

Результаты применения метода ДЛС в технологии получения высокочистых гидридов

А.П. Котков

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

2013



«Научно-производственное предприятие «САЛЮТ»



Нижний Новгород, ул.Ларина, д .7, тел. (831) 466-15-10, факс (831) 466-50-20
e-mail: salut@salut.nnov.ru www.salut.nn.ru

Схема получения кремния из моносилана



$\swarrow$
 B_2H_6
 PH_3
 AsH_3
 SbH_3

$\swarrow$
III
B
Al
Ga

$\searrow$
V
P
As
Sb

$\searrow$
C
 $< 10^{15} \text{ ат/см}^3$

$< 0.1 \div 0.01 \text{ ppb}$

Полупроводниковые соединения A^3B^5

A^3



B

Al

Ga

In

B^5



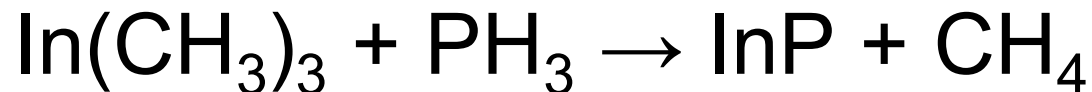
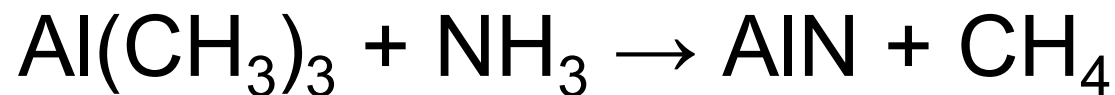
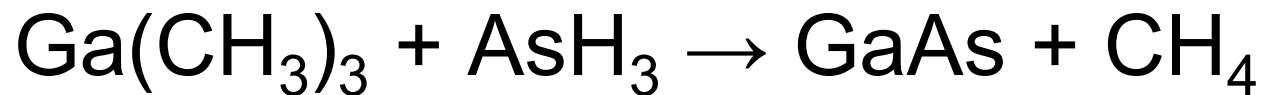
N

P

As

П/п соединение	Ширина запрещенной зоны
AlN	6 эВ
GaN	3 эВ
GaAs	1,4 эВ
InAs	0,36 эВ

МОС-гидридный метод осаждения ЭС и гетероструктур A^3B^5 .



Необходимые соединения для A^3B^5 :



$$T_{\text{кип.}} = 55,7^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип.}} = 126^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип.}} = 134^\circ\text{C}$$



$$T_{\text{кип.}} = -62^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип.}} = -83^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{кип.}} = -$$

Перечень летучих материалов – продуктов НПП «Салют»:

- Хлориды квалификации 99,9999(4):



- МОС квалификации 99,999:



- Гидриды квалификации 99,9999(4):



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

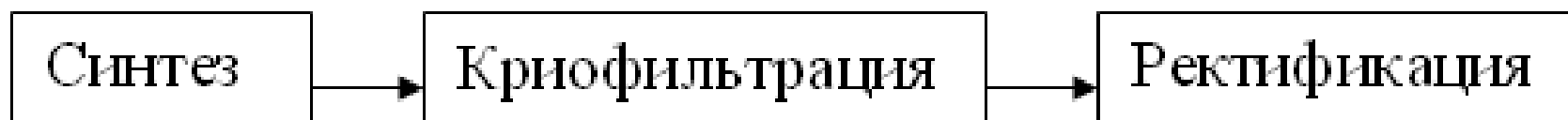
Наименование примеси	AsH ₃	PH ₃	NH ₃	SiH ₄	Метод анализа
	ULTIMA 6N5	ULTIMA 6N	ULTIMA 6N4	ULSI 6N	
	99.99995	99.9999	99.99994	99.9999	
Кислород	≤ 20 ppbv	≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 100 ppbv	(+Ar) ≤ 60 ppbv	ГХ
Азот, Аргон	≤ 50 ppbv	≤ 100 ppbv		≤ 500 ppbv	
Двуокись углерода	≤ 10 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 100 ppbv	≤ 50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

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

Направления исследований.

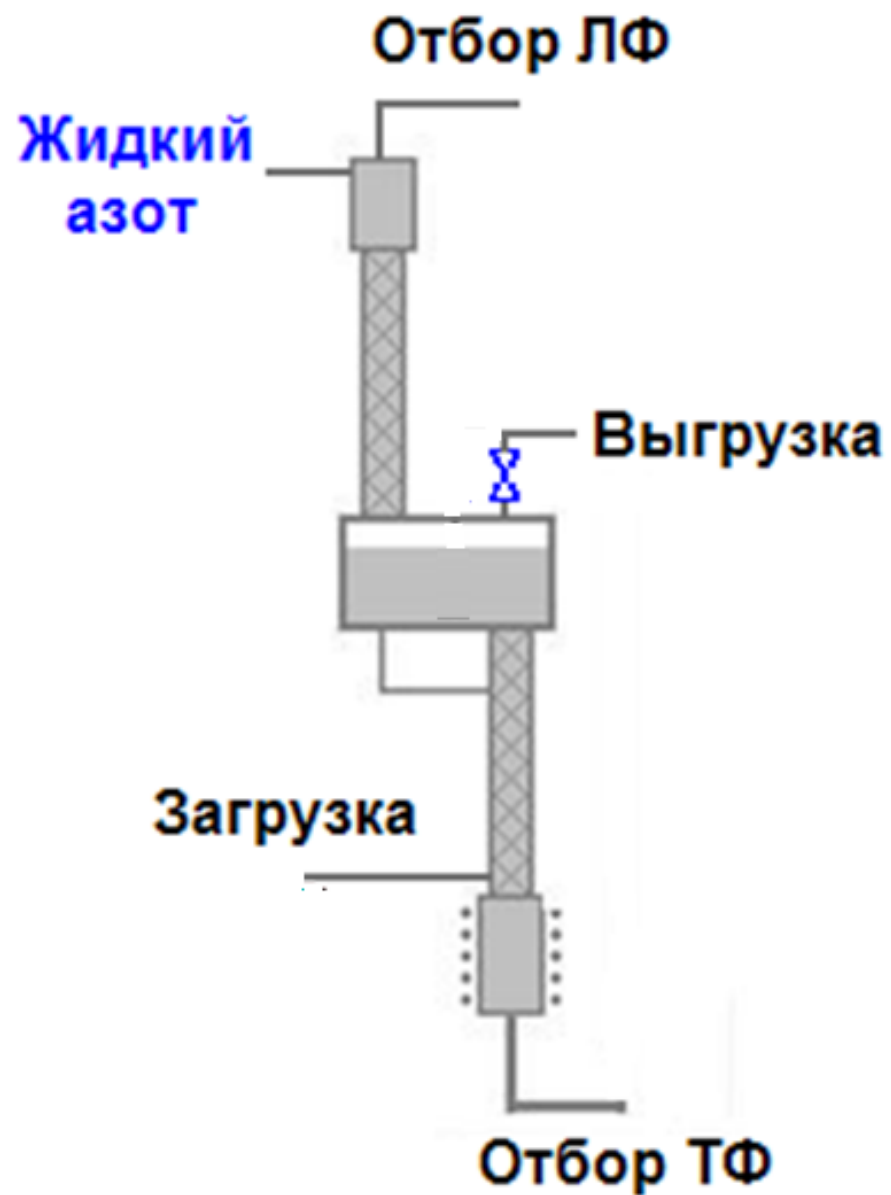
- Уточнение примесного состава гидридов
- Разработка аппаратуры и методик анализа
- Исследование поведения примесей в процессе получения и использования гидридов.

Стадии получения гидридных газов

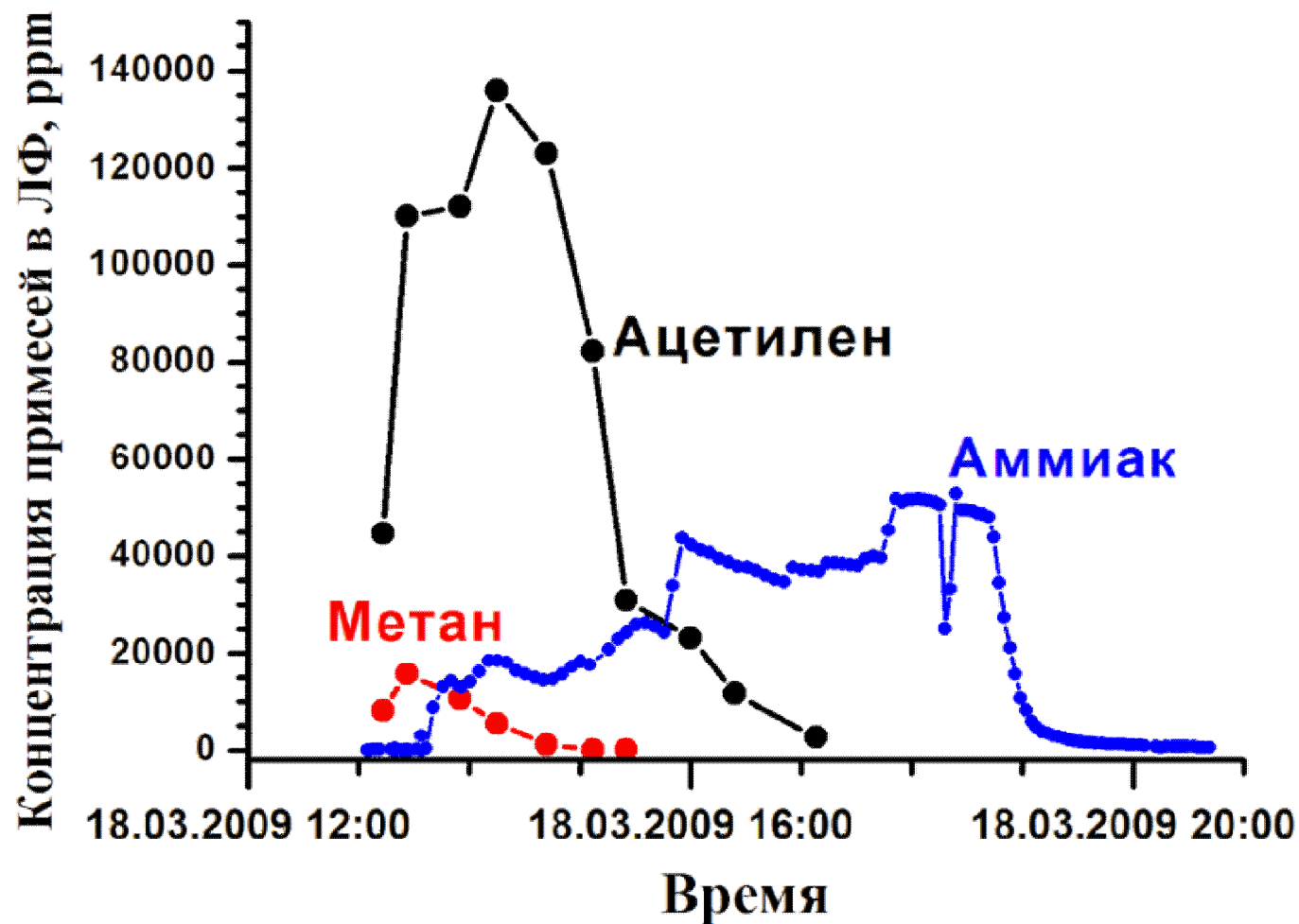


Гидрид	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп.}}$ ккал/моль	N, Вт для испарения 1 кг/час	$N_{\text{гидрида}}/N_{\text{AsH}_3}$
AsH ₃	-62,3	3,80	57	1
PH ₃	-85,8	3,36	116	2
NH ₃	-33,4	5,58	382	6,7

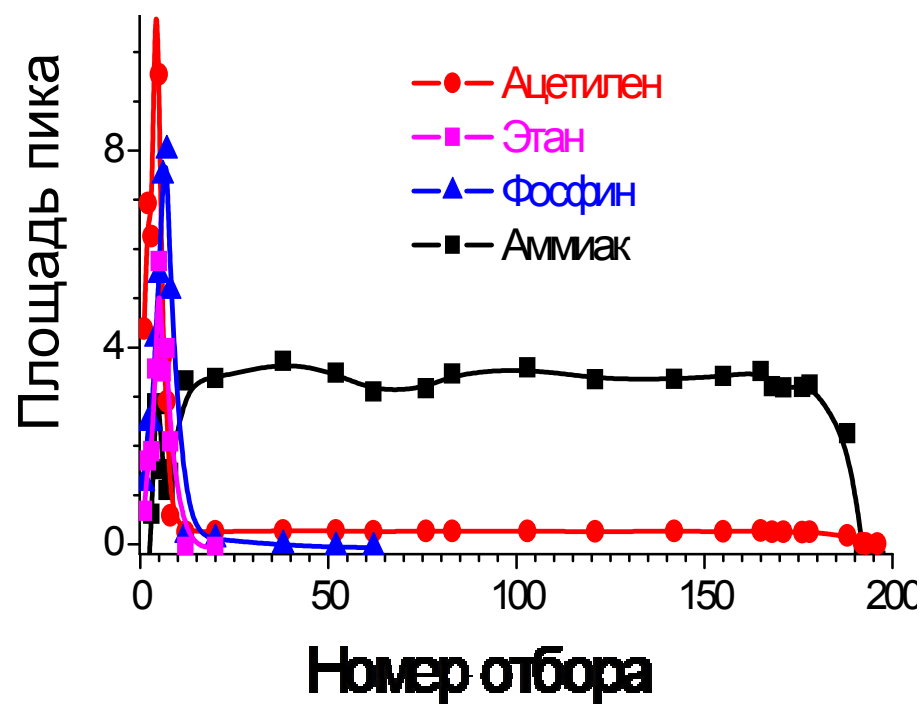
Ректификационная колонна. Ø 36мм, V=12 л.



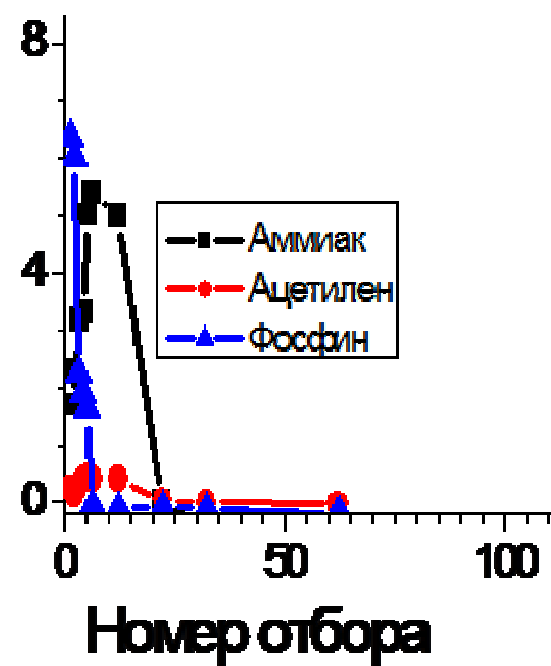
Изменение содержания примесей в отборе легкой фракции фосфина по данным ИК-спектроскопии и ДЛС.



1-я ректификация



2-я ректификация



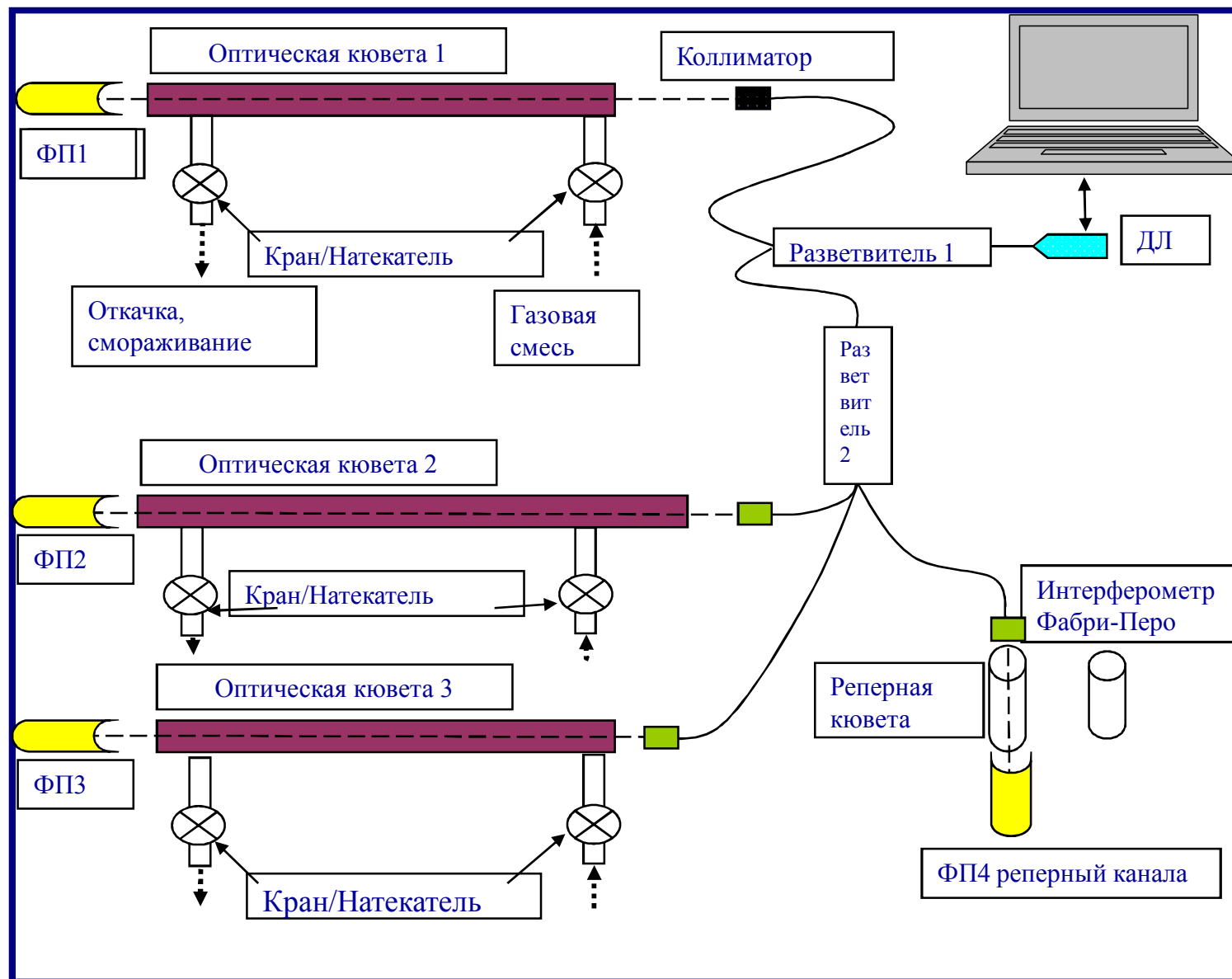
Результаты уточнения примесного состава летучих неорганических гидридов методом ИКС.

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	

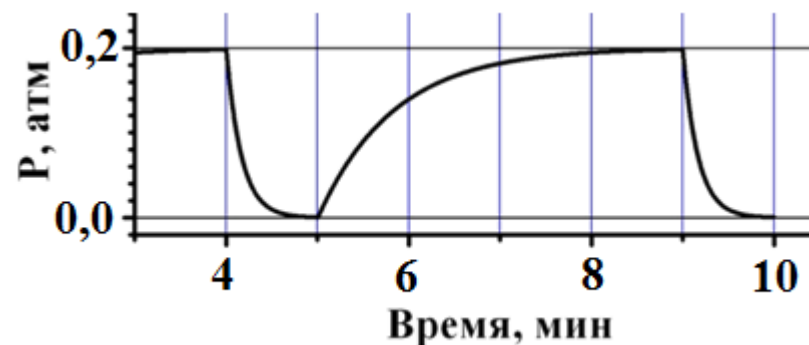
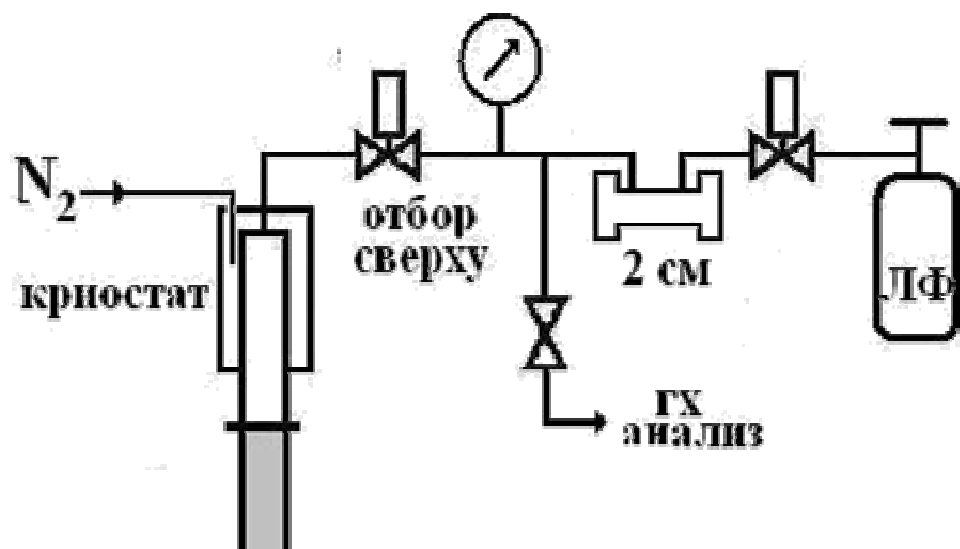
Приборы для определения примесей в гидридах методом ДЛС, созданные в ИОФ РАН.

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
CH_4	1,65

Блок-схема многоканального диодного лазерного спектрометра. 2008 г.

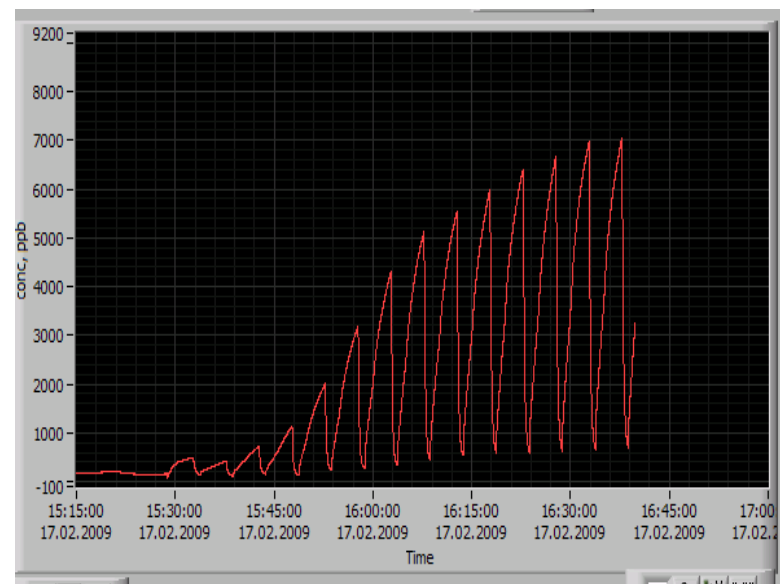


Отбор из колонны фракции фосфина, обогащенной легкими примесями (ЛФ).

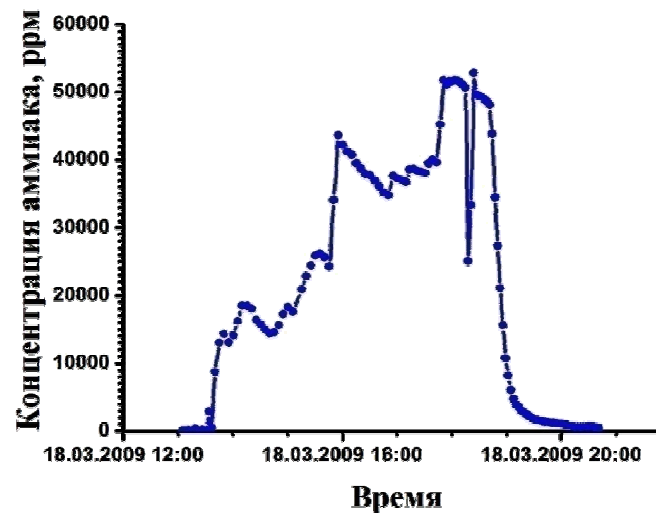
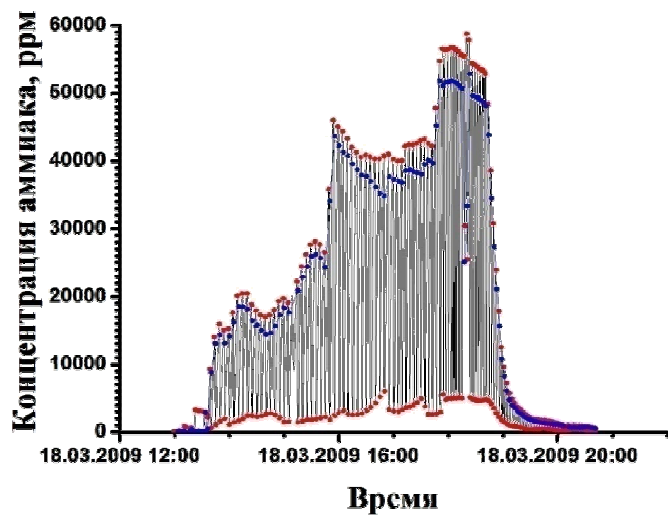
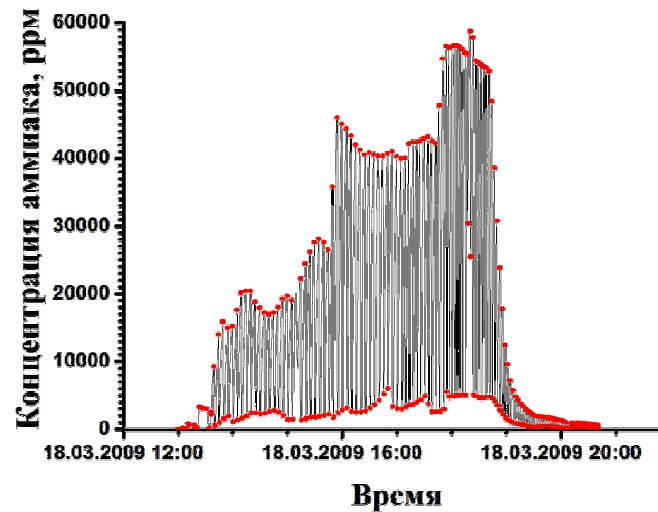
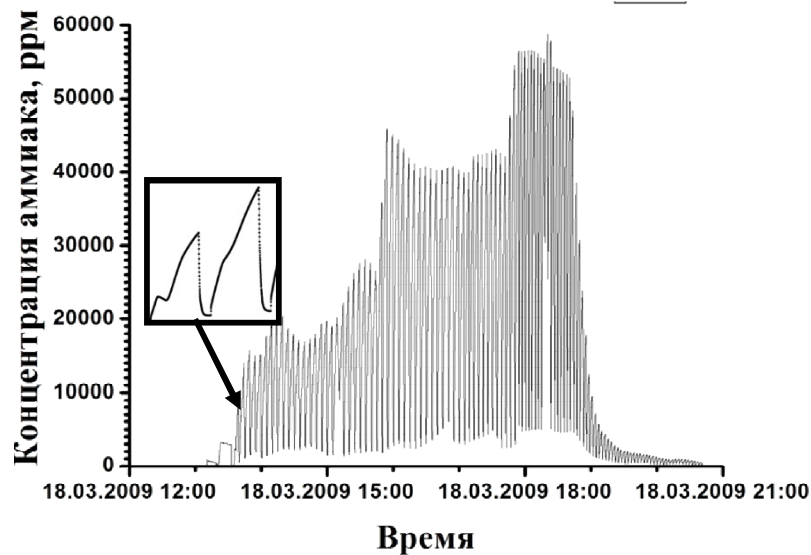


Сигнал
ДЛС

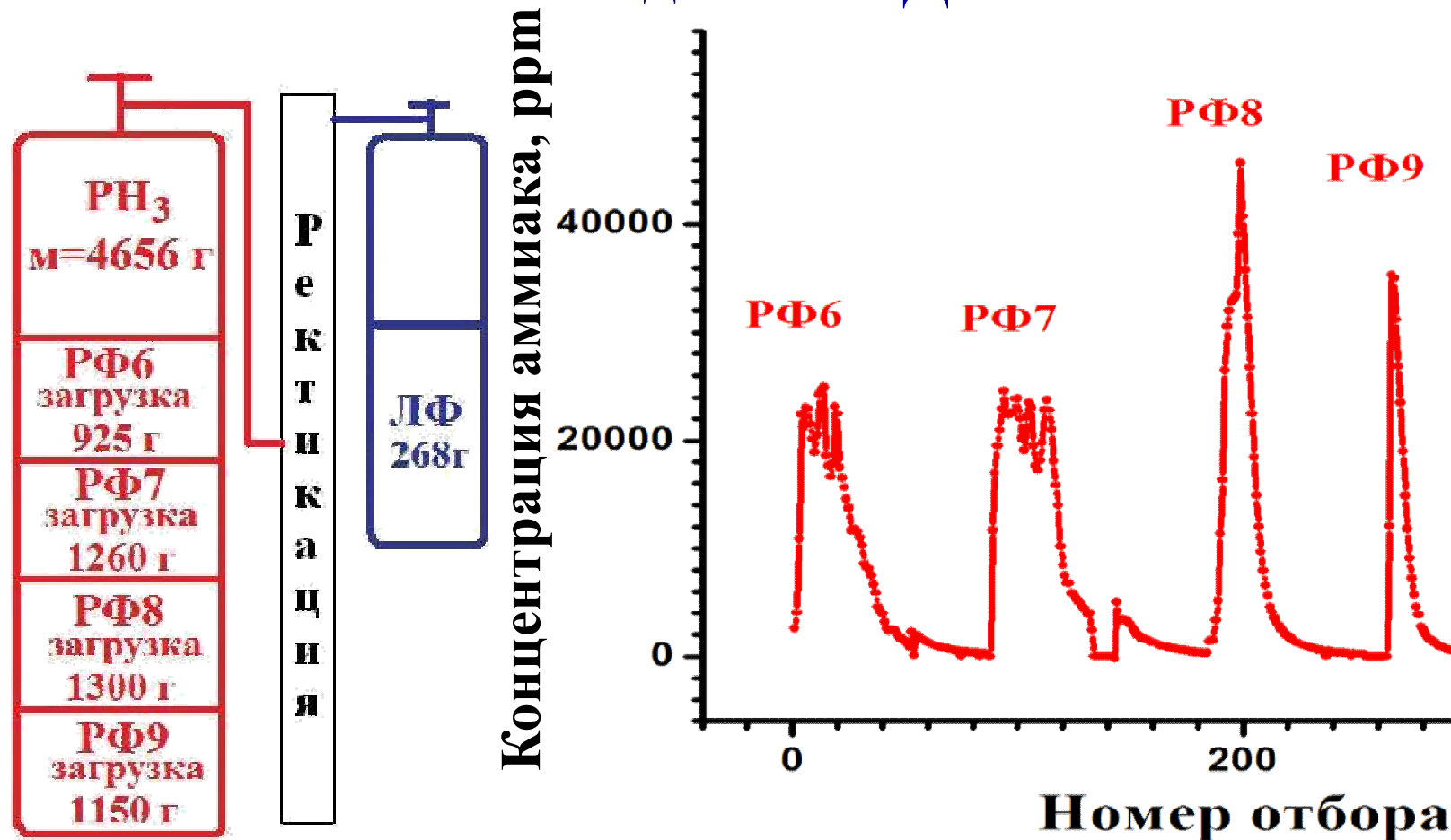
$P_{\text{отбора}}$
 0,2 абс.атм

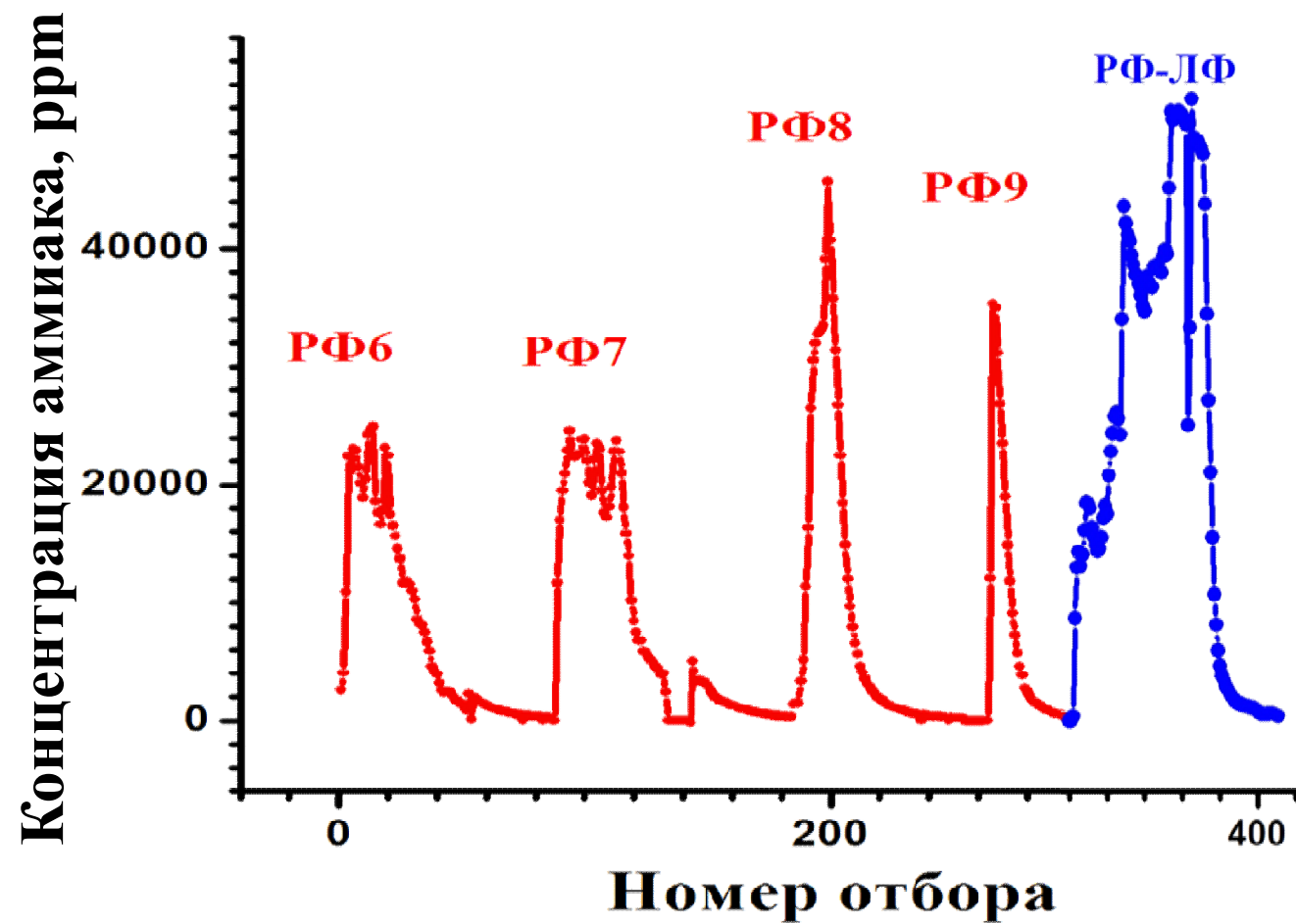
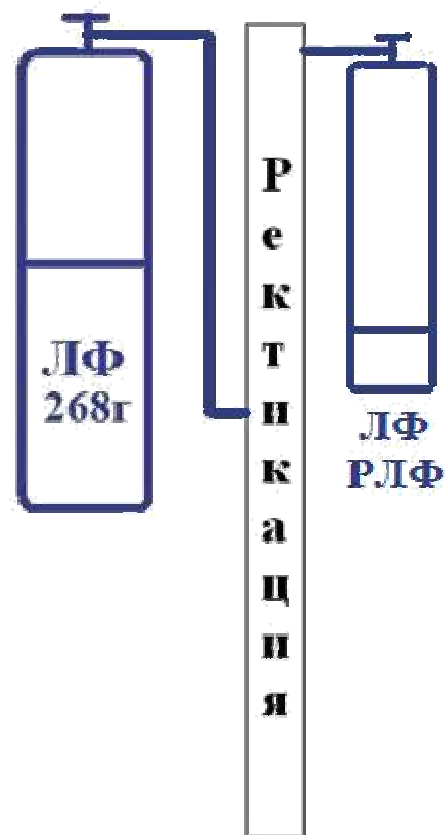


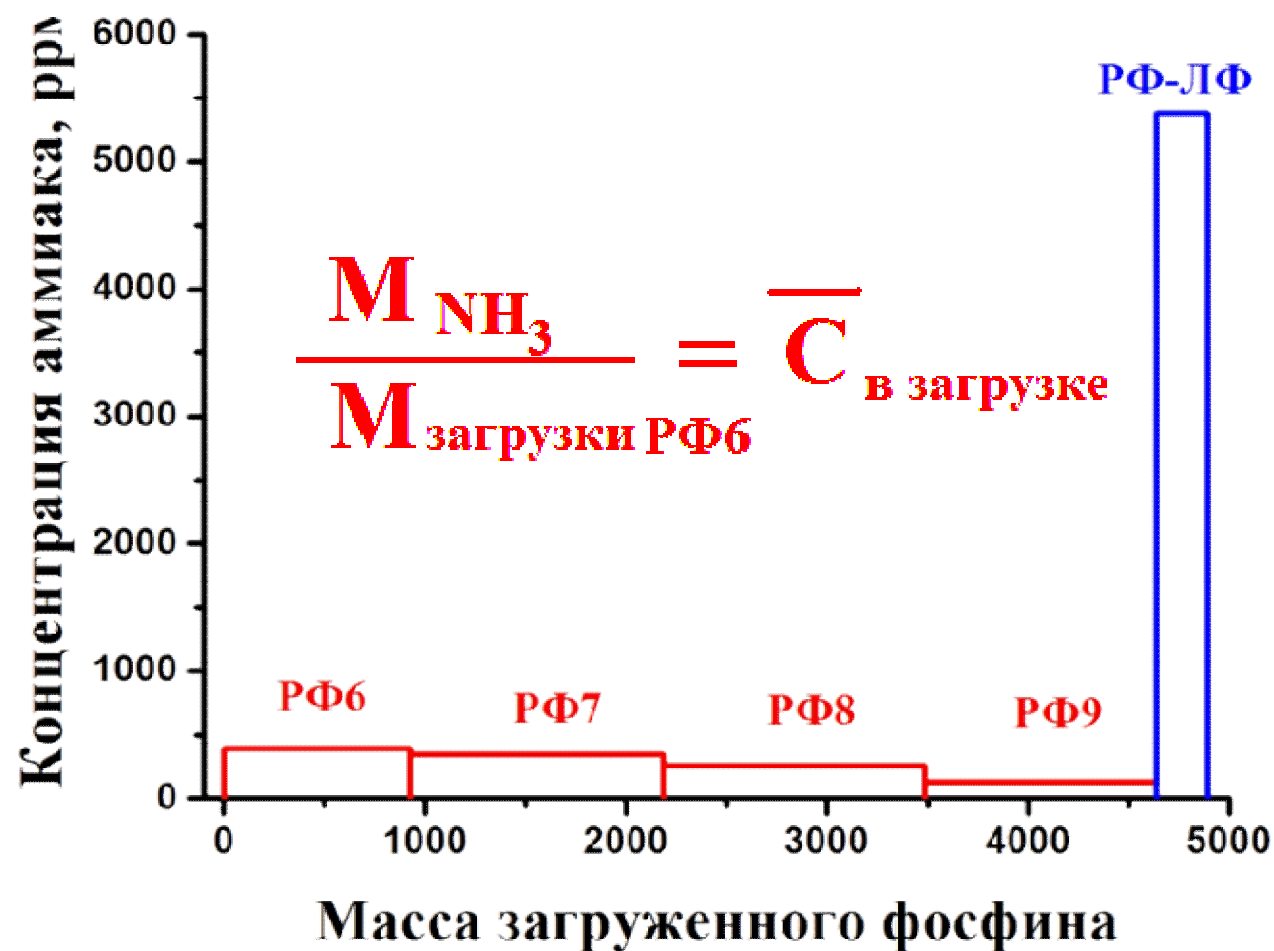
Последовательность обработки экспериментальных данных ДЛС



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

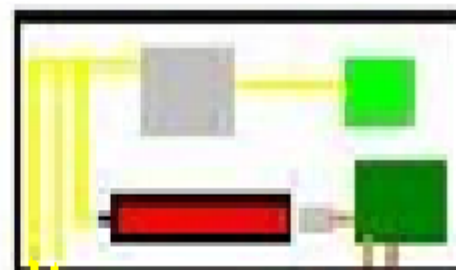
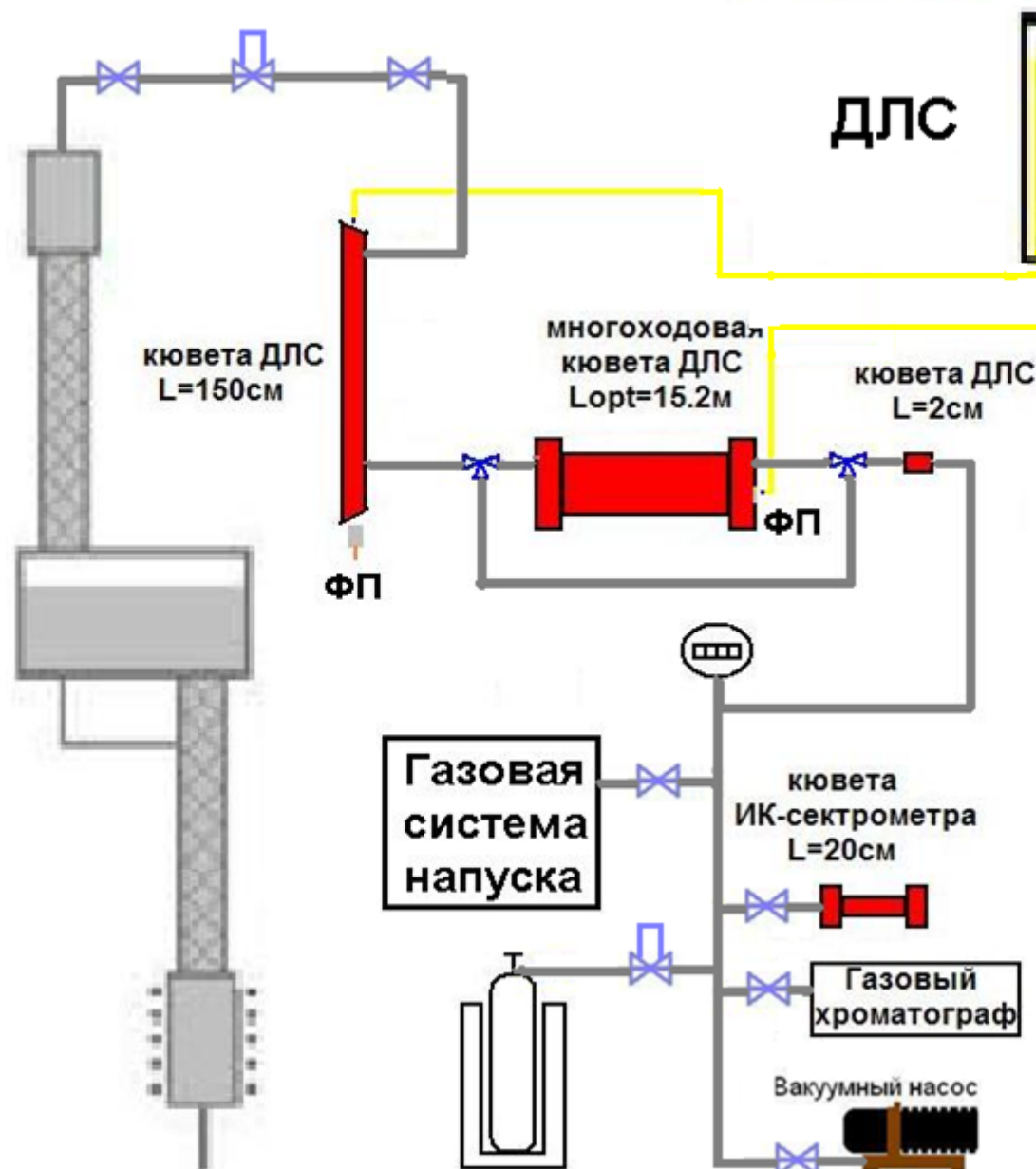




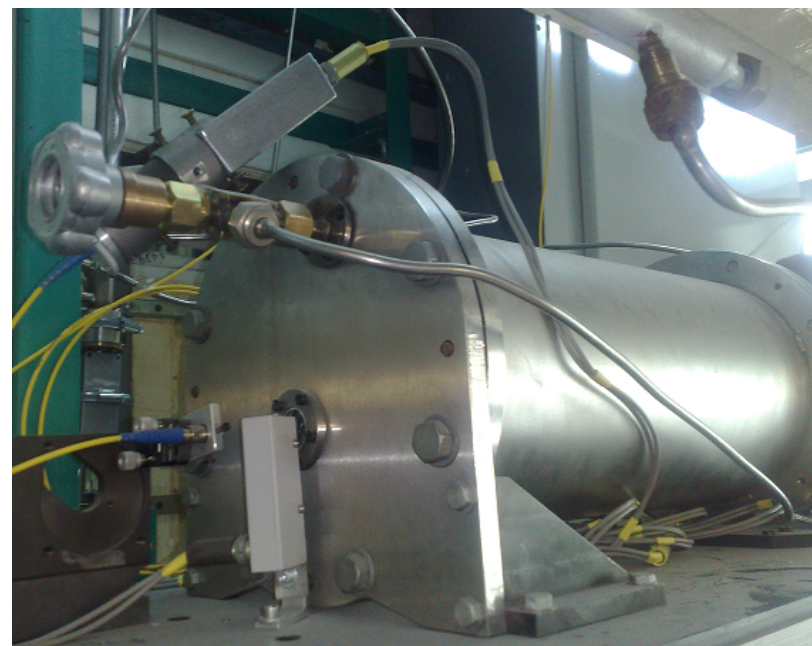


$$M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ6}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ7}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ8}} + M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ9}} \sim 0,95 M_{\text{NH}_3}^{\text{РФ-ЛФ}}$$

Схема отбора и анализа ЛФ аммиака



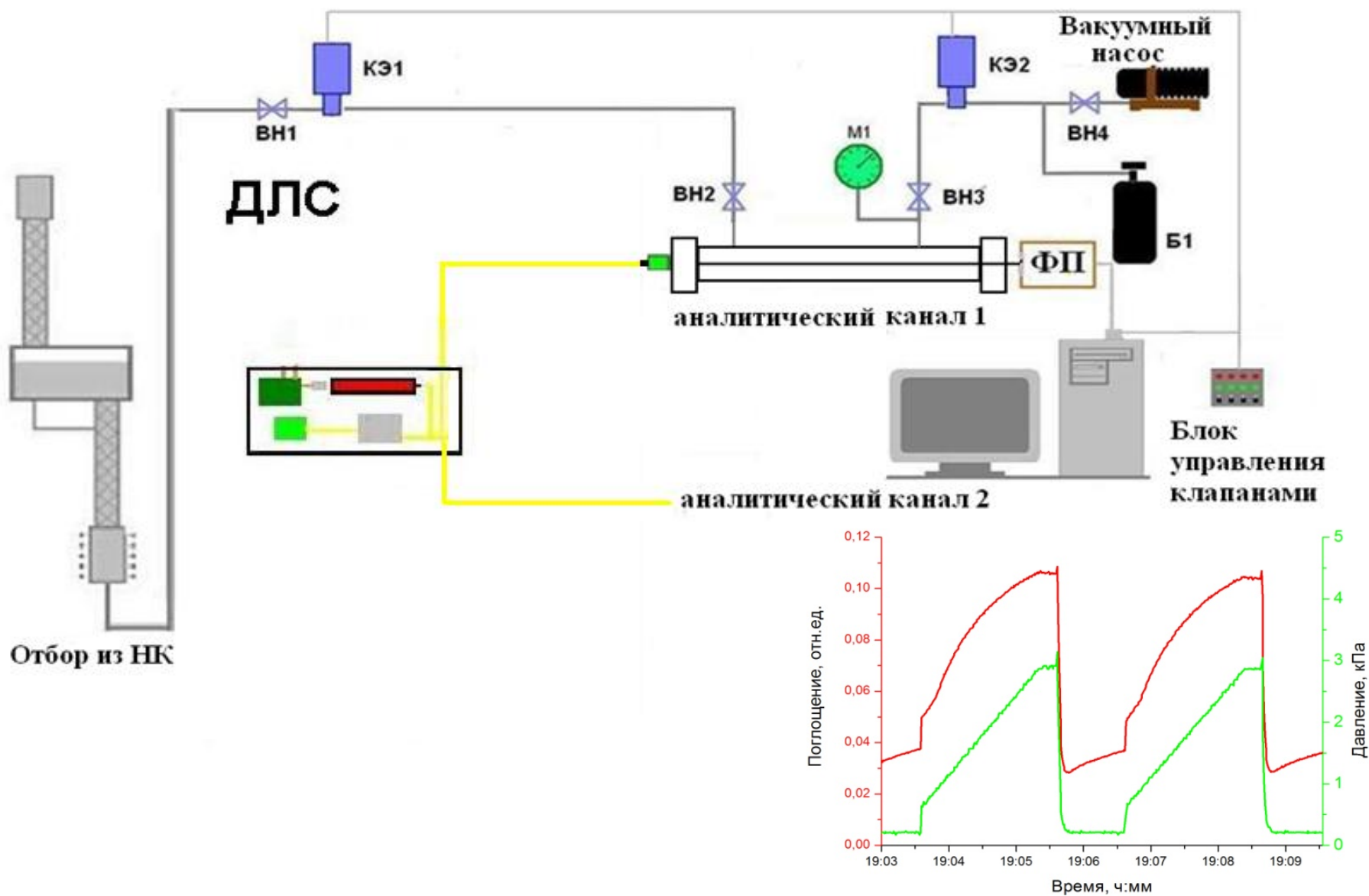
Кюветы ДЛС



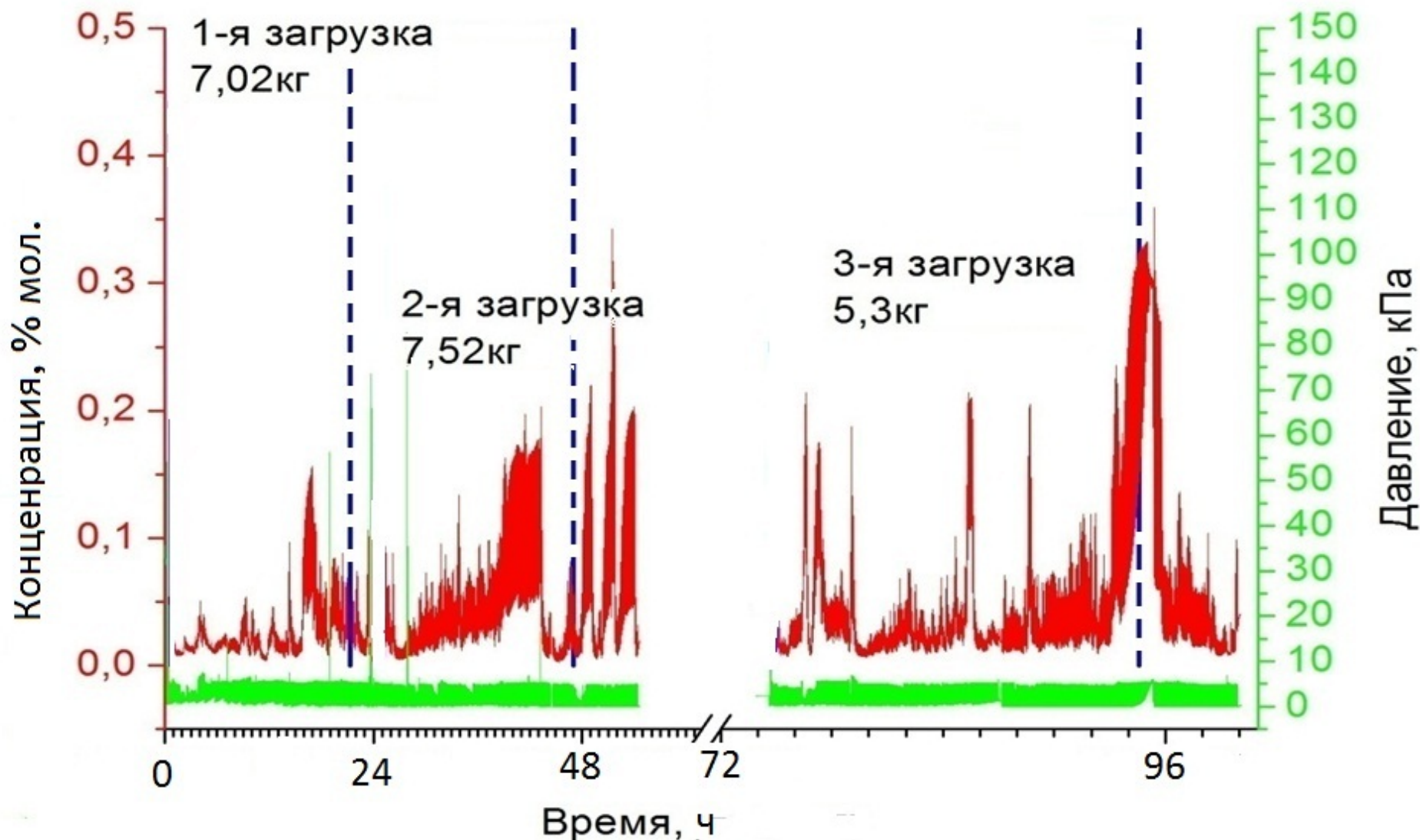
Изменение концентрации метана в отборах лёгкой фракции по данным газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и диодно-лазерной спектроскопии



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

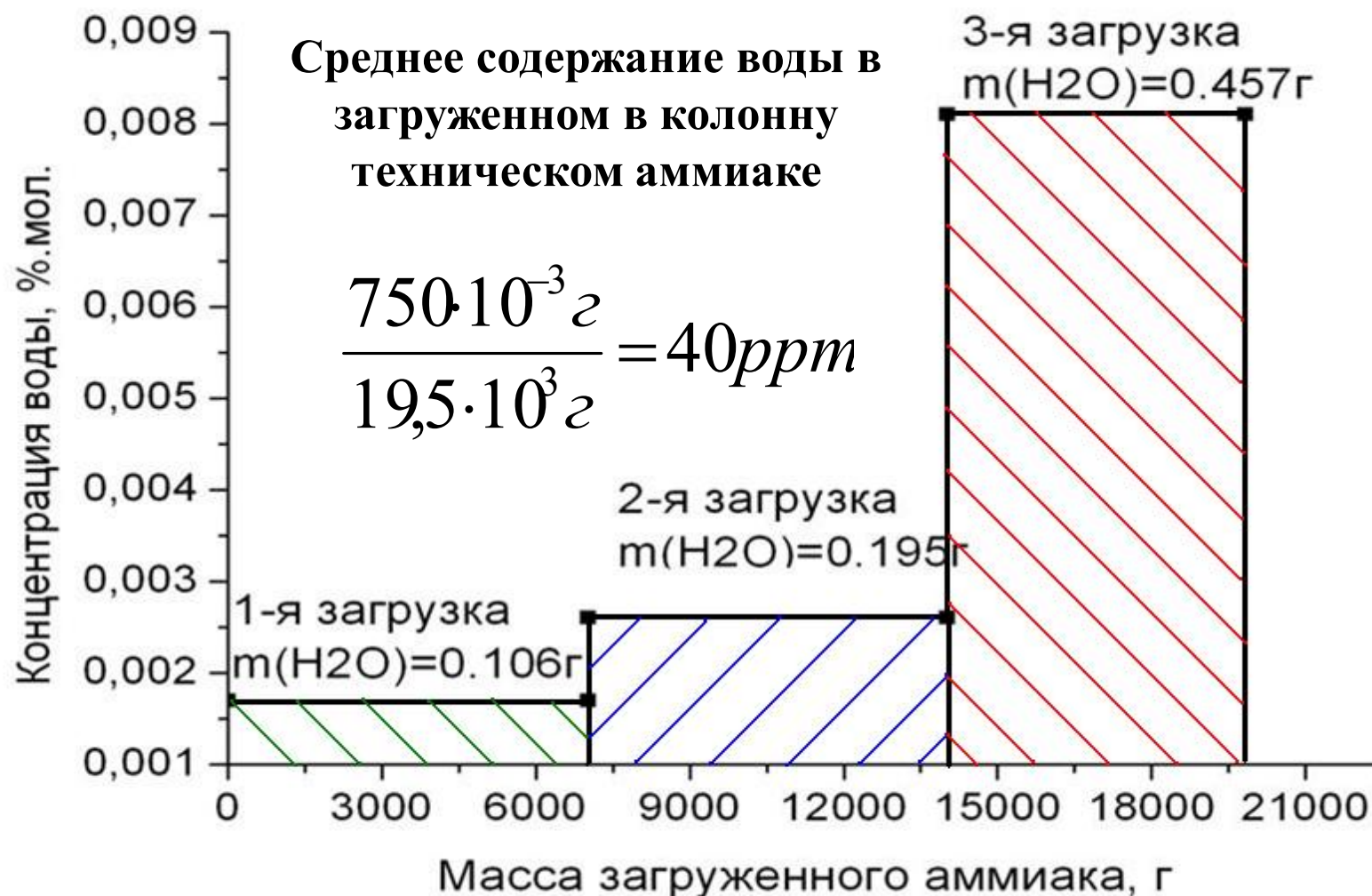
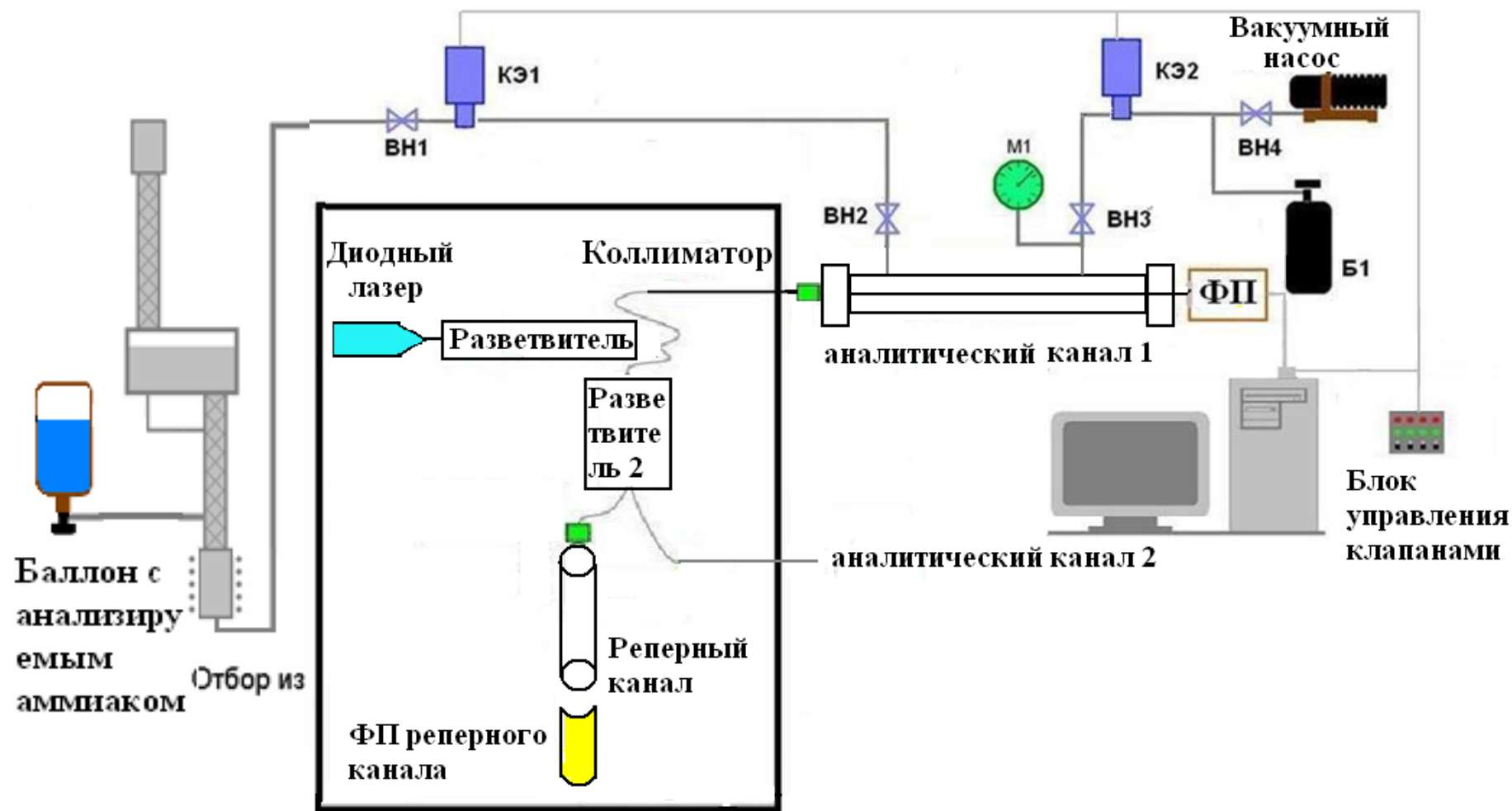


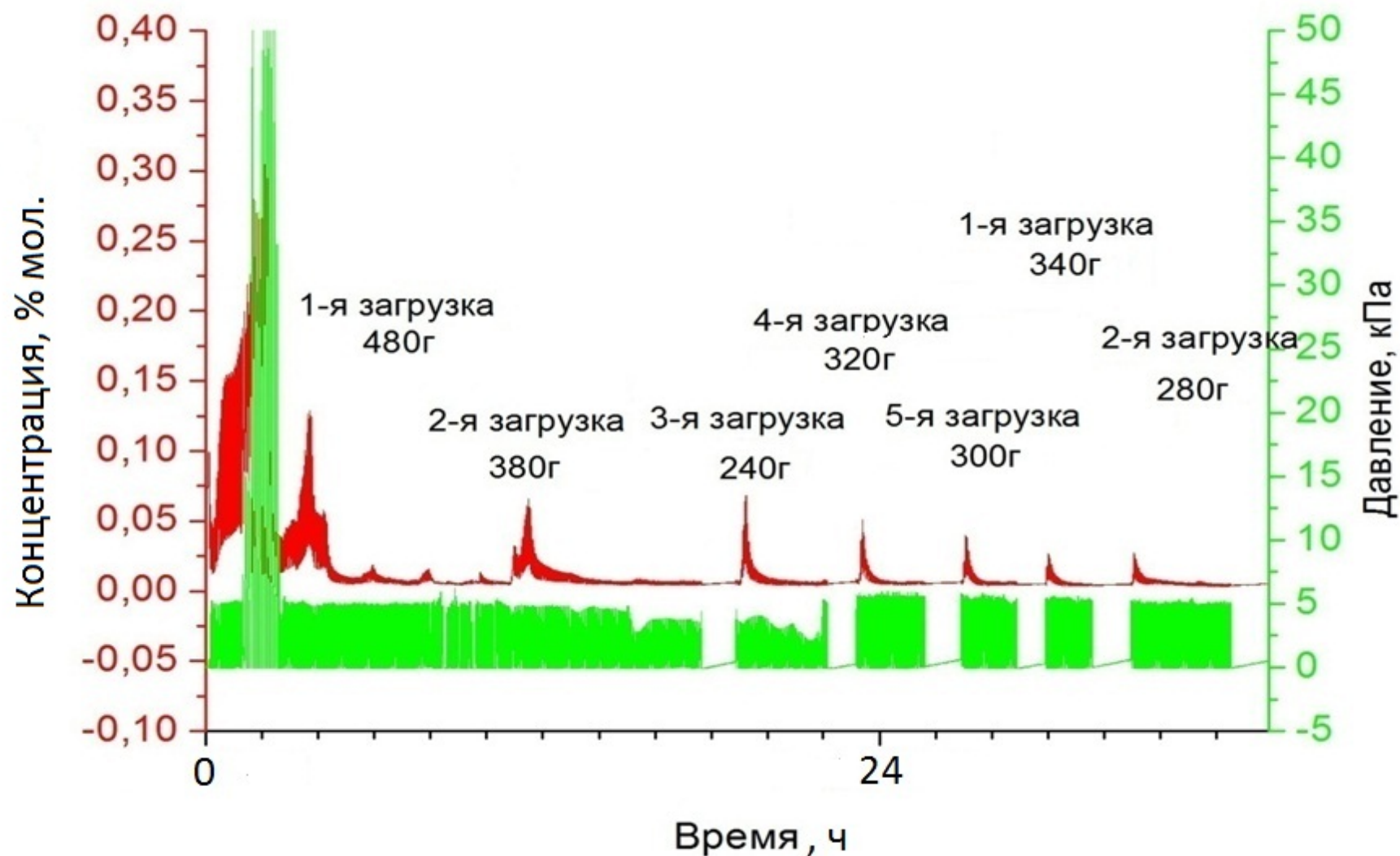
Схема анализа высокочистого аммиака на содержание воды методом концентрирования на ректификационной колонне



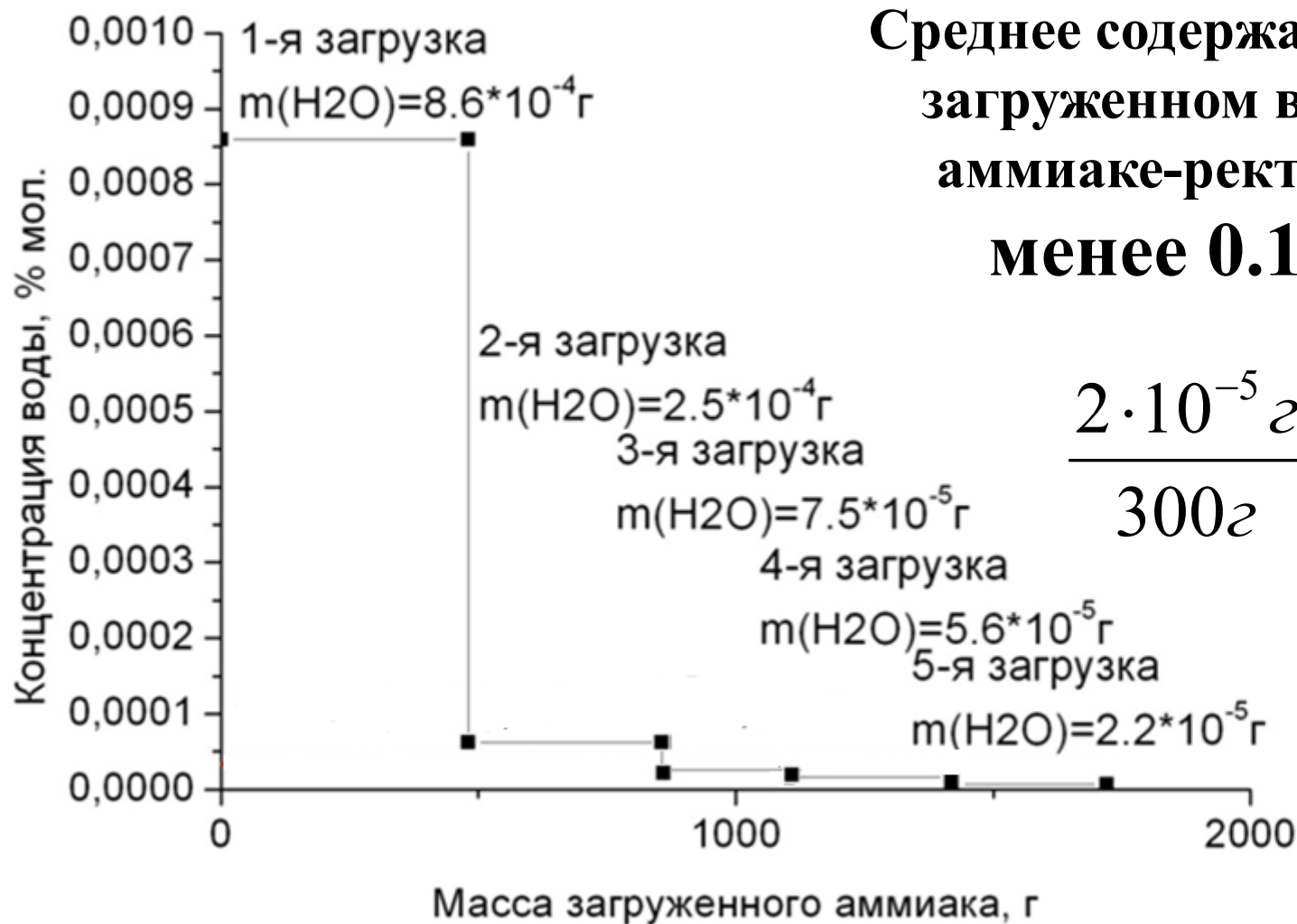
Подготовка баллона к анализу



Анализ ректификата аммиака на содержание воды



Среднее содержание воды в аммиаке-ректификате



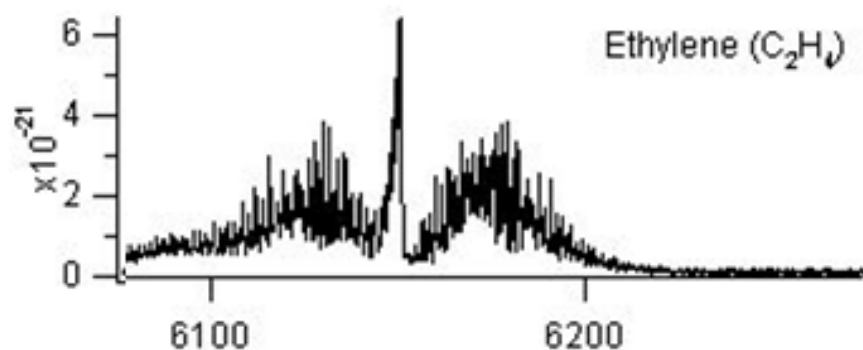
Среднее содержание воды в
загруженном в колонну
аммиаке-ректификате
менее **0.1 ppm**

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

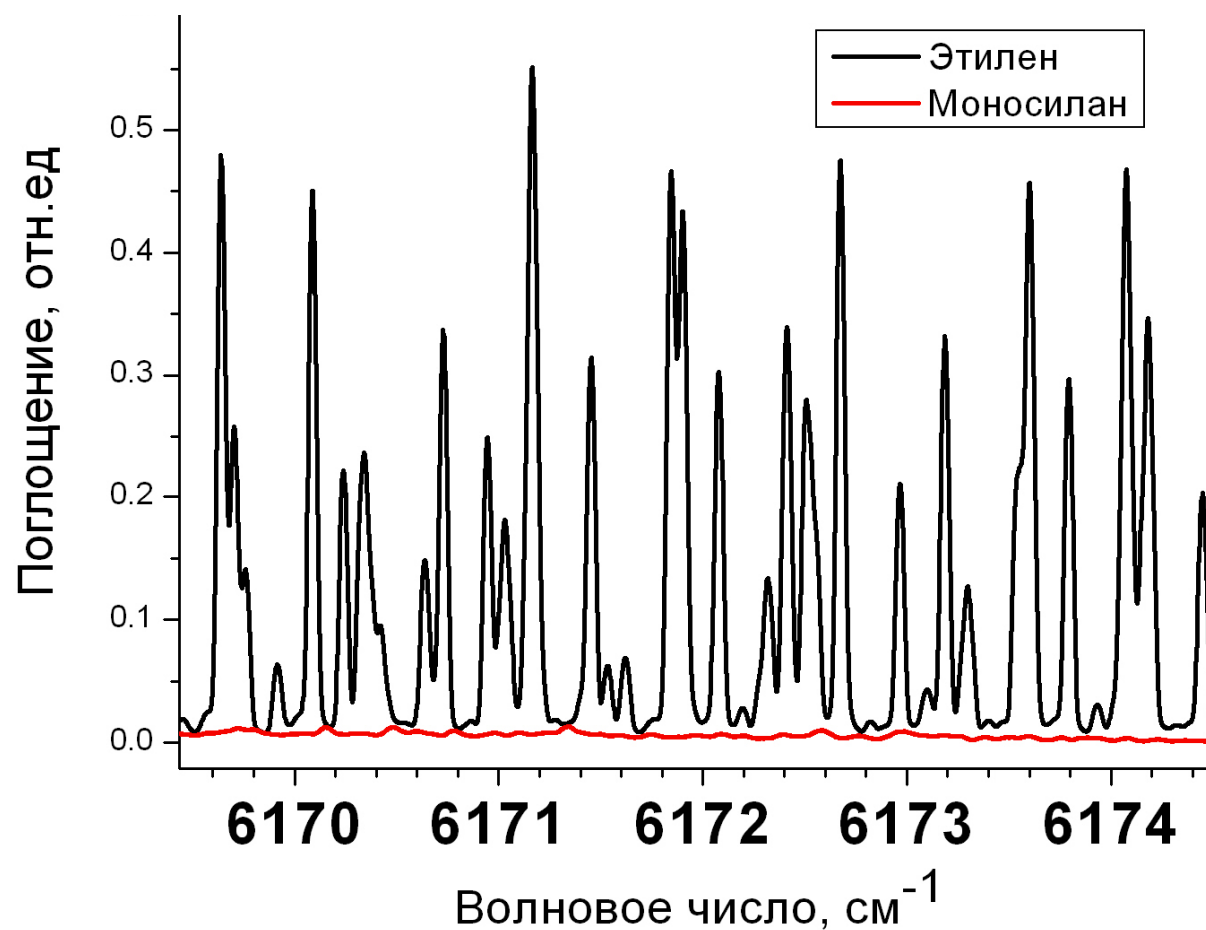
Содержание примесей в аммиаке до и после очистки методом ректификации по данным ГХ и ДЛС

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

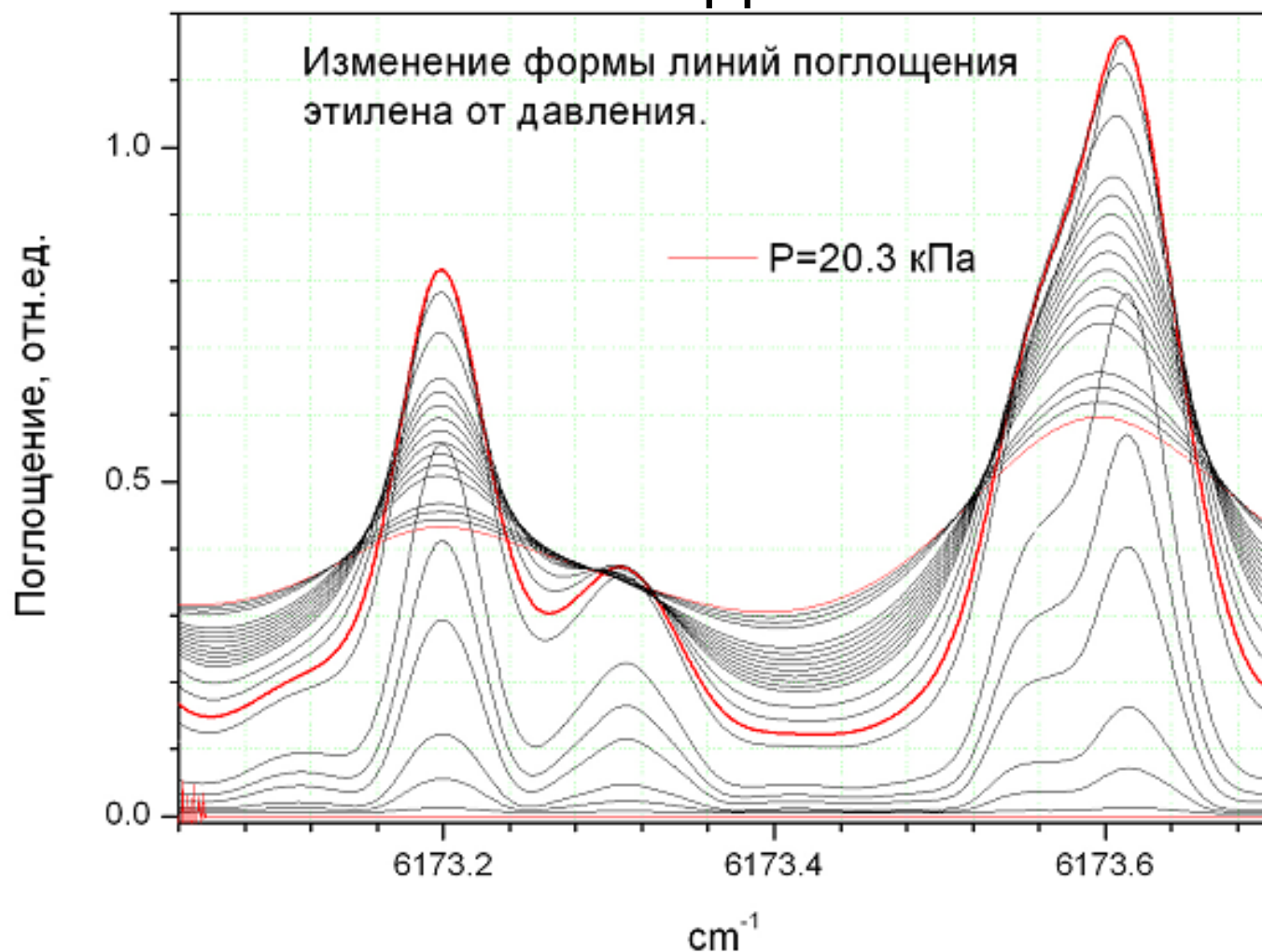
Полоса поглощения C_2H_4



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

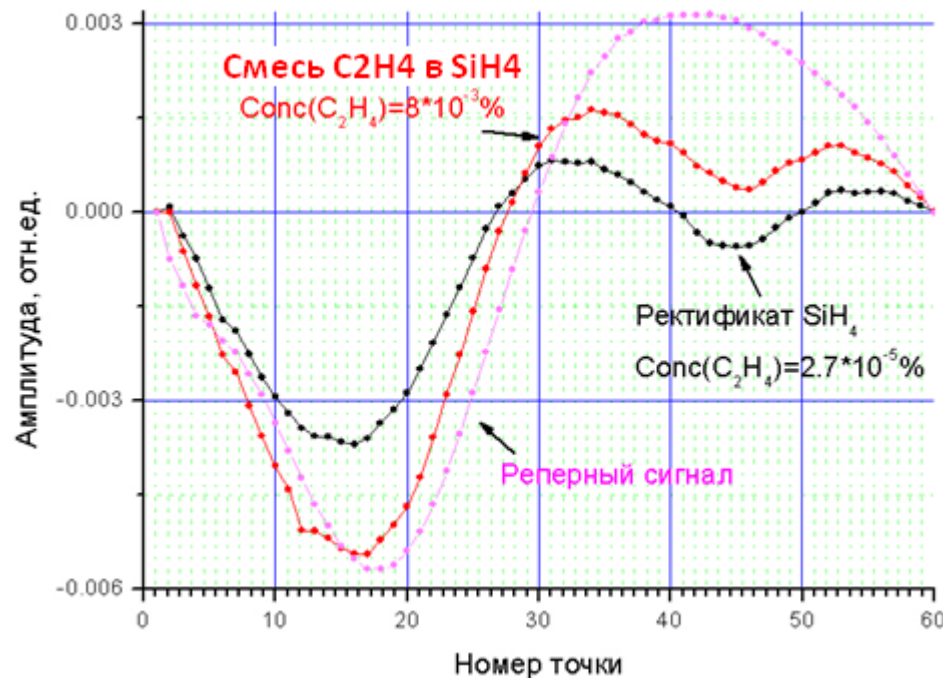


Зависимость формы линии поглощения этилена от давления.

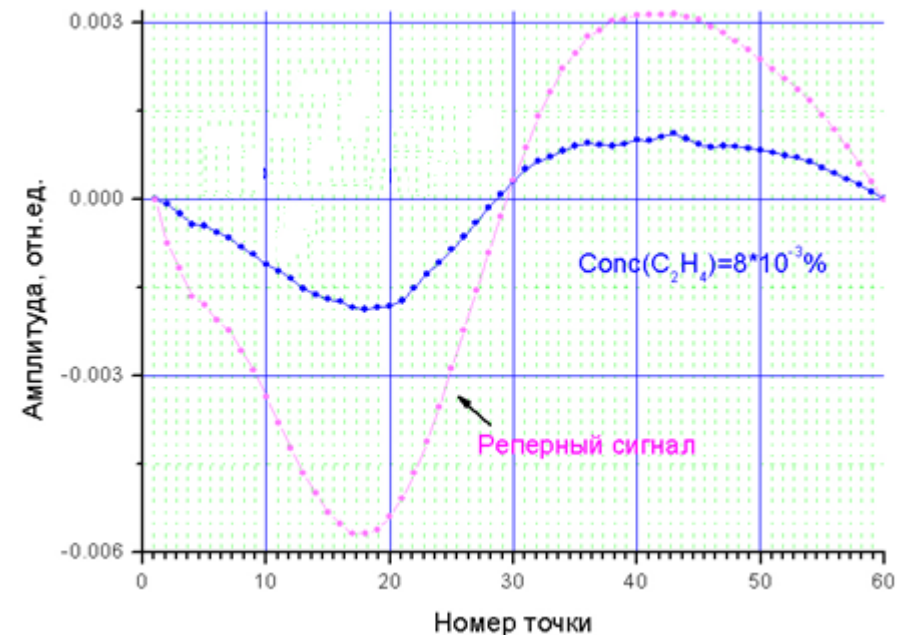


Выбрано рабочее давление
для проведения анализа C_2H_4 в SiH_4 10 кПа

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

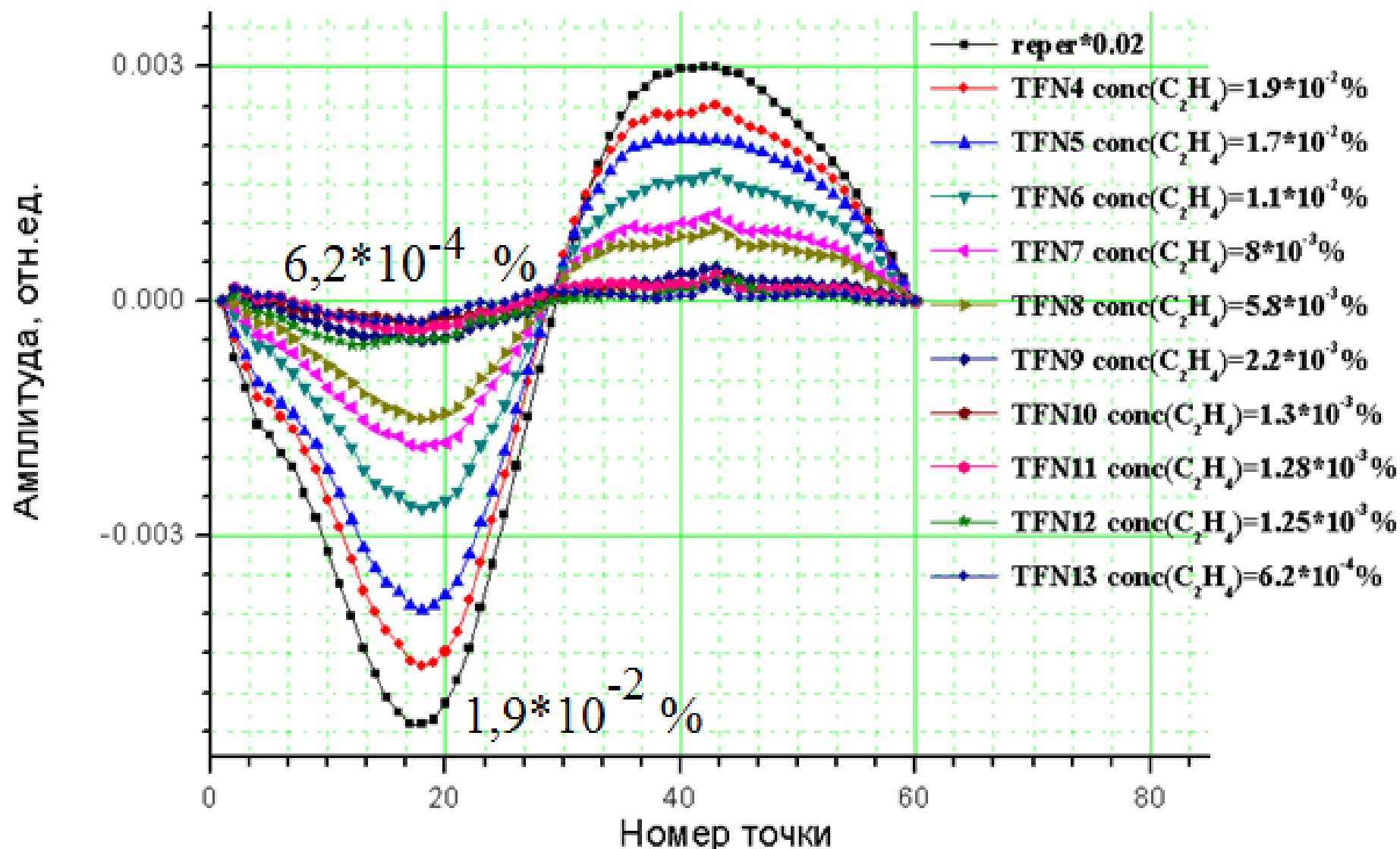


Форма линии поглощения C_2H_4 в реперном канале, чистого SiH_4 и смеси этилена в моносилане

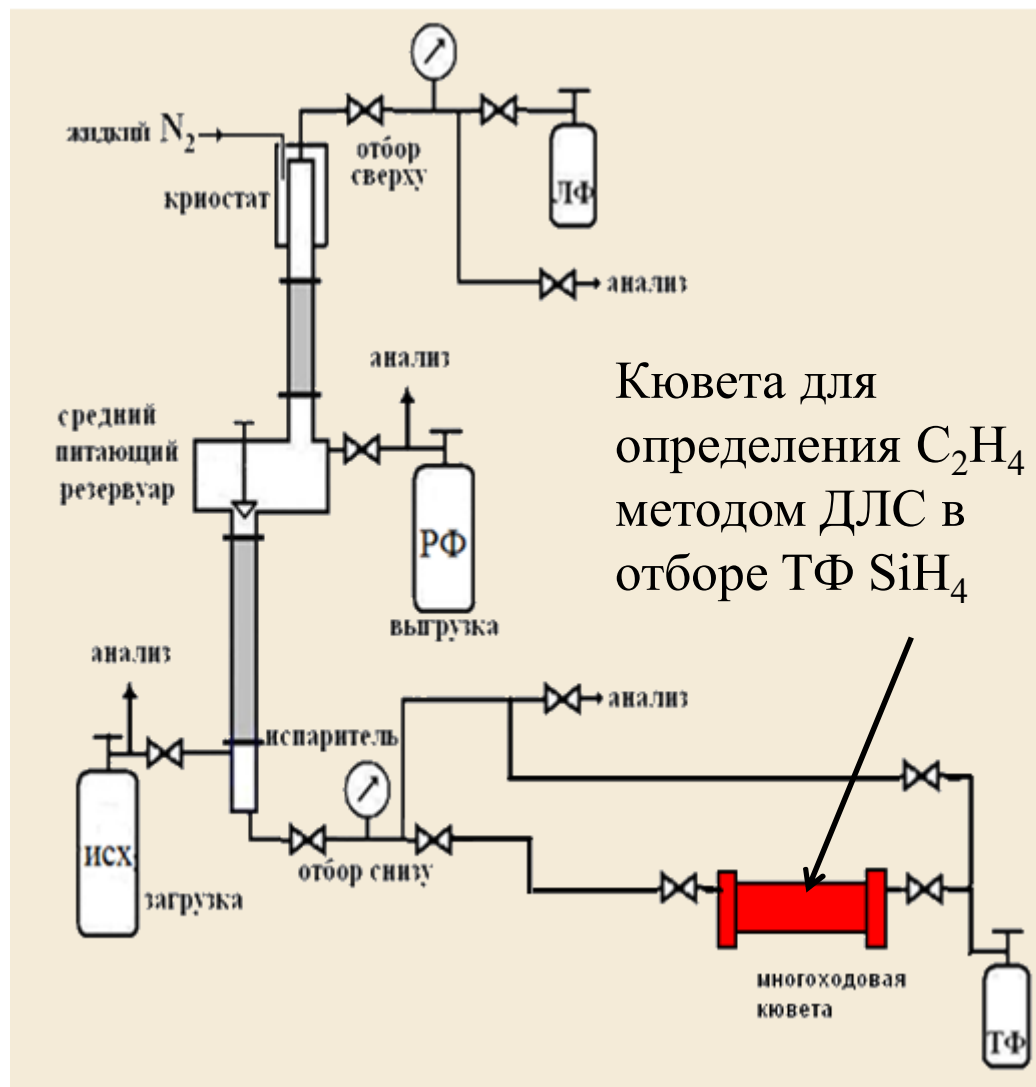


Результат вычитания спектра чистого моносилана из спектра смеси этилена с моносиланом.

Результат вычитания спектра моносилана из спектров смесей этилена с моносиланом.

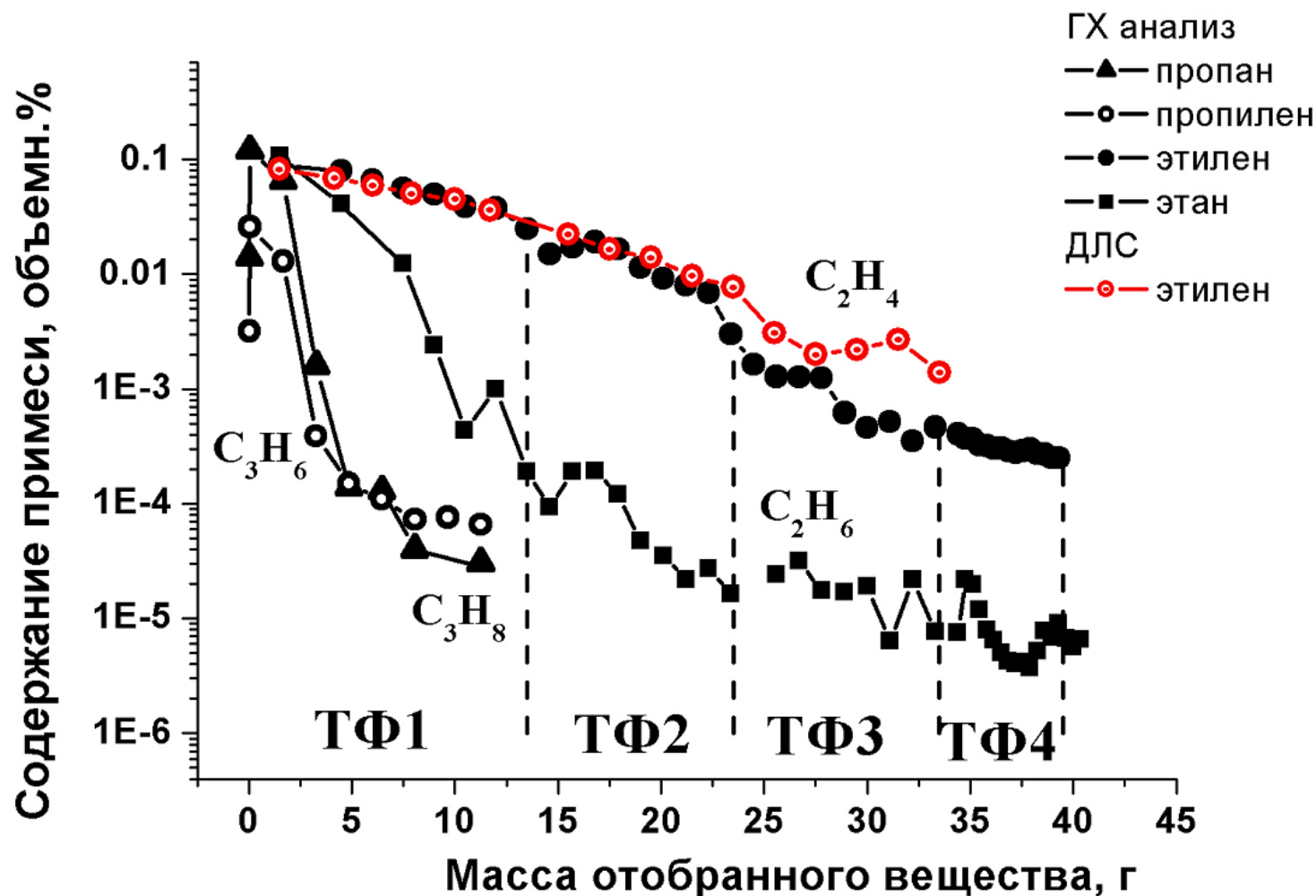


Подключение прибора ДЛС при испытании в процессе очистки моносилана



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

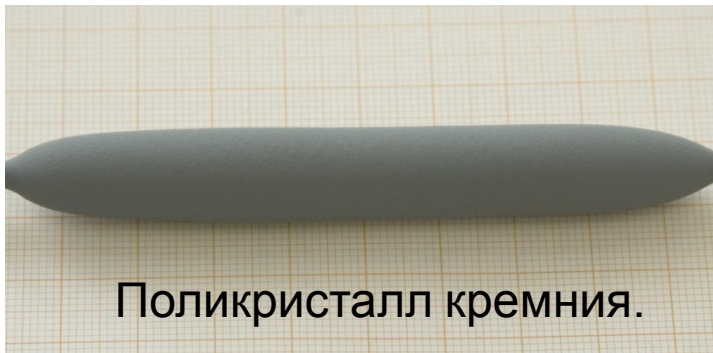
Исходная концентрация этилена $4,5 \cdot 10^{-3} \% \text{об.}$



Изготовление кремния из полученного моносилана

$$[C_2H_4]=8 \cdot 10^{-7}\%$$

Стержень подложка из кремния



Поликристалл кремния.



Монокристалл кремния.

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

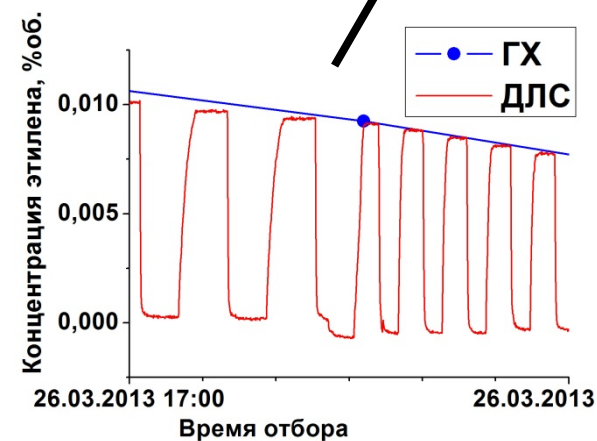
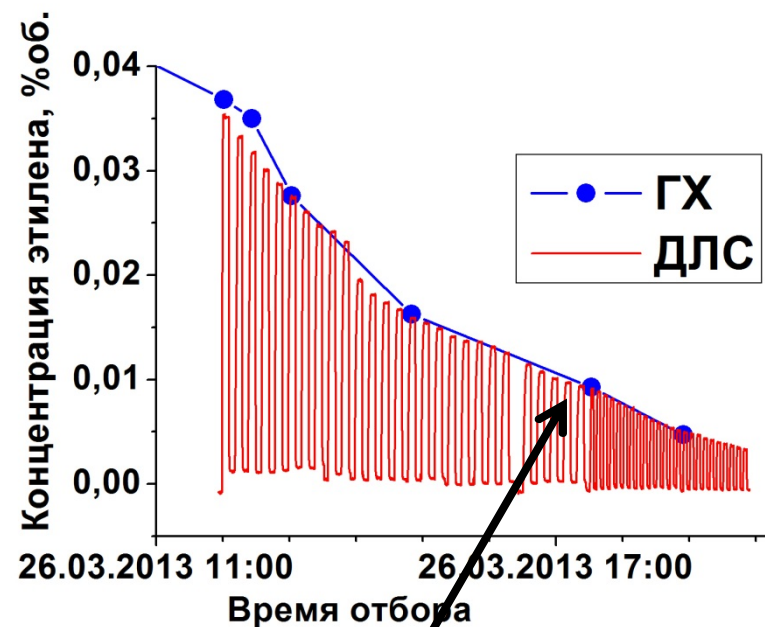
Выращивание монокристалла кремния



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}

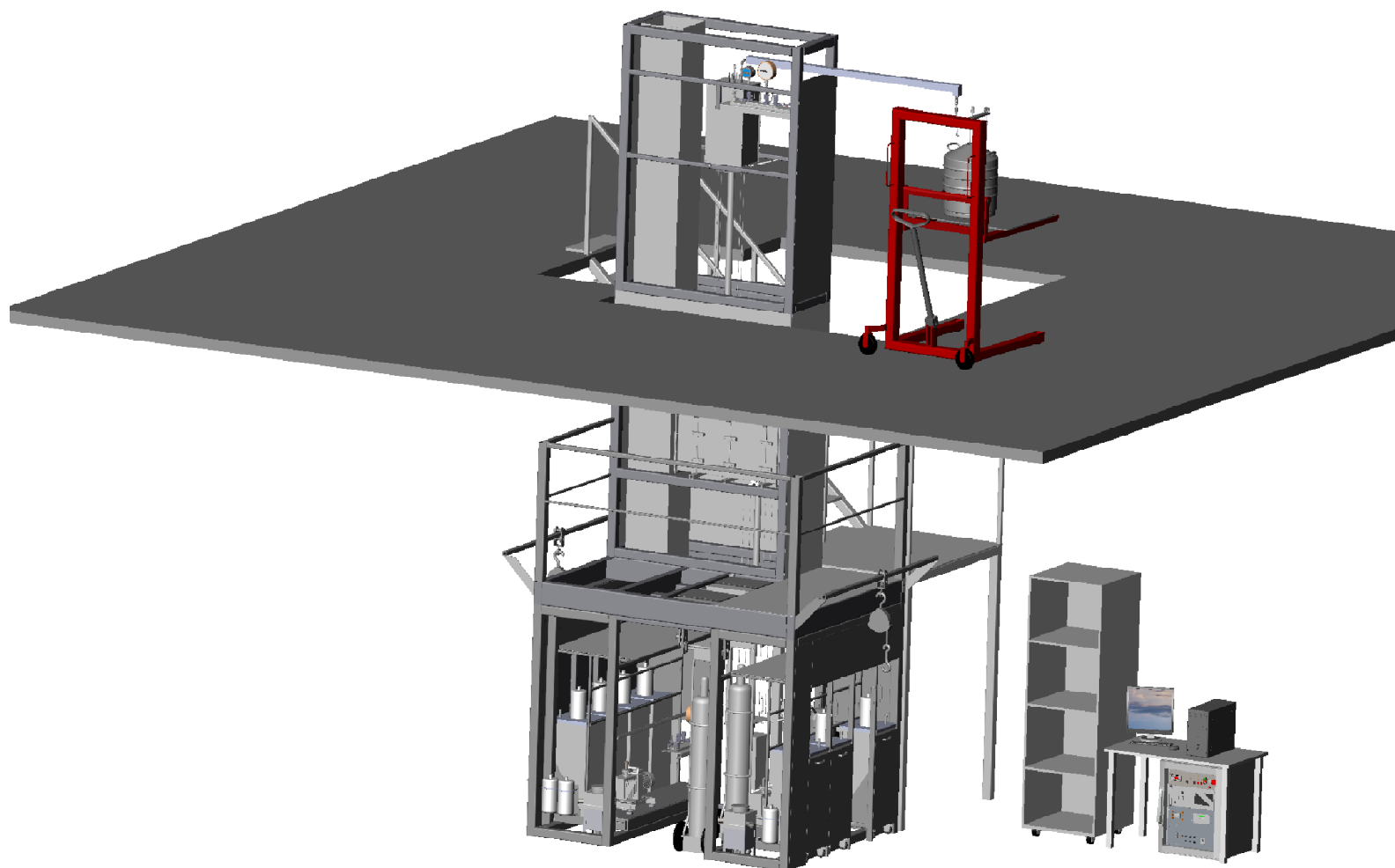
Применение метода ДЛС при получении моноизотопного Si^{28}H_4



Результаты применения метода ДЛС для определения примесей в гидридах

ДЛС спектрометры для примесей	Спектральн ая область, мкм	Результат
H_2O в аммиаке	1,392	очистка
NH_3 в арсине и фосфине	1,512	
C_2H_4 в моносилане	1,630	очистка
CH_4 в аммиаке	1,65	очистка
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$	1,602	очистка ?
C_2H_2 в фосфине		

Общий установки для очистки летучих гидридов методом низкотемпературной ректификации, изготавливаемой в НИИТМ в рамках техперевооружения ОАО «НПП «Салют».



Изменение содержания CO_2 в отборе легкой фракции при ректификации арсина:

1- AsH_3 после синтеза; 2,3 – ЛФ AsH_3 , обогащенных CO_2 до 1 – 5 %

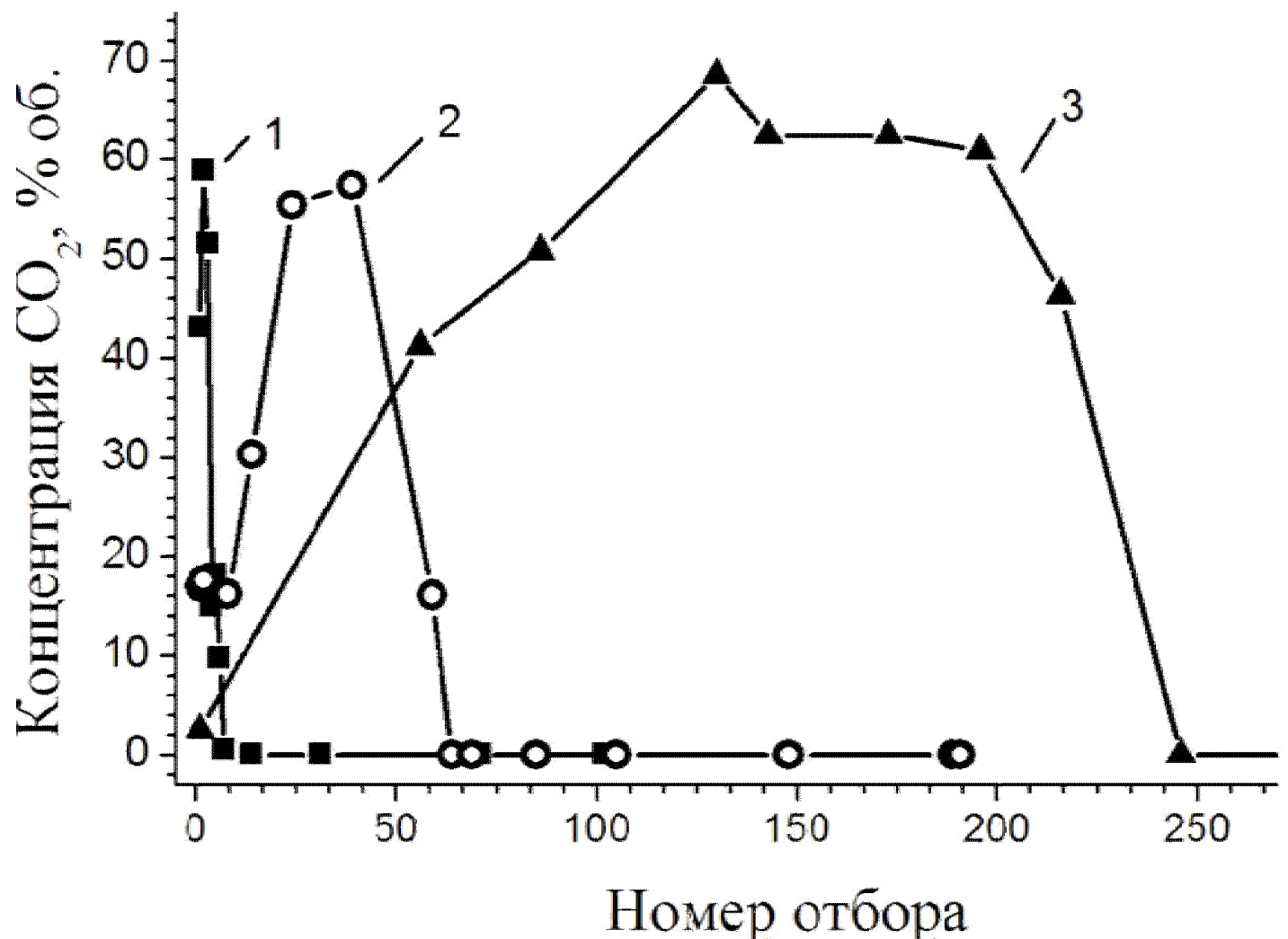
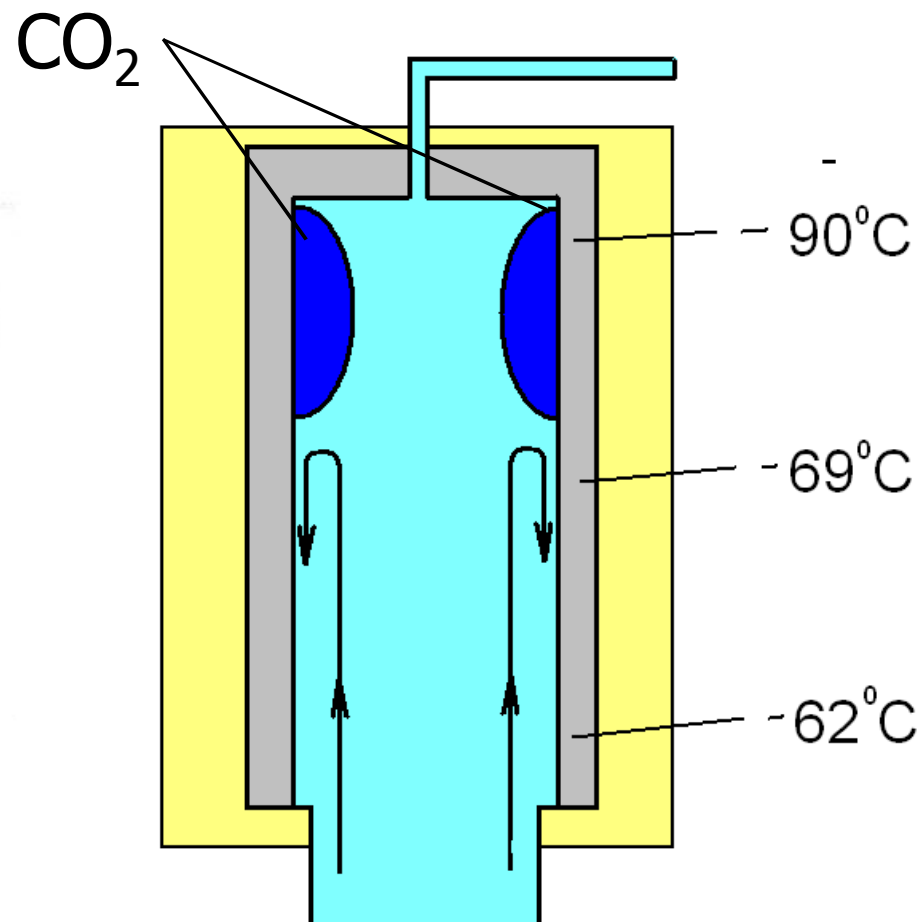
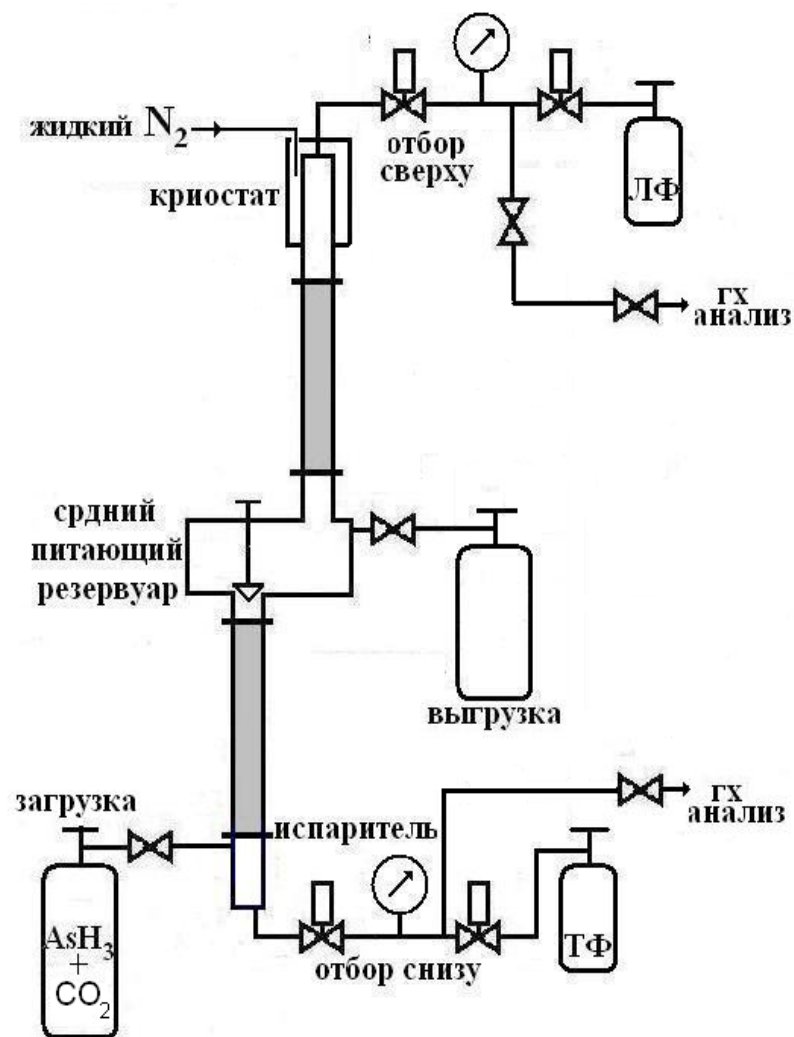
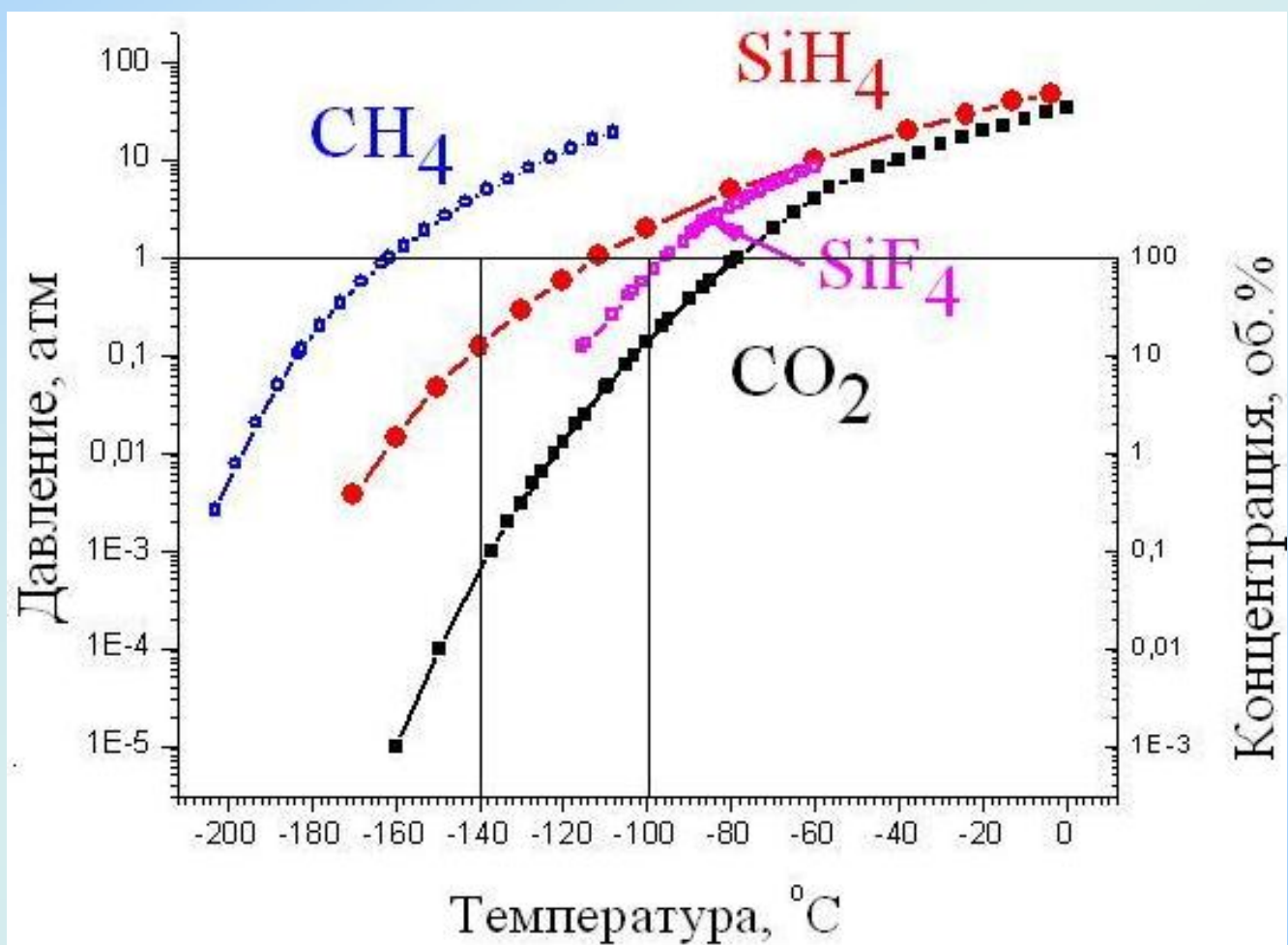


Схема образования твердой фазы диоксида углерода в криостате ректификационной колонны



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.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Лучшие образцы кремния Si
 $n(p) \ 1 \cdot 10^{10} \div 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$

Лучшие ЭС GaAs, выращенные
МОС-гидридным методом
 $n \ (0,7 \div 1) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$

$\mu_{300} \ 8000$ $\mu_{77} \ 190000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

Оценка химической чистоты лучших образцов Si и GaAs

Вещ- во	Кол-во атомов см ⁻³	Число атомов примеси, см ⁻³	Содержание примесей, ат. %
Si	$4 \cdot 10^{22}$	высокоочищенный $10^{10} \div 10^{11}$ электронный $10^{12} \div 10^{13}$	$\frac{1 \cdot 10^{10}}{4 \cdot 10^{22}} \cdot 100\% = 2.5 \cdot 10^{-11}\%$ $2 \cdot 10^{-8}\%$; 0,2 ppb
GaAs	$1 \cdot 10^{23}$	$(0.7 \div 1) \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{-7}\%$; 2 ppb

Необходимый класс чистоты:

электронного кремния 99,99999998% - $10^9 \div 10^{11}$

арсенида галлия 99,99999998% - $10^9 \div 10^{10}$

Результаты анализа моносилана

Примесь	Концентрация, % мол.	
	Прямой метод	Концентрирование
Азот (N ₂)	$< 1 \times 10^{-5}$	-
Аргон(Ar)+ Кислород (O ₂)	$< 1 \times 10^{-5}$	-
Углекислый газ (CO ₂)	$< 2 \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$
Метан (CH ₄)	3×10^{-6}	3×10^{-6}
Этан (C ₂ H ₆)	2×10^{-6}	2×10^{-6}
Этилен (C ₂ H ₄)	$< 1 \times 10^{-6}$	(3×10^{-8})
Пропан (C ₃ H ₈)	$< 1 \times 10^{-6}$	(5×10^{-8})

Сравнение качества высокочистого моносилана.

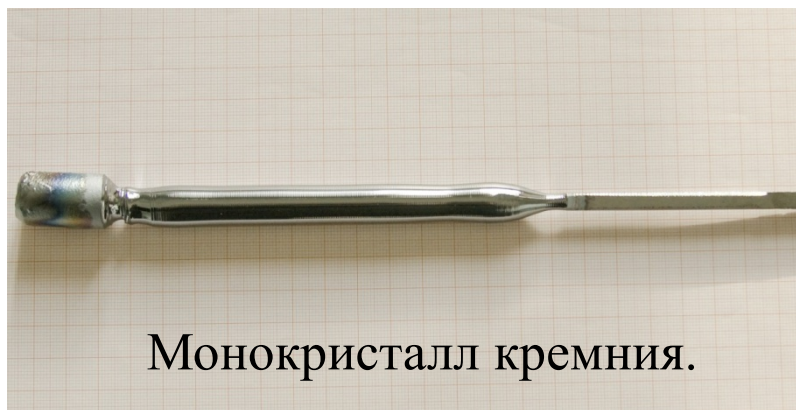
Наименование примеси	Matheson Tri-Gas	ОАО «НПП Салют»
	ULSI 6N	
Кислород+Аргон	$\leq 0.06 \text{ ppmv}$	$< 0.05 \text{ ppm}$
Азот	$\leq 0.5 \text{ ppmv}$	$< 0.1 \text{ ppm}$
Диоксид углерода	$\leq 0.05 \text{ ppmv}$	$< 0.1 \text{ ppm}$
Оксид углерода	$\leq 0.08 \text{ ppmv}$	$< 0.1 \text{ ppm}$
Водород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

Испытание полученного моносилана - изготовление из него кремния в ИХВВ РАН.

Стержень подложка из кремния



Поликристалл кремния.



Монокристалл кремния.

Выращивание монокристалла
кремния



Поликристалл

Монокристалл

Затравка



790 Ом

188 Ом

142 Ом

47 Ом

800 Ом

L = 245 мм

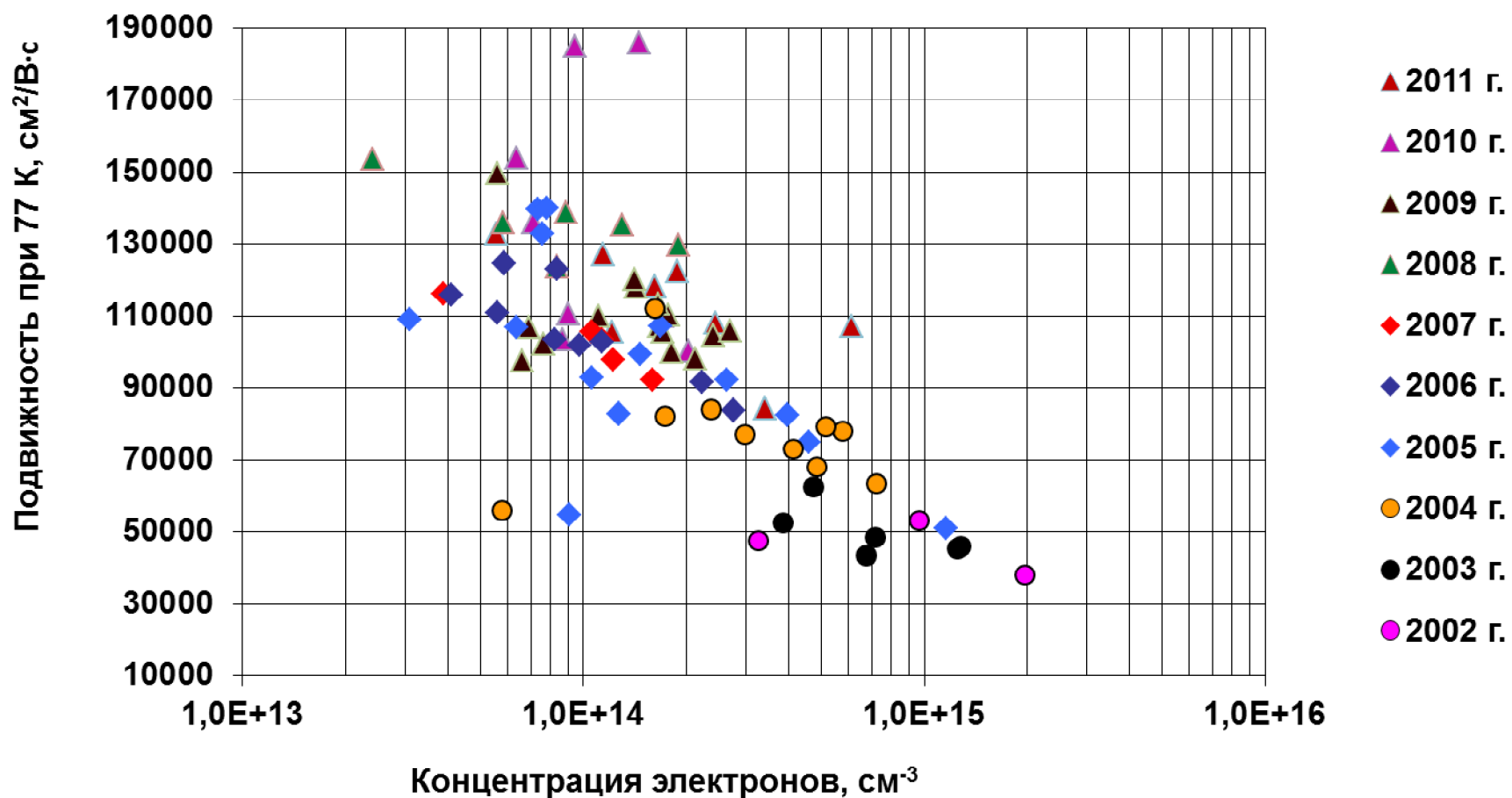
**Монокристалл высокоомного кремния получен из
отечественного моносилана.**

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 77K				
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, см^{-3}	μ_{77} , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	n, см^{-3}	μ_{77} , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
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

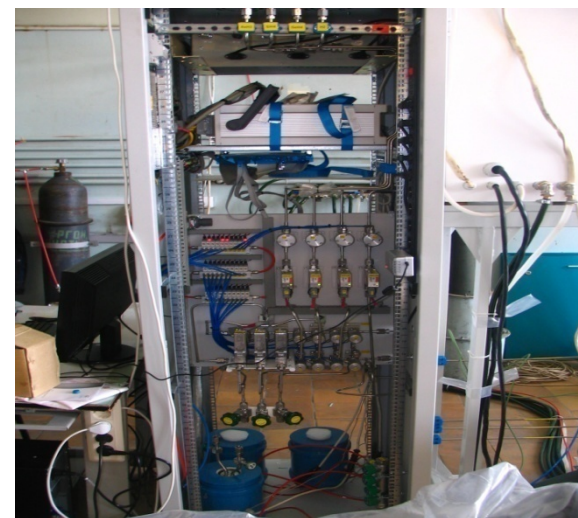
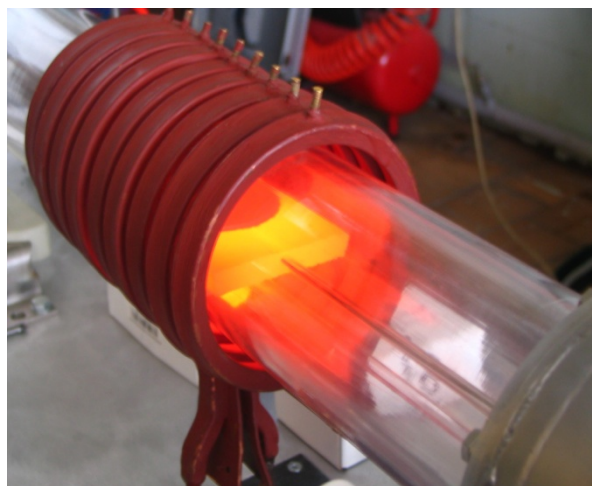
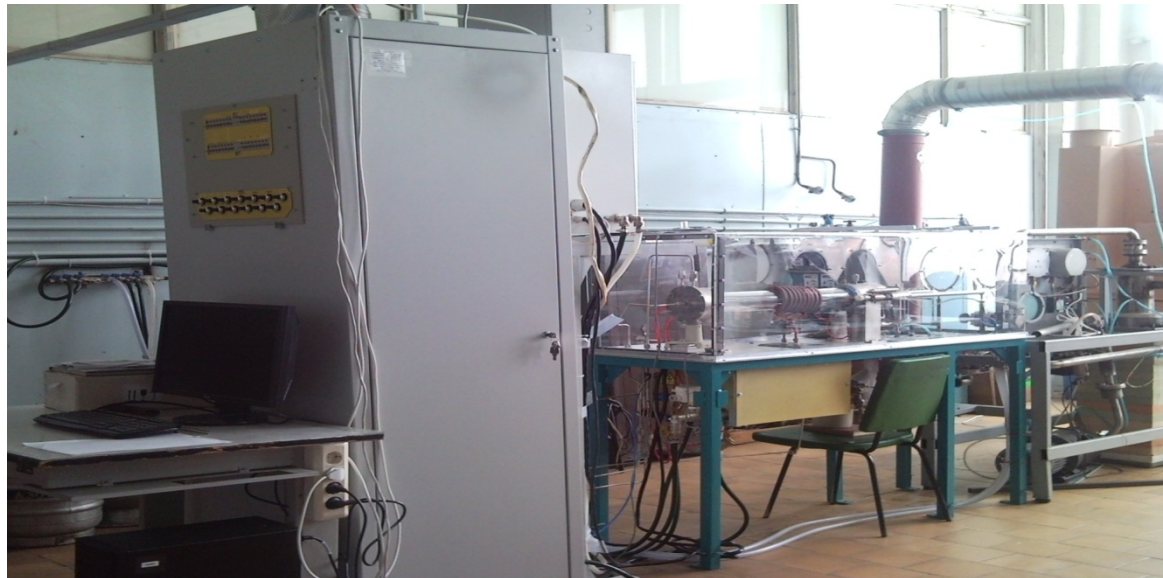


Эпитаксиальное оборудование для функционального контроля арсина.

Применялось до 2010г.



Вновь разработанное



Поставки арсина и фосфина в 2000 – 2010 годах предприятиям потребителям.

Направление	Предприятия отрасли	Доля от общего объема	Тенденция спроса 2011-12
Оптоэлектроника	НИИ «Полюс» ООО «Сигм+»	55-60 %	
Электроника СВЧ	ЗАО «Элма-Малахит»	3-6 %	
Роскосмос	«Сатурн», Краснодар «Квант», Москва	30 %	Растет 60-70%
Приборы ночного видения	«Электрон», С-Пб	2 %	
РАН	ФТИ им. Иоффе (С-Пб) ИФПП (Новосибирск) ИФМ (Н. Новгород)	5 %	

