

シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜付きガラス基板

Transparent Conductive Oxide Film Coated Glass Substrates for Silicon Based Thin Film Solar Cells

神戸美花*・種田直樹**・高橋亮***・尾山卓司****

Mika Kambe, Naoki Taneda, Akira Takahashi, Takuji Oyama

本稿では、シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜 (TCO : Transparent Conductive Oxide) 付きガラス基板の開発について紹介する。TCOへの要求特性、続いて太陽電池に用いられている3種類のTCO薄膜、スズ添加酸化インジウム薄膜 (ITO)、酸化亜鉛薄膜 (ZnO)、酸化スズ薄膜 (SnO₂) の特徴を述べる。次に、AGCグループが開発、生産しているフッ素添加酸化スズ薄膜 (SnO₂:F) の製膜方法と評価方法、さらにTCO表面形状の開発について簡単に紹介する。シリコン系薄膜太陽電池の標準TCOである“ Asahi type-U ”のピラミッド形状や、最近開発されたダブルテクスチャ (W-texture) 形状を有する“ type-HU ”について述べる。このtype-HUを用いることで、アモルファスシリコン/微結晶シリコンタンデム太陽電池において、従来よりも微結晶シリコン層の膜厚を30%程度薄膜化することが可能であり、太陽電池の量産性向上が期待できる。

Transparent conductive oxide (TCO) films for silicon based thin film solar cells are introduced. The required properties of TCOs, and the features of three types of common TCOs for solar cells, tin doped indium oxide (ITO) zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO₂) are discussed. Then, the preparation and the evaluation methods of fluorine-doped tin oxide (SnO₂:F) thin films, developed and produced by the AGC group, are shown. In the last part, the world standard TCO in silicon based thin film solar cells field, “ Asahi type-U ” with pyramidal texture on its surface, and the state-of-the-art TCO, “ type-HU ” with double texture (W-texture) surface, are demonstrated. The type-HU has been developed as TCOs for amorphous/microcrystalline silicon tandem solar cells. We confirmed that the type-HU can make microcrystalline silicon layer thinner by 30% compared to conventional pyramidal TCO, which is cost effective for solar cells production.

* 中央研究所 主席 (E-mail: mika-kambe@agc.com) Senior Researcher of Research Center

** ガラスカンパニー 主幹 (E-mail: naoki-taneda@agc.com) Principal Manager of Glass Company

*** 中央研究所 主幹 (E-mail: akira-takahashi@agc.com) Principal Researcher of Research Center

**** 中央研究所 統括主幹 (E-mail: takuji-oyama@agc.com) Senior Manager of Research Center

1. はじめに

シリコン系薄膜太陽電池において、透明導電膜 (TCO : Transparent Conductive Oxide) 付きガラス基板はとても重要な役割を担っている。太陽電池の変換効率を向上させることも、劣化させることも可能である。例えば、太陽光はTCO付きガラス基板を通して発電層であるシリコンに到達するため、ガラスと透明導電膜との両方、もしくは片方の透過率が低ければ、どんなに良質なシリコン薄膜を形成しても、太陽電池の光電流は低下してしまう。また、シリコン薄膜は、TCO上に直接製膜されるため、TCOの表面形状や化学的安定性によっては、シリコン薄膜の膜質が良くも悪くもなってしまう。

過去20年以上にわたって、シリコン系薄膜太陽電池の変換効率向上と低価格化のための開発が続けられている。しかし、敢えて言うならば、シリコン層の開発だけでは、根本的な解決策が見つからなくなっているように感じられる。それゆえ、TCOの開発が注目されているのではないだろうか。TCOへの関心の高さは、2008年のMRS (Material Research Society) 春の定例会では“Light Management in Photovoltaic Devices - Theory and Practice”なるセッションが組まれていることや、最近の3大太陽電池国際学会 (International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC)、IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE PVSC)、European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU-PVSEC)) の全てでTCOと光閉じ込め (light trapping もしくは light management) に関するセッションが設けられていることからもうかがえる。

長年、環境にやさしい、次世代のエネルギー源として期待されているシリコン系薄膜太陽電池の開発にたずさわる者としては、本稿で、シリコン系薄膜太陽電池用のTCOとAGCにおけるフッ素添加酸化スズ (SnO₂F) 薄膜の開発について紹介することで、シリコン系薄膜太陽電池業界全体の発展の一助となれば幸いである。

2. 透明導電膜付きガラス基板への要求特性

本章では、シリコン系薄膜太陽電池の構造と、シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜付きガラス基板への要求特性について述べる。

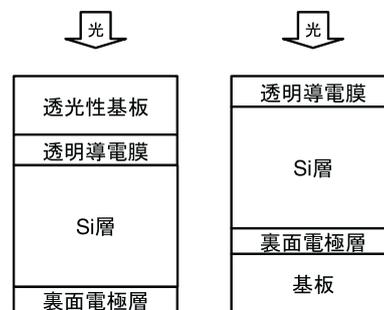
シリコン系薄膜太陽電池をシリコン層の製膜の順序で分類すると、Fig.1のように、スーパーストレート型とサブストレート型に分けることができる⁽¹⁾。スーパーストレート型 (Fig.1(a))、ガラス基板などの透光性基板上に、透明導電膜が製膜され、続いてシリコン層が製膜され、最後に裏面電極が製膜される。光は、透光性基板と透明導電膜層を通して、光活性であるシリコン層に到達する。光活性シリコン層に到達し、そこで吸収されて電子に変換された光のみが、電

気としてとり出すことが可能である。現在のところ、シリコン系薄膜太陽電池市場の大半はガラス基板を用いたスーパーストレート型が占めている。また、サブストレート型 (Fig.1(b))、基板上に裏面電極が製膜され、続いてシリコン層が製膜され、最後に透明導電膜層が製膜される。

光は、基板側からではなく最後に製膜される透明導電膜側から入射されるので、基板は必ずしも透明である必要は無い。サブストレート型の基板にはプラスチックフィルムやステンレス基板が用いられ、軽量・フレキシブルという特徴など²を付与することが可能である⁽¹⁾。

本稿で述べるのは、スーパーストレート型のシリコン系薄膜系太陽電池用の透明導電膜付きガラス基板についてである。よって、前述したように光はガラス基板と透明導電膜を通してシリコン層に到達するため、透過率が高いことが重要である。シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜付きガラス基板の特性を、水橋ら⁽³⁾やShahら⁽⁴⁾の報告をもとに表1にまとめる。

「透明」であることが必要な波長領域は、太陽電池の種類に依存し、アモルファスシリコン薄膜太陽電池ならば約300~800nm、アモルファスシリコン/微結晶シリコン薄膜太陽電池ならば300~1150nm程度である⁽¹⁾。透明導電膜の透過率を高くすることは、「低抵抗」の指標であるシート抵抗が許される限り、透明導電膜を薄膜化したり、自由電子を低濃度化して、近赤外波長領域における自由電子吸収を低減することによって可能になる。もちろん、透光性基板であるガラスの透過率も重要である。



(a) スーパーストレート型 (b) サブストレート型

Fig.1 Structures of silicon based thin film solar cells. (a) superstrate and (b) substrate.

表1. シリコン系薄膜系太陽電池用透明導電膜への要求特性

透明
低抵抗
化学的に安定
パターニング可能
製膜が容易
反射防止可能
プラズマ中で安定
長波長光高散乱
良質なシリコン薄膜が形成可能
太陽電池との電氣的接触良好

3. 透明導電膜の種類

本章では、シリコン系薄膜太陽電池に利用されている、スズ添加酸化インジウム (ITO) と酸化亜鉛 (ZnO) の特徴を酸化スズと比較して紹介する。

透明導電膜として利用されている材料は、AGCグループがシリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜付きガラス基板で利用している酸化スズ薄膜の他に、スズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化チタン (TiO₂) などが挙げられる⁽⁵⁾。太陽電池用に主に利用されているのはSnO₂のほかに、ITO、ZnOが挙げられる。

ITO薄膜はスパッタ法で製膜され、液晶ディスプレイなどに広く利用されている。しかし、太陽電池用としては電卓などの民生用に限られており、電力用太陽電池に用いられることは少ない⁽⁶⁾。理由は前述の要求特性のうち、少なくとも透明、反射防止可能、

プラズマ中で安定、を満たさないためである。ITOは可視領域では透過率が高いが、一般的に自由電子濃度が高いため、近赤外領域での透過率が酸化スズよりも低い⁽⁵⁾。また、テクスチャ形成がしにくい⁽⁶⁾ため、透明導電膜とシリコン層との界面で十分な厚さの中間屈折率層を形成できないため、反射が大きく、光活性層へ光が到達し難い。また、シリコン層製膜時のプラズマ中で、インジウムが還元してシリコン層への拡散し、電池特性を劣化させると報告されている⁽⁷⁾。シリコン薄膜は、一般的にシラン (SiH₄) ガスを原料とし、プラズマCVDで製膜される⁽⁸⁾。そのプラズマ中には水素ラジカルが存在し、シリコン製膜初期には透明導電膜の表面が還元雰囲気さらされるため、前述「プラズマ中で安定」という要求が重要となってくる。

酸化亜鉛 (ZnO) 系は低圧化学堆積 (LP-CVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法でボロン添加酸化亜鉛 (ZnO:B) 薄膜や⁽⁹⁾、スパッタ法でアルミニウム添加酸化亜鉛 (ZnO:Al、もしくはAZO) 薄膜⁽¹⁰⁾ やガリウム添加酸化亜鉛 (ZnO:GaもしくはGZO) 薄膜⁽¹¹⁾ が製膜されている。大気中では、酸化スズやITOと比較して耐湿性が劣る⁽¹²⁾ 酸化亜鉛薄膜であるが、原子状水素の還元雰囲気に対しては、酸化スズ薄膜よりも耐性が勝っている⁽¹³⁾。そのため、アモルファスシリコンよりも還元雰囲気が強い条件で製膜されるような微結晶シリコン薄膜、特に微結晶シリコン薄膜単接合 (シングル) 太陽電池には、酸化亜鉛が用いられることが多い。また、酸化スズに耐水素プラズマ性能を付与するために、オーバーコート層として用いられることもある⁽¹⁴⁾。LP-CVDのZnO:Bの透過率や表面形状制御は、ボロン添加量や膜厚で制御することが可能である。また、スパッタZnOは製膜後に希塩酸でエッチングすることによりクレーター型の表面形状を形成することが可能である。クレーターのサイズを大きくすることにより、長波長における光散乱性能を高めることが可能であり、サイズの制御はエッチング条件の制御によって達成で

きる。また、スパッタ法はCVD法と比較して、一般に除害設備を必要としないため、研究へのハードルが低いので、研究者が多い。一方、ZnOはp型のアモルファスシリコンカーバイド (a-SiC:H:B) との電氣的接触が悪い⁽¹⁵⁾ ために、薄い微結晶シリコン層などを挿入する必要がある。

4. フッ素添加酸化スズ薄膜

本章では、AGCグループが太陽電池用に利用している酸化スズ薄膜の特徴について述べる。

酸化スズ薄膜は、現在、シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜として広く利用されている。基本的に絶縁体である酸化スズ薄膜に導電性を付与させるための添加剤として、アンチモン (Sb) やフッ素 (F) を利用することができる⁽⁵⁾。AGCグループの太陽電池用透明導電膜用には毒性の低いフッ素を利用して、フッ素添加酸化スズ (SnO₂:F) 薄膜を作製している。

製膜には、常圧熱化学堆積 (AP-CVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) 法が利用されている⁽⁵⁾。酸化スズをさらに、工業的な生産法から「オンラインCVD」と「オフラインCVD」の2つに分類することができる⁽¹⁾。ガラス基板の製造工程であるフロートガラス製造ラインとAP-CVDラインが直接つながっている場合は「オンラインCVD」、直接つながっていない場合には「オフラインCVD」と区別される。AGCグループでは両者の方法で酸化スズ薄膜を製膜している。かつては、オンラインCVDは量産性に優れる一方で、太陽電池を製膜した際は、変換効率が10%程度低下するともいわれていた⁽¹⁶⁾。現在では、オンラインCVD法でも、製膜方法の改善により、オフラインCVDで作製した酸化スズ薄膜付ガラス基板に近い特性を出せるようになってきている⁽¹⁷⁾。本稿で紹介する酸化スズ薄膜は、製膜条件の選択肢が広いオフラインCVD法で作製されたものである。

5. フッ素添加酸化スズ薄膜の製膜法と評価方法

Figure 2にオフラインCVD装置⁽¹⁸⁾の一例を示す。切断・洗浄したガラス基板を搬送ベルト上に載せると、炉内のヒーターによりガラス基板が加熱される。続いて、インジェクタと呼ばれる原料吐出口の下を通過すると、薄膜が基板上に形成される。インジェクタの数を増やせば、いくらでも積層数を増やすことが可能である。

オフラインCVDでの酸化スズ薄膜の形成には、四塩化スズ (SnCl₄) と水 (H₂O) の加水分解反応が利用されている。さらに、メタノール (CH₃OH) を加えることにより、酸化スズ薄膜の結晶成長の制御が可能である⁽¹⁹⁾。AGCグループでは、原料ガスとして、四塩化スズのほかに、テトラメチルスズ (TMT) をはじめとした種々のテトラアルキルスズや、二塩化ジ

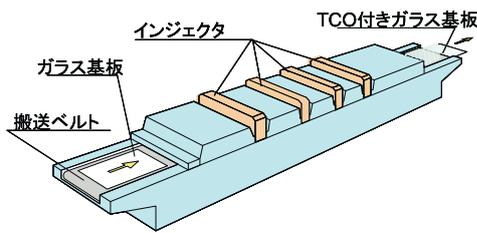


Fig.2 Schematic diagram of off-line CVD

メチルスズ(CH₄)₂SnCl₂を原料として作製した酸化スズ薄膜の特性についても報告している⁽²⁰⁾。添加剤であるフッ素はHFを原料ガスとして用いて製膜している。フッ素添加酸化スズ膜はSnO₂:Fと略したり、分野によってはFTO (Fluorine doped Tin Oxide) と表される。また、我々は酸化スズ薄膜の製膜条件の研究と共に、酸化シリコンのアルカリバリア層についても報告している⁽²¹⁾。太陽電池用には安価なソーダライム基板を利用するため、ガラス基板からのアルカリ(主にナトリウム)成分の拡散防止は、酸化スズ薄膜の結晶成長制御、また、太陽電池の長期信頼性⁽²²⁾などの観点から重要となってくる。これら一連の研究が、後述するピラミッド形状を有する酸化スズ薄膜の形成へとつながっていった。製膜条件の開発と同時に、酸化スズ薄膜の評価方法も開発された。一例として、ジヨードメタンを用いた浸液法による透明導電膜付きガラス基板の光透過・反射率の測定方法が挙げられる^(23,24)。太陽電池用酸化スズ薄膜は、シリコン層界面との低反射構造と、長波長における光散乱性能とを付与するために、表面に微細な凹凸構造を有している。この構造によって、積分球を用いて分光透過・反射率を測定しても、試料端面から散逸する光を収集することが困難となる。そして、透過にも反射にも計測されなかった光は吸収としてみなされるため、光散乱性能の高い基板ほど透過率が低いと判断されがちである。そこで、透明導電膜(TCO)と比較的屈折率の近いジヨードメタンをTCO表面に浸すことにより擬似的にTCO表面の凹凸をなくし、光散乱性能を低減させて光学特性を測定することを提案した。この方法により、散乱性能によらずTCOの光学評価が正確にできるようになった。

また、AGCグループでは酸化スズの低抵抗化の報告も行ってきている。酸化物は粒界のエネルギーバリアを下げることにより、移動度が向上することが知られている⁽²⁵⁾。酸化スズも、短時間水素プラズマを照射すると抵抗が下がる^(26,27)。

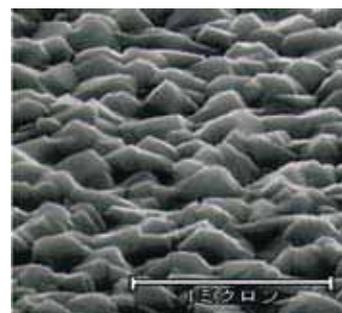
また、将来的に、還元雰囲気の高い太陽電池製膜条件に備えて、酸化亜鉛オーバーコート以外にも、酸化チタン(TiO₂)オーバーコートについても報告している。TiO₂薄膜をホットワイヤーCVD法⁽²⁸⁾、APCVD法で作製し⁽²⁹⁾原子状水素への耐性があることを確認している。

また、仕事関数の大きな酸化物を用いることで太陽電池の開放電圧が改善することが提案されている⁽³⁰⁾。

ここではAPCVD法で製膜可能な、TiO₂を酸化スズにオーバーコートすることで開放電圧が改善することを確認している⁽³¹⁾。

6. ピラミッドテクスチャの開発

TCO表面テクスチャの役割は教科書⁶や参考文献⁽⁴⁾に詳しく述べられている。短波長側は、TCO/Si界面がテクスチャ化することにより、中間屈折率層が形成されたと同じ効果を示し、低反射となってシリコン内へ光が有効に導入される。また、シリコンの吸光係数が小さい長波長領域においては、TCOにより光が散乱され、シリコン内での光路長が伸びて光吸収量が増加し、光電流が増加する。この効果は、シリコン/裏面電極界面でのテクスチャも効果的であることがシミュレーション⁽³²⁾や実験⁽³³⁾によって示されている。歴史的には、約30年前にサブストレート型太陽電池の裏面電極に凹凸を形成することにより、長波長感度が向上することが報告されている⁽³⁴⁾。また、スーパーストレート型においても、光入射面である酸化スズの表面をテクスチャ化することにより、太陽電池の光電流が向上することが報告されている⁽³⁵⁾。AGCの開発した酸化スズはKimら⁽³⁶⁾によって紹介された。その報告では、A-type、B-type、C-typeと分類された表面形状の異なる酸化スズ薄膜上にアモルファスシリコン薄膜太陽電池を製膜し、特性を比較している。同時に佐藤らも太陽電池の反射率の低減から、同基板における光閉じ込め性能が向上していると報告している⁽³⁷⁾。表面テクスチャ形状の開発はさらに進み、type-Sを経て、Fig.3に示すようなピラミッド形状を表面に有するtype-Uが開発された。type-Uは“Asahi type-U”として多くの研究者に利用されるようになり、その結果、シリコン系薄膜太陽電池業界においては標準の透明導電膜となった。開発から20年近く経った現在でも利用され、また、様々なTCOの比較対象としても参照されている。現在市販しているtype-VUは、type-Uと同様のピラミッド形状を表面に有している。最近では、フッ素添加酸化スズ薄膜はシリコン系薄膜太陽電池だけでなく、色素増感太陽電池にも利用されることもある⁽³⁸⁾。

Fig.3 SEM image of type-U TCO⁽³⁹⁾

7. 高ハイズ率ダブルテクスチャの開発

シリコン系薄膜太陽電池の高効率化が課題となる中で、研究動向は、より長波長領域の光を有効活用するために、バンドギャップが約1.75eVのアモルファスシリコンの太陽電池から、バンドギャップ約1.1eVの微結晶シリコン薄膜を積層させたタンデム太陽電池へと移って行った。それに伴い、透明導電膜(TCO)への要求特性も、より広波長領域での透過率向上と光閉じ込め性能が要求されるようになっていった。

また、微結晶シリコン層が柱状構造を有することから、ピラミッドテクスチャのV字状の谷間を起点として欠陥がシリコン層内部に形成されるため、光電流が向上しても開放電圧と曲線因子が低下し、太陽電池特性はそれほど向上しないと報告された^(40,41)。このときのTCOはAsahi type-Uのほかに、スパッタ+エッチングZnOであった。同様の報告はLP-CVDのZnOのグループからも報告され、長波長感度が向上するような凹凸の激しいZnOでは開放電圧と曲線因子が低下するとされている⁽⁴²⁾。一方、V字状の谷間を有する酸化スズ薄膜でも、厚膜化によりテクスチャを大きくすることにより⁽⁴³⁾、単位面積あたりのV字谷間の出現頻度を下げることができ、開放電圧が向上すると報告されている⁽⁴⁴⁾。

我々は2001年韓国開催のPVSEC-12において、タンデム太陽電池用として、短波長から長波長まで高ハイズ率を有するTCOのコンセプトを紹介した⁽⁴⁵⁾。その後、Fig.4に示すような、ダブルテクスチャ構造を有する酸化スズ薄膜を学会にて紹介し⁽⁴⁶⁾、微結晶シリコン太陽電池の長波長感度が向上することを示した⁽⁴⁷⁾。

ダブルテクスチャ(W-texture)TCO(Fig.4)は、小さなピラミッドテクスチャと大きなテクスチャとが重なり合った表面形状を有している。この形状はCVD製膜条件を制御することにより、平坦なガラス基板にas depositionで形成可能である。表面のピラミッド形状はtype-Uと同等であるため、TCO/Si界面の低反射構造は保たれている⁽⁴⁸⁾。同様に、表面のピラミッド形状がアモルファスシリコンの膜質に与える影響も、type-Uと同等と考えられるので、アモルファスシリコン太陽電池の開放電圧や曲線因子を低下させることは無い⁽⁴⁹⁾。長波長における光閉じ込め性能に関しては、アモルファスシリコンの単接合太陽電池では長波長での吸光係数が小さいために⁽⁵⁰⁾、光電流値の増加は確認されない。

一方、微結晶シリコン薄膜を用いたタンデム太陽電池では、長波長における光閉じ込め性能の向上が確認されている⁽⁵¹⁾。アモルファスシリコンと微結晶シリコンの光活性層の膜厚を、それぞれ、0.35 μm と1.5 μm に固定して、タンデム太陽電池をピラミッドテクスチャTCOとW-texture TCOに作製すると、Fig.5に示すように、ピラミッドテクスチャよりもW-textureの方が長波長感度が向上していることがわかる。これは、ピラミッドテクスチャ上に微結晶シリコン層を2.2 μm 製膜した時と同じ感度であり、微結晶シリコンの膜厚

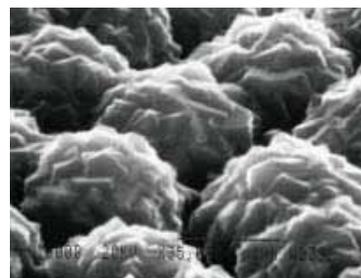


Fig. 4 SEM image of W-texture TCO

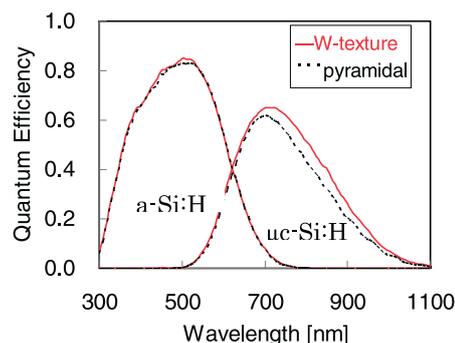


Fig. 5 Quantum efficiencies of a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ (thicknesses of active layer of a-Si:H and mc-Si:H is kept at 0.35 μm and 1.5 μm) tandem solar cells fabricated on pyramidal textured TCO (dashed black line) and double textured (W-texture) TCO (solid red line).

が約30%削減可能であることが確かめられている。また、アモルファスシリコンの膜厚が0.35 μm ではなく0.25 μm であっても、長波長の光閉じ込め効果は同様に確認されており、ピラミッド形状のTCOを用いる場合よりも約30%の薄膜化が可能であることが確かめられている⁽⁵²⁾。現在、このW-texture構造を有するフッ素添加酸化スズ薄膜をtype-HUとして提案している。

また、W-textureと同様の構造の形成は、他のグループでも試みが始められている。Hongsingthongらは、エッチングしたガラス基板にLP-CVDにてZnO薄膜を製膜することで「カリフラワー構造」を有するTCOの形成に成功している⁽⁵³⁾。

8. まとめ

シリコン系薄膜太陽電池用透明導電膜について、要求特性、種類について紹介し、酸化スズ薄膜の製膜方法と評価方法について述べた。さらに、AGCグループが開発したフッ素添加酸化スズ薄膜について、ピラミッド形状を有する“Asahi type-U”と“W-texture”TCOについて紹介した。“type-HU”の名で提案されているW-texture TCOは、小さなピラミッドテクスチャと大きなテクスチャが重なり合った表面構造を有していることを示した。さらに、アモルファスシリコン/微結晶シリコンタンデム太陽電池をtype-HU上に

作製することにより、微結晶シリコンの膜厚を従来よりも約30%薄膜化することが可能であることから、type-HUはシリコン系薄膜太陽電池の低コスト化に寄与する有望なTCOであることが示された。

9. 謝辞

type-U、及び、type-HUの開発にあたり、多大なる貢献をされた故佐藤一夫氏に、感謝の意を表します。

参考文献

- 小長井誠、山口真史、近藤道雄 編、“太陽電池の基礎と応用”(2010)培風館、東京。
- 富士電機システムズ㈱: <http://www.fujielectric.co.jp/products/fwave/about_this/module.html> (参照2010-06-01)
- 水橋衛、安達邦彦、セラミックス、19 295 (1984)
- A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz and J. Bailat, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 12 113 (2004)
- 日本学術振興会“透明導電膜の技術(改訂2版)”, (2006), オーム社, 東京。
- 小長井誠編、“薄膜太陽電池の基礎と応用”, p.120 (2001) オーム社, 東京。
- M. Kitagawa, K. Mori, S. Ishihara, M. Ohno, T. Hirao, Y. Yoshioka, and S. Kohiki, *J. Appl. Phys.* 54 3269 (1983)
- 市川幸美、佐々木敏明、堤井信力、“プラズマ半導体プロセス工学”(2003)内田老鶴園、東京。
- J. Meier, U. Kroll, S. Dubail, S. Golay, S. Fay, J. Dubail, A. Shah. *Proc. 28th IEEE PVSC*, Anchorage, 2000, 746.
- O. Kluth, G. Schöpe, J. Hupkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, *Thin Solid Films*, 442 80 (2003)
- M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui and H. Nishimura, *J. Non-Cryst. Solids*, 218 323 (1998)
- F.J. Pern, R. Noufi, X. Li, C. DeHart, B. To, *Proc. 33rd IEEE PVSC*, Print ISBN: 978-1-4244-1640-0 (2008)
- T. Ikeda, K. Sato, Y. Hayashi, Y. Wakayama, K. Adachi, H. Nishimura, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 34 379 (1994)
- M. Kanbe, Y. Yamamoto, K. Fukutani, T. Kamiya, C.M. Fortmann, I. Shimizu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 507 205 (1998)
- H. Sakai, Y. Ichikawa. *J. Non-Cryst. Solids*, 137&138 1155 (1991)
- 例えばB. Rech, H. Wagner, *Appl. Phys. A* 69 155 (1999)
- AGC-Solar.com: <<http://www.agc-solar.com/agc-solar-products/coated-glass.html>> (参照2010-06-01)
- K. Sato, Y. Gotoh, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, *Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 42 129 (1992)
- Y. Gotoh, M. Mizuhashi, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 34 123 (1984)
- A. Adachi, M. Mizuhashi, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 38 57 (1988)
- (21) M. Mizuhashi, Y. Gotoh, K. Matsumoto, K. Adachi, *Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 36, 1 (1986)
- (22) K.W. Jansen, A.E. Delahoy, *Thin Solid Films*, 423 153 (2003)
- (23) Y. Gotoh, K. Adachi, M. Mizuhashi, *Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 37 13 (1987)
- (24) M. Mizuhashi, Y. Gotoh, K. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 2053 (1988)
- (25) J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 5247 (1975)
- (26) K. Sato, Y. Mtsui, Y. Adachi, Y. Gotoh, Y. Hayashi, H. Nishimura, *Proc. 23rd IEEE PVSC*, 855 (1993)
- (27) 林泰夫、佐藤一夫、松本潔: *表面科学*, 11 432 (1990)
- (28) H. Natsuhara, T. Ohashi, S. Ogawa, N. Y. Oshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, *Thin Solid Films* 430 253 (2003)
- (29) M. Kambe, K. Sato, D. Kobayashi, Y. Kurokawa, S. Miyajima, M. Fukawa, N. Taneda, A. Yamada, M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 L291 (2006)
- (30) Y. Sakai, K. Fukuyama, M. Matsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 880 (1988)
- (31) M. Kambe, M. Fukawa, N. Taneda, K. Sato, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 3014 (2006)
- (32) Y. Hishikawa, T. Kinoshita, M. Shima, S. Kiyama, S. Tsuda, S. Nakano, *Proc. 26th IEEE PVSC*, 615 (1997)
- (33) H. Sai, M. Kondo, *Proc. 35th IEEE PVSC*, (2010) in Press.
- (34) H. Deckman, C. Wronski, H. Witzke, E. Yablonovith, *Proc. 16th IEEE PVSC*, 1425 (1982)
- (35) H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamana, Y. Hayashi, *IEEE Electron Device Letter*, EDL-4 157 (1983)
- (36) W. Y. Kim, A. Shibata, Y. Kazama, M. Konagai, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 311 (1989)
- (37) K. Sato, Y. Gotoh, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, *Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 40 233 (1990)
- (38) 例えばS. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films*, 516 4613 (2008)
- (39) T. Oyama, *Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd.*, 57 83 (2007)
- (40) Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 L303 (2001)
- (41) Y. Nasuno et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 497 (2002)
- (42) L. Feitknecht, J. Steinhauser, R. Schlüchter, S. Faÿ, D. Dominé, E. Vallat-Sauvin, F. Meillaud, C. Ballif, A. Shah, *Tech. Dig. PVSEC-15*, 473 (2005)
- (43) M. Kambe, M. Fukawa, N. Taneda, Y. Yoshikawa, K. Sato, K. Ohki, S. Hiza, A. Yamada, M. Konagai, *Proc. 3rd World Conference Photovoltaic Energy Conversion*, [2]1812 (2003)
- (44) M. Konagai, S. Hiza, K. Ohki, A. Yamada, *Proc. 3rd World Conference Photovoltaic Energy Conversion*, [2]1605 (2003)
- (45) K. Sato, *PVSEC-12*, (2001, Jeju, Korea) not printed.
- (46) N. Taneda, T. Oyama, K. Sato, *Tech. Dig. PVSEC-17*, 309 (2007)
- (47) M. Kambe, K. Masumo, N. Taneda, T. Oyama, K. Sato, *Tech. Dig. PVTEC-17*, (2007) 161.
- (48) N. Taneda, K. Masumo, M. Kambe, T. Oyama, K. Sato, *Proc. 23rd EU-PVSEC*, 2084 (2008)
- (49) M. Kambe, A. Takahashi, N. Taneda, K. Masumo, T. Oyama, K. Sato, *Proc. 33rd IEEE PVSC*, Print ISBN: 978-1-4244-1641-7 (2008)
- (50) J. Krc, M. Zeman, F. Smole, M. Topic, *Thin Solid Films*, 451 452, 298 (2004)
- (51) M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, N. Taneda, K. Masumo, A. Takahashi, T. Ikeda, T. Oyama, M. Kondo, K. Sato, *Proc. 34th IEEE PVSC*, Print ISBN: 978-1-4244-2949-3 (2009)
- (52) M. Kambe, N. Taneda, K. Masumo, S. Higashi, A. Takahashi, W. Nishida, T. Ikeda, T. Oyama, K. Sato, T. Matsui, H. Sai, M. Kondo, *Proc. 24th EU-PVSEC*, 2290 (2009)
- (53) A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. A. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, *Appl. Phys. Express*, 3, 051102 (2010)