

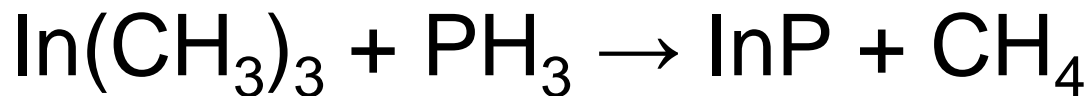
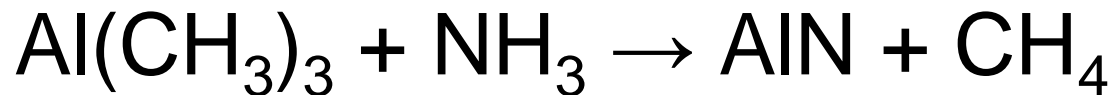
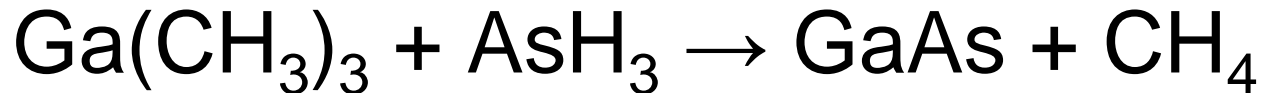
**Результаты применения метода ДЛС
в технологии получения высокочистых
летучих неорганических гидридов**

А.П. Котков

*НПО материалов электронной техники
ОАО “НПП “Салют”, Нижний Новгород*

2013

Метод химического осаждения из газовой фазы.



Необходимые материалы - летучие гидриды квалификации **99,9999(4)**:



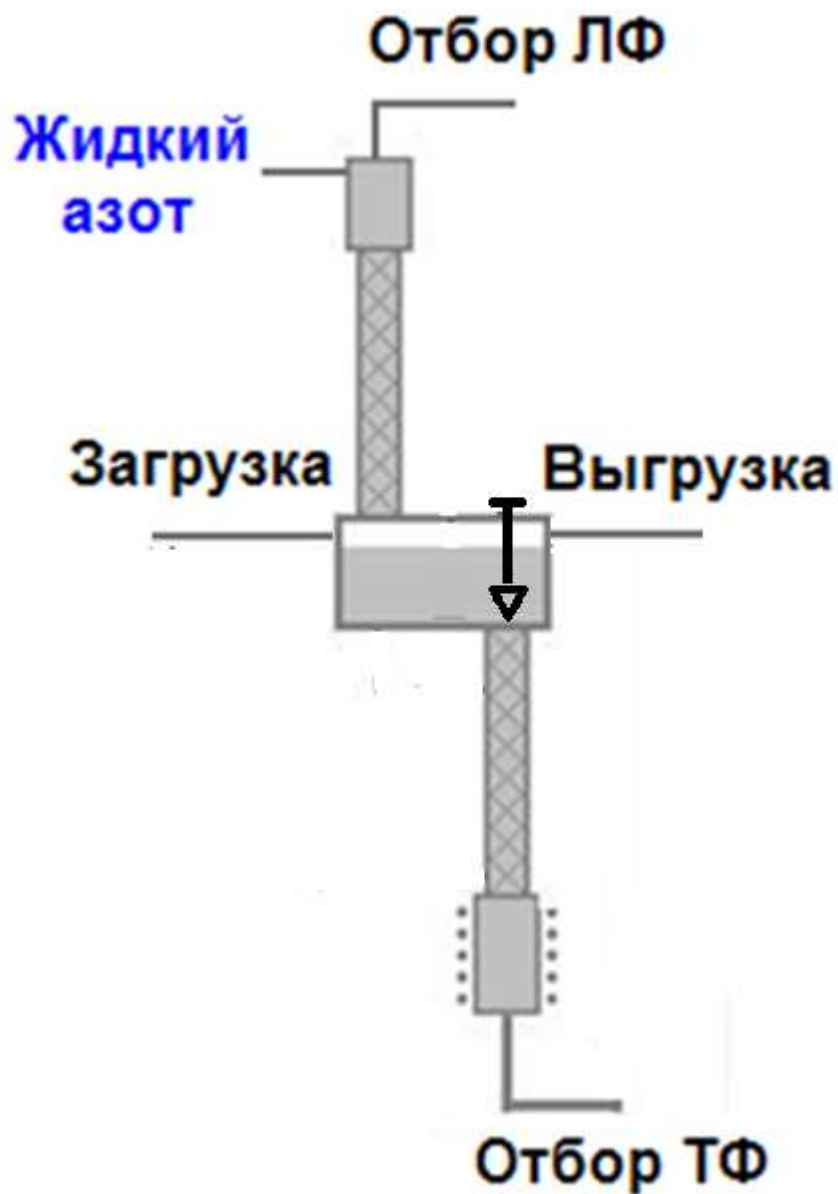
T_{кип.} = -111 °C

-62 °C

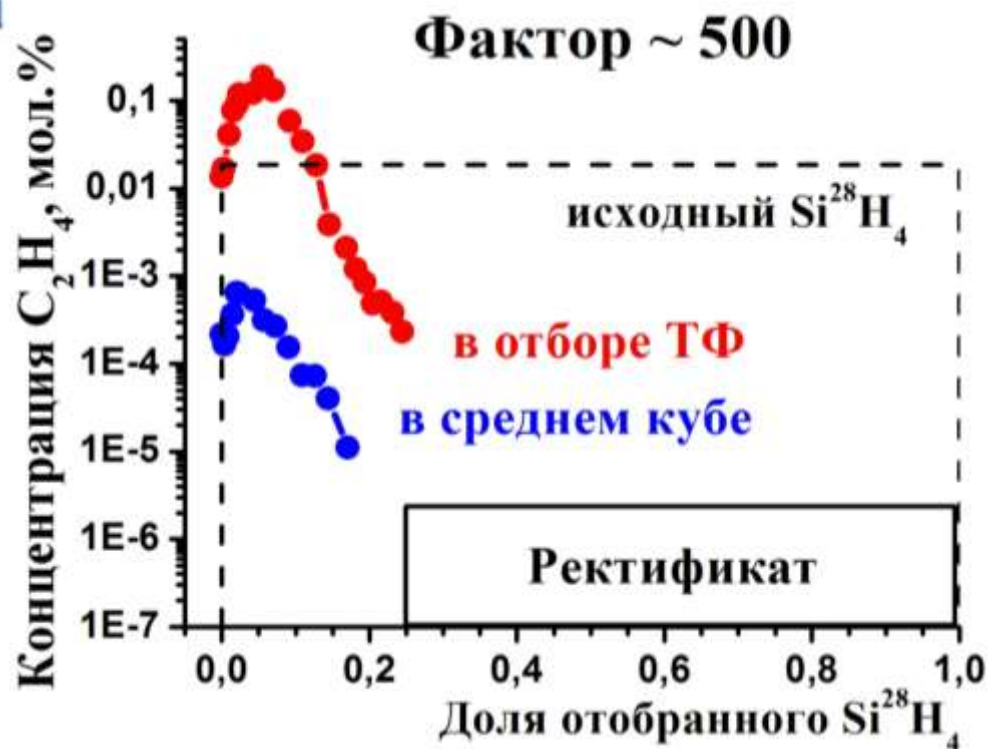
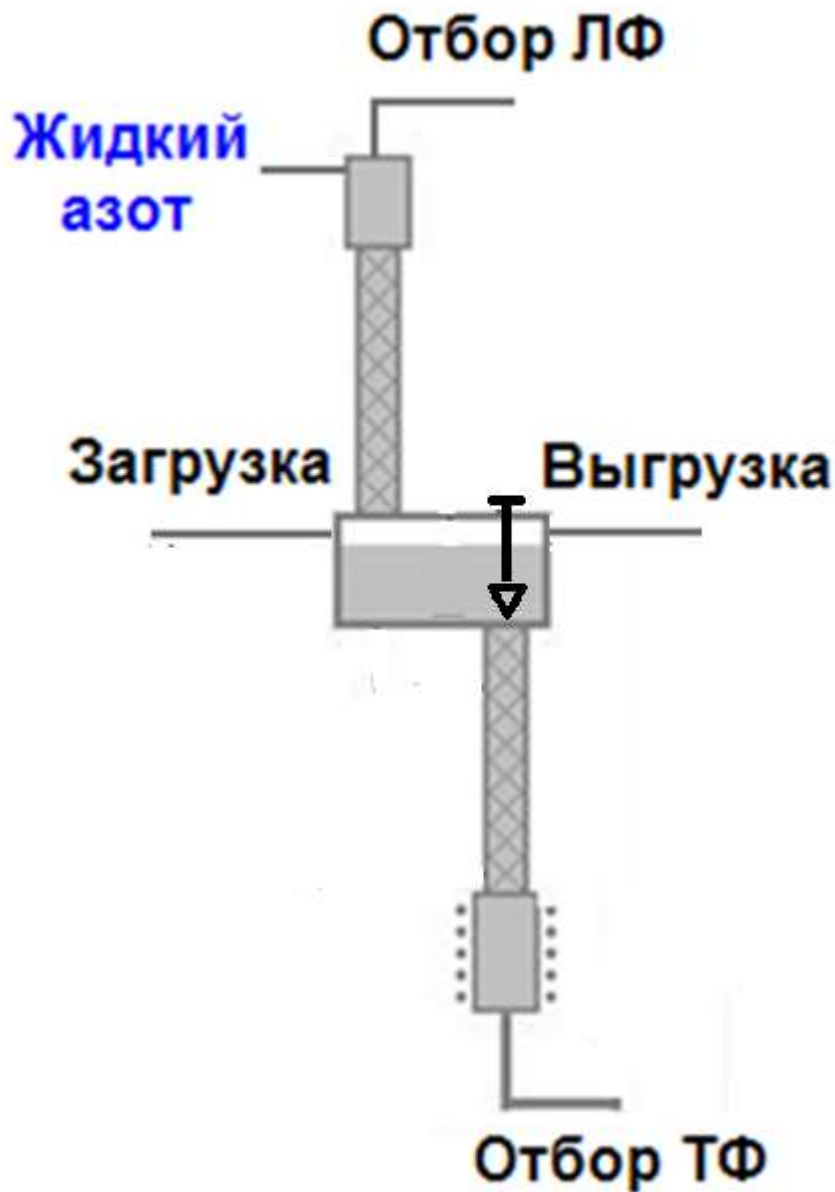
-83 °C

-33 °C

Ректификационная колонна. $\varnothing 36\text{мм}$, $V=12\text{ л.}$



Ректификационная колонна. Ø 36мм, V=12 л.



**Цель настоящей работы
состояла в изучении
возможности применения
метода ДЛС для измерения
содержания примесей в летучих
неорганических гидридах в
процессе их получения.**

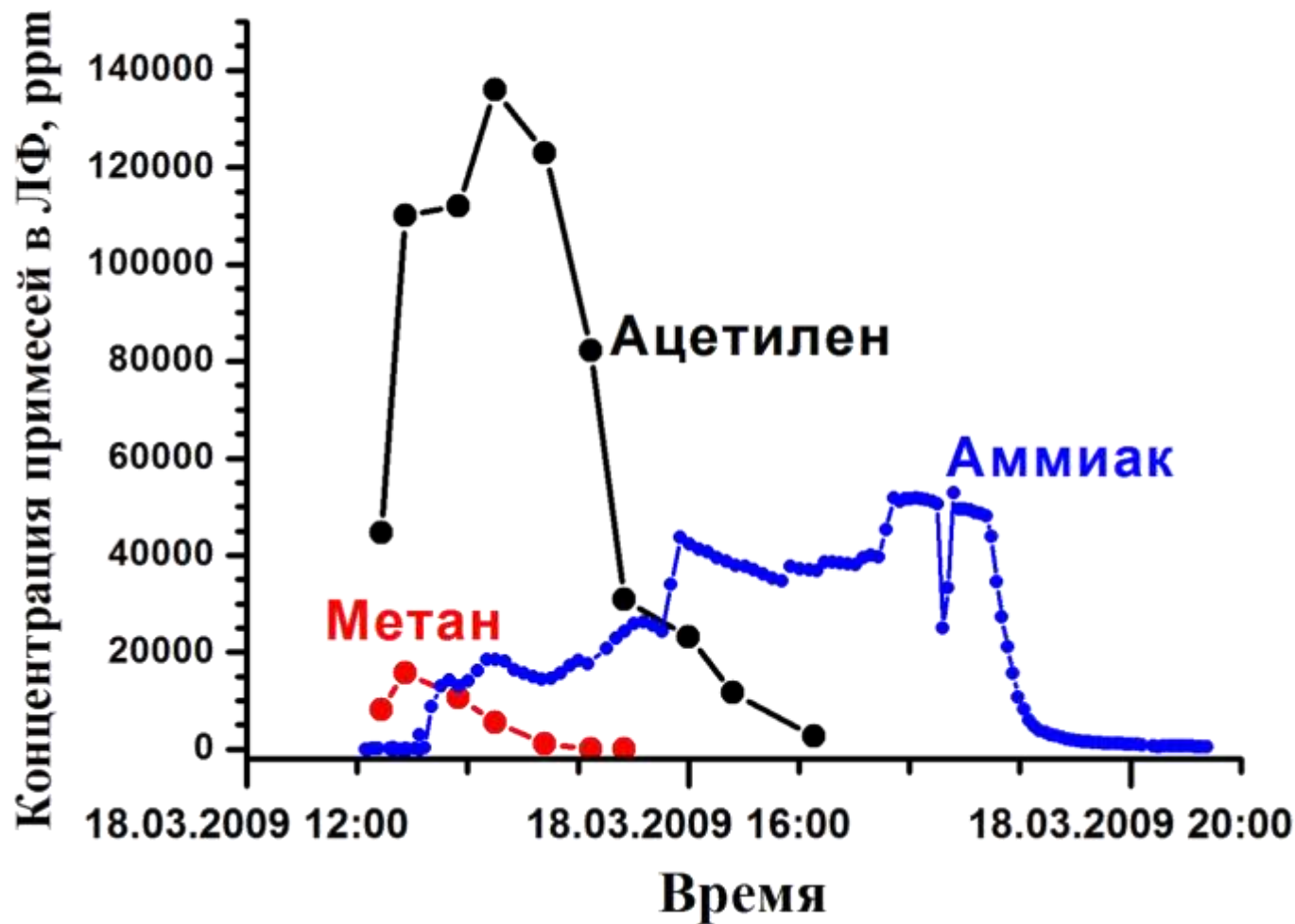
Направления исследований.

- Уточнение примесного состава гидридов
- Разработка и апробирование аппаратуры и методик анализа
- Исследование поведения примесей в процессе получения и использования гидридов.

Результаты уточнения примесного состава летучих неорганических гидридов методом ИКС.

Фракция гидрида	Арсин		Фосфин	Силан	
	AsCl ₃	Mg ₃ As ₂	Mg ₃ P ₂	SiHCl ₃	SiF ₄
Легкая	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; Ar ₂				
	CO ₂				
	CH ₄				
	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄				
	H ₂ S	C ₂ H ₂			
		NH ₃			
		PH ₃			
Тяжелая	C ₃ – C ₄			C ₂ – C ₄	
	CH ₃ OH	C ₃ H ₄		SiClH ₃	C ₂ F ₄
			AsH ₃	SiCl ₂ H ₂	CH ₃ SiH ₃
				Si ₂ H ₆ O	
				Si ₂ H ₆	
				HCl	7

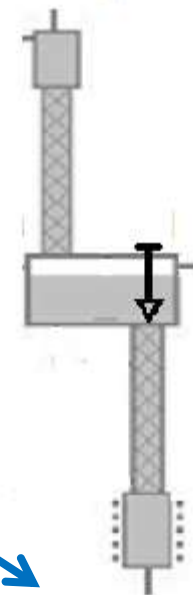
Изменение содержания примесей в отборе легкой фракции фосфина по данным ИК-спектроскопии и ДЛС.



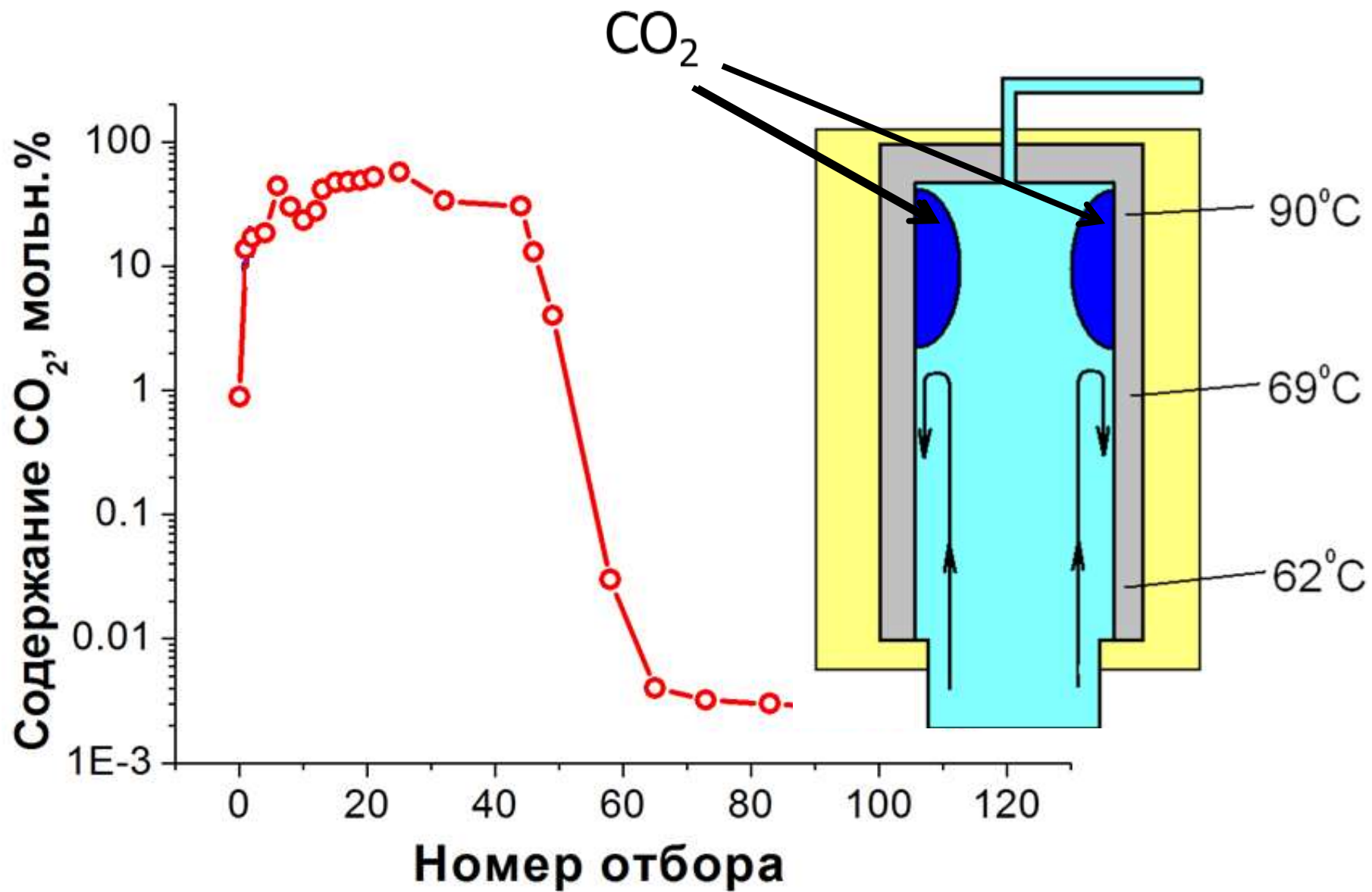
Наиболее трудноудаляемые примеси в легкой и тяжелой фракциях, выбранные для контроля методом ДЛС.

ФРАКЦИЯ	НАИБОЛЕЕ ТРУДНОУДАЛЯЕМЫЕ ПРИМЕСИ В ГИДРИДЕ			
	NH_3	AsH_3	PH_3	SiH_4
ЛФ	CH_4	CO_2 H_2S	C_2H_2 NH_3	CO_2
ТФ	H_2O	C_3H_6	C_3H_4 ;	C_2H_4

Отбор ЛФ



Отбор ТФ

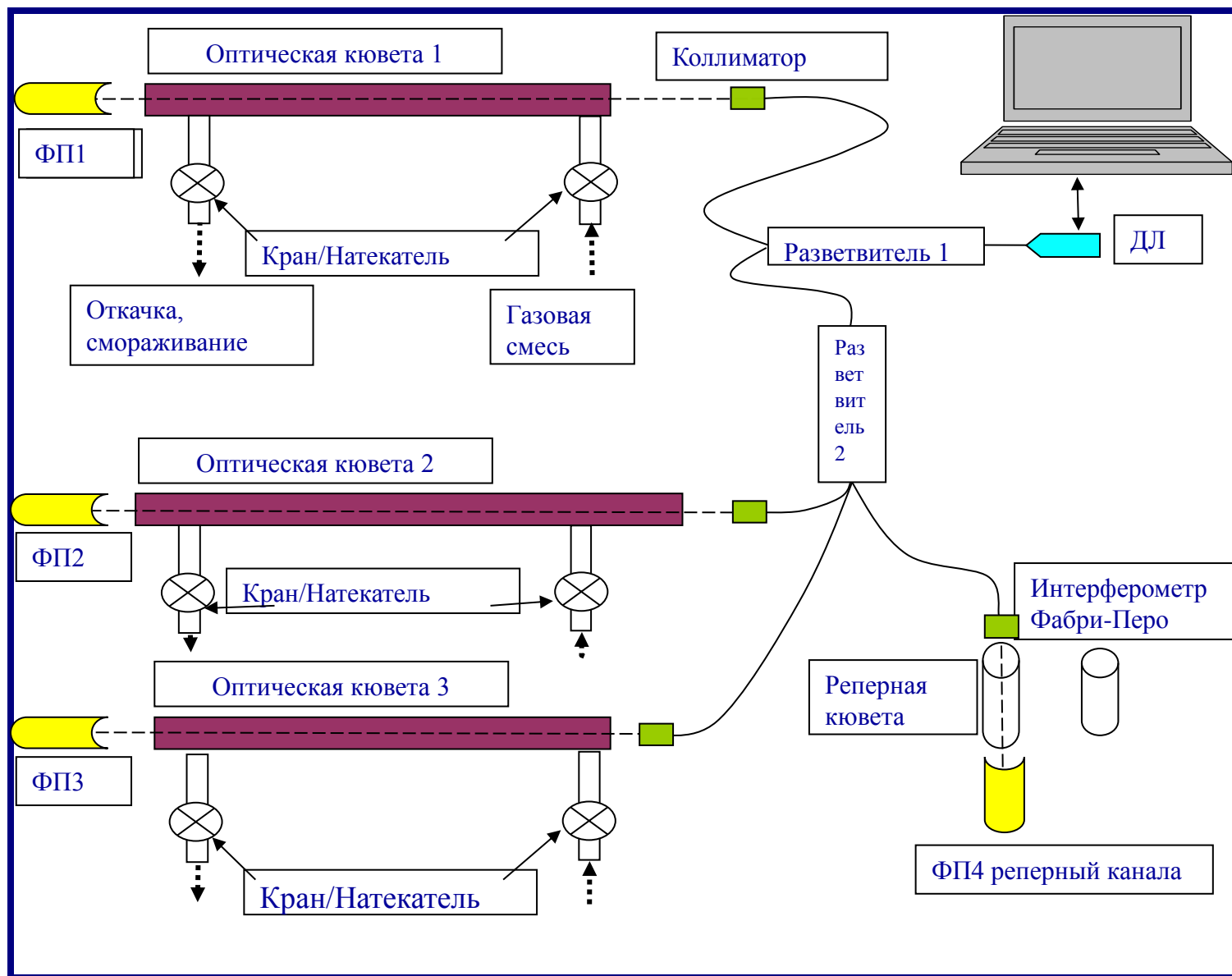


Определяемая примесь	Требуемый предел обнаружения, об.%		
	В процессе очистки		Аттестация готового продукта
	нижний	верхний	
H ₂ O	10 ⁻³	1	10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	10 ⁻⁴	10	-
C ₂ H ₂	10 ⁻³	30	
CH ₄		100	
NH ₃		20	
CO ₂		100	
H ₂ S	10 ⁻³	-	-

Приборы для определения примесей в гидридах методом ДЛС, созданные в ИОФ РАН.

ДЛС спектрометры для контроля примесей	Спектральная область диодного лазера, мкм
H_2O	1,392
CO_2, H_2S	1,602
NH_3	1,512
C_2H_4	1,630
CH_4	1,65
C_2H_2	1,630

Блок-схема многоканального диодного лазерного спектрометра. 2008 г.



Приборы для определения аммиака в гидридах методом ДЛС, созданные в ИОФ РАН

Аналитические кюветы



с 3 аналитическими канала

$L=70$ см, 140 см



$L=3$ см, 5 см



$L= 15$ м

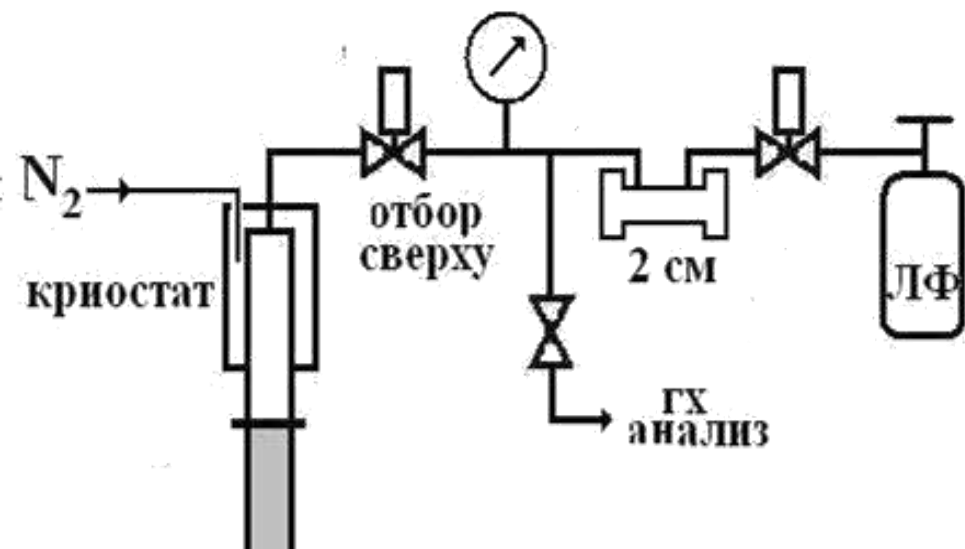
$V= 12$ л

$L= 22$ м

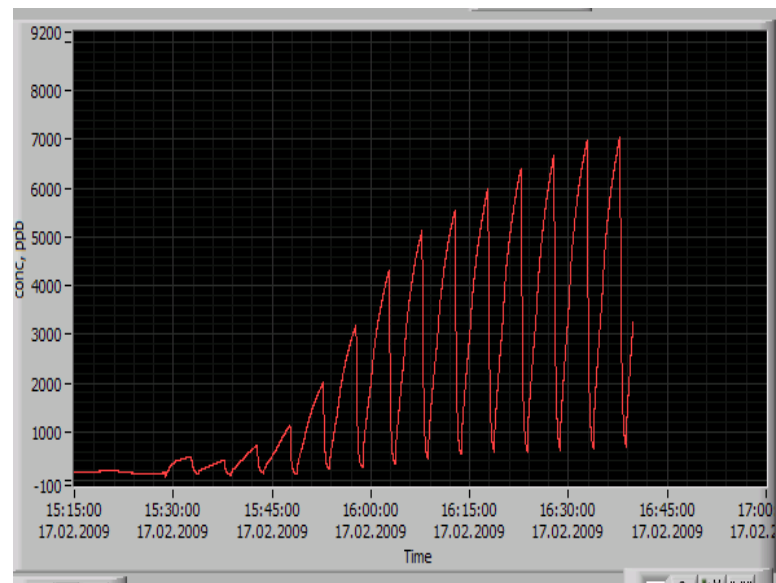
$V=1,8$ л



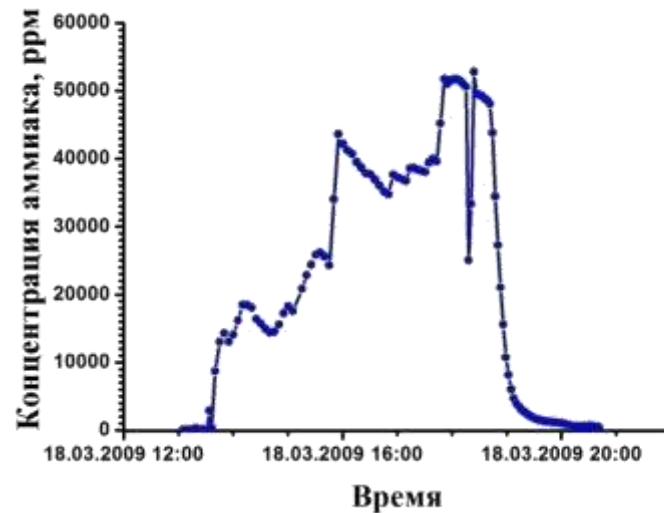
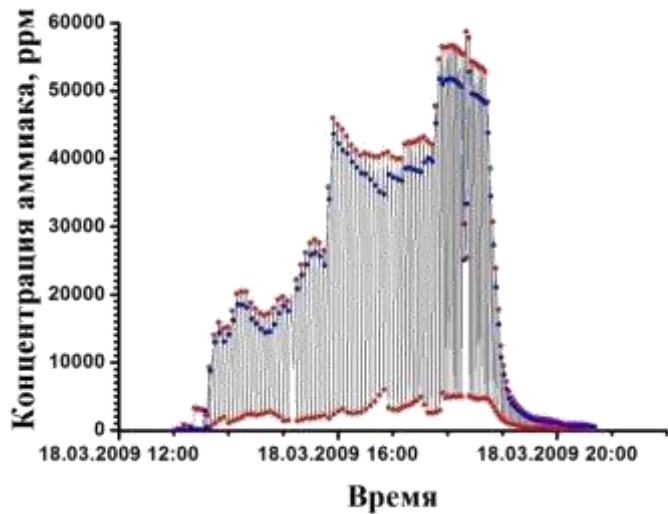
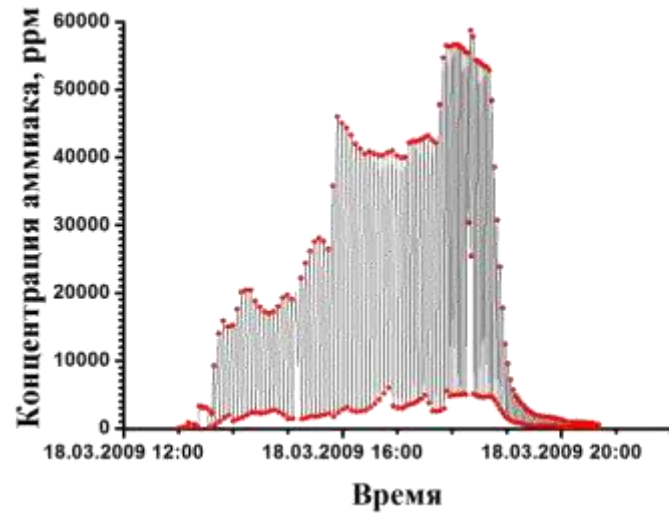
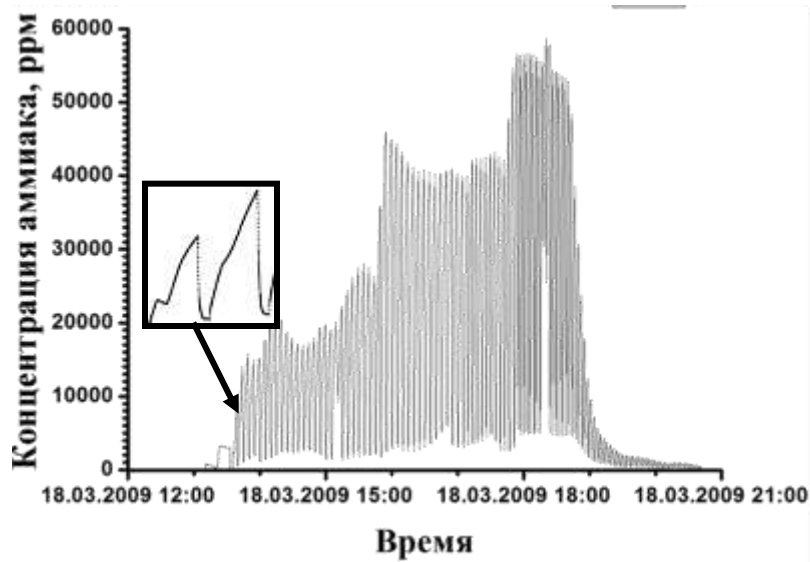
Отбор из колонны фракции фосфина, обогащенной легкими примесями (ЛФ).



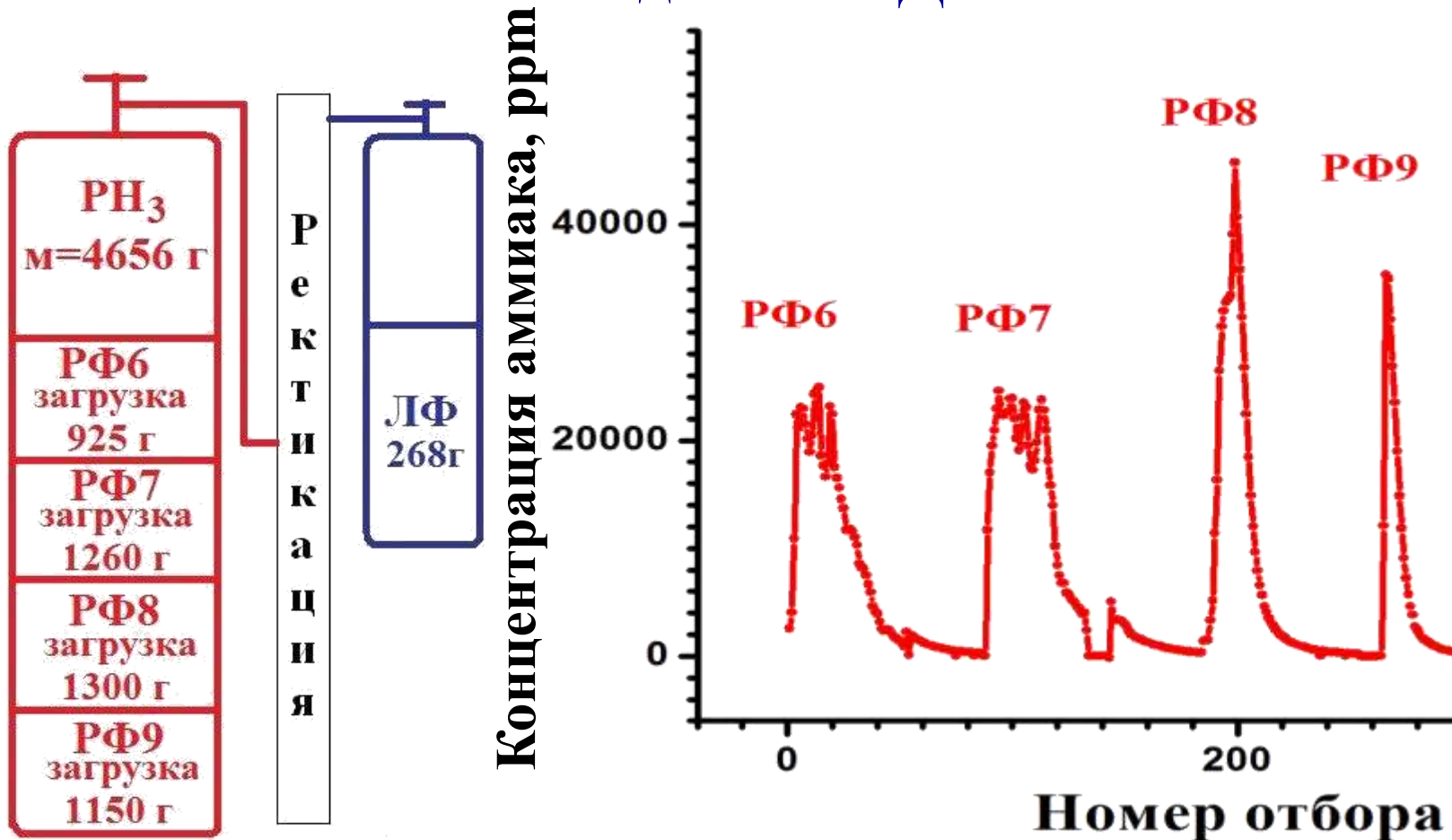
Сигнал
ДЛС
 $P_{\text{отбора}}$
0,2 абс.атм

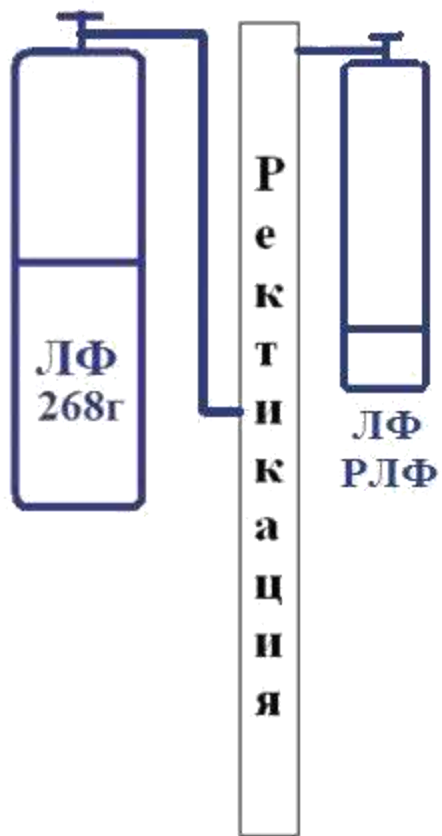


Последовательность обработки экспериментальных данных ДЛС

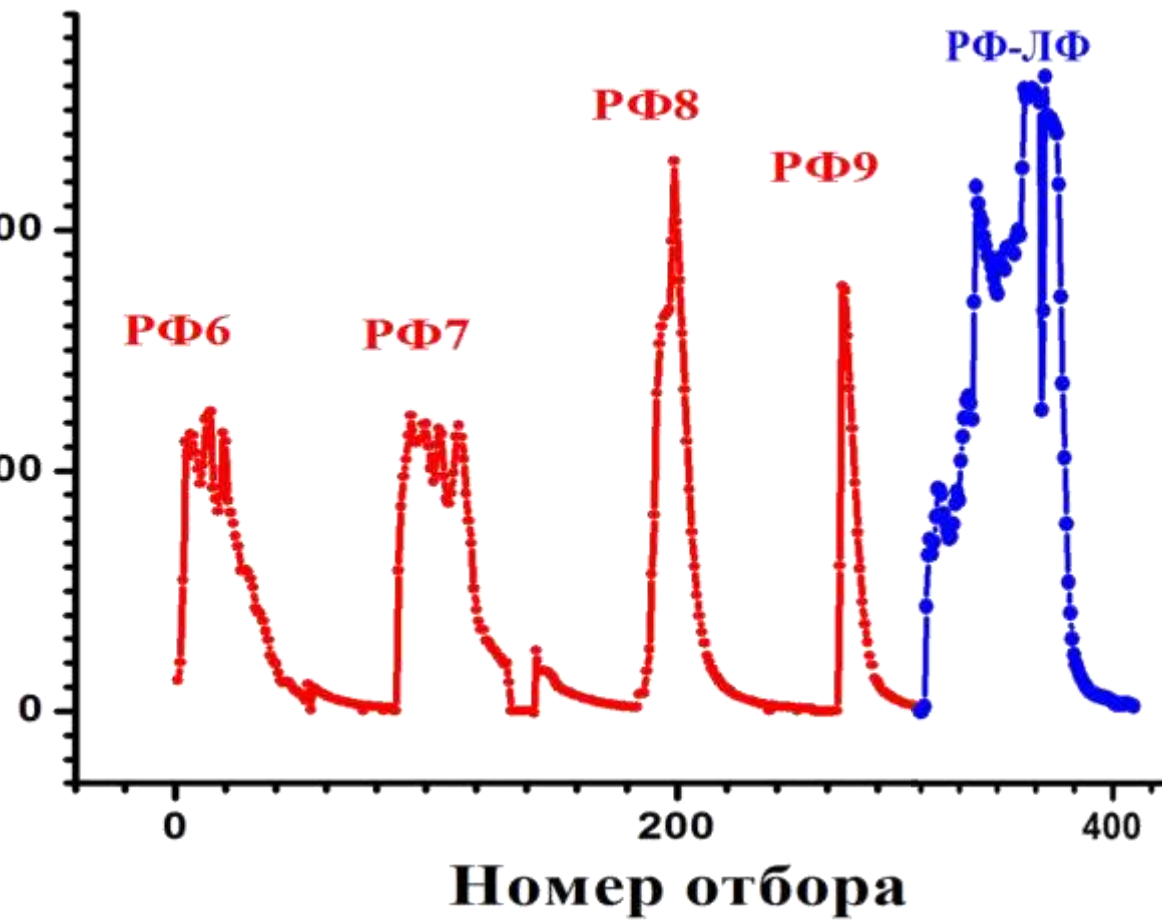


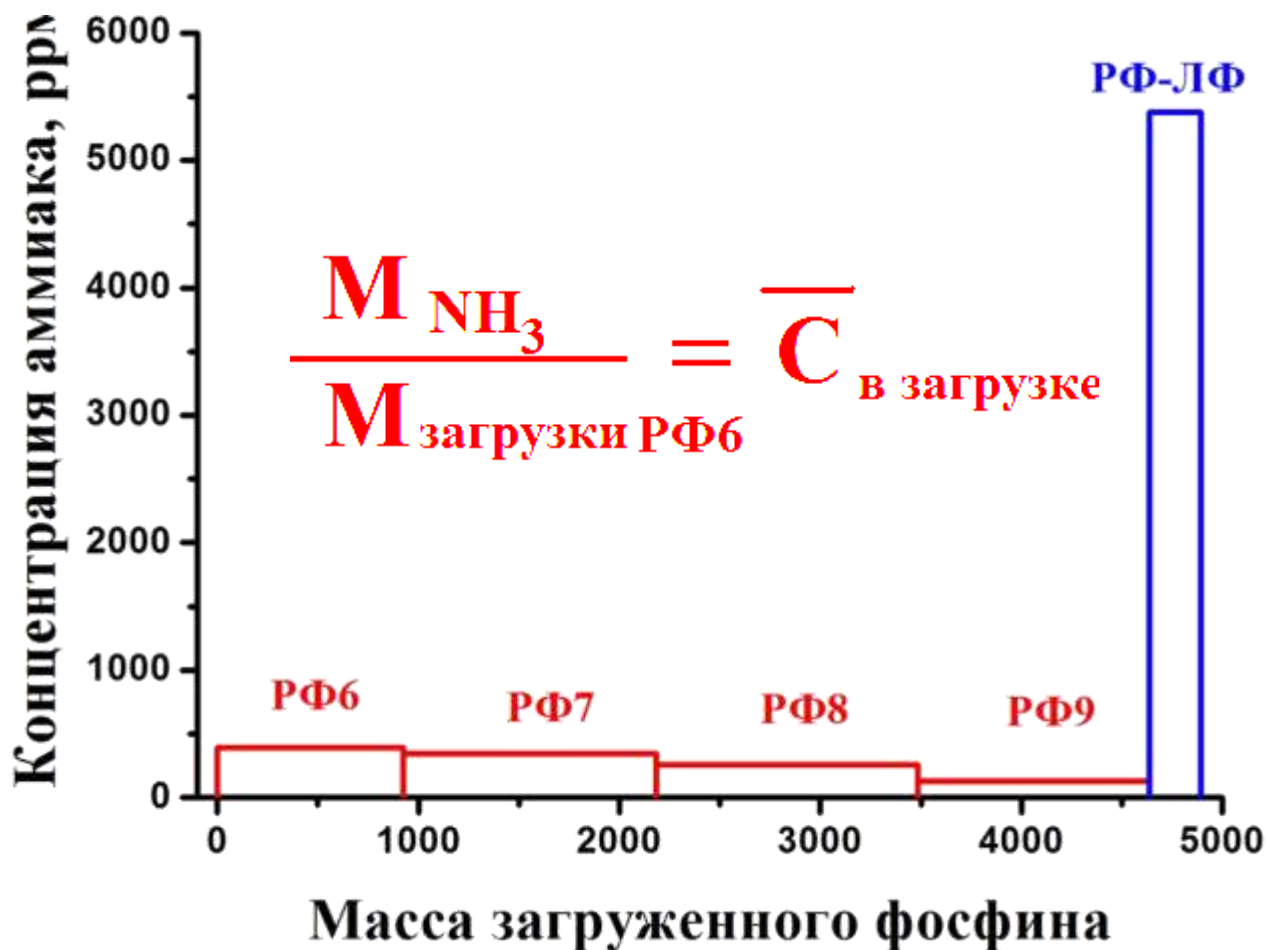
Изменение содержания аммиака в легкой фракции фосфина в 4-х последовательных ректификациях по данным ДЛС





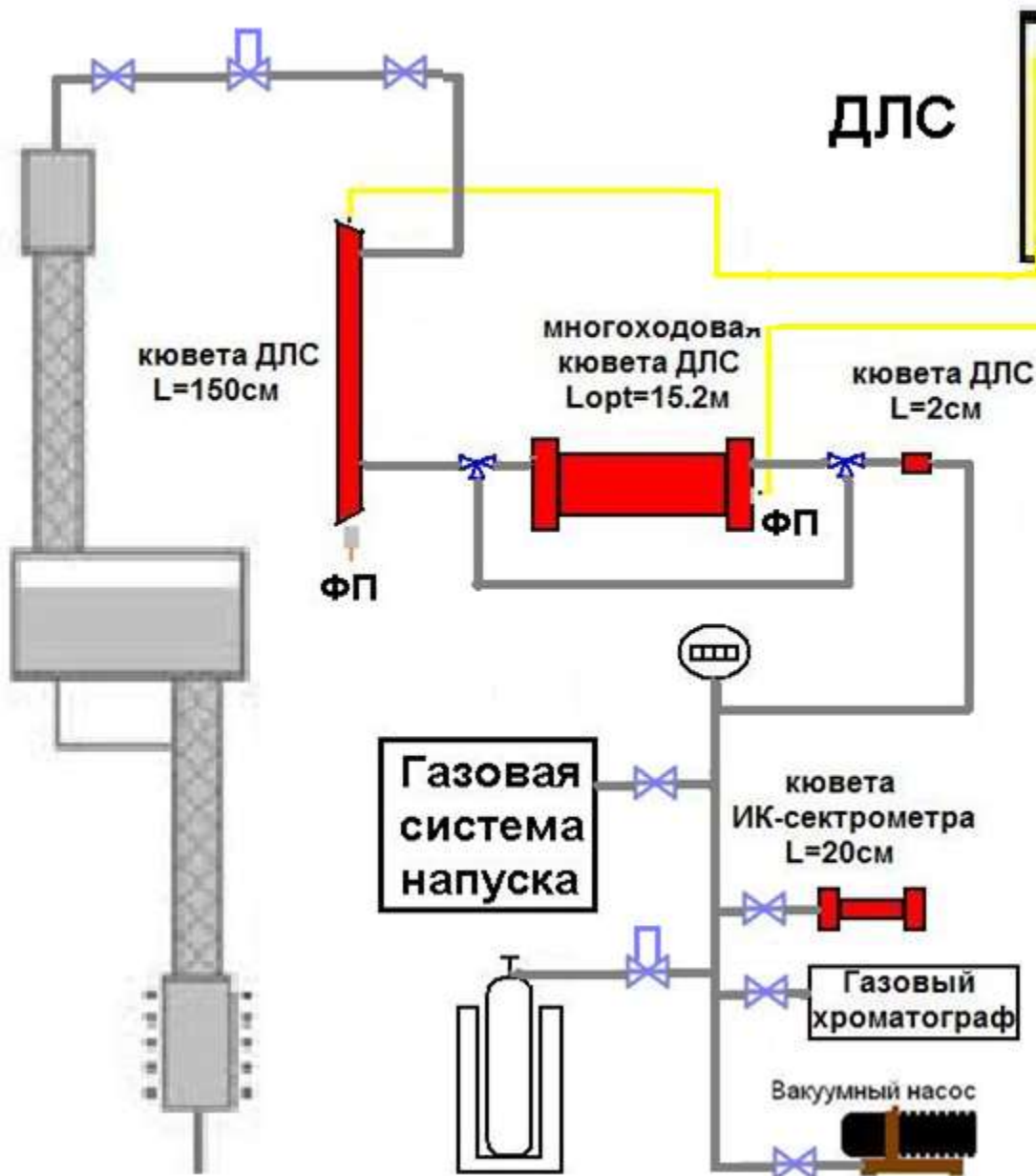
Концентрация аммиака, ppm



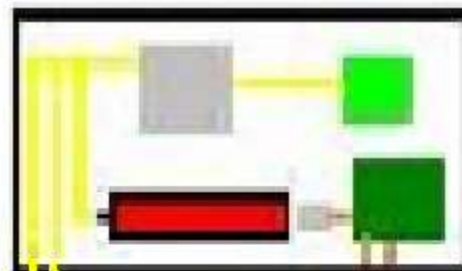


$$M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ6}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ7}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ8}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ9}} \sim 0,95 M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ-ЛФ}}$$

Схема отбора и анализа ЛФ аммиака



ДЛС



Кюветы ДЛС



Изменение концентрации метана в отборах лёгкой фракции по данным газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и диодно-лазерной спектроскопии



**Корреляция
изменения
давления в
колоне с
содержанием
метана в
отборах
лёгкой
фракции по
данным ДЛС**

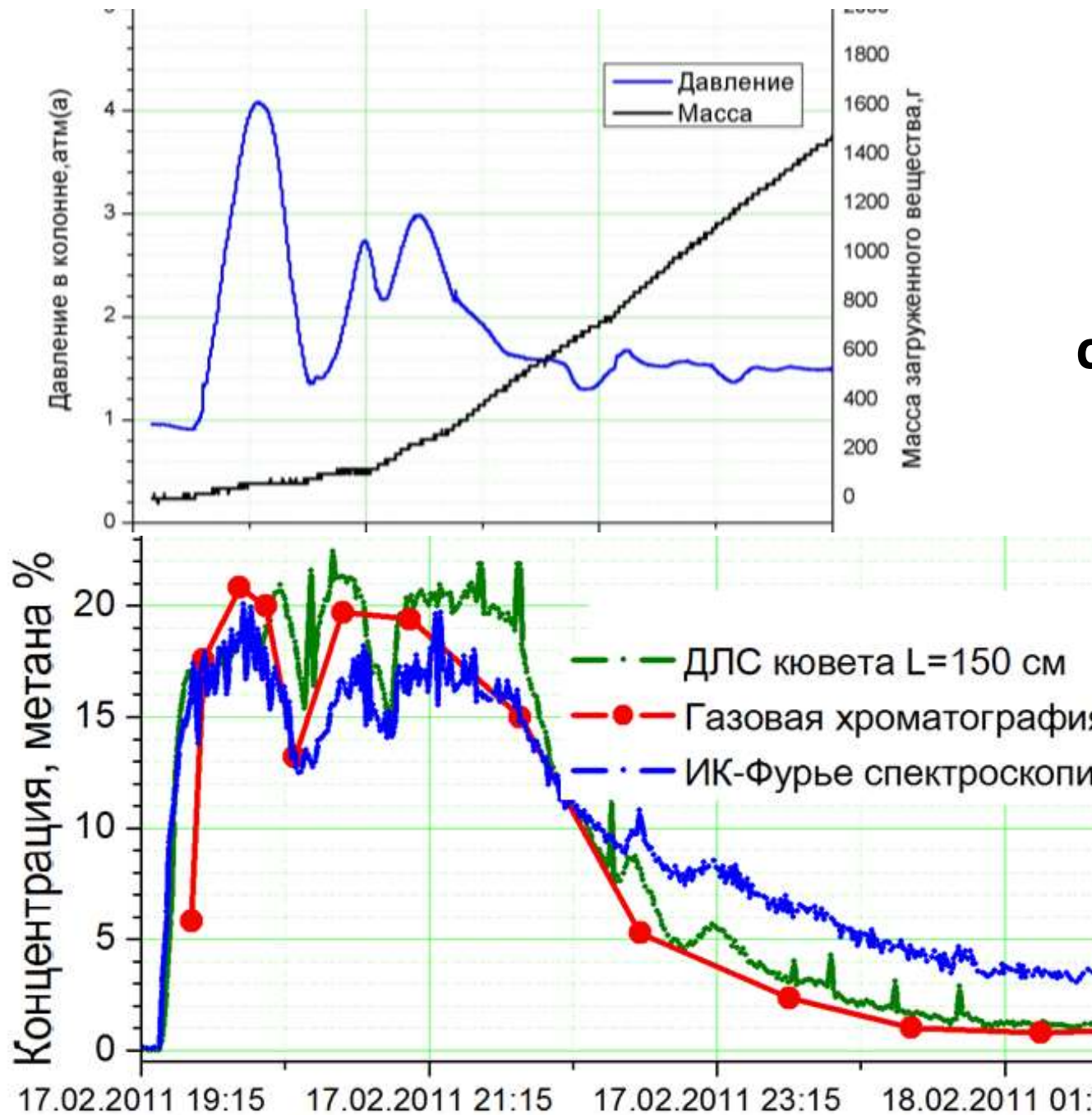
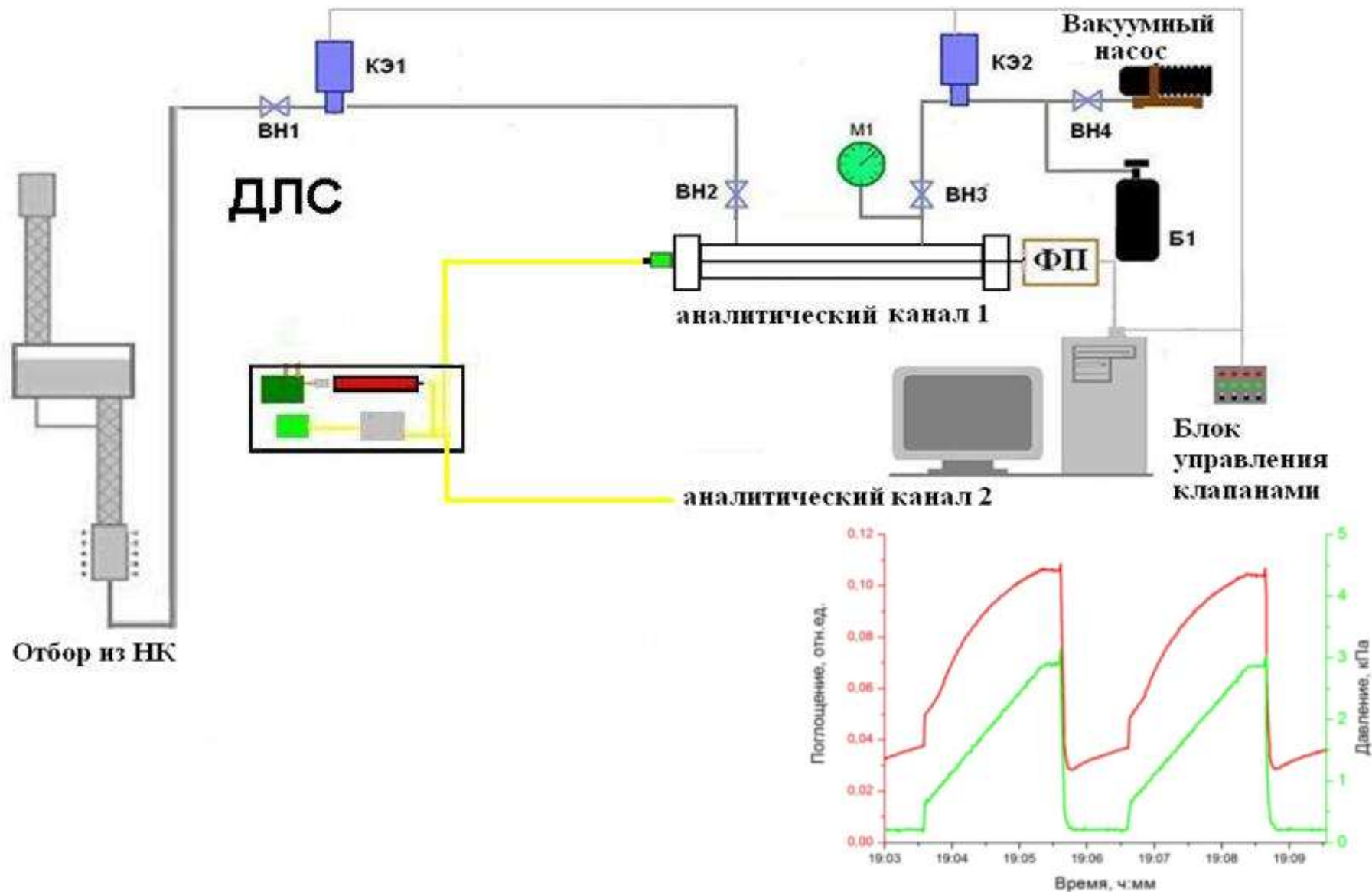
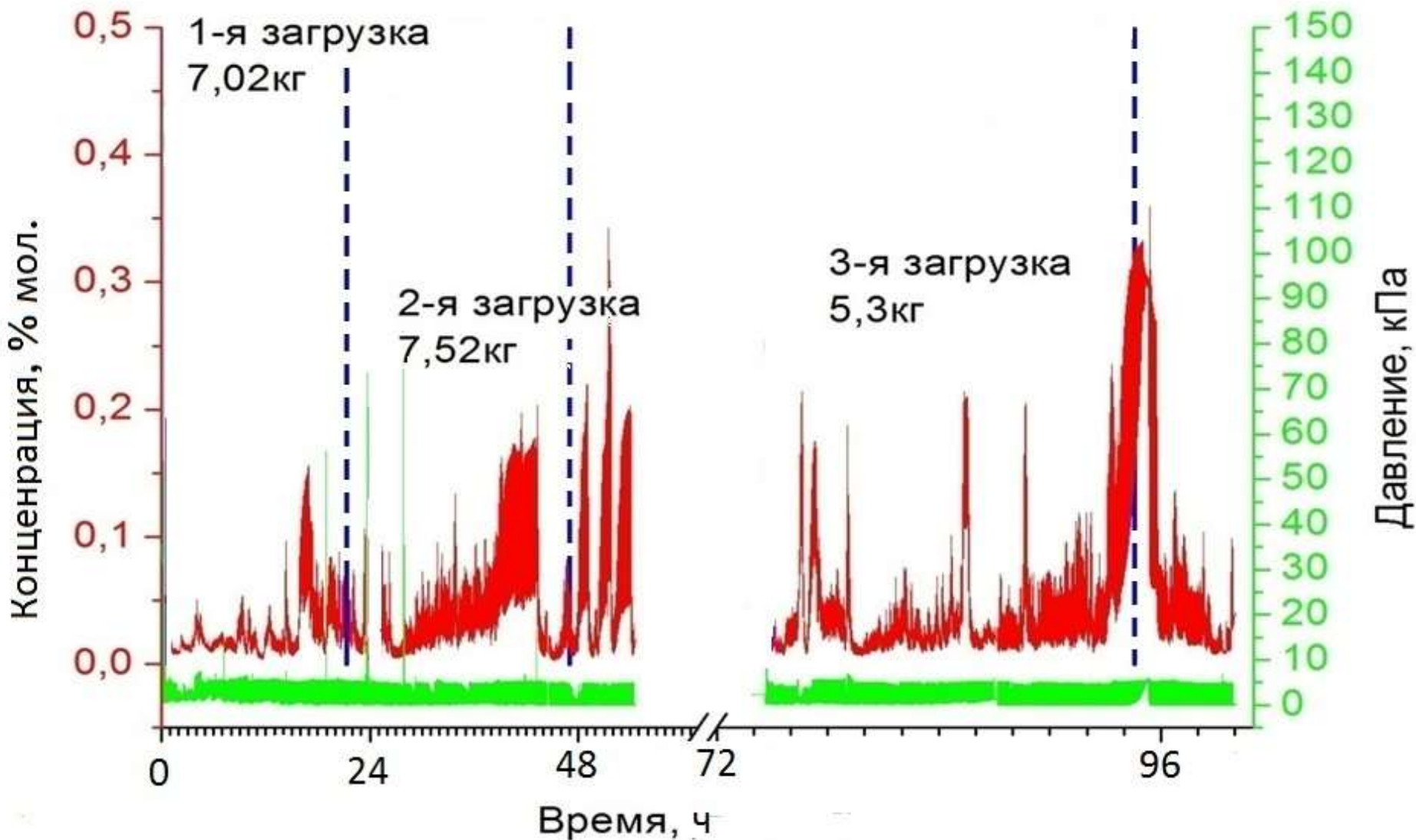


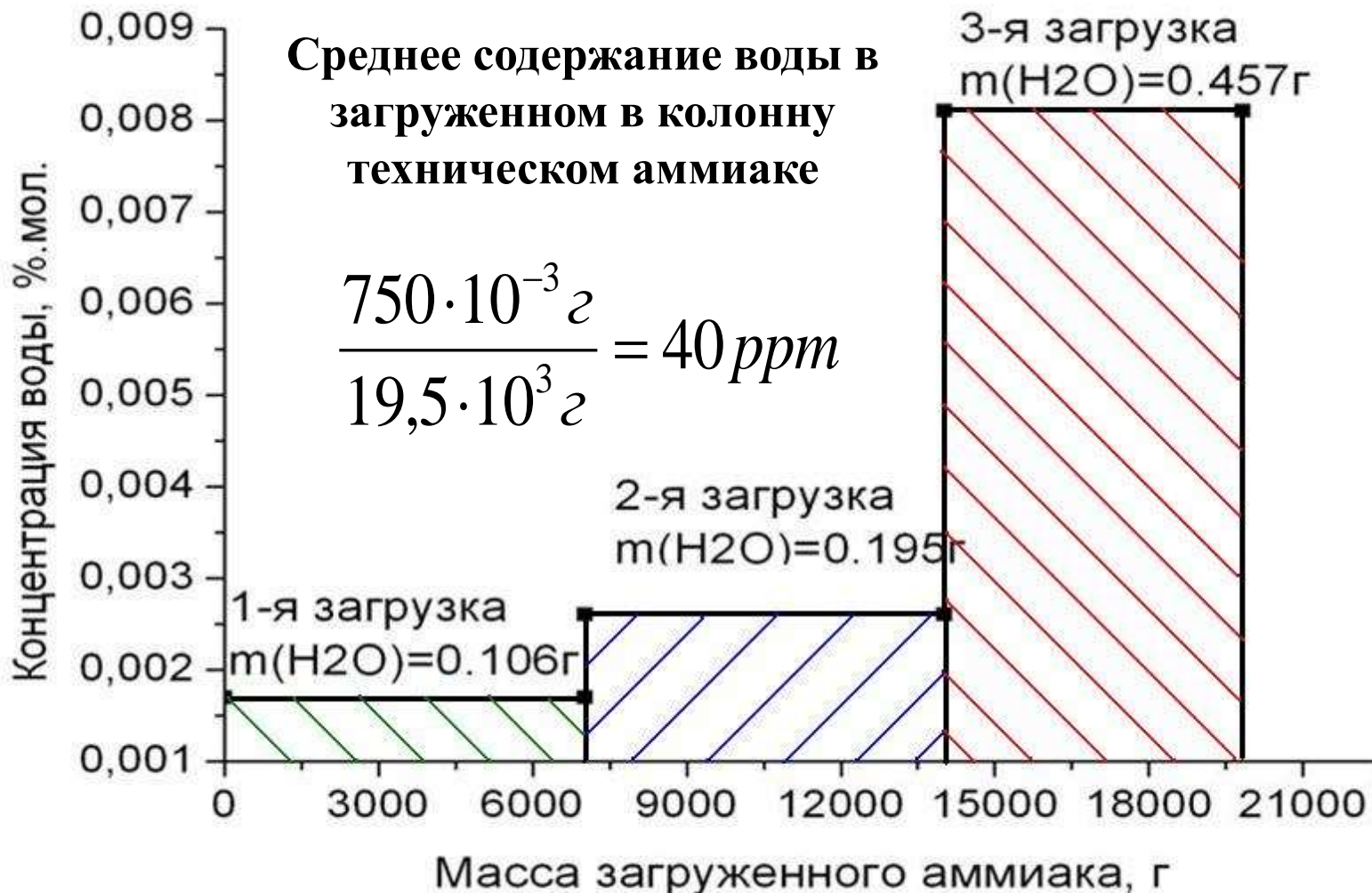
Схема отбора и анализа ТФ амиака



Изменение содержания воды в отборах ТФ аммиака по данным ДЛС в процессе трех последовательных загрузок технического аммиака из одного баллона



Содержание воды в трех последовательных загрузках аммиака из одного баллона



Content of water in ammonia discharged from the cylinder to the column

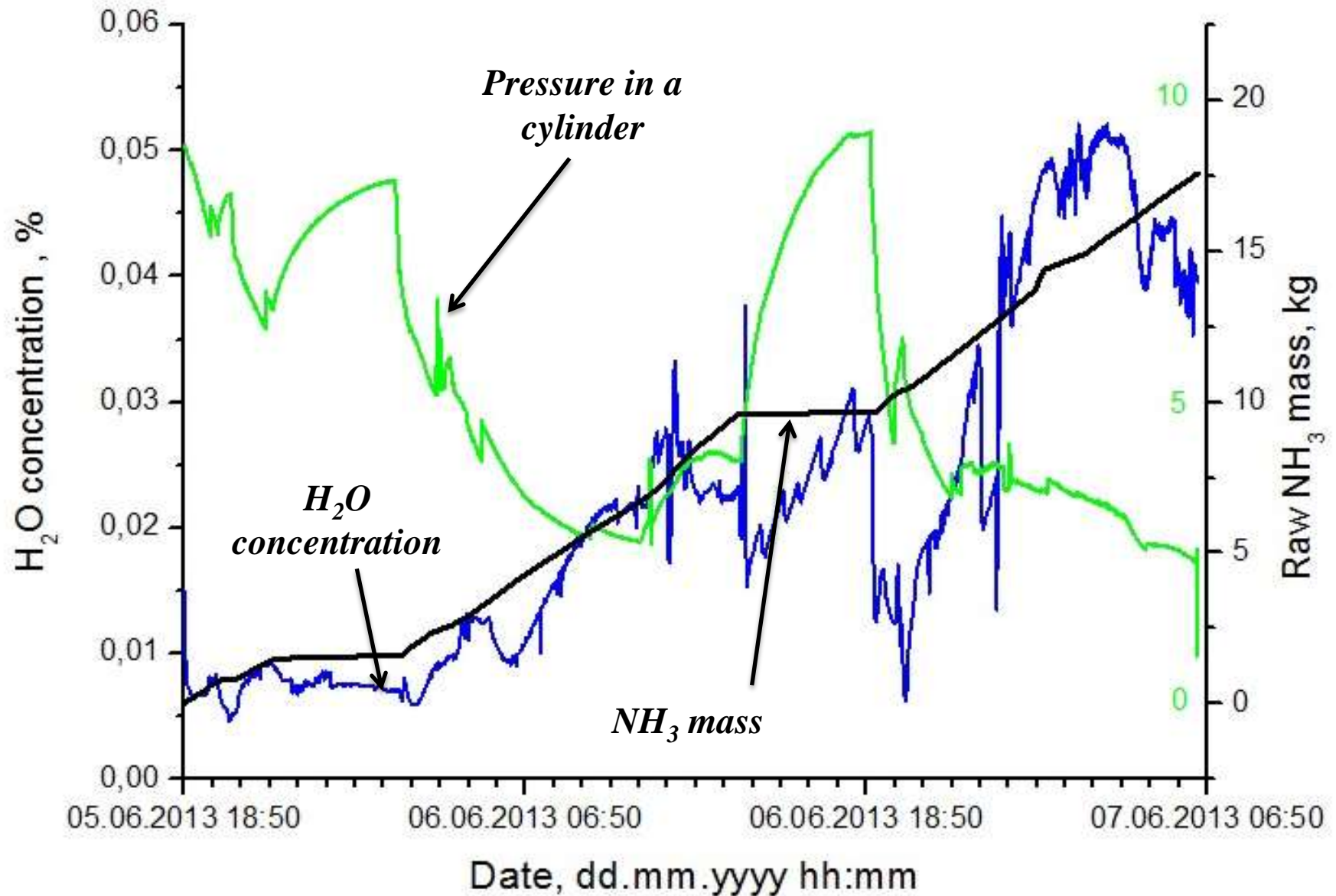
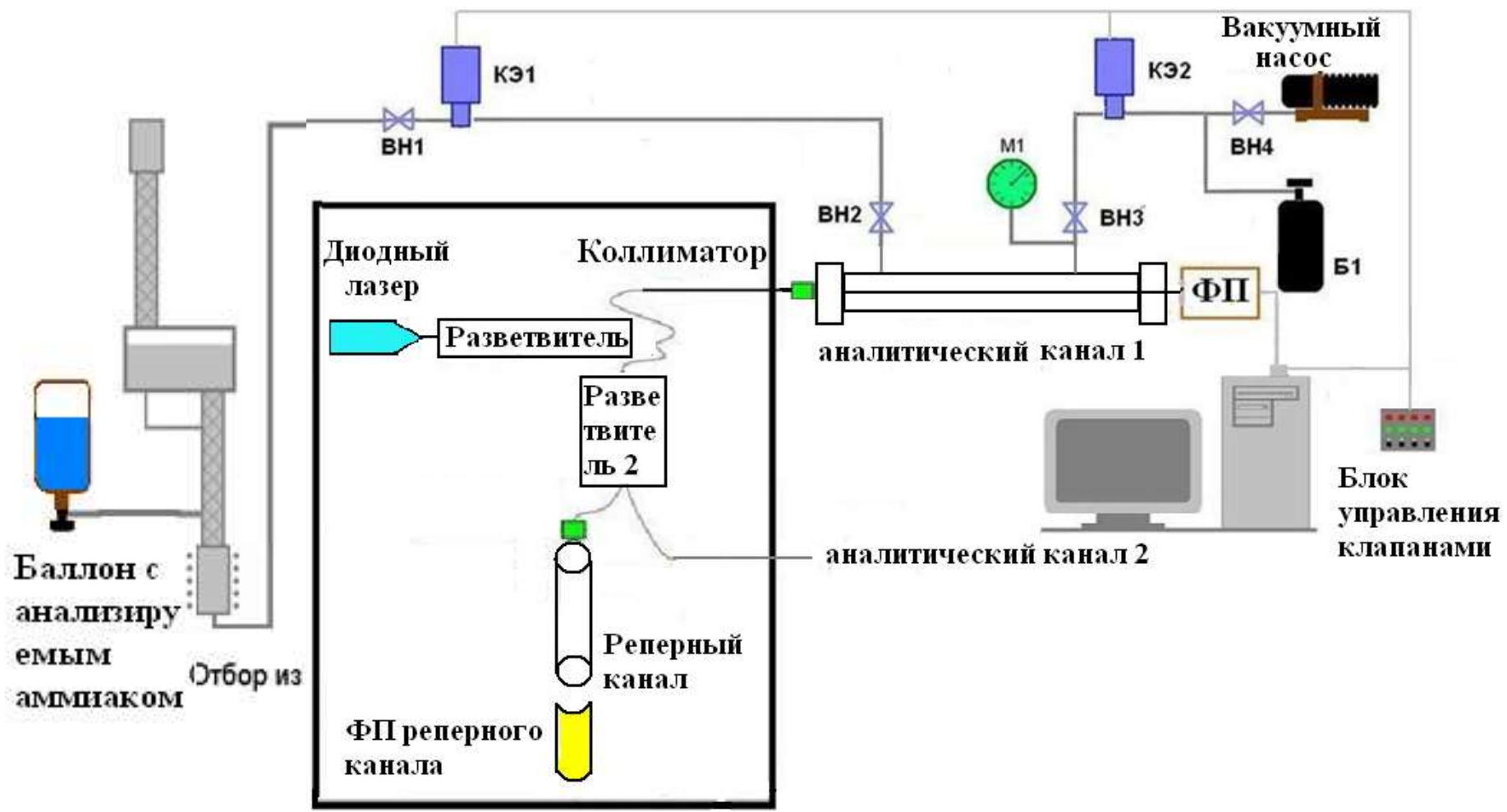


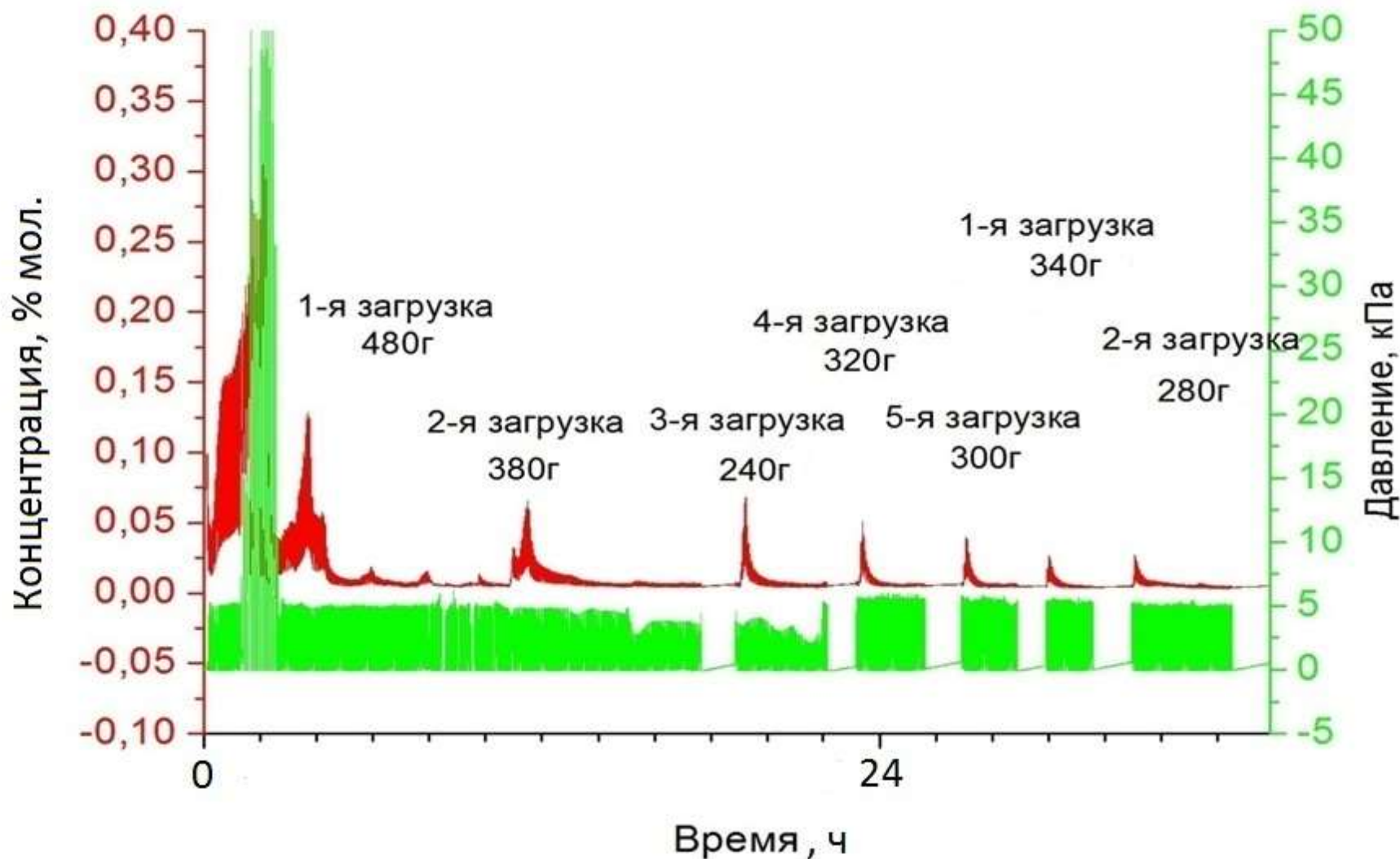
Схема анализа высокочистого аммиака на содержание воды методом концентрирования на ректификационной колонне



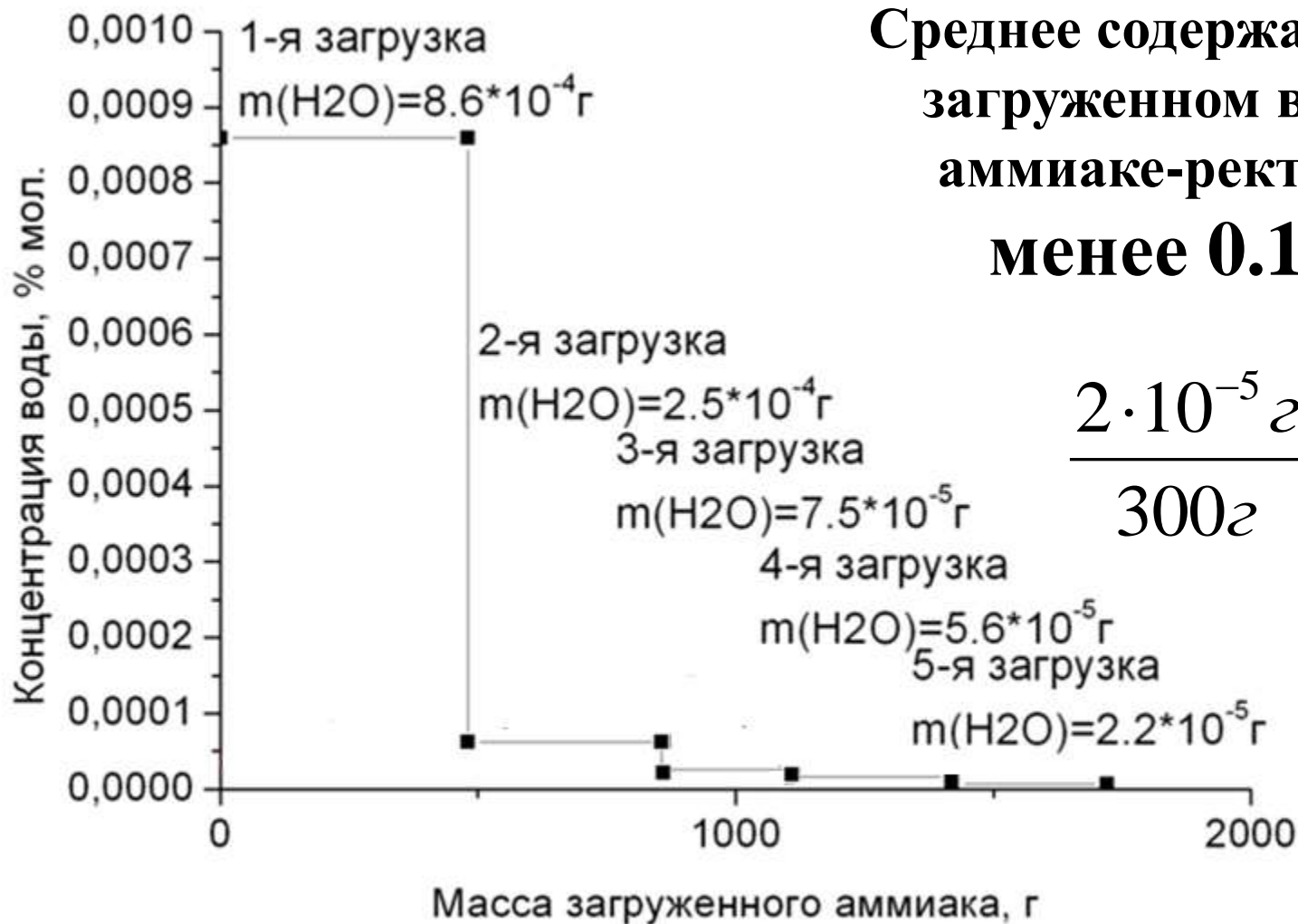
Подготовка баллона к анализу



Анализ ректификата аммиака на содержание воды



Среднее содержание воды в аммиаке-ректификате



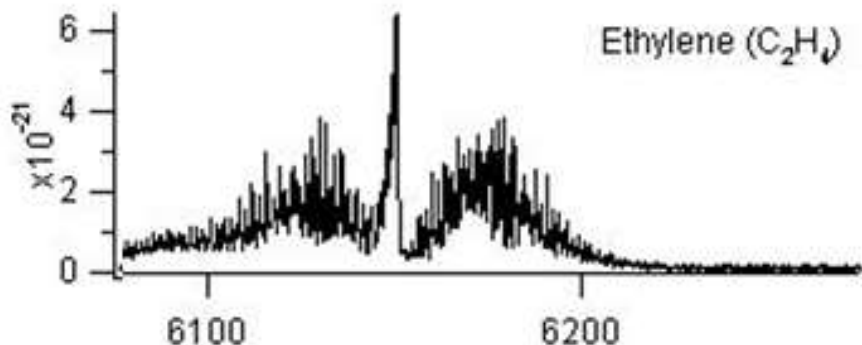
**Среднее содержание воды в
загруженном в колонну
аммиаке-ректификате
менее 0.1 ppm**

$$\frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ г}}{300 \text{ г}} = 0,07 \text{ ppm}$$

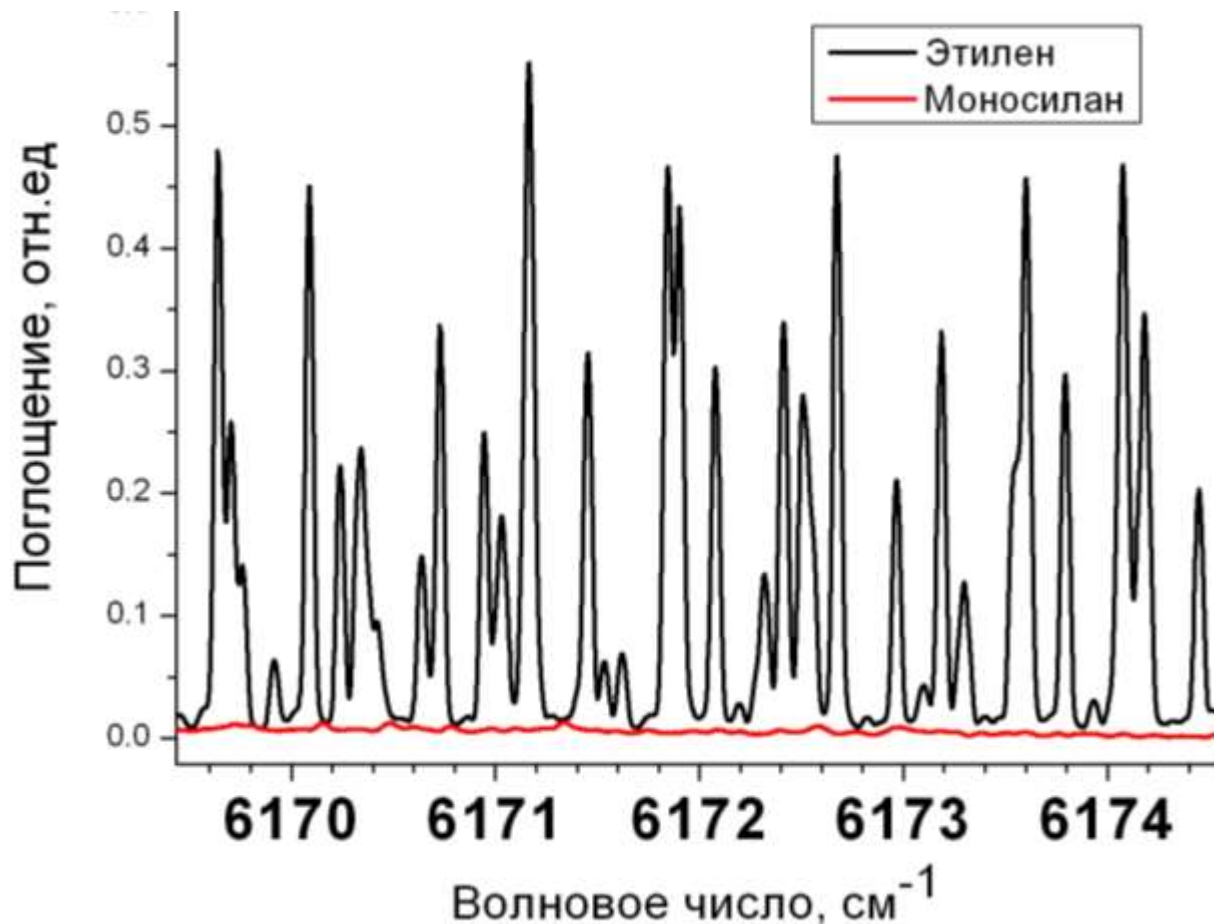
Содержание примесей в аммиаке до и после очистки методом ректификации по данным ГХ и ДЛС

Примесь	Концентрация %, об.	
	Исходный	Ректификат
CH₄	0,12	<5·10⁻⁶
C ₂ H ₆	9·10 ⁻⁴	<5·10 ⁻⁶
C ₃ H ₈	3·10 ⁻⁴	<1·10 ⁻⁵
C ₂ H ₂	7·10 ⁻⁵	<5·10 ⁻⁶
H₂O	3·10⁻³	<1·10⁻⁵
N ₂	3,9·10 ⁻²	<1·10 ⁻⁵
O ₂	-	<1·10 ⁻⁵

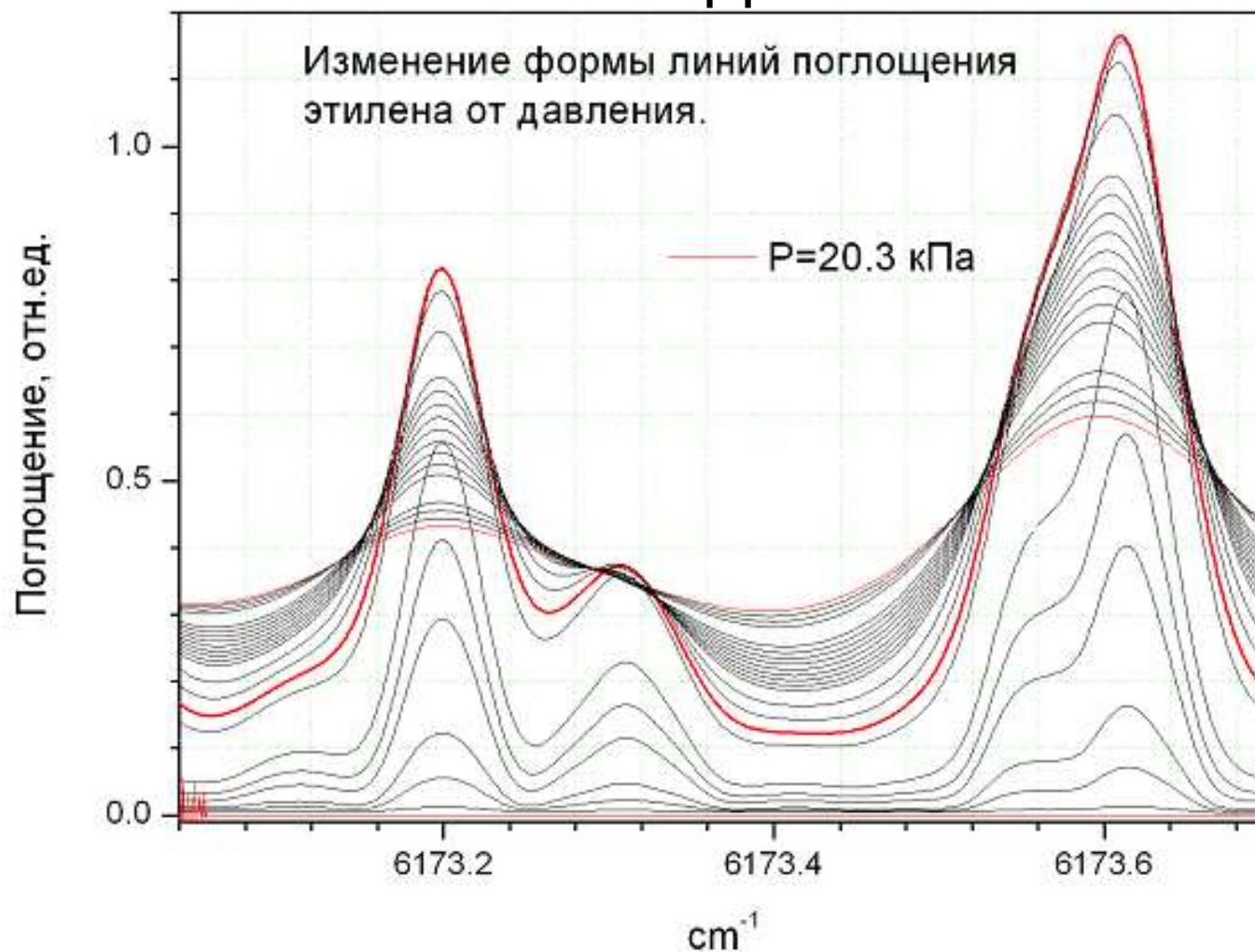
Полоса поглощения C_2H_4



Спектры этилена и моносилана, снятые с помощью диодного лазера в области 1.62 мкм.

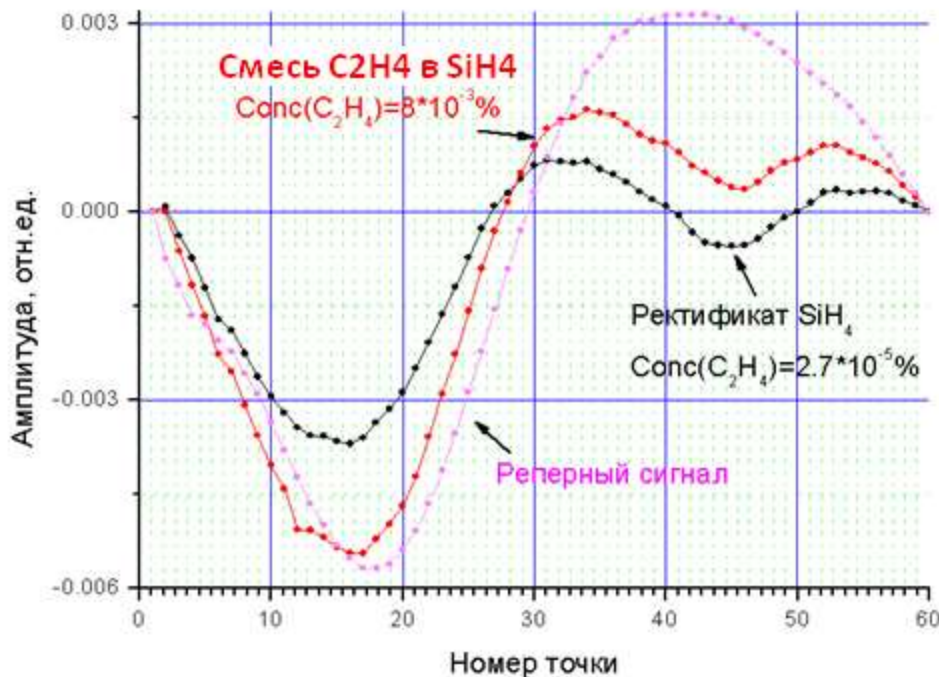


Зависимость формы линии поглощения этилена от давления.

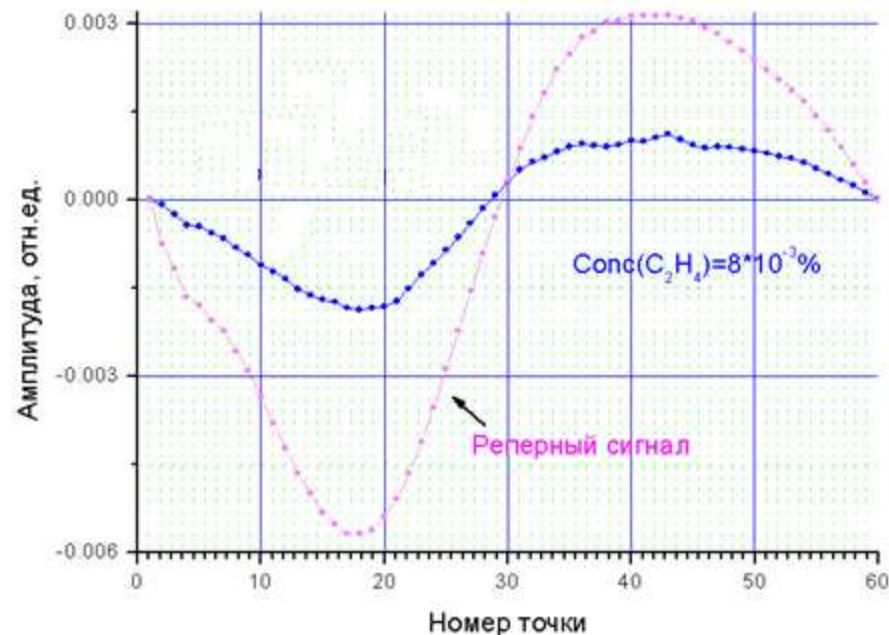


Выбрано рабочее давление
для проведения анализа C₂H₄ в SiH₄ 10 кПа

Форма линии поглощения этилена в реперной кювете, ректификата SiH_4 и смеси этилена с моносиланом $[\text{C}_2\text{H}_4]=8 \cdot 10^{-3}\%$.

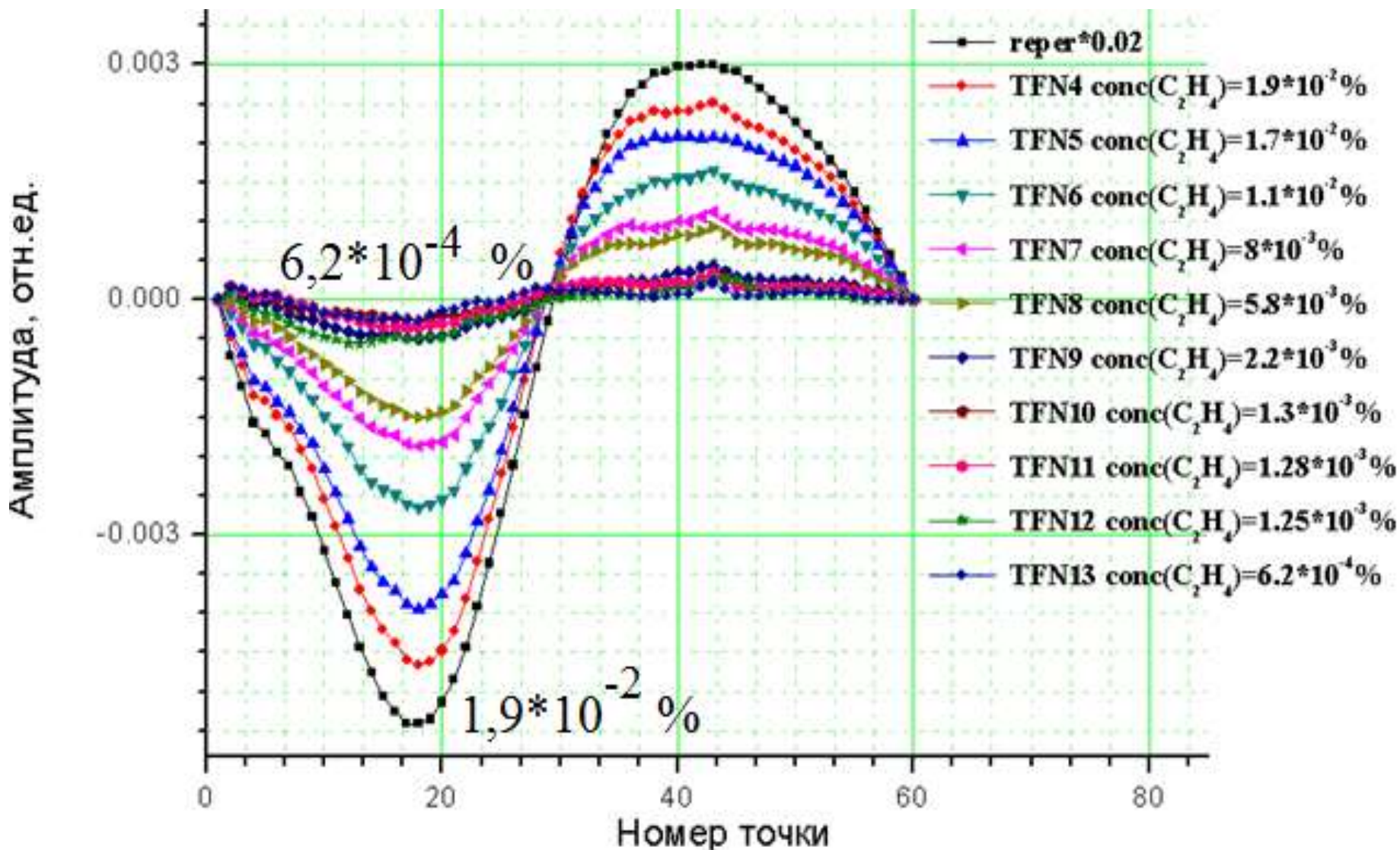


Форма линии поглощения C_2H_4 в реперном канале, чистого SiH_4 и смеси этилена в моносилане

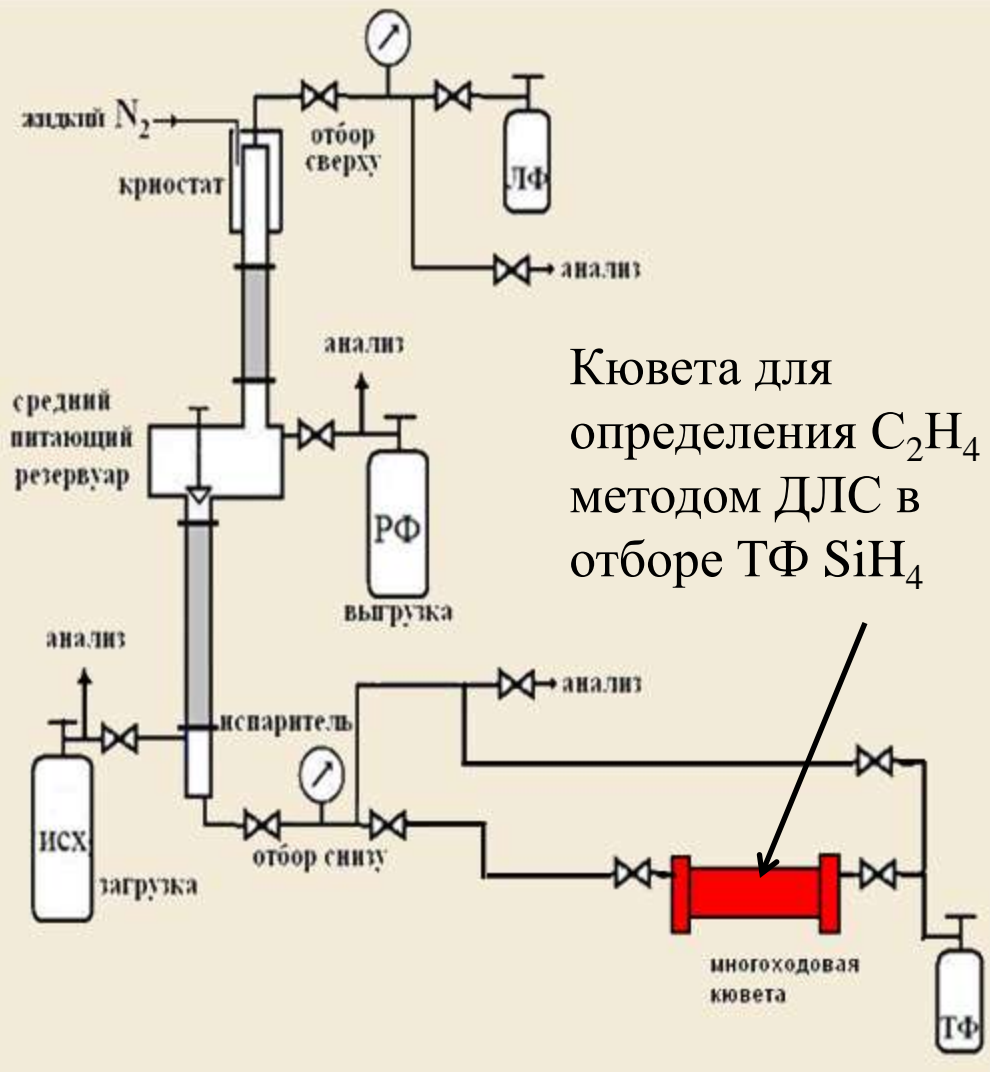


Результат вычитания спектра чистого моносилана из спектра смеси этилена с моносиланом.

Результат вычитания спектра моносилана из спектров смесей этилена с моносиланом.

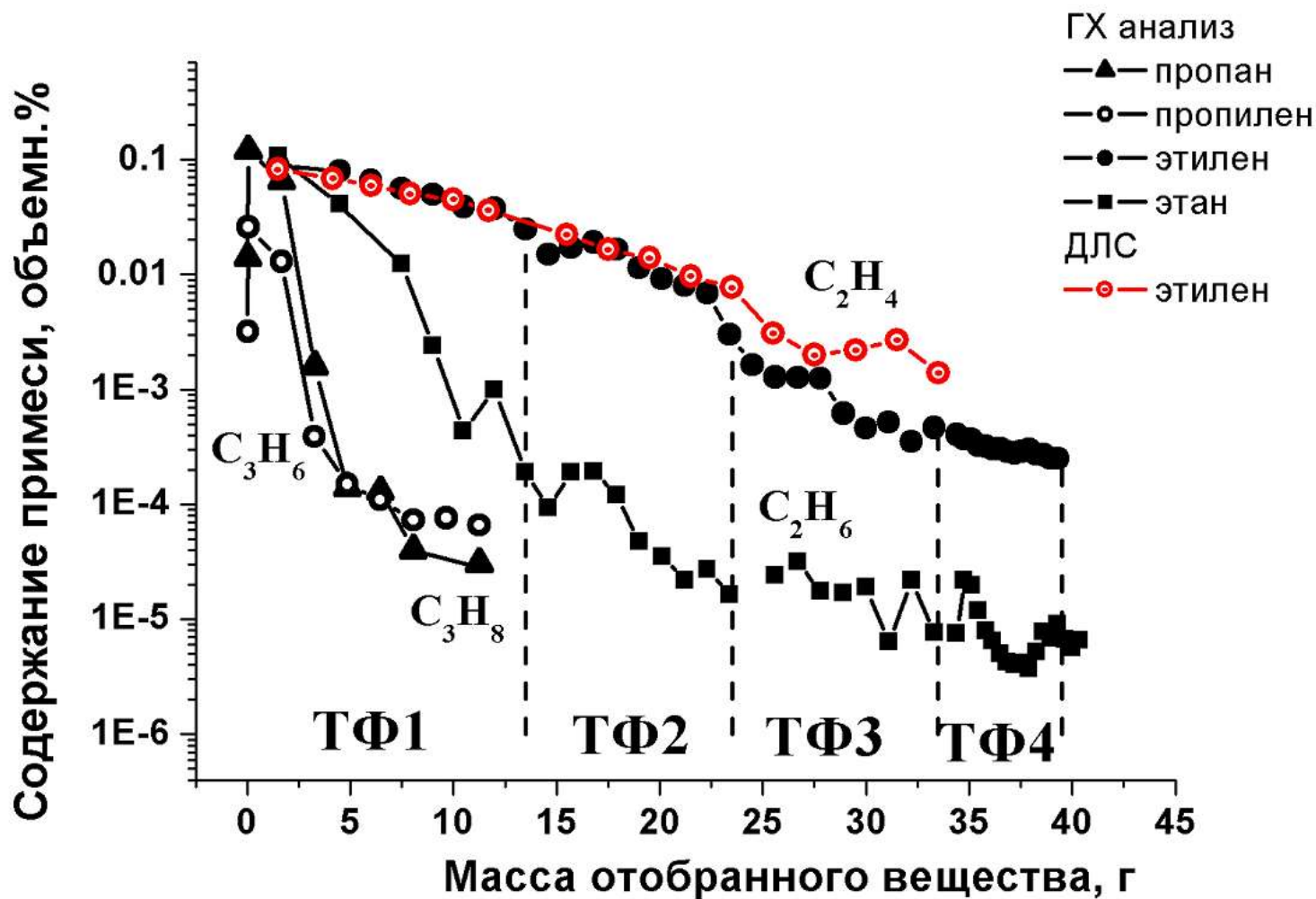


Подключение прибора ДЛС при испытании в процессе очистки моносилана

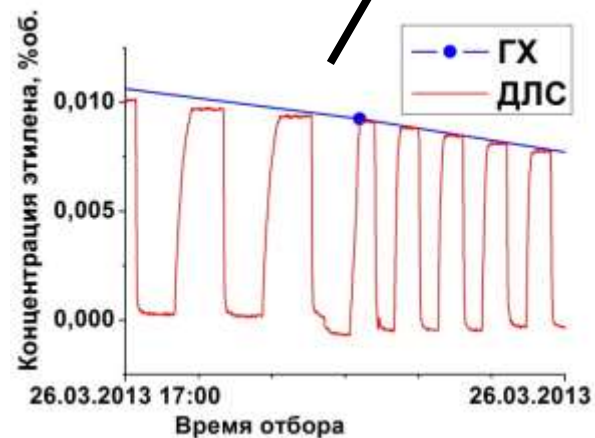
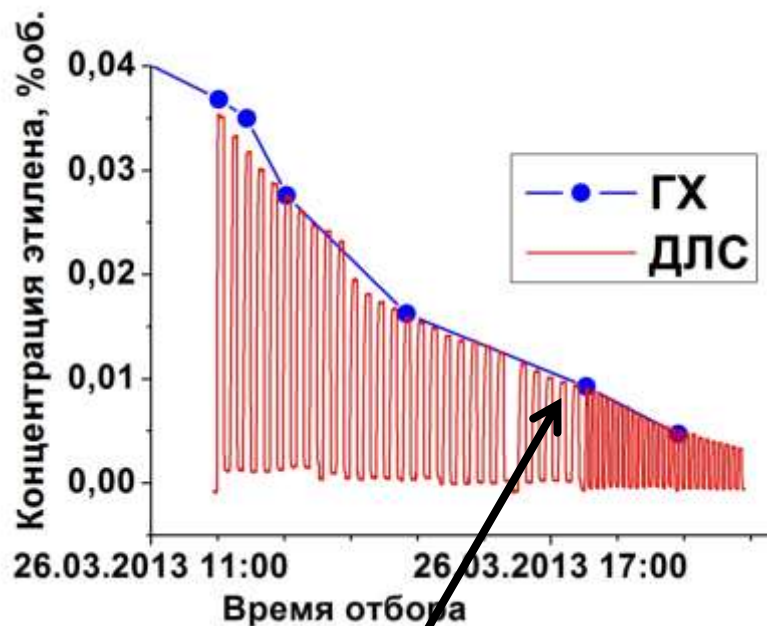


Изменение содержания углеводородов в отборах тяжёлой фракции моносилана по данным газовой хроматографии и диодно-лазерной спектроскопии

Исходная концентрация этилена $4,5 \cdot 10^{-3} \% \text{ об.}$



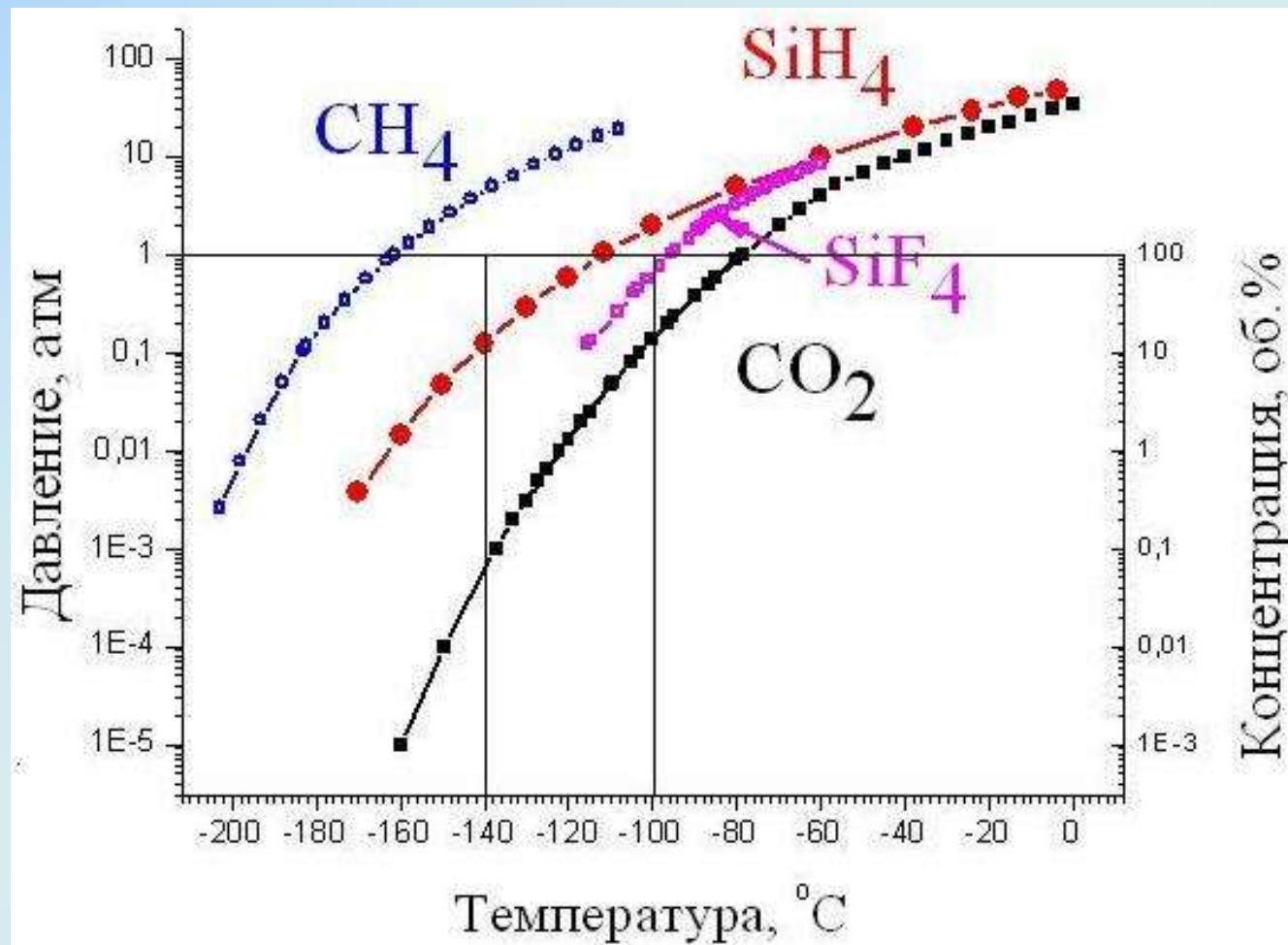
Применение метода ДЛС при получении моноизотопного Si^{28}H_4



Определяемая примесь	Предел обнаружения, об.%			
	В процессе очистки			Аттестация готового продукта
	нижний		верхний	
	требуемый	достигнутый		
H₂O	10⁻³	10⁻³	1	
C₂H₄	10⁻⁴	10⁻³	10	-
C₂H₂	10⁻³	10⁻³	30	
CH₄			100	
NH₃			20	
CO₂			n*10⁻¹	100
H₂S	10⁻³	1	-	-

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Зависимость давления насыщенного пара метана, моносилана, тетрафторида кремния и углекислого газа от температуры. CH_4 и SiH_4 находятся в равновесии с жидкостью, SiF_4 и CO_2 – в равновесии с твердой фазой.



Содержание примесей в гидридах производства фирмы MATHESON TRI GAS (США)

Наименование примеси	AsH ₃	PH ₃	NH ₃	SiH ₄	Метод анализа
	ULTIMA 6N5	ULTIMA 6N	ULTIMA 6N4	ULSI 6N	
	99.99995	99.9999	99.99994	99.9999	
Кислород	≤ 20 ppbv	≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 60 ppbv	ГХ
Азот, Аргон	≤ 50 ppbv	≤ 100 ppbv		≤ 500 ppbv	
Двуокись углерода	≤ 10 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 50 ppbv	
Окись углерода	≤ 10 ppbv	≤ 50 ppbv	≤ 50 ppbv	≤ 80 ppbv	
Водород			≤ 100 ppbv	≤ 20 ppbv	
Метан		≤ 100 ppbv	≤ 50 ppbv	≤ 40 ppbv	ГХ
C1-C2	≤ 50 ppbv			Sum C2-C4	
C3-C5	≤ 50 ppbv			≤ 100 ppbv	
Вода	≤ 100 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 200 ppbv	≤ 500 ppbv	ИКС
Сероводород	≤ 50 ppbv	≤ 50 ppbv			ГХ
Моносилан	≤ 10 ppbv	≤ 50 ppbv			
Герман	≤ 10 ppbv	≤ 50 ppbv			
Арсин		≤ 50 ppbv			
Фосфин	≤ 25 ppbv				
Сероуглерод	≤ 25 ppbv				
Хлорсиланы				≤ 100 ppbv	ГХ
Дисилан				≤ 500 ppbv	
Дисилоксан				≤ 50 ppbv	

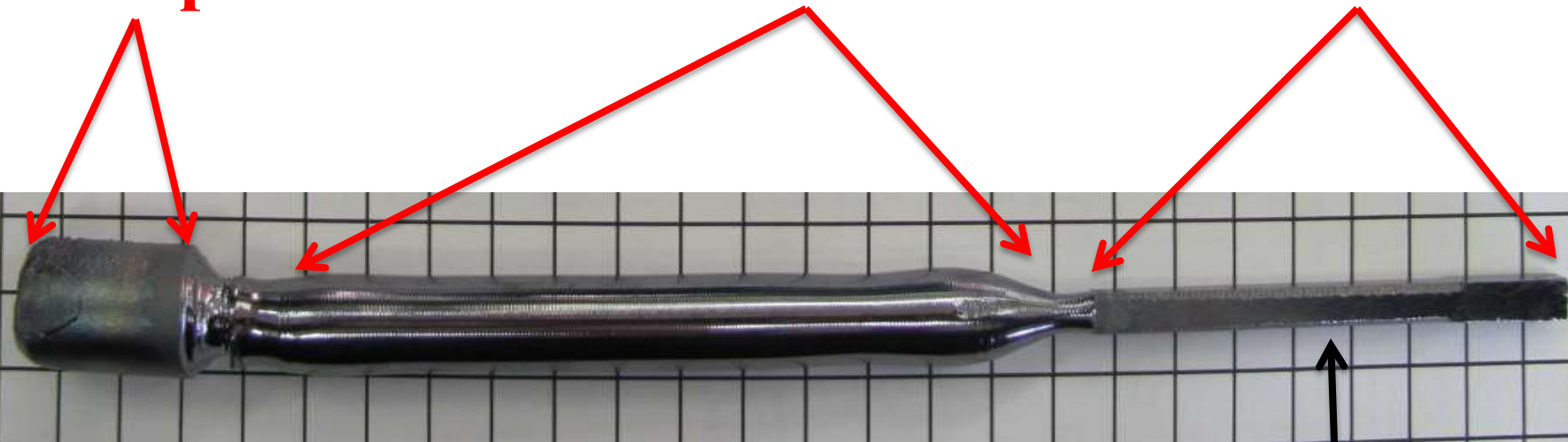
Сравнение качества высокочистого моносилана.

Наименование примеси	Matheson Tri-Gas	ОАО «НПП Салют»
	ULSI 6N	
Кислород+Аргон	≤ 0.06 ppmv	< 0.05 ppm
Азот	≤ 0.5 ppmv	< 0.1 ppm
Диоксид углерода	≤ 0.05 ppmv	< 0.1 ppm
Оксид углерода	≤ 0.08 ppmv	< 0.1 ppm
Водород	≤ 20.0 ppmv	-
Вода	≤ 0.5 ppmv	< 0.1 ppm
Гелий	≤ 1.0 ppmv	-
Метан	≤ 0.04 ppmv	< 0.1 ppm
Углеводороды C2 – C4	≤ 0.1 ppmv	< 0.15 ppm

Поликристалл

Монокристалл

Затравка



790 Ом

188 Ом

142 Ом

47 Ом

800 Ом

L = 245 мм

Монокристалл высокоомного кремния получен из отечественного моносилана.

Содержание примесей в арсине до и после очистки

Примесь	Содержание примесей, объемн. %			
	исходный для очистки AsH ₃	AsH ₃ ректификат	«лёгкая» фракция	«тяжелая» фракция
CO ₂	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	1,6	-
CH ₄	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-
C ₂ H ₆	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	-
C ₂ H ₄	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	-
C ₃ H ₈	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	-	$2,4 \cdot 10^{-4}$
C ₃ H ₆	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	-	$1,4 \cdot 10^{-3}$
C ₄ H ₁₀	-	$<1 \cdot 10^{-5}$	-	$3 \cdot 10^{-5}$

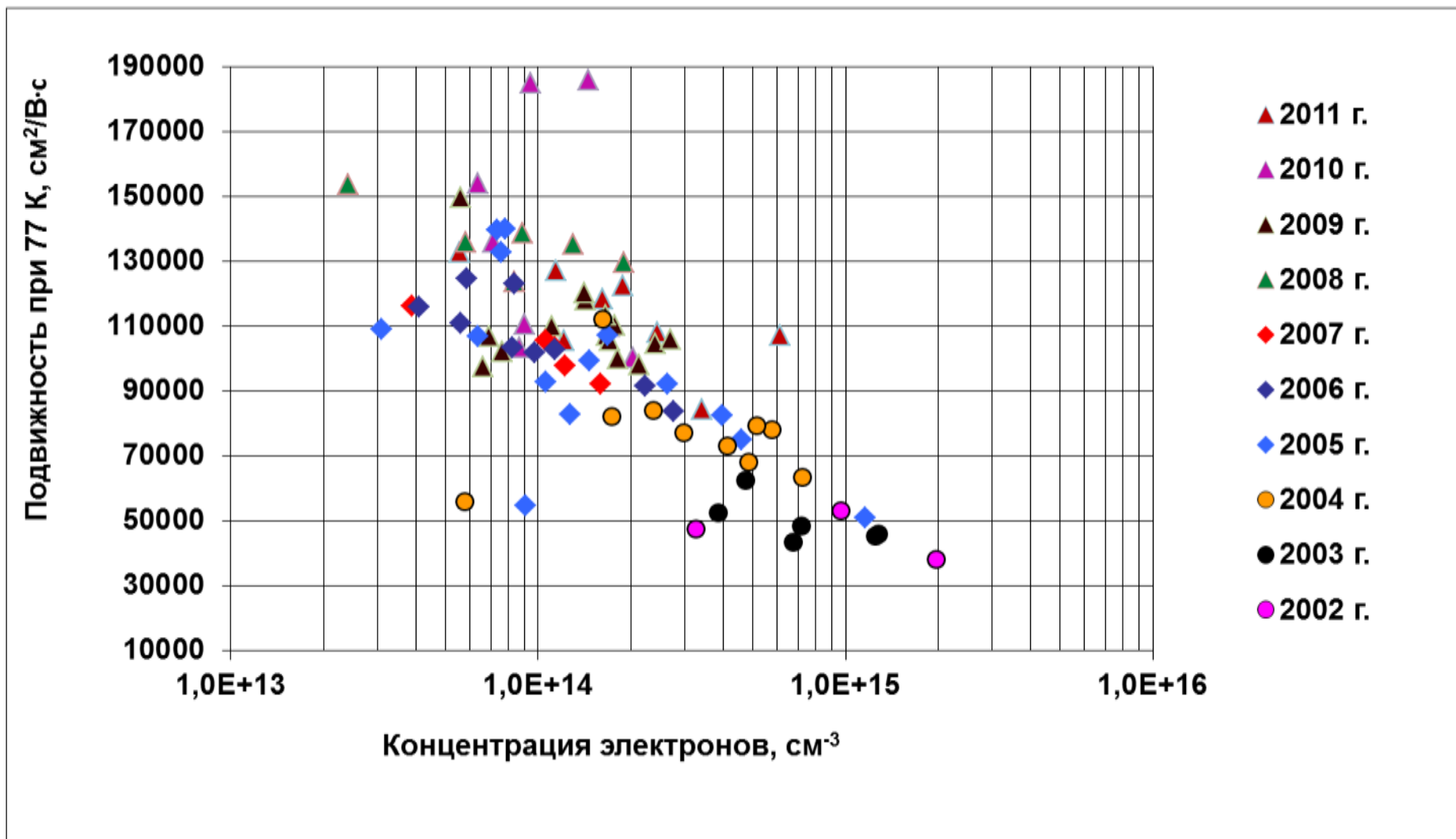
Электрофизические параметры GaAs на подложке из GaAs при 77К

Подвижность		$100000 \div 190000$ см ² /(В·с)		
Концентрация носителей		$(1 \div 2) \cdot 10^{14}$ см ⁻³		

Параметры эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных с использованием различных образцов арсина

Характеристика арсина	Концентрация (n) и подвижность носителей тока при 77 К (μ_{77}) в эпитаксиальных слоях GaAs			
	Арсин из $AsCl_3$ и $NaBH_4$		Арсин из Mg_3As_2	
	n, cm^{-3}	μ_{77} , $cm^2/V \cdot c$	n, cm^{-3}	μ_{77} , $cm^2/V \cdot c$
Криофильтрат	$1 \cdot 10^{17}$	3930	$(0,5-1) \cdot 10^{15}$	30700
Ректификат	$(0,4-2) \cdot 10^{14}$	100000-178000	$(0,8-6) \cdot 10^{14}$	80000-116000
Легкая фракция (ЛФ)	$1 \cdot 10^{18}$	2200	$(1-5) \cdot 10^{16}$	3660
Тяжелая фракция (ТФ)	$(0,4-1) \cdot 10^{16}$	15000	$1,5 \cdot 10^{14}$	30500

Изменение электрофизических параметров эпитаксиальных слоев GaAs по годам выпуска высокочистого арсина





*Узготовлено к Дню рождения
Бориса Георгиевича Трубова
07.04.2011*

*Узготовлено к Дню рождения
Бориса Георгиевича Трубова
07.04.2011*