

## Przegląd własności fizykochemicznych i technologii otrzymywania trójtlenku boru do celów półprzewodnikowych

### WSTĘP

W pracy tej zestawiono podstawowe własności fizykochemiczne trójtlenku boru oraz omówiono technologię, według której można otrzymać trójtlenek boru do celów półprzewodnikowych. Zebranie rozproszonych w literaturze danych wydaje się być celowe ze względu na wzrastające zainteresowanie tym materiałem. Ponieważ otrzymanie trójtlenku boru o czystości pp wymaga oczyszczania kwasu borowego podano również jego podstawowe własności.

### WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KWASU BOROWEGO

Kwas borowy krystalizuje z wodnych roztworów w postaci białych, błyszczących płytek w układzie trójskośnym /t.t. 170, 9°C;  $d_4^{14} = 1,5172 \text{ g/cm}^3$ ; ciepło tworzenia 262,16 kcal/mol [1].

Rozpuszczalność kwasu borowego w wodzie w funkcji temperatury przedstawia tabela 1 [1]:

#### Rozpuszczalność kwasu borowego w wodzie

Temperatura °C	% wag. $\text{H}_3\text{BO}_3$ w roztworze
0	2,48
20	4,8
40	8,02
60	12,9
80	19,1
100	28,2
107,8	31,7
117,1	36,7
126,7	42,3

Rozpuszczalność kwasu borowego w wodzie wzrasta, gdy w roztworze obecny jest KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , RbCl lub  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz maleje w przypadku obecności LiCl, NaCl lub kwasów mineralnych.

Kwas borowy jest lotny z parą wodną. Prężność par kwasu borowego w zależności od temperatury przy ciśnieniu pary  $\text{H}_2\text{O}=1 \text{ atm}$  nad nasyconym roztworem wodnym podaje tabela 2 [1]:

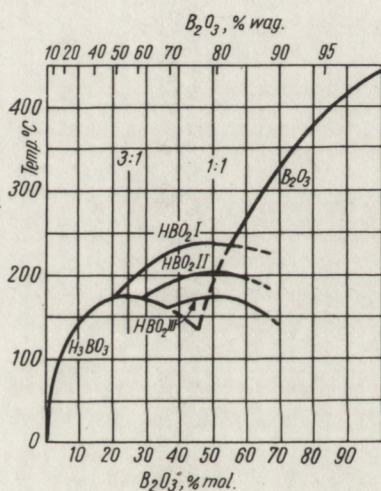
Temperatura °C	Prężność par $H_3BO_3$ mmHg
109	0,62
129	2,70
142	6,30
158,8	8,67
180	15,0

Podczas ogrzewania kwas borowy traci wodę przechodząc w kwas metaborowy, który daje trzy monotropowe formy:

- w 130°C powstają płatkowe kryształy  $HBO_2$ III /odmiana ortorombowa o gęstości 1,784 g/cm<sup>3</sup> i t.t. 176°C/

- w temperaturze około 170°C powstają prawie jednocześnie dwie odmiany kwasu metaborowego:  $HBO_2$ II, jednoskośna o gęstości 2,045 g/cm<sup>3</sup> i t.t. 200,9°C oraz  $HBO_2$ I o gęstości 2,49 g/cm<sup>3</sup> i t.t. 236°C; ta odmiana  $HBO_2$  jest najbardziej stabilną formą kwasu metaborowego.

Powyższe przemiany ilustruje wykres fazowy układu  $H_2O-B_2O_3$ .



Wykres fazowy układu  $H_2O - B_2O_3$

### WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE TRÓJTLENKU BORU

Trójtlenek boru w stanie stopionym jest bezbarwnym, bezwonnym ciałem stałym o lekko gorzkim smaku. Szklista forma  $B_2O_3$  jest przezroczysta, krucha i bardzo higroskopijna. Szkliste  $B_2O_3$  łatwo reaguje z parą wodną z atmosfery i przechodzi w kwas borowy. Topiony  $B_2O_3$ , który jest rodzajem szkliwa, nie ma ściśle określonego punktu topnienia i tak przy 325°C mięknie, przy 500°C jest płynne, a przy 1000°C jego lepkość jest dwukrotnie większa od lepkości gliceryny w 20°C. Otrzymywany przez stapianie na powietrzu produkt zawiera około 0,5% wody w zależności od

warunków stapiania. Bezwodny produkt można otrzymać stapiając  $B_2O_3$  w temperaturze  $1300^{\circ}C$ . Reaktywną prawie bezwodną formę trójtlenku boru można otrzymać przez powolne ogrzewanie do temperatury  $260-270^{\circ}C$  przy ciśnieniu 1-2 mmHg zachowując te warunki przez minimum 6 godz.

Znane są dwie odmiany krystaliczne trójtlenku boru [2,3]:

- odmiana  $\alpha$  -  $B_2O_3$ , heksagonalna o gęstości  $2,46 \text{ g/cm}^3$  otrzymywana jest podczas ogrzewania kwasu borowego do temperatury  $225-250^{\circ}C$  pod zwiększonym ciśnieniem przez kilka dni. Odmiana ta jest bardziej higroskopijna od szklistego trójtlenku boru,
- odmiana  $\beta$  -  $B_2O_3$ , jednoskośna o gęstości  $2,95 \text{ g/cm}^3$ , otrzymywana jest ze szklistego  $B_2O_3$  w temperaturze  $600^{\circ}C$  przy ciśnieniu 40 000 atm lub z odmiany  $\alpha$  -  $B_2O_3$  w temperaturze  $400^{\circ}C$  i przy ciśnieniu 22 000 atm. Odmiana  $\beta$  -  $B_2O_3$  jest mało higroskopijna.

Własności fizyczne szklistego trójtlenku boru przedstawiają się następująco:

- prężność par trójtlenku boru dla temperatur 1331-1808 K przedstawia zależność [1]

$$\log p/\text{mmHg}/ = 6,742 - \frac{16\,960}{T}$$

a dla temperatur 1946-2419 K [4]

$$\log p/\text{atm}/ = 7,124 - \frac{17\,630}{T}$$

W stanie bezwodnym trójtlenek boru ma niską prężność par ale lotność jego wzrasta ze wzrostem zawartości wody ponieważ tworzy się wówczas kwas metaborowy mający dość wysoką prężność pary.

- gęstość [6], lepkość [6] i ciepło właściwe [1] trójtlenku boru w funkcji temperatury podane są w tabeli 3.

Ciepło właściwe, gęstość i lepkość trójtlenku boru w funkcji temperatury

Tabela 3

Temperatura $^{\circ}C$	Ciepło właściwe cal/mol	Gęstość $\text{g/cm}^3$	Lepkość $\log \eta$ /puazy/
450		1,671	5,484
500	21,7	1,648	4,611
550		1,626	4,029
600	32,2	1,609	3,561
700		1,580	2,959
800		1,559	2,549
900		1,541	2,245
1000	30,8	1,528	2,000
1100	30,6	1,518	1,785
1200		1,509	1,603
1300		1,503	1,462
1400		1,498	1,335

Jak wynika z tabeli 3, lepkość  $B_2O_3$  w zakresie temperatur  $450-1300^{\circ}C$  zmienia się o cztery rzędy wielkości.

- napięcie powierzchniowe ciekłego trójtlenku boru w zakresie temperatur 300-1400°C przedstawia zależność [5].

$$\sigma \text{ /dyna/cm/} = 58,2 + 0,0354 /t - 300/$$

- współczynnik załamania światła szklistego trójtlenku boru w temperaturze 14,4°C wynosi 1,463 [1].

- stała dielektryczna trójtlenku boru w niskich temperaturach wynosi 3,5 a w zakresie temperatur 400-500°C wynosi około 25 [1].

- przewodnictwo elektryczne stopionego trójtlenku boru wynosi [1]:

$$\text{w } 777^{\circ}\text{C} \quad - \quad 0,06 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$900^{\circ}\text{C} \quad - \quad 0,21 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$1034^{\circ}\text{C} \quad - \quad 0,54 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

- przewodnictwo cieplne trójtlenku boru wynosi [7]:

$$\text{w } 100\text{-}400^{\circ}\text{C} \quad - \quad 0,6 \div 0,8 \text{ W/mdeg}$$

w 600-1000°C - przedstawia poniższa zależność

$$\lambda \text{ /W/mdeg/} = 3,8 - 0,011t + 10^{-5} t^2$$

Powyżej 1000°C stopiony trójtlenek boru powoduje korozję większości metali i stopów. Do 1000°C odporny na działanie trójtlenku boru w atmosferze beztlenowej jest nikiel, a do 1200°C węglík krzemu. Powyżej tych temperatur odporne są tylko metale szlachetne, ponieważ w podwyższonych temperaturach trójtlenek boru rozpuszcza prawie wszystkie tlenki metali.

## METODY OTRZYMYWANIA I OCZYSZCZANIA TRÓJTLENKU BORU

Trójtlenek boru otrzymuje się przez odwodnienie kwasu borowego, który jest związkim dającym się stosunkowo łatwo oczyszczać.

Do otrzymywania kwasu borowego o czystości wymaganej w technice półprzewodnikowej stosuje się w zasadzie 3 metody:

### I. Oczyszczanie przez krystalizację

1. - krystalizację kwasu borowego prowadzi się z wodnych roztworów o stężeniu wyjściowym 200 g/l. Do krystalizacji używany jest kwas borowy czysty oraz woda dejonizowana o oporności  $7 \pm 8 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ . Metodą tą pozwala uzyskać produkt o zawartości zanieczyszczeń metalicznych poniżej  $10^{-2}\%$  z wydajnością około 65% [8].

2. - Mieszaninę kwasu borowego i wodorotlenku sodu rozpuszcza się w wodzie i ogrzewa do wrzenia. Roztwór sączy się na gorąco w celu usunięcia wytrąconych w środowisku alkalicznym zanieczyszczeń. Z roztworu krystalizuje pięciowodny hydrat boranu sodowego, który odsącza się i przemywa wodą. Otrzymany boran sodu rozpuszcza się na gorąco w wodzie i roztwór zakwasza kwasem mineralnym do  $\text{pH} = 2$ . Wykryształizowany z roztworu kwas borowy odsącza się i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Otrzymuje się kwas borowy o zawartości Fe poniżej  $10^{-5}\%$  i łącznej zawartości Cu, Co, Ni, Cr, Mn poniżej  $10^{-6}\%$  [9].

### II. Oczyszczanie na jonitach

Boran sodu rozpuszcza się w wodzie w temperaturze 70-90°C i gorący roztwór wprowadza do kolumny z żywicą jonowymienną /Amberlit 1 RC-50/ mającą wolne grupy karboksylowe. Wyciek z kolumny chłodzi się do temperatury pokojowej i odsącza wykry-

stalizowany kwas borowy. Przesącz po krystalizacji używa się do rozpuszczania nowej partii boranu sodu [10].

### III. Oczyszczanie przez estryfikację

Kwas borowy cz. odwadnia się do trójtlenku boru, który następnie estryfikuje się alkoholem etylowym. Powstającą wodę usuwa się ze środowiska reakcji przez destylację azeotropową z benzenem. Otrzymany ester etylowy kwasu borowego oczyszcza się przez rektyfikację na kolumnie kwarcowej, a następnie hydrolizuje się wodą dejonizowaną na kwas borowy i alkohol etylowy. Wytrącony kwas borowy odsącza się i suszy. Metodą tą uzyskuje się kwas borowy o łącznej zawartości zanieczyszczeń metalicznych poniżej  $10^{-3}\%$  [11, 12].

Wymienione metody oczyszczania kwasu borowego dają produkt, który może być użyty do otrzymania trójtlenku boru dla techniki półprzewodnikowej. Odwodnienie kwasu borowego do trójtlenku boru może być przeprowadzone niżej podanymi metodami:

#### a/Odwadnianie kwasu borowego gorącym powietrzem .

Proces prowadzi się w pionowej rurze z porowatym dnem. Kwas borowy umieszcza się w górnej części rury. Odwodnienie uzyskuje się przez przepuszczanie od dołu rury gorącego powietrza początkowo o temperaturze  $150-160^{\circ}\text{C}$ , a następnie o temperaturze  $200-250^{\circ}\text{C}$ . Otrzymuje się trójtlenek boru z zachowaniem granulacji wyjściowego kwasu borowego [13],

#### b/Odwadnianie przez destylację azeotropową.

Kwas borowy odwadnia się przez destylację azeotropową z mieszaniną ksylenu i benzyny w stosunku 1:2. Destylację prowadzi się dwustopniowo. W pierwszym stadium, odbierając azeotrop ksylen-woda otrzymuje się kwas metaborowy, który odwadniany jest w drugim stadium. Otrzymany trójtlenek boru przemywa się pentanem i suszy w temperaturze  $50-100^{\circ}\text{C}$  [14, 15].

#### c/Odwadnianie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Kwas borowy odwadnia się w łódkach kwarcowych umieszczonych w rurowym kwarcowym piecu. Proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu  $10^{-3}\text{atm}$ . Początkowe odwodnienie prowadzi się w temperaturze  $80-120^{\circ}\text{C}$ , a następnie w temperaturze  $160-200^{\circ}\text{C}$ . Końcowy etap odwodnienia przebiega w temperaturze  $250-280^{\circ}\text{C}$ . Metoda ta pozwala uzyskać produkt o zawartości 97-99% trójtlenku boru [11, 12].

W przemyśle półprzewodników trójtlenek boru stosowany jest jako źródło boru w procesach dyfuzji. Zależnie od warunków prowadzenia dyfuzji i stosowanej metody, używa się trójtlenku boru w postaci proszku lub szkliwa. Przy monokrystalizacji arsenku galu i niektórych innych materiałów półprzewodnikowych trójtlenek boru używany jest do "hermetyzacji cieczowej". Stosowany w tym procesie trójtlenek boru winien być całkowicie bezwodny i odgazowany, co można osiągnąć jedynie przez topienie go pod próżnią w wysokich temperaturach.

W Zakładzie Związków Nieorganicznych ONPMP opracowano technologię otrzymywania trójtlenku boru o czystości półprzewodnikowej oraz opracowano metodę topienia i odgazowania dającą produkt, który może być użyty do hermetyzacji cieczowej.

Rozkład zanieczyszczeń metalicznych w różnych gatunkach trójtlenku boru stosowanego w technice półprzewodnikowej

Tabela 4

Poziom zanieczyszczeń w ppm	$B_2O_3$ proszek <sup>x</sup>	$B_2O_3$ proszek <sup>xx</sup>	$B_2O_3$ topiony <sup>xxx</sup>	$B_2O_3$ topiony ONPMP		$B_2O_3$ proszek ONPMP
				oczyszczony przez:		
				krystalizację	krystalizację	
10	Fe					
6 - 10	Cr	Fe, Ca	Al			
2 - 5	Mn, Pb, Ni	Mg, Al, Ti	Fe, Mg, Ca			
0,6 - 1	Al, Ca	Pb		Mg, Ca	Fe, Mg, Ca, Al	
0,2 - 0,5	Mg, Cu	Ni, Cu	Cr, Pb, Ni, Cu,	Al, Mn, Ni	Ni	Fe, Ca, Al, Mg, Ni
0,05 - 0,1	Ag	Mn, Ag, Cr	Mn	Cr, Pb, Ag, Cu	Cu, Ag	Ag
0,05					Mn	Mn, Cu
poniżej granicy wykrywalności	Co, Au, Bi, Ti, Cd, Zn	Bi, Co, Zn, Au, Cd	Ti, Bi, Co, Zn, Cd, Au	Ti, Bi, Co, Zn, Cd, Au	Ti, Cr, Bi, Pb, Co, Zn, Cd, Au	Ti, Cr, Bi, Pb, Co, Zn, Cd, Au

x, xx, xxx -  $B_2O_3$  produkcji różnych firm

W tabeli 4 zestawiono zawartości zanieczyszczeń metalicznych w trójtlenku boru produkcji niektórych firm zachodnioeuropejskich i w trójtlenku boru otrzymanym w Zakładzie Związków Nieorganicznych ONPMP według własnych technologii. Zestawienie oparto na wynikach analiz wykonanych w Zakładzie Analiz ONPMP.

Z danych tabeli wynika, że importowany dotychczas trójtlenek boru będzie można z powodzeniem zastąpić krajowym.

#### LITERATURA

1. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology - Second Ed. 3,609-615.
2. Dachille F., Roy R.: J. Am. Ceram. Soc. 42, /2/, 78-80, 1959.
3. Mackenzie J. D., Claussen W. F.: J. Am. Ceram. Soc. 44, 79-81, 1961.
4. Greene F. T., Margrave J. L.: J. Phys. Chem. 70, /7/, 2112-15, 1966.
5. Fajans K., Barber S. W.: J. Am. Chem. Soc. 74, 2761-68, 1952.
6. Napolitano A., Macedo P. B., Hawkins E. G.: J. Am. Ceram. Soc. 48, 614-15, 1965.
7. **Лешенин Ф.Ф. и др.: Теплофиз. и Теплотех. 25, 94-6, 1973.**
8. Waszkiewicz A., Rećko W. M., Radomski J., Wójtowicz S.: Sprawozdanie ONPMP nr kat 498, 1974 - "Opracowanie technologii topienia  $B_2O_3$  wysokiej czystości".
9. Pat. NRD 75 306 Cl. 12i-35/00.
10. Pat W. Bryt. 905 204 Cl. CO1b, d.
11. Zaborski B.: Sprawozdanie PIE 1969 - "Otrzymywanie  $B_2O_3$  do półprzewodników".
12. Zaborski B.: Elektronika 11/2, 89-92, 1970.
13. Pat. RFN 1 951 830 Cl. CO1b.
14. Baccaredda M., Nancetti G. F., Tartanelli R.: Chimica 41, 67-69, 1965. CA 63:9432f, 1965.
15. Baccaredda M., Nancetti G. F., Tartanelli R.: Chim. Ind. 48, 811-15, 1966. CA 65:16112g, 1966.