

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

В данной работе рассматриваются возможности совершенствования технологических процессов получения анодных пленок нанометровой толщины на основе диоксида кремния путем рационального выбора экологичных электролитов.

Анодные оксидные пленки кремния, карбида и нитрида кремния являются перспективными наноматериалами.

Экологизация всех технологических процессов представляется магистральным путем их совершенствования.

С этих позиций тема предпринятого исследования имеет важное значение как для электрохимической технологии, так и для наноэлектроники.

Целью настоящей работы является разработка методологического подхода к экологизации процессов анодного окисления кремния и его соединений для целей микро- и наноэлектроники.

Как известно [1] значения предельно допустимой концентрации (ПДК) ($\text{мг}/\text{м}^3$) веществ в атмосферном воздухе уменьшаются в такой последовательности: NH_3 (20), CO (20), Na_2SO_4 (10), K_2SO_4 (10), H_3BO_3 (10), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10), SO_2 (10), диэтиленгликоль (10), NH_4Cl (10), спирт амиловый (10), пропиленгликоль (7), C (6), S (6), аммофос(6), NaHCO_3 (5), KNO_3 (5), B_2O_3 (5), этиленгликоль (5), NaCl (5), Na_2CO_3 (2), K_2CO_3 (2), NO_2 (2), HNO_3 (2), P_2O_5 (1), SO_3 (1), H_2SO_4 (1), H_3PO_4 (1), NaOH (0,5), неорганические соединения, As (0,04/0,01), P (0,03).

Значения ПДК ($\text{мг}/\text{л}$) ионов и веществ в воде рыбохозяйственных водоемов снижаются в ряду: серная кислота (100); карбонат натрия (5); лимонная кислота, щавелевая кислота (0,5); сульфаминовая кислота (0,3); хромовый ангидрид (0,02); ортофосфорная кислота (0,01); винная кислота (0,003).

Поэтому можно в первом приближении считать, что экологичность электролитов для электрохимического оксидирования понижается в следующем ряду: гидрокарбонатные, карбонатные, сульфатные, нитратные, фосфатные, нитритные, боратные. Для конкретного выбора состава электролита требуется также сопоставить

экспериментальные сведения о составе и количестве выделяющихся газообразных продуктов и свойствах анодных оксидных пленок (АОП) согласно их функциональному назначению.

Для получения легированных АОП кремния применяются электролиты на основе амилового спирта (АС), этиленгликоля (ЭГ) и тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС) [2-5].

Сведения о свойствах АОП, выращенных в электролитах на основе АС, в известной нам литературе отсутствуют. ТГФС более токсичен, чем ЭГ, а у последнего меньшее значение ПДК в атмосферном воздухе, чем у пропиленгликоля. К недостатку употребления HNO_3 как электропроводящей добавки в легирующих электролитах относится возможность возникновения в процессе приготовления электролитов взрывоопасного этиленгликольдинитрата. Из-за канцерогенного действия мышьяка и его соединений вместо H_3AsO_4 можно использовать алкиламмониевые соли арсоновых кислот, например бис-диэтиламмонийфенил арсонат $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, которые сравнительно малотоксичны.

Для увеличения степени обеспечения экологической безопасности перспективным считается употреблять в качестве компонентов электролитов для получения легированных АОП кремния малоопасных веществ, например, таких как соли аммония, в их числе - аммофоса в фосфатных электролитах [1].

При употреблении в качестве твердого диффузанта анодно-окисленных пленок Si_3N_4 и термического SiO_2 открывается возможность вскрывать контактные окна после диффузии без фоторезистивной маски за счет более высокой скорости травления ЛАОП, чем маскирующего покрытия. Это позволяет исключать одну фотолитографическую операцию при изготовлении диодных структур фотодиодных матриц.

При выборе состава электролита следует принимать во внимание значение критерия потенциальной экологической опасности электролита (КПЭОЭ), который определяется по выражению:

$$\text{КПЭОЭ} = \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n},$$

где C_1, C_2, C_n - концентрация компонента в электролите, г/л;
ПДК₁, ПДК₂, ПДК_n – предельно допустимая концентрация компонента в воде рыбохо-зйственных водоемов, мг/л.

Очевидно, что электролиты с меньшими значениями КПЭОЭ, имеют более высокую степень обеспечения экологической безопасности (табл. 1).

Таблица 1

Значения критерия потенциальной экологической опасности $K_{ПЭОЭ}$ составов электролитов для анодного окисления кремния

№	Состав электролита	Материал анода	Концентрация компонента, г/л	$K_{ПЭОЭ} \times 10^{-5}$
1	$HNO_3 + H_3AsO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,0056– 0,0070 0,00113– 0,02260 999,9933– 999,9704	0,040– 0,045
2	$HNO_3 + H_3PO_4 + Er(NO_3)_3 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00014– 0,00056 0,0000008 – 0,0100800 2,5 – 10,0 997,49986– 989,98936	0,041– 0,052
3	$HNO_3 + H_3BO_3 + H_3AsO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00014– 0,00042 50 – 150 0,00000226– 0,00002260 949,999858– 849,999557	0,213– 0,559
4	$HNO_3 + H_3BO_3 + Ho(NO_3)_3 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00021– 0,00049 50 – 150 3– 6 946,99976– 843,99951	0,214– 0,560
5	$HNO_3 + H_3BO_3 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00007– 0,00070 1–100 998,99993– 899,99930	39,964– 36,350
6	$HNO_3 + H_3PO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,000014– 0,000700 0,000000168 – 0,16800000 999,9999– 999,9762	40,000 – 40,016
7	$H_3AsO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00000452– 0,00452000 999,99999548 999,99548000	40,000 – 4,001
8	$H_3PO_4 + H_3AsO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,0084– 0,0252 ,0000226 – 0,0002260 999,991577– 999,974574	40,009 – 40,024

Дальнейшие исследования могут быть направлены на поиск составов электролитов, которые обеспечивали бы повышение степени обеспечения экологической безопасности технологических процессов анодирования кремния и его соединений и выявление новых возможностей создания полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем с применением анодных оксидных пленок.

Таким образом, был рассмотрен базовый методологический подход к экологизации всех электрохимических технологических процессов и, в частности, для процессов получения анодных пленок диоксида кремния нанометровой толщины. Более подтвержденные рекомендации для выбора анодирующих растворов требуют данных о составе и количестве газов, выделяющихся при анодном окислении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л.П. Физико-химические и экологические аспекты рационального выбора электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Известия ТРТУ. 2002. № 6 (29). С. 160-163.

2. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Совместная диффузия мышьяка с фосфором или бором из анодных оксидных пленок в кремний // Физика и химия обработки материалов. 2004. №2. С. 84-86.

3. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Влияние процесса анодного окисления кремния на параметры диффузии примесей бора и фосфора из легированных оксидных пленок // Известия вузов. Электроника. 2004. №5. С. 25-32.

4. Милешко Л.П., Варзарев Ю.Н. Анодное окисление пленок Si_3N_4 на кремнии в боратных и фосфатных электролитах на основе этиленгликоля // Физика и химия обработки материалов. 2002. №3. С. 38-44.

5. Милешко Л.П. Анодное электролитическое легирование термических оксидных пленок // Физика и химия обработки материалов. 2002. №6. С. 55-59.