

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 161089 B

(21) Patentansøgning nr.: 1584/85

(51) Int.Cl.⁵ C 03 C 17/245

(22) Indleveringsdag: 09 apr 1985

(41) Alm. tilgængelig: 11 okt 1985

(44) Fremlagt: 27 maj 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 apr 1984 US 598623

28 dec 1984 US 687065

26 feb 1985 US 705595

(71) Ansøger: *M & T Chemicals Inc.; 1 Woodbridge Center; Woodbridge; New Jersey 07095, US

(72) Opfinder: David Alan *Russo; US, Georg Heinrich *Lindner; NL

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Flydende belægningsmateriale til fremstilling af fluordopede tinoxidbelægninger af høj kvalitet og med god ydeevne

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1584-85

Flydende belægningsmateriale til fremstilling af fluortilsatte tinoxidbelægninger af høj kvalitet og med stor ydeevne ved kemisk dampafsætning omfatter en fluortilsætningsforbindelse, fortrinsvis trifluoreddikesyre og en organotinforbindelse, fortrinsvis monobutyltintrichlorid.

DK 161089 B

Denne opfindelse angår fluordopede tinoxidbelægninger og især et flydende belægningsmateriale til fremstilling af fluordopede tinoxidbelægninger af høj kvalitet og med en lav overflademodstand og en høj transmission af synligt lys.

5

Fluordopede tinoxidbelægninger vides at bibringe nyttige egenskaber til mange forskellige substratoverflader, herunder glas, keramik, metaller og elementarfilamenter. Sådanne belagte substrater finder anvendelse som varmereflekterende elementer i energieffektive vinduer og i opto-elektronik og halvlederindretninger.

10

Adskillige metoder er blevet beskrevet i litteraturen til fremstilling af sådanne tinoxidbelægninger, herunder opløsningssprøjtning, kemisk dampafsætning, pulverafsætning og katodeforstøvning.

15

Disse metoder lider alle af en eller flere ulemper, nemlig at procesbetingelserne eller de anvendte materialer eller egenskaberne hos de resulterende tinoxidbelægninger ikke er helt tilfredsstillende til visse kommercielle anvendelser. Når produktet f.eks. er et energieffektivt vindue, har successen været begrænset af belægningernes relativt høje overflademodstand og lave transpart for synligt lys eller af processens omkostninger.

25

Opløsningssprøjtemetoden er beskrevet i f.eks. Japan Kokai 75 61.415. Ved denne metode sprøjtes en opløsning af dibutyltindiacetat og ethyltrifluoracetat i isopropylalkohol som et opløsningsmiddel på en glasplade til tilvejebringelse af fluordopede tinoxidbelægninger. Der er imidlertid en stor mængde opløsningsmiddel til stede i opløsningen, sædvanligvis ca. 50 vægt%, der må fjernes under processen. Desuden har de opnåede belægningsers specifikke elektriske modstand en uacceptabel værdi på 230 ohm/kvadrat.

35

En metode til kemisk dampafsætning er beskrevet i europæisk patentpublikation nr. 0 112 780. Ved processen anvendes en gasformig blanding af butyltintrichlorid og dichlordifluor-
methan, der dannes fra separate gasformige strømme af hver
5 reaktant. Den gasformige blanding afsættes derpå på en glas-
overflade. Ved denne metode er det imidlertid ubekvemst at
regulere strømningshastighederne for de gasformige strømme,
og belægningens elektriske egenskaber er ikke hensigtsmæssige.

10 Af US patentskrift nr. 4.265.974 fremgår, at blandinger af
tetramethyltin og α -fluoralkylhalogenider kan nedbrydes til
tilvejebringelse af fluordopede tinoxidfolier med gode optiske
og elektriske egenskaber. Reaktionsblandingen er imidlertid
eksplosiv i luft over et indhold på 1,9 vægt% tetramethyltin,
15 hvilket alvorligt begrænser afsætningshastigheden for belæg-
ningen på glasplader. Desuden er tetramethyltin og dets ned-
brydningsbiprodukter meget giftige.

I US patentskrift nr. 4.293.594 beskrives en dampafsætnings-
20 metode til dannelse af en kraftigt ledende transparent fluor-
dopet tinoxidbelægning til fluorescerende lamper. Der anvendes
her en gasformig blanding af dimethyltindichlorid og dimethyl-
tindifluorid i en oxygenholdig bæregas til fremstilling af
belægningen. Disse tinforbindelser er imidlertid faste stof-
25 fer, der må fordampes ved høje temperaturer for at tilveje-
bringe en gasformig blanding.

Som det fremgår af den ovenfor beskrevne redegørelse for den
kendte teknik, er der behov for en forbedret fremgangsmåde til
30 fremstilling af fluordopede tinoxidbelægninger med høj kvali-
tet og stor ydeevne.

I overensstemmelse med opfindelsen tilvejebringes derfor et
flydende belægningmateriale til fremstilling af fluordopede
35 tinoxidbelægninger på substrater, såsom glas, hvilke belæg-
ninger har en lav overflademodstand og en stor lystransmis-

sion.

Materialiet omfatter:

- 5 (a) 1-30 vægt% af en organisk fluordopingsforbindelse, som er trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid, ethyltrifluoracetoacetat, trifluorethanol, ethyltrifluoracetat eller pentafluorpropionsyre, og
- 10 (b) 70-99 vægt% af en tinforbindelse, der er et alkyltintrichlorid, et dialkyltindichlorid, et alkylchlorotinacetat, et alkylchlorindiacetat, et dialkylchlorotinacetat, et estertintrichlorid eller tintetrachlorid.
- 15 I en foretrukket udførelsesform for opfindelsen omfatter det flydende belægningsmateriale 2-10 vægt% af den organiske fluorforbindelse og 90-98 vægt% af tinforbindelsen. Fluordopingsstoffet er fortrinsvis trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid eller ethyltrifluoracetoacetat og tinforbin-
- 20 delsen er monobutyltintrichlorid eller tintetrachlorid.

Det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen kan også omfatte en polær organisk forbindelse i en mængde på ca. 1-10 vægt% af materialet, hvilket vil sikre det flydende materiales

25 stabilitet ved lave temperaturer. Når den polære organiske væske er til stede, omfatter det flydende belægningsmateriale 2-10 vægt% af den organiske fluorforbindelse, 80-97 vægt% af tinforbindelsen og 1-10 vægt% af den polære organiske væske.

30 Den heri anvendte fremgangsmåde til fremstilling af fluordopede tinoxidbelægninger af høj kvalitet og med stor ydeevne ud fra det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen er kemisk dampafsætning. Ved denne metode fordampes det flydende materiale og bringes i kontakt i en oxygenholdig

35 atmosfære med et substrat, der bibeholdes ved en temperatur over nævnte damps nedbrydningstemperatur. Fordampningen af det flydende belægningsmateriale udføres fortrinsvis

0

ved indsprøjtning af væsken i en bæregas, der bibeholdes ved en temperatur, der er tilstrækkelig til at fordampe nævnte væske.

5

Afsætningen udføres på glas i 45 sekunder eller mindre til fremstilling af en fluordopet tinoxidbelægning med en tykkelse på 160 til 220 nm, en overflademodstand på mindre end 40 ohm/kvadrat, en transmission af synligt lys på mindst 80% og en IR-reflektivitet på 70% eller mere. I den fore-

10

trukne udførelsesform ifølge opfindelsen er afsætningstiden 10 sekunder eller mindre og overflademodstanden 30 ohm/kvadrat eller mindre.

15

For bedre at kunne forstå opfindelsen henvises til den følgende tegning hvori

figuren er et skematisk diagram over et apparat til udførelse af en belægningsproces under anvendelse af det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen.

20

25

Der henvises nu til figuren, som giver en skematisk fremstilling af et apparat, der er egnet til udførelse af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. I overensstemmelse hermed føres en bæregas 10, som indeholder oxygen, idet luft foretrækkes, gennem en fødelinie 11 med en forudbestemt strømningshastighed, der hensigtsmæssigt er ca. 1-30 l/minut og fortrinsvis ca. 3-15 l/minut, og gennem et lufttørretårn 12 for at tilvejebringe en strøm 13 af tør luft. En separat luftstrøm kan føres gennem et befugtningsanlæg 14, der indeholder en hensigtsmæssig mængde vand 15 til tilvejebringelse af en våd luftstrøm 16 ved en ønsket relativ fugtighed. Derved kan en luftstrøm 17, der enten er tør eller våd, føres gennem en fordamper 18, der indeholder en beholder 19 til at opbevare det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen. Det flydende materiale føres til fordamperen 18 ved hjælp af sprøjtepumpe 20 og sprøjte 21. Luftstrømmen opvarmes fra et oliebad (ikke vist) til en ønsket fordampningstemperatur.

35

Det fordampede flydende belægningsmateriale i luftstrømmen 22 vandrer til et afsætningskammer 23, der har en belægningsdyse 24, hvori et substrat 25 er monteret på en opvarmet plade 26. Efter afsætning af den ønskede belægning udsuges de efter afsætningen foreliggende gasformige biprodukter.

Det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen udgøres af 1-30 vægt% af en organisk fluordopingsforbindelse, der er valgt blandt trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid, ethyltrifluoracetoacetat, trifluorethanol, ethyltrifluoracetat og pentafluorpropionsyre og 70-99 vægt% af en tinforbindelse, der er et alkyltintrichlorid, dialkyltindichlorid, et alkylchlorortinacetat, et alkylchlorortindiacetat, et estertintrichlorid eller tintetrachlorid. Egnede tinforbindelser omfatter monobutyltintrichlorid, isobutyltintrichlorid, methyltintrichlorid, dibutyltindichlorid, diisobutyltindichlorid, di-tert.-butyltindichlorid, butyldichlorortinacetat, butylchlorortindiacetat, carbethoxyethyltintrichlorid og tintetrachlorid.

Det flydende belægningsmateriale omfatter fortrinsvis 2-10 vægt% trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid eller ethyltrifluoracetoacetat og 90-98 vægt% monobutyltintrichlorid eller tintetrachlorid.

Det væsentlige karaktertræk for belægningsmaterialet ifølge opfindelsen er, at det er flydende ved stuetemperatur og omfatter en forudbestemt høj koncentration af tinkomponenten med en tilstrækkelig mængde fluordopingsstof.

Udtrykket "alkyl" anvendt heri omfatter en ligekædet og forgrenet alkylgruppe, der har 1-6 carbonatomer.

Udtrykket "tin"-forbindelse, anvendt heri, omfatter organotinforbindelser og tintetrachlorid.

Det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen kan omfatte 1-10% af en polær, organisk forbindelse, såsom methyliso-

butylketon, eddikesyreanhydrid eller ethylacetat, hvilket vil sikre at midlet forbliver stabilt i en flydende fase under stuetemperatur, f.eks. selv ved -15°C . Derved kan det flydende belægningsmateriale nemt opbevares udendørs eller transporteres i vintervejr uden at blive uklart, hvilket ville være tegn på faseadskillelse. Det flydende belægningsmateriale omfatter derfor fortrinsvis 2-10 vægt% af den organiske fluorforbindelse, 80-97 vægt% af tinforbindelsen og 1-10 vægt% af den polære organiske væske.

10

Fordampningstemperaturen i processen varierer sædvanligvis fra ca. 100 til ca. 400°C og fortrinsvis fra ca. 150 til 250°C . Substrattemperaturen varierer fra over 400 til ca. 700°C , fortrinsvis fra ca. 550 til 650°C .

15

Bæregassen er en oxygenholdig gas, der kan være luft eller en blanding af oxygen og en inert gas, og er fortrinsvis luft.

20

Bæreluften kan være tør eller våd ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og derfor kan den relative fugtighed af luften ved 18°C variere fra 0-100%. Fugtigheden varierer fortrinsvis fra 10-50%, hvor afsætningshastigheden forøges uden at indføre unødvendig uklarhed i belægningen.

25

Luftstrømmen varierer fortrinsvis fra ca. 1 til ca. 20 l/minut, idet den foretrukne hastighed er ca. 3-15 l/minut. Det substrat, der skal belægges, kan være glas, keramik, faststofmaterialer, metaller, grundstoffilamenter og lignende.

30

Procesbetingelserne kan varieres til tilvejebringelse af en hård, modstandsdygtig fluordopet tinoxidbelægning på mange substrater med acceptable transmissions-, refleksions- og ledningsevneegenskaber. Hvis det substrat, der skal belægges, f.eks. er glas, der er fremstillet ved flotationsmetoden, vil overflademodstanden af belægningen ved en tykkelse på ca. 160-250 nm være 40 ohm/kvadrat eller mindre og, i en fore-

35

0

trukket udførelsesform ifølge opfindelsen, mindre end 30 ohm/kvadrat. Tykkere film over 250 nm vil have lavere overflademodstande, men glassets lystransmission vil reduceres. Under en tykkelse på 160 nm vil glassets specifikke ledeevne

5 være for lav, og filmen vil tillade et for stort varmetab fra et rum, der er beskyttet af et sådant belagt glas.

10

Overflademodstanden (ohm/kvadrat) af tinoxidfilmen måles ved hjælp af en sædvanlig firepunkts,sonde ifølge ASTM-standardmetode F374-81.

15

Filmtykkelsen måles ved hjælp af beta-tilbagekastningsmetoden ifølge British Standards Institution's metode BS5411: Del 12, 1981, ISO 3543-1981.

20

Den infrarøde reflektivitet måles ved hjælp af en spejlrefleksteknik, beskrevet af J. Stewart i "Infrared Spectroscopy", Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1970 side 539 ff.

25

Den synlige transmission måles på et spektrofotometer for UV/synligt lys over 400-800 nm-området mod luft, og gennemsnittet for % T_{vis} over bølgelængderne beregnes.

Den samlede specifikke ledeevne blev bestemt ud fra overflademodstanden og filmtykkelsen ifølge den velkendte relation:

$$\alpha = \frac{1}{R_{\square} \cdot t}$$

30

hvor

α er den specifikke ledeevne i $(\text{ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$

$R_{\square}$ er lig med overflademodstanden i ohm/kvadrat, og

t er lig med filmtykkelsen i cm.

35

Film, der er fremstillet ifølge de foretrukne udførelsesformer ifølge opfindelsen, har infrarøde reflektiviteter, der er større end 70% ved den sædvanlige bølgelængde på

0

10 micron for lys, hvilket er karakteristisk for infrarød varmestraling ved stueteremperatur, har en transmission for synligt lys på 80% eller mere, overflademodstande på mindre end 40 ohm/kvadrat og specifikke ledeevner, der er højere end 1250 (ohm·cm)⁻¹ for film, der er 1600-2500 nm tykke. Filmene udviser en meget lysorange farve i gennemfaldende lys, en lyseblå iriseringen i reflekteret lys og er i alt væsentligt frie for uklarheder.

5

10

Fordelene ved denne opfindelse vil nærmere fremgå under henvisning til de følgende eksempler. Det bør bemærkes, at i hvert eksempel er de viste resultater i tabellerne de bedst opnåelige over et interval af procesbetingelser. I disse eksempler er procesparametrene 1) hastigheden af tilsætning af det flydende materiale ved en 2) forudbestemt fordampningstemperatur, givet som temperaturen af bæreluften, 3) strømningshastigheden af bæreluften, 4) den relative fugtighed af bæreluften, 5) afsætningstemperaturen, der er givet som temperaturen af opvarmningsblokken, og 6) afsætningstiden. Belægningsernes egenskaber er 1) overflademodstand, 2) filmtykkelse og 3) specifik filmledeevne.

15

20

25

Komponenterne i det flydende belægningsmateriale ifølge opfindelsen er vist i tabellerne som følger:

FLYDENDE BELÆGNINGSMATERIALE

Organisk fluortilsætningsforbindelse

30

TFA	=	trifluoreddikesyre
TFAA	=	trifluoreddikesyreanhydrid
ETFAA	=	ethyltrifluoracetoacetat
ETFA	=	ethyltrifluoracetat
PFPA	=	pentafluorpropionsyre
TFE	=	trifluorethanol

35

0

Tinforbindelse

5

10

MBTC = monobutyltintrichlorid
ESTC = carbetoxymethyltintrichlorid
BDTA = butyldichlortinacetat
BCTA = butylchlortindiacetat
IBTC = isobutyltintrichlorid
DIBTC = diisobutyltindichlorid
DBTC = dibutyltindichlorid
DTBTC = di-tert.-butyltindichlorid
MTC = methyltintrichlorid
TT = tintetrachlorid

15

Polær organisk forbindelse

20

ACAN = eddikesyreanhydrid
ETAC = ethylacetat
MIBK = methylisobutylketon

25

30

35

TABEL 1

Eksempel nr.	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*
	5,7% TFA			6% TFA	4,8% TFAA	4,5% TFA	4,6% TFA	4,5% TFA	4,5% TFA
Sammensætning (i vægt%)	94,3% MBTC	19,4	19,4	14	6,5	17,8	19,4	20,5	29,5
				94% MBTC	95,2% MBTC	91,0% MBTC	93,1% MBTC	91,0% MBTC	91,0% MBTC
<u>PROCESBETINGELSER</u>									
Hastighed af tilsætning af flydende materiale (ml/time)	9,7	19,4	19,4	14	6,5	17,8	19,4	20,5	29,5
Temperatur af bæreluft (°C)	140	150	150	180	150	150	150	167	150
Strømningshastighed af bæreluft (l/min)	10	10	10	4,6	10	10	10	3,7	4,2
Relativ fugtighed af luft ved 18°C (%)	14	100	0	14	47	47	47	14	14
Temperatur af opvarmingsblok (°C)	630	560	560	625	560	655	690	650	650
Afsætningstid (sek)	9	6	32	10	14	5,3	4	8	7

BELÆGNINGENS EGENSKABER

Overflademodstand R (ohm/kvadrat)	28	37	36	37	26	22	22	35	32
Filmtykkelse (nm)	187	198	194	192	200	200	185	207	200
Specifik ledsevne (ohm cm)	1910	1365	1432	1406	1932	2270	2460	1380	1562

* væske forbliver klar ved -15°C.

DK 161089 B

TABEL 2

Eksempel nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	25,6% TFA	5% TFA	18% TFA	10% TFA	5% TFA	7,8% TFA	8,3% TFA	7% TFA	
Sammensætning (i vægt%)	74,4% EFTC	95% BDTA	82% BCTA	90% IBTC	95% DIBTC	82,4% DBTC	83,4% DIBTC	83% MITC	96% TT

PROCESBETINGELSER

Hastighed af tilsætning af flydende materiale (ml/time)	14,4	30,6	30,6	30,6	30,6	22,3	22,3	15,5	6,5
Temperatur af bæreluft (°C)	200	204	200	150	150	200	175	125	150
Strømningshastighed af bæreluft (l/min)	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	10
Relativ fugtighed af luft (%)	25	75	100	50	50	50	50	50	47
Temperatur af opvarmningsblok (°C)	650	650	650	650	650	650	650	650	560
Afsætningstid (sek)	40	7	30	45	18	27	7,5	7	18

BELÆGNINGENS EGENSKABER

Overfladenodstand R (ohm/kvadrat)	24	35	39	38	32	30	31	34	30
Filmtykkelse (nm)	206	201	198	203	188	201	205	211	200
Specifik ledsevne (ohm cm)	2022	1421	1302	1296	1661	1658	1574	1394	1667

TABEL 3

Eksempel nr.	19	20	21	22	23
	7% ETFAA				
	5% ETFAA	10% ACAN	25% ETFA	16% TFE	3,5% PFFA
Sammensætning (i vægt%)	95% MBTC	83,9% MTC	75% MBTC	84% MBTC	96,5% MBTC

Procesbetingelser

Hastighed af tilsætning af flydende materiale (ml/time)	15,1	22,3	26	9,7	6,5
Temperatur af bæreluft (°C)	150	150	150	150	150
Strømningshastighed af bæreluft (l/min)	3,7	3,7	10	10	10
Relativ fugtighed af luft (%)	100	50	0	0	0
Temperatur af opvarmningsblok (°C)	650	650	620	560	625
Afsætningstid (sek)	4	7,5	18	41	33

BELÆGNINGENS EGENSKABER

Overflademodstand R (ohm/kvadrat)	29	37	24	25	35
Filmtykkelse (nm)	1960	220	200	224,4	190
Specifik ledsevne (ohm cm)	1759	1228	2083	1786	1540

0

TABEL 1, Eksempel 1-9

5

I disse eksempler belægges et glassubstrat ved kemisk dampafsætning under anvendelse af et flydende belægningsmateriale af trifluoreddikesyre eller trifluoreddikesyreanhydrid og monobutyltintrichlorid inden for forudbestemte sammensætningsintervaller. I eksemplerne 6-9 inkluderes en lille mængde eddikesyreanhydrid, ethylacetat eller methyisobutylketon i materialet som en lavtemperaturfasestabilisator.

10

15

20

Resultaterne fra eksemplerne 1-9 viser, at trifluoreddikesyre og trifluoreddikesyreanhydrid (hvorfra trifluoreddikesyre dannes in situ i en fugtig luftatmosfære) tilvejebringer fluordopede tinoxidbelægninger, der har fremragende egenskaber, inklusive en overflademodstand under 40 ohm/kvadrat ved en filmtykkelse på ca. 200 nm og en afsætningsstid under 35 sek. I eksemplerne 6 og 7 opnås en fordelagtig overflademodstand på 22 ohm/kvadrat. Den infrarøde refleksivitet af de i eksemplerne fremstillede tinoxidbelægninger var typisk større end 70%, målt ved 10 micron. Belægningernes transmission af synligt lys i eksemplerne var 80% eller mere.

25

Med hensyn til procesbetingelser er det tydeligt, at ved en givet tilsætningshastighed er tilstedeværelsen af nogen fugtighed under afsætning ønskelig for at reducere afsætningstiden.

30

Tilstedeværelsen af små mængder af en polær, organisk væske i materialet (eksemplerne 6-9) tilvejebringer nyttige belægninger, der er stabile mod faseadskillelse ved temperaturer så lave som -15°C .

35

TABEL 2, Eksemplerne 10-18

I tabel 2 er vist resultaterne af at belægge et glassubstrat ved kemisk dampafsætning fra et flydende belægnings-

0

materiale af flydende trifluoreddikesyre og forskellige tinforbindelser, der er forskellige fra butyltintrichlorid.

5

Disse tinforbindelser kræver sædvanligvis en højere procentdel TFA til dannelse af et flydende belægningsmateriale og/eller en højere hastighed for at tilvejebringe afsætnings-tider og overflademodstande, der er sammenlignelige med eksemplerne 1-9.

10

Tintetrachlorid i kombination med TFA tilvejebringer fluordopede tinbelægninger, der har fremragende egenskaber under fordelagtige reaktionsbetingelser.

15

TABEL 3, Eksemplerne 19-23

20

I tabel 3 er vist resultater med fluordopingsstoffer, der er forskellige fra TFA og TFAA, i kombination med MBTC eller MTC. Det ses, at ethyltrifluoracetoacetat, ETFAA, tilvejebringer en fremragende belægning selv ved lave koncentrationer af tilsætningsstoffet i materialet. ETFA- og TFE-tilsætningsstoffer er egnede, men begge kræver en højere koncentration af tilsætningsstof. Desuden kræver disse tilsætningsstoffer en højere hastighed af tilsætning af materialet i afsætningskammeret for at tilvejebringe rimelige afsætningstider. BFPA-tilsætningsstof tilvejebringer et flydende belægningsmateriale ved en lav koncentration af tilsætningsstof, men både filmodstanden og afsætnings-tiderne er i den høje ende af de ønskede intervaller.

30

Eksempel 24

35

Effekten af en ændring i relativ fugtighed på afsætnings-hastigheden af belægningen blev vurderet under anvendelse af materialerne fra eksemplerne 7, 8, 11 og 14 til afsætning af filmen. Resultaterne viser, at en forøgelse i den relative fugtighed sædvanligvis vil forøge afsætnings-hastigheden. Den relative størrelse af forøgelsen er imidlertid

afhængig af andre parametre, såsom tilsætningshastigheden og luftstrømmen.

Eksempel 25

5

Effekten af luftstrømning på afsætningshastigheden blev vurderet under anvendelsen af materialet fra eksempel 19. Resultaterne viser, at ved en fast tinkoncentration er afsætningshastigheden direkte afhængig af luftstrømningshastigheden.

10

Eksempel 26

15

Effekten af afsætningstemperatur på afsætningshastigheden blev undersøgt. Det viste sig alment, at når temperaturen blev forøget til ca. 600°C, forøgedes afsætningshastigheden. Over ca. 600°C havde glastemperaturen ingen effekt på afsætningshastigheden ved de viste damphastigheder.

P a t e n t k r a v.

20

25

1. Flydende belægningsmateriale til fremstilling af fluordopede tinoxidbelægninger af høj kvalitet og med en lav overflademodstand og høj transmission af synligt lys, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter:

30

(a) 1-30 vægt% af en organisk fluordopingsforbindelse, der er valgt blandt trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid, ethyltrifluoracetoacetat, trifluorethanol, ethyltrifluoracetat og pentafluorpropionsyre, og

35

(b) 70-99 vægt% af en tinforbindelse, der er valgt blandt et alkyltintrichlorid, et dialkyltindichlorid, et alkylchlorortinacetat, et alkylchlorortindiacetat, et dialkylchlorortinacetat, et estertintrichlorid eller tintetrachlorid.

2. Flydende belægningsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fluordopingsstoffet er valgt blandt tri-

fluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhydrid og ethyltrifluoracetat og at nævnte tinforbindelse er valgt blandt monobutyltintrichlorid, tintetrachlorid, diisobutyltindichlorid 1 eller 2 butyldichlortinacetat.

5

3. Flydende belægningsmateriale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at fluordopingsstoffet udgør 2-10 vægt% og tinforbindelsen 90-98 vægt% af materialet.

10

4. Flydende belægningsmateriale ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det også omfatter 1-10 vægt% af en polær organisk forbindelse.

15

5. Flydende belægningsmateriale ifølge ethvert af kravene 1, 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at fluordopingsstoffet er valgt blandt trifluoracetat og trifluoreddikesyre, og at nævnte tinforbindelse er valgt blandt di-tert.-butyltindichlorid og methyltintrichlorid.

20

6. Flydende belægningsmateriale ifølge ethvert af kravene 1 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter 2-10 vægt% trifluoreddikesyre, 80-97% vægt% monobutyltintrichlorid og 1-10 vægt% af en polær organisk væske.

25

7. Flydende belægningsmateriale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den polære organiske forbindelse er valgt blandt methyloisobutylketon, eddikesyreanhydrid og ethylacetat.

30

8. Fremgangsmåde til fremstilling af en fluortilsat tinoxidbelægning af høj kvalitet og med lav overflademodstand og høj transmission af synligt lys, k e n d e t e g n e t ved, at man:

a) danner et flydende belægningsmateriale af

35

(i) 1-30 vægt% af en organisk fluordopingsforbindelse, der er valgt blandt trifluoreddikesyre, trifluoreddikesyreanhy-

drid, ethyltrifluoracetoacetat, trifluorethanol, ethyltrifluoracetat og pentafluorpropionsyre, og

(ii) 70-99 vægt% af en tinforbindelse, der er valgt blandt et alkyltintrichlorid, et dialkyltindichlorid, et alkylchlortinacetat, et alkylchlortindiacetat, et dialkylchlortinacetat, et estertintrichlorid eller tintetrachlorid.

b) fordamper det flydende materiale ved 100 til 400°C, og

c) i en oxygenholdig atmosfære bringer denne damp i kontakt med et substrat, der bibeholdes ved en temperatur over 400 og under 700°C, hvor denne afsætning udføres i 45 sekunder eller mindre til fremstilling af en belægning med en tykkelse på 160 til 220 nm, en overflademodstand på mindre end 40 ohm/kvadrat, en infrarød reflektivitet på mere end 70% og en transmission af synligt lys på mindst 80%.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af en fluordopet tinoxid-belægning af høj kvalitet ifølge krav 8, kendetegnet ved, at den oxygenholdige atmosfære er luft.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendetegnet ved, at substratet er glas.

30

35

