



(10) **DE 10 2004 040 887 B4** 2018.03.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 040 887.4**

(22) Anmeldetag: **24.08.2004**

(43) Offenlegungstag: **09.03.2006**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.03.2018**

(51) Int Cl.: **C03C 17/23 (2006.01)**

C03C 17/245 (2006.01)

B60J 1/20 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE;
Fraunhofer-Gesellschaft, 80636 München, DE

(74) Vertreter:
Gulde & Partner Patent- und
Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE

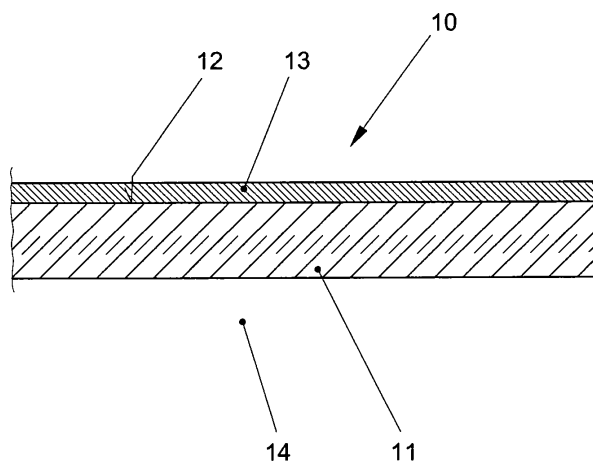
(72) Erfinder:
Walter, Heike, Dr., 38126 Braunschweig, DE;
Szyszka, Bernd, Dr., 38108 Braunschweig, DE;
Ruske, Florian, 38118 Braunschweig, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	37 42 373	A1
US	5 520 996	A
JP	H09- 165 232	A

(54) Bezeichnung: **Glasscheibe mit wenigstens einer transparenten Beschichtung für Fahrzeuge**

(57) Hauptanspruch: Glasscheibe mit wenigstens einer transparenten Beschichtung, für Fahrzeuge, die wenigstens ein TCO enthält, wobei die äußere Beschichtung mindestens ein co-dotiertes TCO umfasst, welches mit wenigstens einem höherwertigen Element und einem Halogen co-dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Beschichtung enthaltene co-dotierte TCO, welches im Kationen- und/oder Anionenuntergitter substituiert ist, eine Ladungsträgerkonzentration von $n_e \geq 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aufweist und der Brechungsindex der Beschichtung bei einer Wellenlänge von 550 nm $n \leq 1,6$ beträgt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe für Fahrzeuge, umfassend eine äußere Beschichtung, die wenigstens ein TCO (Transparent Conducting Oxide) enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Außenbeschichtung von Fahrzeugglas mit einer transparenten und leitfähigen Beschichtung. Bei der erfindungsgemäßen transparenten Beschichtung handelt es sich vorzugsweise um eine solche mit einer erhöhten Kratzfestigkeit, die diese für die Außenbeschichtung von Frontscheiben besonders geeignet macht.

[0002] Die Kondensation von Feuchtigkeit auf einer Verglasung ist ein inhärentes Problem des Werkstoffs Glas, welches aus der hohen thermischen Emissivität dieses Materials ($\epsilon \approx 0,85$) resultiert. Niedrig emittierende Beschichtungen ermöglichen eine Verringerung der Emissivität, so dass die Kondensation von Feuchtigkeit unterdrückt werden kann. Für die Außenbeschichtung kommen im Wesentlichen nur transparente und leitfähige keramische Schichten in Betracht, die jedoch bislang aufgrund ihrer ungenügenden optischen Eigenschaften und der nicht ausreichenden mechanischen und chemischen Beständigkeit nicht im Fahrzeugbereich eingesetzt werden.

[0003] Die DE 43 02 375 A1 beschreibt die Verwendung einer die langwellige Strahlung gering emittierenden Beschichtung an außen- beziehungsweise wetterseitigen Oberflächen von Teilen oder Elementen eines Gebäudes, einer Fassade oder eines Fahrzeugs, um die Kondensatbildung beziehungsweise das Vereisen der Glasflächen zu verringern. Die in diesem Dokument beschriebenen Glasscheiben können auch für sichtbare Strahlung nicht transparent sein, was jedoch bei Anwendungen beispielsweise für Frontscheiben von Fahrzeugen nicht in Betracht kommt. Es wird eine Beschichtung vorgeschlagen, die einen Emissionsgrad für langwellige Strahlung von $< 0,9$, vorzugsweise von $0,9$ bis $0,2$ aufweist. Die Druckschrift enthält keine näheren Ausführungen über die chemische Zusammensetzung der Beschichtung, auch werden wichtige physikalische Parameter nicht erwähnt.

[0004] Die DE 199 27 683 C1 beschreibt eine transparente Verbundglasscheibe aus wenigstens zwei festen Glasscheiben und einer diese verbindenden transparenten Verbundschicht mit einer im Wesentlichen Strahlen außerhalb des sichtbaren Spektrums, insbesondere Infrarotstrahlen reflektierenden Sonnenschutzschicht, wobei diese Verbundglasscheibe auf ihrer zu einem Innenraum hin weisenden Oberfläche mit einer weiteren von der Sonnenschutzschicht räumlich getrennten transparenten Beschichtung versehen ist, die Wärmestrahlung reflektiert (Low-E-Schicht). Für die die Wärmestrahlung reflektierende

Beschichtung kommt beispielsweise eine pyrolytisch aufgetragene mit Fluor dotierte Zinnoxidschicht in Betracht. Die Sonnenschutzschicht wird bei dieser bekannten Verbundglasscheibe auf die Innenseite der äußeren Glasscheibe aufgebracht und die Low-E-Schicht aus mit Fluor dotiertem SnO_2 wird auf die zum Innenraum hin weisende Oberfläche der innenliegenden Glasscheibe aufgebracht. Der Low-E-Faktor dieser Schicht soll $0,15$ betragen, was bedeutet, dass 85% der langwelligen Infrarotstrahlung reflektiert werden. Die Lichttransmission der Verbundglasscheibe beträgt jedoch für das sichtbare Licht nur 31% , so dass sie im Fahrzeugbereich allenfalls beispielsweise für eine Windschutzscheibe, nicht jedoch für eine Frontscheibe in Betracht kommt.

[0005] Die DE 28 33 234 A1 beschreibt Fahrzeugfensterscheiben, deren Außenseite eine lichtdurchlässige Schicht trägt, welche das Infrarot-Reflexionsvermögen des Fensters erhöht. Dazu kommt eine Metalloxidbeschichtung, beispielsweise aus Zinnoxid oder Indiumoxid in Betracht, welche ein Dotiermaterial enthält, beispielsweise Chlor oder Fluor. Die Beschichtung soll dem Fenster vorzugsweise ein Emissionsvermögen von höchstens $0,35$, optimal von höchstens $0,2$ verleihen. Die Transparenz der beschichteten Glasscheibe für sichtbares Licht soll wenigstens 70% betragen. Aufgrund der Beschichtung kühlt sich die Fahrzeugscheibe nachts langsamer ab als eine unbeschichtete Scheibe, wodurch die Entstehung von Kondensat beziehungsweise Eisbildung verringert wird. Das Dokument enthält keine Ausführungen bezüglich des Brechungsindex der Beschichtung.

[0006] Die DE 196 24 838 A1 beschreibt reflexionsmindernde transparente Schichtsysteme mit Wärmedämmung für verschiedene Anwendungen. Es handelt sich um Anti-Reflex-Schichtsysteme, die reflexionsmindernd und wärmedämmend wirken, wobei transparente und leitfähige Schichtmaterialien verwendet werden, die in ein Anti-Reflex-Interferenzschichtsystem eingebunden sind. Das Schichtsystem hat einen Aufbau mit einer Schichtfolge, die mittelbrechende, hochbrechende und niedrigbrechende Teilschichten umfasst. Der Brechungsindex der hochbrechenden Teilschicht liegt beispielsweise bei $1,95$. Der Schwerpunkt dieser bekannten Schichtsysteme liegt bei der Erzielung einer ausreichenden Wärmedämmung und Entspiegelung und Anwendungen sind vorwiegend im Bereich Bau- oder Architekturglas.

[0007] Transparente und leitfähige Oxidschichten (TCO-Schichten) wie beispielsweise SnO_2 , ZnO und In_2O_3 stellen oxidische Halbleiter mit großer Bandlücke dar, welche bei geeigneter Dotierung ein freies Elektronengas und somit metallische Leitfähigkeit ausbilden. Der Brechungsindex dieser Schichten liegt im allgemeinen im Bereich von $n = 1,8$ bis $2,1$,

die Ladungsträgerkonzentration beträgt üblicherweise ca. 10^{20} ... 10^{21} cm^{-3} .

[0008] Äußere Beschichtungen von Glasscheiben, insbesondere bei Fahrzeugglas mit TCO's haben aufgrund der vorgenannten hohen Brechungsindizes den Nachteil, dass der Brechungsindex der Beschichtung von demjenigen des beschichteten Substrats vergleichsweise stark differiert. Dies führt dazu, dass beispielsweise durch mechanische Belastung erzeugte Kratzer in der beschichteten Glasscheibe aufgrund des Brechungsindex-Kontrastes optisch stärker wahrgenommen werden.

[0009] Das die Beschichtung einer Glasscheibe wenigstens ein TCO aufweisen kann ist auch aus den Druckschriften JP H09-165 232A, US 5,520,996 A und Tiburcio-Silver et al., Properties of gallium-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis, Solar Energy Materials and Solar Cells, Bd. 55, H. 1-2, 23 Juli 1998, S. 3-10 bekannt.

[0010] DE 37 42 373 A1 offenbart ein Verfahren zum Beschichten von Glas und beschichtetes Flachglas, bei der die Beschichtung Zinnoxid umfasst, welches mit Antimon und Halogen co-dotiert ist.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Glasscheibe mit einer transparenten leitfähigen niedrig emittierenden äußeren Beschichtung zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Kratzfestigkeit aufweist.

[0012] Die Lösung dieser Aufgabe liefert eine mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe für Fahrzeuge, der eingangs genannten Gattung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Beschichtung eine co-dotierte TCO-Beschichtung aufweist, umfassend mindestens ein TCO, welches mit wenigstens einem höherwertigen Element und einem Halogen co-dotiert ist. Durch die angewandte Co-Dotierung der TCO-Beschichtung, das heißt durch eine Substitution im Kationen- und Anionenuntergitter, kann die Ladungsträgerkonzentration auf Werte von $n_e > 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ gesteigert werden. Damit einher geht eine Verringerung des Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich, so dass bei einer Wellenlänge von zum Beispiel 550 nm ein Brechungsindex von $n < 1,6$ erzielt werden kann. Im Unterschied zu herkömmlichen Systemen hat man also eine gute Anpassung des Brechungsindex an das Substrat.

[0013] Die erfindungsgemäß verwendete TCO-Beschichtung ist vorzugsweise niedrig emittierend mit einem Wert von beispielsweise $\epsilon < 0,2$, was vorzugsweise durch eine Co-Dotierung der TCO-Beschichtung erreicht wird. Die Schichtdicke der Beschichtung kann beispielsweise im Bereich von zwischen etwa

1 μm und etwa 3 μm , vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 2 μm liegen. Schichtdicken dieser Art können beispielsweise durch Magnetronspütern hergestellt werden. Sie weisen auch bei hoher tribologischer Beanspruchung im Tabertest geringe Streulichtwerte auf und sind daher als Außenbeschichtung im Fahrzeugbereich besonders geeignet.

[0014] Die erfindungsgemäße Beschichtung umfasst vorzugsweise mindestens ein TCO, welches mit wenigstens einem höherwertigen Element dotiert ist. Vorzugsweise umfasst die Beschichtung eine mit wenigstens einem höherwertigen Element co-dotierte TCO-Beschichtung. Die Beschichtung umfasst weiterhin vorzugsweise mindestens ein TCO, welches mit mindestens einem Halogen dotiert, vorzugsweise co-dotiert ist. Co-dotiert bedeutet dabei im Sinne der Erfindung, dass eine Oxidmatrix sowohl mit einem höherwertigen Element als auch mit einem Halogen dotiert ist.

[0015] Die Dotierung mit wenigstens einem höherwertigen Element kann beispielsweise im Bereich von zwischen etwa 0,1 At% bis etwa 20 At% liegen. Die Dotierung mit mindestens einem Halogen liegt vorzugsweise in einer Größenordnung von zwischen etwa 0,1 At% bis etwa 5 At%. Die Emissivität der das wenigstens eine TCO enthaltenden Beschichtung liegt vorzugsweise bei $\epsilon \leq 0,2$.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung einer Glasscheibe mit den vorgenannten Merkmalen als Fahrzeugglas.

[0017] Wenn in der vorliegenden Anmeldung von einer transparenten Beschichtung auf einer Glasscheibe gesprochen wird, dann bedeutet dies, dass es sich um eine einschichtige oder gegebenenfalls auch mehrere Schichten umfassende Beschichtung handeln kann. Bei einer mehrschichtigen Beschichtung ist es vorteilhaft, wenn die Brechungsindizes verschiedener Schichten keine allzu großen Abweichungen zeigen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht ausgeschlossen, dass die eine äußere Beschichtung der genannten Art aufweisende Glasscheibe außerdem beispielsweise innenseitig eine weitere Beschichtung aufweist.

[0018] Die in den Unteransprüchen genannten Merkmale betreffen bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Aufgabenlösung. Weitere Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden Detailbeschreibung.

[0019] Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung die vorliegende Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. Dabei zeigt

[0020] Fig. 1 einen Schnitt durch einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemäß beschichteten Glasscheibe.

[0021] Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt einer Glasscheibe **10**, beispielsweise einer Frontscheibe eines Kraftfahrzeugs, im Längsschnitt, wobei nur ein kleiner Teilausschnitt gezeigt ist. In der Regel weist eine solche Frontscheibe eine Krümmung auf, was hier nicht dargestellt ist. Die Glasscheibe kann auch einen wesentlich komplexeren mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Die hier vereinfacht dargestellte Glasschicht ist mit **11** bezeichnet. Auf die Oberfläche **12** an der Außenseite der Glasscheibe ist eine erfindungsgemäße Beschichtung **13** aufgebracht. Diese Beschichtung **13** ist also dem Innenraum **14** des Fahrzeugs abgewandt. Die Beschichtung **13** ist eine im Wesentlichen transparente Beschichtung und umfasst ein TCO (transparentes leitfähiges Oxid), welches co-dotiert ist, beispielsweise mit einem Halogen und einem höherwertigen Element. Die Beschichtung **13** weist bei einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich von zum Beispiel 550 nm einen an den Brechungsindex der Glasscheibe **11** angepassten Brechungsindex von vorzugsweise $n \leq 1,6$ auf. Die Beschichtung **13** hat eine hohe Kratzfestigkeit. Wenn dennoch durch mechanische Einflüsse Kratzer in der Beschichtung **13** entstehen, sind diese optisch vergleichsweise unauffällig wegen der geringen Abweichung im Brechungsindex zwischen der Beschichtung **13** einerseits und der Glasscheibe **11** andererseits.

Patentansprüche

1. Glasscheibe mit wenigstens einer transparenten Beschichtung, für Fahrzeuge, die wenigstens ein TCO enthält, wobei die äußere Beschichtung mindestens ein co-dotiertes TCO umfasst, welches mit wenigstens einem höherwertigen Element und einem Halogen co-dotiert ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in der Beschichtung enthaltene co-dotierte TCO, welches im Kationen- und/oder Anionenuntergitter substituiert ist, eine Ladungsträgerkonzentration von $n_e \geq 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aufweist und der Brechungsindex der Beschichtung bei einer Wellenlänge von 550 nm $n \leq 1,6$ beträgt.

2. Glasscheibe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine co-dotierte TCO eine Dotierung mit wenigstens einem höherwertigen Element von zwischen 0,1 At% bis 20 At% aufweist.

3. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese eine Beschichtung mit wenigstens einem co-dotierten TCO aufweist, welches mit mindestens einem Halogen in einer Menge von zwischen 0,1 At% bis 5 At% dotiert ist.

4. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die das wenigstens eine TCO enthaltende Beschichtung eine niedrige Emissivität von $\epsilon \leq 0,2$ aufweist.

5. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eine Beschichtung durch Magnetronspattern auf die Glasscheibe aufgebracht ist.

6. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung eine Schichtdicke von zwischen 1 μm und 3 μm aufweist.

7. Verwendung einer Glasscheibe mit den Merkmalen eines der Ansprüche 1 bis 6 als Fahrzeugglas.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

