



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2018 109 337.3**

(22) Anmeldetag: **19.04.2018**

(43) Offenlegungstag: **24.10.2019**

(51) Int Cl.: **C23C 14/28 (2006.01)**

**C23C 14/08 (2006.01)**

**H01B 1/08 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Domnick, Ralph, Dr., 91054 Erlangen, DE**

(72) Erfinder:  
**gleich Anmelder**

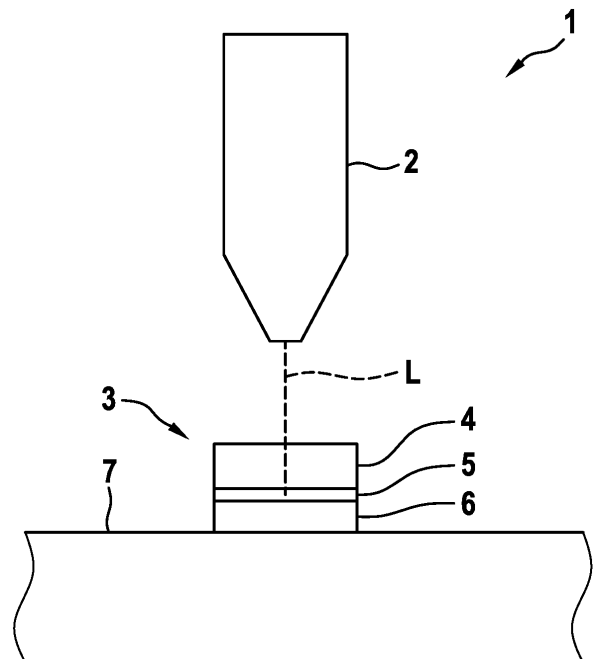
(74) Vertreter:  
**Meyer & Döring GbR Patentanwälte, 91052  
Erlangen, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer TCO-Schicht und Gegenstand mit einer TCO-Beschichtung**

(57) Zusammenfassung: Eine transparente, elektrisch leitfähige Oxid-Beschichtung (TCO-Beschichtung), insbesondere Indiumzinnoxid-Beschichtung (ITO-Beschichtung), wird folgendermaßen auf ein Substrat, beispielsweise einen Gegenstand aus Metall oder Glas, aufgebracht:

- Ein flächiges, transparentes, flexibles oder starres Trägerobjekt (4) wird bereitgestellt,
- auf das Trägerobjekt (4) wird im PVD-Verfahren eine metallische Absorptionsschicht (5), insbesondere Zinnschicht, sowie eine TCO-Schicht (6) aufgebracht,
- das Trägerobjekt (4) wird auf einem Substrat (7) platziert,
- Material der TCO-Schicht (6) wird durch Laserbestrahlung vom Trägerobjekt (4) auf das Substrat (7) transferiert.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer TCO-Schicht, das heißt einer transparenten, elektrisch leitfähigen Schicht, insbesondere einer Indiumzinnoxid-Schicht (ITO-Schicht), auf einem Substrat. Ferner betrifft die Erfindung einen Gegenstand mit einer TCO-Beschichtung, insbesondere einer ITO-Beschichtung.

**[0002]** Ein Verfahren zur Herstellung einer optisch streuenden TCO-Schicht auf einem Substrat ist beispielsweise aus der DE 10 2011 005 757 B3 bekannt. Die TCO-Schicht soll durch Ätzen strukturierbar sein.

**[0003]** Als TCO (Transparent Conductive Oxides)-Schichten werden elektrisch leitfähige Beschichtungen mit einer geringen Absorption von elektromagnetischen Wellen im Bereich des sichtbaren Lichts bezeichnet. Beispiele für transparente leitfähige Oxide sind Indiumzinnoxid (ITO, Indium Tin Oxide), Fluorzinnoxid (FTO), Aluminiumzinkoxid (AZO) und Antimonzinnoxid (ATO).

**[0004]** Ein Verfahren zum Herstellen einer ITO-Schicht ist zum Beispiel in der DE 10 2009 031 483 A1 beschrieben. Im Rahmen dieses Verfahrens werden verschiedene Metalle aus örtlich getrennten Behältern derart verdampft, dass sich die Abdampfkeulen der verdampften Metalle mischen.

**[0005]** Ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer ITO-Schicht ist aus der DE 10 2014 003 599 A1 bekannt. In diesem Fall befindet sich eine Indium-Zinn-Oxid-Schicht zunächst auf einem Donorband. Durch Temperatureinwirkung ist die Übertragung von ITO vom Donorband auf ein Substrat vorgesehen.

**[0006]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik erweiterte Möglichkeiten der Erzeugung von TCO-Schichten, insbesondere ITO-Schichten, anzugeben.

**[0007]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer TCO-Schicht, insbesondere ITO-Schicht, gemäß Anspruch 1. Mit diesem Verfahren ist ein Gegenstand nach Anspruch 9 herstellbar. Im Folgenden im Zusammenhang mit dem Gegenstand erläuterte Ausgestaltungen und Vorteile der Erfindung gelten sinngemäß auch für das Beschichtungsverfahren und umgekehrt.

**[0008]** Das Beschichtungsverfahren umfasst folgende Schritte:

- Ein flächiges, transparentes Trägerobjekt wird bereitgestellt,

- auf das Trägerobjekt wird im PVD-Verfahren eine metallische Absorptionsschicht sowie eine Schicht aus transparentem, elektrisch leitfähigem Material, das heißt eine TCO-Schicht, insbesondere Indiumzinnoxid-Schicht, aufgebracht,

- das Trägerobjekt wird auf einem Substrat, das heißt zu beschichtendem Gegenstand, platziert,

- das transparente, elektrisch leitfähige Material, insbesondere Indiumzinnoxid, wird durch Laserbestrahlung vom Trägerobjekt auf das Substrat transferiert.

**[0009]** Bei dem flächigen Trägerobjekt kann es sich entweder um ein starres oder um ein flexibles Objekt handeln. Das im PVD (Physical Vapor Deposition)-Verfahren, das heißt durch physikalische Gasphasenabscheidung, beschichtete Trägerobjekt wird auch als Donorobjekt bezeichnet. Zum Thema PVD-Verfahren wird beispielhaft auf das Dokument DE 101 59 907 A1 hingewiesen.

**[0010]** Bei der Absorptionsschicht, welche zunächst auf das Trägerobjekt aufgebracht wird, handelt es sich vorzugsweise um eine Zinnschicht. Die Dicke der Absorptionsschicht beträgt in bevorzugter Ausgestaltung mindestens 10 nm und maximal 250 nm beispielsweise ca. 125 nm.

**[0011]** Die TCO-Schicht, insbesondere ITO-Schicht, welche im PVD-Verfahren auf die Absorptionsschicht, insbesondere Zinnschicht, aufgebracht wird, weist vorzugsweise eine Dicke von mindestens 150 nm und maximal 1 µm, beispielsweise eine Dicke von 300 nm, auf.

**[0012]** Um das elektrisch leitfähige transparente Oxid vom Donorobjekt auf das zu beschichtende Substrat zu übertragen, wird die beschichtete Seite des Trägerobjektes auf das Substrat aufgelegt, so dass die TCO-Schicht die Substratoberfläche möglichst flächig kontaktiert. Bei der anschließenden Laserbestrahlung durchdringt der Laserstrahl das Trägerobjekt nahezu unbeeinflusst, bis er auf die Absorptionsschicht, insbesondere Zinnschicht, trifft. Die Energie der Laserstrahlung wird nahezu vollständig in der Absorptionsschicht aufgenommen. Als Laser ist besonders ein Infrarotlaser, beispielsweise Nd-YAG-Laser, geeignet. Durch die Laserbestrahlung verdampft das Absorptionsmaterial, sodass die TCO-Schicht, insbesondere ITO-Schicht, vom Trägerobjekt abgelöst und auf das Substrat übertragen wird.

**[0013]** Es hat sich gezeigt, dass auf diese Art wahlweise eine transparente oder metallisch reflektierende Schicht mit rauer Oberfläche erzeugbar ist, welche sehr haftfest mit der Oberfläche des Substrats

verbunden ist. Die Verfahrensparameter sind dabei derart einstellbar, dass wahlweise eine transparente oder eine reflektierende Beschichtung entsteht.

**[0014]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die auf das Substrat übertragene TCO-Schicht derart rau ist, dass sie stark ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften hat. Befinden sich Wassertropfen auf der beschichteten Substratoberfläche, so kommt es zu keiner oder nur einer minimalen Benetzung der Oberfläche. Die Tropfen weisen sehr hohe Kontaktwinkel von deutlich über 90 Grad auf, was eine Abweisung von der Oberfläche bedeutet. Dieser Effekt ist prinzipiell als Lotus-Effekt bekannt. Hinsichtlich dieses Effekts wird beispielhaft auf die DE 101 38 036 A1 hingewiesen.

**[0015]** Der TCO-beschichtete Gegenstand zeichnet sich nicht nur durch hydrophobe Eigenschaften der Beschichtung aus, sondern auch durch eine hohe Abriebbeständigkeit und Haftfestigkeit. Die TCO-Beschichtung kann beispielsweise auf Brillengläser oder Fensterscheiben aufgebracht werden. Aufgrund der Transparenz sowie der geringen Dicke der TCO-Schicht, insbesondere ITO-Schicht, tritt keine störende Eigenabsorption auf. Sofern reflektierende Eigenschaften der Schicht gewünscht sind, kann zusammen mit der TCO-Schicht eine metallische Schicht übertragen werden. Auch in diesem Fall zeichnet sich die Schicht durch eine hohe Langzeitbeständigkeit und hydrophobe Eigenschaften aus.

**[0016]** Die per Laserbestrahlung auf das Substrat übertragene TCO-Schicht wirkt nicht nur auf Wasser, sondern auch auf andere flüssige Stoffe abweisend. Diese flüssigkeitsabweisenden Eigenschaften der Schicht, insbesondere ITO-Schicht, bleiben selbst bei mechanischer Beanspruchung der Beschichtung erhalten. Im Fall einer Anwendung bei Brillengläsern wirkt die Beschichtung dem Beschlagen entgegen.

**[0017]** Mit dem Beschichtungsverfahren können wahlweise strukturierte oder nicht strukturierte, das heißt vollflächige, Beschichtungen erzeugt werden. Eine strukturierte Beschichtung kann beispielsweise in Form von Leiterbahnen gestaltet sein. Ein durch eine solche Leiterbahn fließende elektrischer Strom heizt die Beschichtung auf, womit die hydrophoben, schmutzabweisenden Eigenschaften (easy-to-clean) und die Antibeslagseigenschaften (antifog) verstärkt werden können.

**[0018]** Auch transparente Behälter für Flüssigkeiten können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren derart mit einer TCO-Schicht beschichtet werden, dass die Beschichtung als elektrische Heizung nutzbar ist. Damit ist eine besonders großflächige, gleichmäßige Beheizung der Flüssigkeit sowie eine präzise Temperaturregelung möglich.

**[0019]** Die TCO-Schicht kann beispielsweise auf Glas, Kunststoff, Keramik oder Metall aufgebracht werden. Im Fall einer Beschichtung von Glas sind besonders günstige Anti-Reflex-Eigenschaften erzielbar. Während bei einer herkömmlichen Glasoberfläche ein Teil des einfallenden Lichtes reflektiert wird, wird im Fall der TCO-Schicht einfallendes Licht diffus gestreut. Auf den transmittierten Teil des Lichts ist dies praktisch ohne Einfluss.

**[0020]** Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Hierin zeigen, teils schematisiert:

**Fig. 1** eine Vorrichtung zur Beschichtung eines Substrats mit einer transparenten elektrisch leitfähigen Schicht (TCO-Schicht),

**Fig. 2** und **Fig. 3** jeweils einen mit der Vorrichtung nach **Fig. 1** beschichteten Gegenstand.

**[0021]** Die folgenden Erläuterungen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf sämtliche Ausführungsbeispiele.

**[0022]** Ein insgesamt mit dem Bezugszeichen **1** gekennzeichnetes Beschichtungssystem umfasst einen Beschriftungslaser **2**, bei dem es sich um einen Nd-YAG-Laser handelt, der einen Laserstrahl **L** im Infrarotbereich (Wellenlänge > 1000 nm) emittiert.

**[0023]** Der Laserstrahl **L** trifft auf ein Donorobjekt **3**, welches auf einem Substrat **7** aufliegt. Das Donorobjekt **3** ist gebildet durch ein für die Laserstrahlung **L** transparentes Trägerobjekt **4**, welches mit einer Absorptionsschicht **5** sowie mit einer TCO-Schicht **6** beschichtet ist.

**[0024]** Als Trägerobjekt **4** wird in den Ausführungsbeispielen eine Kunststoffolie, nämlich PET-Folie, verwendet. Alternativ könnte es sich beim Trägerobjekt **4** um eine Glasplatte handeln. In jedem Fall wird der Laserstrahl **L** nur zu einem geringen Teil im Trägerobjekt **4** absorbiert. Der Laserstrahl **L** dringt von der unbeschichteten Seite des Donorobjektes **3** in dieses ein. Die Absorption des Laserstrahls **L** erfolgt größtenteils in der Absorptionsschicht **5**. In den Ausführungsbeispielen dient eine Zinnschicht als Absorptionsschicht **5**. Die Dicke der Zinnschicht **5** beträgt 125 nm. Auf der Absorptionsschicht **5** befindet sich die TCO-Schicht **6**, bei welcher es sich in den Ausführungsbeispielen um eine Indiumzinnoxidschicht (ITO-Schicht) handelt. Die Dicke der ITO-Schicht **6** beträgt 300 nm.

**[0025]** Die Absorptionsschicht **5** sowie die TCO-Schicht **6** sind im PVD-Verfahren auf das Trägerobjekt **4** aufgebracht. Die Dicke des Trägerobjektes **4** ist größer als die Summe aus der Dicke der Absorptionsschicht **5** und der Dicke der TCO-Schicht **6**.

**[0026]** Als Substrat **7** ist in den Ausführungsbeispielen ein Gegenstand aus Glas vorgesehen. Alternativ könnte zum Beispiel ein Gegenstand aus Keramik oder aus Metall als Substrat **7** verwendet werden. In jedem Fall liegt das Donorobjekt **3** derart auf dem Substrat **7** auf, dass praktisch kein Abstand zwischen Donorobjekt **3** und Substrat **7** gegeben ist.

**[0027]** Das durch die Laserstrahlung **L** verdampfende Material der Absorptionsschicht **5** sorgt dafür, dass die TCO-Schicht **6** vom Donorobjekt **3** gelöst und auf das Substrat **7** übertragen wird. Diese Übertragung kann wahlweise flächig oder strukturiert, etwa in Form von Leiterbahnen, geschehen. Das Ergebnis der Übertragung hängt von den Parametern der Laserbestrahlung ab, wie in den **Fig. 2** und **Fig. 3** veranschaulicht ist. Im Fall von **Fig. 2** wird praktisch ausschließlich Indiumzinnoxid als TCO-Schicht **6** auf das Substrat **7** übertragen. Die TCO-Schicht **6** ist in diesem Fall als transparente Schicht ausgebildet. Im Unterschied hierzu ist gemäß **Fig. 3** eine TCO-Schicht **6** auf dem Substrat **7** gebildet, welche Einlagerungen **8** enthält, die für reflektierende Eigenschaften der TCO-Schicht **6** sorgen. Die Darstellung der Einlagerungen **8** innerhalb der TCO-Schicht **6**, wie in **Fig. 3** visualisiert, ist als symbolisch zu verstehen.

**[0028]** Sowohl in der Ausgestaltung nach **Fig. 2** als auch in der Ausgestaltung nach **Fig. 3** ist durch die TCO-Schicht **6** eine raue, hydrophobe Oberfläche gebildet. Die auf dem Substrat **7** aufgebrachte TCO-Schicht **6** zeichnet sich damit durch eine ausgeprägte Schmutzunempfindlichkeit aus. Gleichzeitig ist die TCO-Schicht **6** äußerst widerstandsfähig gegen Abrieb. Hierbei ist die geringe Dicke der TCO-Schicht **6** von Vorteil. Im Fall einer nicht vollflächigen Beschichtung des Substrats **7** sind zwischen den unbeschichteten und den beschichteten Bereichen praktisch keine Stufen gebildet, da die gesamte Schichtdicke der TCO-Schicht **6** deutlich weniger als 1 um beträgt.

#### Bezugszeichenliste

- 1** Beschichtungssystem
- 2** Beschriftungslaser
- 3** Donorobjekt
- 4** Trägerobjekt
- 5** Absorptionsschicht
- 6** TCO-Schicht
- 7** Substrat
- 8** Einlagerung
- L** Laserstrahlung

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102011005757 B3 [0002]
- DE 102009031483 A1 [0004]
- DE 102014003599 A1 [0005]
- DE 10159907 A1 [0009]
- DE 10138036 A1 [0014]

**Patentansprüche**

besondere Indiumzinnoxid-Beschichtung, überwiegend reflektierend ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer transparenten leitfähigen Oxidschicht (TCO-Schicht), mit folgenden Schritten:

- Ein flächiges, transparentes Trägerobjekt (4) wird bereitgestellt,
- auf das Trägerobjekt (4) wird im PVD-Verfahren eine metallische Absorptionsschicht (5) sowie eine TCO-Schicht (6) aufgebracht,
- das Trägerobjekt (4) wird auf einem Substrat (7) platziert,
- Material der TCO-Schicht (6) wird durch Laserbestrahlung vom Trägerobjekt (4) auf das Substrat (7) transferiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Absorptionsschicht (5) eine Zinnschicht vorgesehen ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Absorptionsschicht (5) eine Dicke von mindestens 10 nm und maximal 250 nm aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TCO-Schicht (6) auf dem Trägerobjekt (4) eine Dicke von mindestens 150 nm und maximal 1 µm aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass zum Transferieren von Material der TCO-Schicht (6) ein Infrarot-Laser (2), insbesondere Nd-YAG-Laser, verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Trägerobjekt (4) eine Trägerfolie verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Trägerobjekt (4) aus Glas verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass als transparente leitfähige Oxidschicht (6) eine Indiumzinnoxid-Schicht (ITO-Schicht) verwendet wird.

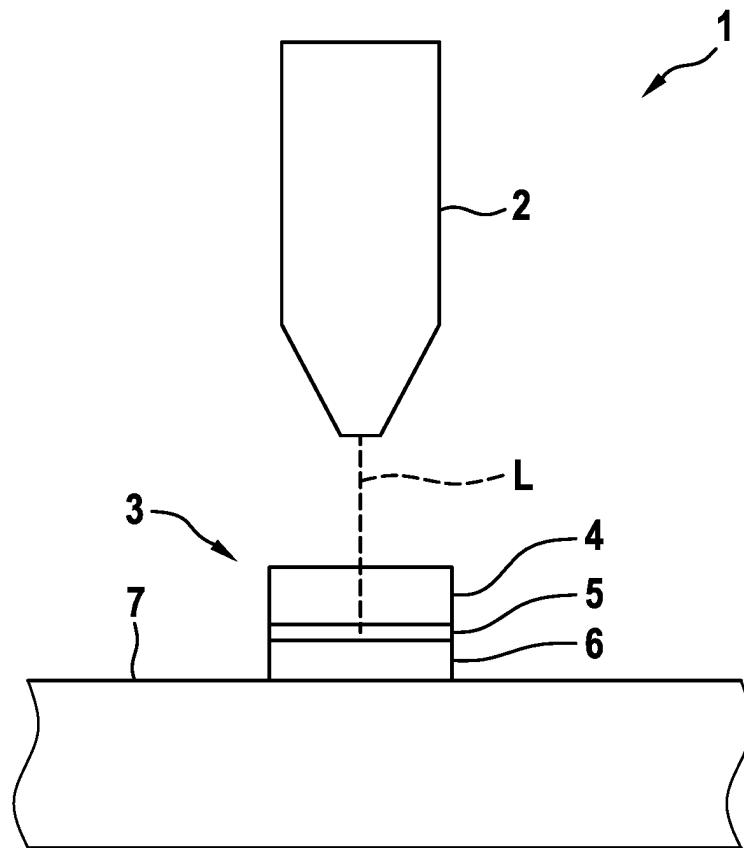
9. Gegenstand mit einer hydrophoben TCO-Beschichtung (6), insbesondere Indiumzinnoxid-Beschichtung, hergestellt mit dem Verfahren nach Anspruch 1.

10. Gegenstand nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TCO-Beschichtung (6), insbesondere Indiumzinnoxid-Beschichtung, überwiegend transparent ist.

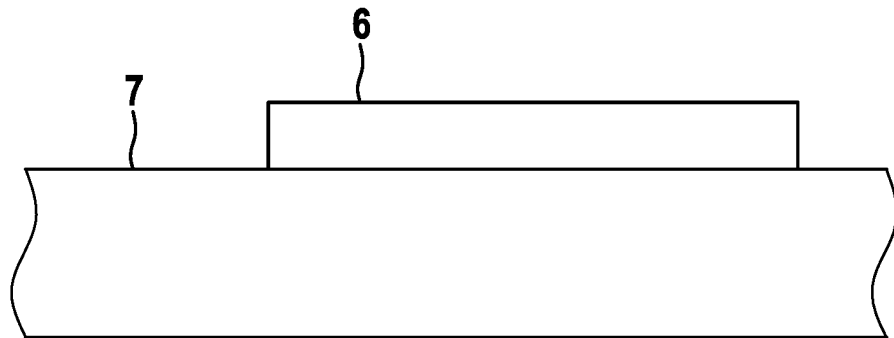
11. Gegenstand nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TCO-Beschichtung (6), ins-

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



**Fig. 2**



**Fig. 3**

