

360606

P-40.141

PH N2880

Memoria descriptiva

11 3 Ene. 1948



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ Holandesa

con domicilio en Emmasingel, 29, Eindhoven, Holanda.

por: "UN METODO DE FABRICAR CRISTALES DE CARBURO DE SILICIO"
(Clase Internacional CO3c)



La invención se refiere a la fabricación de cristales de carburo de silicio por condensación y/o recristalización sobre la pared de un espacio limitado por carburo de silicio.

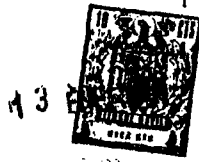
5 Es sabido que de esta manera pueden obtenerse cristales bien definidos, de forma de placas, a temperaturas de entre aproximadamente 2000 y 2600°C, o sea aproximadamente 2500°C (Memoria descriptiva de las Patentes Francesas Nos. 1.138.273 y 1.225.566). Cuando hay presente también en el espacio de cristalización, pueden formarse también de esta manera cristales de carburo de silicio del tipo de cristales filamentosos.

10 En la bibliografía anterior ya se indica que las propiedades de conductividad de los cristales formados puede ser influida suministrando materiales adicionales, por ejemplo nitrógeno, boro y aluminio, a la atmósfera de cristalización.

En los métodos conocidos, las cavidades de cristalización eran producidas de varias maneras.

20 Como se explica en la Memoria descriptiva de la Patente Francesa 1.138.273, el espacio que rodea a un núcleo dispuesto en un crisol de grafito se rellena con terrones de carburo de silicio. Después de taponarlo o taparlo simplemente se comprueba que los terrones se empotran unos en otros, con sus aristas de tal manera que el núcleo central puede ser separado sin ningún problema.

25 Este método sólo puede llevarse a cabo con terrones angulares comparativamente grande. Como resultado, la estructura de la pared de cristalización formada se hace no homogénea, y su superficie se hace muy irregular



Como consecuencia, se hacen muy heterogéneas las condiciones de temperatura para los cristales que se desarrollan sobre esta superficie, lo que obstaculiza la producción de un lote de cristales uniformes.

5 Como una posibilidad más, la Memoria descriptiva de la Patente Francesa nº 1.138.273, antes citada, propone revestir el interior de un crisol de grafito con un revestimiento interior de carburo de silicio en forma de polvo y un aglomerante, por ejemplo vidrio soluble. No obstante, el inconveniente del ejemplo de aglomerantes es -
10 que constituyen una fuente de impurezas para el carburo de silicio. Además, generalmente ha de llevarse a cabo la -
destrucción de los aglomerantes lenta y cuidadosamente.

 Según la Memoria descriptiva de la Patente Francesa Nº 1.225.566, un núcleo central se dispone similarmente en un crisol de grafito, y el espacio intermedio se llena de carburo de silicio. En este ejemplo, el núcleo consta de un cilindro de grafito de pared muy delgada, que no es separado. Una dificultad en la práctica es la obtención
15 de cilindros de grafito con el bajo espesor de pared requerido, de entre 0,05 y 0,3 mm. Se ha comprobado, además
20 que sobre esta pared sólo se desarrollan unos pocos cristales.

 En "Informes de Investigación de Philips" (Philips Research Reports), Vol. 18, nº 3, P..258, se indica
25 además que puede obtenerse un cilindro hueco, adecuado como espacio de cristalización, sinterizando carburo de silicio de grano fino en un molde de grafito a aproximadamente
2300°C, y separando después el molde. Aunque de esta manera se obtiene una cavidad que tiene una superficie unifor-
30 ra se obtiene una cavidad que tiene una superficie unifor-



me de pared, y es grande el rendimiento de cristales similares por cristalización sobre dicha pared, un inconveniente es que el espacio de cristalización ha de ser fabricado siempre en una operación separada.

5 Finalmente, un inconveniente de los métodos conocidos es que, en la práctica, hay un límite en lo que respecta a la forma y dimensiones de las cavidades de cristalización. Esto es un inconveniente, en particular si la cristalización ha de efectuarse a escala de un procedimiento técnico Acheson (véase, por ejemplo, Philips Research Reports, vol. 18, nº 3, pp. 171 y sig.).

10 Según la invención, no aparecen los inconvenientes citados si, para formar las cavidades, se utiliza como núcleo un material que, al ser calentado, desaparece por completo ya antes de alcanzar la temperatura a la que se desarrollan los cristales y en presencia de la atmósfera gaseosa que ha de ser empleada en el procedimiento de recristalización, pero que, hasta que se obtiene la cohesión en el carburo de silicio, actúa aún de tal manera que las cavidades no se desploman. Además, y en particular en los casos en los que no se desea que haya límite en las dimensiones de las cavidades, es importante que el material del núcleo pueda ser tratado en un estado moldeable, por ejemplo en forma de un polvo, de gránulos, de una masa plástica.

25 Se ha encontrado además que el dióxido de silicio, que, según los requerimientos que se imponen a la pureza de los cristales, puede emplearse en forma de arena o arcilla o dióxido de silicio puro, es un material de núcleo particularmente adecuado para el anterior propósito.

30 En relación con esto, ha de indicarse que, en



esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, la expresión "dióxido de silicio" ha de entenderse en el sentido de incluir las mezclas y compuestos que tienen un alto contenido de dióxido de silicio, por ejemplo, vidrio y arcilla, siempre que se cumplan los anteriores requerimientos del material del núcleo.

Este material de núcleo se volatiliza por calentamiento, y el carburo de silicio adquiere cohesión antes de alcanzar la temperatura a que tiene lugar la fabricación de los cristales. Se ha comprobado que los vapores del material de núcleo tienen una influencia favorable en la cohesión de la masa de carburo de silicio.

La invención se refiere a un método para fabricar cristales de carburo de silicio por condensación y/o recristalización en un espacio de cristalización circundado por carburo de silicio, caracterizado por disponer un núcleo de dióxido de silicio en carburo de silicio granular o en una mezcla de sustancias que por calentamiento forman carburo de silicio, siendo después calentado el conjunto a temperaturas a las que se volatiliza el núcleo de dióxido de silicio y el carburo de silicio adquiere cohesión, después de lo cual los cristales son producidos en la cavidad formada. Las temperaturas adecuadas para formar estos cristales pueden ser desde 2000°C a 2600°C, pudiendo utilizarse al mismo tiempo una atmósfera gaseosa protectora.

Generalmente se forman cristales de carburo de silicio en forma de placa. No obstante, si la cristalización es efectuada en presencia de un elemento del grupo IIIB del Sistema Periódico de los elementos, y particularmente en presencia de lantano, en las cavidades de crista-



lización se obtienen cristales filamentosos, denominados en tecnología triquitas. Los elementos del grupo IIIB comprenden, escandio, itrio, y los metales de las tierras raras que incluyen lantano, y actinio.

5 Para obtener las cavidades de grandes dimensiones que han de ser formadas, por ejemplo, al llevar a cabo la cristalización en un ciclo de Acheson, pueden formarse núcleos localmente depositando arena durante la construcción convencional a partir de una mezcla de arena y carbón, o productos que dan carbón al ser calentados. 10 Puede emplearse un material de soporte que determina la forma del núcleo, por ejemplo, paredes divisorias que pueden ser retiradas durante la construcción, o paredes divisorias combustibles, que constan, por ejemplo, de papel, 15 madera o plásticos, que o son convertidas en carburo de silicio o desaparecen por combustión.

 Al calentar por medio del elemento de calefacción eléctrica dispuesto en posición central, que consta de carbón, se forma carburo de silicio que se cohesiona, al mismo tiempo que se volatilizan los núcleos de arena, de modo que se forman cavidades de cristalización, sobre cuya pared se desarrollan cristales cuando alcanzan temperaturas de, por ejemplo, aproximadamente 2500°C. 20

 Si sólo se pretende el crecimiento de cristales grandes y cristales filamentosos, se ha comprobado que es ventajoso formar las cavidades en una masa de carburo de silicio previamente preparada, porque en la misma no tienen lugar grandes variaciones de volumen ni desplazamientos de material al ser calentada, como en el conocido ciclo de Acheson. 25 30



En los procedimientos en los que es deseable una mayor pureza, y que generalmente son llevados a cabo en menor escala, el material de partida es preferiblemente carburo de silicio puro o materiales crudos que son convertidos en carburo de silicio al ser calentados, y los núcleos están formados de dióxido de silicio puro.

Si el procedimiento es efectuado a escala considerablemente menor, puede emplearse, como núcleo de dióxido de silicio para formar una cavidad, dióxido de silicio en forma de un tubo de pared delgada, de modo que puede omitirse en la construcción el empleo de un material provisional de soporte para el núcleo.

Resumiendo, la invención, en sus varias realizaciones, tiene la ventaja de que pueden crearse siempre cavidades de cristalización con un material barato de núcleo y de una manera simple, sin sustancialmente ninguna limitación con respecto a dimensiones y forma, y sin un procedimiento independiente.

Para que la invención pueda ser puesta en práctica fácilmente, a continuación se expondrá algunos ejemplos con más detalle, haciéndose referencia al dibujo anexo.

EJEMPLO I

Como se muestra en la vista esquemática en sección transversal de la figura 1, es construído un horno de Acheson disponiendo en un espacio de $3 \times 3 \times 10 \text{ m}^3$ una mezcla de 40% de coque, 50% de arena, 7% de serrín y 3% de sal común entre las paredes de chapa de hierro ondulada y disponiendo en posición central en el mismo un elemento de calefacción eléctrica, hecho de carbón, de forma cilíndrica y de un diámetro de 60 cm:



13 E

Simultáneamente a la provisión de la mezcla, se forman, concéntricamente con el núcleo 3 de carbón, y por medio de moldes 4 de papel, seis núcleos 5 de arena de forma tórica, de diámetro interior de 65 cm, diámetro exterior 75 cm, y que tienen sección rectangular de una anchura de 100 cm., a distancias entre ellos de 40cm.

Se efectúa el calentamiento por medio del elemento calefactor 3. A una temperatura de aproximadamente 1500°C comienza en la mezcla 2 la reacción: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{Si} + 2\text{CO}$.

A temperaturas crecientes hasta 1900°C se forman en la mezcla, alrededor del elemento calefactor 3, y en pocas horas, zonas coaxiales de carburo de silicio, de diámetro exterior de aproximadamente 2 m. En tanto en cuanto la mezcla no es convertida en carburo de silicio durante el ciclo de calentamiento, ésta sirve como aislamiento térmico y puede utilizarse de nuevo en un ciclo siguiente.

La presencia del serrín en la mezcla de partida produce una masa porosa de carburo de silicio, de tal modo que el monóxido de carbono formado durante la reacción, que sirve como gas protector, puede circular a través de la masa, y, si es necesario, puede escapar sin que la presión del gas aumente hasta valores excesivos. Se ha añadido a la mezcla algo de sal común para estimular la reacción, y para convertir las impurezas en cloruros volátiles.

Durante el calentamiento, los moldes 4 de papel se queman o se carbonizan. La arena 5 de los núcleos se volatiliza de una forma ya notable desde 1500°C, de modo que el carburo de silicio circundante adquiere cohesión en una de las primeras fases del ciclo, y se evita el desplome



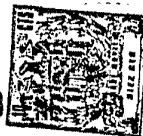
de la cavidad que se forma por volatilización completa del núcleo de arena.

5 Durante el posterior calentamiento del carburo de silicio hasta que se alcanzan temperaturas de aproximadamente 2500°C en la zona de las cavidades que han de formarse, el núcleo 5 de arena se volatiliza totalmente, y se depositan uniformemente cristales de carburo de silicio de forma de placa sobre la pared de las cavidades situadas frente al núcleo 3 de carbón. La producción por cavidad es, en promedio, de cuatro cristales por cm. cuadrado. El espesor de los cristales es de hasta de algunos mm., y su superficie desde 1/2 a 1 cm².

EJEMPLO II

15 Como se muestra en la sección transversal esquemática de la figura 2, un espacio de 3 x 3 x 10 m³ limitado por paredes 11 de chapa ondulada, es llenado con carburo de silicio 12 puro, de color verde claro, obtenido en un ciclo de Acheson a partir de materias primas puras. En dicho espacio se forma un elemento 13 calefactor de carbono puro, de forma cilíndrica, 60 cm. de diámetro.

20 Por medio de bolsas 14 de plástico, llenas de dióxido de silicio puro, se forman espacios longitudinales de 50 cm. de anchura en el carburo de silicio, a lo largo de una longitud de 8 m., en dirección paralela al elemento 13. Cuando se ha colocado una primera capa de bolsas 14, se disponen pequeñas bolsas 15 cargadas con 25 g. de óxido de lantano, a distancias entre sí de 1 m. La última capa de bolsas es cubierta con planchas de carbón 16.



Se efectúa el calentamiento por medio del elemento 13, formándose una atmósfera protectora de monóxido de carbono por la combustión parcial del carbón. Una vez que las bolsas de plástico se han quemado, tiene lugar la volatilización del dióxido de silicio, en forma de sub-óxidos, que estimulan la cohesión del carburo de silicio 12, en el intervalo de temperatura de 1500°C a 2500°C, de modo que se forman cavidades longitudinales antes de alcanzar temperaturas superiores a 2500°C, a las que se efectúa la cristalización. En estos pasillos se despositan bajo la influencia del óxido de lantano presente, cristales de carburo de silicio incoloros, similares a cristales filamentosos.

Después de 4 horas de cristalización, la producción es de aproximadamente 1/2 kg. por m² sobre la pared más caliente de la cavidad, a lo largo de una banda de superficie de pared de aproximadamente 1 m. de ancho. Los cristales filamentosos resultantes son de forma de cinta, y tienen una anchura de algunas décimas de mm. y un espesor de hasta 0,1 mm. La mayoría de los cristales tienen una longitud de pocos cm.

Después de separar los cristales de la pared y suministrar de nuevo óxido de lantano, el procedimiento de cristalización puede ser repetido algunas veces en el mismo aparato.

EJEMPLO III

Como muestra la vista esquemática en sección transversal de la Figura 3, un tubo de vidrio de borato 22, de diámetro exterior 45 mm. y longitud 100mm., es colocado en un crisol 21 de grafito, de altura de 100 mm. y diáme-



interior de 70 mm. Entre el crisol y el tubo se dispuso carburo de silicio granular 23, obtenido en un procedimiento Acheson.

5 El conjunto se calienta a 2550°C, en una atmósfera de argón, en dos horas, desapareciendo el tubo de vidrio y formándose una cavidad cilíndrica en el carburo de silicio. Después de un calentamiento durante 4 horas a la temperatura anterior, la pared de la cavidad está completamente cubierta de cristales de forma de placas de carburo
10 de silicio mezclado o impurificado con boro, de dimensiones 5 x 8 x 0,5 mm³. La producción es de algunos cientos de cristales.

EJEMPLO IV

15 De la forma descrita en el Ejemplo 3, se forma una cavidad en un crisol de pirografito, por medio de un tubo de cuarzo de paredes delgadas en una masa de carburo de silicio puro en forma de cristales aciculares amarillos preparados por pirólisis de metil clorosilano. Después de seguir el ciclo de temperaturas indicado en el ejemplo anterior en una atmósfera de helio puro, se obtienen cristales
20 de carburo de silicio en forma de placas, de muy alta pureza. La pared de la cavidad está completamente cubierta de cristales. La producción es de varios cientos de cristales.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 25 de Noviembre de 1967, bajo el nº 67-16070 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

10

1.-Un método de fabricar cristales de carburo de silicio por condensación y/o recristalización en un espacio de cristalización limitado por carburo de silicio, caracterizado por disponer un núcleo de dióxido de silicio en un carburo de silicio granular o en una mezcla de sustancias que, al ser calentada, forma carburo de silicio, y calentar después el conjunto a temperaturas a las que el núcleo de dióxido de silicio se volatiliza y el carburo de silicio adquiere cohesión, después de lo cual son producidos los cristales en la cavidad formada.

15

20

2.-Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque los cristales son producidos en presencia de lantano.

25

3.-Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, en la construcción para un ciclo de Acheson, en una mezcla de arena con carbón o con productos que dan carbón al ser calentados, se forman nú-



cleos localmente depositando arena.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque es formado un núcleo de dióxido de silicio puro.

5 5.-Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque es formado, por medio de un tubo, un núcleo de dióxido de silicio.

6.-Un método de fabricar cristales de carburo de silicio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid,

13 ENE. 1969

P.A.

Alberto de Cizkew
Por Poder

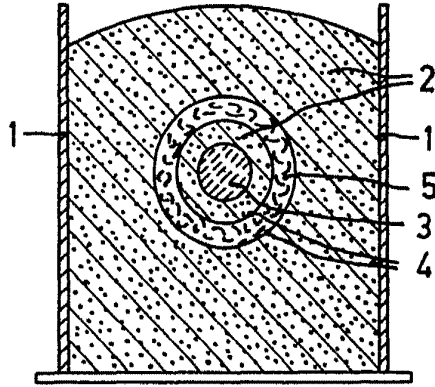


FIG. 1

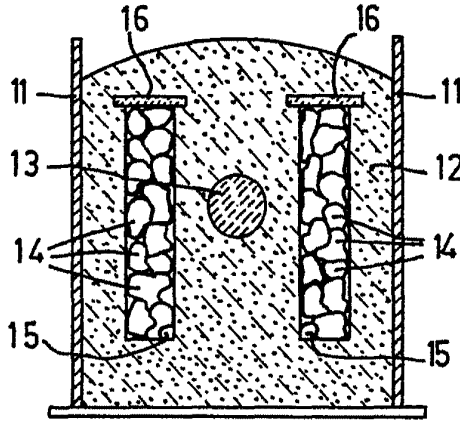


FIG. 2

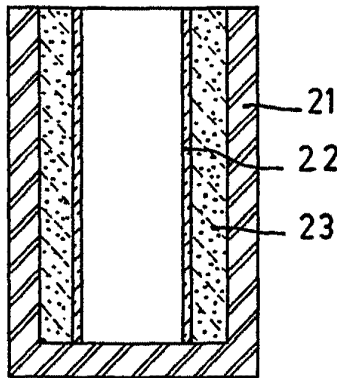


FIG. 3

Handwritten signature or mark.