

## Выделение галлия из многокомпонентной эвтектики при утилизации технологических отходов

*В.Б. Кольцов, Н.М. Ларионов, С.А. Слесарев, Т.А. Баркинхоева*

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

## Allocation of Gallium from a Multicomponent Eutectic Disposal Recycle of Technological Wastes

*V.B. Koltsov, N.M. Larionov, S.A. Slesarev, T.A. Barkinkhоеva*

*National Research University of Electronic Technology, Moscow*

Рассмотрены современные методы очистки галлия от примесей и утилизации отходов очистки. Предложена схема переработки различных отходов процесса очистки галлия. Проведен эксперимент по выделению галлия из многокомпонентной эвтектики.

*Ключевые слова:* мониторинг; технология, галлий, очистка, утилизация; отходы, микроэлектроника.

The physical and chemical properties of gallium and its role in modern microelectronics have been described. The up-to-date methods of purifying gallium from impurities and recycling of the waste treatment have been presented. A scheme for processing various wastes of the gallium refining process has been proposed. The experiment on gallium separation from the multicomponent eutectics has been presented.

*Keywords:* monitoring; technology; gallium; purification; recycling; waste; microelectronics.

**Введение.** В электронной промышленности в качестве одного из базовых материалов полупроводниковой техники используется галлий, который является основным компонентом для получения арсенида и фосфида галлия, а также твердых растворов на их основе ( $\text{CaAsP}$ ,  $\text{CaAlAs}$ ,  $\text{CaInP}$ ,  $\text{AlInGaP}$  и др.). Технологический процесс изготовления полупроводниковых приборов, например диодов Ганна,  $p-i-n$ -диодов, состоит из таких операций, как синтез и выращивание монокристалла с заданными электрофизическими параметрами, их калибровка, резка на пластины, химико-механическая обработка поверхности, выращивание эпитаксиального слоя с применением методов газофазной и жидкофазной эпитаксии или МOCVD-технологии, формирование требуемой топологии элемента прибора [1, 2]. Многостадийность технологического процесса с учетом высоких требований к конечному изделию приводит к существенным потерям исходных материалов, степень использования которых, как правило, не превышает 20 %. Образующиеся отходы – некондиционные монокристаллы, пластины, эпитакси-

альные структуры, порошкообразные остатки после резки слитков и шлифовки пластин – представляют собой ценное вторичное сырье, наиболее дефицитным компонентом которого является галлий. Переработка этого сырья актуальна как с точки зрения экономики (возврат в производственный цикл дорогостоящих материалов), так и охраны окружающей среды (снижение объема токсичных техногенных отходов).

Процессы выделения и последующей очистки галлия из традиционного сырья [3–5] требуют специальных знаний, оборудования, возможности проведения точных и дорогостоящих анализов. У каждого предприятия, использующего в технологии галлий, этот металл имеет свой набор загрязнений. Это вызвано главным образом разными применяемыми в технологии материалами и легирующими добавками. Поэтому основная задача – создание универсального технологического процесса, позволяющего проводить единый цикл очистки всего полученного от предприятий галлия [6]. Аналогичные проблемы стоят и при работе с оксидными галлийсодержащими материалами, например при переработке отходов производства монокристаллов семейства лангасита [7].

### Методы очистки галлия от примесей.

В настоящей работе для очистки вторичного галлия от примесей предлагается использовать комплекс различных методов [8]: очистка методом фильтрации; гидрохимическая очистка; кристаллизационная очистка; электрохимическое рафинирование; вакуум-термическая дегазация. Комплексная технологическая схема получения высокочистого галлия из отходов полупроводникового производства приведена на рис. 1.

**Метод фильтрации.** Метод предназначен для отделения от галлия примесей с ограниченной растворимостью. Примеси могут находиться в элементарном виде, в виде соединений с галлием или соединений между собой. В последнем случае растворимость элемента снижается и повышается эффективность его отделения на стадии фильтрования. Операция проводится в расплавленном галлии при достаточно низкой температуре (40–45 °С) [8] на установке вакуумной фильтрационной очистки (рис.2).

Для фильтрования галлия используют пористые керамические и стеклянные фильтры, например фильтры Шотта [9], оптимальный диаметр пор которых 30–50 мкм. Процесс проводится при температуре 30–60 °С. Установлено, например, что концентрация мышьяка понижается с  $8 \cdot 10^{-1}$  до менее  $5 \cdot 10^{-5}$  масс.%, теллура – с  $1,7 \cdot 10^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  масс.%, железа – с  $7,5 \cdot 10^{-1}$  до  $7 \cdot 10^{-5}$  масс.% [8].

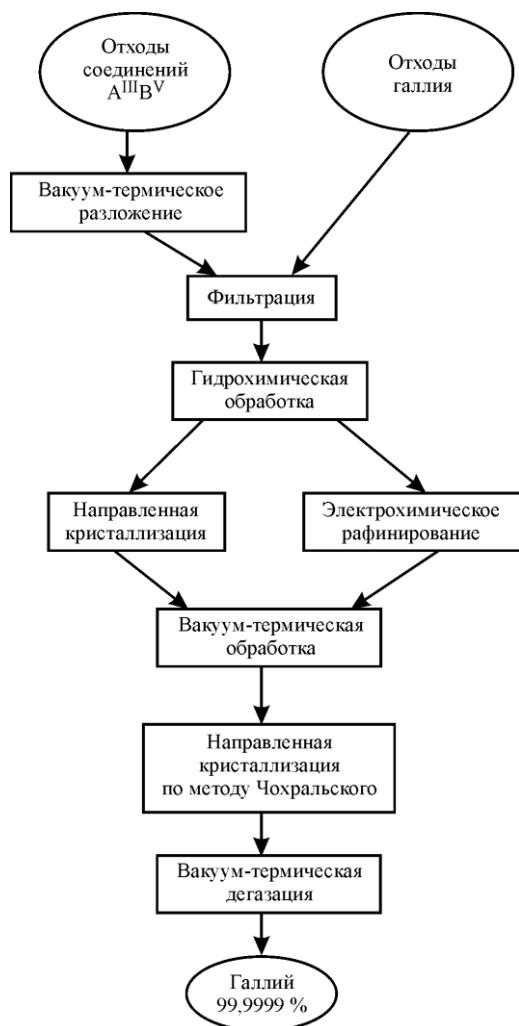


Рис.1. Комплексная технологическая схема получения высокочистого галлия из отходов полупроводникового производства

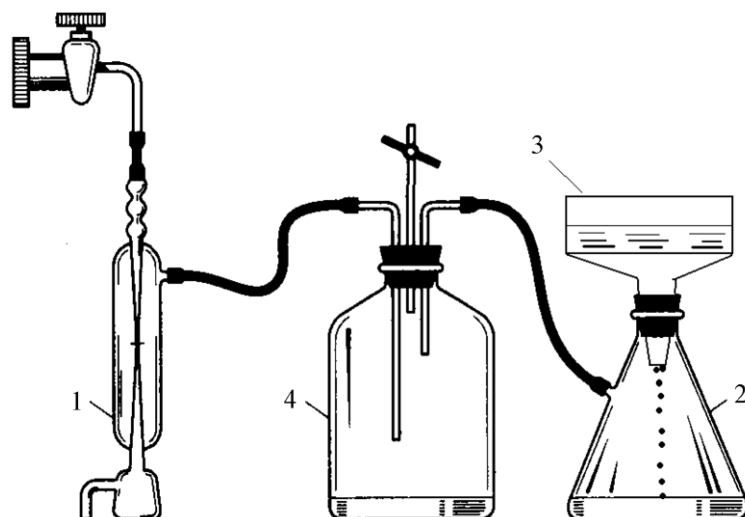


Рис.2. Установка для вакуумного фильтрования: 1 – водоструйный насос; 2 – колба Бунзена; 3 – фильтр Шотта; 4 – предохранительная склянка

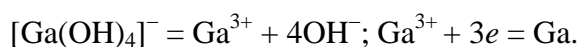
**Гидрохимическая очистка.** Гидрохимическая обработка, или выщелачивание, галлия позволяет удалять оксидные и гидрооксидные примеси, а также ряд металлических примесей. В кислой среде активно окисляются более электроотрицательные примеси: К, Са, Na, Mg, Al, Cr, Zn. Эксперименты по изучению гидрохимической очистки галлия проводились при температуре  $\approx 50^\circ\text{C}$  в течение 20 ч с использованием 15%-ного раствора HCl в деионизованной воде с удельным сопротивлением примерно 20 МОм·см. Температура галлия порядка  $40^\circ\text{C}$ . Учитывая, что окисление примесей и их переход в водный раствор происходит на поверхности расплава галлия, для ускорения процесса расплав перемешивается мешалкой со скоростью 40 об./мин. Оптимальная продолжительность процесса 4 ч. Впоследствии процесс гидрохимической очистки совмещается с кристаллизационной очисткой и суммарное время гидрохимии составляет от 120 до 300 ч, но уже без перемешивания и при температуре  $29,65^\circ\text{C}$ . Потери галлия при гидрохимической обработке составляют порядка 2–3 %, но в дальнейшем большая его часть извлекается электролизом из растворов.

Эксперименты подтвердили высокую эффективность очистки галлия методом гидрохимической обработки от Na, К, Са, Al, Mg, Zn, Cr. Содержание этих, а также других примесей в галлии при начальных значениях порядка  $5 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс.% снижается до  $1 \cdot 10^{-6}$ .

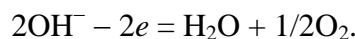
**Кристаллизационная очистка.** Метод широко используется для очистки большого количества элементарных веществ, а также соединений. Метод реализуется направленной кристаллизацией, зонной плавкой, выращиванием монокристаллов по методу Чохральского и ряду модификаций этих методов. В основе всех этих методов – распределение примеси между твердой фазой и расплавом, т.е. коэффициент равновесного распределения  $K_0 = C_{\text{тв}}/C_{\text{ж}}$ . Если  $K_0 < 1$ , то примесь оттесняется в жидкую фазу. Кристаллизационная очистка применяется при получении чистых материалов и основана на фазовых превращениях, сопровождающих затвердевание данного сплава в условиях равновесия.

Направленная кристаллизация осложняется тем, что при затвердевании галлий значительно увеличивается в объеме. Поэтому в процессе кристаллизации используется фторопласт или полиэтилен, в том числе и для аппаратуры.

**Электрохимическое рафинирование.** Метод применяется в технологических схемах получения галлия высокой чистоты и основан на растворении анодно-поляризованного галлия и последующем выделении металла на катоде по реакции:



Одновременно на катоде происходит разряд ионов воды рода  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ . В анодном пространстве ионы  $\text{OH}^-$  разряжаются с выделением  $\text{O}_2$ :



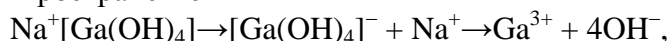
Процесс электрохимической очистки проводится при анодной и катодной плотности тока 0,038 и 4 А/см<sup>2</sup> соответственно. Чистота катодного материала напрямую зависит от чистоты анодного материала. Электрохимическое рафинирование применяется после физической, гидрохимической очисток и кристаллизации, т.е. материал на анод подается не хуже 5N.

**Вакуум-термическая дегазация.** Процесс служит для удаления из галлия влаги, газов и более летучих, чем галлий, примесей, в числе которых могут быть не только металлы, но и их соединения – низкие окислы и хлориды, например  $\text{ZnCl}_2$ .

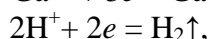
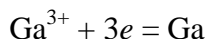
Установлено, что от Hg и Zn галлий хорошо очищается при температуре 600–800 °С, от Mg и Ca при температуре 800–900 °С, от Cu и Pb при температуре 900–1050 °С.

**Переработка отходов процесса очистки галлия. Электролиз.** После процессов кристаллизационной очистки остается многокомпонентная эвтектика, в которой находится примерно 65–70 % галлия. Выделение галлия из эвтектики осуществляется электролизом. Эвтектика помещается в емкость на аноде (20 % NaOH в воде,  $I = 10$  А,  $U = 5$ –6 В, температура 40 °С). Галлий с одной стороны собирается на катоде, с другой стороны большое количество его остается в растворе в виде галлата натрия  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ , который выделяется цементацией:

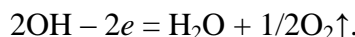
- в прикатодном пространстве



- на катоде



- на аноде



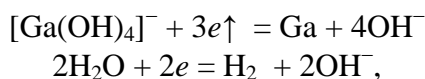
Примеси после электролиза эвтектики обычно восстанавливаются до металлов (Fe, Zn, Te, In, Sn, Al и др.) и солей. Все они участвуют в образовании смеси, представляющей собой пастообразную массу, в состав которой входят кроме примесей частицы галлия, галлиды In, Zn, Te, Fe и т.д., гидроксиды и пр. Процесс практически заканчивается при выделении 60–65 % содержащегося в эвтектике галлия. Дальнейшая переработка этих отходов заключается в разложении их в растворе концентрированной щелочи с получением богатого галлием галлата натрия, который подвергается последующей вторичной цементации.

**Цементация.** После процесса электролиза эвтектических отходов выделение галлия из растворов, в которых присутствуют Zn, Te, In, Sn, Gd, Al, Fe, проводится методом цементации. Этот же процесс осуществляется для выделения галлия из щелочного раствора после трехразовой электрохимической ректификации.

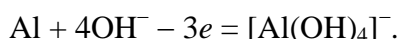
Цементацией называется процесс вытеснения ионов металлов из раствора более электроотрицательным металлом. Цементация является электрохимическим процессом, для которого необходимо, чтобы разность стандартных электродных потенциалов для металлов была не менее 0,2 В. При цементации твердым металлом-вытеснителем отдельные участки его поверхности выполняют роль катодов, другие – анодов («внутренний электролиз»).

Реакции цементации можно представить как:

- на катоде



- на аноде



Для цементации галлия, имеющего электродный потенциал  $E_1^0 = -1,22$  В, наиболее предпочтительны К, Na, Ca, Mg с большим электроотрицательным потенциалом. Отметим, что Al имеет достаточно большое значение электродного потенциала  $E^0 = -2,35$  В, однако он применяется при цементации, так как является технологичным, достаточно чистым и недорогим материалом. Процесс выделения галлия сопровождается активным выделением водорода, что ведет к значительному расходу алюминия.

Оптимальной является цементация галлия на галламе алюминия (жидкий сплав алюминия и галлия). Потенциал выделения водорода на галламе более отрицателен и расход Al уменьшается. Цементация на галламе алюминия осуществляется следующим образом. Объем с раствором ставится в наклонное положение, чтобы образовавшийся галлий стек в угол и проконтактировал с алюминиевым стержнем толщиной от 5 до 20 мм. В начале процесса можно использовать имеющийся в наличии технический галлий. Оптимальные условия проведения цементации: содержание Al в галламе примерно 0,5–1 %, растворимость Al в галлии при 30; 40; 60 °С равна соответственно 0,6; 0,9; 1,28 %, температура поддерживается выше 60 °С; концентрация NaOH примерно 150 г/л раствора. В результате из раствора извлекается 90–95 % галлия.

**Химическая переработка.** После выделения галлия из эвтектики остается масса, состоящая из In, Zn, Te, Al, Sn, Fe и т.д. Эта масса обрабатывается в расплаве KOH в железном тигле при температуре более 400 °С. В результате образуются соединения  $\text{K}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ , которые в дальнейшем растворяются в воде. Затем раствор нейтрализуется соляной кислотой до pH = 7 и передается для утилизации в специализированные организации.

**Переработка кислотных отходов.** В процессе гидрохимической обработки остается около 2 л кислотных отходов ежедневно. В растворе, содержащем около 15 % HCl, находится галлий и такие примеси, как Na, Mg, Al, K, Ca, Zn. При этом теоретически по результатам очистки галлия до  $\approx 1 \cdot 10^{-5}$  масс.% содержание этих примесей в 100 кг  $\approx 10$  г, т.е. их концентрация в 2 л раствора составляет 0,25 %. Этот раствор подвергается дальнейшей переработке. Содержание галлия в этом растворе примерно в 3 раза выше ( $\approx 0,75$  %). Для извлечения галлия раствор нейтрализуется щелочью до pH = 7. Примеси и галлий осаждаются в виде белого осадка, который фильтруется через плотную ткань. Жидкость утилизируется, а осадок подвергается электролизу в щелочной среде. Таким образом, выделяется галлий, а примесь остается в растворе. Полученный галлий из катодного пространства эвакуируется и направляется в начало комплексной переработки, так как достаточно обогащен примесями. Оставшиеся в растворе примеси

осаждаются после нейтрализации раствора, фильтруются через плотную ткань, высушиваются и утилизируются. Количество этих отходов невелико ( $\approx 15\text{--}20$  г в месяц).

**Заключение.** Рассмотренные методы очистки наиболее оптимальны, так как на выходе получен галлий чистоты не ниже 6N. В результате гидрохимической очистки потери галлия минимальны. Остается актуальной проблема усовершенствования технологии по повышению выхода годного из многокомпонентной эвтектики.

### *Литература*

1. *Ануфриев Л.П., Бордусов С.В.* Технология интегральной электроники: учеб. пособие. – Минск: Интегралполиграф, 2009. – 570 с.
2. *Случинская И.А.* Основы материаловедения и технологии полупроводников. – М.: Мир, 2002. – 376 с.
3. *Шека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Г.* Галлий. – Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 296 с.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов / *Под ред. Большакова К.А.* – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
5. *Уткин Н.И.* Металлургия цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1985. – 432 с.
6. *Коробов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М.* Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1992. – 288 с.
7. Кристаллы семейства лангасита ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  – LGS и  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{OH}$  – LGT). – URL: <http://www.dissercat.com/content/langasit-i-langatat-sostav-stroenie-svoistva#ixzz3yBYJTx8G> (дата обращения: 10.02.2016).
8. *Козлов С.А.* Получение высокочистого галлия из отходов производства полупроводниковых материалов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2004. – 116 с.
9. *Кольцов В.Б., Кольцова О.В.* Процессы и аппараты защиты окружающей среды / *Под ред. В.И. Каракеяна.* – М.: Юрайт, 2014. – 588 с.

Статья поступила  
1 марта 2016 г.

**Кольцов Владимир Борисович** – доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии (ПЭ) МИЭТ. *Область научных интересов:* физика неупорядоченных систем, ресурсосберегающая и энергосберегающая технология получения материалов электронной техники.

**Ларионов Николай Михайлович** – кандидат технических наук, профессор кафедры ПЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* технология изготовления толстопленочных приборов с управляемыми физико-механическими свойствами методом электронно-лучевого напыления.

**Слесарев Сергей Андреевич** – аспирант кафедры ПЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* инженерная экология, энергоресурсосбережение в промышленности.  
**E-mail:** [rusdocent@rambler.ru](mailto:rusdocent@rambler.ru)

**Баркинхоева Танзила Аба-Букаровна** – магистрант кафедры ПЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* инженерная экология, методы оценки экологического риска.