

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/152414

発行日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(43) 国際公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO3C 3/085 (2006.01)</b>	CO3C 3/085	2H190
<b>CO3C 3/091 (2006.01)</b>	CO3C 3/091	4G062
<b>HO1L 31/04 (2006.01)</b>	HO1L 31/04 E	5C040
<b>HO1L 31/042 (2006.01)</b>	HO1L 31/04 R	5C094
<b>GO2F 1/1333 (2006.01)</b>	GO2F 1/1333 500	5F151
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 25 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-518408 (P2012-518408)	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2011/062520	
(22) 国際出願日 平成23年5月31日(2011.5.31)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-127709 (P2010-127709)	(74) 代理人 100083806 弁理士 三好 秀和
(32) 優先日 平成22年6月3日(2010.6.3)	(74) 代理人 100101247 弁理士 高橋 俊一
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100095500 弁理士 伊藤 正和
	(74) 代理人 100098327 弁理士 高松 俊雄
	(74) 代理人 100108914 弁理士 鈴木 壯兵衛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基板およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、高いガラス転移点温度を有し、低温(150~300)での熱処理においてコンパクション(C)が小さいガラス基板を提供する。本発明は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、SiO<sub>2</sub>を68~81%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.2~18%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0~3%、MgOを0.2~11%、CaOを0~3%、SrOを0~3%、BaOを0~3%、ZrO<sub>2</sub>を0~1%、Na<sub>2</sub>Oを1~18%、K<sub>2</sub>Oを0~15%、Li<sub>2</sub>Oを0~2%含有し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>Oが7~27%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが11.5~22%、MgO+CaO+SrO+BaOが0.2~14%、MgO+0.357Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.239K<sub>2</sub>O-5.58が-3.0~1.5、Na<sub>2</sub>O+0.272Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.876K<sub>2</sub>O-16.77が-2.5~2.5であり、ガラス転移点温度が500以上、50~350における平均熱膨張係数が100×10<sup>-7</sup>/以下である、ガラス基板に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO<sub>2</sub>を68～81%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.2～18%、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0～3%、

MgOを0.2～11%、

CaOを0～3%、

SrOを0～3%、

BaOを0～3%、

ZrO<sub>2</sub>を0～1%、

Na<sub>2</sub>Oを1～18%、

K<sub>2</sub>Oを0～15%、

Li<sub>2</sub>Oを0～2%含有し、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>Oが7～27%、

Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが11.5～22%、

MgO+CaO+SrO+BaOが0.2～14%、

MgO+0.357Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.239K<sub>2</sub>O-5.58が-3.0～1.5、

Na<sub>2</sub>O+0.272Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.876K<sub>2</sub>O-16.77が-2.5～2.5

であり、

ガラス転移点温度が500以上、50～350における平均熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} /$ 以下であるガラス基板。

## 【請求項2】

粘度が $10^4$  dPa・Sとなる温度(T<sub>4</sub>)とガラス表面失透温度(T<sub>c</sub>)との関係が、T<sub>4</sub>-T<sub>c</sub> 0である請求項1に記載のガラス基板。

## 【請求項3】

粘度が $10^4$  dPa・Sとなる温度(T<sub>4</sub>)とガラス内部失透温度(T<sub>d</sub>)との関係が、T<sub>4</sub>-T<sub>d</sub> 150である請求項1に記載のガラス基板。

## 【請求項4】

原料を溶解して得た熔融ガラスをフロート法を用いて板ガラス成形し、請求項2に記載のガラス基板を得るガラス基板の製造方法。

## 【請求項5】

原料を溶解して得た熔融ガラスをフュージョン法を用いて板ガラス成形し、請求項3に記載のガラス基板を得るガラス基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガラス基板に関する。特に、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、典型的にはガラス基板とカバーガラスとを有しガラス基板上に11族、13族、16族元素を主成分とした光電変換層が形成されている薄膜太陽電池用ガラス基板に関するものである。また、液晶ディスプレイ(LCD)パネル(特にTFTPパネル)、プラズマディスプレイパネル(PDP)等、各種ディスプレイパネルに用いるディスプレイパネル用ガラス基板に関する。

## 【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<sub>2</sub>(以下、CIGSと記述する。)やCdTeがあげられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

C I G S 薄膜太陽電池では、安価であることと熱膨張係数が C I G S 化合物半導体のそれに近いことから、ソーダライムガラスが基板として用いられ、太陽電池が得られている。

また、効率の良い太陽電池を得るため、高温の熱処理温度に耐えうるガラス材料の提案もされている（特許文献 1 参照）。

## 【 0 0 0 4 】

また、T F T パネル用（「 a - S i T F T パネル用」）のガラス基板として、アルカリ金属酸化物を含有するアルカリガラス基板を使用することも提案されている（特許文献 1、2 参照）。これは T F T パネル製造工程における熱処理を、従来 3 5 0 ~ 4 5 0 で 10  
行ってきたものを比較的低温（2 5 0 ~ 3 0 0 程度）で行うことが可能になりつつあるためである。

アルカリ金属酸化物を含有するガラスは、一般的に熱膨張係数が高いため、T F T パネル用のガラス基板として好ましい熱膨張係数とする目的で、熱膨張係数を低減させる効果を有する B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が通常含有される（特許文献 2、3）。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有するガラス組成とした場合、ガラスを溶融した際に、特に溶解工程、清澄工程およびフロート成形工程において、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が揮散するため、ガラス組成が不均質になりやすい。ガラス組成が不均質になると、板状に成形する際の平坦性に影響を与える。T F T パネル用のガラス基板は、表示品質確保のため、液晶を挟む 2 枚 20  
のガラス間隔、すなわちセルギャップを一定に保つために高度の平坦度が要求される。このため所定の平坦度を確保するために、フロート法で板ガラスに成形された後、板ガラスの表面の研磨を行うが、成形後の板ガラスで所定の平坦性が得られていないと、研磨工程に要する時間が長くなり生産性が低下する。また、前記 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の揮散による環境負荷を考慮すると、溶融ガラス中の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有率はより低いことが好ましい。

だが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有率が低いと、T F T パネル用のガラス基板として好ましい熱膨張係数まで下げること、および粘性の上昇を抑えつつ所定の T g 等を得ることは困難であった。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】 30

## 【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 日本国特開平 1 1 - 1 3 5 8 1 9 号公報

【 特許文献 2 】 日本国特開 2 0 0 6 - 1 3 7 6 3 1 号公報

【 特許文献 3 】 日本国特開 2 0 0 6 - 1 6 9 0 2 8 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

ガラス基板には C I G S 太陽電池の吸収層が形成されるが、特許文献 1 に開示されているように、発電効率の良い太陽電池を作製するにはより高温での熱処理が好ましく、ガラス基板にはそれに耐えうることが要求される。特許文献 1 では比較的徐冷点の高いガラス組成物が提案されているが、特許文献 1 に記載された発明が高い発電効率を有するとは必ずしもいえない。 40

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

このように C I G S 太陽電池に使用されるガラス基板において高い発電効率と高いガラス転移点温度とを両立させることは困難であるという問題があった。

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、特に高い発電効率と高いガラス転移点温度とを両立させる C I G S 太陽電池に適したガラス基板を提供することを目的とする。 50

また、本発明は、前述の低温での熱処理において、低温でのガラスのコンパクション（熱収縮率）がガラス基板上の成膜品質（成膜パターン精度）に大きく影響し得ることを見出した。本発明は、アルカリ金属酸化物を含有し、 $B_2O_3$ が少なく、TFTパネル製造工程における低温（150～300）での熱処理においてコンパクション（C）が小さく、ガラス基板上の成膜パターンニング時の位置ずれが生じ難いTFTパネルに適したガラス基板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】

【0009】

本発明は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$ を68～81%、

$Al_2O_3$ を0.2～18%、

$B_2O_3$ を0～3%、

MgOを0.2～11%、

CaOを0～3%、

SrOを0～3%、

BaOを0～3%、

$ZrO_2$ を0～1%、

$Na_2O$ を1～18%、

$K_2O$ を0～15%、

$Li_2O$ を0～2%含有し、

$Al_2O_3 + K_2O$ が7～27%、

$Na_2O + K_2O$ が11.5～22%、

$MgO + CaO + SrO + BaO$ が0.2～14%、

$MgO + 0.357Al_2O_3 - 0.239K_2O - 5.58$ が-3.0～1.5、

$Na_2O + 0.272Al_2O_3 + 0.876K_2O - 16.77$ が-2.5～2.5

であり、

ガラス転移点温度が500以上、50～350における平均熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} /$ 以下であるガラス基板を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明のガラス基板は高い発電効率と高いガラス転移点温度とを両立させることができ、低コストで高効率なCu-In-Ga-Se太陽電池用ガラス基板として好適に用いることができる。

また、本発明のガラス基板は、TFTパネル製造工程における低温（150～300）での熱処理においてコンパクション（C）が小さく（40ppm以下、好ましくは20ppm以下）、ガラス基板上の成膜パターンニング時の位置ずれが生じ難い。したがって、近年の熱処理の低温化に対応した、特に大型のTFTパネル用のガラス基板、例えば、マザーガラスとして一辺が2m以上のガラス基板として好適に用いることができる。

また、 $B_2O_3$ 含有率が低いので、ガラス製造時における $B_2O_3$ の揮散が少ないことから、ガラス基板の均質性に優れ、平坦性および生産性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は本発明の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】

【0012】

<本発明のガラス基板>

本発明のガラス基板は、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$ を68～81%、

$Al_2O_3$ を0.2～18%、

$B_2O_3$ を0～3%、

10

20

30

40

50

MgOを0.2~11%、  
 CaOを0~3%、  
 SrOを0~3%、  
 BaOを0~3%、  
 ZrO<sub>2</sub>を0~1%、  
 Na<sub>2</sub>Oを1~18%、  
 K<sub>2</sub>Oを0~15%、  
 Li<sub>2</sub>Oを0~2%含有し、  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>Oが7~27%、  
 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが11.5~22%、  
 MgO+CaO+SrO+BaOが0.2~14%、  
 MgO+0.357Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.239K<sub>2</sub>O-5.58が-3.0~1.5、  
 Na<sub>2</sub>O+0.272Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.876K<sub>2</sub>O-16.77が-2.5~2.5  
 であり、  
 ガラス転移点温度が500以上、50~350における平均熱膨張係数が $100 \times 10^{-7} /$ 以下であるガラス基板である。

10

## 【0013】

なお、本発明のガラス基板のガラス転移点温度(Tg)は500以上である。本発明のガラス基板のガラス転移点温度(Tg)は、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、高温における光電変換層の形成を担保するため525以上であるのが好ましく、550以上であるのがより好ましく、575以上であるのがさらに好ましい。

20

なお、TFTパネル用ガラス基板として用いる場合は、上記範囲であることで、ガラス転移点温度(Tg)が高くなり、TFTパネル製造工程における低温熱処理(150~300)においてガラスの粘性が高くなるため、ガラス中のアルカリ成分のTFT素子への移動度が低くなり、TFTの性能劣化を抑えられる。

## 【0014】

また、本発明のガラス基板の50~350における平均線膨張係数は $100 \times 10^{-7} /$ 以下である。 $100 \times 10^{-7} /$ 超では、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、CIGS膜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。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)ガラス基板が変形し易くなる恐れがある。また、TFTパネル用ガラス基板として用いる場合は、上記範囲であることで、パネルの製造工程での寸法変化が少なく、カラーフィルタを有する対向ガラス基板とTFTを有するアレイガラス基板の合せ時のパターン合せが容易となる。さらに、パネル使用時の熱応力による品質への影響が少ないことから、特に表示品質面で好ましい。

30

なお、好ましくは $95 \times 10^{-7} /$ 以下、より好ましくは $90 \times 10^{-7} /$ 以下、さらに好ましくは $85 \times 10^{-7} /$ 以下である。CIGS膜との熱膨張差の点から、また対向ガラス基板に一般的なソーダライムガラスを用い、アレイガラス基板に本発明のガラス基板を用いる場合の両者の熱膨張差の点から、好ましくは $60 \times 10^{-7} /$ 以上、より好ましくは $70 \times 10^{-7} /$ 以上、さらに好ましくは $75 \times 10^{-7} /$ 以上である。

40

## 【0015】

本発明のガラス基板はコンパクション(C)が40ppm以下が好ましく、30ppm以下がより好ましく、20ppm以下がより好ましい。また、より好ましくは15ppm以下であり、さらに好ましくは10ppm以下である。40ppm以下(好ましくは20ppm以下)であると、TFTパネル製造工程における低温(150~300)での熱処理において、アレイガラス基板上へのTFT成膜パターンニング時の位置ずれが生じ難い。

## 【0016】

50

本発明においてコンパクション（C）とは、次に説明する方法で測定した値を意味するものとする。

初めに、対象となるガラス基板を1600で溶融した後、溶融ガラスを流し出し、板状に成形後冷却する。得られたガラス基板を研磨加工して100mm×20mm×2mmの試料を得る。

次に、得られたガラス基板を転移点温度 $T_g + 50$ まで加熱し、この温度で1分間保持した後、降温速度50/分で室温まで冷却する。その後、ガラス基板の表面に圧痕を長辺方向に2箇所、間隔A（ $A = 90\text{mm}$ ）で打つ。

次にガラス基板を300まで昇温速度100/時（ $= 1.6$ /分）で加熱し、300で1時間保持した後、降温速度100/時で室温まで冷却する。そして、再度、圧痕間距離を測定し、その距離をBとする。このようにして得たA、Bから下記式を用いてコンパクション（C）を算出する。なお、A、Bは光学顕微鏡を用いて測定する。

【0017】

$$C[\text{ppm}] = (A - B) / A \times 10^6$$

【0018】

本発明のガラス基板は、ガラス表面失透温度（ $T_c$ ）が1200以下であることが好ましく、より好ましくは1100以下であり、さらに好ましくは1000以下である。

ガラス表面失透温度（ $T_c$ ）とは、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

【0019】

また、本発明のガラス基板は、ガラス内部失透温度（ $T_d$ ）が1200以下であることが好ましく、より好ましくは1100以下であり、さらに好ましくは1000以下である。

ガラス内部失透温度（ $T_d$ ）とは、白金製の皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で17時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値である。

$T_d$ におけるガラス粘度は、 $10^4 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10^5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、さらに好ましくは $10^5 \cdot 5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、特に好ましくは $10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である。

【0020】

本発明のガラス基板は、粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ $T_2$ ）が、1850以下であることが好ましく、より好ましくは1750以下であり、さらに好ましくは1650以下である。

また、本発明のガラス基板は、粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度（ $T_4$ ）が、1300以下であることが好ましく、より好ましくは1250以下であり、さらに好ましくは1200以下である。

【0021】

本発明のガラス基板は、密度が $2.50 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2.45 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、さらに好ましくは $2.42 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

【0022】

本発明の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。

$\text{SiO}_2$ ：ガラスの骨格を形成する成分で、68質量%（以下単に%と記載する）未満ではガラスの耐熱性および化学的耐久性が低下し、また、密度、50～350における平均熱膨張係数およびコンパクション（c）が増大するおそれがある。好ましくは69%以上であり、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは70.5%以上である。

しかし、81%超ではガラスの高温粘度が上昇し、溶融性が悪化する問題が生じるおそ

10

20

30

40

50

れがある。好ましくは80%以下であり、より好ましくは78%以下であり、さらに好ましくは77%以下であり、特に好ましくは76%以下である。

【0023】

$Al_2O_3$  : 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0.2%未満だとガラス転移点温度が低下するおそれがある。また50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が増大するおそれがある。好ましくは1%以上であり、より好ましくは2%以上であり、さらに好ましくは4%以上である。

しかし、18%超では、ガラスの高温粘度が上昇し、溶融性が悪くなるおそれがある。また、失透温度(ガラス表面における表面失透温度( $T_c$ )およびガラス内部における内部失透温度( $T_d$ ))が上昇し、成形性が悪くなるおそれがある。また発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下するおそれがある。好ましくは16%以下であり、より好ましくは14%以下であり、さらに好ましくは12%以下である。

【0024】

$B_2O_3$  は、溶融性を向上させる等のために3%まで含有してもよい。含有量が3%を超えるとガラス転移点温度が下がる、または50~350における平均熱膨張係数が小さくなり、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、CIGS膜を形成するプロセスにとって好ましくない。好ましくは含有量が2%以下である。含有量が1%以下であるとより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

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。

TFTパネル用ガラス基板として用いる場合、 $B_2O_3$ 含有率が低いと、ガラス基板製造時にガラスを溶融する際の、溶解工程、清澄工程および成形工程での、 $B_2O_3$ の揮散量が少なく、製造されるガラス基板が均質性および平坦性に優れる。その結果、高度の平坦性が要求されるTFTパネル用ガラス基板として使用する場合に、従来のTFTパネル用ガラス基板に比べて、表示品質に優れる。

また、 $B_2O_3$ の揮散による環境負荷を考慮しても、 $B_2O_3$ の含有率はより低いことが好ましい。

【0025】

$MgO$  : ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させるが、0.2%未満だとガラスの高温粘度が上昇し溶融性が悪化するおそれがある。また発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下するおそれがある。より好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1%以上であり、さらに好ましくは2%以上である。

しかし、11%超では、50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が増大するおそれがある。また失透温度( $T_c$ )が上昇するおそれがある。好ましくは10%以下であり、より好ましくは9%以下であり、さらに好ましくは8%以下である。

【0026】

$CaO$  : ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、3%超ではガラスの50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が増大するおそれがある。好ましくは2%以下であり、より好ましくは1%以下であり、さらに好ましくは実質的に含有しない。

【0027】

$SrO$  : ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させることができる。しかし、3%超含有すると発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下し、またガラス基板の50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が増大するおそれがある。好ましくは2%以下であり、より好ましくは1%以下であり、さらに好ましくは実質的に含有しない。

【0028】

$BaO$  : ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させること

10

20

30

40

50

ができる。しかし、3%超含有すると発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下し、またガラス基板の50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が大きくなるおそれがある。好ましくは2%以下であり、より好ましくは1%以下であり、さらに好ましくは実質的に含有しない。

**【0029】**

ZrO<sub>2</sub>: 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、1%超含有すると発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下し、またガラス基板の密度、50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が増大するおそれがある。0.5%以下が好ましく、実質的に含有しないことがより好ましい。

10

**【0030】**

SrO、BaO、ZrO<sub>2</sub>はガラスの溶解時の粘性を下げ溶解しやすくなるため、含量で3%まで含有できる。しかし3%を超えると、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合の発電効率の低下や、TFTパネル用ガラス基板として用いる場合に重要なコンパクション(C)が増大するおそれがある。より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは実質的に含有しない。

**【0031】**

MgO、CaO、SrOおよびBaOは、ガラスの溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため、含量で0.2%以上とする。しかし、含量で14%超ではガラスの50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(C)が増大するおそれがある。

20

また、密度や50~350における平均熱膨張係数の点から、0.5%以上が好ましく、1%以上がより好ましく、2%以上がさらに好ましい。また、12%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、8%以下がさらに好ましい。

また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgOとの含量は、コンパクション(C)低減を考慮すると、8%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、11%以上がさらに好ましい。

**【0032】**

Na<sub>2</sub>O: Na<sub>2</sub>Oはガラス溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくする効果があるので1~18%含有させる。なお、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合、Na<sub>2</sub>OはCIGSの太陽電池の変換効率向上に寄与するための成分であり、必須成分である。Naはガラス上に構成されたCIGSの太陽電池の吸収層中に拡散し、変換効率を高めるが、含有量が1%未満ではガラス上のCIGSの太陽電池吸収層へのNa拡散が不十分となり、変換効率も不十分となるおそれがある。含有量が2%以上であると好ましく、3%以上であるとより好ましい。4%以上であるとさらに好ましい。

30

Na<sub>2</sub>O含有量が18%を超えると50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が大きくなり、または化学的耐久性が劣化する。含有量が17%以下であると好ましく、16%以下であるとより好ましい。15%以下であるとさらに好ましい。

**【0033】**

K<sub>2</sub>O: Na<sub>2</sub>Oと同様の効果があるため、0~15%含有させる。しかし、15%超では、ガラス転移点温度が低下し50~350における平均熱膨張係数およびコンパクション(c)が大きくなるおそれがある。CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、K<sub>2</sub>Oの含有量が15%超では、発電効率が低下、すなわち後述するアルカリ溶出量が低下するおそれがある。含有する場合は1%以上であるのが好ましい。14%以下が好ましく、13%以下であることがより好ましく、12.5%以下であるのがさらに好ましい。

40

**【0034】**

Li<sub>2</sub>O: ガラス溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため0~2%含有させることができる。しかし、2%超含有するとガラス転移点の低下をもたらすおそれがある。また、50~350の平均熱膨張係数が100×10<sup>-7</sup>/以下とするためにも2%以下が好ましい。

50



Li<sub>2</sub>Oの含有率は1%以下が好ましく、0.5%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

【0035】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>O：50～350における平均熱膨張係数を下げるため、またT<sub>g</sub>を上げるために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>Oの含量の含有量は、7～27%とする。7%未満では、T<sub>g</sub>が下がり、またT<sub>c</sub>およびT<sub>d</sub>が上がりすぎるおそれがある。好ましくは8%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%以上である。

しかし、27%超ではT<sub>2</sub>、T<sub>4</sub>、密度が上がりすぎるおそれがある。好ましくは24%以下であり、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは18%以下である。

【0036】

Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>O：ガラス溶解温度での粘性を十分に下げるために、またCIGS太陽電池用ガラス基板として用いた場合のCIGS太陽電池の変換効率向上のために、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oの含量の含有量は、11.5～22%とする。好ましくは12%以上であり、より好ましくは13%以上であり、さらに好ましくは14%以上である。

しかし、22%超ではT<sub>g</sub>が下がりすぎ、50～350における平均熱膨張係数が上がりすぎるおそれがある。好ましくは20%以下であり、より好ましくは19%以下であり、さらに好ましくは18%以下である。

【0037】

MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>O：MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>Oは、下記式1が-3.0～1.5を満たすように含有する。

$$\text{MgO} + 0.357\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.239\text{K}_2\text{O} - 5.58 \quad (\text{式1})$$

上記式は、後述するT<sub>4</sub>-T<sub>c</sub> 0、またはT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub> 150を満たすための指標となる。本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記の各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式で得られる値が-3.0～1.5となる場合に、T<sub>g</sub>500以上および50～350における平均熱膨張係数100×10<sup>-7</sup>以下を満足させつつ、T<sub>4</sub>-T<sub>c</sub> 0、またはT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub> 150を満たすことを見出した。好ましくは-2.0以上であり、より好ましくは-1.5以上であり、さらに好ましくは-1.0以上である。また、好ましくは1.0以下である。

【0038】

Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>O：Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびK<sub>2</sub>Oは、下記式2が-2.5～2.5となるように含有する。

$$\text{Na}_2\text{O} + 0.272\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.876\text{K}_2\text{O} - 16.77 \quad (\text{式2})$$

上記式は、後述するT<sub>4</sub>-T<sub>c</sub> 0、またはT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub> 150を満たすための指標となる。本発明者等は、実験および試行錯誤の結果から、上記の各成分が本願の範囲を満たし、且つ、上記式で得られる値が-2.5～2.5となる場合に、T<sub>g</sub>500以上および50～350における平均熱膨張係数100×10<sup>-7</sup>以下を満足させつつ、T<sub>4</sub>-T<sub>c</sub> 0、またはT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub> 150を満たすことを見出した。好ましくは-2.0以上であり、より好ましくは-1.5以上であり、さらに好ましくは-1.0以上である。好ましくは2.0以下であり、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.0以下である。

【0039】

本発明のガラス基板は、好ましくは本質的に上記母組成からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有しても良い。CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合は、その他の成分を典型的には合計で5%以下含有してもよい。たとえば、耐候性、溶融性、失透性、紫外線遮蔽等の改善を目的に、ZnO、Li<sub>2</sub>O、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等を含有してもよい場合がある。

【0040】

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<sub>3</sub>、F、Cl、SnO<sub>2</sub>を含量で2%以下含有するように、これらの原料を母組成原料に添加してもよい。TF

10

20

30

40

50

Tパネル用ガラス基板として用いる場合は、これらの添加はより好ましい。

また、ガラスの化学的耐久性向上のため、ガラス中に $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ を含量で5%以下含有させてもよい。これらのうち $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ および $TiO_2$ は、ガラスのヤング率向上にも寄与する。

また、ガラスの色調を調整するため、ガラス中に $Fe_2O_3$ 、 $CeO_2$ 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、含量で1%以下が好ましい。

また、本発明のガラス基板は、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。

10

#### 【0041】

<本発明のガラス基板の製造方法および用途>

本発明のガラス基板は、CIGS太陽電池用ガラス基板やTFTPパネル用ガラス基板として好適に用いることができる。以下、詳しく説明する。

#### 【0042】

(1)ガラス基板の製造方法

本発明におけるガラス基板を製造する場合、従来の太陽電池用またはTFTPパネル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、本発明におけるガラス基板は、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(ダウンロード法)に適している。

20

太陽電池用またはTFTPパネル用ガラス基板の製造工程において、太陽電池やTFTPパネルの大型化に伴い、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特に好ましい。

なお、本発明のガラス基板の成形方法として、フロート法およびフュージョン法(ダウンロード法)が適用できるが、板ガラス成形時の失透防止を考慮すると、ガラス基板の物性としてフュージョン法のときは $T_4 - T_d \geq 150$ 、さらには $T_4 - T_d \geq 200$ を満たすことが好ましい。また、フロート法のときは $T_4 - T_c \geq 0$ 、さらには $T_4 - T_c \geq 50$ を満たすことが好ましい。

30

#### 【0043】

本発明におけるガラス基板の製造方法の好ましい態様について説明する。

初めに、原料を溶解して得た溶融ガラスを板状に成形する。例えば、得られるガラス基板の組成となるように原料を調製し、前記原料を溶解炉に連続的に投入し、 $1450 \sim 1650$ 程度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基板に成形する。

次に、リボン状のガラス基板を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、ガラス基板を得る。

#### 【0044】

ここで冷却手段は、前記成形炉から引出されたリボン状のガラス基板の表面温度を $T_H$ ( )、室温を $T_L$ ( )とし、さらに前記リボン状ガラス基板の表面温度が $T_H$ から $T_L$ に冷却されるまでの時間を $t$ (分)とした場合に、 $(T_H - T_L) / t$ で示される平均冷却速度を $10 \sim 300$  /分とする冷却手段である。具体的な冷却手段は特に限定されず、従来公知の冷却方法であってよい。例えば温度勾配を持った加熱炉を用いる方法が挙げられる。

40

$T_H$ は、ガラス転移点温度 $T_g + 20$ 、具体的には $540 \sim 730$ が好ましい。

前記平均冷却速度は $15 \sim 150$  /分であることが好ましく、 $20 \sim 80$  /分であることがより好ましく、 $40 \sim 60$  /分であることがさらに好ましい。上記のガラス基板製造方法により、コンパクション(C)が $40 \text{ ppm}$ 以下、好ましくは $20 \text{ ppm}$ 以下のガラス基板が容易に得られる。

50

#### 【0045】

## (2) CIGS太陽電池用ガラス基板

本発明のガラス基板は、CIGS太陽電池用ガラス基板に好適に用いることができる。

本発明におけるCIGS太陽電池用ガラス基板はアルカリ溶出量（後述のNa/Inの強度比）が0.15以上であることが好ましい。より好ましくは0.2以上である。

## 【0046】

本発明におけるCIGS太陽電池用ガラス基板は、CIGS太陽電池用ガラス基板、およびカバーガラスとして好適である。

CIGS太陽電池用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以下である。またガラス基板にCIGSの光電変換層を付与する方法は特に制限されない。光電変換層を形成する際の加熱温度を500~650とすることができる。

10

## 【0047】

本発明におけるCIGS太陽電池用ガラス基板を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以下である。また光電変換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。加熱して組立てる場合その加熱温度を500~650とすることができる。

## 【0048】

本発明のガラス基板をCIGS太陽電池用ガラス基板およびカバーガラスに併用すると、50~350における平均熱膨張係数が同等であるため太陽電池組立時の熱変形等が発生せず好ましい。

20

## 【0049】

## (3) CIGS太陽電池

次に、本発明に係る太陽電池について説明する。

本発明に係る太陽電池は、Cu-In-Ga-Seの光電変換層を有するガラス基板と前記ガラス基板上に配置されたカバーガラスとを有し、前記ガラス基板および前記カバーガラスのうち的一方または両方が本発明のガラス基板である。

## 【0050】

以下添付の図面を使用して本発明に係る太陽電池を詳細に説明する。なお本発明は添付の図面に限定されない。

図1は本発明に係る太陽電池の実施形態の一例を模式的に表す断面図である。

30

図1において、本発明に係る太陽電池（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ガラス基板からなるのが好ましい。

## 【0051】

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である光吸収層（光電変換層）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。CIGS層9上にはバッファ層11として、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。

40

またマイナス電極15上にカバーガラス19を設けてもよく、必要な場合はマイナス電極とカバーガラスとの間は樹脂封止したり接着用の透明樹脂で接着される。カバーガラスは本発明に係るCIGS太陽電池用ガラス基板を用いてもよい。

本発明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発明のCIGS太陽電池用ガラス基板と同じ材料、その他のガラス、樹脂が挙げられる。

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。

## 【0052】

50

## (4) TFTパネル

本発明のガラス基板は、TFTパネル用ガラス基板に好適に用いることができる。

本発明のガラス基板の表面に、アレイ基板におけるゲート絶縁膜を成膜する成膜工程を具備するTFTパネルの製造方法について説明する。

本発明のガラス基板を用いたTFTパネルの製造方法は、本発明のガラス基板の表面の成膜領域を150～300の範囲内の温度(以下、成膜温度という)まで昇温した後、前記成膜温度で5～60分間保持して、前記成膜領域に前記アレイ基板ゲート絶縁膜を成膜する成膜工程を具備するものであれば特に限定されない。ここで成膜温度は150～250であることが好ましく、150～230であることがより好ましく、150～200であることがさらに好ましい。また、この成膜温度に保持する時間は5～30分間であることが好ましく、5～20分間であることがより好ましく、5～15分間であることがさらに好ましい。

ゲート絶縁膜の成膜は上記のような成膜温度および保持時間の範囲内で行われるので、この間にガラス基板が熱収縮する。なお、一度ガラス基板が熱収縮した後は、その後の冷却条件(冷却速度等)によっては、上記の熱収縮の結果に大きな影響を及ぼさない。本発明におけるTFTパネル用ガラス基板はコンパクション(C)が小さいので、ガラス基板の前記熱収縮が小さく、成膜パターンのずれが生じ難い。

## 【0053】

成膜工程における成膜は、例えば従来公知のCVD法によって達成することができる。

## 【0054】

本発明に係るTFTパネルの製造方法では、公知の方法によってアレイ基板を得ることができる。そして、該アレイ基板を用いて以下のような公知の工程によりTFTパネルを製造することができる。

すなわち、前記アレイ基板、カラーフィルタ基板各々に配向膜を形成し、ラビングを行う配向処理工程、TFTアレイ基板とカラーフィルタ基板を所定のギャップを保持して高精度で貼り合わせる貼り合せ工程、基板よりセルを所定サイズに分断する分断工程、分断されたセルに液晶を注入する注入工程、セルに偏光板を貼り付ける偏光板貼り付け工程からなる一連の工程によりTFTパネルを製造することができる。

なお、本発明のガラス基板をTFTパネル用ガラス基板として用いる場合、TFTパネルの製造が低温での熱処理であればアルカリ溶出が抑制されるので大きく影響を与えるものではない。

また、本発明のガラス基板は、周知の方法で化学強化して用いることができるが、TFTパネルの表示品質向上や太陽電池パネルの電池効率向上のために、ガラス基板の平坦性を考慮すると化学強化しないことが好ましい。

## 【実施例】

## 【0055】

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。

本発明のガラス基板の実施例(例1～13)および比較例(例14～16)を示す。なお表中のかっこは、計算値である。

表1～3で表示した組成になるように、ガラス基板用の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<sub>3</sub>換算で0.1質量部原料に添加し、白金坩堝を用いて1600の温度で3時間加熱し溶融した。溶融にあたっては、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た。

## 【0056】

こうして得られたガラスの50～350における平均熱膨張係数(単位:  $\times 10^{-7}/$  )、ガラス転移点温度(T<sub>g</sub>)(単位: )、密度、粘度、コンパクション(C)、下記アルカリ溶出量、失透温度(ガラス表面失透温度(T<sub>c</sub>)、ガラス内部失透温度(T<sub>d</sub>))を測定し、また、T<sub>4</sub>-T<sub>c</sub>とT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub>を算出し、表1および3に示した。以下に

各物性の測定方法を示す。

(1) T<sub>g</sub> : T<sub>g</sub> は TMA を用いて測定した値であり、JIS R 3103 - 3 (2001 年度) により求めた。

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

【0057】

(3) 粘度 : 回転粘度計を用いて粘度を測定し、粘度が  $10^2$  dPa·s となるときの温度 T<sub>2</sub> ( ) と、 $10^4$  dPa·s となるときの温度 T<sub>4</sub> ( ) を測定した。

また、溶融ガラスの高温 (1000 ~ 1600 ) におけるガラス粘度の測定結果から、フルチャーの式の係数を求め、該係数を用いたフルチャーの式により、ガラス内部失透温度 (T<sub>d</sub>) におけるガラス粘度を求めた。

(4) コンパクション (C) : 前述のコンパクション (C) の測定方法により測定した。

【0058】

(5) アルカリ溶出量 : ガラス基板 (縦 40 mm、横 40 mm の角型、厚さ 2 mm) 上にスパッタ法にて厚さ 100 nm の ITO を成膜する。つづいて電気炉で 550 にて大気雰囲気下でサンプルを 30 分間保持して熱処理を行う。試料を二次イオン質量分析法 (SIMS) にて ITO 膜中の全 In と全 Na の積分強度を測定する。アルカリの浸み出し量を Na / In の強度比で評価する。

【0059】

(6) 50 ~ 350 の平均熱膨張係数 : 示差熱膨張計 (TMA) を用いて測定し、JIS R 3102 (1995 年度) より求めた。

(7) 失透温度 (ガラス表面失透温度 (T<sub>c</sub>) 及びガラス内部失透温度 (T<sub>d</sub>)) : 白金製皿に粉碎されたガラス粒子を入れ、一定温度に制御された電気炉中で 17 時間熱処理を行い、熱処理後の光学顕微鏡観察によって、ガラスの表面に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値をガラス表面失透温度 T<sub>c</sub> ( )、またガラスの内部に結晶が析出する最高温度と結晶が析出しない最低温度との平均値をガラス内部失透温度 T<sub>d</sub> ( ) とする。

ガラス中の SO<sub>3</sub> 残存量は 100 ~ 500 ppm であった。

【0060】

10

20

【表 1】

wt%	例1	例2	例3	例4
SiO <sub>2</sub>	73.0	75.3	73.2	70.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	1.7	9.8	4.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
MgO	3.0	5.9	2.1	7.7
CaO	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	14.0	10.9	9.0	4.7
K <sub>2</sub> O	0	6.2	5.9	12.2
MgO+CaO+SrO+BaO	3.0	5.9	2.1	7.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	10.0	7.9	15.7	17.1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	14.0	17.1	14.9	16.9
MgO+0.357Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.239K <sub>2</sub> O-5.58	1.0	-0.6	-1.4	1.0
Na <sub>2</sub> O+0.272Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.876K <sub>2</sub> O-16.77	-0.1	0	0.1	-0.1
表面失透温度Tc (°C)	<936	<862	<999	<926
内部失透温度Td (°C)	<936	<862	<999	<926
T2 (°C)	1788	1590	1832	1708
T4 (°C)	1242	1117	1278	1245
T4-Tc(°C)	>306	>255	>279	>319
T4-Td(°C)	>306	>255	>279	>319
Tdにおけるガラス粘度dPa・s	≥10 <sup>6.1</sup>	≥10 <sup>5.9</sup>	≥10 <sup>5.8</sup>	≥10 <sup>6.5</sup>
コンパクション(c) (ppm)	≤20	≤20	≤20	≤20
	18	17	12	14
50-350°C平均熱膨張係数 ×10 <sup>-7</sup> /°C	77	93	81	87
Tg (°C)	584	518	563	609
密度	(2.39)	(2.40)	(2.35)	(2.41)
	2.40	2.41	2.39	2.42
アルカリ溶出量	(0.35)	(0.46)	(0.21)	(0.2)

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 2】

wt%	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13
SiO <sub>2</sub>	73.1	68.0	68.0	70.7	80.6	68.3	71.1	69.5	77.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	12.1	18.0	7.0	0.2	3.5	0.2	15.1	0.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	1.0	0	2.0	0
MgO	6.8	4.7	0.2	3.9	4.1	8.4	10.6	0.2	5.3
CaO	0	0	0	0	0	0	2.0	0	1.0
SrO	2.0	0	0	0	0	1.0	0	0	0
BaO	0	0	0	1.0	0	0	0	0.5	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
Na <sub>2</sub> O	11.1	1.0	13.8	17.4	8.3	4.6	1.1	12.7	8.0
K <sub>2</sub> O	6.2	14.2	0	0	6.8	13.2	15.0	0	7.0
MgO+CaO+SrO+BaO	8.8	4.7	0.2	4.9	4.1	9.4	12.6	0.7	6.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	7.0	26.3	18.0	7.0	7.0	16.7	15.2	15.1	7.5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	17.3	15.2	13.8	17.4	15.1	17.8	16.1	12.7	15.0
MgO+0.357Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.239K <sub>2</sub> O-5.58	0	0	1.0	0.8	-3.0	0.9	1.5	0	-1.8
Na <sub>2</sub> O+0.272Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.876K <sub>2</sub> O-16.77	0	0	1.9	2.5	-2.5	0.3	-2.5	0	-2.5
表面失透温度Tc (°C)	<791	<997	1054	<791	>1111	<897	918	<888	1044
内部失透温度Td (°C)	<791	<997	1054	<791	>1111	<897	918	<888	1044
T2 (°C)	1536	1886	1950	1573	1668	1627	1617	1900	1641
T4 (°C)	1079	1354	1395	1090	1155	1192	1206	1306	1157
T4-Tc(°C)	>288	>357	341	>299	<44	>295	288	>418	113
T4-Td(°C)	>288	>357	341	>299	<44	>295	288	>418	113
Tdにおけるガラス粘度dPa·s	≥10 <sup>6.5</sup>	≥10 <sup>6.6</sup>	10 <sup>6.3</sup>	≥10 <sup>6.5</sup>	<10 <sup>4.3</sup>	≥10 <sup>6.8</sup>	10 <sup>6.9</sup>	≥10 <sup>6.5</sup>	10 <sup>4.8</sup>
コンパクション(c) (ppm)	34	8	0	22	22	20	16	5	14
50-350°C平均熱膨張係数 ×10 <sup>-7</sup> /°C	96	81	78	97	87	74	82	75	83
Tg (°C)	502	648	646	530	511	614	624	624	529
密度	2.46	2.39	2.40	2.45	2.37	2.44	2.45	2.40	2.40

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

【表 3】

wt%	例14	例15	例16
SiO <sub>2</sub>	73.0	73.8	67.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	0.2	4.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0
MgO	11.0	6.9	6.9
CaO	0	0	0
SrO	0	0	0
BaO	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	12.0	14.4	6.9
K <sub>2</sub> O	0	4.7	14.2
MgO+CaO+SrO+BaO	11.0	6.9	6.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> O	4.0	4.9	19.0
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	12.0	19.1	21.1
MgO+0.357Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.239K <sub>2</sub> O-5.58	6.8	0.3	-0.4
Na <sub>2</sub> O+0.272Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.876K <sub>2</sub> O-16.77	-3.7	1.8	3.9
表面失透温度T <sub>c</sub> (°C)			
内部失透温度T <sub>d</sub> (°C)	1215		
T <sub>2</sub> (°C)			
T <sub>4</sub> (°C)	(1170)		
T <sub>4</sub> -T <sub>c</sub> (°C)			
T <sub>4</sub> -T <sub>d</sub> (°C)	(-45)		
T <sub>d</sub> におけるガラス粘度dPa・s			
コンパクション(c) (ppm)			
50-350°C平均熱膨張係数 ×10 <sup>-7</sup> /°C	74	(102)	(106)
T <sub>g</sub> (°C)	(578)	(477)	(578)
密度	(2.43)	(2.43)	(2.42)

10

20

30

## 【0063】

表1より明らかなように、実施例(例1~4)のガラスは、アルカリ溶出量が高く、ガラス転移点温度T<sub>g</sub>が高く、したがって高い発電効率と高いガラス転移点温度とを両立させることができる。また、実施例のガラスは50~350における平均熱膨張係数が100×10<sup>-7</sup>/以下であるので、CIGS太陽電池用ガラス基板として用いる場合、CIGS膜との熱膨張差が大きくなりすぎ、剥がれ等の欠点が生じにくい。

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合わせる際)ガラス基板が変形しにくいいため好ましい。また、TFTPanel用ガラス基板として用いる場合は、パネルの製造工程での寸法変化が少なく、カラーフィルタとアレイ板の合せ時のパターン合せが容易となる。さらに、パネル使用時の熱応力による品質への影響が少ないことから、特に表示品質面で好ましい。

40

## 【0064】

また、コンパクション(C)が40ppm以下であるため、ガラス基板上の成膜パターンニング時の位置ずれが生じにくい。したがって、近年の熱処理の低温化に対応した、特に大型のTFTPanel用ガラス基板、例えば、マザーガラスとして一辺が2m以上のガラス基板として好適に用いることができる。

また、例1~4は、T<sub>g</sub>500以上および50~350における平均熱膨張係数100×10<sup>-7</sup>以下を満足させつつ、T<sub>4</sub>-T<sub>c</sub>0、またはT<sub>4</sub>-T<sub>d</sub>150を

50



満たしており、板ガラス成形時の失透が抑えられる。

表2に記載の組成を有する、実施例(例5~13)のガラスも、アルカリ溶出量が高く、ガラス転移点温度 $T_g$ が500以上、50~350における平均熱膨張係数が $100 \times 10^{-7}/$ 以下で、且つコンパクション(c)が40ppm以下のガラスが得られる。

【0065】

例14は、上記 $T_4 - T_d$ が-45であり、板ガラス成形時に失透が起こり易い。

例15は、 $Al_2O_3 + K_2O$ が4.9%と少ないため $T_g$ が477程度と低い。また、50~350における平均熱膨張係数も $102 \times 10^{-7}/$ と大きい。例16は、 $SiO_2$ が少なく、50~350における平均熱膨張係数が $106 \times 10^{-7}/$ と大きい。

10

【0066】

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

本出願は、2010年6月3日出願の日本特許出願2010-127709に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明のガラス基板は、CIGSの太陽電池用のガラス基板、カバーガラスとして好適であるが、他の太陽電池用基板やカバーガラスに使用することもできる。

20

また、本発明のガラス基板は、TFTパネル用ガラス基板として好適であるが、他のディスプレイ用基板、例えば、プラズマディスプレイパネル(PDP)、無機エレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ等に使用することができる。

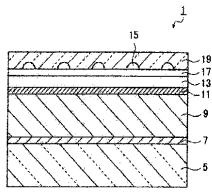
【符号の説明】

【0068】

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

30

【 図 1 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062520

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C1/00-14/00		
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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) INTERGLAD		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-314169 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), paragraph [0025], No.4; paragraph [0030] & US 2005/0245384 A1	1-3 4, 5
Y	JP 2001-261373 A (Central Glass Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), paragraph [0085] (Family: none)	4, 5
X Y	JP 11-011974 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 19 January 1999 (19.01.1999), paragraphs [0001], [0028]; paragraph [0051], example 8 & US 6413892 B1 & WO 1998/058883 A1	1-4 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
Date of the actual completion of the international search 25 July, 2011 (25.07.11)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2011 (02.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062520

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-240735 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 September 1999 (07.09.1999), paragraph [0039], example 13; paragraphs [0019], [0041] (Family: none)	1-4 5
P,A	JP 2010-277771 A (Noritake Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), paragraph [0054], sample 1 (Family: none)	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062520

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions in claims indicated below are relevant to main invention.

Claims 1, 2, 4

Document 1: JP 2005-314169 A

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 6 2 5 2 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C03C3/085 (2006.01)i, C03C3/087 (2006.01)i, C03C3/091 (2006.01)i, C03C3/093 (2006.01)i, G02F1/1333 (2006.01)i, G09F9/30 (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			
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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 Y	JP 2005-314169 A (松下電器産業株式会社) 2005.11.10, [0025]の No. 4, [0030] & US 2005/0245384 A1	1-3 4, 5	
Y	JP 2001-261373 A (セントラル硝子株式会社) 2001.09.26, [0085] (ファミリーなし)	4, 5	
X Y	JP 11-011974 A (日本板硝子株式会社) 1999.01.19, [0001], [0028], [0051]の実施例 8 & US 6413892 B1 & WO 1998/058883 A1	1-4 5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25.07.2011		国際調査報告の発送日 02.08.2011	
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) 山田 貴之 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 4425

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/062520
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 Y	JP 11-240735 A (旭硝子株式会社) 1999.09.07, [0039]の実施例 13, [0019], [0041] (ファミリーなし)	1-4 5
P, A	JP 2010-277771 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2010.12.09, [0054]のサンプル 1 (ファミリーなし)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 6 2 5 2 0

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1, 2, 4

文献1:JP 2005-314169 A

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2009年7月)



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>G 0 9 F</b>	<b>9/30</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 9 F	9/30	3 1 0	
<b>C 0 3 C</b>	<b>3/087</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 3 C	3/087		
<b>H 0 1 J</b>	<b>11/34</b>	<b>(2012.01)</b>	H 0 1 J	11/34		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

## (72) 発明者 西沢 学

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H190 JB02 JD03 JD14 JD15 JD18 LA04  
 4G062 AA01 BB01 DA06 DA07 DB02 DB03 DB04 DC01 DC02 DC03  
 DD01 DE01 DF01 EA01 EA02 EA03 EB03 EB04 EC01 EC02  
 EC03 EC04 ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EF01 EF02  
 EF03 EG01 EG02 EG03 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01  
 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15  
 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05  
 KK07 KK10 MM01 MM27 NN01 NN30 NN31 NN33 NN34  
 5C040 GA09 KB28  
 5C094 AA48 BA31 BA43 EB02 FB20 JA01 JA20  
 5F151 AA10 BA18 FA04 FA06 FA18 GA03 JA03

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。