

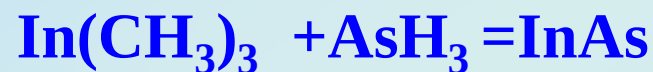
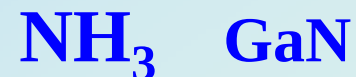
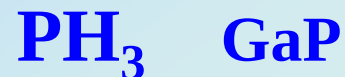
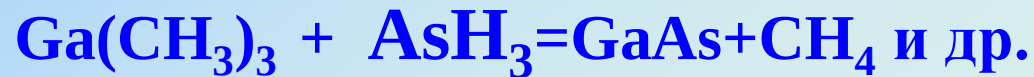
**Диагностика молекулярных примесей
(H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6)
в процессе получения высокочистых гидридов**

А.П. Котков, Н.Д. Гришинова

Отделение высокочистых веществ

ФГУП “НПП “Салют”, Нижний Новгород

Схема процесса МОС-гидридной эпитаксии для выращивания эпитаксиальных слоев A^3B^5



Лучшие ЭС **GaAs**, полученные МОС-гидридным методом, имеют концентрацию носителей

$$n = 7 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$$

Содержание примесей в исходных материалах должно быть
< 10^{-6} - 10^{-7} моль. % или 1-10 ppb

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

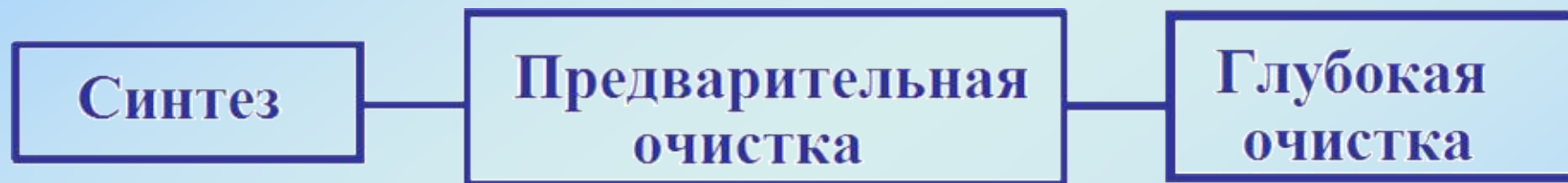
Наименование примеси	ULTIMA 6N5	PH ₃	NH ₃	SiH ₄	Метод анализа
	6N5	ULTIMA 6N	ULTIMA 6N4	ULSI 6N	
	99.99995	99.9999	99.99994	99.9999	
Кислород	≤ 20 ppbv	≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 60 ppbv	ГХ
Двуокись азота	≤ 50 ppbv	≤ 100 ppbv		≤ 500 ppbv	
углерода	≤ 10 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 50 ppbv	
Окись 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 ₃
Дисилан				≤ 500 ppbv	
Дисилоксан				≤ 50 ppbv	

Направления деятельности отделения высокочистых веществ

- Разработка и изготовление технологического оборудования;
- Разработка технологических процессов;
- Выпуск высокочистых веществ;



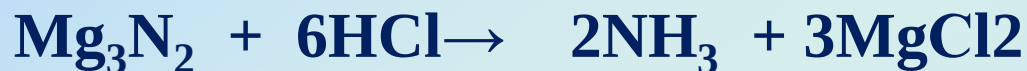
Стадии получения высокочистых гидридных газов



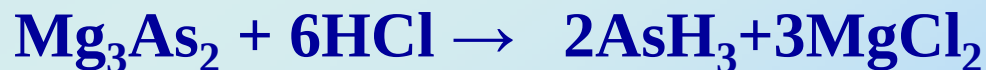
Методы синтеза гидридов:



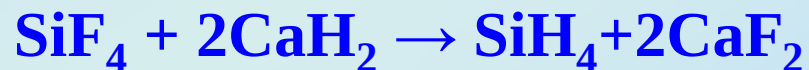
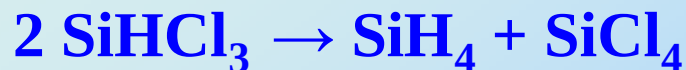
Фосфин



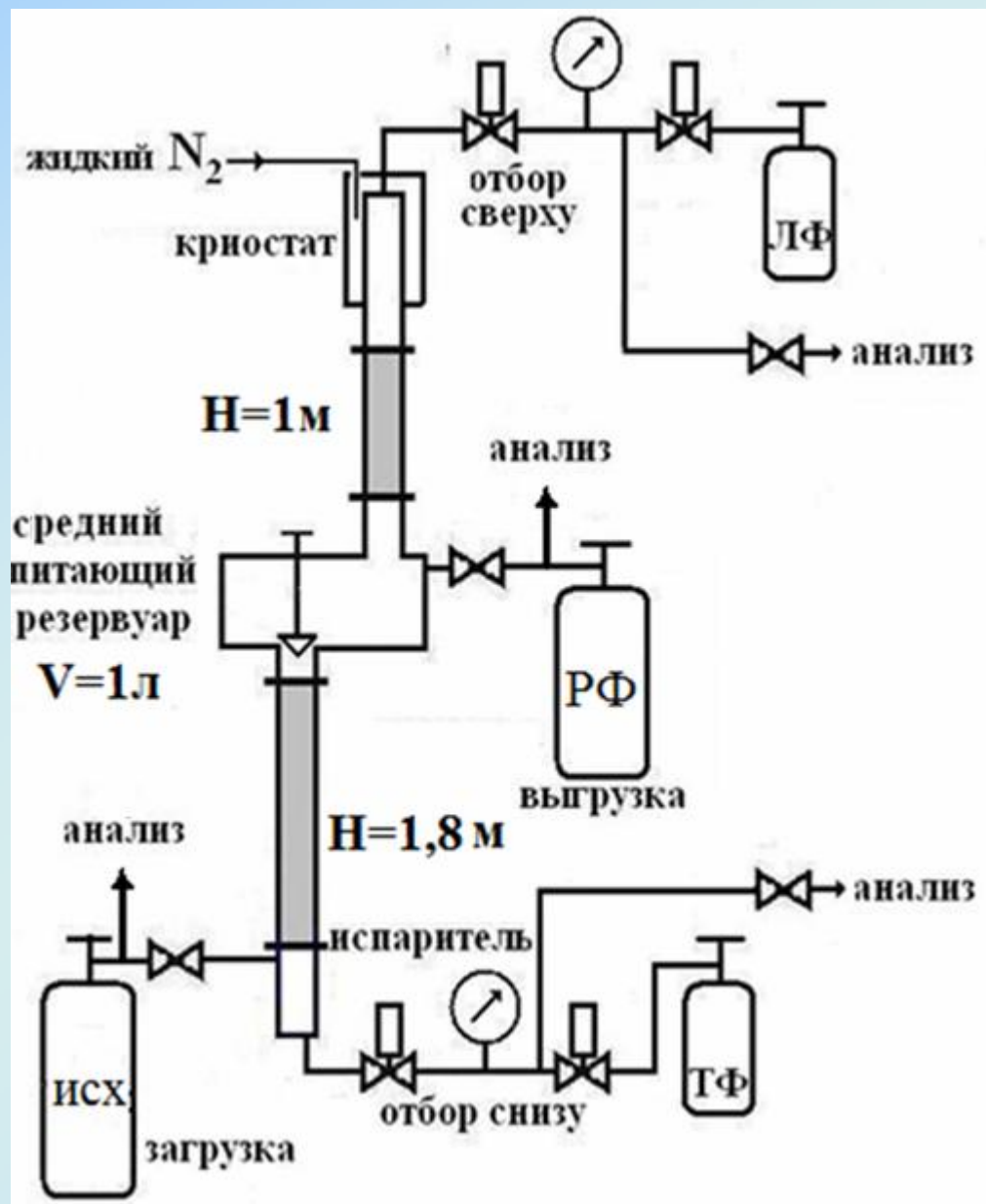
Арсин



Силан



Колонна для глубокой очистки моносилана

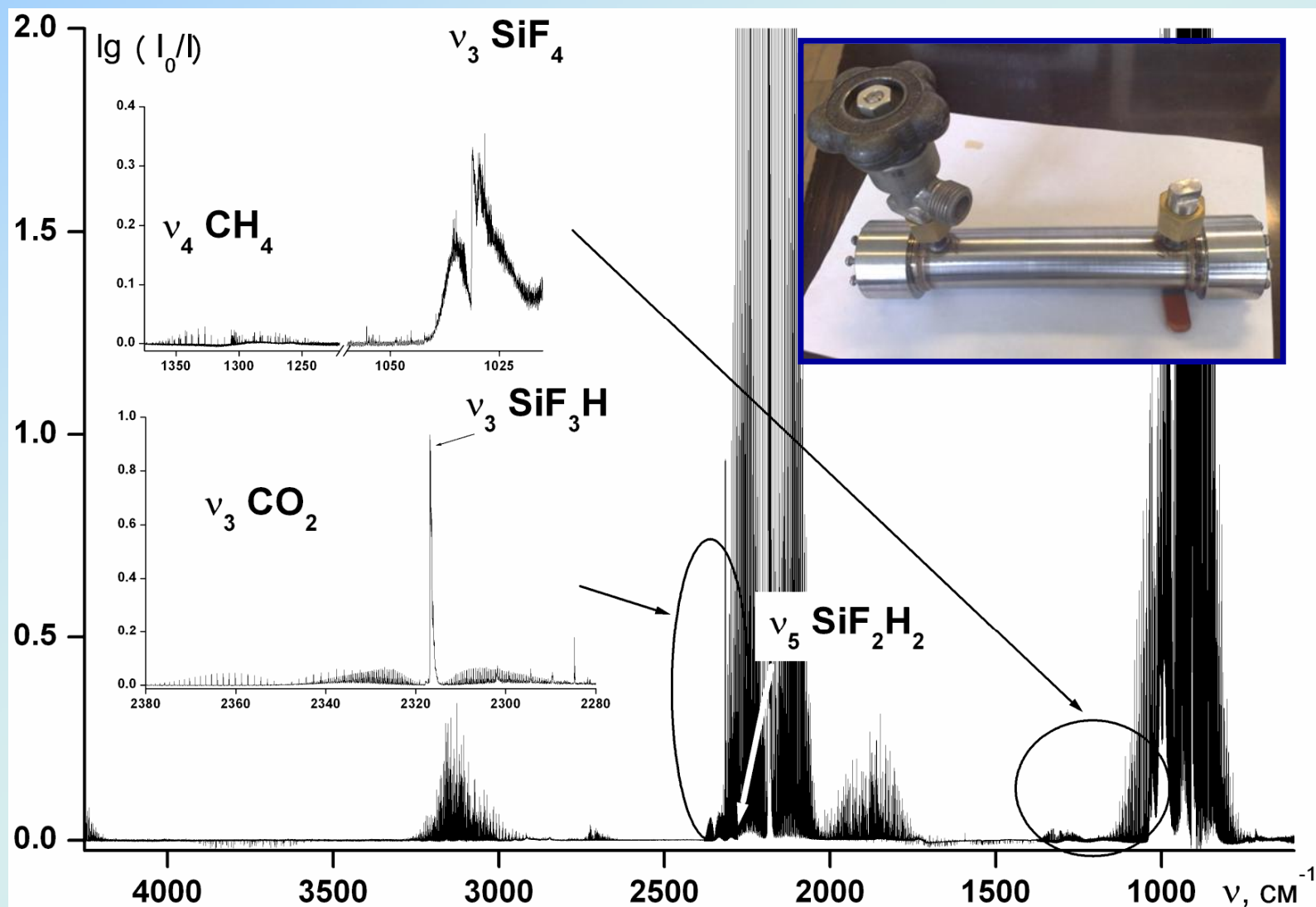


Цель работы состояла в исследовании возможности применения спектроскопических методов анализа, в частности метода ДЛС и ИК-Фурье спектроскопии, для контроля за содержанием примесей в летучих неорганических гидридах в процессе их получения и использования.

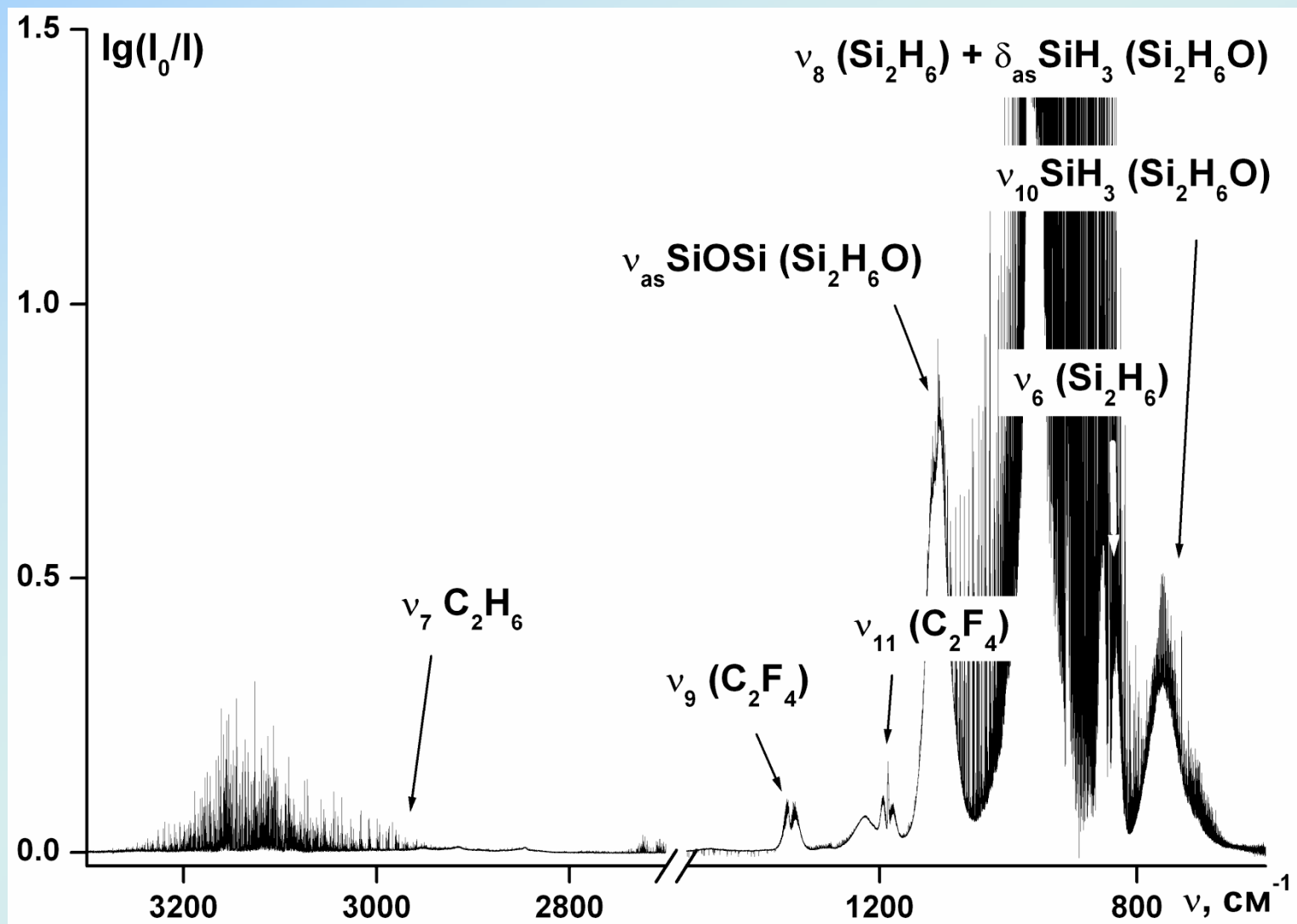
Направления исследований.

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

ИК-спектр поглощения SiH_4 , полученного из SiF_4
 («легкая» фракция) в области $4250 - 600 \text{ см}^{-1}$,
 $p = 20$ торр, $l = 20$ см, разрешение $= 0.01 \text{ см}^{-1}$.



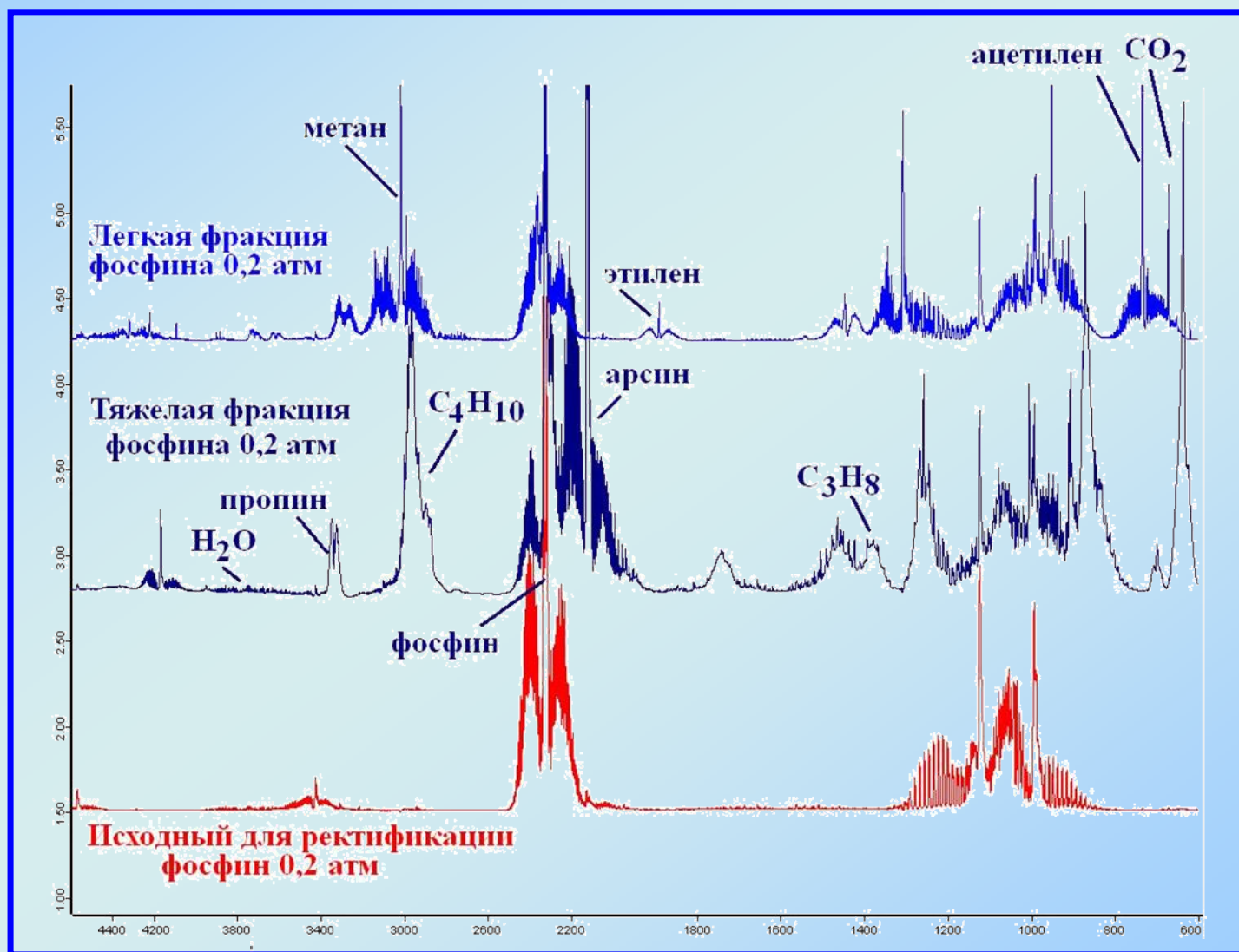
ИК-спектр поглощения «фторидного» SiH_4
 («тяжелая» фракция) в области $3300 - 600 \text{ см}^{-1}$,
 $p = 20 \text{ торр}$, $l = 20 \text{ см}$, разрешение $= 0.01 \text{ см}^{-1}$.



ИК-Фурье спектрометр TENSOR-27 (разр. 1 см⁻¹)
и хроматограф “Цвет-800” в составе
ректификационной колонны. 2008 г.



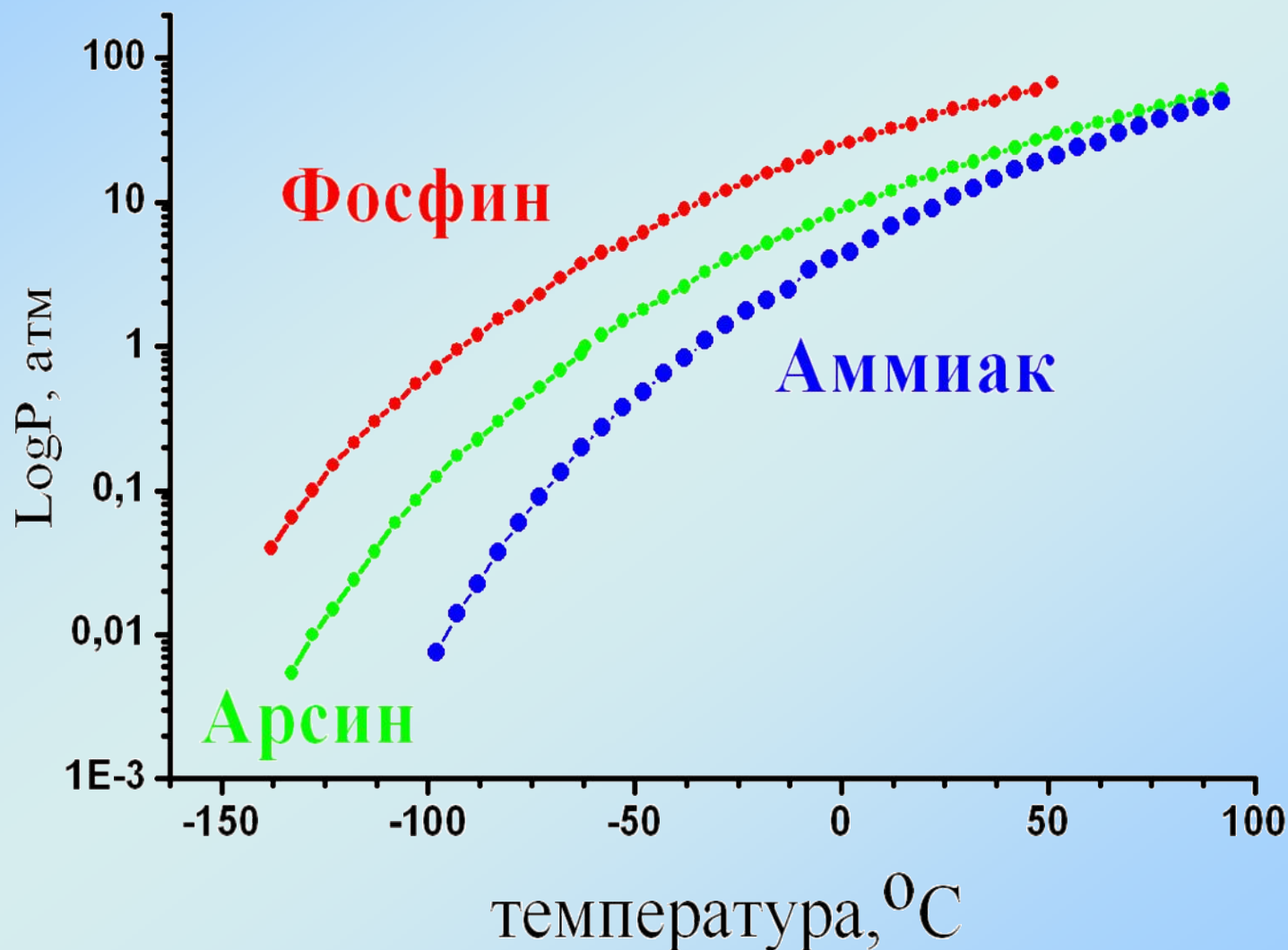
**Спектры фосфина сырца, легкой и тяжелой фракций фосфина.
Разрешение 1 см^{-1} . TENZOR-27. L=20 см. P=0,2 атм.**



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				SiF ₄
	H ₂ S	C ₂ H ₂			SiF ₃ H
		NH ₃			SiF ₂ H ₂
		PH ₃			COF ₂
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	

Зависимость давления насыщенного пара гидридов от температуры



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				SiF ₄
	H ₂ S	C ₂ H ₂			SiF ₃ H
		NH ₃			SiF ₂ H ₂
		PH ₃			COF ₂
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	16

Значение коэффициента разделения жидкость – пар в SiH₄ при T_{кип.} = 111,7 °C

Примесь	температура кипения, °C	$\alpha_{ид.} = \frac{P_{осн.}}{P_{прим.}}$	эксперимент
Более летучие, чем силан, примеси (ЛФ)			
CH₄	-161,4	1/α = 16 [2]	15,3
Менее летучие, чем силан, примеси (ТФ)			
C ₂ H ₄	-103,5	1,68	1,26 [1]
C ₂ H ₆	-88,5	4,24	3,2 [1]
B ₂ H ₆	-92,4		1,37 [1]
PH ₃	-85,8	5,2	4,4 [1]
AsH ₃	-62,3	19	12,8 [1]
GeH ₄	-88,5		2,26 [1]
SiF₄	-91 (субл.)	6,4 [2]	
SiHF₃	-	4,0 [2]	
SiH₃F	-97.5	3,0 [2]	
SiH₂F₂	-77.8	12,1 [2]	
CO₂	-78.5 (субл.)	27 [2]	

1. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.
2. Буланов А.Д., Мусеев А.Н., Трошин О.Ю., Балабанов В.В., Исаев Д.В. Глубокая очистка моноизотопных силанов ²⁸SiH₄, ²⁹SiH₄ и ³⁰SiH₄ методом ректификации// Неорганические материалы 2004 Т 4 № 6 С 647- 649

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				SiF ₄
	H ₂ S	C ₂ H ₂			SiF ₃ H
		NH ₃			SiF ₂ H ₂
		PH ₃			COF ₂
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	

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.

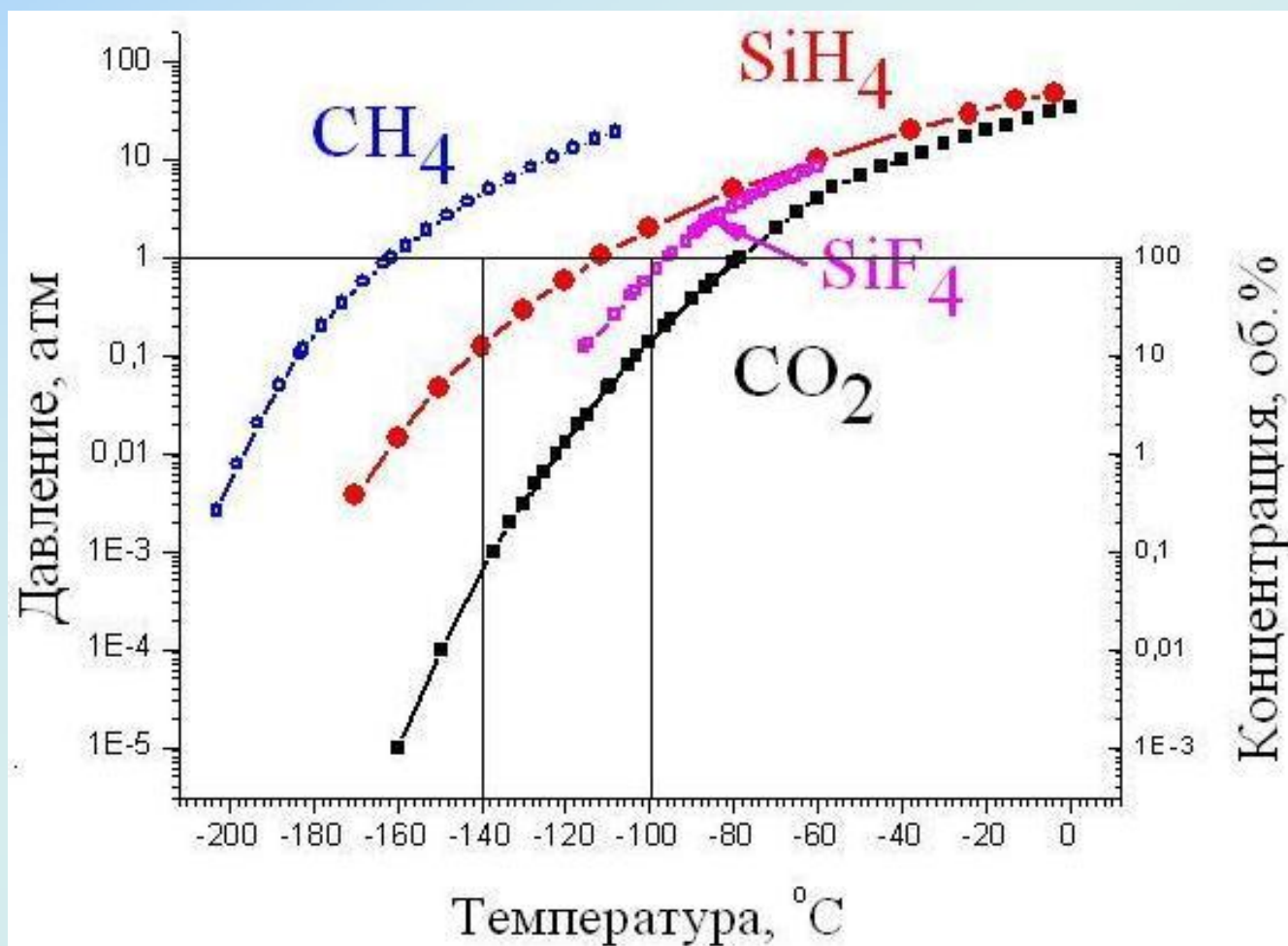
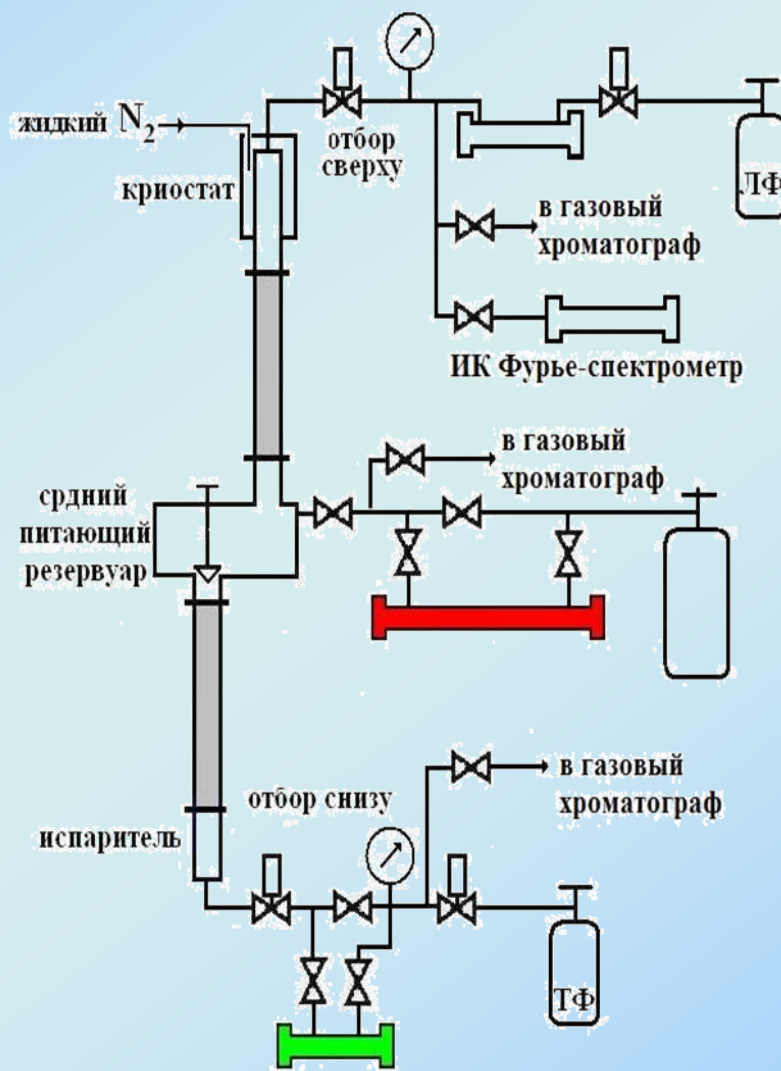
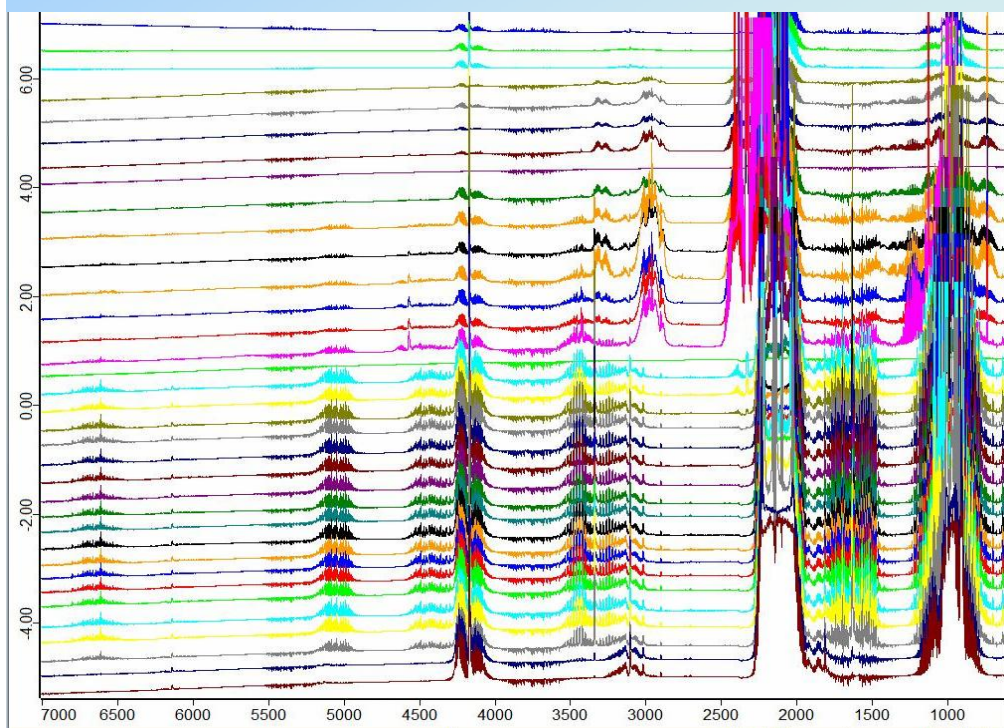


Схема колонны

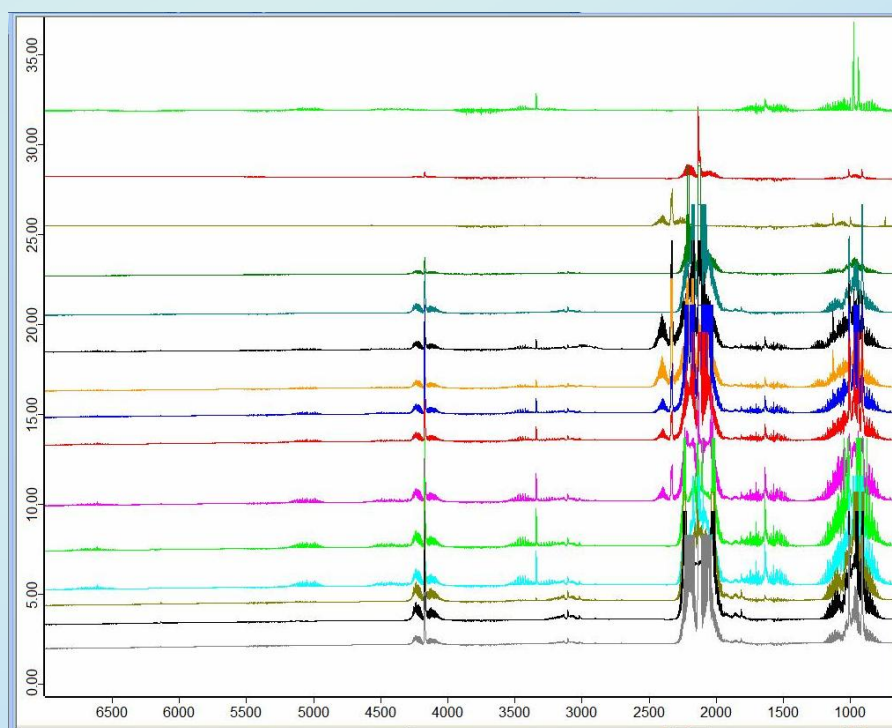


Изменение содержания аммиака и других примесей в легкой фракции арсина по данным ИК Фурье спектроскопии.

Разрешение 1 см^{-1} , кювета 20 см, окна из ZnSe

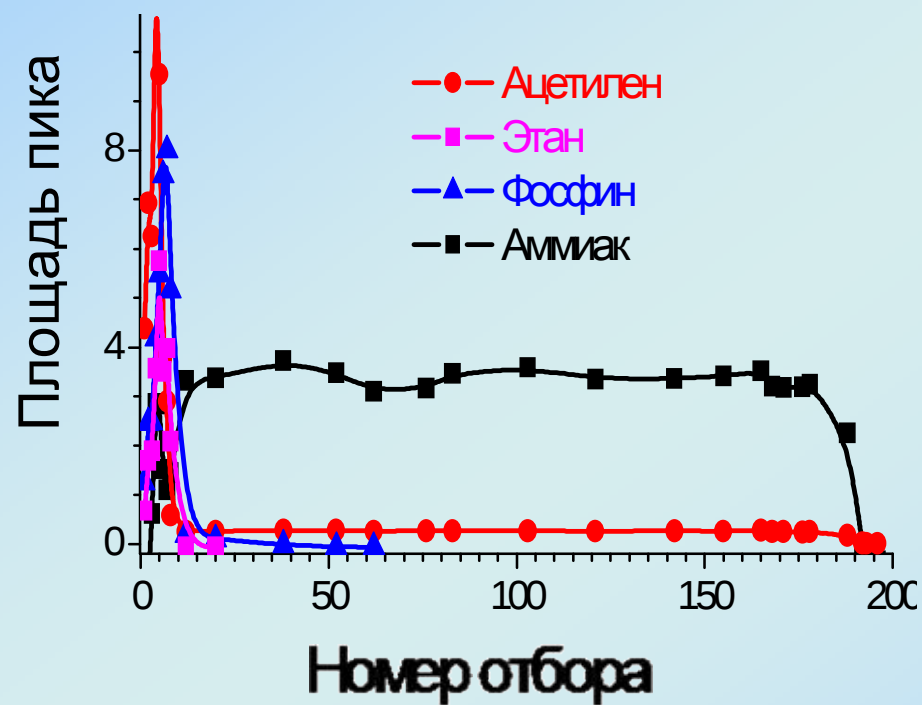


1 ректификация

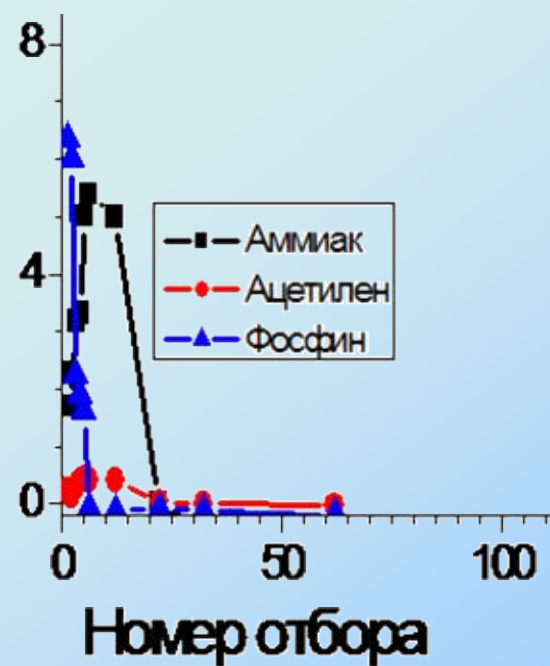


2 ректификация

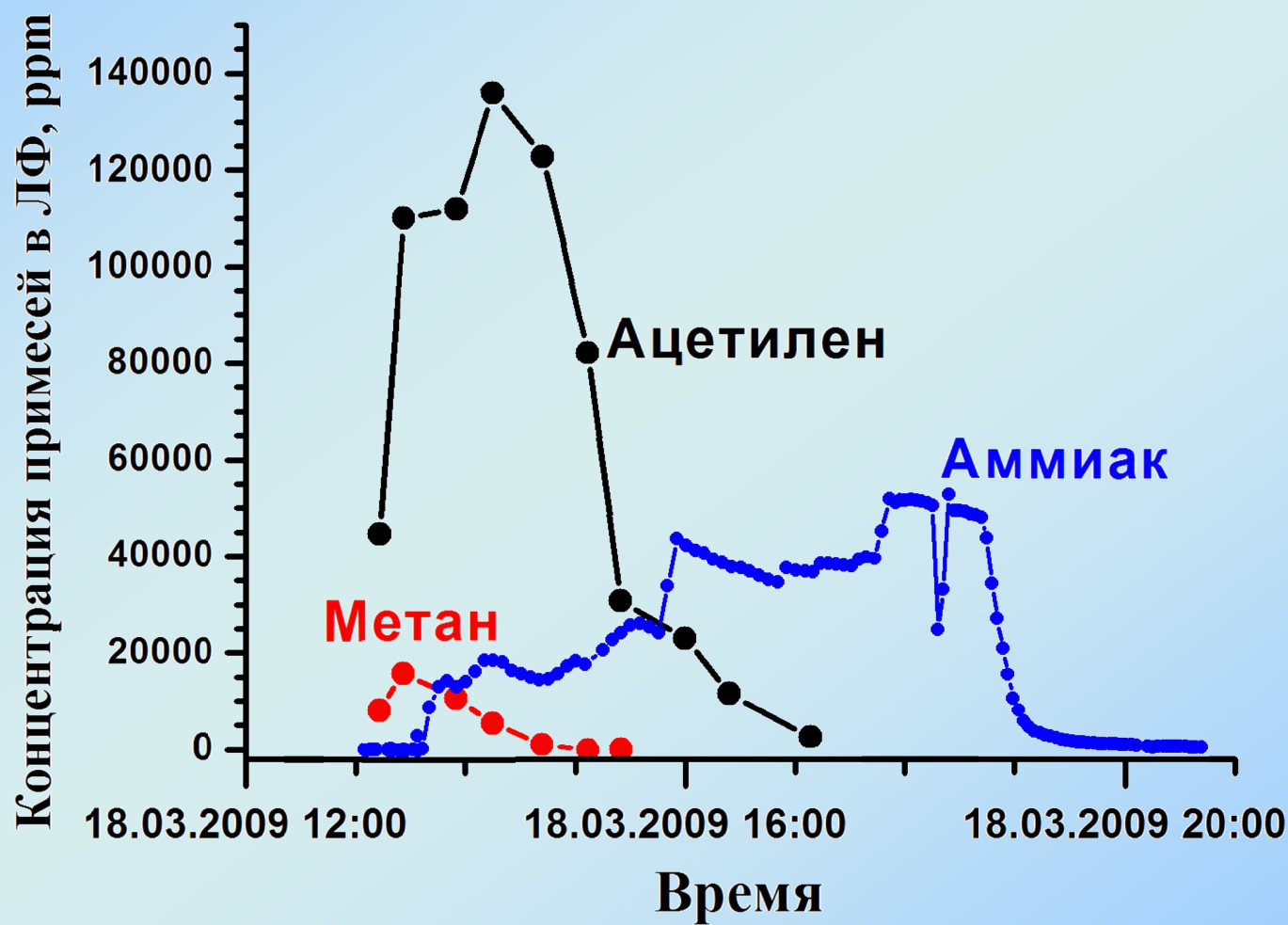
1-я ректификация



2-я ректификация



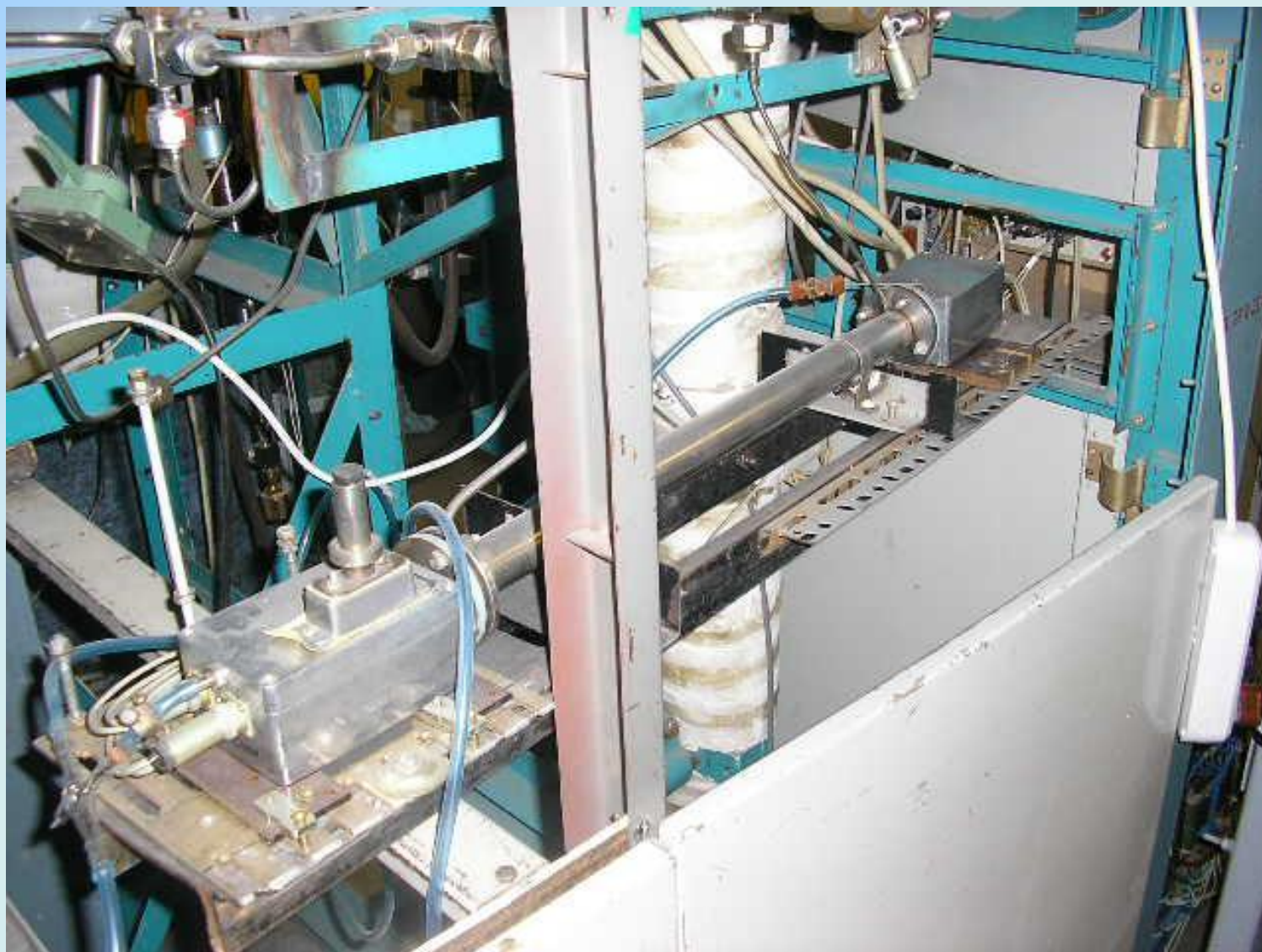
Изменение содержания примесей в отборе легкой фракции фосфина по данным ИК-спектроскопии и ДЛС.



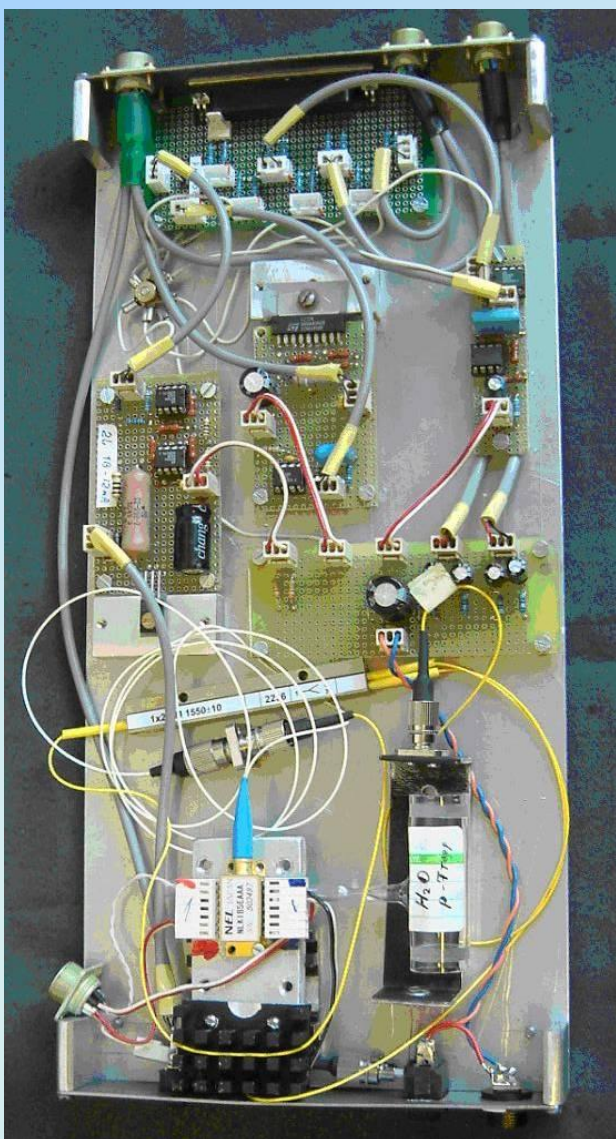
Приборы для определения примесей в гидридах методом ДЛС, созданные в ИОФ РАН.

ДЛС спектрометры для контроля примесей	Спектральная область диодного лазера, мкм
H_2O	1,392
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$	1,602
NH_3	1,512
C_2H_4	1,630

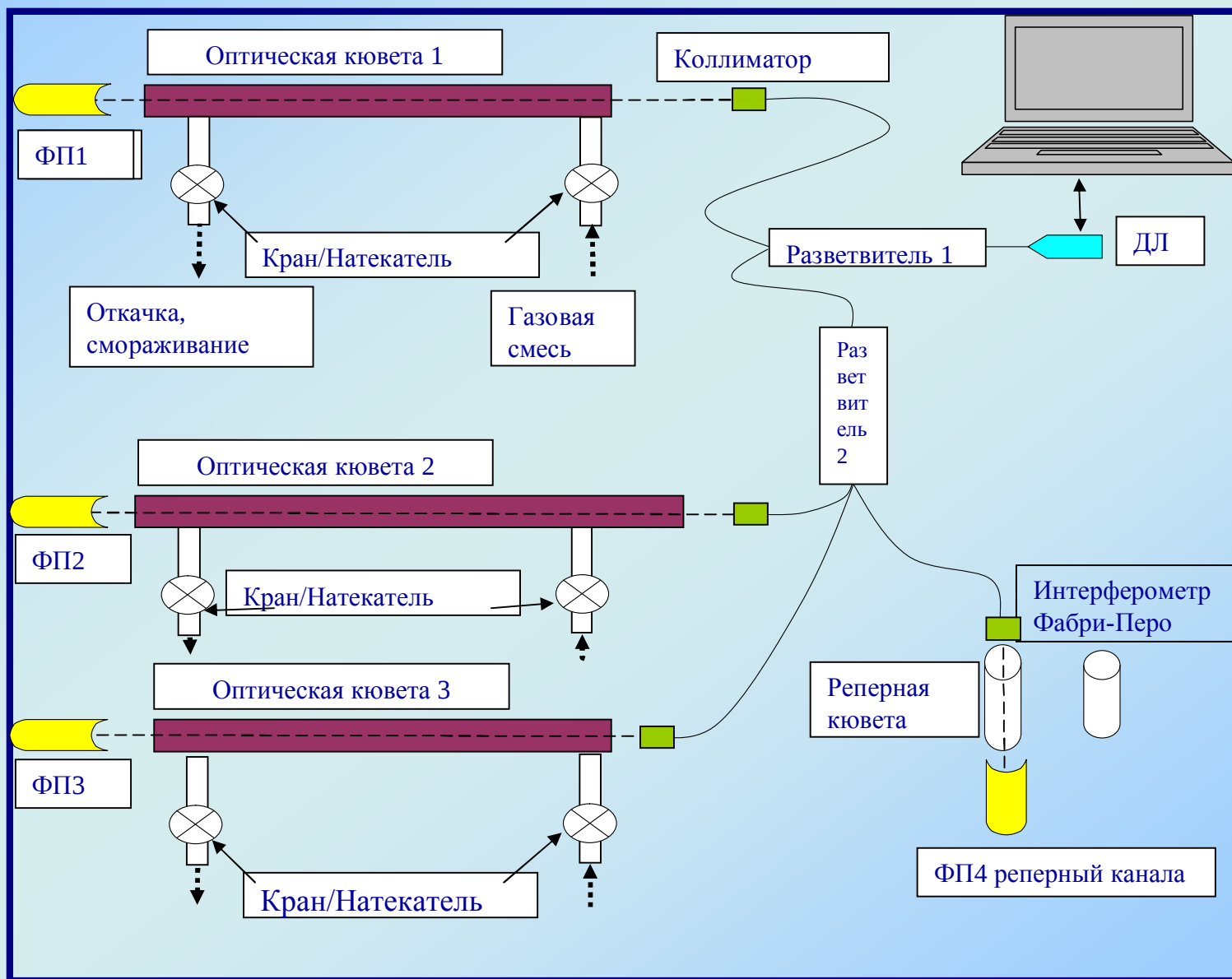
Одноканальный прибор для определения воды в аммиаке методом ДЛС. 2003-2005 г.г.



Электронный блок управления ДЛ и реперный канал измерителя паров воды в аммиаке. 2007 г.



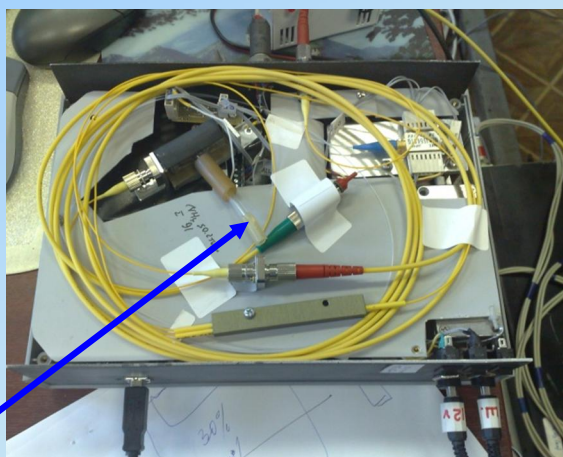
Блок-схема многоканального диодного лазерного спектрометра. 2008 г.





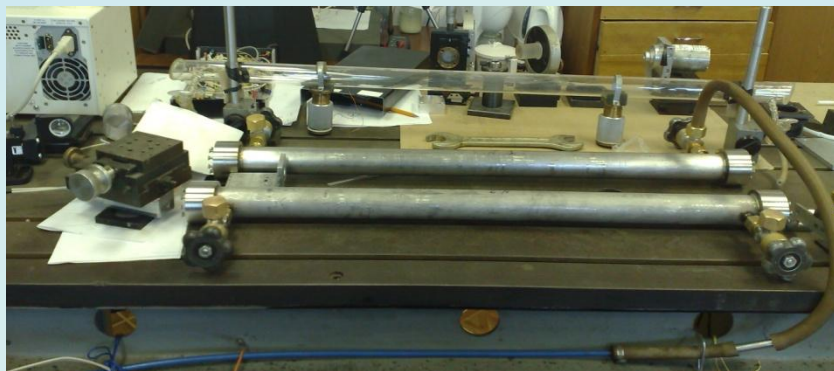
Научно-
Производственное
Предприятие
САЛЮТ

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



с 1 аналитическим каналом с 3 аналитическими канала
реперная кювета - 50 торр NH_3 при общем давлении 100 торр

Аналитические кюветы

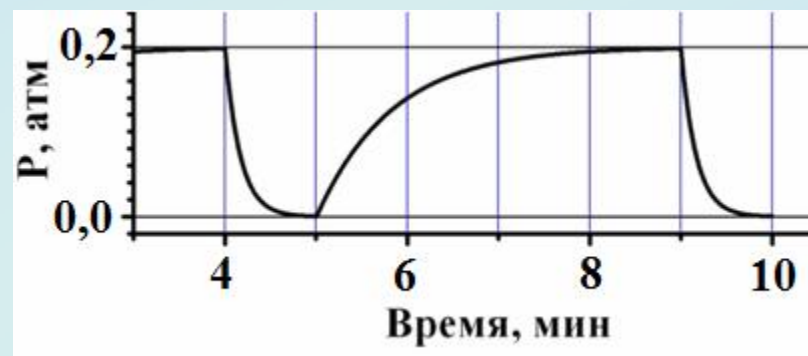
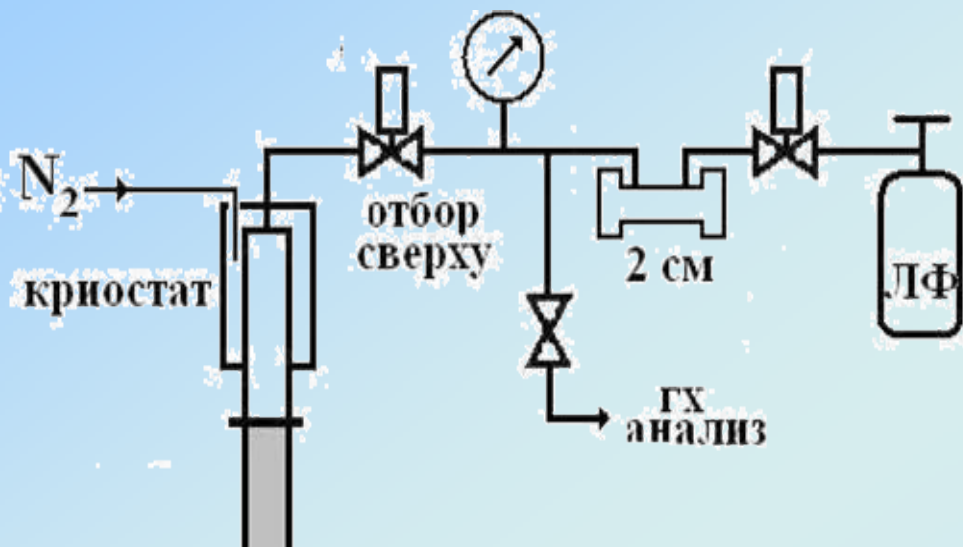


L=70 см, 140 см



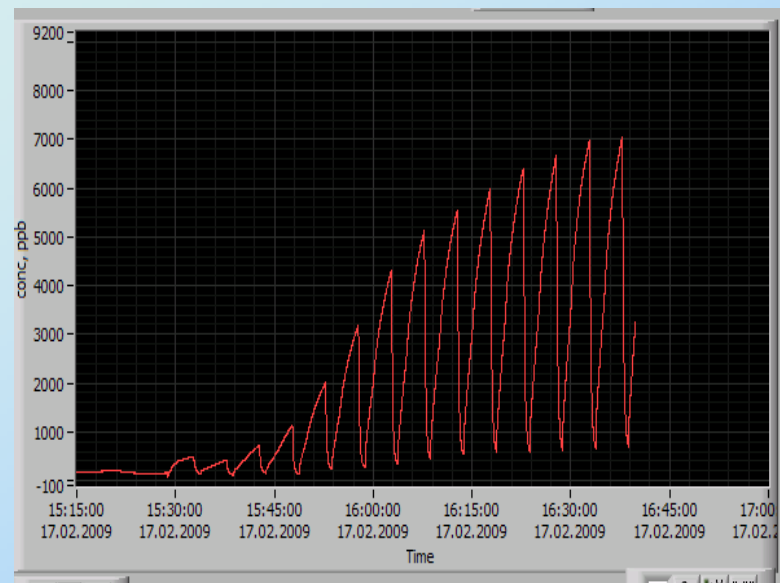
L=3 см, 5 см

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

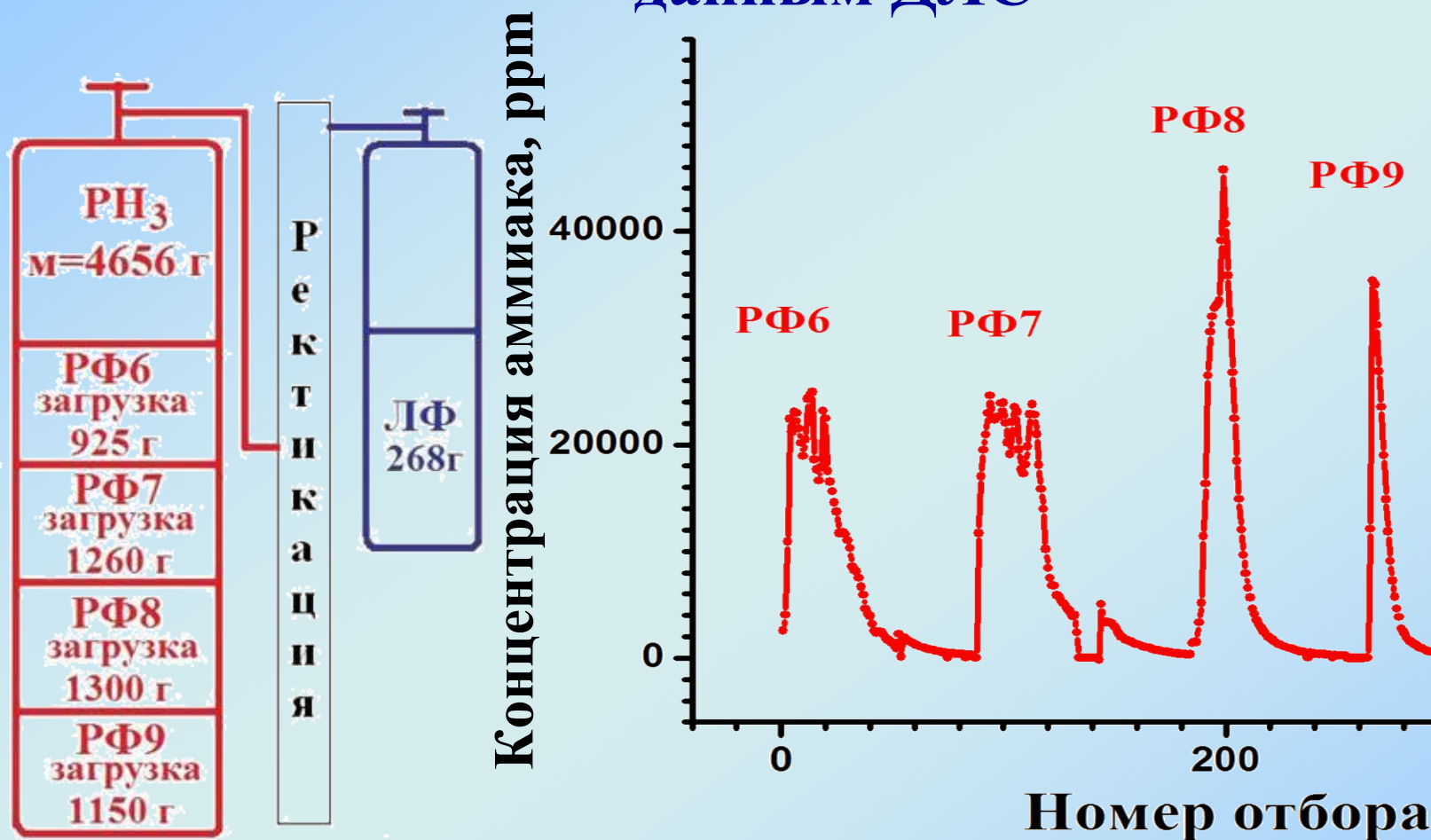


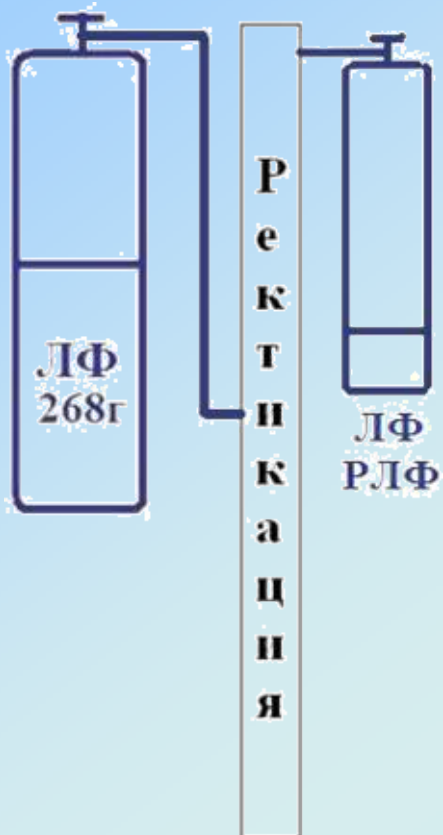
Сигнал
ДЛС

P_{отбора}
0,2 абс.атм

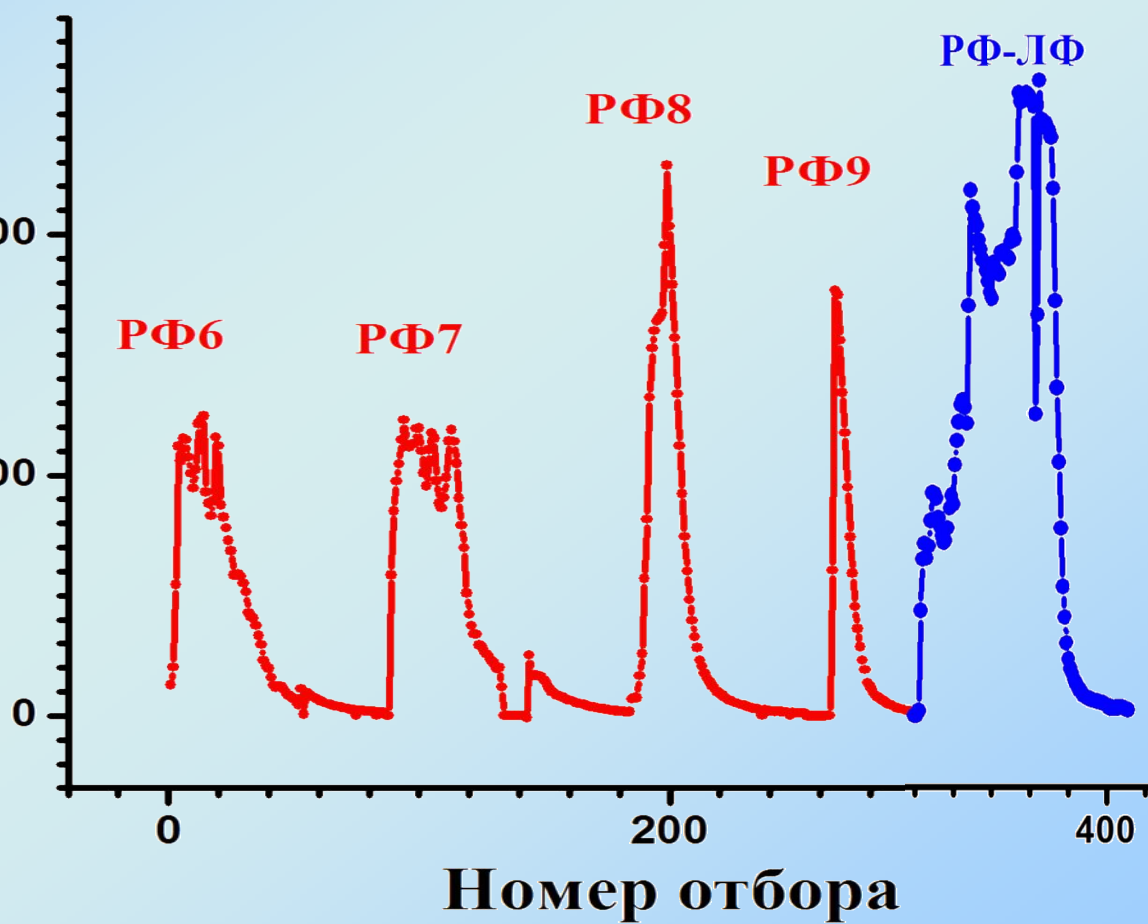


Изменение содержания аммиака в легкой фракции фосфина в 4-х последовательных ректификациях по данным ДЛС



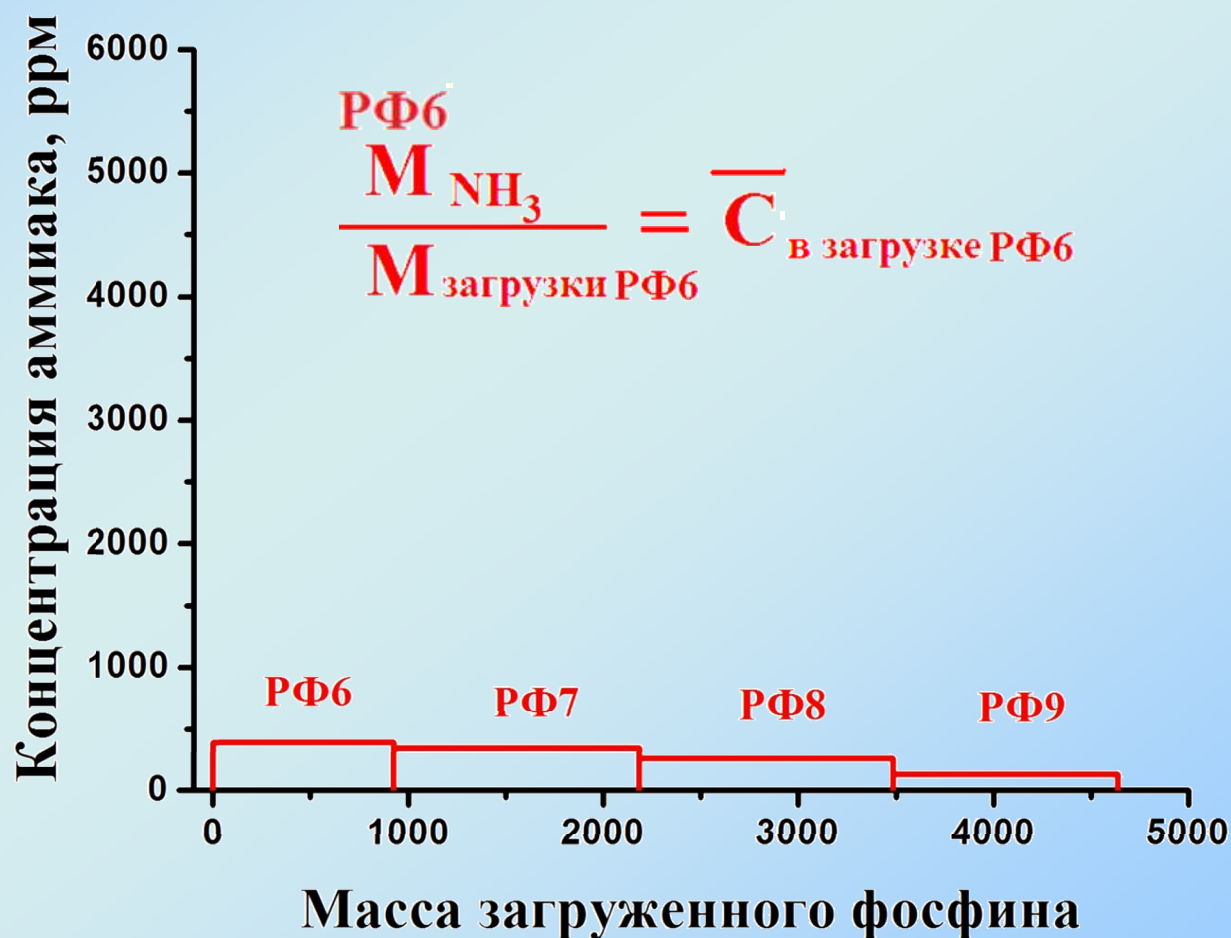


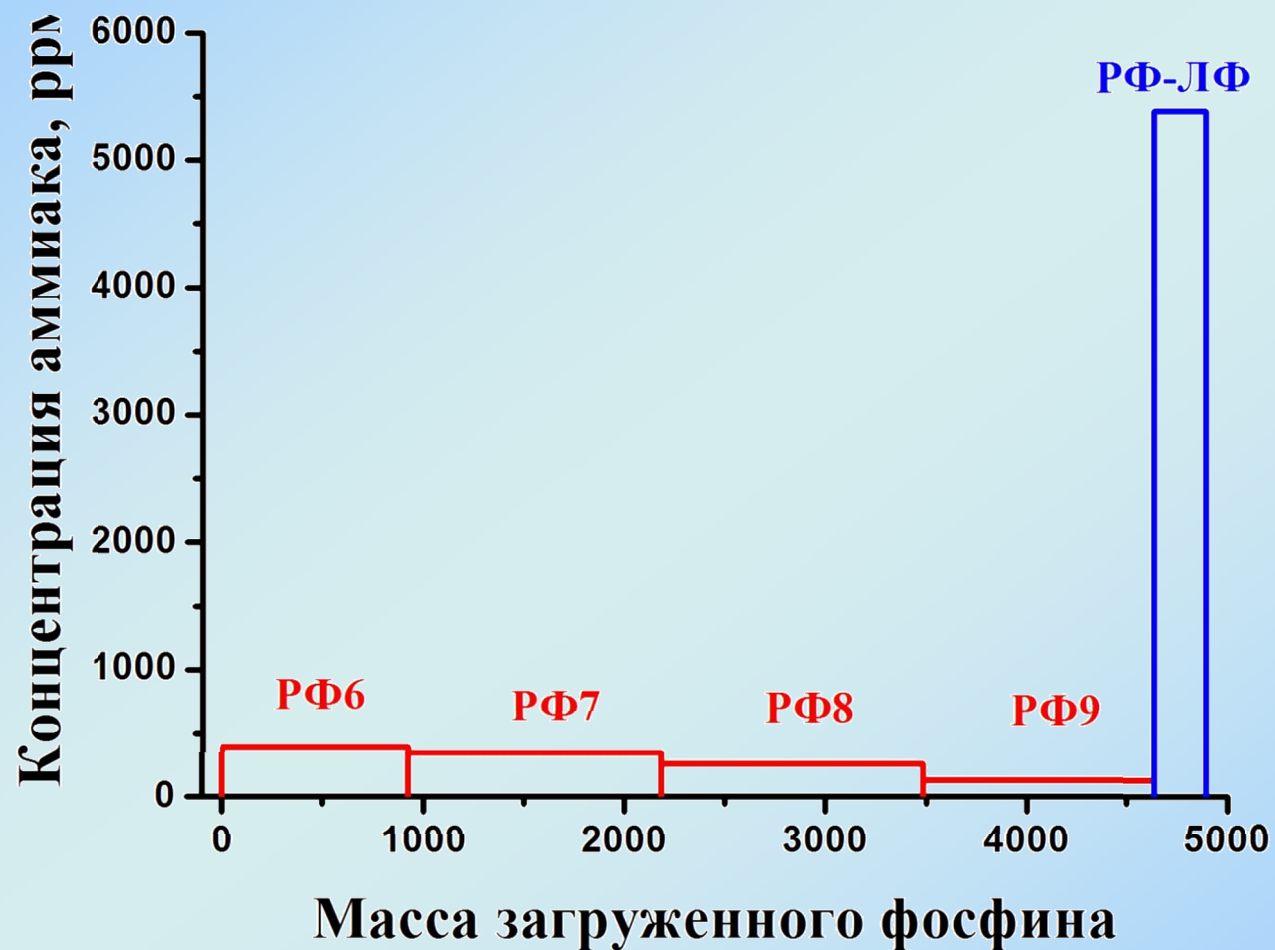
Концентрация аммиака, ppm



Изменение концентрации аммиака в фосфине в процессе выгрузки фосфина из баллона

PH_3 м=4656 г
РФ6 загрузка 925 г
РФ7 загрузка 1260 г
РФ8 загрузка 1300 г
РФ9 загрузка 1150 г

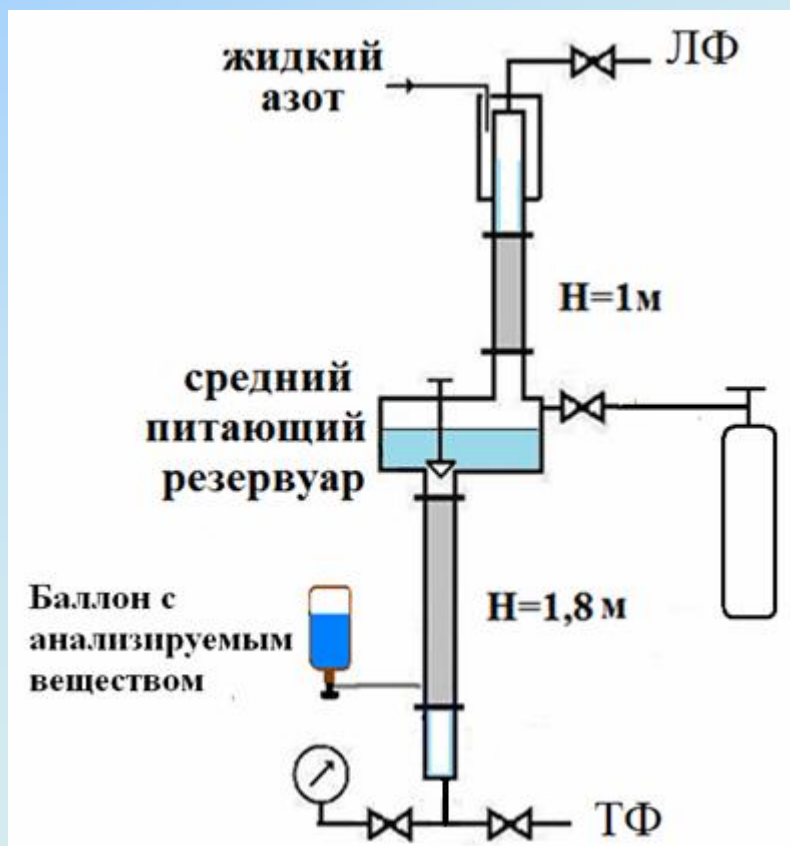




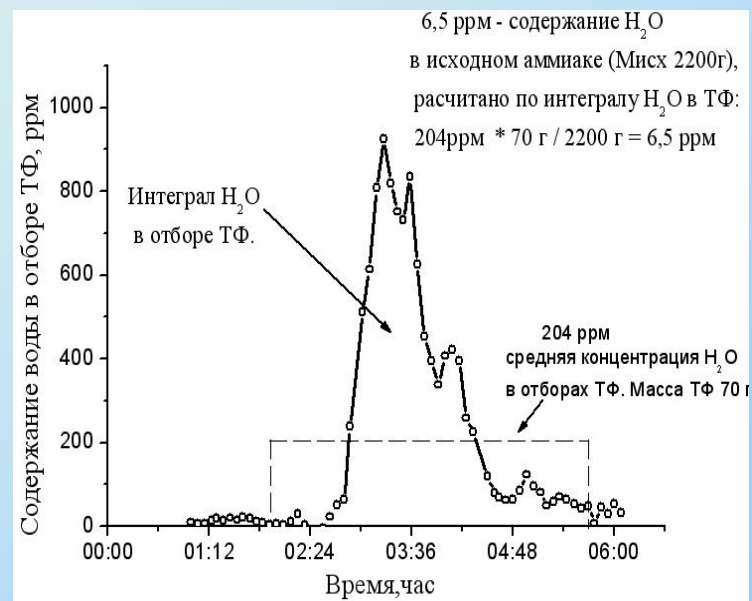
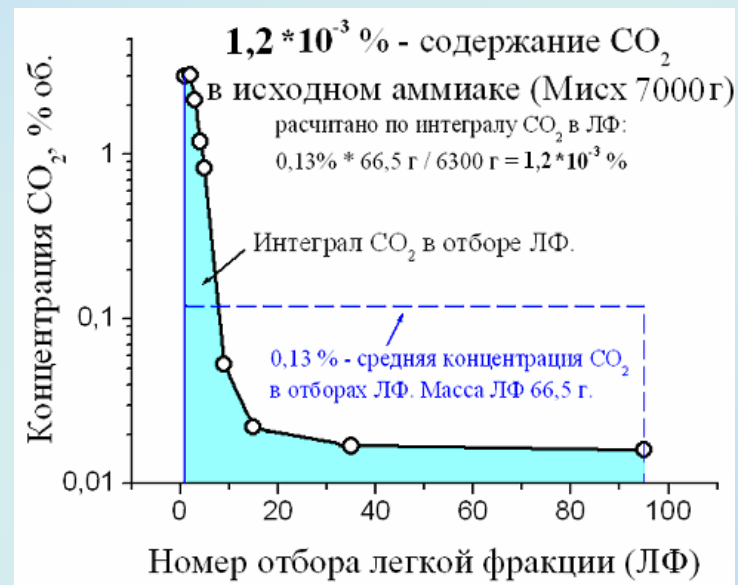
$$\begin{array}{c}
 \text{P}\Phi 6 \quad \text{P}\Phi 7 \quad \text{P}\Phi 8 \quad \text{P}\Phi 9 \quad \text{P}\Phi\text{-Л}\Phi \\
 M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3} + M_{\text{NH}_3} \sim 0,95 M_{\text{NH}_3}
 \end{array}$$

Анализ аммиака на содержание воды в ТФ и углекислого газа в ЛФ методом ДЛС в процессе очистки аммиака.

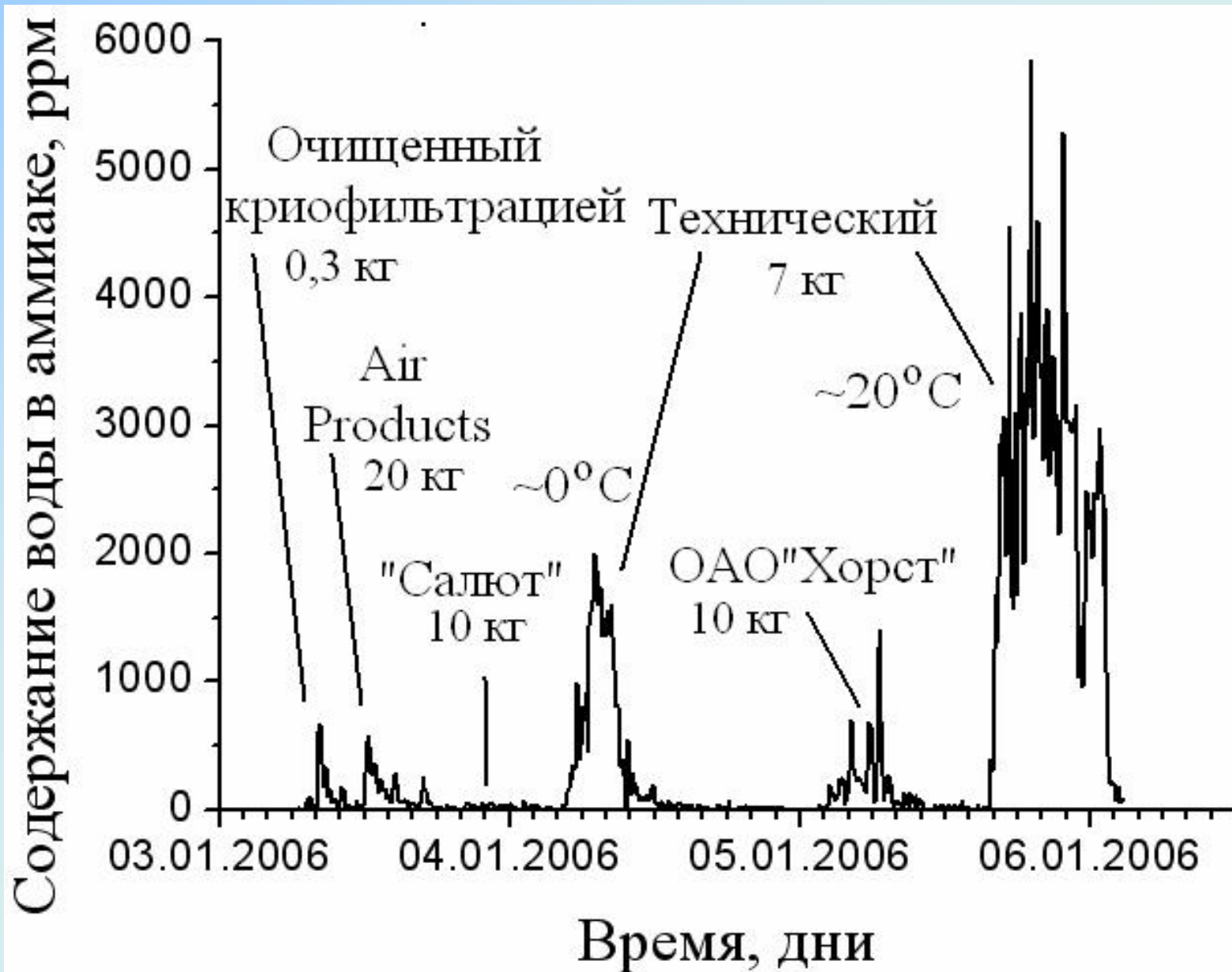
Изменение концентрации CO_2 в отборе ЛФ аммиака

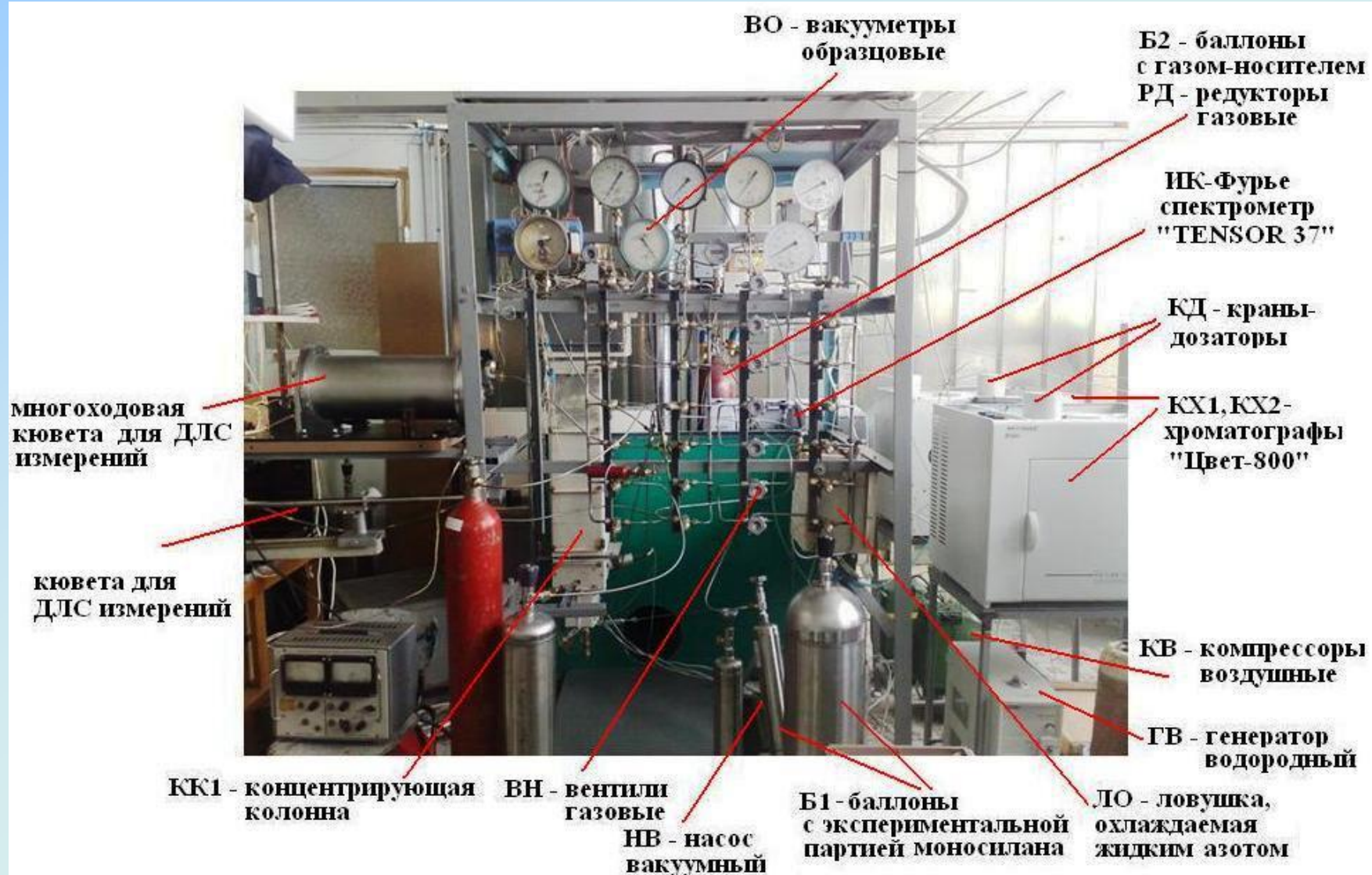


Изменение концентрации воды в отборе ТФ аммиака



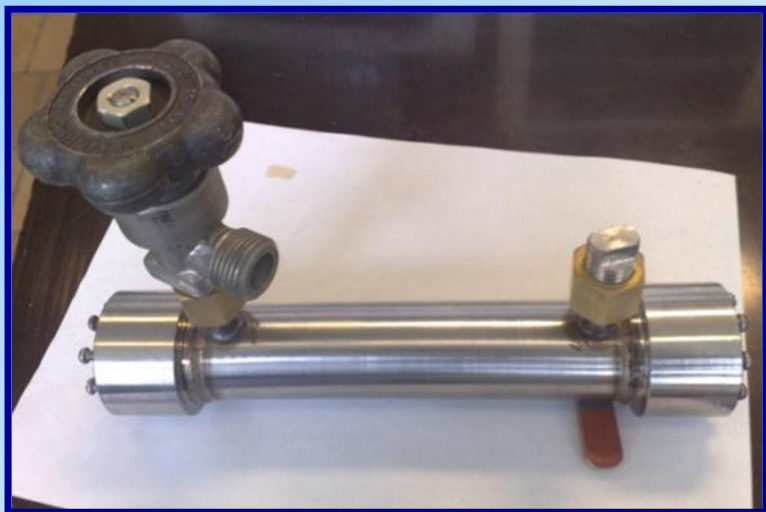
Результаты измерения концентрации воды в отборе ТФ при ректификации аммиака.





Спасибо за внимание

Кюветы для измерений ИК спектров.



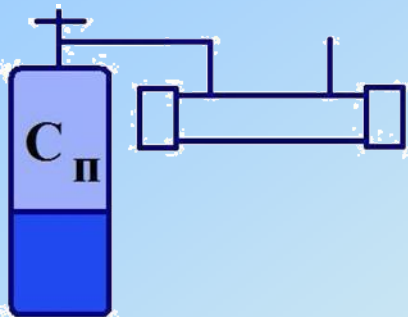
Уточнение примесного состава летучих гидридов.

Уточненный состав примесей во “фторидном” SiH_4 по результатам измерений ИК-спектров обогащенных фракций.

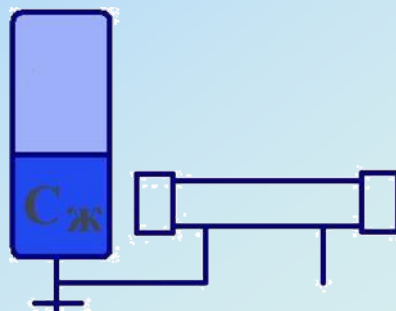
№п/п	Примесь	Содержание, мол.%		Где концентрируется
		измерено в исходном $^{28}\text{SiH}_4$ методом ГХ	рассчитано по обогащенным фракциям	
1	CH_4	$3, 7 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	ЛФ
2	CO_2	-	$4,0 \cdot 10^{-5}$	
3	SiF_4		$1,6 \cdot 10^{-3}$	
4	SiF_3H		$8,0 \cdot 10^{-3}$	
5	SiF_2H_2		$1,2 \cdot 10^{-3}$	
6	COF_2		?	
7	C_2H_6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	ТФ
8	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	-	$7,5 \cdot 10^{-1}$	
9	Si_2H_6		$2,3 \cdot 10^{-1}$	
10	C_2F_4		$8,0 \cdot 10^{-3}$	

Определение содержания аммиака в паровой и жидкой фазах в баллонах с арсином и фосфином .

по паровой фазе



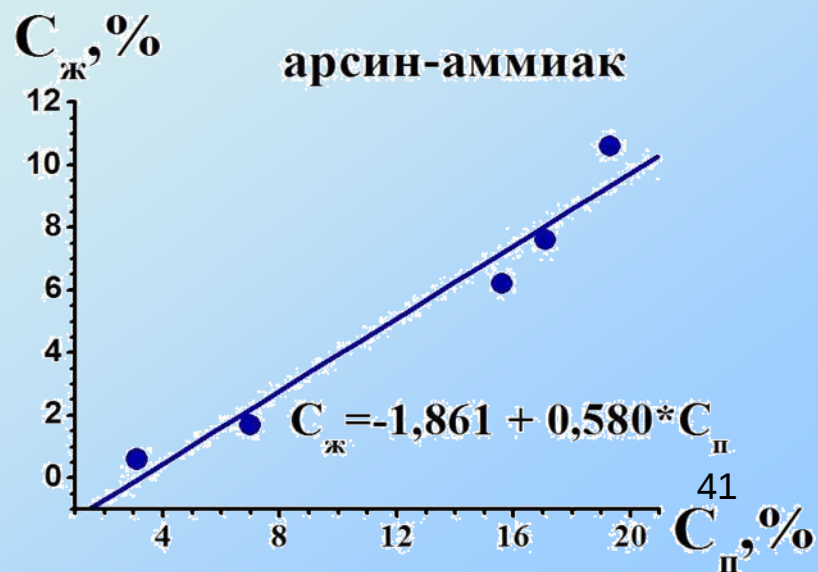
по жидкой фазе



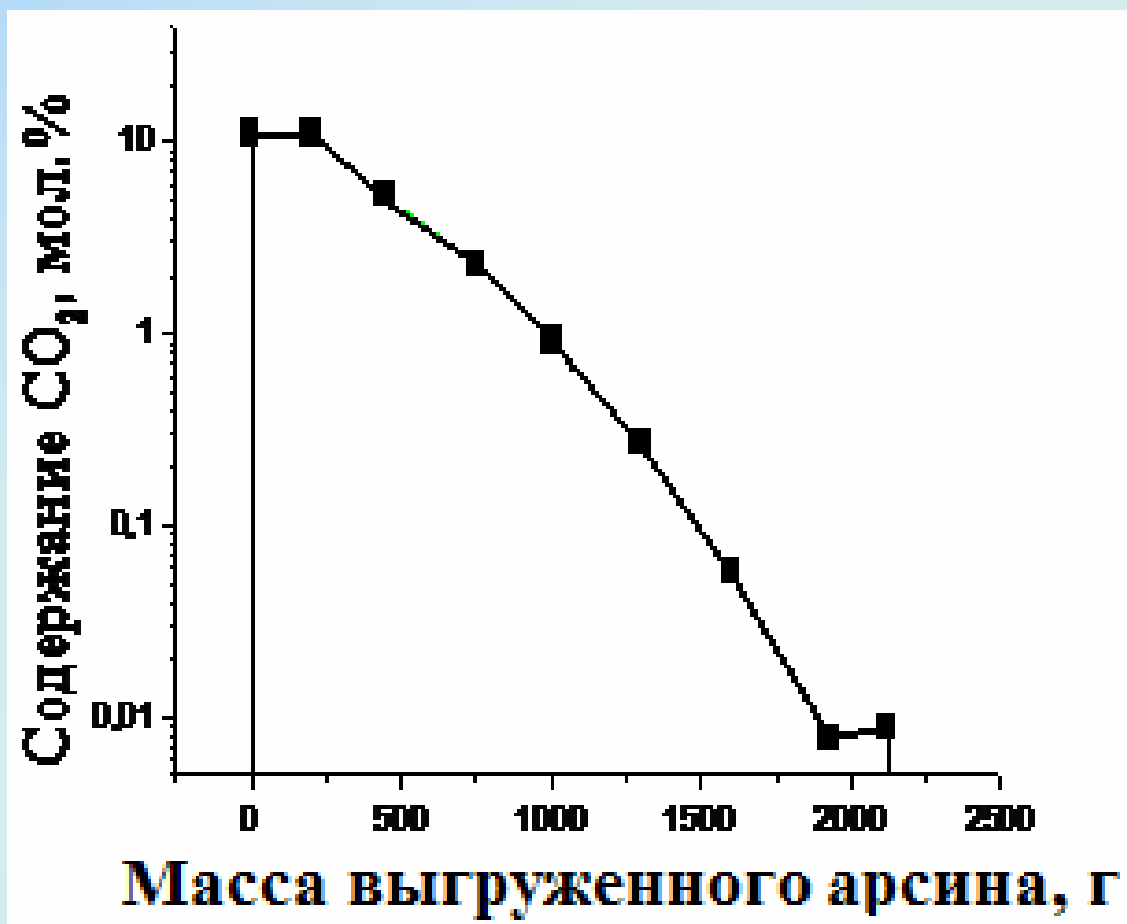
Гидрид	Номер баллона (объем, л)	Концентрация NH ₃ , об. %		
		в паровой фазе, C _п	в жидкой фазе, C _ж	C _п /C _ж
AsH ₃ из As ₂ Mg ₃	075(2)	15,5	6,2	2,5
	0011(4)	17,1	7,6	2,3
PH ₃ из P ₂ Mg ₃	058(4)	0,043	0,030	1,4

Смеси

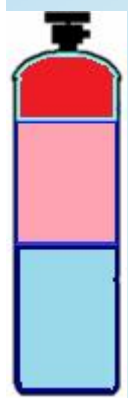
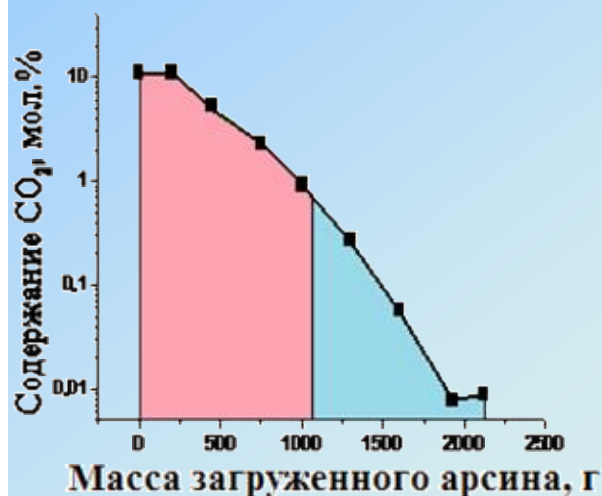
AsH ₃ +NH ₃	005(4)	7,0	1,7	4,1
	185 (5)	3,1	0,6	5,2
	226(5)	19,3	10,6	1,8
GeH ₄ +NH ₃	999(0,8)	0,94	0,28	3,4



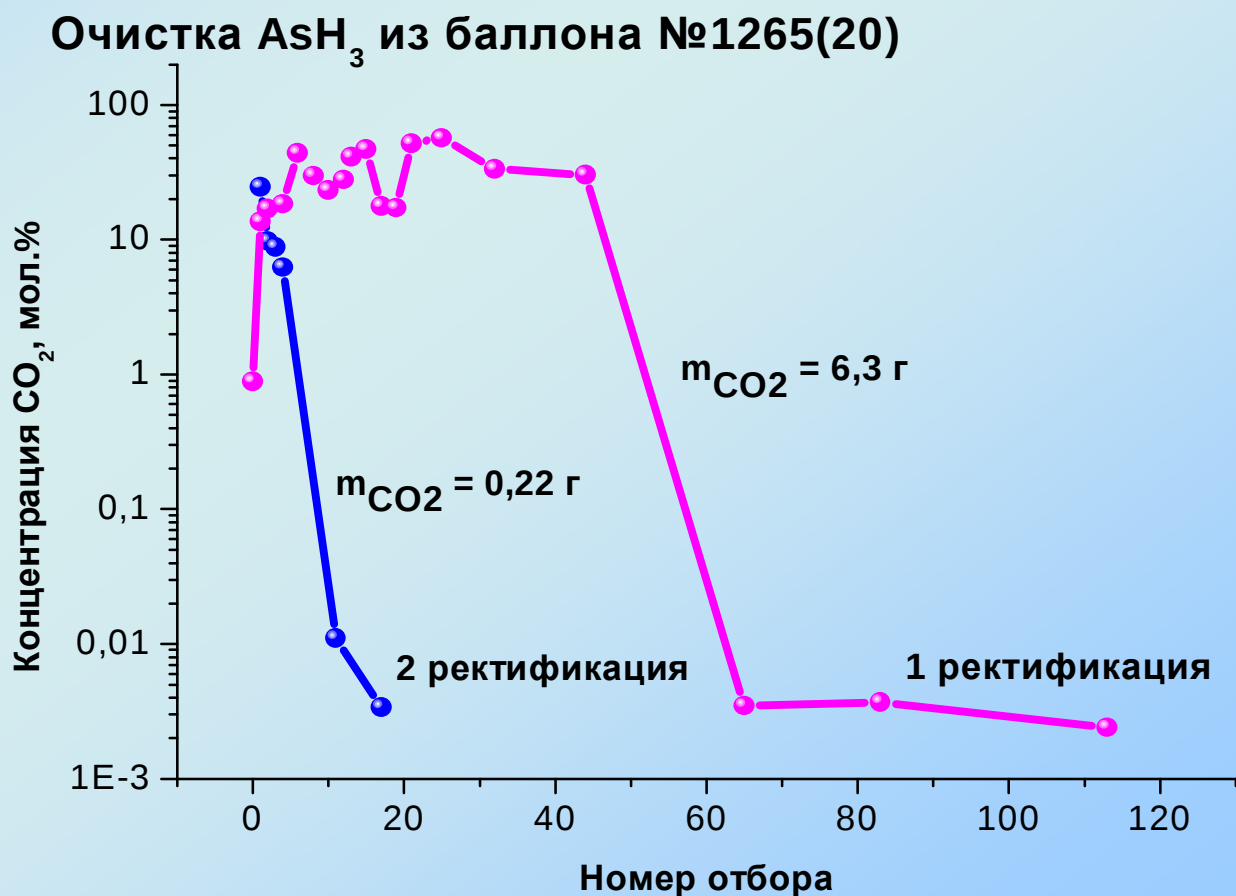
Изменение содержание углекислого газа
в арсине, выгружаемом из баллона по
газовой фазе.



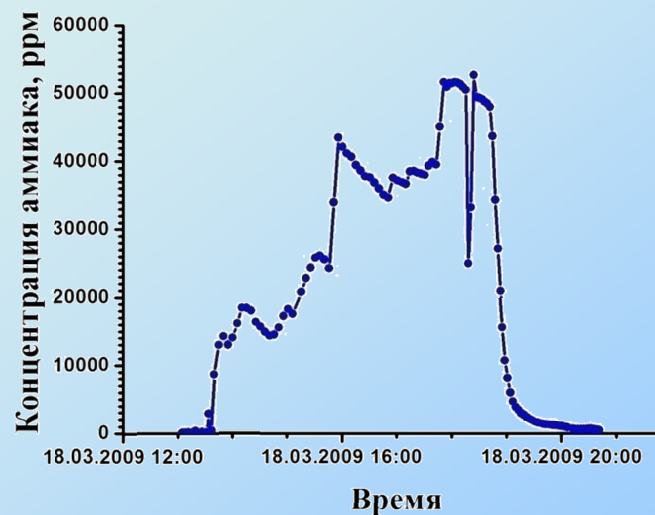
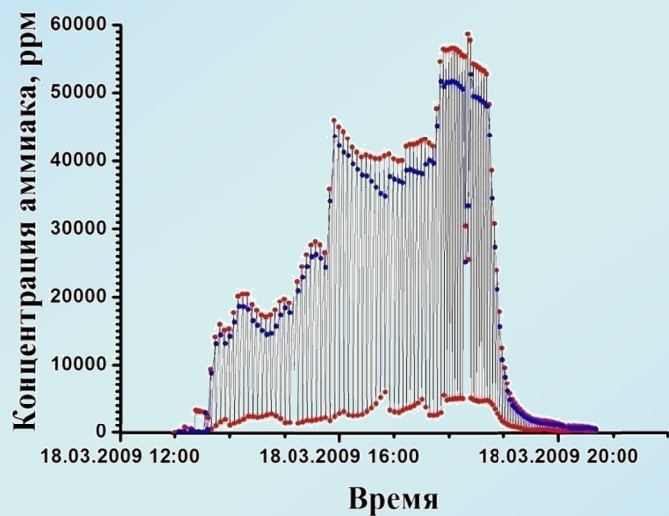
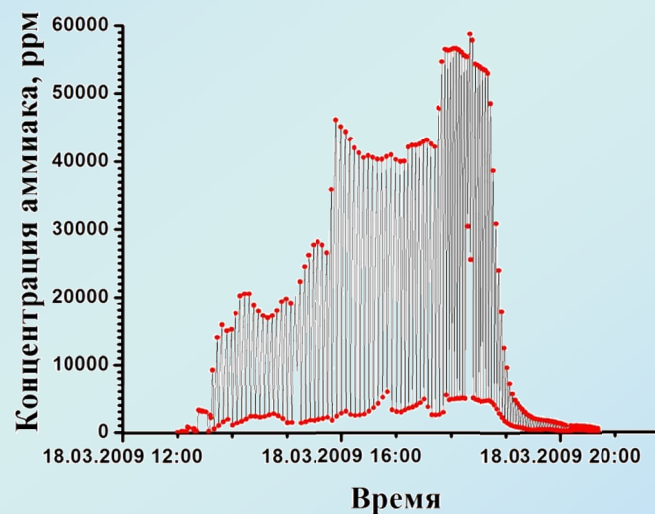
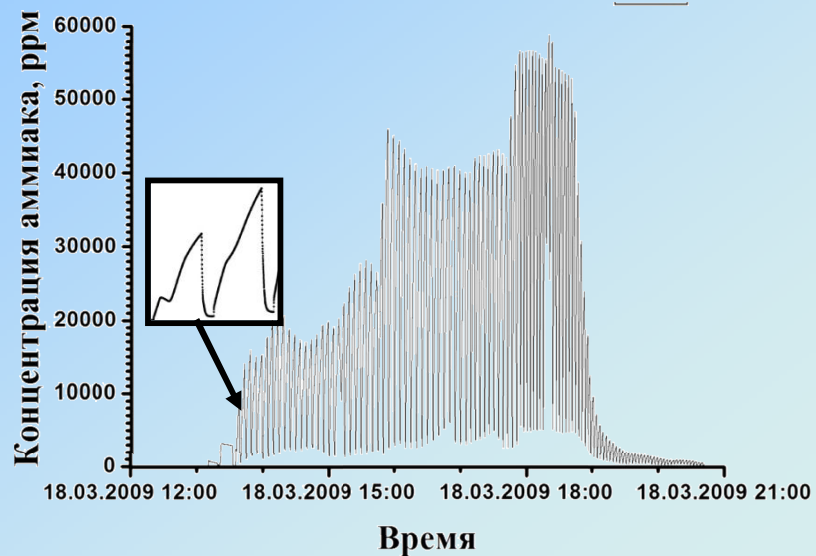
Изменение концентрации (CO_2) в отборе ЛФ арсина в двух последовательных ректификациях при загрузке AsH_3 из одного баллона



Загрузка в 1-й ректификации
Загрузка во 2-й ректификации



Последовательность обработки экспериментальных данных ДЛС

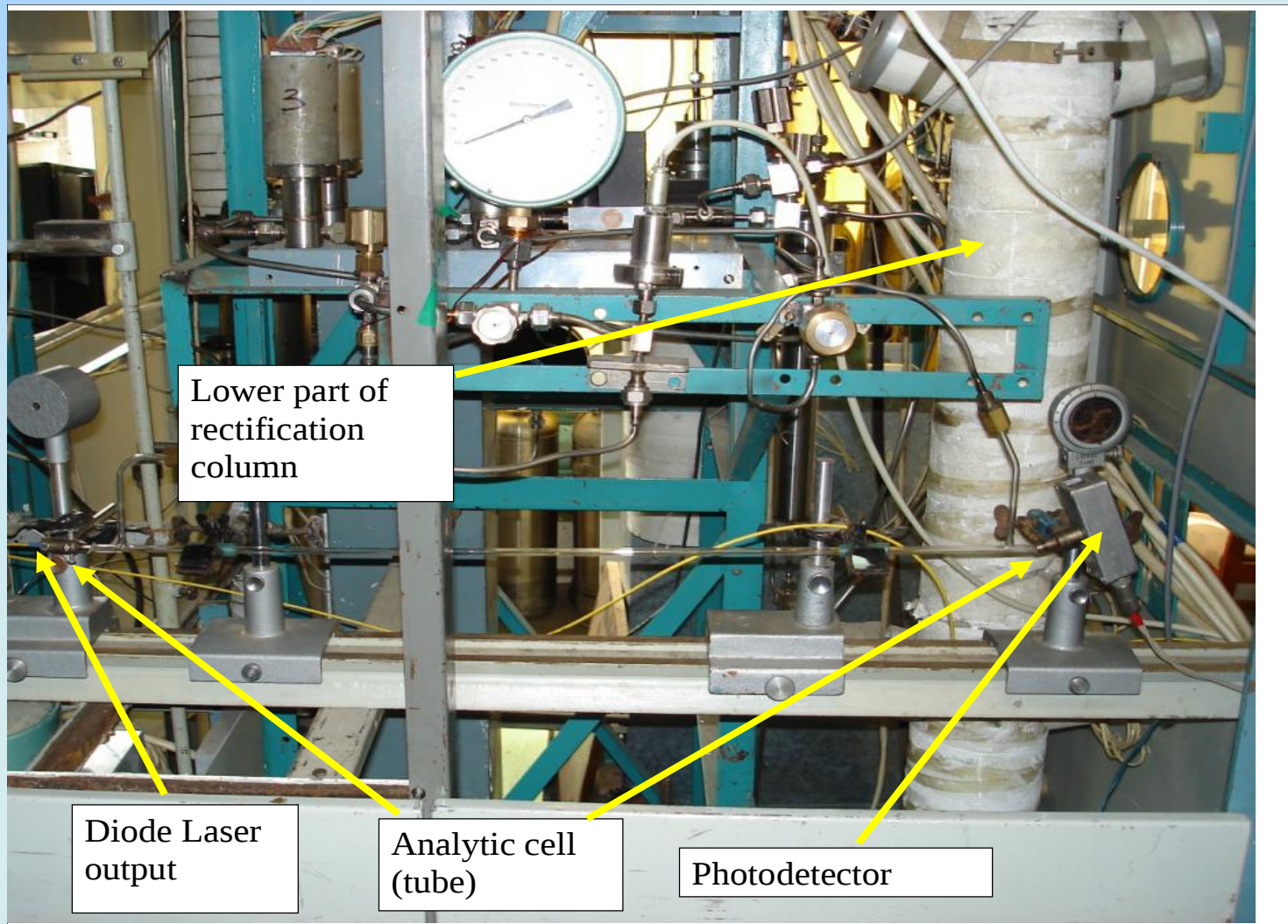


Заключение

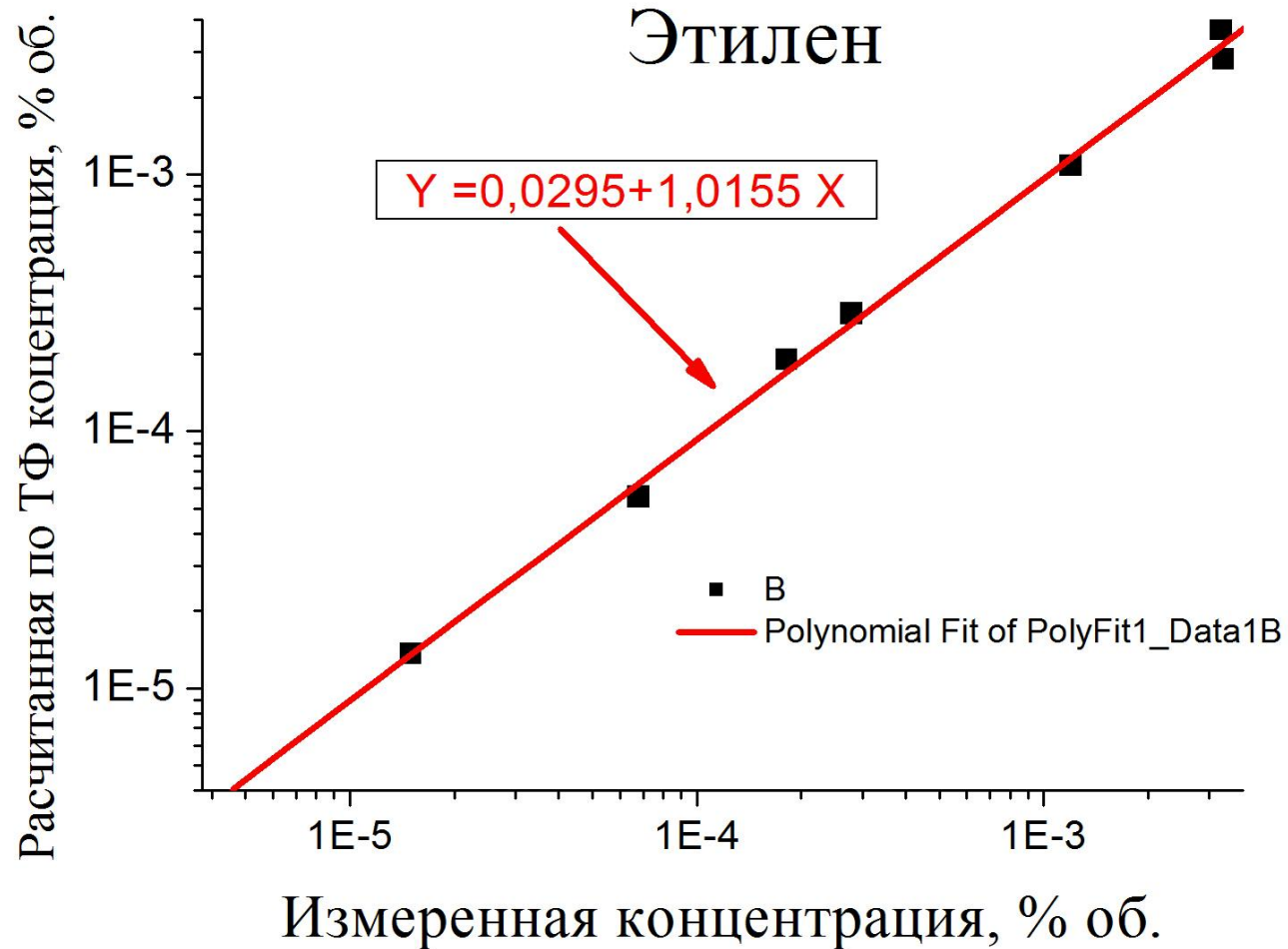
1. Разработаны оборудование и методики для определения содержания примесей в гидридных газах на основе метода диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) и ИК-Фурье спектроскопии.
2. Исследован и уточнен примесный состав арсина, фосфина и силана с использованием разработанных методик.
3. Установлено аномальное поведение ряда примесей в гидридных газах. В растворах AsH_3 и PH_3 примеси NH_3 , H_2S проявляют свойства более летучей примеси по отношению к этим гидридам, хотя температуры кипения примесей выше, чем у очищаемых веществ.
4. Показано, что сублимирующие примеси CO_2 и фторсиланы в моносилане также проявляют свойства более летучих примесей.

5. Изучено поведение примесей в процессе очистки гидридов. Показано, что для оптимизации проведения эффективной очистки гидридов необходимо непрерывно контролировать их содержание в отборе обогащенных фракций.
6. С помощью метода ДЛС реализован непрерывный контроль содержания примесей H_2O , NH_3 , CO_2 и H_2S в отборе ЛФ и ТФ при очистке AsH_3 , PH_3 и NH_3 методом низкотемпературной ректификации.

Одноканальный прибор для определения воды в аммиаке методом ДЛС. 2007 г.



Этилен



Остатки в колонне

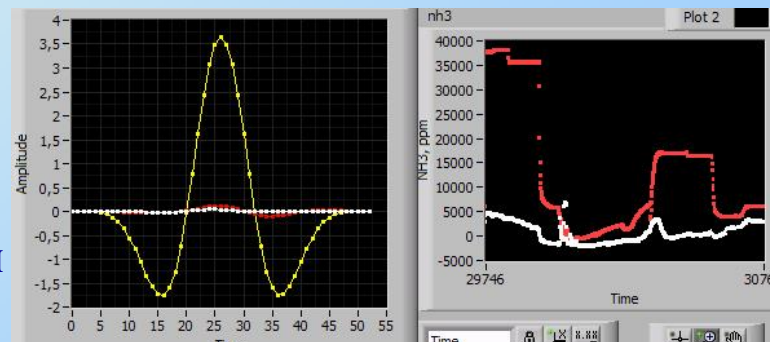
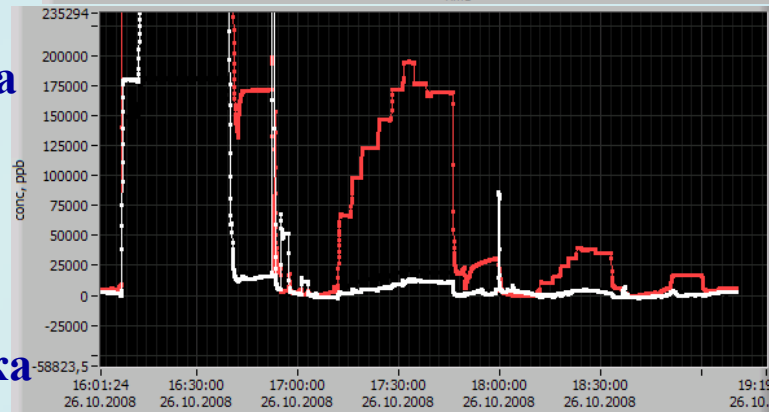
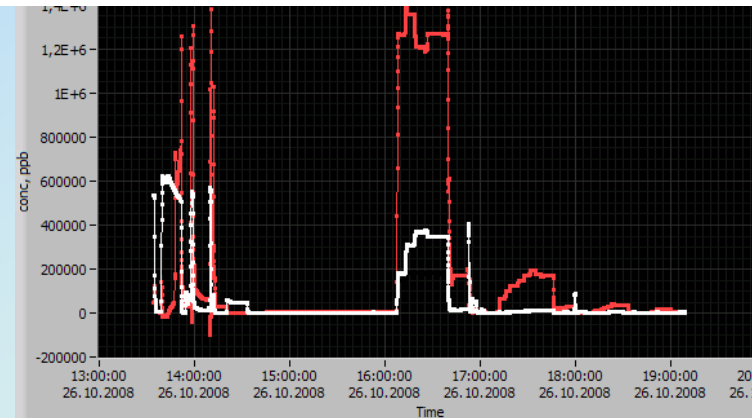
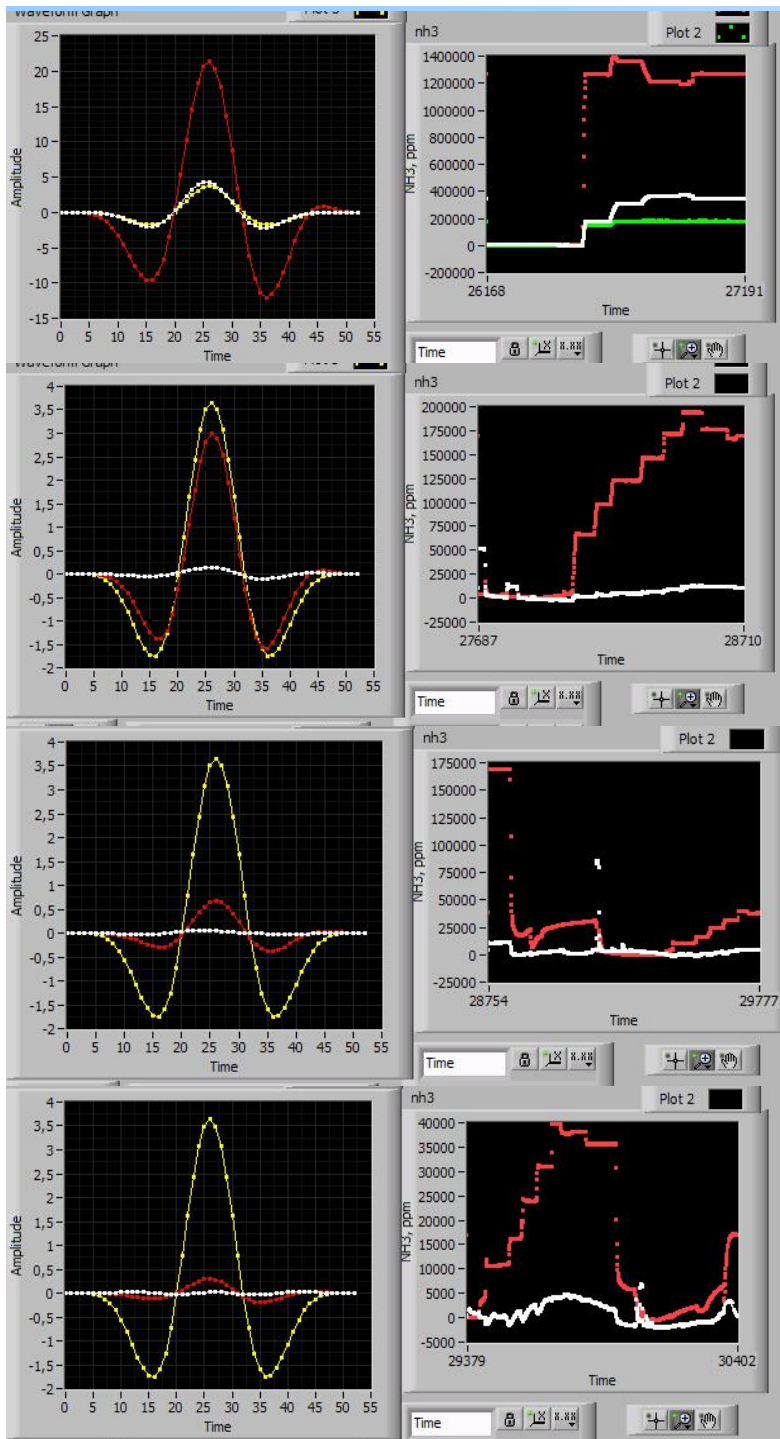
1-я промывка

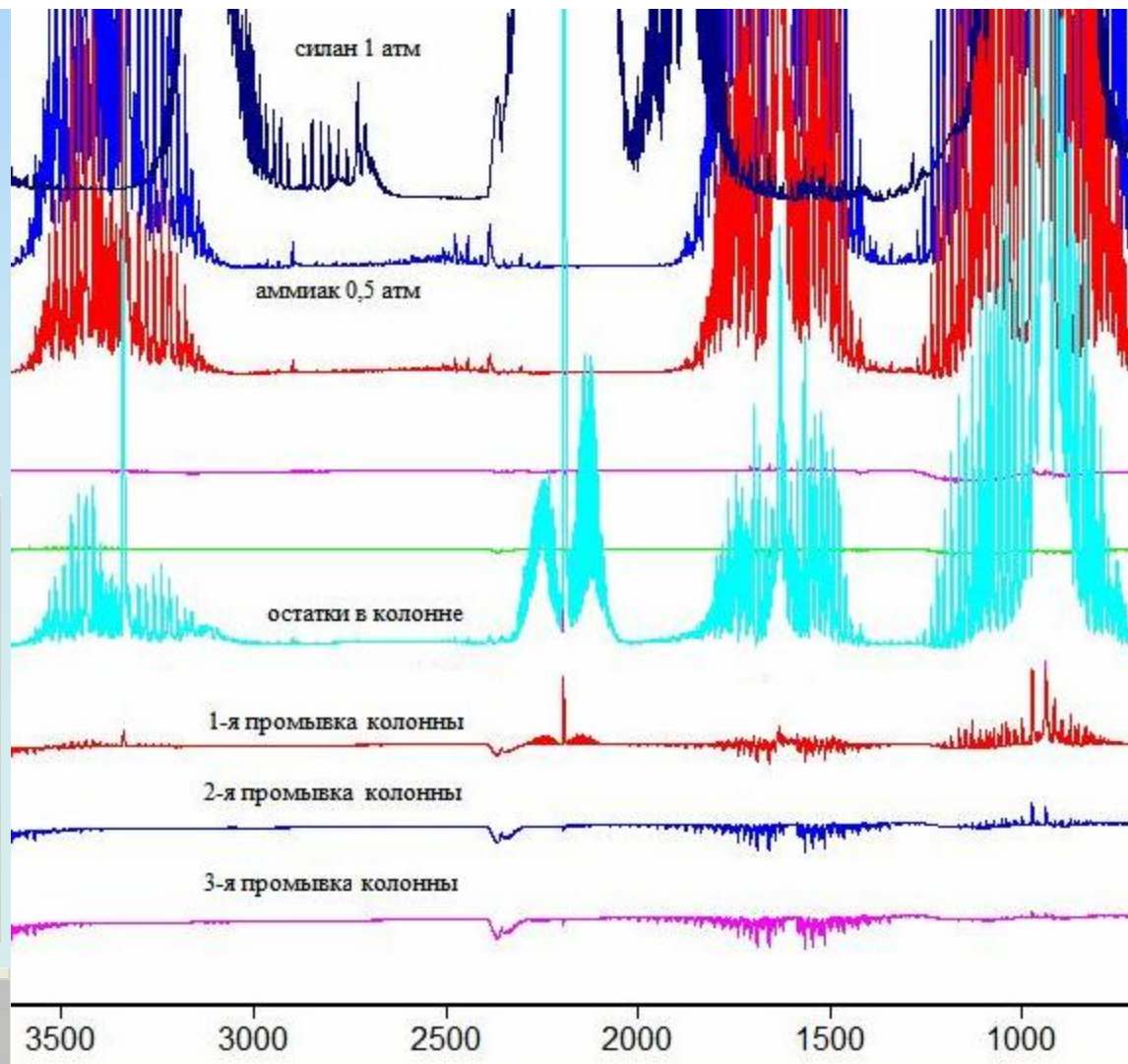
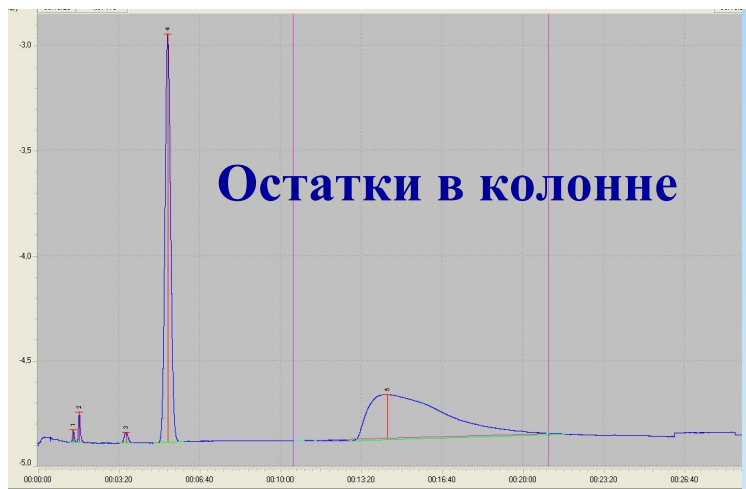
2-я промывка

Результаты контроля содержания аммиака в смеси гелий-аммиак методом ДЛС при отмывке колонны от аммиака.

3-я промывка

После откачки





Результаты контроля содержания аммиака в смеси гелий-аммиак методами ГХ и Фурье-ИКС при отмывке колонны от аммиака.

Спектры арсина-ректификата и обогащенных фракций.

