

405889

16 AGO



Int. Cl.: <u>C 01 B</u>

PÁTEnte DE INVENCIÓN

que por veinte años para España se solicita a favor de la Firma -
LONZA, S.A., entidad suiza, residente en GAMPÉL/VALLESE (SUIZA), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE CUERPOS FILIFORMES (WHISKERS)"

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos filiformes llamados "whiskers", mediante el crecimiento de los mismos, a partir de una fase gaseosa que contiene los componentes de whiskers, a temperatura elevada sobre un substrato.-

5 Es conocido que cristales de carbidein, de silicio filiformes, los llamados whiskers, pueden ser fabricados por descomposición térmica de clorosilanos de alquilo, de arena de sílice y carbón o de sílice y carbón. En "Physical Review" 143, 5#6 (1966) fué descrita la reducción de un clorosilano de metilo con hidrógeno a -
10 1350° hasta 1430°C, en cuyo proceso fueron depositados cristales de carburo de silicio hexagonal sobre un substrato de grafito. Mediante aplicación local de sustancias que fundamentan la cristalización como metales, por ejemplo, Cr, Al, Fe, Co, Cu, Si, sobre el substrato podía aumentarse el volumen de producción. Sin embargo no debe +
15 tratarse aquí de un crecimiento de cristales de carburo de silicio mediante el llamado mecanismo (VLS) "Vapor-Liquid-Solid".-

Otros autores en cambio ("Trans. Met. Soc. A.I.M.E." 233, -

**POOR
QUALITY**

405889



- 2 -

1055 (1.955) sostiene el criterio de que el crecimiento -
de los whiskers puede efectuarse mediante un mecanismo VLS. Como di-
solvente para la sustancia a cristalizar sirve aquí una gota fundi-
da de un metal que adsorbe la sustancia de la fase gaseosa y deposi-
ta después de la saturación dicha sustancia sobre el cristal del --
substrato situado debajo. Como metal se empleaba silicio y según las
publicaciones holandesas 66,17.544 y 67,03609 hierro, que fué apli-
cado al substrato por untado o pulverización. Dicha forma operato--
ria tiene sin embargo el inconveniente de que el metal a aplicar no
debe exceder cierto tamaño de partícula. En ello se forman whiskers
con diámetro que varia y que va reduciéndose, conforme vaya progre-
sando su crecimiento. Además es extraordinariamente difícil mante--
ner constante la concentración del hierro metálico a aplicar a la -
superficie del substrato tanto localmente como de carga en carga.-

Además es conocido por la patente francesa nº 1.563.415,
emplear substratos que contienen hierro en forma elemental o hierro
como oxido férrico. Tal substrato es por ejemplo mullita (un silica
to de aluminio), que contiene como impureza el oxido férrico. Dicho
procedimiento tiene inherente el inconveniente de que los substra--
tos resultan después de un tiempo relativamente corto, inactivos pa-
ra el crecimiento de los whiskers, debido al empobrecimiento en hie-
rro.-

Cuando la fase gaseosa contiene aún cloro como se prevé -
como conviene según la patente francesa, entonces reacciona este con
el hierro, formándose cloruro de hierro, resultando los substratos
más rápidamente aún inactivos.-

Además se ha propuesto hacer crecer sobre un substrato --
whiskers a elevada temperatura de una fase gaseosa que contiene los
componentes de los whiskers, empleándose en este proceso un substra-
to al que se ha aplicado una capa, constituida por al menos una sus-
tancia que fomenta el crecimiento de los cristales, por ejemplo, me

405389

- 3 -



50 tal, o combinaciones metálicas, carbono, convenientemente, carbón activo y barniz.-

Objeto de la presente invención es evitar los inconvenientes de los conocidos procedimientos.-

55 Según invención se consigue esto de tal manera que se emplea un substrato al que se ha aplicado una capa de grafito natural que es lo más libre posible de ganga y con un contenido de carbono de 80 - 98% y un tamaño de grano, por término, de 5 - 200 μ con ayuda de un aglutinante. El grueso de la capa de grafito depositado sobre el substrato es convenientemente de 0,10 mm - 1,0 mm.-

60 Por el mencionado grafito se ha de entender un grafito natural microcristalino, que sea en lo posible libre de adiciones de roca y que fué liberado ampliamente, por ejemplo por flotación, de la ganga, pudiendo tener aproximadamente la siguiente composición:

65	Carbono	80 - 98%	TiO ₂	1,00% max.
	Ácido silícico	7% max.	CaO, MgO	1,00% max.
	Arcilla	5% max.	resto	3,00% max.
	Hierro en total	0,2- 5%		

70 Por ejemplo se empleaba un grafito natural microcristalino que tenía las siguientes especificaciones:

	Carbono	90,2%	TiO	0,2%
	Acido silícico	3,3%	CaO, MgO	1,0%
	Arcilla	2,3%	resto	2,0%
	Hierro en total	1.0%		

75 Como aglutinante o ligante puede emplearse cada tipo de barniz sintético o natural carbonizable. Por ejemplo puede emplearse barniz gliceroftálico, barniz de acetato de polivinilo, barniz de nitrocelulosa, barniz de poliéster, barniz al aceite, barniz zapón alquitran.-

80 La cantidad de barniz a emplear no es crítica y depende de la cuestión en que consistencia debe aplicarse la capa. Convo-

405889

- 4 -



1072

nientemente se mezcla con el grafito tanto barniz para que se produzca una masa bien untable, aún cuando la mezcla deba presentar un contenido de grafito suficiente.-

85 Los substratos son untados con la masa. Al calentarse los mismos carboniza el barniz, quedando el grafito como capa fina sobre el substrato.-

90 Como Substrato entran en consideración carbono, corindon, mullita, cerámica, metales obtenidos a alta temperatura, como molibdeno etc., empleándose preferentemente capas de grafito. Inmediatamente después de iniciarse el secado de la masa las placas y simultáneamente un polvo silicio, en lo posible libre de hierro (Contenido de Si = 99.8% y/o arena de silice, son introducidos en el reactor.-

95 El reactor es evacuado y calentado lentamente hasta una temperatura de 500°C aproximadamente. Ahora es añadida la mezcla de los gases de reacción con un contenido de 70 - 80% vol. de H₂, 5 - 12% vol. de N₂ y, según el contenido de C en la misma, 2 - 15% vol. de hidrocarburo, así como hasta 7% vol. de ácido halógeno, preferentemente HCl o, en lugar del ácido halógeno, un hidrocarburo halógenado, en cantidades - según sea el contenido de halógeno - de 1 - 7% vol, siguiendo calentándose hasta 1400°C aprox. manteniéndose dicha temperatura durante 3 - 9 horas. A continuación se deja enfriarse el reactor,- pudiéndose sacarse las placas de substrato crecidas con whiskers.-

100

105

Otra posible forma de realización consiste en introducir el carbono en forma sólida, convenientemente como carbón activo el que se adapta en especial debido a su gran superficie, simultáneamente con el silicio en lo posible libre de hierro y/o arena de silice libre de hierro y con las placas de substrato, tratadas como - descrito anteriormente, en el reactor. La reacción se desarrolla con forme el procedimiento antes descrito, con variación idónea de la mezcla de los gases reactantes que constan de 72 - 95% vol. de H₂, 5-

110

405889

- 5 -



115 12%vol. de N_2 y hasta 7%vol. de ácido halógeno, preferentemente, HCl.-

Como hidrocarburos se aplicarán metano, etano, y/o propano, preferentemente, metano. Como hidrocarburos halogenados pueden aplicarse tricloroetileno, cloruro de metileno, cloroformo etc.-

120 Convenientemente se emplea tal hidrocarburo halogenado con el cual puede saturarse hasta el grado necesario el hidrógeno pasado por el mismo.-

Ejemplos de aplicación

125 1º.- Una mezcla de grafito y ligante suficiente para cada vez una superficie de substrato de $1 m^2$ fué preparada de la siguiente manera.-

130 Se introducía, removiéndolos, 100 gr de polvo molido y flotado de grafito natural microcristalino de un tamaño de grano de menos de 140μ con un contenido de carbono de 90% en 150 ml de barniz de zapona. A continuación se homogeneizaba la suspensión mediante un mezclador vibrador.-

135 Las placas de grafito eran untadas con la mezcla homogénea de grafito aglutinante, untándose las superficies inferiores de cada una de las placas por completo, así como las zonas marginales de la parte superior y los cantos. Inmediatamente después de iniciarse el secado de la mezcla se esparcía sobre la zona interior de las partes superiores de las placas, que no se habían dotado de la mezcla, un polvo de silicio libre de hierro de una pureza de al menos 99,8% montándose las placas así tratadas inmediatamente en el reactor a una distancia de 9 cm entre sí. Este era cerrado y evacuado, empezándose entonces con el calentamiento. A partir de $450^{\circ}C$ aproximadamente se hacía pasar la mezcla de gases reaccionantes, e

140 constituidos por 73%vol. de hidrógeno, que había sido cargado en un saturador a $-5^{\circ}C$ con tricloroetileno, por 10%vol. de nitrógeno y 12%vol. de metano en una cantidad de $1 Nm^3$ por hora y m^3 de volumen del reactor a través del dicho reactor. Después de en total 3,5

145



horas de calentamiento se alcanzaba la temperatura de reacción de -
1400°C, la que se mantenía aún durante otras 7 horas. Después del -
enfriado se sacaba del reactor las placas densamente pobladas de bo-
nitos Whiskers, siendo desprendida las pieles de whiskers de las --
150 placas. Por m² de superficie de placa se obtenían 100 gr de un pro-
ducto muy bonito.

2ª.- Una mezcla de grafito y aglutinante suficiente para igualmente
una superficie de substrato de grafito de 1 m² era preparada como -
sigue:

155 Se mezclaba, removiéndolos 100 gr de polvo de grafito na-
tural, que había sido separado por flotación ampliamente de la gan-
ga y que tenía un contenido de carbono de 88%, con barniz de polies-
ter, homogenizándolo con el mezclador vibrador. Las placas de grafi-
to eran untadas en su parte superior con la mezcla de grafito y - -
160 aglutinante e inmediatamente después de iniciarse el secado de la -
mezcla se esparcía sobre la parte aún libre de la zona superior de
la placa de una manera uniforme un silicio libre de hierro de una -
pureza de 99,8% ahora se montaba inmediatamente las placas en el -
reactor que era evacuado, mientras que se calentaba hasta 500°C. --
165 Ahora se introducía la mezcla de los gases reaccionantes (73%vol de
H₂, 10%vol. de N₂, 12%vol. de metano, 5%vol. de HCl) siguiendo ca-
lentándose hasta 1400°C, manteniéndose dicha temperatura durante --
otras 7 horas. Después del enfriamiento se podía abrir el reactor y
sacarse las placas de substrato cubiertas de bonitos whiskers. Por
170 cada m² de superficie de substrato se obtenían 100 gr de whiskers de
β-SiC.-

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la -
presente invención se hace constar que en la misma podrán ser varia-
bles los materiales y dimensiones y en general aquellos otros deta-
175 lles accesorios o secundarios que no alteren, cambien, ni modifiquen
la esencialidad propuesta.-

405889

- 7 -



Los términos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

180

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

185 1ª.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos filiformes (Whiskers); mediante crecimiento de los mismos de una fase gaseosa que contiene los componentes de Whiskers, a elevada temperatura sobre un substrato, caract. porque se emplea un substrato al que se aplica con ayuda de un glutinante una capa de grafito natural, ampliamente libre de ganga, de 80 - 98% y un tamaño de grano por término medio de 5 - 200 μ .-

190 2ª.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos filiformes (Whiskers); seg. reiv. 1ª caract. porque el grueso de la capa del grafito sobre el substrato es de 0,1 - 1,0 mm.-

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS FILIFORMES (WHISKERS)".-

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 16 AGO. 1972

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

José Pérez Colmenero

ME