

TRÓJTLENEK BORU DO KRYSTALIZACJI MATERIAŁÓW PÓLPRAZEWODNIKOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ LEC

Wojciech Dalecki, Wacław Orłowski, Maria Gładysz, Stanisława Strzelecka,
Andrzej Hruban, Karol Nowysz

Opracowano metodę otrzymywania trójtlenku boru (B_2O_3) do krystalizacji materiałów półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ metodą LEC. Uzyskano produkt o założonej zawartości wody, w formie krążków gotowych do użycia w procesach monokrystalizacji. Opracowano również sposób określania zawartości wody w otrzymywanym produkcie.

1. WSTĘP

Wzrost monokryształów związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ metodą Czochralskiego prowadzony jest przeważnie z zastosowaniem hermetyzacji ciecowej (LEC). Do hermetyzacji stosowany jest trójtlenek boru (B_2O_3) otrzymywany przez odwodnienie kwasu ortoborowego. Jest to materiał silnie higroskopijny. Wiadomo, że poziom zawartości wody w B_2O_3 ma duże znaczenie w technologii otrzymywania takich związków jak GaAs, GaP, InP [1-6]. W jednych przypadkach dąży się do maksymalnego ograniczenia w nim wody, w innych do ściśle określonego jej poziomu. Związane jest to między innymi:

- z ekstrakcją zanieczyszczeń metalicznych przez reakcję B_2O_3 z powierzchnią stopionego związku [7],
- ucieczką składników o wyższej prężności par (As, P) z roztopionego związku przez warstwę hermetyzującą,
- reakcją z węglem i borem uzależniającą wprowadzenie tych domieszek do rosnącego kryształu [8,9,10].

Stosowany w metodzie LEC trójtlenek boru posiada zawartość H_2O w zakresie 100 - 1000 ppm w zależności od rodzaju i własności fizycznych krystalizowanego związku $A^{III}B^V$.

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, już od wielu lat w skali laboratoryjnej wytwarza się B_2O_3 dla własnych potrzeb. W ostatnich latach, w związku

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

ze wzrostem wymagań dotyczących jakości materiałów A^{III}B^V zaistniała także konieczność zmiany technologii otrzymywania B₂O₃ pod kątem pełnej kontroli zawartości wody, zwiększenia wydajności i ekonomiki procesu.

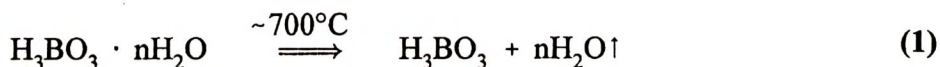
Przedmiotem tej pracy było:

- opracowanie metody wytwarzania B₂O₃ o zadanej zawartości wody w postaci najbardziej przydatnej do technologii krystalizacji tzn. w formie krążków o określonej średnicy i masie;
- opracowanie metody określania zawartości wody w B₂O₃ w tym również sposobu przygotowania próbek pomiarowych.

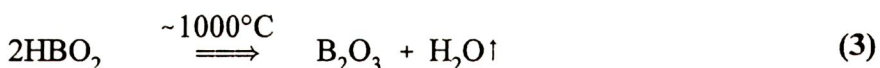
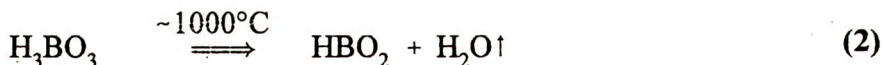
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. PODSTAWY PROCESU OTRZYMYWANIA BEZWODNIKA KWASU BOROWEGO

Trójtlenek boru otrzymywany jest przez odwodnienie krystalicznego kwasu ortoborowego H₃BO₃ · nH₂O. Kwas ten zawiera wodę konstytucyjną oraz wodę zeolitową. Usunięcie wody następuje w wyniku jego wygrzewania. We wstępnej fazie, T≈500-700°C następuje eliminacja wody zeolitowej oraz częściowe usunięcie wody konstytucyjnej.



Proces ten może zachodzić przy ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym. Przy temperaturze od 400 do 500°C następuje burzliwe stapianie materiału i intensywne wydzielanie wody w postaci pęcherzy. Przy podwyższeniu temperatury do ~ 1000°C następuje dalsze odwadnianie kwasu borowego, aż do otrzymania jego bezwodnika tzn. B₂O₃. Proces zachodzi zgodnie z reakcją:



Otrzymany w ten sposób B₂O₃ zawiera jeszcze pewną ilość wody konstytucyjnej. Dla obniżenia jej zawartości, do wymaganego technologią materiałów A^{III}B^V poziomu, ostatni etap wygrzewania należy prowadzić przy obniżonym ciśnieniu (p≈10⁻¹Tr).

Poziom zawartości wody w finalnym produkcie zależy od:

- końcowej temperatury wygrzewania,
- ciśnienia,
- czasu wygrzewania.

Ostatnim etapem procesu wygrzewania jest zestalenie B_2O_3 w formie krążków o określonych wymiarach i masie. Proces ten powinien być przeprowadzony w warunkach uniemożliwiających zaadsorbowanie wody, (tzn. atmosfera sucha lub próżnia).

Trudności w otrzymywaniu suchego B_2O_3 z kwasu ortoborowego związane są z takimi jego własnościami jak:

- gwałtowne wydzielanie wody w postaci pęcherzy, przy stapianiu,
- duża aktywność chemiczna w stanie stopionym ($T \sim 500^\circ C$),
- duża aktywność chemiczna w stanie stałym.

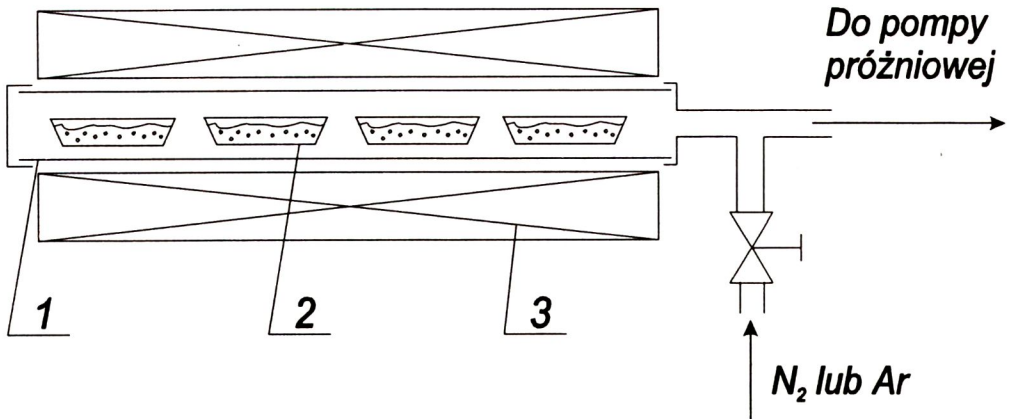
Ze względu na rozpuszczanie przez B_2O_3 większości materiałów tyglowych, proces stapiania tego materiału odbywa się przeważnie w pojemnikach platynowych (tygle, łódki).

2.2. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA BEZWODNEGO TRÓJTLENKU BORU

Dotychczas stosowana technologia otrzymywania bezwodnego B_2O_3 obejmowała następujące etapy:

1. Doczyszczenie kwasu ortoborowego przez wykryształizowanie z przesyconego w temperaturze $100^\circ C$ jego wodnego roztworu.
2. Wstępne przetopienie krystalicznego kwasu dla eliminacji wody zeolitowej oraz części wody konstytucyjnej.
3. Końcowe topienie B_2O_3 pod próżnią dla dalszej eliminacji wody konstytucyjnej.
4. Odlewanie B_2O_3 do form, pakowanie, przechowywanie.

Proces wstępnego i końcowego topienia prowadzono w łódkach platynowych umieszczonych w piecu poziomym. Komorę reakcyjną stanowiła rura kwarcowa połączona z układem próżniowym (Rys.1). Po końcowym wygrzewaniu wsad w łódkach krystalizowano przez studzenie wraz z piecem lub po rozhermetyzowaniu komory reakcyjnej na gorąco, wylewano do chłodzonych wodą matryc, formując krążki. Wadą pierwszego wariantu była konieczność wyłupywania skryształizowanego topnika z łódek, co prowadziło do szybkiego ich niszczenia, a otrzymywany materiał miał postać nieregularnych kawałków. W drugim wariantcie otrzymywano krążki o założonym kształcie i masie, lecz z zaadsorbowaną w trakcie procesu wylewania i studzenia niekontrolowaną ilością wody. Dodatkową wadą obydwu wariantów było duże zużycie kosztownych rur kwarcowych i pękanie przy studzeniu, w wyniku ich reakcji z wylewającym się w trakcie odgazowywania topnikiem.



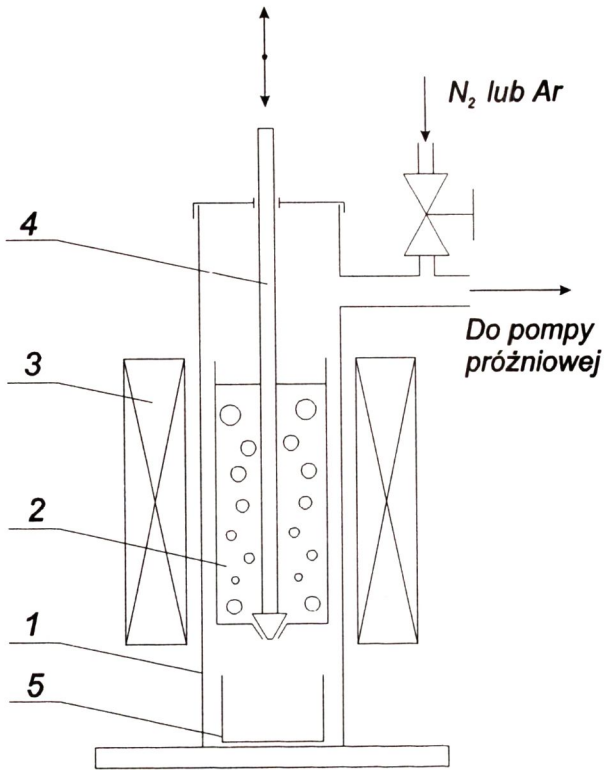
Rys. 1. Schemat układu do wygrzewania B_2O_3 z rurą poziomą. 1 - rura kwarcowa, 2 - łódki platynowe z B_2O_3 , 3 - piec oporowy.

Fig. 1. Scheme of the equipment for thermal annealing of B_2O_3 ; 1 - quartz tube, 2 - platinum boat with B_2O_3 , 3 - resistance furnace.

2.3. NOWY SPOSÓB OTRZYMYWANIA TRÓJTLENKU BORU

Ze względu na wady omówionej technologii przyjęto nowe rozwiązania dotyczące etapów 2,3 i 4 wymienionych w rozdz. 2.2. Wstępne stapianie i wygrzewanie kwasu ortoborowego realizowano w piecu pionowym. W piecu tym był umieszczany tygiel platynowy umożliwiający odlewanie stopionego B_2O_3 do zimnej formy. Proces prowadzono w powietrzu. Dobrana doświadczalnie temperatura i czas procesu pozwoliły na otrzymywanie półproduktu w postaci krążka o zawartości wody na poziomie 7000 ppm. Łatwość dosypywania niewielkich ilości kwasu ortoborowego do rozgrzanego tygla zapobiegała jego wylewaniu się z tygla, przy burzliwej pierwszej fazie stapiania. Topienie końcowe prowadzono podobnie jak topienie wstępne, w tyglu platynowym, jednakże proces przebiegał w próżni. Zaproponowano dwa warianty różniące się sposobem grzania: pośrednim i bezpośrednim. Schemat powyższych rozwiązań przedstawiony jest na Rys. 2 i Rys. 3.

W wariantcie z grzaniem pośrednim pewnym ograniczeniem jest wytrzymałość termiczna komory kwarcowej. Ogranicza to max temperaturę procesu do $\sim 1000^\circ C$, przy max temperaturze ścianek komory $T \approx 1150^\circ C$. Ograniczenie to nie występuje w wariantcie II - grzania bezpośredniego. Wadą II wariantu jest obecność w atmosferze komory próżniowej aktywnego grzejnika oporowego, co może wpływać na czystość otrzymywanego materiału. Zaletą obydwu wariantów jest możliwość odlewania krążków B_2O_3 w próżni lub atmosferze gazu ochronnego.

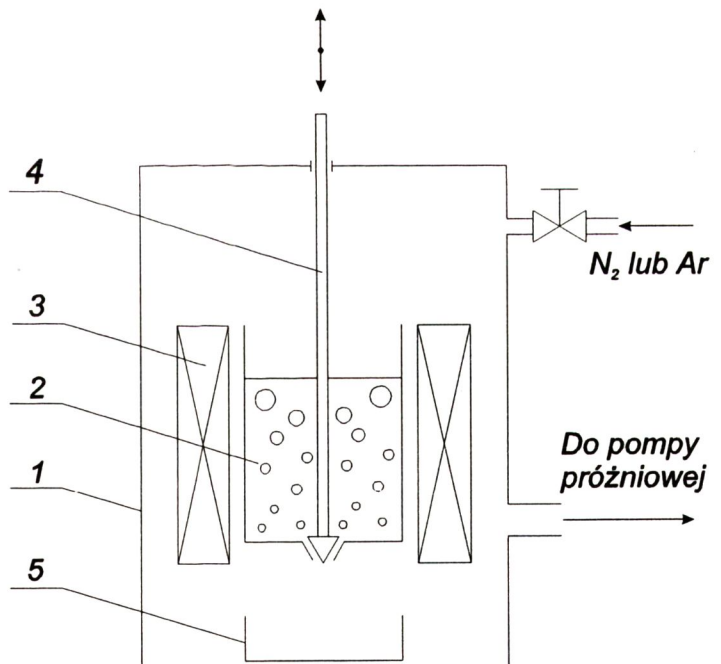


Rys. 2. Schemat układu do wygrzewania i odlewania B_2O_3 z grzaniem zewnętrznym. 1 - rura kwarcowa, 2 - tygiel platynowy z B_2O_3 , 3 - piec oporowy zewnętrzny, 4 - zatyczka, 5 - matryca na wylewany topnik.

Fig.2. Scheme of the sytem with outer heater for melting and moulding of B_2O_3 ; 1 - quartz chamber, 2 - Pt crucible with B_2O_3 charge, 3 - outer heater, 4 - choker, 5 - pouring dish.

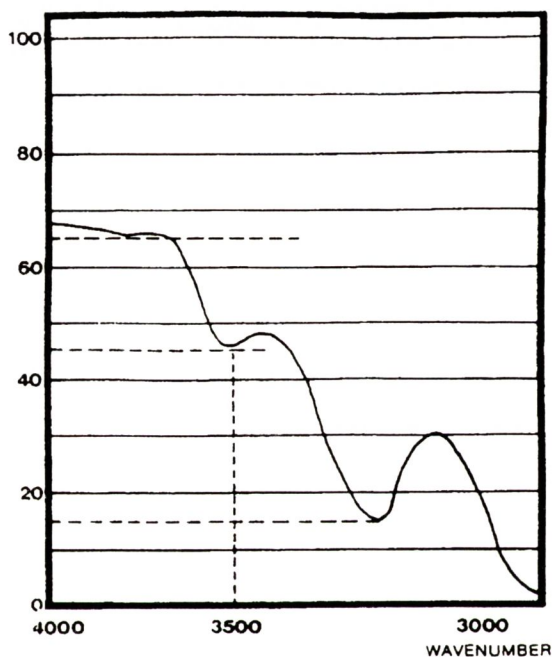
Rys. 3. Schemat układu do wygrzewania i odlewania B_2O_3 z grzaniem wewnętrznym. 1 - metalowy płaszcz komory, 2 - tygiel platynowy z B_2O_3 , 3 - piec oporowy wewnętrzny, 4 - zatyczka, 5 - matryca na wylewany topnik.

Fig. 3. Scheme of the chamber with inner heater melting and moulding of B_2O_3 : 1 - chamber, 2 - Pt crucible with B_2O_3 , 3 - heater, 4 - choker, 5 - pouring dish.



2.4. BADANIE ZAWARTOŚCI WODY W TRÓJTLENKU BORU

Do badania zawartości wody w B_2O_3 stosowane są metody absorpcji w podczerwieni. Występująca woda jako grupa hydroxyłowa charakteryzowana jest przez dwa piki absorpcyjne w zakresie liczb falowych 2600 - 4000 cm^{-1} . Podstawowy pik absorpcyjny 3580 cm^{-1} związany jest z obecnością wody konstytucyjnej, a pik 3220 cm^{-1} z obecnością wody zeolitowej. Na rysunku 4 przedstawiono typowe widmo absorpcyjne dla B_2O_3 . W metodzie monokryształizacji główną rolę odgrywa woda konstytucyjna, a jej zawartość decyduje o parametrach materiałów półprzewodnikowych (np. ma istotny wpływ na koncentrację zanieczyszczeń w półizolacyjnym arsenku galu).



Rys. 4 Widmo absorpcyjne B_2O_3 zawierającego wodę konstytucyjną oraz wodę zeolitową ($N = 3220$) (wg katalogu f-my Johnson-Matthey).

Fig. 4 Absorption spectra of B_2O_3 consisting constitutional and zeolite water ($N = 3220$).

Do określania zawartości wody konstytucyjnej w B_2O_3 z pomiarów absorpcji stosowane jest prawo Lamberta-Beer'a.

$$N = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \cdot 18 \cdot 10^3}{E \cdot d \cdot t} \quad (4)$$

gdzie:

N - zawartość wody wyrażona w ppm wagowych;

I_0 - natężenie promieniowania padającego na próbkę;

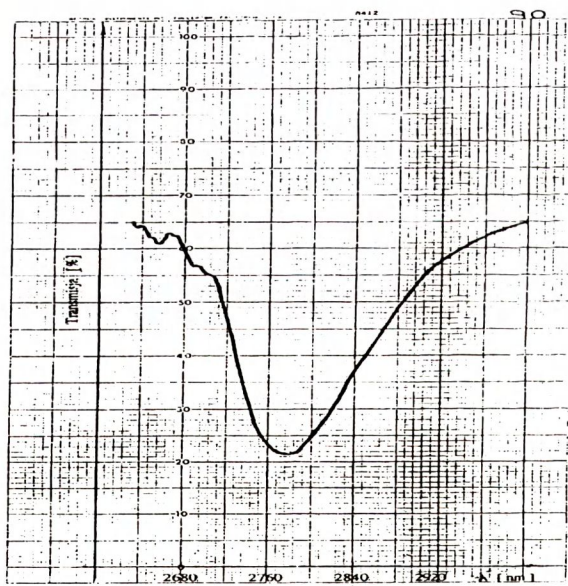
I - natężenie promieniowania po przejściu przez płytkę;

- E - $141[\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ wartość przyjęta zgodnie z [11];
- d - gęstość B_2O_3 [g cm^{-3}]
- t - grubość próbki [cm].

W przypadku wystąpienia wody zeolitowej w obliczeniach należy dodatkowo uwzględnić jej wpływ (pik absorpcji dla liczby falowej 3220 cm^{-1}).

Pomiar zawartości wody w B_2O_3 przeprowadzano na dwukanałowym spektrofotometrze f-my Beckman Model 5270. Do tego celu niezbędne są próbki płaskorównoległe o grubości $d \leq 500 \mu\text{m}$. Przygotowanie próbek o takiej grubości z jednoczesnym zachowaniem ich jednorodności stanowi znaczący problem. Ze względu na silną higroskopijność B_2O_3 , metody wycinania płytek z dużych bloków lub otrzymania cienkich folii na ramkach z niklowego drutu, okazały się nieprzydatne (pękanie i matowienie płytek). Opracowana, ostateczna wersja przygotowania płytek polegała na umieszczeniu kropli roztopionego B_2O_3 między dwiema płytkami kwarcowymi, których odległość jest ściśle określona.

Pomiary widm absorpcyjnych przeprowadzano metodą porównawczą. Początkowo w obu kanałach spektrofotometru umieszczano płytki kwarcowe i justowano układ, a następnie w kanale pomiarowym mocowano właściwą próbkę (warstwa B_2O_3 pomiędzy płytkami kwarcowymi). Typowe widmo absorpcyjne otrzymane na konkretnych próbkach przedstawione jest na Rys. 5. Brak w nim pików odpowiadającego wodzie zeolitowej. Wynika to z faktu ograniczonego zakresu pomiarowego spektrofotometru f-my Beckman. Zawartość wody związanej w mierzonych próbkach wyliczono z zależności (4), a przykładowe wyniki przedstawiono w Tabeli 1.



Długość fali λ [nm]

Rys. 5. Typowe widmo absorpcji B_2O_3 w zakresie długości fal 3000-2600 nm uzyskane na spektrometrze f-my Beckman.

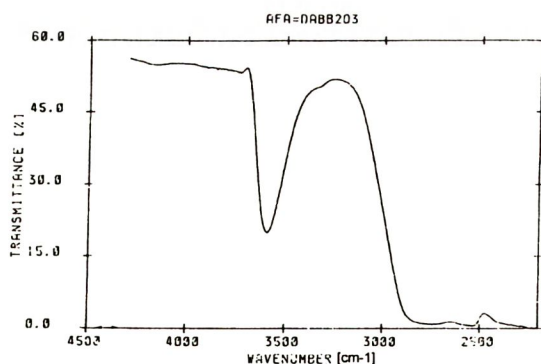
Fig. 5. Typical IR absorption spectra of B_2O_3 , spectral range 3000-2600 nm.

Pomiar próbek w powietrzu, przy silnej higroskopijności mierzonego materiału

Tabela 1. Zawartość wody w próbkach B_2O_3 :

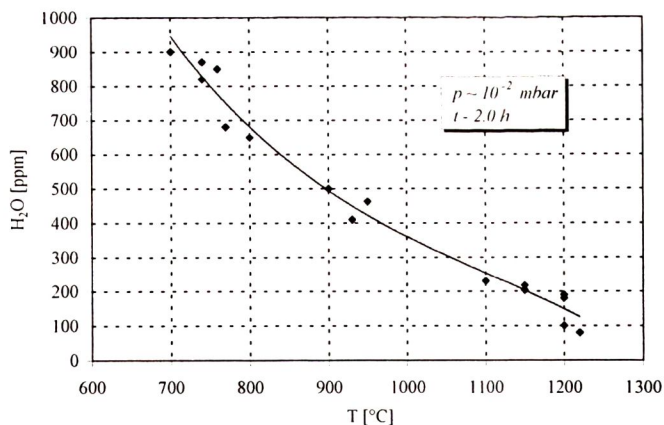
Sposób przygotowania	Moment pomiaru liczony od przygotowania	Ilość wody [ppm] _{wag.}
Folia B_2O_3 na ramce metalowej	bezpośrednio po przygotowaniu	930
	po 15 min	981
	po 30 min	1343
Między płytkami kwarcowymi	bezpośrednio po przygotowaniu	680
	po 15 min	850
	po 30 min	887

oraz występującego ograniczonego zakresu pomiarowego, dyktował obawy o poprawność uzyskiwanych wyników. Dla sprawdzenia ich poprawności przeprowadzono równoległe pomiary na spektrofotometrze Fourier'a firmy Bruker, cechującym się szerszym zakresem pomiarowym ($2000-4500\text{ cm}^{-1}$), którego komora próżniowa ogranicza ewentualne zmiany w próbce, związane z jej wtórnym uwodnieniem. Wyniki pomiarów uzyskane na obu aparatach nie różniły się więcej niż o 10%. Widmo absorpcji uzyskane na spektrofotometrze Fourier'a przedstawione jest na Rys. 6. Widoczne jest, że w próbkach przygotowywanych między płytkami kwarcowymi nie obserwuje się piku związanego z wodą wtórnie zaadsorbowaną, co świadczy o dobrej ich izolacji od wpływów wilgoci otoczenia. Dlatego też, ten sposób przygotowania próbek do pomiarów zawartości H_2O w B_2O_3 umożliwia pełne wykorzystanie do tych celów posiadanego spektrofotometru f-my Beckman.



Rys. 6. Widmo absorpcji B_2O_3 uzyskane na spektrometrze Fouriera f-my Bruker.

Fig.6. Absorption spectra of B_2O_3 , obtained by Fourier spectrometer.

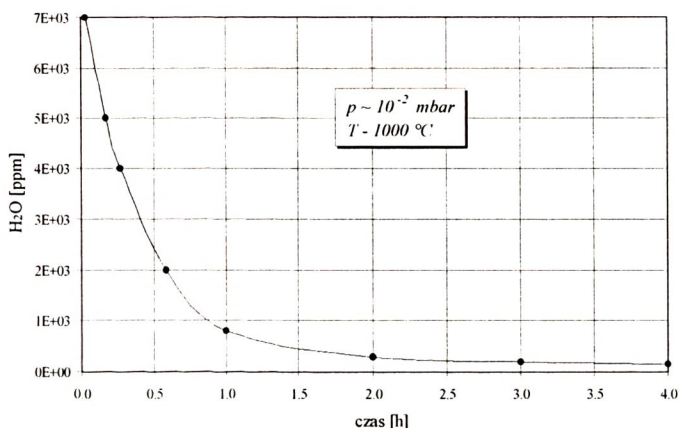


Rys. 7. Zależność zawartości wody w B₂O₃ od temperatury wygrzewania przy ustalonym ciśnieniu i czasie.

Fig. 7. Water content in B₂O₃ vs annealing temperature (t, p = const).

Rys. 8. Zależność zawartości wody w B₂O₃ od czasu wygrzewania przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu.

Fig. 8. Water content in B₂O₃ vs annealing time (T, p = const).



2.5. WPŁYW PARAMETRÓW PROCESU WYGRZEWANIA NA ZAWARTOŚĆ WODY W TRÓJTLENKU BORU

W celu zoptymalizowania procesu technologicznego przeprowadzono badania wpływu temperatury i czasu wygrzewania na zawartość wody w B₂O₃. W szczególności zwrócono uwagę na otrzymywanie, w sposób powtarzalny, materiału o z góry założonej zawartości wody. Kolejne partie B₂O₃ o ciężarze 1000 g i zawartości H₂O na poziomie 7000 ppm wygrzewano pod ciśnieniem $\sim 1 \times 10^{-1}$ hPa zmieniając czas i temperaturę wygrzewania. Z każdej partii pobrano próbki do pomiaru zawartości wody. Otrzymane w wyniku tych badań zależności przedstawiono na Rys. 7 i 8. Stwierdzono, że dla założonej zawartości wody w topniku niezbędne jest osiągnięcie odpowiedniej temperatury oraz określonego czasu wygrzewania. Dalsze utrzymywanie B₂O₃ w tych warunkach nie prowadzi do znaczącego obniżenia zawartości wody. Wynika z tego,

że układ dochodzi do stanu równowagi termodynamicznej, zgodnie z równaniem van't Hoffa dla stałej równowagi reakcji realizowanej izobarycznie. Dalsze obniżenia poziomu wody w B_2O_3 można uzyskać tylko przez podwyższenie temperatury.

3. PODSUMOWANIE

1. Rozwiązano problem wstępnego odwodnienia kwasu ortoborowego. Opracowana metoda charakteryzuje się dużą wydajnością i powtarzalnością własności uzyskiwanego półproduktu.

2. Wykonano aparaturę i opracowano sposób odwadniania B_2O_3 , umożliwiającą otrzymanie w jednym urządzeniu i jednym procesie krążków materiału o żądanym poziomie zawartości wody i wymaganym ciężarze i wymiarach.

3. Opracowano sposób pomiaru zawartości wody w B_2O_3 . Zaproponowana metoda daje dużą dokładność i powtarzalność pomiaru. Jej opracowanie pozwoliło na dokonanie postępu w technologii wytwarzania tego materiału.

4. Zbadano wpływ parametrów wygrzewania (temperatura, ciśnienie, czas) na zawartość wody. Uzyskano dużą powtarzalność określonego poziomu zawartości wody osiąganego przy zoptymalizowanych warunkach procesu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Thomas R.N. at al.: Crystalline imperfections in GaAs. *Semiconductor and Semimetals* 1984, 12
- [2] Kirkpatrick C.G. at al.: Impurity and defect analysis in GaAs. *Semiconductor and Semimetals* 1984, 192
- [3] Jacob G. at al.: Purity of polycrystal and single crystal on InP. *Semi-insulating III-V Materials*, Toronto, 1990, 149
- [4] Müller M. at al.: Control of oxygen in undoped liquid encapsulation Czochralski GaAs. *J. of Crystal Growth*, 1996, 166
- [5] Kohiro K. at al.: Growth of low dislocation density InP. *J. of Electronic Materials* 20, 12, 1991, 193
- [6] Laudisa R.A.: Crystal growth progress in response to the needs for optical communications. *J. of Crystal Growth* 65, 1983, 3,
- [7] Terashima K.: LEC technique for homogeneous SI GaAs with in-situ melt purrifications process. *J. J. of Appl. Phys.*, 21, 7, 1982, L452
- [8] Nishio J.J.: Ambient gas constituents and segregation of carbon and boron in LEC GaAs single crystals, the role of water in boric oxide encapsulants. *J. of Appl. Phys.*, 31, 1992, 1726

- [9] Sato N.: The carbon and boron concentration control in GaAs crystals grown by liquid encapsulated Czochralski method. *Semi-insulating III-V Materials*, Toronto, 1990, 211
- [10] Ware R.: Improved uniformity of GaAs by carbon control. *Semicond Sci. Tech*, 7, 1992, A224
- [11] Katalog f-my Johnson Matthey

MANUFACTURING OF B_2O_3 FOR CRYSTALLIZATION OF SEMICONDUCTOR MATERIALS BY LEC TECHNIQUE

Summary

For A^{III}B^V crystal growth by LEC technique, B_2O_3 is used as the encapsulant. For this application boric oxide with controlled H_2O content and the shape of disks is necessary. By melting and controlling of thermal annealing process in vacuum the problem of preparation of such material was solved. Influence of thermal annealing process on H_2O contents in B_2O_3 was investigated. The measurement of H_2O content in final product, was also overworked.