

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C22B 58/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00103907.5

[43]公开日 2001 年 9 月 5 日

[11]公开号 CN 1311343A

[22]申请日 2000.2.29 [21]申请号 00103907.5
[71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
[72]发明人 元金山 张富文 李向文

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 梁爱荣

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从液相外延废液中回收高纯金属镓工艺方法

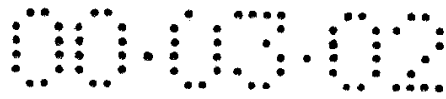
[57]摘要

本发明属于液相外延制备Ⅲ－V族化合物半导体光电子材料领域,涉及一种对从液相外延废液中回收高纯金属镓工艺方法的改进。在废镓中加入浮游剂去除废镓中的铝杂质;利用高温高真空去除 废镓中的 Zn、As、Te 等蒸气压高的杂质。用本发明回收高纯金属 镓的杂质含量小于 3μg/g,用其生产的外延片的基本参数与采用日本进口高纯镓一致。对液相外延后的废液回收和再利用大幅度降低 LED 成本,是保证 GaAlAs LED 实现国产化的关键技术。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种从液相外延废液中回收高纯金属镓工艺方法，其特征在于：首先将适量的高纯去离子水加入废镓液中并加热至 100°C ；用搅拌器不停地搅拌，用吸浮法去除漂浮在水表面的浮游物质；经多次反复去除废镓液中的铝 Al；再去除锌 Zn、碲 Te、砷 As 高蒸气压杂质：在 900°C - 1200°C 高温高真空状态下，使废镓液表面的锌 Zn、碲 Te、砷 As 原子向空间挥发，在废镓液下部使锌 Zn、碲 Te、砷 As 原子不断向上扩散到废镓液的表面并挥发到空间，从而提取高纯金属镓。



说明书

从液相外延废液中回收高纯金属镓工艺方法

本发明属于液相外延制备 III-V 族化合物半导体光电子材料领域，涉及一种对从液相外延废液中回收高纯金属镓工艺方法的改进。

众所周知，III—V 族化合物半导体液相外延大量地使用高纯金属镓，而在液相外延后，只有不到 1 % 的镓被有效利用，其余 99 % 以上的镓成为废液。因为金属镓属于高纯稀贵金属，价格为 4000-4500 元/Kg。以每台年产亿只管芯的液相外延设备计，每年需 700—1000 公斤高纯金属镓，花费 300 万元以上，仅此一项就占液相外延片成本的 50%。目前对高纯金属镓的回收，一般采用电解或化学方法进行回收提纯，其工艺流程复杂、费用高、回收率只有 70% 左右。

本发明目的是解决已有技术工艺流程复杂、费用高、回收率低等问题，提供一种操作简单方便、成本低、回收率高的废镓液提纯方法。

作为某种提纯手段，通常是根据所要去除的杂质与被提纯的物质某一种或几种性质的显著差别，而需要采用适当的提纯方法。这些特殊性质通常有比重、蒸气压、熔点、沸点、溶解度、电学特性及化学性能等。高纯金属镓的显著特性有熔点低、沸点高、蒸气压低、易氧化，在低温下与纯水不发生反应等。在 GaAlAs 液相外延过程中只掺进了基质铝 Al 和锌 Zn、砷 As、碲 Te 三种杂质，所以需去除的主要是该四种物质。

本发明的详细内容：首先将适量的高纯去离子水加入废镓液中并加热至 100°C；用搅拌器不停地搅拌，用吸浮法去除漂浮在水表面的浮游物质；经多次反复的去除废镓液中的铝 Al；再去除锌 Zn、碲 Te、砷 As 高蒸气压杂质：在 900°C-1200°C 高温高真空状态下，使废

镓液表面的锌 Zn、碲 Te、砷 As 原子向空间挥发，在废镓液下部的锌 Zn、碲 Te、砷 As 原子不断向上扩散到废镓液的表面并挥发到空间，从而提取高纯金属镓。

(1) 去除铝 Al

我们利用澄清法原理，加入高纯去离子水作浮游剂，有效地去除镓废液中的铝。对于比重差别较大的杂质分离，一般采用澄清法分离，其分离时间 τ 可由公式估算：

$$\tau = \frac{9\mu H}{2R^2(D_2 - D_1)G} \dots\dots\dots(1)$$

其中 τ ：杂质颗粒上升或下降时间（秒）

μ ：溶液的内摩擦系数（克/厘米/秒）

H：熔化液体高度（厘米）

R：杂质颗粒半径（厘米）

D_1 ：杂质颗粒密度（克/厘米³）

D_2 ：熔化液体密度（克/厘米³）

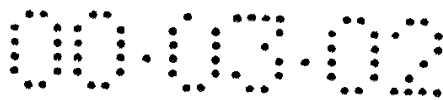
G：重力加速度（厘米/秒²）

从（1）式得知，为减少杂质上浮或下沉时间 τ 需减少溶液的内摩擦系数 μ 和熔化液体高度 H；或增加杂质颗粒半径 R 和杂质与提纯物质比重差 $D_1 - D_2$ ，其中 R 起主要作用。

(2)、除 Zn、Te、As 等高蒸气压杂质

金属镓在 1000°C 的蒸气压只有 1mmHg，而 Zn、Te、As 等杂质在同样温度时的蒸气压大于 500mmHg，在高温高真空状态下，废镓液表面的 Zn、Te、As 原子向空间挥发，废镓液下部的 Zn、Te、As 原子不断向上扩散到表面并挥发到空间，从而达到提纯目的。

本发明的优点是操作简单方便、回收成本低、回收率高达 90%。克服了已有技术工艺流程复杂、回收费用高、回收率低等问题。采用本发明方法回收高纯金属镓的杂质含量小于 3 μ g/g。利用本发明回收高纯金属镓进行 DH-GaAlAs LED 液相外延所生产的外延片，其基本



参数与采用日本进口高纯镓一致。对液相外延后的废液进行回收和再利用是一项大幅度降低 GaAlAs LED 成本，经济效益显著，保证 GaAlAs LED 实现国产化的关键技术。

本发明的实施例：

- 1、将 3-4 公斤废镓液加热熔化，用挤压法去掉固体残渣；
- 2、将废镓液和适量的 $18M\Omega$ 高纯去离子水装入聚四氟乙烯容器，并将其放入水浴中加热至 $100^{\circ}C$ ；
- 3、用搅拌器不断搅拌上述 2 步骤中的溶液；
- 4、通过导管将漂浮在聚四氟乙烯容器中水上部的浮游物导出，反复多次去掉废镓液中的铝；
- 5、再将聚四氟乙烯容器中的样品放入真空烘箱中烘干；
- 6、将烘干的镓液装入高纯石墨舟，再经高温高真空加热，（大于 $1000^{\circ}C$ ， $5 \times 10^{-3}Pa$ ，10h），使废镓液中的锌 Zn、碲 Te、砷 As 原子向空间挥发，提取回收成高纯金属镓；
- 7、将回收的高纯金属镓成型包装。