



Schriftenreihe des Instituts für
Werkstofftechnik/Kunststofftechnik
Prof. Dr.-Ing. H.-P. Heim (Hrsg.)

Band 5

Ralf-Urs Giesen

Beitrag zur Herstellung 3-dimensionaler Kunststoffscheiben mit integrierter Funktion zur Veränderung der Transparenz durch Elektrochromie

U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T

kassel
university





**Schriftenreihe des Instituts für
Werkstofftechnik / Kunststofftechnik**

Band 5

Herausgegeben von
Prof. Dr.-Ing. H.-P. Heim

Ralf-Urs Giesen

**Beitrag zur Herstellung 3-dimensionaler Kunststoffscheiben
mit integrierter Funktion zur Veränderung der Transparenz
durch Electrochromie**

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H.-P. Heim
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. H.-P. Fink
Prüfer: Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf
Prof. Dr.-Ing. S. Böhm

Tag der Disputation: 23. Januar 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2017
ISBN: 978-3-7376-0292-1 (print)
ISBN: 978-3-7376-0293-8 (e-book)
DOI: <http://dx.medra.org/10.19211/KUP9783737602938>
URN: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-402932>

© 2017, kassel university press GmbH, Kassel
www.upress.uni-kassel.de

Umschlaggestaltung: Karen Marschinke, formkonfekt, Kassel
Druck und Verarbeitung: docupoint GmbH, Barleben
Printed in Germany

an Sandra, Ralf-Erik, Mats & Jan

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstofftechnik. Hier besonders Hans-Peter, Jörg, Ortrun, Silke, Annette, Rolf, Bernhard, Viola, Willi, Rainer, Karsten und Maik, da sie mich von Beginn an bei den Arbeiten begleitet haben. Außerdem möchte ich mich noch bei Aline, Stefan, Kai und Lucas bedanken, mit denen so manche elektrochrome Scheibe gebaut wurde. Ebenfalls beim BMBF, ohne den diese Arbeiten nicht möglich gewesen wären.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	VI
Kurzfassung	1
Abstract	2
1 Einleitung	3
2 Elektrochrome Anwendungen	6
3 Anwendungen für transparente Scheiben aus Kunststoff	9
4 Anforderungen an elektrochrome Kunststoffscheiben	12
4.1 Elektrochromes System	12
4.2 Trägersubstrate für das Elektrochrome System	14
5 Grundlagen zur Herstellung von EC-Systemen auf Basis von Substraten aus Kunststoff	16
5.1 Typischer Aufbau und Materialien für EC-Systeme.....	16
5.2 Funktionsweise von EC-Systemen.....	20
5.3 Möglichkeiten zur Fertigung von EC-Systemen	21
5.4 Verarbeitungstechnologien für Scheiben und Folien aus Kunststoff ..	27
5.5 Anforderungen an den Thermoformprozess zur Herstellung von EC-Systemen.....	31
6 Elektrochrome Verschiebung mit Polycarbonat	33
6.1 Materialien der Einzelschichten.....	33
6.1.1 Substrate (A1 und A2) aus Polycarbonat	34
6.1.2 Indiumzinnoxid (ITO) Elektroden (B1 und B2).....	35
6.1.3 Polymere elektrochrome Schicht (C).....	36
6.1.4 Flüssig- und Festelektrolyt (D)	37
6.1.5 Ionenspeicherschicht (E) aus Titanoxid	38
6.1.6 Beschreibung des Gesamtsystems.....	38
6.2 Funktion der untersuchten EC-Systeme.....	39
6.2.1 Elektrochrome Zelle mit einem Polyelektrolyten.....	39
6.2.2 Elektrochrome Zelle mit festem Polymerelektrolyt auf Basis von Polyurethan	40
6.3 Prozessketten zur Herstellung des EC-Systems.....	41
6.3.1 Herstellung von elektrochromen Halbzeugen und Systemen.....	42
6.3.2 Auswahl der Beschichtungsmethode	43
6.3.3 Diskontinuierliche Fertigung.....	43
6.3.4 Kontinuierliche Fertigung	46

6.3.4.1	Elektrochrome Foliensysteme	46
6.3.4.2	Elektrochrome Scheibensysteme	48
7	Beeinflussung der Eigenschaften des EC- Systems in Folge des Herstellprozesses	52
7.1	Oberflächenvorbehandlung der einzelnen Schichten.....	52
7.2	Thermische Belastung der Einzelschichten	55
7.2.1	Indiumzinnoxid (Elektrode)	55
7.2.2	Dititantrioxid (Ti ₂ O ₃ , Ionenspeicherschicht).....	59
7.2.3	PEDOT/PSS (elektrochrome Schicht)	62
7.2.4	Polyelektrolyt und Polymerelektrolyt	63
7.3	Umformen der einzelnen Schichten	65
7.3.1	Leitfähige Schicht Indiumzinnoxid (ITO)	66
7.3.2	Ionenspeicherschicht Dititantrioxid (Ti ₂ O ₃).....	69
7.3.3	Elektrochrome Schicht PEDOT/PSS	70
7.3.4	Elektrolyt aus Polyurethan (PUR)	72
7.4	Thermoformen von elektrochromen Zellen	73
7.4.1	Umformung der Zellenhälften (Halbzeuge).....	73
7.4.2	Umformung des Gesamtsystems.....	76
7.5	Gesamtsystem / Funktion (Fazit)	79
8	Optische Eigenschaften an den Halbzeugen und am EC-System	81
8.1	Transparenz von EC-Systemen.....	81
8.2	Farbeigenschaften des EC-Systems.....	86
8.3	Schaltzeiten des EC-Systems.....	88
8.3.1	Einfluss des Polyelektrolyten	88
8.3.2	Einfluss des Polymerelektrolyten.....	88
8.3.3	Vergleich von Polyelektrolyt zu Polymerelektrolyt.....	89
9	Zusammenfassung	90
	Literaturverzeichnis	93
	Anhang.....	108
	Kontaktwinkelmessungen	108
	Prüfmethoden zur Charakterisierung der Beschichtungen	109
	Konfokale Lasermikroskopie zur Schichtdickenbestimmung.....	109
	Oberflächenanalyse und Messung der Schichtdicke durch Auflichtmikroskopie	110
	Farbe und Transparenz der Einzelschichten und des EC- Systems	111
	Der Oberflächenwiderstand (Vier-Spitzen-Methode) [146].....	112

Abkürzungen

Al_2O_3	<i>Aluminiumoxid</i>
ATO	<i>Antimon-dotiertes Zinnoxid</i>
AZO	<i>Aluminium-dotiertes Zinnoxid</i>
BMS	<i>Bayer Material Science</i>
CeO_2	<i>Ceroxid</i>
d	<i>Schichtdicke</i>
DMSO	<i>Dimethylsulfoxid</i>
DSC	<i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i>
EC	<i>elektrochrom, Elektrochromes System</i>
ECD	<i>Electrochromic Device</i>
ECE	<i>Economic Commission for Europe</i>
$\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18}$	<i>Berliner Blau</i>
FTO	<i>Fluordotiertes Zinnoxid</i>
g	<i>Gesamtenergiedurchlassgrad</i>
GfO	<i>Gesellschaft für Oberflächentechnik</i>
ITO	<i>Zinn-dotiertes Indiumoxid</i>
KW	<i>Kilowatt</i>
LED	<i>Leuchtdiode</i>
LiAlF_4	<i>Lithiumaluminiumfluorid</i>
LiBO_2	<i>Lithiummetaborat</i>
LiNbO_3	<i>Lithiumniobat</i>
NiO	<i>Nickeloxid</i>
O_3	<i>Ozon</i>
Ohm sq	<i>Oberflächenwiderstand</i>
OLED	<i>Organischen Leuchtdioden</i>
PANI	<i>Polyanilin</i>
PC	<i>Polycarbonat</i>
PEDOT	<i>Poly-3,4-ethylendioxythiophen</i>
PEDOT/PSS	<i>poly 3,4 ethylenedioxythiophene/ polystyrene sulfonate</i>
PET	<i>Polyethylenterephthalat</i>
PMMA	<i>Polymethylmethacrylat</i>

polyAMPS	Poly(2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure)
PSS	<i>Polystyrolsulfonat</i>
PUR	<i>Polyurethan</i>
PVA	<i>Polyvinylalkohol</i>
PVB	<i>Polyvinylbutyral</i>
PVC	<i>Polyvinylchlorid</i>
PVD	<i>physical vapour deposition</i>
SiO ₂	<i>Siliciumdioxid</i>
SMA	Styrol-Maleinsäureanhydrid
t	Tonne (Einheit)
Ta ₂ O ₅	<i>Ditantalpentaoxid</i>
Ti ₂ O ₃	<i>Dititantrioxid</i>
TiO ₂	<i>Titandioxid</i>
UV	<i>Ultraviolett</i>
V	<i>Volt</i>
V ₂ O ₅	<i>Vanadiumoxid</i>
W/m°C	<i>Wärmeleitfähigkeit</i>
ZrO ₂	<i>Zirconiumoxid</i>
α	<i>Wärmeausdehnungskoeffizient</i>
ε _B	<i>Bruchdehnung</i>
θ	<i>Kontaktwinkel</i>
σ	<i>Zugfestigkeit</i>
σ _L	<i>Oberflächenspannung der Flüssigkeit</i>
σ _{LS}	<i>Grenzflächenenergie zw. Flüssigkeit und Festkörper</i>
σ _S	<i>Oberflächenenergie des Festkörpers</i>
Ω	<i>Ohm</i>
Ω□	<i>Oberflächenwiderstand</i>

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es Möglichkeiten der Kunststoffverarbeitung aufzuzeigen, um feste 3D Bauteile mit elektrochromen (EC) Eigenschaften herzustellen. Die momentanen EC Anwendungen reduzieren sich fast ausschließlich auf plane Fensterscheiben aus Glas für die Gebäudeverglasung. Vereinzelt gibt oder gab es aber auch Anwendungen im Flugzeug- und Automobilbau. Die Anforderungen bezüglich des Schaltverhaltens sind in den erwähnten Bereichen sehr hoch und führen zu einer kostenintensiven Produktion.

Am Anfang der Arbeit wird gezeigt, welche grundsätzlichen Materialkombinationen für ein EC-System auf Basis von Kunststoffsubstraten möglich sind. Zudem werden die Funktionsweise der Elektrochromie und verschiedene bekannte Beschichtungsverfahren zur Herstellung des EC Schichtsystems erläutert. Hieraus werden die für diese Arbeit wichtigen Fragestellungen der kostengünstigen Herstellung eines planen EC-Systems auf Kunststoffsubstraten und der Einfluss der Weiterverarbeitung der planen EC-Systeme hin zu einem 3D festen System abgeleitet. Insbesondere zählen hierzu Untersuchungen zur gleichmäßigen Beschichtung vom EC Material sowie der verwendeten Elektrolyten und der Einfluss des Thermoformens auf den EC Schichtverbund.

Für die Herstellung des EC Schichtsystems werden Polycarbonat (PC), die Elektrodenschicht Indiumzinnoxid (ITO), das EC-Material PEDOT/PSS, ein Polyelektrolyt und ein Polymerelektrolyt sowie Titanoxid als Ionenspeicherschicht ausgewählt. Es folgt die Entwicklung eines diskontinuierlichen und eines kontinuierlichen Herstellprozesses. Im nächsten Schritt wird das gefertigte EC-System thermisch belastet und umgeformt. Hier werden die einzelnen Schichten und das Gesamtsystem bei Trocknungstemperatur und Umformtemperatur von PC betrachtet. Durch die thermische Belastung und die Umformung bilden sich Risse in den Metalloxidschichten und führen beim ITO zum Anstieg des Oberflächenwiderstandes und somit zumindest beim Einsatz eines Polyelektrolyten zu langsameren Schaltzeiten. Des Weiteren wird PEDOT/PSS beim thermischen Umformen minimal dunkler, was bei thermogeformten EC-Systemen später ein dunkleres Erscheinungsbild hervorruft. Der Polyelektrolyt ist für das Thermoformen nicht geeignet, da er beim Umformen starke Blasenbildung aufzeigt. Der Polymerelektrolyt ist thermoformbar, neigt aber ebenfalls zur Blasenbildung. Zudem stellt sich heraus, dass thermogeformte Systeme tendenziell niedrigere Transparenzwerte im oxidierten und reduzierten Zustand aufzeigen.

Abstract

The aim of this study is to illustrate plastics processing options for the manufacture of solid, 3D components with electrochromic (EC) properties. Current EC applications are almost exclusively planar window panes made of glass, which are used in buildings. There are or were isolated applications utilized in airplane and automobile construction. The requirements for the switching characteristics are very high in the mentioned sectors, and drive productions costs up.

In the beginning of this study, the essential material combinations available for an EC system based on plastic substrates will be shown. Moreover, the operating principle of electrochromism and various, known coating methods used for the manufacture of the EC layer system will be elaborated upon. The key focal points of this study - the inexpensive manufacture of a planar EC system based on plastic substrates, the influence of further processing on the planar EC system, a solid, 3D system - will be deduced. In particular, this will include examinations regarding the even coating of the EC material as well as the employed electrolytes, and the influence of thermoforming on the EC layered composite.

Polycarbonate (PC), the electrode layer indium zinc oxide (ITO), the EC material PEDOT/PSS, a polyelectrolyte and a polymer electrolyte, and a titanium oxide ion storage layer were all selected for the manufacture of an EC layered system. Discontinuous and continuous manufacturing processes were developed. In the following step, the manufactured EC system was subject to thermal loading, and was reshaped. The individual layers and the entire system were observed at the drying temperature and deformation temperature of PC. The thermal loading and reshaping cause cracks to form in the metal oxide layers, leading to an increase in the surface resistance of the ITO. Thus, this at least results in slower cycle times in the case of the polyelectrolytes. Furthermore, PEDOT/PSS darkens minimally during thermal reshaping, which ultimately leads to a darker appearance in the thermoformed EC systems. The polyelectrolyte itself is not suited for thermoforming, because it has a strong tendency to bubble. The polymer electrolyte can be thermoformed, but also tends to develop bubbles. Additionally, thermoformed systems tend to display lower transparency values when in oxidized and reduced states.

1 Einleitung

Die Herstellung von komplexen Bauteilen aus Kunststoffen nimmt seit Jahren stark zu. Die Gründe dafür sind die Substitution von anderen Materialien (z.B. Glas oder Metall), die Einbindung von Funktionen in Bauteile und die wirtschaftliche Herstellung in einem Prozess. [1]

Am Beispiel der Herstellung von transparenten Kunststoffscheiben mit integrierter elektrochromer Funktion für die Automobilindustrie wird dieser Trend aufgenommen und in dieser Arbeit diskutiert. Seit Mitte der 1990er Jahre ist die automobilen Kunststoffverschiebung ein breit diskutiertes Thema, hat aber aufgrund von wirtschaftlichen und technischen Schwierigkeiten bis heute noch nicht den Durchbruch geschafft. [2] [3]

Die transparenten Kunststoffe (z.B. Polycarbonat (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA)) ersetzen in der Automobilindustrie immer mehr Bauteile aus Glas. Hierzu zählen unter anderem Scheiben aus Kunststoff, wie Panoramadächer und Seitenscheiben. Vorteile sind das geringere Gewicht von 30-50 kg pro Fahrzeug und eine bessere Verarbeitbarkeit hinsichtlich der Dreidimensionalität. Die daraus resultierende Gewichtseinsparung führt zur Minimierung des Kraftstoffverbrauches. Zudem sind Materialhersteller und Kunststoffverarbeiter immer mehr in der Lage Kunststoffe so zu modifizieren und /- oder zu beschichten, dass sie den Ansprüchen an Glas in vielen Eigenschaften in nichts mehr nachstehen. [2] [3] [4]

Ein weiterer Schritt ist die Integration von Funktionen in Scheiben. Als Beispiele gelten im Zuge dessen die PVB-Folie in Verbundsicherheitsglas [5] oder chromogene Systeme [6] in oder auf Glasscheiben, wie in automatisch abblendbaren Rückspiegeln (aktive Ansteuerung). Chromogene Systeme ändern durch äußere Reize (Licht, elektrische Spannung, Temperatur und Druck) ihre Farbe und damit Ihre Transparenz. Diese Systeme können als Sonnen- oder Sichtschutz in Scheiben integriert werden.

Elektrochrome Systeme zählen zu den chromogenen Systemen und werden durch eine elektrische Spannung aktiviert. Der Einsatz solcher Systeme liegt

heute vorrangig in der Fassadenverschiebung und der Herstellung von abblendbaren Rückspiegeln. In einem Ferrari wurde ein transparentes elektrochromes Dach bereits eingesetzt. Als Substratmaterial wird Glas verwendet. Im Bereich der Forschung wurden auch schon Systeme auf Basis von Thermoplasten, vorzugsweise dünne Polyethylenterephthalat (PET) Folien, vorgestellt [7] [8].

Je nach Anwendungsfall gelten besondere Anforderungen an das elektrochrome System. Neben den Schaltzeiten von hell nach dunkel und umgekehrt sind die Gleichmäßigkeit der Farbe im verdunkelten Zustand sowie die Alterung der Systeme besonders wichtig.

Die Substitution von Glas mit Kunststoff eröffnet für solche Systeme neue Vorteile. Hierbei spielen die Gewichtseinsparung, Herstellungskosten und die Designfreiheit eine übergeordnete Rolle.

Ein Ansatz ist die Herstellung elektrochromer Systeme auf einer Polycarbonatscheibe mit einer Dicke von ca. 1-2 mm. Solch eine Scheibe wäre nicht mehr flexibel und kann zudem durch ein Umformverfahren direkt in ein Bauteil (z. B. Panoramadach) umgesetzt werden. Eine besondere Herausforderung ist hierbei die Herstellung eines mehrschichtigen elektrochromen Halbzeuges. Dieses Halbzeug kann dann (thermisch-) umgeformt und/oder mit einem transparenten Kunststoff zu einem Bauteil hinterspritzt werden. Erste eigene Publikationen zeigen, dass eine Machbarkeit durchaus realistisch ist [9] [10].

Zielsetzung dieses Beitrages ist nun, einen Materialaufbau für Elektrochrome Systeme zu validieren, welcher sich für die Kunststoffverarbeitung besonders gut eignet. Hierzu zählt vor allem die Möglichkeit, Fertigungsverfahren für plane Elektrochrome Systeme und Verarbeitungsverfahren (z. B. Thermoformen) für Großserien für transparente Scheiben, die dreidimensional und stabil sind, zu hinterfragen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, Materialien zu verwenden, die auf dem Markt verfügbar sind.

Im Folgenden wird zuerst die Herstellung der einzelnen Schichten und des Gesamtsystems zu einer Scheibe auf Basis von Polycarbonat als

Substratmaterial (Kunststoffscheibe) vorgestellt und mit den in der Kunststofftechnik existierenden Beschichtungsverfahren diskutiert.

Es folgen Untersuchungen hinsichtlich der thermischen Belastbarkeit der einzelnen Schichten und des Gesamtsystems. Diese Ergebnisse sind erforderlich um den am Ende der Arbeit betrachteten thermischen Umformprozess und dessen Auswirkungen auf das Elektrochrome System zu verstehen.

2 Elektrochrome Anwendungen

Unter Elektrochromie wird eine optische Änderung eines Materials durch eine elektrische Gleichspannung verstanden. [11] [12] Dieses Verhalten wurde 1953 durch Kraus bekannt, der dies an Wolframoxid feststellte, welches sich blau einfärbte. [13] Heutzutage ist eine Vielzahl von elektrochromen Materialien bekannt, hierzu zählen neben vielen Metalloxidverbindungen auch polymere Werkstoffe. [14] [15] [16] Diese Materialien gehören zu den Smart Materials, die durch äußere Einflüsse, wie Druck, Temperatur und elektrische Spannung ihre Eigenschaften ändern. [17] Ein elektrochromes Material wird in einem transparenten Mehrschichtverbund eingesetzt, man spricht dann von einem elektrochromen System oder einer elektrochromen Zelle. [18] Im englischsprachigen Raum wird der Begriff Electrochromic Device (ECD) verwendet.

Elektrochrome Systeme ändern ihre Farbe und somit auch ihre Transparenz. Durch die Variation der elektrischen Spannung kann die Transparenz in unterschiedlichen Stufen eingestellt werden. [19] Eingesetzt werden transparente und reflektierende Systeme. [20] Diese werden z. B. in Hausfenstern oder Fensterfassaden eingebaut, um den dahinterliegenden Raum gegen das (Sonnen-)licht zu beschatten. Zudem wird auf diese Weise der Energieeintrag durch die Sonnenstrahlung gemindert. Räume müssen weniger durch Klimaanlage gekühlt werden, was zur Energieeinsparung führt. [21] [22]

Der Begriff Intelligente Fenster oder auch Smart Windows bezeichnet diese Systeme. [23]

Eine weitere Anwendung sind automatisch abblendbare Rückspiegel in Kraftfahrzeugen. Hierbei wird die elektrochrome Zelle vor einen Spiegel gesetzt. Der Einfall des Lichtes auf den Spiegel wird durch einen Sensor gemessen. Das elektrochrome System wird aktiviert und die Transparenz reduziert, zudem wird die reflektierende Strahlung abgeschwächt. [13] [18] [24] [25]

Die o.a. Produkte sind seit Ende der 1990er Jahre auf dem Markt. Seit 2009 werden elektrochrome Scheiben in Flugzeugen wie der Boeing 787 Dreamliner und der Hawker Beachcraft King Air 350I eingesetzt. Sie dienen als Alternative zu den herkömmlichen Plastikjalousien. [26]

Weitere mögliche Anwendungen sind Displays für Anzeigetafeln oder sich abdunkelnde Sonnenbrillen. In diesem Bereich sind momentan keine kommerziellen Anwendungen bekannt. Folgende Literatur [17] [19] [27] zeigt aber das Potential dieser Produkte.

Die Idee, Automobilscheiben mit einer elektrochromen Funktion auszustatten, gibt es schon seit Ende der 1990er Jahre. Das Institut für neue Materialien (INM, Saarbrücken) stellte im Sol-Gel Verfahren [13] dreidimensionale Scheiben vor, die als Panoramadach gedacht waren. [28] [29] Saint-Gobain präsentierte dann im Jahr 2004 auf der Detroit Motor Show ein gekrümmtes dimmbares Dach für den Ferrari 575. [30] [31]

Bis zum heutigen Zeitpunkt haben sich eigentlich nur zwei Anwendungen auf dem Weltmarkt etabliert. Das sind die selbstabdunkelnden Rückspiegel u.a. von Gentex Corp. [25] und Fensterfassaden der Firma SAGE und E-Control. [32] [22] Grundsätzliches Problem ist die teure Herstellung dieser auf Glas basierten Systeme, die zu einem hohen Verkaufspreis führen. [33] [34] Weitere Probleme, die eine Akzeptanz im Markt verhindern, sind die oft zu lange Schaltzeiten von entfärbt zu gefärbt und umgekehrt, sowie zu schnell alternde Systeme, wie Heusing in [35] beschreibt. Zudem werden im Bereich der automobilen Anwendung schnell schaltende Systeme (<1 Minute) und einwandfreie optische Eigenschaften gewünscht. [36] [37]

Neben den Systemen auf Glasbasis, existieren auch elektrochrome Zellen, die auf Polymersubstraten basieren. Hier hat die schwedische Firma ChromoGenics bereits einige Prototypen auf Polyethylenterephthalat (PET) Folien gezeigt. Dazu zählen Visiere für Motorradhelme und aufklebbare Folien. [38] [39] Die Idee der Herstellung polymerer elektrochromer Systeme zeigte bereits Ende der 1990er Jahre eine Gruppe um De Paoli mit dem Ziel auf, die Produktion zu vereinfachen und Herstellungskosten zu senken. [40] [41] In

vielen (einige seien hier aufgeführt) Veröffentlichungen [42] [43] [44] und Patenten [45] [46] sowie auf Tagungen [47] [48] wird heute gezeigt, dass weltweit Forschergruppen an Polymer basierten Systemen arbeiten. Neuester Trend ist, im Elektrochromen System gar keine anorganischen Schichten mehr zu verwenden. [49] [50] Vorteile dieser Systeme sind der Einsatz von preiswerteren Materialien und einfacheren Fertigungsprozessen sowie teilweise besseren elektrochromen Eigenschaften. [33] [34]

3 Anwendungen für transparente Scheiben aus Kunststoff

Transparente Verschiebungen aus einem thermoplastischen Kunststoff werden heute vorwiegend aus zwei Materialien hergestellt. Zum einen wird Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt, zum anderen Polycarbonat (PC). Die Vorteile von PC gegenüber PMMA sind die höhere Festigkeit, die bessere Schlagzähigkeit sowie eine bessere Formbeständigkeit. Weiterhin ist PC ein guter elektrischer Isolator. PMMA hingegen überzeugt durch eine höhere Kratzempfindlichkeit, eine bessere Witterungsbeständigkeit (weniger anfällig gegen UV-Strahlung) und bessere Transmissionseigenschaften als PC. Beide Materialien zeichnen sich durch gute Verarbeitungseigenschaften, hohen Oberflächenglanz und gute Einfärbbarkeit aus. [51] [52]

Die Anwendungsgebiete für PC waren 2012 weltweit aufgeteilt in 15% für den Bausektor, 17% für Konsumgüter und Medizintechnik, ca. 50% für die Elektronik und Hausgerätetechnik und 17% für den Automobilbereich. Der prozentuale Anteil von PC im Automobilbereich verdoppelte sich in den letzten 10 Jahren. Bei den PC-Autoscheiben wurde für 2012 ein Anstieg auf ca. 120000t prognostiziert, in 2003 wurden gerade mal ca. 2000t verarbeitet, siehe Abbildung 1.

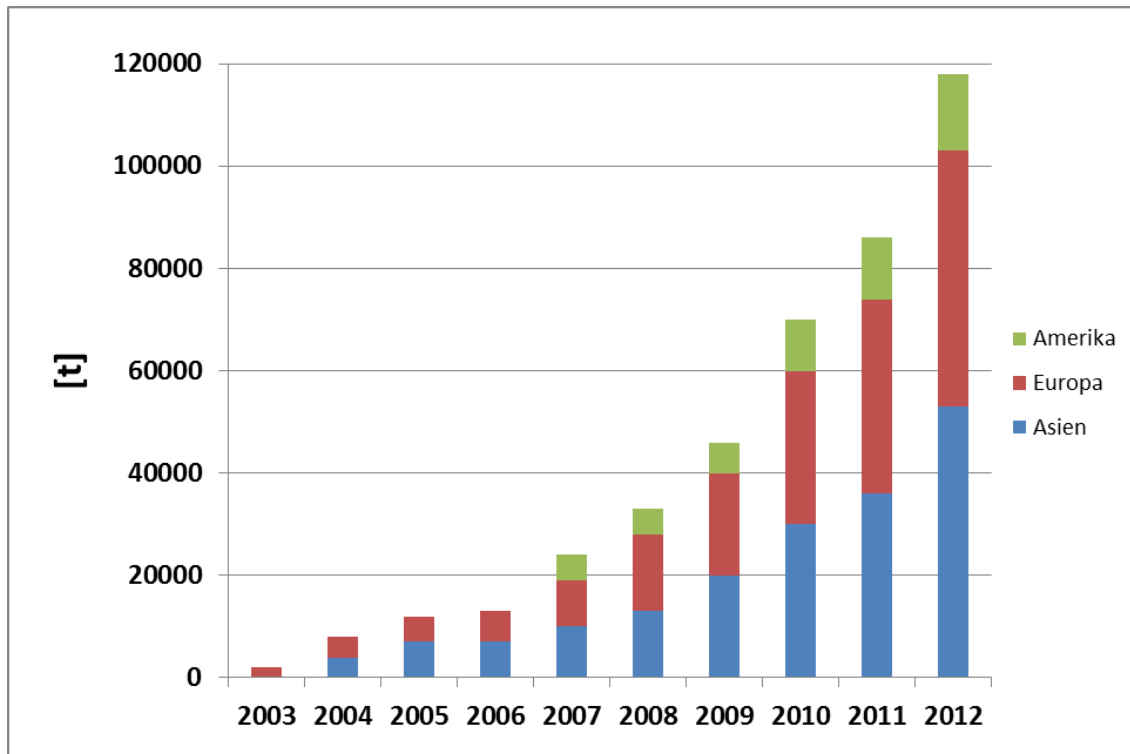


Abbildung 1: Wachstum von PC in Tonnen (t) für Autoscheiben in Anlehnung an [3]

PMMA findet zu fast gleichen Teilen Anwendung (Zahlen für Europa) in der Baubranche (30%), bei Licht und Werbung (23%) und im Transport und Verkehr (20%). Der Rest verteilt sich auf andere Bereiche. Insgesamt waren 2012 in Europa 47 Millionen Tonnen Kunststoff gefragt, wovon auf PC ca. 0,7 Mio. t und auf PMMA ca. 0,4 Mio. t entfielen. [53] [54] [55]

Beispiele für transparente Kunststoffscheiben sind Scheinwerferscheiben für Front- und Heckleuchten, Dachabdeckungen im Bausektor, Scheiben für Flachbildschirme, Lichtleiterplatten in LED-Flachbildschirmen, Dach- und Seitenscheiben für PKW sowie Sichtschutzabdeckungen für Maschinen. [53] [4]

Für transparente Folien werden vorwiegend PET und Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Vor allem PET wird in der Elektronikindustrie als Trägermaterial mit elektrisch leitfähiger Schicht eingesetzt. Die gute Wärmebeständigkeit sowie die Bruchfestigkeit bei einem niedrigen Materialpreis bieten hier Vorteile. Kostengünstige PVC Folien finden z. B. Anwendung als Schutzhüllen, Planen, Fensterersatz und Klebefolien. Vorteile von PVC sind die guten mechanischen Eigenschaften, wie Härte, Steifigkeit und Festigkeit, keine Wasseraufnahme,

gute Einfärbbarkeit. [56] Der Jahresverbrauch von PVC und PET in Europa liegt ca. um das 10-fache höher als bei PC und PMMA, wobei hier der genaue Anteil an transparenten Folien aus PVC bei ca. 15% geschätzt werden kann. Bei PET sind es ca. 5 %. [57] [58] [59]

Grundsätzlich sind alle hier aufgeführten transparenten Thermoplaste für ein Elektrochromes System geeignet. Denkt man an die spätere Anwendung, so kristallisieren sich PC und PET heraus. Polycarbonat wird vorwiegend im Automobilbau für Scheiben eingesetzt, während PET als Trägerfolie für transparent leitfähige Schichten in der Consumer Elektronik, dient.

4 Anforderungen an elektrochrome Kunststoffscheiben

Transparente Scheiben mit elektrochromer Funktion können in vielen Bereichen Anwendung finden. Hierzu zählen z. B. die Automobilindustrie, die Bauindustrie, Weißwarengeräte und der Sport- und Freizeitbereich. Da diese Bereiche stark unterschiedliche Anforderungen haben (z. B. Lebensdauer), werden sie auch gesondert betrachtet. Zum einen werden hier das reine Elektrochrome System, zum anderen die Kombination mit einer transparenten Scheibe in den Vordergrund gestellt.

Wesentliches Augenmerk bei der folgenden Betrachtung liegt auf der Automobil- und Bauindustrie, da dies die größten Anwendungsbereiche sind und zudem sehr hohe Anforderungen an eine elektrochrome Scheibe stellen.

Viele dieser folgend aufgeführten Anforderungen werden bei der Entwicklung des EC-Systems und dessen Herstellung berücksichtigt. Zu nennen sind hier im Speziellen homogene Beschichtungen, der Schalhub und die Schaltzeit als Merkmale für die elektrochrome Funktion sowie die Designfreiheit für das Trägersubstrat.

4.1 Elektrochromes System

Die Unterschiede bei den Anforderungen an ein Elektrochromes System zwischen der Bau – und Automobilbranche liegen hauptsächlich bei der Lebensdauer und den zu erwartenden Schaltzeiten von hell nach dunkel und umgekehrt. Die wichtigsten Werte für Transmission und Schaltdauer werden in den nächsten Zeilen beschrieben.

Der Einbau von elektrochromen Scheiben in Gebäuden als intelligente Verglasung ist bereits realisiert worden. Neben den Anforderungen an die DIN 12543 sollten zusätzlich folgende Anforderungen erfüllt werden. Die Transparenz soll im hellen Zustand über 75% betragen. Das Verhältnis der Transmission in % von hell nach dunkel, auch als Schalhub bezeichnet, sollte

möglichst 5:1 betragen. Die Betriebstemperaturen liegen zwischen -30°C und $+90^{\circ}\text{C}$. Die Flächeneinfärbung soll gleichmäßig sein. Die Lebensdauer der intelligenten Scheibe muss größer als 20 Jahre sein, was auch mit einer sicheren Abdichtung des Systems einhergeht. Das System muss vor UV-Strahlung geschützt werden. Der Preis für eine elektrochrome Scheibe muss deutlich unter den momentanen Kosten von ca. 800 €/m^2 liegen. [18] [21] [60] [61] [62]

Die Verdunkelung von Scheiben im automobilen Sektor mithilfe von elektrochromen Systemen setzt wesentliche Anforderungen voraus. Das Hauptaugenmerk wird auf eine homogene Beschichtung gelegt, was ebenfalls einen gleichen Farbeindruck über die gesamte Scheibe bedeutet. Dem Betrachter muss zudem noch ein sichtbarer Unterschied zwischen einer nicht verdunkelten und verdunkelten Scheibe gewährleistet sein. Somit ist ein Schalthub viel entscheidender als eine gewisse prozentuale Absenkung der Transparenz, wie z. B. 30%. Der Schalthub sollte ca. 10-mal so hoch sein wie im maximal verdunkelten Zustand. Als Beispiel sei hier eine elektrochrome Scheibe genannt, die eine minimale Transparenz von 3 % bei einer maximalen von 30% aufweist. Hingegen wäre ein zweifacher Schalthub von 60% Transparenz auf 30% nicht unbedingt wünschenswert. Für den Betrachter ist zudem eine geringe Schaltzeit (vollständiger Wechsel von der maximalen zur minimalen Transparenz) entscheidend. Hier sollen Zeiten von unter einer Minute erreicht werden. [36] [63]

Da neben dem visuellen Effekt die Energietransmission (Gesamtenergiedurchlassgrad g [64]) durch Strahlung ebenso ein wichtiges Kriterium ist, gibt es auch hierfür Grenzwerte. Nach amerikanischen Richtlinien für Automobilscheiben ist eine Energietransmission von maximal 30% erwünscht. [36]

Neben den optischen sind auch die mechanischen Anforderungen bedeutsam. Ein Elektrochromes System darf die Sicherheit des Autos und dessen Insassen nicht gefährden. Das Elektrochrome System muss so in den Kunststoff und das Dach integriert werden, dass die aufgebrauchten Kräfte durch die Karosserie

ausgehalten werden. Darüber hinaus darf keine Emission von Chemikalien in den Fahrgastraum erfolgen. [36]

4.2 Trägersubstrate für das Elektrochrome System

Die Anforderungen an reine Kunststoffsubstrate sind in beiden Branchen (Automobil und Bauwesen) identisch. Die Transparenz und die Alterung sind hier entscheidend. Unterschiede gibt es in der Größe und Mindesteinsatzdauer von Kunststoffscheiben.

In der Baubranche existieren grundsätzliche Anforderungen an eine Kunststoffscheibe, die auch für Glas gelten. Darüber hinaus wird eine Designfreiheit des Kunststoffes gefordert, um aktuell architektonische Bedürfnisse zu befriedigen. Die grundlegenden Anforderungen sind im Folgenden erklärt. Die Lebensdauer einer Scheibe sollte mindestens 30 Jahre betragen und bei beweglichen Scheiben zusätzlich 20000 Öffnungs-, bzw. Schließvorgängen standhalten. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist der Erhalt der Transparenz bei Scheiben im Sichtfeld. Diese sollte nie unter 75% sinken. Weiterhin sollte eine maximale Baugröße von 3000 x 3000 mm für großflächige Verschiebungen zur Verfügung stehen. Ebenfalls von Bedeutung ist die Stabilität der Scheibe. Zum einen muss sie bei gesonderter Verbauung mechanische Kräfte übertragen, zum anderen muss sie gegen Stöße (Einbruch, unsachgemäße Behandlung) gesichert sein. Kratzfestigkeit und Einfärbbarkeit sind weitere wesentliche Anforderungen. [61] [65]

Die energetischen Anforderungen, wie niedriger Wärmedurchgangskoeffizient und hoher Gesamtenergiedurchlassgrad, werden in Deutschland durch die Energieeinsparverordnung von 2009 [66] geregelt. [67] [68]

Die Anforderung an eine Verschiebung im Automobil aus Kunststoff ist stark von deren Position im Fahrzeug abhängig. Hierbei muss unterschieden werden, ob die Scheibe im Interieur oder im Exterieur Anwendung findet. Vorrangig werden hier Anforderungen für Scheiben im Exterieur beschrieben, die auch als Elektrochrome Systeme ausgeführt werden können. Dafür kommen die Dach-, Heck- und Seitenscheibe in Frage. Die Frontscheibe wird ausgeblendet, da sie

gemäß der ECE Regelung 43 [69] als reine Kunststoffscheibe nicht in Betracht kommt.

Unbehandelte Kunststoffe sind gegenüber Kratzfestigkeit, Witterungseinflüsse und chemischer Beständigkeit (Kraftstoff und Reinigungsmittel) anfälliger als Glas. Die Behandlung mittels Schutzschichten ist unabdingbar. Eine große Herausforderung an den Kunststoff (bzw. den Schutzlack) wird durch den Einfluss bewegter Elemente gestellt. Verschmutzungen in den Gummilippen (z. B. Staub) dürfen nicht zu Kratzern führen. Weiterhin soll die Schutzschicht als UV-Schutz eingesetzt werden. [3]

Beim Vergleich von Kunststoff mit Glas wird das Einsparen von Gewicht vorausgesetzt. Hierbei ist die Stabilität im Fahrzeug zu berücksichtigen, wenn eine Scheibe eine versteifende oder tragende Funktion erfüllen soll. Nach [36] sollten Kunststoffscheiben mit einer Wandstärke von mindestens 5 mm eingesetzt werden. Neben der Stabilität sind auftretende Vibrationen bei hohen Geschwindigkeiten ein weiterer Grund, der zu unangenehmen Geräuschen im Fahrzeuginnenraum führen kann.

Fertigungstechnisch sind die Designfreiheit und die günstigere Fertigung zu nennen. Durch das Spritzgießen, bzw. Spritzprägen ist es z. B. möglich Befestigungselemente, Versteifungsrippen, Dichtungen oder auch unterschiedliche Farbtöne in die Scheibe zu integrieren. Daraus folgt eine günstigere Fertigung, da Prozessschritte eingespart werden. Die Integration von Funktionen in den Kunststoff kann hier ein klarer Vorteil gegenüber Glas sein. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Schlagfestigkeit, im Vergleich zu Glas. [70] [71]

5 Grundlagen zur Herstellung von EC-Systemen auf Basis von Substraten aus Kunststoff

In diesem Kapitel werden der Aufbau, die Funktion sowie die mögliche Herstellung von Elektrochromen Systemen erklärt. Weiterhin wird auf die aktuelle Fertigung von transparenten Scheiben aus Kunststoff eingegangen. Beides ist Voraussetzung für die Herstellung einer elektrochromen Scheibe mit Kunststoffsubstraten, die mithilfe elektrischer Spannung Redox Reaktionen ausführen kann, die zu einem Farbwechsel in der Scheibe führen.

5.1 Typischer Aufbau und Materialien für EC-Systeme

Die elektrochrome Zelle besteht aus einem Mehrschichtverbund. In vielen Anwendungen [18] [12] [26] wird der Aufbau wie in Abbildung 2 verwendet. Grundsätzlich müssen transparente Materialien eingesetzt werden. Hierbei dienen die äußeren Schichten als Trägersystem für das 5-schichtige Elektrochrome System.

A1	Substrat
B1	Transparente Elektrode
C	Elektrochrome Schicht
D	Elektrolyt
E	Ionen-Speicher-Schicht
B2	Transparente Elektrode
A2	Substrat

Abbildung 2: Elektrochromer Zellaufbau

Als Substratmaterial (Abbildung 2: Schicht A1 und A2) wird hauptsächlich Glas und Polyethylenterephthalat (PET) verwendet. Grundsätzlich ist hier aber auch die Anwendung weiterer transparenter Thermoplaste denkbar, u.a. Polycarbonat. [11] [12] [72]

Für die Ansteuerelektroden (Abbildung 2: Schicht B1 und B2) gibt es eine Vielzahl von möglichen Metalloxidverbindungen. Einige seien hier aufgeführt: Antimon-dotiertes Zinnoxid (ATO), Fluordotiertes Zinnoxid (FTO), Aluminium-dotiertes Zinnoxid (AZO), Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO). Meistens wird ITO eingesetzt. [15] ITO weist eine gute Transparenz bei sehr guter elektrischer Leitfähigkeit (15-20 Ohm sq bei 75% Transparenz) sowie thermischer und chemischer Stabilität auf. [73] [74] Zudem sind ITO beschichtete Substrate auf dem Markt, u. a. bei Sheldahl, Kintec und GfO, erhältlich. Sie finden heute in zahlreichen Produkten, wie z. B. bei Organischen Leuchtdioden (OLED), Displays und Photovoltaikzellen Anwendung. [75]

Elektrochrome Materialien (Abbildung 2: Schicht C) werden nach Mortimer [26] in fünf Klassen eingeteilt. Diese sind Metalloxide, Koordinationsverbindungen und Metallkomplexe, wie Ableitungen vom Berliner Blau ($\text{Fe}_7\text{C}_{18}\text{N}_{18}$) als anorganische Materialien, dazu kommen die Viologene und die konjugierten Polymere als organische Materialien. Bei den anorganischen Materialien wird meistens Wolframoxid oder abgeleitete Substanzen vom Berliner Blau verwendet. Einen Überblick über eine Vielzahl von weiteren möglichen elektrochromen Metalloxiden gibt Granqvist in [15] [12] [7]. Bei den organischen Materialien werden vorwiegend Polypyrrole, Polyaniline und Polythiophene verwendet. [17] [26] Hierbei handelt es sich, wie auch bei den Viologen, um konjugierte Polymere, die abwechselnd eine Einfach- und Doppelbindung besitzen und somit als dünne Schichten elektrochromes Verhalten zeigen. [26] In den meisten bekannten Veröffentlichungen wird heute das Polythiophen PEDOT/PSS (poly 3,4 ethylenedioxythiophene/ polystyrene sulfonate) verwendet. Dieses liegt auch dieser Arbeit zugrunde.

Die Vorteile der anorganischen elektrochromen Materialien sind eine bessere Alterungsbeständigkeit, bessere Beschichtungseigenschaften (-möglichkeiten) für großflächige Anwendungen sowie eine gute Lichteinheit. Nachteile gegenüber den organischen Schichten sind die relativ lange Einfärb- bzw. Entfärbezeit, hohe Produktionskosten und eine geringere Farbtintensität. Ähnliche Vor- und Nachteile werden bei der LED-, bzw. OLED-Technologie beobachtet. [12] [16] [76]

Der Elektrolyt (Abbildung 2: Schicht D), auch Ionenleiter genannt, kann flüssig, gelartig oder fest vorliegen. [27] Wenn ein elektrisches Feld angelegt ist, liegen in ihm die Ionen (z. B. H^+ oder Li^+) vor und/oder wandern von der Ionenspeicherschicht in die elektrochrome Schicht und umgekehrt. Ferner soll der Elektrolyt eine gute Ionenleitfähigkeit bei sehr niedriger elektrischer Leitfähigkeit aufweisen. [77]

Bei den flüssigen Elektrolyten werden Säuren (wie z. B. Phosphorsäure) oder Alkalisalze in wässriger oder organischer Lösung verwendet. Vor allem in Propylencarbonat gelöste Lithiumsalze finden häufig Anwendung. Ein großer Vorteil von flüssigen Elektrolyten ist die gute Ionenbeweglichkeit, die zu einer guten Ionenleitfähigkeit führt und somit zu schnellen Schaltzeiten bei elektrochromen Anwendungen. Die Fertigung von Elektrochromen Systemen mit flüssigen Elektrolyten ist aber schwierig, da der Elektrolyt in eine Kammer eingefüllt werden muss, die später abgedichtet wird. Problematisch ist vor allem die Dichtheit der so gefertigten Systeme. [8] [78] [79] [80]

Gelartige Elektrolyten unterscheiden sich in Polyelektrolyten und Polymerelektrolyten. Beide Arten finden Anwendung in Elektrochromen Systemen. [15] [81] Die Polyelektrolyten bestehen aus Polymeren, die in wässriger Lösung gelöst sind. Sie besitzen ionisierbare Gruppen. [82] Polymere, die hier verwendet werden, sind z. B. Styrol-Maleinsäureanhydrid (SMA) [46] [83], Poly(2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) (polyAMPS) [84] und Polystyrolsulfonat (PSS) [82] [85]. Bei den Gel-Polymerelektrolyten ist Salz (vor allem Lithium) in einer Polymermatrix gelöst. [16] [86] Stand der Technik bei elektrochromen Anwendungen sind hier Lithiumperchlorat gelöst in PMMA und Propylencarbonat, wie in [79] beschrieben.

Für die flüssigen und gelartigen Elektrolyten gilt: Je niedrigviskoser sie sind, desto schneller ist das Schaltverhalten der elektrochromen Zelle. Starken Einfluss hat hier außerdem die Betriebstemperatur des Elektrolyten. [16] [78]

Feste Elektrolyten werden entweder aus Polymeren, in denen Lithiumsalze eingearbeitet sind, Metalloxiden oder lithiumhaltigen anorganischen Verbindungen hergestellt. Als Polymere werden hier z. B. urethanbasierte

vernetzte Elastomere [87], Polyvinylbutaral (PVB) [88] [89] oder auf Polyethylenglycole basierte [15] [79] Elektrolyten eingesetzt.

Bei den Metalloxiden werden in der Literatur u.a. Al_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 genannt. Des Weiteren sind LiBO_2 , LiNbO_3 , LiAlF_4 und weitere bei den lithiumhaltigen anorganischen Systemen bekannt. [15] [78] [90]

Für die Ionenspeicherschicht, auch elektrochrome Schicht 2 oder Gegenelektrode [27] genannt (Abbildung 2, Schicht E), werden vorwiegend Metalloxide und mit Lithium verbundene Metalloxide eingesetzt. Als Materialien werden hier Ceroxid (CeO_2), Titandioxid (TiO_2), Nickeloxid (NiO), Vanadiumoxid (V_2O_5) und deren Mischoxide wie $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ oder $\text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$ bevorzugt gewählt. [7] [12] [72] [91] Eine noch untergeordnete Rolle spielen Elektrochrome Systeme mit polymerbasierter Ionenspeicherschicht. Als Polymere können hier u.a. PEDOT und Polyanilin (PANI) eingesetzt werden. Diese finden bereits bei Forschergruppen Anwendung. [33] [49] [92] [93]

Abbildung 3 gibt zusammenfassend einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Materialien in EC-Systemen.

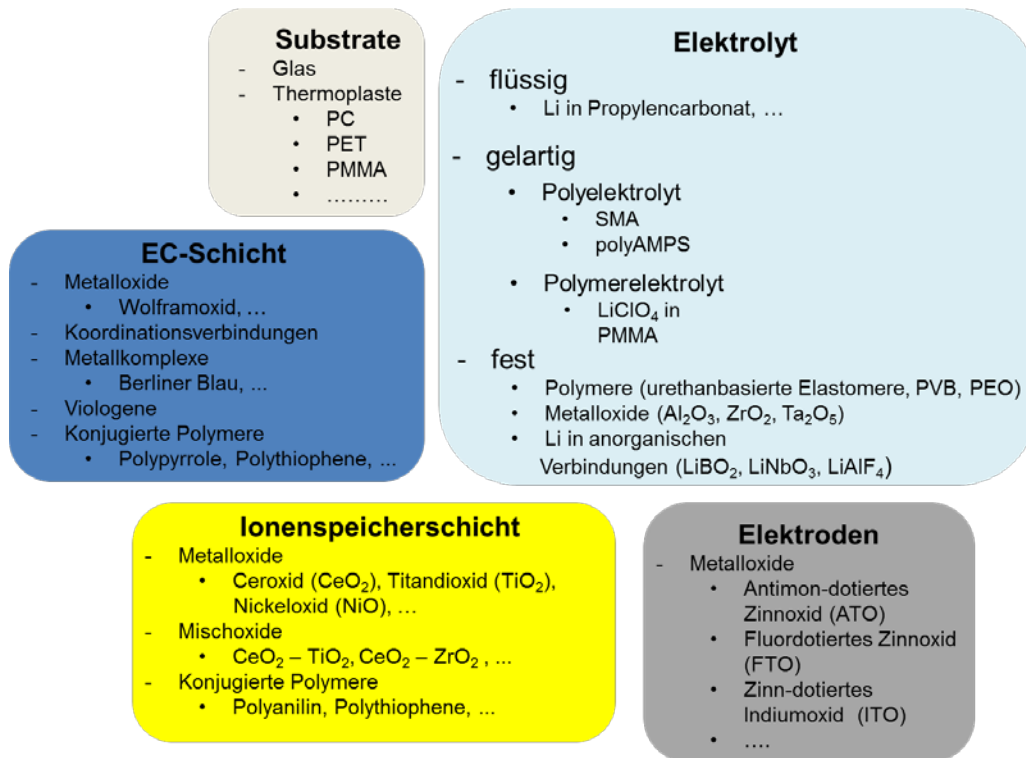


Abbildung 3: Bevorzugte Materialien für EC-Systeme

5.2 Funktionsweise von EC-Systemen

Elektrochrome Zellen funktionieren mittels eines Ladungsausgleichs, wenn eine elektrische Spannung an die Elektroden angelegt wird. [11] Da kein Elektronentransport durch den Elektrolyten stattfinden kann, wandern Ionen, entweder aus der Ionenspeicherschicht oder dem Elektrolyten, in die elektrochrome Schicht. Dieser Vorgang ist reversibel, wenn die Spannung umgepolt wird. Dieser elektrochemische Prozess beruht auf einer Redox-Reaktion, diese ist schematisch in Anlehnung an [90] [93] in Abbildung 4 dargestellt.

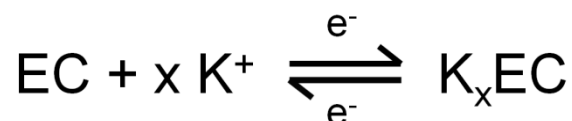


Abbildung 4: Redox Reaktion einer Elektrochromen Zelle [90] [93]

EC steht hier für die elektrochrome Schicht und das K für Kationen, die sich in der elektrochromen Schicht einlagern. Bezogen auf das elektrochrome Schichtsystem verdeutlicht die an [16] angelehnte Abbildung 5 die Redoxreaktion. Links der reduzierte eingefärbte Zustand, rechts der oxidierte helle Zustand.

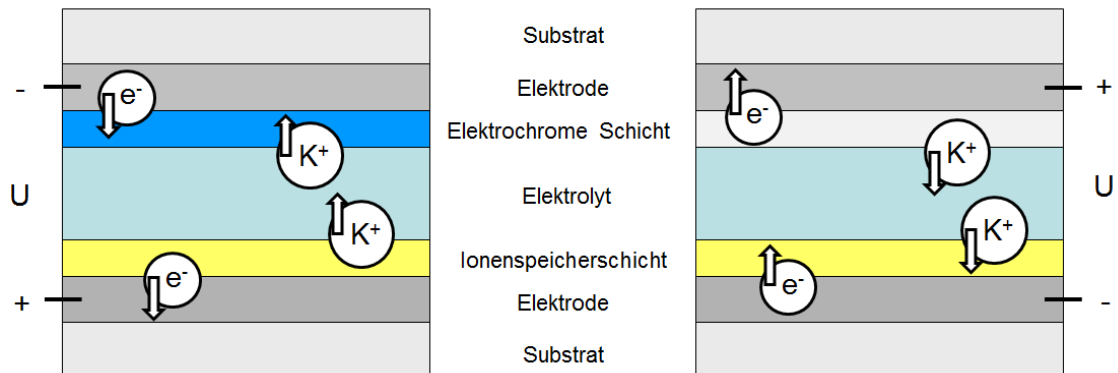


Abbildung 5: Elektrochrome Zelle im reduzierten Zustand (links), oxidiert (rechts) [16]

Der oben beschriebene Ladungsausgleich ist verantwortlich für die Farbe und die Intensität der eingefärbten elektrochromen Schicht. Je mehr Spannung an das System angelegt wird, desto mehr Kationen müssen sich in die elektrochrome Schicht einlagern, um einen Ausgleich herzustellen. Die Schaltzeiten hängen von den eingesetzten Materialien ab, wobei der Aggregatzustand des Elektrolyten eine dominierende Rolle einnimmt.

5.3 Möglichkeiten zur Fertigung von EC-Systemen

Die Fertigung der elektrochromen Zellen ist stark abhängig von der Größe und der Wahl des Schichtaufbaus. Grundsätzlich kommen für die Einzelschichten die Kathodenzerstäubung, der Sol-Gel-Prozess, verschiedene Druckverfahren, Nassbeschichtungsverfahren und Füllverfahren zum Einsatz. Laminierprozesse folgen meistens über den Elektrolyten, um die Einzelschichten (Halbzeuge) zu einer elektrochromen Zelle zu fügen. Abschließend werden die Zellen abgedichtet, um ein Auslaufen von flüssigen oder gelartigen Elektrolyten zu verhindern und die Zelle gegen äußere Einflüsse (z. B. Feuchtigkeit) zu schützen. Im Folgenden wird kurz auf einzelne Beschichtungsverfahren

eingegangen, die unter anderem auch für diese Arbeit von Interesse sind. Anschließend folgt ein Überblick über die Fertigung von elektrochromen Zellen.

Die **Kathodenzerstäubung** (englisch: Sputtern) wird als Fertigungsverfahren bei den Metalloxidschichten eingesetzt. [12] [94] Es gehört zu den physikalischen Gasphasenabscheidungen (englisch: physical vapour deposition (PVD)). Mittels Laser-, Elektronen- oder Ionenstrahl sowie Lichtbogenentladung wird das Metall, das in einem sogenannten Target vorliegt, zerstäubt (verdampft). Das Zerstäuben erfolgt unter Vakuum. Zusätzlich kann ein Gas eingeleitet werden, das entweder die Aufgabe hat, Reaktionen zu verhindern (z. B. Argon) oder Reaktionen zu fördern (z. B. Sauerstoff oder Stickstoff). Wenn gewünscht, reagieren die Metalle mit Sauerstoff zu Metalloxiden. Das zerstäubte Material kondensiert auf dem Substrat zu einer Schicht. Diese Art der Beschichtung ist für kleine (Mikroelektronik) bis sehr große Bauteile (Fassadenfenster) geeignet. [95] [96]

Der **Sol-Gel Prozess** findet ebenfalls zur Erzeugung von anorganischen Schichten Anwendung. Das Sol, auch kolloidale Dispersionen genannt, besteht aus Nanopartikeln gelöst in einer Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit kann durch verschiedene Nassbeschichtungsverfahren aufgetragen werden. [97] Die Nanopartikel liegen stabilisiert vor, d. h. es kommt zu keiner Agglomeratbildung. Durch eine Destabilisierung, hervorgerufen durch eine Änderung des pH-Wertes oder durch Verdampfen der Flüssigkeit bei einem Beschichtungsprozess, bilden sich Gele aus. Diese Gele liegen in dünnen Schichten auf dem Substrat auf und werden durch eine thermische Behandlung verdichtet. [98]

Die **Drucktechnik**, vor allem für leitfähige Polymere, findet immer mehr Einzug in der Verarbeitung von Materialien zu Smart Materials. Die bekannte Ink-Jet-Technik wird dabei bevorzugt verwendet. Flüssige Polymere werden genauso, wie Tinte, gedruckt. Bei Elektrochromen Systemen können so Elektroden oder elektrochrome Schichten flächig und punktuell aufgetragen werden. In [99] werden derart hergestellte Systeme gezeigt.

Das Rotationsbeschichten (auch Spin-Coating genannt) und das Beschichten mit einer Breitschlitzdüse sind die am meisten verwendeten Nassbeschichtungsverfahren bei den polymeren elektrochromen Schichten und den Elektrolyten. [81] [100] [101]

Das **Spin-Coating** ist ein diskontinuierliches Verfahren zum Aufbringen dünner und gleichmäßiger Schichten auf Substrate, die einen Durchmesser bis zu einem Meter oder mehr haben können [102]. Das Substrat sollte vorzugsweise quadratisch oder kreisrund vorliegen. Zum Auftragen eignen sich Materialien, die in Lösung vorliegen. Eine schematische Prozessdarstellung ist in Abbildung 6 dargestellt.

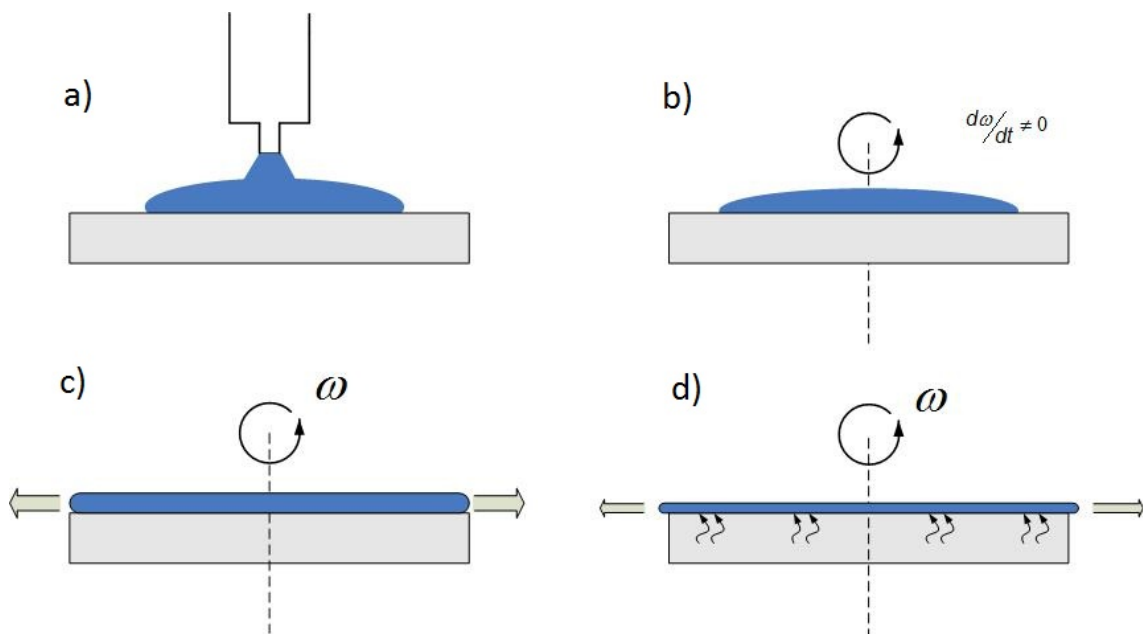


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Spin-Coatings, a) Auftragen des Beschichtungsmittels, b) Beschleunigen der Aufnahme, c) Gleichmäßiges Verteilen des Beschichtungsmittels auf der Folie, d) Trocknung des Beschichtungsmittels in Anlehnung an [103]

Das Substrat wird auf einen Substratträger gelegt und befestigt (z. B. mittels Vakuum oder Klebestreifen). Wie unter a) skizziert wird im Zentrum des Substrats die gewünschte Menge der Lösung aufgebracht. Bei dem folgenden Beschichtungsprozess b) entscheiden die Einstellparameter am Spin-Coater: Temperatur, Viskosität der Lösung, Beschleunigung, Enddrehzahl und Zeit über die spätere Schichtdicke. Überschüssiges Material, wie unter c) dargestellt, wird beim Prozess abgeschleudert, dies ermöglicht einen gleichmäßigen

Materialauftrag über die Fläche des Substrats. Um eine feste Schicht zu erhalten, ist es nötig, die Beschichtung nach dem Prozess zu trocknen, dargestellt unter d). [103] [104]

Zum Beschichten von großen Flächen mit flüssigen Materialien empfiehlt sich die **Düsentechologie**, insbesondere die Breitschlitzdüse. Die Breitschlitzdüse hat den Vorteil, dass aus dem Düsenaustritt (Düsenlippe) ein geschlossener Film kommt, der dann nahezu direkt auf das Substrat aufgebracht wird. Vor allem bei Materialien mit einer großen Oberflächenspannung (z. B. Wasser) wird dadurch die Bildung von Tropfen vermieden. Hier bieten sich die kontaktlose Beschichtung, wie in Abbildung 7 dargestellt, sowie der Kontaktauftrag aus Abbildung 8 an.

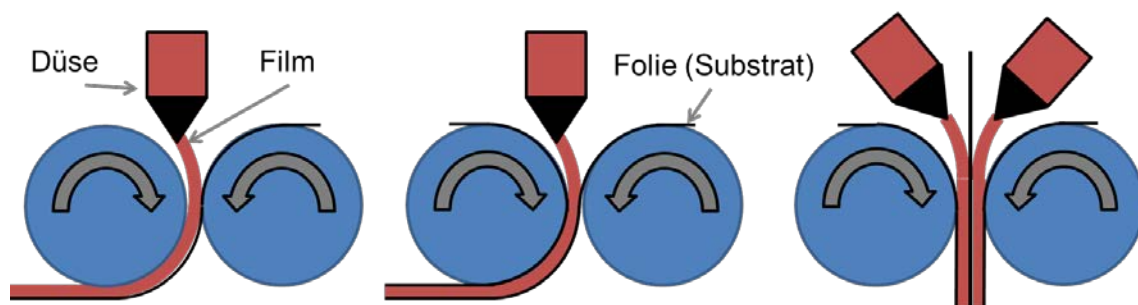


Abbildung 7: Kontaktlose Beschichtung in Anlehnung an [105]

Die kontaktlose Beschichtung (auch Curtain Coating) kann aufgrund der Schwerkraft nur von oben erfolgen. Das heißt, dass die Düse senkrecht stehen muss. Ähnlich eines Vorhangs fällt der Beschichtungsfilm nach Austritt aus der Düse auf die sich darunter hindurchbewegende Ware. Bei diesem Vorgang wird meist mit hohen Geschwindigkeiten gearbeitet. [106] Durch die kontaktlose Beschichtung gibt es einen gleichmäßigeren und von der Viskosität abhängigen sehr viel dünneren Beschichtungsfilm. Bei der kontaktlosen Beschichtung ist die Breitschlitzdüse in einem gewissen Abstand von der zu beschichteten Oberfläche angebracht. Dadurch wird eine Verschmutzung der Düsenlippe verhindert, sofern die Abzugsgeschwindigkeit des Substrats mit der Fließrate des Beschichtungsmittels übereinstimmen. [107]

Beim Kontaktauftrag kann die Beschichtungsdüse in jeder Lage positioniert werden. Die Düse liegt direkt an der Ware an.

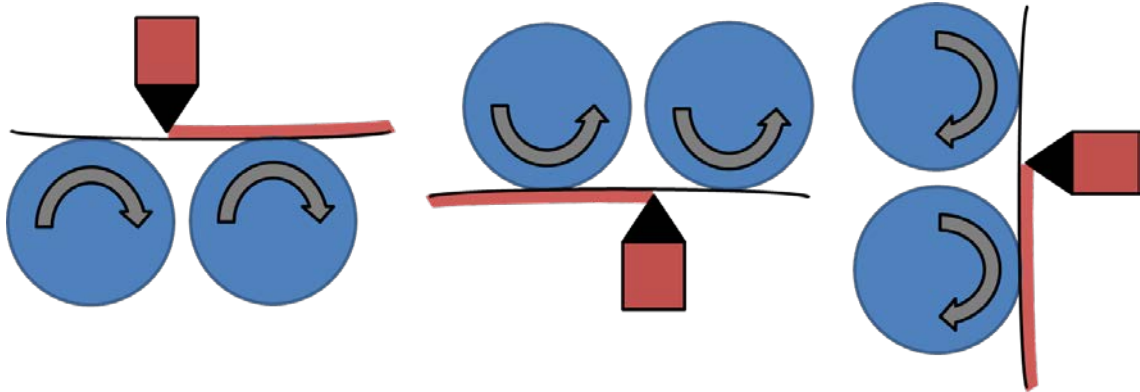


Abbildung 8: Beschichtung über Kontaktauftrag, in Anlehnung an [105]

Im Folgenden wird die Funktion der Düse anhand einer Düsenhälfte (Abbildung 9) erklärt. Das Beschichtungsmittel wird mit einer Pumpe durch den Düsen Eintritt in den Verteilerkanal befördert und in ihm gleichmäßig verteilt.

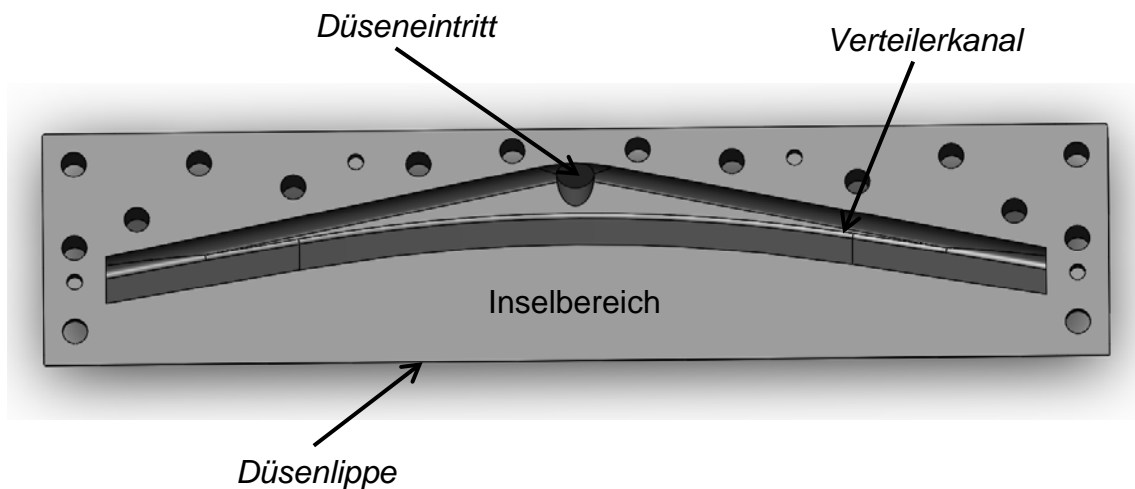


Abbildung 9: Hälfte einer Beschichtungsdüse mit Düsen eintritt, Verteilerkanal, Inselbereich und Düsenlippe

Der Inselbereich sorgt dafür, dass die Strömung auf ein gleiches Geschwindigkeitsprofil am Düsenaustritt (Düsenlippe) gebracht wird. An der Düsenlippe tritt ein Film mit konstanter Dicke aus. Es besteht bei diesem Beschichtungsprozess eine hohe Anforderung an die Pumpe, die für einen pulsationsarmen und kontinuierlichen Druck, mit möglichst geringem

Druckverlust, das Beschichtungsmittel fördern muss. Hierfür eignen sich u. a. Zahnradpumpen, da sie pulsationsarm und mit geringen Vibrationen arbeiten. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit ihr niedrigviskose Materialien gut verarbeitet werden können. [108]

In [97] werden noch weitere Nassbeschichtungstechnologien aufgeführt, die nach derzeitigem Stand jedoch wenig oder keine Anwendung für Elektrochrome Systeme finden.

Flüssige und gelartige Elektrolyten können zwischen zwei halbe Schichtsysteme mittels Vakuum oder Spritztechnik eingefüllt werden. Der Abstand wird durch einen Rahmen oder Abstandshalter eingestellt. Dieser Rahmen kann gleichzeitig als Dichtung dienen. Ein großer Vorteil des Vakuumverfahrens ist, dass der Elektrolyt blasenfrei ist. [78] [109] [110]

Ein weiteres Verfahren zur Integration des Elektrolyten in ein Elektrochromes System ist das Laminieren, bzw. das Fügen. [111] Beim Fügen durch Walzen (auch Andrücken) wird der Elektrolyt auf den unteren Schichtaufbau gegossen und der obere Schichtaufbau auf den Elektrolyten aufgelegt. Anschließend wird das System durch zwei gegenläufige Walzen geführt [101], dargestellt in Abbildung 10.

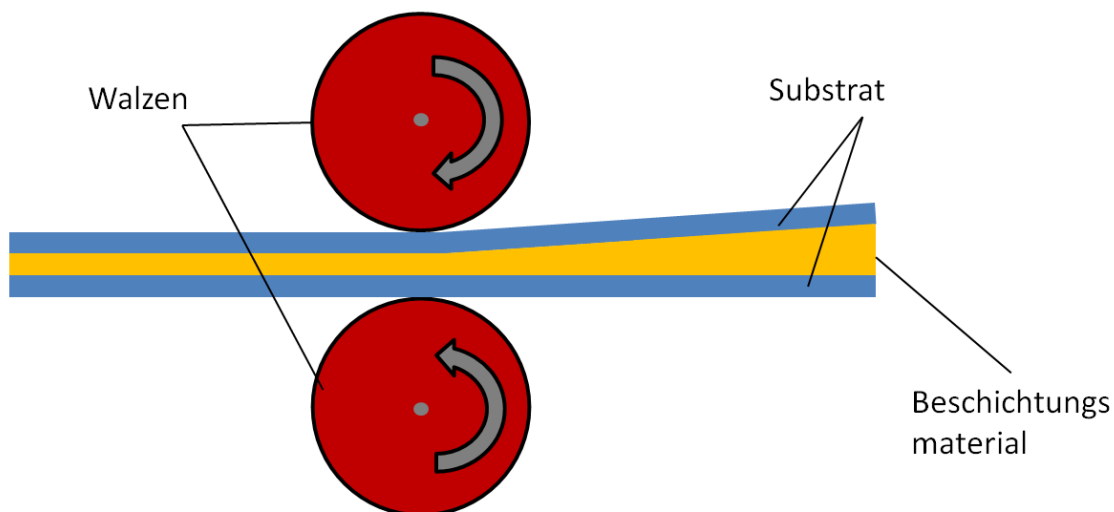


Abbildung 10: Beschichten und Fügen mit Walzen

Der Vorteil dieses Systems ist, dass durch die parallel zueinander stehenden Walzen eine gleichmäßige Schichtdicke garantiert ist. Des Weiteren wird bei

dieser Möglichkeit des Fügens ein Massekeil des Elektrolyten direkt vor den Walzen hergeschoben. Dadurch ist garantiert, dass es keine Fehlstellen gibt. Lufteinschlüsse werden dadurch ebenso vermieden. Der Druck der Walzen komprimiert das Material und die Luft entweicht über das Massepolster. Die Schichtdicke wird über den Abstand der Walzen zueinander eingestellt.

Bei festen Systemen wird der elastische Elektrolyt (PVB Folie [89]) zwischen beide Hälften gelegt und mittels Vakuum gefügt. [88]

5.4 Verarbeitungstechnologien für Scheiben und Folien aus Kunststoff

Transparente Kunststoffbauteile werden durch Urformen, Umformen und Fügen hergestellt. Die hierfür verwendeten Verfahren Extrusion, Spritzgießen (hier vor allem die Sonderverfahren Spritzprägen und Folienhinterspritzen), Thermoformen, Kaltpressen, Pressformen, Blasformen, Schweißen und Kleben sind Stand der Technik. [83] [112] [113] [114]

Für die Urformverfahren gilt Folgendes. Plane Platten werden hauptsächlich extrudiert. Folien werden entweder direkt extrudiert oder nach der Extrusion blasgeformt. Dreidimensionale Produkte, wie z. B. Scheinwerferscheiben oder PKW-Seitenscheiben, werden spritzgegossen. Sehr große Scheiben, wie Panorama- oder Frontscheiben, werden im Spritzprägeprozess hergestellt. [115] Bei den Umformverfahren aus Halbzeugen (Platte und Folie) gibt es das Thermoformen, Pressformen und Kaltpressen. Vor allem bei transparenten dünnwandigen Verpackungen wird das Thermoformen bevorzugt. [113] Bei der Fertigung von dickwandigen transparenten Produkten spielt das Thermoformen eine untergeordnete Rolle. Das Kaltumformen und das Pressformen sind weitere Möglichkeiten, dreidimensionale dickwandige Bauteile herzustellen. Bayer Material Science stellte zudem noch eine Variante des Pressformens vor, die mit Druckluft arbeitet (High Pressure Forming). Ziel ist es beschichtete Folien besser umformen zu können. [116] [117]

Das Fügen von transparenten Bauteilen kann mit den üblichen Schweißverfahren (Reib-, Ultraschall- und Laserschweißen) erfolgen. Typische Bauteile hierfür sind Gehäuse, wie z. B. Scheinwerfergehäuse. [118]

Für die Verarbeitung von Platten- und Folienhalbzeugen eignet sich, wie oben beschrieben, das Thermoformen. Elektrochrome Systeme werden meist in Folien- oder Plattenform hergestellt, deswegen bietet sich hier das Thermoformen als Weiterverarbeitungsmöglichkeit an. Im Folgenden werden das Thermoformverfahren und die damit einhergehenden prozesstechnischen Eigenschaften betrachtet.

Beim Thermoformen wird ein stabiles dreidimensionales Formteil aus Kunststoffhalbzeugen, wie Platten oder Folien, hergestellt. Das Halbzeug wird in der Formstation fixiert und mittels Heizstationen auf die nötige Umformtemperatur im viskoelastischen Bereich gebracht. Als Heizungen dienen meist Infrarotstrahler. Es kann aber auch mit Konvektions- und Kontakterwärmung geheizt werden. Beim eigentlichen Thermoformprozess wird in zwei Formgebungsverfahren unterschieden, dem Positivformen (Kontur auf der Innenseite des Formteils) und dem Negativformen (Kontur auf der Außenseite des Formteils). Die Formgebung kann mit Vakuum, Druckluft oder mechanischen Vorstrecken geschehen. Während dem Umformen beginnt durch Anlegen des Werkzeugs an das zu formende Material die Kühlphase. Ist der Formvorgang beendet wird mittels Ventilatoren Luft oder befeuchtete Luft auf das Bauteil geblasen, um es weiterhin abzukühlen. [113] [119]

Zu den wichtigsten Prozessparametern gehören neben den Temperatureinstellungen die Taktzeiten, die Vorstreckgeschwindigkeit, die Umformdrücke, die Vorstreckung, die Kühlparameter und die Stempelinrichtung. Die Prozessstufen beim Thermoformen werden in der Literatur unterschiedlich eingeteilt. [120] [121]

Fasst man diese zusammen, ergeben sich die drei Hauptprozesse: Aufheizen, Ausformen und Abkühlen, dargestellt in Abbildung 11.

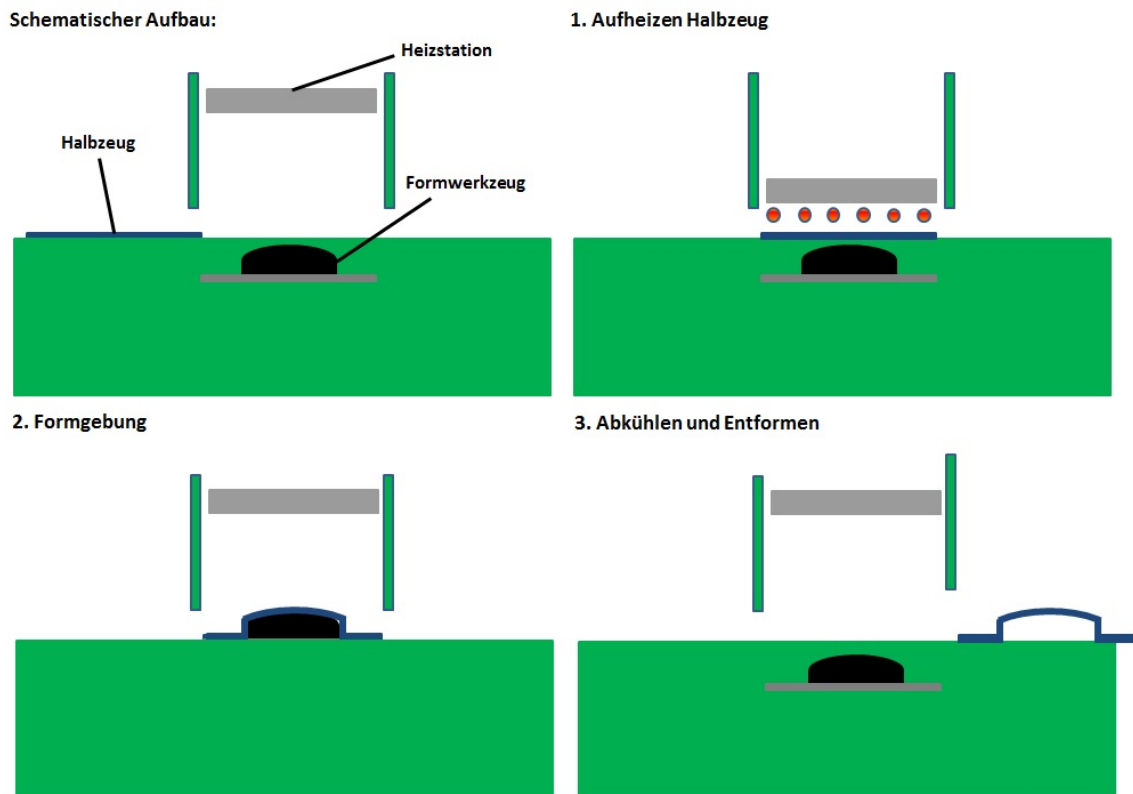


Abbildung 11: Thermoformprozess

Der Vorteil des Thermoformens liegt in der Einfachheit des Verfahrens, der fast unendlichen Größe der Bauteile und den geringen Kosten für das zu formende Werkzeug. Deswegen bietet sich das Thermoformen besonders für Kleinserien an. Nachteile sind die durch das Verfahren bestimmten Wanddickenunterschiede sowie eine nicht ausgeformte Seite, abhängig vom Negativ, bzw. – Positivformen. Abhilfe kann hier ein Stempel schaffen, was dann wiederum einem Prägeverfahren nahe kommt. Weitere Nachteile sind die eingeschränkte Formgebung, vor allem bei Hinterschnitten, und die noch nicht ausgereifte automatische Prozessregelung der Thermoformmaschinen. [113] [122]

Die größte Schwierigkeit beim Thermoformen ist die gleichmäßige Erwärmung der zu formenden Halbzeuge. Der Einfluss der Umformtemperatur ist entscheidend für die späteren Bauteileigenschaften. Genannt seien hier als Beispiele die Wanddicke, der Verzug und die Transparenz. Forschung und Entwicklung wird in besonderem Maße bei der Heizungstechnik und deren

Prozessführung betrieben. Die Heizungen sollten so angepasst sein, dass über und im gesamten Halbzeug gleichmäßige Temperaturen für den Umformprozess herrschen. [123] [124] [125]

Eine entsprechende Automatisierung, bzw. Regelung der Thermoformmaschinen, wird gerade vor allem bei Großmaschinen eingeführt, um reproduzierbare Prozesse zu erhalten. [120] [124] Im Vergleich zur Extrusion und dem Spritzgießen hängt für einen zufriedenstellenden Prozess momentan viel vom jeweiligen Bediener der Maschine mit seinem Wissen und seinen Erfahrungen ab. [126] Zusätzlich beruhen viele Einstellparameter für das Thermoformen auf empirischen Daten. [127]

Das Thermoformen mehrschichtiger Verbunde mit PC- und PMMA-Schichten (wie in dieser Arbeit für das Elektrochrome System vorgesehen) sowie das Thermoformen transparenter Scheiben aus PMMA und PC werden in der Literatur nur sehr selten behandelt. In [128] wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Wanddickenverteilung von dünnen PC-Folien beschrieben, auf die optischen Eigenschaften wird hier aber nicht eingegangen. Gleiches gilt für [129]. Hier wird der Thermoformvorgang für PMMA simuliert.

Bandorf behandelt in seinen Forschungsarbeiten [130] das Tiefziehen von metallbeschichteten Kunststofffolien, was denen der metalloxidbeschichteten Kunststofffolien nahe kommt. In [131] werden PC und PMMA Verbundfolien verschiedener Hersteller vorgestellt, die mit zusätzlichen Schutzschichten beschichtet sind. Diese Verbundfolien eignen sich zum Thermoformen, vor allem für die Automobilindustrie. Das Eigenschaftsverhalten beim Umformprozess wird aber nicht beschrieben.

Hamasha et al. beschreibt in [132] den Einfluss von thermischen und mechanischen Belastungen auf ITO beschichteten PET-Folien. Eine Abnahme der Leitfähigkeit und eine Schädigung der ITO-Schicht werden hier thematisiert, dennoch bei viel niedrigeren Temperaturen als beim Thermoformprozess und zudem nur bei einer dynamischen Belastung der flexiblen PET-Folie.

Die folgende Abbildung 12 zeigt qualitativ die Zugfestigkeit σ und Bruchdehnung ε_B von PC, PMMA und PET über der Temperatur. In Anlehnung

an [113] und [119] sind die Umformtemperaturbereiche (grau) eingezeichnet. Sie geben auch einen Überblick über die thermischen Bedingungen, wie die ITO-Schicht beim Thermoformen belastet wird.

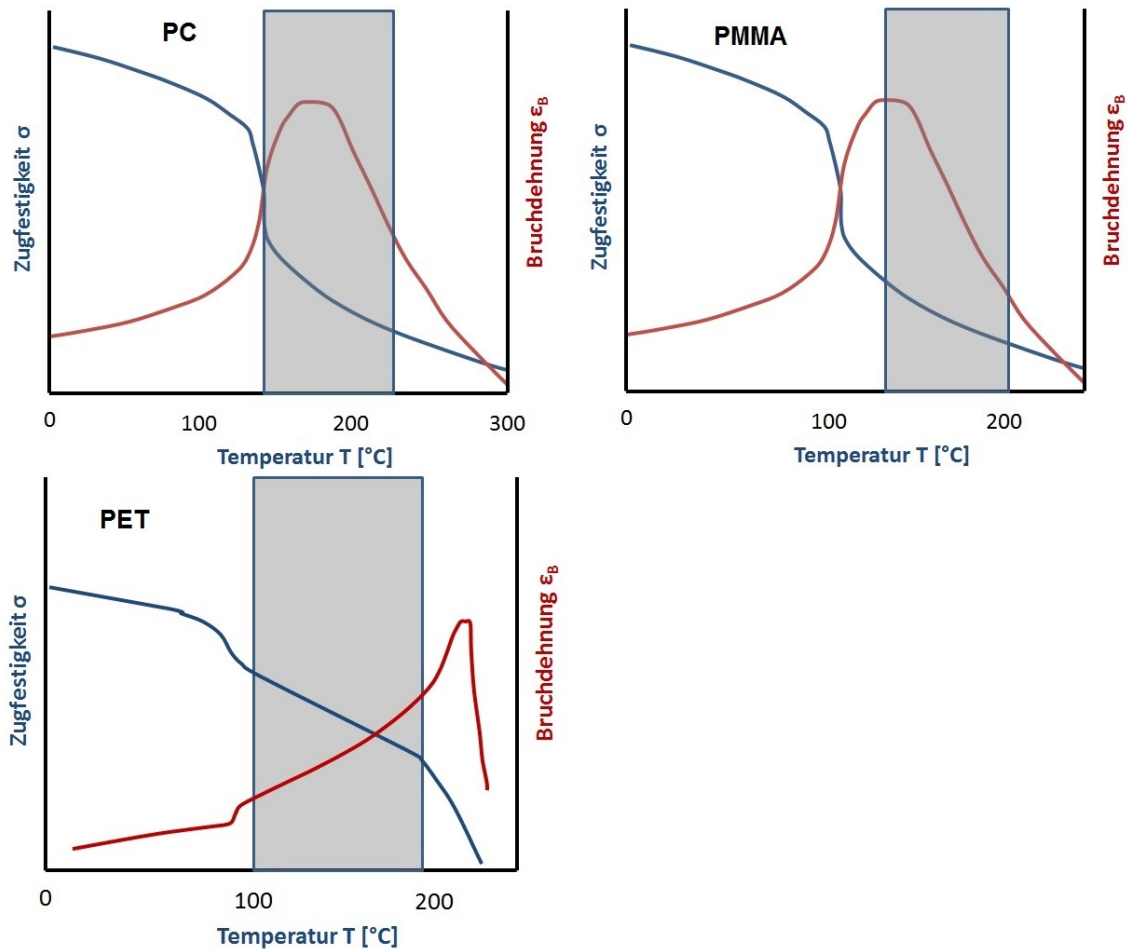


Abbildung 12: Zugfestigkeit σ und Bruchdehnung ϵ_B in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Umformtemperaturbereiche (grau) für PC, PMMA und PET in Anlehnung an [113] [119]

5.5 Anforderungen an den Thermoformprozess zur Herstellung von EC-Systemen

Zusammenfassend wird festgestellt, dass grundlegende Fragestellungen zum Thermoformen von Elektrochromen Systemen mit der Literatur nicht beantwortet werden können. Insbesondere zählen hierzu:

- Einfluss der Umformtemperaturen auf die optischen und elektrischen Eigenschaften einzelner Schichten im EC-System

- Dehnverhalten der unterschiedlichen eingesetzten Materialien beim Thermoformen im Verbund
- Veränderung der optischen Eigenschaften von EC-Systemen durch das thermische Umformen
- Erwärmung von beschichteten transparenten Kunststoffplatten, insbesondere Polycarbonat

Die Umformtemperatur des eingesetzten Substrates ist die entscheidende Größe für einen Umformprozess für EC Systeme. Dies leitet sich aus den oben aufgeführten Punkten ab. Sie bestimmt die Wärmeausdehnung der einzelnen Schichten, was zu Spannungen im System führt und somit Schädigungen in einzelnen oder mehreren Einzelschichten verursachen kann. Diese Schädigungen können z. B. die elektrische Leitfähigkeit in der Elektroden-schicht sowie die Farbe und Transparenz des EC-Systems beeinflussen. Zudem ist von Bedeutung, wie sich das EC-System beim Aufwärmvorgang im Thermoformprozess verhält, hier speziell die Absorption von Wärme, um das Substrat auf Umformtemperatur zu bringen. Schlussendlich muss der Einfluss des Umformgrades und die Art der Umformung (negativ oder positiv) auf die Eigenschaften des Systems betrachtet werden.

6 Elektrochrome Verscheibung mit Polycarbonat

Ein Elektrochromes System mit dem Substrat Polycarbonat ist vor allem für Fahrzeugscheiben (Leichtbau), Überdachungen und Schutzscheiben (gute Schlagfestigkeit) von Bedeutung. Hierfür werden deutlich dickere Wandstärken benötigt als für die in der Literatur bisher beschriebenen elektrochromen Anwendungen, die fast ausschließlich auf PET-Folien basieren.

Mit dem Ziel, thermogeformte dreidimensionale EC-Systeme zu fertigen, werden im folgenden Kapitel die dafür speziell ausgewählten Materialien und erstmals ein Fertigungsprozess zur Herstellung von planen EC-Systemen im Großmaßstab vorgestellt.

6.1 Materialien der Einzelschichten

Das verwendete Elektrochrome System besteht aus sieben Einzelschichten. In Abbildung 13 ist der Schichtaufbau mit den eingesetzten Materialien und den jeweiligen Einzelschichtdicken (A, B, C, D) dargestellt.

A1	Substrat (Polycarbonat)	1,5 - 2 mm
B1	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
C	Elektrochrome Schicht (PEDOT/PSS)	200 - 2000 nm
D	Elektrolyt (polymerbasiert)	25 μm
E	Ionen-Speicher-Schicht (Titanoxide)	100 nm
B2	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
A2	Substrat (Polycarbonat)	1,5 - 2 mm

Abbildung 13: Einzelschichten des verwendeten Elektrochromen Systems

Die Auswahl der hier aufgezeigten Materialien erfolgt entsprechend den Anforderungen an eine automatisierte Fertigung sowie den Anforderungen aus

der Automobilbranche. Beispielhaft seien hier Polycarbonat für die automobilen Verschiebung und PEDOT/PSS genannt, wobei letzteres als flüssiges Material gut für Beschichtungsprozesse geeignet ist.

6.1.1 Substrate (A1 und A2) aus Polycarbonat

Als Substratmaterial wird PC Lexan 9030 von Sabic Plastics verwendet. Das Material ist als Platte in verschiedenen Dicken (0,75mm–15mm) mit einer Größe von 1250 x 2050 mm verfügbar. Für das hier verwendete EC-System werden Platten mit einer Dicke von 1,5 mm eingesetzt. PC Lexan 9030 hat eine sehr gute Transparenz im sichtbaren Bereich von über 90%. Dies ist wichtig für die spätere Verwendung von EC-Systemen. Des Weiteren wird eine Glasübergangstemperatur von 148°C angegeben, die beim Umformprozess beachtet werden muss. Die Wasseraufnahme von 0,35% und eine Wärmeleitfähigkeit von 0,2 W/m°C sind ebenfalls für die spätere Verarbeitung und Anwendung von Bedeutung. Weitere Eigenschaften, wie z. B. Dichte, Zugspannung und Elastizitätsmodul sind in Abbildung 14 aufgeführt und in [133] beschrieben.

Eigenschaften	Wert	Einheit []	Norm
physikalisch			
Dichte	1,2	g/cm ³	ISO 1183
Wasseraufnahme, 24 h	10	mg	ISO 62
Wasseraufnahme, Sättigung /23°C	0,35	%	ISO 62
mechanisch			
Zugspannung, Fließgrenze	60	Mpa	ISO 527
Elastizitätsmodul	2350	Mpa	ISO 527
thermisch			
Wärmeleitfähigkeit	0,2	W/m°C	DIN 52612
Glasübergangstemperatur	148	°C	ISO 11357
Warmverformungstemperatur	180 - 205	°C	
elektrisch			
Spezifischer Durchgangswiderstand	10 ¹⁵	Ohm m	IEC 93
Relative Leitfähigkeit	3		IEC 93

Abbildung 14: Auszug aus dem technischen Datenblatt von Sabic PC Lexan 9030 [133]

Das PC Lexan 9030 kann zudem mechanisch gut bearbeitet werden. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderen Materialien, wie z. B. Glas oder PMMA.

6.1.2 Indiumzinnoxid (ITO) Elektroden (B1 und B2)

Das Elektrodenmaterial (B1 und B2) ist Indiumzinnoxid (ITO), was unter dem Handelsnamen ELAMET trans C von der Firma GfO (Gesellschaft für Oberflächentechnik) aus Schwäbisch Gmünd hergestellt wird. Das Material hat einen Oberflächenwiderstand von 15–20 Ohm sq. Die Transmission bei einer Wellenlänge von 550 nm beträgt mindestens 70 %, die Infrarotreflexion beträgt mindestens 75% bei einer Wellenlänge von 10 µm. [127]

ELAMET trans C hat eine Schichtdicke von 800 nm (gemessen am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel). In Abbildung 15 ist in der Bildmitte die ITO-Schicht mit dem roten Pfeil auf Polycarbonat dargestellt.

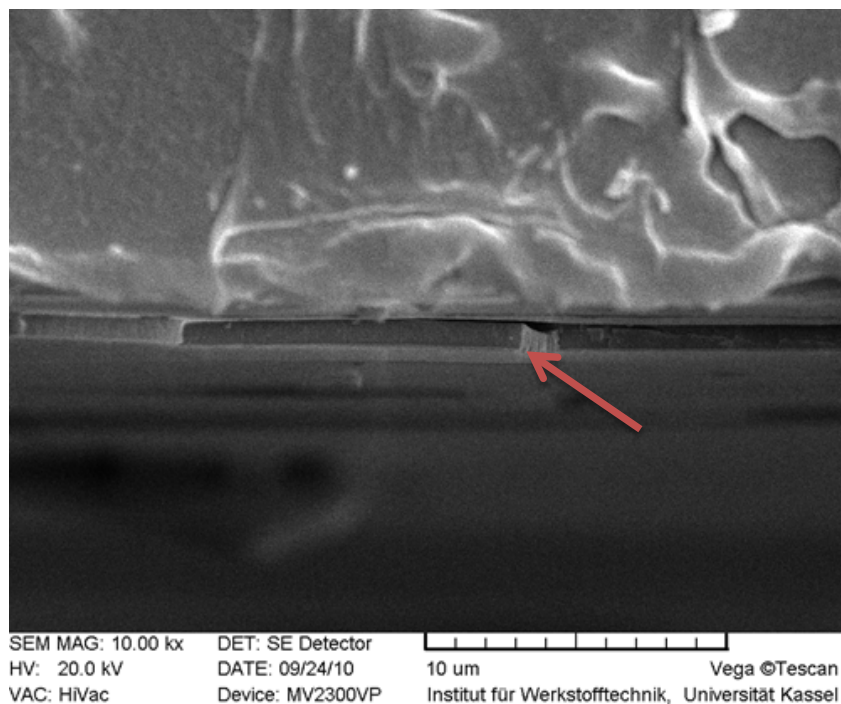


Abbildung 15: ITO-Schicht im Rasterelektronenmikroskop

Das ELAMET trans C wird im IVINOX-Sputterverfahren von der Firma GfO auf PC aufgetragen. Für die Herstellung von EC-Systemen stehen beschichtete PC-Platten mit einer Größe von 400 x 400 mm zur Verfügung.

6.1.3 Polymere elektrochrome Schicht (C)

Das verwendete elektrochrome Material ist PEDOT/PSS (poly 3,4 ethylenedioxythiophene/ polystyrene sulfonate). Es ist im Ausgangszustand in Wasser dispergiert und hat somit wasserähnliche Eigenschaften. Nach der Verarbeitung findet eine Trocknung statt, es bilden sich sehr dünne Schichten mit hoher Transparenz. PEDOT/PSS wird zum Beispiel als elektrisch leitfähiges Polymer für antistatische Beschichtungen eingesetzt. Als elektrochromes Material eignet es sich, da bei Anlegen einer elektrischen Spannung eine Elektronenübertragungsreaktion zu einer Reduktion des Polymers führt und somit eine bläuliche Färbung eintritt. Für die Untersuchungen werden reines PEDOT/PSS und zwei Formulierungen von PEDOT/PSS eingesetzt. Das Material ist ein Produkt der Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG in Leverkusen. Reines PEDOT/PSS wird unter dem Handelsnamen Clevios P vertrieben. Abbildung 16 zeigt die Unterschiede der Viskosität, des pH-Wertes, der Dichte und des Feststoffanteils der verwendeten elektrochromen Clevios Sorten.

Eigenschaften	Clevios PEDOT/PSS	Clevios F PVA	Formulierung aus Clevios PEDOT/PSS
Viskosität [mPa*s]	60-100	150-200	30-70
pH-Wert	1,5-2,5	3,5-4,5	2,4
Dichte [g/cm ³]	1,003	1,017	1,008
Fester Inhalt [%]	1,2-1,4	3,8-4,8	2,5-2,8

Abbildung 16: Eigenschaften von Clevios PEDOT/PSS und dessen Formulierungen

PEDOT/PSS ist mit einem Feststoffanteil von 1,2-1,4% in Wasser dispergiert. Die Dichte ist 1,003 g/cm³. Das Material hat sehr saure Eigenschaften, der pH-Wert liegt zwischen 1,5 und 2,5. Die Viskosität liegt bei 60 mPas bei 20°C. Die Dispersion besitzt eine hohe Oberflächenspannung, was zur einer starken Tropfenbildung auf unpolaren Materialien führt. Die elektrische Leitfähigkeit liegt bei maximal 1 S/cm. Der Oberflächenwiderstand beträgt max. 1 MOhm sq.

Dieser ist aber stark abhängig von der Schichtdicke. Dies gilt auch für die Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich. Sie variiert von ca. 95% bei 50 nm bis zu 40% bei 1000 nm Schichtdicke. [134]

Um die Verarbeitungseigenschaften von PEDOT/PSS zu verbessern und gleichzeitig die Leitfähigkeit zu erhöhen, gibt es u.a. das formulierte Clevios F PVA. Der Hersteller hat hier Polyvinylalkohol (PVA) zugemischt. PVA ist ein Schichtbilder, der es ermöglicht, das PEDOT/PSS besser auf unpolare Oberflächen aufzutragen. Des Weiteren enthält Clevios F PVA noch einen Anteil an Dimethylsulfoxid (DMSO). DMSO dient der Steigerung der Leitfähigkeit.

Die Viskosität steigt im Vergleich zu der von reinem PEDOT/PSS deutlich an und liegt zwischen 150 und 200 mPas bei 20°C. Der pH-Wert liegt zwischen 3,5 und 4,5. Die Dichte des Materials liegt bei 1,017 g/cm³. Der Oberflächenwiderstand ist mit ca. 30000 Ohm sq bei einer Schichtdicke von 6µm deutlich geringer als bei reinem PEDOT/PSS. [135]

Eine weitere Formulierung von Clevios P wurde in Anlehnung an das Patent Electrochromic Arrangement (WO/2008/034532) selbst hergestellt. Wie beim Clevios F PVA werden auch hier DMSO und PVA zugemischt. Zusätzlich wird noch Surfynol 104E als Entschäumer und weiterer Benetzer eingemischt. Der Unterschied zwischen beiden Formulierungen ist die Viskosität. Die Formulierung von Clevios P ist deutlich niedrigviskoser als Clevios F PVA. Der pH-Wert tendiert zum reinen Clevios P. [46] [136]

6.1.4 Flüssig- und Festelektrolyt (D)

Der flüssige (fast gelartige) Elektrolyt ist ein Polyelektrolyt, der auf Wasser basiert. Er besteht aus Maleinsäureanhydrid, Polyethylenglykolmonomethylether, Methylen-bis-tert-butylmethylphenol und Lithium. Als zweiter Typ wird ein Polymerelektrolyt eingesetzt, der als Basis Polyurethan (PUR) besitzt. Zur Herstellung wird u.a. neben den Ausgangsstoffen Polyether Polyol (LP 112 von BMS) und dem Isocyanat (Desmophen von BMS) Lithium eingemischt. Der Polyelektrolyt härtet nach der Verarbeitung nicht aus, bleibt also gelartig. Der Polymerelektrolyt härtet hingegen aus. Beide Elektrolyten sind

transparent. Die Ausgangsrezepturen beider Typen sind von der Bayer Material Science AG zur Verfügung gestellt worden. Die Schichtdicke des Elektrolyten liegt bei ca. 25 μm .

6.1.5 Ionenspeicherschicht (E) aus Titanoxid

Für die Herstellung der Ionenspeicherschicht wird das Titanoxid Ti_2O_3 gewählt. Es wird von der VTD Vakuumtechnik Dresden mittels der Kathodenzerstäubung auf vorkonfektionierten ITO-beschichteten Polycarbonat Platten aufgetragen. Die Transparenz einer 100nm dicken Ti_2O_3 - Schicht auf unbeschichtetem Polycarbonat liegt bei einer Wellenlänge von 550nm bei 84%. Die Titanoxid-Schicht hat ein leicht gelbliches Erscheinungsbild.

6.1.6 Beschreibung des Gesamtsystems

Die oben aufgeführten Einzelschichten bilden die schematisch abgebildete Mehrschichtfolie aus Abbildung 13. Der hier verwendete Aufbau basiert überwiegend auf Polymermaterialien. Hierdurch ergeben sich einige Vorteile wie Gewichtseinsparung, Flexibilität, preiswertere Material- und Fertigungskosten sowie die Möglichkeit der thermischen Umformung. Ein Nachteil eines solchen Systems ist die Anfälligkeit gegen Alterung (elektrischer, thermischer und optischer Einfluss).

Die optischen Eigenschaften setzen sich aus den Schichtdicken und den Eigenschaften der einzelnen Materialien zusammen. Die Transparenz im oxidierten Zustand und nach der Fertigung wird hauptsächlich von der Elektroden- und Ionenspeicherschicht bestimmt. Diese beiden Schichten zeigen die niedrigsten Transparenzwerte. Die hier eingesetzten Metalloxide haben Transparenzwerte um 80%. Eine Erhöhung der Schichtdicke um schon wenige 100 nm führt zwar zu besseren elektrischen und ionischen Eigenschaften, senkt aber deutlich die Transparenz. Die elektrochromen Eigenschaften wie Farbe und Schaltnub (maximal mögliche Reduzierung der Transparenz) hängen nur von der elektrochromen Schicht (-dicke) ab. Das hier verwendete PEDOT/PSS färbt sich blau ein.

Der elektrochrome Schichtaufbau ohne die Substrate hat eine Gesamtdicke von ca. 27 μm .

6.2 Funktion der untersuchten EC-Systeme

Bei der Funktion des elektrochromen Systems muss zwischen den beiden gewählten Elektrolytvarianten differenziert werden. Der bedeutendste Unterschied liegt bei der Ionenleitfähigkeit und somit direkt bei dem Wechsel zwischen dem oxidierten und reduzierten Zustand einer elektrochromen Zelle. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist die angelegte Spannung an der elektrochromen Zelle, die beim Elektrolyten mit PUR deutlich höher ist als die beim Polyelektrolyten.

6.2.1 Elektrochrome Zelle mit einem Polyelektrolyten

Durch das Anlegen der Gleichspannung (0–4,5 V) an die Elektroden schaltet die Zelle vom oxidierten in den reduzierten Zustand und umgekehrt. Als Beispiel wird hier eine elektrochrome Zelle angeführt, die im reduzierten Zustand bei einer Schichtdicke des PEDOT/PSS von 400-600 nm und angelegten 4,5 V bei einer Wellenlänge von 630nm eine Transparenz von 40% aufweist, im oxidierten Zustand erreicht die Transparenz 65%. Die Schaltzeit beträgt nach der Fertigung weniger als 5 Sekunden. Beim hier verwendeten System stellen sich aber innerhalb weniger Tage bis zu mehreren Wochen schon alterungsbedingte Schädigungen ein [137], so dass z. B. die Schaltzeit deutlich langsamer wird. In Abbildung 17 ist eine Bildmontage der elektrochromen Zelle dargestellt, links im oxidierten und rechts im reduzierten Zustand.

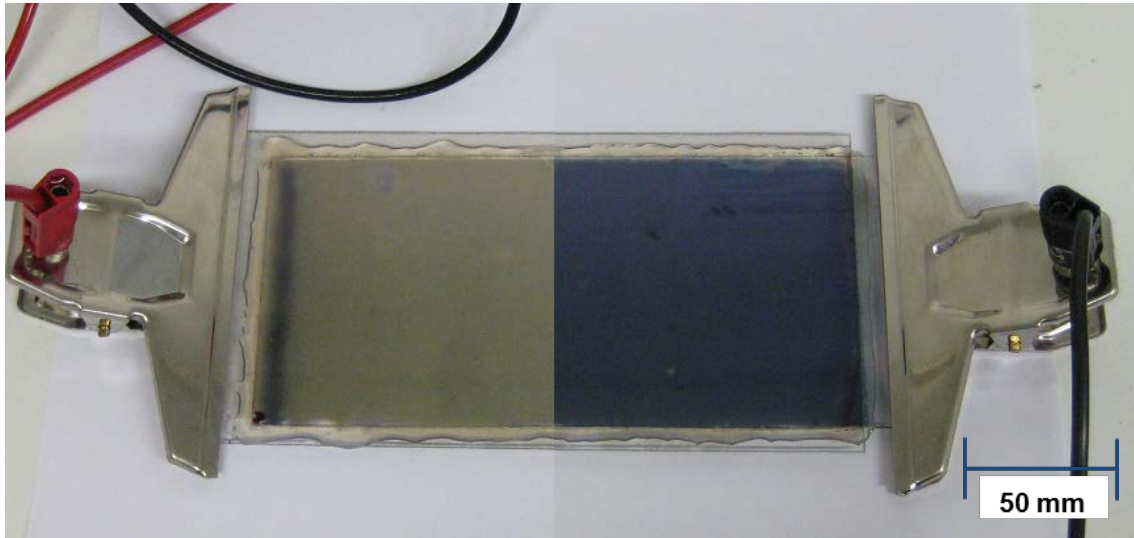


Abbildung 17: Elektrochrome Zelle mit Polyelektrolyt

Rechts und links in Abbildung 17 sind die Kontaktelektroden bzw. die Kontaktklemmen zu erkennen, die die Gleichspannung mithilfe eines Labornetzgerätes bereitstellen.

6.2.2 Elektrochrome Zelle mit festem Polymerelektrolyt auf Basis von Polyurethan

Die elektrochrome Zelle, die mit einem Elektrolyten aus PUR gebaut ist, schaltet erst ab einer Spannung von ca. 6 V und erreicht bei ca. 10 V die besten Schalteigenschaften. Die Schaltzeit liegt hier zwischen 45 und 90 Sekunden. Auswirkungen dieses Elektrolyten auf die Transparenz der gesamten Zelle sind hier, genauso wie beim Polyelektrolyten, nicht festzustellen. Ebenso wenig werden die elektrochromen Eigenschaften, wie Schalthub und Farbe, beeinflusst. Abbildung 18 zeigt eine elektrochrome Zelle mit einem Elektrolyten aus PUR (links im oxidierten Zustand, rechts im reduzierten Zustand).

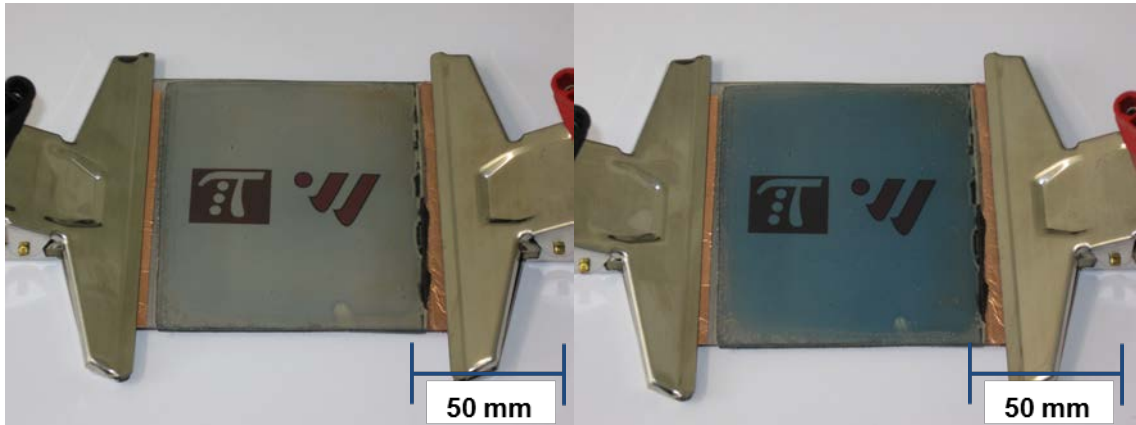


Abbildung 18: Elektrochrome Zelle mit Elektrolyt auf PUR-Basis

Im Vergleich zum Polyelektrolyten (gelartige Flüssigkeit) liegt der Elektrolyt aus PUR als elastische Folie vor. Diese Folie bringt dem Elektrochromen System deutlich mehr mechanische Stabilität. Ein weiterer Vorteil dieses Elektrolyten sind die während des Laborbetriebes festgestellten besseren Eigenschaften bezüglich der Schaltzeit. Auch nach mehreren Wochen liegen die Schaltzeiten im ursprünglichen Bereich oder sogar noch darunter.

6.3 Prozessketten zur Herstellung des EC-Systems

Nachfolgend wird die Herstellung der hier verwendeten Elektrochromen Systeme mit unterschiedlichen Abmaßen und Dicken diskutiert. Hierbei werden u.a. Systeme mit dünnen Folien sowie solche mit dicken Platten als Substrate vorgestellt. Weiterhin wird auf die unterschiedlichen Größen der Systeme eingegangen und erklärt, welche Herstellungsmethoden bevorzugt Anwendung finden können.

Die verschiedenen Beschichtungsmethoden wurden bereits in Kapitel 5.3 beschrieben. Zusätzlich wird hier noch auf die Vorbehandlung der einzelnen Schichten verwiesen. Dies ist notwendig, um einen mehrschichtigen Aufbau zu realisieren.

6.3.1 Herstellung von elektrochromen Halbzeugen und Systemen

Bei der Herstellung von Elektrochromen Systemen bieten sich diskontinuierliche und kontinuierliche Fertigungsprozesse an. Kontinuierliche Prozesse (z. B. Fließbandfertigung) sind bei der Fertigung von Folienwaren und hohen Stückzahlen, wie zum Beispiel einer Scheibe gleicher Größe, geeignet. Die diskontinuierlichen Prozesse finden Anwendung, wenn in unterschiedlichen Größen und Schichtdicken gefertigt werden soll. Hierbei müssen nach den jeweiligen Prozessstufen die Maschinen angepasst werden oder das Material für den Fall der Produktion von mehreren Bauteilen, zwischengelagert werden. Bei den kontinuierlichen Prozessen muss aufgrund der Ausgangsmaterialien, Folie oder Platte, zusätzlich unterschieden werden. [138]

Grundsätzlich verfolgen aber beide Prozesse die gleichen Verfahrensschritte. Diese sind in Abbildung 19 im Fließbild veranschaulicht und werden im Folgenden beschrieben.

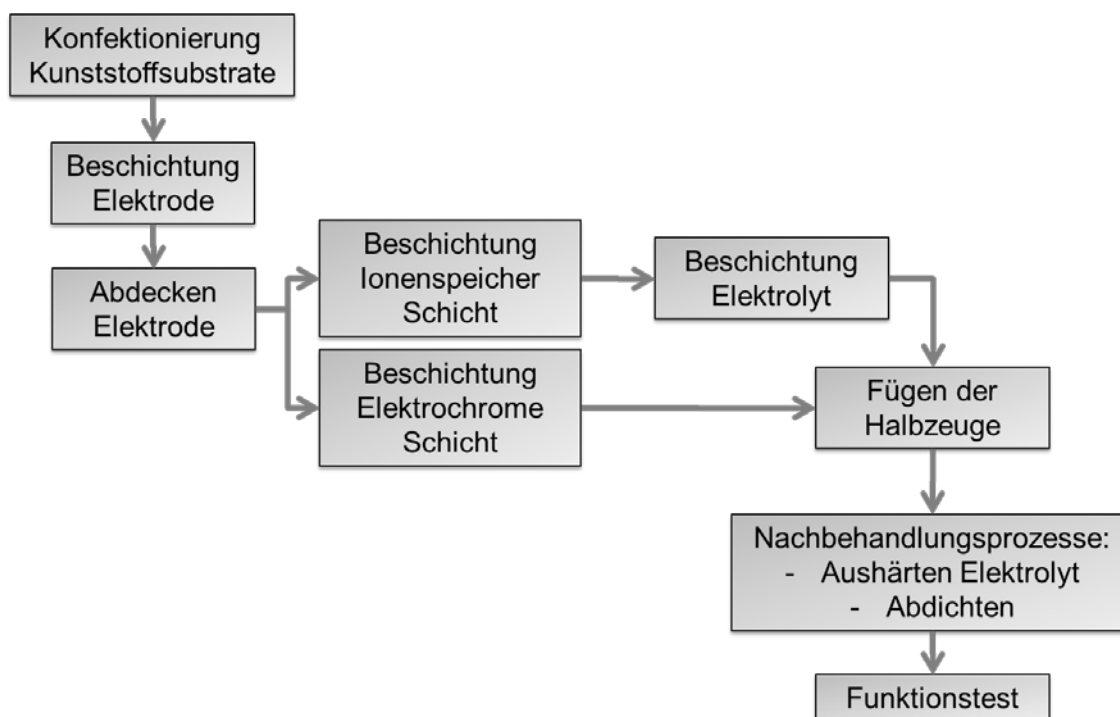


Abbildung 19: Fertigungsprozess für EC-Systeme mit Kunststoffsubstraten

6.3.2 Auswahl der Beschichtungsmethode

Die hergestellten Systeme variieren von 60 x 80 mm bis 200 x 300 mm. Dies ist abhängig von der ausgewählten Beschichtungsmethode, dem zur Verfügung stehenden Material und den ausgewählten Untersuchungen.

Um kleine Elektrochrome Systeme (bis ca. 100 x 100 mm) herzustellen, wird für das Auftragen der elektrochromen Schicht das Spin-Coating gegenüber der Düsenbeschichtung bevorzugt. Die Vorteile sind weniger Materialverbrauch, schnelleres Handling, weniger Versuchsvorbereitung und ein geringer Reinigungsaufwand nach der Probenherstellung. Bei größeren Proben bietet sich dagegen das Düsenbeschichtungsverfahren an. Ein entscheidender Vorteil ist, dass die kontinuierliche Beschichtung zu einer gleichmäßigen Schichtdicke führt. Zudem entfällt für die Versuchsvorbereitung das Positionieren großer Platten auf dem Spin-Coater, was bei den hohen Drehzahlen sehr genau geschehen muss. Darüber hinaus können die Prozesse der Probenvorbehandlung und das Trocknen der elektrochromen Schicht in den Beschichtungsprozess eingebunden werden.

6.3.3 Diskontinuierliche Fertigung

Die diskontinuierliche Produktion von elektrochromen Scheiben wird bei kleinen bis zu 100 x 100 mm großen Scheiben angewendet. Diese Scheiben werden meistens zu Testzwecken für die unterschiedlichen Materialien produziert. Der Vorteil ist, dass keine Anlaufphasen nötig und damit ein großer Materialverbrauch verbunden sind. Ein weiterer Grund ist, dass viele eingesetzte Geräte in der Prozesskette nicht für eine kontinuierliche Fertigung geeignet sind. Im Folgenden werden die Prozessschritte beschrieben.

Die PC- Folien oder Platten werden auf die gewünschten Maße zugeschnitten und danach gereinigt. Im nächsten Schritt erfolgt der ITO-Auftrag in der Kathodenzerstäubungsanlage. Nach diesem Beschichtungsprozess werden die Platten entnommen und unter reinen Bedingungen verpackt.

Bevor die Ionenspeicherschicht (Ti_2O_3) mit der Kathodenzerstäubung aufgetragen wird, müssen die Elektroden (Teil der ITO-Schicht) abgeklebt werden. Die elektrochrome Schicht kann z. B. mit dem Spin-Coating-Verfahren aufgetragen werden. Abbildung 20 zeigt die mittels Spin-Coating aufgetragene PEDOT/PSS-Schicht. Rechts im Bild ist die Elektrode zu sehen. Dieser Bereich wurde vor der Nassbeschichtung abgeklebt.

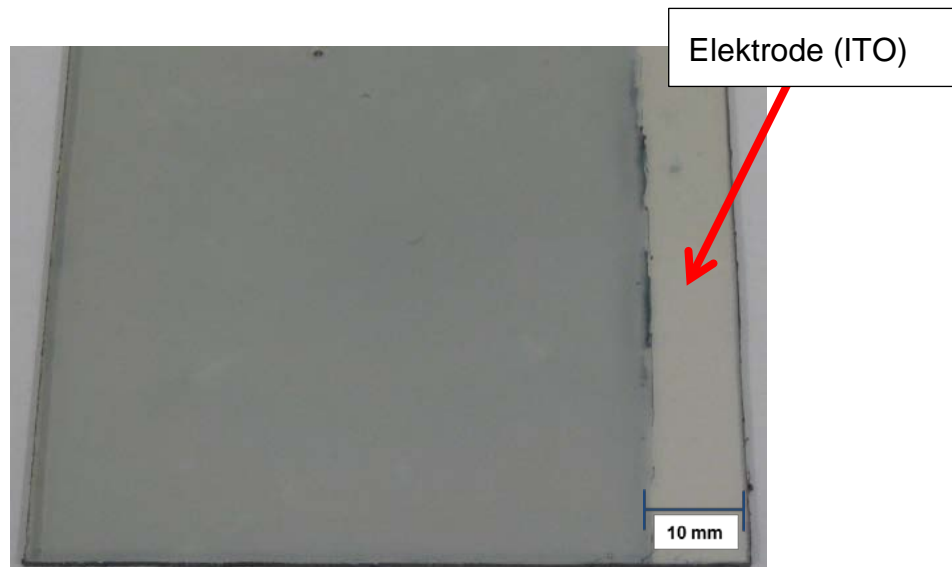


Abbildung 20: Spin-Coating von PEDOT/PSS auf ITO rechtsabgelebter Bereich der Elektrode

Nach dem Abschluss dieser Nassbeschichtung, findet der Trocknungsprozess statt. Vor dem Fügen wird auf die Substrathälfte mit der Ionenspeicherschicht der Elektrolyt aufgetragen. Die andere Substrathälfte mit der Elektrochromen Schicht wird auf den Elektrolyten aufgelegt. Die Walzenanlage zieht den losen Plattenverbund ein und fügt die beiden Hälften über den Elektrolyten, siehe Abbildung 21. Der Walzenüberzug ist aus weichem Material, um Beschädigungen am PC zu vermeiden. Zudem sollte der Walzenspalt die Gesamtdicke der beiden Substrathälften aufweisen.

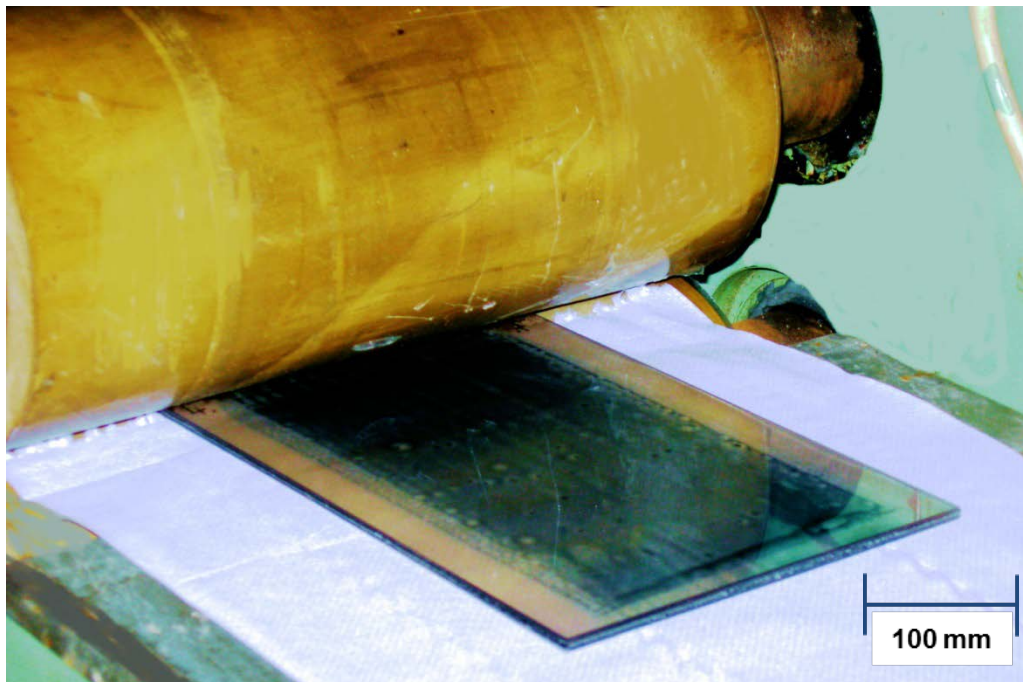


Abbildung 21: Herstellung des EC-Systems mit einer Walzenanlage

Nach dem Walzen wird die gefertigte elektrochrome Zelle entnommen und zum Aushärten (Elektrolyt auf PUR-Basis) oder zum Versiegeln (Polyelektrolyt) weitergegeben. Beim Nachbehandlungsprozess werden die Schutzfolien auf dem PC abgezogen und, wenn nötig, der überstehende Elektrolyt entfernt. Ebenfalls müssen die Klebestreifen entfernt werden, um die Freigabe der Elektroden zu ermöglichen. Ein Ausschnitt aus einem so gefertigten System zeigt Abbildung 22. Auf diesem Bild ist gut zu erkennen, welchen Einfluss der Spin-Coating Prozess auf den elektrochromen Effekt hat. Die dunkleren Stellen (Rotationsachse des Spin-Coating Prozess) zeigen eine dickere elektrochrome Schicht und somit ein anderes Schaltverhalten. Zudem sieht man sehr gut, dass Verunreinigungen (z. B. Staubpartikel) auf dem Substrat zu Fließfehlern bei der Beschichtung führen. Dies sollte nicht die Regel sein, zeigt aber auf, unter welchen hohen Anforderungen sehr gute EC-Systeme produziert werden müssen.

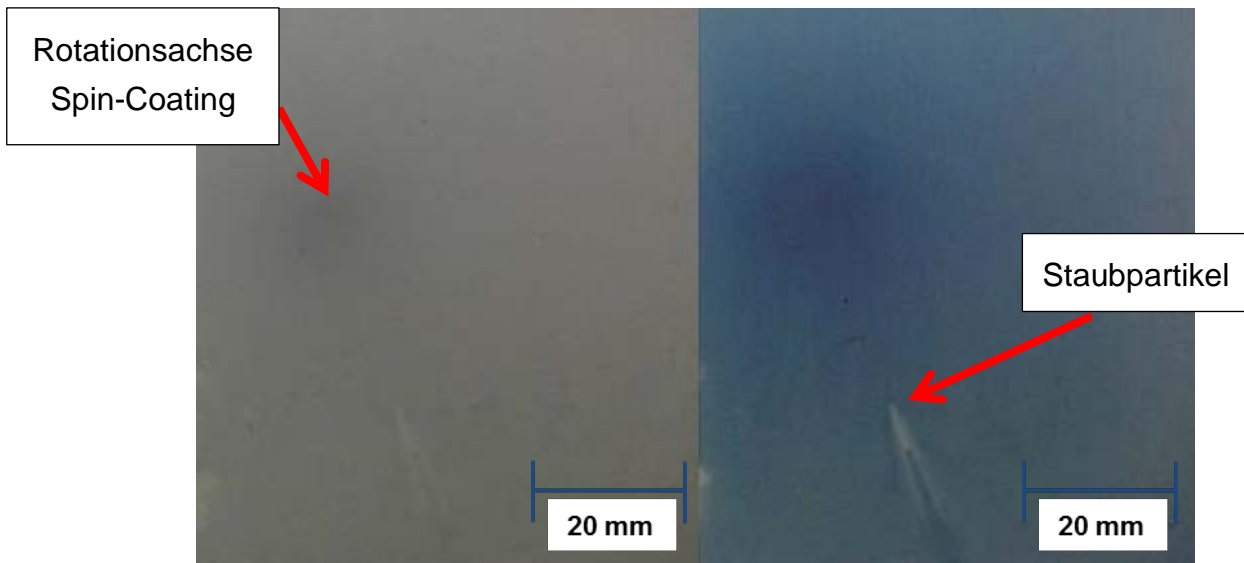


Abbildung 22: Ausschnitt Elektrochromes System, links im oxidierten rechts im reduzierten Zustand.

6.3.4 Kontinuierliche Fertigung

Die kontinuierlichen Fertigungsprozesse von Folie und Platte unterscheiden sich in der Materialzuführung, der Materialweiterführung und der Lagerung des Endproduktes, der elektrochromen Folie.

6.3.4.1 Elektrochrome Foliensysteme

Bei der Produktion von elektrochromen Folien werden z.B. zwei Foliencoils angeliefert. Die Extrusion sowie die Beschichtungen der Folien (Elektrode und Ionenspeicherschicht) erfolgen in diesem Beispiel hier extern. Die Coils werden wie in Abbildung 23 schematisch dargestellt angeordnet.

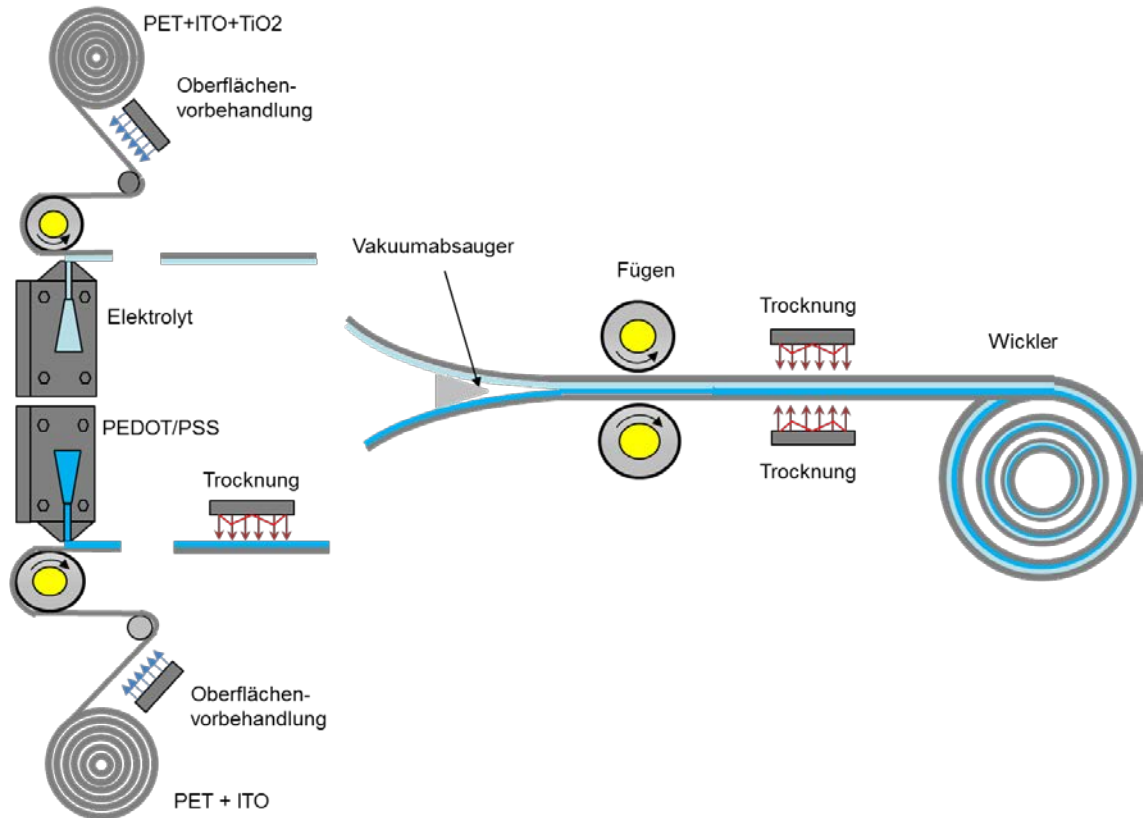


Abbildung 23: Kontinuierliche Herstellung von EC-Folien (Schema)

Im ersten Schritt werden die Folien abgewickelt und vorbehandelt, um beim späteren Beschichten eine bessere Haftung zu erreichen. Es ist darauf zu achten, dass die Elektrodenflächen entweder schon im externen Fertigungsprozess oder nach dem Abwickeln abgeklebt werden. Der Elektrolyt und die elektrochrome Schicht werden mittels Beschichtungsdüse aufgetragen. Abbildung 24 zeigt eine gleichmäßige PEDOT/PSS Schicht, die durch eine Düsenteknologie beschichtet wird.

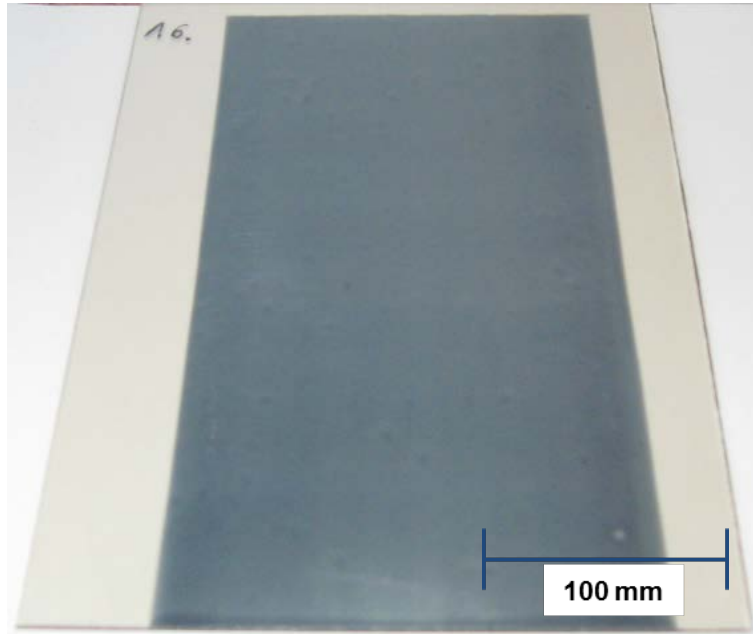


Abbildung 24: Auftrag von PEDOT/PSS mittels Düsentecnologie auf eine PC-ITO Platte

Die wässrige Elektrochrome Schicht muss getrocknet werden, bevor sie mit dem Elektrolyten gefügt wird. Beide Folien werden keilförmig in die Fügwalzen eingebracht. Um etwaige Lufteinschlüsse zu vermeiden, kann direkt vor dem Fügen eine Vakuumabsaugung angebracht werden. Die Folie durchläuft die Walzen und gelangt so in den Aushärteprozess. Dieser kann zeitlich durch Temperaturzuführung variiert werden. Nach der Funktionskontrolle wird die Folie wieder zu einem Coil aufgewickelt.

6.3.4.2 Elektrochrome Scheibensysteme

Bei der Herstellung von elektrochromen Platten (Wandstärke größer 2mm) werden die zu beschichtenden und zu fügenden Platten ebenfalls mit der Elektrode und der Ionenspeicherschicht extern beschichtet. Die Anlieferung erfolgt in Stapelform. Die Platten werden nacheinander auf einen Schlitten oder ein Förderband gegeben. Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, wird nach dem Abkleben der Elektrode zuerst die ITO-Schicht an ihrer Oberfläche vorbehandelt, um PEDOT/PSS gleichmäßig auftragen zu können. Ergebnisse zur Vorbehandlung sind in Kapitel 7.1 einzusehen.

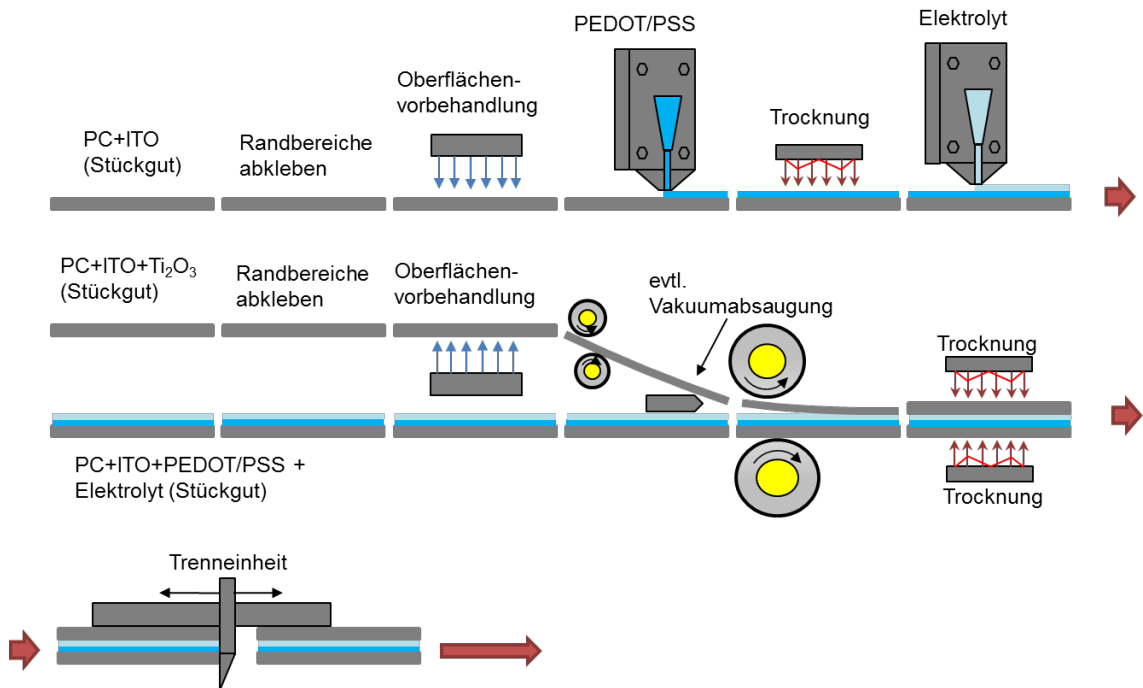


Abbildung 25: Kontinuierliche Herstellung von EC-Platten (Schema)

Der Auftrag des elektrochromen Materials erfolgt wie schon bei der Folie mittels Düsenbeschichtung und nachfolgender Trocknung. Der Elektrolyt wird ebenfalls durch eine Beschichtungsdüse auf das elektrochrome Material aufgetragen. Der nun folgende Fügeprozess ähnelt dem der Folienproduktion sehr. Der einzige Unterschied ist die Zuführung der Platte mit der Ionenspeicherschicht. Diese gestaltet sich schwieriger, da die Walzen so positioniert werden müssen, dass eine keilförmige Zuführung möglich ist. Dies ist wichtig, um eventuelle Lufteinschlüsse durch planparalleles Auflegen zu vermeiden. Danach folgt die Trocknung bzw. Aushärtung des Systems sowie die Konfektionierung.

Abbildung 26 zeigt, wie eine vollautomatisierte Beschichtungsanlage mit Robotertechnik aussehen kann. Im unteren Teil der Abbildung ist die Laboranlage des IfW dargestellt; mit von links nach rechts folgenden Einzelanlagen: Oberflächenvorbehandlung, Beschichtungsanlage, IR-Strahler zur Trocknung der Beschichtung und einem Kalander, der als Fügevorrichtung dient.

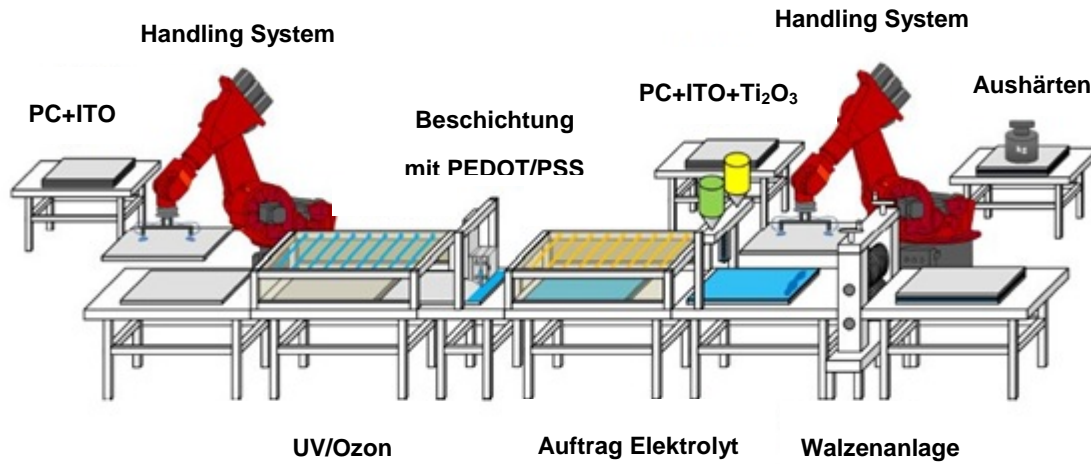


Abbildung 26: Beschichtungsanlage für elektrochrome Systeme (oben vollautomatisiert, unten Laboranlage am IfW)

Ein mit dieser Anlage hergestelltes EC-System ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Abmaße betragen 200 x 300 mm.

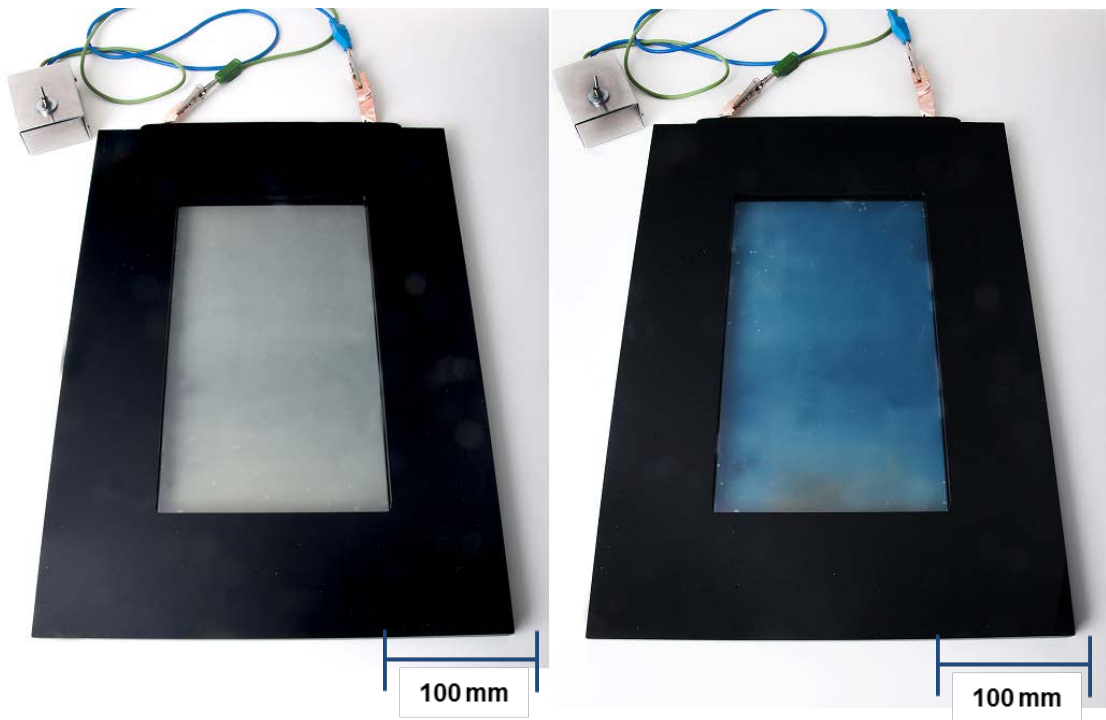


Abbildung 27: EC-System (kontinuierlich gefertigt)

7 Beeinflussung der Eigenschaften des EC- Systems in Folge des Herstellprozesses

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Oberflächenvorbehandlung für die Beschichtungsprozesse, die thermische Belastung der Einzelschichten sowie die thermische Umformung der Einzelschichten und des Elektrochromen Systems aufgezeigt. Abschließend wird auf die Funktion einer dreidimensional thermisch geformten elektrochromen Scheibe eingegangen.

7.1 Oberflächenvorbehandlung der einzelnen Schichten

Das Elektrochrome System ist optisch und alterungsbedingt sehr anfällig gegen Fremdpartikel. Diese können neben kleinsten Staubpartikeln auch Flüssigkeiten und Feststoffe sein. Deshalb muss vor jeder Beschichtung ein Reinigungsprozess erfolgen, um ein optimales Ergebnis erzeugen zu können.

Des Weiteren ist das Auftragen der einzelnen Schichten ohne Vorbehandlung (Oberflächenaktivierung) oftmals nicht möglich. Im Folgenden werden die jeweiligen Möglichkeiten vorgestellt.

Die Entfernung von Verschmutzungen auf dem Substrat ist das Ziel einer Reinigung. Als Beispiele für Verschmutzungen seien hier Fette, Späne, Staub und Bakterien genannt. Das Reinigen wird zuerst mechanisch (Abwischen, Abspritzen) und danach chemisch-physikalisch (wasserbasierte Reinigungsmittel und organische Lösungsmittel) durchgeführt. [139]

Bezogen auf das hier betrachtete Elektrochrome System muss beim Reinigen der PEDOT/PSS-Schicht auf ein Nassverfahren verzichtet werden. Die Gefahr des Ablösens ist gegeben. Auch bei der Vorbehandlung des Polycarbonats darf nicht jedes Lösungsmittel verwendet werden.

Neben der Reinigung spielt die Aktivierung von unpolaren Oberflächen eine entscheidende Rolle für einen erfolgreichen Beschichtungsprozess. Vor allem wasserbasierte Systeme neigen zur Tropfenbildung durch die hohe

Oberflächenspannung. Dies gilt speziell für die PEDOT/PSS-Beschichtung auf der ITO-Schicht. Abhilfe können hier verschiedene Verfahren leisten, wie z. B. Corona-Vorbehandlung, Fluorierung, Plasma-Technologie, Beflammen und Fotooxidation (UV-Bestrahlung). [97]

Näher betrachtet wird hier die UV-Vorbehandlung, da sie gegenüber den anderen Verfahren anlagentechnisch kostengünstiger ist, nahezu keine Wärmeeinbringung auf die Oberfläche hat und der Vorteil der Aktivierung dreidimensionaler Oberflächen existiert. [97] Ein Nachteil ist die relativ lange Aktivierungsdauer im Vergleich zu den anderen Aktivierungsmöglichkeiten.

Das ITO-beschichtete Substrat wird in eine UV-Bestrahlungskammer gelegt, in der es einer UV-C Strahlung mit 184 nm Wellenlänge ausgesetzt ist. Dabei erzeugt das UV-C Licht eine chemische Reaktion an der Oberfläche der Probe, durch die es zu einer Oxidation von oberflächlichen organischen Verunreinigungen kommt. Diese Oxidation ist durch die Spaltung von Sauerstoffmolekülen durch das UV Licht und die damit verbundene Bildung von Ozon (O_3) zu erklären. Dieses Ozon wird dann wiederum zu hochreaktiven freien Sauerstoffradikalen aufgespalten, welches die organischen Moleküle an der Probenoberfläche oxidieren lässt. Dabei entstehendes H_2O und CO_2 werden von der Oberfläche desorbiert.

Ein weiterer Effekt des UV Lichts liegt in der Oberflächenmodifikation oder Oberflächenaktivierung. Dabei werden die Adhäsionskräfte an der Oberfläche verstärkt - ein positiver Effekt, der die Benetzbarkeit der Oberfläche deutlich erhöht. Zurückzuführen ist das auf die Bildung von Radikalen (wie $*OH$, COO^* , CO^* und $*COOH$) auf der Oberfläche, die zu genannter Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften und letztendlich zu einem besserem Auftragen der elektrochromen Schicht führen. [140]

Exemplarisch ist in Abbildung 28 dargestellt, wie sich der Kontaktwinkel (Erläuterungen zu Kontaktwinkelmessungen im Anhang) von PEDOT/PSS auf ITO bei einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde verringert. Auch die Formulierungen von PEDOT/PSS zeigen gleiches Verhalten auf.

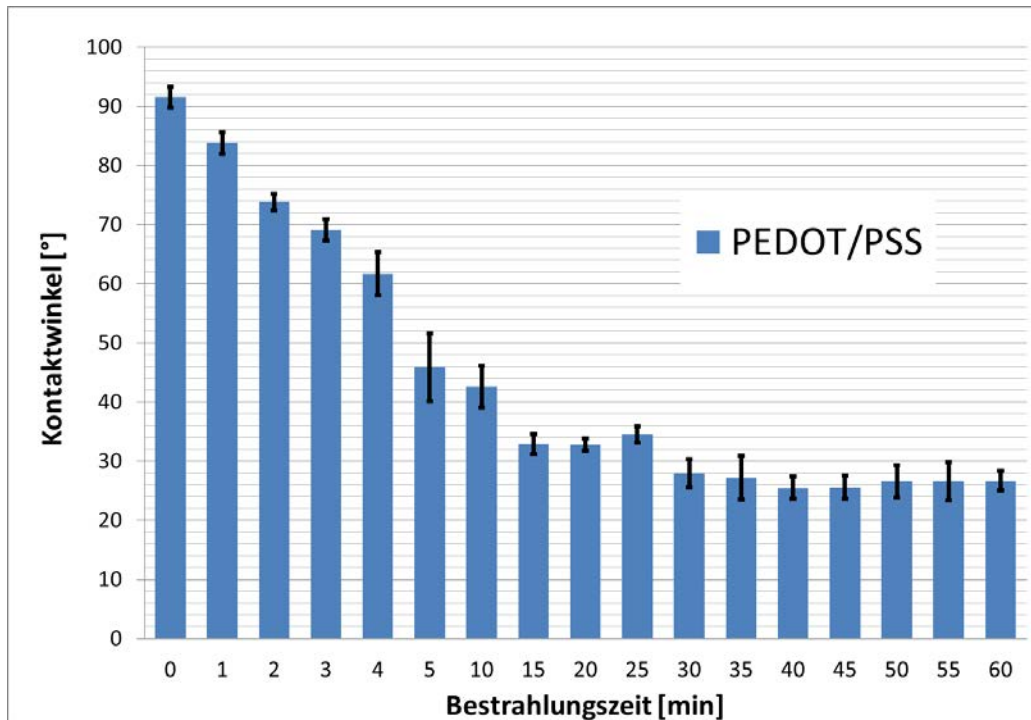


Abbildung 28: Kontaktwinkel von PEDOT/PSS über der Bestrahlungsdauer durch UV-Licht

Abbildung 29 zeigt am Originalbild des Kontaktwinkelmessgerätes die Abnahme des Kontaktwinkels von PEDOT/PSS nach der Beschichtung auf eine UV vorbehandelte Platte.

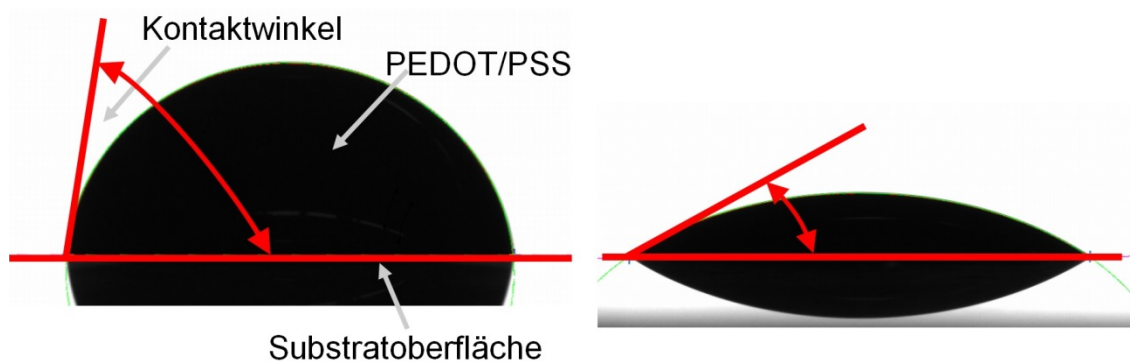


Abbildung 29: Kontaktwinkel am Originalbild des Messgerätes (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung)

Der Einfluss der Vorbehandlung im realen Beschichtungsfall ist in Abbildung 30 erkennbar. Links ist ein PEDOT/PSS-Auftrag auf eine nicht vorbehandelte Platte zu sehen, rechts der PEDOT/PSS-Auftrag auf eine vorbehandelte Platte mit einer Bestrahlungsdauer von länger als 15 Minuten.

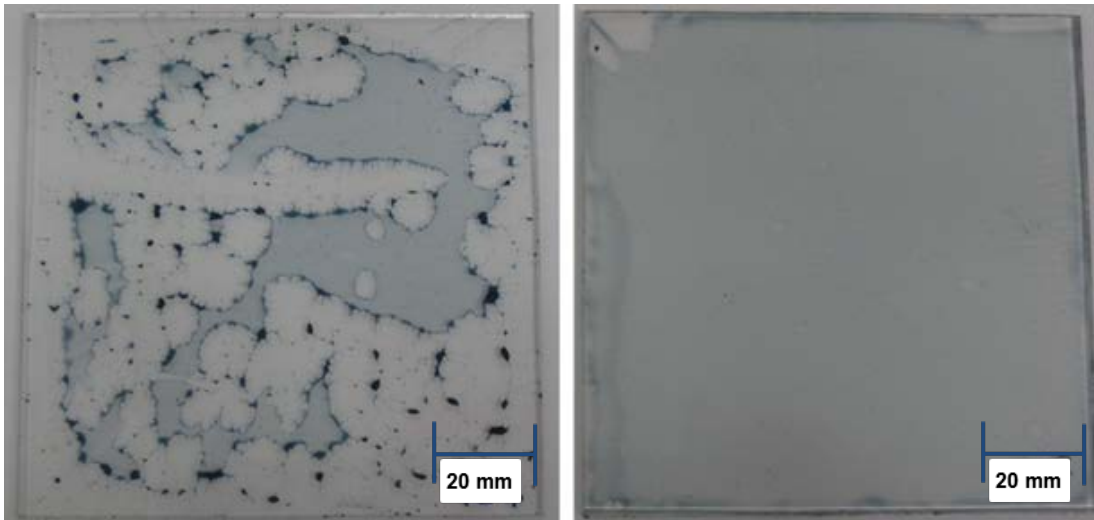


Abbildung 30: Einfluss der UV-Vorbehandlung auf die Beschichtungsqualität von ITO-beschichteten PC Platten (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung)

Die Oberflächenaktivierung durch UV-C Strahlung wird vorrangig zur Beschichtung der ITO-Schicht mit PEDOT/PSS angewendet. Die weiteren Schichten benötigen keine spezielle Oberflächenvorbehandlung.

7.2 Thermische Belastung der Einzelschichten

Das Verhalten der einzelnen Schichten unter Temperatureinfluss ist interessant für den Umformprozess und die Funktion des Elektrochromen Systems. Im Folgenden wird das Verhalten der Einzelschichten bei Trocknungs- und Umformtemperatur von Polycarbonat (Substrat) beschrieben.

7.2.1 Indiumzinnoxid (Elektrode)

Die Aufnahme in Abbildung 31 zeigt die ITO-Beschichtung auf Polycarbonat vor der thermischen Behandlung. Es sind keine Schädigungen zu erkennen. Der rote Pfeil zeigt in Abbildung 31, Abbildung 32 und Abbildung 33 auf die gleiche Stelle nach den verschiedenen Temperierungen bei einer 500-fachen Vergrößerung.



Abbildung 31: PC-ITO im Anlieferungszustand

Abbildung 32 demonstriert an der markierten Stelle, dass sich nach dem Trocknen (3 Std. bei 90°C) des Polycarbonats die Oberfläche des ITO verändert hat. Es sind Risse entstanden, die sogenannte Kacheln bilden.

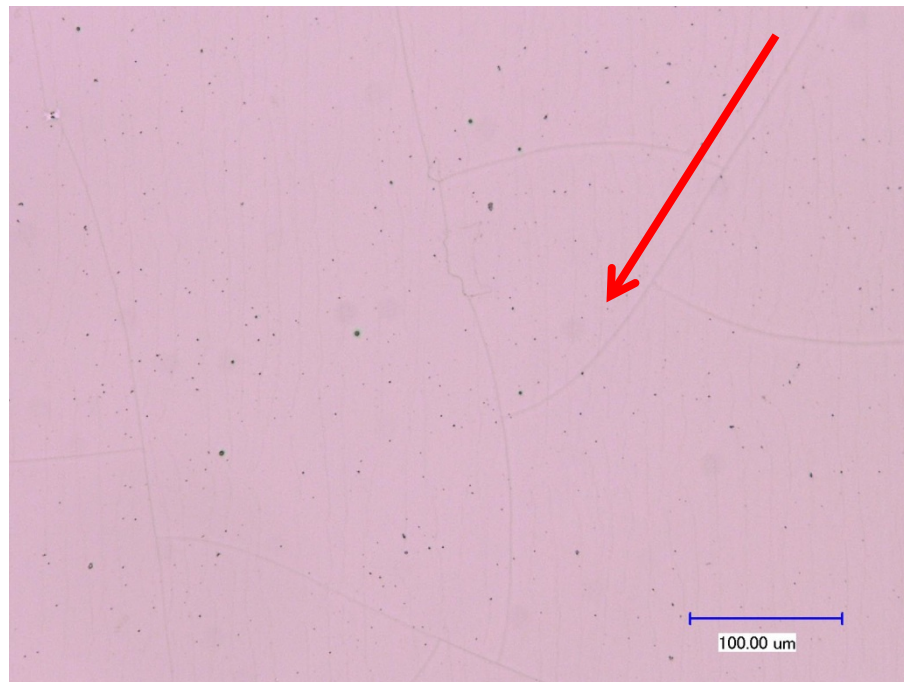


Abbildung 32: PC-ITO nach dem Trocknen (500-fache Vergrößerung)

Nach dem Erwärmen auf 180°C für 90 s entstehen weitere Risse. Im markierten Bereich sind die bisherigen Risse erhalten geblieben, zu sehen in Abbildung 33. Zudem sind im Bereich der einzelnen Kacheln weitere Risse entstanden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen in [141] vorgestellten Mikroskopieaufnahmen von ITO-Beschichtungen unter biaxialem Spannungseinfluss. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten α von ITO und PC (ca. 10 x höher als ITO) entstehen diese Spannungen in der Grenzschicht [142].



Abbildung 33: PC-ITO bei Umformtemperatur (500-fache Vergrößerung)

Dieses Ergebnis ist darüber hinaus auch im gestiegenen Oberflächenwiderstand erkennbar, sowohl für das Trocknen wie auch für das Erwärmen auf Umformtemperatur. Beim Trocknen gibt es einen leichten Anstieg des Widerstandes. Nach dem Aufheizen ist ein qualitativ deutlicher Anstieg zu erkennen, beides zu sehen in Abbildung 34. Es wurden 3 Messungen (a, b und c) auf einer Probe durchgeführt.

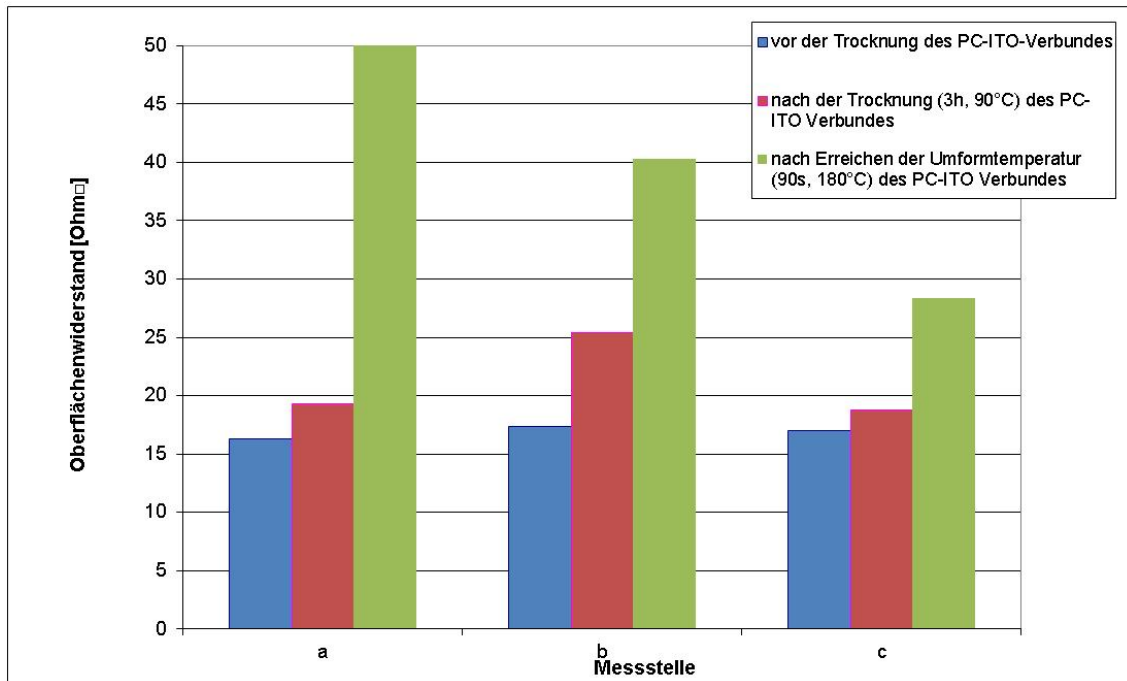


Abbildung 34: Oberflächenwiderstandswerte nach dem Trocknen des Polycarbonats und nach Erreichen der Umformtemperatur

Die Leitfähigkeit der ITO-Schicht sinkt durch die Risse, die nach Wärmeeintrag entstanden sind. Das Potential einer elektrochromen Zelle wird seitlich über die Elektroden erzeugt, so dass die Flussrichtung der Elektronen horizontal durch das Material verläuft. Jeder Riss in der Beschichtung stellt somit eine Behinderung dar. Dieses Verhalten beschreibt auch Königer in [73] für ITO-beschichtete Folien unter oszillatorischer Biegebelastung.

7.2.2 Ditantrioxid (Ti_2O_3 , Ionenspeicherschicht)

Die Betrachtung der Einzelschichten wird mit Ditantrioxid (Ti_2O_3) fortgesetzt. Die Proben aus PC sind mit einer 100 nm dicken Schicht Ditantrioxid beschichtet. Zur Begutachtung kann lediglich die Oberflächenstruktur herangezogen werden, da Titanoxide nur schwach leitend sind. Die Oberfläche im Ausgangszustand bei 500-facher Vergrößerung, dargestellt in Abbildung 35, zeigt eine Oberfläche ohne Störungen.



Abbildung 35: Ausgangszustand Ti₂O₃

Abbildung 36 zeigt die Oberfläche nach der Trocknung von PC (90°C bei 3 Stunden). Es haben sich Risse gebildet, wodurch ein ähnliches Verhalten wie bei den ITO-Schichten zu konstatieren ist. Die so entstandenen Kacheln sind von der Fläche kleiner als die beim ITO. Eine Teilung der Kacheln nach Erreichen der Umformtemperatur ist ebenfalls festzustellen (Abbildung 37). Der rote Pfeil in beiden Abbildungen zeigt exemplarisch die gleiche Stelle.

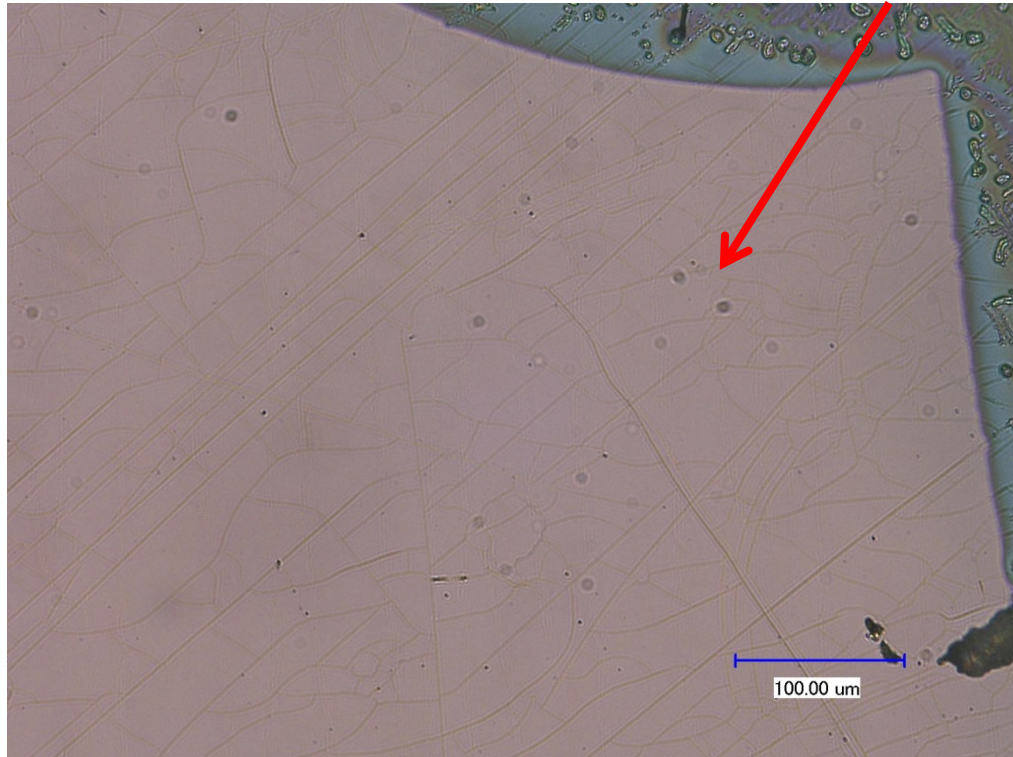


Abbildung 36: Ti_2O_3 nach Trocknen bei 90°C für 3 Stunden

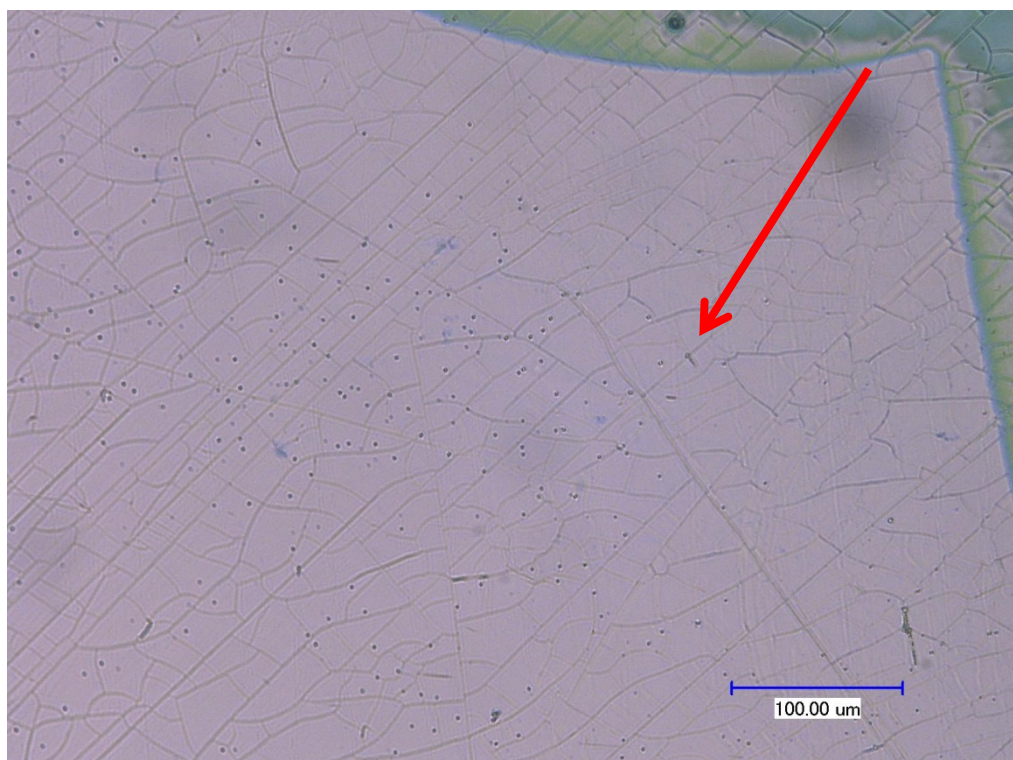


Abbildung 37: Ti_2O_3 nach 180°C Temperaturbelastung

Die Risse in der Ionenspeicher-Schicht haben gemäß Abbildung 38 weniger Auswirkungen auf das EC-System, da die Fließrichtung der Elektronen (blauer Pfeil) und der Kationen (roter Pfeil) vertikal ist und somit entlang der Risse stattfindet. Die Ionen lagern sich über die Oberfläche ein, dafür ist die Größe der Oberfläche wichtig. Diese wird aber nur gering beeinflusst, da die Rissfläche bezogen auf die Oberfläche minimal ist.

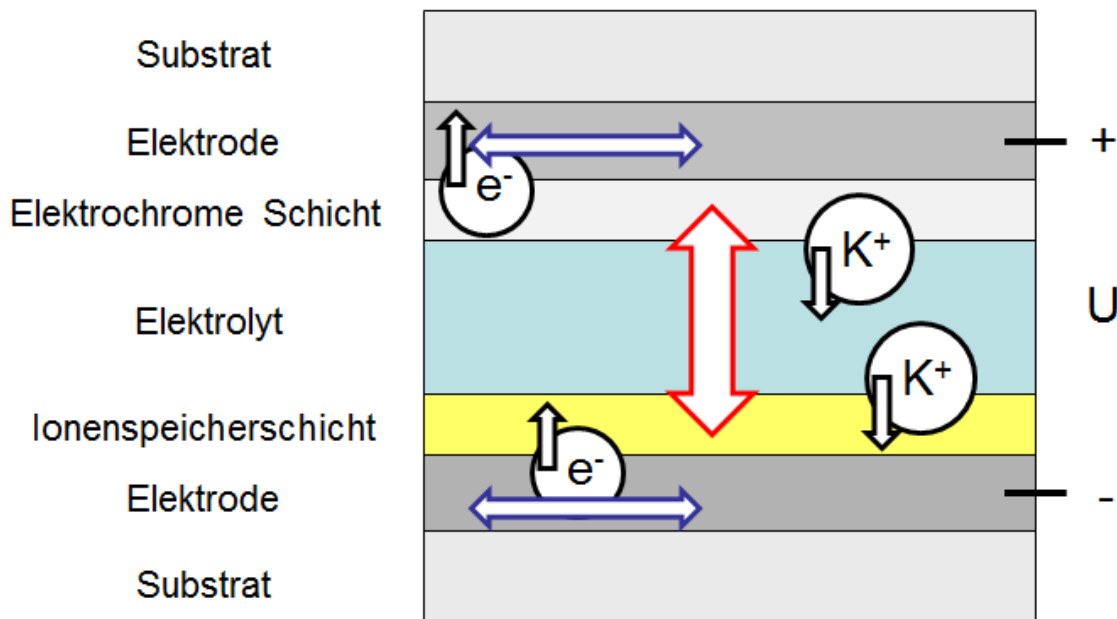


Abbildung 38: Bewegung der Elektronen e^- und Kationen K^+ im EC-System

7.2.3 PEDOT/PSS (elektrochrome Schicht)

Abbildung 39 zeigt die drei eingesetzten elektrochromen Materialien nach der Temperierung von 3 Std. bei 90°C und 5 min bei 180°C . Das reine PEDOT/PSS (a) sowie dessen Formulierung Clevios F PVA (c) zeigen keine Schädigungen an der Oberfläche. Das eigens formulierte PEDOT/PSS bildet durch die Trocknung und Erwärmung dunklere Bereiche aus, was einen negativen Einfluss auf die Qualität der Oberfläche zur Folge hat. Ursache hierfür kann der geringere Anteil an Surfynol 104E sein, der zusätzlich in der Formulierung enthalten ist.

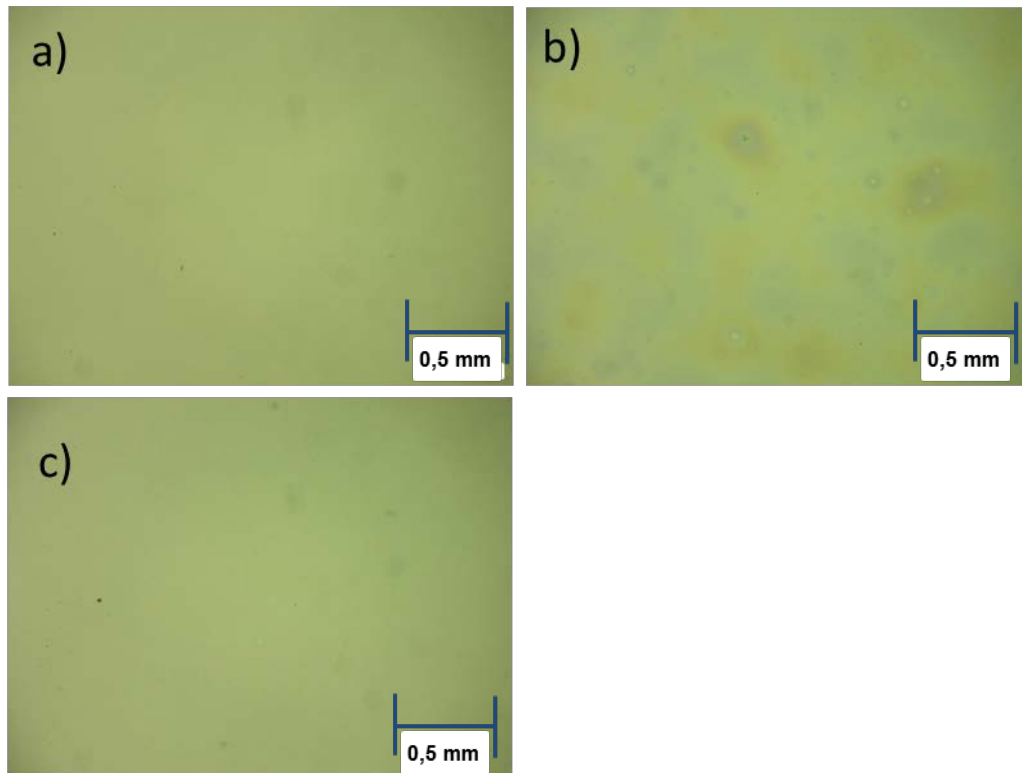


Abbildung 39: Aufnahme der Oberfläche von a) PEDOT/PSS, b) PEDOT/PSS formuliert und c) Clevios F PVA nach einer Temperierung mit 180°C

7.2.4 Polyelektrolyt und Polymerelektrolyt

Bei Erreichen der Trocknungstemperatur von Polycarbonat bilden sich im Polyelektrolyten Blasen aus. Dieses Verhalten kann mittels einer DSC-Analyse, zu sehen in Abbildung 40, belegt werden. Im Bereich von ca. 70°-140°C werden exotherme Wärmeströme ermittelt, was zum einen auf das Lösungsmittel Aceton (für die Herstellung benötigt) und zum anderen auf enthaltenes Wasser zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Erkenntnis fällt ein EC-System mit einem Polyelektrolyten für die thermische Umformung aus.

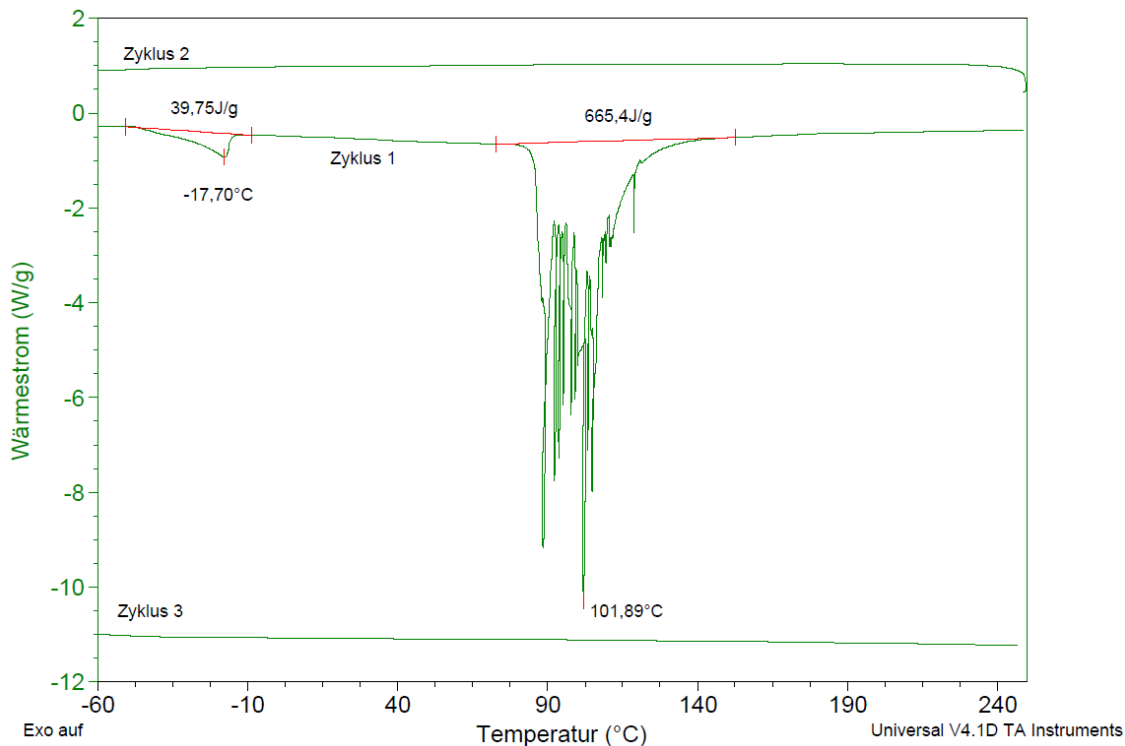


Abbildung 40: DSC des eingesetzten Polyelektrolyten

Der Elektrolyt auf Basis von Polyurethan (PUR) zeigt hingegen bei Temperaturen bis 100°C keine optischen Veränderungen. Auch mittels DSC, Abbildung 41, können im Bereich bis 100°C keine signifikanten Veränderungen registriert werden, wenn die erste Aufheizfahrt (Zyklus 1) mit der zweiten Aufheizfahrt (Zyklus 3) verglichen wird. Ab Temperaturen von 120°C geht der Elektrolyt in einen Schmelzestand über. Hinsichtlich des Thermoformens ist dies aber unbedenklich, da der Elektrolyt gekapselt im EC-System vorliegt. Weitere Beobachtungen zeigen aber auch eine Blasenbildung im Elektrolyten, die sowohl die Transparenz als auch die elektrochrome Funktion beeinträchtigen (s. a. Abbildung 59). Verglichen mit dem Polyelektrolyten tritt diese aber weniger stark auf. Ursache hierfür kann eingelagertes Wasser und das Reaktionsprodukt Kohlendioxid aus der PUR-Herstellung sein. Die DSC-Analyse zeigt dieses Verhalten auch im rot eingekreisten Bereich in Abbildung 41.

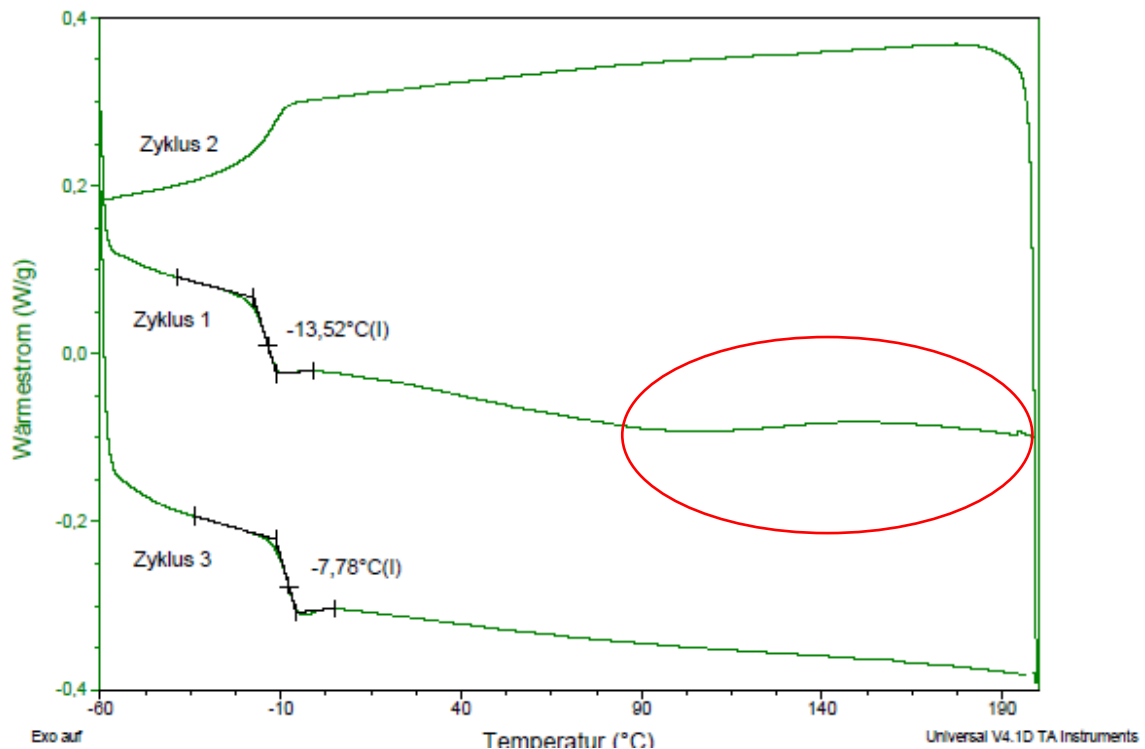


Abbildung 41: DSC-Analyse für den Elektrolyten auf Basis von PUR

7.3 Umformen der einzelnen Schichten

Die verschiedenen Schichten im Elektrochromen System werden bezüglich ihrer thermischen Umformbarkeit beurteilt. Als Substrat dient PC, das bei einer Umformtemperatur von 180°C die besten Umformeigenschaften zeigt. Die einzelnen Schichten werden optisch bewertet. Zusätzlich wird ITO auf die elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Bei den eingesetzten Materialien spielt die thermische Ausdehnung eine entscheidende Rolle, da sie sich im späteren Verbund unter Temperatur unterschiedlich ausdehnen. Die optische Bewertung findet mittels Auflichtmikroskopie statt. In Abbildung 42 wird exemplarisch die Problemstellung beim Thermoformen des EC-Systems am Beispiel von PC-ITO Verbunden dargestellt. ITO wird sowohl gestreckt und gestaucht, was mit den eingezeichneten Spannungsverläufen verdeutlicht werden soll. Die qualitative Darstellung der Spannungsverläufe findet unter Berücksichtigung thermischer Ausdehnung statt.

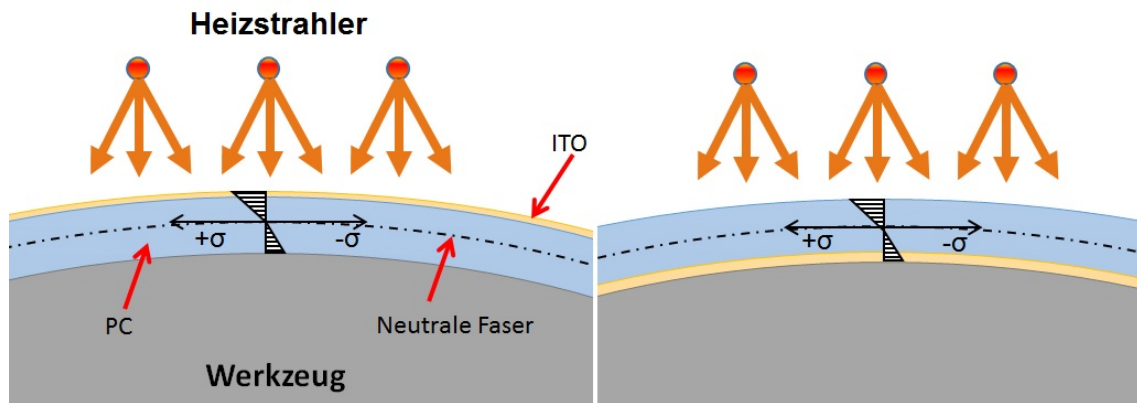


Abbildung 42: Schematische Darstellung des Thermoformens von ITO-beschichteten PC-Platten (links gestreckter ITO-Schicht oben, rechts mit gestauchter ITO-Schicht)

PEDOT/PSS und Titanoxid werden beim Umformen des EC-System entweder gestreckt oder gestaucht. Die neutrale Faser verläuft in der Elektrolytschicht.

7.3.1 Leitfähige Schicht Indiumzinnoxid (ITO)

Die Oberfläche der umgeformten ITO-Schicht zeigt die aus Kapitel 7.2.1 bekannte Rissstruktur, die hier aber stärker ausgeprägt ist. Dies ist auf den Umformprozess zurückzuführen. In Abbildung 43 ist eine umgeformte ITO-Schicht bei einem Umformradius von 1000 mm zu sehen. Diese Schicht wurde in Biegerichtung gestaucht, da in waagerechter Richtung die Kacheln aneinander liegen. In senkrechter Richtung hat die Wärmeausdehnung des PC die Kacheln voneinander entfernt. Abbildung 44 zeigt ebenfalls eine ITO-Schicht bei einem Umformradius von 1000 mm. Diese wurde beim Umformen gestreckt. Die Kacheln weisen auf dem Bild in Biegerichtung (waagrecht) und quer dazu einen Abstand zueinander auf.

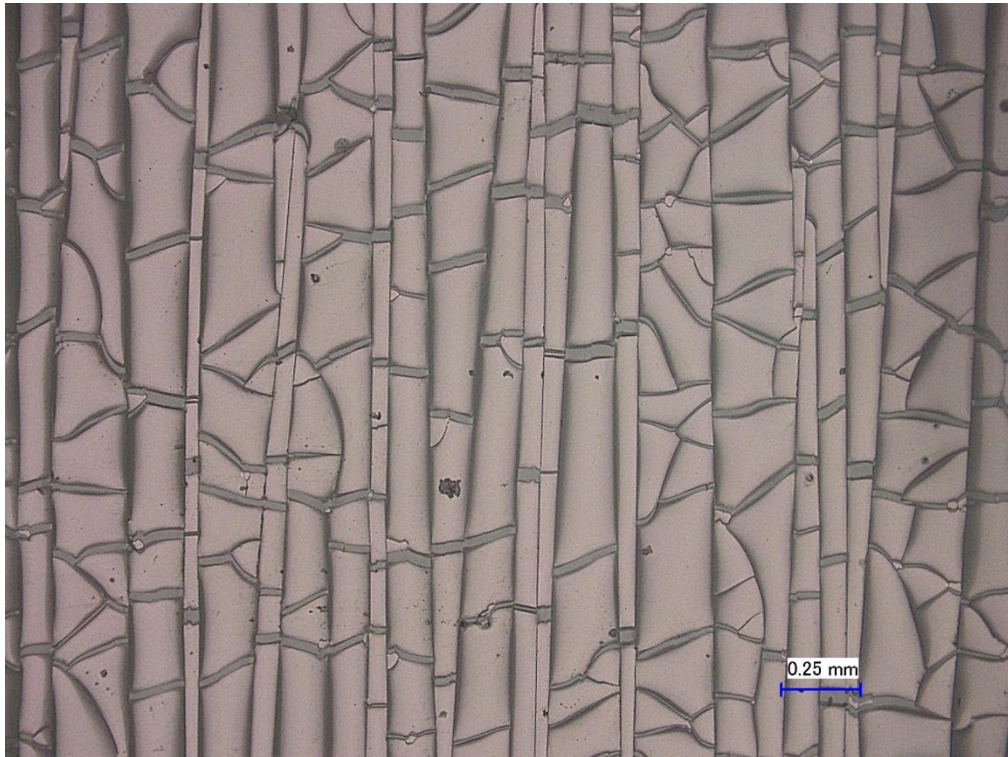


Abbildung 43: Mikroskopaufnahme einer gestauchten umgeformten ITO-Schicht (Radius 1000, 100-fache Auflösung)

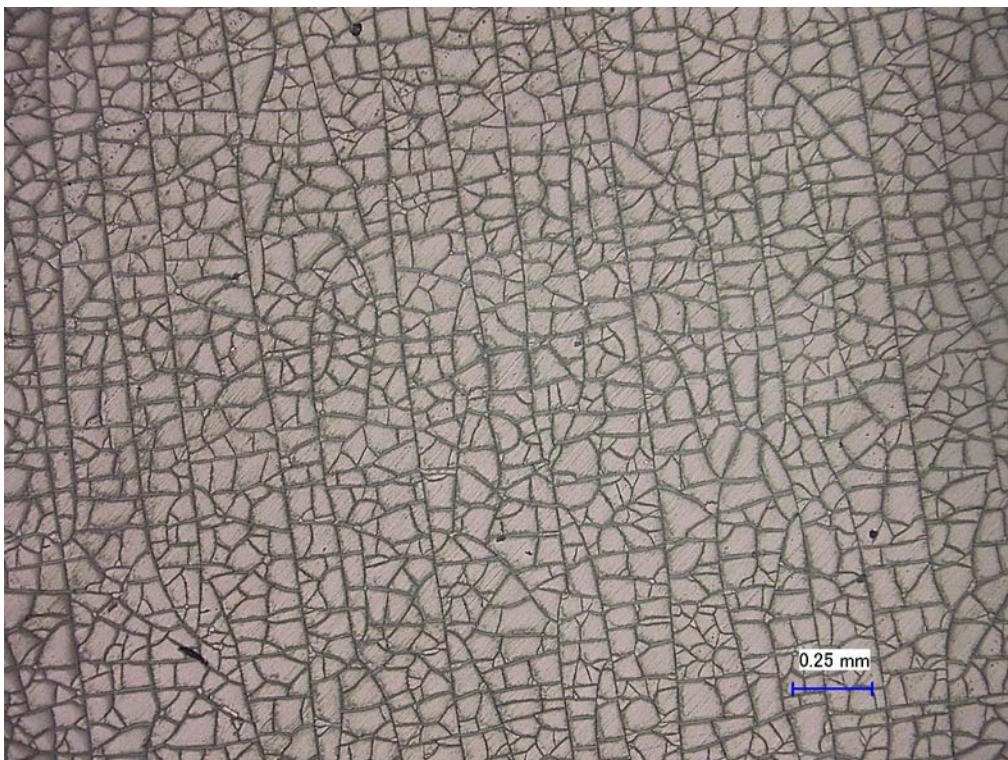


Abbildung 44: Mikroskopaufnahme von einer gestreckten umgeformten ITO-Schicht (Radius 1000, 100-fache Auflösung)

Die Werte für den Oberflächenwiderstand sind in Abbildung 45 dargestellt. Die blauen Balken zeigen den Wert für die gestreckte, die roten Balken den Wert für die gestauchte ITO-Schicht bei verschiedenen Umformradien an. Verglichen mit den Werten aus Abbildung 34 ist gegenüber dem auf Umformtemperatur temperierten Schichtverbund eine weitere Erhöhung des Oberflächenwiderstandes erkennbar.

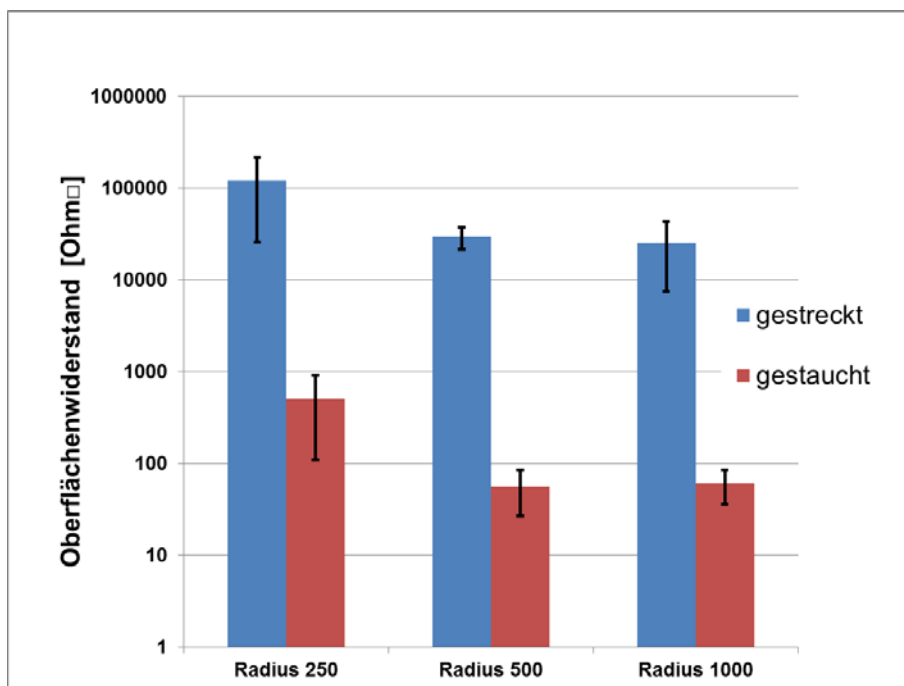


Abbildung 45: Oberflächenwiderstand der thermogeformten ITO-Schicht

Durch die Stauchung erfolgt ein Anliegen der Rissflächen, bei der Streckung bilden sich die Risse keilförmig aus, so dass am Grund der Schicht noch Kontakt zwischen den Kacheln vorhanden ist. Dies erklärt den Umstand, dass bei den gestauchten Schichten im Gegensatz zu den gestreckten, eine höhere Leitfähigkeit erkenntlich ist. Weiterhin bildet der Riss einen neuen elektrischen Widerstand aus, der die Elektronenbeweglichkeit vermindert. Abbildung 46 zeigt dies schematisch.

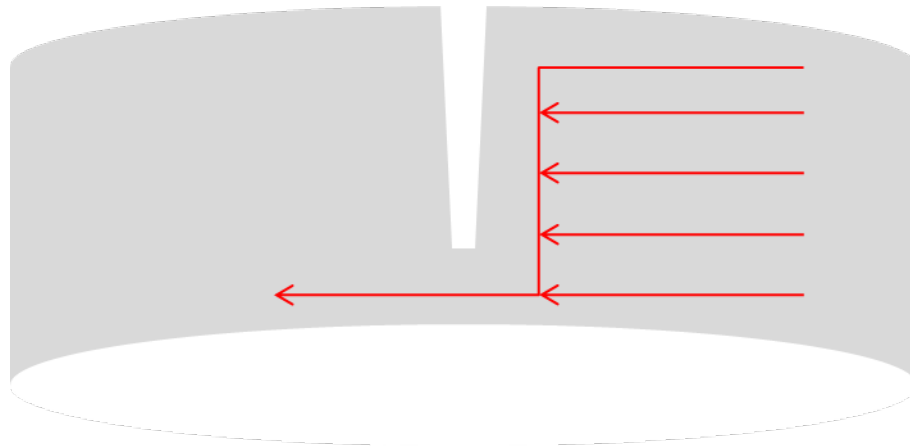


Abbildung 46: schematische Darstellung der Elektronenbewegung (rote Pfeile) in einer ITO-Schicht (grau) mit Rissen

7.3.2 Ionenspeicherschicht Ditantrioxid (Ti_2O_3)

Das Ti_2O_3 -beschichtete Polycarbonat verhält sich beim Umformen ähnlich der ITO-Schicht. Abbildung 47 bekräftigt diese Aussage. Bei gleichem Umformradius zeigt die Oberfläche deutliche Rissstrukturen und eine deutlich höhere Anzahl an Kacheln als beim ITO.

Im Vergleich zum Versuch des Temperatureinflusses ohne Thermoformen bei Ti_2O_3 ist die Kachelbildung viel intensiver ausgeprägt, da sich viele kleine Kacheln bilden. Zudem hat sich wie auch beim ITO die Rissstruktur stärker ausgebildet. Gründe dafür sind der Formradius und die Position des Ti_2O_3 beim Formvorgang.

Folgend daraus gilt für das EC-System weiterhin die Aussage, wie in Abbildung 38 dargestellt, dass sich die Kationen über die Oberfläche einlagern und somit die Risse keinen starken Einfluss auf die Funktion haben.

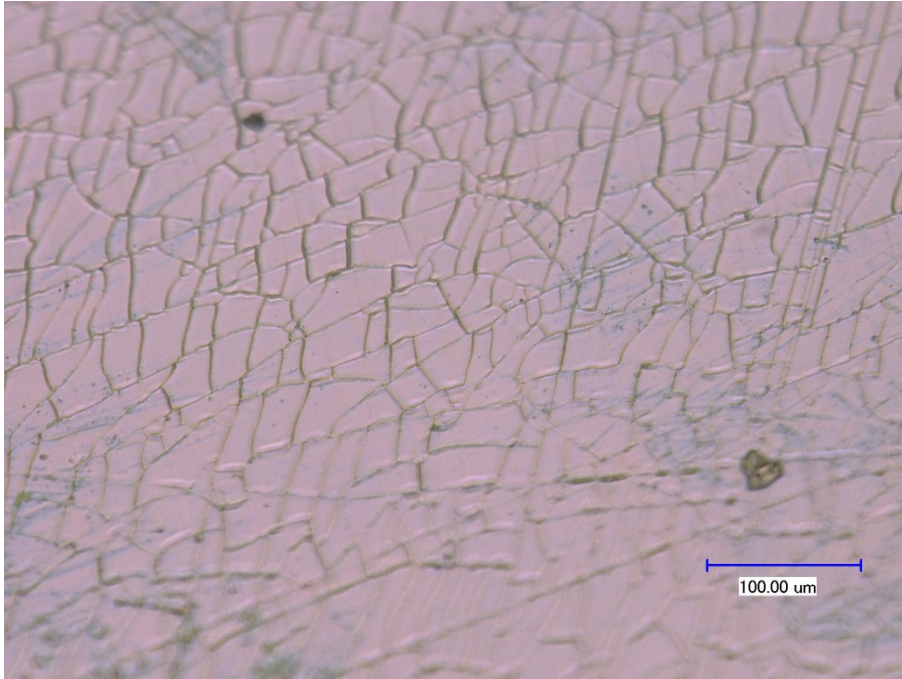


Abbildung 47: Aufnahme von Ti_2O_3 nach dem Thermoformen (500-fache Vergrößerung)

7.3.3 Elektrochrome Schicht PEDOT/PSS

Das Thermoformen von Clevios F PVA, einer Formulierung von PEDOT/PSS, ist möglich. Schädigungen an der Oberfläche sind weder mit bloßen Augen noch in den Mikroskopieaufnahmen erkennbar. Abbildung 48 zeigt eine thermogeformte Clevios F PVA Oberfläche mit einem Umformradius von 500mm. Die Haftung zwischen dem Clevios F PVA und dem PC ist nach dem Thermoformen vorhanden. Es sind weder Ablösungen noch Risse in der Schicht festzustellen.

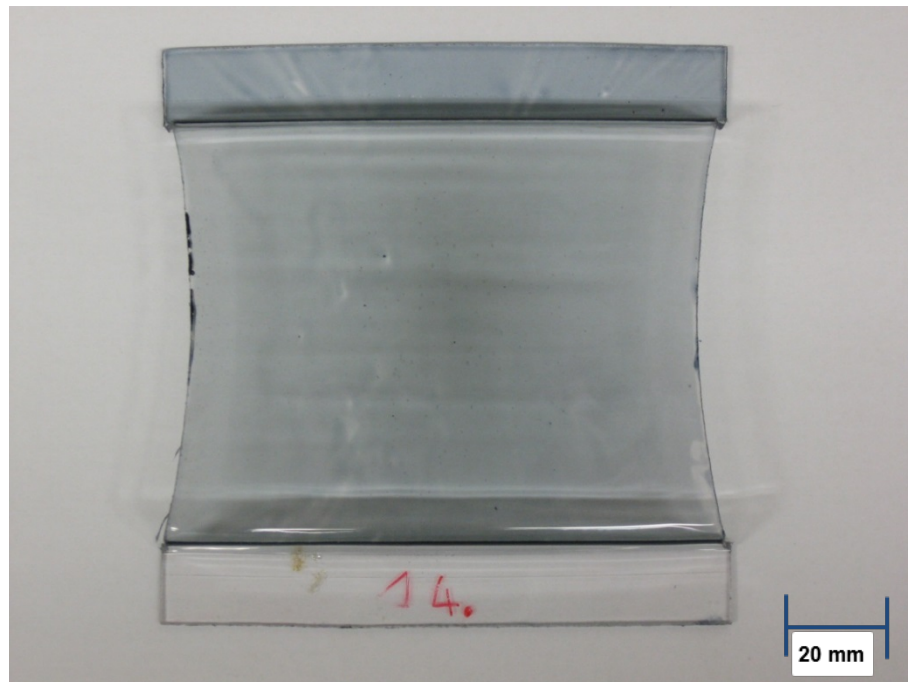


Abbildung 48: PC-Platte mit Clevios F PVA nach dem Thermoformen

Abbildung 50 zeigt die Mikroskopaufnahmen in 100-facher Vergrößerung vor und nach dem Umformprozess. Vergleicht man beide Aufnahmen, so ist eine Beschädigung der Struktur von Clevios F PVA nicht zu erkennen. Lediglich die Farbe der Oberfläche wird dunkler, dies deckt sich auch mit den Ergebnissen aus Kapitel 8.2.

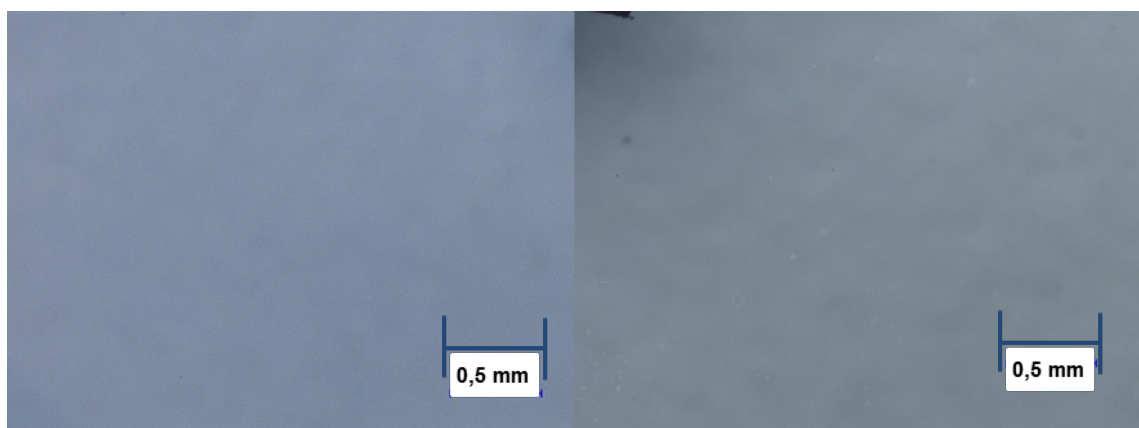


Abbildung 49: Mikroskopaufnahme der Clevios F PVA Oberfläche vor dem Thermoformen (links) und nach dem Thermoformen (rechts)

Der Umformradius der hier beschriebenen Probe 14 beträgt 500 mm. Gleiche Ergebnisse wurden bei Umformradien bis 3000 mm festgestellt. Werden diese Ergebnisse mit reinem PEDOT/PSS verglichen, so sind deutliche Unterschiede in der Oberflächenstruktur zu erkennen.

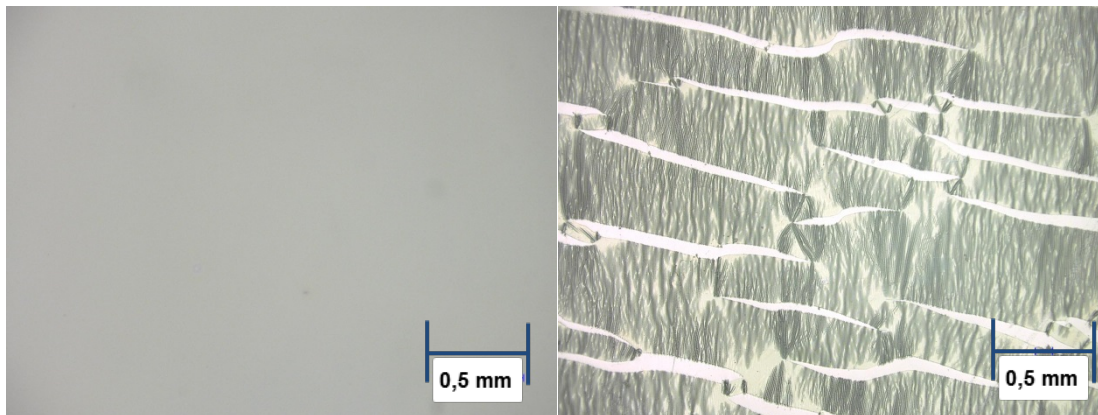


Abbildung 50: Oberfläche von PEDOT/PSS, links: vor dem Umformen, rechts: nach dem Umformen

Abbildung 50 zeigt reines PEDOT/PSS vor dem Thermoformen auf der linken und geformtes PEDOT/PSS auf der rechten Seite. Sichtbar sind Risse sowie wellenförmige Anhäufungen. Zudem kann ein Ablösen der PEDOT/PSS-Schicht vom Polycarbonat festgestellt werden. Im Gegensatz zum Clevios F PVA scheint reines PEDOT/PSS für das Thermoformen ungeeignet zu sein. Es ist nicht dehnbar und haftet nach dem Umformprozess nicht ausreichend auf Polycarbonat. Grund hierfür ist das eingesetzte PVA, was zum einen ein guter Schichtbildner ist und zum anderen gute elastische Eigenschaften besitzt.

7.3.4 Elektrolyt aus Polyurethan (PUR)

Das Umformen der Elektrolytschicht aus PUR wird mit Proben durchgeführt, in denen das PUR zwischen zwei PC-Hälften eingebettet wird. Das entspricht auch dem späteren Umformen der elektrochromen Zelle. Problematisch ist die Temperaturführung bei PUR. Wie in Kapitel 7.2.4 beschrieben, gibt es ab ca. 120°C eine Blasenbildung. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch beim Thermoformen. Eine Vortrocknung des PUR bei dessen Herstellung sowie eine Trocknung des Probenverbundes können hier Abhilfe schaffen. Dazu führt eine

Verringerung der Aufheizzeit und somit eine Verringerung der Umformtemperatur auch zu einem Vermeiden der Blasen. Abbildung 59 in Kapitel 7.4.2 verdeutlicht an einer geschalteten elektrochromen Zelle die Blasenbildung beim Thermoformvorgang.

7.4 Thermoformen von elektrochromen Zellen

Die Umformung des Elektrochromen Systems erfolgt in zwei Varianten. Da, wie in Kapitel 7.3.4 beschrieben, der Elektrolyt zu einer Blasenbildung neigt, werden bei der ersten Variante die Zellenhälften (Halbzeuge) einzeln umgeformt und später über den Elektrolyten gefügt. Die zweite Variante ist die Umformung des Gesamtsystems. Diese gestaltet sich durch die im vorigen Kapitel beschriebene Problematik mit dem Elektrolyten auf Basis von Polyurethan jedoch deutlich schwieriger.

7.4.1 Umformung der Zellenhälften (Halbzeuge)

Im Folgenden wird das Umformen der zwei Halbzeuge dargestellt. Eines besteht aus PC-ITO und Clevios F PVA, eines aus PC-ITO und Ti_2O_3 . Die Hälften sind schematisch in Abbildung 51 mit den jeweiligen Schichtdicken zu sehen.

A1	Substrat (PC)	1,5 mm
B1	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
C	Elektrochrome Schicht (Clevios F PVA)	200 nm

E	Ionen-Speicher-Schicht (Ti_2O_3)	100 nm
B2	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
A2	Substrat (PC)	1,5 mm

Abbildung 51: Hälften vor dem Thermoformen mit Schichtdicken

Das Aufheizen der Halbzeuge erfolgt durch die Bestrahlung mit Infrarotlicht auf das PC bis die Umformtemperatur von ca. 180°C erreicht ist.

Das Ergebnis der Umformung des Halbzeuges mit der Clevios F PVA Beschichtung ist in Abbildung 52 zu sehen. Der Radius ist sehr gut ausgeformt. Ebenso ist der Streckgrad zufriedenstellend. Rechts in Abbildung 52 ist mit dem roten Pfeil die Kontaktierung (ITO-Schicht) markiert.

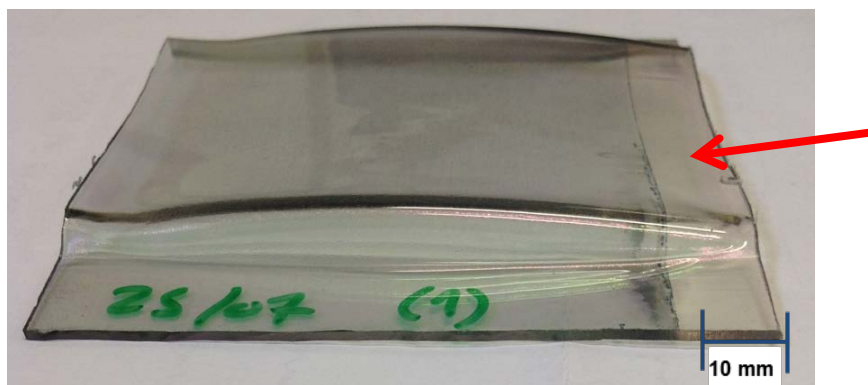


Abbildung 52: Thermogeformtes Halbzeug mit Clevios F PVA - Beschichtung

Abbildung 53 zeigt das thermogeformte Halbzeug mit der Ionenspeicherschicht auf der Oberseite. Erkennbar ist eine gleichmäßig geformte Oberfläche. Ebenso ist der Streckgrad deutlich zu sehen. Der rote Pfeil auf der linken Seite markiert wieder die Kontaktierungsfläche.

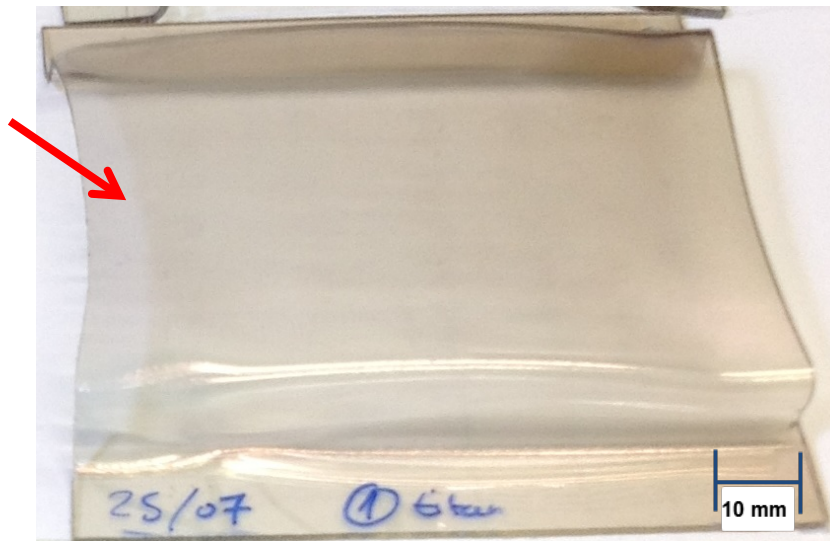


Abbildung 53: Thermogeformtes Halbzeug mit Titanoxid - Beschichtung

Beide Zellenhälften werden nach dem Umformen mechanisch bearbeitet, so dass die Hälften problemlos aufeinander gelegt werden können. Dabei werden die Einspannflächen und die Stege, in denen sich der Streckgrad abbildet, entfernt.

Über den Elektrolyten werden die zwei geformten Platten gefügt. Eine so gefertigte elektrochrome Zelle ist funktionsfähig. Abbildung 54 verdeutlicht dies. Links ist die Zelle im oxidierten Zustand, rechts im reduzierten (eingefärbten) Zustand, zu sehen.

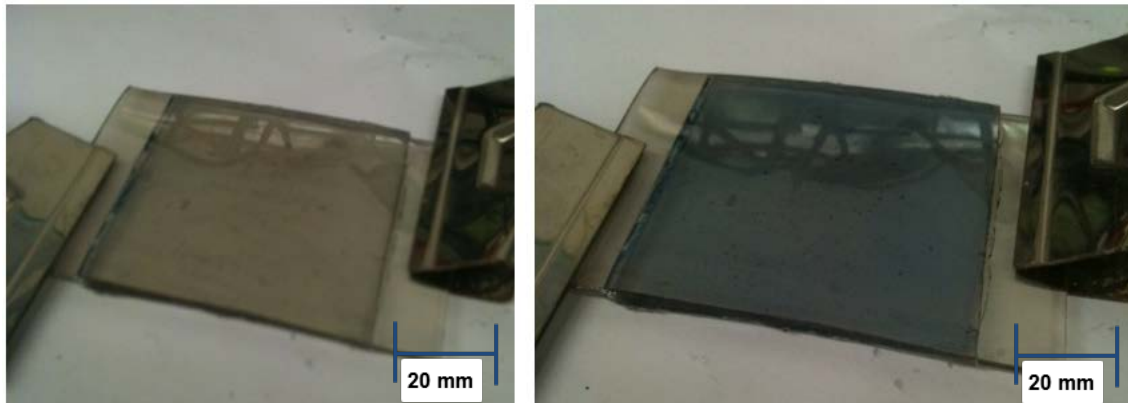


Abbildung 54: Elektrochrome Zelle aus thermogeformten Einzelhälften (links im oxidierten Zustand, rechts im reduzierten Zustand)

7.4.2 Umformung des Gesamtsystems

Die Umformung des 7-schichtigen Gesamtsystems (inklusive Elektrolytschicht) kann nur mit dem auf PUR basierten Elektrolyten durchgeführt werden, da bei 100°C Umformtemperatur beim wasserbasierten Elektrolyt eine starke Blasenbildung einsetzt. Der zu formende Verbund hat somit folgenden schematischen Aufbau (Abbildung 55):

A1	Substrat (PC)	1,5 mm
B1	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
C	Elektrochrome Schicht (Clevios F PVA)	200 nm
D	Elektrolyt (PUR)	25 μ m
E	Ionen-Speicher-Schicht (Ti_2O_3)	100 nm
B2	Transparente Elektrode (Indiumzinnoxid)	800 nm
A2	Substrat (PC)	1,5 mm

Abbildung 55: Schematischer Aufbau der elektrochromen Zelle für die Umformung

Die plane elektrochrome Zelle muss von beiden Seiten bestrahlt werden, da die ITO-Schichten der elektrochromen Zelle ein starkes Reflexionsverhalten im

infraroten Wellenlängenbereich ab 2000 nm zeigen und somit darunterliegende Schichten nicht mehr ausreichend erwärmt werden können. Abbildung 56 verdeutlicht dies in Anlehnung an [143].

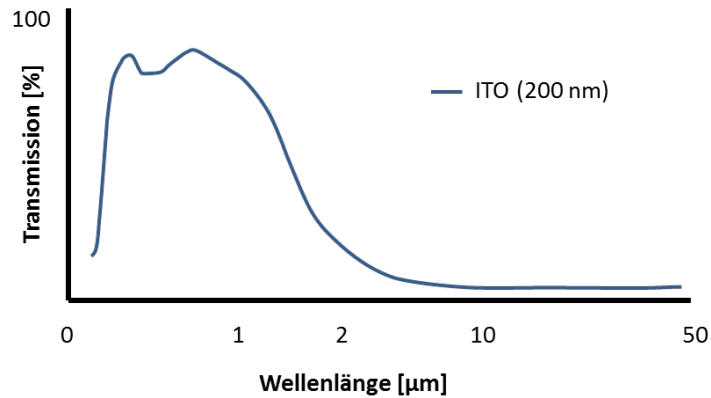


Abbildung 56: Transmission einer 200nm dicken ITO-Schicht in Anlehnung an [143]

Dieses Verhalten ist schematisch in Abbildung 57 am Verbund dargestellt.

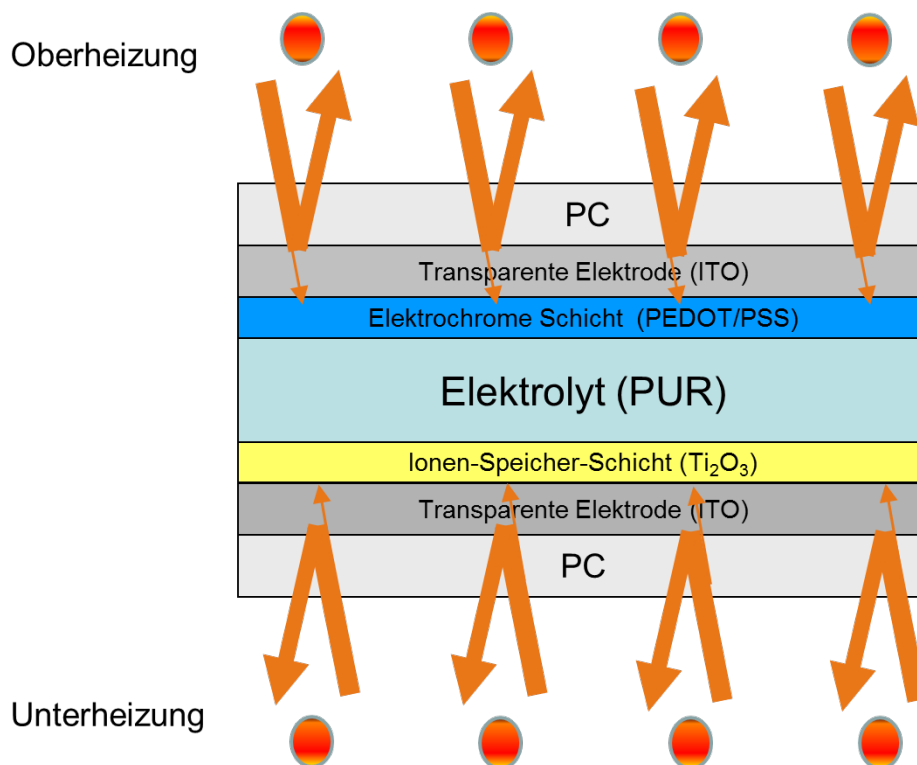


Abbildung 57: Reflexionsverhalten der ITO-Schichten beim Beheizen des EC-Systems

Zur Herstellung wurden folgende Parameter an der umgebauten Thermoformanlage Illig 53b eingestellt:

- Strahlerleistung: 4 KW (2 KW oben, 2 KW unten)
- Heizzeit: 140 s
- Werkzeugtemperatur: 130°C
- Stempelgeschwindigkeit: 0,14 m/s
- Vakuumdruck: - 0,8 bar
- Abkühlzeit: 60 s

Der Versuchsaufbau für das Thermoformen mit der Thermoformanlage und dem beheizten Demonstratorwerkzeug ist in Abbildung 58 zu sehen.

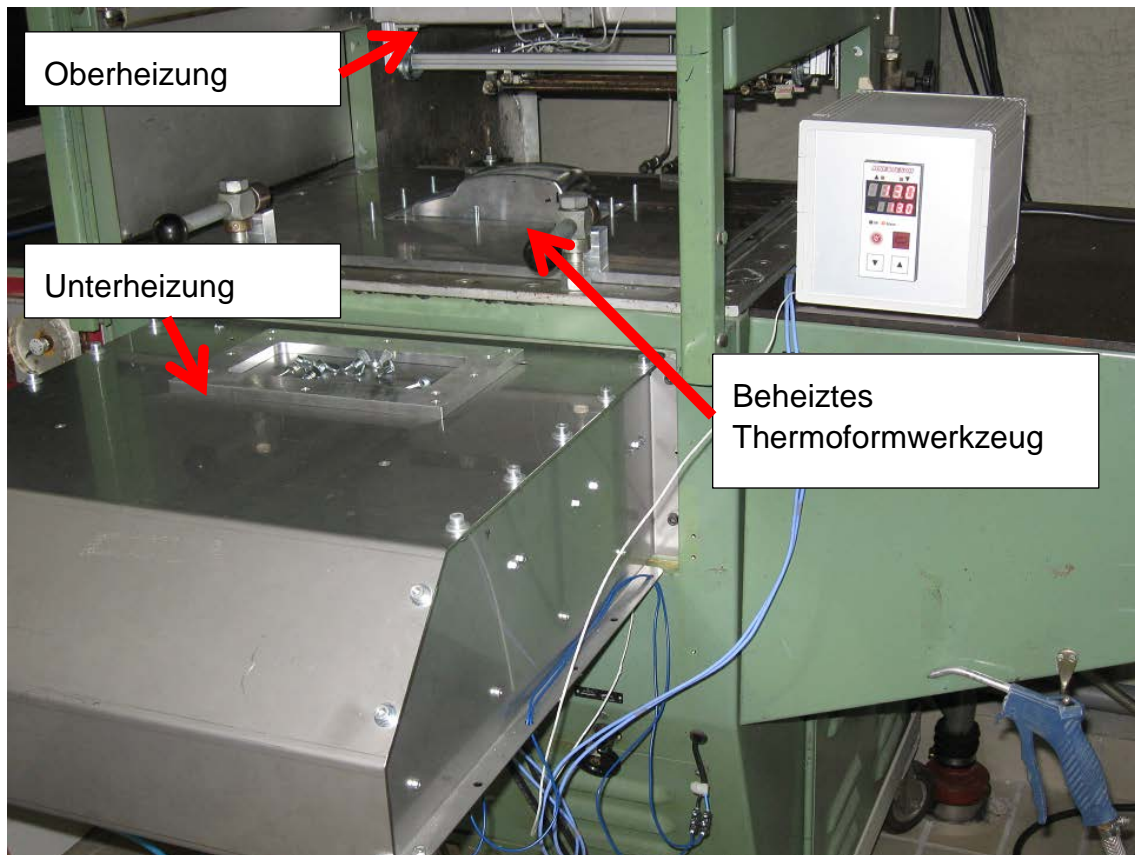


Abbildung 58: Versuchsaufbau Thermoformanlage mit oberer und unterer Heizung sowie beheiztem Werkzeug

Abbildung 59 zeigt ein thermogeformtes EC-System. Die Blasen sind durch Ausgasungen aus dem auf PUR basierten Elektrolyten entstanden (weitere Informationen dazu s.a. Kapitel 7.2.4).

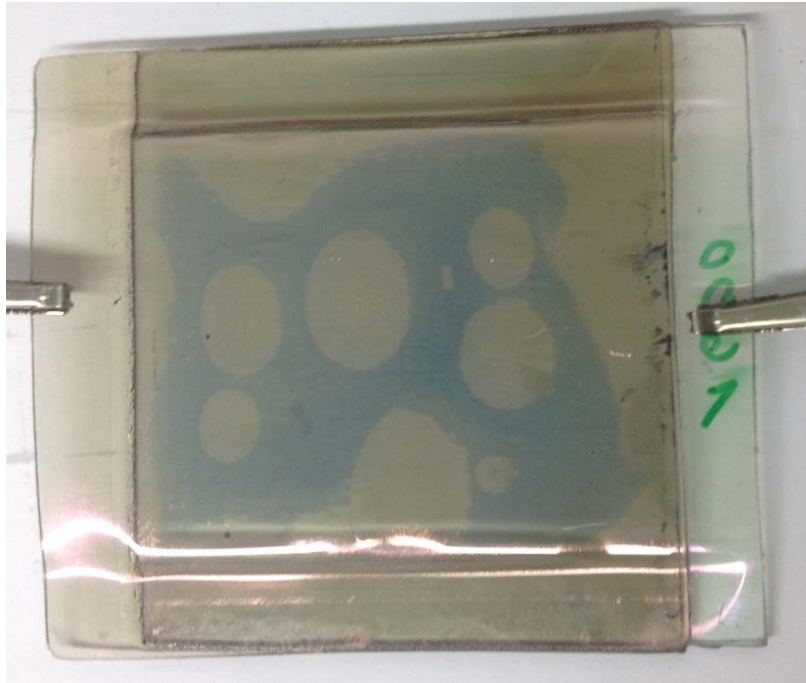


Abbildung 59: Thermogeformte Zelle mit PUR basiertem Elektrolyten

7.5 Gesamtsystem / Funktion (Fazit)

Die in Kapitel 7 beschriebenen Versuche zeigen, dass das ausgewählte Elektrochrome System die Mindestanforderungen in Funktion und Umformung erbringen. Die Aufheiz- und Umformversuche der einzelnen Schichten spiegeln sich in den Ergebnissen der Umformung des gesamten Zellenverbundes wider.

Die PC-Schicht wird den Anforderungen des Systems auf jeden Fall gerecht. Weder nach dem Aufheizen auf Umformtemperatur noch beim Umformen selbst sind große Unterschiede zu erkennen. Gleiches gilt für die elektrochrome Clevios F PVA Schicht. Beide Schichten sind gut für das thermische Umformen von Elektrochromen Systemen geeignet. Im Gegensatz dazu sind die beiden Metalloxidschichten (ITO und Ti_2O_3) thermisch und umformtechnisch nur schwer zu handhaben. Zwar behalten sie nach dem Aufheizen und dem zusätzlichen Umformen ihre grundsätzliche Funktion für das EC-System bei, aber sie verlieren ihre guten Eigenschaften aus dem unbehandelten Zustand. Die wichtigen Werte Transmission (siehe zusätzlich Kapitel 8.1) und Leitfähigkeit werden stark beeinträchtigt. Vor allem die durch die

unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten α verursachte Rissbildung trägt zu den schlechteren Eigenschaften (z. B. Schaltzeit) bei. Durch die kaum vorhandene Dehnbarkeit der beiden Materialien, zu sehen an den dreidimensionalen Rissen beim Umformen, scheint eine Modifikation dieser Schichten unerlässlich. Die hier eingesetzten Elektrolyten basierend auf PUR oder einem Gelelektrolyten sind zwar für den Umformprozess geeignet, zeigen sich aber thermisch instabil. Bei beiden Elektrolyten existieren flüchtige Bestandteile, die bei Temperaturen über 100°C zur Blasenbildung neigen.

Das elektrochrome Schaltverhalten nach einer thermischen Behandlung ist bei den gefertigten Schichtverbunden gegeben. Die optischen Eigenschaften wie Farbe, Transparenz und Schalhub werden in Kapitel 8 beschrieben.

8 Optische Eigenschaften an den Halbzeugen und am EC-System

Transparenz und Farbe sind wichtige Kennwerte für den elektrochromen Verbund. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Werte für die Transparenz dargestellt. Danach wird die Blaufärbung des PEDOT/PSS diskutiert. Abschließend wird über die Schaltzeit der elektrochromen Zellen berichtet.

8.1 Transparenz von EC-Systemen

Zuerst werden die Ergebnisse zur Transparenz von Halbzeugen gezeigt, die zur Herstellung von elektrochromen Verbunden benötigt werden. Danach folgen die Erkenntnisse zum Elektrochromen System sowie ein Vergleich zwischen nicht geformten und thermogeformten Halbzeugen bzw. Systemen.

Zur Sensibilisierung des Themas wird in Abbildung 60 der Einfluss der Schichtdicke am Beispiel PC-ITO aufgezeigt. Die blaue Linie zeigt das Substrat PC Lexan 9030 mit fast durchgängig 90% Transmission im Bereich von 400 bis 1000 nm. Die lila Linie (PC Lexan 9030 + ITO Elamet A) zeigt eine ITO-Beschichtung mit ca. 100 nm Dicke, hierbei sinkt im Bereich von 400 bis 1000 nm die Transmission zwischen 5 und 15 % ab. Der Einfluss von dickeren ITO-Schichten (Elamet B ca. 300 nm und Elamet C ca. 800nm) zeigt einen wellenförmigen Linienbereich mit schwankenden Transmissionswerten zwischen 400 und 1000 nm. Reflexion und Absorption der Strahlung sind nun stark abhängig von der jeweiligen Wellenlänge der Strahlung.

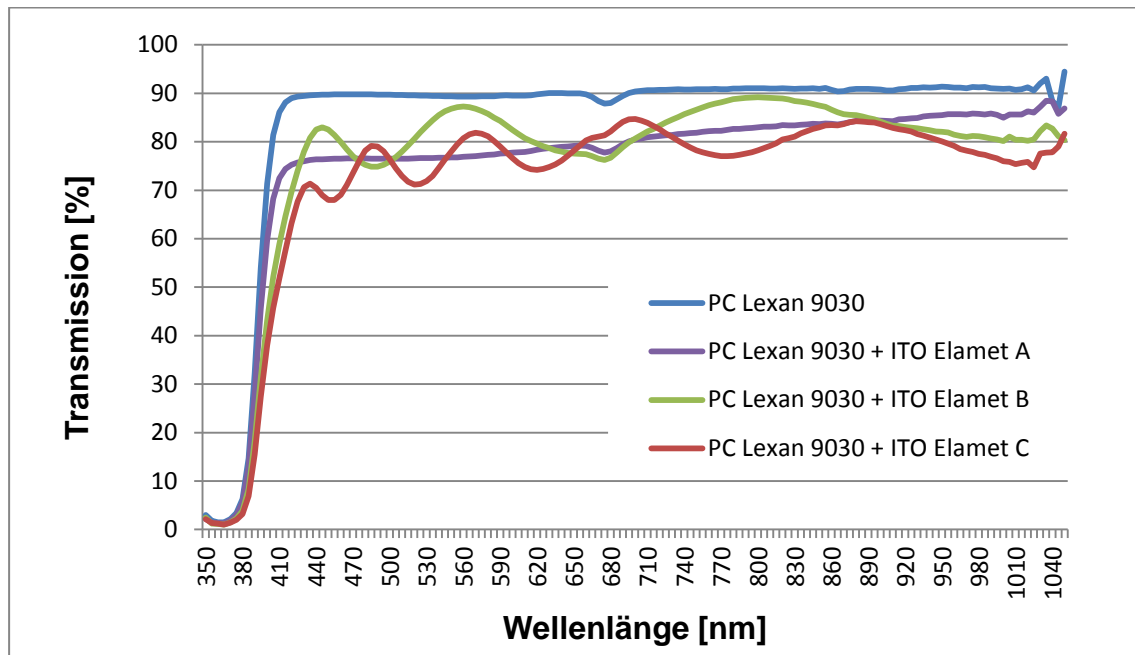


Abbildung 60: Einfluss der Schichtdicke von ITO auf die Transmission

Abbildung 61 weist auf die Transmission von PC und den Schichtverbunden PC+ITO, PC+ITO+Ti₂O₃ und PC+ITO+Clevios PVA hin. Das Substratmaterial PC (rote Linie) hat eine Transparenz von über 90% im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich (380-780nm). Die Metalloxidschichten ITO und Ti₂O₃, beschichtet auf PC senken trotz ihrer geringen Dicken von 800nm bzw. 100nm die Transparenz deutlich ab. Sie schwankt zwischen 65% und 85% im sichtbaren Wellenlängenbereich. Hier lässt sich eine starke Abhängigkeit zur Wellenlänge beobachten. Wie zu erwarten liegt der Schichtverbund PC+ITO+Clevios PVA unter dem des PC-ITO. Die Transparenz liegt zwischen 63% und 75% im sichtbaren Wellenlängenbereich.

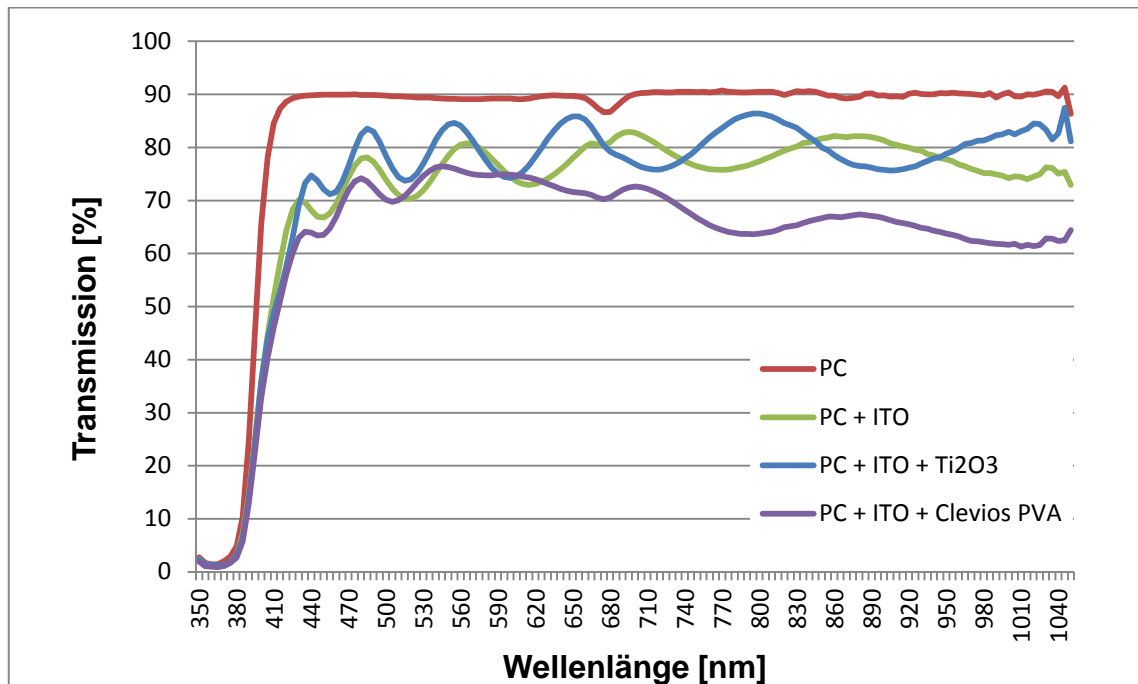


Abbildung 61: Transmission der Einzelschichten, bzw. der Halbzeuge zur Fertigung von EC-Systemen

Der Einfluss des Thermoformens auf die Transparenz der Schichten bzw. der Schichtverbunde und des EC-Systems ist in Abbildung 62 dargestellt. Thermogeformtes PC verliert zwischen 2-4% Transparenz im Bereich bis 630 nm Wellenlänge. Im Bereich von 630–1000 nm ist kein Unterschied feststellbar. Für geformtes PC + ITO liegt die Transparenz zwischen 70% und 83% im sichtbaren Wellenlängenbereich. Das PC + ITO + Ti₂O₃ Halbzeug hat nach dem Thermoformen ebenfalls eine geringere Transparenz als im ungeformten Zustand. Im Wellenlängenbereich bis 630 nm zeigt sich ein Verlust von bis zu 10%. Im darüber liegenden Bereich bis ca. 1000 nm liegt die Transparenz konstant um ca. 7 % unter dem nicht geformten Materialverbund. Beim Schichtverbund mit Clevios PVA fällt auf, dass die Transparenz in den Wellenlängenbereichen von 485–550 nm und von 590–690 nm ca. 8% niedriger liegen als bei nicht geformten Schichten.

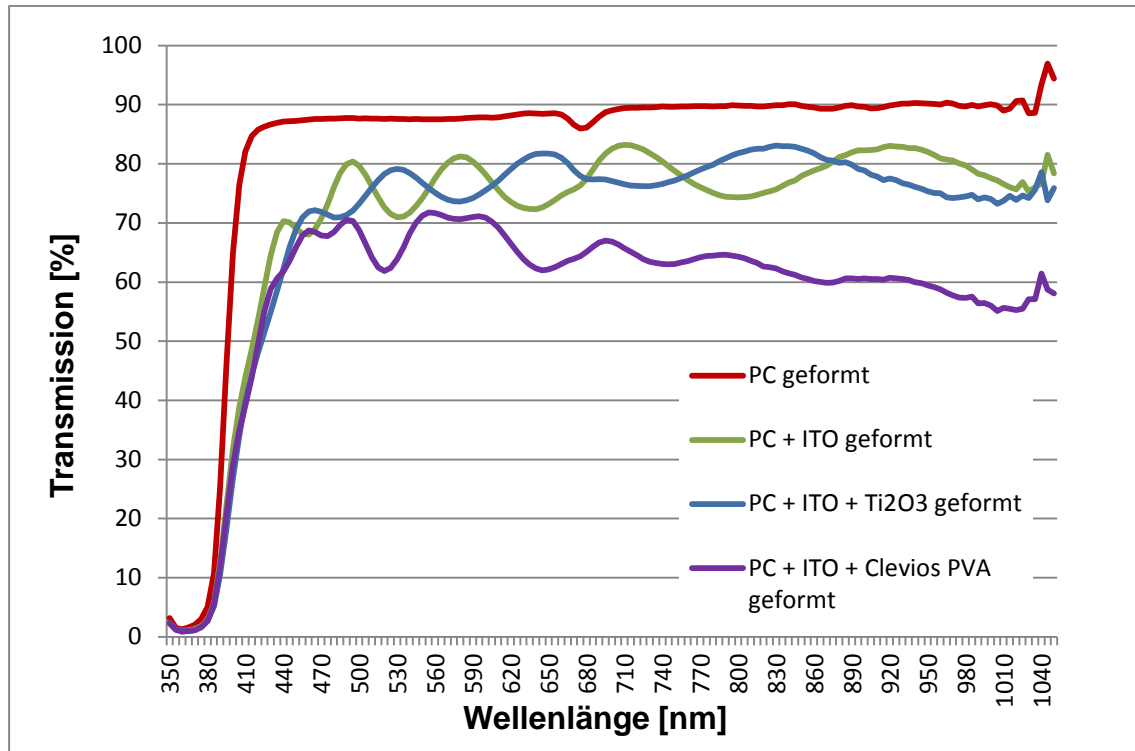


Abbildung 62: Transmission von geformten Einzelschichten und Halbzeugen

Die Transparenz von einem ungeformten und geformten EC-System zeigt Abbildung 63. Beim ungeformten System fällt auf, dass im oxidierten (hellen) Zustand die Transmissionswerte zwischen 55 und 60% liegen und damit leicht unter den Werten der Einzelschichten bzw. der Halbzeuge. Im reduzierten Zustand sinkt der Wert auf ein Minimum von 25% im Bereich von 590 bis 700nm Wellenlänge. Dieses Verhältnis zeigt einen Schalhub von 2:1 (bei 650nm). Der Wellenlängenverlauf gleicht bei den geformten Systemen stark den ungeformten Systemen. Die Transparenz verringert sich für thermogeformte Systeme im oxidierten Zustand um ca. 7–10%. Im reduzierten Zustand kann im Bereich von 440–740nm eine 2–5% niedrigere Transparenz festgestellt werden als im ungeformten Zustand. Auffällig ist die relativ hohe Transparenz für den Nahinfrarotbereich (800 – 1050nm) im reduzierten Zustand. Dies bedeutet, dass in diesem Wellenlängenbereich „wärmeres Licht“ durch das System scheint.

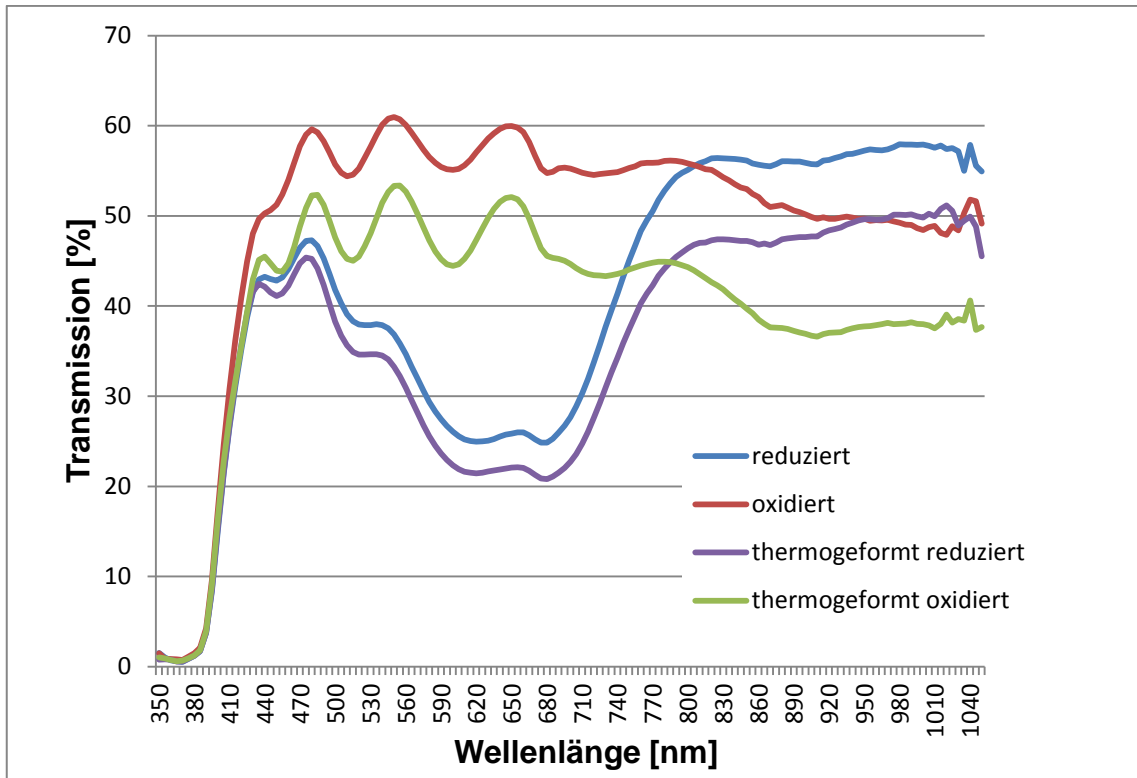


Abbildung 63: Transmission von einem EC-System vor dem Thermoformen und nach dem Thermoformen

Generell zeigen thermogeformte Systeme im oxidierten wie im reduzierten Zustand niedrigere Transmissionswerte (Abbildung 64 gestrichelte Kurvenverläufe). Dieses Verhalten erklärt sich durch den Verlust der Transmission nach der Umformung der Einzelschichten.

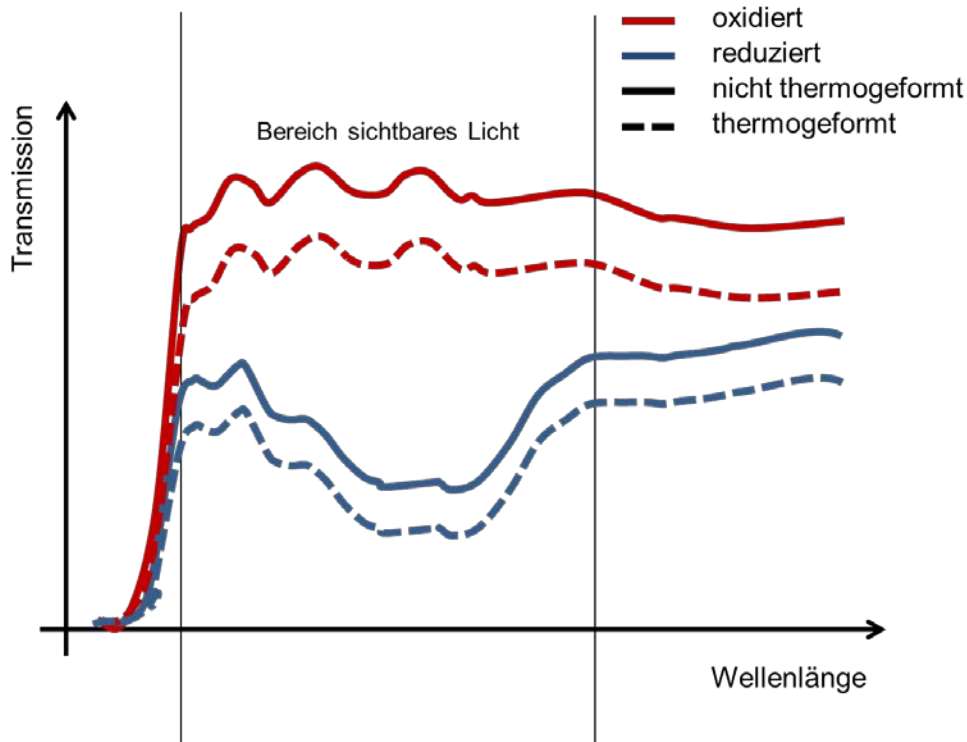


Abbildung 64: Einfluss des Thermoformens auf die Transmission von EC-Systemen

Des Weiteren ist der Einfluss der Schichtdicken nicht zu vernachlässigen. Hierbei sind die Metalloxidschichten (Abbildung 60) und die elektrochrome Schicht zu beachten. In Untersuchungen für EC-Systeme mit unterschiedlichen Schichtdicken von Clevios F PVA konnte aufgezeigt werden, dass die Transparenz bei einer Schichtdicke von 200 nm um ca. 15 Prozent höher liegt als bei einer Schichtdicke von 700 nm im reduzierten Zustand. [144] Darüber hinaus sollte ein Thermoformprozess so gestaltet werden, dass die Dehnungen und Stauchungen im System nicht zu unterschiedlichen Schichtdicken der Einzelschichten führen.

8.2 Farbeigenschaften des EC-Systems

Das elektrochrome Material PEDOT/PSS ist sowohl im Ausgangs- als auch im reduzierten Zustand blau. Im oxidierten Zustand ist es nahezu farblos. Der thermische Umformprozess hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Farbwerte

des Elektrochromen Systems. Abbildung 65 zeigt die Messergebnisse für die L^* a^* b^* - Werte (siehe auch Anhang 0) der verschiedenen Zustände im Elektrochromen System.

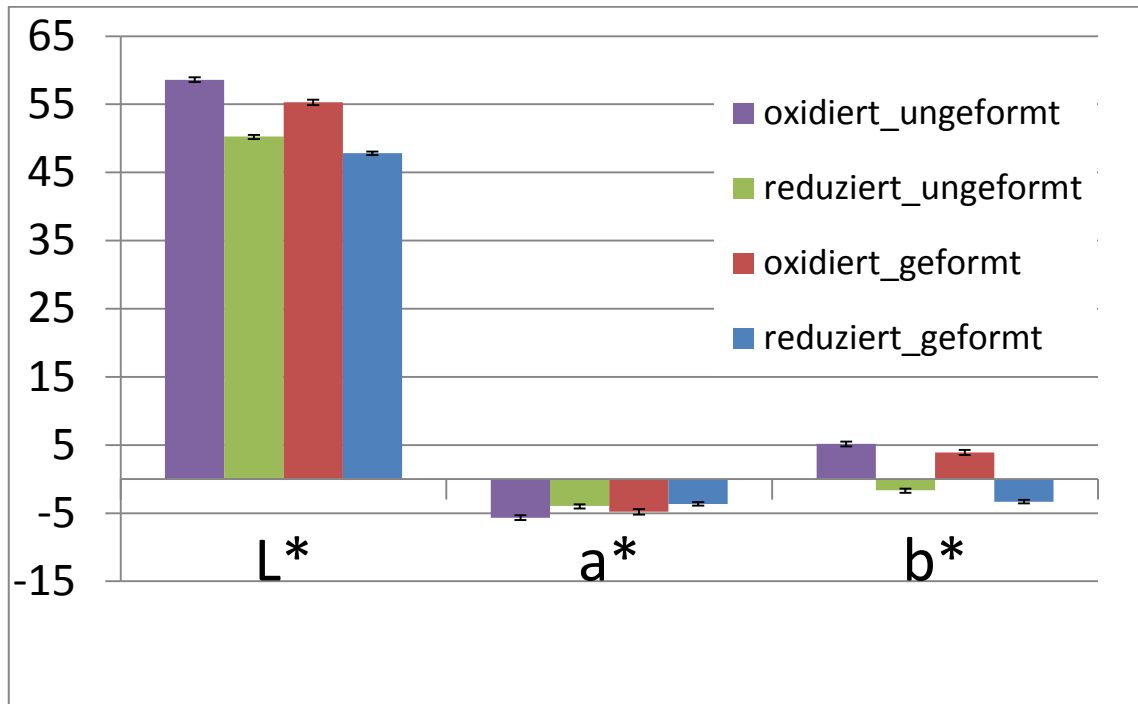


Abbildung 65: L^* a^* b^* Farbwerte von ungeformten und geformten elektrochromen Zellen

Die L^* -Werte (Helligkeit) nehmen im reduzierten Zustand ab ($L=0$ schwarz, $L=100$, weiß). Ebenso erreichen die Werte für b^* den negativen Bereich, was die Blaufärbung der Zelle verursacht. Der a^* Wert ($-a=$ grün) bleibt immer im negativen Bereich. Dies bedeutet, dass die Zelle stets einen kleinen Anteil von Grün aufweist. Zwischen den ungeformten und geformten Bauteilen sind die Werte nahezu konstant. Eine genaue Aussage über den Einfluss der Biegung kann hier nicht getroffen werden, da bei der Farbmessung die gebogene Messfläche nicht genauso reflektiert wie die plane Messfläche des ungeformten Bauteils.

8.3 Schaltzeiten des EC-Systems

Die Schaltzeit gibt die Dauer des Systems vom reduzierten in den oxidierten Zustand und umgekehrt an. Sie ist stark abhängig vom jeweilig eingesetzten Elektrolyten sowie von der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials.

8.3.1 Einfluss des Polyelektrolyten

Die Schaltzeiten des Polyelektrolyten sind im Allgemeinen kürzer als die des Polymerelektrolyten auf PUR-Basis. Im gelartigen Polyelektrolyten bewegen sich die Ionen zudem schneller.

Im planen Zustand der Zelle, die nicht thermisch behandelt wurde, liegen Schaltzeiten von 2-30 Sekunden vor. Die gute Leitfähigkeit der ITO-Schicht sowie die gute Ionenleitung des Gelelektrolyten sind hierfür verantwortlich. Das sehr schnelle Schalten bei 2 Sekunden ist bei einem niedrigviskosen Elektrolyten der Fall. Bei ihm ist der Wasseranteil noch relativ hoch. Ein „getrockneter“ Gelelektrolyt hat langsamere Schaltzeiten.

Wie oben erwähnt, wird beim umgeformten System der Gelelektrolyt nachträglich zwischen die geformten Hälften eingebracht. Die Schädigungen der ITO-Schicht und die daraus folgende Absenkung der Leitfähigkeit lässt die Schaltzeit auf bis zu 120 Sekunden ansteigen.

8.3.2 Einfluss des Polymerelektrolyten

Eben wurde gezeigt, dass die Schaltzeit des Elektrolyten auf PUR-Basis länger als beim Polyelektrolyten ist. Eine Beeinflussung kann durch den Feuchtegehalt im Elektrolyten erfolgen. Eine höhere Feuchte führt zu einer schnelleren Ionenbeweglichkeit und somit zu einer Verkürzung der Schaltzeit.

Die EC-Zellen benötigen für den Schaltvorgang in den eingefärbten Zustand (Reduktion) zwischen 60 und 90 Sekunden. Die Oxidation (entfärbter Zustand) dauert länger und liegt bei ca. 120 Sekunden. Die Schaltzeit ist stark abhängig

vom Feuchtegehalt des PUR. Versuche zeigten, dass eine Lagerung der EC-Zelle in feuchter Umgebung die Schaltzeit verkürzt.

Nach der Umformung kann kein elektrochromes Verhalten im System festgestellt werden. Erst nach Lagerung in Feuchte wird der Elektrolyt leitfähig und ein elektrochromes Schalten tritt ein. Die Schaltzeiten liegen im gleichen Bereich wie bei den ungeformten Zellen.

8.3.3 Vergleich von Polyelektrolyt zu Polymerelektrolyt

Betrachtet man für beide verwendeten Elektrolyten den Einfluss der Schaltzeit für nicht thermogeformte und thermogeformte Systeme so fällt auf, dass beim Polyelektrolyten der Einfluss des Oberflächenwiderstandes der Elektroden-schicht die Schaltzeit dominiert. Hingegen ist beim Polymerelektrolyten die Ionenleitfähigkeit von höherer Bedeutung, da nicht geformte und geformte Systeme die gleichen Schaltzeiten besitzen. Darüber ist die Schaltzeit für thermogeformte EC-Systeme mit Polyelektrolyten länger als für thermogeformte Systeme mit Polymerelektrolyt. Abbildung 66 stellt dieses Verhalten qualitativ grafisch dar.

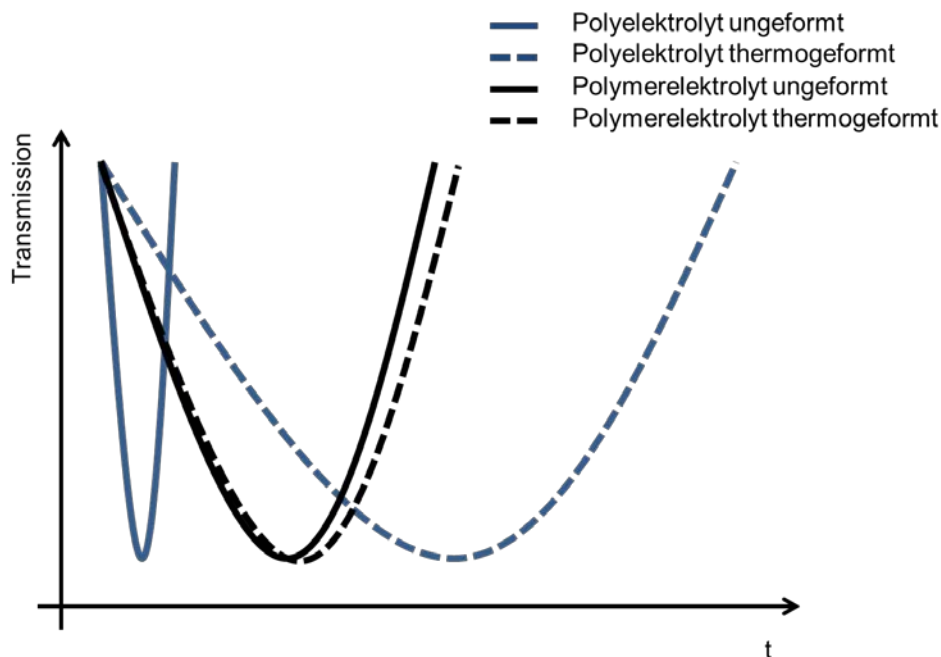


Abbildung 66: Vergleich der Schaltzeiten von ungeformten und thermogeformten Poly- bzw. Polymerelektrolyten

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es Möglichkeiten der Kunststoffverarbeitung aufzuzeigen, um feste dreidimensionale transparente Bauteile mit elektrochromen Eigenschaften herzustellen. Die Fertigung von Elektrochromen Systemen auf Kunststoffsubstraten wird seit Mitte der 1990er-Jahre in der Literatur behandelt. Bei den vorgestellten Systemen wird vorzugsweise Polyethylenterephthalat (PET) als Substrat eingesetzt. Die so gefertigten Systeme zeigen Flexibilität und können hierdurch auch Dreidimensionalität aufweisen. Auf Fertigung von großflächigen festen dreidimensionalen elektrochromen Scheiben auf Basis von Kunststoffsubstraten wurde in der Literatur nicht hingewiesen. Anwendungsfelder erschließen sich vor allem im Automobilbereich, wenn man z. B. an Front-, Seiten- und Dachscheiben denkt.

Die momentanen elektrochromen Anwendungen reduzieren sich fast ausschließlich auf plane Fensterscheiben für die Gebäudeverglasung. Vereinzelt gibt oder gab es aber auch Anwendungen im Flugzeug- und Automobilbau, hier sind insbesondere elektrochrome Glasscheiben für den Ferrari 575 und die Boeing 787 zu erwähnen. Die Anforderungen sind in den erwähnten Bereichen sehr hoch. Vor allem das gleichmäßige Erscheinungsbild, ein entsprechend zügiger Schaltvorgang von hell nach dunkel und umgekehrt sowie ein visuell starker Schalthub sind gewünscht. Diese Anforderungen verursachen eine kostenintensive Produktion und somit teure Bauteile. Darüber hinaus geht mit dem Einsatz von Glas im Gegensatz zu dem mit Kunststoff höheres Gewicht einher.

Die Herausforderung besteht nun darin Elektrochrome Systeme auf Basis von Kunststoffsubstraten zu fertigen, die diesen hohen Anforderungen entsprechen, zudem leichter sind und durch bekannte Fertigungsprozesse in der Kunststoffverarbeitung auch zu einer erheblichen Kostenreduktion für den Fertigungsprozess und das Bauteil führen. Einen entsprechenden Beitrag kann hier die Verwendung von Polycarbonat (PC) als Scheibenmaterial leisten.

Am Anfang der Arbeit wird gezeigt, welche grundsätzlichen Materialkombinationen für ein Elektrochromes System auf Basis von Kunststoffsubstraten möglich sind. Zudem werden die Funktionsweise der Elektrochromie und verschiedene bekannte Beschichtungsverfahren zur Herstellung des elektrochromen Schichtsystems sowie Fertigungsverfahren für transparente Kunststoffbauteile erläutert. Bei den Beschichtungsverfahren erfolgt eine nähere Betrachtung der Nassbeschichtungsverfahren Spin-Coating und Düsenbeschichtung und des Thermoformens beim Fertigungsverfahren.

Hieraus werden die für diese Arbeit wichtigen Fragestellungen der kostengünstigen Herstellung eines planen Elektrochromen Systems auf Kunststoffsubstraten und des Einflusses der Weiterverarbeitung der planen Elektrochromen Systeme hin zu einem dreidimensionalen festen System abgeleitet. Insbesondere zählen hierzu Untersuchungen zur gleichmäßigen Beschichtung vom elektrochromen Material sowie des verwendeten Elektrolyten und der Einfluss von Verarbeitungstemperaturen für das Thermoformen auf den elektrochromen Schichtverbund.

Für die Herstellung des Elektrochromen Schichtsystems werden das Substrat Polycarbonat mit einer Wandstärke von 1,5–2 mm, die Elektrodenschicht Indiumzinnoxid (ITO), das elektrochrome Material PEDOT/PSS (poly 3,4 ethylenedioxythiophene/ polystyrene sulfonate), ein Polyelektrolyt und ein Polymerelektrolyt und Titanoxid als Ionenspeicherschicht ausgewählt. Es folgt die Entwicklung eines diskontinuierlichen und eines kontinuierlichen Herstellprozesses. Zum einen wird der Auftrag von PEDOT/PSS auf ITO näher betrachtet, da eine Vorbehandlung der ITO-Schicht mittels UV Strahlung zwingend notwendig ist, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erzeugen. Zum anderen muss der Herstellprozess so gestaltet werden, dass der flüssige Elektrolyt blasenfrei aufgetragen und ausgehärtet wird.

Im nächsten Schritt wird das gefertigte Elektrochrome System thermisch belastet und umgeformt. Hier werden die einzelnen Schichten und das Gesamtsystem bei Trocknungstemperatur und Umformtemperatur von Polycarbonat betrachtet. Durch die thermische Belastung und die Umformung können die sehr dünnen Metalloxidschichten (hier Titanoxid und

Indiumzinnoxid) der Ausdehnung des Polycarbonats nicht folgen, wodurch sich Risse in den Metalloxidschichten bilden. Diese Risse führen beim ITO zum Anstieg des Oberflächenwiderstandes und somit zumindest beim Einsatz eines Polyelektrolyten zu langsameren Schaltzeiten für das Elektrochrome System. Des Weiteren wird das elektrochrome Material PEDOT/PSS beim thermischen Umformen minimal dunkler, was bei thermogeformten EC-Systemen später ein leicht dunkleres Erscheinungsbild im oxidierten und reduzierten Zustand hervorruft. Der Polyelektrolyt ist für das Thermoformen nicht geeignet, da er bei Umformtemperatur starke Blasenbildung aufzeigt. Der Polymerelektrolyt auf Polyurethanbasis ist thermoformbar, neigt aber ebenfalls zur Blasenbildung.

Abschließend werden die optischen Eigenschaften des hergestellten EC-Systems untersucht. Hier stellt sich heraus, dass thermogeformte Systeme tendenziell niedrigere Transmissionswerte (sichtbares Licht) im oxidierten und reduzierten Zustand aufzeigen, aber der Schalthub sich im gleichen Bereich über die Wellenlänge bewegt. Ebenfalls zeigten sich bei der Farbmessung, dass die Werte im $L^*a^*b^*$ - Bereich bei thermogeformten Systemen niedriger sind als bei nicht geformten, was für ein dunkleres Erscheinungsbild spricht. Untersuchungen hinsichtlich der Schaltzeit zeigen, dass die thermische Belastung der Schichten vor allem bei Verwendung des Polyelektrolyten einen großen Einfluss hat, um das System vom reduzierten in den oxidierten Zustand und umgekehrt zu schalten. Dahingegen gibt es beim Polymerelektrolyten keinen signifikanten Einfluss.

Die Herstellung und thermische Umformung eines planen EC-Systems mit Substraten aus Polycarbonat sind grundsätzlich möglich. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Elektrochromes System mit den hier eingesetzten Materialien funktionsfähig ist. Hinsichtlich der Beständigkeit der eingesetzten Materialien treten für die Elektrolyten im Temperaturbereich von über 90°C Probleme auf. Bei den Metalloxiden besteht das Problem, dass sie im Verbund mit Polycarbonat der thermischen Ausdehnung nicht standhalten und Risse bilden, ihre eigentliche Funktion aber beibehalten.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Bürkle, „Das Zeitalter der Verfahrenskombination beginnt,“ *Kunststoffe*, Bd. 102, Nr. 10, pp. 44-52, 10 2012.
- [2] J. Zwiesele und F. Summerer, „Automobil-Verscheibungen aus Polycarbonat,“ *Kunststoffe*, Bd. 97, Nr. 9, pp. 179-184, 2007.
- [3] C. Hopmann, S. Göbel und J. Forster, „Automobilscheiben aus Kunststoff,“ *Kunststoffe*, Bd. 95, Nr. 2/2005, pp. 22-27, 2005.
- [4] K. Horn, F. Schnieders, D. Pophusen und C. Yesildag, „Polycarbonat (PC),“ *Kunststoffe*, Bd. 103, Nr. 10, pp. 79-84, 2013.
- [5] S. Feirabend und W. Sobek, „Bewehrtes Verbundsicherheitsglas,“ *Stahlbau*, Bd. 77, Nr. S1, pp. 16-22, 2008.
- [6] A. Wagner, *Energieeffiziente Fenster und Verglasungen*, Berlin: Solarpraxis, 2007.
- [7] C. G. Granqvist, „Electrochromic Devices,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 25, Nr. 12, pp. 2907-2912, 2005.
- [8] A. Rougier, *Electrochromic Materials and Applications: Proceedings Volume 2003-17*, Pennington: Electrochemical Society, Incorporated, 2003.
- [9] R.-U. Giesen, H.-P. Heim, S. Gövert und J. Schnieder, „Kunststoffe clever abdunkeln,“ *Kunststoffe*, Bd. 102, Nr. 4, pp. 92-95, 2012.
- [10] H.-P. Heim und R.-U. Giesen, „Innovative Technology for Manufacturing Plastic Panes with Functional Integration,“ in *PPS-27*, Marrakech, Morocco, 2011.
- [11] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer und D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [12] C. G. Granqvist, „Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 99, pp. 1-13, 2012.
- [13] M. Schmitt, „Entwicklung dotierter und undotierter Nb₂O₅ Sol-Gel-Schichten zur Anwendung als färbende Elektrode in elektrochromen Systemen,“ Dissertation, Saarbrücken, 1999.
- [14] A. Kraft und M. Rottmann, „Schaltbare elektrochrome Filter als spektral

- selektive Lichtmodulatoren," *Photonik*, Nr. 2, pp. 76-78, 2007.
- [15] C. G. Granqvist, E. Avendano und A. Azens, „Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances," *Thin solid films*, Nr. 442, pp. 201-211, 2003.
- [16] H. Heuer, R. Wehrmann und S. Kirchmeyer, „Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) \pm Poly(styrene sulfonate)," *Advanced Functionl Materials*, Bd. 2, Nr. 12, pp. 89-94, 2002.
- [17] A. Ritter, *Smart Materials*, Basel: Birkhäuser-Verlag, 2007.
- [18] H. Wittkopf, „Elektrochrome Beschichtungen," *Vakuum in Forschung und Praxis*, Bd. 22, Nr. 3, 2010.
- [19] C. Ma, M. Taya und C. Xu, „Smart Sunglasses Based on Electrochromic Polymers," *Polymer Engineering and Science*, pp. 2024-2028, 2008.
- [20] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer und D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [21] E. S. Lee und et al, *Advancement of Electrochromic*, Berkeley: California Energy Commision, 2006.
- [22] „Sageglass," [Online]. Available: www.sageglass.com. [Zugriff am 19 November 2013].
- [23] C. M. Lampert, „Smart windows switch on the light," *IEEE Circuits and Devices Magazine*, Bd. 8, Nr. 2, pp. 19-26, 1992.
- [24] A. Heckmann und C. Lambert, „Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes," *Angewandte Chemie*, Bd. 51, Nr. 2, pp. 326-392, 2012.
- [25] „Automotive Products," Gentex, [Online]. Available: <http://www.gentex.com>. [Zugriff am 20. November 2013].
- [26] R. J. Mortimer, „Farbwechsel auf Knopfdruck," *Spektrum der Wissenschaft*, Nr. 5/13, 2013.
- [27] D. R. Rosseinsky und R. J. Mortimer, „Electrochromic Systems and the Prospects for Devices," *Advanced Materials*, Bd. 13, Nr. 11, pp. 783-793, 2001.
- [28] T. Traulsen, C. Mathur, M. Mennig und H. Schmidt, „Zur Herstellung großflächiger elektrochromer Systeme auf sphärisch gebogenem Glas," in *Glastechnische Tagung*, Bad Soden, 2002.

- [29] M. Menning, S. Heusing, P. Zapp, N. Niegisch und H. Schmidt, „Fabrication of large area, curved electrochromic modules for automotive application,“ *Proceedings of the 3rd International Conference on Coatings on Glass : Advanced Coatings on Glass & Plastics for Large-Area or High-Volume Products*, p. 787, 2000.
- [30] „Saint-Gobain Sekurit,“ [Online]. Available: www.sekurit.com. [Zugriff am 19 November 2013].
- [31] L. Acerbi, Ferrari: A Complete Guide to All Models, St. Paul: Motorbooks Intl., 2006.
- [32] „EControl-Glas,“ [Online]. Available: <http://www.econtrol-glas.de/>. [Zugriff am 17 November 2013].
- [33] C. Pozo-Conzalo und et al, „All-plastic electrochromic devices based on PEDOT as switchable optical attenuator in the near IR,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 92, pp. 101-106, 2008.
- [34] R. R. Sondergaard, M. Hosel und F. C. Krebs, „Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials,“ *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 51, pp. 16-34, 2013.
- [35] S. Heusing und A. Aegerter, „Stand der Anwendung der Elektrochromie in der Architektur,“ in *Sechstes Symposium Zukunft Glas - von der Tradition zum High-Tech-Produkt*, Regensburg, 2006.
- [36] E. Lehner, Interviewee, *Mercedes Benz Cars AG*. [Interview]. 24 November 2010.
- [37] H. Haug, H. Döppenschmitt, M. Endlicher und T. Harder, Interviewees, *Karmann*. [Interview]. 12. Mai 2009.
- [38] „Chromogenics,“ [Online]. Available: www.chromogenics.se. [Zugriff am 17 November 2013].
- [39] C. G. Granqvist und e. al, „Flexible foils with electrochromic coatings: science, technology and applications,“ *Materials Science and Engineering B*, Bd. 119, Nr. 3, pp. 214-223, 2005.
- [40] E. M. Giroto und M. A. De Paoli, „Flexible Electrochromic Windows: A Comparison Using Liquid and Solid Electrolytes,“ *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Bd. 10, Nr. 5, pp. 1-12, 1999.
- [41] M. A. De Paoli und et al., „An All-Plastic and Flexible Electrochromic Device Based on Elastomeric Blends,“ *Advanced Materials*, Bd. 10, Nr. 18, pp. 1522-1525, 1998.

- [42] K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada und K. Yoshimura, „Characterization of flexible switchable mirror film prepared by DC Magnetron Sputtering,“ *Vacuum*, Nr. 84, pp. 1460-1465, 2010.
- [43] M. Vasilopoulou und et al, „Flexible WO₃ based electrochromic displays using proton conducting solid electrolytes,“ *physica status solidi*, Bd. 5, Nr. 12, pp. 3868-3871, 2008.
- [44] C. Pinhiero, A. J. Parola, F. Pina, J. Fonseca und C. Freire, „Electrocolorimetry of electrochromic materials on flexible ITO electrodes,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 92, Nr. 8, pp. 980-985, 2008.
- [45] J. R. Reynolds, K. Zong, I. Schwendemann, G. Sonmez, P. Schottland, A. A. Argun und P. H. Aubert, „Electrochromic Polymers And Polymer Electrochromic Devices“. United States Patent US 6791738, 14 September 2004.
- [46] W. Jenninger, B. Köhler und J. Wagner, „Elektrochrome Anordnung“. Deutschland Patent DE102006044069 A1, 27 März 2008.
- [47] IME-9, „International Meeting on Electrochromism,“ Bordeaux, France, 2010.
- [48] IME-10, „International Meeting on Electrochromism,“ Holland, USA, 2012.
- [49] R. Vergaz, J. M. S. Pena, D. Barrios und C. Vazques, „Electrical analysis of new all-plastic electrochromic devices,“ *Optical Engineering*, Bd. 45, Nr. 11, pp. 1-3, 2006.
- [50] J. Kawahara, P. A. Ersman, I. Engquist und M. Berggren, „Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays,“ *Organic Electronics*, Bd. 13, pp. 469-474, 2012.
- [51] D. Drummer, F. Ranft und W. Wildner, „Transparente Kunststoffe in optischen Systemen,“ *Kunststoffe*, Bd. 102, Nr. 10, pp. 20-24, 2012.
- [52] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald und E. Schmachtenberg, Saechtling Kunststoff Taschenbuch, München: Hanser-Verlag, 2007.
- [53] J. Ackermann, M. Juda und D. Hirsch, „Polymethylmethacrylat,“ *Kunststoffe*, Bd. 103, Nr. 10, pp. 95-100, 2013.
- [54] N.N., „Kunststoffmärkte Europa,“ *Kunststoff Information*, Bd. 2087, Nr. 09.12.2011, 2011.
- [55] N.N., „Plastics the Facts 2013,“ PlasticsEurope, Brüssel, 2013.
- [56] W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, Werkstoff-Führer Kunststoffe,

- München: Hanser-Verlag, 2010.
- [57] N.N., „Kunststoffmärkte,“ *Kunststoff Information*, Nr. 18.10.2013, 2013.
- [58] J. Ertl und et al, „Polyvinylchlorid (PVC),“ *Kunststoffe*, Bd. 10, Nr. 100, pp. 62-65, 2010.
- [59] W. Glanz, „Polyethylenterephthalat (PET),“ *Kunststoffe*, Bd. 97, Nr. 10, pp. 76-80, 2007.
- [60] E. S. Lee, S. E. Selkowitz und D. L. Di Bartolomeo, „Electrochromic windows for commercial buildings: Monitored results from a full-scale testbed,“ in *ACEEE 2000 Summer Study on Energy Efficiency in Buildings, Efficiency and Sustainability*, Pacific Grove, CA, 2000.
- [61] A. Leistner, F. Olk und B. Beatrix, Interviewees, *Schüco International KG*. [Interview]. 06 August 2009.
- [62] M. Rottmann, Elektrochrome Verbundscheiben für elektrochrome Fenster, Berlin: Gesimat GmbH, 2008.
- [63] W. Schlecht und M. Hintennach, Interviewees, *BOS GmbH & Co KG*. [Interview]. 21 Januar 2010.
- [64] N. N., „Glas im Bauwesen,“ *DIN EN 410*, pp. 1-62, 2011.
- [65] W. Wunderlich, „Transparente Kunststoffe,“ in *SKZ-Fachtagung*, Würzburg, 2010.
- [66] A. Merkel, T. zu Guttenberg und W. Tiefensee, Verordnung zur Änderung der Energieeinsparverordnung, Berlin: Bundesanzeiger-Verlag, 2009.
- [67] H. J. Krolkiewicz, „Gebäudeverglasung,“ *Wohnungswirtschaft heute - Technik*, Nr. 2, pp. 4-7, 2010.
- [68] B. Weller und S. Tesche, Glasbau 2012, Berlin: Ernst & Sohn, 2012.
- [69] W. d. V. N. f. E. (UN/ECE), „Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der Sicherheitsverglasungswerkstoffe und ihres Einbaus in Fahrzeuge,“ *Amtsblatt der Europäischen Union*, pp. 119-252, 2010.
- [70] J. Giessauf, M. Kralicek, W. Pitscheneder und G. Steinbichler, „Große Autoscheiben aus der Spritzgießmaschine,“ *Kunststoffe*, Bd. 94, Nr. 10, pp. 164-170, 2004.
- [71] K. Hof und R. Sauer, „Groß dimensionierte Fahrzeugscheiben aus Kunststoff,“ *Kunststoffe*, Bd. Kunststoffe, Nr. 8, pp. 91-93, 2003.
- [72] L. Kullmann, Components of Smart Windows, Uppsala: Acta Universitatis

- Upsaliensis, 1999.
- [73] T. Königer, Leitfähige Beschichtungen aus Indium-Zinn-Oxid Nanopartikeln für flexible transparente Elektroden, Aachen: Shaker-Verlag, 2009.
- [74] B. Szyszka, „Transparent und leitfähige Oxidschichten,“ *Vakuum in Forschung und Praxis*, Bd. 13, Nr. 1, pp. 38-45, 2001.
- [75] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale und A. Di Carlo, „Substrates for Flexible Electronics: A Practical Investigation on the Electrical, Film Flexibility, Optical, Temperature, and Solvent Resistance Properties,“ *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 49, Nr. 9, pp. 638-648, 2011.
- [76] C. Rahnfeld, „OLED - Die Flächenlichtquelle,“ *Laser + Photonik*, Nr. 3, pp. 22-25, 2013.
- [77] A. K. Jonsson, M. Furlani und G. A. Niklasson, „Isothermal transient ionic current study of laminated electrochromic devices for smart window applications,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 84, Nr. 1-4, pp. 361-367, 2004.
- [78] A. K. E. Rueff, „Herstellung und Ansteuerung elektrochromer Anzeigeelemente,“ in *Dissertation*, Saarbrücken, Universität des Saarlandes, 2007.
- [79] P. Y. Pennarun, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis und P. Jannasch, „Electrochromic devices operating with electrolytes based on boronate ester compounds and various alkali metal salts,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 91, Nr. 4, pp. 330-341, 2007.
- [80] T. Deutschmann und E. Oesterschulze, „Micro-structured electrochromic device based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene),“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 23, Nr. 6, pp. 1-6, 2013.
- [81] R. J. Mortimer, A. L. Dyer und J. R. Reynolds, „Electrochromic organic and polymeric materials for display applications,“ *Displays*, Bd. 27, Nr. 1, pp. 2-18, 2006.
- [82] J. Koetz und S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [83] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, *Kunststoffe*, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [84] H. Every, M. Forsyth und D. R. MacFarlane, „Plasticized single conducting polyelectrolytes based on poly (AMPS),“ *Ionics*, Bd. 2, Nr. 1,

- pp. 52-63, 1997.
- [85] J. Stepp und J. B. Schlenoff, „Electrochromism and Electrocatalysis in Viologen Polyelectrolyte Multilayers,“ *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 6, pp. 155-158, 1997.
- [86] G. Nazmutdinova, Entwicklung kostengünstiger elektrochromer (EC) Module auf Basis von Gelelektrolyten und geeigneten elektrochromen Polymeren, Rudolstadt: Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoffforschung e.V., 2009.
- [87] D. R. McFarlane und et al, „Polymer electrolytes for electrochromic window applications,“ *Solid state ionics*, Bd. 86 bis 88, Nr. 2, pp. 959-964, 1996.
- [88] A. Kraft und M. Rottmann, „Properties, performance and current status of the laminated electrochromic glass of Gesimat,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 93, Nr. 12, pp. 2088-2092, 2009.
- [89] H. Stenzel und et al, „Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzungen für elektrochrome Verglasungen“. Deutschland Patent DE10327517 A1, 13 Januar 2005.
- [90] D. R. Rauh, „Electrochromic windows: an overview,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 44, Nr. 18, pp. 3165-3176, 1999.
- [91] T. Leichtweiß, Entwicklung und Charakterisierung von von Übergangsmetalloxiden zur Anwendung als Ionenspeicherschicht in elektrochromen Dünnschichtsystemen, Gießen: Dissertation, 2010.
- [92] B. P. Jelle und G. Hagen , „Performance of an electrochromic window based on polyaniline, prussian blue and tungsten oxide,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 58, Nr. 3, pp. 277-286, 1999.
- [93] D. Schawaller und et al, „Flexible, Switchable Electrochromic Textiles,“ *Macromolecular Materials and Engineering*, Bd. 298, Nr. 11, pp. 1-6, 2013.
- [94] O. Van der Biest, „Nanoceramics: Issues and Opportunities,“ *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 10, Nr. 4, pp. 565-576, 2013.
- [95] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Oxford: Elsevier, 2010.
- [96] K. Reichelt und X. Jiang, „The Preparation of thin films by Physical Vapour Deposition,“ *Thin solid films*, Bd. 191, Nr. 1, pp. 91-126, 1990.
- [97] M. Lake, Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung, München:

- Hanser-Verlag, 2009.
- [98] K. H. Schmidt, „Das Sol-Gel-Verfahren,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 35, Nr. 3, pp. 176-184, 2001.
- [99] K. Ludwig und H. Rost, „Interaktion mit dem Nutzer,“ *Kunststoffe*, Bd. 96, Nr. 6, pp. 72-75, 2011.
- [100] J. Jensen und et al., „Manufacture and Demonstration of Organic Photovoltaic-Powered Electrochromic Displays Using Roll Coating Methods and Printable Electrolytes,“ *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Bd. 50, Nr. 8, pp. 536-545, 2012.
- [101] R.-U. Giesen und H.-P. Heim, „Production of a Functional 3D-Plastic Pane,“ in *EuroTec 2011*, Barcelona, 14. November 2011.
- [102] N.N., „Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques,“ Ossila, 20 März 2016. [Online]. Available: <http://www.ossila.com/pages/spin-coating>. [Zugriff am 20 März 2016].
- [103] S. Hellstrom, „Basic Models of Spin Coating,“ Oktober 2007. [Online]. Available: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>. [Zugriff am 09 Februar 2014].
- [104] A. Kammoun, *Organische Leuchtdioden aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen für großflächige OLED-Anzeigen*, Göttingen: Cuvillier Verlag, 2008.
- [105] A. Haar, *Auslegung einer Breitschlitzdüse*, Kassel: Diplomarbeit, 2012.
- [106] A. Giessmann, *Substrat- und Textilbeschichtung*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [107] Coatema, „Coatema Coating Machinery GmbH,“ [Online]. Available: http://www.coatema.de/ger/lab_solutions/auftragssysteme/curtain_coating_system.php. [Zugriff am 14 Februar 2014].
- [108] Herold, „Herold-Gefrees,“ [Online]. Available: <http://www.herold-gefrees.de/de/drehkolbenpumpe/vorteilenachteile>. [Zugriff am 20 Dezember 2015].
- [109] C. Xu, C. Ma, X. Kong und M. Taya, „Vacuum filling process for electrolyte in enhancing electrochromic polymer window assembly,“ *Polymers Advanced Technologies*, Bd. 20, Nr. 3, pp. 178-182, 2009.
- [110] C. O. Avellaneda und et al, „All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte,“ *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Bd. 92, Nr. 2, pp. 228-233, 2008.

- [111] A. Azens, G. Gustavsson, R. Karmhag und C. G. Granqvist, „Electrochromic devices on polyester foil,“ *Solid State Ionics*, Bd. 165, Nr. 1-4, pp. 1-5, 2003.
- [112] F. Johannaber und W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, München: Carl-Hanser Verlag, 2004.
- [113] A. Illig, Thermoformen in der Praxis, München: Carl-Hanser Verlag, 2008.
- [114] H. Potente, Fügen von Kunststoffen, München: Carl-Hanser Verlag, 2004.
- [115] M. Boss und B. Klotz, „Komplexer 2K-Prozess gibt Autos was aufs Dach,“ *Kunststoffe*, Bd. 100, Nr. 3, pp. 96-99, 2010.
- [116] „Springerprofessional,“ Springer, 14 Oktober 2010. [Online]. Available: <http://www.springerprofessional.de/grosse-polycarbonat-folienformate-praezise-verformen--12599/3948894.html>. [Zugriff am 22 Dezember 2013].
- [117] „PC-films,“ Bayer Material Science, [Online]. Available: http://pc-films.com/pc-films/emea/de/verarbeitung/hpf/HPF_.html. [Zugriff am 22 Dezember 2013].
- [118] R. Högel, „Robotergeführtes Halogen- und Laserlicht,“ *Kunststoffe*, Bd. 101, Nr. 1, pp. 24-26, 2011.
- [119] W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, München: Carl-Hanser Verlag, 2010, 6. Ausgabe.
- [120] D. Liebing, Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Thermoformen auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat, Stuttgart: Institut für Kunststofftechnik der Universität Stuttgart, Dissertation, 2008.
- [121] C. Detrois, Untersuchungen zur Dehnrheologie und Verarbeitbarkeit von Halbzeugen beim Thermoformen sowie Simulation und Optimierung der Umformphase, Aachen: RWTH Aachen, Dissertation, 2001.
- [122] J. L. Throne und J. Beine, Thermoformen: Werkstoffe-Verfahren-Anwendung, München: Hanser Fachbuch, 1999.
- [123] F. M. Schmidt, Y. Le Maout und S. Monteix, „Modelling of infrared heating of thermoplastic sheet used in thermoforming process,“ *Journal of Materials Processing Technology*, Bd. 143 und 144, pp. 225-231, 2003.
- [124] J. Einwag, „Die größte der Welt,“ *Kunststoffe*, Bd. 99, Nr. 3, pp. 49-51, 2009.

- [125] A. Fertschej, G. Langecker und J. Kertz, „Simulation des Aufheizvorgangs beim Thermoformen,“ *Kunststoffe*, Bd. 97, Nr. 1, pp. 62-65, 2007.
- [126] K. L. Lieg und A. J. Giacomini, „Thermoforming Triangular Troughs,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 49, Nr. 1, pp. 189-199, 2009.
- [127] H. Münstedt, S. Kurzbeck und J. Stange, „Importance of Elongational Properties of Polymer Melts for Film Blowing and Thermoforming,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 46, Nr. 9, pp. 1190-1195, 2006.
- [128] S. Chen, S. Huang, M. Lin und R. Chien, „Study on the thermoforming of PC films used for in-mold decoration,“ *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Bd. 35, Nr. 8, pp. 967-973, 2008.
- [129] P. Gilormini, L. Chevalier und G. Regnier, „Thermoforming of a PMMA Transparency Near Glass Transition Temperature,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 50, Nr. 10, pp. 2004-2012, 2010.
- [130] R. Bandorf, Flexible Verfahrenskombination zur Herstellung von dreidimensionalen, strukturiert metallisierten Dünnschichtsystemen mit hoher Auflösung, Hannover: AiF Forschungsbericht, 2011.
- [131] J. Kappacher, A. Höllebauer und L. Schwaighofer, „Thermoplastische Karosserieteile mit und ohne Lack,“ *Kunststoffe*, Bd. 95, Nr. 3, pp. 112-116, 2005.
- [132] M. Hamasha, T. Dhakal, K. Alzoubi und C. Westgate, „Reliability of Indium Tin Oxide Thin Films: Properties under Mechanical and Thermal Loads,“ in *Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues*, Hauppauge, Nova Science Publishers, 2013, pp. 159-186.
- [133] Sabic Innovative Plastics, „Product Datasheet PC Lexan 9030,“ 01/2008.
- [134] H. Clevios, „Datenblatt Clevios P,“ [Online]. Available: http://www.heraeus-clevios.com/media/webmedia_local/media/datenblaetter/81075818_Clevios_P_20101217.pdf. [Zugriff am 27 Januar 2014].
- [135] H. Clevios, „Datenblatt Clevios F PVA,“ [Online]. Available: http://www.heraeus-clevios.com/media/webmedia_local/media/datenblaetter/81076797_Clevios_FPVA_20101217.pdf. [Zugriff am 28 Januar 2014].
- [136] W. Jenninger und J. Wagner, Interviewees, *Gesprächsrunde bei Bayer Material Science*. [Interview]. 08 Juni 2009.
- [137] A. Desjean, Charakterisierung, Beurteilung und Modellierung des Langzeitverhaltens einer elektrochromen Kunststoffverschiebung, Kassel: Kassel University Press, 2014.

- [138] D. Adam, Produktionsmanagement, Wiesbaden: Gabler Verlag, 1998.
- [139] H. Hofmann und J. Spindler, Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik, München: Carl-Hanser Verlag, 2. Auflage, 2010.
- [140] Crystec, „Oberflächenreinigung und Oberflächenmodifikation durch UV Licht,“ Crystec, [Online]. Available: <https://www.crystec.com/sentechd.htm>. [Zugriff am 10 März 2014].
- [141] G. P. Crawford, Flexible Flat Panel Displays, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [142] S. K. Park, J. I. Han, W. K. Kim und M. G. Kwak, „Deposition of indium–tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays,“ *Thin Solid Films*, Nr. 397, pp. 49-55, 2001.
- [143] C. G. Granqvist, „Solar Energy Materials,“ *Advanced Materials*, Bd. 21, Nr. 15, pp. 1789-1803, 2003.
- [144] Y. Eicke, „Fertigung elektrochromer planer Verschiebungen im Labormaßstab,“ Studienarbeit, Kassel, 2012.
- [145] C. Fischer, Kaffee: Änderung physikalisch-chemischer Parameter beim Rösten, Quenschen und Mahlen, 1. Auflage Hrsg., Cuvillier, E., 2005, pp. 32-33.
- [146] U. Leute, Kunststoffe und EMV, Renningen: Expert-Verlag, 2009.
- [147] S. Murao und et al, „Electrochromic Voxel Array for 3D Display,“ in *Micro Electro Mechanical Systems, 2007*, Kobe, Japan, 2007.
- [148] A. Ghicov, S. P. Albu, J. M. Macak und P. Schmuki, „High-Contrast Electrochromic Switching Using Transparent Lift-Off Layers of Self-Organized TiO₂ Nanotubes,“ *Small*, Bd. 4, Nr. 8, pp. 1063-1066, 2008.
- [149] G. G. f. Oberflächentechnik, „ELAMET Abschirmschichten,“ November 2013. [Online]. Available: <http://www.gfo-online.com/images/upload/File/Produktbeschreibung%20ELAMET%20neu%20D.pdf>. [Zugriff am 26 Januar 2014].
- [150] K. Irrgang, Temperaturmesspraxis mit Widerstandsthermometern und Thermoelementen, Essen: Vulkan Verlag, 2004.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wachstum von PC in Tonnen (t) für Autoscheiben in Anlehnung an [3]	10
Abbildung 2: Elektrochromer Zellenaufbau.....	16
Abbildung 3: Bevorzugte Materialien für EC-Systeme	20
Abbildung 4: Redox Reaktion einer Elektrochromen Zelle [90] [93].....	20
Abbildung 5: Elektrochrome Zelle im reduzierten Zustand (links), oxidiert (rechts) [16].....	21
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Spin-Coatings, a) Auftragen des Beschichtungsmittels, b) Beschleunigen der Aufnahme, c) Gleichmäßiges Verteilen des Beschichtungsmittels auf der Folie, d) Trocknung des Beschichtungsmittels in Anlehnung an [103].....	23
Abbildung 7: Kontaktlose Beschichtung in Anlehnung an [105].....	24
Abbildung 8: Beschichtung über Kontaktauftrag, in Anlehnung an [105].....	25
Abbildung 9: Hälfte einer Beschichtungsdüse mit Düseneintritt, Verteilerkanal, Inselbereich und Düsenlippe	25
Abbildung 10: Beschichten und Fügen mit Walzen	26
Abbildung 11: Thermoformprozess.....	29
Abbildung 12: Zugfestigkeit σ und Bruchdehnung ϵ_B in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Umformtemperaturbereiche (grau) für PC, PMMA und PET in Anlehnung an [113] [119].....	31
Abbildung 13: Einzelschichten des verwendeten Elektrochromen Systems.....	33
Abbildung 14: Auszug aus dem technischen Datenblatt von Sabic PC Lexan 9030 [133]	34
Abbildung 15: ITO-Schicht im Rasterelektronenmikroskop	35
Abbildung 16: Eigenschaften von Clevios PEDOT/PSS und dessen Formulierungen	36
Abbildung 17: Elektrochrome Zelle mit Polyelektrolyt.....	40
Abbildung 18: Elektrochrome Zelle mit Elektrolyt auf PUR-Basis.....	41
Abbildung 19: Fertigungsprozess für EC-Systeme mit Kunststoffsubstraten....	42
Abbildung 20: Spin-Coating von PEDOT/PSS auf ITO rechtsabgelebter Bereich der Elektrode	44
Abbildung 21: Herstellung des EC-Systems mit einer Walzenanlage.....	45
Abbildung 22: Ausschnitt Elektrochromes System, links im oxidierten rechts im reduzierten Zustand.....	46
Abbildung 23: Kontinuierliche Herstellung von EC-Folien (Schema).....	47

Abbildung 24: Auftrag von PEDOT/PSS mittels Düsenteknologie auf eine PC-ITO Platte.....	48
Abbildung 25: Kontinuierliche Herstellung von EC-Platten (Schema)	49
Abbildung 26: Beschichtungsanlage für elektrochrome Systeme (oben vollautomatisiert, unten Laboranlage am IfW).....	50
Abbildung 27: EC-System (kontinuierlich gefertigt)	51
Abbildung 28: Kontaktwinkel von PEDOT/PSS über der Bestrahlungsdauer durch UV-Licht	54
Abbildung 29: Kontaktwinkel am Originalbild des Messgerätes (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung).....	54
Abbildung 30: Einfluss der UV-Vorbehandlung auf die Beschichtungsqualität von ITO-beschichteten PC Platten (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung)	55
Abbildung 31: PC-ITO im Anlieferungszustand.....	56
Abbildung 32: PC-ITO nach dem Trocknen (500-fache Vergrößerung)	57
Abbildung 33: PC-ITO bei Umformtemperatur (500-fache Vergrößerung)	58
Abbildung 34: Oberflächenwiderstandswerte nach dem Trocknen des Polycarbonats und nach Erreichen der Umformtemperatur	59
Abbildung 35: Ausgangszustand Ti_2O_3	60
Abbildung 36: Ti_2O_3 nach Trocknen bei 90°C für 3 Stunden	61
Abbildung 37: Ti_2O_3 nach 180°C Temperaturbelastung	61
Abbildung 38: Bewegung der Elektronen e^- und Kationen K^+ im EC-System... ..	62
Abbildung 39: Aufnahme der Oberfläche von a) PEDOT/PSS, b) PEDOT/PSS formuliert und c) Clevios F PVA nach einer Temperierung mit 180°C	63
Abbildung 40: DSC des eingesetzten Polyelektrolyten	64
Abbildung 41: DSC-Analyse für den Elektrolyten auf Basis von PUR.....	65
Abbildung 42: Schematische Darstellung des Thermoformens von ITO-beschichteten PC-Platten (links gestreckter ITO-Schicht oben, rechts mit gestauchter ITO-Schicht)	66
Abbildung 43: Mikroskopaufnahme einer gestauchten umgeformten ITO-Schicht (Radius 1000, 100-fache Auflösung).....	67
Abbildung 44: Mikroskopaufnahme von einer gestreckten umgeformten ITO-Schicht (Radius 1000, 100-fache Auflösung).....	67
Abbildung 45: Oberflächenwiderstand der thermogeformten ITO-Schicht	68
Abbildung 46: schematische Darstellung der Elektronenbewegung (rote Pfeile) in einer ITO-Schicht (grau) mit Rissen	69
Abbildung 47: Aufnahme von Ti_2O_3 nach dem Thermoformen (500-fache Vergrößerung).....	70

Abbildung 48: PC-Platte mit Clevios F PVA nach dem Thermoformen	71
Abbildung 49: Mikroskopaufnahme der Clevios F PVA Oberfläche vor dem Thermoformen (links) und nach dem Thermoformen (rechts)	71
Abbildung 50: Oberfläche von PEDOT/PSS, links: vor dem Umformen, rechts: nach dem Umformen	72
Abbildung 51: Hälften vor dem Thermoformen mit Schichtdicken	74
Abbildung 52: Thermogeformtes Halbzeug mit Clevios F PVA - Beschichtung	74
Abbildung 53: Thermogeformtes Halbzeug mit Titanoxid - Beschichtung	75
Abbildung 54: Elektrochrome Zelle aus thermogeformten Einzelhälften (links im oxidierten Zustand, rechts im reduzierten Zustand)	76
Abbildung 55: Schematischer Aufbau der elektrochromen Zelle für die Umformung.....	76
Abbildung 56: Transmission einer 200nm dicken ITO-Schicht in Anlehnung an [143]	77
Abbildung 57: Reflexionsverhalten der ITO-Schichten beim Beheizen des EC-Systems.....	77
Abbildung 58: Versuchsaufbau Thermoformanlage mit oberer und unterer Heizung sowie beheiztem Werkzeug	78
Abbildung 59: Thermogeformte Zelle mit PUR basiertem Elektrolyten.....	79
Abbildung 60: Einfluss der Schichtdicke von ITO auf die Transmission	82
Abbildung 61: Transmission der Einzelschichten, bzw. der Halbzeuge zur Fertigung von EC-Systemen	83
Abbildung 62: Transmission von geformten Einzelschichten und Halbzeugen.	84
Abbildung 63: Transmission von einem EC-System vor dem Thermoformen und nach dem Thermoformen	85
Abbildung 64: Einfluss des Thermoformens auf die Transmission von EC-Systemen	86
Abbildung 65: L^* a^* b^* Farbwerte von ungeformten und geformten elektrochromen Zellen.....	87
Abbildung 66: Vergleich der Schaltzeiten von ungeformten und thermogeformten Poly- bzw. Polymerelektrolyten	89
Abbildung 67: Darstellung des Kontaktwinkels am Originalbild (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung)	108
Abbildung 68: Methode des liegenden Tropfens nach Young in Anlehnung an [97]	109
Abbildung 69: Dickenmessung mit dem konfokalen Lasermikroskop	110
Abbildung 70: Auflichtmikroskopie der Elektrolytschicht im Elektrochromen System	111
Abbildung 71: $L^*a^*b^*$ -Farbraum im dreidimensionalen Koordinatensystem ...	112

Abbildung 72: Gleichung des Oberflächenwiderstandes in Anlehnung an [146]	112
Abbildung 73: Messspitzenanordnung für die 4-Spitzen Methode in Anlehnung an [146].....	113

Anhang

Kontaktwinkelmessungen

Damit das Beschichtungsmittel PEDOT/PSS optimal mit der ITO-Oberfläche in Verbindung treten kann, muss es sich gleichmäßig über die gesamte Fläche verteilen. Eine Aussage, ob die Beschichtung sich gleichmäßig verteilt, kann mit dem Kontaktwinkel getroffen werden. In folgendem Abschnitt wird die Messung des Winkels erläutert.

Der Kontaktwinkel θ ist ein Maß für die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeitstropfen und festem Element. Er wird an der Berührungslinie des Tropfens mit dem Feststoff und mit der Gasphase gebildet. Abbildung 67 gibt Aufschluss darüber.

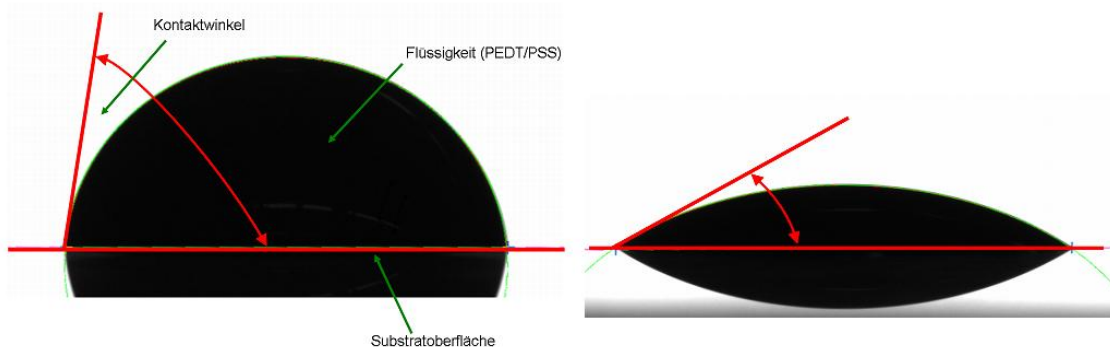


Abbildung 67: Darstellung des Kontaktwinkels am Originalbild (links ohne Vorbehandlung, rechts mit Vorbehandlung)

„Die Oberflächenspannung des festen Körpers, der Flüssigkeit und die Grenzflächenspannung der Grenzfläche fest/flüssig wirken zusammen und führen zu der Ausbildung des Kontaktwinkels θ .“ [145] Bei $\theta < 90^\circ$ spricht man von Benetzung, ein Spezialfall bildet $\theta = 0^\circ$, welcher als vollständige Benetzung bzw. Spreitung bezeichnet wird. Tritt ein Kontaktwinkel von $\theta > 90^\circ$ auf, so wird der Körper nicht vollständig benetzt. Ein Spezialfall ist ein Winkel von $\theta = 180^\circ$, welcher als absolute Unbenetztheit bezeichnet wird. Allgemein kann gesagt

werden, dass mit abnehmender Wechselwirkung der Komponenten untereinander der Kontaktwinkel zunimmt, wodurch die Benetzung abnimmt. Dieser Zusammenhang lässt sich nach *Young* folgendermaßen beschreiben:

Methode des liegenden Tropfens

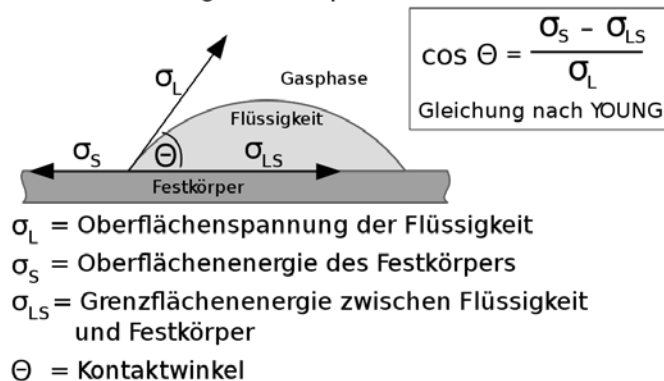


Abbildung 68: Methode des liegenden Tropfens nach Young in Anlehnung an [97]

Der Kontaktwinkel ist nach der Formel in Abbildung 68 eine Funktion der Oberflächenspannung σ_L , der Oberflächenenergie des Festkörpers σ_S und der Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper σ_{LS} sowie deren Wechselwirkung zueinander. [97]

Prüfmethoden zur Charakterisierung der Beschichtungen

Zur Analyse der aufgetragenen Schichten ist eine optische Untersuchung notwendig um Fehlstellen, Schichtdickenunterschiede und Farbwerte festzustellen. Neben dem bloßen Auge sind das konfokale Lasermikroskop, das Auflichtmikroskop und die Farb- und Transparenzmessung zur Beurteilung ausreichend. Darüber hinaus kann mithilfe der Oberflächenwiderstandsmessung ebenfalls eine Beurteilung der Schichtdicke erfolgen.

Konfokale Lasermikroskopie zur Schichtdickenbestimmung

Zur Schichtdickenmessung der EC-Schicht kommt in dieser Arbeit ein

konfokales Lasermikroskop zum Einsatz. Dieses arbeitet mit einem fokussierten Laserstrahl. Das Mikroskop rastert dabei die Probenoberfläche punktweise ab und kann durch Aufnahme verschiedener Fokusebenen auch dreidimensionale Bilder erzeugen. Eine Besonderheit ist, dass das Laserlicht fluoreszenzanzregend ist. Das bedeutet, dass das Mikroskop die erzeugte Fluoreszenz aufnimmt, die entsteht wenn sich das Laserlicht über die Probe bewegt. Anschließend wird das Fluoreszenzsignal eines bestimmten Zeitabschnitts einem Bildpunkt zugeordnet. Durch das Rastern eines großen Probenbereichs können große detaillierte Probenaufnahmen erstellt werden. Das entstehende dreidimensionale Bild der Probenoberfläche kann noch durch diverse Bildbearbeitungsfunktionen aufbereitet werden. So kann eine Probenschiefstellung ausgeglichen werden und Schichtdicken durch Erstellung eines Querschnitts gemessen werden (siehe Abbildung 69).

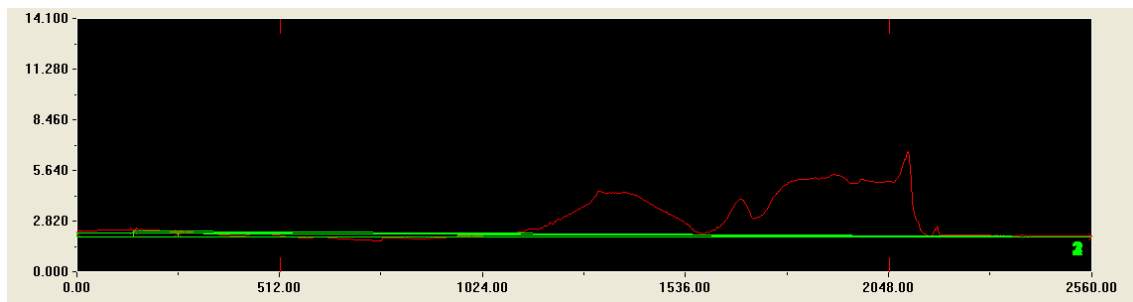


Abbildung 69: Dickenmessung mit dem konfokalen Lasermikroskop

Hierbei wird am Rand der zu beschichtenden Platte ein Streifen Tesafilm aufgeklebt, der nach der Beschichtung wieder abgezogen wird. Somit wird ein Höhenprofil zwischen nicht beschichteter und beschichteter Fläche hergestellt.

Oberflächenanalyse und Messung der Schichtdicke durch Auflichtmikroskopie

Die Auflichtmikroskopie bietet bei der Herstellung von Schichtsystemen die Möglichkeit der Schichtdickenmessung und die Beurteilung der beschichteten Oberfläche.

Für die Schichtdickenmessung wird das Schichtsystem im rechten Winkel zur Oberfläche durchtrennt. Die Schnittebene muss für die Mikroskopie glatt

präpariert werden, um eine gute Fokussierung am Übergang der Schichten zu ermöglichen. Hier bietet sich eine Präparierung mit dem Mikrotom oder dem Schleifen an. Die Messung mittels des Auflichtmikroskops bietet sich bis zu einer minimalen Schichtdicke von ca. 5 µm an. In Abbildung 70 ist die Messung der Elektrolytschicht zu erkennen. Die anderen Schichten, wie z.B. ITO, können vom Substratmaterial nicht unterschieden werden, da sie zu dünn sind.



Abbildung 70: Auflichtmikroskopie der Elektrolytschicht im Elektrochromen System

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Digital-Mikroskop VHX-600 von Keyence verwendet.

Farbe und Transparenz der Einzelschichten und des EC- Systems

Bei der Produktion von Bauteilen kann es zu Abweichungen hinsichtlich des Farbtons kommen. Nicht immer ist gewährleistet, dass der Produktionsprozess stabil verläuft. Die Farbmessung kann sowohl zur Qualitätssicherung als auch zur Prozesssteuerung genutzt werden. Für transparente farblose Kunststoffbauteile gilt Gleiches.

Das Farb- und Transparenzmessgerät UltraScanPro der Firma Hunterlab dient hier zur Bestimmung der verschiedenen Transmissions- und Farbwerte der zugelieferten Materialien, der hergestellten Schichten und des EC-Systems. Die Transmissionswerte werden von 0-100 % im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 1050 nm angegeben. Die Farbwerte werden im L*a*b – Raum (Abbildung 71) gezeigt. Der L-Wert gibt auf einer Skala von 0-100 die Helligkeit wieder, die a- und b- Werte stehen für den entsprechenden Farbton. Mit den Farbwerten kann die Homogenität des EC-Systems gemessen werden. Unterschiedliche Schichtdicken können auch zu Farbinhomogenitäten führen.

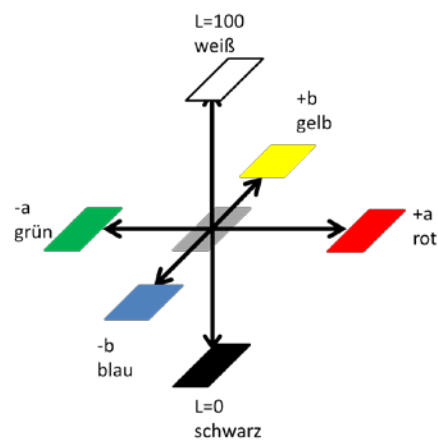


Abbildung 71: L*a*b*-Farbraum im dreidimensionalen Koordinatensystem

Der Oberflächenwiderstand (Vier-Spitzen-Methode) [146]

Der Oberflächenwiderstand ist nach DIN IEC 93 der auf ein Quadrat bezogene, an der Oberfläche gemessene Widerstand. Wenn keine Feldstärkeabhängigkeit vorliegt ist die Größe des Quadrats ohne Bedeutung. Gemäß der Formel in Abbildung 72 wird der Oberflächenwiderstand in Ω angegeben.

$$\rho_s = \frac{\text{Oberflächenwiderstand} \cdot \text{Elektrodenbreite}}{\text{Elektrodenabstand}} \left[\frac{\Omega \cdot m}{m} \right]$$

Abbildung 72: Gleichung des Oberflächenwiderstandes in Anlehnung an [146]

Um den Oberflächenwiderstand von Durchgangswiderstand zu unterscheiden, wird die Bezeichnung Ω_{\square} (Ohm square) gewählt.

Der Oberflächenwiderstand gibt somit die Leitfähigkeit einer Fläche (Bauteiloberfläche) wieder. Anwendung findet er bei der Kontrolle von leitfähigen Beschichtungen ($<10^6$ Ohm), antistatischen Beschichtungen (10^6 - 10^9 Ohm), isolierenden Schichten ($>10^9$ Ohm) und zur Überprüfung der Schichtdicke.

Die Messung mit der 4-Punkt-Methode ist gemäß Abbildung 73 aufgebaut:

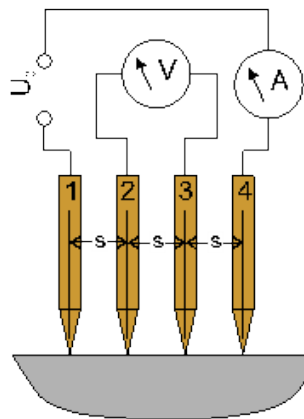


Abbildung 73: Messspitzenanordnung für die 4-Spitzen Methode in Anlehnung an [146]

Über die beiden äußeren Messspitzen fließt ein bekannter Strom. Bei den beiden inneren Messspitzen ergibt sich so ein Potentialunterschied, worüber die elektrische Spannung gemessen werden kann. Da das Verfahren auf dem Prinzip der Vierletermessung beruht, ist es weitgehend unabhängig vom Übergangswiderstand zwischen den Messspitzen und der Oberfläche. Ist der Abstand zwischen den Sonden gleich, erhält man den Flächenwiderstand Ω_{\square} mittels folgender Formel:

$$\Omega_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I}$$

Die Schichtdicke d kann mit dem spezifischen Widerstand ρ des zu messenden Materials wie folgt berechnet werden:

$$d = \frac{\rho}{\Omega_{\square} s}$$

ISBN 978-3-7376-0292-1



9 783737 602921 >