



H01b 17/64



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44523

Kl. 21 c, 2/34

Janina Górzyńska

Warszawa, Polska

Ryszard Maciejewski

Warszawa, Polska

H01b 17/64

Sposób wytwarzania przewodzącej prąd elektryczny przezroczystej warstwy oporowej na wyrobach ze szkła, ceramiki, kwarcu i innych materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur

Patent trwa od dnia 14 lipca 1960 r.

Znana jest metoda nakładania na szkło warstwy przewodzącej drogą natryskiwania go roztworem chlorków cyny, cynku, indu lub też na pyłania bezpośredniego oparami tych soli. Proces prowadzi się w temperaturze pokojowej lub też w bliskiej temperatury mięknienia szkła.

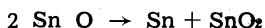
Jednak znane metody nakładania warstw oporowych posiadają wiele wad. Przede wszystkim mimo zachowania identycznych warunków nakładania warstwy (ten sam czas, temperatura i roztwór) uzyskuje się różne wyniki; raz otrzymuje się szkło przezroczyste, innym razem matowe, poza tym powierzchnie natryskiwane charakteryzują się nierównomiernym grzaniem, wskutek czego następują pęknięcia. Bardzo często otrzymuje się w toku produkcji elementy, które wogóle nie mają własności przewodzących,

mimo pokrycia ich warstwą chlorku cyny w tych samych warunkach.

Wszystkie te przypadki dyskwalifikują wyżej wymienione metody. Stwierdzono, że nie nadają się one do stosowania na skalę przemysłową. I rzeczywiście w technice metody tej dotąd nie stosuje się.

W toku prób zbadano fizykochemię tego procesu i znaleziono takie katalizatory, które nie tylko zapobiegają wyżej wymienionym usterkom dawniej stosowanych metod, ale jednocześnie umożliwiają zastosowanie do nakładania warstwy oporowej olbrzymiej większości połączeń przeróżnych metali. Stwierdzono, że związek metalu wtedy może utworzyć oporową warstwę przewodzącą na szkłe, ceramice, kwarcu i innych materiałach odpornych na działanie wyso-

kich temperatur, gdy występuje jako jon o wartościowości niezupełnie wysyczonej, czyli o wartościowości niższej od maksymalnej. Naprzykład: cyna jako jon czterowartościowy warstwy przewodzącej nie tworzy, gdyż na powierzchni nagrzanego elementu zamienia się na dwutlenek cynowy, który prądu nie przewodzi. W tym przypadku warunkiem koniecznym jest występowanie cyny dwuwartościowej. Chlorek cynowy w chwili zetknięcia się z ogrzaną powierzchnią elementu poddawanego obróbce dysocjuje i powstaje tlenek cynowy, który dalej zamienia się częściowo na:



Powstaje więc warstwa grzejno przewodząca, w której współlistnieją cząsteczki cyny, tlenku cynowego i tlenku cynowego, co jest istotnym i koniecznym warunkiem powstawania zjawiska półprzewodnictwa. Aby warunek ten był spełniony, to znaczy, aby nie nastąpiło całkowite utlenienie cyny ewentualnie hydroliza z utlenieniem, wprowadzono katalizatory redukujące, które zachowują jon metalu na najniższym stopniu utleniania.

Przeprowadzone liczne doświadczenia doprowadziły do opracowania sposobu, za pomocą którego do nałożenia warstwy oporowej można użyć wszystkie te metale, które mają zdolność występowania jako jony o różnej wartościowości.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do nakładania warstwy oporowej na szkło, porcelanie, ceramice, kwarcu i innych materiałach odpornych na działanie wysokich temperatur można zastosować dowolny metal, który posiada zmienną ilość elektronów wartościowości, jak miedź, cynk, kadm, gal, glin, ind, telur, krzem, german, cyna, ołów, antymon, bizmut, selen, tal, żelazo, nikiel, kobalt i wszystkie metale ziem rzadkich, pod warunkiem zastosowania takich katalizatorów, które w czasie powlekania przedmiot przeciwdziałają zarówno utlenianiu się całkowitemu danego metalu, jak i hydrolizie.

Jako katalizatorów używa się z organicznych: metol, hydrochinon, floroglucynę, pirokatechinę, pirogalol, hydroksyantrachinon i inne związki redukujące oraz pewne związki nieorganiczne, które posiadały większe powinowactwo do tlenku niż metal używany do nakładania warstwy oporowej np.: PCl_3 , Al Cl_3 .

Zbadano, że w przypadku pokrywania powierzchni przez natryskiwanie roztworem SnCl_4 warstwa przewodząca zupełnie nie występuje. W przypadku użycia do pokrywania powierzchni SnCl_4 uzyskano wprawdzie warstwę prze-

wodzącą, ale nie można było otrzymać dobrej przezroczystości i przyczepności warstwy, a także równomierności ogrzewania, gdyż pary SnCl_4 pod wpływem wilgoci w powietrzu (dopuszczalna wilgotność 5 g pary na 1 kg otaczającego powietrza) częściowo hydrolizują, zamieniając się na jony cyny czterowartościowej.

Dodanie katalizatorów do połączeń SnCl_4 i SnCl_2 tak w roztworze jak i w stanie suchym (przykład 2 i 3) powoduje nie tylko zabezpieczenie cyny dwuwartościowej przed przedwczesnym utlenianiem i hydrolizą w powietrzu, ale i zredukowanie cyny czterowartościowej do jonu dwu wartościowego aktywnego elektrycznie przy tworzeniu warstwy półprzewodnikowej.

Proces zachodzi wówczas idealnie, uzyskano warstwy równomiernie przewodzące, których opór jest rzędu 0,004 do 0,008 omów na cm^2 .

W oparciu o wyżej wymienioną zasadę, według wynalazku, zastosowano z bardzo dobrym wynikiem jony wielu innych metali (chaloidki, tlenki, szczawiany, octany i t.d.). Używano więc te wszystkie metale, które mają zmienną ilość elektronów wartościowości mianowicie: miedź, cynk, kadm, gal, glin, ind, bizmut, antymon, ołów, selen, żelazo, kobalt, nikiel. Przykładowo wyszczególniono tylko niektóre zużywanych zestawów (przykłady: 1, 4, 5). W każdym przypadku dodatek wymienionych katalizatorów w ilości od 1 do 10% był przyczyną tego, że jony wyżej wymienionych metali osiadały w warstwie oporowej jako posiadające niższy stopień utlenienia od maksymalnego, co jak stwierdzono dało w wyniku dobrą równoprzewodzącą warstwę oporową, odporną na działanie mechaniczne i chemiczne, co w konkluzji jest potwierdzeniem istoty wynalazku.

Przykład 1. Naczynie szklane ogrzano w piecu do temperatury 650°C , a po wyjęciu szybko natryskiwano je roztworem złożonym z:

chlorku miedziawego	35 g
alkoholu propylowego	250 ml
floroglucyny	1 g

Natryskiwania dokonano pistoletem pod ciśnieniem 1,5 atm. z odległości 35 cm w czasie 3 sek. na 10 cm powierzchni.

Przykład 2. Naczynie porcelanowe natryskiwano jak w przykładzie 1 następującym roztworem:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	110 g
Wody	500 g
Metolu	1,5 g

Przykład 3. Sporządzono roztwór składający się z:

Chlorku bizmutu $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35 g
Kwasu octowego lodowatego	200 ml
Hydrochinonu	2 g

natryskiwano nim szybę o wymiarach $25 \times 25 \times 0,3$ cm sposobem podanym jak w przykładzie 1.

Przykład 4. Sporządzono roztwór składający się z:

Tlenku indu	57 g
Kwasu octowego	50 ml
Chlorowodorku fenylohydrazyny	5 g

roztworem tym natryskiwano dzbanek porcelanowy o pojemności 1,5 l w temperaturze 500°C . Po podłączeniu dzbanka przewodnikami do sieci i napełnieniu go wodą, woda zagotowała się w tak ogrzewanym dzbanku w ciągu 3 minut.

Przykład 5. Sporządzono roztwór składający się z:

Chlorku talu	45 g
Alkoholu	250 g
Hydroksylaminy	4 g

roztworem tym natryskiwano fajansowy ogrzany kubek o pojemności 1 l. W każdym z tych przykładów nietrwałe jony metali (łatwo utleniających się i hydrolizujące) o niższej wartościowości od maksymalnej, pod wpływem dodanych katalizatorów redukujących, stanowiących przedmiot wynalazku, przechodziły w trwały stan stabilny i dopiero w chwili zetknięcia się z ogrzanym elementem, np. szklanym, ulegały dysocjacji, wskutek czego uzyskano pięknie opalizujące, przezroczyste, dobrze i równo grzejące warstwy oporowe o wielkiej trwałości elektrycznej i mechanicznej. Dobre wyniki uzyskano również stosując ka-

talizatory nieorganiczne np. PCl_3 lub też związek metalu, który ma większe powinowactwo do tlenu, niż jon metalu używanego do obróbki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przewodzącej prąd elektryczny przezroczystej warstwy oporowej na wyrobach ze szkła, ceramiki, kwarcu i innych materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur, polegający na pokryciu tych materiałów w podwyższonej temperaturze drogą napyłania, natryskiwania, smarowania lub innymi sposobami nakładania, związkami metali, których jony mają zmienną ilość elektronów wartościowości, znamienny tym, że do związków metali dodaje się katalizatory redukujące.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związki metali stosuje się: związki miedzi, srebra, cynku, kadmu, rtęci, glinu, galu, indu, talu, germanu, cyny, ołowiu, atymonu, bizmutu, selenu, teluru, żelaza, niklu, kobaltu i krzemu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako katalizatory redukujące stosuje się utleniające się związki organiczne jak np. metol, pirogatol, florogulcyna, pirokatechina i hydroksyantrachinon.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako katalizatory redukujące stosuje się związki nieorganiczne, posiadające większe powinowactwo do tlenu niż zastosowany metal.

Janina Górzyńska

Ryszard Maciejewski