

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 128900



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
.. RETTSVERN**

(51) Int. Cl. B 01 j 17/32

(52) Kl. 12g-17/32

(21) Patentsøknad nr. 725/71

(22) Inngitt 26.2.1971

(23) Løpedag 26.2.1971

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 16.11.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 28.1.1974

(30) Prioritet begjært fra: 14.5.1970 Sveits,
nr. 7191/70

(71)(73) L O N Z A A.G.,
Gampel/Wallis, CH-4002 Basel, Sveits.

(72) Eduard Thalmann, Gubelstrasse 19, Zug og
Hans-Rudolf Staub, Kuppel 135, Eggenwil,
begge: Sveits.

(74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

(54) Fremgangsmåte for fremstilling av
whiskers.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av nålformige silisiumkarbidkrystaller, såkalte whiskers, ved forhøyet temperatur fra en gassfase som inneholder whiskerskomponentene, ved påvoksing av slike på et substrat som er påført et sjikt av et krystallbefordrende stoff som metaller og/eller metallforbindelser eller blandinger derav iblandet et klebemiddel.

Det er kjent at nålformige silisiumkarbid-énkrystaller, såkalte "whiskers", kan fremstilles ved termisk spaltning av alkylklorsilaner av kvartssand og karbon eller av silisium og karbon. I "Physical Review", 143, 526, (1966) Kfr. kl. 12i-31/36

128900

er beskrevet reduksjonen av et metylklorsilan med hydrogen ved 1350 - 1430°C, hvorunder krystaller av heksagonalt silisiumkarbid ble avleiret på et grafittsubstrat. Ved på enkelte steder å påføre krystalliseringsbefordrende stoffer, som metaller, f.eks. Cr, Al, Fe, Co, Cu, Si, på substratet kunne utbyttet forøkes. Herunder skal det imidlertid ikke dreie seg om en krystallvekst av silisiumkarbid ved den såkalte "Vapor-Liquid-Solid" - (VLS) - mekanisme.

Andre forskere hevder derimot den oppfatning ("Trans.Met.Soc.A.I.M.E", 233,1055 [1955]), at whisker-veksten kan finne sted ved en VLS-mekanisme. Som oppløsningsmiddel for stoffet som skal krystallisere, tjener herunder en smeltet dråpe av et metall som opptar stoffet fra gassfasen, og etter metning avleires dette stoff på den under stoffet liggende substratkrystall. Som metall ble anvendt silisium og i henhold til de nederlandske utlegningsskrifter 66/17544 og 67/03609 jern, som var blitt påført substratet ved bestryking eller påstrøing. Denne arbeidsmåte har imidlertid den ulempe at metallet som skal påføres, ikke må overskride en viss partikkelstørrelse. Herunder dannes whiskers med meget liten diameter. For de fleste anvendelsesformål må imidlertid whiskerne oppvise en større diameter. Dessuten er det overordentlig vanskelig å holde det metalliske jern som skal påføres substratoverflaten, konstant såvel lokalt som også fra charge til charge.

Det er videre fra det franske patentskrift 1 563 415 kjent å anvende substrater som inneholder jern i elementær form eller jern som jernoksyd. Et slikt substrat er eksempelvis mullitt (et aluminiumsilikat), som inneholder jernoksyd som forurensning. Denne fremgangsmåte er beheftet med den ulempe at substratene etter relativt kort tid blir inaktive for whiskerveksten som følge av at jerninnholdet avtar.

Inneholder gassfasen dessuten klor, således som det hensiktsmessig er foreslått i henhold til det franske patentskrift, så reagerer dette med jern under dannelse av jernklorid, og substratene blir enda hurtigere inaktive.

Det er foreliggende oppfinnelses oppgave å unngå ulempene ved de kjente fremgangsmåter.

I henhold til oppfinnelsen oppnås dette ved at substratet påføres et sjikt som også inneholder karbonpartikler,

og at det som klebemiddel anvendes lakk.

Stoffer som beforder krystallveksten, er f.eks. jern, nikkel, mangan, krom, jernklorid, jernsulfat, jernkarbonat, jernoksyd, nikkeloksyd og manganoksyd. Fortrinnsvis anvendes jern eller jernforbindelser.

Som karbon anvendes hensiktsmessig aktivt kull.

De to ovennevnte komponenter kan anvendes i et hvilket som helst forhold. Fordelaktig anvendes de imidlertid i vektforholdet 1 : 0,5 til 1 : 2.

Som lakk kan anvendes en hvilken som helst syntetisk lakk eller naturlakk. Eksempelvis er alkydharpikslakk, polyvinylacetatlakk, nitrocelluloselakk, polyesterlakk, oljelakk, zaponlakk eller tjære anvendbar.

Mengden av lakk som skal anvendes er ikke kritisk og retter seg etter hvilken konsistens sjiktet skal påføres i. Hensiktsmessig tilsettes så meget lakk at det oppstår en godt strykbar masse.

Substratene bestrykes med massen. Ved opphetning forkuller lakken og de uorganiske partikler er innleiret i et tynt kullsjikt. Dette bevirker at stoffene som beforder krystallveksten ved innvirkning av halogenet bare langsomt avgis til gassfasen. Herved oppnås at under hele reaksjonen er det alltid i reaksjonsrommet tilstede en tilstrekkelig mengde av stoffene som beforder krystallveksten.

Den mengde av krystallvekst-befordrende stoff, dvs. av uorganisk stoff, som skal påføres substratet, er fordelaktig 0,1 til 10 mg/cm², fortrinnsvis 0,5 til 5 mg/cm² substrat.

Som substrat kommer i betraktning karbon, korund, mullitt, keramikk osv., og fortrinnsvis anvendes grafittplater.

E k s e m p l e r

1. 5 g jernoksyd blandes med 5 g pulverformig aktivt kull og i tilslutning hertil tilsettes 50 g zaponlakk (naturharpikslakk). Dette gir en godt strykbar masse som med en pensel påføres substratplatene av grafitt. Etter fordampning av oppløsningsmidlet får man en tynn film.
2. 2,5 g jernoksyd og 2,5 g manganoksyd blandes med 5 g aktivt kull og dispergeres deretter i en polyesterlakk. Den godt strykbare masse ble påført substrat-

plater av grafitt.

De i henhold til eksempel 1 og 2 fremstilte substrater innsettes i en reaksjonsovn hvorunder den vertikale avstand utgjorde til ca. 5 cm. På substratet ble påført silisiumpulver (renhet større enn 99,8 %) og aktivt kull. Reaktoren ble evakuert, og en reaksjonsgass som bestod av 72 % H_2 , 20 % N_2 og 8 % CH_4 , ble ført gjennom reaktoren. Utgangsstoffene ble opphetet til 1500 - 1450°C. Etter ca. 8 timer ble avkjølt og reaktoren åpnet. Man fikk SiC-whiskers med midlere diameter 2,5 μ og lengde flere millimeter.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av whiskers ved høy temperatur fra en gassfase som inneholder whiskerskomponentene, ved påvoksing av slike på et substrat som er påført et sjikt av et krystallbefordrende stoff som metaller og/eller metallforbindelser eller blandinger derav iblandet et klebemiddel, k a r a k t e r i s e r t ved at substratet påføres et sjikt som også inneholder karbonpartikler, og at det som klebemiddel anvendes lakk.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det krystallvekst-befordrende stoff og karbon anvendes i vektforholdet 1 : 0,5 til 1 : 2.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 123641 (12g-17/28)

Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 325/70 (12g), 2992/70 (12 i).