

Промышленное производство галлия и индия: современное состояние и прогнозы

А. Гасанов¹, А. Наумов¹

УДК 621.315.592 | ВАК 05.27.06

Наш журнал не раз обращался к вопросам полупроводникового производства – методам получения объемных монокристаллов (кремния, германия и арсенида галлия) и современному состоянию дел в этой области [1–3].

В продолжение темы полупроводникового производства представляем обзор мирового и российского рынков галлия и индия – исходных материалов для синтеза полупроводников современной СВЧ-техники (GaAs, InP). Статья приурочена к 80-летию получения первого в СССР галлия и индия в институте «Гиредмет».

Индий и галлий – редкие рассеянные металлы, которые служат исходными компонентами для синтеза полупроводниковых соединений, широко используемых в современной ВЧ- и СВЧ-технике – GaAs, GaN, InP, InSb и др. (рис. 1, 2).

ГАЛЛИЙ

Галлий – серебристый легкоплавкий металл, типичный представитель редких элементов широкого рассеяния – один из наиболее распространенных среди редких металлов. Содержание галлия составляет 15 ppm всей массы земной коры, что превышает аналогичные показатели таких достаточно редких элементов, как молибден, вольфрам, сурьма, ртуть, мышьяк, висмут. Галлий содержится в химических соединениях на основе окиси алюминия, кремния, сульфидов цинка и мышьяка, германия и меди. По оценкам US Geological Survey (USGS), мировые ресурсы галлия

в бокситах превышают 1 млн тонн, приблизительно такое же количество содержится в цинковых месторождениях. Концентрация галлия как в алюминиевых, так и в цинковых рудах составляет в среднем 50 ppm галлия на 1 тонну руды, большие ресурсы галлия в угольных месторождениях. Однако, несмотря на широкое распространение, объем добычи галлия крайне незначительный.

Высокоочищенный галлий является компонентом соединений GaN и A³B⁵ – арсенида галлия, фосфида галлия – основных материалов для современной оптоэлектроники и микроэлектроники. Также галлий входит в состав CIGS (селенид меди, индия-галлия) и IGZO (оксид цинка, индия-галлия) – полупроводниковых соединений для солнечных элементов и матриц дисплеев. Основные области применения металлического галлия различной чистоты (от 4N до 6N) приведены на рис. 3.

Галлий (рис. 4) выделяют в процессе получения глинозема из бокситовых или нефелиновых руд. Технический галлий чистотой 99–99,99% используется в различных сплавах и покрытиях, служит исходным сырьем для получения галлия высокой чистоты 99,9999–99,99999%.

Общемировое производство первичного галлия не превышает 400 тонн в год, накопленные мощности существенно

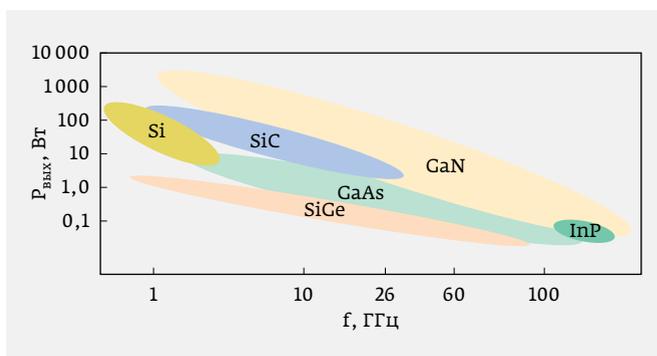


Рис. 1. Предельные характеристики СВЧ ИС (выходная мощность $P_{\text{вых}}$ и рабочая частота f) для различных материалов



Рис. 2. Мировой рынок приборов на основе двойных полупроводников. Источник: Technavio, 2017

¹ Гиредмет, Москва.

выше и составляют около 700 тонн. Некоторая доля галлия возвращается в производство путем переработки отходов соединений на стадиях производства кристаллов, эпитаксиальных структур и приборов.

Применение галлия

Рынок соединений галлия можно разделить на две неравные группы (см. рис. 3):

- продукты технического качества 3N и 4N, такие как технический оксид галлия, технический галлий. Применяются для производства легкоплавких сплавов, катализаторов и керамики как добавка в магнитные сплавы, рабочий материал для высокотемпературных термометров и др.;
- продукты высокой чистоты для нужд полупроводниковой промышленности – галлий 6N и 7N. Используются для синтеза GaAs, GaP (монокристаллы и эпитаксиальные слои), а также GaN (эпитаксиальные слои). Долю особо чистого галлия 7N оценивают в 80–90 тонн в год. Цены на галлий класса 6N выше текущих котировок на технический галлий на 100–150 долл. / кг. Доля потребления галлия 6N, 7N составляет 90–95% общего потребления этого материала.

Основная область применения галлия (90–95% всего полученного галлия) – производство арсенида и нитрида галлия (GaAs, GaN), полупроводниковых материалов для сверхвысокочастотных интегральных схем (СВЧ ИС) в мобильной телефонии, суперкомпьютеров, волоконно-оптических линий связи (рис. 5). На основе арсенида и нитрида галлия также изготавливаются светодиоды (СД).



Рис. 4. Галлий металлический высокой чистоты

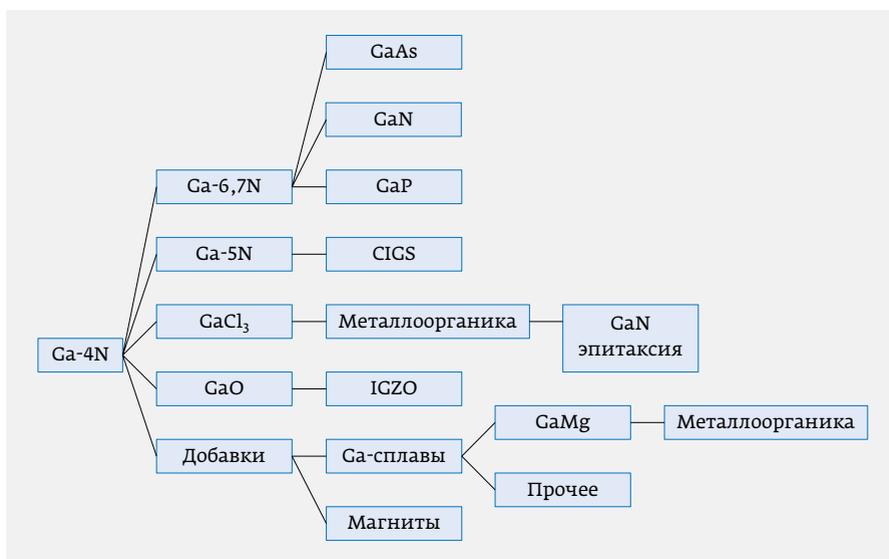


Рис. 3. Области применения галлия 4N-6N и соединений галлия

В связи с общим замедлением мировой экономики цены на галлий последние три года постоянно снижались с рекордных 900–1000 долл. / кг в 2010–2011 годах, когда спрос резко возрос на фоне восстановления рынка светодиодов и мобильной телефонии после кризиса 2008-го. В прошлом году цены вновь пошли вверх (рис. 6).

Потребление галлия и перспективы

Высокоочищенный галлий, как отмечалось, применяется для синтеза арсенида галлия и нитрида галлия, которые доминируют на мировом рынке двойных полупроводников. Рынок арсенида галлия достаточно подробно рассматривался в [3], а на рис. 7 для примера показано развитие СВЧ-приборов на основе GaAs, GaN и Si.

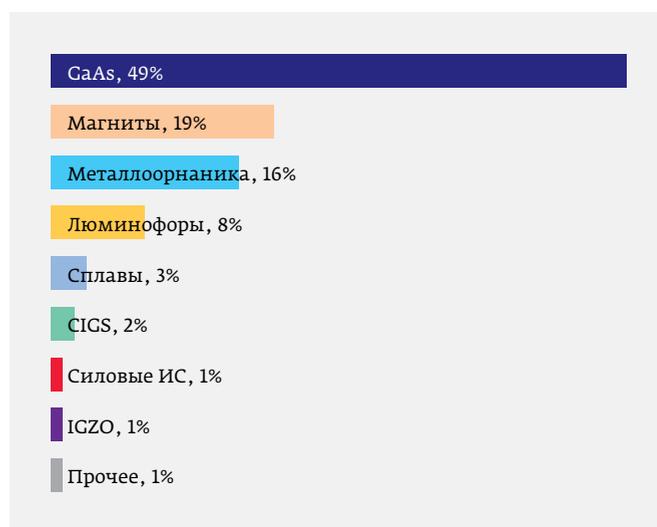


Рис. 5. Использование галлия по областям применения

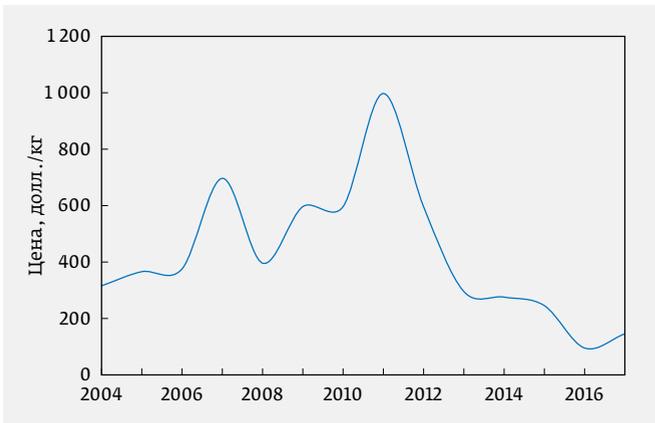


Рис. 6. Динамика цен на галлий 99,9% (ФОБ, Европа) в 2004–2017 годы. *Источник: metal-pages.com*

НИТРИД ГАЛЛИЯ

Нитрид галлия в силовых транзисторах

Первые сообщения о синтезе нитрида галлия появились в 1932 году. Изучение свойств GaN и твердых растворов на его основе – InGaAlN – выявило большую подвижность электронов, высокую стабильность свойств нитридов. Было очевидно, что переход на этот материал, даже без разработок дополнительных конструкций приборов, приведет к такому изменению характеристик транзисторов, которое фактически означает появление новой компонентной базы силовой и СВЧ-электроники. При одинаковых размерах конструкций и рабочих частотах СВЧ-транзисторы на GaN могут обеспечивать мощности примерно в сто раз выше, чем транзисторы на GaAs, и сохраняют работоспособность при температурах 400–500 °С. Большую роль в развитии данного направления сыграла американская программа «Технологическая инициатива в области широкозонных полупроводников» (Wide Bandgap Semiconductor Technology Initiative – WBGSTI),

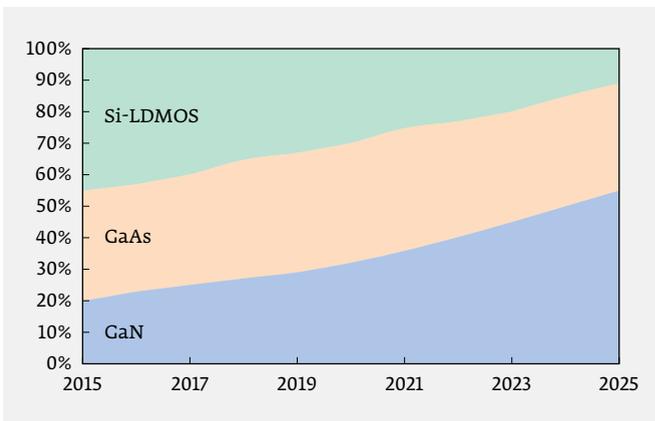


Рис. 7. Развитие СВЧ-приборов на основе GaAs, GaN и Si. *Источник: Compound Semiconductor*

реализованная под руководством DARPA Министерства обороны США. Программа WBGSTI во многом аналогична программе 1990-х годов под названием MIMIC (Microwave and Millimeter Wave Monolithic Integrated Circuits). В ходе работ по улучшению характеристик GaN эпитаксиальных структур, получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) путем осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD), достигнут значительный прогресс в воспроизводимости активных слоев с высокой подвижностью носителей и в получении однородных характеристик материала по пластине.

Основное преимущество транзисторов на основе GaN – высокая удельная мощность, что позволяет упростить топологию интегральных схем усилителя мощности, повысить эффективность, уменьшить массу и улучшить габаритные параметры. Развитие данной технологии на основе GaN в последние годы дало существенные практические результаты в освоении мощных СВЧ-транзисторов и монолитных интегральных схем в промышленном производстве. Исследователи и разработчики из компаний Cree, TriQuint, Northrop Grumman и др. получили высокие частотные параметры транзисторных структур, которые стали основой для разработки и создания эффективных интегральных схем усилителей мощности в разных диапазонах, более чем в десять раз превосходящих интегральные схемы на основе GaAs по массогабаритным показателям. Динамика рынка приборов на основе GaN в разные годы приведены на рис. 8.

Нитрид галлия в оптоэлектронике

Не меньшую роль сыграл нитрид галлия и в оптоэлектронике. Начиная с середины 1990-х годов о нитриде галлия (GaN) и его твердых растворах заговорили как об одном из самых перспективных оптоэлектронных материалов. Спектр его применения в оптоэлектронике широк: светодиоды сине-зеленой области видимого спектра, светодиоды ближнего ультрафиолетового диапазона, активные среды лазерных диодов и др.

Полученные результаты открыли для полупроводниковых светодиодов дорогу в коротковолновую часть видимого спектра – в диапазон длин волн 400–550 нм. Это позволило светодиодам перекрыть весь видимый диапазон и сделало возможным их применение в полноцветных устройствах: индикаторах, экранах и т. д. Одно из направлений – создание ярких источников света в коротковолновой (синие-зеленой) области видимого спектра и ближней ультрафиолетовой области спектра, а также источников белого цвета на основе системы кристаллолюминофор (полупроводниковый кристалл, покрытый люминофором). Первые фиолетовые и голубые СД на нитриде галлия появились еще в 1969 году, однако до 1986-го не были решены проблемы промышленного производства подложек (сегодня используются карбид кремния

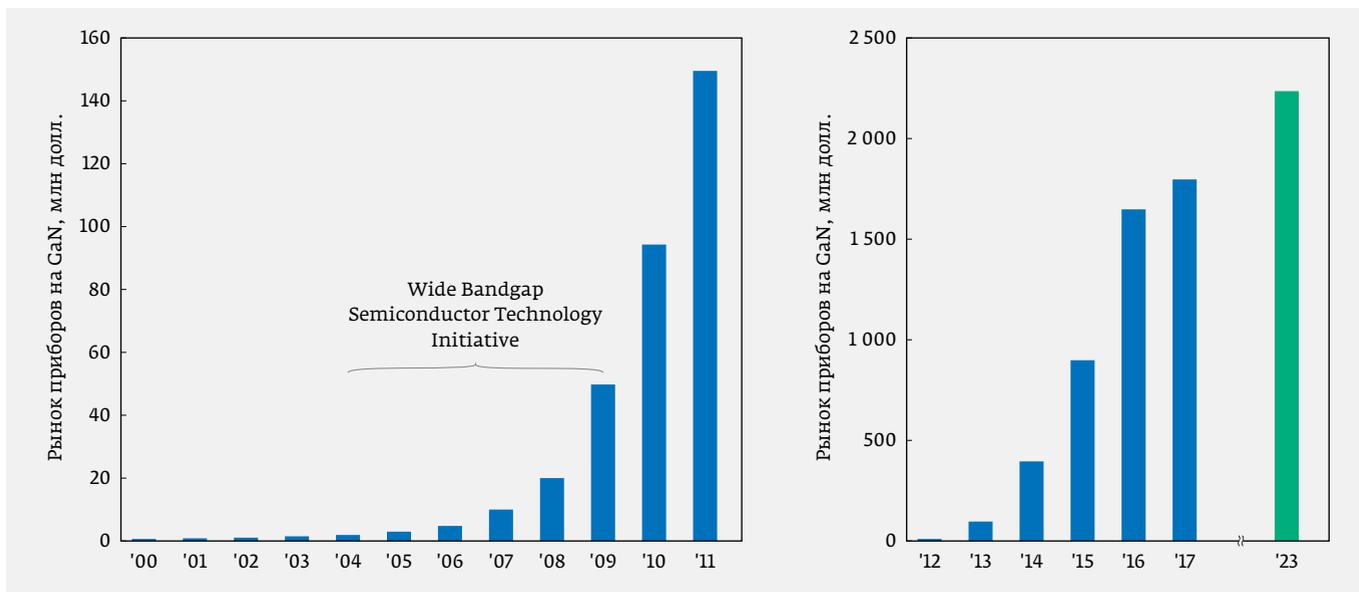


Рис. 8. Динамика рынка приборов на основе GaN в 2000–2023 годах

и сапфир, в 2000 году сообщалось о монокристаллических подложках GaN) и создании на их основе качественных эпитаксиальных слоев GaN. Когда эти проблемы были решены (в конце 1993 года), компании Nichia Chemical и Toyota Gosei приступили к массовым поставкам на рынок синих и зеленых светодиодов повышенной яркости. С 2005 года компании Nichia и Cree обеспечивают более 80% мирового производства кристаллов синего и зеленого излучения. При этом Cree традиционно использует технологию эпитаксиального выращивания GaN на SiC-подложках, а Nichia Corporation – на подложках из Al₂O₃ [4].

Прогноз общего потребления галлия

Сегодня для мирового рынка галлия характерны накопленные (преимущественно в Китае) избыточные производственные мощности, высокая конкуренция среди сравнительно малого количества крупных игроков, превышение предложения над спросом, небольшой, даже в перспективе, объем. Однако в средне- и долгосрочной перспективе рынок приборов для мобильной телефонии, оптических линий связи и пр. будет увеличиваться на 15–18% в год. Вслед за ним и рынок галлия медленно, но неизбежно пойдет в рост. Как прогнозируют аналитики, спрос будет повышаться примерно на 10–20% ежегодно. К 2020 году, как ожидается, общее потребление галлия (первичного и вторичного) превысит 440 тонн в год (рис. 9) [5].

ИНДИЙ

По наличию в земной коре индий (рис. 10) относится к типичным редким элементам, а по характеру распространения – к типичным рассеянным элементам. Содержание индия в земной коре составляет 1,4·10⁻⁵%. Индий

преимущественно халькофилен, минералами-носителями являются сфалерит, марматит, франклинит, алунит, сидерит, касситерит, вольфрамит, самарскит и ряд других. Сырьем для промышленного выпуска первичного индия служат промежуточные продукты цинкового и свинцового производств. В технологическом процессе получения цинка сырьем для выработки индия служат свинцовые кеки, образуемые при очистке черного цинка, возгоны вельц- или фьюминг-процессов и медно-кадмиевые кеки, а в процессе получения свинца – пыли восстановительной плавки, вельц-оксиды и продукты рафинирования свинца.

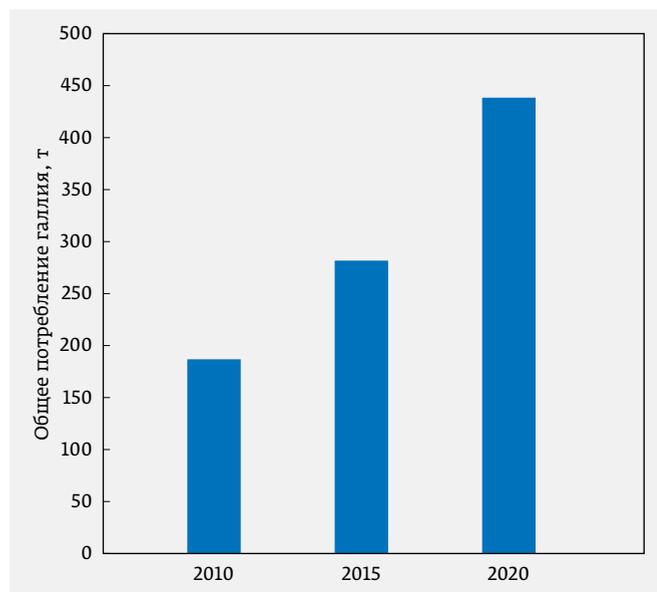


Рис. 9. Динамика общего потребления галлия

Кеки, пыли и вельц-окисы обрабатывают серной кислотой и отделяют индий от цинка, меди и кадмия. Черновой индий выделяют из растворов индия путем цементации, экстракции. Это энергоемкий процесс: для получения 1 кг индия требуется 3600 кВтч, что в 50 раз больше, чем для 1 кг алюминия.

Основные производители первичного индия – Китай и Южная Корея. Общемировое производство первичного индия оценивается в 700–800 тонн в год, вторичного индия производится более 1000 тонн. Доля Китая в настоящее время составляет до 60% мировых мощностей.

Потребление индия

Крупнейшим сектором применения индия (56%) остается изготовление покрытий ITO (indium-tin oxide – смесь оксидов индия и олова). Покрытия из ITO сочетают прозрачность в инфракрасной и видимой областях спектра и высокую электропроводность. Это позволяет создавать плоские ЖК-мониторы (LCD – Liquid Crystals Display), органические светодиоды (OLED – Organic Light Emitting Diodes), плазменные панели (PDP – Plasma Display Panels). Слой ITO выступает в роли прозрачного токоподвода, по которому подается управляющее напряжение, и в результате ячейка экрана либо пропускает, либо не пропускает проходящий свет.

Следует отметить, что в абсолютных цифрах этот сектор растет, но относительная доля индия, используемого в производстве ITO, сокращается на фоне развития других сегментов, в первую очередь солнечной энергетики и светодиодов (рис. 11).

Цены на индий

Цена на индий всегда оставалась весьма высокой. Исключением был период начала 2000-х, когда рост потребления индия в Японии вызвал увеличение поставок из Китая, часто хаотичных и нелегальных. Из-за этого цены

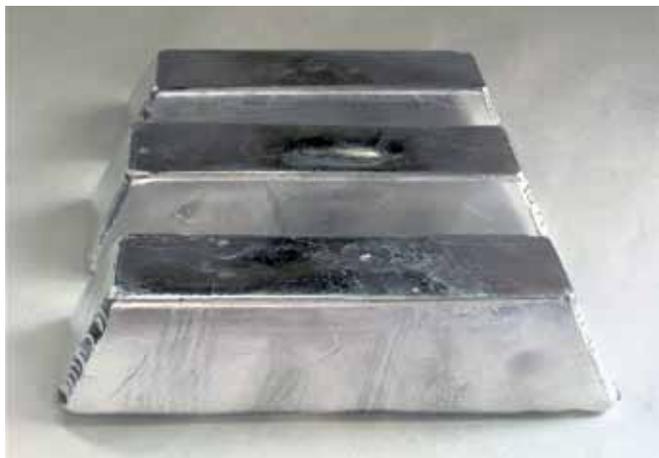


Рис. 10. Металлический индий



Рис. 11. Структура потребления индия

упали до исторического минимума 80–100 долл. / кг в 2001–2002 годах. В период 2004–2006 годов цены быстро вернулись к историческому максимуму – 900–950 долл. / кг. С 2004 по 2008 годы спрос на индий превышал предложение. С началом экономического кризиса в 2008-м спрос упал, цены снизились до 350–400 долл. / кг, однако в последующем колебались в пределах от 530 до 700 долл. / кг. По данным AIM Special Materials, последние годы предложение превышает спрос, и с 2014 года цены на индий достаточно низкие (рис. 12) [6].

Монолитные интегральные схемы и устройства на основе фосфида индия (InP) представляют собой весьма перспективное решение для малосигнальных модулей систем связи, где требуются малые уровни шума. В настоящее время проводятся широкие исследования устройств различных типов на предмет возможности их интеграции внутри одной микросхемы для создания более совершенных

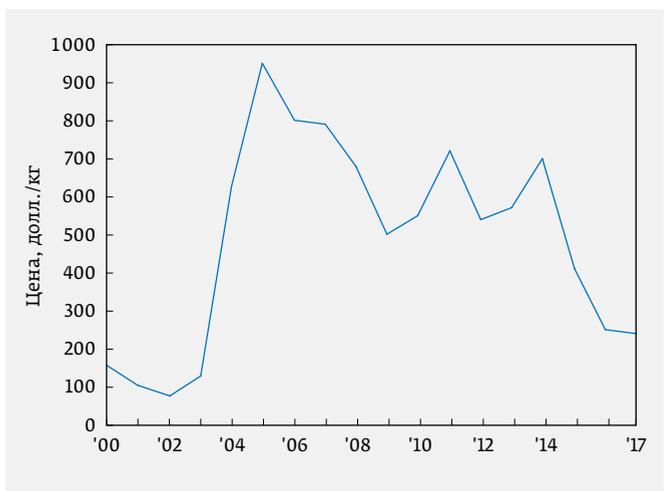


Рис. 12. Изменение цены на индий 99,99% в 2000–2017 годах. Источник: metal-pages.com

приемо-передающих модулей. Устройства, выполненные на подложках данного типа, демонстрируют отличные характеристики и идеально подходят для телекоммуникационных приложений. Например, НЕМТ-транзисторы на основе InP отличаются низким коэффициентом шума, высокой выходной мощностью, малым рабочим напряжением, высоким КПД и очень высоким быстродействием.

НВТ-транзисторы на основе InP идеально подходят для использования в малошумящих генераторах и усилителях с высокими линейностью и КПД. Для смесительных и PIN-диодов, выполненных по этой технологии, характерны очень малые потери и высокая граничная частота. Все это свидетельствует о перспективности создания сверхвысокочастотного монолитного приемо-передающего модуля на основе фосфида индия.

Крупнейший сектор применения индия – изготовление прозрачных покрытий ITO, далее следуют различные припои и сплавы, синтез полупроводниковых соединений – фосфида индия InP и других, крайне перспективных для ИС следующего поколения.

ПРОИЗВОДСТВО ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ В СССР И В РОССИИ

Восьмидесятилетняя история становления и развития металлургии рассеянных элементов (галлия, германия, индия и др.) – одна из ярких страниц в истории отечественной металлургии. Первопроходцем стал Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», созданный на основании постановления Президиума ВСНХ СССР от 6 сентября 1931 года № 628.

В сжатые сроки институтом были решены вопросы создания промышленной базы получения редких металлов,

таких как ванадий, ниобий и тантал, индий, галлий, соединения бериллия и др. В самое короткое время объектами исследований и разработок института стало более 30 элементов Периодической системы. Исследования были связаны с определением рассеянных элементов в различных природных продуктах. Работы в области рассеянных элементов начались в СССР осенью 1931 года. Нынешний год для производства галлия и индия – юбилейный: первые десятки граммов отечественного металлического галлия и индия были получены 80 лет назад, в 1938 году, сотрудниками Гиредмета на опытной установке, а галлиевый концентрат – годом ранее из промпродуктов Волховского алюминиевого завода, использовавшего в тот период тихвинские бокситы. Индиевый концентрат был получен в 1937 году из промпродуктов завода «Электроцинк» во Владикавказе.

Теоретические основы поведения рассеянных элементов в пирометаллургических и гидрометаллургических процессах были разработаны членом-корреспондентом АН СССР, лауреатом Государственной премии СССР К. А. Большаковым, профессором М. Н. Соболевым, профессором, доктором технических наук, лауреатом Государственной премии СССР В. И. Бибиковой, доктором технических наук, лауреатом Государственной премии СССР И. В. Шманенковым. Предложенная теория стала основой целенаправленного поиска рассеянных элементов на Волховском и Уральском алюминиевых заводах, Тихвинском глиноземном заводе и на других предприятиях Советского Союза. Одновременно с изысканиями сырья проводились исследования по разработке технологических методов извлечения рассеянных элементов из разнообразных продуктов, выполнялись глубокие физико-химические исследования основ технологических процессов. Поскольку сырье представляло собой полупродукты цветной металлургии, необходимо было вписываться в общую технологическую схему, возвращая ценные компоненты в цикл основного производства.

Масштабные разработки позволили в послевоенный период в короткие сроки организовать отечественное промышленное производство галлия и индия на Волховском алюминиевом и Тихвинском глиноземном заводах, Челябинском цинковом заводе и заводе «Электроцинк», Усть-Каменогорском свинцово-цинковом и Балхашском горно-металлургическом комбинатах.

Работы института заняли ведущее место в промышленных технологических схемах, послуживших основой проектов специализированных цехов и заводов по извлечению рассеянных элементов из сырья. Обширная экспериментальная информация, накопленная за годы целенаправленной работы, явилась базой для создания промышленного производства рассеянных элементов в Советском Союзе.



Рис. 13. Изменение потребления индия. Источник: Compound Semiconductor



Группа сотрудников лаборатории, Гиредмет, 1936 год. В правом углу сидят М. Н. Соболев (зав. лабораторией 1931–1936 гг) и В. И. Бибилова (зав. лабораторией 1948–1974 гг)

В становлении промышленности рассеянных элементов огромную роль сыграли заводы отрасли и институты: Гинцветмет, ВНИИцветмет, Укргиредмет, ВАМИ, Унипромедь, Казнииэнергетика, Институт металлургии и обогащения АН Каз ССР, УХИН, УНЦ АН СССР, Гипрококс, МИТХТ, МИСиС, УПИ.

В институте «Гиредмет» были проведены исследования различных методов рафинирования индия и галлия, электрохимического рафинирования, сорбционной и экстракционной очистки, вакуумного плавления, методов кристаллизационной очистки, ректификации, вакуумной перегонки и др.

Огромную роль в разработке технологии получения рассеянных элементов в институте сыграли академик Н. П. Сажин, члены-корреспонденты АН СССР К. А. Большаков, Б. А. Сахаров, профессора М. Н. Соболев, В. И. Бибилова. Звания лауреатов Государственной премии СССР были удостоены В. И. Бибилова, Р. В. Иванова, Н. А. Любимова, С. Б. Звягин, Н. Е. Галкина, А. А. Бельский [7].

Производство галлия и индия в современной России

В России участок по производству галлия работает на комбинате «Пикалевский глинозем» (ныне комбинат разделен между несколькими предприятиями – ОАО «Базэлцемент-Пикалево», ЗАО «Пикалевская сода» и ЗАО «Пикалевский цемент»). Мощность участка составляет 9–10 тонн в год.

Основным источником получения индия в России являются цинковые концентраты. Концентраты, содержащие индий, направляются на переработку на ОАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ) и ОАО «Электроцинк» (оба предприятия входят в «УГМК-Холдинг»). Производство индия – около 6–10 тонн в год.

Экспорт галлия и индия из России составляет по 5–8 тонн в год каждого, внутренний рынок – до 1 тонны в год, в основном для выпуска электроники.

* * *

Индий и галлий являются основой крайне важных современных полупроводниковых соединений. Особенность структуры бизнеса индия и галлия в России заключается в том, что эти производства оказались в составе крупных горно-металлургических комплексов, занятых масштабным производством основных металлов. В этом есть как положительные, так и негативные аспекты.

К первым можно отнести то, что по мере роста цен и повышения интересов инвесторов и государства крупные российские компании могут аккумулировать необходимые средства для быстрого развития производства. Это доказали компания «Русал», которая инвестировала в развитие галлия в начале 2000-х, и УГМК, который направил значительные инвестиции в 2004–2008 годах в производство индия.

Среди отрицательных аспектов – тот факт, что рынки галлия и индия развиваются циклично. И если цена снижается, то существует вероятность потери интереса со стороны производителя, что может не совпадать с интересами других наукоемких секторов экономики.

В заключение стоит отметить, что с принятием Стратегии развития радиоэлектронной промышленности и расширением производства современной электронной компонентной базы следует уделять еще большее внимание перспективам индустрии индия и галлия в России.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Наумов А. В.** Метод создания Мира. К 100-летию открытия метод Чохральского и 60-летию получения первого кристалла германия в России // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2016. № 9.
2. **Наумов А. В.** Краеугольный кремний: промышленное полупроводниковое материаловедение в России // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2017. № 4. С. 98–104.
3. **Маянов Е. П., Гасанов А. А., Князев С. Н., Наумов А. В.** Тенденции развития рынка монокристаллов GaAs // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2018. № 1. С. 98–104.
4. **Виколов И., Кичаева Н.** GaN-технология – новый этап развития СВЧ-микросхем // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 4. С. 80–85.
5. Электронный ресурс: Gallium Market Update – January 2017 // <http://strategic-metal.com/gallium-market-update-january-2017/>
6. Электронный ресурс: Indium Market Update – September 2017 // <http://strategic-metal.com/indium-market-update-september-2017/>
7. Гиредмет, наша история // Сб. под ред. Ю. Н. Пархоменко. – М., 2007. 243 с.