

P - 36.299

PHN 1938C

345029

Memoria descriptiva



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 PRODUCIR CRISTALES DE CARBURO DE SILICIO"
(Clase Internacional BClj Colb)



La presente invención se refiere a un método para producir carburo de silicio cristalino, y en particular a un método para controlar la forma y/o la estructura del carburo de silicio.

5 Se conocen diversos métodos para producir carburo de silicio cristalino, que puede presentar diversas estructuras cristalinas, por ejemplo la estructura cristalina cúbica y diversas estructuras cristalinas hexagonales. Además, un cristal individual de carburo de silicio crecido puede estar compuesto por capas alternativas de diferentes estructura. Véanse, por ejemplo, Philips Res. Reports, 10 18, 161-274 (1963); Philips Technical Review, 24, 181-183 (1962/63); Philips Technical Review, 26, 187-189 (1965); y la patente británica 1.015.844, que describen en detalle diversos métodos para hacer crecer cristales de carburo de silicio, y las clases de estructuras que resultan, 15 y el contenido de las cuales publicaciones queda incorporado aquí a título de referencia. Como se describe en estas publicaciones, en un método conocido, haciendo uso de descomposición o reacción térmicas, por ejemplo, se hace 20 crecer el carburo de silicio a partir de compuestos que contienen silicio y carbono, por reacciones químicas a temperatura relativamente alta. Las sustancias de partida están frecuentemente en estado gaseoso, y en las sustancias de partida el silicio y el carbono requeridos pueden estar 25 presentes en un compuesto, por ejemplo en un alcohilsilano o en un alcohilsilano sustituido total o parcialmente con halógeno, o en compuestos diferentes, por ejemplo un hidrocarburo y un silano o un silano halogenado. Los compuestos de partida pueden experimentar descomposición térmica, y - 30



se pueden proporcionar otras sustancias, tales como hidrógeno, que tomen parte en la reacción. El carburo de silicio resultante, que es depositado en un soporte calentado, puede tener forma de capa compacta, o puede consistir en gran número de cristales más o menos separados. En general, estos cristales tienen estructura cúbica, que en muchos casos está muy maclada. Además, pueden comprender regiones crecidas como modificaciones hexagonales.

También se puede producir carburo de silicio mediante reacción entre carbono y sílice, preferiblemente en hidrógeno. En este caso se forman productos gaseosos que pueden hacer que el carburo de silicio se deposite a cierta distancia de las sustancias de partida. Además, se pueden formar cristales de carburo de silicio por recristalización a temperatura muy alta, en un espacio encerrado en carburo de silicio, como se describe en la patente EE.UU. nº 2.854.364, de Lely. En este último procedimiento, las temperaturas usadas son mayores de 2000°C, por ejemplo 2.500°C. Así se obtienen cristales hexagonales en forma de placa, que están uniformemente desarrollados en la dirección lateral. La mayor parte de estos cristales presenta la estructura 6H (véase la nomenclatura en la publicación Philips Research Reports), pero ciertos cristales podrían estar compuestos también por capas alternativas de estructura diferente. El uso de la reacción entre carbono y sílice, especialmente cuando se efectúa a gran escala, de la forma conocida como procedimiento Acheson, produjo generalmente la formación de agrupaciones o racimos policristalinos, pero también se podían formar cristales hexagonales bastante bien definidos, en huecos de esta masa,



a temperaturas mayores de 2000°C.

La patente británica sugirió el calentamiento de carbono y sílice a temperaturas comprendidas entre 1375 y 1500°C, en atmósfera de hidrógeno y nitrógeno, a una presión ligeramente reducida, lo cual, bajo condiciones favorables, podría tener como resultado la formación de cristales en forma de alambre, que tienen diámetros del orden de micras. Dado que estos cristales en forma de alambre solo fueron obtenidos en una atmósfera que contenía nitrógeno, estaban fuertemente contaminados con nitrógeno, que es dador en el carburo de silicio, de forma que de esta manera solo se podían obtener cristales tipo n. Así, las posibilidades para usar estos cristales para fines de dispositivos eléctricos o electrónicos son limitadas. Para diversos usos no eléctricos, las dimensiones de los cristales alargados obtenidos son relativamente pequeñas. También se obtienen cristales en forma de alambre en atmósferas de hidrógeno puro, usando sílice y carbono como sustancias de partida, preferiblemente por separado. El carburo de silicio se forma por reacción del carbono con vapor de silicio y/o monóxido de silicio (SiO) gaseoso, obtenido por reducción del dióxido de silicio (SiO₂) usado. Los cristales en forma de alambre obtenidos tienen generalmente estructura cúbica. Los diámetros de estos cristales también son relativamente pequeños, es decir, del orden de 0,1 a 1 micra.

Por estos métodos de la técnica anterior, parece que la forma o estructura del carburo de silicio producido dependía del método de producción usado, produciendo estructuras diferentes los diferentes métodos. Además, mu-



chas de las estructuras resultantes solo se podían obtener de forma incidental respecto al método usado, lo que, por tanto, no era una técnica en que se pudiese confiar para reproducir la estructura en producciones masivas.

5 Un objeto de la presente invención es un método para controlar la forma y/o la estructura de los cristales de carburo de silicio, durante su producción. Otro objeto de la invención es un método para hacer estructuras o formas especiales de carburo de silicio, hasta ahora obtenidas solo incidentalmente y de forma no reproducible, de forma en que se pueda confiar y sea reproducible. Otro objeto de la invención es un método para obtener largos filamentos cristalinicos de carburo de silicio, de longitud, anchura y espesor adecuados, de manera que presentan gran resistencia para el uso, por ejemplo, en materiales estructurales de refuerzo. Otro objeto es un método para hacer crecer filamentos de carburo de silicio, de espesores al menos iguales a 10 micras, con longitudes de algunos centímetros. Otro objeto más es proporcionar un método para hacer cristales de estructura alargada, cuyas propiedades eléctricas pueden ser hechas a medida, de la forma que se desee, y que también pueden contener uniones p-n.

10

15

20

Estos y otros objetos de la invención se consiguen efectuando el crecimiento de los cristales de carburo de silicio en presencia de un elemento especial que influye sobre la forma y/o estructura de los cristales, el cual elemento se denomina en lo sucesivo modificador del crecimiento. Algunos elementos pertenecientes al grupo III B del sistema periódico, grupo que comprende los elementos escandio, ytrio, lantánidos, también denominados

25

30

345029



tierras raras, y actinio, han mostrado propiedades de modificación del crecimiento, pero mientras que el cerio e ytrio pueden mostrar tales propiedades solo en pequeño grado, se han obtenido resultados especialmente buenos usando lantano. En particular, se ha descubierto que cuando se produce carburo de silicio a temperaturas comprendidas entre 1000 y 2000°C, la presencia de lantano puede producir la formación de la modificación wurtzita del carburo de silicio, con gran rendimiento. La temperatura más favorable para la formación de tal estructura está comprendida entre 1250 y 1600°C. También se ha hallado que cuando también se añade aluminio, los cristales con estructuras de wurtzita se pueden formar más fácilmente a una temperatura relativamente baja, dentro del intervalo antes indicado, por ejemplo entre 1250 y 1400°C, mientras que añadiendo nitrógeno, los cristales con estructura de wurtzita se pueden formar más fácilmente a una temperatura relativamente alta, por ejemplo de 1400 a 1600°C. En este último intervalo, cuando se añade aluminio, principalmente se forman, en general, cristales de una estructura diferente, es decir, de estructura 4H, y estos cristales pueden ser manufacturados de esta forma con gran rendimiento y de forma reproducible. Para hacer crecer cristales de carburo de silicio a temperaturas comprendidas entre 1000 y 2000°C, como se ha descrito antes, lo mejor es hacer uso de métodos de reacción química, estando preferiblemente constituidas las sustancias de partida por sílice y carbono, y efectuándose preferiblemente el tratamiento térmico en una atmósfera que contenga hidrógeno. Sin embargo, también se pueden usar otras sustancias de partida, por ejemplo sustancias gaseosas de partida, como es también sabido.

5

10

15

20

25

30



Se debe observar que las diversas estructuras cristalinas de carburo de silicio tienen diferentes propiedades eléctricas, tal como su intervalo o desnivel energético y la movilidad de sus portadores de carga. Por ejemplo, la estructura de wurtzita del carburo de silicio tiene la deseable propiedad eléctrica de poseer el mayor intervalo energético hallado hasta ahora entre todas las estructuras de carburo de silicio, es decir, 3,3 eV. Los cristales semiconductores de gran intervalo energético son muy útiles en la manufactura de dispositivos semiconductores, por ejemplo dispositivos para altas temperaturas.

También se ha descubierto que la presencia de lantano causa un tremendo crecimiento de filamentos o cristales alargados de carburo de silicio, que preferiblemente se forman a temperatura mayor de 2000°C. Un intervalo de temperaturas particularmente adecuado es el comprendido entre 2200 y 2600°C. En este caso, se obtienen cristales alargados que tienen diámetros considerablemente mayores que los obtenidos por los métodos antes descritos para producir cristales en forma de alambre. Los cristales obtenidos comprenden una pequeña cantidad de lantano, en general de 5 a 100 ppm. A estas altas temperaturas, los cristales de carburo de silicio se pueden formar en un espacio o cavidad que tenga una pared de carburo de silicio calentada. El silicio y carbono son transportados desde la masa de carburo de silicio que forma la pared para los cristales que crecen en el espacio. Se proporciona un gas protector que puede consistir en un gas inerte, preferiblemente a presión aproximadamente atmosférica, aunque tam---



bién se pueden usar presiones menores, e incluso presio--
nes mayores. Aunque los métodos normales de recristaliza-
ción pueden producir cristales de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, en pre-
sencia de lantano se han obtenido filamentos de, por ejem-
5 plo, $50 \times 0,1 \pm 0,002 \text{ mm}^3$, cuya longitud solo ha estado li-
mitada hasta ahora por la longitud de la cavidad en que
fueron hechos crecer. Tales filamentos son muy fuertes, y
tienen importantes aplicaciones para reforzar o dar mayor
resistencia a materiales tales como plásticos, vidrio y
10 metales, para producir materiales compuestos que tienen
poco peso y gran resistencia mecánica a altas temperatu-
ras, de la misma forma que las fibras de vidrio han veni-
do siendo usadas en la técnica anterior para reforzar o
dar mayor resistencia a materiales plásticos. Tales mate-
15 riales reforzados con fibra son útiles en toda aplicación
estructural en que sean deseables los materiales de gran
resistencia y poco peso. Véase, por ejemplo, el artículo
de M. L. Yaffee titulado "Los materiales compuestos pre-
sentan vasto potencial para estructuras", en "Aviation
20 Week and Space Technology", 3 de Mayo de 1.965. Tales fi-
lamentos de carburo de silicio deberían resultar útiles
también en la fabricación de vidrios muy resistentes, in-
crustando los filamentos dentro del vidrio.

Mediante la invención se pueden manufacturar
25 cristales tanto de tipo p como de tipo n, para ser usados
en dispositivos semiconductores. Además, se ha hallado que
la composición y contenido de impurezas activas tiene efec-
to sobre la forma de la sección recta, en la técnica de la
recristalización. Por ejemplo, cuando se fabrican crista-
30 les tipo p alargados, por adición de aluminio, la forma

345029



de los cristales es más tipo cinta, mientras que los cristales tipo n se fabrican por adición del nitrógeno, dador, y tienen forma de alambre o aguja, con secciones rectas más o menos circulares. Desde luego, se pueden añadir en

5 sucesión impurezas dadoras y aceptoras bien conocidas, para obtener uniones p-n. Entre las operaciones de usar las diferentes impurezas, el carburo de silicio puede ser enfriado hasta una temperatura menor de 2000°C, lo que permite controlar mejor el área de crecimiento epitaxial en

10 la subsiguiente operación de cristalización. Entretanto, el espacio de cristalización puede ser liberado de la impureza usada en la operación anterior, lo que tiene como resultado la formación de uniones p-n más abruptas. En el caso de que se hagan crecer cristales tipo p por adición

15 de aluminio, acceptor, los cuales cristales tienen más o menos forma de cinta, y que luego se añada un dador, por ejemplo nitrógeno, para obtener material tipo n, el material tipo n crece por un lado o ambos lados de la superficie de los cristales que tienen forma de cinta, en la dirección de su espesor, de manera que se obtiene una estructura np o npn. También se puede añadir un dador en una primera operación, y un acceptor en una segunda operación.

20

Los cristales así obtenidos pueden tener anchuras y espesores del orden de 0,01 a 0,1 mm, y longitudes del orden de centímetros.

25

A continuación se describirán varios ejemplos de realizaciones de la invención, por referencia al dibujo adjunto, donde: la fig. 1 es una vista diagramática en sección vertical, de una forma de aparato para producir cristales de carburo de silicio por recristalización; la fig.

30 2 es una vista diagramática en sección vertical, de un apa



rato para producir cristales de carburo de silicio por
reacción química a partir de sílice y carbono; las figs.
3 a 6 son vistas en sección recta, ilustrando diversas
maneras en que se pueden utilizar los cristales de carburo
de silicio; las figs. 7 y 8 son vistas en sección recta,
5 y la fig. 9 es parte de una vista en planta, de filamentos
de carburo de silicio que tienen unión p-n.

En el aparato que se muestra en la fig. 1 se in-
cluye un tubo 1 de vidrio de cuarzo, dispuesto vertical-
mente, en el que se puede disponer de una atmósfera de la
10 composición deseada. Dentro del tubo 1, sobre un soporte
3, se sitúa un crisol 2 de grafito, cilíndrico. En el cen-
tro de su base 4, el crisol 2 tiene una porción 5 que se
prolonga hacia abajo. En el crisol 2 se proporciona como
15 forro de la pared una masa cilíndrica 6 de carburo de si-
licio. Las dimensiones del cilindro 6 fueron: 100 mm de
longitud, 70 mm de diámetro exterior, y 45 mm de diámetro
interior. El cilindro 6 de carburo de silicio está sopor-
tado por la base 4 del crisol. El crisol 2 está cubierto
20 por una tapa 7 de grafito, que descansa de forma suelta so-
bre el crisol, y permite la difusión de gas entre el espa-
cio 8 limitado por el tubo 1 y la cavidad 9 encerrada por
el cilindro 6. El tubo 1 está rodeado por un arrollamiento
25 de alta frecuencia, al nivel del cilindro 6 de carburo
de silicio. Para aislar térmicamente de forma satisfacto-
ria el crisol 2, este último está incrustado en una masa
afeltrada de grafito (que no se muestra), que tiene pro-
piedades satisfactorias de aislamiento térmico.

Cuando el crisol 2 es calentado en una atmósfe-
ra de gas protector, por ejemplo haciendo fluir argón por
30



5 el tubo 1, dando energía al arrollamiento de alta frecuencia, por ejemplo hasta 2500°C, se forman de manera conocida, dentro de la cavidad 9, cristales de carburo de silicio en forma de placa, que se adhieren a la pared interior del cilindro 6.

Ejemplo 1

140 Sin embargo, según la invención, antes de montar el aparato descrito, se disponen en la porción hundida 5 del crisol 2 aproximadamente 3 g de una carga 11 consistente en óxido de lantano (La_2O_3) pulverulento o granular. En el ejemplo, el cilindro 6 consiste en carburo de silicio muy puro, sinterizado, obtenido, por ejemplo, por pirólisis de metiltriclorosilano en hidrógeno, a 1.600°C. Durante el montaje, el crisol 2 se dispone, respecto al 15 arrollamiento 10 de alta frecuencia, de manera tal que la parte en que está incluido el anillo 6 de carburo de silicio esté situada dentro del arrollamiento 10, y la porción hundida 5 por debajo de este arrollamiento. Después del montaje, primero se reemplaza el aire por argón a presión 20 atmosférica, y luego se calienta el crisol 2 comunicando energía al arrollamiento 10 de alta frecuencia, de manera que el cilindro 6 alcanza una temperatura de aproximadamente 2590°C. Al cabo de 4 horas, se enfría el conjunto y se retira el crisol 2. Sobre la pared interior del cilindro 6, 25 llenando completamente el espacio 9, se han formado cristales incoloros de carburo de silicio, con forma de cinta, en forma de filamentos que tienen longitudes del orden de centímetros y diámetros del orden de 10 a 100 micras.



Ejemplo 2

5 Se obtuvieron resultados similares calentando durante 3 horas a 2550°C, teniendo los filamentos formados unas longitudes de hasta 5 cm, una anchura de aproximadamente 100 micras, y un espesor de aproximadamente 20 micras.

Ejemplo 3

10 En este ejemplo, durante el calentamiento, se añadió al gas 10 % en volumen de nitrógeno, y la mezcla resultante fué llevada por el tubo 1, en vez de solamente argon. Se obtuvieron cristales alargados tipo n, que tenían dimensiones aproximadamente similares en la dirección de su anchura y en la dirección del espesor, y que son del orden de 10 a 50 micras.

Ejemplo 4

15 En este ejemplo, el cilindro 6 se formó sintetizando carburo de silicio verde claro, obtenido por el procedimiento conocido de Acheson. El óxido de lantano fué reemplazado por 5 g de una mezcla de tierras raras disponible en el comercio, consistente en aproximadamente la mitad de lantano y 5 g de polvo de carbono. Después de calentar durante 3 horas a 2500°C, en atmósfera de argon que
20 contenía 1% de nitrógeno, el espacio 9 de cristalización estaba completamente lleno de filamentos verdes, en forma de aguja, de longitud hasta 5 cm y espesor de aproximadamente 50 micras.

345029



Ejemplo 5

En este ejemplo, el cilindro 6 fué obtenido comprimiendo silicio y carbono, en relación en peso igual a 1:1, en forma de polvos, mezclados con un aglutinante, por ejemplo goma arábica. En la parte 5 del crisol 2 se dispusieron 6 g de una mezcla de óxido de lantano y carburo de aluminio, en relación en peso igual a 1:1. Primero se efectuó el calentamiento a 1450°C durante 2 horas, para convertir el tubo 6 en carburo de silicio. Luego se elevó la temperatura hasta 2500°C. Al cabo de 3 horas habían crecido unos filamentos de carburo de silicio, en forma de cinta, con longitud hasta de 5 cm, anchura hasta de 1 mm y espesor de aproximadamente 10 micras.

Ejemplo 6

En este caso, el tubo 6 fué formado comprimiendo una mezcla de arena y carbono, en relación en peso igual a 4:1. En la parte 5 del crisol 2 se dispusieron 3 g de óxido de lantano. Tras calentar en atmósfera de CO₂ durante 3 horas a 1700°C, la mezcla de arena y carbono fué convertida en carburo de silicio. Luego se elevó la temperatura hasta 2500°C. Al cabo de 3 horas, el espacio de cristalización estaba completamente lleno de filamentos de longitud hasta de 5 cm.

Ejemplo 7

En este caso, el cilindro 6 estaba compuesto por carburo de silicio muy puro, sinterizado. La carga estaba compuesta por una mezcla de carburo de aluminio y óxido de lantano, en relación en peso aproximadamente igual a



1:1. Se situó argon puro en la atmósfera, y la temperatura de calentamiento fué 2500°C. Se obtuvieron cristales tipo p alargados, que tenían sustancialmente forma de cinta y tenían espesores del orden de 10 micras y anchuras del orden de 100 micras. Después, la carga 11 fué sustituida por una carga consistente en solamente óxido de lantano, y el cilindro 6, con los cristales en forma de cinta crecidos dentro de él, fué tratado de nuevo según el método descrito del ejemplo 3. Se halló que los cristales originales, en forma de cinta, habían crecido especialmente en la dirección del espesor, habiendo crecido material tipo n sobre el material tipo p. Muchos cristales tenían una acreción de material tipo n solo en una superficie, pero otros cristales tenían una acreción en ambas superficies del material original tipo p que tenía forma de cinta.

Las adiciones preferidas son aluminio y nitrógeno, ya que estas sustancias no solo influyen sobre las propiedades de conductividad, sino también sobre el crecimiento de las dimensiones transversales de los cristales. El aluminio dá origen a la formación de cristales en forma de cinta, relativamente anchos, mientras que en presencia de nitrógeno se forman cristales más estrechos, más en forma de aguja. El orden de sucesión en que se aplican estas adiciones apenas influye sobre las secciones rectas de las estructuras en forma de cinta así obtenidas.

Si, como se muestra a escala aumentada en la vista en sección recta de la fig. 7, se forma primero un cristal 51 en forma de cinta, contaminado con aluminio, la acreción 52 epitaxial, más estrecha, contaminada con nitrógeno, se extenderá a lo largo de un plano en el área de la unión. Sin embargo, si se invierte el orden de sucesión



y, como se muestra en la vista en sección recta de la fig. 8, se forma primero un cristal 53 contaminado con nitrógeno, que tiene una sección recta más o menos ovalada, el carburo de silicio 54, contaminado con aluminio, crecerá epitaxialmente sobre aquel, más allá de la anchura del cristal 53. En ambos casos se obtiene la estructura que se muestra esquemáticamente en la vista en planta de la fig. 9. El carburo de silicio contaminado con aluminio se indica en ella como 51 (54), y el carburo de silicio contaminado con nitrógeno se indica como 52 (53), de la misma forma que en las figs. 7 y 8.

Los cristales obtenidos se pueden usar en la manufactura de diodos por división en porciones de longitud adecuada, y, si se desea, eliminando las partes delgadas que se proyectan hacia los lados, mediante chorro de arena, y aplicación de contactos óhmicos a las partes 51 (54) y 52 (53).

Los cristales se pueden usar además como filamentos para otros fines, por ejemplo como refuerzo en materiales compuestos. Para este último fin puede ser favorable la forma especial de sección recta, una parte media relativamente gruesa que se proyecta hacia los lados formando partes con mayor o menor conicidad.

Se pueden usar otros dadores adecuados, por ejemplo fósforo, o aceptores, por ejemplo boro, para obtener cristales de conductividad tipo n o tipo p, respectivamente, o para obtener cristales que tienen uniones p-n.

Ejemplo 8

Una mezcla de 3 g de óxido de lantano y 3 g de carburo de aluminio es introducida en la parte 5 del cri-



sol 2. Se hace pasar por el dispositivo una corriente de
0,5 litros/min de argon, y luego se mantiene durante 4 ho-
ras una temperatura de 2550°C, mediante el arrollamiento
10. Así se depositan sobre la pared del tubo 6 unos cris-
5 tales de SiC tipo p, en forma de cinta, que tienen 5×10^{19}
portadores de carga por cc. Estos cristales en forma de
cinta tienen una longitud de hasta 40 mm, una anchura de
hasta 1 mm, y un espesor de hasta 50 micras. Subsiguiente-
mente, se reduce la temperatura, se retira el carburo de
10 aluminio sólido, y se lava el dispositivo con argon a tem-
peratura de 1900°C, para eliminar del espacio de cristali-
zación, en la medida de lo posible, los residuos de Al.
Luego se reemplaza el argon por nitrógeno, y se eleva la
temperatura hasta 2550°C. En 4 horas se deposita sobre los
15 cristales tipo p en forma de cinta, en muchos casos solo
por un lado, en toda su longitud, un carburo de silicio de
tipo n que tiene 10^{20} portadores de carga por cc, un espe-
sor de hasta 20 micras y una anchura ligeramente menor que
la del cristal substrato tipo p subyacente, que se muestra
20 en las figs. 1 y 3.

Se debe observar que el diámetro interior del ci-
lindro de carburo de silicio usado en estos ejemplos fué -
aproximadamente 45 mm, y que el crecimiento en la dirección
longitudinal de los cristales, que sería la transversal
25 del cilindro, estaba por tanto limitado por el tamaño del
cilindro. Se han hallado cristales que crecieron tanto co-
mo hasta el lado opuesto del cilindro y luego se doblaron
alrededor de la cavidad 9, debido a que crecieron más en
la dirección longitudinal. Por tanto, se puede esperar
30 que se obtendrán cristales más largos con aparatos mayores,



especialmente con una cavidad 9 más grande.

En los métodos de producción antes descritos a título de ejemplo se usó una atmósfera gaseosa a presión atmosférica. Sin embargo, como se ha mencionado antes, se pueden usar, en principio, atmósferas a presión mayor o menor, alternativamente.

Respecto a la estructura de los cristales de carburo de silicio obtenidos, se debe observar que estos cristales tenían generalmente la estructura 6H, pero que también se hallaron otras estructuras que también se pueden formar usando el método de recristalización conocido. Más en particular, se halló un crecimiento epitaxial, en forma de cinta, de estructura cúbica (blenda de cinc) sobre un material cristalino alargado, originalmente hexagonal.

Más especialmente, este sobre-crecimiento cúbico se puede obtener de forma reproducible cuando, tras la formación de los cristales substrato en forma de filamento, de carburo de silicio hexagonal, en un espacio que tiene una pared calentada de carburo de silicio, y en presencia de lantano, a temperaturas de 2300 a 2600°C, el espacio es enfriado rápidamente hasta temperaturas menores de 1900°C, en presencia de lantano en la atmósfera de cristalización. Se deposita un sobre-crecimiento coherente, en forma de cinta, de silicio cúbico, que tiene aproximadamente la misma longitud que el cristal substrato.

La formación de un sobre-crecimiento cúbico se promueve más enfriando rápidamente en presencia de nitrógeno en el espacio de cristalización.

Cuando se retiran los cristales substrato hexagonales, por ejemplo por corrosión o frotamiento, se pueden

345029



5 obtener cristales cúbicos de SiC que tienen una longitud de unos pocos centímetros y un espesor de 5 a 20 micras. Cuando se añade aluminio a la atmósfera se obtienen anchuras de hasta aproximadamente 1 mm, mientras que la adición de nitrógeno produce anchuras de unas pocas décimas de milímetro. Las propiedades deseadas de conductividad pueden ser comunicadas a estos cristales, según el caso, tras dividirlos en partes más cortas, de manera conocida por sí misma en la tecnología de semiconductores, por incorporación, en la retícula, de átomos que determinan las propiedades de conductividad, en la medida en que estos cristales no hayan obtenido ya estas propiedades en la fase gaseosa, durante su formación. Es evidente que también es posible obtener uniones p-n en los cristales mediante técnicas conocidas. Mediante tales técnicas se pueden incorporar también átomos que influyan sobre otras propiedades del carburo de silicio.

15 Además, los cristales cuya parte cúbica se ha dejado combinada con los cristales substrato hexagonales, se pueden usar como uniones heterogéneas, y también en este caso se pueden modificar las propiedades de incorporación de otros átomos durante o después de la formación de los cristales. Desde luego, los cristales también se pueden usar, debido a sus favorables propiedades mecánicas, de la forma antes descrita, por ejemplo en materiales compuestos.

Ejemplo - 9

Se introduce en la parte 5 del crisol 2 una mezcla de 3 g de óxido de lantano y 3 g de carburo de aluminio. Se hace pasar por el dispositivo una corriente de 0,5 litros

345029



5 /min de argón, manteniendo durante 4 horas una temperatura de 2500°C, mediante el arrollamiento 10. Se depositan sobre la pared del tubo 6 unos cristales de carburo de silicio tipo p, en forma de cinta, que tienen 5×10^{19} portadores de carga por cc. Estos cristales hexagonales en forma de cinta tienen longitudes de hasta 40 mm, anchuras de hasta 1 mm y espesores de hasta 50 micras. Subsiguientemente, el conjunto se enfría, se retira el carburo de aluminio sólido, y se lava el dispositivo con una corriente de argón que contiene 0,1% en volumen de nitrógeno. -

10 Luego se eleva la temperatura hasta 2650°C, y después se reduce rápidamente hasta una temperatura menor de 1900°C, por desconexión del arrollamiento 10. Sobre los cristales hexagonales en forma de cinta, y sustancialmente sobre toda su longitud, se deposita epitaxialmente carburo de silicio cúbico, que tiene 10^{17} átomos de nitrógeno por cc, y que tiene una anchura ligeramente menor que la de los cristales substrato, y un espesor de hasta 20 micras. Los cristales substrato hexagonales, que tienen mayor conductividad, pueden ser retirados de los cristales cúbicos tipo n, por corrosión electrolítica con ácido fluorhídrico.

15

20

Ejemplo 10

25 Se introducen 5 g de óxido de lantano y 5 g de carburo de aluminio en la parte 5 del crisol 2, y se hace pasar por el dispositivo una corriente de 1 litro/min de argón. Se mantiene durante 4 horas una temperatura de 2550°C. Entonces se depositan sobre la pared del tubo 3 unos cristales tipo p hexagonales, que tienen longitudes de hasta 40 mm, anchuras de hasta 1 mm y espesores de hasta 50 micras.

30

345029

11 NOV 1967



Subsiguientemente se eleva la temperatura hasta 2650°C, y luego se reduce rápidamente hasta una temperatura menor de 1900°C. Entonces se deposita epitaxialmente sobre los cristales substrato hexagonales, en toda su longitud, una cinta ligeramente más pequeña de carburo de silicio cúbico, que tiene un espesor de aproximadamente 20 micras.

Así se obtiene un cristal en forma de cinta, que tiene en toda su longitud una unión heterogénea entre carburo de silicio cúbico tipo p y hexagonal tipo p. En ambos lados de la unión se aplican capas de contacto consistentes en una aleación de oro que contiene 5 % de tántalo y 5 % de aluminio, por deposición de vapor y nuevo calentamiento a 1400°C. Finalmente, el cristal en forma de cinta es subdividido mediante una sierra de alambre de pasta de diamante, formando gran número de diodos de 1 mm x 0,1 mm.

Ejemplo 11

Se introducen 3 g de óxido de lantano en la parte 5 del crisol 2, y se mantiene durante 4 horas una temperatura de 2550°C, en una corriente de argon que contiene 10 % en volumen de nitrógeno, y que se hace pasar a velocidad de 0,5 litros/min. Se forman cristales de carburo de silicio tipo n hexagonal, en forma de alambre, que tienen longitudes de hasta 40 mm, anchuras de hasta 0,3 mm y espesores de hasta 30 micras. Tras enfriar lentamente y aclarar con argon puro, se introducen en el crisol de 2 a 3 g de carburo de aluminio. Luego se eleva la temperatura a 2600°C, tras lo cual se reduce rápidamente la temperatura hasta una temperatura menor de 1900°C. Se deposita epita-



xialmente carburo de silicio tipo p cúbico, en toda la longitud de los cristales substrato ya formados. El cristal compuesto en forma de cinta así obtenido es tratado finalmente de la forma descrita en el ejemplo 10, formando gran número de diodos miniatura de la clase que tiene una unión heterogénea de carburo de silicio cúbico p y hexagonal n.

Ejemplo 12

10 Se introducen 2,5 g de óxido de lantano en la parte 5 del crisol 2, y se mantiene durante 4 horas una temperatura de 2500°C, en una corriente de 0,5 litros/min de argon. Se forman cristales de carburo de silicio hexagonales, en forma de alambre, que tienen longitudes de hasta 40 mm, anchuras de hasta 0,3 mm y espesores de hasta 30 micras. Tras aumentar la temperatura hasta 2650°C y enfriar rápidamente hasta una temperatura menor de 1900°C, se forman en toda la longitud de los cristales substrato ya formados un crecimiento epitaxial de carburo de silicio cúbico que tiene un espesor de aproximadamente 30 micras. Los cristales substrato hexagonales son retirados por raspado. Los cristales cúbicos obtenidos, en forma de cinta, son calentados luego a 2400°C durante 1 hora, en una cavidad 9 de carburo de silicio (véase fig. 1), en una corriente de argon que contiene 10 % en volumen de nitrógeno, habiendo carburo de boro presente en la parte 5 del crisol 2. Durante este calentamiento relativamente corto, no se convierte sustancialmente nada de carburo de silicio cúbico en carburo de silicio hexagonal, y se difunde boro y nitrógeno a los cristales. Debido al hecho de que el boro se di-



funde más rápidamente que el nitrógeno en el carburo de silicio, estos elementos penetran en los cristales hasta profundidades diferentes, formando en ellos uniones p-n.

5 Con referencia a la fig. 2, se describirá a continuación un ejemplo de un método para producir cristales de carburo de silicio por reacción química, a temperatura menor de 2000°C. En el aparato que se muestra en la fig. 2 se incluye un tubo 21 de vidrio de cuarzo, dispuesto verticalmente, en el que se puede crear la atmósfera deseada. Dentro del tubo 21, sobre un soporte 23, se dispone un crisol 22 de grafito, cilíndrico. El crisol 22 de grafito tiene una base 24 más gruesa, y puede estar cubierto por una tapa de grafito en la que se practica una abertura central 25. A través de esta abertura 25 se hace pasar un tubo 26 de pirografito, de pared delgada, que está cerrado en su extremo inferior y abierto en su extremo superior, hasta que su extremo inferior esté situado aproximadamente en el centro de la cavidad 29 definida por el crisol 22. El tubo 21 está rodeado por un arrollamiento 30 de alta frecuencia, y el crisol 22 se dispone, respecto a este arrollamiento, de tal manera que el arrollamiento 30 rodee a la base 24 del crisol. Para obtener un aislamiento térmico satisfactorio, el crisol 22 está rodeado por una masa afeltrada de grafito (que no se muestra).

Ejemplo 13

Se dispuso una carga 31, que contenía sílice, sobre la base 24 de grafito del crisol, y luego se montó el dispositivo que se muestra en la fig. 2. Subsiguientemente se hizo pasar por el tubo 21 hidrógeno gaseoso a pre



sión atmosférica. Cuando la carga 31 era cuarzo puro, se formaron cristales en forma de alambre, de carburo de silicio cúbico, a temperaturas de, por ejemplo, 1500°C y más. Sin embargo, según la invención se añadió óxido de lantano. Así, el material 31 contenía dióxido de silicio y sesquióxido de lantano (La_2O_3), por ejemplo, en relación en peso igual a 10:1. La corriente gaseosa consistente en hidrógeno a presión atmosférica fué hecha pasar por el tubo, y se comunicó energía al arrollamiento de alta frecuencia, como resultado de lo cual se calentó el crisol 22, más particularmente desde su base, de manera que el centro de la cavidad 29 estaba a una temperatura de 1380°C. Esta temperatura se puede medir porque se mide desde la parte superior la temperatura de incandescencia de la base del tubo 26 de grafito, de forma conocida por sí misma, mediante un pirómetro óptico (que no se muestra). Al cabo de 15 horas, se enfrió el conjunto. Se habían formado cristales alargados, en forma de alambre o de aguja, sobre la carga 31, sobre la pared interior del crisol 22, sobre la tapa 27 y sobre la pared del tubo 26 de grafito, y se halló que prácticamente todos estos cristales consistían en carburo de silicio con estructura de wurtzita. Cuando se añadió alúmina a la carga, a una temperatura de 1300°C, se obtuvieron cristales de wurtzita tipo p, mientras que añadiendo nitrógeno al gas que pasaba por el tubo 21 se obtuvieron cristales de wurtzita tipo n, a temperatura de, por ejemplo, 1500°C. Además, por modificación de las contaminaciones, de manera conocida, se pueden obtener uniones p-n.

30 Cuando se añadió a la carga 31 tanto óxido de

11 NOV 1954



lento como alúmina, y con una temperatura de 1480°C, se obtuvieron cristales de carburo de silicio que presentaban casi totalmente la estructura 4H.

5 Las figs. 3 a 6 ilustran diversas maneras de utilizar los filamentos de carburo de silicio obtenidos por los métodos de la invención. Como se muestra en la fig. 3 a escala aumentada, unos haces 40 de filamentos, obtenidos como se describe en el ejemplo 1, se disponen en unos tubos 41 de vidrio de borosilicato de aluminio. 10 Estos tubos están unidos alternativamente con unas varillas 42 del mismo vidrio, formando un manojo, como se muestra diagramáticamente en la fig. 4. Por técnicas usuales para el vidrio, este manojo es fundido, formando una varilla o filamento de vidrio que está reforzado por los filamentos 40 de carburo de silicio. 15

Como se muestra en la fig. 5 del dibujo, los filamentos 43 obtenidos como se ha descrito en el ejemplo 5 son dispuestos hasta una altura de 1 mm, paralelamente, en un molde 14 de carbono cuyas dimensiones interiores son 20 6 cm de longitud, 2 dm de anchura y 1 cm de altura. El molde está medio lleno de aluminio a temperatura de 700°C. Después de enfriar, el lingote obtenido es retirado del molde y laminado en dirección perpendicular a la dirección de los filamentos, formando una chapa que tiene un espesor 25 de 100 micras. La chapa resultante presenta en la dirección longitudinal de los filamentos una resistencia a la tracción considerablemente mayor que la de una chapa de aluminio obtenida de igual forma, sin añadir los filamentos. 30

La fig. 6 ilustra un filtro en forma de placa,



de filamentos de carburo de silicio, que comprende un plato 45 de platino, cuyo fondo está provisto de unas aberturas 46. El fondo del plato lleva una masa de filamentos 47, de 2 mm de espesor, dispuestos en direcciones arbitrarias, Debido a la gran resistencia química del SiC, el filtro es adecuado para filtrar líquidos y gases muy reactivos.

Como es evidente por los ejemplos indicados, no es necesario que el lantano usado como modificador del crecimiento esté presente en estado puro. Han resultado ser completamente adecuadas las mezclas de metales de las tierras raras, disponibles en el comercio, que tienen gran contenido de lantano. Tampoco es necesario que el lantano o mezcla que contiene lantano esté en el estado elemental o metálico. Son satisfactorios los compuestos tales como óxidos o carburos de lantano, e incluso son ventajosos, debido a su moderada evaporación cuando son calentados. Así, el modificador del crecimiento se puede suministrar en cualquier forma, elemental o de compuesto, bajo la cual el propio elemento quede disponible a las temperaturas de crecimiento usadas. La cantidad de modificador del crecimiento suministrada no parece ser muy crítica. Se han obtenido los resultados de la invención con cantidades de lantano, presentes en la cavidad de crecimiento, en la técnica de recristalización, que son pequeñas en comparación con las cantidades de carburo de silicio del cilindro 6. Las cantidades mayores de lantano, cuando no son excesivamente grandes, no parecen interferir con el procedimiento de crecimiento. Es difícil establecer el intervalo exacto, dado que dependerá de, por ejemplo, el tamaño del espacio de cristalización, y de las temperaturas empleadas. Se ha hallado,



5 por experimentación, que con el espacio de cristalización, formado por el tubo sinterizado que tiene las dimensiones dadas en el ejemplo 1, efectuando el método a una temperatura de 2450°C, una cantidad de 0,5 g de óxido de lantano fué insuficiente para obtener el crecimiento de filamentos, mientras que si se aumenta el contenido de óxido de lantano hasta 3 g se produce un gran crecimiento de filamentos, sin ninguna formación de cristal en forma de oblea, Por los ejemplos antes indicados, y dependiendo de la cantidad de carburo de silicio a convertir en filamentos, o de la forma cristalina deseada y, por ejemplo, del área del espacio de cristalización de que se dispone, los expertos en la técnica no encontrarán dificultades para determinar experimentalmente las cantidades de lantano necesarias para obtener los resultados de la invención.

15 Como también es evidente por los ejemplos de recristalización indicados, el recipiente de carburo de silicio (que en los ejemplos tiene una forma cilíndrica que, desde luego, no es esencial) que define el espacio de cristalización, se puede haber formado previamente por compresión y sinterización, o se puede formar el carburo de silicio deseado in situ, como suele decirse, a partir de silicio y carbono y(o compuestos de ellos, a temperaturas menores de 2000°C, tras lo cual se añade lantano, para convertirlo en filamento u otra forma deseada, por calentamiento a una temperatura mayor de 2000°C. La última realización mencionada presenta las ventajas de que el recipiente puede estar compuesto por sílice y carbono, materias primas baratas, y ser convertido en una sola operación a, por ejemplo, la forma de filamento deseada.

345029



Aunque se ha descrito la invención en relación a realizaciones y aplicaciones específicas, otras modificaciones de ella serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, sin salir del espíritu y ámbito de la invención, según es definida en las reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Holanda, con fechas 15 de Septiembre de 1966, nº 66-13.012; 22 de Noviembre de 1966, nº 66-16.397 y 1 de Marzo de 1967, nºs. 67-03399 y 67-03400, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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:

1.- Un método de producir cristales de carburo de silicio, caracterizado porque esta producción se efectúa en presencia de lantano.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque se producen cristales de carburo de silicio a una temperatura de 1000 a 2000°C.

3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque los cristales de carburo de silicio son producidos a una temperatura de 1250 a 1600°C.

4.- Un método según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque los cristales de carburo de silicio son

N 1 NOV



producidos por reacciones químicas.

5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque los cristales de carburo de silicio son producidos mediante reacción entre sílice y carbono.

5

6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado porque se usa una atmósfera que contiene hidrógeno.

10

7.- Un método según la reivindicación 1, especialmente para producir cristales alargados, caracterizado porque estos cristales son producidos a una temperatura mayor de 2000°C, en presencia de lantano en la atmósfera de cristalización.

15

8.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado porque los cristales de carburo de silicio son producidos a una temperatura de 2200 a 2600°C.

20

9.- Un método según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los cristales de carburo de silicio son producidos en atmósfera de gas inerte, en un espacio que tiene una pared calentada consistente en carburo de silicio.

10.- Un método según la reivindicación 9, caracterizado porque se usa una atmósfera de gas inerte a presión aproximadamente atmosférica.

25

11.- Un método según las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque la pared de carburo de silicio es obtenida previamente, por reacción química, a partir de silicio y carbono y/o compuestos de estos elementos, a temperaturas menores de 2000°C, tras lo cual los cristales de carburo de silicio alargados son producidos a temperaturas mayores de 2000°C.

30



12.- Un método según la reivindicación 11, caracterizado porque la pared de carburo de silicio se forma haciendo reaccionar óxido de silicio y carbono.

5 13.- Un método según la reivindicación 11, caracterizado porque los materiales de partida son compuestos gaseosos de silicio y carbono.

10 14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, especialmente para producir cristales en forma de cinta, caracterizado porque se añade aluminio además de lantano.

15 15.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, especialmente para producir cristales en forma de aguja, caracterizado porque se añade nitrógeno además de lantano.

16 16.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15, caracterizado porque se añaden sucesivamente contaminaciones que originan diferentes propiedades de conductividad.

20 17.- Un método según la reivindicación 16, caracterizado porque en el intervalo entre la adición de una de las contaminaciones que influye sobre las propiedades de conductividad, y la adición de la siguiente contaminación, el conjunto es enfriado hasta una temperatura menor de 2000°C.

25 18.- Un método según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque las contaminaciones usadas son aluminio y nitrógeno.

30 19.- Un método según la reivindicación 18, caracterizado porque primero se añade aluminio, y luego nitrógeno.



20.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado porque en el intervalo entre la adición de una de las contaminaciones que influye sobre las propiedades de conductividad, y la adición de la siguiente contaminación, el espacio de cristalización usado es liberado de la primera contaminación.

21.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque se hace crecer carburo de silicio de estructura cúbica sobre los cristales alargados de estructura hexagonal formados.

22.- Un método según la reivindicación 21, caracterizado porque después de la formación de cristales alargados de carburo de silicio hexagonal, a temperaturas de 2300 a 2600°C, en presencia de lantano, el carburo de silicio cúbico es formado enfriando rápidamente hasta una temperatura menor de 1900°C.

23.- Un método según la reivindicación 22, caracterizado porque el enfriamiento rápido se efectúa en presencia de nitrógeno, en la atmósfera de cristalización.

24.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque los cristales sustrato hexagonales son retirados de los cristales cúbicos.

25.- Un método de producir cristales de carburo de silicio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

345029



tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11 NOV. 1957

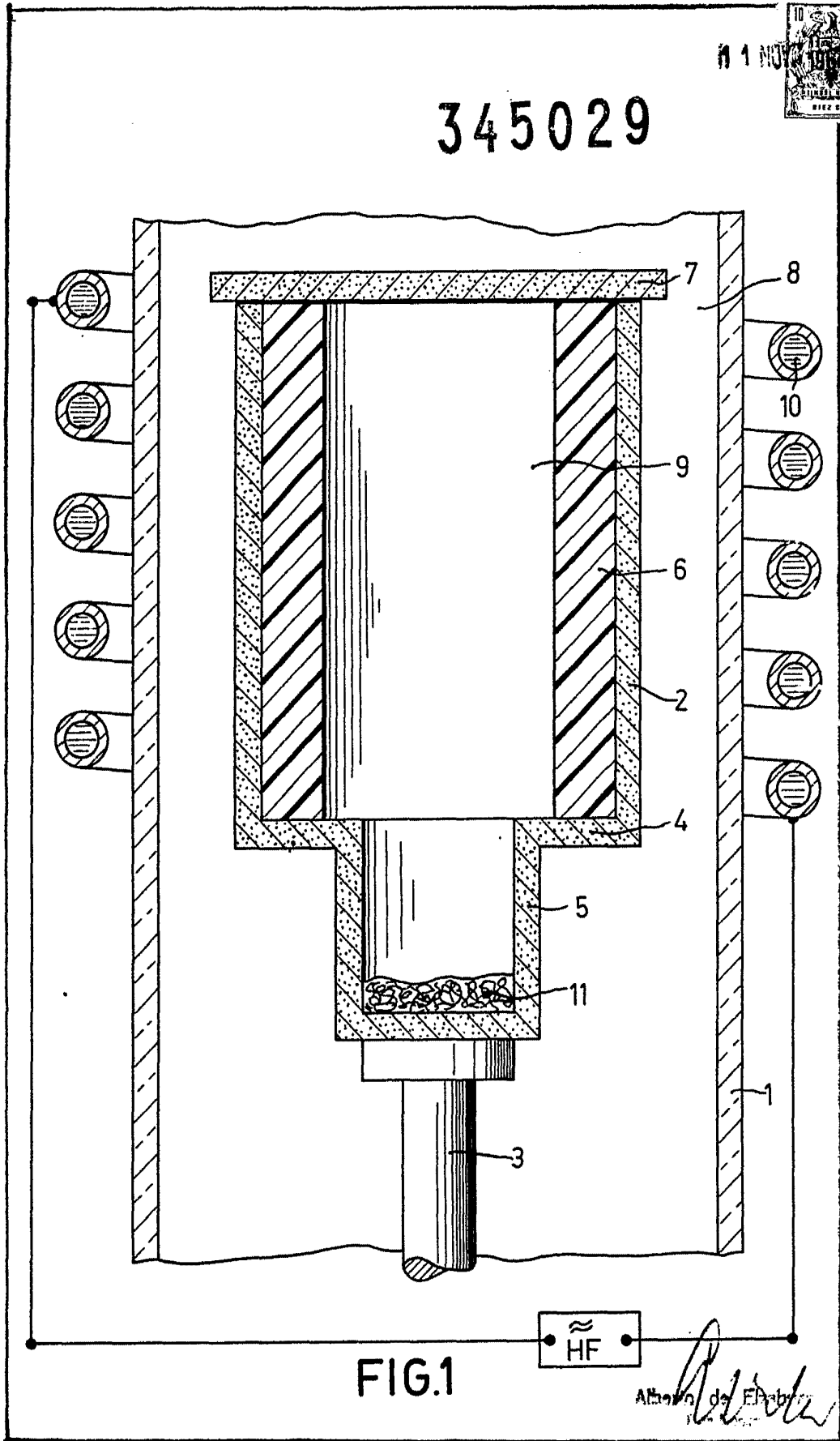
P. A.

Alberto de Elizaburu
Vic. Pres.

A large, stylized handwritten signature in dark ink, overlapping the typed name 'Alberto de Elizaburu'.

345029

345029



1919



345029

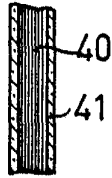


FIG. 3



FIG. 5

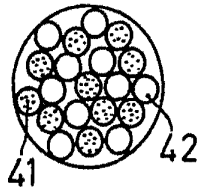


FIG. 4



FIG. 6

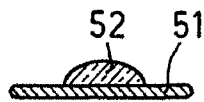


FIG. 7



FIG. 8

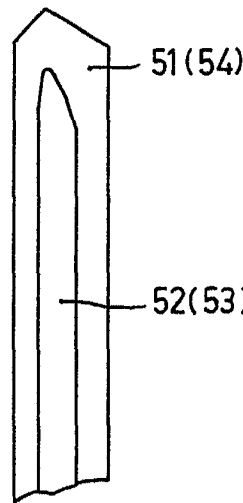


FIG. 9

Albert H. Philips