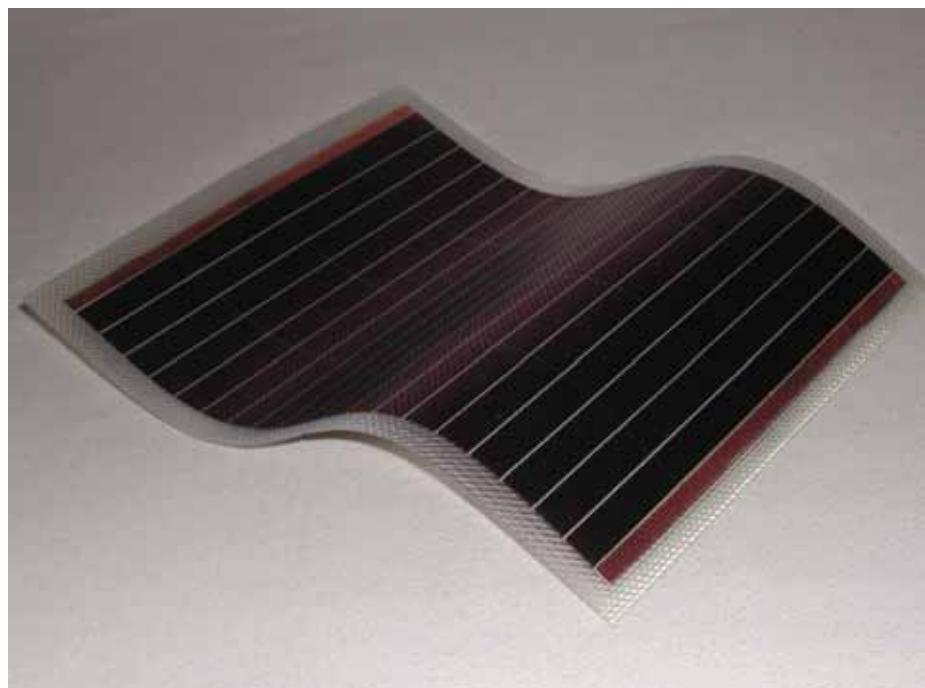


Schlussbericht PV Forschung, DIS 42919 / 82868, Juli 2003

Aufrauhen von Polymersubstraten

Gezieltes Aufrauhen von Plastikfolien für ein effizientes
Light-Trapping in amorphen Solarzellen

ausgearbeitet durch:
Herbert Keppner und Diego Fischer,
EIAJ/VHF-Technologies SA
Av. Hôtel de Ville 7, 2400 Le Locle



Projektpartner:



EIAJ (Ecole d'Ingénieurs de l'Arc Jurassien)
7 av. de l'Hôtel-de-ville
2400 Le Locle

Kontaktperson:
Prof. Dr. Herbert Keppner
+41 32 930 3845
keppner@eicn.ch



VHF-Technologies SA
c/o EICN
7 av. de l'Hôtel-de-ville
2400 Le Locle

Kontaktperson:
Dr. Diego Fischer
+41 32 930 31 95
diego.fischer@flexcell.ch

Zusammenfassung

Das Ziel des vorliegenden Projekts war die Einführung von Light-trapping in amorphen Solarzellen auf Polyimidfolie durch die plasmatechnische Aufrauhung des Substrats.

Die ersten Vorversuche zeigten, dass durch Plasmaätzung mit SF₆/O₂-Gasgemischen Strukturen im Bereich von 0.1 bis 1 µm erzeugt werden können. Dies entspricht der Größenordnung, welche typischerweise für das Light-trapping in amorphen Solarzellen am effektivsten ist. Die so erzeugten rauen Strukturen wurden mittels Elektronenmikroskop, AFM und winkelabhängiger Reflexion analysiert und verglichen. Die winkelabhängige Reflexion erwies sich dabei als interessante Messmethode, da mit dem kritischen Winkel von 28° ein einfaches quantitatives Kriterium definiert werden konnte. Im Laufe der Arbeiten zeigte sich, dass die Elektrodenanordnung der Ätzanlage einen ganz entscheidenden Einfluss auf das Erzeugen der Rauigkeit hat. Die besten Resultate wurden mit vor dem Film angeordneten stabförmigen HF-Elektroden erreicht.

Zur Herstellung von Solarzellen auf der bestehenden Pilotanlage von VHF-Technologies wurde eine Ätzanlage aufgebaut, welche 300 mm breite Folien kontinuierlich (roll-to-roll) und mit guter Homogenität auf der ganzen Arbeitsbreite aufrauhen kann.

Die Ausbeute der Solarzellen auf den aufgerauhten Polyimidfilmen war anfänglich sehr tief. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass das geätzte Substrat mit einer porösen Schicht von Reaktionsprodukten bedeckt wurde. Diese Schicht konnte mit einem zwischengeschalteten Reinigungsschritt entfernt werden, was zu einer zufriedenstellenden Ausbeute führte. Zum Abschluss des Projektes konnten sodann erfolgreich erste n-i-p Solarzellen auf den aufgerauhten Substraten hergestellt werden. Die erreichte Verbesserung des Photostroms und somit des Wirkungsgrads Solarzellen betrug generell etwa +10%. Die beste Zelle erreichte einen Anfangswirkungsgrad von 6.9%.

Abstract

The objective of the project was the introduction of light-trapping for a-Si:H solar cells deposited on polymer foils by applying plasma roughening of the substrate.

The preliminary experiments showed that Reactive Ion etching (RIE) using SF₆ / O₂ mixtures can result in surface roughnesses of the order of 0.1 to 1 µm. Such surfaces were analysed and compared by using AFM, scanning electron microscopy and angular resolved reflection. Here, the angular resolved reflection proved to be particularly useful as a clear quantitative interpretation is possible on the bases of the critical angle of escape of 28°.

Regarding etching parameters to obtain usefull roughnesses, it turned out that the electrode configuration plays a predominant role. The best results were obtained by applying a set of powered linear electrode bars in front of the substrate foil.

To apply such textured etched substrates to actual solar cell fabrication, a continuous etching system was realized comprising a linear etching electrode and a roll-to-roll foil transport mechanism capable of treating 300 mm wide foils.

In solar cell fabrication on textured etched films, at first the yield was very low. This was related to a coverage of the etched film with a layer of reaction products. These structures could be eliminated by a cleaning step, leading to an again reasonably high yield.

Based on this procedure, n-i-p type solar cells could be successfully fabricated on textured etched polyimide substrates. The increase of the photocurrent and the efficiency over flat substrates was of +10%, with the best solar cell reaching an initial conversion efficiency 6.9 %.

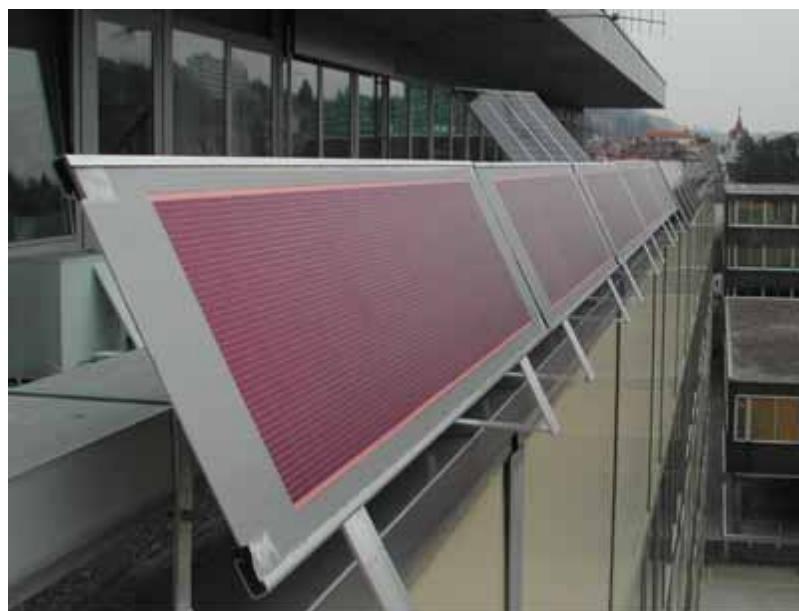
Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung /Projektziele	5
2	Projektablauf / Lösungsweg	6
3	Vorversuche und Werkzeuge zur Charakterisierung der Rauigkeit	7
3.1	Vorversuche zur Bestimmung interessanter Ätzbedingungen	7
3.2	Werkzeuge zur Charakterisierung der Rauigkeit	8
3.2.1	Rasterelektronenmikroskop (REM)	9
3.2.2	Goniometrie.....	9
3.2.3	AFM	10
3.2.4	Vergleich verschiedener Strukturen mit REM und Goniometrie.....	12
4	Roll-to-roll Ätzung von Polyimidfolien.....	14
4.1	Aufbau der Anlage	14
4.2	Ätzelektroden	15
4.3	Prozessoptimierung	16
5	Solarzellenfabrikation auf aufgerauhten Substraten	18
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	22
7	Referenzen / Publikationen	24
8	Danksagung	24

1 Einleitung / Projektziele

Die amorphen Solarzellen von VHF-Technologies SA werden mit einer proprietären Technologie auf Plastikfolien abgeschieden und sind zur Zeit primär für Kleinstenergieanwendungen ausgelegt. Der angewendete schnelle VHF-Prozess ist aber mittelfristig auch für den Powermarkt höchst attraktiv. Um in diesen Markt vorzudringen, ist jedoch eine Wirkungsgradsteigerung von jetzt ca. 3-4 % auf mindestens 5 % nötig.

Die universelle Technologieplattform von VHF-Technologies SA erlaubt es, den Wirkungsgrad durch Zufügen von zusätzlichen Verfahrensschritten schrittweise zu erhöhen, prinzipiell bis in den Bereich von 8 % Modulwirkungsgrad. Ein entscheidender erster Schritt soll im Rahmen dieses Projektes angegangen werden. Die bereits erfolgreich für Kleinstanwendungen produzierten Zellen sollen „veredelt“ werden, indem neu Light-trapping eingesetzt wird. Das Light-trapping erlaubt ein effizienteres Einfangen der Photonen und ermöglicht damit eine wesentliche Erhöhung des Photostroms und somit des Wirkungsgrads einer amorphen Solarzelle. Das Projektziel ist das Erreichen eines Wirkungsgrades von 5 %. Der vorgeschlagene, innovative Lösungsansatz besteht darin, dass die Plastikfolie „*in situ*“ durch Plasmaätzen aufgerauht wird. Diese Massnahme ist in vollem Umfang mit dem bestehenden proprietären „Roll-to-Roll“-Verfahren von VHF-Technologies kompatibel. Zudem erlaubt diese Methode, die bereits patentierten Wege des Light-trappings zu vermeiden, und allenfalls selbst Patente zu deponieren. Durch diesen innovativen und kostengünstigen Lösungsansatz kann der attraktiven Solarzellenfolientechnologie von VHF-Technologies der strategisch wichtige Weg zum Powermarkt geöffnet werden. Erste Ansätze in Richtung dieser Anwendungen sind bereits in Entwicklung, wie die untenstehende Illustration zeigt (Figur 1).



Figur 1: Erste netzgekoppelte Aussenanlage mit VHF-Solarmodulen auf Folienbasis (Dach EIAJ, Le Locle)

2 Projektablauf / Lösungsweg

In einer ersten Phase wurden Ätzversuche auf einer bestehenden coplanaren Ätzanlage vorgenommen, mit dem Ziel, die interessanten Parameterbereiche zur Erzeugung einer möglichst hohen Rauigkeit zu finden.

Parallel dazu wurden die Analysemethoden AFM, Elektronenmikroskopie und Goniometrie bereitgestellt und mit dem aus den Vorversuchen entstandenen Probenmaterial getestet und verglichen.

In einer zweiten Phase ging es darum, eine 300 mm breite Polyimidrolle homogen aufzurauen. Dazu wurde in die bestehenden Ätzanlage ein mechanischer Einsatz eingebaut, welcher es erlaubt, Folien kontinuierlich über eine Linearelektrode von 300 mm Breite zu transportieren.

Nach mehreren Designänderungen konnte eine optimale Elektrodenanordnung gefunden werden, welche einen stabilen Betrieb mit wirksamen Ätzparametern erlaubte.

In der Folge konnte die eigentliche Solarzellenherstellung angegangen werden. Hierzu wurden aufgerauhte Filme auf den Beschichtungsanlagen von VHF-Technologies metallisiert und mit n-i-p-ITO Solarzellen beschichtet. In dieser Phase ging es darum, den Solarzellenprozess an das neue Substratmaterial anzupassen und einen Arbeitsbereich zu finden, in welchem ein effektiver Nettogewinn des Solarzellenwirkungsgrades realisiert werden kann.

Die beschriebenen Arbeiten erfolgten in enger Zusammenarbeit zwischen der EIAJ und VHF-Technologies.

3 Vorversuche und Werkzeuge zur Charakterisierung der Rauigkeit

In dieser ersten Projektphase ging es darum, den groben Parameterbereich zur Erzeugung einer Rauigkeit auf Polyimidfolie zu bestimmen. Dies erfolgte in einer bestehenden RIE-Ätzanlage der EIAJ. Gleichzeitig diente diese Phase dazu, die Charakterisierungswerkzeuge zur qualitativen und quantitativen Analyse der Rauigkeit bereitzustellen und zu testen.

3.1 Vorversuche zur Bestimmung interessanter Ätzbedingungen

Figur 2 zeigt die Aufsicht einer mit RIE aufgerauhten und anschliessend mit Aluminium metallisierten Polyimidfolie. Besonders auffällig ist die starke Inhomogenität von der Ecke bis zur Mitte der Probe (Abmessung: 4 cm x 4 cm). Bei allen Proben konnte eine stärkere Aufrauung am Rand im Vergleich zum Bereich im Zentrum beobachtet werden. Ebenso variierte die „Art der Rauigkeit“.

Diese Tendenz zur erhöhten Rauigkeit in den Randzonen stellte sich im Laufe des Projekts als entscheidende Gesetzmässigkeit des Aufrauhens von Polyimid mittels Plasma heraus. Die Gründe dieses Verhaltens sind noch nicht klar. Es stehen zur Zeit zwei Hypothesen im Vordergrund:



Figur 2: Plasmabehandeltes Polyimidsubstrat 40 mm x 40 mm, das mit Auminiu beschichtet wurde. Herstellungsbedingungen: Reactive Ion Etching, SF₆/O₂ atm. (SF₆/O₂=0.33/0.67), Druck: 0.15 mbar, Ätzzeit: 15 min., Metallisierung: 1600 Å Aluminium, aufgedampft.

- die Nachbarschaft zu einer freiliegenden Aluminiumelektrode (wie dies im Randbereich der Fall ist) führt zur Entstehung von Al_2O_3 -Partikeln. Diese setzen sich auf der Oberfläche des Polyimids ab. Weil diese Partikel sehr stabil sind, maskieren sie lokal die Ätzung, so dass in Funktion der Dichte der abgesetzten Partikel eine Rauigkeit entsteht. Diese Phänomen wurde in ähnlicher Art durch M. Gotza, Thèse EPFL No. 1691, 1997, beschrieben.
- als zweiter Effekt kommt ein Einfluss des veränderten elektrischen Potentials bzw ein verändertes (vermindertes) elektrisches Aufladen am Rande der Proben in Frage. Wie genau eine solche mögliche Potentialänderung allerdings die Rauigkeit der Ätzung beeinflusst soll, bleibt vorderhand ungeklärt.

Unabhängig von einer schlüssigen Erklärung konnte diese Tendenz über die ganze Projektdauer bestätigt werden. Die Ausnutzung dieses "Rand"-Effekts erlaubte in der Folge die Realisierung einer sehr effizienten Linear-Ätzelektrode (siehe Kapitel 4.2).

3.2 Werkzeuge zur Charakterisierung der Rauigkeit

Die Anfangsphase des Projekts diente zudem dazu, die nötigen Werkzeuge zur Darstellung und Analyse der hergestellten Rauigkeiten bereitzustellen und zu testen. Durch ein Bündeln von verschiedenen Messmethoden sollte ein Instrument entstehen, welches letztlich erlauben sollte, einen klaren Zusammenhang zwischen der Erscheinungsform der Rauigkeit und der Effizienz des Light-trappings für die darüber deponierte Dünnschicht-Solarzelle herzustellen.

Es wurden in diesem Zusammenhang folgende „Werkzeuge“ eingesetzt und miteinander verglichen:

- Die Ansicht mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)
- Die winkelaufgelöste Intensitätsverteilung des reflektierten Lichtes (Goniometrie)
- Atomic Force Microscopy (AFM)

Zur Bestätigung des Light-Trapping-Effekts kam zudem die wellenlängenaufgelöste Photostrommessung in der realen Solarzelle (spectral response) zum Einsatz. Diese Methode benötigt jedoch eine vollständige und funktionsfähige Solarzelle.

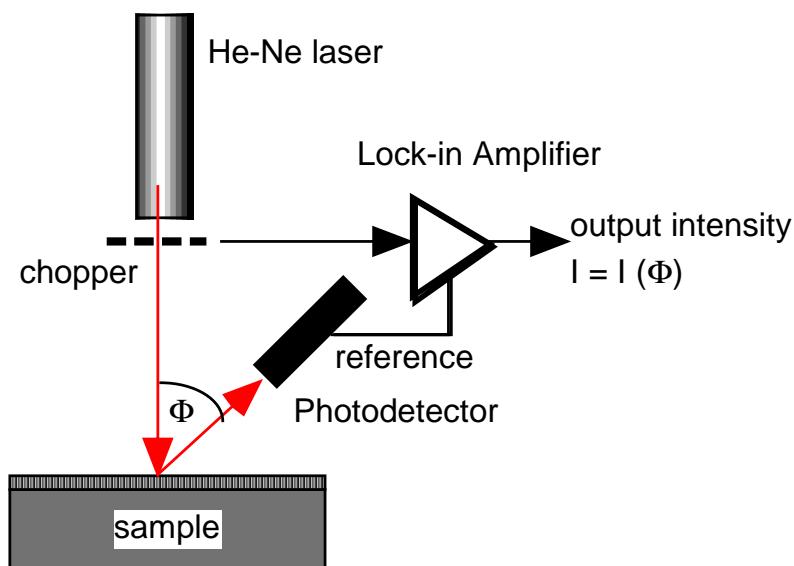
Als Teststruktur für die verschiedenen Analysenwerkzeuge wurde die Probe aus Figur 2 eingesetzt. Die oben erwähnte starke Variation der Rauigkeit erlaubte es, auf demselben Substrat eine stark variierende Mikrostruktur, ausgehend von ganz flachen Bereichen (Zentrum der Probe) bis hin zum sehr stark aufgerauhten Randbereich, zu untersuchen.

3.2.1 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Darstellung mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes hatte im wesentlichen zum Ziel, die Erscheinungsformen der Rauigkeit, wie Spitzen, Dome, Grate, etc. bildlich darzustellen und mit dem erreichten Light-trapping in Verbindung zu bringen. Im weiteren erlaubten die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, die lateralen Dimension der Strukturen abzuschätzen. Die REM-Aufnahmen der geätzten Oberflächen zeigten sehr verschiedenartige, z.T. sehr komplexe Strukturen, mit Featuregrößen von unter $0.1 \mu\text{m}$ bis zu über $1 \mu\text{m}$ (siehe Figur 7 und Figur 8). Von der physikalischen Betrachtungsweise muss man deshalb davon ausgehen, dass man sich im Übergangsbereich zwischen der klassischen geometrischen Optik und dem Bereich der Mie-Streuung befindet.

3.2.2 Goniometrie

In Rahmen des Projekts wurde am EIAJ eine Anordnung zur winkelaufgelösten Reflexion (Goniometrie) realisiert. Die Anlage misst die winkelabhängige Intensität der Reflexion eines He-Ne Lasers mit einer Wellenlänge von 632nm , was genau im für das Light-trapping interessanten, von a-Si:H schwach absorbierten Wellenlängenbereich liegt. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Figur 3 dargestellt:

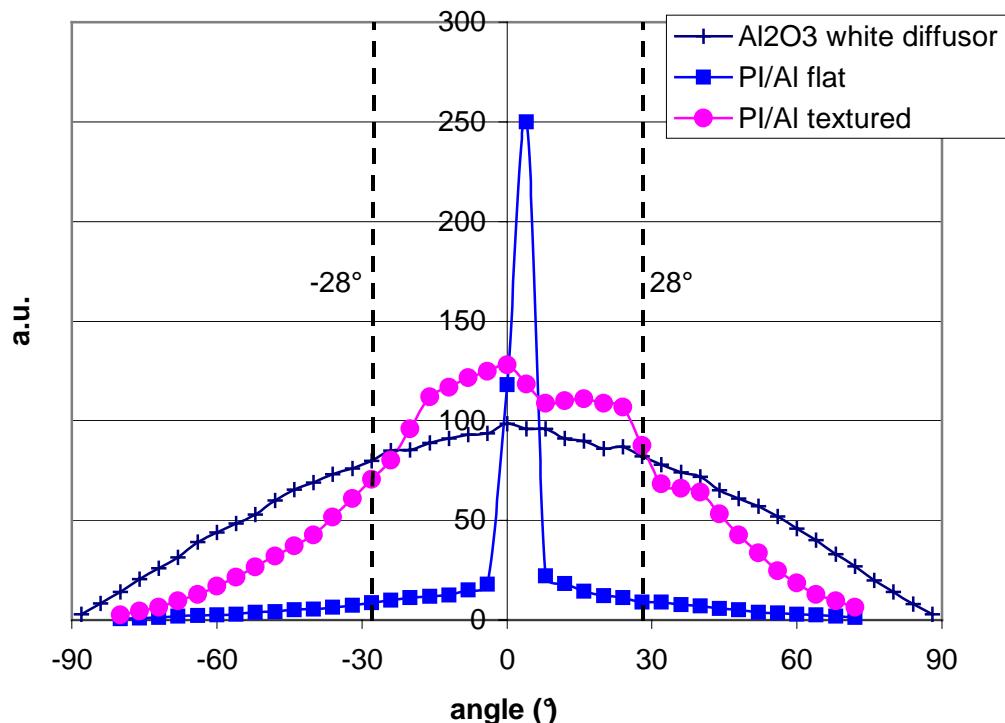


Figur 3: Versuchsanordnung zur winkelabhängigen Reflektionsmessung (Goniometrie)

Figur 4 zeigt verschiedene charakteristische Messkurven der winkelabhängigen Reflexion: eine weiße Keramik (Al_2O_3) zeigt eine perfekt cosinusförmige Reflektionsverteilung. Ein mit Aluminium bedampfter glatter Film zeigt einen ganz scharfen Peak der direkten Reflexion mit einer nur ganz schwachen Streuintensität. Dies ist mit einem aufgerauhten Polyimidfilm zu vergleichen, welcher keine direkte Reflektionskomponente mehr aufweist, sondern eine

kontinuierlich verteilte Reflektion mit einem leichten Plateau im Bereich +/- 30°, und einem schnellen Abfall im grösseren Winkelbereich.

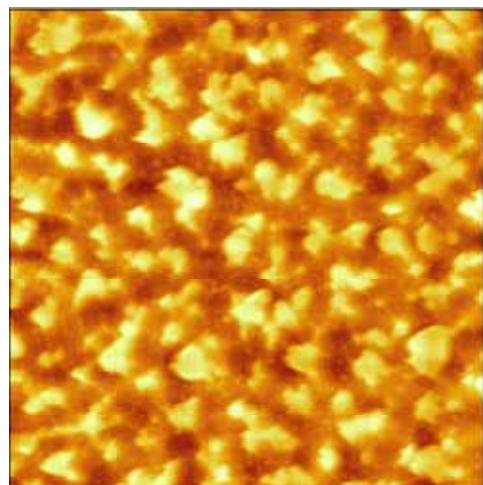
Als Arbeitshypothese wurde im vorliegenden Projekt folgende Interpretation der Goniometriedaten angewendet: als Kriterium wird der Grenzwinkel der Totalreflektion am Interface zwischen dem amophen Silizium und der darüberliegenden ITO-Schicht verwendet, unter der Annahme, dass Licht, das in höheren Winkel gestreut wird, permanent innerhalb der Siliziumschicht getrappt bleibt. Dieser Winkel beträgt 28°. Man ging entsprechend davon aus, dass die Optimierung dahin gehen soll, dass ein möglichst hoher Intensitätsanteil in Winkeln höher als 28° reflektiert werden soll. Dies ist in der Kurve in Figur 4 klar noch nicht der Fall, im Gegensatz zu den im späteren Projektverlauf gefundenen, optimierten Texturierungen (Figur 14).



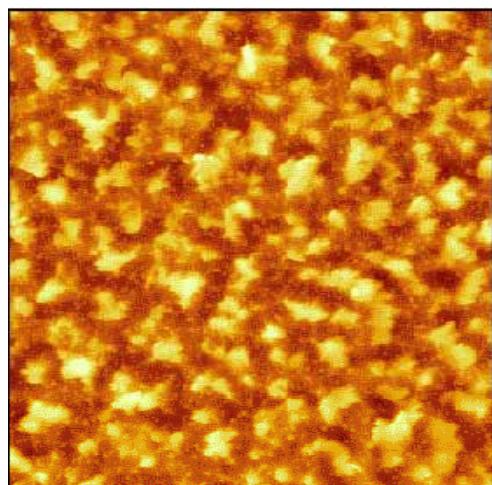
Figur 4: Charakteristische Kurven der winkelabhängigen Reflektion bei 632 nm.

3.2.3 AFM

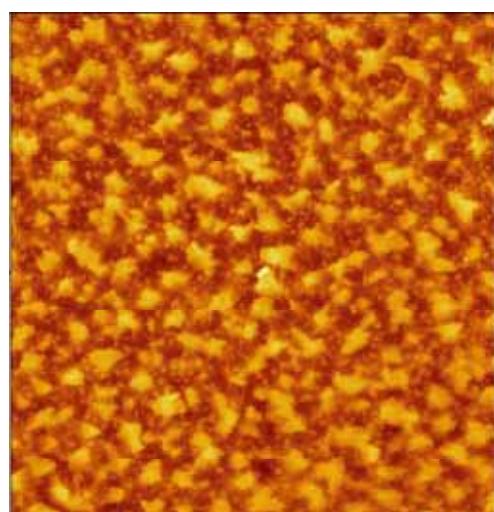
AFM-Scans der geätzten Polyimidoberflächen konnten am Institut de Physique des Matériaux Complexes an der EPFL (Prof. Lévy) vorgenommen werden. Figur 5 zeigt die AFM-Scans der Probe aus Figur 2, in Abhängigkeit vom Randabstand. Der jeweilige quadratische Scan-Bildausschnitt entspricht 20 µm x 20 µm. Die Vergrösserung der Körnung der Rauhigkeit zum Rand der Probe hin ist klar erkennbar. Auch die Amplitude der Rauhigkeit nimmt vom Zentrum der Probe zum Rand um einen Faktor 5 (Figur 6).



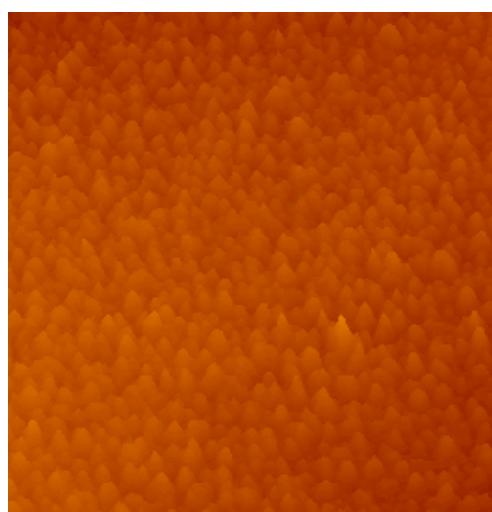
1mm vom Rand



2-3 mm vom Rand

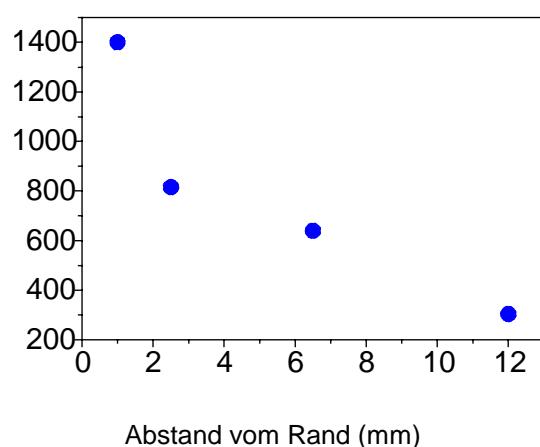


6-7 mm vom Rand



12 mm vom Rand

Figur 5: AFM-Aufnahmen in Funktion des Abstands (Probe aus Figur 2).



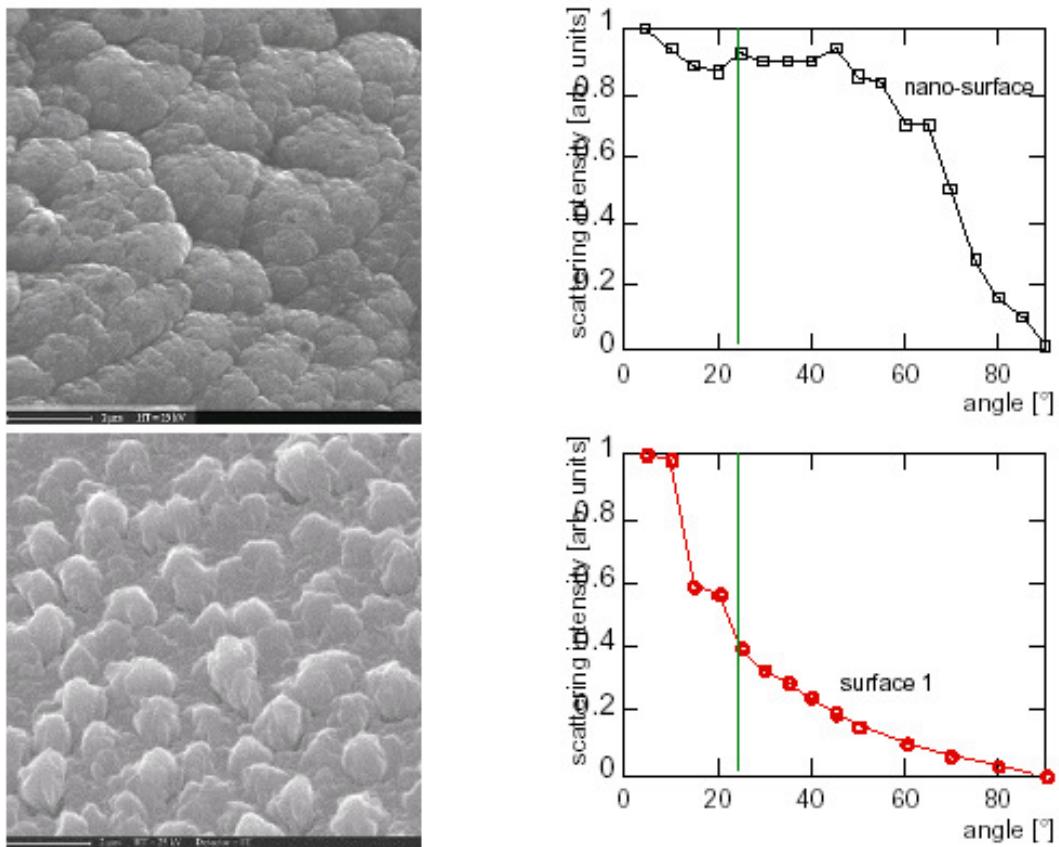
Figur 6: AFM peak-to-valley-Amplitude (arb. units) in Abhängigkeit des Abstandes (mm) vom Rand.

3.2.4 Vergleich verschiedener Strukturen mit REM und Goniometrie

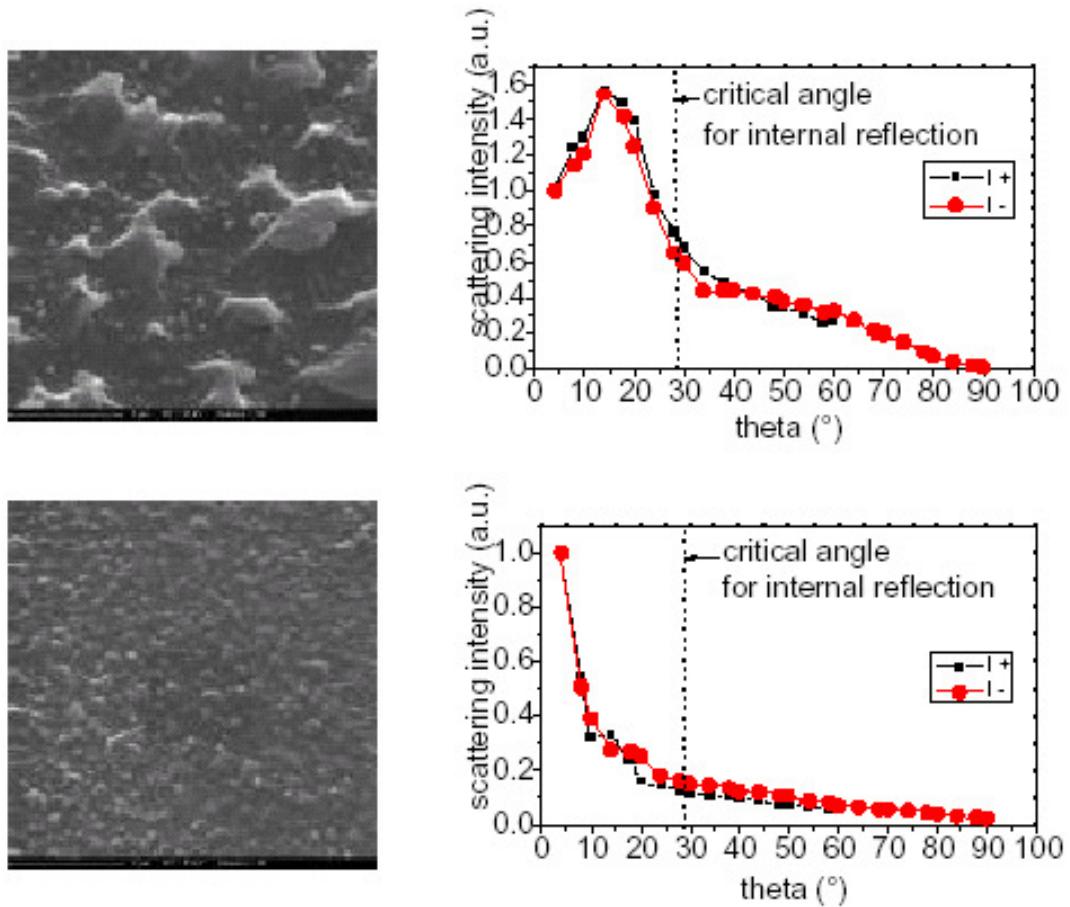
Die folgenden Gegenüberstellungen verdeutlichen den Zusammenhang zwischen den REM-Aufnahmen und der Goniometrie. Auf der linken Seite sieht man jeweils das REM-Bild und auf der rechten Seite die winkelaufgelöste Reflektion.

Das erste Paar (Figur 7, oben) stellt den nahezu idealen Zustand dar: die Reflektion in Funktion des Winkels bleibt nahezu konstant bis ca. 50° , dh. es wird ein sehr hoher Intensitätsanteil in den Bereich über dem Grenzwinkel der Totalreflektion von 28° gestreut, was einen sehr effektiven Light-trapping-Effekt erwarten lässt. Das REM-Bild zeigt blumenkohlartige Unebenheiten auf der Oberfläche, mit $0.5 \mu\text{m}$ lateraler Ausdehnung. Diese Struktur bildete sich im Zentrum eines Sputtertargets, vermutlich als Folge eines längeren Ionenbombardements.

Die untere REM-Aufnahme zeigt ein RIE aufgerauhtes Polymersubstrat nach sehr langer Behandlung und einer dicken Aluminium-Schicht. Die goniometrische Messung lässt für die Solarzelle einen erheblich niedrigeren Photostrom erwarten als das vorherige Objekt, obwohl das zweite Beispiel feiner und tiefer strukturiert ist. Alle befragten Experten würden von der zweiten Struktur ein besseres Light-trapping erwarten.



Figur 7: REM Aufnahmen (links) mit der winkelaufgelösten Intensitätsverteilung (rechts).



Figur 8: Ausschnitt aus Probe Figur 2: oben 1 mm vom Rand; unten aus der Mitte.

Figur 8 zeigt die Gegenüberstellung der REM-Aufnahme und Goniometriemessungen an der Probe mit variabler Rauigkeit aus Figur 2: auch hier ist eine a-priori Voraussage auf Grund des REM-Bilds nicht ohne weiteres möglich. Die grobe (Mikro)-Struktur hat ein besseres diffuses Streuverhalten als die feine Nanostruktur.

4 Roll-to-roll-Ätzung von Polyimidfolien

Nach den ersten allgemeinen Abklärungen ging es nun darum, die Herstellung von grösseren geätzten Folienbahnen in Angriff zu nehmen, als Vorstufe zum späteren Test der geätzten Folien auf der Pilotanlage von VHF-Technologies. Dabei waren folgende Randbedingungen vorgegeben:

- es muss ein 300 mm breiter Film kontinuierlich texturiert werden können
- die Filme müssen eine Länge von mindestens 2 Metern haben
- die Homogenität soll über die ganze Breite von 300 mm sehr gut sein
- die Behandlungsdauer der Substratfolie darf nicht zu lange dauern (Kostenfaktor)

4.1 Aufbau der Anlage

Um die obenstehenden Ziele zu erreichen wurde ein Roll-to-Roll-Einsatz für die bestehende RIE-Anlage (A550 VKZ Leybold, Figur 9) des EIAJ realisiert. Dieser Einsatz kann auf einfache Weise in die Prozesskammer eingelegt werden, ohne dass an der Anlage sonstige Änderungen vorgenommen werden mussten. Dies war desshalb wichtig, weil die Anlage während der ganzen Projektdauer auch für verschiedene andere, parallele Forschungsprojekte im Einsatz war. Der Roll-to-Roll-Einsatz erlaubt den Transport von 300 mm breiten Folien in beide Richtungen, angetrieben von computergesteuerten Schrittmotoren; die Leistungsversorgung erfolgt ebenfalls unabhängig vom bestehenden System durch einen mobilen 300 Watt Sender (13.56 MHz)



Figur 9: A550 VKZ Leybold RIE Maschine des EIAJ.



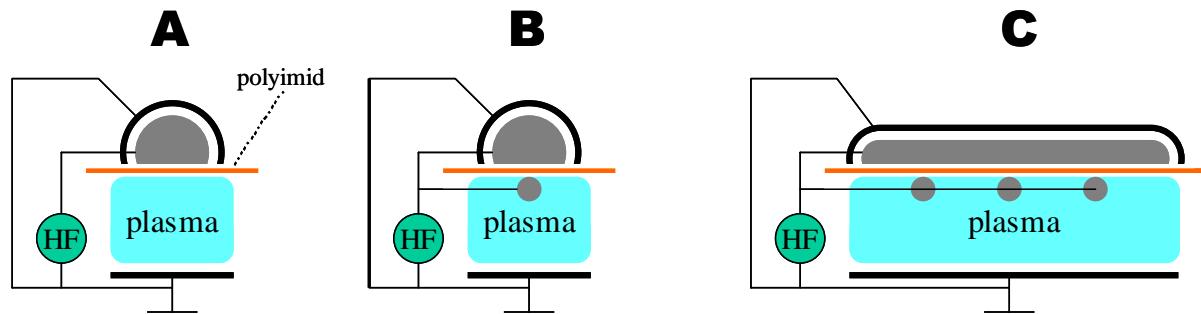
Figur 10: Roll-to Roll/Einsatz mit Linearelektrode (Konfiguration A).

4.2 Ätzelektroden

Die Ätzelektrode bildet das eigentliche Kernstück der Anlage. Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Elektrodenkonfigurationen realisiert und getestet:

Am Anfang stand eine einfache koaxiale Linearelektrode (Konfiguration A) im Einsatz. Mit dieser Elektrode konnte das Polyimid zwar geätzt werden, jedoch äußerst langsam, und ohne dass irgendwelche Ansätze von Rauigkeit gefunden wurden. Das SF_6/O_2 Plasma war zudem sehr schwer zu zünden und konnte nicht stabilisiert werden. Diese Zündprobleme wurden auf die Isolation des Polyimids bzw. auf seine mögliche Aufladung und die damit verbundene Störung des Plasmapotentials zurückgeführt.

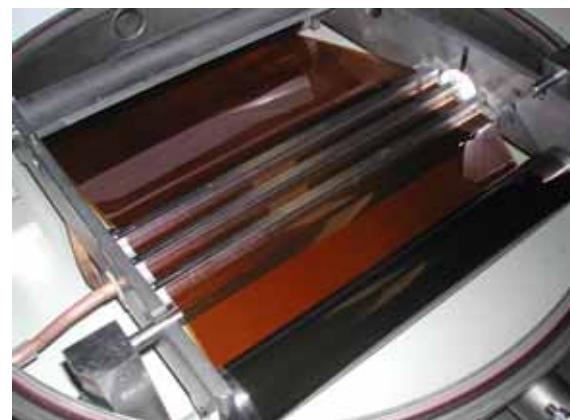
In einem zweiten Ansatz wurde eine stabförmige HF-Elektrode vor der Koaxialanordnung installiert (Konfiguration B). Diese Anordnung war inspiriert durch die Beobachtung, dass die Probe am Rand besser aufrauht wurde. Diese neue Anordnung führte zu einer leichten Zündung und zu einen stabilen Brennen des Plasmas. Es ist anzunehmen, dass die verbesserten Brenneigenschaften des Plasmas darauf zurückzuführen sind, dass das Plasma zwischen Erde und Stab brennen kann, unbeeinflusst von den isolierenden Eigenschaften des Polyimids.



Figur 11: Verschiedene Konfigurationen der Ätzelektroden (siehe Text)



Figur 12: Flächige Ätzelektrode 35 cm x 8 cm (Konfiguration C)

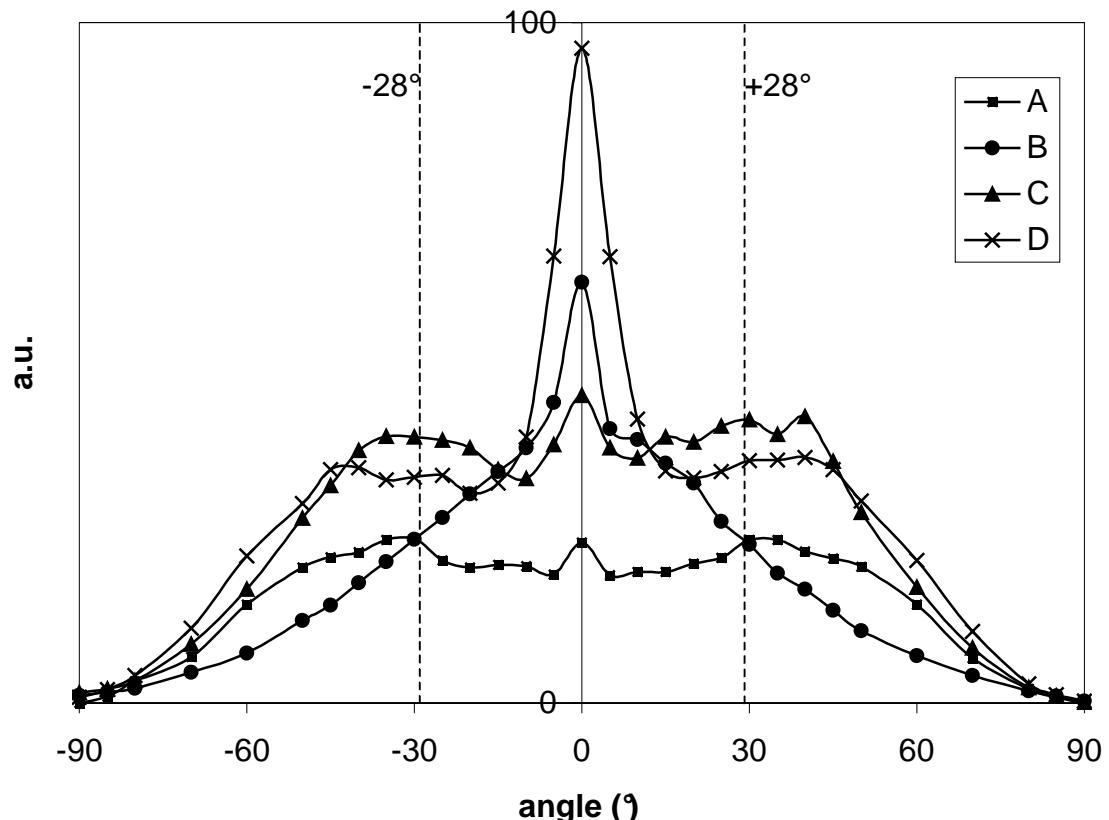


Figur 13: Flächige Ätzelektrode, Unteransicht, mit 3 HF-Stäben (Konfiguration C)

In dieser Konfiguration konnten nun Ätzparameter gefunden werden, welche beidseits des HF-Stabs zu zwei symmetrischen Zonen mit hoher Rauigkeit führten. Allerdings waren in dieser Anordnung auch bei einer HF-Leistung von 200 Watt mehrere Minuten nötig, um im stationären Betrieb eine nennenswerte Ätzung des Polyimids zu erreichen. Im dritten Ansatz wurde dann eine flächige Elektrode realisiert, mit einer wirksamen Breite von 8 cm (Figur 12 und Figur 13). Statt einem HF-Stab wurden drei parallele HF-Stäbe eingesetzt. Mit dieser Anordnung konnte nun eine 8 cm breite Zone gleichzeitig behandelt werden, was wiederum im dynamischen Betrieb (roll-to-roll) eine vernünftige Vorschubgeschwindigkeit erlaubte (siehe nächster Abschnitt).

4.3 Prozessoptimierung

Nach der Inbetriebnahme der definitiven Ätzelektrode konnte mit der Prozessoptimierung begonnen werden. Die Plasmaleistung wurde dabei konstant bei einer maximalen Leistung von 200 Watt gehalten, um so immer im Bereich des maximal möglichen Durchsatzes zu bleiben; die Intensität der Ätzung wurde indirekt durch die Vorschubgeschwindigkeit des Films bestimmt. Gute Ätzbedingungen konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2-3 cm/Minute gefunden werden. Für eine weitere Erhöhung, wie dies längerfristig für den industriellen Bedarf nötig sein wird, müsste die Plasmaleistung erhöht und eventuell auch die Elektrode verlängert werden.



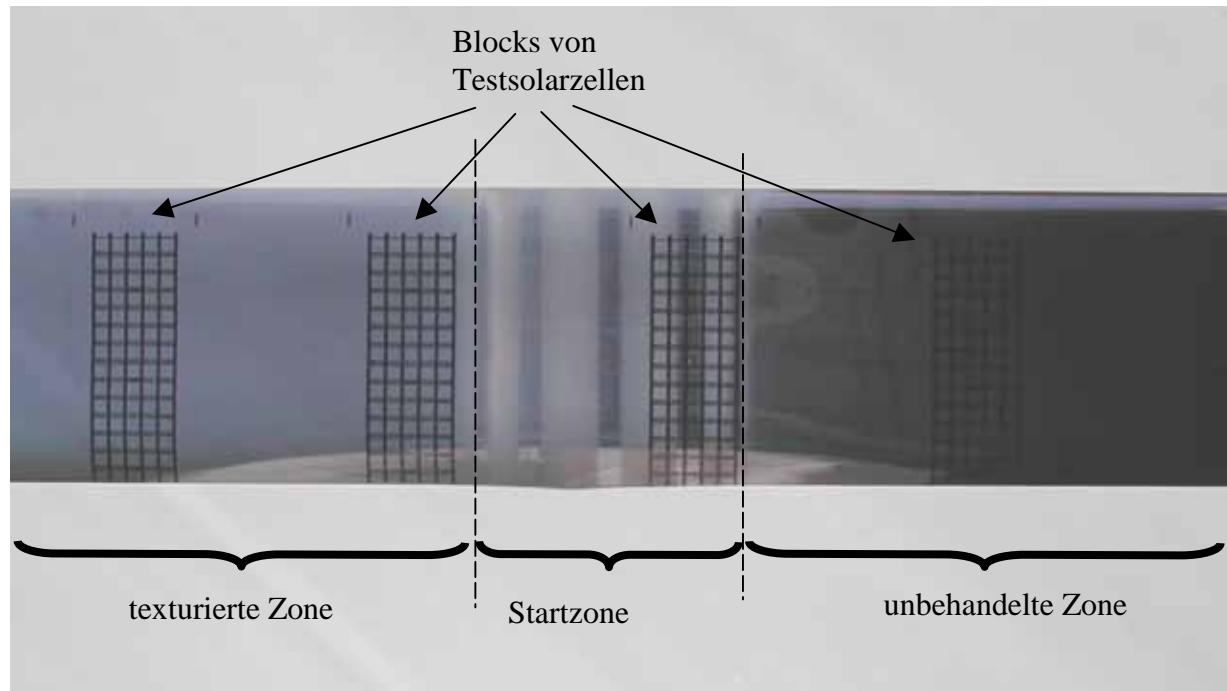
Figur 14 : Winkelabhängige Reflektion für verschiedene Zusammensetzungen des Ätzgases

Betreffend der Zusammensetzung des Ätzgases zeigte es sich, dass ein hoher Wert des Verhältnisses O₂/SF₆ die höchsten Werte der Reflektion im Bereich der Winkel über 28° ergab (Figur 14). Die Beimischung von Argon, welche in der Literatur erwähnt wird, zeigte keine Verbesserung der Ätzeigenschaften; als einziger Vorteil des Argons wurde eine höhere "Zündfreudigkeit" des Plasmas gefunden.

	A	B	C	D
SF ₆ (%)	23%	23%	16%	26%
O ₂ (%)	66%	54%	73%	74%
Ar(%)	11%	22%	11%	0%

Tabelle 1: Zusammensetzung des Ätzgases für die verschiedenen Ätzversuche aus Figur 14.

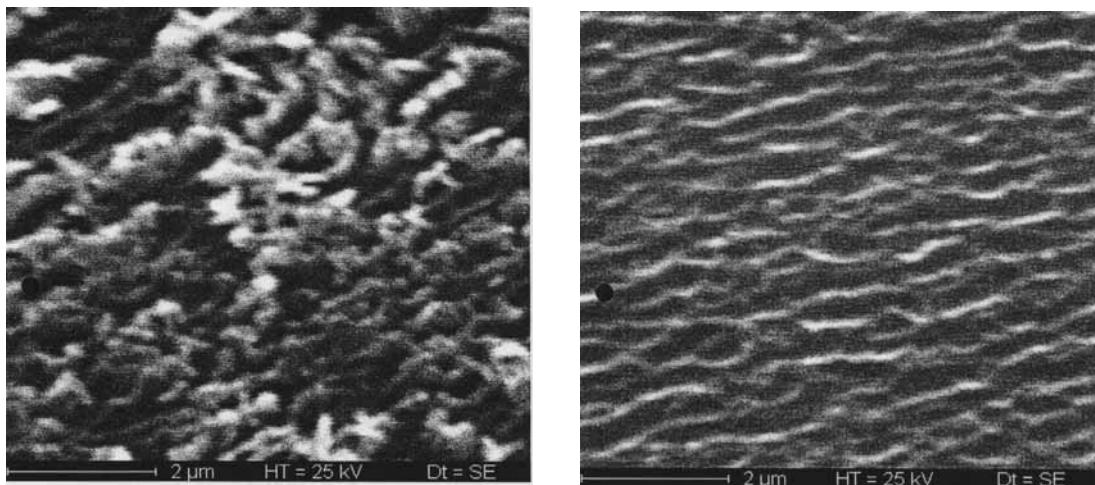
Betreffend der Homogenität der Ätzung traten anfänglich Probleme mit der Hochfrequenzverbindung zwischen dem Einspeisepunkt ins System und der Linearelektrode auf, welche sich in stochastischen Variationen der Ätzintensität in der Längsrichtung des Films auswirkten. Nach der Behebung dieses Problems wurde die Homogenität auch in Längsrichtung sehr gut. Figur 15 zeigt einen geätzten Film nach der Beschichtung mit Silizium unter seitlicher Beleuchtung. Unter dieser Beleuchtung scheinen die texturierten Zonen hell auf, während die glatten Zonen dunkel bleiben. Man kann somit klar die Startzone der Ätzung mit den drei Streifen der Elektrodenstäbe erkennen, gefolgt von der absolut homogen geätzten Zone auf der linken Seite.



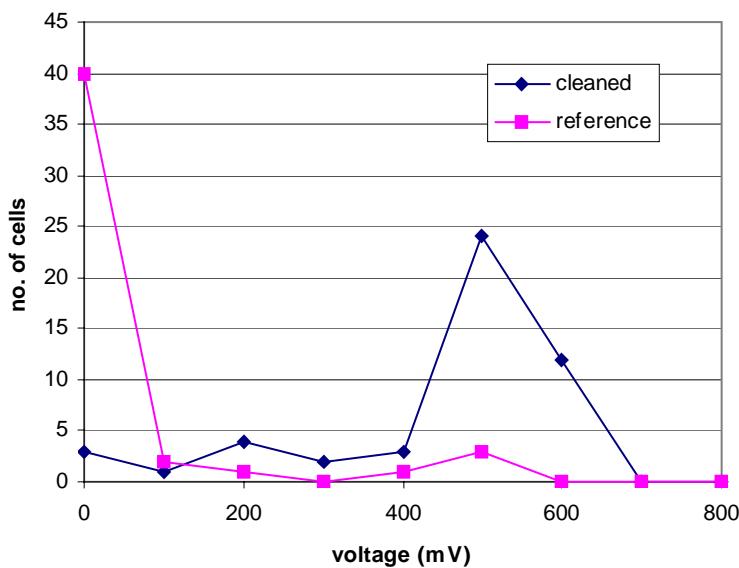
Figur 15: Anfangszone der Texturierung nach Beschichtung mit Metall und Silizium, unter seitlicher Beleuchtung mit Sonnenlicht (links: geätzt, rechts: unbehandelt)

5 Solarzellenfabrikation auf aufgerauhten Substraten

Die direkte Anwendung des Standardfabrikationsprozesses auf den plasmageätzten Polyimidfilmen ergab eine sehr schlechte Ausbeute: die meisten Solarzellen waren kurzgeschlossen. Die elektronenmikroskopische Analyse zeigte, dass nach der Plasmaätzung in vielen Fällen eine poröse, schlecht definierte Materialschicht zurückbleibt (Figur 16). Diese lockere Schicht kann offensichtlich nur schlecht von der dünnen Solarzelle überdeckt werden, und es treten somit sehr viele Kurzschlüsse an den nicht bedeckten, oder schlecht haftenden Substratstellen auf.



Figur 16: REM-Aufnahmen texturierter Polyimidfilme: Links ohne Reinigung, rechts nach Isopropanol/Ultraschallreinigung

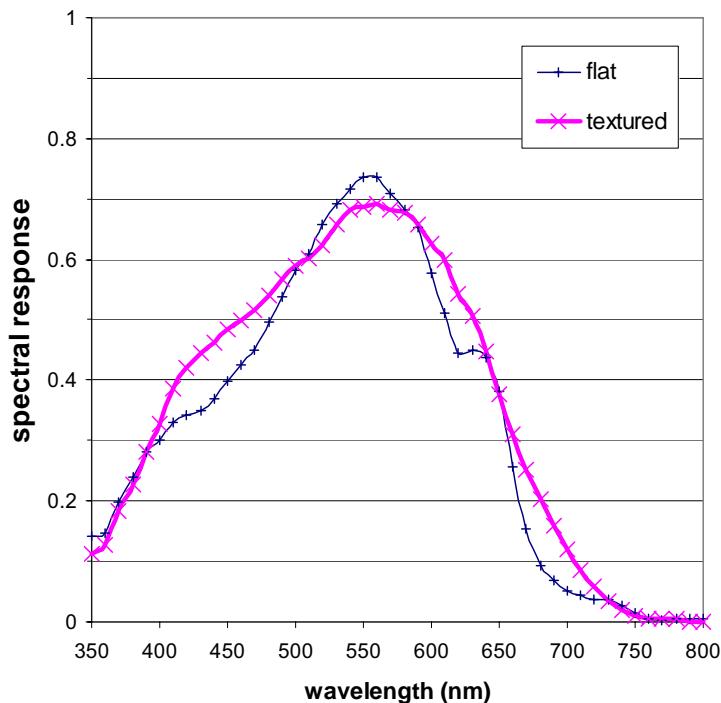


Figur 17: Statistik der Spannung V_{oc} bei niedriger Intensität (500 Lux) von je 50 kleinflächigen Testsolarzellen, mit (cleaned) und ohne (reference) Reinigung des Films nach der Plasmaätzung.

Eine gute Ausbeute konnte erst durch die Einführung eines zusätzlichen Reinigungsschritts nach der Substratätzung und vor dem ersten Beschichtungsschritt (Metallisierung) der Solarzelle erreicht werden. Figur 17 zeigt den Einfluss des Reinigungsschritts auf die Statistik des Voc's bei niedriger Lichtintensität (bei dieser Bedingung ist die Empfindlichkeit auf Kurzschlüsse sehr hoch): auf den gereinigten Substraten funktionieren auch bei niedriger Intensität noch 80 % der Solarzellen, während ohne Reinigung bei dieser Bedingung nur noch ganz vereinzelte Zellen funktionieren.

Nach der Lösung des Problems der Kurzschlüsse konnten die Solarzellen auf den texturierten Substraten hergestellt werden. Die Struktur dieser Zellen entspricht dem Standardprozess von VHF-Technologies, dh. Al/n-i-p/ITO. Figur 18 zeigt die spektrale Empfindlichkeit der Solarzellen mit und ohne Texturierung. Auf dem flachen Substrat weist die spektrale Empfindlichkeit starke Interferenzen auf. Die Interferenzmaxima im langwelligen Bereich (bei 640 nm und 730 nm) entsprechen dabei direkt der Resonanz des schwach absorbierten Lichts innerhalb der Siliziumschicht der Solarzelle.

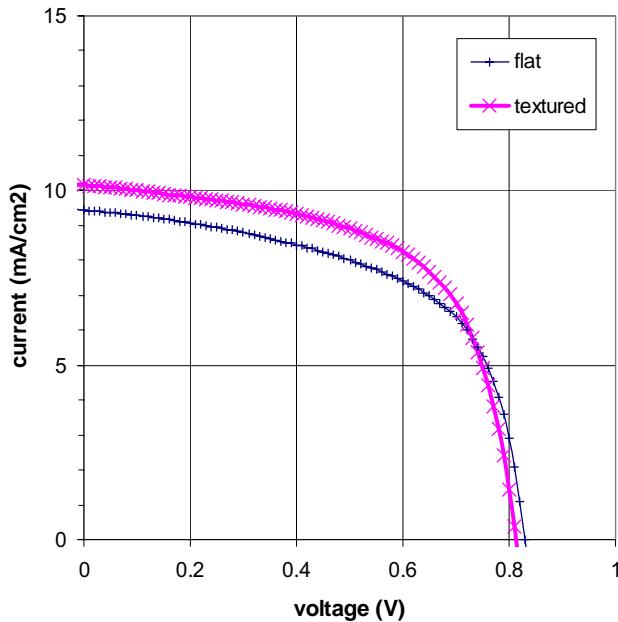
Auf dem texturierten Substrat hingegen verschwinden die Interferenzen im langwelligen Bereich vollständig, und die spektrale Empfindlichkeit erreicht im ganzen Bereich die Werte der Interferenzmaxima. Im kurzweligen Bereich (< 600nm) bleibt die durch die ITO-Schicht gegebene Interferenz bestehen, sie wird aber verschoben und in der Amplitude abgeschwächt, so dass bei 550 nm, wo die flache Zelle ein Reflektionsminimum aufweist, die spektrale Empfindlichkeit durch die Texturierung leicht zurückgeht. Gesamthaft steigt die spektrale Empfindlichkeit aber deutlich an, was sich in einem Anstieg des Kurzschlusstroms um 7.5% auf 10.15 mA/cm^2 äussert (Figur 19 und Tabelle 2). Der Wirkungsgrad steigt parallel dazu ebenfalls um +10% auf 5.0%.



Figur 18: Spektrale Empfindlichkeit einer Solarzelle der Struktur Polyimid/Al/n-i-p/ITO, mit und ohne Texturierung durch Plasmaätzen, hergestellt auf der Roll-to-Roll-Pilotanlage von VHF-Technologies SA

		PI textured	PI flat	difference
Voc	Volt	0.813	0.829	- 2%
FF		0.607	0.581	+ 4.5%
Isc	mA/cm ²	10.15	9.44	+ 7.5%
Efficiency	%	5.00	4.54	+ 10%

Tabelle 2: Parameter der Stromspannungskurven der Solarzellen in Figur 19

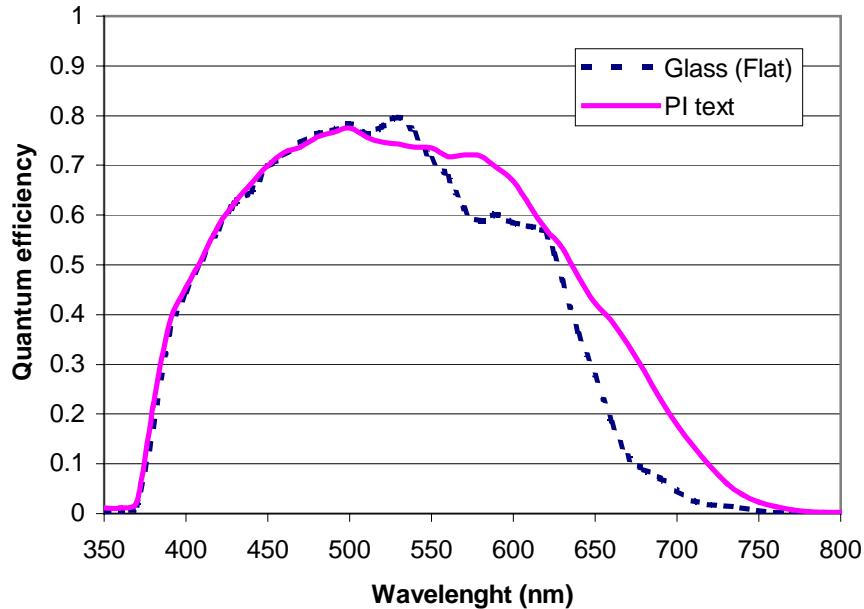


Figur 19: Strom-Spannungskurven von Solarzellen der Struktur Polyimid/Al/n-i-p/ITO, mit und ohne Texturierung durch Plasmaätzen, hergestellt auf der Roll-to-Roll-Pilotanlage von VHF-Technologies SA

Im Rahmen der bestehenden Zusammenarbeit mit dem IMT Neuchâtel konnten die plasmageätzten Polyimidsubstrate auch mit den n-i-p Zellen des IMT's getestet werden. Die Struktur der Zellen des IMT beinhaltet einen hochreflektierenden ZnO/Ag-Rückkontakt sowie eine texturierte ZnO-Front-TCO. Figur 20 zeigt die spektrale Empfindlichkeit dieser Zellen, mit und ohne Texturierung. Es zeigt sich, dass der Effekt der Texturierung identisch ist, d.h. dass die Interferenzen im langwelligen Bereich verschwinden und dass die resultierende Kurve in den Bereich der Interferenzmaxima des flachen Substrats zu liegen kommt. Die relative Steigerung des Stroms (+9%) ist ebenfalls vergleichbar mit den einfacheren Zellen von VHF-Technologies, jedoch auf einem deutlich höheren Niveau (mit Texturierung wird eine Stromdichte von 12.1 mA/cm² erreicht, Tabelle 3). Der Anfangswirkungsgrad erreicht in diesem Fall 6.9 %, was, unter Berücksichtigung einer Lichtdegradation von ca. -20 %, einen stabilen Endwirkungsgrad von 5.4 % ergibt.

Um einen stabilen Endwirkungsgrad von 5 % auch auf der industriellen Pilotlinie von VHF-Technologies zu erreichen, sind also, neben der in diesem Projekt realisierten Texturierung, noch zusätzliche weitere Massnahmen zur Steigerung des Photostroms nötig, entsprechend dem in der IMT-Zelle verwendeten Aufbau (besserer Rückreflektor, besseres Front-TCO).

Zudem zeigt der Vergleich zwischen Tabelle 2 und Tabelle 3, dass auch der Füllfaktor und das V_{oc} noch weiteres Verbesserungspotential beinhalten.



Figur 20: Spektrale Empfindlichkeit einer Solarzelle mit der Struktur Polyimid/Ag/ZnO/n-i-p/ZnO (hergestellt auf IMT- Uni Neuchâtel Laboranlagen)

		PI textured	PI flat	difference
Voc	Volt	0.873	0.862	+1%
FF		0.648	0.666	- 3%
Isc	mA/cm ²	12.13	11.1	+ 9%
efficiency	%	6.86	6.37	+ 8%

Tabelle 3: Strom-Spannungskurven Parameter der Solarzellen aus Figur 20

6 Zielerreichung und Schlussfolgerungen

Das Ziel des vorliegenden Projekts war die Verbesserung des Wirkungsgrads von flexiblen amorphen Solarzellen auf Polyimidsubstrat durch die Einführung von Light-trapping. Das Light-trapping sollte durch die gezielte Aufrauhung des Substrats mittels Plasmaätzung bewirkt werden.

Das Design der RIE-Ätzvorrichtung stellte sich als Kernpunkt des Problems heraus: Es zeigte sich, dass bei der Aufrauhung von Polyimidoberflächen mit SF₆/O₂-Plasmas die Anordnung der Ätzelektroden einen direkten Einfluss auf das Entstehen der Rauigkeit hat. Sehr gute Resultate konnten hier mit dem Polyimidfilm vorgelagerten HF-Stabelektroden erreicht werden, welche es erlaubten, eine homogene, starke Aufrauhung auf einem 300 mm breiten Film zu realisieren.

Durch Anwendung solcher Filme konnte der Wirkungsgrad der Solarzellen auf Polyimidsubstrat um ca. +10% gesteigert werden. Eine am IMT Neuchâtel auf dem aufgerauhten Substrat hergestellte Zelle erreichte entsprechend einen Anfangeswirkungsgrad von 6.9 %, was einem stabilen Wirkungsgrad von deutlich über 5 % entspricht. Auch auf der Pilotline von VHF konnte eine Verbesserung des Wirkungsgrads um relative 10% gezeigt werden, wenn auch auf einem prozessbedingt tieferen Niveau.

Die folgende Tabelle zeigt im Detail die einzelnen Projektaufgaben (Task 1-4), und die entsprechend erreichten Resultate:

	Aufgabe/Ziel	Resultat / Diskussion
Task 1	Bestimmung wirksamer Ätzparameter für die Aufrauhung der Polyimidfolie	Stark aufrauhende Ätzparameter wurden für sauerstofffreie SF ₆ /O ₂ -Gemische in den Randzonen bzw in Elektrodennähe gefunden. Dieser Randeffekt stellte sich hierbei als für das Projekt entscheidender Faktor heraus; durch Berücksichtigung dieses Effekts konnte eine neuartige Elektrodenanordnung gefunden werden, welche eine effiziente und zuverlässige Aufrauhung von Polyimid über einen weiten Parameterbereich erlaubt.
Task 2	Metallisierung und optische Charakterisierung der aufgerauhten Polyimidfolien, Haftung	Es wurde eine goniometrische Reflektionsmessapparatur aufgebaut, welche erlaubte, die potentielle Lighttrappingeffektivität aufgerauhter metallisierter Filme anhand des kritischen Grenzwinkels von 28° zu charakterisieren. Diese Reflexionsmessungen wurden durch AFM und REM-Aufnahmen komplementiert. Betreffend der Haftung wurden keine besonderen Probleme aufgrund der Aufrauhung beobachtet; allgemeine Haftungsprobleme sollen aber in einem zukünftigen BFE-Projekt bearbeitet werden.

Task 3	Prozesstransfer auf Produktionsanlage und Kompatibilität zum Solarzellenprozess	<p>Der Prozess wurde auf der RIE-Anlage des EIAJ in den Roll-to-Roll Modus übergeführt. Dazu wurde ein Roll-to-Roll Einsatz mit einer Linearelektrode realisiert, welcher 300 mm breite Filme von bis zu ca. 10 Meter Länge kontinuierlich und mit guter Homogenität aufrauhen kann.</p> <p>Die erfolgreiche Herstellung von eigentlichen Solarzellen auf den aufgerauhten Folien benötigte die Einführung eines Reinigungsschritts, welcher die Reaktionsprodukte des Ätzprozesses entfernt. Mit dieser Massnahme konnte eine hohe Prozessaubereute auf den rauen Substraten erreicht werden.</p>
Task 4	Wirkungsgradverbesserung der Solarzellen, Optimierung des Durchsatzes	<p>Durch den Einsatz von optimal aufgerauhten Polyimidfolien konnte Wirkungsgrad von n-i-p Solarzellen um ca. 10% verbessert werden. Diese Steigerung konnte sowohl für die Laborzellen des IMT Neuchâtel als auch für die kontinuierlich gefertigten Zellen von VHF-Technologies gefunden werden.</p> <p>Betreffend dem Durchsatz, so konnte mit einer 10 cm breiten Linearelektrode mit 3 HF-Stäben eine Vorschubgeschwindigkeit von 2 cm/Minute erreicht werden. Dieser Wert ist deutlich besser als in der ersten Variante mit nur einem HF-Stab, aber er ist für eine industrielle Produktion immer noch noch um einen Faktor 10 zu gering. Eine entsprechende Steigerung sollt jedoch durch höhere HF-Leistung und eine längere Elektrode ohne grössere Schwierigkeiten erreicht werden können.</p>
Projektziel	Stabiler Wirkungsgrad von 5%	<p>Ein Solarzellenanfangswirkungsgrad von 6.9% konnte mit Laborzellen des IMTs Neuchâtel auf den optimal aufgerauhten Substraten erreicht werden. Unter Berücksichtigung einer zu erwartenden Lichtdegradation von -20% ergibt sich ein stabiler Wirkungsgrad von ca. 5.4%. Hier konnte somit das Wirkungsgradziel von 5% klar erreicht werden.</p> <p>Auf der Pilotanlage von VHF-Technologies sind die Wirkungsgrade noch deutlich kleiner, trotz der markanten Steigerung des Photostroms durch die Aufrauhung. Um einen stabilen Wirkungsgrad von 5% zu erreichen, sind hier weitere Verbesserungen des Front- und Rückkontakte erforderlich sowie des Füllfaktors nötig.</p>

Tabelle 4: Gegenüberstellung der einzelnen Projekt-Tasks und der erreichten Resultate.

Als nächster Schritt soll nun die erreichte Wirkungsgradverbesserung effektiv in die Pilotfabrikation von VHF-Technologies integriert werden. Dies bedingt die Realisierung eines unabhängigen Ätzsystems und eines Reinigungssystems, basierend auf den vorliegenden Projektresultaten. Gleichzeitig müssen die erreichten Verbesserungen auch in Bezug auf die Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit geprüft werden, bevor sie in ein industrielles Produkt integriert werden können. Diese Schritte sollen im Laufe der nächsten Monate in Zusammenarbeit zwischen der EIAJ und VHF-Technologies SA realisiert werden.

7 Referenzen / Publikationen

"Solar cell light-trapping by nanopatterning",
Oksana Banakh, Herbert Keppner, Daniel Gigon and Guido Frosio
Presented at MNE Conference Lugano 2002

8 Danksagung

Die Autoren möchten in erster Linie allen beteiligten Mitarbeitern von EIAJ und VHF, insbesondere Oksana Banakh, Sebastian Dubail, Daniel Gigon, Pascal Pernet und Yvan Ziegler, für den grossen Einsatz im vorliegenden erfolgreichen Projekt danken. Darüber hinaus geht der Dank an Joelle Guillet und Arvind Shah für die Herstellung der Muster und die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen der diversen Photovoltaik-Projekte. Zuletzt geht unser Dank auch an das Bundesamt für Energie, und insbesondere an Stephan Nowak, für ihre kontinuierliche Unterstützung unserer Anstrengungen, in der Schweiz eine zukunftsorientierte Solarzellenfabrikation zu etablieren.