

348181

P.- 37.076

PHN 2074<sup>o</sup>  
Spain  
VD/IL

**Memoria descriptiva**



8 FEB. 1912

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de~~ ~~de~~ ~~de~~ ~~de~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE MANUFACTURAR CRISTALES DE CARBURO DE SILICIO EN FILAMENTOS" (Clase Internacional B01j)



La invención se refiere a un método de fabricar cristales filamentosos de carburo de silicio, y artículos que constan completa o parcialmente de estos cristales.

En la presente Memoria se consideran incluidos en los cristales filamentosos, además de los cristales de sección transversal redonda o circular, los cristales de sección poligonal, por ejemplo sección hexagonal, y los cristales de forma de cinta o tira.

Como es sabido, estos cristales filamentosos, conocidos generalmente en la tecnología por "cristales filiformes", se utilizan para reforzar plásticos, vidrio y metales con fines de aislamiento, para filtros y similares.

Con respecto a sus favorables propiedades mecánicas, incluso a temperaturas extremadamente altas y bajas, y a su resistencia química, los cristales filamentosos de carburo de silicio son particularmente adecuados para las aplicaciones citadas.

En la literatura se han descrito varios métodos para fabricar cristales filamentosos o filiformes de carburo de silicio. Los rendimientos de los cristales, sus dimensiones y la uniformidad de las mismas variaba ampliamente.

En una atmósfera que contiene hidrógeno y nitrógeno, por ejemplo, se obtuvieron fibras de carburo de silicio cúbico, a partir de una mezcla de sílice y carbono, a una temperatura que variaba entre 1375°C y 1550°C, variando el diámetro de dichas fibras entre 0,1 micrones y 5 micrones, y variando su longitud entre 10 micrones y algunos cm. (Memoria descriptiva de la Patente Británica Nº 1.015.844).

Se ha descrito también que a temperaturas comprendidas entre 1400°C y 1600°C se forma una masa fibrosa de carburo de si-



liceo cúbico sobre un sustrato de grafito, a partir de mezclas de un metilclorosilano e hidrógeno, o de cloruro de silicio, hidrocarburo e hidrógeno, en cuyo caso se encontraron localmente algunos cristales filamentosos de carburo de silicio hexagonal, con un espesor de entre 3 micrones hasta 10 micrones, y que tenían una longitud de hasta 1 cm. (K.M. Merz. Proc. Conf. carburo de silicio, Boston 1959, págs. 73-84, Pergamon Press, 1960).

Se ha indicado también (Physical Review, 143 (1966) 526) que cuando un metilclorosilano es reducido con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 1350°C y 1430°C, pueden depositarse cristales de carburo de silicio hexagonal sobre un sustrato de grafito. No pudieron ser controlados el número y las dimensiones de los cristales, sin embargo. Los mayores cristales tenían una longitud de 3 mm. y un espesor de 300 micrones. Al aplicar localmente al sustrato, por deposición de vapor, metales tales como el Cr, Al, Fe, Co, Cu, Si, Au, aumentó la producción de cristales, pero sus dimensiones eran menores. Se comprobó que en este caso no tiene lugar crecimiento alguno de los cristales por medio de un mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

Por el contrario, otros autores (Transactions of Metallurgical Society of A.J.M.E., 233 (1965) 1053) son de la opinión de que el desarrollo de los cristales filamentosos tiene lugar, sin duda, por medio de un mecanismo VLS. Como es sabido, la sustancia que ha de ser cristalizada es absorbida, desde una fase gaseosa, en una gota fundida de un metal que constituye un disolvente para dicha sustancia, y es depositada epitáxicamente después de la saturación de la gota sobre el cristal de sustrato



subyacente. Se comprobó que este crecimiento de los cristales podía conseguirse para varias sustancias, y que en realidad habían de exigirse requerimientos muy particulares al disolvente con respecto a la humectación del sustrato cristalino. Si la humectación es excesivamente baja, el contacto entre la gota y el sustrato es insuficiente para conseguir un crecimiento a través de toda la sección transversal del cristal. En el caso de una humectación satisfactoria, que en general puede esperarse con disolventes en los que la sustancia que ha de ser cristalizada se disuelve satisfactoriamente, la gota se extiende por las caras del sustrato cristalino, y no puede conseguirse un crecimiento anisotrópico necesario para la formación de los cristales filamentosos.

Los autores indicados en último lugar han indicado que pueden obtenerse cristales filamentosos de carburo de silicio por medio de un desarrollo de VLS, constanding el disolvente de silicio.

Sin embargo, los experimentos conducentes a la invención han demostrado que de los metales considerados inadecuados para el desarrollo por mecanismo VLS de cristales filamentosos de carburo de silicio según "Physical Review" 143 (1966) 526, el hierro es particularmente adecuado para este fin, e incluso es considerablemente más adecuado, con respecto al rendimiento, las dimensiones de los cristales y la uniformidad de las dimensiones, que el silicio, que ya fué recomendado como disolvente.

El hecho de que en el método conocido en el que fué aplicado hierro localmente a un sustrato de grafito no se encontrara desarrollo alguno de cristales filamentosos.



por medio de un mecanismo VLS, puede deberse a la circunstancia de que fué empleado un sustrato de grafito, y de que, al emplear una pequeña cantidad de hierro, todo este hierro fué convertido en carburo a la temperatura de cristalización, de modo que ya no quedaba hierro disponible para el crecimiento VLS.

La invención, que se basa en las observaciones y consideraciones explicadas anteriormente, se refiere a un método de fabricar cristales filamentosos de carburo de silicio, en el que el carburo de silicio se desarrolla a partir de una fase gaseosa, por medio de un mecanismo VLS, sobre un sustrato, y se caracteriza por que, para la transmisión de carburo de silicio al sustrato a partir de la fase gaseosa, se emplea hierro como disolvente, para lo cual se aplica localmente al sustrato hierro en un estado finamente dividido, y es sometido a temperaturas a partir de 1150°C, y más especialmente superiores a 1200°C, pero que no exceden generalmente de 1400°C, a una fase gaseosa que contiene silicio y carbono, siendo absorbido carburo de silicio en las gotas de hierro, y depositándose sobre el sustrato en forma de cristales filamentosos.

No es necesario que el hierro sea empleado en estado puro. Evidentemente, no debe utilizarse hierro que ya contiene carbono o silicio. El hierro puede contener también otros elementos aleados. Sin embargo, no pudo encontrarse mejora alguna causada por la adición de elementos aleados.

Por lo tanto, en esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, la expresión "hierro" incluye no sólo hierro puro, sino también aceros al carbono y aceros alea-



dos.

5 El hierro puede ser aplicado al sustrato de varias maneras para obtener el estado finamente dividido, por ejemplo frotándolo sobre un sustrato superficialmente rugoso, espolvoreándolo el sustrato con hierro en polvo, o por deposición en vapor. En este último caso el estado finamente dividido se obtiene en la operación de calentamiento en la que, al fundir, cualquier capa coherente puede haber de separación de las gotitas.

10 En este método, los materiales adecuados para los sustratos son generalmente los capaces de resistir las temperaturas citadas, tales como el grafito, la alúmina y el carburo de silicio. Si el sustrato consta de grafito que reacciona intensamente con el hierro, naturalmente es preciso aplicar al sustrato una cantidad suficiente de hierro, de modo que no esté consumido enteramente ya al iniciarse la cristalización. Se comprueba que, en estos casos, son inadecuadas, por ejemplo, las capas de hierro muy finas, como por ejemplo de menos de 1 micrón, y que han sido depositadas a partir de la fase de vapor.

15 Como gases que contienen silicio y carbono, pueden emplearse los alcoholhalógenosilanos, por ejemplo metilclorosilanos, o mezclas de hidrocarburos y tetrahalógenos de silicio, o un halógeno silano, tal como el  $\text{Cl}_3\text{SiH}$ . En estos casos, la fase gaseosa debe contener hidrógeno para obtener la disociación pirolítica deseada de los compuestos de silicio. Cuando se emplea  $\text{SiH}_4$ , que se disocia fácilmente y puede ser usado en combinación con un hidrocarburo, no se requiere la presencia de hidrógeno. En este caso puede utilizarse un gas inerte, por ejemplo argón,



como gas transportador o de vehículo. No obstante, se prefiere una fase gaseosa con silicio y carbono, que consta, en la forma conocida, de sílice y carbono, que son materias primas baratas, en una atmósfera de hidrógeno.

5 Los cristales obtenidos pueden constar en parte de carburo de silicio cúbico y en parte hexagonal. Si se utilizan como sustrato cristales hexagonales de carburo de silicio, el crecimiento de cristales filamentosos es más pronunciado sobre las superficies primáticas y piramidales que sobre las superficies de base (superficies perpendiculares al eje C).

10 Como ya se ha dicho anteriormente, los cristales filamentosos pueden ser empleados para varios fines, teniendo en cuenta sus favorables propiedades mecánicas y su resistencia química.

15 Cuando se emplean para el refuerzo mecánico de artículos, los cristales pueden ser incorporados a materiales tales como plásticos, vidrios y metales, durante la conformación de dichos artículos, mientras que cuando son empleados con fines de aislamiento del calor y en filtros, pueden ser comprimidos, por ejemplo, en un molde, para formar placas, bloques y similares, cuya cohesión puede ser aumentada por sinterización.

25 Además de las aplicaciones anteriores, los cristales de carburo de silicio según la invención son particularmente adecuados para su empleo en la construcción de dispositivos semiconductores. La pequeña sección transversal de los cristales proporciona la posibilidad de construir dispositivos de dimensiones muy pequeñas, y, además, la gran flexibilidad de los cristales en su dirección longitudinal pro



porciona la posibilidad de obtener estructuras curvadas y laminadas. Si se requieren uniones p-n en los cristales utilizados en los dispositivos semiconductores, estas uniones pueden ser obtenidas durante el crecimiento de los cristales activando alternativamente con donadores y aceptores a la fase gaseosa a partir de la cual tiene lugar la cristalización. Sin embargo, se prefiere que el hierro utilizado para el cristal filamentario contenga un constituyente que haga que el carburo de silicio tenga un tipo dado de conductividad, y suministrar intermitentemente un activo activador a través de la fase gaseosa que favorece otras propiedades de conductividad.

Los artículos y dispositivos antes citados que constan por completo o en parte de cristales obtenidos por el método según la invención, han de considerarse también comprendidos en el alcance de la invención.

La invención será explicada a continuación de un modo más completo con referencia al dibujo y a algunos ejemplos.

La Fig. 1 es una vista esquemática de una sección de un dispositivo para poner en práctica el método según la invención.

El dispositivo o aparato consta de un recipiente 1 de cuarzo en el que puede ser mantenida una atmósfera gaseosa de la composición deseada. El recipiente 1 de cuarzo está rodeado por una envuelta 2 de vidrio, para disponer la refrigeración por agua.

En el recipiente 1 está colocado, sobre un soporte 3, un crisol de grafito 4, que tiene una altura de 100 mm. y un diámetro interior de 50 mm., crisol que está cubierto



con una tapa 5 en forma de placa, de tal modo que el gas presente en el recipiente 1 de cuarzo tiene acceso al interior del crisol. En la tapa 5 está dispuesto un tubo 6 de grafito, que permite medir la temperatura por medio de un pirómetro óptico. El recipiente 4 está envuelto por una hoja 7 de fieltro de grafito aislante del calor. Para calentar el aparato, una bobina 8 de inducción rodea al recipiente 1 de cuarzo. La tapa 5 es utilizada como sustrato para la deposición de los cristales.

En la Fig. 2 se muestra una parte de otra realización del aparato. En el recipiente 4 de la fig. 1, está dispuesto sobre un soporte 9 un sustrato 10, sobre el que los cristales pueden crecer en posición vertical hacia arriba, en lugar de en una posición suspendida o colgante, como en la disposición de la fig. 1. También en esta caso el recipiente 4 está cubierto por una placa 5 de la forma mostrada en la Fig. 1.

#### Ejemplo 1

La placa 5 de la fig. 1 consta de cristales hexagonales de carburo de silicio, y es obtenida por sublimación sobre una placa de grafito a 2600°C. La placa 5 es frotada con polvo de hierro que tiene un tamaño de partícula o grano de 5 micrones. Se introduce silice en el crisol 4, y reacciona, por calentamiento en una atmósfera de hidrógeno mantenida en el recipiente 1 de cuarzo, con el carbono del crisol 4, desprendiéndose un vapor que contiene silicio y carbono. Por absorción de dicho vapor en los granulos o partículas de hierro, que funden entonces, y por deposición de carburo de silicio a partir de los mismos sobre el sus-



trato, se desarrollan sobre dicho sustrato cristales fila-  
mentarios en posición suspendida o colgante, cristales que  
en general llevan un glóbulo de hierro sobre sus extremos  
libres. Cuando el calentamiento del crisol se lleva a cabo  
5 a una temperatura de 1280°C por medio de la bobina 8 de in-  
ducción, se obtuvieron en 65 horas cristales filamentosos  
que tenían un espesor medio de 10 micrones y una longitud  
de hasta 6 cm.

### Ejemplo 2

10 Un sustrato de alúmina es espolvoreado con polvo de  
hierro que tiene un tamaño de partícula de aproximadamen-  
te 250 micrones, y es colocado en el crisol 4 en una posi-  
ción indicada por 10 en la fig. 2. Se introduce sílice en  
el crisol 4, reaccionando dicha sílice, por calentamiento  
15 en una atmósfera de hidrógeno mantenida en el recipiente  
de cuarzo 1, con el carbono del crisol, de modo que se for-  
ma un vapor que contiene silicio y carbono. Por absorción  
de dicho vapor en las partículas de hierro que entonces es-  
tán en estado fundido, y por deposición de carburo de si-  
20 licio a partir de las mismas sobre el sustrato 10, se de-  
sarrollan cristales filamentosos (cristales filiformes),  
sobre dicho sustrato. Al calentar el crisol 4 a una tempe-  
ratura de 1220°C, se obtienen en 60 horas cristales de una  
longitud media de 3 mm y un espesor de aproximadamente  
25 200 micrones.

### Ejemplo 3

Un sustrato de grafito es frotado con polvo de hie-  
rro que tiene un tamaño de partículas de 5 micrones. El  
sustrato es utilizado como tapa 5 para el crisol 4, de la  
30 forma mostrada en la Fig. 1. Se introduce sílice en el cri-



sol 4, y el aparato se llena con hidrógeno a presión atmosférica. Por calentamiento a 1300°C se desarrollan sobre el sustrato, en 50 horas y por medio de un mecanismo VLS, cristales filamentosos de carburo de silicio con una longitud de hasta 2 cm y un espesor de 5 a 10 micrones.

Ejemplo 4

Como se muestra en la vista en sección de la fig. 3 del dibujo, los cristales filamentosos 11 obtenidos en el Ejemplo 1 se colocan paralelamente en un molde 12 de grafito hasta una altura de 1 mm., teniendo dicho molde una longitud de 6 cm., una anchura de 2 cm y una altura de 1 cm. El molde se llena hasta la mitad con aluminio a una temperatura de 700°C. Después de enfriado, el bloque obtenido es separado del molde, y es laminado en dirección perpendicular a la dirección longitudinal de los cristales filamentosos, formando una hoja que tiene un espesor de 100 micrones. En la dirección longitudinal de los cristales filamentosos o filiformes, la lámina u hoja obtenida tiene una resistencia a la tracción considerablemente mayor que una hoja obtenida de la misma manera, pero sin adición de cristales filamentosos.

Ejemplo 5

La fig. 4 es una vista en sección de un filtro. El filtro de forma de placa se compone de una bandeja 13 de platino, cuyo fondo tiene unas aberturas 14. Sobre el fondo de la bandeja se apila, en direcciones arbitrarias, una capa 15 de cristales filamentosos obtenidos según el Ejemplo 3, con un espesor de 2 mm.

Con respecto a su elevada resistencia química, el



filtro obtenido es adecuado para filtrar líquidos y gases muy agresivos.

### Ejemplo 6

Se utiliza un dispositivo como el mostrado en la Fig. 1, en el que el sustrato 5 consta de cristales hexagonales de carburo de silicio. El sustrato es obtenido de la forma indicada en el Ejemplo 1.

La placa 5 es frotada con polvo de hierro aleado con 10% en peso de aluminio, y que tiene un tamaño medio de partículas de 5 micrones. Se introduce sílice en el crisol 4, y reacciona, por calentamiento en una atmósfera de hidrogeno mantenida en el recipiente 1 de cuarzo, con el carbono del crisol, desprendiéndose un vapor que contiene silicio y carbono. Este vapor es absorbido después en las partículas de la aleación de hierro-aluminio, que funde entonces. Por calentamiento por medio de la bobina de inducción, a partir de esta masa fundida se depositan sobre el sustrato cristales filamentosos de carburo de silicio, con un espesor de aproximadamente 10 micrones, a una temperatura de 1250°C. Los cristales conductores del tipo p obtenidos contienen  $10^{19}$  átomos de aluminio por  $\text{cm}^3$ . Si la atmósfera de hidrógeno es sustituida por amoníaco, se deposita carburo de silicio conductor de tipo n.

Cuando cada 4 horas el hidrógeno es sustituido durante 1 hora por amoníaco, se obtienen en 50 horas cristales filamentosos de carburo de silicio con una longitud de aproximadamente 4 cm y que tienen, alternativamente, regiones conductoras de tipo p y de tipo n.

Los glóbulos de hierro situados en uno de los extre-



mos de los cristales pueden ser utilizados como contactos eléctricos. Pueden formarse más contactos aleando material de contacto que consta de oro con 5% en peso de tántalo.

5 Las regiones de tipo p y de tipo n del cristal filamentario pueden ser dotadas de contactos aleando alambre de oro-tántalo de un espesor de 5 micrones. Las varias piezas dotadas de contactos pueden ser utilizadas después, separadamente o en combinación, como diodos y transistores en miniatura.

10 Si se requiere, los cristales filamentosos pueden ser empleados en forma curvada.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Holanda el 14 de Diciembre de 1966, bajo el núm. 6617544 y 8 de Marzo de 1967, bajo el núm. 6703609, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 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:

1º.- Un método de manufacturar cristales de carburo de silicio en filamentos en el que el carburo de silicio se desarrolla sobre un sustrato a partir de una fase gaseosa.

16 EN



5  
10  
15  
por medio de un mecanismo de vapor-líquido-sólido, caracterizado porque para la transmisión de carburo de silicio desde la fase gaseosa hasta el sustrato, se emplea hierro como disolvente, con cuyo objeto el hierro es aplicado localmente al sustrato en estado finamente dividido, y es sometido a temperaturas de desde 1150°C y más particularmente superiores a 1200°C, pero que generalmente no exceden de 1400°C, a la acción de una fase gaseosa que contiene silicio y carbono, siendo absorbido carburo de silicio en las gotitas de hierro, y siendo depositado sobre el sustrato en forma de cristales filamentosos.

2.- Un método de manufacturar cristales de carburo de silicio en filamentos.

15  
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 catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

16 ENE 1969

P.A.

*[Handwritten signature]*  
Director de Estudios

15-1-69/RTA.-

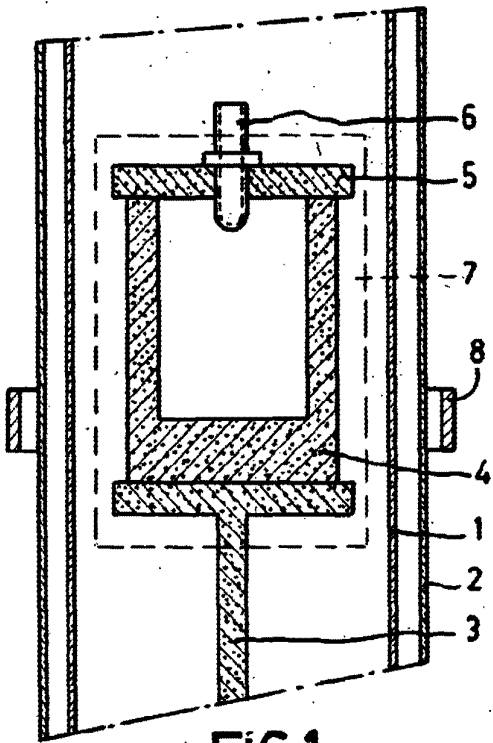


FIG. 1

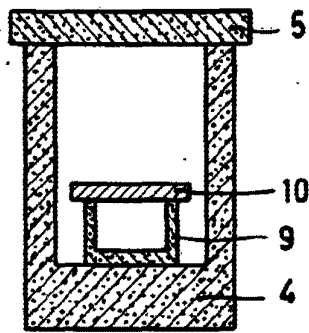


FIG. 2



FIG. 3

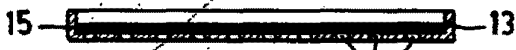


FIG. 4

*Albertus de Vries*  
Glasfabriek