



MD 3257 G2 2007.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3257 (13) G2

(51) Int. Cl.: C22B 5/02 (2006.01)

C22B 5/10 (2006.01)

C22B 5/12 (2006.01)

C22B 5/16 (2006.01)

C22B 30/04 (2006.01)

C22B 58/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2006 0083 (22) Data depozit: 2006.03.17</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.02.28, BOPI nr. 2/2007</p>
<p>(71) Solicitant: FIRMA DE PRODUCȚIE ȘI COMERȚ "DISCRET ELEMENT" SRL, MD (72) Inventatori: BARANOV Simion, MD; CINIC Boris, MD; REDWING Joan, US (73) Titular: FIRMA DE PRODUCȚIE ȘI COMERȚ "DISCRET ELEMENT" SRL, MD</p>	

(54) Procedeu de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile format după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedeele de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile, în special din deșeurile formate după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare.

Procedeul de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile format după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5 include dizolvarea deșeurilor în soluție de acid azotic 33% în acid clorhidric, modificarea pH-ului soluției de la 0,5...1,5 la 3,0...4,5 prin adăugarea unei soluții de bază cu precipitarea ulterioară a arseniatului de galiu. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă la temperatura de 90...120°C timp de 60 min, apoi se descompune în oxid de galiu și oxid de arsen. Arsenul este redus cu carbon din oxid la temperatura de 680...780°C, iar galiul este redus într-un container de grafit la temperatura de 750...860°C în flux de hidrogen.

2
5
10
15
Precipitatul de arseniat de galiu poate fi obținut și prin dizolvarea suplimentară, până la saturație, a plachetelor din GaAs în soluția acidă obținută la dizolvarea deșeurilor, iar soluția saturată se stochează timp de 22 zile la temperatura camerei pentru precipitarea spontană a arseniatului, după care soluția cu arseniat se încălzește la 60°C, în vid, timp de 2...4 ore.

Revendicări: 2

MD 3257 G2 2007.02.28

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile, în special din deșeurile formate după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5 .

5 Este cunoscut procedeul de recuperare a galiului din soluție apoasă cu valoarea pH-ului 5...9, care conține galiu și impurități, provenite din industria microelectronică. Conform procedeeului se elimină impuritățile (arsen, fier ș.a.), apoi galiul este precipitat din soluție prin cementare cu praf de zinc pur la valorile pH-ului de 1...3, apoi prin metode cunoscute galiul este separat de zinc. Dezavantajele acestui procedeu sunt următoarele: se folosește pulberea de zinc costisitoare, randamentul de recuperare a galiului nu depășește 90%, iar procedeul nu poate fi utilizat pentru soluțiile cu concentrații de galiu mai mari de 10 g/l [1].

10 Se mai cunoaște procedeul de recuperare a galiului și arsenului din soluția acidă ce se obține la curățarea utilajului tehnologic de deșeurile după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul A_3B_5 . Această soluție conține ioni de arseniat AsO_4^{3-} și permite dizolvarea unei cantități de deșeurile de peste 300 g/l, fără a influența puritatea metalelor recuperate [2].

15 Cea mai apropiată soluție este procedeul de recuperare a galiului din soluție acidă cu utilizarea acidului clorhidric pentru modificarea valorii pH-ului în soluție până la 2...4. Sedimentul obținut după filtrare și uscare este descompus în vid la temperatura de 700...1000°C, vaporii eliminați sunt trecuți printr-un strat de cărbune-praf, reducându-se arsenul, iar rămășița este dizolvată în soluție bazică, recuperând-se galiul prin metoda cunoscută [3].

20 Acest procedeu are următoarele dezavantaje: poate fi utilizat doar pentru soluții cu concentrații mici ale galiului; necesită cantități sporite de acid clorhidric pentru deplasarea pH-ului în soluție până la valorile 2...4 și provocarea precipitării galiului, ceea ce majorează cheltuielile; dizolvarea anevoioasă în soluție bazică a rezidului după descompunerea termică; reducerea arseniatului la temperaturi mai înalte de 800°C, când oxidul de arsen (As_2O_5), care are p.t.=827°C, interacționează activ cu cuarțul reactorului, provocând pierderi; puritatea scăzută a galiului și arsenului din precipitat, din cauza coprecipitării altor elemente însoțitoare din soluție.

Problema pe care o rezolvă invenția este sporirea randamentului de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile formate după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5 , asigurând puritatea înaltă a metalelor și reducerea nivelului de poluare a mediului ambiant.

30 Esența invenției constă în aceea că recuperarea galiului și arsenului din deșeurile formate după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5 se efectuează prin dizolvarea deșeurilor în soluție de acid azotic 33% în acid clorhidric, modificarea pH-ului soluției de la 0,5...1,5 la 3,0...4,5 prin adăugarea unei soluții de bază cu precipitarea ulterioară a arseniatului de galiu. Precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă la temperatura de 90...120°C timp de 60 min, apoi se descompune în oxid de galiu și oxid de arsen. Arsenul este redus cu carbon din oxid la temperatura de 680...780°C, iar galiul este redus într-un container de grafit la temperatura de 750...860°C în flux de hidrogen.

35 Precipitatul de arseniat de galiu poate fi obținut și prin dizolvarea suplimentară, până la saturație, a plachetelor din GaAs în soluția acidă obținută la dizolvarea deșeurilor, iar soluția saturată se stochează timp de 22 zile la temperatura camerei pentru precipitarea spontană a arseniatului, după care soluția cu arseniat se încălzește la 60°C, în vid, timp de 2...4 ore.

40 Spre deosebire de soluția cea mai apropiată, procedeul propus permite recuperarea materialelor primare (Ga și As) din soluția acidă cu pH-ul 0,5...1,5, cu un conținut de peste 300 g/l. Odată cu creșterea concentrației de GaAs în soluție se micșorează cantitatea de soluție standard de hidroxid, necesară pentru precipitarea arseniatului. Astfel, pentru precipitarea arseniatului din 20 ml de soluție acidă cu concentrația de 97,4 g/l sunt necesari 16,5 ml de soluție standard de hidroxid de potasiu, pentru soluția ce conține 125,5 g/l sunt necesari 15,5 ml soluție standard, iar pentru soluția ce conține 251 g/l numai 11,3 ml. De menționat că soluția standard de hidroxid se adaugă în rate, la agitare, la soluția acidă până când valoarea pH-ului soluției ajunge în intervalul 3,0...4,5. Potasiul și azotul după filtrarea precipitatului rămân în filtratul lichid, care poate fi utilizat în calitate de îngrășământ mineral. Cercetările au demonstrat că arseniatul de galiu precipitat în intervalul pH-ului de 3,0...4,5 este o substanță amorfă cu solubilitate scăzută în apă, proprietate ce asigură puritatea materialului și exclude pierderile la spălarea repetată. Experimentele au demonstrat că arseniatul de galiu amorf, obținut prin această metodă, nu este stabil în timp. Acest material se descompune spontan peste un anumit timp în oxizii stabili As_2O_3 și Ga_2O_3 . În condiții normale acest proces poate dura mai mult de 40 zile și poate fi dirijat prin schimbarea condițiilor de stocare. Această operațiune asigură posibilitatea de separare a oxizilor prin prelucrarea termică la temperaturi de 680...780°C, mai joase decât cea descrisă în soluția cea mai apropiată și cea de topire a As_2O_5 - 827°C. Separarea oxizilor după stocare se realizează într-un container de grafit, instalat în zona cu temperatură înaltă a unui reactor din cuarț, despărțită de cealaltă zonă de o cameră cu cărbune granulat. În reactor se formează un vid de 20...50 kPa, iar zona cu precipitat se încălzește până la 680...780°C. În

MD 3257 G2 2007.02.28

4

funcție de temperatură procesul de separare a As_2O_3 din precipitat durează 1...6 ore. Containerul din grafit asigură reducerea arsenului din oxid și exclude contactul lui cu utilajul tehnologic din cuarț. Rezidul rămas în container după prelucrarea termică se introduce într-un reactor, prin care se trece un flux de hidrogen și se încălzește până la temperatura de 750...860°C, menținând-o timp de 4...9 ore, asigurând în așa mod puritatea înaltă a galiului.

Exemplu de realizare a invenției

În soluția formată din acid azotic 33% în acid clorhidric ($V=200$ ml) a fost dizolvat deșeurile colectate de pe reactorul de epitaxie sau plachetele din GaAs, astfel obținându-se soluția de analiză, care conține 297,5 g/l la un pH=1,2. Soluția de hidroxid de potasiu (de 1N) a fost preparată prin diluarea soluției comerciale cu concentrația 10N și standardizată prin titrarea cu soluție de acid clorhidric (de 1N).

Câte 2 ml de soluție analizată se toarnă în 10 pahare de sticlă, se diluează cu apă până la 50 ml la agitare. În primul pahar cu pipeta gradată se adaugă soluția standardizată de hidroxid de potasiu la fiecare 5 secunde, fixând volumul total de hidroxid la apariția în soluție a primelor cristale de precipitat (~ 10 ml). Apoi se trece la titrarea soluției din următorul pahar, adăugând la volumul fixat câte 0,3 ml. Se trece de la probă la probă cu aceeași perioadă de timp, agitându-le timp de 4 ore. Precipitatul obținut în fiecare probă se filtrează, apoi se introduce pentru spălare într-un volum de apă deionizată egal cu volumul filtratului al aceleiași probe, se filtrează repetat și se usucă timp de 60 min la temperatura de 120°C. Pierderile de galiu și arsen au fost măsurate cu ajutorul spectrometrului atomic de absorbție Analyst-800 în probele de filtrat și în probele de apă după spălarea precipitatului. În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele experimentale cu privire la pierderile de galiu și arsen în funcție de valorile pH-ului în soluție.

Tabelul 1

Pierderile de galiu și arsen la filtrarea precipitatului și la spălarea lui în funcție de valorile pH-ului la precipitare

Numărul probei	Valoarea pH	Galiu în filtrat, g/l	Galiu în apă, g/l	Arsen în filtrat, g/l	Arsen în apă, g/l
1	2,67	2,00	0,013	0,78	0,058
2	2,83	2,66	0,017	0,68	0,068
3	3,23	0,12	0,0041	0,77	0,089
4	3,25	0,12	0,005	0,59	0,09
5	3,3	0,036	0,0036	0,66	0,085
6	3,45	0,036	0,0026	0,50	0,092
7	3,82	0,011	0,014	0,55	0,099
8	4,15	0,0089	0,016	0,54	0,15
9	4,61	0,34	0,40	0,93	0,25
10	5,05	0,61	0,73	0,74	0,26

Din tabel se observă că precipitarea eficientă a arseniatului de galiu are loc în intervalul pH-ului de 3,0...4,5. Pierderile medii de galiu și arsen calculate în intervalul optimal al pH-ului sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Eficiența precipitării arseniatului de galiu

Elementul	Intervalul valorilor pH	Concentrația în soluție, g/l	Pierderi în filtrat, mg/l	Pierderi la un volum de apă, mg/l	Total pierderi, mg/l	Total pierderi, %
Ga	3,2...4,3	143,4	65,5	10,1	75,6	0,053
As	3,2...4,3	154,1	655,0	119,5	774,5	0,500

În cazul când în soluția acidă se dizolvă suplimentar plachete din GaAs până la saturație, soluția obținută se stochează în dulap în condiții normale, iar peste 12 zile începe procesul de precipitare spontană, care durează circa 10 zile. După această perioadă soluția cu arseniat se introduce în camera cu vid la temperatura de 60°C timp de 2...4 ore, după care la ea se adăugă un volum de apă deionizată (de 8 ori mai mare decât volumul soluției inițiale). După o agitare intensă suspensia obținută se lasă pentru sedimentare, verificată vizual la a treia zi. Apoi apa se decantează, iar rămășițele ei se înlătură prin evaporare la temperatura de 60°C. Analiza roentgenografică a demonstrat că precipitatul de arseniat este o substanță amorfă.

MD 3257 G2 2007.02.28

5

Descompunerea spontană a precipitatului, care conține două molecule de apă, a fost efectuată prin stocare în condiții normale timp de 36 zile. Aceste condiții pot fi modificate în scopul optimizării procesului de cristalizare a oxidului de arsen în mediul arseniatului de galiu amorf, dar temperatura nu trebuie să depășească 80°C. Difractograma roentgen, precum și spectrul fotoluminescenței al arseniatului de galiu după stocare demonstrează formarea în aceste condiții a cristalelor de tip arsenolit, care nu sunt solubile în apă și au proprietăți de semiconductor cu banda energetică de 2,69 eV. Aceste cristale pot fi observate și vizual.

Invenția este folosită la producerea dispozitivelor semiconductoare ultrarapide cu tensiuni mai mari de 250 V, în care se utilizează arseniură de galiu; randamentul de depunere a materialelor inițiale (galiu și arsen) în straturi epitaxiale pe suporturi instalate în reactor este de 12...18%. O cantitate esențială de materie primă (circa 80%) se depune sub formă de sediment pe echipamentul tehnologic din cuarț instalat în zona rece a reactorului.

Rezultatul invenției constă în aceea că eficiența de recuperare a galiului și arsenului din deșeu este de 6 ori mai mare decât cea descrisă în soluția cea mai apropiată, datorită faptului că se lucrează cu soluții saturate în care conținutul de deșeu depășește valoarea de 300 g/l. Folosirea soluțiilor saturate necesită o cantitate mai mică de soluție standard (KOH), necesară pentru precipitarea arseniatului. Astfel, pentru precipitarea arseniatului din soluția acidă cu concentrația de la 50 până la 300 g/l se consumă soluție standard de la 0,9 până la 0,48 din volumul soluției de analiză. Se micșorează pierderile de galiu și arsen și se exclude operarea la temperaturi ce depășesc 800°C.

(57) Revendicări:

1. Procedeu de recuperare a galiului și arsenului din deșeurile format după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tip A_3B_5 care include precipitarea arseniatului de galiu prin modificarea pH-ului soluției, filtrarea, spălarea și uscarea precipitatului, descompunerea precipitatului în oxid de galiu și oxid de arsen, reducerea arsenului din oxid cu carbon și reducerea galiului din oxid, **caracterizat prin aceea că** deșeurile se dizolvă în soluție de acid azotic 33% în acid clorhidric, pH-ul soluției se modifică de la 0,5...1,5 la 3,0...4,5 cu o soluție de bază, precipitatul se spală cu apă deionizată și se usucă la temperatura de 90...120°C timp de 60 min, arsenul este redus la temperatura de 680...780°C, iar galiul la temperatura de 750...860°C în flux de hidrogen, într-un container de grafit.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în soluția acidă obținută la dizolvarea deșeurilor se dizolvă suplimentar plachete din GaAs până la saturație, soluția saturată se stochează timp de 22 zile la temperatura camerei pentru precipitarea spontană a arseniatului de galiu, după care soluția cu arseniat se încălzește la 60°C, în vid, timp de 2...4 ore.

(56) Referințe bibliografice:

1. JP 59067330 1984.04.17
2. MD 2937 C2 2005.12.31
3. SU 1716801 A1 1989.07.17

Șef Secție: GROSU Petru

Examinator: CIOCĂRLAN Alexandru

Redactor: LOZOVANU Maria