

А. В. НАУМОВ

Россия, ООО «КВАР»

Перепечатано из журнала "Известия вузов. Материалы электронной техники", № 2/2005

## ОБЗОР МИРОВОГО РЫНКА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

На основе публикаций последних лет рассмотрены изменения рынка арсенида галлия после кризиса 2001 г., предложена периодизация и описаны тенденции развития рынка приборов на его основе, а также состояние российского рынка.

## Цикличность развития рынка GaAs (попытка хронологии)

В начале 60-х гг. XX в. появились первые оптоэлектронные приборы на основе GaAs: светодиоды (СД) для использования, например, в дисплеях кварцевых часов. В середине 1960-х гг. начались исследования возможностей применения GaAs в интегральных схемах (ИС), которые завершились разработкой ИС высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и суперкомпьютерах, однако «свободного рынка» GaAs в эти годы не существовало из-за ограниченного применения и «нерыночного» характера «военных» потребителей. Тем не менее развитие производства приборов вызвало стремительный рост производства монокристаллов GaAs и разработку технологии выращивания слитков все большего диаметра (рис. 1, табл. 1).

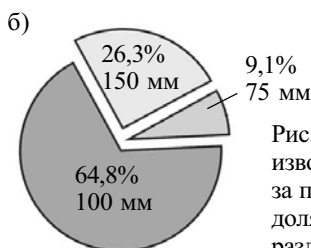
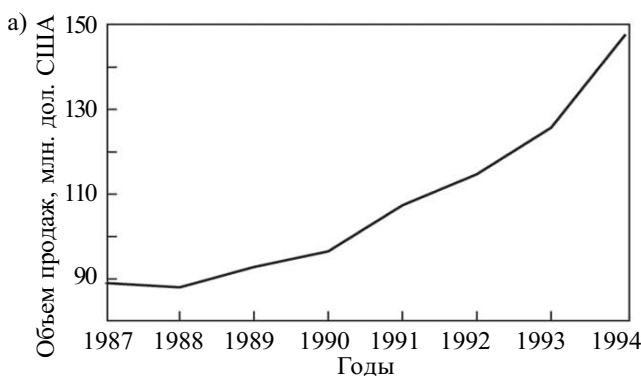


Рис. 1. Рост объема мирового производства монокристаллов GaAs за период с 1987 по 1994 гг. (а) и доля потребления пластин GaAs различного диаметра в 2000 г. (б)

Таблица 1  
Рост диаметра слитков GaAs за период с 1964 по 2000 гг.

| Год  | Диаметр, мм  | Фирма-производитель          |
|------|--|------------------------------|
| 1964 | Первый кристалл, полученный методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава | RSRE                         |
| 1971 | 50   | Bell Laboratories            |
| 1984 | 100  | Westinghouse                 |
| 1991 | 150  | Little Airton                |
| 2000 | 200  | Friberger Compound Materials |

Прошедший 2004 г. можно условно считать годом 10-летнего юбилея «свободного рынка» GaAs: в 1994 г. в США впервые производство коммерческих приборов превысило производство приборов военного назначения. Будем отсчитывать от этой точки начало первого «цикла развития» GaAs. Если ранее 80—90% всего произведенного GaAs расходовалось на военные цели, то после 1994 г. стала превалировать продукция гражданского назначения, а сегодня 90—95% всего рынка GaAs потребляют мирные отрасли.

Толчком стало создание СД различного применения, далее последовало развитие ИС для систем обработки и передачи данных по волоконно-оптическим линиям связи и появление большого числа коммерческих космических спутников связи, для которых требовалось бортовое питание на основе солнечных батарей из GaAs. Наконец, появление и широчайшее распространение мобильной телефонии, где и в базовых станциях, и в мобильных телефонах (особенно начиная со стандарта GSM) используются ИС на основе GaAs. Мобильные телефоны также «вдохнули вторую жизнь» в рынок СД для подсветки дисплеев.

Количество приборов в мире на основе арсенида галлия непрерывно росло (рис. 2, а). Цикличность полупроводникового рынка, испытывающего подъемы и спады, к тому времени была уже хорошо известна (рис. 2, б). Однако большинство аналитиков считало, что рынок арсенида галлия (составляющий не более 6—8% общего полупроводникового рынка) если и будет подвержен цикличности, то она выразится не в абсолютном спаде, а лишь в замедлении темпов прироста.

С 1994—1995 гг. начался бум на рынке арсенида галлия (например, как индикатор процесса, цены на

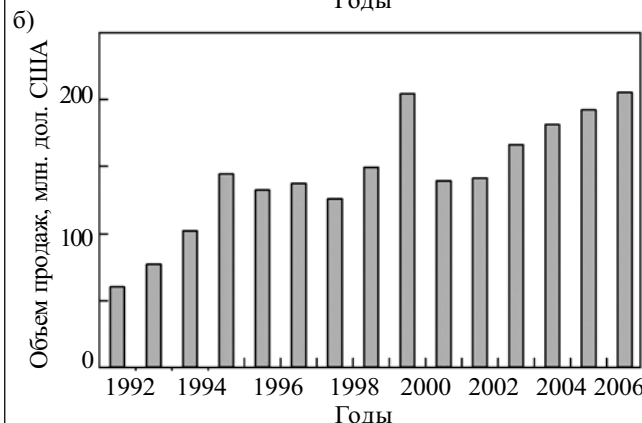
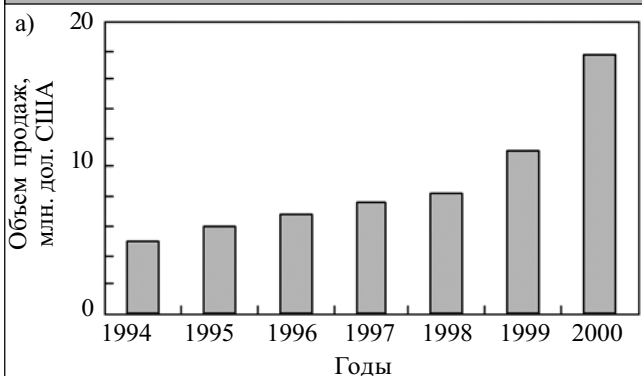


Рис. 2. Динамика рынка приборов на арсениде галлия (а) и общего рынка полупроводников (б)

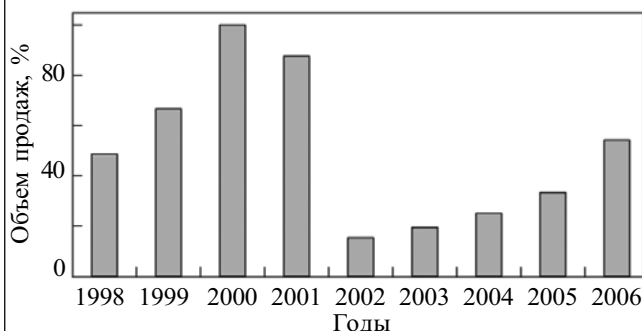


Рис. 3. Изменение рынка волоконно-оптических линий связи в 1998—2004 гг. по отношению к 2000 г. и прогноз до 2006 г. (Источник — Umicore)

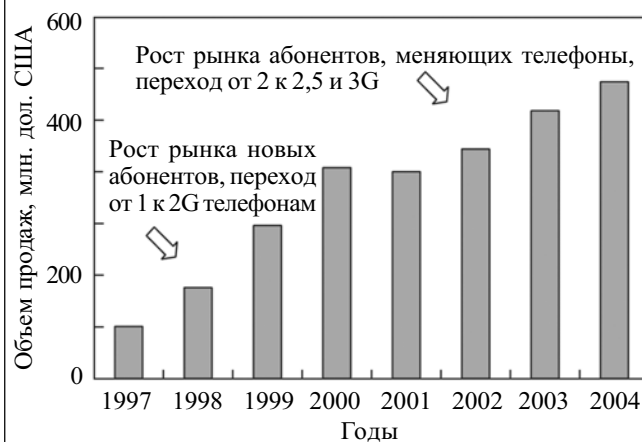


Рис. 4. Мировой рынок продаж мобильных телефонов в 1997—2004 гг. (Источник — Compound Semiconductor)

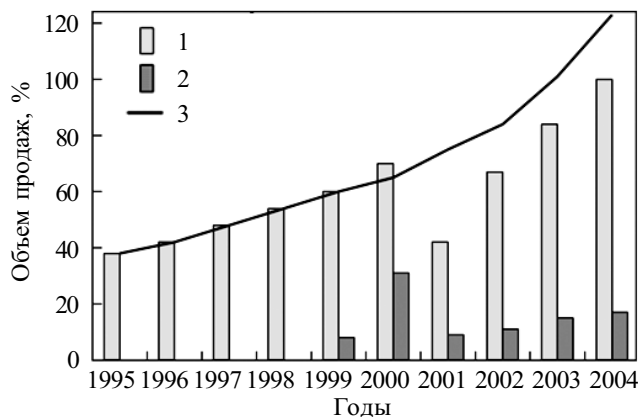


Рис. 5. Динамика роста мирового рынка пластин полупроводящего GaAs по отношению к 2004 г.: 1 — потребление подложек полупроводящего GaAs; 2 — складские запасы (1995—1998 гг. — нет данных); 3 — прогноз «Strategies» (1999 г.) до 2004 г.

галлий начали расти и за 1995—2000 гг. выросли на 80%). В начале 2000 г. взлет рынка достиг апогея, и сложилась любопытная ситуация: в сознании большинства участников исключительно высоко оценивались одновременно два рынка ИС — для волоконно-оптических линий связи (ВОЛС) и сотовой телефонии. И, как показали последующие события, оба оказались переоцененными. Рынок ВОЛС бурно рос с 1998 г. до 2001 г. (на 350% в 2001 г. по отношению к 1998 г.), однако в 2002 г. произошел спад до уровня 1998 г. (рис. 3). Рынок мобильной телефонии вырос в 2000 г. на 400% по отношению к 1997 г., но в 2001 г. не оправдал ожиданий и сильно «сжался» (рис. 4).

Но тогда в начале 2000 г. производители арсенида галлия в ожидании больших заказов на приборы начали ажиотажную скупку галлия, что вызвало небывалый рост его цены — 2000 дол. США/кг. В 1999 г. прогноз «Strategies» на развитие рынка GaAs был оптимистичным (рис. 5, сплошная кривая). В 2000 г. потребление превысило прогноз. В середине 2001 г. стало ясно, что надежды не оправдываются, накоплены как избыточные мощности, так и излишние складские запасы (рис. 5, столбчатые диаграммы). Например, потребление галлия упало за период с 2000 г. до 2001 г. с 210 до 141 т.

Спад 2001 г. оказался абсолютным и глубоким: чем ближе к производству исходных материалов по технологической цепочке стоял участник процесса, тем больше все происходящее для него напоминало коллапс. Единственным утешением стало понимание того, что «выжившие» были свидетелями завершения первого цикла развития (1994—2001 гг.) рынка арсенида галлия [1—6].

**Получение монокристаллов арсенида галлия: LEC против VGF**

GaAs используется в микро-, оптоэлектронике (эпитаксиальные слои  $A^{III}B^V$  на подложке из объемного монокристаллического GaAs) и солнечной энергетике (эпитаксиальные слои  $A^{III}B^V$  на Ge-подложке). Более 95% рынка монокристаллов GaAs составляют два типа материалов, приблизительно одинаковых по объему производства: полупроводящий

(**П**) GaAs с удельным электрическим сопротивлением  $>10^7$  Ом·см, используемый при производстве высокочастотных ИС и дискретных приборов, и сильно легированный кремнием ( $10^{17}$ — $10^{18}$  см $^{-2}$ ) GaAs с низкой плотностью дислокаций, применяемый при изготовлении СД и лазеров. Фактически это два независимых рынка, ведущих себя по-разному.

Существуют три метода промышленного производства монокристаллов GaAs:

— метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида (Liquid Encapsulated Czochralski — **LEC**);

— метод горизонтальной направленной кристаллизации в вариантах «по Бриджмену» (Horizontal Bridgman — **НВ**) или «кристаллизации в движущемся градиенте температуры» (Horizontal Gradient Freeze — **HGF**);

— метод вертикальной направленной кристаллизации в тех же двух модификациях (Vertical Bridgman — **ВВ**, Vertical Gradient Freeze — **VGF**).

Для ПИ-GaAs высокое удельное электрическое сопротивление обеспечивается тем, что уровень Ферми в середине запрещенной зоны закрепляется благодаря существованию глубокого донорного центра, известного как EL2 и связанного с собственными антиструктурными дефектами As<sub>Ga</sub>. Роль компенсирующих мелких акцепторов выполняют атомы фонового примеси углерода и антиструктурные дефекты As<sub>Ga</sub>.

Монокристаллы GaAs, сильно легированного Si, помимо высокой проводимости, должны обладать низкой плотностью дислокаций из-за известного эффекта деградации светоизлучающих структур вследствие генерации дислокаций в активных областях приборов. Пригодными для производства СД считаются монокристаллы с плотностью дислокаций  $N_D < 10^4$  см $^{-2}$ , а для создания лазеров — с  $N_D < 2 \cdot 10^3$  см $^{-2}$ .

Метод LEC остается одним из основных в производстве GaAs уже более 40 лет. Основной вариант технологии LEC — мощный процесс синтеза GaAs и выращивания монокристалла в установках высокого давления (60—70 атм. при синтезе и 20—30 атм. при выращивании). Для обеспечения необходимых электрофизических параметров используют галлий и мышьяк чистотой не менее 6N—7N, тигли из пиролитического нитрида бора и управление содержанием фонового углерода активными (контроль содержания CO в атмосфере) и пассивными (влажность борного ангидрида) методами. Важная особенность метода заключается в достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры в ходе выращивания вблизи фронта кристаллизации. Следствием этого является высокая плотность дислокаций ( $N_D$  от  $1 \cdot 10^4$  до  $2 \cdot 10^5$  см $^{-2}$ ). Типичные значения диаметров выращиваемых слитков составляют 100—150 мм, появились также коммерческие кристаллы диаметром 200 мм (впервые предложены «Friburger Compound Materials» в 2000 г.).

Методы горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации применяют для получения монокристаллов GaAs с низкой плотностью дислокаций. Кристаллизация материала непосредственно в контейнере освобождает от необходимости поддер-

живать большие градиенты для формообразования кристалла. Главной тенденцией стало повсеместное внедрение в промышленное производство метода вертикальной направленной кристаллизации (**ВНК**). Этим методом возможно получение как легированных монокристаллов GaAs(Si) с низкой плотностью дислокаций, так и нелегированного ПИ-GaAs. Рост в условиях низких градиентов температуры ( $\approx 1$ — $10^\circ\text{C}$ ) обуславливает также низкий уровень остаточных напряжений и большую механическую прочность кристаллов, что позволяет использовать более тонкие и дешевые пластины в производстве приборов.

При производстве ПИ-GaAs обе технологии выращивания имеют свои плюсы и минусы. Материал, полученный методом ВНК, обладает более низкой плотностью дислокаций, а LEC-материал — более однородным распределением дислокаций по площади пластины. Что касается электрически активных комплексов EL2, то в кристаллах, полученных LEC-методом, эти дефекты распределены более однородно и, как следствие, более однородно распределено удельное электрическое сопротивление по площади пластины. Кроме того, монокристаллы, выращенные методом ВНК, имеют более высокую себестоимость, чем выращенные методом LEC. Это обусловлено в 4—5 раз меньшей скоростью кристаллизации и исключением операции повторного затравления. Сравнимая совокупность характеристик, присущих различным методам выращивания, можно полагать, что в ближайшие годы оба метода будут присутствовать на рынке в приблизительно равных долях. Так, в 2004 г. немногим более 60% от общего количества продаваемого GaAs произведено методами VB и VGF, и  $\approx 40\%$  — методом LEC.

При получении монокристаллов для оптоэлектроники альтернативы технологии ВНК уже не существует: 90% мирового производства GaAs(Si) для оптоэлектроники выращивают этим методом (**табл. 2**).

Таблица 2

Применимость различных технологий выращивания GaAs

| Приборы  | Тип прибора            | Предпочтительная технология |
|--|------------------------|-----------------------------|
| Полевые транзисторы металл—полупроводник ( <b>MESFET</b> ) | Униполярный транзистор | LEC                         |
| СВЧ-транзисторы ( <b>HEMT</b> )                            | Униполярный транзистор | LEC                         |
| Транзисторы с гетеропереходом ( <b>HBT</b> )               | Биполярный транзистор  | ВНК либо LEC                |
| Лазерные и светодиоды                                      | Оптоэлектроника        | ВНК                         |

Что касается ростового оборудования, то в последние годы стал преобладать подход, при котором производители монокристаллов предпочитают сами выступать в качестве основных «идеологов» при создании оборудования, привлекая «машиностроителей» только как исполнителей своих разработок. Это привело к тому, что в отличие от промышленного производства кремния основные объемы продукции полупроводников  $A^{III}B^V$  производятся на «авторском обо-

рудования» («customized equipment»). Так, предприятие «Girmet» (г. Москва), выпускающее монокристаллы для оптоэлектроники, разработало свое оборудование для ВНК, так же предпочитает работать «Fiberger Compound Materials» (Германия) и другие компании. Производителями стандартизованного оборудования остаются американская фирма «Каух» с установкой CG850В для выращивания методом Чохральского и немецкая фирма «Crystal Growing Systems GmbH» с установкой «Kronos» для выращивания методом Бриджмена. [1, 3, 7—9].

#### Структура рынка по областям применения и перспективы развития после 2001 г.

Разделяя рынки GaAs по областям применения, можно отметить следующее.

**Микроэлектроника.** Основой для изготовления дискретных приборов и ИС служат структуры из эпитаксиальных слоев твердых растворов типа AlGaIn на подложках GaAs диаметром 100—200 мм. Именно сектор ИС для коммуникаций «ответствен» за «перегрев» рынка в 2000 г. и последующий коллапс в 2001 г. На рис. 5 после спада в 2001 г. виден подъем, складывающийся из восстановления рынка ВОЛС и рынка мобильной телефонии. Восстановление оптоволоконного рынка затянется до 2008 г. Что касается рынка сотовой телефонии, то перегрев рынка вызвало ожидание аналитиков, что потребитель, имея сотовый телефон поколения 2G, станет массово менять его на телефон поколения 3G, однако этого не произошло. Тем не менее с 2002—2003 гг. рынок мобильной телефонии начал расти и «вытягивать» из кризиса индустрию GaAs (в 2004 г. 43% всех произведенных в мире схем на основе GaAs применялись в мобильных телефонах, ожидается, что в 2008 г. этот сектор будет потреблять 33% от всех приборов на GaAs).

Из новых рынков, появившихся в последнее время, следует отметить бурно растущий рынок радаров для автомобилей. Довольно давно используемые системы круиз-контроля для дорогих автомобилей включают в себя радар, работающий на частоте 77 ГГц, который «просматривает» пространство впереди автомобиля на расстоянии до 200 м. В дополнение к этому появились системы, включающие в себя радары, работающие на частоте 24 или 77 ГГц и «просматривающие» пространство вокруг автомобиля в зоне 0,1—20 м. Объемы продаж подобных систем, для которых разработаны специальные ИС, растут (рис. 6), и этот сектор займет значительное место среди ИС широкого применения на основе GaAs.

Как следствие, оптимизм производителей кристаллов и подложек растет. «Strategy Analytics» прогнозирует рост рынка подложек ПИ-GaAs до 2007 г. (рис. 7), даже с учетом того, что цены на GaAs снижаются на 10—12% в год. Рынок подложек ПИ-GaAs в 2004 г. вырос в целом на 12% по отношению к 2003 г. [10—15].

**Оптоэлектроника.** Светодиоды. СД состоит из эпитаксиальных слоев GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на подложке из GaAs. В секторах производства индикаторов, цифровых дисплеев и ИК-излучателей используют СД стандартной яркости, для различных подсветок (в частности — подсветки экранов мобильных те-

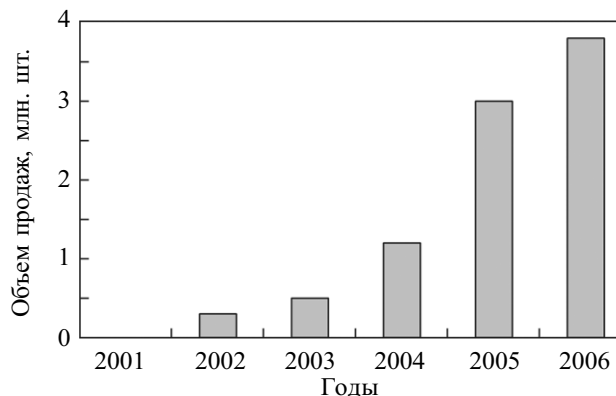


Рис. 6. Рост продаж автомобильных радарных систем

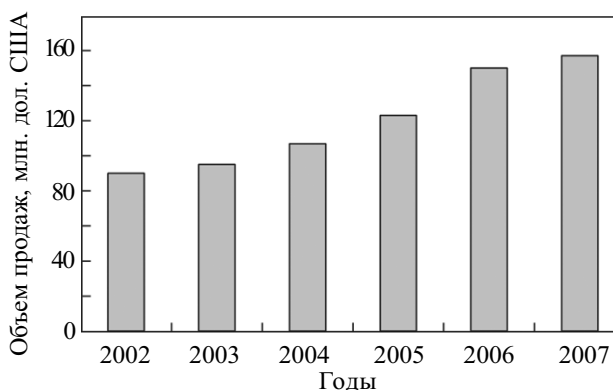


Рис. 7. Динамика рынка подложек ПИ-GaAs в 2002—2004 гг. и прогноз до 2007 г. (Источник — «Strategy Analysis»)

лефонов) — СД повышенной яркости, иллюминации, сигнальных устройств — СД сверхвысокой яркости (с интенсивностью свечения более 500 мкд). Динамика рынка различных СД в период 2001—2004 гг. и прогноз до 2008 г. приведены на рис. 8. Это самый быстрорастущий сектор среди оптоэлектронных рынков (с 1995 г. общий рост составил 350%) и менее всех подвергнувшийся спаду в 1999—2000 гг. СД повышенной яркости могут применяться, например, в светофорах. Сотня СД при токе 10 мА потребляет всего 7 Вт и может без какой-либо заметной деградации работать круглосуточно более чем в течение года, а значит, экономится примерно 800 кВт·ч в год на каждом светофоре. В США уже 8—10% всех светофоров выполнены на СД, и снижение энергозатрат на их эксплуатацию составило 80—90%, а в Стокгольме ежегодно экономят 10 млн. дол. на оплате электроэнергии для светофоров. Далее следуют автомобильный рынок (1/3 всех новых автомобилей оснащены стоп-сигналами, указателями поворота, габаритными огнями, подсветкой салона на СД), вывески, указатели и реклама [3, 8—15].

**Лазерные диоды** играют ключевую роль для устройств записи и считывания CD- и DVD-дисков, в телекоммуникационных устройствах, ВОЛС, в медицине, принтерах, лазерных маркерах, для накачки твердотельных лазеров. Лазерный диод состоит из ряда эпитаксиальных слоев GaAs, GaAlAs или InGaAsP на подложке легированного GaAs. Наиболее широко используются диоды на основе GaAlAs и InGaAsP, работающие на длинах волн 780—900 нм для CD и CD-

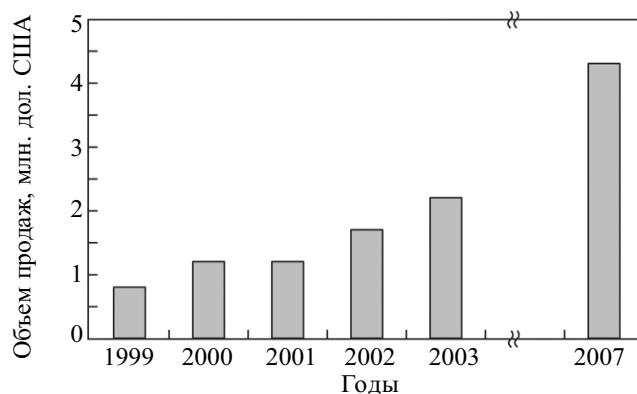


Рис. 8. Рынок СД высокой яркости в 1999—2003 гг. и прогноз до 2007 г. (Источник — «Strategies»)

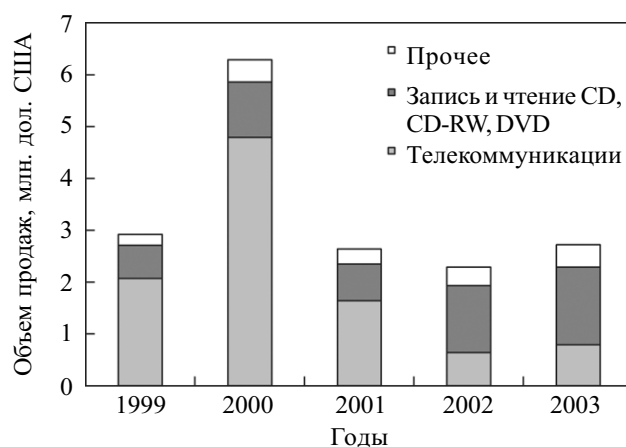


Рис. 9. Изменение рынка лазерных диодов в 1999—2003 гг. (Источник — «Strategies Unlimited»)

RW (38% общего рынка лазерных диодов) и 650 нм для DVD (29% всего рынка). Этот рынок вел себя подобно рынку микроэлектроники, испытав сильные потрясения в 2000—2001 гг. (рис. 9). В 2003 г. рынок впервые с 1999—2000 гг. начал демонстрировать восстановление, рост за 2003 г. составил 18%, рынок достиг 3,1 млрд. дол. США. Восстановление рынка уверенно продолжится: в 2004 г. рост составил 12%. По мнению «Strategies Unlimited», 2004 г. стал поворотным для рынка лазерных диодов.

#### Заключение: «Второй Манхэттенский проект — время светить»

Отдельно необходимо сказать о разработках «белых» СД для общего освещения, которое потенциально может заменить традиционные лампы накаливания и люминесцентные лампы. Существуют два подхода к созданию «белого» СД. При первом так называемый «аналоговый белый» достигается сочетанием голубого или фиолетового излучения от СД с люминофорами. В частности, первый «белый» СД был получен в 1996 г. с использованием голубого СД и желтого люминофора. При втором подходе — «цифровой белый» достигается комбинацией регулируемых потоков различных цветных СД: от дихроматических вплоть до полихроматических потоков полного спектра. Подсчитано, что только в США приблизительно 20% всего электричества (и соответственно ≈7% всей вырабаты-

ваемой энергии) тратится на освещение. Если только половина рынка освещения будет обеспечиваться «белыми» СД, то экономия энергопотребления составит  $10^6$  кВт/год, снижение издержек — 115 млрд. дол./год, снижение мощности генерирующих предприятий — 120 ГВт, а сокращение выбросов углерода — приблизительно 350 млн. т/год.

Осознав эти цифры, американцы создали федеральную программу «Next Generation Lighting Initiative» (NGLI), в которой поставлена задача создания лампы дневного света на СД с мощностью 200 лм/Вт к 2025 г. (против 30 лм/Вт сегодня). Если добиться замены к этому сроку 25—30% рынка галогенных ламп и ламп накаливания, то это даст США снижение издержек приблизительно на 40 млрд. дол./год.

С полным пониманием цены вопроса авторы программы сравнивают ее с «Манхэттенским проектом» и отмечают, что основным побочным результатом при реализации программы будет достижение технологического превосходства для государства в ряде смежных областей, важных для обеспечения национальной безопасности. Подобные государственные программы существуют в Японии («Light for 21<sup>st</sup> Century»), а также в Европе, Корее и на Тайване.

Представляется крайне актуальной подобная постановка вопроса в России. Из существовавших ранее четырех основных звеньев производства GaAs — материаловедческие исследования, промышленное производство ПИ- и легированного GaAs, производство оборудования для выращивания, производство исходных Ga и As — в настоящее время остались только исследования, производство легированного GaAs и производство Ga (As закупается в Японии). Поэтому сегодня общее состояние промышленности GaAs в России оценивается многими как близкое к «точке невозврата».

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Марков А. В. // Изв. вузов. Физика. 2003. № 6. С. 5—11.
2. Shinji Komata // Hitachi Cable Rev. 2000, N 19. P. 55—58.
3. Meyer M. // Compound Semiconductor, 1999, N 5(9). P. 26—30.
4. Compound Semiconductor 06.06.03 at URL. <http://www.compoundsemiconductor.net>.
5. Compound Semiconductor 02.03.04 at URL. <http://www.compoundsemiconductor.net>.
6. Ibid 02.11.00.
7. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников.— М.: Металлургия, 1984.—256 с.
8. Szweda R. // III—Vs Rev. 1996. V. 9. N 3. P. 230.
9. Telford M. // Ibid. 2001. V. 14. N 4. P. 54—58.
10. Whitaker T. // Compound Semiconductor. 2000. N 4(9). P. 51—57.
11. Mills A. // III—Vs Rev. 2000. V. 13, N 1. P. 35—39.
12. Corrigan W. // Compound Semiconductor. 2001, N 6(9). P. 9—10.
13. Compound Semiconductor 20.10.04 at URL. <http://www.compoundsemiconductor.net>.
14. Ibid 03.08.04.
15. Ibid 07.09.04.

В заключение автор выражает благодарность А. В. Маркову (ФГУП НИИ "Гиредмет") за помощь в написании обзора.