

Otrzymywanie bromku borowego i boru o wysokiej czystości

Bor stosowany w produkcji materiałów półprzewodnikowych musi być specjalnie oczyszczony. Duża reaktywność tego pierwiastka oraz jego znaczne podobieństwo chemiczne do niektórych związków mogących się tworzyć w toku procesu sprawiają, że otrzymanie boru o czystości półprzewodnikowej jest stosunkowo trudne a produkt końcowy jest drogi.

Spośród kilku znanych metod otrzymywania elementarnego boru [1, 2, 3, 4] na szczególną uwagę zasługują:

1. Rozkład termiczny związków boru, zwykle jodku boru lub borowodorów,
2. Redukcja związków boru wodorem. Reakcji poddaje się halogenki boru. Redukcja chlorku boru następuje w temperaturze powyżej 1273 K (1000°C), bromku zaczyna się już w 923 K (650°C). W przypadku jodku większe znaczenie od redukcji ma rozkład termiczny. W procesie redukcji bor osadza się na gorącym podłożu, zaś produkty reakcji oraz nieprzereagowane substraty pozostają w fazie gazowej i są usuwane ze strefy reakcji.

Wymienione metody pozwalają otrzymać produkt o czystości 5 N. Porównanie obu metod oraz ocena własnych możliwości skłaniały do podjęcia prób otrzymywania czystego boru metodą składającą się z następujących etapów:

1. Otrzymywanie boru surowego w procesie magnezotermicznej redukcji tlenku boru.
2. Zbromowanie boru surowego i oczyszczenie otrzymanego bromku.
3. Redukcja bromku boru wodorem na gorącym drucie molibdenowym.

OTRZYMYWANIE BORU SUROWEGO

W magnezotermicznym procesie otrzymywania boru istotnym parametrem wpływającym na wydajność, czystość i reaktywność produktu jest stosunek masowy substratów. Złożoność tej nie do końca jeszcze poznanej reakcji sprawia, że w poświęconych jej pracach nie ma zgodności

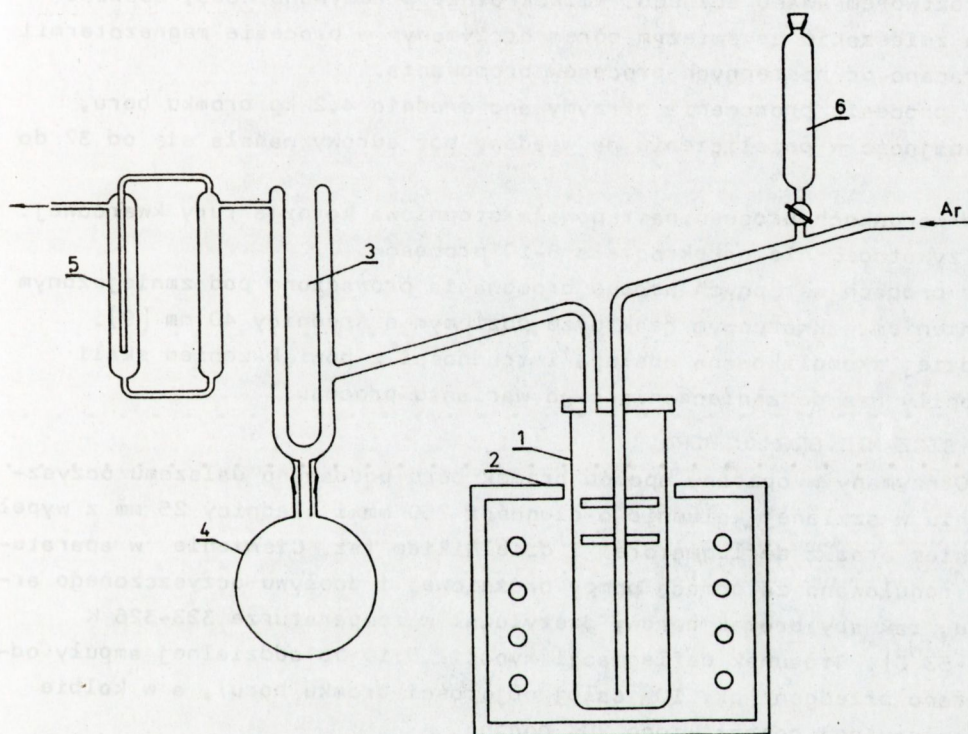
co do optymalnego składu wsadu; zaleca się od 25 do 50% magnezu [3, 4, 5, 6]. W celu uściślenia tego parametru przeprowadzono serię doświadczeń, w których w sposób systematyczny zmieniano skład ilościowy mieszaniny poddawanej reakcji. Wyjściowy tlenek boru (20-30 g) suszono i mieszano z drobnymi wiórami magnezu (magnez do reakcji Grignarda). Otrzymane mieszaniny ogrzewano w elektrycznym piecu mufowym w atmosferze argonu. Przy wzroście temperatury do ok. 1163 K (890°C) rozpoczynała się egzotermiczna reakcja redukcji. Powstałe spieki rozdrabniano mechanicznie oraz ługowano na gorąco roztworem kwasu solnego. Wyługowany osad odsączano, suszono w 383 K (110°C) i ważono. Reaktywność otrzymanych próbek określano posługując się opracowaną, arbitralnie przyjętą za standardową, metodą w następujący sposób: Odważkę boru (0,02 g) zalewano w kolbie stożkowej 30 cm³ roztworu azotanu amonowo-cerowego o stężeniu molarnym 0,180-0,187. Po łagodnym zamieszaniu próbkę pozostawiano w temperaturze pokojowej na 20 minut, po czym odmiareczkowałyśmy nieprzereagowany cer (IV) mianowanym roztworem soli Mohra w obecności ferroiny. Procentową zawartość "boru aktywnego" obliczano dzieląc obliczoną masę boru, który w podanych warunkach przereagował z cerem (IV), przez całkowitą masę próbki branej do analizy. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Z zamieszczonych w niej danych wynika, że wydajność surowego boru systematycznie wzrasta przy wzroście ilości magnezu osiągając maksimum przy ok. 55% Mg we wsadzie, natomiast aktywność tego produktu jest praktycznie niezmienna w zakresie 25-40% Mg. Biorąc pod uwagę czas trwania, uciążliwość oraz koszt procesu magnezotermii i bromowania można zalecać sporządzanie mieszanin zawierających 40-45% Mg, a więc takich, z których otrzymuje się bor surowy o dużej aktywności i z dobrą, chociaż nie maksymalną, wydajnością wyługowanej masy poreakcyjnej.

Tabela 1. Wydajność i reaktywność boru surowego otrzymywanego w procesach magnezotermicznych

% Mg we wsadzie	25	27	30	35	40	45	52	54	55	65	80
Uzysk boru surowego [%]	16	22	41	48	57	67	85	87	82	44	44
Bor aktywny [%]	48,5	72,5	73,1	73,7	73,3	69,7	65,8	66,5	57,3	38,1	-

Na podstawie uzyskanych wyników zaplanowano i zrealizowano proces redukcji w większej, preparatywnej skali. Wyszuszonego tlenek boru 1 kg mieszano z wiórami magnezowymi (40%) a reakcję redukcji prowadzono w stalowych pojemnikach o wymiarach 330x150x100 mm wyłożonych od wewnątrz masą na bazie tlenku magnezu. Dalszy przebieg procesu nie różnił się istotnie od już opisanego.

Syntezę bromku boru z elementarnego boru i bromu można prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem lub w strumieniu obojętnego gazu [1, 7, 8]. W wersji ostatecznej wybraliśmy drugi z wymienionych wariantów. Proces był prowadzony w zestawie przedstawionym na rysunku 1. Zasadniczym jego elementem jest kwarcowy reaktor pionowy (1) o średnicy 80 i długości 1000 mm, umieszczony w piecu silitowym (2). Przez środek teflonowej pokrywy reaktora jest przepuszczona dolotowa rurka kwarcowa sięgająca dna, przez którą jest doprowadzany brom.



Rys. 1. Schemat aparatury do otrzymywania bromku boru

Rurka ta podtrzymuje również umiejscowione centrycznie nad złożem ekrany kwarcowe zapobiegające przegrzewaniu pokrywy teflonowej oraz zatrzymujące część unoszonych strumieniem gazu pyłów. Górna część reaktora jest chłodzona sprężonym powietrzem. Opuszczające reaktor gazy oziębiają się na palcu chłodzącym (3) wypełnionym mieszaniną izooktanolu i suchego lodu, a wykraplony bromek boru jest zbierany w kolbie okrągłodennej (4). Wykrapacz jest połączony z atmosferą przez płuczkę (5) wypełnioną olejem silikonowym. Ciekły brom dozowany z wkraplacza (6) jest wnoszony do reaktora 1 strumieniem oczyszczonego argonu.

Proces prowadzono w następujący sposób. Reaktor napełniono kolejno krótkimi rurkami kwarcowymi poprawiającymi dystrybucję par bromu a następnie zgranulowanym borem surowym (ok. 0,45 kg). Układ płukano przez 5 godzin oczyszczonym argonem po czym ogrzewano reaktor do temperatury 1053–1073 K (780–800°C) i podawano brom. Proces bromowania prowadzono do momentu, gdy odbierany bromek boru przybierał żółtą barwę (przebiecie złoża). Produkt wytrząsano z rtęcią, aby związać wolny brom, dekantowano oraz oddestylowywano bromek boru w zwykłym zestawie, oddzielając w ten sposób resztę substancji stałych (bromek magnezu, nieprzereagowany bor, tlenek boru) oraz większość bromku krzemu. Bor, który nie przereagował z bromem, po wyjęciu z reaktora traktowano roztworem kwasu solnego, kilkakrotnie przemywano wodą, suszono i po zmieszaniu ze świeżym borem otrzymanym w procesie magnezotermii zwracano do następnych procesów bromowania.

W procesie bromowania otrzymywano średnio 4,2 kg bromku boru, a wydajność w przeliczeniu na wsadowy bor surowy wahała się od 37 do 50%.

W warunkach procesu następowała stopniowa korozja rury kwarcowej. Jej żywotność nie przekraczała 8–10 procesów.

W próbach wstępnych proces bromowania prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem w kwarcowym reaktorze poziomym o średnicy 40 mm [9]. Bardziej skomplikowana obsługa i trudności z powiększeniem skali skłoniły nas do zaniechania tego wariantu procesu.

OCZYSZCZANIE BROMKU BORU

Otrzymany w opisany sposób bromek boru poddawano dalszemu oczyszczaniu w szklanej kolumnie o długości 750 mm i średnicy 25 mm z wypełnieniem oraz z deflegmatorem i dzielnikiem faz. Ciśnienie w aparaturze regulowano za pomocą pompy próżniowej i dopływu oczyszczonego argonu, tak aby bromek borowy destylował w temperaturze 323–326 K (50–53°C). Stosunek deflegmacji wynosił 5:1. Do oddzielnej ampuley odbierano przedgon (ok. 10% całej objętości bromku boru), a w kolbie destylacyjnej pozostawiono 20% pogonu.

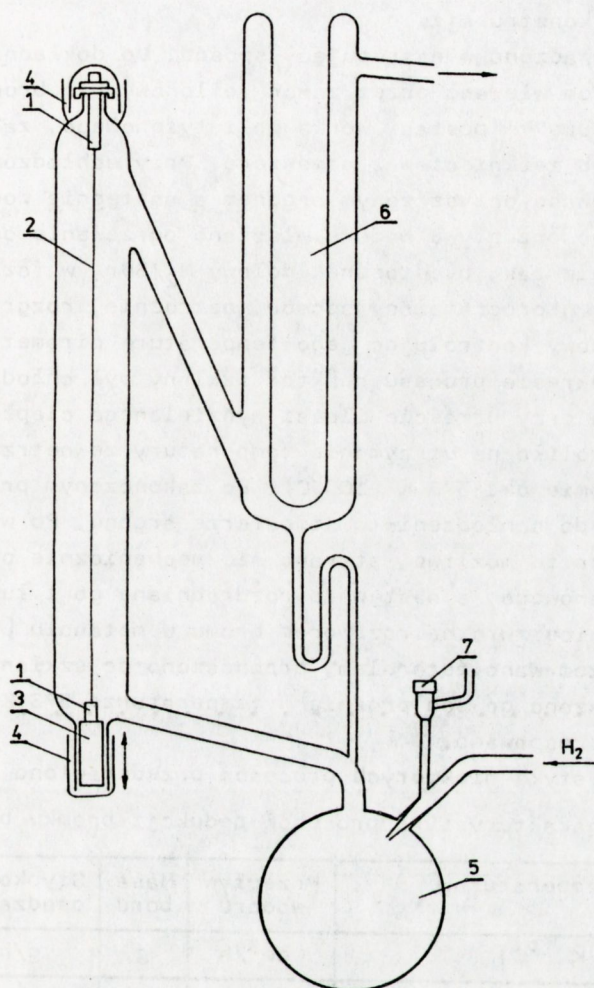
Odbierane frakcje zaspawywano w ampuley szklane schładzane stałym dwutlenkiem węgla.

Jednorazowo oczyszczaniu poddawano 600–700 cm³ bromku boru. Po każdym procesie aparat myto destylując w nim kolejno kwas solny, wodę i metanol.

Dogodna temperatura wrzenia oraz dostatecznie duże różnice temperatury wrzenia BBr₃ i towarzyszących mu zanieczyszczeń sprawiają, że proces oczyszczania opisaną metodą jest skuteczny i stosunkowo łatwy do prowadzenia. Odbierane frakcje mogą być zanieczyszczone śladowymi ilościami węgla i krzemu. Zawartość innych zanieczyszczeń jest znikoma i przy obecnych normach nie wpływa na jakość produkowanego boru.

REDUKCJA BROMKU BORU

Bor pierwiastkowy otrzymywano w aparaturze przedstawionej na rysunku 2.



Rys. 2. Aparatura do redukcji bromku boru

Składa się ona z pionowej rury szklanej o średnicy 55 i długości 270 mm z dolnym i górnym zamknięciem rtęciowym, w której między molibdenowymi elektrodami (1) jest rozpięty drut molibdenowy (2) o średnicy 0,3 mm. Dolna elektroda jest połączona z obciążnikiem (3) zanurzonym w rtęci umieszczonej w ruchomym (górną-dół) naczyniu (4), co umożliwia zmianę napięcia drutu. Drut poprzez zamknięcia rtęciowe jest zasilany prądem zmiennym o regulowanym natężeniu. Dolna część rury łączy się z odparowalnikiem (5), zaś górna z wykrapłaczem (6) nieprzereagowanego bromku boru. Po schłodzeniu na palcu chłodzącym, wy-

pełnionym izooktanołem i stałym dwutlenkiem węgla, skroplony bromek boru jest zawracany do odparowalnika (5). Nadmiar wodoru i powstający w reakcji bromowodór są usuwane z aparatury przez zamknięcia hydrauliczne (olej silikonowy) do atmosfery. Opisany aparat jest zasilany wodorem i argonem. Pobierane z butli gazy są oczyszczane w oczyszczalniku własnej konstrukcji.

Proces prowadzono w następujący sposób. Do dokładnie wypłukanego aparatu argonem wlewano przez zawór teflonowy (7) bromek boru posługując się "śluzą" w postaci worka polietylenowego, zabezpieczającego preparat przed zetknięciem z atmosferą. Przy schłodzonym wykraplaczu aparat przemywano oczyszczonym argonem a następnie wodorem. Po ustaleniu żądanego przepływu wodoru włączano ogrzewanie odparowalnika i sterowano nim tak, by stosunek molowy H_2/BBr_3 w fazie gazowej wynosił ok. 10/1. W programowany sposób, ostrożnie, rozgrzewano następnie drut molibdenowy kontrolując jego temperaturę pirometrem optycznym. W pierwszym okresie procesu reaktor szklany był chłodzony sprężonym powietrzem, a przy wzroście ilości wydzielanego ciepła - rozpyloną wodą, co pozwoliło na utrzymanie temperatury zewnętrznej ściany reaktora na poziomie ok. 373 K (100°C). Po zakończonym procesie reaktor pozostawiono do ochłodzenia w atmosferze argonu. Po wyjęciu z reaktora, jeśli było to możliwe, starano się mechanicznie oddzielić bor od drutu molibdenowego, a następnie rozdrabniano go i ługowano na gorąco pod chłodnicą zwrotną roztworem bromu w metanolu [10]. Po tym procesie bor przemywano metanolem, przenoszono do szklanych ampułek, w których suszono go pod próżnią w temperaturze 573 K (300°C), po czym ampułki zaspawano.

Charakterystykę niektórych procesów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka procesów redukcji bromku boru

Lp.	Temperatura	Przepływ wodoru	Masa boru	Szybkość osadzania	Wydajność
	K (°C)	dm ³ /h	g	g/h	%
1	1423-1463 (1150-1180)	150	3,3	1,6	54
2	1403-1433 (1130-1160)	210-250	4,2	2,1	53
3	1423 (1150)	200	4,7	2,3	51
4	1393 (1120)	150-200	10,5	3,4	66
5	1373 (1100)	190	8,0	3,2	65
6	1323 (1050)	160	9,0	3,0	65
7	1323 (1050)	150	11,8	4,0	78
8	1323 (1050)	150	7,7	2,9	77
9	1323 (1050)	150	4,5	2,5	78

Wyniki przeprowadzonych w ITME analiz wykazały, że zawartość Mg, Cr, Mn, Co w próbkach była niższa niż $5 \cdot 10^{-4}\%$; Pb, Ni, Ti, Cu poniżej $7 \cdot 10^{-5}\%$; żelaza poniżej $10^{-3}\%$ i molibdenu poniżej 100 p.p.m.

W przeprowadzonych procesach redukcji otrzymywano w jednej szarży do 12 g osadu przy maksymalnej szybkości osadzania 4 g/h. Prowadzące do wzrostu szybkości procesu podwyższanie temperatury drutu, jak też zwiększanie do ponad 5-7 g ilości odkładanego na nim boru, prowadzi do silnego wiązania produktu z rdzeniem (praktycznie borkiem molibdenem) i uniemożliwia otrzymanie preparatu o małej zawartości molibdenu. Prowadzenie procesu, szczególnie na początku, wymaga dużego doświadczenia i uwagi. Niewłaściwa dla danego etapu osadzania boru temperatura drutu oraz zły naciąg mogą doprowadzić do jego wygięcia, lokalnego przegrzania rury i jej pęknięcia lub też do zerwania drutu.

WNIOSKI

Zaproponowany i zrealizowany proces pozwala uzyskiwać produkt o zadowalającej czystości. Otrzymany bor przeszedł pomyślnie testy aplikacyjne w ITME. Zastrzeżenia budzi jedynie zbyt duża ilość molibdenu. Z dostępnej literatury wynikało, że drut molibdenowy jest stosunkowo najlepszy. W praktyce okazało się jednak, że zanieczyszcza on bor, a oddzielenie metodą ługowania metanolem roztworem bromu nie jest całkowite. Wskutek dużej homogeniczności produktu nie udaje się również oddzielić czystego boru zalecaną metodą separacji w cieczach ciężkich np. w bromoformie.

Dążąc do zmniejszenia lub wyeliminowania zanieczyszczenia molibdenem można rozważyć wprowadzenie między innymi następujących zmian:

1. Użycie drutu o mniejszej średnicy i osadzanie na nim takiej ilości boru, aby nawet bez usunięcia rdzenia ilość molibdenu w otrzymanym produkcie nie przekraczała żądanej wartości.
2. Osadzanie boru na nici lub pręcie borowym [11].
3. Redukcja bromku wodorem na podłożu borowym ogrzewanym promieniowaniem laserowym.

Pomimo wyższej ceny, użyty w produkcji bromek boru przewyższa, zdaniem autorów, chlorek. Przy planowanej skali wytwarzania i wartości produktu końcowego cena substratów nie ma istotnego znaczenia i jest rekompensowana łatwością manipulacji bromkiem [temperatura wrzenia chlorku wynosi 285,5 K ($12,5^{\circ}\text{C}$)] oraz łatwiejszą redukcją.

Przy wszelkich operacjach z bromkiem boru należy zachowywać daleko posuniętą ostrożność. Duża reaktywność tego związku sprawia, że zetknięcie z wodą lub substancjami organicznymi oraz dłuższe przechowywanie surowego bromku boru może doprowadzić do wybuchu. Szczególnie groźny jest bromek boru zanieczyszczony wolnym bromem.

Niebezpieczny może być również proces magnezotermin. W podwyższonej temperaturze następuje reakcja nawet śladowych ilości wody z magnezem, co prowadzi do wydzielenia się wodoru.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Naslain R., Hagenmuller P.: Proc. 3-rd Int. Symp. Boron Elect. Technol., 1968
- [2] Adams R. M. (ed): Boron, Metallo-Boron Compounds, New York, 1964
- [3] Naslain R. in.: Preparative Methods in Solid State Chemistry, New York, 1972
- [4] Samsonow G. W., Perminow N. P.: Magnietermija, Moskwa, 1971
- [5] Michejewa W. I., Szamraj F. I., Kryłowa E. O.: Ż. Nieorg. Chim., 1957, 2, 1248
- [6] Michejewa W. I., Markina A. A.: Ż. Nieorg. Chim., 1957, 2, 1232
- [7] Amberger E., Dietze W. in.: Boron-Preparation, Properties and Applications, New York, 1965
- [8] Iwanowa E. B., Niesełon L. A.: Ż. Nieorg. Chim., 1961, 34, 2378
- [9] Zachwatowicz T., Sozański A.: Prace niepublikowane
- [10] Pat. jap. 80130814; 8056012
- [11] Niemycki T., Olempska Z.: J. Less Common Metals, 1962, 4, 235