

P.- 42.988

PHN 3584

372163

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>B-01</u> _____
SUBCLASE <u>5</u> _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "METODO DE FABRICACION DE PUNTAS DE CONTACTO DE NITRURO DE SILICIO". (Clase Internacional B01j).



La Invención se refiere a la fabricación de cristales filiformes (puntas de contacto) de nitruro de silicio, a los cristales así obtenidos y a los artículos constituidos total o parcialmente por tales cristales.

5 Tales cristales a los que se hace referencia también, cuando su grosor es bajo, como puntas de contacto, han sido utilizados para una diversidad de propósitos en la tecnología, por ejemplo, se utilizan, si se -
10 desea en combinación con otras sustancias tales como metales, vidrios y plásticos, para obtener productos de elevada resistencia mecánica y para mejorar las propiedades de dichos materiales. Se ha encontrado que el nitruro de silicio es especialmente adecuado para tales usos, en relación también, con su resistencia química, su caracter
15 refractorio y/o su bajo peso específico.

 Como es sabido, las puntas de contacto de nitruro de silicio pueden obtenerse por depósito sobre un sustrato, a temperaturas superiores, aproximadamente, a 1000°, partiendo de una atmósfera gaseosa que contiene silicio
20 y nitrógeno.

 El silicio y/o el nitrógeno se forman, frecuentemente, a partir de compuestos reducibles o disociables. Por ejemplo, el silicio se formó partiendo de silanos o de monóxido de silicio que se produjo a partir de dióxido de silicio, o de una mezcla de los mismos con carbón
25 por reducción de hidrógeno, mientras que el nitrógeno requerido se obtuvo por descomposición de compuestos tales como el amoníaco y la hidrazina.

 Como gases portadores se utilizaron gases inertes o gases que, a semejanza del hidrógeno, pueden producir
30

372163



una reducción que puede ser necesaria.

Conforme a los métodos conocidos, las puntas de ni
truro de silicio se han obtenido, principalmente, en peque
ñas dimensiones, por ejemplo, longitudes hasta de unos po
5 cos milímetros y un grosor hasta 100 μ aproximadamente,
y cuando se formaban cristales mayores constituían parte
de un ovillo que no se podía desenmarañar o se desenmaraña
ba, solamente, con dificultad.

Es evidente que para muchas aplicaciones hay
10 necesidad de puntas de contacto de nitruro de silicio de
longitud grande, que puedan aislarse fácilmente, como -
cristales separados, del aglomerado cristalino depósita-
do.

Constituye uno de los objetos de la Invención satis
15 facer estas necesidades.

Según la Invención, este resultado se obtiene
mediante depósitos de las puntas de contacto de nitruro
de silicio, partiendo de una fase gaseosa, sobre un sus-
trato, por un mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

20 Como es sabido, en el caso de crecimiento cris
talino VLS en una gota fundida de material, que forma un
solvente para la sustancia a cristalizar o los compo-
nentes integrantes, dicha sustancia o los componentes se
toman a partir de una fase gaseosa y después de la satu-
25 ración de la gota, son depositados en forma de un cristal
sobre la interfase con el sustrato subyacente. (Frans
Metallurg. Soc. AIME, vol. 233, 1965, pp 1053 y siguien-
tes)

Además de la solubilidad de la sustancia o de
30 sus componentes, son, asimismo, de importancia en la -

372163



elección del material para la fase líquida, otros parámetros, por ejemplo, el punto de fusión, la volatilidad y las tensiones superficiales que tienen lugar en las interfases.

5 La Invención se refiere a un método de fabricación de puntas de contacto de nitruro de silicio, partiendo de una fase gaseosa que contiene silicio y nitrógeno, sobre un sustrato, que se caracteriza por efectuar la cristalización por medio de un mecanismo VLS.

10 Para realizar el método son sustancias adecuadas para la fase líquida metales, como por ejemplo, el níquel, el oro, el cromo y, especialmente, el hierro, y además aleaciones, como por ejemplo níquel-hierro y cromo-hierro. La fase líquida puede obtenerse, además, partiendo de compuestos que pueden reducirse en las condiciones de la reacción, en particular óxidos metálicos,
15 por ejemplo óxido de hierro.

La sustancia que forma la fase líquida se proporciona localmente sobre el sustrato, en una forma dada.

20 Para el sustrato pueden tomarse en consideración todos los materiales que son estables a las elevadas temperaturas de cristalización y no reaccionan en una extensión considerable, con la fase líquida, como, por ejemplo, electro-grafito, carburo de silicio, cuarzo y molibdeno.

25 Es de importancia el escoger la presión de nitrógeno en la atmósfera gaseosa de manera que se evite la formación de silicio libre además del Si_3N_4 .

30 Cuando se emplea una fase gaseosa que contiene oxígeno y/o carbono, además del silicio y del nitrógeno, lo que puede ocurrir cuando se haga uso de materias pri-



mas que contienen oxígeno y/o carbono para la formación del silicio y/o el nitrógeno en la fase gaseosa, han de adoptarse precauciones especiales.

5 Por ejemplo, cuando se utiliza nitrógeno y una mezcla de silicio y dióxido de silicio que genera monóxido de silicio volátil, debe evitarse la formación de oxinitruro de silicio, $Si_2N_2O_2$ (Véase Science, 146, pag. 256). Esto puede conseguirse mediante la adición de hidrógeno a la atmósfera de cristalización para que se una
10 al oxígeno presente. Una cantidad correspondiente a un porcentaje pequeño, por ejemplo, 10% en volumen, basta a este objeto.

Cuando el nitrógeno es introducido en la atmósfera en forma de un compuesto, por ejemplo, amoníaco, y
15 el silicio por evaporación de dicha sustancia en un crisol de grafito, es posible, entonces, que los cristales depositados contengan carburo de silicio. Este fenómeno puede ser suprimido aumentando la presión parcial de oxígeno y/o disminuyendo la temperatura de cristalización.

20 Asimismo, en el caso de que se encuentren presentes carbono y oxígeno en la atmósfera gaseosa, como ocurre, por ejemplo, cuando se introduce el silicio en la atmósfera, en forma de monóxido de silicio que se genera a partir de cuarzo y carbón, en presencia de hidrógeno
25 por lo general es de importancia una presión parcial de nitrógeno alta. En tal caso, el depósito de una masa - cristalina constituida total o parcialmente por carburo de silicio, puede ser contrarrestado suficientemente, solo llevando a cabo la cristalización a temperaturas comprendidas entre 1000° y 1500°C, preferentemente a unos
30

372163



1300°C.

5 Por lo general, es difícil en un proceso tecnológico, evitar totalmente la presencia de oxígeno o carbono en la atmósfera de cristalización, por ejemplo, procedente del material de que está construido el aparato o de las materias primas empleadas para formar la atmósfera. En relación con esto, es preferible, -especialmente en el caso de que para el desarrollo del silicio requerido en la atmósfera gaseosa, en forma de monóxido de silicio, se escojan las materias primas, baratas, arena y carbon
10 en presencia de hidrógeno, realizar el método conforme a la Invención a temperaturas inferiores a 1500°C, en una atmósfera que contiene, por lo menos, el 20% en volumen de nitrógeno.

15 Aunque, en principio, no hay restricciones respecto a la presión global de la atmósfera de cristalización se prefiere la presión atmosférica, aproximadamente. Las presiones gaseosas superiores presentan naturalmente, dificultades adicionales, respecto a la construcción del aparato y la realización del método. Por otra parte, el
20 empleo de presiones inferiores que no cuentan con las dificultades que pueden encontrarse cuando se emplean las citadas altas presiones, tiene el inconveniente de que el nitruro de silicio es menos estable y que tiene lugar una evaporación considerable de la fase líquida. Por
25 consiguiente, en este caso el proceso debe efectuarse a temperaturas tan bajas que el crecimiento cristalino se retarda grandemente.

30 El tamaño de las gotitas de la fase líquida en el crecimiento VLS es decisivo principalmente para el gro

372163



sor de los cristales depositados.

Como se ha descrito en la solicitud anterior (PHN 3146), puede controlarse el grosor de los cristales durante el crecimiento, regulando el tamaño de dichas gotitas, de manera que puedan obtenerse puntas de contacto que tienen, en su longitud, una variación de grosor previamente determinada o un grosor constante. Es posible, también, evitar cualquier limitación en el crecimiento longitudinal de los cristales como resultado de la evaporación de la fase líquida que tiene lugar invariablemente, por la que las gotitas podrían desaparecer en las operaciones largas.

Puede conseguirse la regulación del tamaño de las gotitas durante el crecimiento cristalino, como se describe en la solicitud de Patente antes mencionada, ajustando la presión parcial de la fase líquida o de los compuestos que pueden suministrar dicha fase al desproporcionarse, en la atmósfera de cristalización.

Para aumentar el tamaño de las gotitas es necesario un aumento de la presión parcial de la fase líquida por encima de la presión de vapor de la misma que ocurre en las condiciones de cristalización, es decir un suministro adicional de vapor de la fase líquida a la atmósfera. Este es el caso, asimismo, si, para obtener cristales de un grosor constante, el tamaño de las gotitas he de mantenerse constante, a pesar de la evaporación que tiene lugar.

Cuando es necesario una disminución del grosor de los cristales, mas intensa de lo que podría tener lugar como resultado de la evaporación normal de las goti-



tas, debe efectuarse una separación acelerada de la fase líquida. Esto puede hacerse disminuyendo la presión o aumentando la temperatura en el lugar de cristalización, o, si se lleva a cabo la cristalización en una corriente de gas, aumentando el caudal del gas. Además de dichas medidas físicas, la separación acelerada de la fase líquida puede obtenerse, también, químicamente. A Tal objeto se añade a la corriente gaseosa, una sustancia que reacciona con la fase líquida formando un compuesto volátil que puede ser separado por la corriente gaseosa.

Con objeto de poder llevar a efecto la Invención con facilidad, se describen con mayor detalle, unos ejemplos de la misma, a título de ejemplo, con referencia a los ejemplos siguientes y los dibujos que se acompañan.

Ejemplo I.-

En un horno de cámara (1) como se indica esquemáticamente en la vista en corte transversal de la Figura 1 de los dibujos que se acompañan, se colocan navecillas de grafito, 2, que se llenan con una mezcla 3, de arena y polvo de carbon.

Se dirige, a través del horno, a presión atmosférica, una corriente gaseosa de 1 litro por minuto y constituida por nitrógeno que contiene el 15% en volumen de hidrógeno.

Se colocan sobre las navecillas, 2, placas de grafito, 4, como sustratos. Se disponen sobre las placas, 4, mediante espolvoreo, granos de hierro que tienen un diámetro promedio de 5 μ m, aproximadamente.

El horno, 1, se mantiene a una temperatura de 1290°C durante 60 horas por medio de los elementos calefactores,

372163



6. Puntas de contacto de α - Si_3N_4 que tienen un diámetro de hasta 5 μm y una longitud promedio de 1,5 cm, crecen sobre la superficie del sustrato, 4, en la zona de los granos de hierro, 5, cuyas puntas de contacto están totalmente independientes unas de otras.

Ejemplo II

De manera análoga a la descrita en el ejemplo I, se forman puntas de contacto de nitruro de silicio mediante crecimiento VLS. En este ejemplo, sin embargo, el sustrato, 4, está constituido por carburo de silicio policristalino, y están espolvoreados con polvo de óxido de hierro (Fe_2O_3) que tiene un diámetro promedio de grano de 50 μm . Este óxido de hierro es reducido en la corriente gaseosa que contiene hidrógeno, formándose localmente, sobre el sustrato, gotitas de hierro.

Además, se añade a la mezcla de arena y carbon, el 20% en peso de Fe_2O_3 , de modo que se desarrolla, en la corriente gaseosa, vapor de hierro. Como resultado de esto la disminución del tamaño de las gotitas de hierro que forman la fase líquida, es contrarrestada durante el crecimiento cristalino.

A consecuencia de esto, la cristalización pudo continuarse durante un periodo de tiempo mas largo. Con una temperatura del horno de 1280°C, se formaron puntas de contacto de Si_3N_4 que tenían grosores de unos pocos μm s y longitudes de hasta 4 cm.

Ejemplo III.-

Como se indica en la vista en corte transversal de la Figura 2, se coloca en un tubo de cuarzo, 11, un tubo de grafito, 12, espolvoreado interiormente con polvo



de oro, 13, que tiene un diámetro promedio de grano de 10 μm .

Se dirige, a través del tubo, una corriente gaseosa constituida por hidrógeno que contiene 0,1% en volumen de SiHCl_3 y 1% en volumen de NH_3 , a una velocidad de 1/2 litro por minuto.

El tubo de grafito, 12, se calienta a una temperatura de 1210°C por medio del carrete de inducción, 14, obteniéndose, en 100 horas, puntas de contacto de Si_3N_4 de unos 5 μm s de grosor y longitudes de hasta 1 cm.

Ejemplo IV.-

En una campana, 21, como muestra la Figura 3, se coloca una tira de molibdeno, 22, que puede calentarse mediante el paso de corriente eléctrica, por los conductores 23.

La tira de molibdeno, 22, que se utiliza como sustrato en la cristalización, se espolvorea con polvo de ferrita de níquel, 24, de diámetro promedio de grano de 50 μm .

Se dirige a través de la campana, por los tubos de suministro y salida, 25 y 26, una corriente gaseosa constituida por hidrógeno que contiene el 0,1% en volumen de SiHCl_3 y el 1% en volumen de NH_3 .

Por calentamiento del sustrato, 22, a 1600°C, se reduce la ferrita de níquel, formándose gotitas de una aleación de hierro-níquel. En la zona de dichas gotitas, crecen puntas de contacto de Si_3N_4 que tienen un grosor de unos 10 μm y que alcanzan longitudes de hasta 1 cm, aproximadamente, después de 30 horas.

Ejemplo V

372163



Como se indica en el alzado de la figura 4,
granos de hierro, 32, de 10 μ m de grueso, están dispues-
tos en espiral, sobre un sustrato, 31, de óxido de alu-
minio. Sobre este sustrato crecen puntas de contacto -
5 de Si_3N_4 de la manera descrita en el Ejemplo I. Alrede-
dor de las puntas de contacto formadas se coloca un tu-
bo, sobre el sustrato, que se llena con plásticos líqui-
dos. Después del endurecimiento de los plásticos, se
separan el tubo y el sustrato. Se obtiene, entonces,
10 un cuerpo reforzado por puntas de contacto de Si_3N_4 .

Esta solicitud, que corresponde a la presenta-
da en Holanda, el día 5 de Octubre de 1.968, bajo el N^o
6814300, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España por VEINTE AÑOS, son los -
25 siguientes:

1.- Un método de fabricar puntas de contacto
de nitruro de silicio por deposición sobre un sustrato
a partir de una fase gaseosa que contiene silicio y ni-
trógeno, caracterizado porque la cristalización se lle-
30 va a cabo por medio de un mecanismo VLS (Vapor-Líquido-

372163



Sólido).

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase líquida consiste en un metal.

5 3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque la fase líquida consiste en una aleación de metales.

4.- Un método según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque la fase líquida consiste en hierro o una aleación de hierro.

10 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque la fase líquida está formada de compuestos que pueden ser reducidos en las condiciones de la reacción.

15 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión de nitrógeno en la atmósfera de cristalización es elegida - de tal manera que sea impedida la formación de silicio libre además de Si_3N_4 .

20 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la atmósfera de cristalización contiene hidrógeno.

25 8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cristalización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 1000 y 1500°C, preferiblemente 1300°C, aproximadamente.

9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión de nitrógeno en la atmósfera de cristalización es de al menos 20% en volumen.

30 10.- Un método según cualquiera de las reivindi

372163



caciones precedentes, caracterizado porque la cristalización se lleva a cabo en una fase gaseosa de presión atmosférica.

5 11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de los cristales durante el crecimiento de VLS, es controlado por regulación del tamaño de las gotitas de la fase líquida.

10 12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia que forma la fase líquida es establecida sobre el sustrato según un modelo dado.

13.- Método de fabricación de puntas de contacto de nitruro de silicio.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompaña y, para los fines que se han especificado.

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

20

Madrid,

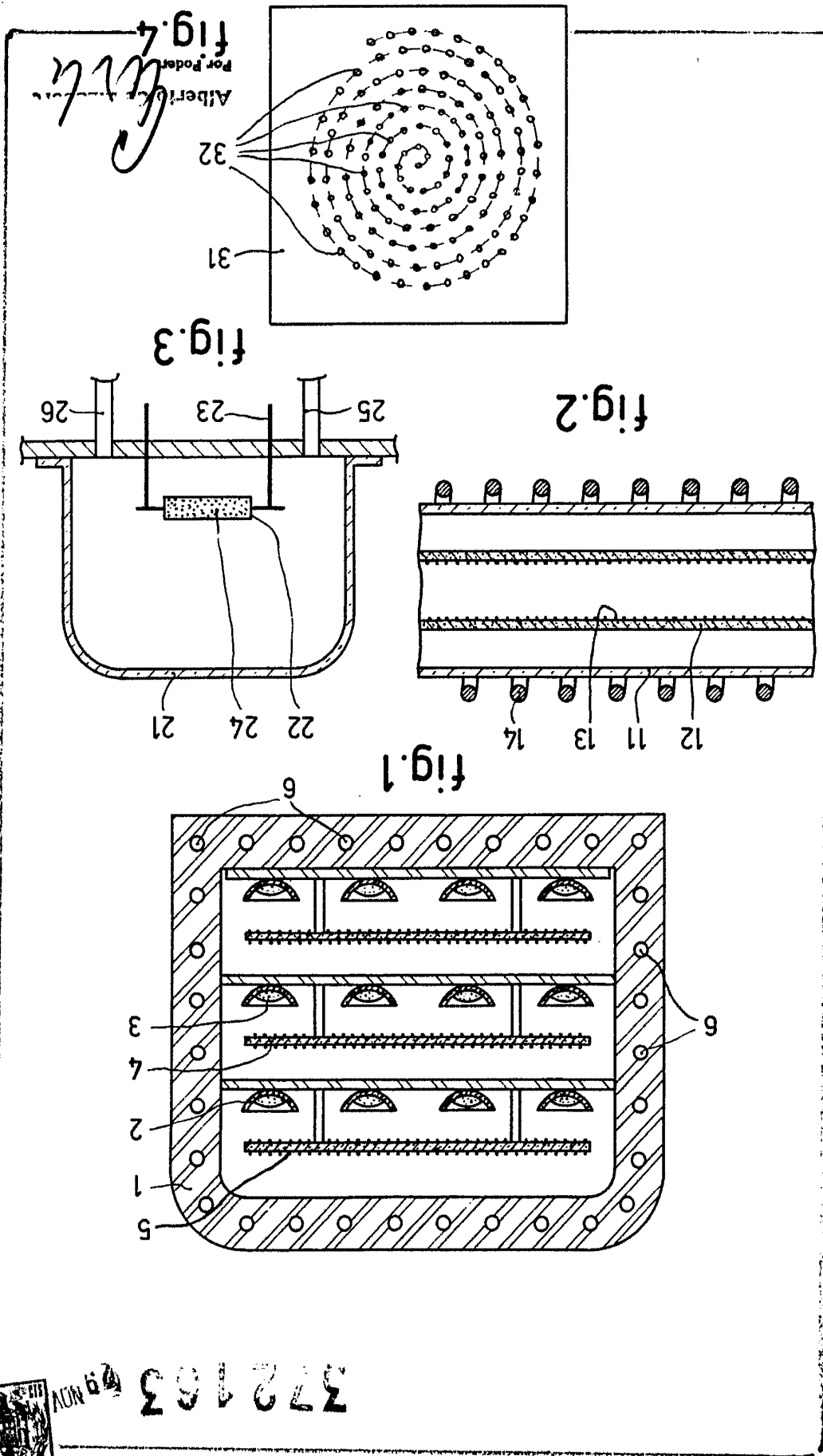
9 NOV. 1969

P.A.

25

Alberto de Enciso
Por Poder

372163



Albert
Per Podes
fig. 4

372163
NOV 64
10
1964

I/I