に、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 の保護膜の形成された各基板、及び、比較例 2 として、いずれの保護膜も形成されていない基板（ソーダライムガラスのみ）を用い、エスベック社製の小型環境試験器（SH-221）にて、温度 85℃、湿度 85%RH の条件で、1000 時間の高温高湿試験を実施した。その後、高温高湿試験後の各基板の H A Z E 測定を行った。

測定結果は、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 について、「試験後 H A Z E」として表 2 にまとめて示した。

[0095] [H A Z E 測定]

H A Z E 値の測定は、東京電色社製の分光ヘイズメーター（TC-1800H）を用いて行った。

[0096]

[表2]

	試験前 HAZE	試験後 HAZE
実施例1	0.0	0.0
実施例2	0.0	0.0
実施例3	0.0	0.0
実施例4	0.0	0.0
実施例5	0.0	0.0
実施例6	0.0	0.0
比較例1	0.0	1.9
比較例2	0.0	8.8

[0097] 表2に示されるように、比較例2の基板では、高温高湿試験前の初期状態においてHAZE値が0.0であったが、高温高湿試験により、HAZE値が8.8に上昇し、顕著な白化が生じることがわかった。

[0098] 一方、実施例1～5の基板では、高温高湿試験を実施した後でも、試験前と同様に、HAZE値は0.0のままであって、白化は生じていないことがわかった。

これに比較し、比較例1の基板では、高温高湿試験を実施した後にHAZE値が1.9となり、実施例1～5の基板の場合よりも、高いHAZE値を示して白化が生じていることがわかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明のガラス基板の保護膜形成に用いられる組成物は、ガラス基板に塗布するにより、高耐候性のガラス基板を提供することが可能であり、太陽電池や、液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示素子等の半導体装置用の基板、特に、液晶表示装置用薄膜トランジスタ、薄膜有機エレクトロルミネッセンス表示素子等の薄膜半導体装置用の基板として、また、薄膜型リチウム電池の電極形成用基板として有用である。

[0100] なお、2013年1月31日に出願された日本特許出願2013-016730号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0101] 1、1 1 太陽電池用基板
 2、1 2 ガラス基板
 3、3'、1 3 保護膜

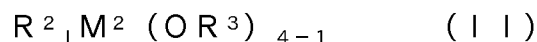
請求の範囲

[請求項1] ガラス基板と該ガラス基板の表面に形成された保護膜とを有するガラス基板であって、

前記保護膜は、下記式 (I) 及び／又は (II) で示される金属アルコキシド（金属アルコキシドの部分縮合物も含む。）を、下記式 (III) で示される金属塩の存在下に有機溶媒中で加水分解・縮合し、さらに析出防止剤を添加して得られる組成物を用いて形成されることを特徴とする、デバイスの最前面に用いるガラス基板。



(M^1 は珪素、チタン、タンタル、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、マグネシウム、錫及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。 R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す。 n は M^1 の価数を表す。)



(M^2 は珪素を表す。 R^2 は、水素原子、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基、及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよく、かつヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニル基若しくはシクロヘキシル基を表す。 R^3 は、炭素数1～5のアルキル基を表す。 l は1～3の整数を表す。)



(M^3 は金属を表す。 X は塩素、硝酸、硫酸、酢酸、蔞酸、スルファミン酸、スルホン酸、アセト酢酸、アセチルアセトナート又はこれらの塩基性塩を表す。 m は M^3 の価数を表す。)

[請求項2] 前記式 (II) における R^2 は、水素原子、又は、ハロゲン原子、ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、フェニ

ル基、及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも１種で置換されていてもよく、かつヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基である請求項１に記載のガラス基板。

[請求項３] 前記金属アルコキシドが、シリコンアルコキシドを含有するか、又は全てシリコンアルコキシドである請求項１又は２に記載のガラス基板。

[請求項４] 前記金属アルコキシドが、チタンアルコキシドを含有する請求項１又は２に記載のガラス基板。

[請求項５] 前記金属アルコキシドが、シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合物である請求項１、２又は４に記載のガラス基板。

[請求項６] 前記金属アルコキシドが、全てチタンアルコキシドである請求項１に記載のガラス基板。

[請求項７] 前記析出防止剤が、Ｎ－メチル－ピロリドン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール及びこれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも１つである請求項１～６のいずれか１項に記載のガラス基板。

[請求項８] 前記組成物中に含まれる、金属アルコキシドの金属原子の合計（ $M^1 + M^2$ ）と金属塩の金属原子（ M^3 ）とのモル比が以下の式を満たす請求項１～７のいずれか１項に記載のガラス基板。

$$0.01 \leq M^3 / (M^1 + M^2) \leq 0.7$$

[請求項９] 前記金属塩は、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属塩化物、金属蔞酸塩、金属スルファミン酸塩、金属スルホン酸塩、金属アセト酢酸塩、金属アセチルアセトナート及びそれら塩基性塩からなる群より選択された少なくとも１種である請求項１～８のいずれか１項に記載のガラス基板。

[請求項１０] 式（１）の M^3 が、アルミニウム、インジウム、亜鉛、ジルコニウム、ビスマス、ランタン、タンタル、イットリウム及びセリウム

からなる群より選択された少なくとも１種である請求項１～９のいずれか１項に記載のガラス基板。

[請求項11] 前記有機溶媒が、アルキレングリコール類又はそのモノエーテル誘導体を含む請求項４～６のいずれか１項に記載のガラス基板。

[請求項12] 請求項１～１１いずれか１項に記載のガラス基板を用いる太陽電池用ガラス基板。

[請求項13] 請求項１～１１いずれか１項に記載のガラス基板を用いるディスプレイ用ガラス基板。

[請求項14] 請求項１２に記載のガラス基板を用いる太陽電池。

[請求項15] 請求項１３に記載のガラス基板を用いるディスプレイ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C17/25(2006.01) i, H01L31/04(2014.01) 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)

C03C15/00-23/00, H01L31/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 02-258646 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 October 1990 (19.10.1990), claims; Industrial Field of Invention; Prior Art; each example & US 5091009 A & EP 374754 A1 & DE 68910654 T & DE 68910654 D & NO 895079 A & KR 10-0130759 B & NO 895079 D0	1-15
X	JP 2003-522092 A (Denglas Technologies, L.L.C.), 22 July 2003 (22.07.2003), paragraphs [0003], [0031]; examples 1, 2 & US 2002/0122962 A1 & US 2005/0158591 A1 & EP 1268188 A & WO 2001/058681 A1 & AU 3817201 A & CN 1400939 A	1-15

☒ 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
25 April, 2014 (25.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-263620 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), paragraphs [0002], [0106], [0132] to [0133] & US 2007/0154561 A1 & EP 1716077 A & WO 2005/076752 A2 & KR 10-2006-0122963 A & CN 1922104 A	1, 2, 4, 6, 7, 9, 11, 13, 15
X	JP 2000-281384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), paragraphs [0002], [0029] to [0036] (Family: none)	1-3, 7, 9-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C17/25(2006.01)i, H01L31/04(2014.01)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. C03C15/00-23/00, H01L31/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

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 02-258646 A (日産化学工業株式会社) 1990.10.19, 特許請求の範囲, 産業上の利用分野, 従来の技術, 各実施例 & US 5091009 A & EP 374754 A1 & DE 68910654 T & DE 68910654 D & NO 895079 A & KR 10-0130759 B & NO 895079 D0	1-15
X	JP 2003-522092 A (デングラス テクノロジーズ エルエルシー.) 2003.07.22, 段落[0003], [0031], 実施例 1, 実施例 2 & US 2002/0122962 A1 & US 2005/0158591 A1 & EP 1268188 A & WO 2001/058681 A1 & AU 3817201 A & CN 1400939 A	1-15

☒ 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

25.04.2014

国際調査報告の発送日

13.05.2014

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）

若土 雅之

4 T

3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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 2005-263620 A (株式会社日本触媒) 2005.09.29, 段落[0002], [0106], [0132]-[0133] & US 2007/0154561 A1 & EP 1716077 A & WO 2005/076752 A2 & KR 10-2006-0122963 A & CN 1922104 A	1,2,4,6,7,9,11, 13,15
X	JP 2000-281384 A (旭硝子株式会社) 2000.10.10, 段落[0002], [0029]-[0036] (ファミリーなし)	1-3,7,9-11