

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
PAIS Col
CLASE B

P.- 41.384
PHH 3146

365930

7 MAY. 1969

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 FABRICAR CRISTALES, PARTICULARMENTE CRIS
TALES FILAMENTOSOS" (Clase Internacional 001b B01j)

30.4.69

-1-

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere a la manufac-
tura de cristales en los que el crecimiento de los cris-
tales tiene lugar por un mecanismo vapor-líquido-sólido.
La invención se refiere en particular a la manufactura,
5 de esta manera, de cristales filamentosos finos, a veces
denominados puntas de contacto, lo cual se entiende que
significa aquí cristales alargados, independientemente de
la forma de sus secciones rectas transversales. La inven-
ción se refiere además a los cristales así manufactura-
10 dos, y a objetos que comprenden tales cristales.

El crecimiento de cristales por mecanismo vapor-
líquido-sólido se describe en los informes de la "Metallur-
gical Society of the AIME" (Sociedad metalúrgica del Ins-
tituto Americano de Ingenieros Mecánicos), 233 (1965),
15 págs. 1053 y siguientes. En el crecimiento de cristales
del tipo anterior, la sustancia a cristalizar, o sus com-
ponentes, es captada de una fase gaseosa, por gotitas dis-
puestas localmente sobre un substrato, y consistentes en
un metal en el que la sustancia a cristalizar es soluble,
20 siendo depositada la sustancia sobre el substrato por in-
termedio de dichas gotitas.

El crecimiento de los cristales es fuertemente
anisótropo, y realmente solo tiene lugar, sustancialmente,
en ángulo recto respecto a la superficie del substrato.
25 Esto es un resultado de la circunstancia de que la absor-
ción de la sustancia a cristalizar, o de sus componentes,
de la fase gaseosa, tiene lugar preferentemente en la su-
perficie libre de la fase de metal líquido, mientras que
la deposición tiene lugar sólo en la interfase gotita-
30 substrato.

17

7 MAY



5 La forma del cristal resultante es ligeramente
cónica, principalmente como resultado de la disminución
de volumen de las gotitas de metal, a causa de la evapora-
ción, particularmente en el caso de un crecimiento prolon-
gado. También otros factores pueden estimular posiblemente
a dicho crecimiento cónico, por ejemplo, como se indica
en la pág. 1059 del informe antes mencionado, un crecimi-
to laminado sobre las caras laterales del cristal. Además,
la evaporación de metal tiene como resultado que el creci-
miento longitudinal de los cristales sea limitado.

10 Uno de los objetos de la invención, en el creci-
miento vapor-líquido-sólido, es controlar el espesor de
los cristales y/o evitar dicha limitación del crecimiento
longitudinal.

15 La invención se refiere a un método para manufac-
turar cristales, particularmente cristales filamentosos,
tales como puntas de contacto, en el que el crecimiento de
cristales tiene lugar por un mecanismo vapor-líquido-só-
lido, que se caracteriza porque el espesor de los crista-
les, durante el crecimiento, se controla por control del
20 tamaño de las gotitas del metal que sirve como fase líqui-
da en el crecimiento vapor-líquido-sólido.

25 La influencia de los factores que pueden causar
variaciones de espesor durante el crecimiento de los cris-
tales se puede compensar completamente por ajuste del ta-
maño de las gotitas de metal, por medio del ajuste de la
presión parcial anterior, de manera que se obtienen cris-
tales de espesor constante. Sin embargo, como alternativa,
se pueden obtener cristales con una variación de espesor
30 previamente determinada, por variación del tamaño de las

7 MAY



5 gotitas durante el crecimiento, continua o discontinua-
mente, por variación de dicha presión parcial. Además,
dado que las gotitas de metal se pueden mantener, se pue-
de evitar la restricción del crecimiento longitudinal de-
bida a la desaparición del metal.

10 Para agrandar las gotitas, o para mantener cons-
tante su tamaño, se requiere en la atmósfera de cristali-
zación una presión parcial de metal que sea mayor que la
causada por evaporación de las gogitas de metal. Por tan-
to, es necesaria una adición extra de metal.

15 Con tal fin, la atmósfera de cristalización
se pone en contacto con un manantial del metal o del
compuesto del metal, ajustándose la presión parcial del
metal, en el espacio de cristalización, mediante la tem-
peratura a que se expone dicho manantial.

20 En el caso de que la cristalización no se efec-
tue en un sistema cerrado, sino en una corriente de gas,
existe la posibilidad de que se pueda usar este gas como
medio de transporte del metal y del compuesto, respecti-
vamente, y la cantidad de suministro o eliminación de me-
tal se puede controlar mediante la velocidad de flujo del
gas.

25 Para reducir temporalmente las gotitas, se
puede conseguir una eliminación forzada de metal por re-
ducción temporal de la presión de gas, y/o por reducción
temporal de la temperatura de un manantial de metal, si
está presente. Con el mismo fin, en el caso de que la cris-
talización se efectúe en una corriente de gas, se puede
dar temporalmente al gas que se está conduciendo a través
30 del espacio de cristalización un contenido dado del metal



o compuesto de metal, el cual contenido es menor que el de la atmósfera de cristalización, o bien el gas puede estar enteramente exento de ellos.

5 Según otra realización del método, se añade a la corriente de gas una sustancia que reaccione con el metal, formando un compuesto volátil, de manera que el metal de las gotitas es arrastrado con el gas.

10 Para suministrar y eliminar metal mediante la fase gaseosa, con el fin de ajustar el tamaño de las gotitas, una condición favorable es que ello tiene lugar preferentemente en la superficie de metal líquido, de forma similar a la absorción, a partir de la fase gaseosa, de la sustancia a cristalizar y sus componentes, respectivamente.

15 Cuando tiene lugar una deposición de metal sobre las caras laterales de los cristales, se puede hacer uso favorable de esta deposición, en el caso de que estos cristales estén destinados a tomar la forma de puntas de contacto, para reforzar materiales que no humedecen, o que humedecen mal, a los cristales como tales. Esto sucede, 20 por ejemplo, con las puntas de contacto de carburo de silicio, que no son humedecidas por la mayoría de los metales y aleaciones, pero que en presencia de una deposición de metal adherente muestran también una adhesión más efectiva a los metales en que se incorporan, por introducción de las mismas en una masa fundida de tal metal con el fin de mejorar las propiedades mecánicas. 25

30 La deposición de metal sobre los cristales se puede promover si se requiere, aumentando fuertemente durante un corto periodo de tiempo la presión parcial del vapor de metal, antes de terminar el crecimiento de los cristales.



Por otra parte, la deposición de metal eventualmente indeseada se puede eliminar por rectificación con muela o por ataque químico.

5 Los cristales obtenidos según la invención son ventajosos para diversos usos tecnológicos.

Por ejemplo, es importante disponer de cristales largos, particularmente puntas de contacto, de espesor constante, para usos electrónicos y mecánicos en los que se usan cristales independientes y se requieren propiedades constantes en una longitud grande.

10 Además, los cristales del tipo de puntas de contacto con espesores que varían discontinuamente pueden ser ventajosos para materiales de refuerzo, debido a que la presencia de porciones más gruesas asegura el que los cristales se puedan desplazar mecánicamente de forma satisfactoria en el material.

15 Cuando los cristales según la invención están constituidos con sustancias semiconductoras, y se destinan a usos electrónicos, sus propiedades de conductividad se pueden ajustar, como es sabido, incorporando impurezas. Como también es sabido, estas adiciones se pueden incorporar en los cristales durante su crecimiento, mediante la fase gaseosa, o en un tratamiento posterior por difusión.

20 Para que la invención se pueda llevar a efecto fácilmente, se describirán a continuación en más detalle unos pocos ejemplos de ella, haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

Ejemplo 1

30 Se forman cristales filamentosos de carburo de silicio mediante un dispositivo que se muestra en la fig.



1 del dibujo.

5 En esta figura, el número de referencia 1 indica un crisol de grafito de 60 mm de altura, 45 mm de diámetro interior y 53 mm de diámetro exterior. Se disponen en el
10 crisol 3 g de dióxido de silicio, y se pone en él una bandeja de grafito 3. Sobre el crisol, 1, se pone una tapa de carburo de silicio sinterizado, 4 sobre la cual se disponen unos granos de hierro, 5 de tamaño menor que 5 μm . El conjunto se pone en un tubo de cuarzo (que no se muestra)
en el que se mantiene una atmósfera de hidrógeno a presión aproximadamente atmosférica. Alrededor del tubo de cuarzo se dispone un arrollamiento de inductancia (que no se muestra), para calentar el crisol de grafito.

15 (a) Por calentamiento a 1250°C se crea en el crisol una atmósfera de hidrógeno que contiene silicio y carbono. De ella son captados mediante los granos de hierro
20 5, el silicio y el carbono, fundiéndose los granos y produciendo carburo de silicio a partir de la fase de hierro líquido resultante, según un mecanismo vapor-líquido-sólido, epitaxialmente sobre la tapa de carburo de silicio, 4, que actúa como sustrato. Uno de los cristales formados
25 tenía en su base un espesor de 24 μm , el cual, tras un crecimiento de 1 mm, se había reducido en su extremo en crecimiento hasta 19 μm , y por nuevo crecimiento de 0,5 mm, se redujo en su extremo en crecimiento hasta 16,5 μm , en un periodo de tiempo de 19 horas. En el mismo periodo, otro cristal había crecido una longitud de 1 mm, habiéndose reducido el espesor desde 34 μm en su base hasta 29 μm en su extremo en crecimiento.

7 MA



Se ilustra aquí el conocido crecimiento de cristales cónicos como resultado de la evaporación de la fase de metal líquido en la superficie, por crecimiento vapor-líquido-sólido.

5 (b) Si se disponen, según la invención, 3 g de polvo de hierro en la bandeja 3, y se efectúa la cristalización de carburo de silicio durante 42 horas a 1230°C, bajo condiciones por lo demás iguales, aumenta la presión parcial de hierro de manera que las gotitas de hierro aumentan uniformemente de tamaño, y los cristales formados se hacen gradualmente más gruesos en la dirección del crecimiento. Por ejemplo, el espesor de un cristal que tenía una base de 8,4 μm aumentó de espesor, en su extremo en crecimiento, hasta 9 μm tras un crecimiento de 3mm, y hasta 10,8 μm tras un nuevo crecimiento de 0,7 mm.

Ejemplo 2

Como se muestra en la fig. 2, se dispone en una navecilla de grafito, 6 un crisol de grafito, 7 que contiene granos de cuarzo, 8. Encima del crisol 7, se sitúa una placa 9 de carburo de silicio sublimado, de 20 mm de diámetro. En el lado de la placa 9 que mira al crisol 7, se disponen granos de hierro 10, menores de 5 μm . Además, se pone en la navecilla de grafito, 6, una bandeja de cuarzo, 11, que contiene 1 g de polvo de hierro, 12.

25 El conjunto se dispone en un tubo de óxido de aluminio sinterizado (que no se muestra), rodeado por un horno eléctrico tubular (que no se muestra).

Se conduce hidrógeno por el tubo, en la dirección de la flecha, en cantidad de 25 litros/hora. Mediante el horno, la navecilla de grafito 6 se calienta de manera

7 MAY



que la parte que comprende la bandeja 7 es calentada a una temperatura de 1260°C, mientras que la parte que comprende la bandeja 11 (la fuente de hierro) llega a una temperatura de 1180°C.

5 Tratando durante 40 horas, se producen sobre la placa 9, cristales de carburo de silicio que tienen espesores sustancialmente constantes en toda su longitud. Por ejemplo, en una longitud de unos pocos centímetros y con espesores de aproximadamente 10 μm , no se halla ninguna
10 variación del espesor, o solo variaciones muy ligeras, tal como justamente una desviación local de aproximadamente 0,5 μm .

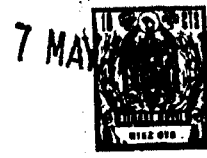
Ejemplo 3

15 Como se muestra en la fig. 3, se pone una bandeja de óxido de aluminio, 14, que contiene 0,5 g de oro, 15, en una navecilla de óxido de aluminio sinterizado, 13. Sobre la navecilla 13, se pone un disco de silicio, 16, de 20 mm de diámetro, que contiene en su cara inferior granos de oro 17, de aproximadamente 10 μm .

20 El conjunto se sitúa en un tubo de óxido de aluminio (que no se muestra), rodeado por un horno eléctrico tubular.

25 Se conduce hidrógeno con 2% en moles de SiCl_4 por el tubo, en la dirección de la flecha, en cantidad de 10 litros/hora.

30 (a) Mediante el horno se calienta el conjunto a 1050°C durante 16 horas. Sobre la placa 16 se producen puntas de contacto de silicio, cuyo diámetro aumenta en la dirección longitudinal, por ejemplo desde 9 hasta 20 μm , en una longitud de 5 mm.



(b) Añadiendo intermitentemente chorros de cloro a una corriente gaseosa, en cantidad de 1% en vol. basado en el gas, se obtienen puntas de contacto cuyo espesor disminuye localmente de forma considerable.

5 (c) Si la bandeja 14 (manantial de oro) se calienta a 1150°C mientras se mantiene a 1050°C la temperatura en el punto en que tiene lugar el crecimiento de cristales (substrato 16 de silicio), tiene lugar un aumento del espesor en la dirección longitudinal, según se ha descrito en la realización considerada en el apartado (a).

10

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 13 de abril de 1968, Nº 6805300, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

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:



5 1.- Un método de fabricar cristales, particularmente cristales filamentosos (puntas de contacto), en el cual el crecimiento del cristal se realiza por un mecanismo vapor-líquido-sólido utilizando gotitas de metal fundido como disolvente en el procedimiento vapor-líquido-sólido, caracterizado porque el espesor de los cristales durante su crecimiento es controlado por ajuste de la presión parcial del metal, o de un compuesto, que suministra dicho metal por desproporcionamiento, en la atmósfera de cristalización.

15 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque, para obtener cristales de espesor constante, la influencia de los factores que pueden producir variaciones de espesor durante el crecimiento del cristal, es compensada por ajuste del tamaño de las gotitas metálicas, por medio del ajuste de dicha presión parcial.

20 3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tamaño de las gotitas metálicas es variado por variación de la presión parcial, de manera que se obtengan cristales que tengan una variación de espesor previamente determinada.

25 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión parcial del metal en el espacio de cristalización, es controlada por medio de un manantial separado del metal o del compuesto metálico, siendo ajustada la presión parcial del metal en el espacio de cristalización por la temperatura a la cual está expuesto dicho manantial.

30 5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque la presión parcial del metal es aumentada

7 MA



incrementando la temperatura del manantial del metal o del compuesto metálico.

5 6.- Un método según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque la cristalización es realizada en una corriente de gas, y el tamaño de las gotitas metálicas es controlado por el control de la velocidad de flujo del gas.

10 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la presión parcial del metal es temporalmente reducida por reducción temporal de la presión de gas y/o por disminución temporal de la temperatura de un manantial de metal presente en el mismo.

15 8.- Un método según la reivindicación 6, caracterizado porque la presión parcial en el espacio de cristalización es temporalmente reducida por conducción temporal a través de una corriente de gas que tiene un contenido del metal y del compuesto metálico, respectivamente, que es inferior al de la atmósfera de cristalización, o gas que está completamente libre de ellos.

20 9.- Un método según la reivindicación 7, caracterizado porque una corriente de gas es conducida a través del espacio de cristalización, al cual es añadida temporalmente una sustancia que reacciona con el metal que forma un compuesto volátil de ella.

25 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, para la fabricación de cristales con un recubrimiento metálico, la presión parcial del metal en la atmósfera de cristalización es incrementada durante un corto período de tiempo antes de
30 terminar el crecimiento de cristalización.

7 MA



11.-UN METODO DE FABRICAR CRISTALES, PARTICULARMENTE CRISTALES FILAMENTOSOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

5

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

Madrid,

7 MAY. 1969

p.a.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

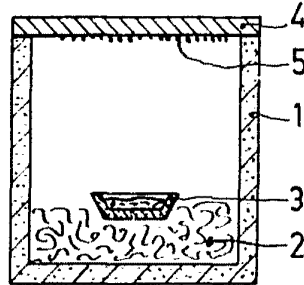


fig.1

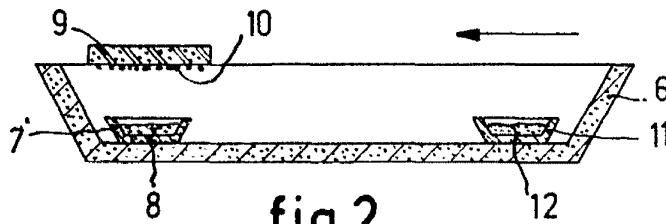


fig.2

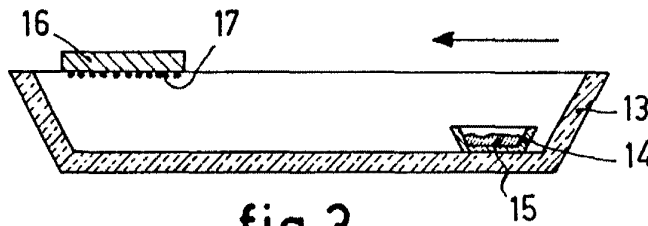


fig.3

Alberto de Sautru
Inventor