

Д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН, к. т. н. А. И. КРАВЧЕНКО,
А. П. ЩЕРБАНЬ

Украина, Харьковский Физико-технический ин-т
E-mail: kovtun@ums.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию
30. 01 2001 г.

Оппонент д. ф.-м. н. Н. Н. БЕРЧЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГАЛЛИЯ, ЦИНКА, КАДМИЯ И ТЕЛЛУРА ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Приведены результаты исследований по глубокой очистке галлия, цинка, кадмия и теллура применительно к задачам микроэлектроники.

Галлий, кадмий, цинк, теллур являются составными компонентами многих полупроводниковых соединений (GaAs , GaSb , CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, CdSb , CdSe , ZnTe и др.), и к чистоте этих элементов предъявляются высокие требования. Достижение высоких параметров для таких приборов как СВЧ-устройства, детекторы ядерных излучений вообще является проблематичным без использования высокочистых исходных материалов.

Одним из способов глубокой очистки вышеперечисленных элементов является дистилляция в вакууме [1–5]. Интерес к дистилляции обусловлен тем, что данный метод позволяет достигать высокой степени очистки металлов с большим выходом годного продукта и является экологически чистым.

Из анализа последних работ [1–4] по использованию различных дистилляционных приемов для рафинирования цинка, кадмия и теллура обращает на себя внимание, что все они выполнены по простой схеме одно- или многократной перегонки с небольшим выходом (30–70%) годного продукта. Вместе с тем спектр примесных элементов практически всегда содержит легколетучие и труднолетучие примеси, и простая перегонка не обеспечивает оптимальных условий рафинирования.

В настоящей работе приведены результаты исследований по усовершенствованию дистилляционного метода рафинирования галлия, цинка, кадмия и теллура, конечной целью которых является разработка новых высокопроизводительных технологических процессов получения этих металлов высокой чистоты применительно к задачам микроэлектроники.

В основу выбранного подхода было положено сочетание этапов отгонки легколетучих примесей с последующей перегонкой основного металла, а также применение упрощенной аппаратуры с минимальной контактной поверхностью.

Температурные и временные режимы процесса перегонки и отгонки рафинируемых металлов выбирались на основе результатов предварительных расчетов. Рассчитывались изменение содержания

легколетучего примесного элемента (X_1/X_0) в зависимости от изменения массы (G_1/G_0) рафинируемого металла и изменение содержания малолетучего примесного элемента (X_k/X_0) в конденсате от степени перегонки. Здесь X_0 – начальное содержание примесного элемента; X_1 и X_k – содержание примесного элемента в остатке и конденсате, соответственно; G_0 – начальная масса рафинированного металла; G и G_k – масса металла в остатке и конденсате, соответственно. Расчеты выполнялись по уравнениям, приведенным в работах [6, с. 86; 7; 8]. Для определения β -коэффициента разделения идеального двойного сплава использовались данные работ [9, с. 202; 10, с. 341–349].

Расчетные зависимости $X_1/X_0=f(G_1/G_0)$ и $X_k/X_0=f(G_k/G_0)$ для отдельных примесных элементов в цинке, кадмии, теллуре и галлии при заданных температурах (T) приведены на **рис. 1** (коэффициент разделения β отличался от 1 не больше чем в 25 раз). Расчеты показывают, что путем отгонки нельзя добиться существенной очистки теллура от Se, галлия от Mg, а при значительной доле перегонки металлов (> 90%) слабая очистка может наблюдаться в цинке от Mn; в галлии – от Al. Эти и другие расчетные данные учитывались при выполнении экспериментальных исследований.

Дистилляция металлов осуществлялась с помощью устройств, схемы которых показаны на **рис. 2**. Детали устройств, находившихся в контакте с металлом, изготавливались из высокочистого графита (марки МПГ-7). Устройства устанавливались в вакуумные камеры с давлением во время процесса $\sim 10^{-4}$ – 10^{-2} Па. Загрузка металлов составила 1–3 кг.

Для рафинирования галлия было разработано устройство (рис. 2, а), позволившее проводить очистку прогревом и последующую дистилляцию в одном цикле рафинирования без нарушения технологического процесса. На первом этапе рафинирования (конденсатор 1 закрыт клапаном 5) из галлия (А) путем прогрева при 1300 К удалялись все легколетучие примеси (Cd, Zn, Mg, Pb, Sn, газы и др.). Для очистки от труднолетучих примесей (Al, Cu, Cr, Fe, Ni, Si и др.) на втором этапе (отверстие 4 закрыто клапаном 5) осуществлялась перегонка галлия в конденсатор 1 при температуре 1520 К с долей перегонки 80%. Уровень чистоты галлия контролировался химико-спектральным, масс-спектральным

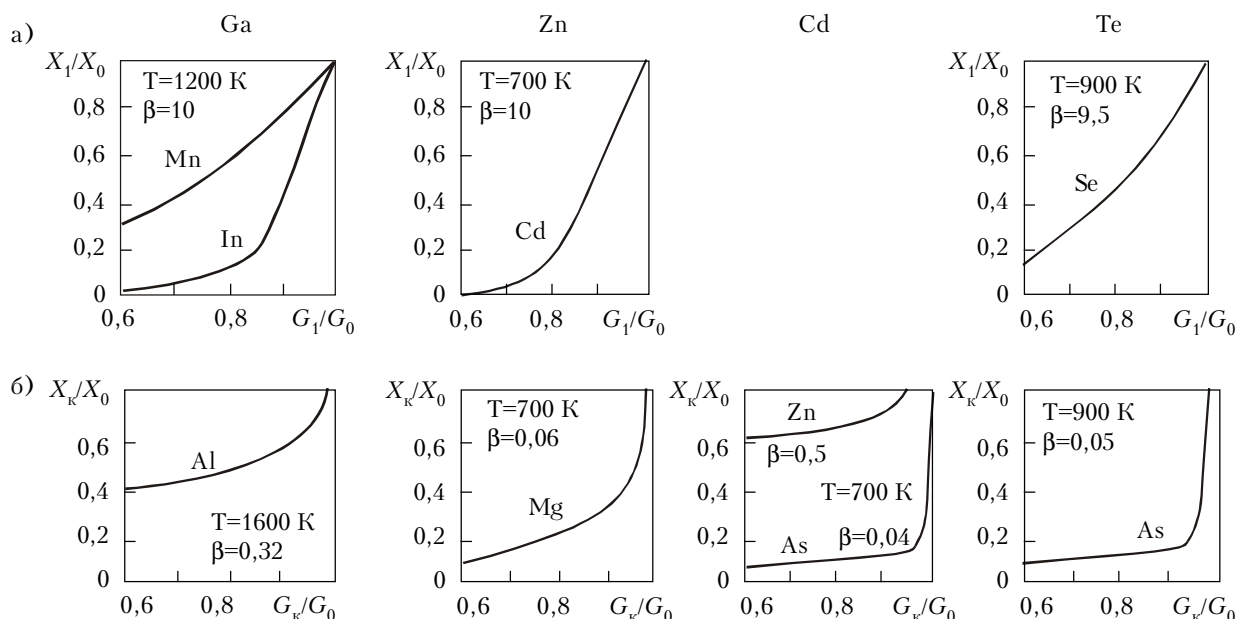


Рис. 1. Результаты расчета дистилляции галлия, цинка, кадмия и теллура:

a – зависимость степени очистки расплава от доли остатка – галлия от марганца и индия, цинка от кадмия, теллура от селена; *б* – зависимость степени очистки конденсата от степени перегонки – галлия от алюминия, цинка от магния, кадмия от мышьяка и цинка, теллура от мышьяка

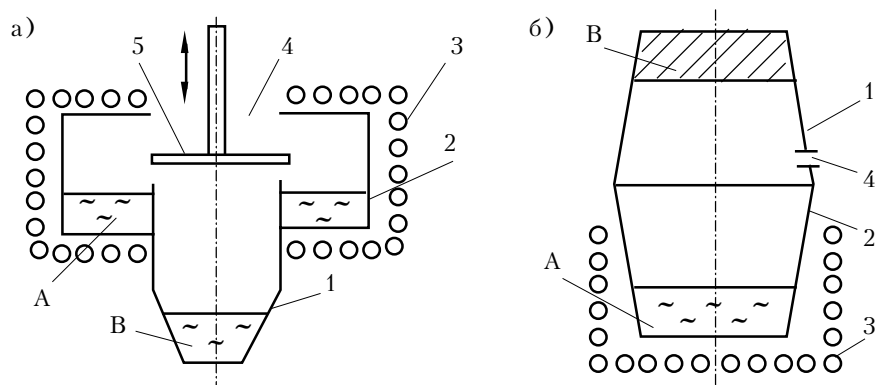


Рис. 2. Схемы дистилляционных устройств:

a – устройство для рафинирования галлия; *б* – устройство для рафинирования цинка, кадмия, теллура
A – рафинируемый металл;
B – конденсат; 1 – конденсатор;
 2 – тигель; 3 – нагреватель;
 4 – отверстие; 5 – клапан

анализами и измерением относительного остаточного сопротивления $R_{ост} = R_{298 К} / R_{4,2 К}$. Экспериментально установлено, что уровень чистоты технического галлия 99,94 мас.% ($R_{ост} = 100$) после прогрева и двукратной дистилляции повышается до 99,9999 мас.% ($R_{ост} = 50000$) при большом (>70%) выходе годного металла.

Проведенные исследования позволяют разработать проект установки непрерывного действия для глубокой очистки галлия с дозированным разливом чистого металла производительностью до 1 т/год.

Для дистилляции цинка, кадмия и теллура использовалось устройство квазизамкнутого типа, принципиальная схема которого показана на рис. 2, *б*. Устройство собрано из двух одинаковых деталей, нижняя из которых выполняет роль тигля (2), а верхняя (1) служит сборником конденсированного металла (*B*). Небольшое боковое отверстие 4 в стенке тигля предназначено для вакуумирования. Тигель обогревается нагревателем 3, а верхняя часть (крышка) – за счет теплового излучения от тигля, а также

за счет теплопереноса паром дистиллируемого вещества.

Дистилляция цинка, кадмия и теллура проводилась в следующих температурных условиях: температура испарения $T_{и} = T_{пл} + (50...60)$ К, температура конденсации $T_{к} = T_{пл} - (30...40)$ К, где $T_{пл}$ – температура плавления.

Рафинирование выполнялось в два этапа. На первом этапе проводилась отгонка легколетучих примесей (Na, Ca, S, P, Cl и др.) с конденсацией их на поверхности крышки. После удаления конденсата, содержащего легколетучие примеси, осуществляли второй этап процесса – удаление труднолетучих примесей (Fe, Ni, Si, Al, Cu и др.). На втором этапе остаток подвергался одно-, двух- или трехкратной перегонке с долей перегонки 90–95% при каждой перегонке. Для удаления оксидных и других шлаков рафинированный металл подвергался фильтрации в том же устройстве с помощью пластины-"фильтра" с небольшой конусностью и отверстием посередине. Пластина с исходным металлом устанавлива-

лась в тигель выше середины его высоты. Съем окислов и шлаков с поверхности металла осуществлялся путем слива в тигель расплавленной загрузки.

Содержание примесей в цинке, кадмии и теллуре определялось методом масс-спектрометрии с помощью лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2. Определялось содержание 78 элементов с пределом обнаружения $\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} мас.%. В **таблице** приведено суммарное содержание примесей (без учета углерода и газообразующих) в цинке, кадмии и теллуре после различных стадий рафинирования.

Суммарное содержание примесных элементов в Zn, Cd и Te в исходном состоянии и после рафинирования, мас. %

Металл	Исходное состояние	1-я дистилляция после отгонки летучих примесей и «фильтрации»	3-я дистилляция
Zn	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$< 3,5 \cdot 10^{-4}$	$< 2,5 \cdot 10^{-4}$
Cd	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Te	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$< 7,3 \cdot 10^{-4}$	$< 4,2 \cdot 10^{-4}$

Как видно из таблицы, существенная очистка металлов происходит уже после прогрева и однократной дистилляции. Основными примесями, ограничивающими чистоту металлов после рафинирования, являются: в цинке – Cd ($1,2 \cdot 10^{-4}\%$), Te ($1,0 \cdot 10^{-4}\%$); в кадмии – Si ($1,0 \cdot 10^{-5}\%$), As ($2,0 \cdot 10^{-5}\%$); в теллуре – Se ($1,2 \cdot 10^{-4}\%$), As ($2,0 \cdot 10^{-4}\%$). Большинство примесных элементов в металлах после дистилляции находилось ниже предела обнаружения, и поэтому небольшое понижение суммарного содержания примесей после трехкратной дистилляции по сравнению с однократной не отражает действительной степени очистки.

По степени чистоты рафинируемые металлы сопоставимы с чистотой лучших образцов этих элементов, представленных на выставке-коллекции веществ особой чистоты [11–12].

Предложенные схемы технологических процессов рафинирования металлов и устройств для их реализации отличаются технической простотой, пригодностью для работы с различными массами ис-

ходных материалов и могут быть использованы в производстве указанных металлов полупроводниковой чистоты.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Девярых Г. Г., Чурбанов М. Ф. Получение высокочистого теллура // Высокочистые вещества. – 1989. – № 6. – С. 5–26.
2. Александров Б. Н., Удовиков В. И. Получение кадмия и цинка высокой чистоты методом вакуумной дистилляции // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – № 2. – С. 17–25.
3. Бережной Е. О., Козин Л. Ф. Изучение очистки цинка от металлов-примесей при дистилляции // Высокочистые вещества. – 1994. – № 2. – С. 62–65.
4. Козин Л. Ф., Бережной Е. О., Козин К. Л. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции // Там же. – 1996. – № 5. – С. 11–19.
5. Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Кравченко А. И. и др. Исследование процесса рафинирования галлия дистилляцией в вакууме // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика. – 1984. – Вып. 1. – С. 52–54.
6. Пазухин В. А., Фишер А. Я. Разделение и рафинирование металлов. – М.: Металлургия, 1969.
7. Кравченко А. И. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примесей // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерно-физические исследования. – 1990. – Вып. 1. – С. 29–30.
8. Кравченко А. И. Относительная эффективность дистилляционных способов рафинирования простых веществ // Деп. в Науч.-техн. библ. Украины. – Индекс 2000, № 99.
9. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. – М.: Металлургия, 1967.
10. Нисельсон Л. А., Ярошевский А. Г. Межфазовые коэффициенты распределения. – М.: Наука, 1992.
11. Девярых Г. Г., Карпов Ю. Ф., Ковалев И. Д. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты III. Простые твердые вещества элементов 3-го и 4-го периодов системы Д. И. Менделеева // Высокочистые вещества. – 1991. – № 2. – С. 22–35.
12. Девярых Г. Г., Карпов Ю. Ф., Ковалев И. Д. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты V. Простые твердые вещества элементов 5-го периода системы Д. И. Менделеева // Там же. – 1992. – № 5–6. – С. 12–24.

**Если Вы считаете,
что Вам нужно дать о себе знать
именно в журнале "ТКЭА",
то эта информация
для Вас**

реклама в ткэа реклама в ткэа реклама в ткэа реклама в ткэа реклама в ткэа реклама

СТОИМОСТЬ РЕКЛАМЫ

цветная (на обложке):

1-я стр. – 1000 грн.,

4-я стр. – 200 грн. за полосу, 750 грн. за 1/2 полосы;

черно-белая:

300 грн. за полосу, 200 грн. за 1/2 полосы;

3-я стр. обложки – 800 грн. за полосу, 500 грн. за 1/2 полосы