

(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
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102346 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/0749 (2012.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051693
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)
- (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 2011-016475 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 埴 優 (HANAWA Yu) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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). 中島 哲也(NA-KASHIMA Tetsuya) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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). 関根 朋美(SEKINE Tomomi) [JP/JP]; 〒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: 小栗 昌平, 外(OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

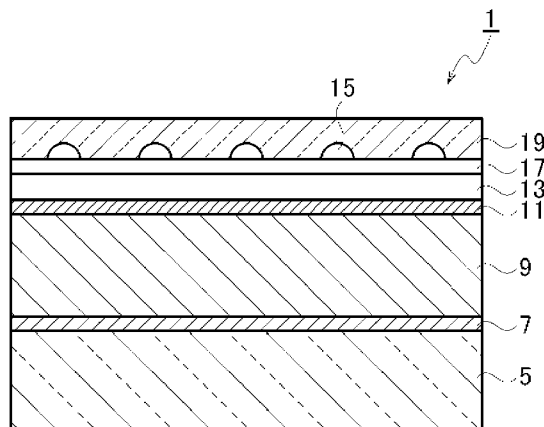
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: GLASS SUBSTRATE FOR Cu-In-Ga-Se SOLAR CELLS 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

[図1]



(57) Abstract: Provided is a glass substrate for Cu-In-Ga-Se solar cells that contains, as given in standard mole percentages for the oxides, 60 - 75% SiO₂, 1 - 7.5% Al₂O₃, 0 - 1% B₂O₃, 8.5 - 12.5% MgO, 1 - 6.5% CaO, 0 - 3% SrO, 0 - 3% BaO, 0 - 3% ZrO₂, 0 - 3% TiO₂, 1 - 8% Na₂O, and 2 - 12% K₂O, such that MgO + CaO + SrO + BaO is 10 - 24%, Na₂O + K₂O is 5 - 15%, MgO/Al₂O₃ is 1.3 or greater, (2Na₂O + K₂O + SrO + BaO)/(Al₂O₃ + ZrO₂) is 3.3 or lower, Na₂O/K₂O is 0.2 - 2.0, Al₂O₃ ≥ -0.94MgO + 11, and CaO ≥ -0.48MgO + 6.5. The glass transition temperature is 640°C or greater; the average coefficient of thermal expansion in the temperature range 50-350°C is 70 × 10⁻⁷ - 90 × 10⁻⁷/°C; the temperature (T₄) where the viscosity is 10⁴ dPa·s is 1230°C or less; the temperature (T₂) where the viscosity is 10² dPa·s is 1650°C or less; the relationship between T₄ and the devitrification temperature (T_L) is T₄ - T_L ≥ -30°C; and the density is 2.7 g/cm³. Thus, a glass substrate for CIGS solar cells that satisfies the characteristics for high power generation efficiency, high glass transition temperature, prescribed average coefficient of thermal expansion, high glass strength, low glass density, solubility during plate glass manufacturing, formability, and devitrification prevention with a good balance and a solar cell using the same can be provided.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/102346 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

下記酸化物基準のモル百分率表示で、 SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を1～7.5%、 B_2O_3 を0～1%、 MgO を8.5～12.5%、 CaO を1～6.5%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 ZrO_2 を0～3%、 TiO_2 を0～3%、 Na_2O を1～8%、 K_2O を2～12%含有し、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が10～24%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が5～15%、 $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1.3以上、 $(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が3.3以下、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ が0.2～2.0、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94$ 、 $\text{MgO} + 11$ 、 $\text{CaO} \geq -0.48$ 、 $\text{MgO} + 6.5$ であり、ガラス転移点温度が640℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 (T_4) が1230℃以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 (T_2) が1650℃以下、前記 T_4 と失透温度 (T_L) との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ 、密度が $2.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であるCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板を提供する。それにより、高い発電効率と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を提供する。

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、典型的にはガラス基板とカバーガラスとを有し、該ガラス基板とカバーガラスとの間に、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および2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平11－135819号公報

特許文献2：日本国特開2011－9287号公報

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C I G S光電変換層（以下、「C I G S層」ともいう）が形成されるが、特許文献1および2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うることが要求される。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。しかし、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。

また、特許文献2の方法は、アルカリ制御層を設けることで、高歪点ガラスに含まれる低濃度のアルカリ元素を効率よくp型光吸収層に拡散することを目的としている。しかし、アルカリ制御層を設ける工程が増えるためコストがかかり、またアルカリ制御層によりアルカリ元素の拡散が不十分になり、効率低下のおそれがある。

[0006] 本発明者等は、ガラス基板のアルカリを所定範囲で増やすことによって発電効率を高くすることができることを発見したが、アルカリの増量はガラス転移点温度（ T_g ）の低下を招くという問題があった。

[0007] 一方で、ガラス基板上のC I G S層の成膜中または成膜後の剥離を防止するためには、ガラス基板は、所定の平均熱膨張係数を有することが求められる。

[0008] さらに、C I G S太陽電池の製造および使用の観点から、ガラス基板の強度向上および軽量化、また板ガラス生産時に溶解性、成形性が良好なこと、失透しないことが求められる。

このようにC I G S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、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有することは困難であった。

[0009] 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、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

[0010] 本発明は以下のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板及び太陽電池を提供する。

(1) 下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO₂を60～75%、

Al₂O₃を1～7.5%、

B₂O₃を0～1%、

MgOを8.5～12.5%、

CaOを1～6.5%、

SrOを0～3%、

BaOを0～3%、

ZrO₂を0～3%、

TiO₂を0～3%、

Na₂Oを1～8%、

K₂Oを2～12%含有し、

MgO+CaO+SrO+BaOが10～24%、

Na₂O+K₂Oが5～15%、

MgO/Al₂O₃が1.3以上、

(2Na₂O+K₂O+SrO+BaO)/(Al₂O₃+ZrO₂)が3.3以下、

Na₂O/K₂Oが0.2～2.0、

Al₂O₃≥-0.94MgO+11、

CaO≥-0.48MgO+6.5であり、

ガラス転移点温度が640℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T₄)が1230℃以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T₂)が1650

℃以下、前記 T_4 と失透温度(T_L)との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ 、密度が 2.7 g/cm^3 以下であるCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

[0011] (2) 下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO₂を62～73%、

Al₂O₃を1.5～7%、

B₂O₃を0～1%、

MgOを9～12.5%、

CaOを1.5～6.5%、

SrOを0～2.5%、

BaOを0～2%、

ZrO₂を0.5～3%、

TiO₂を0～3%、

Na₂Oを1～7.5%、

K₂Oを2～10%含有し、

MgO+CaO+SrO+BaOが11～22%、

Na₂O+K₂Oが6～13%、

MgO/Al₂O₃が1.4以上、

$(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が0.5～3、

Na₂O/K₂Oが0.4～1.7、

$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 12$ 、

$\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 7$ であり、

ガラス転移点温度が645℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4\text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_4)が1220℃以下、粘度が $10^2\text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_2)が1630℃以下、前記 T_4 と失透温度(T_L)との関係が $T_4 - T_L \geq -20^\circ\text{C}$ 、密度が 2.65 g/cm^3 以下である上記(1)記載のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

[0012] (3) 下記酸化物基準のモル百分率表示で、

$MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ が 0.4 ~ 0.9 である上記

(1) または (2) に記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板
。

(4) 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、

前記ガラス基板と前記カバーガラスのうち少なくとも前記ガラス基板が、
(1) ~ (3) のいずれか一つに記載の Cu-In-Ga-Se 太陽電池用
ガラス基板である太陽電池。

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、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有することができる。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。

本願の開示は、2011年1月28日に出願された特願2011-016475号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

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、図2に示す太陽電池セルを8個並べた、評価用ガラス基板上の評価用 CIGS 太陽電池を示す。

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、下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO₂を60～75%、

Al₂O₃を1～7.5%、

B₂O₃を0～1%、

MgOを8.5～12.5%、

CaOを1～6.5%、

SrOを0～3%、

BaOを0～3%、

ZrO₂を0～3%、

TiO₂を0～3%、

Na₂Oを1～8%、

K₂Oを2～12%含有し、

MgO+CaO+SrO+BaOが10～24%、

Na₂O+K₂Oが5～15%、

MgO/Al₂O₃が1.3以上、

$(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が3.3以下、

Na₂O/K₂Oが0.2～2.0、

$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 11$ 、

$\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 6.5$ であり、

ガラス転移点温度が640℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T₄)が1230℃以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T₂)が1650℃以下、前記T₄と失透温度(T_L)との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ 、密度が $2.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である、Cu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板である。なおCu-In-Ga-Seを以下「CIGS」と記載する。

[0016] 本発明のC I G S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C I G S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。溶解時の粘性を上げ過ぎないようにするために750℃以下とするのが好ましい。より好ましくは720℃以下、さらに好ましくは690℃以下である。

[0017] 本発明のC I G S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 $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。 $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 未満または $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 超ではC I G S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 $85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

[0018] 本発明のC I G S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 (T_4) と失透温度 (T_L) との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ である。 $T_4 - T_L$ が -30°C 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。 $T_4 - T_L$ が好ましくは -20°C 以上、より好ましくは -10°C 以上、さらに好ましくは 0°C 以上、特に好ましくは 10°C 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、生産性向上を考慮すると、 T_4 は1230℃以下である。 T_4 は1220℃以下が好ましく、1210℃以下がより好ましい。

[0019] また、本発明のC I G S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、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1650℃以下とする。 T_2 は1630℃以下が好ましく、1620℃以下がより好ましい。

[0020] 本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板では、ヤング率が75 GPa以上が好ましい。ヤング率が75 GPaより小さいと、一定応力下でのひずみ量

が大きくなり、製造工程での反りが発生し不具合を生じ正常に成膜できないおそれがある。また、製品での反りが大きくなり好ましくない。より好ましくは 76 GPa 以上、さらに好ましくは 77 GPa 以上である。ヤング率は、フロート法やフュージョン法等の通常の方法でガラス基板を製造する場合に、容易に製造できるようなガラス組成範囲とすることを考慮すると、通常 90 GPa 以下である。

[0021] また、ヤング率（以下、「 E 」ともいう）を密度（以下、「 d 」ともいう）で割った比弾性率（ E/d ）は、 $28 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上が好ましい。比弾性率が $28 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ より小さいと、ローラー搬送中、もしくは部分的な支持の場合に自重で撓んでしまい、製造工程で正常に流動させられないおそれがある。より好ましくは $29 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $30 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上である。比弾性率は、フロート法やフュージョン法等の通常の方法でガラス基板を製造する場合に、容易に製造できるようなガラス組成範囲とすることを考慮すると、通常 $37.5 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。なお、比弾性率（ E/d ）を $28 \text{ GPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上とするには、ヤング率と密度を本願で特定する範囲とすればよい。

[0022] 本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板は、密度が $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましい。密度が $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ を超えると、製品質量が重くなり好ましくない。密度はより好ましくは $2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である。密度は、フロート法やフュージョン法等の通常の方法でガラス基板を製造する場合に、容易に製造できるようなガラス組成範囲とすることを考慮すると、通常 $2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である。

[0023] 本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板は、脆さ指標値が $7000 \text{ m}^{-1/2}$ 未満であるのが好ましい。脆さ指標値が $7000 \text{ m}^{-1/2}$ 以上であると、太陽電池の製造工程でガラス基板が割れやすくなり好ましくない。 $6900 \text{ m}^{-1/2}$ 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは $6800 \text{ m}^{-1/2}$ 以下である。

本発明において、ガラス基板の脆さ指標値は、下記式（１）により定義さ

れる「B」として得られるものである（J. Sehgal, et al., J. Mat. Sci. Lett., 14, 167 (1995)）。

$$c/a = 0.0056 B^{2/3} P^{1/6} \quad (1)$$

ここで、Pはビッカース圧子の押し込み荷重であり、a、cはそれぞれ、ビッカース圧痕の対角長および四隅から発生するクラックの長さ（圧痕を含む対称な2つのクラックの全長）である。各種ガラス基板の表面に打ち込んだビッカース圧痕の寸法と式（1）を用いて、脆さ指標値Bを算出することとする。

[0024] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板において上記組成に限定する理由は以下のとおりである。

SiO₂：ガラスの骨格を形成する成分で、60モル%（以下単に%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、50～350℃における平均熱膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは62%以上であり、より好ましくは63%以上であり、さらに好ましくは64%以上である。

しかし、75%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73%以下であり、より好ましくは70%以下であり、さらに好ましくは69%以下である。

[0025] Al₂O₃：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1%未満だとガラス転移点温度が低下するおそれがある。また50～350℃における平均熱膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは1.5%以上であり、より好ましくは2%以上である。さらに好ましくは3%以上である。

しかし、7.5%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7%以下である。

[0026] B₂O₃は、溶解性を向上させる等のために1%まで含有してもよい。含有量が1%を超えるとガラス転移点温度が下がる、または50～350℃にお

ける平均熱膨張係数が小さくなり、C I G S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。好ましくは含有量が0.5%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、「実質的に含有しない」とは、原料等から混入する不可避免の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。

[0027] MgO：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が、8.5%未満だとガラスの高温粘度が上昇し溶解性が悪化するおそれがある。また発電効率が低下するおそれがある。好ましくは9%以上であり、より好ましくは9.5%以上であり、さらに好ましくは10%以上である。

しかし、12.5%超では、50～350℃における平均熱膨張係数が増大するおそれがある。また失透温度が上昇するおそれがある。好ましくは12%以下である。

[0028] CaO：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1%以上、より好ましくは1.5%以上、さらに好ましくは2%以上である。しかし、6.5%超ではガラス基板の50～350℃における平均熱膨張係数が増大するおそれがある。また、ナトリウムがガラス基板中で移動しにくくなり発電効率が低下するおそれがある。好ましくは6%以下である。

[0029] SrO：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、3%超含有すると発電効率が低下し、またガラス基板の50～350℃における平均熱膨張係数が増大、密度が増大、後述する脆さ指標値が増加するおそれがある。2.5%以下が好ましく、2%以下であることがより好ましい。

[0030] BaO：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、3%超含有すると発電効率が低下し、また

ガラス基板の50～350℃における平均熱膨張係数が増大、密度が増大、脆さ指標値が増加するおそれがある。また、ヤング率が低下するおそれがある。2%以下が好ましく、1.5%以下であることがより好ましい。

[0031] ZrO_2 : 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、3%超含有すると発電効率が低下し、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。2.5%以下が好ましい。また、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上である。

[0032] TiO_2 : 溶解性の向上等のために3%まで含有してもよい。含有量が3%を超えると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2%以下であり、より好ましくは1%以下である。

[0033] 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、溶解を促進させる点から含量で10%以上含有する。しかし、含量で24%超では失透温度が上昇し、成形性が悪くなる恐れがある。11%以上が好ましく、12%以上がより好ましく、13%以上がさらに好ましい。また、22%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、19%以下がさらに好ましい。

[0034] また、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO は下記式(2)の値が0.4以上であることが好ましい。

$$MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO) \quad (2)$$

アルカリ土類金属は、光電変換層のp型半導体であるCIGS層へ拡散するとドナーとして働くため、発電効率を低下させるおそれがある。また、アルカリ土類金属の拡散は、太陽電池製造工程中のCIGS層を形成する際、Cu、In、GaとSeとの化合物形成に影響を与えると考えられ、その結果、結晶成長にも影響を与えると考えられる。例えば、Cu、In、Ga、Seの未反応元素が残存し、CIGS結晶の作製を妨げることが考えられる。その結果、発電効率も低下するおそれがある。一方でアルカリ土類金属元素はガラスの溶解性改善のために必須である。

[0035] 本発明者等は、Mgが他のアルカリ土類金属元素に比べ、ガラス基板からCIGS層へ拡散しにくいことを見出した。これは、Mgのイオン半径が他のアルカリ土類金属元素に比べて小さいために、MgOが相対的にガラス中のSiO₂の網目構造の骨格に近いところに入り込むことが出来、MgとOとの共有結合性が強まりMgが拡散しにくくなっているものと考えられる。その結果、ガラス中でもともとアルカリ土類金属が存在しうる場所をMgが埋めてしまうことで、Mg以外のアルカリ土類元素が存在しうる場所が減り、その結果、他のアルカリ土類元素も拡散しにくくなるものと考えられる。特に、Caが拡散しにくくなると、CaOを少なくしたときと同等の効果が期待され、前述のようにNaが拡散しやすくなり、発電効率向上につながることを期待される。CIGS層へのアルカリ土類金属の拡散を少なくするために、本発明では、前述のMgOの範囲に加え、アルカリ土類金属酸化物に占めるMgOの割合を規定した上記式(2)が0.4以上であることが好ましい。より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.55以上、特に好ましくは0.6以上である。

上記式(2)が0.9を超えると、溶解性が悪化する場合があるため、0.9以下であることが好ましい。より好ましくは0.85以下、さらに好ましくは0.8以下である。

[0036] 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1～8%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1%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1.5%以上であると好ましく、含有量が2%以上であるとより好ましい。

Na₂O含有量が8%を超えると50～350℃における平均熱膨張係数が大きくなり、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。含有量が7.5%

以下であると好ましく、7%以下であるとより好ましい。

[0037] K_2O : Na_2O と同様の効果があるため、2~12%含有させる。しかし、12%超では発電効率が低下し、また、ガラス転移点温度が低下し、50~350℃における平均熱膨張係数が大きくなるおそれがある。または、ヤング率が低下するおそれがある。含有する場合は2%以上であるのが好ましく、3%以上であるのがより好ましく、3.5%以上であるのがさらに好ましい。また、10%以下が好ましく、9%以下であることがより好ましく、8.5%以下であるのがさらに好ましい。

[0038] Na_2O および K_2O : ガラス溶解温度での粘性を十分に下げるために、またCIGS太陽電池の発電効率向上のために、 Na_2O および K_2O の含量は5~15%である。好ましくは6%以上であり、より好ましくは7%以上である。しかし、15%超ではガラス転移点温度が下がりすぎるおそれがある。13%以下が好ましく、12.5%以下であることがより好ましい。

[0039] また、 Na_2O と K_2O の比 Na_2O/K_2O は0.2以上である。 Na_2O 量が K_2O 量に対して少な過ぎると、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。好ましくは0.4以上、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.6以上である。しかし、2.0超ではガラス転移点温度が下がりすぎるおそれがある。1.7以下が好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.4以下であることがさらに好ましく、1.3以下であることが特に好ましい。

[0040] Na_2O 、 K_2O 、 MgO および CaO : Na_2O 、 K_2O はCIGS層の特性向上に有効で、 CaO はNaの拡散を阻害する因子であり、 MgO はCaの拡散を抑制することから、発電効率向上のためには $2 \times Na_2O + K_2O + MgO - CaO$ は16%以上30%以下が好ましい。16%より小さいと十分な発電効率が得られず、30%より大きいとTgが低下するおそれがある。より好ましくは17%以上、さらに好ましくは17.5%以上、特に好ましくは18%以上である。また、より好ましくは28%以下、さらに好ましくは26%以下、特に好ましくは24%以下である。

[0041] Al_2O_3 および MgO ：失透温度の上昇を抑制するために、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比を1.3以上とする。1.3未満では失透温度が上昇するおそれがある。好ましくは1.4以上、より好ましくは1.5以上である。また、耐候性、化学的耐久性を考慮すると5以下が好ましく、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下である。

[0042] また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 11$ とする。この場合に、本発明において T_g を容易に 640°C 以上にすることができることを本発明者等は見出した。これは、 Al_2O_3 と MgO は他の元素に比べ、 T_g を上昇させる効果が大きいと考えられる。係数0.94は、 MgO の T_g を上昇させる効果が Al_2O_3 より若干劣っていることを意味する。好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 12$ 、より好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 13$ 、さらに好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 13.5$ 、特に好ましくは $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 14$ である。

[0043] CaO および MgO ： $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 6.5$ とする。この場合に、本発明において T_4 を容易に 1230°C 以下にすることができることを本発明者等は見出した。これは、 CaO と MgO は他の元素に比べ、 T_g を維持しつつ T_4 を下げる効果が大きいと考えられる。係数0.48は、 MgO の寄与が CaO の約 $1/2$ であることを意味する。好ましくは $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 7$ 、より好ましくは $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 7.5$ 、さらに好ましくは $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 8$ である。

[0044] Na_2O 、 K_2O 、 SrO 、 BaO 、 Al_2O_3 および ZrO_2 ：ガラス転移点温度を十分に高く保つため、さらに、耐候性を向上させるため、下記式(3)の値を3.3以下とする。

$$(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2) \quad (3)$$

本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記の各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式で得られる値が3.3以下となる場合に、ガラス転移点温度を十分に高く保ちつつ、発電効率が良好となることを見出した。好ましくは3以下であり、より好ましくは2.8以下である。

3. 3を超えると、ガラス転移点温度が低くなる、もしくは耐候性が悪化するおそれがある。また、数値が低くなりすぎると高温での粘性が高くなり、溶解性や成形性が低下する傾向があるため好ましくは0.5以上であり、より好ましくは1以上である。

なお、 Na_2O に2の係数が付いているのは T_g を低くする効果が他の成分より高いためである。

[0045] 本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板は、下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2 を62～73%、

Al_2O_3 を1.5～7%、

B_2O_3 を0～1%、

MgO を9～12.5%、

CaO を1.5～6.5%、

SrO を0～2.5%、

BaO を0～2%、

ZrO_2 を0.5～3%、

TiO_2 を0～3%、

Na_2O を1～7.5%、

K_2O を2～10%含有し、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が11～22%、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が6～13%、

$\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1.4以上、

$(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が0.5～3、

$\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ が0.4～1.7、

$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 12$ 、

$\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 7$ であり、

ガラス転移点温度が645℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数

が $70 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 (T_4) が 1220°C 以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度 (T_2) が 1630°C 以下、前記 T_4 と失透温度 (T_L) との関係が $T_4 - T_L \geq -20^\circ\text{C}$ 、密度が 2.65 g/cm^3 以下である Cu-In-Ga-Se 太陽電池用ガラス基板が好ましい。

[0046] 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、それぞれ 1% 以下、合計で 5% 以下含有してもよい。たとえば、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 、 TiO_2 、 P_2O_5 等を含む場合がある。

[0047] また、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため、ガラス基板の組成物中に SO_3 、F、Cl、 SnO_2 をそれぞれ 1% 以下、含量で 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。

ガラス基板の化学的耐久性向上のため、ガラス基板の組成物中に Y_2O_3 、 La_2O_3 を含量で 2% 以下含有させてもよい。

[0048] ガラス基板の色調を調整するため、ガラス中に Fe_2O_3 等の着色剤を含むしてもよい。このような着色剤の含有量は、含量で 1% 以下が好ましい。

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 CIGS 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、フュージョン法による成形により製造してもよい。

[0049] <本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板の製造方法>

本発明の CIGS 太陽電池用ガラス基板の製造方法について説明する。

本発明の CIGS 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 CIGS 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。

[0050] 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、 $1550\sim 1700^\circ\text{C}$ 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。

[0051] <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太陽電池のガラス基板、またカバーガラスとしても好適である。特に本発明のガラス基板は、セレン化法により製造されるC I G S太陽電池用ガラス基板として好適である。

本発明のC I G S太陽電池用ガラス基板をC I G S太陽電池のガラス基板に適用する場合、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。またガラス基板にC I G S層を付与する方法は特に制限されない。

本願発明の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 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600\sim 700^\circ\text{C}$ 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C I G S太陽電池のガラス基板

のみに使用する場合、カバーガラス等は特に制限されない。カバーガラスの組成の他の例は、ソーダライムガラス等が挙げられる。

[0052] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板をCIGS太陽電池のカバーガラスとして使用する場合、カバーガラスの厚さは3mm以下とするのが好ましく、より好ましくは2mm以下、さらに好ましくは1.5mm以下である。またCIGS層を有するガラス基板にカバーガラスを組立てる方法は特に制限されない。

本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板を用いることで、加熱して組立てる場合、その加熱温度を500～700℃、好ましくは600～700℃とすることができる。

[0053] 本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板をCIGS太陽電池のガラス基板およびカバーガラスに併用すると、50～350℃における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。

[0054] <本発明におけるCIGS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配置されるCu-In-Ga-Seの光電変換層と、を有し、

上記ガラス基板と上記カバーガラスのうち少なくとも上記ガラス基板が、本発明のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板である。

[0055] 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CIGS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CIGS層9を有する。ガラス基板5は、上記で説明した本発明のCIGS太陽電池用ガラス基板からなるのが好ましい。太陽電池1はガラス基板5上にプラス

電極 7 であるモリブデン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 $Cu (In_{1-x}Ga_x) Se_2$ 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。

C I G S 層 9 上にはバッファ層 11 として、CdS (硫化カドミウム)、ZnS (亜鉛硫化物) 層、ZnO (酸化亜鉛) 層、Zn(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 11 を介して、ZnO、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。

[0056] 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は樹脂封止したり接着用の透明樹脂で接着される。カバーガラスは、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。

本発明において C I G S 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 C I G S 太陽電池用ガラス基板と同じ材料、そのほかのガラス、樹脂等が挙げられる。

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。

[0057] 本発明の C I G S 太陽電池用ガラス基板を用いた太陽電池は、発電効率が 12% 以上であることが好ましい。より好ましくは 12.5% 以上、さらに好ましくは 13% 以上、特に好ましくは 13.5% 以上である。なお、ここでいう発電効率は、後述の実施例で用いた発電効率の評価方法によって得られる発電効率とする。

実施例

[0058] 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及び製造例に限定されない。

本発明の C I G S 太陽電池用ガラス基板の実施例 (例 1 ~ 35) および比

較例（例 36～42）を示す。なお表 1～6 中のかっこは、計算値である。

[0059] 表 1～6 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原料 100 質量部に対し、硫酸塩を SO_3 換算で 0.1 質量部原料に添加し、白金坩堝を用いて 1600℃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 50～350℃における平均熱膨張係数（単位： $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ）、ガラス転移点温度 T_g （単位： $^\circ\text{C}$ ）、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： $^\circ\text{C}$ ）、密度（単位： g/cm^3 ）、脆さ指標値（単位： $\text{m}^{-1/2}$ ）、ヤング率（単位： GPa ）、発電効率（単位：%）、Ca 拡散量、Na 拡散量を測定し、表 1～6 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。

[0060] (1) T_g ： T_g は TMA を用いて測定した値であり、JIS R3103-3（2001 年度）により求めた。

(2) 50～350℃の平均熱膨張係数：示差熱膨張計（TMA）を用いて測定し、JIS R3102（1995 年度）より求めた。

(3) 粘度：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。

[0061] (4) 失透温度（ T_L ）：ガラス板から切り出したガラス塊 5 g 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。

(5) 密度：泡を含まない約 20 g のガラス塊をアルキメデス法によって測

定した。

(6) 脆さ指標値：前述の各種ガラス板をガラス基板とし、そのガラス基板の表面に打ち込んだビッカース圧痕の寸法と上記式(1)を用いて、脆さ指標値Bを算出する。

(7) ヤング率：厚み7～10mmのガラスについて、超音波パルス法により測定した。

[0062] (8) 発電効率：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、これを用いて発電効率について評価を行った。結果を表1～6に示す。

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のモリブデン膜を得た。

プラス電極7a(モリブデン膜)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(原子比)が0.8、Ga/(Ga+In)比(原子比)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。

[0063] 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%である。以下、該雰囲気を「セレン化水素雰囲気」という)、またはアルゴンおよび硫化水素混合雰囲気(硫化水素はアルゴンに対

し5体積%である。以下、該雰囲気を「硫化水素雰囲気」という)にて加熱処理した。

まず、条件1では、セレン化水素雰囲気にて、第1段階として250℃で30分保持を行い、CuとInとGaとを、Seと反応させて、その後、第2段階としてさらに520℃で60分保持してCIGS結晶を成長させることでCIGS層9aを得た。

また、条件2では、セレン化水素雰囲気にて、第1段階として250℃で30分保持を行い、CuとInとGaとを、Seと反応させて、その後、第2段階として硫化水素雰囲気に置換した後、さらに600℃で30分保持することによりCIGS結晶を硫化処理し、CIGS結晶の一部のSeをSに置換することで、条件1に比べてバンドギャップの大きいCIGS層9aを得た。

どちらの条件においても、得られたCIGS層9aの厚みは2μmであった。

[0064] 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15M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℃にしておいた恒温バス槽に入れ、CdS層を50～80nm成膜した。

[0065] さらにCdS層上にスパッタ装置にて、透明導電膜13a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(AI₂O₃を1.5wt%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480nmの2層構成の透明導電膜13aを得た。

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

[0066] 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 C I G S 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 C I G S 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℃ 一定に温度調節機にて制御した。疑似太陽光を照射し、10 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。

[0067] この照射時の電流と電圧特性から発電効率を下記式（4）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 1～6 に示す。試験に用いた光源の照度は 0.1 W/cm² であった。

$$\text{発電効率} [\%] = V_{oc} [V] \times J_{sc} [A/cm^2] \times FF [\text{無次元}] \times 100 / \text{試験に用いる光源の照度} [W/cm^2] \quad \text{式 (4)}$$

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] （９） Ca 拡散量：アルカリ土類元素の拡散に対するガラス基板の効果を見るために、上記（８）の発電効率の評価における太陽電池作製の RTA 処理の第１段階終了直後において、アルカリ土類元素の拡散量として Ca 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１段階終了後、試料を二次イオン質量分析法（ $SIMS$ 、アルバック・ファイ社製の製品名： $ADEPT1010$ を使用）にてモリブデン膜中の ^{40}Ca の積分強度を測定し、 Ca 拡散量の指標とした。

なお、 $SIMS$ による積分強度の測定は、測定日毎にリファレンスとして例１０のガラス基板を測定し、その値を基準にした数値を Ca 拡散量とした。

[0071] （１０） Na 拡散量：アルカリ元素の拡散に対するガラス基板の効果を見るために、上記（８）の発電効率の評価における太陽電池作製の RTA 処理の第１段階終了直後において、アルカリ元素の拡散量として Na 拡散量を測定した。測定方法は上記（９）の Ca 拡散量の測定方法と同様の方法にて、試料を二次イオン質量分析法（ $SIMS$ ）にてモリブデン膜中の ^{23}Na の積分強度を測定し、 Na 拡散量の指標とした。

なお、 $SIMS$ による積分強度の測定は、測定日毎にリファレンスとして例１０のガラス基板を測定し、その値を基準にした数値を Na 拡散量とした。

[0072] ガラス中の SO_3 残存量は $100 \sim 500 \text{ ppm}$ であった。

[0073]

[表1]

組成[mol%]	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
SiO ₂	64.5	66.0	69.5	68.5	66.0	66.0	65.75
Al ₂ O ₃	6.5	5.0	2.0	3.5	6.0	6.0	6.5
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
MgO	12.0	11.5	12.0	12.0	11.0	10.0	10.25
CaO	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.25
SrO	1.0	1.0	1.5	0	0.5	0	0
BaO	0	0.5	1.0	0	0.5	0	0
ZrO ₂	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.75
TiO ₂	0	0	0	0	0	2.0	0
Na ₂ O	4.5	5.0	1.5	3.5	5.0	5.0	6.25
K ₂ O	7.0	5.5	7.0	7.0	6.0	6.0	4.25
MgO+CaO +SrO+BaO	15.5	16.5	18.0	15.5	15.5	13.5	15.5
Na ₂ O+K ₂ O	11.5	10.5	8.5	10.5	11.0	11.0	10.5
MgO/Al ₂ O ₃	1.85	2.30	6.00	3.43	1.83	1.67	1.58
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	2.00	2.43	3.13	2.55	2.27	2.13	2.03
Na ₂ O/K ₂ O	0.64	0.91	0.21	0.50	0.83	0.83	1.47
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	25.50	23.50	18.50	22.50	23.50	22.50	21.75
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.77	0.70	0.67	0.77	0.71	0.74	0.66
-0.94MgO+11	-0.28	0.19	-0.28	-0.28	0.66	1.60	1.37
-0.94MgO+12	0.72	1.19	0.72	0.72	1.66	2.60	2.37
-0.48MgO+6.5	0.74	0.98	0.74	0.74	1.22	1.70	1.58
-0.48MgO+7	1.24	1.48	1.24	1.24	1.72	2.20	2.08
密度(g/cm ³)	(2.54)	(2.56)	(2.57)	2.51	2.54	2.52	2.54
平均線膨張係数 (x10 ⁻⁷ /°C)	(79)	(76)	(72)	76	79	77	78
T _g (°C)	(662)	(653)	(661)	660	650	651	652
T ₄ (°C)	(1226)	(1197)	(1208)	(1217)	(1213)	1213	(1201)
T ₂ (°C)	(1648)	(1616)	(1627)	(1648)	(1641)	1626	(1625)
失透温度T _L (°C)	1225	1175	1200	1200	1200	1200	1220
T ₄ -T _L (°C)	1	22	8	17	13	13	-19
脆さ指標値(m ^{-1/2})	(5950)	(6150)	(6200)	5850	6050	5900	5800
ヤング率(GPa)	(76.4)	(77.6)	(76.5)	74.9	(76.1)	(77.5)	(78.2)
比弾性率 (GPa·cm ³ /g)	(30.1)	(30.3)	(29.8)	(29.8)	(30.0)	(30.8)	(30.8)
発電効率(%) (条件1)				12.4			
Voc(V) (条件1)				0.55			
Jsc(mA/cm ²) (条件1)				39.9			
FF(条件1)				0.56			
発電効率(%) (条件2)				13.5	13.7	15.2	14.9
Voc(V) (条件2)				0.61	0.64	0.64	0.64
Jsc(mA/cm ²) (条件2)				34.9	31.0	33.5	32.5
FF(条件2)				0.63	0.69	0.71	0.72
Ca拡散量				306			
Na拡散量				7.8			

[0074]

[表2]

組成[mol%]	例8	例9	例10	例11	例12	例13
SiO ₂	66.0	65.25	65.5	66.0	66.25	66.5
Al ₂ O ₃	6.25	6.25	6.0	5.5	5.5	5.0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
MgO	10.0	10.0	11.0	10.25	10.5	12.0
CaO	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5	5.0
SrO	0	0.75	0.5	0.75	0.75	0
BaO	0	0.5	0.25	0.25	1.0	0
ZrO ₂	1.75	1.75	1.75	1.75	1.5	1.5
TiO ₂	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	6.0	5.0	5.0	4.5	4.0	4.0
K ₂ O	4.5	5.0	5.0	5.5	5.0	6.0
MgO+CaO +SrO+BaO	15.5	16.8	16.8	16.8	17.8	17.0
Na ₂ O+K ₂ O	10.5	10.0	10.0	10.0	9.0	10.0
MgO/Al ₂ O ₃	1.60	1.60	1.83	1.86	1.91	2.40
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	2.06	2.03	2.03	2.14	2.11	2.15
Na ₂ O/K ₂ O	1.33	1.00	1.00	0.82	0.80	0.67
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	21.00	19.50	21.00	19.25	18.00	21.00
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.65	0.60	0.66	0.61	0.59	0.71
-0.94MgO+11	1.60	1.60	0.66	1.37	1.13	-0.28
-0.94MgO+12	2.60	2.60	1.66	2.37	2.13	0.72
-0.48MgO+6.5	1.70	1.70	1.22	1.58	1.46	0.74
-0.48MgO+7	2.20	2.20	1.72	2.08	1.96	1.24
密度(g/cm ³)	2.54	2.57	2.55	2.56	2.58	2.52
平均線膨張係数 (x10 ⁻⁷ /°C)	79	77	76	75	75.0	75.0
T _g (°C)	650	653	657	652	655	655
T ₄ (°C)	(1200)	1200	1202	1207	1216	(1201)
T ₂ (°C)	(1623)	1597	1596	1612	1625	(1622)
失透温度T ₁ (°C)	1220	1230	1215	1215	1215	1230
T ₄ -T ₁ (°C)	-20	-30	-13	-8	1	-29
脆さ指標値(m ^{-1/2})	6150	6200	6100	5900	6150	6050
ヤング率(GPa)	(77.9)	(78.0)	78.4	(77.6)	77.3	(77.5)
比弾性率 (GPa·cm ³ /g)	(30.7)	(30.4)	31.2	(30.3)	(30.8)	(30.8)
発電効率(%) (条件1)			13.9		14.9	
Voc(V) (条件1)			0.55		0.55	
Jsc(mA/cm ²) (条件1)			40.1		40.4	
FF(条件1)			0.63		0.67	
発電効率(%) (条件2)	12.1	15.7	14.3	15.9	14.1	15.2
Voc(V) (条件2)	0.63	0.64	0.64	0.64	0.62	0.62
Jsc(mA/cm ²) (条件2)	31.2	34.9	31.6	35.5	33.3	34.7
FF(条件2)	0.62	0.70	0.71	0.70	0.68	0.71
Ca拡散量			311	235	-	
Na拡散量			8.9	10.3	6.9	

[0075]

[表3]

組成[mol%]	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20
SiO ₂	66.25	66.5	64.75	66.5	65.5	65.5	65.5
Al ₂ O ₃	6.75	7.0	6.5	6.25	6.0	5.5	6.0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
MgO	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.25	11.0
CaO	5.5	5.75	5.0	4.25	5.0	5.25	4.75
SrO	1.0	0.25	1.0	1.0	0.62	0.62	0.62
BaO	1.25	1.5	0	0	0.13	0.13	0.13
ZrO ₂	0.25	0	2.0	1.75	1.75	1.75	1.75
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	4.0	4.25	4.5	4.75	3.0	3.0	3.25
K ₂ O	4.0	3.75	5.25	4.50	7.0	7.0	7.0
MgO+CaO +SrO+BaO	18.8	18.5	17.0	16.3	16.8	17.3	16.5
Na ₂ O+K ₂ O	8.0	8.0	9.8	9.3	10.0	10.0	10.3
MgO/Al ₂ O ₃	1.63	1.57	1.69	1.76	1.83	2.05	1.83
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	2.04	2.00	1.79	1.88	1.77	1.90	1.84
Na ₂ O/K ₂ O	1.00	1.13	0.86	1.06	0.43	0.43	0.46
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	17.50	17.50	20.25	20.75	19.00	19.00	19.75
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.59	0.59	0.65	0.68	0.66	0.65	0.67
-0.94MgO+11	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.43	0.66
-0.94MgO+12	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66	1.43	1.66
-0.48MgO+6.5	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.10	1.22
-0.48MgO+7	1.72	1.72	1.72	1.72	1.72	1.60	1.72
密度(g/cm ³)	(2.55)	(2.54)	2.57	2.55	2.55	(2.54)	2.55
平均線膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	73	72	76	73	78	(75)	78
T _g ($^{\circ}\text{C}$)	658	659	668	668	674	(679)	670
T ₄ ($^{\circ}\text{C}$)	1215	(1208)	1212	1226	1227	(1230)	(1219)
T ₂ ($^{\circ}\text{C}$)	1630	(1631)	1615	1635	1635	(1650)	(1636)
失透温度T _L ($^{\circ}\text{C}$)	1235	1238	1220	1240	1226	1246	<1220
T ₄ -T _L ($^{\circ}\text{C}$)	-20	-30	-8	-14	1	-16	>-1
脆さ指標値(m ^{-1/2})	5900	(6050)	(5950)	(5850)	(5900)	(5950)	6050
ヤング率(GPa)	(78.2)	(77.8)	(78.9)	(78.6)	(76.9)	(76.7)	(76.7)
比弾性率 (GPa $\cdot\text{cm}^3/\text{g}$)	(30.7)	(30.6)	(30.7)	(30.8)	(30.2)	(30.2)	(30.1)
発電効率(%) (条件1)							
Voc(V) (条件1)							
Jsc(mA/cm ²) (条件1)							
FF(条件1)							
発電効率(%) (条件2)	15.0	14.9					13.6
Voc(V) (条件2)	0.62	0.63					0.62
Jsc(mA/cm ²) (条件2)	34.5	34.5					34.1
FF(条件2)	0.71	0.69					0.64
Ca拡散量							268
Na拡散量							5.4

[0076]

[表4]

組成[mol%]	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
SiO ₂	65.0	66.5	65.5	65.5	65.5	65.5	65.5
Al ₂ O ₃	6.35	4.75	6.0	5.5	5.5	6.0	6.5
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
MgO	11.0	11.75	10.5	10.5	11.0	11.0	11.0
CaO	4.8	4.5	4.5	4.0	5.0	5.0	5.25
SrO	0.75	0	1.0	0	0	0.5	0.5
BaO	0.1	0	0	0	0	0.25	0.5
ZrO ₂	2.0	1.75	1.5	1.5	1.0	0.25	0
TiO ₂			1.0	3.0	2.5	2.5	2.25
Na ₂ O	4.5	4.0	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5
K ₂ O	5.5	6.75	5.0	5.0	4.5	4.5	4.0
MgO+CaO +SrO+BaO	16.7	16.3	16.0	14.5	16.0	16.8	17.3
Na ₂ O+K ₂ O	10.0	10.8	10.0	10.0	9.5	9.0	8.5
MgO/Al ₂ O ₃	1.73	2.47	1.75	1.91	2.00	1.83	1.69
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	1.84	2.27	2.13	2.14	2.23	2.28	2.15
Na ₂ O/K ₂ O	0.82	0.59	1.00	1.00	1.11	1.00	1.13
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	20.70	22.00	21.00	21.50	20.50	19.50	18.75
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.66	0.72	0.66	0.72	0.69	0.66	0.64
-0.94MgO+11	0.66	-0.04	1.13	1.13	0.66	0.66	0.66
-0.94MgO+12	1.66	0.96	2.13	2.13	1.66	1.66	1.66
-0.48MgO+6.5	1.22	0.86	1.46	1.46	1.22	1.22	1.22
-0.48MgO+7	1.72	1.36	1.96	1.96	1.72	1.72	1.72
密度(g/cm ³)	2.57	(2.52)	(2.56)	(2.55)	(2.54)	(2.54)	(2.55)
平均線膨張係数 (x10 ⁻⁷ /°C)	77	(77)	76	76	75	73	71
T _g (°C)	665	(660)	654	652	650	652	659
T ₄ (°C)	1206	(1202)	1207	1200	(1193)	1186	(1204)
T ₂ (°C)	1606	(1624)	1619	1620	(1601)	1608	(1617)
失透温度T _L (°C)	1220	1215	1214	1224	1220	1220	1229
T ₄ -T _L (°C)	-14	-13	-7	-24	-27	-22	-25
脆さ指標値(m ^{-1/2})	(5950)	(6000)	6150	5650	(5700)	(5650)	5500
ヤング率(GPa)	(78.4)	(76.5)	(79.3)	(79.6)	(79.8)	(79.2)	(79.4)
比弾性率 (GPa·cm ³ /g)	(30.5)	(30.4)	(31.0)	(31.2)	(31.4)	(31.2)	(31.1)
発電効率(%) (条件1)							
Voc(V) (条件1)							
Jsc(mA/cm ²) (条件1)							
FF(条件1)							
発電効率(%) (条件2)			14.5	14.6			14.8
Voc(V) (条件2)			0.63	0.63			0.63
Jsc(mA/cm ²) (条件2)			35.9	34.9			33.9
FF(条件2)			0.64	0.67			0.69
Ca拡散量				319			249
Na拡散量				10.4			7.4

[0077]

[表5]

組成[mol%]	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35
SiO ₂	69.0	68.5	64.5	65.0	65.5	65.75	65.5	66.25
Al ₂ O ₃	3.25	3.5	6.0	6.0	5.75	5.5	6.0	5.5
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1	1
MgO	11.0	12.0	11.5	11.0	11.0	10.0	10.75	10.5
CaO	4.0	3.5	2.5	2.0	4.0	4.5	5.0	5.5
SrO	2.0	0.5	2.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.75
BaO	0	0	0	1.25	0	0	0	0.5
ZrO ₂	1.5	2.0	2.0	1.75	1.75	1.75	1.75	1.5
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	2.75	4.0	4.5	3.75	3.0	3.5	5.0	4.0
K ₂ O	6.5	6.0	7.0	7.25	8.5	8.5	5.0	5.0
MgO+CaO +SrO+BaO	17.0	16.0	16.0	16.3	15.5	15.0	16.3	17.3
Na ₂ O+K ₂ O	9.3	10.0	11.5	11.0	11.5	12.0	10.0	9.0
MgO/Al ₂ O ₃	3.38	3.43	1.92	1.83	1.91	1.82	1.79	1.91
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	2.95	2.64	2.25	2.32	2.00	2.21	2.00	2.04
Na ₂ O/K ₂ O	0.42	0.67	0.64	0.52	0.35	0.41	1.00	0.80
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	19.00	22.50	25.00	23.75	21.50	21.00	20.75	18.00
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.65	0.75	0.72	0.68	0.71	0.67	0.66	0.61
-0.94MgO+11	0.66	-0.28	0.19	0.66	0.66	1.60	0.90	1.13
-0.94MgO+12	1.66	0.72	1.19	1.66	1.66	2.60	1.90	2.13
-0.48MgO+6.5	1.22	0.74	0.98	1.22	1.22	1.70	1.34	1.46
-0.48MgO+7	1.72	1.24	1.48	1.72	1.72	2.20	1.84	1.96
密度(g/cm ³)	2.54	(2.52)	2.58	(2.59)	2.58	2.54	2.55	2.56
平均線膨張係数 (x10 ⁻⁷ /°C)	73	(74)	(79)	(78)	(80)	83	77	75
T _g (°C)	655	(652)	(655)	(655)	(665)	651	652	652
T ₄ (°C)	(1212)	(1211)	(1213)	(1220)	(1223)	(1212)	(1203)	(1211)
T ₂ (°C)	(1646)	(1641)	(1635)	(1639)	(1646)	(1637)	(1605)	(1614)
失透温度T _L (°C)	<1230	<1230	<1227	<1236	<1240	<1227	<1223	<1231
T ₄ -T _L (°C)	>-18	>-19	>-14	>-16	>-17	>-15	>-20	>-20
脆さ指標値(m ^{-1/2})	5850	6200	(6050)	6200	(5950)	6200	6250	6200
ヤング率(GPa)	(76.4)	(76.9)	(76.7)	(75.4)	(74.8)	(74.2)	(79.0)	(78.9)
比弾性率 (GPa·cm ³ /g)	(30.1)	(30.5)	(29.7)	(29.1)	(29.0)	(29.2)	(31.0)	(30.8)
発電効率(%) (条件1)								
Voc(V) (条件1)								
Jsc(mA/cm ²) (条件1)								
FF (条件1)								
発電効率(%) (条件2)	15.5		13.6	14.4		16.1	14.5	15.7
Voc(V) (条件2)	0.65		0.67	0.67		0.64	0.65	0.64
Jsc(mA/cm ²) (条件2)	33.7		28.0	30.0		35.1	31.6	33.3
FF (条件2)	0.71		0.73	0.72		0.72	0.72	0.73
Ca拡散量								240
Na拡散量								10.7

[0078]

[表6]

組成[mol%]	例36	例37	例38	例39	例40	例41	例42
SiO ₂	61.0	63.0	64.5	66.5	67.9	65.7	70.0
Al ₂ O ₃	9.0	9.5	5.5	4.7	5.0	4.5	1.5
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
MgO	15.5	9.5	11.5	3.4	1.0	7.3	6.0
CaO	2.5	2.5	7.0	6.2	12.0	7.3	7.0
SrO	1.0	0	0.5	4.7	1.0	1.0	0
BaO	0	0	1.0	3.6	0	0	0
ZrO ₂	0	2.0	1.5	1.7	1.5	2.2	2.5
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	4.5	6.5	2.0	4.8	5.8	3.0	0.5
K ₂ O	6.5	7.0	6.5	4.4	5.8	9.0	12.5
MgO+CaO +SrO+BaO	19.0	12.0	20.0	17.9	14.0	15.6	13.0
Na ₂ O+K ₂ O	11.0	13.5	8.5	9.2	11.6	12.0	13.0
MgO/Al ₂ O ₃	1.72	1.00	2.09	0.72	0.20	1.62	3.92
(2Na ₂ O+K ₂ O+SrO+ BaO)/(Al ₂ O ₃ +ZrO ₂)	1.83	1.74	1.71	3.48	2.83	2.39	3.35
Na ₂ O/K ₂ O	0.69	0.93	0.31	1.09	1.00	0.33	0.04
2Na ₂ O+K ₂ O+MgO-CaO	28.50	27.00	15.00	11.20	6.40	15.00	12.50
MgO/(MgO+CaO+ SrO+BaO)	0.82	0.79	0.58	0.19	0.07	0.47	0.46
-0.94MgO+11	-3.57	2.07	0.19	7.80	10.06	4.14	5.36
-0.94MgO+12	-2.57	3.07	1.19	8.80	11.06	5.14	6.36
-0.48MgO+6.5	-0.94	1.94	0.98	4.87	6.02	3.00	3.62
-0.48MgO+7	-0.44	2.44	1.48	5.37	6.52	3.50	4.12
密度(g/cm ³)	2.52	2.53	2.59	2.77	(2.56)	(2.58)	(2.52)
平均線膨張係数 (x10 ⁻⁷ /°C)	82	86	74.0	83	84	86	88
T _g (°C)	664	667	678	620	631	642	664
T ₄ (°C)	(1213)	(1252)	(1182)	1136	(1142)	(1177)	(1200)
T ₂ (°C)	(1633)	(1685)	(1573)	1537	(1566)	(1587)	(1628)
失透温度T _L (°C)	>1263	>1302	>1230	1080	>1200	<1185	>1215
T ₄ -T _L (°C)	<-50	<-50	<-48	56	<-58	>-8	<-15
脆さ指標値(m ^{-1/2})	5900	5700	(6100)	7000	(6450)	(6250)	(6350)
ヤング率(GPa)	(78.2)	(74.6)	(78.6)	76.0	(73.6)	75.2	68.5
比弾性率 (GPa·cm ³ /g)	(31.0)	(29.5)	(30.3)	27.4	(28.8)	(30.0)	(27.3)
発電効率(%) (条件1)					9.5	11.9	11.2
Voc(V) (条件1)					0.55	0.52	0.53
Jsc(mA/cm ²) (条件1)					39.1	38.5	40.1
FF(条件1)					0.45	0.60	0.53
発電効率(%) (条件2)				13.7			
Voc(V) (条件2)				0.67			
Jsc(mA/cm ²) (条件2)				28.8			
FF(条件2)				0.72			
Ca拡散量				316	533	389	550
Na拡散量				28.1	-	5.9	2.2

[0079] 表1～5より明らかなように、実施例（例1～35）のガラス基板は、 $T_4 - T_L$ が -30°C 以上であり、ガラス転移点温度 T_g が 640°C 以上と高く、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、密度が 2.7 g/cm^3 以下であり、CIGS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。

また、実施例（例１～３５）のガラス基板は、発電効率が高い結果であり、脆さ指標値は $7000\text{ m}^{-1/2}$ 未満となる。

[0080] さらに、比較例（例４１～４３）に対し、Ca拡散量が少なくNa拡散量が多いため、CIGS結晶の成長も良好で、かつCIGS層へのアルカリ土類元素拡散によるドナー形成による発電効率低下も起きにくく、CIGS層へのNa拡散も十分であり発電効率向上につながるものと考えられる。

なお、Mg、Sr、BaについてもCa、Naと同様に二次イオン質量分析法（SIMS）によりモリブデン膜中の積分強度を測定した。実施例、比較例ともに検出限界以下であった。

[0081] 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、高いガラス強度、低いガラス密度、板ガラス生産時の失透防止を両立させることができる。そのため、CIGS光電変換層がモリブデン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、また軽量で、失透がなく、発電効率により優れる。また、 T_2 が 1650°C 以下、 T_4 が 1230°C 以下のため、板ガラス生産時の溶解性、成形性に優れる。

[0082] 一方、表６が示すように比較例（例３６～３８、４０）のガラス基板は $T_4 - T_L$ が -30°C より低く失透しやすいため、フロートでの成形が難しい。例３６は、MgOを多く含有するため T_L が高く、例３８、４０はCaOを多く含有するため T_L が高いと考えられる。また、例３７は、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が不適当であり、 T_L が高いと考えられる。

比較例（例３９）は T_g が低く、 600°C 以上での成膜時にガラス基板が変形しやすい。また、例３９は、SrO、BaOを多く含有するため、密度が大きく脆さ指標値が高いと考えられる。

また比較例（例４０～４２）は発電効率が劣る。これは、Ca拡散量が多く、Na拡散量が少ないためと考えられる。

[0083] 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、カバーガラスとして好適であるが、他の太陽電池用基板やカバーガラスに使用することもできる。

[0084] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

産業上の利用可能性

[0085] 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、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有することができる。そのため、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。

符号の説明

[0086] 1 太陽電池
5、5a ガラス基板
7、7a プラス電極
9、9a CIGS層
11、11a バッファ層
13、13a 透明導電膜
15、15a マイナス電極
16a マイナス端子
17 反射防止膜
19 カバーガラス

請求の範囲

[請求項1]

下記酸化物基準のモル百分率表示で、

 SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を1～7.5%、 B_2O_3 を0～1%、 MgO を8.5～12.5%、 CaO を1～6.5%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 ZrO_2 を0～3%、 TiO_2 を0～3%、 Na_2O を1～8%、 K_2O を2～12%含有し、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が10～24%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が5～15%、 $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1.3以上、 $(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が3.3以下、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ が0.2～2.0、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 11$ 、 $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 6.5$ であり、

ガラス転移点温度が640℃以上、50～350℃における平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_4)が1230℃以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度(T_2)が1650℃以下、前記 T_4 と失透温度(T_L)との関係が $T_4 - T_L \geq -30^\circ\text{C}$ 、密度が $2.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であるCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

[請求項2]

下記酸化物基準のモル百分率表示で、

SiO_2 を62～73%、
 Al_2O_3 を1.5～7%、
 B_2O_3 を0～1%、
 MgO を9～12.5%、
 CaO を1.5～6.5%、
 SrO を0～2.5%、
 BaO を0～2%、
 ZrO_2 を0.5～3%、
 TiO_2 を0～3%、
 Na_2O を1～7.5%、
 K_2O を2～10%含有し、
 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ が11～22%、
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が6～13%、
 $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1.4以上、
 $(2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{SrO} + \text{BaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ が
0.5～3、
 $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ が0.4～1.7、
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq -0.94\text{MgO} + 12$ 、
 $\text{CaO} \geq -0.48\text{MgO} + 7$ であり、
ガラス転移点温度が645℃以上、50～350℃における平均熱膨
張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$
となる温度 (T_4) が1220℃以下、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ とな
る温度 (T_2) が1630℃以下、前記 T_4 と失透温度 (T_L) との関
係が $T_4 - T_L \geq -20^\circ\text{C}$ 、密度が $2.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である請求
項1に記載のCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板。

[請求項3]

下記酸化物基準のモル百分率表示で、
 $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ が0.4～0.9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

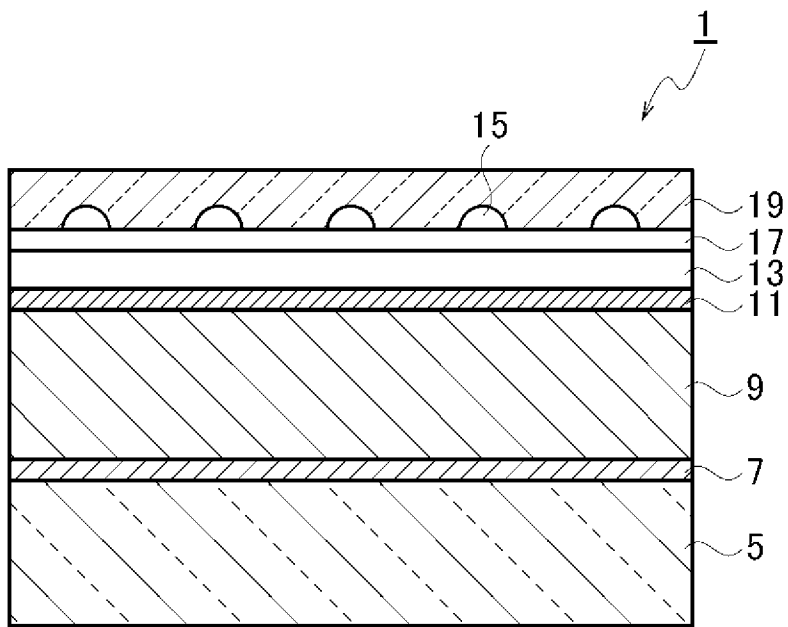
ス基板。

[請求項4]

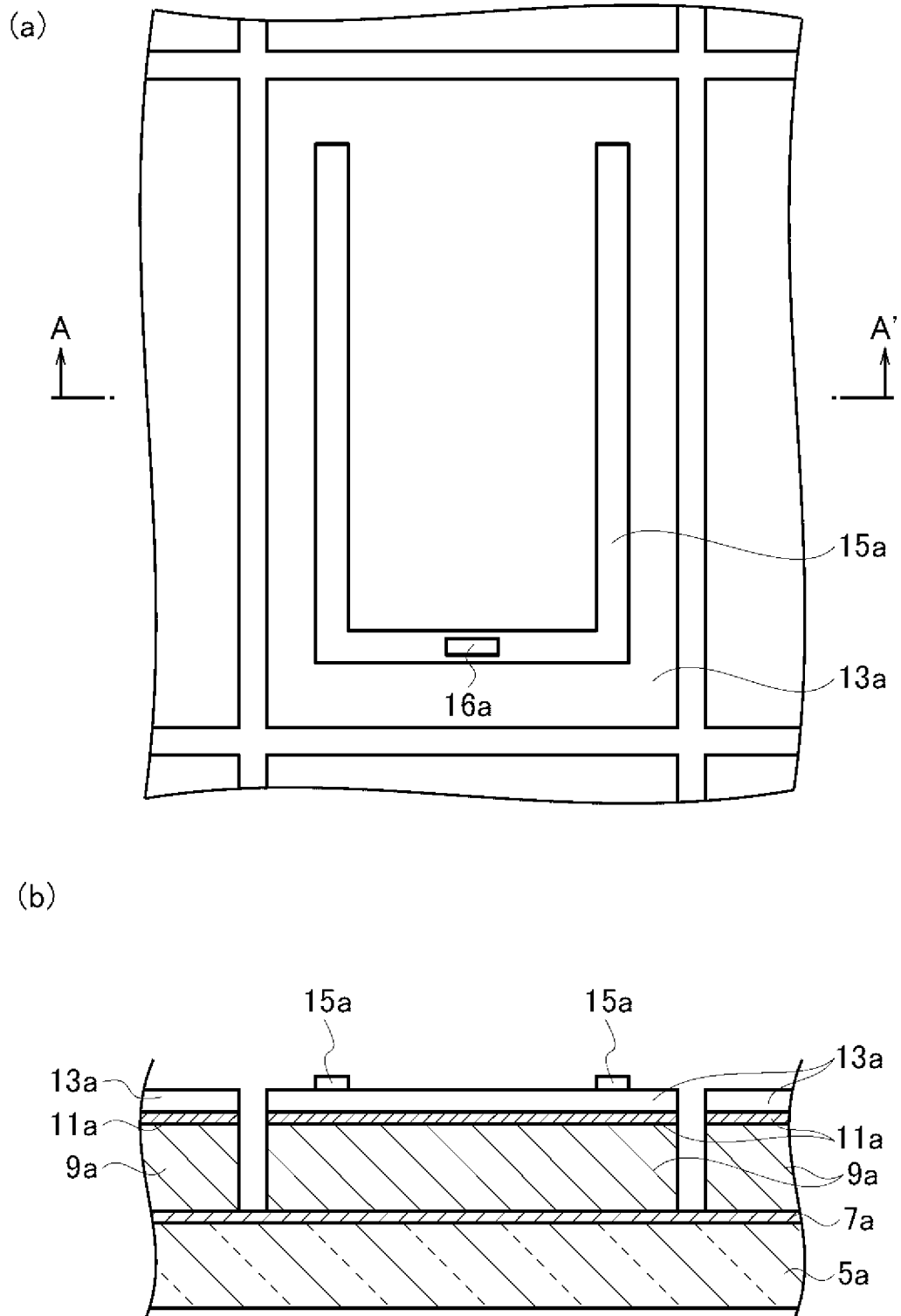
ガラス基板と、カバーガラスと、前記ガラス基板と前記カバーガラスとの間に配置されるC u - I n - G a - S eの光電変換層と、を有し、

前記ガラス基板と前記カバーガラスのうち少なくとも前記ガラス基板が、請求項1～3のいずれか一項に記載のC u - I n - G a - S e太陽電池用ガラス基板である太陽電池。

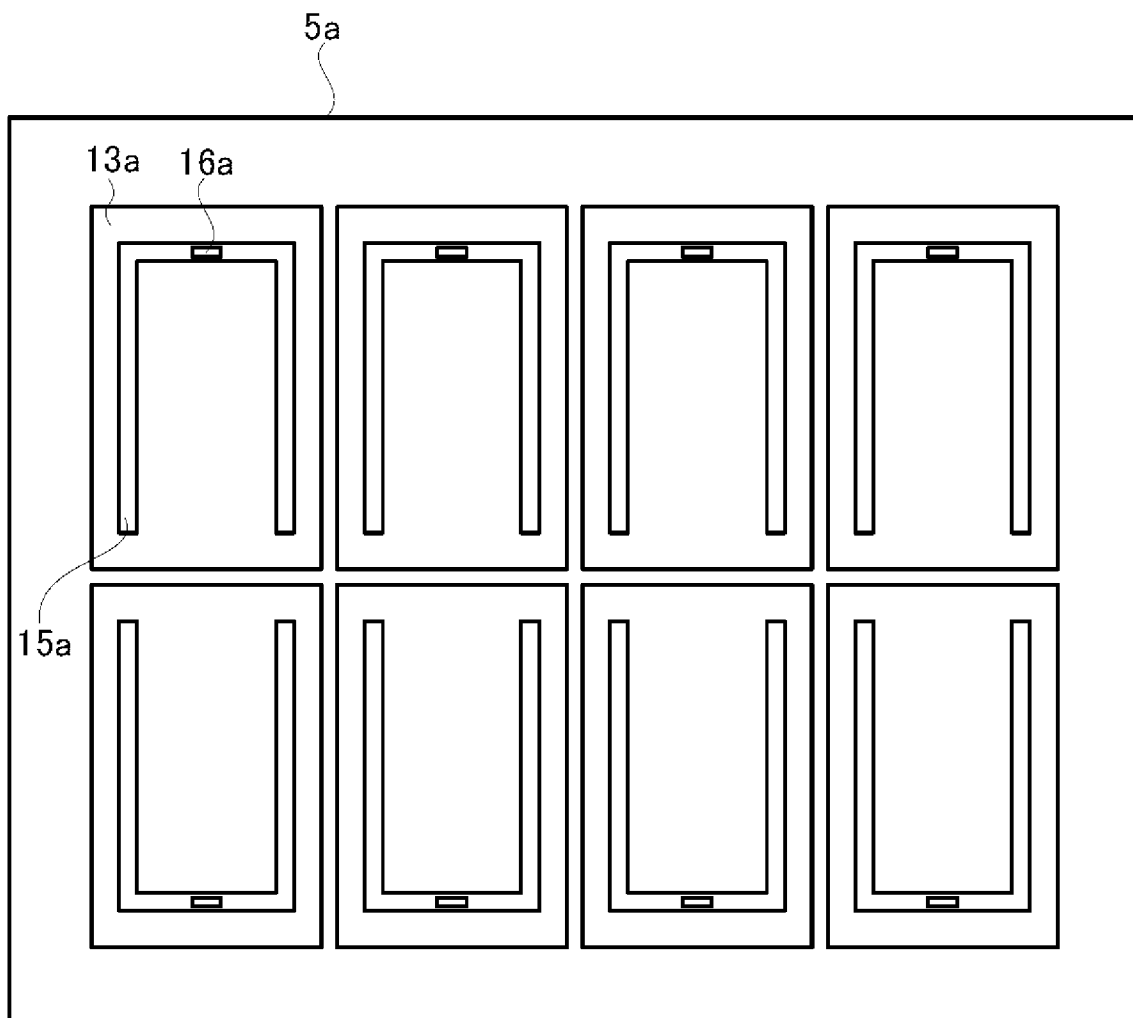
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/0749(2012.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i,
C03C3/093(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)

H01L31/04-31/078, C03C3/087, C03C3/091, C03C3/093

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
E, A	WO 2012/014854 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), examples 11 to 13 on table 2 (Family: none)	1-4
P, A	WO 2011/152414 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), tables 1 to 3 (Family: none)	1-4
P, A	WO 2011/049146 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), tables 1 to 6 (Family: none)	1-4

☒ 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
14 February, 2012 (14.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/054419 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), paragraph [0001]; examples 5 to 6 on table 1 & US 2010/0137122 A1 & EP 2202207 A1 & CN 101835718 A & KR 10-2010-0068399 A	1-4
A	JP 11-314933 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 November 1999 (16.11.1999), paragraph [0001]; tables 1 to 3 & US 6313052 B1 & EP 0939060 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/0749(2012.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(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. H01L31/04-31/078, C03C3/087, C03C3/091, C03C3/093

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
E, A	WO 2012/014854 A1（旭硝子株式会社）2012.02.02, [表2] の例 1 1 - 1 3（ファミリーなし）	1-4
P, A	WO 2011/152414 A1（旭硝子株式会社）2011.12.08, [表1] - [表3]（ファミリーなし）	1-4
P, A	WO 2011/049146 A1（旭硝子株式会社）2011.04.28, [表1] - [表6]（ファミリーなし）	1-4

☒ 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 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

和田 将彦

2 K

3 3 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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
A	WO 2009/054419 A1 (旭硝子株式会社) 2009.04.30, 段落 [0001], [表1] の例5-6 & US 2010/0137122 A1 & EP 2202207 A1 & CN 101835718 A & KR 10-2010-0068399 A	1-4
A	JP 11-314933 A (旭硝子株式会社) 1999.11.16, 段落【0001】、【表1】－【表3】 & US 6313052 B1 & EP 0939060 A1	1-4