



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: 04/02/2010 (51) Int. Cl: **C04B 41/50** (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: 05/08/2008
(21) Número de solicitud: 2008010025

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I.P.N.
Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508 07360
Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**ANA LILIA LEAL CRUZ
Callejón Kino no. 32 HUATABAMPO Sonora MX
MARTÍN IGNACIO PECH CANUL**

(74) Representante:
**LUIS ANTONIO CARREÑO SÁNCHEZ
Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Edificio
Administrativo, 1er Piso, Subdirección de Vinculación
Tecnológica Distrito Federal 07360 MX**

(54) Título: **MÉTODOS PARA LA OBTENCION SELECTIVA DE OXINITRURO DE SILICIO (Si₂N₂O) Y/O NITRUROS DE SILICIO (Si₃N₄).**

(54) Title: **METHOD FOR THE SELECTIVE OBTENTION OF SILICON OXYNITRIDES (Si₂N₂O) AND/OR SILICON NITRIDES (Si₃N₄).**

(57) Resumen

La invención se refiere a un método para producir oxinitruro de silicio (Si₂N₂O) y/ nitruro de silicio de manera selectiva obteniéndose dichos compuestos con gran pureza, ya sea en forma de polvos, reforzamientos y/o recubrimientos empleando precursores sólidos fluorados de silicio (X₂SiF₆). En este proceso las especies químicas reactantes (SiF₃, SiF₂, SiF y Si) se generan a propósito e in situ dentro de una cámara de reacción para la formación selectiva del Si₂N₂O y/o nitruro de silicio. El método de la invención permite que la generación de las especies reactantes, la formación del Si₂N₂O y/o nitruro de silicio y el depósito de dichos compuestos, se lleven a cabo en el mismo 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 método de la invención permite reducir los tiempos y temperatura de procesamiento, facilita la formación de nitruros debido a que las especies reactantes se encuentran disociadas y promueve la formación selectiva de oxinitruro de silicio (Si₂N₂O) y/o nitruro de silicio.

(57) Abstract

The present invention refers to a method for producing silicon oxynitrides and/or silicon nitride in a selective manner, where said composites are obtained with a high purity, either in powder, reinforcements and/or coatings by using fluorinated solid precursors of silicon (X₂SiF₆). In the present process the reactant chemical species (SiF₃, SiF₂, SiF and Si) are generated on purpose and in-situ within a reaction chamber for the selective formation of Si₂N₂O and/or silicon nitride. The inventive method allows the generation of the reactant species, the formation of Si₂N₂O and/or silicon nitride and the deposit of said composites to be carried out in the same place and in-situ, thus using the intrinsic thermal gradients of the reaction chamber. Besides the energy saving resulting from the thermal gradients, the method of the invention allows the processing time and temperature to be reduced, also facilitating the formation of nitrides since the reactant species are dissociated, thereby promoting the selective formation of silicon oxynitrides (Si₂N₂O) and/or silicon nitride.

Métodos para la obtención selectiva de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4)

Campo técnico de la invención.

- 5 La presente invención se relaciona al campo de los semiconductores, específicamente a la obtención selectiva de nitruros de silicio y/o oxinitruros de silicio mediante depósito químico por vapor utilizando precursores sólidos de silicio, más específicamente utilizando precursores sólidos de silicio fluorados, lo que permite la obtención de polvos, recubrimientos o reforzamientos de dichos compuestos sobre sustratos porosos.

10

Antecedentes de la invención.

- En años recientes ha crecido el interés en materiales cerámicos porosos para diversas aplicaciones en la industria, tales como soportes para catálisis o bien para preformas para la manufactura de compósitos de metal/cerámica ó cerámica/cerámica. Sin embargo, dichos materiales cerámicos requieren una buena resistencia química a la oxidación a elevadas temperaturas así como grandes resistencias mecánicas. Debido a su excelente resistencia a la corrosión y a sus propiedades mecánicas tan atractivas a altas temperaturas, los nitruros (Si_3N_4) y oxinitruros de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) son candidatos promisorios para el desarrollo de materiales cerámicos.

- 20 En este sentido, el oxinitruro de silicio es un cerámico avanzado que está compuesto por tres de los elementos más abundantes en la superficie de la tierra, el cual presenta una estructura cristalina ortorrómbica con los siguientes parámetros reticulares: a : 8.877-8.843 Å, b : 4.498-5.473 Å y c : 4.853-4.835 Å; la celda unitaria contiene cuatro formulas unitarias, $\text{Si}_8\text{N}_8\text{O}_4$, y la estructura está construida por una serie de tetraedros de SiN_3O interconectados que pueden verse como una serie de hojas paralelas de átomos de Si-N conectados por enlaces Si-O-Si. Desde la perspectiva de ingeniería de materiales, dicho compuesto ha recibido menos atención que el nitrato de silicio. Sin embargo, dado su potencial y debido a su excelente resistencia a la oxidación y choque térmico, en los últimos años se ha convertido en un material de gran interés. Este material es realmente
- 25 único como cerámico avanzado ya que presenta resistencia química y a la oxidación superiores en diferentes atmósferas a alta temperatura. El oxinitruro de silicio mantiene excelente resistencia a la oxidación en aire hasta 1,600°C y una alta resistencia a la
- 30

flexión hasta 1400°C sin presentar degradación. Además, presenta una densidad teórica muy baja (2.81 g/cm³), alta dureza (Hv: 17-22 GPa), coeficiente de expansión térmica bajo ($3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), buena resistencia al choque térmico y es termodinámicamente estable a alta temperatura (~1,800°C).

- 5 En los últimos años, el oxinitruro de silicio ha sido reconocido como un material promisorio para aplicaciones a alta temperatura debido a su buena resistencia a la oxidación y al choque térmico. Además, recientemente el oxinitruro de silicio es usado en la industria microelectrónica para una gran variedad de funciones, por ejemplo para la tecnología de aislamiento actualmente empleada para fabricar circuitos integrados VLSI, fabricación de
10 dieléctricos multicapa, películas externas de pasivación, barreras de difusión y recubrimientos antirreflejantes útiles en la industria de fabricación de celdas solares.

Por otra parte, el nitruro de silicio en su fase alfa ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) es deseable para aplicaciones en óptica y optoelectrónica, principalmente como materiales nanoestructurados, tales como las nanocintas. El interés en este material radica en que posee propiedades
15 semejantes a las de semiconductores del grupo III-N (por ejemplo, GaN y AlN), tales como un ancho de banda prohibida amplio (Band-gap), es químicamente inerte, posee buenas propiedades termomecánicas y es un excelente anfitrión para altas concentraciones de dopantes ^[1].

Asimismo, la generación de la fase beta del nitruro de silicio ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) permite generar
20 microestructuras con alta resistencia mecánica y tenacidad a la fractura mejorada en materiales cerámicos de interés ^[2,3].

Debido a las características de estos materiales, se han reportado hasta la fecha múltiples metodologías dirigidas a su obtención, ya sea utilizando oxinitruración térmica u oxidación
técnica/tratamiento térmico (nitruación de sílice en N₂O, NO, NH₃, N₂), depósito a partir
25 de vapores químicos o bien depósito físico.

Por ejemplo, para la obtención de oxinitruro de silicio, Sato ^[4] describe la obtención de películas de oxinitruro de silicio (SiON) mediante la introducción en una cámara de reacción de una mezcla de nitrógeno, derivados orgánicos de gas silano y ozono sobre un sustrato semiconductor mediante depósito químico por vapor (CVD) a una temperatura de
30 150 a 450°C. Como resultado de la reacción, se forman películas de oxinitruro de silicio con espesores de 700 nm.

Por otra parte Takasaki ^[5] describe la obtención de dispositivos semiconductores mediante un proceso de oxidación selectiva que comprende depositar una superficie de oxinitruro de silicio directamente sobre un sustrato de silicio mediante el método de depósito químico por vapor (CVD), haciendo reaccionar gases de monosilano (SiH_4), óxido nítrico (N_2O) y amoníaco (NH_3) generando el oxinitruro de silicio que logra depositarse en un sustrato de silicio previamente calentado para su oxidación térmica. Al término de la reacción, es posible obtener películas de oxinitruro de silicio de 100 a 300 nm de espesor.

Por otro lado, han sido descritas diversas metodologías para la obtención de oxinitruro de silicio que hacen énfasis en el uso de precursores específicos de silicio, tales como el gas silano ^[6, 7] o bien derivados orgánicos de silano, tales como hexametildisilano ($\text{Si}_2\text{NC}_4\text{H}_{19}$)^[8], tetrametildisiloxano o alquilsilano ^[9], aminosilanos gaseosos como bis-terbutilaminosilano ^[10], pentaquis-dimetilamino-disilano ($\text{Si}_2(\text{NMe}_2)_5\text{Y}$) ^[11] o derivados clorados de silano (SiH_2Cl_2) ^[12].

Procesos basados en la descomposición térmica de alguno de los precursores de nitrógeno (N_2O) ^[13] o bien del sustrato de sílice a temperaturas de 400 a 1,000°C en un ambiente de NO ^[14] también han sido descritos. Así mismo tratamiento de los sustratos de Si con luz UV ^[15] también han contribuido a la obtención de oxinitruro de silicio.

Respecto de la obtención de nitruro de silicio (Si_3N_4), se ha descrito su obtención mediante depósito dieléctrico usando fuentes de sílice conteniendo cloro (SiH_2Cl_2) ^[16], o bien la obtención de polvo de su fase alfa mediante la combinación de polvo de sílice, polvo de carbón, urea como fuente de nitrógeno y polvos de sílice metálicos sometidos a temperaturas de 1,300 a 1,500°C ^[17].

Sin embargo también han sido descritas metodologías encaminadas a la obtención simultánea de nitruros de silicio y oxinitruros de silicio bajo condiciones de reacción química específicas. Por ejemplo, Tay ^[18] describe el tratamiento previo de sustratos de sílice con luz UV y su exposición posterior a oxidación mediante óxido nítrico, obteniéndose películas de oxinitruro de silicio de 6Å de espesor y posterior depósito de nitruros de silicio sobre dicha película mediante la adición de flujos de gas silano, amoníaco y argón.

Pech-Canul ^[19] describe un proceso para la obtención de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y nitruro de silicio (Si_3N_4) mediante depósito en cuerpos cerámicos porosos (preformas de Si) por infiltración química por vapor (CVI) a través de la descomposición térmica de

Na_2SiF_6 en ambientes de precursores de nitrógeno conteniendo impurezas de oxígeno. En dicho proceso la temperatura de procesamiento es un factor importante en los efectos observados, seguido del tiempo de proceso y el precursor de nitrógeno utilizado.

Sin embargo, las metodologías anteriores no permiten la obtención selectiva de oxinitruro de silicio altamente puro, de nitruro de silicio alfa altamente puro, o bien de mezclas de los mismos. Por ejemplo, en el caso de la metodología descrita por Pech-Canul ^[19], se obtienen únicamente mezclas de oxinitruro de silicio y nitruro de silicio en sus fases alfa y beta, obteniéndose en el mejor de los casos mezclas de Si_3N_4 y $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ depositadas sobre la preforma de Si con porcentajes en peso no mayores al 15% p/p de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a una temperatura de 1,300°C, utilizando una mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 95:5 vol/vol ó N_2 , y a tiempos largos de exposición (100 a 120 min).

En la práctica existen varios desafíos a superar asociados a los métodos de síntesis y de densificación selectiva de oxinitruro de silicio y nitruro de silicio, los que impiden obtener dichos compuestos de manera eficiente. En este sentido, el empleo de altas temperaturas de reacción, largos periodos de procesamiento, la formación de otras fases como el β - Si_3N_4 , así como la presencia de materiales de partida sin reaccionar como la sílice y el silicio, son eventos que ocurren frecuentemente en los métodos de obtención de oxinitruro de silicio y nitruro de silicio descritos hasta el momento.

Con el propósito de resolver los problemas anteriores, es necesario el desarrollo de procesos potenciales para la producción selectiva de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio alfa, así como el desarrollo de procesos de producción simultánea de dichos compuestos.

Objetivos de la invención.

Es uno de los objetivos de la presente invención proporcionar métodos para la obtención selectiva de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4).

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar métodos para la obtención selectiva de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4) a partir de precursores sólidos de silicio y precursores gaseosos de nitrógeno con pequeñas cantidades de oxígeno.

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar métodos para la obtención selectiva de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4) a partir de precursores sólidos de silicio fluorados.

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar métodos para la obtención selectiva de polvos de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4) de alta pureza.

Es otro de los objetivos de la invención proporcionar métodos para la obtención selectiva de películas de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4) de alta pureza.

- 5 Es otro de los objetivos de la invención proporcionar métodos para la obtención de recubrimientos y reforzamientos de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruros de silicio (Si_3N_4) sobre sustratos porosos.

Breve descripción de las figuras.

- 10 **Figura 1.** Se muestra un diagrama esquemático del reactor de DVQSIH (Depósito a partir de Vapores Químicos en Sistemas Híbridos sólido-gas) empleado en la presente invención. Se distingue el horno tubular (1), la zona de colocación del o los sustratos (2), la zona de colocación de la preforma de X_2SiF_6 (3), tanque recolector de polvos (4), tanque neutralizador con solución acuosa de NaOH
- 15 (5), tanque de precursor de nitrógeno ($\text{N}_2:\text{NH}_3$) (6), tanque de diluyente (Ar ó He) (7), manómetro del tanque de precursor de nitrógeno de 0 a 4,000 Psi (M1), manómetro de salida del tanque de precursor de nitrógeno de 0 a 600 Psi (M2), manómetro del tanque de diluyente de 0 a 300 Psi (M3), manómetro de salida del tanque de diluyente de -30 in Hg – 30 Psi (M4), manómetro de 0 a 200 Psi (M5), manómetro de 0 a 15 Psi (M6), manómetro de 0 a 0.86 Psi y 0 a 60 milibares (M7), manómetro de 0 a 0.86 Psi y 0 a 60 milibares (M8).
- 20

Figura 2. Se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras procesadas por DVQSIH bajo las condiciones del arreglo ortogonal L9 mostrado en la tabla 2.

- 25 **Figura 3.** Se muestra la cuantificación de las fases formadas por DVQSIH mediante el método de la invención.

Figura 4. Se muestra la cuantificación de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de las muestras procesadas en sistemas Na_2SiF_6 -precursores de nitrógeno ($\text{N}_2:\text{NH}_3$ 50:50 vol/vol y $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 5:95 vol/vol)-diluyentes (Ar, He y sin diluyente) a 1,300°C.

- 30 **Figura 5.** Se muestra una gráfica de efectos principales de la porosidad del sustrato (PS), el precursor $\text{N}_2:\text{NH}_3$ (P), la velocidad de flujo (Q) y el diluyente (D) sobre la cantidad de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ formada por DVQSIH.

Figura 6. Se muestra la cuantificación de α - Si_3N_4 depositado por DVQSIH mediante el método de la invención.

Figura 7. Se muestra una gráfica de efectos principales de la porosidad del sustrato (PS), el precursor $\text{N}_2:\text{NH}_3$ (P), la velocidad de flujo (Q) y el diluyente (D) sobre la cantidad de α - Si_3N_4 formada por DVQSIH.

Figura 8. Se muestra la cuantificación del β - Si_3N_4 depositado por DVQSIH.

Figura 9. Se muestra la gráfica de efectos principales de la porosidad del sustrato (PS), el precursor $\text{N}_2:\text{NH}_3$ (P), la velocidad de flujo (Q) y el diluyente (D) sobre la cantidad de β - Si_3N_4 formada por DVQSIH.

Figura 10. Se muestran fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) correspondientes a las muestras procesadas bajo las condiciones del arreglo experimental L9 de la tabla 2. Se distinguen las muestras derivadas de las pruebas L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8 y L9.

Figura 11. Se muestra el patrón de difracción de rayos X representativo de muestras procesadas a $1,300^\circ\text{C}$ por 2 horas en N_2 alimentado a una velocidad de flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, sin diluyente y sustratos de carburo de silicio/silicio (SiC/Si) con 40% de porosidad. Se puede observar que la única fase formada es el oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$).

Figura 12. Se muestran depósitos y fibras finas (en color blanco) de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ de las muestras procesadas en sistemas Na_2SiF_6 -precursores de nitrógeno ($\text{N}_2:\text{NH}_3$ 50:50 vol/vol y $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 5:95 vol/vol)-diluyentes (Ar, He y sin diluyente) a $1,300^\circ\text{C}$.

Figura 13. Se muestran reforzamientos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ con sus correspondientes mapeos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de oxinitruro de silicio (A) nitrógeno, (B) silicio (C) y oxígeno (D) de muestras procesadas en sistemas Na_2SiF_6 -precursores de nitrógeno ($\text{N}_2:\text{NH}_3$ 50:50 vol/vol y $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 5:95 vol/vol)-diluyentes (Ar, He y sin diluyente) a $1,300^\circ\text{C}$.

Figura 14. Se muestran recubrimientos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (sobre sustratos de SiC/Si) de las muestras procesadas en sistemas Na_2SiF_6 -precursores de nitrógeno ($\text{N}_2:\text{NH}_3$ 50:50 vol/vol y $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 5:95 vol/vol)-diluyentes (Ar, He y sin diluyente) a $1,300^\circ\text{C}$.

Figura 15. Se muestra el patrón de difracción de rayos X representativo de muestras procesadas a 1,300 °C por 2 horas en N₂:NH₃ 50:50 vol/vol alimentado a una velocidad de flujo de 15 cm³/minuto, sin diluyente y substratos de carburo de silicio/silicio (SiC/Si) con 60% de porosidad. Se puede observar que la única fase formada es el nitruro de silicio alfa (α -Si₃N₄).

Figura 16. Se muestran reforzamientos de nitruro de silicio alfa (α -Si₃N₄) representativos de muestras procesadas a 1,300°C por 2 horas en N₂:NH₃ 50:50 vol/vol alimentado a una velocidad de flujo de 15 cm³/minuto, sin diluyente y substratos de carburo de silicio/silicio (SiC/Si) con 60% de porosidad.

Figura 17. Se muestran recubrimientos de nitruro de silicio alfa (α -Si₃N₄) representativos de muestras procesadas a 1,300°C por 2 horas en N₂:NH₃ 50:50 vol/vol alimentado a una velocidad de flujo de 15 cm³/minuto, sin diluyente y substratos de carburo de silicio/silicio (SiC/Si) con 60% de porosidad. Se observa un acercamiento a 2.00k (A) y a 8.00k (B) del recubrimiento.

Descripción detallada de la invención.

La presente invención proporciona métodos de depósito químico por vapor (CVD, por sus siglas en inglés) para la obtención selectiva de oxinitruro de silicio (Si₂N₂O) y/o nitruros de silicio (Si₃N₄) de alta pureza a partir de precursores sólidos fluorados de silicio y precursores gaseosos de nitrógeno con pequeñas cantidades de oxígeno (1-10 ppm). Los nitruros y oxinitruros obtenidos mediante la presente invención poseen porcentajes de pureza de al menos el 95% p/p, por lo que es posible obtener polvos de los mismos o bien, recubrimientos o reforzamientos sobre substratos sólidos de dichos compuestos con una gran pureza.

El método descrito aquí, permite también obtener mezclas de oxinitruro de silicio, nitruro de silicio alfa y nitruro de silicio beta en diversas proporciones en peso, las cuales es posible depositarlas en substratos sólidos para generar películas con diversas características mediante CVD.

El depósito químico por vapor (CVD) es un proceso para el depósito de nitruros muy conocido. En dicho proceso, dos o más gases reactivos se mezclan en una cámara de depósito donde los gases reaccionan en la fase de gas y posteriormente se depositan como películas sobre la superficie de un sustrato o reaccionan directamente sobre la

superficie de dicho sustrato. El depósito por CVD ocurre en un tiempo determinado, dependiendo del espesor deseado de la película que se forma. Sin embargo, las condiciones de procesamiento dentro de ésta metodología son determinantes para generar el tipo de compuestos que son de interés para su depósito, así como su grado de pureza.

En una modalidad, la presente invención proporciona un método de depósito de películas de oxinitruro de silicio y/o de nitruro de silicio de gran pureza sobre la superficie de un sustrato poroso mediante la reacción de un precursor sólido fluorado de silicio, el cual es tratado a una temperatura máxima de 600°C hasta lograr su descomposición térmica produciendo especies reactivas Si-F las cuales reaccionan posteriormente en la misma cámara de reacción a una temperatura de 900 a 1,500°C bajo un ambiente de precursores gaseosos de nitrógeno y gases inertes diluyentes en proporciones específicas, usando un aparato dotado de una cámara de reacción horizontal, tal y como se ilustra en la figura 1. Así mismo, es posible obtener polvos de oxinitruro de silicio y/o de nitruro de silicio de gran pureza cuando en la cámara de reacción no se colocan materiales porosos para su depósito.

En otra de las modalidades, el método de la presente invención permite obtener mezclas de oxinitruro de silicio, de nitruro de silicio alfa y nitruro de silicio beta en diversas proporciones, ya sea como películas que se forman sobre sustratos porosos colocados en la cámara de reacción o bien como polvos cuando dichos sustratos están ausentes.

Para efectos de la invención, el método descrito aquí comprende las siguientes etapas:

a) Generar compuestos de Si reactantes y disociados en estado gaseoso mediante la colocación de una fuente fluorada de Si en una cámara de reacción.

Esta etapa incluye colocar una fuente de Si de fórmula general X_2SiF_6 donde X es un metal alcalino, preferentemente Na, K o Li y más preferentemente Na, en el interior de la zona de baja temperatura de la cámara de reacción (ver 3, figura 1), localizada en la entrada del reactor (7 a 13 cm medida del extremo de la entrada hacia el centro de la cámara). Posteriormente la fuente fluorada de Si es sometida a una temperatura de 160 a 600°C con la finalidad de generar productos de reacción en estado gaseoso resultantes de la descomposición térmica de dicha fuente fluorada de Si. En este caso, el tratamiento térmico de la fuente fluorada de Si permite generar, al interior de la cámara de reacción, compuestos reactivos en estado gaseoso que contienen Si y F,

los cuales se observan en las fórmulas 1 a 5, generándose flujos de 2.77×10^{-4} a 1.12 moles/minuto o mayores.

b) Administrar una fuente de nitrógeno a la cámara de reacción.

Los compuestos reactivos de Si y F en estado gaseoso formados al interior de la cámara de reacción reaccionan con el nitrógeno y oxígeno. Estos dos últimos, se introducen como una fuente de nitrógeno conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno (1-10 ppm), formada por una mezcla de N_2 y NH_3 en proporciones de 5 a 100% en volumen de N_2 y de 0 a 95% en volumen de NH_3 , a una velocidad de flujo de 5 a 20 cm^3/min . Simultáneamente se administra al reactor un gas diluyente seleccionado del grupo que comprende Ar, He o mezclas de los mismos en una proporción del 5% en volumen con respecto del volumen total de la fuente de nitrógeno. Tanto la fuente de nitrógeno como los gases diluyentes se suministran a la cámara de reacción mediante un sistema de válvulas que regulan el flujo (ver M1 a M7, figura 1).

c) Generar y recuperar el oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio.

En esta etapa, los reactivos contenidos en la cámara de reacción son sometidos a una temperatura de 900 a 1500°C a una presión de 9 a 19 milibares y durante un tiempo máximo de 120 minutos, generándose el oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio con gran pureza o bien mezclas de estos en diversas proporciones, dependiendo de las condiciones de reacción.

En el caso de la producción de polvos de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio con gran pureza o bien, mezclas de estos, se recolectan a la salida del reactor mediante un tanque recolector de polvos (ver 4 en la figura 1). Para el caso de la producción in situ de los oxinitruros y/o nitruros de silicio de gran pureza como película de reforzamiento o recubrimiento, se colocan sustratos con una porosidad del 40 al 60% en volumen con respecto del volumen total del sustrato, seleccionados del grupo que comprende carburo de silicio (SiC), alúmina, silicio, aluminio, acero inoxidable, o mezclas de los mismos, preferentemente sustratos de SiC/Si, desde la parte central hasta la salida de la cámara de reacción (zona de alta temperatura que también es considerada temperatura de procesamiento) (ver 2, figura 1), aumentándose el tiempo de procesamiento dependiendo del grosor de la película de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio que quiera obtenerse.

En esta etapa el oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio de gran pureza se producen mediante la reacción de los compuestos reactantes disociados generados en la primera etapa, con la fuente de nitrógeno conteniendo oxígeno (1-10 ppm) que se suministra durante la segunda etapa. Las condiciones de reacción dentro de la cámara de reacción, permiten generar oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio de alta pureza de manera eficiente y en tiempos cortos, ya sea como polvo o bien formando películas sobre sustratos porosos para la obtención de recubrimientos o reforzamientos.

Los precursores sólidos de silicio usados para la obtención de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio de gran pureza de la presente invención, comprenden compuestos de fórmula general X_2SiF_6 donde X es un metal alcalino, preferentemente Na, K o Li y que cumplen con los criterios de selección deseables para ser empleados como precursores en la producción de cerámicos avanzados mediante CVD y técnicas modificadas como infiltración química en fase gas (CVI, por sus siglas en inglés). En este caso, los precursores sólidos de silicio usados en el método de la presente invención son estables a temperatura ambiente, pueden generar gases o vapores a temperaturas relativamente bajas, permiten velocidades de depósito adecuadas, son de nula o baja toxicidad, no explosivos, no inflamables y permiten su manejo y almacenamiento, por lo que cumplen con los criterios de selección para este tipo de metodologías.

Los compuestos precursores de Si empleados en la presente invención se caracterizan porque son mucho más manejables que los precursores líquidos o gases que se utilizan comúnmente en la producción de nitruros de silicio, tales como el silano (SiH_4), tetracloruro de silicio ($SiCl_4$), tetraioduro de silicio (SiI_4), tetrabromuro de silicio ($SiBr_4$) y tetrafluoruro de silicio (SiF_4).

Asimismo, los precursores sólidos de silicio utilizados en la presente invención actúan como un almacén de las especies reactantes (ver fórmulas 1 a 5) y suministran las especies reactantes de manera controlada cuando se calientan en el rango de temperatura de 160 a 600°C. Esto permite controlar de manera más eficiente el proceso de reacción, acortando los tiempos de obtención de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio.

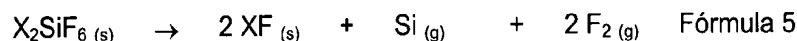
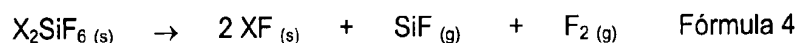
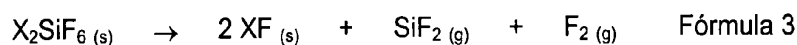
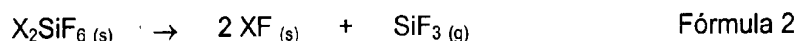
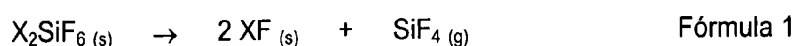
El reactor empleado en el método de la presente invención comprende una cámara de reacción con tubo de alúmina (ver 1, figura 1) provisto de instrumentos para el control de los parámetros de procesamiento y de dispositivos para la alimentación del gas nitrógeno

o mezclas gaseosas nitrógeno-amoniaco conteniendo de 1 a 10 ppm de oxígeno (ver M1 a M7, figura 1). Los precursores de nitrógeno conteniendo oxígeno se alimentan a la cámara de reacción empleando flujos adecuados y presiones controladas, mientras que la temperatura de procesamiento dentro de la cámara de reacción se encuentra en el rango de 900 a 1,500°C.

El método de la presente invención permite generar en el mismo reactor oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio, lo que hace más eficiente la obtención de dichos productos; así mismo, estas condiciones permiten la generación in situ de reforzamientos y/o recubrimientos de diversos espesores, con la característica de ser películas formadas por oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio de gran pureza. Así mismo, las condiciones de reacción del método de la invención, permiten obtener in situ también películas de mezclas de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio en diversas proporciones y espesores.

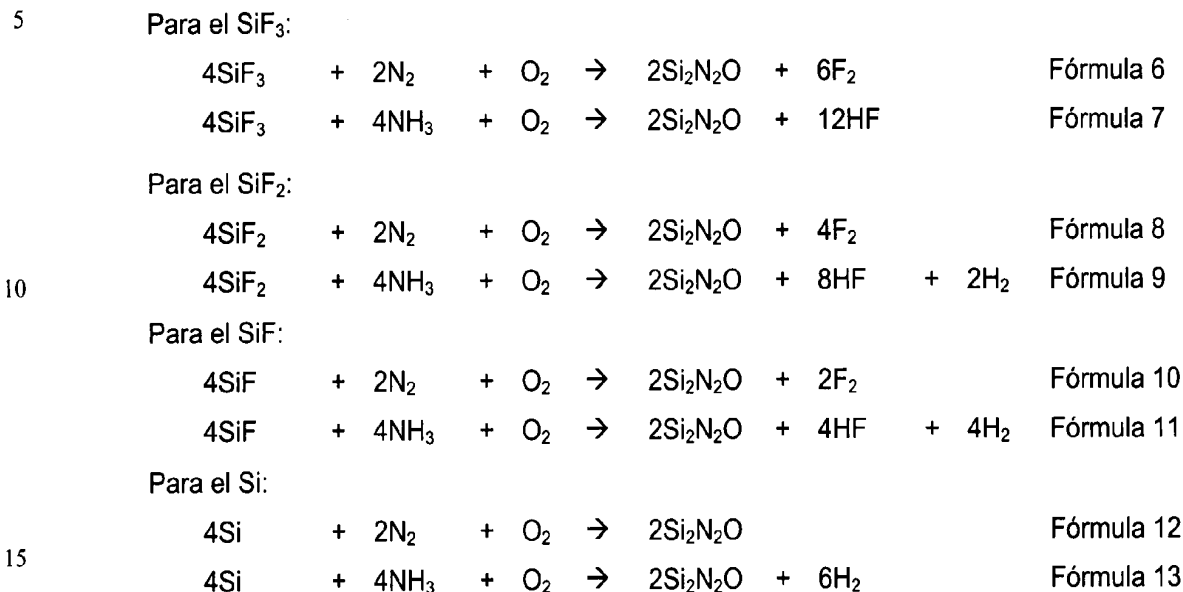
El método de la presente invención permite aprovechar los gradientes térmicos que se presentan a lo largo del reactor para la generación de las especies reactantes disociadas y la producción y el depósito del oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio.

La generación de las especies reactantes disociadas durante el método de la presente invención se lleva a cabo en la zona de baja temperatura (160 a 600°C) a la entrada del reactor (7-13 cm medida del extremo de entrada hacia el centro). Al colocar el precursor sólido fluorado de silicio a diferentes posiciones en la zona de baja temperatura del reactor y someterse a calentamiento a temperaturas de 160 a 600°C, se generan una serie de productos de reacción entre los cuales se encuentra la especie XF como sólido y las especies químicas gaseosas que contienen silicio (SiF₄, SiF₃, SiF₂, SiF y Si):



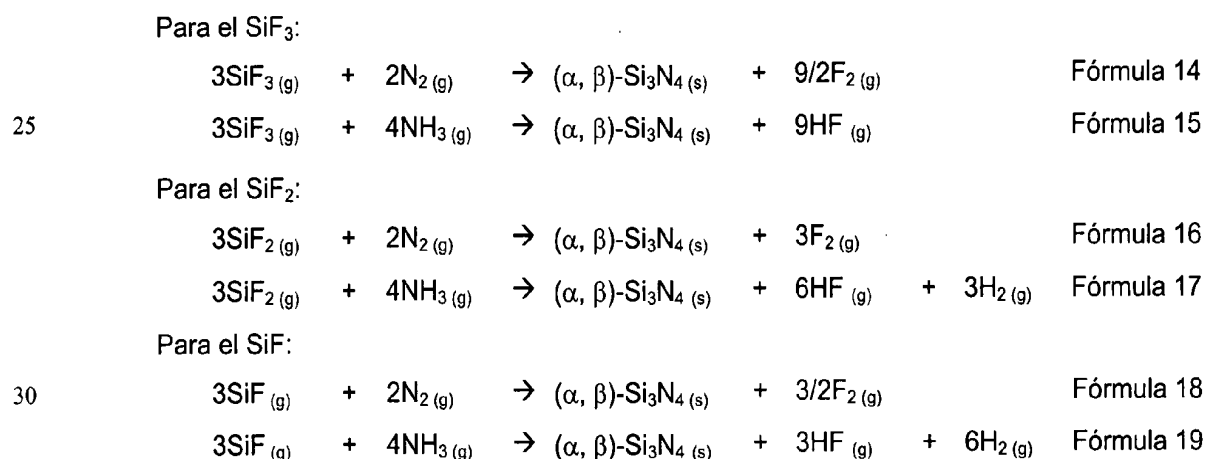
Los flujos de la mezcla de las especies reactantes disociadas generadas es de 2.77×10^{-4} a 1.12 moles/minuto o mayores dependiendo de la temperatura a la cual se procese el precursor sólido de silicio y la cantidad del mismo.

La producción de oxinitruro de silicio se lleva a cabo mediante la reacción entre las especies reactantes disociadas (SiF_3 , SiF_2 , SiF y Si) generadas a partir del precursor sólido fluorado de silicio con los gases de nitrógeno o las mezclas de nitrógeno-amoniaco y el oxígeno contenido en los gases, a través de las siguientes reacciones:

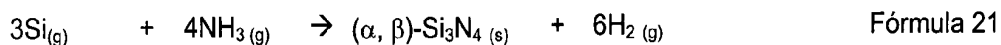
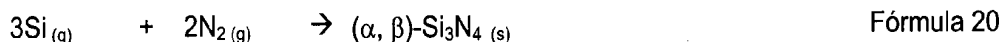


En el caso de la formación directa del α o β - Si_3N_4 a partir de la especies gaseosas SiF_x , una vez que las especies gaseosas SiF_x se han formado, éstas reaccionan con el precursor de nitrógeno (N_2 , NH_3 y sus mezclas) y se forman en paralelo α ó β - Si_3N_4 . La

20 formación de (α, β) - Si_3N_4 ocurre mediante una serie de reacciones simultáneas directas entre las especies que contienen silicio y los precursores de nitrógeno individuales, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

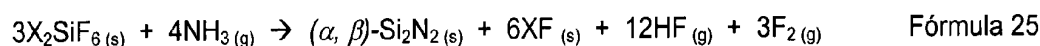
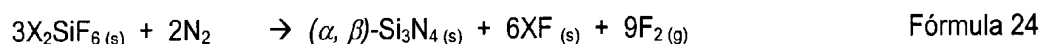
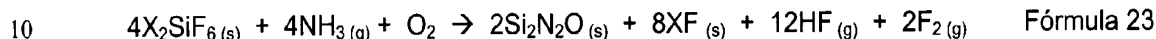
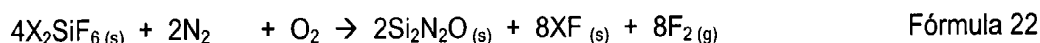


Para el Si:



5

Las reacciones globales del método de la invención de la fuente de nitrógeno con el oxígeno son las siguientes:



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

El oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) de alta pureza obtenido mediante el método de la invención
20 presenta formas variadas, incluyendo polvos, reforzamientos y recubrimientos.

A través del método descrito aquí se pueden producir preformas con doble o hasta
cuádruple reforzamiento ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, α ó $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), los cuales se producen in situ. De esta
manera, las preformas quedan en condiciones para ser empleadas como compósitos
porosos de matriz cerámica o monolíticos, por ejemplo compósitos de $\text{SiC}_p/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, o bien
25 las preformas con las películas formadas pueden ser infiltradas posteriormente por algún
metal líquido para obtener compósitos de matriz metálica con doble reforzamiento, por
ejemplo $\text{Al}/\text{SiC}_p/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Los materiales de reforzamiento producidos in situ, más específicamente de oxinitruro de
silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) de alta pureza presentan ventajas adicionales con respecto a los
30 reforzamientos producidos por separado, debido a que existe una mayor compatibilidad
entre el material de reforzamiento y la matriz, lo que mejora las propiedades del producto
final. Adicional a los reforzamientos, se pueden producir recubrimientos sobre diferentes

materiales metálicos más específicamente silicio, aluminio y aceros inoxidables (316L); materiales cerámicos, más específicamente óxidos (Al_2O_3), nitruros (Si_3N_4), carburos (SiC), y vidrios.

El método de la presente invención permite que el $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, el α y el β - Si_3N_4 se produzcan
5 en la misma cámara de reacción en la que se encuentra el precursor sólido de silicio (X_2SiF_6). Es decir, las especies químicas reactantes que contienen silicio (SiF_3 , SiF_2 , SiF y Si) se generan a propósito a partir de los precursores sólidos para la formación in situ de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, el α , el β - Si_3N_4 ó mezclas de los mismos. En otros procesos, usualmente los precursores líquidos y gases empleados se alimentan por separado al sistema desde un
10 contenedor y se requiere de dispositivos adicionales para producir las especies disociadas. Sin embargo en la presente invención, se emplean precursores sólidos para la producción de cerámicos avanzados mediante CVD en lugar de precursores en estado gaseoso, lo cual evita la necesidad de administrar dichas especies reactantes como gases puros a partir de fuentes externas. Por otro lado, las especies reactantes de silicio
15 generadas, se encuentran en forma disociada (SiF_3 , SiF_2 , SiF y Si), mientras que en otros procesos que utilizan por ejemplo haluros o silanos, es necesario disociar dichas especies en la cámara de reacción mediante dispositivos adicionales antes de dar lugar a la formación de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio.

Por otra parte, las reacciones químicas individuales entre las especies reactantes
20 (fórmulas 6 a 21) y las reacciones químicas globales (fórmulas 22 a 25), son más factibles termodinámicamente a la temperatura de procesamiento del método descrito aquí partiendo de precursores sólidos fluorados de Si que partiendo de los precursores puros en forma de gas.

Debido a que en el método de la presente invención se aprovechan los gradientes
25 térmicos intrínsecos de la cámara de reacción para la generación de las especies reactantes (SiF_3 , SiF_2 , SiF y Si) para las reacciones que dan lugar a la formación selectiva de oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio, así como para el depósito de dichos compuestos en substratos porosos, los tiempos de procesamiento son más cortos y la energía utilizada es menor, dando como resultado ahorros sustantivos en la producción de
30 oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio.

Mediante el método de la invención se pueden obtener diferentes productos que permiten su utilización para la producción de piezas monolíticas partiendo de los polvos de

oxinitruro de silicio y/o nitruro de silicio, como material de reforzamiento en la producción de compósitos de matriz metálica, cerámica o polimérica, y como recubrimientos sobre metales, cerámicos y vidrios. Así mismo es posible obtener reforzamientos sobre substratos sólidos de diversos tipos, por ejemplo reforzamientos cortos discontinuos
5 empleando tiempos cortos de procesamiento (10 minutos), reforzamientos de fibras empleando tiempos de procesamiento mayores (hasta 120 minutos) o bien, prolongar los tiempos de procesamiento hasta densificar las substratos porosos para obtener compósitos de matriz cerámica.

10 Como una manera de ilustrar la presente invención se muestran los siguientes ejemplos sin el propósito de limitar su alcance.

Ejemplo 1. Síntesis de nitruros por DVQSIH.

Las pruebas de síntesis por DVQSIH en los sistemas $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-N}_2$ y $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-NH}_3$ con
15 diluyentes (Ar y He) se llevaron a cabo en el reactor ilustrado en la figura 1.

De manera general, el precursor sólido de silicio se introdujo en la cámara de reacción horizontal con tubo de alúmina y se sometió in situ a un tratamiento térmico de 160 a 600°C aprovechando los gradientes térmicos de la cámara de reacción (1), para lo cual se
20 colocó a cierta posición medida desde la entrada hacia el centro de la cámara de reacción (3), generándose flujos de 2.77×10^{-4} a 1.12 moles/minuto o mayores. Los gases N_2 o mezclas de $\text{N}_2\text{-NH}_3$ conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno (1-10 ppm), se alimentaron al reactor a una velocidad de flujo de 5 a 20 cm^3/min a partir de tanques (6, 7) dotados de diversos manómetros y controladores de la velocidad de flujo y de la entrada y
25 salida de gases (M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7). Los diluyentes (Argón y Helio) se alimentaron al reactor en proporciones de hasta el 5% en volumen con respecto de los gases de nitrógeno. La temperatura de procesamiento se varió desde 900 a 1,500°C y la presión manométrica de 9 a 19 milibares. Substratos porosos y monolíticos de SiC/Si se colocaron desde la parte central hasta la salida de la cámara de reacción (zona de alta
30 temperatura que también es considerada temperatura de procesamiento) (2) para la producción in situ de los nitruros de silicio como fase de reforzamiento o recubrimiento. En el caso de la producción de polvos, estos fueron recolectados a la salida del reactor

mediante un tanque recolector de polvos (4). Los tiempos de procesamiento se variaron de 0 a 2 horas, prolongándose estos para obtener cuerpos densos o aumentar los espesores de los recubrimientos.

- 5 Para determinar las condiciones de procesamiento para la obtención de los nitruros de silicio, se colocaron una preforma de Na_2SiF_6 y sustratos cerámicos de SiC/Si dentro del reactor y se les sometió a tratamiento térmico alimentando precursores de nitrógeno (N_2 , NH_3 y $\text{N}_2\text{-NH}_3$) así como diluyentes (Ar y He), bajo las condiciones descritas en la Tabla 1 de acuerdo al arreglo ortogonal L9 de Taguchi de la Tabla 2 ^[20]. Los parámetros que se
- 10 mantuvieron constantes en todas las condiciones fueron la porosidad inicial de sustrato, el tamaño de la preforma ($\Phi = 3.175 \text{ cm}$, $L = 3\text{cm}$), la presión (17 milibares) y la temperatura de depósito ($1,300^\circ\text{C}$).

Tabla 1

Parámetros de procesamiento para la síntesis de nitruros por DVQSIH

Variables independientes	Nivel			Variables dependientes
	1	2	3	
Porosidad del sustrato (% vol)	40	50	60	Cantidad de fases formadas
Fuente de nitrógeno, (mezcla $\text{N}_2\text{:NH}_3$ vol/vol)	100:0	50:50	5:95	Tipo de fases formadas
Velocidad de flujo de la fuente de nitrógeno (cm^3/min)	10	15	20	Micro-estructura
Diluyente (5%-Precursor de nitrógeno)	Ar	He	SD*	

*SD Sin diluyente

- 30 Una vez procesadas, las muestras fueron enfriadas hasta la temperatura ambiente y se retiraron del reactor para su cuantificación y caracterización por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Tabla 2

Prueba	Porosidad del sustrato (% vol)	N ₂ :NH ₃ (vol:vol)	Velocidad de flujo (cm ³ /min)*	Diluyente
L1	40	100:0	10	Ar
L2	40	50:50	15	He
L3	40	5:95	20	-
L4	50	100:0	15	-
L5	50	50:50	20	Ar
L6	50	5:95	10	He
L7	60	100:0	20	He
L8	60	50:50	10	-
L9	60	5:95	15	Ar

* Velocidad de alimentación de la mezcla N₂:NH₃ al reactor.

15 Ejemplo 2. Identificación y cuantificación de fases de nitruros por DRX.

La identificación y cuantificación de las fases obtenidas en el ejemplo 1, se llevó a cabo mediante la técnica de DRX. Las muestras fueron preparadas previamente con el propósito de homogenizarlas y obtener mejores resultados. Esta preparación consistió en la elaboración de barbotinas de la muestra pulverizada con acetona. Posteriormente, estas fueron colocadas formando una capa uniforme sobre sustratos de silicio monocristalino, asegurando que todas las reflexiones correspondieran a las fases presentes en la muestra. Posteriormente se dejó secar la capa del material a temperatura ambiente por 5 min. para finalmente colocarlo en el difractómetro de rayos X y hacer un barrido en el rango de 15 a 85°, empleando un voltaje de aceleración de 30 kV y una corriente emitida de 97,000 nA. Para la cuantificación de las fases y una vez obtenidos los patrones de DRX de cada una de las muestras, se empleó el método de refinamiento de Rietveld, el cual tiene un rango de confiabilidad de 99% y es ampliamente aplicable para el análisis cuantitativo de mezclas con varias fases, incluyendo aquellos casos en que pudieran ocurrir traslapes de reflexiones.

30 Los resultados de DRX correspondientes a las muestras procesadas por DVQSIH bajo las condiciones especificadas en la tabla 2, se muestran en la figura 2. Como puede observarse, las fases resultantes depositadas correspondieron a oxinitruro de silicio

(JCPDS. 83-2145; 20.043°, 26.583°, 19.071°; ortorrómbica; $a=8.853 \text{ \AA}$, $b=5.464 \text{ \AA}$, $c=4.832 \text{ \AA}$; Sinoita-Si₂N₂O), nitrato de silicio alfa (JCPDS. 73-1210; 35.338°, 20.599°, 31.007°; hexagonal; $a=b=7.7533 \text{ \AA}$, $c=5.6167 \text{ \AA}$; α -Si₃N₄) y nitrato de silicio beta (JCPDS. 83-0107; 26.682°, 35.546°, 33.587°; hexagonal; $a=b=7.7093 \text{ \AA}$, $c=2.9079 \text{ \AA}$; β -Si₃N₄). El
 5 resto de las reflexiones correspondieron al sustrato compuesto por carburo de silicio y silicio.

- Cuantificación de la fase de oxinitrato de silicio (Si₂N₂O).

En la figura 3 se muestran los resultados cuantitativos de todas las fases de nitratos depositadas bajo las condiciones descritas en la tabla 2 obtenidos a partir de los patrones
 10 de DRX. Como puede observarse, las máximas cantidades de Si₂N₂O (100% p/p), α -Si₃N₄ (96.2% p/p) y β -Si₃N₄ (20% p/p) se obtuvieron bajo las condiciones de las pruebas L1, L9 y L3 respectivamente, mientras que las mínimas cantidades se obtuvieron bajo las condiciones de las pruebas L9 para el Si₂N₂O (3.8% p/p), L1 para el α -Si₃N₄ (0% p/p) y L1,
 15 L2, L6 y L9 para el β -Si₃N₄ (0% p/p).

Respecto de las cantidades obtenidas de Si₂N₂O bajo las condiciones de la tabla 2, se puede observar (ver figura 4) que la máxima cantidad de Si₂N₂O (100% p/p) se obtuvo bajo las condiciones de la prueba L1 (N₂ UAP suministrado a una velocidad de flujo de 10
 20 cm³/min, Ar como diluyente y sustratos con 40% de volumen de porosidad). La mínima cantidad de Si₂N₂O (3.8% p/p) se obtuvo bajo las condiciones de la prueba L9 (mezcla de N₂:NH₃ de 5:95 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de 15 cm³/minuto, Ar como diluyente y sustratos con 60% de volumen de porosidad).

Para efectos de la invención, para algunas aplicaciones en que se requiere estabilidad química por ejemplo, filtros para gases corrosivos y además a alta temperatura, filtros de
 25 metales líquidos, soporte de catalizadores, reforzamientos en compuesto de matriz metálica, recubrimientos antireflejantes, conectores dieléctricos ultrafinos y dispositivos electrónicos ^[21] es importante producir Si₂N₂O de alta pureza, por lo tanto es necesario establecer las condiciones para maximizar la cantidad de Si₂N₂O.

De acuerdo a los resultados de la figura 5, bajo las condiciones mostradas en la tabla 2, se
 30 puede maximizar la cantidad de Si₂N₂O empleando N₂ de UAP suministrado a una velocidad de flujo de 10 cm³/minuto, sin diluyente y utilizando sustratos con 60% de volumen de porosidad. Los resultados cuantitativos de DRX (ver figura 4) muestran que se

puede obtener sólo $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ bajo las condiciones de la prueba L1 y no se presentan otras fases detectables por esta técnica. Por otro lado, las condiciones óptimas para minimizar la formación de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (ver figura 5) bajo las condiciones establecidas en la tabla 2, fueron suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción de 5:95 vol/vol a una
5 velocidad de flujo de $15 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, con Ar como diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad.

- Cuantificación de la fase de nitruro de silicio alfa ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$).

Los resultados de la cuantificación de nitruro de silicio alfa ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) se muestran en la
10 figura 6.

Como puede observarse, la máxima cantidad de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (96.2% p/p) se obtuvo bajo las condiciones de la prueba L9 (mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ 5:95 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de $15 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, Ar como diluyente y substratos con 60% de volumen de porosidad), mientras que no se detectó su formación bajo las condiciones de la prueba L1
15 (N_2 UAP alimentado a una velocidad de flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ y Ar como diluyente sobre substratos con 40% de volumen de porosidad).

De acuerdo a la gráfica de efectos principales (ver figura 7) para el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, las condiciones óptimas para maximizar la cantidad formada de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fueron suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción de 5:95 vol/vol a una velocidad de flujo de
20 $15 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, con Ar como diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad.

- Cuantificación de la fase de nitruro de silicio beta ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

Los resultados de la cuantificación del nitruro de silicio beta ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) se muestran en la figura 8.

25 Como puede observarse, la máxima cantidad de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (20.0% p/p) se obtiene bajo las condiciones de la prueba L3 (suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción de 5:95 vol/vol a una velocidad de flujo de $20 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, sin diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad). Por otra parte, no se detecta la presencia de éste compuesto bajo las condiciones de las pruebas L1 (Nitrógeno UAP suministrado a
30 una velocidad de flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, Ar como diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad), L2 (suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción

de 50:50 vol/vol a una velocidad de flujo de $15 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, He como diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad), L6 (suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción de 5:95 vol/vol a una velocidad de flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, He como diluyente y substratos con 50% de volumen de porosidad) y L9 (suministrar al sistema la mezcla de $\text{N}_2:\text{NH}_3$ en una proporción de 5:95 vol/vol a una velocidad de flujo de $15 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, Ar como diluyente y substratos con 60% de volumen de porosidad).

Así mismo, los resultados de la gráfica de efectos principales para el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (ver figura 9) muestran que las condiciones óptimas para maximizar la cantidad de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fueron suministrar al sistema N_2 UAP a una velocidad de flujo de $20 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, sin diluyente y substratos con 40% de volumen de porosidad.

Ejemplo 3. Morfología de los depósitos de nitruros obtenidos.

En la figura 10 se presentan fotomicrografías de MEB representativas de las muestras procesadas por DVQSIH bajo las condiciones del arreglo ortogonal L9 mostrado en la tabla 2.

Como puede observarse, se obtuvo una variada morfología que va desde los depósitos con apariencia de nieve hasta reforzamientos cortos discontinuos, fibras gruesas, depósitos compactos y tipo piramidal.

En la tabla 3 se muestra un resumen de la morfología y la composición de los depósitos formados mediante el método de la invención.

Como puede observarse en la figura 10, en los sistemas $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-N}_2$ se promueve el crecimiento de depósitos con apariencia de nieve, fibras muy finas y esferas correspondientes al $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (L1), así como fibras y depósitos compactos atribuibles al $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L4 y L7). En el caso de los sistemas $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-N}_2$ (50%)- NH_3 (50%) se obtienen reforzamientos cortos discontinuos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L2), fibras de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L5), así como depósitos compactos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y fibras de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L8). En los sistemas $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{-N}_2$ (5%)- NH_3 (95%) se tienen depósitos piramidales que se asocian al $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L3) y depósitos con apariencia de nieve de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, así como partículas y depósitos compactos de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (L6).

La variación en la morfología de los depósitos de la presente invención se atribuye no sólo al tipo de precursor sino también a las condiciones de supersaturación y a la temperatura

a la cual ocurren los procesos de depósito en los sistemas empleados. A su vez, la supersaturación efectiva (concentración efectiva local en fase gas del material depositado en el equilibrio) depende de la concentración, la presión y la temperatura, debido a que las reacciones ocurren en sistemas en fase gas y son activadas térmicamente [22, 23, 24].

5

Tabla 3

Morfología y composición de los depósitos formados por DVQSIH

10

15

20

25

N ₂ :NH ₃ (vol/vol)	Prueba	Composición (% p/p)			Morfología
		Si ₂ N ₂ O	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	
100:0	L1	100.00	0.00	0.00	Depósitos con apariencia de nieve, esferas, fibras finas y gruesas.
	L4	73.00	16.00	11.00	Depósitos con apariencia de nieve y fibras muy finas.
	L7	83.00	1.70	15.30	Depósitos con apariencia de nieve, fibras muy finas y esferas.
50:50	L2	21.89	78.11	0.00	Reforzamientos cortos discontinuos.
	L5	19.60	78.60	1.80	Depósitos con apariencia de nieve, fibras muy finas y depósitos compactos.
	L8	93.40	3.30	3.30	Fibras de 2 y 6 μm de diámetro.
5:95	L3	28.00	52.00	20.00	Depósitos compactos y tipo piramidal.
	L6	65.80	34.20	0.00	Depósitos con apariencia de nieve, esferas y depósitos compactos.
	L9	3.75	96.25	0.00	Depósitos apariencia de nieve, fibras finas y depósitos compactos.

30 En resumen, los precursores N₂:NH₃ tienen un efecto más marcado sobre la morfología de las fases depositadas, con respecto a los otros parámetros (diluyente, velocidad de flujo y porosidad del substrato), para los cuales no se observa alguna tendencia o

comportamiento definido. En cuanto a los precursores de nitrógeno, se puede establecer que el nitrógeno produce un incremento en la supersaturación promoviendo la formación de depósitos con apariencia de nieve, fibras muy finas y esferas, mientras que el amoníaco produce una disminución en la supersaturación promoviendo la formación de
5 reforzamientos cortos discontinuos, fibras y depósitos compactos al aumentar la concentración de NH_3 del 50 al 95 % vol.

Ejemplo 4. Obtención selectiva de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Se colocó el precursor sólido de silicio (X_2SiF_6 , $\text{X} = \text{Na}, \text{K}$ ó Li) en el reactor y se
10 alimentaron gases de nitrógeno o nitrógeno-amoníaco conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno (1 a 10 ppm). Los gases se alimentaron a velocidades de flujo de 5 a 20 cm^3/min , conservándose la cámara de reacción a una presión de 9 a 19 milibares y a una temperatura de 900 a 1,500°C. Así mismo, el tiempo de procesamiento para producir selectivamente oxinitruro de silicio fue de 0 a 120 minutos. En este caso, se siguieron las
15 condiciones de reacción de la prueba L1 que se muestran en la tabla 2. Al término del proceso se tomaron muestras del polvo obtenido y se analizaron mediante DRX, obteniéndose el espectro de la figura 11. Como puede observarse, el único nitruro detectado en el análisis fue oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$).

Ejemplo 5. Obtención selectiva de reforzamientos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Se obtuvieron reforzamientos de oxinitruro de silicio sobre sustratos porosos, colocando dicho precursor sólido en el reactor conforme a las condiciones de procesamiento del ejemplo 4 y sometiénolo a un tiempo de procesamiento de 10 a 120 minutos. Como
puede observarse (ver figuras 12 y 13), los reforzamientos corresponden a partículas y
25 reforzamientos cortos discontinuos.

Ejemplo 6. Obtención selectiva de recubrimientos de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Se introdujeron sustratos cerámicos o metálicos y el precursor sólido de silicio al reactor, colocándose los sustratos a una distancia de 2 a 33.02 cm medida del extremo de salida
30 del reactor hacia el centro de la cámara de reacción, zona que corresponde a una temperatura de los sustratos de 500 a 1,300°C y el precursor a una distancia de 7 a 13 cm medida del extremo de la entrada hacia el centro de la cámara, zona que corresponde

a una temperatura de los sustratos de 160 a 600°C. Se sometieron los sustratos a una temperatura de procesamiento de 900 a 1,330°C, a una presión de 7 a 19 milibares y suministrando a la cámara de reacción nitrógeno o mezclas de nitrógeno-amoniaco conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno (1-10 ppm). En este caso, los tiempos de procesamiento fueron a partir de 10 min, tiempo que puede extenderse dependiendo del espesor requerido del recubrimiento. Como puede observarse (ver figura 14), los recubrimientos correspondieron a depósitos compactos.

Ejemplo 7. Obtención selectiva de α -Si₃N₄.

Se colocó el precursor sólido de silicio (X_2SiF_6 , X = Na, K ó Li) en el reactor y se alimentaron gases de nitrógeno o nitrógeno-amoniaco conteniendo pequeñas cantidades de oxígeno (1-10 ppm). Los gases se alimentaron a velocidades de flujo de 5 a 20 cm³/min, conservándose la cámara de reacción a una presión de 9 a 19 milibares y a una temperatura de 900 a 1,500°C. Así mismo, el tiempo de procesamiento para producir selectivamente nitruro de silicio alfa (α -Si₃N₄) fue de 120 minutos. En este caso, se siguieron las condiciones de reacción de la prueba L9 que se muestran en la tabla 2. Al término del proceso se tomaron muestras del polvo obtenido y se analizaron mediante DRX, obteniéndose el espectro de la figura 15. Como puede observarse, se detectó nitruro de silicio alfa (α -Si₃N₄) en cantidades mayores al 95% p/p (ver figura 6). El nitruro de silicio alfa se presentó como reforzamientos cortos discontinuos (ver figura 16) y recubrimientos compactos (ver figura 17).

Como puede observarse, mediante el método de la presente invención es posible obtener α -Si₃N₄ con una pureza de al menos el 95% p/p lo que es útil en la etapa de consolidación de polvos de nitruro de silicio, pues al final de la sinterización se obtienen cuerpos cerámicos con granos de β -Si₃N₄, siendo esta fase más estable que la fase α y muy deseable, por lo tanto, para aplicaciones a alta temperatura.

De hecho es deseable contar con una alta relación de polvos de α -Si₃N₄/ β -Si₃N₄ en el proceso de enlazado por reacción (Reaction bonded silicon nitride; RBSN, por sus siglas en Inglés) partiendo de polvos, ya que se mejora el proceso de densificación en la etapa de post-sinterización (~1,700 a 1,800°C) generando microestructuras con alta resistencia mecánica y tenacidad a la fractura mejorada [2, 3]. Por otra parte, el partir de polvos de

nitruro de silicio con una mayor proporción de fase alfa (α - Si_3N_4 >90 %) permite reducir la temperatura de sinterización.

Por otra parte, el método de la presente invención permite obtener mezclas de oxinitruros de silicio y nitruros de silicio alfa y beta en diversas proporciones; por ejemplo, es posible
 5 obtener mezclas que contengan al menos 20% p/p de oxinitruro de silicio (figura 3), o bien mezclas que contengan al menos 16% p/p de nitruro de silicio alfa, o incluso mezclas que contengan al menos 11% p/p de nitruro de silicio beta. Dado que tanto los nitruros de silicio α y β , como el oxinitruro de silicio poseen propiedades que los hacen atractivos para situaciones en donde se requiere resistencia mecánica, resistencia al choque térmico,
 10 resistencia a la oxidación y al ataque químico a alta temperatura, es deseable que mezclas o combinaciones de dichas fases pueden estar presentes para la fabricación de filtros de gases a alta temperatura, filtros de metales líquidos, soporte de catalizadores y como reforzamiento en compósitos de matriz metálica. En este caso, las mezclas de oxinitruros de silicio y nitruros de silicio alfa y beta obtenidos mediante el método de la invención,
 15 permiten sacar ventaja por la combinación de las propiedades de las fases constituyentes (α , β u oxinitruro) como en el caso de los compósitos ^[25].

Referencias.

1. Ligong Zhang et al, 2005. Optical properties of single-crystalline α - Si_3N_4 nanobelts,
 20 Appl. Phys. Lett., 86, 061908.
2. Varma, A., et. al. 1991. Kinetics of α -, β - Si_3N_4 formation from oxide-free high-purity Si powder, J. Mater. Sci., 26, 4541-4544.
3. Lee, W. E., et.al. 1994. Ceramic microstructures, property control by processing, Chapman & Hall, New York, NY, Pág. 398.
- 25 4. Sato, Nobuyoshi. 1995. Method of producing CVD silicon oxynitride film. EP 0481706 B1.
5. Takasaki, Kanetake, et.al. 1982. Process of producing semiconductor devices by forming a silicon oxynitride layer by a plasma CVD technique which is employed in a selective oxidation process. USPat 4,363,868.
- 30 6. Subramony, Janardhanan Anand, et.al. 2004. Methods for silicon oxide and oxynitride deposition using single wafer low pressure CVD. USPat 6713127.

7. Guo, Xin, et.al. 2006. Method for producing a low defect homogeneous oxynitride. USPat 6991987.
8. Vulpio, Michele, et.al. 2001. A method of depositing silicon oxynitride polymer layers. EP1130633.
- 5 9. Senzaki, Yoshibide, et.al. 2006. Low temperature deposition of silicon oxides and oxynitrides. US2006/0178019.
10. Tsukada, Eri, et.al. 2007. Method for producing silicon nitride films and silicon oxynitride films by chemical vapor deposition. US2007/0160774.
11. Dussarrat, Christian. 2007. Method for deposition silicon nitride films and/or silicon oxynitride films by chemical vapour deposition. PCT/EP2006/061284.
- 10 12. Maruo, Yutaka. 1998. Manufacture of semiconductor device. JP10256246
13. Toda, Yoshiharu, et.al. 2005. Forming method for silicon oxynitride film. JP2005159138.
14. Ogle Jr., Robert B. 2001. Use of nitric oxide surface anneal to provide reaction barrier for deposition of tantalum pentoxide. USPat 6278166.
- 15 15. Owaga, Kichiji. 1989. Formation of SixOyNz insulating film. JP1152631.
16. Senzaki, Yoshihide, et.al. 2003. CVD of dielectric films. EP1312697.
17. Ishii, Masayuki, et.al. 1981. Manufacture of alfa type silicon nitride powder. JP56092109.
- 20 18. Tay, Sin Pin, et.al. 2001. UV pretreatment process for ultra-thin oxynitride for formation of Silicon nitride Films. PCT/US01/12286.
19. Pech-Canul, M.I., et.al. 2007. Effect of processing parameters on the deposition rate of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ by chemical vapour infiltration and the in situ thermal decomposition of Na_2SiF_6 . Appl Phys A89, 729-735.
- 25 20. R. K. Roy. 1990. "A Primer on the Taguchi method", Society of Manufacturing Engineers, pp 1-24.
21. E. P. Gusev, et. al. (1999). Growth and Characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films. IBM J. Res. Develop., 43-1265.
22. R. F. Bunshah, 1982. "Deposition technologies for films and coatings", Noyes Publications, New Jersey, USA, pp 335-362.
- 30 23. R. E. Treybal, 1988. "Operaciones de transferencia de masa", McGraw-Hill, pp 255-675.

24. J. M. Smith. 1975. "Introduction to chemical engineering thermodynamics", McGraw-Hill, New York, NY, USA, Third edition, pp 9-603.

25. Jian-Feng Yang, et.al. 2005. Effects of pore morphology on the fabrication and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics, Open Access Rewards System (OARS), DOI: 10.2240/azojomo0114.

10

15

20

25

30

Reivindicaciones.

1) Un método para la obtención de películas de nitruro de silicio conformadas por una mezcla de oxinitruro de silicio, nitruro de silicio alfa y nitruro de silicio beta donde el oxinitruro de silicio se encuentra en al menos un 20% en peso con respecto del peso total de la mezcla, caracterizado porque comprende las etapas de:

- a) Introducir en la parte media de una cámara de reacción, un sustrato poroso,
- b) Introducir en la entrada de la cámara de reacción, una fuente fluorada de silicio de fórmula:



donde X es un metal alcalino, y calentarla hasta una temperatura de 600°C hasta generar un flujo de al menos 2.77×10^{-4} mol/min de compuestos en estado gaseoso que contengan Si y/o F,

- c) Administrar simultáneamente a la cámara de reacción una fuente de nitrógeno con 1 a 10 ppm de oxígeno a una velocidad de flujo de 5 a 20 cm³/min, y opcionalmente un gas diluyente seleccionado del grupo que comprende Ar, He o mezclas de los mismos en una proporción del 5% en volumen con respecto del volumen total de la fuente de nitrógeno, y

- d) Formar la película de nitruro de silicio sobre la superficie del sustrato poroso haciendo reaccionar los compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F con la fuente de nitrógeno a una temperatura de 900 a 1,500°C y a una presión de 9 a 19 milibares.

2) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la porosidad del sustrato poroso es del 40 al 60% en volumen con respecto del volumen total del sustrato.

3) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el sustrato poroso se selecciona del grupo que comprende silicio, aluminio, acero inoxidable, óxidos de aluminio, nitruros de silicio, carburos de silicio, vidrio o mezclas de los mismos.

4) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino se selecciona de Na, K ó Li.

5) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalino es Na.

6) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente fluorada de silicio es calentada a una temperatura de 160 a 600°C.

- 7) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) se genera un flujo de 2.77×10^{-4} a 1.12 mol/min de compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F.
- 8) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es una mezcla de $N_2:NH_3$ en proporciones de 5 a 100% en volumen de N_2 y de 0 a 95% en volumen de NH_3 , con respecto del volumen total de la mezcla.
- 9) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) el tiempo de reacción es de 10 a 120 minutos.
- 10) El método de la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa d) la temperatura es de al menos 1,300°C.
- 11) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es una mezcla $N_2:NH_3$ de 50:50 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de 15 cm^3 /minuto y el sustrato poroso tiene 60% de volumen de porosidad.
- 12) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es N_2 suministrado a una velocidad de flujo de 10 cm^3 /minuto, se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.
- 13) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es N_2 suministrado a una velocidad de flujo de 10 cm^3 /minuto y el sustrato poroso tiene 60% de volumen de porosidad.
- 14) El método de la reivindicación 11 a 13, caracterizado porque la película de nitruro de silicio que se obtiene contienen al menos 90% en peso de oxinitruro de silicio.
- 15) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es una mezcla $N_2:NH_3$ de 5:95 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de 15 cm^3 /minuto, se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 60% de volumen de porosidad.
- 16) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es una mezcla $N_2:NH_3$ de 5:95 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de 15 cm^3 /minuto, se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.
- 17) El método de la reivindicación 15 a 16, caracterizado porque la película de nitruro de silicio que se obtiene contiene al menos 90% en peso de nitruro de silicio alfa.

18) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es una mezcla $N_2:NH_3$ de 5:95 vol/vol suministrada a una velocidad de flujo de $20\text{ cm}^3/\text{minuto}$ y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.

19) El método de la reivindicación 10, caracterizado porque la fuente de nitrógeno es N_2 suministrado a una velocidad de flujo de $20\text{ cm}^3/\text{minuto}$ y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.

20) El método de la reivindicación 18 a 19, caracterizado porque la película de nitruro de silicio que se obtiene contiene hasta 20% en peso de nitruro de silicio beta.

21) Un método para la obtención selectiva de películas de oxinitruro de silicio, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) Introducir en la parte media de una cámara de reacción, un sustrato poroso con una porosidad del 40 al 60% en volumen con respecto del volumen total del sustrato,

b) Introducir en la entrada de la cámara de reacción, una fuente fluorada de silicio de fórmula:



donde X es un metal alcalino, y calentarla hasta una temperatura de 600°C hasta generar un flujo de al menos $2.77 \times 10^{-4}\text{ mol/min}$ de compuestos en estado gaseoso que contengan Si y/o F,

c) Administrar simultáneamente a la cámara de reacción nitrógeno con 1 a 10 ppm de oxígeno a una velocidad de flujo de 10 a $15\text{ cm}^3/\text{min}$, y opcionalmente un gas diluyente seleccionado del grupo que comprende Ar, He o mezclas de los mismos en una proporción del 5% en volumen con respecto del volumen total de la fuente de nitrógeno, y

d) Formar la película de oxinitruro de silicio sobre la superficie del sustrato poroso haciendo reaccionar los compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F con la fuente de nitrógeno a una temperatura de 900 a $1,500^\circ\text{C}$ y a una presión de 9 a 19 milibares.

22) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque el sustrato poroso se selecciona del grupo que comprende silicio, aluminio, acero inoxidable, óxidos de aluminio, nitruros de silicio, carburos de silicio, vidrio o mezclas de los mismos.

23) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque el metal alcalino se selecciona de Na, K ó Li.

24) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque el metal alcalino es Na.

25) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque la fuente fluorada de silicio es calentada a una temperatura de 160 a 600°C.

26) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque en la etapa b) se genera un flujo de 2.77×10^{-4} a 1.12 mol/min de compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F.

27) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque en la etapa d) el tiempo de reacción es de 10 a 120 minutos.

28) El método de la reivindicación 21, caracterizado porque en la etapa d) la temperatura es de al menos 1,300°C.

29) El método de la reivindicación 28, caracterizado porque la fuente de nitrógeno se suministra a una velocidad de flujo de 10 cm³/minuto, se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.

30) El método de la reivindicación 28, caracterizado porque la fuente de nitrógeno se suministra a una velocidad de flujo de 10 cm³/minuto y el sustrato poroso tiene 60% de volumen de porosidad.

31) Un método para la obtención selectiva de películas de nitruro de silicio alfa con al menos 96% de pureza, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) Introducir en la parte media de una cámara de reacción, un sustrato poroso con una porosidad del 40 al 60% en volumen con respecto del volumen total del sustrato,

b) Introducir en la entrada de la cámara de reacción, una fuente fluorada de silicio de fórmula:



donde X es un metal alcalino, y calentarla hasta una temperatura de 600°C hasta generar un flujo de al menos 2.77×10^{-4} mol/min de compuestos en estado gaseoso que contengan Si y/o F,

c) Administrar simultáneamente a la cámara de reacción una mezcla de N₂:NH₃ 5:95 vol/vol con 1 a 10 ppm de oxígeno a una velocidad de flujo de 15 cm³/min, y opcionalmente un gas diluyente seleccionado del grupo que comprende Ar, He o

mezclas de los mismos en una proporción del 5% en volumen con respecto del volumen total de la fuente de nitrógeno, y

d) Formar la película de nitruro de silicio alfa sobre la superficie del sustrato poroso haciendo reaccionar los compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F con la fuente de nitrógeno a una temperatura de 900 a 1,500°C y a una presión de 9 a 19 milibares.

32) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque el sustrato poroso se selecciona del grupo que comprende silicio, aluminio, acero inoxidable, óxidos de aluminio, nitruros de silicio, carburos de silicio, vidrio o mezclas de los mismos.

33) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque el metal alcalino se selecciona de Na, K ó Li.

34) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque el metal alcalino es Na.

35) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque la fuente fluorada de silicio es calentada a una temperatura de 160 a 600°C.

36) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque en la etapa b) se genera un flujo de 2.77×10^{-4} a 1.12 mol/min de compuestos en estado gaseoso que contienen Si y/o F.

37) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque en la etapa d) el tiempo de reacción es de 10 a 120 minutos.

38) El método de la reivindicación 31, caracterizado porque en la etapa d) la temperatura es de al menos 1,300°C.

39) El método de la reivindicación 38, caracterizado porque se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 60% de volumen de porosidad.

40) El método de la reivindicación 38, caracterizado porque se administra Ar como diluyente y el sustrato poroso tiene 40% de volumen de porosidad.

Resumen.

La invención se refiere a un método para producir oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruro de silicio de manera selectiva obteniéndose dichos compuestos con gran pureza, ya sea en forma de polvos, reforzamientos y/o recubrimientos empleando precursores sólidos fluorados de silicio (X_2SiF_6). En este proceso las especies químicas reactantes (SiF_3 , SiF_2 , SiF y Si) se generan a propósito e in situ dentro de una cámara de reacción para la formación selectiva del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y/o nitruro de silicio. El método de la invención permite que la generación de las especies reactantes, la formación del $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ y/o nitruro de silicio y el depósito de dichos compuestos, se lleven a cabo en el mismo 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 método de la invención permite reducir los tiempos y temperatura de procesamiento, facilita la formación de nitruros debido a que las especies reactantes se encuentran disociadas y promueve la formación selectiva de oxinitruro de silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) y/o nitruro de silicio.

15

20

25

30

Figura 1

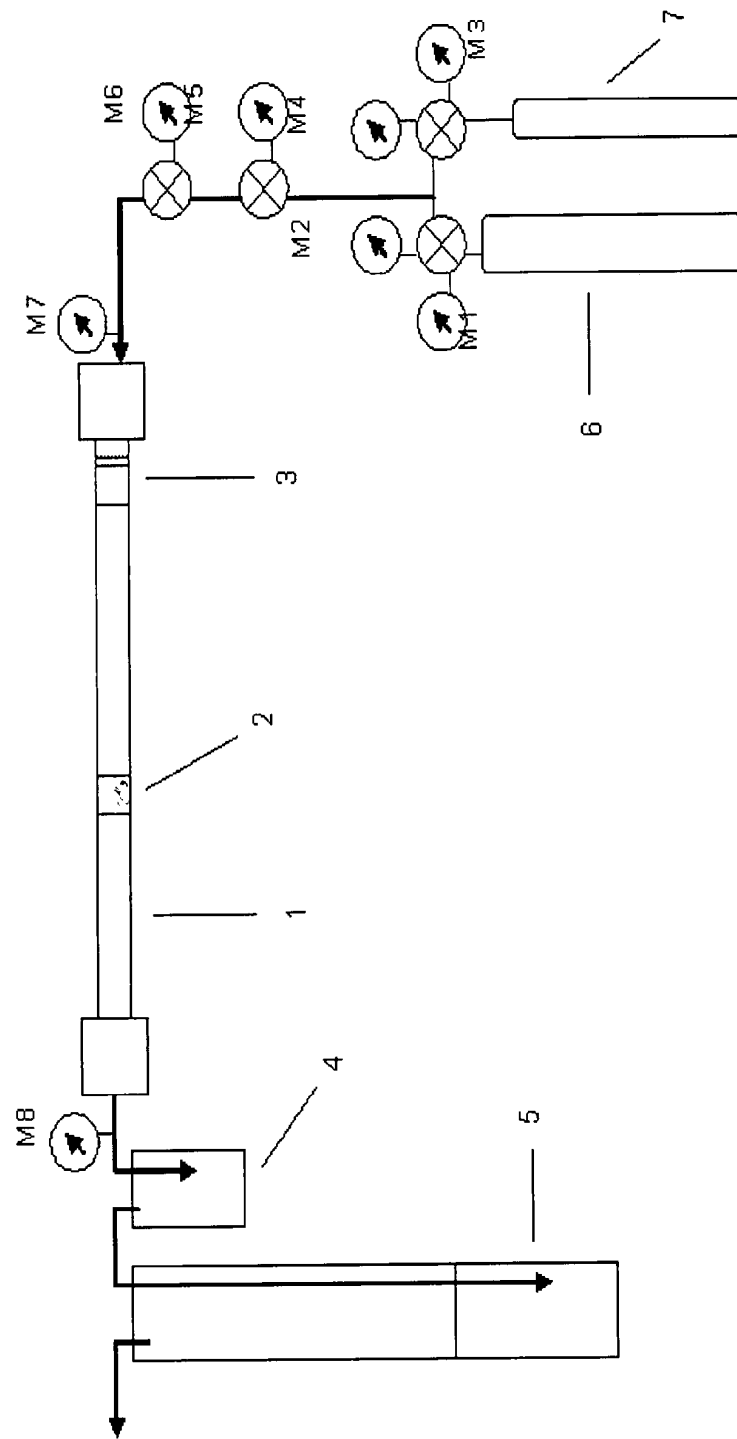


Figura 2

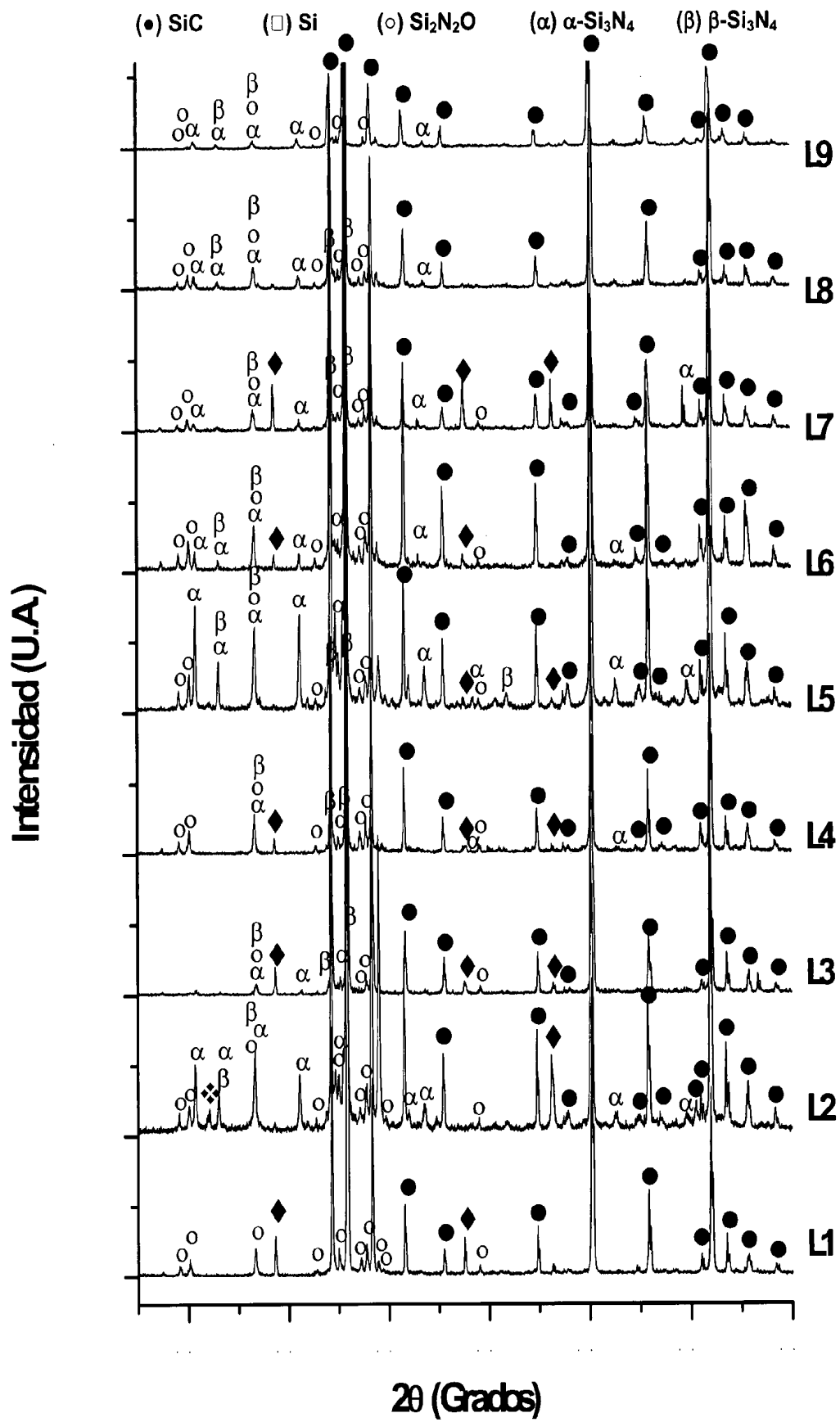


Figura 3

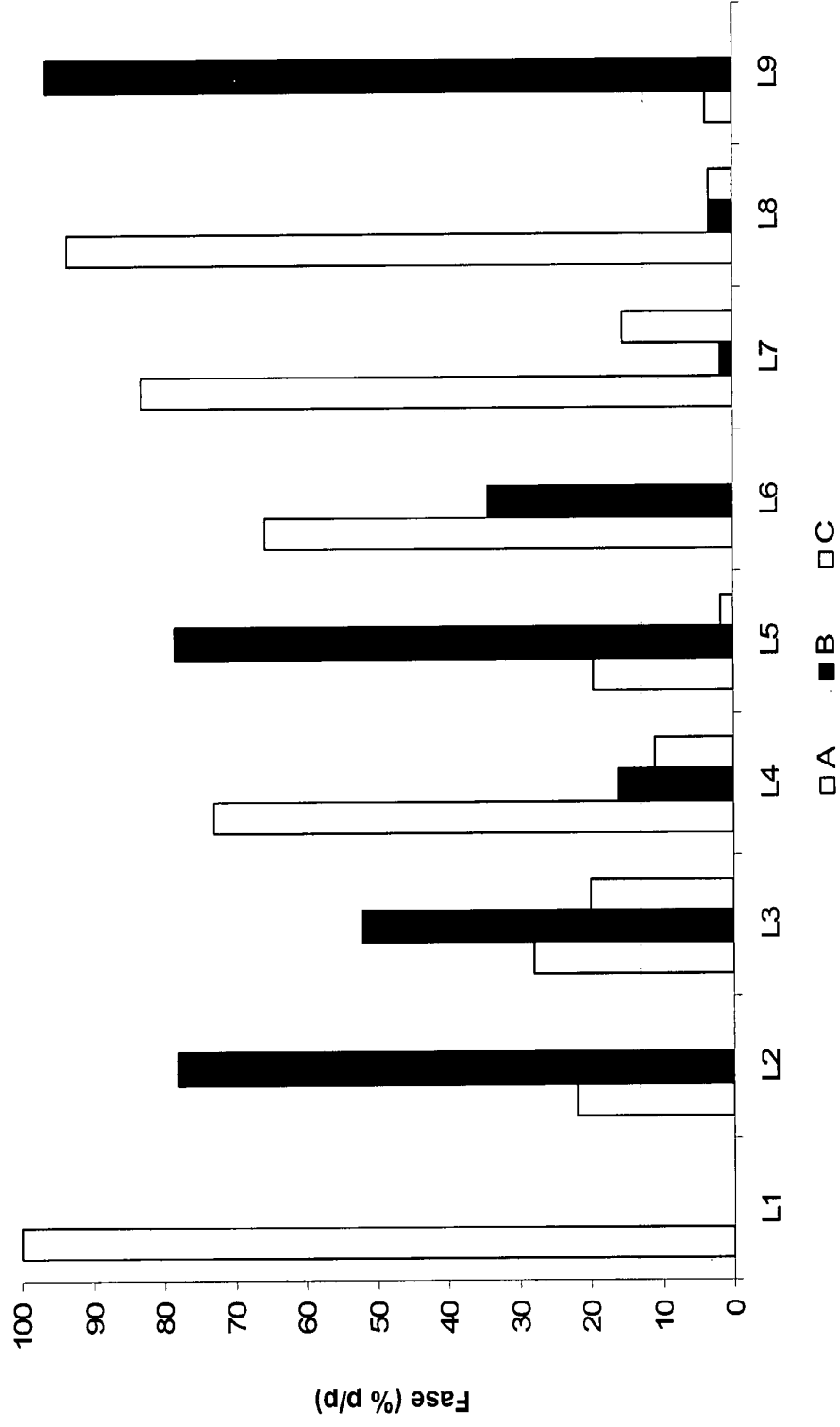


Figura 4

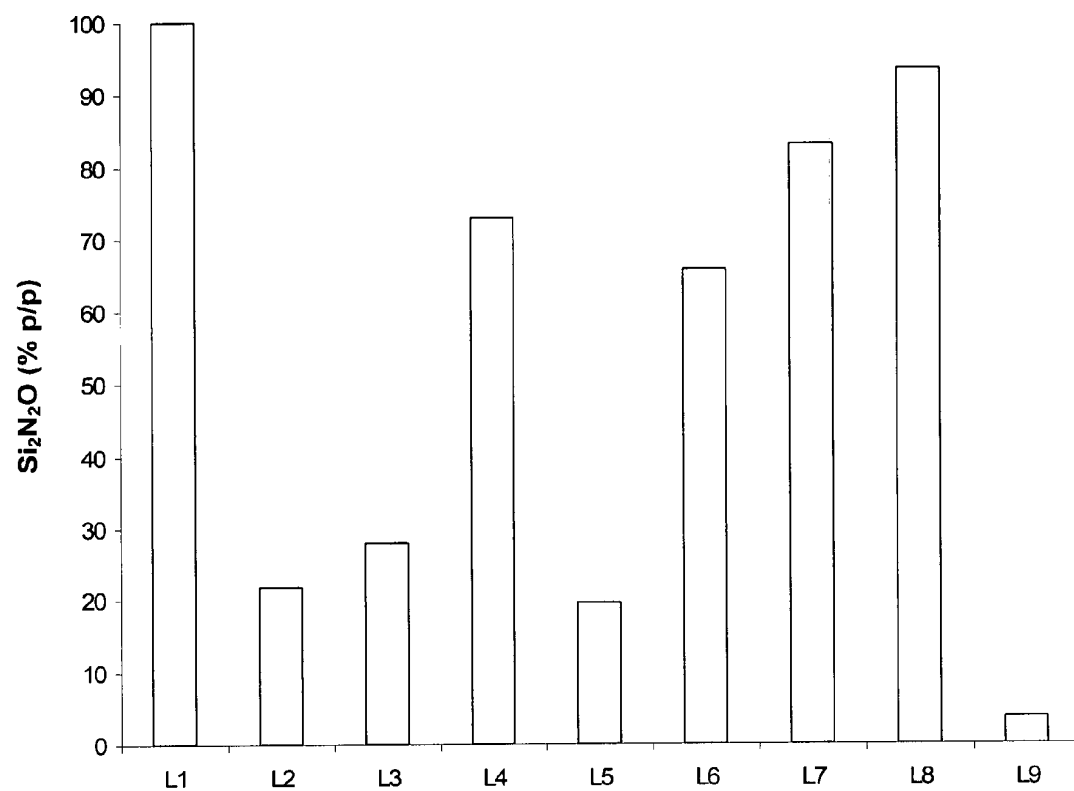


Figura 5

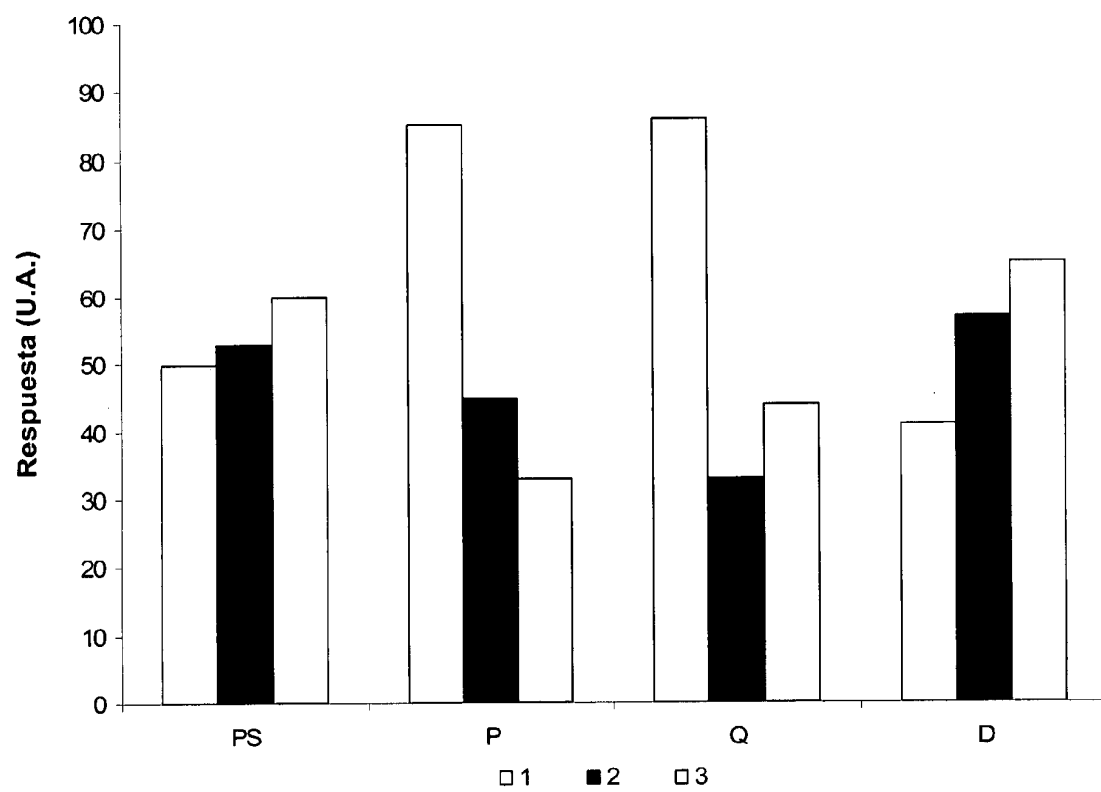


Figura 6

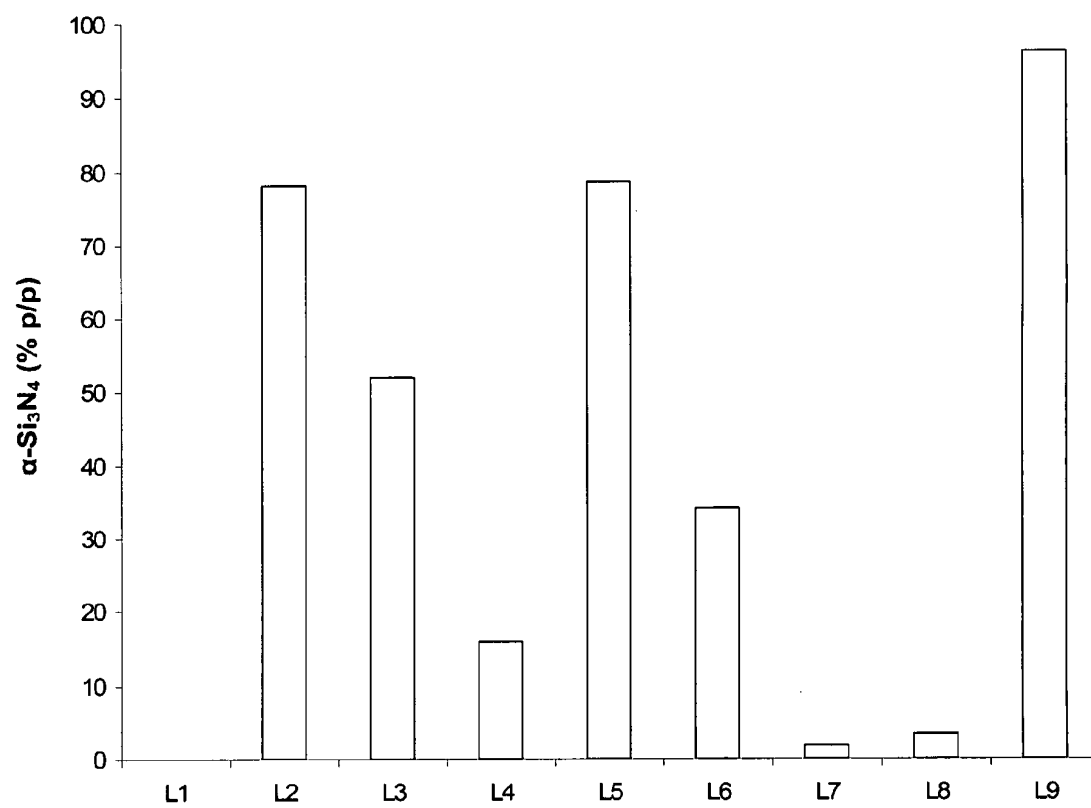


Figura 7

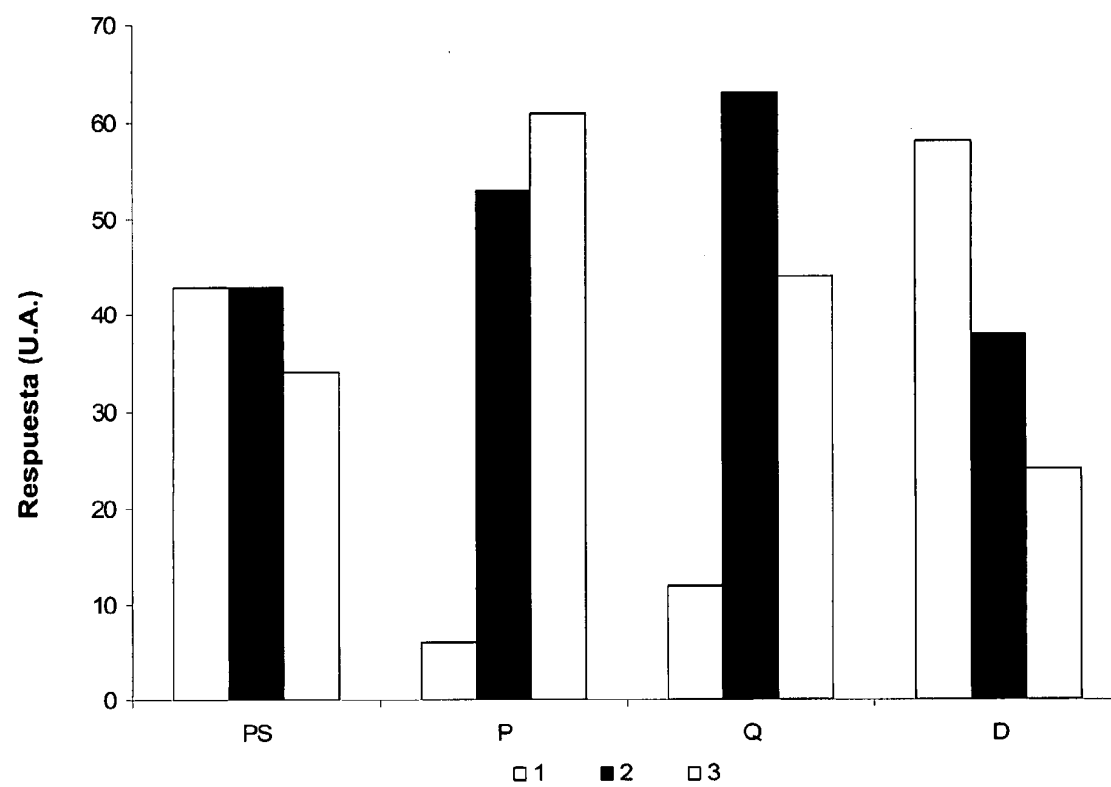


Figura 8

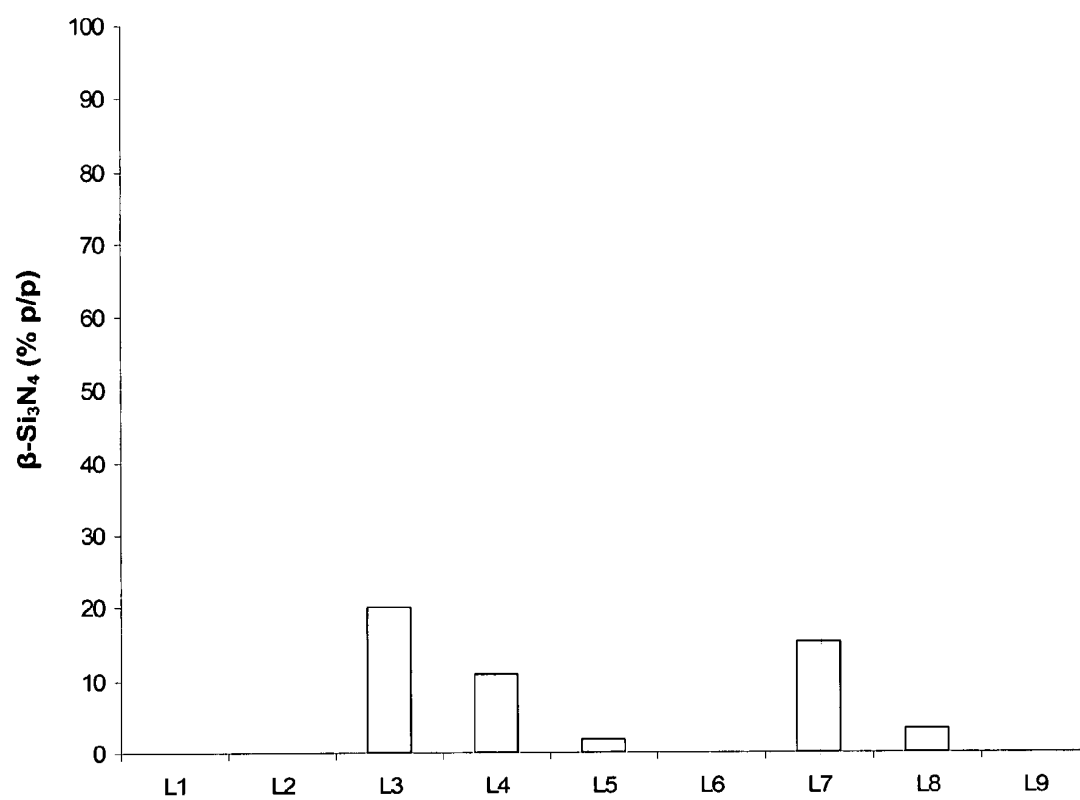


Figura 9

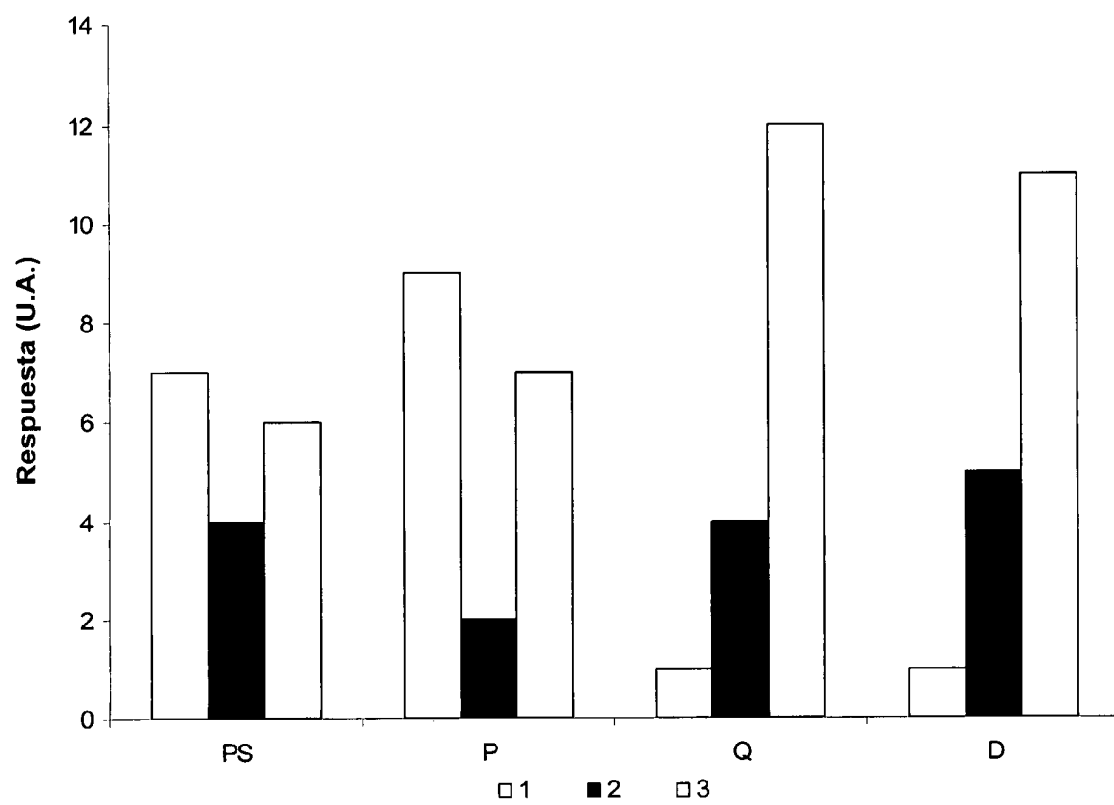


Figura 10

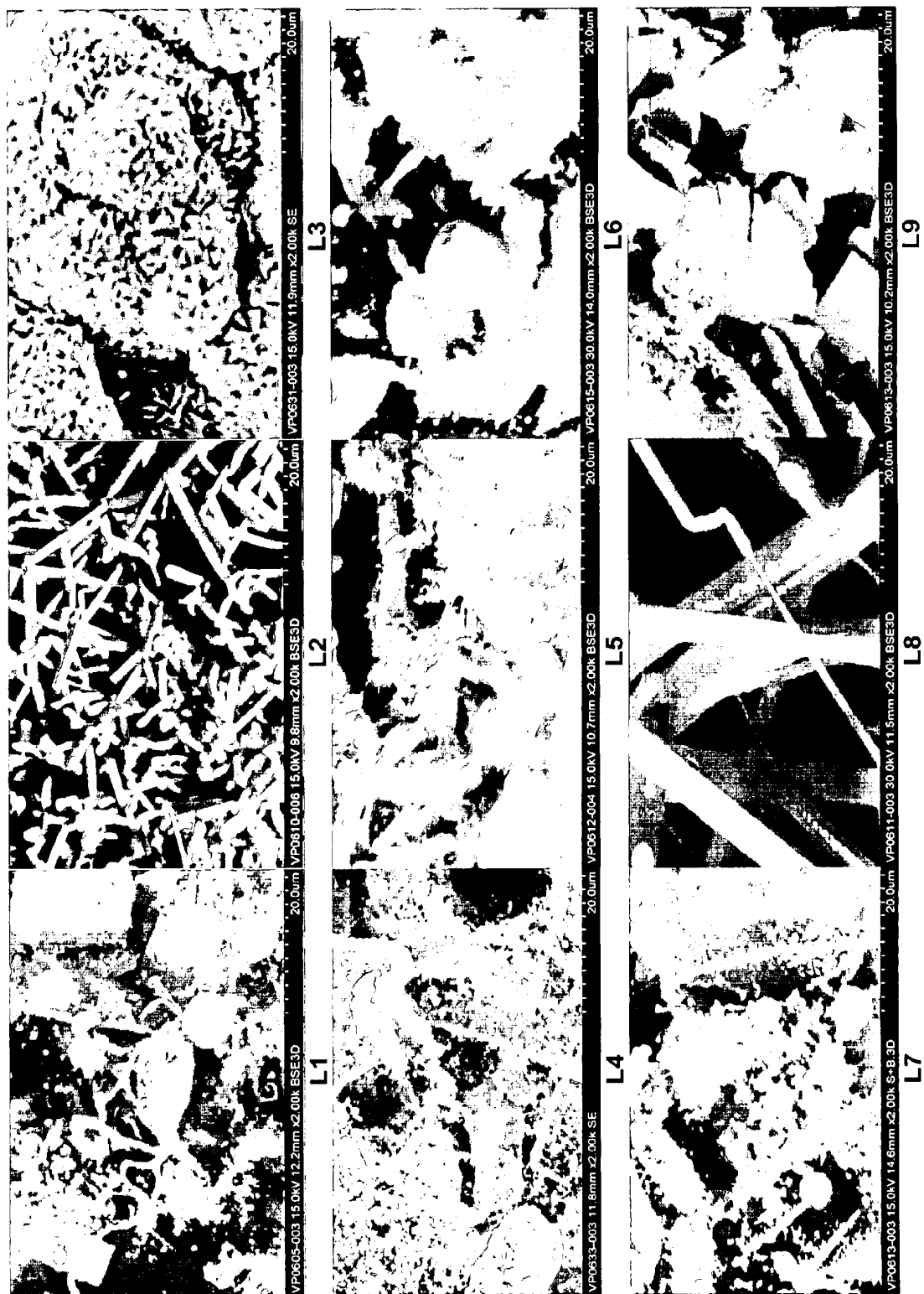


Figura 11

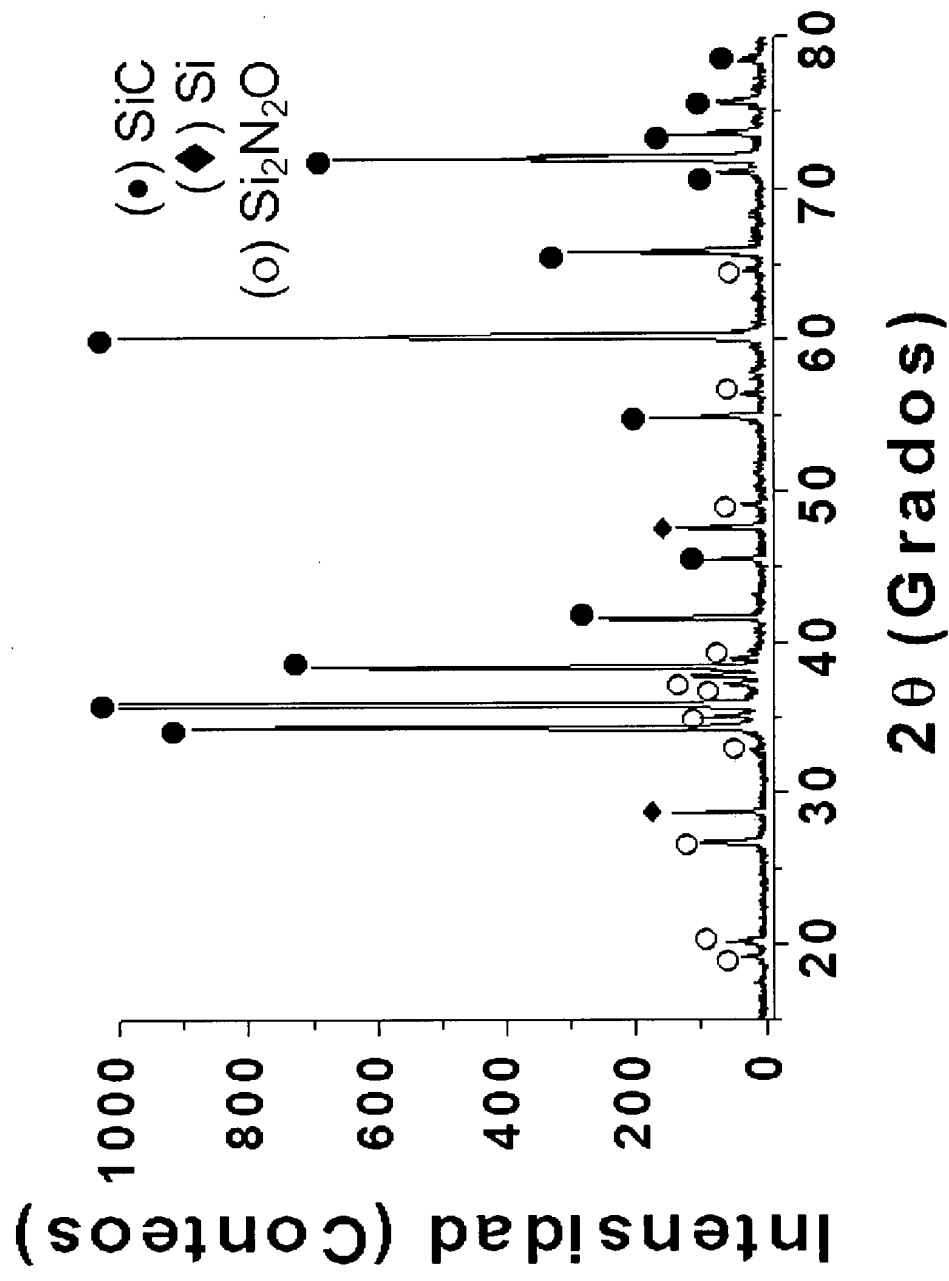
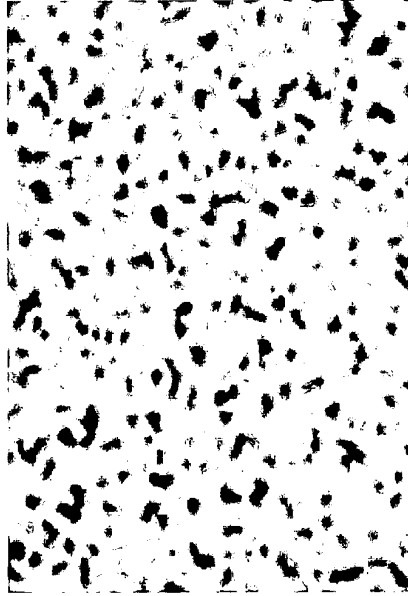


Figura 12

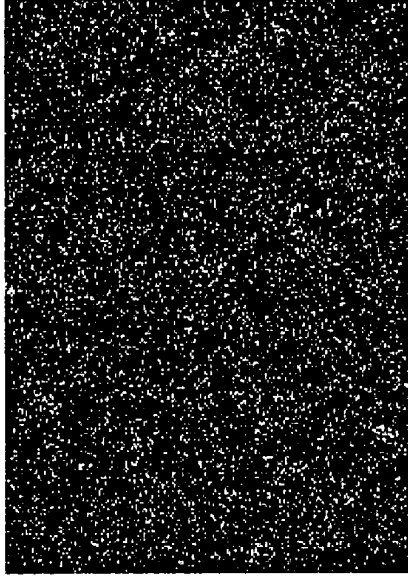


Figura 13

A



B



C



D

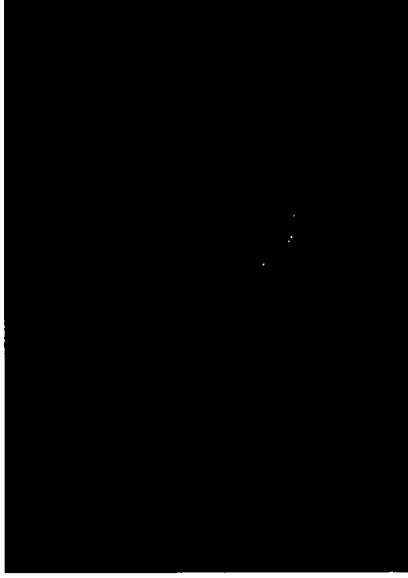


Figura 14

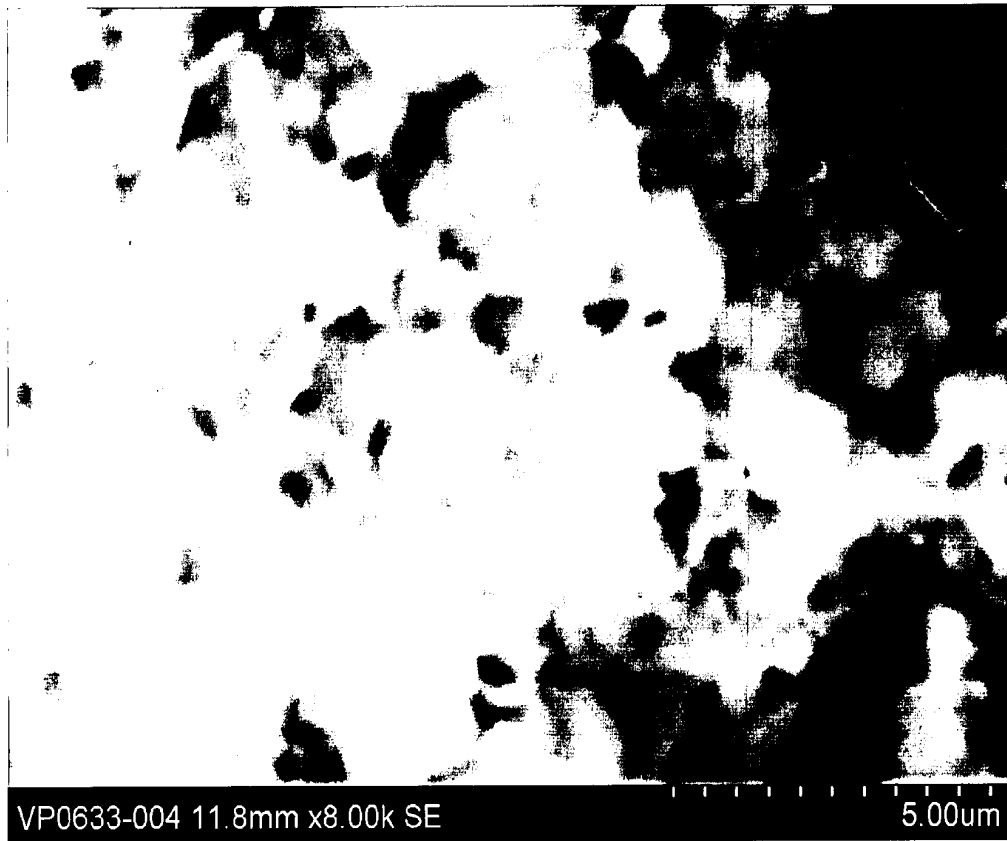


Figura 15

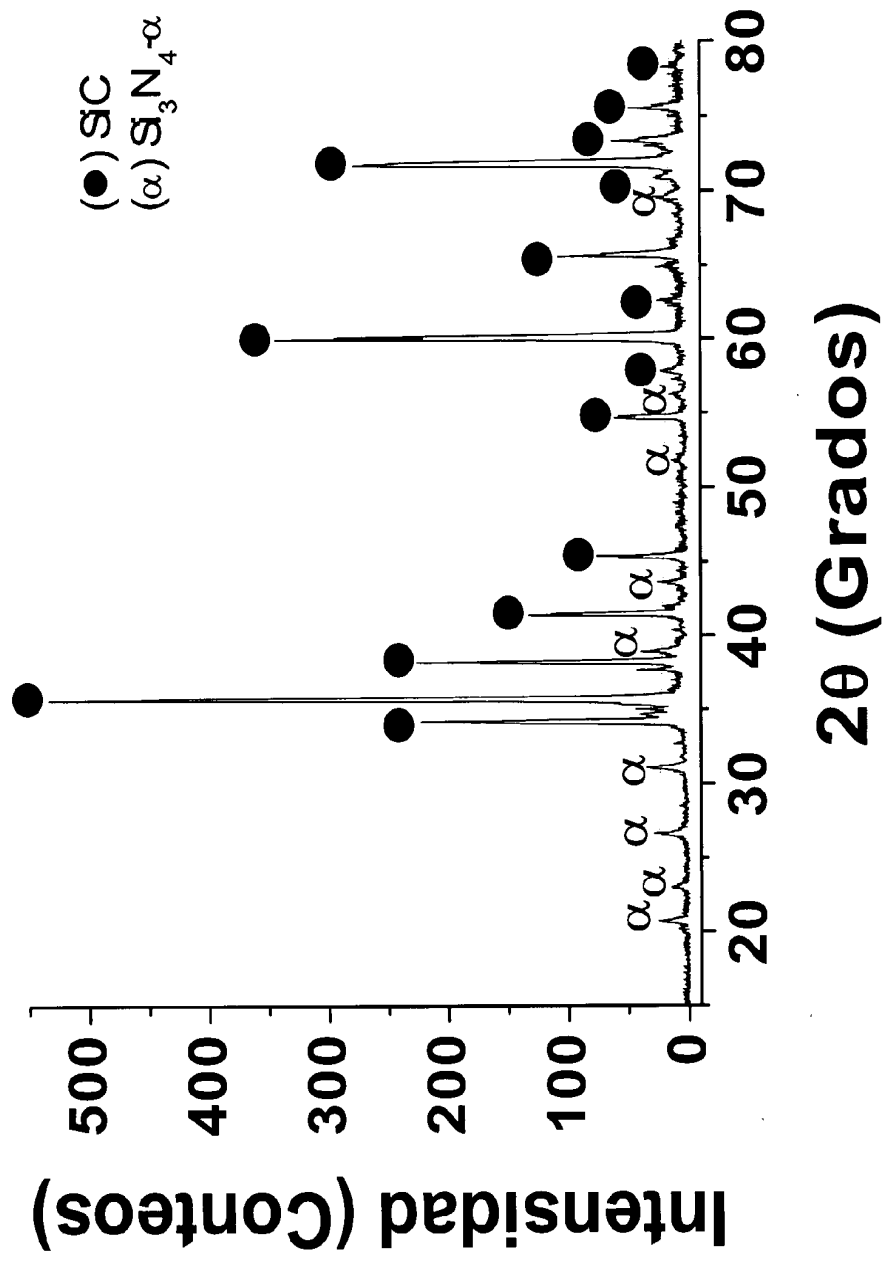


Figura 16

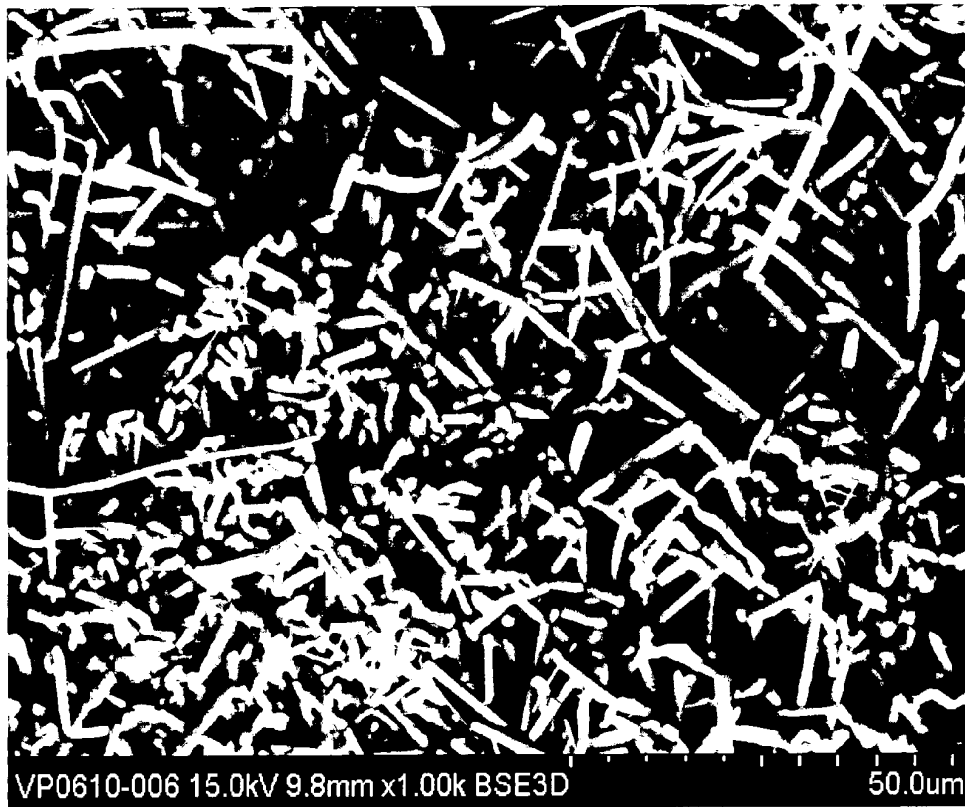


Figura 17



A



B