

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. August 2010 (05.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/086136 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/0236 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000441

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2010 (26.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 006 719.1
29. Januar 2009 (29.01.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstr. 10,
55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOCKMEYER,
Matthias** [DE/DE]; Weissliliengasse 23, 55116 Mainz
(DE). **RUDIGER, Eveline** [DE/DE]; Martin-Kirchner-
Str. 28, 55128 Mainz (DE).

(74) Anwalt: **BERNGRUBER, Otto**; Haft, von Puttkamer,
Berngruber, Karakatsanis, Türkenstr. 9, 80333 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THIN-FILM SOLAR CELL

(54) Bezeichnung : DÜNNSCHICHTSOLARZELLE

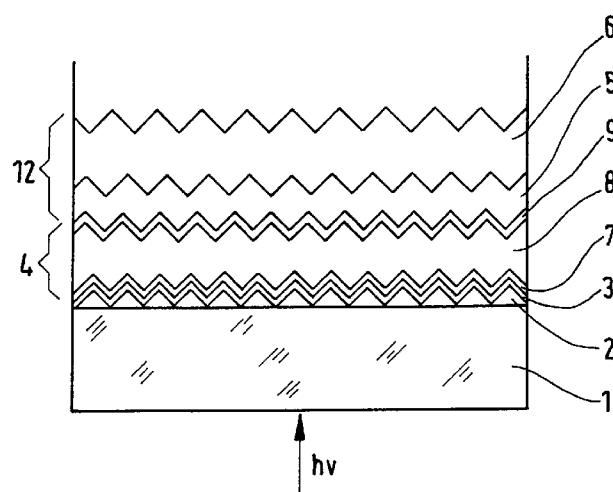


FIG.1

(57) Abstract: A thin-film solar cell comprises a transparent substrate (1) onto which a structured layer (2) having a periodical pattern (10) of elevations and/or depressions is applied, a plurality of layers, including a front electrode layer (3), optionally a buffer layer, at least one semiconductor layer (4) and a backing electrode layer (12) being deposited onto the structured layer one by one. In special cases, one or more additional functional layers, such as a diffusion barrier, can be deposited above or below the structured layer (2). The structured layer (2) is produced by embossing or printing a layer which is produced according to the sol gel method. The structured layer (2) has a refractive index greater than the refractive index of the substrate (1) and not more than the refractive index of the front electrode layer (3). The distance (a) between the elevations and/or depressions of adjacent periodical patterns (10) is in the submicrometer range.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/086136 A2



Eine Dünnschichtsolarzelle weist ein transparentes Substrat (1) auf, auf das eine strukturierte Schicht (2) mit einem durch Erhöhungen und/oder Vertiefungen gebildeten periodischen Muster (10) auf gebracht ist, auf die nacheinander mehrere Schichten, einschließlich einer Frontelektrodenschicht (3), ggf. einer Pufferschicht, wenigstens einer Halbleiterschicht (4) und einer Rückelektrodenschicht (12) abgeschieden werden. In Sonderfällen können eine oder mehrere weitere Funktionsschichten, wie bspw. eine Diffusionsbarriere, ober- oder unterhalb der strukturierten Schicht abgeschieden werden. Die strukturierte Schicht (2) wird durch Prägen oder Drucken einer Schicht gebildet, die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt ist. Die strukturierte Schicht (2) weist eine Brechzahl auf, die größer als die Brechzahl des Substrat (1) und höchstens so groß wie die Brechzahl der Frontelektrodenschicht (3) ist. Der Abstand (a) zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen benachbarter periodischer Muster (10) liegt im Submikrometer-Bereich.

Dünnschichtsolarzelle

Die Erfindung bezieht sich auf eine Dünnschichtsolarzelle nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Dünnschichtsolarzellen bzw. dünne Solarzellen basierend auf einer Siliziumhalbleiterschicht kommen nicht ohne lichtstreuende Maßnahmen aus, da Silizium ein indirekter Halbleiter ist und eine Mindestschichtdicke im Bereich mehrerer 100 μm für eine vollständige Lichtabsorption benötigt.

Auf der anderen Seite spielen Dünnschichtsolarzellen basierend auf einer Verbundhalbleiter-Schicht, wie II-VI-Halbleiter (bspw. Cadmium-Tellurid) oder I-III-VI₂-Halbleiter (bspw. Kupfer-Indium-Diselenid) aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades eine immer größer werdende Rolle. Da sie direkte Halbleiter sind, sind sie in der Lage, Licht bereits mit einer Schichtdicke von wenigen μm vollständig zu absorbieren. Materialeinsparungen, insbesondere risikoreiche Elemente, wie bspw. Indium und eine Reduktion der Kosten werden jedoch auch für Verbundhalbleiter-Schichten immer wichtiger.

Um den Weg des Lichts in der Halbleiterschicht zu verlängern und so den Wirkungsgrad zu erhöhen bzw. die Halbleiterschicht dünner ausbilden zu können, werden sog. „light-trapping“-eingesetzt, welche die optische Weglänge erhöhen. Das beinhaltet verschiedene Maßnahmen, wie bspw. das Einbringen einer zusätzlichen Reflektorschicht an der Solarzellenrückseite, eine Strukturierung der Frontelektrode

bzw. lichtzugewandten Oberfläche der Halbleiterschicht bzw. Strukturierung der Rückelektrodenschicht. Vorteilhaft ist die Erreichung einer Strukturierung über eine Zwischenschicht gegenüber der direkten Strukturierung von Funktionsschichten, wie bspw. direktes Ätzen der Frontelektrode, da so die Struktur unabhängig von weiteren Funktionen bei gleichzeitig höherem Freiheitsgrad realisiert werden kann.

Dazu ist aus Journal of Non-Cystralline Solids 218(1997) 391-394 eine Dünnschichtsolarzelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt.

Dabei wird auf ein Substrat aus Glas nach dem Sol-Gel-Verfahren eine Schicht aus Kieselsäure(SiO_2)-Gel aufgebracht, in die ein periodisches Muster geprägt wird, um eine strukturierte Schicht zu erhalten, die ein Textur-Templat oder Matrice für die darauf z. B. durch Abscheidung aus der Gasphase, Sputtern oder dergleichen abgeschiedenen Schichten bildet, um schließlich die Reflektorschicht mit der strukturierten Oberfläche zu versehen. Als Muster werden in dieser Literaturstelle Pyramiden mit einer Periode, d. h. mit einem Abstand benachbarter Pyramidenspitzen von 10 μm beschrieben. Über die gezielte Wahl der Periodenlänge im μm -Bereich und das Aspektverhältnis wird eine geometrisch optimierte Lichtfallenstruktur erzeugt, welche die Ausbeute der Dünnschichtsolarzelle erhöhen soll.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Stromsammlung und damit den Wirkungsgrad von Solarzellen wesentlich zu erhöhen.

Dies wird erfindungsgemäß durch die im Anspruch 1 gekennzeichnete Solarzelle erreicht. Das heißt für Solarzellen (mit Superstratkonfiguration) weist die strukturierte Schicht

eine Brechzahl auf, die größer ist als die Brechzahl des Substrats und höchstens so groß wie die Brechzahl der Frontelektrodenschicht, die auf der strukturierten Schicht abgeschieden ist. Vorzugsweise weist die strukturierte Schicht ein periodisches Muster auf, wobei die Periode, also der Abstand zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen benachbarter periodischer Muster vorzugsweise im Submikrometer-Bereich liegt.

In besonderen Ausführungsformen können ober- oder unterhalb der strukturierten Schicht eine oder mehrere Funktionsschichten, wie bspw. eine Diffusionsbarriere, abgeschieden sein. In einer weiteren Ausführungsform kann eine solche Funktionsschicht - oberhalb oder unterhalb der strukturierten Schicht - auch eine weitere SolGel-Schicht mit einer höheren bzw. niedrigeren Brechzahl als die der strukturierten Schicht sein.

Je nach der Brechzahl des Substrats und der Brechzahl der Frontelektrodenschicht beträgt die Brechzahl der strukturierten Schicht zwischen 1,3 und 2, vorzugsweise 1,4 bis 1,9 und insbesondere 1,6 bis 1,8.

Das transparente Substrat kann flexibel oder steif sein. Es kann dazu aus Glas, Glaskeramik oder einem transparenten Polymer, z. B. Polyimid bestehen.

Die Frontelektrodenschicht kann ein transparentes, elektrisch leitfähiges Metalloxid, wie Zink- oder Zinn-Oxid sein. Sie kann jedoch auch durch eine hoch dotierte Teilschicht an der dem Substrat zugewandten Seite der Halbleiterschicht gebildet sein.

In Sonderfällen kann eine Diffusionsbarriere, wie beispielsweise Siliziumnitrid (SiN_x), oder eine bzw. mehrere andere Funktionsschichten unter- oder oberhalb der strukturierten Schicht aufgebracht werden. In diesem Fall wird die Brechzahl entsprechend angepasst.

Bei der erfindungsgemäßen Solarzelle werden auf das mit der strukturierten Schicht versehene Substrat nacheinander mehrere Schichten abgeschieden, insbesondere eine Frontelektrodenschicht, eine Halbleiterschicht und eine Rückelektrodenschicht. Dabei können noch weitere Schichten vorgesehen sein, beispielsweise eine Pufferschicht, eine weitere Halbleiterschicht und/oder die erwähnte Diffusionsbarriere. Auch können die Schichten aus Teilschichten zusammengesetzt sein, beispielsweise die Rückelektrodenschicht aus einer transparenten, elektrisch leitfähigen Teilschicht und einer reflektierenden Teilschicht. Auch kann die Rückelektrodenschicht durch eine Teilschicht, insbesondere eine hochdotierte, elektrisch leitende Teilschicht der Halbleiterschicht gebildet sein.

Wenn das Substrat aus Glas oder Glaskeramik mit einer Brechzahl von etwa 1,5 besteht und die Frontelektrodenschicht aus einem Metalloxid, wie Zink- oder Zinn-Oxid mit einer Brechzahl von 1,9 bis 2,0 wird erfindungsgemäß die Brechzahl der strukturierten Schicht auf 1,6 bis 1,8, insbesondere ca. 1,7 eingestellt.

Das Substrat der erfindungsgemäßen Solarzelle kann ein Kalk-Natron-, Borosilicat- oder Aluminosilicatglas sein.

Das Kalk-Natron-Glas enthält vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-%

SiO₂, 0 bis 5 Gew.-% Al₂O₃, 3 bis 30 Gew.-% R₂O, 3 bis 30 Gew.-% R'O sowie weitere Bestandteile von 0 bis 10 Gew.-%, wobei R mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Li, Na und K besteht, und wobei R' mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mg, Ca, Sr, Ba und Zn besteht, oder

50 bis 76 Gew.-% SiO₂, 0 bis 5 Gew.-% Al₂O₃, 6 bis 25 Gew.-% R₂O, 6 bis 25 Gew.-% R'O sowie weitere Bestandteile von 0 bis 10 Gew.-%, wobei R mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Li, Na und K besteht, und wobei R' mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mg, Ca, Sr, Ba und Zn besteht, oder

mindestens 0,1 Gew.-% Al₂O₃, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% Al₂O₃.

Das Borosilicatglas enthält vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% SiO₂, 1 bis 10 Gew.-% Al₂O₃, 5 bis 20 Gew.-% B₂O₃, 2 bis 10 Gew.-% R₂O und 0 bis 10 Gew.-% an weiteren Bestandteilen, wobei R mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Li, Na und K besteht, oder

70 bis 83 Gew.-% SiO₂, 1 bis 8 Gew.-% Al₂O₃, 6 bis 14 Gew.-% B₂O₃, 3 bis 9 Gew.-% R₂O und 0 bis 10 Gew.-% an weiteren Bestandteilen, wobei R mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Li, Na und K besteht.

Das Aluminosilicatglas enthält vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-% SiO₂, 10 bis 25 Gew.-% Al₂O₃, 0 bis 5 Gew.-% B₂O₃, 0 bis 2 Gew.-% R₂O, 3 bis 25 Gew.-% R'O sowie weiteren Bestandteilen von 0 bis 10 Gew.-%, wobei R mindestens ein Element ist, das aus der

Gruppe ausgewählt ist, die aus Li, Na und K besteht, und wobei R' mindestens ein Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mg, Ca, Sr, Ba und Zn besteht, oder

mindestens 0,5 Gew.-% B_2O_3 .

Insbesondere bei Glas- und Glaskeramik kann die strukturierte Schicht zugleich eine Diffusionsbarriere darstellen, die eine Diffusion von Alkali aus dem Glas in die Dünnschichtsolarzelle verhindert.

Wie festgestellt werden konnte, tritt bei den bekannten Solarzellen beim Lichteinfall eine Reflektion des Lichts an der der Frontelektrodenschicht zugewandten Seite des Substrats auf. Diese Reflektion wird erfindungsgemäß reduziert, wodurch eine signifikante Steigerung des Solarzellenwirkungsgrades erreicht wird.

Durch die Periode des Musters und Beschaffenheit der strukturierten Schicht, die vorzugsweise im Submikrometer-Bereich liegt, wird das durch das Substrat einfallende Licht in einem größeren Raumwinkel gebeugt.

Vorzugsweise beträgt die Periode des Musters der strukturierten Schicht weniger als 800 nm, insbesondere 100 bis 300 nm.

Das Aspektverhältnis, also das Verhältnis aus der Höhe der Erhöhungen bzw. der Tiefe der Vertiefungen des Musters zu deren Abstand voneinander beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2, insbesondere 0,1 bis 0,6. Das heißt, das Muster ist relativ flach, um das Licht in einem flachen Winkel zu beugen.

Die mittlere Schichtdicke der strukturierten Schicht kann 0,05 bis 20 μm , insbesondere 0,1 bis 1,0 μm betragen.

Auf das periodische Muster der strukturierten Schicht im Submikrometer-Bereich sind vorzugsweise durch Erhöhungen und/oder Vertiefungen gebildete periodische Überstrukturen aufmoduliert, die eine Periode, also einen Abstand zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen von mehr als 1 μm , insbesondere 5 bis 20 μm aufweisen. Durch die aufmodulierten Überstrukturen der strukturierten Schicht wird eine zusätzliche Lichtstreuung erreicht. Das Aspektverhältnis der Überstrukturen kann ebenfalls 0,01 bis 2, insbesondere 0,1 bis 0,5 betragen.

Die periodischen Muster im Submikrometer-, also Nanometer-Bereich und/oder die aufmodulierten periodischen Überstrukturen sind vorzugsweise isotrop, also richtungsunabhängig ausgebildet. Dazu können die periodischen Muster im Submikrometer-Bereich und/oder die aufmodulierten periodischen Überstrukturen durch Kreuzgitter, Mottenaugen, Pyramiden oder invertierte Pyramiden gebildet sein.

Die strukturierte Schicht wird vorzugsweise durch ein glasiges, also amorphes, hybridpolymeres, nanokristallines und/oder teilkristallines Metalloxid- und/oder Halbmetalloxid-Netzwerk gebildet.

Die strukturierte Schicht kann aus Siliziumdioxid oder einem anderen Halbmetalloxid bestehen und transparente Metalloxide enthalten. Das Siliziumdioxid kann in amorpher oder hybridpolymerer Form vorliegen, also organische Restbestandteile aufweisen. Ein Hybridpolymer ist dabei ein vernetzendes bzw. vernetztes, polymeres Material aus

organischen und anorganischen Bestandteilen. Organische Restbestandteile können z.B. Methyl, Ethyl oder Phenyl-Gruppen sein. Ferner kann die Schicht Polysiloxane enthalten oder deren Zersetzungsprodukte.

Die transparenten Metalloxide liegen in der Schicht vorzugsweise als amorphe, teilkristalline oder kristalline Nanopartikel vor, welche eingebunden in ein amorphes SiO_2 - bzw. mit organischen Restbestandteilen funktionalisiertes SiO_2 -Netzwerk sind. Eine typische Partikel- bzw. Kristallitgröße der Metalloxide ist 0,5 - 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm, besonders bevorzugt 2 - 20 nm.

Die transparenten Metalloxide können Titandioxid (TiO_2) , Zirkondioxid (ZrO_2), Nioboxid (NbO_2), Manganoxid (MnO_2 , Mn_2O_3) Hafniumoxid (HfO_2), Germaniumoxid (GeO_2), Calcium- bzw. Magnesium- bzw. Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid, Aluminiumoxid (Al_2O_3) , Zinkoxid (ZnO), Zinnoxid (SnO_2) , Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), Samariumoxid (Sm_2O_3), Lanthanoxid (La_2O_3), Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) und/oder Boroxid (B_2O_3) sein. Das Zinkoxid kann dabei Indium-, Antimon- oder Aluminium dotiertes Zinkoxid sein.

Mit diesen Metalloxiden kann die Brechzahl der strukturierten Schicht exakt eingestellt werden. So beträgt die Brechzahl von Titanoxid in der Anatase-Kristallmodifikation beispielsweise 2,54.

Die strukturierte Schicht wird nach dem Sol-Gel-Verfahren aus hydrolysier- und kondensierbaren Silizium- und gegebenenfalls Titan-, Zirkon-, Niob-, Aluminium-, Zink-, Germanium-, Magnesium-, Calcium- und Zinn-Verbindungen der allgemeinen Formeln SiORxR'y , TiORxXy , ZrORxXy , NbORxXy , AlORxXy , ZnORxXy , GeORxXy

MgOR_xX_y , CaOR_xX_y und/oder SnOR_xX_y hergestellt, worin 0 Sauerstoff und R und R' gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen oder R' Wasserstoff ist, X ein Halogenid, vorzugsweise Chlor, ist und x und y zusammen die Anzahl der Restvalenzen bilden, wobei z. B. bei Si die Anzahl der Valenzen insgesamt 4 beträgt. Organische Reste können beispielsweise Methyl, Ethyl, Phenyl, Propyl, Butyl sein.

Für die Siliziumalkoholatvorstufen $\text{SiOR}_x\text{R}'_y$ werden weiterhin Verbindungen eingesetzt, worin 0 Sauerstoff und R und R' gleiche oder unterschiedliche organische Reste sind, welche teilweise thermische bzw. photochemisch über eine radikalische und oder ionische Polymerisationsreaktion vernetzt werden können. Organisch vernetzbare Gruppen sind z.B. 3-Glycidoxypropyl, 3-Methacryloxypropyl, Allyl und Vinyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Verbindungen wie 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, Allyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan.

Als Haftvermittler zum Substrat können der einen Lack bildenden Formulierung, mit der die strukturierte Schicht gebildet wird, Aminosilane wie beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan, zugegeben werden.

Die hydrolysierten und polykondensierten Sol-Gel-Vorstufen können amorph oder kristallin sowie molekular- oder kolloidal-dispers sein, wobei die Teilchengröße dieser Vorstufen vorzugsweise weniger als 20 nm beträgt. Diese Teilchengröße kann durch Kleinwinkelstreuung (SAXS), dynamische Lichtstreuung

(DLS) und/oder Fraunhofer-Beugung ermittelt werden.

In besonderen Ausführungsformen können die Metalloxide auch direkt als Nanopartikel eingebracht werden. Vorzugweise werden hierfür redispergierbare Nanopartikel oder deren kolloid-disperse Dispersion in Wasser, Alkoholen oder apolaren Lösungsmitteln verwendet. Wahlweise kann auch von den Hydroxiden, Acetaten oder Propionaten der Metalloxide wie z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{acetat})_3$, $\text{Sm}(\text{acetat})_3$, $\text{Gd}(\text{propionat})_3$ ausgegangen werden.

Zur Stabilisierung der reaktiven Metalloxidvorstufen, insbesondere der Alkoholate können Komplexbildner wie beta-Diketonate wie z.B. Acetylaceton, beta-Carbonylcarbonsäureester wie z.B. Acetessigsäureethylester, Carbonsäuren, wie Propionsäure, oder Methoxyethoxyessigsäure, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Diöle wie z.B. Pentandiol und polymerisierbare Liganden wie Methacrylsäure oder Acrylsäure eingesetzt werden.

Die Hydrolyse der Sol-Gel-Vorstufen, insbesondere der Alkoholate, erfolgt in der Regel unter neutralen bzw. sauren Bedingungen. Saure Bedingungen werden beispielsweise durch die Zugabe von Mineralsäure wie HCl , HNO_3 , H_2SO_4 und H_3PO_4 eingestellt. Wahlweise kann auch eine Hydrolyse oder Vorhydrolyse unter essigsäuren Bedingungen erfolgen.

In besonderen Ausführungsformen werden zur Hydrolyse organische Säure wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure eingesetzt.

In einer speziellen Ausführungsform kann der Lösung, mit der die strukturierte Schicht gebildet wird, ein zusätzlich vernetzbares organisches Monomer zugesetzt werden. Solche Additive können

beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Hexandioldiacrylat oder Trimethylolpropantriacrylat sein.

Auch können der Formulierung, mit der die strukturierte Schicht gebildet wird, dem Fachmann bekannte Verlaufvermittler wie beispielsweise das Polyacrylate BYK 359 oder BYK 301 zugesetzt werden.

In einer speziellen Ausführungsform der Lackformulierung, mit der die strukturierte Schicht gebildet wird, kann zur Einstellung eines speziellen Abtrocknungsverhaltens und einer speziellen Thixotropie ein Polysiloxan zugegeben werden.

Um das Ablöseverhalten bzw. Reaktionen und/oder die Adhäsion der Lackformulierung mit dem polymeren oder silikonbasierten Stempelmaterials zu minimieren bzw. zu unterdrücken, können der Prägelackformulierung Fluorsilane wie beispielsweise 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan, oder andere fluororganische Verbindungen zugesetzt werden.

Um eine photochemische Härtung der strukturierten Dünnschichten durchführen zu können, werden den Sol-Gel-Beschichtungslösungen, also der besagten Formulierung, Photoinitiatoren zugegeben, welche z.B. eine radikalische Polymerisations- bzw. Vernetzungsreaktion bei Ally-, Vinyl-, Methacrylat- oder Acrylat-Gruppen starten können. Sollen Epoxydgruppen photochemisch vernetzt werden, so können kationische Startersysteme eingesetzt werden. Gängige dem Fachman photochemisch anregbare Startersysteme können z.B 1-Hydroxycyclohexyl-benzophenon (Irgacure 184), Benzophenon,

Mischungen aus 1-Hydroxycyclohexyl-benzophenon und Benzophenon, Phosphinoxidphenyl bis (2,4,6-trimethylbenzoyl) sein. Durch die Wahl des Startersystems kann die Anregungswellenlänge von 200 - 500 nm variiert und jeweils spezifisch eingestellt werden.

Für eine thermische Härtung wird den Solen beispielsweise der Katalysator 1-Methylimidazol zugegeben.

Die strukturierte Schicht kann durch Prägen oder Drucken auf dem Substrat gebildet werden.

Zum Prägen wird das Substrat zunächst mit dem Sol beschichtet, beispielsweise durch Tauchbeschichtung, Walzenauftrag, Fluten oder Sprühen. Zur Serienproduktion wird dabei der Walzenauftrag vorgezogen.

Aus dem auf das Substrat aufgetragenen wässrigen, lösungsmittelhaltigen Sol wird das Lösungsmittel zumindest teilweise verdampft, um einen prägbaren teilweise noch niedrigviskosen oder bereits höher viskosen getrockneten Gelfilm auf dem Substrat zu bilden. Der aufgetragene viskose Gelfilm wird dann geprägt und ausgehärtet.

Zur Aushärtung können dabei Strahlquellen oder deren Kombinationen verwendet werden, welche im UV-, im sichtbaren Wellenlängenbereich bzw. NIR-IR oder IR -Bereich emittieren.

Als Prägeform kann beispielsweise eine polymere Folie an einem Prägestempel oder einem Prägezylinder verwendet werden.

Zur Herstellung der Prägeform wird z. B.

interferenzlithographisch das periodische Muster, mit dem die strukturierte Schicht auf dem Substrat versehen werden soll, auf einen Master z. B. aus Nickel erzeugt und von ihm auf die polymere Folie übertragen. Die polymere Folie weist damit das Negativ des periodischen Musters und das Aspektverhältnis der strukturierten Schicht auf, und falls die strukturierte Schicht Überstrukturen enthält, auch das Negativ der Überstrukturen und deren Aspektverhältnis.

Die polymere Folie kann aus einem gummielastischem Material, z. B. Silikongummi bzw. Silikonkautschuk oder einem perfluorierten Polymer bestehen. Der Anpressdruck beim Prägen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 2 bar. Bei einem höheren Druck kann das Substrat beschädigt werden.

Das Prägen kann im Vakuum durchgeführt werden, um zu verhindern, dass sich in den Vertiefungen des geprägten Gelfilms Flüssigkeit ansammelt, die die Struktur der strukturierten Schicht verändern kann. Auch kann dazu eine poröse Prägeform verwendet werden, die diese Flüssigkeit aufnimmt.

Im Besonderen wird der Schichtauftrag und Prägevorgang quasi kontinuierlich in einem Roll-to-Plate-Verfahren im Reinraum appliziert unter Reinraumatmosphäre. Typische Prozessgeschwindigkeiten liegen zwischen 0,1 m bis 10 m pro Minute.

In der Regel wird der Nassfilm bereits vor dem eigentlichen Prägevorgang mittel UV bzw. IR - Strahlung oder thermisch vorgetrocknet bzw. vorgehärtet.

Während die Prägeform gegen den plastischen Gelfilm auf dem Substrat gedrückt wird, wird der Gelfilm ebenfalls gehärtet, um die zu übertragende Struktur zu fixieren. Wahlweise kann die Aushärtung auch durch den Prägestempel mittel UV-Licht oder IR-Strahlung erfolgen. Eine Härtung mit anderen Strahlquellen wie hochenergetischer Strahlung ist ebenfalls möglich. In der Regel schließt sich nach der Vorhärtung vor dem Prägevorgang und der Aushärtung während des Prägevorgangs noch eine Nachhärtung an.

Das Voraushärten, das Härten während des Prägevorgangs das endgültige Aushärten kann beispielsweise thermisch und/oder mit UV-Licht bzw. IR-Strahlung erfolgen. Dazu kann der Gelfilm, während er gegen die Prägeform gedrückt ist, beim Voraushärten zunächst auf 50 bis 140°C erwärmt werden. Nach einer Dauer des Voraushärtens von vorzugsweise 0,1 Sekunden bis 1 Minute ist die Prägestruktur fixiert, sodass die Prägeform von der strukturierten Schicht auf dem Substrat entfernt werden kann.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, eine Härtung mittels UV-Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 - 300 nm durchzuführen, da hierdurch eine ausreichend hohe Prozessgeschwindigkeit gewährleistet ist. Auch ist es hierdurch möglich, eine exakte und defektfreie Struktur-Abformung zu erreichen.

Mit anorganischen, hybridpolymeren oder organischen nur thermisch vernetzbaren Systemen, welche keine photochemisch polymerisierbaren Funktionalitäten enthalten, ist dies nicht mit ausreichend hoher Prozessgeschwindigkeit möglich. Bevorzugt werden hierfür Beschichtungssol-Formulierungen, welche auf Methylmethacrylat- bzw. Acrylat- bzw. Vinyl-gruppen funktionalisierten Partikeln und Silanen basieren.

Zur Erreichung einer ausreichend langen Lebensdauer der Solarzelle ist es allerdings notwendig, eine glasig-kristalline strukturierte Schicht mit einem geringen bis keinem Restorganikanteil als Strukturtemplat zu verwenden. Deshalb ist ein Ausbrand der Organik erforderlich, um die erfindungsgemäßen glasig-nanokristallinen Komposit-Schichten, welche bevorzugt einem Restorganikanteil < 5 Masse-% aufweisen, zu erhalten.

Dazu können die vorstehend genannten organischen Reste R, R' der Verbindungen, aus denen das Sol und damit der Gelfilm gebildet wird, bei erhöhter Temperatur und/oder unter UV-Strahlung abspaltbare Reste sein, beispielsweise Epoxy- oder Methacrylat-Reste, um die Aushärtetemperatur herabzusetzen.

Dies bedingt allerdings in der Regel, dass aufgrund des hohen Restorganikgehaltes in den Solen die Schichten einem hohen Schrumpf ausgesetzt sind, welcher die geprägte Struktur nivellieren kann. Auch können aufgrund der starken Schrumpfungsspannung Risse in den Schichten entstehen. Auch bedingt ein hoher Organikanteil einen hohen Grad an Restporosität, welcher oft zu einer porösen Schicht nach Organikausbrand führt und die Brechzahl der Schicht deutlich erniedrigt.

Erstaunlicherweise zeigte sich dabei, dass über eine UV-Härtung der Schichten und eine anschließende thermische Aufarbeitung der erfindungsgemäß strukturierten Schichtsysteme glasig-kristalline Schichten erhalten werden konnten, welche eine ausreichend hohe Strukturgröße zur Eignung als Strukturtemplat für hocheffiziente Dünnschichtsolarzellen darstellen.

Die endgültige Aushärtung kann dann bei einer Temperatur von

vorzugsweise 400 bis 900 °C durchgeführt werden, wenn das Substrat z. B. Glas oder Glaskeramik und damit entsprechend temperaturstabil ist.

Metallsubstrate könne wahlweise unter Schutzgasatmosphäre ausgehärtet werden.

Demgegenüber wird bei einem Substrat aus einem Polymer z. B. Polyimid, aufgrund der geringen Temperaturstabilität eine Aushärtetemperatur von normalerweise höchstens 300°C, insbesondere höchstens 200°C, angewendet.

Um die Anbindung des Gelfilms an die Prägeform beim Entfernen der Prägeform von der strukturierten Schicht zu verhindern, kann die Prägeform, also beispielsweise die Prägefolie, mit Tensiden oder dergleichen entnetzenden Verbindungen versehen werden, beispielsweise mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen, fluorierten Silanen oder dergleichen.

Ferner kann das Substrat einer Vorbehandlung unterworfen werden, um die Haftung der strukturierten Schicht an dem Substrat zu verbessern. So kann ein Primer verwendet werden, z. B. bei Glas oder Glaskeramik als Substrat ein Epoxysilan oder eine flammenpyrolytisch abgeschiedene Silizium-Oxidschicht. Bei einem Polymer-Substrat kann z. B. eine Corona-Behandlung vor dem Aufbringen des Sols durchgeführt werden.

Anstelle des Beschichtens des Substrats mit dem Sol und Prägen des Gelfilms auf dem Substrat kann das Substrat auch durch Bedrucken mit der strukturierten Schicht versehen werden. In der Druckform, die ein Zylinder oder eine Platte sein kann,

kann dann vertieft das Negativ des periodischen Musters mit dem Aspektverhältnis der strukturierten Schicht vorgesehen sein, und falls die strukturierte Schicht Überstrukturen enthält, auch das Negativ der Überstrukturen und deren Aspektverhältnis.

Die strukturierte Schicht wird durch Bedrucken des Substrats mit der mit dem Gel versehenen Druckform, Halten der Druckform gegen das Substrat während des Voraushärtens der strukturierten Schicht, Entfernen der Druckform von der vorausgehärteten gedruckten strukturierten Schicht und endgültige Aushärtung der strukturierten Schicht gebildet.

Das Voraushärten und endgültige Aushärten kann dabei in gleicher Weise durchgeführt werden, wie vorstehend im Zusammenhang mit dem Prägen beschrieben. Gleiches gilt für die Vorbehandlung der Druckform und des Substrats.

Die Halbleiterschicht der erfindungsgemäßen Dünnschichtsolarzelle besteht vorzugsweise aus einem Halbleiter auf Silizium-Basis, also insbesondere amorphem sowie mono-, nano- oder polykristallinem Silizium, oder einem Verbundhalbleiter. Der Verbundhalbleiter besteht vorzugsweise aus II-VI Halbleitern, wie Cadmium-Tellurid, oder I-III-VI₂-Halbleitern, wie $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y, \text{Se}_{1-y})_2$, wobei x und y 0 bis 1 ist.

Die Rückelektrodenschicht, die sowohl elektrisch leitfähig als auch hoch reflektierend sein muss, kann eine Metallschicht beispielsweise aus Titan, Palladium, Nickel, Wolfram, Vanadium, Molybdän, Silber, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen sein oder ein Schichtstapel z. B. bestehend aus einem transparenten elektrisch leitfähigen Metalloxid, wie bspw. Zinn- oder Zinkoxid, und einer Metallschicht, wie Titan, Palladium,

Nickel, Wolfram, Vanadium, Molybdän, Silber, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen.

In besonderen Ausführungsformen können die Funktionalitäten der Rückelektrode auch getrennt werden. In diesem Falle kann die Metallschicht durch eine weiße Farbschicht ersetzt werden, wobei die leitfähige Schicht der Rückelektrode dann durch eine vorgeschaltete Schicht aus einem transparenten elektrisch leitfähigen Metalloxid realisiert wird oder die Halbleiterschicht eine hochdotierte, elektrisch leitende Teilschicht vor der weißen Farbschicht aufweisen kann. Die weiße Farbschicht kann z.B. aus Titandioxid oder Bariumsulfat bestehen.

Die erfindungsgemäße Solarzelle zeichnet sich durch eine deutlich erhöhte Stromsammlung, also Erhöhung des Kurzschlussstromes und damit einen hohen Wirkungsgrad aus.

Nachstehend ist die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung beispielhaft näher erläutert. Darin zeigen jeweils schematisch:

Figur 1 einen Querschnitt durch einen Teil einer Dünnschichtsolarzelle;

Figur 2 eine Draufsicht auf einen Teil der strukturierten Schicht auf dem Substrat; und

Figur 3 einen Querschnitt entlang der Linie III-III in Figur 2.

Gemäß Figur 1 besteht die Solarzelle aus einem transparenten, elektrisch isolierenden Substrat 1, beispielsweise einer

Glasscheibe, auf dem die erfindungsgemäße strukturierte Schicht 2 abgeschieden ist.

In besonderen Ausführungsformen kann ober- oder unterhalb der strukturierten Schicht eine weitere Funktionsschicht aufgebracht sein, wie bspw. eine Diffusionsbarriere.

Auf dem mit der strukturierten Schicht 2 versehenen Substrat 1 sind nacheinander eine transparente Frontelektrodenschicht 3, eine Halbleiterschicht 4, eine transparente Rückelektrodenteilschicht 5 und eine reflektierende Rückelektrodenteilschicht 6 durch Gasphasenabscheidung, Sputtern oder dergleichen abgeschieden. Die Rückelektrodenteilschichten 5 und 6 bilden die Rückelektrodenschicht 12 der Solarzelle.

Gegebenenfalls kann die Rückelektrode auch mittels einer Schicht gebildet werden. In besonderen Ausführungsformen ist zwischen der Frontelektrode 3 und der Halbleiterschicht 5 eine Pufferschicht oder andere Halbleiterschicht eingebracht.

Die Halbleiterschicht 4 kann gegebenenfalls eine positiv-dotierte Teilschicht 7, eine intrinsische Teilschicht 8 und eine negativ-dotierte Teilschicht 9 aufweisen.

Die strukturierte Schicht 2 auf dem Substrat 1 bildet damit ein Textur-Templat für die übrigen Schichten 3 bis 6, die auf ihr nacheinander abgeschieden werden. Auf diese Weise wird die Rückelektrodenschicht 12 mit einer strukturierenden Oberfläche versehen, die das auftreffende Licht streut. Außerdem tritt das Licht bei (möglichst absorptionslosem) Durchgang durch die strukturierten Schichten 2 und 3 in einem größeren Streuwinkel

in die Halbleiterschicht 4 ein.

In besonderen Ausführungsformen kann die strukturierte Schicht auch in sog. „Multijunction-Devices“, allen voran die sog. Tandemstruktur, eingesetzt werden.

Wie aus Figur 2 und 3 ersichtlich, weist die strukturierte Schicht 2 ein periodisches Muster 10 auf, das durch Erhöhungen in Form von Pyramiden mit quadratischer Grundfläche gebildet wird. Die Pyramiden sind in einem Abstand (Periode) a von z. B. 200 nm voneinander angeordnet.

Das Aspektverhältnis, also die Höhe der Pyramiden zum Abstand a ist z. B. 0,5.

Durch die Erhöhungen im Abstand von z.B. 200 nm weist die Schicht 2 eine Textur auf, sodass das einfallende Licht $h\nu$ an der strukturierten Schicht 2 gestreut wird.

Außerdem weist die strukturierte Schicht 2 Überstrukturen in Form von im Querschnitt z. B. V-förmigen Erhöhungen auf, die mit einer Periode, also einem Abstand b von z. B. 2 μm voneinander angeordnet sind, welche als Beugungsgitter dienen können. Das Aspektverhältnis, also die Höhe der Erhöhungen der Überstruktur 11 zum Abstand b kann z. B. 0,1 betragen.

An der Rückelektrodenschicht 12 werden damit korrespondierende Vertiefungen in Form invertierter Pyramiden mit einem Abstand von 200 nm gebildet, die reflexionserhöhend wirken, ferner V-förmige Vertiefungen, die zu einer weiteren Streuung des Lichts führen.

Beispiele

Lackformulierung 1:

In einem Gefäß werden 50 g Isopropanol, 100g (0,40 mol), Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMS), 25,0 g (0,12 mol) Tetraethoxysilan (TEOS) und 0,1 g Paratoluolsulfonsäure, gelöst in 2 g Wasser, vorgelegt. Die Lösung wird 1 h gerührt. Zu dieser Lösung wird anschließend langsam unter Eiskühlung und heftigem Rühren eine HNO₃-saure Dispersion aus 30 g einer wässrigen nanopartikulären TiO₂ - Dispersion(18 Mass-%, Anatase, Kristallitgröße 7 - 12 nm)versetzt mit 15 g Ethanol und 12 g destilliertes H₂O gegeben.

Der Lackformulierung 1 werden 15 g des Photoinitators Irgagure 184® zugesetzt und einseitige Beschichtungen mittels Rollenbeschichtung durchgeführt. Nach der Abtrocknung des Lösungsmittels wird in den niedrigviskosen plastischen Gelfilm ein polymerer bzw. silikonartiger Prägestempel mit einem Prägedruck 0,1 - 2,0 bar flächig (10 * 10 cm²) eingedrückt. Der Prägestempel ist dabei aus einem Material, welches in einem Wellenlängenbereich > 230 nm durchlässig ist. Die Struktur des Prägestempel ist eine periodische Mottenaugenstruktur mit einer Periode von 300 nm und einem Aspektverhältnis von im Mittel eins. Während der Prägestempel mit dem Schichtmaterial in Kontakt ist, wird mittels einer UV-Lampe, welche im Wellenlängenbereich von etwa 250 nm emittiert, eine erste Härtung der Schicht durchgeführt.

Nach dem Entfernen des Prägestempels erfolgt eine weitere UV-basierte Schichthärtung und eine thermische Schichthärtung bei 450 °C. Die Aufheizrate beträgt dabei 20 K/min.

Die mittlere glasig-keramisch Schichtdicke der geprägte Schicht beträgt zwischen 170 bis 400 nm. Das Aspektverhältnis der geprägten Struktur beträgt 0,5 - 0,6. Das Schichtmaterial hat eine Brechzahl von ca. 1,7.

Lackformulierung 2:

In einem Gefäß werden 0,80 mol Glycidoxypolytriethoxysilan (GPTMS) und 0,20 mol Tetraethoxysilan (TEOS) vorgelegt und mit 0,13 mol H₂O, welches 0,0018 mol Paratoluolsulfonsäure enthält, hydrolysiert. Nach 10 min werden 0,10 mol kugelförmige SiO₂-Nanopartikel (8nm Partikeldurchmesser) als 30 Masse-%ige Dispersion in Isopropanol und 2,2 mol kristalline TiO₂-Nanopartikel in n-Butanol hinzugegeben. Die Lösung wird 24 Stunden gerührt.

Der Lackformulierung werden 0,6 g eines Iodoniumsalzes als Photoinitiator zugeben. Der Photoinitiator ist unter dem Markennamen Irgagure® erhältlich. Anschließend wird eine einseitige Beschichtung mittels Rollenbeschichtung durchgeführt. Nach der Abtrocknung des Lösungsmittels wird in den niedrigviskosen plastischen Gefilm ein polymerer oder silikonhaltiger Prägestempel mit einem Prägedruck 0,1 bis 2,0 bar flächig (10 x 10 cm²) eingedrückt. Der Prägestempel ist dabei aus einem Material, welches in einem Wellenlängenbereich > 230 nm durchlässig ist. Die Struktur des Prägestempel ist eine periodische Kreuzgitterstruktur mit einer Periode von 500 nm und einem Aspektverhältnis von im Mittel eins. Während der Prägestempel mit dem Schichtmaterial in Kontakt ist, wird mittels einer UV-Lampe, welche im Wellenlängenbereich von etwa 250 nm emittiert, eine erste Härtung der Schicht durchgeführt.

Nach dem Entfernen des Prägestempels erfolgt eine weitere UV-basierte Schichthärtung und eine thermische Schichthärtung bei 500 °C für eine Stunde. Die mittlere glasig-keramische Schichtdicke der geprägten Schicht beträgt zwischen 800 und 900 nm. Das Aspektverhältnis der geprägten Struktur beträgt 0,75. Das Schichtmaterial hat eine Brechzahl von ca. 1,7.

Lackformulierung 3:

In einem Gefäß werden 0,7 mol Vinyltriethoxysilan, 0,1 mol Tetraethoxysilan, mit 1,0 mol H₂O welches, 0,03 mol HCl enthält hydrolysiert. Die Lösung wird 1 h gerührt. Zu dieser Lösung wird zunächst langsam unter Eiskühlung 0,2 mol Zirkontetrapropylat, versetzt mit 0,2 mol Methacrylsäure getropft.

Die Formulierung 3 wird anschließend mit 100 ml Ethanol verdünnt und mit 12 g Irgacure 189 versetzt. Die Aushärtung und Strukturierung erfolgt wie bei Formulierung 1 oder 2 beschrieben.

Patentansprüche

1. Dünnschichtsolarzelle mit einem transparenten Substrat (1), auf dem eine strukturierte Schicht mit einem durch Erhöhungen und/oder Vertiefungen gebildeten Muster (10) aufgebracht ist, auf der nacheinander mehrere Schichten, einschließlich einer Frontelektrodenschicht (3), wenigstens einer Halbleiterschicht (4) und einer Rückelektrodenschicht (12) abgeschieden sind, wobei die strukturierte Schicht (2) durch Prägen oder Drucken einer Schicht gebildet ist, die nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) eine Brechzahl aufweist, die größer als die Brechzahl des Substrats (1) und höchstens so groß wie die Brechzahl der Frontelektrodenschicht (3) ist.
2. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) durch ein glasiges, hybridpolymeres, nanokristallines und/oder teilkristallines Metalloxid- und/oder Halbleiteroxid-Netzwerk gebildet wird.
3. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Muster (10) der strukturierten Schicht ein periodisches Muster ist.
4. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 3, dadurch

gekennzeichnet, dass der Abstand (a) zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen benachbarter periodischer Muster (10) im Submikrometer-Bereich liegt.

5. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückelektrodenschicht (12) eine transparente Rückelektrodenteilschicht (5) auf ihrer der Halbleiterschicht (4) zugewandten Seite aufweist.
6. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente Substrat (1) aus Glas oder Glaskeramik und die Frontelektrodenschicht (3) aus Zink- oder Zinn-Oxid besteht und die Brechzahl der strukturierten Schicht (2) 1,6 bis 1,8 beträgt.
7. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Diffusionsbarriere unter- oder oberhalb der strukturierten Schicht (2) abgeschieden ist.
8. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsbarriere aus Siliziumnitrid (SiN_x), Siliziumoxid (SiO_2), Siliziumoxynitrid (SiO_xN_y), Siliziumoxycarbid (SiO_xC_y), wenigstens einem Metalloxid und/oder wenigstens einem Metallnitrid besteht.
9. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkonoxid (ZrO_2) ist.
10. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dass sie mehr als einen pn-Übergang aufweist.

11. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand (a) zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen benachbarter periodischer Muster (10) weniger als 600 nm beträgt.
12. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Schichtdicke der strukturierten Schicht (2) höchstens 20 μm beträgt.
13. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die periodischen Muster (10) im Submikrometer-Bereich auf durch Erhöhungen und/oder Vertiefungen gebildete periodische Überstrukturen mit einem Abstand zwischen den Erhöhungen und/oder Vertiefungen von mehr als 1 μm aufmoduliert sind.
14. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die periodischen Muster (10) im Submikrometer-Bereich und/oder die aufmodulierten periodischen Überstrukturen (11) isotrop ausgebildet sind.
15. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aspektverhältnis der Erhöhungen und/oder Vertiefungen der periodischen Muster (10) im Submikrometer-Bereich und/oder der Erhöhungen und/oder Vertiefungen (11) der aufmodulierten Überstrukturen 0,01 bis 2 beträgt.
16. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 2, , dadurch gekennzeichnet, dass das Halbmetalloxid Siliziumdioxid ist und die strukturierte Schicht (2) wenigstens ein

transparentes Metalloxid enthält.

17. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente Metalloxid Titandioxid (TiO_2) , Zirkondioxid (ZrO_2), Nioboxid (NbO_2), Manganoxid (MnO_2 , Mn_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2), Germaniumoxid (GeO_2), Calcium-, Magnesium- und/oder Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid, Aluminiumoxid (Al_2O_3) , Zinkoxid (ZnO), Zinnoxid (SnO_2) , Gadoliniumoxid (Gd_2O_3), Samariumoxid (Sm_2O_3), Lanthanoxid (La_2O_3), Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) und/oder Boroxid (B_2O_3) ist.
18. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil organischer Bestandteile in der strukturierten Schicht (2) höchstens 5 Massen-% beträgt.
19. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) nach dem Sol-Gel-Verfahren aus hydrolysier- und polykondensierbaren Silizium-bzw. Siliziumorganischen-Verbindungen und gegebenenfalls hydrolysier- und polykondensierbaren Titan-, Zirkon-, Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Calcium- Cer-, Samarium, Gadolinium, Lanthan, Bor, Yttrium, und/oder Zinn-Verbindungen hergestellt ist.
20. Dünnschichtsolarzelle nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium- bzw. Silizium organische Verbindung photochemisch polymerisierbar ist.
21. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2)

nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einem photochemischen Härtungsprozess und anschließender thermischer Zersetzung der organischen Bestandteile hergestellt worden ist, sodass der Anteil der organischen Bestandteile in der strukturierten Schicht (2) höchstens 5 Massen-% beträgt.

22. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) auf Glas als Substrat aufgebracht worden ist und bei einer Temperatur von mindestens 300 °C thermisch behandelt worden ist.
23. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) photoluminiszierend ausgebildet ist.
24. Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleiterschicht (4) aus einem Halbleiter auf Silizium-Basis oder einem Verbundhalbleiter besteht.
25. Verfahren zur Herstellung der Dünnschichtsolarzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) durch Beschichten des Substrats (1) mit dem Sol, Bildung der Gel-Schicht, Prägen der Gel-Schicht und Aushärten der geprägten Gel-Schicht gebildet wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (2) durch das Prägen der Gel-Schicht mit einem Prägestempel strukturiert wird.

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (2) durch den Prägestempel ausgehärtet wird.
28. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrats (1) durch Tauchbeschichtung, Walzenauftrag, Fluten oder Sprühen erfolgt.
29. Verfahren zur Herstellung der Dünnschichtsolarzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die strukturierte Schicht (1) durch Bedrucken des Substrats (2) mit einer Druckform, die mit dem Gel versehen ist, und Aushärten der gedruckten Gel-Schicht gebildet wird.
30. Verfahren nach Anspruch 26 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Prägestempel oder die Druckform auf einem Polymer oder Silikon basieren.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die geprägte oder gedruckte strukturierte Gel-Schicht photochemisch und/oder thermisch ausgehärtet wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Aushärtung bei 300 bis 700°C durchgeführt wird.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol durch Hydrolyse und Polykondensation von Silizium, Titan-, Zirkon-, Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Calcium- und/oder Zinn-Verbindungen hergestellt wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen die allgemeine Formel $\text{SiOR}_x\text{R}'_y$, TiOR_xX_y , ZrOR_xX_y , AlOR_xX_y , ZnOR_xX_y , MgOR_xX_y , CaOR_xX_y und/oder SnOR_xX_y aufweisen, worin O Sauerstoff und R und R' gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen oder R' Wasserstoff ist, X ein Halogenid ist und x und y zusammen die Anzahl der Restvalenzen bilden.
35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass R und/oder R' ein organischer Rest mit einer Vinyl-, Allyl-, Epoxy- oder Methacrylat-Gruppe ist.
36. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung bei weniger als 300°C durchgeführt wird.

