

РАЗРАБОТКА АППАРАТУРЫ И МЕТОДИКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА В МОНОСИЛАНЕ
МЕТОДОМ ДИОДНО-ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.

**А.П.Котков, Н.Д.Гришнова, Д.М.Полежаев,
О.С.Аношин, А.И.Скосырев,
ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород
Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7. E-mail
saluthps@mail.ru**

Я.Я.Понуровский, И.П.Попов
Отдел ДЛС Института общей физики им.
А.М.Прохорова РАН
119991, Москва. ул. Вавилова 38, Л-2
anber@nsc.gpi.ru

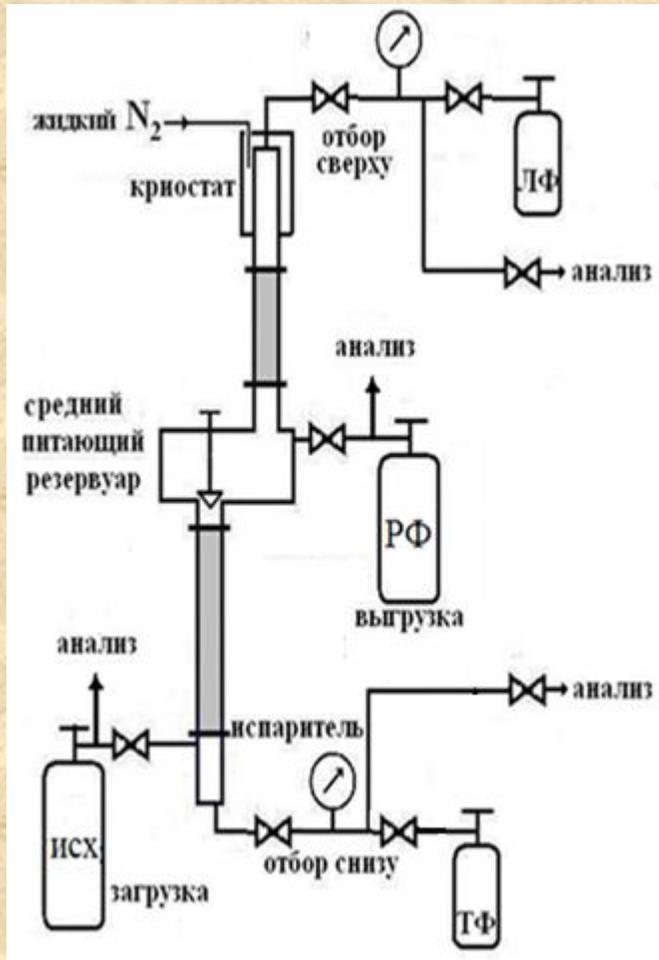
Значение коэффициентов разделения жидкость-пар примесей в моносилане SiH_4 ($T_{\text{кип}} = -111.6^\circ\text{C}$).

Примесь	Температура кипения, $^\circ\text{C}$	Расчетное значение идеального коэффициента разделения (α)	Экспериментальное значение коэффициента разделения (α)
Более летучие, чем силан, примеси (ЛФ)			
CH_4	-161,4	$1/\alpha = 16$ [2]	15,3
SiF_4	-91		
SiHF_3	-		
SiH_3F	-97,5		
SiH_2F_2	-77,8		
CO_2	-78,5		
Менее летучие, чем силан, примеси (ТФ)			
C_2H_4	-103,5	1,68	1,26 [1]
C_2H_6	-88,5	4,24	3,2 [1]
B_2H_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]

Требования к содержанию этилена в моносилане в конце процесса ректификации.

Содержание этилена в среднем кубе должно быть $<10^{-6} \%$

Содержание этилена в тяжёлой фракции должно быть $(1 \div 2) \cdot 10^{-4} \%$

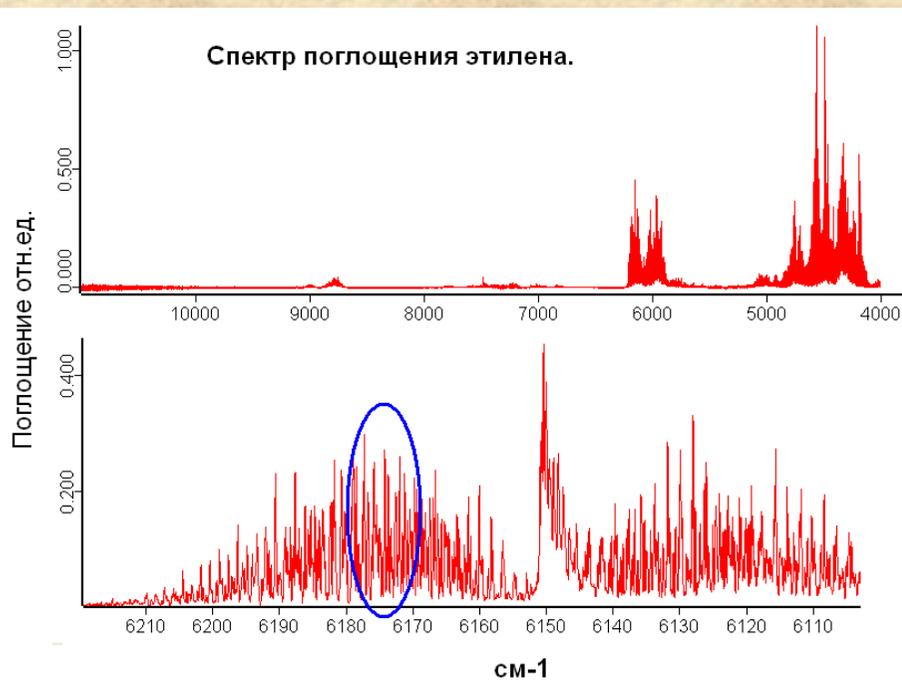
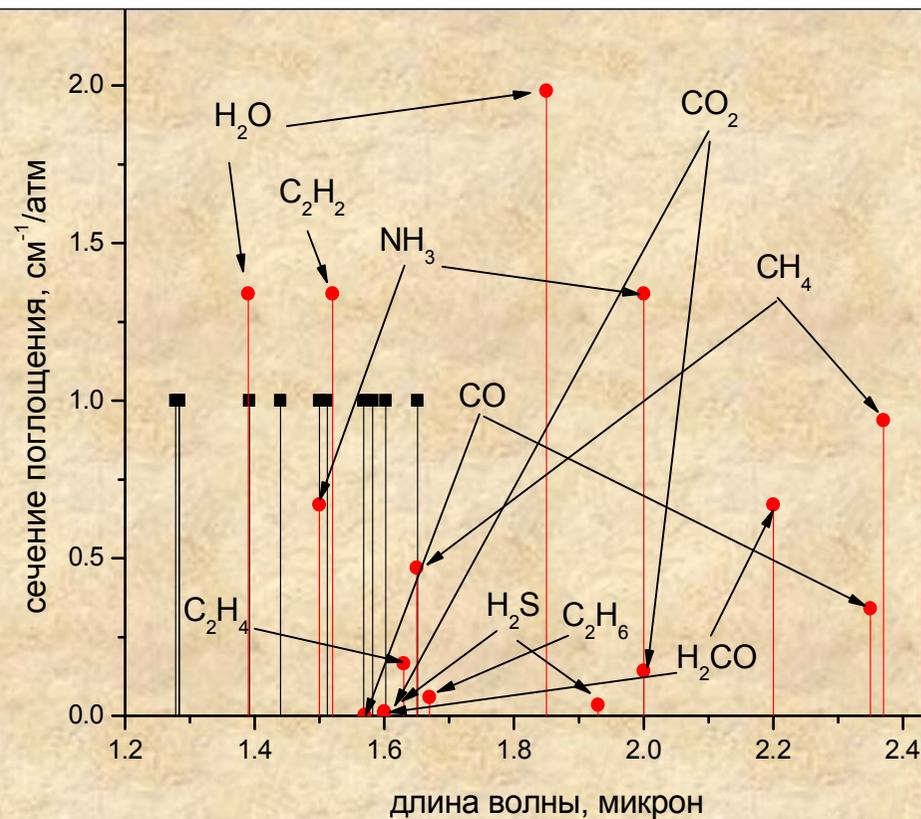


Ректификационная колонна.

Цель работы:

разработка аппаратуры и методики определения этилена в моносилане методом диодно-лазерной спектроскопии с пределом обнаружения на уровне $1 \cdot 10^{-4}\%$ об.

Сводная картина значений сечения поглощения различных примесей (кружки) и длины волн коммерчески доступных лазеров (квадратики).



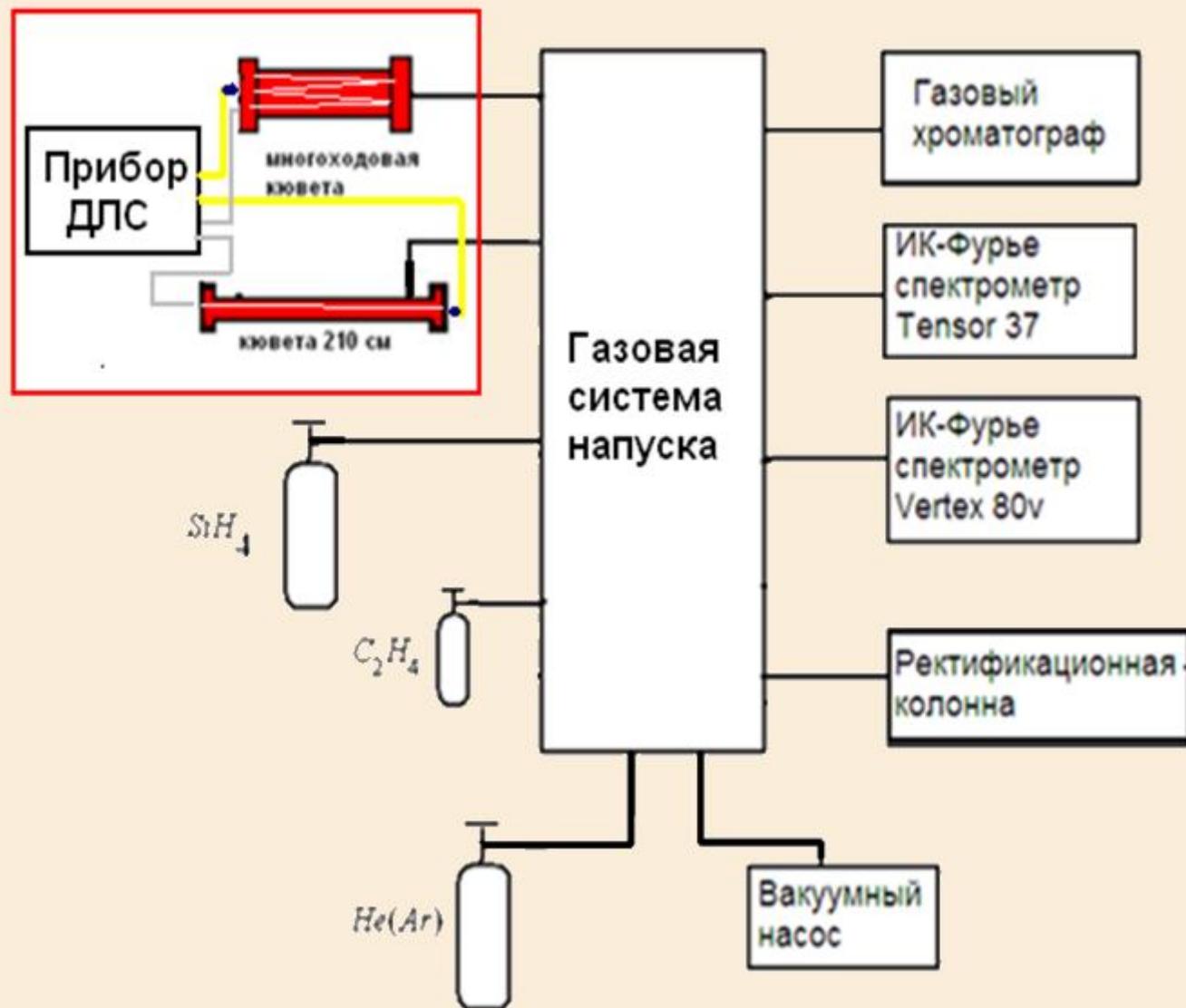
Коэффициент поглощения C_2H_4
 $\nu=6173\text{см}^{-1}$ $k=0.08\text{см}^{-1}/\text{атм}$

$P=0.1\text{атм}$

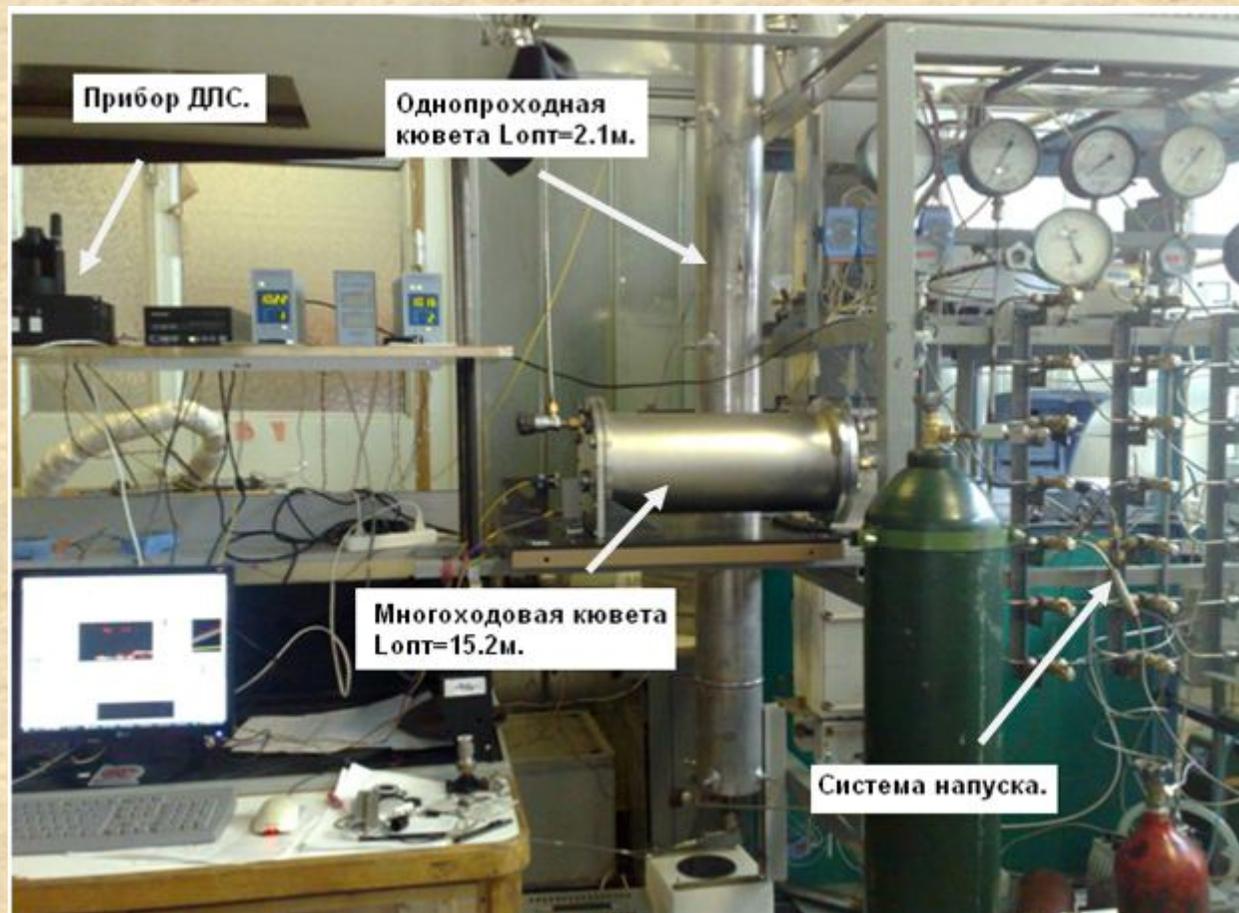
$L_{\text{opt}}=15.2\text{м}$

$S_{\text{предел}}=4 \cdot 10^{-4}\%$

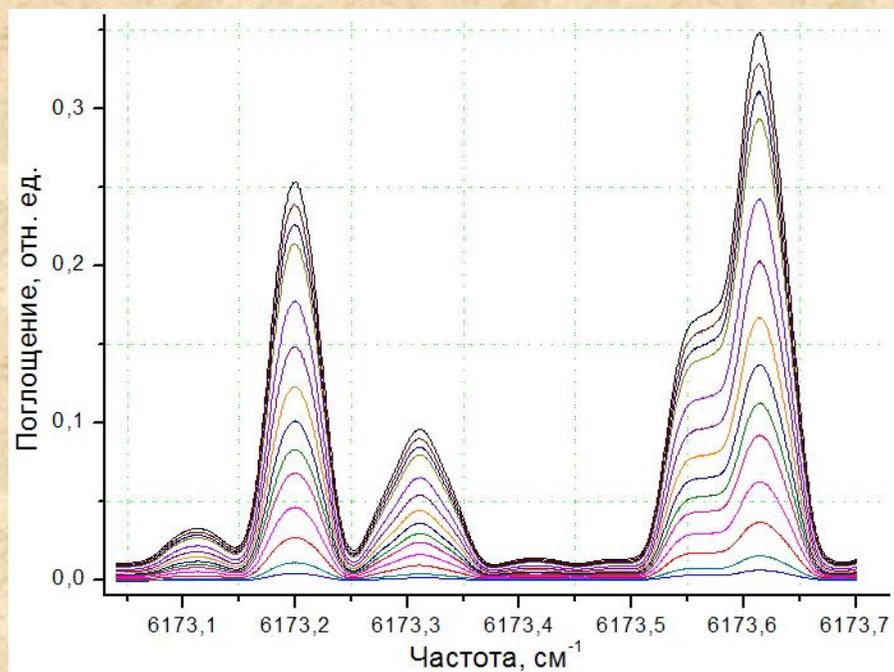
Схема экспериментальной установки для очистки моносилана.



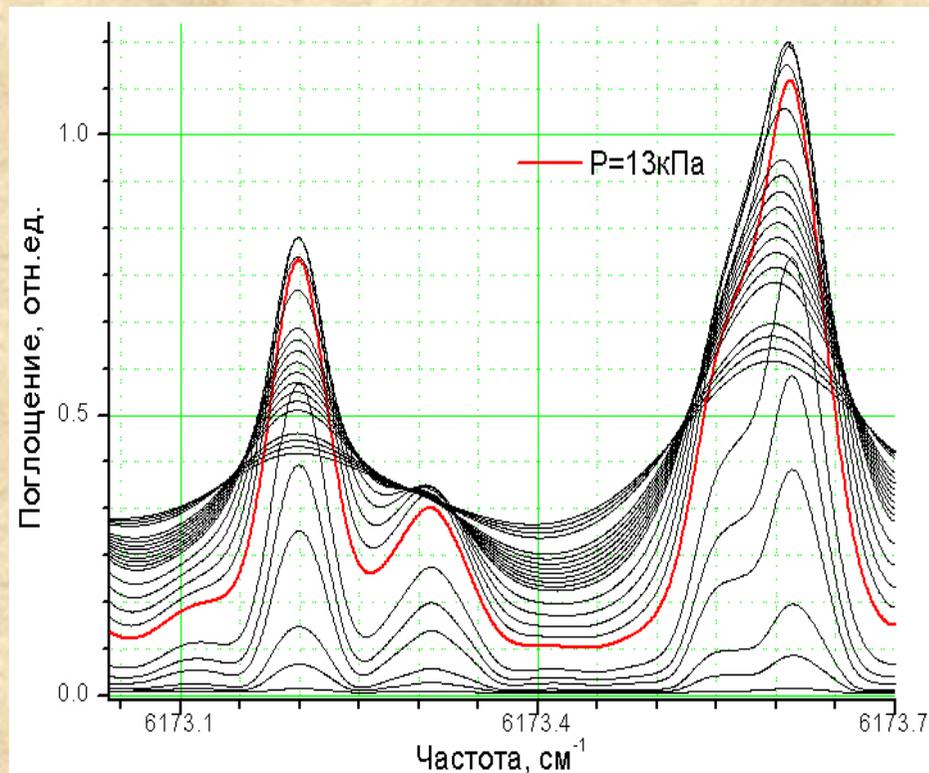
Внешний вид экспериментальной установки.



Выбор рабочего диапазона давлений для измерения содержания этилена в газах.



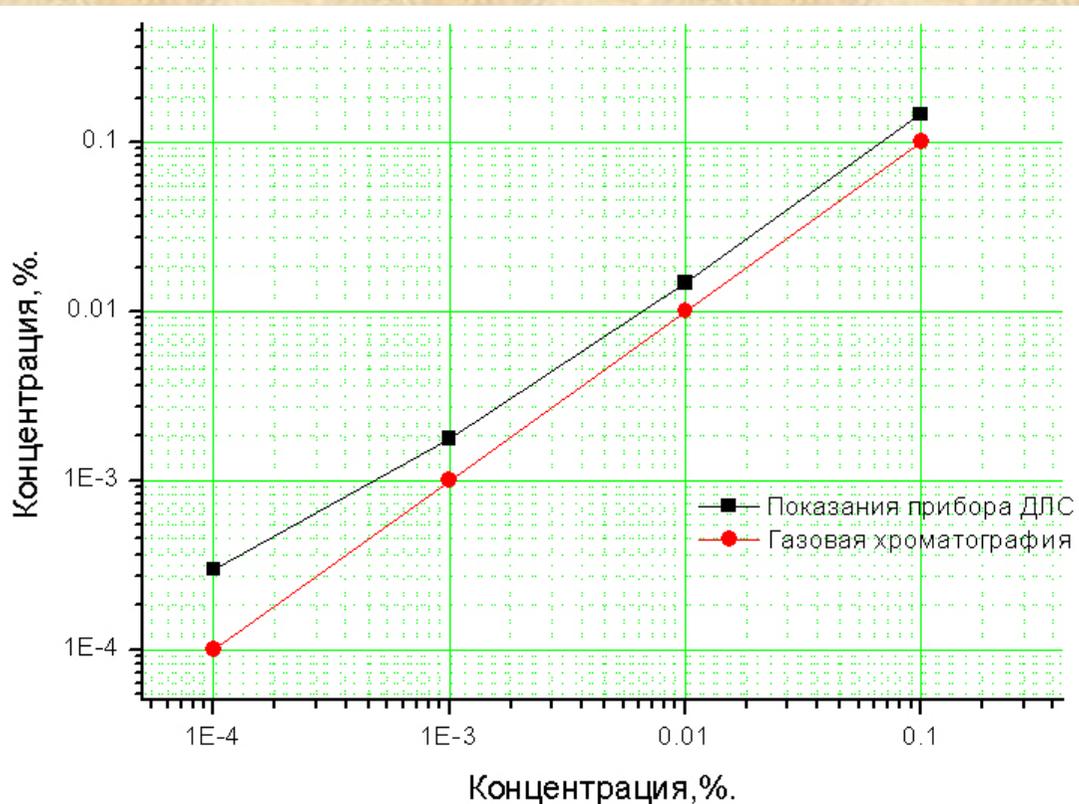
Спектр этилена при изменении
давления от 0.1 до 1 кПа.



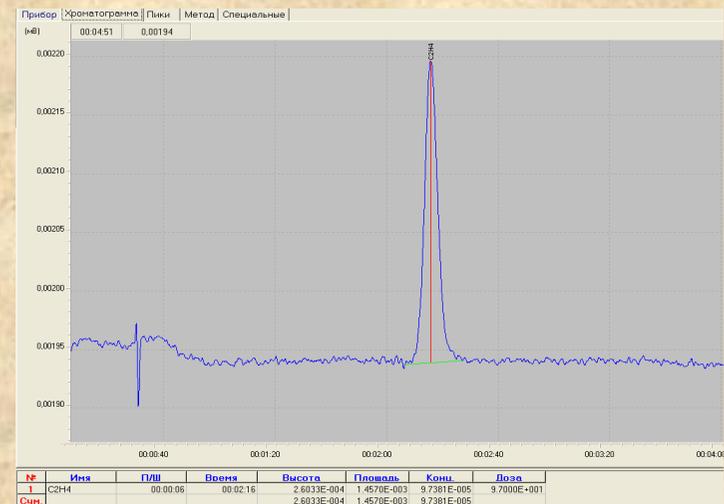
Спектр смеси этилена в азоте при
изменении давления смеси от 0.1
до 100 кПа. $\text{Conc}(\text{C}_2\text{H}_4)=5\%$

Выбрано рабочее давление 10 кПа.

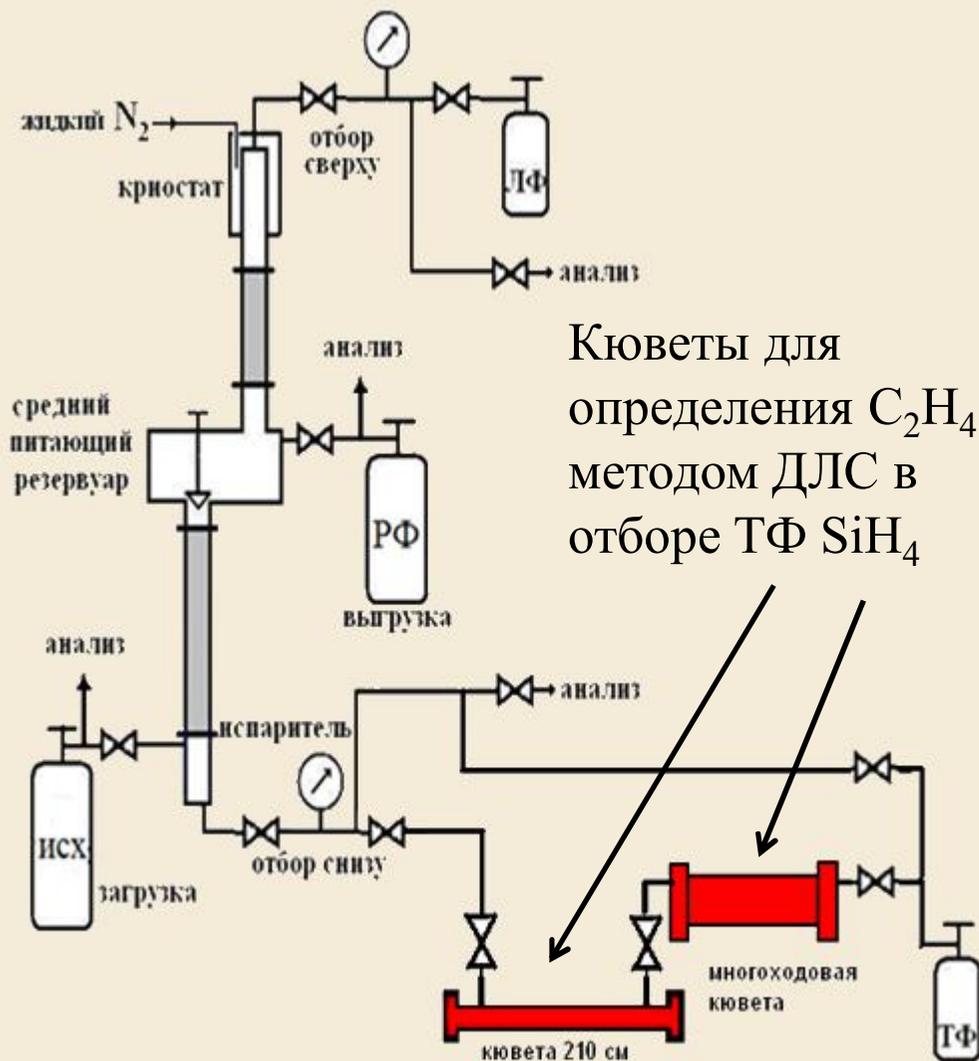
Сопоставление показаний прибора ДЛС и газового хроматографа для смесей этилена в гелии с концентрацией C_2H_4 : $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ % об. Кювета 15 м.



Хроматограмма смеси
 10^{-4} % об. C_2H_4 в гелии.

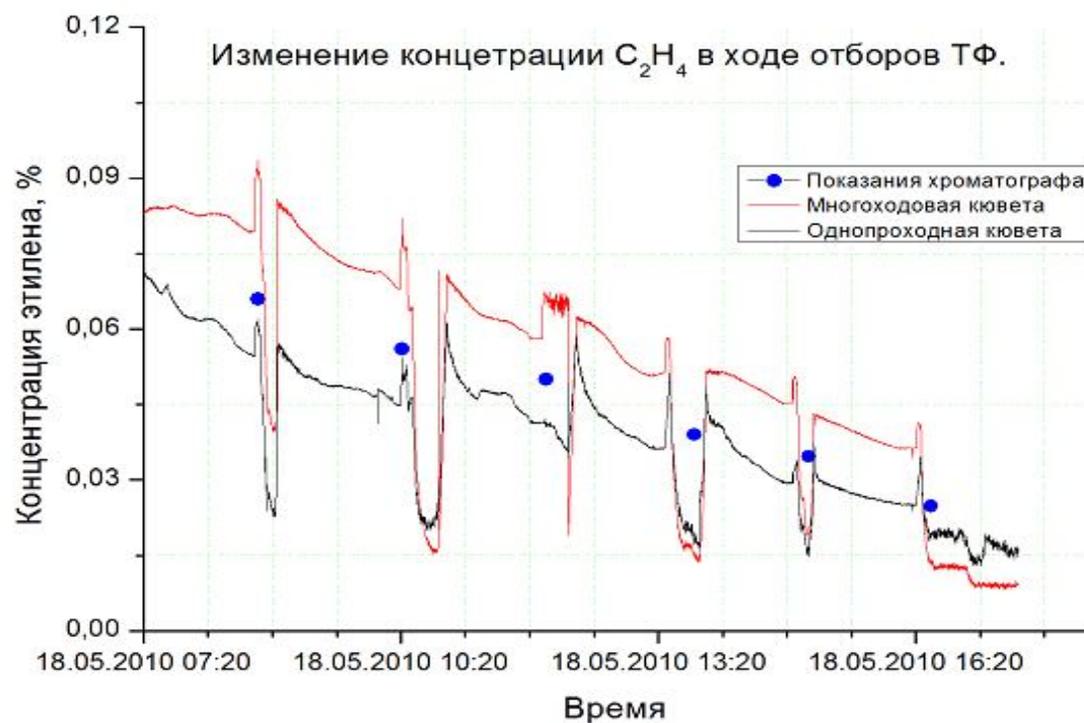


Подключение прибора ДЛС при испытании в процессе очистки моносилана



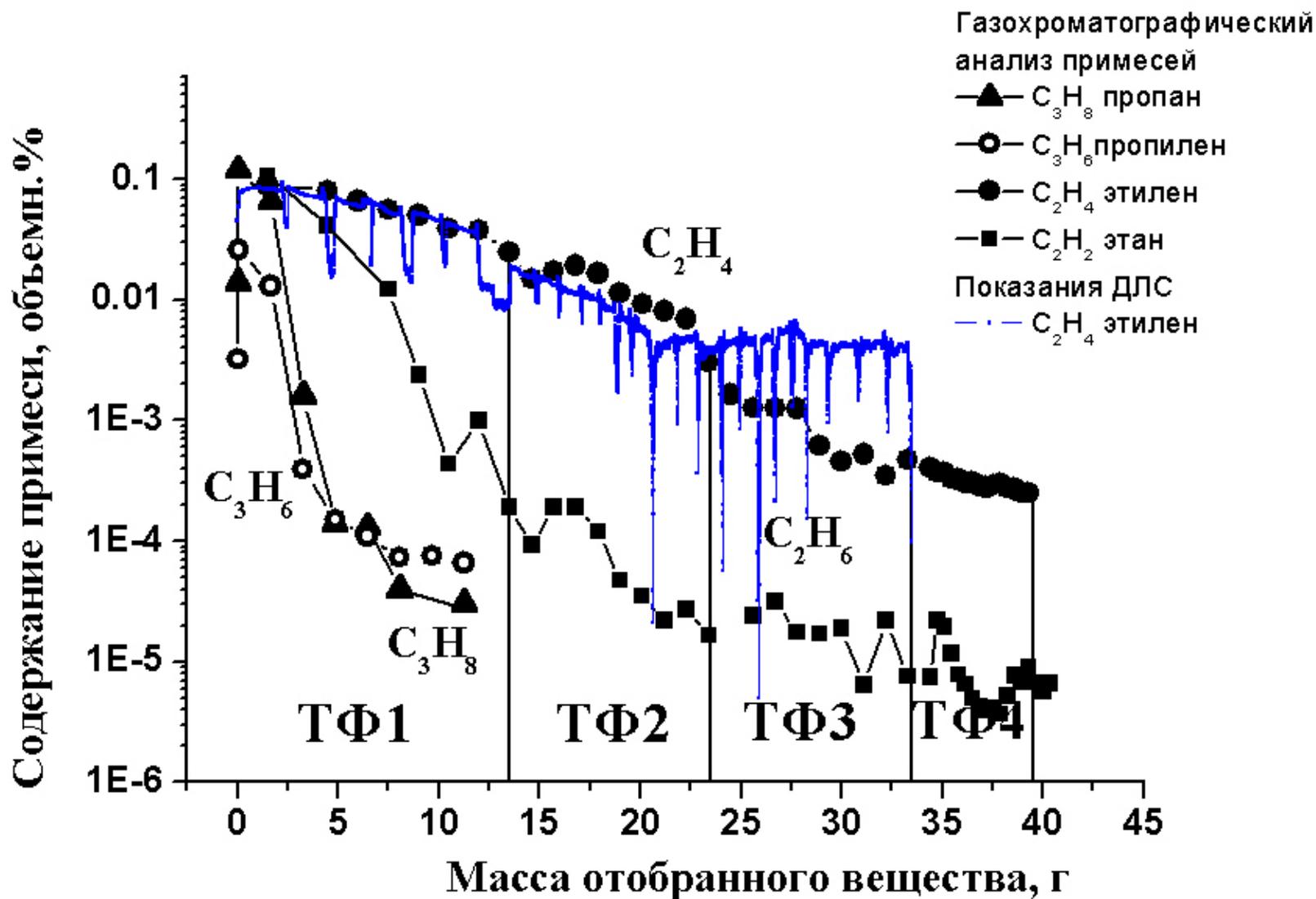
Кюветы для определения C_2H_4 методом ДЛС в отборе ТФ SiH_4



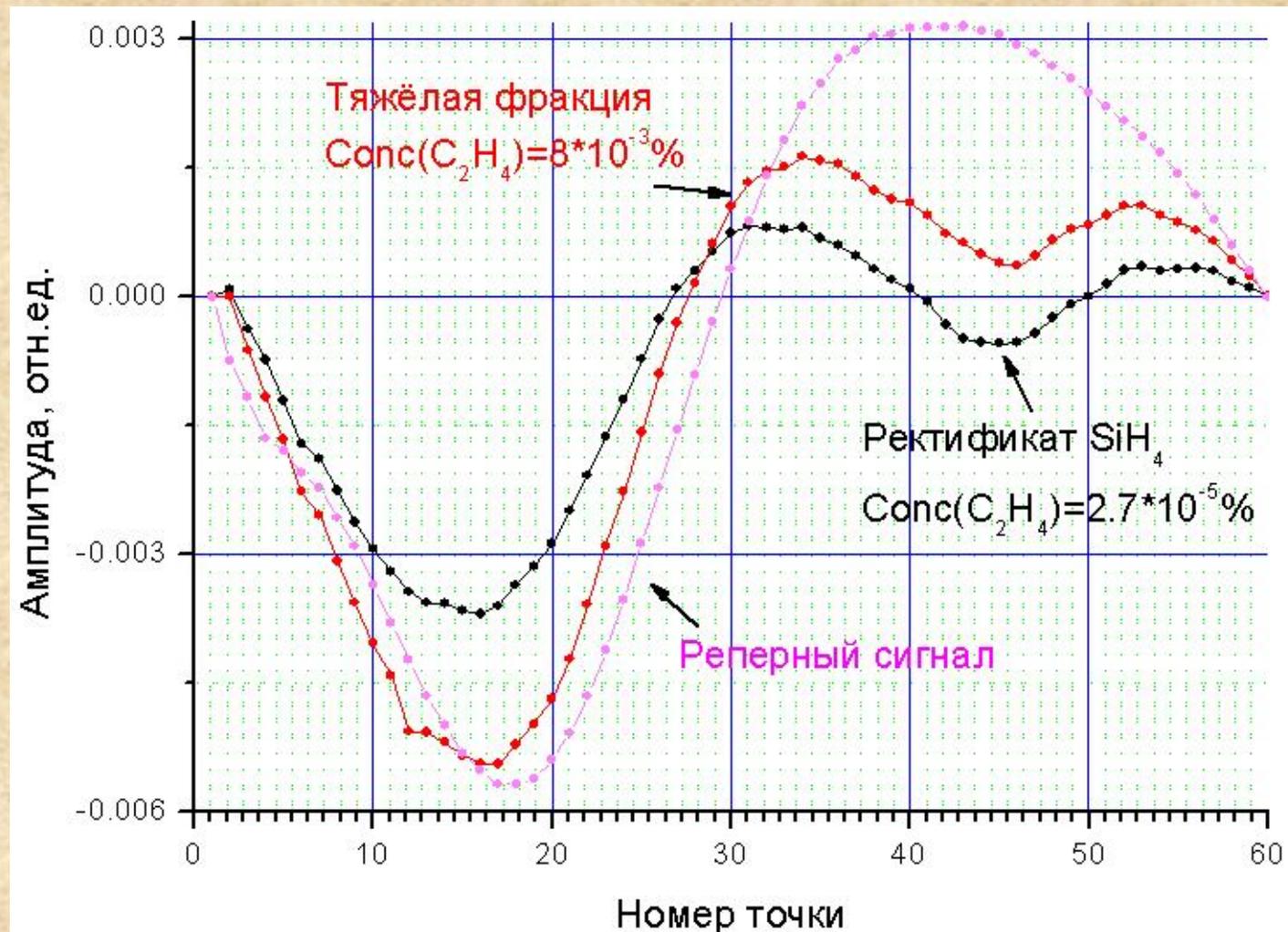


Результаты
измерения
содержания
 C_2H_4 в ходе
отборов ТФ
моносилана

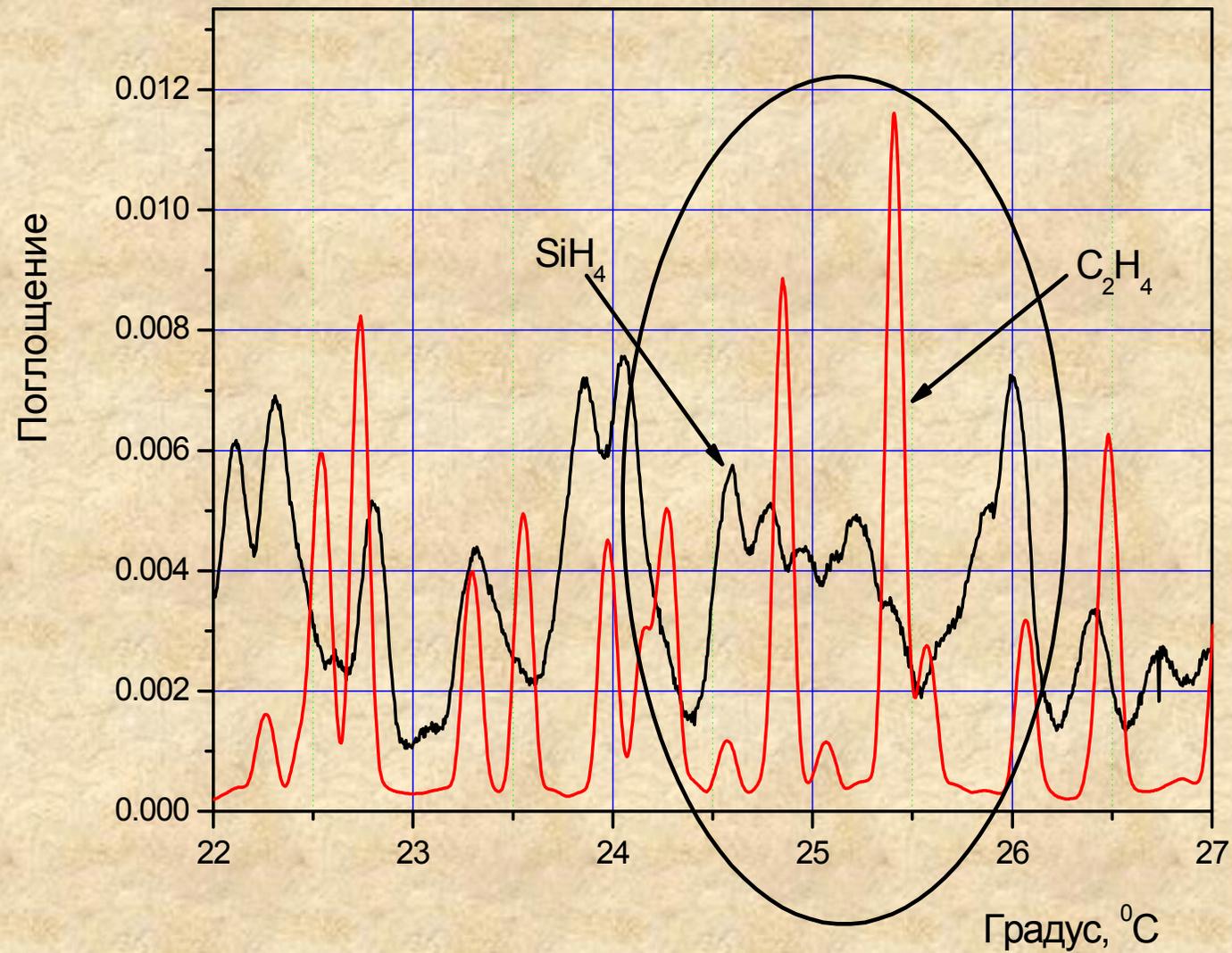
Изменение содержания примесей углеводородов в отборе тяжёлой фракции по данным газохроматографического анализа и ДЛС.



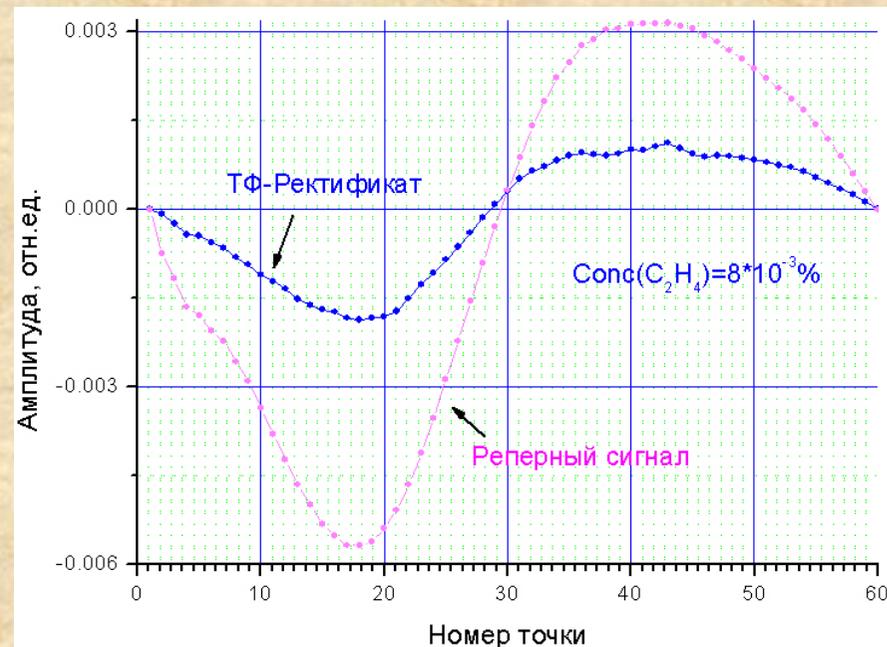
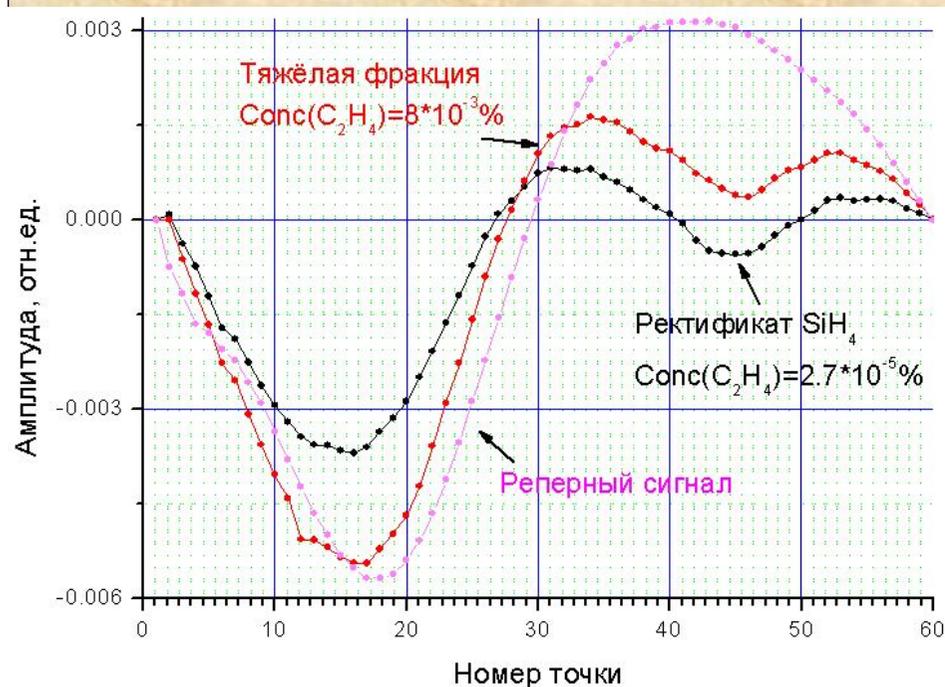
Форма линии поглощения ректификата SiH_4 , тяжёлой фракции и этилена.



Панорамные спектры SiH_4 и C_2H_4 .



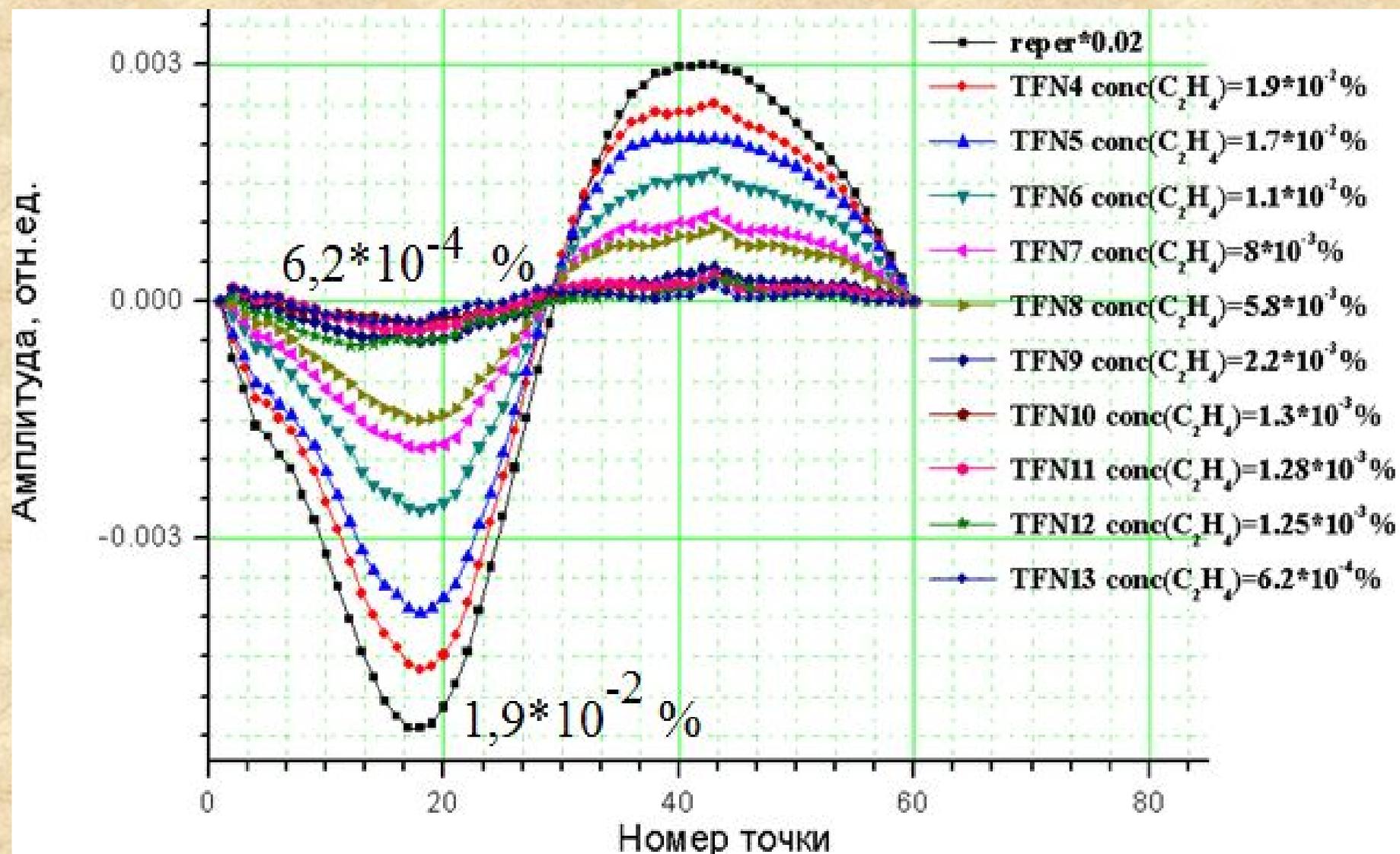
Форма линии поглощения ректификата SiH_4 , тяжёлой фракции и этилена.



Поглощение ректификата SiH_4 , тяжёлой фракции и этилена.

Результат вычитания спектра моносилана из спектра тяжелой фракции.

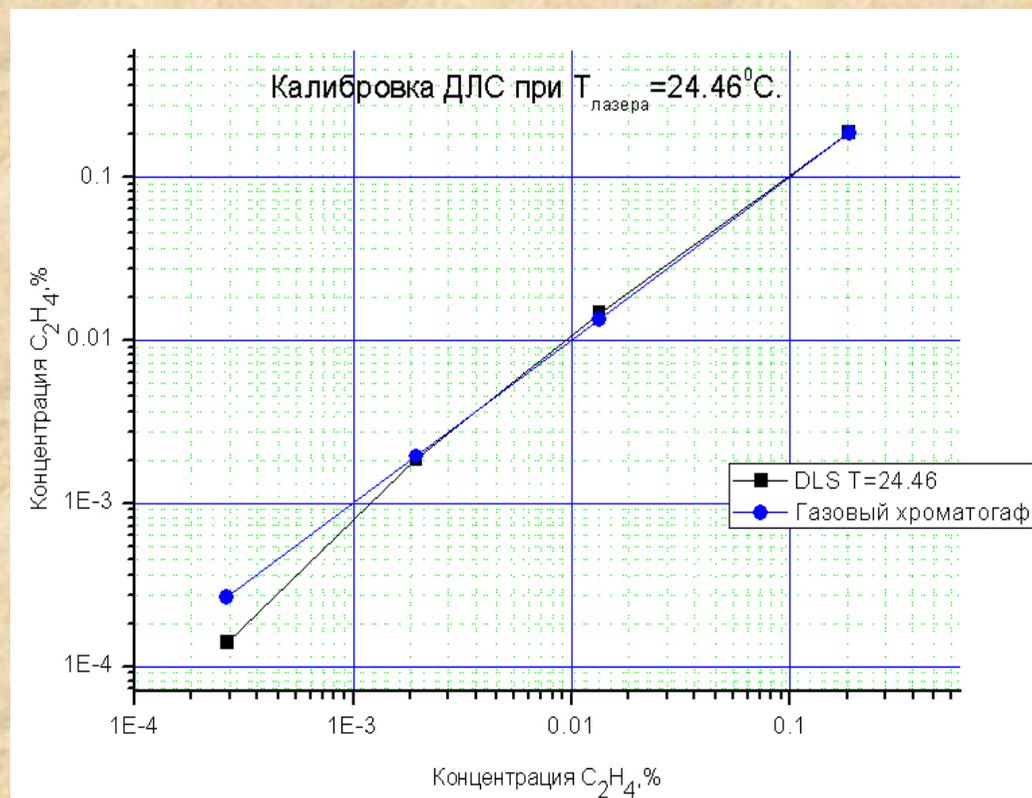
Результат вычитания спектра моносилана из спектров отборов тяжелых фракций.

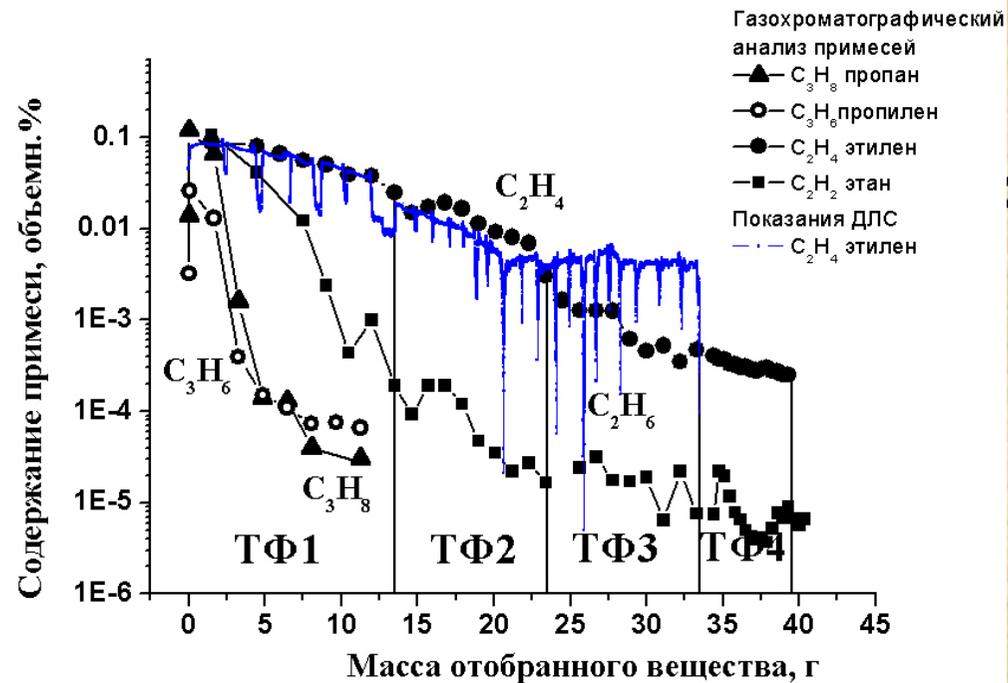


Содержание этилена в образцах моносилана, полученных в ходе ректификации.

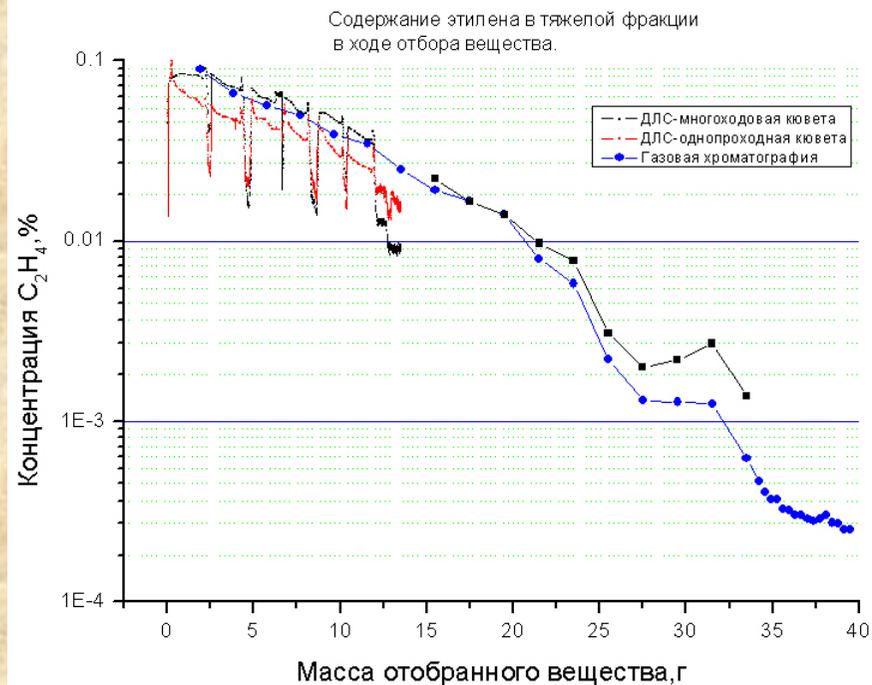
		Исходный моносилан, %об.	Ректификат, %об.	Захват, %об.	Легкая фракция, %об.	Тяжелая фракция ТФ1, %об.	Тяжелая фракция ТФ2, %об.	Тяжелая фракция ТФ3, %об.	Тяжелая фракция ТФ4, %об.
Этилен C_2H_4	ГХ	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2.65 \cdot 10^{-4}$
	ДЛС	$1 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

**Сопоставление
результатов измерения
содержания этилена в
баллонах ТФ1-ТФ4
методом ДЛС (с учетом
поглощения моносилана) с
результатами
газохроматографического
анализа.**





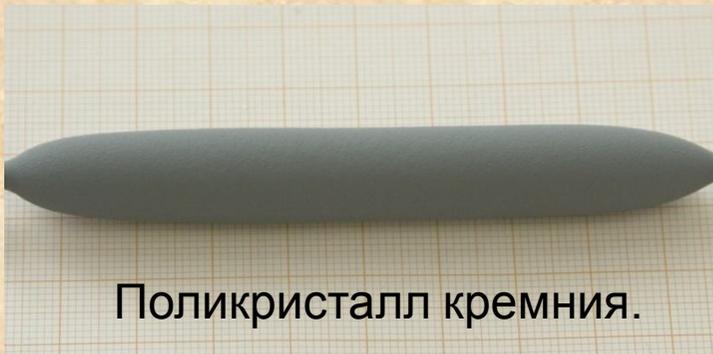
Изменение концентрации этилена в процессе отбора ТФ по данным газовой хроматографии и ДЛС. без учета поглощения моносилана



с учетом поглощения моносилана.

Изготовление кремния из полученного моносилана

Стержень подложка из кремния



Поликристалл кремния.

Монокристалл кремния.



$$R_{уд} = 100 \div 200 \text{ Ом/см}$$

Выращивание монокристалла кремния



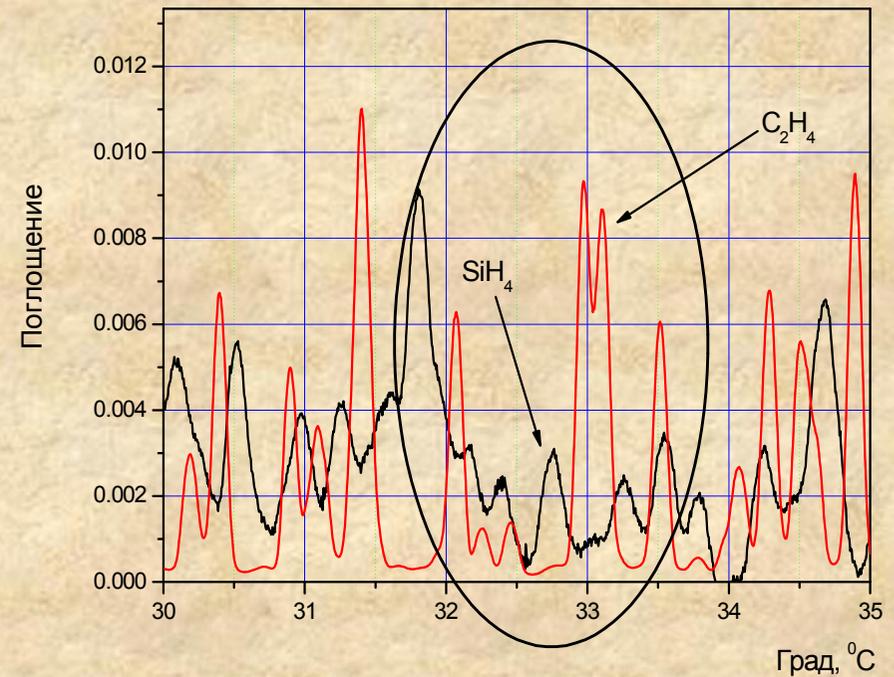
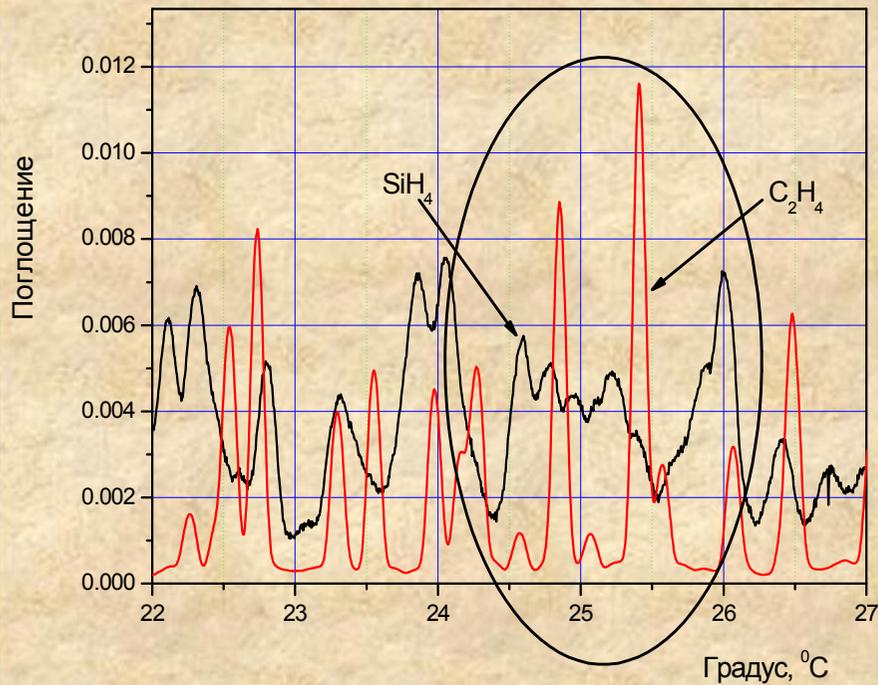
Зависимость удельного сопротивления кремния от содержания этилена в моносилане

	Исходный моносилан	Ректификат
Содержание этилена, % об.	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Удельное сопротивление кремния, Ом · см	$(2 \div 4) \cdot 10^{-2}$	100 ÷ 200
Концентрация носителей заряда, см ⁻³	10^{19}	10^{13}

Выводы

1. Проведено исследование возможности применения метода ДЛС для контроля за процессом очистки моносилана по содержанию этилена в отборе тяжёлой фракции.
2. Показано, что для измерения содержания этилена в моносилане необходимо использовать многоходовую кювету и учитывать поглощение моносилана.
3. В многоходовой кювете с длиной оптического пути 15 м и при учёте поглощения моносилана достигнут предел обнаружения $1 \cdot 10^{-3} \% \text{об.}$
4. По результатам выращивания кремния из исходного и очищенного моносилана показана возможность контроля глубины очистки моносилана от электрически активных примесей по содержанию в нём этилена.

Панорамные спектры SiH_4 и C_2H_4 .



Спектры поглощения этилена и моносилана для двух температурных режимов работы лазера: 22-27°C и 30-35°C

Ректификация 8-9 ноября 2005 (моно)

