

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

124263

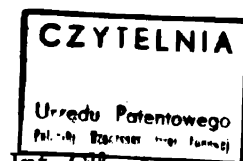
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.07.80 (P. 225 974)

Pierwszeństwo: 31.07.79 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985



C03C 17/245
C23C 11/08
B32B 15/04

Twórcy wynalazku: Reinhard Kalbskopf, Otto Baumberger

Uprawniony z patentu: Societa Italiana Vetro-Siv-S.p.A., San Salvo
(Włochy)

Sposób wytwarzania wyrobu elektrycznie przewodzącego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobu elektrycznie przewodzącego na podłożu z materiału nieorganicznego, zwłaszcza szkła pokrytego przewodzącą warstwą tlenku cyny, polegający na tym, że powierzchnię podłoża poddaje się reakcji ze związkiem cyny i pary wodnej rozpuszczonych w gazie nośnym. Korzystnie, podłoże jest płytą lub taflą ze szkła krzemowego, borowo-krzemowego lub sodowo-wapiennego, a wyrób jest szybą przewodzącą elektrycznie, nadającą się do wielu zastosowań przemysłowych.

Jednakże, podłoże może być również utworzone z innych materiałów nieorganicznych, przezroczystych lub nie, takich jak np. porcelana, fajans, cermetale i emalie.

Stosowanie tlenku cyny do uzyskiwania przewodności podłoża ze szkła lub z ceramiki jest również znane i stanowiło także przedmiot licznych publikacji, między którymi można zacytować: „Własności fizyczne materiałów z SnO_2 ” — Z. M. Jarzębskiego i J. P. Martona, opublikowanej w czasopiśmie J. Electrochem. Soc. 1976, „Chemiczne nakładanie parowe warstw tlenku cynowego domieszkowanego antymonem utworzonych z dwubutyldwuoctanu cyny” — J. Kane, H. P. Schweizer, W. Kern — w J. Electrochem. Soc. 1976, „Skład chemiczny i przewodność właściwa cienkich warstw z tlenku cynowego przygotowanych przez rozkład związków cyny (IV) za pomocą perhydrolu” — H. Kim i H. A. Laitinen — w J. Amer.

2

Ceramic Soc. 1975; belgijski opis patentowy r 869 062.

W tym ostatnim jest opisana szyba pokryta warstwą, której rezystancja ($R_{\square}$) jest mniejsza od 50 Ω , i mająca wysoki współczynnik odbicia promieniowania podczerwonego. Jednakże to rozwiązanie nie daje żadnej dokładnej wskazówki dotyczącej wytwarzania takiej szyby, a więc publikacja ta w niczym się nie przyczynia do postępu techniki. A zatem, jak dotychczas, nie udało się wyprodukować szyby przewodzącej, mającej własności elektryczne i optyczne szyby według wynalazku, a ponadto odpornej na uszkodzenia, podczas operacji hartowania i kształtowania wymaganych przy wytwarzaniu szyb budowlanych i samochodowych.

W istocie bowiem znanym dotychczas powłokom z tlenku cyny brakuje bądź przewodności, bądź przezroczystości, względnie są one zbyt kruche, aby wytrzymać naprężenia mechaniczne i cieplne powodowane przez hartowanie i kształtowanie tafli szklanych, na których są nałożone. Wady te są obecnie wyeliminowane dzięki sposobowi według wynalazku, który opiera się na technice zwanej CVD (Chemical Vapor Deposition — Chemiczne nakładanie parowe), a która polega na reakcji lotnego związku cyny z parą wodną i odczynnikiem redukującym, na ogrzanej powierzchni szkła.

W chwili obecnej, istnieje kilka różnych sposobów i urządzeń przeznaczonych do pokrywania

podłoża, np. tafli szklanej, za pomocą przewodzącej warstwy tlenku cyny, która powinna wykazywać zarówno przezroczystość podobną do przezroczystości podłoża, stosunkowo małą rezystywność elektryczną oraz wysoką wytrzymałość mechaniczną.

I tak, między innymi procesami, wykorzystano w tym celu technologię nakładania w fazie pary (CVD). W szczególności znane są z artykułu H. Kocha pt.: „Badania elektryczne warstw z dwutlenku cynowego” Phys. Stat., 1963, sposób i urządzenie do nakładania cienkiej warstwy SnO_2 na tafli szklanej przez reakcję SnCl_4 i H_2O doprowadzonych w postaci rozpuszczonej w gazie nośnym, w danym wypadku w powietrzu, z równoczesnym stykaniem się z powierzchnią tafli szklanej uprzednio ogrzanej do temperatury 473–673 K. Te dwa odczynniki gazowe są natryskiwane na szkło za pomocą głowicy z dwiema dyszami współosiowymi, z których dysza środkowa otrzymuje roztwór gazowy SnO_2 , podczas gdy dysza zewnętrzna jest zasilana roztworem gazowym H_2O .

Proponowano również sposób i urządzenie bardzo podobne do poprzednich, znane z opisu patentowego RFN nr 2.133.274, umożliwiające ponadto otrzymanie domieszkowanego antymonem warstwy SnO_2 ułożonej na podłożu, w danym wypadku również na tafli szklanej, w celu zmniejszenia rezystywności elektrycznej tej warstwy.

W tym celu zastosowano ponadto SbCl_3 lub SbCl_5 w postaci rozpuszczonej w gazie nośnym, w tym przypadku w azocie, które są utrzymywane w obecności SiCl_4 i H_2O ponad podłożem za pośrednictwem głowicy z trzema dyszami współosiowymi, z których każda otrzymuje jeden ze składników wyszczególnionych wyżej.

W ten sposób reakcja łączenia się następuje w pobliżu podłoża i w pewnej głębokości od trzech dysz głowicy. Można również zacytować opisy patentowe Stanów Zj. Am. nr nr 3.850.679 i 3.888.649 oraz brytyjski opis patentowy nr 1.507.996.

Poza tym, jest znane, że doprowadzenie związku redukującego do reakcji tworzenia tlenku cynowego ze związku cyny i pary wodnej, polepsza przewodność tworzonej warstwy. I tak, Kuznetsov (Fizika Tverdogo Tela, 1960), opisuje hydrolizę SnCl_4 w roztworze alkoholowym, przez rozpylanie wody i takiego roztworu na powierzchnię ogrzaną do 793 K. Uzyskana w ten sposób warstwa o grubości $3\mu\text{m}$ ma przewodność właściwą $10^{-2}\Omega^{-1}$, to znaczy rezystywność o rzędu $10^2\Omega\cdot\text{cm}$. Przezroczystość powłoki otrzymanej w tych warunkach nie jest jednak zadowalająca. Sposób ten nie daje jednak wyników znaczących przemysłowo, ponieważ sposób rozpylania powoduje zbyt duże ochłodzenie powierzchniowe, a warstwa tlenku układa się nieregularnie na podłożu tworząc tym samym strefy, w których reakcja jest niepełna, co odpowiada miejscowym zmianom przewodnictwa i przezroczystości.

Wada ta jest minimalna przy użyciu techniki CVD, w której używamy odczynników w stanie wstępnych oparów i która wymaga uściślenia warunków reakcji, jak to szczegółowo opisano w niniejszym zgłoszeniu w taki sposób, że metanol przetworzy się w wodór, który zadziała, jak to

zostanie wyjaśnione dalej w opisie jako czynnik polepszający przewodność warstwy SnO_2 .

Powody, dla których doprowadzenie związku redukującego, który, przypuszczalnie, przekształca część cyny czterowartościowej w cynę dwuwartościową i poprawia przewodność, nie są zbyt jasne, ponieważ jest rzeczą mało prawdopodobną, aby w tym wypadku powstawała cyna metaliczna, której obecność byłaby łatwa do wykrycia ponieważ powodowałaby zmętnienie warstwy przezroczystej. Natomiast nie jest rzeczą wykluczoną, że SnO_2 może tworzyć, z SnO będącego wynikiem redukcji, niepełną cząsteczkę wzbudzoną elektronicznie np. $[\text{Sn}_2^{\text{IV}}\text{O}_3]^{++}$, której obecność polepszyłaby przewodność przez zaistnienie dziur, czyli występuje tak zwana przewodność dziurowa.

Niezależnie od tego jak jest rzeczywiście, stwierdzono, że jeżeli zastosować, jak wspomniano wyżej, technologię CVD do reakcji między SnCl_4 i H_2O , to dodanie alkoholu jako czynnika redukującego, po prostu zmieszanego z SnCl_4 , nie daje warstw przewodzących o właściwościach bardzo polepszonych, co wskazuje na to, że odczynników nie należy wstępnie mieszać.

Celem wynalazku jest uniknięcie wymienionych niedogodności.

W sposobie według wynalazku stosuje się gaz nośny zawierający objętościowo co najmniej 30% wodoru, który powoduje częściową redukcję związków cyny w czasie ich oddziaływania na podłoże.

Należy zaznaczyć, że w tym stadium, stosowanie wodoru w czasie czynności nakładania warstwy SnO_2 za pomocą technologii CVD jest w zasadzie znane. W istocie bowiem w czasopiśmie Journal of the Electrochemical Society, 1973, zostało opisane nakładanie, przy użyciu CVD, warstw SnO_2 na podłoże z utlenionego krzemu. Odczynnikiem są SnCl_4 i para wodna, a gazem nośnym jest azot.

W artykule tym podano, że reakcja przebiegała w obecności dodatku tlenu lub wodoru. Jednakże nie jest rzeczą możliwą określenie, według opisu warunków doświadczalnych podanych w tym artykule, względnych ilości użytego wodoru. Należy przypuszczać, że ilość ta powinna być niewielka, ponieważ w artykule nie podano, że w obecności wodoru wynikło jakiegokolwiek powiększenie przewodności warstwy SnO_2 . Z drugiej strony w opisie patentowym francuskim nr 1.207.231 (Philipsa) opisano sposób nakładania przez CVD, na podłożu, warstw tlenków metali, a zwłaszcza SnO_2 , gdzie stosuje się SnCl_4 , parę wodną i ewentualnie wodór, przy czym ten ostatni jest przeznaczony do utworzenia wody, niezbędnej do hydrolizy czterochlorku cynowego przez reakcję z tlenem (np. z tlenem z powietrza).

Przykłady podane w tym patencie wskazują jednakże na to, że procentowa zawartość wodoru w zastosowanej mieszaninie gazowej jest stosunkowo mała i wynosi około 7,5% i znacznie mniejsza od zawartości wodoru w mieszaninach według niniejszego wynalazku, gdzie co najmniej 30% wodoru w całej objętości gazu jest konieczne do nadania powłoce SnO_2 wystarczająco małej rezystywności.

Do zastosowania sposobu według wynalazku moż-

na użyć urządzeń znanych w technice pokrywania podłoża nieorganicznych tlenkiem cyny przy zastosowaniu technologii układania warstw w fazie pary (CVD). Jak to zaznaczono we wstępie, aparaty takie przewidują równoczesne doprowadzanie na podłoże ogrzane do odpowiedniej temperatury wynoszącej 673–873K strumieni gazów zawierających odczynniki w postaci SnCl_4 + gaz nośny oraz H_2O + gaz nośny.

W sposobie według wynalazku postępuje się tak samo, używając jako gazu nośnego mieszaninę wodoru z gazem obojętnym, np. azotem. Korzystnie jest, jeżeli mieszanina ta zawiera, objętościowo 30 do 80% wodoru, a nawet więcej. Jednakże, w niektórych wypadkach specjalnych można zastosować wodor praktycznie czysty, np. o zawartości 99,9% H_2 .

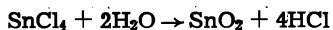
Jako związek cynowy zaleca się stosowanie SnCl_4 czystego lub rozpuszczonego w rozpuszczalniku obojętnym, lecz można również stosować inne lotne związki cynowe, jak np. typu $\text{Sn}(\text{Alk})_4$, gdzie Alk oznacza rodnik jednowartościowy alifatyczny niskowrzący, oraz dwubutylo-dwuocian cynowy.

Do zastosowania sposobu według wynalazku zaleca się użycie instalacji pokrywania CVD opisanej poniżej.

W istocie bowiem, i jak to zostanie omówione dalej, instalacja ta umożliwia wykonywanie pokrywania, z bardzo dużą prędkością, szkła w taflach lub w płytach warstwą SnO_2 o doskonałej jednorodności, gwarantującej wyrobowi według wynalazku bardzo dobre parametry tak pod względem wytrzymałości mechanicznej, jak i charakterystyk elektrycznych i optycznych każdego rodzaju.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia widok całej instalacji, fig. 2 — element instalacji z fig. 1 w widoku perspektywicznym.

Instalacja uwidoczniiona na rysunku jest przeznaczona do nakładania technologią zwaną CVD, na podłożu, a w danym wypadku na tafli szklanej V ogrzanej do wysokiej temperatury, warstwy tlenku cynowego SnO_2 , wykorzystującą następującą reakcję chemiczną:



Do tego celu instalacja zawiera najpierw samotok wałkowy 1, na którym jest ułożona i przesuwana się w kierunku F tafli V. Wałki samotoku są napędzane obrotowo, w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara, silnikiem elektrycznym (nie pokazanym) i mają oczywiście długość odpowiednią do szerokości podtrzymywanej tafli szkła. Prędkość obrotowa wałków 1 jest dobrana w ten sposób, aby przesuwanie tafli V następowało z prędkością liniową 0,017–0,250 m/s, w zależności od przypadku. Oczywiście ten zakres prędkości jest tutaj podany jedynie tytułem wskazówki. W razie potrzeby, można przewidzieć znacznie większe prędkości przesuwania szkła.

Ponad samotokiem wałkowym 1 w instalacji według wynalazku znajduje się głowica 2, której konstrukcja jest przedstawiona na fig. 2. Głowica

2 zawiera odpowiednio trzy oddzielne dysze 3, 4 i 5, usytuowane wzdłużnie w kierunku równoległym do wałków 1, na długości odpowiadającej długości tafli szklanej V. Dysze takie mogą więc posiadać długość nawet kilku metrów.

Jak to widać na rysunku, dysze 3 i 5 są wykonane przez połączenie długich kształtowników 6a i 6b, 7a i 7b, 8a i 8b wszelkimi odpowiednimi środkami, z dwiema parami kształtowników 9a i 9b, odpowiednio 10a i 10b ograniczających między sobą kanały przelotowe 11, 12 i 13 połączone odpowiednio z dyszami 3, 4 i 5.

Ściany boczne 3a i 3b, 4a i 4b, 5a i 5b dysz 3 do 5 zbiegają się na wspólnej linii L znajdującej się w odległości np. 3–6 mm od płaszczyzny zawierającej dolną ścianę kształtowników 6a i 6b.

Ponadto otwory wylotowe dysz 3, 4 i 5, mające kształt długich szczelin rozciągających się na całej długości kształtowników 6a, 7a, 7b i 6b, mają szerokość kilku dziesiątych milimetra, np. 0,1–0,5 mm.

Szerokość dolnej ściany kształtowników 6a i 6b korzystnie jest równa 10–20-krotnej całkowitej szerokości szczelin wylotowych dysz 3 do 5.

Korzystnie również, lecz nie wyłącznie, dolna ściana kształtowników 6a i 6b jest pokryta warstwą metalu chemicznie obojętnego, albo stopem takich metali, lub wreszcie tlenkami metali. Przykładowo metalem takim może być złoto lub platyna. Tlenki mogą być wybrane między SnO_2 , SiO_2 , lub Al_2O_3 . Oczywiście, jeżeli nie brać pod uwagę kosztów własnych, można wykonać te człon z metalu obojętnego.

W istocie bowiem, zwykłe metale i stopy, takie jak stal lub miedź, wykazują w obecności wodoru pierwszeństwa katalityczne, które mogą przeszkadzać w prowadzeniu żądanej reakcji w celu otrzymania powłoki SnO_2 mającej wymagane własności mechaniczne, fizyczne i optyczne.

Oczywiście, połączenie kształtowników stanowiących głowicę 2 jest zakryte na każdym końcu płytą ką zatykającą, nie pokazaną, zmontowaną w taki sposób, aby zapewnić całkowitą szczelność i utworzyć tym samym dysze 3, 4 i 5 oraz kanały przelotowe 11, 12 i 13, szczelnie zamknięte po bokach. Kanały 14a i 14b wykonane w górnej części kształtowników 10a i 10b na całej długości tych ostatnich, umożliwiają zastosowanie przepływu płynu, np. oleju, przeznaczonego do utrzymania głowicy 2 w optymalnej temperaturze pracy.

Inna płyta 15 pokrywa górną ścianę głowicy 2 na całej jej długości i w sposób szczelny, uniemożliwiając tym samym jakiekolwiek połączenie między kanałami przelotowymi 11, 12 i 13.

Należy jeszcze zaznaczyć, że zarys ogólny i stan powierzchni ograniczających tak dysze 3 do 5, jak i kanały przelotowe 11 do 13 (fig. 2) oraz przekroje poprzeczne tych ostatnich są takie, że dla natężenia przepływu gazu rzędu 0,00083–0,00166 dm^3/s i na 1 cm długości głowicy, wypływy u wylotu głowicy będą typu laminarnego.

Z obu stron głowicy 2 i na całej jej długości, instalacja według wynalazku zawiera dwa rowki zasysające 16 i 17 (fig. 1 i 2), o kwadratowym przekroju poprzecznym, których ściana dolna jest współpłaszczyznowa ze ścianą dolną kształtowni-

ków 6a i 6b opisanych poprzednio. Każdy z rowków 16 i 17 zawiera dwie szczeliny wzdłużne odpowiednio 16a i 16b dla rowka 16 oraz 17a i 17b dla rowka 17. Rowki te są połączone układem przewodów 18 z wlotem pompy zasysającej 19 połączonej na wylocie z dolną częścią skrubera 20 wypełnionego materiałem ogniotrwałym w postaci pierścieni Raschiga.

Instalacja według wynalazku zawiera ponadto dwa termostatyczne zbiorniki barbotujące 21 i 22, z których: pierwszy zawiera ciekły chlorek cynowy SnCl_4 , a drugi, alkohol metylowy, dwa przepływomierze 23 i 24 posiadające zawory do regulowania natężenia przepływu 23a i 24a, zasilane mieszaniną azotu i wodoru w proporcjach zmieniających się od 20/80 do 80/20, dwa zawory 25 i 26 zamontowane w przewodach 27 i 28 łączących przepływomierze ze wspomnianymi zbiornikami barbotującymi. Dwa przewody 29 i 30 łączą wyloty zbiorników 21 i 22 odpowiednio z kanałem przelotowym 13 i z kanałami przelotowymi 11 i 12 głowicy 2, to znaczy ostatecznie z dyszą 5 tej głowicy za pomocą przewodu 29, i z dyszami 3 i 4 za pomocą przewodu 30.

Przewody 29 i 30 przechodzą przez komorę, której zarys jest przedstawiony schematycznie linią osłową, zawierającą ciecz ogrzewającą, np. olej, utrzymywaną w stałej temperaturze około 383 K dowolnym odpowiednim sposobem.

Instalacja zawiera jeszcze zbiornik 31 zawierający wodę, przy czym ta ostatnia jest pomopowana z natężeniem przepływu mierzonym dokładnie przez pompę dawującą 32 i wtłaczaną do aparatu wyparnego 33 utrzymywanego w temperaturze wyższej od 373 K.

Aparat wyparny 33 jest również zasilany mieszaniną N_2/H_2 w proporcjach 20/80—80/20, za pośrednictwem rotametu 34, oraz fluorowodorem, za pośrednictwem rotametu 35, którego króciec wylotowy 36 dochodzi do punktu 37 znajdującego się między pompą 32 i aparatem wyparnym 33.

Instalacja zawiera ponadto przewód 38 doprowadzający mieszaninę pary wodnej z HF w stosunku 98/2—99/1, oraz zawory 39 i 40 umożliwiające nastawianie odpowiednich natężeń przepływu roztworów $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ i alkoholu metylowego lub nawet całkowite odcięcie jednego z nich.

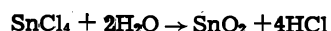
Instalacja opisana wyżej umożliwiła powleczenie np. tafli szklanej warstwą tlenku cyny o grubości rzędu 0,5 do 3 μm , posiadającej zarówno bardzo dobrą przezroczystość, jak i stosunkowo małą rezystywność elektryczną, doskonałą przyczepność do szkła, wysoką wytrzymałość mechaniczną i dobrą odporność na działanie kwasów.

Instalacja doświadczalna tego typu wyposażona w gołwicę o długości 50 cm, w której szczeliny dysz 3, 4 i 5 mają szerokość odpowiednio 0,1—0,1 i 0,2 mm, umożliwiła obróbkę tafli szklanej o szerokości 50 cm i grubości 4 mm ogrzanej do około 873 i napędzanej w kierunku F (fig. 1 i 2) z prędkością 0,033 m/s. Odstęp dzielący dolną ścianę głowicy od powierzchni szkła wynosił 4 mm.

Zastosowano zbiorniki, których pojemność wynosiła odpowiednio około 1 dm^3 SnCl_4 dla zbiornika 21 i 1 dm^3 H_2O dla zbiornika 31. Zbiornik 21 był

ogrzewany do temperatury odpowiedniej do tego, aby natężenie przepływu gazu nośnego N_2/H_2 wynosiło 0,017 dm^3/s dla zbiornika 21 i 0,033 dm^3/s dla aparatu wyparnego 33 przy wydajności pompy 32 0,00028 mola H_2O /na sekundę, uzyskując natężenie przepływu 0,00055 mola chlorku cynowego na sekundę. Ponadto utrzymuje się temperaturę głowicy 383 K za pomocą obiegu oleju w kanałach 14a i 14b tej ostatniej (fig. 2).

Ze względu na kształt dysz 3, 4 i 5 oraz głowicy 2, a zwłaszcza ze względu na to, że ich ściany boczne są zbieżne do wspólnej linii L, przepływy gazów wypływających z tych przystawek, wypływ SnCl_4 z dyszy 5 i pary wodnej z dysz 3 i 4 będące laminarnymi, stykają się ze sobą najpierw stycznie, a następnie przenikają się coraz bardziej w miarę zbliżania się do linii L wspomnianej wyżej. Oczywiście, kombinowany wypływ tych trzech strumieni gazowych staje się coraz to mniej laminarny, w miarę wzajemnego przenikania się tych strumieni. To ostatnie następuje w rzeczywistości dopiero w bezpośredniej bliskości powierzchni szkła V, która jest ogrzana do około 873 K, jak to podano wyżej, tak, że reakcja chemiczna:



zachodzi na szkło. W tym miejscu należy zaznaczyć, że jeżeli nie przedsięwziąć kroków specjalnych, reakcja ta mogłaby przebiegać w sposób bardzo gwałtowny z wytwarzaniem dużych ilości tlenku cyny, SnO_2 , oraz wodorzanów typu $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, u wylotu dysz 3 do 5 głowicy 2, skąd niebezpieczeństwo częściowego lub całkowitego zatkania dysz, z odkładaniem się tych samych tlenków cyny na szkło w postaci białego nalotu, a nie w postaci pożądanej półprzewodzącej warstwy przezroczystej.

W instalacji opisanej powyżej niebezpieczeństwo to zostało zażegnane przez dodanie czynnika redukującego do dwóch przepływów gazowych SnCl_4 i pary wodnej, w postaci H_2 zawartego w gazie nośnym. Wodór jest w istocie gazem redukującym w stosunku do SnCl_4 , spowalniczącym hydrolizę, a ponadto działa jako katalizator.

Reakcja łączenia SnCl_4 i H_2O przebiega nie tylko w środkowej strefie głowicy 2, to znaczy w pobliżu tej części głowicy, do której dochodzą wyloty dysz 3, 4 i 5. W istocie bowiem, reakcja ta zachodzi tylko wówczas, gdy pompa 19 znajduje się w ruchu, to znaczy gdy w rowkach 16 i 17 umieszczonych po obu stronach głowicy, powstaje podciśnienie w przestrzeni zawartej między płytą szklaną V, a dolną ścianą kształtowników 6a i 6b głowicy. Z tego powodu, w przestrzeni tej powstaje przepływ gazu idący od środkowej części tej przestrzeni do wspomnianych rowków 16 i 17.

Przepływ ten zawiera przede wszystkim część SnCl_4 i H_2O rozpuszczonych w gazie nośnym, która jeszcze nie zareagowała, pary HCl już utworzone oraz pewną ilość gazu nośnego pozbawionego odczynników, które już weszły w reakcję. W ten sposób, reakcja między SnO_2 i H_2O może przebiegać dalej, z resztkową częścią gazów reagujących, na pewnej długości po obu stronach linii L zbieżności dysz.

Sila zasysająca, powstająca dzięki rowkom 16 i 17, jest dobrana w ten sposób, aby gazy reagujące wypływające z głowicy 2 przebywały w tej przestrzeni tylko w czasie dokładnie niezbędnym do uzyskania powłoki SnO_2 na szkło, który ma postać warstwy przezroczystej, a nie postać nakładanego proszku SnO_2 . Oczywiście, zasysanie nie powinno być również zbyt silne, ponieważ w tym wypadku, gazy reagujące, wypływające z głowicy, nie miałyby czasu dotrzeć do powierzchni szkła. A więc, natężenie zasysania jest parametrem decydującym, jeżeli chodzi o jakość i szybkość nakładania warstwy.

Poza tym, należy zauważyć, że dzięki temu zasysaniu odizolowuje się w pewnym stopniu od otaczającej atmosfery przestrzeń, zawartą między głowicą i taflą szklaną, to jest przestrzeń w której następuje żądana reakcja, a ponadto z jednej strony, zapobiega się jakimkolwiek ewentualnemu przenikaniu do tej przestrzeni wilgoci dodatkowej mogącej wpływać na reakcję łączenia, a z drugiej strony, uniemożliwia się przenikanie do tejże atmosfery par szkodliwych, np. HCl lub wodoru, ponieważ powietrze ma skłonność do przepływania z otoczeniem do rowków 16a i 16b, względnie 17a i 17b, przepływając między rowkiem 16, względnie rowkiem 17, a taflą szklaną V i głowicą 2.

Produkty gazowe zasysane przez pompę 19, są skierowane, jak podano wyżej, do skrubera 20, w taki sposób, aby resztkowe kwasy lotne były poddawane perkolacji i rozpuszczaniu w wodzie, przy czym wynikowy roztwór kwaśny jest oddzielony od przemywanych gazów i usuwany przewodem 20a.

W powyższych warunkach operacyjnych sprawność reakcji wynosi około 70%. Szkło jest pokryte na całej swojej powierzchni warstwą SnO_2 mającą grubość 0,5 do 3 μm , przezroczystość 60 do 95% w zależności od próbki, oraz średnią rezystancję $R_{\square} = 1-10 \Omega$, a korzystnie 2-5 dla 1-2 μm grubości.

Poza tym, warstwa SnO_2 otrzymana w ten sposób wykazała bardzo wysoką twardość, większą od twardości szkła na którym jest ułożona. Jej wytrzymałość jest również bardzo ważna, tak ze względu na odporność na najsilniejsze oddziaływanie mechaniczne, np. na uderzenia, jak i na działanie kwasów.

Wspomniane szkło można było zwłaszcza poddawać operacji wyginania z promieniem krzywizny 15 cm, po uprzednim jego ogrzaniu do temperatury 873-973 K, bez najmniejszego uszkodzenia powłoki SnO_2 . Było również możliwe hartowanie tego szkła w zwykłych warunkach jak dla szkła normalnego, to znaczy ochładzanie go, z temperatury 973 K z szybkością kilku stopni na minutę. I wreszcie, należy zwrócić uwagę, że tafla szklana powleczona warstwą SnO_2 w warunkach i sposobami opisanymi wyżej, może być cięta diamentem przez nacinanie bądź strony przedniej, bądź tylnej tafli, bez złuszczenia warstwy.

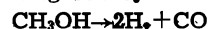
W tej samej instalacji i w tych samych warunkach operacyjnych, różniących się od warunków podanych wyżej tylko prędkością przesuwania ta-

fli V, przy czym prędkość ta została zwiększona do około 0,17 m/s, otrzymano warstwę SnO_2 mającą grubość około 0,1 μm , średnią rezystancję $R_{\square} = 500 \Omega$, przezroczystość prawie 100% dla promieniowania widzialnego i własności mechaniczne praktycznie takie same jak własności warstwy otrzymanej przy przesuwaniu tafli z prędkością 0,033 m/s.

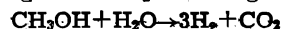
Bezpośrednie dodawanie H_2 w celu złagodzenia gwałtowności reakcji łączenia się SnCl_4 z parą wodną, nie jest jedynym sposobem możliwym. Według innego przykładu sposobu według wynalazku, jest możliwe wykorzystanie gazu nośnego utworzonego tylko z azotu i wytwarzania „in situ” wodoru potrzebnego do redukcji, z rozpuszczalnika lotnego, umożliwiającego wytworzenie wodoru, takiego jak alkohol metylowy CH_3OH .

W tym przypadku, należy włączyć do obiegu zbiornik barbotujący 22, ponieważ alkohol metylowy jest zasysany przez czysty azot, w ilości sterowanej przez zawór 40. W tym przypadku, gazem nośnym przepływającym przez aparat wyparowy 33 będzie również N_2 .

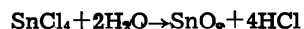
Uwzględniając stosunkowo wysoką temperaturę panującą u wylotu dysz, alkohol metylowy może się rozkładać według reakcji:



oraz może reagować z H_2O według reakcji:



Tak w jednym, jak i w drugim przypadku zachodzi wytwarzanie „in situ” wodoru niezbędnego do sterowania reakcją zasadniczą omówioną uprzednio:



Należy zaznaczyć, że doświadczalnie nie udało się określić, która z dwóch powyższych reakcji dotyczących rozkładu CH_3OH jest korzystniejsza.

Jednakże zauważono, że w warunkach podanych niżej, wprowadzenie alkoholu metylowego do procesu nakładania żądanej warstwy SnO_2 umożliwiło rzeczywiste kontrolowanie tego procesu, w taki sam sposób, jak w przypadku stosowania wodoru zmieszanego z azotem jako gazem nośnym (fig. 1). Oczywiście, na życzenie, można zastosować równocześnie mieszaninę N_2/H_2 do zasysania wody i HF i alkoholu metylowego rozpuszczonego w N_2 , przy czym odpowiednie natężenia przepływu tych roztworów są regulowane za pomocą zaworów 39 i 40.

W celu otrzymania, w tej instalacji prototypowej i w obecności CH_3OH , tafli szklanej o szerokości 20 cm pokrytej przezroczystą powłoką SnO_2 , przez oba zbiorniki 21 i 22 przepuszcza się azot z natężeniem przepływu około 0,017 dm^3/s regulowanym przez oddziaływanie na zawory 23a i 24a, w które są wyposażone przepływomierze 23, oraz 0,017 dm^3/s N_2 przez aparat wyparowy 33, przy czym pompa 32 ma wydajność 0,00055 mola H_2O na sekundę.

Butelki ogrzewa się do temperatury odpowiedniej, aby ich natężenie przepływu reakcyjnego wynosiły odpowiednio 0,017 mol/s SnCl_4 i 0,008 mola/s CH_3OH . Temperatura głowicy, utrzymywana przez obieg oleju, jest, jak poprzednio 393 K, podczas gdy tafla szklana jest ogrzana do temperatury

około 873 K. Szkło jest przesuwane o kierunku F z prędkością 0,033 m/s, w odległości 6 mm od dolnej strony kształtowników 6a i 6b będących częścią składową głowicy.

Otrzymana powłoka SnO_2 okazała się praktycznie taka sama odnośnie do grubości, jakości i własności mechanicznych, elektrycznych lub fizycznych, jak powłoka analogiczna otrzymana w sposób opisany wyżej bez alkoholu metylowego.

Należy zwrócić uwagę, że doskonale można wykorzystać wynalazek bez użycia HF gazowego. W tym przypadku, pokrycie ma własności elektryczne i odbicia promieniowania podczerwonego analogiczne do tych pokryć, które zostały otrzymane z HF. Jednakże, może wówczas zaistnieć fakt, że szkło powleczone w ten sposób będzie nieco mniej przezroczyste i mniej gładkie, aniżeli szkło obrabiane w obecności HF.

Jezeli pracuje się w obecności tego gazu, to można również stosować HF bezpośrednio w roztworze wodnym w butelce służącej do dostarczania reakcyjnej pary wodnej. Jako proporcję można użyć od 0,1 do 5% wagowych HF w wodzie.

W ten sposób, szkło o grubości 4 mm, ogrzane do temperatury około 873 K jest pokryte warstwą $0,9 \mu\text{m}$ SnO_2 z dodatkiem HF, przez przejście przed głowicą z prędkością 0,033 m/s, w odległości około 6 mm od tej ostatniej. Natężenia przepływu gazu nośnego, tj. mieszaniny N_2 40% i H_2 60% wynosiły $0,017 \text{ dm}^3/\text{s}$ dla SnCl_4 i pary wodnej.

Powłoka SnO_2 otrzymana według wynalazku w obecności HF ma szczególnie dobre własności. W istocie bowiem, w powyższym przypadku jej rezystancja wynosi $R_{\square} = 4 \Omega$, a jej zdolność odbijania promieniowania podczerwonego jest rzędu 75%.

Ponadto, jej przezroczystość dla promieniowania widzialnego wynosi 90%, jej powierzchnia jest szczególnie gładka i nie powoduje rozpraszania światła, gdyż nie ma wyglądu mlecznego. Charakterystyki wytrzymałości mechanicznej również są dobre: szkło powleczone w ten sposób warstwą SnO_2 z dodatkiem HF wytrzymuje obróbkę cieplną hartowania, taką samą jak tę, którym są tradycyjnie poddawane niektóre szyby pojazdów, jak np. szyby boczne pojazdów samochodowych. Można było również przeprowadzić zginanie takiej tafli na gorąco w temperaturze około 923 K z promieniami gęścia 15 cm bez zmiany cech charakterystycznych powłoki SnO_2 z dodatkiem HF. Poza tym, tafla szklana, pokryta w opisany sposób, może być obrabiana np. przez cięcie i szlifowanie bez uszkodzenia powłoki.

Warstwa SnO_2 z dodatkiem HF ma w istocie twardość większą od twardości szkła, na którym jest ułożona i nie może być zarysowana, poza tym jej odporność chemiczna na działanie kwasów oraz odporność na uderzenie okazały się doskonałe. Ponadto, szkło tego typu bardzo dobrze wytrzymuje hartowanie, to znaczy ochładzanie od temperatury 973 K z szybkością około 5–10 K/s.

Poza tym, należy zaznaczyć, że warstwa SnO_2 z dodatkiem HF nałożona na taflę szklaną w warunkach podanych wyżej, może być pokryta srebrem lub farbą srebrową nakładaną w tempera-

turze 873 K, np. w celu utworzenia styków elektrycznych. Taka powłoka ze srebra bardzo dobrze przylega do powłoki SnO_2 z wytrzymałością 1471 kPa.

Z obecnie opisaną instalacją oraz z warunkami operacyjnymi różniącymi się od warunków podanych wyżej tylko w zakresie prędkości przesuwu tafli V powiększonej do około 0,17 m/s, otrzymano warstwę SnO_2 z dodatkiem HF posiadającą grubość około $10 \mu\text{m}$, średnią rezystencję $R_{\square} \cong \cong 200 \Omega$, przezroczystość prawie 100% dla promieniowania widzialnego, zdolność odbijania promieniowania podczerwonego 25% i własności mechaniczne identyczne z własnościami otrzymanymi z powłoką SnO_2 również z dodatkiem HF przy przesuwaniu tafli szklanej z prędkością 0,17 m/s.

Zastosowanie tafli szklanych wszelkich wymiarów, korzystnie 1–15 mm, a zwłaszcza grubości 2–7,4 mm, pokrytych warstwą SnO_2 bez dodatku lub z dodatkiem HF, może być bardzo różne zwłaszcza w zależności od ich osiągnięć natury fizycznej i elektrycznej.

I tak tafla szklana powleczone warstwą SnO_2 otrzymaną przed wynalazkiem, może być użyta np. do wytwarzania szyb izolujących okiennych lub portfenetrowych w budynkach mieszkalnych, statkach lub pociągach, ze względu na jej dobrą przezroczystość na promieniowanie widzialne, jej małą zdolność emisyjną, oraz jej stosunkowo dużą zdolność odbijania, zwłaszcza promieniowania podczerwonego ($K=2,3$) dla zmniejszenia, w dosyć dużej proporcji, ilości promieniowania cieplnego mogącego przejść przez tę taflę. Szyby takie korzystnie zastępują klasyczne oszklenia podwójne, które są, przy zachowaniu wszystkich proporcji, droższe i bardziej kruche.

A więc, jest możliwe zastosowanie szyb pokrytych warstwą SnO_2 , jako szyb ogrzewających, np. tylnych szyb nadwozi samochodów osobowych. Poza tym, odnośnie do innych okien pojazdów, szyby według wynalazku są również zalecane, ponieważ ze względu na swoje doskonałe odbijanie promieniowania podczerwonego umożliwiają skuteczne klimatyzowanie pojazdu.

Niezależnie od tego można było zauważyć, że tafla szklana pokryta warstwą SnO_2 , umieszczona w atmosferze silnie nasyconej wilgocią, nie pokrywa się równomierną warstwą mgły, lecz raczej wielką liczbą kropelek, w znacznie mniejszym stopniu pogarszających widoczność poprzez taflę szklaną.

Właściwość ta jest oczywiście szczególnie korzystna w przypadku tafli szklanych przeznaczonych do wytwarzania szyb, a zwłaszcza do pojazdów, a w szczególności przednich i tylnych szyb samochodów osobowych, autobusów lub ciężarówek.

Należy zaznaczyć, że szyby według wynalazku mogą korzystnie być wykorzystywane w ogrodnictwie do szklenia cieplarni lub inspektów.

Ponadto sposób według wynalazku może być powtarzany na życzenie na dowolnym podłożu, w celu utworzenia powłoki złożonej z kilku warstw kolejnych korzystnie o grubości 10–500 μm , przy czym ich skład chemiczny nie musi być identy-

czny. W ten sposób można na życzenie pokryć warstwą SnO_2 bez dodatku, drugą warstwą z dodatkiem HF. Również można wykonać powłokę o grubości 1 μm utworzoną z dziesięciu warstw kolejnym każdą o grubości 100 nm, przy czym własności optyczne i elektryczne każdej warstwy nie muszą być identyczne.

Jest oczywiste, że dla danego natężenia przepływu odczynników grubość jednej warstwy powłoki zależy od prędkości przesuwania podłoża. W tych warunkach można, na życzenie, powielić stanowiska reakcyjne przez ustawienie obok siebie dwóch lub kilku urządzeń powlekających, takich jak uwidocznione na rysunku. W ten sposób, druga warstwa jest nakładana na pierwszą, zanim ta ostatnia zdąży ostygnąć, i tak dalej, co daje powłokę całkowitą szczególnie jednorodną.

Pomimo, że w powyższym opisie, odniesiono się do wykonania instalacji, w których tafle szklane przeznaczone do pokrycia warstwą SnO_2 są zawsze umieszczone w pewnej odległości od głowicy odpowiadającej odległości dzielącej tę głowicę od krawędzi zbieżności bocznych ścian trzech dysz tej głowicy, to w praktyce będzie możliwe zastosowanie niewielkiego zmniejszenia tej odległości w taki sposób, aby mieszanina odczynników wpływających z dysz uderzała o szkło, powodując miejscowe i stosunkowo silne zawirowania sprzyjające powstawaniu tej mieszaniny.

Przedmiot wynalazku będzie bliżej wyjaśniony na poniższych przykładach.

Przykład I. Poniższy przykład ukazuje różnice wynikające z zastosowania SnO_2 na tafli szklanej w obecności i nieobecności wodoru.

Zastosowano instalację taką, jak uwidoczniona na fig. 1 bez użycia barbotera z alkoholem metylowym, przy czym zawór 40 jest zamknięty. Reakcja przebiegała w warunkach następujących:

Temperatura reakcji — 863 K
Ciśnienie operacyjne — otoczenia
Natężenie przepływu pompy 32 — 0,0028 mola $\text{H}_2\text{O}/\text{s}$
pomp 32 $\simeq 0,07 \text{ dm}^3/\text{s}$ pary
Stężenie HF w H_2O — 2/98 (objętościowo)
Skład gazu nośnego — H_2/N_2 40/60 (objętościowo)

Temperatura aparatu wyparnego 33 — 413 K
Natężenie przepływu gazu w butelce 21 (SnC⁴) — 0,1 dm^3/s
Temperatura butelki 21 — 363 K
Natężenie przepływu SnCl_4 — 0,0028 mola/s
Prędkość przesuwania szkła V — 0,02 m/s
Prędkość zasysania gazów reagujących — 0,42 dm^3/s
Natężenie przepływu gazu nośnego w aparacie wyparnym 33 — 0,14 dm^3/s

W ten sposób, otrzymano warstwę posiadającą następujące cechy: grubość 0,6 μm ; rezystancja $R_{\square} : 20 \Omega$; przeźroczystość 80%.

Następnie zastąpiono mieszaninę H_2/N_2 (gaz nośny) czystym azotem i w takich samych warunkach operacyjnych otrzymano warstwę o następujących cechach: grubość 0,7 μm ; rezystancja $R = 1000 \Omega$; przeźroczystość 80%.

Powyższe warunki pracy odpowiadają w przybliżeniu następującym proporcjom molowym H_2 48 moli%, H_2O 26 moli% i SnCl_4 26 moli%. Wyliczono termodynamicznie proporcje odczynników i produktów reakcji będących w równowadze przy temperaturze 773 i 873 K oraz przy ciśnieniu atmosferycznym i otrzymano wartości podane w tablicy 1.

Tablica 1

Składniki (moli%)	Z wodorem		Bez wodoru *	
	773 K	873 K	773 K	873 K
HCl	43,7	43,8	64,17	67,26
H_2	40,66	40,6	—	—
H_2O	15,6	15,6	9,91	8,37
SnCl_2 (g)	13,1	21,9	0,0	0,0
SnCl_2 (s)	8,7	0,0	0,0	0,0
SnCl_4	0,06	0,02	41,45	41,17
SnO_2	0,0	0,0	16,1	16,8

* H_2O 42 moli%, SnCl_4 58 moli% (skład początkowy)

Jest rzeczą wymowną, że w równowadze, reakcja przebiegająca w obecności H_2 nie daje w ogóle SnO_2 i bardzo mało SnCl_4 . Tym samym, obecnie jest rzeczą zrozumiałą, że w warunkach pracy (nieodwracalnych), następuje znaczna redukcja związków cynowych w związki cynawe, łącznie ze znacznym wzrostem przewodności warstw.

Przykład II. Do układania powłok wielowarstwowych zastosowano urządzenie do powlekania zawierające baterię sześciu głowic o szerokości 1 m każda, rozmieszczonych równolegle w układzie kaskadowym, przy czym każda z nich jest w sposób ogólny zgodna z opisem podanym wyżej. Kanały zasysające do odprowadzania gazów spalinowych są rozmieszczone w taki sposób, aby każda głowica była obramowana rowkiem takim, jak przedstawiony na rysunku (16, 17).

Głowice są zasilane odczynnikami tak, jak to zostało opisane wyżej, z tą różnicą, że cztery pierwsze głowice są zasilane w H_2O razem, natomiast głowica ostatnia jest zasilana oddzielnie 5% roztworem HF/ H_2O . Dysze środkowe pięciu głowic są razem zasilane w SnCl_4 .

Reakcja przebiegała w warunkach następujących:

Temperatura reakcji — 863 K
Ciśnienie — otoczenia
Natężenie przepływu pompy wodnej (jedynej dla czterech pierwszych głowic) — 0,0222 mola/s
Natężenie przepływu pompy wodnej + HF (piąta głowica) — 0,0055 mola/s

Skład mieszaniny H_2O/HF	— 98/2 (moli/mole)
Skład gazu nośnego (wspólny dla pięciu dysz)	— H_2/N_2 50/50 (objętościowo)
Całkowite natężenie przepływu gazu unoszącego wodę do pierwszych czterech głowic	— 1,94 dm ³ /s
Natężenie przepływu gazu niosącego wodę + HF	— 0,5 dm ³ /s
Temperatura aparatów wyparnych	— 413 K
Natężenie przepływu gazu nośnego w zbiorniku $SnCl_4$	— 0,97 dm ³ /s
Temperatura zbiornika $SnCl_4$	— 363 K
Natężenie przepływu $SnCl_4$	— 0,014 mola/s
Wielkość zasysania całkowitego	— 4,17 dm ³ /s
Prędkość przesuwania szkła	— 0,17 m/s.

W ten sposób, otrzymano warstwę zawierającą pięć warstw nałożonych jedna na drugich, każda o grubości 0,1 μm , przy czym tylko warstwa ostatnia była poddana działaniu fluoru. Warstwa ta miała następujące właściwości: rezystancja $R_{\square} = 20 \Omega$; odbijanie promieniowania podczerwonego 55%; przeźroczystość 85%.

Przykład III. Ilość zastosowanego wodoru jest mniejsza niż 30%. Proces przeprowadzany na instalacji przedstawionej na fig. 1 lecz bez bełkotki metanolowej i z zamkniętym zaworem 40 przebiega w warunkach jak niżej:

Temperatura reakcji	— 863 K
Ciśnienie robocze	— otoczenia
Wydajność pompy 32	— 0,0028 mola/ H_2O /s tj. około 0,069 dm ³ /s pary
Stężenie HF w H_2O	— 2/98 objętościowo
Skład gazu nośnego	— H_2/N_2 10/90 objętościowo
Temperatura parownika 33	— 413 K
Wydajność przepływu gazu w naczyniu 21 ($SnCl_4$)	— 0,1028 dm ³ /s
Temperatura naczynia 21	— 363 K
Wydajność przepływu $SnCl_4$	— 0,0028 mola/s
Prędkość V przesuwu szkła	— 0,02 m/s
Prędkość zasysania gazów reakcyjnych	— 25 dm ³ /s
Wydajność gazu nośnego w parowniku 33	— 0,1389 dm ³ /s

Otrzymuje się w ten sposób powłokę o następującej charakterystyce: grubość 0,7 μm , oporność $R_{\square} 880 \Omega$, przeźroczystość 78%.

Z przykładu tego wynika, że za małe stężenie wodoru nie pozwala uzyskać pożądanej oporności ($R_{\square} \sim 10-20 \Omega$ przy grubości 0,5—1 μm). Przypominamy, że w w/w przykładzie zastosowano mieszaninę H_2/N_2 w stosunku objętościowym 40/60, otrzymując powłokę o grubości porównywalnej, której oporność kwadratowa jest równa 10 do 20 Ω .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobu elektrycznie przewodzącego, na podłożu z materiału nieorganicznego, zwłaszcza szkła, w którym na powierzchnię podłoża podgrzaną do temperatury co najmniej 773 K nakłada się powłokę z tlenku cyny o grubości 1—3 μm , rezystywności mniejszej od $10^{-2} \Omega \cdot cm$, rezystancji powierzchniowej 1—10 Ω , przeźroczystości 60—95% i odbijaniu promieniowania podczerwonego większego od 50% powodując reakcję lotnego związku, pary wodnej, oraz składnika redukującego, rozpuszczonych w gazie nośnym, **znamienny tym**, że do procesu redukcji związków cyny stosuje się gaz nośny zawierający objętościowo co najmniej 30% wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reduktor odczynników lub produktów reakcji oraz jako czynnik spowalniający reakcję stosuje się czysty wodór.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek związku chemicznego zawierającego wodór, zdolnego do rozkładu z wydzieleniem wodoru.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako związek wodorowy stosuje się alkohol metylowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny gazów reagujących dodaje się fluorowodoru, w celu zmniejszenia zakłóceń dyspersji światła w powłoce z SnO_2 .

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że fluorowodor doprowadza się w mieszaninie z wodą w proporcji 0,1—5% wagowych.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wykonaniu pierwszej warstwy SnO_2 , nakłada się drugą lub kolejno kilka warstw tworząc powłokę z dwóch lub kilku warstw tlenku cyny nałożonych jedna na drugich, przy czym grubość każdej warstwy pojedynczej wynosi 10—500 nm.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako podłoże stosuje się taflę szklaną o grubości 1—15 mm.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako podłoże stosuje się taśmę ze szkła ciągniętego o grubości 2—7,4 mm.

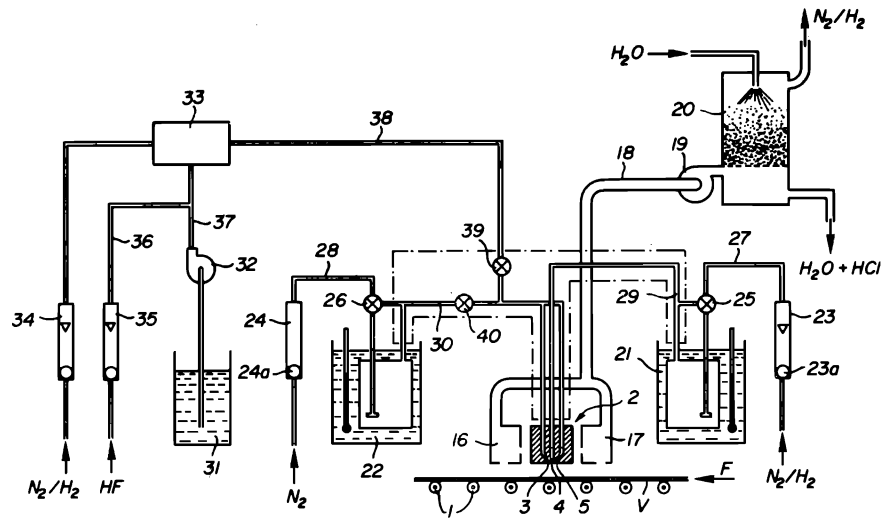


FIG. 1

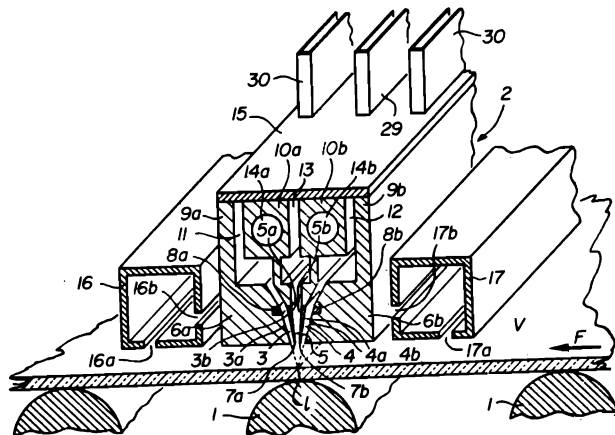


FIG. 2