(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 3 月 13 日(13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/038409 A1

(51) 国際特許分類:
*C03C 3/083* (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072595

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 23 日(23.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-198334 2012 年 9 月 10 日(10.09.2012) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社(**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安間 伸一(**AMMA, Shinichi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 黒岩 裕(**KUROIWA, Yutaka**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 臼井 玲大(**USUI, Reo**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 富澤 剛(**TOMIZAWA, Takeshi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡東 健(**OKATO, Takeshi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 安部 朋美(**ABE, Tomomi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 川本 泰(**KAWAMOTO, Yasushi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

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

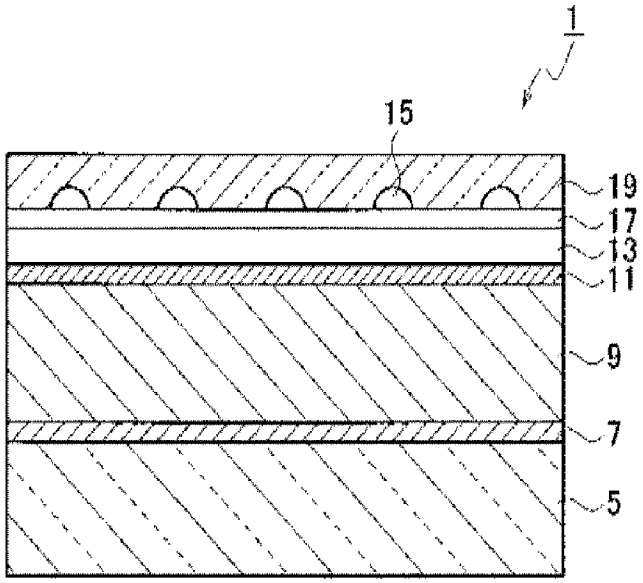
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) **Title**: GLASS SUBSTRATE FOR SOLAR CELL AND SOLAR CELL USING SAME

(54) 発明の名称 : 太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池




(57) **Abstract**: Provided are a glass substrate for a solar cell which satisfies high power generation efficiency, high glass transition temperature, predefined average coefficient of thermal expansion, high glass strength, low glass density and properties of high solubility during glass sheet production, excellent mouldability, excellent devitrification inhibiting properties, and the like in a well balanced manner, and a solar cell using the same. The glass substrate for a solar cell comprises, in terms of mass percentage on an oxide basis, 50 to 65% of $SiO_2$, 8 to 15% of $Al_2O_3$, 0 to 1% of $B_2O_3$, 0 to 10% of MgO, 1 to 12% of CaO, 6 to 12% of SrO, 0 to 3% of BaO, 1 to 7% of $ZrO_2$, 2 to 8% of $Na_2O$, 0 to 8% of $K_2O$, and 15 to 30% of MgO+CaO+SrO+BaO, where $SrO/Na_2O$ is 0.8 to 2.5.

(57) 要約: 高い発電効率、高いガラス転移点温度、所定の平均熱膨張係数、高いガラス強度、低いガラス密度、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく満たす太陽電池用ガラス基板およびそれを用いた太陽電池の提供。 下記酸化物基準の質量百分率表示で、$SiO_2$を５０～６５%、$Al_2O_3$を８～１５%、$B_2O_3$を０～１%、ＭｇＯを０～１０%、ＣａＯを１～１２%、ＳｒＯを６～１２%、ＢａＯを０～３%、$ZrO_2$を１～７%、$Na_2O$を２～８%、$K_2O$を０～８%、ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯを１５～３０%、含有し、ＳｒＯ／$Na_2O$が０．８～２．５である太陽電池用ガラス基板。

WO 2014/038409 A1

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)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 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に用いるガラス基板およびそれを用いた太陽電池に関する。より詳しくは、ガラス基板の間に、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅの光電変換層またはＣｄＴｅの光電変換層等が形成されているＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ太陽電池またはＣｄＴｅ太陽電池等に用いるガラス基板、およびそれを用いた太陽電池に関する。

## 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）$Ｓｅ_2$（以下、「ＣＩＧＳ」または「Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ」と記述する。）やＣｄＴｅがあげられる。

[0003] ＣＩＧＳ薄膜太陽電池（以下、「ＣＩＧＳ太陽電池」ともいう）およびＣｄＴｅ薄膜太陽電池（以下、「ＣｄＴｅ太陽電池」ともいう）では、安価であることと平均熱膨張係数がＣＩＧＳ化合物半導体のそれに近いこととから、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。

近年、ＣＩＧＳ太陽電池用ガラス基板として、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（例えば、特許文献１～５参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開平１１－１３５８１９号公報

特許文献2：日本特開２０１０－１１８５０５号公報

特許文献3：日本特開平８－２９０９３８号公報

特許文献4：日本特開２００８－２８０１８９号公報

特許文献5：日本特開２０１０－２６７９６５号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] ＣＩＧＳ太陽電池においては、ガラス基板の間にはＣＩＧＳ光電変換層（以下、「ＣＩＧＳ層」ともいう）が形成されるが、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。しかしながら、特許文献１～４では比較的徐冷点の高いガラス組成物が提案されているが、特許文献１～４に記載された発明が高い発電効率を有するとは必ずしもいえない。

[0006] より詳しく説明すると、特許文献２、４記載の発明では、歪点が高く所定の平均熱膨張係数を満たす太陽電池用ガラスが提案されている。しかし、特許文献２の課題は耐熱性の確保と生産性の改善であり、特許文献４の課題は表面品位の向上と耐失透性の改善であり、いずれも発電効率に関する課題を解決するものでは無い。そのため、特許文献２、４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。

[0007] また、特許文献３では、特許文献２に近い高歪点ガラス基板の提案があるが、これはプラズマディスプレイ用途を主眼としているもので、課題が異なるものであり、特許文献３記載の発明が高い発電効率を有するとは必ずしも言えない。

[0008] さらに、特許文献４では、酸化ホウ素を比較的多く含有し、歪点が高く所定の平均熱膨張係数を満たすガラスが提案されている。しかしながら、ガラス中にホウ素が多く存在すると、特許文献５に記載されているように、ｐ型半導体であるＣＩＧＳ層中にホウ素が拡散してドナーとして働き、発電効率を低下させるおそれがある。さらに、ホウ素の除去設備が必要で、コスト増となりやすいという問題があった。

[0009] 特許文献５では、ガラス中のホウ素を低減させているが、具体的に記載されているガラス組成では発電効率は不十分であり、さらなる発電効率の向上という点では改善の余地がある。

[0010] 一方で、ガラス基板上の光電変換層（ＣＩＧＳ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。

さらに、ＣＩＧＳ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、失透しないこと等が求められる。

しかし、ＣＩＧＳ太陽電池に使用されるガラス基板において高い発電効率、高いアルカリ拡散性、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、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく有することは困難であった。

[0011] 本発明は、高い発電効率、高いアルカリ拡散性、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、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく有し、ＣＩＧＳ太陽電池用に好適に使用できる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

[0012] 本発明者等は、上記課題を解決する上で鋭意検討した結果、太陽電池用ガラス基板において、特定の組成範囲とすることで、高い発電効率、高いアルカリ拡散性、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、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく有するガラス基板とすることができることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0013] （１）下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$を５０～６５％、

$Al_2O_3$を８～１５％、

$B_2O_3$を０～１％、

ＭｇＯを０～１０％、

ＣａＯを１～１２％、

ＳｒＯを６～１２％、

ＢａＯを０～３％、

$ZrO_2$を１～７％、

$Na_2O$を２～８％、

$K_2O$を０～８％、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯを１５～３０％、含有し、

ＳｒＯ／$Na_2O$が０．８～２．５である太陽電池用ガラス基板である。

[0014] （２）ガラス転移点温度が６４０℃以上である、上記（１）に記載の太陽電池用ガラス基板。

（３）平均熱膨張係数が７０×$10^{-7}$～９０×$10^{-7}$／℃である、上記（１）または（２）に記載の太陽電池用ガラス基板。

[0015] （４）粘度が$10^4$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_4$）が１２３０℃以下、粘度が$10^2$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_2$）が１６５０℃以下、上記$T_4$と失透温度（$T_L$）との関係が$T_4-T_L \geqq -30$℃である、上記（１）～（３）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（５）密度が２．７５ｇ／$cm^3$以下である、上記（１）～（４）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

[0016] （６）$Al_2O_3$の含有量が８．５～１４．５％である上記（１）～（５）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（７）ＣａＯの含有量が３～１１％である上記（１）～（６）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（８）ＣａＯの含有量が３～１０％である上記（１）～（６）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

[0017] （９）$Na_2O$の含有量が４～７％である上記（１）～（８）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（１０）ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの含有量の和が１７～２３％である上記（１）～（９）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（１１）ＢａＯの含有量が２％以下である上記（１）～（１０）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（１２）$SiO_2$と$Al_2O_3$とは、$9SiO_2+15Al_2O_3$の式で表される値が５７０％～８４０％の範囲で含有されている、上記（１）～（１１）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（１３）$Na_2O$と$K_2O$とは、$3Na_2O+2K_2O$の式で表される値が１４％～４４％の範囲で含有されている、上記（１）～（１２）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板。

（１４）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、上記（１）～（１３）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板であるＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ太陽電池。

[0018] （１５）ガラス基板と、裏板ガラスと、上記ガラス基板と上記裏板ガラスとの間に配置されるＣｄＴｅの光電変換層と、を有し、上記ガラス基板と上記裏板ガラスのうち少なくとも上記ガラス基板が、上記（１）～（１３）のいずれか一つに記載の太陽電池用ガラス基板であるＣｄＴｅ太陽電池。

## 発明の効果

[0019] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、高い発電効率、高いアルカリ拡散性、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、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく有する。また、本発明の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。特に、本発明の太陽電池用ガラス基板は、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ太陽電池用として、またＣｄＴｅ太陽電池として有用である。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1]図１は本発明の太陽電池用ガラス基板を用いた太陽電池（ＣＩＧＳ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。

[図4]図４は本発明の太陽電池用ガラス基板を用いた太陽電池（ＣｄＴｅ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。

## 発明を実施するための形態

[0021] ＜本発明の太陽電池用ガラス基板＞

以下、本発明の太陽電池用ガラス基板について説明する。

[0022] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$を５０～６５％、

$Al_2O_3$を８～１５％、

$B_2O_3$を０～１％、

ＭｇＯを０～１０％、

ＣａＯを１～１２％、

ＳｒＯを６～１２％、

ＢａＯを０～３％、

$ZrO_2$を１～７％、

$Na_2O$を２～８％、

$K_2O$を０～８％、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯを１５～３０％、含有し、

ＳｒＯ／$Na_2O$が０．８～２．５である組成を有する。

[0023] 本発明の太陽電池用ガラス基板のガラス転移点温度（Ｔｇ）は、ソーダライムガラスのガラス転移点温度より高いことが好ましく、具体的には６４０℃以上であることが好ましい。本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ太陽電池、またはＣｄＴｅ太陽電池のガラス基板として用いる場合、高温にお

ける、ＣＩＧＳの光電変換層（以下、「ＣＩＧＳの光電変換層」を単に「ＣＩＧＳ層」とも称する。）、またはＣｄＴｅの光電変換層（以下、「ＣｄＴｅの光電変換層」を単に「ＣｄＴｅ層」とも称する。）の形成を担保するためガラス転移点温度（Ｔｇ）は６４５℃以上であることがより好ましく、６５０℃以上がさらに好ましく、６５５℃以上が特に好ましい。溶解時の粘性を上げ過ぎないようにするために７５０℃以下とするのがより好ましい。さらに好ましくは７２０℃以下、特に好ましくは６９０℃以下である。

[0024] 本発明の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、７０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であることが好ましい。本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ太陽電池のガラス基板として用いる場合、７０×１０$^{-7}$／℃未満、または９０×１０$^{-7}$／℃超では、ＣＩＧＳ層との熱膨張差が大きくなりすぎ、剥がれ等の欠点が生じやすくなる。より好ましくは８５×１０$^{-7}$／℃以下である。

[0025] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、粘度が１０$^{4}$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_4$）と失透温度（$T_L$）との関係が$T_4-T_L \geqq -30$℃であることが好ましい。$T_4-T_L$がー３０℃未満では、板ガラス成形時に失透が生じやすく、ガラス板の成形が困難になるおそれがある。$T_4-T_L$は、より好ましくはー２０℃以上、さらに好ましくはー１０℃以上、特に好ましくは０℃以上、最も好ましくは１０℃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。

[0026] ガラス板の成形性、即ち、平坦性向上、および生産性向上を考慮すると、$T_4$は１２３０℃以下であることが好ましい。$T_4$は１２２０℃以下がより好ましく、１２１０℃以下がさらに好ましい。

[0027] また、本発明の太陽電池用ガラス基板は、ガラスの溶解性、即ち、均質性向上、および生産性向上等を考慮して、粘度が１０$^{2}$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_2$）は１６５０℃以下であることが好ましい。$T_2$は１６３０℃以下がより好ましく、１６２０℃以下がさらに好ましい。

[0028] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、密度が２．７５ｇ／ｃｍ$^3$以下であることが好ましい。密度が２．７５ｇ／ｃｍ$^3$を超えると、ガラス基板の質量が重くなり好ましくない。密度は、より好ましくは２．７３ｇ／ｃｍ$^3$以下、さらに好ましくは２．７１ｇ／ｃｍ$^3$以下である。また、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２．４ｇ／ｃｍ$^3$以上である。

[0029] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、脆さ指標値が７０００ｍ$^{-1/2}$未満であるのが好ましい。脆さ指標値が７０００ｍ$^{-1/2}$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。６９００ｍ$^{-1/2}$以下であることがより好ましく、さらに好ましくは６８００ｍ$^{-1/2}$以下、特に好ましくは６７００ｍ$^{-1/2}$以下、一層好ましくは６６００ｍ$^{-1/2}$以下である。また、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５０００ｍ$^{-1/2}$以上である。

本発明において、太陽電池用ガラス基板の脆さ指標値は、下式（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））。

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

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（圧子を含む対称な２つのクラックの全長）である。各種ガラス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。

[0030] 本発明の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。

[0031] $SiO_2$：

$SiO_2$は、ガラスの骨格を形成する成分で、５０質量％（以下、「質量％」を単に「％」と記載する。以下、同様である。）未満ではガラス基板の耐熱性および化学的耐久性が低下し、平均熱膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは５２％以上であり、より好ましくは５３％以上であり、特に好ましくは５３．５％以上、さらに好ましくは５４％以上である。

しかし、６５％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６３％以下であり、より好ましくは６２％以下であり、さらに好ましくは６１％以下、特に好ましくは５９％以下、一層好ましくは５７．５％以下である。

[0032] $Al_2O_3$：

$Al_2O_3$は、ガラス転移点温度を上げ、耐候性（ソラリゼーション）、耐熱性および化学的耐久性を向上し、ヤング率を上げる。その含有量が８％未満であるとガラス転移点温度が低下するおそれがある。また平均熱膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは８．５％以上であり、より好ましくは９％以上であり、さらに好ましくは１０％以上、特に好ましくは１１％以上、一層好ましくは１２％以上である。

[0033] しかし、１５％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。好ましくは１４．５％以下、より好ましくは１４％以下である。

[0034] $SiO_2$および$Al_2O_3$：

$SiO_2$および$Al_2O_3$は、ガラス基板の耐熱性を増加させる成分であるので、$9SiO_2+15Al_2O_3$（すなわち、（$SiO_2$の含有％×９）と（$Al_2O_3$の含有％×１５）との合計）が、５７０％以上となる範囲で含有させるのが好ましい。より好ましくは６００％以上、さらに好ましくは６３０％以上、特に好ましくは６６０％以上である。しかし、$SiO_2$および$Al_2O_3$は、ガラスの高温粘度を上昇させ、溶解性を悪化させる効果があるので、$9SiO_2+15Al_2O_3$が８４０％以下となる範囲で含有させるのが好ましい。より好ましくは８００％以下、さらに好ましくは７６０％以下、特に好ま

しくは７２０％以下である。

[0035] $B_2O_3$：

$B_2O_3$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おそれ、または平均熱膨張係数が小さくなるおそれがあり、光電変換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、含有量は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的不純物以外には含有しないこと、すなわち、意図的に含有させないことを意味する。以下、同様である。

[0036] ＭｇＯ：

ＭｇＯは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので、含有させることができる。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。１０％以下であれば、所望の平均熱膨張係数が得られる。また失透温度が上昇することもなく好ましい。好ましくは７％以下、より好ましくは５％であり、さらに好ましくは３％以下、特に好ましくは２．５％以下である。

[0037] ＣａＯ：

ＣａＯは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので、１～１２％含有させることができる。好ましくは２％以上、より好ましくは３％以上、さらに好ましくは４％以上、特に好ましくは５％以上である。しかし、１２％超ではガラス基板の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（Ｎａ）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１１％以下、より好ましくは１０％以下、さらに好ましくは９％以下、特に好ましくは８．５％以下である。

[0038] ＳｒＯ：

ＳｒＯは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるため

、６～１２％含有させる。また、ガラス基板中にＳｒＯが含まれることで、本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ太陽電池のガラス基板として用いる場合、ナトリウム（Ｎａ）がガラス基板上のＣＩＧＳ層へ拡散するのを促進する効果がある。好ましくは６．３％以上、より好ましくは６．５％以上、さらに好ましく７％以上である。しかし、１２％超含有するとガラス基板の密度が増大、脆さ指標値が増加するおそれがある。１１％以下が好ましく、１０％以下であることがより好ましく、９％以下であることがさらに好ましく、８．５％以下であることが特に好ましい。

[0039] ＢａＯ：

ＢａＯは、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので、含有させることができる。しかし、３％超含有するとガラス基板の平均熱膨張係数が増大し、密度が増大し、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。２．５％以下が好ましく、２％以下であることがより好ましい。

[0040] $ZrO_2$：

$ZrO_2$は、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので、１％以上で含有させる。７％以下であれば発電効率が良好で、また失透温度が上昇して失透することもなく、板ガラス成形が容易である。６％以下が好ましく、５％以下がより好ましく、４．５％以下がさらに好ましい。また、好ましくは２％以上、より好ましくは２．５％以上、さらに好ましくは３％以上、特に好ましくは３．５％以上である。

[0041] $TiO_2$：

$TiO_2$を含有させると失透温度が上昇するため、$TiO_2$は含有しないことが好ましい。ただし、本発明の太陽電池用ガラス基板は、通常のソーダライムガラスに比べて、ガラス基板製造時に溶融ガラス表面に泡層が生成しやすい。泡層が生成すると、溶融ガラスの温度が上がらず、清澄しづらくなり、生産性が悪化する傾向がある。溶融ガラス表面に生成した泡層を薄化または消失させるために、消泡剤としてチタン化合物が溶融ガラス表面に生成し

た泡層に供給されることがある。チタン化合物は、溶融ガラス中に取り込まれ、$TiO_2$として存在する。このチタン化合物は、無機チタン化合物（例えば、四塩化チタン、酸化チタン等）であってもよく、有機チタン化合物であってもよい。有機チタン化合物としては、チタン酸エステルまたはその誘導体、チタンキレートまたはその誘導体、チタンアシレートまたはその誘導体、シュウ酸チタネート等が挙げられる。上記の理由により、$TiO_2$は、不純物として０．２％以下ガラス基板中に含有することが許容される。

[0042] ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯ：

ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯおよびＢａＯについては、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進させる点から、ＣａＯおよびＳｒＯを含み、かつＭｇＯおよびＢａＯからなる群から選ばれる少なくとも１種を含んでもよく、それらの合量（すなわち、これらのアルカリ土類金属酸化物（ＲＯ）の合量を、（ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ）とも記す。）は、１５％以上とする。しかし、合量が３０％超では失透温度が上昇し、成形性が悪くなる恐れがある。１６％以上が好ましく、１７％以上がより好ましい。また、２６％以下が好ましく、２３％以下がより好ましく、２０％以下がさらに好ましく、１８％以下が特に好ましい。

[0043] $Na_2O$：

$Na_2O$は、本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ太陽電池のガラス基板として用いる場合、ＣＩＧＳ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、２～８％含有させる。ナトリウム（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２％未満ではガラス基板上のＣＩＧＳ層へのＮａ拡散が不十分となり、発電効率も不十分となるおそれがある。含有量が３％以上であると好ましく、含有量が４％以上であるとより好ましい。

$Na_2O$含有量が８％を超えると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傾向がある。

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く、６．５％以下であるとさらに好ましい。

[0044] $K_2O$：

$K_2O$は、$Na_2O$と同様の効果があるため、０～８％含有させる。しかし、８％超ではガラス転移点温度が低下し、平均熱膨張係数が大きくなり、比重が大きくなるおそれがある。含有する場合は０．５％以上であることが好ましく、１％以上であることがより好ましく、３．５％以上であることがさらに好ましい。また、７％以下が好ましく、６％以下であることがより好ましく、５％以下がさらに好ましく、４．５％以下が特に好ましい。

[0045] $Na_2O$および$K_2O$：

$Na_2O$および$K_2O$は、ＣＩＧＳ太陽電池の発電効率向上に寄与するための成分である。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$3Na_2O+2K_2O$（すなわち、（$Na_2O$の含有％×３）と（$K_2O$の含有％×２）との合計）が１４％以上となる範囲で含有させるのが好ましい。より好ましくは１６％以上、さらに好ましくは１８％以上、特に好ましくは２０％以上である。$Na_2O$および$K_2O$は、平均熱膨張係数を大きくし、ガラス転移点温度を低下させる傾向があるので、$3Na_2O+2K_2O$が４４％以下となる範囲で含有させるのが好ましい。より好ましくは４０％以下、さらに好ましくは３６％以下、特に好ましくは３２％以下である。

[0046] ＳｒＯと$Na_2O$の比：

ＳｒＯと$Na_2O$の比（ＳｒＯ／$Na_2O$）は、０．８以上とする。ＳｒＯが$Na_2O$量に対して少ないと、ＣＩＧＳ太陽電池を作製した時にＮａがガラス基板上のＣＩＧＳ層へ拡散するのを促進する効果が弱まる傾向がある。好ましくは０．９以上であり、より好ましくは１．０以上、さらに好ましくは１．１以上である。しかし２．５以上では、ガラス基板の比重が大きくなりすぎるおそれがある。２．１以下が好ましく、より好ましくは１．８以下、さらに好ましくは１．６以下、特に好ましくは１．４以下である。

[0047] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、本質的に上記母組成（$SiO_2$、$Al_2O_3$、$B_2O_3$、MgO、CaO、SrO、BaO、$ZrO_2$、$Na_2O$、および$K_2O$を前述した範囲で含むガラス母組成）からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で、上記ガラス母組成に対し内割りで、下記のその他の成分をそれぞれ１％以下、および上記した$TiO_2$を合計で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、$Li_2O$、$WO_3$、$Nb_2O_5$、$V_2O_5$、$Bi_2O_3$、$MoO_3$、$P_2O_5$等を含有してもよい場合がある。

[0048] また、ガラスの溶解性、清澄性を改善するため、ガラス中に$SO_3$、F、Cl、$SnO_2$などの清澄剤を上記ガラス母組成に対し外割りで、それぞれ１％以下、合量で２％以下含有するように、これらの原料を母組成原料に添加してもよい。

また、ガラス基板の化学的耐久性向上のため、ガラス中に上記ガラス母組成に対し内割りで、$Y_2O_3$、$La_2O_3$を合量で２％以下含有させてもよい。

[0049] なお、本発明の太陽電池用ガラス基板には、透過率を確保し発電効率を高くするために、上記母組成（$SiO_2$、$Al_2O_3$、$B_2O_3$、MgO、CaO、SrO、BaO、$ZrO_2$、$Na_2O$、および$K_2O$を前述した範囲で含むガラス母組成）１００質量部に対して、鉄酸化物が、$Fe_2O_3$換算で０．０６質量部以下の含有量で含まれることが好ましい。より好ましくは０．０５５質量部以下、さらに好ましくは０．０５質量部以下、特に好ましくは０．０４５質量部以下である。しかしながら、透過率が不問の場合（例えばＣＩＧＳ太陽電池の基板として用いられる場合など）、鉄の含有量の少ない原料の使用、および溶解時の加熱しやすさの観点から、鉄酸化物は上記母組成１００質量部に対して、$Fe_2O_3$換算で０．２質量部以下が好ましく、０．１５質量部以下がより好ましく、０．１２質量部以下がさらに好ましい。

また、鉄酸化物の含有量が０．０１質量部以上であると、鉄酸化物成分の混入が不可避である工業原料を使用できるため、工業的な生産が容易となり好ましい。また、鉄酸化物の含有量が０．０１質量部以上であると、溶解時

に輻射の吸収が著しく大きくなるために、溶融ガラスの温度が上がりやすくなり製造に支障をきたすことがない。より好ましくは０．０１５質量部以上、さらに好ましくは０．０２質量部以上である。

なお、本発明において鉄酸化物としては、弁柄、酸化鉄粉等が挙げられる。

[0050] また、本発明の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。

[0051] ＜本発明の太陽電池用ガラス基板の製造方法＞

本発明の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含有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。

[0052] 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。

本発明の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。

[0053] 初めに、所定のガラス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前述した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、１５５０～１７００℃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、太陽電池用ガラス基板を得る。

[0054] ＜本発明の太陽電池用ガラス基板の用途＞

本発明の太陽電池用ガラス基板は、所定の平均熱膨張係数、高いガラス強度、低いガラス密度、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性を有し、さらにガラス転移点温度が高く、アルカリ拡散性も高いことから、ＣＩＧＳ太陽電池に用いる場合に発電効率に寄与することができるため、ＣＩＧＳ太陽電池用ガラス基板として好適に用いられる。

本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ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、ガラス基板にＣＩＧＳ層を形成する方法は特に制限されないが、ガラス転移温度が高いことから、ＣＩＧＳ層を形成する際の加熱温度を５００～７００℃、好ましくは５５０～７００℃、より好ましくは５８０～７００℃、さらに好ましくは６００～７００℃、特に好ましくは６２０～７００℃とすることができる。

[0055] 本発明の太陽電池用ガラス基板をＣＩＧＳ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。

本発明の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太陽電池の製造において、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が、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。

[0056] 本発明の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、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。

また、本発明の太陽電池用ガラス基板は、所定の平均熱膨張係数、高いガラス強度、低いガラス密度、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性を有するため、ＣｄＴｅ太陽電池用ガラス基板として好適に用いられる。

[0057] ＣｄＴｅ太陽電池で採用されているスーパーストレート型構造ではガラス基板が外側に露出するため、高いガラス強度を有する本発明の太陽電池用ガラス基板は、ＣｄＴｅ太陽電池用ガラス基板としても好適に用いられる。

また、高いガラス転移点温度を有するため、ＣｄＴｅ層形成時に高温で成膜できるため、ＣｄＴｅ太陽電池の発電効率に寄与することができる。

[0058] 本発明の太陽電池用ガラス基板をＣｄＴｅ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。またガラス基板にＣｄＴｅ層を形成する方法は特に制限されないが、ガラス転移温度が高いことから、ＣｄＴｅ層を形成する際の加熱温度を５００～７００℃、好ましくは５５０～７００℃、より好ましくは５８０～７００℃、さらに好ましくは６００～７００℃、特に好ましくは６２０～７００℃とすることができる。

[0059] 本発明の太陽電池用ガラス基板をＣｄＴｅ太陽電池のガラス基板のみに使用する場合、裏板ガラス等は特に制限されない。裏板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。

本発明の太陽電池用ガラス基板をＣｄＴｅ太陽電池の裏板ガラスとして使用する場合、裏板ガラスの厚さは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ＣｄＴｅ太陽電池の製造において、ＣｄＴｅ層を有するガラス基板に裏板ガラスを組立てる方法は特に制限されないが、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。

本発明の太陽電池用ガラス基板をＣｄＴｅ太陽電池のガラス基板および裏板ガラスに併用すると、平均熱膨張係数が同等であるため太陽電池組立時の熱変形等が発生せず好ましい。

[0060] ＜本発明のＣＩＧＳ太陽電池＞

次に、本発明のＣＩＧＳ太陽電池について説明する。

本発明のＣＩＧＳ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、本発明の太陽電池用ガラス基板であることを特徴とする。

[0061] 以下添付の図面を使用して本発明のＣＩＧＳ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は本発明のＣＩＧＳ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、本発明の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太陽電池用ガラス基板であることが好ましい。太陽電池１はガラス基板５上にプラス電極７であるＭｏ膜の裏面電極層を有し、その上にＣＩＧＳ層９を有する。ＣＩＧＳ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。

[0062] ＣＩＧＳ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９を介して、ＺｎＯまたはＩＴＯ、またはＡｌをドープしたＺｎＯ（ＡＺＯ）等の透明導電膜１３を有し、さらにその上にマイナス電極１５であるＡｌ電極（アルミニウム電極）等の取出し電極を有する。これらの層の間の必要な場所には反射防止膜を設けてもよい。図１においては、透明導電膜１３とマイナス電極１５との間に反射防止膜１７が設けられている。

[0063] 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を樹脂封止したり、接着用の透明樹脂で接着されたりする。カバーガラスは、本発明の太陽電池用ガラス基板を用いてもよい。

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

[0064] 本発明のＣＩＧＳ太陽電池は、ガラス基板として本発明の太陽電池用ガラス基板を用い、ＣＩＧＳ層の成膜工程の第二段階において、ＣＩＧＳ層を５００℃以上の加熱条件で成膜することで、より高い発電効率を得ることができる。第二段階の加熱温度は、好ましくは５５０℃以上、より好ましくは５８０℃以上、さらに好ましくは６００℃以上、特に好ましくは６２０℃以上である。

ＣＩＧＳ太陽電池の製造方法におけるＣＩＧＳ層の成膜工程以外のその他の工程、例えば、バッファ層や透明導電膜層の成膜等は、通常のＣＩＧＳ太陽電池の製造方法の工程と同様に行えばよい。

[0065] ＜本発明のＣｄＴｅ太陽電池＞

次に、本発明のＣｄＴｅ太陽電池について説明する。

本発明の太陽電池は、ガラス基板と、裏板ガラスと、上記ガラス基板と上記裏板ガラスとの間に配置されるＣｄＴｅの光電変換層（ＣｄＴｅ層）とを有し、上記ガラス基板と上記裏板ガラスのうち少なくとも上記ガラス基板が本発明の太陽電池用ガラス基板である。もしくは、上記太陽電池の構成において、裏板ガラスの代わりに、耐水性、耐酸素透過性をもつバックフィルムを用いた太陽電池でもよい。

[0066] 以下、添付の図面を用い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４は、本発明のＣｄＴｅ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４において、本発明の太陽電池（ＣｄＴｅ太陽電池）２１は、厚さ１～３ｍｍのガラス基板２２、厚さ１～３ｍｍの裏板ガラス２７、およびガラス基板２２と裏板ガラス２７との間に厚さ３～１５μｍのＣｄＴｅ層２５を有する。ＣｄＴｅ層または透明導電膜を形成する際の加熱温度は５００℃以上であり、好ましくは５５０℃以上、より好ましくは５８０℃以上、さらに好ましくは６００℃以上、特に好ましくは６２０℃以上である。ガラス基板２２は上記で説明した本発明の太陽電池用ガラス基板からなるのが好ましい。

ＣｄＴｅ太陽電池２１は、ガラス基板２２上に厚さ１００～１０００ｎｍの透明導電膜２３を有する。ＣｄＴｅ層または透明導電膜を形成する際の加熱温度は５００℃以上であり、好ましくは５５０℃以上、より好ましくは５８０℃以上、さらに好ましくは６００℃以上、特に好ましくは６２０℃以上である。

[0067] 透明導電膜２３としては、例えばＳｎをドープした$In_2O_3$やＦをドープした$In_2O_3$等が挙げられる。透明導電膜２３上には、厚さ５０～３００ｎｍのバッファ層２４（例えば、ＣｄＳ層）を有し、そのバッファ層２４の上にＣｄＴｅ層２５を有する。さらにＣｄＴｅ層２５上には１００～１０００ｎｍの裏面電極２６（例えばＣｕをドープしたカーボン電極やＭｏ電極等）を有し、裏面電極２６上に裏板ガラス２７を有する。裏面電極２６と裏板ガラス２７の間は、樹脂封止するか、接着用の樹脂で接着されることが好ましい。裏板ガラス２７は本発明の太陽電池用ガラス基板を用いてもよい。

[0068] 本発明において、ＣｄＴｅ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ＣｄＴｅ太陽電池用ガラス基板と同じ材料、その他のガラス材料、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。

## 実施例

[0069] 以下、実施例および製造例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例および製造例に限定されない。

本発明の太陽電池用ガラス基板の実施例（例１～１３、１７～３１）および比較例（例１４～１６）を示す。

[0070] 表１～４で表示したガラス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、前記原料に添加し、白金坩堝を用いて１６５０℃の温度で３時間加熱し溶解した。なお、表１～４中、$Fe_2O_3$の配合量は、母組成（$SiO_2$、$Al_2O_3$、$B_2O_3$、MgO、CaO、SrO、BaO、$ZrO_2$、$Na_2O$、および$K_2O$を前述した範囲で含むガラス母組成）１００質量部に対する質量部を示す。

[0071] 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。次いで溶融ガラスを流し出し、板状に成形後冷却し、ガラス板を得た。

こうして得られたガラス板の平均熱膨張係数（単位：$\times 10^{-7}$／℃）、ガラス転移点温度Ｔｇ（単位：℃）、密度（単位：ｇ／ｃｍ$^3$）、脆さ指標値（単位：$m^{-1/2}$）、粘度が$10^2$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_2$）（単位：℃）、粘度が$10^4$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_4$）（単位：℃）、失透温度（$T_L$）（単位：℃）、Ｎａ拡散量、発電効率を測定し、表１～４に示した。以下に各物性の測定方法を示す。

[0072] 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。

[0073] （１）５０～３５０℃の平均熱膨張係数：

この平均熱膨張係数は、示差熱膨張計（ＴＭＡ）を用いて測定し、ＪＩＳＲ３１０２（１９９５年度）の規格より求めた。

（２）Ｔｇ：

Ｔｇは、ＴＭＡを用いて測定した値であり、ＪＩＳ　Ｒ３１０３－３（２００１年度）の規格により求めた。

[0074] （３）密度：

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

[0075] （４）脆さ指標値：

脆さ指標値は、前述の各種ガラス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、脆さ指標値を算出する。

[0076] （５）粘度：

粘度は、回転粘度計を用いて測定し、粘度$\eta$が$10^2$ｄＰａ・ｓとなるときの温度Ｔ２（溶解性の基準温度）と、粘度$\eta$が$10^4$ｄＰａ・ｓとなるときの温度$T_4$（成形性の基準温度）を測定した。

（６）失透温度（$T_L$）：

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

[0077] （７）発電効率：

発電効率は、得られたガラス板を太陽電池用基板に用い、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１～４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Ｍｏ（モリブデン）膜を成膜した。成膜は室温にて実施し、厚み５００ｎｍのＭｏ膜を得た。

プラス電極７ａ（Ｍｏ膜）上にスパッタ装置にて、ＣｕＧａ合金ターゲットでＣｕＧａ合金層を成膜し、続いてＩｎターゲットを使用してＩｎ層を成

膜することで、ＩｎーＣｕＧａのプリカーサ膜を成膜した。成膜は室温にて実施した。蛍光Ｘ線によって測定したプリカーサ膜の組成が、Ｃｕ／（Ｇａ＋Ｉｎ）比が０．８、Ｇａ／（Ｇａ＋Ｉｎ）比が０．２５となるように各層の厚みを調整し、厚み６５０ｎｍのプリカーサ膜を得た。

[0078] 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%）にて加熱処理した。まず、第１段階として５００℃で１０分保持を行い、Ｃｕ、Ｉｎ、ＧａおよびＳｅとを反応させて、その後、第２段階としてさらに５８０℃で３０分保持してＣＩＧＳ結晶を成長させることでＣＩＧＳ層９ａを得た。得られたＣＩＧＳ層９ａの厚みは２μｍであった。

[0079] 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層を上記混合液に浸し、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。

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（$Al_2O_3$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（ここにおいて、Ｕ字の電極長は、縦８ｍｍ、横４ｍｍ、電極幅は、０．５ｍｍ）。

[0080] 最後に、メカニカルスクライブによって透明導電膜１３ａ側からＣＩＧＳ層９ａ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０．６ｃｍ、長さ１ｃｍで、マイナス電極１５ａを除いた面積が０．５ｃｍ$^2$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５ａ上に得られた。

ソーラーシミュレータ（山下電装株式会社製、ＹＳＳ－Ｔ８０Ａ）に、評価用ＣＩＧＳ太陽電池（すなわち、上記８個のセルを作製した評価用ガラス基板５ａ）を設置し、あらかじめＩｎＧａ溶剤を塗布したプラス電極７ａにプラス端子（不図示）を、マイナス電極１５ａのＵ字の下端にマイナス端子１６ａ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、６０秒後に、電圧を－１Ｖから＋１Ｖまで０．０１５Ｖ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。

[0081] この照射時の電流と電圧特性から発電効率を下記式（２）により算出した。８個のセルのうち最も効率の良いセルの値を、各ガラス基板の発電効率の値として表１～４に示す。試験に用いた光源の照度は０．１Ｗ／ｃｍ$^2$であった。

[0082] 発電効率［％］＝$V_{oc}$［Ｖ］×$J_{sc}$［Ａ／ｃｍ$^2$］×ＦＦ［無次元］×１００／試験に用いる光源の照度［Ｗ／ｃｍ$^2$］ … 式（２）

[0083] 発電効率は、開放電圧（$V_{oc}$）と短絡電流密度（$J_{sc}$）と曲線因子（ＦＦ）の掛け算で求められる。

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

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

[0084] （８）Ｎａ拡散量：

Ｎａ拡散量は、ガラス基板のアルカリ拡散性の効果をみるために、上記発電効率評価における評価用太陽電池作製時のＲＴＡ装置を用いた加熱処理の第２段階終了直後において、Ｎａ拡散量を測定した。測定方法は以下のとおりである。

上記ＲＴＡ装置による加熱処理の第２段階終了後、試料を二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）にてＣＩＧＳ層中の$^{23}$Ｎａの積分強度を測定する。表１～４に記載した値は、例１２で用いたガラス基板を１００としたときの相対量である。

なお、本実施例におけるＮａ拡散量の計算値については、本実施例のうち実際にＮａ拡散量を測定したものについて、Ｎａ拡散量を各組成成分で重回帰分析することで回帰係数を求め計算したものである。

ガラス中の$SO_3$残存量は１００～５００ｐｐｍであった。

[0085]

[表1]

| | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 質量% | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |
| $SiO_2$ | 57.8 | 57.3 | 58.0 | 57.0 | 55.2 | 57.2 | 56.3 | 53.9 |
| $Al_2O_3$ | 10.9 | 12.1 | 12.2 | 12.0 | 12.7 | 12.1 | 12.8 | 14.1 |
| $B_2O_3$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| MgO | 4.7 | 2.0 | 2.0 | 1.2 | 1.2 | 0.6 | 1.2 | 1.2 |
| CaO | 5.8 | 5.5 | 5.6 | 5.9 | 5.9 | 7.5 | 5.9 | 5.8 |
| SrO | 6.3 | 7.7 | 7.8 | 8.2 | 8.1 | 7.8 | 8.2 | 8.1 |
| BaO | 0.0 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| $ZrO_2$ | 2.4 | 2.7 | 2.7 | 4.3 | 4.6 | 3.3 | 4.7 | 4.6 |
| $Na_2O$ | 4.2 | 4.1 | 5.5 | 5.4 | 6.3 | 5.5 | 6.3 | 6.3 |
| $K_2O$ | 7.9 | 6.6 | 4.2 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 2.7 | 4.1 |
| MgO+CaO+SrO+BaO | 16.8 | 17.2 | 17.4 | 17.2 | 17.1 | 17.8 | 17.2 | 17.0 |
| SrO/$Na_2O$ | 1.5 | 1.9 | 1.4 | 1.5 | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.3 |
| $Fe_2O_3$（母組成100質量部に対する質量部） | 0.031 | 0.023 | 0.025 | 0.023 | 0.024 | 0.020 | 0.024 | 0.024 |
| | | | | | | | | |
| 平均熱膨張係数（$\times 10^{-7}$ / ℃） | 84 | 82 | 80 | 78 | 82 | 80 | 76 | 80 |
| Tg（℃） | 647 | 660 | 655 | 666 | 659 | 661 | 672 | 671 |
| 密度 ($g/cm^3$) | 2.631 | 2.670 | 2.675 | 2.700 | 2.715 | 2.689 | 2.715 | 2.722 |
| もろさ指標値（$m^{-1/2}$） | | 6520 | | | | | | |
| $T_2$（℃） | 1563 | 1604 | 1592 | 1568 | 1549 | 1579 | 1559 | 1556 |
| $T_4$（℃） | 1171 | 1203 | 1188 | 1177 | 1164 | 1176 | 1171 | 1174 |
| 失透温度$T_L$（℃） | 1169 | 1204 | 1169 | 1175 | 1155 | 1155 | 1181 | 1194 |
| $T_4$-$T_L$（℃） | 2 | -1 | 19 | 2 | 9 | 21 | -10 | -20 |
| Na拡散量(相対値) | 40 | 50 | 55 | 48 | 65 | 54 | 49 | 47 |
| 発電効率 | 15.4 | 14.8 | 14.9 | 14.5 | 14.8 | 14.5 | 14.8 | 15.3 |

[0086]

[表2]

| | 例９ | 例１０ | 例１１ | 例１２ | 例１３ | 例１４ | 例１５ | 例１６ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 質量% | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
| $SiO_2$ | 54.0 | 54.7 | 54.5 | 52.2 | 52.5 | 60.9 | 60.8 | 57.8 |
| $Al_2O_3$ | 13.8 | 12.5 | 13.9 | 12.8 | 12.9 | 9.5 | 11.6 | 6.9 |
| $B_2O_3$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| MgO | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 5.0 | 3.4 | 2.0 |
| CaO | 7.9 | 9.7 | 8.0 | 6.4 | 7.2 | 6.1 | 5.6 | 5.0 |
| SrO | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 10.2 | 8.8 | 1.6 | 2.4 | 7.0 |
| BaO | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 0.0 | 0.5 | 8.0 |
| $ZrO_2$ | 4.6 | 4.7 | 4.3 | 4.5 | 4.5 | 2.5 | 4.3 | 3.0 |
| $Na_2O$ | 6.3 | 6.3 | 7.2 | 4.0 | 4.0 | 4.9 | 5.7 | 4.3 |
| $K_2O$ | 4.1 | 2.8 | 2.7 | 8.0 | 8.0 | 9.5 | 5.7 | 6.0 |
| MgO+CaO+SrO+BaO | 17.2 | 19.0 | 17.3 | 18.6 | 18.0 | 12.7 | 11.9 | 22.0 |
| $SrO/Na_2O$ | 1.2 | 1.2 | 1.0 | 2.5 | 2.2 | 0.3 | 0.4 | 1.6 |
| $Fe_2O_3$（母組成100質量部に対する質量部） | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.100 | 0.100 | 0.100 |
| | | | | | | | | |
| 平均熱膨張係数（$\times 10^{-7}$ / ℃） | 81 | 78 | 82 | 86 | 85 | 85 | 83 | 83 |
| Tg（℃） | 669 | 671 | 664 | 667 | 669 | 633 | 664 | 620 |
| 密度 ($g/cm^3$) | 2.720 | 2.742 | 2.710 | 2.750 | 2.730 | 2.560 | 2.590 | 2.770 |
| もろさ指標値（$m^{-1/2}$） | 6630 | | 6490 | | | 6420 | | 7000 |
| $T_2$（℃） | 1560 | 1526 | 1555 | 1545 | 1547 | 1599 | 1627 | 1537 |
| $T_4$（℃） | 1171 | 1138 | 1160 | 1172 | 1171 | 1178 | 1220 | 1136 |
| 失透温度$T_L$（℃） | 1150 | 1200 | 1148 | | | 1192 | 1160 | 1080 |
| $T_4-T_L$（℃） | 21 | -62 | 12 | | | -14 | 60 | 56 |
| Na拡散量(相対値) | 63 | 62 | 104 | 79 | 77 | 35 | 35 | 100 |
| 発電効率 | 15.5 | 14.4 | | | | 11.9 | | 14.9 |

[0087]

[表3]

| | 例１７ | 例１８ | 例１９ | 例２０ | 例２１ | 例２２ | 例２３ | 例２４ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 質量% | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |
| $SiO_2$ | 54.0 | 53.8 | 54.1 | 53.8 | 53.9 | 53.4 | 53.5 | 53.2 |
| $Al_2O_3$ | 13.4 | 14.6 | 13.9 | 13.8 | 13.8 | 14.5 | 14.1 | 13.8 |
| $B_2O_3$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| MgO | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0.1 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 1.6 |
| CaO | 7.9 | 7.9 | 7.3 | 8.0 | 7.3 | 7.9 | 7.9 | 5.7 |
| SrO | 7.2 | 7.3 | 7.2 | 6.5 | 6.5 | 7.3 | 7.3 | 8.2 |
| BaO | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1.9 | 1.9 | 2.9 |
| $ZrO_2$ | 4.6 | 4.3 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.0 | 4.3 | 4.3 |
| $Na_2O$ | 5.4 | 6.7 | 6.3 | 6.2 | 6.3 | 6.0 | 6.0 | 5.9 |
| $K_2O$ | 5.4 | 3.4 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| MgO+CaO+SrO+BaO | 17.1 | 17.2 | 17.1 | 17.5 | 17.3 | 17.6 | 17.6 | 18.4 |
| SrO/ $Na_2O$ | 1.3 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.2 | 1.4 |
| $Fe_2O_3$（母組成100質量部に対する質量部） | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 |
| | | | | | | | | |
| 平均熱膨張係数（$\times 10^{-7}$ / ℃） | 82 | 83 | 82 | 82 | 81 | 87 | 83 | 81 |
| Tg （℃） | 669 | 670 | 666 | 669 | 670 | 670 | 669 | 662 |
| 密度 ($g/cm^3$) | 2.737 | 2.733 | 2.718 | 2.727 | 2.721 | 2.715 | 2.718 | 2.737 |
| もろさ指標値（$m^{-1/2}$） | 6400 | | | | | | | 6670 |
| $T_2$ （℃） | 1568 | 1564 | 1566 | 1564 | 1567 | 1563 | 1545 | 1563 |
| $T_4$ （℃） | 1178 | 1171 | 1175 | 1170 | 1175 | 1173 | 1160 | 1177 |
| 失透温度$T_L$ （℃） | 1168 | | | | | 1137 | 1170 | 1160 |
| $T_4$ -$T_L$ （℃） | 10 | | | | | 36 | -10 | 17 |
| Na拡散量(相対値) | 68 | | | | | | | 43 |
| 発電効率 | | | | | | | | |

[0088]

[表4]

| | 例２５ | 例２６ | 例２７ | 例２８ | 例２９ | 例３０ | 例３１ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 質量% | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |
| $SiO_2$ | 53.5 | 52.5 | 55.0 | 54.7 | 52.5 | 60.2 | 53.1 |
| $Al_2O_3$ | 13.9 | 14.3 | 11.4 | 14.0 | 13.7 | 8.3 | 12.9 |
| $B_2O_3$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| MgO | 0.5 | 1.6 | 2.2 | 1.2 | 0.6 | 1.4 | 0.1 |
| CaO | 7.9 | 5.7 | 8.7 | 6.6 | 6.4 | 8.4 | 6.4 |
| SrO | 7.3 | 8.2 | 6.5 | 8.4 | 8.9 | 6.3 | 10.3 |
| BaO | 1.9 | 2.9 | 1.1 | 0.9 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| $ZrO_2$ | 4.3 | 4.6 | 3.8 | 2.7 | 3.5 | 3.7 | 3.5 |
| $Na_2O$ | 6.2 | 5.9 | 5.0 | 7.3 | 6.2 | 4.8 | 4.4 |
| $K_2O$ | 4.5 | 4.5 | 6.3 | 4.3 | 6.2 | 5.1 | 7.5 |
| MgO+CaO+SrO+BaO | 17.6 | 18.3 | 18.6 | 17.0 | 17.9 | 17.9 | 18.7 |
| SrO/$Na_2O$ | 1.2 | 1.4 | 1.3 | 1.1 | 1.4 | 1.3 | 2.3 |
| $Fe_2O_3$（母組成100質量部に対する質量部） | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 |
| | | | | | | | |
| 平均熱膨張係数（$\times10^{-7}$/℃） | 82 | 79 | 85 | 87 | 90 | 79 | 87 |
| Tg（℃） | 669 | 670 | 657 | 645 | 649 | 650 | 665 |
| 密度 ($g/cm^3$) | 2.723 | 2.737 | 2.697 | 2.689 | 2.731 | 2.677 | 2.737 |
| もろさ指標値（$m^{-1/2}$） | 6740 | | | | | | |
| $T_2$（℃） | 1538 | 1563 | 1524 | 1556 | 1550 | 1554 | 1549 |
| $T_4$（℃） | 1154 | 1181 | 1140 | 1159 | 1163 | 1150 | 1168 |
| 失透温度$T_L$（℃） | 1140 | | | | | | |
| $T_4$-$T_L$（℃） | 14 | | | | | | |
| Na拡散量(相対値) | 70 | | 48 | 87 | 79 | 46 | 41 |
| 発電効率 | | | | | | | |

[0089] 表１～４より明らかなように、実施例（例１～１３、例１７～３１）のガラス基板は、ガラス転移点温度Ｔｇが高く、Ｎａ拡散量が多い。そのため、ＣＩＧＳ層を高温で成膜することができ、これによりＣＩＧＳ結晶の成長が良好となり、発電効率が高くなると考えられる。さらに、実施例（例１～９、例１１～１３）のガラス基板は、$T_4-T_L$が－３０℃以上であるため失透特性に優れ、平均熱膨張係数が７０×１０$^{-7}$～９０×１０$^{-7}$／℃であり、密度が２．７５ｇ／ｃｍ$^3$以下であるため軽量で、脆さ指標値が７０００ｍ$^{-1/2}$未満であるため高い強度があり、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。

[0090] 本発明の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、板ガラス生産時の良好な失透防止性の全てを満たすことがわかる。そのため、ＣＩＧＳ層がＭｏ膜付ガラス基板から剥離することがなく、さらに太陽電池を組立てる際（具体的には、ＣＩＧＳ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い。さらに、$T_2$が１６５０℃以下、$T_4$が１２３０℃以下のため、板ガラス生産時の溶解性、成形性に優れる。

[0091] 一方、比較例（例１４、１５）のガラス基板は、ＣＩＧＳ太陽電池を作製した時のＮａ拡散量が少ないため、高い発電効率が得られていない。

[0092] また、比較例（例１６）のガラス基板は、ガラス転移点温度が低いため、耐熱性に問題がある。そのため、ＣＩＧＳ層を高温で成膜することが難しい。また比重が大きく、脆さ指標値が７０００$m^{-1/2}$以上なので強度に問題がある。

[0093] 本発明の太陽電池用ガラス基板は、ＣＩＧＳ太陽電池用ガラス基板に好適に使用することができる。また、ＣｄＴｅ太陽電池用ガラス基板としても好適である。

本発明の太陽電池用ガラス基板は、ＣＩＧＳ太陽電池またはＣｄＴｅ太陽電池用のガラス基板だけでなく、カバーガラスや裏板ガラスにも使用することができ、さらに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。

## 産業上の利用可能性

[0094] 本発明の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、並びに、板ガラス生産時の高い溶解性、良好な成形性および良好な失透防止性等の特性をバランスよく有することができ、本発明の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。特に、本発明の太陽電池用ガラス基板は、Ｃｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ太陽電池用として、またＣｄＴｅ太陽電

池として有用である。

なお、２０１２年９月１０日に出願された日本特許出願２０１２－１９８３３４号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

## 符号の説明

[0095] １　ＣＩＧＳ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

１７　反射防止膜

１９　カバーガラス

２１　ＣｄＴｅ太陽電池

２２　ガラス基板

２３　透明導電膜

２４　バッファ層

２５　ＣｄＴｅ層

２６　裏面電極

２７　裏板ガラス

# 請求の範囲

[請求項1] 下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$を５０～６５％、

$Al_2O_3$を８～１５％、

$B_2O_3$を０～１％、

ＭｇＯを０～１０％、

ＣａＯを１～１２％、

ＳｒＯを６～１２％、

ＢａＯを０～３％、

$ZrO_2$を１～７％、

$Na_2O$を２～８％、

$K_2O$を０～８％、

ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯを１５～３０％、含有し、

ＳｒＯ／$Na_2O$が０．８～２．５である太陽電池用ガラス基板。

[請求項2] ガラス転移点温度が６４０℃以上である、請求項１に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項3] 平均熱膨張係数が$７０\times１０^{-7}$～$９０\times１０^{-7}$／℃である、請求項１または２に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項4] 粘度が$10^4$ｄＰａ・ｓとなる温度（$T_4$）が１２３０℃以下、粘度が$10^2$ｄＰａ・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$T_4-T_L\geqq-３０$℃である、請求項１～３のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項5] 密度が２．７５ｇ／$cm^3$以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項6] $Al_2O_3$の含有量が８．５～１４．５％である、請求項１～５のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項7] ＣａＯの含有量が３～１１％である、請求項１～６のいずれか一項

に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項8] ＣａＯの含有量が３～１０％である、請求項１～６のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項9] $Na_2O$の含有量が４～７％である、請求項１～８のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項10] ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯの含有量の和が１７～２３％である、請求項１～９のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項11] ＢａＯの含有量が２％以下である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

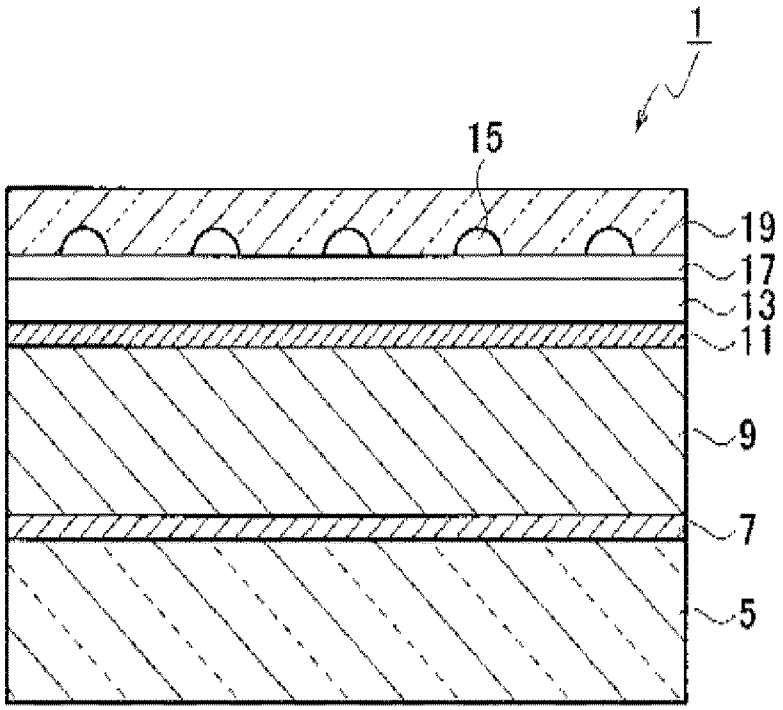
[請求項12] $SiO_2$と$Al_2O_3$とは、$9SiO_2+15Al_2O_3$の式で表される値が５７０％～８４０％の範囲で含有されている、請求項１～１１のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

[請求項13] $Na_2O$と$K_2O$とは、$3Na_2O+2K_2O$の式で表される値が１４％～４４％の範囲で含有されている、請求項１～１２のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板。

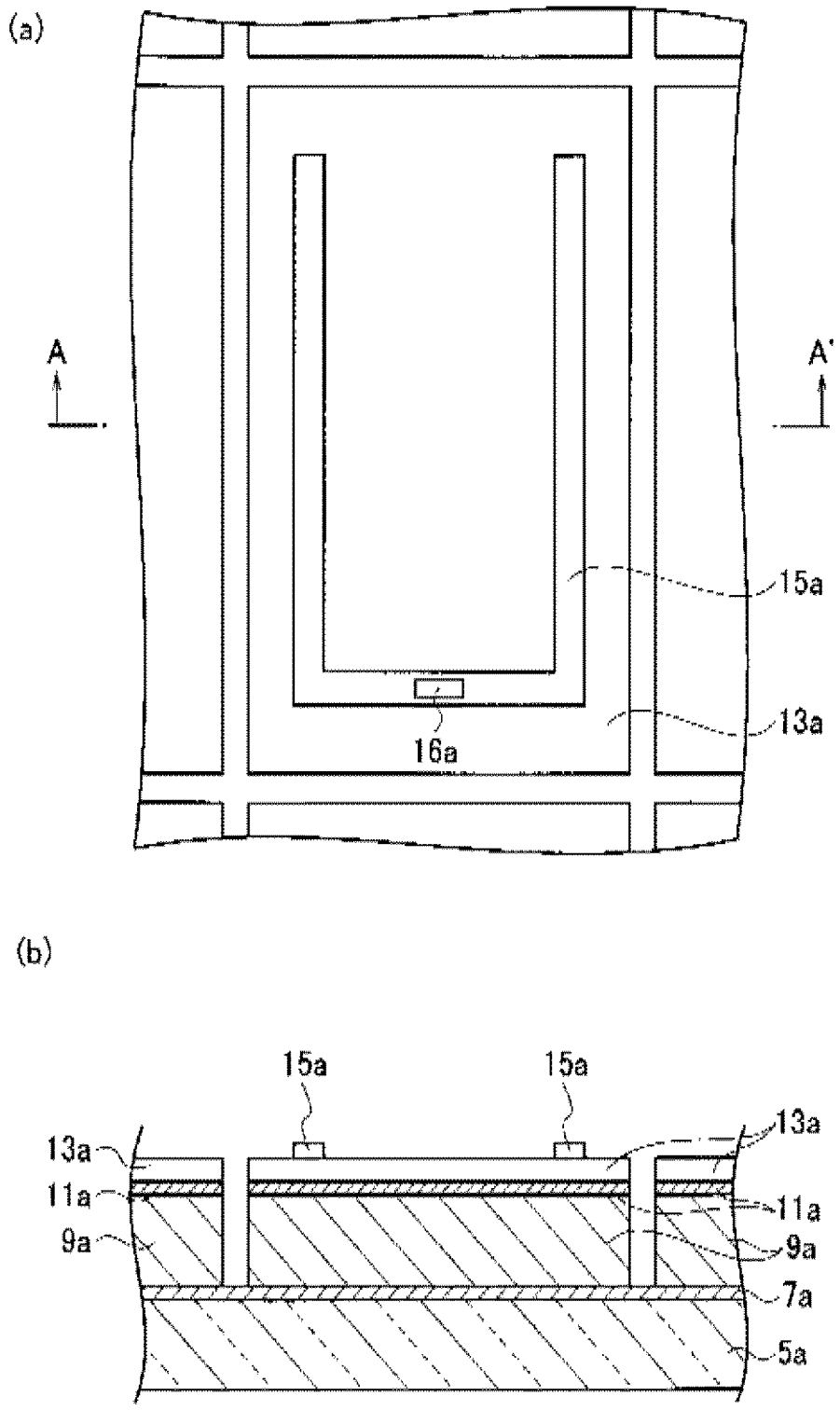
[請求項14] ガラス基板と、カバーガラスと、前記ガラス基板と前記カバーガラスとの間に配置されるＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅの光電変換層と、を有し、前記ガラス基板と前記カバーガラスのうち少なくとも前記ガラス基板が、請求項１～１３のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板であるＣｕ－Ｉｎ－Ｇａ－Ｓｅ太陽電池。

[請求項15] ガラス基板と、裏板ガラスと、前記ガラス基板と前記裏板ガラスとの間に配置されるＣｄＴｅの光電変換層と、を有し、前記ガラス基板と前記裏板ガラスのうち少なくとも前記ガラス基板が、請求項１～１３のいずれか一項に記載の太陽電池用ガラス基板であるＣｄＴｅ太陽電池。

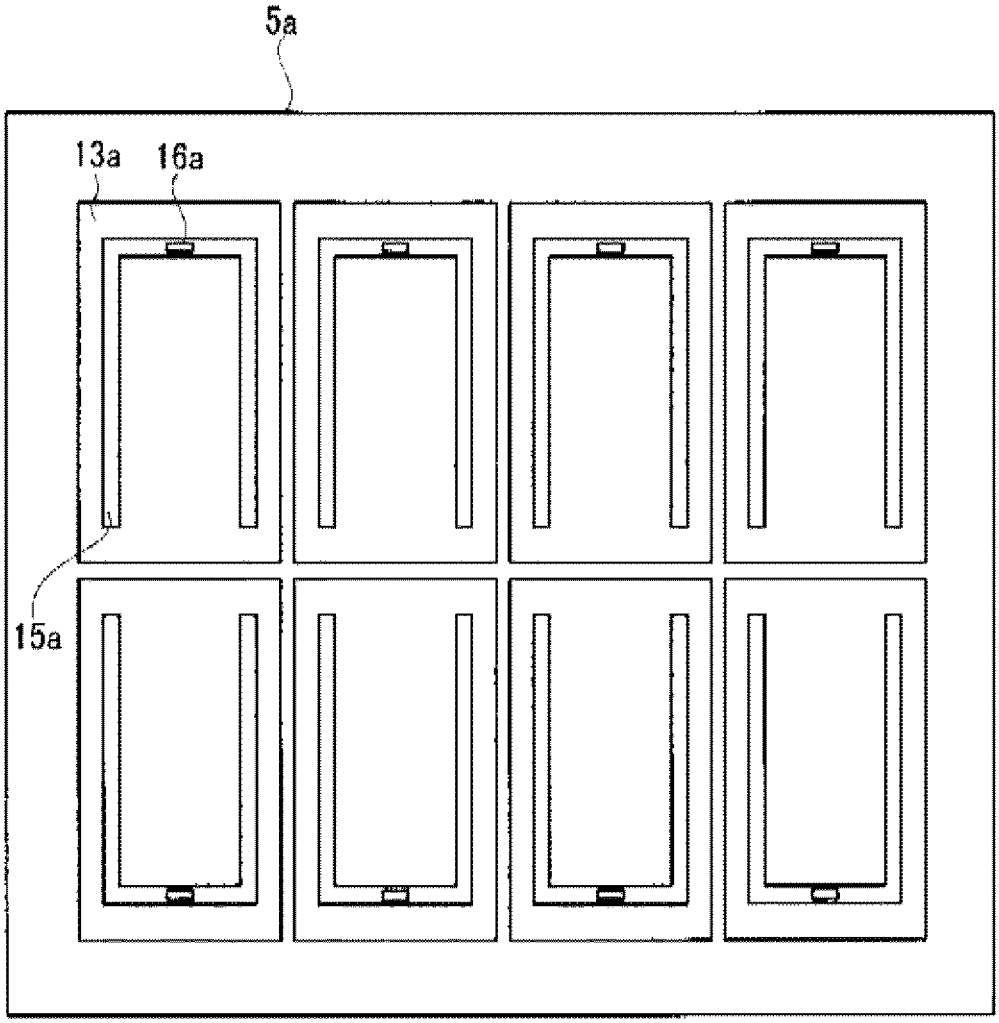
[図1]



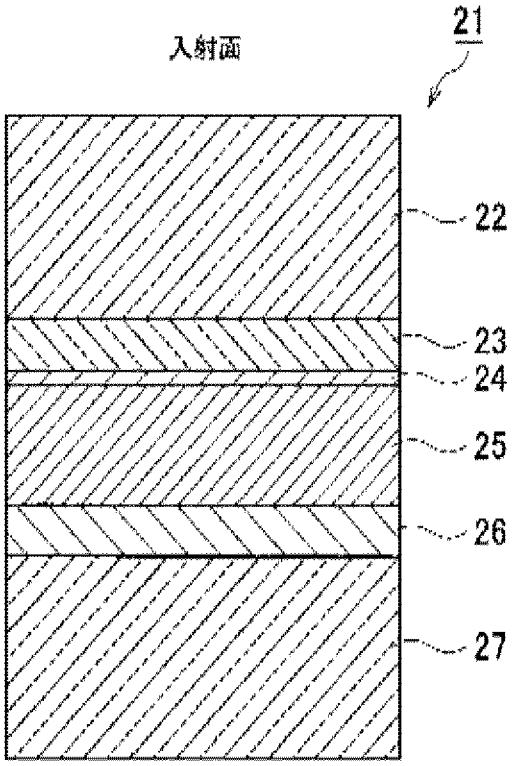
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C03C3/083*(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C1/00-14/00, 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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2011-037683 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.),<br>24 February 2011 (24.02.2011),<br>claims; paragraphs [0001] to [0014], [0020];<br>example no.4<br>& US 2012/0141804 A1 & WO 2011/018883 A1 | 1-13<br>14,15 |
| Y | WO 2011/049146 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>28 April 2011 (28.04.2011),<br>paragraph [0040]; fig. 1<br>& US 2012/0199203 A1 & EP 2492247 A1<br>& TW 201121914 A | 14 |
| Y | WO 2012/090695 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>05 July 2012 (05.07.2012),<br>paragraph [0022]; fig. 5<br>& TW 201232789 A | 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 12 November, 2013 (12.11.13) | 26 November, 2013 (26.11.13) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/072595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2010-143790 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.),<br>01 July 2010 (01.07.2010),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-15 |
| A | JP 2008-280189 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.),<br>20 November 2008 (20.11.2008),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-15 |
| A | JP 2003-508339 A (Carl-Zeiss-Stiftung),<br>04 March 2003 (04.03.2003),<br>entire text<br>& US 6680266 B1 & EP 1228013 A<br>& WO 2001/017921 A1 & DE 19942259 C<br>& AU 7514100 A | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７２５９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C3/083(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C1/00-14/00, 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 | １９７１－２０１３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１３年 |

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

INTERGLAD

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2011-037683 A (日本板硝子株式会社) 2011.02.24,<br>特許請求の範囲, 段落[0001]-[0014], [0020], 実施例 No. 4<br>& US 2012/0141804 A1 & WO 2011/018883 A1 | 1-13<br>14,15 |
| Y | WO 2011/049146 A1 (旭硝子株式会社) 2011.04.28, 段落[0040], 図 1<br>& US 2012/0199203 A1 & EP 2492247 A1 & TW 201121914 A | 14 |
| Y | WO 2012/090695 A1 (旭硝子株式会社) 2012.07.05, 段落[0022], 図 5<br>& TW 201232789 A | 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １２．１１．２０１３ | ２６．１１．２０１３ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　３７７４
若土　雅之
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 |
|---|---|---|
| A | JP 2010-143790 A (日本電気硝子株式会社) 2010.07.01, 全文<br>(ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 2008-280189 A (日本電気硝子株式会社) 2008.11.20, 全文<br>(ファミリーなし) | 1-15 |
| A | JP 2003-508339 A (カールーツァイスースティフツング) 2003.03.04, 全文<br>& US 6680266 B1 & EP 1228013 A & WO 2001/017921 A1<br>& DE 19942259 C & AU 7514100 A | 1-15 |