



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 040 887 A1 2006.03.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 040 887.4

(51) Int Cl.⁸: C03C 17/23 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 24.08.2004

C03C 17/245 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 09.03.2006

B60J 1/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE;
Fraunhofer-Gesellschaft, 80636 München, DE

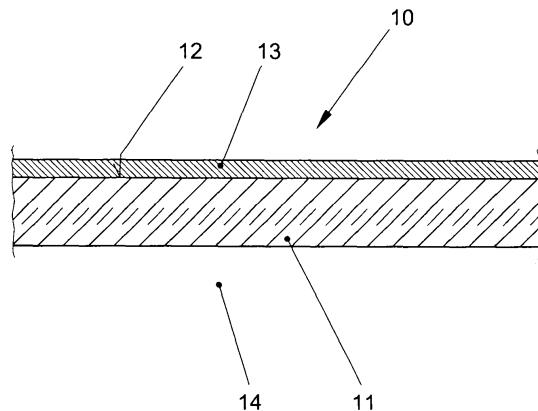
(72) Erfinder:

Walter, Heike, Dr., 38126 Braunschweig, DE;
Szyszka, Bernd, Dr., 38108 Braunschweig, DE;
Ruske, Florian, 38118 Braunschweig, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe

(57) Zusammenfassung: Mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, umfassend eine vorzugsweise äußere Beschichtung, die wenigstens ein TCO enthält, wobei die Beschichtung im Bereich sichtbarer Wellenlängen einen Brechungsindex $n \leq 1,8$ aufweist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, umfassend eine vorzugsweise 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 Werkstoff 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.

Stand der Technik

[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 Wärmestrahlen reflektierende Beschichtung kommt beispielsweise eine pyrolytisch aufgebrachte 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 Fahrzeubereich allenfalls beispielsweise für eine Dachscheibe, 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 kühlte 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. $10^{20} \dots 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

[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.

Aufgabenstellung

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht folglich darin, eine Glasscheibe mit einer transparenten leitfähigen niedrig emittierenden äußereren Beschichtung zur Verfügung zu stellen, bei der die Kondensation von Feuchtigkeit unterdrückt wird, wobei gleichzeitig bessere optische Eigenschaften erzielt werden.

[0010] Die Lösung dieser Aufgabe liefert eine mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, der eingangs genannten Gattung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Beschichtung im Bereich sichtbarer Wellenlängen einen Brechungsindex $n \leq 1,8$ aufweist. Es erfolgt also durch die erfindungsgemäß Lösung eine optische Anpassung der Beschichtung im Brechungsindex an das Substrat. Das hat zur Folge, dass beispielsweise Kratzer auf der beschichteten Glasscheibe aufgrund des geringeren Brechungsindex-Kontrastes deutlich geringer wahrgenommen werden.

[0011] 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 $1 \mu\text{m}$ und etwa $3 \mu\text{m}$, vorzugsweise in der Größenordnung von etwa $2 \mu\text{m}$ liegen. Schichtdicken dieser Art können beispielsweise durch Magnetronspultern hergestellt werden. Sie weisen auch bei hoher tribologischer Beanspruchung im Tabertest geringe Streulichtwerte auf und sind daher als Außenbeschichtung im Fahrzeubereich besonders geeignet.

[0012] Durch die bevorzugt angewandte Co-Dotierung der TCO-Beschichtung, das heißt durch eine Substitution im Kationen- und Anionenuntergitter, kann die Ladungsträgerkonzentration beispielsweise

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 erfindungsgemäß bevorzugter 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 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 wenigstens 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.

[0014] 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 wenigstens 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 $\epsilon \leq 0,2$.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Kraftfahrzeug, welches durch wenigstens eine Glasscheibe mit den vorgenannten Merkmalen gekennzeichnet ist.

[0016] 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.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer mit einer transparenten Beschichtung versehenen Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, bei dem eine vorzugsweise äußere Beschichtung, die wenigstens ein TCO enthält, auf eine Glasscheibe aufgebracht wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Beschichtung im Bereich sichtbarer Wellenlängen einen Brechungsindex $n \leq 1,8$ aufweist. Vorzugsweise wird eine mindestens eine Schicht aufweisende Be-

schichtung mit den Merkmalen eines der Ansprüche 1 bis 12 in dem erfindungsgemäß Verfahren aufgebracht.

[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.

Ausführungsbeispiel

[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 erfindungsgemäß 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.

Bezugszeichenliste

- | | |
|-----------|--------------|
| 10 | Glasscheibe |
| 11 | Glasschicht |
| 12 | Oberfläche |
| 13 | Beschichtung |
| 14 | Innenraum |

Patentansprüche

1. Mit einer transparenten Beschichtung versehene Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, umfassend eine vorzugsweise äußere Beschichtung, die wenigstens ein TCO enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Bereich sichtbarer Wellenlängen einen Brechungsindex $n \leq 1,8$ aufweist.

2. Glasscheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese wenigstens eine transparente Beschichtung umfassend mindestens ein TCO aufweist mit einem Brechungsindex im Bereich sichtbarer Wellenlängen von $n \leq 1,6$.

3. Glasscheibe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Brechungsindex der Beschichtung bei einer Wellenlänge von 550 nm $n \leq 1,6$ beträgt.

4. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine co-dotierte TCO-Beschichtung aufweist.

5. Glasscheibe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine co-dotierte TCO-Beschichtung aufweist, umfassend mindestens ein TCO, welches mit wenigstens einem höherwertigen Element co-dotiert ist.

6. Glasscheibe nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine co-dotierte TCO-Beschichtung aufweist, umfassend mindestens ein TCO, welches mit wenigstens einem Halogen co-dotiert ist.

7. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine co-dotierte TCO eine Dotierung mit wenigstens einem höherwertigen Element von zwischen etwa 0,1 At% bis etwa 20 At% aufweist.

8. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Beschichtung mit wenigstens einem co-dotierten TCO aufweist, welches mit mindestens einem Halogen in einer Menge von zwischen etwa 0,1 At% bis etwa 5 At% dotiert ist.

9. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Beschichtung enthaltene co-dotierte TCO, welches im Kationen- und/oder Anionen-Untergitter substituiert ist, eine Ladungsträgerkonzentration von $n_e \geq 1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ aufweist.

10. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die das wenigstens eine TCO enthaltende Beschichtung eine niedrige

Emissivität von etwa $\epsilon \leq 0,2$ aufweist.

11. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Beschichtung durch Magnetronputtern auf die Glasscheibe aufgebracht wurde.

12. Glasscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke von zwischen etwa 1 μm und etwa 3 μm aufweist.

13. Kraftfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass dieses wenigstens eine Glasscheibe mit den Merkmalen eines der Ansprüche 1 bis 12 aufweist.

14. Verfahren zur Herstellung einer mit einer transparenten Beschichtung versehenen Glasscheibe, insbesondere für Fahrzeuge, bei dem eine vorzugsweise äußere Beschichtung aufgebracht wird, die wenigstens ein TCO enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Bereich sichtbarer Wellenlängen einen Brechungsindex $n \leq 1,8$ aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beschichtung aufgebracht wird, die die Merkmale eines der Ansprüche 2 bis 12 aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

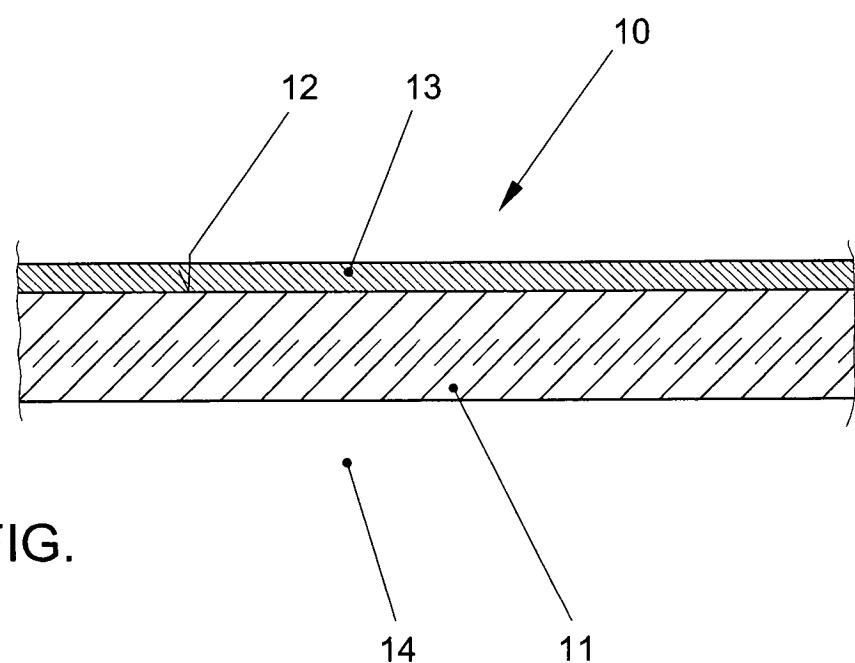


FIG.