

(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
2017年3月23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/047366 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/23 (2006.01) C03C 17/245 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01) C03C 17/36 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) H01L 31/0749 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/075239
- (22) 国際出願日: 2016年8月29日(29.08.2016)
- (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 2015-185762 2015年9月18日(18.09.2015) JP
特願 2016-084949 2016年4月21日(21.04.2016) 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: 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). 林 英明 (HAYASHI, Hideaki); 〒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). 滝本 康幸 (TAKIMOTO, Yasuyuki); 〒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). 種田 直樹 (TANEDA, Naoki); 〒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). 矢田 明 (YADA, Akira); 〒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).

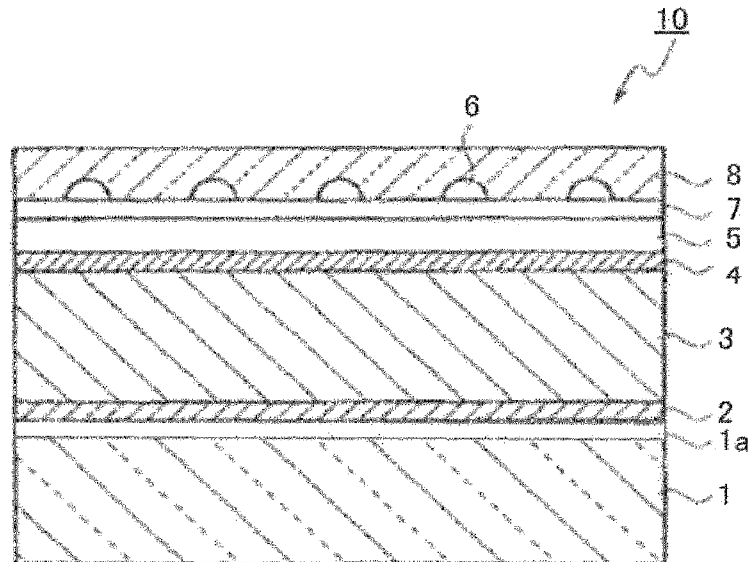
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: GLASS SUBSTRATE FOR SOLAR CELLS, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池用ガラス基板及び太陽電池



(57) Abstract: Provided are: a glass substrate for solar cells, which has excellent alkali diffusion ability and high power generation efficiency; and a solar cell which uses this glass substrate for solar cells. A glass substrate for solar cells, which is provided with a silicon-containing layer on at least a first main surface, and wherein: the silicon-containing layer contains, in at% relative to the total atomic weight, from 15% to 45% (inclusive) of silicon and from 0.4% to 30% (inclusive) of carbon; and the surface roughness Ra of the silicon-containing layer is 0.3 nm or more but less than 2 nm.

(57) 要約: 優れたアルカリ拡散能で発電効率が高い太陽電池用ガラス基板及びそれを用いた太陽電池を提供する。少なくとも第一の主面にケイ素含有層を備えるガラス基板であって、ケイ素含有層は、全体原子量に対する原子%で、ケイ素を15%以上45%以下、かつ炭素を0.4%以上30%以下有し、ケイ素含有層の表面粗さRaは0.3nm以上2nm未満である、太陽電池用ガラス基板である。

WO 2017/047366 A1



(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：太陽電池用ガラス基板及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用ガラス基板及び太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 化合物太陽電池では、ガラス基板上に光電変換層として半導体の膜が形成される。太陽電池に用いられる半導体として、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、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （以下、CIGSと称することがある。）が挙げられる。

[0003] このような太陽電池用ガラス基板として、アルカリ金属、特にナトリウム（Na）やカリウム（K）を含むガラス基板を用いることで、太陽電池の光電変換効率を向上できることが知られている。ガラス基板にCIGS膜等の光電変換層が形成される場合、ガラス基板が光電変換層の形成工程で加熱処理されることで、ガラス基板に含まれるアルカリ金属原子がガラス基板表面から光電変換層に拡散していく。これによって、光電変換層の欠陥密度が低下し、キャリア濃度が高まり、結果として光電変換効率を向上できる。

[0004] 環境負荷低減の観点から、太陽電池製造時の省エネルギー化が望まれており、光電変換層の形成工程で加熱処理の低温プロセス化が求められている。また、太陽電池基板への低コスト化の要求は、年々高まってきており、中でも太陽電池パネルの重量の大部分を占めるガラス基板を安価に提供することが求められている。

低温プロセスにおいて光電変換層へアルカリ金属拡散が容易に起こり、安価なガラス基板の例としては、建築用ガラスなどに広く用いられるソーダライムガラスが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5 5 7 5 1 6 3号公報

特許文献2：特表2 0 1 5－5 0 6 8 9 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ソーダライムガラス基板表面に所定の膜を形成することがある。従来、建築用途等では、このような膜付きガラス基板により、アルカリ成分、特にナトリウム成分の拡散による光学特性等の諸特性の劣化等を防ぐ方法がある。このため、膜付きガラス基板を太陽電池用途に適用することで、諸特性の劣化を防ぐ一方で、アルカリ拡散を増大させたいという要望がある。

[0007] 特許文献1には、歪みを防止するために高歪点ガラスをC I S系薄膜太陽電池のガラス基板に用いる場合に、高歪点ガラスは、アルカリ濃度が低いため、ガラス基板上にアルカリ制御層としてのシリカ膜を3～12nmと薄く形成し、さらに、C I S系光吸収層を形成する金属プリカーサ膜にNaを添加することが提案されている。

特許文献1では、シリカ膜は、アルカリ制御層としてアルカリ成分の拡散を抑止する役割をするが、その膜厚を薄くすることで、アルカリ成分の拡散を促している。しかしながら、特許文献1では、それだけでは十分なアルカリ成分が拡散されないため、さらに金属プリカーサ膜にNaを添加する必要がある。

また、特許文献1では、低Na量の高歪点ガラスを用いており、ソーダライム系ガラスでのアルカリ制御については検討されていない。

[0008] 特許文献2には、ホウケイ酸ガラスやソーダ石灰ガラスからなる基板から表面の機能薄層にナトリウムイオンが拡散すると、機能薄層の特性を劣化させることがあるため、ガラス基板の表面に酸炭化ケイ素(SiO_xC_y)層を形成することが提案されている。

特許文献2では、自動車用板ガラスや住宅用板ガラスにおいて、着色の問題の観点から、酸炭化ケイ素層を炭素含有量の異なる2層構造としている。

特許文献2では、ナトリウムイオンの拡散を阻止するため、酸炭化ケイ素層の総厚は、10～200nmであり、特に好ましくは40～70nmである。

特許文献2に開示されるように、酸炭化ケイ素層は、ガラス基板からナトリウムイオンの拡散を阻止するために用いられている。

また、酸炭化ケイ素層を厚くすることで、ナトリウムイオンの拡散が阻止されるため、このようなガラス基板を太陽電池に転用するとアルカリ拡散能が十分に得られないという問題がある。

[0009] 本発明の一目的は、優れたアルカリ拡散能で発電効率が高い太陽電池用ガラス基板及びそれを用いた太陽電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の構成を要旨とするものである。

(1) 少なくとも第一の主面にケイ素含有層を備えるガラス基板であって、前記ケイ素含有層は、全体原子量に対する原子%で、ケイ素を15%以上、45%以下、かつ炭素を0.4%以上、30%以下有し、前記ケイ素含有層の表面粗さRaは、0.3nm以上、2nm未満である、太陽電池用ガラス基板。

(2) 前記ケイ素含有層は、全体原子量に対する原子%で、さらに酸素を30%以上、65%以下有する、(1)に記載の太陽電池用ガラス基板。

(3) 前記ガラス基板の前記ケイ素含有層表面と、素ガラス基板表面との、5°入射における波長550nmでの反射率差の絶対値が0.02%以上である、(1)または(2)に記載の太陽電池用ガラス基板。

(4) 前記ガラス基板の第一の主面から深さ5000nm以上の領域におけるガラスが、下記酸化物基準の質量百分率表示で、SiO₂を60～75%、Al₂O₃を0.25～8%、Na₂Oを7～20%、K₂Oを0超、9%以下、MgOを0～10%、CaOを0～15%含む組成である、(1)から

(3) のいずれかに記載の太陽電池用ガラス基板。

(5) (1) から (4) のいずれかに記載の太陽電池用ガラス基板、及び前記ガラス基板のケイ素含有層を有する面上に光電変換層を備える、太陽電池。

(6) 前記光電変換層が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 化合物半導体からなる、(5) に記載の太陽電池。

本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値および上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れたアルカリ拡散能で発電効率が高い太陽電池用ガラス基板及びそれを用いた太陽電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の一実施形態による太陽電池の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、各ガラス基板の $\Delta H a z e$ 値を表すグラフである。

[図3(a)]は、例1～4の各ガラス基板の $N a$ 拡散量を表すグラフである。

[図3(b)]は、例1～4の各ガラス基板の K 拡散量を表すグラフである。

[図4(a)]は、例1、例5、例6、例7の各ガラス基板の $N a$ 拡散量を表すグラフである。

[図4(b)]は、例1、例5、例6、例7の各ガラス基板の K 拡散量を表すグラフである。

[図5]例3のガラス基板の $A F M$ 像である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態について説明する。

<ガラス基板>

本発明の一実施形態による太陽電池用ガラス基板としては、少なくとも第一の主面にケイ素含有層を備えるガラス基板であって、ケイ素含有層は、全

体原子量に対する原子%で、ケイ素を15%以上、35%以下、かつ炭素を0.4%以上、30%以下有し、ケイ素含有層の表面粗さ R_a は、0.3 nm以上、2 nm未満であることを特徴とする。

本実施形態によれば、優れたアルカリ拡散能で発電効率が高い太陽電池用ガラス基板を提供できる。

[0014] CIGS膜等の光電変換層へのNa原子やK原子のようなアルカリ金属のドーピングによって、太陽電池は、欠陥密度を低下させ、キャリア濃度を増大させることが可能である。このNa原子やK原子は、光電変換層の成形工程の加熱処理によって、ガラス基板表面から光電変換層に拡散される。アルカリ金属のドーピングは、光電変換層が形成されるガラス基板の原料に Na_2O や K_2O などのアルカリ金属を含む酸化物を含ませることで可能となる。

本実施形態では、ガラス基板に特定の表面粗さ、かつ所定の組成を有するケイ素含有層を形成することで、アルカリ拡散能をさらに高めることができる。

さらに、ソーダライムガラスそのものを太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、アルカリ金属やアルカリ土類金属の配合割合が高いため、ガラス基板の表面に炭酸塩が析出しやすく、ヤケの問題がある。これに対し、上記した様なケイ素含有層を形成することで、ヤケを抑えながら、アルカリ拡散能を向上できる。

[0015] ガラス基板にケイ素含有層を厚く形成すると、ケイ素含有層が、アルカリ成分のバリア層として作用して、アルカリ拡散能が低下することがある。しかし、ガラス基板にケイ素含有層をある程度薄く形成することで、アルカリ拡散能を向上できる。このようにアルカリ拡散能を向上できる程度のケイ素含有層は、その表面粗さと膜組成とによって評価できる。

本発明では、ケイ素含有層の表面粗さ R_a が0.3 nm以上であることで、アルカリ拡散能を向上できることを見出した。ここで、表面粗さ R_a は、JIS B0601-2001に基づくものである。

これは、ケイ素含有層の表面にナノレベルの凹凸形状が形成されることで

、ガラス基板表面の表面積が増大し、ガラス表面とケイ素含有層とを構成する元素との相互作用によってガラス表面が活性化されることや、あるいは、ガラス表面がある程度ケイ素含有層に覆われるため、 SO_2 ガスによるアルカリ抜けが抑制されること等によると考えられる。このようにしてガラス基板からケイ素含有層へのアルカリ成分の拡散が促進されることが考えられる。

ケイ素含有層の表面粗さ R_a は、 0.4 nm 以上であることがより好ましく、さらに好ましくは 0.5 nm 以上である。

ケイ素含有層の表面が過剰に粗くなると、電池特性が悪化するという問題がある。この観点から、ケイ素含有層の表面粗さ R_a は、 2 nm 未満であることが好ましく、より好ましくは 1.8 nm 以下であり、さらに好ましくは 1.5 nm 以下である。

ここで、表面粗さ R_a は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定できる。

[0016] ガラス基板に形成されるケイ素含有層としては、ケイ素を必須成分として含む層であり、好ましくは SiO_2 を含む層である。

ケイ素含有層の好ましい形態としては、ケイ素を含む3以上の元素を含む層である。ケイ素含有層を構成する元素としては、ケイ素、酸素、炭素を含む層であることが好ましく、主成分の SiO_2 に炭素が含まれる層（以下、単に SiOC 層と称することがある。）が好ましい。

ケイ素含有層は、 SiO_2 または SiOC を主成分として含むことが好ましい。主成分とは、全体の元素量に対して、 SiO_2 または SiOC を構成する各原子の合計量が50原子%以上含有することである。

ケイ素含有層において、ケイ素成分は、ケイ素含有層を構成する全原子数に対して、15～45原子%であることが好ましく、より好ましくは17～35原子%である。

すなわち、ケイ素含有層において、ケイ素成分、すなわちケイ素原子は、ケイ素含有層を構成する全原子数に対して、15～45原子%であることが好ましく、より好ましくは17～35原子%である。

ケイ素含有層において、炭素成分、すなわち炭素原子は、ケイ素含有層を構成する全原子数に対して、0.4～30原子%であることが好ましい。炭素成分は、0.5原子%以上がより好ましく、0.6原子%以上がさらに好ましく、0.7原子%以上が一層好ましい。より好ましくは1～20原子%である。

炭素成分がこの範囲で含まれることで、ガラス表面への凹凸形成を促進すると推定される。また、それによりガラスの極表面領域において活性化に寄与しているとも考えられる。

ケイ素含有層において、酸素成分、すなわち酸素原子は、ケイ素含有層を構成する全原子数に対して、30～65原子%であることが好ましく、より好ましくは50～62原子%である。

ここで、原子含有量の測定方法は、たとえばX線光電分光法（XPS）を用いて測定できる。測定方法は、XPSに限定されない。

[0017] 5°入射において、前記ガラス板のケイ素含有層を有する面の波長550nmにおける反射率と、後述する素ガラス基板表面の波長550nmにおける反射率との差の絶対値は、0.02%以上であることが好ましい。以下、この差を反射率差と称することがある。本発明において、素ガラス基板とは、ケイ素含有層を備えるガラス基板と同一組成を有し、その両主面にケイ素含有層を含む膜の形成がなされていない状態のものを指す。

反射率差は、まずガラス基板表面の反射率を測定し、次にガラス基板にケイ素含有層を形成し、次にガラス基板に形成したケイ素含有層の反射率を測定して、求めることができる。最初に測定するガラス基板表面の反射率は、基準となる素ガラス基板の反射率の意味であり、ケイ素含有層を備えるガラス基板とは別の素ガラス基板であっても、それがケイ素含有層を備えるガラス基板と同一組成であれば、その反射率で代用してもよい。

反射率は、分光器を用いて測定波長550nm、5°入射において測定できる。

[0018] 反射率差が0.02%以上であることで、ケイ素含有層が形成されている

ことが確認できる。

反射率差は、膜厚が厚くなり、アルカリ拡散を阻害する観点から、2%以下であることが好ましい。

[0019] 次に、ガラス基板に形成されるケイ素含有層の厚さについて説明する。

ここで、ケイ素含有層の厚さは、X線反射率法（XRR）によって測定できる。しかし、ケイ素含有層が数ナノレベルときわめて薄い膜の状態では、誤差の影響等が大きくなることが懸念されるため、表面粗さR_aや、ケイ素含有層を形成しないガラス基板表面からの可視光反射率とケイ素含有層表面からの可視光反射率との相違によって、膜厚の違いを表現することもできる。

[0020] ケイ素含有層の厚さは、3 nm超過であることが好ましい。これによって、アルカリ拡散能も向上できる。これは、ケイ素含有層が厚さ3 nm超過であれば、ケイ素含有層形成面においてガラス基板の表面が活性化され、高温処理時にアルカリ成分がガラス表面に移動しやすくなるためと考えられる。

一方、ケイ素含有層の厚さは、10 nm未満であることが好ましい。ケイ素含有層が厚くなると、ガラス基板から光電変換層へのアルカリ成分の拡散を、かえって阻止することになる。また、ケイ素含有層を厚く形成する段階で、ケイ素含有層の表面が平坦化し、上記した表面粗さの範囲を外れることがある。そのため、十分なアルカリ拡散能を得るために、ケイ素含有層の厚さは、10 nm未満であることが好ましい。

ケイ素含有層の厚さは、より好ましくは4 nm以上であり、さらに好ましくは5 nm以上であり、一層好ましくは6 nm以上である。

また、ケイ素含有層の厚さは、より好ましくは9 nm以下である。

アルカリ拡散能の観点から、ケイ素含有層の厚さは、7～9 nmであることが好ましい。

[0021] 上記したケイ素含有層は、ガラス基板の全面を覆うように形成されてもよく、ガラス基板を部分的に覆うように島状に形成されてもよい。

ケイ素含有層は、きわめて薄膜のうち島状に形成され、成膜材料の表面

への付着量が増大するにつれて島の密度やサイズ等が変化して、一定の付着量に達すると概ねひとつづきの膜とみなすことができる程度に近接した状態になると考えられる。このとき、表面粗さ R_a は、島状のうちは所定の値をとるが、膜になると表面がならされるのでふたたび小さくなっていくことが想定される。

ケイ素含有層の表面粗さ R_a が上記した範囲を満たしていれば、ケイ素含有層の凹部分においてガラス基板表面が露出していてもよい。このようにガラス基板が露出していることで、基板表面の表面積が増大し、アルカリ成分の光電変換層への拡散を促進できる。

ケイ素含有層の表面粗さ R_a が上記した範囲を満たしていれば、ケイ素含有層によってガラス基板表面の全面が被覆されていてもよい。このようにガラス基板全面が被覆されていることで、アルカリバリア層としての機能発揮にはいたらず、アルカリ成分の光電変換層への拡散を促進させることができる。

[0022] 次に、ケイ素含有層の形成方法について説明する。

ケイ素含有層は、化学蒸着（CVD）法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、スプレー法等の各種成膜方法を用いて形成できる。

なかでも、CVD法を用いることで、上記した物性の範囲を満たすケイ素含有層（以下、ケイ素含有層をSiOC層とも称する。）を好ましく形成できる。

具体的にCVD法を用いてSiOC層を形成する一方法としては、ガラス基板に、SiOCの原料ガスと、酸化ガスとを吹き付けることで、SiOC層が形成される。

SiOC層を形成するために、原料ガスとしてシランガス、テトラエトキシシラン等のシランガスを利用できる。シランガスに加えて、炭素含有ガスを吹き付けてもよい。炭素含有ガスとしては、メタンガス、エチレンガス、アセチレンガス等を利用できる。また、炭酸ガスを炭素原料として用いてもよい。

また、原料ガスの希釈ガスとして、窒素ガスやアルゴンガスなどを利用できる。

シランガスの流量は、 $0.01 \sim 2.4 \text{ kg/時間}$ 、炭素含有ガスの流量は、 $0 \sim 9 \text{ kg/時間}$ 、炭酸ガスの流量は、 $0.3 \sim 3 \text{ kg/時間}$ 、窒素ガスの流量は、 $0 \sim 12 \text{ kg/時間}$ の範囲で調整できる。

成膜温度や雰囲気圧力、ガス流量、成膜時間を調整することで、ケイ素含有層の表面粗さ、組成、反射率、厚さ等を調整できる。成膜の際に、ガラス基板の温度を $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ に調整することが好ましい。また、成膜は、常圧で実施可能である。

[0023] 以下、本発明の一実施形態によるガラス基板の組成について説明する。以下の説明において、ガラス基板の組成は、ガラス基板の第一の主面の表面から深さ 5000 nm 以上の領域におけるガラスについて、酸化物基準の質量百分率表示で表す。ガラス基板の組成の含有割合の表記において酸化物基準の質量百分率表示（質量％）をただ単に「％」とも記載する。

本実施形態によるガラス基板の組成に制限はないが、主成分が SiO_2 であり、 Na_2O 及び K_2O の少なくとも1種を含むことで、太陽電池用ガラス基板として優れた光電変換効率を得ることができる。

より好ましくは、 Na_2O を $7 \sim 20\%$ 、 K_2O を 0% 超、 9% 以下含み、さらに好ましくは $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が $10 \sim 20\%$ である。

[0024] より好ましいガラス基板の組成の一例としては、ガラス基板の第一の主面の表面から深さ 5000 nm 以上の領域におけるガラスが、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 を $60 \sim 75\%$ 、

Al_2O_3 を $0.25 \sim 8\%$ 、

Na_2O を $7 \sim 20\%$ 、

K_2O を 0% 超、 9% 以下、

MgO を $0 \sim 10\%$ 、

CaO を $0 \sim 15\%$ 含む組成である。

[0025] 本実施形態による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。

SiO_2 : ガラスの骨格を形成する成分であり、60%未満ではガラスの耐熱性及び化学的耐久性が低下し、ガラス基板の50～350℃における平均線膨張係数（以下、単に平均線膨張係数またはCTEとも記す。）が増大するおそれがある。好ましくは65%以上であり、より好ましくは68%以上である。

[0026] 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72%以下である。

[0027] Al_2O_3 : ガラス転移温度を上げ、耐候性（ヤケやソラリゼーション）、耐熱性及び化学的耐久性を向上し、ヤング率を上げる成分である。さらに、光電変換層形成時に、ガラス内部でのアルカリ拡散を促進する働きも有する。その含有量が0.25%未満であるとガラス転移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0.5%以上であり、より好ましくは0.75%以上であり、さらに好ましくは1%以上である。

[0028] しかし、8%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。さらに、ガラス基板から光電変換層へ拡散するアルカリ成分をトラップし、アルカリ拡散量が低下するおそれがある。好ましくは7%以下であり、より好ましくは6%以下であり、さらに好ましくは5.5%以下である。

[0029] Na_2O : Na_2O は、CIGS等の光電変換層を備える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7～20%含有できる。 Na は、ガラス基板上に構成された光電変換層中に拡散し、発電効率を向上できるが、含有量が7%未満ではガラス基板上の光電変換層への Na 拡散量が不十分となり、発電効率も不十分となるおそれがある。含有量が8%以上であると好まし

く、含有量が10%以上であるとより好ましく、12%以上であるとさらに好ましく、含有量が13%以上であると特に好ましい。

[0030] Na_2O 含有量が20%を超えるとガラス転移温度が低下し、平均熱膨張係数が大きくなり、または化学的耐久性が劣化する。さらに耐候性が悪化するおそれがある。含有量が18%以下であると好ましく、含有量が16%以下であるとより好ましく、15.5%以下であるとさらに好ましく、15%未満であると特に好ましい。

[0031] K_2O ： Na_2O と同様の効果があるため、0超、9%以下含有できる。しかし、9%超では発電効率が低下、すなわちNaの拡散が阻害され、また、ガラス転移温度が低下し、CTEが大きくなるおそれがある。0.1%以上であるのが好ましく、0.2%以上であるのがより好ましく、0.3%以上であるのがさらに好ましく、0.4%以上であるのが特に好ましい。一方、8.0%以下が好ましく、7.0%以下であることがより好ましく、6.0%以下であることが更に好ましく、5.0%以下であることが特に好ましい。

[0032] MgO ：ガラスを安定化させ、溶解性を向上させ、かつこれを添加することでアルカリ金属の含有量を低下させて平均熱膨張係数の上昇を抑制することのできる成分であり、10%以下で含有できる。好ましくは0.01%以上であり、好ましくは1.0%以上、より好ましくは2.0%以上、さらに好ましくは3.0%以上、特に好ましくは4.0%以上である。しかし、10%超ではCTE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9.5%以下であり、より好ましくは9.0%以下であり、さらに好ましくは8.5%以下であり、特に好ましくは8.0%以下である。

[0033] CaO ：ガラスを安定化させる成分であり、 MgO の存在による失透を防止し、かつCTEの上昇を抑制しながら溶解性を向上する効果を有し、15%以下で含有できる。好ましくは1.0%以上であり、好ましくは2.0%以上、より好ましくは2.5%以上、さらに好ましくは3.0%以上、特に

好ましくは3.5%以上である。しかし、15%超ではガラスのCTEが増大するおそれがある。好ましくは14.5%以下、より好ましくは12%以下、さらに好ましくは9%以下、特に好ましくは8%以下である。

[0034] SrO：ガラスの粘性および失透温度を下げるために有効な成分であり、含有させることができる。しかし、MgO、CaOに比べて原料コストが高く、ガラスの比重を上げるため、含有する場合であっても1%以下であるのが好ましい。1%以下とすることで、溶解性が良好になり、CTEおよび密度が必要以上に上昇することを抑制できる。しかしながら、コストの観点から、ガラス基板にSrOは実質的に含有されないことが一層好ましい。

[0035] BaO：SrOと同じく、ガラスの粘性および失透温度を下げるために有効な成分であり、含有させることができる。しかし、MgO、CaOに比べて原料コストが高く、ガラスの比重を上げるため、含有する場合であっても1%以下であるのが好ましい。1%以下とすることで、溶解性が良好になり、CTEおよび密度が必要以上に上昇することを抑制できる。しかしながら、コストの観点から、ガラス基板にBaOは実質的に含有されないことが一層好ましい。

[0036] ZrO₂は、T_gを上げて、ガラス基板の低温プロセスに不利に作用する他、溶解時に未融物として溶け残るおそれがあるため、配合量は、1.0%以下に制限されることが好ましく、より好ましくは0.8%以下であり、さらに好ましくは0.5%以下である。ZrO₂は、ガラス基板に実質的に含有されないことが一層好ましい。

[0037] SrO、BaO及びZrO₂の合計量は、上記した観点から、1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましく、0.1%以下であることがさらに好ましい。

[0038] 本実施形態によるガラス基板は、本質的に上記組成からなることが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の成分を、典型的には合計5%以下で含有してもよい。たとえば、耐候性、溶解性、失透性、紫外線遮蔽等の改善を目的に、B₂O₃、ZnO、Li₂O、WO₃、Nb₂O₅、V₂O₅

、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 P_2O_5 等を含有してもよい。

[0039] B_2O_3 は、溶解性を向上させる等のために0.8%を超えない量まで含有してもよい。含有量が0.8%以上であるとガラス転移温度が下がる、または平均熱膨張係数が小さくなり、CIGS膜等の光電変換層を形成するプロセスにとって好ましくない。より好ましくは含有量が0.8%未満である。含有量が0.5%以下であると特に好ましく、さらに好ましくは実質的に含有しない。

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。以下同じである。

[0040] Li_2O は、ガラスの溶解温度での粘性を下げ、溶解性を向上させる成分であるが、 Na_2O に比べて原料コストが高く、NaおよびKの光電変換層への拡散を抑制するおそれがあるため、含有しないことが好ましく、含有する場合であっても、その含有量は、1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%未満である。

[0041] 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 を含量で、後述するガラス基板のガラス母組成100質量%に対し、外割で2質量%以下で含有するように、これらの原料を母組成原料に添加してもよい。

[0042] また、ガラスの化学的耐久性向上のため、ガラス中に Y_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 を含量で5%以下含有させてもよい。これらのうち Y_2O_3 、 La_2O_3 及び TiO_2 は、ガラスのヤング率向上にも寄与する。

TiO_2 は、天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となることが知られている。 TiO_2 を含有する場合は、1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.2%以下である。

[0043] また、ガラスの色調を調整するため、ガラス中に Fe_2O_3 等の着色剤を含有してもよい。このような着色剤の含有量は、上記したガラス母組成100質量%に対し、外割で1質量%以下が好ましい。

ここで、ガラス基板のガラス母組成とは、上記した SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、及び K_2O の総量である。

[0044] 本実施形態によるガラス基板のガラス転移温度 (T_g) は、 580°C 以下であることが好ましい。

これによって、太陽電池の製造において、光電変換層の形成工程の加熱処理時に低温でのガラス基板から光電変換層へのアルカリ拡散を促進できる。また、ガラス原料の溶融時の粘性を適度に低く抑えて製造しやすくできる。

T_g は、好ましくは 575°C 以下であり、より好ましくは 570°C 以下である。

T_g は、 535°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 540°C 以上であり、さらに好ましくは 550°C 以上である。

T_g が 535°C 未満であると、光電変換層の作製時における基板の反りや変形、熱収縮が十分に抑制できず、膜の特性を担保できないおそれがある。

T_g は、ガラス基板に配合される成分を調整することで、適正範囲に調整できる。

[0045] 本実施形態によるガラス基板の $50\sim350^\circ\text{C}$ における平均線膨張係数 (CTE) は、 $70\times10^{-7}\sim110\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この範囲であることで、ガラス基板に形成されるCIGS膜等との熱膨張差が大きくなりすぎることを防ぎ、膜剥がれ、膜クラック等を防止できる。

さらに、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貼りあわせる際）、ガラス基板が変形することを防止できる。

[0046] このCTEは、好ましくは $100\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $96\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $93\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下である。一方、この平均線膨張係数は、好ましくは $80\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $83\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $85\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上である。

[0047] 本実施形態によるガラス基板のヤング率としては、 68GPa 以上であることが好ましく、より好ましくは 70GPa 以上であり、さらに好ましくは

72 GPa以上である。これによって、加熱処理の際に、熱変形を防止できる。

- [0048] 本実施形態によるガラス基板の密度としては、 2.480 g/cm^3 以上であることが好ましく、より好ましくは 2.485 g/cm^3 以上であり、さらに好ましくは 2.490 g/cm^3 以上である。

ガラス基板の密度は、太陽電池モジュールにした際の重量の観点から、 2.550 g/cm^3 以下であることが好ましく、より好ましくは 2.540 g/cm^3 以下であり、さらに好ましくは 2.520 g/cm^3 以下である。

- [0049] <ガラス基板の製造方法>

本発明の一実施形態であるガラス基板の製造方法について説明する。

本実施形態によるガラス基板の製造方法には、生産性およびコストの面で優れるため、フロート法が好ましく用いられる。

本実施形態のガラス基板の製造方法の一例のフロート法としては、ガラス原料を溶融し、溶融スズ上で溶融ガラスをガラス基板に成形し、ガラス基板を徐冷する方法がある。

- [0050] ガラス原料の溶融では、得られるガラス基板の組成に応じて原料を調整し、この原料を溶解炉に連続的に投入し、加熱して溶融ガラスを得る。ガラス基板の組成が上記したガラス組成となるように原料を調整することが好ましい。

- [0051] ガラス原料の溶融温度としては、通常 $1450\sim 1700^\circ\text{C}$ とすることができ、より好ましくは $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ である。溶融時間は、特に制限されず、通常1～48時間である。

- [0052] 溶融工程では清澄剤を利用可能である。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を用いる場合では、上記した清澄剤の中から清澄剤として SO_3 を効果的に利用できる。

- [0053] ガラス基板の成形工程では、溶融ガラスを溶融スズ浴中の溶融スズ上で板状のガラス基板に成形できる。

詳しくは、溶融スズを満たした溶融スズの浴面上に、溶融窯から溶融ガラ

スが連続的に流入され、ガラスリボンが形成される。次に、このガラスリボンを熔融スズ浴の浴面に沿って浮かしながら前進させることで、温度低下とともにガラスリボンが板状に成形される。その後、製板されたガラス基板が引出しロールによって引き出され、徐冷炉に搬送される。

[0054] 熔融スズ浴内の雰囲気ガスとしては、水素と窒素とからなる混合ガスを利用できる。水素ガス濃度は、1～10体積%であることが好ましい。熔融スズ浴内は、正圧であることが好ましい。

[0055] 熔融スズ浴の温度は、500～1200℃であることが好ましい。また、熔融スズ浴内に流入する熔融ガラスの温度が上流で950～1200℃であり、下流で500～950℃であるように、熔融スズ浴の温度が調整されることが好ましい。熔融スズ浴内でのガラスリボンの滞在時間は、1～10分であることが好ましい。

[0056] 徐冷工程の前後、またはその間に、ガラス基板の少なくとも一方の面にSO₂ガスを接触させるSO₂処理工程を実施できる。

SO₂処理は、徐冷工程においてガラス基板をロール搬送する際、ロールによるガラス基板表面へのキズを防止するための処理である。SO₂処理工程は、温度の高いガラス板にSO₂ガス（亜硫酸ガス）を大気中で吹き付けて、ガラスの成分と反応させてガラス表面に硫酸塩を析出させることで、ガラス基板の搬送面を保護できる。硫酸塩としては代表的なものとして、Na塩、K塩、Ca塩、Sr塩、Ba塩等が挙げられ、通常、これらの塩の複合物として析出される。

[0057] SO₂処理後は、ガラス基板を洗浄して、硫酸塩等の膜を除去することが好ましい。

ガラス基板の洗浄方法は、特に制限されず、例えば、水による洗浄、洗浄剤による洗浄、酸化セリウムを含有したスラリーを散布しながらブラシ等でこする洗浄等を利用できる。酸化セリウム含有のスラリーで洗浄する場合は、その後に塩酸や硫酸等の酸性洗浄剤等を用いて洗浄することが好ましい。

[0058] 洗浄後のガラス基板表面には、汚れや上記酸化セリウム等の付着物による

ガラス基板表面のミクロンレベルの凹凸等がないことが好ましい。ミクロンレベルの凹凸がないことで、上記電極膜やその下地層等の成膜の際に、膜表面の凹凸や膜厚偏差や膜のピンホール等が生じ、発電効率が低下するおそれがないためである。

洗浄後は、所定の大きさに切断して、ガラス基板を得ることができる。

[0059] 本実施形態では、ガラス基板作製と同時にCVD法を用いてガラス基板にケイ素含有層を形成する工程を設けることができる。これによって、ガラス基板を保管や搬送する前に、ケイ素含有層でガラス基板を覆うことで、ヘイズ等の特性劣化を防止できる。

[0060] <太陽電池用ガラス基板>

本実施形態によるガラス基板は、太陽電池用ガラス基板として好ましく利用できる。

ケイ素含有層は、太陽電池用ガラス基板の一方面または両面に形成される。そして、ガラス基板のケイ素含有層を有する面側に、光電変換層が形成されることが好ましい。ガラス基板の両面にケイ素含有層が形成されることで、ガラス基板の保管や搬送の間に、また、太陽電池を組み立てた後の、ガラス基板の裏面側の耐候性を向上できる。

[0061] 太陽電池の光電変換層としては、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族化合物半導体を好ましく利用できる。代表的な例としては、CIGS系化合物(Cu(In,Ga)Se₂化合物)、CdTe系化合物、CIS系化合物、CZTS系化合物等を挙げることができる。特に好ましくはCIGS系化合物である。

太陽電池の光電変換層としては、シリコン系化合物、有機系化合物等を用いてもよい。

[0062] 本実施形態によるガラス基板をCIGS太陽電池用ガラス基板に用いる場合、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2.5mm以下、さらに好ましくは2mm以下である。また、ガラス基板に

CIGS膜の光電変換層を形成する方法は、CIGS膜の少なくとも一部がセレン化法、または蒸着法で形成される方法が好ましい。

[0063] <太陽電池>

次に、本発明の一実施形態である太陽電池について説明する。

本実施形態による太陽電池は、上記した本実施形態によるガラス基板、及びガラス基板のケイ素含有層を有する面に光電変換層を有することを特徴とする。

[0064] 以下、図面を参照して、本実施形態による太陽電池の一例について説明する。なお、図面に示す太陽電池の各層の厚さは、模式的に示すものである。

図1は、本実施形態の一例であるCIGS太陽電池10の断面模式図である。

図1において、太陽電池（CIGS太陽電池）10は、ガラス基板1、ケイ素含有層1a、光電変換層としてCIGS膜3がこの順で積層される。

ガラス基板1の一方面には、上記したケイ素含有層1aが形成されている。ガラス基板1のケイ素含有層1a上に裏面電極層としてプラス電極であるMo膜2が形成され、その上にCIGS膜3が形成される。

不図示であるが、ガラス基板1の他方面側にもケイ素含有層が形成されることで、ガラス基板1の裏面側の耐候性を向上できる。

[0065] CIGS膜3は、CIGS系化合物を含む光電変換層である。CIGS系化合物の組成としては、例えば、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ である。ここで、 x は、InとGaの組成比を示すもので $0 < x < 1$ である。

CIGS膜3は、CIGS系化合物を単独で含有できるが、その他にCdTe系化合物、CIS系化合物、シリコン系化合物、CZTS系化合物等を含んでもよい。

[0066] CIGS膜3上には、バッファ層4としてのCdS（硫化カドミウム）またはZnS（亜鉛硫化物）層を介して、ZnOまたはITO等の透明導電膜5を有し、さらにその上にマイナス電極であるAl電極（アルミニウム電極）等の取出し電極6を有する。これらの層の間の必要な場所に反射防止膜を

設けてもよい。図1においては、透明導電膜5と取出し電極6との間に反射防止膜7が設けられている。

[0067] また、取出し電極6上にカバーガラス8が設けられ、必要な場合は、取出し電極6とカバーガラス8との間には、樹脂封止したり接着用の透明樹脂で接着されたりする。なお、カバーガラス8は設けなくてもよい。

カバーガラス8には、ソーダライムガラス等を利用できる。好ましくは、カバーガラス8には、ガラス基板5と同じ組成のガラス基板を用いることで、平均線膨張係数を同等として太陽電池組立時の熱変形等を防止できる。

不図示であるが、カバーガラス8の一方面または両面にケイ素含有層が形成されていてもよい。これによって、カバーガラス8のアルカリ拡散能を向上できる。

[0068] 本実施形態において、光電変換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、例えば本実施形態による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。

[0069] 以下、CIGS膜3の形成方法の一例について具体的に説明する。

CIGS膜3の形成では、まず、Mo膜2上に、スパッタ装置を用いて、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する。成膜温度は、特に制限されないが通常室温で成膜できる。

[0070] プリカーサ膜の組成は、蛍光X線分析法による測定において、Cu/(Ga+In)比(原子比)が0.7~0.95、Ga/(Ga+In)比(原子比)が0.1~0.5となることが好ましい。CuGa合金層及びIn層の膜厚を調整することで、この組成を達成できる。

[0071] 次いで、プリカーサ膜を、RTA(Rapid Thermal Annealing)装置を用いて加熱処理する。

加熱処理では、第1段階として、セレン化水素混合雰囲気において200~700℃で1~120分保持し、CuとInとGaとを、Seと反応させる。セレン化水素混合雰囲気は、アルゴンや窒素などの不活性ガス中にセレ

ン化水素を1～20体積％で含むことが好ましい。

[0072] その後、第2段階として、セレン化水素混合雰囲気気を硫化水素混合雰囲気気に置換し、さらに200～700℃で1～120分保持し、CIGS結晶を成長させることで、CIGS膜を形成する。硫化水素混合雰囲気気は、アルゴンや窒素などの不活性ガス中に硫化水素を1～30体積％で含むことが好ましい。

CIGS膜の厚さは、1～5 μmであることが好ましい。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されない。例1は、参照例、例2～7は、実施例である。

[0074] <ガラス基板の作製>

以下にガラス基板の組成を示す。各成分は、ガラス基板の表面からの深さ5000nm以上のガラス領域での、酸化物基準の質量百分率表示で示す。

SiO₂ 71.4%

Al₂O₃ 1.1%

MgO 5.5%

CaO 7.8%

Na₂O 13.6%

K₂O 0.4%

[0075] 上記ガラス組成となるように配合したガラス原料を、温度1450～1700℃で加熱し溶融ガラスを得た。

次いで、溶融ガラスを溶融スズで満たしたスズ浴上に流し込み、板状のガラスリボンを成形した。

スズ浴は、H₂及びN₂の混合ガス雰囲気とし、温度は、上流側で950～1200℃、下流側で500～950℃とした。

ガラスリボンの徐冷工程において、徐冷炉内でSO₂処理を同時に実施した。SO₂ガスと空気の混合気体を、ガラスリボンのボトム面（スズ浴に接していた面）側から吹き付けた。

SO₂処理後に、ガラス基板を炭酸カルシウムと水の混合物および中性洗剤と水の混合物で洗浄し、ガラス基板両面に付着した硫酸塩の保護層を除去し、例1～7に供するガラス基板を作製した。

[0076] 上記のようにして得られたガラス基板を用いて、以下の様に、例1～7のガラス基板1～7を作製した。

(例1)

上記ガラス基板にSiOC層を形成しないガラス基板1を用意した。

<SiOC層の形成>

(例2)

上記ガラス基板の一方面に、CVD装置を用いてSiOC層を形成し、ガラス基板2を用意した。

詳しくは、下記基板温度に加熱されたガラス基板に、あらかじめ混合された下記原料ガスの混合ガスを常圧で吹き付けSiOC層を形成した。

原料ガス：シランガス（0.097kg/時間）、エチレンガス（2.57kg/時間）、炭酸ガス（7.7kg/時間）、窒素ガス（2.6kg/時間）。

基板温度：600～1100℃。

成膜圧力：常圧。

(例3)

シランガス流量を0.058kg/時間としたことを除き、例2と同様に、SiOC層の厚さ、表面粗さが例2と異なるガラス基板3を用意した。

(例4)

シランガス流量を0.029kg/時間としたことを除き、例2と同様に、SiOC層の厚さ、表面粗さが例2、例3と異なるガラス基板4を用意した。

[0077] (例5)

シランガス（0.036kg/時間）、エチレンガス（2.27kg/時

間)、炭酸ガス(6.8kg/時間)、窒素ガス(3.7kg/時間)としたことを除き、例2と同様にして、SiOC層の厚さ、表面粗さが例2～例4と異なるガラス基板5を用意した。

(例6)

シランガス(0.036kg/時間)、エチレンガス(2.27kg/時間)、炭酸ガス(10.2kg/時間)、窒素ガス(1.9kg/時間)としたことを除き、例2と同様にして、SiOC層の厚さ、表面粗さが例2～例5と異なるガラス基板6を用意した。

(例7)

シランガス(0.036kg/時間)、エチレンガス(3.41kg/時間)、炭酸ガス(6.8kg/時間)、窒素ガス(3.0kg/時間)としたことを除き、例2と同様にして、SiOC層の厚さ、表面粗さが例2～例6と異なるガラス基板7を用意した。

[0078] <評価>

上記して得られた各ガラス基板について、以下の評価を行った。

(SiOC層の表面粗さ)

SiOC層の表面粗さRaは、以下のAFM装置を用いて以下の各条件で測定した。

AFM装置:Oxford Instruments社製「AFM Cypher S」。

Imaging Mode:AC-Air、プローブ:SII社製SL-DF20AL、

Drive Amplitude:1V、

Set Point:~700mV、

Scan Size:2×2μm、5×5μm、

Scan Rate:1Hz。

[0079] (SiOC層の反射率差)

SiOC層の反射率差は、SiOC層を形成していないガラス基板1(例

1) の反射率Aを測定し、SiOC層を形成したガラス基板（例2～例4）のSiOC層形成面の反射率Bを測定し、「反射率A－反射率B」から求めた。なお、反射率Aは、SiOC層を備えない素ガラス基板の反射率の意味である。従って、SiOC層を形成するガラス基板とは別の素ガラス基板であっても、同一組成のガラス基板であれば、その反射率で代用してもよい。

反射率A及び反射率Bは、それぞれ、以下の分光器を用いて以下の条件で測定した。

分光器：JASCO社製「ARM-500M」。

測定条件：測定波長550nm、入射角度5°、N偏光、走査速度400nm/min、データ間隔1.0nmの条件で反射率を測定。

[0080] (SiOC層の成分)

SiOC層の成分は、例1～3、例5～7について、以下のXPS装置を用いて以下の条件で測定した。

XPS装置：アルバック・ファイ社製「XPS ESCA-5500」

。

パスエネルギー：117.4eV、

ステップエネルギー：0.5eV、

分析角度：45°、

C60スパッタ：10kV 3×3mm（レート：2.0nm/min as SiO₂）の条件でのデプスプロファイルの測定。

なお、表面コンタミを除去するため、SiOC層の表面をスパッタし、深さ2nmのSiOC層組成について分析を行った。

[0081] 各ガラス基板の測定結果を表1に示す。

[0082]

[表1]

例	反射率(%) @550nm, 5° 入射	反射率差(%) @550nm, 5° 入射	SiOC層の 表面粗さRa(nm) (5μ m角)	ケイ素 (原子%)	酸素 (原子%)	炭素 (原子%)
1	8.19	—	0.1	27.3	61.5	0.3
2	8.14	-0.05	0.8	29.3	61.7	2.8
3	8.17	-0.02	1.0	28.1	61.5	1.1
4	8.14	-0.05	0.4	—	—	—
5	—	—	0.3	28.6	62.5	1.4
6	—	—	0.4	28.8	62.8	0.7
7	—	—	0.5	28.7	62.8	0.8

なお、表1の例5～7の反射率および反射率差の欄の表示「—」は未測定を表す。

[0083] (ΔH a z e 値)

ΔH a z e 値は、得られたガラス基板を、以下のサイズに加工し、以下の通りにして測定した。

サイズ：2.5cm×2.5cm×厚さ5mm。

まず、SiOC層形成前のガラス基板のC光源におけるH a z e 値を測定した。

一方、SiOC層形成後のガラス基板を複数枚用意し、SiOC層形成面の反対側の面（未処理の基板の場合はボトム面）をポリイミドテープで保護した後、60℃－95RH%の恒温恒湿槽内で保管した。

1日間、2日間、4日間、7日間保管後にガラス基板を1枚ずつ取り出し、ポリイミドテープを剥離して、SiOC層形成後のH a z e 値を測定した。

保管前後のガラス基板のH a z e 値を測定し、その差を求めてΔH a z e 値を求めた。

H a z e 値は、スガ試験機製HZ-2を用いて測定した。結果を図2に示す。

ΔH a z e 値＝（保管後のH a z e 値）－（保管前のH a z e 値）

[0084] (N a 拡散量、K 拡散量)

N a 拡散量は、以下のように、上記のようにして得られたガラス基板のS

i O C形成面上にプラス電極としてM o電極及びA Z O透明電極 ($A l_2 O_3$ がドーピングされた酸化亜鉛 ($Z n O$) 透明電極) を形成し、測定用ガラス基板を得た。

その後、測定用ガラス基板 1 について、下記の様に A Z O層中のN a量を測定し、求めた。

[0085] まず、得られたガラス基板を大きさ5 c m×5 c m、厚さ5 m mに加工した。ガラス基板のS i O C形成面上に、スパッタ装置にて、M o (モリブデン) 膜を成膜した。成膜は、室温にて実施し、厚さ4 9 0 n mのM o膜を得た。次いで、同じスパッタ装置にて、透明電極としてA Z O膜を成膜した。A Z O膜の厚さは、1 5 0 n mであった。

その後、窒素雰囲気中の熱処理炉にて、ガラス基板を室温から4 5 0℃まで1 0℃/分の速度で昇温し、4 5 0℃で1 0分間保持した後、4 5 0℃から5 0 0℃まで1 0℃/分の速度で昇温し、5 0 0℃で3 0分間熱処理を行った。続いて、5 0 0℃から室温まで2 0℃/分の速度で降温し、得られたガラス基板をN a拡散量測定の試料に供した。

[0086] 得られた試料を二次イオン質量分析法 (S I M S) にてA Z O層中の $^{23}N a$ 及びZ nの積分強度を測定した。N a拡散量は、Z nの積分強度を基準としたときの $^{23}N a$ の積分強度 (N a / Z n) である。Z nは、A Z O層の主成分である。

この際、バッチ間の膜品質の差を考慮して、M o膜、A Z O膜の作製を通して、測定対象のガラス基板と同じバッチで基準ガラス基板を処理した。

続いて、測定対象のガラス基板をS I M S測定する際には、リファレンスとして、同じバッチで処理した基準ガラス基板を用いた。

N a拡散量は、2枚のガラス基板を用いて2回行い、その平均値も求めた。

[0087] K拡散量は、上記したN a拡散量と同様にして測定した。

具体的には、試料を二次イオン質量分析法 (S I M S) にてA Z O層中の ^{39}K 及びZ nの積分強度を測定した。K拡散量は、Z nの積分強度を基準とし

たときの ^{39}K の積分強度 (K/Zn) である。

Na 拡散量及び K 拡散量の結果を、図 3 (a)、図 3 (b)、図 4 (a) 及び図 4 (b) に示す。

[0088] なお、上記 Na 拡散量測定を試料を、濃硫酸と過酸化水素水 (90 : 10) 溶液に浸し、80℃、30分加熱することで、試料表面の電極層を溶解除去し得られたガラス基板を前記 SiOC 層の成分測定時と同一条件で XPS 分析し、 SiOC 層の組成を求めた。その結果、上記二次イオン質量分析法 (SIMS) による結果と同等の Na 量が観測された。一方、例えば実施例 3 における C 量は 1.6%、 Ra は 1.7 nm と、例 1 (ref) と比較して良好な結果となり、 SiOC 層に対して実質的に影響を与えることなく試料表面の電極層を溶解除去できていることを示唆している。

そして、そのような電極層の除去後の SiOC 層の Na 量が、電極層を除去しない SiOC 層の Na 量と同等であったことから、図 3 (a) および (b)、図 4 (a) および (b) は、電極層を除去した後の、 SiOC 層を備えるガラス基板の状態を反映した結果であると考えられる。

[0089] 図 2 は、各ガラス基板の ΔHaze 値を表すグラフである。

図 3 (a) は、各ガラス基板の Na 拡散量、図 3 (b) は、 K 拡散量を表すグラフである。

図 4 (a) は、各ガラス基板の Na 拡散量、図 4 (b) は、 K 拡散量を表すグラフである。

図 5 は、例 3 のガラス基板の AFM 像である。

[0090] 表 1 に示す通り、例 2、例 3、例 4 のガラス基板は、この順に、シランガスの流量が小さくなり、 SiOC 層の厚さも薄いといえる。 SiOC 層の表面粗さ Ra は、 SiOC 層が薄い例 4 で 0.4 nm と小さく、 SiOC 層が厚くなる例 3 で 1.0 nm で大きい。さらに SiOC 層が厚くなる例 2 では、 SiOC 層が平坦化して、表面粗さ Ra は 0.8 nm となり、例 3 より小さくなった。

SiOC 層を備える例 2～4 それぞれにおいて反射率差が存在し表面粗さ

も例1のガラス基板と比べ大きくなっていることから、SiOC層が付着していることがわかる。また、シランガス流量に応じて、反射率差が変化していることから、シランガス流量の増大に応じて成膜材料の付着が増大しなげらなんらかの構造変更がおきていることが考えられる。

例5、例6、例7のSiOC層の膜厚は、シランガスの流量が近い例4の膜厚と同等であると考えられる。

例5～7も表面粗さが例1のガラス基板と比べ大きくなっているから、SiOC層が付着していることがわかる。

[0091] 図3(a)及び図3(b)に示す通り、例2～4のガラス基板は、アルカリ拡散能を高めることができた。SiOC層を形成するとアルカリ拡散が低下するという従来技術に対して、SiOC層の表面粗さを所定範囲にすることで、アルカリ拡散能を高めることができた。

例2、例3、例4では、この順にSiOC層が薄くなる傾向であり、この順でアルカリ拡散能がより高くなった。特に例3及び例4では、Na拡散量及びK拡散量ともに高めることができた。例2では、SiOC層量が多く、表面が平坦化し、アルカリ拡散能が少々低下したと考えられる。

例5～7のガラス基板は、SiOC層の膜厚が例4と同等であり、さらにそのほかの製造条件を変更しても、図4に示す通りアルカリ拡散量の増加を確認することができた。

図5に、例3のガラス基板のAFM像を示す。このように、例3のガラス基板では、SiOC層の表面にナノレベルの凹凸形状が形成されている。

図2に示す通り、 $\Delta Haze$ 値は、SiOC層が厚い例2、例3のガラス基板で十分に低く、耐侯性を有した。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明に係るガラス基板は、太陽電池用ガラス基板、なかでもCIGS太陽電池用ガラス基板に好ましく利用できる。例えば、太陽電池用ガラス基板及び／または太陽電池用カバーガラスに利用できる。これによって、発電効率に優れた太陽電池を提供できる。

本出願は、２０１５年９月１８日に日本国特許庁に出願された特願２０１５－１８５７６２号、および２０１６年４月２１日に日本国特許庁に出願された特願２０１６－８４９４９号に基づく優先権を主張するものであり、特願２０１５－１８５７６２号および特願２０１６－８４９４９号の全内容を本出願に援用する。

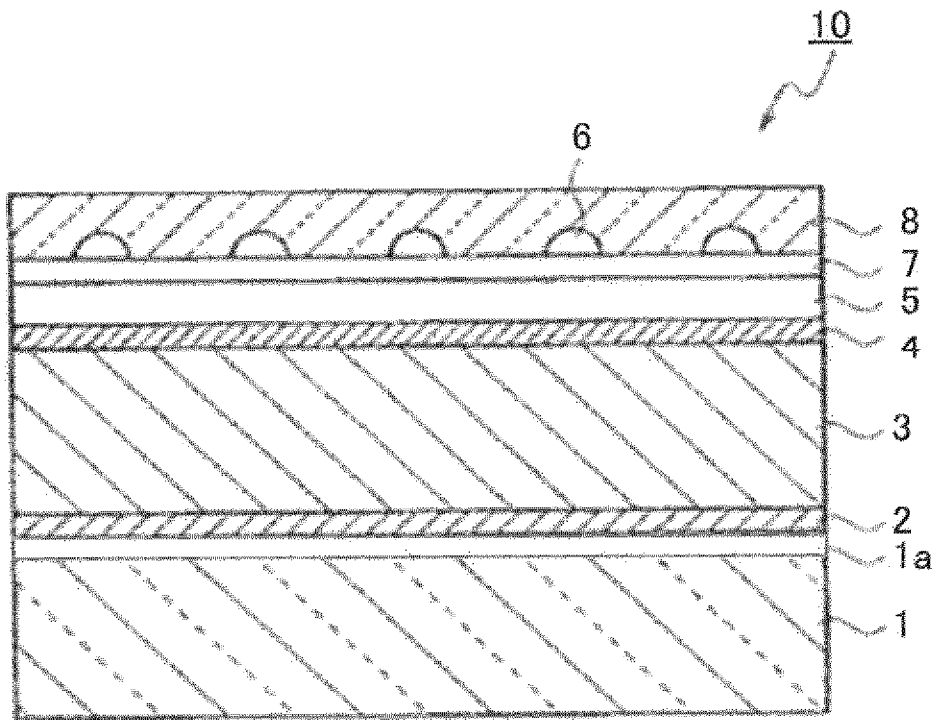
符号の説明

[0093] １０：太陽電池、 １：ガラス基板、 １ａ：ケイ素含有層、 ２：プラス電極、 ３：ＣＩＧＳ層、 ４：バッファ層、 ５：透明導電膜、 ６：マイナス電極、 ７：反射防止膜、 ８：カバーガラス。

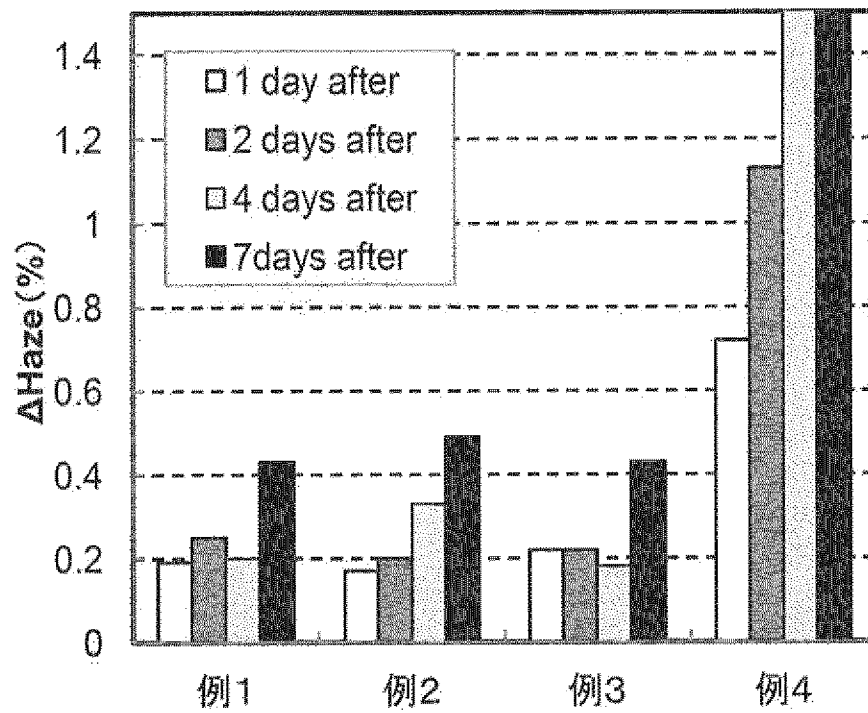
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも第一の主面にケイ素含有層を備えるガラス基板であって、前記ケイ素含有層は、全体原子量に対する原子%で、ケイ素を15%以上、45%以下、かつ炭素を0.4%以上、30%以下有し、前記ケイ素含有層の表面粗さRaは0.3nm以上、2nm未満である、太陽電池用ガラス基板。
- [請求項2] 前記ケイ素含有層は、全体原子量に対する原子%で、さらに酸素を30%以上、65%以下有する、請求項1に記載の太陽電池用ガラス基板。
- [請求項3] 前記ガラス基板の前記ケイ素含有層表面と、素ガラス基板表面との、5°入射における波長550nmでの反射率差の絶対値が0.02%以上である、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] 前記ガラス基板の第一の主面から深さ5000nm以上の領域におけるガラスが、下記酸化物基準の質量百分率表示で、
 SiO_2 を60～75%、
 Al_2O_3 を0.25～8%、
 Na_2O を7～20%、
 K_2O を0超、9%以下、
 MgO を0～10%、
 CaO を0～15%含む組成である、請求項1から3のいずれか1項に記載の太陽電池用ガラス基板。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の太陽電池用ガラス基板、及び前記ガラス基板のケイ素含有層を有する面上に光電変換層を備える、太陽電池。
- [請求項6] 前記光電変換層が、 Cu(In, Ga)Se_2 化合物半導体からなる、請求項5に記載の太陽電池。

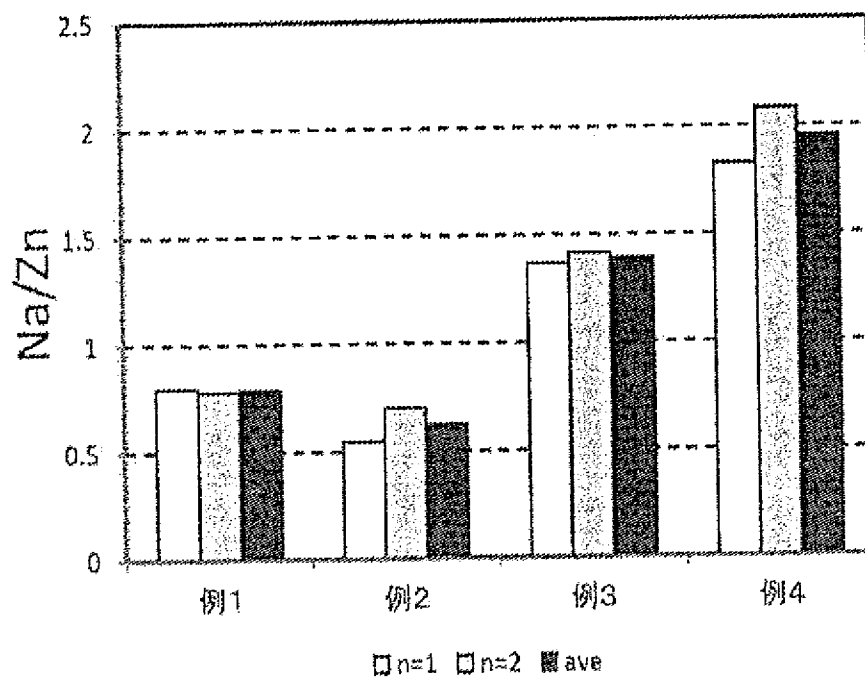
[図1]



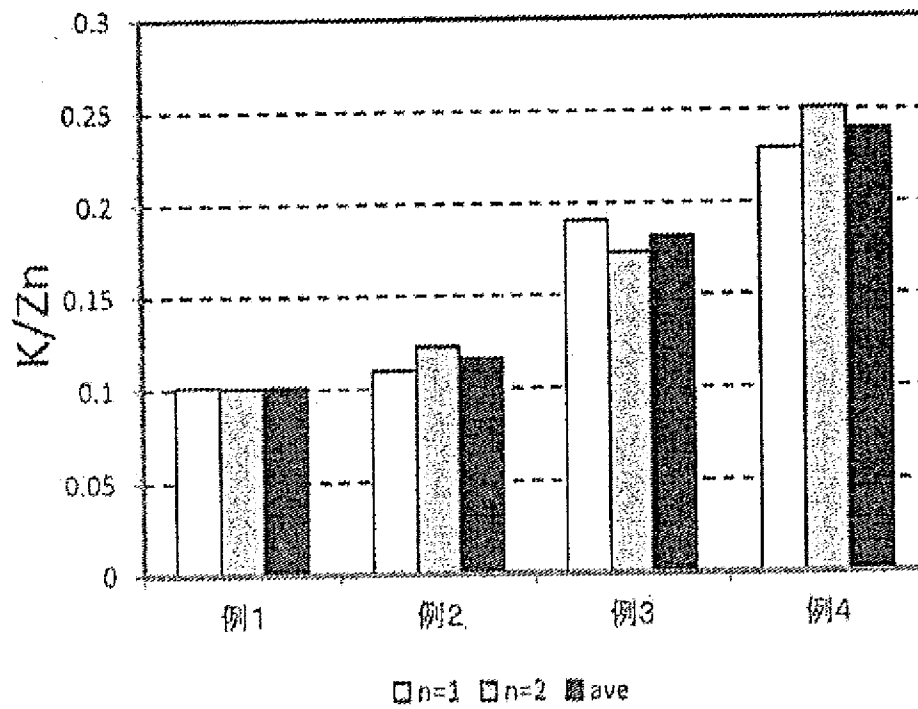
[図2]



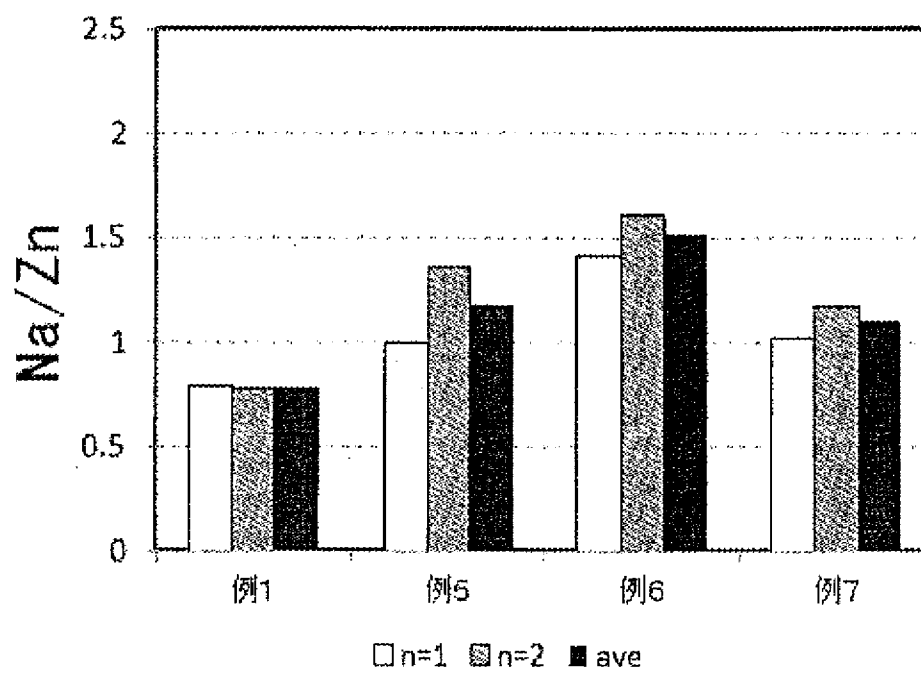
[図3(a)]



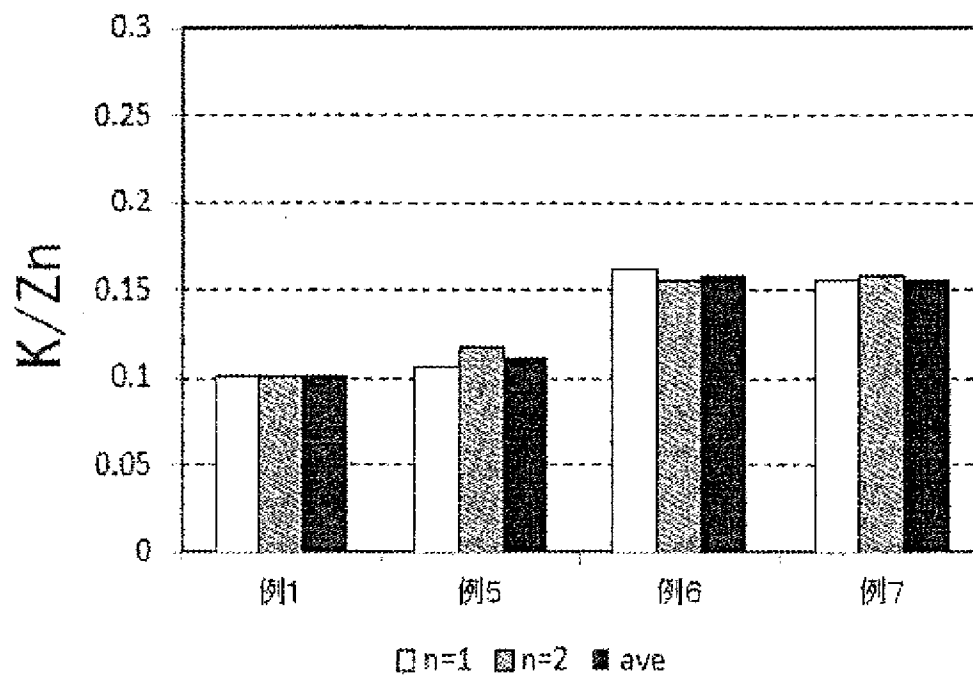
[図3(b)]



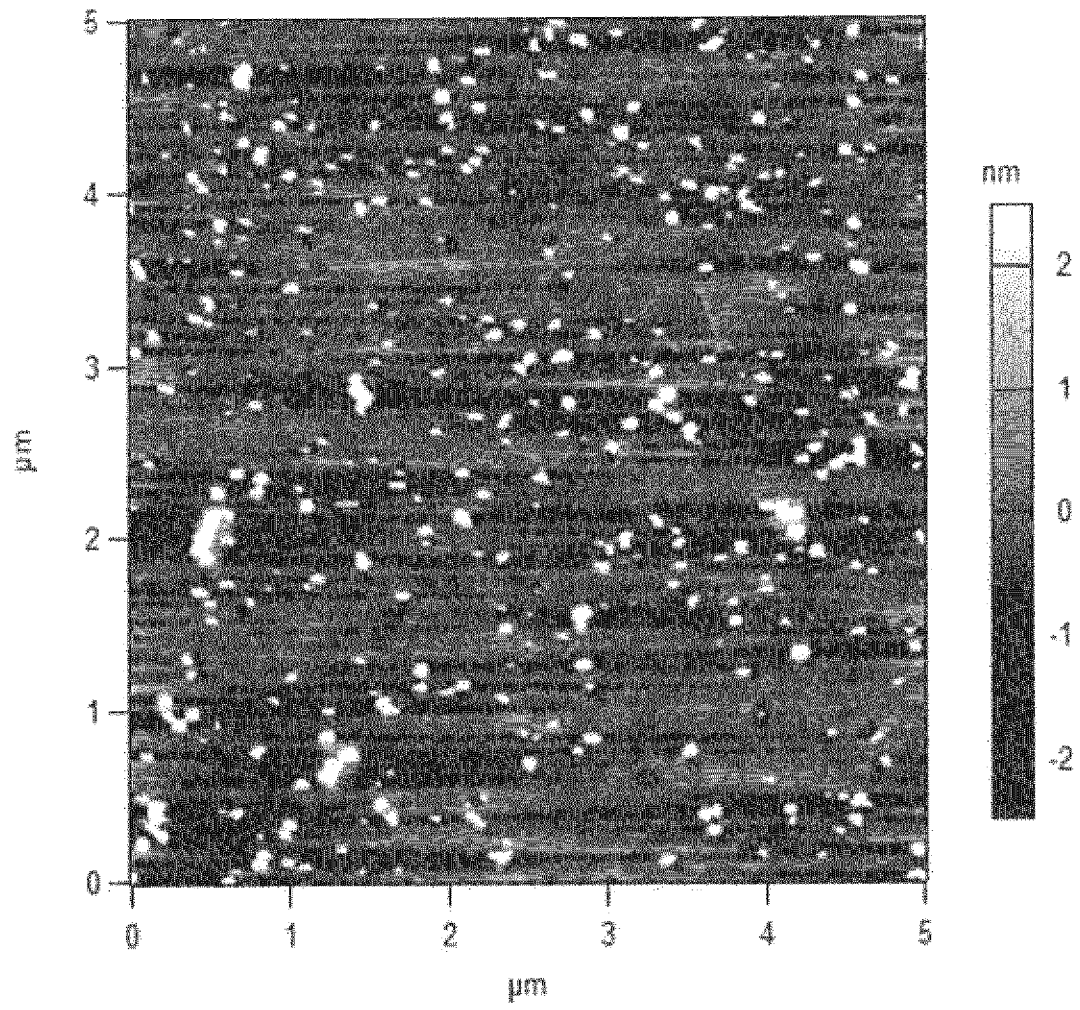
[図4(a)]



[図4(b)]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C17/23(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i, H01L31/0392(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)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)

C03C17/23, C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C17/245, C03C17/36, H01L31/02-31/078, H01L31/18-31/20

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-165386 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraphs [0040] to [0050]; fig. 1 & US 2008/0271781 A1 paragraphs [0046] to [0058]; fig. 1 & WO 2006/062206 A1 & EP 1833096 A1 & KR 10-2007-0100249 A & CN 101076895 A	1-6

☒ 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
07 November 2016 (07.11.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-532501 A (Saint-Gobain Glass France), 21 October 2004 (21.10.2004), claim 4 & US 2004/0144419 A1 claim 4 & WO 2002/065554 A1 & EP 1356528 A1 & FR 2820241 A1 & BR 206785 A & CN 1533610 A & AU 2002233459 A & MX PA03006682 A & KR 10-0949600 B1	1-6
Y	JP 2014-506958 A (Pilkington Group Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), claim 25; paragraph [0024] & US 2013/0306142 A1 claim 61; paragraph [0023] & WO 2012/104656 A2 & EP 2671259 A2	1-6
Y	WO 2014/189003 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 November 2014 (27.11.2014), paragraphs [0069] to [0070] & TW 201504180 A	1-6
Y	WO 2013/111749 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), paragraphs [0017] to [0056], [0118] to [0119] & CN 104080749 A & KR 10-2014-0127805 A & TW 201342634 A	4
A	JP 2011-9287 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraphs [0010] to [0013]; fig. 2 & US 2012/0118384 A1 paragraphs [0010] to [0013]; fig. 2 & WO 2010/150864 A1	1-6
A	WO 2014/081030 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 May 2014 (30.05.2014), paragraph [0028] & US 2015/0246845 A1 paragraphs [0039] to [0040] & CN 104812717 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/23(2006.01)i, C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i,
C03C17/245(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i, H01L31/0392(2006.01)i, H01L31/0749(2012.01)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. C03C17/23, C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C17/245, C03C17/36, H01L31/02-31/078, H01L31/18-31/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

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
Y	JP 2006-165386 A (昭和シェル石油株式会社) 2006.06.22, 段落 [0040] - [0050], 第1図 & US 2008/0271781 A1, 段落 [0046] - [0058], 第1図 & WO 2006/062206 A1 & EP 1833096 A1 & KR 10-2007-0100249 A & CN 101076895 A	1-6
Y	JP 2004-532501 A (サンゴバン グラス フランス) 2004.10.21, [請求項4] & US 2004/0144419 A1, claim 4 & WO 2002/065554 A1 & EP 1356528 A1 & FR 2820241 A1 & BR 206785 A & CN 1533610 A & AU 2002233459 A & MX PA03006682 A & KR 10-0949600 B1	1-6

☑ 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

07.11.2016

国際調査報告の発送日

15.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 元彦

2 K

3914

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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
Y	JP 2014-506958 A (ピルキントン グループ リミテッド) 2014.03.20, [請求項 25], 段落 [0024] & US 2013/0306142 A1, claim 61, 段落 [0023] & WO 2012/104656 A2 & EP 2671259 A2	1-6
Y	WO 2014/189003 A1 (旭硝子株式会社) 2014.11.27, 段落 [0069] - [0070] & TW 201504180 A	1-6
Y	WO 2013/111749 A1 (旭硝子株式会社) 2013.08.01, 段落 [0017] - [0056], [0118] - [0119] & CN 104080749 A & KR 10-2014-0127805 A & TW 201342634 A	4
A	JP 2011-9287 A (昭和シェル石油株式会社) 2011.01.13, 段落 [0010] - [0013], 第 2 図 & US 2012/0118384 A1, 段落 [0010] - [0013], 第 2 図 & WO 2010/150864 A1	1-6
A	WO 2014/081030 A1 (旭硝子株式会社) 2014.05.30, 段落 [0028] & US 2015/0246845 A1, 段落 [0039] - [0040] & CN 104812717 A	1-6