

Invenția se referă la tehnologia materialelor semiconductoare și poate fi utilizată la obținerea straturilor epitaxiale de arsenură de galiu sau fosfură de indiu pentru dispozitive de redresare, tranzistoare sau tiristoare.

Sunt cunoscute procedee pentru dizolvarea GaAs în soluții acidice, care se folosesc pentru rezolvarea diferitor probleme tehnologice de producție. Jon X. Przybysz [1] folosește pentru dizolvarea GaAs soluția compusă din 20 până la 90% acid fosforic (H_3PO_4), 15 la 80% piroxid de hydrogen (H_2O_2), 0 la 60% apă și acid fluoric 0.01 mol. pe litru de soluție. Această soluție asigură calitatea corodării în materialul semiconductor a ferestrelor prin masca de fotorezist la producția circuitelor integrate. În scop de recuperare a galiului din reziduurile de producție a GaAs Coleman și al. [2] propune un procedeu de dizolvare a GaAs în soluția de piroxid de hydrogen (H_2O_2) cu un acid organic N-organhydroxamic. În acelaș scop Thomas L. Charlton [3] propune un procedeu de dizolvare a deșeurilor industriale cu GaAs în acid azotic (HNO_3) și în amestec cu acid azotic cu piroxid de hydrogen (H_2O_2).

Cea mai aproape rezolvare tehnică ca prototip este procedeul prezentat de Bird [4]. Procedeul include introducerea reziduurilor de materiale ce conțin GaAs în vasul pentru prelucrare chimică, înzestrat cu un încălzitor electric, turnarea soluției acidice $4HCl + HNO_3$ în vasul cu reziduuri, încălzirea reziduurilor în soluție, menținerea timpului de dizolvare a arseniurii de galiu (15 ore) și extragerea arsenicului și galiului prin metode cunoscute. Însă componența soluției cu 4 părți de acid clorhidric și o parte de acid azotic are următoarele neajunsuri:

- Soluția are viteza mică de dizolvare a GaAs, dar pentru a micșora timpul de dizolvare, care durează 15 ore, se consumă energie termică pentru încălzirea soluției;
- Cantitatea de GaAs, care poate fi dizolvată în această soluție, este mică la vitezele de dizolvare acceptabile economic;
- Procesul de dizolvare este însoțit pe întreg parcurs de o emisie intensă de gaze periculoase pentru mediul ambiant, care provoacă cheltuieli suplimentare pentru neutralizarea lor.

Problema, pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în obținerea unui procedeu de dizolvare a deșeurilor sedimentat în reactorul de epitaxie pe utilajul tehnologic, care ar asigura un randament sporit de producție la instalațiile industriale și ar reduce poluarea mediului ambiant.

Esența invenției constă în dizolvarea deșeurilor de pe utilajul tehnologic (exemplu Ga și As) prin folosirea soluției acidice, ce conține în calitate de oxidant de la 25 vol. % până la 52 vol % acid azotic HNO_3 în amestec cu acid clorhidric HCl . Înainte de utilizare soluția se supune operațiunii de degazificare prin dizolvarea gazelor și vaporilor emise la formare în solvent pur, de exemplu apă deionizată, timp de 1,5-4 ore.

Procedeul de dizolvare a deșeurilor conține următoarea succesiune de operațiuni tehnologice. La sfârșitul procesului de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs utilajul tehnologic din cuart cu deșeu sub formă de sediment se scoate din reactorul instalației și se introduce în vasul de corodare. Apoi soluția acidică formată anterior se toarnă în vasul de corodare cu utilajul tehnologic, se menține timpul de dizolvare a deșeurilor de pe utilaj, se spală utilajul tehnologic cu apă deionizată, e usucă utilajul prin metode cunoscute și se transmite utilajul pentru utilizare într-un nou ciclu de producție. Spre deosebire de prototip pentru dizolvarea deșeurilor se utilizează soluția formată din acid azotic de la 25 vol. % până la 52 vol. % în amestec cu acid clorhidric, care pentru GaAs are viteza de dizolvare de la 2 până la 11 $mg/min \times cm^2$ în intervalul valorilor de concentrații până la 15 g/l. Cu creșterea concentrației deșeurilor dizolvați în soluție până la 150-200 g/l vitezele de dizolvare diminuează, dar rămân eficiente economic și depășesc cu mai mult de 10 ori vitezele înregistrate la prototip. Experiențele demonstrează, că vitezele favorabile de dizolvare se datoresc faptului de optimizare a componenței soluției între oxidant (HNO_3), necesar pentru ruperea legăturilor covalente ale materialului dizolvat, și dizolvant (HCl) ale produselor acestei reacții chimice.

Una din reacțiile de dizolvare a GaAs posibile în soluția prezentată în invenție poate fi:



A doua deosebire a invenției față de prototip este degasificarea soluției în procesul formării înainte de utilizarea ei la dizolvarea deșeurilor și dizolvarea vaporilor și gazelor emise din soluție în solvent pur, ca exemplu în apă deionizată, timp de 1,5-4 ore. Cercetările experimentale au demonstrat, că reacția chimică în soluția din acid azotic în amestec cu acid clorhidric la formare este însoțită de efecte termice și de eliminarea gazelor concomitent. Reacția chimică în amestecul acestor acide poate fi exprimată prin cunoscuta ecuație:



Ca produs al acestei reacții clorura de nitrozil ($NOCl$) servește drept dizolvant al produselor reacției de oxidare a GaAs de către acidul azotic. Solubilitatea optimală a GaAs are loc în soluție atunci, când se stabilește un echilibru între oxidant și dizolvant. Formarea în soluție a $NOCl$ depinde de concentrația acidului azotic și este însoțit de efectul termic cu absorbție a căldurii. Acest echilibru se află între valorile 25-50% HNO_3 în soluție. Pe desen fig. 1 este prezentată dinamica temperaturii în vasul termostatat la formarea soluției pentru trei concentrații de acid azotic 25%, 33% și 50%. Desenul demonstrează, că începutul reacțiilor pentru toate soluțiile are loc cu degajarea căldurii urmată de eliminarea gazelor, intensitatea cărora crește odată cu creșterea temperaturii și respectiv a concentrației acidului azotic. Pentru concentrațiile de acid azotic 33% și 50% peste 5-10 min. intensitatea eliminării gazelor atinge valorile maxime, dar peste 30 min. de la începutul reacției temperatura soluției atinge valorile inițiale și procesul de eliminare a gazelor se termină. În continuare temperatura soluțiilor scade pentru ambele concentrații până la minutul 80 al procesului de formare. Această faptă demonstrează, că în soluție are loc al doilea efect termic cu semn opus, absorbția căldurii, și cu o durată de timp, care depinde de concentrația acidului azotic în soluție. Efectul termic este legat de formarea în soluție a $HOCl$. La concentrații mai mici de 25% HNO_3 în soluție procesul de formare a $NOCl$ este mic, predomina efectul termic cu degajarea căldurii și eliminarea gazelor timp îndelungat. Intensitatea acestei reacții este mai mică, dar de

durată lungă, care depășește câteva zeci de ore. În intervalul de concentrații a acidului azotic 25-50% intensitatea eliminării gazelor este mai mare și crește cu creșterea concentrației acidului azotic, dar durata este scurtă și se stabilește în intervalul 40-240 min. În acest timp fluxul de gaze și vapori poate fi dizolvat în solvenți puri, ca exemplu prin barbotare. Componenta acestui flux de gaze include clor, vapori de acizi și bioxid de azot, care ușor se dizolvă în apă. Procesul de degazificare a soluției înainte de utilizare prin dizolvarea fluxului de gaze în apă deionizată este prezentat pe desen fig. 2. În vasul 1 se toarnă consecutiv acid azotic și acid clorhidric în proporția respectivă și vasul se închide cu capacul 2, având conectat un tub flexibil 3, prin care gazele din partea de sus al vasului 1 comunică cu alt vas 4 cu apă deionizată. La al doilea capăt al tubului introdus în apă este conectat un dispersator de bule 8, prin care gazele barbotează, dizolvându-se mai eficient în apă, formând o soluție pură de acizi azotic și clorhidric. Dacă fluxul de gaze depășește capacitatea de dizolvare a barbotorului din vasul 4, surplusul de gaze prin tubul flexibil 5, instalat cu un capăt în partea de sus a vasului 4, este transportat în al doilea vas 6 cu apă deionizată și barbotat prin dispersator de bule. Pentru păstrarea normelor sanitare partea de sus a vasului 6 este conectat la mediul ambiant prin filtrul de absorbție 7, care conține, de exemplu, KOH granulat.

Exemplu:

Procesul de dizolvare a GaAs în soluții acide a fost studiat prin următoarea prin următoarea experiență. Au fost formate 3 soluții acide în volum de 200 ml cu componența acidului azotic 25%, 33% și 50% în amestec cu acid clorhidric. Gazele eliminate la formare au fost barbotate în apă deionizată timp de la 30 până 240 minute. Efectele termice la formare sunt prezentate pe desen fig. 1. În aceste soluții sau dizolvat până la saturație diferite mase de GaAs sintetizat stehiometric, controlate cu cântar analitic, urmărind scopul de obținere a diferitelor concentrații de GaAs în soluția dată. Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 1-4. Viteza de dizolvare a GaAs a fost stabilită prin introducerea pe un timp cronometrat de la 5 la 20 min în soluție a două plachete de GaAs, poleite pe ambele părți, cu diametrul 40 mm și grosime 0,5 mm și instalate vertical pe un suport din cuarț la distanță una de alta. Masa plachetelor a fost verificată la cântar analitic înainte de introducerea lor în soluție și după scoaterea din soluție. Diferența dintre aceste valori ale masei se consideră cantitatea de GaAs dizolvată în soluție în timpul cronometrat. Viteza de dizolvare se calculează prin raportul masei dizolvate de GaAs la suprafața totală a plachetelor și la timpul cronometrat. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 1-4 pentru diferite valori ale masei GaAs dizolvate în soluție. Cercetările au demonstrat, că soluțiile acide formate au proprietatea de dizolvare a GaAs stabilă în timp. În tab. 4 sunt prezentate vitezele de dizolvare a soluției cu 50% acid azotic după 20 zile de la formare. Activitatea soluției scade în acest timp doar cu 17-63%.

Tab. 1 Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 25% HNO₃ Limita de dizolvare – 1,31 Mol/l

Masa GaAs dizolvată [g/l]	6,06	18,16	46,31	56,77	105,43	128,73	151,13	171,52
Viteza dizol. [mg/cm ² min]	2,17	0,61	0,63	0,67	0,52	0,31	0,25	0,14

Tab. 2 Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 33% HNO₃. Limita de dizolvare – 1,74 mol/l.

Masa GaAs dizolv. [g]	14,88	26,69	51,24	74,87	132,02	154,99	178,60	238,81
Viteza [mg/cm ² min]	4,66	2,74	1,34	1,17	0,69	0,46	0,26	0,15

Tab. 3 Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 50% HNO₃. Limita de dizolvare – 1,94 Mol/l.

Masa GaAs dizolv. [g]	15,01	48,59	80,16	122,58	154,82	176,84	206,67	279,91
Viteza [mg/cm ² min]	10,67	10,59	9,26	6,30	4,61	2,85	1,12	0,28

Tab. 4 Viteza de corodare a GaAs în soluție cu 50% HNO₃ la 20 zile după formare.

Masa GaAs dizolv. [g/l]	17,32	37,03	95,01	112,71	131,69	153,14	194,21	271,0
Viteza, [mg/cm ² min]	8,08	6,14	5,46	2,25	1,69	1,31	0,84	0,18

Invenția este folosită în producția dispozitivelor semiconductoare ultrarapide cu tensiuni mai mari de 220 V, în care se utilizează arseniură de galiu și randamentul de depunere a materialelor inițiale (Ga și As) în straturi epitaxiale pe suporturile instalate în reactor este de 12-18%. O cantitate esențială de materie primă (circa 80%) se depune sub forma de sediment pe echipamentul tehnologic din cuarț instalat în zona rece a reactorului.

Rezultatul tehnic al invenției constă în următoarele:

1. Vitezele de dizolvare a GaAs în soluțiile cu componența oxidantului 25-52% cresc mai mult de 10 ori în comparație cu prototipul.
2. Timpul de dizolvare a deșeurilor după procedul propus se diminuează de la 15 ore la prototip la 20-30 minute.
3. Solubilitatea sedimentului, de exemplu a arseniurii de galiu, în soluțiile de corodare cu concentrația oxidantului HNO₃ (25-52)% în amestec cu acid clorhidric atinge valorile 189,7-279,9 g/l, neschimbând calitatea corodării (străvezie) a soluțiilor. Un litru de soluție poate fi folosit pentru corodarea utilajului după 146 procese de creștere pe suporturi a structurilor cu grosime totală de 100 micrometri.
4. Procedul are loc la temperatura camerei, nu consumă energie electrică în comparație cu prototipul.
5. Soluția acidă formată din acizi de puritate microelectronică, în care sau dizolvat până la saturație materiale deasemenea de puritate microelectronică, prezintă o sursă eficientă de recuperare a acestor materiale implicate inițial în procesul de producție.

6. Gazele și vaporii de acizi degajate la formarea soluției acide sunt dizolvate în apă deionizată, care la saturație devine soluție pură de acizi, și poate fi utilizată în alt ciclu tehnologic sau în alte scopuri tehnice.