

На правах рукописи



Воронина Елена Николаевна

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К КОНТРОЛЮ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ
В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ GaAs И SiC**

2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:	Можевитина Елена Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико- технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Официальные оппоненты:	Созин Андрей Юрьевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» Денисов Игорь Андреевич, кандидат технических наук, начальник лаборатории полупроводниковых соединений А2В6 Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина»
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «17» декабря 2026 года в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и Южно-Российского государственного политехнического университета имени М.И. Платова по адресу: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/1166/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 99.2.159.02
доктор химических наук, профессор

Петрова О.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

Современный прогресс в области высокочастотной и оптической электроники неразрывно связан с развитием технологий широкозонных полупроводников, таких как карбид кремния (SiC), и прямозонных соединений типа $A^{III}B^V$, ярким представителем которых является арсенид галлия (GaAs). Рост требований к энергоэффективности, критическим напряжениям пробоя и быстродействию приборов на основе данных веществ обуславливает необходимость получения монокристаллов и эпитаксиальных структур высокого качества, которое обеспечивается в том числе низким содержанием примесей. Выполнение данного условия возможно только при реализации комплексного подхода к контролю химической чистоты материалов и технологических сред. Говоря о материалах, необходимо понимать, что получение монокристаллов полупроводников требует использования только высокочистых веществ, содержание суммы примесей в которых не превышает $\sim n \cdot 10^{-4}$ ат.%. Для полупроводников современный уровень химической чистоты составляет $10^{-6} - 10^{-7}$ мас.%. Контроль химической чистоты таких веществ может быть осуществлен с применением высокочувствительных методов анализа, в том числе, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). С развитием этих методов произошел существенный скачок в технологиях высокочистых полупроводниковых материалов.

Сложнее обстоит дело с контролем технологических сред, включающих вспомогательные вещества и материалы, используемые в производстве, или находящиеся в установках. Последние открытые исследовательские работы, посвященные проблемам чистоты вспомогательных веществ и материалов, датируются прошлым веком и не отражают современной ситуации. А диагностика конструкционных материалов ростовых установок сводится к анализу их примесной чистоты, что не отражает в полной мере примесный фон тепловых узлов в условиях проведения процессов.

Актуальность исследований, посвященных разработке комплексного подхода к контролю химической чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC, составляющих основную часть диссертационной работы,

подтверждается тем, что результаты исследований были включены в отчетные материалы по опытно-конструкторским (ОКР) и научно-исследовательским работам (НИР):

- «Разработка многотигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs и Ge диаметром 100 и 150 мм методом VGF», шифр «Листопад» (2021-2025 гг.);

- «Разработка методик химического анализа высокочистых прекурсоров, объемных монокристаллов и слоев полупроводниковых соединений группы АЗВ5, применяемых в изделиях фотоники», шифр «Контроль ПП РФ-А» (2024-2026 гг.);

- «Разработка технологии получения и постановка на производство высокочистого оксида бора (III) с контролируемым содержанием остаточной воды», шифр «Бор» (2023-2025 гг.);

- Государственное задание «Функциональные материалы для электроники и фотоники на основе высокочистых химических веществ с контролируемой дефектной структурой на атомарном уровне» РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках гранта FSSM-2025-0006.

Цель диссертационной работы – разработать и реализовать комплексный подход к контролю химической чистоты объектов окружающей среды и инфраструктуры, исходных и конструкционных материалов, а также тепловых узлов установок в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести исследование химического состава и примесной чистоты объектов окружающей среды и инфраструктуры лабораторий, занимающихся синтезом и анализом высокочистых материалов.

2. Разработать методики анализа высокочистых галлия, мышьяка, арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

3. Провести анализ исходных веществ и конструкционных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

4. Разработать методику оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок и провести ее опробование.

5. Провести комплексный анализ технологического процесса получения монокристаллов GaAs.

Научная новизна работы:

1. Изучение спектральных помех и матричного эффекта при определении концентраций примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия, оксиде бора (III) и порошковом карбиде кремния позволило найти способы их минимизации путем подбора оптимальных режимов измерений и концентраций матричных элементов.

2. Впервые показана возможность измерения в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs концентраций примесных элементов на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мас.%, определения концентраций Li, Sr, Zr, Nb, Te, Sn, Cs и Ta в высокочистом галлии на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-7}$ мас.%, Zr и Cs в мышьяке на уровне $3 \cdot 10^{-7}$ мас.% и $5 \cdot 10^{-8}$ мас.% соответственно, бора в GaAs на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ мас.% методом МС-ИСП без предварительного концентрирования пробы или отгонки матрицы.

3. Впервые для анализа высокочистого B_2O_3 разработаны методики, основанные на использовании методов МС-ИСП и АЭС-ИСП, позволяющие определять концентрацию 32 примесных элементов со значениями нижних границ определяемых содержаний от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

Теоретическая значимость и практическая ценность работы:

1. Получена информация об увеличении чувствительности целевых аналитов при измерении растворов с концентрацией растворенного B_2O_3 4 г/л, что вероятнее всего связано со снижением плотности ионного облака за вакуумным интерфейсом масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

2. Предложен комплексный подход к оценке химической чистоты, который позволяет выявлять критически важные моменты при разработке технологических процессов получения высокочистых веществ, опробованный на примере технологии выращивания монокристаллов GaAs методом кристаллизации в движущемся градиенте температуры (Vertical Gradient Freeze – VGF).

3. Установлено источниками каких неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами могут выступать воздух в помещении, человек и расходные материалы.

4. Разработаны методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs, B₂O₃ и SiC методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

5. Аттестованы методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs, B₂O₃ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

6. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты препаратов различных производителей высокочистых галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC как отечественного, так и импортного производств, а также углерод-углеродных композиционных (УУКМ) теплоизоляционных и нагревательных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

7. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты коммерческих образцов пиролитического BN, применяемого в качестве тигельного материала в технологии полупроводникового GaAs.

8. Разработан метод оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, основанный на проведении холостого процесса с использованием высокочистых коллекторов примесей.

Объекты и методики исследований

В ходе исследования источников неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами объектами выступали воздух в весенне-летний период и в период проведения ремонтных работ, косметические средства, вспомогательные материалы, а именно перчатки и салфетки, а также пробирки из полипропилена различных производителей, применяемые при анализе высокочистых веществ. Кроме этого, объектами исследований стали образцы высокочистых галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC, конструкционные материалы, используемые в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC – нитрид бора и УУКМ, а также тепловые узлы высокотемпературных установок.

Результаты, включенные в диссертационную работу получены с помощью современных методов исследований: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, PerkinElmer, США), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Plasma 3500, КНР), спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр QE65000, Ocean Optics, США), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, TESCAN, Чешская республика), лазерной гранулометрии (Analysette 22

NanoTec, Fritsch GmbH, ФРГ).

Положения, выносимые на защиту

1. Возможные неконтролируемые загрязнения при работе с высокочистыми веществами, связанные воздухом в помещении, человеком, расходными материалами.

2. Методики анализа высокочистых галлия, мышьяка, арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния. Результаты сравнительного анализа химической чистоты исходных веществ и конструкционных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

3. Методика оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, опробованная на установках выращивания монокристаллов GaAs методом VGF в однотопильном и трехтопильном вариантах, а также шахтной вакуумной электроустановке.

4. Комплексный подход к оценке химической чистоты, позволяющий выявлять критически важные моменты при разработке технологических процессов получения высокочистых веществ.

Достоверность результатов

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены с использованием современных методов исследований и средств измерений, в частности масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой последнего поколения, оснащенного реакционной ячейкой. Исследование выполнено на поверенном оборудовании с использованием стандартных образцов (СО) состава растворов ионов определяемых элементов утвержденного типа, прослеживаемых к ГЭТ 176, или сертифицированных стандартных образцах одноэлементных растворов, выпускаемым Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), внесенным в международную базу VIPM KCDB, выполняющим роль эталонов. Методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия и оксиде бора (III) прошли аттестации, в результате которых установлено, что они соответствуют метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Выносимые на защиту результаты согласуются с данными других авторов, а их достоверность подтверждается публикациями в международных

рецензируемых журналах баз данных Web of Science, Scopus.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение последних трех лет. Автор принимал личное участие в разработке и аттестации методик измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия и оксиде бора (III). Все измерения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выполнены автором лично. Автором разработана методика определения примесей в карбиде кремния. Часть экспериментов по анализу образцов методом сканирующей электронной микроскопии и по исследованию примесной чистоты ростовых установок и печей выполнены в соавторстве. Анализ и обобщение результатов диссертационной работы выполнены в соавторстве.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях и научных школах: Международной научно-технической конференции «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ» (ПМТ), Москва, 2024, 2025 гг.; XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2025) Москва, 2025 г.; XVIII Всероссийской конференции и XI Школе молодых ученых «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» Москва, 2025 г.; XXXV Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова Москва, 2025 г.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 работы в изданиях, индексируемых Web of Science Core Collection и Scopus (Уровни 1-2 Белого списка).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с паспортом научной специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» в диссертационной работе рассмотрены физико-химические принципы технологии высокочистых

полупроводниковых GaAs и SiC в области поведения неконтролируемых загрязнений. В частности:

- разработаны методики анализа химической чистоты галлия, мышьяка, моно- и поликристаллического арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния, проведено исследование химической чистоты данных объектов различного производства (направление исследования п.1);

- разработан комплексный подход, позволяющий оценить физико-химические принципы технологии полупроводниковых GaAs и SiC с точки зрения поведения примесных элементов как на стадии подготовки исходных материалов, так и на стадии высокотемпературных процессов (направление исследования п.2);

- проведено исследование химической чистоты исходных веществ технологий полупроводниковых GaAs и SiC, а также готовых буль GaAs (направление исследования п.3).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы и 3 приложений. Общий объем диссертации – 192 страницы, включая 80 рисунков, 56 таблиц и библиографию, состоящую из 131 наименования.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю к.х.н. Можевитиной Елене Николаевне за проявленную заботу, всестороннюю поддержку и мотивацию, без которой эта диссертационная работа не была бы выполнена. Автор выражает благодарность к.х.н. Серкиной К.С. за выполнение исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Благодарность выражается научному сотруднику ЦКП ИХАЦ НИЦ «Курчатовский институт» (бывш. ЦКП ИРЕА) Зыковой С.С. за участие в аттестации методик измерений массовой доли примесных элементов. Автор выражает благодарность инженеру Ким К.Г. за помощь в проведении экспериментов по определению примесной чистоты ростовых установок. Благодарность выражается всем сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, и особенно заведующему кафедрой Аветисову И.Х.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** затронута актуальность работы в области контроля химической чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность работы, кратко обозначены используемые методы исследования, указаны положения, выносимые на защиту, подтверждена достоверность результатов и представлена информация о личном вкладе автора, о публикациях по теме диссертации и о соответствии содержания паспорту специальности.

Первый раздел посвящен обзору литературы, который включает сведения об основных физико-химических свойствах GaAs и SiC, и влиянии на них различных примесных элементов. Приведено описание технологий получения полупроводниковых GaAs и SiC, начиная с синтеза исходных материалов, заканчивая непосредственным получением монокристаллов. При описании технологий особое внимание уделено требованиям к химической чистоте используемых веществ и материалов. В разделе также представлены методы примесного анализа материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC. Специальный подраздел посвящен общим правилам при работе с высокочистыми и полупроводниковыми веществами.

Во **втором разделе** приведены сведения об инфраструктуре проведения исследований, включающие информацию о помещении для проведения исследований, используемых реактивах и стандартных образцах, посуде и расходных материалах.

Большая часть раздела посвящена разработке методик количественного анализа высокочистых галлия, мышьяка, GaAs и B_2O_3 методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения концентраций Р и Al в B_2O_3 , а также методикам полуколичественного анализа галлия, мышьяка, GaAs, B_2O_3 и SiC методом TotalQuant для МС-ИСП. Для всех веществ подобраны оптимальные условия пробоподготовки, проведены исследования влияния концентраций матричных элементов в анализируемых растворах на чувствительность аналитов, выделены

элементы, определение которых затруднено по причине возникновения спектральных интерференций и подобраны условия их измерений.

Установлено, что предварительная закалка проб порошкового SiC не приводит к повышению их растворимости, а снижает ее.

Обнаружено, что увеличение содержания матричных элементов в растворе при измерении концентраций Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb, Bi в галлии, Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb, Bi в мышьяке и Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb, Bi в GaAs приводит к снижению чувствительности аналитов по сравнению с результатами, полученными при анализе растворов без введения матричных элементов (рис.1 а).

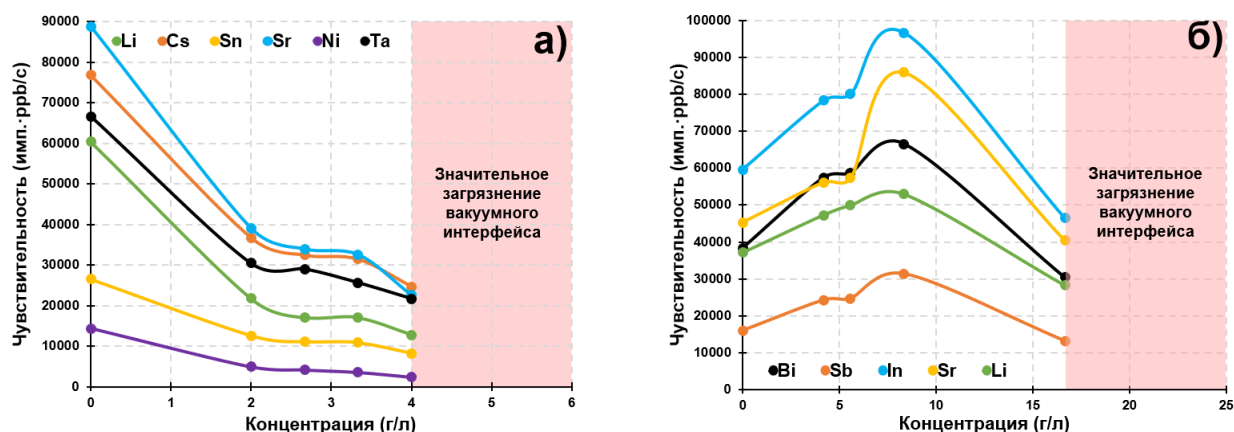


Рис. 1. Стандартный вид зависимости чувствительности аналитов от концентрации растворенного GaAs (а) и B₂O₃ (б) в анализируемом растворе при измерении в STD режиме

При измерении концентраций Li, Be, Na, Mg, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Pt, Pb, Bi в B₂O₃ наблюдалось увеличение чувствительности аналитов с увеличением содержания B₂O₃ вплоть до 8,3 г/л (рис.1 б), что вероятнее всего происходило за счет снижения плотности ионного облака за вакуумным интерфейсом. Повышение концентрации B₂O₃ до 16,7 г/л приводило к резкому снижению чувствительности. Анализ растворов с данной концентрацией требовал измерения стандартного раствора через каждые два образца, чтобы учесть изменение чувствительностей аналитов по причине зарастания вакуумного интерфейса. В качестве оптимальных значений концентраций растворенных

веществ при анализе были выбраны следующие: для галлия и GaAs – 4,0 г/л, для мышьяка – 8,0 г/л, для В₂О₃ методом МС-ИСП – 16,7 г/л и методом АЭС-ИСП – 25,0 г/л. Снижение чувствительности аналитов при данных концентрациях было не столь велико и не так сильно влияло на предел обнаружения (ПО) аналитов по сравнению с влиянием коэффициента разбавления.

Подбор условий измерений концентраций аналитов методом МС-ИСП проводили, выбирая изотопы и оптимизируя работу универсальной ячейки, а именно режим работы ячейки, расход реакционного газа (NH₃) для устранения спектральных наложений и значение высокочастотной составляющей напряжения, подаваемого на электроды ячейки (RPq). В случае измерений концентраций Р и Al в В₂О₃ методом АЭС-ИСП подбирали длину волны аналитической линии и режим обзора. Калибровочные зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от концентрации определяемого элемента в растворе устанавливали с учетом матричного эффекта методом добавок. Подобранные условия позволили проводить измерения концентраций аналитов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs и В₂О₃ с нижними границами определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ мас.%; $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.%; $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.% и $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ мас.% соответственно.

Метрологические характеристики методик анализа высокочистых галлия, мышьяка, GaAs и В₂О₃ были оценены в ходе расчетно-экспериментального исследования (табл. 1), после чего методики были аттестованы. Разработанные методики были использованы для анализа исходных веществ технологий полупроводниковых GaAs и SiC, которые представлены в третьем разделе диссертации.

Таблица 1. Границы относительной погрешности измерений примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs при P=0,95

Галлий		Мышьяк		GaAs	
Диапазон измерений, мас.%	±δ, %	Диапазон измерений, мас.%	±δ, %	Диапазон измерений, мас.%	±δ, %
От $1,0 \cdot 10^{-7}$ до $1,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	47	От $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	40	От $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $5,0 \cdot 10^{-7}$ вкл.	35
Свыше $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	40	Свыше $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ вкл.	33	Свыше $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	30
				Свыше $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ вкл.	23

Третий раздел посвящен описанию результатов, полученных в диссертационной работе. Он состоит из пяти подразделов. В первом подразделе представлены результаты исследований неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми и полупроводниковыми веществами, связанных с воздухом в помещении, человеком и расходными материалами.

Методом МС-ИСП были проанализированы образцы пылицы шиповника, дерена белого, пузыреплодника, пуха одуванчика и тополя, которые могут проникать в помещения из приточной системы вентиляции, а также на каждом покрове и на волосах человека. Все образцы содержали большое число химических элементов, максимальную концентрацию среди которых имели Mg, K и Ca. Примесные составы проб тополиного пуха, отобранных в ЗАО и СЗАО города Москвы, совпадали не полностью, что связано со способностью пуха скапливать пыль из окружающего воздуха. Спектр химических элементов, содержащихся в строительной пыли, включал Ca и Fe, а также в чуть меньших количествах Na, Mg, Al, Si, K, Ti, Mn, Cu, Zn, Sr и Ba (рис. 2).

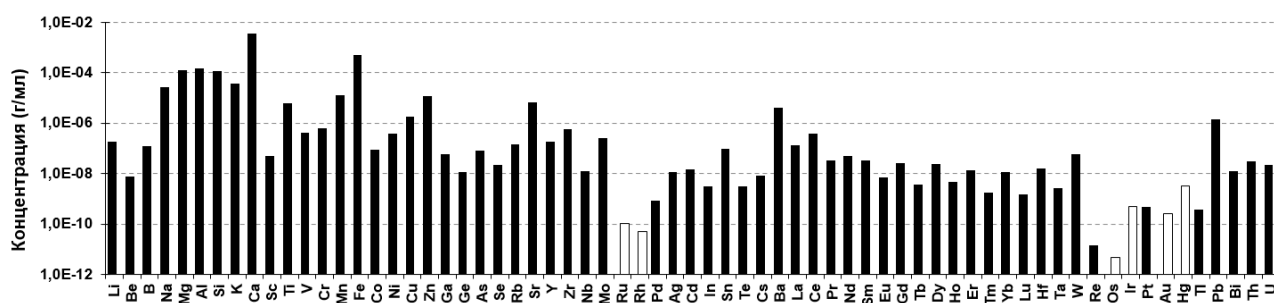


Рис. 2. Результаты измерений концентраций химических элементов в растворе, содержащем строительную пыль, методом TotalQuant для МС-ИСП. Здесь и далее залитыми барами указаны измеренные концентрации, белыми барами – ПО

В эпоху бурного развития современной косметической индустрии существенно увеличилась вероятность внесения неконтролируемых загрязнений при несоблюдении производственной гигиены. Поэтому в ходе работы был исследован примесный состав различных косметических средств. Все изученные образцы характеризовались широким набором химических элементов. Максимальную концентрацию имели Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ba и Bi, которая в зависимости от образца варьировалась от $7 \cdot 10^{-6}$ мас.% до 20 мас.%.

Анализ рабочих поверхностей нитриловых перчаток от различных производителей показал наличие Na, Mg, K, Ca и Zn. Было установлено, что единичное касание перчаткой образца (при площади касания 1 см^2) может

увеличить содержание в нем Na на $0,003 - 0,33$ мкг, Mg на $9,0 \cdot 10^{-6} - 0,09$ мкг, K на $0,002 - 1,02$ мкг, Ca на $4,0 \cdot 10^{-4} - 11,6$ мкг и Zn на $1,0 \cdot 10^{-4} - 0,38$ мкг. Для проведения ответственных операций следует использовать перчатки соответствующей квалификации и проводить помывку их рабочих поверхностей для снижения концентраций Na, Mg, K, Ca и Zn (рис.3).

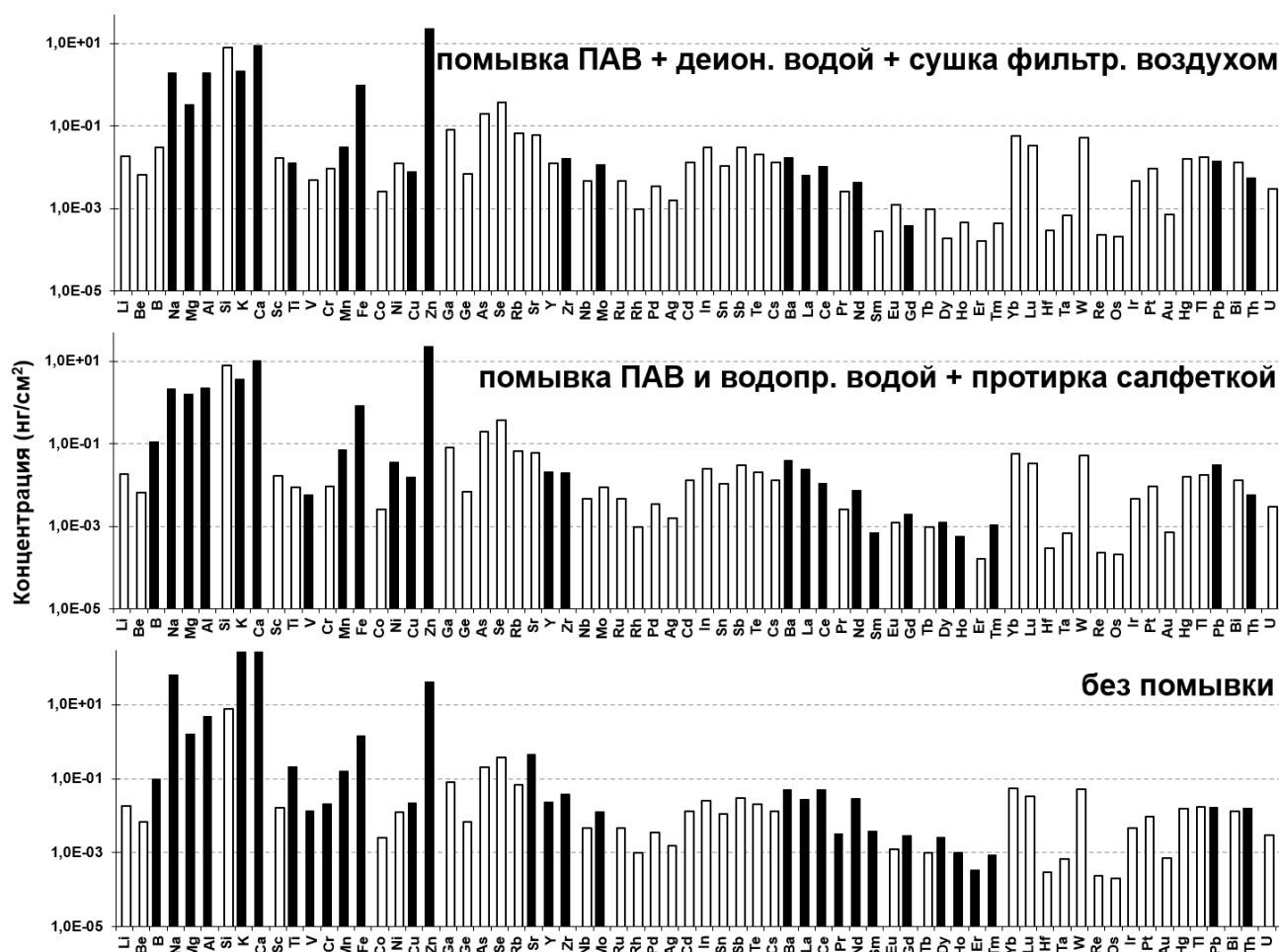


Рис. 3. Результаты измерений концентраций химических элементов на поверхности перчаток методом TotalQuant для МС-ИСП

Исследование содержания химических элементов в образцах салфеток, предназначенных для применения в чистых помещениях различных классов ИСО, показало, что наибольшую концентрацию в них имели Na, Mg, Al и Ca.

Анализ новой одноразовой посуды из полипропилена от различных производителей позволил установить, что она может являться источником Na, Mg, K, Ca, Fe, Al и др. При этом предварительная помывка пробирок позволяет снизить концентрацию данных элементов вплоть до ПО методики анализа.

Во втором подразделе представлены результаты анализов исходных веществ, конструкционных и вспомогательных материалов, используемых в

технологиях полупроводниковых GaAs и SiC. В образцах галлия импортного производства, галлия, произведенного по хлоридной технологии, и галлия производства ООО «Пикалевский глиноземный завод» наибольшую концентрацию имели Fe ($1,1 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ мас.%), Cs ($\sim 5,7 \cdot 10^{-6}$ мас.%) и Cd ($\sim 5,5 \cdot 10^{-6}$ мас.%). Содержание Na, Mg, Al, Ba, In и Sr было на уровне $1,0 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-6}$ мас.%. По результатам количественного анализа химическая чистота образцов галлия составила не менее 99,99981 мас.%, не менее 99,99984 мас.% и не менее 99,99982 мас.% соответственно. Анализ различных проб мышьяка показал, что в образце, полученном вакуумной сублимационной очисткой в условиях предприятия, наибольшую концентрацию имели Mn, Fe, In, Te и W, в образце, очищенном методом сублимации в условиях лаборатории – W, Te, Cu, Mo и Fe, а в образце, очищенном методом плазмохимической сублимации в потоке аргоно-водородной смеси – Mn, Fe, Cu, In, Te и W. По результатам количественного анализа химическая чистота образцов мышьяка была не менее 99,9988 мас.%. Анализ образцов GaAs отечественного и импортного производств показал, что наилучшую химическую чистоту имел GaAs компании Freiburger Compound Materials – не менее 99,99977 мас.%. Химическая чистота остальных образцов была на порядок хуже. Основными примесными элементами были Fe, В, Ba и Cs. Образцы B_2O_3 производства РХТУ им. Д.И. Менделеева и CMK Ltd. имели суммарную концентрацию 32 примесных элементов не более $1,1 \cdot 10^{-3}$ мас.% и не более $9,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% соответственно. Порошковый SiC производства ОАО «ВАЗ», полученный методом Ачессона в промышленной установке, имел химическую чистоту не менее 99,99 мас.%, которая оказалась сопоставима с химической чистотой лучших образцов производства КНР.

В ходе работы был проведен анализ конструкционных и вспомогательных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC, а именно пиролитического BN, используемого в технологии GaAs в качестве тигельного материала, и углерод-углеродных композиционных теплоизолирующих и нагревательных материалов (УУКМ). Установлено, что за счет проведения технологической операции подготовки тигля перед ростовым процессом удастся повысить химическую чистоту пиролитического BN китайского и российского производства от не менее 99,9996 мас. % и менее 99,9991 мас. % соответственно до не менее 99,9998 мас. %. Исследование

химической чистоты теплоизолирующих (Лайткарб В и Лайткарб П) и конструкционных (Хардкарб ТВГ и Хардкарб ТПГ) УУКМ производства ООО «ГазМеталлоКомплект» показало, что наиболее чистым теплоизолирующим материалом оказался Лайткарб В с химической чистотой не менее 99,994 мас.%, а конструкционным материалом – Хардкарб ТВГ с химической чистотой не менее 99,996 мас.%.

В третьем подразделе предложена методика оценки примесной чистоты ростовых установок и печей, основанная на проведении холостого процесса, перед которым в тепловых узлах располагают высокочистые коллекторы из УУКМ с известным примесным составом, который обеспечивается многократной экстракцией (рис. 4, рис. 5). После проведения холостого процесса роста определяют изменение примесного состава коллекторов.

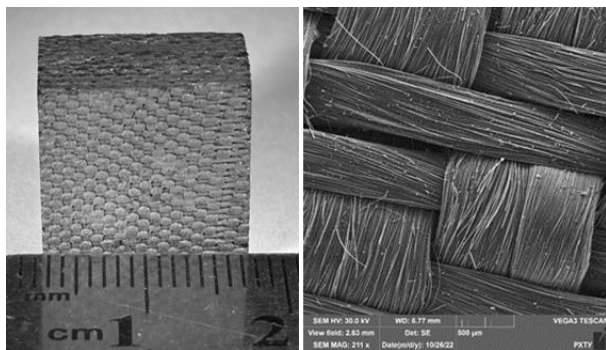


Рис. 4. Коллекторы примесей из УУКМ: внешний вид и СЭМ изображение

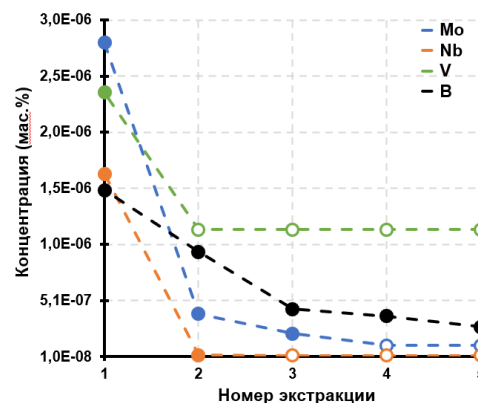


Рис. 5. Кривые экстракции примесных элементов из коллектора по результатам анализа методом TotalQuant для МС-ИСП

Разработанная методика была опробована на установках для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF с одним и тремя тиглями, а также шахтной вакуумной электроустановке КБ-134 производства ООО «НПП МосЭТО», оснащенной нагревателями из вольфрама и экранами из молибдена. Было исследовано поведение химических элементов при проведении последовательных нагреваний установки КБ-134 при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-5}$ мбар до 600 °С, 1400 °С, 1600 °С и 2100 °С. Так, например, было установлено, что проведение отжигов при температурах выше 1400 °С приводило к загрязнению коллекторов примесями W, Hf, Re, Hg, Ce, Zr и Mo, содержание которых возрастало с увеличением температуры, а однократный отжиг при 600 °С приводил к удалению из конструкционных материалов Sb и Bi.

Нагрев однитигельной установки выращивания монокристаллов GaAs методом VGF (рис. 6), в которой в качестве материалов нагревателей и теплоизоляции использовали УУМК отечественного производства, до температуры 1300 °С при давлении остаточных газов в начале процесса – 10^{-3} Па и давлении Ar в процессе отжига 10 бар показал, что общий прирост содержания примесных элементов на поверхности коллекторов был практически одинаковым во всех частях тепловой зоны. Наиболее высокие концентрации наблюдались для Al, Si, Ca и Ti. Причем увеличение концентраций данных элементов наблюдалось даже в коллекторе, расположенном в тигле.

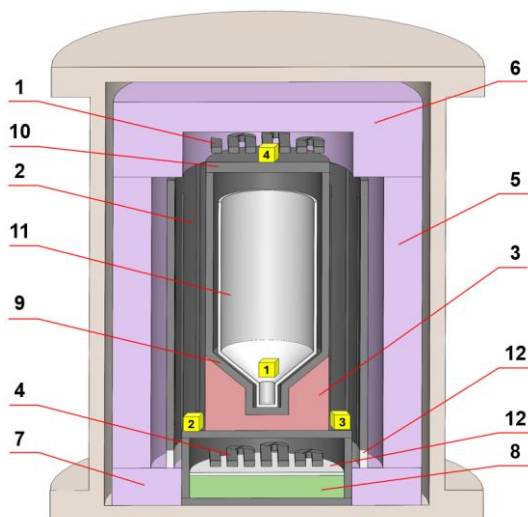


Рис. 6. Схема тепловой зоны однитигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF:

- 1 – верхний нагреватель,
- 2 – средний нагреватель,
- 3 – подставка для тигля,
- 4 – нижний нагреватель с кожухом,
- 5, 6, 7, 8 – теплоизоляция,
- 9 – кожух тигля,
- 10 – крышка тигля,
- 11 – тигель из пиролитического BN,
- 12 – диэлектрик из BN-керамики

В многотигельной установке основное загрязнение было связано с исходными УУМК производства ООО «ГазМеталлоКомплект», которые были сильно загрязнены примесью Na. Во всех зонах также наблюдалось загрязнение Al, которое, вероятно, было вызвано использованием керамики из Al_2O_3 в качестве диэлектрического материала. Наиболее загрязненной оказалась зона над крышкой тигля. Наименьшее загрязнение наблюдалось в самом тигле.

В четвертом подразделе представлены результаты химико-аналитического сопровождения ростового процесса получения монокристалла GaAs методом VGF в однитигельной установке, в результате которого были получены поликристаллическая буля. Было установлено, что во всех образцах, отобранных от були, присутствовали B, Al, Si, Zn и Se в концентрациях до $1,0 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Кроме того, в конусной части були был обнаружен Ge в концентрации $2,1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, а в хвостовой части присутствовала Sb.

Сравнение результатов анализов исходного GaAs и полученной булы показало, что в процессе роста в поликристалл из исходной шихты в тех же концентрациях или меньше перешли Al, Si, Fe, Zn, Mn, Nb и редкоземельные металлы, а концентрации K и Na возросли, что связано с дополнительным источником данных примесей (рис. 7).

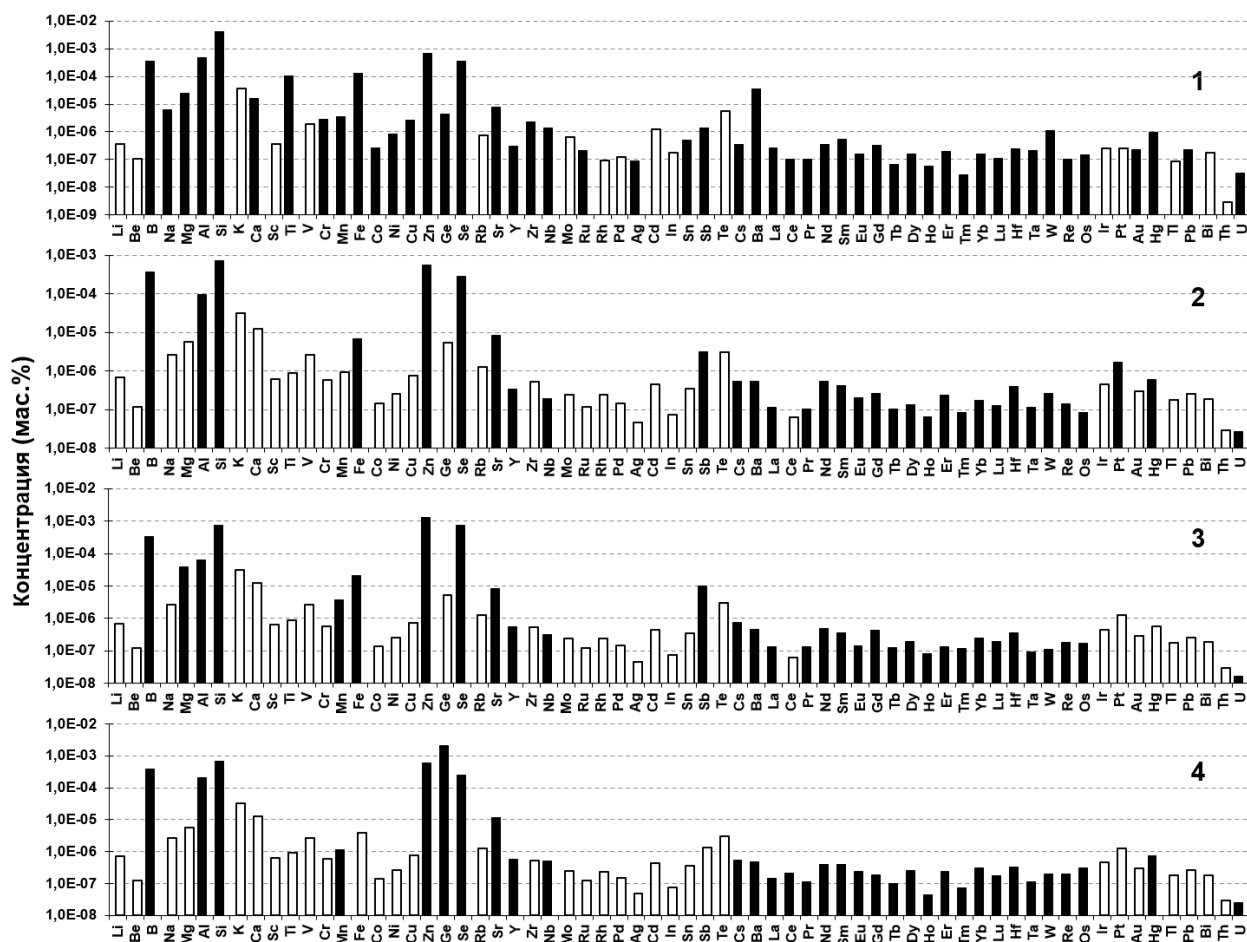


Рис. 7. Результаты примесного анализа GaAs методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – исходный GaAs, 2 – цилиндрическая часть, 3 – хвостовая часть, 4 – конусная часть

Присутствие в буле В можно объяснить как наследованием от исходной шихты, так и загрязнением флюсом на основе B_2O_3 . Примесный состав флюса в процессе роста изменился, в нем увеличилась концентрация Mn, Li, Cu, Ge, In, Na, Si, V, Fe и Ni и Ag. Прирост содержания Mn, Fe и Ni вероятнее всего связан с переходом данных элементов в B_2O_3 из исходного GaAs, поскольку Mn в буле оказалось меньше чем в исходной шихте. Содержание Mg, K, Ca, Ti, Mo, Ba и Pt во флюсе уменьшилось относительно исходного B_2O_3 , что может указывать на то, что K перешел в булю из флюса. Присутствие в буле Al связано с примесным фоном теплового узла установки. В результате проведенного

химико-аналитического сопровождения ростового процесса было установлено поведение примесей Fe, Ca и Ti. Так Fe из исходного GaAs не полностью было унаследовано булей, а перешло во флюс и область тигля тепловой зоны установки. Кроме того анализ примесной чистоты тепловой зоны показал, что наибольшее увеличение концентраций примесных элементов происходило в тигле в основном за счет Li, Al, Ca, Fe, Ti, W и Pt. Таким образом увеличение концентрации Li в флюсе было вызвано конструкционными материалами тепловой зоны.

В заключительной части раздела описан комплексный подход к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ (рис. 8). Подход базируется на методиках оценки содержания примесных элементов во всех составляющих технологического процесса, начиная с исходных веществ, заканчивая технологическими средами, включая инфраструктуру производственных помещений, исходные вещества, установки, а также вспомогательные и расходные материалы.



Рис. 8. Схема комплексного подхода к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ

Полностью или частично предложенный подход был применен в организациях, занимающихся синтезом исходных веществ и выращиванием монокристаллов (ООО «НПП «Инжект», ООО «ЛАССАРД», ОАО «Волжский абразивный завод»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной диссертационной работы предложен комплексный подход, который позволяет с точки зрения химической чистоты выявлять критически важные моменты при разработке и реализации технологических процессов получения высокочистых препаратов GaAs и SiC,

что подтверждается актами практического использования на отечественных предприятиях.

В итоге выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Установлено источниками каких неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами могут выступать воздух в помещении, человек и расходные материалы. Исследование проведено в отношении воздуха в весенне-летний период и в период проведения ремонтных работ, косметических средств, вспомогательных материалов, а именно перчаток и салфеток, а также пробирок из полипропилена различных производителей, применяемых при анализе высокочистых веществ.

2. Разработаны и аттестованы методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия, оксиде бора (III) методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с нижними границами определяемых содержаний в случае анализа галлия $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ мас.%, мышьяка $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.%, арсенида галлия $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.% и оксиде бора (III) $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ мас.% при границах относительной погрешности измерений при $P=0,95$ не более 47 %, 40 %; 35 % и 26 % соответственно.

3. Разработана методика анализа порошкового высокочистого SiC методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с предварительным растворением пробы в автоклаве высокого давления.

4. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты препаратов от различных производителей, который показал, что суммарная концентрация примесных элементов в наиболее химически чистых образцах оказалась:

- не более $1,6 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца галлия отечественного производства;
- не более $1,8 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца мышьяка отечественного производства;
- не более $4,7 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образца поликристаллического GaAs отечественного производства и не более $2,3 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца импортного производства;
- не более $1,1 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образца B_2O_3 отечественного производства и не более $9,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца импортного производства;

- не более $3,0 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образцов SiC отечественного и импортного производств.

5. Выполнен сравнительный анализ конструкционных и вспомогательных материалов технологий полупроводниковых GaAs и SiC, который показал, что образец пиролитического BN, используемый в качестве материала тигля при выращивании монокристаллов GaAs методом VGF, после помывки имеет суммарную концентрацию примесных элементов не более $2 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Анализ углерод-углеродных композиционных материалов отечественного производства, применяемых в качестве материалов теплоизоляции и нагревателей в установках для выращивания монокристаллов GaAs и SiC показал, что наименьшую суммарную концентрацию примесных элементов имеет теплоизолирующий материал Лайткарб В – не более $6 \cdot 10^{-3}$ мас.%, и материал нагревателей Хардкарб ТВГ – не более $4 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

6. Разработана методика оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, опробованная на тепловых узлах установок роста монокристаллов GaAs методом VGF в однотигельном и трехтигельном вариантах, а также шахтной вакуумной электроустановки, которая позволяет определять вклад конструкционных материалов в общую химическую чистоту продуктов процесса.

7. Сопровождение технологического процесса получения монокристаллов GaAs методом VGF с использованием разработанных методик анализа и оценки концентраций примесных элементов позволило отследить историю и поведение примесных элементов на всех стадиях процесса.

Предложенный комплексный подход к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ может быть применен в организациях, занимающихся синтезом исходных веществ, выращиванием монокристаллов, а также аналитических лабораториях.

Результаты, полученные в работе, подчеркивают важность соблюдения общих правил работы с высокочистыми веществами как при получении полупроводниковых GaAs и SiC, а так и при их анализе. Необходимо проводить специальные подготовительные работы со вспомогательными материалами и посудой для обеспечения приемлемого уровня химической чистоты. Разработанные и аттестованные методики подходят для анализа высокочистых

галлия, мышьяка, арсенида галлия и оксида бора (III) с уровнем концентраций примесей, предъявляемым к данным веществам в мире для их использования при производстве полупроводниковых материалов. Разработанные методики анализа галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC подходят для аналитического сопровождения разработки технологий полупроводниковых GaAs и SiC. Предложенная методика оценки позволяет определить выход исследовательских и ростовых установок на режим с минимальным уровнем примесного фона без использования дорогостоящей шихты, что особенно важно при первичных пуско-наладочных работах и при замене отдельных блоков тепловых узлов. Разработанная методика оценки может быть успешно использована для анализа любых бескислородных систем.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Воронина Е.Н.,** Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. Разработка комплекса методик определения примесного состава веществ, применяемых в технологии получения полупроводникового арсенида галлия // Неорганические материалы. – 2026. – Т. 62, № 7. – С. 850-859. (*Scopus, Web of Science, У1 Белого списка*)
2. **Voronina E.,** Mozhevitina E., Kim K., Solomatina V., Nefedov O., Avetissov I. Basic concept of purity analysis of facilities for high-temperature non-oxide crystal growth // Crystals. – 2025. – V. 15. – № 12. P. 1059-1059. (*Scopus, Web of Science, У1 Белого списка*)
3. **Воронина Е.Н.,** Можевитина Е.Н., Зыкова С.С., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. Исследование вероятных источников неконтролируемых загрязнений при получении и исследовании высокочистых материалов для фотоники и электроники // Стекло и керамика. – 2024. – Т. 97. – № 9. – С. 59-66. [**Voronina E.N.,** Mozhevitina E.N., Zykova S.S., Zykova M.P., Avetisov I.Ch Sources of Uncontrolled Contaminants in the Production and Research of High-Purity Materials for Photonics and Electronics // Glass and Ceramics. – 2024. – V. 81. – PP. 385-390.] (*Q3 WoS, Scopus, У3 Белого списка*)
4. **Воронина Е.Н.,** Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Разработка методологии анализа примесной чистоты тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов // Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – №11. – С. 77-79. (*РИНЦ*)
5. **Воронина Е.Н.,** Можевитина Е.Н., Зыкова С.С., Серкина К.С.,

Аветисов И.Х. Комплексный анализ поликристаллического SiC для технологии выращивания монокристаллов // Международная научно-техническая конференция ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ (ПМТ-2024). 12 – 16 апреля 2024 года. Сборник трудов конференции. 2024. – Том 1. – С. 133-138. (РИНЦ)

6. **Воронина Е.Н.**, Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. Комплекс методик определения примесного состава исходных веществ в технологии полупроводникового арсенида галлия // XVIII Всероссийская конференция и XI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение». 8 – 10 сентября 2025 года Нижний Новгород, Тезисы докладов. С. 52-53, 2025. (РИНЦ)

7. **Воронина Е.Н.**, Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Аветисов И.Х. Примесная чистота лабораторной посуды и вспомогательных материалов, используемых при работе с высокочистыми материалами // XVIII Всероссийская конференция и XI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение». 8 – 10 сентября 2025 года Нижний Новгород, Тезисы докладов. С. 137-138, 2025. (РИНЦ)

8. **Воронина Е.Н.**, Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Анализ примесного состава карбида кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // XVIII Всероссийская конференция и XI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение». 8 – 10 сентября 2025 года Нижний Новгород, Тезисы докладов. С. 135-136, 2025. (РИНЦ)

9. **Воронина Е.Н.**, Можевитина Е.Н., Кривошеев А.Ю., Аветисов И.Х. Примесная чистота конструкционных и теплоизолирующих композиционных материалов на основе углерода // XXXV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященную 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова. 22 – 25 апреля 2025 года Екатеринбург, Тезисы докладов. С. 97, 2025. (РИНЦ)

10. **Воронина Е.Н.**, Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом оксиде бора (III) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Международная научно-техническая конференция ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ (ПМТ-2025). 07 – 12 апреля 2025 года. Сборник трудов конференции. 2025. – С. 901-907. (РИНЦ)

