

Schlussbericht

zum Verbundprojekt: Wachstumskern INNOCIS,

Teilvorhaben: Organische Schutzschichten für flexible Solarzellen-Materialien,

Förderkennzeichen: **03WKI13**,

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung IOM e.V.

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung kann mit dem Begriff „Entwicklung einer wetterbeständigen Oberflächenschicht zum Schutz von flexiblen Solarzellen vor mechanischen und chemischen Umwelteinflüssen“ zusammengefasst werden.

Solarzellen sind in der Herstellung so aufwändig, dass lange Lebensdauern erzielt werden müssen, um die Kosten aufzuwiegen. Zudem sind einige der Komponenten einer Solarzelle sehr empfindlich gegenüber mechanischen oder chemischen Angriffen. Eine Beschädigung eines Teils einer Solarzelle führt meistens zum Totalausfall des ganzen Moduls.

Des Weiteren müssen die Solarzellen im Betrieb dem Sonnenlicht möglichst direkt ausgesetzt werden.

Klassischerweise werden Solarzellen unter Glas verkapselt. Dieses Material erfüllt viele Anforderungen:

- **Transparenz** (im relevanten Wellenlängenbereich, der etwa das sichtbare Spektrum umfasst),
- enorme **Kratz- und Abriebfestigkeit** (da es für die Effizienz von Solarzellen kaum eine Rolle spielt, ob die Oberfläche matt oder glänzend ist, werden hier nur Kratzer als bedeutend betrachtet, die durch das Material hindurch gehen – und das ist bei 4 mm gehärtetem Glas^[1] fast nicht möglich),
- komplette **Undurchlässigkeit** für Flüssigkeiten und Gase,
- sehr hohe **Chemikalienbeständigkeit**,
- sehr hohe **UV-Beständigkeit**,
- zu einem angemessenen **Preis**.

Für flexible Solarzellen ist ein Einsatz dieses Materials aber nicht möglich, wegen

- der mangelnden **Flexibilität** (minimale Bruchdehnung)
- dem aus der Schichtdicke (4 mm) resultierendem **Gewicht**.

Aus diesem Vergleich resultiert die Aufgabenstellung: Entwicklung einer Beschichtung, die alle obengenannten Anforderungen (einschließlich Flexibilität und Gewicht) in hinreichendem Maße erfüllt.

Es war jedoch von vorneherein abzusehen, dass eine glasähnliche Undurchlässigkeit (Barrierewirkung) mit organischen Systemen nicht erreicht werden kann. Die organische Schutzschicht kann hier nur unterstützend wirken.

Als Zusatznutzen der organischen Schicht war, der damaligen Wissenschaftsmode entsprechend, eine selbstreinigende Wirkung (sog. Lotus-Effekt[®]) in die Aufgabenstellung mit aufgenommen worden.

1.2 Voraussetzungen

Die Abteilung Elektronenstrahltechnik des Leibniz-Instituts für Oberflächenmodifizierung IOM e.V. (unter Leitung von Prof. Dr. Reiner Mehnert) war von der das Zentrum des Wachstumskerns bildenden Firma Solarion GmbH bezüglich einer Teilnahme an diesem Verbundprojekt angesprochen worden, weil am IOM einige grundlegende Erfahrungen schon vorlagen, und zwar in den Bereichen

- Kratzfestbeschichtung mit UV- und Elektronenstrahlhärtung
 - (fertige CIS-Solarzellen vertragen die bei thermischer Härtung notwendigen Temperaturen nicht),
- Synthese von Nanokompositen zur Erhöhung der Festigkeit und der Barrierewirkung von Polymerbeschichtungen,
- Strukturierung und Fluorierung/Silikonisierung zur gezielten Änderung der Oberflächenenergie einer Beschichtung,
- Überführen dieser Verfahren vom Labor- in den Technikumsmaßstab.

Die Synthese von Nanokompositen wurde als Schlüsseltechnologie betrachtet, entsprechend war im Investitionsplan eine

- TorusMill[®] TM 10/20 (Labor- bis Kleinproduktionsmaschine für ca. 5 bis 15 kg pro Charge)

eingestellt. Diese wurde dann jedoch schon vorab aus anderen Mitteln beschafft, weshalb durch eine Umwidmung es möglich wurde, die bisher mangelnde Ausstattung im Bereich der Bewitterung durch den Kauf einer

- Q-Sun 1000 S Bewitterungskammer

zu beheben.

1.3 Planung und Ablauf

Das Konzept des *innovativen regionalen Wachstumskerns* unterstützt die simultane Entwicklung verschiedener Teiltechnologien zur beschleunigten Markteinführung eines komplexen Gesamt-

produkts. Die Planung einer simultanen Entwicklung entspricht den Prinzipien der objektorientierten Programmierung: Eine sorgfältige Schnittstellendefinition ermöglicht den Projektpartnern die Bearbeitung ihrer Teilaufgaben, ohne darauf angewiesen zu sein, dass alle anderen Aufgaben schon gelöst sind.

Entsprechend diesem Prinzip war geplant gewesen, die Arbeiten in den ersten vier Quartalen auf die Absicherung der Syntheseroute zu Acrylat-Nanokompositen zu fokussieren, sich dann auf die Easy-to-clean-Schutzschicht zu konzentrieren und die letzten beiden Quartale der Projektlaufzeit den Prägeverfahren zu widmen (Abbildung 1).

Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jan 02	Feb 02	März 02	Apr 02	Mai 02	Jun 02	Jul 02	Aug 02	Sep 02	Okt 02	Nov 02	Dez 02	Jan 03	Feb 03	März 03	Apr 03	Mai 03	Jun 03	Jul 03	Aug 03	Sep 03	Okt 03	Nov 03	Dez 03											
Syntheseroute zu Acrylat-Nanokompositen																																					
												Easy-to-clean-Schutzschicht																									
																							Prägeverfahren														

Abbildung 1. Balkenplan entsprechend dem Förderantrag

Physikalische und chemische Probleme sind aber nur selten so losgelöst betrachtbar, dass sich eine einmal definierte Schnittstelle über den Projektzeitraum nicht ändert. Was die ursprüngliche Planung zur Makulatur werden lässt und fast bis zum Neuanfang führen kann. In diesem Teilprojekt erwies sich die Haftung der – sehr unterschiedlichen – Schichten aufeinander als eine derartige Störung. Auf jede Änderung des Substrats musste mit einer weitgehend neuen Formulierung geantwortet werden, was jeweils einige Monate in Anspruch nahm.

Des weiteren lag zwar die Zeit der Antragsstellung noch in der Zeit, in der der sog. Lotus-Effekt® nicht nur als Warenzeichen zugelassen wurde, sondern auch geglaubt wurde, die Überhöhung des Wasserrandwinkels durch (komplizierte) Strukturierung für selbstreinigende, technische Oberflächen nutzen zu können, während der Projektlaufzeit brach aber diese Illusion branchenweit zusammen.^{[2][3]} Dementsprechend wurde diese Thematik zurückgestellt, aber kurz vor Projektende mit etwas konventionelleren Verfahren eine gute Reinigbarkeit der Oberfläche erreicht.

Während der Projektlaufzeit zeigte sich aber auch, dass die Barrierewirkung der ursprünglich geplanten Schichten nicht ausreichen würde und eine Unterstützung durch die organische Topschicht wünschenswert wäre. Ausgiebige Versuche wurden hierzu unternommen. Die tatsächlich ausgeführten Arbeiten sind in (Abbildung 2) dargestellt.

Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jan 02	Feb 02	Mrz 02	Apr 02	Mai 02	Jun 02	Jul 02	Aug 02	Sep 02	Okt 02	Nov 02	Dez 02	Jan 03	Feb 03	Mrz 03	Apr 03	Mai 03	Jun 03	Jul 03	Aug 03	Sep 03	Okt 03	Nov 03	Dez 03							
					chlorierte Monomere																												
								Amin-Anhydrid-Systeme																									
												Beschichtung von pCTFE																					
																	Barrierefolien vom FEP																
																				ITO-Folien													
Syntheseroute zu Acrylat-Nanokompositen																																	
Modellierung und Tests von strukturierten Oberflächen																																	

Abbildung 2. Verlauf der tatsächlich durchgeführten Arbeiten. Während die Arbeiten zur Entwicklung und Perfektionierung der Syntheseroute zu Acrylat-Nanokompositen über den gesamten Projektzeitraum durchgezogen wurden, erwiesen sich die erprobten Ansätze zur Herstellung von Barrierepolymeren (Einsatz von chlorierten Monomeren analog zum PVDC, Wasseraufnehmende Makrobetaine aus Aminen und Anhydriden) nicht als geeignet, dem hohen Ziel der sofortigen Marktfähigkeit zu entsprechen. Auch die Ergebnisse mit verschiedenen Barrierefolien waren bis auf das zuletzt erprobte ITO-System nicht voll befriedigend. Als sich abzeichnete, dass technische Lotus-Oberflächen mit Polymerwerkstoffen nicht zu erreichen sind, wurden die Arbeiten hierzu gestoppt.

Zusammenfassend kann die Planung und Durchführung des Vorhabens als eine Kette von Reaktionen auf unvorhergesehene Schwierigkeiten betrachtet werden – dadurch konnte aber am Ende das Gesamtziel des Projektes, eine marktfähige Endbeschichtung, erreicht werden.

1.4 Stand von Wissenschaft und Technik

UV-härtende Acrylatsysteme sind seit geraumer Zeit Stand der Technik. Haupteinsatzbereiche sind die Kratzfestbeschichtung von Holz und Dekorfolien, Silikonpapiere und Druckfarben. In jüngster Zeit sind Nanokomposite als Weiterentwicklung der einfachen Acrylatsysteme Gegenstand der Forschung, zum Zeitpunkt der Berichtserstellung (Anfang 2004) sind die ersten Nanokomposite auch kommerziell erhältlich.

An Barrierepolymeren (gegen Wasserdampf, eine Sauerstoffbarriere ist für Dünnschichtsolarzellen unerheblich) sind Polyvinylidenchlorid PVDC (unter z.B. dem Handelsnamen Saran[®]) und pCTFE (Handelsname Aclar[®]) bekannt. PVDC ist gegenüber UV-Strahlung völlig unbeständig, wie eine Recherche ergab, während ein Einsatz von pCTFE bei hinreichender Stabilisierung möglich

erscheint. Sehr gute UV-Beständigkeit aber auch eine deutlich reduzierte Wasserdampfbarriere zeigen ETFE (Copolymer aus Ethylen und Tetrafluorethylen) und ECTFE (Halar[®], Copolymer aus Ethylen und Chlortrifluorethylen).

Der Einfluss einer strukturierten Oberfläche auf den Wasserrandwinkel bzw. die Oberflächenenergie und damit die Neigung dieser Oberfläche zu verschmutzen bzw. sich im Regen wieder rein zu waschen, ist seit dem Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt.^[4] Damals wurden Entenfedern und Wollfasern untersucht, die Ergebnisse waren gut, aber nicht revolutionär. Der Hype um die sog. superhydrophoben Oberflächen wurde von dem Bonner Botaniker Wilhelm Barthlott ausgelöst, der mit der Lotusblume ein besonders erfolgreiches (und hübsches) Beispiel für die Wirkung von perfekt strukturierten Oberflächen fand und sich die Erkenntnisse patentieren ließ.^[5] Auf seiner Webseite^[6] werden – mittlerweile – die Möglichkeiten und Einschränkungen des Lotus-Effekts[®] freimütig dargestellt: Nur matte (die notwendigen Strukturabmessungen liegen oberhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichts) Oberflächen, die keinen mechanischen Belastungen, aber dem Regen ausgesetzt sind und garantiert nie mit Waschmitteln oder öligen Verunreinigungen in Berührung kommen, sind für den Einsatz des Lotus-Effekts[®] geeignet.

1.4.1 Literaturrecherchen

Neben den im Hochschulbereich üblichen Literatur- und Patentrecherchen^[7] wurde der Kontakt zu Kollegen aus der Branche genutzt um die in der Chemie so wichtigen Erfahrungswerte z.B. zur Formulierung von Beschichtungen zu erhalten.

1.5 Zusammenarbeiten

Neben der Zusammenarbeit mit den direkten Projektpartnern – vor allem die Firma Solarion und das Fraunhofer-Institut FEP in Dresden – sind einige Industriepartner zu nennen, die mit Rat und Probenmaterial zur Seite standen:

- AC-Folien (Folien)
- Honeywell Specialty Materials (Folien)
- EFKA (Additive)
- Th. Goldschmidt (Tego Additive)
- UCB (Acrylate)
- Sartomer (Acrylate)
- Dow Chemicals (Methacrylate)
- Cetelon Nanotechnik Leipzig (Nanokomposite)
- Ciba Specialties (Photoinitiatoren, Stabilisatoren)

2 Eingehende Darstellung

2.1 Ergebnisse

Die Darstellung der Ergebnisse weicht in ihrer Reihenfolge hier von der Darstellung in den Zwischenberichten ab, das liegt vor allem daran, dass diese im Sinne des Neuheitsschutzes für eine etwaige Patentanmeldung zum Teil noch keine Erwähnung fanden.

2.1.1 Einsatz chlorierter Monomere

Basierend auf der Erkenntnis, dass von allen bekannten Barrierepolymeren das PVDC die besten Werte in feuchter Luft zeigt (erst nach intensiven Nachfragen stellte sich heraus, dass Solarzellen keine Sauerstoffbarriere benötigen. Ursprünglich wurde diese als bedeutender als die Wasserdampfbarriere angesehen.) wurde versucht, ein flüssig auftragbares PVDC zu entwickeln. Dazu wurden Versuche mit Vinylidenchlorid und Acrylaten unternommen. Die erreichten Barrierewirkungen standen aber in keinem sinnvollem Verhältnis zur Toxikologie des Vinylidenchlorids, so dass diese Untersuchungen eingestellt wurden.

Als interessantes Nebenergebnis stellte sich heraus, dass nur der Photoinitiator IC 369 (Ciba Specialties, Basel, Schweiz) in der Lage ist, hochchlorierte Formulierungen zu initiieren. Das steht in klarem Widerspruch zu der in der Literatur behaupteten Triplettlebensdauer des IC 369^[8], aber in guter Übereinstimmung zu eigenen Laserphotolysemessungen. Eine Publikation dieser Ergebnisse ist geplant, benötigt aber noch weitere Experimente.

Der Einsatz von IC 369 führt zu stark vergilbten Schichten, die auch deshalb für Solarzellen nur sehr eingeschränkt interessant sind.

2.1.2 Amin-Anhydrid-Systeme

Als völlig neuartigen Ansatz zur Synthese von Barrierepolymeren wurde das Konzept der Wasser aufnehmenden Schichten entwickelt. In diesem Konzept werden Anhydride mit basischen Monomeren copolymerisiert. Bei Einwirkung von Wasserdampf reagieren die Anhydride, unterstützt durch die katalytische Wirkung des basischen Monomers (aus toxikologischen Gründen sind nur Amine verwendbar, wegen evtl. störender Nebenreaktionen, wie der Michael-Addition auch keine primären oder sekundären Amine, so dass schließlich nur tertiäre Amine übrig bleiben) mit Wasser unter Massen- und Volumenzunahme sowie Säurebildung. Diese Säuren werden durch die Amine unter Salzbildung (da sich die Säure und das Amin im gleichen Molekül, dem Polymer, befinden, spricht man von einem Betain) neutralisiert und führen zu einer weiteren Vernetzung des Systems (Abbildung 3). Diese ionischen Bindungen sollten einerseits für Sauerstoff eine unüberwindliche Hürde darstellen und die Verspannung durch Volumenvergrößerung sollte, neben dem direkten Wasserdampfverbrauch durch die Reaktion, ein Hindernis für die Wasserdiffusion darstellen.

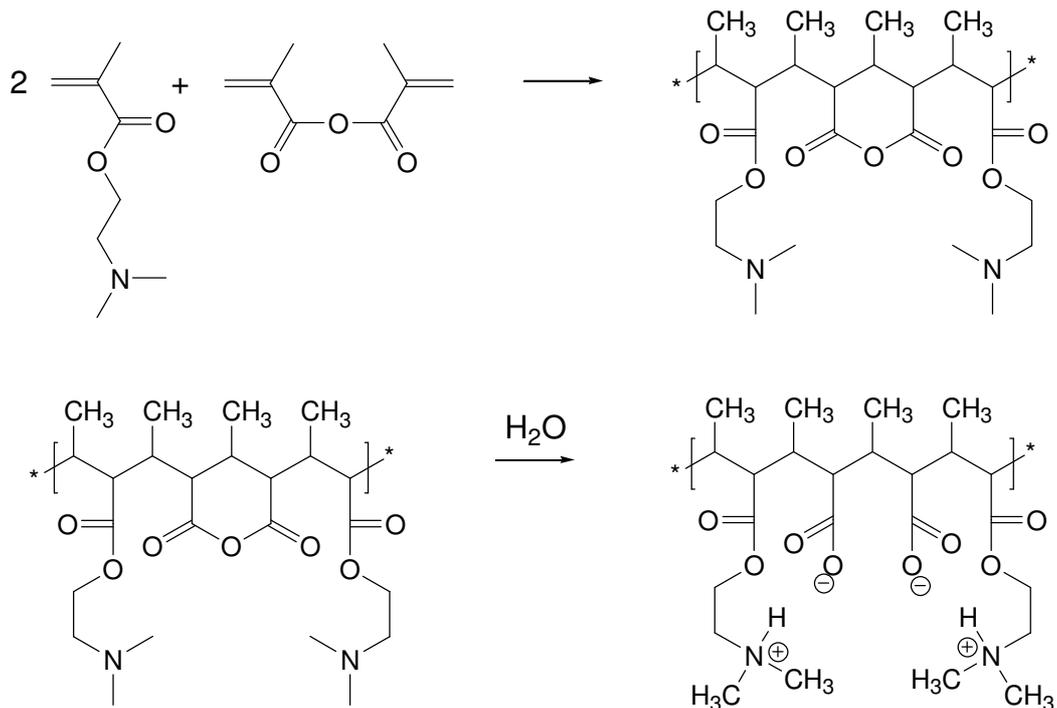


Abbildung 3. Makrobetainsynthese am Beispiel des Methacrylanhydrid-Dimethylaminoethylmethacrylats. Nach der Polymerisation (oben) bildet sich durch Hydrolyse (unten) ein inneres Salz (Betain).

Der Erfolg dieses Konzepts zeigt sich darin, dass

- die Barriere mit Annäherung an stöchiometrische Verhältnisse immer besser wird,
- schon beim Zusammenrühren der beiden Komponenten (ein Feuchteausschluss ist in unserem Labor nicht möglich) sich die Viskosität stark erhöht – bis hin zur vorzeitigen Vitrifizierung.

2.1.2.1 2-Propanolaminmethacrylate

An basischen Monomeren gibt es einige wenige Reinstoffe, wie das Dimethylaminoethylmethacrylat DMAEMA (das jedoch luftempfindlich ist und in seiner Qualität schnell nachlässt) und das Vinylpyridin (sehr übelriechend und giftig) sowie eine ganze Reihe von aminhaltigen Handelsprodukten, deren Zusammensetzung aber nicht publiziert ist. Um aber bei einem hohen Amingehalt die Eigenschaften kontrollieren zu können wurde viel Zeit und Mühe in die Synthese von neuartigen, aminhaltigen Methacrylaten aus primären und sekundären Aminen mit Glycidylmethacrylat gesteckt. Das Prinzip dabei ist einfach, die Ausbeute sehr hoch (an die 100%): Glycidylmethacrylat wird vorgelegt und je nach Reaktivität des verwendeten Amins auf 70-90°C temperiert. Die Reaktion ist stark exotherm, aber auch mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden, so dass die Zudosierung sorgfältig genau so eingestellt werden muss, dass die Reaktion weder durchgeht (aufgrund der hohen Viskosität setzt, bedingt durch den Trompsdorff-Effekt, ab ca. 130°C die thermische Polymerisation ein) noch erlischt (was eine gefährliche Akkumulation

von Amin im Glycidylmethacrylat zu Folge hätte). Beispiele für derartig hergestellte 2-Propanolaminmethacrylate sind in (Abbildung 4) und (Abbildung 5) dargestellt.

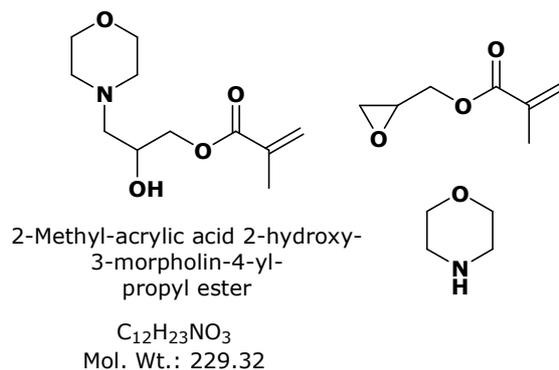


Abbildung 4. Morpholinoethanolmethacrylat. Rechts die beiden Ausgangsstoffe, Glycidylmethacrylat und Morpholin.

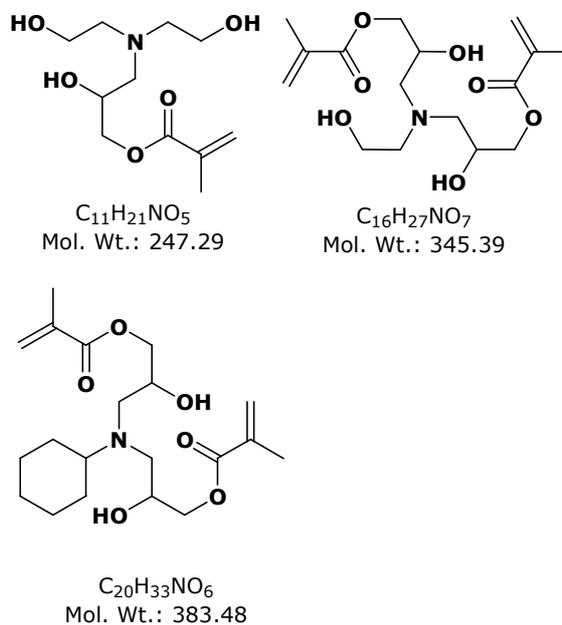


Abbildung 5. Drei weitere Beispiele für im Rahmen des Projekts synthetisierte substituierte Ethanolaminmethacrylate. Vor allem das Cyclohexylamindi(ethanolmethacrylat) zeichnet sich durch eine hervorragende Ausbeute (sehr nah an 100%) und hohe Qualität (farblos und glasklar) aus. Allen Produkten ist eine hohe Viskosität eigen.

Da die Reagenzien miteinander mischbar sind und bei Raumtemperatur erst einmal nicht miteinander reagieren, bietet es sich an, die Produktion durch einen kontinuierlichen Rohrreaktor (Abbildung 6) zu realisieren, in den die beiden Edukte eindosiert werden und das Produkt direkt abgefüllt werden kann.

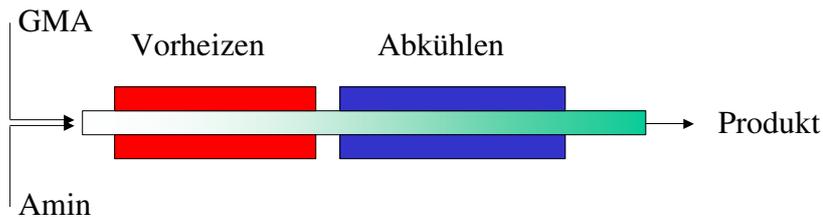


Abbildung 6. Vorschlag einer Reaktionsführung im kontinuierlichen Rohrreaktor. Die beiden Einsatzstoffe Glycidylmethacrylat (GMA) und Amin werden stöchiometrisch zudosiert, auf Reaktionstemperatur gebracht und das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Ggf. ist auch eine Heißabfüllung sinnvoll (Nachreaktion)

Die so erzielten Produkte sind – wohl wegen der Wasserstoffbrückenbildung durch die Hydroxylgruppen – vergleichsweise hochviskos. Ihre Reaktivität (der Polymerisation) ist für Methacrylate außergewöhnlich hoch und erreicht bis übertrifft manche Acrylate. Erklärt wird das durch den Einfluss der Amingruppe, die einerseits die Bildung von Radikalen aus dem Photoinitiatortriplett begünstigt und zudem über einen Kettenübertragungsmechanismus die Reaktion beschleunigt. Der Einsatz von tertiären Aminen zur Beschleunigung des Photocuring ist nicht unüblich.^[9]

Dieselben Mechanismen erzeugen aber auch spezifische Probleme, so vor allem eine zum Teil extreme Vergilbung (Aufbau eines Chromophors durch Nebenreaktionen) der Schichten durch den Einsatz dieser neuartigen Propanolaminmethacrylate. Die Elastizität der erzeugten Schichten ist brauchbar, wenn auch überraschend niedrig für ein vom Prinzip her niedrig vernetzendes System, entsprechend ist aber die Härte relativ hoch.

Die Lagerstabilität des Cyclohexylamin(dipropanolmethacrylat)s ist gut (glasklar und nicht geliert nach ca. 2 Jahren), während viele der Ansätze, evtl. durch Verbrauch des im Glycidylmethacrylat enthaltenen Stabilisators, nach wenigen Wochen vergilbt oder geliert waren.

2.1.2.2 Makrobetaine

Wie schon unter 2.1.2 beschrieben, verhalten sich Formulierungen aus potentiell sauren und basischen Monomeren anders als konventionelle Monomerformulierungen. Häufig wird eine Gelierung schon bei der Mischung beobachtet. Die erreichbaren Topfzeiten rangieren von ca. 1 Tag (DMAEMA und Methacrylanhydrid MASA) bis zu Sekundenbruchteilen (DMAEMA und Acrylamidoglycolsäure).

Solange die Topfzeiten für einen Laborauftrag noch ausreichten zeigten die erzeugten Schichten Barrierewerte (gegenüber Sauerstoff), die deutlich besser liegen als konventionelle Acrylatschichten.

Die besten Barrieren hatten aber auch die kürzesten Topfzeiten. Für eine Weiterentwicklung dieses Konzepts hätte eine Zweikomponentenauftragstechnik (z.B. analog den Polyharnstoffsystemen, bei denen die beiden Komponenten in der Spritzpistole gemischt werden. Die Topfzeiten dieser Systeme liegen bei Sekundenbruchteilen.) entwickelt oder beschafft werden müssen.

2.1.3 Korrosionsmessung an Zinkoxid

Um eine Abschätzung zu erhalten, wie sich eine (nicht sehr gute) Wasserdampfbarriere auf das Korrosionsverhalten einer gesputterten Zinkoxidschicht auswirkt, wurde folgender Versuch durchgeführt:

In einer dafür angefertigten Kammer (mit Befeuchtung und Hygrometer) werden die vier verschiedenen Proben, je zwei nackte und zwei mit transparentem Klebeband abgeklebte bei ca. 90% relativer Feuchte und Raumtemperatur gelagert. Täglich werden Widerstandsmessungen mit einem handelsüblichen Multimeter ($< 10 \text{ V DC}$) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in (Abbildung 7) dargestellt.

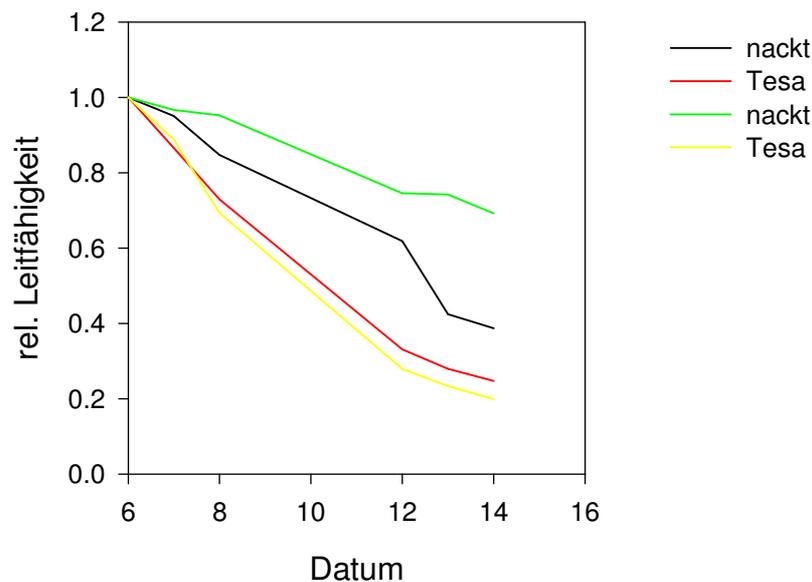


Abbildung 7. Korrosionsmessung an Zinkoxidschichten. Leitfähigkeit zweier Schichten relativ zu ihrer Leitfähigkeit am Tag der Anlieferung, jeweils einmal nackt und einmal mit transparentem Klebeband abgeklebt. Die abgeklebten Schichten, obwohl nicht direkt der Luftfeuchte ausgesetzt, korrodieren schneller (und reproduzierbarer).

Es zeigt sich, dass das Abkleben die Korrosion eher noch fördert. Die Mechanismen der Korrosion sind mit diesem Experiment nicht zu erklären. Man sieht aber, dass die zu erreichenden Barrierewerte min. drei Größenordnungen höher liegen müssen und wahrscheinlich auch keine Zwischenlagerung an Luft (wie hier) stattfinden darf.

2.1.4 Siloxanbarrieren

Trialkoxysilane sind handelsübliche Verbindungen, die am IOM vorrangig zur Modifizierung von pyrogenen Kieselsäuren (Aerosilen[®] der Fa. Degussa) und damit zur Synthese von Nanokompositen (Kap. 2.1.10) verwendet werden. Alkoxysilane hydrolysieren sowohl im sauren als auch im alkalischen in Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Alkoholen zu den entsprechenden Silanolen. In beiden Fällen kondensieren diese Silanole miteinander zu Siloxanen, jedoch im sauren deutlich langsamer und (damit) beherrschbarer als im alkalischen. In dem

vielfältigen Angebot der Firmen Degussa und ABCR (Labormaßstab) finden sich jedoch keine sauren Alkoxysilane, so dass die Reaktion durch zusätzliche Säuren katalysiert werden muss. Nicht einpolymerisierende Komponenten sind für Barriersysteme ungeeignet. Im Rahmen dieses Teilprojekts wurde deshalb eine Syntheseroute zu sauren Trialkoxysilanen erarbeitet und mit NMR die Struktur nachgewiesen.

2.1.4.1 Synthese von MaleAMMO

Das Prinzip hierbei ist die Umsetzung eines primären Amins (Aminopropyltrimethoxysilan AMMO oder Aminopropyltriethoxysilan AMEO) mit Maleinsäureanhydrid MSA, siehe (Abbildung 8).

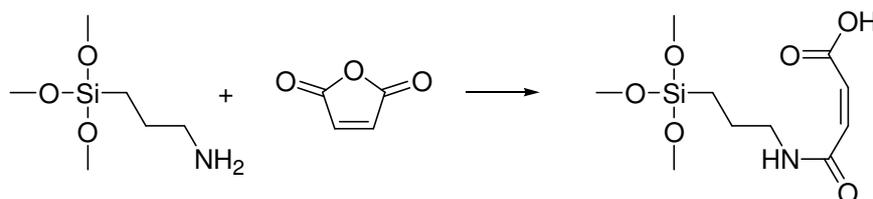


Abbildung 8. Synthese von MaleAMMO aus AMMO und Maleinsäureanhydrid. Die Reaktion verläuft stark exotherm und quantitativ. Das Produkt ist bei Raumtemperatur fest, seine Identität per NMR bestätigt.

Verschiedene Syntheseroute zu MaleAMMO wurden untersucht, als einfachste hat sich die Fällung aus Toluol erwiesen. Dazu werden äquimolare Mengen an Maleinsäureanhydrid und AMMO in Toluol gelöst und langsam die eine Lösung zu der anderen gegeben. Die Reaktion setzt spontan ein, das Lösungsmittel verdampft teilweise. MaleAMMO ist in Toluol unlöslich und fällt als wachswicher, weißer Niederschlag in hoher Reinheit aus. Eine Aufreinigung ist nicht nötig.

2.1.4.2 Applikation von MaleAMMO

MaleAMMO ist ein hygroskopischer Feststoff, der, im Gegensatz zu anderen Silanen, wasserlöslich ist. Natürlich setzt in wässriger Lösung Hydrolyse und Kondensation ein, aber in gut beherrschbaren Zeiträumen (Minuten). Durch Zugabe von Methanol kann die Kondensation weiter verzögert werden. Wässrig aufgetragenes MaleAMMO bildet dichte, flexible Schichten auf z.B. PE, die eine gute, wenn auch leider nicht spektakuläre Sauerstoffbarriere darstellen. Es ist zu erwarten, dass eine Temperaturbehandlung diese Schichten noch deutlich verbessert, wie von derartigen Systemen bekannt. Da fertige Solarzellen jedoch nur noch wenig Temperaturbelastung aushalten, wurden diesbezüglich keine weiteren Untersuchungen unternommen.

2.1.5 Kratzfestbeschichtung von Barrierefolien

In Rückkehr zu dem ursprünglichem Ansatz, die Barriereeigenschaft von einer eigenen Schicht leisten zu lassen wurde die Kratzfestausrüstung von drei Arten von Barrierefolien versucht:

- Polychlortrifluorethylen (Aclar[®]), siehe 2.1.5.1
- Gesputterte AlO_x-Schichten auf PET (vom FEP, Dresden), siehe 2.1.5.7
- ITO auf PET, siehe 2.1.5.8

Mit der Beschichtung von ITO wurde schließlich das Projektziel erreicht.

2.1.5.1 Kratzfestigkeit (Mikrohärte)

Die Härte eines Werkstücks ist definiert als der Widerstand gegen das Eindringen eines Prüfkörpers. Abhängig von Form, Art und Größe des Prüfkörpers sowie der aufgetragenen Prüfkraft unterscheidet man viele verschiedene Härte-Definitionen. Für Beschichtungen hat sich die Vickershärte im Kleinlast- (50 N ... 2 N) bzw. Mikrohärtebereich (2 N ... 10 mN) als gut vergleichbare Kennzahl etabliert.^[10-12]

Wie in Abbildung 9 gezeigt, liegen die am IOM entwickelten Nanokomposite in ihrer Mikrohärte sehr deutlich über kommerziell erhältlichen Pulverlacken und übertreffen auch noch modernste Zweikomponentenlacke. Erkennbar ist aber auch, dass flexible Formulierungen nicht die Härte von weniger flexiblen Systemen erreichen.

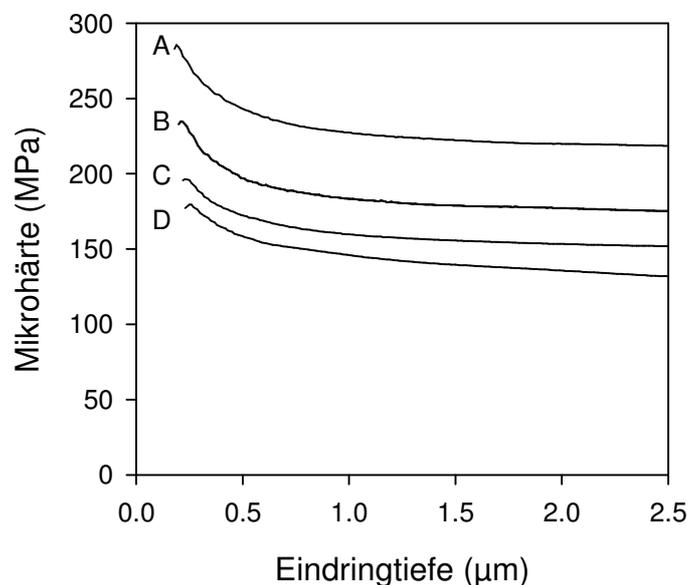


Abbildung 9. Vergleich verschiedener Kratzfestlacke. Kleinlast- bzw. Mikrohärte über Eindringtiefe des Vickersdiamanten bei zwei IOM-eigenen Systemen: A) ein hochvernetzter Nanokomposit, B) ein flexibler Nanokomposit (ähnlich der Solarzellenformulierung), C) ein kommerzieller Zweikomponentenlack im Einsatz bei einem deutschen Automobilhersteller, D) ein kommerzieller Pulverlack, auch aus der Automobilindustrie.

Die in (Abbildung 10) gezeigte perfekt lineare Abhängigkeit der Mikrohärte vom Nanokomposit-Füllgrad entspricht der theoretischen Erwartung. Nach Rice^[13] folgt die Härte den sog. Mischungsregeln für Nanokomposite, solange die Volumenkonzentration unterhalb der Perkolationschwelle von 25 V-% bleibt. Die Steigung der Ausgleichsgerade gibt in diesem Bereich nicht die Härte der Nanopartikel wieder, sondern deren Wechselwirkung mit der Matrix. Aus diesem Grund und wegen des im Bereich kleiner Konzentrationen (fast) linearem

Zusammenhang zwischen Volumen- und Massenprozenten kann auch auf die wenig praxisgerechte Umrechnung von Massen- in Volumenprozent verzichtet werden.

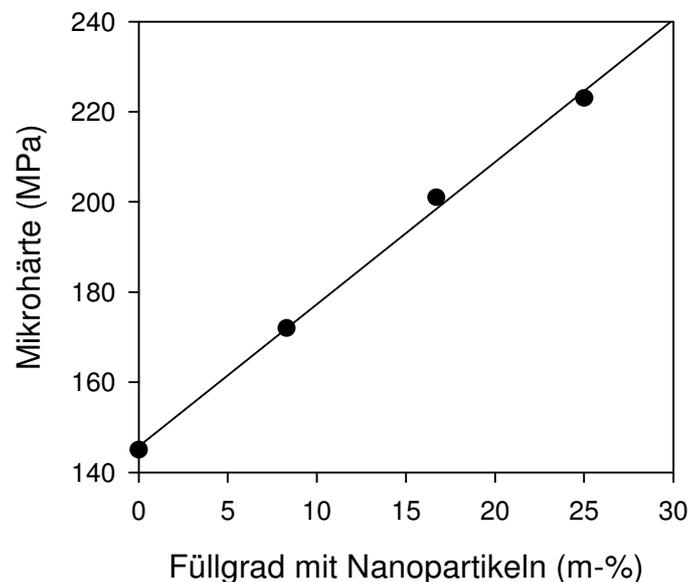


Abbildung 10. Mikrohärte eines Nanokomposits gegen Füllgrad (in Masseprozent) aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang wird eigentlich nur für Volumenprozent erwartet, im Bereich geringer Füllgrade sind diese beiden Konzentrationsangaben aber linear zueinander.

Die in Abbildung 10 dargestellten 25 m-% Füllgrad mit Nanopartikeln haben sich aus praktischen Erwägungen als obere Grenze etabliert, da höhere Füllgrade wegen der Viskositätssteigerung zu nicht mehr sicher synthetisierbaren Formulierungen führen.

Die auf ITO einsetzbaren Formulierungen zeigen Mikrohärten von 90 MPa für eine ungefüllte Acrylatformulierung, 107 MPa bei Füllung mit 10% Aerosil 7200 und 133 MPa bei 15% Aerosil Ox50.

2.1.5.2 Abriebfestigkeit (Reibrad- bzw. Tabertest)^[14,15]

Auch die Abriebfestigkeiten, bestimmt mit einem Taber-Abraser nach ISO 9352^[14] bzw. DIN 53754^[15], ist abhängig von dem Nanopartikelfüllgrad. Die höchstgefüllten Systeme zeigen auch den geringsten Abrieb, der bei Verwendung eines genormten Schleifpapiers etwa dem von Zinkdruckguss entspricht. Für flexible Substrate werden in den Normen weniger aggressive Schleifkörper (CS17) empfohlen, hier werden jedoch Tausende von Umdrehungen für einen sicheren Messwert benötigt, was gleichbedeutend mit einer guten Abriebfestigkeit ist.

2.1.5.3 Flexibilität

Auf Substraten, auf denen eine ausreichende Haftfestigkeit besteht, bestehen die in diesem Projekt entwickelten Beschichtungen die von Solarion geforderten Biegebeständigkeitstests. Formulierungen, die spröde Beschichtungen erzeugen, wurden im Entwicklungsprozess frühzeitig verworfen (einfacher Knicktest).

2.1.5.4 Transparenz

Da eine Solarzelle nur diejenigen Photonen nutzen kann, die auch die Absorberschicht erreichen, ist jeder Transmissionsverlust der Schichten oberhalb der Absorberschicht unerwünscht. Der größte Teil des Transmissionsverlustes geht zu Lasten der „Transparent“-Elektrode, deren Transparenz abhängig von Wellenlänge und eingestellter elektrischer Leitfähigkeit meist unter 70%, im UV bei wenigen Prozent liegt.

Trotzdem ist es von Bedeutung, die Schutzschicht so transparent wie möglich auszulegen. Nanopartikelgefüllte Systeme werden jedoch bei der Aushärtung milchig, ein Effekt, der auf opaken Materialien nicht sichtbar wird, aber einen gewissen Transmissionsverlust bedeutet. Größere Mikropartikel zeigen diesen Effekt nicht, führen aber zu sandpapierartigen Oberflächen.

Die Entscheidung, ob die zusätzlich Kratz- und Abriebfestigkeit einer gefüllten Formulierung die Kosten-, Handlings- und Transparenznachteile gegenüber der im Projekt entwickelten reinen Acrylatformulierung aufwiegt, bleibt dem Anwender überlassen.

2.1.5.5 Beschichtung von Aclar®

Von allen bekannten Polymeren hat Chlortrifluorethylen die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit, was wohl vor allem auf die extrem niedrige Löslichkeit von Wasser in diesem Polymer zurückzuführen ist. Dem entspricht auch die hohe Hydrophobizität der Oberfläche, ein Wasserrandwinkel von 90° (Abbildung 11) wurde gemessen.

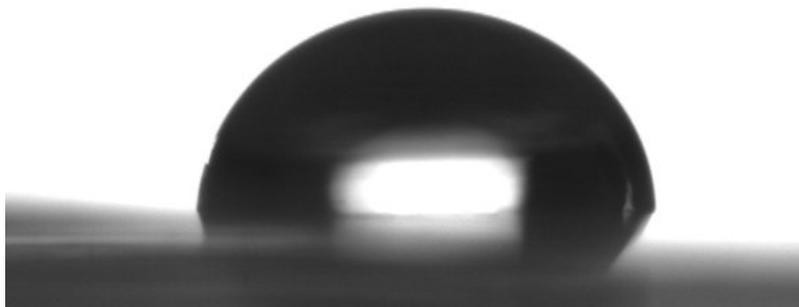


Abbildung 11. Wassertropfen auf einer unbehandelten CTFE-Oberfläche. Der Wasserrandwinkel von 90° entspricht einer hydrophoben Oberfläche.

Der Wasserrandwinkel von 90° erscheint gar nicht so dramatisch, wie sich am Ende die Beschichtbarkeit dieses Substrats darstellt:

So ist es zwar nach einigen Wochen gelungen, ein Acrylat zu finden, das Haftung auf diesem Substrat vermittelt, aber eine sehr gute Haftung nach DIN ISO 2409^[16] konnte auch damit nicht erzielt werden. Die Gitterschnittprüfungen kamen über den Wert 2 (nach^[16]) nicht hinaus. Des Weiteren ist dieses Acrylat aminhaltig, was, wie in 2.1.2.1 beschrieben wurde, die Wetterbeständigkeit konterkariert. Auch eine gute Kratzfestigkeit war, schon wegen der nicht sehr guten Haftfestigkeit, nicht erreicht worden.

2.1.5.6 Modifizierung von Aclar®

Oberflächenmodifizierung von Fluorpolymeren ist ein eigenes Forschungsgebiet, das sein *raison d'être* aus den zum Teil hervorragenden Eigenschaften der Fluorpolymere in Kombination mit deren mangelhafter Verarbeitbarkeit bezieht. Viele Ansätze sind untersucht worden, vor allem nasschemische und Plasmaverfahren.^[17-20]

Nach dem Prinzip des dissoziativem Elektroneneinfangs können halogenierte Verbindungen mit Reduktionsmitteln dehalogeniert werden (Abbildung 12).

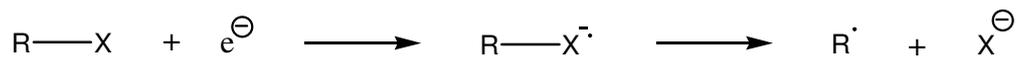


Abbildung 12. Dissoziativer Elektroneneinfang. Halogenierte Substanzen werden in einem ersten Schritt durch sehr starke Reduktionsmittel reduziert, worauf hin die entstehenden Radikalanionen ein Halogenidion (meist das schwerste der vorhandenen Halogene) unter Bildung eines Radikals abspalten.

Diese Reaktion wird z.B. in der Tieftemperatur-EPR genutzt.^[21-29]

Das stärkste Reduktionsmittel in der Chemie ist das (nackte) Elektron selbst. Mit ionisierender Strahlung kann dieses Reduktionsmittel in jedem beliebigen Material erzeugt werden, wobei natürlich aber bei leitfähigen Materialien dessen Lebensdauer gering ist. Bei gut isolierenden Materialien und dem Einsatz von keV-Elektronenbeschleunigern als Quelle der ionisierenden Strahlung entsteht sogar durch das stecken bleiben der Elektronen ein Ungleichgewicht zwischen reduzierenden und oxidierenden Species.

Auf Aclar übertragen heißt das, dass durch Elektronenbestrahlung Chloridionen und Oberflächenradikale entstehen, die mit angepassten Zusätzen reagieren können. Als Zusatz wurde Triethanolamin verwendet, ein ungiftiges, gut verfügbares Nukleophil, das sowohl Chlorid als Ammoniumsalz neutralisieren kann als auch sehr leicht oxidierbar ist.

Die nach der Bestrahlung gemessenen Wasserrandwinkel waren wie erwartet deutlich niedriger, aber die Modifizierung nicht von Dauer. Ein rigoroses Waschen entfernt die modifizierte Schicht, die augenscheinlich selber wieder wenig Haftung auf dem unmodifizierten Aclar zeigt. Ähnliche Effekte sind von Polytetrafluorethylen (Teflon®) bekannt.

In Zusammenarbeit mit dem Hersteller der Folien, Honeywell, sind dann noch weitere Versuche gemacht worden, eine Hochbarrierequalität an Aclar® zwischen andere, besser beschichtbare Folien zu bringen. Die Ergebnisse unterliegen einer Geheimhaltungsvereinbarung. Sie waren aber nicht geeignet, vor dem Hintergrund davoneilender Zeit diesen Ansatz weiterzuerfolgen.

Nach Projektende ist in Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart eine sehr viel stabilere Modifizierung erreicht worden, diese befindet sich aber noch in der Bewertungsphase.

2.1.5.7 Beschichtung von gesputtertem AlO_x

Ursprünglich war es vorgesehen gewesen, die Deckelektrode mit einer SiO_x- oder AlO_x-Schicht zu schützen. Derartige Schichten hätten im Prinzip keinerlei Wasserdampfdurchlässigkeit, wenn sie perfekt geschlossen wären. Tatsächlich entstehen jedoch im Prozess und gegebenenfalls im Gebrauch (durch Risse) winzige Löcher, sog. pinholes. Diese pinholes wirken wie eine Punktquelle

und begrenzen die Barrierewirkung.^[30] Eine Schichtdickenerhöhung bringt dadurch nicht den gewünschten Effekt: die pinholes wachsen beim weiteren Beschichten typischerweise nicht zu, die Barriere steigt kaum. Völlig artfremde Schichten, z.B. Polymere oder, wenn auch deutlich weniger, ITO,^[31] füllen diese Löcher aus und bieten mit dem Konzept der Multilagenaufbauten einen, nicht mehr wirklich originellen, Weg zu Hochbarrieren.^[30]

Für die abschließende Kratzfestbeschichtung ist die Haftung auf der letzten Schicht notwendig, weshalb als Modellsystem für einen solchen Multilagenaufbau eine auf PET gesputterte AlO_x -Schicht vom FEP, Dresden verwendet wurde.

Aluminiumoxid hat eine hohe Oberflächenenergie, was eine gute Basis für eine erfolgreiche Beschichtung darstellt. Die extreme Qualität, die das FEP bei der Beschichtung erzielt, führt jedoch zu Schichten, die fast keine Rauigkeit mehr aufweisen (siehe auch Abbildung 13). Rauigkeit, idealerweise im Bereich von einigen Mikrometern und hinterschnitten, ist jedoch sehr hilfreich bei der Herstellung von gut haftenden Schichten von artfremden Materialien aufeinander.^[32]

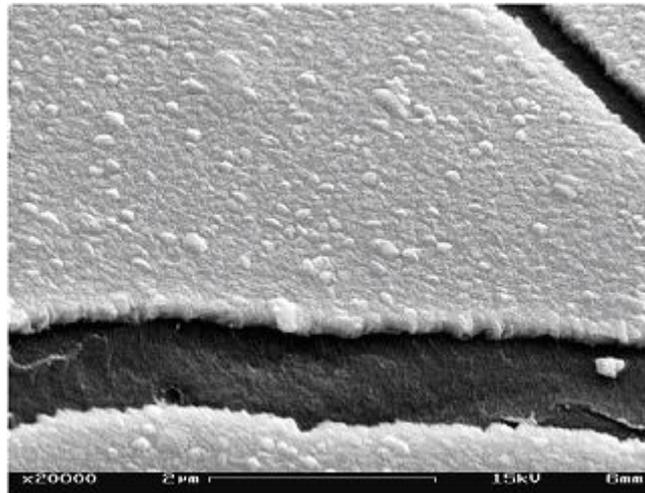


Abbildung 13. REM-Aufnahme einer ITO-Schicht.

Neben der mechanischen Verankerung unter Nutzung von Rauigkeit, gibt es noch drei weitere Methoden, Haftung zu realisieren:

- Interdiffusion (Anquellen des Substrat durch die Beschichtung)
- kovalente Anbindung (z.B. durch eine Silanisierung)
- van-der-Waals-Kräfte

Barrierschichten zeichnen sich dadurch aus, dass sie sehr schlecht anquellbar sind, Aluminiumoxid stellt da keine Ausnahme dar. Eine kovalente Anbindung durch Silanisierung bedeutet, dass die Silanole mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zu Siloxanen kondensieren (Abbildung 14). Die Problematik dabei ist die Konkurrenz durch die homogene Kondensation von Silanolen miteinander.

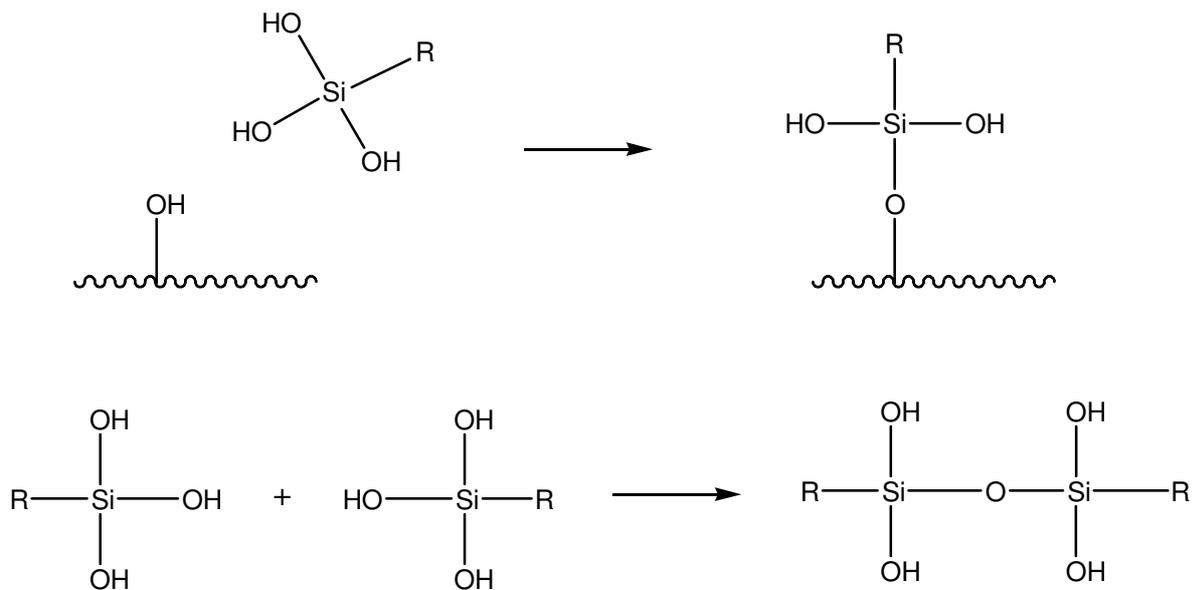


Abbildung 14. Silanisierung von Oberflächen. Silanole (entstanden durch Hydrolyse von Chlor- oder Alkoxysilanen) kondensieren mit Oberflächenhydroxylgruppen zu Siloxanen, obere Reihe. In Konkurrenz dazu können die Silanole auch miteinander zu Siloxanen kondensieren.

Normalerweise sind homogene Reaktionen sehr viel schneller als heterogene, so dass eine Oberflächensilanisierung nur möglich ist, wenn die stationäre Konzentration an Silanolen sehr viel kleiner ist als die zur Verfügung stehende Konzentration an Oberflächenhydroxylgruppen. Bei der Nanokompositsynthese (Kap. 2.1.10) wurde viel Geschick darauf verwendet, genau diese Bedingungen zu schaffen, indem die Silanole in Gegenwart der Nanopartikel *in-situ* erzeugt werden. Bei Beschichtungen ist das eine eigene Wissenschaft, diese sog. Sol-Gel-Schichten zu erzeugen. Die von uns durchgeführten Versuche, mit einer *in-situ* Silanisierung (Zugabe von Silanen, u.A. von MaleAMMO, zu der Acrylatformulierung) eine Haftungsverbesserung auf gesputtertem AlOx zu erreichen, waren nicht erfolgreich.

Haftung blieb auch die nächsten Monate das Problem, weshalb begonnen wurde, die weiteren grundsätzlichen Eigenschaften der Formulierung wie Flexibilität^[33] und Kratzfestigkeit zu vereinen bzw. eine möglichst hohe Kratzfestigkeit bei ausreichender Biegsamkeit auf Polyesterfolie als Ersatzsubstrat zu erreichen zu suchen. Gleichzeitig wurden Gespräche mit Solarion geführt mit dem Ziel, noch ausreichend vor Ende der Projektlaufzeit ein realitätsnahes Substrat für die Endoptimierung zu bekommen. Bei diesen Gesprächen stellte es sich heraus, dass die Kostennachteile von Indium-Zinn-Oxid (engl. ITO) sich bei dem derzeitigen Stand der Fertigung von flexiblen Solarzellen nicht so nachteilig auswirken, dass die Vorteile wie

- gut beherrschte Abscheidebedingungen
- weitgehende Korrosionsbeständigkeit (kein Barrierebedarf !)

nicht weit im Vordergrund stünden.

2.1.5.8 Beschichtung von ITO

Wie das unter 2.1.5.7 beschriebene AlO_x ist auch das vom FEP gelieferte ITO von außergewöhnlich hoher Qualität und damit extrem glatt (Abbildung 13). Auch hier sind also Haftungsprobleme zu erwarten.

Aber im Gegensatz zu den bisher genannten Substraten ist es bei ITO möglich mit einem vergleichsweise hochmolekularen, aliphatischen Urethandiacrylat, Sartomer CN 981 eine Haftung wohl auf Basis von van-der-Waals-Kräften zu erreichen.

Etwa sechzig Formulierungen mussten noch entwickelt und getestet werden bis kurz vor Projektende eine Formulierung zur Verfügung stand, die aus fünf verschiedenen Acrylatsorten in einem ausgewogenem Verhältnis, einem Additivpaket und dem Photoinitiator bestehend, mit Nanopartikeln *in-situ* silanisiert werden konnte.

2.1.6 Oberflächenstrukturierung und Oberflächenenergie

Die Übertragung und Anwendung von Mikro- und Nanostrukturen nach biologischen Vorbildern mit außergewöhnlichen Eigenschaften auf technische Systeme ist eine sehr aktuelle Herausforderung. Bekannt sind die selbstreinigenden Eigenschaften der Lotusblüte, die Widerstandsminderung der Haihaut oder die erstaunlichen Klebkräfte von Geckofüßchen. Obwohl diese Themen seit über einem Jahrhundert untersucht werden und gerade in den letzten Jahren viel Mühe in die Untersuchungen gesteckt wurde bleiben doch die physikalischen und theoretischen Hintergründe dieser Eigenschaften noch teilweise ungeklärt und werden kontrovers diskutiert.^[3]

Wie allgemein bei Innovationen deren Basis in der Bionik^[34] liegt, ist auch eine der wesentlichen Aufgaben des Wissenschaftlers zuerst einmal die Randbedingungen zu untersuchen, unter denen – hier bei der Lotusblume – die interessierenden Eigenschaften zum tragen kommen. Anders ausgedrückt versteht man die Antwort, die die Natur gibt nicht, wenn man die Frage nicht kennt. Bei der Lotusblume ist die Selbstreinigung natürlich kein Selbstzweck oder dient der Eitelkeit dieser Pflanze sondern vor allem dem Schutz vor Abschattung durch Dreck und der Abwehr von Infektionen. Bei vielen anderen Pflanzen ist auch der Schutz vor zu großem Wasserverlust durch Verdunstung eine wesentliche Aufgabe der Blattoberflächenstruktur, so dass bei einer Bewertung dieser Strukturen auch dieser Aspekt, der sich zum Beispiel in einer Minimierung der Gesamtoberfläche niederschlägt, berücksichtigt werden muss. Mechanische Stabilität und Lebensdauer einer Oberfläche – bei Solarzellen die wesentlichen Kriterien – sind hingegen für Pflanzen vergleichsweise nebensächlich. Blätter überdauern meist nicht mehr als eine Saison.

Viele superhydrophobe Pflanzenoberflächen zeigen hoch geordnete Strukturen. Barthlott et al. behaupten: „Optimal ist eine Doppelstruktur mit einer groben Struktur zwischen 10 und 50 μm , und einer darüber liegenden Feinstruktur von 200 nm - 5 μm .“^[35] Es ist sicherlich so, dass dieses Rezept auch gute Ergebnisse liefert, aber es ist keinesfalls so, dass es das einzige oder gar sinnvollste sei. Herminghaus z.B. zeigt in seinem sehr interessanten Artikel aus dem Jahr 2000, dass es sich bei den Strukturen auf Pflanzenoberflächen wohl eher um fraktale Strukturen mit

einer kontinuierlichen Strukturierung vom Nanometer- in den höheren Mikrometerbereich handelt.^[36] Mittels geschickter Mathematik wird dort auch vorhergesagt, dass solche Oberflächen einen Umschlag von superhydrophob zu superhydrophil bei vollständiger Immersion zeigen müssten, wie im Experiment bestätigt.^[36] Zudem kommt dieses Modell ohne eine Kenntnis des intrinsischen Kontaktwinkels (also des Kontaktwinkels, der sich auf einer komplett glatten Oberfläche einstellt) aus – während einfachere Modelle, wie das von uns erstellte, eine Abhängigkeit vom intrinsischen Kontaktwinkel zeigen. Experimente, auch unsere eigenen, zeigen aber, dass auch eigentlich hydrophile Oberflächen (Titan, intrinsischer Kontaktwinkel 53°) bei entsprechender Strukturierung hydrophob werden können (Abbildung 15) und (Abbildung 16).

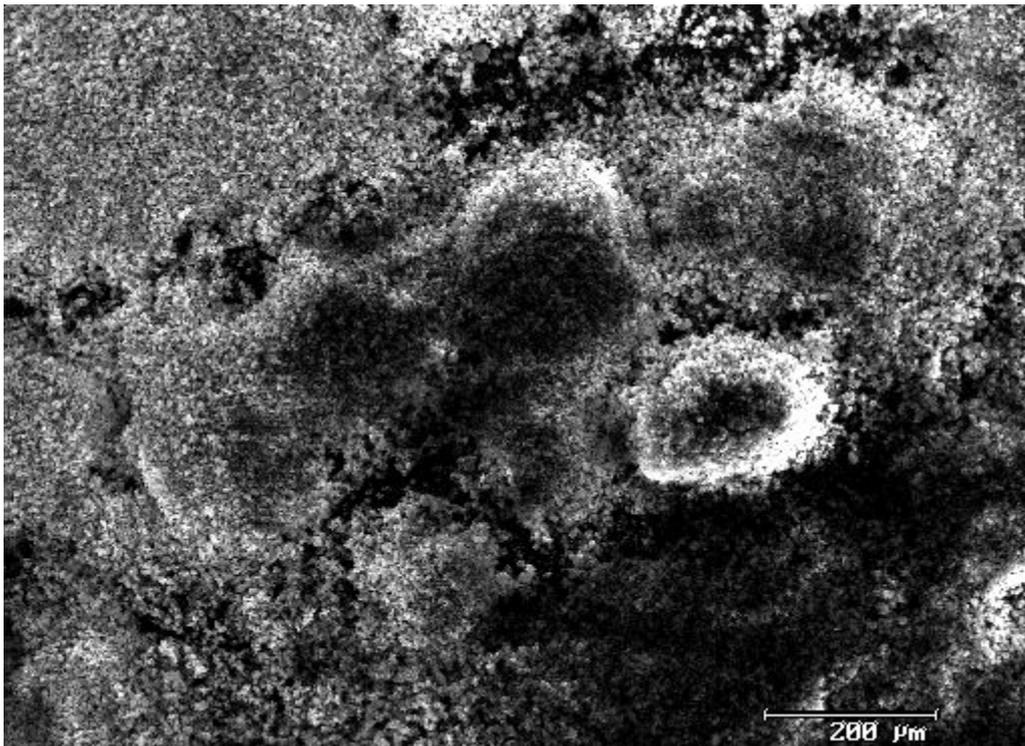


Abbildung 15. REM-Aufnahme der Grobstruktur eines mit Mattierungsmittel strukturierten Acrylatmikrokomposits.

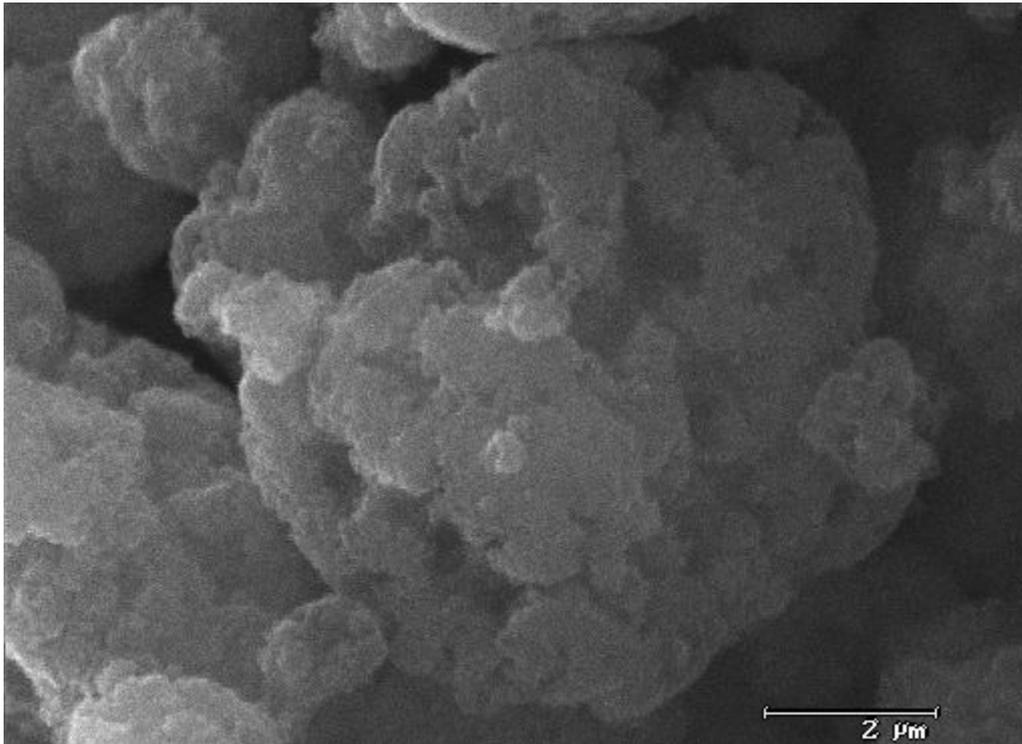


Abbildung 16. Feinstruktur des in der vorigen Abbildung gezeigten Mikrokomposits.

Das in Abbildung 15 und Abbildung 16 gezeigte Mikrokomposit (das verwendete Mattierungsmittel hat eine mittlere Körnung von 3 μm , so dass nicht von einem Nanokomposit gesprochen werden kann) zeigt nach Bedampfung mit Titan einen Kontaktwinkel von 143° .

2.1.6.1 Excimerstrukturierte Acrylate

Diverse Oberflächenstrukturen können durch Bestrahlung von UV-härtenden Acrylatsystemen mit Vakuum-UV (verwendete Wellenlängen: 126 nm (Argon) und 172 nm (Xenon)) erzielt werden. Je nach gewählter Formulierung entstehen Strukturen, die meist an zerkrustete Decken (Abbildung 17) erinnern, aber auch eher globuläre Strukturen (Abbildung 18) wurden beobachtet. Leider ist es bisher noch nicht möglich, die Art der Struktur wirklich vorherzusagen. Auf jeden Fall sind die erzielbaren Aspektverhältnisse (Verhältnis der Strukturiefen zu Strukturbreiten) nicht so hoch wie aus dem Studium von biologischen Vorbildern als nötig zu erachten.

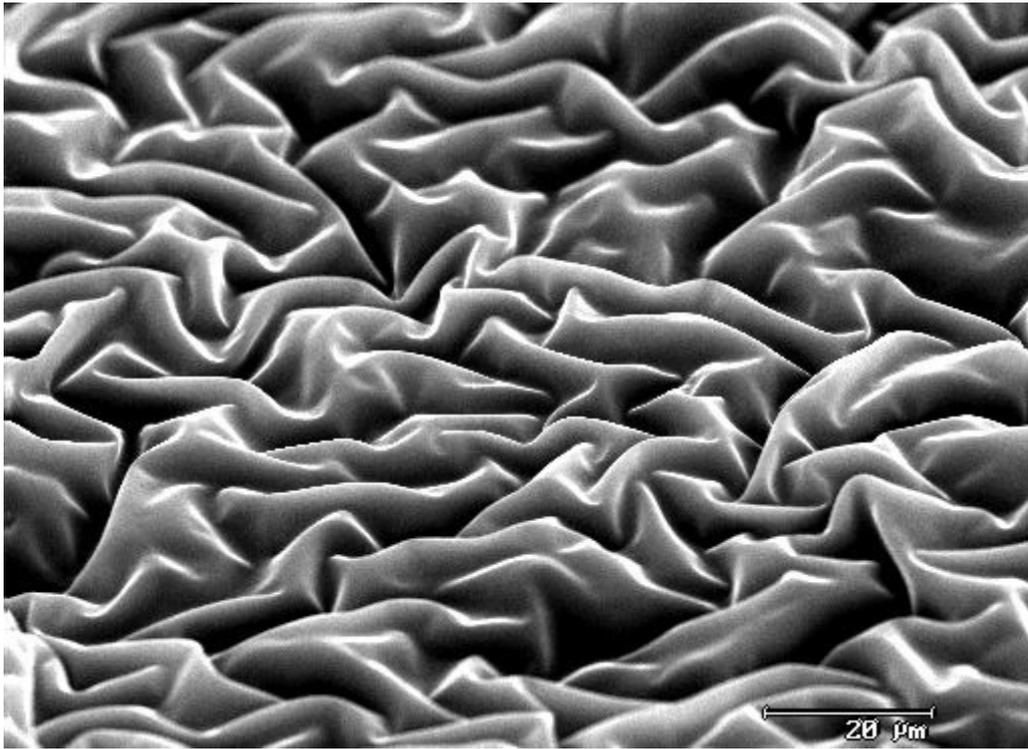


Abbildung 17. REM Aufnahme einer mit Excimerstrahlung strukturierten Acrylschicht. Die meisten so hergestellten Schichten zeigen solche Knautschmuster.

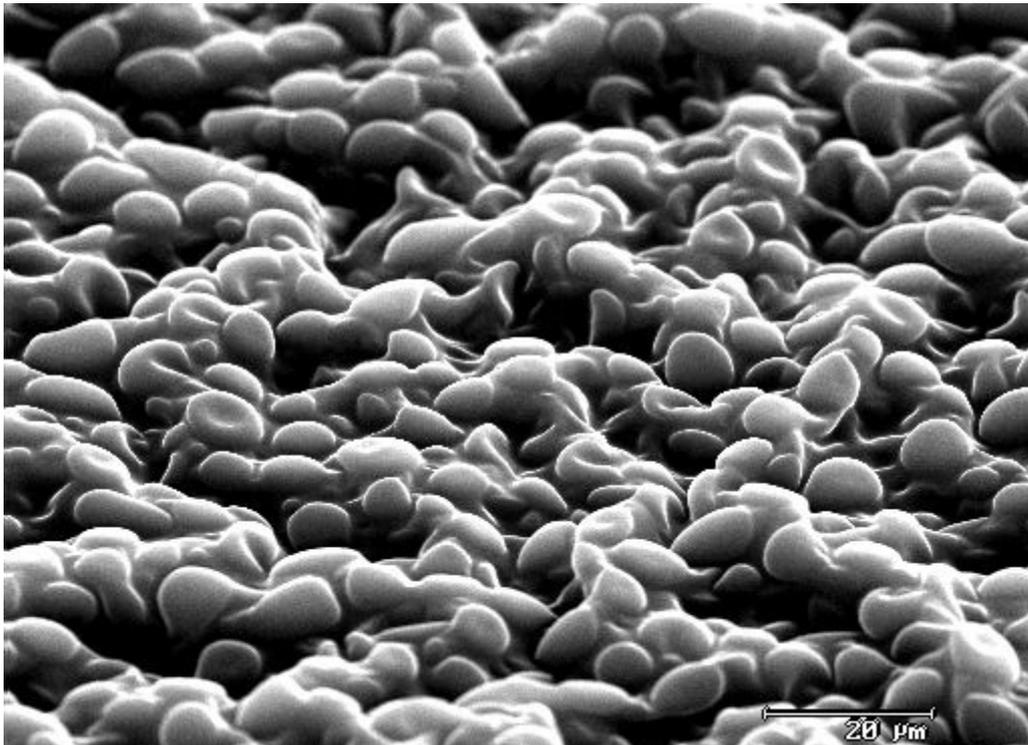


Abbildung 18. Globuläre Strukturen erzielt durch Vakuum-UV-Strukturierung von Acrylatnanokompositen. Das Ergebnis eines Vergleichs konventionell, durch Zugabe von Silicon- oder Fluoradditiven, hergestellten glatten Schichten mit strukturierten Schichten zeigt keinen erkennbaren Effekt, was einerseits mit dem niedrigen Aspektverhältnis der Strukturen und andererseits mit einem Abbau

der hydrophobierenden Substanzen durch die harte Vakuum-UV-Strahlung erklärt werden kann. Bei massiver Einwirkung von VUV (2 h) auf diese Schichten fallen die Randwinkel entsprechend beispielsweise (Zonyl 9360 als hydrophobierendes Agens) von 107° bis hinunter auf 21° . Die stabilsten Ergebnisse erzielen dabei Silikonsysteme (z.B. Dynasilan F8261), die auch nach 2 h VUV noch an die 90° Wasserrandwinkel zeigen.

Die zu Projektende vorgeschlagene Formulierung enthält als hydrophobierendes Agens das Silikonacrylat TegoRAD 2100, welches sich gut mit der restlichen Formulierung verträgt.

2.1.7 Barrierschichten auf PHPS-Basis

Polyperhydrosilazan (auch Perhydropolysilazan, abgekürzt PHPS, genannt) ist eine hochreaktive Substanz, die mit Wasser (schon in Spuren) und vielen anderen polaren Substanzen (z.B. Acrylaten) sehr schnell unter Bildung von schwammartigen Silica-Strukturen reagiert. Die Entwicklung von Methoden, wie aus einer in einem Kohlenwasserstoff gelösten PHPS-Formulierung in reproduzierbarer Weise dichte Schichten erstellt werden können, nahm entsprechend einige Monate in Anspruch.

Als bisher einzig gangbarer Weg zur Erzeugung von dichten Schichten ist die thermische Auslagerung entwickelt worden. Wie in (Abbildung 19) gezeigt, führen höhere Temperaturen zu deutlich besseren Barrierewirkungen. Die Barriere ist aber noch sehr viel niedriger als die Werte, die für das gleiche Stoffsystem (SiO_x), mit Magnetron-Sputtern aufgetragen, bekannt sind. Im Gegensatz zu letzteren Schichten zeigen die SiO_x -Schichten auf PHPS-Basis auch eine lineare Abhängigkeit der Barriere von der Schichtdicke, was darauf hindeutet, dass keine geschlossen kristallisierte Schicht vorliegt. Die bisher gemessenen Wasserdampfbarrieren zeigen noch kein befriedigendes Ergebnis. Im Gegensatz zu in Vakuumprozessen aufgedampften Schichten sind auf PHPS-Basis hergestellte Schichten aber um Größenordnungen preisgünstiger.

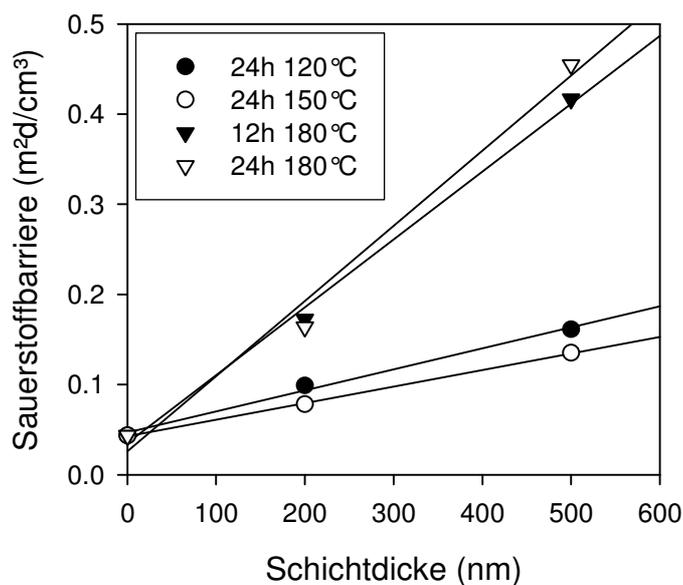


Abbildung 19. Barrierewirkung einer auf PHPS-Basis hergestellten Schicht auf PET vs. Schichtdicke als Funktion der Auslagerungstemperatur. Gut erkennbar ist der lineare Zusammenhang zwischen Barrierewirkung und Schichtdicke sowie die Bedeutung der Auslagerungstemperatur.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die PHPS-Technologie zwar große Potentiale durch sehr geringe Kosten hat, aber der Einsatz bei flexiblen Solarzellen noch einige Untersuchungen voraussetzt. Vor allem der Einsatz als separat hergestellte, transparente Barrierschicht, die nachträglich auf die fertigen Solarzellen aufgeklebt wird, erscheint sehr interessant.

2.1.8 Infrarotemitterschichten

Bei Weltraumanwendungen ist eine radiative Kühlung der Solarzelle notwendig. Dazu muss die letzte, im Sichtbaren transparente, Schicht einen hohen Absorptionskoeffizienten im fernen Infrarot aufweisen. Des Weiteren muss diese Schicht den Weltraumbedingungen standhalten, was übliche Kohlenstoffhauptkettenpolymere ausschließt. Auf Silan- bzw. Silanbasis hergestellte Schichten bestehen jedoch die am IOM durchgeführten Tests bei ausgedehnter Bestrahlung mit VUV (ca. 126 nm) unter Verdichtung zu SiO_x .

Ellipsometrische Untersuchung zur Absorptivität im Ferninfrarot wurden vom Projektpartner (Universität Leipzig) durchgeführt, die Ergebnisse lagen erst nach Projektende vor: Aufgrund zu hoher Oberflächenrauigkeit konnte keine Emissivität bestimmt werden.

2.1.9 Bewitterung

Wie schon eingangs erwähnt, werden Solarzellen im Einsatz der Sonneneinstrahlung und häufig dem Regen ungeschützt ausgesetzt. Die Topschichten müssen dementsprechend witterungsfest eingestellt werden. Für die Beurteilung, ob diese Einstellung erfolgreich war, werden sogenannte Schnellbewitterungstest nach DIN^[37,38] durchgeführt. In dem im Rahmen dieses Projekts beschafften Gerät werden dabei die typischerweise $100 \times 50 \text{ mm}^2$ großen Proben der auf

Tageslichtfarbe gefilterten Xenonbogenstrahlung (die Intensität entspricht einem klaren Sommertag in Miami, Florida) bei 70°C und abwechselnder Besprühung mit Wasser und Trockenphasen ausgesetzt.

Bewitterungstests sind wegen des Wasser-, Lampen- und Energieverbrauchs teure Tests.^[39] Zur Kostenreduktion wird kumulativ bewittert, d.h. die gleiche Probe wird steigenden Zeiten ausgesetzt und zwischendurch immer wieder getestet, was bedeutet, dass nur zerstörungsfreie Testverfahren angewendet werden können. Im Rahmen dieses Projekts wurde die Haftung mit dem Tesastreifenverfahren, der Glanz und der Wasserrandwinkel getestet (Abbildung 20).

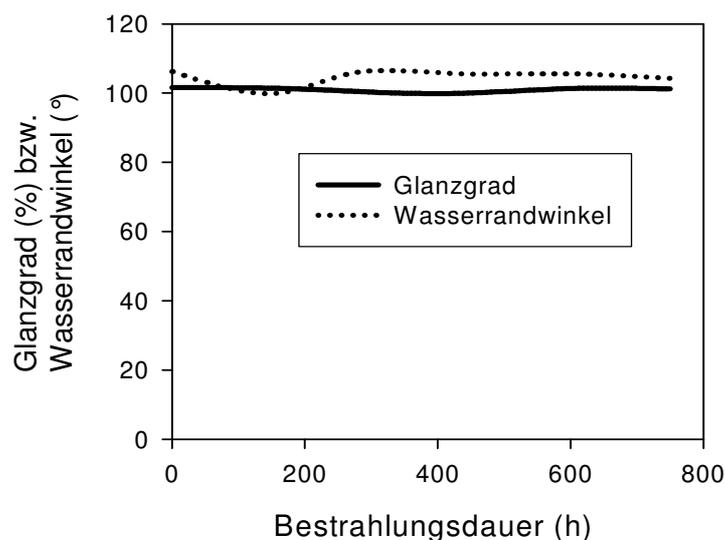


Abbildung 20. Bewitterung eines Acrylatnanokomposits. Die Erfahrung hat gezeigt, dass konstanter Wasserrandwinkel und konstanter Glanz gute Indikatoren für eine intakte (nicht nachhaltig geschädigte) Beschichtung sind

Wie in Abbildung 20 gezeigt, sind gut stabilisierte Acrylatnanokomposite als außenbewitterungsbeständige Topcoats geeignet. Was Abbildung 20 jedoch nicht zeigt, ist das Schicksal der Solarzelle bzw. der ITO-Schichten: Nach kurzer Zeit (<100 h) findet, wohl durch Interfacekorrosion, ein Haftungsbruch zwischen Trägerfolie und Metall- bzw. Keramikschicht statt. Der Tesafilmstreifen reißt den kompletten Schichtstapel herunter. Eine Untersuchung, wann ein Haftungsbruch zwischen Acrylatnanokomposit und ITO erfolgt, ist entsprechend unmöglich.

Dieses sehr eindeutige Ergebnis zeigt, dass mit der derzeitigen Technologie keine auβeneinsatzfähigen Solarzellen hergestellt werden können. Erst eine wasserdichte Verkapselung wird in der Lage sein, der flexiblen Solarzelle zur Einsatzfähigkeit zu verhelfen.

2.1.10 Syntheseroute zu Acrylatnanokompositen

Die wesentliche Schlüsseltechnologie zur Erzielung von transparenten Kratzschutzbeschichtungen auf Acrylatbasis ist das Füllen mit harten, anorganischen Partikeln ohne Verlust an Klarheit. Da Polyacrylate andere Brechungsindizes als die verwendbaren Partikel haben, ergeben nur perfekt

verteilte Nanopartikel einen klaren Film. Agglomerate wirken wie größere Einzelpartikel und führen zu einer Trübung der Schicht.

Die Synthese von Acrylatnanokompositen nach den vom IOM patentierten Verfahren erfordert den Einsatz einer Mahlkorbperlmühle (z.B. einer Torus Mill[®] von VMA Getzmann) um genau diese Agglomerate zu zerschlagen und die entstehenden Einzelpartikel mit im Reaktionsgemisch noch vorliegenden Silanolen zu überziehen. Die Silanisierung führt zu einer geringeren Neigung der Partikel, wieder zu agglomerieren und damit zu einer günstigeren Rheologie (hochgefüllte, aber nicht silanierte Formulierungen sind derart zäh, dass sie nicht aufgetragen werden können).

Mahlkorbperlmühlen arbeiten erst ab einer Mindestmenge von 5 kg, für wirklich aussagekräftige Ergebnisse werden Ansätze ab 30 kg benötigt. Für die Testbeschichtungen werden jedoch nur ca. 20g benötigt. Ansätze im Wert von Tausenden von Euro würden also für eine Optimierung gebraucht. Da das weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll scheint, wurde die Variante gewählt, die von der Firma Cetelon Nanotechnik Leipzig GmbH (im folgenden CNL genannt) in den Räumen des IOM betriebene Produktion wissenschaftlich zu begleiten.

Das Hauptprodukt von CNL ist eine Formulierung für die Beschichtung von Möbeldekorfolien, die als Basis für eine Solarzellenbeschichtung ungeeignet ist. Die hierfür hergestellten Mengen sind mit einigen Tonnen groß genug für den Einsatz einer großen (250-500 kg Einwaage) Maschine. Mit dieser Maschinengröße wird auch der Einsatz einer Methanolkondensation sinnvoll (Methanol entsteht aus der Hydrolyse der Trimethoxysilane). Die entstehenden Methanolmengen können so zurückgewogen werden und eine Massenbilanz der Reaktion überprüft werden. Noch wichtiger ist aber, dass damit die für den industriellen Einsatz wichtige Reduktion der Methanol- und vor allem der durch Umesterung entstehenden Methylacrylatfracht^[40] im fertigen Produkt nachgewiesen werden kann.

Als Testprodukte wurden zwei hochgefüllte, dadurch extrem kratzfest aber auch kaum noch fließfähige Formulierungen hergestellt, die als Basis für die Solarzellenformulierungen dienen konnten. Es zeigte sich, dass, entgegen den Erfahrungen mit kleineren Ansätzen, mit den größeren Maschinen tatsächlich glasklare, hochgefüllte Lacke hergestellt werden können.

Gleichzeitig muss aber auch bemerkt werden, dass bisher nur die Formulierungen auf Basis der feinen Aerosile (BET-Oberflächen ab 200 m²/g, entsprechend mittleren Korngrößen unter 11 nm) zu ungetrübten Lacken führen. Größere Aerosile wie das ca. 50 nm große OX50 ergeben zwar deutlich bessere Kratzfestigkeiten, aber auch trübe, und damit weniger transparente Schichten.

2.2 voraussichtlicher Nutzen

Zu Projektende ist eine Formulierung fertiggestellt worden, die alle wesentlichen Forderungen an eine Solarzellenschutzschicht erfüllt, soweit diese testbar waren (also mit der Unsicherheit, ob diese Formulierung über einen wirklich langen Zeitraum witterungsbeständig ist. Auf jeden Fall ist sie sehr viel beständiger als die zu Projektende verfügbaren Substrate).

Diese Formulierung konnte zudem im Maschinenauftrag demonstriert werden.

2.3 Fortschritt anderer

Der Markt für kratzfeste Beschichtungen im allgemeinen ist sehr groß und sehr heterogen. Er reicht von Brillengläsern bis zu Autoendlacken. Die Fortschritte anderer auf dem Gebiet der Nanokomposite wurden sorgfältig, aber auch sehr diskret beobachtet. Ein Beispiel zeigt (Abbildung 9).

Die Daimler-Chrysler AG hat gegen Projektende die Serienfertigung von Nanokompositlacken für die C-Klasse angekündigt.^[41] Als klassische Einbrennsysteme sind diese Lacke aber nicht für die temperaturempfindlichen Solarzellen geeignet.

Der Fortschritt in der Industrie was z.B. neue Additive zu Polymerbeschichtungen betrifft, wurde durch Besuch von Messen und Kontakt mit Vertretern der Anbieter in Erfahrung gebracht. Die Ergebnisse sind hilfreich (z.B. Ersatz der HALS-Verbindung Tinuvin 123 durch das reaktive Tinuvin 152) aber für das Projekt als ganzes nicht von weitergehender Bedeutung.

2.4 Patente und geplante Veröffentlichungen

Ein Patentantrag^[42] ist aus den Arbeiten hervorgegangen und weitere Veröffentlichungen sind geplant.

3 Erfolgskontrollbericht

3.1 Beitrag des Teilprojekts zu INNOCIS

Entsprechend der Aufgabenstellung – die äußerste Schicht herzustellen – war dieses Teilprojekt an der Peripherie des Wachstumskerns angeordnet. Zudem ist dieses Teilprojekt der organischen Chemie zuzuschlagen, während alle anderen Teilprojekte der Physik oder dem Maschinenbau zuzuordnen sind. Dieser interdisziplinäre führte zu einigen interessanten Erkenntnissen, vor allem was die Adhäsion von organischen auf anorganischen Schichten betrifft (Kap. 2.1.5.7 und 2.1.5.8). Daneben konnten in einigen Fällen die Projektpartner über Themen der organischen und Photochemie, wie z.B. Einsatz von Lösungsmitteln und Kunststoffen sowie die Bedeutung des Ozons in der Laserablation beraten werden.

Das Ziel, eine Formulierung zur Direktbeschichtung von Solarzellen zu entwickeln, ist erreicht worden. Allerdings stellte es sich heraus, dass die Solarzellen beim derzeitigen Stand der Technik nicht für eine Direktbeschichtung geeignet sind.

Als Konsequenz daraus wird die Entwicklung einer Technologie zur indirekten Verkapselung geplant (Kap. 3.3.1). Die Ergebnisse dieses Teilprojekts stellen dafür eine solide Basis dar.

3.2 Ergebnisse und Erfahrungen

Als Endergebnis liegt eine im Maschinenauftrag demonstrierte Beschichtung vor.

Neben dem Einstieg in den hochinnovativen Solarzellenmarkt ist die Summe der Erkenntnisse über Grenzen und Möglichkeiten

- der Beschichtung von im Vakuum abgeschiedenen anorganischen Schichten,
- der technischen Herstellung von mikrostrukturierten Schichten,
- der Bewitterungsfestigkeit von Acrylatnanokompositen,
- der Barrierefähigkeiten von organischen Beschichtungen,
- der Kratzfestbeschichtung von hochflexiblen Substraten,

als Wettbewerbsvorteil des Leibniz-Instituts für Oberflächenmodifizierung zu verbuchen.

3.3 Verwertungsplan

Die Publikation von Teilergebnissen ist geplant, viele Erfahrungen können für weitere Projekte genutzt werden.

3.3.1 Anschlussprojekt

Die in diesem Teilprojekt entwickelte Schutzschicht erfüllt zwar alle wesentlichen an sie zu stellenden Anforderungen, das Konzept der Direktbeschichtung von flexiblen Solarzellen ist aber wegen deren mangelnden Beständigkeit zur Zeit nicht sinnvoll.

Das führt dazu, dass wir darauf verzichten, in der zweiten Phase des Wachstumskerns dabei zu sein und statt dessen zur Zeit einen separaten Förderantrag zur Entwicklung von Barrierefolien-basierten Schutzschichten bearbeiten.

3.3.2 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Wie im vorhergehenden dargestellt, führten

- die Arbeiten zum Lotus-Effekt (2.1.6)
- die Beschichtung von CTFE (2.1.5.1)

zu keiner befriedigenden Lösung. Die Thematik der Makrobetaine (2.1.2.2) ist zwar viel versprechend, bedarf aber wohl noch mehrjährigen Forschungsaufwands.

3.3.3 Ausgaben- und Zeitplanung

Der Ausgabenplan konnte durch eine Umwidmung von Sach- auf Personalmittel eingehalten werden. Die Zeitplanung musste durch eine Reihe von unerwarteten Schwierigkeiten deutlich korrigiert werden, der Zieleinlauf jedoch mit einer den Projektzielen entsprechenden Formulierung rechtzeitig erreicht werden (Kap. 1.3).

4 Kurzfassung

Für die Direktbeschichtung von flexiblen Solarzellen mit einer Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Oberfläche ist eine **kratzfeste, hochtransparente** und **haffeste** Formulierung inklusive ihrer **Syntheseroute** entwickelt worden, die wegen niedriger Oberflächenenergie **leicht zu reinigen** ist und **reflektionsmindernd** mattiert wurde. Die Wetterfestigkeit der vorhandenen Solarzellen reicht

nach dem Stand der Technik nicht für eine Direktbeschichtung aus. Eigene Barriereentwicklungen sowie die Beschichtung von anderen Barrierematerialien als ITO konnten nicht erfolgreich abgeschlossen werden. Ein **Patent** ist beantragt, weitere Publikationen sind geplant.

5 Referenzen und Fußnoten

- [1] nach einem Prospekt der Firma Solarwatt, Dresden
- [2] Naß, Rüdiger; Nanogate Technologies GmbH, Saarbrücken: Persönliche Mitteilung
- [3] J. Kijlstra; K. Reihls; A. Klamt *Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2002) **206**, 521-529.
- [4] A. B. D. Cassie; S. Baxter *Wettability of porous surfaces*. Trans. Faraday Soc. (1944) **40**, 546-511.
- [5] Europäisches Patent EP 0772514
- [6] http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/lotus_effect_html.html
- [7] z.B. über den Science Citation Index, zur Verfügung gestellt durch die Universitätsbibliothek Leipzig
- [8] J. V. Crivello; K. Dietliker *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation*; 2nd ed.; Wiley, 1998; Vol. III.
- [9] So bietet UCB z.B. mit dem EB 7100 ein aminmodifiziertes Acrylat spezifisch für diese Zwecke an. Ähnliche Produkte haben alle namhaften Anbieter im Sortiment.
- [10] *DIN ISO 4516: Metallische und verwandte Schichten - Mikrohärteprüfungen nach Vickers und Knoop*; Deutsches Institut für Normung; Berlin, 1999.
- [11] F. X. Perrin; V. Nguyen; J. L. Vernet *Mechanical properties of polyacrylic-titania hybrids--microhardness studies*. Polymer (2002) **43**, 6159-6167.
- [12] M. Krumova; C. Klingshirn; F. Hauptert; K. Friedrich *Microhardness studies on functionally graded polymer composites*. Composites Science and Technology (2001) **61**, 557-563.
- [13] R. W. Rice *Internal-Stress Dependence of the Hardness of Crystallized Glasses*. J. Mater. Sci. (1979) **14**, 2768-2772.
- [14] *ISO 9352: Kunststoffe - Bestimmung des Abriebs nach dem Reibradverfahren*; Deutsches Institut für Normung; Berlin, 1995.
- [15] *DIN 53754: Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung des Abriebs nach dem Reibradverfahren*; Deutsches Institut für Normung; Berlin, 1977.
- [16] *ISO 2409: Lacke und Anstrichstoffe: Gitterschnittprüfung*; Deutsches Institut für Normung; Berlin, 1992.
- [17] B. Coupe; W. Chen *A new approach to surface functionalization of fluoropolymers*. Macromolecules (2001) **34**, 1533-1535.
- [18] A. Berry; N. H. Turner *Low-temperature metallization of poly(tetrafluoroethylene) and poly(chlorotrifluoroethylene) by chemical vapor deposition*. Chem. Mat. (1999) **11**, 1980-1985.
- [19] C. M. Hansen *Water transport and condensation in fluoropolymer films*. Prog. Org. Coat. (2001) **42**, 167-178.
- [20] J. H. Zhang; X. J. Yu; H. D. Li; X. H. Liu *Surface modification of polytetrafluoroethylene by nitrogen ion implantation*. Appl. Surf. Sci. (2002) **185**, 255-261.
- [21] W. Knolle; I. Janovský; S. Naumov; R. Mehnert *Low-temperature EPR study of radical cations of 2,5- and 2,3-dihydrofuran and their transformations in freon matrices*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1999), 2447-2453.
- [22] W. Knolle; I. Janovský; S. Naumov; R. Mehnert *Low-temperature EPR study of radical cations of vinyl ethers in a Freon matrix*. Radiat. Phys. Chem. (1999) **55**, 625-631.
- [23] W. Knolle; V. I. Feldman; I. Janovský; S. Naumov; R. Mehnert; H. Langguth; F. F. Sukhov; A. Y. Orlov *EPR study of methyl and ethyl acrylate radical cations and their transformations in low-temperature matrices*. J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2 (2002), 687-699.
- [24] R. Mehnert; S. Naumov; W. Knolle; I. Janovský *Radical formation in electron-irradiated acrylates studied by pulse radiolysis and electron paramagnetic resonance*. Macromol. Chem. Phys. (2000) **201**, 2447-2454.
- [25] S. Naumov; I. Janovský; W. Knolle; R. Mehnert *Formation of 3,4-dihydrofuran radical cation through intramolecular H-shift: quantum chemical calculations and low-temperature EPR study*. Radiat. Phys. Chem. (2003) **67**, 243-246.
- [26] S. Naumov; I. Janovský; W. Knolle; R. Mehnert *Radical cation, dimer radical cation and neutral radical of 2,3-dihydrofuran - possible initiators of its polymerisation?* Macromol. Chem. Phys. (2003) **204**, 2099-2104.

- [27] S. Naumov; I. Janovský; W. Knolle; R. Mehnert *Distonic dimer radical cation of 2,3-dihydrofuran: quantum chemical calculations and low temperature EPR results*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms (2003) **208**, 385-389.
- [28] J. von Sonntag; I. Janovský; S. Naumov; R. Mehnert *Initiation of free radical N-alkylmaleimide polymerisation by monomer radical cations. A low temperature EPR study*. Macromol. Chem. Phys. (2001) **202**, 1355-1360.
- [29] J. von Sonntag; I. Janovský; S. Naumov; R. Mehnert *Free radical copolymerisation of N-methylmaleimide and 2,3-dihydrofuran initiated by their radical cations. A low-temperature EPR study of a binary system*. Macromol. Chem. Phys. (2002) **203**, 580-585.
- [30] H.-C. Langowski *Flexible Materialien mit ultrahohen Barriereigenschaften*. Vakuum in Forschung und Praxis (2002) **14**, 297-302.
- [31] K. Otte, Solarion GmbH, persönliche Mitteilung
- [32] H. Ebneith; H. Beicher; T. Cornel; D. Gwinner; G. Jabs; H. Meyer; P. Neumaier; U. Tyska *Metallisieren von Kunststoffen*; expert-Verlag: Renningen-Malmsheim, 1995; Vol. Kontakt & Studium 462.
- [33] Flexibilität ist ein komplexer Begriff, in den etliche unterschiedliche physikalische Größen wie Ductilität, Tiefziehfähigkeit, Bruchdehnung etc. eingehen. Da die zugrunde liegenden Solarzellen nicht tiefziehfähig, sondern nur einseitig biegsam sind, muss auch die Kratzfestschicht nur einen Biegetest ohne Bruch bestehen.
- [34] W. Nachtigall *Bionik - Grundlagen und Beispiele für Ingenieure und Naturwissenschaftler*; 2 ed.; Springer: Berlin, 2002.
- [35] http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/lotus_effect_html.html a. a. O.
- [36] S. Herminghaus *Roughness-induced non-wetting*. Europhys. Lett. (2000) **52**, 165-170.
- [37] *DIN 75 220: Alterung von Kfz-Bauteilen in Sonnensimulationsanlagen*; Deutsches Institut für Normung: Berlin, 1992.
- [38] *DIN EN ISO 4892-2: Kunststoffe - Künstliches Bewittern oder Bestrahlen in Geräten Teil 2: Gefilterte Xenonbogenstrahlung*; Deutsches Institut für Normung: Berlin, 2000.
- [39] Nur vollentsalztes Wasser ist verwendbar, da sich die bekannten Wasserflecken (eigentlich Salzflecken) ansonsten auf den Oberflächen bilden würden.
- [40] Die geringen Konzentrationen an Methylacrylat wären für das Produkt kein merkliches Problem, wäre Methylacrylat nicht außergewöhnlich übelriechend und allergieauslösend. Im ausgehärteten Produkt ist es hingegen durch Einpolymerisation abreagiert.
- [41] *Schutz gegen das Altern*. Auto Motor Zubehör (2004).
- [42] G. Lippold; J. von Sonntag; K. Otte *Flexible Dünnschichtsolarzelle*. Germany: **DE102 59 472.4**, 2002;