

339468

18



MP/

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

General Electric Company
(sociedad EE.UU.)

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

New York, N.Y. 10016 (EE.UU.)
159 Madison Avenue

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN TERMISTOR".

INVENTORES:

Peter Jacob Gielisse y Manfred Doser, ambos de nacionali-
dad EE.UU.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente EE.UU. Serial No. 543.588 del día 19 de
Abril de 1966.



339468

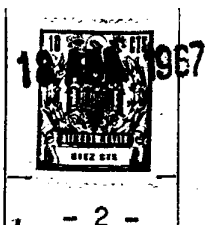
- 1 -

1 El presente invento se refiere a un pro-
cedimiento para la producción de un termistor que expone un coeficiente de resistividad por encima de un alcance útil continuo
5 de temperatura que excede considerablemente de cualquier dispositivo de termistor conocido, en que nitruro de boro cúbico de cristal simple es el material de resistencia.

10 Son bien conocidos termistores o resistores termalmente sensibles. Están preparados desde una variedad de materiales semi-conductores polioristalinos o de cristal simple, usualmente óxidos metálicos comprimidos, todos los cuales exponen de una o de otra manera una variación de resistencia con
15 aumento de temperatura en el sentido negativo o en algunos casos en el sentido positivo. Los intentos anteriores para construir dispositivos de termistor con un alcance de operación de temperatura extendido, han utilizado diamante semi-conductor de yacimiento natural (véase, por ejemplo, Rodgers, G.B. y Raal, R.A., Rev. Sci, Instr., Vol. 31, página 663 (1960). El abastecimiento de diamantes de yacimiento natural, cuyas propiedades
20 semi-conductoras están fijadas para todos los fines prácticos, está extremadamente limitado y reduce drásticamente su utilidad comercial en dispositivos de termistor. Además, y con mayor significación, el diamante de yacimiento natural nunca ha demostrado características útiles de termistor más allá de un alcance
25 de temperatura materialmente mayor que los termistores conocidos. No existe ningún dispositivo de termistor conocido hoy en día que funcione a través de un alcance continuo de temperatura mayor que alrededor de 450°C.

30 El presente procedimiento produce un

339468



1
5
10
15
20
25
30

dispositivo de termistor único capaz de extenderse tanto como de 2 a 3 veces sobre el alcance termal operativo efectivo de termistores. Es capaz de funcionamiento continuo en temperaturas que varían desde la criogénica, es decir desde aproximadamente 10°K hasta temperaturas tan altas como 750°C. Es una característica del presente invento que la resistividad del termistor es casi una función lineal de la temperatura a través de considerables porciones de sus alcances operativos.

Se ha descubierto que la ventaja del presente invento puede conseguirse en un termistor que posee un coeficiente negativo de temperatura de resistividad, cuyo elemento tanteador está hecho de nitruro de boro cúbico (borazón) de cristal simple, en el que se han introducido muy pequeñas proporciones de un material iniciador. La resistividad de los cristales puede variar desde tan baja como 10^{-2} óhmios cm, hasta tan alta como 10^{13} óhmios cm. Un cristal simple de borazón semi-conductor típicamente cambia a alrededor de 500.000 óhmios por encima del alcance de temperatura de funcionamiento de los presentes termistores. Los termistores son capaces de funcionar sobre un alcance de temperatura desde aproximadamente menos 260°C hasta tan alta como 750°C y por encima. Este resultado es particularmente desusado en vista del hecho de que la mayoría de los materiales convencionales del termistor exhiben una temperatura operativa máxima útil de alrededor de 400°C sobre este mismo alcance. Los termistores del presente invento poseen coeficientes de resistividad de temperatura comercialmente útiles representando el cambio de tanto por ciento de resistividad por grado C sobre un alcance de temperatura de por lo menos 500°C. Un coefi-



18

339468

- 4 -

1

opuestas de la misma, por medio de material de trabazón 2, a cabezales 3, 3'. Los cabezales a su vez están soldados a conductores 4, 4' electricamente conductivos. El cristal 1 y los cabezales 3, 3' están encajados en una envuelta 5 de cristal resistente a alta temperatura, que también cierra herméticamente una atmósfera 6 no oxidante para el cristal 1. Una envoltura 7 exterior refractaria, que puede ser un material refractario tal como el vendido bajo la marca Pyroceram, envuelve el conjunto entero. El dispositivo de termistor mostrado en la fig. 1, está grandemente aumentado para mayor claridad. Normalmente la anchura de la plaquita 1 de nitruro de boro cúbico varía entre alrededor de 300 a 500 micras.

5

10

15

20

El material de cabezal que, por ejemplo, puede ser el metal molibdeno o tungsteno, disipa eficazmente calor y como tal actúa como un sumidero de calor durante el funcionamiento del termistor en cierta aplicación. Además, el molibdeno o tungsteno se une bastante eficazmente al vidrio o a otra envuelta refractaria, en que se encierra el termistor, y procura un ajuste entre el coeficiente de expansión del conductor de metal y el vidrio de tal manera que se obtiene un cierre hermético satisfactorio y se mantiene a través del alcance entero de temperaturas de operación propuestas.

25

La elección del material de trabazón en el termistor es crítica. Tiene que producir contacto óhmico y tiene que poseer las apropiadas características de expansión y, naturalmente, tienen que realizar la misión muy difícil de unir borazón al resto del conjunto. La unión entre el cristal

30



339468

2-5-

1 semi-conductor y el conductor electricamente conductivo, o bien,
si se utiliza un cabezal, la unión entre el cristal y el mate-
rial del cabezal, deberá procurar un contacto óhmico y no rec-
tificador sobre toda la superficie de unión del cristal. El ma-
5 terial de trabazón deberá tener un coeficiente de expansión
igual o mayor que, tanto el material de cristal, como el mate-
rial refractario, en que se encaja el termistor. Esto tiene que
ser así, porque casi todo material refractario tiene un mayor
coeficiente de expansión que el nitruro de boro cúbico. Si el
10 material de trabazón tuviera un coeficiente de expansión que el
cristal o que el material refractario, entonces a temperaturas
elevadas se produciría una pérdida de contacto eléctrico o por
lo menos una conducta electrónica errática, no característica
del elemento tanteador sensible, sino más bien de los fenómenos
15 de contacto resultantes. El material de trabazón, por lo tanto,
compensa en cierta extensión la aguda diferencia en coeficiente
de expansión entre el cristal y el vidrio u otro material, del
que esté hecha la envoltura.

20 En su forma preferida, los cristales de
nitruro de boro cúbico, de los que están hechos los termistores,
pueden exponer dos superficies planas paralelas opuestas, como
por ejemplo en la forma de plaquitas, a las que están unidos los
conductores electricamente conductivos. Esta configuración faci-
lita la producción y procura la posibilidad de reproducción y
25 rendimientos comercialmente aceptables. La síntesis de los cris-
tales semi-conductores según el invento necesariamente requiere
un control muy preciso de las condiciones de crecimiento, no so-
lo porque lo exigen los requisitos de forma precedentes, sino

30



339468

1 también porque comprenden la introducción de cantidades homoge-
neamente distribuidas muy pequeñas, pero precisas del así llama-
do iniciador dentro del cristal patrón, mientras que el cristal
mismo se está haciendo crecer bajo presión extremadamente alta
5 y condiciones de temperatura extremadamente elevadas. Con el fin
de obtener un control preciso sobre el nivel y uniformidad del
iniciador en el cristal de nitruro de boro cúbico, especialmente
a los niveles bajos requeridos para producir productos de termis-
tor comercialmente aceptables, los cristales deberán hacerse cre-
10 cer de un modo relativamente lento. El nitruro de boro cúbico
de cristal simple, útil en la práctica para el invento, deberá
hacerse crecer lentamente desde una mezcla de nitruro de boro
exagonal, una material iniciador homogeneamente mezclado y un
catalizador para el crecimiento de borazón preferentemente a una
15 presión desde alrededor de 40 a 55 kilobares y a una temperatu-
ra desde alrededor de 1.500 a 1.900°C. Naturalmente, se recono-
cerá que la elección de una presión y una temperatura es depen-
diente del catalizador e iniciador específicos usados, del ni-
vel requerido de iniciación, de la forma deseada del cristal y
20 del grado, en que se requieren propiedades reproducibles para
los dispositivos de termistor. Generalmente, la introducción de
un iniciador dentro del borazón durante el crecimiento del mis-
mo se muestra en la patente de EE.UU. No. 3.078.232 de Wentorf,
que se concedió el 19 de Febrero de 1963. Lo expuesto en esta
25 patente se incorpora aquí como referencia.

Los iniciadores que pueden ser utili-
zados para preparar los cristales de nitruro de boro cúbico se-
mi-conductores según el invento, por ejemplo, pueden ser berilio,



339468

- 7 -

1 azufre, selenio, boro, silicio o germanio. La cantidad de ini-
ciador variará ordinariamente desde alrededor de 0,001% hasta
alrededor de 1,0% de peso del nitruro de boro cúbico. Estos lí-
5 mites variarán dentro de este alcance para un iniciador especí-
fico y también dependerán de las características electrónicas
deseadas. La fuente del material iniciador es preferentemente un
iniciador de alta pureza en su forma elemental.

10 Con el fin de obtener características
de termistores satisfactorias, el iniciador tiene que estar ho-
mogeneamente disperso a través del cristal. Para obtener tal
nivel uniforme de iniciador, es esencial que el iniciador se dis-
perse homogéneamente a través del sistema de crecimiento. Si es-
ta dispersión homogénea a través del sistema de crecimiento no
15 se alcanzase, el nivel de iniciador en los cristales producidos
en el proceso de crecimiento diferirá de cristal en cristal y
dentro de cada cristal, y como resultado, no se obtendrán carac-
terísticas consistentes de resistividad de temperatura. Por las
razones precedentes se prefiere que el iniciador se introduzca
20 durante el crecimiento del cristal, en contraste, por ejemplo,
con la introducción de un iniciador por difusión dentro de la
masa del cristal.

25 Después de preparar cristales simples
semi-conductores, los cristales, así como los restantes compo-
nentes del conjunto de termistor, se limpian, se unen los con-
ductores a las dos caras de los cristales para producir contac-
tos óhmicos, y los cristales sin conductores se encapsulan en
una envuelta refractaria en una atmósfera no oxidante. El mate-
30 rial refractario deberá tener una temperatura de trabajo mecá-

18 APR 1954



339468

- 8 -

1

nico por encima de la temperatura máxima de funcionamiento propuesta del termistor, preferentemente por encima de 800°C. La temperatura de trabajo mecánico en el caso de vidrio está representada por su punto de carga.

5

10

Se ha encontrado preferible encapsular el cristal y la porción inmediatamente adyacente de los conductores en una envuelta refractaria, tal como vidrio, para evitar oxidación, que pudiera ocurrir en el material de trabazón para el cristal y en la zona de soldadura entre el cabezal y el conductor, si se usa un cabezal. La envuelta también sirve para conferir estabilidad mecánica.

15

20

Más específicamente, el procedimiento del montaje del termistor se realiza como sigue. Todos los componentes del conjunto del termistor primeramente se limpian químicamente con cuidado para eliminar catalizador u otra impureza de la superficie del cristal. Tal limpieza es necesaria, tanto con el fin de obtener una unión mecánica satisfactoria con el cristal en el dispositivo de termistor, como también para obtener las necesarias características eléctricas estables y reproducibles en el termistor. Esto puede conseguirse por una limpieza inicial del cristal con un ácido fuerte, volviendo a limpiar el cristal y limpiando los restantes componentes del termistor con disolventes adecuados para eliminar la grasa.

25

Después de limpiar, el conductor puede sujetarse directamente a la superficie del cristal por medio de un material de trabazón, que puede depositarse primero sobre el cabezal por evaporación, en la forma de una pasta, o colocan-

30



339468

1 do un disco de aleación preformado sobre el cabezal e inflamán-
do en una atmósfera no oxidante. Las aleaciones preferidas pa-
ra unir y poner en contacto el cristal son paladio o paladio-
níquel. Los materiales adecuados, de los que se hacen los con-
5 ductores eléctricos mismos, son tungsteno, molibdeno o Kovar,
una marca para una aleación de hierro-cobalto-níquel.

Los componentes del termistor, inclu-
yendo el cristal semi-conductor, los cabezales conteniendo el
material de trabazón depositado, y los conductores y un tubo de
10 cristal para encapsulación, se colocan después en una estación
fundidora para la reunión. El vidrio utilizado para la encapsu-
lación tiene que ser un vidrio de alta temperatura tal como el
vidrio 1723 de aluminio-silicato de Corning o equivalente. La es-
tación de fusión deberá purgarse, de modo que los componentes
15 del termistor sean cerrados en una atmósfera no oxidante. Esta
atmósfera tiene que ser un gas inerte tal como argon, helio o
nitrógeno, una atmósfera al vacío o una atmósfera reductora tal
como hidrógeno o gas formador. Los gases deberán estar preferen-
temente libres de oxígeno y de humedad para conseguir un punto
20 de rocío preferentemente de menos de -73°C . Una presión desde
5-3.500 p.s.i.g. se aplica después a los extremos de los conduc-
tores mientras los lados de los conductores son soportados si
es necesario, dependiendo la presión específica del material de
trabazón usado. Los componentes se calientan después a la tempe-
25 ratura requerida para cerrar el termistor y unir los componentes
en un dispositivo compuesto.

Finalmente, el conjunto compuesto pue-
de ser encapsulado adicionalmente en un material refractario de



339468

1
5
10
15
20
25
30

alta temperatura para proteger los extremos de los cabezales de oxidación excesiva durante el funcionamiento del termistor a temperaturas elevadas. Un material adecuado para encapsular el conjunto entero es el vendido bajo la marca Pyroceram. Sin embargo, puede utilizarse cualquier vidrio capaz de resistir el alcance de temperatura de funcionamiento de los termistores.

Los siguientes ejemplos ilustran la puesta en práctica del invento. Un aparato del tipo de correa según el descrito en la ante mencionada patente de EE.UU.

3.148.161 se utilizó para el crecimiento del cristal en el ejemplo 1.

Ejemplo 1

El recipiente de reacción 10 de la figura 3 se utilizó para preparar el nitruro de boro cúbico. El material de partida exagonal 11 de nitruro de boro cúbico, mezclado homogéneamente con un material catalizador y el iniciador de berilio se empaquetó en un tubo de titanio 12. Alrededor del tubo de titanio 12 y de su contenido se colocó un tubo 13 de carbono ajustado apretadamente, que a su vez se colocó en un tubo 14 de pirofilita. Se colocaron capuchones terminales 15 en forma de discos circulares hechos de titanio, a través de cada extremo del conjunto y actuaron como conductores de la corriente calentadora hacia el conjunto del tubo de titanio-grafito. El nitruro de boro exagonal había sido previamente mezclado con nitruro de litio (Li_3N) como catalizador y alrededor de 0,1% de peso de berilio elemental de alta pureza. Esta mezcla de nitruro de boro exagonal, catalizador e iniciador se prensó previamente a alrededor de 3.000 a 6.000 libras por pulgada cuadra-



339468

1 - se reunieron en una armadura apropiada y se colocaron dentro
de la zona caliente de un elemento calentador, que fué rodeado
por una pantalla de gas hermética al vacío, que permitió la
unión del cristal y el cierre simultáneo del vidrio con los con-
5 ductores lo que debía hacerse en una atmósfera reductora de gas
formador, teniendo un punto de rocío de menos de -73°C para evi-
tar la oxidación de los conductores y del material de trabazón
para fomentar el contacto libre de óxido del cristal, así como
para procurar un ambiente no oxidante en la cavidad del cristal.
10 Una presión de 2000 p.s.i.g. se aplicó durante la unión simul-
tánea y operación de cierre para conseguir un contacto completo
y óhmico entre el cristal y el cabezal.

Es importante que el gas de cierre es-
té libre de cualquier oxígeno puesto que cualquier caracterís-
15 tica de oxidación del cristal tendría graves influencias sobre
la conducta electrónica del elemento a las máximas temperaturas
de funcionamiento, a las que se propone usar los dispositivos
según el invento. La temperatura de cierre de los componentes
en el presente ejemplo fué de alrededor de 1150°C . pero esta
20 temperatura variará dependiendo de la aleación y del material
de encapsular usado. Todo el ciclo de calentamiento y refrige-
ración, incluyendo el tiempo para el apropiado temple del vidrio
encapsulador, típicamente no dura más de 60 segundos.

El dispositivo se extrajo después de
25 la armadura de cierre y se aplicó una pequeña cantidad de pasta
cerámica Pyroceraam No. 45 alrededor y ligeramente mas allá de
la zona encapsulada y se secó. Esto fue seguido por un ciclo
de cura a 750°C durante 5-15 minutos. La aplicación de un segun-

18 ABR



339468

- 13 -

1 do revestimiento refractario se hizo solamente a los fines de
proteger de oxidación la zona, en que se habían unido los con-
ductores al cabezal, y por ello se aplicó en esta configuración
5 específica. Los conductores de Kovar se limpiaron después de su
revestimiento de óxido y se cubrieron de cromo. Esto se encon-
tró muy eficaz para proteger los conductores de Kovar a las tem-
peraturas de funcionamiento del dispositivo durante extensos
periodos de tiempo.

10 También se han utilizado con éxito conduc-
tores hechos de metales preciosos, tales como platino o paladio,
así como metales de base revestidos con un metal precioso, tal
como molibdeno revestido de paladio. En estos casos no se nece-
sita ningún revestimiento protector de cromo.

15 Los dispositivos de termistor del presen-
te invento deberán aumentar varias veces la utilidad de los ter-
mistores en general. Este es un resultado no sólo del amplio al-
cance de temperatura de funcionamiento de los presentes termis-
tores, sino también a causa de su mayor estabilidad termal al
20 medio circundante y porque poseen características relativamente
lineales de resistividad frente a temperatura.

Además, los termistores poseen la venta-
ja adicional de una ausencia virtual de cualesquiera efectos sig-
nificativos de polaridad o características rectificadoras. Ade-
más, los termistores poseen conductibilidad termal muy alta,
25 dando por resultado excelente posibilidad de respuesta del dis-
positivo. Están hechos de una de las sustancias más duras cono-
cidas aumentando así su capacidad de resistir a extremos de pre-
sión. Poseen resistencia extremadamente alta al ataque químico

30



339468

- 14 -

1 y a la abrasión. Poséen una temperatura Debye muy alta implican-
do movimiento termal de baja frecuencia y como tales están me-
nos sujetos a efectos de interferencia termal intrínseca.

5 Los dispositivos de termistor conteniendo
diamante de cristal simple como material de resistencia son
el objeto de una solicitud de patente en EE.UU. No. de serie
543.649 presentada en la misma fecha que la presente y cedida
a los mismos cesionarios del presente invento.

N O T A

=====

10

La presente patente de invención, com-
prende las siguientes reivindicaciones:

15 1.- Procedimiento para la producción de
un termistor, a base de hacer crecer un cristal simple de ni-
truro de boro cúbico, útil como el material de resistencia en
un dispositivo de termistor de coeficiente de temperatura nega-
tivo de resistividad, caracterizado por hacer crecer lentamen-
te dicho cristal de nitruro de boro cúbico a partir de un ni-
truro de boro exagonal a una presión desde 40 a 55 kilobares y
20 a una temperatura desde 1.500 a 1.900°C en presencia de un ma-
terial de iniciación, mezclado homoganeamente con un cataliza-
dor para el crecimiento de borazón y recuperando del mismo el
borazón semi-conductor.

25 2.- Procedimiento para la producción de
un termistor, según la reivindicación anterior, caracterizado
por comprender las operaciones de hacer crecer un cristal sim-
ple de nitruro de boro cúbico, semi-conductor, de limpiar dicho
cristal para eliminar sustancialmente todas las impurezas de

30

18 ABR 1967

339468

- 15 -

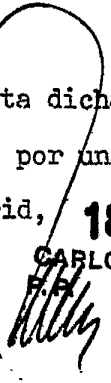
1 la superficie del mismo, sujetando dos conductores electricamen-
te conductivos a dicho cristal, para procurar contacto óhmico
con dicho cristal, y encapsulando, en presencia de una atmósfe-
5 ra no oxidante, dicho cristal y la porción adyacente de dichos
conductores, con una envuelta refractaria.

3.- Procedimiento según la reivindicación
2, caracterizado porque dichos conductores conductivos están
unidos a caras opuestas de dicho cristal, mientras dichos con-
ductores son forzados contra dichas superficies aplicado una
10 presión de 5 a 3.500 p.s.i.g. a través de dichos conductores,
procurando la unión entre dicho cristal y los citados conducto-
res el contacto óhmico con dicho cristal.

4.- Procedimiento para la producción de
un termistor.

15 Según se describe y reivindica en esta
memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma
se acompañan.

Consta dicha memoria de quince hojas fo-
liadas y escritas a máquina por una sóla de sus caras.

20 Madrid, **18 ABR. 1967**
CARLOS ROEB


25

30

339468

10

7

FIG. 1

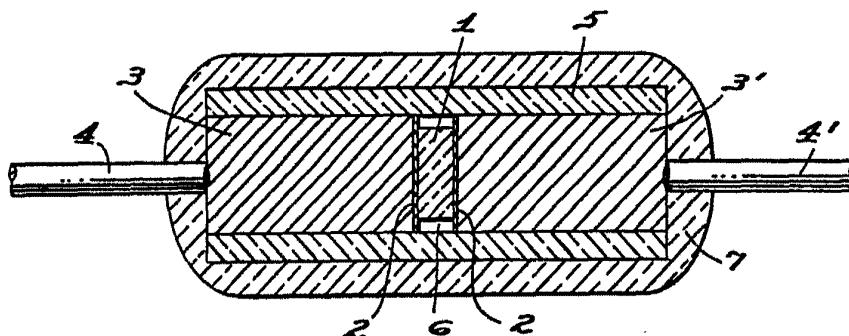
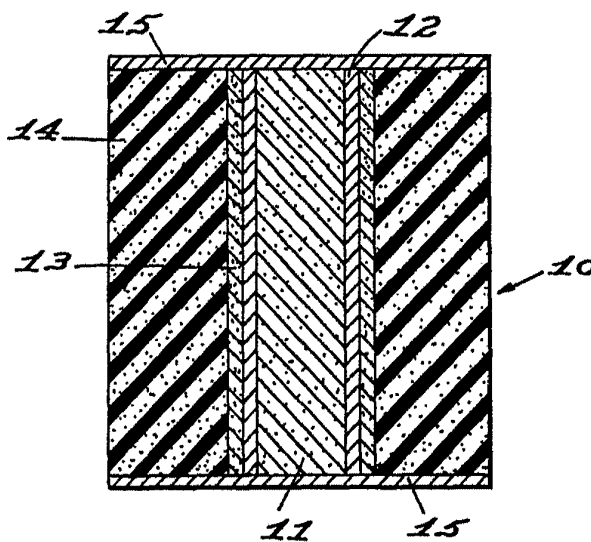


FIG. 3



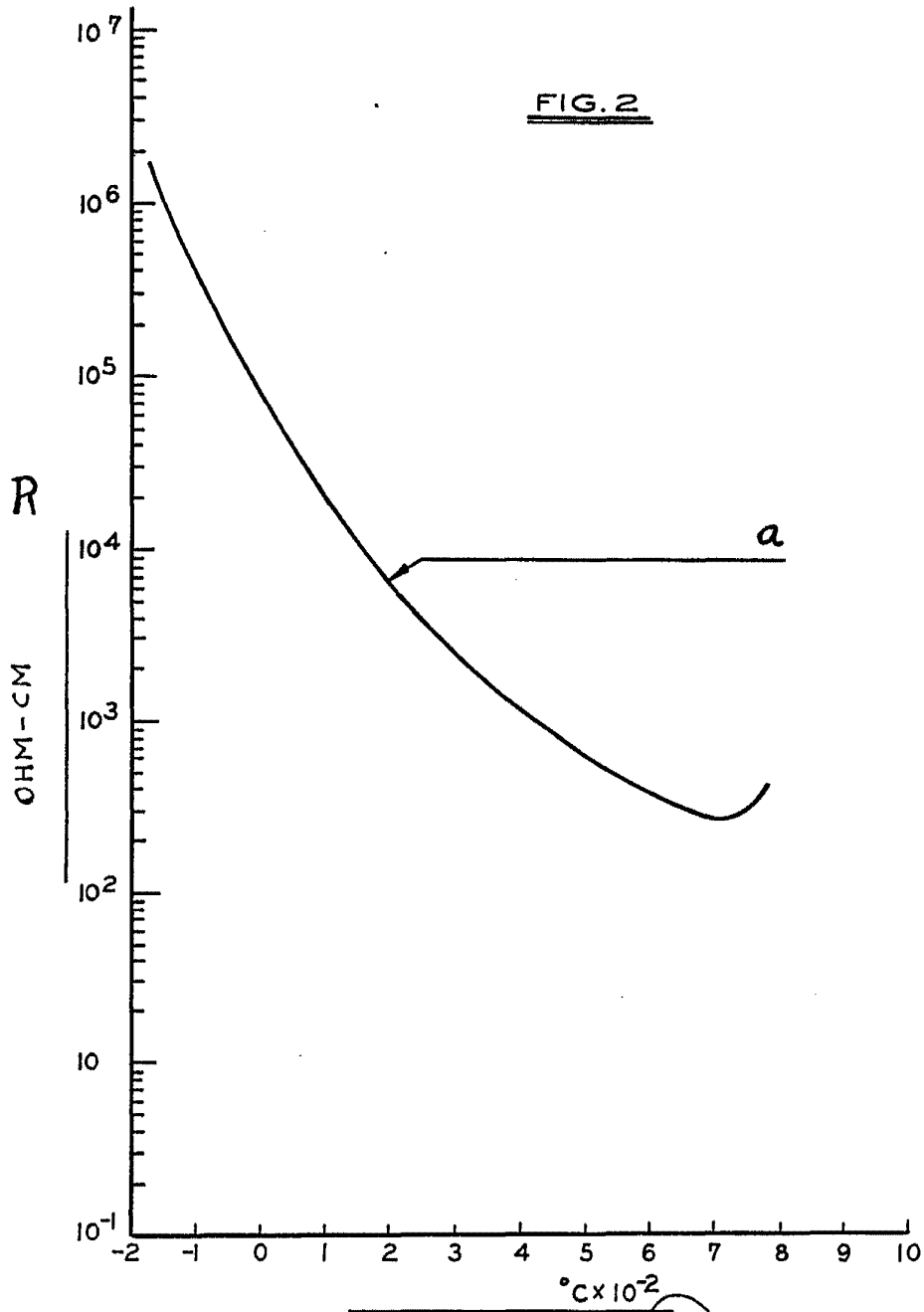
ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P.R.

22982

339468

18



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROED
P. E.

22982