

Herstellung und Ansteuerung elektrochromer Anzeigeelemente

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

Andreas K.E. Rueff

Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums: 29. November 2007

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schmidt (Universität des Saarlandes)
Prof. Dr. A. W. Koch (TU München)
Prof. Dr. B. Hillebrands (TU Kaiserslautern)

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Methoden zur Herstellung strukturierter elektrochromer Funktionsschichten für elektrochrome Anzeigevorrichtungen sowie deren elektrische Ansteuerung. Für die indirekte Strukturierung der Funktionsschichten konnten erfolgreich Laser eingesetzt werden. Die Strukturierung kann hierbei zur vektoriellen Unterteilung von Funktionsschichten erfolgen oder durch flächige Strukturierung, d.h. größere Bereiche der Schicht werden abtragen. Durch die beiden Bearbeitungsmethoden konnten erfolgreich elektrochrome Festanzeigen und Segmentanzeigen hergestellt werden. Mit dem Siebdruckverfahren wurde eine direkte Strukturierungsmethode als Alternative untersucht die es erlaubt, die Elektrodenschichten bereits in strukturierter Form aufzubringen. Weiterhin wurden Steuerschaltungen für den automatisierten Betrieb elektrochromer Fenster und Displays unter Anwendung eines alternativen Ladekonzeptes entwickelt. Die Regelungsschaltung kann auf einfache Weise den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden. Bei der Untersuchung der Auswirkungen des veränderten Ladekonzeptes stellte sich eine Verdopplung der Lebensdauer der Testzellen im Vergleich zum herkömmlichen Ladeverfahren, heraus. Weiterhin wurde eine Steuerschaltung für elektrochrome Segmentanzeigen gebaut, die es erlaubt, die hergestellten EC-7-Segment-Anzeigen computergesteuert, unter Verwendung des neuen Ladekonzeptes anzuwenden.

Abstract

Methods for the production of structured electrochromic function layers and electrical drives for electrochromic displays are studied in this thesis. Lasers were successfully used for the indirect structuring of the function layers. The structuring can be carried through by vector or by flat structuring, meaning larger areas of the layers are removed. By means of both methods electrochromic segment displays could be successfully produced. The sieve printing method was examined as an alternative direct structuring method, which allows the electrode layers to be found in their already structured form. Furthermore an electrical control circuit was developed for the automated operation of electrochromic windows and displays by applying an alternative loading-method. The control circuit can be adapted to respective needs in a simple way. During the testing of the effects of the alternative loading-method, it turned out that the lifespan of the test-cells doubled compared to the conventional loading-method. Furthermore an electrical control circuit was built, which allows the produced electrochromic 7 segment displays to be controlled by computer when applying the alternative loading-method.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Technik.....	4
2.1	Elektrochromie.....	4
2.1.1	Das elektrochrome Phänomen	5
2.1.2	Der elektrochrome Mechanismus	6
2.1.3	Der Aufbau der elektrochromen Zelle	7
2.1.3.1	Die transparente, elektrisch leitfähige Schicht	8
2.1.3.2	Die Arbeitselektrode.....	9
2.1.3.3	Die Gegenelektrode	11
2.1.3.4	Der Elektrolyt.....	11
2.2	EC-Displays durch die Strukturierung der Funktionsschichten.....	13
2.2.1	Techniken zur Bereitstellung von Beschichtungen in homogener und strukturiertes Form	15
2.2.1.1	Arten der Strukturierung.....	15
2.2.1.1.1	Vektorstrukturierung	15
2.2.1.1.1.1	Das Matrix-Display	16
2.2.1.1.2	Flächenstrukturierung.....	18
2.2.1.2	Techniken zur Strukturierung	19
2.2.1.2.1	Indirekte Strukturierung der Funktionsschichten.....	19
2.2.1.2.2	Direkte Strukturierung der Funktionsschichten	19
2.2.2	Verfahren zur Darstellung der Funktionsschichten.....	19
2.2.2.1	Physikalische Darstellung der Funktionsschichten	19
2.2.2.1.1	Kathodenzerstäubung	19
2.2.2.1.2	Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	21
2.2.2.1.3	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD).....	21
2.2.2.1.4	Sprühpyrolyse	21
2.2.2.1.5	Elektrochemische Abscheidung	22
2.2.2.2	Der Sol-Gel-Prozess	23
2.2.2.3	Siebdruckverfahren.....	23
2.3	Elektrische Ansteuerung elektrochromer Module	25
2.3.1	Einsatzbereich für die Ansteuerung elektrochromer Module	25
2.3.2	Ladekonzepte für elektrochrome Module	26
2.3.3	Spezielle Anforderungen bei der Ansteuerung elektrochromer Anzeigevorrichtungen	28
3	Zielsetzung	29

4	Experimentelles	31
4.1	Elektrochrome Zellen	31
4.1.1	Beschichtungsverfahren	31
4.1.2	Montage der EC-Module	35
4.1.3	Das Wolframoxid-Sol	36
4.1.4	Das Cer-Titan-Sol	36
4.1.5	Der Elektrolyt	36
4.2	Strukturierung	37
4.2.1	Mechanische Strukturierung	37
4.2.2	Nd:YAG-Laser	37
4.2.3	CO ₂ -Laser-Gravur-System	38
4.2.4	Siebdruck	40
4.2.4.1	Herstellung der thixotropen Pastengrundlage (Paste)	41
4.2.4.2	Herstellung einer CeTiO _x -Basislösung (CeTi-Lsg.)	42
4.2.4.3	Peroxowolframsäure zur Herstellung der Siebdruckpasten	42
4.2.4.4	Herstellung einer TiCl ₄ -Basislösung zur Katalyse	42
4.3	Untersuchungsmethoden	42
4.3.1	Profilometer	42
4.3.2	Raster-Kraftmikroskopie (AFM)	43
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energy Dispersive X-ray Spektroskopie (EDX)	44
4.3.4	IR-Spektroskopie	45
4.3.5	UV-VIS-NIR-Spektroskopie	45
4.3.6	Thermoanalyse	45
4.3.7	Meilhaus-PC-Karte	46
4.3.7.1	Zeitabhängige Transmissionsmessungen	46
4.3.7.2	Zeitabhängige Zellenstrom und Zellenspannungsmessungen	47
4.4	Ansteuerung elektrochromer Module und Displays	48
4.4.1	Platinenherstellung	48
4.4.2	Keithley - Multimeter	49
4.4.3	Oszilloskop	49
4.4.4	Puls- / Funktionsgenerator	50
5	Ergebnisse	51
5.1	Displays durch Strukturierung elektrochromer Funktionsschichten	51
5.1.1	Herstellung elektrochromer Displays durch chemische Ablösung von Funktionsschichten	53

5.1.1.1	Versuche zur Ablösung von FTO-Schichten durch naszierenden Wasserstoff	53
5.1.1.2	Versuche zur indirekten Strukturierung einer Wolframoxid-Schicht durch alkalisches Ätzen	54
5.1.1.3	Versuche zur direkten Strukturierung der Wolframoxid-Schicht durch Verwendung einer Maske	55
5.1.2	Mechanische Strukturierung der Funktionsschichten	56
5.1.3	Strukturierung mit einem CO ₂ -Laser	62
5.1.4	Strukturierung durch Bearbeitung mit einem Nd:YAG-Laser	68
5.1.5	Strukturierung mehrfach beschichteter Gläser mit dem CO ₂ -Lasersystem	73
5.1.6	Grenzen bei der Displayherstellung durch lineare Strukturierung – Das inverse Display	80
5.1.7	Flächige Strukturierung der Funktionsschichten des EC-Moduls	82
5.1.7.1	Theoretische Überlegungen zur flächigen Strukturierung bei EC-Displays.....	82
5.1.7.2	Erste Schritte zur flächigen Strukturierung.....	83
5.1.7.3	Praktische Umsetzung der flächigen Substratstrukturierung	86
5.1.7.4	Flächige Strukturierung bei niedrigem Energieeintrag in die Oberfläche – selektiver Abtrag der WO ₃ -Schicht.....	90
5.1.7.5	Flächige Strukturierung bei höherem Energieeintrag in die Oberfläche	95
5.1.8	Elektrochrome Anzeigevorrichtungen durch Verwendung vektorieller und selektiver Strukturierung der Funktionsschichten	107
5.1.8.1	Elektrochrome Symbol- bzw. Logoanzeige	107
5.1.8.2	Elektrochrome Segment-Anzeige	109
5.1.9	Untersuchungen zur Strukturierung der Gegenelektrode	112
5.1.9.1	Untersuchungen bei gleichem Flächenverhältnis von WO ₃ - zu CeTiO _x -Elektrode	115
5.1.9.2	Untersuchungen bei unterschiedlichem Flächenverhältnis von WO ₃ - zu CeTiO _x -Elektrode	116
5.1.9.3	Untersuchungen bei versetzter Ansteuerung von WO ₃ - zu CeTiO _x -Elektrode	118
5.1.9.4	Konsequenzen für die Herstellung von EC-Displays	120
5.1.10	Strukturierte Schichten durch Serigraphie.....	121
5.1.10.1	Motivation.....	121
5.1.10.2	Technologische Voraussetzungen für die Herstellung nanoskaliger Schichten in optischer Qualität durch Siebdruck.....	123
5.1.10.3	Herkömmliches Vorgehen zur Herstellung von Siebdruckpasten	124

5.1.10.4	Entwicklung einer geeigneten Pastengrundlage	125
5.1.10.5	Erste Schritte zur Herstellung von elektrochromen Funktionsschichten auf K-Glas durch Siebdruck	130
5.1.10.6	Katalytischer Einfluss von Titandioxid auf den thermischen Abbau organischer Bestandteile der Siebdruckpaste.....	132
5.1.10.7	Herstellung einer Siebdruckpaste für die Bereitstellung von WO ₃ - Schichten	134
5.1.10.8	Herstellung einer Siebdruckpaste für die Bereitstellung von CeTiO _x - Schichten	139
5.1.10.9	Herstellung einer elektrochromen Zelle mit siebgedruckten Funktionsschichten.	143
5.2	Ansteuerung elektrochromer Module.....	146
5.2.1	Steuerung von elektrochromen Scheiben oder Logo-Displays.....	146
5.2.1.1	Herkömmliches Verfahren des Färbens und Entfärbens elektrochromer Module	146
5.2.1.2	Einführung eines veränderten Ladekonzeptes.....	151
5.2.1.2.1	Vorversuche zur Ansteuerung von EC-Modulen mit vorgeschaltetem Vierpol.....	152
5.2.1.2.2	Ansteuerung von EC-Modulen unter Verwendung eines vorgeschalteten RC-Gliedes	155
5.2.1.2.3	Ladeverhalten bei unterschiedlicher Dismensionierung des RC- Gliedes	160
5.2.1.3	Untersuchung des Ladeverhaltens bei Verwendung unterschiedlicher Elektrolytschichten und Variation der Zellengröße.....	167
5.2.1.4	Untersuchungen des Ladeverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen.....	170
5.2.1.5	Einführung einer Strombegrenzungs-Schaltung	174
5.2.1.5.1	Erzeugung einer Stabilisierten Steuerspannung für EC-Module	174
5.2.1.5.2	Erzeugung einer Stabilisierten Steuerspannung für EC-Module bei höheren Ausgangsleistungen.....	176
5.2.1.5.3	Erweiterung der Steuerschaltung zur Vermeidung von Stromspitzen beim Ladevorgang.....	179
5.2.1.5.4	Versuche zur Anwendung der Steuerschaltung	180
5.2.1.5.5	Ladeverhalten elektrochromer Module unter Verwendung der Strombegrenzungs-Schaltung.....	183
5.2.1.6	Erweiterung der elektrischen Ansteuerung durch gepulstes Laden der Module	189

5.2.1.7 Entwicklung einer Steuerung zur Anwendung des Ladekonzeptes auf elektrochrome Module.....	194
5.2.1.7.1 Steuergerät für Färbe- und Entfärbvorgang mit Zeitvorgabe	194
5.2.1.7.2 Steuergerät zum Einschwingen der Module mit Zeitvorgabe.....	196
5.2.1.7.3 Vervollständigung des Ladekonzeptes für EC-Zellen durch Einführung eines Abschaltkriteriums für den Ladevorgang.....	199
5.2.1.7.4 Entwicklung eines digitalen, multifunktionalen Steuergerätes für EC-Module	204
5.2.1.7.5 Auswirkungen des veränderten Ladekonzeptes	215
5.2.2 Ansteuerung elektrochromer Anzeigevorrichtungen.....	224
5.2.2.1 Ansteuerung elektrochromer Festanzeigen	224
5.2.2.2 Ansteuerung elektrochromer Segmentanzeigen.....	224
5.2.2.2.1 Das computergesteuerte EC-Steuergerät	226
6 Zusammenfassung	230
7 Ausblick	232
8 Anhang	233
Anhang A: Dimensionierung der Steuerschaltung für elektrochrome Module.....	233
Anhang B: Layouts für die Platinen des EC-Steuergerätes mit zugehörigen Brückenplänen.....	235
Anhang C: Inbetriebnahme des Steuergerätes aus Bild 134 (Seite 211):.....	237
Anhang D: Schaltplan für EC-Steuergerät das mit zwei Steuerknöpfen betrieben wird.....	239
9 Literaturverzeichnis.....	240

1 Einleitung

Anzeigevorrichtungen zur Darstellung von Informationen jeglicher Art rücken immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses der verschiedensten Anwendungsbereiche. Hierbei sind beispielsweise Anzeigeelemente für Werbezwecke, aber auch Informationstafeln zur allgemeinen Informationsdarstellung, wie beispielsweise an Bahnhöfen, Flughäfen oder Einkaufszentren zu nennen. Die Anforderungen an derartige Vorrichtungen sind in den letzten Jahren immer anspruchsvoller geworden. Da die herkömmliche Kathodenstrahlröhre (CRT, **C**athode **R**ay **T**ube) die Anforderungen für viele Anwendungen nicht mehr erfüllen kann, werden derzeit alternative Technologien entwickelt, um den gewachsenen Ansprüchen gerecht zu werden. Dies bezieht sich neben geringerem Gewicht oder der zunehmenden Größe der Displays, die bei Videowalls beispielsweise in Fußgängerzonen oder Anzeigetafeln in Stadien immer mehr zunimmt, auch auf den Energieverbrauch zur Anzeige der Informationen. Die Technologien, welche zur Zeit auf diesem Gebiet zur Anwendung kommen, sind ursprünglich für deutlich kleinere Dimensionen entwickelt worden. Hierbei sind vor allem die LCD- (**L**iquid **C**ystal **D**isplay) aber auch die LED-Technologie (**L**ight **E**mitting **D**iode) oder PDP (**P**lasma **D**isplay **P**anel) zu nennen [1-7].

Während die LCD-Technologie zunächst in Armbanduhren und kleineren Geräten zur Anzeige von Informationen in Form von Segmentanzeigen angewandt wurden, konnten durch eine aktive Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte bei **Aktiv-Matrix-LCD** (AMLCD) die Eigenschaften derartiger Displays auch für großflächigere Anwendungsgebiete (z.B. Computer-Monitore) deutlich verbessert werden. Für die Ansteuerung der Pixel gibt es verschiedene Lösungen, von denen die am häufigsten eingesetzte Variante mit Dünnschichttransistoren (TFT-LCD, **T**hin **F**ilm **T**ransistor **L**CD) arbeitet. Dabei übernehmen Transistoren aus Silizium, die direkt in jeden Bildpunkt integriert sind, die Verstärkung der Steuersignale. Vorteile der LCD-Technologie sind sehr geringe Stromaufnahme zur Informationsanzeige. Sie eignen sich für Anwendungen an gut ausgeleuchteten Orten, da die Anzeigen über keine eigenständige Beleuchtung verfügen. Nachteile dieser Technologie sind neben einer weniger natürlich wirkenden Farbdarstellung vor allem die winkelabhängige Betrachtung, was eine deutliche Wahrnehmung der dargestellten Information nur innerhalb fester Sichtkorridore gewährleistet. Aber auch die deutlich steigenden Herstellungskosten mit zunehmender Größe der Anzeige sind zu beachten. Die Umsetzung einer großflächigen Anzeigetafel ist aus finanziellen Gründen unter Verwendung dieser Technologie nicht rentabel.

Die LED-Technologie zeichnet sich dagegen durch ihre Licht emittierende Eigenschaft aus und ist dadurch für wenig beleuchtete Bereiche besonders gut geeignet. Bei Verwendung

von LED-Anzeigen in gut beleuchteten Bereichen ist dagegen eine Kontrasterhöhung notwendig, welche durch entsprechend lichtstarke Leuchtdioden umgesetzt werden muss. Dabei ist bei großflächigen Anzeigen im Außenbereich, vor allem die Möglichkeit einer direkten Sonneneinstrahlung auf die Anzeigevorrichtung zu berücksichtigen, bei der es auch dann immer noch möglich sein soll, die dargestellten Informationen deutlich zu erkennen. Die notwendige elektrische Energie zur Darstellung ist hier ein zentrales Problem. Dennoch sind LED-Anzeigen die einzige Technologie, welche bisher für großflächige Anzeigevorrichtungen zur Anwendung kommt. Aufgrund der Größe der LED sind Darstellungen im mittleren Format, wie z.B. grafikfähige Displays für Monitore, oder PDA's (**P**ersonal **D**igital **A**ssistant) mit dieser Technik nicht möglich.

Plasmadisplays (PDP) sind wie schon die LED-Displays selbstleuchtende Anzeigen und dadurch insbesondere für die Ablesbarkeit des Displays unter großen Betrachtungswinkeln sehr vorteilhaft. Da die Größe der Plasmakanäle allerdings nach unten begrenzt ist, können mit der PDP-Technologie keine hochauflösenden Displays hergestellt werden. Nachteile der PDP-Technologie sind weiterhin die hohe Leistungsaufnahme, großes Gewicht und die Schwierigkeit, gleichzeitig hohe Helligkeit und guten Kontrast zu erreichen.

Weitere Technologien zur Herstellung von Displays sind **Elektrolumineszenz-Displays** (ELD), **Feldemissions-Displays** (FED) und **Vakuumfluoreszenz-Displays** (VFD). Diese kommen allerdings vorwiegend bei kleinen Formaten zur Anwendung [5].

Durch die veränderten Anforderungen für die Informationsdarstellung durch große, aber auch kleinere Displays, für Anwendungen unter verschiedensten äußeren Bedingungen, ist ein neuer Markt mit einem damit verbundenen neuen Anforderungsprofil entstanden. Eine optimale Display-Technologie für alle Anwendungszwecke existiert heute noch nicht [1]. Die Nutzung der bisher verwendeten Technologien muss daher überdacht werden und gegebenenfalls durch die Nutzung alternativer Technologien ergänzt werden. Eine derartige Technologie, welche sich für die Umsetzung als Informationsanzeige aufdrängt, ist die Elektrochromie. Elektrochrome Module sind aktiv steuerbare Vorrichtungen, welche eine kontrollierte Transmission, bzw. Reflexion im sichtbaren und infraroten Bereich des Spektrums ermöglichen. Durch die vom Anwender gesteuerte, kontinuierliche Einstellung der Färbung der Module ist es möglich, die Gegebenheiten den jeweiligen Bedürfnissen optimal anzupassen, wodurch diese Technologie zunehmend Beachtung findet. Anwendungen sind z.B. Wärmeschutzfenster, sogenannte „smart windows“, die z. B. das Eindringen der Sonnenenergie in Gebäude regulieren. Elektrochrome Module bestehen aus einem Verbundsystem das aus verschiedenen Beschichtungen zusammengesetzt ist, welche unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Hier sind die einzelnen Beschichtungen homogen über die gesamte Fläche des Moduls aufeinander aufgebracht. Durch eine Strukturierung der einzelnen Schichten in einem speziellen Design ist es möglich, elektrochrome Anzeigevorrichtungen herzustellen. Derartige elektrochrome Displays (EC-Displays) [8,9] können bei Verwendung geeigneter Herstellungsverfahren, deren Entwicklung Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind, auch

großflächig und kostengünstig produziert werden. Auch die Darstellung der Informationen kann dabei kostengünstig gestaltet werden, da wegen des sogenannten Memory-Effektes nur zum Umschalten (Einfärben und Entfärben) der Information elektrische Energie benötigt wird. Zur Darstellung selbst, auch über längere Zeiträume, bis hin zu Tagen, können Informationen ohne zusätzlichen Energieaufwand angezeigt werden. Weiterhin ist die Anzeige der Informationen winkelnunabhängig in der Betrachtung, was einen deutlichen Vorteil gegenüber der LCD-Technologie darstellt. Herkömmliche Methoden zur Strukturierung der Funktionsschichten der Module, die im Kapitel 2 - Stand der Technik vorgestellt werden, haben sich allerdings bisher als unzureichend herausgestellt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es daher, eine Alternative zu finden, welche die herkömmlichen Methoden ersetzen und dadurch eine rentable Herstellung elektrochromer Displays ermöglichen kann. Im Rahmen der vorgenommenen Untersuchungen konnten zwei unterschiedliche Methoden entwickelt werden, die es erlauben, auf vollkommen neue Weise elektrochrome Funktionsschichten in strukturierter Form herzustellen und dadurch elektrochrome Displays (EC-Displays) zu bauen.

Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Entwicklung von Displays ist deren Ansteuerung, die notwendiger Weise etwas umfangreicher ist, als die eines unstrukturierten Moduls mit nur zwei Schaltzuständen. Daher wurden Untersuchungen bezüglich der Ansteuerung elektrochromer Anzeigevorrichtungen vorgenommen, die sich ebenso auf die Ansteuerung elektrochromer Module im Allgemeinen beziehen, wodurch sogar die Technologie im Ganzen weiterentwickelt werden konnte.

2 Stand der Technik

Für die Weiterentwicklung der elektrochromen Verglasung zu elektrochromen Displays ist einerseits der elektrochrome Mechanismus ein grundlegender Vorgang für die Herstellung eines jeden elektrochromen Moduls und damit auch für elektrochrome Anzeigevorrichtungen. Daher ist es notwendig, diesen Mechanismus im Folgenden zunächst zu beschreiben. Andererseits ist der Aufbau einer elektrochromen Zelle und die Strukturierung der flächigen Funktionsschichten in einem elektrochromen Modul ein notwendiger Schritt zur Weiterentwicklung zu einem EC-Display, mit dem Informationen dargestellt werden können. Daher wird im Anschluss aufgezeigt, wie elektrochrome Zellen zusammengesetzt sind und welche Methoden zur Bereitstellung strukturierter Schichten im Laufe der bisherigen Entwicklung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen zur Anwendung kamen. Im weiteren Verlauf wird dann noch die Ansteuerung elektrochromer Module beschrieben, die eine Anwendung elektrochromer Anzeigen für den Benutzer erst möglich macht. Hierbei wird unterschieden zwischen der Ansteuerung elektrochromer Module, mit und ohne strukturierten Funktionsschichten.

2.1 Elektrochromie

Elektrochromie bezeichnet den Vorgang, das Transmissionsverhalten von bestimmten Materialien für elektromagnetische Strahlung im infraroten und sichtbaren Wellenlängenbereich, unter Verwendung von elektrischer Energie zu verändern. Dabei ist es möglich, den Grad der Transmission in einem bestimmten Bereich aktiv zu steuern und kontinuierlich einzustellen. Im Jahr 1953 wurde der Effekt durch die Blaufärbung von Wolframoxid von T. Kraus [10,11] entdeckt. Durch die Arbeiten von S. K. Deb 1969 [12] und 1973 [13] mit WO_3 rückte dieser Effekt mehr in den Bereich technischen und wissenschaftlichen Interesses. Heute sind viele Materialien bekannt, die elektrochrome Eigenschaften zeigen. Man unterteilt diese in organische und anorganische Substanzen [14], welche meistens in Form dünner Schichten [15] Verwendung finden. Aufgrund des hohen wirtschaftlichen Interesses sind zunehmend auch Firmen auf diesem Gebiet tätig [16,17].

Um den Effekt der Einfärbung der elektrochromen Schicht nutzbar zu machen, ist es notwendig, eine elektrochemische Zelle zu bauen, in der das elektrochrome Material in Form einer dünnen Schicht vorliegt und zumindest eine der beiden Elektroden bildet. Durch das Anlegen

einer äußeren elektrischen Spannung ist es dann möglich, den Transmissionsgrad der Schicht zu ändern. Die Anwendungsgebiete dieser Technologie sind sehr weitreichend, wie z. B. zur Verglasung, u.a. im Automobilbau. Hier soll durch elektrochrome Fenster die transmittierte Energie in den Innenbereich des Autos reguliert werden (Blendschutz, Wärmebilanz, etc.). Auch im Bereich der Architekturverglasung ist die Verwendung solcher Module, so genannter „smart windows“ (intelligente Fenster) [18-21], eine interessante Alternative zu Jalousien oder Vorhängen. Weitere Anwendungsgebiete sind elektrochrome Spiegel, die im Automobil die Blendung des Fahrers durch das nachfolgende Fahrzeug verhindern sollen. Auch bei Brillen ist die Verwendung dieser Technologie eine interessante Alternative zu photochromen Gläsern, da sie dem Nutzer die Möglichkeit geben, auf die Stärke der Sonneneinstrahlung aktiv zu reagieren und jeder Zeit eine Verdunklung bzw. eine Aufhellung der Brille zu ermöglichen.

2.1.1 Das elektrochrome Phänomen

Elektrochrome Schichten können entweder aus organischen oder anorganischen Substanzen gebildet werden. Im Falle der organischen Materialien wird die Einfärbung durch eine Redoxreaktion verursacht [14,21]. Beispiele hierfür sind Polypyrol [22], Polyanilin [23], oder Metallorganyle [21]. Der Vorteil solcher Materialien ist ein schnelles Schaltverhalten, allerdings macht eine geringe Langzeitstabilität die Verwendung für dauerhaft funktionierende Module problematisch. Als anorganische elektrochrome Materialien finden vorwiegend Oxide der Übergangsmetalle, wie z. B. WO_3 , Verwendung. Bei diesen Metalloxiden kommt es zur Einfärbung durch gleichzeitige Einlagerung von Ionen und Elektronen in das Kristallgitter. Es entstehen dadurch stabile Charge-Transfer-Verbindungen. Die Stabilität dieser Verbindungen ist u. a. Ursache für den sog. „Memory-Effekt“ im stromlosen Zustand des elektrochromen Moduls. Man unterscheidet drei Gruppen anorganischer Verbindungen [24]: Die erste Gruppe sind anodisch färbende Übergangsmetalloxide, d.h. die Oxidation des Übergangsmetallions führt zur Einfärbung. Weiterhin gibt es kathodisch färbende Metalloxide, die durch Reduktion des Metallions färben. Ferner existieren Materialien, die sowohl oxidativ als auch reduktiv färben, wobei die Färbung der beiden Redoxzustände unterschiedlich ist. Das WO_3 gehört der zweiten Gruppe an und ermöglicht somit das Schalten vom transparenten in den gefärbten Zustand, in dem die Schicht eine blaue Farbe annimmt. Speziell für die Anwendung als Verglasung und somit auch als Anzeige von Logos in elektrochromen Fenstern, ist der transparente Zustand Grundvoraussetzung. Weitere Beispiele dieser Gruppe sind Molybdänoxid (MoO_3) [25,26] oder Nioboxid (Nb_2O_5) [21,27], die ebenso wie Wolframoxid vom transparenten in einen blaufarbigem Zustand übergehen. Es gibt allerdings auch Materialien, die andere Färbungen annehmen können, wie beispielsweise Wismutoxid (Bi_2O_3) [28], das im gefärbten Zustand braun ist.

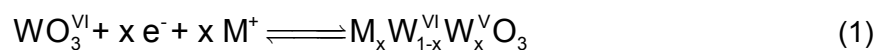
Eine weitere wichtige Eigenschaft elektrochromer Module ist die Farbintensität beim Einsatz als Sonnenschutz. Hier unterscheiden sich die verschiedenen Materialien, wobei WO_3 eine

sehr starke Einfärbung ermöglicht. Weiterhin spielt die Schaltgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Dies gilt sowohl für die Dauer der Einfärbung der elektrochromen Schicht, als auch für die Entfärbezeit, welche sich durchaus voneinander unterscheiden können. Weiterhin für den technischen Betrieb einer elektrochromen Zelle die Langzeitstabilität der elektrochromen Verbindung im Bezug auf Schaltstabilität und Umwelteinwirkungen wichtig. Der fließende Strom bei jedem Schaltvorgang bewirkt eine starke Belastung der elektrochromen Funktionsschichten. Wie man aus der Literatur [29] weiß, kann ein zu hoher Stromfluss zu einer Zerstörung der Schichten, besonders in den Randbereichen führen. Diese Bereiche der EC-Schicht werden nach dem Schaltvorgang am stärksten belastet.

Aber auch äußere Einflüsse, wie die Belastbarkeit durch sehr hohe und niedrige Temperaturen, oder starker UV-Strahlung, sind zu beachten. Das Betreiben der EC-Module bei unterschiedlichen Temperaturen hat Auswirkungen auf die Schaltgeschwindigkeit, während starke UV-Strahlung zu einer direkten Schädigung der Funktionsschichten führen kann.

2.1.2 Der elektrochrome Mechanismus

In der vorliegenden Arbeit wird WO_3 als Material für die elektrochrome Funktionsschicht verwendet. WO_3 liegt in der Oxidationsstufe +6 vor und ist als solches farblos. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung und dem damit verbundenen Stromfluss, werden Elektronen und Kationen zur Ladungskompensation in die Schicht interkaliert, was zu einer teilweisen Reduktion des Wolframs führt. Es liegt dann in den Oxidationsstufe +5 und +6 vor. Man spricht von der Bildung einer Wolframbronze, was durch Gleichung (1) zum Ausdruck gebracht wird [30].



$$\text{mit } 0 < x < 0,4$$

$$M = H, Li, Na, K, \dots$$

Diese Gleichung gibt allerdings die relevanten Prozesse der Reaktion nicht vollständig wieder. Die notwendigen Kationen werden von einem ionenhaltigen Elektrolyten, welcher in flüssiger, oder fester Form vorliegen kann, bereit gestellt, wodurch Gleichung (1) nur als vereinfachte Darstellung angesehen werden kann. Die Oxidationsstufen +5 und +6 des Wolframs liegen nebeneinander vor. Durch das Vorhandensein der zweiten Oxidationsstufe +5 werden sog. Polaronen in der Schicht erzeugt. Unter Polaronen versteht man einen freibeweglichen Zustand eines Elektrons in festen Isolatoren, der energetisch noch unterhalb der Zustände des Leitungsbandes liegt, weil das Elektron seine Umgebung dielektrisch polarisiert und gegenüber dieser Potentialmulde eine verminderte, potentielle Energie erworben hat [15,31]. Die Ursache für die Färbung der WO_3 -Schicht ist, wie das bei den meisten elektrochromen Materialien der Fall ist, die so genannte Polaronenabsorption. Die Umgebung des zusätzlichen Elektrons wird polarisiert. Diese Polarisierung und das

zusätzliche Elektron können unter Absorption eines Photons von einem Wolframatom der Oxidationsstufe +5 zu einem Wolframatom der Oxidationsstufe +6 springen und dadurch Polaronenabsorption aufzwingen [15]. Die überschüssige Energie während des Übergangs wird als Photon abgegeben.



Wie in Gleichung (1) beschrieben wurde, können ionisierter Wasserstoff (Protonen) und Kationen, wie Lithium (Li^+), Natrium (Na^+), oder Kalium (K^+), also Elemente der ersten Hauptgruppe des Periodensystems dienen. Die Verwendung von Protonen zur Einlagerung führt zwar zu einer schnelleren Färbung, was durch den hohen Diffusionskoeffizienten von H^+ bedingt ist. Die Lebensdauer der Zelle wird allerdings durch die Korrosion der Filme stark reduziert [30]. Man bevorzugt es daher, Elektrolyte, die Lithiumionen, zum Einbau in die WO_3 -Schicht bereitzustellen. Ein solches System wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet [170].

2.1.3 Der Aufbau der elektrochromen Zelle

Die elektrochrome WO_3 -Schicht bildet einen Teil des EC-Moduls. Die weiteren Bestandteile eines EC-Moduls sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Ein sandwichartiges Fünfschichtsystem bildet den inneren Teil der elektrochromen Zelle. Dieses wird auf beiden Seiten von einer Glasscheibe begrenzt, die später im gebrauchsfertigen Zustand eine Schutzfunktion für die EC-Zelle erfüllt und andererseits, während des Herstellungsprozesses als Substrat dient, um die Funktionsschichten aufzubringen. Diese beiden Glassubstrate werden nach dem Aufbringen aller notwendigen Beschichtungen zu der elektrochromen Zelle zusammengebaut. Als erste Funktionsschicht befindet sich auf beiden Glasscheiben eine transparente, elektrisch leitfähige Schicht. Als nächstes folgen die elektrochromen Elektrodenschichten. Die eine ist die bereits angesprochene WO_3 -Schicht, welche die Einfärbung des Moduls ermöglicht und die i. A. als Arbeitselektrode bezeichnet wird. Sie wird auf eine der beiden Substratscheiben derart aufgebracht, dass sie die darunter liegende leitfähige Beschichtung bedeckt. Auf das zweite Glassubstrat wird ebenfalls eine elektrochrome Funktionsschicht auf der leitfähigen Beschichtung aufgebracht. Diese Schicht hat die Aufgabe, Ionen zu speichern, ohne dabei ihre transparente Eigenschaft zu verlieren. Man bezeichnet diese Schicht gemäß ihrer Funktion als Ionenspeicherschicht, oder auch als Gegenelektrode. Die darunter liegenden elektrisch leitfähigen Schichten dienen zur Versorgung der Elektrodenschichten mit elektrischen Ladungen. Diese leitfähigen Schichten sind mit Kontakten versehen, die nach außen geführt werden und später zur Steuerung des elektrochromen Moduls verwendet werden. Nachdem die Elektrodenschichten aufgebracht wurden, müssen sie durch eine Elektrolytschicht miteinander verbunden werden. Diese Schicht ermöglicht den Transport der Ionen, die die Einfärbung der Arbeitselektrode bewirken. Da die

Elektrolyt-Schicht von äußeren Einflüssen, wobei vor allem die Luftfeuchtigkeit zu nennen ist, geschützt werden muss, wird die EC-Zelle nach der Montage mit einem feuchtigkeitsundurchlässigen Naturkautschukband versiegelt. Damit ist die elektrochrome Zelle vollständig und kann durch die nach außen geführten Anschlüsse geschaltet werden. Zur Veranschaulichung des Aufbaus einer solchen Zelle soll das folgende Bild 1 dienen.

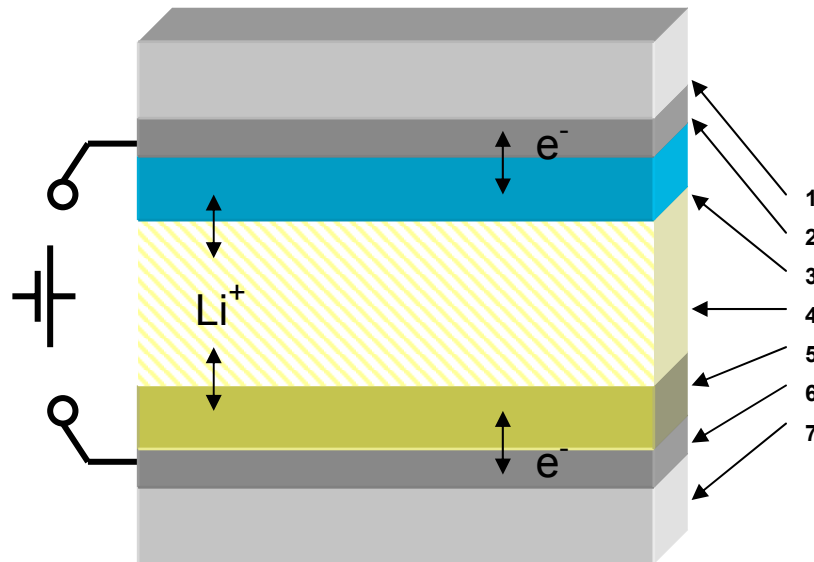


Bild 1: Schematischer Aufbau und Funktion eines elektrochromen Moduls

- 1: Glassubstrat
- 2: Transparente, elektrisch leitfähige Schicht
- 3: Elektrochrome Arbeitselektrode
- 4: Ionenleitender Elektrolyt
- 5: Ionenspeichernde Gegenelektrode
- 6: Transparente, elektrisch leitfähige Schicht
- 7: Glassubstrat

Im Folgenden werden die verwendeten Funktionsschichten eingehender beschrieben.

2.1.3.1 Die transparente, elektrisch leitfähige Schicht

Diese Schichten sind direkt auf die Glasoberfläche aufgebracht und haben die Aufgabe, die elektrochromen Elektroden, einerseits die WO_3 -Arbeitselektrode und andererseits die ionenspeichernde Gegenelektrode, mit Elektronen zu versorgen. Die von außen angelegte elektrische Spannung zur Steuerung der EC-Zelle liegt direkt an diesen beiden Schichten an und versorgt eine der beiden Schichten mit Überschusselektronen, während aus der gegenüberliegenden Schicht die freien Ladungsträger abgezogen werden. Um einen guten Ladungstransport zu den funktionellen Schichten zu gewährleisten, werden niederohmige Materialien benötigt da die Schaltzeiten proportional zum Flächenwiderstand der verwendeten leitfähigen Schicht sind [32]. Eine weitere Voraussetzung, welche die Schicht erfüllen muss, ist

eine hohe Transparenz für elektromagnetische Wellen im sichtbaren Bereich (380 nm – 800 nm) da die Absorption der Lichtintensität durch die leitfähigen Schichten eine Aufhellung der elektrochromen Module begrenzen würde. Zur Verwendung als elektronenleitende Schicht werden Halbleiter-Materialien verwendet. Beispiele hierfür sind mit Zinn dotiertes Indium(III)oxid (engl. indium tin oxide, ITO) [15,33-35], mit Fluor dotiertes Zinnoxid (engl. fluorine doped tin oxid, FTO) [15,36,37], mit Antimon dotiertes Zinnoxid (engl. antimony doped tin oxid, ATO) [15] oder auch mit Aluminium dotiertes Zink(II)oxid [15]. Bevorzugt sind hierbei ITO und FTO, die mit Flächenwiderständen von $200 \Omega_{\square}$ bis zu $5 \Omega_{\square}$ hergestellt werden können [38]. Die Transmissionswerte dieser Materialien sind bei ITO etwas besser, als bei FTO-Schichten und liegen bei 70 % - 90 % im sichtbaren Spektralbereich. Diese Transmissionswerte sind für den Gebrauch in einem elektrochromen Verbundsystem ausreichend, die Widerstandswerte sind dagegen mitverantwortlich für die Schaltzeiten der EC-Module, die im Sekunden bis Minutenbereich liegen.

2.1.3.2 Die Arbeitselektrode

Für die Verwendung als elektrochrome Funktionsschicht beschränkt man sich aufgrund der schlechten Eigenschaften, bezüglich der Langzeitstabilität von organischen Schichten meist auf anorganische Materialien. Die folgende

Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über einige der bekanntesten anorganischen Materialien.

Tabelle 1: Beispiele anorganischer elektrochromer Materialien

kathodisch färbende elektrochrome Verbindungen	anodisch färbende elektrochrome Verbindungen	kathodisch und anodisch färbende elektrochrome Verbindungen
WO_3 [10,12,13] MoO_3 [39] Nb_2O_5 [21,27] TiO_2 [15] Bi_2O_3 [28]	NiO_x [14,21] IrO_2 [21] $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [45]	V_2O_5 [40,41] CoO_x [42,43] Rh_2O_3 [21,62]

Am geeignetsten für den Einsatz in elektrochromen Systemen erscheint Wolframoxid (WO_3) [12,13]. Es ist das Material das in der vorliegenden Arbeit Verwendung findet und ist das bisher am intensivsten untersuchte Material mit elektrochromen Eigenschaften. Grund hierfür ist die hohe Färbefizienz (engl. Colouration Efficiency: CE), die definiert ist als die Änderung der optischen Dichte, pro eingelagerter Ladungseinheit bei einer bestimmten

Wellenlänge des Lichtes. Sie wird für WO_3 zwischen $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$) und $130 \text{ cm}^2/\text{C}$ ($\lambda = 800 \text{ nm}$) angegeben.

Ein weiteres Material, das wie auch WO_3 kathodisch färbt, ist Molybdänoxid (MoO_3). Auch diese Verbindung zeigt wie schon das WO_3 eine blaue Einfärbung. Die Färbefeffizienz dieses Materials ist mit der von Wolframoxid vergleichbar stark, allerdings nicht vollkommen reversibel, was einen erheblichen Nachteil dieses Materials darstellt.

Nioboxid (Nb_2O_5) weist im Gegensatz zu den beiden oben genannten Materialien eine nicht so starke hellblaue Einfärbung auf. Schnelle Schaltzeiten und Transmissionsänderungen von 20 % bis 80 % werden in der Literatur angegeben [25,103]. Gegen eine kommerzielle Verwendung sprechen hierbei die hohen Rohstoffkosten.

Grau-grün wird der eingefärbte Zustand von Titandioxid (TiO_2) beschrieben [15]. Es hat gute elektrochrome Eigenschaften und ein sehr gutes langzeitstabiles Verhalten [15]. Durch eine spezielle Behandlung der Oberfläche oder durch die Dotierung der TiO_2 -Schichten können auch andere Farben bewirkt werden.

Wismutoxid (Bi_2O_3) ist ein Material, dessen elektrochrome Eigenschaften noch nicht sehr intensiv untersucht wurden. In der Literatur werden Schichten beschrieben, die einen Farbübergang von transparent zu dunkelbraun zeigen [28].

Die bisher besprochenen Materialien sind alle kathodisch färbende Verbindungen, die einen Übergang von einem transparenten in den gefärbten Zustand ermöglichen. Im Folgenden werden Materialien diskutiert, die anodisch einfärben.

NiO_x ist eine anodisch färbende Verbindung die eine bronzefarbene Einfärbung zeigt [14].

Ein weiteres anodisch färbendes Material ist Iridiumoxid (IrO_2). Der Farbübergang geht von transparent zu tiefblau bis schwarz und wird in der Literatur als schnell und gut reversibel beschrieben [21].

Eisenhexacyanoferrat mit gemischten Oxidationsstufen des Eisens wird als Preußisch Blau bezeichnet ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) [44,45]. Es findet ein Farbübergang von transparent zu blau statt.

Vanadiumoxid (V_2O_5) ist eine Verbindung, die keinen farblosen Zustand hat. Die Einfärbung von Vanadiumoxid ändert sich von Gelb nach Blau. Da die gelbe Färbung nicht sehr stark ist, wird es oft als Gegenelektrode zu WO_3 verwendet [46]. Abhängig vom Herstellungsverfahren konnten auch schon andere Farben wie grün, grau oder rot beobachtet werden [47,48].

Auch bei Kobaltoxid (CoO_x) und Rhodiumoxid (Rh_2O_3) können verschiedene Farbübergänge beobachtet werden, wobei bei beiden Verbindungen kein transparenter Zustand existiert. Rhodiumoxid ist zudem ein sehr teures Material, was die Verwendung in elektrochromen Funktionsschichten für eine industrielle Produktion uninteressant werden lässt.

Der strukturelle Aufbau der elektrochromen Materialien spielt bei der Verwendung als elektrochrome Funktionsschicht eine große Rolle [10,49,50]. Die Schichten können beim Aufbringen entweder eine amorphe oder eine kristalline Struktur annehmen. Dies beeinflusst die elektrochromen Eigenschaften. Eine amorphe Struktur bewirkt eine Auflockerung der Schicht, wodurch eine bessere Kinetik des Ein- und Ausbaus von Ionen vermutet wird, als

dies in der kristallinen Form der Fall ist. Für eine gute Funktionsweise der elektrochromen Materialien ist eine gute Ionenleitfähigkeit erforderlich da eine ausreichende Kinetik für den Ein- und Ausbau der Ionen in die Schicht gewährleistet sein muss.

2.1.3.3 Die Gegenelektrode

Die Gegenelektrode wird oft auch Ionenspeicherschicht genannt. Diese Bezeichnung weist bereits auf die Aufgabe dieser Funktionsschicht hin. Die Ionen, die zum elektrochromen Einfärben einer kathodisch färbenden Arbeitselektrode notwendig sind, werden von der Gegenelektrode bereitgestellt, wie dies z. B. bei WO_3 notwendig ist. Beim Färben und Entfärben der Arbeitselektrode werden dort Ionen in die elektrochrome WO_3 -Schicht ein- bzw. ausgebaut. Diese Ionen müssen beim Färbe- bzw. Entfärbvorgang im elektrochromen Modul verschoben werden. Bei kathodisch färbenden Materialien sind im gefärbten Zustand die Ionen in die Arbeitselektrode (WO_3 -Schicht) eingebaut. Beim Entfärben werden sie dort, durch das Anlegen der äußeren elektrischen Spannung abgezogen und in die Gegenelektrode eingebaut. Optisch passive Materialien, also Verbindungen, bei denen der Einbau von Ionen keine Änderung der Transparenz bewirkt, finden in den meisten Fällen Anwendung als Gegenelektrode in elektrochromen Modulen. Bisher konnten schon viele solcher Verbindungen gefunden werden, die selbst keinen Beitrag zu der Färbung der EC-Zelle leisten. Als Beispiel für lithium- bzw. protonenbasierende elektrochrome Dünnschichtsysteme sind Ceroxid (CeO_2) [51,52] und Mischoxide mit CeO_2 , wie z.B. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ oder $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ [30,53-61] zu nennen. Die Kinetik des Ladungseinbaus ist im Falle von CeO_2 sehr langsam, beim $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ konnten hier wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Dieses Material wird in der vorliegenden Arbeit als Standard verwendet. Neben hoher Transparenz sind die Beständigkeit gegen UV-Licht und eine gute Reversibilität bezüglich des Ein- und Ausbaus der Ionen, sowie die Beständigkeit innerhalb eines großen Temperaturintervalls (ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+90\text{ }^\circ\text{C}$) weitere Eigenschaften, die von der Gegenelektrode gefordert werden.

2.1.3.4 Der Elektrolyt

Der Elektrolyt wird auch als Ionenleiterschicht bezeichnet und befindet sich im EC-Modul zwischen den beiden Elektrodenschichten. Die Ionen, die sich entweder in der Arbeits- oder in der Gegenelektrode befinden, müssen durch diese Schicht hindurch transportiert und beim Umschalten des Moduls zur Ladungskompensation in die jeweils gegenüberliegende Elektrode eingebaut werden. Die transportierten Ionen können H^+ , Li^+ , Na^+ oder K^+ sein. Die Ionenleitfähigkeit sollte größer als 10^{-6} S/cm sein, da sich eine gute ionische Leitfähigkeit positiv auf die Schaltgeschwindigkeit des EC-Moduls auswirkt. Weiterhin muss die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten sehr gering sein, um einen Kurzschluss innerhalb der elektrochromen Zelle zu vermeiden. Typischerweise werden elektrische Leitfähigkeiten $< 10^{-12}\text{ S/cm}$ gefordert, wodurch der jeweilige Färbezustand lange aufrechterhalten werden

kann (Memory-Effekt). Wie schon die Gegenelektrode, muss der Ionenleiter ebenfalls eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich haben. Elektrolyte können in fester, aber auch in flüssiger Form verwendet werden. Feste Elektrolytschichten sind für den Einsatz in der Produktion wesentlich attraktiver als Flüssigelektrolyten, da keine Gefahr des Auslaufens bei Beschädigung des EC-Moduls besteht. In der Literatur werden Elektrolyte in vier Gruppen eingeteilt [170]: Diese sind Festkörperelektrolyte, Flüssigkeitselektrolyte, Polymerelektrolyte und Kompositelektrolyte.

Festkörperelektrolyte weisen im Allgemeinen eine gute Stabilität bezüglich der Temperaturbehandlungen und eine gute UV-Beständigkeit auf. Allerdings ist eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur, sowie tieferen Temperaturen ein großer Nachteil dieser Elektrolyte. Beispiele für protonenleitende Elektrolyten sind ZrO_2 , Al_2O_3 [62,63], oder als lithiumionenleitende Festkörperelektrolyte Li/MgF_2 , Li_3N , Li_2WO_4 , [62, 64-69].

Flüssige Elektrolyte weisen eine wesentlich höhere Ionenleitfähigkeit aufgrund der höheren Ionenbeweglichkeit auf, bei gleichzeitig vernachlässigbarer elektrischer Leitfähigkeit. Verwendung finden beispielsweise verdünnte Säuren wie H_3PO_4 [70] oder organische bzw. wässrige Lösungen von Alkalisalzen. Besonderes Interesse finden hierbei Lösungen von Lithiumsalzen, wie z.B. Lithiumperchlorat in Propylencarbonat oder Ethylencarbonat [71] für den Einsatz in elektrochromen Systemen. Eine zuverlässige Abdichtung der Zelle, um ein eventuelles Auslaufen zu vermeiden, machen die Handhabung solcher Systeme allerdings sehr schwierig.

Eine weitere Gruppe der Ionenleiter stellen die Polymerelektrolyte [72] dar. Die mechanische Flexibilität ist verglichen mit der der Festelektrolyte sehr hoch. Allerdings sind hier, wie bei den Festkörperelektrolyten meist nur unbefriedigende Ionenleitfähigkeiten bei Raumtemperatur und darunter, sowie eine geringe UV-Stabilität entscheidende Nachteile solcher Systeme [73,74]. Beispiele für polymere Protonenleiter sind Poly-2-acrylamid-2-methylpropan-sulfonsäure (Poly-AMPS) [75,76], aber auch Mischungen von Phosphorsäure oder Schwefelsäure [77-79] mit Polymeren, wie Polyethylenoxid (PEO). Weitere Beispiele werden in [62,80-81] beschrieben.

Kompositelektrolyte tragen ihren Namen durch die bei der Herstellung verwendeten anorganisch-organischen Komposite, welche die Fähigkeit besitzen, Lithiumsalze zu lösen. Es wird oft auch die Bezeichnung „Ormolyt“ verwendet (organically modified ceramic elektrolyte). Sie stellen eine sehr vielversprechende Alternative zu den Festkörper- bzw. Polymerelektrolyten dar und ermöglichen es, auf die gewünschten Elektrolyt-Eigenschaften, wie z. B. Ionenleitfähigkeit, aber auch auf die mechanische Beschaffenheit Einfluss zu nehmen. Es handelt sich dabei um anorganisch-organische Kompositwerkstoffe [82,83]. Die Lithiumleitfähigkeit, die im vorliegenden Fall von besonderem Interesse ist, wird bei der Synthese des Ormolyten durch das Einbringen der Lithiumsalze erzielt. Die Ionenleitfähigkeit der Kompositelektrolyte kann dabei sogar Werte annehmen, die vergleichbar mit denen der Flüssigelektrolyte sind, ohne dabei deren Nachteile in Kauf nehmen zu müssen [84,85]. Für die Herstellung

elektrochromer Zellen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein am INM entwickelter Ormolyt verwendet [170].

2.2 EC-Displays durch die Strukturierung der Funktionsschichten

Durch die Strukturierung der Funktionsschichten wird das Einsatzgebiet dieser interessanten Technologie auf die Herstellung von Displays oder großflächigen Anzeigevorrichtungen erweitert. Durch die Möglichkeit einer sehr detaillierten Strukturierung der elektrochromen Funktionsschichten kann erreicht werden, Informationen darzustellen und somit eine kostengünstige Alternative zu bestehenden Systemen zu liefern.

Beispiele für die Bereitstellung strukturierter, elektrochromer Schichten und die dadurch mögliche Herstellung elektrochromer Displays werden in [86-101] beschrieben. In [86] wird ein elektrochromes Display mit strukturierten Funktionsschichten beschrieben. Für die nachträgliche Strukturierung von flächigen Funktionsschichten (indirekte Strukturierung) werden mechanische Methoden (Ritzen, Kratzen, Schaben oder Fräsen) oder chemische Behandlungen beispielsweise durch Ätzenbehandlungen unter Verwendung von Masken aus Photolack vorgeschlagen. Als direkte Strukturierung der Funktionsschichten kann das Aufbringen strukturierter Schichten ohne nachträglichen Strukturierungsvorgang bezeichnet werden. Hierfür werden Druck- oder Sputtertechniken vorgeschlagen.

Eine elektrochrome Anzeigevorrichtung mit segmentiertem Aufbau wird in [88] beschrieben. Als Verfahren zur Formgebung der Funktionsschichten werden Naß- bzw. Trockenätzen (mit Ätzgas CF_4) sowie Siebdruck unter Verwendung von Masken aus Resist-Lack der später bei Herstellungsprozeß wieder durch verdünnte Salzsäure entfernt werden kann, eingesetzt.

In [90,99] wird ein Herstellungsverfahren einer elektrochromen Anzeigevorrichtung beschrieben, das zur Strukturierung der Funktionsschichten auch eine Ätztechnik verwendet. Diese Erfindung bezieht sich auf 7-Segmentanzeigen mit einer Strukturierung der leitfähigen Schicht die ein gleichmäßiges Einfärben der Segmente ermöglichen soll.

Eine elektrochrome Festanzeige zur Darstellung eines vorbestimmten Musters wird In [94] vorgestellt. Die Herstellung der Funktionsschichten erfolgt hierbei durch herkömmliche Methoden wie Aufdampfen und Aufsputtern. Es wird ein Verfahren vorgestellt bei dem unter Beibehalt der herkömmlichen Methoden die Qualität der Strukturierung der Funktionsschichten verbessert werden kann. Dies wird erreicht durch eine zusätzliche isolierende Schicht zwischen Glassubstrat und erster Funktionsschicht des ursprünglichen elektrochromen Systems.

Eine elektrochrome Anzeigevorrichtung wird ebenfalls in [100] beschrieben. Zur Herstellung werden leitfähig beschichtete Substrate verwendet, die in elektrisch voneinander getrennte Segmente aufgeteilt sind und die einzeln kontaktierbar sind. Auf die Verfahren zur Strukturierung der Schichten wird dabei allerdings nicht explizit eingegangen.

Ein Verfahren zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung wird in [101] vorgestellt, bei dem die Herstellung strukturierter Schichten durch Verwendung eines photolitho-

graphischen Verfahrens umgesetzt wird. Die Strukturierung betrifft die elektrisch leitfähige und die ionenleitfähige Schicht des elektrochromen Systems. Durch die Strukturierung in Zeilen und Spalten kann auf diese Weise ein elektrochromes Matrixdisplay hergestellt werden.

Ebenfalls ein elektrochromes Matrixdisplay wird in [102] vorgeschlagen. Durch Zeilen und Spalten ist es auch hier möglich, einzelne Pixel anzusteuern. Zur Herstellung der einzelnen Beschichtungen werden bekannte Verfahren, wie Elektronenstrahl-Aufdampfen, sputtern, CVD, PVD oder Sprühprozesse angegeben. Die Strukturierung erfolgt durch einen Ätzvorgang unter Verwendung einer Maske.

EC-Displays wie sie in den oben beschriebenen Veröffentlichungen vorgestellt wurden haben wichtige Vorteile zu den bestehenden Display-Technologien. Dies ist zunächst die winkelunabhängige Betrachtung, die nicht wie bei den LCD-Anzeigen auf einen festen Bereich eingeschränkt ist. Eine wichtige Eigenschaft elektrochromer Systeme, die speziell für eine langfristige Anzeige von Informationen hoch interessant ist, ist der sog. „Memory-Effekt“, der die Darstellung der Information auch ohne die Bereitstellung von elektrischer Energie ermöglicht. Nur zur Färbung bzw. Entfärbung der Anzeige ist eine Spannung erforderlich. Nach dem Abschalten der Energieversorgung wird der Färbezustand der elektrochromen Schicht für einen bestimmten Zeitraum beibehalten, bis das erneute Anlegen einer Spannung diesen Zustand ändert. Ein weiterer Vorteil der EC-Displays im Vergleich zu den genannten Flüssigkristallanzeigen ist die einfache Herstellung von großflächigen Anzeigevorrichtungen. Während die Herstellung von großen LCD-Anzeigen sehr kostenaufwendig ist, ist die Fertigung großflächiger elektrochromer Anzeigevorrichtungen, beispielsweise für Werbezwecke oder zur Preisanzeige (an Tankstellen, etc.) mit modernen Produktionstechniken einfacher zu realisieren. Die Anwendung von EC-Anzeigen liegt hauptsächlich im Bereich der Darstellung von nicht rasch wechselnden Informationen, da die benötigte Zeit zur Einfärbung im Vergleich zu herkömmlichen Anzeigevorrichtungen (LCD, LED) länger ist [103,104]. Diese hängt von der Größe des Displays ab, bzw. der effektiven Fläche, die durch die Summe aller möglichen einfärbbaren Flächensegmente bestimmt wird. Diese Fläche kann im Falle einer Mehrsegmentanzeige wesentlich kleiner sein, als die Gesamtfläche des Displays. Zusätzlich kann man auch EC-Anzeigen mit der Funktion der „smart windows“ kombinieren und dadurch „Festanzeigen“ mit einem Sonnenschutzfenster kombinieren. Somit können z.B. Firmenlogos werbewirksam und gleichzeitig funktionell sein. Durch die Verwendung eines inversen Firmenlogos wird die Funktion als Sonnenschutz bestmöglich umgesetzt, da eine große, schaltbare Fläche zur Verfügung steht. Dies ist im folgenden Bild 2 gezeigt.

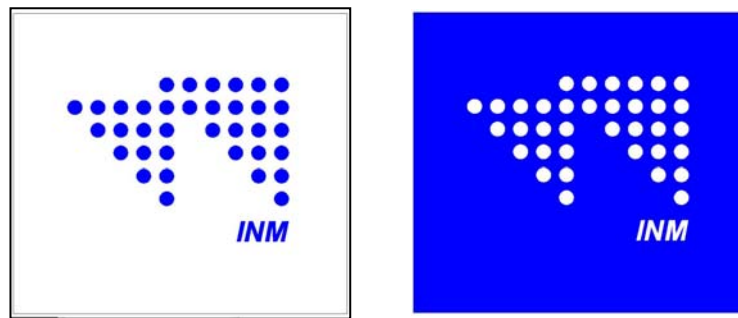


Bild 2: INM-Logo in zwei unterschiedlichen Darstellungen – normal (l.) und invers (r.)

Das Bild 2 zeigt das INM-Logo einmal in herkömmlicher Darstellung und einmal invers. Hierbei ist eine längere Färbezeit, bedingt durch die Größe der einzufärbenden Fläche, die bei diesem Beispiel durch ein inverses Firmenlogo fast der gesamten Fläche des Fensters entspricht, etwas höher. Da sich im Bereich von Architekturverglasung allerdings oft eine automatische Ansteuerung anbietet, stellt dies kein größeres Problem dar.

Im Folgenden sollen nun unterschiedliche Verfahren, die zur Herstellung der strukturierten Funktionsschichten in den elektrochromen Displays [86-101] im bisherigen Verlauf der Entwicklung zur Anwendung kamen, etwas näher beschrieben werden.

2.2.1 Techniken zur Bereitstellung von Beschichtungen in homogener und strukturierter Form

Für die Bereitstellung von Beschichtungen, wie sie zur Herstellung der elektrochromen Zellen und somit auch in elektrochromen Anzeigevorrichtungen notwendig sind, gibt es viele unterschiedliche Möglichkeiten [86-98,105-107]. Je nach Art der Anzeige, d.h. ob es sich z.B. um ein Display zum Anzeigen von feststehenden Logos, bzw. Schriftzügen oder um eine Mehrsegmentanzeige handelt, müssen unterschiedlich viele Funktionsschichten in strukturierter Form vorliegen. Dabei unterscheidet man zwei Arten der Strukturierung.

2.2.1.1 Arten der Strukturierung

2.2.1.1.1 Vektorstrukturierung

Die Vektorstrukturierung ist eine Strukturierung durch dünne Linien, welche eine homogen vorliegende Beschichtung in Teilbereiche zerlegt, die dann nicht mehr miteinander verbunden sind. Dies ist beispielsweise für elektrisch leitfähige Beschichtungen eine wichtige Strukturierungsart mit der es möglich ist unterschiedliche Bereiche eines EC-Displays mit elektrischer Energie zu versorgen.

2.2.1.1.1.1 Das Matrix-Display

Ein Beispiel für die Anwendung der vektoriellen Strukturierung ist das Matrix-Display. Dies ist eine der ersten und einfachsten Ausführungen von elektrochromen Anzeigen durch eine Aufteilung der homogenen Funktionsschichten in Zeilen bzw. Spalten wie es z.B. in [101] beschrieben wird. Ein derartiges Matrix-Display konnte auch am INM bereits [108] hergestellt werden. Zunächst muss dabei die Frage geklärt werden, welche Funktionsschichten der Anzeige strukturiert werden müssen. Von den fünf Schichten, aus denen sich ein EC-Modul zusammensetzt, ist für vier davon eine Strukturierung notwendig. Im folgenden Bild 3 ist gezeigt, auf welche Weise die Strukturierung am Beispiel der Gegenelektrode und der darunter liegenden FTO-Schicht vorgenommen wird.

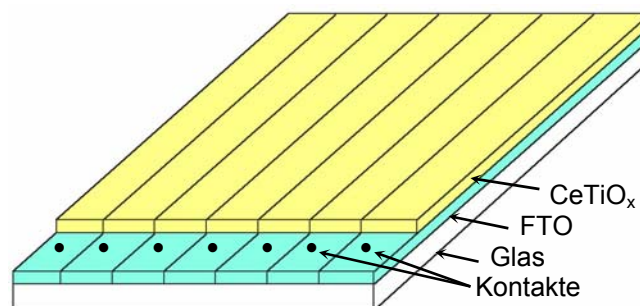


Bild 3: Vektorielle Strukturierung der Gegenelektrode durch parallele Linien

Bild 3 zeigt das FTO-beschichtete Glas, welches mit CeTiO_x als Elektrodenschicht versehen worden ist. Im nächsten Schritt folgt eine Strukturierung sowohl der FTO-Schicht als auch der darauf befindliche CeTiO_x -Schicht in voneinander getrennte Spalten. Die vektorielle Strukturierung geschah hierbei durch mechanische Einwirkung mit einem Glasschneider. Durch Messung des elektrischen Widerstandes zwischen den jeweiligen Kontaktierungsflächen der FTO-Schicht, die am unteren Ende in Bild 3 zu sehen sind, konnte gezeigt werden, dass sowohl die CeTiO_x -Schicht als auch die darunter liegende FTO-Schicht vollständig elektrisch voneinander getrennt werden konnten. Diese Methode der Strukturierung ist für den kommerziellen Einsatz nicht geeignet, konnte aber in diesem Laborversuch erfolgreich angewandt werden. Im nächsten Schritt wurde das im Modul gegenüberliegende Substrat mit der darauf befindlichen WO_3 -Arbeitselektrode auf die gleiche Weise in Zeilen unterteilt; auch hierbei erfolgte eine vollkommene Durchtrennung der beiden Schichten, so dass keine elektrischen Ladungen mehr zwischen den einzelnen Zeilen fließen konnten. Bild 4 zeigt, wie die so strukturierten Scheiben dann zu einem Modul zusammengefügt werden.

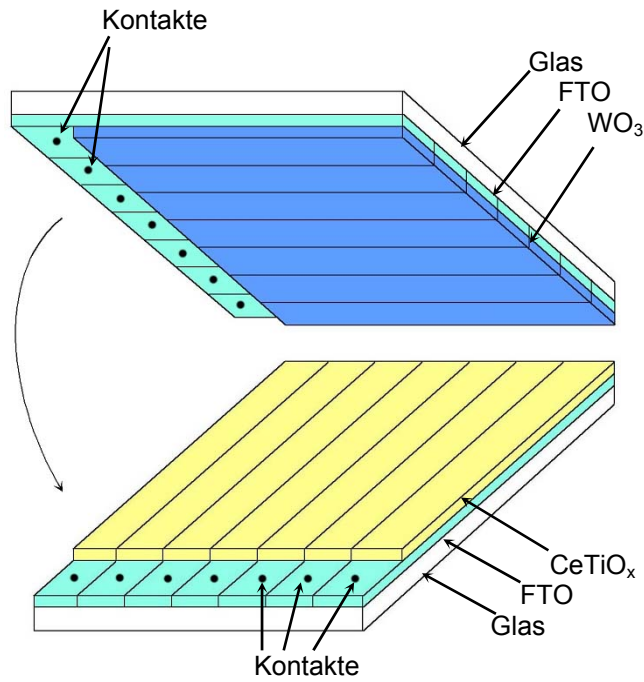


Bild 4: Zusammensetzung des EC-Moduls aus strukturierten Substraten

Durch die senkrecht zueinander angeordneten Zeilen der Arbeitselektrode und die Spalten der Gegenelektrode entsteht ein Raster mit einzelnen Pixeln. Durch die selektive Ansteuerung einzelner Zeilen bzw. Spalten des EC-Moduls ist es nun möglich, gezielt nur bestimmte Pixel des EC-Moduls zu färben. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Zahlen oder Symbole darstellen. Dies soll in der folgenden Grafik (Bild 5) veranschaulicht werden.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

Bild 5: Ansteuerung des Pixels 5/III des Raster-Displays. Angesteuert wird die dritte Spalte und die fünfte Zeile des Displays.

In dem gezeigten Bild 5 ist als Beispiel das Pixel in der fünften Zeile und der dritten Spalte ausgewählt worden. Um dieses Pixel einzufärben, muss eine elektrische Spannung zwischen der Zeile 5 der Arbeitselektrode und der Spalte III der Gegenelektrode angelegt werden. Die übrigen Zeilen und Spalten bleiben entweder unangesteuert, oder es wird eine elektrische Spannung angelegt, die das Beibehalten des entfärbten Zustandes der übrigen Pixel bewirkt.

2.2.1.1.2 Flächenstrukturierung

Eine Strukturierung der Schichten in der Art, dass nur auf ausgewählten Flächen der elektrochromen Anzeige eine Schicht vorliegt, ist für die Herstellung einiger EC-Module unumgänglich. Durch diese Art der Strukturierung der Schichten ist es möglich die elektrochrom färbende Schicht zur Anzeige von Informationen zu verwenden und bestimmte Symbole oder Ziffern und Zahlen anzuzeigen, indem die Schicht genau diese Form erhält und dadurch das Symbol detailgetreu angezeigt werden kann. Durch Verwendung dieser Methode können elektrochrome Festanzeigen, d.h. Anzeigen bestimmter Symbole (z.B. Logos) oder Segmentanzeigen zur Darstellung variabler Informationen hergestellt werden. Ein wichtiges Beispiel für segmentierte Anzeigen sind die weit verbreiteten 7-Segmentanzeigen. In Bild 6 ist eine solche Anzeige schematisch dargestellt.

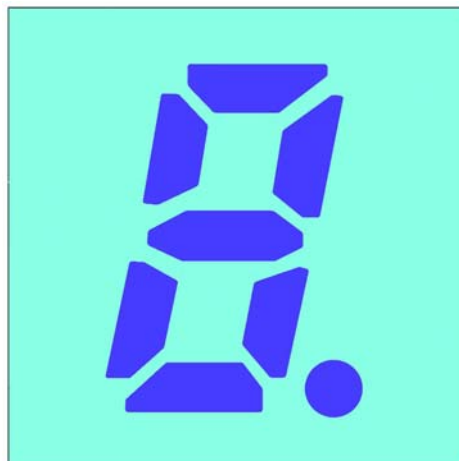


Bild 6: Schemadarstellung einer 7-Segmentanzeige. Die Segmente sind blau eingefärbt und entsprechen der flächig strukturierten Wolframoxidschicht.

Um eine Strukturierung zu erreichen, sind zwei Techniken zur Realisierung möglich. Man kann unterscheiden zwischen direkter und indirekter Strukturierung.

2.2.1.2 Techniken zur Strukturierung

2.2.1.2.1 Indirekte Strukturierung der Funktionsschichten

Bei der indirekten Strukturierung wird die Beschichtung zunächst homogen aufgebracht. Anschließend werden in einem weiteren Arbeitsschritt die Bereiche der Schicht, überall dort wieder selektiv entfernt, wo sie nicht benötigt werden, bzw. wo sie nicht vorliegen dürfen.

2.2.1.2.2 Direkte Strukturierung der Funktionsschichten

Im Gegensatz zur indirekten Strukturierung können die Beschichtungen auch gleich nur dort aufgebracht werden, wo sie später auch vorliegen sollen. Dadurch kann der Arbeitsschritt des selektiven Abtrags der Beschichtung eingespart werden. Dieses Vorgehen kann als direkte Strukturierung der Funktionsschicht bezeichnet werden.

Eine Einteilung der verwendeten Verfahren in direkte und indirekte Strukturierungsverfahren ist allerdings nicht allgemein möglich, da Funktionsschichten durch ein Verfahren, welches eine direkte Strukturierung erlaubt, trotzdem nachträglich in einem weiteren Arbeitsschritt einem weiteren Strukturierungsvorgang unterzogen werden können und damit dann indirekt strukturiert werden. Dies kann notwendig sein, wenn beispielsweise zwei Funktionsschichten gleichzeitig strukturiert werden sollen.

2.2.2 Verfahren zur Darstellung der Funktionsschichten

Einige Verfahren, die für die Darstellung der Funktionsschichten bekannt sind, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird weiterhin eine neue, weiterentwickelte Methode aufgezeigt, mit der es möglich ist, strukturierte Schichten für die Herstellung von elektrochromen Anzeigen bereitzustellen, die im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren für eine Produktion weitaus geeigneter ist.

2.2.2.1 Physikalische Darstellung der Funktionsschichten

2.2.2.1.1 Kathodenzerstäubung

Dieses Verfahren, welches auch als „Sputtertechnik“ bezeichnet wird, findet beispielsweise bei J. Washo in [94] aber auch in [86,89,95] zur Herstellung einer elektrochromen Anzeigevorrichtung Anwendung. Es ist ein Beschichtungsverfahren zum sog. „Aufstäuben“ von dünnen Beschichtungen, das oft in der Halbleitertechnik (Dünnschichttechnik) Anwendung findet. Zur Bildung einer WO_3 -Schicht auf einem Substrat wird ein sog. „Target“ aus hochreinem WO_3 (Reinheit 99,99%) [94] oder aus Wolframmetall benötigt. Das Verfahren besteht darin, dass man dieses Target und das Substrat einander gegenüberstehend in einer

Sputtervorrichtung anordnet. Zunächst wird die Luft aus dem Inneren der Vorrichtung so weit abgesaugt, dass eine Atmosphäre von etwa $4,00 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $6,65 \cdot 10^{-6}$ mbar eingestellt wird. Dann wird das Sputtern ausgelöst, d.h. Argon- und Sauerstoffgas werden unter einem bestimmten Druck eingeführt, und durch beschleunigte Ar^+ -Ionen werden Targetatome herausgeschlagen („abgestäubt“) [109]. Diese reagieren mit Sauerstoff und setzen sich dann auf das gegenüberliegende Substratmaterial ab. Die Geschwindigkeit der Bildung der Schicht hängt von der Variation der Prozessparameter ab und liegt im Bereich von ca. 10 nm/min [110,111]. Dieses Verfahren ermöglicht die Bildung einer homogenen Beschichtung auf dem Substratmaterial.

Direkte Strukturierung: Will man eine vorgegebene Struktur der Beschichtung erreichen und nicht die gesamte Fläche beschichten, wird der Einsatz einer Maske notwendig um die direkte Strukturierung zu ermöglichen. Alle Bereiche des Substrates, welche nicht mit der Schicht versehen werden sollen, werden dabei mit einer Maske abgedeckt, so dass sich die zerstäubten Partikel nur auf den Freiräumen des Substrates niederschlagen können. Auf diese Weise ist die Herstellung sehr feiner Strukturen der Beschichtung auf direktem Weg möglich.

Indirekte Strukturierung: Eine alternative Methode, eine vorgegebene Struktur zu erhalten, ist die Verwendung der Ätztechnik mit vorheriger Maskierung und damit die indirekte Strukturierung der Schicht. Dabei wird zunächst, beispielsweise mit dem beschriebenen Kathodenzerstäubungsverfahren, eine homogene Schicht auf das Substrat aufgebracht. Im nächsten Schritt wird eine Resist-Druckfarbe auf alle Flächen aufgebracht, welche später als Beschichtung erhalten bleiben sollen (z.B. durch photolithographische Verfahren). Entweder durch Ätzen in einem alkalischen Bad oder durch Anwendung eines Sputter-Ätzverfahrens oder eines Plasma-Ätzverfahrens werden dann die frei liegenden Bereiche der Schicht abgetragen. Im Falle der Verwendung eines alkalischen Bades wird die WO_3 -Schicht durch die Flüssigkeit an allen Stellen, die nicht mit der Resist-Maske bedeckt sind, aufgelöst. Der Resist-Lack selbst wird durch das alkalische Bad nicht angegriffen und schützt die darunter liegenden Bereiche der WO_3 -Beschichtung vor der Zersetzung durch die alkalische Lösung. Danach wird der Resist-Lack wieder entfernt, und zurück bleibt die gewünschte Struktur der WO_3 -Schicht.

Ein Nachteil der indirekten Strukturierung ist, dass durch das nachträgliche Abätzen von Teilen der WO_3 -Beschichtung das sog. „Unterkriechen“ der alkalischen Lösung unter die Ränder der verwendete Maske des Resist-Lackes bewirkt wird, dass nicht exakt die gewünschte Form der Struktur abgebildet werden kann. Dies führt zur ungewollten Ablösung von Teilen der Struktur in den Randbereichen und somit zu einer Unschärfe der Anzeige.

Die Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung elektrochromer Anzeigevorrichtungen wird in der Literatur unter anderem in [86,88,89,94] angegeben.

2.2.2.1.2 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (**P**hysical **V**apor **D**eposition) wird ebenfalls in einer speziellen Vorrichtung der Druck reduziert [112,113]. Das Material, welches später die Schicht bilden soll, im vorliegenden Fall z.B. zur Herstellung einer WO_3 -Schicht das Wolframoxid, wird in hochreiner Form (Reinheit 99,99%) zu einem Block geformt [94]. Dies geschieht z.B. durch Pressen von WO_3 -Pulver mit einer Tablettenpresse, die dann in ein Metallschiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantal gelegt wird. Durch Widerstandsheizungen (oder alternativ durch einen Elektronenstrahl [94]) mittels eines elektrischen Stroms, der durch das Metallschiffchen geschickt wird, wird der WO_3 -Block erhitzt, bis er verdampft. Der WO_3 -Dünnschicht schlägt sich dabei durch Kondensation auf dem Substrat nieder und bildet somit die gewünschte Schicht. Das Substrat muss sich dabei auf einer vorgegebenen Temperatur (z.B. 300 °C) befinden. Der Abstand zwischen Substrat und verdampfbarem Material ist mit etwa 25 cm ca. fünf mal größer als beim Sputterverfahren, wogegen die Schichtbildungsgeschwindigkeit in etwa vergleichbar ist mit der beim Sputterverfahren. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von dem durch das Metall geleiteten elektrischen Strom. Auch hier ist wieder durch Verwendung einer Metallmaske, die bei der Schichtbildung eng am Substrat anliegt und Teilbereiche des Substrates verdeckt, die Herstellung von scharfen Strukturen durch direkte Strukturierung möglich. Aber auch die Entfernung von Teilbereichen und damit die indirekte Strukturierung der Beschichtung mittels des Ätzverfahrens kann hier natürlich angewandt werden, um die Schicht nachträglich zu strukturieren, wie dies im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Unter Anderem wird in [88,89,91] die Verwendung dieses Verfahrens vorgeschlagen.

2.2.2.1.3 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (**C**hemical **V**apor **D**eposition) werden flüchtige anorganische oder metallorganische Verbindungen, die man als „Precursor“ bezeichnet, mit Hilfe eines Trägergases in einen entsprechend temperierten Reaktor geleitet. Die Temperaturen, bei denen gearbeitet wird, liegen im Allgemeinen zwischen 500 °C und 1100 °C, vorzugsweise zwischen 800 °C und 1000 °C [114,115]. Im Reaktor werden sie am erwärmten Substrat zersetzt, wobei sich Material als fester Film auf dem Substrat ablagert [116-118]. Auch hier ist sowohl durch die Verwendung der Maskierungstechnik, als auch durch nachträgliche Ätzverfahren die Erzeugung von strukturierten Schichten möglich. Die Anwendung dieses Verfahrens wird in [88,89,91,94,95] beschrieben.

2.2.2.1.4 Sprühpyrolyse

Bei diesem Verfahren werden die betreffenden Schichten durch Zerstäuben einer wässrigen Lösung auf dem erhitzten Substrat erzeugt. WO_3 -Schichten konnten durch die Verwendung von $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 15,5 \text{ H}_2\text{O}$ auf einem vorgeheizten Trägermaterial erfolgreich hergestellt

werden. Über die Substrattemperatur kann dabei auf verschiedene Eigenschaften der erzeugten Schicht Einfluss genommen werden. Auch hier ist der Einsatz von Maskierungen für die Bereitstellung von strukturierten Schichten möglich [98,119].

2.2.2.1.5 Elektrochemische Abscheidung

Kathodische Reduktion einer wässrigen Peroxowolframsäure führt hier zu der Bildung einer WO_3 -Schicht. Eine elektrische Spannung, die am Substrat anliegt, welches aus einem elektrisch leitfähigen Material bestehen muss, führt zur Abscheidung von Wolframoxid auf der Oberfläche. Die zweite Elektrode kann beispielsweise aus Gold bestehen. Transparente leitfähige Elektroden, wie sie in elektrochromen Modulen verwendet werden, können mit diesem Verfahren zur Herstellung von WO_3 -Beschichtungen herangezogen werden [88,120]. Durch Variation der Spannung wird die Schicht in der gewünschten Form erzeugt, die anschließend noch einer Temperaturbehandlung unterzogen werden kann. Ein Problem dieser Methode ist, dass die Homogenität, bedingt durch den hohen Widerstand der transparent leitfähigen Schicht, meist nicht den gewünschten Vorgaben entspricht [88,121].

Die genannten Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen stellen für die Verwendung zur Bereitstellung der Funktionsschichten für elektrochrome Module interessante Wege dar. Allerdings sind mit den Vorteilen, von denen vor allem die Möglichkeit der einfachen Herstellung strukturierter Schichten schon während des Schichtbildungsprozesses (direkte Strukturierung) auch Nachteile verbunden, wenn eine serielle Produktion angestrebt wird. Besonders die Vakuumtechniken sind für die Herstellung von elektrochromen Funktionsschichten nur für kleine Module geeignet. Die Erzeugung großflächiger, homogener Schichten ist mit großen Schwierigkeiten verbunden und alleine durch die hohen Produktionskosten, die bei Verwendung solcher Techniken entstehen, für eine Serienfertigung nicht geeignet. Weiterhin geht die Erzeugung des Vakuums in der dafür notwendigen Apparatur mit einem erhöhten zeitlichen Aufwand während der Produktion einher. Die Erzeugung der Beschichtung auf elektrochemischem Weg ist nur mit geringen Abscheideraten möglich und daher auch nur für kleine Flächen geeignet, die unbefriedigende Reproduzierbarkeit macht auch diese Technik für den Einsatz in der Serienproduktion uninteressant. Eine Alternative zu diesen Verfahren stellt die sog. Sol-Gel-Technologie dar [122-132]. Ein großer Vorteil ist, dass zum Beschichten kein Vakuum erzeugt werden muss. Dies führt zum einen zu geringeren Fertigungskosten, und zum anderen zu zeitlichen Einsparungen bei einer seriellen Produktion von EC-Modulen. Bei diesem Verfahren stehen zudem zahlreiche Möglichkeiten der Variation von verschiedenen Prozessparametern zur Verfügung, die eine Möglichkeit zur Einflussnahme auf die unterschiedlichsten Schichteigenschaften zulässt. Tauch- und Sprühbeschichtungen ermöglichen die Herstellung von großflächigen Beschichtungen mit sehr guter Qualität [133]. Dies stellt die Grundlage für die Produktion von homogenen Beschichtungen, wie sie bei elektrochromen Fenstern benötigt werden. Ein Nachteil,

der bei der Verwendung solcher Beschichtungen für den Bereich der Anzeigevorrichtungen allerdings gravierend ist, ist das Problem der Strukturierung. Die Schichten, die bei der Herstellung durch Verwendung des Sol-Gel-Verfahrens erzeugt werden können, sind ausschließlich über die gesamte Fläche des Substrates verteilt. Für die Anwendung dieser Technik im Bereich der Anzeigevorrichtungen sind Weiterentwicklungen im Bereich der indirekten Strukturierung notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich vorgenommen werden konnten. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse, ist die Verwendung der Sol-Gel-Technik auch für die Herstellung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen von zentraler Bedeutung. Der hierfür zugrunde liegende Prozess soll daher im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.2.2 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein seit längerem bekanntes und auch für die Zukunft viel versprechendes Verfahren [122-132] mit dem es möglich ist, auf nasschemischem Wege, keramische oder amorphe Produkte herzustellen. Bei der Anwendung des Sol-Gel-Prozesses sind die niedrigen Prozesstemperaturen für eine Vielzahl von Anwendungen sehr interessant und können in einigen Fällen neue Entwicklungsmöglichkeiten eröffnen. Durch Variation der Prozessparameter und eine zielgerechte Reaktionsführung ist es möglich, auf Produkteigenschaften, wie Struktur oder mechanisches Verhalten, Einfluss zu nehmen. Beim Sol-Gel-Prozess werden keramische oder amorphe Materialien durch die Verwendung einer kolloidalen Beschichtungslösung geeigneter reaktiver Verbindungen, die als Sol bezeichnet wird, hergestellt. Wenn der Prozess gestartet wird, kommt es durch Hydrolyse und Kondensation zunächst zu einer Gelierung des verwendeten Sols. Das so erhaltene sog. Gel ist ein Festkörper, der aus mindestens zwei Phasen besteht, wobei eine feste Phase ein Netzwerk [134] bildet, welches eine flüssige Phase unbeweglich macht [135]. Anschließend wird es dann zur Herstellung des Endproduktes durch thermische oder photochemische Härtung in eine feste Substanz überführt. Eine detaillierte Beschreibung für den Sol-Gel-Prozess wurde unter anderem durch Brinker und Scherer angegeben [136].

2.2.2.3 Siebdruckverfahren

Eine weitere Methode zur Bereitstellung von Komponenten elektrochromer Systeme stellen Druckverfahren dar [137-142]. Es wurden bereits verschiedene Versuche zur Herstellung elektrochromer Anzeigen durch Verwendung von Drucktechniken veröffentlicht.

In der Publikation von Robert Parker [143] wird beispielsweise ein Display für den Consumer-Bereich vorgestellt, welches beispielsweise thermochrom oder auch elektrochrom ist und durch Verwendung der Drucktechnik hergestellt wird. Die Energieversorgung funktioniert dabei mittels einer kleinen Batterie, die in Kombination mit dem Display erzeugt wird. Das gesamte System, welches also das Display und die dazugehörige Batterie umfasst, wird

dabei auf ein Substrat aufgedruckt. Die so entstandene Anzeigevorrichtung ist dabei als feststehende Anzeige vorgesehen und wird zum einmaligen Gebrauch verwendet. Eine aufwendige Steuerung der Anzeige wird hier nicht benötigt, wodurch das Display eine sehr kompakte Form erhält. Anwendungsbereiche für derartige Anzeigen sind beispielsweise exklusive Grußkarten, Werbung in Zeitschriften oder CD-Hüllen.

Ein weiteres Beispiel bei dem ein drucktechnisches Verfahren Anwendung findet, wird von S. Wada vorgestellt [144,145]. Hierbei wird mit einer isolierenden Schicht in der elektrochromen Zelle gearbeitet, die in strukturierter Form vorliegt. Mittels drucktechnischer Verfahren wird diese auf ein transparentes, elektrisch leitfähiges Substrat aufgebracht. Die Bereiche des elektrochromen Moduls, in denen diese Isolierschicht nicht vorliegt, werden von der elektrochromen Schicht ausgefüllt. Diese elektrochrome Beschichtung wird mittels elektrochemischer Abscheidung einer elektrochromen Verbindung hergestellt.

Die Herstellung elektrochromer Displays durch das Auftragen eines elektrisch leitenden, nicht-Ionen-leitenden Decklacks über Drucktechniken auf die Elektroden eines EC-Systems wird in [146] beschrieben. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sich keine scharfen Kanten abbilden lassen, da die Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten durch die elektrochrome Schicht unter den Abdecklack wandern.

Durch Verwendung von Druckpasten, die aus einer Mischung einer elektrochromen Substanz und einem Pigment bestehen, wurden nicht transparente EC-Displays realisiert [147].

Durch die Verwendung kohlenstoffhaltiger Druckpasten wurden - wie in [148] beschrieben - nicht-transparente Gegenelektroden für Displays hergestellt. Derartige Gegenelektroden wurden auch auf metallischen Substraten erzeugt [149].

Ionen-leitende Polymere wurden ebenfalls durch Drucktechniken aufgebracht, z.B. M. Green et al. in [150].

In [151] wird die Herstellung halbleitender Metalloxidschichten durch Druckverfahren beschrieben. Allerdings bezieht sich dieses Patent ausschließlich auf die Herstellung halbleitender Schichten, deren Bandeigenschaften durch Dotierung veränderbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein Verfahren aufgezeigt werden, mit dem es möglich ist, elektrochrome Funktionsschichten in optischer Qualität zu drucken und dadurch eine weitere Möglichkeit zur Herstellung großflächiger elektrochromer Displays mittels eines etablierten industriellen Beschichtungsverfahrens erreicht werden kann. Die Verwendung des Druckverfahrens zur Bereitstellung elektrochromer Funktionsschichten ist in die Gruppe der direkten Strukturierung einzuordnen. Es ist somit möglich bereits bei der Erzeugung der Schicht eine Struktur vorzugeben. Eine nachträgliche Strukturierung der Schicht und evtl. zusammen mit darunter befindlichen Schichten wird dadurch allerdings nicht ausgeschlossen. Eine indirekte Strukturierung ist immer als nachträglicher Arbeitsschritt möglich und kann auch hier zur Anwendung kommen.

2.3 Elektrische Ansteuerung elektrochromer Module

In den bisherigen Kapiteln wurde die Herstellung elektrochromer Module und deren Funktionsweise beschrieben. Zum Schalten der Module müssen Lithium-Ionen in die elektrochromen Funktionsschichten ein- bzw. ausgelagert werden. Dies geschieht durch das Anlegen einer elektrischen Spannung, die über die transparenten, elektrisch leitfähigen Schichten die elektrochromen Funktionsschichten mit Ladungen versorgen und dadurch die Ionenwanderung von der Arbeitselektrode zur Gegenelektrode und umgekehrt bewirkt. Die Höhe dieser Spannung ist durch die chemischen Reaktionen, die in der Zelle beim Schalten ablaufen, begrenzt, nicht aber auf welche Weise diese Spannung erreicht wird. Hier gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie dies bewerkstelligt werden kann. Da das Färben und Entfärben der elektrochromen Zellen mit einer Umlagerung von elektrischen Ladungen in Form von Ionen und Elektronen verbunden ist, geht damit gleichzeitig eine Speicherung von Energie einher. Dieser Vorgang ist bei Akkumulatoren in der Elektronik gut bekannt. Ebenso wie im Bereich der elektronischen Akkumulatoren findet auch bei den elektrochromen Zellen während des Vorganges des Be- und Entladens ein reversibler chemischer Prozess statt. Wie man bei den Akkumulatoren schon seit langer Zeit weiß, ist beim Prozess des Auf- und Entladens die Verwendung von speziellen Ladetechniken notwendig, um die Lebensdauer der Akkumulatoren zu erhöhen. Auf den Markt gelangen immer mehr neue Ladegeräte, und Ladebausteine, die nach immer besseren Ladealgorithmen arbeiten. Es ergeben sich allerdings auch immer wieder Probleme mit Akkumulatoren durch ständig steigende Anforderungen. Dies liegt daran, dass dieser Technologiesektor jahrelang nur einseitig weiterentwickelt wurde. An Universitäten und in Laboratorien von Batterieherstellern wird seit langem an Energiespeichertechnologien gearbeitet, aber dieses Wissen wurde von der Elektronikindustrie nicht übernommen. Um eine Batterie optimal zu handhaben, werden Batterieladung und Batterienutzung immer weiter verbessert. Die Beschreibung der Ladetechniken wird oft zu Ladegeräten oder Batterien mitgeliefert. Das „Gewusst wie“ ist allerdings niemals komplett. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass man auf dem Gebiet der Akkumulatoren lange die Weiterentwicklung von Ladetechniken und die damit verbundene schonende Behandlung der Akkus stark vernachlässigt hatte. Heute jedoch hat man erkannt, dass die Verwendung von geeigneten Ladekonzepten für die Langlebigkeit von Akkumulatoren unverzichtbar ist.

2.3.1 Einsatzbereich für die Ansteuerung elektrochromer Module

Wie bereits beschrieben wurde, funktionieren elektrochrome Module durch die Einlagerung von elektrischen Ladungsträgern. Wenn auch der Einsatzbereich von elektrochromen Zellen ein völlig anderer ist als der von elektronischen Akkumulatoren, so ist der zugrundeliegende Vorgang dennoch durchaus vergleichbar. Aus diesem Grund ist es notwendig und sinnvoll, die Erkenntnisse, die bei der Ansteuerung von Akkumulatoren gewonnen wurden, zu berücksichtigen.

sichtigen. Die Verwendung von Ladekonzepten, die vergleichbar sind mit denen, die bei elektronischen Akkumulatoren Anwendung finden, ist für den sinnvollen Betrieb von elektrochromen Zellen unumgänglich. Die Erhöhung der Lebensdauer der Zellen ist nur ein positiver Aspekt der dadurch erreicht werden kann, da der Prozess des Ladens und Entladens der eigentliche Betriebsmodus elektrochromer Module ist. Ein weiteres Motiv ist die Berücksichtigung des Zellenalters bei der Ansteuerung. Da sich mit zunehmendem Zellenalter verändert die Ladungskapazität einer elektrochromen Zelle ändert, muss dies auch bei der Ansteuerung berücksichtigt werden. Weiterhin ermöglicht die Bereitstellung einer elektrischen Steuerung erst eine einfache Handhabung und Bedienung der elektrochrome Module. Speziell für EC-Displays ist eine erweiterte Ansteuerung für die Anwendung im Alltag unverzichtbar damit die Informationsdarstellung gezielt gesteuert werden kann. Aber auch für Laboranwendungen sind Steuervorrichtungen für Messzwecke und zur Weiterentwicklung der elektrochromen Technologie notwendig die spezielle Anforderungen erfüllen können.

2.3.2 Ladekonzepte für elektrochrome Module

Im Gegensatz zu Akkumulatoren wird allerdings bei elektrochromen Modulen die Spannung nicht nur mit zunehmender Entladung verringert, sondern auch die elektrische Spannung umgepolt, wobei der Betrag der Spannung dann nicht notwendiger Weise derselbe sein muss. Durch das Umpolen der Spannung addieren sich die Beträge der Färbe- und Entfärbe-Spannung dann sogar noch, wodurch die Belastung der Zelle noch zusätzlich erhöht wird, was die Verwendung eines geeigneten Ladekonzeptes noch dringender erforderlich macht. Weiterhin können elektrische Parameter, wie Ladestrom und Ladespannung, die bei der Ansteuerung elektrochromer Module wichtig sind, durch die Verwendung einer Steuerschaltung direkt zugänglich gemacht werden. Das bedeutet, dass durch eine entsprechende Steuerelektronik zu jedem Zeitpunkt des Ladevorgangs der Ladestrom und die Ladespannung überwacht werden und zur Umsetzung eines optimalen Ladevorgangs variiert werden können. Es können allerdings auch andere wichtige Parameter überwacht und in den Ladeprozeß mit einbezogen werden. Hierbei kann beispielsweise die Zellentransmission permanent durch eine Photodiode gemessen werden und der Transmissionsgrad beim Ladeprozeß berücksichtigt werden. Weiterhin kann die Temperatur bei der Ansteuerung der elektrochromen Zellen durch die Verwendung von Temperaturempfindlichen elektronischen Bauteilen (PTC, NTC) in den Ladevorgang einbezogen werden und der Ladeprozeß an die äußeren Bedingungen optimal angepaßt werden. Durch den direkten Zugang zu den entsprechenden Parametern wird die Verwendung von Abschaltkriterien, die auf unterschiedliche Arten realisiert werden können, erst möglich, denn durch eine autarke Steuerung des Ladevorgangs können automatisch unterschiedliche Einflüsse, wie beispielsweise Temperaturänderungen in der Umgebung der Zelle, beim Färben und Entfärben der EC-Zellen berücksichtigt werden. Abhängig vom Einsatzbereich der elektrochromen

Module und der zu erwartenden äußeren Bedingungen ist die Verwendung von elektronischen Erweiterungen der Steuerschaltung, die den Ladevorgang den jeweiligen Erfordernissen anpassen, dann erst möglich. Dies kann beispielsweise durch die elektronische Überwachung bestimmter äußerer Parameter wie z.B. Temperatur oder Sonneneinstrahlung geschehen.

In der Literatur findet man viele verschiedene Ansätze, für die Ansteuerung von EC-Modulen. Bei Yamamoto, Tetuya et al. wird beispielsweise das Output-Signal durch eine Timer-Schaltung begrenzt, wodurch eine Überladung der Zelle verhindert werden soll [152]. Das Entfärben wird durch ein Kurzschließen der Zelle umgesetzt, was allerdings eine starke Belastung der Zelle mit sich bringt.

H. Ballmer beschreibt ein Verfahren, bei dem die Zellen durch die Verwendung einer galvanostatischen Zellenansteuerung in Kombination mit einem digitalen Zähler zu einer Überwachung der eingelagerten Ladungsmenge genutzt wird [153,154].

W. P. Sjursen beschreibt ein Verfahren zum Ansteuern einer EC-Zelle unter Verwendung einer Referenz-Impedanz. Der Ladestrom der EC-Zelle wird ständig mit dem Referenzstrom durch die verwendete Referenz-Impedanz mittels eines Komparators verglichen und die Steuerung der EC-Zelle entsprechend angepasst. Dieses Verfahren ermöglicht eine indirekte Überwachung der eingelagerten Ladung und des momentanen Ladezustandes der EC-Zelle [155].

Von G. Tulloch et al. wird ein Verfahren vorgestellt, bei dem die Ansteuerung der EC-Zelle mit der Spannung eines photovoltaischen Elements gekoppelt ist. Das Verfahren beinhaltet verschiedene Spannungen für das Färben und Entfärben der Zelle und verwendet ein Abschaltkriterium für den Ladevorgang. Dies wird durch die Verwendung einer Mikroprozessorgesteuerten Schaltung umgesetzt [156].

Ein sehr interessantes Verfahren wird von I. Skryabin in [157] vorgestellt. Die Ziele bei der Ansteuerung der EC-Zelle sind hier weitestgehend vergleichbar mit denen bei der Ansteuerung elektrischer Blei- oder Lithium-Akkumulatoren. Zunächst wird mit einem konstanten Strom geladen und die Spannung überwacht. Bei Erreichen einer vorgegebenen Maximalspannung wird potentiostatisch weitergeladen. Die Ansteuerung erfolgt über getrennte Stromkreise, zwischen denen bei Erreichen der Maximalspannung umgeschaltet wird. Weiterhin wird ein Abschaltkriterium durch das Unterschreiten eines vorgegebenen Wertes des Ladestromes definiert. Das Verfahren arbeitet immer nach einem festen Ereignisablauf und beginnt stets mit einem kompletten Entfärbevorgang der EC-Zelle bevor der Ladevorgang startet. Das Verfahren eignet sich sehr gut für die Ansteuerung elektrochromer Fenster oder von elektrochromen Festanzeigen mit unveränderlicher Größe der einzufärbenden Fläche. Bei der Ansteuerung elektrochromer Displays ist allerdings eine Weiterentwicklung notwendig, die es erlaubt, auch eine Umfärbung der Anzeige ohne kompletten Entfärbeschritt vorher durchführen zu müssen. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die elektrochrome Fläche der Zelle durch Variation der Segmente variabel ist. Ein Zuschalten von Segmenten ist im vorliegenden Patent nicht vorgesehen und könnte bei

Verwendung des beschriebenen Verfahrens eine vorzeitige Zerstörung der Anzeigevorrichtung bewirken.

Weitere Verfahren werden beispielsweise in [158-162] beschrieben. Die beschriebenen Verfahren verwenden teilweise alternative Konzepte oder sind allgemein für die Ansteuerung von EC-Modulen vorgesehen. Sie berücksichtigen allerdings nicht die speziellen Anforderungen die bei der Ansteuerung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen.

2.3.3 Spezielle Anforderungen bei der Ansteuerung elektrochromer Anzeigevorrichtungen

Eine sehr wichtige Eigenschaft, die die elektrochromen Module, von denen bisher die Rede war, von den Eigenschaften elektrochromer Displays bzw. Anzeigevorrichtungen unterscheidet, ist die wirksame Größe der elektrochrom einzufärbenden Fläche. Während bei den elektrochromen Modulen die für die Herstellung von Fenstern oder dergl. verwendet werden die Fläche eine konstante Größe ist, muss dies für elektrochrome Anzeigevorrichtungen nicht immer gelten. Durch die verschiedenen Variationen, die in Form von unterschiedlicher Größe und Anzahl der einzufärbenden Bereiche des Displays (z.B. durch Segmente in Segmentanzeigen oder Pixel in Matrixanzeigen), zur Darstellung der Information genutzt werden können, entstehen auch zusätzliche Anforderungen an die elektrische Ansteuerung eines solchen Displays. Mit unterschiedlich großen Bereichen der elektrochrom einzufärbenden Schicht sind auch unterschiedliche Ladungskapazitäten verbunden. Eine Ansteuerung die diesen Anforderungen genügt, sollte in der Lage sein, zu jedem Zeitpunkt auf sich einstellende Änderungen reagieren zu können und unter allen Umständen eine Zerstörung des Displays durch Überladung oder Übersteuerung zu verhindern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist, eine Ansteuerung von elektrochromen Modulen wie auch elektrochromen Anzeigevorrichtungen umzusetzen. Die Ansteuerung der elektrochromen Anzeigevorrichtungen erfolgt dabei auf der Grundlage der Ansteuerung elektrochromer Fenster. Durch die Verwendung einer Erweiterungsschaltung wird dann die Ansteuerung elektrochromer Displays ermöglicht. Die Anzahl der anzusteuern Teilbereiche der elektrochromen Anzeige ist durch die vorgestellte Steuerung nach oben nicht begrenzt und kann prinzipiell beliebig erweitert werden.

3 Zielsetzung

Die Herstellung neuer Anzeigevorrichtungen auf Basis elektrochrom färbender Metalloxidschichten ist das Ziel dieser Arbeit. Die Grundlage zur Fertigung dieser neuen Displays bildet die am INM entwickelte Technologie der elektrochromen Verglasung.

Die Anwendungsgebiete elektrochromer Anzeigen sind vielfältig, jedoch ist die Herstellung bislang nur mit hohem Aufwand möglich gewesen, wodurch der Einsatz der elektrochromen Technologie bisher unrentabel ist. Im Gegensatz zur elektrochromen Verglasung, welche eine homogene Verdunklung der gesamten Fläche eines Fensters erfordert, ist zur Darstellung von Informationen mittels dieser Technologie, die Bereitstellung strukturierter elektrochromer Funktionsschichten notwendig. Die Schichten, welche in einem EC-Display in strukturierter Form vorliegen, können auf unterschiedliche Weise in die gewünschte Form gebracht werden, wobei hier die elektrochrome Wolframoxidschicht von zentraler Bedeutung ist. Einerseits ist eine Strukturierung bereits beim Beschichtungsvorgang möglich (direkte Strukturierung), andererseits kann eine homogene Schicht, nachdem sie aufgetragen wurde, partiell wieder entfernt werden (indirekte Strukturierung). Diese beiden prinzipiell verschiedenen Ansätze sollen für die Entwicklung alternativer, kostengünstigerer Herstellungsmethoden weiterentwickelt werden. Für die am INM angewandte Beschichtungstechnologie durch das Tauchbeschichtungsverfahren bietet es sich hierfür zunächst an, eine homogen vorliegende Schicht nachträglich zu strukturieren. Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit soll eine neue Möglichkeit gefunden werden, die Schichten selektiv zu bearbeiten bzw. zu entfernen. Hierbei ist zwischen zwei verschiedenen Strukturierungsvarianten zu unterscheiden. Die Bearbeitung einer Schicht ist primär von ihrer Funktion im Modul abhängig. Eine Schicht, welche z.B. die Aufgabe erfüllt, elektrische Energie zu transportieren und eine weitere Funktionsschicht damit zu versorgen, kann durch eine vektorielle Strukturierung, d.h. durch dünne Linien, die den elektrischen Kontakt unterbrechen, bearbeitet werden. Eine Funktionsschicht, wie die elektrochrome Wolframoxidschicht, welche durch ihre Färbung flächig im Modul wirkt, kann dagegen nicht vektoriell, sondern muss flächig bearbeitet werden. Bearbeitungstechniken, wie beispielsweise photolithographischen Verfahren, haben sich als unzureichend (vgl.: indirekte Strukturierung, Kap 2.2.2.1.1) und sehr kostenintensiv erwiesen und konnten sich nicht für eine Produktion elektrochromer Displays durchsetzen. Im vorliegenden Fall soll ein neuartiges Verfahren zur nachträglichen Strukturierung der Funktionsschichten herangezogen werden. Die Verwendung eines Laserdirektschreibver-

fahrens zur Bearbeitung der Funktionsschichten soll die Strukturierung durch einen erheblich geringeren arbeitstechnischen Aufwand und eine damit verbundene Verringerung der Herstellungskosten im Vergleich zu herkömmlichen Methoden ermöglichen.

Aber auch eine zweite Möglichkeit zur Bereitstellung strukturierter Schichten soll untersucht werden; ein Verfahren, welches für eine strukturierte Beschichtung von Gläsern seit langem bekannt ist, ist das Siebdruckverfahren. Durch die Entwicklung von Siebdruckpasten für die jeweiligen Funktionsschichten soll es möglich werden, flächige Schichten für elektrochrome Module unter Verwendung dieser Beschichtungstechnik herzustellen. Da das Siebdruckverfahren nicht nur für flächiges Bedrucken einer Oberfläche herangezogen werden kann, ist dadurch natürlich auch eine strukturierte Beschichtung (direkte Strukturierung) möglich.

Durch die Verwendung strukturierter Schichten in einem EC-Modul werden Untersuchungen zur Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten notwendig. Zur Färbung eines EC-Fensters ist eine Beweglichkeit senkrecht zur Funktionsschicht notwendig und ausreichend. Bei strukturierten Funktionsschichten kann allerdings eine zu stark ausgeprägte tangentielle Beweglichkeit das Färbeverhalten der Displays beeinflussen und soll daher untersucht werden.

Neben dem Aufbau der elektrochromen Module aus den einzelnen Funktionsschichten, ist bei der Anwendung auch die Ansteuerung von zentraler Bedeutung. Bei der Entwicklung elektrochromer Module wurde dieser bedeutende Bereich in der Vergangenheit allerdings nicht mit der gleichen Aufmerksamkeit bearbeitet, wie es bei der Weiterentwicklung der Funktionsschichten der Fall war. Ein vergleichbarer Vorgang ist aus der Entwicklung von elektrischen Energiespeichern (Akkumulatoren) in der Elektronik bekannt. Die bahnbrechenden Entwicklungen auf diesem Gebiet durch Verwendung spezieller Ladetechniken waren Anlass für eine Überarbeitung der Ansteuerung der EC-Zellen, da auch bei EC-Modulen elektrische Energie gespeichert, bzw. elektrische Ladungen umgelagert werden. Die Verwendung alternativer Ladetechniken zur herkömmliche Ansteuerung sollte nach diesen Überlegungen auch bei den EC-Modulen für eine Verbesserung der Ausgangssituation sorgen und somit zu einer qualitativen Verbesserung der gesamten Technologie führen.

4 Experimentelles

4.1 Elektrochrome Zellen

4.1.1 Beschichtungsverfahren

Für die Herstellung von Beschichtungen durch Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Diese sind unter anderem die Rotations- oder Schleuderbeschichtung (Spin-Coating) [136,163], bei der das Sol durch die Zentrifugalkraft auf dem Substrat verteilt wird, die Sprühbeschichtung (Spray-Coating) oder die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) [164,165]. Das Tauchbeschichtungsverfahren wird zur Herstellung transparenter oxidischer Schichten auf Flachglas genutzt, da sich mit dieser Methode bis zu mehrere Mikrometer dicke Schichten auf großen Substraten erzeugen lassen. Bei der Beschichtung von mehreren Quadratmeter großen Substraten findet die Tauchbeschichtung in der Industrie bereits Anwendung [122]. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wird der Sol-Gel-Prozess unter Verwendung des Tauchbeschichtungsverfahrens zur Bereitstellung sowohl der Arbeits- als auch der Gegenelektrode verwendet. Die einzelnen Arbeitsschritte bei der Fertigung eines elektrochromen Moduls sollen im Folgenden beschrieben werden.

Der erste Schritt besteht in der Bereitstellung eines geeigneten Substratglases. Verwendet wird im vorliegenden Fall sog. K-Glas. Darunter versteht man einseitig beschichtetes Floatglas, wobei die Beschichtung aus FTO (vgl. Kap. 2.1.3.1) besteht. Zuerst muss das K-Glas in die gewünschte Größe bzw. Form zugeschnitten werden. Verwendet wurden Glasdicken zwischen einem und vier Millimeter Dicke. Die Gläser mit vier oder auch drei Millimeter Dicke eignen sich sehr gut für die meisten Anwendungen, da sie durch die gute Eigenstabilität das Modul zusätzlich vor äußeren mechanischen Einwirkungen, die zur Zerstörung des Moduls führen können, schützen. Wenn EC-Module für spezielle Anwendungen sehr dünn bereitgestellt werden müssen, können auch Substratgläser mit Dicken bis herunter zu einem Millimeter verwendet werden. Beim Zurechtschneiden des Glases ist darauf zu achten, dass die Oberfläche nicht durch Glasstaub oder Ähnliches verunreinigt wird.

Für die Erzeugung einer homogenen Beschichtung durch das Tauchbeschichtungsverfahren muss die Oberfläche der zu beschichtenden Glasseite in einem einwandfreien und sauberen Zustand vorliegen. Nachdem die Scheiben in der gewünschten Form vorliegen, müssen sie in einem zweiten Arbeitsschritt gründlich gereinigt werden. Das Reinigen und anschließende

Trocknen der Gläser geschieht in einer Glasreinigungsmaschine mit einem speziellen Reinigungsprogramm zur Intensivreinigung der Glasoberflächen. So wurde ein definierter Ausgangszustand für alle Beschichtungsvorgänge erreicht und eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche mit der verwendeten Beschichtungslösung gewährleistet. Da die Schicht nur auf einer Seite des Substrates erzeugt werden soll, nämlich als zweite Schicht auf der FTO-Beschichtung (bzw. ITO-Beschichtung), wird die Rückseite des Substrates mit einer Folie aus Polypropylen beklebt, die nach dem Tauchbeschichtungsprozeß wieder entfernt wird. Dadurch wird bewirkt, dass die Beschichtungslösung nur auf der Seite des Substrates eine Schicht erzeugt, welche mit FTO beschichtet ist. Jetzt beginnt der eigentliche Beschichtungsprozess der im folgenden Bild 7 schematisch dargestellt ist.

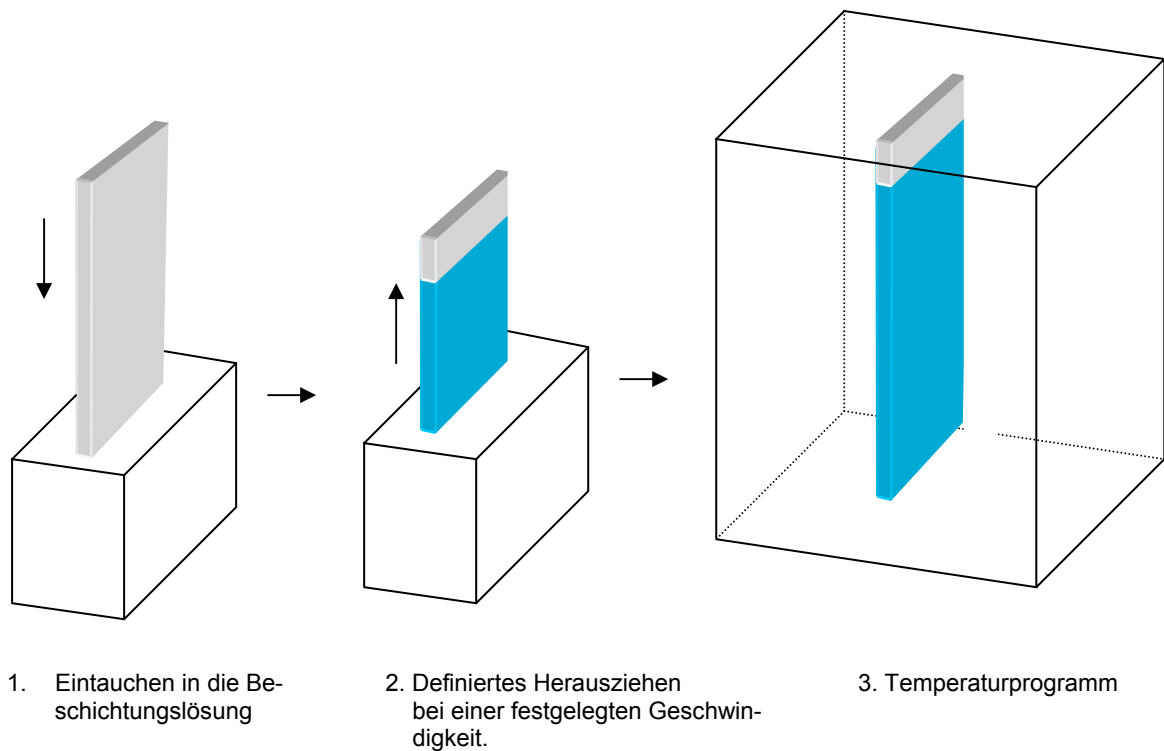


Bild 7: Schematische Darstellung des Tauchbeschichtungsverfahrens

Das vorbehandelte Substrat wird in eine Küvette mit der Beschichtungslösung getaucht. Durch Einsatz einer in Form und Volumen angepaßten Größe der Küvette kann die benötigte Menge an Beschichtungslösung klein gehalten werden. Dies ist im ersten Teil von Bild 7 zu sehen.

Nachdem das Substrat in die Beschichtungslösung eingetaucht wurde, bleibt es für eine bestimmte Zeit in dieser Position, damit die Lösung die Oberfläche auch in den oberen Bereichen, die beim Eintauchvorgang zuletzt Kontakt mit der Lösung bekommen, gut benetzen kann. Nach dieser Verweildauer wird das Substrat mit einer definierten gleichmäßigen Geschwindigkeit aus dem Bad herausgezogen. Während das Glas aus der Lösung bewegt wird,

wird an der Oberfläche des Bades ein Teil der Lösung in einer viskosen Grenzschicht mitgeführt. Dies ist in Bild 8 schematisch dargestellt.

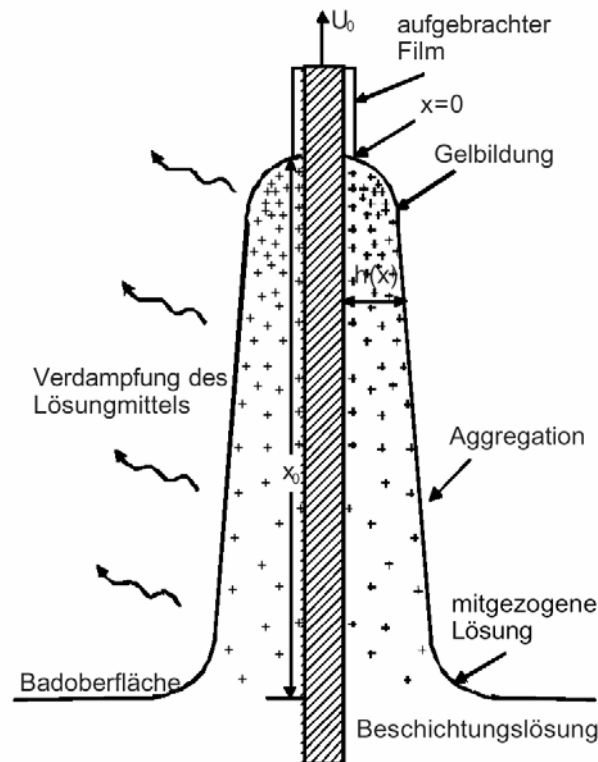


Bild 8: Schematische Darstellung des auf dem Substrat abgeschiedenen Films der Beschichtungslösung [131]

Bild 8 zeigt die für das Tauchbeschichtungsverfahren relevanten Vorgänge während des Herausziehens des Substrates. Die Dicke h_0 der Schicht, d.h. an der Stelle $x=0$ im Bild 8, lässt sich nach der Formel von Landau-Levich [166] für den Fall kleiner Substratgeschwindigkeiten v_0 und geringer Viskosität der Lösung η bestimmen. Das Prinzip hierbei ist, dass bei der Schichtdicke h_0 die Zugkraft, welche gegeben ist durch $\frac{\eta v_0}{h}$, die Gravitationskraft, gegeben durch $\rho \cdot g \cdot h$ und die Oberflächenspannung γ_{LV} an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft im Gleichgewicht sind. Dann ergibt sich folgender Zusammenhang für die Dicke der sich bildenden Schicht:

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}}$$

mit ρ : Dichte der Lösung
 g : Erdbeschleunigung

Wenn nun das Substrat aus der Beschichtungslösung gezogen wird, fließt ein Teil der Lösung von der Oberfläche in das Bad zurück, während der innere Teil der Lösemittelschicht durch die Benetzung auf der Oberfläche haften bleibt. Bei der Beschichtung wurde eine Ziehgeschwindigkeit von $4 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ verwendet. Beim weiteren Austritt aus dem Sol kommt es durch den Kontakt dieses zurückbleibenden Filmes mit der Atmosphäre zum Verdampfen des Lösemittels. Die auf der Oberfläche verbleibende Schicht erhält eine keilähnliche Form, die in einer wohl definierten Trockenlinie endet ($x = 0$ in Bild 8) [131]. Während des Verdampfens des Lösemittels beginnen nun die für den Sol-Gel-Prozess relevanten Vorgänge, Hydrolyse und Kondensation [124]. Diese führen zu der gleichmäßigen Verfestigung der Gel-Schicht. Damit dieser Prozess vollständig abgeschlossen werden kann, muss nach dem Herausziehen aus dem Sol wieder für eine bestimmte Zeit, welche wenige Minuten beträgt, gewartet werden.

Um die jeweilige Funktionsschicht später kontaktieren zu können, wurden die Substrate nicht vollständig in die Beschichtungslösung eingetaucht. So ergab sich eine etwa 0,5 cm bis 1 cm breite Streifen, in dem die darunter liegende leitfähige Schicht offen lag. Auf diese Weise sind sowohl die färbende Wolframoxid- als auch die ionenspeichernde Cer-Titan-Oxidschicht erzeugt worden. Das folgende Bild 9 zeigt das beschichtete Substratglas:

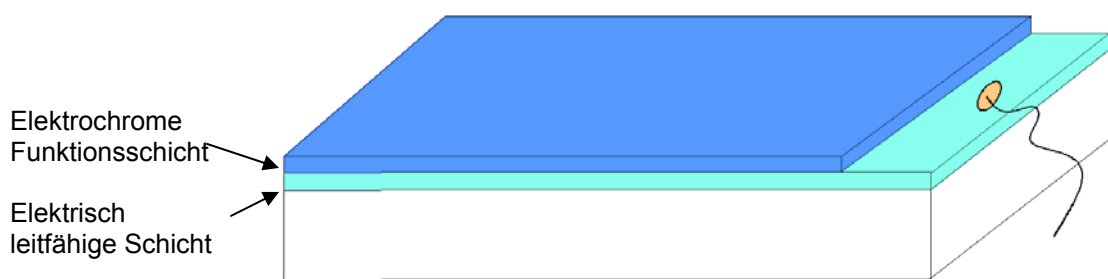


Bild 9: Kontaktierung der elektrisch leitfähigen Schicht des Substrates

Nachdem die Schutzfolie auf der Rückseite des Substrates dann wieder entfernt wurde, wird das Substrat in einem Ofen einer Temperaturbehandlung unterzogen, wodurch sich die Metalloxidschicht ausbildet. Im Anschluß an diesen Arbeitsschritt kann nun eine Methode zur indirekte Strukturierung der Schichten folgen. Die färbende Wolframoxidschicht steht dabei im Vordergrund, denn durch die Gestaltung dieser Funktionsschicht ist es später möglich die Zelle als EC-Display für die Darstellung von Informationen zu verwenden. Eine Strukturierung der Ionenspeicherschicht ist allerdings nicht ausgeschlossen um evt. die Schalteigenschaften (Schaltzeiten) des Displays zu beeinflussen.

4.1.2 Montage der EC-Module

Es liegen nun zwei beschichtete Substrate vor. Das eine trägt die färbende Elektrode, d.h. die elektrochrome Wolframoxidschicht. Auf dem zweiten Glassubstrat befindet sich die Gegenelektrode, d.h. das Cer-Titan-Oxid. Diese beiden Substratgläser werden im nächsten Arbeitsschritt zunächst mit den elektrischen Kontakten versehen. Hierfür wird auf der offenliegenden der elektrisch leitfähigen Schicht ein Kontaktstreifen aus Kupfer aufgebracht. Da sich dieser allerdings nur im äußersten Randbereich des elektrochromen Moduls befindet, stört die Eigenschaft der Nichttransparenz dieses Kupferstreifens nicht weiter. Auf diesem kann dann ein Kabel aufgelötet werden, welches zur Ansteuerung nach außen geführt wird und das nach Beendigung der Zellmontage an ein Steuergerät angeschlossen wird.

Als nächstes werden die beiden Substrate mit der beschichteten Seite einander zugewandt unter Verwendung eines 1mm starken Klebebandes (dieses wird auch als „Abstandhalterband“ bezeichnet) zu einem Modul verbunden. Dies ist im folgenden Bild 10 dargestellt.

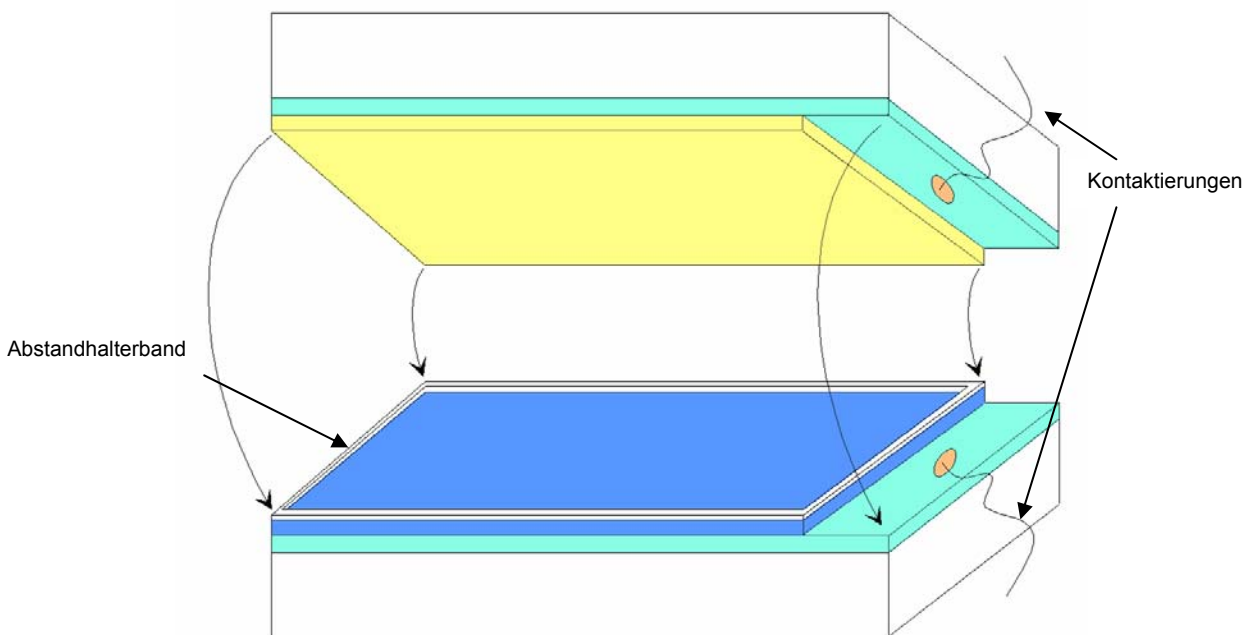


Bild 10: Montage der elektrochromen Zelle

Durch das Abstandhalterband entsteht ein abgeschlossener Hohlraum, in den der flüssige Elektrolyt eingefüllt werden kann. Durch ein spezielles Temperaturprogramm wird der Elektrolyt gehärtet. Damit ist der Herstellungsprozess einer elektrochromen Zelle, wie sie für EC-Fenster und EC-Displays verwendet wird, beendet.

4.1.3 Das Wolframoxid-Sol

Das vom INM entwickelte Tauchbeschichtungssystem für die färbende WO_3 -Schicht beruht auf einer ethanolischen Lösung von Peroxowolframsäure. Zur ihrer Synthese wurden umfangreiche Untersuchungen von S. Cramer v. Clausbruch und T. Traulsen durchgeführt [167,168]. Die Synthese der Beschichtungslösung wird in [167-170] beschrieben.

Beschichtung:

Die WO_3 -Schicht wird im Tauchbeschichtungsverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 3 - 4 mm / s auf die optisch transparente Elektrode (OTE), bevorzugt K-Glas (FTO-beschichtetes Floatglas), aufgebracht. Die Beschichtung wird in einem klimatisierten Raum (20 % r. F., 22 °C Raumtemperatur) durchgeführt. Abschließend wird die Schicht für drei Stunden bei 175 °C verdichtet.

4.1.4 Das Cer-Titan-Sol

Als Gegenelektrode wird eine Mischoxidverbindung aus Cer und Titan verwendet. Diese wird aus getrocknetem $Ce(NO_3)_3$ und $Ti(O^iPr)_4$ im Molverhältnis 60 : 40 hergestellt. Die Synthese der Beschichtungslösung wird in [167-170] beschrieben.

Beschichtung:

Die Schicht wird wie die elektrochrome WO_3 -Schicht im Tauchbeschichtungsverfahren mit einer Ziehgeschwindigkeit von 4 mm / s auf K-Glas (FTO-beschichtet) oder ITO-Glas aufgebracht. Zur reproduzierbaren Herstellung der Schichten werden diese in einem klimatisierten Raum (20 % r. F., 22 °C Raumtemperatur) hergestellt. Die Schichten werden abschließend für 15 min bei einer Temperatur von 450 °C verdichtet.

4.1.5 Der Elektrolyt

In der Dissertation von P. Zapp [170] wurde ein anorganisch organischer Compositelektrolyt, bestehend aus 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Tetraethylenglykol (TEG), Lithiumperchlorat und Zirkonium-IV-propylat entwickelt und anwendungsbezogen charakterisiert. Die Synthesevorschrift für diesen Elektrolyten ist in [170] angegeben.

Die vormontierte EC-Zelle kann mit diesem Elektrolyten befüllt und anschließend thermisch ausgehärtet werden. Die Temperatur wird dabei innerhalb von 5 Stunden mit konstanter Aufheizrate auf 105 °C gebracht und anschließend für 12 Stunden gehalten, bevor sie über einen Zeitraum von weiteren 5 Stunden linear auf Raumtemperatur abgesenkt wird. Der Herstellungsprozess der elektrochromen Zelle ist danach beendet.

4.2 Strukturierung

Wie in Kap.2.2 (S.13 ff.) bereits beschrieben wurde, ist für die Herstellung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen die Bereitstellung strukturierter Schichten notwendig. Im Vordergrund stehen hierbei die transparente, leitfähige Schicht (TCO, **T**ransparent **C**onductive **O**xide) und die elektrochrome Arbeitselektrode aus Wolframoxid. In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich FTO-beschichtetes Floatglas (**f**luorine-doped-**t**in-**o**xide) verwendet.

4.2.1 Mechanische Strukturierung

Zur Bearbeitung der Oberflächen von unterschiedlich beschichteten Substratgläsern wurden Polieraufsätze der Firma SSP (Steidle Polier- und Schleif- Werkzeuge GmbH) verwendet. Die unterschiedlichen Aufsätze für die Arbeiten am FTO-beschichteten Substratglas, sowie an der Wolframoxid-Beschichtung sind in der folgenden Liste aufgeführt:

Tabelle 2: Polierwerkzeuge zur mechanischen Strukturierung der Funktionsschichten

Poliergerät	Hersteller
Gummipolierer	Firma SSP
Pumice-Bims-Polierer	Firma SSP
Alphaflex	Firma SSP
Silipol-Technikpolierer	Firma SSP
Mega-Diapol Stiftpolierer	Firma SSP
Baumwollpinsel	Firma SSP
Filzlinse (mont.)	Firma SSP
Filzkörper 4 HP	Firma SSP
Minibürsten (mont.) 12mm	Firma SSP

4.2.2 Nd:YAG-Laser

Für Strukturierungsversuche an der elektrisch leitfähigen FTO-Schicht mit Laserstrahlung im UV-Bereich wurde ein Laser der Firma Quantel verwendet. Dieser kann mit einer maximalen Durchschnittsleistung von bis zu 20 W arbeiten. Es handelt sich hierbei um gepulste Laserstrahlung mit einer maximalen Energie pro Puls von 2 J bei Pulsweiten von < 20 ns. Die

Wellenlänge kann in einem Bereich von 190 - 4000 nm eingestellt werden. Für die vorgenommenen Versuche wurde eine Wellenlänge von 355 nm fest eingestellt. Die Pulsrate lag bei 15 Hz bei einer Pulswerte von 6 ns. Weiterhin wurde die Laserleistung auf 80 mW eingestellt.

Mit Hilfe eines Motors wurde das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit linear in einer Richtung durch den Laserstrahl geführt. So war die Erzeugung gerader Linien auf der Substratoberfläche möglich. Dies ist im folgenden Bild 11 dargestellt.

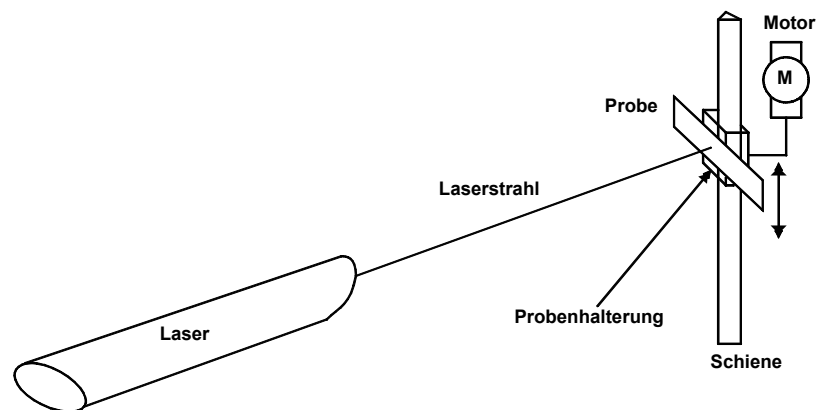


Bild 11: Versuchsaufbau zur vektoriiellen Strukturierung mit dem Nd:YAG-Laser. Das Substrat wird vertikal bewegt. Dadurch erzeugt der Laser eine Linie auf der Oberfläche.

Der Nd:YAG-Laser wurde zur Strukturierung der FTO-Schicht von K-Glas eingesetzt. Es wurde eine Geschwindigkeit der Probe durch die Verwendung des Motors von 340 $\mu\text{m/s}$ gewählt.

4.2.3 CO₂-Laser-Gravur-System

Für die Strukturierung der Substrate mit einem Laser, der Laserstrahlung im IR-Bereich liefert, wurde ein CO₂-Laser der Firma Universal Lasersystems verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Laser-Gravur-System (Typ: X2-600), welches im Gegensatz zum Nd:YAG-Laser mit einem XY-Verschiebetisch gekoppelt ist. Dabei werden in der Probenkammer des Systems zwei Umlenkspiegel derart über die zu strukturierende Oberfläche bewegt, dass der Laserstrahl senkrecht auf die Oberfläche trifft. Der Laserstrahl wird mit Hilfe einer Linse, welche sich nach dem zweiten Umlenkspiegel im Strahlengang befindet, genau auf die Oberfläche des Substrates fokussiert. Der Brennpunkt des Laserstrahls befindet sich so immer in der Ebene der Oberfläche des Substrates, so dass die Strukturierung der Oberfläche an jedem Punkt erfolgen kann. Dies wird in Bild 12 noch einmal verdeutlicht.

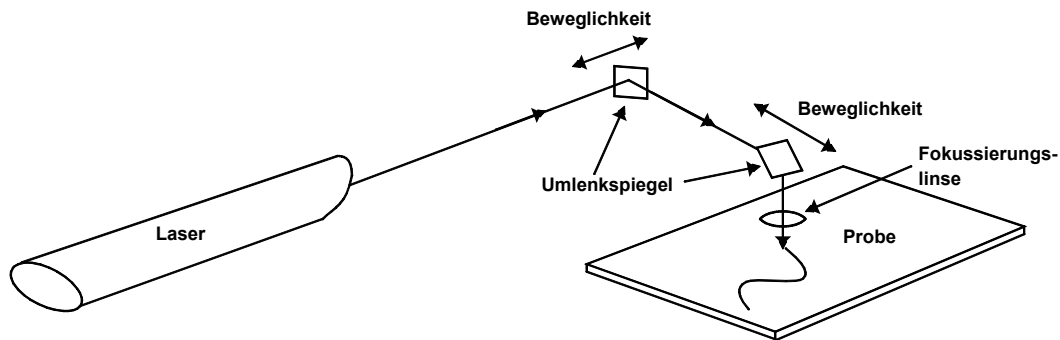


Bild 12: Schematischer Strahlengang des Lasergravur-Systems

Das Lasersystem ist aufgrund des üblichen Anwendungsbereiches, welcher die Bearbeitung der Oberfläche verschiedenster planer Materialien vorsieht, für die in dieser Arbeit durchgeführten Strukturierungen von elektrochromen Funktionsschichten planer Substrate sehr gut geeignet. Durch die steuerbare Spiegeloptik ist im Gegensatz zum sehr einfachen Versuchsaufbau bei Verwendung des Nd:YAG-Lasers zweidimensionale Strukturierung möglich und zwar nicht nur linear sondern auch flächig. Durch eine hohe Präzision (Herstellerrangabe: 1000 dpi) bei der Ansteuerung einzelner Punkte auf der zu bearbeitenden Oberfläche kann eine vorgegebene Fläche zeilenweise abgerastert werden, so dass eine geschlossene Fläche des Substrates bearbeitet werden kann. Die technischen Daten des Lasersystems sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: technischen Daten des CO₂-Lasersystems

Wellenlänge des Lasers	10,6 μm
Frequenz	4,5 kHz
Pulsweite	3,3 μs
Laserleistung	50 Watt (bei 100 %) variabel einstellbar
Strukturierungsgeschwindigkeit	1650 mm/s (bei 100 %) variabel einstellbar
Laserfokus bei 2"-Linse	0,005" (=0,127 mm)
Auflösung	bis zu 1000 x 1000 dpi
Arbeitsfläche	812 x 457 mm ² bei einer maximalem Materialgröße von 940 x 584 mm ²
Ansteuerung	mit einem PC

Bild 13 zeigt das Laser-Gravur-System mit Probenkammer, Lasercartridge und X-Y-Umlenkspiegel. Das Gravursystem wird über einen Computer angesteuert.

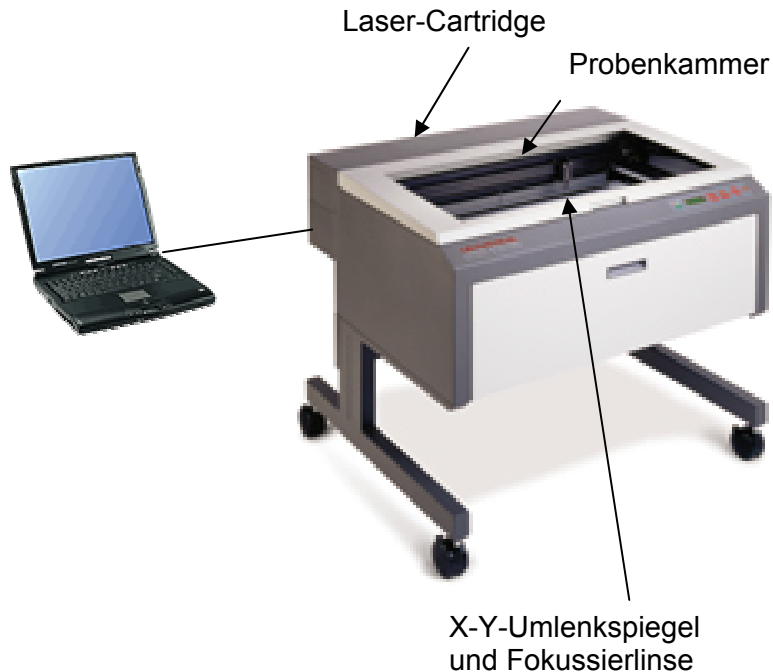


Bild 13: Aufbau des Laser-Gravur-Systems mit Probenkammer, Lasercartridge, X-Y-Umlenkspiegel und Steuercomputer.

4.2.4 Siebdruck

Beim Siebdruck wird ein Gewebe über einen Druckrahmen gespannt und an den bildfreien Stellen mittels manueller oder fotomechanischer Maßnahmen abgedeckt. Mit einer Rakel, einer Leiste mit aufgesetzter Gummilippe, wird die Druckpaste über die gesamte Siebfläche verteilt und gleichzeitig das Gewebe auf den Untergrund gedrückt, welcher die an den durchlässigen Stellen hindurchgepresste Paste aufnimmt. Der Druckprozess ist im Bild 14 dargestellt.

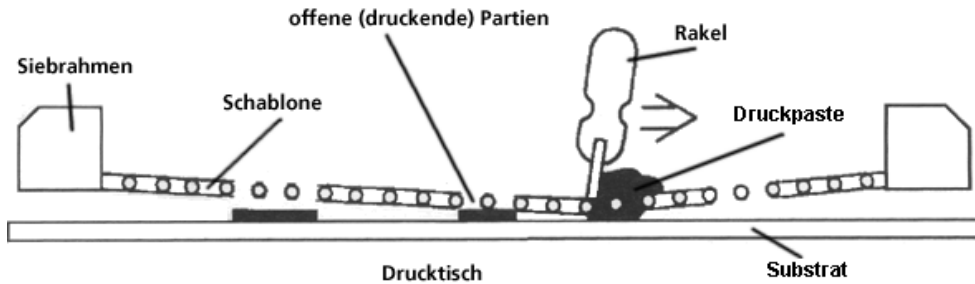


Bild 14: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens. Die Rakel schiebt die Druckpaste über das Sieb. Auf dem Substrat wird auf diese Weise eine Schicht der verwendeten Druckpaste aufgebracht.

Für die Herstellung der siebgedruckten Beschichtungen wurde eine halbautomatische Siebdruckmaschine (Typ SH-1400) der Firma Fleischle verwendet. Diese bietet die Möglichkeit, auf planen Substraten eine Fläche von bis zu 1400 mm x 1000 mm zu bedrucken. Für die vorgenommenen Siebdrucke wurden „Normal-Standard Bolting Cloth - TBC“ - Siebe mit einem Edeltstahlgewebe verwendet. Die weiteren Eigenschaften der verwendeten Siebe sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Drucksiebe

mesh, Zoll = 25,4 mm	325 mesh / cm ²
Drahtdurchmesser	30 µm
Maschenweite	50 µm
offene Siebfläche	39 %
Gewebedicke	63 µm
theoret. Farbvolumen	25 cm ³ / m ²

Die Druckgeschwindigkeit betrug 17 cm/s. Für die verwendete Rakel gelten folgende Eigenschaften: PU, Duplex 75° / 95° shore A; rechteckig, sharp edged profile, Druckwinkel: -20°.

4.2.4.1 Herstellung der thixotropen Pastengrundlage (Paste)

Zu 100 g Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE) werden bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren 9 g Hydroxypropylcellulose (HPC) zugegeben. Die Dispersion wird bis zur vollständigen Lösung der HPC bei Raumtemperatur gerührt. Das Herstellen der Lösung kann durch Erwärmung auf etwa 60 °C beschleunigt werden. Diese Lösung wird heiß durch ein

Glasfaser-Vorfilter druckfiltriert, um ungelöste Bestandteile zu entfernen. Man erhält eine viskose, klare und farblose Pastengrundlage.

4.2.4.2 Herstellung einer CeTiO_x-Basislösung (CeTi-Lsg.)

Es werden zunächst zwei Lösungen hergestellt:

Lösung 1: 4 g Titantetrachlorid werden unter wasserfreiem Stickstoff (Waschflasche, Silicagel) langsam zu 15 g eisgekühltem 98 proz. Ethanol getropft. Es entsteht eine klare gelbliche Lösung.

Lösung 2: 11.2 g Cer(III)-nitrat – Hexahydrat werden in 15 g Ethanol gelöst.

Lösung 1 und Lösung 2 werden unter kräftigem Rühren zusammengegeben und anschließend filtriert (Filter: 0.5 μ oder feiner). Man erhält eine klare, intensiv gelb-orange gefärbte Lösung. Das molare Verhältnis Ce : Ti entspricht 55 : 45 (= 1 : 0.82). Dies ist die CeTiO_x-Basislösung.

4.2.4.3 Peroxowolframsäure zur Herstellung der Siebdruckpasten

Zur Synthese der Peroxowolframsäure wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt (S. Cramer von Clausbruch und T. Traulsen [167,168]). Alle Synthesen beruhen auf dem Prinzip, in einer ethanolischen Lösung von Peroxyessigsäure Wolframpulver aufzulösen.

Synthese der Peroxowolframsäure: siehe Kap. 4.1.3 – Seite 36

4.2.4.4 Herstellung einer TiCl₄-Basislösung zur Katalyse

Für die Untersuchung des katalytischen Einflusses eines Titanzusatzes in der Druckpaste wurde die folgende Lösung als Bestandteil ausgewählt. Die Herstellung erfolgte hierbei nach dem folgenden Rezept: 4 g Titantetrachlorid werden unter wasserfreiem Stickstoff langsam zu 25 g eisgekühltem 98 proz. Ethanol getropft. Dies hat unter strenger Beachtung der Sicherheitsvorschriften für Titantetrachlorid zu erfolgen. Es entsteht eine klare gelbliche Lösung; die filtriert wird (Filter: 0,5 μ).

4.3 Untersuchungsmethoden

4.3.1 Profilometer

Zur Bestimmung der Dicke der zu strukturierenden elektrochromen Funktionsschichten oder siebgedruckter Schichten wurde ein Nadelprofilometer der Firma Tencor (Modell P-10) verwendet. Dies ermöglicht die Bestimmung der Schichtdicke durch Messung der Stufenhöhe

der Funktionsschicht, da beim Tauchbeschichtungsverfahren immer ein Teil des Substrates unbeschichtet bleibt (vgl. Bild 9, Seite 34). Bei dem Gerät wird die zu vermessende Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat in horizontaler Richtung unter einem vertikal beweglichen nadelförmigen Tastkopf, welcher auf der Oberfläche aufliegt, hindurchbewegt. Mit Hilfe eines an den Tastkopf gekoppelten Wegaufnehmers und daran angeschlossenen Rechners erhält man ein digitales Oberflächenprofil der Beschichtung, bzw. des Schichtrandes der Funktionsschicht.

Die Messung der Schichtdicke erfolgte jeweils an 3 unterschiedlichen Stellen des Schichtrandes auf dem Substrat mit einer Messung der Oberflächenstruktur über eine Strecke von 8 bis 10 mm, wobei etwa 30 % dieser Strecke auf dem unbeschichteten Substrat und der Rest auf der Funktionsschicht lokalisiert ist. Anhand der sich ergebenden Oberflächenprofile sind in direkter Umgebung der Schichtkante Randeffekte zu beobachten. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte durch Differenzbildung zwischen unbeschichteter und beschichteter Substratoberfläche (in entsprechendem Abstand zu den Randeffekten) aus dem erhaltenen Oberflächenprofil, wobei ein Fehler von ca. 10 % auftritt.

4.3.2 Raster-Kraftmikroskopie (AFM)

Der schematische Aufbau des Raster-Kraftmikroskops ist in Bild 15 dargestellt.

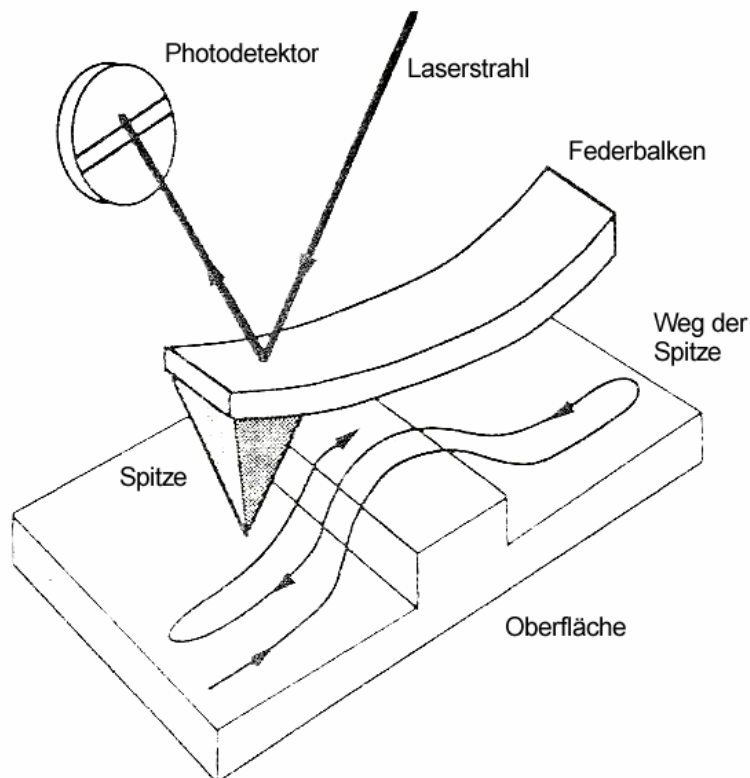


Bild 15: Schematische Darstellung des Grundprinzips des Raster-Kraftmikroskops.

Eine sehr feine Spitze, die an einem kleinen Federbalken befestigt ist, tastet die zu untersuchende Oberfläche des Substrates ab. Damit Proben- und Spitzenbeschädigungen und ein damit verbundener Verlust der Auflösung verhindert werden, muss die Messkraft sehr klein gehalten werden. Zur Kraftmessung wird ein Laserstrahl von der Rückseite des Federbalkens in einen positionsempfindlichen Photodetektor reflektiert. Kleinste Durchbiegungen des Federbalkens im Nanometerbereich ergeben bereits ein deutlich messbares Signal am Photodetektor.

Eine elektronische Rückkopplung hält die Messkraft während des Rastervorganges konstant, indem sie die Messspitze der Oberflächentopographie folgend auf und ab bewegt. Dies wird auch als Kontaktmodus des AFM bezeichnet. Die feinsten Positionsänderungen während des Rasterns und der Höhennachregelung werden durch piezoelektrische Stellglieder realisiert. Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde ein Gerät der Firma TopoMetrix verwendet (Typ TMX 2000 Explorer SPM).

4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energy Dispersive X-ray Spektroskopie (EDX)

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der laserstrukturierten Substrate, sowie zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oberfläche, also zur Detektion von Schichtfragmenten nach der Bearbeitung mit dem CO₂-Laser bzw. dem Nd:YAG-Laser, wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM) der Firma JEOL (Japan), Typ JSM 6400 F verwendet. Bei der Rasterelektronenspektroskopie wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der über Magnetspulen abgelenkt und gebündelt wird. Die Oberfläche der Probe wird zeilenweise (innerhalb einer Zeile Punkt für Punkt) von dem gebündelten Elektronenstrahl gescannt. Zur Abbildung wird das zu untersuchende Objekt mit einfallenden Elektronen einer fest voreingestellten Energie bestrahlt. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit Atomen und Elektronen des gescannten Materials, was zum Austreten von Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen unter anderem führt, welche ihrerseits zur Abbildung des untersuchten mikroskopischen Bereiches genutzt werden. Die mikroskopischen Untersuchungen der bearbeiteten Substratoberflächen wurden mit Beschleunigungsspannungen von 10 keV bzw. 15 keV durchgeführt.

Das Gerät bietet weiterhin die Möglichkeit, EDX-Untersuchungen an den zuvor mikroskopierten Substraten durchzuführen. Bei dem EDX-Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen kann als Konkurrenzprozeß zur Augerionisation auch

Röntgenstrahlung emittiert werden und ist für jedes Element charakteristisch. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen. Dadurch lässt sich die Elementzusammensetzung der Oberfläche der Substrate bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die EDX-Information durch die Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls nicht nur von der Oberfläche des Substrates, sondern bis in eine Tiefe von etwa 1 μm , zustande kommt. Dies ist besonders bei den sehr dünnen, nanoskaligen Schichten zu beachten, die durch die Verwendung der Sol-Gel-Technologie bereitgestellt werden. Dadurch ist es ebenfalls möglich, eine unter der Oberfläche liegende Schicht des Schichtpaketes zu detektieren. Dies wurde bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt.

4.3.4 IR-Spektroskopie

Für die Transmissionsmessungen an der elektrochromen Wolframoxidschicht wurde ein FT-IR Spektrometer IFS 25 der Firma Bruker verwendet. Die Beschichtungen wurden auf Silizium-Wafern aufgetragen, da diese für elektromagnetische Strahlung im IR-Bereich eine ausreichende Transmission aufweisen, um die Absorption der aufgetragenen Beschichtung messen zu können.

4.3.5 UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und im visuellen Wellenlängenbereich wurden mit Hilfe eines Cary 5E UV-VIS-NIR-Spectrophotometers der Firma Varian vorgenommen. Die Untersuchungen dienten zur Bestimmung der Transmission elektromagnetischer Strahlung der FTO-Schicht bei der Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers (355 nm). Die Transmission wurde hierbei von beschichtetem und unbeschichtetem Glas in einem Wellenlängenbereich von 315 nm bis 400 nm gemessen. Die Differenz der ermittelten Messwerte ist ein Maß für die Transmission der FTO-Schicht.

Weiterhin wurde mit Hilfe des Cary 5E UV-VIS-NIR-Spectrophotometers die Transmission der EC-Zellen im visuellen Wellenlängenbereich bestimmt. Der Wert der Transmission bei 550 nm stand hierbei im Vordergrund, da bei dieser Wellenlänge die Empfindlichkeit des menschlichen Auges am größten ist [171]. Der optische Eindruck eines Betrachters entspricht somit am Besten diesem Wert der gemessenen Transmission.

4.3.6 Thermoanalyse

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen an den Siebdruckpasten wurde ein Thermoanalyse-System TG/DTA 320 der Firma Seiko Instruments eingesetzt. Die Einstellung des Gerätes sind bei den jeweiligen Versuchen angegeben.

4.3.7 Meilhaus-PC-Karte

Für die Messung der Zellenströme, Zellenspannungen und der Transmissionsdiagramme bei der Entwicklung einer Steuerschaltung bzw. der Untersuchung der Auswirkung veränderter Ladekonzepte für elektrochrome Module wurde eine Messkarte der Firma Meilhaus (DAQ Board, ME-2600 PCI Board) verwendet. Die Eigenschaften der Messkarte sind der folgenden Auflistung zu entnehmen:

333 kHz/12 bit A/D Umwandlung.

Opto-isoliert bis zu 500 V.

16 single-ended / 8 differential channels.

Max. Spannungs-Messbereiche: ± 10 V / 0...10 V.

2x 16 TTL digital I/O channels.

12 bit D/A Umwandlung

analoge Output-Kanäle

4.3.7.1 Zeitabhängige Transmissionsmessungen

Zur Messung der zeitabhängigen Transmissionsdiagramme der elektrochromen Zellen wurde eine Photodiode (BPW 21) der Firma Centronics und eine Leuchtdiode der Firma Telefunken (CQY 72) verwendet. Die Transmissionsmessungen mittels dieser Methode erlauben eine zeitgleiche Aufnahme von Transmission, Zellenstrom und Zellenspannung. Dabei wurde die Leuchtdiode, die Licht bei 550 nm emittiert, auf einer Seite der EC-Testzelle direkt gegenüber der Photodiode positioniert. Der Messaufbau ist in Bild 16 zu sehen.

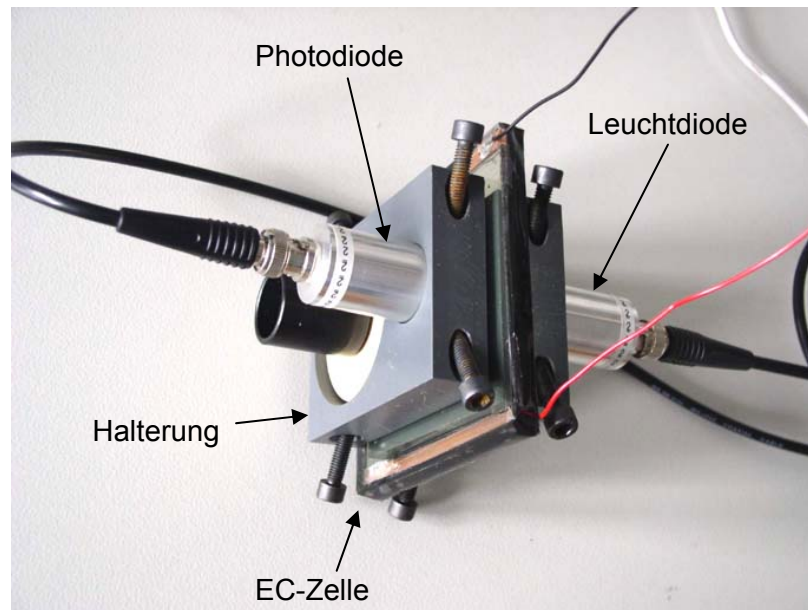


Bild 16: Messaufbau zur Bestimmung der Transmission der EC-Zellen. Auf den zeitlichen Verlauf der Transmission wird durch Messung der Photodiodenspannung in Abhängigkeit von der Zeit zurückgeschlossen.

Auf diese Weise konnte die Änderung der Transmission der EC-Zelle durch die Messung der Photodiodenspannung erfasst werden. Unter Verwendung der Meilhaus-PC-Karte kann die Photodiodenspannung zeitlich aufgelöst erfasst werden und somit ein Transmissions-Zeit-Diagramm erzeugt werden.

4.3.7.2 Zeitabhängige Zellenstrom und Zellenspannungsmessungen

Die Meilhaus-PC-Karte kann neben der Photodiodenspannung noch drei weitere Spannungen zeitlich parallel erfassen. Dadurch kann die Zellenspannung und auch der Zellenstrom parallel zur Transmissionsmessung aufgezeichnet werden. Zur parallelen Messung von Zellentransmission, Zellenspannung und Zellenstrom wurde der Aufbau aus Bild 17 verwendet.

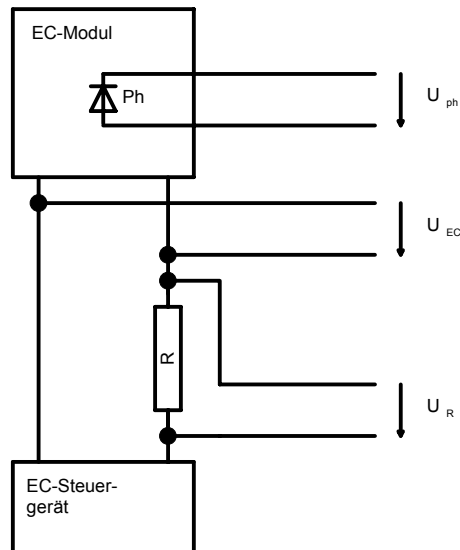


Bild 17: Messaufbau zur gleichzeitigen Erfassung von Transmission, Zellenspannung und Zellenstrom.

Die Spannungen U_{ph} , U_{EC} und U_R können mit der Meilhaus-PC-Karte erfasst und zeitaufgelöst dargestellt werden. Die Spannung U_{ph} liefert dabei die Information über die Transmission der EC-Zelle, U_{EC} giebt die momentane Zellenspannung an und U_R ist ein Maß für den momentanen Zellenstrom. Als Widerstandswert für R wurde 1Ω gewählt um zu verhindern, dass der Zellenstrom durch diesen Meßwiderstand zu stark gestört wird. Dabei musste allerdings darauf geachtet werden, dass die Spannung über R noch großgenug ist um mit der Meilhauskarte aufgezeichnet zu werden. Diese Bedingungen werden bei einem Widerstandwert von $R=1\Omega$ optimal erfüllt. Die Spannung die über dem Widerstand R abfällt ist direkt dem Zellenstrom proportional und kann in den Zellenstrom umgerechnet werden ($1\text{mV} \hat{=} 1\text{mA}$).

4.4 Ansteuerung elektrochromer Module und Displays

4.4.1 Platinenherstellung

Für die Herstellung der Steuergeräte wurden gedruckte Schaltungen entworfen und hergestellt. Dies lässt sich in drei Arbeitsschritte unterteilen, die im Folgenden beschrieben werden:

Belichten

Für den Entwurf des Layouts der Platinen wurde das Grafik-Programm Designer 7.0 (Fa. Micrografx) verwendet. Die fertige Vorlage des Layouts wurde dann auf die mit Photolack beschichtete Platine gelegt. In einem UV-Belichtungsgerät der Firma Isel-Automation wurden

diese Platinen dann belichtet (4 x 15 W - UV-Röhren, Wellenlänge: 365 nm, Belichtungszeit: 2,5 min).

Entwickeln

Im nächsten Arbeitsschritt müssen die Platinen entwickelt werden. Hierfür diene ein speziell dafür vorgesehener Universalentwickler (RS 690-849) der Firma RS Components GmbH (Konzentration: $\frac{13g}{l}$). Die belichtete Photoschicht der Platine wurde in dem Entwicklerbad schnell aufgelöst. Zurück blieb die unbelichtete Fläche der Photoschicht auf der Platinenoberfläche. Nach dem Entwickeln musste die Platine mit Wasser abgespült werden.

Ätzen

Als Ätzmittel wurde Eisen-III-Chlorid verwendet (Konzentration Eisen-III-Chlorid: $\frac{500g}{l}$). Die Platine wird nach dem Entwicklungsvorgang in die Ätzlösung getaucht. Nach 10 - 15 Minuten hat sich das offen liegende Kupfer der Platine abgelöst, und die Platine kann mit Wasser abgespült werden. Die verbleibende Photoschicht wird mit Aceton entfernt.

Die Platine kann nun mit den erforderlichen Bohrungen versehen und anschließend mit den elektronischen Bauteilen bestückt werden.

4.4.2 Keithley - Multimeter

Für verschiedenste Anwendungen zur Bestimmung von ohmschen Widerständen zur Messung von elektrischen Strömen und Spannungen wurde ein Multimeter 2000 der Firma Keithley verwendet. Dieses zeichnet sich durch seine hohe Genauigkeit über einen sehr großen Messbereich aus. Die Grundgenauigkeit liegt im Gleichspannungsbereich bei 0,002 % und im Widerstandsbereich bei 0,008 %. Das Keithley Multimeter 2000 ist ein Hochgeschwindigkeits-Multimeter mit bis zu 50 Messwerten pro Sekunde bei 6½ Stellen. Die Messbereiche des Multimeter 2000 liegen bei:

Gleichspannung: 0,1 μ V bis 1000 V

Gleichstrom: 10 nA bis 3 A

Widerstandsmessung: 100 $\mu\Omega$ bis 120 M Ω

4.4.3 Oszilloskop

Für die Untersuchung und die Überprüfung der Funktionsweise der digitalen Steuereinheiten der Schaltgeräte diene ein Oszilloskop der Firma Tektronix (Tektronix 2246). Es handelt sich um ein 4-Kanal-Oszilloskop mit einer Bandbreite von 100 MHz. Das Gerät wurde für

Untersuchungen von zeitabhängigen Strömen und Spannungen in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt.

4.4.4 Puls- / Funktionsgenerator

Für die Entwicklung der digitalen Steuerelektronik fand ein Puls- / Funktionsgenerator der Firma Kontron Messtechnik Anwendung. Dieser kann Sinus-, Dreieck- und Rechtecksignale, sowie positive, negative und TTL-Pulse im Frequenzbereich von 2 mHz bis 20 MHz generieren und diese mit einer Ausgangsamplitude von 1 mV_{SS} bis 30 V_{SS} ausgeben. Das Ausgangssignal kann in seiner Symmetrie zwischen 10 % und 90 % verändert werden. Die Frequenzgenauigkeit liegt bei $\pm 3 \%$ vom Anzeigewert.

Durch dieses Gerät konnten die unterschiedlichsten digitalen und analogen Signale simuliert werden, was für die Entwicklung der EC-Steuergeräte eine notwendige Voraussetzung darstellte.

5 Ergebnisse

Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit gliedern sich in zwei Themenschwerpunkte. Einerseits wurden neue Methoden zur Strukturierung elektrochromer Funktionsschichten entwickelt die im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben werden. Dabei sind direkte und indirekte Strukturierungsverfahren untersucht worden. Andererseits wurden angepasste Steuerelektroniken entwickelt, welche die dadurch mögliche, einfache Handhabung der elektrochromen Module und im Speziellen der EC-Displays ermöglichen und die Anforderungen bei der Entwicklung und auch für den Gebrauch der Module optimal erfüllen.

Wie in Kap. 2.2 (S.13 ff.) und Kap.4.2 (S.37) bereits beschrieben wurde, ist für die Herstellung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen die Bereitstellung strukturierter Schichten notwendig. Im Vordergrund stehen hierbei die transparente, leitfähige Schicht (FTO) und die elektrochrome Wolframoxidschicht. Welche Wege als Alternative zu den bereits beschriebenen Methoden zur Darstellung der Strukturierung möglich sind, soll im Folgenden gezeigt werden. Das Ziel ist es, eine Methode zu finden, welche die bisherige Herstellungsprozesse vereinfachen soll. Erst durch eine Verbesserung bei der Bereitstellung der strukturierten Schichten wird eine Produktion elektrochromer Displays wirtschaftlich.

5.1 Displays durch Strukturierung elektrochromer Funktionsschichten

Wie in Kap. 2.2.1.1 (S.15) beschrieben wurde, ist die Strukturierung der Schichten prinzipiell auf unterschiedliche Arten möglich. Einerseits können homogene Schichten durch dünne Linien (vektorielle Strukturierung) in voneinander getrennte Bereiche unterteilt werden. Andererseits können die Funktionsschichten nur in bestimmten Bereichen des Moduls vorliegen, während sie in anderen Bereichen vollkommen fehlen (flächige Strukturierung). Die vektorielle Strukturierung der Schichtstrukturierung ist für Funktionsschichten die permanent im transparenten Zustand vorliegen (z.B. FTO) ausreichend. Da eine Unterteilung durch dünne Linien einfacher und oft schneller zu realisieren ist als der flächige Abtrag der betreffenden Schicht, ist diese Art der Strukturierung in vielen Fällen vorzuziehen und findet auch in der Literatur oft Anwendung [172]. Dies gilt vor allem dann, wenn die Schicht bereits in homogener Form auf dem gesamten Substrat vorliegt und nachträglich wieder entfernt werden muss.

Ein flächiger Abtrag oder eine vektorielle Strukturierung kann je nach Anforderung nur für eine Funktionsschicht oder aber auch gleichzeitig für mehrere Funktionsschichten erwünscht sein.

Ein Beispiel für ein elektrochromes Display welches ausschließlich durch Verwendung der vektoriellen Strukturierung erzeugt werden kann ist das Matrix-Display das in Kap.2.2.1.1.1.1 (S.16) beschrieben wurde. Mit dem beschriebenen Display kann man beliebige Kombinationen der einzelnen Pixel eingefärben und dadurch Informationen anzeigen.

Ein so aufgebautes elektrochromes Anzeigeelement hat allerdings einige Nachteile. Die gleichzeitige Ansteuerung einer beliebigen Kombination von Pixeln ist bei einem Raster-schema nicht ohne weiteres möglich. Wenn man gleichzeitig zwei Pixel ansteuern will, die weder in der gleichen Zeile, noch in der gleichen Spalte liegen, kommt es zur ungewollten Einfärbung von weiteren Pixeln. Der Grund ist, dass es hierbei notwendig wird, zwei Zeilen und zwei Spalten des Displays für die notwendige Umfärbezeitspanne anzusteuern. Dadurch schalten allerdings nicht nur die beiden gewünschten Pixel. Es ist unumgänglich, auch zwei weitere Pixel mitzuschalten, da jede Zeile, die angesteuert wird, mit jeder Spalte einen Kreuzungspunkt hat. Im genannten Beispiel haben die beiden Spalten bzw. Zeilen vier Kreuzungspunkte gemeinsam. Obwohl man nur bei zwei Kreuzungspunkten umfärben will, werden die beiden Anderen zwangsläufig mitgeschaltet. Um dieses Problem zu umgehen, ist nur eine zeilenweise Ansteuerung der Anzeige möglich. Die benötigte Zeit zur Einfärbung eines beliebigen Musters wird sich dadurch um einen Faktor, der gleich der Zeilenzahl des Displays ist, vervielfachen. Bei entsprechend hoher Auflösung, d.h. kleinen Pixeln, erhöht sich auch die Zeilenzahl des Displays. Damit werden die Schaltzeiten, die pro Zeile im Bereich der bekannten Intervalle der elektrochromen Fenster liegen, zur vollständigen Darstellung einer neuen Information entsprechend groß.

Ein weiteres Problem, das allerdings mit der Erhöhung der Ansteuerungszeiten nicht zu beheben ist, wird als „Cross Talk“ bezeichnet. Dabei handelt es sich um die ungewollte Färbung von nicht angesteuerten Pixeln des Displays in direkter Umgebung der angesteuerten Bereiche. Dieser Effekt beruht auf der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die Zeile der WO_x -Elektrode, die angesteuert wird, färbt, obwohl die gegenüberliegende Spalte der $CeTiO_x$ -Elektrode nicht geschaltet wird. Durch einen zusätzlichen Entfärbezyklus der entsprechenden Pixel nach der Einfärbung der Information kann dieses Problem zwar abgeschwächt, aber nicht völlig behoben werden. Dies wirkt sich allerdings zusätzlich negativ auf die Schaltzeiten der Anzeige aus und stellt daher keine akzeptable Lösung dar.

Das beschriebene Beispiel stellt somit keine akzeptable Ausführung eines Displays dar, wie es der Anspruch der vorgenommenen Untersuchungen ist. Allerdings kann hieran bereits deutlich gemacht werden, wie die Strukturierung der Funktionsschichten zu verstehen ist und welche Probleme sich ergeben. Eine vektorielle Einteilung einzelner Schichten des EC-Moduls wird allerdings, in welcher Form auch immer, für die Herstellung einer elektrochromen Anzeige notwendig sein. Daher ist die Erforschung der Möglichkeiten zur Erzeugung solcher Strukturierungsmethoden zwingend notwendig.

Wie weiter oben bereits angesprochen, ist für die Strukturierung der Funktionsschichten, wie sie im Fall des Raster-Displays notwendig war, ein einfacher Glasschneider ausreichend. Dadurch ist es möglich, die Schichtflächen voneinander zu trennen und auch den elektrischen Kontakt zwischen benachbarten Bereichen zu unterbrechen. Diese Eigenschaften sind notwendige Voraussetzungen, um die Funktionsweise der vorgestellten Anzeige zu ermöglichen. Natürlich ist diese Art der Strukturgebung der Schichten mit einigen Nachteilen verbunden. Zunächst ist durch die starke mechanische Beanspruchung der Materialien ein unkontrolliertes Abplatzen der einzelnen Schichten und von Teilen des Substratglases nicht zu vermeiden. Dies führt zu optischen Qualitätseinbußen der Anzeige. Da die Größe dieser Fehler unabhängig von der Pixelfläche ist, verschlechtert sich dadurch die optische Qualität mit zunehmender Auflösung des Displays. Um dies zu verhindern, wurden zahlreiche Versuche mit dem Ziel vorgenommen, mit dem Ziel, eine alternative Strukturierungsmethode zu finden.

Die Methode, mittels des Glasschneiders die Trennung der Schichten zu erzeugen, kann auf verschiedenen Weise umgangen werden. Einerseits ist die Verwendung einer mechanischen Alternative denkbar, aber auch auf chemischem Weg sollte es möglich sein, die Schichten zu bearbeiten. Hierfür wurden zahlreiche Versuche unternommen.

5.1.1 Herstellung elektrochromer Displays durch chemische Ablösung von Funktionsschichten

5.1.1.1 Versuche zur Ablösung von FTO-Schichten durch naszierenden Wasserstoff

Ziel der ersten Untersuchungen ist es, eine Methode zu finden, die es ermöglicht, die transparent leitfähige FTO-Schicht des K-Glases zu bearbeiten, bevor eine weitere Funktionsschicht auf das Substrat aufgebracht wird. Hierfür soll eine Chemikalie herangezogen werden, welche die FTO-Schicht angreift, bzw. in der Lage ist, sie aufzulösen. Versuche mit sauren Lösungen, wie beispielsweise Salzsäure oder auf alkalischem Weg durch Natronlauge, brachten nicht die gewünschten Erfolge. Erst durch die Verwendung von naszierendem Wasserstoff ($Zn+HCl$) konnte eine ausreichende Wirkung auf die FTO-Schicht erzielt werden. Bei ersten Laborversuchen wurde zur Untersuchung der Auswirkung des naszierenden Wasserstoffs eine K-Glas-Probe in ein $Zn+HCl$ -Bad getaucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die FTO-Schicht auf diese Weise flächig ablösen lässt. Es handelt sich hierbei allerdings um einen zeitaufwendigen Vorgang, der einige (ca. 5-6 Std.) Stunden in Anspruch nahm, bis sich die Schicht vollkommen abgelöst hatte. Durch eine gezielte Bearbeitung der Oberfläche auf vorher festgelegten Bereichen ist somit eine Einteilung der FTO-Schicht in voneinander getrennte Bereiche prinzipiell möglich. Durch die Eingrenzung der zu bearbeitenden Oberflächenbereiche auf dünne Linien ist man also in der Lage, sowohl vektoriell als auch flächig die FTO-Schicht zu strukturieren. Dies geschieht durch Verwendung einer Maske, die vor dem chemischen Ablösen der FTO-Schicht auf

bestimmte Teilbereiche des Substrates aufgebracht werden muss. Die Maske muss nach dem Entfernen der FTO-Schicht leicht wieder zu lösen sein, um die optische Qualität der darunter befindlichen Schicht nicht zu beeinträchtigen.

Ein ähnliches Verfahren wird bei der Herstellung von Leiterplatten angewandt. Hier wird mit einem Photoresist-Lack als Maske gearbeitet. Nach Belichten der Lackschicht können Teile der Schicht in einem Entwicklerbad entfernt werden. Nach dem Ätzen der Platine, welches die Kupferschicht der Platine überall dort, wo sich kein Lack befindet, entfernt, (diese Kupferschicht entspricht dabei der zu bearbeitenden FTO-Schicht) wird der Lack abgelöst und die darunter liegenden Leiterbahnen werden freigelegt. Eine vergleichbare Vorgehensweise könnte auch angewendet werden, um die FTO-Schicht zu strukturieren. Für eine Maske, welche die benötigten Bereiche der FTO-Schicht schützen soll, wird PVB (Polyvinylbutyral) verwendet. Dieses wird in gelöster Form (in Aceton) auf die FTO-Schicht aufgetragen. Nach dem Trocknen wird das so vorbereitete Substrat in die Lösung getaucht. Unter ständigem Rühren wurde beobachtet, dass sich das FTO auf den offen liegenden Bereichen langsam auflöst. Allerdings hielt die PVB-Schicht bei den vorgenommenen Versuchen für die benötigte Zeit der Einwirkung der Lösung nicht stand und löste sich immer wieder ab. Durch mehrmalige Erneuerung der Maske gelingt es jedoch, die FTO-Schicht in die gewünschten Testbereiche zu unterteilen. Zwar ist eine elektrische Separierung der Flächen erreicht worden, allerdings ist die Qualität der FTO-Strukturierung durch die Notwendigkeit der mehrmaligen Erneuerung der Maske und eines allmählichen Auflösens der Maske, das in den Randbereichen der einzelnen Maskenteile beginnt, nicht mehr ausreichend um, eine elektrochrome Anzeige mit hoher optischer Qualität herzustellen.

Wie die vorgenommenen Versuche zeigten, ist die Strukturierung der FTO-Schicht auf chemischen Weg zwar möglich, aber der damit verbundene Zeit- und Kostenaufwand ergibt keine Verbesserung zu bestehenden Methoden. Eine Fortführung der Versuche zur Strukturierung der FTO-Schicht auf chemischem Wege wird daher in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels sollen daher für die Strukturierung der FTO-Schicht alternative Vorgehensweisen gesucht werden.

5.1.1.2 Versuche zur indirekten Strukturierung einer Wolframoxid-Schicht durch alkalisches Ätzen

Die transparente leitfähige FTO-Schicht des Moduls ist allerdings nicht alleine Gegenstand der vorgenommenen Untersuchungen. Die elektrochrome Elektrode ist noch vor der TCO-Schicht die wohl wichtigste (weil färbende) Funktionsschicht des Moduls. Diese Schicht in strukturierter Form anzufertigen, ist zur Herstellung einer elektrochromen Anzeige unumgänglich. Daher wurden Versuche unternommen, eine homogene Wolframoxidschicht partiell zu entfernen. Im Vergleich zur Bearbeitung der FTO-Schicht sind die Gegebenheiten hier allerdings komplizierter. Da die Wolframoxidschicht unmittelbar auf der FTO-Schicht

liegt, ist bei der Bearbeitung der WO_3 -Schicht sicherzustellen, dass ausschließlich die WO_3 -Schicht bearbeitet wird, während die FTO-Schicht unversehrt bleibt und keine Beeinträchtigung der optischen Qualität eintritt. Verschiedene Versuche, diese Forderung durch nachträgliches chemisches Ablösen der WO_3 -Schicht zu erfüllen, brachten keine akzeptablen Erfolge. Durch alkalische Ablösung der Wolframoxidschicht mit wässriger Kalilauge konnten keine scharfen Kanten erzeugt werden, die notwendige Voraussetzung für eine qualitativ ansprechende Strukturierung sind. Aus diesem Grund sollten auch hier alternative Wege zur Strukturierung gesucht werden.

5.1.1.3 Versuche zur direkten Strukturierung der Wolframoxid-Schicht durch Verwendung einer Maske

Durch Verwendung einer Maske, aufgebracht vor der Beschichtung, sollte die WO_3 -Schicht gezielt nur auf bestimmte Bereiche des Substrates aufgebracht werden. Dieses Verfahren wird in ähnlicher Weise auch bei physikalischen Beschichtungsverfahren umgesetzt, z.B. beim Sputtern. Für erste Versuche wurde eine speziell vorbereitete Klebefolie aus Polypropylen mit dem ausgeschnittenen Muster der WO_3 -Schicht auf das Substrat aufgebracht. Dies ist im folgenden Bild 18 dargestellt.

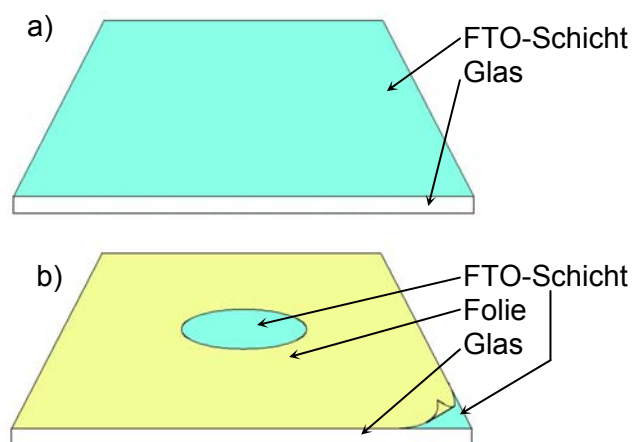


Bild 18: Präparation eines Substratglases für die Tauchbeschichtung mit einer aufgebrauchten Maske aus Polypropylen

Wie in Bild 18 gezeigt, liegen die zu beschichtenden Bereiche des K-Glas-Substrates weiterhin frei. Im nächsten Schritt wurde das Substrat mit Wolframoxid beschichtet. Nach Entfernen der Maske konnte das Muster in der gewünschten Form auf dem Substrat erzeugt werden. Dies ist in Bild 19 dargestellt.

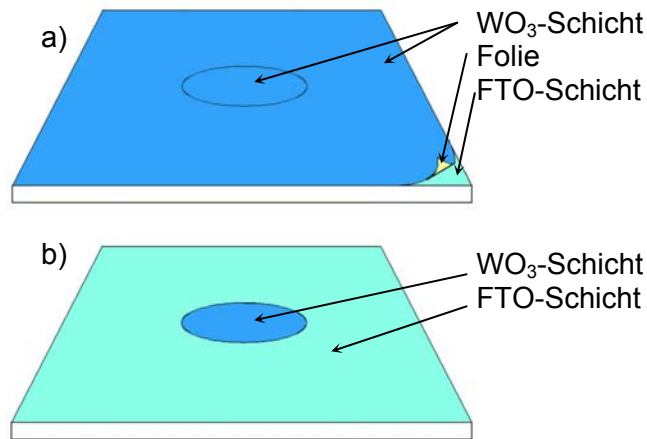


Bild 19: Tauchbeschichtung mit Maske (Während in der oberen Darstellung a die Maske noch vorhanden ist, zeigt die untere Darstellung b das Substrat nach dem Entfernen der Maske)

Probleme ergaben sich dabei allerdings im Bezug auf die Homogenität der erzeugten Wolframoxidschicht. An Rändern der Maske bildeten sich Bereiche mit erhöhter Schichtdicke. Grund hierfür ist das Ansammeln von Sol beim Beschichtungsprozess, das durch die Oberflächenbeschaffenheit der Maske nicht mehr als homogener Film ablaufen kann. Diese Inhomogenität in der Wolframoxidschicht führte bei der Ansteuerung des Moduls zu Bereichen unterschiedlicher Einfärbung.

5.1.2 Mechanische Strukturierung der Funktionsschichten

Eine Qualitätssteigerung der Strukturierung (gegenüber Kap. 5.1.1) durch Verwendung einer mechanischen Alternative gelang zunächst durch die Verwendung eines Gravurstiftes. Dieser ermöglichte es, durch Verwendung verschiedener Aufsätze, die Oberfläche von Substraten auf zahlreiche Arten zu bearbeiten. Die Größe der zur Verfügung stehenden Aufsätze nimmt Einfluss auf die zu bearbeitende Fläche. Es werden beispielsweise Produkte angeboten, die für die flächige Bearbeitung eines Substrates herangezogen werden können, während andere eine punktuelle Bearbeitung ermöglichen. In Bild 20 sind einige solcher Gravur- bzw. Polierwerkzeuge, die getestet wurden, zu sehen.

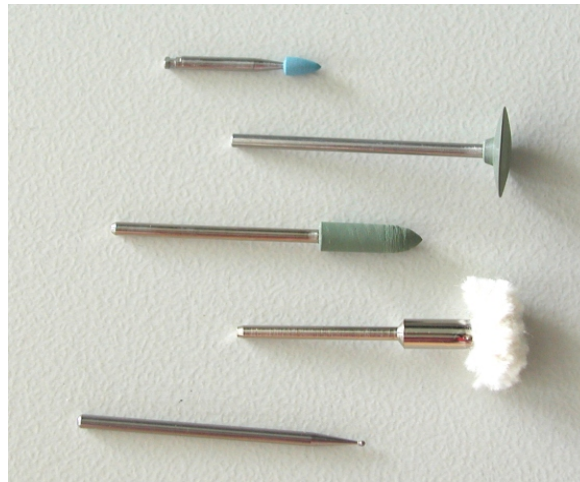


Bild 20: Polier-Aufsätze für mechanische Oberflächenbearbeitung

Um eine vektorielle Strukturierung der Schichten zu erreichen, bietet es sich an, einen Polierstift zu verwenden, der eine detaillierte Bearbeitung der Oberfläche erlaubt. Aufsätze, die dies ermöglichen, sind meist kugelförmig ausgearbeitet und werden mit verschiedenen Durchmessern angeboten. Zur Herstellung vektorieller Strukturen eignen sich besonders sehr feine, diamantbesetzte Gravurwerkzeuge. Durch kurzes Aufsetzen des Gravierstiftes, der mit variabler Umdrehungszahl betrieben wurde, konnte (durch Veränderung des reflektierten Lichtes an der Oberfläche) beobachtet werden, dass auf der Deckschicht des Substratglases damit eine Wirkung erzielt werden kann. Ziel ist es, die FTO-Schicht in elektrisch voneinander getrennte Bereiche zu unterteilen, daher wurden auf einem K-Glas-Substrat geschlossene Linienzüge in Form von Rechtecken oder Kreisen graviert und anschließend der elektrische Widerstand zwischen zwei Punkten der FTO-Schicht mit einem Ohmmeter (Keithley-Multimeter, Kap. 4.4.2) gemessen, wobei einer innerhalb des geschlossenen Linienzuges und einer außerhalb gelegt wurde. Dabei lag der experimentell ermittelte Wert über dem, mit dem Messgerät ermittelbaren Höchstwert ($120\text{ M}\Omega$), was darauf zurückschließen lässt, dass die FTO-Schicht erfolgreich durchtrennt werden konnte. Um einen Vergleich zur Strukturierung mit einem Glasschneider zu untersuchen, wurden die beiden folgenden Aufnahmen in Bild 21 mit einem Lichtmikroskop aufgenommen.

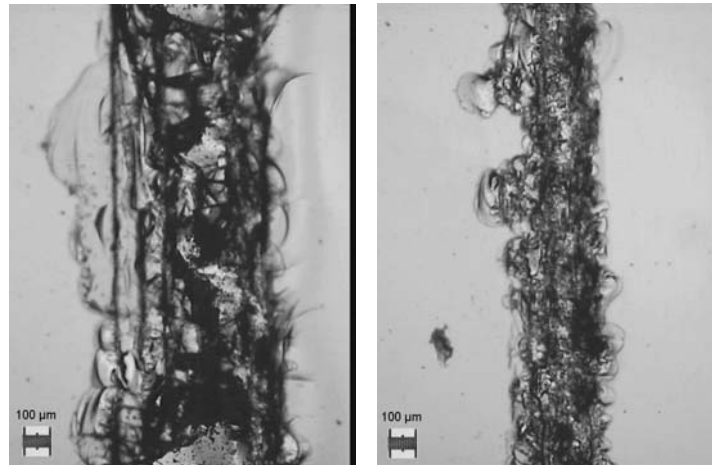


Bild 21: Vektorielle Strukturierung der FTO-Schicht einmal mit einem Glasschneidewerkzeug (l.) und einmal mit einem Gravierstift (r.). Als Gravierstift wurde ein Diamantschleifstift (Kugelform Ø 1mm) verwendet.

Die linke Darstellung in Bild 21 zeigt eine Vergrößerung einer Linie, die mit dem Glasschneider erzeugt wurde, während die rechte Abbildung die Strukturierungslinie zeigt, die mit dem Gravierwerkzeug angefertigt wurde. Experimente mit beschichteten K-Glas-Substraten (WO_x oder CeTiO_x -beschichtet) zeigten, dass auch eine weitere auf der FTO-Schicht befindliche, elektrochrome Funktionsschicht keine Auswirkung auf das gewünschte Ergebnis hat. D.h. die Strukturierung erfolgt dann durch beide Schichten hindurch. Die Ermittlung des Widerstandswertes zwischen Zeilen bzw. Spalten der FTO-Schicht bei Substraten, die mit denen in Bild 3 und Bild 4 (S.16,17) vergleichbar strukturiert wurden, ergaben die gleichen Resultate, was auf eine vollständige Trennung der Schichten rückschließen lässt.

Die optische Qualität dieser Strukturierungsmethode zeigt, verglichen mit der bei der Verwendung eines Glasschneiders, eine deutliche Verbesserung, da das unkontrollierte Abplatzen von Schichtfragmenten bzw. Substratglasteilchen verringert werden kann. Die Breite einer so erzeugten Linie beträgt bei Verwendung des Glasschneiders ca. 1 mm. Die Linie, die mit dem Gravierwerkzeug erzeugt wurde, ist mit ca. 0,3 mm etwas schmaler. Beide Linien sind allerdings durch die mechanische Einwirkung matt. Da das Substratglas und die übrigen Schichten eines EC-Moduls transparent sind, fallen die auf diese Weise erzeugten Linien dem Betrachter bei näherem Hinsehen ins Auge. Daher wurde versucht, die optische Qualität der Linien durch alternative Gravier-/Polieraufsätze zu verbessern.

Durch Verwendung eines Polierstiftes aus Hartgummi mit eingearbeitetem Diamantstaub war eine deutliche Verbesserung der optischen Qualität möglich. Auf den mit diesem Werkzeug hergestellten strukturierten K-Glas-Substraten sind die Strukturierungslinien mit bloßem Auge fast nicht mehr zu erkennen. Die erzeugte Strukturierung konnte mit einem Lichtmikroskop nur sehr schwer sichtbar gemacht werden, da keine mechanischen Schäden mehr auf dem Substrat vorhanden waren, die eine Lichtbrechung bewirkten. Um eine

Vorstellung zu bekommen, wie die Bearbeitung mittels des verwendeten Polierstiftes auf die Schicht wirkt, wurde eine Raster-Kraft-Mikroskop-Aufnahme an der Kante einer so erzeugten Linie angefertigt, die in Bild 22 dargestellt ist.

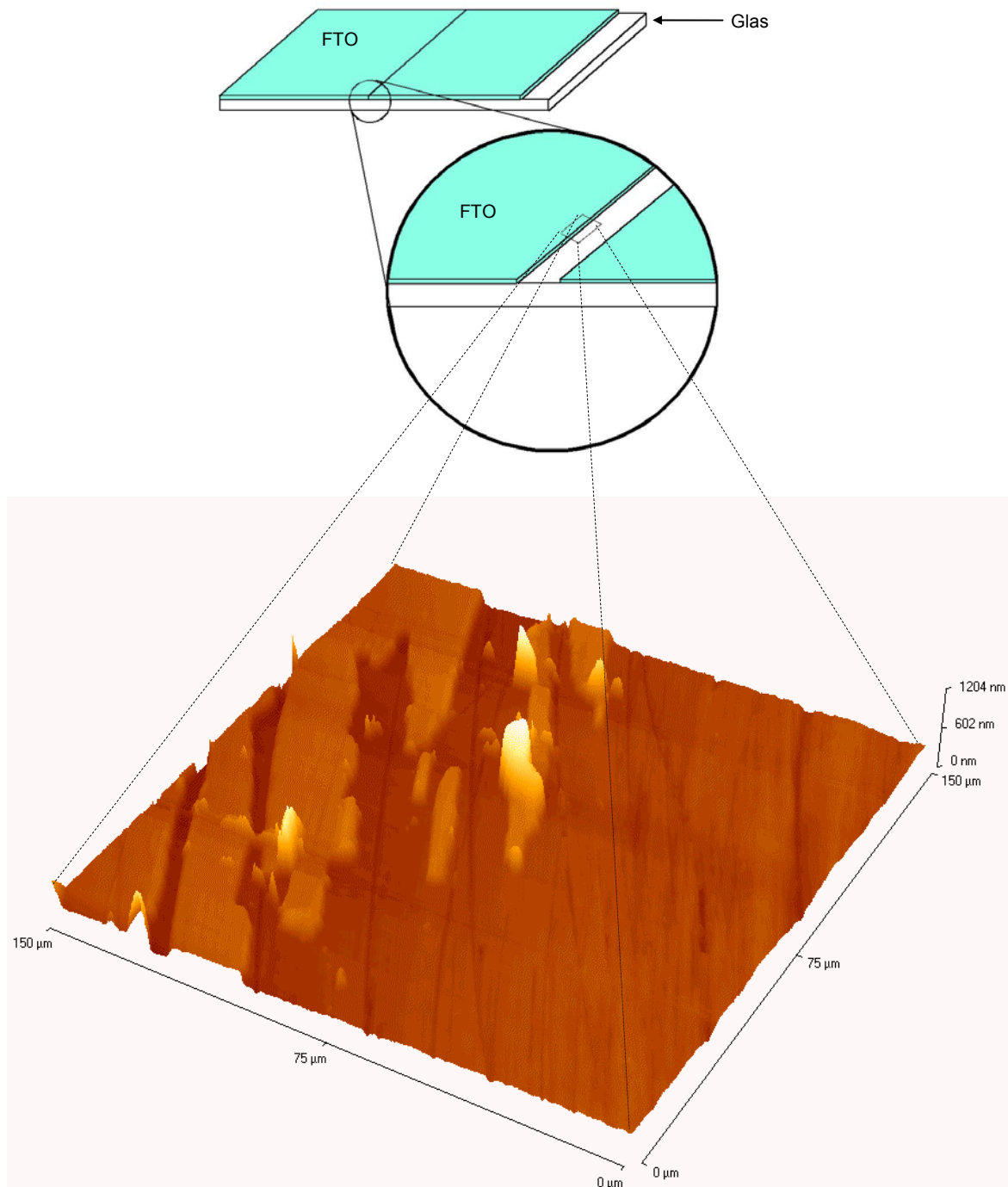


Bild 22: Glassubstrat mit FTO-Schicht und einer vektoriiert strukturierten Linie. Die Linie wurde mit einem Hartgummi-Polierstift mit eingearbeitetem Diamantstaub erzeugt. Die linke Kante der strukturierten Linie wird als AFM-Aufnahme gezeigt; Pseudo-3D-Profil

Bild 22 zeigt auf der oberen Seite schematisch das K-Glas mit einer strukturierten Linie und den Bereich, in dem die AFM-Untersuchung vorgenommen wurde. Das so erhaltene Bild der Oberfläche des Substratglases an der Strukturierungskante ist in Bild 22 unten zu sehen. Wie deutlich zu erkennen ist, konnte die Oberfläche sehr gut selektiv bearbeitet werden. Wie weiterhin zu sehen ist, ergibt sich durch diese Art der Bearbeitung eine auf mikroskopischer Ebene sehr zerklüftete Kante der Strukturierungslinie, die mit dem bloßen Auge allerdings nicht mehr wahrnehmbar ist. Zwischen den Randbereichen der Strukturierungslinie ergibt sich eine weitestgehend homogene Oberfläche in der nur kleine Kratzer zu erkennen sind. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Bearbeitung mit dem Polierwerkzeug Material an der Oberfläche wegen unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften zum darunter liegenden Substratmaterial abgetragen wurde. Bild 23 zeigt ein Höhendigramm über die Strukturierungsante entlang der eingezeichneten Linie des AFM-Bildes.

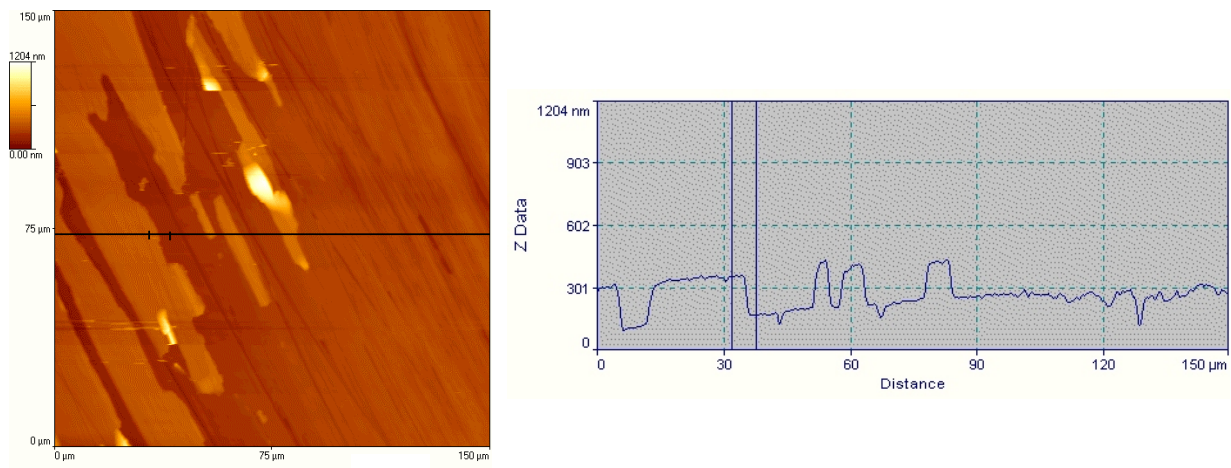


Bild 23: AFM-Aufnahme aus Bild 22 in zweidimensionaler Darstellung und zugehöriges Höhendigramm über der Kante der Strukturierungslinie in der FTO-Schicht auf dem Glassubstrat.

Wie man in Bild 23 gut erkennen kann, ist im linken Teil der AFM-Abbildung die angesprochene Deckschicht noch auf dem Substratglas, während sie rechts vollständig abgetragen wurde. Wie dem Höhendigramm auf der rechten Seite der Abbildung deutlich zu sehen ist, reicht die Strukturierung bis zu einer Tiefe, an der ein Material mit abweichenden mechanischen Eigenschaften angrenzt. Um zu untersuchen, ob es sich dabei um das Glassubstrat handelt, wurden durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zwischen Punkten der FTO-Schicht, welche durch eine Strukturierungslinie voneinander getrennt sind, unternommen. Dabei hatte sich gezeigt, dass kein elektrischer Strom mehr fließt, wodurch die Vermutung bestätigt werden konnte, dass es sich bei der abgetragenen Deckschicht um die FTO-Schicht handelt. Das freigelegte Glas bleibt, wie die AFM-Aufnahmen in Bild 22 und Bild 23 zeigen, also weitestgehend unversehrt. Dies ist der Grund für die gute optische Qualität der erzeugten Struktur. Ausschlaggebend für die gute mechanische Bearbeitungsfähigkeit der FTO-Oberfläche ist die Oberflächenbeschaffenheit der Schicht. Diese ist auf mikroskopischer Ebene sehr rau, was das folgende Bild 24 zeigt.

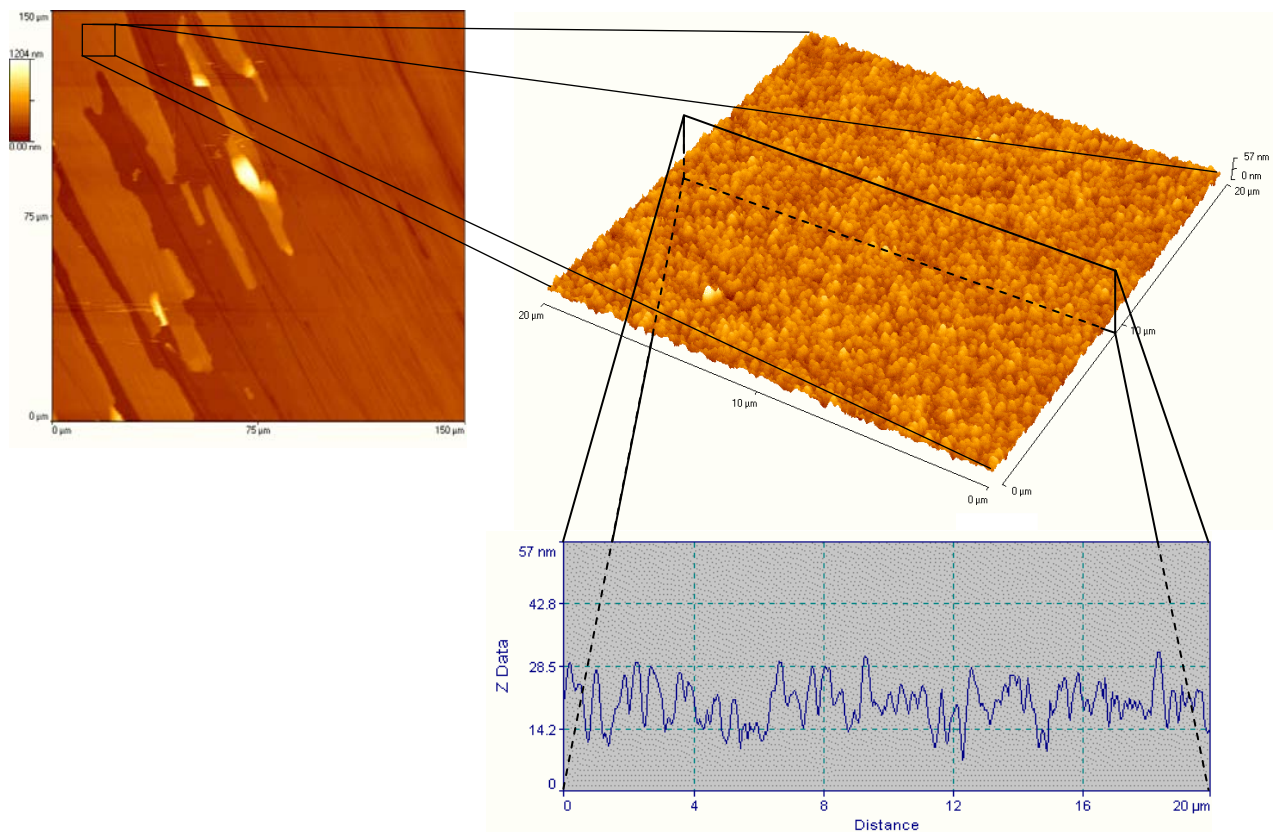


Bild 24: AFM-Aufnahmen der Oberfläche der strukturierten FTO-Schicht mit unterschiedlichen Vergrößerungen und Höhenprofil der FTO-Oberfläche; Die vergrößerte dreidimensionale Darstellung des FTO-Ausschnitts aus dem linken Teilbild ist im Pseudo-3D-Profil dargestellt.

Wie in Bild 24 zu sehen, setzt sich die Oberfläche aus sehr vielen kleinen Fragmenten zusammen, die auch teilweise säulenförmig herausragen. Diese Struktur hat viel Ansatzpunkte für die Bearbeitung mit dem Polierwerkzeug und ermöglichten die relativ leichte Entfernung der Schicht auf mechanischem Wege. Sobald die FTO-Schicht entfernt ist, ist dies an einem Restreflex der Oberfläche zu erkennen, der unter bestimmten Lichtverhältnissen sichtbar wird. Diese Art der Bearbeitung ist allerdings aufwendig. Die durchgeführten Versuche konnten die prinzipielle Machbarkeit dieser Methode jedoch zeigen.

Die verwendeten Polier- bzw. Gravierwerkzeuge sind zur Herstellung eines Prototypen geeignet. Für eine Verwendung zur Serienfertigung müssten entsprechende Automatisierungsvorrichtungen vorhanden sein, die für eine Bereitstellung von bearbeiteten Substraten in entsprechender Stückzahl geeignet sind.

5.1.3 Strukturierung mit einem CO₂-Laser

Eine Alternative zur mechanischen Strukturierung, wie sie hier bisher angewandt wurde, stellt allerdings auch die Verwendung von kommerziell erhältlichen Gravursystemen dar, die eine Bearbeitung von Oberflächen durch den Einsatz von geeigneten Lasersystemen ermöglichen. Diese nutzen die Absorption des Laserlichtes an der Oberfläche der zu bearbeitenden Objekte aus. Durch die Fokussierung des Laserlichtes mit hoher Intensität auf einen sehr kleinen Bereich der Oberfläche können Strukturen mit sehr hoher Auflösung (>1000 dpi) erzeugt werden. Laser, die für eine solche Anwendung herangezogen werden, sind u.a. CO₂-Laser. Sie lasern im Bereich einer Wellenlänge von 10 µm. Um zu untersuchen, ob Laser für eine Strukturierung von Funktionsschichten genutzt werden können, wurden an der verwendeten FTO-Schicht Messungen vorgenommen, die im Folgenden zusammengefasst wurden.

Um die bereits vorgestellten Bearbeitungsmöglichkeiten für die Herstellung strukturierter Schichten zu verbessern, wurde für die folgenden Untersuchungen ein CO₂-Laser der Firma Universal Lasersystems verwendet (vgl. Kap. 4.2.3). Mit dem Lasersystem ist es innerhalb einer Probenkammer mit einer X-Y-Umlenkoptik möglich, plane Oberflächen gezielt anzu- steuern und somit jeden Punkt der Oberfläche beispielsweise von Glassubstraten, wie sie für die elektrochromen Module verwendet werden, anzusteuern und zu bearbeiten. Auf diese Weise können sowohl vektorielle als auch flächige Strukturierungen vorgenommen werden. Um einen Vergleich zur mechanischen Bearbeitung zu erhalten, wurden Versuche unternommen, bei denen mit unterschiedlichen Laser-Leistungen und Schreibgeschwin- digkeiten jeweils ein Rechteck auf die Oberfläche eines K-Glassubstrates strukturiert wurde. Dies ist in Bild 25 dargestellt.

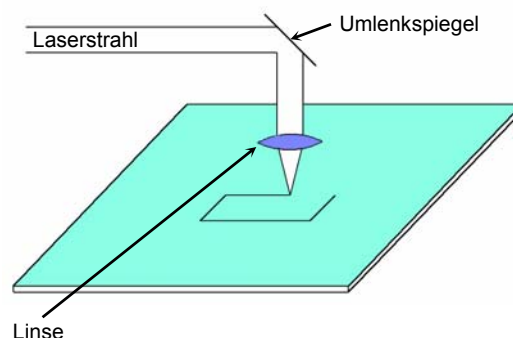


Bild 25: Vektorielle Strukturierung der FTO-Schicht mit dem CO₂-Laser

Das Rechteck hatte dabei die Ausmaße 5x10 mm². Um nun zu überprüfen, welche Auswirkungen die Bearbeitung mittels des Lasers auf die FTO-Schicht hat, wird nach dem Strukturierungsvorgang der elektrische Widerstand zwischen dem inneren und dem äußeren

Bereich des jeweiligen Rechtecks gemessen. Die Vorgehensweise ist dabei ähnlich wie bei der mechanischen Bearbeitung der FTO-Schicht. Da das Rechteck einen geschlossenen Linienzug darstellt, ist zu erwarten, dass bei einer erfolgreichen Bearbeitung der FTO-Schicht kein elektrischer Strom mehr zwischen dem inneren Bereich des Rechtecks und dem umgebenden Rest der FTO-Schicht fließen darf. Wie stark die Einwirkung des Lasers auf die FTO-Schicht ist, hängt u.a. von der Intensität J des Laserstrahls ab.

$$J = \frac{P}{A} \quad ; \quad P = 4W \quad ; \quad A \cong 0,0127mm^2$$

Diese ist bei optimaler Justierung des Laserfokus zur Substratoberfläche von zwei Faktoren abhängig. Einerseits ist die eingestellte Laserleistung P proportional zur Intensität J , andererseits ist auch die Schreibgeschwindigkeit, mit welcher der Laserfokus über die Oberfläche der FTO-Schicht geführt wird, eine wichtige Variable, die die eingestrahelte Energie des Lasers E pro Fläche A der FTO-Schicht maßgeblich beeinflusst. Je höher die Geschwindigkeit der Umlenkoptik des Lasersystems ist, desto geringer ist die Energie der Laserstrahlung, die auf die Oberfläche des Substrats gelangt. Um dies zu untersuchen und dadurch die Strukturierungsparameter zu optimieren, wurden Versuche mit variabler Laserleistung und verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten der Umlenkoptik vorgenommen. Anschließend wurde der ohmsche Widerstand der FTO-Schicht gemessen. Die Strukturierung mit den Messpunkten für die Widerstandbestimmung ist im folgenden Bild 26 dargestellt.

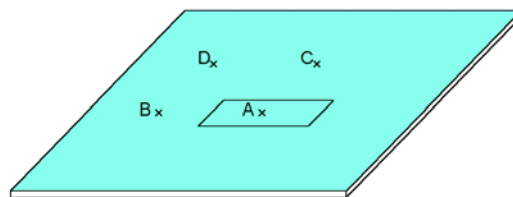


Bild 26: Vektorielle Strukturierung der FTO-Schicht in elektrisch voneinander getrennte Bereiche. Eingezeichnet sind Messpunkte zur Bestimmen des elektrischen Widerstandes der FTO-Schicht.

Um zu vergleichen, wie sich der Schichtwiderstand ändert, wurde zwischen den Punkten A und B gemessen. Die Werte wurden mit dem Widerstand zwischen den Punkten C und D verglichen. Das Diagramm in Bild 27 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen bei konstanter Laserleistung von 4 W und variabler Schreibgeschwindigkeit der Umlenkoptik.

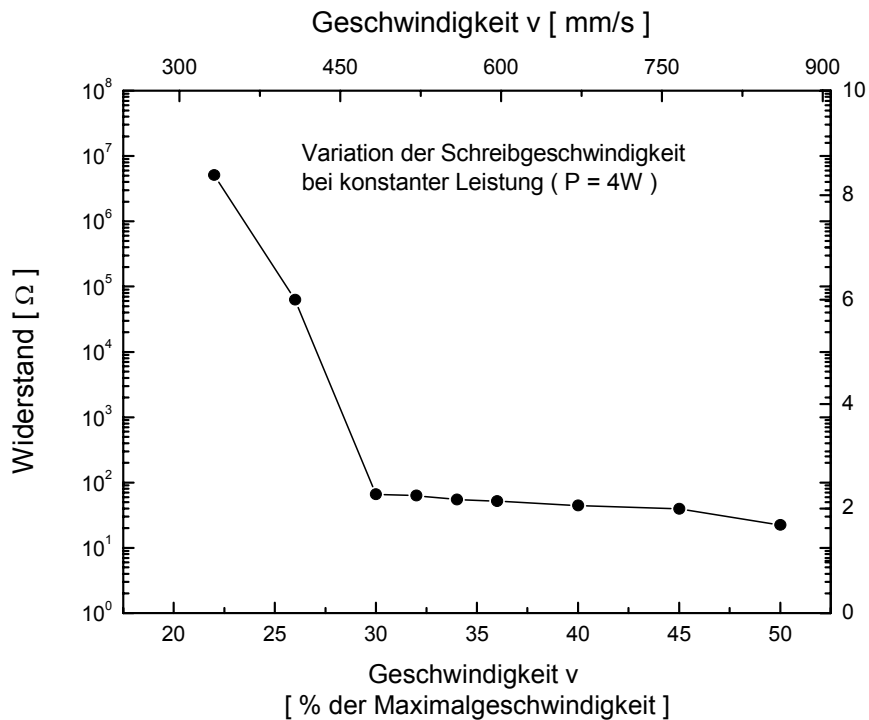


Bild 27: Schichtwiderstand über einer Strukturierungslinie bei Variation der Strukturierungsgeschwindigkeit der Lasers. (Laserleistung $P = 4 \text{ W}$)

Wie das Bild 27 deutlich zeigt, werden durch das Experiment die Erwartungen erfüllt. Bei hohen Schreibgeschwindigkeiten kann nicht mehr genügend Energie pro Flächeneinheit auf die zu bearbeitende FTO-Schicht eingestrahlt werden, um dort die Schicht anzutragen. Je geringer die Geschwindigkeit der Umlenkoptik wird, desto intensiver ist die Bearbeitung der Schicht. Bei einer Grenzgeschwindigkeit von 30 % des Maximalwertes ($v_{\text{max}} = 1650 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) ist die Intensität J gerade so groß, dass die FTO-Schicht noch nicht merklich durchtrennt werden kann. Bei Geschwindigkeiten, die kleiner sind als $v_{30\%} = 495 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ wird die FTO-Schicht durch eine dünne Linie zerteilt. Bei $v_{26\%} = 429 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ kann eine um den Faktor 1000 geringe Leitfähigkeit nachgewiesen werden und bei $v_{22\%} = 363 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ eine um den Faktor von etwa 10^5 kleinere Leitfähigkeit. Bei noch geringeren Geschwindigkeiten kann keine Leitfähigkeit der Schicht mehr gemessen werden. Für $v < 363 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ist durch eine seitliche Kontaktierung der FTO-Schicht der Innenbereich des Rechtecks nicht mehr anzusteuern. Die Bearbeitung eines Substrates, wie sie hier vorgenommen wurde, setzt voraus, dass das Material den auftreffenden Laserstrahl absorbiert und dadurch aufgeheizt wird. Bei einer genügend hohen Intensität kann das Material demnach verdampft werden, wodurch die leitfähige Verbindung zwischen dem Innenbereich des Rechtecks und der umgebenden FTO-Schicht unterbrochen wird. Eine Bearbeitung des K-Glases kann nun auf verschiedenen Weisen erfolgt sein. Die erste Möglichkeit ist, dass durch die Absorption des Laserstrahls

innerhalb der FTO-Schicht geschieht. Dadurch könnte erreicht werden, dass die Schicht entfernt wird, ohne das darunter liegende Glassubstrat zu zerstören. Da FTO allerdings als IR-Reflektor eingesetzt werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass ein Teil des Laserstrahls das Glassubstrat erreicht und dort ebenfalls durch die Absorption der Strahlung das Glas bearbeitet wird. Dadurch kann dann die darauf befindliche Schicht mit entfernt werden. Dies kann durch genauere Untersuchungen einer Strukturierungslinie herausgefunden werden. In Bild 28 ist eine mikroskopische Aufnahme zweier strukturierten Linien zu sehen, wie sie mit den Parametern $P = 4W$, $v = 165 \frac{mm}{s}$ erzeugt wurde.

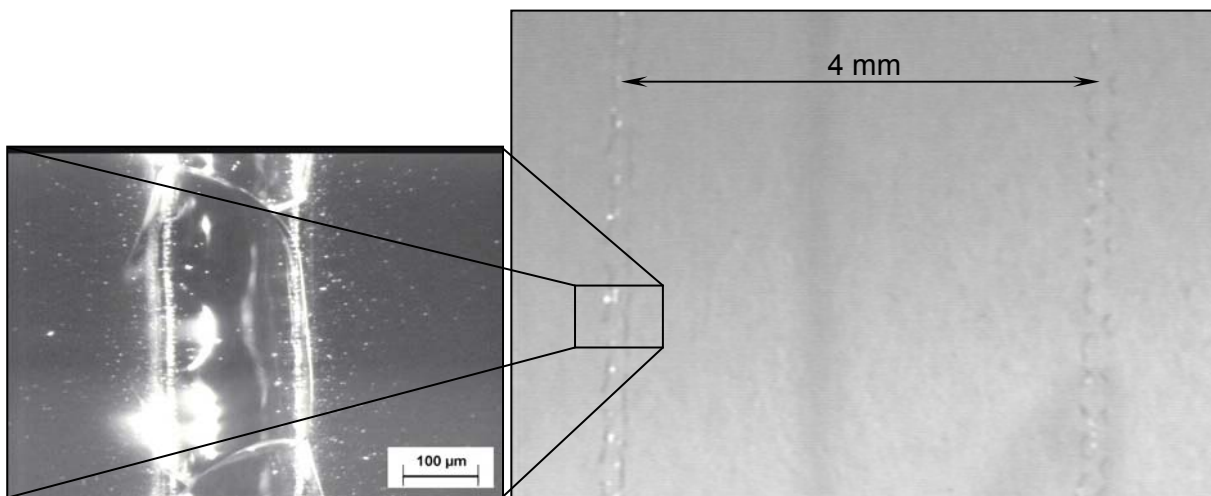


Bild 28: Licht-Mikroskopaufnahmen von zwei laserstrukturierten Linien auf einer K-Glasoberfläche (r.). Die linke Darstellung zeigt vergrößert eine der vektoriellen Strukturen.

Die beiden Linien in der rechten Darstellung von Bild 28 befinden sich in einem Abstand von 4 mm, wobei die linke in einem Detailausschnitt etwas vergrößert in der linken Darstellung gezeigt ist. Die Parameter wurden entsprechend gewählt ($v_{10\%} = 165 \frac{mm}{s}$), um eine sichere Durchtrennung der FTO-Schicht zu erreichen, was durch Messung der Leitfähigkeit (mit dem Keithley 2000), welche bei Null liegt, eindeutig belegt werden konnte. Weiterhin wurde eine EDX-Messung (Kap. 4.3.3) innerhalb der strukturierten Linie und auf der unstrukturierten FTO-Schicht vorgenommen, mit der es möglich ist, die vorhandenen Elemente an der Oberfläche bei einer geringen Eindringtiefe (bis zu 1 µm) zu bestimmen. Das Diagramm in Bild 29 zeigt die gewonnenen Ergebnisse.

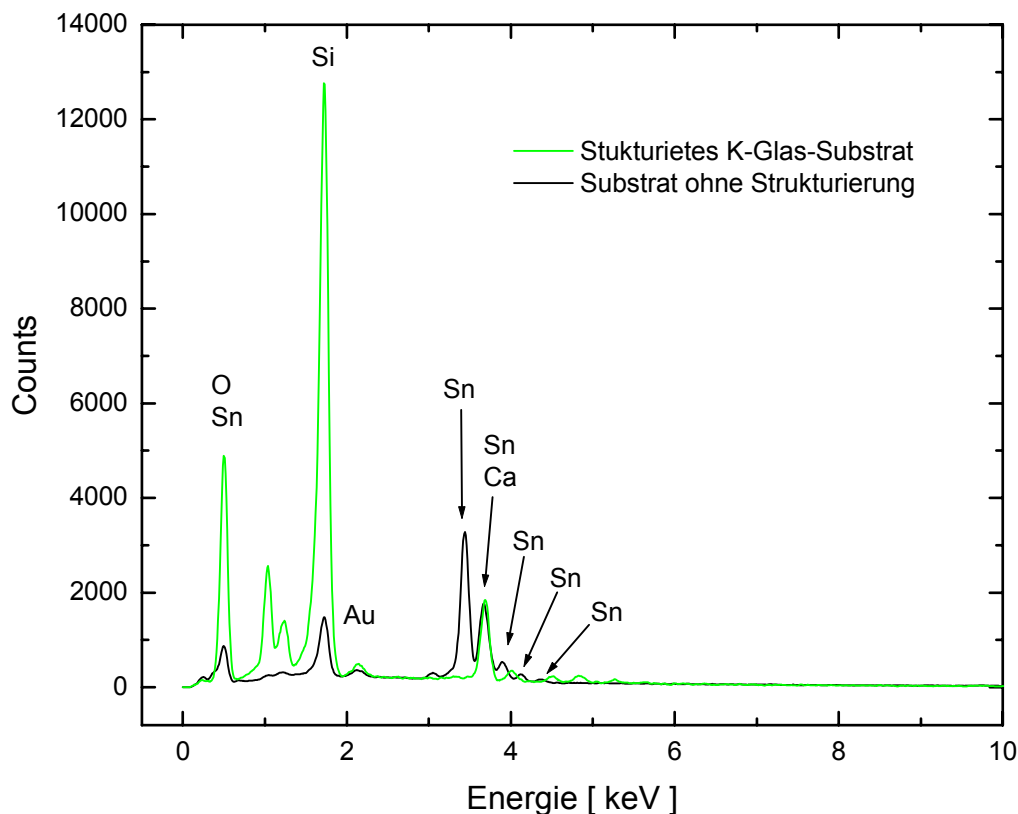


Bild 29: EDX-Messungen auf und neben der strukturierten Linie des K-Glas-Substrats von Bild 28. Grün ist die Messung innerhalb der Struktur gezeigt. Die schwarze Linie stellt die Messung auf der unbearbeiteten FTO-Oberfläche des Substrates dar. Anregungsenergie bei der Messung: 10 keV (innerhalb der Struktur) bzw. 15 keV (Substrat ohne Struktur).

Durch die Ergebnisse wie in Bild 29 im Falle der unstrukturierten FTO-Oberfläche konnte deutlich die Existenz von Zinn (Sn) nachgewiesen werden. Ein weiterer Peak, der deutlich zu sehen ist, ist der des Siliziums. Dieser stammt vom Glas unter der FTO-Schicht und kann durch die FTO-Schicht hindurch (Dicke ca. 250 nm) aufgrund der Eindringtiefe der EDX-Messung noch deutlich belegt werden. An dem Ort der Strukturierungslinie ist dieser Peak deutlich stärker ausgeprägt. Dies weist darauf hin, dass die FTO-Schicht hier entweder dünner ist oder ganz entfernt werden konnte. Da aber die nachfolgenden Peaks zwischen 3,5 keV und 4,5 keV bis auf einige Counts, die allerdings anderen Elementen zugeordnet werden können (hauptsächlich Ca), völlig verschwunden sind, ist die Entfernung der FTO-Schicht damit bewiesen.

Im Gegensatz zu den bisherigen mechanischen Methoden ist die Linie wesentlich schärfer erzeugt worden, und zwar bei sehr geringen Abplatzungen von Glasfragmenten an den seitlichen Rändern der Linie. Die Breite der Linie ist von ca. 1 mm bzw. 0,3 mm (vgl. Kap. 5.1.2) auf ca. 150 μm verringert worden. Wie bei genauerer Betrachtung von Bild 28 weiterhin vermutet werden kann, ist mit der Strukturierung der FTO-Schicht auch das Glassubstrat strukturiert worden. Um Gewissheit zu erlangen, ist eine Untersuchung der

Strukturierten Linie mit dem AFM vorgenommen worden. Das folgende Bild 30 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

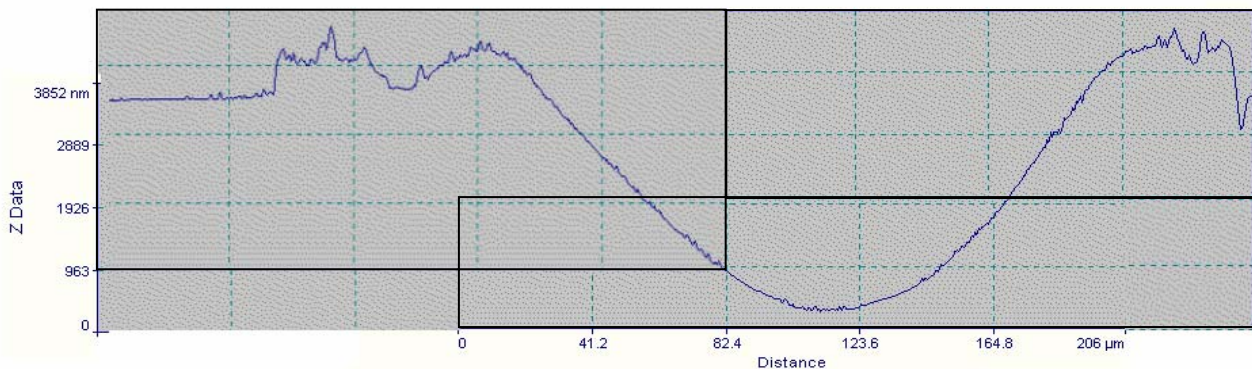


Bild 30: Höhendigramm einer laserstrukturierten K-Glas-Oberfläche. Das Profil wurde mit dem AFM abgetastet. Das Bild setzt sich aus drei unterschiedlichen AFM-Aufnahmen zusammen, damit der gesamte Querschnitt dargestellt werden kann.

Das in Bild 30 gezeigte Diagramm wurde aus drei AFM-Aufnahmen zusammengesetzt und zeigt einen Querschnitt durch eine mit dem Laser gezogene Linie ($v_{10\%} = 165 \frac{mm}{s}$, $P = 4 W$) auf einem K-Glas-Substrat. Wie deutlich zu sehen ist, wurde durch die Einwirkung des Laserstrahls eine fast $4 \mu m$ tiefe Kerbe in das Substrat strukturiert. Dadurch wurde die FTO-Schicht, deren Dicke bei ca. 250 nm bis 300 nm angegeben wird, durchtrennt. Dabei ist das darunter befindliche Glas zu einem Teil ebenfalls abgetragen worden, und an den seitlichen Begrenzungen der Linie ist ein kleiner Wall durch das geschmolzene Glas entstanden. Diese Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche sind der Grund dafür, dass die strukturierte Linie mit dem Auge bei genauerem Betrachten noch wahrgenommen werden kann, da dort Licht gestreut wird, was die Transparenz des Glases beeinträchtigt. Die optische Qualität dieser Strukturierungsmethode kann allerdings, verglichen mit den vorangegangenen Strukturierungsversuchen (vgl. Bild 21) als sehr gut bezeichnet werden, was durch die gezeigten Mikroskopaufnahmen (vgl. Bild 28) eindeutig bestätigt wurde. Eine Strukturierung auf diese Weise bildet eine gute Basis für die Herstellung von elektrochromen Anzeigen, wie sie im vorliegenden Fall hergestellt werden sollen.

5.1.4 Strukturierung durch Bearbeitung mit einem Nd:YAG-Laser

Um die optische Qualität der vektoriellen Strukturierung noch zu steigern, wurden weiterführende Untersuchungen mit einem Nd:YAG-Laser durchgeführt. Der Laserstrahl hat im vorliegenden Fall eine Wellenlänge von 355 nm und wird gepulst betrieben. Die Pulsrate liegt bei 15 Hz bei einer Pulsweite von 6 ns. Es wurde untersucht, ob sich die Oberfläche des K-Glases auch bei anderer Wellenlänge bearbeiten lässt. Zunächst wurde die Transmission, der FTO-Schicht des verwendeten K-Glases in einem Wellenlängenbereich von 325 nm bis 800 nm bestimmt. Hierfür wurden Messungen mit FTO-beschichtetem Glas (K-Glas) und Glas ohne FTO-Schicht durchgeführt. Für die FTO-Schicht ergibt sich daraus das in Bild 31 dargestellte Transmissionsspektrum.

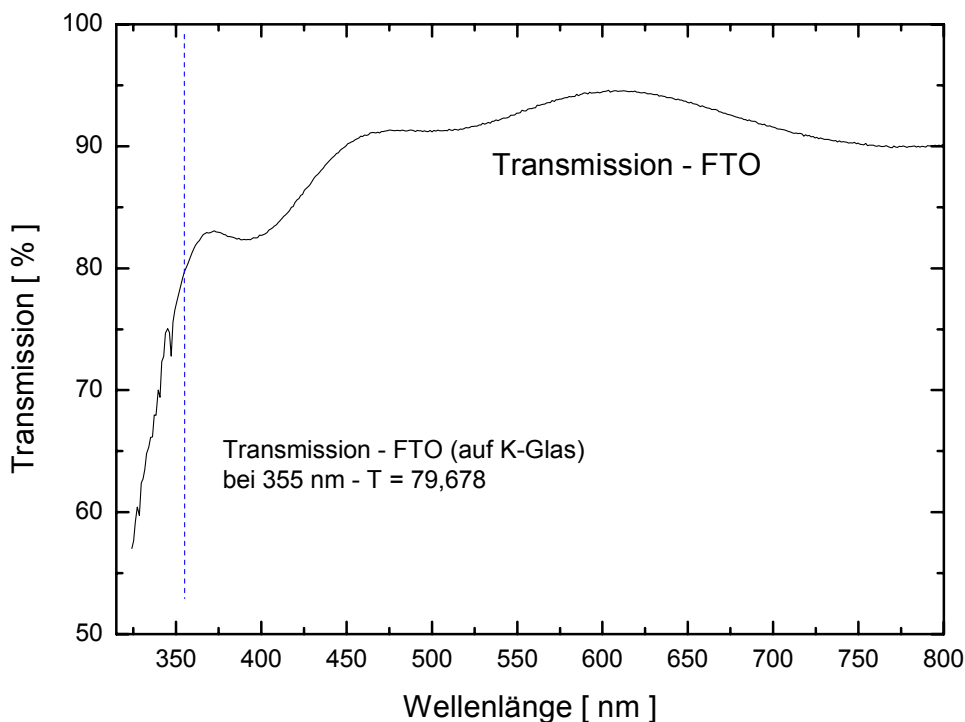


Bild 31: Transmissionsspektrum einer FTO-Schicht des K-Glases. Die Transmission der FTO-Schicht ergibt sich aus Messungen an einem beschichteten und eines unbeschichteten Substrat.

Dem Bild 31 sind deutlich die guten transparenten Eigenschaften der FTO-Schicht im sichtbaren Wellenlängenbereich (400 nm – 800 nm) zu entnehmen. Die Transmission nimmt im UV-Bereich ab. Die Möglichkeit einer erhöhten Absorption in der Schicht lässt eine Bearbeitung mit einem Laser in diesem Wellenlängenbereich zur Strukturierung der FTO-Schicht erfolversprechend erscheinen. Aus diesem Grund wurde der Nd:YAG-Laser für

Strukturierungsversuche herangezogen. Im Gegensatz zum vorgestellten CO₂-Lasersystem war hier nur eine lineare Bearbeitung der Oberfläche möglich (vgl. Kap. 4.2.2). Mit dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Versuchsaufbau wurde zunächst eine geeignete Laserleistung bestimmt bei der eine elektrische Trennung der FTO-Schicht bewirkt werden kann. (Hierfür wurde eine vergleichbare Vorgehensweise wie in Kap. 5.1.3 gewählt.) Die Leistung kann für die im Folgenden gezeigten Resultate auf 80 mW festgelegt werden. Weiterhin wurden Versuche bei unterschiedlichen Fahrgeschwindigkeiten des Substrates durchgeführt. Die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Probe bewegt, liegt in einem Bereich von 200 µm/s bis ca. 400 µm/s und muß auf die Pulsrate des Lasers abgestimmt werden, die bei 15 Hz liegt. Somit ist es möglich, genügend Laserpulse auf der Oberfläche des Substrates entlang der Linie zu erzeugen, dass durch die Aneinanderreihung der einzelnen Punkte eine geschlossene Linie entsteht. Die Pulsweite des Lasers liegt bei den vorgenommenen Versuchen bei 6ns. Wie die Untersuchungen zeigen, ist es durch die vorgenommene Bearbeitung der Oberfläche gelungen, die leitfähige Verbindung der FTO-Schicht, wie das schon mit dem CO₂-Laser gezeigt werden konnte, erfolgreich zu unterbrechen. Wie mit bloßem Auge bereits erkennbar ist, konnte im Gegensatz zur Verwendung des CO₂-Lasers allerdings die optische Qualität der erzeugten Linie noch mal gesteigert werden. Die im folgenden Bild 32 gezeigte Strukturierung einer K-Glas-Oberfläche zeigt das Ergebnis, das bei einer Probengeschwindigkeit von 340µm/s und den bereits erwähnten Lasereinstellungen erreicht werden konnte.

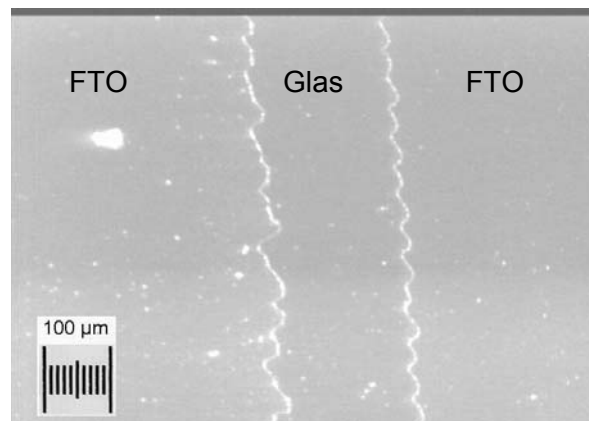


Bild 32: Strukturierung einer Linie auf der K-Glas-Oberfläche mit dem Nd:YAG-Laser. Die strukturierte Linie hat eine Breite von ca. 150 µm.

Wie in Bild 32 zu sehen ist, wurde durch die Einwirkung des Laserstrahls eine ca. 150 µm breite Linie erzeugt, die in der Bildmitte vom oberen zum unteren Bildrand verläuft. Der Bereich der Oberfläche im Inneren der Linie ist, wie man dieser Abbildung schon entnehmen

kann, deutlich homogener als dies mit den bereits vorgestellten Verfahren erzeugt werden konnte (vgl. Kap. 5.1.2 und Kap. 5.1.3). Hier konnten ungewollte Zerstörungen der Oberfläche fast völlig vermieden werden. Um dies noch genauer zu erkennen, wurde auch hier die Struktur mit dem AFM untersucht. Das folgende Bild 33 zeigen die daraus gewonnenen Ergebnisse.

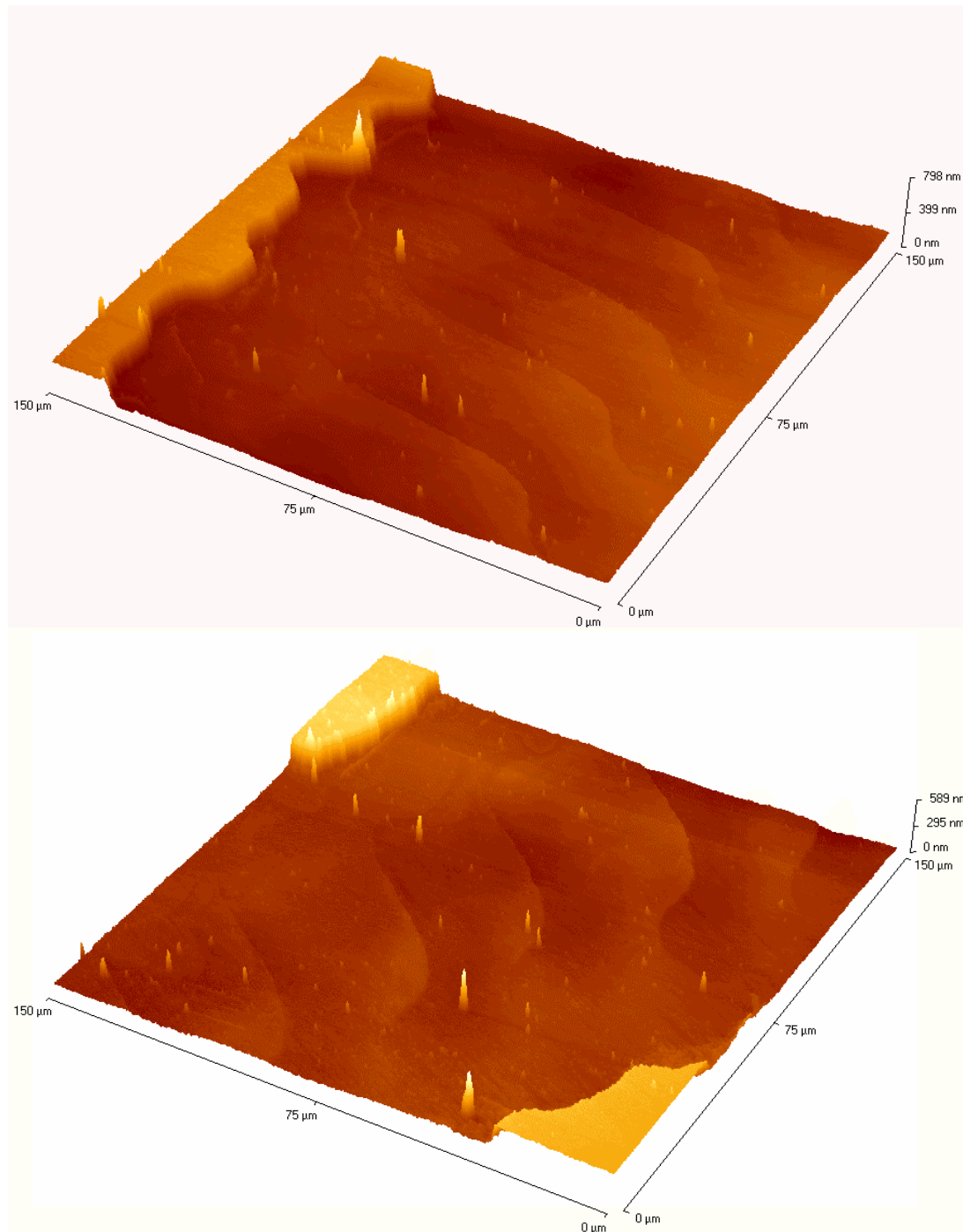


Bild 33: AFM-Untersuchungen der Strukturierungslinie die mit einem Nd:YAG-Laser erzeugt wurde. Die obere Darstellung zeigt die Strukturierungskante. In der unteren Darstellung ist die Breite der Struktur zu erkennen. Pseudo-3D-Profil

In Bild 33 ist im oberen Teil die linke Kante der strukturierten Linie zu sehen. Diese verläuft in der Darstellung parallel zum Bildrand. Wie gut erkennbar ist, hat sich bei dieser Strukturierungsmethode eine scharfe Strukturierungskante am Übergang zur FTO-Schicht gebildet. Dies steigert die optischen Eigenschaften der Strukturierung. In der darunter liegenden Darstellung verläuft die Strukturierungslinie diagonal durch das Bild von links unten nach rechts oben. Dadurch sind beide Ränder der Linie in Bild 33 (unten) zu sehen. Auffallend bei diesen Ergebnissen ist, dass sich im Bereich der Strukturierung eine sehr homogene, glatte Oberfläche ergibt. Dies ist auch in Bild 34 deutlich zu erkennen.

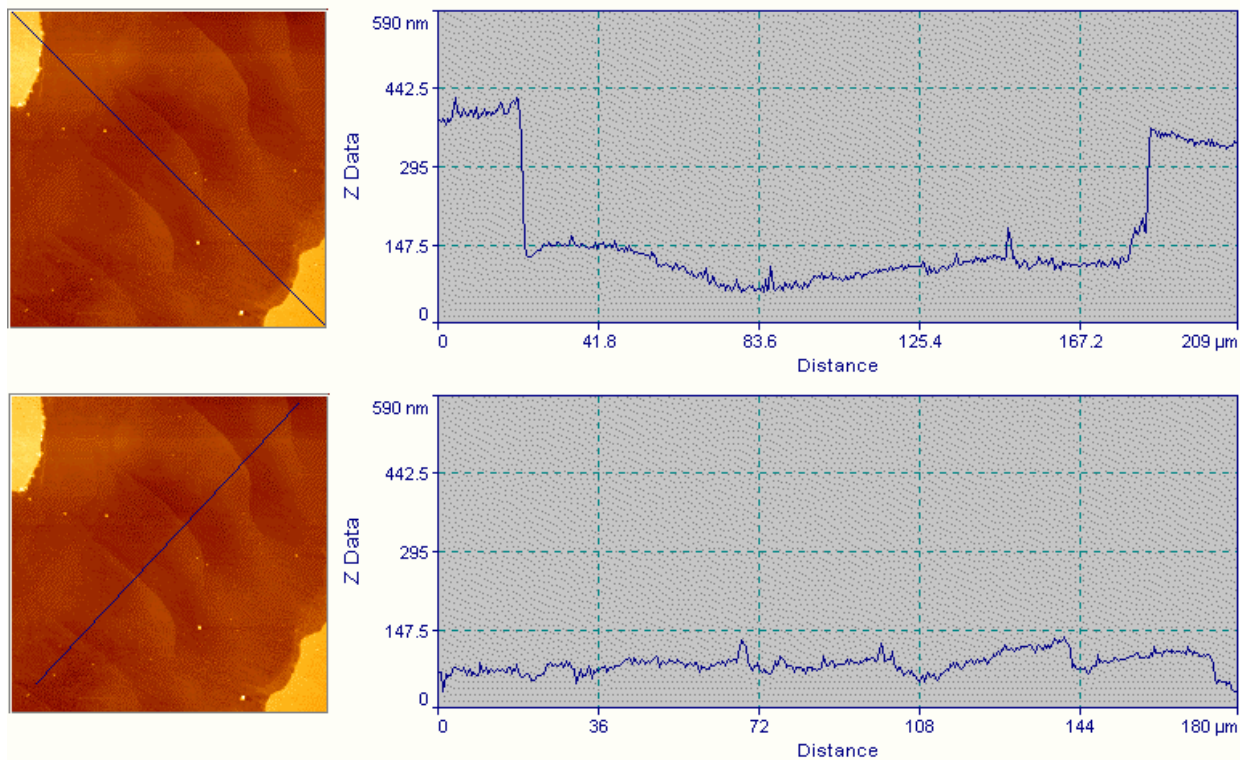


Bild 34: AFM-Untersuchung der Strukturierungslinie, erzeugt mit einem Nd:YAG-Laser im linken Teil des Bildes ist die AFM-Aufnahme aus Bild 33 (unten) in 2-dim Darstellung gezeigt. Rechts daneben ist jeweils ein Höhendigramm bei unterschiedlichen Verläufen durch die AFM-Aufnahme dargestellt.

In Bild 34 wird das Höhendigramm einmal senkrecht (oben) zur Strukturierungslinie und einmal parallel (unten) zur Linie in der entstandenen Vertiefung gezeigt. Im oberen Teil von Bild 34 ist im Höhenprofil an beiden Seiten der Rand der FTO-Schicht zu sehen. Es ist durch die Bearbeitung auf beiden Seiten der Strukturierung eine sehr scharfe Kante entstanden. Zwischen den beiden Stufen ist es gelungen, die FTO-Schicht vollständig zu entfernen. Dies ist den EDX-Untersuchungen in deutlich zu entnehmen. Die schwarze Linie zeigt die Ergebnisse der EDX-Untersuchung vor der Strukturierung. Deutlich zu erkennen sind hier die typischen Sn-Peaks im Bereich von ca. 3,4 keV bis ca. 4,4 keV. Nach der Strukturierung sind dagegen in diesem Bereich nur noch zwei Peaks bei ca. 3,69 keV bzw. 4,01 keV zu

erkennen. Diese beiden Peaks können dem Element Kalzium zugeordnet werden. Weiterhin entspricht der Peak bei ca. 0,51 keV dem Sauerstoff im Floatglas. Wären noch Sn-Rückstände auf dem Glas vorhanden müsste der charakteristische Sn-Peak bei ca. 3,4 keV auch bei der grün dargestellten EDX-Messung nachzuweisen sein. Das völlige Fehlen dieses Peaks lässt auf die erfolgreiche Entfernung der FTO-Schicht schließen.

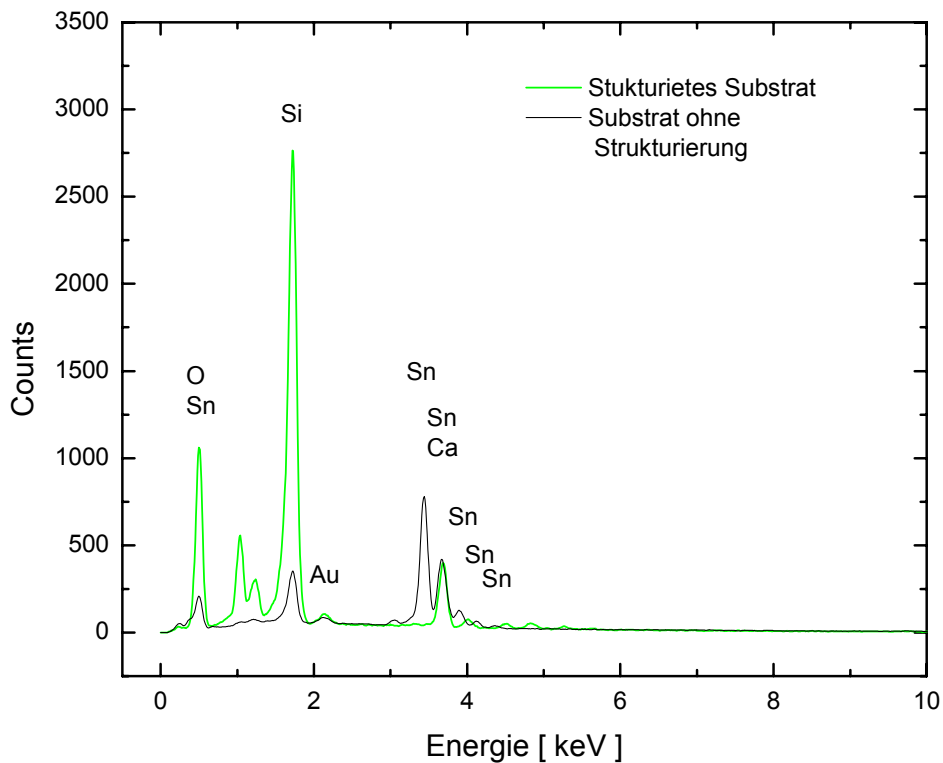


Bild 35: EDX-Messungen auf und neben der strukturierten Linie des K-Glas-Substrats von Bild 32. Grün ist die Messung innerhalb der Linie gezeigt. Die schwarze Linie stellt die Messung auf der unbearbeiteten FTO-Oberfläche des Substrates dar. Anregungsenergie bei der Messung: 10 keV.

In dem Bereich der Strukturierung hat sich eine weitestgehend ebene Oberfläche gebildet, die ca. 300 μm unterhalb des Niveaus der FTO-Oberfläche liegt. Beim Vergleich der Querschnitte dieser Strukturierung mit der des CO_2 -Lasers (vgl. Bild 30) ergeben sich deutliche Unterschiede. Dort ist eine eher U-förmige Vertiefung entstanden. Der Grund hierfür ist der große Unterschied in der Wellenlänge der verwendeten Laser und der eingestrahlten Laserintensität. Der CO_2 -Laser hat durch seine langwellige Strahlung nicht die Möglichkeit, Strukturen so exakt und scharf auszubilden, wie dies mit der kurzwelligen Strahlung des Nd:YAG-Lasers möglich ist. Weiterhin ist durch die Laserleistung des CO_2 -Lasers (4 W bei 4,5 kHz und einer Pulsweite von 3,3 μs) der Energieeintrag in die Substratoberfläche deutlich größer als dies bei dem Nd:YAG-Laser (80mW bei 15 Hz und einer Pulsweite von 6ns) der Fall ist. Dadurch wird im Fall der Strukturierung durch den

Nd:YAG-Laser weniger Material abgetragen, wie den Querschnitten der Bilder Bild 30 und Bild 34 zu entnehmen ist, da das Volumen angetragenen Materials der Querschnittsfläche der Vertiefung in den Bildern Bild 30 und Bild 34 proportional ist. Diese Querschnittsfläche beträgt für den CO₂-Laser ca. 350 µm² (vgl. Bild 30) und beim Nd:YAG nur etwa 50 µm² (vgl. Bild 34). Ebenso ist die Absorption der UV-Strahlung in der FTO Schicht und nicht erst im darunter liegenden Glas ausschlaggebend für die gute optische Qualität der Strukturierung mit dem Nd:Yag-Laser.

In Bild 34 (unten, rechts) ist ein Höhendigramm im mittleren Bereich der Talsohle, parallel zur strukturierten Linie entstanden. Auch hier sind kaum Unregelmäßigkeiten in der Höhenstruktur der entstandenen Oberfläche zu erkennen. Der Höhenmaßstab der beiden Diagramme in Bild 34 ist für den direkten Vergleich identisch und verdeutlicht die tatsächliche Beschaffenheit der Oberfläche daher recht gut. Aufgrund der geringen unregelmäßigkeiten an der Oberfläche der Strukturierungslinie und aufgrund der geringen Ausdehnung ist sie mit dem Auge kaum wahrnehmbar.

Abschließend zu diesen Untersuchungen ist zusammenzufassen, dass die Strukturierung mittels des CO₂-Lasers zu guten Resultaten führt, der UV-Laser aber noch eine deutliche Verbesserung bringt. Im Weiteren soll auf die Strukturierung mit dem CO₂-Laser zurückgegriffen werden, da dieser mit einer Umlenkoptik ausgestattet ist, die die Erzeugung von feinen Strukturen durch das gezielte Anfahren einzelner Punkte ermöglicht. Bei der hohen räumlichen Auflösung des CO₂-Lasersystems von bis zu 1000 x 1000 dpi ist dies eine hervorragende Voraussetzung für die Herstellung elektrochromer Anzeigen bzw. Strukturierungen, die zu deren Herstellung notwendig sind. Die Strukturierung der FTO-Schicht ist bei der Herstellung elektrochromer Anzeigen allerdings nur ein erster Schritt. Wie bereits kurz beschrieben wurde, ist die Beschichtung des K-Glases ein wichtiger Arbeitsschritt bei der Herstellung elektrochromer Module. Wie sich das Vorhandensein einer weiteren Funktionsschicht auf die Strukturierungseigenschaften der Substratgläser auswirkt, wird in Kapitel 5.1.5 beschrieben.

5.1.5 Strukturierung mehrfach beschichteter Gläser mit dem CO₂-Lasersystem

Die bisher gezeigten Untersuchungen bezüglich der Strukturierung der Oberfläche des K-Glases bilden die Grundlage für das weitere Vorgehen, die für die Herstellung elektrochromer Anzeigen durchgeführt wurden und sind notwendige Voraussetzung für eine erfolgreiche Strukturierung der Funktionsschichten in den EC-Modulen. Wie bereits gesagt wurde, ist die elektrochrome Wolframoxidschicht als die farbgebende Schicht im Modul auf die FTO-Schicht des K-Glases aufgebracht. Mit dem beschriebenen Tauchbeschichtungsverfahren ist es nur möglich, homogene Schichten ganzflächig auf dem Substrat zu erzeugen (vgl. Kap. 4.1.1). Aus diesem Grund muss festgestellt werden, ob die Strukturierung der FTO-Schicht auch durch eine darauf befindlichen Beschichtung möglich ist. Deshalb wurden mit Wolframoxid beschichtete K-Glas-Substrate für Strukturierungsuntersuchungen hergestellt

und mit dem CO₂-Lasersystem auf die gleiche Art bearbeitet, wie dies schon mit dem unbeschichteten K-Glas geschehen ist. Im folgenden Bild 36 sind die Ergebnisse zum Vergleich einander gegenübergestellt.

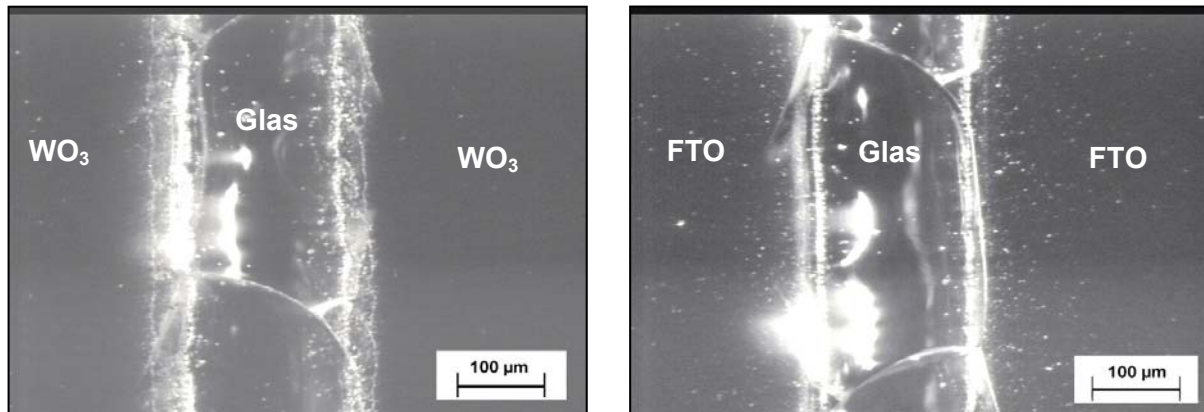


Bild 36: Licht-Mikroskopaufnahmen einer Strukturierungslinie ($P_{\text{Laser}} = 4\text{W}$, Strukturierungsgeschwindigkeit = $165 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) auf einem WO₃-beschichteten (l.) und einem unbeschichteten (r.) K-Glas-Substrat. In der Mitte der Darstellungen ist jeweils die vektorielle Struktur (Linie) gezeigt. Diese durchtrennt die Schichten von oben nach unten. Seitlich sieht man die unstrukturierten Bereiche des Substrates.

Wie in Bild 36 deutlich wird, ist es in beiden Fällen gelungen, das Substrat zu strukturieren und im inneren Bereich der Linie das Substratglas freizulegen. Dadurch ist die leitfähige Verbindung der FTO-Schicht, wie erwünscht ist, unterbrochen worden. Dies wird durch Messungen der Leitfähigkeit zwischen den Bereichen, die durch die Strukturierungslinie voneinander getrennt wurden bestätigt. Die Messungen wurden (wie in Kap. 2.2.1.1.1.1 beschrieben) über die Kontaktierungsflächen der FTO-Schicht durchgeführt. Weiterhin wurde durch EDX-Untersuchungen an der Probe die Trennung der FTO-Schicht bestätigt. Dies wird im folgenden dargestellt.

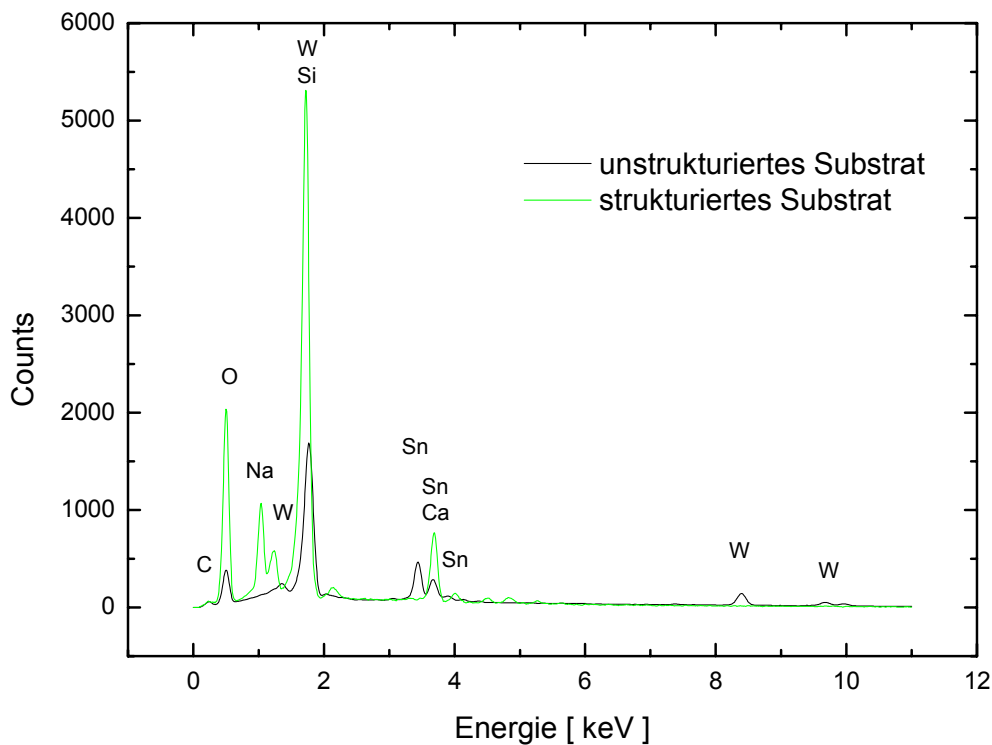


Bild 37: EDX-Untersuchung am strukturierten, mit WO_3 beschichteten K-Glas innerhalb und außerhalb der Strukturierungslinie.

Das Bild 37 zeigt die EDX-Messung innerhalb und außerhalb der Strukturierungslinie. Deutlich zu sehen ist, dass innerhalb der Strukturierungslinie keine Zinn-Peaks (Sn) mehr nachzuweisen sind (vgl. grüne Linie). Auch hier (wie in Bild 35) können die Peaks bei ca. 3,69 keV bzw. 4,01 keV dem Element Kalzium zugeordnet werden. Der fehlenden Peak bei ca. 3,4 keV lässt auch hier wieder auf die erfolgreiche Entfernung der FTO-Schicht schließen. Die schwarze Linie zeigt dagegen sowohl Wolfram (W) als auch Zinn (Sn) auf der Oberfläche was durch die beiden Schichten WO_3 und FTO zu erklären ist.

Weiterhin ist an beiden Rändern der Linie die Kante der Wolframoxidschicht zu sehen. Dies führt dazu, dass die Strukturierungslinie etwas breiter wird, als dies beim unbeschichteten K-Glas der Fall war. Allerdings verschlechtert dies die optische Qualität nicht, da sich diese Verbreiterung nur auf den Bereich des ohnehin vorhandenen Walles beschränkt. Die Strukturierung der beiden Schichten (FTO-Schicht und Wolframoxid-Schicht) hat mit dem verwendeten Lasersystem, wie in Bild 36 (l.) deutlich wird, zu guten Ergebnissen geführt, d.h. die Wolframoxidschicht verhindert die Strukturierung der Oberfläche nicht.

Weitere Untersuchungen wurden mit einer Strukturierung eines mit CeTiO_x beschichteten Substrates vorgenommen. Das folgende Bild 38 zeigt eine REM-Aufnahme eines mit CeTiO_x beschichteten und vektoriell strukturierten K-Glassubstrates.

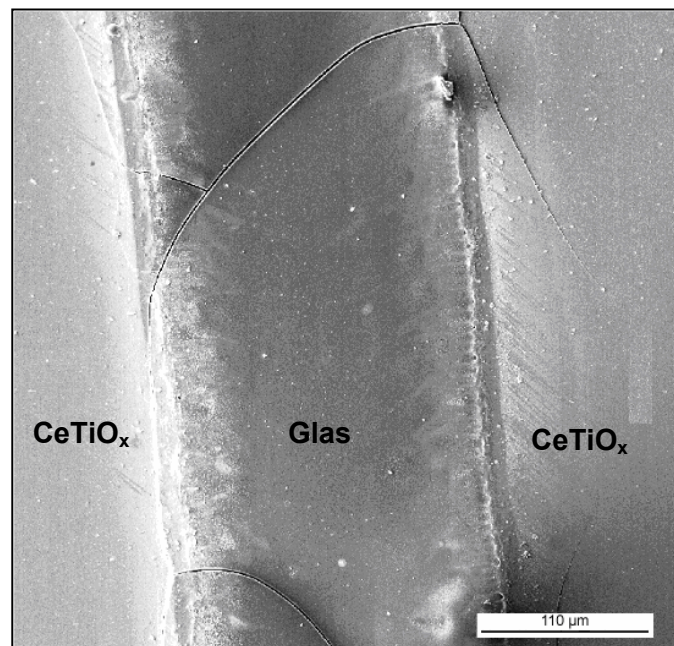


Bild 38: REM-Aufnahme einer Strukturierungslinie ($P_{\text{Laser}} = 4\text{W}$, Strukturierungsgeschwindigkeit = $165 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) auf einem mit CeTiO_x beschichteten K-Glas-Substrat. Die strukturierte Linie verläuft im mittleren Bereich des Bildes von oben nach unten.

Die Struktur der Schichtkante des CeTiO_x an den Rändern der Linie in Bild 38 ist hier nicht zu sehen, die EDX-Untersuchungen zeigen aber, dass die beiden Schichten im Bereich der Strukturierungslinie vollständig entfernt werden konnten. Dies wird in den beiden folgenden Bildern dargestellt.

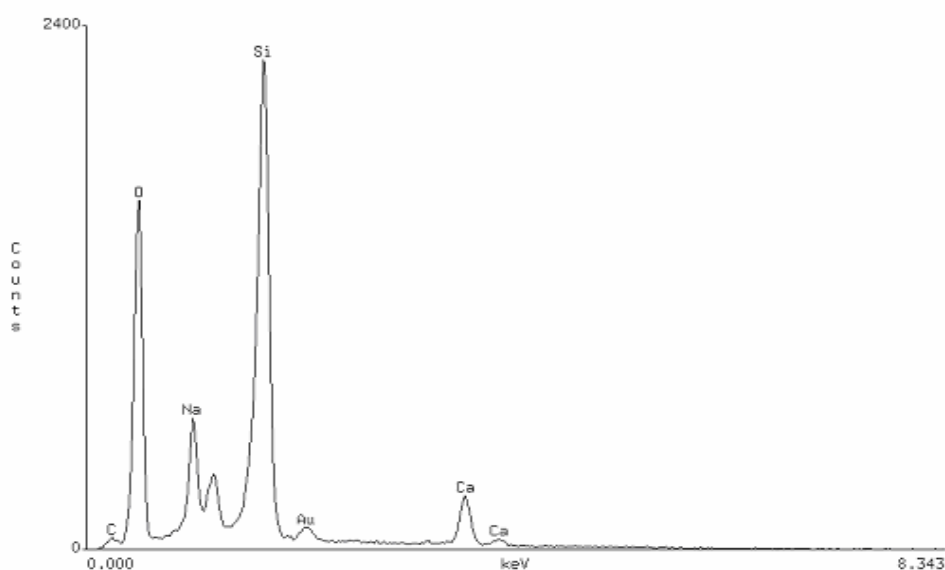


Bild 39: EDX-Untersuchungen am strukturierten, mit CeTiO_x beschichteten K-Glas – innerhalb der Strukturierungslinie. Anregungsenergie bei der Messung: 10 keV.

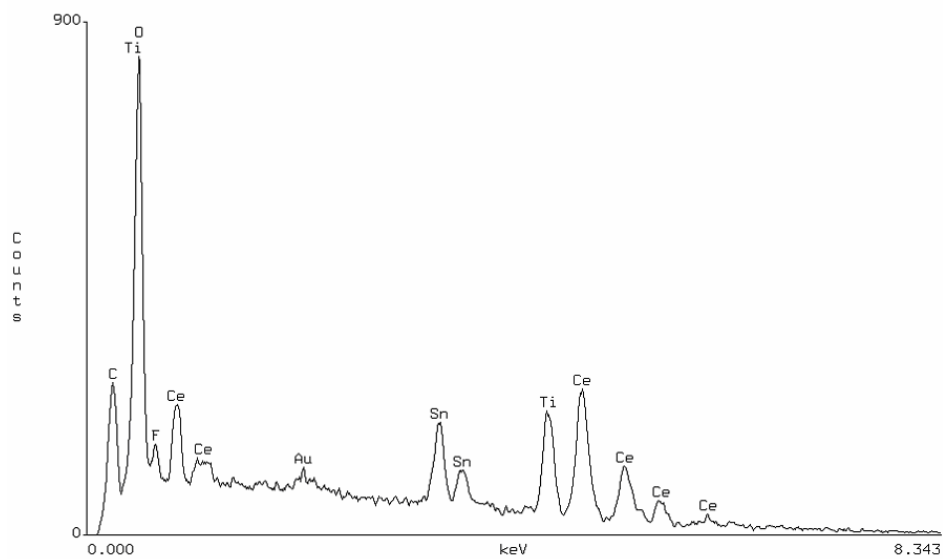


Bild 40: EDX-Untersuchungen am strukturierten, mit CeTiO_x beschichteten K-Glas – neben der Strukturierungslinie. Anregungsenergie bei der Messung: 10 keV.

In Bild 39 ist eine EDX-Messung vom Innenbereich der Strukturierungslinie zu sehen, und in Bild 40 ist eine Messung im Außenbereich neben der Linie zu erkennen. Deutlich kann hier Zinn (Sn) und Cer (Ce) nachgewiesen werden. Diese Elemente sind in den unstrukturierten Bereichen der Probe durch die beiden Schichten (FTO-Schicht und CeTiO_x -Schicht) ausreichend vorhanden. Im Bereich der Strukturierungslinie kann weder Zinn noch Cer nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass beide Schichten durch den Laser vollständig entfernt werden konnten.

Mit dieser Art der Strukturierung der Substratgläser können bereits elektrochrome Anzeigevorrichtungen gebaut werden. Als Beispiel hierfür wurde ein Demonstrator hergestellt, der die sich bietenden Möglichkeiten deutlich zeigt. Dieser ist im folgenden Bild 41 einmal im entfärbten und darunter im gefärbten Zustand dargestellt.

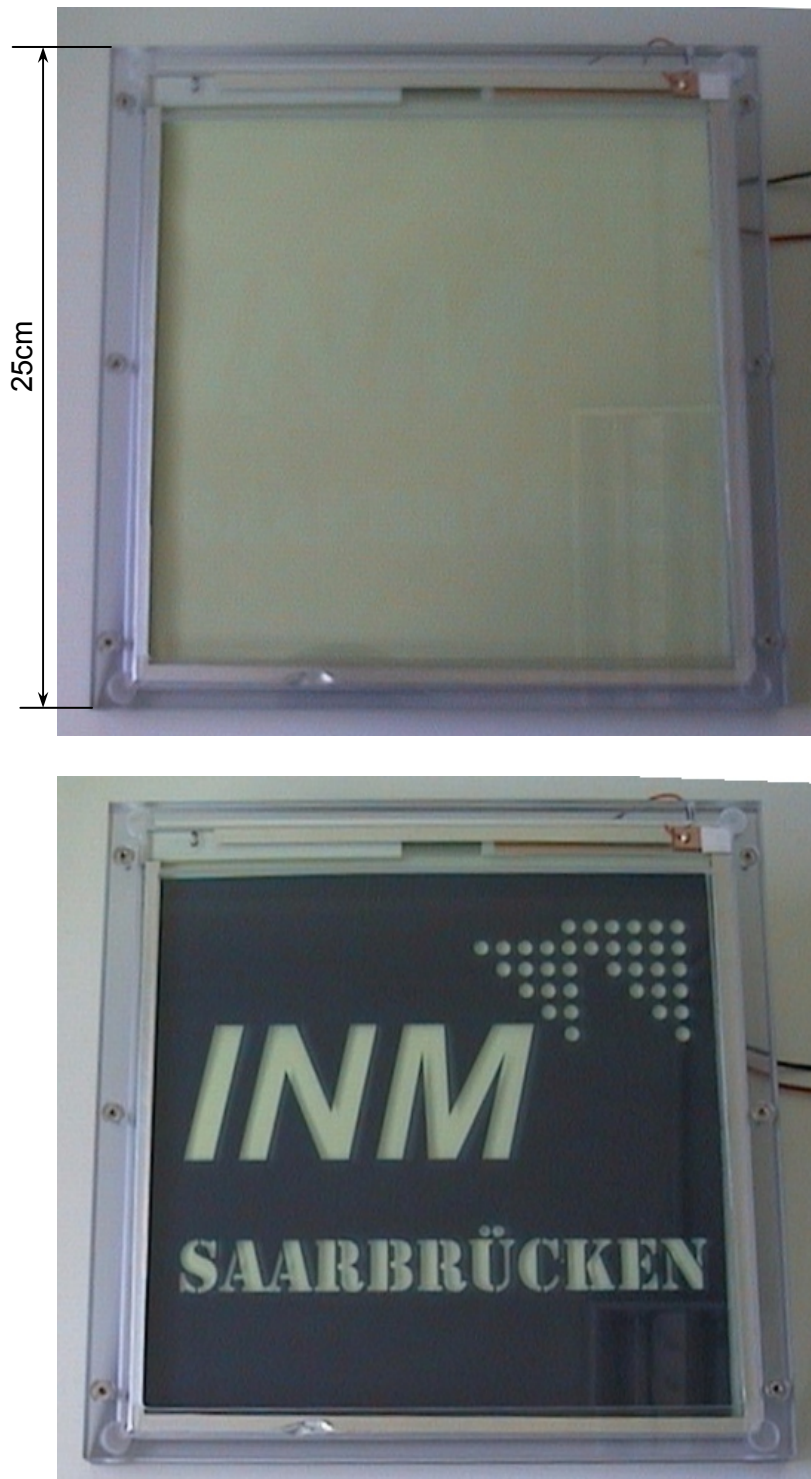


Bild 41: Elektrochrome Anzeigevorrichtung ($25 \times 25 \text{ cm}^2$), hergestellt durch vektorielle Strukturierung der Funktionsschichten der Anzeige mit dem CO_2 -Laser, im entfärbten (o.) und eingefärbten Zustand (u.).

Für das elektrochrome Display in Bild 41 wurde ausschließlich das Substrat mit der Wolframoxidelektrode strukturiert. Das gegenüberliegende K-Glas mit der darauf befindlichen CeTiO_x -Beschichtung musste für die Herstellung dieses Displays nicht strukturiert werden, da die Information ausschließlich durch die Struktur der WO_3 -Schicht angezeigt wird. Die Anzeige hat eine Größe von $25 \times 25 \text{ cm}^2$ und zeigt in hervorragender optischer Qualität den Schriftzug „INM Saarbrücken“ und das INM-Logo. Die benötigte Zeit für die Strukturierung liegt im vorliegenden Fall mit einer Schreibgeschwindigkeit des Systems von $v = 165 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bei nur ca. 30 Sekunden. Die vektorielle Strukturierung erfolgte für dieses Display auf den Konturen der gezeigten Symbole bzw. Buchstaben. Dies ist im folgenden Bild 42 dargestellt.

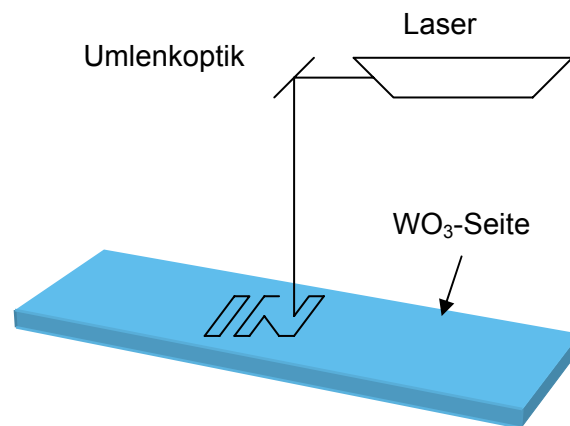


Bild 42: Strukturierung der Konturen einzelner Objekte des Displays durch den CO_2 -Laser durch Verwendung der beweglichen Umlenkoptik.

Am Beispiel eines Punktes des INM-Logos ist im folgenden Bild 43 schematisch die Strukturierung der einzelnen Schichten gezeigt.

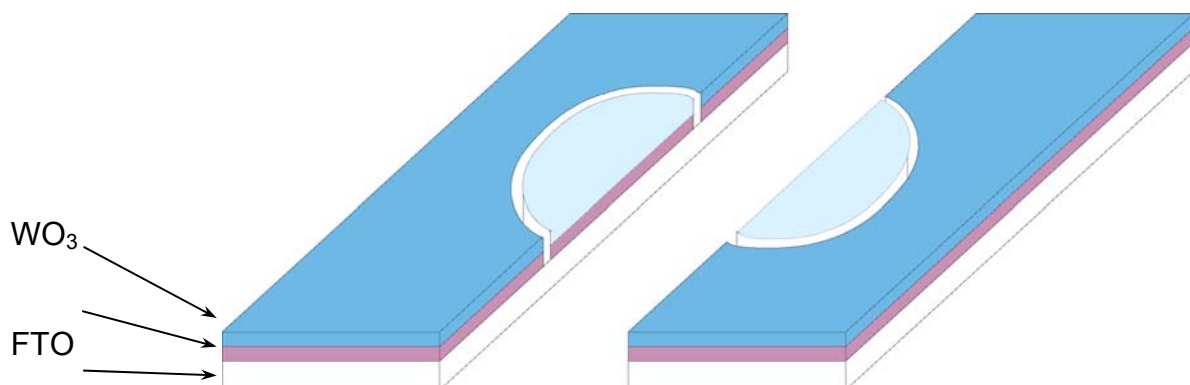


Bild 43: Strukturierte Konturen am Beispiel eines Punktes des INM-Logos. Zu erkennen ist die vollständige Durchtrennung der Funktionsschichten (FTO und WO_3) bis zum Glassubstrat.

In Bild 43 ist zu sehen, dass sowohl die WO_3 -Schicht wie auch die darunter liegende FTO-Schicht durch die vektorielle Strukturierung durchtrennt werden. Dadurch wird eine elektrische Ansteuerung der Bereiche der FTO-Schicht im inneren des Punktes verhindert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gelungen ist, durch die Laser-Strukturierung von beschichteten K-Glasoberflächen Elektroden für elektrochrome Anzeigen herzustellen.

5.1.6 Grenzen bei der Displayherstellung durch lineare Strukturierung – Das inverse Display

Bei der Gestaltung einer elektrochromen Anzeige aus Bild 41 ist man sehr eingeschränkt bezüglich der exakten Darstellung bestimmter Schriften oder Symbole. D.h., durch die elektrische Trennung der FTO-Schicht besteht nur die Möglichkeit, flächige Bereiche der elektrochromen WO_3 -Schicht bzw. der CeTiO_x -Schicht voneinander zu trennen. Hierdurch ist es beispielsweise nicht möglich, ein Display zu bauen, welches die in Bild 41 gezeigte Information invers zeigt. Invers bedeutet, dass im gefärbten Zustand ausschließlich der Schriftzug und das Logo blau einfärben und die restliche Fläche ungefärbt bleibt, also umgekehrt zum vorgestellten Display. Durch die elektrische Trennung der inneren Bereiche der einzelnen Buchstaben bzw. Symbole kann man die Ansteuerung dieser Teilbereiche unterbinden und das gezeigte Display realisieren. Das inverse Display dagegen würde bedeuten, dass gerade diese inneren Bereiche der Anzeigevorrichtung elektrisch angesteuert werden müssten, während die übrigen Teile des Displays nicht mit elektrischer Energie versorgt werden dürfen. Dies ist allerdings nicht ohne weiteres möglich. Während im gezeigten Beispiel die Kontaktierung genau wie bei einem elektrochromen Fenster in den nicht sichtbaren Randbereichen der Anzeige vorgenommen werden kann (diese verschwinden im Rahmen des Fensters), müssten für ein inverses Display Kontaktierungen zu den einzelnen Teilbereichen im Inneren der Anzeige geführt werden. Eine derartige Kontaktierung ginge allerdings mit einer Einschränkung der optischen Qualität des Displays einher, da diese Zuleitungen sichtbar wären.

Ein weiteres Problem ergibt sich bei Objekten, die sich innerhalb eines abgetrennten Bereiches befinden und mit angesteuert werden sollen. Ein Beispiel, das diesen Sachverhalt sehr einfach darstellt, ist der Buchstabe „O“. Dieser hat bei den meisten Schriftarten eine geschlossene äußere Kontur. Innerhalb dieser Kontur befindet sich der kleinere, ebenfalls geschlossene Ring. Für diesen Ring sollte eine Ansteuerung möglich sein, um zu verhindern, dass ein „O“ wie ein Kreis, d.h. ohne innen liegende, färbende Teilfläche aussieht. Durch die elektrische Trennung der äußeren Konturen des Buchstaben wird natürlich eine weitere Ansteuerung des Innenbereiches des Buchstabens nicht mehr möglich sein. Dies wirkt sich negativ auf das Erscheinungsbild des Displays aus und kann im Falle von Schriftzügen durch die Verwendung geeigneter Schriftarten umgangen werden. Im Beispiel des INM-Displays ist dies der Fall. Hier wurde eine spezielle Schriftart für den Schriftzug „Saarbrücken“ gewählt,

da normale Schriftarten das am Beispiel des Buchstaben „O“ beschriebene Problem bei vielen anderen Buchstaben ebenfalls zeigen. Vergleiche hierzu sind in Bild 44 dargestellt.



Bild 44: Strukturierte Konturen am Beispiel unterschiedlicher Schriftarten. Die inneren Bereiche der Buchstaben in der unteren Zeile können nicht angesteuert werden da keine elektrische Verbindung besteht. Dadurch können diese Bereiche nicht gefärbt werden und bleiben hell.

Im Falle der oben verwendeten Schriftart gibt es keine geschlossenen Bereiche, die weitere Teilbereiche komplett einschließen. Daher ist die Verwendung dieser Schrift unproblematisch. Bei der unteren Schrift stellt sich mit Ausnahme des Buchstaben „c“ das beschriebene Problem sehr deutlich dar. Durch die elektrische Trennung der FTO-Schicht ist es nicht mehr möglich, die Buchstaben in der gewohnten Weise darzustellen. Eine Verwendung dieser Schriftarten ist nur dann möglich, wenn gewisse Anpassungen vorgenommen werden. Diese sind in Bild 45 als Beispiel für die beiden Buchstaben „a“ und „b“ aufgezeigt.



Bild 45: Anpassung der Schrift an die, für die Strukturierung notwendigen Bedingungen.

Durch die Schaffung eines kleinen Steges, der den inneren Bereich des Buchstaben mit der umliegenden Fläche des Displays verbindet und dadurch eine elektrische Verbindung entsteht, ist eine Ansteuerung des Buchstabens und eine Einfärbung in herkömmlicher Weise möglich.

Auf die beschriebene Weise erhält man Bereiche mit und ohne elektrische Ansteuerung, aber die färbende Schicht mit der darunter liegenden leitfähigen Kontaktierung ist noch in einer zusammenhängenden Fläche vorhanden. Um die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Herstellung eines Displays zu umgehen, wurden weiterführende Untersuchungen vorgenommen, mit dem Ziel, Funktionsschichten auch in der Fläche und nicht nur vektoriell bearbeiten zu können. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten gezeigt.

5.1.7 Flächige Strukturierung der Funktionsschichten des EC-Moduls

5.1.7.1 Theoretische Überlegungen zur flächigen Strukturierung bei EC-Displays

Mit der Verwendung des CO_2 -Lasers ist es in den bisher vorgestellten Untersuchungen gelungen, die FTO-Schicht mit und ohne einer darauf befindlichen Funktionsschicht vektoriell zu strukturieren. Eine wichtige Weiterentwicklung, die erst die uneingeschränkte Herstellung elektrochromer Anzeigen ermöglicht, ist allerdings die flächige Bearbeitung der Funktionsschichten (vgl. Kap. 2.2.1.1.2), vor allem der elektrochromen Wolframoxidschicht zur Informationsanzeige. Daher wäre eine flächige Entfernung nur der WO_3 -Schicht ein bedeutender Schritt für die Herstellung elektrochromer Anzeigevorrichtungen. Im Stand der Technik wurden bereits verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen flächig strukturierte Beschichtungen hergestellt werden können (vgl. Kap. 2.2.1.2). Der Ansatzpunkt, der in der hier vorgenommenen Untersuchung verfolgt wird, ist allerdings neu und ermöglicht eine wirtschaftliche Herstellung von EC-Displays. Im vorliegenden Fall soll die homogen vorliegende WO_3 -Schicht nachträglich partiell wieder entfernt werden. Das Werkzeug hierfür soll der bereits für die Herstellung vektorieller Strukturen verwendete CO_2 -Laser sein. Durch Ausnutzung der unterschiedlich starken Absorption der Schichten im Wellenlängenbereich des Lasers bei $10,6 \mu\text{m}$ soll gezeigt werden, dass es möglich ist, die Wolframoxidschicht flächig und selektiv zu entfernen. Wichtig hierbei ist, dass bei diesem Arbeitsschritt nicht die darunter liegende FTO-Schicht des K-Glases mit zerstört wird, da diese für die Kontaktierung der WO_3 -Schicht benötigt wird. Das folgende Bild 46 soll diesen Sachverhalt noch einmal verdeutlichen.

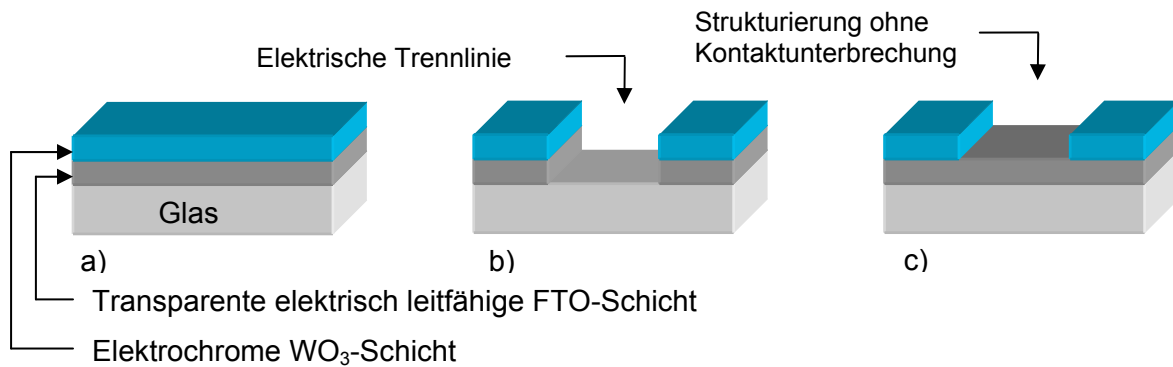


Bild 46: Verschiedene Strukturierungsarten der elektrochromen Funktionsschichten. Einmal sind beide Schichten (b) und einmal ist nur die oberste Schicht (c) entfernt wodurch der elektrische Kontakt nicht unterbrochen wird.

Im linken Teil von Bild 46 ist das beschichtete K-Glas gezeigt (a). Auf dem Glas befindet sich zunächst die transparent leitfähige FTO-Schicht und darauf die elektrochrome Wolframoxidschicht. Daneben ist der Fall einer Strukturierung dargestellt, bei der beide Beschichtungen selektiv entfernt wurden. Dies ist bei der bereits vorgestellten selektiven Strukturierung der Funktionsschichten zum Abtrennen bestimmter Bereiche von der elektrischen Versorgung der Fall. Im rechten Teil (c) der Abbildung ist nun die gewünschte erweiterte Strukturierungsart gezeigt. Hier ist die FTO-Schicht nach der Entfernung der Wolframoxidschicht noch immer vorhanden. Bei einer elektrischen Kontaktierung der FTO-Schicht ist somit in diesem Fall die Ansteuerung aller verbliebenen Teilbereiche der elektrochromen WO_3 -Schicht möglich. Die Bereiche der Anzeige, in denen die Schicht entfernt wurde, werden nicht mehr eingefärbt. Daher ist eine vektorielle Strukturierung bei einer solchen Art der Schichtbearbeitung nicht mehr sinnvoll, nur eine flächige Bearbeitung der Wolframoxidschicht kann hierbei zum Einsatz kommen.

Im Folgenden soll eine derartige Möglichkeit der Bearbeitung der obersten Funktionsschicht vorgestellt werden.

5.1.7.2 Erste Schritte zur flächigen Strukturierung

Ausgangspunkt der vorgenommenen Untersuchungen ist die Tatsache, dass die einzelnen Funktionsschichten auf dem Substratglas unterschiedliche optische Eigenschaften haben. Eine Eigenschaft, welche die FTO- wie auch die WO_3 -Schicht gemeinsam haben, ist die optische Transparenz und farblosigkeit im sichtbaren Wellenlängenbereich, im Falle der WO_3 -Schicht bezieht sich dies natürlich auf den entfärbten Zustand. Die Differenzen der Absorption im Wellenlängenbereich des Lasers sind für die zu entwickelnde Methode

entscheidend. Für die Strukturierung der FTO-Schicht wurde dies bereits erfolgreich ausgenutzt. In der dabei aufgenommenen Licht-Mikroskopaufnahme (vgl. Bild 36, S. 74) konnte neben der Möglichkeit der gleichzeitigen Strukturierung beider Funktionsschichten bereits eine weitere interessante Beobachtung gemacht werden. Bild 47 zeigt diese Aufnahme nochmals.

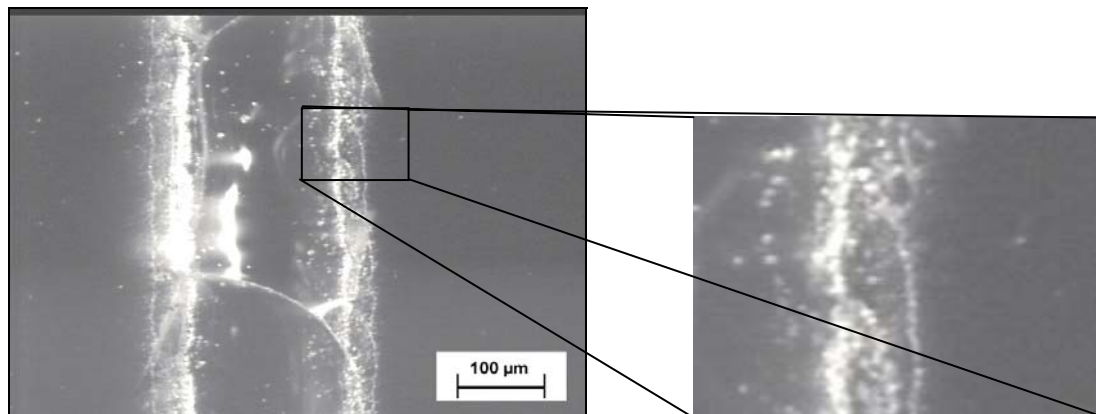


Bild 47: Licht-Mikroskop-Aufnahmen einer Strukturierungslinie auf einem WO_3 -beschichtetem K-Glas-Substrat (= Bild 36). Rechts ist eine Ausschnittsvergrößerung der Strukturierungskante dargestellt.

Die aufgebrauchte Wolframoxidschicht konnte bei der vorgenommenen vektoriellen Strukturierung problemlos mit entfernt werden. Wie Bild 47 weiterhin entnommen werden kann, ist die Struktur etwas breiter als die vergleichbare Struktur ohne aufgebrauchte Wolframoxidschicht in Bild 36. Die WO_3 -Schicht hat sich am Rand der Linie weiter abgelöst, als dies die darunter liegende FTO-Schicht getan hat. Dies ist in der Ausschnittsvergrößerung im Rechten Teilbild von Bild 47 zu sehen. Das weist darauf hin, dass die Wolframoxidschicht auf die Einwirkung der Laserstrukturierung anders als die FTO-Schicht reagiert. Eine Vermutung, die hier nahe liegt, ist die, dass die WO_3 -Schicht bereits bei niedrigeren Intensitäten des Lasers bearbeitet werden kann. Dies setzt eine höhere Absorption der Laserstrahlung in der WO_3 -Schicht voraus. Ebenso wie bei der Bearbeitung mittels des Nd:YAG-Lasers die Transmission für die FTO-Schicht gemessen wurde und durch eine geringere Transmission der Strahlung, bedingt durch die FTO-Schicht, bei der entsprechenden Wellenlänge des Lasers die notwendige Voraussetzung für eine mögliche Bearbeitung der Schicht gegeben war, kann auch hier vorgegangen werden. Aus diesem Grund wurde mit einem IR-Spektrometer die Transmission der Wolframoxidschicht untersucht. Hierfür wurde eine WO_3 -Schicht auf einem Silizium-Wafer aufgebracht, da die elektromagnetische Strahlung bei der Wellenlänge des CO_2 -Lasers Glassubstrate nicht durchdringen kann. Dies ist dem folgenden Transmissionsdiagramm in von Glas zu entnehmen.

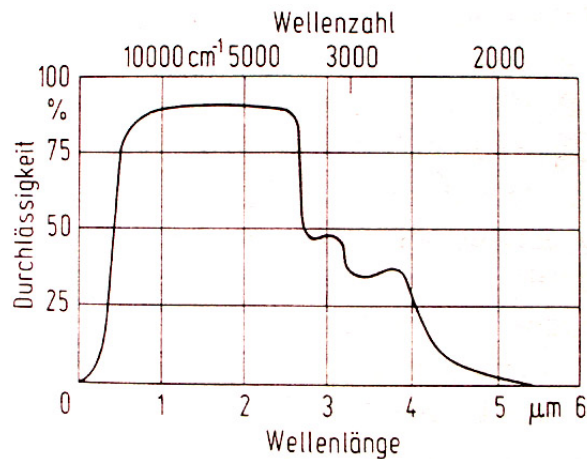


Bild 48: Spektrum von Flachglas (Dicke 1mm) [173].

Bild 48 zeigt das Transmissionsdiagramm eines 1mm dicken Flachglases [173]. Wie deutlich zu erkennen ist, geht die Transmission der Strahlung im IR-Bereich zurück auf Null. Aus diesem Grund musste ein Silizium-Wafer als Träger der Schicht für den vorgenommenen Versuch verwendet werden. Das folgende Bild 49 zeigt die gewonnenen Ergebnisse.

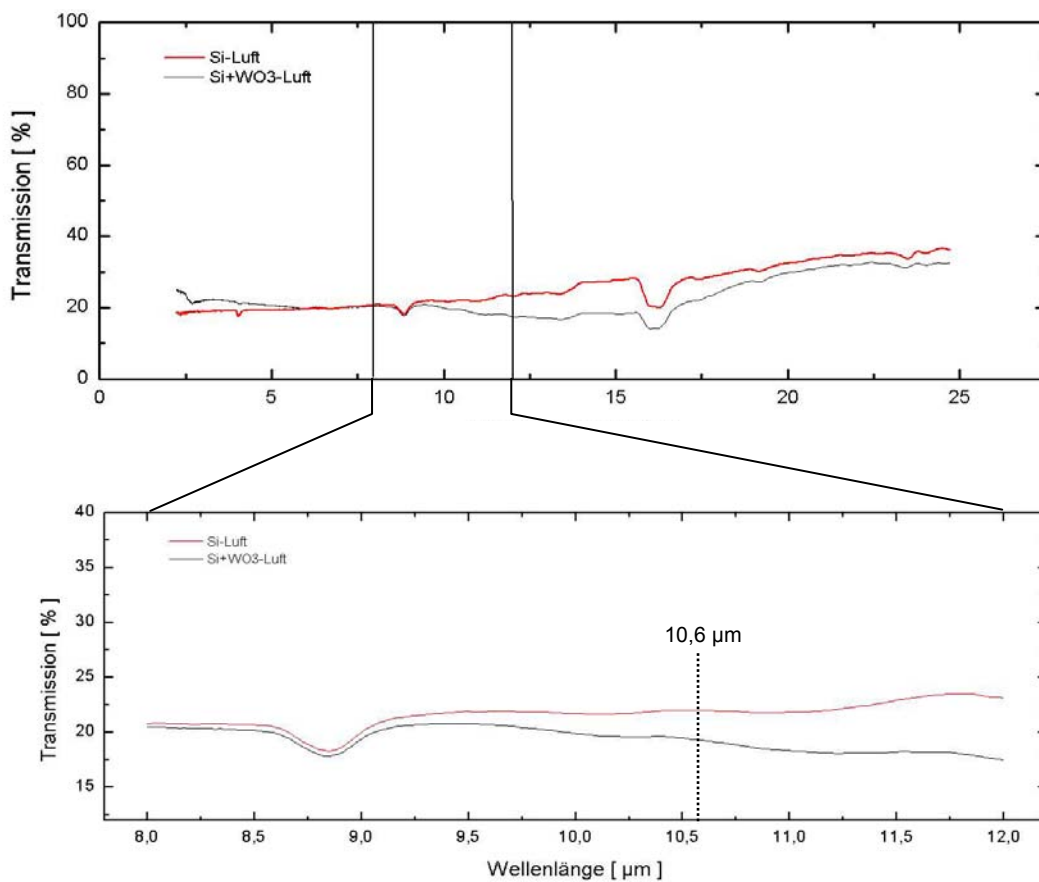


Bild 49: Transmission eines Si-Wafers mit und ohne aufgebrachtener WO_3 -Schicht. Die Absorption des WO_3 bewirkt eine geringere Transmission des beschichteten Wafers.

Aus dem Bild 49 geht hervor, dass die transmittierte Intensität der Strahlung des CO₂-Lasers bei dem unbeschichteten Silizium-Wafer bereits recht gering, jedoch für den vorgenommenen Versuch ausreichend. Im Bereich von 8 µm bis 12 µm, der im unteren Diagramm als Ausschnitt des gesamten aufgenommenen Spektralbereiches dargestellt ist, ist die Transmission klar erkennbar gesunken. Durch Absorption der Strahlung ist eine vorzeitige Ablösung der aufgetragenen Schicht eine mögliche Konsequenz dieser Ergebnisse. Um dies zu prüfen, wurden Untersuchungen mit Wolframoxid-beschichteten K-Glas-Substraten vorgenommen, die mit dem CO₂-Laser bearbeitet wurden. Bei der Strukturierung wurde dabei die Intensität der Laserstrahlung variiert. Im Gegensatz zu den bisher vorgenommenen Strukturierungen, welche ausschließlich vektoriell vorgenommen wurden, wird bei den folgenden Experimenten flächig gearbeitet.

5.1.7.3 Praktische Umsetzung der flächigen Substratstrukturierung

Das flächige Bearbeiten der Oberfläche mit dem Laser geschieht derart, dass der Laserfokus zeilenweise nach und nach den gesamten Bereich einer vorgegebenen Fläche abrastert. Auf diese Weise ist es möglich, eine Fläche bei der Strukturierung zu erfassen. Dies ist in Bild 50 dargestellt.

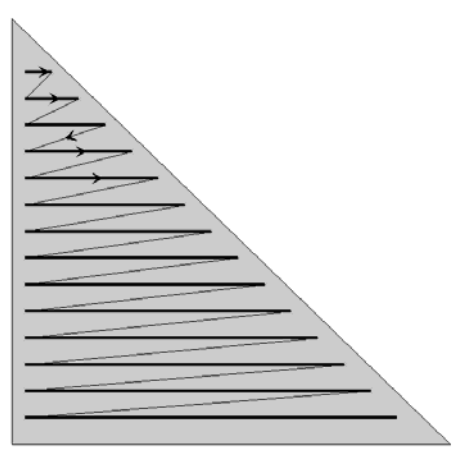


Bild 50: Zeilenweise Abrasterung eines Dreiecks bei der flächigen Strukturierung mit dem CO₂-Laser

In Bild 50 ist als Beispiel für eine Fläche, welche strukturiert werden soll, ein Dreieck gezeigt, mit dem zugehörigen Weg des Laserfokus bei der Strukturierung. Die dick eingezeichneten Linien stellen die Strukturierungswege des Lasers dar. Hier ist der Laser aktiv, während die dünnen Linien die Fahrwege der Laseroptik zum Start der nächsten Strukturierungslinie zeigen. Der Abstand der einzelnen Strukturierungswege ist auf den Laserfokus derart abgestimmt, dass die gesamte Fläche des zu strukturierenden Bereiches erfasst wird. Durch

die hohe Geschwindigkeit der Umlenkoptik mit bis zu $v_{\max} = 1650 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ ist es auf diese Weise auch innerhalb sehr kurzer Zeit möglich, eine größere Fläche zu bearbeiten.

Um nun zu sehen, wie diese Art der Bearbeitung auf die beschichteten Substratgläser wirkt, sind Strukturierungsversuche mit unterschiedlichen Bearbeitungsparametern notwendig. Für die Variation der Intensität der Strahlung wird eine veränderte Schreibgeschwindigkeit bei konstanter Laserleistung gewählt. Wie weiter oben bereits ausgeführt wurde, kann dadurch die Zeit pro Flächeneinheit verändert werden, in der die Strahlung des Lasers auf die Oberfläche des Substrates einwirkt. Bei den vektoriellen Untersuchungen wurde mit einer Laserleistung von 4 W gearbeitet. Die erzielten Ergebnisse haben deutlich gezeigt, dass diese Laserleistung für die Bearbeitung der Substrate ausreichend ist. Bei geeigneter Schreibgeschwindigkeit konnten nicht nur die Funktionsschichten, sondern auch die Oberfläche des darunter liegenden Substratglases bearbeitet werden.

Für den folgenden Versuch sollte nun flächig gearbeitet werden. Hierbei soll untersucht werden, bei welcher Laserintensität die Ablation der Schicht einsetzt. Durch geeignete Wahl der Bearbeitungsparameter sollten die Funktionsschichten in unterschiedlicher Weise bearbeitet werden können. Da die Leistung des Lasers mit 4 W ausreichend ist, um die Funktionsschichten bei entsprechender Strukturierungsgeschwindigkeit vollständig abzulösen, wurde für den folgenden Versuch eine etwas niedrigere Laserleistung gewählt. Durch verschiedene Vorversuche bei geringerer Laserleistung hat sich ein Wert von 2,5 W als geeignet erwiesen, da bei dieser Laserleistung die Oberfläche zwar bearbeitet werden kann, der Energieeintrag aber nicht ausreichend ist um die Oberfläche zu zerstören. Durch die Variation der Schreibgeschwindigkeit des Lasersystems ist es dadurch möglich, genügend Energie in die Funktionsschichten einzustrahlen, um diese bearbeiten zu können. Die Strukturierungsgeschwindigkeit wurde, um einen möglichst großen Bereich unterschiedlicher Laserintensitäten begutachten zu können, zwischen 12 % und 85% der maximal möglichen Strukturierungsgeschwindigkeit variiert. Dies entspricht einer Schreibgeschwindigkeit von $v_{12\%} \cong 200 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bzw. $v_{85\%} \cong 1400 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Bei einer Geschwindigkeit $v_{42\%} = 693 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ konnte die beschriebene zeilenweise Abrasterung der Probenoberfläche bereits deutlich beobachtet werden. In Bild 51 sind REM-Aufnahmen des Substrates, das mit den genannten Parametern bearbeitet wurde, vor und nach der Bearbeitung gezeigt.

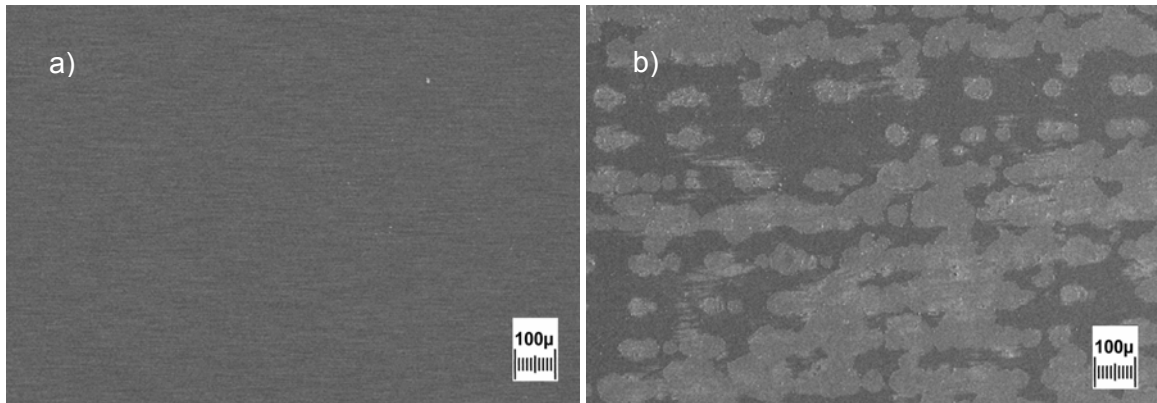


Bild 51: REM-Aufnahme eines WO₃-beschichteten K-Glas-Substrates vor (a) und nach (b) der Laserstrukturierung (Laserleistung: 2,5 W, Strukturierungsgeschwindigkeit: 693 mm/s) der Oberfläche.

Deutlich sind in Bild 51b einzelne Zeilen des Strukturierungsvorganges zu erkennen. Es sind etwa 9 einzelne Zeilen, die einen Abstand von etwa ca. 100 µm - 110 µm haben. Dieser Abstand entspricht sehr genau dem Laserfokus des Gravurlasers, der mit 127 µm angegeben wird (vgl. Kap. 4.2.3). Beim Abrastern der Fläche wird somit der gesamte Bereich der Oberfläche durch die einzelnen Zeilen mit einer geringfügigen Überlappung vom Laser erfasst. Um eine detailliertere Vorstellung der beobachteten Strukturen zu erhalten, wurde eine Vergrößerung von Bild 51b aufgenommen. Diese ist in Bild 52 gezeigt.

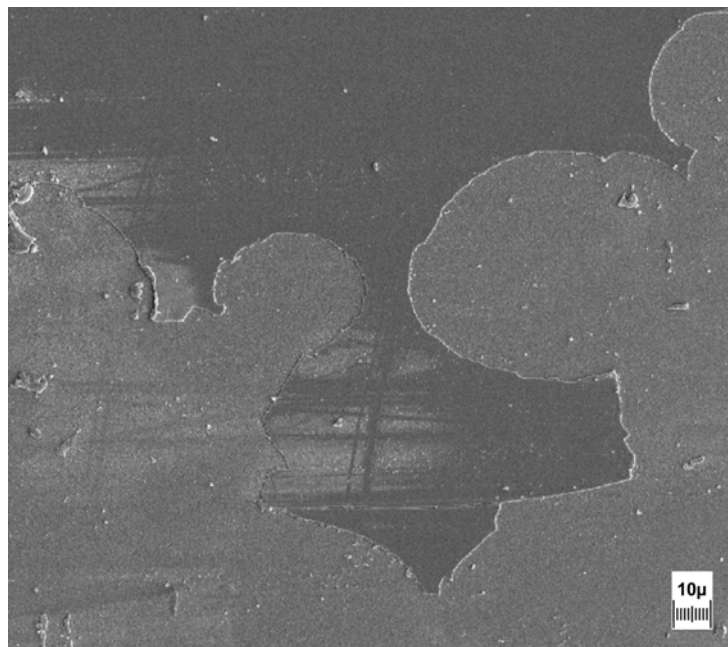


Bild 52: Vergrößerte REM-Aufnahme einer laserstrukturierten Oberfläche eines WO₃-beschichteten K-Glas-Substrates. (Laserleistung: 2,5 W, Strukturierungsgeschwindigkeit: 693 mm/s)

In Bild 52 ist zu sehen, dass bei den gewählten Strukturierungsparametern die Oberfläche des Substrates ungleichmäßig bearbeitet wird. Die Intensität des Lasers ist bei diesen Einstellungen nicht ausreichend, um die Oberfläche gleichmäßig zu strukturieren, bietet allerdings bereits die Möglichkeit einer ersten Bewertung.

Im rechten Teil von Bild 52 ist eine kreisförmige Struktur zu erkennen. Strukturen wie diese sind in Bild 51 noch häufiger zu sehen. Der Durchmesser einer solchen Struktur liegt bei ca. 50 – 60 μm . Der Grund hierfür ist einerseits die Tatsache, dass der Laser gepulst arbeitet und andererseits eine inhomogene Intensitätsverteilung der Laserstrahlung innerhalb des Laserfokus. Im Zentrum ist die Intensität im Vergleich zum Randbereich höher, und dadurch ist auch die Auswirkung auf die Oberfläche des Substrates in dem zentralen Bereich des Fokus intensiver. Bei einer Grenzintensität der Laserstrahlung, bei der man sich in dem vorgenommenen Experiment zweifellos befindet, bewirkt dies eine Zone, bei der gerade genügend Energie auf die Oberfläche eingestrahlt wird, um einen Effekt zu bewirken, wie er in den Abbildungen zu sehen ist. In den Randbereichen des Lasers ist die Energie nicht ausreichend und offensichtlich unter einer Grenze, die eine Bearbeitung des Substrates ermöglicht. Daher ist keine Auswirkung auf der Oberfläche des Substrates erkennbar. Eine weitere Begründung für die Bildung eines Musters, wie es in Bild 51 zu sehen ist, ist die Bewegung des Laserfokuses über die Oberfläche mit gleichförmiger Geschwindigkeit. Dabei werden Bereiche der Oberfläche, die vom Zentrum des Fokus getroffen werden, länger der Einwirkung des Lasers unterzogen, als dies für Bereiche gilt, die nur vom Rand des Fokus gestreift werden. Dies wird klar, wenn man sich den Fokus als Kreis verdeutlicht, wie dies in Bild 53 geschehen ist.

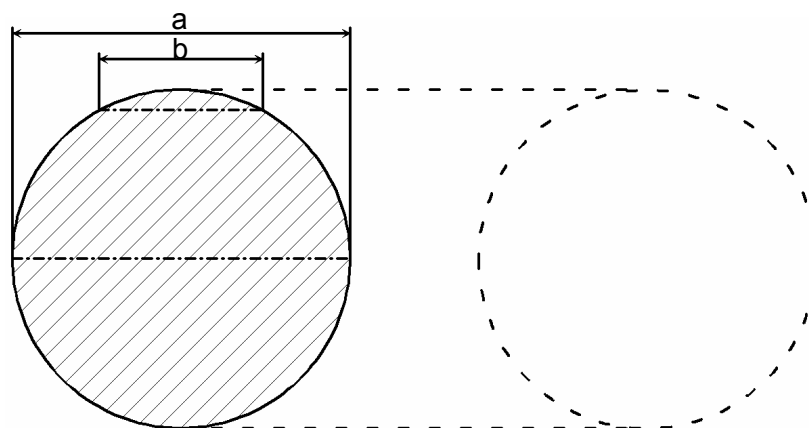


Bild 53: Schemazeichnung des bewegten Laserfokus. Eingezeichnet sind Bereiche mit längerer (a) und kürzerer (b) Einwirkung des Lasers.

Bei der Bewegung des Fokus über die Oberfläche, werden Bereiche auf Höhe des Zentrums (Linie a) des Fokus länger der Einwirkung des Lasers unterzogen als Bereiche, die sich weiter oberhalb oder unterhalb des Zentrums befinden und nur vom Randbereich gestreift

werden (Linie b). Auch dies erklärt, warum einige Teile der Probenoberfläche stärker als andere strukturiert wurden, was zu einem Erscheinungsbild führt, welches genau dem entspricht, wie es im Experiment beobachtet werden kann.

Die verschiedenen Zeilen von Bild 51 entstehen durch Verbinden der Zentren einzelner Kreise bzw. kreisförmigen Strukturen. Die kreisähnlichen Formen lassen vermuten, dass die Einwirkung des Lasers an diesen Stellen länger dauerte als in der unmittelbaren Umgebung. Eine mögliche Erklärung hierfür kann im mechanischen Antrieb der Umlenkoptik liegen. Diese mechanischen Möglichkeiten stoßen durch die Anwendungen in einem Bereich, wie er hier vorliegt, und bei einer Präzision, wie sie durch die vorgenommenen Mikroskop-Aufnahmen überprüft werden kann, sicherlich an ihre Grenzen. Durch eine kurzzeitige Verweildauer - ein kurzes Rucken – beim Bewegen der Umlenkoptik des Lasers und den beschriebenen Gründen für einen verringerten Durchmesser können die beobachteten Strukturen entstehen. Dass derartige mechanische Unzulänglichkeiten nicht ungewöhnlich sind, wird klar, wenn man bedenkt, dass die Umlenkoptik mit Geschwindigkeiten in einem Bereich von $v_{1\%} = 16,5 \frac{mm}{s}$ bis $v_{100\%} = 1650 \frac{mm}{s}$ betrieben werden kann. Bei einem derart großen Einstellbereich sind geringfügige Ungleichmäßigkeiten bei der Festlegung einer bestimmten Geschwindigkeit tolerabel. Bei Berücksichtigung der Maßstäbe in den gezeigten Bildern (Bild 51 u. Bild 52) wird allerdings auch deutlich, dass für die gewünschten Einsatzbereiche, nämlich zum Strukturieren der Funktionsschichten für großflächige elektrochromen Anzeigen, die Bearbeitungsgenauigkeit mit bis zu 1000 dpi (Herstellerangabe, vgl. Kap. 4.2.3), die durch den Einsatz des Lasersystems ermöglicht wird, mehr als ausreichend ist. Die Qualität der Schichtbearbeitung muss dagegen noch optimiert werden.

5.1.7.4 Flächige Strukturierung bei niedrigem Energieeintrag in die Oberfläche – selektiver Abtrag der WO₃-Schicht

Im vorherigen Abschnitt wurde von einem ersten Versuch zur flächigen Entfernung einer Wolframoxidschicht eines beschichteten K-Glassubstrates berichtet. Die verwendeten Parameter ermöglichten eine Bearbeitung, die jedoch ein inhomogenes Erscheinungsbild der bearbeiteten Oberfläche lieferten. Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Variation der Intensität der eingestrahlten Laserleistung auf die Oberfläche hat, wurde bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und gleichbleibender Laserleistung gearbeitet. Die gewonnenen Ergebnisse sollen im Folgenden gezeigt werden.

Zu erwarten ist, dass bei hohen Strukturierungsgeschwindigkeiten die Oberfläche des Substrates weniger starke Spuren einer Bearbeitung aufweisen wird als bei niedrigeren Geschwindigkeiten. Der Grund hierfür liegt in den geringeren Energiemengen die pro Flächeneinheit in die Oberfläche eingetragen werden, da bei höheren Geschwindigkeiten der Laserstrahl pro Zeiteinheit größere Flächen überstreicht und somit die gleiche Energie auf eine größere Fläche verteilt. Der erste Strukturierungsversuch wurde mit $P_{5\%} = 2,5 \text{ W}$ Laser-

leistung und einer Strukturierungsgeschwindigkeit von $v_{85\%} \cong 1400 \frac{mm}{s}$ vorgenommen. Im folgenden Bild 54 ist die Mikroskop-Aufnahme der Oberfläche zu sehen.

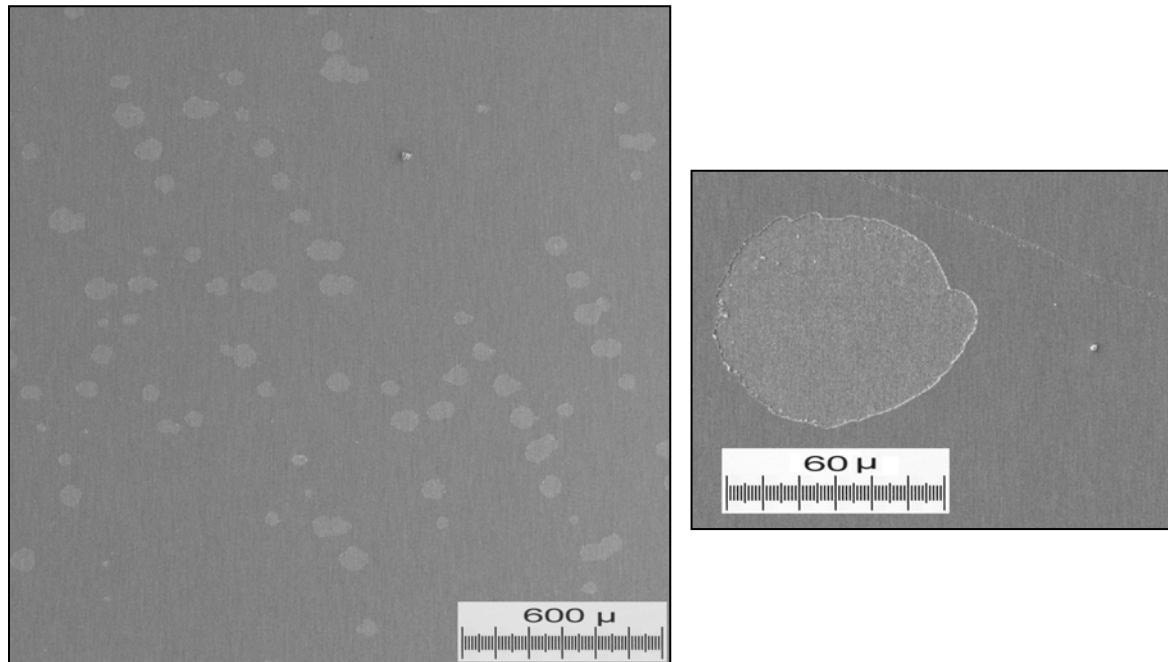


Bild 54: REM-Aufnahme der Oberfläche eines mit $P = 2,5 \text{ W}$, $v = 1400 \text{ mm/s}$ strukturierten, WO_3 -beschichteten K-Glas-Substrates. Rechts ist eine Vergrößerung der Strukturen zu dargestellt.

Wie man im Bild 54 deutlich erkennen kann, hat der Bearbeitungsschritt auf der Oberfläche einzelne, kleinere Bereiche hinterlassen, wo die Wolframoxidschicht Einwirkungen des Lasers zeigt. Diese kleinen kreisförmigen Bereiche befinden sich in regelmäßigen Abständen, etwa alle $350 \mu\text{m}$. Der Bildausschnitt rechts zeigt eine der kreisförmigen Strukturen in einer höheren Auflösung. Neben den REM-Aufnahmen wurde weiterhin eine EDX-Messung an der bearbeiteten Oberfläche durchgeführt. Zu erwarten ist, dass aufgrund der sehr geringen Veränderung der Oberfläche die gleichen Elemente (bei etwas geringerer Quantität) nachgewiesen werden. Das folgende Bild 55 zeigt die gewonnenen Ergebnisse.

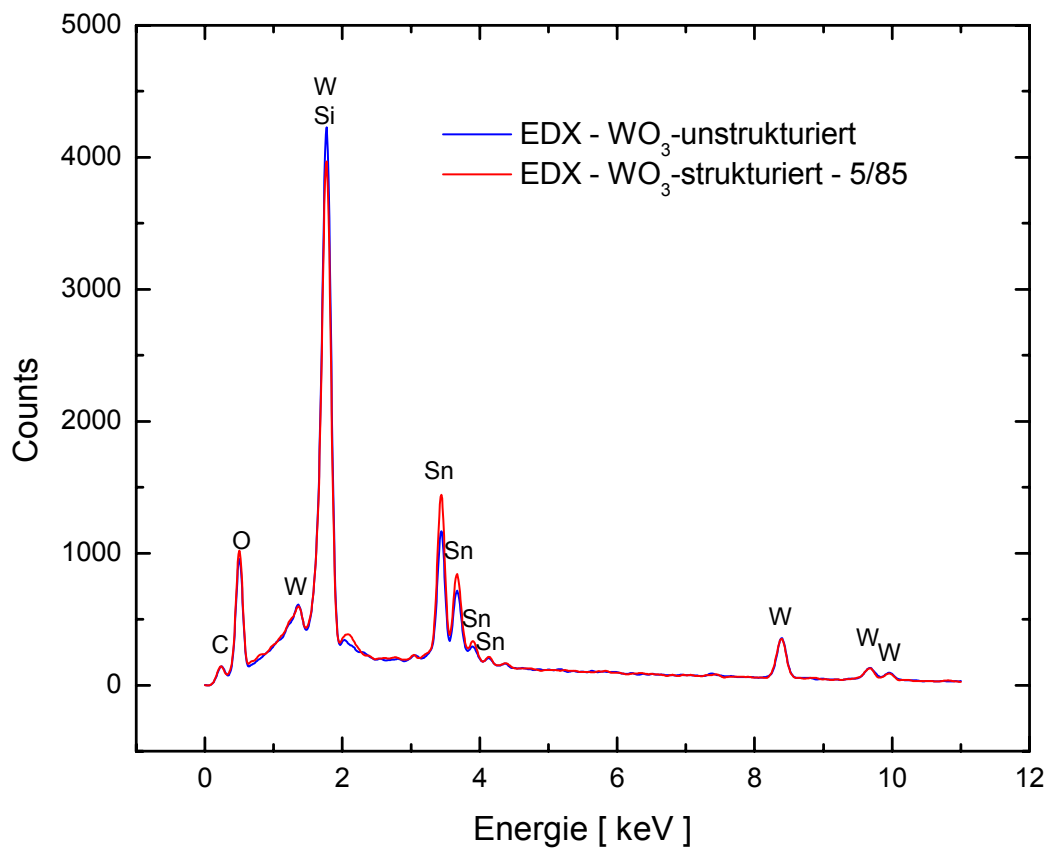


Bild 55: EDX-Diagramm der strukturierten und der unstrukturierten Oberfläche. Für die Strukturierung wurde mit 5% der Maximalleistung ($P_{\max} = 50 \text{ W}$) und mit 85% der Maximalgeschwindigkeit gearbeitet ($v_{\max} = 1650 \text{ mm/s}$). Anregungsenergie bei der EDX-Messung: 15 keV.

Die EDX-Messung in Bild 55 wurde auf einer Fläche von etwa $5 \times 5 \text{ cm}^2$ durchgeführt, um Messfehler, bedingt durch kleine Fehlstellen, zu denen auch die gerade angesprochenen Strukturen zu zählen sind, zu vermeiden. Wie in Bild 55 deutlich zu sehen ist, werden die Erwartungen durch die Messung sehr gut bestätigt. Die beiden Kurven liegen fast deckungsgleich übereinander. Dies bedeutet, dass die gleichen Elemente vorhanden sind. Da die strukturierte Probe allerdings bereits eine geringe Einwirkung des Lasers an der Oberfläche gezeigt hat, sind auch bei den beiden Diagrammen geringe Unterschiede zu beobachten. Die größten Abweichungen sind im Bereich zwischen ca. 3 keV und 5 keV zu sehen. Aus diesem Grund zeigt Bild 56 diesen Ausschnitt etwas detaillierter.

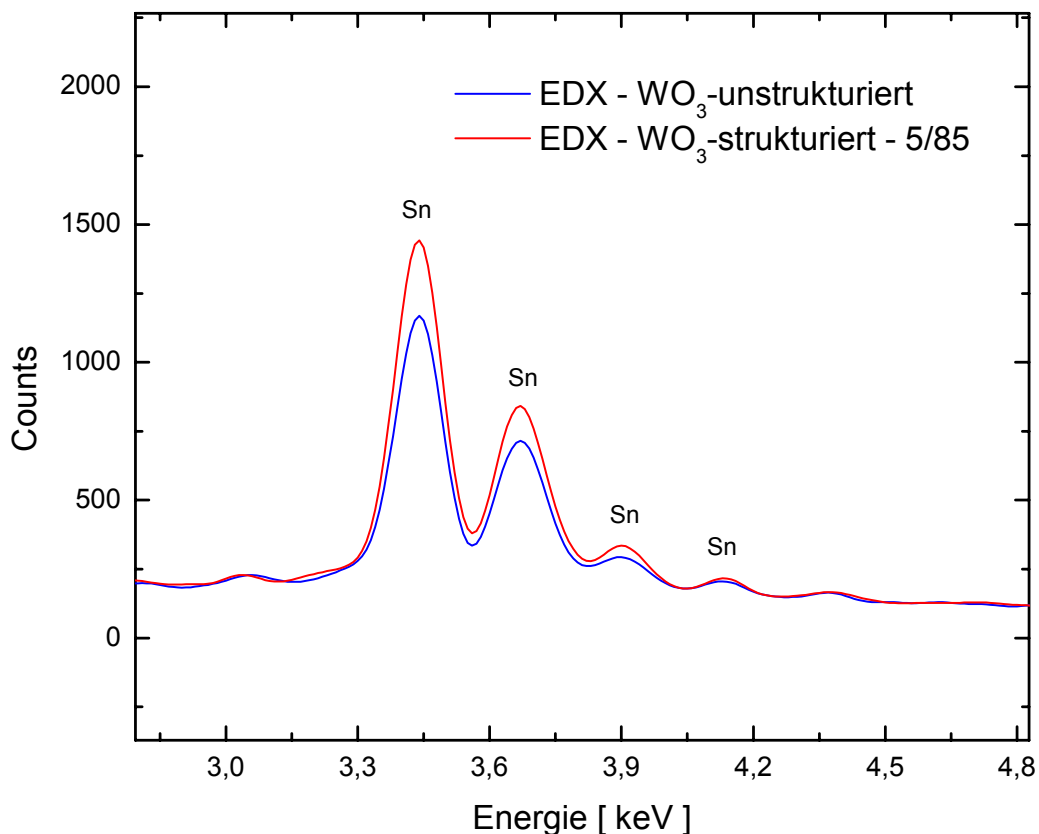


Bild 56: EDX-Diagramm-Ausschnitt der strukturierten und der unstrukturierten Oberfläche. Anregungsenergie bei der EDX-Messung: 15 keV.

Die blaue Linie in Bild 56 zeigt die Messung der unstrukturierten Probe. Diese ist derart aufgebaut, dass auf dem Substratglas zunächst die FTO-Schicht zu finden ist und sich darauf die WO_3 -Schicht befindet. Bei der EDX-Messung wird die Oberfläche mit einer geringen Eindringtiefe abgetastet. Durch die sehr dünne Wolframoxidschicht (ca. 200 nm) kann die darunter liegende FTO-Schicht durch den Detektor bereits bei der unstrukturierten Probe registriert werden. Dies wird durch die blau gezeichneten Peaks des Zinn (Sn) deutlich. Dadurch, dass die Oberfläche durch die Strukturierung mit dem Laser geringe Anzeichen einer Veränderung zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass Teile des Wolframoxides abgetragen werden konnten. Erstaunlich ist allerdings, dass die darunter liegende FTO-Schicht offenbar nicht mitentfernt wurde, wodurch das FTO weiter an die Oberfläche des Substrates gelangt und die Zählraten der Sn-Peaks höher werden müssen. Genau diese Beobachtung kann in Bild 56 gemacht werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass geringe Mengen der Wolframoxidschicht abgetragen werden konnten. Dass allerdings nur sehr wenig entfernt werden konnte, zeigt ein anderer Teil der Grafik, nämlich der Peak bei ca. 8,4 keV. Dieser hat seine Ursache ausschließlich durch das Wolfram in der obersten Schicht des Substrates. Bild 57 zeigt diesen Peak in einer vergrößerten Darstellung.

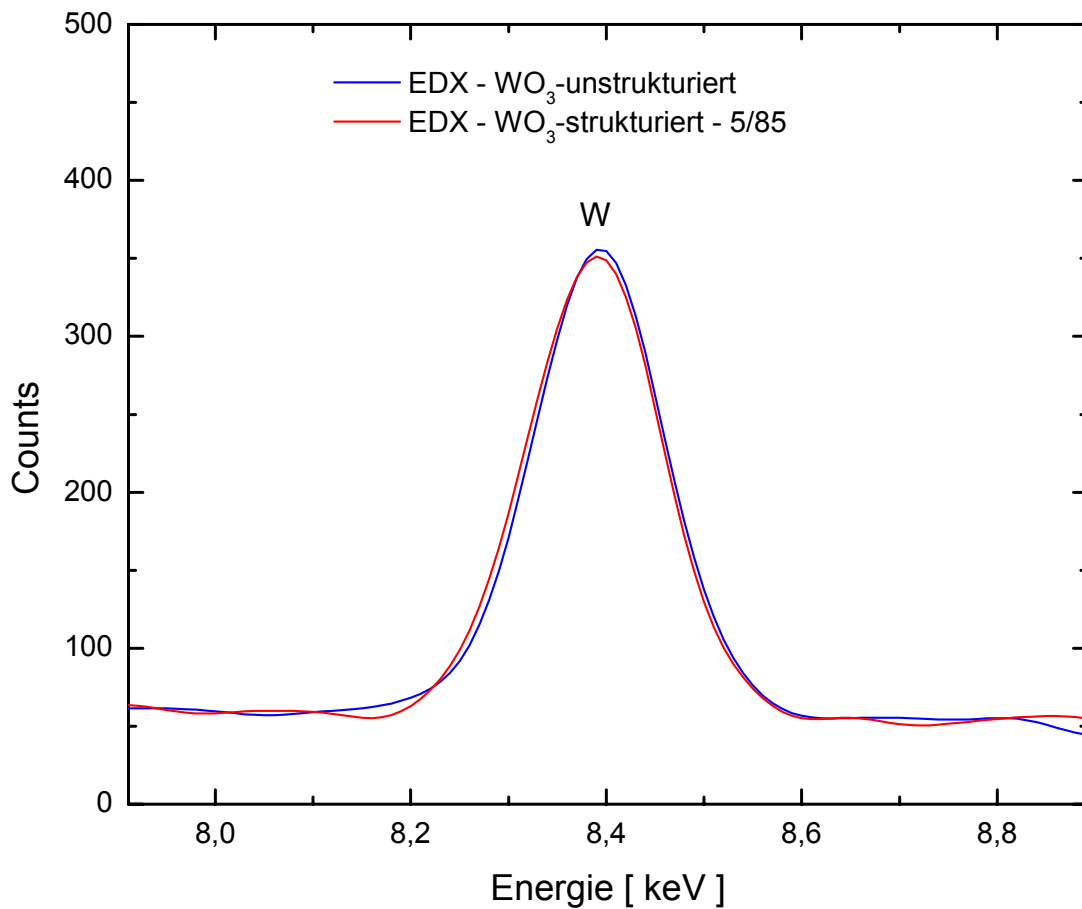


Bild 57: EDX-Diagramm-Ausschnitt der strukturierten und der unstrukturierten Oberfläche. Anregungsenergie bei der EDX-Messung: 15 keV.

Wie Bild 57 deutlich zu erkennen ist, ist der Peak sowohl bei der strukturierten wie auch bei der unstrukturierten Probe stark ausgeprägt. Die Wolframoxidschicht kann bei den hier verwendeten Parametern nicht nennenswert bearbeitet werden, was sich bei höheren Intensitäten, wie man bereits im letzten Abschnitt beobachten konnte, deutlich ändert. In den dort gemachten Experimenten war die, pro Flächeneinheit auf die Oberfläche eingestrahlte Energie durch die geringere Strukturierungsgeschwindigkeit, höher. Bild 51 und Bild 52 zeigen eindeutig eine größere Wirkung der Laserstrahlung auf die Oberfläche des Substrates. Bei weiterer Verringerung der Strukturierungsgeschwindigkeit sollte sich daher eine noch höhere Abtragsrate des Materials an der Oberfläche zeigen.

Das bisher dargestellte legt den Gedanken nahe, durch unterschiedliches Absorptionsverhalten der einzelnen Funktionsschichten auf dem Glassubstrat könnte eine selektive Entfernung einzelner Schichten möglich sein. Die strukturierten Bereiche, die in den bisher gezeigten REM-Aufnahmen zu sehen waren, zeigten alle eine sehr homogene Oberfläche, die mit der

der unstrukturierten Bereiche näherungsweise vergleichbar ist. Diese Eigenschaft ist für das weitere Vorgehen, bzw. für die Herstellung optisch anspruchsvoller elektrochromer Anzeigeelemente, eine sehr gute Voraussetzung. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie sich die Beschaffenheit der Oberfläche mit zunehmendem Energieeintrag in die Oberfläche durch den Laser verändert.

5.1.7.5 Flächige Strukturierung bei höherem Energieeintrag in die Oberfläche

Bisher wurde bei Strukturierungsgeschwindigkeiten des Lasersystems gearbeitet, die offensichtlich einen zu kleinen Energieeintrag in die Oberfläche des Substrates bewirken, um die gesamte Oberfläche homogen zu bearbeiten. Einzelne Bereiche der gezeigten Abbildungen in den letzten Kapiteln (Kap. 5.1.7.3 und 5.1.7.4) zeigten deutliche Spuren der Einwirkung durch den Laser. Diese Bereiche sind allerdings immer noch durch Abschnitte unterbrochen, die keine Veränderung zum unstrukturierten Substrat zeigen. Die Beobachtungen, die bei den bisher vorgestellten Messungen gemacht werden konnten zeigen, dass durch geringere Strukturierungsgeschwindigkeiten die strukturierten Bereiche der Oberfläche größer werden und zusammenhängende Flächen bilden (vgl. Bild 51 rechts). Um zu sehen wie sich die Oberfläche des Substrats aus Kap. 5.1.7.3, welches mit einem höherem Energieeintrag in die Oberfläche bearbeitet wurde verändert, wurde neben den bereits gezeigten Mikroskopaufnahmen (vgl. Bild 51 und Bild 52) eine weitere EDX-Untersuchung vorgenommen. Das Ergebnis ist in den folgenden Diagrammen in Bild 58 und Bild 59 dargestellt.

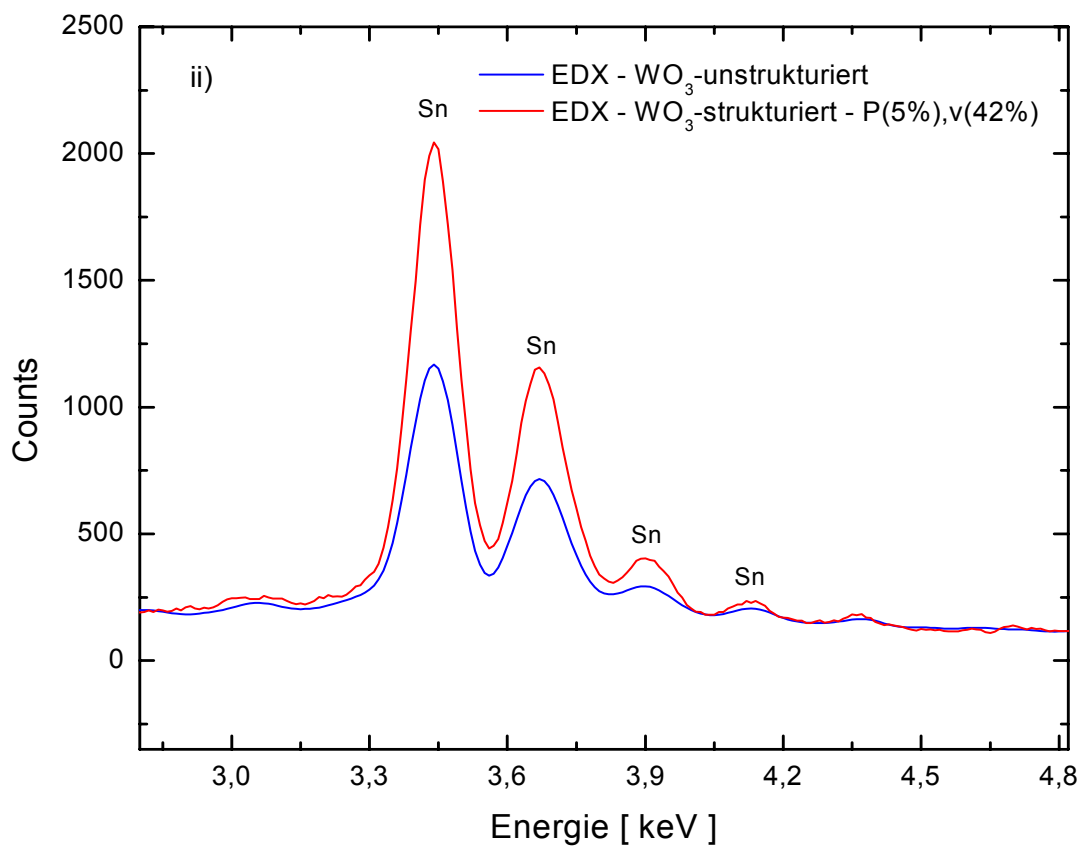
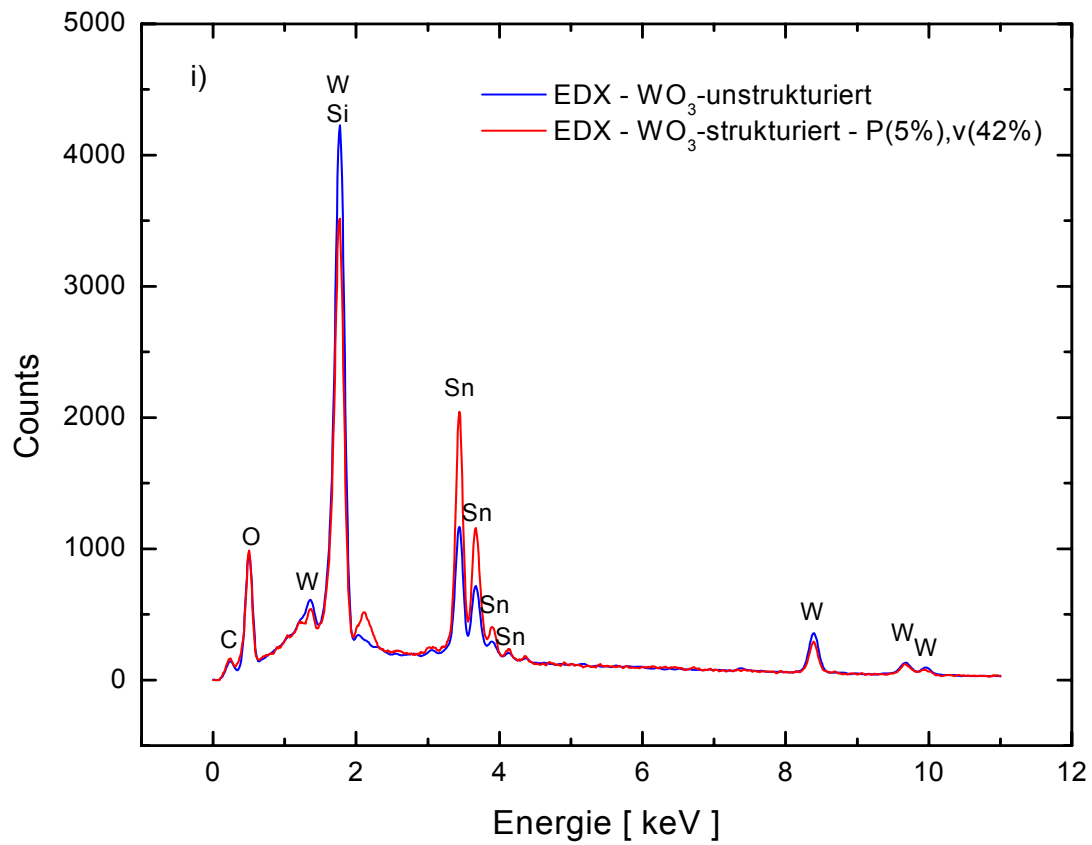


Bild 58: EDX-Diagramm der strukturierten Oberfläche mit P = 5 % und v = 42 % (i). Das Diagramm ii) zeigt einen Ausschnitt von i) in vergrößerter Darstellung. Anregungsenergie bei der EDX-Messung: 15 keV.

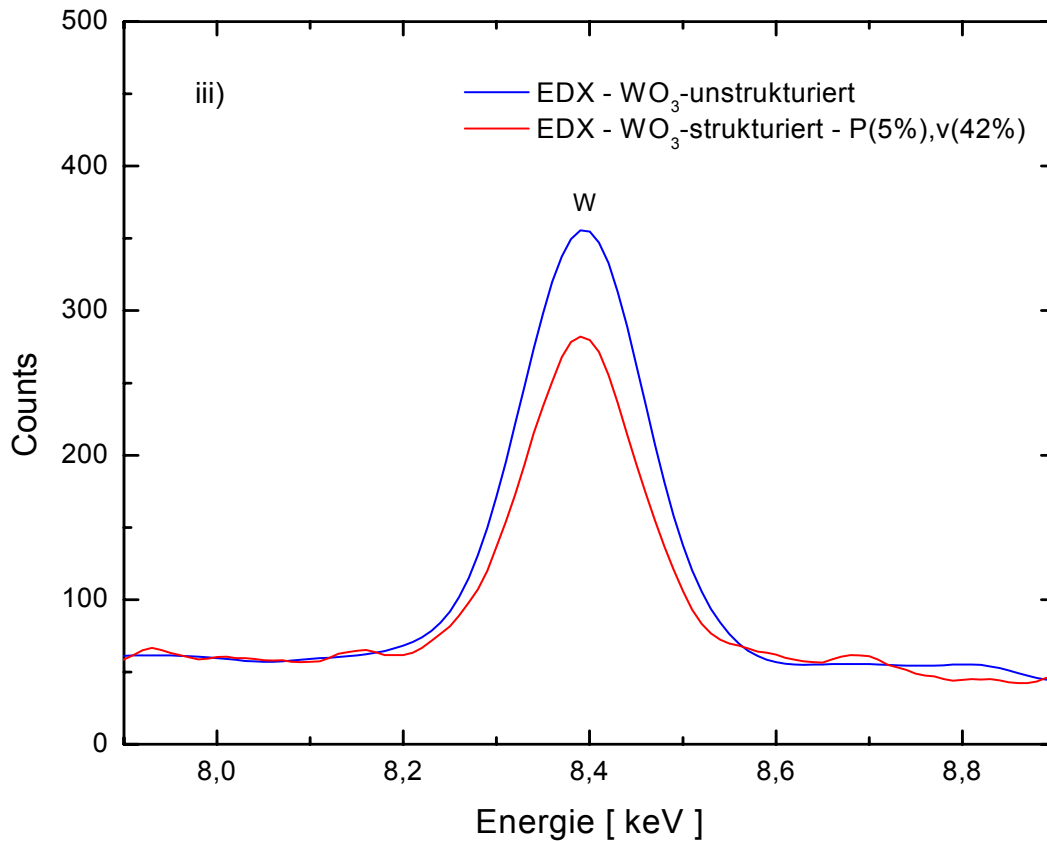


Bild 59: EDX-Diagramm der strukturierten Oberfläche mit P = 5 % und v = 42 % (i). Das Diagramm zeigt einen Ausschnitt von Diagramm i) in Bild 58 in vergrößerter Darstellung.

Die Messung konnte bestätigen, dass sich durch den größeren Abtrag an Material weniger Wolfram nachweisen lässt, wie in Bild 59 deutlich wird. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten.

Einerseits können durch die höhere Energieeinstrahlung auf die Oberfläche die Wolframoxidschicht und die darunter liegende FTO-Schicht gemeinsam entfernt werden. Dies wäre eine naheliegende Vermutung, da die Wellenlänge des verwendeten CO₂-Lasers (10,6 µm) wesentlich größer ist als die Dicke der beiden Beschichtungen (ca. 200 – 250 nm). Durch eine Bearbeitung der Oberfläche mit dem Laser würden beide Schichten gleichzeitig entfernt werden. Sowohl der Wolfram-Peak als auch die Zinn-Peaks im EDX-Diagramm sollten daraufhin kleiner werden. Bei entsprechend hoher Energie könnten beide Beschichtungen entfernt sein, und man sollte das typische EDX-Spektrum einer unbeschichteten Glasoberfläche erhalten.

Weiterhin kommt in Betracht, dass durch die Bearbeitung der Oberfläche mit zunehmendem Energieeintrag die Wolframschicht zuerst entfernt wird, wodurch die darunter liegende FTO-Schicht frei gelegt würde. Das EDX-Spektrum im letzten Kapitel (Bild 56) ließ dies bereits vermuten. Die höheren Zählraten der Sn-Peaks in Bild 56 sprechen dafür, dass die FTO-Schicht nicht gleichzeitig mit der Wolframoxidschicht abgetragen wird. Dies wird durch Bild

58 nochmals bestätigt. Bei weiterer Verringerung der Strukturierungsgeschwindigkeit (bei konstanter Laserleistung) sollte dann eine Entfernung der FTO-Schicht zusammen mit der Wolframoxid-Schicht erfolgen mit dem Ergebnis, dass die Glasoberfläche des Substrates freigelegt wird, was bereits bei der vektoriellen Strukturierungsmethode (vgl. Kap. 5.1.5) erfolgreich gezeigt werden konnte. Mit diesem Verfahren ist eine elegante Variante zur Strukturierung elektrochromer Funktionsschichten gefunden, die sowohl die vektorielle wie auch eine selektive, flächige Bearbeitung der Schichten ermöglicht.

Die folgenden REM-Aufnahmen wurden bei einem Substrat angefertigt, das durch Verwendung unterschiedlicher Strukturierungsparameter an mehreren Stellen bearbeitet wurde. Das folgende Bild 60 enthält sechs Teilabbildungen (i,ii,...,vi). Die Laserleistung beträgt für alle Teilabbildungen $P_{5\%} = 2,5 \text{ W}$, während die Strukturierungsgeschwindigkeit der Umlenkoptik gemäß der folgenden Tabelle variiert wurde:

Tabelle 5: Strukturierungsgeschwindigkeit, bei der die Proben (Bild 60) bearbeitet wurden.

Teilabbildung	Strukturierungsgeschwindigkeit
i)	unstrukturiert
ii)	$v_{85\%} = 1402,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$
iii)	$v_{42\%} = 693 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$
iv)	$v_{27\%} = 445,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$
v)	$v_{18\%} = 297 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$
vi)	$v_{12\%} = 198 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$

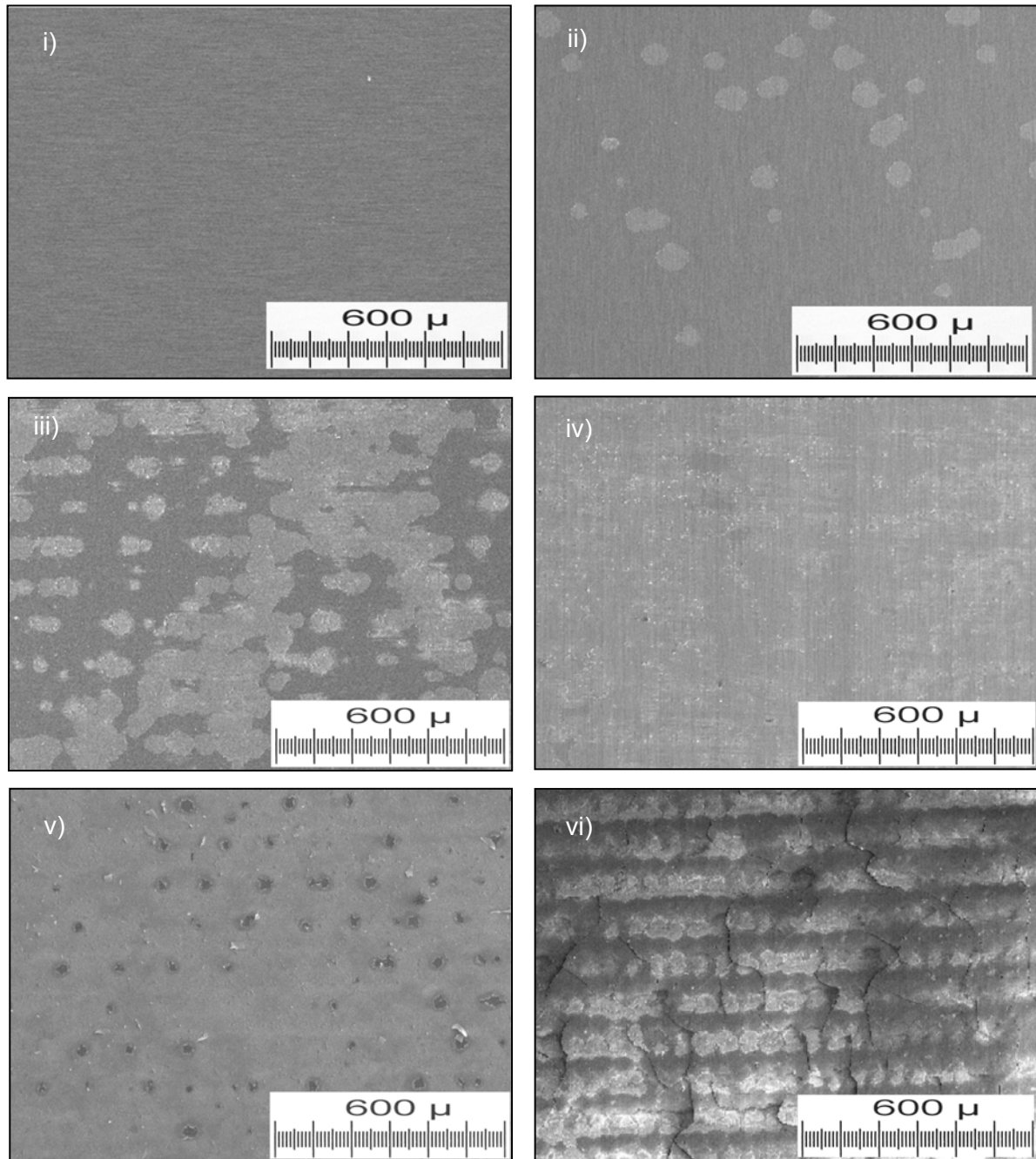


Bild 60: Oberfläche eines WO_3 -Beschichteten K-Glas-Substrates nach der Strukturierung unter Verwendung unterschiedlicher Strukturierungsgeschwindigkeiten, i) unstrukturiert, ii) $v_{85\%} = 1402,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, iii) $v_{42\%} = 693 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, iv) $v_{27\%} = 445,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, v) $v_{18\%} = 297 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, vi) $v_{12\%} = 198 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bei konstanter Laserleistung $P_{5\%} = 2,5 \text{ W}$.

In Bild 60 ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmender Strukturierungsgeschwindigkeit die Auswirkung auf die Oberfläche zunimmt. Zunächst wächst der Anteil der veränderten Oberfläche (in Bild 60 i) bis iii)), bis bei einer Strukturierungsgeschwindigkeit von $v_{27\%} = 445,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ die gesamte Oberfläche erfasst wird (Bild 60 iv). Hierbei ergibt sich eine recht homogene Oberfläche. Bei weiterer Verringerung der Geschwindigkeit dringt der Laser

tiefer in die Oberfläche des Substrates ein, wodurch eine raue Beschaffenheit der Oberfläche erzeugt wird wie es in Bild 60 v) und vi) zu sehen ist. In Teilabbildung v) ist zu erkennen, dass die Homogenität der Oberflächenstruktur vollständig verloren geht. Die einzelnen Zeilen des Strukturierungsvorganges, die in Teilabbildung iv) kaum mehr zu erkennen waren, werden wieder deutlich sichtbar. Bei weiterer Reduzierung der Strukturierungsgeschwindigkeit zeigt sich, dass die Oberfläche keine homogene Struktur mehr ausweist. Man erhält immer mehr Unregelmäßigkeiten, die bewirken, dass auch für das bloße Auge die Transparenz des Substratglases verloren geht und das Substrat diffus wird. Das folgende Bild 61 zeigt Vergrößerungen der gezeigten Abbildungen in Bild 60, auf denen einige Details noch klarer zu erkennen sind.

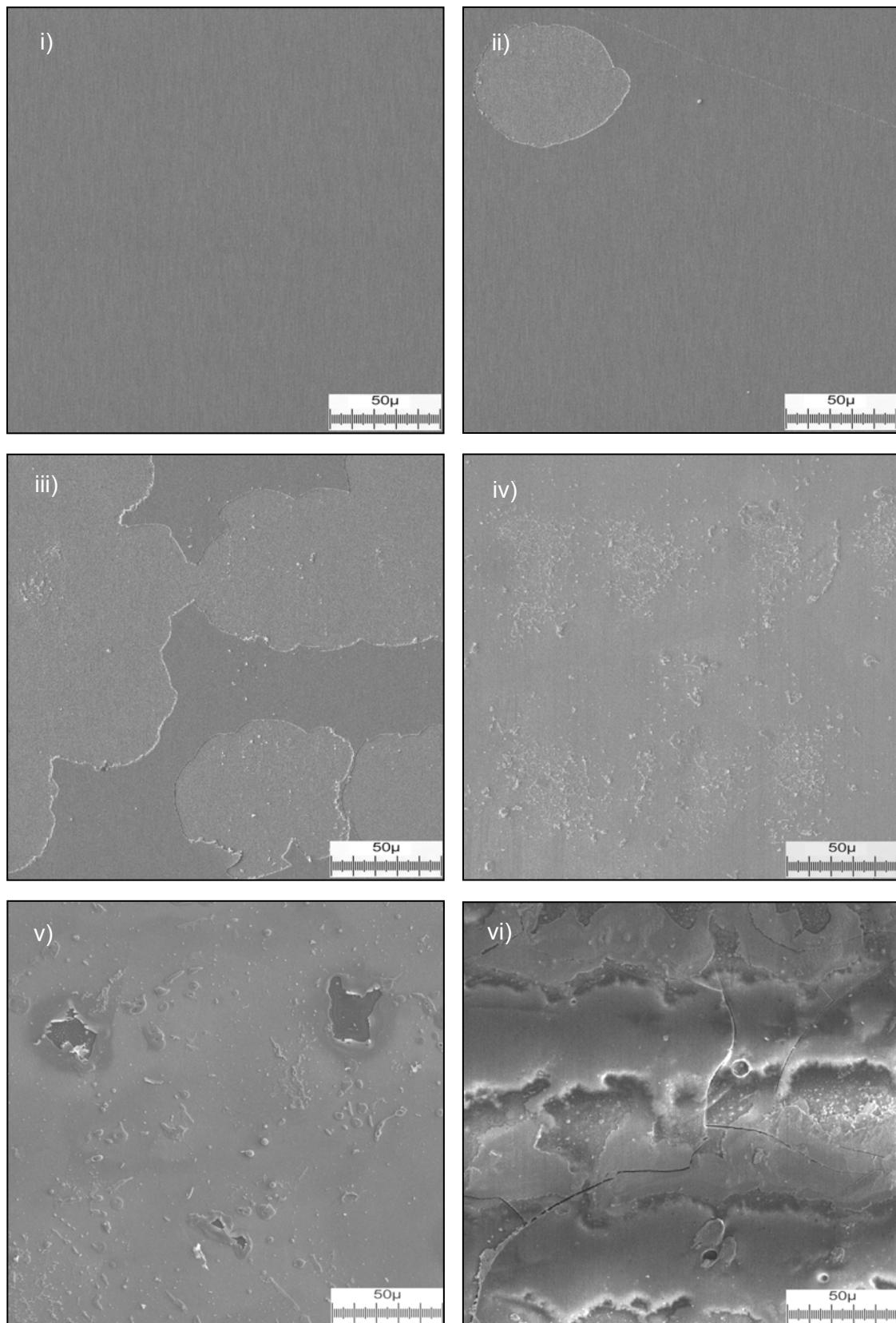


Bild 61: REM-Bilder der Oberfläche eines WO_3 -beschichteten K-Glas-Substrates aus Bild 61 nach der Strukturierung unter Verwendung unterschiedlicher Strukturierungsparameter in vergrößerter Darstellung (Anregungsenergie: 10 keV, Strukturierungsgeschwindigkeiten, i) unstrukturiert, ii) $V_{85\%} = 1402,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, iii) $V_{42\%} = 693 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, iv) $V_{27\%} = 445,5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, v) $V_{18\%} = 297 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, vi) $V_{12\%} = 198 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ bei konstanter Laserleistung $P_{5\%} = 2,5 \text{ W}$).

Das Bild 61 bestätigt die bereits beschriebene Oberflächenbeschaffenheit nach den jeweiligen Strukturierungsvorgängen ebenfalls. Die Ergebnisse der an den hier gezeigten Oberflächen durchgeführten EDX-Untersuchungen zeigen, wie sich die Oberfläche der strukturierten Bereiche des Substrates durch die Bearbeitung verändert hat. Hierfür ist ein Vergleich der EDX-Spektren des unstrukturierten Substrates (Bild 61 i)) mit dem der strukturierten Oberfläche des vierten Bildes (iv) sinnvoll. Die REM-Aufnahmen lassen bereits vermuten, dass bei dem Substrat in Bild 61 iv) die aufgetragene Wolframoxidschicht entfernt werden konnte, ohne die darunter liegende FTO-Schicht des K-Glas-Substrates zu beschädigen. Um Gewissheit zu erlangen wurden EDX-Untersuchungen vorgenommen. Die Ergebnisse sind im folgenden Bild 62 zu sehen.

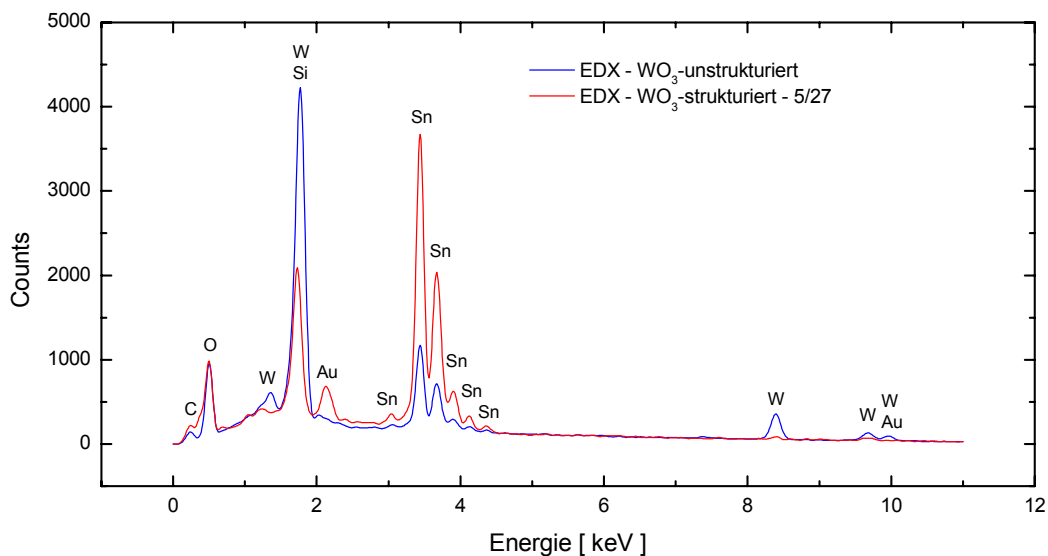


Bild 62: EDX-Messung an einem strukturierten, WO₃-beschichteten K-Glas-Substrat (Strukturierungsparameter: 5% der Maximalleistung, 27% der Maximalgeschwindigkeit - Bild 61 iv)). Zum Vergleich ist die EDX-Messung des unstrukturierten Substrates mit eingezeichnet. Anregungsenergie bei der EDX-Messung: 15 keV.

Das EDX-Spektrum zeigt einerseits, dass der Nachweis von Wolfram im Vergleich zur WO₃-beschichteten Probenoberfläche nicht mehr möglich ist und andererseits, dass die Peaks des Zinns deutlich stärker ausgeprägt sind, da die FTO-Schicht direkt an der Oberfläche zu finden ist und nicht durch die Wolframoxidschicht hindurch nachgewiesen wird. Bild 62 bestätigt also die Selektivität der Schichtbearbeitung sehr eindrucksvoll. Die beiden folgenden Diagramme zeigen die wesentlichen Ausschnitte des Spektrums in vergrößerter Darstellung.

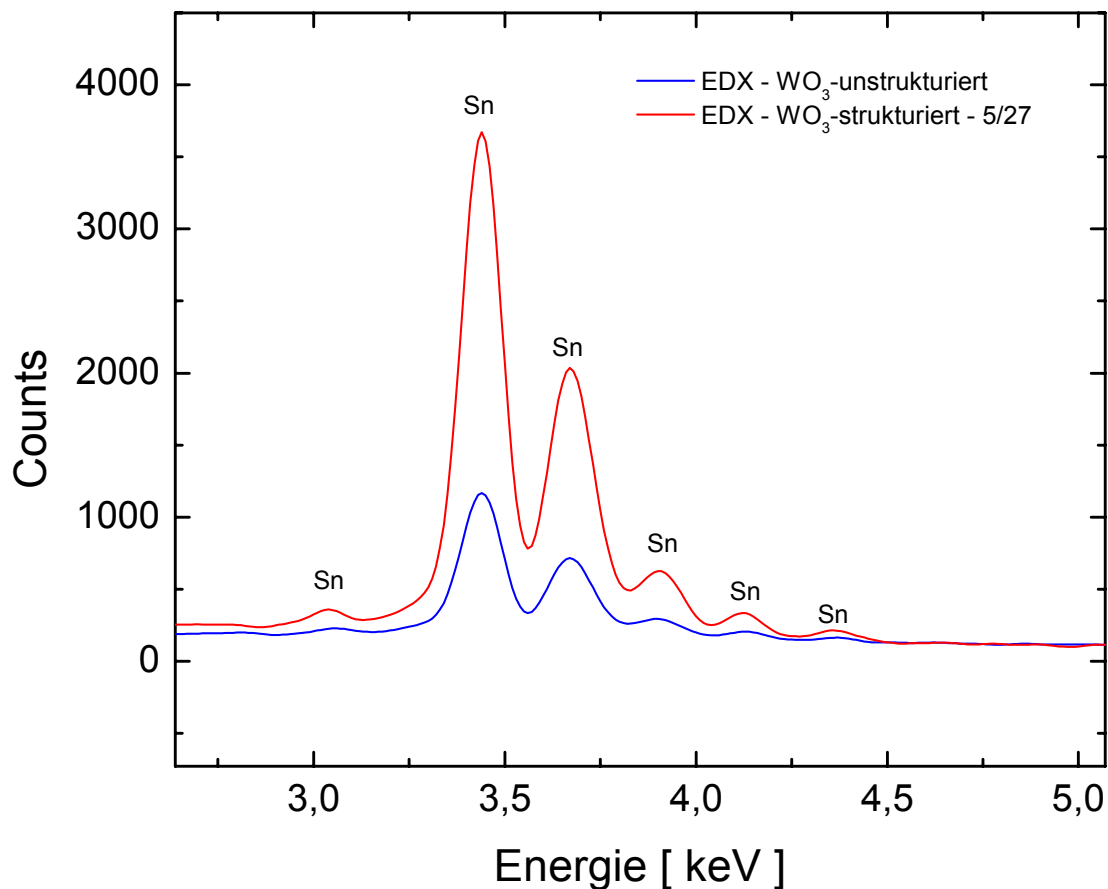


Bild 63: Ausschnitt der EDX-Messung aus Bild 62 zwischen 2,3 keV und 5,1 keV an einem strukturierten, WO₃-beschichteten K-Glas-Substrat. Die Strukturierung wurde mit 5% der Maximalleistung (50 W) und 27 % der maximalen Strukturierungsgeschwindigkeit des Lasersystems (1650 mm/s) durchgeführt (Bild 61 iv)). Zum Vergleich ist die EDX-Messung des unstrukturierten Substrates mit eingezeichnet (blau).

Im Bild 63 ist der Bereich zwischen 2,3 keV und 5,1 keV des Spektrums zu sehen. In diesem Bereich sind die Peaks des Zinns (Sn) dargestellt. Die blau eingezeichnete Linie zeigt eine Zählrate beim Hauptpeak (~ 3,5 keV) von 1168 Counts. Nach der Strukturierung erhält man allerdings deutlich stärker ausgeprägte Signale. Die rote Linie zeigt eine Zählrate von 3670 Counts. Dies entspricht gegenüber dem Ausgangswert einem Faktor von 3,14. Ähnlich verhalten sich die Zählraten der folgenden Sn-Peaks. Dies bestätigt die These, dass die FTO-Schicht bei der Strukturierung nicht abgetragen wurde, sondern ausschließlich die Wolframoxid-Schicht selektiv entfernt wurde. Das folgende Bild 64 zeigt den Ausschnitt der EDX-Messung aus Bild 62 bei 8,4 keV.

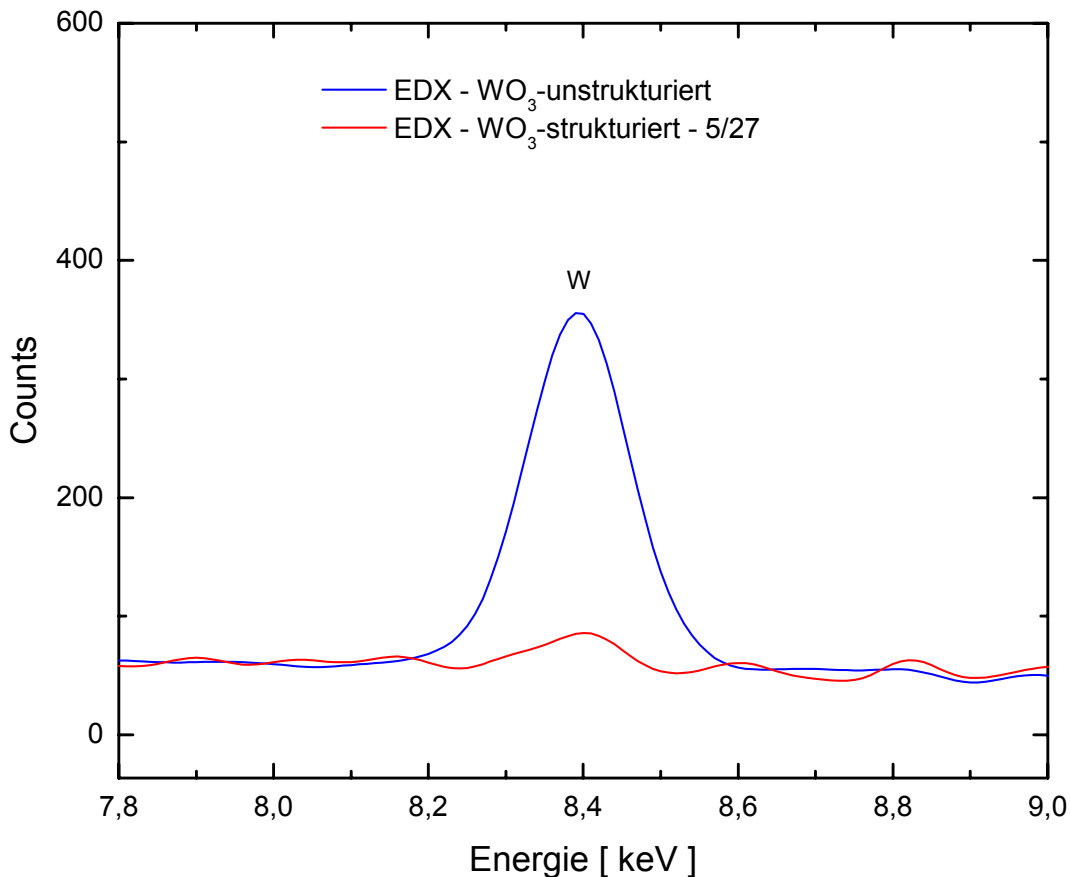


Bild 64: Ausschnitt der EDX-Messung aus Bild 62 zwischen 7,8 keV und 9 keV an einem strukturierten, WO₃-beschichteten K-Glas-Substrat. Die Strukturierung wurde mit 5% der Maximalleistung (50 W) und 27 % der maximalen Strukturierungsgeschwindigkeit des Lasersystems (1650 mm/s) durchgeführt (Bild 61 iv)). Zum Vergleich ist die EDX-Messung des unstrukturierten Substrates mit eingezeichnet (blau).

Eine Betrachtung von Bild 64 bestätigt den selektiven Abtrag der Wolframoxidschicht. Während das Maximum der Zählrate beim unstrukturierten Substrat bei 355 Counts liegt, kann man im strukturierten Bereich nur noch 86 Counts zählen. Dabei ist ein Untergrund von durchschnittlich 60 Counts zu berücksichtigen. Um quantitativ eine Aussage über den Rest der verbleibenden Wolframoxidschicht machen zu können, ist ein Vergleich der Flächen der beiden Peaks nach Abzug des Grundrauschens sinnvoll. Dies ist allerdings nur beim Wolfram möglich und nicht bei den Zinn-Peaks, da sich das Wolfram als oberste Deckschicht auf dem Substrat befindet, wogegen die FTO-Schicht unter der dünnen Wolframoxidschicht liegt, was dazu führt, dass Countraten nicht zwangsläufig miteinander vergleichbar sind. Nach Integration der beiden Messungen in einem Bereich von 8,2 keV bis 8,6 keV, ergibt sich ein Verhältnis von 49,7 : 3,1. Dies entspricht einer Entfernung des Wolframs bzw. der Wolframoxid-Schicht von (94±2) %. Durch dieses Experiment ist es gelungen, eindeutig zu zeigen, dass die selektive Abtragung einer flächigen, homogen aufgetragenen Wolframoxidschicht mittels des verwendeten CO₂-Lasers nahezu quantitativ möglich ist. Wie weiterhin in Bild 60-iv) bzw. Bild 61-iv) zu erkennen ist, sind trotz dieses sehr guten Ergebnisses immer

noch sehr schwache Zeilen der Strukturierung zu erkennen. Kleine Reste der Wolframoxidschicht, die noch auf dem Substrat verblieben sind, befinden sich in Bereichen des Substrates, die wahrscheinlich nur vom Randbereich des Laserstrahls bearbeitet wurden (vgl. Bild 53). Diese Reste sind wahrscheinlich für die verbliebenen Wolfram-Zählraten verantwortlich. Eine Möglichkeit, mit der man auch noch diese kleinen Reste entfernen könnte, wäre eine kleinere Schrittweite des Lasers beim Zeilenraster. Dadurch würden größere Teile der Oberfläche durch das Zentrum des Laserfokus` bearbeitet, wodurch die Wolframoxidschicht noch effizienter entfernt werden könnte.

Bild 61-iv) zeigt die Fläche, welche durch den Laser strukturiert wurde, und die deutlich erkennbare, gute Entfernung der Wolframoxidschicht. Die Kante der strukturierten Fläche soll weiteren Aufschluss über die Qualität der angewandten Bearbeitungsmethode liefern. Hierfür wurde eine vergrößerte Aufnahme der Strukturierungskante angefertigt, die im folgenden Bild 65 gezeigt ist.

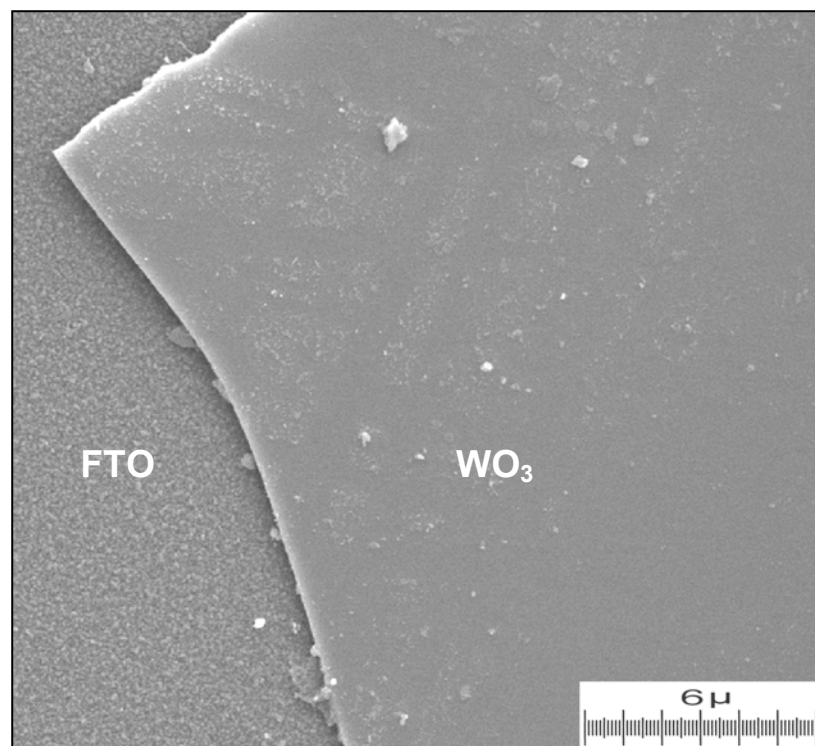


Bild 65: REM-Aufnahme an der Kante des strukturierten Bereiches(Laserleistung: 2,5 W, Strukturierungsgeschwindigkeit: 445,5 mm/s) der Wolframoxidschicht.

Deutlich ist in Bild 65 zu erkennen, dass im rechten Bereich der Abbildung die Wolframoxidschicht noch vorhanden ist, während sie im linken Teil entfernt wurde. Der Übergang von strukturierter zu unstrukturierter Probenoberfläche ist durch eine sehr scharfe Kante der Wolframoxidschicht gekennzeichnet. Dies spricht ebenfalls für eine qualitativ gute Entfer-

nung der Wolframoxidschicht im strukturierten Bereich. Da mit dem verwendeten Mikroskop (REM) eine weitere Vergrößerung der strukturierten Probenoberfläche möglich ist, wurde der linke Teil von Bild 65 genauer untersucht. Da in diesem Bereich der Probe die WO_3 -Schicht entfernt wurde, bietet es sich an, eine unbeschichtete K-Glas-Oberfläche ebenfalls mit dem Mikroskop zu untersuchen, und diese Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Dies ist im folgenden Bild 66 dargestellt.

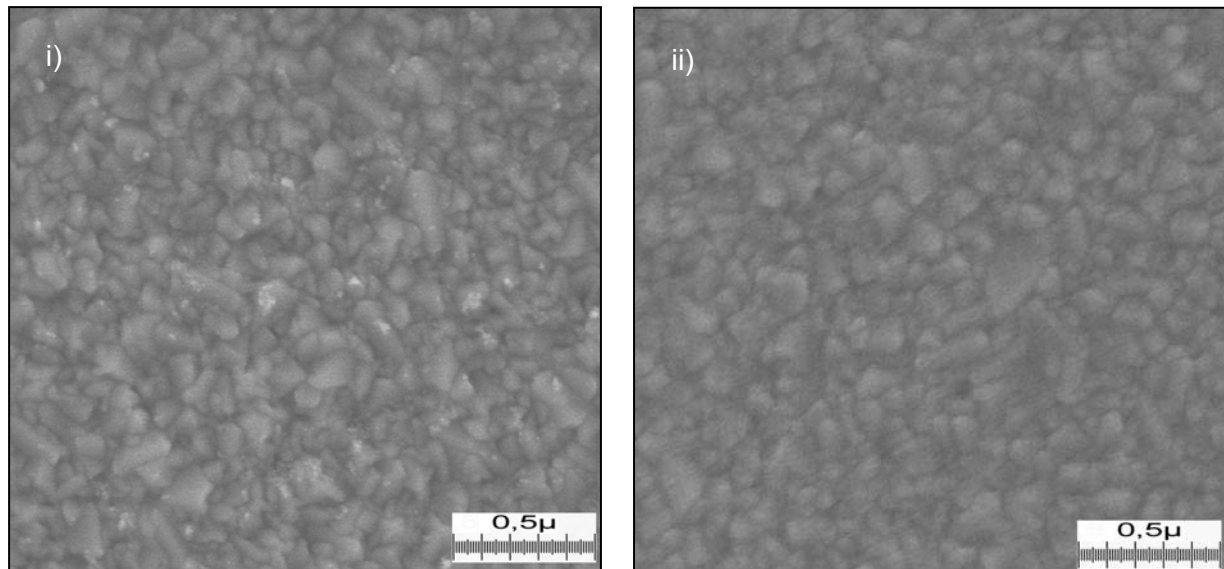


Bild 66: REM-Aufnahme einer strukturierten, WO_3 -beschichteten Substratoberfläche (i) und einer unbeschichteten FTO-Schicht (ii).

Die linke Darstellung in Bild 66 zeigt die Vergrößerung des strukturierten Bereiches der beschichteten Oberfläche aus Bild 65. Zum Vergleich ist im rechten Bild eine Aufnahme einer unbeschichteten K-Glasoberfläche, also die unbeschichtete FTO-Schicht, gezeigt.

Der strukturierte Bereich der Oberfläche, auf der sich zuvor die Wolframoxidschicht befand, zeigt nach der Strukturierung das typische Bild einer FTO-Schicht, also fast die gleiche Oberflächenstruktur wie das unbeschichtete Substrat (vgl. hierzu auch Bild 24, S.61). Bild 66 zeigt eindrucksvoll, in welcher Qualität und Selektivität mit dem vorgestellten Verfahren die Wolframoxidschicht, die auf eine FTO-Schicht homogen aufgebracht wurde, wieder entfernt werden kann.

Die Ergebnisse, die in den letzten Abschnitten vorgestellt wurden, ermöglichen nun unterschiedliche Herstellungsverfahren für elektrochrome Anzeigen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem CO_2 -Laser-System die Herstellung eines elektrochrome Displays auf einer vollkommen neuartigen Weise ermöglicht wird.

Die Herstellung strukturierter elektrochromer Funktionsschichten ist durch die vorgestellten Techniken in beeindruckender Qualität möglich und erlaubt gleichzeitig, eine kostengünstige und selektive Strukturierung der Funktionsschichten, wie dies bisher mit bekannten Ver-

fahren, die im Stand der Technik vorgestellt wurden (Kap. 2.2), nicht möglich war. Die Kombination des hier angewandten Sol-Gel-Beschichtungsverfahrens für elektrochrome Funktionsschichten mit der in dieser Arbeit entwickelten Laser-Strukturierungsmethode eröffnet somit neue Möglichkeiten zur Herstellung von elektrochromen Anzeigevorrichtungen. Einige Beispiele, die zeigen, auf welche Weise diese Technologie umgesetzt werden kann, sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

5.1.8 Elektrochrome Anzeigevorrichtungen durch Verwendung vektorieller und selektiver Strukturierung der Funktionsschichten

5.1.8.1 Elektrochrome Symbol- bzw. Logoanzeige

Das in Abschnitt 5.1.5 gezeigte Beispiel eines elektrochromen Displays wurde ausschließlich unter Verwendung der vektoriellen Strukturierung hergestellt. Durch die zusätzlichen Möglichkeiten, die sich durch die Ergebnisse des letzten Abschnitts 5.1.7 ergeben, kann nun eine elektrochrome Anzeige gebaut werden, die das gleiche Erscheinungsbild zeigt wie das vektoriell strukturierte Display. Dabei muss nicht auf den Konturen der Buchstaben bzw. Symbole strukturiert werden, wie es in Abschnitt 5.1.5 beschrieben wurde, sondern flächig in allen Bereichen abgetragen werden, in denen die Anzeige nicht gefärbt werden soll. Das sind also alle Bereiche, die innerhalb der Konturen des Displays liegen. Dadurch würde man eine EC-Anzeige erhalten, welche die gleiche Darstellung ermöglicht, wie in Bild 41 (vgl. Kap. 5.1.6) gezeigt. Die flächige Strukturierung der Wolframoxidschicht ermöglicht allerdings eine Verbesserung der beschriebenen Möglichkeiten aus Abschnitt 5.1.5, denn das beschriebene Problem eingeschlossener Teilbereiche, wie sie beispielsweise bei dem Buchstaben „O“ entstehen (vgl. Bild 44, S. 81) wird durch die neue Strukturierungsvariante umgangen. Während beim vektoriellen Strukturieren (vgl. Kap. 5.1.5) sowohl die Wolframoxidschicht als auch die FTO-Schicht strukturiert werden, wird im vorliegenden Fall der flächigen Entfernung der Wolframoxidschicht, die darunter liegende FTO-Schicht nicht strukturiert. Dadurch werden alle verbleibenden Teilbereiche der Wolframoxidschicht durch eine Ansteuerung erfasst. Dies betrifft auch jene Teile der WO_3 -Schicht, die vollständig von anderen Teilbereichen getrennt sind. Dadurch wird eine Verwendung spezieller Schriftarten bzw. die Anpassung bestimmter Schriftarten oder Symbole (Logos) an die vektorielle Strukturierungsmethode umgangen. Eine weitere Möglichkeit, die durch die selektive Entfernung der elektrochromen Wolframoxidschicht erst möglich wird, ist die Herstellung eines inversen Displays mit der gleichen Anzeige wie in Bild 41 (S. 78). Das folgende Bild 67 zeigt die so hergestellte elektrochrome Anzeigevorrichtung.



Bild 67: Elektrochrome Anzeige, hergestellt durch selektive Entfernung der Wolframoxidschicht, ohne Strukturierung der FTO-Schicht.

Wie in Bild 67 gut zu sehen ist, sind bei der Ansteuerung der Anzeigevorrichtung jene Bereiche der Wolframoxidschicht, die selektiv entfernt wurden, ohne Einfärbung geblieben. Nur die Buchstaben und das Logo färben sich blau. Ein Vorteil eines Display dieser Art ist zusätzlich die Sicherheit, eine mögliche photochrome Einfärbung jeder Zeit, durch die komplette Kontaktierung des Displays zu korrigieren. Die folgende Schemazeichnung in Bild 68 soll am speziellen Beispiel eines Punktes des INM-Logos noch einmal verdeutlichen wie sich der Aufbau der Funktionsschichten im vorliegenden Display darstellt und was in Kap. 5.1.7.1 (vgl. Bild 46) bereits angedeutet wurde und.

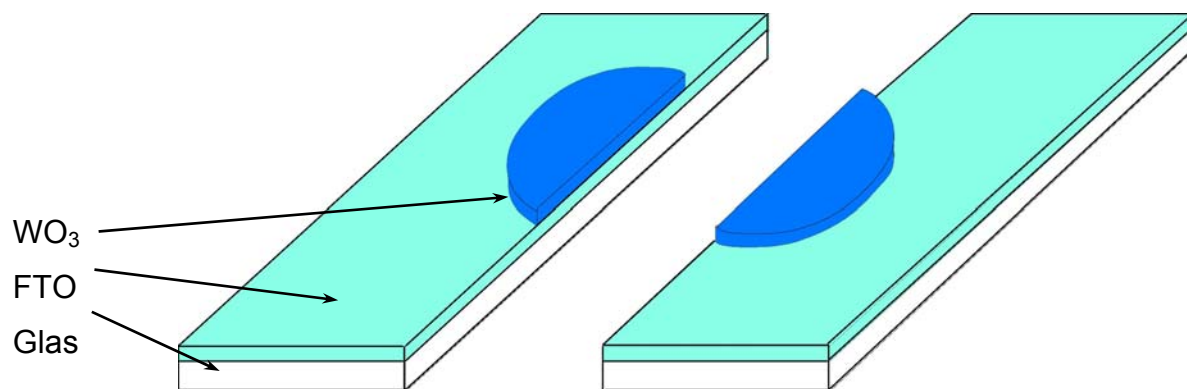


Bild 68: Selektives Strukturieren der elektrochromen Wolframoxidschicht am Beispiel eines Punktes im INM-Logo des Displays in Bild 67.

Ausgangspunkt war auch hier wieder ein homogen beschichtetes K-Glas-Substrat. Zu sehen ist die Wolframoxidschicht, die nur noch im Bereich des Punktes vorhanden ist. Im umliegenden Bereich ist die darunter liegende FTO-Schicht zu sehen. Diese ist weiterhin notwendig, damit die Wolframoxidschicht bei der Ansteuerung mit elektrischen Ladungen versorgt werden kann. Somit ist erfolgreich eine elektrochrome Festanzeige gebaut worden, die eine Darstellung beliebiger Schriftzüge oder Logos ermöglicht. Im nächsten Abschnitt soll nun eine Erweiterung des Einsatzbereiches elektrochromer Anzeigen demonstriert werden.

5.1.8.2 Elektrochrome Segment-Anzeige

Die EC-Displays, die bisher vorgestellt wurden, ermöglichen nur die Anzeige fest vorgegebener Symbole und Formen. Dies schränkt die Anwendungsmöglichkeiten elektrochromer Displays allerdings stark ein. Mit den vorgestellten Strukturierungsmöglichkeiten ist allerdings eine weitere Variante elektrochromer Anzeigen möglich. Durch Kombination der vektoriellen und der flächig selektiven Strukturierungsmethode ist eine weitere Art von Anzeigevorrichtungen möglich. Diese Anzeigen erlauben es dem Anwender auch veränderliche Symbole bzw. Schriftzüge anzuzeigen. Dies wird durch eine Segmentierung der Anzeige möglich.

Displays, die aus dem täglichen Leben bekannt sind, sind sog. 7-Segment-Anzeigen, welchen verschiedene Technologien (LED, LCD) zugrunde liegen und durch selektives Ansteuern einzelner Segmente Informationen darstellen. Am Bekanntesten sind Digitalanzeigen, die schon seit langem zur Darstellung von Zahlen weit verbreitet sind. Eine solche Segmentierung der elektrochromen Anzeige kann den Anwendungsbereich der Elektrochromie enorm erweitern. Auf welche Weise die Strukturierung der Funktionsschicht-

ten zur Herstellung einer solchen elektrochromen Segmentanzeige vorzunehmen ist, soll im Folgenden beschrieben werden.

Die Ausgangsbasis ist auch hier wieder ein homogen mit Wolframoxid beschichtetes K-Glas-Substrat. Während bei der Strukturierung der „Logo-Anzeigen“ ein einziger Arbeitsschritt ausreichend war, erfolgt die Herstellung der Segment-Anzeige die Strukturierung in zwei Arbeitsschritten. Zunächst wird die Wolframoxidschicht selektiv flächig bearbeitet. Überall dort, wo die Segmente der Anzeige zu finden sind, bleibt die WO_3 -Schicht erhalten, während auf der gesamten restlichen Fläche des Substrates die Wolframoxidschicht entfernt wird, so wie dies bei der „Logo-Anzeige“ im letzten Abschnitt 5.1.8.1 der Fall war. Nach der selektiven Entfernung der WO_3 -Schicht erfolgt der zweite Strukturierungsschritt. Die freigelegte FTO-Schicht muss nun derart bearbeitet werden, dass eine separate Ansteuerung der einzelnen Segmente ermöglicht wird. Da jedes einzelne Segment nur einzeln angesteuert wird, bedarf dies natürlich auch ein entsprechendes Steuergerät, das den Aufwand einer einfachen Ansteuerung einer elektrochromen Scheibe bzw. eines Logo-Displays, weit überschreitet. Auf die Besonderheiten bei der Ansteuerung elektrochromer Scheiben im Allgemeinen wird in Kapitel 5.2 ausführlicher eingegangen.

Die Strukturierung der FTO-Schicht der elektrochromen 7-Segment-Anzeige erfolgt vektoriell. Jedem Segment wird eine Fläche der FTO-Schicht zugeordnet, und zwar derart, dass die Fläche der betreffenden FTO-Schicht einen Kontakt zum äußeren Rand des Substrates hat. Über diesen wird die FTO-Teilfläche und damit das entsprechende WO_3 -Segment nach der Fertigstellung des Moduls angesteuert. Die vektorielle Strukturierung der FTO-Schicht kann entweder mit dem CO_2 -Laser oder alternativ mit einem Nd:YAG-Laser in der vorgestellten Weise erfolgen. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Demonstrationsmodule hat es sich durch die Umlenkoptik des CO_2 -Lasers angeboten, dieses Laser-Gravur-System zu verwenden. Aber auch die Verwendung eines Nd:YAG-Lasers wäre ohne weiteres möglich, da die Probe für den zweiten Strukturierungsschritt auch problemlos aus der Probenkammer des CO_2 -Lasers entfernt werden kann und bei Bedarf für die Strukturierung mit einem anderen Laser dort weiterbearbeitet werden kann. In Bild 69 ist der Herstellungsprozess, d.h. die einzelnen Stufen der Bearbeitung, schematisch dargestellt.

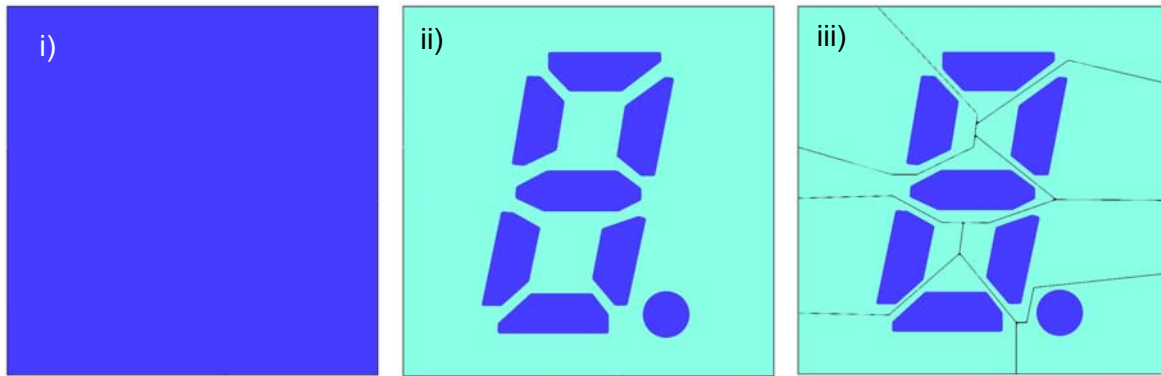


Bild 69: Strukturierungsschritte zur Herstellung einer elektrochromen Segmentanzeige in schematischer Darstellung.

Im ersten Abbildungsteil i) von Bild 69 ist die WO_3 -Schicht homogen auf dem Substratglas aufgebracht. Bild 69 ii) stellt die selektiv strukturierte WO_3 -Schicht dar. Dadurch wird die FTO-Schicht teilweise sichtbar. Die verbleibenden Reste der Wolframoxid-Schicht bilden die Segmente.

Dann wird die FTO-Schicht durch die dargestellten Linien vektoriell strukturiert, wie man das im letzten Abbildungsteil iii) sehen kann. Die dargestellte Art der vektoriellen Strukturierung ermöglicht eine Ansteuerung jedes einzelnen Segmentes von den beiden Rändern links und rechts des Substratglases. Das Bild 70 zeigt die strukturierten Schichten noch einmal in einer dreidimensionalen Darstellung.

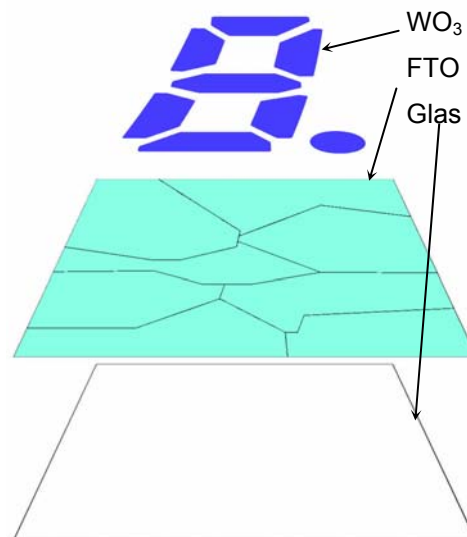


Bild 70: Strukturierte Schichten in dreidimensionaler Darstellung.

In Bild 71 sind zwei auf die beschriebene Weise hergestellte, elektrochrome Segmentanzeigen dargestellt.

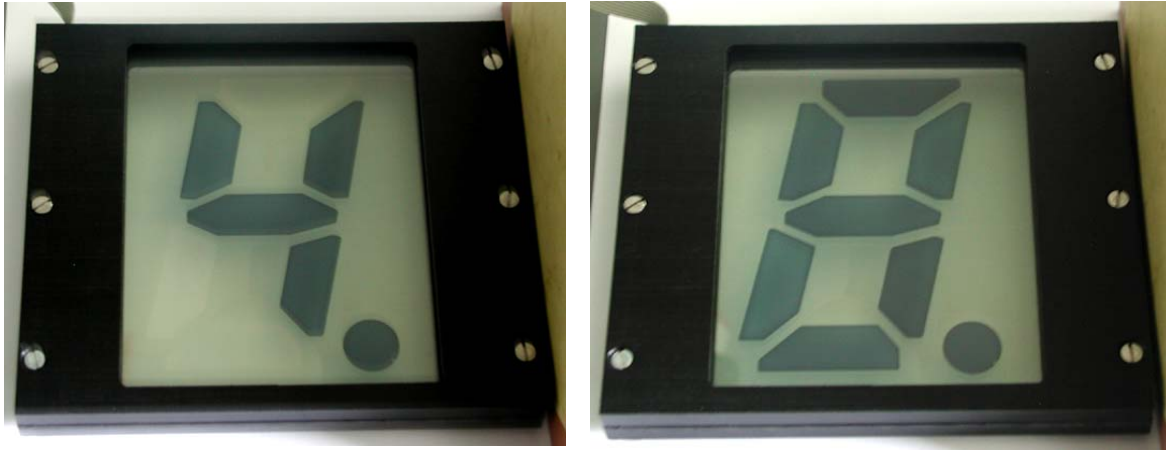


Bild 71: Elektrochrome 7-Segment-Anzeigen, hergestellt durch selektive, flächige und vektorielle Strukturierung der Funktionsschichten.

In der rechten Darstellung von Bild 71 ist ein Display zu sehen, bei dem alle Segmente eingefärbt wurden. Die Abbildung links daneben zeigt eine 7-Segmentanzeige, bei der nur vier der acht zur Verfügung stehenden Segmente (und der Punkt) angesteuert wurden. Die nicht angesteuerten Segmente bleiben im entfärbten Zustand. Auf diese Weise können nun alle Ziffern und Symbole mit den einzelnen Segmenten durch selektive Ansteuerung angezeigt werden. Beliebig viele solcher Segmentanzeigen können nun zu mehrstelligen Displays zusammengestellt werden. Aber auch andere Formen, die beispielsweise eine analoge Festanzeige durch Aneinanderreihung von Kreissegmenten oder einzelnen Balken simulieren soll, sind durch eine entsprechende Strukturierung der Funktionsschichten des Displays problemlos herzustellen.

Die bisher vorgestellten elektrochromen Anzeigevorrichtungen wurden ohne Strukturierung der Gegenelektrode erzeugt. Eine Strukturierung der Gegenelektrode ist für die Realisierung eines elektrochromen Displays also keine notwendige Voraussetzung. Allerdings könnte eine zusätzliche Strukturierung der Gegenelektrode einer Anzeige möglicherweise Auswirkungen auf das Schaltverhalten der EC-Displays haben. Dies soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

5.1.9 Untersuchungen zur Strukturierung der Gegenelektrode

Für die Gegenelektrode elektrochromer Displays scheint eine Strukturierung bisher nicht notwendig. Allerdings konnte in Abschnitt 5.1.5 gezeigt werden, dass eine Strukturierung möglich ist. Dort konnten K-Glas-Substrate, die mit einer Cer-Titan-Schicht versehen waren, ebenso erfolgreich vektoriell strukturiert werden, wie dies bei K-Glas-Substraten, die mit Wolframoxid beschichtet waren, gezeigt wurde. Eine flächige Strukturierung ist bei der Cer-Titan-Schicht nicht notwendig, da diese Schicht nicht färbt. Die Überlegung, die zu den folgenden Untersuchungen geführt hat, ist die, dass bei einem Display im Gegensatz zu

elektrochromen Scheiben flächige Bereiche der elektrochromen Wolframoxidschicht existieren, die nicht mehr beschaltet werden. Die diesen Flächen gegenüber liegenden Bereiche der Cer-Titan-Schicht sind möglicherweise nicht notwendig für die Funktionsweise der Anzeige, oder sie könnten sich auf die Schalteigenschaften der Anzeige auswirken. Vorstellbar ist ein dadurch hervorgerufenen Ungleichgewicht der Färbe- bzw. Entfärbezeiten der Displays. Um dies zu untersuchen, wurden Testzellen gebaut ($10 \times 10 \text{ cm}^2$), bei denen sowohl das mit Wolframoxid, wie auch das mit Cer-Titan beschichtete K-Glas-Substrat vektoriell strukturiert wurden. Dabei wurde eine Form der Strukturierung entworfen, welche Aufschluss über die Schalteigenschaften der elektrochromen Module geben soll. Die elektrochrome Testzelle wurde so in sechs Teilbereiche unterteilt, dass durch die Kombination der Ansteuerung einzelner Teilbereiche unterschiedliche Effekte gemessen werden konnten. Bild 72 zeigt die Strukturierung der Testzelle.

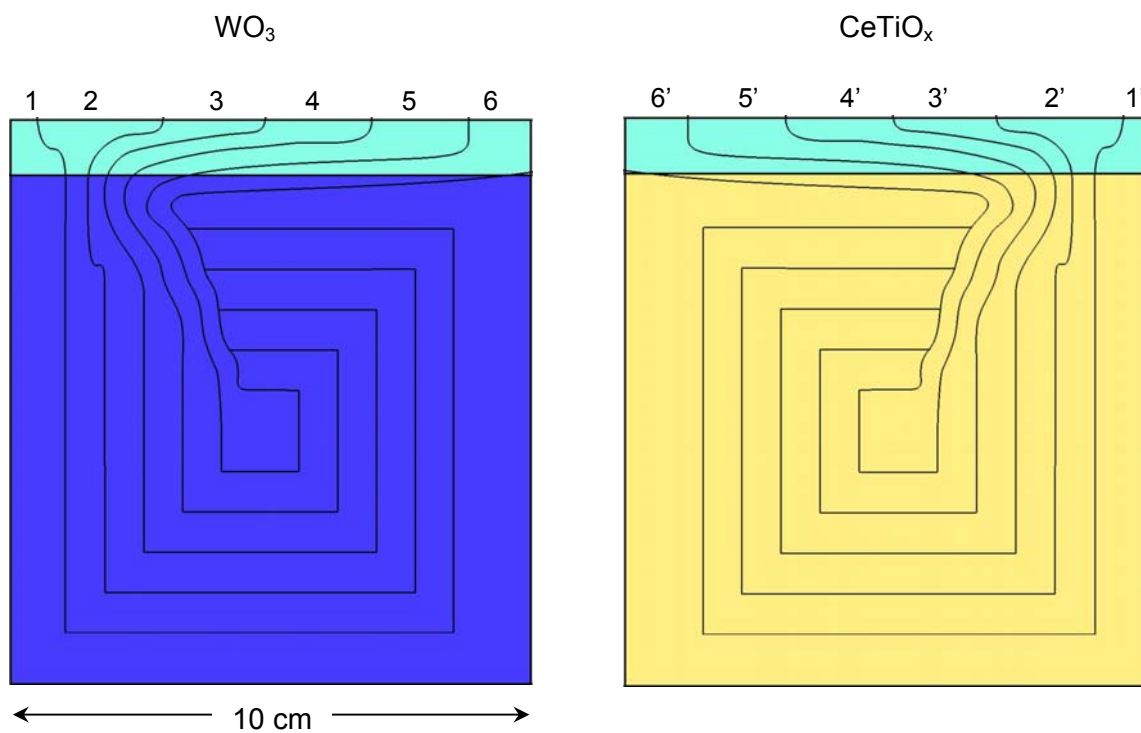


Bild 72: Strukturierung der WO_3 - (l.) und der CeTiO_x -beschichteten (r.) K-Glas-Substratgläser für die Herstellung einer Testzelle zur Untersuchung der Auswirkung einer zusätzlichen Strukturierung der Gegenelektrode.

Die in Bild 72 dargestellte Strukturierung ermöglicht die Ansteuerung verschieden großer quadratischer Bereiche sowohl der Arbeits- als auch der Gegenelektrode durch die Ansteuerung unterschiedlicher Bereiche der Elektroden. Weiterhin können in diesen Testzellen einzelne Bereiche der Arbeits- und Gegenelektrode angesteuert werden, die nicht

direkt gegenüber liegen. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses von weiter entfernten Bereichen der Elektroden aufeinander.

Nach der Strukturierung wurden die beiden Substratgläser so montiert, dass sich die Bereiche 1 und 1', bzw. 2 und 2', etc. in der Zelle deckungsgleich gegenüber lagen. Nach der Fertigstellung der Zelle wurde die Zelle eingeschwungen und die Ansteuerung unterschiedlicher Kombinationen getestet. In Bild 73 sind einige Kombinationen der Ansteuerung der Testzelle dargestellt.

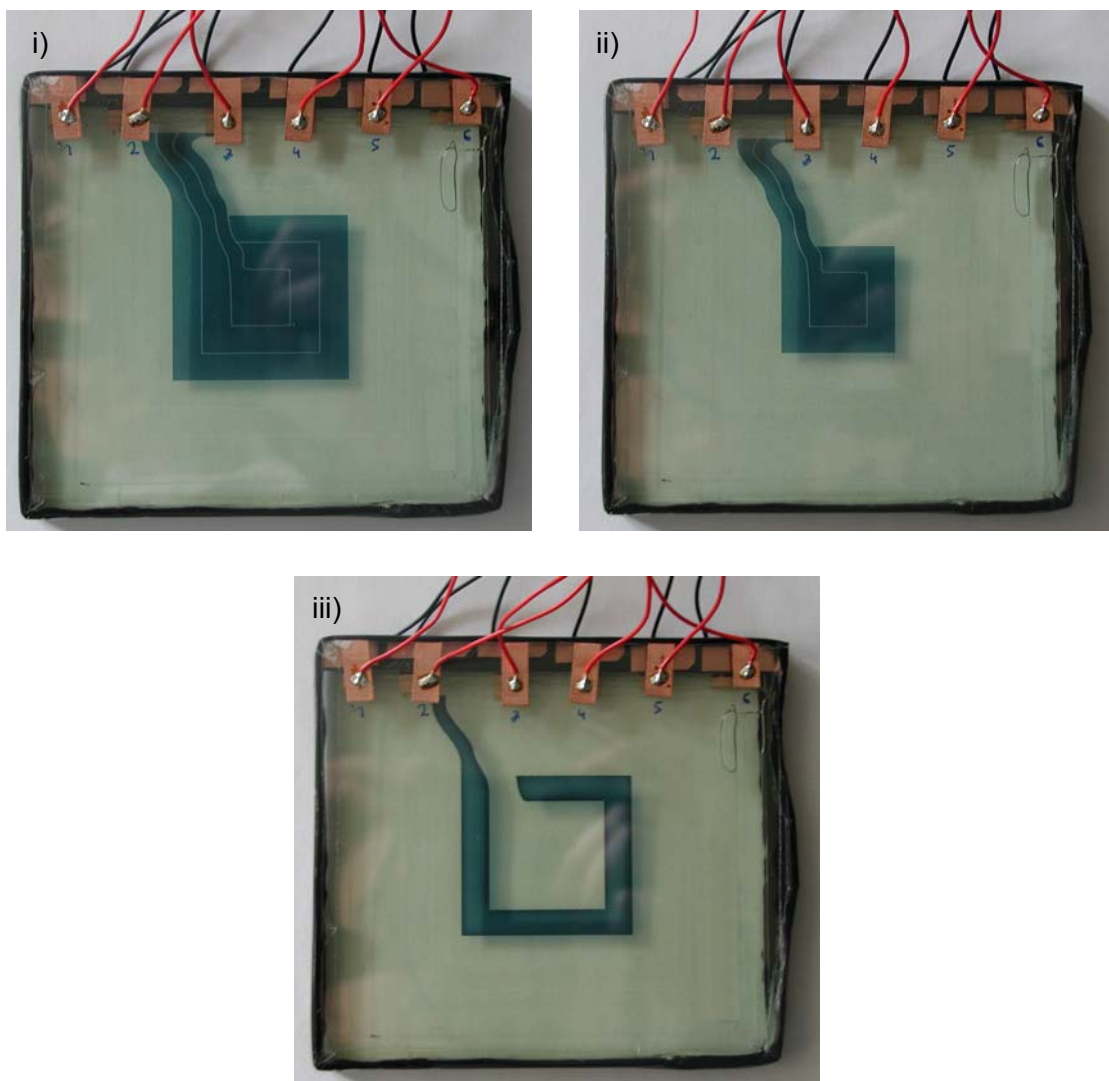


Bild 73: Elektrochrome Zelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$), die durch Strukturierung der Arbeits- und der Gegenelektrode eine Ansteuerung verschiedener Bereiche ermöglicht.

- i) Ansteuerung der Bereiche 4,5,6 bzw. 4',5',6'
- ii) Ansteuerung der Bereiche 5,6 bzw. 5',6'
- iii) Ansteuerung der Bereiche 4 bzw. 4'

Wie den Bild 73 i),ii) und iii) entnommen werden kann, ist die getrennte Ansteuerung aller Bereiche möglich. Dies gilt sowohl für die Arbeits- als auch für die Gegenelektrode der Zelle.

5.1.9.1 Untersuchungen bei gleichem Flächenverhältnis von WO_3 - zu CeTiO_x -Elektrode

Um zu sehen, wie sich die Variation der Größe der angesteuerten Fläche bei dem verwendeten EC-Testmodul auswirkt, wurden zunächst Messungen vorgenommen, bei denen das Verhältnis von wirksamer Arbeits- zu wirksamer Gegenelektrode mit 1:1 konstant gehalten wurde. Dazu wurden vier Messungen vorgenommen, bei denen jeweils eine unterschiedlich große Fläche potentiostatisch angesteuert wurde. Erwartet wurde, dass durch die größere Fläche auch ein größerer Strom in die Zelle fließt. Da die Kontaktierungsfläche am Rand der Zelle zwar bei einer größeren Anzahl von angesteuerten Teilbereichen zunimmt, das Verhältnis von Kontaktierungsfläche zu wirksamer Elektrodenfläche allerdings nicht konstant ist (Die Kontaktierungsfläche ändert sich linear während die Elektrodenfläche quadratisch zunimmt), sollte mit zunehmender angesteuerter Elektrodenfläche auch die Färbe- bzw. Entfärbezeit etwas größer werden. Die Ergebnisse der vorgenommenen Messungen sind in Bild 74 und Bild 75 zu sehen.

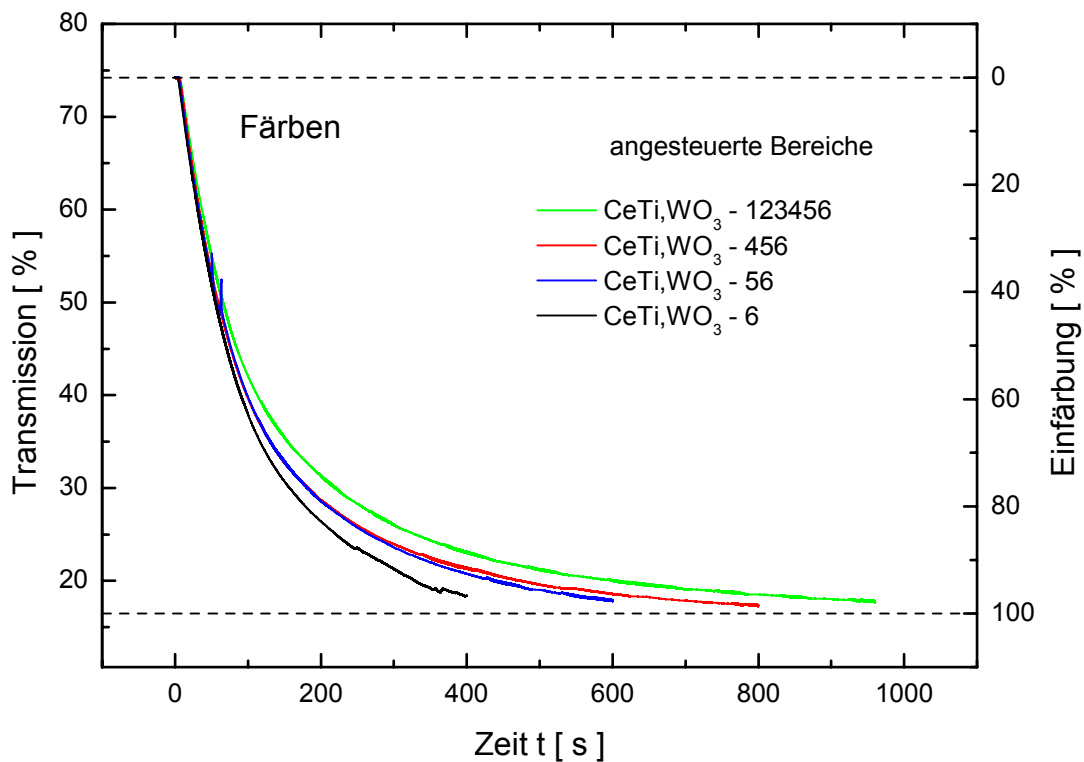


Bild 74: Transmissionsdiagramm der Messungen bei unterschiedlich großen wirksamen Flächen der Elektroden. Angegeben sind jeweils die angesteuerten Teilbereiche der verwendeten Testzelle wie sie in Bild 72 benannt wurden. Dargestellt ist der Färbevorgang.

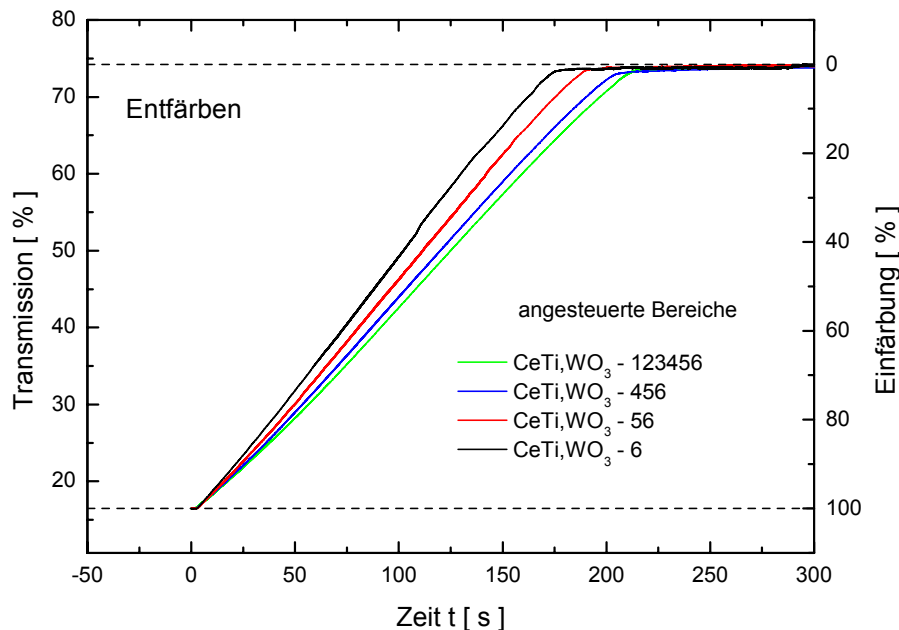


Bild 75: Transmissionsdiagramm der Messungen bei unterschiedlich großen wirksamen Flächen der elektrochromen Zellen. Angegeben sind jeweils die angesteuerten Teilbereiche der verwendeten Testzelle. Dargestellt ist der Entfärbevorgang.

In Bild 74 und Bild 75 ist die Transmission bzw. der Grad der Einfärbung gegen die Zeit der Ansteuerung dargestellt. Wie aus den Diagrammen deutlich wird, sind die Erwartungen aus den o. g. Gründen gut erfüllt worden. Bei den großen Flächen ist die benötigte Zeit zum Entfärben etwas länger. Da der Entfärbevorgang durch einen annähernd linearen Verlauf gekennzeichnet ist, bietet es sich an zum Vergleich unterschiedlicher Messungen, diese Diagramme zu verwenden. Durch den linearen Verlauf lässt sich eine Steigung der einzelnen Messungen ermitteln, die ein Maß für die Schaltgeschwindigkeit des Moduls ist. Je größer die Steigung, desto größer ist auch die Schaltgeschwindigkeit der EC-Zelle. Da bei der Ansteuerung der Teilbereiche 6 (WO_3) und 6' (CeTiO_x) das Verhältnis von Kontaktierungsfläche zur Elektrodenfläche am günstigsten ist, d.h. zu einer kleinen Elektrodenfläche kommt eine große Kontaktierungsfläche am Rand des Moduls, kann hier die größte Steigung im Transmissionsverlauf, also die größte Schaltgeschwindigkeit, gemessen werden.

5.1.9.2 Untersuchungen bei unterschiedlichem Flächenverhältnis von WO_3 - zu CeTiO_x -Elektrode

Im Folgenden soll nun der Einfluss unterschiedlicher Flächenverhältnisse von Arbeits- zu Gegenelektrode zu untersucht werden. Dazu wurden Messungen vorgenommen, bei denen zum einen eine elektrochrome Scheibe mit dem Größenverhältnis Arbeits- zu Gegenelektrode 1:1 und zum anderen eine Display bei dem die Fläche der Arbeitselektrode kleiner ist als die der Gegenelektrode simuliert werden. Als Ausgangspunkt diente eine Messung an

Element 6 & 6' aus Kap. 5.1.9.1, das ein Größenverhältnis Arbeits- zu Gegenelektrode von 1:1 hat. Um nun die Verhältnisse in einem Display zu simulieren und die Größe der damit verbundenen Auswirkungen bewerten zu können, wurde die Größe der wirksamen Gegenelektrode bei den Messungen variiert. Die geschah derart, dass zu der Ansteuerung des Teilbereichs 6' bei gleichzeitiger Ansteuerung von Teilbereich 6 (ausschließlich) der Arbeitselektrode, die Elektrodenflächen 5',4',... bis 1' der Gegenelektrode hinzugeschaltet wurden. Durch die damit verbundene Vergrößerung der Gegenelektrode steht den Li^+ -Ionen eine größere Fläche der Ionenspeicherschicht zur Verfügung. Dadurch sind in kürzerer Zeit eine größere Anzahl von Li^+ -Ionen für den Färbepvorgang verfügbar, bzw. beim Entfärbepvorgang steht eine größere Fläche der Ionenspeicherschicht für den Einbau der Ionen zu Verfügung. Dies lässt erwarten, dass die Schaltgeschwindigkeit der EC-Zelle mit zunehmender Fläche der Gegenelektrode zunimmt. Dies setzt allerdings voraus, dass sich die Ionen auch tangential zur Elektrodenoberfläche der Gegenelektrode bewegen können, die nicht direkt der Arbeitselektrode gegenüber liegen. Die Stärke dieses Effektes sollte durch die vorgenommenen Messungen deutlich werden. Die gewonnenen Ergebnisse der Transmissionsverläufe beim Entfärben der Zelle von vier Messungen der Messreihe sind in Bild 76 zusammengefasst.

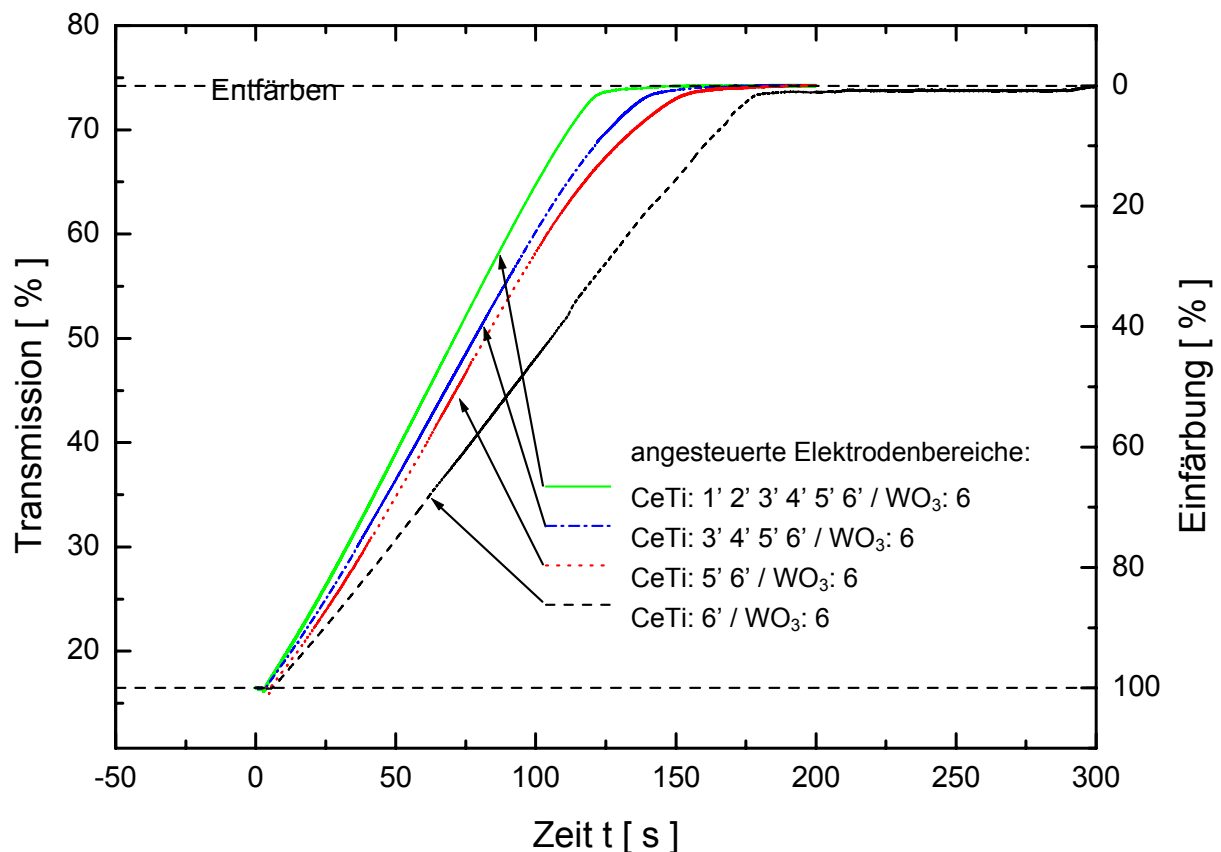


Bild 76: Transmissionsdiagramme der Messungen bei unterschiedlich großen wirksamen Flächen der Gegenelektrode bei konstanter Größe der angesteuerten Arbeitselektrode. Angegeben sind jeweils die angesteuerten Teilbereiche der verwendeten Testzelle.

Das Bild 76 zeigt, dass die Schaltgeschwindigkeit der EC-Zelle von der Änderung der Flächengröße der Gegenelektrode deutlich beeinflusst wird. Gemäß den Erwartungen ist die Schaltgeschwindigkeit bei der Ansteuerung der gesamten Gegenelektrode, d.h. aller Teilbereiche, am größten. Im Vergleich zur Ansteuerung gleich großer Elektrodenflächen (Teilbereiche 6 und 6', schwarze Linie) bewirkt die Zuschaltung des direkt angrenzenden Elektrodenteils 5' (rote Linie) der Gegenelektrode den deutlichsten Unterschied in der gemessenen Transmissionskurve. Da den Li^+ -Ionen durch die Zuschaltung eine größere Fläche bei nur geringeren Mehrabstand zur Arbeitselektrode zur Verfügung steht, war dies auch genau so zu erwarten. Aber auch die Zuschaltung der weiter entfernten Bereiche der Gegenelektrode hat einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Schaltzeiten, wie man dem Diagramm (Bild 76) entnehmen kann (blaue und grüne Linie). Die Änderung, die die Zuschaltung der Gegenelektrodenteilbereiche 1' und 2' (die eine maximale Entfernung von der aktiven Arbeitselektrode - Teilbereich 6 - haben) bewirkt, zeigt deutlich, dass auch weiter entfernte Bereiche der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode einen Einfluss auf die Entfärbezeit haben.

5.1.9.3 Untersuchungen bei versetzter Ansteuerung von WO_3 - zu CeTiO_x -Elektrode

Messungen, bei denen der Bereich der Gegenelektrode, der dem aktiven Bereich der Arbeitselektrode direkt gegenüber liegt, nicht angesteuert wird, bestätigen, dass auch weiter entfernte Bereiche der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode einen Einfluss auf die Entfärbezeit haben. Beispiele sind die ausschließliche Ansteuerung von Arbeitselektrodenteil 6 und Gegenelektrodenteil 5' oder 4', etc, wie in Bild 77 noch einmal veranschaulicht für den Gegenelektrodenteil 5'.

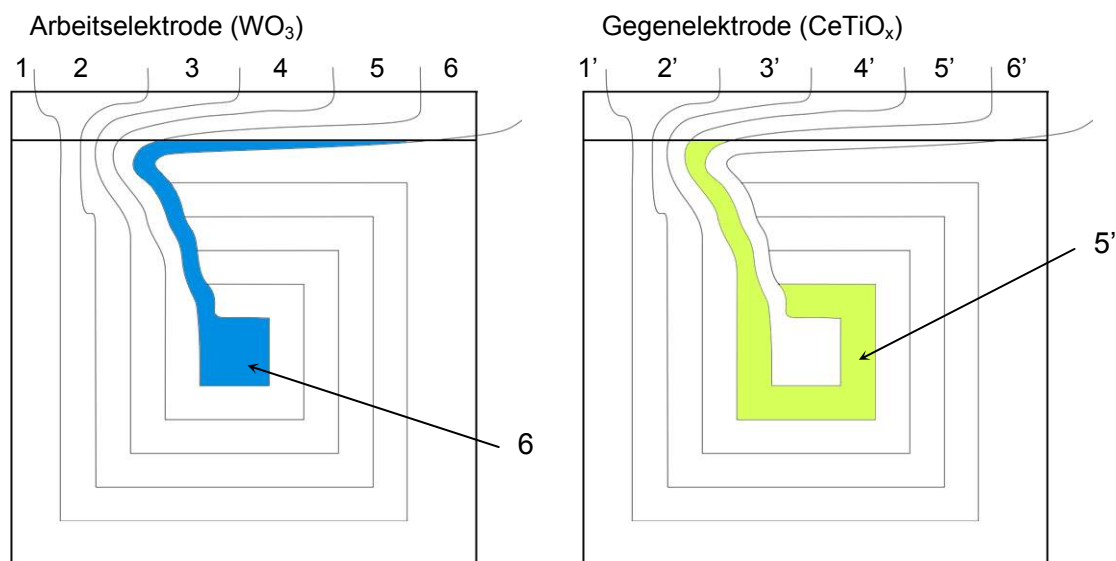


Bild 77: Ansteuerung unterschiedlicher Teilbereiche der Elektroden. Eingefärbt sind die aktiven Bereiche der Elektroden nach dem Schema aus Bild 72.

Die Messung, die zum Vergleich dieser Messreihe zu Grunde gelegt wurden, ist die der Ansteuerung der inneren Teilbereiche 6 (WO_3) und 6' (CeTiO_x) beider Elektroden. Zu erwarten ist bei dieser Messung, dass die Transmissionsänderung der Zelle am größten ist. Dass die Einfärbung bei der Ansteuerung der in Bild 77 dargestellten Kombination von angesteuerten Teilbereichen der Elektroden noch möglich sein wird, ist nach den Ergebnissen aus Kap. 5.1.9.2 (Bild 76) ebenfalls zu erwarten. Wie die Untersuchungen zeigen, ist dies sogar bei einer Kombination 6:2' oder 6:1' möglich, allerdings bei sehr langen Färbezeiten. Aus diesem Grund wurde bei den Messungen der Entfärbvorgang untersucht. Es wurden Messungen mit den Kombinationen 6:6' , 6:5' , 6:4' , 6:2' und 6:1' durchgeführt. Bild 78 zeigt die Ergebnisse.

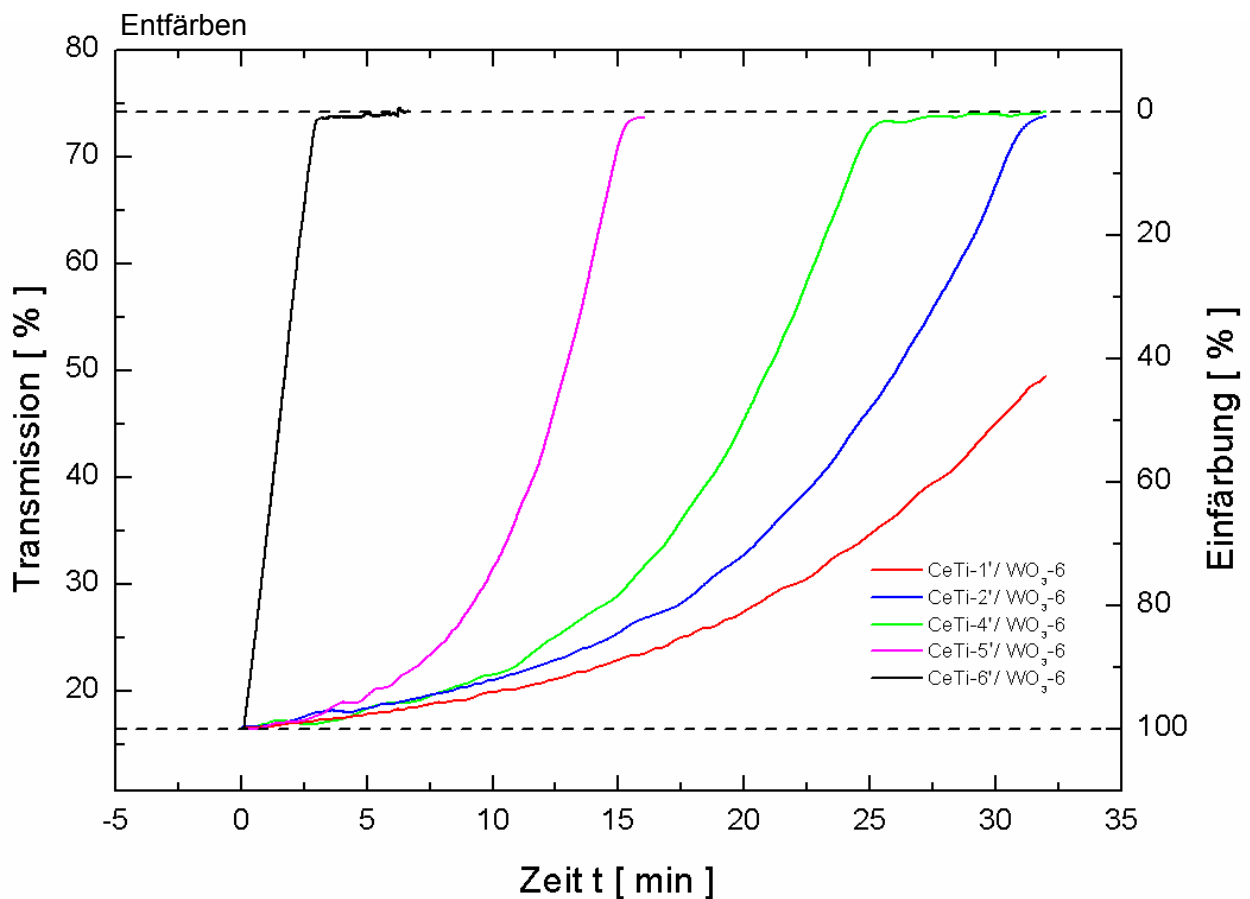


Bild 78: Transmissionskurven bei unterschiedlichen Kombinationen von angesteuerten Teilbereichen der Arbeits-/Gegenelektrode für den Entfärbvorgang des Testmoduls.

Wie in Bild 78 deutlich wird, ist die Entfärbung der Arbeitselektrode auch durch die Ansteuerung der nicht direkt gegenüber liegenden Bereiche der Gegenelektrode möglich. Je

weiter die aktiven Bereiche von Gegenelektrode und Arbeitselektrode auseinander liegen, desto länger ist die benötigte Zeit für den Entfärbvorgang. Durch die Ansteuerung der Kombination 6:5' aus Bild 77 verlängert sich die Entfärbezeit bereits von ca. 2,5 min auf etwa 15 min., und diese Tendenz setzt sich für die übrigen Messungen mit zunehmendem Abstand Arbeits- / Gegenelektrode mit deutlich längeren Entfärbezeiten fort.

5.1.9.4 Konsequenzen für die Herstellung von EC-Displays

Das Ergebnis der Untersuchungen aus den letzten Kapiteln hat nun auch Auswirkungen auf die Herstellung von elektrochromen Displays. Durch den Einfluss weiter entfernter Bereiche der Gegenelektrode auf die aktiven Bereiche der Arbeitselektrode können sich Effekte beim Färben bzw. Entfärben der EC-Displays ergeben, die u. U. unerwünscht sind. Hat ein Display eine sehr ungleichmäßige Verteilung von färbenden und nicht färbenden Flächen in der Arbeitselektrode besitzt, werden die Bereiche des Displays, in denen die Fläche der aktiven Arbeitselektrode klein im Verhältnis zur Gegenelektrode ist, am schnellsten ge- bzw. entfärbt. Der Grund liegt in der unstrukturierten Gegenelektrode, da hierdurch der Färbe- und Entfärbvorgang gemäß der vorgestellten Untersuchungen schneller ist. Größere flächige Bereiche der EC-Anzeige können dann nicht genau so schnell eingefärbt werden und erzeugen eine inhomogene Einfärbung der Anzeige während des Färbe- / Entfärbvorganges an den Rändern. Im Falle der vorgestellten Logo-Anzeige aus Kapitel 5.1.5 ist dieser Effekt kaum zu erkennen, da die aktiven Bereiche der Arbeitselektrode sehr groß und weitestgehend homogen über die Anzeige verteilt sind. Bei einer EC-Anzeige, welche diese Eigenschaft nicht erfüllt, kann sich dieser Effekt allerdings sehr störend auswirken. Ein Beispiel hierfür ist das Display in dem folgenden Bild 79.



Bild 79: Elektrochrome Festanzeige mit inhomogener Verteilung aktiver Bereiche der Arbeitselektrode. Im Ausschnitt ist ein Teil der Anzeige dargestellt mit deutlich geringerer Arbeitselektrodenfläche.

In Bild 79 ist zu beobachten, dass der hervorgehobene Bereich der Abbildung im EC-Display schneller ge- und entfärbt wird als der übrige Teil der Anzeige. Das gezeigte EC-Display hat im vergrößerten Bereich der Abbildung eine deutlich kleinere Fläche der Arbeitselektrode (blaue Fläche), was durch die großen Flächen der Buchstaben bedingt wird, während die Gegenelektrode den gesamten Bereich lückenlos ausfüllt. Das Färbeverhalten zeigt also Färbeinhomogenitäten gemäß der Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen.

Um diesen Effekt zu beheben, ist es notwendig, die Gegenelektrode ebenfalls zu strukturieren. Dazu wird die Struktur der Arbeitselektrode in gespiegelter Form durch vektorielle Strukturierung auch auf der Gegenelektrode aufgebracht. Bei der Montage des Displays müssen dann die beiden Strukturen genau deckungsgleich aufeinander liegen. Dadurch erreicht man, dass sich die Fläche der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode überall auf der Anzeige in einem gleichen Verhältnis befinden, wodurch die unterschiedlichen Färbe- / Entfärbezeiten in verschiedenen Teilbereichen der Anzeige vermieden werden können.

Allerdings ist dieser Arbeitsschritt nicht in allen Fällen notwendig und muss der jeweiligen Situation des Displays entsprechend vorgenommen werden. Die inhomogenen Färbereigenschaften können sich nämlich auch positiv auswirken wie beispielsweise in Fall einer Segmentanzeige, wie sie in Kapitel 5.1.8.2 vorgestellt wurde. Auch dort kann dieser Effekt beobachtet werden, denn die Randbereiche der Segmente färben etwas schneller ein als die inneren, flächigen Bereiche. Dies wirkt sich positiv auf die Darstellung einer Zahl aus; denn durch die schnellere Färbung der Randbereiche der Segmente wird durch den entstehenden Kontrast die darzustellende Zahl sehr schnell deutlich. Die vollständige Einfärbung der Zahl bzw. der Segmente erfolgt entsprechend der Ergebnisse des letzten Abschnittes etwas schneller. Auch bei elektrochromen Festanzeigen kann dieser Effekt des schnellen Kontrastes u.U. erwünscht sein. Daher kann eine vektorielle Strukturierung der Gegenelektrode den jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden.

Das vorgestellte Verfahren zur indirekten Strukturierung der Funktionsschichten ist eine sehr elegante und kostengünstige Möglichkeit zur Produktion von elektrochromen Anzeigeelementen. Als Alternative zur indirekten Strukturierung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch Untersuchungen zur direkten Strukturierung vorgenommen. Diese werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

5.1.10 Strukturierte Schichten durch Serigraphie

5.1.10.1 Motivation

Während bisher die technischen Verfahren zur Herstellung strukturierter Funktionsschichten für elektrochrome Module nach dem Stand der Technik vorgestellt wurden, ist es mittels der

neu entwickelten Methode, dem Laserstrukturierungsverfahren, möglich, die Funktionsschichten nachträglich in der gewünschten Gestalt bereitzustellen. Die Möglichkeiten, die sich durch dieses Verfahren bieten, sind bereits gezeigt worden. Der Einsatz elektrochromer Technologie bei Anzeigevorrichtungen ist allerdings noch nicht etabliert. Daher ist die Entwicklung weiterer Methoden zur Herstellung strukturierter elektrochromer Funktionsschichten, welche in der Glasindustrie bereits Anwendung finden, wünschenswert.

Wenn es möglich ist, Standardverfahren, welche bereits häufig in der glasverarbeitenden Industrie Anwendung finden, zur Strukturierung der EC-Funktionsschichten heranzuziehen, wird der Einstieg in die Nutzung von EC-Displays mit dem geringst möglichen technischen und finanziellen Aufwand möglich. Die Entwicklung einer derartigen Methode in Kombination mit dem entwickelten Laserstrukturierungsverfahren könnte zudem die Möglichkeiten zur Herstellung der EC-Anzeigevorrichtungen erweitern oder verbessern. Eine solche Methode, die für die unterschiedlichsten Anwendungen seit langer Zeit bekannt ist und nicht nur in der glasverarbeitenden Industrie genutzt wird, ist das Siebdruckverfahren (Serigraphie). Der Begriff "Serigraphie" leitet sich aus dem lateinischen *sericus* (seiden) und dem griechischen *graphein* (aufzeichnen) ab. Die Serigraphie ist die perfektionierte und mechanisierte Version einer seit ungefähr dem 5. Jahrhundert praktizierten Schablonentechnik, ein etabliertes Verfahren, welches u.a. auch in der Glasindustrie Anwendung findet, z.B. beim farbigen Beschichten oder Beschriften von Gläsern. Dabei wird ein Gewebe über einen Druckrahmen gespannt und an den bildfreien Stellen mittels manueller oder fotomechanischer Maßnahmen abgedeckt. Mit einer Rakel, einer Holz- oder Metallleiste mit aufgesetzter Gummilippe, wird die Druckfarbe über die gesamte Siebfläche verteilt und gleichzeitig das Gewebe auf den Untergrund gedrückt, welcher die an den durchlässigen Stellen hindurchgepresste Farbe aufnimmt. Das prinzipielle Vorgehen bei diesem Verfahren wurde in Kap. 4.2.4 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird also nicht homogen beschichtet wie beim Dip-coating, sondern es werden nur die Bereiche beschichtet, welche dafür vorgesehen sind (direkte Strukturierung). Dadurch kann Material gespart werden und eine mechanische oder optische Nachbearbeitung erübrigt sich. Ein solches Verfahren würde sich also für das Aufbringen der Wolframoxidschicht anbieten. In Kombination mit dem Laserstrukturierungsverfahren könnten dann beispielsweise die einzelnen Bereiche der FTO-Schicht unterteilt und nachträglich die Segmente der WO_3 -Schicht aufgetragen werden. Da dieses Verfahren sehr schnell funktioniert und weiterhin sehr kostengünstig angewandt werden kann, findet es in der Glasindustrie eine sehr breite Anwendung. Weiterhin erfordert Siebdruck nur geringen Lösemitelesinsatz. Daher sind mit diesem Verfahren nur geringe Emissionen verbunden, was für die Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens spricht. Da dies auch für das Lasergravurverfahren gilt, bilden diese Technologien eine gute Grundlage für die Anwendung, auch bei hohen umweltspezifischen Auflagen. Aus diesem Grund soll im Folgenden eine Methode durch Siebdruck entwickelt werden, mit der es möglich ist, nanoskalige elektrochrome Funktionsschichten herzustellen.

5.1.10.2 Technologische Voraussetzungen für die Herstellung nanoskaliger Schichten in optischer Qualität durch Siebdruck

Die Anforderungen an die notwendige Siebdruckpaste zur Herstellung elektrochromer Anzeigevorrichtungen sind deutlich umfangreicher, als dies für eine gewöhnliche Druckpaste der Fall ist. Die gedruckten Schichten sollen die gleichen Eigenschaften haben, wie durch Tauchbeschichtung hergestellte Schichten. Vor allem müssen die Dicken der Schichten in einem Bereich liegen, welcher die Funktionsweise der elektrochromen Module in der gewohnten Weise ermöglicht. Dies erfordert Wolframoxidschichten mit einer Dicke von ca. 200 nm bis 250 nm. Weiterhin soll die erzeugte Schicht eine geschlossene Struktur aufweisen, d.h. die Schicht darf keine durchgängige, poröse Struktur aufweisen, da derartige Eigenschaften zu einer niedrigeren Lebensdauer der EC-Module führen können.

Dazu kommen die üblichen technisch bedingten Anforderungen an die Siebdruckpasten, wie zunächst ein thixotropes Fließverhalten, d.h. die Eigenschaft der Paste durch Schütteln dünnflüssiger zu werden, das eine einfache Handhabung der Paste beim Drucken ermöglicht. Die relativ hohe Viskosität der Paste vereinfacht das Aufbringen auf das Sieb. Während des Druckvorganges ändert sich dann die Viskosität der Paste und ermöglicht das Durchdringen des Siebes und das Aufbringen der Paste auf das Substrat. Auf der Oberfläche des Substrates muss eine gute Benetzung stattfinden, d.h. es dürfen sich keine Tropfen bilden, nachdem der Druckfilm gleichmäßig auf der Substratoberfläche aufgebracht worden ist. Die Benetzung darf allerdings nicht zum Verlaufen der Paste auf dem Substrat führen. Dies würde einerseits die vorgegebene Struktur der Schicht verändern und andererseits am Rand eines jeden Segments eine inhomogene Schichtdicke ergeben, welche zur Kante hin immer geringer wird. Die Eigenschaften der Druckpaste dürfen deshalb nicht dazu führen, dass sich die Schicht nach dem Druckvorgang inhomogen auf der dafür vorgesehenen Fläche verteilt. Damit sich eine homogene Schichtdicke ergibt, ist es nach dem Druckvorgang sehr wichtig, dass sich die Oberfläche des Pastenfilms auf dem Substrat als ebene Fläche ausbildet und die Oberflächenstruktur, welche sich immer unmittelbar nach dem Druckvorgang, bedingt durch das Geflecht des Siebes, ergibt, zurückbilden kann. Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist, ist hierbei, dass die Druckpaste während des Druckvorganges keine Blasen- oder Schaumbildung zeigt.

Basierend auf diesen Vorgaben sollte nun eine Druckpaste entwickelt werden, mit der die elektrochromen Schichten in Form der Segmente als Schicht definierter Dicke auf dem Substrat aufgebracht werden kann. Für reproduzierbare Ergebnisse ist es zunächst unabdingbar, eine konstante Nassfilmdicke auf dem Substrat zu erzeugen. Durch Beibehalten der jeweiligen Druckparameter ist es dann möglich, die Menge des Materials, welches die Schicht erzeugt, fest vorzugeben. Durch die sehr geringe Schichtdicke, welche die elektrochrome Wolframoxidschicht haben soll, müssen daher Lösemittel gewählt werden, die nach dem Druckvorgang wieder entfernt werden und dadurch die viel zu dicke

Druckschichtdicke reduzieren. Die Lösemittel müssen geeignete Eigenschaften aufweisen, damit sie einerseits nicht vorzeitig abtrocknen und somit ein konstantes Fließverhalten während des Druckvorganges gewährleisten. Andererseits darf der Siedepunkt der verwendeten Lösemittel nicht zu hoch liegen, damit sie leicht wieder entfernt werden können. Hierbei ist eine wichtige Eigenschaft des Wolframoxids zu beachten, denn bei zu hohen Ausheiztemperaturen verschlechtern sich die elektrochromen Eigenschaften des Wolframoxid [167]. Die Grenze für den Einsatz in EC-Modulen liegt bei ca. 290 °C. Höher sollte die Wolframoxidschicht nicht erhitzt werden, damit die Einfärbung der Schicht in der gewohnten Weise möglich bleibt. Wegen der genannten Höchsttemperatur für das Wolframoxid soll die Maximaltemperatur von ca. 290 °C während des Ausheiztemperaturprogramms nicht überschritten werden. Weiterhin darf das Wolframoxid in der Druckpaste keine Kristalle bilden. Dies würde zu einer Verstopfung des Drucksiebes führen. Allgemein ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung der Druckpaste entsprechend lange Topfzeiten ermöglicht. Eine Entfernbarkeit ist für die Anwendung einer Druckpaste natürlich Grundvoraussetzung, damit nicht zusätzliche Kosten durch verstopfte oder verschmutzte Drucksiebe entstehen. Die Verwendung ungiftiger Substanzen ist für die Anwendung einer Druckpaste sowohl für deren Entwicklung wie auch für die Anwendung bei einer Produktion sehr vorteilhaft, da sonst zusätzliche Kosten entstehen können, die das gesamte Verfahren im ungünstigsten Fall unrentabel machen können.

5.1.10.3 Herkömmliches Vorgehen zur Herstellung von Siebdruckpasten

Druckpasten in der Siebdrucktechnik sind grundsätzlich aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt [137-142]. Einerseits eine Pastengrundlage, welche aus den geeigneten Lösungsmitteln besteht und zudem ein lösliches Thixotropiermittel beinhaltet, das die gewünschten Eigenschaften für eine druckfähige Paste ermöglicht. Ein häufig verwendetes Lösemittel in Siebdruckpasten ist Terpeneol. Weiterhin finden Glykole als Lösemittel Anwendung. Als lösliche Thixotropiermittel können Gelatinen verwendet werden, häufig wird auch die Hydroxypropylcellulose (HPC) eingesetzt. Die eigentlichen schichtbildenden Bestandteile sowie evtl. notwendige Additive, die die Pasteneigenschaften beeinflussen, können dann zu der Pastengrundlage gegeben werden. Durch Additive, z.B. sog. Entschäumer oder Benetzungshilfsmittel, können unerwünschte Eigenschaften der Druckpaste den Anforderungen angepasst werden. Als aktive Materialien werden Farbstoffe, Pigmente, Ruß oder ähnliches zur Druckpaste zugegeben.

Die Herstellung der Druckpasten im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll sich an diesem Standardverfahren für die Herstellung von Siebdruckpasten orientieren, d.h. es soll zunächst wie bei der Herstellung der herkömmlichen Druckpasten versucht werden, eine Pastengrundlage zu entwickeln. Diese Pastengrundlage soll sowohl für Wolframoxidschichten als auch für Certitanschichten geeignet sein. Die Grundüberlegung bei der Herstellung der Druck-

pasten ist, dass ein Wolframsol Bestandteil der Druckpaste ist und somit die gedruckten Schichten nach dem Druckvorgang genau wie gedippte Schichten behandelt werden können. Das vorgeschlagene Konzept ermöglicht den Austausch des Wolframoxid-Sols als Bestandteil der Druckpaste mit dem entsprechenden Cer-Titan-Sol. Man könnte dann auch die Gegenelektrode drucken und hätte damit eine Möglichkeit, das Tauchbeschichtungsverfahren bei Bedarf völlig zu umgehen. Dem einfachen Austausch der beiden Druckpastenbestandteile steht deshalb auch prinzipiell nichts im Wege, da das anschließende Temperaturprogramm, mit dem die Gegenelektrodenschichten verdichtet werden, eine höhere Temperatur (450 °C) als beim Wolframoxid erfordert. Die verwendeten Lösemittel, welche die Herstellung der Arbeitselektrode ermöglichen, sind daher automatisch auch geeignet für eine Druckpaste, die für die Bereitstellung von Cer-Titan-Schichten verwendet werden soll. Die Entwicklung einer solchen Pastengrundlage soll im Folgenden beschrieben werden.

5.1.10.4 Entwicklung einer geeigneten Pastengrundlage

Zunächst ist eine Wahl des zu verwendenden Lösemittels sowie eines entsprechenden Thixotropiermittels für die Herstellung einer Pastengrundlage zu treffen. Über eine langsame Zugabe des Thixotropiermittels zum Lösemittel wird die Viskosität der Druckpaste so eingestellt, wie sie für eine gut druckfähige Druckpaste gefordert wird. Es wurden zu diesem Zweck Tests mit unterschiedlichen Kombinationen von Lösemittel und Thixotropiermittel vorgenommen.

Versuche Ethylcellulose in Ethylenglykol zu lösen, zeigten eine sehr schlechte Löslichkeit auf, die durch Erhöhung der Temperatur nicht zufrieden stellend verändert werden konnte. Daher wurde als Zweites ein Versuch unternommen, Gelatine in Wasser zu lösen. Hierfür wurde eine Reihe mit verschiedenen Konzentrationen der Gelatine angesetzt. Mit zunehmender Konzentration zeigte sich die zu erwartende, höhere Viskosität der Lösung. Leider konnte bei dem Versuch kein zeitlich konstantes Fließverhalten festgestellt werden. Letztlich war eine schlechte Reproduzierbarkeit der Verhältnisse ausschlaggebend dafür, die Verwendung von Gelatine als Bestandteil für die Pastengrundlage nicht weiter zu verfolgen.

Als Nächstes wurde Glycerin als Pastengrundlage getestet, wobei kein Thixotropiermittel verwendet wurde. Die Idee dabei war, allein die Viskosität des Glycerins auszunutzen, um damit druckbare Pasten bereitzustellen. Durch den Verzicht auf Thixotropiermittel sollte umgangen werden, dass organische Thixotropierstoffe nach dem Druckvorgang wieder ausgeheizt werden müssen, da dadurch evtl. höhere Temperaturen erforderlich werden könnten, als dies das Wolframoxid als Bestandteil der Paste zulässt. Die vorgenommenen Tests zeigten zunächst eine genügend hohe Viskosität des Glycerins für die Herstellung druckbarer Pasten. Allerdings bildeten sich beim Druckvorgang Bläschen, was dazu führte, dass sich keine homogene Nassschicht ausbilden konnte. Ein weiteres Problem stellte der zu starke Verlauf der Nassschicht dar; so konnten keine Abbildungen mit hoher

Kantenschärfe erzeugt werden. Die Viskosität, welche die guten Druckeigenschaften der Paste ermöglicht hat, war nach dem Drucken aufgrund des fehlenden Thixotropiermittels nicht mehr ausreichend, um die Beibehaltung der gedruckten Struktur aufrecht zu erhalten. Trotzdem konnten Testschichten für einen vorläufigen Versuch zum Ausheizen hergestellt werden. Das folgende Bild 80 zeigt das Ergebnis des Ausheizversuches.



Bild 80: Testdruck unter Verwendung von Glycerin auf einem Glassubstrat (Druckfläche 9x9 cm²). Deutlich ist zu erkennen, dass das Glycerin bei der Ausheiztemperatur von 240 °C Rückstände auf dem Substrat hinterlässt und nicht für eine Verwendung als Pastenbestandteil geeignet ist.

Für die in Bild 80 gezeigte Schicht wurde eine Fläche von 9x9 cm² auf einem FTO-beschichtetes Flotglas-Substrat bedruckt. Die Schicht wurde eine Stunde einer Temperatur von 240 °C ausgesetzt. Dabei sollte das Glycerin entfernt werden, wobei die Temperatur mit 240 °C genau so hoch gewählt wurde, wie sie auch beim Ausheizen der durch Tauchbeschichtung hergestellten Wolframoxidschichten verwendet wird. Die Idee, welche hierbei zugrunde lag, ist, dass Glycerin mit einem Siedepunkt von 290 °C bereits bei einer Temperatur von 240 °C zu verdampfen. Bei dem Ausheizversuch stellte sich allerdings heraus, dass die Temperatur zum Entfernen des Glycerins nicht ausreichend war. Deutlich ist zu erkennen, dass die Schicht im bedruckten Bereich des Substrates verkohlt war. Das Glycerin konnte durch die Einwirkung des Temperaturprogramms nicht entfernt werden. Es ergaben sich somit keine Schichten, die den optischen Anforderungen genügen könnten.

Nach dieser Erfahrung mit Glycerin sollten nun Systeme aus Thixotropier- und Lösemittel ausgetestet werden. Eine bekannte Substanz, welche häufig beim Siebdruck Anwendung findet, ist die Hydroxypropylcellulose (HPC), die zur Veränderung der viskosen Eigenschaften der Druckpasten genutzt werden kann. Für erste Versuche wurde Terpeneol als Lösemittel eingesetzt. Dabei wurde gerade soviel HPC in Terpeneol gelöst, dass sich eine für einen Druckversuch geeignete Viskosität einstellte. Beim Drucken der Paste konnte

zunächst eine gute Handhabung der Paste festgestellt werden. Dies zeigte sich auch im Druckbild der Testdrucke. Es ließ sich ein homogener Druckfilm auf dem Substrat aufbringen. Diese Testschichten wurden zunächst für eine Stunde bei 240 °C ausgeheizt. Dabei konnten die organischen Bestandteile der Paste, ähnlich wie schon beim Glycerin, nicht entfernt werden, was sich durch eine dunkle Einfärbung der Schicht zeigte. Um zu sehen, bei welchen Temperaturen die organischen Bestandteile der Druckpaste ausbrennen, wurde die Temperatur auf bis zu 380 °C gesteigert. Selbst bei dieser hohen Temperatur, welche für eine Pastengrundlage zur Herstellung von Wolframoxidschichten völlig ungeeignet wäre, wäre es nicht möglich eine transparente, klare Schicht zu erhalten. Es war noch immer eine braune Schicht auf dem Substrat.

In einem weiteren Versuch sollte die Hydroxypropylcellulose (HPC) nun nicht mehr in Terpeneol, sondern in Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE) gelöst werden. DEGMBE wurde ausgewählt, da die HPC bei ersten Tests eine ausreichend gute Löslichkeit zeigte und das DEGMBE dadurch eine geeignete Viskosität erlangte, um eine druckfähige Paste zu bilden. Weiterhin bewirkt der amphiphile Charakter (polare Hydroxygruppe, unpolare Butylrest) des DEGMBE eine gute Benetzung des Substrates bei gleichzeitig gutem Verlauf des Nassfilms. Hinzu kommt, dass sich dieser Stoff durch seine geruchsneutralen und ungiftigen Eigenschaften sehr gut für die Entwicklung sowie für einen späteren großtechnischen Einsatz eignet. Weiterhin ermöglicht der hohe Siedepunkt von DEGMBE von 230 °C [174], was für die angestrebten Ausheiztemperaturen von 240 °C bis 280 °C ideal ist, eine gute Verarbeitung ohne vorzeitiges Abdampfen des Lösemittels.

Durch Auflösung von 9 g HPC im 100 g DEGMBE wurde eine druckfähige Paste mit einer Viskosität von etwa 1000 mPa · s hergestellt. Um den Vorgang des Auflösens der HPC zu beschleunigen, wurde das Lösemittel auf 60 °C erhitzt und die Lösung danach heiß durch einen Glasfaservorfilter (GF 92) druckfiltriert.

Aufgrund der günstigen Eigenschaften der verwendeten Chemikalien ist hier zu erwarten, dass bei einer Temperatur von ca. 240 °C die Paste komplett ausgebrannt werden kann. Um das zu untersuchen, wurde eine thermogravimetrische Untersuchung mit dieser Pastengrundlage durchgeführt. Dabei sollte die Temperatur der Pastengrundlage linear über einen vorgegebenen Zeitraum erhöht werden, bis die Paste vollständig entfernt ist. Dadurch kann dann genau die Ausbrenntemperatur ermittelt werden. Diese Temperatur muss dann das Einbrennprogramm der Druckpasten erreichen und halten um die gedruckten Nassfilme auszuheizen. Um nun weiterhin zu sehen, welche Auswirkungen die benötigte Zeit auf den Ausheizprozess hat, wurde die Untersuchung bei zwei verschiedenen Aufheizraten der Druckpaste durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden Bild 81 dargestellt.

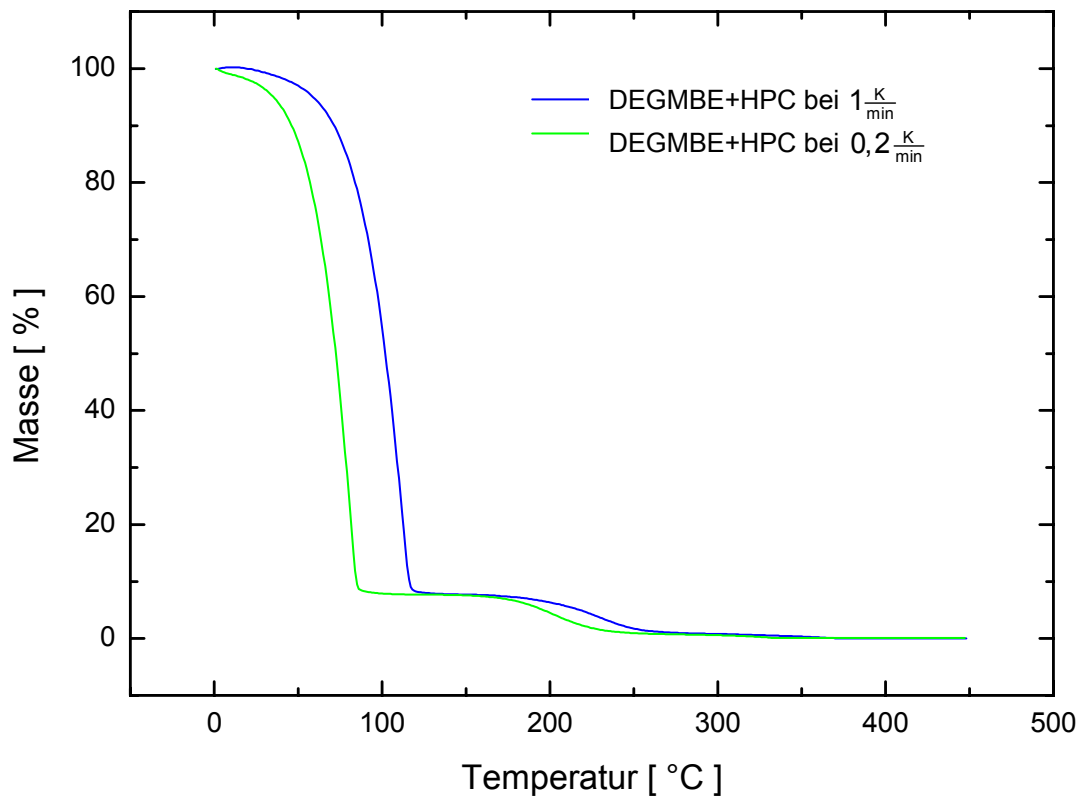


Bild 81: Thermogravimetrie an der Druckpastengrundlage DEGMBE+HPC (100g : 9g) unter Verwendung zweier unterschiedlicher Aufheizraten ($1 \frac{K}{min}$ und $0,2 \frac{K}{min}$).

Wie Bild 81 entnommen werden kann, ist eine hohe Aufheizrate für das Ausheizen der Schichten nicht geeignet. Die organischen Bestandteile der Paste auszuheizen ist nach der blau eingezeichneten Kurve nur bei Temperaturen von mindestens 280 °C möglich, da erst dann die Pastengrundlage ausgebrannt werden kann. Diese Temperatur wäre für eine Wolframoxidschicht zwar möglich, allerdings ist der zu erwartende elektrochrome Effekt bei einer niedrigeren Einbrenntemperatur besser. Wie die grüne Kurve zeigt, ist eine geringere Ausheiztemperatur möglich unter der Voraussetzung, dass das Temperaturprogramm länger dauert. Wie das Diagramm zeigt, ist bei der verzögerten Aufheizrate von $0,2 \frac{K}{min}$ bereits bei einer Temperatur von ca. 240 °C fast die gesamte Menge der Pastengrundlage entfernt worden. Die Gesamtzeit des Ausheizens der Pastengrundlage ist dabei allerdings deutlich länger. Während das Ausheizen der Pastengrundlage mit $1 \frac{K}{min}$ etwa 4,6 h dauert, liegt die benötigte Zeit beim zweiten Temperaturprogramm ($0,2 \frac{K}{min}$) mit 20 h deutlich höher, ermöglicht dadurch allerdings eine geringere Maximaltemperatur.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung deutlich zeigt, dass die verwendete Pastengrundlage prinzipiell für die Herstellung der Druckpasten geeignet ist. Das zu verwendende Temperaturprogramm zum Ausheizen der siebgedruckten Nassfilme sollte nach den gewonnenen Ergebnissen eine Gesamtzeit von ca. 20 h umfassen. Da das Ausheizen der Pastengrundlage bei der

Maximaltemperatur natürlich am schnellsten geschieht, kann diese Temperatur auch schneller erreicht, aber dann konstant gehalten werden. Daher wurde ein Temperaturprogramm festgelegt, bei dem die Temperatur innerhalb von 90 min. linear auf 240 °C erhöht wurde und anschließend für 16 h konstant war, bevor sie wieder abgekühlt wurde. Eine Testscheibe, die mit der Pastengrundlage ohne weitere Zusätze bedruckt wurde, war nach Beendigung des Temperaturprogramms fast klar und wies kaum noch sichtbaren Rückstände der Druckpaste auf. Dies ist in Bild 82 dargestellt.



Bild 82: Testdruck unter Verwendung von DEGMBE+HPC (100g : 9g) auf einem K-Glassubstrat (Druckfläche 9x9 cm²). Deutlich ist zu erkennen, dass die Druckpaste bei der Ausheiztemperatur von 240 °C kaum noch sichtbare Rückstände auf dem Substrat hinterlässt.

Die Verwendung dieser Pastengrundlage ist somit die erste, die Erfolg versprechende Ergebnisse liefern konnte. Allerdings genügten die Verlaufseigenschaften der Paste nach dem Druck noch nicht den gewünschten Anforderungen. Die Schichten zeigten nach dem Druck zwar zunächst eine gute Benetzung, jedoch wurden die Konturen nach einiger Zeit unscharf. Um dies zu ändern, wurde ein oft für die Herstellung von Siebdruckpasten verwendetes Verlaufsadditiv der Paste hinzugefügt. Es handelt sich dabei um BYK® 306, was zu einer deutlichen Verbesserung der Benetzungs- und Verlaufseigenschaften [175] führt und in sehr geringen Mengen (0,05 Gew. %) zur Druckpaste hinzugegeben wurde. Dadurch ist ein konturengenaues Beschichten der Substratgläser möglich.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden nun Versuche vorgenommen, bei denen zunächst festgestellt werden sollte, welches Temperaturprogramm für das Ausheizen der Scheiben am Geeignetsten ist. Um diese gedruckte Paste thermisch völlig zu entfernen, wurde nach dem Ergebnis des Vorversuches die maximale Temperatur soweit erhöht, wie es die Effektivität des elektrochromen Effektes zulässt. Basierend auf den Ergebnissen, der

Dissertation von S. Cramer v. Clausbruch [167] wurde eine Temperatur von 285 °C festgelegt. Außerdem wurde die Ausheizzeit von 16 h auf 24 h verlängert. Unter Verwendung dieses Temperaturprogramms konnten die gedruckten Schichten erfolgreich vom Substrat wieder entfernt werden. Bei Verwendung des Temperaturprogramms sollte die Pastengrundlage vollständig entfernt werden können und die weiteren Zusätze in der Druckpaste eine Schicht auf dem Substrat bilden. Eine Erhöhung der maximalen Temperatur ist hierbei möglich, wenn dies die verwendeten Zusätze der Druckpaste zulassen. Dies ist bei der Herstellung einer Druckpaste für Cer-Titan-Schichten der Fall. Zunächst soll nun eine Siebdruckpaste entwickelt werden, die es erlaubt, Wolframoxidschichten durch Siebdruck herzustellen. Die Ergebnisse die hierbei erzielt wurden, sollen im folgenden Kapitel 5.1.10.5 vorgestellt werden.

5.1.10.5 Erste Schritte zur Herstellung von elektrochromen Funktionsschichten auf K-Glas durch Siebdruck

Bei der Entwicklung der Druckpasten für die Bereitstellung von elektrochromen Funktionsschichten wurden Versuche zur Herstellung von Wolframoxidschichten und Cer-Titan-Schichten parallel durchgeführt. Wie bereits erwähnt sollen die Metalloxide der gedruckten Schichten als Sol in die Druckpaste eingebracht werden, das die schichtbildenden, elektrochromen Bestandteile in Form von Nanopartikeln beinhaltet. Ein Verstopfen der Siebe ist beim Drucken daher nicht zu befürchten. Der Druckvorgang kann in gleicher Weise und Qualität wie bei der reinen Pastengrundlage erfolgen. Beim Einbrennen der Schicht mit Hilfe des genannten Temperaturprogramms verdampft das Lösemittel des verwendeten Sols, ebenso wie die Pastengrundlage der Druckpaste, so dass nur noch die jeweilige Oxidschicht auf dem Substrat verbleibt.

Für die Wolframoxidschicht wurden Versuche mit unterschiedlicher Konzentration des Sols in der Druckpaste vorgenommen. Dabei ist zu erwarten, dass eine höhere Konzentration des Wolframoxid-Sols in der Druckpaste eine höhere Schichtdicke bewirkt. Bei dem verwendeten Wolframsol handelt es sich um eine 50 Gew. % ethanolische Peroxowolframsäure-Lösung. Die Herstellung dieses Pastenbestandteils ist im experimentellen Teil der Arbeit (Kap. 4.2.4.3) detaillierter beschrieben. Die geeignete Konzentration des Wolframoxid-Sols in der Druckpaste wurde über einen Vergleich von Nassfilm und eingebrannter Schicht ermittelt. Der Nassfilm nach dem Druck wurde zu ca. $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ abgeschätzt. Um eine Dicke der Wolframoxidschicht in einem Bereich von ca. 200 nm zu erhalten, ist ein Feststoffgehalt des Wolframoxids in der Druckpaste von ca.:

$$\frac{200 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 0,2 \%$$

notwendig. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem verwendeten Wolframsol um eine 50 Gew. % Lösung handelt. Für die vorgenommenen Versuche ist aus drucktechnischen Gründen eine Menge von mindestens ca. 10 g Druckpaste erforderlich. Erste Vorversuche zeigten, dass sich, so erfolgreich homogene Schichten herstellen lassen. Eine experimentelle Bestimmung der geeigneten Menge an Wolframsol in der Druckpaste muss allerdings noch erfolgen.

Zeitgleich mit den Versuchen zur Herstellung einer Druckpaste für Wolframoxidschichten wurden auf die gleiche Weise Druckpasten für Cer-Titan-Schichten hergestellt. Durch die Zugabe von geringen Mengen eines Cer-Titan-Sols sollte es möglich sein, eine Gegenelektroden-schicht für die elektrochromen Module zu drucken. Die Herstellung dieses Cer-Titan-Zusatzes ist in Kapitel 4.2.4.2 zu finden. Da die Cer-Titan-Schicht normalerweise bei 450°C ausgeheizt werden, sollte mit den Druckschichten in gleicher Weise verfahren werden. Hierdurch ist die Entfernung der Pastengrundlage natürlich noch deutlich einfacher, da bei derart höheren Temperatur die organischen Bestandteile der Druckpaste noch schneller ausgeheizt werden können, als dies bei dem Temperaturprogramm für Wolframoxid-Druckpasten der Fall ist. Wenn sich die Überlegungen bezüglich der Variation der Schichtdicke durch Zugabe unterschiedlicher Mengen von Sol in die Druckpaste erfolgreich experimentell bestätigen sollten, dann könnte diese Vorgehensweise nicht nur bei Wolframoxidschichten, sondern auch bei Cer-Titan-Schichten möglich sein.

Um die Variation der Schichtdicken der erzeugten elektrochromen Funktionsschichten durch Variation der Menge des Sol-Zusatzes in der Druckpaste zu untersuchen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Druckpasten durchgeführt. Erste Tests mit Druckpasten zur Herstellung von Cer-Titan-Schichten zeigten beim Ausheizen der Schichten eine Eigenschaft, welche bei den Vorversuchen der Wolframoxidschichten nicht beobachtet werden konnte. Während des Ausheizens der Nassfilme auf den Substratgläsern zeigte sich zunächst eine braune Einfärbung. Dies ist auch bei den Nassfilmen der Wolframoxidschichten beobachtet worden und auf das Zersetzen der organischen Bestandteile der Druckpaste zurückzuführen. Erst wenn diese vollständig entfernt sind, verlieren die Schichten die braune Färbung und werden wieder klar. Bei den Cer-Titan-Schichten zeigte sich allerdings, dass sich die Braunfärbung schon bei niedrigeren Temperaturen (ca. 175°C) einstellte. Der Ausheizprozess der organischen Bestandteile der Druckpasten hat offensichtlich bei der Cer-Titan-Paste schon früher als bei Wolframoxid-Druckpasten. Es findet offensichtlich ein beschleunigter thermischer Abbau der organischen Bestandteile der Siebdruckpaste statt. Ein möglicher Grund dafür könnte die katalytische Wirkung von Bestandteilen des Cer-Titan-Zusatzes in der Druckpaste sein. Um dies zu untersuchen, sollten zunächst Versuche diesbezüglich vorgenommen werden. Diese sind im nächsten Kapitel 5.1.10.6 beschrieben.

5.1.10.6 Katalytischer Einfluss von Titandioxid auf den thermischen Abbau organischer Bestandteile der Siebdruckpaste

Um den katalytischen Einfluss des Cer-Titan-Zusatzes in der Druckpaste zu überprüfen wurden Versuche mit unterschiedlichen Druckpasten unternommen. Hierbei wurde einerseits eine Druckpaste zur Herstellung der Cer-Titan-Schicht hergestellt und andererseits die Pastengrundlage ohne weiteren Zusatz gedruckt. Bei der Herstellung der Cer-Titan-Druckpaste wurden 10 g der Pastengrundlage, 50 mg BYK[®] 306 und 2,5 g Cer-Titan-Lösung verwendet. Die Nassfilme wurden dann unter Verwendung des gleichen Temperaturprogramms ausgeheizt. Dieses ist auch für die Wolframoxidschicht geeignet und hat eine Maximaltemperatur von 250 °C (1,5h linear auf 250°C aufheizen, dann 16h die Temperatur halten, bevor der Ofen ausgeschaltet wird). Dabei konnte ein katalytischer Einfluss bestätigt werden. Schon während der Ausheizphase des Temperaturprogrammes konnte beobachtet werden, dass der Cer-Titan-Nassfilm auf dem Substrat schneller braun wurde als der Nassfilm aus reiner Pastengrundlage. Der Verkohlungsvorgang der organischen Pastenbestandteile hat also bei der Druckpaste mit dem Cer-Titan-Zusatz früher begonnen, als dies bei der reinen Pastengrundlage der Fall ist. Dies ist im folgenden Bild 83 dokumentiert, das zwei K-Glas-Substrate zeigt, auf denen jeweils ein Bereich von 9 x 9 cm² bedruckt wurde. Hier ist der Unterschied der Braunfärbung deutlich zu sehen.

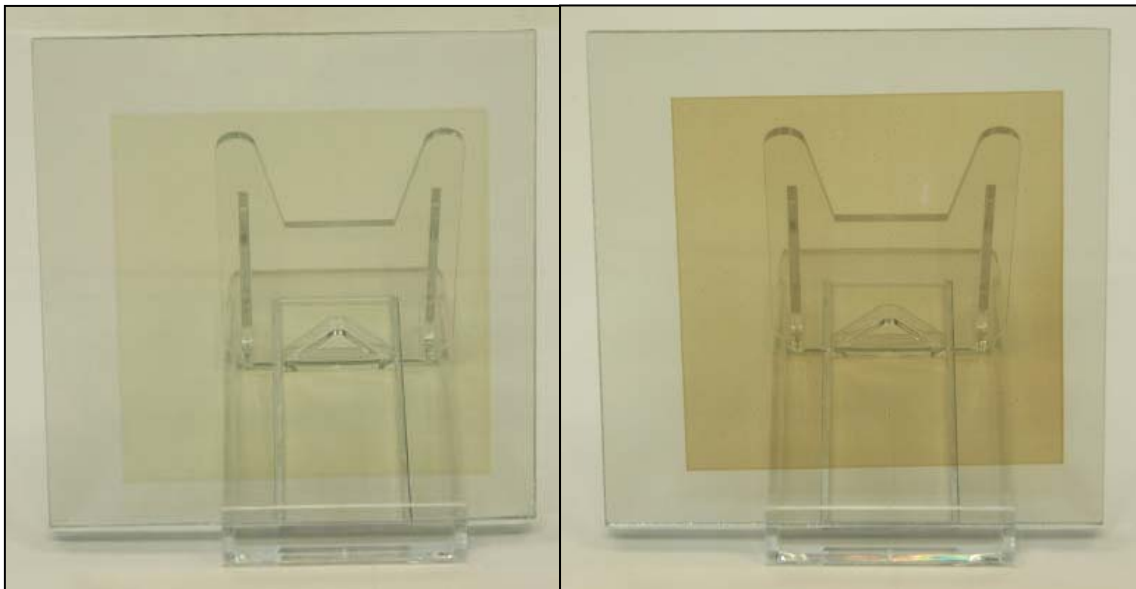


Bild 83: Katalytischer Effekt durch Zusatz von Cer-Titan-Sol in der Druckpaste. Nassfilm nach Unterbrechung des Ausheizprogrammes ohne (l.) und mit (r.) Cer-Titan-Zusatz. Die Sichtbarkeit der Ständer dokumentieren die guten transparenten Eigenschaften der aufgetragenen Schicht.

Wie man Bild 83 entnehmen kann, sind die Bestandteile des Cer-Titan-Zusatzes offensichtlich für den katalytischen Effekt beim Ausheizen der organischen Bestandteile der Druck-

pasten verantwortlich. Aus anderen technischen Anwendungen ist die Verwendung von Titandioxidkatalysatoren bereits bekannt (Bestandteil diverser techn. Festkatalysatoren, photokatalytische Wirkung etc. [176-178]). Daher ist es wahrscheinlich dass eine katalytische Wirkung von Titandioxid für diesen Effekt verantwortlich ist und soll als Ursache hierfür untersucht werden. Eine Messreihe soll darüber Aufschluss geben, bei welcher Konzentration ein Titan-Zusatz in der Pastengrundlage die besten Ergebnisse für die Wolframoxidschicht liefert. Der geeignetste Titanzusatz musste zunächst herausgefunden werden. Im Cer-Titan-Sol liegt das Titan in Form von Titanisopropylat $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ vor. Die Verwendung dieses Zusatzes sollte daher auch in der Druckpaste für WO_3 -Schichten untersucht werden. Bei der Herstellung dieser Druckpaste zeigte sich allerdings schnell, dass diese Paste für diesen Zweck nicht geeignet ist; schon beim Zugeben des Titanisopropylats zeigte sich eine starke Eintrübung der Druckpaste bei gleichzeitigem Gelieren. Für eine Verwendung in der Druckpaste für Wolframoxidschichten ist diese Form des Titans offensichtlich nicht geeignet. Der Grund hierfür ist, dass das $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit Wasser, Wasserstoffperoxid und auch mit Essigsäure im Wolframsol unter Kristallisation reagiert. Eine Alternative zum $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bildet das TiCl_4 . Dieses reagiert bei Verwendung mit dem WO_3 -Sol nicht und bildet eine klare, druckbare Paste. Die Herstellung des neuen Titan-Zusatzes zur Katalyse für WO_3 -Druckpasten erfolgte unter der folgenden Vorschrift:

➤ **Titan-Zusatz für Druckpasten zur Herstellung von Wolframoxid-Schichten**

4 g Titantetrachlorid werden unter wasserfreiem Stickstoff langsam zu 25 g eisgekühltem 98 proz. Ethanol getropft. Es entsteht eine klare gelbliche Lösung, die filtriert wird (Filter: 0.5μ oder feiner).

Mit diesem Zusatz wurde eine Siebdruckpaste hergestellt, welche den katalytischen Einfluss von Titandioxid auf den thermischen Abbau organischer Bestandteile der Siebdruckpaste zeigen sollte. Die Druckpaste hatte die folgende Zusammensetzung:

➤ **Druckpaste zur Herstellung von Wolframoxid-Schichten**

- 10 g Pastengrundlage,
- 50 mg BYK[®] 306,
- 1 g der Lösung von 4 g Titantetrachlorid in Ethanol (entspr. 0,7 mmol Titantetrachlorid),
- 1 g Wolframsol (50 Gew. %)

Es ergab sich eine gut verarbeitbare Paste. Nach dem Zusammengeben der einzelnen Bestandteile wurde das Lösemittel bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu einem Druck von 10 mbar abrotiert, damit

sich die gewünschte Viskosität einstellen konnte. Diese Paste verfügt im Gegensatz zu der vorherigen Zusammenstellung über gute Topfzeiten ohne Trübung und Gelieren und eignet sich daher gut für die Siebdruckanwendung. Bei den gedruckten Schichten konnte ein schnelleres Ausheizen der organischen Pastenbestandteile festgestellt werden. Es wurde ein Temperaturprogramm zum Ausheizen der Schichten gewählt, bei dem innerhalb von 2 h linear die Temperatur von 250 °C erreicht wurde und dann für 16 h konstant blieb, bevor sie wieder linear, innerhalb von weiteren 2 h auf Raumtemperatur abkühlte. Da die Testscheiben sehr schnell braun wurden und der Zersetzungsprozess somit schneller ablaufen konnte, wurden die Schichten bereits nach 12 h klar und verloren ihre braune Färbung. Der gewünschte katalytische Effekt des Titanoxids konnte somit erfolgreich nachgewiesen werden. Um die richtige Konzentration des Titanzusatzes herauszufinden, wurden weitere Druckpasten mit unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Die Konzentration des Titanzusatzes in der Druckpaste wurde bei konstanten Mengen der übrigen Bestandteile variiert. Das Ergebnis hierbei war, dass die Druckpasten mit weniger Titan-tetrachlorid den gewünschten Effekt zwar auch, aber in geringerem Ausmaß zeigten. Daher wurde die Verwendung von 1 g Titan-Zusatz zunächst beibehalten. Als nächstes sollte nun die Herstellung der Wolframoxidschichten durch Siebdruck, und zwar unter Berücksichtigung der bisher gewonnenen Erkenntnisse, weiterentwickelt werden.

5.1.10.7 Herstellung einer Siebdruckpaste für die Bereitstellung von WO₃-Schichten

Mit den bereits vorgenommenen Vorversuchen mittels eines Wolframsols als Bestandteil der Druckpaste ist es bereits gelungen, Wolframoxidschichten zu drucken. Hierbei wurde grob abgeschätzt, wie groß die Menge des Wolframzusatzes in der Druckpaste sein sollte. Durch eine entsprechende Versuchsreihe bei Variation des Feststoffgehalts an WO₃, sollte daher jetzt experimentell bestimmt werden, bei welchem Feststoffgehalt in der Druckpaste die gewünschte Schichtdicke von 200 nm – 250 nm erzeugt werden kann. Dafür wurden zunächst 4 Druckpasten hergestellt.

Das in den Pasten enthaltene Ethanol wurde im Vakuum bis zu einem Enddruck von 9 mbar vollständig entfernt. Im Anschluss wurde die WO₃-Paste auf einer Fläche von 9 x 9 cm² gedruckt. Die Schichten konnten nach einem Ausheizprogramm, bei dem innerhalb von 2 h linear auf 250 °C aufgeheizt wurde, diese Temperatur für 12 h konstant gehalten und anschließend innerhalb von 2 h wieder linear auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, erfolgreich von den organischen Bestandteilen befreit werden. Anschließend wurden die erzielten Schichtdicken mit einem Nadelprofilometer (Kapitel 4.3.1) vermessen. Die Messung wurde über eine Länge von 8 mm über die Kante der Schicht hinweg vorgenommen. Die folgende Tabelle 6 zeigt die gewonnenen Ergebnisse der Schichtdicke bei der jeweils verwendeten Druckpaste:

Tabelle 6: Siebdruckpastenzusammensetzung für Wolframoxidschichten mit ermittelten Schichtdicken.

Paste	BYK® 306	TiCl ₄ -Lsg.	WO _x -Lsg.	WO ₃ - Feststoffgehalt	Gemittelte Schichtdicke aus drei Messungen
10 g	50 mg	1 g	1 g	0.5 g	90 nm ± 25 nm
10 g	50 mg	1 g	2 g	1.0 g	130 nm ± 20 nm
10 g	50 mg	1 g	3 g	1.5 g	200 nm ± 20 nm
10 g	50 mg	1 g	4 g	2.0 g	280 nm ± 20 nm

Die Schichtdicken wurden jeweils durch Mittelung von drei Messungen des Profilometers ermittelt. Der Messfehler liegt hier bei niedrigen Schichtdicken maximal im Bereich bis etwa 25 nm und bei höheren Schichtdicken bis etwa 20 nm. Das folgende Bild 84 stellt die gemessenen Schichtdicken dem errechneten Feststoffgehalt der Druckpaste gegenüber.

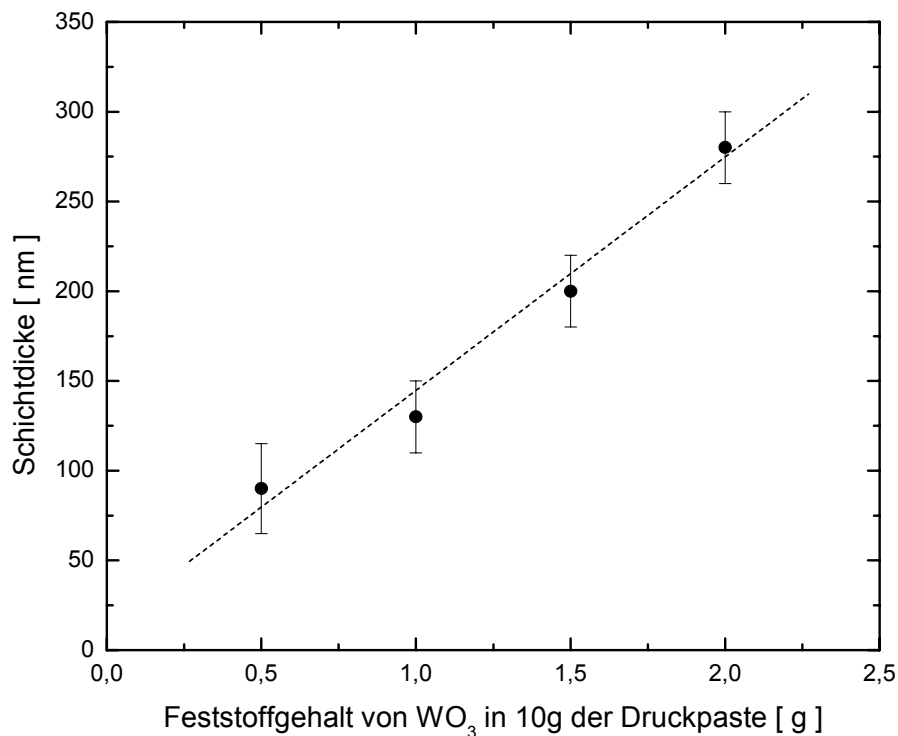


Bild 84: Schichtdicke der gedruckten Schichten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der verwendeten Siebdruckpaste.

Deutlich ist in Bild 84 der Zusammenhang zu erkennen, dass mit zunehmender Menge des Wolframzusatzes in der Druckpaste auch die Schichtdicke zunimmt. Die Druckpaste mit dem Feststoffgehalt von 1,5 g erreicht eine Schichtdicke von 200 nm wie sie bei der Verwendung

als Funktionsschicht in EC-Modulen üblich ist. Durch Variation der Menge des Wolframzusatzes in der Druckpaste ist es, wie man dem Bild entnehmen kann, allerdings auch möglich, die Schichtdicke anderen Vorgaben anzupassen, wenn dies erforderlich ist.

Eine wichtige Frage, die es bei diesem Verfahren allerdings noch zu klären gilt, ist, wie die Beschichtung im Detail beschaffen ist. Dabei ist zu beachten, dass durch den geringen Feststoffanteil in der Schicht, beim Ausheizen des Nassfilms, große Teile in den Zwischenräumen der Feststoffe der Druckpaste entfernt werden müssen. Um dies genauer zu untersuchen, wurden REM-Untersuchungen an den gedruckten Schichten vorgenommen, die Aufschluss darüber geben sollten, ob sich in der Schicht Hohlräume befinden, bzw. wie sich die Schicht nach dem Ausheizprozess darstellt. Dafür wurde ein Substrat so geschnitten, dass durch die Bruchkante des Substrates die aufgedruckte Wolframoxidschicht bis an den Rand der Probe reicht. Dadurch kann die Beschaffenheit der Probe mit den einzelnen, übereinander liegenden Schichten genau beobachtet werden. Durch eine derartige Vorgehensweise wurde die Oberfläche untersucht und die folgenden Bilder aufgenommen.

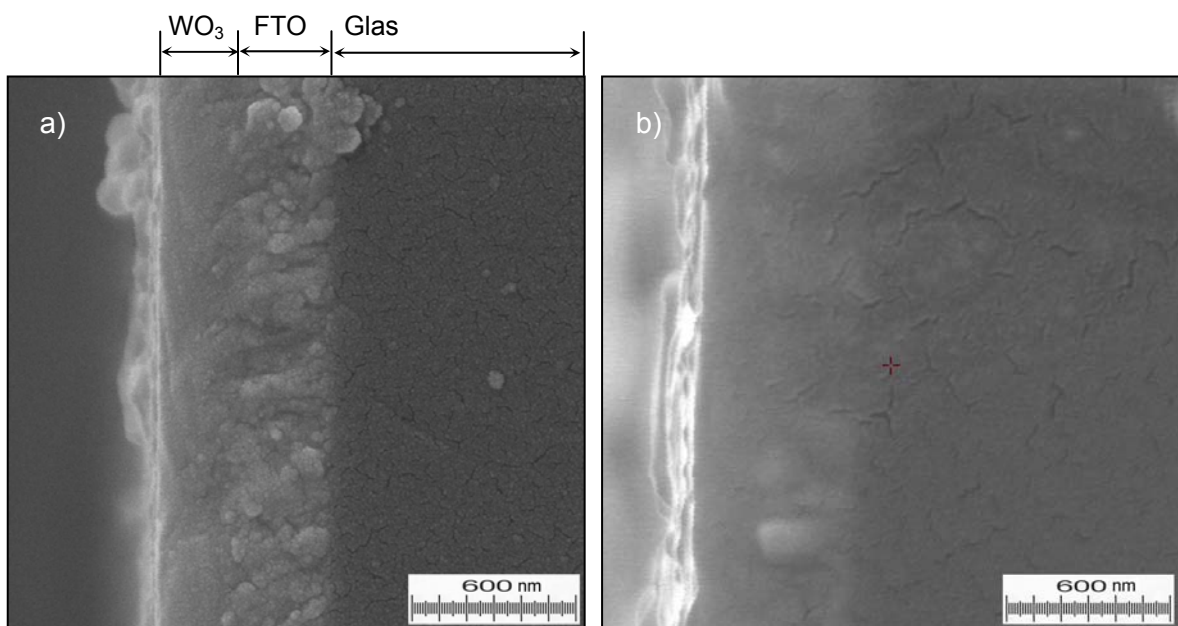


Bild 85: REM-Aufnahmen siebgedruckter WO_3 -Schichten auf einem K-Glas-Substrat im Querschnitt. (Schichtdicke WO_3 : ca. 250 nm, Schichtdicke FTO: ca. 350 nm, Anregungsenergie: 10 keV)

Eine Konsequenz, die aus dem Ausheizen der organischen Druckpastenbestandteile in den Zwischenräumen der Feststoffe in der Druckpaste entstehen könnte, ist eine sehr hohe Porosität der Schicht nach dem Ausheizen sein. Dies würde allerdings bedeuten, dass die Schichtdicke des Wolframoxids nach dem Ausheizen nicht oder nur sehr gering von der Menge des Wolframoxid-Sol-Zusatzes in der Druckpaste abhängt und sich dies eher auf die mittlere Dichte der Schicht, bzw. die Porengröße der Schicht, auswirkt. Das Ergebnis der vorgenommenen Versuchsreihe (vgl. Bild 84) legt jedoch nahe, dass sich dies im vorliegenden Fall anders verhält. Dies wird durch Bild 85 bestätigt, aus dem hervorgeht, dass die

Bildung einer durchgehend porösen Deckschicht nicht der Fall. Es ergibt sich deutlich sichtbar eine geschlossene, dichte Oberfläche der Deckschicht. Während der rechte Teil der Darstellungen jeweils das Glassubstrat zeigt, ist im mittleren Bereich der Darstellungen deutlich die FTO-Schicht mit der darauf befindlichen Wolframoxidschicht (links daneben) zu erkennen. Zusammen haben die beiden Beschichtungen eine Dicke von ca. 600 nm. Die FTO-Schicht hat diesen Bildern zu Folge eine Dicke von 350 nm bis 400 nm. Die darauf befindliche Wolframoxidschicht hat eine Dicke von ca. 250 nm und zeigt eine dichte Struktur.

Es wurden auch Aufnahmen von der Draufsicht auf die Oberfläche der Wolframoxidschicht gemacht, um die Beschaffenheit beurteilen zu können. Bild 86 zeigt die Oberfläche einer siebgedruckten WO_3 -Schicht in der Draufsicht bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

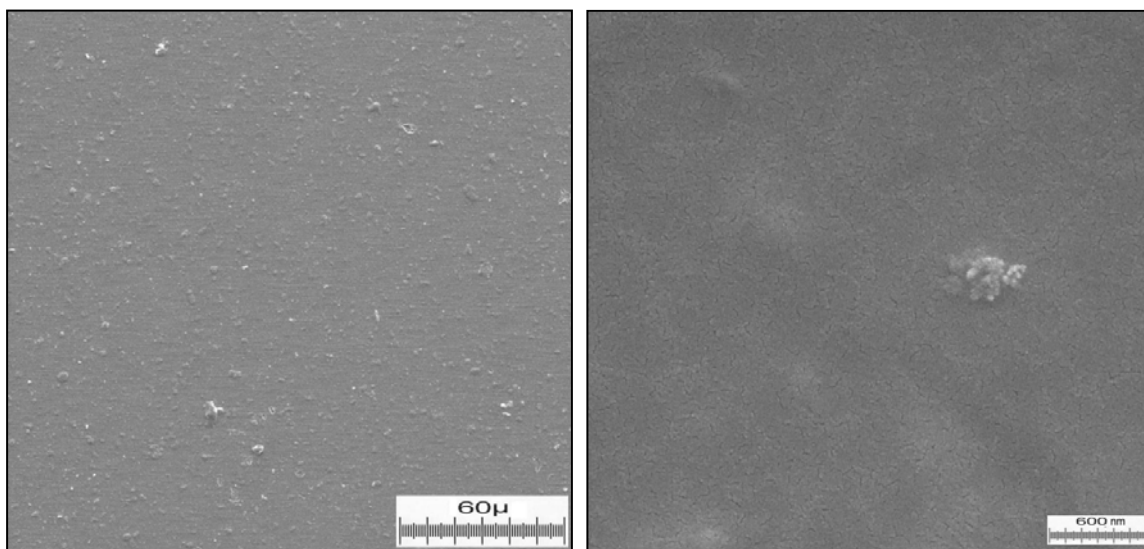


Bild 86: Siebgedruckte WO_3 -Schicht in der Draufsicht bei unterschiedlich hohen Vergrößerungen mit dem REM aufgenommen (Anregungsenergie: 10 keV)

Wie dem Bild 86 entnommen werden kann, konnte ebenfalls eine geschlossene, dichte Schicht erzeugt werden. Dies gilt für Schichten bis zu einer kritischen Schichtdicke von ca. 210 nm. Bei siebgedruckten Schichten, welche mit einem größeren Anteil an Wolframsol in der Druckpaste hergestellt wurden, die zu höheren Schichtdicken führen, wurden ebenfalls REM-Aufnahmen angefertigt. Beispielhaft dafür sind in Bild 87 die Aufnahmen von einer gedruckten Schicht (Druckpaste mit 4 g WO_3 -Sol, Schichtdicke: ca. (280 ± 20) nm) dargestellt.

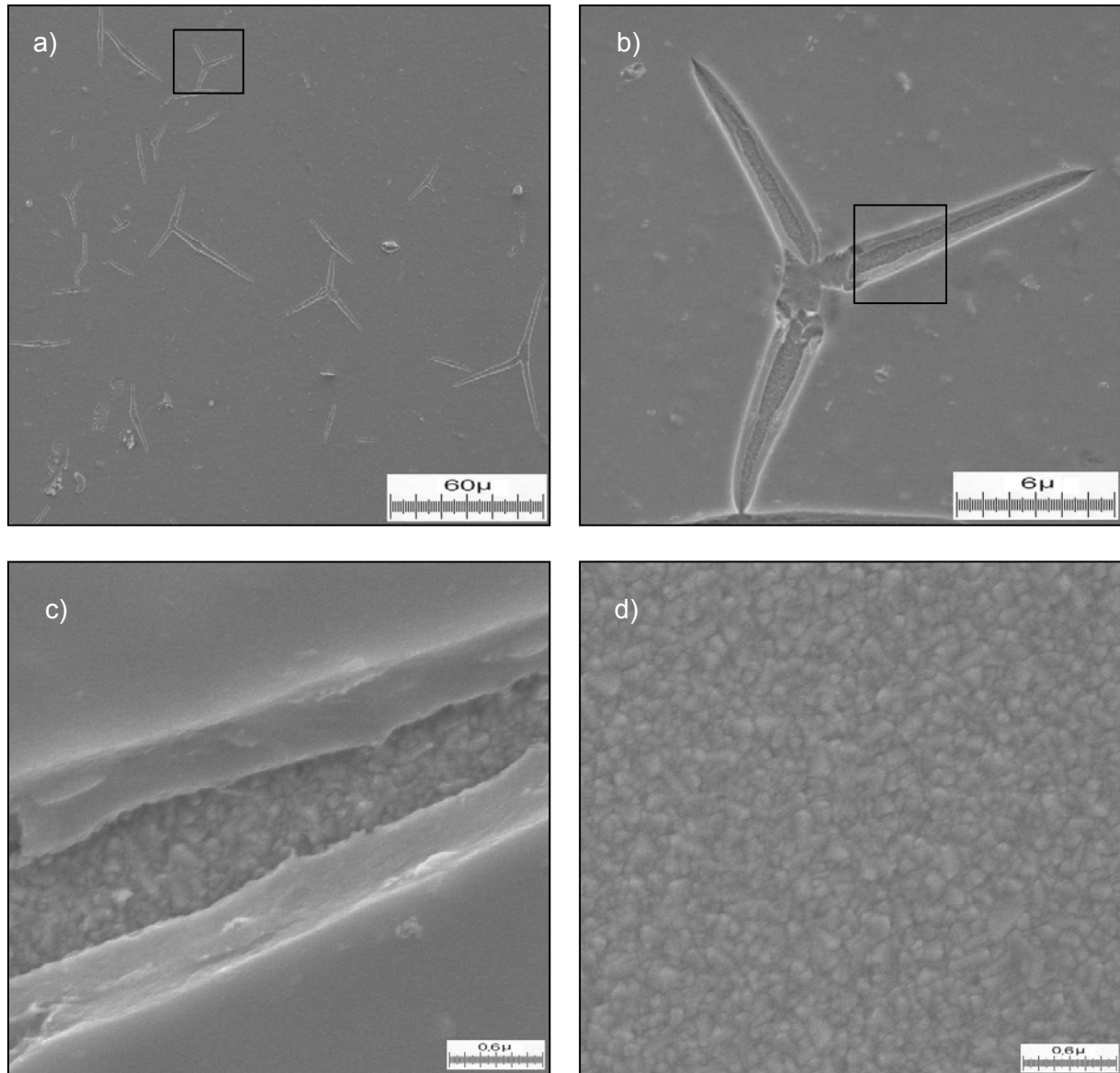


Bild 87: Siebgedruckte WO_3 -Schicht (Dicke: (280 ± 20) nm) in der Draufsicht bei unterschiedlich hohen Vergrößerungen und eine Dicke die größer als der kritische Wert von ca. 210 nm ist (a-c). Zum Vergleich ist bei der größten Auflösung eine Aufnahme einer FTO-Oberfläche gezeigt (d).

Bei den REM-Aufnahmen in Bild 87 wurde festgestellt, dass sich in den gedruckten Schichten Risse bilden. Diese Risse gehen dabei immer von einem Zentrum aus sternförmig nach außen. Die Darstellungen zeigen die Oberfläche der gedruckten Wolframoxidschicht in der Draufsicht bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Wie darin deutlich wird, ist die gedruckte Schicht an einigen Stellen nicht mehr geschlossen. Wie das Vergleichsbild bei der größten Auslösung einer unbeschichteten FTO-Oberfläche zeigt, ist die Wolframoxidschicht beim Ausheizen der Schicht durchgängig gerissen. Man kann gut die darunter liegende Oberflächenstruktur der FTO-Schicht erkennen. Diese Vermutung konnte durch EDX-

Untersuchungen bestätigt werden, bei denen die Oberflächenzusammensetzung im Spalt mit der der FTO-Oberfläche verglichen wurde. Beide Messungen zeigen den hohen Anteil von Zinn an der Oberfläche, der bereits bei den Messungen aus Kapitel 5.1.3 (Bild 29, S. 66) bekannt ist. Da die Schichten nicht unter Reinraumbedingungen ausgeheizt wurden und bei Berücksichtigung der REM-Aufnahmen der dünneren WO_3 -Schicht aus Bild 86, ist das Aufreißen der Schicht möglicherweise auf zahlreiche Verunreinigungen zurückzuführen, die bei der Herstellung der Drucke z. Z. nicht vermieden werden können. Die kritische Schichtdicke, bei der diese Oberflächeneigenschaften auftreten, kann durch bessere Siebdruckbedingungen möglicherweise noch variieren. Da durch weniger Verunreinigungen auch weniger Keimpunkte für die entstehenden Risse vorhanden sind, könnten somit möglicherweise auch höhere Schichtdicken als die bisher möglichen von maximal ca. 210 nm erreicht werden. Da eine Schichtdicke von ca. 200 nm jedoch im Bereich der angestrebten Schichtdicke von WO_3 -Schichten liegt, die unter Nutzung des Tauchbeschichtungsverfahrens hergestellt werden, ist eine Verbesserung der Möglichkeiten, welche mit größerem finanziellen wie auch arbeitstechnischem Aufwand verbunden ist, zunächst nicht zwingend notwendig.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass unter Verwendung der geeigneten Siebdruckpaste erfolgreich, qualitativ hochwertige Wolframoxidschichten gedruckt werden können. Im nächsten Schritt sollten nun vergleichbare Untersuchungen für die Herstellung der Gegenelektrode unter Verwendung des Siebdruckverfahrens durchgeführt werden.

5.1.10.8 Herstellung einer Siebdruckpaste für die Bereitstellung von CeTiO_x -Schichten

Grundlage der Herstellung einer Druckpaste für die Herstellung von siebgedruckten Gegenelektrodenschichten ist wieder die Pastengrundlage aus Kap. 5.1.10.4.. Weiterhin sollen durch die Zugabe eines Cer-Titan-Sols zur Pastengrundlage die schichtbildenden Bestandteile der Druckpaste hinzugefügt werden. Die Herstellung des verwendeten Cer-Titan-Sols ist in Kap. 4.2.4.2 zu finden. Ein Unterschied zur Herstellung der Wolfram-Druckpaste erfüllt die Zugabe des zur Katalyse benötigten Titan-Zusatzes zur Druckpaste. Dieser ist hier nicht erforderlich, da das Titan bereits im Cer-Titan-Sol vorliegt. Wie schon bei den Wolframoxidschichten sollte auch hier die Schichtdicke der aufgeheizten CeTiO_x -Schicht durch die Variation der zugegebenen Cer-Titan-Sol-Menge einstellbar sein. Um zu sehen, welche Schichtdicken sich ergeben, wurde eine Messreihe, vergleichbar mit der beim Wolframoxid, vorgenommen. Die Zusammensetzung der verwendeten Druckpasten und die gewonnenen Schichtdicken bei der vorgenommenen Messreihe sind in Tabelle 7 zusammengefasst:

Tabelle 7: Siebdruckpastenzusammensetzung für Cer-Titan-Schichten und ermittelte Schichtdicken.

Pastengrundlage	BYK [®] 306	CeTiO _x -Zusatz	kalk. Feststoffgehalt bezogen auf CeO ₂ *	Gemittelte Schichtdicke aus drei Messungen
10 g	50 mg	1 g	0.148 g	25 nm
10 g	50 mg	2 g	0.296 g	45 nm
10 g	50 mg	3 g	0.444 g	86 nm
10 g	50 mg	4 g	0.592 g	119 nm

* 10 g der CeTiO_x-Lsg. enthalten 8.5 mmol Cer(III)-nitrat-Hexahydrat entsprechend 1.48 g CeO₂

In Tabelle 7 ist der kalkulierte Feststoffgehalt (bezogen auf CeO₂) der jeweiligen Druckpaste mit eingetragen. Wieder ist der Benetzungs-Zusatz BYK[®] 306 Bestandteil der Druckpasten. Die Pasten wurden wieder bis zu einem Druck von 9 mbar von Ethanol befreit und dann flächig (9 x 9 cm²) auf K-Glas-Substraten gedruckt und anschließend ausgeheizt. Das verwendete Temperaturprogramm heizte die Schichten innerhalb von 4 h linear auf 450 °C auf, wonach die Temperatur dann für 15 min. konstant gehalten wurde. Dann wurden die Substrate innerhalb von weiteren 4 h unter linearer Temperaturabnahme auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Schichtdicke der gedruckten Schichten wurden mit dem Profilometer bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls bereits in der Tabelle 7 aufgenommen. Diese sind in Bild 88 graphisch dargestellt.

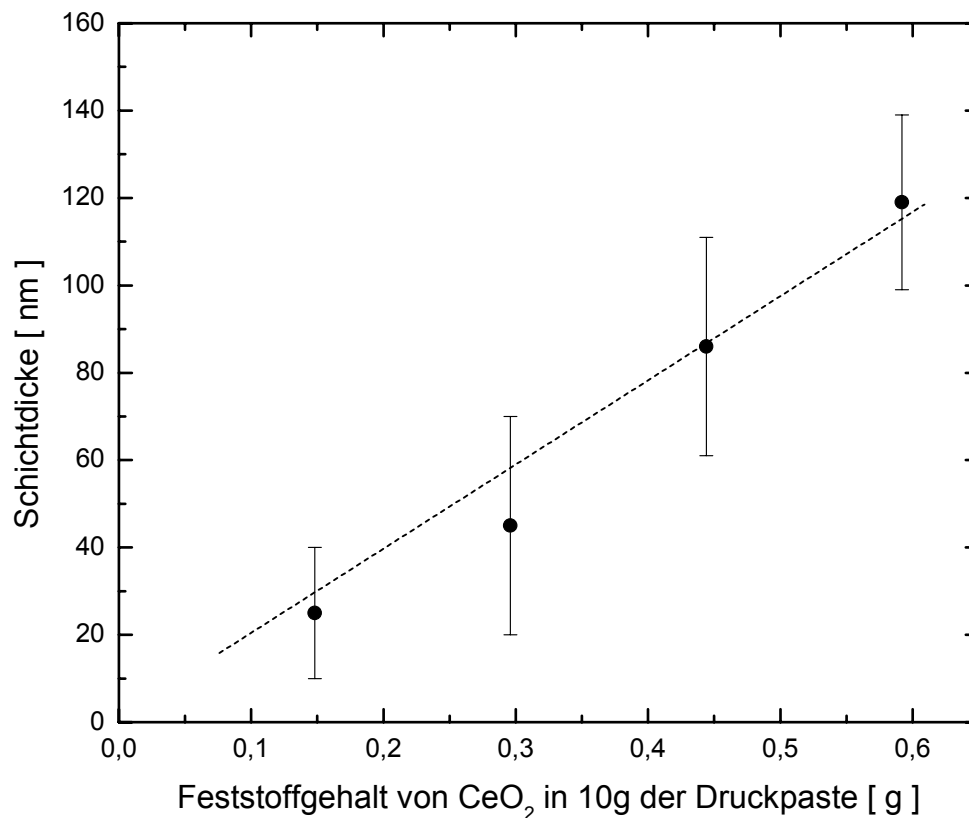


Bild 88: Schichtdicken der siebgedruckten CeTiO_x-Schichten in Abhängigkeit des kalkulierten CeO₂-Feststoffgehalts der jeweils verwendeten Druckpaste.

Wie Bild 88 zeigt, ergibt sich wiederum ein annähernd linearer Verlauf der Schichtdicken, d.h. die zugegebene Menge an Cer-Titan-Zusatz ist proportional zur sich ergebenden Schichtdicke.

Mit diesem Ergebnis ist es möglich, eine Schichtdicke vorzugeben und die dafür benötigte Menge an Cer-Titan-Zusatz der zu verwendenden Druckpaste zuzugeben. Die Beschaffenheit der Schicht bezüglich Kompaktheit und Oberflächenstruktur sollte auch bei den Cer-Titan-Schichten untersucht werden, wofür REM-Aufnahmen gemacht wurden, welche die Schicht in der Draufsicht und im Querschnitt zeigen. Aufnahmen der Oberfläche der Schicht mit einer Dicke von (119 ± 20) nm mit unterschiedlichen Vergrößerungen sind im folgenden Bild 89 dargestellt.

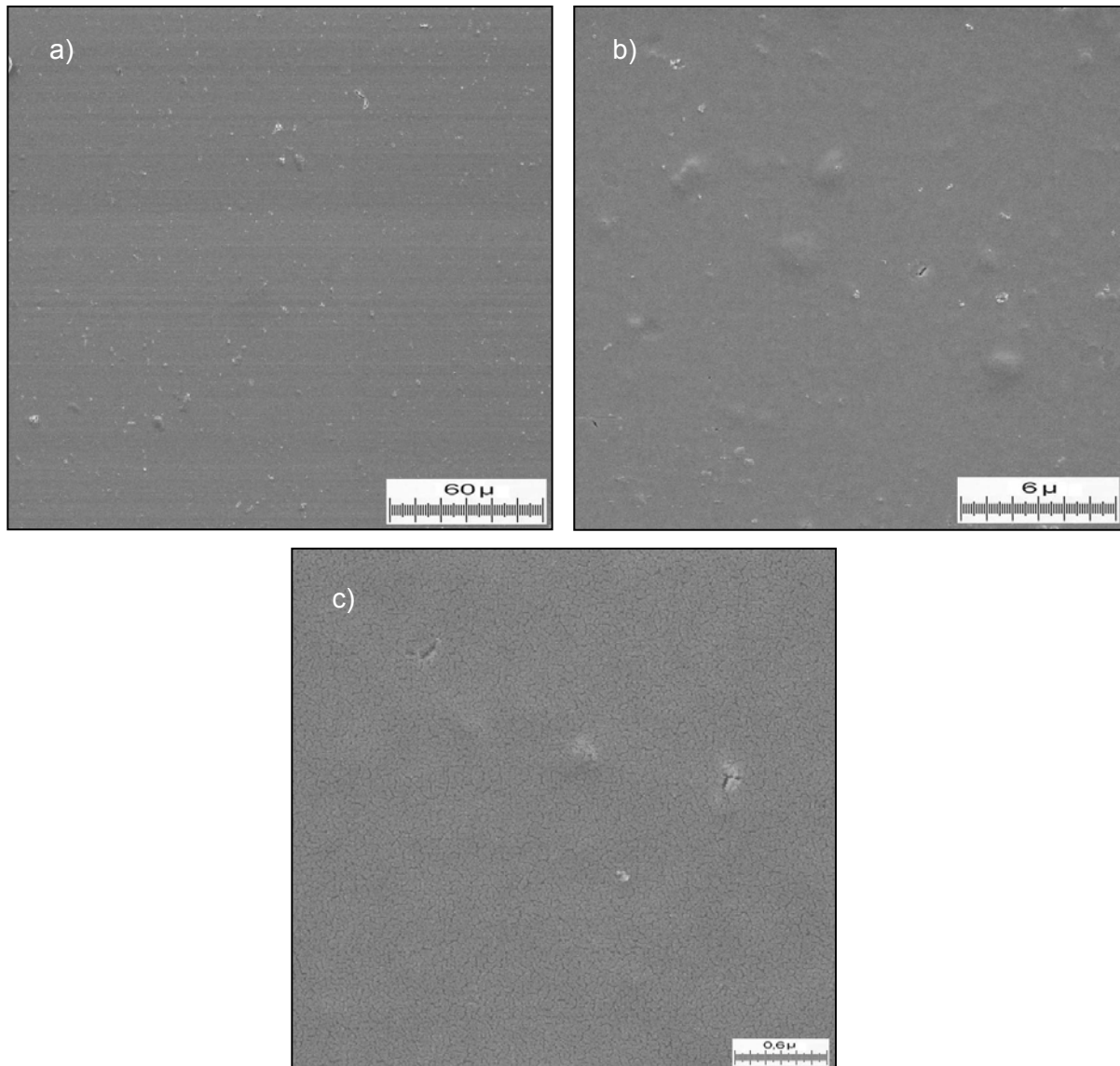


Bild 89: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer siebgedruckten Cer-Titan-Schicht (Schichtdicke: 119 ± 20 nm) in unterschiedlichen Vergrößerungen. (Anregungsenergie: 10 keV)

Wie deutlich in Bild 89 zu erkennen ist, sind auch hier kleine Verunreinigungen zu sehen, da die Schichten nicht unter Reinraumbedingungen ausgeheizt wurden. Dies verhindert allerdings nicht, dass sich eine geschlossene Oberfläche der siebgedruckten Schicht ausgebildet hat, die ebenso wie schon bei der siebgedruckten Wolframoxid-Schicht, sehr homogen und, wie die Aufnahme bei der größten Vergrößerung zeigt, geschlossen ausgebildet ist. Um beurteilen zu können, wie sich die Schicht im Inneren ausgebildet hat, wurden auch hier Aufnahmen vom Querschnitt des Substrates gemacht. Bild 90 zeigt eine derartige Aufnahme.

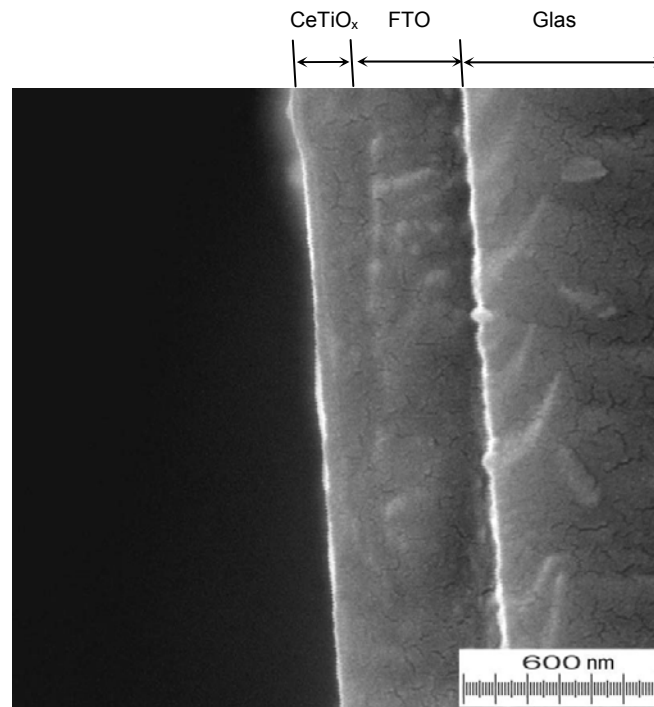


Bild 90: REM-Aufnahme des Querschnitts einer siebgedruckten Cer-Titan-Schicht auf einem K-Glas-Substrat.

Die Schicht zeigt auch in Bild 90 eine geschlossene Struktur. Auch in diesem Fall ist es gelungen, den Nassfilm der aufgedruckten Schicht ohne Ausbildung von Hohlräumen in der Schicht oder einer unregelmäßigen Oberfläche auszuheizen. Im Folgenden soll nun eine elektrochrome Zelle zu bauen, welche durch Siebdruck hergestellt wurde.

5.1.10.9 Herstellung einer elektrochromen Zelle mit siebgedruckten Funktionsschichten.

Mit den Ergebnissen der letzten Abschnitte ist es möglich, elektrochrome Zellen zu bauen, deren Funktionsschichten durch Siebdruck hergestellt wurden. Zu diesem Zweck wurden Schichten verwendet, die bei den vorgenommenen Messreihen hergestellt wurden. Als am Besten geeignete Wolframoxidschicht wurde diejenige mit einer Schichtdicke von 200 nm ausgewählt, da diese Dicke am ehesten den durch Tauchbeschichtung angestrebten Schichtdicken für die Wolframoxidschicht entspricht. Bei der Gegenelektrode wurde das Substrat mit der größten Schichtdicke bei der vorgenommenen Messreihe ausgewählt. Die ermittelte Schichtdicke liegt hier bei ca. 120 nm. Die beiden Substrate wurden nun genau wie die, welche durch das Tauchbeschichtungsverfahren beschichtet wurden, zu einer Zelle

montiert. Der sich ergebende Zwischenraum ist anschließend mit dem Kompositelektrolyten befüllt und mit dem entsprechenden Ausheizprogramm ausgeheizt worden, wie man es auch bei den gedippten Substraten verwendet. Die dadurch fertig gestellte elektrochrome Zelle wurde nun elektrisch angesteuert. Die Funktionsweise der Zelle konnte hierbei erfolgreich festgestellt werden. Das folgende Bild 91 zeigt die Zelle einmal im entfärbten und einmal im gefärbten Zustand.

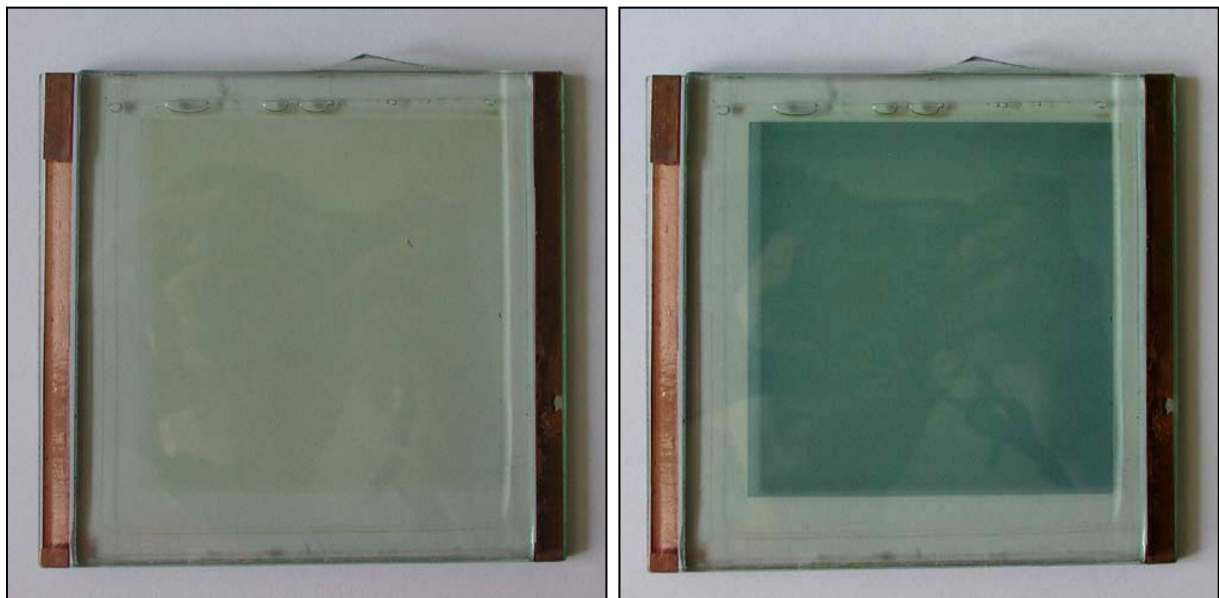


Bild 91: Elektrochrome Zelle deren Elektrodenschichten durch Siebdruck hergestellt wurden im entfärbten (l.) und im gefärbten (r.) Zustand.

Wie Bild 91 zeigt, ist der elektrochrome Effekt deutlich zu erkennen. Die Transmission der Zelle kann zwischen 75,9 % im entfärbten und 54,2 % im gefärbten Zustand geschaltet werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass für die Herstellung der elektrochromen Funktionsschichten prinzipiell durch Verwendung der Siebdrucktechnik, eine geeignete Alternative zu bestehenden Techniken gefunden wurde. Um einen größeren Transmissionshub der elektrochromen Zellen zu erreichen, ist allerdings eine Weiterführung der vorgenommenen Untersuchungen notwendig. Durch die Weiterentwicklung der verwendeten Druckpasten kann versucht werden, die Temperaturprogramme für die gedruckten Schichten weiter zu optimieren und dadurch die Herstellungszeit der Schichten zu verkürzen. Zudem kann die Effektivität des elektrochromen Effektes der Wolframoxidschicht noch verbessert werden, indem durch eine mögliche Verringerung der maximalen Ausheiztemperatur das Wolframoxid einen größeren Transmissionshub zulässt. Weiterhin kann durch eine Optimierung der Schichtdicken eine Erhöhung des Transmissionshubes erwartet werden.

Mit den vorgestellten Möglichkeiten zur Herstellung strukturierter Funktionsschichten elektrochromer Module ist es gelungen, eine leistungsfähige Methode zur Herstellung elektro-

chromer Anzeigen zu entwickeln. Sowohl die leichte Handhabung als auch die geringen Kosten der vorgestellten Verfahren ermöglichen die Produktion elektrochromer Anzeigen in einer Form, welche mit bisherigen Methoden nicht erreicht werden konnte. Das vorgestellte Verfahren zur indirekten Strukturierung der Funktionsschichten mit dem Laser-Gravur-System wurde als Patent angemeldet [179]. Allerdings ist für den Betrieb der elektrochromen Anzeigen die Ansteuerung der Module eine ebenso wichtige wie notwendige Voraussetzung. Die elektrische Ansteuerung bezieht sich dabei auf elektrochrome Module im Allgemeinen wie auch auf den Betrieb elektrochromer Segmentanzeigen im Speziellen, welche eine deutlich aufwendigere Ansteuerung voraussetzen. Dies wurde bereits bei der Herstellung der Segmentanzeigen in Kapitel 5.1.8.2 durch Ansteuerung jedes einzelnen Segments deutlich. Aus diesem Grund soll im folgenden Kapitel die Ansteuerung der elektrochromen Anzeigen bzw. elektrochromer Module im Allgemeinen eingehender untersucht und eine Steuerung entwickelt werden, die den chemischen und elektrischen Eigenschaften der elektrochromen Module angepasst ist.

5.2 Ansteuerung elektrochromer Module

5.2.1 Steuerung von elektrochromen Scheiben oder Logo-Displays

Im ersten Kapitel 5.1 der Ergebnisteils wurde bereits kurz auf die Bedeutung der elektrischen Ansteuerung elektrochromer Module hingewiesen. Im Folgenden sollte nun zunächst das Verfahren gezeigt werden, nach dem die EC-Zellen hier am INM bisher geschaltet wurden. Hierbei werden die Vor- und Nachteile dargelegt und gezeigt, wie eine Veränderung dieses Verfahrens eine effektivere Nutzung der elektrochromen Module ermöglicht. Dies bezieht sich zunächst nur auf die Ansteuerung unstrukturierter elektrochromer Einheiten. Die Verwendung alternativer Schaltverfahren bildet aber auch die Grundlage für die Ansteuerung elektrochromer Anzeigen. Elektrochrome Displays können durch die Strukturierung der Funktionsschichten völlig neue Anforderungen für die elektrische Ansteuerung ergeben. Im Rahmen des Kapitels 5.2.1 soll nun der im elektrischen Sinne einfachste Fall einer Anzeige betrachtet werden, der einem elektrochromen Fenster ohne strukturierte Funktionsschichten entspricht. Dabei sind nur zwei Anschlüsse für die Ansteuerung vorhanden, von denen einer die Arbeitselektrode und einer die Gegenelektrode mit elektrischen Ladungen versorgt. Es spielt dabei keine Rolle, ob diese Funktionsschichten in irgendeiner Art strukturiert vorliegen oder nicht. Allerdings besteht immer nur die Möglichkeit, die gesamte Arbeitselektrode flächig oder strukturiert zu färben bzw. zu entfärben. Es ist nicht möglich, bestimmte Bereiche nachträglich zu schalten.

5.2.1.1 Herkömmliches Verfahren des Färbens und Entfärbens elektrochromer Module

Das herkömmliche Verfahren, welches die Ansteuerung der elektrochromen Module ermöglicht, wird als potentiostatisches Verfahren bezeichnet. D.h., es wird eine fest vorgegebene Spannung beim Schaltvorgang an die Anschlüsse des EC-Moduls gelegt. Diese Spannung wird so lange an die Zelle angelegt, bis die gewünschte Einfärbung erreicht ist. Auf diese Weise wird schnellstmöglich die maximale Färbung der Zelle erreicht, da so am schnellsten elektrische Ladungen in das Schichtsystem eingebracht werden können. Das Bild 92 zeigt die dazugehörige elektrische Schaltung.

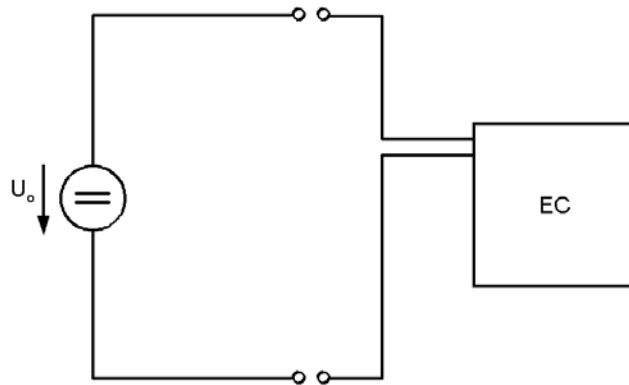


Bild 92: Schaltbild für eine potentiostatische Ansteuerung der EC-Module. Das Modul wird direkt mit der Spannungsquelle verbunden.

Der Stromfluss wird dabei einzig durch die Transportgeschwindigkeit für Ladungen innerhalb der Zelle begrenzt. Die Kinetik des elektrochemischen Systems sowie der elektrische Widerstand des Schichtsystems und des Elektrolyten liegen im vorliegenden Fall in einem Bereich, der eine potentiostatische Ansteuerung der EC-Module ermöglicht. Die Begrenzung des Stromflusses während eines großen Teils des Ladevorganges ist durch die Kinetik der Schichten, d.h. die Ionenbeweglichkeit in den Schichten, recht groß. Bei der Entwicklung elektrochromer Module wird es aber immer das Bestreben sein, die Schaltgeschwindigkeit zu optimieren, beispielsweise durch Verwendung poröser Oberflächen, die die Einlagerung der Ladungen durch die Vergrößerung der effektiven Oberfläche begünstigen. Mit zunehmend besserer Beweglichkeit der Ladungen in der Zelle ist allerdings ein Problem verbunden; mit dem Umschalten des Farbzustandes der elektrochromen Zelle ist jedesmal ein kurzzeitig sehr hoher Stromfluss zur Umpolung der Zelle verbunden. Die folgenden Messungen des Umschaltvorganges einer EC-Zelle sollen dies zeigen (Bild 93).

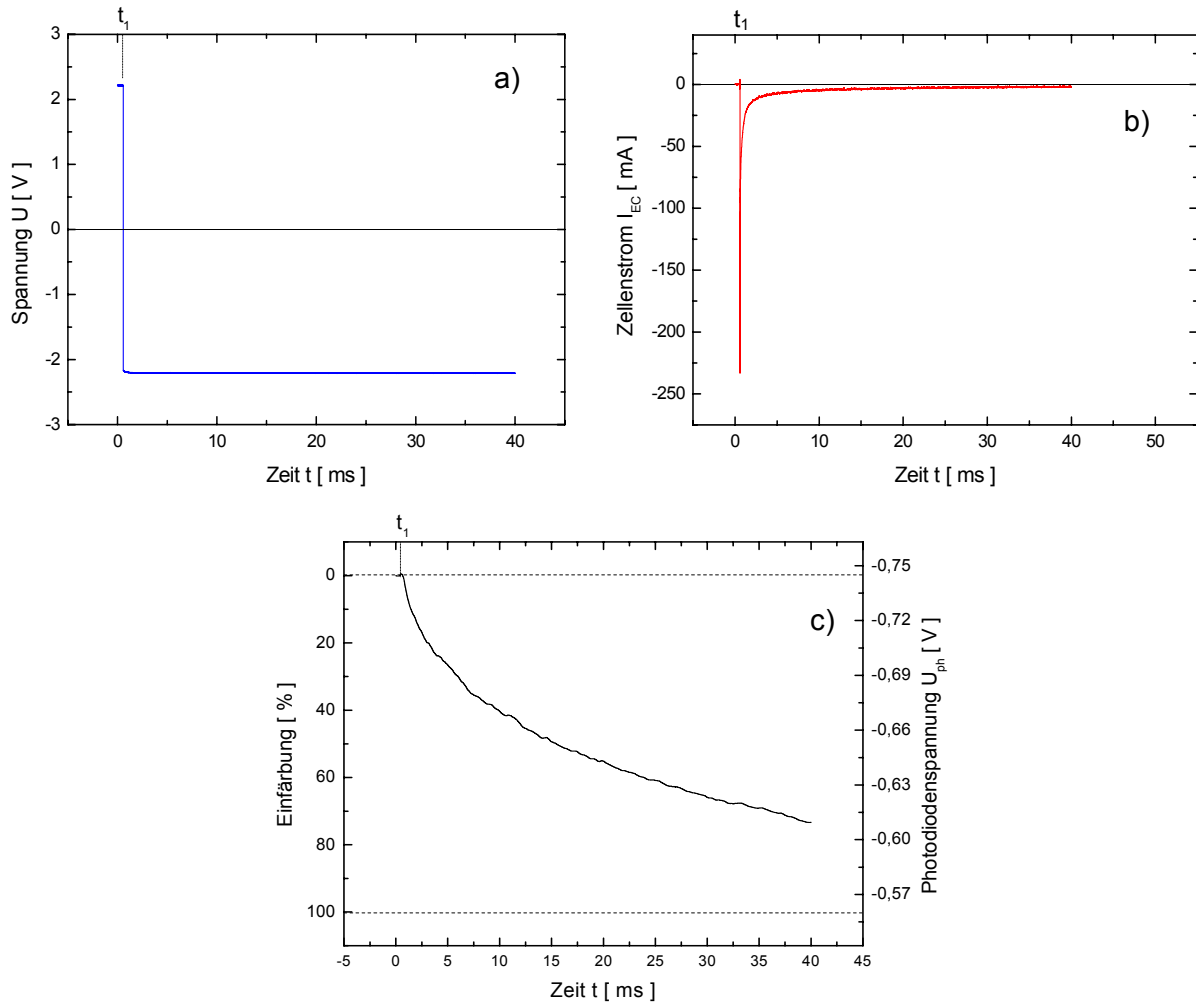


Bild 93: a) Färbespannung, die beim Umschaltvorgang an der EC-Zelle anliegt
 b) Färbestrom, der beim Färben der EC-Zelle in das Modul fließt
 c) Photodiodespannung, die während des Färbevorganges der EC-Zelle gemessen wird (Transmission)

Bild 93 zeigt den Spannungsverlauf, den Zellenstrom und die Transmission der Zelle in Abhängigkeit von der Zeit. Um die Effekte deutlich zeigen zu können, wurde für die hier vorgenommenen Messungen eine Zelle mit einer Fläche von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und flüssigem Elektrolyten ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) verwendet. Zunächst befindet sich die Zelle im entfärbten Zustand. Die elektrische Spannung der EC-Zelle hat sich der Spannung des Spannungsgenerators bei ca. 2,2 V angeglichen, so dass kein Strom mehr von der Spannungsquelle in die Zelle fließt. Dies ist in Bild 93b) für $t < t_1$ zu erkennen, wo der Zellenstrom, der von der Spannungsquelle in die Zelle fließt, ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen wurde. Im Abbildungsteil c) ist die Spannung einer Photodiode gegen die Zeit aufgetragen, die ein Maß für die Transmission der Zelle ist (vgl. Kap. 4.3.7.1). Für $t < t_1$ ist zu sehen, dass für diesen Zeitraum an einer Photodiode eine Spannung von $-0,74 \text{ V}$ gemessen wird. Dies entspricht dem entfärbten Zustand der Zelle.

Bei Erreichen von t_1 beginnt der Färbevorgang der EC-Zelle. Hierfür wurden die Anschlussklemmen der Zelle entgegengesetzt der vorherigen Belegung mit der Spannungsquelle verbunden. Wie in Abbildungsteil a) zu erkennen ist, liegt nun die Spannung in gleicher Höhe aber entgegengesetzter Richtung an dem elektrochromen Modul an. Welche Folgen dies für den Zellenstrom hat ist im Darstellungsteil b) von Bild 93 zu erkennen. Im Moment des Umschaltens fließt für kurze Zeit ein sehr hoher Strom in die EC-Zelle. Dies ist nicht anders zu erwarten, denn die EC-Zelle ist im elektrischen Sinne mit einem Kondensator oder einem Akkumulator vergleichbar. Wenn nun ein solcher zunächst aufgeladen wird und anschließend in umgekehrter Richtung an eine Spannungsquelle angeschlossen wird, so wird umgepolt. Das heißt der Pluspol der Spannungsquelle wird mit dem negativen Pol der EC-Zelle und umgekehrt verbunden. Dadurch entsteht zunächst ein Kurzschluss. Das Umpolen der Spannungsquelle stellt für die EC-Zelle einen kurzen Zeitraum einen Wechselstrom dar. Wenn man nun das Ersatzschaltbild der elektrochromen Zelle in Form eines Kondensators versteht, ist klar, dass der Widerstand der EC-Zelle, welcher im Sinne einer Wechselspannung komplex ist, einen verschwindenden Realteil aufweist. Das heißt, der Widerstand ist praktisch null, und der Strom wird einzig durch die Restwiderstände der elektrischen Zuleitungen begrenzt.

Auf diese Weise ist zu verstehen, dass der Strom, der in die EC-Zelle fließt, theoretisch beliebig hoch werden kann, was in Darstellungsteil b) von Bild 93 zum Zeitpunkt t_1 recht gut zu erkennen ist. Kurz nach dem Umpolen sind dann die gespeicherten Ladungen in der EC-Zelle durch den hohen Stromfluss sehr schnell abtransportiert, und der Aufladeprozess, wie er auch beim Aufladen eines Akkumulators vor sich geht, beginnt. Da keinerlei Begrenzungsvorrichtungen vorgesehen sind, ist im Falle des Färbevorganges ein exponentieller Verlauf zu beobachten. Nach etwa 10 Sekunden ist der Ladestrom auf einen Wert zurückgegangen, der fast bei Null liegt. In Darstellungsteil c) von Bild 93 ist allerdings deutlich zu erkennen, dass die Einfärbung der Zelle nach dieser Zeit noch längst nicht abgeschlossen ist. Auch hier ist ein exponentieller Verlauf der Photodiodenspannung zu erkennen, welcher der Einfärbung der Zelle entspricht. Nach etwa 40 Sekunden beträgt der Wert der Photodiodenspannung erst ca. $-0,6$ V. Dies entspricht etwa 77 % der maximal möglichen Einfärbung, bei einem Maximalwert für U_{Ph} von $-0,56$ V und einem Minimalwert von $-0,74$ V, die bei weiterem Anlegen der äußeren Spannung erreichbar ist.

Nachdem in den gezeigten Diagrammen in Bild 93 der Färbevorgang bei potentiostatischer Ansteuerung etwas näher betrachtet wurde, soll nun der umgekehrte Fall beobachtet werden, bei dem die vollständig eingefärbte Zelle wieder in den entfärbten Zustand überführt wird. Auch hier wird wieder die potentiostatische Ansteuerung angewandt. Die zugehörigen Diagramme bezüglich des Verlaufes von Zellenspannung und -strom bzw. der Transmission in Form der Photodiodenspannung sind im folgenden Bild 94 gezeigt:

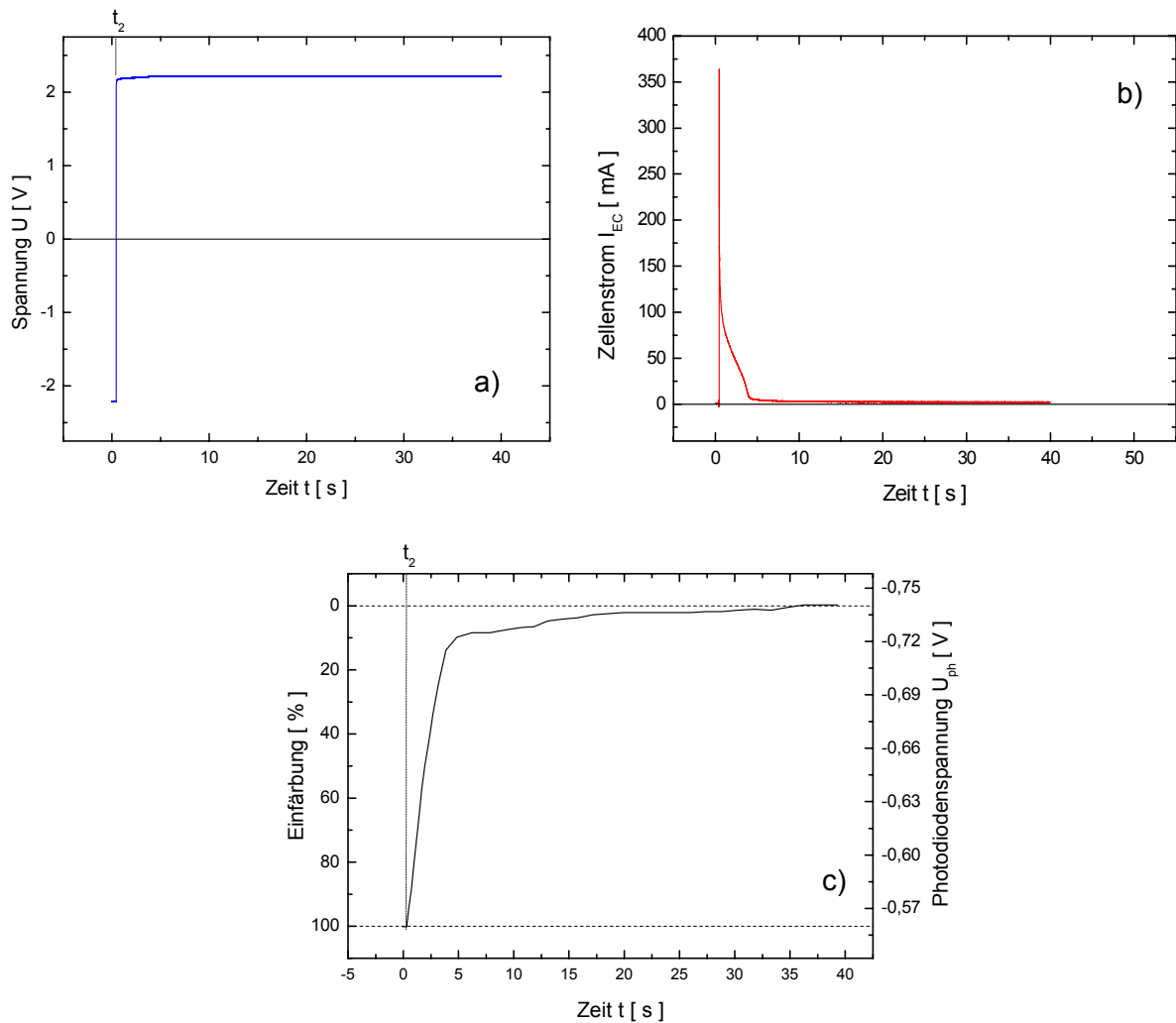


Bild 94: a) Entfärbespannung, die beim Umschaltvorgang an der EC-Zelle anliegt
b) Entfärbestrom, der beim Entfärben der EC-Zelle in das Modul fließt
c) Photodiodenspannung, die während des Entfärbevorganges der EC-Zelle gemessen wird (Transmission).

Bild 94 a) zeigt wieder den Verlauf der anliegenden Spannung am EC-Modul. Im Moment des Umschaltens bei $t = t_2$ steigt der Wert der Spannung sprunghaft von $-2,2$ V auf $+2,2$ V und wird für den kompletten Entfärbevorgang beibehalten. Bild 94 b) zeigt den Zellenstrom, der durch diesen Spannungsverlauf bewirkt wird. Auch hier ist wie schon im Falle des Färbvorganges im Umschaltmoment t_2 ein sehr hoher Strom zu beobachten, dessen Maximalwert im Vergleich zum Färbvorgang sogar noch größer ist. Mit mehr als 350 mA liegt der Maximalstrom sogar über 100 mA über dem Maximalwert beim Färbvorgang. Der Grund hierfür wird klar, wenn man das dritte Diagramm betrachtet. Hier ist die Transmission der Zelle gegen die Zeit aufgetragen, und im Gegensatz zum Färbvorgang geht der Entfärbvorgang der vorliegenden Zelle wesentlich schneller vor sich. Dies bedeutet, dass die Umlagerung der Ionen in den Funktionsschichten der Zelle beim Entfärben schneller vonstatten geht als beim Färben der Zelle. Damit ist dann natürlich auch ein höherer elektrischer

Strom von der Spannungsquelle verbunden. Der Wert der Photodiodenspannung, der in Bild 94 c) gezeigt ist, fällt ab dem Zeitpunkt t_2 innerhalb von nur fünf Sekunden vom Maximalwert $-0,56\text{ V}$ auf einen Wert von etwa $-0,72\text{ V}$. Dies entspricht einer Änderung der Transmission der Zelle um $\sim 89\%$ der maximal möglichen Einfärbung. Dies ist auch der Zeitraum, in dem ein merklicher Zellenstrom beobachtet werden kann. Nach etwa fünf Sekunden ist der Zellenstrom fast auf Null zurück gegangen, und es fließt nur noch ein sehr geringer Reststrom. In den folgenden 30 Sekunden erreicht die Zelle dann den Zustand der höchsten Transparenz, was durch eine Photodiodenspannung von $-0,74\text{ V}$ im Transmissionsdiagramm zu erkennen ist. Mit dem Erreichen des entfärbten Ausgangszustandes der elektrochromen Zelle ist ein kompletter Ladezyklus abgeschlossen.

5.2.1.2 Einführung eines veränderten Ladekonzeptes

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, sind mit der potentiostatischen Ansteuerung der elektrochromen Zellen sehr ausgeprägte Stromspitzen verbunden. Diese hohen Ströme belasten sowohl die elektrochromen Zellen wie auch die verwendete Steuerung bzw. die Spannungsquelle. Im Falle der EC-Zellen verhält es sich derart, dass zunächst die Bereiche der Funktionsschichten, die in unmittelbarer Nähe zur Kontaktierung der Module liegen, vom dem hohen Stromfluss in die Zelle erreicht werden. Diese Bereiche der Funktionsschichten werden dadurch am stärksten belastet. Da die Kontaktierungen immer an den Rand der EC-Module liegen (vgl. Bild 10, S. 35), ist an diesen Stellen die stärkste Änderung der Transmission der Zelle nach dem Schaltvorgang zu finden. Allerdings sind es auch gerade diese Bereiche der Funktionsschichten, welche zunächst die Spannungsänderung und die damit verbundene Stromspitze erfahren. Bereiche, die weiter im Inneren der Module liegen, sind mit zunehmendem Abstand zur Kontaktierung der Zelle durch den elektrischen Widerstand der verwendeten transparenten leitfähigen Schicht (FTO, ITO), der mit zunehmendem Abstand größer wird, geschützt und erfahren die Stromspitze nur noch sehr viel schwächer. Im gezeigten Fall konnte bei einer verhältnismäßig kleinen EC-Zelle schon ein recht hoher Strom beobachtet werden. Mit zunehmender Zellengröße ist hier noch eine Verstärkung dieses Effektes verbunden, und die Belastung der Funktionsschichten im Randbereich verstärkt sich noch zusätzlich.

Um dies zu vermeiden, wurden im Bereich der elektronischen Akkumulatoren seit vielen Jahren erfolgreich Konzepte entwickelt, die alle eine grundlegende Eigenschaft gemeinsam haben. Dies ist die Vermeidung der genannten Stromspitzen beim Schaltvorgang. Die vergleichbaren Problemstellungen bei elektrischen Akkumulatoren und elektrochromen Zellen legen es nahe, grundlegende Lösungsansätze aus der Ladetechnik für Akkumulatoren auf die Ansteuerung elektrochromer Module zu übertragen. Um dies zu erreichen sollen im Folgenden zunächst einfache Schaltglieder vor die elektrochrome Zelle vorgeschaltet wer-

den um die damit verbundenen Auswirkungen auf Zellenstrom, -spannung und -transmission zu untersuchen.

5.2.1.2.1 Vorversuche zur Ansteuerung von EC-Modulen mit vorgeschaltetem Vierpol

Wie bereits beschrieben wurde, ist die Vermeidung der Stromspitzen beim Schaltvorgang das Ziel einer alternativen Ansteuerung der elektrochromen Module. Diese haben im vorliegenden Fall zweifellos ihre Ursache im abrupten Umschalten der anliegenden Versorgungsspannung von $-2,2\text{ V}$ auf $+2,2\text{ V}$. Wenn es gelingt, diesen Umschaltvorgang weniger sprunghaft zu gestalten, hätte dies sicherlich auch Auswirkungen auf die Ströme, die in die Zelle fließen. Aus der Elektrotechnik sind Schaltungen bekannt, sogenannte Vierpole, die vorgegebene Spannungsverläufe an bestimmte Vorgaben anpassen können. Beispiele solcher Vierpole sind in Bild 95 gezeigt.

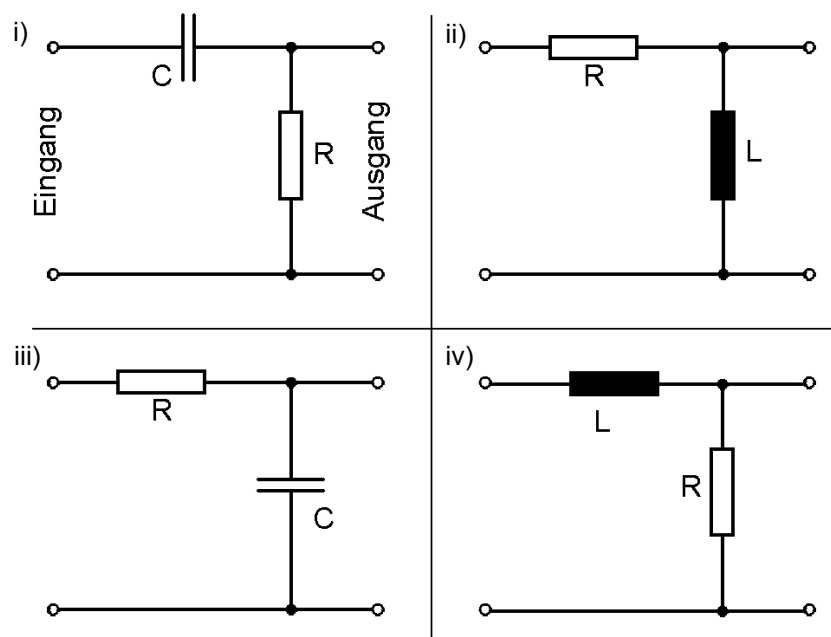


Bild 95: Beispiele von Vierpolen. Auf der linken Seite der Schaltung liegen jeweils die Eingangsanschlüsse und gegenüber die Ausgangsanschlüsse.

Als Beispiele für Vierpole sind sogenannte Hoch- oder Tiefpässe zu nennen, die in Bild 95 gezeigt sind. Die beiden oberen Schaltungen i) und ii) sind Hochpässe, während die unteren beiden Schaltbilder iii) und iv) Tiefpässe darstellen. Diese werden eingesetzt, um Wechselspannungen unterschiedlicher Frequenzen zu filtern.

Aber auch im Falle der Verwendung von Gleichspannungen können solche Schaltungen Anwendung finden. Ein RC-Glied, das in Verbindung mit einer Gleichspannung eingesetzt

wird, diese aber nur zu bestimmten Zeitpunkten am Eingang anliegen hat, bewirkt eine sich langsam aufbauende Spannung am Ausgang, die nach endlicher Zeit denselben Betrag hat wie die Eingangsspannung. Im vorliegenden Fall kann diese Eigenschaft ausgenutzt werden, um die Spannung, die an das EC-Modul angelegt wird, nicht in der bisherigen Form einer Stufe, sondern in Form der Ausgangsspannung eines RC-Gliedes (Bild 95 iii)) anzulegen. Wie sich die Ausgangsspannung eines RC-Gliedes bei einer Stufenspannung als Eingangssignal verhält, ist in Bild 96 zu sehen.

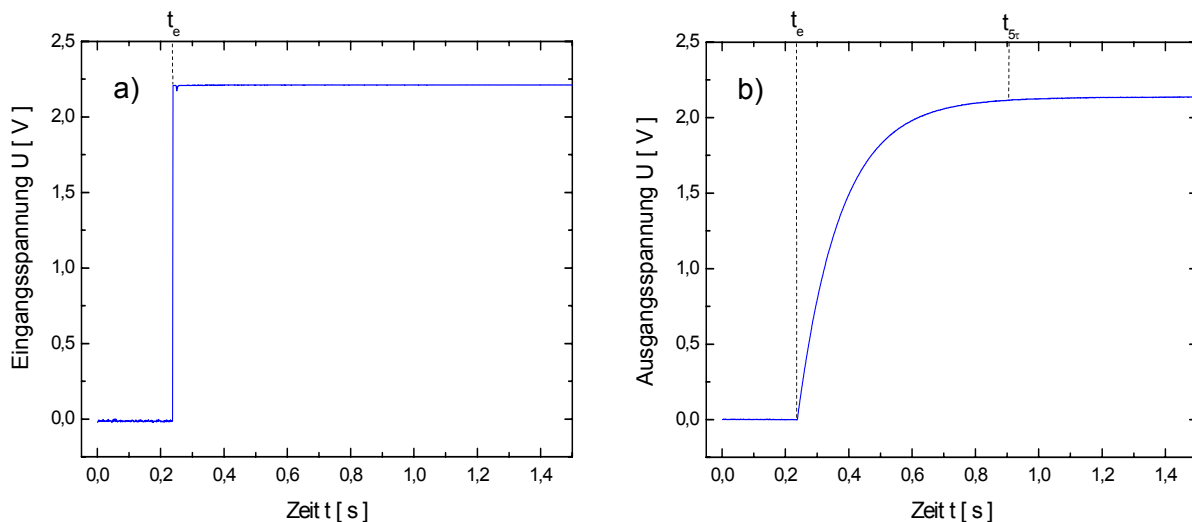


Bild 96: Eingangs- und Ausgangsspannung eines RC-Gliedes ($R = 600 \Omega$, $C = 220 \mu\text{F}$).

In Teil a) von Bild 96 ist die Eingangsspannung eines RC-Glieds dargestellt. Für $t < t_e$ liegt keine Spannung zwischen den beiden Anschlussklemmen am Eingang des RC-Gliedes. Zum Zeitpunkt $t = t_e$ wird eine Spannung von +2,2 V an den Eingang eingeschaltet. Bild 96 b) zeigt die Ausgangsspannung, die an dem Vierpol gemessen werden kann. Deutlich ist der Einschaltzeitpunkt bei t_e zu erkennen. Allerdings ist der sprunghafte Anstieg der Spannung, wie er bei der Eingangsspannung zu beobachten ist, hier nicht mehr zu sehen. Der Verlauf beschreibt einen exponentiellen Verlauf, da sich der Kondensator C über den Widerstand R auf die Eingangsspannung auflädt. Der zeitliche Verlauf hängt von der Dimensionierung der verwendeten Bauteile ab. Im vorliegenden Fall wurde ein Widerstand von $R = 600 \Omega$ und ein Kondensator mit $C = 220 \mu\text{F}$ verwendet. Die damit verbundene Zeitkonstante beträgt:

$$\tau = R \cdot C = 600 \Omega \cdot 220 \mu\text{F} = 0,132 \text{ s}$$

Nach einer Zeitspanne von $5\tau = 0,66 \text{ s}$ hat die Spannung am Ausgang des RC-Gliedes 99 % der Eingangsspannung angenommen. Dies ist in Bild 96 b) bei $t = t_{5\tau}$ dargestellt.

Diese Eigenschaft kann nun auf die Ansteuerung der EC-Module angewandt werden, um die Stromspitzen beim Schaltvorgang zu vermeiden. Allerdings muss hierfür die einfache Form eines RC-Gliedes etwas modifiziert werden, damit das Umschalten, also der Färb- und der Entfärbvorgang, mit der Schaltung ermöglicht wird. Hierfür wird eine symmetrische Form des Vierpols notwendig, da kein fester Massebezugspunkt in der Schaltung mehr existiert, wenn umgepolt wird. Um dies zu erreichen, wurde die folgende Form der Schaltung verwendet (Bild 97).

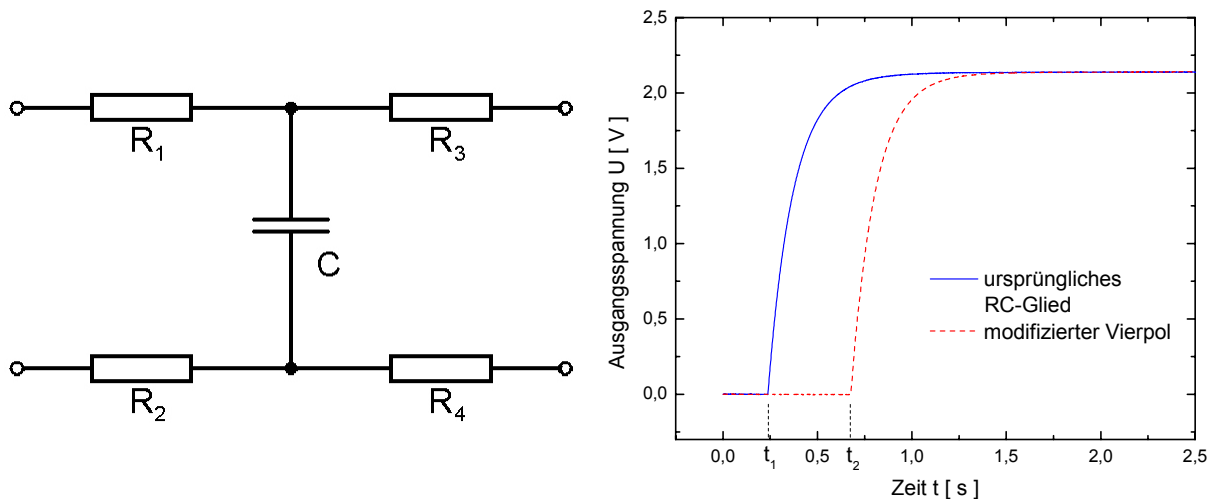


Bild 97: Modifizierte Form des Vierpols und dazugehöriger Spannungsverlauf am Ausgang dargestellt im Vergleich zur Ausgangsspannung (Bild 96) der herkömmlichen Schaltung

Hierbei ist der Widerstand der ursprünglichen RC-Kombination zu gleichen Teilen in R_1 und R_2 aufgeteilt worden. Die Widerstandswerte betragen hier also jeweils 300Ω . Welche Auswirkungen dies auf das Schaltverhalten des Vierpols hat, ist in dem zugehörigen Diagramm dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, hat sich der Verlauf der Ausgangsspannung gegenüber dem ursprünglichen Verlauf nicht verändert. Es ist lediglich eine Verschiebung zu erkennen, die auf unterschiedliche Einschaltzeitpunkte t_1 und t_2 der beiden betrachteten Vierpole zurückzuführen ist.

Neben der Modifikation des RC-Gliedes zu einer symmetrischen Form sind in Bild 97 noch zwei weitere Widerstände R_3 und R_4 zu sehen. Die Funktion dieser beiden Widerstände wird anhand von Bild 98 erklärt.

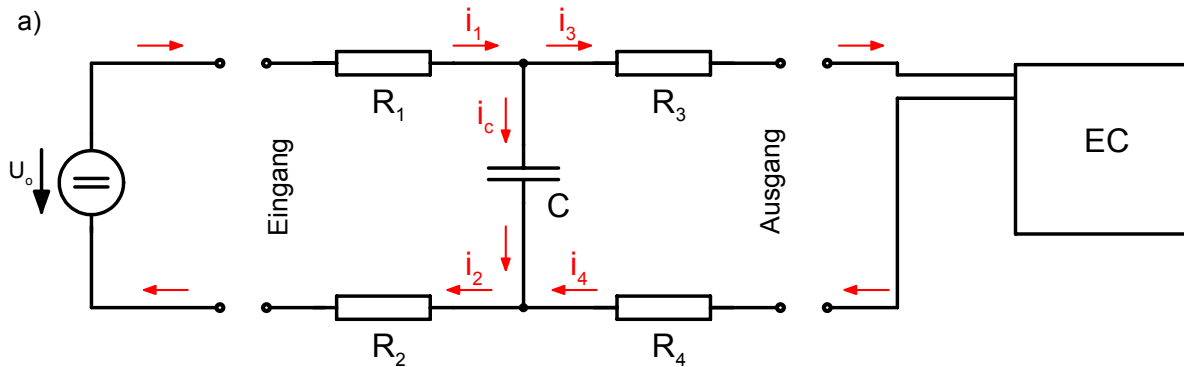


Bild 98: Stromverlaufdiagramm für den Färbevorgang bei Verwendung eines modifizierten Vierpols für die Ansteuerung eines elektrochromen Moduls. Eingezeichnet sind die Ströme die sich während des Ladevorgangs ergeben.

In Bild 98 ist der Stromfluss innerhalb der Schaltung beim Färbevorgang dargestellt. Nach dem Start des Färbevorganges wird zunächst der Kondensator C über die beiden Widerstände R_1 und R_2 von der Spannungsquelle aufgeladen. Während dieser Zeit baut sich die Spannung am Ausgang des Vierpols gemäß der bisher gezeigten Verläufe auf. Ist nun zusätzlich eine EC-Zelle am Ausgang angeschlossen, wirkt diese zurück auf die Aufladung des Kondensators C. Beide Bauteile, der Kondensator C und die elektrochrome Zelle EC haben die Eigenschaft, Ladungen zu speichern und werden über die Widerstände R_1 und R_2 aufgeladen. Durch zwei weitere Widerstände R_3 und R_4 am Ausgang des Vierpols können nun unerwünschte sprunghafte Umladungen zwischen dem Kondensator C und der EC-Zelle unterdrückt werden. Im Moment des Umschaltens der angelegten äußeren Spannung am Eingang des Vierpols fließt der Strom i in der eingezeichneten Richtung durch R_1 und R_2 . Hinter R_1 teilt sich der Strom auf in einen Zweig, der zunächst den Kondensator C auflädt, und einen zweiten Zweig, der über R_3 in die EC-Zelle gelangt. Über R_2 und R_4 wird der Stromkreis geschlossen. Zunächst ist der Kondensatorstrom i_c im Vergleich zum Zellenstrom i_3 groß. Mit zunehmender Zeit baut sich die Spannung über dem Kondensator, auf und der Kondensatorstrom i_c nimmt ab. Dadurch kann der Zellenstrom i_3 ansteigen und die EC-Zelle vollständig aufladen. Das Ziel, die Stromspitzen für i_3 bzw. i_4 zu Beginn des Ladevorganges zu unterdrücken, kann auf diese Weise durch die Verwendung des Vierpols erreicht werden.

Die Verhältnisse im Fall des Entfärbevorganges sind mit dem Färbevorgang vergleichbar, da sich bei der Eingangsspannung nur das Vorzeichen ändert und aufgrund des symmetrischen Aufbaus die Umladung nur in umgekehrter Weise geschieht wie die bereits beschrieben wurde.

5.2.1.2.2 Ansteuerung von EC-Modulen unter Verwendung eines vorgeschalteten RC-Gliedes

Im Folgenden werden Diagramme gezeigt, die sowohl Zellenspannung U_{EC} (= Ausgangsspannung des Vierpols), Zellenstrom I_{EC} als auch die Photodiodenspannung U_{ph} (Trans-

mission der Zelle) zeigen. Die Messungen wurden nach dem gezeigten Aufbau (vgl. Bild 98) an einer EC-Zelle mit flüssigem Elektrolyten ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) angefertigt. Die Dimensionierung des modifizierten Vierpols wurde gemäß der folgenden Parameter vorgenommen:

$$R_1 = R_2 = 10 \, \Omega$$

$$R_3 = R_4 = 25 \, \Omega$$

$$C = 220 \, \mu\text{F}$$

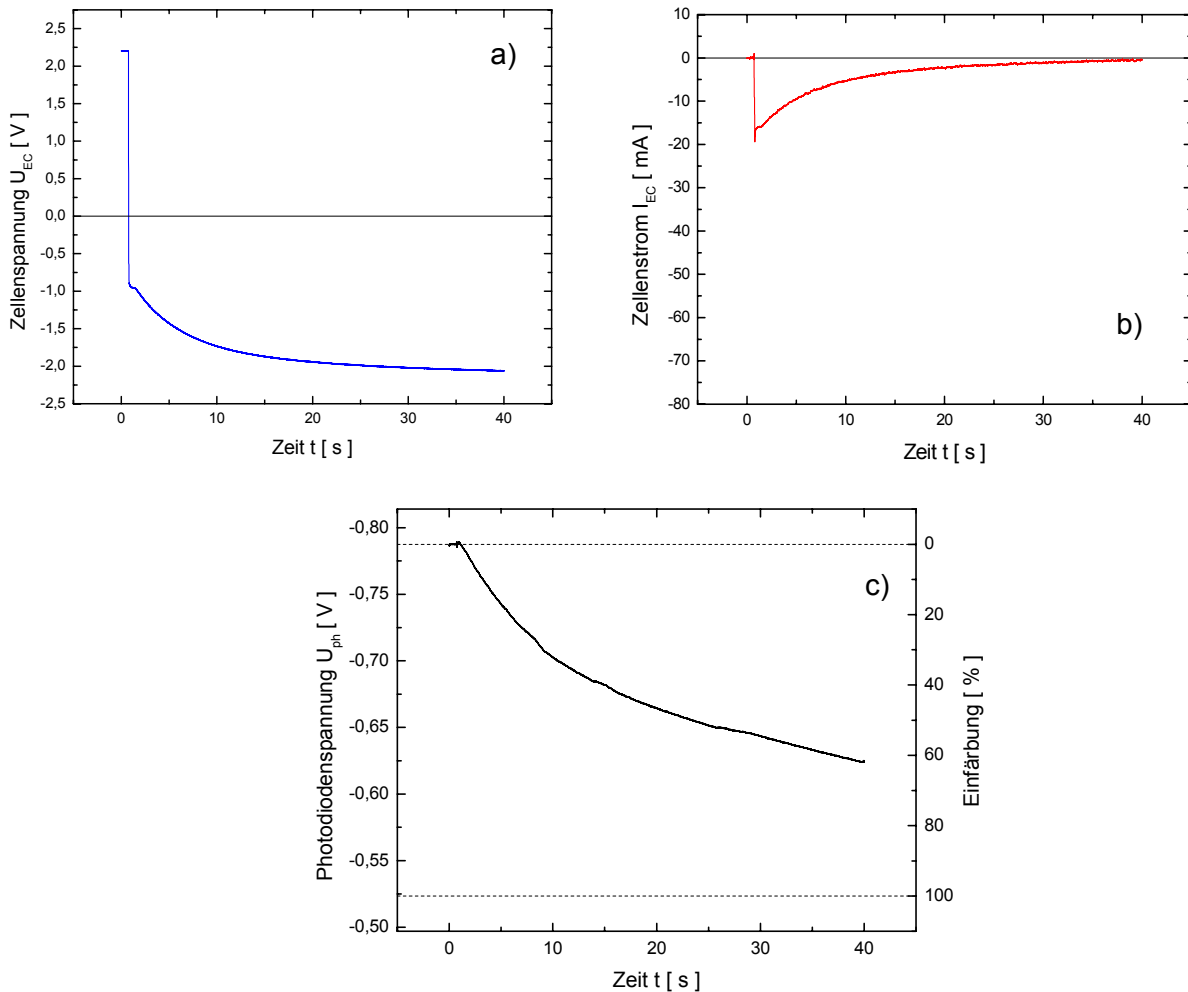


Bild 99: a) Verlauf der Zellenspannung unter Verwendung eines Vierpols zur Färbung einer EC-Zelle.

b) Zugehöriger Verlauf des Zellenstromes

c) Verlauf der Photodiodespannung beim Entfärbvorgang

Wie in Bild 99 a) deutlich zu erkennen ist, konnte durch die Verwendung des Vierpols als vorgeschaltete Ansteuerung der elektrochromen Scheibe die Stufenspannung, welche noch in Bild 93 a) beobachtet wurde, erfolgreich umgewandelt werden. Dieser Verlauf ist dem der Ausgangsspannung des RC-Gliedes ohne zugeschalteter Last am Ausgang sehr ähnlich. Der dadurch bewirkte Stromverlauf während des Färbvorganges ist in Bild 99 b) dargestellt.

Wie deutlich zu erkennen ist, konnte die Stromspitze um einen erheblichen Betrag (vgl. Bild 93, S. 148) verringert werden. Während ohne Verwendung des Vierpols ein Maximalstrom von ca. 230 mA gemessen wurde, liegt er in diesem Fall bei etwa 35 mA. Ebenso wie im Fall der Ansteuerung ohne Tiefpass ist auch hier nach dem Anstieg des Ladestromes beim Einschaltzeitpunkt ein exponentielles Abfallen des Stromes zu beobachten. Dies entspricht den Erwartungen, da zunächst der Kondensator C über die Widerstände R_1 und R_2 aufgeladen wird. Im weiteren Verlauf des Ladevorganges wird dann sowohl der Kondensator C als auch die EC-Zelle, welche über die weiteren Widerstände R_3 und R_4 mit Spannung versorgt wird, bis zum Erreichen der Eingangsspannung am Vierpol aufgeladen.

Wie schon im Fall der Ansteuerung ohne den vorgeschalteten Vierpol ist auch hier der Färbevorgang trotz eines sehr geringen Ladestromes nach 40 Sekunden noch nicht völlig abgeschlossen. Die beiden Transmissionskurven sind sich in ihrem grundsätzlichen Verhalten jedoch sehr ähnlich, so dass man zusammenfassend festhalten kann, dass sich die Verwendung des Vierpols als vorgeschaltete Steuerschaltung nicht nennenswert auf die Färbezeiten der Zelle auswirkt. Dies war zu erwarten, da die potentiostatische Ansteuerung, also der sprunghafte Anstieg der Zellenspannung, keine weiteren Auswirkungen auf den späteren Ladevorgang haben kann, in dem die Zelle erst ihre vollständige Einfärbung erreicht.

Als nächstes soll nun der Entfärbevorgang mit vorgeschaltetem Vierpol etwas näher betrachtet werden. Die zugehörigen Diagramme mit EC-Spannung, EC-Strom und der Transmissionsverlauf der elektrochromen Zelle sind in den Bild 100 bis Bild 102 zu sehen.

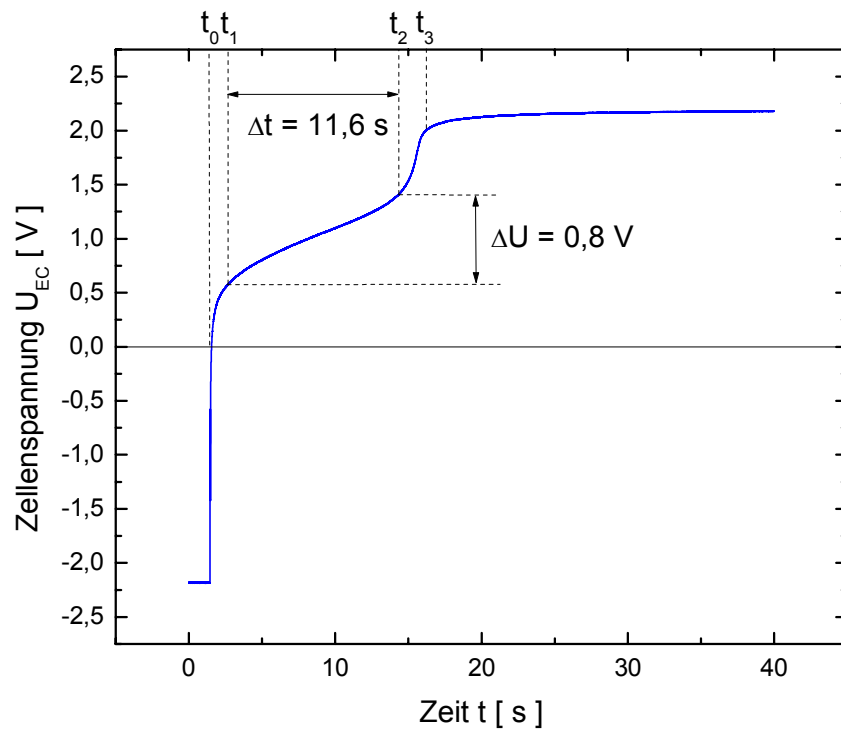


Bild 100: Verlauf der Zellenspannung unter Verwendung eines Vierpols beim Entfärben einer EC-Zelle.

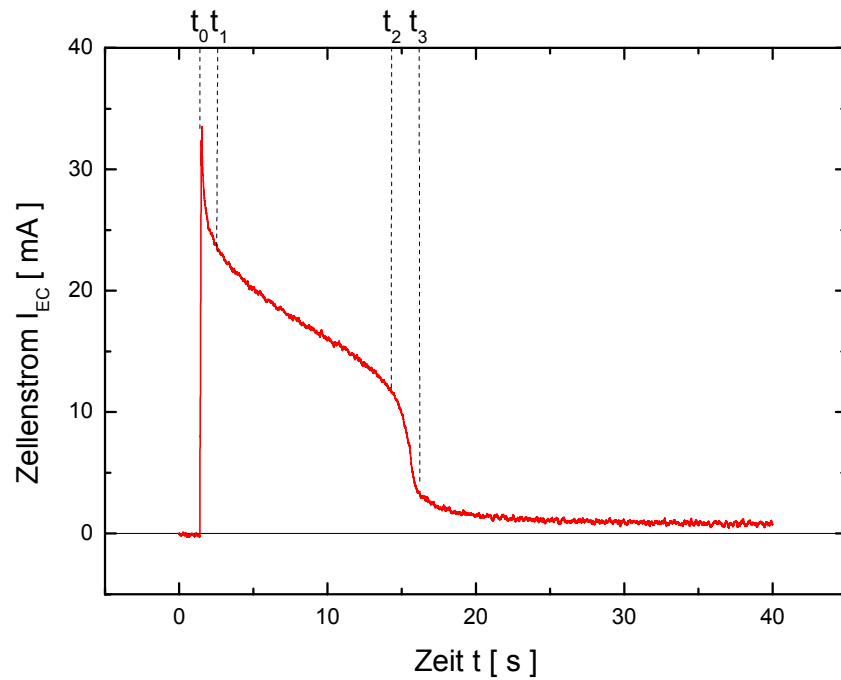


Bild 101: Verlauf des Zellenstromes unter Verwendung eines Vierpols beim Entfärben einer EC-Zelle.

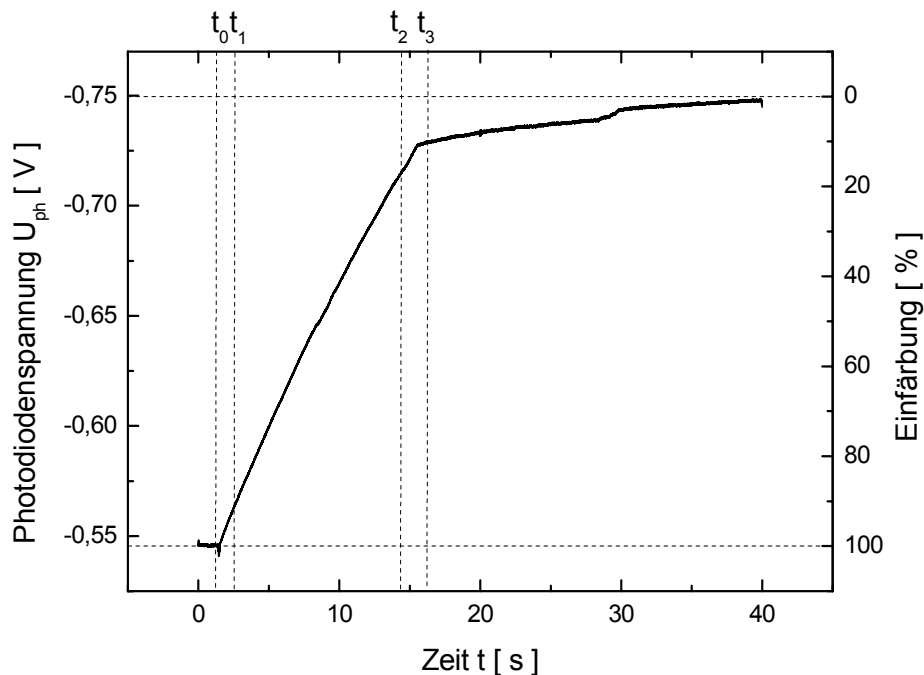


Bild 102: Photodiodespannung beim Entfärbvorgang unter Verwendung eines Vierpols.

Bild 100 zeigt den Spannungsverlauf, wie er sich beim Entfärben der Zelle unter Verwendung des Vierpols als vorgeschaltete Steuerschaltung ergibt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass es erfolgreich gelungen ist, die Stufenspannung der potentiostatischen Ansteuerung umzuwandeln. Hier ist jedoch im Gegensatz zum Färbvorgang ein sehr interessanter Verlauf der Spannung zu beobachten. Das Diagramm zeigt einen Verlauf, der sich von dem des Vierpols ohne Last deutlich unterscheidet. Gleich nach dem Umschaltvorgang bei $t = t_0$ steigt die Spannung an der EC-Zelle sehr schnell von $-2,2\text{ V}$ auf ca. $+0,5\text{ V}$ und knickt dann ab in einen annähernd linearen Anstieg der Spannung zwischen $t = t_1$ und $t = t_2$ mit ca. $0,07\text{ V/s}$. Danach steigt die Spannung zwischen t_2 und t_3 schnell auf näherungsweise den Endwert der Spannung von $+2,2\text{ V}$. Im Diagramm, das den Verlauf des Zellenstromes zeigt (Bild 101), ist deutlich zu erkennen, dass durch diesen Spannungsverlauf, der vom Vierpol geliefert wird, die Stromspitze der potentiostatischen Ansteuerung erfolgreich verhindert werden kann. Während der Maximalwert des Zellenstromes im Fall der potentiostatischen Ansteuerung noch deutlich über 350 mA lag, ist er im vorliegenden Fall auf unter ca. 34 mA gesunken. Auch hier ist zwischen t_1 und t_2 ein näherungsweise linearer Verlauf des Zellenstromes mit der Zeit zu beobachten. Zwischen t_2 und t_3 sinkt der Zellenstrom schnell auf einen Minimalwert ($\approx 1\text{ mA}$), der im weiteren Verlauf des Entfärbvorgangs nicht mehr weiter unterschritten wird (Reststrom der EC-Zelle). Im Bild 102, in dem der Verlauf der Photodiodespannung gegen die Zeit aufgetragen ist, ist zu erkennen, dass fast der gesamte Vorgang des Entfärbens der Zelle zwischen t_0 und t_3 abgeschlossen wird. Während in Bild 100 und Bild 101 deutlich drei Bereiche zwischen t_0 und t_3 auszumachen

sind, in denen sich der Verlauf der Spannung bzw. des Stromes unterschiedlich verhalten, ist die Änderung des Färbezustandes durch einen linearen Verlauf der Photodiodenspannung U_{ph} zwischen t_0 und t_3 charakterisiert. Im Gegensatz zum Färbevorgang kann beim Entfärben der Zelle mit dem Abschluss des linearen Bereiches zwischen t_0 und t_3 ein fester Zeitpunkt angegeben werden, bei dem der Vorgang als weitestgehend beendet angesehen werden kann. In der Folgezeit ändert sich die Photodiodenspannung nur noch unwesentlich.

5.2.1.2.3 Ladeverhalten bei unterschiedlicher Dimensionierung des RC-Gliedes

Wie sich das Ladeverhalten nun bei unterschiedlicher Dimensionierung des Vierpols ändert, soll im folgenden Teil dieses Kapitels gezeigt werden. Hierzu wurde der gleiche Aufbau des Vierpols, wie er in Bild 97 gezeigt wurde, beibehalten, allerdings mit unterschiedlichen Werten für die Widerstände R_1 und R_2 . Die Werte für den Kondensator C und die beiden Widerstände R_3 und R_4 wurden konstant gehalten. Um das grundsätzliche Verhalten zu zeigen, wurden 2 weitere Dimensionierungen untersucht:

Tabelle 8: Dimensionierungen für die vorgeschaltete Elektronik:

Vierpol Nr. 2	Vierpol Nr. 3
$R_1 = R_2 = 30 \Omega$	$R_1 = R_2 = 300 \Omega$
$R_3 = R_4 = 25 \Omega$	$R_3 = R_4 = 25 \Omega$
$C = 220 \mu F$	$C = 220 \mu F$

Die Diagramme die für den Vierpol Nr. 2 mit $R_1 = R_2 = 30 \text{ Ohm}$ an einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen, mit flüssigem Elektrolyten ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) befüllten EC-Zelle aufgenommen wurden, sind im folgenden Bild 103 dargestellt:

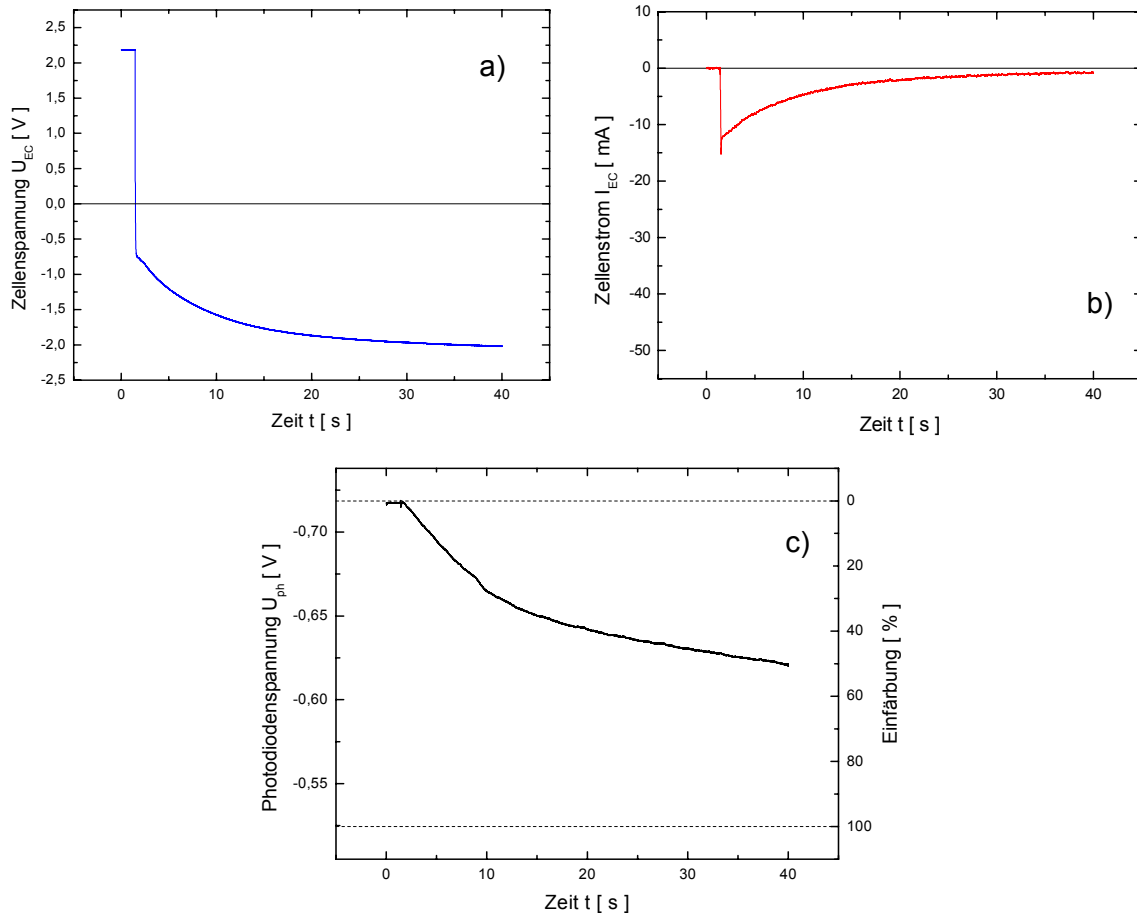


Bild 103: a) Verlauf der Zellenspannung unter Verwendung eines Vierpols mit $R_1 = R_2 = 30 \Omega$ zur Färbung einer EC-Zelle
 b) Zugehöriger Verlauf des Zellenstromes
 c) Verlauf der Photodiodenspannung beim Färbevorgang

Wie schon im Falle des ersten Vierpols ist deutlich zu sehen, dass auch hier die gewünschten Eigenschaften beim Schaltvorgang für die Einfärbung der Zelle erreicht werden konnten: einerseits die Abwandlung der Stufenspannung am Eingang der elektrochromen Zelle und andererseits vor allem die Reduzierung des Eingangsstromes, unmittelbar nach dem Schaltzeitpunkt. Mit den etwas größeren Widerstandswerten für R_1 und R_2 ist eine Erhöhung der Zeitkonstante des Vierpols verbunden. Die Zeitkonstante des ersten verwendeten Vierpols ($R_1 = R_2 = 10 \Omega$) errechnete sich zu:

$$\underline{\tau_1} = R \cdot C = (R_1 + R_2) \cdot C = 20 \Omega \cdot 220 \mu\text{F} = \underline{4,4 \text{ ms}}$$

Im jetzigen Fall für $R_1 = R_2 = 30 \Omega$ ergibt sich die Zeitkonstante zu:

$$\underline{\tau_2} = R \cdot C = (R_1 + R_2) \cdot C = 60 \Omega \cdot 220 \mu\text{F} = \underline{13,2 \text{ ms}}$$

Damit ist eine längere Zeitspanne (5τ) bis zum Erreichen der Maximalspannung am Ausgang des Vierpols verbunden. Die Spannung steigt im unbelasteten Fall des Vierpols langsamer an. Im belasteten Fall, d.h. die elektrochrome Zelle ist mit dem Ausgang des Vierpols verbunden, bewirkt dieses Verhalten der Spannung ein geringeren Zellenstrom. Während im Fall des ersten Vierpols noch ein Maximalwert von 34 mA gemessen wurde (vgl. Bild 101), so liegt er jetzt mit 31 mA etwas niedriger. Dies entspricht den Erwartungen. Der Grund für den relativ geringen Unterschied liegt in den niedrigen Werten für die Widerstände R_1 und R_2 in beiden Fällen. Dadurch unterscheiden sich die beiden Transmissionskurven und auch die Spannungsverläufe ebenfalls nur wenig. Wie die Diagramme für den Entfärbvorgang im Fall der Ansteuerung der EC-Zelle mit dem zweiten Vierpol aussehen, ist in Bild 104 dargestellt:

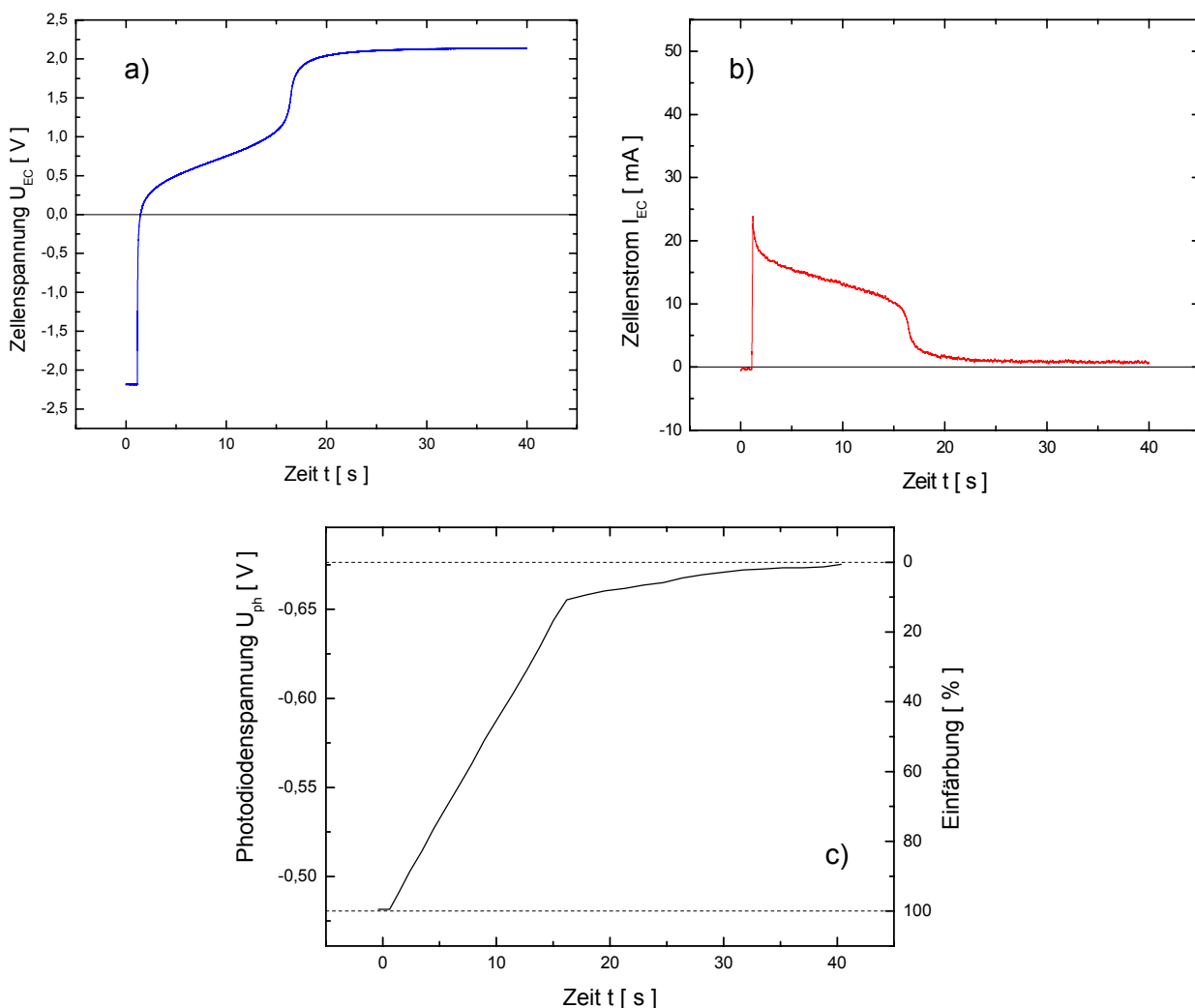


Bild 104: a) Verlauf der Zellenspannung unter Verwendung eines Vierpols mit $R_1 = R_2 = 30 \Omega$ zur Entfärbung einer EC-Zelle
b) Zugehöriger Verlauf des Zellenstromes
c) Verlauf der Photodiodespannung beim Entfärbvorgang

Auch in Bild 104 ist deutlich die Einteilung der Diagramme für Zellenspannung und Zellenstrom in drei Bereiche zu erkennen. Der grundsätzliche Verlauf ist mit den gezeigten Diagrammen des ersten Vierpols ($R_1 = R_2 = 10 \Omega$, Bild 99 - Bild 102) vergleichbar.

Um den Einfluss der Dimensionierung des Vierpols noch deutlicher zu machen, wurde ein dritter Vierpol mit größeren Widerstandswerten ($R_1 = R_2 = 300 \Omega$) gemessen. Die Ergebnisse für den Färbe- und den Entfärbevorgang zeigt Bild 105:

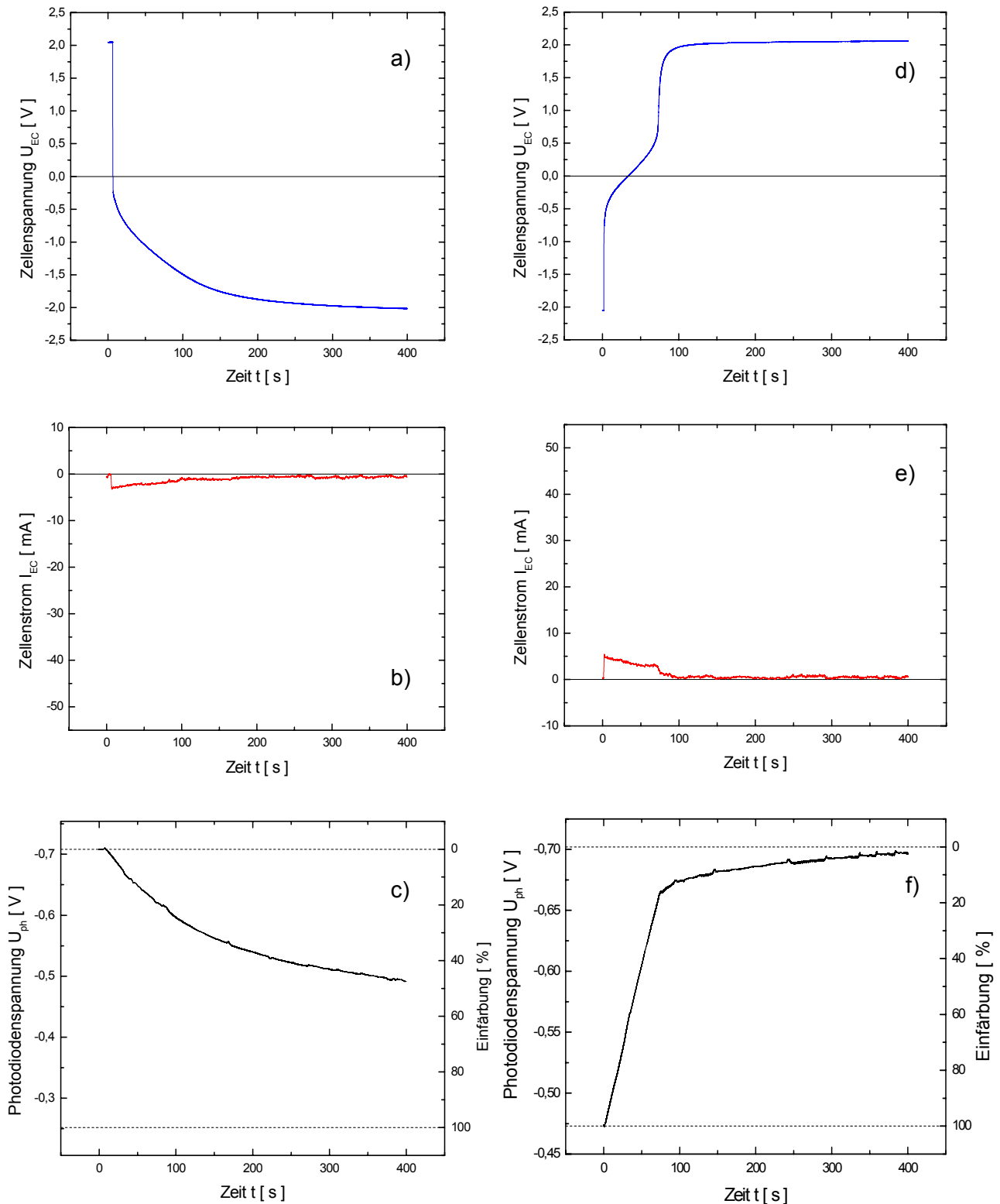


Bild 105: a) Verlauf der Zellenspannung unter Verwendung eines Vierpols mit $R_1 = R_2 = 300 \Omega$ zur Färbung einer EC-Zelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$, flüssiger Elektrolyt – $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$)
 b) Zugehöriger Verlauf des Zellenstromes beim Färbevorgang
 c) Verlauf der Photodiodenspannung beim Färbevorgang
 d) Verlauf der Zellenspannung zur Entfärbung der EC-Zelle
 e) Zugehöriger Verlauf des Zellenstromes beim Entfärbvorgang
 f) Verlauf der Photodiodenspannung beim Entfärbvorgang

Die Diagramme in Bild 105 ähneln in ihrem Verlauf denen aus Bild 99 - Bild 102 und entsprechen somit auch hier den Erwartungen. Der entscheidende Unterschied ist in der Zeitskala zu finden. Durch die Erhöhung der Widerstandswerte R_1 und R_2 um den Faktor 10 hat sich auch die Zeitkonstante stark erhöht. Weiterhin ist klar zu erkennen, dass der Maximalwert des Zellenstromes sehr stark zurückgegangen ist. Während beim Entfärbevorgang 5 mA gemessen wurden, sind es im Färbevorgang sogar nur ca. 4 mA.

Durch die Dimensionierung des Vierpols hat man somit nicht nur die Möglichkeit, die Stromspitzen beim Umschalten des Färbevorganges zu verhindern, sondern auch die Färbe- bzw. Entfärbezeiten nachhaltig zu ändern. Wie aus den Diagrammen hervorgeht, ist allerdings die Dimensionierung des dritten Vierpols für eine Anwendung nicht gut geeignet, da die Schaltzeiten im Bereich von mehr als 10 min deutlich zu lang werden. Wie sich der Verlauf der verschiedenen Messgrößen im direkten Vergleich bei potentiostatischer Ansteuerung und mit Hilfe des vorgeschalteten Vierpols einschließlich der zugehörigen Zellenströme und -spannungen vergleichen lässt zeigt Bild 106 a-f:

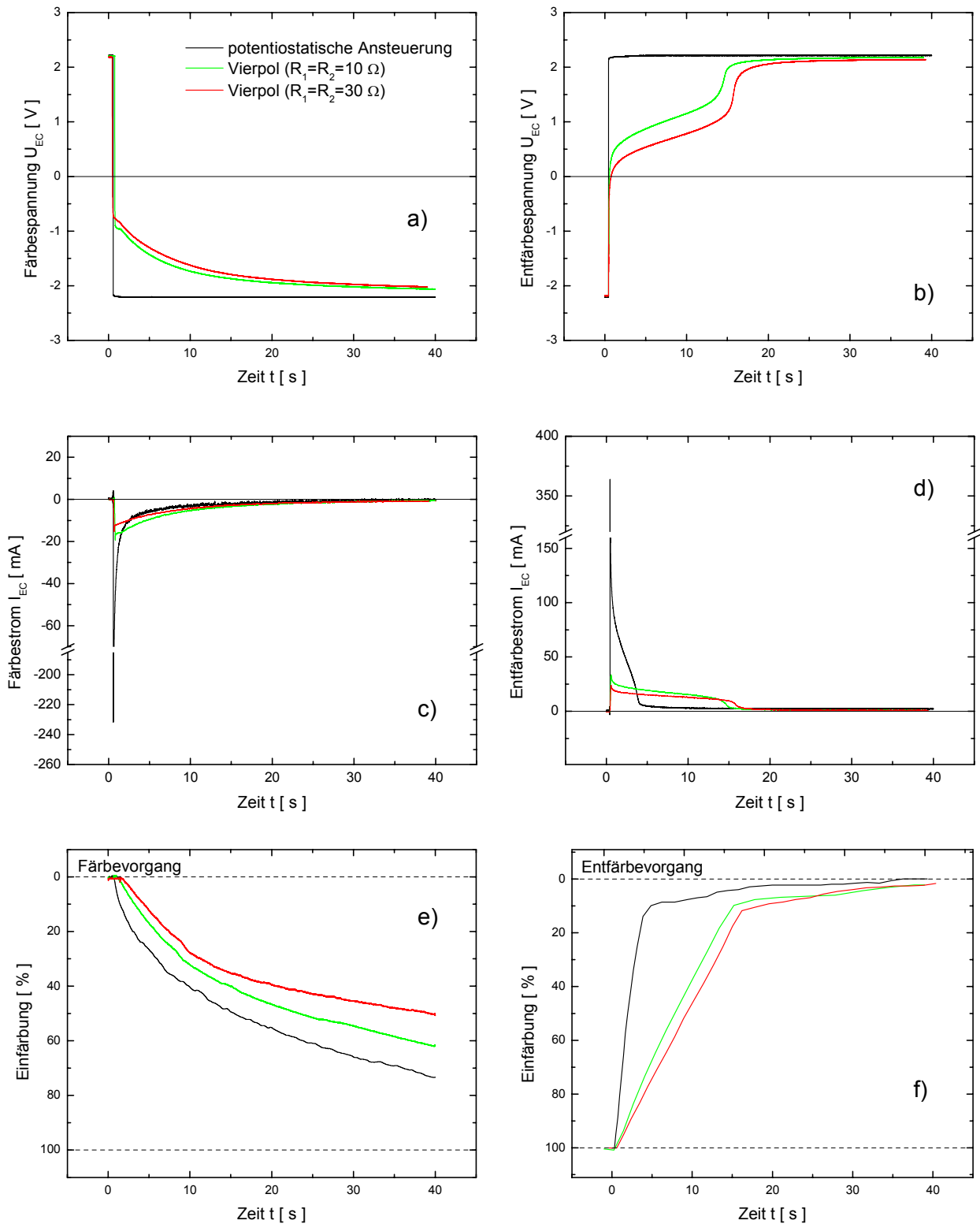


Bild 106: Färbe-, Entfärbeströme und -spannungen sowie Färbe- und Entfärbediagramme im Überblick für den potentiostatischen Fall der Ansteuerung und mit 2 verschiedenen Vierpolen als vorgeschaltete Steuerschaltung. Vierpol Nr. 1 – $R_1 = R_2 = 10\ \Omega$ und Vierpol Nr. 2 – $R_1 = R_2 = 30\ \Omega$ mit jeweils $C = 220\ \mu\text{F}$ und $R_3 = R_4 = 25\ \Omega$ (EC-Zelle: $10 \times 10\ \text{cm}^2$, flüssiger Elektrolyt – $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$).

Zusammenfassend lässt sich aus Bild 106 die Erkenntnis gewinnen, dass das gewünschte Ziel, die Stromspitzen zu minimieren, gut erreicht werden konnte. Im Falle der Entfärbung der elektrochromen Zelle erfüllt die Verwendung sogar sehr gut die Vorgaben bei gleichzeitig vertretbaren Entfärbezeiten. Im Falle der Einfärbung der EC-Zelle ist auch bei potentiostatischer Ansteuerung die benötigte Zeit bis zur vollständigen Einfärbung sehr groß. Bei Verwendung der vorgeschalteten Steuerschaltung muss die Färbezeit länger werden, da durch die Vermeidung der Stromspitzen, zu Beginn zwangsläufig weniger Ladungen in die EC-Zelle eingebracht werden. Allerdings wird das Erreichen des Endwertes der EC-Spannung sehr verzögert und damit der Färbevorgang stark verlangsamt. Dies verhält sich beim Entfärben der EC-Zelle völlig anders. Hier ist nach sehr kurzer Zeit der Wert der Zellenspannung auf demselben Wert, wie er bei potentiostatischer Ansteuerung gemessen wurde.

Welche Auswirkungen nun der Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte bei der Ansteuerung der elektrochromen Zellen hat, soll im nächsten Abschnitt 5.2.1.3 gezeigt werden.

5.2.1.3 Untersuchung des Ladeverhaltens bei Verwendung unterschiedlicher Elektrolytschichten und Variation der Zellengröße

In diesem Abschnitt soll das elektrische Verhalten der elektrochromen Zellen bei Verwendung unterschiedlicher Ionenleiter und verschiedenen Zellengrößen näher untersucht werden. Hierfür wurde zunächst eine elektrochrome Zelle mit gleicher Größe wie im letzten Teil benutzt. Die Fläche der Zelle betrug auch hier ca. $10 \times 10 \text{ cm}^2$.

Der im vorigen Kapitel 5.2.1.2.1 verwendete Flüssigelektrolyt ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) fand für die hier beschriebenen Messungen ebenfalls Anwendung, da er aufgrund seiner Kinetik den Extremfall für das untersuchte Problem der Stromspitzen bei der potentiostatischen Ansteuerung darstellt. Zunächst soll untersucht werden, wie sich der Zellenstrom bei Verwendung des organisch-anorganischen Kompositelektrolyten (vgl. Stand der Technik - Kap. 2.1.3.4, [170]) für den Färbe- und den Entfärbevorgang verhält. Dies wird in den folgenden Bild 107 und Bild 108 bei potentiostatischer Ansteuerung der Zellen gegenübergestellt.

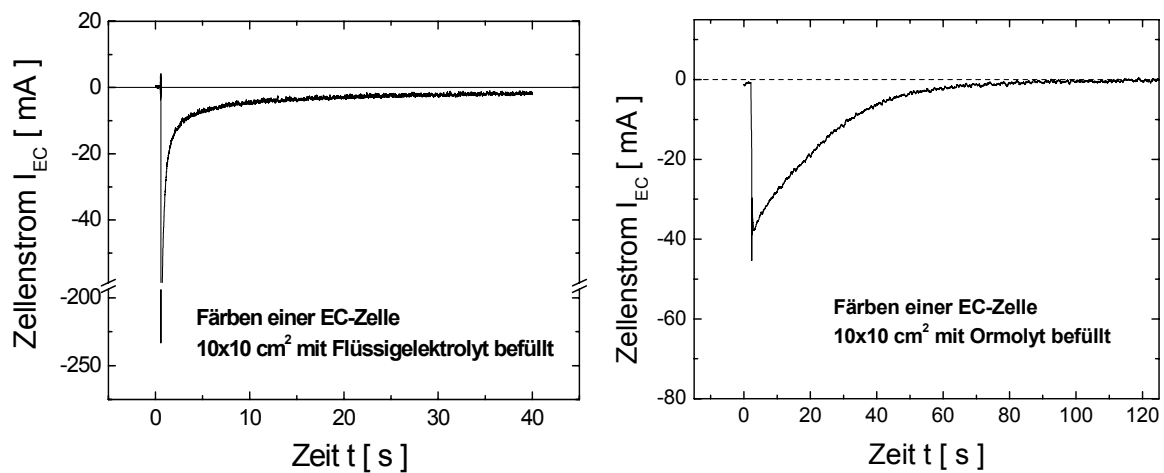


Bild 107: Zellenstromdiagramme bei potentiostatischer Ansteuerung für den Färbevorgang bei einer EC-Zelle, befüllt mit Flüssigelektrolyt ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) (l.) und eine EC-Zelle, befüllt mit Ormolyt [170] (r.)

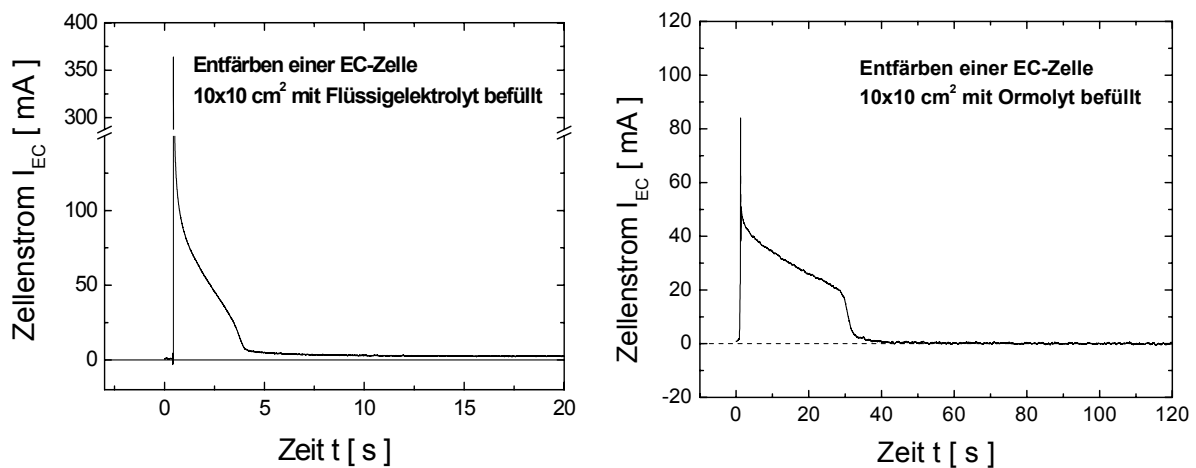


Bild 108: Zellenstromdiagramme bei potentiostatischer Ansteuerung für den Entfärbevorgang bei einer EC-Zelle, befüllt mit Flüssigelektrolyt ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) (l.) und eine EC-Zelle, befüllt mit Ormolyt [170] (r.)

Für Bild 107 wurde für den Färbevorgang der gemessene Zellenstrom gegen die Zeit aufgetragen. Wie man sieht, ist der Verlauf in beiden Diagrammen prinzipiell gleich. Deutlich zu sehen ist der exponentielle Verlauf des Zellenstromes beim Färbevorgang. Im Falle der EC-Zelle, die mit Flüssigelektrolyt ($\text{LiClO}_4 / \text{PC}$) befüllt wurde, ist der gemessene Maximalstrom allerdings wesentlich höher als bei der Zelle mit Ormolyt. Dies entspricht genau den Erwartungen, da die Kinetik der Li^+ -Ionen, die sich beim Umschalten durch die Elektrolytschicht hindurch bewegen müssen, in einem Festelektrolyten langsamer ist als bei einem Flüssigelektrolyten.

Das gleiche Verhalten ist im Falle des Entfärbvorganges in Bild 108 zu beobachten. Hier war die Stromspitze im Umschaltmoment im Vergleich zum Färbvorgang noch deutlich stärker ausgeprägt. Dieses Verhalten ist bei der Zelle mit Ormolyt auch klar zu erkennen.

Allein durch die Verwendung des Ormolyten in der Zelle sind die Stromspitzen, die bei der EC-Zelle mit flüssigem Elektrolyten noch sehr ausgeprägt sind, stark verringert worden. Bei einer Verbesserung der Kinetik des Kompositelektrolyten ist daher auch eine Verstärkung der Stromspitzen zu erwarten. Die zu erwartenden Auswirkungen werden vor allem die Langzeitstabilität der Zellen betreffen, was durch die Einführung eines veränderten Ladekonzeptes schon zum jetzigen Zeitpunkt verbessert werden soll.

Da die hier verwendeten elektrochromen Zellen mit einer sehr kleinen Fläche schon zu recht großen Schaltströmen führen, ist es im nächsten Schritt wichtig zu untersuchen, wie sich die Größe der Zellen auf diesen Umschaltvorgang auswirkt. Hierfür wurde der Zellenstrom bei einer EC-Zelle mit dem Format 20 x 30 cm² gemessen und mit den Ergebnissen der Testzelle 10 x 10 cm² verglichen. Beide EC-Module wurden mit Ormolyt befüllt. Die so erhaltenen Diagramme für den Zellenstrom sind in Bild 109 dargestellt.

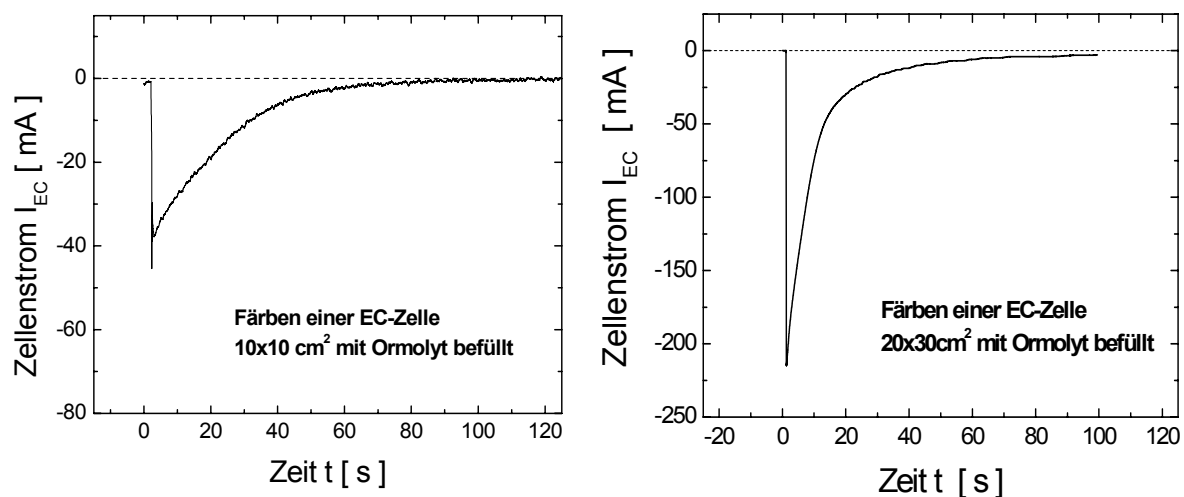


Bild 109: Zellenstromdiagramme bei potentiostatischer Ansteuerung für den Färbvorgang bei einer EC-Zelle mit der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (a) und eine EC-Zelle der Größe $20 \times 30 \text{ cm}^2$ (b).

Durch die vergrößerte elektrochrome Fläche der untersuchten Zellen ist ein deutlicher Anstieg des gemessenen Schaltstromes beim Färbvorgang zu beobachten. Während bei der $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zelle ein Maximalwert von 45,4 mA zu verzeichnen ist, beträgt er bei der $20 \times 30 \text{ cm}^2$ großen Zelle 215 mA. Dies entspricht einem 4,7-fach höheren Einschaltstrom bei einer Zellenkapazität von 0,84 C bei der $10 \times 10 \text{ cm}^2$ -Zelle bzw. 2,35 C bei der $20 \times 30 \text{ cm}^2$ -Zelle. Die zugehörigen Diagramme für den Entfärbvorgang sind in Bild 110 dargestellt.

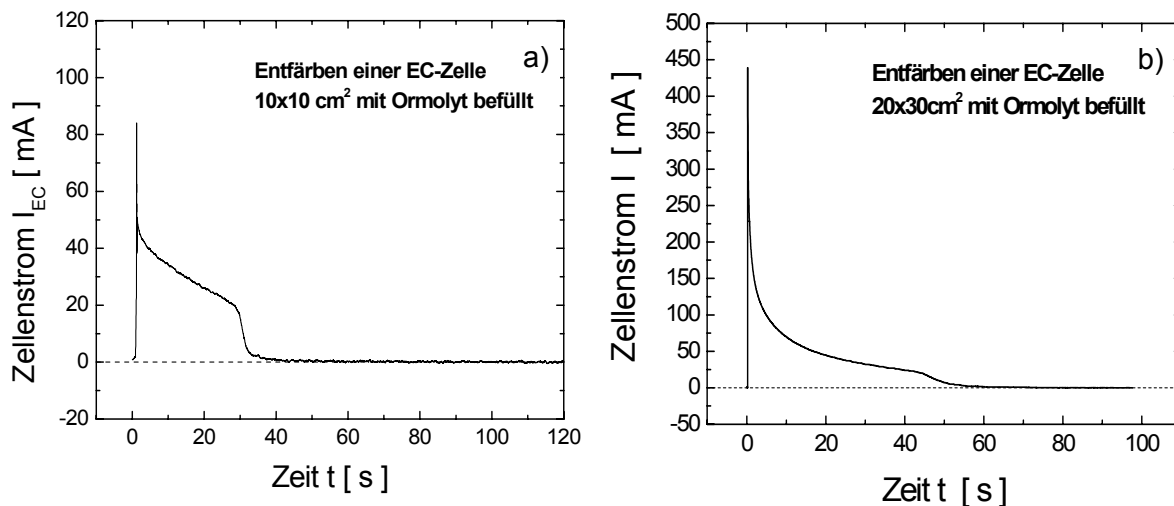


Bild 110: Zellenstromdiagramme bei potentiostatischer Ansteuerung für den Entfärbvorgang bei einer EC-Zelle mit der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (a) und eine EC-Zelle der Größe $20 \times 30 \text{ cm}^2$ (b):

Mit zunehmender Zellengröße ist der gemessene Maximalwert des Zellenstromes von 84 mA bei der $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zelle, auf 439 mA bei dem EC-Modul der Größe $20 \times 30 \text{ cm}^2$ angestiegen. Dies ist ein Anstieg auf den 5,22-fachen Wert und entspricht in etwa der prozentualen Zunahme der elektrochromen Fläche der zweiten Zelle.

Mit zunehmender Zellengröße ist also ein Anstieg der Einschaltströme verbunden. Dies führt einerseits zu einer Belastung der Elektroden-Schichten durch eine örtliche Überflutung mit Ladungsträgern, und zwar in unmittelbarer Umgebung der Kontaktierungen und andererseits ist mit hohen Stromstärken eine örtliche Erwärmung der Zellen verbunden, deren Auswirkungen evtl. zu frühzeitigen Delaminationserscheinungen oder vergleichbaren unerwünschten Nebeneffekten führen können. Daher sollten derartige Unwägbarkeiten, z.B. durch Verwendung eines neuen Ladekonzeptes, ausgeschlossen werden.

5.2.1.4 Untersuchungen des Ladeverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen

In diesem Abschnitt soll das elektrische Verhalten der elektrochromen Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen näher untersucht werden. Hierfür wird eine mit Ormolyt befüllte elektrochrome Zelle mit einer Größe von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ verwendet. Es sind bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$, Raumtemperatur ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) und $65 \text{ }^\circ\text{C}$ Meßreihen aufgenommen worden. Diese Temperaturen wurden gewählt, um sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen die Änderungen des Ladeverhaltens der Zellen zu sehen. Die gemessenen Verläufe für den Zellenstrom und die damit verbundenen Transmissionsänderungen der Zelle bei potentiostatischer Ansteuerung sind in Bild 111 für die drei genannten Temperaturen dargestellt.

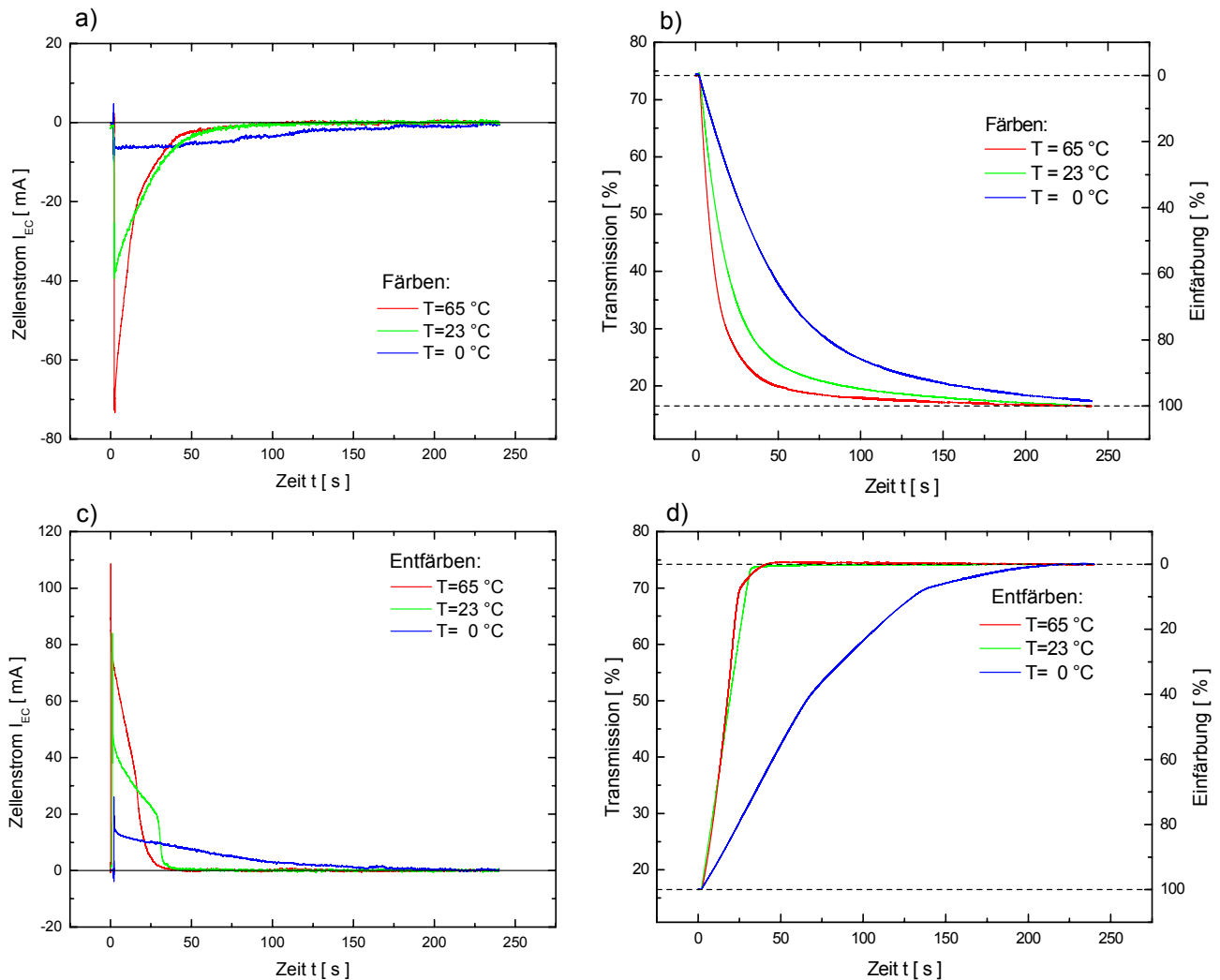


Bild 111. Zellenstrom (a,c) und Transmission (b,d) bei potentiostatischer Ansteuerung für den Färbe- und Entfärbvorgang einer EC-Zelle der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 = 0^\circ\text{C}$, $T_2 = 23^\circ\text{C}$, $T_3 = 65^\circ\text{C}$).

Die Diagramme auf der linken Seite von Bild 111 (a und c) zeigen den Stromverlauf, während die auf der rechten Seite (b und d) den Transmissionsverlauf zeigen. Zu sehen ist sowohl der Färbe- als auch der Entfärbvorgang bei allen drei genannten Temperaturen für den Fall der potentiostatischen Ansteuerung. Wie deutlich zu erkennen ist und auch ebenso erwartet wurde, nimmt die maximale Stromstärke mit steigender Temperatur deutlich zu. Der Grund hierfür ist die Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen. Während der Maximalwert des Färbestromes bei einer Zellentemperatur von 0°C mit $9,8 \text{ mA}$ den Einsatz der Steuerschaltung noch nicht zwingend erforderlich macht, ist die Situation bei Raumtemperatur und vor allem bei 65°C eine vollkommen andere. Hier ist deutlich zu sehen, dass sich die Stromspitze im Umschaltmoment deutlich vergrößert. Bei 65°C kann ein Maximalstrom von $80,9 \text{ mA}$ gemessen werden. Dies ist ein Wert, der bei einer Zellengröße von nur $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und bei Beachtung des raschen Abfalls des Zellenstromes

I_{EC} nach Erreichen des Maximalwertes eindeutig an die gezeigten Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.1.1 erinnert und damit den Einsatz einer Steuerschaltung für den Betrieb der Zelle erforderlich macht. Im Falle des Entfärbvorganges, der in den Diagrammen c) und d) dargestellt ist, wird die Notwendigkeit einer Steuerschaltung noch deutlicher, da für den Zellenstrom I_{EC} bereits bei Raumtemperatur ein Wert von 84,1 mA gemessen werden kann, der bei einer Temperatur von 65 °C mit 148,6 mA sogar noch fast auf den doppelten Wert ansteigt. Hier ist der Abfall des Zellenstromes nach dem Erreichen des Maximalwertes am deutlichsten ausgeprägt, was durch die Verwendung einer strombegrenzenden Steuerung für die EC-Module stark reduziert werden kann.

Wie sich nun die Verwendung des Vierpols mit $R_1 = R_2 = 10 \Omega$ und $C = 200 \mu F$ als vorgeschaltete Steuereinheit auf den Ladevorgang bei unterschiedlichen Temperaturen auswirkt, ist in Bild 112 zu sehen.

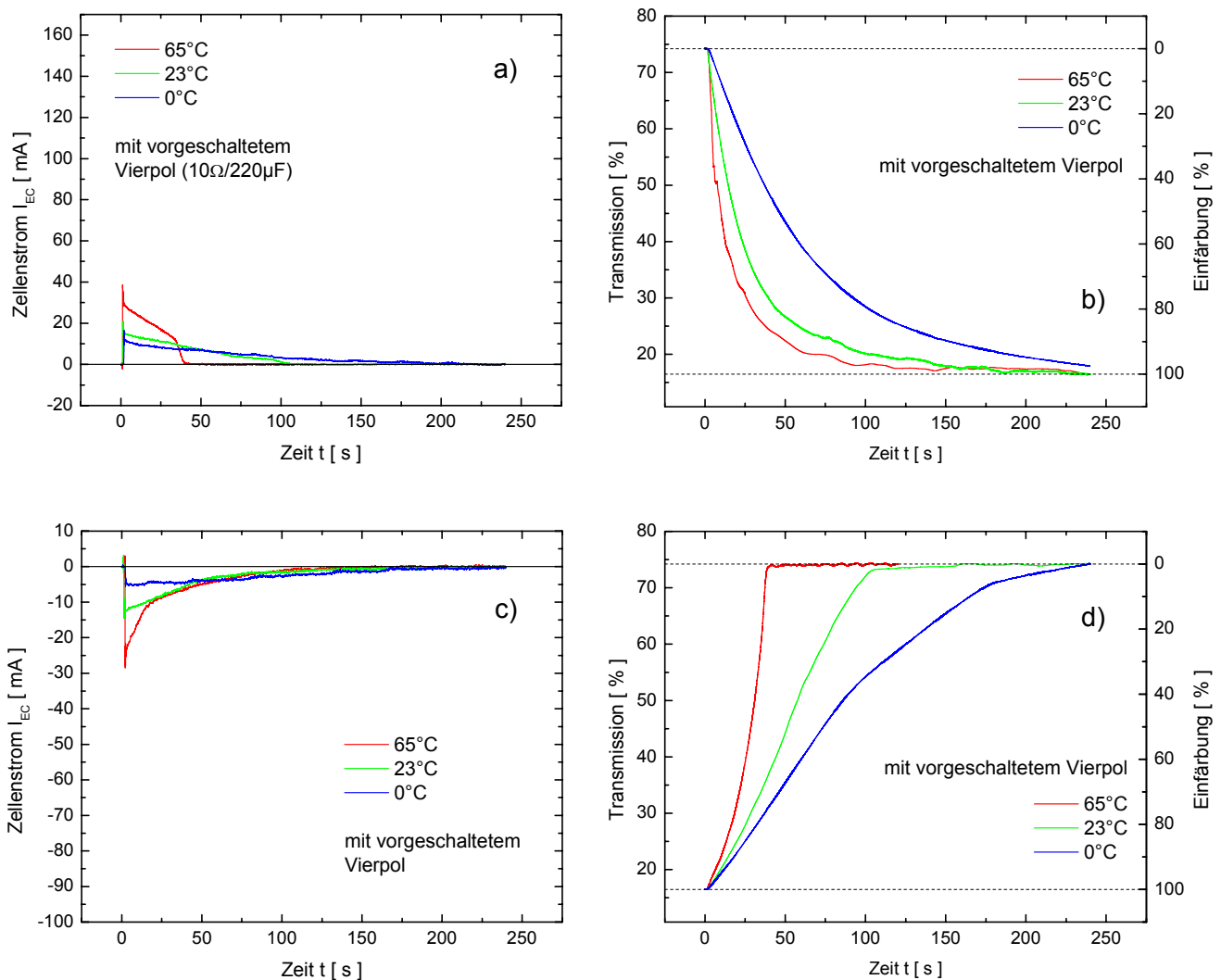


Bild 112: Zellenstrom (a,c) und Transmission (b,d) bei vorgeschaltetem Vierpol ($R = 10 \Omega$, $C = 220 \mu F$) für den Färb- und Entfärbvorgang einer EC-Zelle der Größe $10 \times 10 \text{ cm}^2$ bei unterschiedlichen Temperaturen ($T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_3 = 65 \text{ }^\circ\text{C}$).

In den dargestellten Diagrammen von Bild 112 ist klar der Einfluss des vorgeschalteten Vierpols zu erkennen. Der Maximalwert des Zellenstromes I_{EC} übersteigt in keinem der gezeigten Fälle einen Wert von 38,6 mA. Im Vergleich zu den Messungen mit potentiostatischer Ansteuerung ergibt sich sogar eine weitere Eigenschaft der Ansteuerung über den Vierpol, die sich positiv auf die Anwendung auswirkt. Während der maximale Zellenstrom bei potentiostatischer Ansteuerung und bei 65 °C von 148,6 mA mit dem vorgeschalteten Vierpol auf 38,6 mA um 74 % reduziert werden kann, kann bei einer Temperatur von 0 °C nur ein Rückgang um 37 % von 26,0 mA auf 16,4 mA festgestellt werden. Die Färbe- und Entfärbezeiten werden also bei niedrigen Temperaturen durch die Schaltung weniger beeinflusst, wie man aus den gezeigten Diagrammen eindeutig entnehmen kann. Nur bei stark ausgeprägten Stromspitzen wirkt sich die Vorschaltung des Vierpols auf den Ladevorgang aus, wie dies bei der Messkurve für 23 °C und besonders für 65 °C der Fall ist, während bei 0 °C kaum eine Änderung der Strom- und Transmissionskurven beobachtet werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unterschiedliche Ursachen zur Ausbildung von Stromspitzen beim Ein- bzw. Umschalten des Ladevorganges der elektrochromen Zelle führen können. An erster Stelle ist hierbei die Kinetik der EC-Zellen zu nennen, die durch die Eigenschaften der verwendeten Schichten in der Zelle bestimmt werden. Dass der Einfluss des verwendeten Elektrolyten dabei sehr stark ist, wurde für die vorgenommenen Untersuchungen ausgenutzt, um dadurch die Auswirkungen der Weiterentwicklung der einzelnen Komponenten der EC-Module zu simulieren. Die Größe der Zellen wirkt sich stark auf den Verlauf der Ladekurven der Zellen aus, ebenso wie die Temperatur. Beides konnte mit Messungen belegt werden. Daraus wurde die Notwendigkeit einer strombegrenzenden Steuerung des Ladevorganges der elektrochromen Zellen abgeleitet.

Die Verwendung eines vorgeschalteten Vierpols, der aus einer Kombination aus vier Widerständen und einem entsprechend dimensionierten Kondensator besteht, konnte die Vermeidung der sich beim Schaltvorgang ausbildenden Stromspitzen bei potentiostatischer Ansteuerung bereits leisten. Die Dimensionierung der verwendeten Bauteile sollte allerdings immer der jeweiligen Größe des angesteuerten elektrochromen Moduls angepasst werden.

Um den unterschiedlichsten Anforderungen bezüglich Zellengröße bzw. unterschiedlicher Temperaturen genügen zu können, muss die Ansteuerung der Module weiter entwickelt werden. Hierfür ist eine Steuerung der Zellenspannung notwendig, wie dies bereits durch die Verwendung eines Vierpol geschehen ist. Bei der Verwendung des Vierpols muss allerdings die elektrochrome Zelle am Ausgang zusammen mit den verwendeten elektronischen Bauteilen des Vierpols als eine Einheit betrachtet werden, da die Rückwirkung der Zelle auf den Ladevorgang des verwendeten Kondensators nicht vernachlässigbar ist. Um diesen Einfluss zu reduzieren, wurden zwar die Widerstände R_3 und R_4 der Schaltung hinzugefügt, die

Ladungskapazität der angeschlossenen EC-Zelle kann allerdings bei großen Scheiben so hohe Werte annehmen, dass diese Maßnahme zur Kompensation nicht mehr ausreicht. Zur Verhinderung der Stromspitzen müssen dann die verwendeten Bauelemente neu dimensioniert werden. Deshalb sollte die Steuerung des Ladevorganges durch eine erweiterte umfangreichere Schaltung übernommen werden, die die beschriebenen Probleme beseitigt.

5.2.1.5 Einführung einer Strombegrenzungs-Schaltung

Wie in den bisherigen Abschnitten beschrieben wurde, ist die Vermeidung von Stromspitzen beim Ein- bzw. Umschalten des Ladevorganges das vorrangige Ziel einer Ansteuerung elektrochromer Zellen. Die Verwendung eines Vierpols mit vier Widerständen und einem Kondensator konnte diese Forderung bereits erfüllen. Dabei wurde die Spannung, die zur Ansteuerung der Zellen notwendig ist, von einer externen Quelle bereitgestellt, durch den Vierpol den Anforderungen entsprechend angepasst und an die elektrochrome Zelle weitergegeben. Für die Entwicklung einer Ansteuerung der elektrochromen Module ist dies allerdings ein eher unbefriedigender Zustand, da auf diese externe Quelle nicht verzichtet werden kann und man keinen Einfluss auf die eingekoppelte Spannung hat. Durch die Verwendung einer geeigneten Steuerschaltung soll dies verbessert werden.

5.2.1.5.1 Erzeugung einer Stabilisierten Steuerspannung für EC-Module

Eine Schaltung, die dem Benutzer die Möglichkeit bietet, die Höhe der Spannung vorzugeben und jederzeit zu variieren, würde die externe Einkopplung der Zellenspannung überflüssig machen. Diese Schaltung würde die Anforderungen sowohl für die Weiterentwicklung im Labor als auch für die Benutzung beim fertigen Produkt am besten erfüllen. Eine Schaltung, die bei einer festen Versorgungsspannung arbeitet und dies erfüllt, ist in Bild 113 zu sehen:

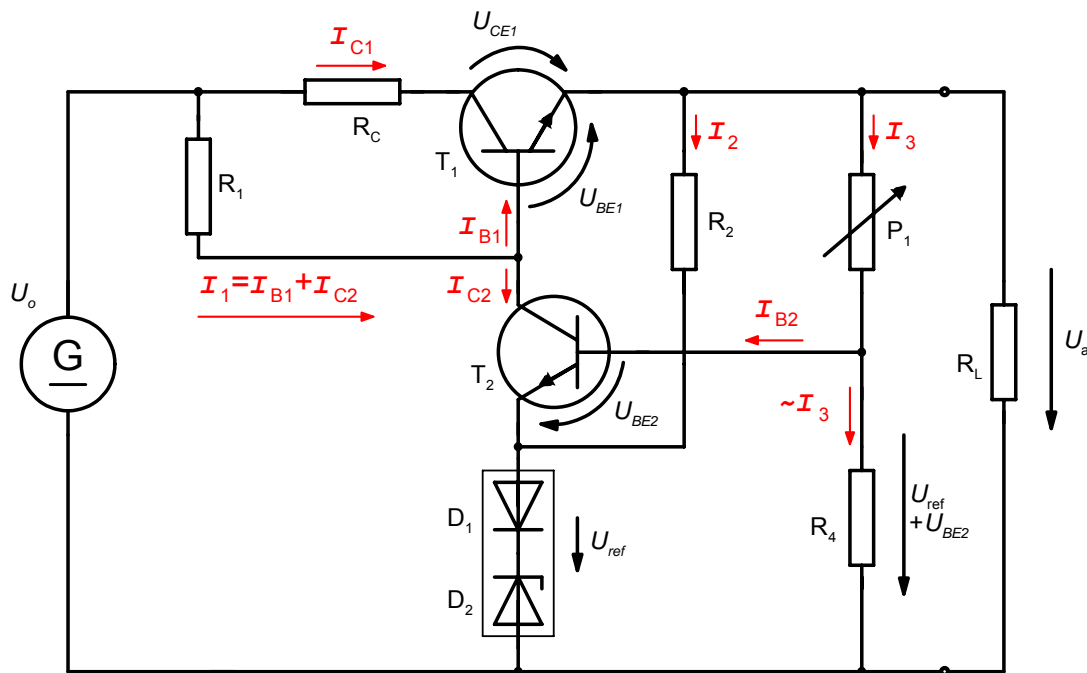


Bild 113: Schaltung zur Bereitstellung einer stabilisierten, regelbaren Ausgangsspannung mit Regelverstärker. Eingezeichnet sind die sich ergebenden Ströme und Spannungen an den jeweiligen elektronischen Bauelementen.

Die Schaltung in Bild 113 ermöglicht es, eine beliebig stabilisierte Ausgangsspannung, die über der Last (hier als R_L dargestellt) anliegt, vorzugeben. Dabei wird eine konstante Versorgungsspannung U_0 benötigt. Für diese Versorgungsspannung kann hier beispielsweise die weithin gebräuchliche 12 V-Gleichspannung verwendet werden, die auf einfache Weise von einem entsprechenden Netzteil bereitgestellt werden kann. Der Längstransistor T_1 arbeitet hier als Kollektorstufe. Die Ausgangsspannung dieser Schaltung wird bestimmt durch das Referenzelement (Diode D_1 und Z-Diode D_2), die Basis-Emitter-Spannung von T_2 und den Spannungsteiler P_1 , R_4 . Die Spannung an der Basis von T_2 ist festgelegt:

$$U_{\text{ref}} + U_{\text{BE2}} = U_{R_4} \quad (1)$$

Damit ist auch U_a bestimmt durch:

$$U_a = U_{R_4} + I_3 \cdot P_1 \quad (2)$$

Man wählt in der Schaltung $I_3 \gg I_{\text{B2}}$, damit ist $I_3 \approx \frac{U_{R_4}}{R_4}$.

Nun entsteht der Zusammenhang: $U_a = U_{R_4} + U_{R_4} \cdot \frac{P_1}{R_4} = U_{R_4} \left(1 + \frac{P_1}{R_4} \right)$ (3)

$$\Rightarrow U_a = (U_{\text{ref}} + U_{\text{BE2}}) \left(1 + \frac{P_1}{R_4} \right) \quad (4)$$

Man erhält somit eine Schaltung, deren Ausgangsspannung U_a mit einem Spannungsteiler (Potentiometer P_1 , Widerstand R_4) einstellbar ist. Die kleinste mögliche Spannung die hierbei eingestellt werden kann, beträgt:

$$U_{a_{\min}} = U_{\text{ref}} + U_{\text{BE2}} \text{ für } P_1 = 0 \quad (5)$$

Die größte einstellbare Ausgangsspannung hängt von der verfügbaren Spannung U_o ab. Je größer die Ausgangsspannung U_a wird, um so kleiner wird bei gegebenem U_o die U_{CE1} -Spannung von T_1 , bis die Schaltung schließlich (im Grenzfall) bei Unterschreiten des Wertes U_{CEmin} nicht mehr funktionsfähig ist. Bei Belastung der Schaltung durch das elektrochrome Modul, welches als R_L im gezeigten Bild 113 angedeutet ist, kommt der Spannungsabfall an R_C als weitere Einschränkung für den Maximalwert von U_a hinzu.

Daraus ergibt sich bei einem bestimmten Laststrom I_L - dieser entspricht im vorliegenden Fall dem Zellenstrom in das elektrochrome Modul - die Maximalspannung:

$$U_{a_{\max}} = U_o - (I_L + I_2 + I_3)R_C - U_{\text{CEmin}} \quad (6)$$

Die Schaltung bildet einen Regelkreis: Der Transistor T_1 ist hierbei das Stellglied. Der Transistor T_2 fungiert als Regeltransistor bzw. Regelverstärker. Er vergleicht die Sollspannung U_{ref} mit der durch den Teiler P_1 , R_4 reduzierten Istspannung U_a . Eine Änderung von U_a wird durch T_2 verstärkt und gegenphasig – T_2 wirkt als Emitterschaltung – auf die Basis von T_1 übertragen. Damit wird der Änderung von U_a entgegengewirkt, was zu einer stabilisierten Ausgangsspannung führt, die innerhalb gewisser Grenzen einstellbar ist. Für die elektrochromen Zellen wird eine einstellbare Ausgangsspannung U_a in einem Bereich von 1,5 V – 5 V gefordert. Dies ist durch Verwendung der vorgestellten Schaltung sehr gut erfüllt.

Die Schaltung besitzt jedoch auch Nachteile. Diese zeigen sich, wenn sie für hohe Ausgangsleistungen dimensioniert werden soll, wie sie beim Ladevorgang der EC-Module im Einschaltmoment und der Zeit daran anschließend auftreten können. Daher muss die Schaltung erweitert werden. Dies ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.2.1.5.2 Erzeugung einer Stabilisierten Steuerspannung für EC-Module bei höheren Ausgangsleistungen

Eine Erweiterung der Schaltung aus Bild 113 zur Erzeugung einer stabilisierten Ausgangsspannung U_a soll nun zusätzlich höhere Ausgangsleistungen ermöglichen. Wie aus Bild 113 hervor geht, fließt durch R_1 der Summenstrom $I_1 = I_{B1} + I_{C2}$. Bei maximalem Laststrom I_L direkt nach dem Umschalten des Färbeprozesses hat auch I_{B1} sein Maximum, während I_{C2}

den Kleinstwert $I_{C2_{min}}$ annimmt. Im Leerlauf ist I_{B1} sehr klein, was dem Ende des Färbe- bzw. Entfärbevorganges während des Schaltvorganges entspricht. I_{C2} hat dann den größten Wert $I_{C2_{max}}$, der etwa $I_{B1_{min}}$ entspricht. I_1 behält dabei den näherungsweise konstanten Wert:

$$I_1 = I_{B1_{max}} + I_{C2_{min}} \quad \text{bzw.} \quad I_1 = I_{B1_{min}} + I_{C2_{max}} \quad (7)$$

Daraus ergeben sich zwei nachteilige Folgen für die Stabilisierung der Ausgangsspannung U_a bei hohen Ausgangsströmen:

1. Ein Hoher Laststrom (in die EC-Zelle) erfordert auch einen hohen Basisstrom I_{B1} , der nur bei relativ kleinem Widerstand R_1 zu erreichen ist. Wird R_1 herabgesetzt, so verringert sich gleichzeitig die Verstärkung von T_2 wodurch die Stabilisierung von U_a schlechter wird.
2. Bei großen Änderungen von I_{B1} ergeben sich auch größere Änderungen von I_{C2} . Da I_{C2} auch durch das Referenzelement fließt, bringen große Schwankungen von I_{C2} auch Schwankungen der Referenzspannung U_{ref} mit sich, die unmittelbar die Spannung U_a beeinflussen.

Je nach eingestellter Ausgangsspannung U_a ergibt sich ein weiteres Problem durch die unterschiedliche Strombelastung des Regeltransistors T_2 . Bei der kleinsten Ausgangsspannung $U_{a_{min}} = U_{ref} + U_{BE2}$ steht an der Basis von T_1 die Spannung $U_{B1_{min}} = U_{a_{min}} + U_{BE1}$. Der Strom I_1 ist somit bestimmt durch:

$$I_1 = \frac{U_o - U_{B1_{min}}}{R_1} \quad (8)$$

Im Leerlauf wäre dieser Wert etwa gleich dem Kollektorstrom $I_{C2_{max}}$, weil $I_{B1} \approx 0$ ist. Bei der größten Ausgangsspannung $U_{a_{max}}$ hat auch die Spannung U_{B1} den Maximalwert:

$U_{B1_{max}} = U_{a_{min}} + U_{BE1}$ und der Strom I_1 wird sehr klein:

$$I_1 = \frac{U_o - U_{B1_{max}}}{R_1} \quad (9)$$

Im Leerlauf ist der maximale Kollektorstrom $I_{C2_{max}} \approx I_1$ bereits sehr gering. Dies entspricht der Zeit kurz vor dem Umschalten des Färbezustandes der EC-Zelle. Bei Belastung der Schaltung beim Umschalten der EC-Zelle nimmt I_{C2} weiter ab, weil nun der Basisstrom I_{B1} fließt, damit sinkt die Verstärkung von T_2 . Die Folge ist, dass der Stabilisierungsfaktor je nach eingestellter Ausgangsspannung sehr unterschiedlich sein kann.

Um diesen Problemen entgegen zu wirken muss die Schaltung aus Bild 113 modifiziert werden. Abhilfe schafft hier die Einführung eines weiteren Transistors T_3 in die Schaltung. Dies ist im folgenden Bild 114 zu sehen.

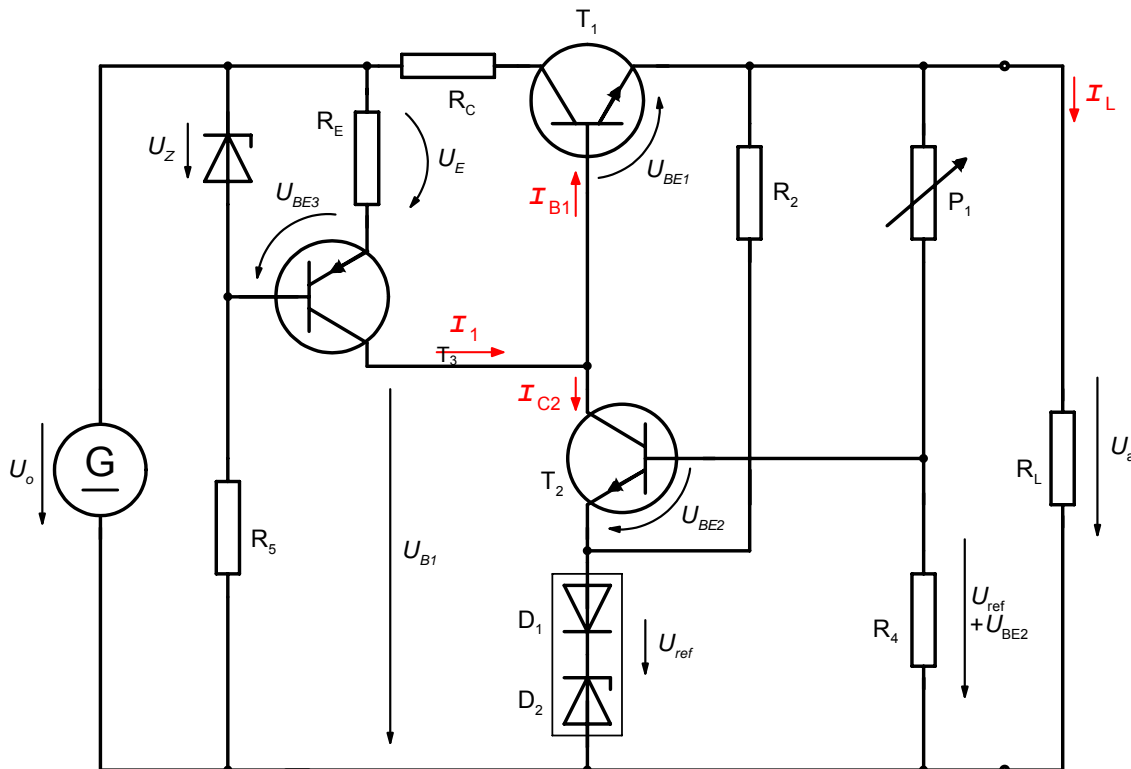


Bild 114: Spannungsquelle mit einstellbarer, stabilisierter Ausgangsspannung. Der Regeltransistor T_2 wird durch Verwendung des Transistors T_3 vor zu hohen Strombelastungen geschützt.

Der Transistor T_3 in Bild 114 übernimmt hier die Funktion von R_1 . Dies ist in zweifacher Hinsicht von Vorteil: der Kollektor von T_3 bietet einen außerordentlich hochohmigen Widerstand und erhöht damit die Verstärkung von T_2 . Weiterhin wird der Kollektorstrom I_1 durch U_Z und R_E fest eingestellt und bleibt konstant, auch wenn sich U_{B1} beim Regeln der Ausgangsspannung verändert. Damit sind die angesprochenen Nachteile der Schaltung in Bild 113 beseitigt. T_3 arbeitet in dieser Schaltung als Konstantstromquelle mit dem Strom:

$$I_1 \approx \frac{U_Z - U_{BE3}}{R_E} \quad (10)$$

Diese Schaltung ermöglicht es, die gewünschte Zellenspannung U_a , mit der die elektrochromen Module geschaltet werden sollen, bei fest vorgegebener Betriebsspannung U_0 exakt einzustellen. Für eine rein potentiostatische Ansteuerung ist diese Schaltung bereits vollständig. Allerdings sollte man für diesen Fall aufgrund der hohen Ausgangsleistungen beim und kurz nach dem Schaltvorgang den Basiseingang des Längstransistors T_1 hochohmiger

machen. Dies kann durch einen zusätzlichen Transistor geschehen, der die Kollektorstufe zu einer Darlington-Schaltung erweitert [180,181].

5.2.1.5.3 Erweiterung der Steuerschaltung zur Vermeidung von Stromspitzen beim Ladevorgang

Für eine Vermeidung der Stromspitzen beim Umschaltvorgang ist eine zusätzliche Erweiterung dieser Schaltung aus Bild 114 erforderlich. Die Schaltung soll nun einerseits die gewünschte Spannung am Ausgang bereitstellen, aber zusätzlich das Überschreiten eines vorgegebenen maximalen Ladestromes verhindern. Wenn der Strom einen Wert, der vom Benutzer vorgegeben wird, überschreitet, soll die Schaltung ihn auf dem vorgegebenen Maximalwert so lange halten, bis der Ladevorgang der elektrochromen Zelle einen Punkt erreicht hat, an dem der Strom wieder unter die vorgegebene Grenze fällt. Erst dann soll die Schaltung wieder in ihrer ursprünglichen Funktion, der Bereitstellung der geforderten Zellenspannung, arbeiten. Dafür ist eine Regelungsschaltung erforderlich, die ähnlich einer Spannungsstabilisierung arbeitet, wie sie bereits in der vorgeschlagenen Schaltung realisiert und ausführlich beschrieben wurde (Bild 114). Zusätzlich soll die Schaltung dem Anwender die Möglichkeit geben, den Grenzstrom vorzugeben, und diesen innerhalb gewisser Grenzen einzustellen. Eine Schaltung, die diese Forderungen erfüllt, ist in folgendem Bild 115 dargestellt.

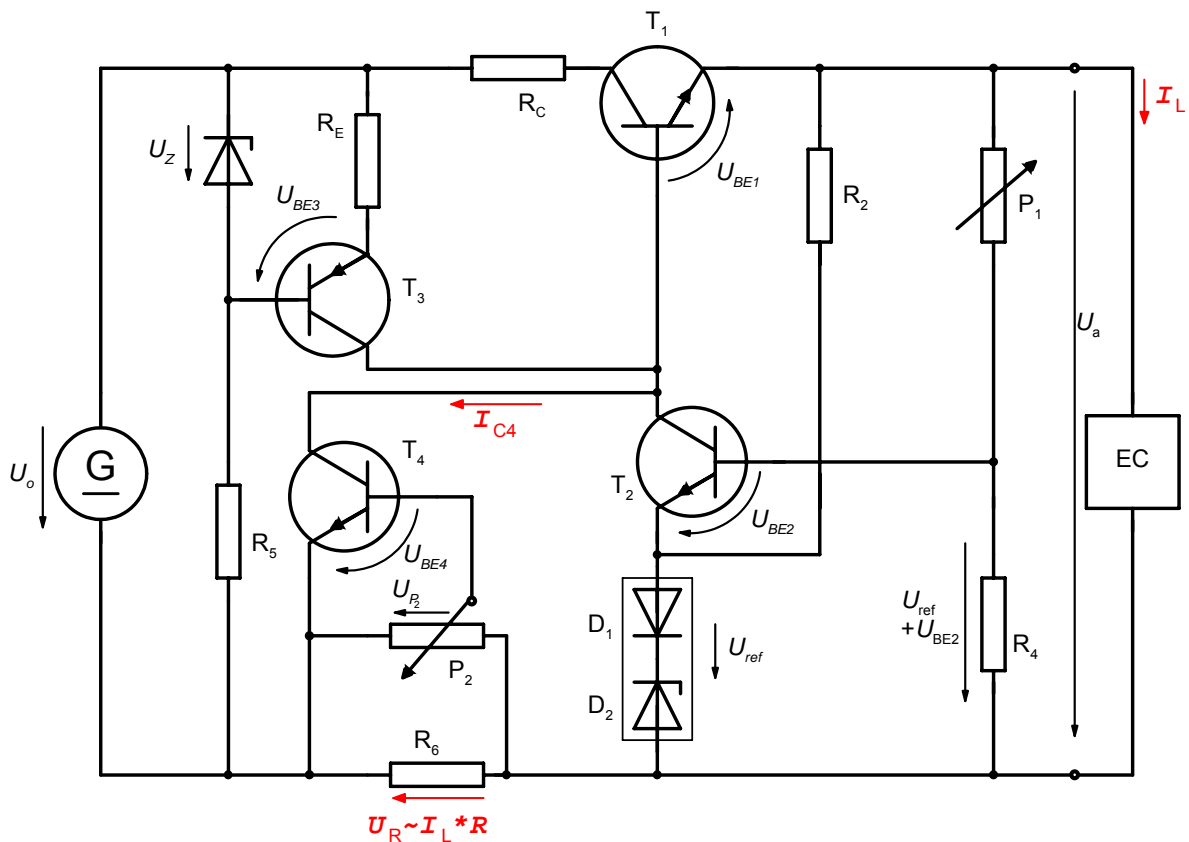


Bild 115: Strombegrenzung durch Stromregelung mit einstellbarem Grenzstrom. Eingezeichnet sind hier zusätzlich der Laststrom durch das elektrochrome Modul I_L sowie der Kollektorstrom I_{C4} von Transistor T_4 und die Spannung U_R über dem Messwiderstand R_6 .

Die momentane Stromstärke wird über den Spannungsabfall an dem Messwiderstand R_6 gemessen:

$$U_{R_6} \approx I_L \cdot R_6 \quad (11)$$

Ein Teil dieser Spannung U_{R_6} wird über das Potentiometer P_2 abgegriffen (U_{P_2}) und mit der Referenzspannung U_{BE4} am Transistor T_4 verglichen. Wird U_{R_6} größer als die Referenzspannung, dann setzt die Stromregelung ein. Der Basisstrom des Längstransistors T_1 wird so beeinflusst, dass die Spannung U_{P_2} etwa konstant gleich der Referenzspannung U_{BE4} bleibt. Da über das Potentiometer P_2 allerdings nur ein Teil der Spannung U_{R_6} abgegriffen wird, lässt sich der Einsatz der Stromregelung vom Anwender an P_2 einstellen. Wird die gesamte Spannung U_{R_6} abgegriffen (d.h. $U_{P_2} = U_{R_6} = U_{BE4}$), so ergibt sich der Maximalstrom I_{LM} .

$$I_{LM} \approx \frac{U_{R_6}}{R_6} = \frac{U_{BE4}}{R_6}, \quad I_{LK} \approx I_{LM} \quad (12)$$

Der Kurzschlussstrom I_{LK} entspricht etwa dem Maximalstrom I_{LM} , da der Kollektorstrom I_{C4} von T_4 in der angegebenen Schaltung nicht über den Ausgang fließt. Dies ist sehr hilfreich beim Einstellen der Parameter der Schaltung für die jeweiligen Anforderungen der elektrochromen Zelle.

5.2.1.5.4 Versuche zur Anwendung der Steuerschaltung

Um nun die Funktionsweise der Schaltung zu überprüfen, wurden Messungen mit verschiedenen Lastwiderständen durchgeführt und der fließende Strom registriert. Die gemessenen Werte wurden gegen den jeweiligen Widerstand in ein Diagramm aufgetragen. Dies ist im folgenden Bild 116 zu sehen.

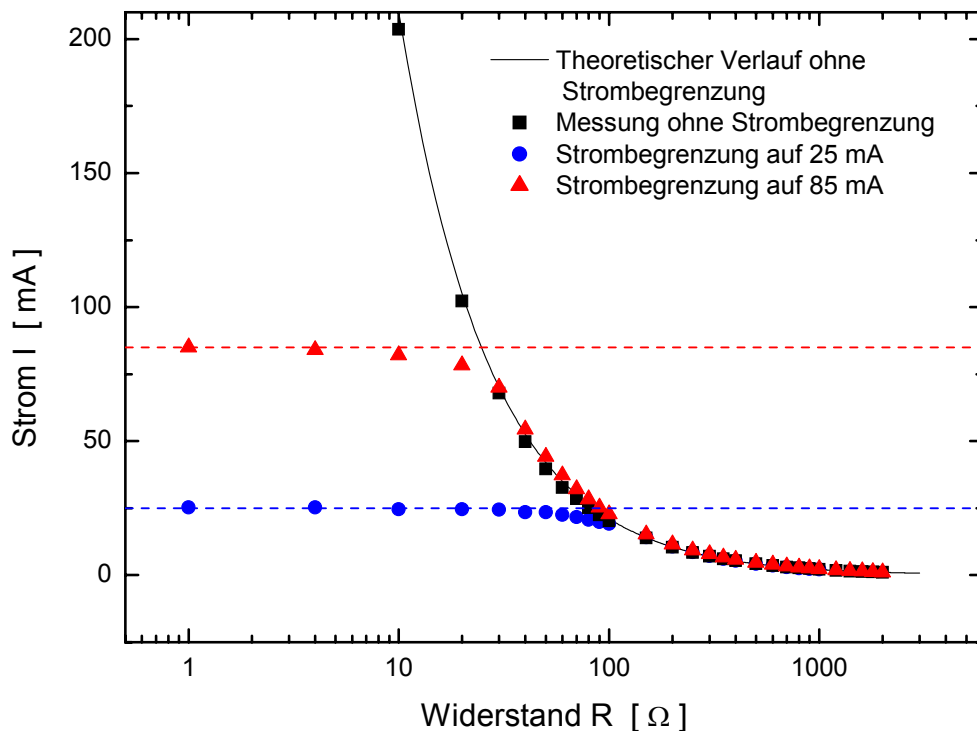


Bild 116: Gemessene Stromstärke unter Verwendung der Strombegrenzungsschaltung bei Variation des Wertes eines elektrischen Widerstandes ($1\Omega \leq R \leq 2k\Omega$) am Ausgang der Schaltung (Ausgangsspannung: 2,1 V bis zum Erreichen der Strombegrenzung)

Im Bild 116 ist zunächst der theoretische Verlauf des Stromes, der sich nach dem Ohmschen Gesetz ergibt, eingezeichnet. Die verwendeten Widerstände für diese Messungen wurden in einem ersten Test ohne die Steuerschaltung an eine Spannung von 2,1 V angeschlossen und der fließende Strom gemessen. Die Ergebnisse bestätigen den erwarteten Verlauf, der durch die Theoriekurve im Diagramm zu sehen ist, sehr gut. Im nächsten Schritt wurden die verwendeten Widerstände als Lastwiderstände in die Regelschaltung eingebaut und auch hier wieder der Strom gemessen. Für diese Untersuchung wurden zwei verschiedene Strombegrenzungen an der Schaltung über das Potentiometer P_2 eingestellt. Einmal wurde die Maximalstromstärke auf 25 mA und einmal auf 85 mA festgelegt. Zu erwarten ist hier, dass bei hohen Lastwiderständen die Schaltung den voreingestellten Spannungswert von 2,1 V an den Lastwiderstand ausgibt und der daraus resultierende Strom gemessen werden kann, der auch den theoretisch berechneten Werten entspricht, solange der Strom nicht über den jeweiligen Maximalwert ansteigt. Für kleine Lastwiderstände, die bei einer Spannung von 2,1 V zu höheren Stromstärken führen als die, die durch den voreingestellten Maximalwert zulässig ist, soll die Stromkonstanthaltung der Schaltung den Strom auf den Maximalwert zurückregeln.

Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen, wie man dem Diagramm entnehmen kann, sehr gut den beschriebenen Erwartungen. Bei hohen Widerstandswerten liegen die Stromwerte

sowohl für den Fall der Begrenzung auf 25 mA (rote Dreiecke) wie auch bei 85 mA (blaue Punkte) auf der theoretisch berechneten Linie. Erst wenn die Linie den Maximalwert erreicht kommt es zu Abweichungen. Wenn der Strom den vorgegeben Grenzwert überschreiten würde, setzt die Stromregelung ein. Dann liegen die gemessenen Werte für die Stromstärke im Bereich des eingestellten Maximalwertes und bestätigen somit die korrekte Funktionsweise der Regelungsschaltung. Dies gilt bei sehr kleinen Lastwiderständen, was dem Zeitpunkt des Umschaltens des Färbvorganges der elektrochromen Zelle und unmittelbar danach entspricht. Aber auch bei sehr großen Lastwiderständen, bei denen der Laststrom sein Minimum erreicht - dies entspricht dem Ende des Färbe- bzw. Entfärbvorganges der EC-Zelle - entsprechen die gemessenen Werte genau den Erwartungen.

Die Regelungsschaltung wurde für diese beiden Versuche entsprechend dimensioniert. Für die Dimensionierung der Schaltung wurde ein Basic-Programm geschrieben um die Werte für die verwendeten Widerstände und Potentiometer zu berechnen. Das Listing des Programms befindet sich im Anhang der Arbeit (S. 233). Nach Eingabe der zur Verfügung stehenden Versorgungsspannung und den gewünschten Regelungsparametern (Ausgangsspannung und Maximalstrom) werden die Werte für eine entsprechende Regelungsschaltung berechnet und dem Anwender ausgegeben. Die übrigen Bauteile wurden in den vorgenommenen Messungen entsprechend der folgenden Tabelle 9 bestückt:

Tabelle 9: Elektronische Bauteile für die Strombegrenzungsschaltung in Bild 115.

Bezeichnung in der Schaltung	Elektronischer Baustein
T ₁	BD139 (npn) [od. BC142]
T ₂	BC148 (npn) [od. BC107b]
T ₃	BC556 (pnp)
T ₄	BC148 (npn) [od. BC107b]

Die Z-Diode wurde als Ersatzschaltung aus einer Kombination aus drei Dioden umgesetzt und das Referenzelement ebenfalls durch eine Parallelschaltung von zwei Dioden verwirklicht. Dies war notwendig, da die Durchbruchspannung von handelsüblichen Dioden höher ist, als im vorgegebenen Fall gewünscht wird. Durch die Ersatzschaltung für das Referenzelement ist es möglich, die einstellbare Ausgangsspannung in einem größeren Bereich zu variieren, als dies bei Verwendung der Z-Diode möglich wäre. Es ergibt sich somit die folgende Schaltung, die zur Steuerung der elektrochromen Zellen verwendet wird:

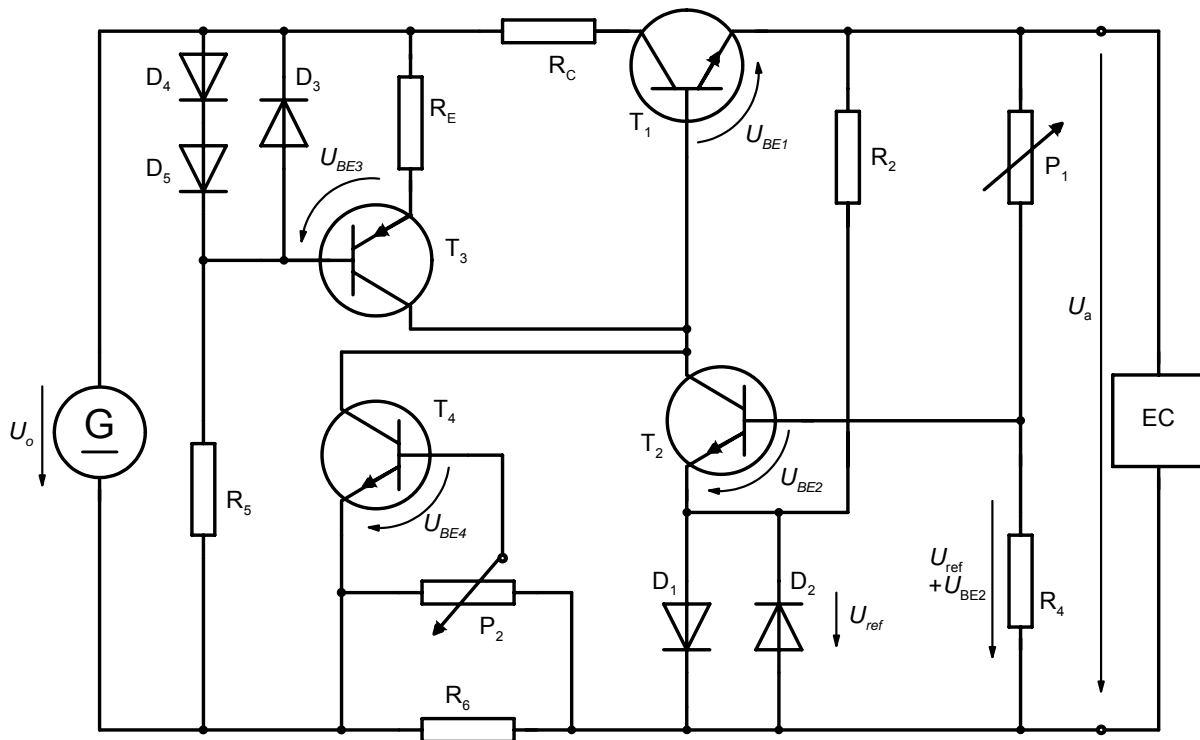


Bild 117: Strombegrenzung durch Stromregelung mit einstellbarem Grenzstrom und Ersatzschaltung für das Referenzelement .

Für die Dioden D_1 bis D_5 wurden einheitlich Silizium-Dioden (Bauteile N4148) verwendet. Die Versorgungsspannung wird mit 12 V auf einen Wert festgelegt, der einfach zu handhaben und üblich für viel Anwendungen, beispielsweise im Kfz-Bereich, ist. Dadurch erhält man sich eine Kompatibilität zu vielen Anwendungen offen.

5.2.1.5.5 Ladeverhalten elektrochromer Module unter Verwendung der Strombegrenzungsschaltung

Im letzten Abschnitt wurde eine Regelungsschaltung vorgestellt, die sowohl eine stabilisierte Ausgangsspannung mit Regelverstärker als auch eine Stromkonstanthaltung zum Verhindern von Stromspitzen beim Ladevorgang für elektrochrome Zellen vereint. Welche Auswirkungen der Einsatz dieser Schaltung auf das Verhalten der EC-Module hat, soll in diesem Abschnitt gezeigt werden. Dabei soll die Verwendung der Regelungsschaltung mit dem herkömmlichen Verfahren, dem potentiostatischen Schalten, verglichen werden. Um den Unterschied zu zeigen, wurden verschiedene Messungen an einer 20 x 30 cm großen elektrochromen Zelle durchgeführt. Die Regelungsschaltung wurde auf unterschiedliche Werte für den maximal zulässigen Zellenstrom eingestellt. Dabei wurden die Werte 20 mA, 60 mA und 80 mA gewählt, um die Auswirkungen genau beobachten zu können. Die Größe der Zelle ist mit 20 x 30 cm größer gewählt worden, da dadurch auch der Ladevorgang länger beobachtet und detaillierter untersucht werden kann – größere Zelle bedeutet auch: größerer Ladestrom. Die Ergebnisse in den Bild 118 und Bild 119 zu sehen:

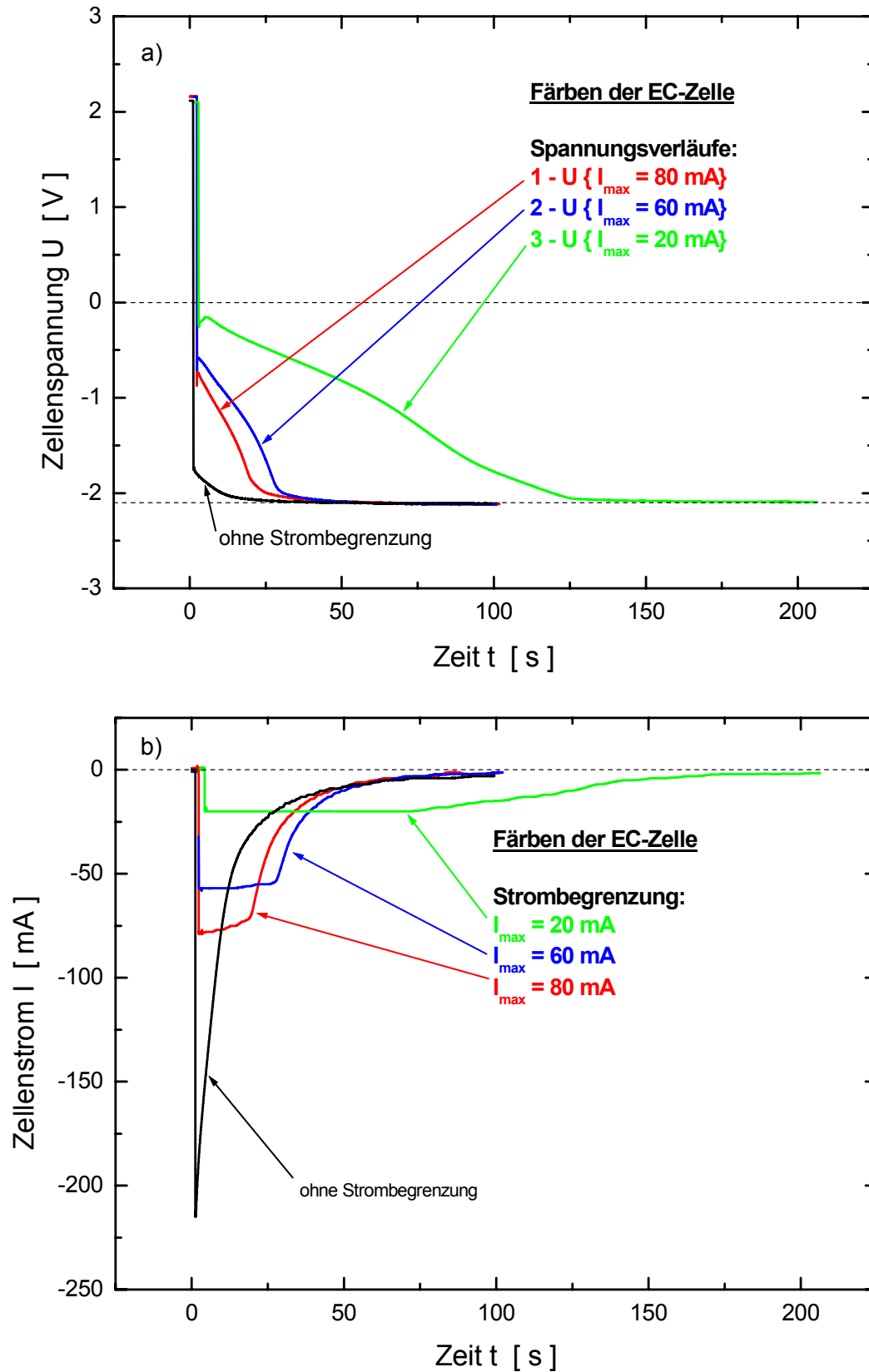


Bild 118: Spannungs- a) bzw. Stromverlaufdiagramme b) für potentiostatische und strombegrenzte Ansteuerung beim Färben eines $20 \times 30 \text{ cm}^2$ großen EC-Moduls mit 3 verschiedenen Strombegrenzungen (20 mA, 60 mA und 80 mA).

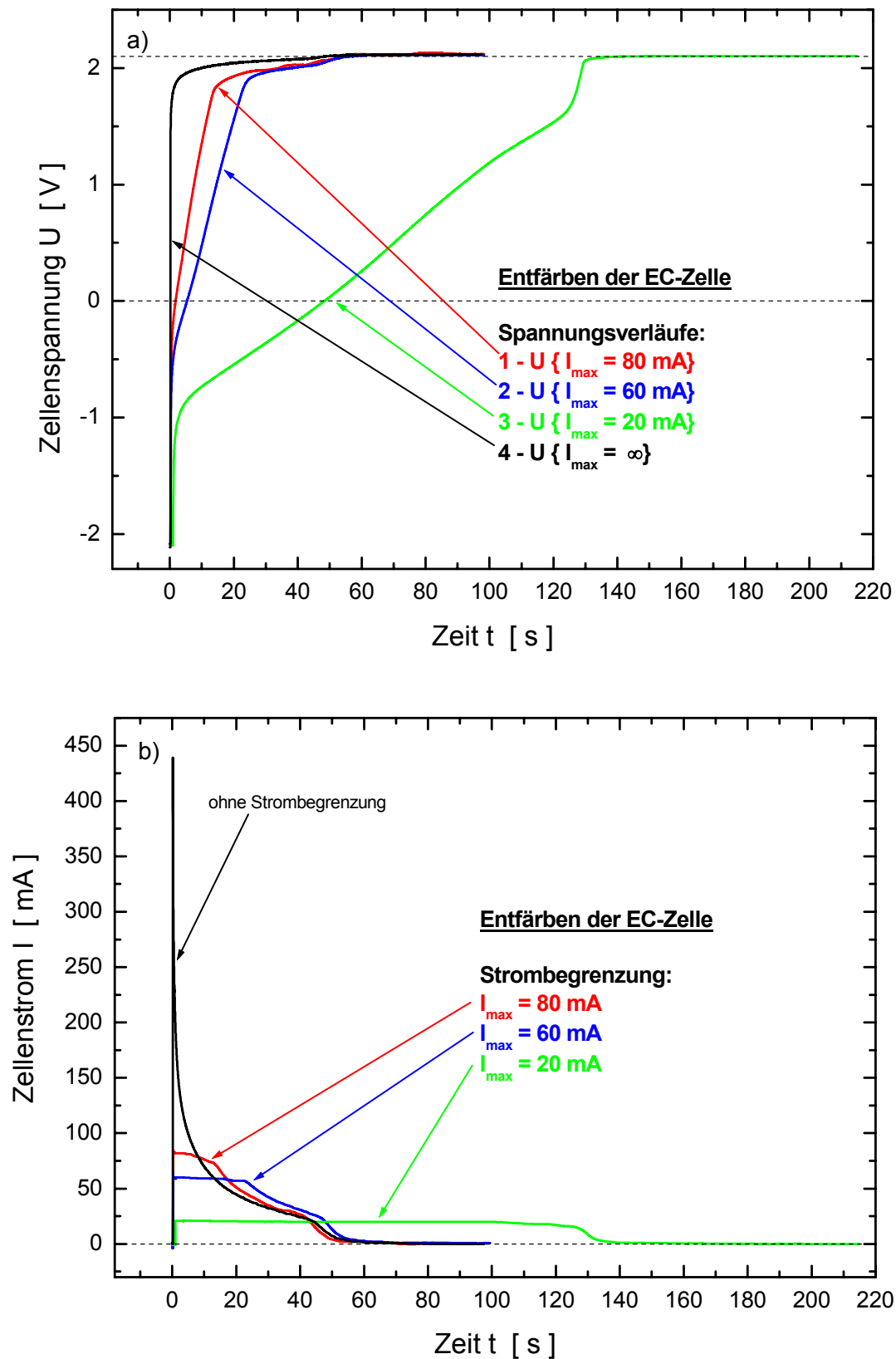


Bild 119: Spannungs- a) bzw. Stromverlaufdiagramme b) für potentiostatische und strombegrenzte Ansteuerung beim Entfärben eines $20 \times 30 \text{ cm}^2$ großen EC-Moduls mit 3 verschiedenen Strombegrenzungen (20 mA, 60 mA und 80 mA).

Wie gut in Bild 118 und Bild 119 zu erkennen ist, konnte der gewünschte Effekt, den Zellenstrom auf einen vorgegebenen Wert zu reduzieren, sehr gut erfüllt werden. Der Strom übersteigt, wie man in den Stromverlaufdiagrammen im jeweils unteren Teil der Bilder sehen kann, in keinem der Beispiele, unter Verwendung der Regelungsschaltung, den jeweils vorgegebenen Wert. Weiterhin wird in den Diagrammen des Zellenstromes deutlich, dass die benötigte Zeit bis zum Rückgang des Stromes auf einen minimalen Reststrom kaum länger ist, als dies im Fall potentiostatischer Ansteuerung der Fall war. Die Ausnahme bildet dabei allerdings der Verlauf des grün eingezeichneten Stromverlaufs. Mit einer Strombegrenzung auf 20 mA wurde der Maximalstrom auf einen derart niedrigen Wert begrenzt, dass die notwendige Ladung zum Umfärben der Zelle erst in mehr als der doppelten Zeit der übrigen Ladevorgänge bei 60 mA bzw. 80 mA Maximalstrom, in die Zelle eingebaut werden kann. Auf diese Weise ist es durch Einsatz der Regelungsschaltung möglich, die Schaltzeiten auf beliebige Werte auszudehnen. Der Minimalwert für einen Schaltvorgang ist dagegen durch die potentiostatische Ansteuerung vorgegeben und kann durch die Regelungsschaltung natürlich nicht weiter verringert werden. Aber dieser Wert ist, wie bereits beschrieben, auch bei höheren Strombegrenzungsparametern mit der Regelungsschaltung zu erreichen.

In den Diagrammen im jeweils oberen Teil von Bild 118 und Bild 119 ist die Zellenspannung dargestellt, wie sie von der Steuerschaltung an die Zelle ausgegeben wird. Darin ist die Regelung der Ausgangsspannung sehr deutlich zu verfolgen. Beim Umschaltvorgang wird die Spannung durch die Schaltung sprunghaft solange erhöht, bis die Stromstärke den maximalen Wert annimmt. Der vorgegebene Spannungswert wird dann allerdings noch nicht erreicht. Vorher wird zurückgeregelt und gleichzeitig der momentan fließende Zellenstrom mit der voreingestellten Vorgabe für den Maximalstrom verglichen. Die Spannung, die an die Zelle ausgegeben wird, wird dann bis zum Erreichen der maximalen Ausgangsspannung, die auf 2,1 V im gezeigten Beispiel festgelegt wurde, nachgeregelt. Erst ab diesem Zeitpunkt ist beim Zellenstrom der exponentielle Rückgang zu sehen, wie man ihn auch von der potentiostatischen Ansteuerung her kennt. Für den Fall der Strombegrenzung auf 20 mA beginnt die Rückregelung der Ausgangsspannung sogar schon vor den Umpolen der Spannung. Der Zellenstrom, der beim Umschalten beobachtet werden kann, ist im Falle des Entfärbevorganges bereits beim Rückgang der Ausgangsspannung von $-2,1$ V auf etwa $-1,0$ V so groß, dass der Regelprozess der Steuerung einsetzt und die Ausgangsspannung entsprechend dem gemessenen Zellenstrom kontrolliert ausgibt. Es dauert etwa 130 Sekunden, bis die Zelle etwa die Ladungsmenge aufgenommen hat, die ihrer Kapazität entspricht. In der folgenden Tabelle 10 ist zusammengefasst, welche Ladungsmengen in den einzelnen Fällen der Strombegrenzung bzw. bei potentiostatischer Beladung beim Färbe- wie auch für den Entfärbevorgang bewegt wurden. Diese Werte wurden durch Integration der gemessenen Zellenströme über die Zeit berechnet.

Tabelle 10: Ladungsaufnahme einer 20 x 30 cm² großen elektrochromen Zelle bei unterschiedlich vorgegebenen Strombegrenzungen durch die Regelungsschaltung und bei potentiostatischer Beladung.

Strombegrenzung [mA]	Eingebaute Ladung [mAs]	
	Färben	Entfärben
∞ (potentiostatisch)	2345	2373
80	2324	2361
60	2345	2383
20	2407	2353

Wie der Tabelle 10 zu entnehmen ist, liegen die Werte für die von der EC-Zelle aufgenommenen Ladungen immer bei einem vergleichbaren Wert. Dies bestätigt, dass jeweils der Ladevorgang abgeschlossen werden konnte. Da die potentiostatische Ansteuerung in etwa die gleichen Ergebnisse liefert, hat das alternative Ladekonzept keine Auswirkungen auf die Menge der aufgenommenen Ladungen des EC-Moduls.

Die Begrenzung des Zellenstromes ist immer von der Zellengröße des elektrochromen Moduls abhängig. Es können unter Umständen noch weitere Eigenschaften der EC-Zelle Einfluss auf das Ladeverhalten haben, wie beispielsweise die Dicke der verwendeten Funktionsschichten, die zu einer veränderten Ladungskapazität und damit auch zu veränderten Ladezeiten führen können. Diese Faktoren müssen natürlich, soweit sie die Eigenschaften der EC-Zelle merklich beeinflussen, bei der Dimensionierung der Steuerschaltung für das betreffende Modul zusätzlich berücksichtigt werden. Der Wert, auf den der Zellenstrom im vorliegenden Fall begrenzt werden sollte, liegt bei ca. 80 mA, da die Färbe- und Entfärbezeiten bei diesem Wert vergleichbar mit dem potentiostatischen Fall sind und somit der Maximalstrom vom 80 mA für die vorliegende EC-Zelle einen optimalen Wert darstellt. Der gewünschte Effekt der Reduzierung der Stromspitzen wird hier bereits gut erfüllt. Während der Maximalstrom bei potentiostatischer Ansteuerung noch bei 215 mA für den Färbevorgang bzw. 437 mA beim Entfärben liegt, ist durch Verwendung der Steuerung in beiden Fällen mit 80 mA ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bemerkenswert ist hierbei sicherlich, dass durch die Begrenzung des Zellenstromes die Färbe- und Entfärbezeit fast keine Verlängerung erfahren. Nach Erreichen der maximalen Zellenspannung ist der Abfall des Zellenstromes stärker, als er es bei potentiostatischer Ansteuerung war. Der Einbau der verbleibenden Ladungen geschieht offensichtlich schneller, als dies bei der Ansteuerung ohne Strombegrenzung der Fall ist. Dadurch wird erreicht, dass sich die benötigte Zeit zum Abschließen des Ladevorgangs nicht verlängert. Eine Begrenzung auf 60 mA wäre im vorliegenden Fall durchaus auch möglich, hier liegt aber offensichtlich die

Grenze bei der durch die Einschränkung des Ladestromes der Ladevorgang verlängert wird. Dies ist im Entfärbe-Diagramm (Bild 119b) zu erkennen. Der Strom beginnt erst nach etwa 22 Sekunden abzufallen. Die verbleibende Zeit ist dann nicht mehr ausreichend, um nach insgesamt ca. 56 Sekunden den Vorgang zu beenden. Bei noch niedrigeren Werten für den Maximalstrom wird sich dieses Verhalten dann natürlich noch deutlicher auswirken.

Die Regelungsschaltung aus Bild 117, die mit den gezeigten Messresultaten die gewünschte Eigenschaften hat, bildet im Folgenden die Grundlage für die Ansteuerung der elektrochromen Anzeigevorrichtungen¹⁸². Des Weiteren stellt sie den Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung der Ansteuerung elektrochromer Module im Allgemeinen dar. Die Verwendung unterschiedlicher Parameter für den Färbe- und den Entfärbevorgang von einerseits der Steuerspannung und andererseits der Strombegrenzung kann sich beispielsweise auf die Lebensdauer der EC-Module positiv auswirken. Durch die Verwendung von zwei Regelungsschaltungen, von denen jeweils die eine die Ansteuerung des Färbevorgangs mit geeigneten Steuerparametern übernimmt und die zweite entsprechend den Entfärbevorgang, kann die Ansteuerung speziell auf die jeweilige EC-Zelle abgestimmt und optimiert werden. Aber schon ein einfacher Vierpol, der über die Ladekurve eines Kondensators den Zellenstrom reduziert, kann unter Umständen für die Ansteuerung der Module ausreichend sein. Beide Varianten haben gegenüber dem herkömmlichen Verfahren der potentiostatischen Ansteuerung den Vorteil, dass die Elektronik der Steuerung weniger belastet wird, da die hohen Stromspitzen nicht nur die EC-Module, sondern auch die Elektronik stark beanspruchen. Bei autark arbeitenden Systemen, bei denen die Steuerung für die EC-Zellen ihre Energie aus einer begrenzten Energiequelle bezieht, wie beispielsweise in einem KFZ, können die hohen Einschaltströme der EC-Zellen ohne eine Begrenzungsvorrichtung zu ungewollten Rückwirkungen auf andere Systeme führen. Solche Rückwirkungen können u.U. vom der Reset des Autoradios bis hin zu weitreichenderen Konsequenzen, wie beispielsweise dem Reset der gesamten Bord-Elektronik im Auto reichen, was letzten Endes zu einem Sicherheitsproblem des gesamten Fahrzeugs führen kann. Spätestens dann ist der Einsatz einer Steuerung, die dies berücksichtigt unumgänglich. Aber auch bei großflächigen Anwendungen, bei denen die Energieversorgung durch einen Netzanschluss hergestellt werden kann, ist die Verwendung einer Steuerung notwendig. Die Einschaltstromspitzen bei EC-Modulen, deren Fläche wesentlich größer als bei Testzellen wird (z.B. bei elektrochromen Fenstern), wie in den Messungen deutlich wurde, können Werte annehmen, die in den Bereich von mehreren Ampere kommen. Dies kann dazu führen, dass Sicherungsvorrichtungen der externen Stromversorgung ansprechen (Sicherung) und den Betrieb der Module verhindern.

5.2.1.6 Erweiterung der elektrischen Ansteuerung durch gepulstes Laden der Module

Eine Weiterentwicklung der Ansteuerung elektrochromer Zellen, die auf den bisher vorgestellten Steuerschaltungen aufbaut, ist eine Erweiterung der Schaltung, die ein „Auslesen“ des momentanen elektrischen Zustandes der Zelle erlaubt. Diese Information könnte für verschiedene Anwendungen bzw. Weiterentwicklungen der Steuerung herangezogen werden.

Da sich das Modul zu jedem Zeitpunkt der Ansteuerung in einem Ladeprozeß befindet, kann eine „offene“, d.h. stromlose Zellspannung nicht gemessen werden. Dafür ist ein kurzzeitiges Unterbrechen des Ladevorganges erforderlich, damit die elektrochrome Zelle einen stationären Zustand erreicht, in dem sich die Ladungen innerhalb der Zelle verteilen können. Anhand der Gleichgewichts-Zellspannung, die dann zwischen beiden Elektroden gemessen werden kann, hat man die Möglichkeit den momentanen Zustand des Akkumulators bzw. der elektrochromen Zelle zu bewerten. Dieser Vorgang erfordert eine Erweiterung der vorgestellten Regelungsschaltung. In regelmäßigen Abständen muss automatisch der Ladevorgang kurzzeitig unterbrochen werden, um die Zellspannung auslesen zu können. Die Ansteuerung durch die Regelungsschaltung muss dabei blockiert werden, damit sich die elektrischen Ladungen verteilen können und die EC-Zelle den stationären Zustand erreichen kann, der ihrem momentanen Ladezustand entspricht. Eine Möglichkeit diesen Zustand auszulesen, ist die Messung der Spannung, die sich zwischen beiden Elektroden des EC-Moduls einstellt. Daraus können weitere Rückschlüsse gezogen werden, wie mit dem Laden der Zelle vorgegangen werden soll oder ob der Ladevorgang beendet werden kann. Für den eingefärbten Zustand der EC-Zelle ergibt sich nach dem Beenden des Färbevorganges ein höherer Wert der Zellenspannung, als für den entfärbten Zustand. Daher müssen für Färbe- und den Entfärbevorgang eine getrennte Bewertung der Rückmeldungen der Zelle vorgenommen werden.

Eine Regelungsschaltung, die die gewünschten Erfordernisse erfüllen kann, ist eine Schaltung, welche die elektrochrome Zelle gepulst belädt. Die Schaltung muss es ermöglichen, dass der Abstand zwischen den einzelnen Pausen des Ladevorgangs und die Pausendauer entsprechend der Größe der EC-Zelle so eingestellt werden kann, dass der stationäre Zustand der Zelle erreicht wird. Eine Schaltung die dies erlaubt, ist in dem folgenden Bild 120 dargestellt.

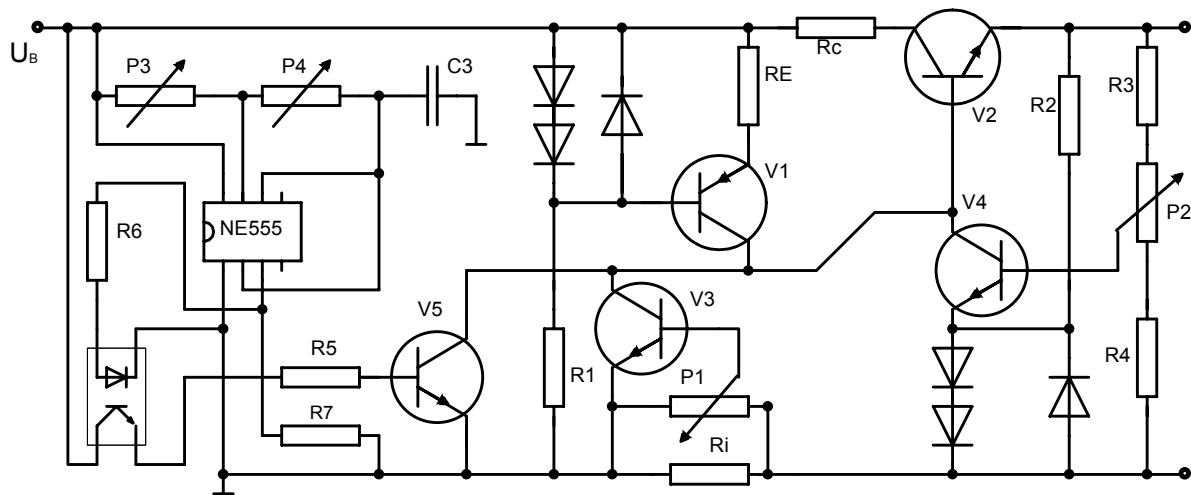


Bild 120: Regelungsschaltung, die ein elektrochromes Modul strombegrenzt, mit stabilisierter maximaler Ausgangsspannung und gepulst ansteuert.

Wie im Bild 120 zu sehen ist, dient die Schaltung des letzten Abschnitts (Bild 117) als Grundlage für die gepulste Ansteuerung. Durch den Transistor V5, einer integrierten Schaltung in Form des IC „NE 555“ und eines Optokopplers OK_1 wird die bereits vorgestellte Regelungsschaltung erweitert, um die gepulste Ansteuerung der Schaltung hinzuzufügen. Die Funktionsweise der neu hinzugefügten elektrischen Bauteile teilt sich in einen Pulsgeber (NE555) und einen Kopplungsteil ($OK_1, R5, V5$) auf, der die Funktion des Pulsgebers mit der Regelungsschaltung verbindet. Durch den IC „NE 555“ und den Spannungsteiler, der durch P3 und P4 gebildet wird, kann eine Pulsfrequenz vorgegeben werden. Die weitere Funktionsweise des NE 555 kann den entsprechenden Datenblättern entnommen werden [183]. Ein erzeugtes Signal, welches durch die obige Schaltung des NE 555 in der vorgestellten Form bewirkt wird, ist in Bild 121 gezeigt.

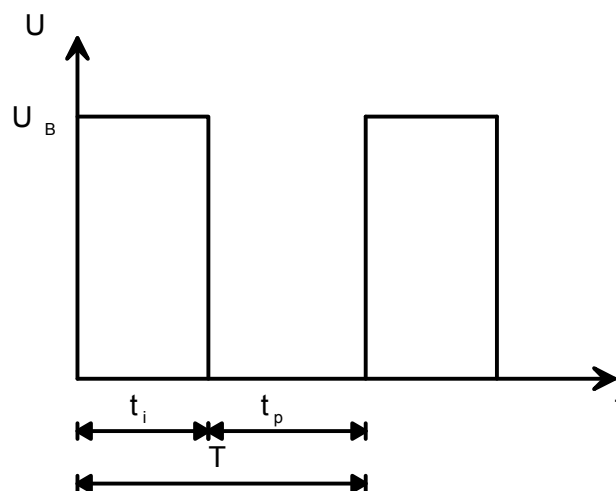


Bild 121: Pulse, erzeugt durch den IC NE555 mit variablen Einschalt- und Pausenzeiten t_i , t_p

Zu sehen ist in Bild 121 eine Periode T des Signals, das sich aus der Einschaltzeit t_i und der Pausenzeit t_p zusammensetzt. Während der Einschaltzeit gibt der Pulsgeber ein positives Signal aus, welches zum Kopplungsteil der Schaltung geführt werden kann. Dieser Kopplungsteil besteht im vorliegenden Fall in Bild 120 aus einem Optokoppler OK_1 und dem Transistor $V5$ mit dem Basisvorwiderstand $R5$. Der Optokoppler wird durch den Pulsgeber während t_i angesteuert, wodurch dieser über den Basisvorwiderstand $R5$ den Transistor $V5$ durchsteuert. Durch den Kontakt vom Kollektor des Transistors $V5$ zur Basis des Transistors $V2$ wird über den Emitter vom Transistor $V5$ eine Verbindung zur Masse hergestellt. Dies bewirkt, dass die Ansteuerung der elektrochromen Zelle unterbrochen wird, da der Transistor $V2$ sperrt. Dieser Zustand wird so lange aufrecht erhalten, wie am Pulsgeber die Zeit t_i vorgegeben ist. Während der Zeit t_p ist die Ansteuerung von $V5$ aufgehoben. Die Kollektor-Emitter-Strecke des Transistor $V5$ wird dadurch hochohmig, und der Transistor $V2$ wird durch den Erweiterungsteil der Regelungsschaltung nicht mehr beeinflusst, wodurch die Funktion der Regelung des Stromes bzw. der stabilisierten Ausgangsspannung wieder in gewohnter Weise funktionieren kann. Um die Funktionsweise der hier vorgestellten Steuerschaltung zu überprüfen, wurden zunächst Messungen mit offener Klemmenspannung am Ausgang der Schaltung durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden Bild 122 dargestellt.

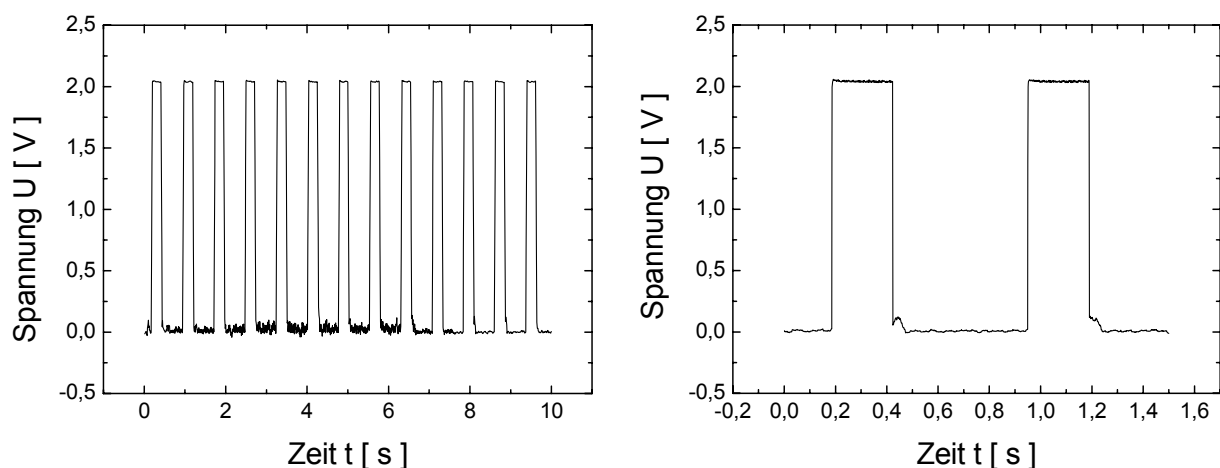


Bild 122: Ausgabespannung der Steuerschaltung aus Bild 120 ohne angeschlossene EC-Zelle am Ausgang. Das linke Diagramm zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Darstellung auf der rechten Seite. Die Ausgangsspannung der Schaltung wurde auf 2,1 V festgelegt ($t_i \cong 0,25$ s und $t_p \cong 0,55$ s).

Wie gut zu erkennen ist, wird die zeitunabhängige stabilisierte Ausgangsspannung der Steuerschaltung aus Bild 120 durch die Erweiterung der Schaltung mit dem Pulsgeber und dem Kopplungsteil zu einer zeitabhängigen Ausgangsspannung umgewandelt. Diese Ausgangsspannung liegt nur innerhalb fester zeitlicher Intervalle am Ausgang der Steuerung

an. Beim Anschließen einer elektrochromen Zelle an den Ausgang der Schaltung wird nur innerhalb der zeitlichen Intervalle, die durch die Potentiometer P3 und P4 vorgegeben werden können, die Zelle aufgeladen. Zwischen den Intervallen werden durch die Steuerung keine elektrischen Ladungen in die Zelle eingebracht. Während dieser Zeit kann sich innerhalb der Zelle die vorhandene Ladung gleichmäßig verteilen. Es stellt sich dann eine Spannung ein, die Rückschlüsse auf den momentanen Färbezustand der Zelle zulässt. Eine derartige Rückmeldung der Zelle war mit der vorherigen Version der Steuerung nicht möglich. Die sich ergebende Zellenspannung kann bei einer erweiterten Steuerschaltung für EC-Module, z.B. als Abschaltkriterium für den Ladevorgang der Zelle, o.ä. verwendet werden. Die gemessenen Spannungswerte, die über eine erart angesteuerte Zelle anliegen sind zusammen mit der Transmission der Zelle in Bild 123 dargestellt.

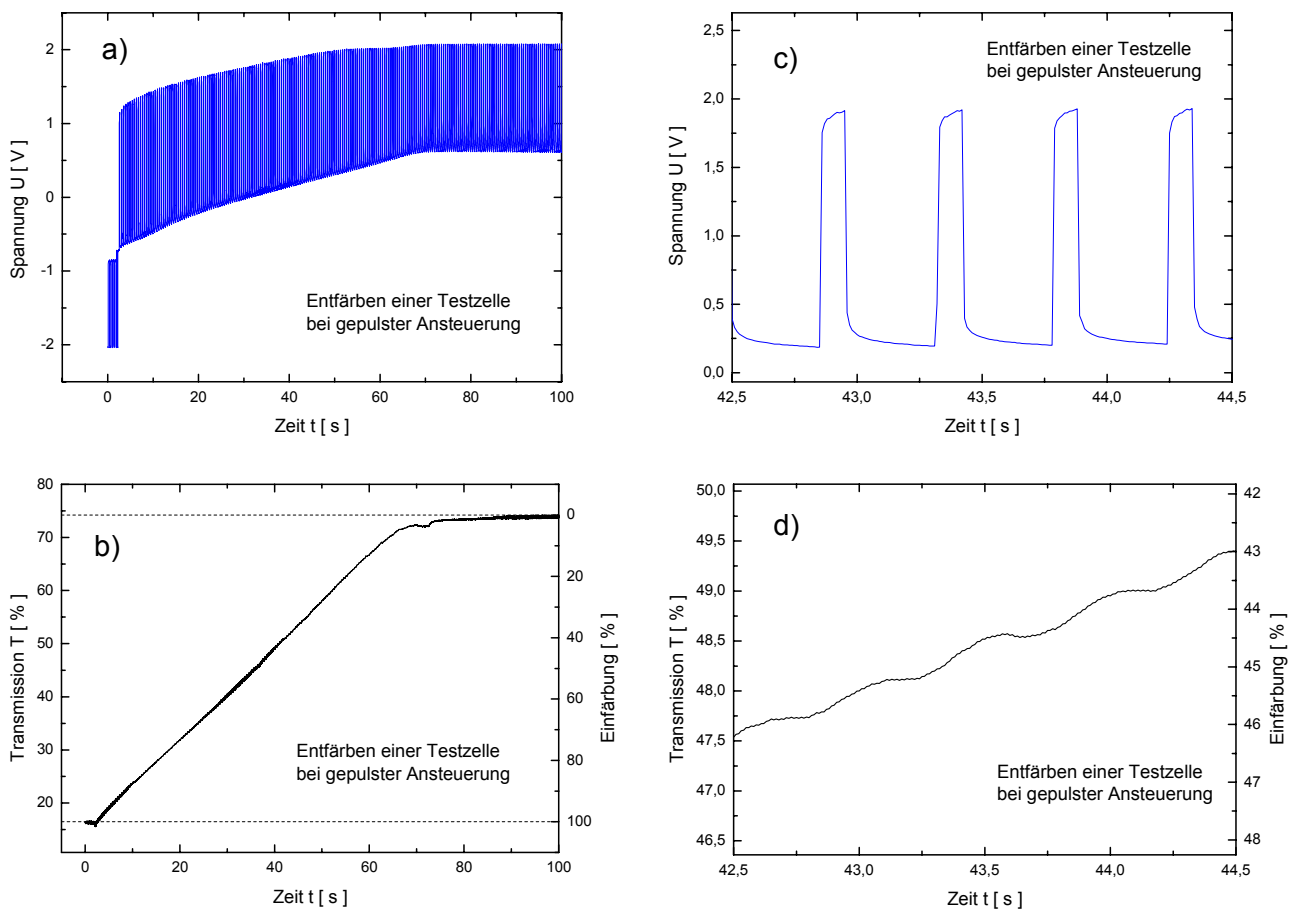


Bild 123: Ausgangsspannung der Steuerschaltung mit angeschlossener EC-Zelle am Ausgang.

In den Diagrammen von Bild 123 auf der linken Seite a) und b) ist die Spannung und die Transmission der Zelle während des gesamten Entfärbeproganges dargestellt. Ein Ausschnitt der Messung ist in den beiden rechten Diagrammen c) und d) zu sehen. Die Pulszeiten sind dort im Spannungsdiagramm Bild 110 c) gut zu erkennen. Im dazugehörigen Transmissionsdiagramm Bild 110 d) kann die Auswirkung der gepulsten Ansteuerung in Form einzelner Stufen ebenfalls verfolgt werden. Während der Pulse, also während

die Schaltung die Zelle ansteuert, steigt die Transmission der Zelle an. Dazwischen stellt sich ein kurzzeitiges Plateau ein, wo die Transmission näherungsweise konstant bleibt, bis der nächste Puls beginnt. Während jedes Pulses wird sowohl die Spannung als auch der fließende Strom durch die Schaltung geregelt, wie in Abschnitt 5.2.1.5.5 beschrieben. Deutlich zu erkennen ist in Bild 123 c) während der Pulse t_i die Spannungsregelung der Steuerung, welche sich durch einen leichten Anstieg der gemessenen Spannung dokumentiert. Während der Pulspausen t_p fällt die Spannung, welche einzig durch die Zelle selbst bestimmt ist, zunächst rasch ab, um sich dann langsam auf einem Gleichgewichtswert zu stabilisieren, der Rückschlüsse auf den momentanen Ladezustand der Zelle zulässt. Nach Abschluss des Ladevorgangs ändert sich diese Spannung, wie aus Diagramm a) entnommen werden kann, nicht mehr, da von der Zelle keine weiteren Ladungen mehr aufgenommen werden können.

Um den Vergleich des gepulsten Ladevorgangs mit dem ohne Pulse zu haben, wurden weitere Messungen vorgenommen. Hierbei wurde die $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Testzelle mit zwei unterschiedlichen Pulszeiten angesteuert und einmal ungepulst galvanostatisch beladen. Die Einstellungen für die Strombegrenzung und stabilisierte Ausgangsspannung wurden hierbei konstant gehalten. Dabei ergeben sich für den Entfärbeprogang, die in Bild 124 dargestellten Transmissionsverläufe.

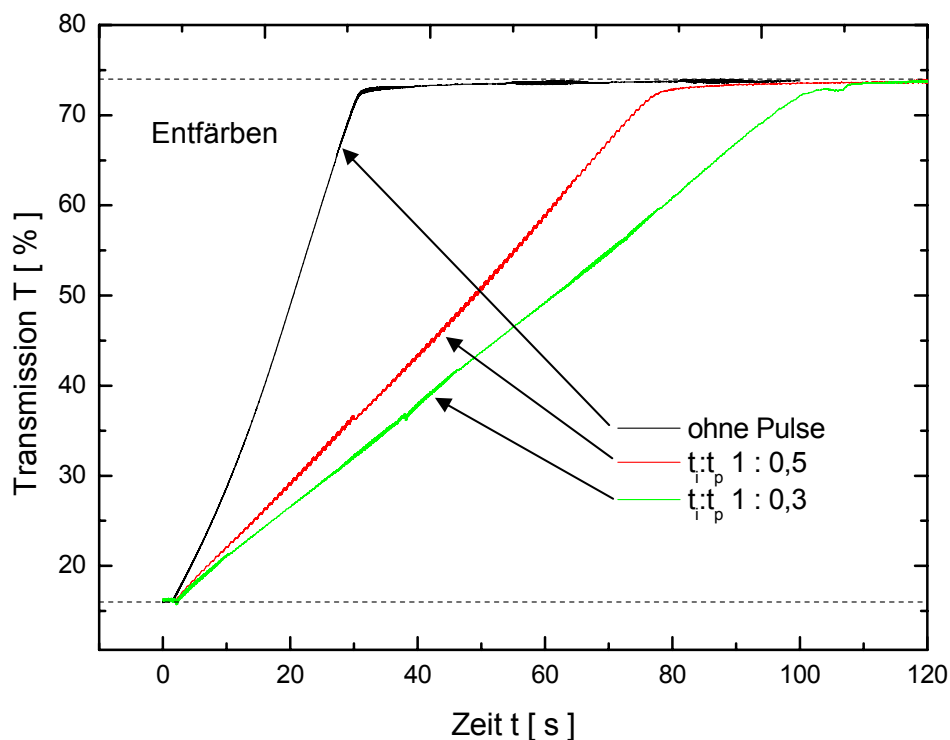


Bild 124: Transmissionsdiagramme beim Entfärben einer elektrochromen Testzelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) mit (rot, grün) und ohne (schwarz) gepulster, galvanostatischer Ansteuerung. Das Verhältnis von Pulsweiten t_i zu Pausenzeiten t_p liegt bei 1 : 0,5 bzw. 1 : 0,3.

Wie in Bild 124 zu erkennen ist, sind jeweils auch bei der gepulsten Ansteuerung die bekannten linearen Verläufe zu beobachten. Durch die gepulste Ansteuerung ergeben sich allerdings längere Entfärbezeiten im Vergleich zur ungepulsten Ansteuerung, was aufgrund der Pausezeiten, in denen der Ladevorgang unterbrochen wurde, nicht anders zu erwarten war. Da die Strombegrenzung in allen Fällen gleich war, konnten im zeitlichen Mittel entsprechend weniger Ladungen in die Zelle eingebracht werden. Über das Verhältnis $t_i : t_p$ kann die Ladedauer beeinflusst werden, wie dies bei den vorgestellten Messungen in Bild 124 für zwei Beispiele geschehen ist. Entsprechend dem Entfärbevorgang verhalten sich auch die Färbezeiten der Testzelle. Diese sind allerdings länger, wie dies in vorangegangenen Messungen (vgl. z.B. Kap. 5.2.1.4, Bild 112 oder Kap. 5.2.1.5.5, Bild 118, Bild 119) bereits gezeigt wurde.

Die gepulste Ansteuerung führt zu längeren Färbe- bzw. Entfärbezeit der EC-Zellen. Allerdings hat man dadurch die Möglichkeit, den momentanen Zustand der Zelle bewerten zu können. Für eine gepulste Ansteuerung der Scheiben können auch weitere Gründe sprechen, wie z.B. eine geringere Abwärmeproduktion des Steuergerätes, das dadurch für den Gebrauch in einem Automobil geeigneter sein kann. Weitere Untersuchungen in diesem Bereich wurden allerdings nicht fortgeführt, da die Anwendung solcher Ladetechniken zum jetzigen Zeitpunkt zu speziell sind. Die vorgestellte Steuerschaltung kann zu einem späteren Zeitpunkt als Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung des verwendeten Ladekonzeptes genutzt werden. Um jedoch die vorgestellten Ladetechniken für die elektrochromen Zellen nutzbar machen zu können, muss zunächst eine Steuerung entwickelt werden, welche die jeweilige Regelungsschaltung für Anwendung auf elektrochrome Module nutzbar macht, also den Prozess des Färbens und Entfärbens einer Zelle automatisiert. Dies soll im nächsten Kap. 5.2.1.7 gezeigt werden.

5.2.1.7 Entwicklung einer Steuerung zur Anwendung des Ladekonzeptes auf elektrochrome Module

5.2.1.7.1 Steuergerät für Färbe- und Entfärbevorgang mit Zeitvorgabe

Die Anwendung eines Ladekonzeptes für elektrochrome Module setzt die Entwicklung eines automatisierten, leicht handhabbaren Steuergerätes, welche die elektrochromen Zellen mit der Regelungsschaltung verbindet, voraus. Einige Beispiele für Ladekonzepte sind in den vorangegangenen Kapiteln (Kap. 5.2.1.1, Kap. 5.2.1.2, Kap. 5.2.1.5) bereits vorgestellt worden. Die Steuerschaltung, welche dies ermöglicht, soll im Folgenden entwickelt werden.

Grundlage des zu entwicklenden Steuergerätes soll die Regelungsschaltung aus Bild 117 sein. Zunächst muss der Anwendungsbereich des Steuergerätes festgelegt werden. Neben dem

einfachen Starten eines Färbe- und Entfärbevorgangs hat die Steuerschaltung die Aufgabe, den Prozess nach dem Erfüllen eines Abschaltkriteriums zu beenden. Im einfachsten Falle geschieht dies über eine zeitliche Begrenzung des Ladevorganges, die vom Anwender der jeweiligen Situation (z.B. Größe der EC-Module) abgepasst vorgegeben wird. Dafür kann der im letzten Abschnitt verwendete Timer-IC „NE 555“ herangezogen werden. Die Steuerschaltung, die der vorgegebenen Aufgabe entspricht, muss allerdings etwas der Situation angepasst werden. Eine Steuerschaltung, welche Färbe- und Entfärbeprozess zeitlich begrenzt, ist im folgenden Bild 125 gezeigt.

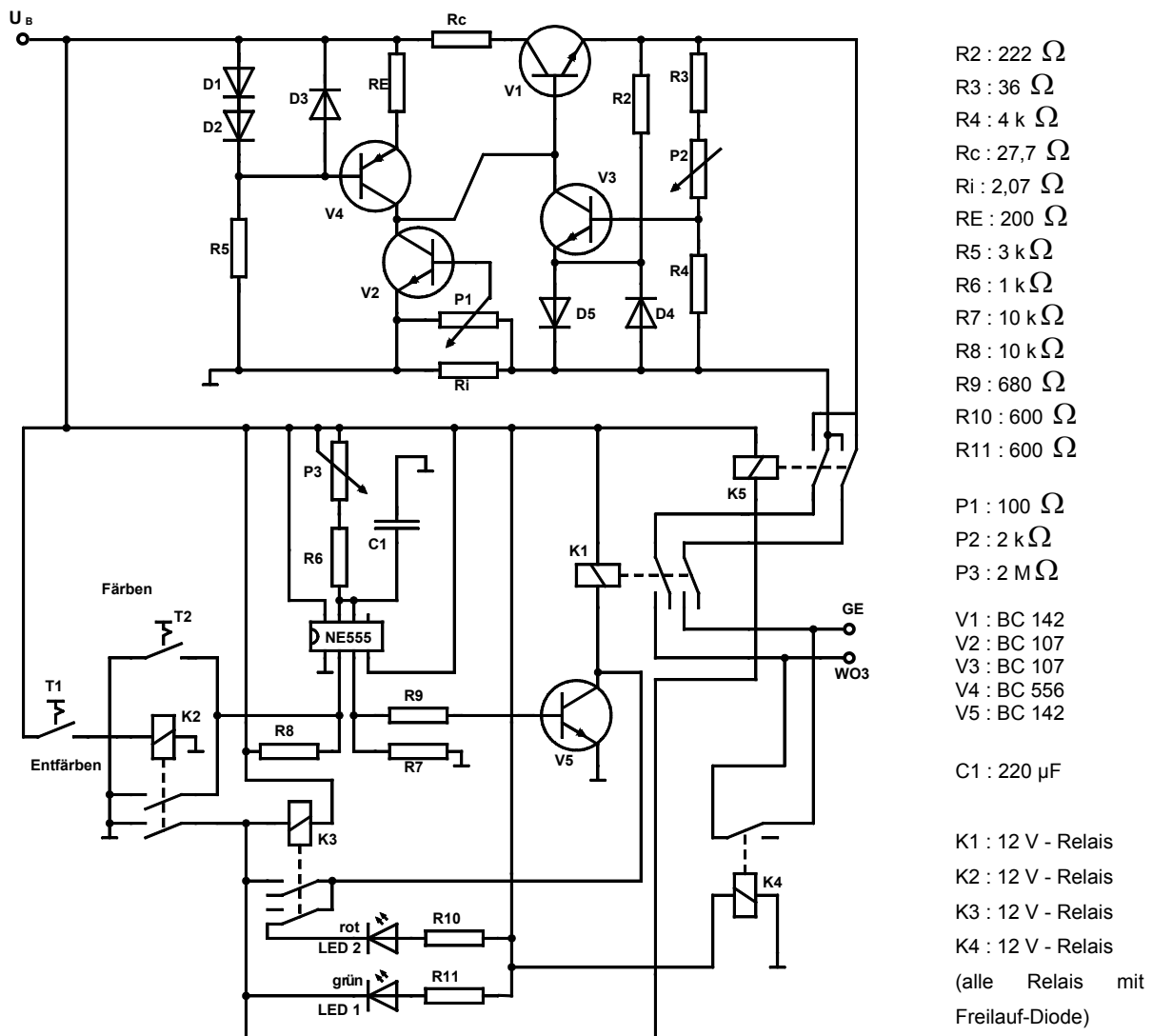


Bild 125: Steuerschaltung für EC-Module mit Zeitvorgabe für Färbe- und Entfärbevorgang und unter Verwendung des galvanostatischen Ladekonzeptes aus Kap. 5.2.1.5.

Die vorgestellte Steuerschaltung in Bild 125 erlaubt es dem Anwender durch Betätigen eines Knopfes, den Färbe- bzw. Entfärbevorgang eines angeschlossenen EC-Moduls zu starten. Die Ansteuerung erfolgt während der gesamten vorgegebenen Zeit galvanostatisch bis zum

Erreichen einer vorgegebenen stabilisierten Maximalspannung, wie in Kap. 5.2.1.5 beschrieben. Der Maximalwert für den Zellenstrom wird durch die Dimensionierung der Regelungsschaltung mit den aufgeführten elektrischen Bauteilen auf einen Maximalwert von 300 mA begrenzt. Die Spannung kann in einem Bereich von 1,5 V bis 5 V durch das Potentiometer P2 variiert werden. Durch die Verwendung des IC „NE555“ kann in der gezeigten Weise die Zeit der Ansteuerung der Module durch Variation des Widerstandswertes von Potentiometer P3 eingestellt werden. Die Ansteuerung des Färbe- und des Entfärbvorganges erfolgt mit den gleichen Parametern für Strombegrenzung und Maximalspannung. Durch Betätigen eines Tasters wird der Transistor V5 für die eingestellte Zeit durchgesteuert, wodurch das Relais K1 die Zelle mit der Regelungsschaltung im oberen Bereich von Bild 125 verbindet. Beim Betätigen von T2 wird die Zelle gefärbt. Durch betätigen von T1 wird das Relais K2 in eine elektrische Selbsthaltung [184] geschaltet, gleichzeitig schalten K3 und K5, wodurch die EC-Zelle in umgekehrter Polung angesteuert wird, d.h. das Modul wird entfärbt. Das Relais K4 befindet sich während dem Betrieb der Steuerschaltung immer in einem angesteuerten Zustand, erst wenn die Betriebsspannung abgeschaltet wird, werden die Anschlüsse der EC-Zelle durch K4 kurzgeschlossen. Dadurch stellt sich immer der entfärbte Zustand der Zelle ein, da sich beim Kurzschließen der EC-Zelle die Ladungen in der Zelle ausgleichen können und dadurch die Entfärbung des Moduls bewirkt wird, was beim Entwurf dieser Steuerschaltung immer als Ausgangszustand für die EC-Module gewünscht wurde. Durch die beiden Leuchtdioden LED 1 und LED 2 wird der momentane Ladezustand des Steuergerätes angezeigt. Nach Beenden der vorgegebenen Ansteuerzeit sperrt der Transistor V5 und bewirkt dadurch die Trennung der EC-Zelle von der Regelungsschaltung. Dadurch können keine weiteren Ladungen in die Zelle fließen und der Ladevorgang ist abgeschlossen.

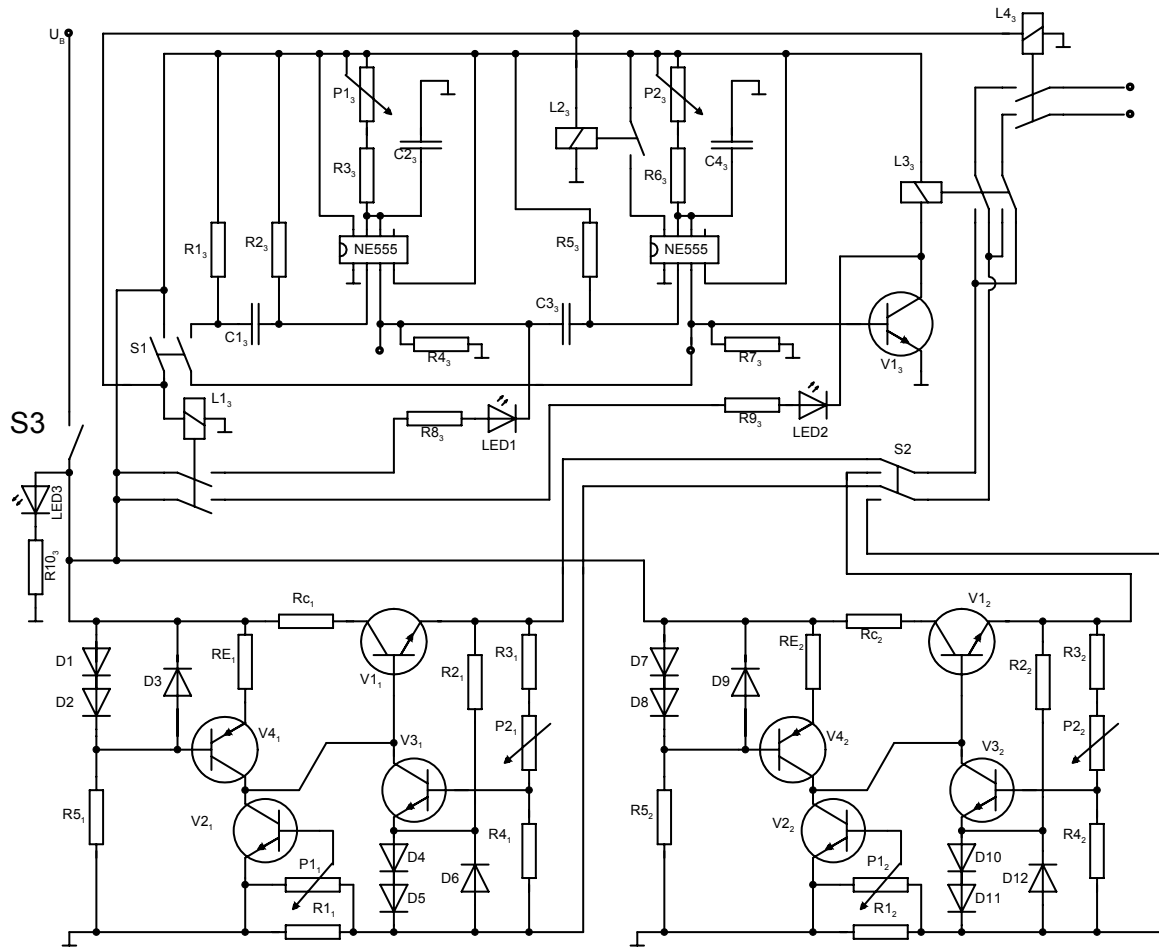
Die Steuerung in Bild 125 ist ein Beispiel für den einfachen Einsatz einer Ladetechnik für elektrochrome Module. Für ihre praktische Anwendung sind allerdings noch weitere Funktionen des Steuergerätes notwendig, insbesondere im Hinblick auf den Herstellungsprozeß elektrochromer Module. Der letzte Schritt vor dem Erreichen der vollen Betriebsbereitschaft ist nämlich das sogenannte „Einschwingen“. Dabei durchläuft jedes Modul eine gewisse Anzahl von Zyklen bevor die volle Leistungsfähigkeit des Systems erreicht wird. Daher soll ein Steuergerät entwickelt werden, welches ein automatisiertes Einschwingen ermöglicht.

5.2.1.7.2 Steuergerät zum Einschwingen der Module mit Zeitvorgabe

Ein automatisierter Einschwingprozesses soll die Herstellung der EC-Module, wobei dies für elektrochrome Fenster ebenso wie für jede Art elektrochromer Displays gilt, abschließen. Dies bedeutet, dass durch das Betätigen eines Schalters die elektrochromen Module eine zunächst vorgegebene Anzahl von Schaltzyklen durchlaufen, bis der Vorgang vom Anwender abgebrochen wird. Bei potentiostatischer Beladung der Module war dies für eine

beliebige Anzahl von EC-Modulen an einem einzigen Steuergerät möglich, und zwar durch einfaches Parallelschalten der Zellen. Die Zeit der Ansteuerung musste dabei nur ausreichend eingestellt werden, damit genügend Ladungen auch in größere Module gelangen können, um den Ladevorgang abschließen zu können. Da allerdings für den Strom nur durch die Eingeschränktheit des jeweiligen Potentiostaten eine Begrenzung besteht, führt dies zu sehr hohen Strömen im Umschaltzeitpunkt, wie dies durch Messungen zu Beginn dieses Kapitels (vgl. Kap. 5.2.1.1) gezeigt werden konnte. Die dadurch möglichen Konsequenzen wurden bereits angesprochen (überhöhte Belastung des Stromnetzes, etc.). Bei galvanostatischer Beladung der Zellen ist die Parallelschaltung mehrerer EC-Module durch die Begrenzung des Maximalstromes nicht mehr ohne weiteres möglich. Da eine Regelungsschaltung immer für einen speziellen Fall dimensioniert werden muss, bedeutet eine Parallelschaltung mehrerer EC-Zellen am Ausgang eines Steuergerätes, dass sich der Strom auf mehrere Zellen verteilt. Jede Zelle kann dann nur durch einen Teil des Gesamtstromes beladen werden, wodurch sich der Einschwingvorgang verzögert. Bei der Dimensionierung einer Steuerschaltung muss daher entweder ein größerer Strom zugelassen werden, oder man muss je ein Steuergerät pro EC-Modul verwenden, wobei dann für jede Zelle geeignete Ansteuerungsparameter angewendet werden.

Aus diesem Grund wurde ein Steuergerät entwickelt, welches dem Anwender mehrere Möglichkeiten geben soll, die Ansteuerung der Zellen den Zellenparametern anzupassen. Einerseits ist die Ansteuerung elektrochromer Zellen nicht immer zeitlich gleich gewichtet. Wie den bisherigen Messungen entnommen werden kann, ist der Entfärbvorgang der EC-Module deutlich schneller beendet, als der Färbvorgang. Dieses Ungleichgewicht soll durch das Steuergerät berücksichtigt werden. Weiterhin soll dem Anwender die Variation des maximalen Zellenstromes, sowie die Einstellung der maximalen stabilisierten Zellenspannung ermöglicht werden. Bei der bisher verwendeten Regelungsschaltung (Bild 117) kann durch ein Potentiometer der maximale Zellenstrom, der zugelassen werden soll, in einem begrenzten Bereich variiert werden. Jedoch ist der Bereich in dem der Strom eingestellt werden kann durch die eingesetzten elektrischen Komponenten begrenzt. Um trotzdem einen größeren Strombereich abzudecken, können zwei Regelungsschaltungen eingebaut werden; eine für große und eine für kleine Ströme. Für die Ansteuerung großer Scheiben oder die Parallelschaltung mehrerer EC-Zellen kann der Maximalstrom entsprechend angepasst werden, während für das Einschwingen einer kleinen Zelle der kleine Strombereich eingestellt werden kann. Ein Steuergerät, welches diese gewünschten Anforderungen erfüllt, wurde durch die folgende Steuerschaltung, die in Bild 126 dargestellt ist, realisiert.



$U_B : 12\text{ V}$

- | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|
| $R1_1 : 10\ \Omega$ | $V1_1 : \text{BC } 142$ | $R1_3 : 100\ \text{k}\Omega$ | $D1 : 1\text{N}4148$ |
| $R2_1 : 2,2\ \text{k}\Omega$ | $V2_1 : \text{BC } 107$ | $R2_3 : 22\ \text{k}\Omega$ | $D2 : 1\text{N}4148$ |
| $R3_1 : 200\ \Omega$ | $V3_1 : \text{BC } 107$ | $R3_3 : 1\ \text{k}\Omega$ | $D3 : 1\text{N}4148$ |
| $R4_1 : 4\ \text{k}\Omega$ | $V4_1 : \text{BC } 556$ | $R4_3 : 10\ \text{k}\Omega$ | $D4 : 1\text{N}4148$ |
| $R5_1 : 3\ \text{k}\Omega$ | | $R5_3 : 22\ \text{k}\Omega$ | $D5 : 1\text{N}4148$ |
| $R_{c1} : 100\ \Omega (1\text{W})$ | $V1_2 : \text{BC } 142$ | $R6_3 : 1\ \text{k}\Omega$ | $D6 : 1\text{N}4148$ |
| $R_{E1} : 690\ \Omega$ | $V2_2 : \text{BC } 107$ | $R7_3 : 10\ \text{k}\Omega$ | $D7 : 1\text{N}4148$ |
| $P1_1 : 1\ \text{k}\Omega$ | $V3_2 : \text{BC } 107$ | $R8_3 : R_V \text{ LED1}$ | $D8 : 1\text{N}4148$ |
| $P2_1 : 2,2\ \text{k}\Omega$ | $V4_2 : \text{BC } 556$ | $R9_3 : R_V \text{ LED2}$ | $D9 : 1\text{N}4148$ |
| | | $R10_3 : R_V \text{ LED3}$ | $D10 : 1\text{N}4148$ |
| $R1_2 : 30\ \Omega$ | | $P1_3 : 1\ \text{M}\Omega$ | $D11 : 1\text{N}4148$ |
| $R2_2 : 200\ \Omega$ | | $P2_3 : 1\ \text{M}\Omega$ | $D12 : 1\text{N}4148$ |
| $R3_2 : 130\ \Omega$ | | $V1_3 : \text{BC } 142$ | |
| $R4_2 : 2\ \text{k}\Omega$ | | $C1_3 : 10\ \text{nF}$ | |
| $R5_2 : 3\ \text{k}\Omega$ | | $C2_3 : 440\ \mu\text{F}$ | |
| $R_{c2} : 386\ \Omega (1\text{W})$ | | $C3_3 : 10\ \text{nF}$ | |
| $R_{E2} : 690\ \Omega$ | | $C4_3 : 440\ \mu\text{F}$ | |
| $P1_2 : 1\ \text{k}\Omega$ | | | |
| $P2_2 : 1\ \text{k}\Omega$ | | | |

Bild 126: Schaltplan für ein Steuergerät für EC-Module bei dem die Zellen galvanostatisch eingeschwungen werden. Hierbei sind zwei Strombereiche einstellbar (hohe und niedrige Ströme für unterschiedlich große Scheiben).

Mit dem Schalter S3 in Bild 126 wird das Steuergerät eingeschaltet. Durch die Potentiometer P1₃ und P2₃ kann die Färbe- und die Entfärbezeit eingestellt werden. Diese liegen mit den Dimensionierungen der elektronischen Bauelemente, die hier angegeben wurden, in einem Bereich von bis zu etwa 10 min. Dies ermöglicht auch das Einschwingen und Ansteuern größerer EC-Module. Im unteren Teil des Schaltbildes sind zwei Regelungsschaltungen zu sehen. Diese können durch den Schalter S2 aktiviert werden. Nur eine der beiden Teilschaltungen ist jeweils aktiv. Eine ist für hohe und eine für niedrigere Strombegrenzungen dimensioniert. Die angegebenen Werte der elektronischen Bauteile bewirken eine Begrenzung des Stromes auf ca. 30 mA bzw. 80mA. Diese Werte können durch die Potentiometer P1₁ bzw. P2₁ noch variiert werden, so dass der gewünschte Wert, der für eine EC-Zelle geeignet ist, eingestellt werden kann. Die stabilisierte maximale Ausgangsspannung, die an die Zelle angelegt werden soll, nachdem die Strombegrenzung nicht mehr die Spannung regelt, kann über die Potentiometer P2₁ und P2₂ eingestellt werden. Die Leuchtdioden zeigen die momentane Ansteuerung der Zelle (LED 1 und LED 2), bzw. den Betrieb der Steuerung (LED 3) an. Durch das Relais L3₃ wird festgelegt, ob die angeschlossene EC-Zelle ge- oder entfärbt wird. Wenn der Transistor V1₃ angesteuert wird, kann das Relais schalten und polt die EC-Zelle um. Wenn das Steuergerät ausgeschaltet ist, wird durch das Relais L4₂ eine angeschlossene EC-Zelle komplett von der Schaltung getrennt. Dadurch können keine weiteren Ladungen mehr durch die ruhende Steuerschaltung fließen, und es kann kein ungewollter Ladungsausgleich zwischen den Funktionsschichten der EC-Zelle stattfinden.

Das hier vorgestellte Steuergerät hat erstmals die Anwendung eines neuen Ladekonzeptes auf elektrochrome Zellen in einem Dauerbetrieb ermöglicht. Es bildet die Grundlage für die Untersuchung der Auswirkungen, die durch ein verändertes Ladekonzept bei der Ansteuerung der Zellen bewirkt werden. Erst Langzeittests können die Vorteile der einzelnen Verfahren offenbaren. Das hier vorgestellte Steuergerät lässt trotz seiner vielseitigen Möglichkeiten, die sich für die Anwendung im Labor als sehr hilfreich erwiesen haben, noch Platz für Weiterentwicklungen. Bereits angesprochen wurde die Einführung eines Abschaltkriteriums für den jeweiligen Ladevorgang. Ein entsprechendes Steuergerät, welches eine veränderte Ladetechnik unter Einbeziehung eines Abschaltkriteriums für den Ladevorgang, der das Ladekonzept vervollständigt, soll im folgenden Kapitel 5.2.1.7.3 vorgestellt werden.

5.2.1.7.3 Vervollständigung des Ladekonzeptes für EC-Zellen durch Einführung eines Abschaltkriteriums für den Ladevorgang

Die Einführung eines Abschaltkriteriums für den jeweiligen Ladevorgang bringt einige Vorteile mit sich. Als Kriterium soll hierbei der Reststrom herangezogen werden, der am Ende eines Ladevorgangs gemessen wird. Wenn der Ladestrom diesen Wert, bzw. einen unwesentlich darüber liegenden Wert erreicht, dann soll der Vorgang abgeschlossen

werden. Einerseits werden dadurch nach Beenden des Ladevorgangs die Ansteuerungszeiten, die durch eine feste Zeitvorgabe zwangsläufig entstehen, vermieden. Darüber hinaus kann beim Einschwingen der EC-Module die Einschwingzeit der Zellen auf den Minimalwert reduziert werden. Durch die derart angepassten Ladezeiten würden weiterhin die EC-Zellen geschont, da das Anliegen einer elektrischen Spannung an dem EC-Modul trotz Beendigung des Ladevorgangs bei einer festen Zeitvorgabe für die Ansteuerung die Funktionsschichten und somit die Zellen belastet. Weiterhin werden gerade während des Einschwingvorgangs auftretende Veränderungen der Ladungskapazität der Zelle und die damit verbundenen Änderungen der Färbe- und Entfärbezeiten automatisch berücksichtigt und entsprechend den Zelleigenschaften, zu jedem Zeitpunkt des Einschwingvorgangs angepasst. Ein Reststrom-Abschaltkriterium erfordert u.U. das Auslesen des Ladezustandes der angeschlossenen EC-Zelle, was durch die Verwendung einer gepulsten Ansteuerung realisiert werden kann, wie dies im Kapitel 5.2.1.6 erwähnt wurde. Eine Alternative hierzu ist die Überwachung des Ladevorganges beim Färben bzw. Entfärben der Zelle. Dies kann auf unterschiedliche Weise geschehen. Eine Möglichkeit ist die „externe“ Überwachung, beispielsweise durch die Verwendung einer Photodiode, die die Transmission der Zelle messen kann. Eine weitere Möglichkeit ist eine „interne“ Kontrolle des Ladevorgangs. Hierfür bietet sich der fließende Zellenstrom als Überwachungsparameter an. Dieser Parameter ist vergleichbar mit der Spannung einer Photodiode, die die Transmission der Zelle misst. Gegenüber einer gepulsten Ansteuerung kann so Zeit gespart werden. Die Messgröße, die als Abschaltkriterium ausgewählt wird, muss für die Umsetzung in einem Steuergerät zunächst erfasst werden und automatisiert den Ladevorgang beenden, bzw. beim Einschwingen der Zelle umschalten. Als Parameter für das Abschaltkriterium soll im vorliegenden Fall, wie bereits erwähnt, der Zellenstrom dienen. Dieser stellt die naheliegendste Möglichkeit dar, da mit dem geringsten Aufwand, bzw. im Steuergerät selbst, alle notwendigen Parameter gemessen werden können. Bei der Verwendung einer Photodiode zur Messung der Transmission der Zelle, wäre ein größerer Aufwand notwendig, da die Zellen durch die Bestückung mit der Photodiode erweitert werden müssten. Zellen ohne eine derartige Erweiterung wären dann für den Betrieb mit dem Steuergerät nicht geeignet.

Bei genauer Betrachtung der Regelungsschaltung in Bild 115 (S. 179), die auch hier verwendet werden soll, stellt man fest, dass der Widerstand R6 mit dem parallel geschalteten Potentiometer P2 für diesen Zweck bereits geeignet in der Schaltung eingebaut sind. Da das Potentiometer P2 einen Gesamtwiderstand hat, der allerdings sehr viel größer ist als der Widerstandswert von R6, kann der Gesamtwiderstand aus der Parallelschaltung von P2 und R6 mit dem Wert von R6 angenähert werden. Es gilt dabei:

$$R_6 \parallel P_2 = \frac{R_6 \cdot P_2}{R_6 + P_2} \cong R_6 \quad \forall P_2 \gg R_6$$

Während die EC-Zelle beladen wird, fließt der gesamte Zellenstrom durch den Widerstand R_6 der Regelungsschaltung. Der Spannungsabfall, der teilweise durch das Potentiometer P2 für die Regelung des Zellenstromes abgegriffen und verwendet wurde, kann auch für das verlangte Abschaltkriterium herangezogen werden. Während der Ansteuerung der Zelle ist der Spannungsabfall über R_6 eine Funktion der Zeit. Solange allerdings die Stromregelung aktiv ist, ist der Spannungsabfall über R_6 konstant, es gilt:

$$U_{R_6}(t) = R_6 \cdot |I_{EC}(t)| = \text{konst.} \quad \forall t_0 \leq t \leq t_1$$

für $t_0 \leq t \leq t_1$ gilt, dass $|I_{EC}(t)| = \text{konst.} = I_{ECmax}$

Das folgende Bild 127 soll dies noch einmal verdeutlichen.

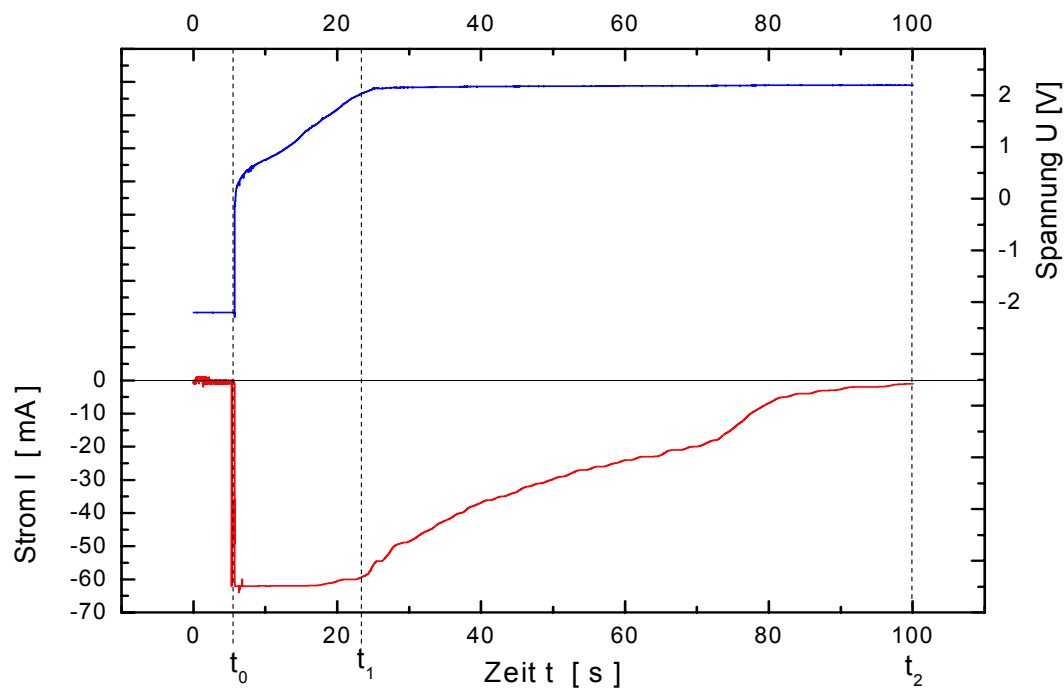


Bild 127: Ladevorgang einer EC-Zelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). Eingezeichnet sind die Startzeit t_0 , die Zeit bei Beendigung der Strombegrenzung t_1 und die Zeit bei welcher der Ladevorgang abgeschlossen ist t_2 .

Wenn die Zelle so weit aufgeladen ist, dass die Regelung des Zellenstromes nicht mehr notwendig ist, liegt die stabilisierte maximale Zellenspannung von 2,2 V am Ausgang der Schaltung an und der Zellenstrom fällt näherungsweise exponentiell ab. Dadurch ist auch der Spannungsabfall über R_6 nicht mehr konstant, sondern sinkt proportional zum Zellenstrom I_{EC} . Wenn die Zelle vollständig beladen ist, dann ist der Zellenstrom I_{EC} und der Spannungsabfall über R_6 näherungsweise auf Null zurückgegangen. Eine Möglichkeit, das Abschaltkriterium einzuführen, ist die, eine Minimalspannung U_{min} vorzugeben und diese mit dem Spannungsabfall über R_6 zu vergleichen. Diese Minimalspannung U_{min} muss dabei

kleiner als U_{R_6} sein, solange $t_0 \leq t \leq t_1$ gilt, d.h. $U_{\min} < U_{R_6} = \text{konst.}$. Wenn t_1 überschritten wird, fällt auch $U_{R_6}(t)$ und unterschreitet dann zu einem Zeitpunkt $t > t_1$ die Minimalspannung U_{\min} . Wenn U_{\min} so groß gewählt wird, dass beispielsweise gilt:

$$U_{\min} = 0,1 U_{R_6 \max}$$

kann der Ladevorgang näherungsweise als abgeschlossen betrachtet werden, wenn

$$U_{R_6}(t) \leq U_{\min}$$

wird.

Im Beispiel von Bild 127 gilt $I_{EC\max} = 60\text{mA}$. Dies bewirkt für $t_0 \leq t \leq t_1$ einen Spannungsabfall über R_6 von

$$U_{R_6\max} = R_6 \cdot I_{EC\max} = R_6 \cdot 60\text{mA}$$

Durch eine Festlegung von beispielsweise

$$U_{\min} = 0,1 \cdot U_{R_6\max}$$

würde die Beendigung des Ladevorganges erfolgen, wenn I_{EC} unter einen Wert von 6 mA fällt. Durch einen kleineren Faktor (z.B. 0,05) kann der Ladevorgang entsprechend den Erfordernissen verlängert werden. Die Kinetik der Funktionsschichten spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Bei einer guten Kinetik ist nach Beendigung der strombegrenzten Beladung der Zelle bei $t < t_1$ nur noch ein geringer zeitlicher Aufwand notwendig um den Ladevorgang zu beenden.

Um dies zu überprüfen, wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen, da bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Funktionsschichten größer ist als bei niedrigeren Temperaturen. Wie im Stand der Technik bereits angedeutet wurde, sind das Ziel der Entwicklung schnellere Funktionsschichten.

Durch die Variation der Temperatur hat man eine Möglichkeit, diese Verbesserungen – von ladetechnischer Seite – zu simulieren, wie dies bereits im Kap. 5.2.1.4 erfolgreich getan wurde. Die Zellenspannung und der Zellenstrom während des Ladevorgangs wurden bei diesen Messungen für den Entfärbvorgang unter Verwendung strombegrenzter Ladetechnik aufgenommen und miteinander verglichen. Dabei ist zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen ein kürzerer Ladevorgang trotz gleich großer Strombegrenzung registriert werden kann, da die Zeitpunkte t_1 und t_2 näher zusammenrücken. Für die Messungen wurden zwei Temperaturen ausgewählt, einerseits $T = 23^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) und andererseits $T = 65^\circ\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Bild 128 dargestellt.

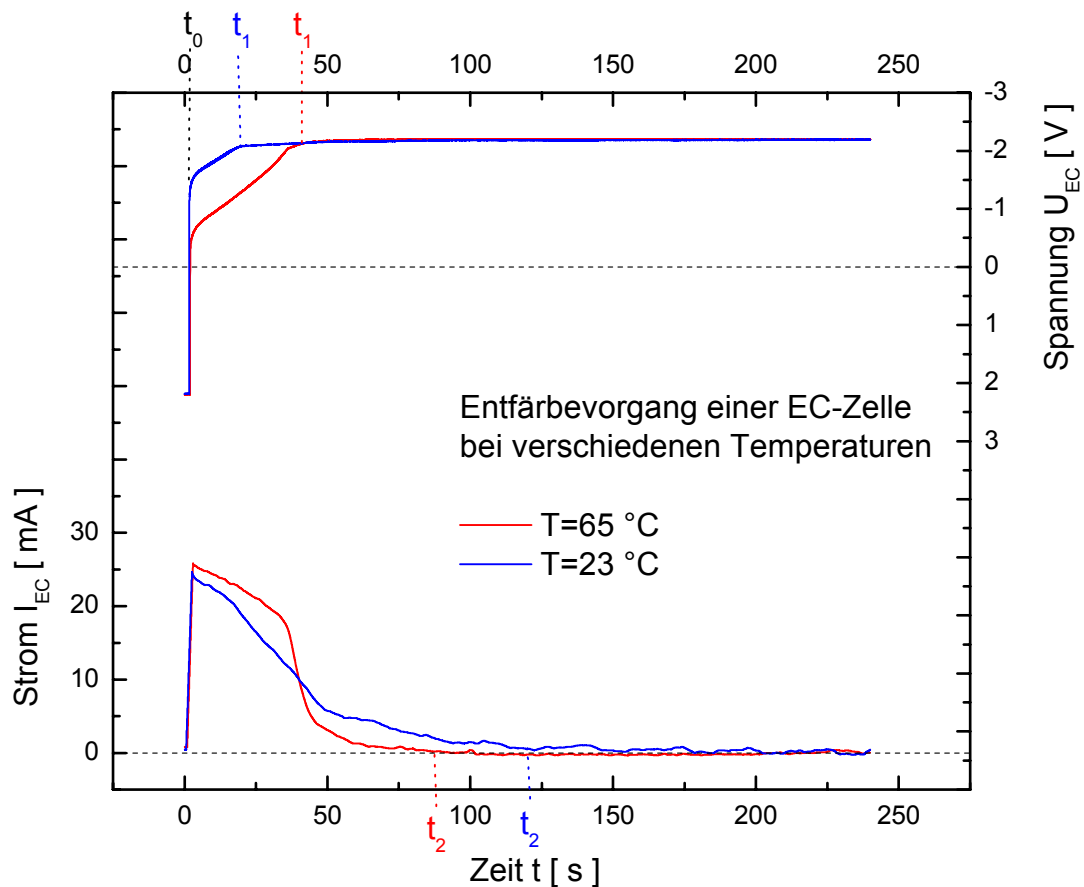


Bild 128: Ladestrom und Ladespannung während des Entfärbvorgangs eines EC-Moduls ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) bei unterschiedlichen Temperaturen (23 °C und 65 °C)

Wie man in der oberen Hälfte von Bild 128 sehen kann ist die Phase der Strombegrenzung auf 25 mA unterschiedlich lang: bei 23 °C sie nach etwa 20 s und bei 65 °C erst nach ca. 40 s beendet. Dennoch ist der Ladevorgang bei 65 °C schon nach 80 s, bei 23 °C erst nach 120 s abgeschlossen (t_2). Die untere Hälfte von Bild 128 zeigt die gemessenen Ströme. Man sieht, dass bei 65 °C in der Zeit der Strombegrenzung insgesamt mehr Ladungen in die Zelle geflossen sind ($\hat{=}$ Fläche unter der Kurve) als in dem gleichen Zeitraum bei 23 °C. Das erklärt dann auch die kurze Gesamtladezeit bei 65 °C. Dieses Verhalten hat nun Folgen für die Ansteuerung und das Abschaltkriterium.

Die Zeit zwischen t_1 und t_2 ist jene, in der das Abschaltkriterium erfüllt werden muss. Bei Zellen mit einer schnellen Kinetik ist diese Zeit kürzer, d.h. während dieser Zeit wird nur noch ein kleiner Teil der möglichen Gesamtladung in die Zelle eingelagert. Daraus folgt, dass der Faktor, um den U_{\min} kleiner ist als $U_{R_6\max}$, auch größer gewählt werden kann. Im Falle einer langsamen Kinetik verhält sich dies anders. Dieser Fall entspricht in Bild 128 der Messung bei Raumtemperatur. Hier wird deutlich, dass die Ladung, die zwischen t_1 und t_2 in die Zelle eingebaut wird, einen wesentlich größeren Teil der Gesamtladung ausmacht. Dadurch wird

es notwendig, den Faktor, um den U_{\min} kleiner sein muss als $U_{R_6\max}$, sehr klein zu wählen. Je kleiner dieser Faktor allerdings wird, desto schwieriger wird es, dies elektrisch in einer Steuerschaltung umzusetzen. Für den Fall, dass der Faktor sehr klein gewählt werden soll, ist es notwendig, die Spannung U_{R_6} zu verstärken, damit die Steuerung des Ladevorgangs zuverlässig funktionieren kann.

Ein Steuergerät, welches das Reststrom-Abschaltkriterium anwendet soll im folgenden Kapitel 5.2.1.7.4 vorgestellt werden.

5.2.1.7.4 Entwicklung eines digitalen, multifunktionalen Steuergerätes für EC-Module

Die Erkenntnisse aus den letzten Kapiteln unter Einbeziehung des Abschaltkriteriums für den Ladevorgang sollen nun genutzt werden, um ein Steuergerät für elektrochrome Module zu entwerfen, welches den Ladevorgang automatisch beendet. Dieses Steuergerät soll multifunktional einsetzbar sein. Es soll die Grundfunktion, das Färben und Entfärben der Zellen, erfüllen, aber auch zum Einschwingen der Module in einem Dauerbetriebsmodus einsetzbar sein. Die Entwicklung eines solchen Steuergerätes soll in diesem Kapitel beschrieben werden.

Das Ladekonzept für EC-Module soll durch ein Steuergerät für elektrochrome Module zur täglichen, einfachen Anwendung im Labor ebenso wie für Demonstrationszwecke und zum täglichen Betrieb der Module umgesetzt werden. Dies erfordert eine speziell für diesen Anwendungszweck konzipierte Steuerschaltung. Diese sollte die Lade- bzw. Entladevorgänge nach folgenden einstellbaren Parametern steuern:

1. Strombegrenzung $I_{EC\max}$
2. maximale Ausgangsspannung $U_{EC\max}$
3. Faktor des Abschaltkriteriums a_{AK} mit $U_{\min} = a_{AK} \cdot U_{R_6\max}$

Die beiden ersten dieser Parameter wurden bereits bei den Steuergeräten mit Zeitvorgabe für den Ladevorgang berücksichtigt (vgl. Kap. 5.2.1.7.2). Der dritte Parameter soll nun noch mit einbezogen werden.

Das Steuergerät soll dem Anwender auch noch weitere Möglichkeiten bieten. Beim Schalten einer elektrochromen Zelle ist die maximale Ausgangsspannung, welche beim Färben an das EC-Modul gelegt wird, nicht notwendigerweise die gleiche wie beim Entfärbvorgang. Im Gegenteil, wie sich bei Untersuchungen an EC-Modulen herausgestellt hat, ist für den Entfärbvorgang eine deutlich geringere Ausgangsspannung ausreichend. Eine geringere Spannung beim Entfärben der Zelle kann sich u.U. als vorteilhaft für die Lebensdauer der Zellen herausstellen. Evtl. kann auch ein unterschiedlicher Wert für den maximal zulässigen Zellen-

strom I_{ECmax} für das Entfärben nützlich sein. Ebenso verhält es sich für den Faktor des Abschaltkriteriums a_{AK} .

Daher sollte das Steuergerät die Möglichkeit bieten, für Färbe- und Entfärbevorgang jeweils unterschiedliche Steuerparameter vorzugeben. Die Parameter, die durch das Steuergerät vorgegeben werden können, sollen also folgende sein:

1. Strombegrenzung $I_{ECmax}^{färben}$
2. maximale Ausgangsspannung $U_{ECmax}^{färben}$
3. Faktor des Abschaltkriteriums $a_{AK}^{färben}$ mit $U_{min}^{färben} = a_{AK}^{färben} \cdot U_{R_6max}^{färben}$
4. Strombegrenzung $I_{ECmax}^{entfärben}$
5. maximale Ausgangsspannung $U_{ECmax}^{entfärben}$
6. Faktor des Abschaltkriteriums $a_{AK}^{entfärben}$ mit $U_{min}^{entfärben} = a_{AK}^{entfärben} \cdot U_{R_6max}^{entfärben}$

Das Steuergerät soll mehrere Funktionen erfüllen können. Die Anwendung als Einschwinggerät, welches auch die genaue Untersuchung der Auswirkung eines Ladekonzeptes auf die EC-Module erlaubt, soll ebenso möglich sein wie eine Anwendung zum einfachen Demonstrieren der EC-Module nach Beenden des Einschwingvorganges. Zu diesem Zweck soll das Gerät in der Lage sein, durch das Betätigen eines Knopfs, den Färbevorgang zu starten. Als nützlich hat sich herausgestellt, einen kompletten Zyklus zu schalten. Dabei wird nach Beenden des Färbevorganges automatisch der Entfärbevorgang gestartet, wodurch das EC-Modul wieder in den Ausgangszustand versetzt wird. Danach soll das Steuergerät automatisch abschalten und für den Start einer weiteren Demonstration zur Verfügung stehen. Weiterhin soll das Steuergerät über eine Betriebsfunktion verfügen, die nach Betätigen des Knopfes das Modul einfärbt und anschließend automatisch abschaltet. Ein Registerbaustein soll dabei in der Schaltung den momentanen Zustand der Zelle speichern, so dass beim nächsten Betätigen des Knopfes das Modul entfärbt wird. Dadurch wird der Betrieb der Zellen durch die Betätigung nur eines Knopfes auf unterschiedliche Weise möglich.

Die Entwicklung des Steuergerätes soll im Folgenden beschrieben werden. Als wird das Abschaltkriterium in die Steuerschaltung implementiert. Das Prinzip wurde in Kapitel 5.2.1.7.3 ausführlich beschrieben. Die hierfür eingesetzte Komparatorschaltung soll die Spannung überwachen und beim Unterschreiten des einstellbaren Sollwertes ein Signal ausgeben. Der Aufbau einer derartigen Schaltung ist in Bild 129 dargestellt.

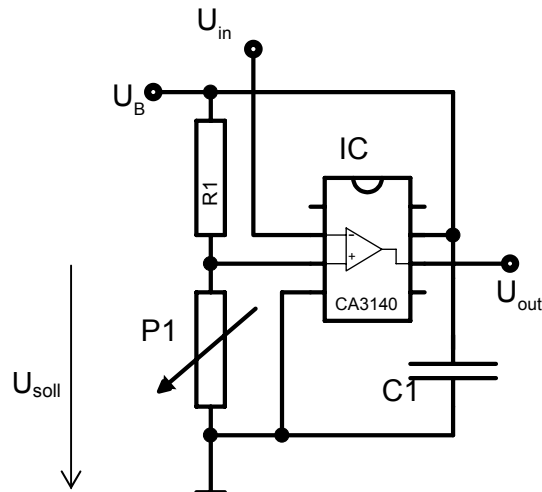


Bild 129: Komparatorschaltung zum Vergleich einer zeitabhängigen Spannung $U(t)$ mit einer Soll-Spannung U_{soll} . Sobald $U(t)=U_{\text{soll}}$ erreicht wird, wird ändert sich die Ausgangsspannung der Komparatorschaltung.

Über die Widerstände, bzw. das eingezeichnete Potentiometer P1, kann die Sollspannung U_{soll} vorgegeben werden. Wenn die Spannung am Eingang der Schaltung bei U_{in} kleiner wird als U_{soll} , wird am Ausgang der Schaltung $U_{\text{out}} = U_B$ ausgegeben. Als IC wird hierfür ein „CA3140“ verwendet, der einen Verstärker beinhaltet und für die beschriebene Schaltung geeignet ist. An den Eingang dieser Schaltung (U_{in}) soll nun die Spannung $U_{R_6}(t)$ (vgl. Kapitel 5.2.1.7.3) gelegt werden. Über den Spannungsteiler in Bild 129 muss $U_{\text{soll}} (= U_{P1})$ so eingestellt werden, dass sich der gewünschte Faktor a_{AK} ergibt. Beim Starten des Ladevorgangs gilt dann zunächst

$$U_{R_6}(t) > U_{\text{soll}}$$

Mit fortschreitendem Ladevorgang der EC-Zelle beginnt der Ladestrom bei $t > t_1$ zu sinken und entsprechend auch $U_{R_6}(t)$. Sobald die Bedingung

$$U_{R_6}(t) \leq U_{\text{soll}}$$

erfüllt ist, wird U_{out} an der Komparatorschaltung auf Betriebsspannung U_B gelegt. Man erhält also ein eindeutiges Signal und hat eine digitale Ausgangsgröße, die eine Aussage zulässt, wann der Ladevorgang der EC-Zelle beendet ist.

Die Spannung U_{out} des Komparators soll nun genutzt werden, um den Ladevorgang der elektrochromen Zellen zu automatisieren.

Zunächst soll ein Pulsgeber angesteuert werden. Dieser hat die Aufgabe zu verhindern, dass das Steuergerät beschädigt wird, wenn bei Betrieb des Steuergerätes keine EC-Zelle an den Ausgangsklemmen des Gerätes angeschlossen ist. Hierfür soll wieder der Timer-IC „NE 555“ [183] verwendet werden. Die Ausgangsspannung des Komparators soll die Betriebsspannung des „NE 555“ zuschalten, sobald die Bedingung $U_{R_6}(t) \leq U_{\text{soll}}$ erfüllt ist. Der Timer-IC soll dabei derart geschaltet werden, dass beim Anlegen der Betriebsspannung

an den Eingang dieser Teilschaltung am Ausgang ebenfalls zunächst Betriebsspannung ausgegeben wird. Nach Beenden einer vorgegebenen Verweilzeit soll diese allerdings wieder abgeschaltet werden. Dieser Vorgang soll sich bei Bedarf beliebig oft wiederholen. Man erhält also am Ausgang der „Timer-Schaltung“ eine gepulste Ausgangsspannung. Dies ist im folgenden Bild 130 zur Verdeutlichung noch einmal dargestellt.

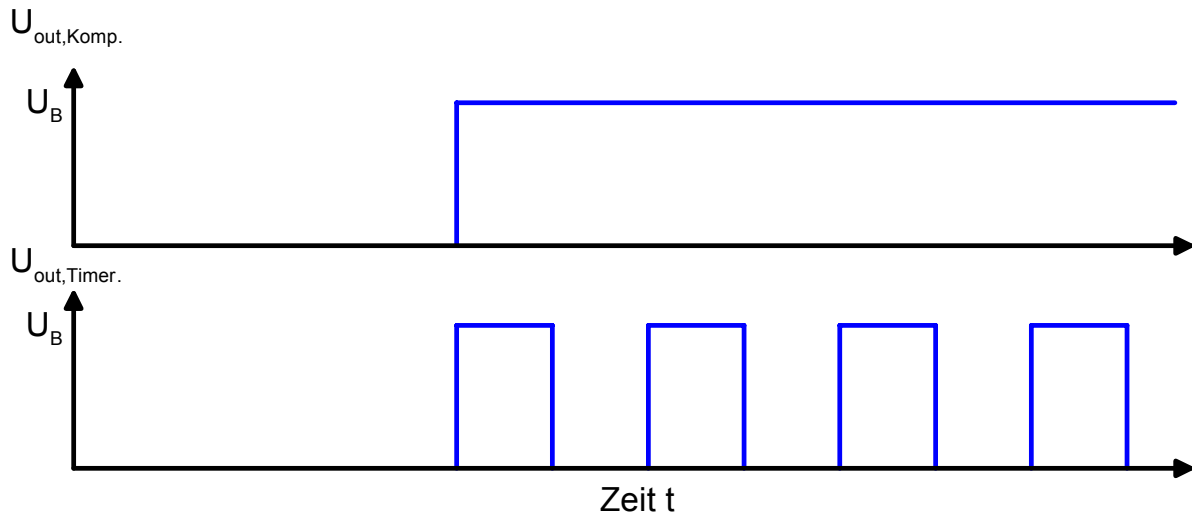


Bild 130: Ausgangsspannungen der Komparator- und der nachgeschalteten Timer-Schaltung.

Die Verbindung zwischen den beiden Teilschaltungen wird durch einen Transistor hergestellt, der die Betriebsspannung zur Timer-Schaltung durchsteuert. Die Timer-Schaltung, mit der diese Ausgangsspannung $U_{out, Timer}$ ausgegeben wird, ist in Bild 131 dargestellt.

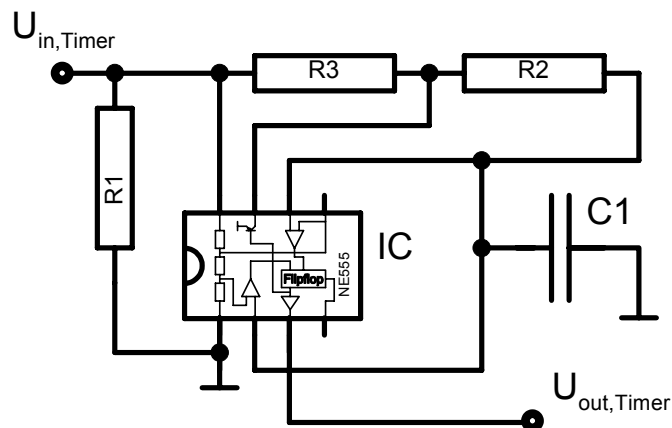


Bild 131: Timer-Schaltung

Die Spannung $U_{in, Timer}$ entspricht dabei der Spannung $U_{out, Komp.}$ nach der Kopplung mit dem Transistor. Diese Kopplung kann bei Bedarf leicht durch eine zusätzliche Zeitkomponente erweitert werden. D.h. das Ausgangssignal würde mit einer Zeitverzögerung an die Timer-

Schaltung weitergegeben werden. Das könnte beispielsweise dazu dienen, den Reststrom für eine feste Zeit fließen zu lassen und somit den Schaltvorgang unter Kombination des Abschaltkriteriums und einer festen Zeitvorgabe zu beenden.

Die Ausgangsspannung der Timerschaltung soll nun genutzt werden, um den Ladevorgang zu beenden. Dabei ist zunächst nur der Färbevorgang gemeint. Sobald das Abschaltkriterium erfüllt ist, soll die Schaltung den Vorgang beenden und abschalten. Um dies zu erreichen, wird ein T-Flipflop (Flipflop: elektronische Kippschaltung bzw. Registerbaustein) eingesetzt. Dieses kippt bei jedem eintreffenden Taktimpuls und ist oft Bestandteil von sog. Zählerschaltungen. Da die Steuerschaltung flexibel ausgelegt sein soll, wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, ist es für die spätere Erweiterung der Schaltung wichtig, ein T-Flipflop mit dynamischen Eingängen zu verwenden. Das T-Flipflop wird durch die Rückkopplung der Ausgänge eines JK-Flipflops auf die Eingänge gemäß dem folgenden Bild 132 erzeugt [185].

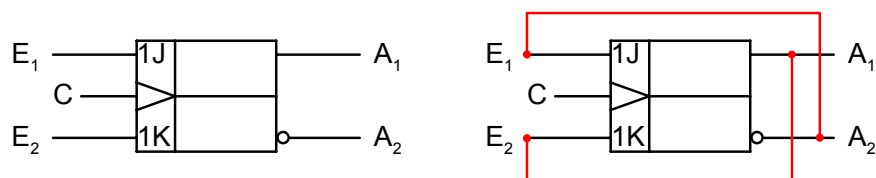


Bild 132: JK-Flipflop (l.) und T-Flipflop (r.) mit dynamischen Takteingängen (C).

In Bild 132 wird gezeigt, wie man ein positiv flankengesteuertes T-Flipflop aus einem JK-Flipflop erhält. Durch die Zustandsänderung des Takteinganges „C“ von 0 auf 1 in binärer Darstellung kippt das Flipflop, d.h. es ergibt sich eine Änderung der Eingangsspannung von 0 V auf Betriebsspannung U_B . Durch die Verwendung des Ausgangssignals der Timer-Schaltung als Taktsignal des T-Flipflops, kann bewirkt werden, dass das Flipflop umschaltet. Zunächst befindet sich das T-Flipflop im Grundzustand ($A_1 = 0$, $A_2 = 1$). Dies gilt bei entsprechender Ansteuerung in der Schaltung beim Starten jedes Schaltvorganges. Der Ausgang A_2 bleibt also so lange auf 1, bis der Taktimpuls der Timer-Schaltung das T-Flipflop schaltet.

Da die Ansteuerung eines Flipflops mit dynamischem Eingang sehr steile Flanken erfordert, ist eine direkte Ansteuerung mit der Timer-Schaltung nicht geeignet, da die Flankensteilheit der Timerschaltung für digitale elektronische Schaltelemente nicht ausreichend ist. Um die Flankensteilheit der Ausgangsspannung $U_{out,Timer}$ zu verbessern, muss die Kopplung der Timer-Schaltung mit dem T-Flipflop über einen Schmitt-Trigger erfolgen. Das Schaltsymbol eines Schmitt-Triggers ist in Bild 133 dargestellt.

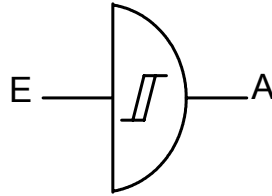


Bild 133: Schaltsymbol eines Schmitt-Triggers zur Erzeugung digitaler Signale mit hoher Flankensteilheit.

Ein Schmitt-Trigger besteht aus zwei Transistorschalterstufen, was zur Folge hat, dass am Ausgang digitale Signale in guter Qualität erzeugt werden. Die Ausgangsspannung der Timer-Schaltung kann somit entsprechend für das T-Flipflop vorbereitet werden. Umgesetzt wird dies im vorliegenden Fall mit den IC „CD4093“, der den Anforderungen entsprechende Eigenschaften hat, wie den Datenblättern entnommen werden kann. Wenn nun der Schaltungsvorgang der Zelle gestartet wird, befindet sich das T-Flipflop im Grundzustand, d.h. der Ausgang A_2 ist auf 1. Dies gilt so lange, bis der Taktimpuls der Timerschaltung das Flipflop schaltet. Dies geschieht durch die Ansteuerung eines weiteren Transistors mit dem Ausgang A_2 des T-Flipflops, der entweder nur die Verbindung des angeschlossenen EC-Moduls mit der Regelungsschaltung mittels eines Relais unterbricht oder die gesamte Versorgungsspannung der Schaltung und somit den Ansteuervorgang beendet. Dies wird durch die Unterbrechung einer Selbsthaltung, welche aus einem Relais und einem Transistor umgesetzt werden kann und welche die Aufgabe hat, die Schaltung mit Spannung zu versorgen, bewirkt.

Eine derartige Schaltung bietet die Möglichkeit durch das Betätigen eines Knopfes einen Ladevorgang eines angeschlossenen EC-Moduls bis zum Erfüllen des Abschaltkriteriums durchzuführen und anschließend abzuschalten. Allerdings kann nicht zwischen dem Färbe- und dem Entfärbevorgang unterschieden werden. Das erfordert erneut eine Erweiterung der Steuerschaltung durch eine Speicherfunktion mittels eines Registerbausteins.

Um der Schaltung eine Speicherfunktion hinzuzufügen, welche es erst ermöglicht, ein angeschlossenes elektrochromes Modul nach der Einfärbung wieder zu entfärben, ist ein weiteres T-Flipflop notwendig. Die Ansteuerung des Takteingangs C des zweiten T-Flipflops muss dabei ebenfalls durch den gleichen Schmitt-Trigger erfolgen wie die Ansteuerung des ersten Flipflops. Durch die Ansteuerung eines Relais mit dem zweiten Flipflop, welches ein Umpolen der Anschlüsse des EC-Moduls bewirkt, kann nun die Zelle beim nächsten Drücken des Tasters in umgekehrter Polung angesteuert werden. Beim Abschalten des Ladevorgangs durch das erste Flipflop, darf im jetzigen Fall allerdings die Spannungsversorgung des zweiten Flipflops nicht durch die Selbsthaltung unterbrochen werden. Der Zustand des zweiten T-Flipflops bleibt bei Aufrechterhaltung der Versorgungsspannung dieses Teils der Schaltung erhalten. Dadurch ist eine Speicherung des momentanen Färbezustandes der

angeschlossenen EC-Zelle möglich. Die Steuerschaltung ermöglicht somit das Färben und Entfärben einer angeschlossenen EC-Zelle (Betriebs-Modus).

Da für Demonstrationszwecke der Durchlauf eines kompletten Zyklus gefordert wird, soll nach Beenden des Färbevorgangs direkt die Entfärbung der Module beginnen und danach abgeschaltet werden (Demo-Modus). In der bereits vorgestellten Steuerung kann dies durch wenige Änderungen umgesetzt werden. Die Ansteuerung des Takteingangs C des zweiten T-Flipflops muss dabei mit dem Ausgang des ersten T-Flipflops derart verbunden werden, dass das zweite Flipflop immer dann, wenn das erste am Ausgang eine Flanke ausgibt, schaltet. Hierfür ist eine Kopplung der beiden Flipflops mittels eines weiteren Schmitt-Triggers notwendig. Das erste T-Flipflop muss nun das „Umpol-Relais“ steuern, welches die Zellenspannung an die EC-Zellen ausgibt, und das zweite muss die Selbsthaltung öffnen. Die Versorgungsspannung kann hier ohne weiteres für die gesamte Schaltung nach Beenden des Färbezyklus durch das Öffnen der Selbsthaltung abgetrennt werden. Durch die Ansteuerung des zweiten Flipflops über den Ausgang des ersten mit einem weiteren Schmitt-Trigger, wird das Abschalten der Versorgungsspannung erst dann bewirkt, wenn das erste T-Flipflop eine positive Flanke ausgibt. Durch diese Verschaltung der beiden Flipflops wird also eine Frequenzhalbierung bewirkt. Das Öffnen der Selbsthaltung, welche die Versorgungsspannung an die Schaltung liefert, erfolgt erst nachdem das Abschaltkriterium zum zweiten Mal erfüllt wurde. Da das erste Flipflop die Umpolung des momentanen Ansteuervorgangs bewirkt, sobald das Abschaltkriterium zum ersten Mal erfüllt wurde, wird somit ein angeschlossenes EC-Modul erst eingefärbt und anschließend entfärbt, bevor das zweite Flipflop durch das erneute Erfüllen des Abschaltkriteriums den Zyklus beendet. Dadurch ist die zweite Anforderung an das Steuergerätes umgesetzt worden.

Die dritte Funktion, die durch das Steuergerät für die Herstellung der EC-Module haben sollte, ist der automatische Einschwingvorgang (Einschwing-Modus). Dies erfordert eine Endlosschleife des eben beschriebenen Vorgangs bei der Steuerung eines Demo-Zyklus, die durch eine geringfügige Änderung des Steuergerätes eingeführt werden kann. Eine Überbrückung der Selbsthaltung am Eingang der Steuerschaltung bewirkt, dass das erste Flipflop bei jedem Erfüllen des Abschaltkriteriums den Ladevorgang umpolt. Dies gilt sowohl beim Umschalten vom Färbe- auf den Entfärbevorgang als auch umgekehrt. Das angeschlossene EC-Modul durchläuft dann beliebig viele Ladezyklen. Ein angeschlossenes EC-Modul kann auf diese Weise automatisch und mit geringst möglichem Zeitaufwand, durch die Nutzung des Anschaltkriteriums eingeschwingen werden. Der Schaltplan zu dieser Steuerschaltung ist in Bild 134 dargestellt.

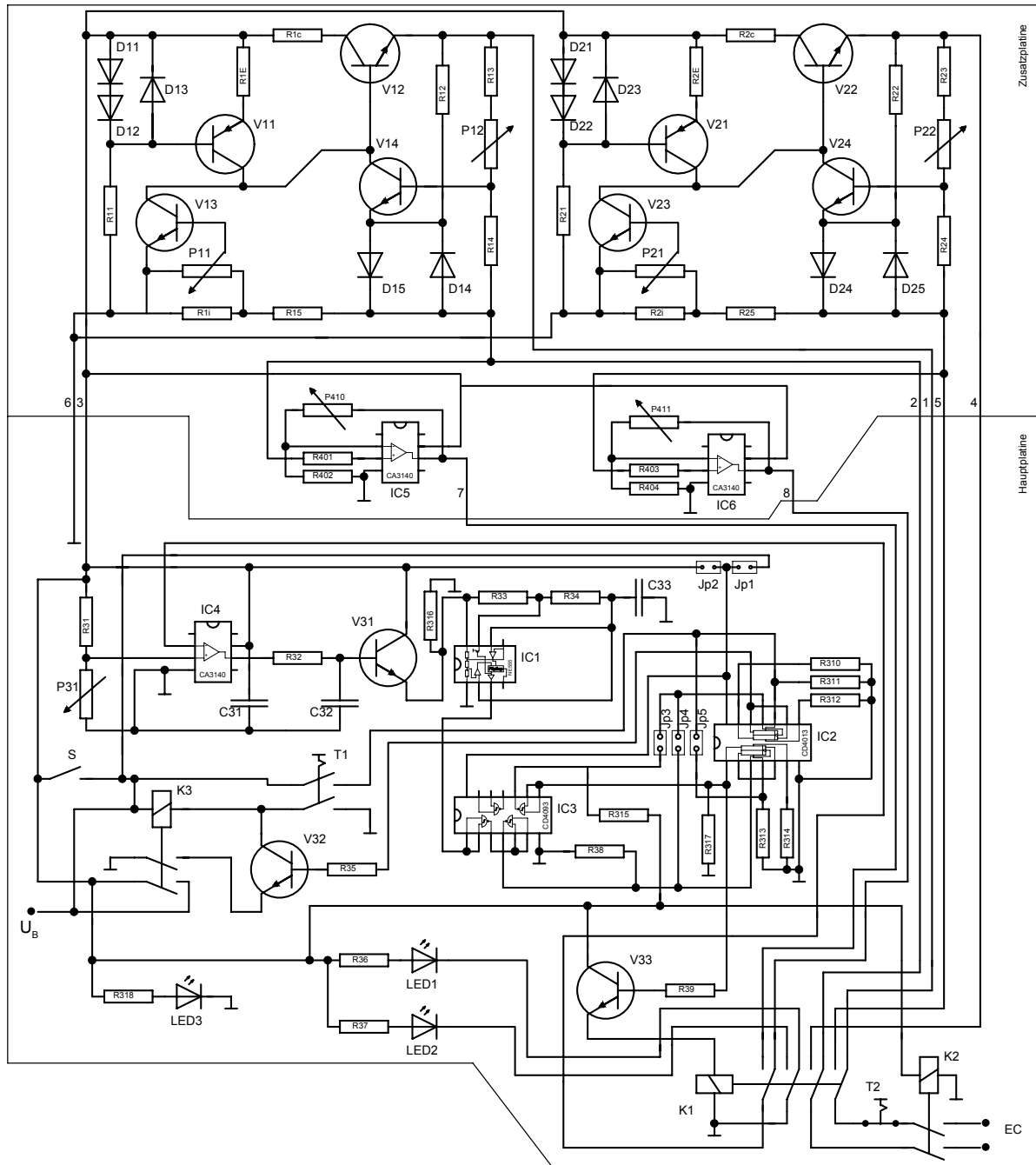


Bild 134: Schaltplan eines Steuergerätes für elektrochrome Module, das unter Berücksichtigung des erarbeiteten Ladekonzeptes arbeitet. Die Inbetriebnahme der Steuerschaltung ist in Anhang C der Arbeit (S. 237) detailliert beschrieben.

Tabelle 11: Bestückungstabelle für die Schaltung aus Bild 134

R31 = 50 k Ω	R315 = 90 k Ω	K1 = 12V-Relais (4 x um)
R32 = 5,9 k Ω	R316 = 50 k Ω	K2 = 12V-Relais (2 x um)
R33 = 30 k Ω	R317 = 50 k Ω	K3 = 12V-Relais (2 x um)
R34 = 30 k Ω	R318 = 515 Ω	LED 1: rote LED
R35 = 12 k Ω	P31 = 50 k Ω	LED 2: grüne LED
R36 = 515 Ω	Dxx= 1N4148	LED 3 : Blink-LED
R37 = 515 Ω	C31 = 47 μ F	R401 = 586 Ω
R38 = 50 k Ω	C32 = 47 μ F	R402 = 590 Ω
R39 = 12 k Ω	C33 = 10 μ F	R403 = 586 Ω
R310 = 90 k Ω	V31 = BC 547	R404 = 590 Ω
R311 = 90 k Ω	V32 = BC 547	P410 = 100 k Ω
R312 = 90 k Ω	V33 = BC 547	P411 = 100 k Ω
R313 = 90 k Ω		
R314 = 90 k Ω		

Der Schaltplan in Bild 134 zeigt im oberen Teil die Regelungsschaltungen für den Färbe- und Entfärbevorgang gemäß Bild 117. Die Spannung zur Kontrolle des Ladestromes wird für den jeweiligen Ladevorgang über eine Verstärkerstufe (IC5 bzw. IC6) auf den Eingang des Komparators (IC4) gegeben. Bei Erreichen der Abschaltbedingung wird über den Transistor V31 die Timer-Schaltung (IC1) angesteuert. Diese erzeugt ein Signal, welches durch Schmitt-Trigger (IC3) auf den Register-Baustein (IC2) weitergegeben wird. Der Registerbaustein besteht aus zwei T-Flipflops die in der beschriebenen Weise miteinander verschaltet sind um die drei Funktionen des Steuergerätes zu ermöglichen. Durch den Registerbaustein wird einerseits das Umschalten zwischen Färbe- und Entfärbevorgang durch Ansteuerung von Relais K1 bewirkt. Andererseits wird über die Ansteuerung von Transistor V32 die Stromversorgung der Schaltung gesteuert. Dadurch kann je nach Eingestelltem Modus der Steuervorgang abgeschlossen werden.

Für die Nutzung der drei beschriebenen Funktionen des Steuergerätes sind Brückensteckplätze auf der Schaltung vorgesehen (Jp1 bis JP5). Durch das Schließen oder Öffnen dieser Brücken (sog. Jumper) kann der entsprechende Anwendermodus eingestellt werden.

Jumper-Positionen:

Für die den Demo-Modus und den Betriebs-Modus muss der Taster T1 in Bild 134 gedrückt werden. Die fünf Jumper JP1 bis JP5 müssen gemäß der folgenden Tabelle gesetzt werden:

Tabelle 12: Jumpersetzliste für die Steuerschaltung aus Bild 134

	Demo-Modus	Betriebs-Modus
Jp1	offen	gesetzt
Jp2	gesetzt	offen
Jp3	gesetzt	offen
Jp4	offen	gesetzt
Jp5	gesetzt	offen

Demo-Modus: Die EC-Zelle wird durch drücken von Taster T1 einmal ge- und dann wieder entfärbt, wenn der Schalter S geöffnet ist und der Taster T gedrückt wird. Danach schaltet die Schaltung ab.

Betriebs-Modus: Die EC-Zelle kann durch Drücken des Tasters T1 entweder gefärbt oder entfärbt werden. Danach schaltet das Gerät automatisch ab. Je nach momentanem Zustand der Zelle wird durch einmaliges Drücken des Tasters zunächst der momentane Färbezustand aufgefrischt. Soll die Zelle umgeschaltet werden, muss der Taster zweimal betätigt werden.

Einschwing-Modus: Die EC-Zelle wird im Endlosbetrieb immer ge- und wieder entfärbt, solange der Schalter S geschlossen ist.

Durch Drücken des Tasters T2 kann der momentane Ladevorgang bei allen drei Modi jeder Zeit unterbrochen werden. Je nach eingestelltem Modus wird dann entweder ab- oder umgeschaltet.

Der eingezeichnete Schalter S in Bild 134 ermöglicht das Starten des Einschwingvorgangs. Die Zellen schalten so lange, wie der Schalter S geschlossen ist. Die Umstellung zwischen den drei Modi der Schaltung erfolgt über die Jumperpositionierungen und den Schalter S. Weiterhin ist in der Schaltung die Spannung $U_{R_6}(t)$, welche in der Regelungsschaltung abgegriffen wird, durch eine Verstärkerstufe erhöht worden, bevor sie auf den Komparator gegeben wird. Dies ermöglicht die Einstellung kleinerer Faktoren a_{AK} beim Umschaltkriterium, was gerade bei kleinen Testzellen sehr nützlich ist. In der Steuerschaltung ist auch die Vorgabe unterschiedlicher Werte für Strombegrenzung $I_{EC,max}$, maximale Steuerspannung $U_{EC,max}$, sowie unterschiedlicher Faktoren beim Abschaltkriterium für den Färbe- und den Entfärbvorgang berücksichtigt worden. Das Relais K1 sorgt nicht nur für das einfache Umpolen der Zelle, sondern für den Kontakt mit einer zweiten Regelungsschaltung, die speziell für die Ansteuerung des Entfärbvorgangs dimensioniert werden kann.

Für die Umsetzung dieser Steuerschaltung wurden entsprechende Platinen-Layouts erarbeitet. Diese befinden sich im Anhang B der Arbeit. Dadurch wird eine Herstellung der Steuergeräte in entsprechender Stückzahl erst möglich. Bild 135 und Bild 136 zeigen zwei der hergestellten Platinen, die zusammen das EC-Steuergerät bilden.

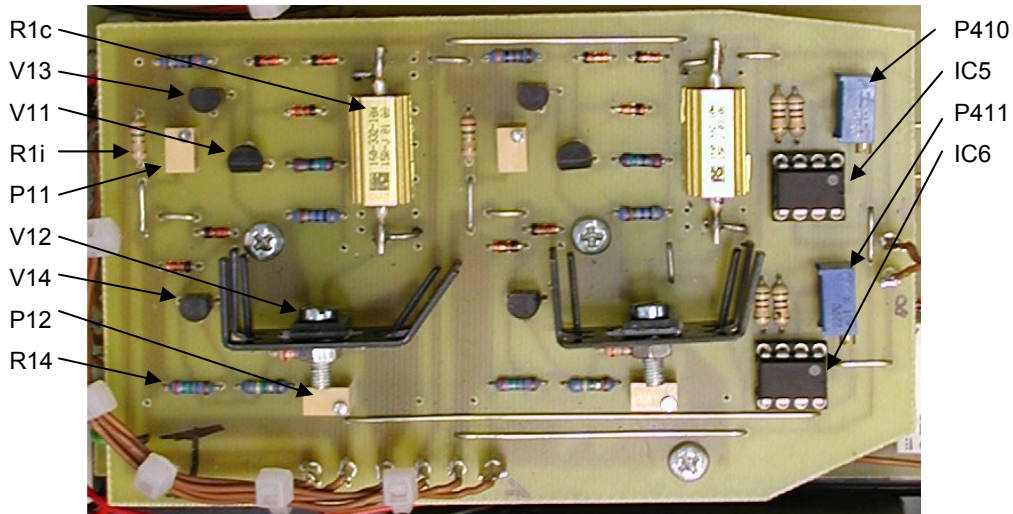


Bild 135: Zusatzplatine für das EC-Steuergerät. Wichtige elektronischen Bauelemente sind zur besseren Übersicht im Bild benannt.

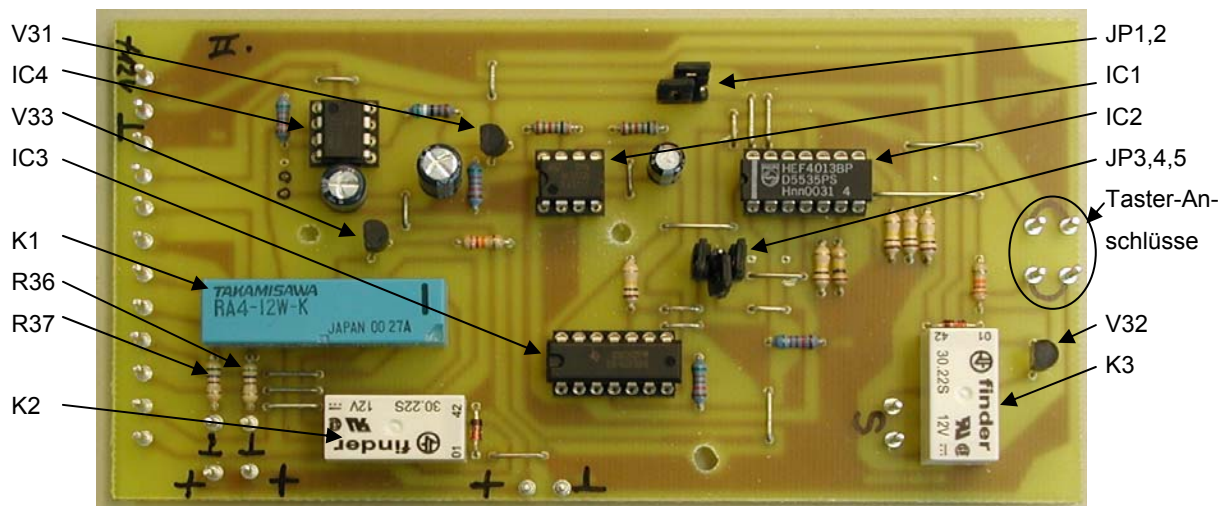


Bild 136: Hauptplatine für das EC-Steuergerät. Wichtige elektronische Bauteile sind bezeichnet.

Auf der Zusatzplatine in Bild 135 findet die Stromregelung und die Spannungsstabilisierung für die EC-Module statt. Die Hauptplatine (Bild 136) ist bestückt mit den elektronischen Bau-

elementen für die digitale Steuerung des Gerätes. Am linken Rand der Hauptplatine sind sowohl die Anschlüsse der Versorgungsspannung als auch die Anschlüsse des EC-Moduls sowie die Kontakte für die Zusatzplatine durch 12 Lötnägel realisiert worden. Weiterhin sind auf diese Weise die Anschlüsse für die Bedienelemente ausgeführt worden. Die beiden LEDs 1 und 2 in Bild 134 dienen zur Anzeige des momentanen Steuerzustandes, während die dritte LED anzeigt, ob das Steuergerät arbeitet. Der Taster T1 startet den jeweiligen Vorgang, je nach dem welche Jumperposition gesetzt ist. Mit dem Potentiometer P31 kann die Sollspannung U_{soll} des Komparators vorgeben werden, während die Potentiometer P410 und P411 die Verstärkungsfaktoren für die Spannung vorgeben, die durch den momentanen Zellenstrom verursacht wird ($U_{P11}(t)$ bzw. $U_{P21}(t)$). Mit den Potentiometern P11 und P12, bzw. P21 und P22 kann die Strombegrenzung $I_{\text{EC,min}}$ und die maximale Zellenspannung $U_{\text{EC,max}}$ in gewohnter Weise eingestellt werden.

Die gestrichelt eingezeichneten Linien im Schaltplan Bild 134 stellen die Trennung der beiden Teilplatinen dar. Es sind 8 elektrische Verbindungen zwischen den beiden Platinen erforderlich, die im Schaltplan eingezeichnet sind. Auf der Hauptplatine sind weiterhin die Anschlüsse für die Leuchtdioden sowie für die Spannungsversorgung, welche als stabilisierte Eingangsspannung von +12 V zur Verfügung stehen muss, zu finden. Das vorgestellte Steuergerät bietet die Möglichkeit, mittels eines einzigen Steuertasters T1 die Scheiben für Demozyklen bzw. für den einfachen Betrieb zum Färben oder Entfärben des Moduls einzustellen. Eine alternative Schaltung, welche durch einige Veränderungen am Schaltplan das Färben und Entfärben der Scheiben mittels zweier Steuertaster ermöglicht, ist im Anhang D der Arbeit (**Anhang D:** , S. 239) zu finden. Diese kann ebenso wie das vorgestellte Steuergerät unter Verwendung der entworfenen Platinen realisiert werden, was die Praktikabilität für die Anwendung enorm erleichtert.

Durch das beschriebene Steuergerät ist es nun möglich, elektrochrome Zellen mit einem veränderten Ladekonzept anzusteuern. Die Schaltung in Bild 134 ist für eine Ansteuerung mit einem ungepulsten, strombegrenzten Ladeverfahren, welches getrennte Maximalströme und Maximalspannungen, sowie unterschiedliche Abschaltkriterien zulässt, ausgelegt. Eine gepulste Beladung der Zellen, wie sie in Kapitel 5.2.1.6 vorgestellt wurde, ist durch den Austausch der entsprechenden Teilschaltungen ebenfalls möglich. Die Anwendung des Steuergerätes aus Bild 134 ist Gegenstand der Untersuchungen im nächsten Kapitel.

5.2.1.7.5 Auswirkungen des veränderten Ladekonzeptes

Die Verwendung der strombegrenzten Ladetechnik ohne weitere Zusätze bildet bekanntlich die Grundlage vieler Ladekonzepte. Im Folgenden soll daher zunächst die Auswirkung dieses Ladekonzeptes, von dem man sich aufgrund der Erfolge im Bereich der elektrischen Akkumulatoren eine deutliche Verbesserung der bestehenden Situation verspricht, untersucht werden. Das neu entwickelte Steuergerät zur Anwendung des veränderten

Ladekonzeptes auf die EC-Module wurde für die folgenden Messungen im Endlosbetrieb (Einschwing-Modus) eingesetzt. D.h. elektrochrome Zellen, die an das Gerät angeschlossen werden, sollen so viele Zyklen durchlaufen wie möglich. Zeitgleich zur Ansteuerung von zwei Testzellen ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) mit dem veränderten Ladekonzept wurden zwei baugleiche Testzellen potentiostatisch geschaltet werden. Dazu wurde zum Umschalt-Relais „K1“ in der Schaltung in Bild 134 ein zweites Relais parallel angeschlossen. Dieses hat die Aufgabe, angeschlossene Testzellen mit einer potentiostatischen Ansteuerung zu verbinden und immer, wenn das Abschaltkriterium für die galvanostatisch angesteuerten Zellen erfüllt ist auch die potentiostatisch angesteuerten Zellen umzupolen. Da die potentiostatisch angesteuerten Zellen mit den galvanostatisch angesteuerten Zellen baugleich sind, kann davon ausgegangen werden, dass der jeweilige Ladevorgang dann für alle Zellen abgeschlossen ist. Um dies zu untersuchen wurde der Ladestrom für einen kompletten Zyklus bei einer der Strombegrenzt geschalteten und einer per potentiostatisch geschalteten Zellen gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Bild 137 zu sehen.

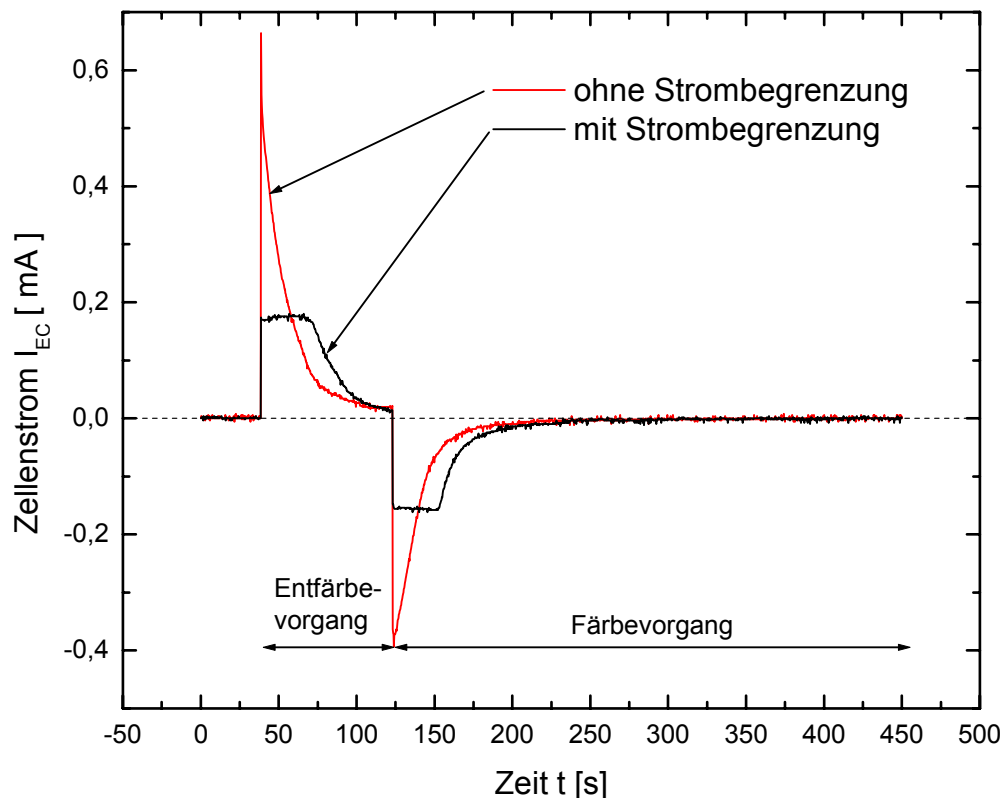


Bild 137: Stromverläufe während eines Schaltzyklus bei potentiostatischer und galvanostatischer Ansteuerung.

Wie in Bild 137 zu sehen ist, lagen die verwendeten Maximalströme $I_{EC,max}$ für den Färb- bzw. Entfärbvorgang bei galvanostatischer Ansteuerung jeweils bei ca. 16 mA. Wie aus den

Messungen hervorgeht, ist der Ladestrom sowohl bei strombegrenzter als auch bei potentiostatischer Ansteuerung nach Ablauf des eingezeichneten Zeitraums für den jeweiligen Färbeprozess so weit gesunken, dass der Vorgang jeweils als abgeschlossen betrachtet werden kann. Da das Färben der Zellen deutlich länger dauert als das Entfärben (vgl. Bild 93 und Bild 94) musste dies auch bei der Ansteuerung der Testzellen berücksichtigt werden. Die jeweiligen Abschalt- bzw. Umschaltkriterien wurden daher entsprechend vorgegeben, wodurch die Ladevorgänge bei jedem Schaltvorgang immer vollständig abgeschlossen wurden. Dies wird an den unterschiedlichen Zeiten für den Färbe- und den Entfärbevorgang aus Bild 137 deutlich. Während der Maximalstrom bei den galvanostatisch angesteuerten Zellen durch die Strombegrenzung für den Färbe- und den Entfärbevorgang gleich (16 mA) war, wurde die Maximalspannungen $U_{ECmax}^{färben}$ bzw. $U_{ECmax}^{entfärben}$ dagegen unterschiedlich vorgegeben. Beim Färbevorgang erreicht die Spannung den Wert 2,1 V, wogegen der Maximalwert für den Entfärbevorgang mit 1,7 V geringer vorgegeben wurde, da für den Entfärbevorgang eine geringere Spannung ausreichend ist, was auch durch die trotzdem schnelleren Entfärbezeiten deutlich wird.

Die beschriebene Art der Ansteuerung, durch gleichzeitiges Umschalten der Ladevorgänge für alle Testzellen, gewährleistet, dass die Zahl der durchlaufenen Schaltzyklen für alle angeschlossenen Zellen zu jedem Zeitpunkt die gleiche ist. Man hat dadurch die Möglichkeit, die Auswirkungen der unterschiedlichen Ansteuerarten zu vergleichen. Zu erwarten ist bei diesem Versuch, dass sich die Langlebigkeit der Zellen je nach Art der Ansteuerung unterscheidet. Durch Ansteuerung nach dem bisherigen, potentiostatischen Verfahren sollten die entsprechenden Testzellen früher als die galvanostatisch geschalteten Zellen zerstört werden. Nach Beenden des Einschwingvorganges konnte zunächst während des Färbens bzw. Entfärbens der Testzellen optisch kein Unterschied zwischen den verschieden angesteuerten Testzellen festgestellt werden. Um dies genauer zu untersuchen wurden nach etwa 2000 Zyklen Messungen der aufgenommenen Ladungsmenge durchgeführt. Da die Testzellen baugleich sind, ist hierbei trotz unterschiedlicher Ladekonzepte zu erwarten, dass die Kapazität der Zellen gleich sein sollte. Dies wird durch die Messungen, die in den folgenden Bild 138 zu sehen sind, bestätigt.

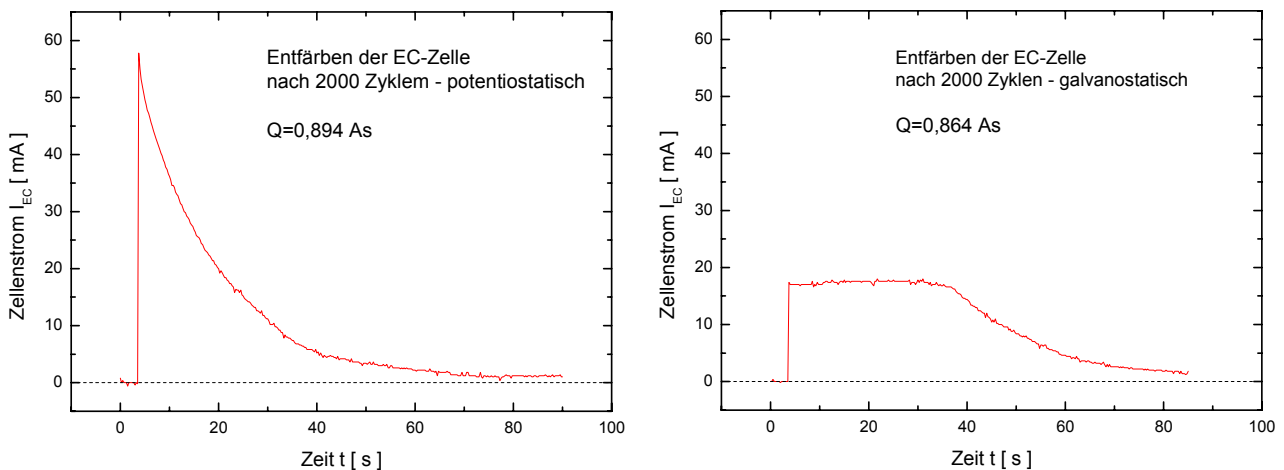


Bild 138: Stromverläufe einer EC-Zelle ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) während des Entfärbeporgangs bei potentiostatischer (l.) und galvanostatischer (r.) Ansteuerung nach 2000 Schaltzyklen.

Die Ladungsmenge, ergibt sich aus der Integration des Zellenstromes über die Zeit:

$$Q = \int I_{EC} dt$$

Sie ist in den beiden Fällen nach 2000 Schaltzyklen mit 0,894 As bzw. 0,864 As vergleichbar. Dies bedeutet, dass durch die unterschiedlichen Ladeverfahren zu diesem Zeitpunkt noch keine nennenswerten Unterschiede bei der Alteterung der Testzellen bewirkt wurden. Nach etwa 12000 Zyklen treten dagegen optisch die ersten Auffälligkeiten der Testzelle in den Vordergrund. Die Testzelle, welche potentiostatisch angesteuert wird, zeigt Delaminationserscheinungen. Die beiden folgenden Bild 139 und Bild 140 zeigen diese Auffälligkeit, welche bei den galvanostatisch angesteuerten Zellen nicht zu beobachten sind.



Bild 139: Testzellen bei potentiostatischer (links) und galvanostatischer (rechts) Ansteuerung im gefärbten Zustand nach 12000 Schaltzyklen.

Die rechte Testzelle in

Bild 139 zeigt zudem auch eine weniger ausgeprägte Einfärbung der elektrochromen Schicht im inneren Bereich. Auch dies zeigt den Einfluss der vorzeitigen Alterung der Zellen bei potentiostatischer Ladetechnik. Nach weiteren 7000 Schaltzyklen ist die Zerstörung der potentiostatisch angesteuerten Testzelle deutlich weiter vorangeschritten. Das Bild 140 zeigt die potentiostatisch angesteuerte Testzelle nach ca. 19000 Zyklen.

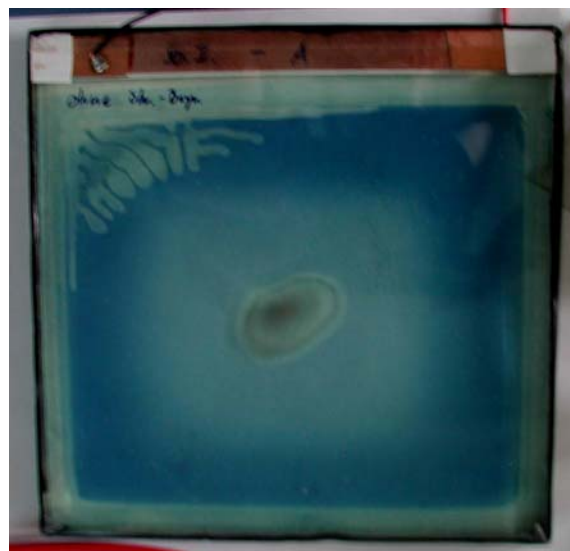


Bild 140: Potentiostatisch angesteuerte elektrochrome Zelle nach 19000 Zyklen. Deutlich sind die Beschädigungen an der Zelle zu erkennen die durch das gewählte Ansteuerungsverfahren entstanden sind.

Weitere 4400 Zyklen später, also nach 23400 Färbe- und Entfärbvorgängen, hat die EC-Zelle das Aussehen, welches in Bild 141 (links) dargestellt ist.

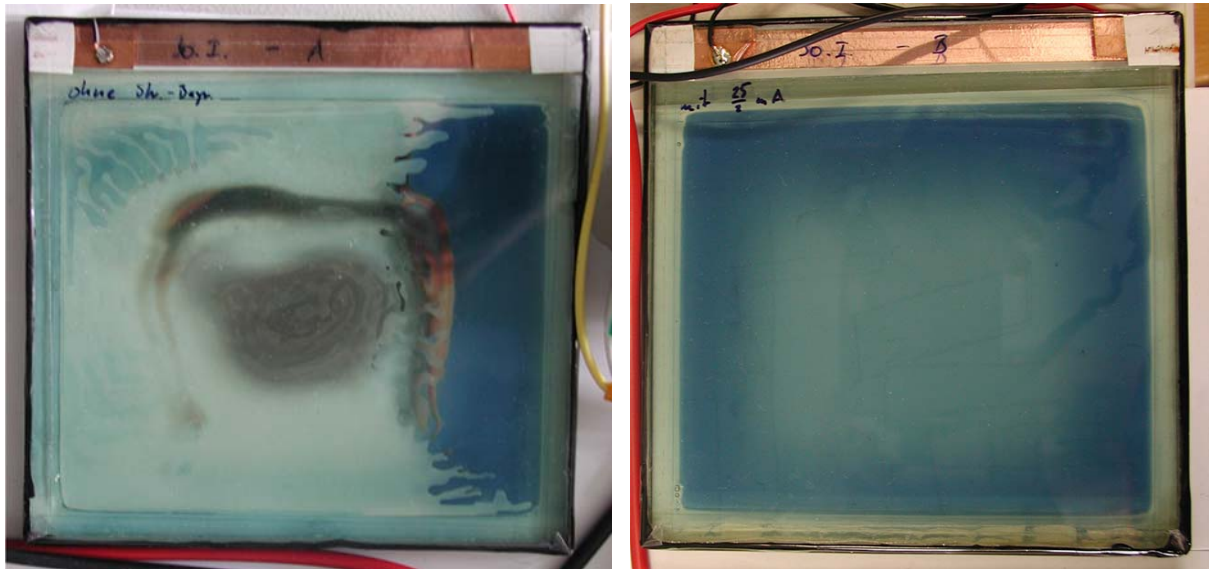


Bild 141: Testzellen nach 23400 Schaltzyklen. Im linken Bild ist die Testzelle gezeigt, welche potentiostatisch angesteuert wurde. Das rechte Bild zeigt die galvanostatisch angesteuerte Testzelle.

Sehr gut ist die fortschreitende Zerstörung der Zelle zu beobachten, während die galvanostatisch angesteuerte Zelle noch fast keine Anzeichen einer Zerstörung zeigt. Dies ist in Bild 141 (rechts) zu sehen. Auch hier hat die Ansteuerung erste Anzeichen der zahlreichen Schaltvorgänge hinterlassen, wie man an dem hellen Bereich in der Mitte der Zelle sehen kann, Allerdings sind noch keine Delaminationen zu sehen. Der Zustand ist daher etwa mit dem der potentiostatisch angesteuerten Zelle bei weniger als 12000 Zyklen vergleichbar, also bei etwa der Hälfte der Schaltzyklen. Auch bei der Ladungsaufnahme kann die Zerstörung der Zelle beobachtet werden. Bild 142 zeigt die Strom-Zeit-Diagramme, welche mit denen in

Bild 137 vergleichbar sind, aber nach 21000 Zyklen aufgenommen wurden.

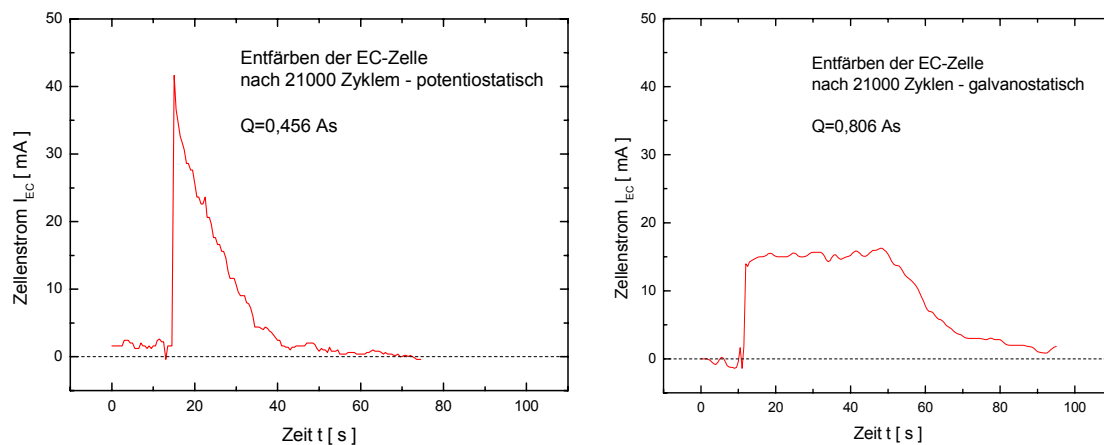


Bild 142: Stromverläufe während des Entfärbevorgangs bei potentiostatischer (l.) und galvanostatischer (r.) Ansteuerung nach 21000 Schaltzyklen.

Klar ist in Bild 142 zu sehen, dass die Ladungsaufnahme bei potentiostatischer Ansteuerung deutlich zurückgegangen ist. Dies gilt bereits vor der deutlichen Delamination, wie sie bei 23400 Schaltzyklen beobachtet werden konnte.

Da in der Zwischenzeit neue Beschichtungssole für elektrochrome Zellen hergestellt wurden, die eine schnellere Kinetik in den Schichten zeigten, wurde der Versuch auch mit diesen Zellen wiederholt. Es wurden drei Zellen strombegrenzt ($I_{ECmax} = 12 \text{ mA}$) und drei potentiostatisch angesteuert bei vergleichbaren Einstellungen wie beim ersten Test. Das folgende Bild 142 zeigt je eine Testzelle nach etwa 1000 Schaltzyklen, sowie nach 12000 Schaltzyklen. Die jeweils rechte Testzelle wurde potentiostatisch, die linke galvanostatisch angesteuert.

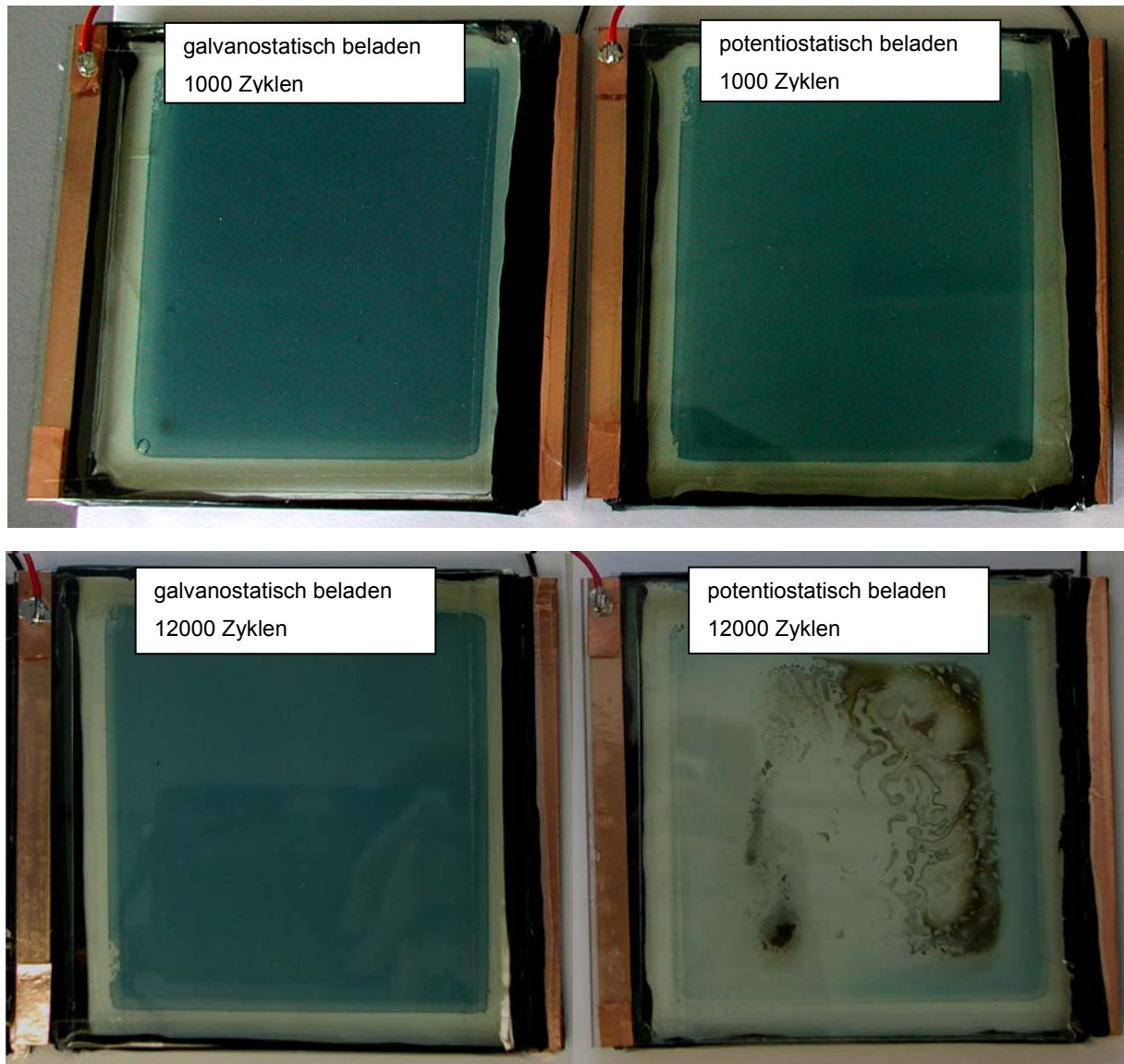


Bild 143: Testzellen nach 1000 (o.) und nach 12000 (u.) Schaltzyklen bei Verwendung unterschiedlicher Ladekonzepte. Links wurde galvanostatisch und rechts potentiostatisch geschaltet.

Bei den Zellen mit 1000 Schaltzyklen in Bild 143 ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Nach 12000 Schaltzyklen ist die potentiostatisch geschaltete Zelle vollkommen zerstört, wogegen die galvanostatisch geschaltete Zelle noch keine Beschädigung zeigt. Erst nach insgesamt 22500 Zyklen zeigten auch die strombegrenzt beladenen Zellen Alterungserscheinungen die im folgenden Bild dargestellt sind.

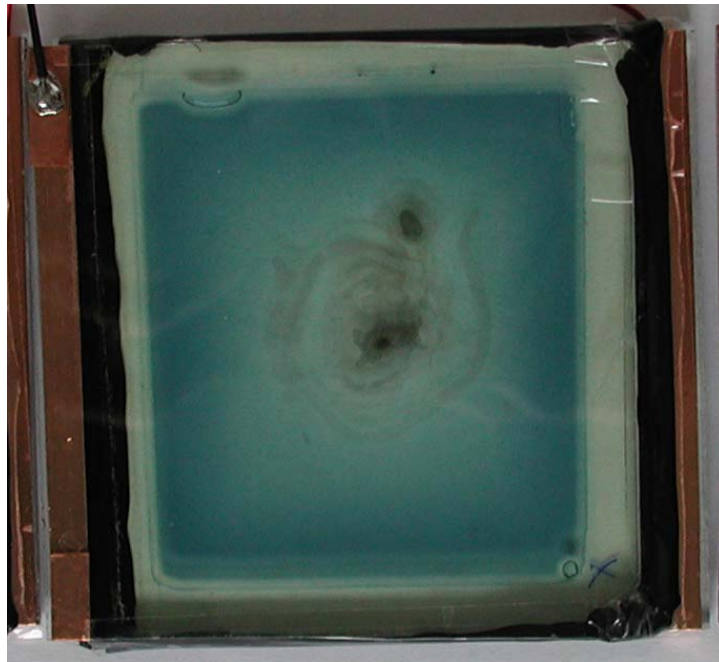


Bild 144: Testzelle bei strombegrenzter Ladetechnik nach 22500 Zyklen.

Auch hier sind schließlich deutlich Beschädigungen der Schichten zu erkennen. Jedoch sind diese Alterungserscheinungen erst nach etwa der doppelten Anzahl von Zyklen zu beobachten. Dies bestätigt etwa die Ergebnisse des zuvor durchgeführten Langzeittests. Dass die strombegrenzt angesteuerte Zelle des zweiten Langzeittests etwas früher zerstört wurde hat seinen Grund sicherlich in der höheren Schaltkinetik, bedingt durch die Verwendung der neu hergestellten Beschichtungssole.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Anwendung des veränderten Ladekonzeptes bei den Testzellen deutlich auf die Lebensdauer der Zellen auswirkt. Eine Verdopplung ist durch die galvanostatische Lademethode durchaus möglich. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet können bei Verwendung veränderter Parameter für die Färbespannung bzw. den Maximalstrom der Zellen evtl. noch bessere Ergebnisse liefern. Hierfür sind weitere Langzeittests notwendig, um die Optimierung der Ladeparameter weiter zu verfeinern.

Mit diesen Voraussetzungen, welche nun allgemein die Ansteuerung elektrochromer Module erlauben, kann nun über die Ansteuerung elektrochromer Displays nachgedacht werden. Die hierfür notwendigen Weiterentwicklungen sollen im nächsten Kapitel 5.2.2 beschrieben werden.

5.2.2 Ansteuerung elektrochromer Anzeigevorrichtungen

5.2.2.1 Ansteuerung elektrochromer Festanzeigen

Die elektrochrome Festanzeige, deren Herstellung in Kapitel 5.1.5 bzw. 5.1.8.1 beschrieben wurde, kann mit dem geringsten steuertechnischen Aufwand betrieben werden. Ein derartiges Display hat ebenso wie elektrochrome Fenster, je nur einen Anschluß für jede der beiden Elektrodenschichten, daher kann das Steuergerät, welches im letzten Abschnitt vorgestellt wurde, für die Ansteuerung verwendet werden.

Bei elektrochromen Segmentanzeigen (vgl. Kapitel 5.1.8.2) verhält sich dies dagegen etwas anders. Dies soll im nächsten Kapitel 5.2.2.2 gezeigt werden.

5.2.2.2 Ansteuerung elektrochromer Segmentanzeigen.

Die Herstellung einer elektrochromen Segmentanzeige wurde in Kapitel 5.1.8.1 ausführlich beschrieben. Durch die Strukturierung der leitfähigen FTO-Schicht der Zelle ist eine Vielzahl von Teilbereichen entstanden, welche einzeln angesteuert werden. Durch den Memory-Effekt der EC-Anzeige ist es nach der Ansteuerung möglich, die Energieversorgung der Steuerschaltung abzutrennen, und man erhält dadurch eine sehr kostengünstige Methode, Informationen über einen längeren Zeitraum darzustellen. Da die EC-Displays in sehr unterschiedlichen Größen hergestellt werden können, erschließt sich dadurch ein Markt, der in dieser Form durch keine andere Anzeigevorrichtung in gleicher Qualität bzw. Wirtschaftlichkeit bedient werden kann.

Aus den zwei Anschlüssen, die eine elektrochrome Festanzeige oder ein EC-Fenster hat, sind durch die Strukturierung des Funktionsschichten im Beispiel der 7-Segmentanzeige aus Bild 71 (S. 112) acht Anschlüsse für die Ansteuerung der einzelnen WO_3 -Segmente (und der Punkt) und ein Anschluss für die unstrukturierte Arbeitselektrode geworden. Bei einer zusätzlichen Strukturierung der Gegenelektrode kämen noch weitere Anschlüsse hinzu, worauf im gezeigten Beispiel verzichtet wurde. Aus den so entstandenen neun Anschlüssen der 7-Sement-EC-Anzeige können sich bei mehrstelligen Anzeigevorrichtungen schnell das zehnfache ergeben. Bei einer solchen Vielzahl von möglichen Ansteuerkombinationen einzelner Segmente, zur Darstellung von Informationen ist es unumgänglich, eine automatisierte Steuerschaltung zum Betrieb des Displays zu verwenden. Für eine derartige Steuerung bietet es sich zur Vereinfachung der Handhabung des Displays an, ein computergesteuertes Steuergerät für das EC-Display zu entwerfen. Dadurch werden mittels einfacher Steuerprogramme die Funktionen des Displays für den Anwender leicht zugänglich.

Zunächst muss dafür das Steuergerät entwickelt werden. Als erstes muss dabei eine Verbindung mit einem Computer hergestellt werden. Dies kann auf unterschiedliche Weise ge-

schehen. Am geeignetsten ist im vorliegenden Fall eine Verwendung der parallelen Schnittstelle des PC's. Über diese Schnittstelle soll ein Steuergerät für das EC-Display programmiert werden, dass eine Ansteuerung einer beliebigen Anzahl von Segmenten des EC-Displays unter Verwendung des Ladekonzeptes für elektrochrome Module ermöglicht.

Die parallele Schnittstelle des Computers verfügt über 25 Leitungen, die in Tabelle 13 aufgelistet sind.

Tabelle 13: Leitungen der parallelen Schnittstelle des PCs. (-X , d.h. negative Logik)

Computer Pin	Leitungs-Name
1	-STROBE
2	D0
3	D1
4	D2
5	D3
6	D4
7	D5
8	D6
9	D7
10	-ACK
11	-BUSY
12	PE
13	SLCT
14	-AUTO FEED
15	-ERROR
16	-INIT
17	SLCT IN
18-25	GND

Die parallele Schnittstelle weist ein einheitliches Register-Interface auf, welches aus drei Ports besteht. Für die vorgesehene Ansteuerung des EC-Displays ist das erste Register von zentraler Bedeutung. Es besteht aus den acht Datenbits, die an die Leitungen D0 bis D7 angelegt werden. Das gesamte Register ist „Write-Only“, d.h. die Signale der Leitungen werden ausschließlich vom PC ausgegeben. Es ist also keine Rückkopplung des Steuergerätes möglich, da diese Leitungen nicht vom PC „ausgelesen“ werden können. Weiterhin haftet den Datenleitungen im ersten Register keine negative Logik an (-X), wie der Tabelle entnommen werden kann, d.h. die Standardvorgabe dieser Leitungen ist auf Low-Potential (also 0 in digitaler Schreibweise). Leitungen die eine negative Logik aufweisen haben eine Standardvorgabe von 1 (High-Potential). Erst wenn eine bestimmte Bedingung erfüllt ist, dann schaltet diese Leitung um auf 0, also denn Wert, der vom Standard abweicht. Das erste Register nimmt die 8 Datenbits auf, legt sie auf die Datenleitungen und transferiert sie dadurch zum Steuergerät. Man hat somit acht Steuerleitungen, welche durch ein geeignetes

Computerprogramm unabhängig voneinander gesetzt oder nicht gesetzt werden können. Diese Eigenschaft soll nun genutzt werden, um mit dem noch zu entwickelnden EC-Steuergerät das EC-Display zu bedienen.

5.2.2.2.1 Das computergesteuerte EC-Steuergerät

Dem EC-Steuergerät, welches mit einem PC betrieben wird, soll das galvanostatische Ladekonzept zugrunde liegen. Die Ansteuerung jedes Segments soll unter den beschriebenen Bedingungen für Maximalstrom und Spannung erfolgen. Mittels der Datenleitungen soll nun der Färbe- und Entfärbvorgang eines jeden Segments ermöglicht werden. Eine wichtige Voraussetzung für den Anschluss anderer, umfangreicherer Segmentanzeigen (z.B. mehrstellig) ist weiterhin, dass die Segmentzahl auch größer als die Anzahl der zur Verfügung stehenden Datenleitungen sein darf. Im Falle der 7-Segmentanzeige wäre eine direkte Steuerung des Displays, also der einzelnen Segmente der Anzeige, auch über eine direkte Zuordnung der einzelnen Datenleitungen möglich, allerdings wäre die maximale Anzahl von nur acht Segmenten einer solchen Steuerung zu wenig für die weitere Entwicklung. Aus diesem Grund wird ein Steuergerät entworfen, welches keine Einschränkungen bezüglich der Segmentanzahl des EC-Displays vorgibt. Hier bietet sich die Verwendung eines digitalen Schieberegisters an, das über die Datenleitungen der parallelen Schnittstelle des PC's angesteuert und programmiert werden kann. Das zu verwendende Schieberegister soll zur Verknüpfung mit einem folgenden Schieberegister gleicher Bauart geeignet sein, also einen Eingang und einen Ausgang der Steuerleitung („Strobeleitung“) haben. Als Schieberegister wurde der IC „TPIC 6595“ von Texas Instruments ausgewählt [186]. Dadurch erhält man die Möglichkeit, beliebig viele solcher Schieberegister aneinanderzureihen und entsprechend der Anzahl der zu steuernden EC-Segmente die Schaltung bei Bedarf zu erweitern, bzw. anzupassen. Die Ausgänge des Schieberegisters werden nach dem Programmieren durch eine dafür konzipierte Steuerleitung freigegeben. Für das EC-Steuergerät ist ein Registerbaustein zu wählen, dessen Ausgänge für hohe Ausgangsströme ausgelegt sind. Dadurch können nachgeschaltete Transistoren eingespart werden, was die Komplexität der Steuerschaltung stark reduziert und den Aufwand beim Aufbau des Steuergerätes verringert.

Das Prinzip der Steuerschaltung lässt sich auf eine Grundformel zusammenfassen. Zunächst darf für die Steuerleitungen, die von der parallelen Schnittstelle des PC's kommen, ein maximaler Strom nicht überschritten werden, da es sich um Steuerleitungen handelt, die nicht für hohe Ausgangsleistungen geeignet sind. Dies wird durch die Ansteuerung jeweils eines Optokopplers gewährleistet. Die Ausgänge der Optokoppler können nun beispielsweise für die Programmierung des Schieberegisterbausteins verwendet werden. Dafür sind drei der acht Datenleitungen (D0 bis D7) nötig. Mit diesen drei Datenleitungen können beliebig viele Registerbausteine programmiert werden, um entsprechend viele Segmente einer EC-Segmentanzeige anzusteuern. Weiterhin werden die Ausgänge der übrigen Optokoppler be-

nötigt, um ein Färbe- und ein Entfärbe-Relais anzusteuern. Diese geben vor, ob die Segmente, die ge- oder entfärbt werden sollen, angesteuert werden. Nach Beenden einer vom Steuerprogramm des PC vorgegebenen Zeit wird dann die Ansteuerung beendet. Weitere Relais können dazu dienen, die Anschlüsse des EC-Displays nach dem Ansteuervorgang galvanisch von der Steuerschaltung abzutrennen. Dies soll verhindern, dass sich durch evtl. Kriechströme die Segmente der Anzeige unkontrolliert entfärben. Dadurch wird gewährleistet, dass der Memory-Effekt der Anzeige, bzw. jedes einzelnen Segments, nicht durch die Schaltung beeinflusst wird. Wenn derartige Relais verwendet werden, bietet es sich an, diese durch einen Transistor mit geeigneten Kenndaten anzusteuern, der seinerseits durch den Optokoppler angesteuert wird. Bei einer strukturierten Gegenelektrode müssen hierfür auch diese Anschlüsse einzeln abgetrennt werden.

Durch entsprechende Signalvorrichtungen ist es möglich, die Steuerung derart zu gestalten, dass der momentane Schaltzustand für den Anwender ersichtlich ist. Hierfür bieten sich LEDs an, die mit dem jeweiligen Transistor bzw. Relais angesteuert werden. Eine Steuerschaltung, die den genannten Anforderungen genügt und die unter Verwendung geeigneter elektronischer Bauelemente entworfen wurde, ist im folgenden Bild 145 zu sehen.

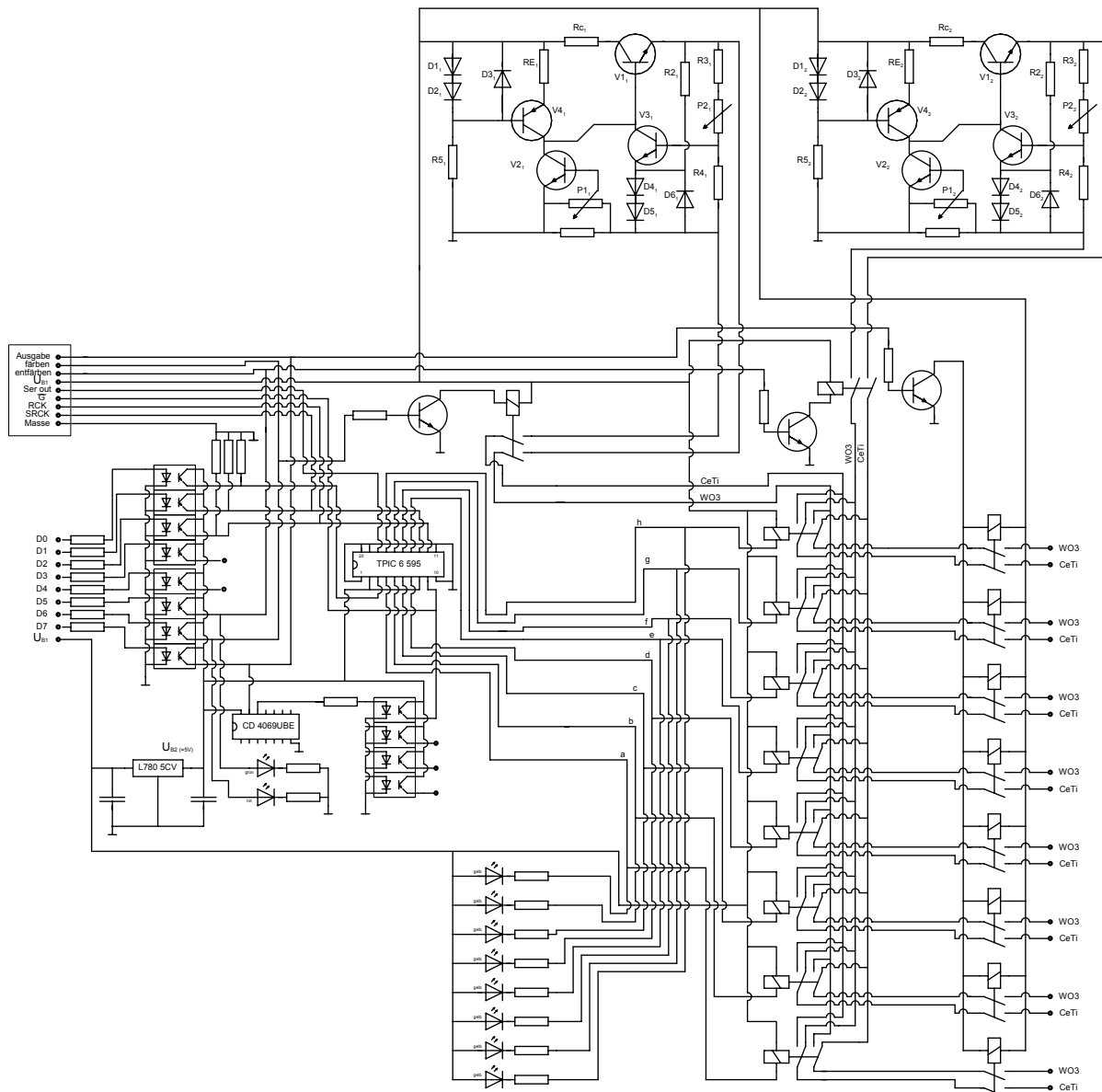


Bild 145: Computergesteuertes Steuergerät für elektrochrome Segmentanzeigen mit Anschlussmöglichkeit für ein Erweiterungsmodul zur Ansteuerung größerer EC-Displays.

Die Steuerung ermöglicht ebenso wie bei der Ansteuerung der EC-Fenster oder der EC-Festanzeigen die getrennte Vorgabe von maximaler Färbe- bzw. Entfärbespannung, sowie der jeweiligen Strombegrenzung. Die vorgestellte Steuerschaltung ist für die Ansteuerung der hergestellten 7-Segment-Anzeige gedacht, aber auch für den Anschluss einer Erweiterungsschaltung ausgelegt. Derartige Module können in beliebiger Anzahl nachgeschaltet werden und ermöglichen jeweils den Anschluss einer weiteren 7-Segment-Anzeige, bzw. einer alternativ strukturierten Segmentanzeige mit jeweils 8 Segmenten. Displays mit mehr

als acht Segmenten müssen dann mit einer entsprechenden Anzahl von Erweiterungsmodulen betrieben werden. Mit der gezeigten Steuereinheit ist es gelungen, die hergestellten EC-Anzeigevorrichtungen unter Verwendung des alternativen Ladekonzeptes anzusteuern. Damit ist man in der Lage, alle denkbaren Varianten unterschiedlicher elektrochromer Anzeigevorrichtungen mit den vorgestellten Steuergeräten zu betreiben. Durch den prinzipiellen Aufbau ist eine Erweiterung mit beliebig vielen Modulen möglich. Dadurch sind der Anzahl der Segmente und der Größe der Displays keine prinzipiellen Grenzen gesetzt.

6 Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse teilen sich in zwei getrennte Bereiche auf, die zusammen die Weiterentwicklung elektrochromer Anzeigevorrichtungen ermöglichen.

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit Methoden zur Herstellung strukturierter elektrochromer Funktionsschichten, während im zweiten Teil die Ansteuerung der elektrochromen Anzeigevorrichtungen im Speziellen und elektrochromer Module im Allgemeinen verbessert werden sollte.

Für die indirekte, d.h. nachträgliche Strukturierung der Funktionsschichten konnten erfolgreich Laser eingesetzt werden. Hierbei stellten sowohl Nd:YAG- also auch CO₂-Laser als geeignet heraus. Die Strukturierung kann hierbei mit unterschiedlichen Zielsetzungen erfolgen:

Vektorielle Strukturierung, d.h. elektrisches Unterteilen von Bereichen durch die Trennung der TCO-Schicht.

Flächige Strukturierung, d.h. abtragen größerer Bereiche der Funktionsschicht.

Prinzipiell eignet sich der Nd:YAG-Laser besser, da er nicht ins Glas eindringt, aufgrund seiner X-Y-Umlenkoptik ist aber der CO₂-Laser für die Anwendung vorzuziehen.

Durch die beiden Bearbeitungsmethoden konnten erfolgreich elektrochrome Anzeigevorrichtungen hergestellt werden. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen zwei verschiedenen Arten der EC-Displays.

Einerseits sind elektrochrome Festanzeigen zu nennen. Sie zeigen einen unveränderlichen Schriftzug oder ein spezielles Logo (Firmen-Logo). Andererseits sind elektrochrome Segmentanzeigen durch die Verwendung der beiden Strukturierungsmethoden möglich. Es konnten erfolgreich sog. 7-Segmentanzeigen hergestellt werden.

Als Alternative zur indirekten Strukturierung der Funktionsschichten, wurde mit dem Siebdruckverfahren eine weitere Methode untersucht, die es erlaubt, die Elektrodenschichten direkt zu strukturieren, d.h. bereits in strukturierter Form auf das K-Glas-Substrat aufzubringen. Durch die Verwendung neuer Siebdruckpasten zur Herstellung sowohl der elektrochromen Wolframoxidschicht als auch der ionenspeichernde CeTiO_x-Schicht konnten erstmals nanoskalige, elektrochrome Elektrodenschichten durch die Verwendung der Siebdrucktechnik aufgebracht werden. Die so entstandenen WO₃-Schichten, bzw. CeTiO_x-Schichten zeigen eine sehr homogene, geschlossene Oberfläche. Die derart hergestellten Schichten konnten in elektrochromen Modulen die erwartungsgemäße Funktionsweise erfolgreich aufzeigen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung von Anzeigevorrichtungen aller Art ist die elektrische Ansteuerung. Eine Steuerschaltung, welche den automatisierten Betrieb elektrochromer Fenster und Displays ermöglicht, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt. Das herkömmliche, potentiostatische Verfahren, das für die Ansteuerung der elektrochromen Module am INM bisher Verwendung fand, wurde durch ein alternatives Verfahren ersetzt. Dabei stand im Vordergrund die Vermeidung von hohen Strömen, bzw. von Stromspitzen die sich im Einschaltmoment bei den EC-Modulen einstellen. Die Verwendung einer Stromregelungs-Schaltung stellte sich als am geeignetsten heraus. Die Regelungsschaltung kann auf einfache Weise den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden.

Durch die Einführung eines Abschaltkriteriums ist es möglich, den Ansteuervorgang immer zum richtigen Zeitpunkt zu beenden. Die Umsetzung des Abschaltkriteriums kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wobei der Ladestrom einen universal einsetzbaren, temperaturunabhängigen Mechanismus darstellt, der aber durch alternative Parameter jederzeit ersetzt werden kann.

Steuergeräte, welche die genannten Eigenschaften eines Ladekonzeptes auf die elektrochromen Zellen anwenden und deren Handhabung den Bedürfnissen des Anwenders optimal angepasst sind, wurden erfolgreich hergestellt. Bei der Untersuchung der Auswirkungen des veränderten Ladekonzeptes an EC-Testzellen stellte sich eine Verdopplung der Lebensdauer der Testzellen im Vergleich zum potentiostatischen Ladeverfahren, heraus.

Weiterhin wurde eine Steuerschaltung für elektrochrome Segmentanzeigen gebaut, die es erlaubt, die hergestellten EC-7-Segment-Anzeigen computergesteuert, unter Verwendung des neuen Ladekonzeptes anzuwenden.

7 Ausblick

Trotz der erfolgreichen Umsetzung von Logo-Displays bzw. Segmentanzeigen sind in diesem Bereich weitere Untersuchungen nahe liegend. Im Vordergrund stehen hier die elektrochromen Segmentanzeigen. Durch eine mehrstellige Anzeige erhöht sich die Anzahl der Segmente sehr schnell. Durch eine eng beieinander liegende Anordnung der Segmente werden dünne Zuleitungen erforderlich. Eine geeignete Dimensionierung solcher Zuleitungen und die Auswirkungen, die dadurch bewirkt werden, müssen im Weiteren eingehender untersucht und optimiert werden. Die Einführung einer weiteren Schicht im Verbundsystem könnte eine wichtige Rolle spielen. Eine Isolierschicht, die die Aufgabe erfüllt, die transparente, leitfähige Schicht vor der Zerstörung durch die Li^+ -Ionen zu schützen, die aber gleichzeitig durch das Laserstrukturierungsverfahren bearbeitet werden kann, wird die Lebensdauer der EC-Module erhöhen können. Vorversuche lassen erwarten, dass eine schichtselektive Bearbeitung einer eingebrachten Isolierschicht möglich ist.

Die erzielten Ergebnisse bei der Anwendung des Siebdruckverfahrens lassen noch viel Raum für weitere Entwicklungen. Eine Verbesserung des Färbeverhaltens der mittels Siebdruck hergestellten elektrochromen Module ist ein wichtiger Punkt bei der Weiterentwicklung der durch Siebdruck hergestellten Schichten. Die optische Qualität, wie sie beim Tauchbeschichtungsverfahren erreicht werden kann, ist durch eine aufwendigere Siebdruckapparatur in einem Reinraum denkbar. Welche weiteren Parameter des Siebdruckverfahrens Einfluss auf die Schichtqualität haben und wie sie zu optimieren sind, muss durch weiterführende Untersuchungen allerdings erst ermittelt werden.

Im Bereich der Ansteuerung elektrochromer Module sind mit der Einführung des hier vorgestellten Ladeverfahrens die ersten Schritte vorgenommen worden. Die Entwicklung der Ladeverfahren für elektronische Akkumulatoren zeigen, um welche weiteren Konzepte dieses Verfahren erweitert werden kann. Erste Schritte wurden diesbezüglich bereits vorgenommen mit einer gepulsten Ansteuerung der Module. Diese Erweiterung des Ansteuerverfahrens muss allerdings noch optimiert werden und den jeweiligen Anforderungen bei der Anwendung der EC-Module angepasst werden.

8 Anhang

Anhang A: Dimensionierung der Steuerschaltung für elektrochrome Module

Mit dem folgenden Programm lässt sich einfach und schnell die Dimensionierung der Strombegrenzungsschaltung für die EC-Module berechnen. Diese Steuerschaltung ist Bestandteil aller Steuergeräte die eine Strombegrenzung anwenden. Zur Vollständigkeit ist zunächst noch einmal die verwendete Schaltung abgebildet:

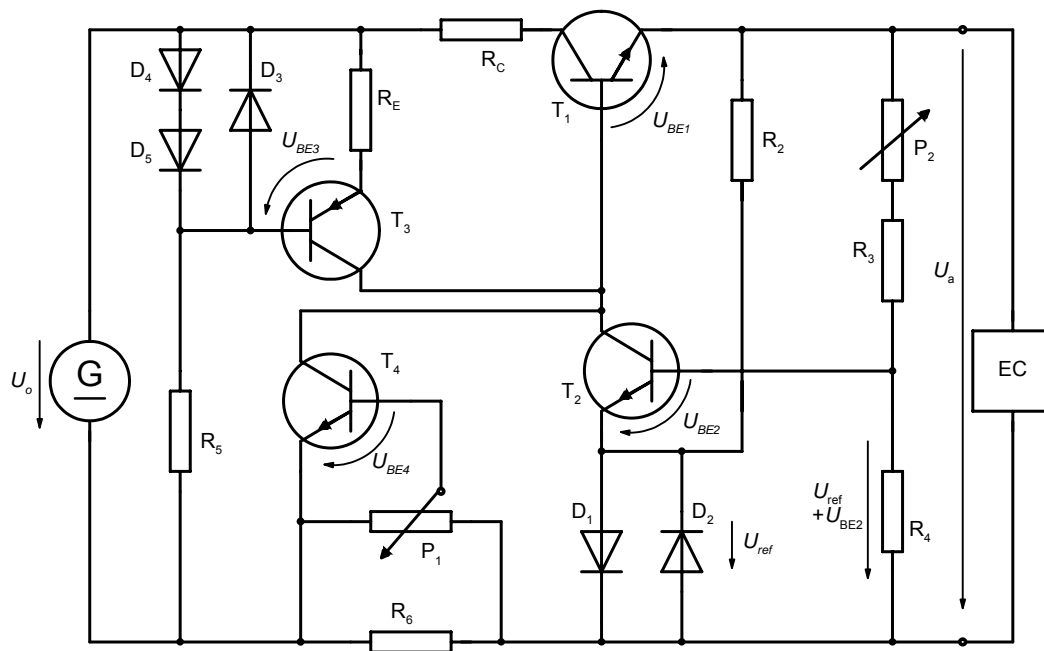


Bild 146: Strombegrenzung durch Stromregelung mit einstellbarem Grenzstrom und Ersatzschaltung für Referenzelement und Zenerdiode.

Basic-Programm:

```
PRINT "Betriebsspannung Ub [V] (z.B.: 12 )": INPUT Ub
PRINT "Ausgangsspannung Ua [V] (z.B.: 2.1)": INPUT Ua
PRINT "Maximalstrom Imax [mA] (z.B.: 80) ": INPUT ImaxA
```

```
Imax = ImaxA / 1000
IB1 = Imax / 250
```

```

UB1 = Ua + .65
PRINT Ub - UB1
PRINT I + IB1

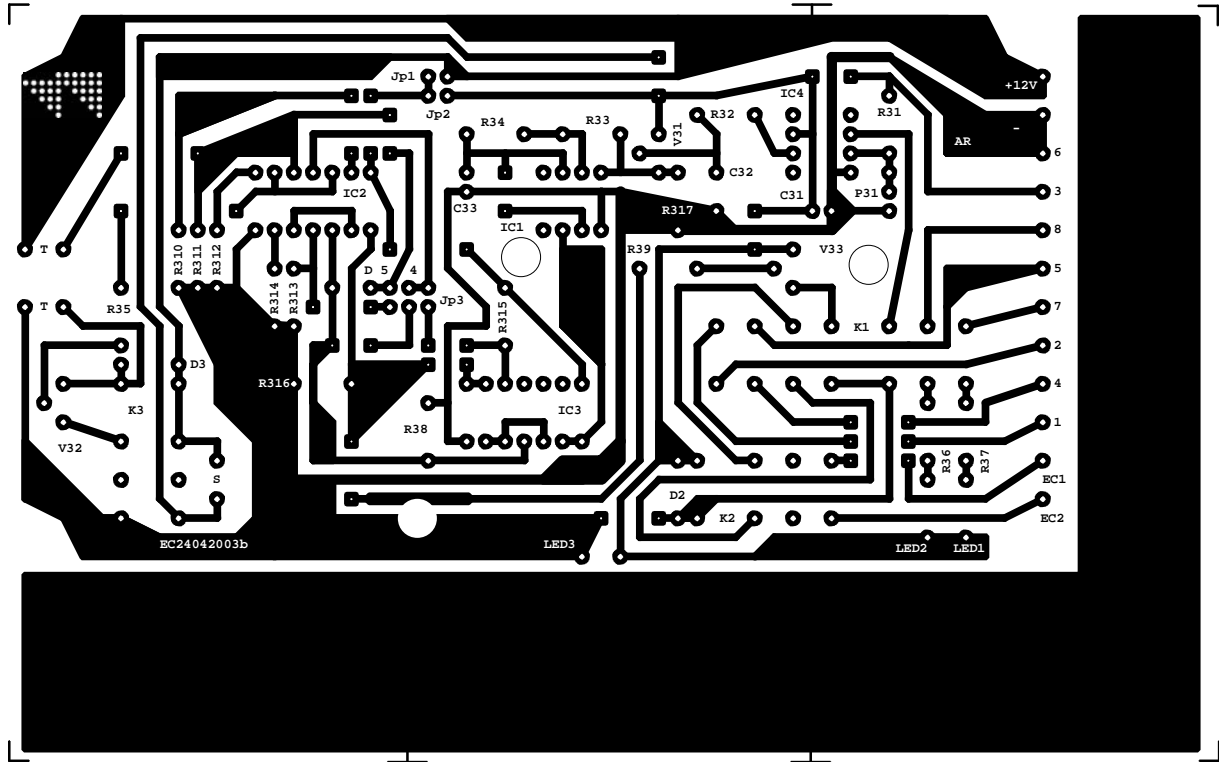
R1 = (Ub - UB1) / (.001 + IB1):          REM R1 [Ohm]
R2 = (Ua - (1.4 - .7)) / .0036:        REM R2 [Ohm]
R4 = (2.02 - .7) / .0005
R3a = ((Ua / (2.02 - .7)) - 1) * ((2.02 - .7) / .0005)
Rc = (Ub - 1.5 - Ua) / Imax
R = .62 / Imax
RE = ((1.4) - .65) / (IB1 + .001)
R5 = (Ub - (1.4)) / .0036
PRINT
PRINT "V1: BC 142 (npn), V2,V3: BC 107 (npn), V4: BC 556 (pnp)"

PRINT
PRINT "Variante A:"; " ***** Ub:"; Ub; "V, Ua:"; Ua; "V, Imax:"; ImaxA;
"mA"
PRINT "R1:"; R1; "Ohm"
PRINT "R2:"; R2; "Ohm"
PRINT "R3:"; R3a / 10; "Ohm"; " * P2:"; 5 * R3a; "Ohm"
PRINT "R4:"; R4; "Ohm"
PRINT "Rc:"; Rc; "Ohm"
PRINT "R6:"; R; "Ohm"
PRINT "P1:"; 50 * R; "Ohm (ca.)"
PRINT "-----"
PRINT "Variante B:"; " ***** Ub:"; Ub; "V, Ua:"; Ua; "V, Imax:"; ImaxA;
"mA"
PRINT "R2:"; R2; "Ohm"
PRINT "R3:"; R3a / 10; "Ohm"; " * P2:"; 5 * R3a; "Ohm"
PRINT "R4:"; R4; "Ohm"
PRINT "Rc:"; Rc; "Ohm"
PRINT "R6:"; R; "Ohm"
PRINT "RE:"; RE; "Ohm"
PRINT "R5:"; R5; "Ohm"
PRINT "P1:"; 50 * R; "Ohm (ca.)"
W = (Ub - Ua) * ImaxA
IF .0015 * W > .2 THEN
PRINT "Achtung: Der Widerstand Rc muß in Variante A & B für"; .0015 * W;
"Watt"
PRINT "ausgelegt sein !"
END IF
PRINT "ok": INPUT a
END

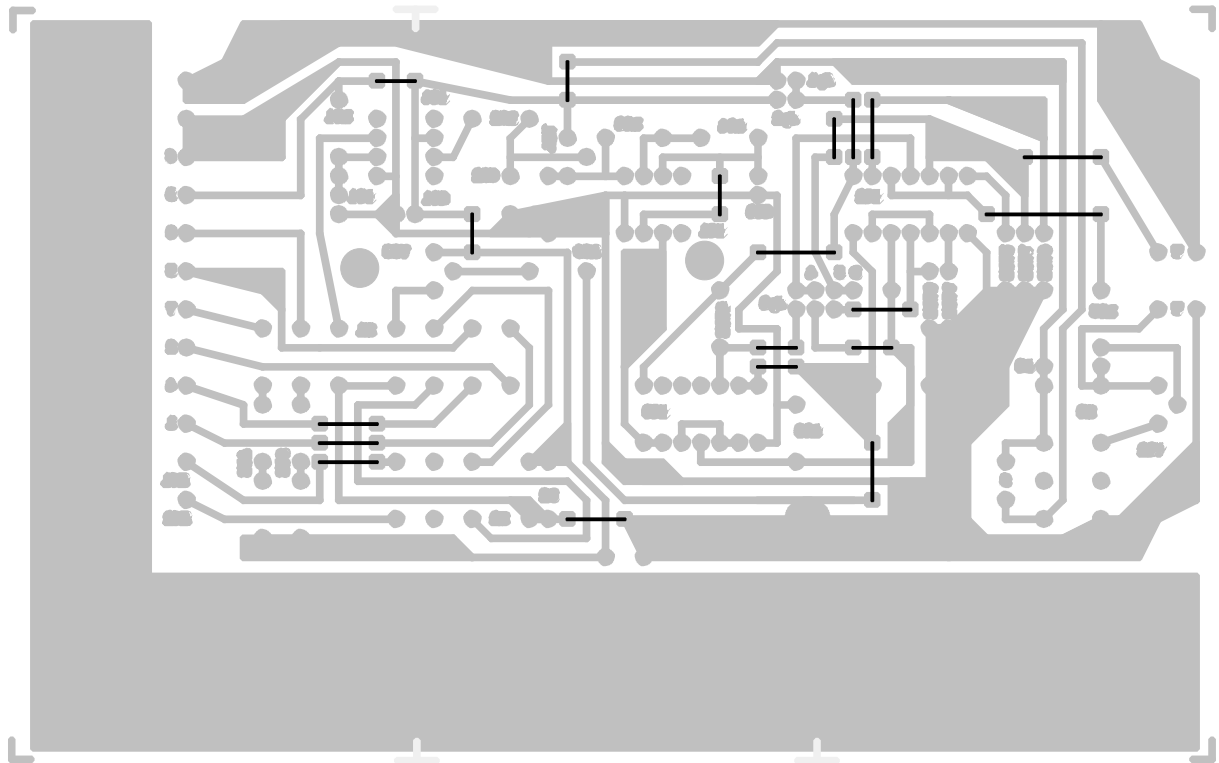
```

Anhang B: Layouts für die Platinen des EC-Steuergerätes mit zugehörigen Brückenplänen.

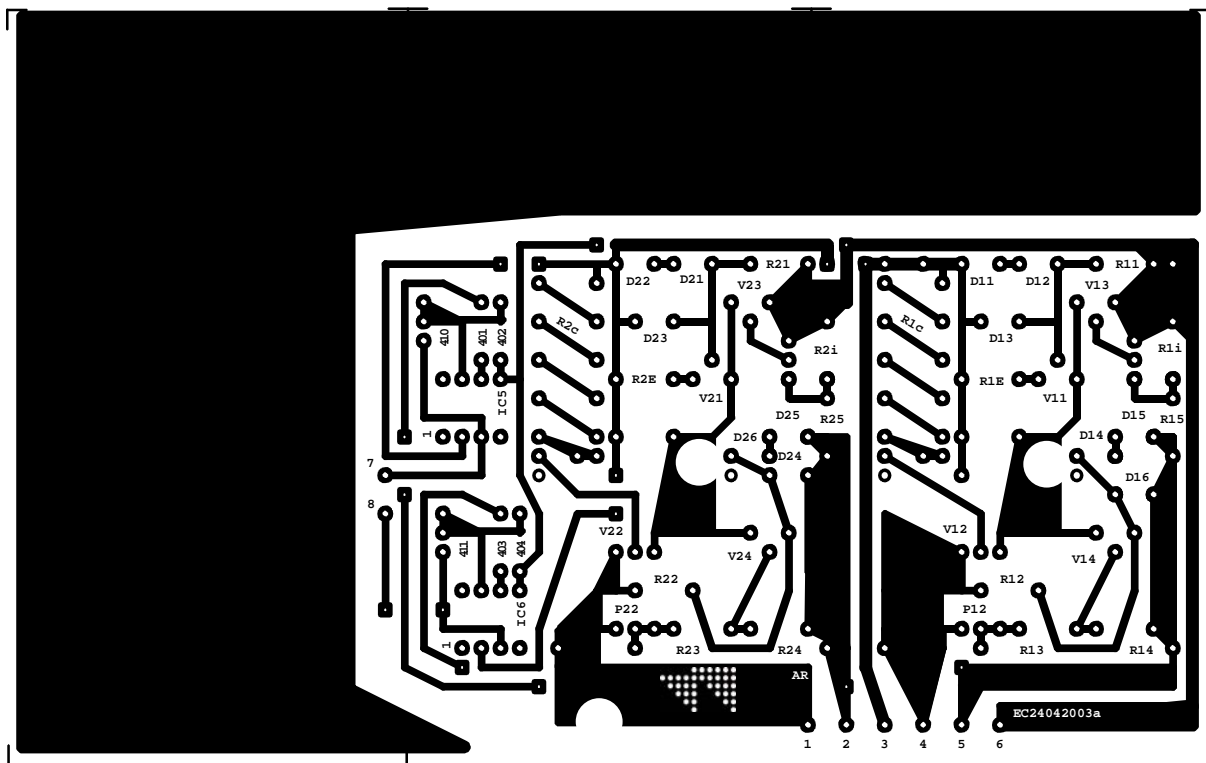
Layout der Hauptplatine:



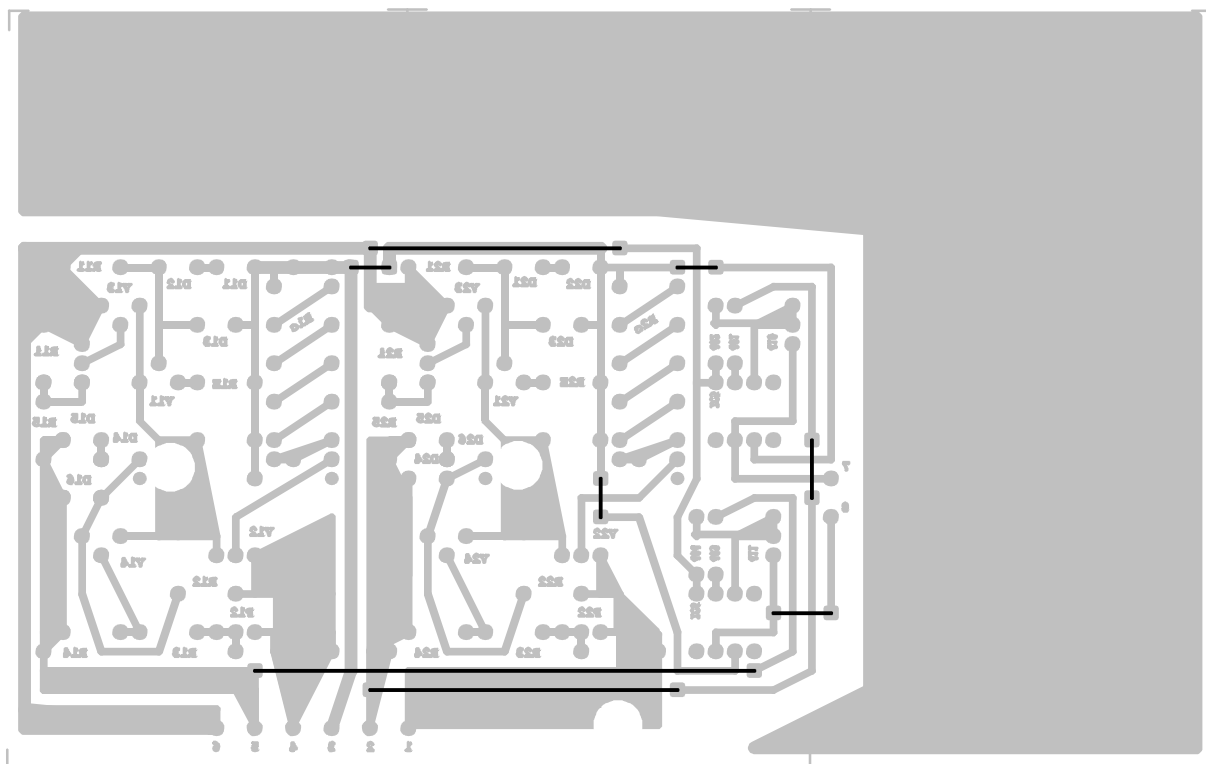
Brückenplan:



Layout der Zusatzplatine:



Brückenplan:



Anhang C: Inbetriebnahme des Steuergerätes aus Bild 134 (Seite 211):

Um die Ansteuerung der EC-Module mit der entwickelten Steuerung zu starten, muss zunächst das Gerät den jeweiligen Anforderungen der EC-Zelle angepasst und die benötigten Spannungen und Ströme müssen eingestellt werden. Hierbei muss folgendermaßen vorgegangen werden:

1. Einstellung von Färbe- und Entfärbespannung. Dies erfolgt über die beiden Potentiometer P12 und P22. Der Spannungsbereich, in dem die Schaltung arbeiten kann, ist etwa in einem Bereich von 1,5 V bis ca. 6 V und hängt von der Dimensionierung der Schaltung ab, die man durch Verwendung des Basic-Programmes aus Anhang A erhält. Wenn die gewünschten Spannungen eingestellt wurden, muss die Strombegrenzung justiert werden.
2. Einstellung von Färbe- und Entfärbestrom. Die beiden Potentiometer P11 und P21 ermöglichen die Feinjustage des maximal zulässigen Steuerstromes für den Färbe- und den Entfärbevorgang. Hierfür müssen die jeweiligen Schaltungsteile kurzgeschlossen werden. Das kann direkt auf der Zusatzplatine durch eine Überbrückung von Pin 1 und Pin 2 sowie Pin 4 und Pin 5 erfolgen oder alternativ durch eine Brücke am EC-Anschluss des Steuergerätes. Bei der Brücke am EC-Anschluss ist dann allerdings immer nur einer der Schaltkreise kurzgeschlossen. Durch kurzes Lösen der Überbrückung schaltet das Steuergerät automatisch in den entgegengesetzten Färbe-/Entfärbevorgang. Das Einfügen der Brücke am EC-Ausgang nach dem Umschalten ermöglicht die Justage des zweiten Schaltkreises. Im nächsten Schritt müssen die Verstärkerstufen (IC5 und IC6) und der Komparator (IC4) eingestellt werden.
3. Die Einstellung der Verstärkerstufen (IC5 und IC6) erfolgt über die Potentiometer P410 und P411. Bei kurzgeschlossenen Stromkreisen, d.h. wenn der maximal zulässige EC-Strom fließt, muss am jeweiligen Ausgang der Verstärkerstufe (Pin 7 und Pin 8 auf der Zusatzplatine) High-Potential (9-12V) gemessen werden. Wenn der Zellenstrom unter die Grenze des Abschaltkriteriums fällt, muss die Verstärkerspannung am Ausgang von IC5 bzw. IC6 auf einen Wert deutlich unter 5 V gefallen sein (z.B. 2 V). Die Grenze des Umschaltkriteriums kann durch Einsetzen eines geeigneten Widerstandes am Ausgang der Zusatzplatine (oder am EC-Anschluss) simuliert werden.

Beispiel: Wenn die Steuerspannung z.B. bei 2,3 V eingestellt wurde und ein Abschaltkriterium von z.B. 10 mA vorgesehen ist, dann wird ein Widerstand von:

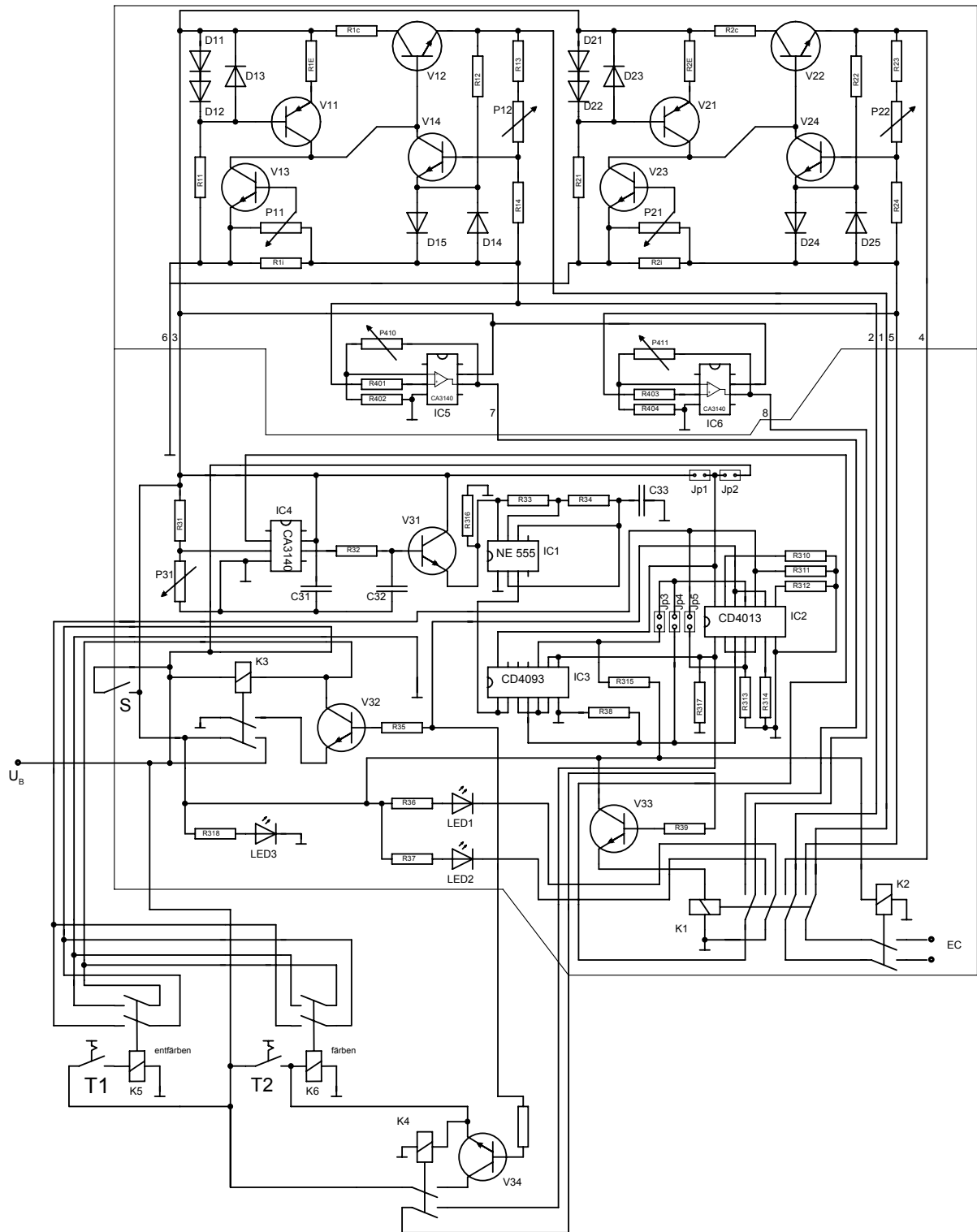
$$R = \frac{U}{I} = \frac{2,3 \text{ V}}{0,01 \text{ A}} = 230 \Omega$$

eingesetzt. Dadurch fließt der gewünschte Strom von 10 mA und die Spannung am Verstärker (Pin 7, Pin 8) kann auf 2 V eingestellt werden (P410, P411).

4. Einstellung des Komparators (IC4): Die Vergleichsspannung des Komparators wird über das Potentiometer P 31 eingestellt und liegt zwischen Masse und der Verbindung P 31 zu R 31 an (Beinchen Nr. 3 am IC4). Diese Spannung muss auf 5 V eingestellt werden, damit die Steuerschaltung richtig funktionieren kann.

Nach dem beschriebenen Vorgehen ist das Steuergerät für alle möglichen Betriebsmoden betriebsbereit eingestellt. Ohne eine Zelle am EC-Ausgang führt die Steuerung ein periodisches Schalten zwischen Färbe- und Entfärbevorgang durch (Einschwingmodus). Im Demomodus schaltet das Steuergerät zweimal und dann automatisch ab.

Anhang D: Schaltplan für EC-Steuerg r t das mit zwei Steuerkn pfen betrieben wird.



Die Bestückung der Schaltung erfolgt gemäß Tabelle 11, S. 212.

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. Blankenbach, Multimedia-Displays – von der Physik zur Technik, Physikalische Blätter, **55** (1999), 33
- [2] T. Jüstel, C. Feldmann, C. R. Ronda, Leuchtstoffe für aktive Displays, Physikalische Blätter, **56** (2000), 55
- [3] M. Alberti, Technologien moderner Displaysysteme, <http://www.gds.uni-wuppertal.de/download/cg/referat-zu-displays.pdf>
- [4] I. Dierking, Ferroelektrische Flüssigkristalle, Physikalische Blätter, **56** (2000), 53
- [5] H. Lemme, Neue Technik für flache Bildröhren, Funkschau (1998), <http://www.funkschau.de/heftarchiv/pdf/1998/fs04/fs9804061.pdf>
- [6] U. v. Löhneysen, Vormarsch der Flachbildschirme, Funkschau, <http://www.funkschau.de/heftarchiv/pdf/1998/fs24/fs9824020.pdf>
- [7] C. Nucoma, S. Olbrich, Aktuelle Entwicklung der Bildschirmtechnologien, http://www.rtb-nord.uni-hannover.de/onlinedokumente/abschlussbericht/p5_1a.pdf
- [8] J.P. Coleman, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **56** (1999), 375
- [9] D. Robert, Patent Nr. US 4 488 781
- [10] M. Schmitt, Dissertation, Entwicklung dotierter und undotierter Nb₂O₅ Sol-Gel-Schichten zur Anwendung als färbende Elektrode in elektrochromen Systemen, Universität des Saarlandes (1999)
- [11] T. Kraus (1953), unveröffentlicher interner Bericht, Balzers AG, Lichtenstein
- [12] S. K. Deb (1969) Appl. Opt. Suppl. **3**, 192
- [13] S. K. Deb (1973) Phil. Mag. **27**, 801 – 822
- [14] O. Lev, et al., Chem. Mater., **9** (1997), 2354.
- [15] C. G. Granqvist (1995), Handbook of inorganic electrochromic materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam
- [16] V. Desaraju, et al., Fa. Gentex – elektrochrome KFZ-Rückspiegel, EP 1152285A2 (1995)
- [17] D. Jödicke, et al., Fa. Flabeg - EC-Architekturverglasung, WO 00/52523 (2000)
- [18] J.G.H. Mathew, et al., J. Non-Cryst. Solids, 218 (1997), 342
- [19] Schmidt H., H. Krug, N. Merl, A. Moses, P. Judeinstein, A. Berni, Electrochromic thin-film systems and components thereof, EP 0756718 B1 (2001)

- [20] Munro B., P. Conrad, S. Krämer, H. Schmidt, P. Zapp, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 1998, **54**, 131.
- [21] C.M. Lampert, *Solar Energy Mater.*, **11** (1984), 1
- [22] M.A. De Paoli, et al., *Adv. Mater.*, **2** (10) (1990), 480
- [23] M.A. Habib, et al., *J. Electrochem Soc.*, **136** (4) (1989), 1050
- [24] F. G. K. Baucke, *Mat. Sci. Eng.*, **B10** (1991), 285
- [25] C.E. Tracy, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4** (5) (1986), 2377
- [26] N. Miyata, et. al., *J. Appl Phys.*, **58** (4) (1995), 1651
- [27] M. Macek, et. al., *J. of Chem.*, **22** (1998), 67
- [28] K. Shimano, et al., *Solid State Ionics*, **113-115** (1998), 415
- [29] Saurer, Eric, Hauterive ; Patent Nr. DT 2301580 C3
- [30] P. Baudry, A.C.M. Rodrigues, M.A. Aegerter, L.O. Bulhoes, *J. Non-Cryst. Sol.* 121 (1990), 319
- [31] H. Franke (1969), *Lexikon der Physik*, Franck'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart
- [32] J. Göttische, *Charakterisierung und Optimierung elektrochromer Wolframoxidfilme für die Verwendung in Systemen zur passiven Solarenergienutzung*, **6**, (1994), VDI Verlag
- [33] Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.-V. Truong (1997) *Thin Solid Films* **293**, 108
- [34] F. Bekhelifa, P.V. Ashrit, G. Bader, E. G. Fernand, Vo-Van Truong. (1993) *Thin solid films* **232**, 83
- [35] J. Nagai, T. Kamimori (1983) *Japanese Journal of Applied Physics* **22**, 681
- [36] H. Demiryont (1990) in *Optical Thin Films III: New Developments*, SPIE vol. 1323, pp. 171-187, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- [37] A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos, M. Grätzel (1994) *Journal of the Electrochemical Society* **141**, L82 - L84
- [38] J. P. Ziegler, B.M. Howard (1995) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **39**, 317 – 331
- [39] K.-I. Machida, E. Michio (1990) *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 1169 - 1175
- [40] Y. Fujita, et al., *Jap. J. of Appl. Phys.*, **24** (8) (1995), 1082
- [41] D.R. Uhlmann, et al., *SPIE*, **1328** (1990), 270
- [42] L.D. Burke, et al., *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **109** (1-3) (1980), p. 373
- [43] L.D. Burke, et al., *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **112** (2) (1980), p. 379
- [44] T. Oi, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16** (1986), 185
- [45] K. Itaya, et al., *J. Appl. Phys.*, **53** (1) (1982), 804

- [46] S. F. Cogan, R. D. Rauh, T. D. Plante, N. M. Nguyen, J. D. Westwood (1980) in Proc. on Electrochromic Materials, vol. 90 - 2 (M. K. Carpenter, D. A. Corrigan, ed.), pp. 99, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey
- [47] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky (1995), Electrochromism: Fundamentals and Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- [48] M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik (1997) Journal of Sol - Gel Science and Technology 8, 689
- [49] M. A. Aegerter (1996) in Structure and Bonding: Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications, vol. 85 (R. Reisfeld, C. Jorgensen, ed.), pp. 149, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- [50] C. G. Granqvist (1997), The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry (P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton
- [51] Z. C. Orel, B. Orel (1994) in Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, SPIE vol. 2255, pp. 285, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- [52] D. Deroo, B. Baudry, H. Arribat, French Patent No 88 08 809
- [53] U.L. Stangar, B. Orel, I. Grabec, B. Ogorevc, SPIE (Toulouse)
- [54] M.A. Sainz, A. Duran, J.M. Fernandez-Navarro, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 315
- [55] A. Makishima, et al., J. Am Ceram. Soc **69** (6) (1986) 127
- [56] A. Makishima, M. Asami, K. Wada, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 310
- [57] B. Valla, et al., SPIE (1991) 1536
- [58] A. Azens, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **54** (1-4) (1998), 85
- [59] A. Azens, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **56** (1999), 193
- [60] M. Veszelei, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **56** (1999), 223
- [61] C.G. Granqvist, et al., J. Appl. Phys., 81 (1997), 2024
- [62] K. Bange, et al., Adv. Mater., 2 (1) (1990), 10
- [63] A.R. West, J. Mater. Chem., 1 (2) (1991), 157
- [64] T. Oi, et al., J. Appl. Phys., 53 (3) (1982), 1823
- [65] G. Philipp, et al., J. Non-Cryst. Solids, 63, (1984), 283
- [66] D.S. Hagberg, et al., SPIE, 1328 (1990), 466
- [67] D.J. Eichorst, et al., SPIE, 1328 (1990), 456
- [68] W. Weppner, Solid State Ionics 5 (1981), 3
- [69] H. Obayashi, R. Nagai, Mat. Res. Bull. **16** (1981), 587
- [70] H. Schmidt, Fraunhofer Institut für Silicatiforschung (1990)
- [71] W. Weppner, E. Hartmann, D. Albrecht, Patent Nr. DE 3511703, 1989
- [72] M. Armad, Solid State Ionics, **9/10** (1983), 745
- [73] B. Scrosati, Mol. Sci. and Eng., **B12** (1992), 369
- [74] B. Scrosati, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **190** (1990), 161

- [75] S. F. Cogan, T. D. Plante, R. S. McFadden, R. D. Rauh (1987) *Solar Energy Mater.* **16**, 371
- [76] R. D. Rauh, S. F. Cogan (1993) *J. Electrochem. Soc.* **140**, 378
- [77] D. Pedone, M. Armand, D. Deroo (1988) *Solid State Ionics* **28 - 30**, 1729
- [78] M. Armand, D. Deroo, D. Pedone (1988) in *Solid State Ionic Devices* (B. V. R. Chowdari, S. Radhakrishna, ed.), pp. 515 - 520, Singapore
- [79] M. Akhtar, R. M. Paiste, H. A. Weakliem (1988) *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1597
- [80] J.C.L. Tonazzi, et al., *SPIE*, **1328-37** (1990), 375
- [81] P. Baudry, M. A. Aegerter, D. Deroo, B. Valla (1991) *J. Electrochem. Soc.* **138**, 460
- [82] A. Berni, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (1994)
- [83] H. Schmidt, et al., *Proceedings of the Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes* (Siena, 06/89), 325
- [84] D. Ravaine, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986), 210
- [85] C. Sanchez, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988), 650
- [86] H. Berneth, et al., *Elektrochromes Display*, Patent Nr. DE 19804314 A1 (1999)
- [87] H. Berneth, et al., *Elektrochromes Anzeigevorrichtung mit hoher Kontrastschärfe*, Patent Nr. DE 10023744 A1 (2001)
- [88] H. Hamada, et al., *Elektrochrome Anzeigevorrichtung*, Patent Nr. DE 3238860 C2 (1989)
- [89] T. Hishida, et al., *Verfahren zur Herstellung von Anzeigeelektrodenschichten in elektrochromen Anzeigevorrichtungen*, Patent Nr. DE 3146103 A1 (1982)
- [90] Minami, Yasuo, Nara, *Elektrochrome Anzeigevorrichtung mit segmentierten Anzeigeelektroden*, Patent Nr. DE 3142531 C2 (1984)
- [91] H. Freller, et al., *Elektrochromes Display*, Patent Nr. DE 3138705 A1 (1983)
- [92] Koyanagi, Katubumi, Nara, et al., *Elektrochrome Anzeigevorrichtung*, Patent Nr. DE 3125761 C2 (1984)
- [93] M. Green, *Elektrochrome Anzeigevorrichtung*, Patent Nr. DE 2600637 C2 (1986)
- [94] Washo, Junichi, et al., *Elektrochrome Anzeigevorrichtung*, Patent Nr. DE 3124087 C2 (1985)
- [95] Y. Ruedin, *Verfahren zur Herstellung des Substrates einer elektrochromischen Anzeigezelle*, Patent Nr. DE 3046746 C2 (1989)
- [96] S. Kondo, et al., *Elektrochrome Anzeigevorrichtung*, Patent Nr. DE 2946792 C2 (1982)
- [97] H. Morita, H. Washida, *Elektrochrome Anzeigevorrichtung und Verfahren zu ihrer Herstellung*, Patent Nr. DE 2916382 C2 (1981)
- [98] H. Kuwagaki, et al., *Elektrochromes Anzeigeelement*, Patent Nr. DE 2733022 C2 (1984)

- [99] H. Hamada, et al, Lead-in electrode structure for electrochromic displays of the segmented type, Patent Nr. US 4153344 (1979)
- [100] H. Berneth, et al, Elektrochrome Anzeigevorrichtung, Patent Nr. DE 19631728 A1 (1998)
- [101] R. D. Diglia, Method for manufacturing an electrochromic display device and Device produced thereby, Patent Nr. US 4488781 (1984)
- [102] H. Muramatsu, et al., Electrochromic display device, Patent Nr. US 4547046 (1985)
- [103] M. Green, et al., Thin Solid Films, **38** (1976), 89
- [104] L. Zhongkuan, et al., J. Non-Cryst. Solids, **112** (1989), 309
- [105] Hishida, et al., Patent Nr. DE 31 46 103 A1
- [106] Hamada H., et. al., Patent Nr. DE 32 38 860 C2
- [107] J.P. Cronin, Solar Energy Materials and Solar Cells, **29** (1993), 371
- [108] P. Zapp, N. Niegisch, S. Heusing, Ausbau eines Demonstrators für elektrochrome Displays, INM gem. GmbH Saarbrücken, JTB 1999
- [109] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner-Studienbücher: Physik (1994)
- [110] E. Masetti, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **56** (1999), 259
- [111] E.K. Sichel, et al., Appl. Phys Lett., **31** (2) (1977), 109
- [112] Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD), Physical Vapor Deposition of Thin Films, John E. Mahan (auth.), Wiley Interscience (1999)
- [113] Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD), Processing, Donald M. Mattox (auth.), Noyes Publications (1998)
- [114] Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Technology and Application, Hugh O. Pierson (auth.), Noyes Publications (1992).
- [115] Brockhaus, Naturwissenschaften und Technik (1983), ISBN 3-7653-0357-7
- [116] G. Spur (1987) Abtragen, Beschichten, vol. 4. Abtragen, Beschichten und Wärmebehandeln, Carl Hanser Verlag, München
- [117] T.T. Kudas, M.J. Hampden-Smith, The Chemistry of Metal CVD, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1994)
- [118] Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Technology and Application, Hugh O. Pierson (auth.), Noyes Publications (1992)
- [119] H. Kuwagaki, Elektrochrome Anzeigevorrichtung, Patent Nr. DE 27 50 387 C2 (1982)
- [120] K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **26** (11) (1987), 1884
- [121] K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., **26** (11) (1987), 1884
- [122] H. Dislich (1988) in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers Preforms, Electronics and Specially Shapes (L. C. Klein, ed.), pp. 50 - 79, Noyes Publications, New York
- [123] J. Zarzycki (1997) Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 17

- [124] T. E. Wood, H. Dislich (1995) in Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka and L.C. Klein, ed.), pp. 3-23, The American Ceramic Society, Los Angeles
- [125] D. R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton (1997) Journal of Sol-Gel Science and Technology 8, 1083
- [126] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Sol 100 (1988), 51
- [127] H. Schmidt, B. Seiferling, Mat. Res. Soc. Symp. Poroc. 73 (1986), 739
- [128] H. Schmidt, Mat. Res. Soc. Symp. Poroc. 32 (1984), 327
- [129] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau (1988) Journal of Non-Crystalline Solids 100, 65
- [130] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka (1992) Thin Solid Films 219, 18
- [131] C. J. Brinker, A. J. Hurd (1995) in Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka, L.C. Klein, ed.), 157 - 171, The American Ceramic Society, Los Angeles
- [132] G. W. Scherer (1995) „Sintering of sol-gel films“, 8 th International Symposium on Glasses and Ceramics from Gels, 18. - 22. September, Faro, Portugal
- [133] N. Nabavi, at al., Mat. Sci. and Eng., B3 (1989), 203
- [134] B. Hoffmann, Diplomarbeit (1993), Untersuchungen zum Einbau von organischen photochromen Farbstoffen aus der Gruppe der Dihydroindolizine (DHI) in Sol-Gel-Systeme, Saarbrücken, Universität des Saarlandes
- [135] T. E. Wood, H. Dislich (1995) in Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka and L.C. Klein, ed.), pp. 3-23, The American Ceramic Society, Los Angeles
- [136] C. J. Brinker, G.W. Scherer (1990) „Sol-Gel Science , The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“, Academic Press., Inc., New York
- [137] W. Hainke, Siebdruck – Technik, Praxis, Geschichte, DuMont Buchverlag, Köln (1979), ISBN 3770110714
- [138] W. Appleton, Screen printing, Pira International (1994), ISBN 1 85802 046 8
- [139] Du Monts Handbuch – Siebdruck, Geschichte – Technik – Praxis (1991), ISBN 377012653x
- [140] A. Rombold, Siebdruck und Serigraphie, 2. Aufl., Lüchow Verlag (2002), ISBN 3-332-01655-5
- [141] J. van Duppen, Handbuch für den Siebdruck, Verlag Drägendruck (1986), ISBN 3925402209
- [142] K. F. Ehlers, Siebdruck, Callwey-Verlag München (1980), 3. Aufl., ISBN 3766705466
- [143] R. Parker, Printed Display and Battery, Patent No. US 63 69 793 B1 (2002)
- [144] S. Wada, et al., Production of elektrochromic Display Element, Patent No. JP 63097922 AA (1988)

- [145] A.Kawakami, et al., Electrochromic Display Device, Patent No. EP 265830 A2 (1987)
- [146] J. P. Coleman, Single and double Sided electrochromic Display, Patent No. US 5 877 888 A (1999)
- [147] T. Kamigaki, Preparation of electrochromic Display Element, Patent No. JP 61119527 A (1987)
- [148] O. Ishida, Manufacture of elektrochromic Display Element, Patent No. JP 60084534 A (1985)
- [149] Y. Okajima, et al., Electrochromic Display Element, Patent No. JP 59069738 AA (1984)
- [150] M. Green, Karam S. Kang, Solid Polymer Elektrolytes, Patent No. US 55 81 394 (1996)
- [151] W. Quinten, Halbleitende Metalloxidbeschichtungen mit einstellbaren Halbleiter- und Schichteigenschaften sowie Verfahren zum Herstellen derartiger Beschichtungen und Verwendungszwecke, Patent Nr. DE 43 27 101 A1 (1995)
- [152] Yamamoto, Tetusya, et al., Electrochromic display drive unit for use with a rear-view mirror, Patent Nr. EP 10 01 307 A2 (2002)
- [153] H. Ballmer, Method and Means for Stepwise Charge Control of elektrochromic Layers, Patent Nr. US 4512637 (1985)
- [154] H. Ballmer, Continious charge control for electrochromic layers, Patent Nr. US 4529275 (1985)
- [155] W. P. Sjursen, Apparatus for controlling an electrochromic device, Patent Nr. US 59 78 126 (1999)
- [156] G. Tulloch, Electrochromic smart windows and methods, Patent Nr. WO 9905566 A1 (1999)
- [157] I. Skryabin, Control of electrochromic devices, Patent Nr. WO 98/16870 A1 (1998)
- [158] G. Brüchmann, et al, Verfahren zur Regelung der Lichtdurchlässigkeit eines elektrochromen Glases, Patent Nr. EP 1 065 557 A2 (2000)
- [159] R. Batchelor, Electrochromic Devices, Patent Nr. WO 97/28484 (1997)
- [160] C. Lefrou, Method of supplying power to an electrochromic system, Patent Nr. EP 0 683 419 B1 (2003)
- [161] X. Ripoche, Power supply for an electrochromic cell, Patent Nr. EP 0 584 003 B1 (1998)
- [162] M. Green, Apparatus for the Control of an electrochromic window, Patent Nr. US 5654736 (1987)
- [163] S. F. Kistler, Peter M. Schweizer (1997), Liquid Film Coating, Scientific principals and their technological implications, Chapman & Hall, London
- [164] A. Agrawal, J.P. Cronin, R. Zhang, *Solar Energy Mater.*, 31 (1993), 9
- [165] L.L. Hensch, J.K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990), 33

- [166] L. D. Landau, V. G. Levich (1942) Acta Phys. Chim. URSS 17, 42
- [167] C. v. Clausbruch, Dissertation: Entwicklung von WO₃-Schichten über eine modifizierte Peroxowolframsäureroute und deren Anwendungen in elektrochromen Dünnschichtsystemen, Universität des Saarlandes (2000),
- [168] P. Zapp, I. Buder, A. Rueff, Stand der Elektrochromie im Januar 2003, unveröffentlichter interner Bericht, INM gem. GmbH Saarbrücken
- [169] M. Denesuk, J.P. Cronin, S.R. Kennedy, K.J. Law, G.F. Nielsen, D.R. Uhlmann, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, (SPIE, 1994) Vol. 225, 52
- [170] P. Zapp, Dissertation: Synthese und Charakterisierung lithiumionenleitender Nanokompositelektrolyte für die Anwendung in elektrochromen Bauteilen, Universität des Saarlandes (2003)
- [171] H. J. Beister, Physikalische Hintergrundthemen, <http://www.bodensee-sternwarte.de/Archiv/info.htm>
- [172] Minami, Yasuo, Nara, Patent Nr. DE 0003142531 A1
- [173] H. Scholze, Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer-Verlag, 1988, ISBN 0-387-18977-7
- [174] International Chemical Safety Cards, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsngrm/ngrm0788.html>
- [175] Datenblatt BYK 306, <http://www.byk-chemie.com>
- [176] F. Grotelüschen, Wie baut man Dieselmotorkatalysatoren, http://www.desy.de/expo2000/deutsch/dhtmlbrowser/webthemen/11_hasyllab_alltag/katalysator.htm
- [177] B. Eckenfels, Nicht nur sauber sondern rein – Selbstreinigende Stoffe mit Titandioxidkatalysatoren, <http://wissenschaft.de/wissen/news/241921.html>
- [178] M. Brust, In situ Charakterisierung von Vanadium/Titanoxid-Katalysatoren, Dissertation TH Karlsruhe, 1999
- [179] H. Schmidt, M. Mennig, A. Rueff, T. Traulsen, Laserstrukturierung von elektrooptischen Systemen, Patent Nr. DE 102 23 512 A1, WO 03/100513 A1
- [180] H. Kahlen, Elektronik I – 9. Auflage (1994), 197
- [181] R. Köstner, A. Möschwitzer, Elektronische Schaltungstechnik. Hüting Verlag Heidelberg, Verlag Technik, Berlin, 1987
- [182] A. Rueff, T. Traulsen, Elektronische Ansteuerung von elektrochromen Systemen, Patent Nr. DE 10 2004 056 109 A1, WO 2006/053774 A1
- [183] Datenblatt des NE 555, <http://focus.ti.com/lit/ds/symlink/ne555.pdf>
- [184] Müller, Hörnemann, Hübscher, Jagla, Larisch, Pauly, Elektrotechnik – Energietechnik, Westermann Verlag GmbH, Braunschweig, 1. Auflage 1980, S. 282, ISBN 3-14-201130-7

- [185] K. Beuth, W. Schmusch, Grundsaltungen, 10. erw. Auflage, Vogel Buchverlag Würzburg (1990)
- [186] Datenblatt des TPIC 6595, <http://www.rsonline.de>