

(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
12. Dezember 2013 (12.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/182180 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01B 11/30 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
G01N 21/956 (2006.01) G01N 21/47 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2013/000275

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2013 (17.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 011 248.3 6. Juni 2012 (06.06.2012) DE
10 2012 011 588.1 13. Juni 2012 (13.06.2012) DE

(71) Anmelder: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH
GMBH [DE/DE]; 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder: HÜPKES, Jürgen; Hursterhöfe 20, 47877
Willich (DE). JOST, Gabrielle; Altdorfstrasse 29, 52066
Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR MONITORING AND DETERMINING THE PROPERTIES OF LIGHT-SCATTERING SURFACE
TEXTURES AND FOR REGULATING THE PRODUCTION PROCESS OF LIGHT-SCATTERING SURFACE TEXTURES.

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KONTROLLE UND BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN VON
LICHTSTREUENDEN OBERFLÄCHENTEXTUREN SOWIE ZUR REGELUNG DES HERSTELLUNGSPROZESSES VON
LICHTSTREUENDEN OBERFLÄCHENTEXTUREN

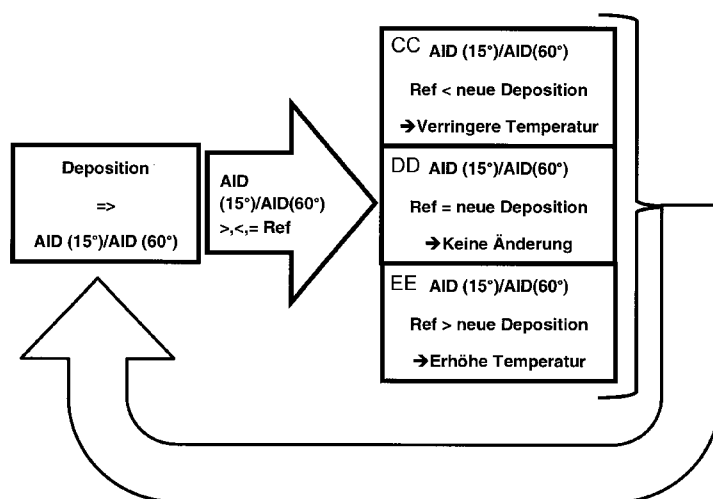


Fig. 5

CC AID (15°)/AID (60°) Ref < New deposition → Reduce temperature
DD AID (15°)/AID (60°) Ref = New deposition → No change
EE AID (15°)/AID (60°) Ref > New deposition → Increase temperature

(57) Abstract: The invention relates to a method for
monitoring and determining the properties of light-
scattering surface textures and for regulating the
production process of light-scattering surface textures
using angle-resolved scattered light (ARS)
measurements, comprising the following method
steps: a) at least one parameter is selected from angle-
resolved scattered light (ARS) measured values,
which is calculated from at least one measured value
associated with a scattering angle range and/or from
the entire ARS wave shape, b) a desired value is
established for the selected parameter, c) at least one
condition of the production process of the surface
texture is correlated with the previously selected
parameter, d) a light-scattering surface texture (O_i) is
produced, e) an angle-resolved scattered light (ARS)
measurement of said surface texture (O_i) is carried
out, f) the production process is regulated by
modifying at least one condition of the subsequent
production process for the surface texture (O_k , with
 $k > i$), g) steps d) - e) are repeated for surface textures
(O_k , with $k > i$) and the regulation according to step f)
is continued until the variation of the actual value of
the selected parameter determined by means of ARS
measurement from the desired value is $\leq 20\%$.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/182180 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle und Bestimmung der Eigenschaften von lichtstreuenden Oberflächentexturen sowie zur Regelung des Herstellungsprozesses von lichtstreuenden Oberflächentexturen unter Einsatz von winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messungen, umfassend folgende Verfahrensschritte: a) es wird wenigstens ein Parameter aus winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messwerten ausgewählt, der aus wenigstens einem, einem Streuwinkelbereich zugeordneten, Messwert und/oder der gesamten ARS-Kurvenform errechnet wird, b) es wird ein Sollwert für den ausgewählten Parameter festgelegt, c) es wird wenigstens eine Bedingung des Herstellungsprozesses der Oberflächentextur mit dem zuvor ausgewählten Parameter korreliert, d) es wird eine lichtstreuende Oberflächentextur (O_i) hergestellt, e) es wird eine winkelaufgelöste Streulicht (ARS)-Messung dieser Oberflächentextur (O_i) durchgeführt, f) es erfolgt eine Regelung des Herstellungsprozesses dadurch, dass mindestens eine Bedingung des nachfolgenden Herstellungsprozesses für Oberflächentextur (O_k , mit $k > i$) verändert wird, g) die Schritte d) - e) für Oberflächentexturen (O_k , mit $k > i$) werden wiederholt und die Regelung gemäß Schritt f) erfolgt solange, bis die Abweichung des mittels ARS-Messung ermittelten Istwerts des ausgewählten Parameters vom Sollwert $\leq 20\%$ ist.

B e s c h r e i b u n g

VERFAHREN ZUR KONTROLLE UND BESTIMMUNG DER EIGENSCHAFTEN VON
LICHTSTREUENDEN OBERFLÄCHENTEXTUREN SOWIE ZUR REGELUNG DES
HERSTELLUNGSPROZESSES VON LICHTSTREUENDEN OBERFLÄCHENTEXTUREN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle und Bestimmung der Eigenschaften von lichtstreuenden Oberflächentexturen sowie zur Regelung des Herstellungsprozesses von lichtstreuenden Oberflächentexturen unter Einsatz von winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messungen.

5 Stand der Technik

Raue und/oder lichtstreuende Oberflächen /Oberflächentexturen finden in der Technik eine breite Anwendung, wie zum Beispiel selbstreinigende Oberflächen, die Erzeugung von Oberflächentexturen mit speziellen Reibungseigenschaften oder auch für optische Anwendungen. Insbesondere für den Lichteinfang (Lighttrapping) in Solarzellen spielt Lichtstreuung an
10 rauen Oberflächen eine wichtige Rolle. Der Lichteinfang oder das Lighttrapping beschreibt dabei sowohl die Lichteinkopplung in die Solarzelle als auch die Absorptionsverstärkung durch die Lichtstreuung. Etwa ein Drittel der von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen erzeugten Leistung ist auf den optischen Streueffekt an rauen Grenzflächentexturen zurückzuführen. Damit nimmt eine Prozesskontrolle und -Regelung bei der Herstellung von lichtstreuenden Oberflächentexturen, wie zum Beispiel der Herstellung von rauen TCOs oder Reflektoren eine wichtige Stellung ein.
15

Der Wirkungsgrad von Solarmodulen hängt maßgeblich davon ab, wie das Sonnenlicht in die aktive Schicht eingekoppelt wird. Vor allem bei Solarzellen aus Silizium (Si) lohnt es sich, den Lichteinfang zu optimieren, da das Halbleitermaterial Silizium Sonnenlicht vergleichs-
20 weise schwach absorbiert. Um die Effizienz von Si-Modulen zu verbessern, strukturiert man zumindest eine der Grenzflächen der Solarzellen. Unter Strukturierung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Aufrauung einer Oberfläche gemeint. Dadurch weist die Oberfläche eine speziell geformten Oberflächentextur auf. In Siliziumdünnschichtsolarzellen wird dies durch die Oberflächentexturierung des eventuell beschichteten Substrates oder Superstrates erreicht, auf welches der Si-Absorber abgeschieden wird. Dies kann zum Beispiel
25 eine raue transparente leitfähige Kontaktschicht (transparent conductive oxide = TCO) oder auch ein rauer Reflektor sein. Die Oberflächentextur bewirkt, dass das einfallende Sonnenlicht an dieser Schicht abgelenkt oder reflektiert und zusätzlich gestreut wird. Das gestreute

Licht legt einen längeren Weg in der Si-Schicht zurück und wird besser absorbiert. Der Wirkungsgrad wird dadurch erhöht. Die Oberflächentextur sollte daher so geformt werden, dass ein möglichst hoher Teil des Sonnenlichts eingefangen wird.

5 TCO-Materialien, welche in Solarzellen zum Einsatz kommen, sind Zinkoxid (ZnO) oder Zinndioxid (SnO_2). Beiden kann während der Herstellung eine raue, lichtstreuende Oberflächentextur aufgeprägt werden, entweder durch das Wachstum selbst oder durch einen nachgeschalteten Prozess. Ein Beispiel für die nachträgliche Oberflächentexturierung ist sputterdeponiertes, aluminiumdotiertes, polykristallines Zinkoxid (ZnO:Al), bei welchem die
10 Oberfläche durch einen chemischen Ätzschritt, beispielsweise in einer verdünnten, sauren Lösung angeraut wird.

Durch diesen Ätzschritt bilden sich im Zinkoxid Krater – je nach Ätzprozess und Herstellungsbedingungen des ZnO – mit Durchmessern zwischen etwa 30 nm und einigen Mikrometern (μm). Für eine angemessene Lichtstreuung je nach Art der hergestellten Solarzelle ist eine Optimierung der Form und Größe dieser Krater essentiell. Die Oberflächentextur nach dem Ätzen kann zum Einen durch Variation der Prozessbedingungen bei der Deposition der Zinkoxidschicht beeinflusst werden. Zum Anderen spielt sowohl die Zusammensetzung des Ätzmediums als auch dessen Konzentration und Temperatur eine Rolle für die resultierende Oberflächentextur des Zinkoxids. So kann die Textur mit einem vergleichsweise hohen Grad an Flexibilität in gewissen Grenzen eingestellt werden.
15
20

Insbesondere bei Silizium-Dünnschichtsolarzellen entscheiden die lichtstreuenden Eigenschaften des Frontkontakts und/oder des Reflektors, resultierend aus deren Oberflächentextur, über die Eigenschaften der Solarzelle. Die Erfassung dieser lichtstreuenden Eigenschaften oder der Eigenschaften der Oberflächentextur ist daher von hoher Bedeutung. Folgende Zusammenhänge sind für die Anwendung von lichtstreuenden, rauen, lichtstreuenden Oberflächentexturen in Solarzellen bekannt:
25

1. Haze (Verhältnis von diffuser und totaler Transmission oder Reflexion) und Rauigkeit von TCO-Schichten ergeben in engen Grenzen Korrelationen zur Kurzschlussstromdichte von mikrokristallinen Silizium ($\mu\text{c-Si}$) Dünnschichtsolarzellen, falls eine Variation dieser beiden
30 Parameter bei Verwendung eines Einzelätzschrittes über die Ätzdauer in verdünnter Salzsäure hervorgerufen wird [Lechner]. Falls andere Präparationsbedingungen verändert wurden, konnten keine Korrelationen beobachtet werden.

2. Die an rauen TCO-Schichten in große Winkelbereiche gestreute Lichtintensität steht in Korrelation zu Kurzschlussstromdichten von Si-Dünnschichtsolarzellen (Lechner, Dewald,

Jost 2010). Dabei wurde der Winkelbereich oberhalb 45° integriert oder auch diskrete Streuwinkel betrachtet. Ähnliches gilt für die in große Winkelbereiche gestreute Intensität an Reflektoren [Böttler].

3. Die Oberflächentextur der TCO-Schichten kann durch deren Herstellungsprozess verändert und gesteuert werden. Für gesputtertes und geätztes Zinkoxid sind die wesentlichen Bedingungen: Targetzusammensetzung, Substrattemperatur (eingestellt über die Heizertemperatur), Argondruck, Sauerstoffpartialdruck und die Entladungsleistungsdichte während des Sputterns, mögliche an die Deposition anschließende Nachbehandlung (z.B. durch thermisches Annealing, Laserannealing oder ähnliches) sowie die verwendeten Ätzlösungen und Dauer der Ätzprozesse (siehe z.B. Kluth, Berginski, Johnsson, Bunte). Variationen der Herstellungsbedingungen bewirken Änderungen in der ARS (**A**ngle **R**esolved **S**cattering – winkelaufgelöste Streulichtmessungs)-Kurve [Jost 2011]. Diese Oberflächentexturen können auch als Grundlage des Reflektors in Si-Dünnschichtsolarzellen in Substratkonfiguration eingesetzt werden [Böttler]. Dabei wird die Oberflächentextur mit einem reflektierenden Material, zum Beispiel Silber beschichtet und die Solarzelle von der Rückseite her aufgebaut (Substrat- oder nip-Konfiguration).

4. Kürzlich wurde ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Klein- und Großwinkelstreuung, gemessen an rauen TCO-Oberflächen, und dem zu erwartenden Strom von den Komponentenzellen einer Tandemsolarzelle (aus amorphem (a-Si) und mikrokristallinem (μ c-Si) Silizium) veröffentlicht. Der gleiche Parameter wurde mit der Kristallinität von μ c-Si, welches auf eine rau geätzte ZnO-Schicht abgeschieden wurde, korreliert [Jost 2012].

Die Winkelaufgelöste Streulichtmessung wird herkömmlich durch langsame Messverfahren erfasst. Dabei bewegt sich ein Detektor um eine beleuchtete Probe herum. Die Probe bezeichnet die zu untersuchende Oberflächentextur. Kommerzielle Systeme sind verfügbar.

Folgende Prozessregelungen bei der Herstellung von TCO-Schichten werden derzeit eingesetzt:

Für die Spezifikation und Qualitätskontrolle von TCOs wird in der Regel der Haze verwendet. Dazu gibt es kommerziell erhältliche Messgeräte, die den Haze als integrale Größe bewerten. Eine weitere Möglichkeit, gerade den reaktiven Sputterprozess von Zinkoxid-Schichten zu regeln, wurde von Sittinger vorgestellt [Sittinger]. Hier wird optisch die freie Ladungsträgerabsorption erfasst, welche sich mit dem Arbeitspunkt des reaktiven Sputterprozesses (Reaktivgaspartialdruck) verändert. Diese Regelung kann auch indirekt zur Regelung des

Ätzverhaltens der ZnO-Schichten herangezogen werden, da sich auch dieses mit dem Arbeitspunkt verändert [Hüpkes].

Nachteile des Stands der Technik

5 Die Oberflächentextur beispielsweise der TCO-, Silizium- oder Reflektor-Oberfläche kann gemäß dem Stand der Technik aus Messdaten der aufwendigen Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden. Dieses Verfahren ist daher für eine schnelle und kostengünstige Charakterisierung nur unzureichend nutzbar.

10 Der Haze ist wie die ARS eine einfache optische Messung, welche sich für die schnelle und kostengünstige Erfassung von Oberflächeneigenschaften eignet. Die aus dem Haze erlangten Messdaten beschreiben die Lichtstreuung jedoch nur unzureichend und können daher nicht oder nur in engen Grenzen als Qualitätskriterium für die Lichtstreuung z.B. an TCO-Schichten herangezogen werden [Lechner].

15 Die Messung der Großwinkelstreuung ist nicht ausreichend, um die Lichtstreuung für Tandemsolarzellen gut zu beschreiben, da die spektrale Verteilung des Lichts auf die Komponentenzellen in Tandemsolarzellen nicht erfasst wird [Jost 2012]. Bisher ist eine eindeutige Korrelation zwischen der Großwinkelstreuung und den Herstellungsbedingungen der ZnO-Schicht nicht bekannt. Lediglich eine Korrelation zur Ätzdauer ist erkannt worden [Lechner].

20 Die Form einer ARS-Kurve kann durch die Klein- und Großwinkelstreuung sowie deren Verhältnis zueinander beschrieben werden [Jost 2012]. Ein detaillierter Zusammenhang der Form dieser ARS-Kurve mit Bedingungen bei der ZnO-Schichtherstellung ist nur unzureichend bekannt. Bislang wird nur tendenziell beschrieben, dass sich die Form der Kurve mit den Sputter- oder Ätzbedingungen verändert [Jost 2011].

25 Aufgrund der hohen Dynamik des zu erfassenden Messsignals und der erforderlichen Winkelauflösung ist diese ARS-Messung recht langsam. Außerdem wird meist nur in einer Ebene die Streuung erfasst, so dass Anisotropie der Streuung und damit eine Vorzugsorientierung der Oberflächentexturen nicht in jedem Fall erfasst werden kann [Dewald].

30 Die bisher bekannte Prozessregelung des reaktiven Sputterprozesses von ZnO stellt nur eine indirekte Regelung des Ätzverhaltens dar. Das Ätzverhalten und die Oberflächentextur nach dem Ätzen werden nicht erfasst. Weiterhin sind die sonstigen Sputter- und Ätzbedingungen nicht über dieses Verfahren regelbar, da die optischen Eigenschaften (freie Ladungsträgerabsorption) nur beim Arbeitspunkt im Reaktivsputterprozess mit dem Ätzverhalten korreliert sind [Hüpkes].

Für die winkelaufgelöste Streulichtmessung beobachtet man Korrelationen zu den Eigenschaften von Solarzellen [Jost 2012]. Ein detaillierter Zusammenhang zwischen der durch Ätzen erzeugten Oberflächentextur von ZnO-Schichten und den ZnO-Herstellungsbedingungen ist derzeit nur unzureichend bekannt.

- 5 Nach dem derzeit bekannten Stand der Technik ist kein Verfahren bekannt, welches eine relevante Messgröße erfassen kann, mit der eine einfache Prozesskontrolle und -regelung bei der Herstellung von lichtstreuenden Oberflächentexturen von beispielsweise Schichten möglich wird.

Aufgabe und Lösung

- 10 Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Prozesskontrolle und -regelung für die Herstellung von lichtstreuenden Oberflächentexturen möglich ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

15 Gegenstand der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung wurde ein Verfahren zur Kontrolle und Bestimmung der Eigenschaften von lichtstreuenden Oberflächentexturen sowie zur Regelung des Herstellungsprozesses von lichtstreuenden Oberflächentexturen unter Einsatz von winkelaufgelösten Streulicht(ARS)-Messungen entwickelt, welches folgende Verfahrensschritte umfasst:

- 20 a) es wird wenigstens ein Parameter aus winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messwerten ausgewählt, der aus wenigstens einem, einem Streuwinkelbereich zugeordneten, Messwert und/oder der gesamten ARS-Kurvenform errechnet wird,
b) es wird ein Sollwert für den ausgewählten Parameter festgelegt,
c) es wird wenigstens eine Bedingung des Herstellungsprozesses der Oberflächentextur mit
25 dem zuvor ausgewählten Parameter korreliert,
d) es wird eine lichtstreuende Oberflächentextur (O_i) hergestellt,
e) es wird eine winkelaufgelöste Streulicht(ARS)-Messung dieser Oberflächentextur (O_i) aus
d) durchgeführt,
f) es erfolgt eine Regelung des Herstellungsprozesses dadurch, dass mindestens eine Be-
30 dingung eines nachfolgenden Herstellungsprozesses für Oberflächentextur (O_k , mit $k > i$)
verändert wird,
g) die Schritte d)- e) für Oberflächentexturen (O_k , mit $k > i$) werden wiederholt und die Rege-

lung gemäß Schritt f) erfolgt solange, bis die Abweichung des mittels ARS-Messung ermittelten Istwerts des ausgewählten Parameters vom Sollwert $\leq 20 \%$ ist.

Der Begriff „Parameter“ beschreibt eine Größe, die aus ARS-Messwerten berechnet werden kann und die Qualität der Oberflächentextur quantitativ beschreibt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es einerseits möglich, ein einfaches, schnelles und aussagekräftiges Verfahren, mit dem die Eigenschaften einer Oberflächentextur bestimmt und kontrolliert werden können, bereit zu stellen und andererseits eine Handlungsvorschrift zur Regelung des Herstellungsprozesses von lichtstreuenden Oberflächentexturen bereit zu stellen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die winkelaufgelöste Streulichtmessung (ARS-Messung), im Rahmen der Erfindung synonym auch als winkelaufgelöste Streulichtmessung, ARS oder ARS-Messung bezeichnet, von lichtstreuenden Oberflächentexturen, insbesondere von rauen, transparent leitfähigen Oxidschichten (TCO) oder Reflektoren an/in Luft oder in einem anderen Medium in Transmission oder Reflexion eingesetzt. Die Messung kann neben Luft auch in einem flüssigen Medium wie beispielsweise einer Reinigungs- oder Ätzlösung erfolgen. Die Beschreibungen und angegebenen Strukturgrößen, Oberflächenwinkel der Oberflächentextur und Streuwinkel beziehen sich regelmäßig auf ARS-Messungen an/in Luft und müssen bei Verwendung eines anderen Mediums gegebenenfalls entsprechend der angegebenen Theorien und den optischen Eigenschaften des Mediums umgerechnet werden.

Im Rahmen der Erfindung kann die winkelaufgelöste Streulichtmessung an lichtstreuenden Oberflächentexturen dazu eingesetzt werden, Eigenschaften der Oberflächentextur, z.B. typische Oberflächenwinkel, laterale und vertikale Strukturgröße, RMS-Rauigkeit (RMS = root mean square; Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung) sowie die Form und Regelmäßigkeit der Oberflächentexturen und deren Verteilungen für die Anwendung abzuleiten, die sich über Bedingungen während des Herstellungsprozesses dieser Oberflächentextur regeln lassen oder geregelt werden sollen.

Im Rahmen der Erfindung wird unter dem Begriff „Oberflächentextur“ beispielsweise eine raue Oberfläche mit regelmäßig oder unregelmäßig geformten und angeordneten Pyramiden oder Kratern mit lateralen und vertikalen Abmessungen zwischen 10 nm und 10 μm , insbesondere zwischen 50 nm und 3 μm , verstanden. Pyramiden und Krater müssen hierbei nicht streng geometrische Formen haben, sondern können auch einen unregelmäßigen Umriss oder gekrümmte Flächen besitzen.

Es wurde erkannt, dass sich eine Korrelation zwischen den Eigenschaften der lichtstreuenden Oberflächentextur und den Herstellungsbedingungen herstellen lässt, die im Weiteren dafür genutzt werden kann, den jeweiligen Herstellungsprozess zu regeln und zu optimieren.

5 An lichtstreuenden Oberflächentexturen kann eine winkelaufgelöste Streuung bestimmt werden. Aus diesen Messwerten kann die Winkelverteilung der Intensität („Angular Intensity Distribution“ AID) bestimmt werden, indem die Intensität auf den durch den Detektor erfassten Raumwinkel normiert wird. Die AID hat den Vorteil, dass sie grundsätzlich unabhängig von der Geometrie des Messaufbaus und so sehr vergleichbar ist. Allerdings sind zum Bei-
10 spiel die Winkelauflösung oder die Dynamik des Messbereichs immer noch durch die verwendete Messapparatur (Lichtquelle, Detektor,...) bestimmt. Im Folgenden werden daher die ARS-Messdaten in Form der AID beschrieben, jede andere Größe, die die ARS beschreibt, kann ebenfalls verwendet werden.

Nach dem Stand der Technik sind Modelle bekannt, die den Zusammenhang zwischen AID und der Oberflächentextur beschreiben.

15 Zur Interpretation der Messkurven kann im Rahmen der Erfindung beispielsweise das Gittermodell von [Bittkau] und das skalare Streuomodell [Schulte] angewandt werden. Tendenziell werden die optische Messungen in Transmission besser durch das Gittermodell, Reflexionsmessungen besser durch das skalare Streuomodell beschrieben, obwohl in beiden Fällen Anteile beider Modelle relevant sind.

20 Gemäß des Gittermodells lässt sich eine raue, lichtstreuende Oberflächentextur mittels Fouriertransformation in eine Vielzahl sich überlagernder Gitter zerlegen. Jedes dieser Gitter hat eine eigene Gitterkonstante und beugt dementsprechend das Licht in einen anderen Winkel. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten lassen sich hierbei auch als unterschiedliche Strukturgrößen auf der Oberfläche interpretieren. Dabei beugen große Strukturen das Licht in
25 kleine Winkel und kleine Strukturen umgekehrt das Licht in große Winkel. Die Superposition aus all diesen Streuereignissen ergibt dann die AID.

Folgt man der skalaren Streutheorie, so lässt sich die Oberfläche in eine Vielzahl einzelner Oberflächenelemente zerlegen, die jeweils einen bestimmten Oberflächenwinkel haben. An jedem dieser Oberflächenelemente findet nun ein skalares Streuereignis statt. Dabei streuen
30 flache Winkel auf der Oberfläche das Licht in kleine Winkel wohingegen steile Winkel auf der Oberfläche das Licht in große Winkel streuen. Ähnlich dem Gittermodell ergibt auch hier wieder die Superposition der einzelnen Streuereignisse die AID.

Durch die winkelaufgelöste Streulichtmessung können damit Eigenschaften der Oberflächentextur wie z. B. Oberflächenwinkel, laterale und vertikale Strukturgröße, sowie die Form der Oberflächenstrukturen und deren statistische Verteilung bestimmt werden, welche ansonsten nur durch mikroskopische und teils aufwändige Messverfahren bestimm-
5 bar sind.

Die winkelaufgelöste Streulichtmessung in Transmission oder Reflexion enthalten beide Informationen über die Oberflächentextur. Dazu wird die Probe mit der zu messenden Oberflächentextur mit parallelem Licht bestrahlt, so dass das Licht an der rauen Oberflächentextur gestreut wird. Mittels eines oder mehrerer Detektoren wird die in gewisse Winkelbereiche
10 gestreute Intensität bestimmt. Dabei sind die Winkel relativ zur Einstrahlrichtung definiert, also 0° für ungestreutes Licht, 0° bis $\pm 90^\circ$ für gestreutes Licht in Transmission. Angaben von Streuwinkeln $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ beziehen sich explizit auf gestreutes Licht in Reflexion. Die Streulichtmessung kann beispielsweise über eine herkömmliche, gemäß Stand der Technik bekannte, langsame Methode mittels bewegten Detektoren erfolgen. Alternativen sind meh-
15 rere feststehende Detektoren, von denen jeder einzelne nur diskrete Winkel, das heißt einen sehr engen Winkelbereich (der minimale Winkelbereich ist abhängig von der Detektorgröße und dessen Abstand zur Messposition) ohne Winkelauflösung erfasst, so dass die Messkurve aus wenigen Punkten (Anzahl der eingesetzten Detektoren) zusammengesetzt wird. Eine Verfeinerung des Messverfahrens ist die Erfassung der zweidimensionalen Streuverteilung
20 über eine flächige oder mehrere Linien-Detektion, z.B. durch ein Kamerasystem. Vorteil sind die Schnelligkeit der Messung ohne bewegte Teile sowie die Erfassung einer möglichen Anisotropie. Andere Messkonfigurationen oder indirekte Messungen zur Erfassung von winkelabhängiger Streuung, z.B. durch die Erfassung der in bestimmte Winkel gestreuten Intensitäten von verschiedenen Positionen auf der Probe, sind ebenfalls möglich.

Die Figuren 1 und 2 zeigen ARS-Streukurven als Funktion des Streuwinkels α . Die Bereiche für Klein- und Großwinkelstreuung sind durch Schraffur markiert. Daher geben insbesondere Intensitäten in diesen Winkelbereichen oder bei diskreten Winkeln Informationen über die entsprechende Oberflächentextur. Das Verhältnis der Streuintensitäten $AID(15^\circ) / AID(60^\circ)$ stellt beispielsweise eine gute Beschreibung der lateralen Strukturgröße d (z. B. Krater-
30 durchmesser, Basislänge einer Pyramide, laterale Korrelationslänge) der Oberflächentextur dar (siehe Figur 3).

Die Messwerte der ARS-Intensitätsverteilung, können genutzt werden, um beispielsweise den Herstellungsprozess von lichtstreuenden Oberflächentexturen zu regeln, so dass mit Hilfe dieser Texturen eine technische Lösung mit optimierten Eigenschaften, z. B. Lichtstreu-

ung, vertikale und laterale Strukturgröße, bestimmte Formen von Oberflächenstrukturen und daraus resultierenden Eigenschaften bereitgestellt werden kann. Insbesondere für die Herstellung von Siliziumdünnschichtsolarzellen lassen sich durch die gezielte Regelung der Oberflächentextur von TCO-Schichten hohe Wirkungsgrade erzielen. Das gleiche Verfahren
5 kann alternativ beispielsweise auch bei der Herstellung von rauen Reflektoren für Dünnschichtsolarzellen in Substratkonfiguration Anwendung finden.

Darüber hinaus sind aus der winkelaufgelösten Streulichtmessung auch weitere wichtige Informationen erfassbar, wie zum Beispiel der Haze durch die genaue Erfassung des spekularen Anteils ($\alpha \leq$ Divergenzwinkel des bestrahlenden Lichts $\approx 2^\circ$) und des integral gestreuten
10 Lichts, das Streuminimum bei $\alpha \approx 3^\circ$ (A) oder ein globales oder lokales Streumaximum (B) oder die Wendepunkte (C, C') in der Streukurve (siehe Figuren 1 und 2), welche zusätzliche Informationen über die Kurvenform tragen. Dabei können die Winkelposition, der Intensitätswert, die Steigung oder die Krümmung der Messkurve an bestimmten Punkten oder Mittelwerte über bestimmte Streuwinkelbereiche oder daraus berechnete Größen als
15 Parameter zur Beschreibung der ARS-Kurvenform herangezogen und ausgewählt werden. Aus den Messwerten der winkelaufgelösten Streulichtmessung können Parameter ausgewählt werden, welche die Oberflächentextur beschreiben/charakterisieren und eine Bewertung der Qualität für die angestrebte Anwendung zulassen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird wenigstens ein Parameter ausgewählt, um die Form
20 der ARS-Kurve zu beschreiben, welche im Folgenden erläutert wird.

Die genannten Streuwinkel α kleiner oder gleich 90° der ARS Messungen gelten für ARS-Messungen in Transmission. Gleichzeitig sollen ebenfalls Streuwinkel in Reflexion mit Streuwinkel $\alpha_R = 180^\circ - \alpha$ mit einbezogen sein, ohne diese explizit zu erwähnen.

Die Begriffe Kleinwinkelstreuung und Großwinkelstreuung bezeichnen geringe bzw. große
25 Winkelabweichungen jeweils bezogen auf den spekularen Anteil des Lichtes (0° für Transmission, 180° für Reflexion). So beschreibt die Kleinwinkelstreuung mit $2^\circ < \alpha$ (Streuwinkel) $< 30^\circ$, insbesondere $3^\circ < \alpha < 20^\circ$ oder $5^\circ < \alpha < 15^\circ$ oder auch diskrete Streuwinkel α in diesem Bereich, flache und große Strukturen (Oberflächenwinkel zwischen lokalem Oberflächenelement und der globalen Oberfläche von 0° bis 30° ; laterale Strukturgröße größer als 300 nm
30 insbesondere größer als 500 nm). Die Großwinkelstreuung, mit beispielsweise $30^\circ < \alpha < 90^\circ$, insbesondere $50^\circ < \alpha < 90^\circ$ oder $45^\circ < \alpha < 70^\circ$ oder auch diskrete Winkel α in diesem Bereich, beschreibt dagegen steile und kleine Strukturen (Oberflächenwinkel größer als 15, insbesondere größer als 30° zur globalen Oberfläche, insbesondere größer als α ; laterale Strukturgröße kleiner als 300 nm insbesondere kleiner als 100 nm). Bei der Auswahl der
35 Messwerte aus der winkelaufgelösten Streulichtmessung ist es daher vorteilhaft, mindestens

einen Messwert oder mehrere Messwerte für den spekularen Anteil (ungestreutes Licht), aus dem Bereich der Klein- bzw. Großwinkelstreuung oder die gesamte Streuintensität zu ermitteln. Weiterhin vorteilhaft kann es sein, dass mindestens ein Messwert im Winkelbereich zwischen 2° und 30° ermittelt wird und/oder im Winkelbereich zwischen 45° und 70° . Weiterhin vorteilhaft kann es sein, dass diese Messwerte der winkelaufgelösten Streulichtmessung, insbesondere im Winkelbereich zwischen 2° und 30° und im Winkelbereich zwischen 45° und 70° zueinander ins Verhältnis gesetzt werden.

Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, die Messwerte der winkelaufgelösten Streulichtmessung im Winkelbereich bei 15° und 60° zueinander ins Verhältnis zu setzen.

Die Lage der Grenzen zwischen spekularem Anteil, Klein- und Großwinkelstreuung wird von der Divergenz des einfallenden Lichtstrahls, dessen Wellenlänge und spektraler Breite beeinflusst. Kleine Wellenlängen $\lambda < 500$ nm, insbesondere < 400 nm erzeugen in der Regel große Streuintensitäten und können aufgrund der Beugungsbegrenzung kleinere Strukturen in der Oberflächentextur auflösen. Große Wellenlängen $\lambda > 500$ nm, insbesondere > 700 nm hingegen sind besser geeignet, um große von sehr großen Strukturen zu unterscheiden. Für die Bestimmung der Lichtstreuung in Transmission ist der Wellenlängenbereich durch die Transparenz des Materialsystems beschränkt. Bei TCOs liegen die Grenzen bei $250 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$, insbesondere $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$, so dass insbesondere Wellenlängen λ des eingestrahlten oder detektierten Lichtes der winkelaufgelösten Streulichtmessung zwischen 250 nm und 1100 nm für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft sind. Der Zusammenhang zwischen Streuwinkeln und Strukturgrößen der Oberflächentextur werden maßgeblich durch die Wellenlänge bestimmt. Angegebene Zusammenhänge beziehen sich auf eine Wellenlänge von 550 nm . Bei Verwendung anderer Wellenlängen müssen die Größen gegebenenfalls anhand des Gittermodells [Bittkau] angepasst werden.

Die Reflexionsmessung ist nicht auf transparente Materialien beschränkt und benötigt vorteilhaft nur Zugang zu der die Oberflächentextur tragenden Seite des Materials. In der Transmissionsmessung müssen Lichtquelle und Detektor auf unterschiedlichen Seiten eines transparenten oberflächentexturierten Materials liegen.

Die Auswahl geeigneter Parameter zur Beschreibung der ARS-Kurvenform und zur Regelung des Herstellungsprozesses erfolgt abhängig von der Anwendung. Dabei ist zu klären, welche Eigenschaften der Oberflächentextur für die Anwendung relevant sind, welche dieser Eigenschaften unterschiedliche Lichtstreuintensitäten und/oder Streuwinkel hervorrufen (gegebenenfalls ist hier eine geeignete Wellenlänge des einfallenden oder detektierten Lichts

auszuwählen) und eine Verknüpfung von entsprechenden Parametern aus der ARS-Messung für die Korrelation zu den Herstellungsbedingungen vorzunehmen.

Aus den ARS-Messwerten wird wenigstens ein Parameter ausgewählt, der aus wenigstens einem, einem Streuwinkelbereich zugeordneten Messwert und/oder der gesamten ARS-Kurvenform errechnet wird. Dabei kann der Parameter ein globales oder lokales Maximum der ARS-Messwerte sein. Die winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messwerte können von einer ARS-Messung einer Referenz –Oberflächenstruktur, im folgenden auch nur als „Referenz“ bezeichnet, stammen. Diese Referenz kann beispielsweise eine bereits bekannte Oberflächenstruktur sein, deren Eigenschaften sich als für die Anwendung gut geeignet erwiesen haben, oder eine Referenz sein, die aus dem Stand der Technik/der Literatur als geeignet bekannt ist oder auch eine Referenz sein, deren Eigenschaften zunächst mit Hilfe von Vor-experimenten (Herstellung verschiedener Oberflächentexturen, ARS-Messungen der jeweiligen Texturen, gegebenenfalls Bewertung der Oberflächentextur in der Anwendung) ermittelt wurden. Unter Messwert, aus dem der Parameter ausgewählt wird, kann beispielsweise ein Lichtintensitätswert oder ein Spannungswert oder Energiewert verstanden werden, der einem Streuwinkelbereich zugeordnet werden kann.

Wird die winkelaufgelöste Streulicht(ARS)-Messung in Reflexion bestimmt, so ist es vorteilhaft, dass als wenigstens ein Parameter ein Messwert bei einem diskreten Winkel oder gemittelt über einen Winkelbereich gewählt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird wenigstens ein Parameter ausgewählt. Es ist beispielsweise jedoch auch möglich 2 bis 4 oder mehr Parameter auszuwählen und diese je nach Anwendung miteinander zu kombinieren.

Für wenigstens einen Parameter, der aus den ARS-Messwerten ausgewählt wird, wird ein Sollwert festgelegt. Der Sollwert stellt den gewünschten Wert des ausgewählten Parameters dar. Dieser Sollwert des ausgewählten Parameters kann ein Maximum, ein Minimum sein, oder der konkrete Wert einer bekannten Referenz sein, deren Eigenschaften der Oberflächentextur sich als für die Anwendung gut geeignet erwiesen haben. Dies kann aus Vorexperimenten (Herstellung verschiedener Oberflächentexturen, ARS-Messungen der jeweiligen Texturen, Bewertung der Oberflächentextur in der Anwendung) und/oder Literaturdaten ermittelt werden.

Die Korrelation der Prozessbedingungen bei der Herstellung der Oberflächentextur zu den ausgewählten, die Oberflächentextur beschreibenden Parameter aus der winkelaufgelösten Streulichtmessung muss gegebenenfalls mit einigen, einfachen Experimenten herausgestellt

werden. Über Fitfunktionen kann beispielsweise eine Korrelation zwischen ausgewählten Parametern und Herstellungsbedingungen beschrieben werden, so dass bei Abweichungen vom Sollwert nicht nur die Richtung (Ausführungsbeispiel 1 und 4) der Anpassung der Prozessbedingungen, sondern auch die notwendige Schrittweite (Ausführungsbeispiel 2) bestimmt werden kann. In letzterem Fall ist ein monoton steigender oder monoton fallender Bereich einer Fitfunktion erforderlich.

Nachdem eine lichtstreuende, noch nicht über das erfindungsgemäße Verfahren geregelte Oberflächentextur (O_i) hergestellt wurde, wird von dieser eine winkelaufgelöste Streulichtmessung durchgeführt. Die erfindungsgemäße Regelung des Herstellungsprozesses für nachfolgend hergestellte Oberflächentexturen (O_k , mit $k > i$) erfolgt so, dass mindestens eine Bedingung des Herstellungsprozesses verändert wird. Dabei erfolgt die Regelung /Veränderung der Bedingung/en solange, bis die Abweichung des mittels ARS-Messung der hergestellten Oberflächentexturen ermittelten Istwerts des ausgewählten Parameters vom Sollwert des ausgewählten Parameters nicht mehr signifikant, d.h. $\leq 20\%$ ist. In einer vorteilhaften Ausführung des Verfahrens beträgt die Abweichung des Istwerts vom Sollwert $\leq 10\%$ und in einer besonders vorteilhaften Ausführung $\leq 5\%$ und in einer optimalen Ausführung des Verfahrens $\leq 1\%$.

Das Verfahren kann beispielsweise in einem sequentiellen Prozess mit zumindest einem Reaktor, in dem die Oberflächentexturen nacheinander hergestellt werden, oder in einer Durchlaufanlage, bei der die Herstellung der Oberflächentexturen kontinuierlich, z.B. an einem Förderband hergestellt wird, eingesetzt werden. In diesem Fall, kann es sein, dass nicht nur eine lichtstreuende Oberflächentextur (O_i) hergestellt und eine ARS-Messung durchgeführt wird, sondern mehrere Oberflächentexturen hergestellt und vermessen werden, da während der ARS-Messung der Oberflächentextur O_i , im kontinuierlichen Verfahren bereits weitere Oberflächentexturen unter den zunächst gleichen oder auch variierten Bedingungen hergestellt werden, bevor die erfindungsgemäße Prozessregelung basierend auf den Messungen der Oberflächentextur O_i wirksam wird. Die erfindungsgemäße Veränderung der Bedingungen des Herstellungsprozesses für die Oberflächentexturen (O_k , mit $k > i$) kann erst dann erfolgen, wenn die winkelaufgelöste Streulichtmessung der Oberflächentextur O_i und der Vergleich des Istwerts des ausgewählten Parameters mit dem Sollwert des ausgewählten Parameters abgeschlossen ist und die daraus folgende erforderliche Veränderung der Bedingungen des Herstellungsprozesses ermittelt und eingestellt wurde. Dies stellt keinen wesentlichen Nachteil dar, da Veränderungen im Herstellungsprozess meist schleichend erfolgen, also langsam und erst nach vielen, nacheinander hergestellten Oberflächentextu-

ren signifikant wird und die Abweichung des Istwerts vom Sollwert des ausgewählten Parameters eine Anpassung der Herstellungsbedingungen notwendig macht.

Die die Oberflächentextur beschreibenden Parameter aus der winkelaufgelösten Streulichtmessung dienen ebenfalls der Qualitätsbewertung der Oberflächentextur, deren Eigenschaften über geeignete Prozessbedingungen bei deren Herstellung gesteuert werden sollen.

Für spezielle Anwendungen sind weitere Anforderungen durch das die Oberflächentextur tragende Material zu erfüllen. Beispielsweise muss ein TCO neben der geeigneten Oberflächentextur eine ausreichende Leitfähigkeit und minimale Absorption bieten. Flächenwiderstände unterhalb von 50 Ohm, insbesondere unterhalb von 30 Ohm oder unterhalb von 20 Ohm sind erforderlich. Die Absorption liegt vorteilhaft gemittelt über den sichtbaren Spektralbereich (400-800 nm) unterhalb von 5 %, insbesondere unterhalb von 3 %, gemittelt über den nahen Infraroten Spektralbereich (800-1100 nm) unterhalb von 20 %, insbesondere unterhalb von 10 %.

Für die Anwendung von oberflächentexturierten TCOs für Solarzellen bietet die ARS eine Möglichkeit, relevante Informationen der Oberflächentextur zu erhalten und diese mit den Solarzellen zu korrelieren. Zusammenhänge zwischen aus der ARS extrahierten Parametern und Solarzellen sind beispielsweise die Beschreibung der Kurzschlussstromdichte J_{SC} von a-Si- oder μ c-Si-Solarzellen über die Großwinkelstreuung (siehe Figur 13, Lechner). Das Verhältnis von Klein- und Großwinkelstreuung $AID(15^\circ) / AID(60^\circ)$ korreliert in μ c-Si-Solarzellen mit der mittels Ramanspektroskopie ermittelten Kristallinität RC des μ c-Si-Materials, das auf die TCO-Schicht abgeschieden wurde (siehe Figur 15). Für a-Si/ μ c-Si Tandemsolarzellen beschreibt das Verhältnis von Klein- und Großwinkelstreuung für eine gegebene Stapelsolarzelle die Verteilung der Absorption und damit der Kurzschlussstromdichte $J_{SC, Top}$ bzw. $J_{SC, Bottom}$ auf die Komponentenzellen (Top- und Bottomzelle) (Siehe Figur 15). Für kleine Strukturen (kleine Werte von $AID(15^\circ) / AID(60^\circ)$) zeigt sich für beide Komponentenzellen (Top und Bottom) eine erhöhte Stromdichte durch bessere Lichteinkopplung. Für die Bottomzelle zeigt sich zusätzlich ein ausgeprägtes Maximum im Bereich mittlerer Werte. Letzteres wird vom Effekt der Lichtstreuung hervorgerufen, der für sehr kleine aber auch für große, flache Strukturen nahezu verschwindet. Die Figur 16 zeigt diesen Zusammenhang exemplarisch. Die exakte Grenze zwischen Einkopplung und Streuung sowie die Lage des Maximums der Kurzschlussstromdichte der Bottomzelle $J_{SC, bottom}$ hängt stark vom Schichtstapel und insbesondere von den Dicken der jeweiligen Absorberschichten ab.

Herstellungsverfahren von lichtstreuenden Oberflächentexturen können Dünnschichttechniken, wie z.B. Sputtern oder Chemische Gasphasenabscheidung, sowie eine Aufrauung

durch z.B. Ätzen oder Imprint einbeziehen, ohne sich auf diese zu beschränken. Dabei sind wesentliche, die Qualität des Produktes beeinflussende Prozessbedingungen zum Beispiel die chemische Zusammensetzung der Basismaterialien und der Prozessgase oder Prozesslösungen, die Prozesstemperatur oder Druck, die Dauer zumindest eines Teilprozesses, Auf- oder Abtragsraten bestimmt durch zum Beispiel die Leistung einer Energiequelle für den Prozess, ohne Beschränkung auf diese Bedingungen.

Bei dem Herstellungsprozess können beispielsweise ein oder mehrere Bedingungen aus der Gruppe Gasdruck, Heizertemperatur, Gaszusammensetzung, Generatorleistung, Dauer der Deposition, verändert werden.

Weiterhin kann zumindest ein Ätzprozess für die Herstellung der Oberflächentextur eingesetzt werden und beispielsweise die Dauer des Ätzprozesses, die Temperatur der Ätzlösung und/oder die chemische Zusammensetzung der Ätzlösung zumindest eines Ätzprozesses verändert werden.

Geeignete Materialien, mit denen die lichtstreuenden Oberflächentexturen hergestellt werden können, sind beispielsweise organische oder anorganische Substanzen, wie zum Beispiel organische oder Silizium-basierte Lacke, Glas, Metalle oder deren Oxide, insbesondere Aluminium, Silber, Zinkoxid, Zinndioxid oder deren Legierungen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, TCO-Schichten, insbesondere Zinkoxidschichten mit rauen Oberflächentexturen herzustellen und deren Qualität über die Regelung des Herstellungsverfahrens konstant zu halten bzw. zu optimieren.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird. Es ist gezeigt:

Figur 1: AID und normierter Spannungswert (U/U_0) des bewegten Detektors bei der Streulichtmessung als Funktion des Streuwinkels α [°].

Figur 2: Charakteristische AID-Kurve (AID in relativen Einheiten als Funktion des Streuwinkels α) von ZnO hergestellt bei unterschiedlichen Heizertemperaturen während des Sputterns nach dem jeweils gleichen Ätzprozess [Jost 2011].

- Figur 3: Verhältnis zwischen Klein- und Großwinkelstreuung AID (15°) / AID (60°) als Funktion der lateralen Strukturgröße d [nm] der Oberflächentextur von gesputtertem und geätztem ZnO.
- 5 Figur 4: Korrelationsfunktion des Verhältnisses von Klein- und Großwinkelstreuung (AID 15°/AID 60°) als Funktion der Heizertemperatur T_H [°C] aus Figur 2.
- Figur 5: Schematische Darstellung eines Prozessregelungskonzeptes gemäß Ausführungsbeispiel 1 für ein unbekanntes Sputtersystem mit bekannter Referenz und gegebener Schrittweite.
- 10 Figur 6: AID in relativen Einheiten als Funktion des Streuwinkels α [°] einer Referenz-ZnO-Schicht (Ref) und der ersten ZnO-Schicht (Start) aus einem noch unbekannten Sputtersystem nach dem Ätzprozess.
- Figur 7: AID in relativen Einheiten als Funktion des Streuwinkels α [°] der geätzten ZnO-Schichten bei sukzessiver Verringerung der Heizertemperatur T_H [°C] beim Sputtern.
- 15 Figur 8: AID in relativen Einheiten als Funktion des Streuwinkels α [°] der Referenzprobe und der angepassten Proben im zu regelnden System.
- Figur 9: Korrelation des Verkipppungsparameters AID (15°)/AID (60°) zur Heizertemperatur T_H [°C] während des Sputterprozesses in einer bekannten Sputteranlage mit Steigungsdreieck und Steigung m .
- 20 Figur 10: Schematische Darstellung einer Temperaturregelung im Sputterprozess anhand des Verkipppungsparameters AID (15°)/AID (60°) für ein bekanntes System mit Referenzserie.
- Figur 11: AID in relativen Einheiten als Funktion des Streuwinkels α [°] von verschiedenen geätzten ZnO-Schichten aus Ausführungsbeispiel 3.
- 25 Figur 12: AID (15°)/AID (60°) als Funktion der Ätzdauer t_{HCl} [s] in 0.5 % HCl mit Steigungsdreieck und Steigung m .
- Figur 13: Kurzschlussstromdichte J_{SC} (AM 1.5) [mA/cm²] einer μ c-Si Testserie als Funktion der auf dem ZnO:Al gemessenen AID bei 60° (AID(60°)).
- Figur 14: AID (60°) als Funktion der Heizertemperatur T_H [°C].

Figur 15: Kristallinität RC [%] als Funktion des Verkipppungsparameters AID(15°) / AID(60°) [Jost 2012].

Figur 16: Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichten $J_{SC, top}$, $J_{SC, bottom}$ [mA/cm²] der Komponentenzellen einer a-Si/μc-Si-Tandemsolarzelle als Funktion des Verkipppungsparameters AID(15°) / AID(60°) in einer schematischen Darstellung.

Figur 17: Integrierte, reflektierte AID für große Winkel (90°-145°), (AID_{int} (90°-145°)), als Funktion der Heizertemperatur T_H [°C].

Figur 18: Verhältnis aus diskreter AID bei 100° geteilt durch integrierte, reflektierte AID (90°-170°), (AID (100°)/ AID_{int})), als Funktion der Heizertemperatur T_H [°C].

Figur 1 zeigt eine winkelaufgelöste Streulichtmessung einer ZnO-Schicht nach dem Ätzen durch AID und normierten Spannungswert (U/U_0) als Funktion des Streuwinkels φ [°] nach dem Stand der Technik. U_0 beschreibt den Spannungswert des Detektors bei 0° ohne eine Probe mit lichtstreuender Oberflächentextur. Streuwinkel von 0°-90° und von 90°-180° bezeichnen die Messung in Transmission bzw. in Reflexion. Bei etwa 0° ist der spekulare Anteil sichtbar. Eine Anisotropie ist durch Vergleich der Streuung in positiver (Streuung nach links, durchgezogene Linie [+]) und negativer (Streuung nach rechts, gestrichelte Linie [-]) Richtung deutlich [siehe auch Dewald]. Die Klein- bzw. Großwinkelbereiche sind an der X-Achse grob (\\ \\) bzw. fein (////) schraffiert hinterlegt und bei diskreten Streuwinkeln als vertikale Linien markiert; die grobe Lage von Minimum bei kleinen Streuwinkeln (A), Maximum (B) und Wendepunkten (C, C') sind durch diese Kennzeichnung ebenso markiert.

Figur 2 zeigt eine winkelaufgelöste Streulichtmessung als AID-Kurve von verschiedenen ZnO-Schichten nach dem jeweils gleichen Ätzschritt [siehe auch Jost 2011]. Die ZnO-Schichten wurden bei unterschiedlicher Heizertemperatur T_H (430, 440, 450, 460, 470, 500°C) mittels Sputtern abgeschieden. Die Form der jeweiligen Kurve ändert sich mit der Heizertemperatur, was durch Pfeile und in der Legende verdeutlicht wird. Die Klein- bzw. Großwinkelbereiche sind an der X-Achse grob (\\ \\) bzw. fein (////) schraffiert hinterlegt und bei diskreten Streuwinkeln als vertikale Linien markiert; die grobe Lage von Minimum (A), Maximum (B) und Wendepunkt (C, C') sind durch diese Kennzeichnung ebenso markiert.

Figur 3 zeigt die Korrelation des Parameters AID (15°)/AID(60°) (= Verkipppungsparameter), der das Verhältnis von Kleinwinkel- und Großwinkelstreuung beschreibt, als Funktion der mittleren lateralen Strukturgröße d der Oberflächentextur. Die laterale Strukturgröße d wurde

aus Daten der Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Der Parameter AID (15°)/AID(60°) zeigt über weite Bereiche einen monotonen Zusammenhang. Daher kann mittels einer einfachen optischen ARS-Messung ein Maß für Strukturgrößen im Bereich der Lichtwellenlänge erfasst werden. Die Daten entstammen der Serie aus Ausführungsbeispiel 3.

5 Figur 4 zeigt die Korrelation des Parameters AID (15°)/AID(60°), der das Verhältnis von Klein- und Großwinkelstreuung beschreibt, als Funktion der Heizertemperatur beim Sputtern der ZnO-Schicht. Im für die Anwendung in Solarzellen relevanten Bereich ($3 < \text{AID} (15^\circ)/\text{AID}(60^\circ) < 20$) zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Für große und kleine Werte kann es dagegen zu sehr flachen Verläufen kommen, wie hier bei niedrigen Heizertemperaturen
10 ($T_H = 430^\circ\text{C}$) zu sehen ist.

Figur 5 zeigt eine schematische Darstellung eines möglichen Prozessregelungskonzeptes für Ausführungsbeispiel 1 für das Einfahren eines unbekannten Sputtersystems mit bekannter Referenz und gegebener Schrittweite. Die AID-Kurve wird für die erste ZnO-Schicht (= Startschicht) nach dem Ätzen ausgemessen und mit der AID-Kurve einer bekannten, für
15 die Anwendung als gut befundenen Referenz verglichen. Es wird das Verhältnis von AID 15° zu AID 60° der Referenz und der Startschicht bestimmt. Je nach Abweichung des für die Referenz bzw. für die Startschicht bestimmten Verhältnisses AID (15°)/AID(60°) wird für den nachfolgenden Herstellungsprozess die Heizertemperatur angepasst und gegebenenfalls um einen vorgegebenen Temperaturschritt (Schrittweite) verändert. Dieser Verlauf wird wieder-
20 holt bis die Abweichungen des Istwerts des aktuellen Parameters AID (15°)/AID(60°) zu dem Sollwert des Parameters der Referenzschicht (im Rahmen des Messfehlers) wenigstens $\leq 20\%$ ist.

Figuren 6, 7 und 8 zeigen jeweils AID-Kurven in Abhängigkeit vom Streuwinkel φ von verschiedenen ZnO-Schichten, welche im Verlauf des Prozessregelungskonzeptes gemäß Figur
25 5 hergestellt wurden, sowie der bekannten Referenz-ZnO-Schicht. Figur 6 zeigt die AID-Kurve der Startschicht sowie die der Referenz mit den jeweils bestimmten Werten des Verkipppungsparameters AID(15°)/AID(60°). Nach dem Prozessregelungskonzept gemäß beispielsweise Figur 5 wird nun die Heizertemperatur stufenweise mit einer Schrittweite von jeweils 20°C verringert. Die AID-Kurven der nachfolgenden Schichten sind zusätzlich in Figur
30 7 abgebildet, wobei die Heizertemperatur bei der Herstellung jeweils um 20°C bzw. um 40°C reduziert wurde. Figur 8 zeigt die AID-Kurven der Referenz und der vierten ZnO-Schicht (Heizertemperatur um 60°C reduziert). Die Abweichungen der AID-Werte der ZnO-Schicht nach der erfindungsgemäß angepassten Temperatur in der gesamten Kurve liegen im Rah-

men der üblichen Messwertabweichung, so dass keine weitere Temperaturanpassung erfolgen muss.

Figur 9 zeigt den Parameter $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ als Funktion der Heizertemperatur T_H während des Sputterprozesses der ZnO-Deposition für ein bekanntes System (Ausführungsbeispiel 2). Dieser Zusammenhang kann durch eine Gerade der Korrelationsfunktion mit Steigung m beschrieben werden (s. Gleichung in Figur 9).

Figur 10 zeigt schematisch eine Prozessregelung nach Ausführungsbeispiel 2. Hierbei wird die Steigung der Korrelationsfunktion von $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ und Heizertemperatur als konstant und lediglich ein Prozessdrift in der Temperatur angenommen. Aus der zuvor bestimmten Steigung m (siehe Figur 9) und der Abweichung des Istwerts des Parameters $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ vom Sollwert der Referenz lässt sich nicht nur die Richtung sondern auch der Betrag der Temperaturanpassung für nachfolgende Depositionen berechnen.

Figur 11 zeigt analog zu Figur 2 AID-Kurven von verschiedenen ZnO-Schichten. Diese wurden unter identischen Bedingungen gesputtert, aber unter unterschiedlichen Bedingungen geätzt (s. Ausführungsbeispiel 3). Die ZnO-Schichten wurden zunächst in HF geätzt und anschließend für eine bestimmte Zeit in HCl (s. Legende) geätzt.

Figur 12 zeigt analog zu Figur 9 den Parameter $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ als Funktion der Ätzdauer aus Daten der Figur 11. Der Zusammenhang/die Korrelation zwischen dem Parameter $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ und der Ätzdauer kann ebenfalls durch eine Gerade mit Steigung m beschrieben werden (s. Gleichung in Fig.12).

Figur 13 zeigt den Zusammenhang/die Korrelation zwischen Kurzschlussstromdichte einer $\mu\text{c-Si}$ -Solarzelle und der Großwinkelstreuung eines verwendeten ZnO-Frontkontaktes nach dem Stand der Technik [siehe auch Jost 2010]. Die ZnO-Schichten wurden durch verschiedene Sputter- und Ätzprozesse hergestellt.

Figur 14 zeigt die Großwinkelstreuung ($AID(60^\circ)$) als Funktion der Heizertemperatur T_H beim Sputtern einer ZnO-Schicht. Hier zeigt sich bei 450°C ein Maximum, das als Sollwert für die Regelung in Ausführungsbeispiel 4 festgelegt wurde.

Figur 15 zeigt die mittels Ramanspektroskopie ermittelte Kristallinität RC eines $\mu\text{c-Si}$ Materials einer auf Zinkoxid abgeschiedenen $\mu\text{c-Si}$ -Solarzelle als Funktion des Verkippungsparameters $AID(15^\circ) / AID(60^\circ)$ gemessen vor der Siliziumdeposition an der geätzten ZnO-Schicht. Es kann über weite Bereiche des Verkippungsparameters ein linearer oder zumindest monotoner Zusammenhang beobachtet werden. Daher kann dieser Parameter aus der

optischen ARS-Messung dazu genutzt werden, um die nachfolgende Silizium-Deposition aufgrund der Messung am TCO auf die gewünschte Kristallinität zu regeln und anzupassen.

Figur 16 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichten J_{SC} der Komponentenzellen (Bottomzelle (B) und Topzelle (T)) einer a-Si/ μ c-Si-Tandemsolarzelle (ohne Zwischenreflektor) auf geätztem ZnO als Funktion des Parameters AID(15°) / AID(60°) gemessen an der geätzten ZnO-Schicht. Für kleine Werte dieses AID(15°) / AID(60°) Parameters erhöht sich J_{SC} für beide Komponentenzellen aufgrund von besserer Einkopplung des Lichtes (s. schraffierter Bereich der Kurve). In der μ c-Si-Bottomzelle (B) entsteht zusätzlich durch die Lichtstreuung ein besseres Lighttrapping, so dass ein ausgeprägtes Maximum für mittlere Werte von AID(15°) / AID(60°) entsteht. Für große und kleine Werte ist kein oder nur schwach ausgeprägtes Lighttrapping zu erwarten. Für die Topzelle (T) ist der Verlauf abgesehen von der Einkopplung flach. Bei Verwendung eines Zwischenreflektors wird ein ähnlicher Verlauf wie bei der μ c-Si-Bottomzelle, jedoch mit schwächer ausgeprägtem Maximum, erwartet.

Figur 17 zeigt den Wert der integrierten AID (AID_{int}) im Winkelbereich 90° bis 145° als Funktion der Heizertemperatur T_H beim Sputtern von ZnO:Al-Schichten. Der Winkelbereich 90°-145° entspricht hierbei dem in große Streuwinkel reflektierten Licht. Für die dargestellten Meßwerte der Testserie ergibt sich ein Maximum bei einer Heizertemperatur von 230°C, das als Sollwert für die Regelung in Ausführungsbeispiel 6 festgelegt wurde.

Figur 18 zeigt die Korrelation des Parameters AID (100°) / AID_{int} (90°-145°), der das Verhältnis von in große Streuwinkel reflektierter Intensität zur gesamten reflektierten Intensität angibt, als Funktion der Heizertemperatur T_H beim Sputtern von ZnO:Al. In dem dargestellten Bereich ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

Im Folgenden wird an Hand einiger Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Verfahren erläutert, ohne dass das Verfahren auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt werden soll. Die Ausführungsbeispiele 1-4 beschreiben ARS-Messungen in Transmission für die Anwendung in Solarzelle in Superstrat- oder pin-Konfiguration. Ausführungsbeispiele 5 und 6 beschreiben ARS-Messungen in Reflexion für die Anwendung in Solarzelle in Substrat- oder nip-Konfiguration. Die Messungen in Transmission oder Reflexion sind aber nicht auf die beschriebenen Anwendungsfälle beschränkt.

Gemäß dem modifizierten Thornton Modell [Kluth] lassen sich texturierte ZnO:Al Oberflächen mit steigender Substrattemperatur und sinkendem Sputterdruck in drei Gruppen einteilen:
A. kleine, scharfe Strukturen.

B. mittelgroße, regelmäßige, tiefe Krater.

C. sehr große, unregelmäßig verteilte, eher flache Krater.

Die winkelaufgelöste Streulichtmessung wurde unter Verwendung von Laserlicht ($\lambda = 550$ nm) mit einem bewegten Detektor bestimmt. Wie aus Figur 2 erkennbar, kommt es mit steigender Heizertemperatur zu einer Verkippung der AID Kurve. Hierbei steigen die Intensitäten für kleine Winkel und die Intensitäten großer Winkel verringern sich mit zunehmender Heizertemperatur. Alternativ können auch andere Depositionsbedingungen zur Variation der AID-Kurven herangezogen werden.

Für die Sputterregelung wird nun beispielsweise nicht mehr die AID Kurve im Ganzen betrachtet, sondern vielmehr ein „Fingerabdruck“ der Oberflächentextur aus der Kurve entnommen. Dieser „Fingerabdruck“ soll ein Maß für die Verkippung der Kurve sein und entspricht dem Verhältnis der AID bei 15° zu der AID bei 60° und demnach grob der Relation der Flächenanteile großer Strukturen und kleiner Strukturen bzw. flacher und steiler Winkel.

Figur 4 zeigt die Korrelation zwischen Verkippungsparameter ($\text{AID}(15^\circ)/\text{AID}(60^\circ)$) und der Heizertemperatur für angegebene Beispiel-Kurven aus Figur 2. Es ist deutlich zu erkennen, dass der ausgewählte Verkippungsparameter ($\text{AID}(15^\circ)/\text{AID}(60^\circ)$) mit steigender Heizertemperatur in einem gewissen Temperaturbereich monoton zunimmt. Dieser Temperaturbereich kennzeichnet auch das für die Qualität der ZnO-Schichten relevante Temperaturfenster. Diese Korrelation wird nun im nachfolgenden Ausführungsbeispiel dazu benutzt, einen Sputterprozess gezielt auf vorgegebene Eigenschaften einer Referenz-ZnO-Schicht zu regeln.

Ausführungsbeispiel 1: Einfahren eines Depositionsprozesses in einem unbekannten Sputtersystem

In einem experimentellen Sputtersystem (CS 300 PS, VAAT) soll die zuvor beschriebene Korrelation zwischen dem Verkippungsparameter ($\text{AID}(15^\circ)/\text{AID}(60^\circ)$) und der Heizertemperatur dazu eingesetzt werden, eine Referenz-ZnO-Schicht, die sich bereits aus vorhergehenden Versuchen als geeignet, d.h. die die jeweils erforderlichen optischen Eigenschaften aufweist, erwiesen hat und mit einer anderen Anlage (VISS 300, VAAT) hergestellt wurde, nachzubilden.

Das Referenz-ZnO wurde auf einer gereinigten *Corning Eagle XG* Scheibe mit einer Dicke von 1.1 mm hergestellt. Die ZnO:Al Deposition fand in einer Sputteranlage des Typs VISS

300 der Firma von Ardenne Anlagentechnik GmbH statt [Berginski]. Gesputtert wurde von einem planaren, keramischen Target $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ mit einem 1% Gewichtsanteil an Al_2O_3 . Als Prozessgas wurde Argon eingesetzt mit einem Fluss von 2×50 sccm. Die Leistungsdichte auf dem Target betrug 2 W/cm^2 und der Arbeitsdruck während der Deposition lag bei 1×10^{-3} mbar. Die Heizertemperatur lag bei 430°C (Substrattemperatur $T_S \sim 300^\circ\text{C}$) während der Deposition. Die deponierte ZnO:Al Dicke beträgt ca. 800 nm.

Das Sputtersystem, das in diesem Ausführungsbeispiel mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens geregelt werden soll, ist ebenfalls eine Anlage von der von Ardenne Anlagentechnik GmbH vom Typ CS 300 PS. Gesputtert wurde ebenfalls von einem planaren, keramischen Target $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$ mit einem 1 % Gewichtsanteil an Al_2O_3 . Die genauen Depositionsbedingungen für die erste ZnO -Schicht (= Start) werden anhand von Vorgaben durch das Sputtersystem und Literaturwerten ähnlicher Prozesse durch einen Fachmann ausgesucht. Als Prozessgas wurde Argon eingesetzt mit einem Fluss von 30 sccm. Die Leistungsdichte auf dem Target betrug 0.32 W/cm^2 und der Arbeitsdruck während der Deposition lag bei 1.3×10^{-3} mbar. Die Heizertemperatur lag bei der ersten Deposition (= Startdeposition) bei 290°C ($T_S \sim 290^\circ\text{C}$). Die deponierte ZnO:Al Dicke beträgt ca. 800 nm.

Alle Proben werden nach der Deposition in einem auf 25°C temperierten Ätzbad texturiert. Dazu wird eine 0.5 % verdünnte Salzsäure eingesetzt. Die Ätzdauer beträgt jeweils 40 Sekunden (s), woraufhin die Proben mit Reinstwasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet werden. Danach wird für jede Probe jeweils die Winkelaufgelöste Streuung (ARS) gemessen.

Figur 5 zeigt schematisch die einzelnen Regelschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit dem das zuvor beschriebene System geregelt werden kann: Jede neue deponierte Schicht wird mit Hilfe der ARS vermessen und der Verkippungsparameter ($\text{AID}(15^\circ)/\text{AID}(60^\circ)$) wird bestimmt. Dieser Verkippungsparameter wird dann mit dem Verkippungsparameter der Referenz verglichen. Ist der Wert des Verkippungsparameters der Probe (= Istwert) höher als der Verkippungsparameter der Referenz (= Sollwert), wird die Temperatur in der folgenden Deposition reduziert. Ist er niedriger, wird die Temperatur erhöht und sollte er übereinstimmen, ist die Anpassung beendet. Änderungen erfolgen dabei in diesem speziellen Ausführungsbeispiel mit einer Schrittweite von 20°C Heizertemperatur.

Figur 6 zeigt die AID des für die Anwendung als hochwertig bekannten Referenz- ZnO und der ersten ZnO -Schicht aus dem zu regelnden, unbekannten Sputtersystem (Start). Die

Werte des ausgewählten Parameters, hier der Verkippungsparameter (AID 15°/AID 60°), sind ebenfalls angegeben (Figur 6 und in Tabelle 1). Tabelle 1 enthält die Beschreibung der Herstellungsbedingungen (Spalte Depo: Ref, Start, bzw. Start mit reduzierter Heizertemperatur), den Sollwert des ausgewählten Parameters (AID 15°/AID 60°) der Referenz und die Istwerte der hergestellten ZnO-Schichten sowie die daraus folgende Richtung der Temperaturänderung angedeutet durch Pfeile oder das Gleichheitszeichen „=“ bei Erreichen des Sollwerts (hier der Parameter (AID 15°/AID 60°) der Referenz von 7,1).

Tabelle 1: ZnO-Schichten nach Einstellung unterschiedlicher Heizertemperaturen mit den jeweils zugehörigen AID (15°)/AID (60°) Werten und der darauf folgenden Richtung der Temperatureinstellung für die Heizertemperatur mit jeweiliger Angabe der Stromspannungskennwerte, Wirkungsgrad η , Füllfaktor FF, Kurzschlussstromdichte J_{sc} und offene Klemmenspannung V_{oc} , von μc -Si-Solarzellen auf diesen ZnO-Schichten

Depo	AID (15°)/AID(60°)	T_H	η [%]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]
Ref	7.1 (= Sollwert)	-	-	-	-	-
Start	10.4 (= Istwert) > Sollwert Ref	↓	8.37	72.4	21.87	529.3
Start - 20°C	9.2 (= Istwert) > Sollwert Ref	↓	8.36	72.8	21.56	533.4
Start - 40°C	8.5 (= Istwert) > Sollwert Ref	↓	8.46	71.7	22.86	515.9
Start - 60°C	6.8±0,3 (= Istwert) ≈ Sollwert Ref	=	8.66	70.78	24.14	506.6

Dabei liegt der Verkippungswert der Startprobe mit 10,4 im zu regelnden Sputtersystem oberhalb dessen der Referenz, was gleichbedeutend ist, mit einer zu hohen Heizertemperatur. Durch Reduzieren der Heizertemperatur um 60°C kann der AID (15°)/AID (60°) Parameter-Sollwert der Referenz von 7,1 im Rahmen der Standardmesswertabweichung erreicht werden. Die Abweichung zum Sollwert beträgt -4,2 %, wobei der Messfehler des Parameters ähnlich groß ist (±4,4 %). Der Wirkungsgrad der μc -Si-Solarzellen konnte um 0,3 % absolut erhöht werden (siehe Tabelle 1).

Figur 7 zeigt die entsprechenden AID Kurven der nachfolgend deponierten und geätzten ZnO-Schichten bei sukzessiver Verringerung der Heizertemperatur wie in Tabelle 1 aufgeführt. Nach jeder Deposition erfolgt eine neue Bewertung anhand des Verkippungsparameters (siehe Tabelle 1).

Solange der Verkippungsparameter noch über dem der Referenz liegt, wird die Temperatur weiter reduziert. Bis schließlich bei einer Heizertemperatur von -60°C unterhalb des Startwertes die Anpassung erfolgt ist (siehe Figur 8). Nachfolgend kann die Optimierung auch für andere Depositionsbedingungen vollzogen werden und folgendem Ausführungsbeispiel 2 eine feinere Regelung erfolgen.

Ausführungsbeispiel 2: Regeln eines Depositionsprozesses eines bekannten Sputtersystems

Für ein bereits bekanntes Sputtersystem, bei dem eine Referenzserie über die Temperatur bereits erstellt wurde (s. Ausführungsbeispiel 1), lässt sich das erfindungsgemäße Regelungsverfahren noch gezielter einsetzen. Hier wird die Form der zuvor erlangten Korrelation zwischen dem Verkippungsparameter AID (15°)/AID (60°) und der Temperatur als weiterhin gültig angenommen, jedoch Prozessdrifts auf der absoluten Temperaturskala zugelassen. Als Beispiel dient das System und die angegebenen Daten aus dem Ausführungsbeispiel 1, die Probenpräparation ist ebenfalls identisch. Mit Hilfe der dort erstellten Temperaturserie und den dazu gemessenen AID Werten, kann der Verkippungsparameter als Funktion der Heizertemperatur aufgetragen werden (siehe Figur 9). Approximiert man die sich ergebende Kurve mit einem linearen Fit, ist man in der Lage eine Steigung m zu bestimmen. Jede andere Kurvenform mit entsprechenden Fitgrößen ist ebenfalls geeignet. Diese Steigung m kann nun dazu eingesetzt werden, aus der Differenz zwischen der deponierten ZnO-Probe (aktuelle Deposition) und der ZnO-Referenzprobe (Referenz) eine konkrete Temperaturänderung (ΔT) für den Heizer im nachfolgenden Depositionsprozess zu bestimmen, gemäß der Formel:

$$\Delta T_H = \frac{\frac{AID(15^\circ)}{AID(60^\circ)} \cdot \text{Referenz} - \frac{AID(15^\circ)}{AID(60^\circ)} \cdot \text{aktuelle Deposition}}{m}$$

Eine Veränderung/Anpassung der Temperatur kann hier notwendig werden, da die absolute Temperatur sich durch Prozessdrifts in der absoluten Temperaturskala verschieben kann.

Figur 10 zeigt schematisch die Veränderungen der Prozessbedingungen gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens für den Fall eines bekannten Sputtersystems, bei dem bereits eine Kurvensteigung m des Verkippungsparameters über die Heizertemperatur bestimmt wurde. Am Beispiel der Regelung auf eine Referenz aus dem Ausführungsbeispiel 1 und den bereits dort gewonnenen Daten, wird für die zweite ZnO-Deposition eine

Verringerung der Heizertemperatur um $\Delta T_H \approx -50^\circ\text{C}$, bezogen auf die Startbedingungen errechnet, um das Startsubstrat dem Referenzsubstrat anzupassen. Dadurch sind nicht mehrere Depositionsschritte notwendig, um sich langsam dem Sollwert der Referenz anzunähern. Die verbleibende Temperaturdifferenz zur aus Ausführungsbeispiel 1 bekannten Zieltemperatur beträgt lediglich 10°C , und liegt damit unterhalb der in
5 Ausführungsbeispiel 1 gewählten statischen Schrittweite für die Temperaturanpassung. Jede weitere Iteration führt zu einer genaueren Bestimmung der Zielgröße.
Bei weiteren Änderungen in den Eigenschaften des Sputtersystems oder fortschreitender Targeterosion ist gegebenenfalls eine Erneuerung oder Anpassung der Kalibrierkurve (wie
10 beispielsweise der eingesetzten Kalibrierkurve aus Fig. 9) notwendig. Dazu wird eine neue Fitfunktion an die neu gewonnenen Messpunkte (Verkipplungsparameter und Heizertemperatur) angepasst und für weitere Temperaturanpassungen herangezogen. Gegebenenfalls muss bewusst die Solltemperatur verlassen werden, um einen größeren Temperaturbereich mit Daten für die Fitfunktion zu überstreichen.

Ausführungsbeispiel 3: Regeln eines Ätzprozesses (Doppelätzen mit HF +HCl)

Die Verkipplung der AID Kurve, die zuvor über die Heizertemperatur beobachtet wurde, kann
20 auch für andere Bedingungen des Herstellungsprozesses für lichtstreuende Oberflächentexturen beobachtet werden. Im Folgenden wird dies anhand eines Doppelätzschrittes erreicht und die Variation der Ätzdauer zur Regelung der ZnO-Schichteigenschaften und des Ätzprozesses eingesetzt.

Hier wurde ebenfalls die Referenz gemäß Ausführungsbeispiel 1 eingesetzt und die Variation
25 der Ätzdauer mit dem Verkipplungsparameter (AID (15°)/AID(60°)) korreliert.

Als Substratmaterial dient in diesem Ausführungsbeispiel gereinigtes Corning Eagle XG Glas mit einer Dicke von 1.1 mm. Die ZnO:Al Deposition fand in einer Sputteranlage des Typs VISS 300 der Firma von Ardenne Anlagentechnik GmbH statt. Gesputtert wurde von einem planaren, keramischen Target ZnO:Al₂O₃ mit einem 1 % Gewichtsanteil an Al₂O₃. Als Pro-
30 zessgas wurde Argon eingesetzt mit einem Fluss von $2 \cdot 50$ sccm. Die Leistungsdichte auf dem Target betrug 2 W/cm^2 und der Arbeitsdruck während der Deposition lag bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Heizertemperatur lag bei 430°C (Substrattemperatur etwa 300°C) während der Deposition. Die deponierte ZnO:Al Dicke beträgt ca. 800 nm [Berginski].

Für die Texturierung durchlaufen alle Proben zunächst einen Ätzschritt bei Raumtemperatur
35 in 1 % HF für eine Dauer von 50 Sekunden (s) [Bunte]. Danach werden die Proben mit Reinstwasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. In einem nachfolgenden weiteren

Ätzschrift durchlaufen die Proben eine Ätzung in einem auf 25°C temperierten 0.5% HCl Ätzbild. Hierbei variiert die Dauer t_{HCl} des zweiten Ätzschriftes zwischen 0 Sekunden (s) und 16 Sekunden (s). Nach dem Ätzschrift in HCl werden die Proben erneut mit Reinstwasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Figur 11 zeigt die gemessene AID nach dem Texturierungschrift mit unterschiedlicher Dauer des zweiten Ätzschriftes zwischen 0 Sekunden und 16 Sekunden. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die AID-Kurven bei unterschiedlicher Ätzdauer im zweiten Ätzschrift (HCl) verändert und ähnlich wie in den vorherigen Beispielen durch den dort angegebenen Verkippsparameter ($AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$) beschrieben werden kann.

In Figur 12 ist die Verkippsung ($AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$) als Funktion der Ätzdauer in HCl dargestellt. Ähnlich des Ausführungsbeispiels 2 lässt sich auch hier eine Steigung m bestimmen, mit deren Hilfe eine Regelung des Ätzprozesses, wie in Figur 10, implementiert werden kann, bei der die Änderung der Ätzdauer in HCl gemäß:

$$\Delta t_{HCl} = \frac{\frac{AID(15^\circ)}{AID(60^\circ)}, \text{Referenz} - \frac{AID(15^\circ)}{AID(60^\circ)}, \text{aktuelle Ätzung}}{m}$$

zurückgekoppelt werden kann. Die Regelung der Ätzdauer des zweiten Ätzschriftes erfolgt dann analog zu Ausführungsbeispiel 2. Der hier verfügbare Parameterbereich ($AID(15^\circ)/AID(60^\circ) < 2,5$) ist hier gegenüber der zuvor beschriebenen Variation (Ausführungsbeispiel 1 und 2) der Depositionsbedingungen kleiner. Das eingesetzte Doppelätzverfahren ist in der Lage, die laterale Größe der Ätzkrater zu variieren, allerdings ist deren maximale Größe und damit eine Obergrenze des Parameters $AID(15^\circ)/AID(60^\circ)$ durch die Eigenschaften der ZnO-Schicht vorgegeben. Um durch das gezeigte Ätzverfahren größere Werte des Parameters zu erreichen, müsste eine entsprechend andere ZnO-Schicht, hergestellt durch z. B. andere Sputterbedingungen, herangezogen werden. Kleinere Strukturen der Oberflächentextur eignen sich eher für dünne Solarzellen, insbesondere amorphe Silizium-Solarzellen. Der Wirkungsgrad von amorphen Solarzellen konnte von 8,8 % für das Referenz ZnO mit $AID(15^\circ)/AID(60^\circ) \approx 7,1$ auf 9,6 % für eine ZnO-Oberflächentextur mit einem $AID(15^\circ)/AID(60^\circ) < 1$ gesteigert werden.

Ausführungsbeispiel 4: Optimierung eines ZnO:Al Kontakts für maximale Kurzschlussstromdichte in μ c-Si Zellen

Aus dem Stand der Technik [Lechner] ist bereits bekannt, dass sich die Großwinkelstreuung (integriert von 45°-90°) von geätzten ZnO:Al Frontkontakten dazu eignet, Aussagen über die Kurzschlussstromdichten J_{sc} in μ c-Si Solarzellen in Superstrate-Anordnung zu machen.

Dabei gilt allgemein: Je höher die gestreute Intensität in große Winkel, desto höher die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle. Weitere Studien haben gezeigt, dass nicht nur die integrierte Großwinkelstreuung Aussagen über den Strom liefern kann, sondern, dass auch diskrete große Winkel, insbesondere bei 60°, analoge Aussagen ermöglichen. Figur 13 zeigt zur Veranschaulichung die Kurzschlussstromdichten $J_{SC}(AM1.5)$ unter Standard-Testbedingungen von μc -Si Solarzellen, die auf verschiedenen ZnO:Al Schichten hergestellt wurden als Funktion der AID bei 60°, die am texturierten ZnO:Al-Substrat gemessen wurde. Es ist ein deutlicher Anstieg der Kurzschlussstromdichte mit einer Erhöhung der Streuung bei 60° erkennbar. Demnach sollte ein maximaler AID (60°) Wert auch zu maximalem Kurzschlussstrom in einer μc -Si Zelle führen. Mit Hilfe der winkelaufgelösten Streulichtmessung lassen sich daher die Punkte maximalen Stroms in Abhängigkeit einzelner Depositionsbedingungen ermitteln.

Als Testserie dient eine Heizertemperaturserie auf *ipawhite* (Floatglas der Firma Interpane Glas Industrie GmbH) mit einer Dicke von 3.3 mm. Zunächst wurden alle Gläser gereinigt und danach mit derselben SiO_xN_y -Barrierschicht in einem Sputterprozess beschichtet. Dazu wurden zwei planare *Sispa*® Targets von Heraeus Materials and Technology GmbH & Co. KG in einem Magnetron-Sputterprozess bei einer Frequenz von 40 kHz und mit einer Leistungsdichte von 2.7 W/cm^2 betrieben. Als Prozessgas dienten $2 \times 100 \text{ sccm}$ Argon und als reaktive Gase wurden 100 sccm Stickstoff und $2 \times 9 \text{ sccm}$ Sauerstoff bereitgestellt. Der Prozessdruck betrug $3 \mu\text{bar}$ und die deponierte Schichtdicke lag bei 120 nm. Auf die so beschichteten Proben wurde anschließend eine Serie unter verschiedenen Heizertemperaturen gesputterter ZnO:Al-Schichten aufgebracht. Dazu wurden zwei keramische ZnO:Al₂O₃ Rohrtargets mit einer Dotierung von 0.5 % Gewichtsprozent Al₂O₃ verwendet mit einer Länge von 76 cm und einem Durchmesser von 15 cm. Jedes Target wurde mit einer Leistung von 5 kW bei einer Frequenz von 40 kHz und einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 Umdrehungen pro Minute betrieben. Als Prozessgas wurden 200 sccm Argon verwendet und der Prozessdruck lag bei $3 \mu\text{bar}$. Alle Proben wurden in einem temperierten Ätzbad bei 25°C in einer 0.5 % Salzsäurelösung für 40s geätzt, danach mit Reinstwasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Figur 14 zeigt die Großwinkelstreuung (AID(60°)) als Funktion der Heizertemperatur T_H beim Sputtern der ZnO-Schicht. Hier zeigt sich bei 450°C ein Maximum der AID(60°), auf das der Sputterprozess geregelt und stabilisiert wird. Dieses Maximum lag bei 9×10^{-4} (9e-4), und wurde als Sollwert für die Regelung der Heizertemperatur festgelegt.

Eine Regelung kann nun auf folgenden Schritten basieren:

1. Eine Regelung wird analog zu Beispiel 1 aufgebaut, also Veränderung der Heizertemperatur mit vorgegebener Schrittweite, bis der $AID(60^\circ)$ -Wert nicht mehr steigt.
2. Damit ist in der Regel das Maximum nicht gefunden, sondern kann übergangen worden sein. In einem solchen Fall erfolgt eine Halbierung des Temperaturschrittes und Umkehrung der Richtung der Temperaturänderung.
3. Die Schritte 1 und 2 werden abwechselnd wiederholt.

10 Ausführungsbeispiel 5: Optimierung des ZnO:Al für maximale Kurzschlussstromdichte in μ -Si Zellen durch Reflexionsmessung

Die Korrelation von Großwinkelstreuung und Solarzellenstrom soll nun dazu genutzt werden, um gesputtertes und geätztes ZnO für hohe Kurzschlussstromdichten von μ -Si-Solarzellen in Substrat-Konfiguration zu optimieren. Dabei wird die Lichtstreuung ARS in Reflexion bestimmt und angenommen, dass eine höhere Reflexion in große Streuwinkel zu einer höheren Kurzschlussstromdichte führt [Bittkau]. Demnach sollte ein maximal hoher Wert der integrierten Großwinkelreflexion auch zu einem maximalen Strom führen. Mit Hilfe der winkelaufgelösten Streulichtmessung lassen sich die Maxima in der Großwinkelreflexion in Abhängigkeit einzelner Depositionsbedingungen ermitteln.

Als Testserie dient hier die bereits in Ausführungsbeispiel 1 ausführlich in ihrer Herstellung beschriebene ZnO:Al Temperaturserie aus dem CS 300 PS System von VAAT. Dazu wurde die ARS für die oberflächentexturierten ZnO:Al-Schichten auch in Reflexion vermessen, wobei die Oberflächentextur direkt beleuchtet wurde und das Licht nicht, wie bei der Transmissionsmessung zuerst durch das Glas und die ZnO-Schicht selbst und dann erst auf die texturierte Oberfläche fällt.

In Figur 17 ist deutlich, dass sich ein Maximum der $AID_{int}(90^\circ-145^\circ)$ in der integrierten Großwinkelreflexion für eine Heizertemperatur T_H von 230°C ergibt. Die Regelung der Heizertemperatur auf den Sollwert als Maximum des Parameters $AID_{int}(90^\circ-145^\circ)$, das hier beispielsweise einen Wert von 0,057 hat, kann analog zum Ausführungsbeispiel 4 erfolgen.

35 Ausführungsbeispiel 6: Regelung des ZnO:Al-Depositionsprozesses anhand von ARS-Reflexionsmessungen für Solarzellen in Superstrat-Konfiguration

Mit Hilfe der winkelaufgelösten Streulichtmessung lassen sich die Winkeländerungen lokaler
Oberflächenelemente gegenüber der globalen Oberfläche beschreiben. Diese Steilheit der
Oberflächentextur ändert sich mit den Depositionsbedingungen.

5

Als Testserie dient hier die bereits in Ausführungsbeispiel 1 ausführlich in ihrer Herstellung
beschriebene ZnO:Al Temperaturserie aus dem CS 300 PS System von VAAT.

10

In Figur 18 ist der Parameter $AID(100^\circ)/AID_{int}(90^\circ-170^\circ)$ als Funktion der Heizertemperatur
 T_H dargestellt. Der Parameter $AID(100^\circ)/AID_{int}(90^\circ-170^\circ)$ gibt hierbei das Verhältnis von
Großwinkelstreuung – die vornehmlich durch steile Oberflächenwinkel hervorgerufen wird –
zur Gesamtreflexion der vermessenen Probe an. Die Reflexion wurde nur zwischen 90° und
 170° erfasst. Dabei wird reflektiertes Licht im Winkelbereich $170^\circ-180^\circ$ als nicht gestreut
betrachtet. Es ist deutlich eine lineare Korrelation zwischen dem gewählten Parameter AID
 $(100^\circ)/AID_{int}(90^\circ-170^\circ)$ und der Heizertemperatur erkennbar. Analog zum Ausführungsbei-
spiel 2 kann auch dieser Parameter zur Regelung eingesetzt werden. Es lässt sich eine
Steigung m errechnen, mit deren Hilfe eine konkrete Temperaturänderung (ΔT) ermittelt
werden kann, um eine aktuelle Deposition auf eine ZnO-Referenzprobe einzuregeln. Hierbei
erfolgt die Regelung über den Parameter $AID(100^\circ)/AID_{int}(90^\circ-170^\circ)$, der näherungsweise
den mittleren Oberflächenwinkel beschreibt.

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte
Kontrolle und Verbesserung der Eigenschaften der lichtstreuenden Oberflächentexturen
ermöglichen. Dabei können alle zuvor genannten Prozessbedingungen verändert und das
Herstellungsverfahren selbst geregelt werden.

25

Weiterhin möglich sind Veränderungen gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens der
folgenden Prozessbedingungen:

1. Regelung des Sputterprozesses anhand anderer Sputterbedingungen.
2. Andere Reglereigenschaften, wie Schrittweiten, pid-Regler.
3. Kombination mehrerer Bedingungen des Herstellungsprozesses miteinander.

30

Weitere mögliche Ausführungsbeispiele: kombinierte Regelung der Bedingungen:

1. Einfahren der unbekannten Anlage nach Ausführungsbeispiel 1. Sobald 2
Messpunkte vorhanden sind, wird Ausführungsbeispiel 2 verfolgt und die Steigung
nach jedem Prozessschritt angepasst.

35

2. Regelung der Sputterbedingungen (Ausführungsbeispiel 1, 2 oder 4) und gleichzeitige Regelung der Ätzbedingungen (Ausführungsbeispiel 3).

Literatur

- 5 [Lechner] Lechner, P.; Geyer, R.; Schade, H.; Rech, B.; Kluth, O.; Stiebig, H., Optical TCO Properties and Quantum Efficiencies in Thin-Film Silicon Solar Cells, Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris. - 2004. - S. 1591 – 1594.
- [Dewald] W. Dewald, V. Sittering, B. Szyszka, D. Wippler, J. Hüpkes, P. Obermeyer, F. Hamelmann, H. Stiebig, F. Säuberlich, D. Severin, S. Klein, M. Rohde, U. Schmidt, Proceedings of 26th EU PVSEC, 2011, p. 2704.
- 10 [Jost 2010], G. Jost, E. Bunte, J. Worbs, H. Siekmann, J. Hüpkes, Proceedings of 25th EU PVSEC, 2010, p. 3078.
- [Jost 2011] G. Jost, J. Hüpkes, T. Merdzhanova, J.I. Owen, MRS Workshop on "Photovoltaic Materials and Manufacturing Issues II", Denver, USA 2011.
- 15 [Jost 2012] G. Jost, T. Merdzhanova, T. Zimmermann, J. Kirchhoff, J. Hüpkes, 4th International Workshop on Thin Film Silicon Solar Cells, Neuchatel, Switzerland, 2012.
- [Kluth] Kluth, O.; Schöpe, G.; Hüpkes, J.; Agashe, Ch.; Müller, J.; Rech, B., Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour, Thin Solid Films 442 (2003), 80 – 85.
- 20 [Berginski] M. Berginski, J. Hupkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig, Journal of Applied Physics 101/7 (2007).
- [Johnson] E.V. Johnson, P. Prod'homme, C. Boniface, K. Huet, T. Emeraud, P. Roca i Cabarrocas, Solar Energy Materials and Solar Cells 95/10 (2011) 2823.
- 25 [Bunte] Bunte, E.; Zhu, H.; Hüpkes, J.; Owen, J. I., Novel texturing method for sputtered zinc oxide films prepared at high deposition rate from ceramic tube targets, EPJ Photovoltaics 2, doi:10.1051/epjpv/2011004.
- [Sittering] V. Sittering, F. Ruske, A. Pflug, W. Dewald, B. Szyszka, G. Dittmar, Thin Solid Films 518 (2010) 3115.

[Hüpkes] Hüpkes, J.; Rech, B.; Calnan, S.; Kluth, O.; Zastrow, U.; Siekmann, H.; Wuttig, M., Material study on reactively sputtered zinc oxide for thin film silicon solar cells, Thin Solid Films, 502, (2006) 286-291.

5 [Bittkau] K. Bittkau, M. Schulte, T. Beckers, R. Carius, Proc. of SPIE Vol 7725 77250N-1, doi: 10.1117/12.854337 (2010).

[Schulte] M. Schulte, K. Bittkau, B. E. Pieters, S. Jorke, H. Stiebig, J. Hüpkes, U. Rau, Prog. Photovolt: Res. Appl., doi: 10.1002/pip.1097 (2011).

[Böttler] W. Böttler, V. Smirnov, J. Hüpkes, F. Finger, physica status solidi (a) (2012), DOI: 10.1002/pssa.201127676.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kontrolle und Bestimmung der Eigenschaften von lichtstreuenden Oberflächentexturen sowie zur Regelung des Herstellungsprozesses von lichtstreuenden Oberflächentexturen unter Einsatz von winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messungen, umfassend folgende Verfahrensschritte:
- 5 a) es wird wenigstens ein Parameter aus winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messwerten ausgewählt, der aus wenigstens einem, einem Streuwinkelbereich zugeordneten, Messwert und/oder der gesamten ARS-Kurvenform errechnet wird,
- b) es wird ein Sollwert für den ausgewählten Parameter festgelegt,
- c) es wird wenigstens eine Bedingung des Herstellungsprozesses der Oberflächentextur mit dem zuvor ausgewählten Parameter korreliert,
- 10 d) es wird eine lichtstreuende Oberflächentextur (O_i) hergestellt,
- e) es wird eine winkelaufgelöste Streulicht (ARS)-Messung dieser Oberflächentextur (O_i) durchgeführt,
- f) es erfolgt eine Regelung des Herstellungsprozesses dadurch, dass mindestens eine
- 15 Bedingung eines nachfolgenden Herstellungsprozesses für Oberflächentextur (O_k , mit $k > i$) verändert wird,
- g) die Schritte d)- e) für Oberflächentexturen (O_k , mit $k > i$) werden wiederholt und die Regelung gemäß Schritt f) erfolgt solange, bis die Abweichung des mittels ARS-Messung ermittelten Istwerts des ausgewählten Parameters vom Sollwert $\leq 20 \%$ ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Sollwert des ausgewählten Parameters ein Maximum oder Minimum oder der Wert einer bekannten Referenz ausgewählt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 25 dass der ausgewählte Parameter ein globales oder lokales Maximum der ARS-Messwerte ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- 30 dass bei der winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messung mindestens ein Messwert im

Winkelbereich zwischen 2° und 30° ermittelt wird und/oder mindestens ein Messwert im Winkelbereich zwischen 45° und 70° ermittelt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Messwerte der winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messung im Winkelbereich zwischen 2° und 30° und im Winkelbereich zwischen 45° und 70° zueinander ins Verhältnis gesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Messwerte der winkelaufgelösten Streulicht (ARS)-Messung im Winkelbereich bei 15° und 60° zueinander ins Verhältnis gesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Abweichung des Istwerts vom Sollwert gemäß Verfahrensschritt g) $\leq 10\%$ ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Abweichung des Istwerts vom Sollwert gemäß Verfahrensschritt g) $\leq 5\%$ ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
20 dadurch gekennzeichnet, daß die winkelaufgelöste Streulicht (ARS)-Messung an Luft in Transmission oder Reflexion durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 ,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die winkelaufgelöste Streulicht (ARS)-Messung in Reflexion bestimmt wird und als zumindest ein Parameter ein Messwert bei einem diskreten Winkel oder gemittelt über einen Winkelbereich gewählt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
30 TCO-Schichten, insbesondere Zinkoxidschichten mit rauen Oberflächentexturen hergestellt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein oder mehrere Bedingungen des Herstellungsprozesses aus der Gruppe Gas-
druck, Heizertemperatur, Gaszusammensetzung, Generatorleistung, Dauer der Depo-
sition, verändert werden.
- 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens ein Ätzprozess für die Herstellung der Oberflächentextur eingesetzt
wird und die Dauer des Ätzprozesses, die Temperatur der Ätzlösung und/oder die
chemische Zusammensetzung der Ätzlösung zumindest eines Ätzprozesses verändert
wird
- 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Wellenlänge λ des eingestrahlten oder detektierten Lichtes der winkelaufge-
lösten Streulicht (ARS)-Messung zwischen 250 nm und 1100 nm liegt.
- 15

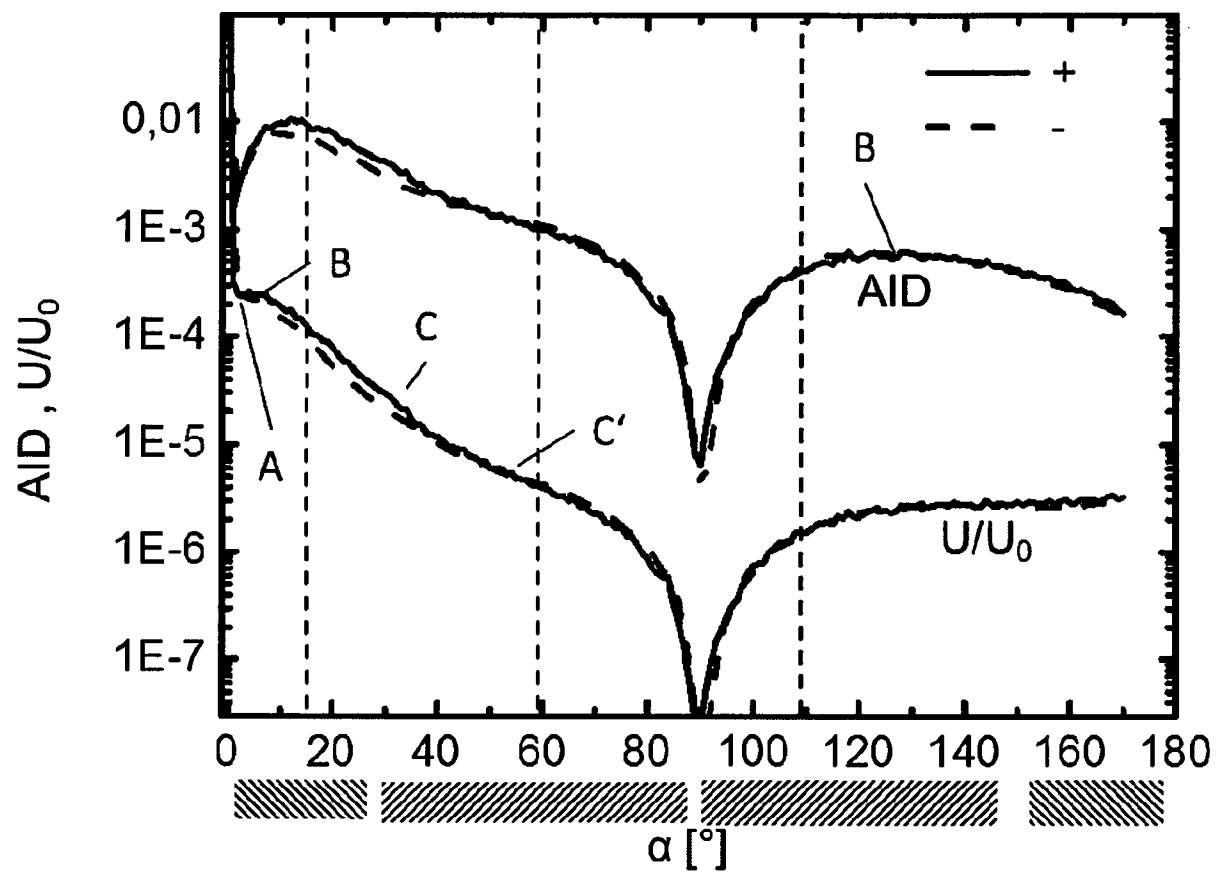


Fig. 1

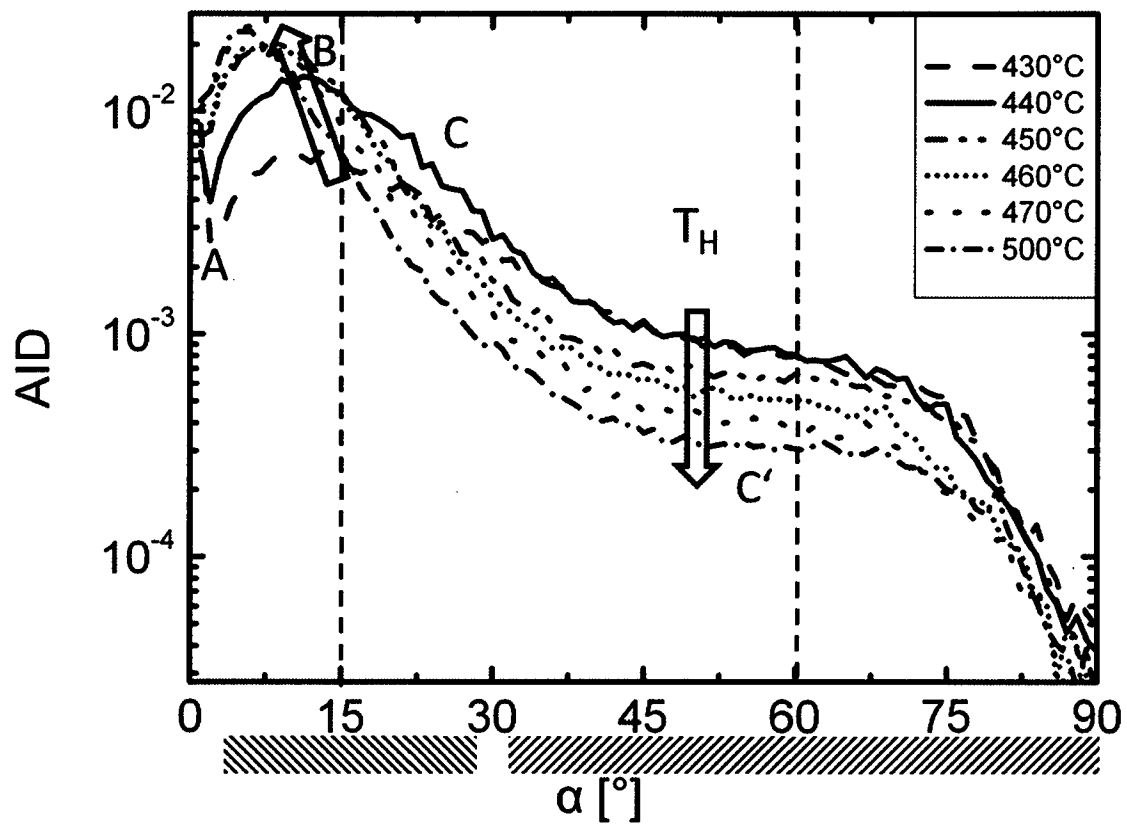


Fig. 2

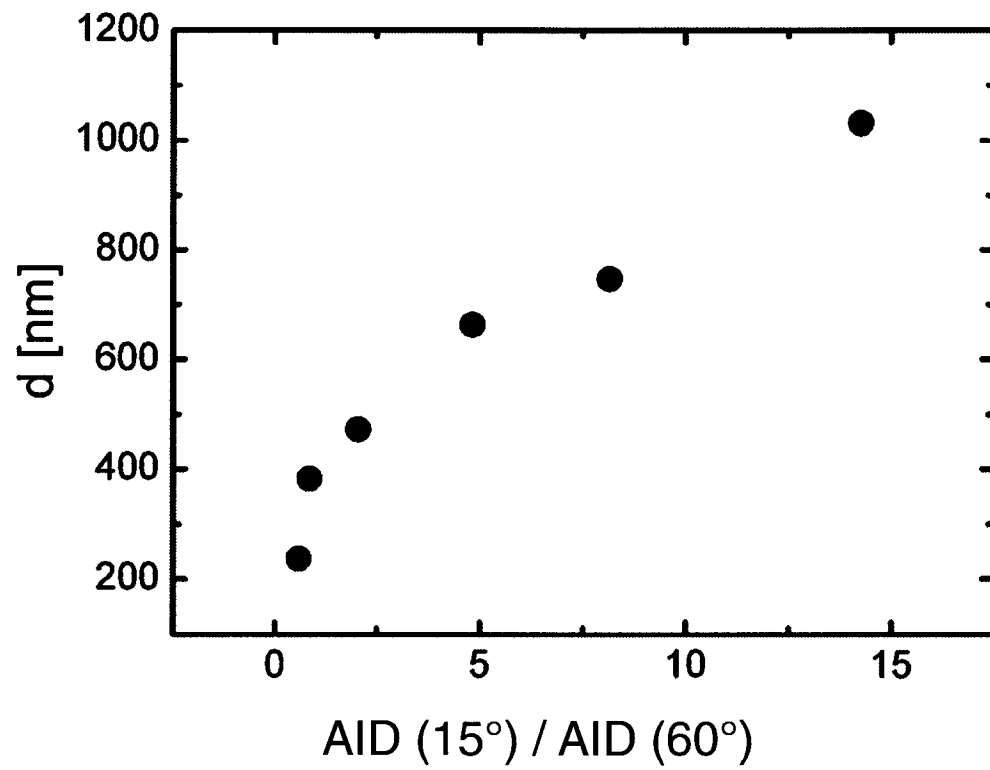


Fig. 3

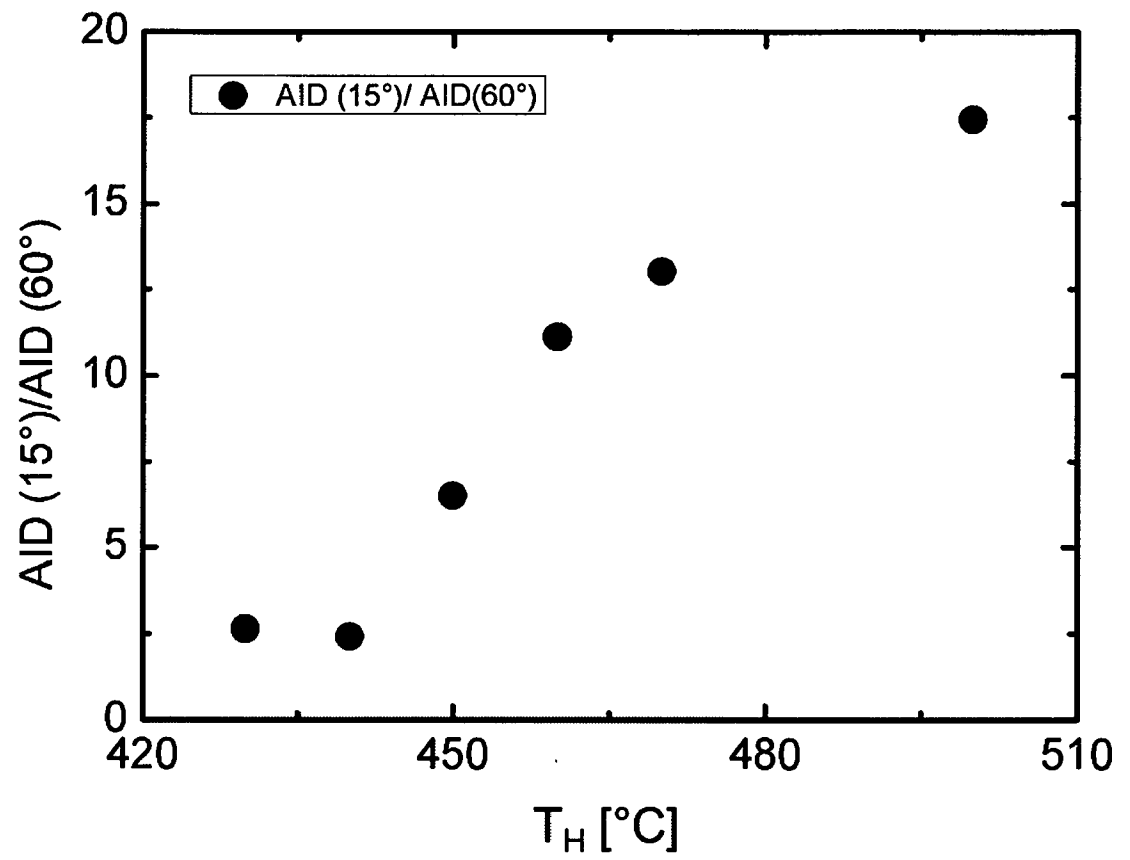


Fig. 4

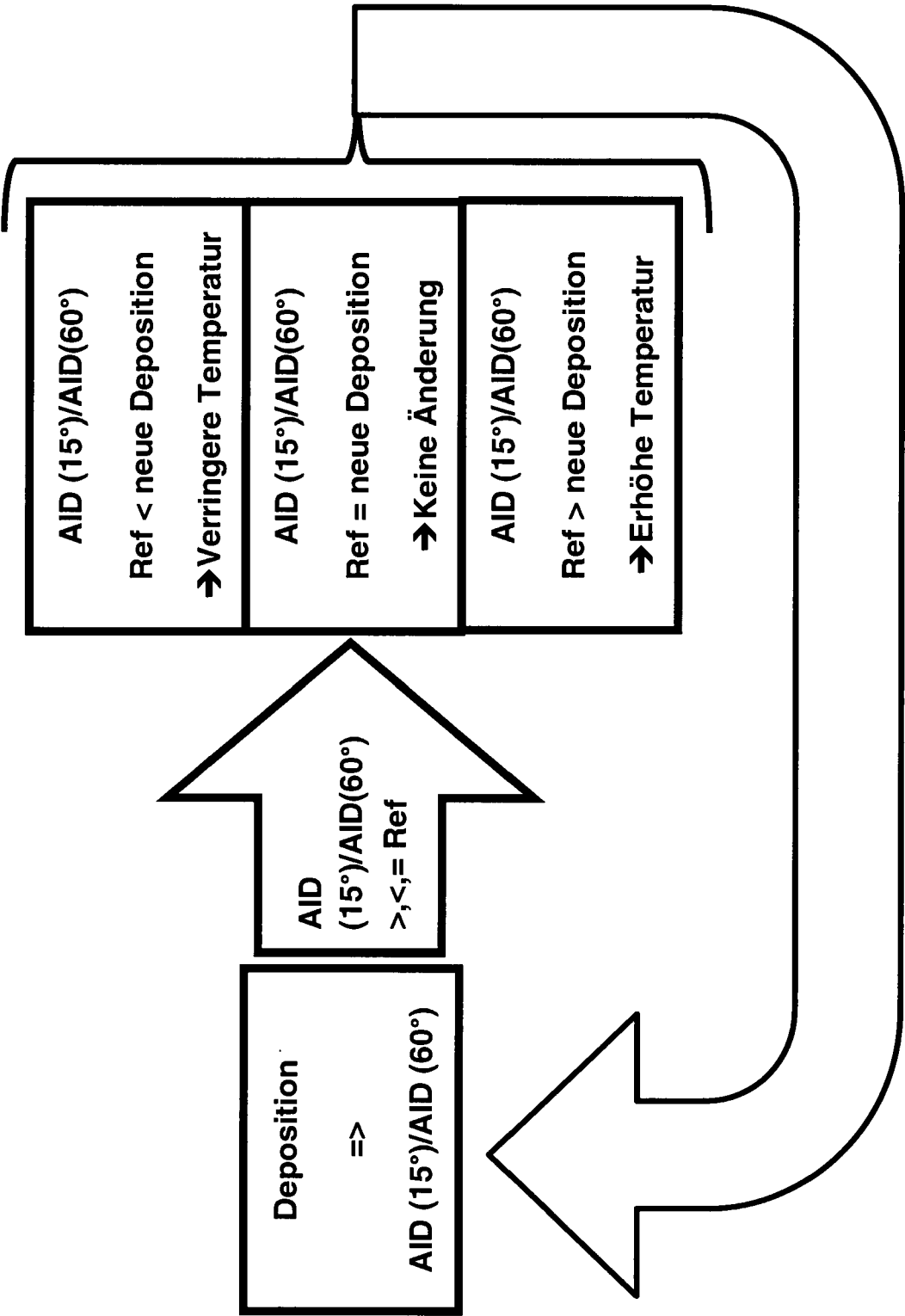


Fig. 5

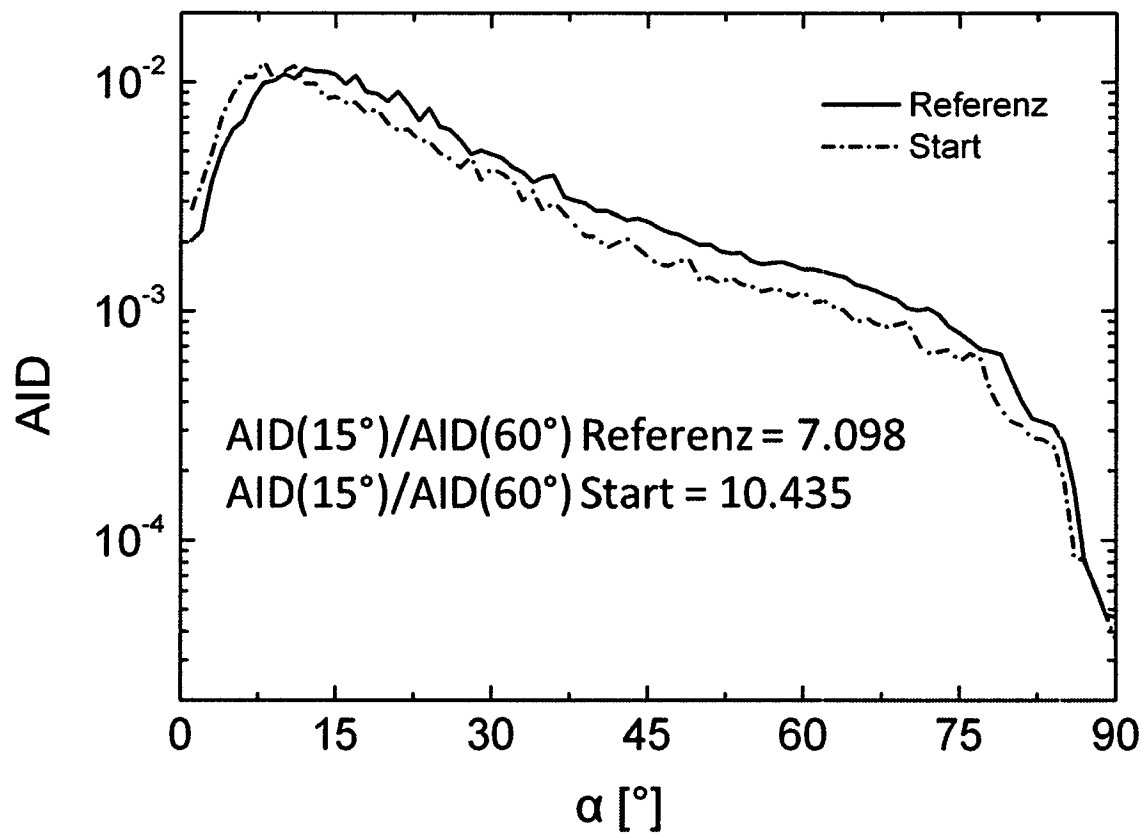


Fig. 6

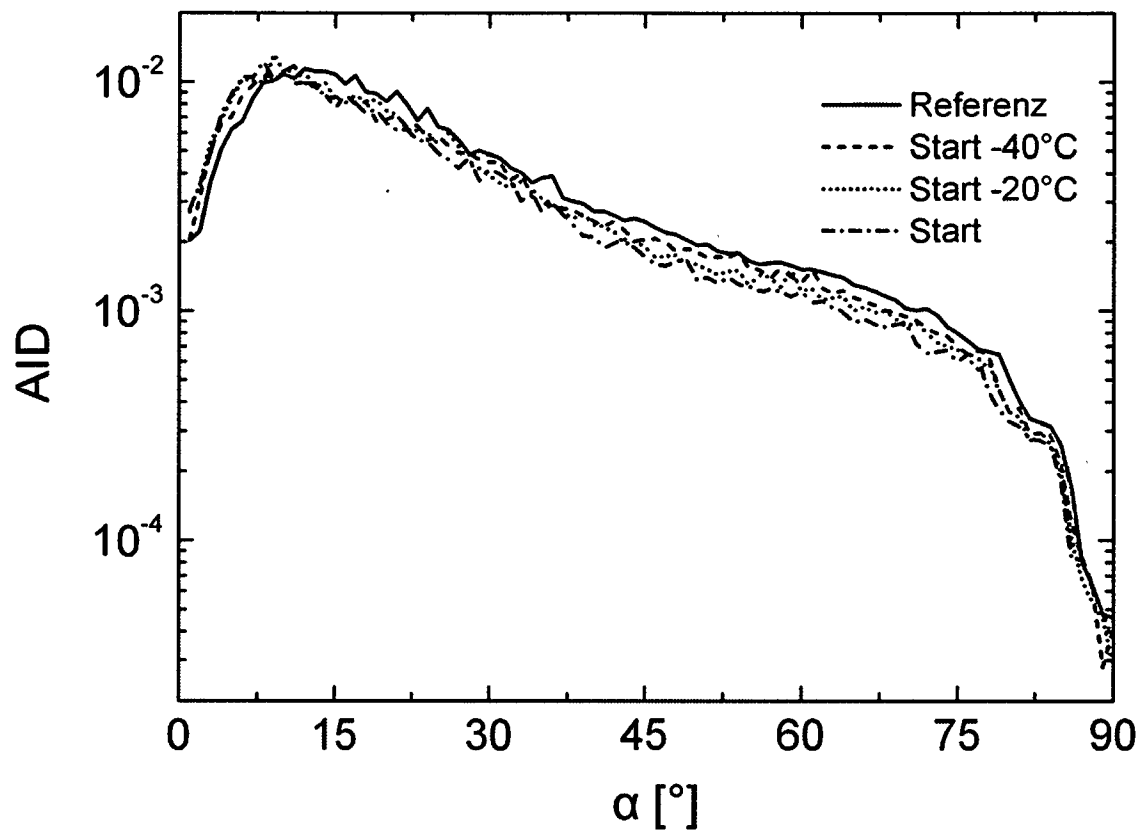


Fig. 7

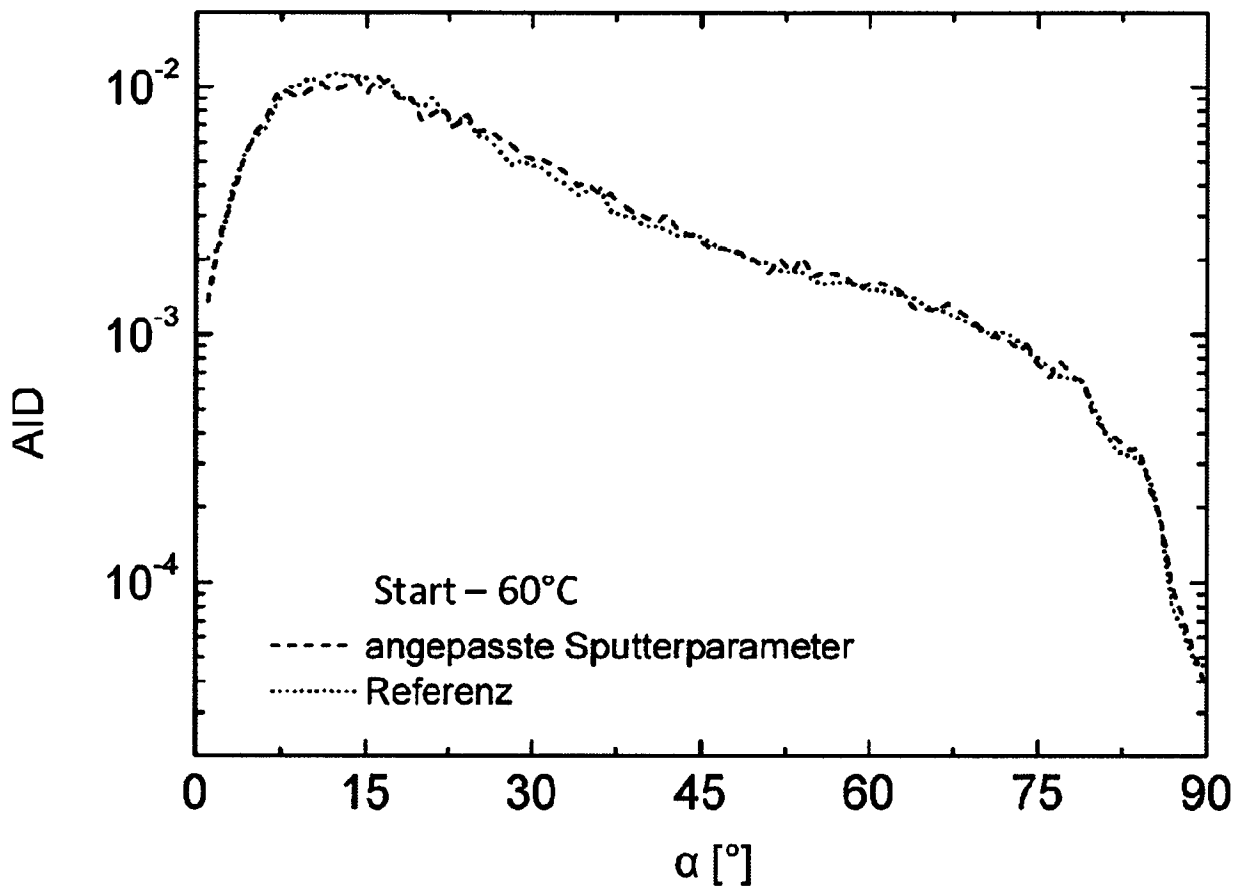


Fig. 8

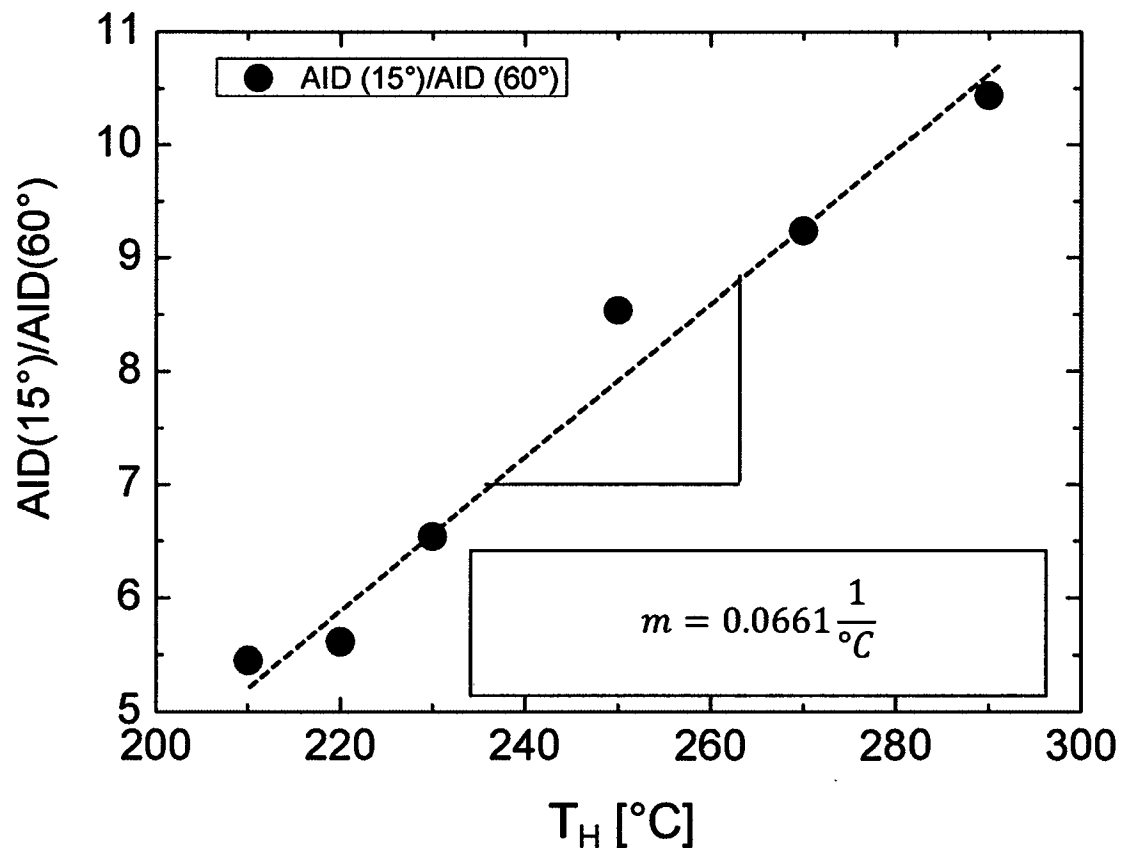


Fig. 9

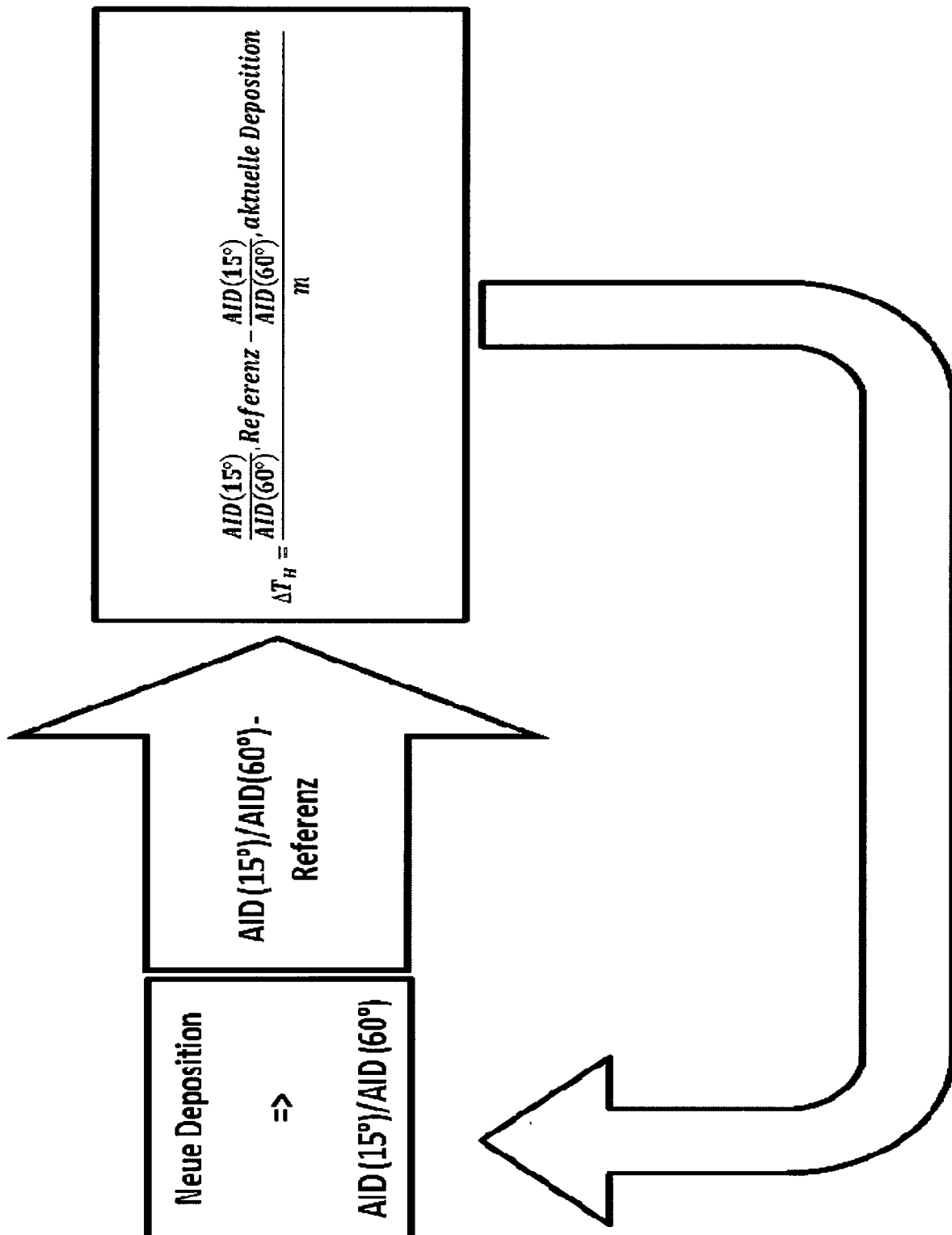


Fig. 10

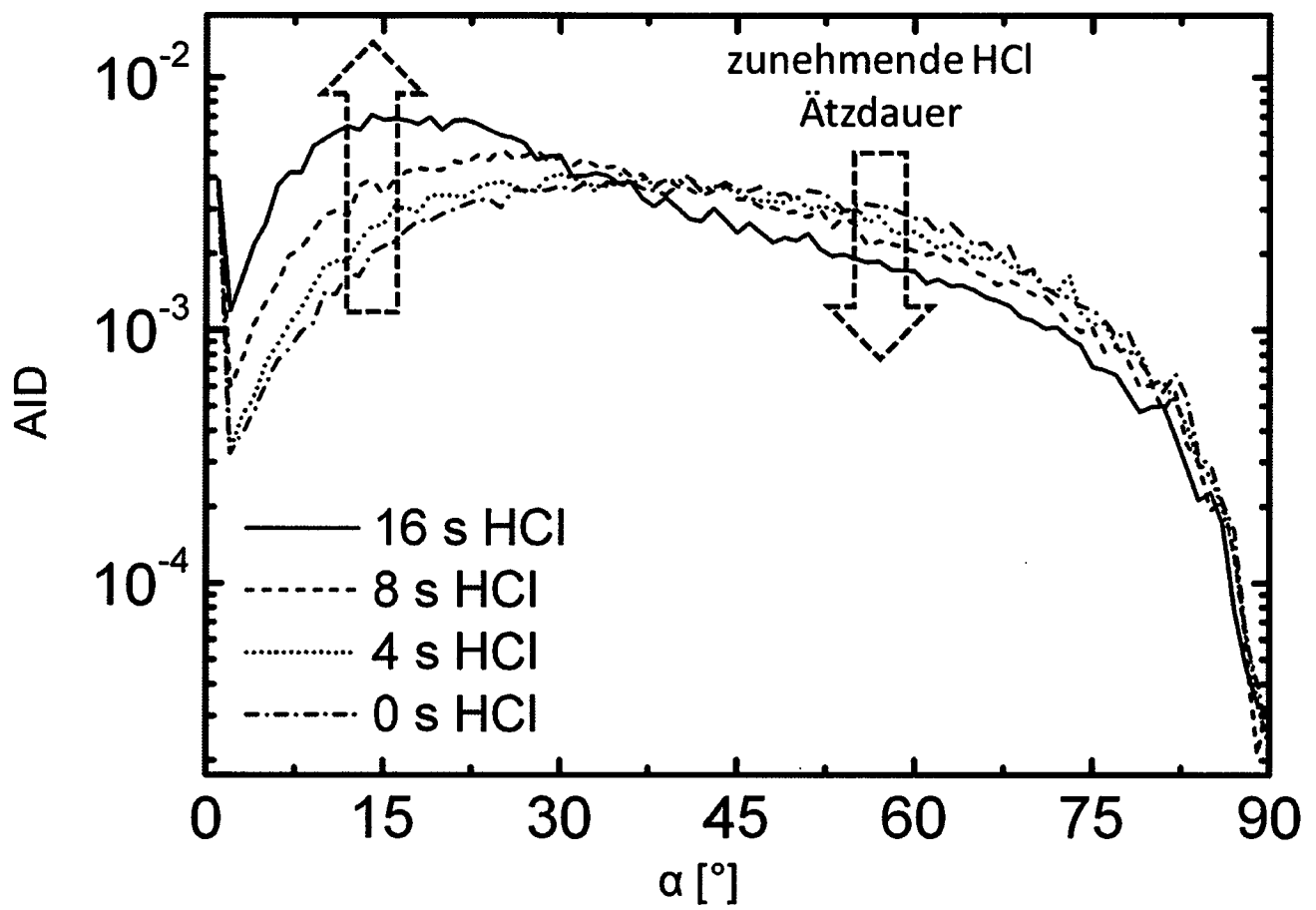


Fig. 11

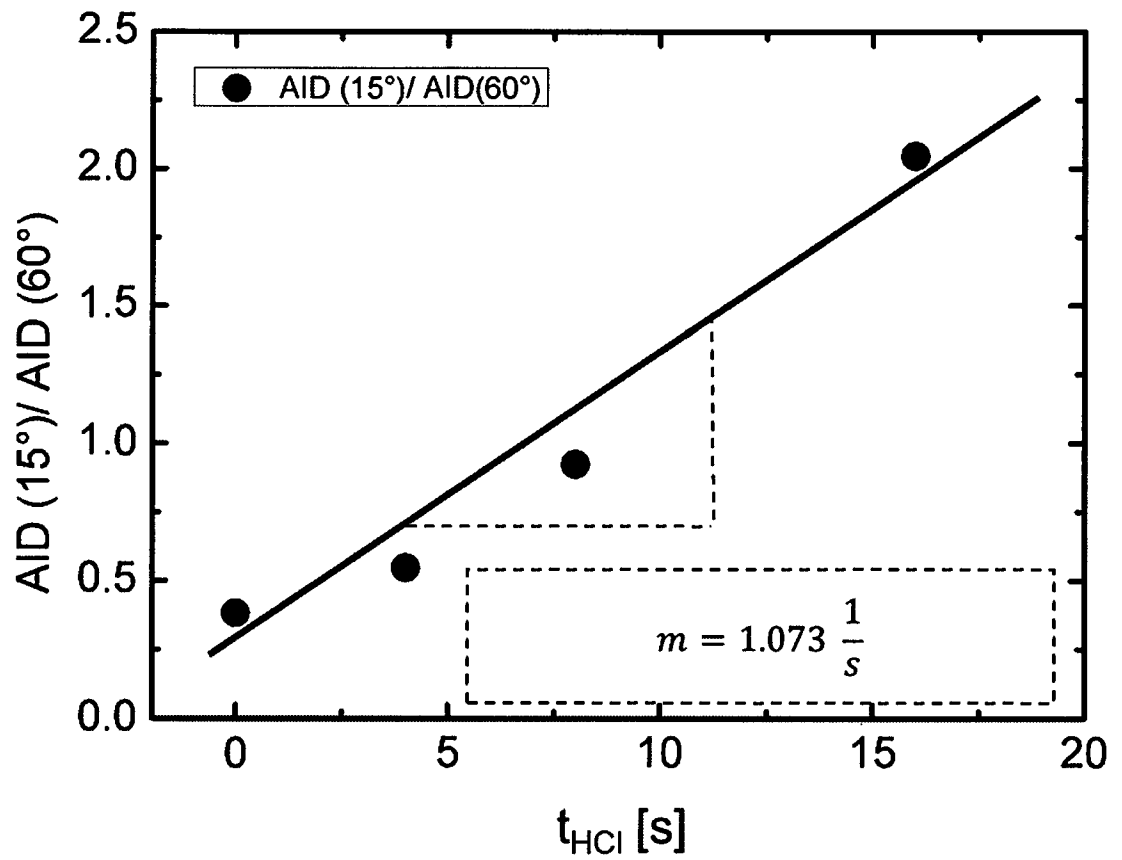


Fig. 12

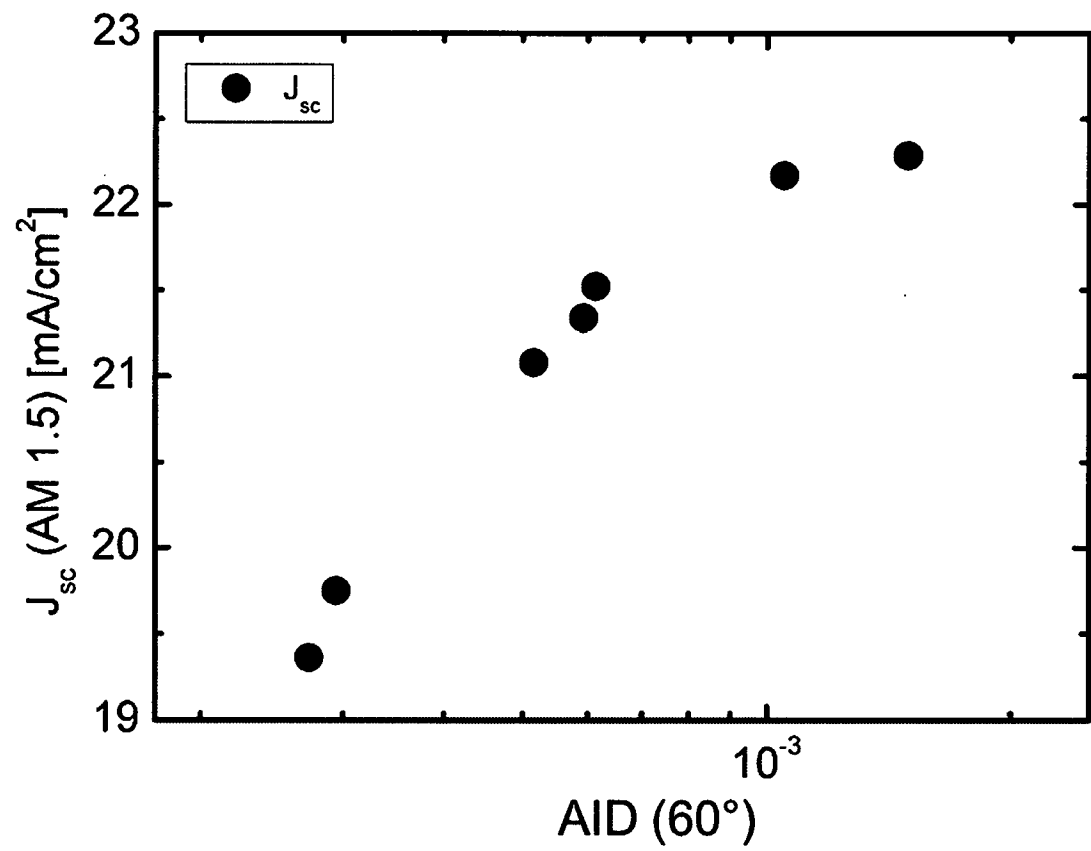


Fig. 13

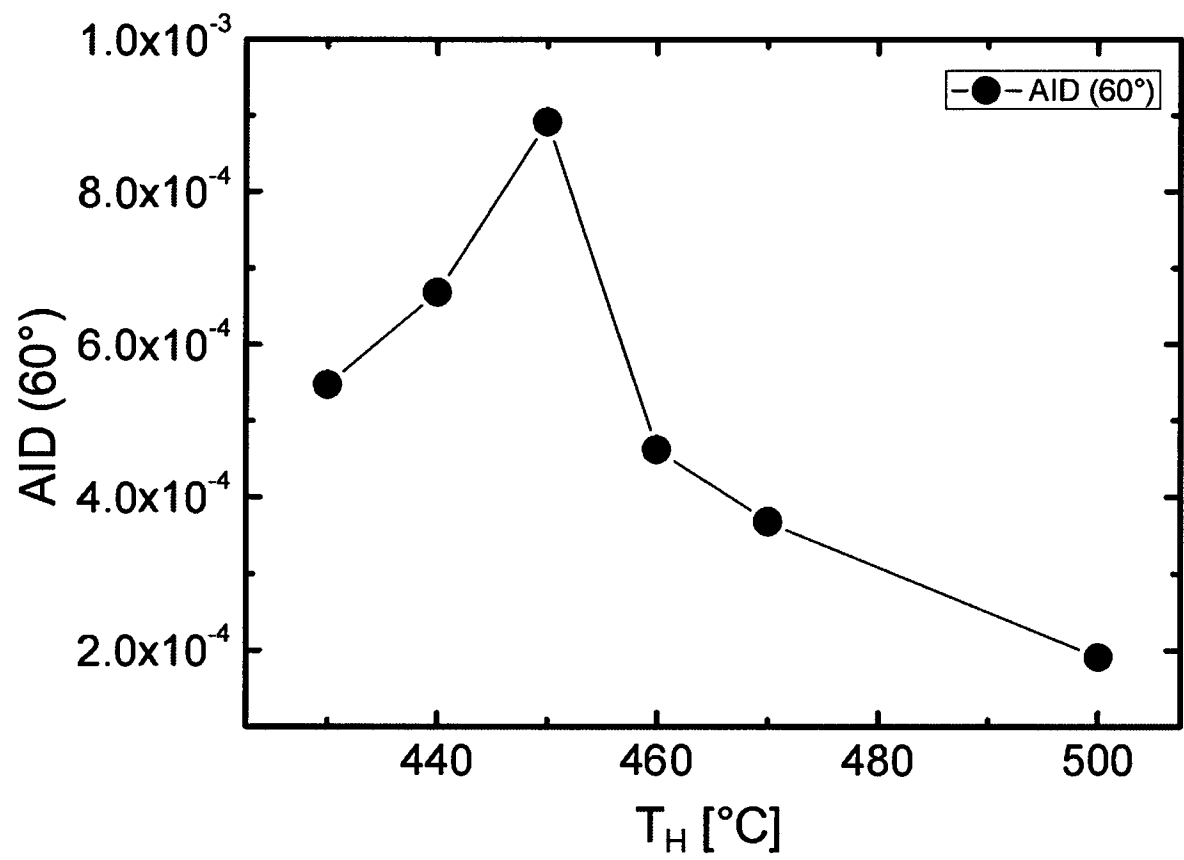


Fig. 14

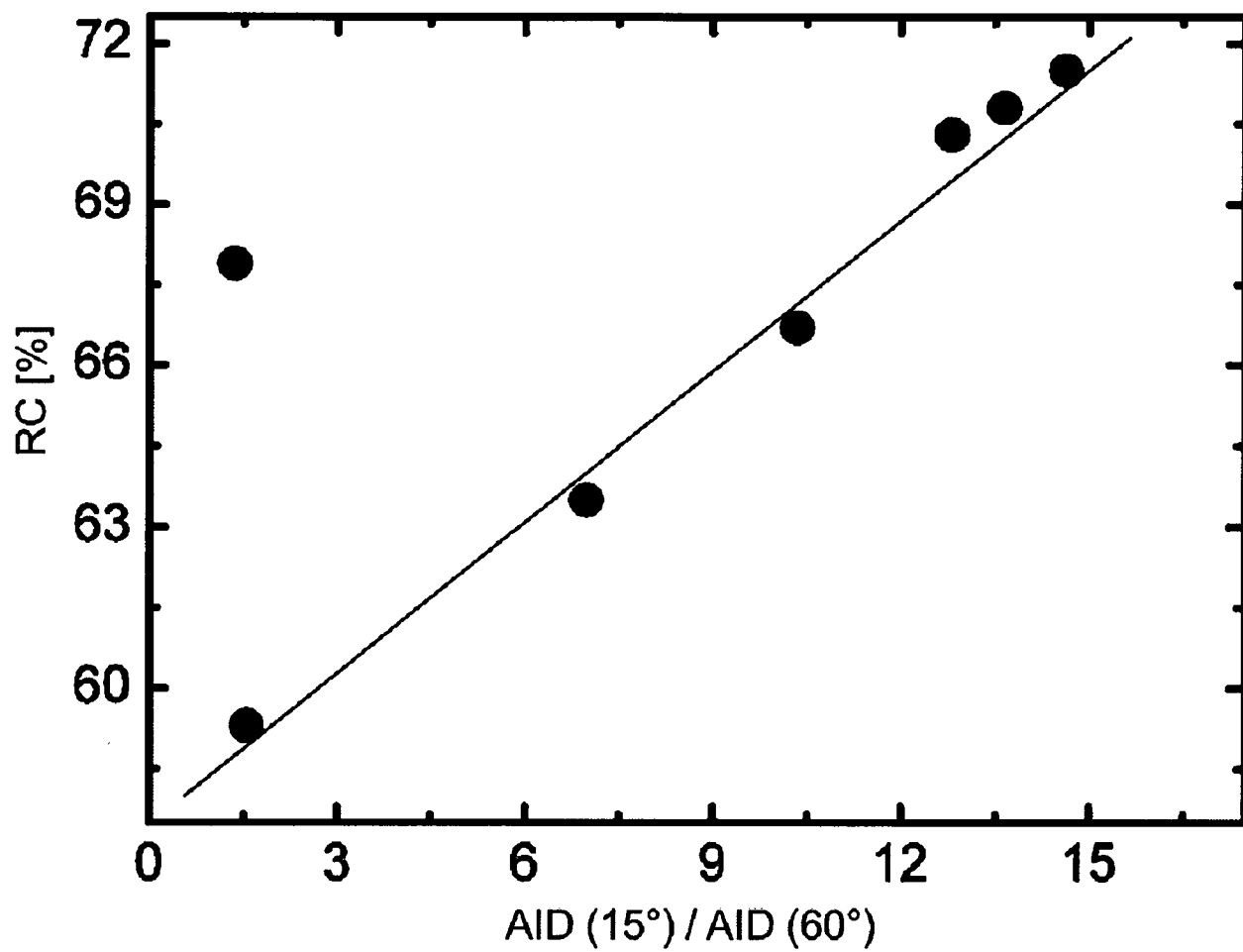


Fig.15

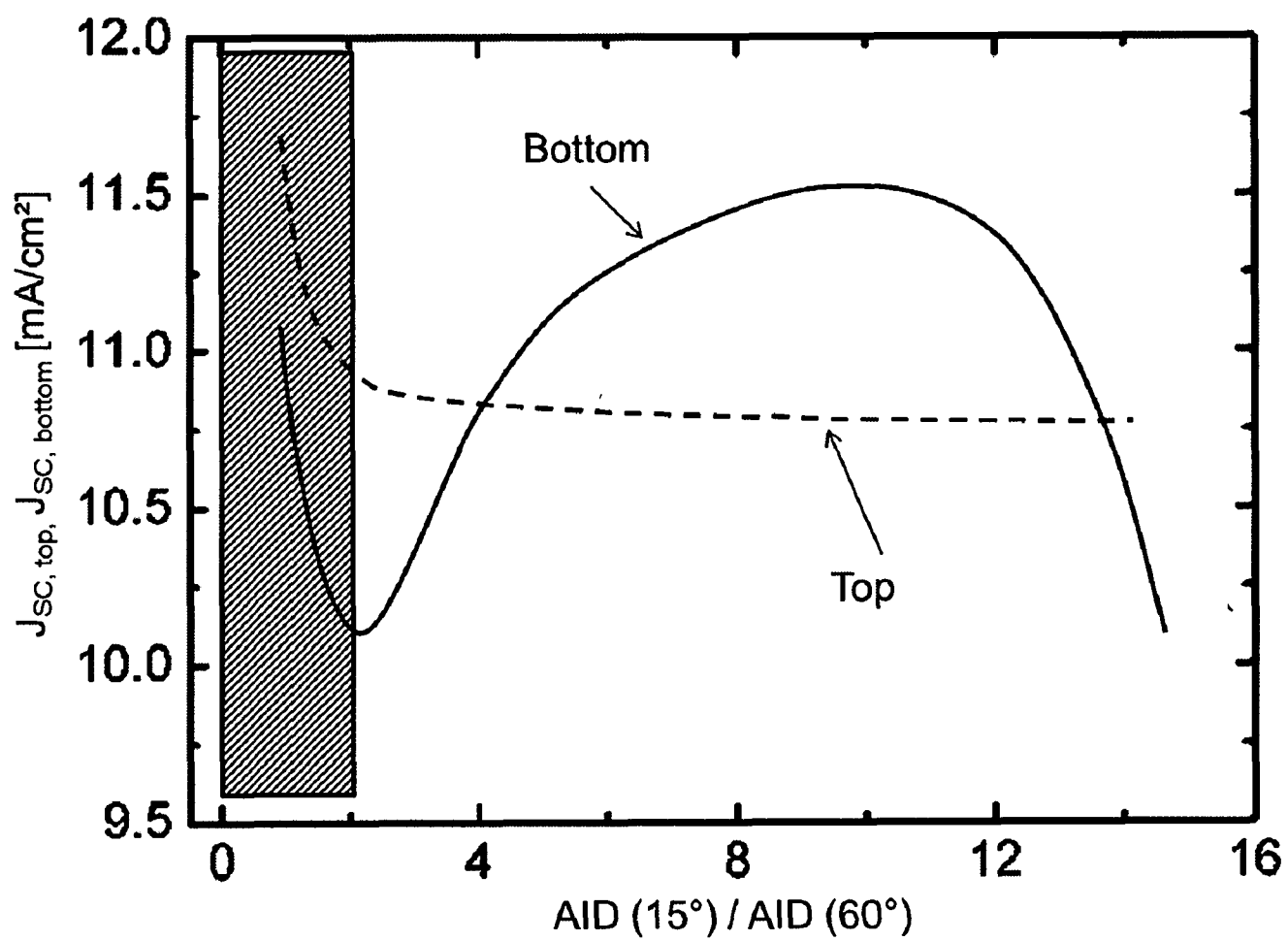


Fig. 16

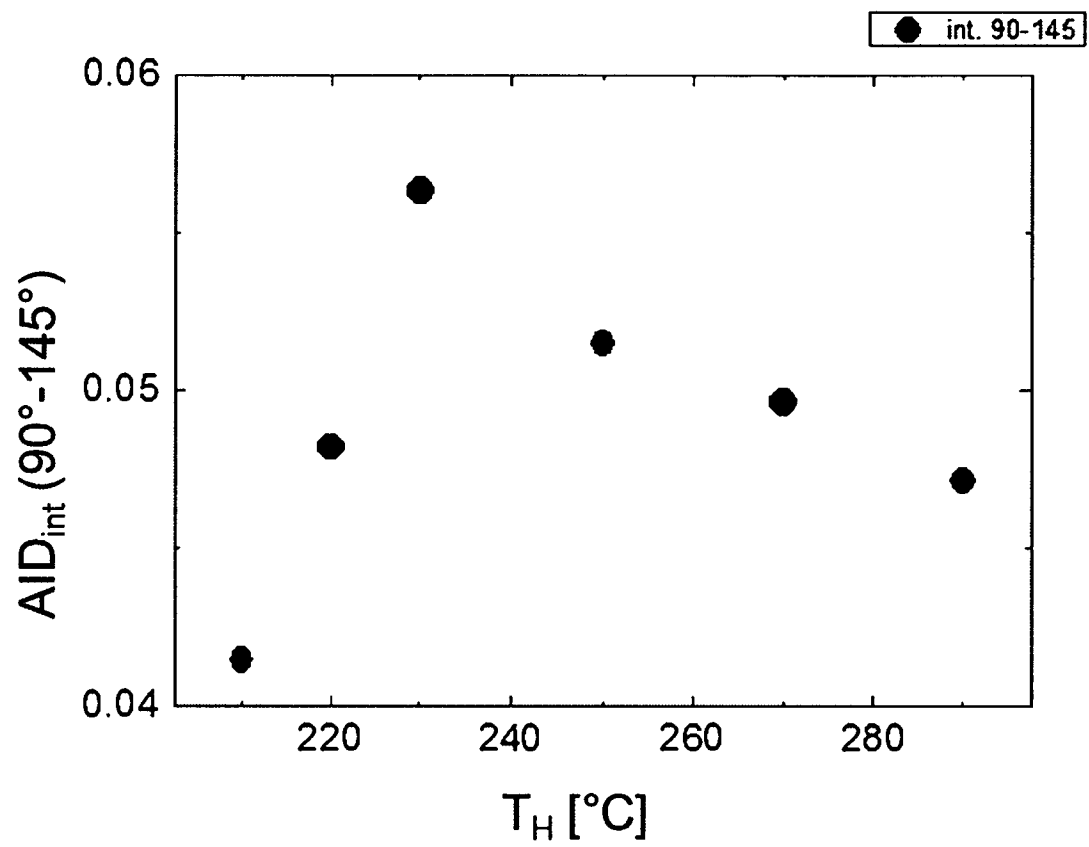


Fig.17

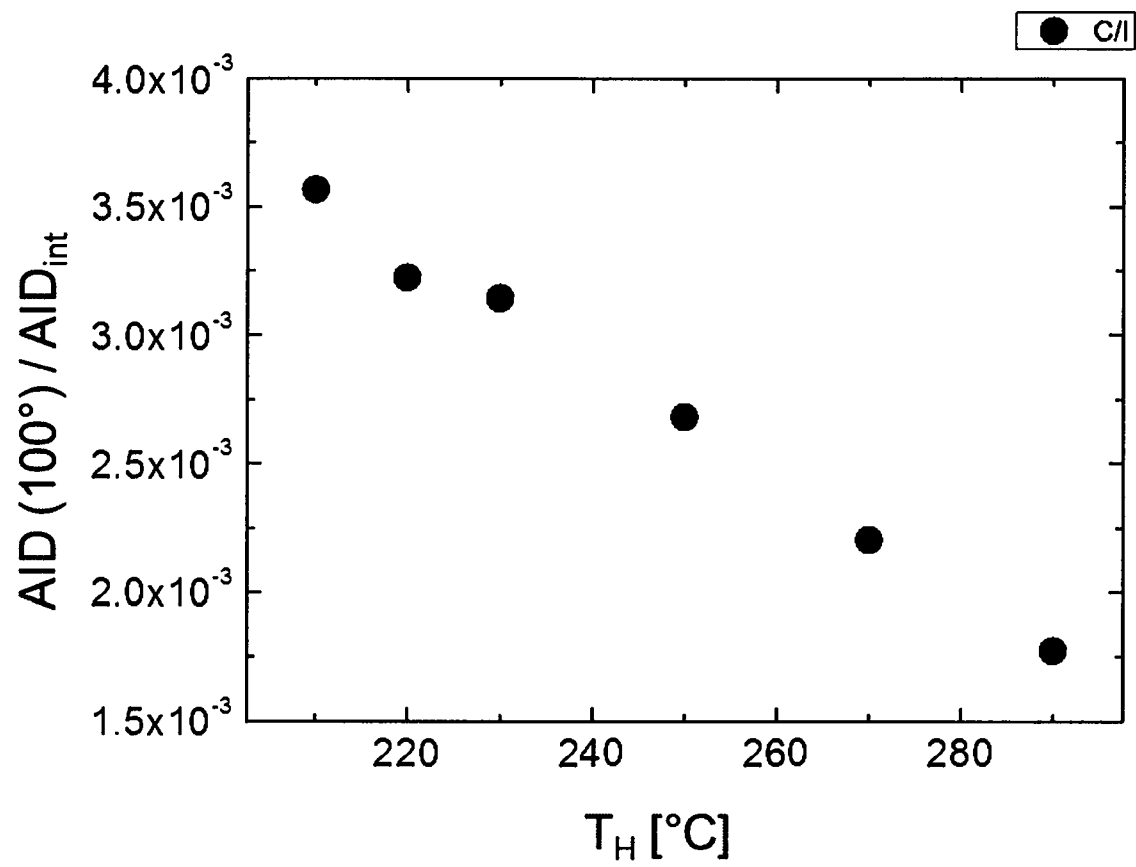


Fig.18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2013/000275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01B11/30 G01N21/956 H01L31/18 G01N21/47
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01B G01N H01L G01R

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/276166 A1 (ATANASOFF GEORGE [US]) 10 November 2011 (2011-11-10) paragraphs [0102] - [0139]; figure 2 paragraphs [0205] - [0226]; figure 10 -----	1-14
A	SCHADE H ET AL: "Texture properties of TCO uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells", CONFERENCE RECORD OF THE THIRTY-FIRST IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALIST CONFERENCE (IEEE CAT. NO. 05CH37608) IEEE PISCATAWAY, NJ, USA, IEEE, 3 January 2005 (2005-01-03), pages 1436-1439, XP010823027, DOI: 10.1109/PVSC.2005.1488411 ISBN: 978-0-7803-8707-2 abstract page 1437 - page 1439 ----- -/-	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2013

Date of mailing of the international search report

25/09/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trique, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2013/000275

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HUPKES J ET AL: "Material study on reactively sputtered zinc oxide for thin film silicon solar cells", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 502, no. 1-2, 28 April 2006 (2006-04-28), pages 286-291, XP025006256, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2005.07.298 [retrieved on 2006-04-28] cited in the application abstract pages 290-291 -----	1-14
A	KLUTH O ET AL: "Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 442, no. 1-2, October 2003 (2003-10), pages 80-85, XP004458302, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00949-0 cited in the application abstract pages 80,85 -----	1-14
A	US 2002/177245 A1 (SONDERMAN THOMAS J [US] ET AL) 28 November 2002 (2002-11-28) paragraphs [0019] - [0033]; figures 2-4 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2013/000275

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011276166 A1	10-11-2011	EP 2389459 A1	30-11-2011
		US 2010331351 A1	30-12-2010
		US 2011276166 A1	10-11-2011
		WO 2010085496 A1	29-07-2010
		WO 2010090860 A2	12-08-2010

US 2002177245 A1	28-11-2002	AU 2002228894 A1	15-10-2002
		US 2002177245 A1	28-11-2002
		WO 02080264 A2	10-10-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01B11/30 G01N21/956 H01L31/18 G01N21/47 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01B G01N H01L G01R		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/276166 A1 (ATANASOFF GEORGE [US]) 10. November 2011 (2011-11-10) Absätze [0102] - [0139]; Abbildung 2 Absätze [0205] - [0226]; Abbildung 10 -----	1-14
A	SCHADE H ET AL: "Texture properties of TCO uniquely determining light trapping in thin-film silicon solar cells", CONFERENCE RECORD OF THE THIRTY-FIRST IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALIST CONFERENCE (IEEE CAT. NO. 05CH37608) IEEE PISCATAWAY, NJ, USA, IEEE, 3. Januar 2005 (2005-01-03), Seiten 1436-1439, XP010823027, DOI: 10.1109/PVSC.2005.1488411 ISBN: 978-0-7803-8707-2 Zusammenfassung Seite 1437 - Seite 1439 ----- -/--	1-14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. September 2013		25/09/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Trique, Michael

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HUPKES J ET AL: "Material study on reactively sputtered zinc oxide for thin film silicon solar cells", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 502, Nr. 1-2, 28. April 2006 (2006-04-28), Seiten 286-291, XP025006256, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/J.TSF.2005.07.298 [gefunden am 2006-04-28] in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seiten 290-291 -----	1-14
A	KLUTH O ET AL: "Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 442, Nr. 1-2, Oktober 2003 (2003-10), Seiten 80-85, XP004458302, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00949-0 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seiten 80,85 -----	1-14
A	US 2002/177245 A1 (SONDERMAN THOMAS J [US] ET AL) 28. November 2002 (2002-11-28) Absätze [0019] - [0033]; Abbildungen 2-4 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2013/000275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2011276166	A1	10-11-2011	EP	2389459	A1	30-11-2011		
			US	2010331351	A1	30-12-2010		
			US	2011276166	A1	10-11-2011		
			WO	2010085496	A1	29-07-2010		
			WO	2010090860	A2	12-08-2010		

US 2002177245	A1	28-11-2002	AU	2002228894	A1	15-10-2002		
			US	2002177245	A1	28-11-2002		
			WO	02080264	A2	10-10-2002		
