

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

¹Немцев В.Н., ²Степаненко В.Н., ²Телущенко Е.А.

¹ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований «Сосны»
НАН Беларуси», г.Минск, Беларусь

²УО «Белорусская государственная академия авиации», г.Минск, Беларусь

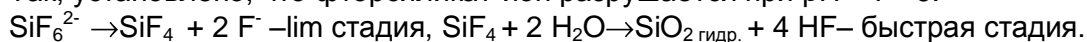
Высокоочищенный тетрафторид кремния SiF₄ стал одним из основных веществ, используемых в технологии изготовления электронных устройств и материалов для волоконной оптики, а именно: при получении эпитаксиальных слоев для интегральных схем; для получения аморфных пленок кремния, легированных фтором, арсенида галлия, легированного кремнием и фтором, сплавов на основе кремния и германия; с целью получения защитных пленок из чистой аморфной двуокиси кремния в результате обработки поверхности стекол тетрафторидом кремния; для получения легированного фтором слоя диоксида кремния и дегидратации его при изготовлении заготовок для волоконных световодов. Кроме того, ТФК используется для получения фтористых солей, моющих средств, в новых технологиях получения моносилана – материала, используемого в микроэлектронике и других материалов, применяемых в различных областях промышленности.

Одним из источников синтетических фторидов металлов является кремнефтористоводородная кислота H₂SiF₆ (КФК), образующаяся при производстве минеральных удобрений в виде побочного продукта переработки апатита. КФК можно утилизировать, например, в кремнефториды натрия, калия, магния, кальция, алюминия. Из перечисленного ряда кремнефторид натрия Na₂SiF₆ (КФН) [1].

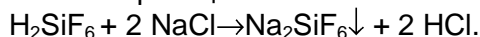
Условия осаждения определены на основании рассмотрения условий равновесия в растворах КФК [2-5]:



Так, установлено, что фторсиликат-ион разрушается при pH = 7 - 9:

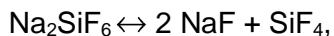


Наиболее перспективным осадителем следует признать хлорид натрия, в качестве которого возможно применение отходов Солигорского ПО «Беларуськалий». В этом случае процесс можно описать реакцией:



Кислая среда, создающаяся за счет выделения соляной кислоты, будет способствовать кристаллизации фторсиликата натрия. Проведение процесса при низких температурах также будет благоприятствовать выделению Na₂SiF₆ в твердом виде.

На основании термодинамического анализа процессов термолиза фторсиликата натрия на основе существующих стандартных термодинамических величин [6, 7] было показано что для реакции:



$\Delta H_{298}^0 = 144,8 \text{ кДж}$, $\Delta S_{298}^0 = 177,8 \text{ Дж/К}$, $\Delta G_{\text{T}}^0 = 144800 - 177,8 \text{ T}$, а, приняв, что ΔC_p этой реакции не оказывает заметного влияния на величину теплового эффекта, то получаем, что $P(\text{SiF}_4) = 1 \text{ атм}$ при $t = 541^\circ\text{C}$, что согласуется с данными [8].

Разработка технологии синтеза тетрафторида кремния

Схема материального баланса процесса, рассчитанная на 1000 т тетрафторида кремния в год, представлена на рисунке 1.

Для проведения процесса разложения КФН была разработана лабораторная установка термического разложения ЛУТР, для экологически безопасной работы которой было предусмотрено выполнение ряда условий. Основным из них является исключение попадания токсичных фторсодержащих веществ в окружающую среду. С этой целью, кроме основных аппаратов, ЛУТР была снабжена дополнительным оборудованием, таким как фильтр, колонка с химвоспителем, криогенная ловушка.

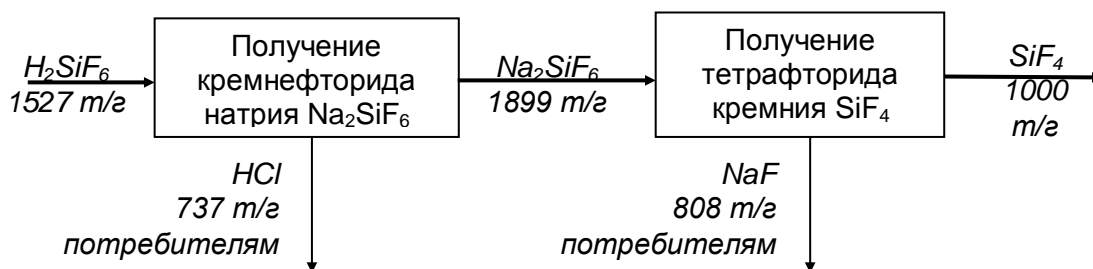


Рисунок 1 – Балансовая схема процесса получения тетрафторида кремния из кремнефтористоводородной кислоты

Важным условием безопасности является тот факт, что установка ЛУТР работает при давлении в газовом контуре меньшим атмосферного (рис.2).

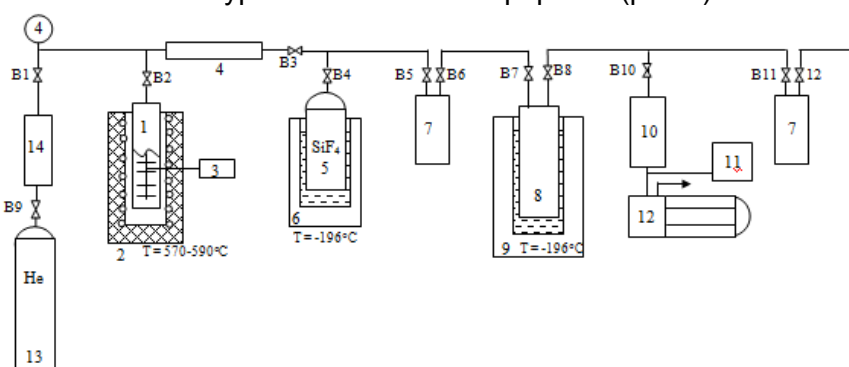


Рисунок 2 – Принципиальная газовая схема процесса получения тетрафторида кремния: 1 – реактор термолитза КФН, 2 – электропечь, 3 – устройство контроля и поддержания заданной температуры, 4 – фильтр, 5 – конденсатор, 6, 9 – криостат, 7 – колонка с поглотителем, 8 – ловушка, 10 – ресивер вакуумный, 11 – вакуумметр, 12 - вакуумный насос, 13 – баллон газовый, заполненный гелием (или азотом), 14 – устройство глубокой очистки технологических газов, В1-В12 – вентили

Процесс термического разложения кремнефторида натрия с получением тетрафторида кремния и фторида натрия состоит из следующих основных технологических стадий, представленных на рисунке 3.

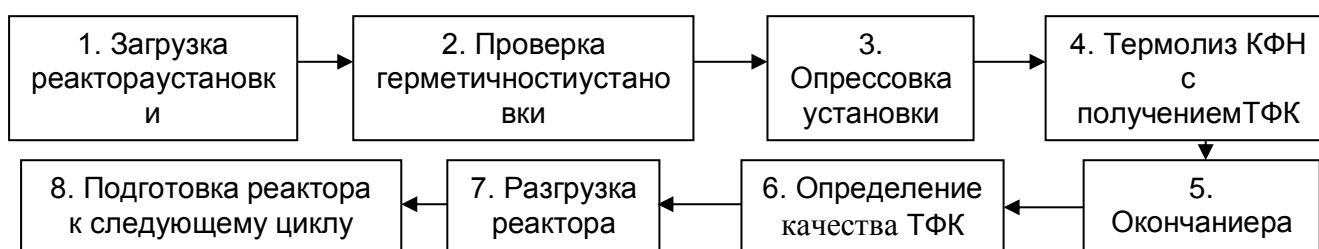


Рисунок 3 – Технологическая схема процесса термолитза КФН с получением ТФК

Как было показано выше, для повышения чистоты целевого продукта начинать процесс термолитза необходимо с очистки газового тракта от паров воды и других загрязнений путем вакуумно-азотной промывки всех коммуникаций. В процессе термолитза, до выхода на рабочую температуру также целесообразно периодически удалять пары воды из реактора и всей газовой системы путем ее вакууммирования.

Для эффективного процесса конденсации образующегося ТФК в баллоне-конденсаторе в течение всего процесса необходимо обязательно постоянно поддерживать температуру в криостате, достаточную для конденсации.

Одним из важнейших показателей эффективности процесса является качество получаемой продукции. В тетрафториде кремния принято контролировать содержание следующих веществ: фтороводорода (HF), кислорода (O₂), азота (N₂), монооксида

углерода (CO), диоксида углерода (CO₂), мышьяка (As), фосфора (P), бора (B). Допустимое содержание примесей, определяющих класс продукта при использовании его в целях микроэлектроники [9,10].

Для создания методики контроля примесного состава тетрафторида кремния используется ИК Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoElectronCorporation. При измерении спектра пропускания предварительно получают спектр сравнения, представляющий собой однолучевой спектр излучения, прошедшего через пустую кювету, либо кювету, заполненную основным компонентом газовой смеси, не содержащим примесей. Затем проводится измерение спектра излучения, прошедшего через кювету с образцом, и находится отношение спектра пробы к спектру сравнения, что позволяет исключить влияние на итоговый спектр аппаратной функции прибора и кюветы. В качестве газовой кюветы использовали одноходовую кювету из нержавеющей стали с оптическими окнами из флюорита CaF₂ с длиной оптического пути $l=15$ см.

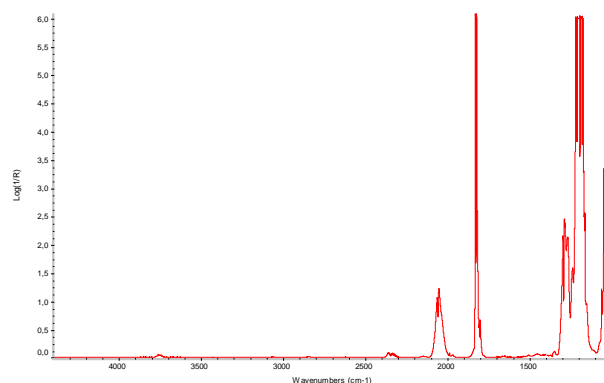


Рисунок 4 – Инфракрасный спектр поглощения исследуемого газа SiF₄ (проба № 2)

Проведенные нами анализы качества SiF₄ показали, что получаемый целевой продукт удовлетворяет требованиям микроэлектроники по содержанию основного вещества и допускаемых примесей.

На рисунке 4 представлен спектр, полученного нами газа. Расшифровку спектра осуществляли на основании спектраэталонного образца SiF₄.

На основании анализа полученных спектров [11, 12] установлены концентрации основного газа и примесей в исследуемой пробе, свидетельствующие о высоком качестве полученного продукта.

Возможные виды реактора термического разложения кремнефториданатрия

С целью интенсификации, оптимизации и повышения энергоэффективности процесса термолиза были рассмотрены различные варианты конструкции реактора.

Первый вариант конструкции экспериментального реактора термического разложения кремнефториданатрия с противнями (рис.5).

Работа реактора. На противни засыпается КФН. Противни с сырьем вставляются в полость реактора, монтируется и герметизируется крышка реактора. Далее производится вакуумирование реактора и проверка герметичности всей установки. Включается нагреватель, после нагрева засыпки КФН начинается разложение КФН. Газообразный продукт термолиза ТФК через штуцер подается в систему очистки и далее в криостат, где собирается в баллонах-конденсаторах.

После разложения КФН электронагреватель отключается и реактор охлаждается естественным образом. Выгрузка из реактора твердого продукта разложения производится в обратной последовательности. Реактор готовится к следующему циклу термолиза.

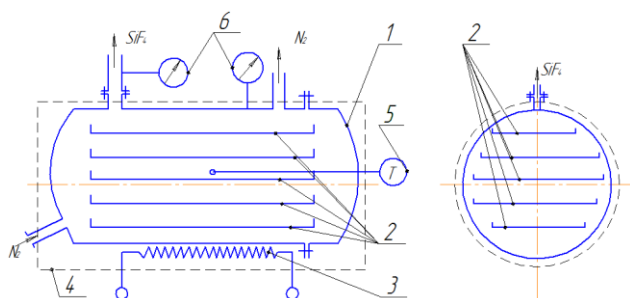


Рисунок 5 – Конструктивная схема реактора термического разложения кремнефторида натрия с противнями: 1 – крышка, 2 – противни, 3 – электронагреватель, 4 – теплоизоляция, 5 – датчик температуры, 6 – мановакууметры

Преимущество этой конструкции реактора заключается в ее простоте.

Недостатки: при каждом цикле загрузки-выгрузки требуется разгерметизация реактора; неэффективный нагрев через корпус реактора 4 неравномерное температурное поле по слою КФН.

Более эффективный и равномерный нагрев засыпки КФН осуществляется при ее перемешивании, например в реакторе с ворошителем.

Последующие варианты реактора и доработки установки обеспечивали повышение эффективности работы и улучшения качества производимых продуктов. Фторид натрия остается в реакторе. После полного разложения КФН выключается подача питания на нагреватель, реактор охлаждается и происходит выгрузка ФН.

Разработанная в рамках настоящей работы технология позволяет получать тетрафторид кремния высокой степени чистоты, являющийся перспективным материалом микроэлектроники. Фторид натрия, представляющий собой побочный продукт рассматриваемой технологии, также широко используется в различных областях хозяйствования.

Список литературы:

1. Результаты лабораторной демонстрации технологии получения полупроводникового кремния из вторичного продукта переработки апатитов. Вариант схемы производства кремния в Республике Беларусь / В.Н.Степаненко, В.И.Хитько, В.П.Василевич, Н.В.Степаненко, Е.В.Глушко, А.В.Васюков // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Международной научно-технической конференции, Новополоцк, 15-17 мая 2002 г. / Полоцкий государственный университет. – Т.1. – Новополоцк, 2002. – С. 75-84.
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей.-Л.:Химия,1974.-с.1103-1170.
3. Гордеев М. А., Кузнецов Т. Б., Пятин Т. Б., Зайцев В. А. Хим. пром. N 6 - с.340-344, 1991.
4. Песина Э.Я. Фторсоли. Получение, область применения. Обзор патентной и журнальной литературы за 1969-1977 г. г. -М.: НИИТЭХИМ,1978.-43 с.
5. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений.- М.: Госхимиздат,1956.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т./ Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. – 3-е изд. перераб. и расширен. – т. 2. Кн. 2 – М.: Наука, 1979,-344 с.
7. Термические константы веществ (отв. ред. - В.П. Глушко), вып. 4. - М.: АН СССР, ВИНТИ. - 1970.- 510 с.
8. Технология полупроводникового кремния./Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И. Ф. и др. – М.: Металлургия, 1992,- 408 с.
9. Логинов А. В., Гарбар Е. К., Высокочистые вещества, 1989. N 5. с. 27.
10. Свидерский М. Ф., Хорозова О.Д., Довганич Г.И., Иванова В.А., Высокочистые вещества, 1994. N 1. с. 130.
11. Свердлов Л.Н., Ковнер М.А., Крайнов Е.В. Колебательные спектры многоатомных молекул, Наука, Москва, 1970.
12. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезта. М.:Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. - 172 с.