

Г.В. Кеньо, Ю.М. Богдановський, Л.З. Гасько, І.П. Полюжин, В.М. Мицишин  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## ДЕРИВАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ШИХТИ СИСТЕМИ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ТВЕРДИХ ПЛАНАРНИХ ДЖЕРЕЛ БОРУ НА ТЕРМОСТІЙКИХ ПІДКЛАДКАХ

© Кеньо Г.В., Богдановський Ю.М., Гасько Л.З., Полюжин І.П., Мицишин В.М., 2006

Досліджено кінетичні параметри синтезу боросилікатних сполук загального складу  $(\text{SiO}_2)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_n$  дериватографічним методом в температурному інтервалі 20–1500°C. На основі цих кінетичних параметрів здійснено вибір температури та часу синтезу шихти твердих планарних джерел (ТПД) бору. Для моделювання оптимальних умов роботи ТПД бору можна використати дані з втрати маси, що отримні гравіметричним методом під час випаровування (950–1050°C) оксиду бору з поверхні джерел.

Main kinetics parameters was investigated for synthesis of boron silica glass of general composition as  $(\text{SiO}_2)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_n$  by derivatographical method in temperature range 20–1500°C. On these kinetics data the selection of temperature and time was made for synthesis of raw mixture for boron solid planar sources (B-SPS) obtaining. For modeling optimal conditions of B-SPS operation the mass loss, which was investigated by gravimetric method at evaporation (950-1050 °C) of boron oxide from B-SPS surface, can be used.

### Вступ

ТПД бору широко застосовують для виготовлення напівпровідникових приладів та мікросхем. Найперспективніші напрямки – планарні джерела бору на термостійких підкладках. У таких джерел за термомеханічні властивості відповідає підкладка, а легуючі параметри забезпечує нанесена на неї боросилікатна шихта дифузанта.

Фізико-хімічні властивості боросилікатних сполук зі спеціальними додатками типу  $\text{R}_2\text{O-RO-}$  та ін., необхідними для модифікації властивостей самого скла, поширено досліджені [1–4]. Однак переважна більшість таких силікатних сполук містить високий відсоток небажаних для напівпровідникового виробництва домішок, що унеможлиблює їх подальше застосування у шихті твердих планарних джерел бору. Одночасно особливі вимоги кремнієвої технології виготовлення напівпровідникових приладів (високі температури (850–1150°C), чистота) вимагають проведення досліджень боросилікатних сполук певного складу.

### Дериватографічні дослідження продукту від процесу синтезу боросилікатного скла

Дериватографічні дослідження процесу синтезу боросилікатного скла (БСС) системи  $(\text{SiO}_2)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_n$  проводили, використовуючи дериватограф моделі Q1500-D (фірма MOM, Завод оптичних приладів, Будапешт, Угорщина) в таких динамічних умовах – діапазон маси 500 мг, максимальна температура – 1500°C, діапазон диференційного термічного аналізу (ДТА) – 500 мВ, швидкість нагрівання печі – 7.5°C/хв, швидкість руху стрічки – 2 мм/хв. Наважка продукту була 500 мг, а в тигель порівняння поміщали оксид алюмінію. Дериватограма, подана в координатах “маса зразка – температура зразка”, зображена на рис. 1.

З рис. 1 видно, що основна втрата маси, яка становить 152 мг (30.4 %), відбувається в діапазоні температур 90–200°C, що відповідає втраті води. На кривій ДТА у вказаній ділянці температур спостерігається ендотермічний ефект, з трьома нечітко розділеними максимумами при 85, 115, 130°C (рис. 1, б.).

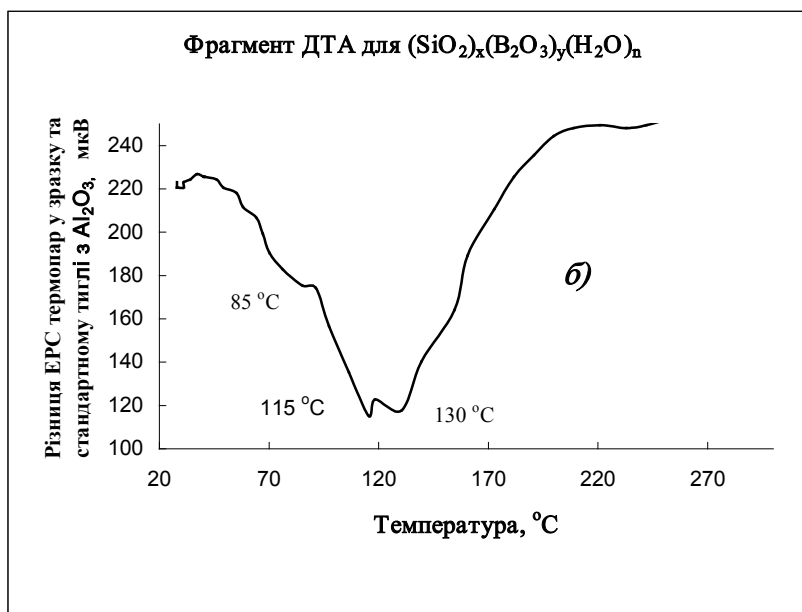
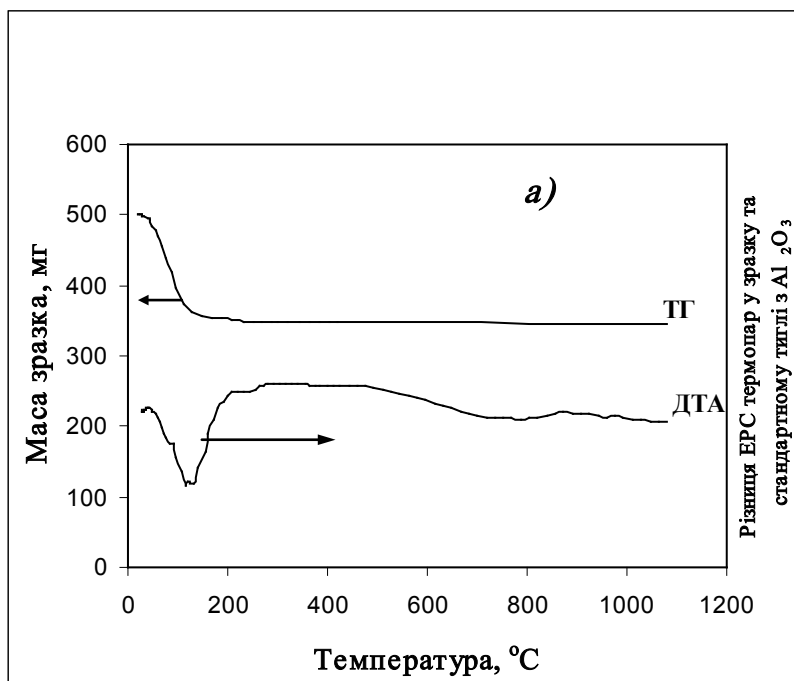


Рис. 1. Дериватограма в координатах "маса зразка – температура зразка" для продукту від процесу синтезу боросилікатного скла  $(\text{SiO}_2)_x(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_n$ . Дериватограф Q-1500; діапазон маси – 500 мг, максимальна температура – 1500°C, діапазон диференційного термічного аналізу (ДТА) – 500 мВ, швидкість нагрівання печі – 7.5 °C/хв, швидкість руху стрічки – 2 мм/хв, наважка продукту – 500 мг, тигель порівняння – оксид алюмінію

Кожен з цих максимумів відповідає втраті зразком певного типу зв'язаної води. Зокрема пік ДТА при 85°C, очевидно, пов'язаний з втратою поверхнево-адсорбованої води. Максимуми ДТА при 115 та 130°C зумовлені втратою води з глибинних пор матеріалу та, ймовірно, кристалогідратної води для поверхневих частинок оксиду бору. Варто звернути увагу на відсутність втрати маси досліджуваним продуктом при подальшому нагріванні до 1500°C, що свідчить про термічну стабільність зразка в короткий проміжок нагрівання (тривалість дериватограми після втрати води зразком (200°C) – становила приблизно 3 год). За відсутності істотної втрати маси в ділянці 200–

1500°C спостерігається тривалий ендотермічний процес термічного структурування БСС, який починається при 480°C і завершується близько 900°C, що показує крива ДТА.

На основі дериватографічних досліджень продукту синтезу БСС для бруто втрати води були розраховані енергія активації, передекспонент та порядок процесу втрати води з БСС, використовуючи метод найменших квадратів (МНК) в середовищі пакета MathCAD-2000-PRO (<http://www.mathcad.com>) згідно з загальноприйнятою формальною математичною моделлю топохімічних реакцій, яка пов'язує ступінь перетворення ( $\alpha$ ) з часом перебігу процесу таким диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

де  $E_{акт.} = 49.06$  кДж/моль – енергія активації бруто втрати води;  $k_0 = 7.195 \cdot 10^6$  хв<sup>-1</sup> – передекспонент температурної залежності константи швидкості за рівнянням Ареніуса;  $n = 1.55$  – формальний порядок процесу;  $T$  – абсолютна температура в градусах Кельвіна, К;  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) – універсальна газова стала.

На рис. 2 зіставлено експериментальні точки втрати маси під час дериватографічних досліджень в динамічних умовах та результати розрахунку втрати маси зразком за залежністю (2), що одержана інтегруванням рівняння (1) за умови лінійного підвищення температури з швидкістю нагрівання –  $q$  (градуси/хв), використовуючи засоби символічної математики пакета MathCAD-2000-PRO. Коефіцієнт кореляції між експериментальними даними та результатами розрахунку для цієї моделі з одержаними параметрами становить 0.9997, а сума квадратів відхилень – 113.

$$W(T) = W_{кін.} \left[ 1 - \left[ 1 - \frac{1-n}{q} k_0 R T^2 \frac{\exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right)}{E_{акт} + 2RT} \right]^{\frac{1}{1-n}} \right], \quad (2)$$

де  $W_{кін.}$  – кінцева втрата маси зразком.

За цими даними можна здійснити моделювання та вибір температури і часу під час сушіння боросилікатного скла. На рис. 3 показані модельні кінетичні криві втрати маси зразком БСС при різних температурах за такою інтегральною формулою (3) для ступеня перетворення, що одержана з рівняння (1),

$$\alpha(t, T) = 1 - \left[ (n-1) \cdot t \right]^{-1/(n-1)} + k(T) \cdot t \quad (3)$$

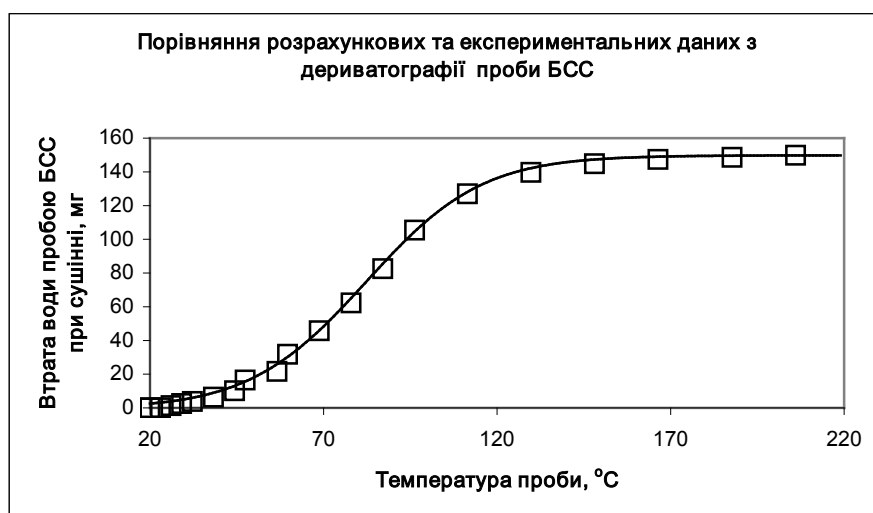


Рис. 2. Порівняння експериментальних даних втрати маси для продукту від синтезу боросилікатного скла під час дериватографічних досліджень в динамічних умовах та результати розрахунку втрати маси зразком за залежністю (2)

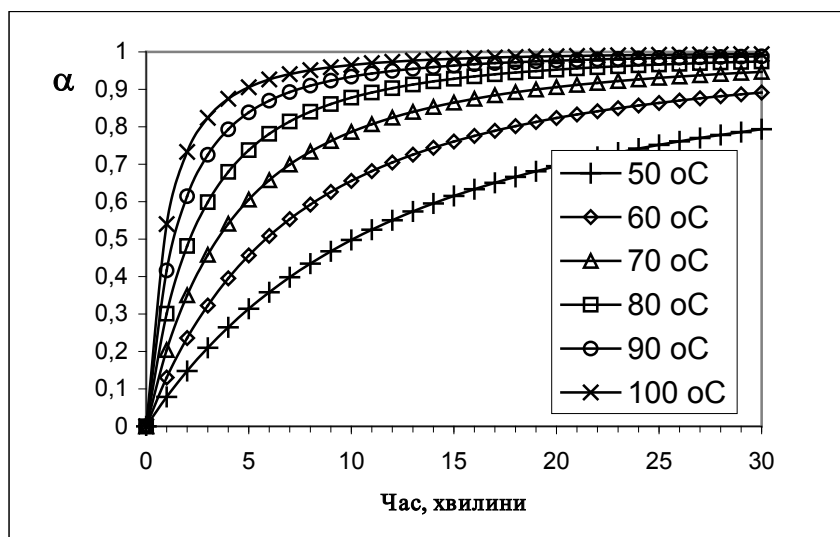


Рис. 3. Модельні кінетичні криві втрати маси зразком БСС для вилучення води за різних температур за інтегральною формулою (3) для ступеня вилучення води  $\alpha(t, T)$ .

З рис. 3 видно що за 30 хв. вилучається більше 95% всієї води з БСС при 80, 90 та 100°C.

За результатами дериватографічних досліджень вибрано режими та синтезовано шихту ТПД бору для експлуатації у діапазоні температур 950–1050°C. Подальші дослідження стосувалися створених джерел бору.

#### Кінетика втрати маси твердими планарними джерелами бору на основі боросилікатного скла

Для оцінювання інтервалу робочих температур твердих планарних джерел бору з робочою поверхнею на основі боросилікатного скла (20%– $B_2O_3$ , 80%– $SiO_2$ ), а також визначення орієнтовного часу роботи джерела досліджено кінетику втрати маси ТПД бору.

Кінетику втрати маси планарними джерелами для дифузії бору досліджували методом гравіметрії при трьох температурах 900, 1000 та 1050°C протягом 200 год. з дискретністю 10 год. Для кінетичних досліджень використовували односторонні ТПД діаметром 76 мм. Між періодами високотемпературних витримок ТПД зберігали в сухій атмосфері ексикатора, заповненого прожареним хлоридом кальцію. Кінетичні криві відносної втрати маси оксиду бору зображені на рис. 4. На цих кінетичних кривих при 950, 1000 та 1050°C чітко спостерігаються дві ділянки – перша – приблизно до 70–80% втрати початкової маси оксиду бору та друга – ділянка сповільненої втрати легуючої домішки. Отже, швидкість втрати маси на першій ділянці є постійною і не залежить від ступеня перебігу процесу, що характерно для випаровування з поверхні. Очевидно, що зменшення швидкості виходу оксиду бору з шару БСС на другій ділянці, яке добре узгоджується з експериментальними даними для інших легуючих домішок (наприклад, фосфору, [5]), пояснюється зменшенням вмісту оксиду бору у поверхневому шарі БСС, що супроводжується процесом дифузії  $B_2O_3$  з об'єму БСС до поверхні, швидкість якого є низькою.

За даними перших ділянок, використовуючи метод МНК, були знайдені константи швидкості випаровування оксиду бору з поверхні БСС, як процесу нульового порядку. Встановлено, що залежність знайдених констант випаровування оксиду бору з поверхні БСС від температури добре описується експоненціальним рівнянням Ареніуса. У таблиці наведено величини знайдених констант швидкості та значення передекспонента і енергії активації процесу випаровування оксиду бору з поверхні БСС (20%– $B_2O_3$ , 80%– $SiO_2$ ).

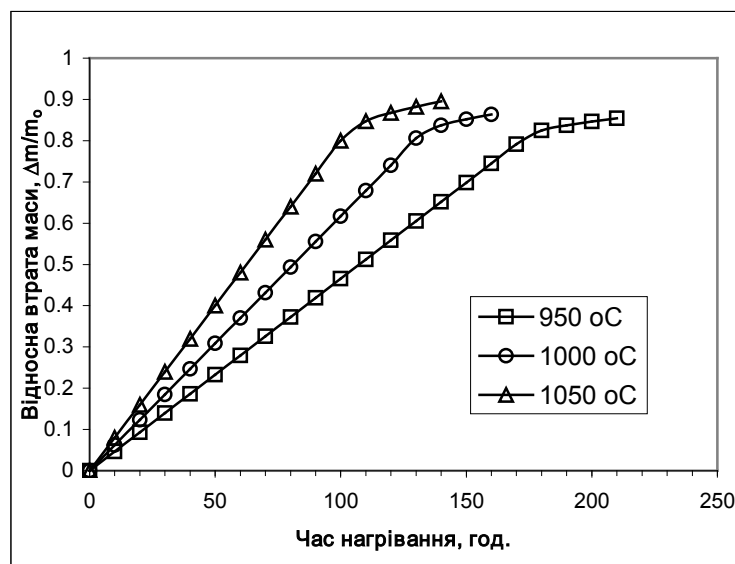


Рис.4. Експериментальні кінетичні криві відносної втрати маси  $B_2O_3$  зразком ТПД на основі БСС (20%– $B_2O_3$ , 80%– $SiO_2$ ), нанесеним на кремнієву підкладку

#### Константи швидкості та значення передекспонента і енергії активації процесу випаровування оксиду бору з поверхні БСС

| Температура, °C   | 950           | 1000          | 1050          | $E_{акт.}$ ,<br>кДж/моль | $k_0$ ,<br>год <sup>-1</sup> |
|---|---------------|---------------|---------------|--------------------------|------------------------------|
| Температура, К  | 1223          | 1273          | 1323          |                          |                              |
| Константи швидкості,<br>$k \cdot 10^3$ , [год <sup>-1</sup> ] | 4,50<br>±0,05 | 6,53<br>±0,05 | 7,71<br>±0,06 | 72,8 ± 5,1               | 5,939                        |

Порівняно з ТПД фосфору, енергія активації для якого становить  $E_{акт.}=228,8$  кДж/моль [4], для ТПД бору енергія активації є втричі меншою –  $E_{акт.}=72,8$  кДж/моль. Передекспонент для ТПД на основі ультрафосфату лантану (УФЛ) [5] –  $1,952 \cdot 10^{12}$  мкг/хв або  $1,425 \cdot 10^7$  хв<sup>-1</sup> істотно відрізняється від передекспонента для БСС як активного матеріалу ТПД –  $0,099$  хв<sup>-1</sup>, тобто приблизно в  $10^8$  разів.

На основі кінетичного рівняння (2) проведено моделювання процесу втрати маси ТПД бору в режимі динамічного рівномірного збільшення температури з метою встановлення можливості застосування дериватографії для подальшого детального дослідження процесів виходу оксиду бору з ТПД для різних зразків БСС під час здійснення пошуку оптимального складу БСС.

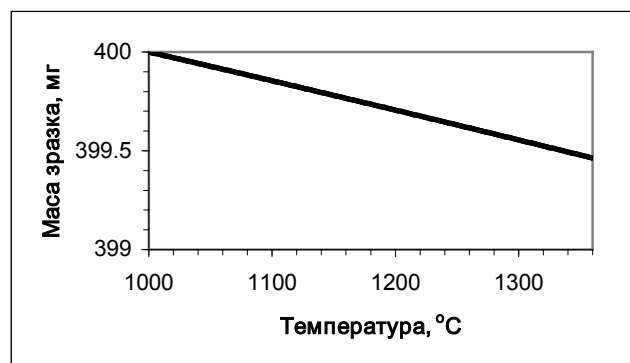


Рис. 5. Модельна дериватограма ТПД бору на основі БСС (20%– $B_2O_3$ , 80%– $SiO_2$ ) при втраті оксиду бору внаслідок випаровування з поверхні.  
Умови: швидкість нагрівання печі – 0,6 градуса за хвилину,  
наважка зразка ТПД бору на основі БСС – 400 мг,  
діапазон температур від 1000 до 1360°C

З модельної дериватограми (рис. 5) видно, що втрата маси становить близько 0,54 мг (частка від максимальної втрати маси оксиду бору  $0,54/8,43 \cdot 100\% = 6,4\%$ ) при оптимальних умовах роботи дериватографа для забезпечення максимальної втрати маси в динамічному режимі, тобто при мінімальній швидкості нагрівання печі дериватографа моделі Q-1500D, яка становить 0.6 градуса за хвилину, для наважки зразка ТПД бору, що дорівнює 400 мг, в діапазоні від 1000 до 1360°C (час неперервної роботи приладу становить 10 год). Варто зауважити, що точність вимірювання маси на найчутливішому діапазоні 20 мг становить  $\pm 0,2$  мг згідно з експлуатаційними документами на дериватограф.

Моделювання кінетичних кривих та дериватограм виконано у середовищі MathCAD-2000-PRO.

### Висновки

Проведені фізико-хімічні дослідження боросилікатних сполук (20%- $B_2O_3$ , 80%-  $SiO_2$ ) (встановлені порядок процесу втрати води з БСС, розраховані енергія активації  $E_{акт.} = 49.06$  кДж/моль, передекспонент  $k_0 = 7.195 \cdot 10^6$  хв<sup>-1</sup>) дають можливість вибрати режими термічного синтезу шихти на основі силікатного скла під час створення твердих планарних джерел бору.

Для ТПД бору з шихтою, створеною на основі БСС (20%- $B_2O_3$ , 80%-  $SiO_2$ ), згідно з вибраними режимами, розраховано величину констант швидкості в температурному діапазоні 950–1050°C та значення передекспонента  $k_0 = 5,939$  год<sup>-1</sup> і енергії активації  $E_{акт.} = 72,8 \pm 5,1$  кДж/моль процесу (нульового порядку) випаровування оксиду бору з поверхні джерела.

Встановлено, що швидкість втрати оксиду бору джерелом до значення приблизно 70–80% початкової маси є постійною і не залежить від ступеня перебігу процесу.

1. Гивлюд М.М., Солоха І.В., Пона М.Г., Луцюк І.В. Дилатометричні дослідження керамзиту із глиносAPONітових мас. // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування, № 426, 2001. – С. 40–42.

2. Коцай Г.М., Шевченко В.В. Синтез та дослідження властивостей легкоплавких скел у системі  $R_2O-R'_2O-B_2O_3-SiO_2$  // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування, № 426, 2001. – С. 32–34.

3. Гивлюд М.М., Боровець З.І. Електрофізичні властивості захисних силікатних покриттів. // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування, № 488, 2003. – С. 283–285.

4. Мумінов Р.А., Малаєва В.Т., Сірожов У., Сапаєв Б., Турсункулов О.М. Термодинамічні деградаційні процеси у свинцево-боросилікатному оксидному склі. // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування, № 339, 1998. – С. 12–14.

5. Исследование процессов диссоциации  $Al(PO_3)_3$  в процессах эксплуатации высокотемпературных источников фосфора / Ю.Н. Богдановский, Л.З. Гасько, В.М. Мицишин // Тезисы докл. Всеросс. научн.-технич. конф. с международным участием “Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники”. – Таганрог (Россия). 26–29 июня 1994.: Сборник докладов. – Таганрог: ТРТУ, 1994.