



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114927590 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(21) 申请号 202210134278.2

(22) 申请日 2022.02.14

(30) 优先权数据

2021-020874 2021.02.12 JP

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 岩田至弘 立川卓 高桥亮

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨青 安翔

(51) Int. Cl.

H01L 31/0392 (2006.01)

H01L 31/073 (2012.01)

G03C 17/34 (2006.01)

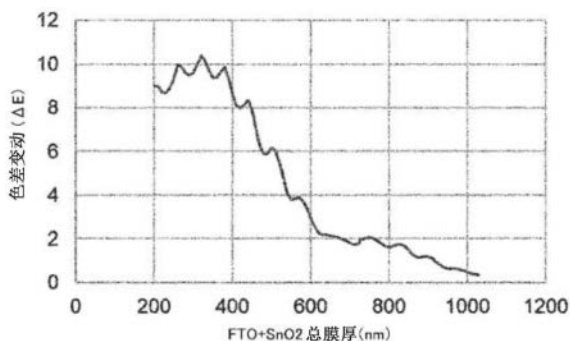
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池

(57) 摘要

本发明涉及太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池。本发明涉及一种太阳能电池用玻璃基板,其中,在所述太阳能电池用玻璃基板中,在玻璃板上依次配置有底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层,所述第一功能性透明膜层包含掺杂氟的氧化锡,所述第二功能性透明膜层包含氧化锡,并且所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层的合计膜厚为550nm~1000nm。



1. 一种太阳能电池用玻璃基板,其中,在所述太阳能电池用玻璃基板中,在玻璃板上依次配置有底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层,

所述第一功能性透明膜层包含掺杂氟的氧化锡,所述第二功能性透明膜层包含氧化锡,并且

所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层的合计膜厚为550nm~1000nm。

2. 如权利要求1所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述底涂层含有选自碳化硅、氧化钛和氧化硅构成的组中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 为8.0以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述太阳能电池用玻璃基板的雾度值为6.0%以下。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层的膜厚为500nm~900nm,并且所述第二功能性透明膜层的膜厚为6nm~150nm。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层的合计膜厚为600nm~1000nm。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,在浮法生产线上的所述玻璃板的制造过程中,在所制造的浮法玻璃的制造工艺中在所述玻璃板的表面形成了所述底涂层、所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层与所述第二功能性透明膜层彼此接触。

9. 一种太阳能电池,其中,所述太阳能电池具有权利要求1~8中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板。

10. 如权利要求9所述的太阳能电池,其中,所述太阳能电池为碲化镉太阳能电池。

太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池用玻璃基板和使用了该太阳能电池用玻璃基板的太阳能电池。

背景技术

[0002] 太阳能电池通过吸收阳光中的规定波段的光,将光能转换为电能。在太阳能电池中,根据吸收的波段的不同,有非晶硅(a-Si)太阳能电池、碲化镉(CdTe)太阳能电池、CIS类太阳能电池、CIGS类太阳能电池等各个种类。

[0003] 太阳能电池通过在太阳能电池用玻璃基板上层叠光吸收层而构成,使用适合于太阳能电池种类的玻璃基板。用于太阳能电池的玻璃基板通常通过在玻璃板上依次层叠底涂层、透明导电膜层和表面层而得到。

[0004] 对用于太阳能电池的玻璃基板进行了各种研究。例如,在专利文献1中提出了一种带有透明导电膜的玻璃板,所述带有透明导电膜的玻璃板包含玻璃板、在上述玻璃板上形成的包含硅、氧和碳的基底膜、以及以与上述基底膜相接触的方式在上述基底膜上形成的以氧化锡作为主要成分的透明导电膜,其中,根据JIS R3255-1997“将玻璃作为基板的薄膜的粘附性试验”测定的上述透明导电膜的粘附力为90mN以上。

[0005] 另外,在用于碲化镉太阳能电池的玻璃基板中,在透明导电膜层中使用掺杂氟的氧化锡(在SnO₂中添加了F的金属氧化物,FTO)。例如,在非专利文献1中记载了使用具有膜厚为400nm的FTO膜的玻璃基板的碲化镉太阳能电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-29463号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Amit H.Munshi及其他6人,“通过改善的吸收体的表面稳定化处理和电流收集而具有大于18%的效率的多晶CdTe太阳能电池(Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18%through improved absorber passivation and current collection)”,“太阳能材料和太阳能电池(Solar Energy Materials and Solar Cells)”,第176卷,2018年3月,第9页-18页

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 以往的玻璃基板在面内膜厚分布大,例如在用于碲化镉太阳能电池的情况下,有时导致色斑变大。近年来,也有对太阳能电池要求外观设计性的应用,因此要求能够抑制色斑的玻璃基板。

[0013] 本发明是鉴于上述问题而完成的,提供能够得到抑制了色斑的太阳能电池的玻璃基板。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究,发现通过在底涂层上配置特定的两种功能性透明膜层,并将它们的总膜厚设定在特定范围内,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0016] 本发明涉及下述<1>~<10>。

[0017] <1>一种太阳能电池用玻璃基板,其中,在所述太阳能电池用玻璃基板中,在玻璃板上依次配置有底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层,

[0018] 所述第一功能性透明膜层包含掺杂氟的氧化锡,所述第二功能性透明膜层包含氧化锡,并且

[0019] 所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层的合计膜厚为550nm~1000nm。

[0020] <2>如所述<1>所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述底涂层含有选自碳化硅、氧化钛和氧化硅构成的组中的至少一种。

[0021] <3>如所述<1>或<2>所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 为8.0以下。

[0022] <4>如所述<1>~<3>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述太阳能电池用玻璃基板的雾度值为6.0%以下。

[0023] <5>如所述<1>~<4>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层的膜厚为500nm~900nm,并且所述第二功能性透明膜层的膜厚为6nm~150nm。

[0024] <6>如所述<1>~<5>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层的合计膜厚为600nm~1000nm。

[0025] <7>如所述<1>~<6>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,在浮法生产线上的所述玻璃板的制造过程中,在所制造的浮法玻璃的制造工艺中在所述玻璃板的表面形成了所述底涂层、所述第一功能性透明膜层和所述第二功能性透明膜层。

[0026] <8>如所述<1>~<7>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板,其中,所述第一功能性透明膜层与所述第二功能性透明膜层彼此接触。

[0027] <9>一种太阳能电池,其中,所述太阳能电池具有所述<1>~<8>中任一项所述的太阳能电池用玻璃基板。

[0028] <10>如所述<9>所述的太阳能电池,其中,所述太阳能电池为碲化镉太阳能电池。

[0029] 发明效果

[0030] 本发明的太阳能电池用玻璃基板能够抑制所得到的太阳能电池在面内的反射色的不均,因此能够减小太阳能电池的色斑。

附图说明

[0031] 图1为作为用于说明本发明的太阳能电池用玻璃基板的构成的一例的太阳能电池用玻璃基板的剖视图。

[0032] 图2为表示太阳能电池用玻璃基板的第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层

的总膜厚与碲化镉太阳能电池的色斑的关系的模拟结果的图。

[0033] 标号说明

[0034] 1 玻璃板

[0035] 3 底涂层

[0036] 5 第一功能性透明膜层

[0037] 7 第二功能性透明膜层

[0038] 10 太阳能电池用玻璃基板

具体实施方式

[0039] 在本说明书中,表示数值范围的“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用,除非另有说明,以下在本说明书中,“~”以同样的含义使用。

[0040] 以下,对本发明进行说明,但是本发明不限于以下说明中的示例。

[0041] 图1为作为用于说明本发明的太阳能电池用玻璃基板的构成的一例的太阳能电池用玻璃基板的剖视图。

[0042] 如图1所示,本发明的太阳能电池用玻璃基板10通过在玻璃板1上依次配置底涂层3、第一功能性透明膜层5和第二功能性透明膜层7而形成。第一功能性透明膜层5包含掺杂氟的氧化锡,第二功能性透明膜层7包含氧化锡,第一功能性透明膜层5和第二功能性透明膜层7的合计膜厚为550nm~1000nm。以下对各层进行说明。

[0043] (玻璃板)

[0044] 玻璃板1为太阳能电池用玻璃基板10的支撑基材。

[0045] 玻璃板可以使用与在以往的太阳能电池中使用的玻璃板相同的玻璃板。例如可以列举:包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 Na_2O 和 K_2O 作为基本组成的玻璃板。更具体而言,可以列举如下玻璃板:以氧化物基准的摩尔百分率计,含有60%~75%的 SiO_2 、1%~7.5%的 Al_2O_3 、0~1%的 B_2O_3 、8.5%~12.5%的 MgO 、1%~6.5%的 CaO 、0~3%的 SrO 、0~3%的 BaO 、0~3%的 ZrO_2 、1%~8%的 Na_2O 和2%~12%的 K_2O 的玻璃板。但是,不限于这些组成。

[0046] 当考虑太阳能电池的发电效率时,玻璃板对波长500nm~800nm的光的平均透射率以2mm厚度换算计优选为90.3%以上,更优选为90.4%以上,进一步优选为90.5%以上。

[0047] 另外,在制作太阳能电池时,有时对太阳能电池用玻璃基板进行热处理,因此优选玻璃板具有良好的耐热性。

[0048] 具体而言,玻璃化转变温度(T_g)优选为640℃以上,更优选为645℃以上,进一步优选为655℃以上。另一方面,为了不使熔化时的粘性过度升高,玻璃化转变温度优选为750℃以下,更优选为720℃以下。

[0049] 另外,从抑制模块化时模块翘曲的观点考虑,玻璃板在50℃~350℃下的平均热膨胀系数优选为 $70 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 以上,更优选为 $80 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 以上。另一方面,从抑制剥离等观点考虑,在50℃~350℃下的平均热膨胀系数优选为 $90 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 以下,更优选为 $85 \times 10^{-7}/\text{℃}$ 以下。

[0050] 对玻璃板的厚度没有特别限制,但从机械强度和光透射性的平衡的观点考虑,优选在1mm~5mm的范围内。玻璃板的厚度更优选为2mm以上,进一步优选为2.5mm以上,另外,

玻璃板的厚度更优选为4.5mm以下,进一步优选为4mm以下,特别优选为3.5mm以下。

[0051] 对玻璃板的形状没有特别限制,可以根据使用本发明的太阳能电池用玻璃基板制造的太阳能电池的形状而适当地选择。例如,可以为剖面形状平坦的平板状,也可以为曲面状,还可以为其它不同的形状。

[0052] (底涂层)

[0053] 底涂层3是为了抑制玻璃板1与包含第一功能性透明膜层5和第二功能性透明膜层7的功能性透明膜层之间的反射而设置的。另外,通过具有底涂层,即使在制作太阳能电池时进行热处理的情况下,也能够防止碱从玻璃板扩散,从而防止功能性透明膜层的变质。

[0054] 作为构成底涂层的材料,可以列举:碳氧化硅(SiOC)、氧化钛(TiO_2)、氧化硅(SiO_2)、氮氧化硅(SiON)、氧化锡(SnO_2)等,优选包含其中的一种以上。其中,从容易在玻璃基板上平坦地蒸镀的观点考虑,优选含有选自自由碳氧化硅(SiOC)、氧化钛(TiO_2)和氧化硅(SiO_2)构成的组中的至少一种。

[0055] 底涂层可以包含1层,也可以为层叠2层以上而得到的结构。作为底涂层的具体例,例如可以列举:包含碳氧化硅(SiOC)的单层的底涂层、具有如下层叠结构的底涂层等,所述层叠结构包含:包含氧化钛(TiO_2)的第一底涂层和包含氧化硅(SiO_2)的第二底涂层。

[0056] 在使用碳氧化硅(SiOC)层作为底涂层的情况下,SiOC层的膜厚优选为10nm~150nm。当SiOC层的膜厚为10nm以上时,能够均匀地覆盖玻璃板的表面,当SiOC层的膜厚为150nm以下时,能够确保平坦性。

[0057] SiOC层的膜厚更优选为20nm以上,进一步优选为25nm以上,特别优选为30nm以上,另外,SiOC层的膜厚更优选为100nm以下,进一步优选为90nm以下,特别优选为80nm以下。

[0058] 在使用氧化钛(TiO_2)层作为底涂层的情况下, TiO_2 层的膜厚优选为3nm~50nm。当 TiO_2 层的膜厚为3nm以上时,能够均匀地覆盖玻璃板的表面,当 TiO_2 层的膜厚为50nm以下时,能够确保充分的碱阻隔性。

[0059] TiO_2 层的膜厚更优选为4nm以上,进一步优选为5nm以上,特别优选为6nm以上,另外, TiO_2 层的膜厚更优选为30nm以下,进一步优选为25nm以下,特别优选为20nm以下。

[0060] 在使用氧化硅(SiO_2)层作为底涂层的情况下, SiO_2 层的膜厚优选为10nm~200nm。当 SiO_2 层的膜厚为10nm以上时,能够均匀地覆盖玻璃板的表面,当 SiO_2 层的膜厚为200nm以下时,能够确保充分的碱阻隔性。

[0061] SiO_2 层的膜厚更优选为12nm以上,进一步优选为15nm以上,特别优选为20nm以上,另外, SiO_2 层的膜厚更优选为120nm以下,进一步优选为100nm以下,特别优选为70nm以下,最优选为60nm以下。

[0062] 作为底涂层整体的膜厚,优选为10nm~300nm。当底涂层的总膜厚为10nm以上时,能够确保充分的碱阻隔性,当底涂层的总膜厚为300nm以下时,能够抑制由于在底涂层内光学干涉而引起的色斑。

[0063] 底涂层的总膜厚更优选为20nm以上,进一步优选为25nm以上,特别优选为30nm以上,另外,底涂层的总膜厚更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下,特别优选为80nm以下,最优选为70nm以下。

[0064] (第一功能性透明膜层)

[0065] 在本发明中,第一功能性透明膜层5为具有导电性并且同时具有透明性的半导体

膜层。第一功能性透明膜层包含掺杂氟的氧化锡 (FTO)。

[0066] 从适合作为太阳能电池基板的导电性和透射率的观点考虑,作为第一功能性透明膜层的FTO膜中的氟(F)的含量优选为0.01摩尔%~10摩尔%,更优选为0.1摩尔%~5摩尔%,进一步优选为0.2摩尔%~1摩尔%。

[0067] 需要说明的是,FTO膜的组成可以通过X射线光电子能谱法(XPS)、二次离子质谱分析法(SIMS)进行鉴定。

[0068] 第一功能性透明膜层的膜厚优选为500nm~950nm。在碲化镉太阳能电池中使用FTO膜的情况下,FTO膜通常以比500nm薄的膜厚使用。但是,根据本发明人等的发现,可知通过将第一功能性透明膜层的膜厚设定为500nm以上,能够抑制太阳能电池的色斑。另外,当FTO膜(第一功能性透明膜层)的膜厚为950nm以下时,能够确保生产率。

[0069] 第一功能性透明膜层的膜厚优选为520nm以上,更优选为530nm以上,进一步优选为550nm以上,另外,第一功能性透明膜层的膜厚优选为930nm以下,更优选为920nm以下,进一步优选为900nm以下。

[0070] (第二功能性透明膜层)

[0071] 第二功能性透明膜层7为用于防止在太阳能电池中产生的光空穴与第一功能性透明膜层中的传导载流子的再结合并且改善太阳能电池的效率的层。第二功能性透明膜层包含非掺杂的氧化锡(SnO_2)。

[0072] 需要说明的是,第二功能性透明膜层的组成也同样地可以通过X射线光电子能谱法(XPS)、二次离子质谱分析法(SIMS)进行鉴定。

[0073] 第二功能性透明膜层的膜厚优选为6nm~150nm。当第二功能性透明膜层的膜厚为6nm以上时,能够均匀地覆盖第一功能性透明膜层,另一方面,当第二功能性透明膜层过厚时,对于太阳能电池而言第二功能性透明膜层直接成为电阻成分,因此第二功能性透明膜层的膜厚优选为150nm以下。

[0074] 第二功能性透明膜层的膜厚更优选为8nm以上,进一步优选为9nm以上,特别优选为10nm以上,特别更优选为12nm以上,最优选为15nm以上,另外,第二功能性透明膜层的膜厚更优选为100nm以下,进一步优选为90nm以下,特别优选为80nm以下。

[0075] 在本发明中,第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的合计膜厚为550nm~1000nm。当第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的总膜厚为550nm以上时,在用于太阳能电池时能够发挥抑制太阳能电池的色斑的效果,当第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的总膜厚为1000nm以下时,能够提高基板整体的透射率。

[0076] 第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的总膜厚优选为600nm以上,更优选为650nm以上,进一步优选为670nm以上,另外,第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的总膜厚优选为950nm以下,更优选为930nm以下,进一步优选为900nm以下。

[0077] 本发明的太阳能电池用玻璃基板除了第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层以外,可以还具有其他功能性透明膜层。

[0078] 作为其他功能性透明膜层,可以列举主要包含除FTO以外的金属氧化物的透明的半导体膜层、主要包含除 SnO_2 以外的氧化物的透明的氧化物层等。需要说明的是,主要包含是指金属氧化物或氧化物为50质量%以上,相对于其他功能性透明膜层的整体,金属氧化物或氧化物优选为70质量%以上,更优选为85质量%以上。另外,对上限没有特别限制,但

是在半导体膜层中,在主要成分中掺杂有掺杂剂(杂质元素)的情况下,优选为99.9重量%以下。

[0079] 作为这样的金属氧化物,例如可以列举:ZnO(氧化锌)、 In_2O_3 (氧化铟)、 SnO_2 (氧化锡)等,在这些金属氧化物中可以包含Al(铝)、B(硼)、Ga(镓)、In(铟)、Sn(锡)、Sb(锑)、F(氟)等杂质元素。

[0080] 作为包含这样的杂质元素的金属氧化物的具体例,例如可以列举:ITO(掺杂锡的氧化铟、在 In_2O_3 中添加了Sn的金属氧化物)、AZO(掺杂铝的氧化锌、在ZnO中添加了Al的金属氧化物)、IZO(掺杂铟的氧化锌、在ZnO中添加了In的金属氧化物)、掺杂铌的氧化钛、掺杂钽的氧化钛、掺杂锑的氧化锡等。

[0081] 作为上述氧化物,例如可以列举:ZnO(氧化锌)、 In_2O_3 (氧化铟)、 TiO_2 (氧化钛)、CdO(氧化镉)等。

[0082] 其他功能性透明膜层可以为1层,也可以为2层以上。

[0083] 另外,对设置其他功能性透明膜层的位置没有特别限制,例如可以列举:底涂层与第一功能性透明膜层之间、第一功能性透明膜层与第二功能性透明膜层之间、第二功能性透明膜层的表面等。

[0084] 在本发明中,第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层优选彼此接触,更优选在底涂层上依次层叠有第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的结构。

[0085] (太阳能电池用玻璃基板的制造方法)

[0086] 本发明的太阳能电池用玻璃基板例如可以通过在玻璃板的表面上依次形成底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层来制造。

[0087] 玻璃板可以通过如下工序得到:对玻璃原料进行加热而得到熔融玻璃的熔化工序、从熔融玻璃中除去气泡的澄清工序、将熔融玻璃制成板状而得到玻璃带的成型工序、和将玻璃带缓慢冷却至室温状态的缓慢冷却工序。另外,也可以通过将熔融玻璃成型为块状,并进行缓慢冷却,然后经过切割、研磨来制造玻璃板。

[0088] 上述各工序可以使用以往公知的各方法。制造方法不限于实施方式,在能够实现本发明的目的的范围可以适当地进行变形、改良等。

[0089] 底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层均可以通过CVD(化学气相沉积)法或溅射法、化学镀法、湿式涂布法等形成。溅射法为在所制造的玻璃板上成膜的方法,化学镀法为制作镜子的方法。

[0090] CVD法有在线CVD法和离线CVD法。

[0091] 在线CVD法是指在浮法生产线上,在制造玻璃板的过程中,在玻璃板的表面直接形成膜的方法。即,不是在得到玻璃板之后形成功能性透明膜层等,而是在得到玻璃板的工序的过程中形成功能性透明膜层等。

[0092] 具体而言,在制造玻璃板时,通过使玻璃带在熔融锡浴上移动、然后进行缓慢冷却,由此连续地制造玻璃板,在该玻璃带的移动中,在玻璃带的上表面连续地实施所期望的层的成膜工序。

[0093] 更具体而言,在上述玻璃板的制造方法中的缓慢冷却工序之前,即,在成型工序中处于浮法生产线上的玻璃还热的状态期间,在将气体原料喷吹到玻璃表面而使其反应的同时形成所期望的层,由此能够得到太阳能电池用玻璃基板。

[0094] 在线CVD法能够在制造玻璃板的一系列工序中形成底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层,从而能够将制造成本抑制得低,因此是优选的。

[0095] 另一方面,离线CVD法是指:将先通过玻璃制造工序制造并切割成了适当尺寸的玻璃板再次投入到电炉中,并在进行运送的同时与上述在线CVD法同样地利用气体原料的反应而形成所期望的层的方法。具有能够根据成膜来设定运送速度、基板温度的优点,但另一方面,与在线CVD法相比,制造成本升高。

[0096] 在使用溅射法的情况下,通过向真空容器中极微量地注入特殊气体并施加电压,在玻璃板上形成所期望的功能性透明膜层,从而得到太阳能电池用玻璃基板。

[0097] 溅射法是在先制成了板的玻璃板上形成层,因此虽然耗费制造成本,但是能够形成所期望的各种组成的层。

[0098] 在CVD法的情况下,底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的厚度可以通过原料的种类、原料气体浓度、原料气体向玻璃带的喷吹流速、基板温度、来自涂布梁(コーティングビーム)结构的反应气体滞留时间等进行控制。另外,在溅射法的情况下,可以通过溅射时间、电压等控制厚度。

[0099] 以下,对通过离线CVD法制造太阳能电池用玻璃基板的情况下的方法进行说明。

[0100] 在以下的制造方法中,在玻璃板的表面上形成底涂层,接着形成作为第一功能性透明膜层的FTO膜和作为第二功能性透明膜层的氧化锡层。

[0101] 在形成碳氧化硅层作为底涂层的情况下,作为原料,例如优选使用包含甲硅烷(SiH_4)、乙烯和二氧化碳的混合气体。

[0102] 形成碳氧化硅层时的温度优选为 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$,更优选为 $850^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 。

[0103] 在形成氧化钛层作为底涂层的情况下,作为原料,例如可以列举:钛酸四异丙酯(TTIP)、四氯化钛等。其中,更优选钛酸四异丙酯(TTIP)。

[0104] 形成氧化钛层时的温度优选为 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,更优选为 $550^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

[0105] 在形成氧化硅层作为底涂层的情况下,作为原料,例如优选使用包含甲硅烷(SiH_4)、乙烯和二氧化碳的混合气体。

[0106] 形成氧化硅层时的温度优选为 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,更优选为 $550^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

[0107] 在形成底涂层后,接着形成第一功能性透明膜层。

[0108] 在形成作为第一功能性透明膜层的FTO膜的情况下,作为原料,例如优选使用含有单丁基三氯化锡、氧气、水、干燥空气和三氟乙酸的混合气体。

[0109] 在形成FTO膜时的温度优选为 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,更优选为 $550^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 。

[0110] 在形成第一功能性透明膜层后,接着形成第二功能性透明膜层。

[0111] 在形成作为第二功能性透明膜层的氧化锡(SnO_2)层的情况下,作为原料,例如优选使用含有单丁基三氯化锡、二甲基二氯化锡、三丁基锡、三甲基锡、四氯化锡中的任一者和氧气、水和氮气的混合气体。

[0112] 形成氧化锡时的温度优选为 $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,更优选为 $500^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 。

[0113] 在形成第二功能性透明膜层之后进行缓慢冷却,从而得到在玻璃板上形成有底涂层、第一功能性透明膜层和第二功能性透明膜层的太阳能电池用玻璃基板。

[0114] 在本发明中,从制造成本、制造工序数量等观点考虑,优选在利用在线CVD法的浮法玻璃制造工艺中制造太阳能电池用玻璃基板,即,与玻璃基板的制造连续地制造底涂层

和功能性透明膜层。

[0115] 本发明的太阳能电池通过在本发明的太阳能电池用玻璃基板上形成光吸收层而得到,在太阳能电池用玻璃基板上形成光吸收层时,首先形成n型半导体层。由于该n型半导体层的膜厚薄至25nm~100nm,因此当在太阳能电池用玻璃基板的表面上具有凹凸时,不能均匀地成膜。

[0116] 因此,为了得到效率高的太阳能电池,优选太阳能电池用玻璃基板的表面平坦性高。具体而言,在利用AFM(原子力显微镜)评价 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 的表面形状时,优选基板表面的最大高度与最小高度之差(R_z)小于n型半导体层的膜厚。

[0117] R_z 的值优选为50nm以下,更优选为40nm以下,特别优选为30nm以下。

[0118] 另外,由于太阳能电池用玻璃基板的表面的粗糙度与基板的雾度(ヘイズ)值成比例,因此雾度被广泛用作表面粗糙度的指标。为了在形成光吸收层时均匀地形成光吸收层,太阳能电池用玻璃基板的雾度值优选为6.0%以下。

[0119] 雾度值更优选为5.5%以下,进一步优选为5.0%以下,特别优选为4.5%以下,另外,对雾度值的下限没有特别限制,优选为1.0%以上。

[0120] 需要说明的是,雾度值可以使用雾度计(例如,须贺试验机株式会社制造,“HZ-V3”)根据JIS K 7105(1981年)进行测定。

[0121] 本发明的太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 优选为8.0以下。当太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 为8.0以下时,能够使太阳能电池结构中的色差变动为4.5以下。

[0122] 太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 更优选为7.0以下,进一步优选为6.0以下,特别优选为5.0以下。另外,色差变动 ΔE 越小,越能够抑制色斑,因此对下限没有特别限制。

[0123] 太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 可以通过测定从太阳能电池用玻璃基板的玻璃板侧观测到的反射色(a^* , b^*)的分布而求出。具体而言,将光源设定为D65光源,将入射角、反射角均设定为相对于基板为 $0^\circ\sim 10^\circ$,光从基板的玻璃面侧照射。以使得光源的光斑尺寸在玻璃板表面为约 $1\text{cm}^2\sim 4\text{cm}^2$ 的方式进行调节,以3cm的间隔对玻璃基板的内测定反射光谱。由所得到的光谱计算各测定点的反射色(a^* , b^*)。从所得到的反射色的数据中选出色度坐标上的欧几里德距离 $\Delta E_{12} = ((a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2)^{0.5}$ 达到最大时的(a_1^* , b_1^*), (a_2^* , b_2^*)的组合,将该 ΔE_{12} 作为太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 。

[0124] 本发明的太阳能电池用玻璃基板的可见光透射率优选为70%以上。当该透射率为70%以上时,在制成太阳能电池时能够提高光转换效率。该透射率更优选为73%以上,进一步优选为76%以上。

[0125] 需要说明的是,太阳能电池用玻璃基板的可见光的透射率可以通过紫外可见分光光度计进行测定。

[0126] 本发明的太阳能电池用玻璃基板通过在其表面层上形成光吸收层而能够作为太阳能电池使用。

[0127] 作为光吸收层,例如可以列举:碲化镉(CdTe)、硫化镉(CdS)、CIGS(Cu/In/Ga/Se)、CIS(Cu/In/Se)、硫化锡(SnS)等。其中,本发明的太阳能电池用玻璃基板作为碲化镉太阳能电池用途是有用的。

[0128] 使用本发明的太阳能电池用玻璃基板的太阳能电池的色差变动 ΔE 优选为5.0以下。当色差变动 ΔE 为5.0以下时,色斑小,能够提高太阳能电池的外观设计性。

[0129] 太阳能电池的色差变动 ΔE 更优选为4.7以下,进一步优选为4.5以下,特别优选为4.3以下,另外,色差变动 ΔE 越小,越能够抑制色斑,因此对下限没有特别限制,但是优选为0.5以上。

[0130] 需要说明的是,太阳能电池的色差变动 ΔE 与上述的太阳能电池用玻璃基板的色差变动的测定方法相同,可以通过测定从太阳能电池的玻璃基板侧观察到的反射色 (a^* , b^*) 的分布来求出。具体而言,将光源设定为D65光源,将入射角、反射角均设定为相对于基板为 $0^\circ \sim 10^\circ$,光从基板的玻璃面侧照射。以使得光源的光斑尺寸在玻璃基板表面为约 $1\text{cm}^2 \sim 4\text{cm}^2$ 的方式进行调节,以3cm的间隔对玻璃基板的面内测定反射光谱。由所得到的光谱计算各测定点的反射色 (a^* , b^*)。从所得到的反射色的数据中选出色度坐标上的欧几里德距离 $\Delta E_{12} = ((a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2)^{0.5}$ 达到最大时的 (a_1^* , b_1^*), (a_2^* , b_2^*) 的组合,将该 ΔE_{12} 作为太阳能电池的色差变动 ΔE 。

[0131] [实施例]

[0132] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不限于此。需要说明的是,关于在以下制作的例子,例1~4、例9~13、例17~23为实施例,例5~8、例14~16、例24~29为比较例。

[0133] 关于玻璃基板,使用如下玻璃基板,即以氧化物基准的摩尔百分率计,含有72%的 SiO_2 、1.1%的 Al_2O_3 、 MgO 与 CaO 之和为13.5%、 Na_2O 与 K_2O 之和为13.5%、并且 Fe_2O_3 与 FeO 之和为0.015%以下的组成的玻璃基板。

[0134] <实验例1>

[0135] 当使用CVD法在玻璃板上形成薄膜时,膜厚产生面内不均。当在该玻璃板上形成太阳能电池时,光学反射光谱在玻璃板的面内产生不均,从而形成色斑。

[0136] 在实验例1中,对于在改变了作为功能性透明膜层的第一功能性透明膜层 (FTO膜) 和第二功能性透明膜层 (氧化锡膜) 的总膜厚 (SnO_2 总膜厚) 的表1和表2中记载的例1~16的各个太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池,使用光学模拟评价了色斑。将光源设定为D65光源,将入射角、反射角均设定为相对于基板垂直。

[0137] 在光学模拟中,根据由实验导出的FTO膜、 SnO_2 膜的光学常数 (折射率和消光系数),利用菲涅耳公式计算了反射光谱。根据所得到的反射光谱,基于JIS (JIS Z 8781-4: 2013) 的定义,计算了 a^* 值、 b^* 值。光学常数通过如下方式导出:在玻璃基板上形成FTO膜、 SnO_2 膜,使用光谱椭圆仪J.A.Woollam公司制造的“M-2000DI” (装置名) 测定光谱椭圆偏振,使用分析软件J.A.Woollam公司制造的WVASE 32导出。

[0138] 关于色斑的大小 ΔE ,分别计算碲化镉型太阳能电池的 SnO_2 总膜厚变化+10%时的反射色的 (a_1^* , b_1^*) 与碲化镉型太阳能电池的 SnO_2 总膜厚变化-10%时的反射色的 (a_2^* , b_2^*), 并将其欧几里德距离 $\Delta E = ((a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2)^{0.5}$ 作为色斑的大小 ΔE 。碲化镉型太阳能电池的结构以膜的组成和膜厚计设定为 $\text{CdTe}: 3500\text{nm}/\text{CdS}: 50\text{nm}/\text{SnO}_2: 45\text{nm}/\text{FTO} (\text{F}: \text{SnO}_2): 155\text{nm} \sim 1005\text{nm}/\text{SiOC}: 55\text{nm}/\text{玻璃板}: 3.2\text{mm}$ 。

[0139] 图2为表示以 SnO_2 总膜厚为横轴时的碲化镉型太阳能电池的色差变动 (ΔE) 的图。

[0140] 根据图2显示,当功能性透明膜层的总膜厚大于400nm时,色差变动 (ΔE) 变小,当总膜厚为500nm以上时, ΔE 低于6左右,总膜厚为600nm以上时, ΔE 为4以下。

[0141] <实验例2>

[0142] 为了验证实验例1的可行性,在实验例2中制作了例1~16的太阳能电池用玻璃基板。

[0143] (例1)

[0144] 将包含钠钙玻璃组成的熔融玻璃倒入到1500℃~1600℃的浮抛窑中,在使玻璃带连续地流动的同时进行板状玻璃的成型。

[0145] 使用具有多个涂布梁的装置在厚度为3.2mm的玻璃带(玻璃板)上形成底涂层、第一功能性透明膜层(FTO膜)和第二功能性透明膜层(SnO₂膜),从而制作了太阳能电池用玻璃基板。

[0146] 从位于玻璃带的温度为700℃的最上游侧的第一涂布梁供给包含甲硅烷(SiH₄)、乙烯和CO₂的混合气体,在玻璃带上形成了作为膜厚为55nm的SiOC膜的底涂层。

[0147] 接着,从位于玻璃带为600℃的下游侧的第二涂布梁供给包含单丁基三氯化锡、氧气、水、干燥空气和三氟乙酸的混合气体,在SiOC膜上形成了膜厚为855nm的以F:SnO₂作为成分的FTO膜(F:0.4摩尔%)。

[0148] 此外,从位于紧接其下游的第三涂布梁供给包含单丁基三氯化锡、氧气、水和氮气的混合气体,形成膜厚为45nm的氧化锡(SnO₂)膜,由此得到了太阳能电池用玻璃基板。

[0149] 需要说明的是,形成FTO膜和SnO₂膜时的混合气体均为如下混合气体:将各物质以液相或气相状态供给至混合器,在该混合器中在加热气化的同时进行混合而制成混合气体。

[0150] 从形成底涂层时的第一涂布梁供给的各原料的量为甲硅烷0.12kg/小时(液相)、乙烯0.36kg/小时、CO₂ 30kg/小时。

[0151] 从形成FTO膜时的第二涂布梁供给的各原料的量为单丁基三氯化锡20.5L/小时(液相)、氧气35.7Nm³/小时、水88.6kg/小时、三氟乙酸4.9L/小时(液相),干燥空气350Nm³/小时。

[0152] 从形成SnO₂膜时的第三涂布梁供给的各原料的量为单丁基三氯化锡5.9L/小时(液相)、氧气1.27Nm³/小时、水44.6kg/小时、氮气48.9Nm³/小时。

[0153] 将所得到的太阳能电池用玻璃基板运送至真空室,然后分别在440℃、650℃下使用近空间升华法在氧化锡层上形成了膜厚为50nm的硫化镉层和膜厚为3500nm的碲化镉层。然后,为了使碲化镉和硫化镉相互扩散,使氯化镉升华,然后在440℃下进行加热,由此制作了CdTe(3500nm)/CdS(50nm)/SnO₂(45nm)/FTO(855nm)/SiOC(55nm)/玻璃板(3.2mm)的构成的太阳能电池。

[0154] (例2~8)

[0155] 除了如表1中记载的那样改变第一功能性透明膜层(FTO膜)和第二功能性透明膜层(SnO₂膜)的膜厚以外,与例1同样地得到太阳能电池用玻璃基板,从而制作了与例1相同构成的太阳能电池。

[0156] (例9)

[0157] 使用具有多个涂布梁的装置在厚度为3.2mm的玻璃带(玻璃板)上形成底涂层、第一功能性透明膜层(FTO膜)和第二功能性透明膜层(SnO₂膜),从而制作了太阳能电池用玻璃基板。

[0158] 从位于玻璃带的温度为650℃的最上游侧的第一涂布梁供给钛酸四异丙酯

(TTIP),在玻璃带上形成了作为膜厚为8nm的氧化钛膜的第一底涂层。

[0159] 接着,从位于玻璃带为600℃的下游侧的第二涂布梁供给包含甲硅烷(SiH_4)、氮气和氧气的混合气体,在氧化钛膜上形成了作为膜厚为33nm的氧化硅膜的第二底涂层。

[0160] 接着,从位于玻璃带为600℃的下游侧的第三涂布梁供给包含单丁基三氯化锡、氧气、水、干燥空气和三氟乙酸的混合气体,在氧化硅膜上形成了膜厚为855nm的以F:SnO₂作为成分的FTO膜(F:0.4摩尔%)。

[0161] 此外,从位于紧接其下游的第四涂布梁供给包含单丁基三氯化锡、氧气、水和氮气的混合气体,形成膜厚为45nm的氧化锡(SnO₂)膜,由此得到了太阳能电池用玻璃基板。

[0162] 需要说明的是,形成FTO膜和SnO₂膜时的混合气体均为如下混合气体:将各物质以液相或气相状态供给至混合器,在该混合器中在加热气化的同时进行混合而制成混合气体。

[0163] 从形成第一底涂层时的第一涂布梁供给的各原料的量为钛酸四异丙酯(TTIP)24.9L/分钟、氮气160L/分钟。

[0164] 从形成第二底涂层时的第二涂布梁供给的各原料的量为甲硅烷0.3L/分钟、氮气74L/分钟、氧气43L/分钟。

[0165] 从形成FTO膜时的第三涂布梁供给的各原料的量为单丁基三氯化锡20.5L/小时(液相)、氧气35.7Nm³/小时、水88.6kg/小时、三氟乙酸4.9L/小时(液相)、干燥空气350Nm³/小时。

[0166] 从形成SnO₂膜时的第四涂布梁供给的各原料的量为单丁基三氯化锡5.9L/小时(液相)、氧气1.27Nm³/小时、水44.6kg/小时、氮气48.9Nm³/小时。

[0167] 将所得到的太阳能电池用玻璃基板运送至真空室,然后分别在440℃、650℃下使用近空间升华法在氧化锡层上形成了膜厚为50nm的硫化镉层和膜厚为3500nm的碲化镉层。然后,为了使碲化镉和硫化镉相互扩散,使氯化镉升华,然后在440℃下进行加热,由此制作了CdTe(3500nm)/CdS(50nm)/SnO₂(45nm)/FTO(855nm)/SiO₂(33nm)/TiO₂(8nm)/玻璃板(3.2mm)的构成的太阳能电池。

[0168] (例10~16)

[0169] 除了如表2中记载的那样改变第一功能性透明膜层(FTO膜)和第二功能性透明膜层(SnO₂膜)的膜厚以外,与例9同样地得到太阳能电池用玻璃基板,从而制作了与例9相同构成的太阳能电池。

[0170] 将实验例1中使用光学模拟评价色斑的结果和实验例2中制作的例1~16的太阳能电池用玻璃基板记载于表1和表2中。

[0171] 表1和表2中记载的太阳能电池的色差变动 ΔE 和太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 分别使用实验例1的光学模拟计算出。

[0172] 表1

	太阳能电池用玻璃基板的构成			FTO+SnO ₂ (nm)	a*	b*	太阳能电池的 色差变动 (ΔE)	太阳能电池用玻璃基 板的色差变动 (ΔE)
	SiOC (nm)	FTO (nm)	SnO ₂ (nm)					
[0173] 例 1	55	855	45	900	-0.62	-1.46	1.2	2.1
例 2	55	755	45	800	-0.94	-1.60	1.6	3.9
例 3	55	655	45	700	-1.37	-1.47	1.8	4.2
例 4	55	555	45	600	-0.25	-1.29	3.0	7.4
例 5	55	455	45	500	-2.38	-0.85	6.2	11.3
例 6	55	355	45	400	-1.94	0.08	8.6	19.8
例 7	55	255	45	300	-0.11	-1.77	9.6	17.5
例 8	55	155	45	200	-0.42	-3.58	9.0	13.1

[0174] 表2

	太阳能电池用玻璃基板的构成				FTO+SnO ₂ (nm)	a*	b*	太阳能电池的 色差变动 (ΔE)	太阳能电池用玻璃基 板的色差变动 (ΔE)
	TiO ₂ (nm)	SiO ₂ (nm)	FTO (nm)	SnO ₂ (nm)					
[0175] 例 9	8	33	855	45	900	-0.97	-1.23	1.0	2.0
例 10	8	33	755	45	800	-1.28	-1.35	1.2	3.3
例 11	8	33	655	45	700	-1.63	-1.29	1.5	3.8
例 12	8	33	555	45	600	-0.45	-1.26	2.9	7.6
例 13	10	36	555	45	600	-0.73	-1.19	2.2	6.2
例 14	8	33	455	45	500	-2.66	-0.95	5.1	10.6
例 15	8	33	355	45	400	-1.99	0.07	6.7	16.0
例 16	8	33	255	45	300	-0.73	-1.19	5.3	12.2

[0176] 根据表1、2的结果,FTO膜和SnO₂膜的总膜厚为550nm以上的在例1~4、9~13中制作的太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 均为8.0以下。另外,可知在例1~4、9~13中制作的太阳能电池的色差变动 ΔE 均为5.0以下,能够抑制色斑。

[0177] <实验例3>

[0178] 在实验例3中,制作了例17~29的太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池。

[0179] (例17~29)

[0180] 除了如在表3中记载的那样改变第一功能性透明膜层(FTO膜)和第二功能性透明膜层(SnO₂膜)的膜厚以外,与实验例2的例1同样地得到太阳能电池用玻璃基板,从而制作了与例1相同构成的太阳能电池。

[0181] <雾度(ヘイズ)的测定>

[0182] 对于在例17~29中制作的太阳能电池用玻璃基板,使用须贺试验机株式会社制造的雾度计“HZ-V3”,根据JIS K 7105(1981)测定了雾度值。

[0183] 将结果示于表3中。

[0184] <色差变动(ΔE)的测定>

[0185] 对于在例17~29中制作的太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池,与在实验例1中进行的测定同样地使用模拟计算出太阳能电池用玻璃基板和太阳能电池的色差变动 ΔE。

[0186] 将结果示于表3中。

[0187]

表 3

	太阳能电池用玻璃基板的构成			FTO+SnO ₂ (nm)	a*	b*	太阳能电池	
	SiOC (nm)	FTO (nm)	SnO ₂ (nm)				色差变动(ΔE)	雾度(%)
例 17	55	639	21	660	-1.21	-1.07	2.0	4.4
例 18	55	637	19	656	-1.09	-1.07	2.0	4.5
例 19	55	628	9	637	-0.53	-1.23	2.0	5.1
例 20	55	610	22	631	-0.41	-1.31	2.0	5.4
例 21	55	593	12	605	-0.54	-1.54	2.7	7.1
例 22	55	575	25	600	-0.68	-1.52	2.9	7.4
例 23	55	554	9	563	-2.56	-0.82	3.4	8.0
例 24	55	456	27	483	0.22	-2.19	4.9	13.4
例 25	55	443	16	459	-0.33	-1.08	6.2	17.1
例 26	55	439	15	454	-0.61	-0.78	6.4	16.8
例 27	55	440	12	452	-0.74	-0.67	6.5	16.7
例 28	55	433	18	451	-0.81	-0.61	6.6	16.7
例 29	55	438	12	450	-0.95	-0.51	6.6	16.5

[0188] 根据表3的结果,即使改变FTO膜和SnO₂膜的厚度,通过将总膜厚设定为550nm以上,太阳能电池用玻璃基板的色差变动 ΔE 也为8.0以下,而且太阳能电池的色差变动 ΔE 为5.0以下。由此,可知在例17~23中制作的太阳能电池能够抑制色斑。

[0189] 另外,可知作为实施例的例17~23的太阳能电池用玻璃基板的雾度值为6.0%以下,光吸收层的成膜性优异。

[0190] 需要说明的是,例17~29为形成碳氧化硅(SiOC)层作为底涂层的例子,但由于雾度值基本由FTO膜和SnO₂膜的厚度的总和决定,因此可以设想即使在使用在玻璃板上依次层叠有氧化钛(TiO₂)层和氧化硅(SiO₂)层作为底涂层的层叠膜(SiO₂/TiO₂)的情况下,也成为相同程度的雾度值。

[0191] 本申请基于在2021年2月12日申请的日本专利申请2021-020874,该申请的内容以引用的形式并入本文中。

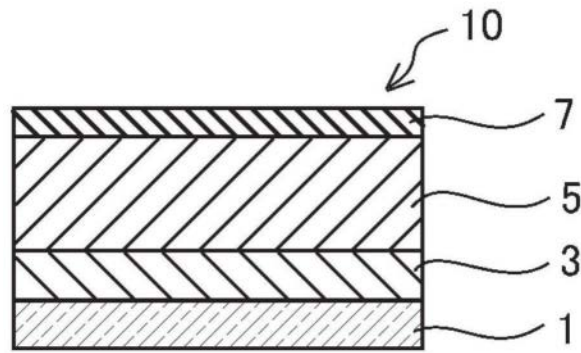


图1

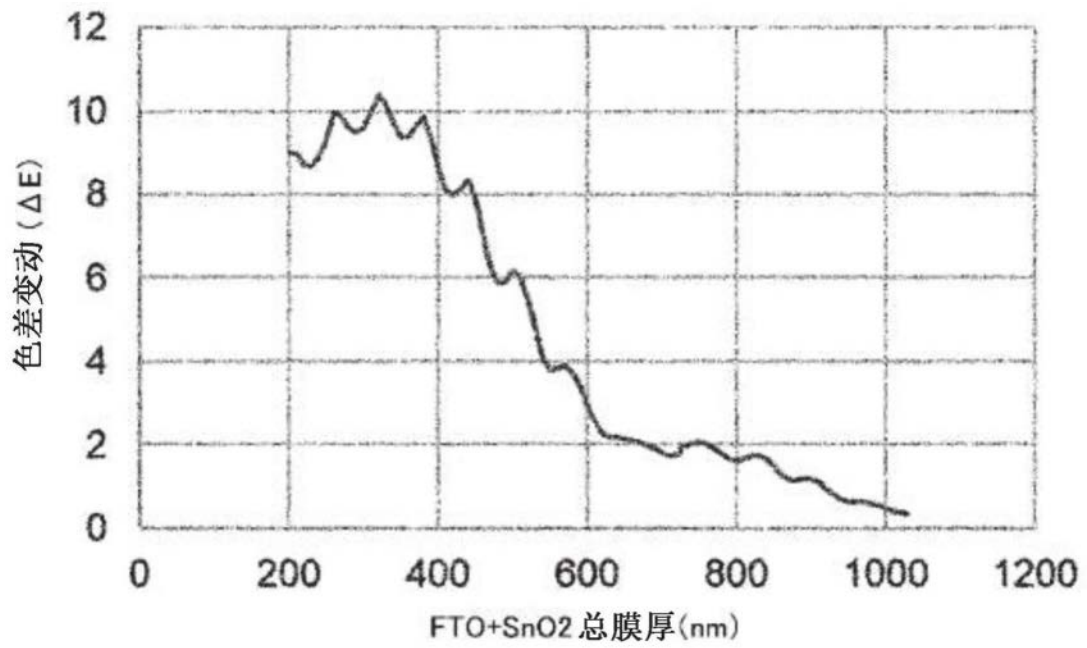


图2