

# Schlussbericht

für das Verbundprojekt

***flex25***

-

Validierung einer Rolle-zur-Rolle-Technologie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie für die witterungs- und langzeitstabile Frontverkapselung von Solarzellen

Zuwendungsempfänger:	<b>Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.</b> <b>Hansastraße 27c</b> <b>D-80686 München</b> vertreten durch die Institute: Fraunhofer FEP, 01279 Dresden Fraunhofer IVV, 85354 Freising Fraunhofer ISC, 97082 Würzburg
Fördermaßnahme des BMBF:	Validierung des Innovationspotentials wissenschaftlicher Forschung – VIP
Förderkennzeichen:	03V0224
Laufzeit des Vorhabens:	01.05.2013 – 30.04.2016
Berichtszeitraum:	01.05.2013 – 30.04.2016
Berichtsnummer FEP:	FP2016-08-03-CS
Bericht erstellt von:	Karl J. Deichmann, Oliver Miesbauer, Cindy Steiner, <u>John Fahlteich</u>

<b>1.</b>	<b>Ausgangslage, Aufgabenstellung und Gesamtziel .....</b>	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>Kurzfassung der Ergebnisse .....</b>	<b>4</b>
<b>3.</b>	<b>Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens .....</b>	<b>6</b>
3.1.	<i>Arbeitspaket 1: Anforderungsprofil.....</i>	6
3.2.	<i>Arbeitspaket 2: Substratscreening .....</i>	7
3.2.1.	Marktübersicht und Beschaffung .....	7
3.2.2.	Optimierung elasto-mechanischer Eigenschaften von Fluorpolymerfolien .....	9
3.2.3.	Mechanische, optische und thermische Charakterisierung, Oberflächenanalyse .....	9
3.2.4.	Witterungs- und UV-Stabilität potentieller Substratfolien .....	12
3.3.	<i>Arbeitspaket 3: Schichtmaterialscreening und -optimierung.....</i>	14
3.3.1.	Schichtmaterialscreening .....	14
3.3.2.	Erarbeitung UV-beständiger Lacksysteme.....	15
3.3.3.	Wärme-Feuchte-Beständigkeit.....	16
3.3.4.	(AP 3.4) Analyse UV- und Witterungsstabilität, optische Eigenschaften, Barriere .....	17
3.4.	<i>Arbeitspaket 4: Oberflächenmodifizierung Substrat .....</i>	20
3.4.1.	Optimierung Haftvermögen .....	20
3.4.2.	Optimierung Oberflächenrauheit .....	20
3.4.3.	Optimierung Auftragsverfahren .....	22
3.5.	<i>Arbeitspaket 5: Schichtsystem auf Finalsubstrat .....</i>	26
3.5.1.	Herstellung Barrierschichtsysteme und Untersuchung Eigenschaften .....	26
3.5.2.	Eigenschaftsuntersuchungen nach Alterungstests .....	28
3.5.3.	Ergebnisse der Alterungstests .....	29
3.5.4.	Applikationstests.....	31
<b>4.</b>	<b>Kurzbewertung Meilensteine .....</b>	<b>32</b>
<b>5.</b>	<b>Fortschreibung des Verwertungsplans .....</b>	<b>33</b>
<b>6.</b>	<b>Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben / Offen gebliebene Fragen.....</b>	<b>35</b>
<b>7.</b>	<b>Einhaltung der Zeit- und Ausgabenplanung.....</b>	<b>36</b>
<b>8.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>37</b>
<b>9.</b>	<b>Datum und Unterschrift.....</b>	<b>38</b>

## 1. Ausgangslage, Aufgabenstellung und Gesamtziel

Die Projektpartner entwickelten in der Vergangenheit eine Technologie, um Kunststofffolien mit einem Permeationsbarrierschichtsystem auszustatten. Dabei kommen Rolle-zu-Rolle Vakuumbeschichtungsprozesse und Rolle-zu-Rolle Lackierprozesse zur Anwendung, die sich synergetisch ergänzen.

Der bisherige Fokus der Entwicklung war auf die Verwendung der beschichteten Folien im Bereich der Verkapselung von elektronischen Materialien im Display- und Beleuchtungsbereich ausgerichtet. Um diese Technologie auch für die Verkapselung im Außenbereich einsetzen zu können, ist ein Wechsel auf UV- und witterungsstabile Substrate unumgänglich. Weltweit wurde diese Entwicklung im Vorfeld des **flex25** Projekts nicht angegangen.

Die Photovoltaik ist jedoch auf eine flexible Verkapselungslösung angewiesen, um neben flexiblen Solarzellen auch im Bereich der gebäudeintegrierten Photovoltaik (BIPV) Fortschritte zu erzielen. Ist bei den flexiblen Solarzellen der nicht-starre Charakter der Verkapselung ausschlaggebend, benötigt die BIPV eine leichtgewichtige Lösung, um Solarzellen vor dem durch eindringende Feuchtigkeit hervorgerufenen Leistungsverlust zu bewahren. Der Ersatz des Frontglases eines typischen Solarmoduls durch eine Kunststofffolie kann das Modulgewicht um ca. 40 % reduzieren. Dieser Gewichtsvorteil erlaubt die photovoltaische Nutzung von industriellen Flachdächern, die ansonsten aus statischen Gründen nicht mit Solarpanelen versehen werden können. Innerhalb des Projektes wird das Ziel einer Verkapselungslösung für Solarzellen durch folgende Eigenschaften determiniert:

- leichter Aufbau und hohe mechanische Flexibilität
- hohe UV-Beständigkeit und Witterungsbeständigkeit (ca. 25 Jahre im Außeneinsatz)
- hohe Permeationsbarriere gegenüber Wasserdampf
- hohe optische Transmission, angepasst an verschiedene Solarzellentypen
- Kompatibilität mit Folgeprozessen, wie z. B. Lamination/Verbindung mit der Solarzelle
- mechanische und thermische Beständigkeit

Das Gesamtziel des Projektes war die Validierung einer Rolle-zu-Rolle-Technologie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie für die witterungs- und langzeitstabile Frontverkapselung von Solarzellen. Dies beinhaltete die Auswahl einer geeigneten witterungsstabilen Substratfolie, die Vorbereitung der Substratfolie für die Beschichtung mit Permeationsbarriersystemen, die Untersuchung der Witterungsstabilität geeigneter Schichtmaterialien, das Rolle-zu-Rolle Aufbringen der Materialien auf die Folie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie sowie finale Applikationstests – zur Verkapselung verschiedener Dünnschicht-Solarzellentypen und der Validierung der Technologie in einem anwendungsnahen Szenario.

## 2. Kurzfassung der Ergebnisse

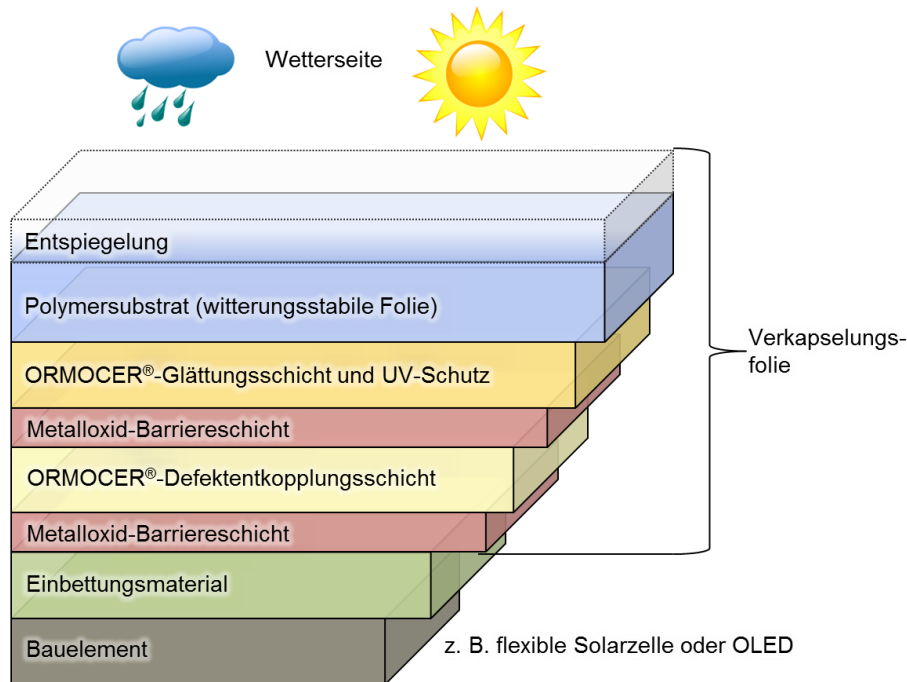


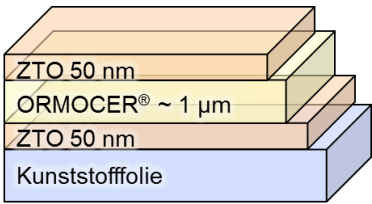
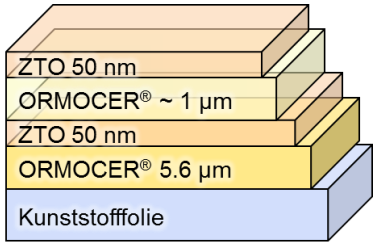
Abbildung 1: Barriereaufbau für das Gesamtsystem einschließlich Darstellung der Wetterseite

Im Rahmen des Vorhabens **flex25** wurde erfolgreich eine Rolle-zu-Rolle Technologie zur Abscheidung von Permeationsbarrierschichtsystemen auf witterungsstabile Substrate übertragen. Das Schichtsystem der in Abbildung 1 dargestellten Verkapselungsfolie konnte sowohl auf einer witterungsstabilen Etylen-Tetrafluorethylen (ETFE), einer Polyvinylidienfluorid (PVDF) und einer Ethylen-Chlortrifluorethylen (ECTFE) abgeschieden werden. Das Schichtsystem und die Prozessparameter wurden an die Substrate angepasst. Dabei wurde sowohl mit gesputterten Zink-Zinn-Oxid-Schichten (ZTO-Schichten) als auch nasschemisch aufgetragenen ORMOCER® Schichten eine sehr gute Haftung auf den verschiedenen Fluorpolymersubstraten erreicht. Es wurden Wasserdampfdurchlässigkeiten erreicht, die vergleichbar zu den Werten auf PET Folie sind (siehe Tabelle 1). Die Übertragung der Technologie auf witterungsstabile Substrate (erstes Validierungsziel) wurde damit erfolgreich gezeigt.

Das zweite Validierungsziel umfasste die Validierung der Witterungsstabilität der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems in realen (Freibewitterung) und beschleunigten (z. B. QUV-Test) Alterungstest. Es konnte eine bessere als in der Norm DIN EN 61646 geforderte UV-Stabilität und eine Temperatur-Wechselstabilität der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems nachgewiesen werden. Kritisch war zum Projektende lediglich noch das Verhalten des Gesamtsystems hinsichtlich der Wasserdampfdurchlässigkeit nach einer Wärme-Feuchte-Lagerung (Damp-Heat-Test) bei 85°C / 85% relativer Feuchte zu bewerten. Während Transmission und Haftverhalten der Schichten erhalten blieben, wurde eine Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit schon nach wenigen hundert Stunden in diesem Test beobachtet.

bachtet. Der Testaufbau für alle Alterungstests, die bis 2 Monate vor Projektende gestartet wurden, beinhaltete freiliegende Barrierschichtsysteme bei denen die gesputterten – empfindlichen – oxidischen Barrierschichten frei der Witterung ausgesetzt waren. Dies entspricht nicht der Situation im Anwendungsfall. Ein verkapseltes Bauelement ist immer ein Laminat, bei dem im Idealfall die Barrierschichten innen liegen und die Polymerfolie den Abschluss zur Wetterseite bildet. Die Untersuchung solcher bauelementnahen Laminare in beschleunigten Alterungstests (insbesondere Damp-Heat-Test) wurde erst zum Projektende gestartet und ist noch nicht abgeschlossen – da insbesondere die Fragestellung des zu verwendenden witterungsstabilen Verkapselungsklebstoffs zunächst geklärt werden musste. Untersuchungen zu Klebstoffen waren aber nicht Gegenstand des **flex25** Projekts und wurden erst im Rahmen der Applikationstests in die Projektarbeit aufgenommen.

Tabelle 1: Erreichte Wasserdampfdurchlässigkeiten auf verschiedenen Substratfolien

Systemaufbau			
	PET	ETFE	ETFE
WVTR [g/m <sup>2</sup> d] bei 38°C / 90%	0.002	0.035	< 0.002
OTR bei 23°C [cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dbar]	< 0.1	-	< 0.1

Parallel zu den beschleunigten Alterungsuntersuchungen am Schichtsystem wurden die Verkapselungsfolien in Applikationstests hinsichtlich der Integrierbarkeit in die Anwendungsumgebung validiert. Dazu wurden bei externen Kooperationspartnern Silizium-Solarmodule sowie organische Solarzellen mit dem System verkapselt und die Haftkräfte sowie die Funktion der Solarzellen untersucht. Die organischen Solarzellen erreichten mit der ETFE basierten Verkapselungsfolie Moduleffizienzen von bis zu 7.2% - Diese Werte sind vergleichbar mit den Referenz-Solarzellen, die mit (kommerziellen) PET basierten Barrierefolien verkapselt wurden. Die Haftung der Folien im Solarmodul-Verbund war als sehr gut zu bewerten. Die Integrierbarkeit in die Anwendungsumgebungen „Leichtbau-Silizium-Photovoltaik“ und „Organische Photovoltaik“ wurde damit erfolgreich validiert.

### 3. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

#### 3.1. Arbeitspaket 1: Anforderungsprofil

In Arbeitspaket 1 erfolgte die Quantifizierung des Anforderungsprofils für die Verkapselung von Solarzellen mit einer Frontseitenfolie. Zunächst wurde das Anforderungsprofil auf die Dünnschichtsolarzellentypen CIGS (anorganisch) und „small-molecule OPV“ (organische Solarzellen) angepasst, da diese das größte Potential für flexible und gebäudeintegrierbare Photovoltaik aufweisen und bereits in Kleinserien gefertigt werden. Basierend auf Literaturrecherchen, Normen und Regularien sowie ergänzende Befragungen von Solarzellenherstellern wurden die geforderten Spezifikationen und geeigneten Testmethoden zur Untersuchung der Eigenschaften der Frontseitenfolie ermittelt (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3). Insbesondere die Vorgaben der Norm DIN EN 61646 fanden Anwendung auf die Anforderungen an die Frontseitenfolie als eine Komponente im Solarmodul [1].

Tabelle 2: Anforderungen an eine Frontseitenfolie zur Verkapselung von Solarzellen

Eigenschaften	Quantifizierung	
	Initial	Nach Alterungstest <sup>1</sup>
Lichttransmission ( $T_{\text{Zelle}}^2$ )	≥ 91 %	≥ 81,9 %
Chemische / UV-Beständigkeit	keine Delamination, Erweichung, Verfärbung, Quellen, Spannungsrisbildung, ...	
Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR)	≤ 10 <sup>-4</sup> g/(m <sup>2</sup> ·d) [2],[3]	≤ 10 <sup>-4</sup> g/(m <sup>2</sup> ·d)
Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR)	≤ 10 <sup>-4</sup> cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·d·bar) [3][3]	≤ 9·10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·d·bar)
Haftung zum Verkapselungsmaterial/Schichtaufbau	≥ 4 N/mm (zum EVA [4])	≥ 3,6 N/mm
	Keine Delaminationseffekte / optischen Veränderungen des Verbunds <sup>3</sup>	
Thermische Beständigkeit / Schrumpf	≥ 120 °C (Lacktrocknung)	
	keine Faltenbildung, Rissbildung oder Änderung der Eigenschaften von Folie bzw. Schichten	
Mechanische / Dimensionsbeständigkeit	kritische Größe: Dehnung (≤ 0,5 % Längenänderung während Prozessierens und Anwendung)	
Teilentladungsfestigkeit	≥ 1 kV [5]	≥ 1 kV
Preis	10 bis 15 €/m <sup>2</sup> (vergleichbar zu Solarglas)	

<sup>1</sup> In Summe darf nach der Lagerung ein Gesamtverlust (Barriere, Optik, ...) von max. 5 % entstehen.

<sup>2</sup> Transmissionsgrad bezogen auf die spektrale Strahlungsleistungsdichte der Sonne und das Empfindlichkeitsspektrum der Solarzelle

<sup>3</sup> Der Verbund besteht aus der Frontfolie und dem entsprechenden Einkapselungsmaterial.

Die grün hervorgehobenen Anforderungen stellen die zu erreichenden Eigenschaften des Schichtaufbaus dar und die orange markierten Anforderungen beziehen sich vorrangig auf den Herstellungsprozess des Schichtsystems auf der Substratfolie und die Anforderungen an die Substratfolie selbst.

*Tabelle 3: Testmethoden zur gezielten Alterung der Frontseitenfolien in Anlehnung an DIN EN 61646*

Testmethode	Gerät/Ort	Parameter
Temperaturwechsel	Klimaschrank	Profil von -40 °C bis 85 °C; bei 0% Feuchte 50 bzw. 200 Zyklen á 6 h
Feuchte-Wärme		85 °C / 85 % r. H.; 1000 h
Außentest	Freibewitterung	bis zur eingebrachten Globalstrahlung von 60 kWh/m <sup>2</sup>
UV-Test	UV-Kammer	Modultemperatur 60 °C UV-Licht; 15 kWh/m <sup>2</sup> (davon 3 - 10 % UV-B)

## 3.2. Arbeitspaket 2: Substratscreening

### 3.2.1. Marktübersicht und Beschaffung

Im Projekt **flex25** wurde ein auf PET Folie etabliertes-Barriereschichtsystem auf eine UV- und witterungsstabile Substratfolie übertragen. Neben der Witterungsstabilität muss die Substratfolie eine Transparenz von > 90% im sichtbaren Spektralbereich sowie eine ausreichende Dimensionsstabilität aufweisen, um die Rolle-zu-Rolle-Beschichtung der Folie zu ermöglichen. Die Dimensionsstabilität beschreibt dabei den Widerstand gegen Längen- / Breitenänderung der Folie unter Temperatur- und Zugbelastung. Ziel des Arbeitspakets 2 war die Identifizierung einer Substratfolie, die diesen Anforderungen genügt. Literatur- und Marktrecherchen haben ergeben, dass Fluorpolymere die Anforderungen bzgl. optischer Transparenz, UV- und Hydrolysebeständigkeit besser als die meisten anderen Kunststoffe erfüllen [6],[7],[8]. Entscheidender Nachteil ist jedoch ihre geringe Dimensionsstabilität unter mechanischer Belastung [6],[7],[9], besonders in Kombination mit hoher Temperatur, was ihre Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Prozess deutlich erschwert.

Tabelle 4 fasst beschichtungrelevante Eigenschaften verschiedener Fluorpolymere im Vergleich zu PET und PEN zusammen. Als grobe Faustregel lässt sich festhalten, dass mit zunehmenden Fluorgehalt (bzw. TFE („tetrafluorethylen“) Anteil in der chem. Struktur), die Dimensionsstabilität und der Elastizitätsmodul – und damit die Verarbeitbarkeit - abnehmen, dafür aber die chemische Beständigkeit und die dauerhafte Gebrauchstemperatur zunehmen. Die in Tabelle 4 dargestellten Oberflächeneigenschaften / Rauheiten sind Eigenschaften jeweiliger konkreter Folienprodukte und variieren zwischen Hersteller und konkreten Produkten. Generell zeigt sich aber, dass die Rauheiten aller Fluorpolymerfolien verhältnismäßig hoch sind und eine Glättungsschicht für die Barrierebeschichtung notwendig machen. Für die

Untersuchungen im Arbeitspaket 2 wurden Musterstücke und Rollen von den Fluorpolymeren beschafft, die im relativen Vergleich den höchsten Elastizitätsmodul und die beste Dimensionsstabilität aufweisen. Weitere Kriterien waren die Verfügbarkeit als Folie in ausreichenden Mengen sowie der Preis für Rollenware des Materials. Für die experimentellen Arbeiten im Rahmen von AP2 wurden die Folien Ethylentetrafluorethylen (ETFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Ethylen-Chlortrifluorethylen (ECTFE) ausgewählt [6],[7]. Im **Meilenstein 2.1** wurde anhand der experimentellen Ergebnisse und Testbeschichtungen ETFE-Folie – im konkreten Nowofol ET-6235-J – als Substratmaterial für die Arbeitspakete 3-5 ausgewählt.

*Tabelle 4: Vergleich beschichtungsrelevanter Eigenschaften verschiedener Fluorpolymerfolien mit den Eigenschaften von PET und PEN. Erklärung der Symbole:  $T_g$ : Glasübergangstemperatur;  $T_{vis}$ : Lichttransmission im sichtbaren Wellenlängenbereich (380 nm ... 780 nm) gewichtet mit der spektralen Empfindlichkeit des menschlichen Auges;  $\lambda_{50\%}$ : UV Wellenlänge an der 50% Transmission erreicht wird (Indikator für die UV-Absorptionskante;  $A_{UV}$ : Mittlere Absorption im UV-Wellenlängenbereich 280 ... 380 nm;  $E_{20^\circ C}$ : Elastizitätsmodul in Maschinenrichtung bei 20°C;  $E_{120^\circ C}$ : Elastizitätsmodul in Maschinenrichtung bei 120°C;  $R_A$ : Oberflächenrauheit im Nanomaßstab gemessen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) auf 2.3  $\mu m$  Länge sowie im Mikromaßstab gemessen mittels Profilometrie auf 0.5 mm Länge.  $R_T$ : Maximale Rautiefe gemessen mittels AFM, Profilometrie (PR) oder Weißlichtinterferometrie (WLI); Die Hinweise "cl" und "hz" bezeichnen verschiedene Bereiche auf der Oberfläche der PVDF Folie (cl = klar, hz = milchig).*

	PET	therm. stabilisiertes PET	PEN PQA1	ECTFE	ETFE	PVDF	PTFE
typ. Foliendicke [ $\mu m$ ]	75	125	100	50	100	80	30
chem. Struktur	$[C_{10}H_8O_4]_n$ phenyl ring	$[C_{10}H_8O_4]_n$ phenyl ring	$[C_{14}H_{10}O_4]_n$ naphthalene double ring	$[(CH_2)_2-CFCl-CF_2]_n$	$[(CH_2)_2-(CF_2)_2]_n$	$[CH_2-CF_2]_n$	$[CF_2]_n$
Brechungsindex @ 550 nm	1.63	1.63	1.68	1.52	1.398 [10]	1.42	1.38 [10]
$T_g$ [ $^\circ C$ ]	70 ... 78 [11][12]	70 ... 78 [11][12]	120 [13]	85 [14]	110 (at 50% TFE) [15]	-40 ... -35 (lower glass transition [16])	115 [17]
$T_{vis}$ [%]	87.9	88.9	90,2 (coated)	91.1	93.8	92.1	94.9
$A_{UV}$ [%]	42.1	42.1	58.4	5.6	1.7	12	0.5
$\lambda_{50\%}$ [nm]	314	323	385	< 250	< 250	< 250	< 250
WVTR (38°C / 90%) [ $g/(m^2d)$ ]	7.8	4.5	1.8	1.6	5.3	7.6	-
$E_{20^\circ C}$ [MPa]	3700	2500	5000 [11]	1800	820 $\pm$ 30	850 ... 1700 [18]	250
$E_{120^\circ C}$ [MPa]	2000 [11]	1200	3500 [11]	-	100 [19]	< 100	-
$R_A$ [nm] (nano)	0.9	2.1	0.5	7.6-11	4.3	2.1-3.7 (cl) 5-6.9 (hz)	4.9
$R_T$ [nm] (nano)	10	23	6	63-105	39	19 - 45 (cl) 46 - 68 (hz)	40
$R_A$ [nm] (mikro)	2.8 (WLI)	-	< 1 (PR)	-	4.6 (WLI)	5.7 (WLI)	12 (PR)
$R_T$ [nm] (mikro)	25 (WLI)	-	7 (PR)	-	-	-	88 (PR)



### 3.2.2. Optimierung elasto-mechanischer Eigenschaften von Fluorpolymerfolien

Um die Schädigung von ZTO-Schichten auf Fluorpolymerfolien durch die Belastung im Trockner der Lackieranlage zu verhindern, wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Einerseits wurden die Prozessparameter angepasst, andererseits wurde versucht, die Dimensionsstabilität der Folien zu verbessern.

Zur Verbesserung der Dimensionsstabilität von ETFE-Folien wurden zunächst Versuche an der Reckanlage der Firma *Brückner Maschinenbau* durchgeführt. Unter „Recken“ wird das Verstrecken der Folie bei erhöhter Temperatur verstanden. Das Recken der Folie bewirkt eine Ausrichtung der Polymerketten und damit eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls in Reckrichtung. Beim anschließenden Auftrag der ORMOCER®-Schicht ist die Folie bei einer Trocknertemperatur von 120 °C jedoch in Querrichtung um ca. 10 % geschrumpft, wodurch sich ein welliges Oberflächenprofil ergeben hat. Dies lässt sich sehr wahrscheinlich durch den Memory-Effekt erklären, der sich bei Erwärmung einer gereckten Folie auf die Recktemperatur ergibt.

Als Alternative wurde deshalb die Stabilisierung von ETFE durch Laminierung mit einer dimensionsstabilen Folie untersucht. Dazu wurde eine Polyethylenaphtalat (PEN) Teonex Q51-Folie der Dicke 125 µm ausgewählt, die mit dem Klebstoff NC-120-ASL von COIM gegen eine 100 µm dicke ETFE-Folie (Nowoflon ET 6235-Z) kaschiert wurde. Die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt zu AP 2.3 beschrieben.

### 3.2.3. Mechanische, optische und thermische Charakterisierung, Oberflächenanalyse

Beim Auftrag von Barrierschichten auf Fluorpolymerfolien ergeben sich zwei Schwierigkeiten. Einerseits verhindert die raue Oberfläche der Folien die Abscheidung defektarmer anorganischer Schichten. Andererseits werden durch die Belastung der Folie in der Lackieranlage bereits aufgetragene Schichten beschädigt.

Das erste Problem wurde durch den Auftrag einer ORMOCER®<sup>4</sup>-Schicht als Planarisierung vor Auftrag der Sputterschichten gelöst (siehe auch Kapitel 3.4.2). Auf deren glatter Oberfläche erzielen ZTO-Schichten eine vergleichbar gute Barrierewirkung wie auf PET-Folien.

---

<sup>4</sup> ORMOCER® ist ein anorganisch-organisches Hybridpolymer, entwickelt durch das Fraunhofer ISC

Grundlage zur Lösung des zweiten Problems waren systematische Untersuchungen zum Verhalten von Fluorpolymerfolien während des ORMOCER®-Auftrags an der Rolle-zu-Rolle-Anlage des Fraunhofer IVV. Um den gemeinsamen Einfluss der hohen Temperatur und der Bahnzugspannung bewerten zu können, wurde die Dimensionsänderung der Folien in Maschinen- und Querrichtung nach der Umwicklung in der Lackieranlage für unterschiedliche Bedingungen gemessen. Für ETFE sind die Ergebnisse in Abbildung 2 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Dimensionsänderung der ETFE-Folie vernachlässigbar ist bis zu 80 °C. Bei 120 °C wurden jedoch signifikant unterschiedliche Ergebnisse gefunden, die durch den bei dieser Temperatur niedrigen Elastizitätsmodul von ETFE und den Glasübergang bei 90 °C erklärt werden. Die Folie zeigt dabei eine signifikante Dehnung in Maschinenrichtung und einen vergleichbaren Schrumpf in Querrichtung. Die Werte liegen im Bereich 1 % bis 2 %, abhängig von der Bahnzugspannung. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt beim ORMOCER®-Auftrag während der Umwicklung. Die Dimensionsänderung von ETFE in Maschinenrichtung ist um eine Größenordnung höher als der entsprechende Wert für PET Melinex 401 Folie.

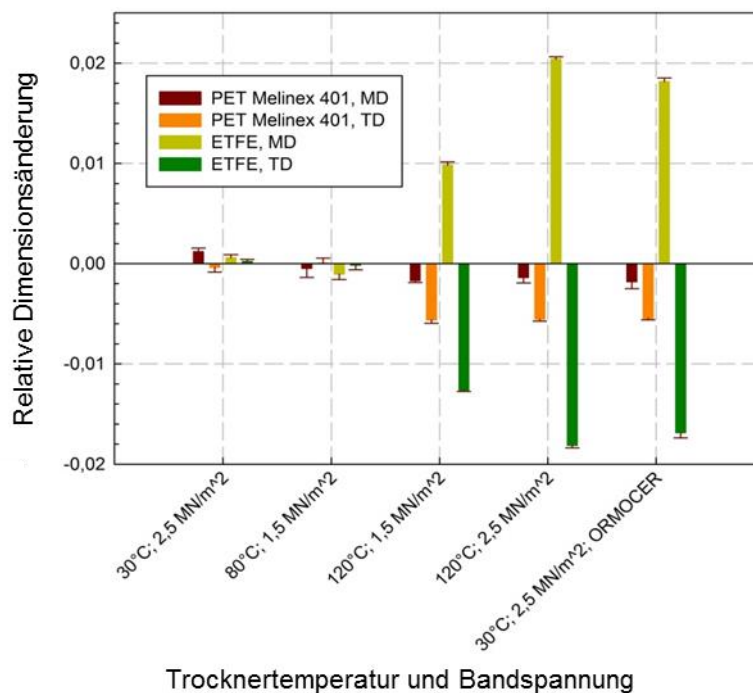


Abbildung 2: Dimensionsänderung von ETFE- und PET-Folien in der Rolle-zu-Rolle-Lackieranlage in Abhängigkeit von Temperatur und Bahnzugspannung

Aufgrund der relativ hohen Dimensionsänderung ist für ETFE-Folien mit ZTO-Schichten eine Beschädigung dieser Schichten zu erwarten. Deshalb wurden die Sauerstoffdurchlässigkeiten ( $Q_{O_2}$ ) von ETFE / ORMOCER® / ZTO (Dicke 150 nm) vor und nach der Umwicklung in der Lackieranlage bei 120 °C und einer Zugspannung von  $2,5 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$  gemessen. Entsprechende Untersuchungen wurden auch für PVDF und ECTFE durchgeführt.

Abbildung 3 zeigt einen Anstieg der Sauerstoffdurchlässigkeit um zwei Größenordnungen nach der Umwicklung der Fluorpolymerfolien in der Lackieranlage. Der Verlust der Barrierewirkung der ZTO-Schichten wird durch die Dimensionsänderung der ETFE-Folie aufgrund der thermomechanischen Belastung im Rolle-zu-Rolle-Prozess erklärt. Diese führt zu einer Rissbildung in der ZTO Schicht.

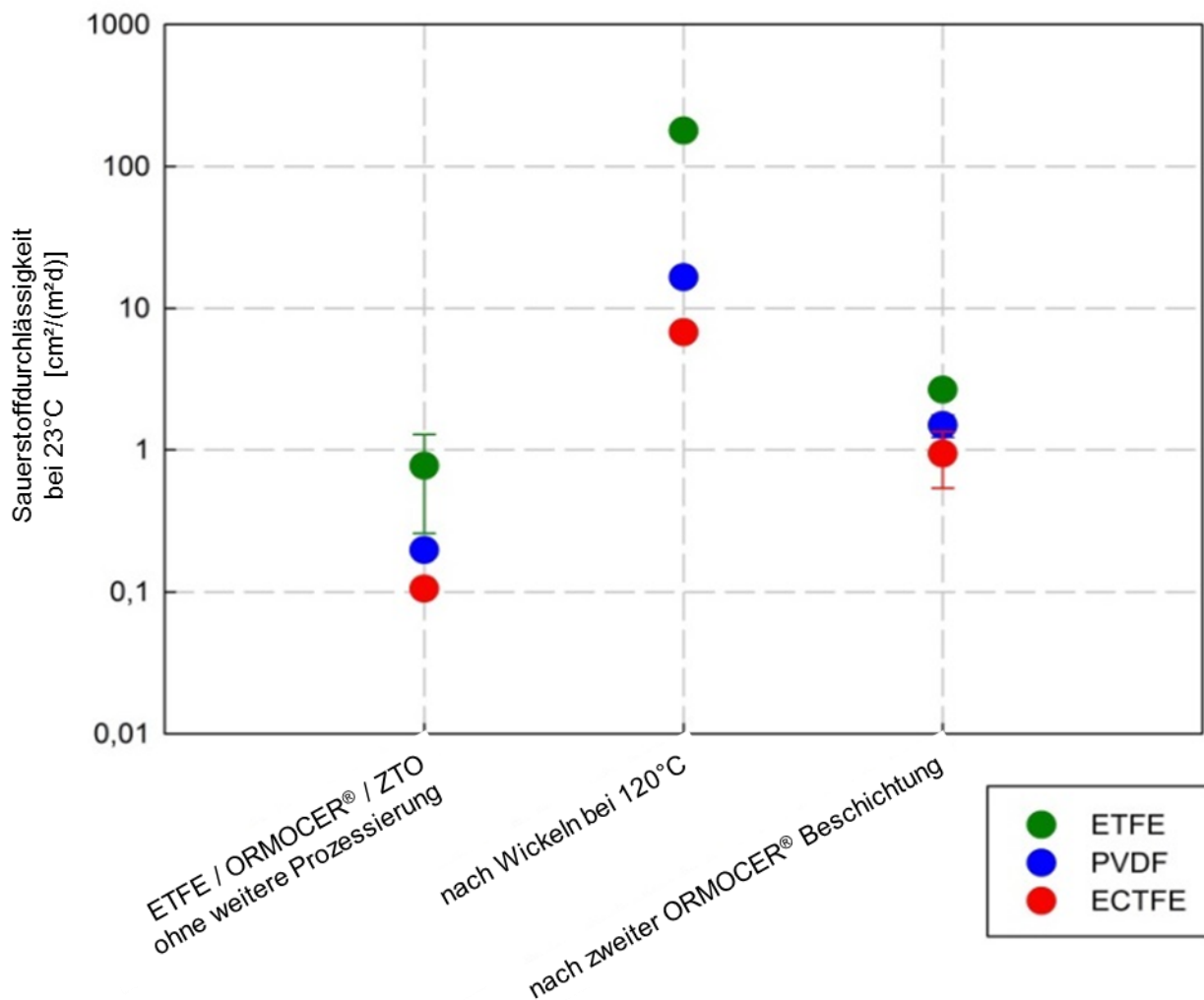


Abbildung 3: Sauerstoffdurchlässigkeit ( $Q_{O_2}$ ) von Fluorpolymeren, die mit ORMOCER® / ZTO beschichtet sind, vor und nach der Umwicklung sowie nach dem ORMOCER®-Auftrag.

Beim Auftrag einer ORMOCER®-Schicht auf ETFE / ORMOCER® / ZTO werden niedrigere Sauerstoffdurchlässigkeiten, verglichen mit dem reinen Umwicklungsvorgang, erwartet, da zwischen Oxidschicht und der darauf aufgetragenen ORMOCER®-Schicht eine Barriereverbesserung aufgrund des Synergieeffekts auftreten sollte. Jedoch liegen diese Durchlässigkeiten im gleichen Bereich von  $1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$  wie die Werte vor dem ORMOCER®-Auftrag.

Um die thermomechanische Belastung auf die ETFE Folie – und damit die Dimensionsänderung dieser im Prozess – zu reduzieren, wurden im Rahmen des Arbeitspakets 4 „Optimierung des Auftragsverfahrens“ folgende Ansätze untersucht:

- Verringerung der Trocknertemperatur und der Bahnzugspannung beim ORMOCER®-Auftrag;
- Verringerung der ZTO-Dicke, um die Toleranz dieser keramischen Schicht gegenüber Rissbildung bei Dehnung zu erhöhen;
- Verbesserung der Dimensionsstabilität der ETFE-Folien durch Verstreckung oder Laminierung.

Die Ergebnisse zu diesen Arbeiten sind weiter unten bei der Beschreibung des Arbeitspakets 4 in Abschnitt 3.4.3 ab Seite 22 dargestellt.

### 3.2.4. Witterungs- und UV-Stabilität potentieller Substratfolien

Für die Untersuchung der Witterungsstabilität wurden die Polymerfolien (zunächst ohne Beschichtungen) unter realen Bedingungen der Witterung auf dem Dach des Technikumsgebäudes des Fraunhofer FEP ausgesetzt (siehe Abbildung 4). Der Test startete mit ersten Folienmustern unmittelbar nach Projektbeginn im Frühsommer. Die Temperatur, die Globalstrahlung und die Luftfeuchtigkeit wurden während der Untersuchungen lückenlos mitgeschrieben und zur Auswertung herangezogen.



(a)



(b)

Abbildung 4: Freibewitterungsteststand am Fraunhofer FEP mit 25 Messplätzen (wurde im zweiten Berichtszeitraum auf 100 Messplätze erweitert); (a) Gesamtansicht des Messstandes auf dem Dach des Technikums am FEP, (b) einzelner Probenhalter

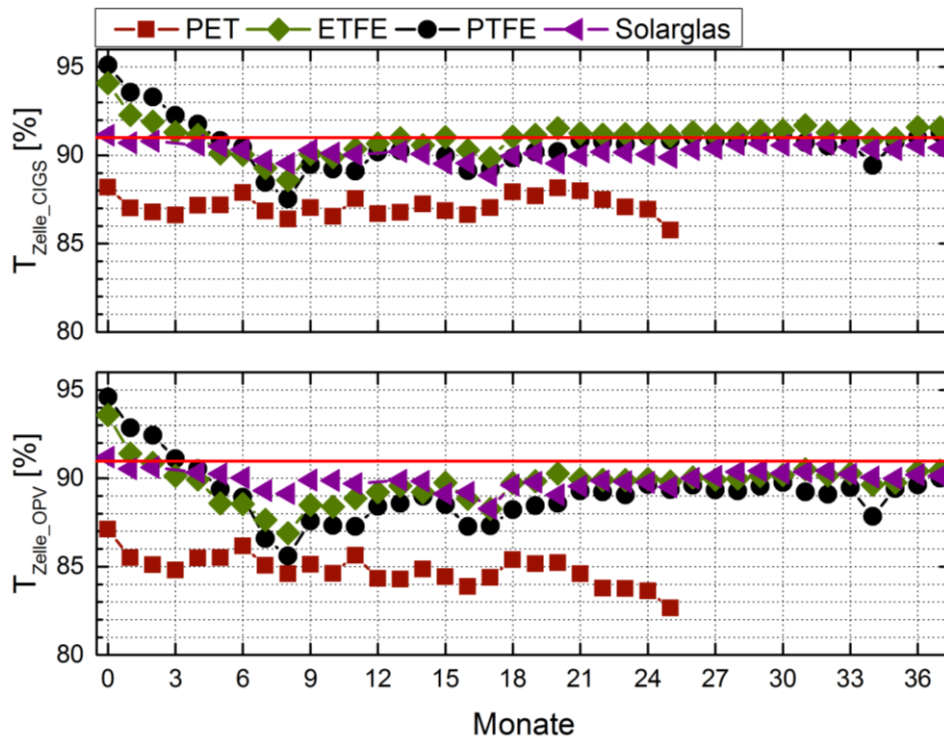


Abbildung 5: Entwicklung der mittleren Transmission (bezogen auf die spektrale Empfindlichkeit von CIGS-Solarzellen und organischen Solarzellen) über die Zeit im Freibewitterungstest.

Neben witterungsstabilen Fluorpolymeren (ETFE und Polytetrafluorethylen - PTFE) wurde das bisher für Barrierschichtsysteme eingesetzte Polymer PET und als Vergleichsmaterial für Photovoltaik Solarglas der Witterung ausgesetzt. Abbildung 5 fasst die Ergebnisse aus 36 Monaten Bewitterung zusammen. Für alle untersuchten Proben zeigte sich für die ersten 7 - 8 Monate mit zunehmender Lagerdauer im Freibewitterungstest eine Abnahme der mittleren Transmission bezogen auf die spektrale Empfindlichkeit der CIGS-Zellen und organischer Solarzellen (OPV), während Solarglas kaum Veränderungen aufweist. Die Transmission der Fluorpolymere sinkt dabei nicht signifikant unter die von Solarglas und ist ab Monat 9 annähernd stabil. Nach 25 Monaten musste die Untersuchung des PET abgebrochen werden, da es zur Versprödung und Rissbildung der Folie kam. Die Fluorpolymere erreichen auch nach 36 Monaten vergleichbare Werte zu Solarglas mit Transmissionsgrade bezogen auf CIGS-Solarzellen von ca. 91 % bzw. bezogen auf organische Solarzellen 90 %.

Auch im QUV-Test zeigten Fluorpolymere eine hohe Stabilität gegenüber UV-Licht. Sie zeigten bei einer Bestrahlungsleistung von 0,76 W/m<sup>2</sup>/nm bei 340 nm über 2000 h keine Veränderung der Transmission, während bei PET bereits nach ca. 1000 h eine Abnahme der Transmission und Vergilbung der Probe beobachtet werden konnte.

### 3.3. Arbeitspaket 3: Schichtmaterialscreening und -optimierung

Das Arbeitspaket 3 hatte zum Ziel, die bisherig eingesetzten Schichtmaterialien sowie geeignete Alternativmaterialien für Permeationsbarrierschichtsysteme hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Witterungseinflüsse und UV-Licht zu testen. Typischerweise besteht ein Barrierschichtsystem aus mindestens drei Schichten: zwei Metalloxid-Barrierschichten und eine Polymerschicht, die diese voneinander separiert. Die verwendeten Metalloxidschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  – ZTO) sind stabil gegenüber UV-Licht, Feuchtigkeit und anderen Witterungseinflüssen, solange sie nicht an der Wetterseite der Folie frei an der Oberfläche liegen. Dagegen sind die Polymerschichten meist anfällig gegenüber UV-Licht. Das vorrangige Ziel in AP3 ist es also, ein UV-stabiles Material für die Polymerschicht zu finden. Dies kann – wie bei Polymerfolien auch – (a) durch die Verwendung von intrinsisch stabilen Schichtmaterialien, (b) durch die Stabilisierung eines Materials (z. B. ORMOCER®) mittels Additiven oder (c) durch eine wetterseitig davor gelagerte UV-Schutzschicht oder Schutzfolie erfolgen.

Zur Untersuchung der UV-Beständigkeit wurde der QUV-Test genutzt. Es wurde ein mit UV-A 340 Leuchtstofflampen bestücktes Schnellbewitterungsgerät der Fa. Q-Panel verwendet. Die Bestrahlung erfolgte ohne Betauungszyklus bei 60 °C mit einer Bestrahlungsleistung von 0,76 W/m<sup>2</sup>/nm bei 340 nm. Die Witterungsstabilität unter realen Bedingungen wurde am Freibewitterungsteststand des FEP untersucht.

#### 3.3.1. Schichtmaterialscreening

Das Ergebnis der Untersuchung von am Markt erhältlichen UV-Schutzfolien und -lacken sowie Permeationsbarrierefolien nach Stand der Technik hinsichtlich ihrer Eignung als Komponenten im Projekt ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Sun-Stop®-Folien sind zwar UV-beständig, kommen aber aufgrund zu des geringen Transmissionsgrads (<< 90 %) im sichtbaren Wellenlängenbereich des Tageslichts nicht als Frontseitenfolie für die Solarzellen in Frage.

Die untersuchten Lacke sind nicht für die Anwendung auf Polymerfolien optimiert, weshalb die UV-Stabilität infolge der unzureichenden Haftung auf PET nicht hinreichend untersucht werden konnte. Die POLO®-Barrierefolie (Ausgangspunkt vor Projektbeginn) zeigte im QUV-Test zwar keine Veränderungen, aber wie in Abbildung 5 (Kapitel 3.2.4) gezeigt, ist PET als Substratfolie ungeeignet. Aufgrund fehlender kommerzieller Lösungen wurde das bereits als Glättungsschicht und Barrierehilfsschicht eingesetzte Material ORMOCER® hinsichtlich seiner intrinsischen Stabilität gegenüber UV-Strahlung optimiert.

Tabelle 5: Übersicht Untersuchungsergebnisse nach 336 h QUV-Test

Folientyp/-bezeichnung	Veränderungen im QUV-Test
<u>kommerzielle UV-Schutzfolien</u>	
Sun-Stop®-Folien	unverändert
Bruxsafol 2041 Folie	unverändert
<u>Unter Beteiligung der Projektpartner entwickelte kommerzielle Barrierefolien</u>	
Ceramis® PET/SiOx CT08-137	Rissbildung
POLO-Barrierefolie <sup>5</sup>	unverändert
<u>kommerzielle UV-Schutzlacke (hier auf PET appliziert)</u>	
UV-Schutzlack von Marabu – Klarlack	Rissbildung
UV-Schutzlack von Marabu – Mattlack	Rissbildung
UV-Schutzlack Momentive – Silfort® UVHC 3000 K1	Haftungsversagen nach > 168 Std.
UV-Schutzlack Momentive – Silfort® PHC 587C	Haftungsversagen nach > 168 Std.
<u>Vorhandene Lacke auf Hybridpolymer-Basis</u>	
Hybridpolymer-Barrierelack ORM4a und ORM8 <sup>6</sup>	zunächst unverändert, nach > 250 Std. im QUV-Test: Haftungsversagen zum Trägerpolymer (PET und PC getestet)

### 3.3.2. Erarbeitung UV-beständiger Lacksysteme

Der Solarzellen-Folienverbund ist insbesondere der für Polymere schädigenden UV-Strahlung der Sonne ausgesetzt. Die UV-Schutzbeschichtung soll je nach Lichtempfindlichkeit der Substrat-Folien, die im Folienverbund unter der Beschichtung liegenden Komponenten (im Falle von organischen Solarzellen insbesondere auch die Zelle selbst) gegen den Einfluss des Sonnen-UV-Lichts schützen (s. Bild 1 auf Seite 4). Gleichzeitig soll der UV-Schutz die Transmission des zur Energiegewinnung nutzbaren sichtbaren und nahen infraroten Sonnenlichts möglichst wenig beeinträchtigen. Neben dem Einsatz von UV-Absorbern ist es weiterhin erforderlich, die Schicht selbst gegen einen Angriff durch UV-Licht mittels UV-Schutzmitteln (Radikalfänger) zu schützen. Es wurden folgende UV-Absorber und UV-Schutzmittel einzeln und in Kombinationen getestet.

- Nano-TiO<sub>2</sub> – UV-Absorber (Fa. Sachtleben Pigment GmbH / Krefeld)
  - HOMBITEC® RM110; HOMBITEC® RM130F; HOMBITEC® RM 300
- UV-Absorber (Fa. Bayer): TINUVIN® 400; TINUVIN® 1130, TINUVIN® 1600
- UV-Schutzmittel (Fa. Bayer - HALS-Verbindungen)

<sup>5</sup> POLO®-UltrabARRIEREFOLIE entwickelt von FEP/ISC/IVV; Aufbau: PET/Zink-Zinn-Oxid/-ORMOCER®-Lack/Zink-Zinn-Oxid/ORMOCER®-Lack

<sup>6</sup> ORMOCER®-Lacke entwickelt im Fraunhofer ISC

- TINUVIN® 292; TINUVIN® 622

Nach umfangreichen Tests der UV-Lichtbeständigkeit wurden das UV-Schutzmittel TINUVIN® 292 in Kombination mit dem UV-Absorber TINUVIN® 1130 ausgewählt. Diese beiden Materialien wurden den nicht wasserreduzierten Hybridpolymersol-Varianten (ORM4aET und LV23ET) in verschiedenen Konzentrationen beigemischt. Im Ausgangszustand konnten bis zu 4 Gew.-% (Tinuvin® 292) bzw. 3 Gew.-% (Tinuvin® 1130) in den ORMOCER®-Solen gelöst werden. Durch Verringerung des Wasserzusatzes bei der Hydrolyse auf die stöchiometrisch notwendige Wassermenge für Hydrolyse plus Kondensation der Silizium- und Aluminiumedukte war es zudem möglich, ORMOCER®-Sole mit einem geringeren Wassergehalt herzustellen (nachfolgend ORM4aET\_wr und LV23ET\_wr). Dadurch wurde eine Steigerung der Löslichkeit des UV-Schutzmittels TINUVIN® 292 auf mehr als 10 Gew.-% und des UV-Absorbers TINUVIN® 1130 auf mehr als 15 Gew.-% ermöglicht. Allerdings tritt ab einem Gehalt von ca. 6 % TINUVIN® 1130 und 4 % TINUVIN® 292 während der Aushärtung der Beschichtung offenbar eine Entmischung der UV-Absorber und UV-Schutzmittel auf. Nachteilige Änderungen der Eigenschaften (Hafffestigkeit, Barriere etc.) der ausgehärteten Beschichtungen konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der UV- und Witterungsbeständigkeit der verschiedenen ORMOCER® Modifikationen sind in Abschnitt 3.3.4 (ab Seite 17) bzw. in Kurzform auch in Anlage 1 dargestellt.

### 3.3.3. Wärme-Feuchte-Beständigkeit

Zur Untersuchung der Wärme-Feuchte-Beständigkeit der Polymerschichten wurden PVDF und ETFE Folien mit verschiedenen ORMOCER®-Lacken und definiertem UV-Absorbergehalt beschichtet und bis zu 2000 Stunden im Feuchte-Wärme-Test bei 85 °C / 85 % relative Feuchtigkeit gelagert<sup>7</sup>. Die ORMOCER®e wurden dabei hinsichtlich der Art des Lösemittels, des Lösemittelanteils, ihres Feststoffgehalts und Wasseranteils im Lösemittel variiert. Ebenso wurden die oben beschriebenen TINUVIN® UV-Absorber in verschiedenen Konzentrationen beigemischt (siehe Anlage 1). Die Haftung der LV23ET\_wr Lackformulierungen ist nach 1000 Stunden Feuchte-Wärme-Test deutlich geringer als bei den ORM4aET\_wr Formulierungen. Mit zunehmendem UV-Absorber/UV-Schutzmittelanteil lässt auch bei der ORM4aET\_wr Formulierung die Hafffestigkeit im Gitterschnitttest gemäß DIN ISO 2409 sichtbar nach, während die Hafffestigkeit im Klebebandabrisstest gemäß DIN-ISO

---

<sup>7</sup> Für eine nur mit einer ORMOCER®-Glättungsschicht versehene ETFE-Folie ist der Feuchte-Wärme-Test im Allg. nur von eingeschränkter Aussagefähigkeit, weil die Frontseitenverkapselungsfolien immer mit einer Barrierebeschichtung und im Laminat zusammen mit den Solarzellen eingesetzt werden.



9211-4 Beanspruchungsart 03 bei der Formulierung ORM4a ET\_wr ORMOCER®-Formulierung erhalten bleibt.

Die Änderung der UV-Transmission im Bereich 320 bis 380 nm fällt bei der ORMOCER®-Formulierung ORM4aET\_wr nur geringfügig aus, während bei der Formulierung LV23ET deutlichere Abweichungen festzustellen sind. Die Änderungen des Transmissionsgrades bezogen auf eine CIGS-Solarzelle ist nur marginal und liegt im Bereich um 91% der gewichteten Lichttransmission.

Nach den bisherigen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass insbesondere im Laminat der Feuchte-Wärme-Test gemäß EN 61646 von den ORMOCER®-Lack-Formulierungen ORM4aET\_wr\_UV1 bis UV7 erfüllt wird. Wie sich bei der Untersuchung der Wärme-Feuchte-Beständigkeit zeigte (siehe Anlage 1), ist die Haftfestigkeit der wasserreduzierten Variante (ORM4aET\_wr\_UV1) besser, als bei der Variante, die mit der üblichen Wassermenge hydrolysiert wurde (ORM4aET\_UV1), mit sonst gleicher Zusammensetzung.

#### 3.3.4. (AP 3.4) Analyse UV- und Witterungsstabilität, optische Eigenschaften, Barriere

Ein Vergleich von ETFE-Rohfolie mit ETFE / ORMOCER® (ORM4a-ET) und ETFE / ORMOCER® (ORM4aET\_UV1) im Freibewitterungstest zeigt neben einer leichten Zunahme der UV-Transmission weitgehend konstante Werte für den Transmissionsgrad bezogen auf eine CIGS-Solarzelle (siehe Abbildung 6). In der Schicht ORM4aET ohne UV-Schutzmittel und UV-Absorber konnten jedoch schon nach einem Monat Risse festgestellt werden. Diese Rissbildung konnte durch den UV-Schutzmittel- und UV-Absorber-Zusatz verhindert werden.

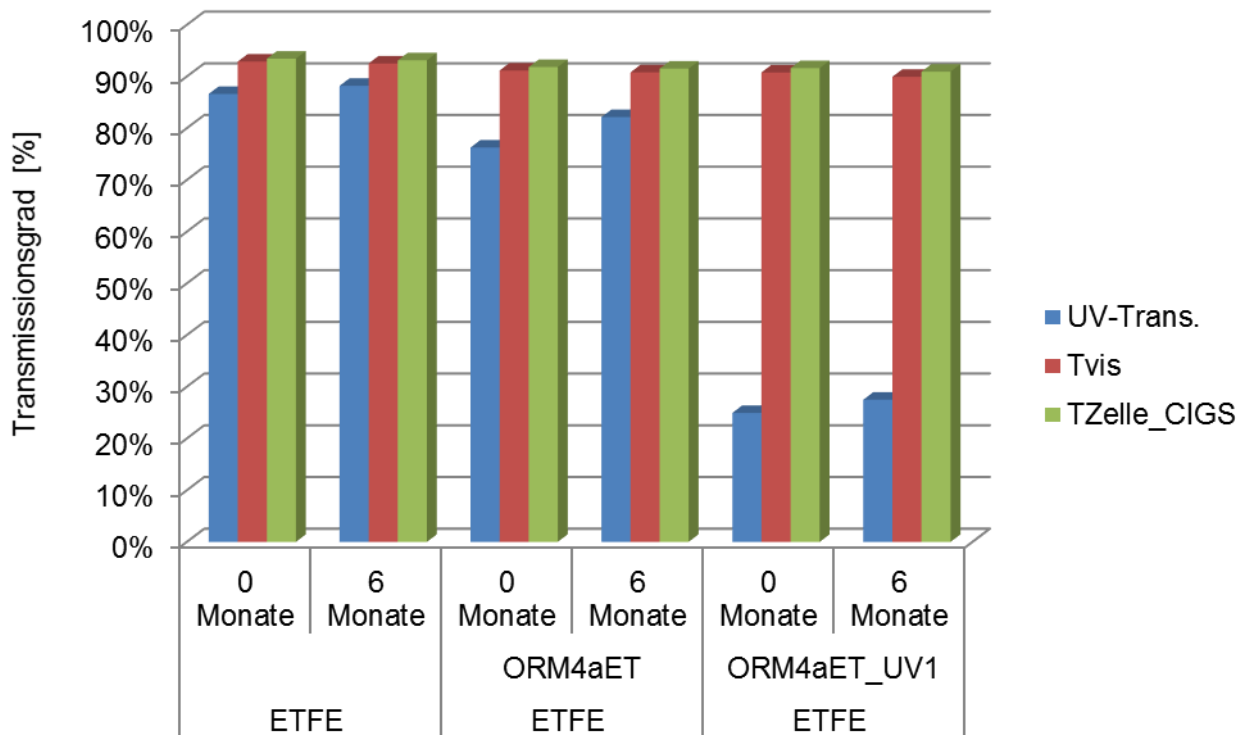


Abbildung 6: Spektroskopische Auswertung unbeschichteter sowie mit ORM4aET und ORM4aET\_UV1 (enthält UV-Schutzmittel und UV-Absorber) beschichteter ETFE-Folie nach Lagerung im Freibewitterungstest.

Im QUV-Test wurden zwei ORMOCER<sup>®</sup> beschichtete ETFE-Folien untersucht, die zusätzlich zur ORMOCER<sup>®</sup>-Glättungsschicht mit ZTO beschichtet wurden. ZTO selbst zeigt eine Absorption von UV-Licht. Bei 365 nm UV-Wellenlänge beträgt die Transmission von ZTO noch 50%. Damit trägt ZTO auch zu einem Teil zum UV-Schutz im Gesamtsystem bei. Weiterhin sollte in diesem Versuch untersucht werden, ob die Grenzfläche ORMOCER<sup>®</sup> -> ZTO stabil im QUV Test ist oder durch eine Veränderung der ORMOCER<sup>®</sup> Schichteigenschaften eine Schädigung oder ein Haftungsversagen eintritt. Ein solches Verhalten wurde nicht beobachtet. Die Transmission des Systems (ETFE / ORMOCER<sup>®</sup> / ZTO) im sichtbaren Lichtspektrum (VIS-Trans. 380 – 780 nm, siehe Abbildung 7) ist im Ausgangszustand deutlich unter 80 %, was durch eine geringe Absorption der ZTO-Sputterschicht im blauen Wellenlängenbereich und viel mehr noch durch Interferenzeffekte bei der Kombination einer niedrigbrechenden ORMOCER<sup>®</sup>-Schicht und einer hochbrechenden ZTO-Schicht verursacht wird. Die interferenzbedingten Transmissionsverluste sind in einer höheren – wellenlängenabhängigen – Reflexion an den Grenzflächen (Luft -> ZTO) sowie (ZTO -> ORMOCER<sup>®</sup>) begründet und nicht nur abhängig von der Materialkombination sondern auch von den jeweiligen Schichtdicken sowie der Reihenfolge der Schichten. Ein realer Transmissionswert im Systemaufbau eines Solarmoduls lässt sich nur unter Kenntnis aller im System vorhandenen optisch aktiven

Schichten bestimmen. Mithilfe optischer Modellierung lässt sich das System so optimieren, dass die Transmission im relevanten Wellenlängenbereich (Bereich höchster spektraler Empfindlichkeit der Solarzelle) möglichst hoch ist.

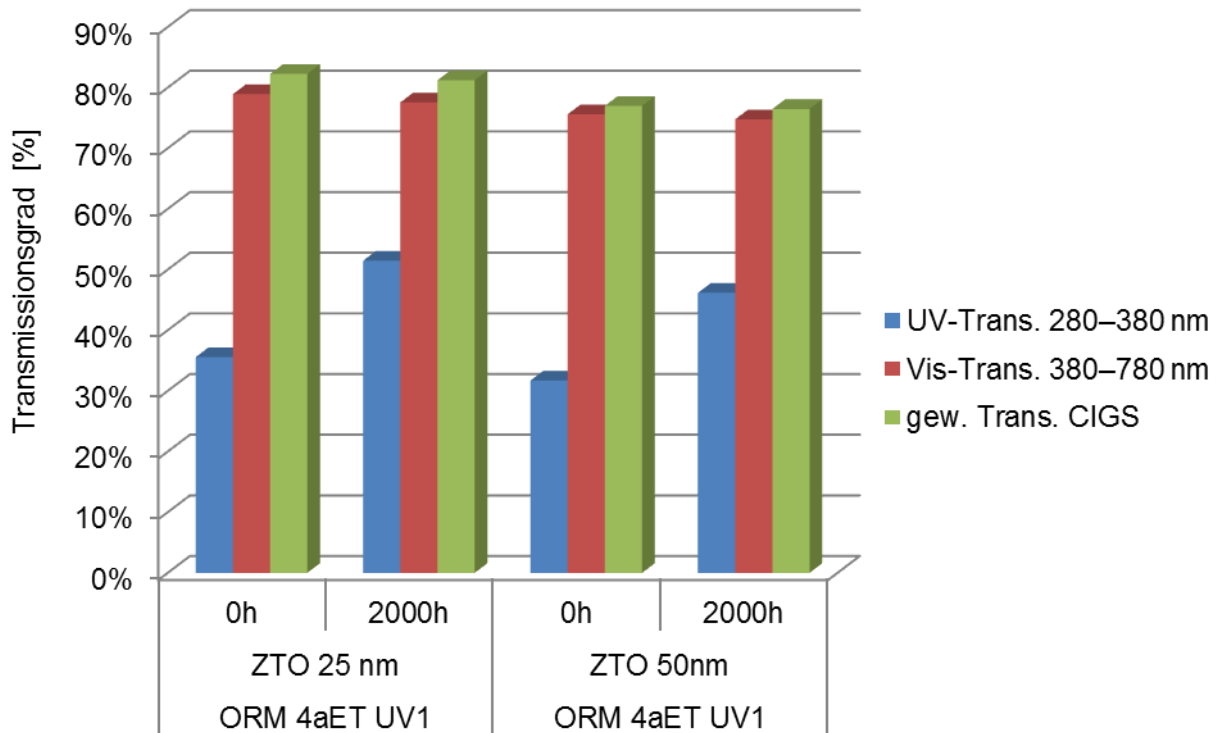


Abbildung 7: Vergleich der Transmissionsspektren nach 2000 Stunden im QUV-Test von ETFE mit ORM4aET\_UV1 Glättungsschicht und ZTO-Sputterschichten

Wie schon bei den ORMOCER®-Schichten allein gezeigt, steigt die UV-Transmission des Systems nach Lagerung im QUV-Test messbar an (Abbildung 7). Die visuelle und nach CIGS-Zelle gewichtete Transmission blieben über die 2.000 Stunden im QUV-Test nahezu konstant. Eine Rissbildung oder ein Haftungsversagen an der Grenzfläche ORMOCER® -> ZTO wurden in keiner Probe weder im QUV-Test, noch in der Wärme-Feuchte-Lagerung (85°C / 85% relative Feuchte) festgestellt. Damit konnte gezeigt werden, dass sowohl das ORMOCER® als auch das ZTO und die entsprechenden Grenzflächen (ETFE/ORMOCER® sowie ORMOCER®/ZTO) stabil sind. Der Nachweis der simulierten Langzeitstabilität der im Projekt verwendeten Materialien (**Meilenstein 3.1**) ist damit erbracht.

### 3.4. Arbeitspaket 4: Oberflächenmodifizierung Substrat

Das Arbeitspaket 4 hatte zum Ziel die Oberflächeneigenschaften des Substrates an die Erfordernisse des Barrierschichtsystems anzupassen. Dies betraf vor allem die Haftung der Beschichtung auf dem Fluorpolymersubstrat und die Rauheit der Substratoberfläche.

Bekanntermaßen sinkt die Permeationsbarrierewirkung der Metalloxidschichten mit steigender Rauheit [20]. Die in Arbeitspaket 2 ausgewählten Substrate zeigen allesamt eine so hohe Oberflächenrauheit, dass sie mit einer Beschichtung planarisiert werden müssen. Für die Planarisierung wurden die in AP3 entwickelten Lacke hinsichtlich Planarisierungswirkung analysiert. Aufgrund der sehr geringen Oberflächenenergie der Fluorpolymerfolien war unklar, ob eine Haftung der Planarisierungsschichten möglich ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Haftung auf dem Substrat eingehend geprüft.

#### 3.4.1. Optimierung Haftvermögen

Die Haftung der Hybridpolymervarianten ORM4aET, ORM4aET\_wr, LV23ET und LV23ET\_wr wurde auf ETFE- und PVDF-Folien mittels Klebeband-Abzugstests („Peel-Test“ gemäß DIN ISO 9211-4) untersucht. Da die Haftung aller Varianten nach Corona-Vorbehandlung<sup>8</sup> optimal war, gab es keine Notwendigkeit zur weiteren Optimierung. Die direkte Beschichtung der ETFE-Folie mit ZTO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde zu Beginn des Projektes analysiert. Dabei zeigte ZTO eine sehr gute Haftung auf ETFE, während Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Haftung aufwies. Durch eine Plasmavorbehandlung, sehr dünne ZTO-Schicht oder ORMOCER<sup>®</sup>-Schicht konnten auch für gesputterte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sehr gute Haftungsergebnisse erzielt werden. Im weiteren Verlauf wurden diese Direktbeschichtungen des Substrates nur für Referenzuntersuchungen herangezogen.

#### 3.4.2. Optimierung Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit einer ETFE-Folie ist für eine ZTO-Beschichtung zur Erlangung einer niedrigen Wasserdampfdurchlässigkeit deutlich zu hoch (siehe Tabelle 4 auf Seite 8). Durch eine Beschichtung der ETFE-Folie mit einer ORMOCER<sup>®</sup>-Glättungsschicht lässt sich die Rauheit der ETFE-Folie deutlich senken (siehe Tabelle 6 und Tabelle 7). Abbildung 8 veranschaulicht den Glättungseffekt, der in Tabelle 7 dargestellten Werte der AFM-Oberflächenabtastung (AFM = Rasterkraftmikroskopie). Diese niedrige intrinsische Rauheit

---

<sup>8</sup> Eine CORONA-Vorbehandlung wird auf Fluorpolymerfolien standardmäßig vor dem ORMOCER<sup>®</sup>-Auftrag durchgeführt

ist Voraussetzung für eine gute Wasserdampfbarrierewirkung des nachfolgend abgeschiedenen ZTOs. Mittels AFM lassen sich nur Rauheiten auf sehr kleiner Fläche bestimmen. Große Defekte (mehrere Mikrometer Durchmesser), Welligkeiten und andere langreichweitige Rauheiten lassen sich damit nicht erfassen. Hier kommen Methoden wie Profilometrie und Weißlichtinterferometrie (Messlänge zwischen 250 µm und wenigen Millimetern) bzw. Lasertriangulation (größere Messflächen im mm ... cm Bereich) zum Einsatz. Sowohl die nanoskalige (AFM) Rauheit als auch die Mikrorauheit der ETFE Folie auf einer größeren Probenfläche werden durch die ORMOCER®-Beschichtung deutlich reduziert, sobald die ORMOCER® Dicke eine bestimmte Mindestschichtdicke (> 5 µm) erreicht. Dünnere ORMOCER®-Schichten erreichen eine im AFM Maßstab ausreichende Glättungswirkung. Weiterhin ist die Mindestdicke des ORMOCER®s auch für eine ausreichende eingebrachte absolute Menge an UV-Schutzmittel erforderlich, da die Löslichkeit der UV-Schutzmittel und UV-Absorber im ORMOCER®-Lacksystemen begrenzt ist. Denn bei den wasserreduzierten Varianten ORM4aET\_wr und LV23ET\_wr tritt während der Aushärtung der Beschichtung ab einem Gehalt von ca. 5 % bis 6 % TINUVIN® 1130 und 4 % TINUVIN® 292 eine Entmischung der UV-Absorber und UV-Schutzmittel auf, wodurch insbesondere die intrinsische AFM Rauheit deutlich ansteigt. Durch Verwendung der Variante ORM4aET\_UV1 nicht nur als Glättungs- sondern auch als Variante für die Zwischenschicht ließe sich mehr UV-Absorber in den Gesamtschichtaufbau einbringen und somit die UV-Schutzwirkung des Schichtaufbaus weiter steigern.

*Tabelle 6: Rauheitswerte nach DIN EN ISO 4287 gemessen mittels Lasertriangulation an unbeschichteter und mit ORMOCER®en beschichteter ETFE-Folie*

	R <sub>a</sub>	R <sub>z</sub> (ISO)	R <sub>max</sub>
	[µm]	[µm]	[µm]
ETFE (NOWOFLON ET6235-Z der Firma NOWOFOL®Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG)	0,45	5,05	5,93
ORM4aET	0,12	0,42	1,37
ORM4aET_wr	0,11	0,87	0,86
LV23ET	0,15	1,03	1,01
LV23ET_wr	0,11	1,01	1,22

Tabelle 7: Mittels AFM bestimmte intrinsische Rauheit gemessen an unbeschichteter und mit ORMOCER® beschichteter ETFE-Folie

	R <sub>a</sub>	R <sub>q</sub>	Peak-Peak
	[nm]	[nm]	[nm]
ETFE (NOWOFLON ET® von Firma NOWOFOL)	5,62	7,16	46,18
ORM4aET	0,70	0,89	9,54
ORM4aET_wr	0,54	0,68	6,11
LV23ET	0,60	0,74	6,39
LV23ET_wr	0,67	0,83	8,52

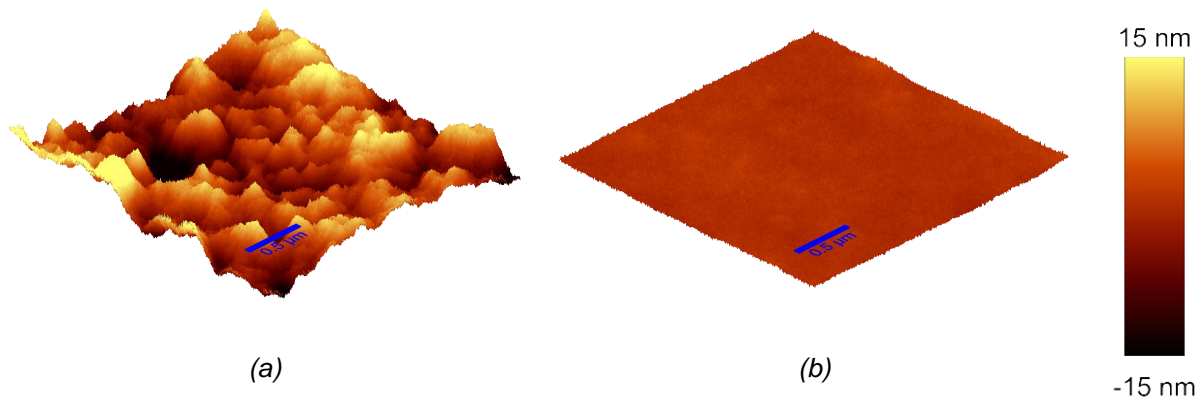


Abbildung 8: Vergleich der AFM-Messungen zwischen (a) unbeschichteter ETFE und (b) mit ORMOCER® beschichteter ETFE-Folie

Für die nachfolgenden Arbeiten im Projekt wurde im Rahmen des **Meilenstein 4.1** (weitere Erläuterungen siehe unten) das Lacksystem ORMOCER® 4a-ET\_UV als Beschichtungsmaterial gewählt. Diese ORMOCER® Modifikation – unter Verwendung des Lösemittels Ethanol – erlaubt den höchsten Zusatz von UV-Absorber und UV-Schutzmitteln ohne Entmischung bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit im Beschichtungsprozess, guter Planarisierungswirkung und guter Haftung auf der ETFE-Substratoberfläche.

### 3.4.3. Optimierung Auftragsverfahren

In diesem Arbeitspaket wurden die aus den Arbeitspaketen 1 bis 4 resultierenden Ergebnisse kombiniert. Dazu wird das in den Arbeitspaketen 3 und 4 vorgeschlagene ORMOCER®-Schichtsystem als Planarisierungsschicht auf dem aus Arbeitspaket 2 resultierenden Finalesubstrat ETFE abgeschieden. Anschließend findet die Abscheidung des Barrierschichtsystems bestehend aus anorganischen Sputterschichten und Hybridpolymer (ORMOCER®) statt. Dafür sind optimierte Abscheideparameter und Materialien zu wählen. Die folgenden

Abscheideparameter sind dabei entscheidend für die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten und eventuelle Beschädigungen der Sputterschichten im Prozess:

- Bahnspannung / Bandzug: Um die Folie durch die Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage zu führen muss eine Zugspannung angelegt werden. Dies gilt sowohl für die Beschichtung des ORMOCER® an Atmosphärendruck als auch für die ZTO-Beschichtung im Vakuum. Durch die Zugspannung wird die Folie elastisch gedehnt. Wie stark ergibt sich aus dem Elastizitätsmodul der Folie, der Foliendicke und der Breite. ETFE hat – wie zu Beginn des Berichtes dargestellt – einen geringen Elastizitätsmodul und wird damit stärker gedehnt als PET oder PEN.
- Temperatureinfluss während der Beschichtung (ORMOCER® Trocknungstemperatur bzw. thermische Belastung im ZTO Prozess): Die Erhitzung der Folie während der Beschichtung führt zu folgenden Effekten.
  - Dehnung durch thermische Ausdehnung
  - Verringerung des Elastizitätsmoduls der Polymerfolie und damit verstärkte Dehnung unter Bandzugeinfluss
  - Schrumpfung / plastische Dimensionsänderung aufgrund einer Neuausrichtung der Polymerketten in der Folie (insbes. bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur)

Alle drei Effekte haben einen direkten Einfluss auf die Barrierewirkung der metalloxidischen – ZTO – Barrierschicht. Diese kann, abhängig von der Schichtdicke, nur eine begrenzte Dimensionsänderung (Dehnung, Schrumpfung) überstehen ohne Rissbildung und damit ein Versagen der Barrierewirkung herbeizuführen. Typischerweise lassen sich 100 nm dicke ZTO Schichten 1% relativ dehnen, bevor eine Rissbildung einsetzt. Je dünner die Schicht ist, desto höher ist die Dehnbarkeit / Stauchbarkeit vor Rissbildung.

Im Rahmen von AP 4.3 wurden die kritischen Prozessparameter in einem weiten Bereich insbesondere für den ORMOCER® Beschichtungsprozess variiert und die Dimensionsänderung der Folie sowie die Änderung der Barrierewirkung von auf der ETFE Folie vorhandenen ZTO Schichten ausgewertet. Anhand der Ergebnisse werden Optimierungen an den Schichtaufbauten durchgeführt und die Proben hinsichtlich ihrer Klimastabilität getestet.

Die alleinige Verringerung der Bahnzugspannung auf Werte, bei denen sich noch eine gute Wickelqualität ergibt, war nicht ausreichend. Deshalb wurde der Einfluss der Trocknertemperatur und der ZTO-Dicke auf die Sauerstoff- (QO<sub>2</sub>) und Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) von ETFE / ORMOCER® / ZTO nach der Umwicklung systematisch untersucht.

Abbildung 9 zeigt, dass die Barriereigenschaften einer 160 nm dicken ZTO-Schicht auf ETFE / ORMOCER® verloren gehen, wenn die Folie bei 80°C oder 120°C belastet wird oder wenn eine zusätzliche ORMOCER®-Schicht aufgetragen und bei einer Temperatur von 120°C getrocknet wird.

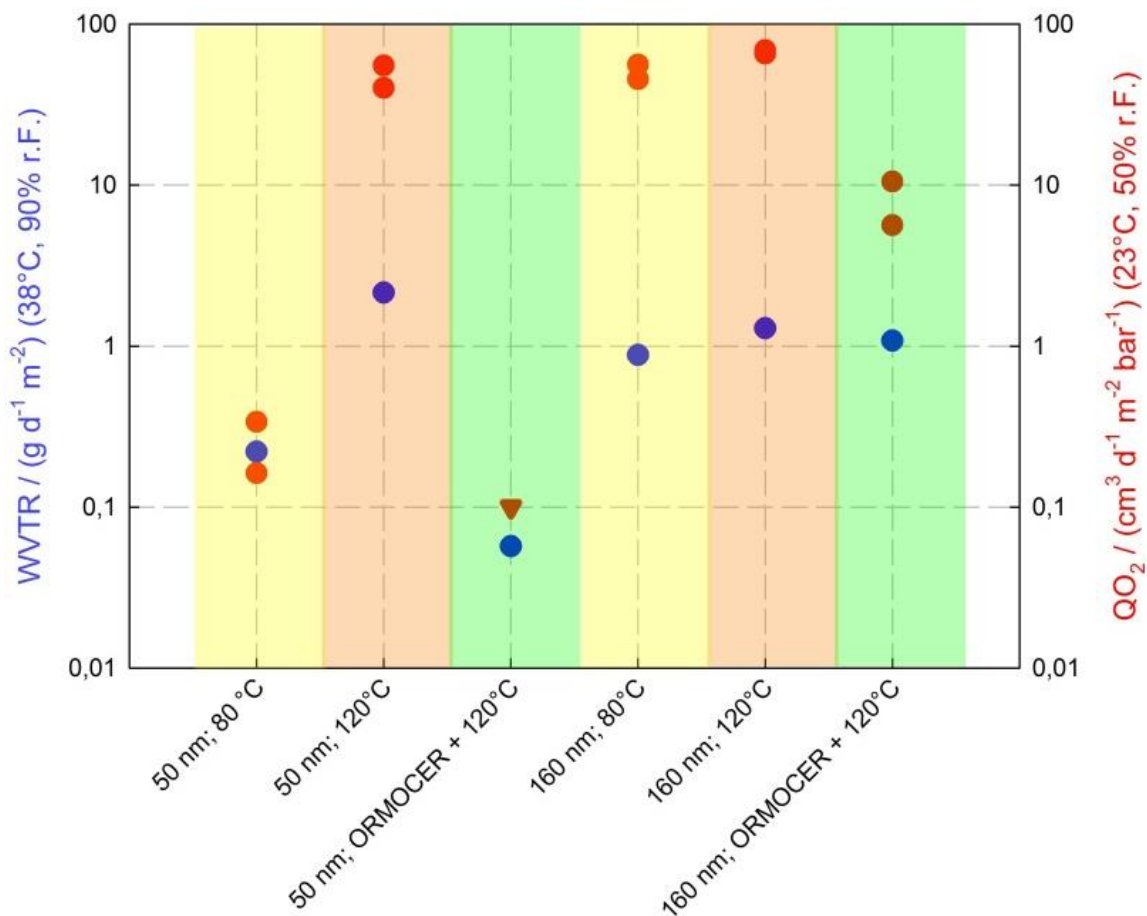


Abbildung 9: QO<sub>2</sub> und WVTR von ETFE / ORMOCER® / ZTO mit ZTO-Dicken von 50 nm oder 160 nm nach der Umwicklung bei unterschiedlichen Temperaturen und nach dem ORMOCER®-Auftrag.

Im Gegensatz dazu werden für eine ZTO-Schicht mit einer geringeren Dicke von 50 nm nach einer Belastung bei 80°C signifikant geringere Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten gemessen – die dünneren ZTO Schichten werden also nicht durch den Prozess verformt, dass eine Rissbildung auftritt. Dennoch ist eine Verringerung der Trocknertemperatur auf 80°C nicht sinnvoll, da nur bei 120°C eine vollständige Vernetzung des ORMOCER®-Lacks gewährleistet ist.

Während des ORMOCER®-Auftrags auf ETFE / ORMOCER® / ZTO (Dicke 50 nm) wird jedoch auch bei 120°C die Beschädigung der Schicht vermieden: für ETFE / ORMOCER® / ZTO (Dicke 50 nm) / ORMOCER® wurde eine Sauerstoffdurchlässigkeit < 0,1 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d·bar) (23 °C, 50 % rel. Feuchte) und eine WVTR von 0,06 g/(m<sup>2</sup>·d) (38 °C, 90 % rel. Feuchte) gemessen. Nach Auftrag einer zusätzlichen 50 nm dicken ZTO-Schicht wurden WVTR-Werte von 0,002 g/(m<sup>2</sup>·d) (38 °C, 90 % rel. Feuchte) gemessen. Diese Werte liegen im Bereich der Barriereanforderungen flexibler Photovoltaikmodule mit Lebensdauern von mehreren Jahren. Vielversprechende Ergebnisse wurden auch auf PVDF- und ECTFE-Substratfolien erzielt.



Neben der Anpassung der Prozessparameter wurde auch eine mögliche Verbesserung der Dimensionsstabilität von ETFE-Folien untersucht. Hier wurden zwei Ansätze verfolgt:

- 1) Verstreckung der ETFE Folie zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der Dimensionsstabilität im Prozess (in Kooperation mit der Firma Brückner Maschinenbau GmbH)
- 2) (temporäre) Lamination des ETFEs auf ein dimensionsstabiles Trägermaterial (PEN).

Die Verstreckung der ETFE Folie konnte aufgrund der maschinellen Voraussetzungen nur in eine Richtung (monoaxial) in Rolle-zu-Rolle erfolgen. Ebenso war der Verstreckungsfaktor durch die begrenzte Ausgangsdicke (300  $\mu\text{m}$  -> ergibt bei Verstreckung um einen Faktor 6 eine Enddicke von 50  $\mu\text{m}$ ) sowie durch Dickenschwankungen in der ETFE-Folie selbst begrenzt. Daraus ergab sich, dass zwar in Maschinenrichtung (in Reckrichtung) eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Folie nachgewiesen wurde, aber in transversaler Richtung weiterhin eine zu große Dimensionsänderung auftrat. Weiterhin war die Arbeitstemperatur für den Reckprozess begrenzt auf 130°C – das nochmalige Erhitzen der Folie in den gleichen Temperaturbereich führt – auch ohne Zugbelastung – durch einen „Memory-Effekt“ zu einer starken Schrumpfung der Folie. Dies wurde bei der ORMOCER® Beschichtung bei 120°C beobachtet, so dass für zukünftige Arbeiten ein höherer Temperaturunterschied zwischen Recktemperatur und Arbeitstemperatur im Beschichtungsprozess beachtet werden muss.

Als Alternative zum Verstrecken der Folie wurde die Laminierung der ETFE-Folie mit der dimensionsstabilen PEN-Folie Teonex Q51 untersucht. Dabei wurde das Laminat auf der ETFE-Oberfläche mit ORMOCER® / ZTO (Dicke 150 nm) beschichtet. Während diese Struktur mit einer ähnlichen ZTO-Dicke von 160 nm auf einer ETFE-Einzelfolie ihre Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff durch die Umwicklung bei 120 °C verlor, wurde auf PEN / ETFE nach der Belastung eine Sauerstoffdurchlässigkeit  $< 0,4 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$  gemessen; dieser Wert ist um mehr als zwei Größenordnungen niedriger als auf einer ETFE-Einzelfolie. Daraus lässt sich schließen, dass die Dimensionsstabilität der ETFE-Folie durch Laminierung mit PEN signifikant verbessert wird.

Sehr niedrige WVTR-Werte von 0,002  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  und 0,003  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  (38 °C, 90 % rel. Feuchte) (23 °C, 85 % rel. Feuchte) wurden für den vollständigen Aufbau ORMOCER® / ZTO / ORMOCER® / ZTO (siehe den nächsten Abschnitt zu **Arbeitspaket 5**) auch mit 150 nm dicken ZTO-Schichten erzielt, was das PEN / ETFE-Laminat als Substrat benutzt wurde.

### 3.5. Arbeitspaket 5: Schichtsystem auf Finalsubstrat

Ziel des Arbeitspaketes war es, basierend auf den Ergebnissen aus den Arbeitspaketen 2 bis 4 einen Schichtaufbau auf ETFE zu realisieren, der eine ausreichende Schutzwirkung von Solarzellen vor Wasserdampf und Sauerstoff gewährleistet und zudem die im Anforderungsprofil (Tabelle 2) aufgeführten Spezifikationen aufweist. Zum Vergleich wird der „Standard“-Schichtaufbau auf PET herangezogen: PET / ZTO / ORMOCER® / ZTO mit einem WVTR-Wert von  $\geq 0,0002 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  bei  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ } \%$  rel. Feuchte und eine Sauerstoffdurchlässigkeit von  $< 0,1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar})$  ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$  /  $0 \text{ } \%$  rel. Feuchte). Weiterhin wurden Klima- und Applikationstest durchgeführt mit dem Ziel, die Eignung der entwickelten Folie für die Verkapselung von Solarzellen zu demonstrieren.

#### 3.5.1. Herstellung Barrierschichtsysteme und Untersuchung Eigenschaften

Bei der Übertragung der Technologie von PET auf Fluorpolymere zeigten bereits ZTO-Einzelschichten WVTR-Werte, die mit PET vergleichbar sind (Abbildung 10a). Die erzielbaren WVTR-Werte von  $0,02 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  sind aber noch nicht ausreichend für die Verkapselung von Solarzellen. Der Auftrag einer ORMOCER®-Glättungsschicht und die anschließende Beschichtung mit ZTO führte zu einer Verbesserung der Wasserdampfbarrierewirkung und ermöglicht eine substratunabhängigere Herstellung von Barrierschichten (Abbildung 10b).

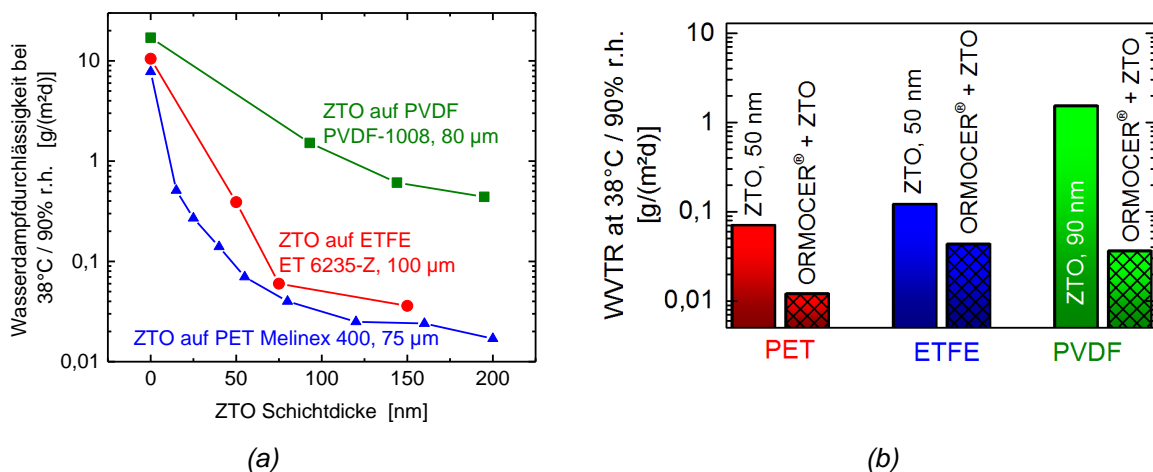


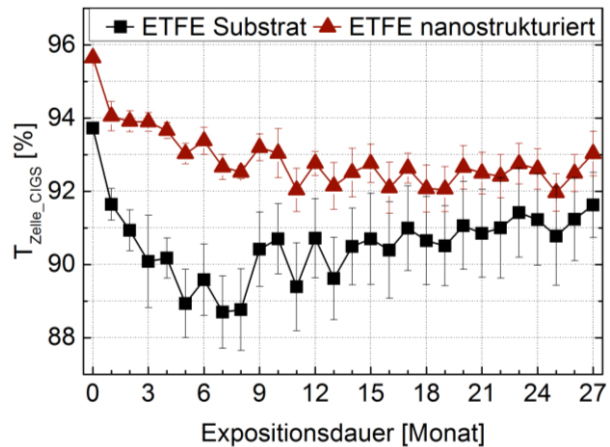
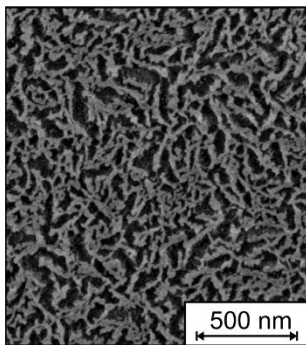
Abbildung 10: (a) Wasserampfdurchlässigkeit von ZTO Schichten auf verschiedenen Substraten und (b) Einfluss der Planarisierungsschicht auf die Wasserampfdurchlässigkeit

Um eine weitere Verringerung der Wasserampfdurchlässigkeit zu erzielen, wurde der Aufbau von Schichtsystemen mit zwei ZTO-Schichten (analog zu dem Beispiel auf PET) durchgeführt. Aus den Erkenntnissen aus AP3 wurde dabei mit einer geringeren ZTO Schichtdicke im Vergleich zu PET gearbeitet ( $50 \text{ nm}$  statt  $150 \text{ nm}$ ). Im ersten Versuch wurde dabei mit den vom PET-Substrat bekannten Prozessparametern hinsichtlich Bandzug und Sputterleis-

tung im ZTO Prozess bzw. Trocknertemperatur im ORMOCER®-Prozess gearbeitet. Die zu erwartende Verbesserung der Wasserdampfbarriere konnte in diesem Versuch nicht gezeigt werden. Eine Optimierung des Prozesses gemäß den Erkenntnissen aus Arbeitspaket 4 zeigte allerdings eine deutliche Verbesserung der Wasserdampfbarrierewirkung, so dass das mit dem System: ETFE / ORMOCER® 5 µm / ZTO 50 nm / ORMOCER® 1 µm / ZTO 50 nm eine Wasserdampfdurchlässigkeit von  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  bei 38 °C / 90 % relativer Luftfeuchtigkeit erreicht wurde. Dies ist eine Größenordnung niedriger als mit der einzelnen ZTO Schicht und **erfüllt das zu Beginn des Vorhabens avisierte Projektziel**. Der Wert erfüllt die Anforderungen der CIGS-Dünnschichtsolarzellen an die Wasserdampfbarrierefolie und liegt bereits in der Nähe der Anforderung organischer Solarzellen.

Die optischen Kennwerte von 91 % Transmission bezogen auf eine CIGS-Solarzelle konnte nicht erzielt werden. Es wurde mit dem gezeigten Schichtaufbau ein Wert von  $T_{\text{Zelle\_CIGS}} = 74,4 \%$  erzielt. Zur Ermittlung des Wertes wurde gegen Luft gemessen. Die infolge des Brechungsindex-Unterschiedes zwischen ZTO mit  $n = 1,97$  und Luft mit  $n = 1$  auftretende Reflexion ist bei Verkapselung mit einer Solarzelle nicht mehr vorhanden, sodass die tatsächliche Transmission höher ist als die gemessenen Werte. Um die optische Transmission zu steigern, wurde die wetterzugewandte Seite der ETFE-Folie mit Nanostrukturen ausgestattet (Abbildung 11a), die zur optischen Entspiegelung und somit Erhöhung der Transmission um 1,5 % bis 2 % führen.

Diese Nanostrukturen wurden hinsichtlich Alterung im Freibewitterungstest untersucht. Es zeigt sich der in Abbildung 11b dargestellte Verlauf der optischen Transmission. Während nach dem ersten Monat eine deutliche Verringerung der optischen Transmission erkennbar ist, wird in den nachfolgenden Monaten kein signifikanter Verlust mehr beobachtet. In den ersten 12 Monaten erreicht die mittels Nanostrukturen entspiegelte Folie deutlich höhere Transmissionswerte als die unbehandelte ETFE-Folie und auch nach mehr als 2 Jahren ist die optische Entspiegelung noch wirksam.



(a)

(b)

Abbildung 11: (a) REM-Aufnahme einer nanostrukturierten ETFE-Oberfläche und (b) Entwicklung der mittleren Transmission (bezogen auf die spektrale Empfindlichkeit von CIGS-Solarzellen) über die Zeit im Freibewitterungstest

### 3.5.2. Eigenschaftsuntersuchungen nach Alterungstests

Für die Untersuchung der Witterungs- und UV-Stabilität der Schichtsysteme konnte aus zeitlichen Gründen nicht das finale Schichtsystem mit einem WVTR-Wert von  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  genutzt werden. Es wurde das in Abbildung 12 dargestellte System mit einem WVTR-Wert von  $0,95 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  zurückgegriffen.

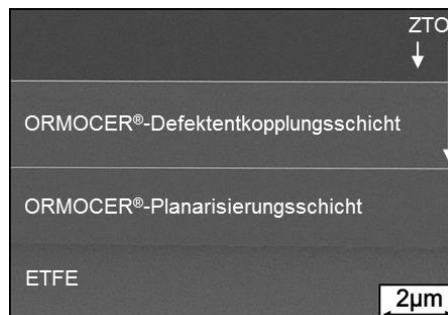


Abbildung 12: Aufbau des vorläufig „finalen“ Schichtsystems

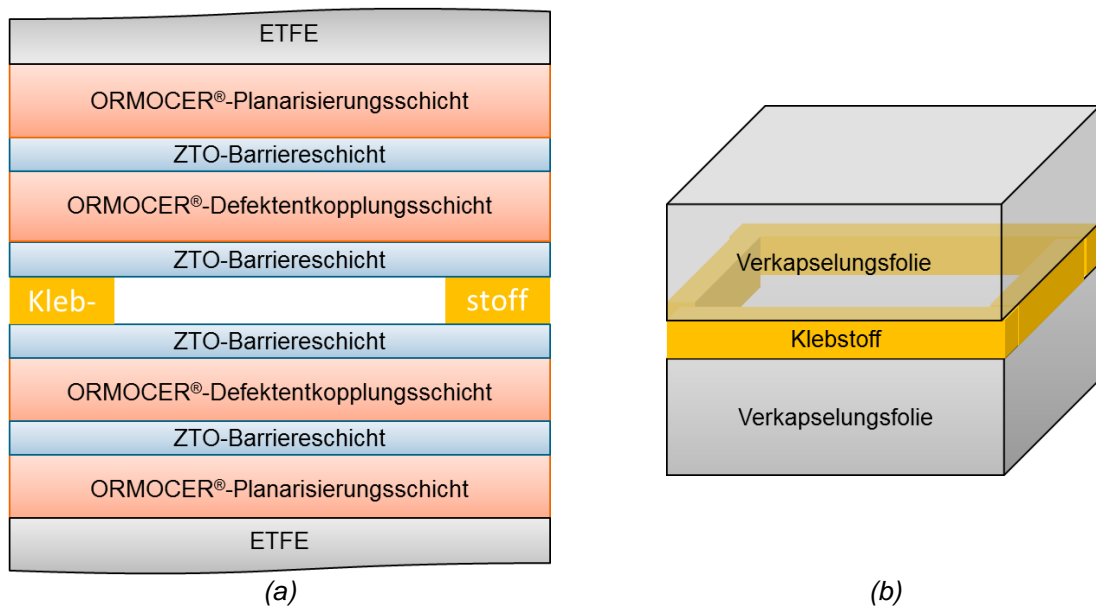


Abbildung 13: Aufbau der Face-to-Face-Laminat für Alterungstests (a) Querschnittsansicht, (b) 3D-Ansicht

Für eine realitätsnahe Untersuchung der Schichtsystemmaterialien in Alterungstests wurde in Anlehnung an den zukünftigen Einsatzzweck, die Verkapselung von Bauelementen (Solarzellen, OLEDs, ...), ein entsprechender Aufbau der Proben in Form von Laminaten gewählt (siehe Abbildung 13). Die Verklebung findet nicht vollflächig statt, wie es bei der Verkapselung von Bauelementen durchgeführt wird, sondern als Rahmenverklebung. Dies ist erforderlich, um die Verkapslungsfolie im Anschluss an den entsprechenden Alterungstest aus dem Laminat zu lösen und damit die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit im Vergleich zum Ausgangszustand zu ermöglichen.

### 3.5.3. Ergebnisse der Alterungstests

Ein Vergleich der einzuhaltenden WVTR-Werte mit den Werten nach den Alterungstests zeigt, dass die Verkapslungsfolie sowohl den Temperatur-Wechsel-Test (TC), als auch den Freibewitterungstest (FB) besteht (Abbildung 14). Die WVTR-Werte nach dem Wärme-Feuchte-Test (DH) zeigen eine deutliche Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit bereits nach 250 h im Test.

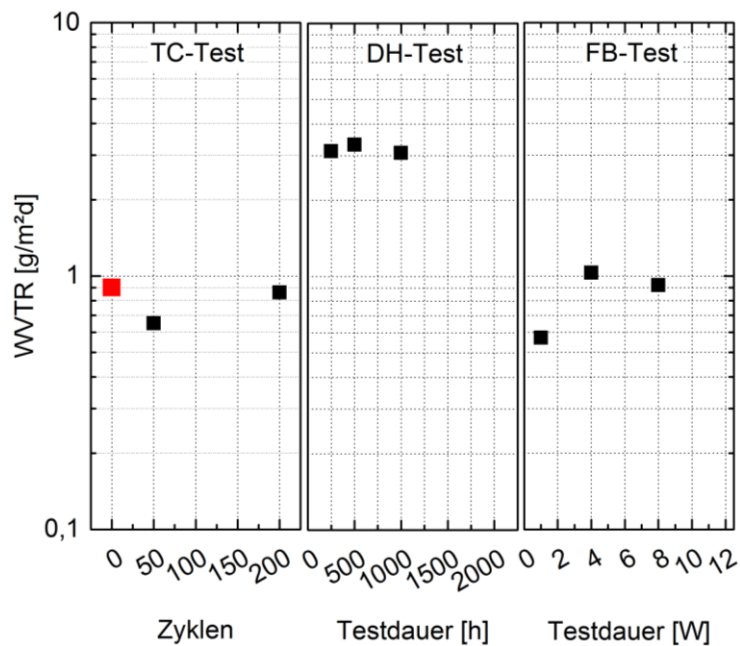


Abbildung 14: WWTR-Ergebnisse nach den Alterungstests: Temperatur-Wechsel (TC), Wärme-Feuchte (DH) und Freibewitterung (FB); Ausgangswert ist rot markiert

Bei Betrachtung der Ergebnisse der optischen Charakterisierung zeigt sich ein ähnliches Bild: Im TC-Test und FB-Test werden die geforderten Werte eingehalten, während im DH-Test signifikante Änderungen der Eigenschaften zu erkennen sind (Abbildung 15). Allerdings zeigt sich eine Erhöhung der Transmission. Mögliche Ursachen können sein:

- Chemische Reaktion der ORMOCER®-Schicht, die zum Abbau der UV-Blocker und UV-Schutzmittel führt.
- Kristallisation und damit Abbau der ZTO-Deckschicht infolge der Reaktion von kondensierender Feuchte mit ZTO. Kondensierende Feuchte kann durch Seitendiffusion bzw. Einschluss der Feuchte während des Laminationsprozesses entstehen.

Kondensierende Feuchte lässt sich nur einen Alterungsversuch mit vollflächiger Verklebung des Laminats vermeiden. Dies entspricht dem realen Aufbau im Bauelement – erlaubt aber keine Vereinzelnung der Probe nach Lagerung im Freibewitterungstest / Wärme-Feuchte-Test mehr. Trotzdem wurden zum Projektende derartige Lamine für die beschleunigten Alterungstests vorbereitet. Die Ergebnisse liegen zum Zeitpunkt des Berichts noch nicht vor.

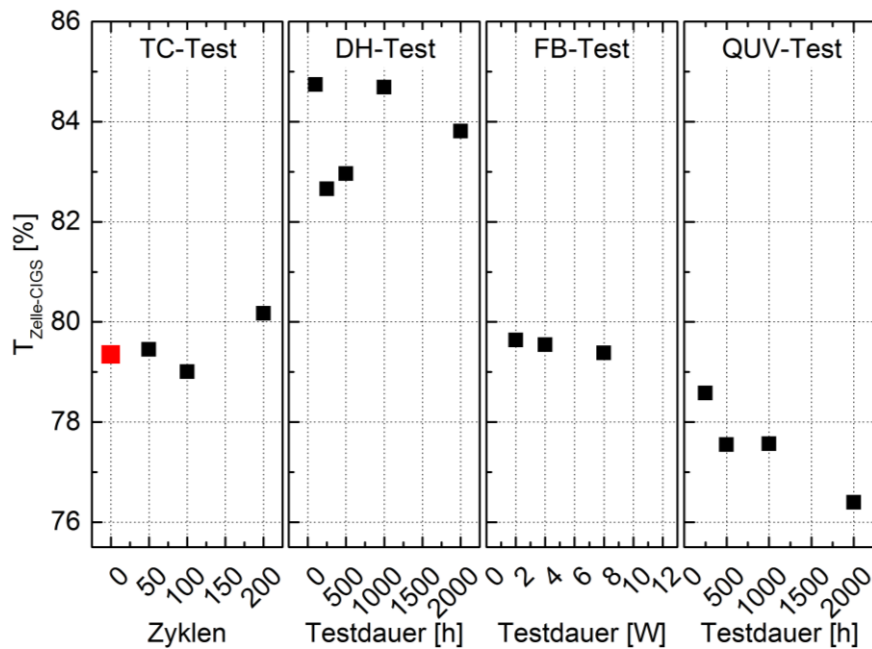


Abbildung 15 Ergebnisse der optischen Charakterisierung nach den Alterungstests: Temperatur-Wechsel (TC), Feuchte-Wärme (DH) und Freibewitterung (FB); Ausgangswert ist rot markiert

Ein Haftungsversagen konnte bei keiner der gealterten Proben ermittelt werden. Allerdings zeigten die Proben aus dem TC-Test und QUV-Test einen Anstieg der Schichtspannung, was anhand der Verformung der Proben ersichtlich ist (Abbildung 16).

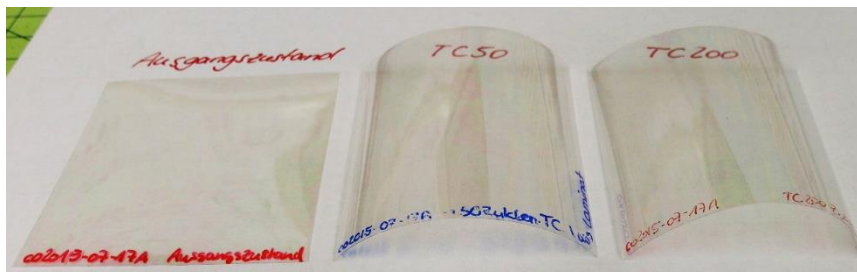


Abbildung 16: Schichtspannungen der Verkapselungsfolie nach TC-Test

### 3.5.4. Applikationstests

Für die Applikationstests im Projekt – also die reale Verkapselung von verschiedenen Solarzellen mit den ETFE basierten Frontseiten-Verkapselungsfolien – konnten die Partner:

- Universität Stuttgart (Institut für Photovoltaik) - Siliziumsolarzellen
- Heliatek GmbH Dresden – organische Solarzellen

gewonnen werden. Von beiden Partnern wurden Solarmodule gefertigt (Abbildung 17). Die organischen Solarzellen der Firma Heliatek zeigen direkt nach der Verkapselung eine Moduleffizienz zwischen 6,3 % und 7,2 % (gemessen an drei Mustern), die dem Wert von mittels kommerzieller PET-Barrierefolie verkapselten organischen Solarzellen entspricht. Der



Verkapselungsprozess selbst (Lamination mit Klebstoff) führt demnach zu keiner Schädigung der Barrierefolie oder der Solarzelle. Alterungsuntersuchungen konnten bis zum Ende der Projektlaufzeit noch nicht durchgeführt werden.

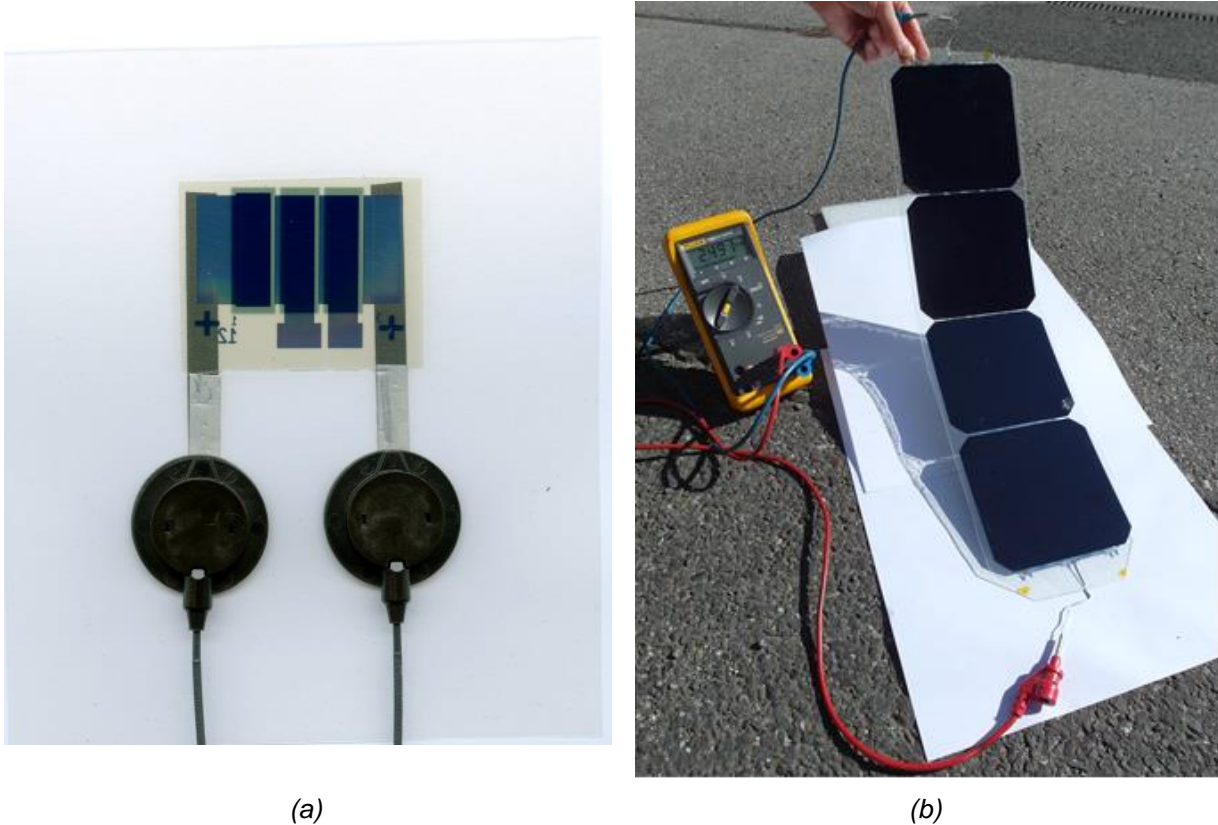


Abbildung 17: mit ETFE basierter Frontseitenfolie verkapselte Solarzellen: (a) organische Solarzelle der Firma Heliatek, (b) Siliziumsolarzelle der Universität Stuttgart

#### 4. Kurzbewertung Meilensteine

Meilenstein / Inhalt	Fälligkeit	Ergebnis
MS 1-1 Anforderungsprofil	M 3	Das Anforderungsprofil und die dazugehörigen Prüfvorschriften wurden gemäß Zeitplan erstellt und sind in Abschnitt 3.1 ab Seite 6 dargestellt.
MS 2-1 Substratauswahl	M 12	Aus dem Vergleich der Eigenschaften verschiedener witterungsstabiler Polymere und marktbezogenen Kriterien wie „Verfügbarkeit“ und „Preis“ wurde <b>ETFE</b> (Nowoflon ET6235-Z) als Finalsubstrat ausgewählt.
MS 3-1 Nachweis Langzeitstabilität Materialien	M 24	Der Nachweis der Langzeitstabilität wurde für ZTO Sputterschichten und für mit UV-Schutzmittel und UV-Blocker ausgestattetes ORMOCER® auf ETFE erbracht.
MS 4-1 Modifiziertes Finalsubstrat	M 24	Es konnte gezeigt werden, dass sowohl ZTO Barrierschichten als auch ORMOCER® Schichten eine gute Haftung auf ETFE zeigen. ORMOCER®-Schichten erlauben weiterhin die Planarisierung der ETFE Oberfläche im geforderten Maß für die nachfolgende Abscheidung von Funktionsschichten mit einer sehr guten Qualität.



MS 5-1 Schichtsystem besteht UV- und Bewitterung	M 30	Das Schichtsystem ETFE + ORMOCER® + ZTO + zeigt im QUV-Test (2000 Std.) und im Freibewitterungstest (6 – 12 Monate) weder Haftungsversagen, noch Rissbildung noch eine negative Veränderung der Schichttransmission oder Wasserdampfdurchlässigkeit und ist damit in diesen Belastungsszenarien stabil.
MS 5-2 Optimiertes System besteht Wärme-Feuchte-Test	M 36	Das Schichtsystem zeigt im Temperaturwechseltest (-40°C ... + 85°C) keine Rissbildung oder Haftungsversagen. Die Schichttransmission ist stabil. Auffällig ist eine Erhöhung der Schichtspannungen in der ZTO Schicht, die sich in einer zunehmenden Wölbung der Probe zeigt. In der Wärme-Feuchte-Lagerung wurde sowohl mit reinen beschichteten Folien als auch mit randversiegelten Laminaten eine Verschlechterung der Barrierewirkung des Schichtsystems beobachtet. Die Ursache dafür konnte während der Projektlaufzeit nicht mehr geklärt werden und wird in nachfolgenden Arbeiten und Projekten adressiert. Vollflächig versiegelte Lamine - entsprechend des finalen Aufbaus im Solarmodul – sowie reale verkapselte Solarmodule konnten ebenfalls nicht mehr während der Projektlaufzeit in der Wärme-Feuchte-Lagerung untersucht werden.

## 5. Fortschreibung des Verwertungsplans

Der Verwertungsplan des Vorhabens stützt sich auf die folgenden Ergebnisse, die Ausgangspunkt für weiterführende Vorhaben und bilaterale Projekte mit der Industrie sind:

- Erfolgreiche Beschichtung einer ETFE Folie mit einem ORMOCER® sowie mit einer gesputterten Zink-Zinn-Oxidschicht. Nachweis der guten Haftung beider Schichtmaterialien auf dem ETFE und Nachweis der Planarisierung einer Fluorpolymer-Oberfläche mittels ORMOCER®-Schicht
- Nachweis der witterungsstabilen optischen Entspiegelung von ETFE mittels Sauerstoff-Plasmastrukturierung im Freibewitterungstest über > 12 Monate.
- Erfolgreiche Herstellung und Beschichtung eines UV-stabilen ORMOCER®s, welches weiterhin auch nach 2000 h im UV-Test noch eine sehr gute UV-Schutzwirkung für darunterliegende Systeme aufweist.
- Nachweis der mechanischen Stabilisierung von ETFE-Folie durch Kaschierung gegen PEN-Folie.
- erfolgreiche Beschichtung von ETFE Folie mit einem Barrierschichtsystem mit  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2\text{d})$  Wasserdampfdurchlässigkeit bei 38°C / 90% relative Luftfeuchte.

Diese Ergebnisse sind nicht nur für die Frontseitenverkapselung von Solarzellen sondern auch für viele andere Anwendungen relevant. Derzeit wird geprüft, inwieweit die genannten Projektergebnisse für die Bereiche:

- Elektrochrome Systeme für flexible, transparente Membrandach- und Fassadenelemente in Gebäuden
- Dünnschichtbatterien auf chemisch beständigen Fluorpolymersubstraten
- Flexible organische Leuchtdioden als Beleuchtungselemente und Werbeträger im Außenbereich und in Fahrzeugen

eingesetzt werden können. Es ist geplant, hierzu zusammen mit Industriepartnern im Rahmen von (BMW sowie EU) geförderten, anwendungsnahen Forschungsprojekten, die Ergebnisse aus **flex25** in die genannten Anwendungen einzubringen. Die Gespräche zur Formierung der Projektkonsortien werden gegenwärtig durchgeführt und es konnten bereits Anwendungspartner gewonnen werden.

Ausgangspunkt für diese Gespräche war der im Rahmen von **flex25** durchgeführte Anwenderworkshop, der am 05. Oktober 2015 am Fraunhofer FEP in Dresden stattfand. Auf dem Workshop mit dem Titel „Intelligente Beschichtungen für Außenanwendungen“ wurde am Vormittag von Vertretern der beteiligten Institute der Stand der Ergebnisse des Projekts präsentiert. Am Nachmittag stellten Industrievertreter und Anwender aus dem Bereich organische Solarzellen (Heliatek GmbH), dem Bereich Herstellung Fluorpolymere und Folien (3M Dyneon GmbH), Maschinenbauer (Coatema Coating Machinery GmbH) und ein Architekt (Prof. Jan Cremers, HFT Stuttgart) entlang der Wertschöpfungskette Anforderungen und Eigenschaften sowie den aktuellen Forschungsstand vor. Abschließend wurde in einer Podiumsdiskussion gemeinsam diskutiert, wie in der Folge des Projektes die Ergebnisse verwertet werden können, daraus entstanden Ideen für die Umsetzung der Ergebnisse in den bereits weiter oben genannten Anwendungsfeldern. Der Workshop war mit 51 Teilnehmer aus der Industrie für eine derart fokussierte Veranstaltung sehr gut besucht und die Teilnehmer zeigten eine sehr interessierte und rege Beteiligung an den Fachdiskussionen.

Weiterhin wurden die Ergebnisse des **flex25** Projekts auf folgenden Konferenzen dargestellt:

- O. Miesbauer et al., Studies of the Dimensional Stability of Polymeric Films during Coating Processes, 2014 AIMCAL Web Coating and Handling Conference, Proceedings, 2014
- C. Steiner et al., Eigenschaften nanostrukturierter Fluorpolymerfolien, 2014 Thementage Grenz und Oberflächentechnik, Tagungsband, 2014
- C. Steiner et al., Characterization of nanostructured surfaces of fluoropolymers produced by reactive plasma treatment, 2014, International Conference on Plasma Surface Engineering, Poster, 2014
- J. Fahlteich et al., Ultra-High Multi-Layer Barriers on Weathering Stable Substrates for Outdoor Application, 2015 Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Proceedings, 2015

- C. Steiner et al., Nanostructuring of Ethylene Tetrafluoroethylene Films by a Low Pressure Plasma Treatment Process, 2015 Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Proceedings, 2015
- C. Steiner et al., Vacuum plasma treatment and coating of fluoropolymer webs – challenges and applications, 2016 AIMCAL Web Coating and Handling Conference, Proceedings, 2016
- O. Miesbauer, Multilayer barrier structures on ETFE substrate films, 2016 AIMCAL Web Coating and Handling Conference, Proceedings, 2016
- J. Fahlteich et al., Vacuum R2R-Processing of Fluoropolymer Webs – Status, Challenges and Applications, 2016 Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, Proceedings, 2016
- C. Steiner et al., Characterization of nanostructures on ethylene tetrafluoroethylene films, Poster, 2016

Folgende Veröffentlichungen in Fachzeitschriften basieren auf den Ergebnissen des Flex25 Projekts:

- J. Fahlteich et al., *Viel mehr als nur eine Schutzhülle*, Kunststoffe 12/2015, 66-69
- J. Fahlteich et al., *More than just protection*, Kunststoffe International 12/2015, 45-48
- O. Miesbauer et al., *Dimensional stability of substrate films: an essential requirement for the deposition of functional layers?*, Converting Quarterly x/2016 (eingereicht)
- C. Steiner et al., *Vacuum plasma treatment and coating of fluoropolymer webs – challenges and applications*, Converting Quarterly x/2016, (eingereicht)
- J. Fahlteich et al., *Roll-to-Roll Thin Film Coating on Fluoropolymer Webs – Status, Challenges and Applications*, Surf. Coat. Technol., eingereicht

Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit die hier dargestellten Projektergebnisse sich für eine Patentanmeldung eignen. Im Ergebnis der Patentrecherchen zeigte sich, dass eigene Basispatente (z. B. EP2148899 B1) der Projektpartner die Projektergebnisse bereits gut abdecken. So beansprucht das eigene Patent EP2148899 B1 die Verwendung von Zink-Zinn-Oxid auf einer thermoplastischen Substratfolie in einem beliebigen Schichtsystem für Permeationsbarriereanwendungen und deckt damit die im flex25-Projekt erarbeiteten Zielschichtsysteme ab.

Das hier beschriebene Verfahren zur witterungsstabilen Oberflächenentspiegelung mittels Plasmabehandlung (siehe Abschnitt 3.5) wurde in 2014 unter der Nummer DE102014113097 A1 von der Fraunhofer Gesellschaft zum Patent angemeldet.

## **6. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben / Offen gebliebene Fragen**

Fluoropolymerfolien sind im Vergleich zu Polyesterfolien schwerer zu verarbeiten und teurer. Es war daher naheliegend zunächst Polyesterfolien als Basissubstrat für Außenanwendungen zu untersuchen – Folienhersteller bieten dazu spezielle, durch chemische Zusätze stabi-

lisierte, Polyester-Folienprodukte an. Zu Projektbeginn wurden daher auch Beschichtungsversuche auf derartigen Produkten durchgeführt und die Witterungsstabilität dieser Folien untersucht. Keines der untersuchten Produkte konnte im Freibewitterungstest eine ausreichende Beständigkeit zeigen.

Zusätzlich wurden Versuche mit einer koextrudierten PMMA/PVDF Folie durchgeführt – die Hoffnung an dieser Stelle war, die günstigeren mechanischen Eigenschaften des PMMA auszunutzen für eine bessere Prozessierbarkeit in Rolle-zu-Rolle. Auf dieser Folie konnten aber keine geeigneten Prozessparameter gefunden werden, die Schichteigenschaften für gesputtertes ZTO mit ausreichender Qualität ermöglichen.

Es war geplant, durch Verstrecken von ETFE Folie die Dimensionsstabilität dieser zu verbessern. Die Verstreckung der ETFE Folie konnte aufgrund der für das Projektkonsortium zur Verfügung stehenden Maschinenteknik nur in eine Richtung (monoaxial) in Rolle-zu-Rolle erfolgen. Ebenso war der Verstreckungsfaktor durch die begrenzte Ausgangsdicke (300 µm -> ergibt bei Verstreckung um einen Faktor 6 eine Enddicke von 50 µm) sowie durch Dickenschwankungen in der ETFE-Folie selbst begrenzt. Daraus ergab sich, dass zwar in Maschinenrichtung (in Reckrichtung) eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Folie nachgewiesen wurde, aber in transversaler Richtung weiterhin eine zu große Dimensionsänderung auftrat. Weiterhin war die Arbeitstemperatur für den Reckprozess begrenzt auf 130°C – das nochmalige Erhitzen der Folie in den gleichen Temperaturbereich führt – auch ohne Zugbelastung – durch einen „Memory-Effekt“ zu einer starken Schrumpfung der Folie. Dies wurde bei der ORMOCER® Beschichtung bei 120°C beobachtet, so dass für zukünftige Arbeiten ein höherer Temperaturunterschied zwischen Recktemperatur und Arbeitstemperatur im Beschichtungsprozess beachtet werden muss.

## **7. Einhaltung der Zeit- und Ausgabenplanung**

Die Kostenplanung für das Vorhaben wurde eingehalten. Während der Projektlaufzeit wurden aber geringfügige Verschiebungen der Projektmittel zwischen den Kostenansätzen erforderlich, da die Materialkosten für die Beschaffung von Fluorpolymerfolien höher waren – Im Gegenzug führten die Projektpartner für die Applikationstests ihre Arbeit teilweise ohne finanzielle Gegenleistung durch und die Reckversuche bei Brückner Maschinenbau konnten vorzeitig abgeschlossen werden.

Die Zeitplanung über das Gesamtvorhaben wurde eingehalten. Lieferfristen und langwierige Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit (mehrere Monate im Freibewitterungstest bzw.

bis 2000 Stunden im UV-Test und Wärme-Feuchte-Test) führten zu zwischenzeitlichen Verzögerungen in der Bewertung des Meilensteins 2.1 (Substratauswahl), die durch vorübergehende parallele Bearbeitung der nachfolgenden Arbeitspakete auf mehreren infrage kommenden Zielsubstraten ausgeglichen werden konnten.

Sechs Monate vor Projektende – dem letztmöglichen Zeitpunkt für den Start von Langzeitstabilitätstests mit Auswertung während der Projektlaufzeit – stand für die finalen Alterungs- und Bewitterungstests nur ein Schichtsystem auf ETFE zur Verfügung, welches noch nicht die beste im Projekt berichtete Wasserdampfdurchlässigkeit / Barrierewirkung aufwies. Weiterhin stand erst kurz vor Projektende ein geeigneter Laminierklebstoff zur Verfügung mit dem anwendungsnahe (modulnahe) Lamine aus Barrierefolien für Alterungstests hergestellt werden konnten. Da die Messzeit in realen und selbst in beschleunigten Alterungstests mehrere Monate beträgt, konnte somit die Witterungsstabilität des Gesamtsystems (Meilensteine 5.1 und 5.2) nur teilweise nachgewiesen werden. Die Ursachen für das Versagen der Schichtsysteme im Wärme-Feuchte-Test (85°C / 85% relative Feuchte) und die erhöhten Schichtspannungen der Proben nach dem TC-Test konnten im Rahmen des Projektes demnach nicht mehr hinreichend ermittelt werden und müssen Gegenstand nachfolgender Projekte und Arbeiten sein.

## 8. Literatur

- [1] Bauartzertifizierung von PV-Modulen entsprechend IEC 61215:2005 und IEC 61646:2008, TÜV Rheinland Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH, Geschäftsfeld Regenerative Energien, 2009
- [2] Carcia, P.F.; McLean, R.S.; Hegedus, S.: Encapsulation of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cell with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 2010
- [3] Bewersdorff-Sarlette et al.: Demands on barrier for organic PV on flexible substrates. In: *pro flex – vacuum roll-to-roll processing of flexible materials*. 2010
- [4] Jorgensen, G.; Terwilliger, K.; Glick, S.; Pern, J.; McMahan, T.: Materials Testing for PV Module Encapsulation. In: *National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting*, 2003
- [5] Produktinformation zu 3M™ Scotchshield™ Film 17T, 3M, 2011
- [6] Drobny, J.G.: *Technology of Fluoropolymers*, CRC Press, Boca Raton, 2001
- [7] Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth T. (Hrsg.): *Domininghaus – Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin, 2005
- [8] Oreski G.; Wallner G.M.: Aging mechanisms of polymeric films for PV encapsulation. In: *Solar Energy* 79, 2005, 612–617
- [9] Galliot, C.; Luchsinger, R.H.: Uniaxial and biaxial mechanical properties of ETFE foils. In: *Polymer Testing* 30, 2011, 356–365
- [10] R. H. French, J. M. Rodriguez-Parada, M. K. Yang, R. A. Derryberry, M. F. Lemon, M. J. Brown, C.R. Haeger, S. L. Samuels, E. C. Romano, R. E. Richardson, *Optical Properties of Materials for Concentrator Photovoltaic Systems*, Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 00394, doi:10.1109/PVSC.2009.5411657, **2009**

- [11] W. A. MacDonald, M. K. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto, K. Rakos, *Latest advances in substrates for flexible electronics*, J. Soc. Inf. Display 15 No. 12, 1075-1083, **2007**
- [12] C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels, M. T. Berard, *PVC Handbook*, Hanser Publishing, ISBN 9781569903797, **2005**
- [13] W. A. MacDonald, "Engineered films for display application," J. Mater. Chem. 14, 4, **2004**
- [14] S. Ebnesajjad, *Introduction to Fluoropolymers*, Elsevier Publishing, Oxford, **2013**
- [15] K. Arai, A. Funaki, S. Phongtamrug, K. Tashiro, *Influence of alternating sequential fraction on the melting and glass transition temperatures of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer*, Polymer 51, 4831-4835, **2010**
- [16] B.-E. El Mohajir, N. Heymans, *Changes in structural and mechanical behavior of PVDF with processing and thermomechanical treatments – 1. change in structure*, Polymer 42, 5661-5667, **2001**
- [17] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, p. 50, ISBN\_9781849733915, **2011**
- [18] J.G. Drobny, *Technology of fluoropolymers*, CRC Press, Boca Raton, **2001**
- [19] G. Guerra, C. de Rosa, M. Iuliano, V. Petraccone, P. Corradini, G. Ajroldi, *Structural variations as a function of temperature and dynamic-mechanical relaxations for ethylene-tetrafluoroethylene and ethylene-chlorotrifluoroethylene alternating copolymers*, Makromol. Chem. 194, 389-396, **1993**
- [20] Fahlteich, J.: *Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten*, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2010

## 9. Datum und Unterschrift

Dresden, 14.11.2016

**Dr. John Fahlteich**

Projektkoordinator

## Anlage 1: 1000 Stunden Wärme –Feuchtigkeits-Test bei 85 °C / 85 % relative Feuchtigkeit

Substrat	Lack	UV-Absorber/ Stabilisator	Ausgangswerte	Endwerte nach 1000 h Feuchte-Wärme-Test (85 °C / 85 % relative Luftfeuchtigkeit)						
			Transmission (320 - 380 nm)	Transmission (320 - 380 nm)	ΔGG	TT*	GT*	sichtbare Verän- derung	Δ Transmission (320 -380 nm)	Δ Transmission gewichtet nach CIGS-Zelle
ETFE	ORM4aET_UV1	3%/4%	24,9%	31,1%	2,71	5	5	leicht wellig, trüb	6,20%	-0,94%
ETFE	ORM4aET_wr	0%/0%	81,6%	78,2%	2,67	0	2	keine	-3,43%	-0,30%
ETFE	ORM4aETwr_UV1	3%/4%	26,4%	31,3%	2,62	0	3	leicht wellig, keine	4,96%	-0,19%
ETFE	ORM4aET_wr_UV3	4%/4%	20,9%	22,4%	2,5	0	4	leicht wellig, Trübung	1,44%	-0,48%
ETFE	ORM4aET_wr_UV4	5%/4%	8,8%	6,6%	2,86	0	2	leicht wellig, keine	-2,20%	-0,57%
ETFE	ORM4aET_wr_UV5	4%/5%	23,0%	21,7%	2,43	0	2	leicht wellig, keine	-1,31%	-0,25%
ETFE	ORM4aET_wr_UV6	5%/5%	19,4%	15,9%	2,44	0	3	leicht wellig, keine	-3,52%	-0,27%
ETFE	ORM4aET_wr_UV7	6%/4%	13,3%	15,5%	2,53	0	4	wellig, keine	2,20%	-0,19%
ETFE	LV23ET_UV7	6%/4%	15,1%	11,9%	3,41	5	5	leicht wellig	-3,19%	-1,16%
ETFE	LV23ET_wr_UV1	3%/4%	13,7%	27,1%	2,48	5	5	leicht wellig, Trübung	13,39%	-0,33%
ETFE	LV23ET_wr_UV3	5%/4%	24,7%	16,4%	2,95	0	5	leicht wellig, leichte Trübung	-8,22%	-1,01%
ETFE	LV23ET_wr_UV4	5%/4%	18,5%	9,7%	3,07	5	5	leicht wellig, leichte Trübung	-8,86%	-1,34%
ETFE	LV23ET_wr_UV5	4%/5%	22,5%	20,8%	3	1	5	leicht wellig, leichte Trübung	-1,63%	-0,87%
ETFE	LV23ET_wr_UV6	5%/5%	17,0%	16,0%	2,77	5	5	leicht wellig, leichte Trübung	-0,99%	-0,72%
ETFE	LV23ET_wr_UV7	6%/4%	13,6%	10,1%	2,56	5	5	leicht wellig, keine	-3,52%	-0,38%
PVDF	ORM4aET_UV1	3%/4%	29,2%	32,8%	1,58	0	0	keine	3,51%	-0,47%

\*TT = Klebebandabrisstest: 0 = sehr gut, 5 > 50 % Ablösung; \*GT = Klebebandabrisstest nach Gitterschnitt: 0 = sehr gut, 5 > 50 % Ablösung

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Flex25 - Validierung einer Rolle-zur-Rolle-Technologie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie für die witterungs- und langzeitstabile Frontverkapselung von Solarzellen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Fahlteich, John Steiner, Cindy Amberg-Schwab, Sabine Deichmann, Achim Miesbauer, Oliver	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2016
	6. Veröffentlichungsdatum 15.11.2016
	7. Form der Publikation Projektbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Hansastraße 27c, D-80686 München  vertreten durch die Institute: Fraunhofer FEP, 01279 Dresden Fraunhofer IVV, 85354 Freising Fraunhofer ISC, 97082 Würzburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution FFP2016-11-14-JF
	10. Förderkennzeichen 03V0224
	11. Seitenzahl 39
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 20
	14. Tabellen 9
	15. Abbildungen 17
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Das Gesamtziel des Projektes flex25 war die Validierung einer Rolle-zur-Rolle-Technologie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie für die witterungs- und langzeitstabile Frontverkapselung von Solarzellen. Dies beinhaltet die Auswahl einer geeigneten witterungsstabilen Substratfolie, die Vorbereitung der Substratfolie für die Beschichtung mit Permeationsbarriersystemen, die Untersuchung der Witterungsstabilität geeigneter Schichtmaterialien, das Rolle-zu-Rolle Aufbringen der Materialien auf die Folie zur Herstellung einer Verkapselungsfolie sowie finale Applikationstests – zur Verkapselung verschiedener Dünnschicht-Solarzellentypen und der Validierung der Technologie in einem anwendungsnahen Szenario. Es konnte erfolgreich ein Barrieremehrfachschichtsystem bestehend aus ORMOCER®-Glättungs- und UV-Schutzschichten sowie im Vakuum abgeschiedenen Zink-Zinn-Oxid (ZTO) Permeationsbarrierschichten auf verschiedenen Fluorpolymersubstraten abgeschieden werden. Diese sind ETFE, PVDF und ECTFE. Dabei wurden auf ETFE Wasserdampfdurchlässigkeiten im Bereich $10^{-3}$ g/(m <sup>2</sup> d) bei 38°C / 90% rel. Feuchte erreicht. In simulierten und realen Alterungstests konnte eine bessere als in der Norm DIN EN 61646 geforderte UV-Stabilität und eine Temperatur-Wechselstabilität der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems nachgewiesen werden. In einer Wärme Feuchte Lagerung (Damp-Heat-Test) bei 85°C / 85% relativer Feuchte wurde gezeigt, dass Transmission und Haftverhalten der Schichten erhalten blieben. Aber es wurde eine Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit schon nach wenigen hundert Stunden beobachtet. Eine mögliche Ursache dafür liegt im Testaufbau, bei dem die ZTO Barrierschichten offen der Bewitterung ausgesetzt werden. Dies entspricht nicht der Situation im Anwendungsfall – in dem immer ein Laminat zum Einsatz kommt, bei dem die Polymerfolie den Abschluss zur Wetterseite bildet. Die Untersuchung solcher bauelementnahen Lamine im Damp-Heat-Test wird gegenwärtig durchgeführt. Unabhängig davon konnten in Applikationstest sowohl Siliziumsolarzellen als auch organische Dünnschicht-Solarzellen erfolgreich mit einer ETFE basierten Funktionsfoie verkapselt werden. Die organischen Solarzellen erreichten Moduleffizienzen bis 7.2%, ein Wert vergleichbar zu Systemen ist, die mit Glas verkapselt wurden.	
19. Schlagwörter Rolle-zu-Rolle, Sputtern, Beschichtung, Permeationsbarriere, WVTR, Planarisierung, Photovoltaik, Verkapselung, ORMOCER®, Zink-Zinn-Oxid ZTO, Lackauftrag	
20. Verlag	21. Preis



## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Flex25 – Validation of a Roll-to-Roll Technology for the fabrication of an encapsulation film for the weathering stable and long-living front-side encapsulation of solar cells.	
4. author(s) (family name, first name(s)) Fahlteich, John Steiner, Cindy Amberg-Schwab, Sabine Deichmann, Achim Miesbauer, Oliver	5. end of project 30.04.2016 6. publication date 15.11.2016 7. form of publication final project report
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Hansastraße 27c, D-80686 München  represented by the institutes: Fraunhofer FEP, 01279 Dresden Fraunhofer IVV, 85354 Freising Fraunhofer ISC, 97082 Würzburg	9. originator's report no. FFP2016-11-14-JF 10. reference no. 03V0224 11. no. of pages 39
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 20 14. no. of tables 9 15. no. of figures 17
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract <p>The flex25 project aimed for the validation of a roll-to-roll technology for the manufacturing of a weathering stable, flexible solar front sheet based on a coated polymer web. The project tasks included the selection of suitable polymer web substrates, the preparation of these substrate for thin film permeation barrier coatings, the deposition of a fully adapted permeation barrier stack on these substrate and the evaluation of the long-term and weathering stability of the substrate film, the coating materials and the full permeation barrier stack.</p> <p>Within flex25 we could successfully demonstrate the deposition of sputtered zinc-tin-oxide (ZTO) single layer barriers and multilayer barrier stacks based on ORMOCER® planarization and UV protection layers and ZTO permeation barrier layers on ETFE, PVDF and ECTFE webs. Water vapor transmission rates (WVTR) of 10<sup>-3</sup> g/(m²d) at 38°C / 90% relative humidity have been measured for a stack of ORMOCER® / ZTO / ORMOCER® / ZTO on an ETFE substrate. Simulated and real outdoor ageing tests were used to validate long-term and weathering stability of the coated films. UV-stability and temperature cycling stability was as good as or even better than required by the German National Standard DIN EN 61646. Optical transmission and layer adhesion was also stable in a damp-heat-test (sample storage at 85°C and 85% relative humidity for up to 2000 hrs). However, WVTR was increasing after already 500 hrs. in that test. One key reason for that is, that the samples were prepared with ZTO on outside – being directly in contact with the humid atmosphere. In a real device setup, laminates are used in which the polymer web itself is outside and the barrier layers are protected from condensing humidity. Therefore the damp-heat-tests are currently repeated with an updated – device like – test cell. Nevertheless, both silicon solar cells and organic photovoltaic devices were successfully encapsulated using abovementioned ETFE based permeation barrier film. Organic solar cells exhibited a module efficiency of 7.2% after encapsulation which was similar to modules that have been encapsulated using glass sheets.</p>	
19. keywords Roll-to-roll, sputtering, coating, permeation barrier, water vapor transmission rate, planarization, photovoltaics, encapsulation, ORMOCER®, zinc tin oxide ZTO, wet coating	
20. publisher	21. price