

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978 (19) ES

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	461297
(23) FECHA DE PRESENTACION	2.8.77

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
710.822	2.8.76	Estados Unidos
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C	
(24) TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO DE FORMACION DE UN ARTICULO DE NITRURO DE SILICIO		
(71) SOLICITANTE (S)		
FORD MOTOR COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
The American Road, Dearborn - Michigan - Estados Unidos		
(72) INVENTOR (ES)		
Andre Ezis y John J. Schuldies		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

**POOR
QUALITY**

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se describe un método para formar un artículo de nitru-
ro de silicio. Se forma un artículo que contiene por lo me-
nos algunas partículas de silicio en su interior, de manera
5 que el artículo presenta un cierto grado de porosidad. Las
partículas de silicio del artículo podrán reaccionar con ni-
trógeno para formar nitruro de silicio. El artículo se ca-
lienta a una temperatura inferior a la temperatura de reac-
ción a la cual el nitrógeno gaseoso reacciona con las particu-
10 las de silicio. El artículo se circunda con una atmósfera
que contiene por lo menos algo de nitrógeno gaseoso. Se esta-
blece una zona de reacción por lo menos en una parte de la
superficie del artículo. La zona de reacción tiene una tempe-
ratura superior a la temperatura de reacción, con lo que las
15 partículas de silicio contenidas en la zona de reacción
reaccionan con el nitrógeno gaseoso para formar nitruro de
silicio. La zona de reacción se traslada desde la superficie
del artículo hacia el interior del mismo, con lo que el artí-
culo es progresivamente nitrurado hacia dentro en su masa
20 a partir de la superficie del mismo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En general, en la producción de artículos de nitruro
de silicio se emplean dos técnicas de manufactura. Estas dos
técnicas son prensado en caliente y sinterización con reac-
25 ción. El prensado en caliente del polvo de nitruro de sili-
cio proporciona formas simples de nitruro de silicio con una
densidad de 95 a 100 % de la teórica. La sinterización con
reacción es una técnica de manufactura más versátil. Pueden
obtenerse formas complejas a partir de partículas de silicio
30 por técnicas como moldeo en barbotina y moldeo por inyección.

1 Por ejemplo, en una técnica de moldeo en barbotina, las par-
tículas de silicio se moldean inicialmente como artículo de
la forma deseada. Este artículo se convierte después en ni-
truro de silicio en una operación de sinterización con reac-
5 ción en la que el artículo se calienta a temperatura elevada
en presencia de nitrógeno.

10 Las técnicas convencionales de nitruración requieren
la introducción del artículo de partículas de silicio forma-
do en una operación de configuración en una atmósfera que
contenga nitrógeno gaseoso. El artículo se calienta a una
temperatura a la cual pueden reaccionar el silicio y el ni-
trógeno para formar nitruro de silicio. Esta técnica de ni-
truración exige que el artículo de partículas de silicio sea
15 poroso, de manera que todas las partículas de silicio sean
accesibles a la atmósfera de nitrógeno gaseoso. Sin embargo,
a medida que progresa la reacción de nitruración, debe man-
tenerse la porosidad del artículo para garantizar la nitrura-
ción completa de todas las partículas de silicio.

20 Si algunas partes de la masa de silicio no son acce-
sibles al nitrógeno gaseoso, el producto resultante es una
matriz de nitruro de silicio con islas de silicio sin reac-
cionar. Esta condición aparece habitualmente cuando se em-
plean las técnicas convencionales de nitruración en los artí-
culos, en un intento de manufactura de artículos con densi-
25 dades finales superiores a 2,75 g/cc. La presencia de sili-
cio libre en un artículo es perjudicial para el producto de
nitruro de silicio final. La presencia de silicio es perju-
dicial porque las propiedades de choque térmico, resistencia
a la oxidación y resistencia mecánica elevada son todas
30 ellas inferiores a las que se obtendrían si todo el silicio

1 estuviera adecuadamente nitrurado.

5 Un objeto principal de esta invención es proporcionar un método de nitruración de silicio que consigue nitrurar prácticamente la totalidad del silicio que se encuentra en un artículo.

COMPENDIO DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a un método de formación de un artículo de nitruro de silicio y, más especialmente, a un método de formación de un artículo de nitruro de silicio en el que la operación de nitruración realizada sobre las partículas de silicio contenidas en el artículo es capaz de convertir prácticamente la totalidad de estas partículas en nitruro de silicio.

15 De acuerdo con las enseñanzas generales del método de esta invención, se forma un artículo que contiene como mínimo algunas partículas de silicio en su interior que pueden reaccionar con nitrógeno para formar nitruro de silicio. El artículo se fabrica en un procedimiento que permite configurarlo con una densidad inferior a la final, con lo que el artículo presenta por lo menos un cierto grado de porosidad que permite la penetración del nitrógeno gaseoso. El artículo se calienta a una temperatura inferior a la temperatura de reacción a la cual el nitrógeno gaseoso reacciona con las partículas de silicio. Se rodea el artículo con una atmósfera que contiene por lo menos algo de nitrógeno gaseoso. Se establece una zona de reacción por lo menos en una parte de la superficie del artículo. La zona de reacción tiene una temperatura superior a la temperatura de reacción de las partículas de silicio y el nitrógeno gaseoso, con lo que las partículas de silicio de la zona de reacción pueden reaccionar

20

25

30

1 con el nitrógeno gaseoso para formar nitruro de silicio. La
zona de reacción se traslada desde la superficie del artí-
culo al interior del mismo de forma progresiva, con lo que
el artículo es nitrurado progresivamente hacia adentro en su
5 masa, a partir de la superficie. Esta técnica permite que el
nitrógeno gaseoso fluya a través de la porción posterior to-
davía porosa del artículo mientras que la porción frontal es-
tá siendo nitrurada.

De acuerdo con las enseñanzas específicas de una rea-
10 lización del método de esta invención, la zona de reacción
se mueve desde la superficie del artículo hacia el interior
del mismo por aumento gradual de la temperatura de la parte
de la superficie del artículo sobre la cual se ha establecido
la zona de reacción. En otra realización del método de esta
15 invención, la zona de reacción se mueve desde la superficie
del artículo hacia el interior del mismo aumentando la tempe-
ratura de la parte de la superficie de dicho artículo sobre
la cual se ha establecido la zona de reacción de forma gra-
dual, por incrementos predeterminados al cabo de periodos de
20 tiempo también predeterminados.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un esquema de un aparato adecuado para
poner en práctica el método de esta invención.

25 La Figura 2 es una representación esquemática de la
iniciación del método de esta invención.

La Figura 3 es un esquema que ilustra el progreso del
método de esta invención para obtener un artículo totalmente
nitrurado.

30

1

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

5

10

En la Figura 1 se observa una cámara cerrada, identificada en general con el nº 10. Esta cámara va asociada a un sistema de vacío generalmente identificado con el nº 12. El sistema de vacío comprende una bomba de vacío 14, un conducto de vacío 16 y una válvula 18. La cámara también lleva asociado un sistema de suministro de nitrógeno gaseoso generalmente identificado con el nº 20. Este sistema incluye una fuente de nitrógeno gaseoso 22, un conducto de alimentación de nitrógeno gaseoso 24 y una válvula 26.

15

20

25

En el interior de la cámara cerrada 10 se encuentra un susceptor 28 calentable por inducción. En el exterior de la cámara cerrada se dispone una unidad de calefacción por inducción identificada generalmente con el número 30. Como es sabido, el desarrollo de un campo magnético alterno mediante la unidad de calentamiento por inducción produce un aumento de la temperatura del susceptor dentro de la cámara. Para contribuir a calentar la cámara también puede disponerse una fuente de calefacción eléctrica auxiliar, identificada en general con el número 32. La cámara cerrada 10 confina en su interior un compacto de partículas de silicio 34. Este compacto presenta por lo menos una cara 35 o porción de la misma situada frente a una cara 37 del susceptor. La cara 37 del susceptor irradia calor a la cara 35 del compacto de silicio.

30

El compacto de silicio 34 puede ser configurado en cualquier proceso que produzca un artículo con una cantidad sustancial de partículas de silicio y una densidad inferior a la final. Si el artículo tiene una densidad inferior a la final, entonces presenta un grado de porosidad que permite

1 el paso de nitrógeno gaseoso a través del artículo para que
dar en disposición de reaccionar con las partículas de sili-
cio. Como procesos adecuados para la producción del compac-
5 to de silicio podemos citar los conocidos en este campo,
por ejemplo el moldeo en barbotina de partículas de silicio
o el moldeo por inyección de estas partículas con un ligan-
te que es posteriormente eliminado antes de la operación de
nitruración. El compacto debe ser suficientemente poroso pa-
ra que el nitrógeno gaseoso tenga oportunidad de ponerse en
10 contacto con todas las partículas de silicio que contiene.
El compacto puede ser presinterizado en argón para aumentar
la resistencia del mismo durante la manipulación.

Después de haber formado el compacto de silicio 34,
se introduce en la cámara cerrada 10. Se evacúa la cámara
15 abriendo la válvula 18 y accionando la bomba de vacío 14 que
actúa a través de un conducto de vacío 16 extrayendo todo el
aire de la cámara cerrada. Durante la extracción del aire,
puede accionarse la fuente de calefacción eléctrica auxi-
liar 32 de forma que caliente la cámara a una temperatura
20 ligeramente inferior a la temperatura a la cual las partí-
culas de silicio reaccionan con el nitrógeno gaseoso, es de-
cir, una temperatura ligeramente inferior a 1900°F (1038°C).
La fuente de calefacción eléctrica auxiliar puede ser utili-
zada para llevar el compacto a esta temperatura ó, alter-
25 nativamente, la unidad de calefacción por inducción 30 que
actúa a través del susceptor 28 puede calentar la cámara a
su temperatura apropiada. Preferimos utilizar los dos sis-
temas de calefacción para llevar la cámara a la temperatura
adecuada. Cuando la temperatura se aproxima a la de reacción
30 del silicio con el nitrógeno, se desconecta la bomba de

**POOR
QUALITY**

1 vacío 14 y se cierra la válvula 18 que conduce al sistema
de vacío 12. Después se conecta la fuente de nitrógeno ga-
seoso 22 del sistema del suministro de nitrógeno gaseoso 20
5 al interior de la cámara cerrada 10 mediante apertura de la
válvula 26 y se permite que el nitrógeno gaseoso entre en
la cámara a través del conducto de alimentación de nitróge-
no gaseoso 24. Puede establecerse una presión positiva de
nitrógeno gaseoso dentro de la cámara y después se cierra
la válvula 26.

10 Ahora el compacto de silicio 34 está rodeado de nitró-
geno gaseoso y, debido a la porosidad del compacto, el ni-
trógeno puede penetrar en el mismo para reaccionar con las
partículas de silicio. La unidad de calefacción por induc-
15 ción 30 se acciona para que aumente la temperatura del sus-
ceptor 28 de manera que por radiación desde su cara 37 ca-
liente a la cara 35 del compacto a una temperatura liger-
mente superior a la de reacción del silicio con el nitróge-
no gaseoso para formar nitruro de silicio. Esta condición
es ilustrada en la Figura 2, donde T_r representa la tempe-
20 ratura de reacción. Debe observarse que se forma una peque-
ña banda o zona 36 de nitruro de silicio en la superficie y
ligeramente por debajo de la misma una vez que esta zona
se ha calentado a una temperatura superior a la temperatura
de reacción apropiada. Puede comprobarse la presión del ni-
25 trógeno gaseoso en la cámara. Cuando la presión desciende,
se sabe que la reacción prosigue. Dentro de un incremento
de tiempo finito, la presión de nitrógeno se estabiliza de
nuevo otra vez, lo que significa que la reacción se ha in-
30 terrumpido. En este momento, se aumenta la potencia de la
unidad de calefacción por inducción 10 para aumentar la

1 temperatura del susceptor 28 con lo que de nuevo aumenta la
temperatura de la superficie del compacto de silicio produ-
ciendo así un aumento de la temperatura en y por debajo de la
superficie del compacto, con lo que otra zona del material
5 alcanza una temperatura superior a la de reacción y permite
que se establezca una segunda zona de reacción. Este proceso
se repite escalonadamente y la zona de reacción en el compac-
to de silicio se traslada gradualmente a través del compacto
desde la superficie del mismo hasta su interior. El progreso
10 de la reacción es ilustrado en la Figura 3 que muestra la zo-
na de reacción que se ha movido a lo largo de una parte sus-
tancial del compacto. Como se observará, ahora más de la mi-
tad del compacto está a una temperatura superior a la de
reacción. El material compacto que no ha reaccionado es toda-
15 vía suficientemente poroso para permitir el flujo de nitró-
geno gaseoso al interior del compacto hasta la zona en la
cual está efectuándose la reacción.

En lugar de realizar la operación de nitruración de for-
ma diferencial o escalonada, la potencia de la unidad de ca-
20 lefacción por inducción 10 puede ser aumentada continuamente
con lo que asciende continuamente la temperatura del suscep-
tor 28 y también aumenta continuamente la temperatura de la
cara 35 del compacto de silicio 34. El aumento continuo de
temperatura en la superficie del compacto es transmitida al
25 interior del mismo, con lo que se establece una línea de
reacción a través del compacto. La línea de reacción puede
ser visualizada como el movimiento lineal de la zona de
reacción en el interior del compacto a medida que la tempe-
ratura del mismo aumenta progresivamente hasta una tempera-
30 tura superior a la de reacción.

**POOR
QUALITY**

1 Tanto en el proceso continuo como en el discontinuo,
la calefacción de la cara 35 del compacto de silicio 34 se
prosiq.ue hasta que la temperatura de reacción se ha trasla-
5 dado desde la cara frontal hasta la cara posterior de la ma-
sa, produciendo así la nitruración completa del compacto.

 Hemos descrito el método general de esta invención.
Existen muchas formas posibles de realizar parte del proceso,
como se describirá más adelante. Como se ha indicado ante-
riormente, toda la cámara cerrada 10 puede llevarse a una
10 temperatura inicial ligeramente inferior a la temperatura
de reacción del silicio con el nitrógeno mediante ambas
fuentes de energía. Después de que la cámara ha alcanzado
dicha temperatura, entra en funcionamiento la unidad de ca-
15 lefacción por inducción 10 que induce un gradiente de tempe-
ratura en el compacto de silicio 34. Por otra parte, puede
calentarse por inducción el compacto desde la temperatura
ambiente hasta la temperatura de reacción, induciéndose un
gradiente de temperatura en el compacto durante todo el pe-
riodo de calefacción.

20 El compacto de silicio 34 también puede ser nitrurado
previamente mediante una operación convencional de nitrura-
ción, terminando después la nitruración mediante el método
de esta invención. El único requisito es que el compacto
25 previamente nitrurado sea todavía suficientemente poroso pa-
ra que el nitrógeno gaseoso pueda penetrar en su interior
para reaccionar con el silicio disponible.

 El gradiente de temperatura a través del compacto de
silicio 34 puede ser establecido por medios distintos de la
calefacción por inducción. Por ejemplo, la cara del compacto
30 que ha de ser calentado a la temperatura más alta puede ser

1 calentada en una operación como calefacción de capas. Asimismo,
mo, puede calentarse más de una cara del compacto de esta
forma siempre que haya por lo menos una cara o superficie
del compacto abierta para que a través de la misma pueda pe-
5 netrar el nitrógeno gaseoso en el compacto hasta llegar a la
zona de reacción.

Hemos descrito aquí un método de nitruración de un com-
pacto de silicio que produce un artículo final de nitruro
de silicio con casi la densidad teórica. Los expertos en la
10 técnica, a la vista de esta memoria, podrán desarrollar al-
ternativas al método de esta invención, comprendidas dentro
del espíritu y alcance de esta invención. Se pretende que to-
das estas alternativas están incluidas dentro del alcance de
las reivindicaciones del apéndice.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un artículo de nitruro
de silicio que consiste en:

20 formar un artículo conteniendo por lo menos algunas par-
tículas de silicio capaces de reaccionar con el nitrógeno
para formar nitruro de silicio, teniendo dicho artículo una
densidad inferior a la final, con lo cual presenta por lo
menos un cierto grado de porosidad;

25 calentar dicho artículo a una temperatura inferior a
la temperatura de reacción a la cual el nitrógeno gaseoso
reacciona con las partículas de silicio citadas;

30 rodear dicho artículo con una atmósfera que contiene
por lo menos algo de nitrógeno gaseoso;

1 establecer en una zona de reacción por lo menos so-
bre una parte de la superficie de dicho artículo, teniendo
dicha zona de reacción una temperatura superior a la tempe-
ratura de reacción, con lo cual las partículas de silicio -
5 contenidas en la zona de reacción pueden reaccionar con el
nitrógeno gaseoso para formar nitruro de silicio, y

trasladar la zona de reacción desde la superficie
de dicho artículo hacia el interior del mismo, con lo que el
artículo es progresivamente nitrurado hacia adentro en su -
10 masa a partir de la superficie del mismo.

2. Un método según la reivindicación 1, donde la zo-
na de reacción se traslada desde la superficie del artículo
hacia el interior del mismo mediante aumento gradual de la
temperatura de la parte de la superficie de dicho artículo
15 sobre la cual se ha establecido dicha zona de reacción.

3. Un método según la reivindicación 1, donde la ze-
na de reacción se traslada desde la superficie del artículo
hacia el interior del mismo mediante aumento de la tempera-
tura de la parte de la superficie del artículo sobre la cual
20 se ha establecido la zona de reacción de forma escalonada,
por incrementos predeterminados, al cabo de periodos de tien-
po también predeterminados.

4. Un método según la reivindicación 1, caracteriza-
do además por:

25 introducir dicho artículo en un medio que contenga
nitrógeno gaseoso;

calentar el artículo a una temperatura inmediatamen-
te por debajo de la temperatura de reacción a la cual reac-
ciona el silicio con el nitrógeno gaseoso para formar nitru-
ro de silicio;

30

1 calentar selectivamente por lo menos una parte de
la superficie de dicho artículo a una temperatura superior
a la temperatura de reacción, siendo realizada la calefac-
ción selectiva de manera que la masa del artículo por lo me-
5 nos inicialmente permanezca a una temperatura inferior a la
temperatura de reacción con lo que la reacción entre el si-
licio y el nitrógeno tiene lugar solamente en la zona selec-
tivamente calentada;

10 aumentar la temperatura de la parte selectivamente
calentada de la superficie de dicho artículo de manera que
la temperatura de las partes adyacentes del artículo, moviéndose desde la superficie hacia la masa del artículo, se calienta a una temperatura superior a la temperatura de reacción con lo que la reacción del silicio con el nitrógeno pro-
15 gresa en el interior de la masa del artículo y

20 continuar aumentando la temperatura de la parte se-
lectivamente calentada del artículo de manera que la zona
de reacción del silicio con el nitrógeno progresa hacia adentro desde la superficie del artículo hacia el interior de la
masa del artículo, porque la temperatura a lo largo de una
línea de reacción desde la superficie de dicho artículo ha-
cia su interior es progresiva y gradualmente aumentada has-
ta una temperatura superior a la de la reacción citada.

25 5. Un método según la reivindicación 4, donde la
temperatura de la parte selectivamente calentada de la super-
ficie del artículo es gradualmente aumentada de manera uni-
forme de manera que la zona de reacción es gradualmente tras-
ladada desde la superficie del artículo hacia el interior de
su masa.

30 6. Un método según la reivindicación 4, donde la

1 temperatura de la parte selectivamente calentada de la su-
perficie de dicho artículo es aumentada gradualmente por in-
crementos predeterminados después de periodos de tiempo tam-
bién predeterminados, de manera que la zona de reacción se
5 mueve de forma diferencial desde la superficie de dicho ar-
tículo hacia el interior de la masa del mismo.

7. Un método según la reivindicación 4, donde la par-
te de la superficie selectivamente calentada incluye por lo
menos dos zonas separadas de dicho artículo.

10 8. Un método según la reivindicación 4, donde el ar-
tículo formado es previamente sintetizado en argón antes de
ser calentado, para aumentar con ello la resistencia a la ma-
nipulación del mismo.

15 9. Método según la reivindicación 4, donde el artí-
culo formado es inicialmente sometido a una operación de ni-
tración antes de ser sometido a la calefacción selectiva
de una parte de su superficie.

20 10. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN METODO DE FORMACION DE UN ARTICULO DE NITRURO DE SILICIO.

25

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de quince páginas
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5 Madrid, 2 Agosto de 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

FIG.1

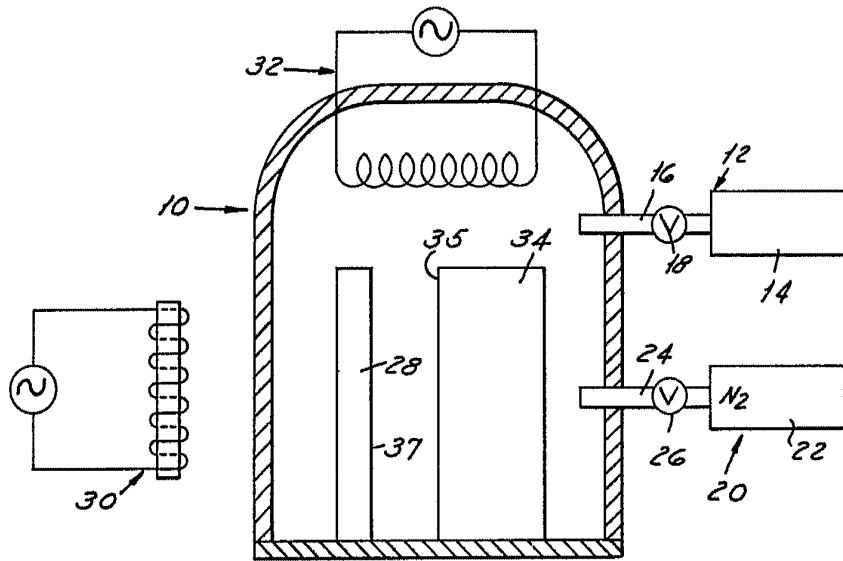


FIG.2

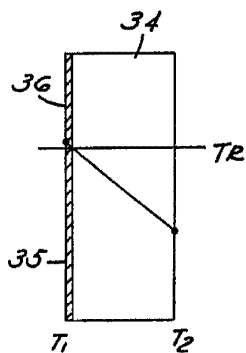
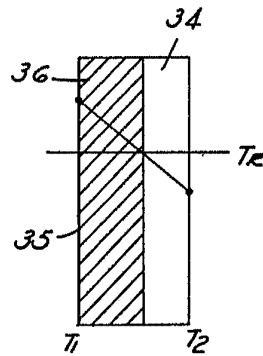


FIG.3



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 2 agosto de 1977
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.