



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **07/09/2006** (51) Int. Cl.⁷: **C01B 00/00**
(22) Fecha de presentación: **29/09/2005**
(21) Número de solicitud: **PA05010459**

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I.P.N.
Av. Instituto Politécnico Nacional, Numero
2508 07360 Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**Ana Lilia Leal Cruz
Av. Instituto Politécnico Nacional, Numero
2508 Distrito Federal 07360 MX**

(74) Representante:
**MARTHA FIGUEROA PEREZ
Av. Instituto Politécnico Nacional, Numero 2508,
Ofic.Subdireccion de Asuntos Juridicos, Edif.
Direccion -Administracion, 3Y Piso Distrito
Federal 07360 MX**

(54) Título: **PROCESO PARA PRODUCIR NITRURO DE SILICIO (Si3N4) EMPLEANDO PRECURSORES SOLIDOS.**
(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING SILICON NITRIDE (Si3N4) USING SOLID PRECURSORS.**

(57) **Resumen**

Esta invencion se refiere a un proceso para producir nitruro de silicio (Si3N4) en diferentes morfologias (polvos, recubrimientos, fibras y reforzamientos cortos discontinuos) empleando precursores solidos, denominado Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si3N4) Empleando Precursores Solidos. En este proceso las especies quimicas reactantes (SiF4, SiF2 y Si) se generan apropósito e in situ para la formacion del Si3N4. Las etapas: (a) generacion de las especies reactantes, (b) formacion del Si3N4 y (c) depositacion del mismo tienen lugar de modo in situ, aprovechando los gradientes termicos intrinsecos de la camara de reaccion. Además del ahorro de energia debido al aprovechamiento de los gradientes terminos, el proceso permite reducir los tiempos de procesamiento y facilitar la formacion del producto (Si3N4) debido a que las especies reactantes se encuentran disociadas.

(57) **Abstract**

The present invention is related to a process for producing nitride silicon (Si3N4) in different morphologies (powders, coatings, short discontinuous fibers and reinforcements) using solid precursors, said process being known as Process for Producing Nitride Silicon (Si3N4) Using Solid Precursors. The following reactant chemical species (SiF4, SiF2 and Si) are generated on purpose and in-situ in order to produce Si3N4. The following stages: a) generation of the reactant species, b) formation of Si3N4, and c) deposition of the same, are carried out in-situ, thus using the intrinsic thermal gradients of a reaction chamber. The process besides saving energy due to the use of the intrinsic gradients, reduces process times and facilitates the formation of (Si3N4), since the reactant species are dissociated.

PROCESO PARA PRODUCIR NITRURO DE SILICIO (Si_3N_4) EMPLEANDO PRECURSORES SÓLIDOS

Campo Técnico

5

Esta invención se refiere a un PROCESO para producir nitruro de silicio (Si_3N_4) en diferentes morfologías (polvos, recubrimientos, fibras y reforzamientos cortos discontinuos) empleando precursores sólidos.

10 Antecedentes

Propiedades y Aplicaciones del Nitruro de Silicio. El nitruro de silicio es un material que debido a sus excelentes características mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas y ópticas puede ser empleado en una gran variedad de aplicaciones, tanto funcionales como estructurales. Dentro de las aplicaciones funcionales, el nitruro de silicio es considerado un material de gran importancia tecnológica debido a sus propiedades ópticas y eléctricas (constante dieléctrica alta y ancho de banda prohibida grande), resistencia mecánica, dureza, estabilidad química y térmica excepcionales. El nitruro de silicio se ha usado para la producción industrial de dispositivos en microelectrónica y optoelectrónica, barreras dieléctricas en transistores, aislantes intermetálicos, películas de pasivación, barreras de difusión y celdas fotovoltaicas. En óptica se emplea en la producción de capas ópticas combinadas y en microelectrónica como semiconductor para aplicaciones industriales. Debido a su excelente estabilidad química y resistencia a la difusión de impurezas, se considera un buen prospecto para emplearse en la producción de barreras dieléctricas avanzadas, así como un material que posiblemente reemplace a los dieléctricos térmicos producidos a partir de óxidos metálicos. Además, el nitruro de silicio es de naturaleza aislante y una magnífica opción para la producción de circuitos integrados debido a que es más seguro que el SiO_2 . Por otra parte las aplicaciones estructurales del nitruro de silicio son de las más comunes e importantes. El nitruro de silicio se ha empleado en una gran variedad

de aplicaciones en el ámbito industrial, dentro de las cuales destacan: la industria automotriz, de refractarios, así como de la construcción de sistemas de conversión de energía. El nitruro de silicio es un material que presenta alta tenacidad a la fractura, así como elevada resistencia, lo que permite su empleo en motores como

5 material de construcción para válvulas, rotores de turbocargadores, turbinas de gas, transportadores catalíticos y bujías. La excelente resistencia al desgaste permite que el nitruro de silicio sea empleado en la producción de baleros, balines para baleros, bombas, herramientas de corte, tornillos de extrusión, medios de molienda para molinos de bolas y vibratorios. La resistencia al choque térmico que tiene el

10 nitruro de silicio, lo hace un material apropiado para emplearlo en sistemas de conversión de energía, por ejemplo, en turbinas de gas. La resistencia química y a la corrosión son características importantes que hacen que este material pueda ser usado en diferentes medios, tanto ácidos como oxidantes. En forma de recubrimiento, además de proporcionar al substrato resistencia química y a la

15 corrosión, le confiere al mismo tiempo resistencia a altas temperaturas. Esta última propiedad es también importante, debido a que permite usarlo como material estructural a alta temperatura para la construcción de motores avanzados y en automóviles. La combinación de varias propiedades tales como resistencia al

20 choque térmico, estabilidad a alta temperatura, resistencia mecánica y a la corrosión que presenta el Si_3N_4 es fundamental para que se aplique en hornos de fusión, incineradores, quemadores, intercambiadores de calor, ensambles para toberas, agitadores, revestimientos, refractarios para crisoles y tubos protectores para termopares. El nitruro de silicio también se ha usado en la fabricación de

25 bielas, anillos para pistones y partes de sistemas de combustión. Una de las aplicaciones estructurales más recientes, es su utilización como material de reforzamiento en la producción de compósitos de diferente matriz (polimérica, cerámica y metálica), ya que presentan un buen comportamiento a altas temperaturas, debido a su estabilidad química y excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

30 **Métodos para Producir Nitruro de Silicio y Materias Primas Empleadas en su Producción.** El nitruro de silicio es un material que no se encuentra como tal en la

naturaleza, por lo cual es necesario sintetizarlo. Los métodos para la síntesis de nitruro de silicio más comunes son: la nitruración directa, la reducción carbotérmica y la nitruración de silanos y haluros. Los dos primeros se emplean principalmente en la producción de reforzamientos y polvos y los dos últimos en la producción de polvos, reforzamientos y películas. La nitruración directa es el método más utilizado para la producción de nitruro de silicio comercial. En este método se parte de polvos de silicio metálico, los cuales se someten a tratamiento térmico a altas temperaturas (1200-1500 °C) en atmósfera de nitrógeno. Aunque es una ruta de síntesis económica, hay que mencionar que el nitruro de silicio obtenido por nitruración directa presenta impurezas principalmente de Fe, Ca y Al. La reducción carbotérmica es otro de los métodos empleados para la producción de nitruro de silicio. Esta ruta de síntesis consiste en reducir directamente sílice en presencia de carbono y nitrógeno a temperaturas entre 1200 y 1550 °C; aunque se obtienen polvos de nitruro de silicio de mejor pureza que los que se producen por nitruración directa, presentan impurezas de carbono. Las rutas de síntesis en fase gas son una excelente alternativa para la producción de nitruro de silicio de alta pureza. Las rutas en fase gas también se conocen como depositación química en fase gas o "*Chemical Vapor Deposition, CVD*" por sus siglas en inglés. Estas rutas se utilizan para la producción de materiales sólidos mediante la reacción entre materiales de partida conocidos como precursores e involucran la disociación y/o reacción química de los precursores en fase gas en un medio activado por calor, luz o plasma, seguido por la formación de un sólido estable que se deposita sobre otro sólido o sustrato. En general se han utilizado líquidos volátiles y gases puros como precursores. Más específicamente se han empleado silanos (SiH_4) y haluros (SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 y SiF_4) con amoníaco (NH_3) o mezclas de nitrógeno-hidrógeno ($\text{N}_2\text{-H}_2$) como gases precursores puros; estos procesos se conocen como la nitruración de silanos y haluros, respectivamente. Los procesos de depositación química en fase gas se caracterizan por la elevada pureza del producto final, lo cual los hace atractivos para la producción de películas y recubrimientos que se pueden emplear para aplicaciones funcionales en microelectrónica y optoelectrónica. Aun cuando los procesos de depositación química en fase gas tienen muchas ventajas, también presentan sus limitantes, ya que son relativamente costosos debido a que emplean

equipo sofisticado y materias primas de elevada pureza. Una solución para reducir los costos de producción es emplear materias primas más económicas y desarrollar procesos más eficientes que permitan obtener nitruro de silicio con una variedad de morfologías y con características apropiadas que le permitan ser empleado tanto en aplicaciones estructurales como funcionales.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 a) y b) son fotomicrografías de MEB (microscopía electrónica de barrido) en donde se muestran los productos obtenidos en los polvos de nitruro de silicio. En la Figura 1 a) se presentan fibras y en la Figura 1 b) se muestra una combinación de partículas y fibras finas.

En la Figura 2 se muestran partículas de Si_3N_4 (identificadas con el número 2), sobre partículas de SiC que constituyen el substrato poroso original (señalados con el número 1). También se muestra en esta foto una partícula de SiC recubierta con Si_3N_4 (marcada con el número 3)

En la Figura 3 se muestran reforzamientos cortos discontinuos. Estos tienen forma de fibras cilíndricas entrecruzadas y están identificados con el número 1. También se muestran partículas de SiC que componen el substrato poroso o preforma cerámica original (señaladas con el número 2).

En la Figura 4 a) se muestran fibras finas y delgadas (señaladas con el número 1) y en la figura 4 b) se muestran fibras de nitruro de silicio.

La Figura 5 es una fotomicrografía en donde se muestran polvos de SiC recubiertos con nitruro de silicio (indicados con el número 1).

Objeto de la invención

El objetivo de esta invención es el de producir nitruro de silicio con diferentes morfologías a partir de precursores sólidos mediante un proceso in situ.

5

Descripción detallada de la invención

Los detalles característicos de esta novedosa invención se muestran claramente en la siguiente descripción.

10

PRECURSORES SÓLIDOS DE SILICIO UTILIZADOS EN EL PROCESO PARA PRODUCIR NITRURO DE SILICIO (Si_3N_4) EMPLEANDO PRECURSORES SÓLIDOS. Existen ciertos sólidos, más específicamente, los **compuestos con fórmula general X_2SiF_6 donde X es generalmente Na, K o Li** que cumplen con los criterios de selección deseables para ser empleados como precursores en la producción de cerámicos avanzados por la técnica de deposición química en fase gas ("Chemical Vapor Deposition, CVD" por sus siglas en inglés) y técnicas modificadas como infiltración química en fase gas ("Chemical Vapor Infiltration, CVI" por sus siglas en inglés). Los criterios de selección son: estabilidad a temperatura ambiente, que puedan generar gases o vapores a temperaturas relativamente bajas, que permitan velocidades de deposición adecuadas, que sean de nula o baja toxicidad, no explosivos, no inflamables y que permitan su manejo y almacenamiento. Los **compuestos con fórmula general X_2SiF_6 donde X es generalmente Na, K o Li** empleados en el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** de silicio se caracterizan porque cumplen con estos requisitos, además son mucho más manejables que los precursores líquidos o gases, más específicamente el silano (SiH_4) y haluros como el tetracloruro de silicio ($SiCl_4$), el tetraioduro de silicio (SiI_4), el tetrabromuro de silicio ($SiBr_4$) y el tetrafluoruro de silicio (SiF_4).

30

Los precursores sólidos de silicio son **compuestos con fórmula general X_2SiF_6 donde X es generalmente Na, K o Li** que se utilizan en el **Proceso para Producir**

Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos y se caracterizan por:
a) actuar como un almacén de las especies reactantes y b) suministrar las especies reactantes de manera controlada cuando se calientan en el rango de temperaturas de 160-550 °C.

5

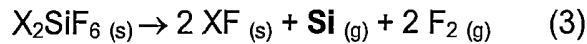
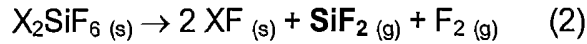
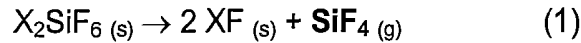
EL REACTOR Y EL MÉTODO UTILIZADOS EN EL PROCESO PARA PRODUCIR NITRURO DE SILICIO (Si_3N_4) EMPLEANDO PRECURSORES SÓLIDOS. El reactor empleado en el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** consiste de una cámara de reacción con
10 tubo de alúmina provisto de instrumentos para el control de los parámetros de procesamiento y de dispositivos para la alimentación del gas nitrógeno o mezclas gaseosas nitrógeno-amoniaco. Los gases y mezclas de nitrógeno se alimentan empleando flujos adecuados y presiones controladas, la temperatura de procesamiento se encuentra en el rango de 900-1500 °C. **El Proceso para**
15 **Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** consiste de tres etapas a la vez en un mismo reactor: a) la producción de las especies reactantes disociadas, b) la producción del nitruro de silicio mediante la reacción de especies reactantes disociadas con el nitrógeno o las mezclas nitrógeno-amoniaco presentes en la atmósfera c) la depositación sobre substratos o la recolección del
20 nitruro de silicio formado.

El Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos tiene una característica importante que consiste en el aprovechamiento de los gradientes térmicos que se presentan a lo largo del reactor para la generación
25 de las especies reactantes disociadas, la producción y la depositación del nitruro de silicio mencionadas en el párrafo anterior.

La **generación de las especies reactantes disociadas durante el Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** se lleva a
30 cabo en la zona de baja temperatura (160-550°C) a la entrada del reactor (7-13 cm medida del extremo de entrada hacia el centro). Al colocar el precursor sólido de silicio a diferentes posiciones en la zona de baja temperatura del reactor y

someterse a calentamiento a temperaturas entre 160 y 550 °C se generan una serie de productos de reacción entre los cuales se encuentra el fluoruro de X (XF) donde X es generalmente Na, K o Li como sólido y especies químicas gaseosas que contienen silicio (**SiF₄**, **SiF₂** y **Si**):

5



10

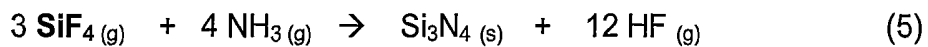
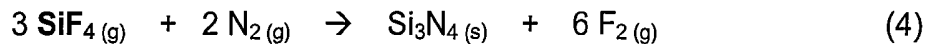
Los flujos de la mezcla de especies reactantes disociadas generadas son de 2.77×10^{-4} moles/minuto a 0.075 moles/minuto o mayores dependiendo de la temperatura a la cual se procese el precursor sólido de silicio.

15

La **producción de nitruro de silicio** durante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si₃N₄) Empleando Precursores Sólidos** se lleva a cabo mediante la reacción entre las especies reactantes disociadas (**SiF₄**, **SiF₂** y **Si**) generadas a partir del precursor sólido de silicio con el nitrógeno puro o mezclas de nitrógeno-amoniaco en todo el rango de composiciones presentes en la atmósfera :

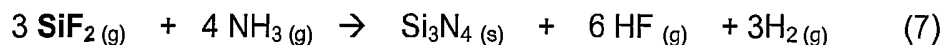
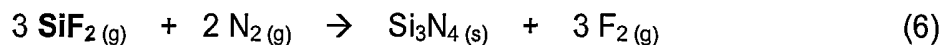
20

Para el **SiF₄**:



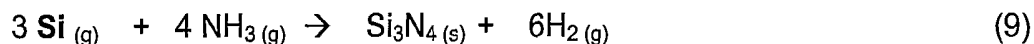
25

Para el **SiF₂**:



30

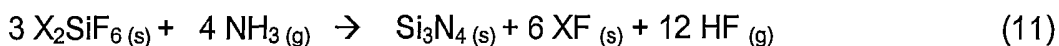
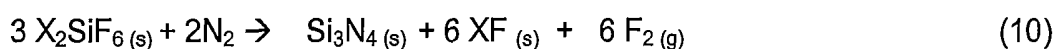
Para el Si:



5

Las reacciones globales del **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** en atmósfera de nitrógeno y nitrógeno-amoniaco son:

10



15

La producción del nitruro de silicio ocurre por dos mecanismos; uno es la formación-depositación y el otro es la formación sobre los substratos o los alrededores del mismo. Los substratos, los cuales pueden ser monolíticos o porosos se colocan a diferentes posiciones en la parte central de la cámara de reacción (zona de alta temperatura o también considerada temperatura de procesamiento).

20

El **Nitruro de silicio (Si_3N_4)** obtenido mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** presenta morfologías variadas, incluyendo polvos, partículas, reforzamientos cortos discontinuos, fibras y recubrimientos.

25

A través del **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** se pueden producir preformas de doble reforzamiento, uno de los cuales es el Si_3N_4 producido in situ mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos**. De esta manera, las preformas quedan en condiciones para ser empleadas como compósitos porosos de matriz cerámica o monolíticos (ejemplo: de $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$) o bien pueden ser infiltradas posteriormente por algún metal líquido para obtener compósitos de matriz metálica con doble reforzamiento (ejemplo: $\text{Al}/\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$).

30

Los materiales de reforzamiento producidos in situ, más específicamente, el nitruro de silicio (Si_3N_4) presentan ventajas adicionales debido a que existe una mayor compatibilidad entre el material de reforzamiento y la matriz lo cual mejora las propiedades del producto final. Adicional a los reforzamientos, se pueden producir películas y recubrimientos sobre diferentes materiales metálicos más específicamente silicio, aluminio y aceros inoxidables (316L); materiales cerámicos, mas específicamente óxidos (Al_2O_3), nitruros (Si_3N_4) y carburos (SiC), y vidrios.

Las condiciones de procesamiento específicas para producir Si_3N_4 mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** se describen en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1. En la producción de nitruro de silicio el precursor sólido de silicio se introduce en la cámara de reacción horizontal con tubo de alúmina. El precursor sólido de silicio se procesa in situ sometiéndolo a tratamiento térmico a temperaturas de 160 a 550 °C aprovechando los gradientes térmicos de la cámara de reacción, para lo cual se coloca a cierta posición medida desde la entrada hacia el centro de la cámara de reacción generándose flujos de 2.77×10^{-4} a 1.12 moles/minuto. Los gases de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco se alimentan empleando flujos de 42-101 $\text{cm}^3/\text{minuto}$. La temperatura de procesamiento se varía desde 900 a 1500 °C y la presión manométrica del sistema es de 9 a 19 milibares. Los substratos porosos y monolíticos se colocan en la parte central de la cámara de reacción (zona de alta temperatura que también es considerada temperatura de procesamiento) para la producción in situ del nitruro de silicio como fase de reforzamiento o recubrimiento, respectivamente. En el caso de polvos estos son recolectados a la salida del reactor. Los tiempos de procesamiento se varían desde 0 a 2 horas, pero se pueden prolongar para obtener cuerpos densos o aumentar los espesores de los recubrimientos. En general se obtiene nitruro de silicio con diferentes morfologías: polvos, partículas, reforzamientos cortos discontinuos, fibras y recubrimientos. Las condiciones de procesamiento para obtener cada una de las morfologías se especifican enseguida.

5 **Ejemplo 2.** Los polvos de nitruro de silicio se producen colocando el precursor de sólido de silicio en el reactor y alimentando flujos de los precursores de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco en el rango de 42-101 cm³/minuto y presión de entrada del precursor de 9-19 milibares, la temperatura de prueba empleada se encuentra en el rango de 900 a 1500°C. Las Figuras 1 a) y 1 b) son fotomicrografías en donde se muestran los productos observados en los polvos obtenidos mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si₃N₄) Empleando Precursores Sólidos.**

10 **Ejemplo 3.** Los reforzamientos cortos discontinuos y partículas de nitruro de silicio sobre substratos porosos se producen colocando el precursor sólido de silicio en el reactor y alimentando flujos de los precursores de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco en el rango de 42-101 cm³/minuto y presión de entrada del precursor de 9-19 milibares, la temperatura de prueba empleada se encuentra en el rango de 900 a
15 1500°C y el tiempo de procesamiento es desde 10 minutos en nitrógeno-amoniaco y desde 2 horas en nitrógeno-amoniaco. Los reforzamientos cortos discontinuos y partículas obtenidas mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si₃N₄) Empleando Precursores Sólidos** se muestran en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2 las partículas de Si₃N₄ están identificadas con el número **2** y en la Figura 3, los reforzamientos cortos discontinuos están señalados con el número **1**. Las fases identificadas con el número **2** en la Figura 3 corresponden al carburo de silicio (SiC) utilizado en un substrato poroso o preforma.

25 **Ejemplo 4.** Las fibras se producen empleando temperatura de procesamiento de 1300 a 1500°C, presión de 7-19 milibares, en atmósfera conteniendo precursores de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco y preforma cerámica con porosidad de 40-60% y el precursor sólido de silicio. La posición de la preforma cerámica porosa es de 17.78 a 33.02 cm. medida del extremo de salida hacia el centro de la cámara de reacción, las cuales corresponden a temperaturas de los substratos porosos desde
30 700-1500 °C, el tiempo de procesamiento para producir fibras es a partir de 120 minutos. Las fibras obtenidas mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si₃N₄) Empleando Precursores Sólidos** se muestran en la Figura 4 a) y

b). En la Figura 4 a) se pueden observar fibras finas y delgadas, identificadas con el número 1 y en la Figura 4 b) se pueden apreciar fibras gruesas.

Ejemplo 5. Los recubrimientos se producen empleando temperatura de procesamiento de 1300 a 1500°C, presión de 7-19 milibares, en atmósfera conteniendo precursores de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco. Los substratos cerámicos o metálicos y el precursor sólido de silicio se introducen al reactor. La posición a la cual se colocan los substratos monolíticos metálicos y cerámicos es de 17.78 a 33.02 cm. medida del extremo de salida hacia el centro de la cámara de reacción, las cuales corresponden a temperaturas de los substratos desde 700-1300 °C. El tiempo de procesamiento para producir recubrimientos es a partir de 10 minutos según el espesor requerido. Los recubrimientos obtenidos mediante el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** se muestran en la Figura 5. En esta figura, las fases identificadas con el número 1 corresponden a recubrimientos de Si_3N_4 sobre partículas de carburo de silicio (SiC) y silicio (Si). En la Figura 2 también se puede apreciar una partícula de SiC recubierta con nitruro de silicio. Esta partícula está identificada con el número 3.

DIFERENCIAS Y VENTAJAS. El **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos**, consiste en el empleo de precursores sólidos de silicio con fórmula química general X_2SiF_6 (X= Na, K, Li, etc.), tal como el hexafluorosilicato de sodio (Na_2SiF_6). La invención también comprende el hecho de que el Si_3N_4 se produce en la misma cámara de reacción en la que se encuentra el precursor sólido de silicio. Es decir, las especies químicas reactantes que contienen silicio (SiF_4 , SiF_2 y Si) se generan a propósito a partir de los precursores sólidos para la formación in situ de Si_3N_4 . El silano (SiH_4), el tetracloruro de silicio (SiCl_4), el tetraioduro de silicio (SiI_4), el tetrabromuro de silicio (SiBr_4) y el tetrafluoruro de silicio (SiF_4) se han empleado como gases puros en la síntesis de nitruro de silicio. Usualmente estos gases se alimentan por separado al sistema desde un contenedor. Específicamente se tiene información sobre el uso del gas puro SiF_4 como precursor de silicio y del amoniaco como precursor de nitrógeno, para la

producción de nitruro de silicio (US patent No.3226194, "Process for Producing Silicon Nitride and a Product Thereof", Urban E. Kuntz). La única similitud entre el proceso descrito en la patente de Kuntz y lo que se reclama en esta patente ("Proceso para producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) partiendo de Precursores Sólidos") es la reacción que involucra al SiF_4 . Todos los otros aspectos del **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** son diferentes a lo reportado anteriormente. Específicamente, las diferencias del **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** con respecto a otros procesos, son:

10

1ª Hasta ahora no se han empleado precursores sólidos para la producción de cerámicos avanzados, más específicamente del Si_3N_4 .

15

2ª Las especies químicas reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si) se generan a propósito e in situ para la formación del Si_3N_4 . A este respecto, en otros procesos, los gases precursores puros (SiH_4 , $SiBr_4$, SiI_4 , $SiCl_4$, SiF_4) se suministran a la cámara de reacción desde una fuente externa o depósito. Particularmente, en el proceso de Kuntz, el gas puro SiF_4 y el amoníaco se introducen simultáneamente al reactor pero de manera separada.

20

3ª Las especies químicas de silicio que se generan se encuentran en forma disociada. En otros procesos, por ejemplo el SiF_4 se tiene que disociar en la cámara de reacción antes de dar lugar a la formación del Si_3N_4 .

25

4ª La generación de las especies reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si), la formación del Si_3N_4 y la depositación del mismo sobre los substratos (que dependiendo de la aplicación son metales, cerámicos o vidrios) tienen lugar en la misma cámara de reacción es decir, de modo in situ.

30

5ª Se aprovechan los gradientes térmicos intrínsecos de la cámara de reacción para el desarrollo de las siguientes etapas: a) Generación de las especies

reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si), b) Reacciones para la formación del Si_3N_4 , c) Depositación del Si_3N_4 formado.

5 **6^a** Desde un punto de vista termodinámico, a 1300°C las reacciones globales del **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** son factibles e incluso más que partiendo de los precursores puros en forma de gas.

10 Adicionalmente, existen ventajas tanto técnicas como económicas inherentes al **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos**, tales como:

15 **1)** El ahorro de energía debido al aprovechamiento de los gradientes térmicos en la cámara de reacción.

2) La reducción de los tiempos de procesamiento.

3) Ahorro energético al no requerir disociar las especies reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si).

20 **4)** Formación de una mayor cantidad del producto (Si_3N_4) debido a que las especies reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si) se encuentran disociadas.

25 **5)** Versatilidad del proceso para la producción de polvos, recubrimientos, fibras y reforzamientos cortos discontinuos de Si_3N_4 .

Reivindicaciones

Habiendo descrito de modo suficiente mi invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo como de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

5

10

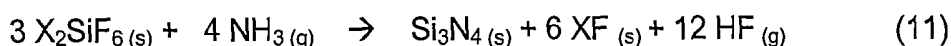
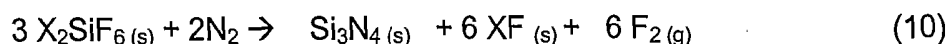
15

20

25

30

1. El **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos**, en el cual las especies químicas reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si) se generan a propósito e in situ para la formación del Si_3N_4 . El **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** consiste de tres etapas a la vez en un mismo reactor: a) la producción de las especies reactantes disociadas, b) la producción del nitruro de silicio mediante la reacción de especies reactantes disociadas con el nitrógeno o las mezclas nitrógeno-amoniaco presentes en la atmósfera c) la deposición sobre substratos o la recolección del nitruro de silicio formado.
2. Los compuestos con fórmula X_2SiF_6 donde X generalmente es Na, K o Li como precursores sólidos y su utilización para producir nitruro de silicio por las rutas en fase gas conocidas como deposición química en fase gas ("Chemical Vapor Deposition, CVD" por sus siglas en inglés) y técnicas modificadas como infiltración química en fase gas ("Chemical Vapor Infiltration, CVI" por sus siglas en inglés), caracterizados por la capacidad de formar nitruro de silicio al ser procesados adecuadamente en atmósferas conteniendo nitrógeno de acuerdo a:



3. El proceso para producir nitruro de silicio en atmósfera conteniendo nitrógeno empleando precursores sólidos con fórmula X_2SiF_6 donde X generalmente es Na, K o Li, caracterizado porque permite la generación

de las especies reactantes, la formación y la depositación del Si_3N_4 en el mismo reactor a tiempos cortos aprovechando los gradientes térmicos y la versatilidad de este proceso para producir Si_3N_4 con diferentes morfologías, más específicamente, polvos, reforzamientos cortos discontinuos, fibras, recubrimientos y películas.

5

4. El aprovechamiento de los gradientes térmicos del reactor referidos en la reivindicación 3, caracterizado porque permite en el mismo reactor: a) generar las especies químicas reactantes mediante la disociación del precursor sólido, b) formar el Si_3N_4 , c) depositar el Si_3N_4 formado sobre sustratos y d) coleccionar el Si_3N_4 formado.

10

5. El nitruro de silicio obtenido por el **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos** según la reivindicación 3, caracterizado porque puede tener diferentes morfologías que permiten su utilización para la producción de piezas monolíticas partiendo de los polvos de Si_3N_4 , como material de reforzamiento en la producción de compósitos de matriz metálica, cerámica o polimérica, y como recubrimientos o películas sobre metales, cerámicos y vidrios.

15

20

6. El procedimiento para producir polvos de Si_3N_4 empleando precursores sólidos referidos en la reivindicación 3, caracterizado porque el precursor sólido se procesa en atmósfera conteniendo nitrógeno o nitrógeno-amoniaco en todo el rango de composiciones siendo alimentado a velocidades de flujo de 42-101 $\text{cm}^3/\text{minuto}$ y a una presión manométrica de 9-17 milibares. El precursor sólido de silicio se coloca en la misma cámara de reacción en la posición a la cual la temperatura se encuentra en el rango de 160 a 550 °C, los tiempos de procesamiento se varían de 10 a 120 minutos o más dependiendo del volumen de producto que se requiera. La temperatura de procesamiento para la formación de los polvos de Si_3N_4 se puede variar en el rango de 900 a 1500 °C, según se

25

30

desea obtener polvos de nitruro de silicio amorfo, alfa o beta los cuales son colectados a la salida de la cámara de reacción.

- 5
7. El procedimiento para producir reforzamientos de Si_3N_4 empleando
precursores sólidos referidos en la reivindicación 3, caracterizado porque
permite la producción in situ de reforzamientos cortos discontinuos y
fibras de Si_3N_4 en substratos porosos donde el precursor sólido se
procesa en el rango de temperaturas de 160 a 550 °C en atmósfera
conteniendo nitrógeno o nitrógeno-amoniaco en todo el rango de
10 composiciones siendo alimentado a velocidades de flujo de 42-101
 $\text{cm}^3/\text{minuto}$ y a una presión manométrica de 9-17 milibares, el tiempo de
procesamiento se varía de 10 a 120 minutos, según se deseen obtener
reforzamientos cortos discontinuos o fibras, más específicamente los
reforzamientos cortos discontinuos se pueden obtener empleando
15 tiempos cortos desde 10 minutos en atmósfera de nitrógeno-amoniaco,
las fibras a tiempos largos de hasta 120 minutos o prolongar los tiempos
de procesamiento hasta densificar las substratos porosos para obtener
compósitos de matriz cerámica. La temperatura de procesamiento se
puede variar en el rango de 900 a 1500 °C para la formación y
20 depositación de reforzamientos en los substratos porosos, que pueden
ser cerámicos o metálicos, más específicamente, SiC y Si,
respectivamente. La temperatura de los substratos porosos se varía de
700 a 1300 °C.
- 25
8. El procedimiento para producir recubrimientos y películas de Si_3N_4
empleado precursores sólidos referidos en la reivindicación 3,
caracterizado porque permite la producción in situ de recubrimientos y
películas de Si_3N_4 sobre substratos monolíticos donde el precursor sólido
se procesa en el rango de temperaturas de 160 a 550 °C en atmósfera
conteniendo nitrógeno o nitrógeno-amoniaco en todo el rango de
30 composiciones alimentado a velocidades de flujo de 42-101 $\text{cm}^3/\text{minuto}$ y
a una presión manométrica de 9-17 milibares, el tiempo de

procesamiento se varía de 10 a 120 minutos, según el espesor requerido. La temperatura de procesamiento se puede variar en el rango de 900 a 1500 °C para la formación y depositación de reforzamientos en los substratos monolíticos, que pueden ser cerámicos o metálicos, más específicamente, carburo de silicio, alúmina, silicio, aluminio y acero inoxidable 316L. La temperatura de los substratos se varía de 200 a 1300 °C.

Resumen

Esta invención se refiere a un proceso para producir nitruro de silicio (Si_3N_4) en diferentes morfologías (polvos, recubrimientos, fibras y reforzamientos cortos discontinuos) empleando precursores sólidos, denominado **Proceso para Producir Nitruro de Silicio (Si_3N_4) Empleando Precursores Sólidos**. En este proceso las especies químicas reactantes (SiF_4 , SiF_2 y Si) se generan a propósito e in situ para la formación del Si_3N_4 . Las etapas: (a) generación de las especies reactantes, (b) formación del Si_3N_4 y (c) depositación del mismo tienen lugar de modo in situ, aprovechando los gradientes térmicos intrínsecos de la cámara de reacción. Además del ahorro de energía debido al aprovechamiento de los gradientes térmicos, el proceso permite reducir los tiempos de procesamiento y facilitar la formación del producto (Si_3N_4) debido a que las especies reactantes se encuentran disociadas.

15

FIGURA 1

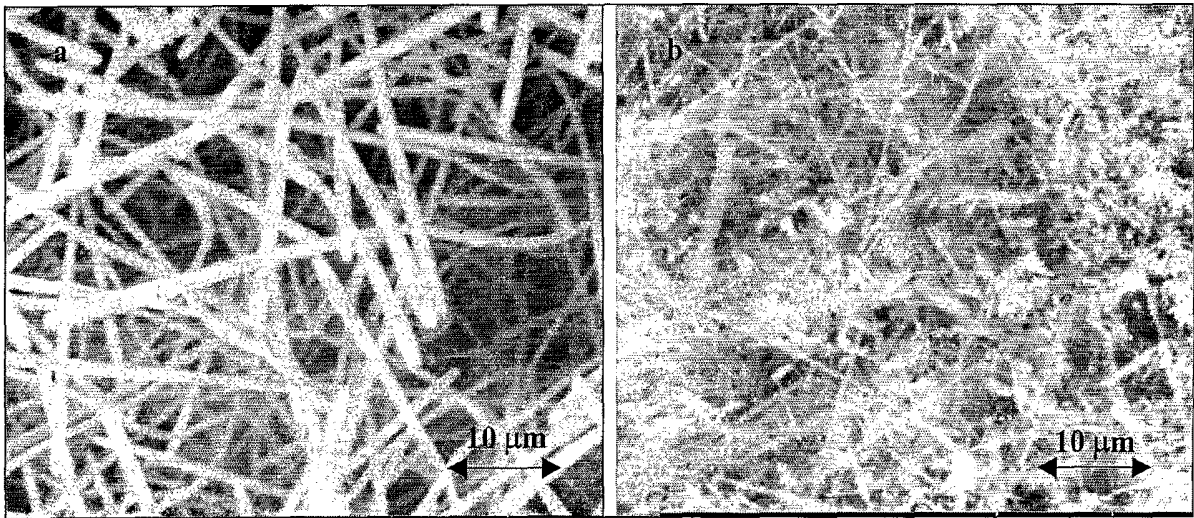


FIGURA 2



FIGURA 3

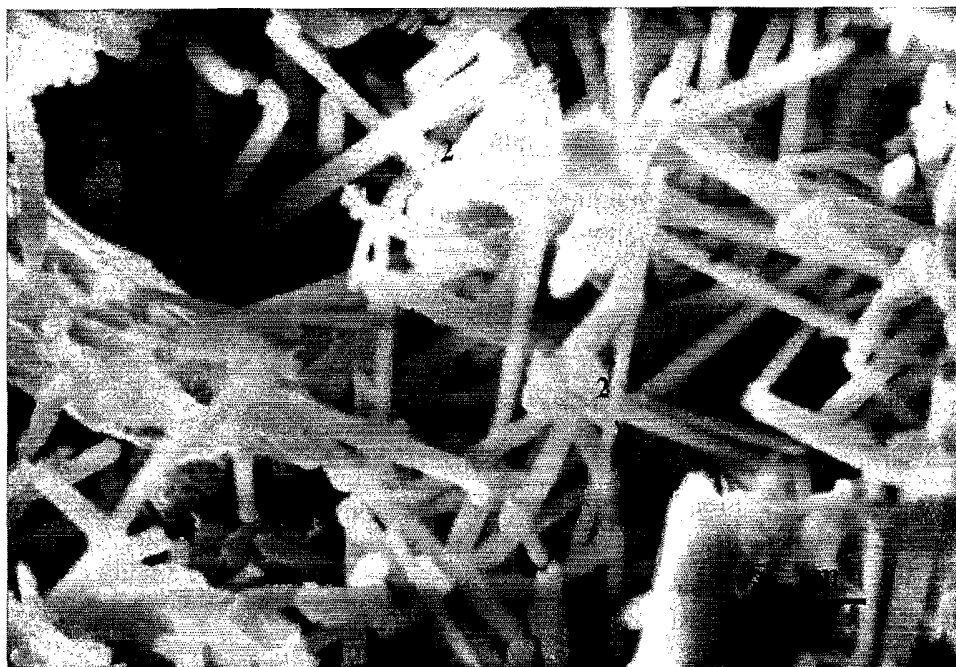


FIGURA 4

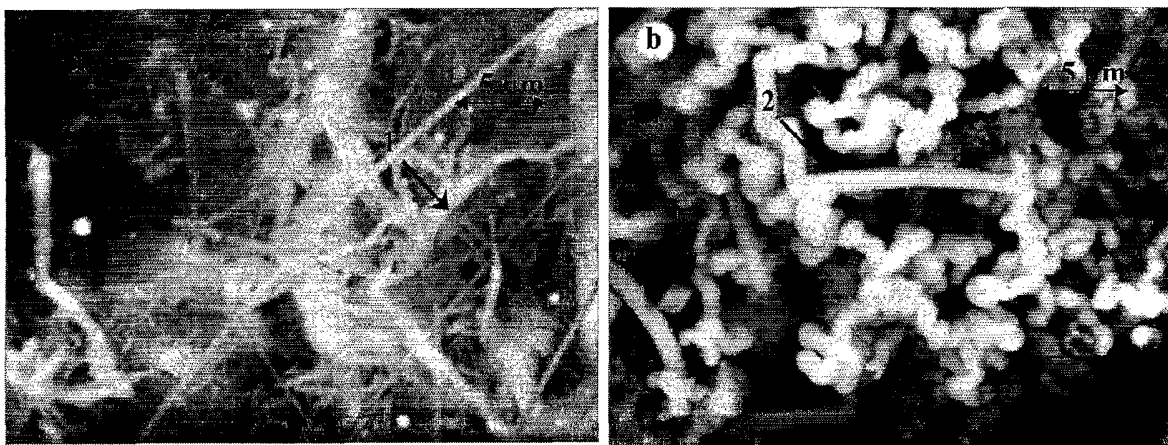


FIGURA 5

