

Abstract. New organosilicon compounds on the base of both cyclic and linear siloxanes with different structure of the substituents have been created and performances of the LC anchoring on OC films have been measured. The OC studied provide the homogeneous planar alignment with LC tilt angle in the range from 0.7° to 1.9° . An increase of the microrelief depth results in a small increase of the tilt angle. The azimuthal anchoring is better for the films of the OC without molecular microrelief or the OC comprising polar groups.

Keywords: liquid crystal, organosilicon compounds, alignment, polar anchoring energy, azimuthal anchoring energy, molecular microrelief.

УДК 532.783

**ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ЭКОЛОГИЧНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

А.В. Наумов*, Е.Е. Гринберг*, И.С. Быков*, В.В.Беляев**

**ФГУП «ИРЕА»*

103076, Москва, Богородский вал, 3

***Московский Государственный областной университет*

105005, Москва, ул. Радио, 10а

Аннотация. Рассмотрен ряд вопросов, связанных с регенерацией отходов производства кремниевых и интерметаллидных $A^{III}B^V$ компонентов электронной и промышленной промышленности. Показано, что ряд экологических проблем этих производств может быть решен при использовании регенерации с применением различных физических и химических методов.

Ключевые слова: регенерация отходов производства, полупроводниковые материалы, физические методы, химические методы, промышленная экология

Современная электронная и электротехническая промышленность является крупнотоннажным потребителем широкого ряда химических материалов, металлов и сплавов. Начиная от традиционного элементарного кремния, они используют в производстве алюминий, галлий, индий, интерметаллиды, цветные металлы, растворители и кислоты, травильные смеси и многие другие сырьевые компоненты. Объемы потребления их постоянно растут, что показано на рис.1, несмотря на увеличение выхода годных изделий, снижение расходных норм, освоение методов регенерации отходов [1-7].



Рис.1а. Динамика потребления некоторых элементов, используемых в электронной и электротехнической промышленности (индий, галлий, германий)

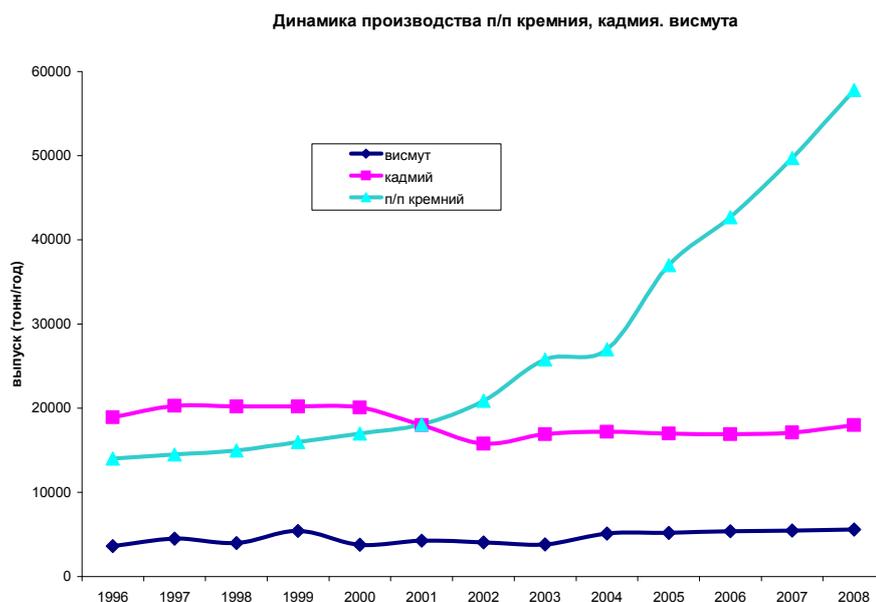


Рис.1б. Динамика потребления некоторых элементов, используемых в электронной и электротехнической промышленности. (п/п кремний, кадмий, висмут)

Однако последний из указанных аспектов по-прежнему остается недостаточно исследованной областью, в которой необходим поиск новых направлений, обеспечивающих полноту использования все более сужающихся источников сырья, а также экологическую чистоту технологии в целом. В особенности это относится к таким элементам как мышьяк, кадмий, теллур, ртуть, их соединениям и другим, являющихся чрезвычайно токсичными, выброс которых необходимо снижать до уровня предельно-допустимых концентраций. Это имеет особенное значение в связи с ужесточением экологических требований к производствам.

В данной работе будут рассмотрены некоторые вопросы, связанные с разработкой экологичной технологии утилизации и переработки некоторых видов отходов этих отраслей промышленности.

Значительное количество таких элементов как мышьяк, сурьма, галлий и индий используется для производства приборов СВЧ-техники и оптоэлектроники. Однако основным элементом, до настоящего времени широко используемым в полупроводниковом производстве, является кремний и его соединения, в частности, оксид.

Отправной точкой для создания экологически приемлемой технологии переработки отходов производства является их классификация по элементному и фазовому составу. Уже на стадии резки, шлифовки и полировки требуется разделение и сбор однородных по этим показателям продуктов - это резко упростит дальнейшую переработку.

Первичное разделение наиболее целесообразно осуществлять гравитационными методами – разделением в жидкостях (флотационное) или на центрифугах. При этом с большой эффективностью выделяются фракции, содержащие «легкие» элементы и их оксиды (кремния, алюминий, бор). В работе [8] описано выделение кремния и его оксида путем обработки твердой фазы, образующейся при резке и шлифовке кремния жидкостями с высокими удельными весами – бромсодержащими углеводородами. Этим методом можно отделять также элементарные формы и оксиды бора, алюминия. В производстве, основанном только на применении кремния, таким образом можно эффективно возвращать в циклы шлифовальные порошки карбида кремния. При этом флотационные реагенты могут быть регенерированы и возвращены в циклы.

Для переработки отходов, которые содержат большое количество таких соединений, как арсенид галлия или твердые растворы арсенида галлия-индия могут быть использованы два основных метода – термохимический и химический.

Первый основан на термической обработке твердой фазы при высоких температурах, достигающих 1200К. При этом происходит диссоциация арсенида галлия, выделяющийся мышьяк возгоняется и конденсируется в «холодной зоне» реактора разложения.

Химический метод состоит в обработке исходного материала газообразным хлором при повышенной температуре – до 700К. При этом происходит хлорирование исходного материала. Образующийся трихлорид мышьяка конденсируется в холодильнике при температуре около 420К и выделяется из реактора в «холодной» зоне. Трихлорид галлия, имеющий более высокую температуру кипения – около 470К при атмосферном давлении, выводится из реактора в «горячей зоне» через обогреваемый до 360 – 380К конденсатор. Аналогичным образом из системы выводят трихлорид индия, имеющего температуру сублимации ~670К при атмосферном давлении.

Оба метода имеют определенные достоинства и недостатки. Достоинством первого является отсутствие необходимости внесения дополнительных химических соединений для осуществления термического разделения. В результате разложения образуются элементарные галлий и мышьяк, которые можно либо использовать для дальнейшей очистки или химической переработки, либо хранить в удобной для этого форме. При этом мышьяк выделяется в достаточно чистом виде, что облегчает его дальнейшую очистку до уровня требований к исходным материалам для электронной техники

Недостатком этого метода является неполнота разложения исходных соединений и образование при этом значительных количеств кубовых остатков неопределенного со-

става, в том числе, не разлагаемых оксидов галлия и мышьяка в форме арсенатов или арсенидов.

Достоинством метода хлорирования (или галогенирования бромом или йодом) является возможность достаточно полного выделения мышьяка и галлия из смеси в виде их летучих хлоридов. Полученные отгоны хлоридов достаточно хорошо разделяются дистилляционно-ректификационными методами из-за существенной разницы температур кипения или сублимации [9]. Проблема разделения галогенидов, а в особенности, наиболее доступных хлоридов не является чрезвычайно сложной в доступном интервале температур.

Недостаток этого метода заключается в том, что он требует применения достаточно больших количеств газообразного хлора или дефицитных или дорогостоящих брома или йода. Кроме того, в результате образуются гигроскопичные продукты, работа с которыми связана с использованием осушенной инертной атмосферы при технологических операциях разгрузки аппаратуры.

Нами были проведены эксперименты опыты по исследованию возможности регенерации компонентов, используемых в производстве полупроводниковых структур соединений класса $A^{III}B^V$.

В качестве исходного сырья использовали лом, образовавшийся при получении эпитаксиальных слоев арсенида галлия, загрязненный примесями мышьяка и его оксида, индия, остатками шлифовального порошка и полирующих смесей.

На первой стадии проводили отделение твердой фазы, имеющей плотность на уровне ниже 2,9. Отделение проводили флотацией в трибромметане. При этом были отделены основные примеси элементарного кремния и его диоксида.

На третьей стадии была использована высокотемпературная обработка образца, выделенного после флотации и имеющего плотность, большую, чем 2,9 в интервале температур 950 - 1150К. При этом в зоне, имеющей температуру ниже 800К, происходило выделение из паровой фазы и осаждение металлического мышьяка. В более холодной зоне осаждался триоксид мышьяка, количество которого не превышало 2% масс от исходной загрузки по мышьяку. Полученный металлический мышьяк имел чистоту по основному веществу на уровне 97 - 98%. Он может быть использован для получения высокочистого мышьяка сублимацией или направленной кристаллизацией из расплава под давлением, а также для синтеза арсенидов металлов для получения арсина для газофазной эпитаксии в системе «металлорганические соединения – гидрид».

После отделения выделившегося металлического галлия остаток после термообработки помещали в реактор хлорирования, нагревали до температуры 420-450К и подавали газообразный хлор. Реакция хлорирования является сильно экзотермичной. Образующийся хлорид галлия конденсировали при температуре 370-380К. При этом трихлорид мышьяка, имеющий температуру кипения 403К, удалялся и конденсировался при температуре 290 – 310 К.

Для повышения выхода по галлию в газовый поток добавляли пары четыреххлористого углерода в количествах, не превышавших 3-5 % масс от потока хлора. Процесс проводили при постепенном повышении температуры до 950К. При этом проходило полное хлорирование и отгонка оксидов галлия и индия. Суммарная степень извлечения галлия из начальной смеси составляла более 95% масс.

Смесь хлоридов галлия с другими труднолетучими хлоридами разделяли дистилляцией. Содержание примесей металлов в полученных хлоридах представлено в табл. 1.

Квалификация продуктов соответствует марке «технический», однако они могут быть с успехом использованы для получения высокочистых металлов традиционными методами.

Полученный трихлорид мышьяка подвергали сорбционной (на активированном угле БАУ) и ректификационной очистке на кварцевой насадочной колонне. Очищенный трихлорид мышьяка отвечает требованиям электронной техники и может использоваться в эпитаксиальной технологии арсенидов.

В результате двухстадийного процесса в результирующем остатке концентрация галлия составляла менее 0,1% масс, а мышьяка 0,05% масс. По результатам анализа основной составной частью остатка был оксид кремния (около 90% масс), загрязненный примесями мышьяка, сурьмы и некоторых других металлов на уровне 0,5 – 1,0% масс каждого.

Таблица 1

Содержание примесей в продуктах, получаемых при переработке отходов производства (% масс $\times 10^{-5}$).

Вещество Примесь	GaCl ₃	AsCl ₃	SiCl ₄	As
Al	5	0,5	0,1	8
Ca	0,5	0,1	2	3
Cr	0,3	0,2	0,1	0,2
Fe	4	0,2	0,3	1
K	0,5	0,5	0,3	0,2
Mg	0,5	0,5	0,2	3
Mn	0,2	0,1	0,1	0,1
Ni	0,2	0,1	0,1	0,5
Ti	0,8	2	0,4	0,8

Полученный остаток был обработан концентрированной азотной кислотой, после чего раствор отфильтрован и нейтрализован аммиаком. Твердая фаза представляла собой оксид кремния технической квалификации (более 95% масс). Жидкий фильтрат обрабатывали газообразным сероводородом и раствором сернистого натрия или сероводородом. Выпавший осадок фильтровали и сушили. Полученный продукт в количестве менее 0,5 % от исходного являлся смесью сульфидов сурьмы, мышьяка, железа и других металлов. Сульфиды мышьяка и сурьмы являются чрезвычайно трудно растворимыми соединениями и, поскольку их абсолютное количество невелико (оно может быть оценено в несколько десятков килограммов на весь объем годового производства соединений класса А^{III}В^V в России), эти отходы могут быть присоединены к отходам производства цветных металлов для последующей финишной переработки. Такие отходы составляют до нескольких десятков тысяч тонн в год.

Таким образом, для повышения степени использования сырья и уменьшения экологической нагрузки при переработке отходов электронного и электротехнического производства предлагается проводить обработку в следующей последовательности (рис.1):

гравитационное разделение (выделение «легких» и нетоксичных оксидов и элементов – бор, алюминий, кремний),

термическая обработка (термическая диссоциация и выделение летучих продуктов – мышьяк, селен) для последующей переработки и возвращения в технологические циклы,

химическая газофазная или жидкостная переработка с выделением летучих или растворимых химических соединений (хлориды галлия, индия, мышьяка, сурьмы и др.) с последующим разделением,

остаток после последней обработки, содержащий токсичные элементы, кадмий, мышьяк и др. подвергать взаимодействию с сульфидными растворами, что приведет к осаждению сульфидов элементов в нерастворимой или трудно растворимой форме для последующего захоронения.

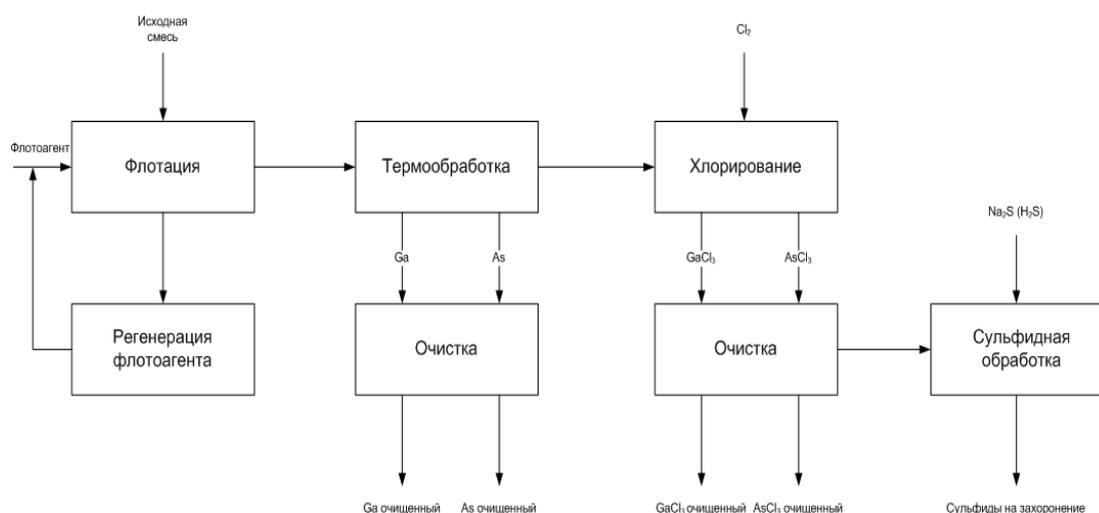


Рис. 2. Принципиальная схема переработки отходов производства.

Достоинством предлагаемой схемы переработки является то, что она может быть осуществлена как в локальных (по месту появления отходов), так и в централизованных условиях. Это позволит повысить степень использования рассеянных металлов и снизить экологическую нагрузку, создаваемую полупроводниковым производством.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В., Гринберг Е.Е. // Изв. Вузов, Цв. металлургия, 2009, №1, С.53
2. Наумов А.В. // Изв. Вузов, Цв. металлургия, 2005, №3, С.14
3. Наумов А.В., Гринберг Е.Е. // Вестник Международной академии системных исследований, М., МАСИ, 2007, №3, С.69
4. Абрютин В.П., Калашник О.Н., Нисельсон Л.А. Тез.докл. XII конф. «Высококачественные вещества и материалы», Н.Новгород, 2004, С.100
5. Потолоков Н.А., Козлов С.А., Петрухин И.О. и др. Там же, С.104.
6. Беляев В.В. Новые дисплейные технологии и их применения // Электронные компоненты, №3, с.26-27 (2003).
7. Беляев В.В., Коваленко В.И. Рынок жидкокристаллических дисплеев // Электронные компоненты, №3, с.59-63 (2003).

8. Баранов К.В., Жаданов В.Б., Сырычко В.В. и др. О некоторых возможностях переработки «солнечного» кремния // Химическая промышленность сегодня, М., №5, 2007, С.17-21
9. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических величин и химических постоянных, / ГИФМЛ, М., 1962, 247с.

**SPECIAL FEATURES OF BOTH PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS
OF ECOLOGIC REGENERATION OF ELECTRONIC COMPONENTS
MANUFACTURING WASTES**

A. Naumov*, E. Grinberg*, I. Bykov*, V. Belyaev**

**FGUE "IREA", 103076, Bogorodsky val, 3, Moscow, Russia*

***Moscow State University, 105005, Radio st., 10a, Moscow, Russia*

Abstract. Some aspects of regeneration of waste of high purity silicon, silicon carbide and elements inter metallic compounds $A^{III}B^V$ are studied. It is shown that regeneration with both physical and chemical methods may be an effective approach to solve many ecological problems of electronic devices manufacturing.

Key words: regeneration of industrial waste, semiconductor materials, physical methods, chemical methods, industrial ecology

УДК 541.64

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ С БЛИЖНИМ
ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ**

Д.Н. Чаусов*, В.В. Иконникова*, О.В. Ноа, А.К. Дадиванян***

**Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119992, Москва, Ленинские горы*

Аннотация. Установлено влияние ближнего ориентационного порядка на фазовые диаграммы растворов полимеров и лиотропных жидких кристаллов. Показано существование бинарных систем с более чем одной верхней и нижней критическими температурами растворения. Выведены уравнения бинодалей и спинодалей для лиотропных жидких кристаллов и систем полимер – растворитель с учетом ближнего ориентационного порядка.

Ключевые слова: ближний ориентационный порядок, бинарные смеси, бинодали, спинодали.