



MD 2937 B1 2005.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **2937** (13) **B1**  
(51) Int. Cl.: *B09B 3/00* (2006.01)  
*C30B 23/02* (2006.01)  
*C30B 25/08* (2006.01)  
*C30B 25/12* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
<p>(21) Nr. depozit: a 2004 0033 (22) Data depozit: 2004.02.05</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.12.31, BOPI nr. 12/2005</p>
<p>(71) Solicitant: FIRMA DE PRODUCȚIE ȘI COMERȚ "DISCRET ELEMENT" SRL, MD (72) Inventatori: BARANOV Simion, MD; CINIC Boris, MD; REDWING Joan, US; STAVILĂ Vitalie, MD (73) Titular: FIRMA DE PRODUCȚIE ȘI COMERȚ "DISCRET ELEMENT" SRL, MD</p>	

(54) **Procedeu de curățire a utilajului tehnologic de deșeuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>**

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la tehnologia materialelor semiconductoare și poate fi utilizată pentru curățirea utilajului tehnologic de deșeuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de arsenit de galiu sau fosfură de indiu.

Procedeu de curățire a utilajului tehnologic de deșeuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> include tratarea chimică a părții utilajului tehnologic cu deșeuri prin afun-

2  
5 darea într-un vas cu soluție acidă, care conține un amestec de acid azotic HNO<sub>3</sub> și acid clorhidric HCl, spălarea lui ulterioară cu apă deionizată și uscarea. Tratarea chimică se efectuează cu soluție acidă care conține 25...52% vol. de acid azotic HNO<sub>3</sub>. Soluția acidă prealabil se degazează timp de 1,5...4 ore în apă deionizată.  
10 Revendicări: 2  
Figuri: 2

MD 2937 B1 2005.12.31

**Descriere:**

Invenția se referă la tehnologia materialelor semiconductoare și poate fi utilizată pentru curățirea utilajului tehnologic de deșuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de arsenit de galiu sau fosfură de indiu.

5 Este cunoscut procedeul de dizolvare a GaAs în soluții acide, care se folosește pentru soluționarea diferitelor probleme tehnologice de producție. Pentru dizolvarea GaAs se folosește soluția compusă din 20...90% acid fosforic ( $H_3PO_4$ ), 15...80% peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ), 0...60% apă și acid de fluor 0,01 mol litru de soluție [1]. Această soluție asigură calitatea corodării materialului semiconductor al ferestrelor prin masca de fotorezist la producerea circuitelor integrate.

10 Pentru recuperarea galiului din reziduurile de producție a GaAs se aplică procedeul de dizolvare a GaAs în soluție de peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ) cu un acid organic N-organhidroxamic [2].

Se mai cunoaște procedeul de dizolvare a deșeurilor industriale cu GaAs în acid azotic ( $HNO_3$ ) și în amestec din acid azotic și peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ) [3].

15 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul care include introducerea reziduurilor de materiale ce conțin GaAs în vasul pentru prelucrare chimică, înzestrat cu un încălzitor electric, turnarea soluției acide  $4HCl + HNO_3$  în vasul cu reziduuri, încălzirea reziduurilor în soluție, menținerea timp de 15 ore pentru dizolvarea arseniurii de galiu și extragerea arsenului și galiului prin metode cunoscute [4]. Însă soluția cu patru părți de acid clorhidric și o parte de acid azotic are următoarele neajunsuri: viteză mică de dizolvare a GaAs; pentru a micșora timpul de dizolvare (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 parcursul de o emisie intensă de gaze toxice, pentru neutralizarea cărora sunt necesare cheltuieli suplimentare.

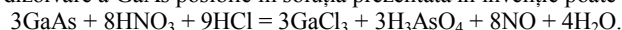
25 Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de dizolvare a deșului sedimentat pe utilajul tehnologic, care ar asigura un randament sporit și ar reduce poluarea mediului ambiant.

Esența invenției constă în aceea că procedeul de curățire a utilajului tehnologic de deșuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul  $A^3B^5$  include tratarea chimică a părții utilajului tehnologic cu deșuri prin afundarea într-un vas cu soluție acidă, care conține un amestec de acid azotic  $HNO_3$  și acid clorhidric  $HCl$ , spălarea lui ulterioară cu apă deionizată și uscarea. Tratarea chimică se efectuează cu soluție acidă care conține 25 ... 52% vol. de acid azotic  $HNO_3$ . Soluția acidă prealabil se degazează timp de 1,5...4 ore în apă deionizată.

30 Procedeul de curățire a utilajului tehnologic include următoarea succesiune de operațiuni tehnologice. La sfârșitul procesului de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs utilajul tehnologic din cuarț, pe care s-au depus sedimente, se scoate din reactorul instalației și se introduce în vasul de corodare. Apoi soluția acidă, formată anterior, se toarnă în vasul de corodare, se menține pentru dizolvarea deșului de pe utilajul tehnologic, care apoi se spală cu apă deionizată, se usucă prin metode cunoscute și se transmite pentru reutilizare.

40 Spre deosebire de cea mai apropiată soluție pentru dizolvarea deșului se utilizează soluția formată din acid azotic de la 25 până la 52% vol. în amestec cu acid clorhidric, care pentru GaAs are viteza de dizolvare de la 2 până la 11 mg/min x  $cm^2$  în intervalul valorilor de concentrații până la 15 g/l. La creșterea concentrației deșului dizolvat în soluție până la 150...200 g/l vitezele de dizolvare se micșorează, dar rămân eficiente economic și depășesc mai mult de 10 ori vitezele înregistrate în cea mai apropiată soluție. Experimentele demonstrează că vitezele favorabile de dizolvare se datorează optimizării componenței soluției între oxidantul ( $HNO_3$ ), necesar pentru ruperea legăturilor covalente ale materialului dizolvat, și dizolvantul ( $HCl$ ) produselor acestei reacții chimice.

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



50 A doua deosebire a invenției față de cea mai apropiată soluție este degasificarea soluției în procesul formării înainte de utilizarea ei la dizolvarea deșului și dizolvarea vaporilor și gazelor emise din soluție în solvent pur, de exemplu în apă deionizată, timp de 1,5...4 ore. Cercetările experimentale au demonstrat că reacția chimică care are loc în soluția din acid azotic în amestec cu acid clorhidric este însoțită de efecte termice cu eliminarea concomitentă a gazelor. Ea poate fi exprimată prin ecuația:



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 însoțită de efectul termic cu absorbție a căldurii. Acest echilibru se află între valorile

## MD 2937 B1 2005.12.31

4

25...50%  $\text{HNO}_3$  în soluție. Pe desenul din fig. 1 este prezentată dinamica temperaturii în vasul termostat 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 de 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. Aceasta 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  $\text{HOCl}$ . La concentrații mai mici de 25%  $\text{HNO}_3$  în soluție procesul de formare a  $\text{NOCl}$  este mic, predomină 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. Pentru concentrațiile acidului azotic incluse în intervalul 25...50% intensitatea eliminării gazelor este mai mare și crește odată cu creșterea concentrației acidului azotic, iar durata se stabilește în intervalul 40...240 min. În acest timp fluxul de gaze și vapori poate fi dizolvat în solvenți puri, de 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 desenul din 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 a 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 efectiv 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 dispersatorul de bule. Pentru respectarea normelor sanitare partea de sus a vasului 6 este conectată cu un filtru de absorbție 7, care conține, de exemplu,  $\text{KOH}$  granulat pentru purificarea gazelor.

### *Exemplu de realizare a invenției*

Pentru a studia procesul de dizolvare a GaAs în soluții acide a fost realizat următorul experiment. Au fost formate 3 soluții acide în volum de 200 ml cu componența acidului azotic de 25%, 33% și 50% în amestec cu acid clorhidric. Gazele eliminate la formare au fost barbotate în apă deionizată timp de la 30 până la 240 min. Efectele termice la formare sunt prezentate pe desenul din fig. 1. În aceste soluții s-au dizolvat până la saturație diferite mase de GaAs sintetizat stoichiometric, 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 de la 5 la 20 min în soluție a două plachete de GaAs, poleite pe ambele părți, cu diametrul de 40 mm și grosimea de 0,5 mm, instalate vertical pe un suport din cuarț la o anumită distanță una de alta. Masa plachetelor a fost verificată la cântarul analitic înainte de introducerea lor în soluție și după scoaterea din soluție. Diferența dintre aceste valori ale masei constituie 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%.

Tabelul 1

50 Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 25%  $\text{HNO}_3$ . Limita de dizolvare – 1,31 mol/l

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

# MD 2937 B1 2005.12.31

5

Tabelul 2

Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 33% HNO<sub>3</sub>. Limita de dizolvare – 1,74 mol/l

5

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

Tabelul 3

Viteza de corodare a GaAs în soluția cu 50% HNO<sub>3</sub>. Limita de dizolvare – 1,94 mol/l

10

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

Tabelul 4

Viteza de corodare a GaAs în soluție cu 50% HNO<sub>3</sub> la 20 zile după formare

15

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

Invenția este folosită la producerea dispozitivelor semiconductoare ultrarapide cu tensiuni mai mari de 220 V, în care se utilizează arseniură de galiu, 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 formă de sediment pe echipamentul tehnologic din cuarț instalat în zona rece a reactorului.

20

Această invenție are următoarele avantaje:

vitezele de dizolvare a GaAs în soluțiile cu componența oxidantului 25...52% cresc mai mult de 10 ori în comparație cu cea mai apropiată soluție;

25

timpul de dizolvare a deșeurilor după procedeul propus se micșorează de la 15 ore în cea mai apropiată soluție la 20...30 min;

solubilitatea sedimentului, de exemplu a arseniurii de galiu, în soluțiile de corodare cu concentrația oxidantului HNO<sub>3</sub> 25...52% în amestec cu acid clorhidric atinge valorile 189,7...279,9 g/l, fără a influența calitatea corodării (străvezie) 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 microni;

30

procedeul are loc la temperatura camerei, deci nu se consumă energie electrică în comparație cu cea mai apropiată soluție;

soluția acidă formată din acizi de puritate microelectronică, în care s-au dizolvat până la saturație materiale de asemenea de puritate microelectronică, prezintă o sursă eficientă de recuperare a acestor materiale implicate inițial în procesul de producție;

35

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.

40

# MD 2937 B1 2005.12.31

6

## (57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de curățire a utilajului tehnologic de deșeuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul  $A^3B^5$ , care include tratarea chimică a părții utilajului tehnologic cu deșeuri prin afundarea într-un vas cu soluție acidă, care conține un amestec de acid azotic  $HNO_3$  și acid clorhidric  $HCl$ , spălarea lui ulterioară cu apă deionizată și uscarea, **caracterizat prin aceea că** tratarea chimică se efectuează cu soluție acidă care conține 25 ... 52% vol. de acid azotic  $HNO_3$ , totodată soluția acidă prealabil se degazează timp de 1,5 ... 4 ore.
- 10 2. Procedeu de curățire a utilajului tehnologic de deșeuri după creșterea epitaxială a straturilor semiconductoare de tipul  $A^3B^5$ , conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** degazarea prealabilă a soluției acide se efectuează în apă deionizată.

15

## (56) Referințe bibliografice:

1. US 4353779 1982.10.12
2. US 4759917 1988.07.26
3. US 4094753 1978.06.13
4. Bird et al. The Hydrometallurgy of the rarer metals. Dallas, 1982

**Șef Secție:**

NEKLIUDOVA Natalia

**Examinator:**

COJOCARU Ala

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

# MD 2937 B1 2005.05.31

7

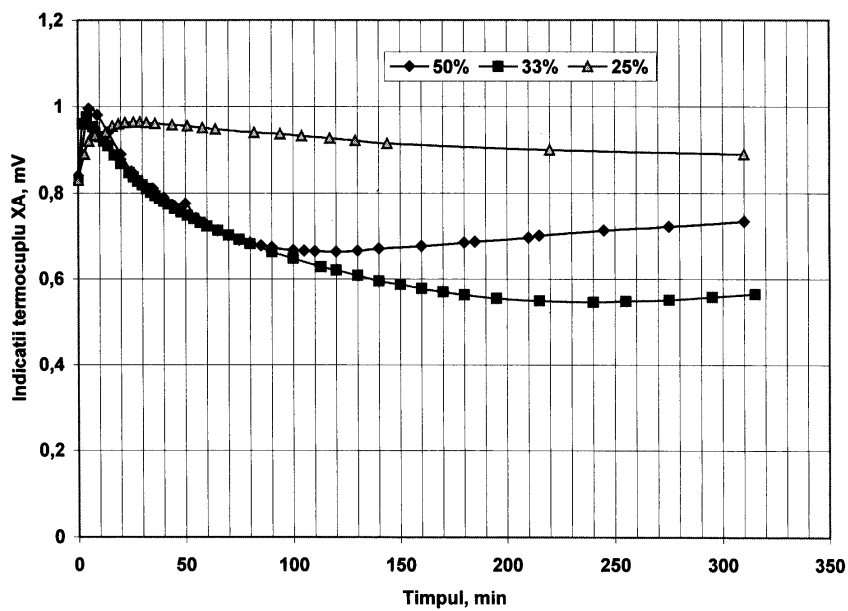


Fig. 1

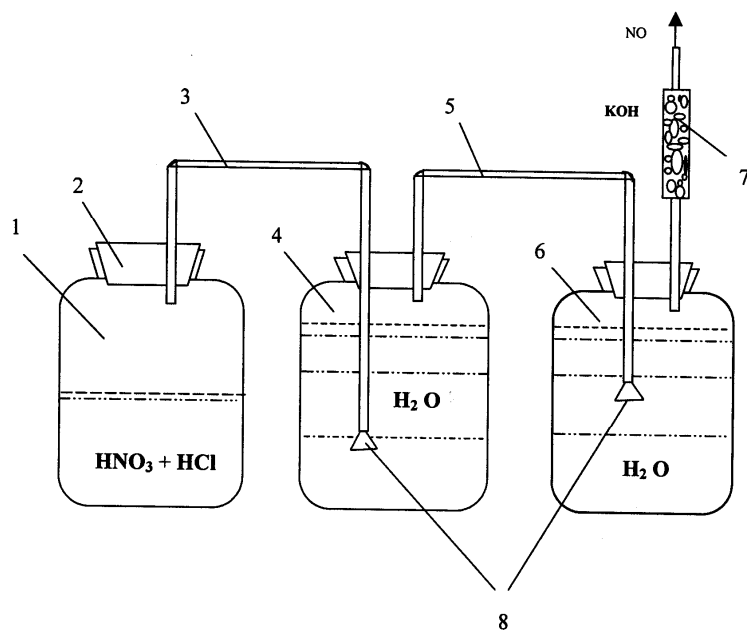


Fig. 2