

УДК 544.27

Пожарский Роман Витальевич, аспирант,  
Воронежский институт высоких технологий «ВИВТ»,  
г. Воронеж, Россия

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub> ДЛЯ ОЧИСТКИ ПЛАСТИН USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> FOR CLEANING PLATES

**Аннотация:** Увеличение обеспокоенности общественности относительно распространения химических отходов в природной среде привело к значительному росту интереса к разработке новых технологий, направленных на снижение объемов образующихся отходов. Применение технологий очистки может существенно повлиять на общую нагрузку химических загрязнений на окружающую среду.

**Abstract:** Increasing public concern about the spread of chemical waste in the natural environment has led to a significant increase in interest in the development of new technologies aimed at reducing the volume of waste generated. The use of purification technologies can significantly affect the overall load of chemical pollutants on the environment.

**Ключевые слова:** чистка пластин, полупроводниковые пластины, сверхкритическое состояние, фоторезист, удаление фоторезиста.

**Keywords:** plate cleaning, semiconductor wafers, supercritical state, photoresist, photoresist removal.

В последние годы наблюдается тенденция перехода от традиционных методов очистки с использованием растворителей к альтернативным подходам, что обусловлено стремлением к достижению нулевого уровня выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, гидросферу и литосферу. В свете постепенного отказа от озоноразрушающих химических веществ (ОРХВ), многие производители активно ищут эффективные и экологически безопасные альтернативы растворителям и чистящим средствам. Однако, несмотря на отказ от ОРХВ и другие проблемы, связанные с охраной окружающей среды и безопасностью, разработка альтернативных чистящих средств остается актуальной задачей. Важно отметить, что качество и эффективность процесса очистки в значительной степени зависят от качества используемого растворителя. Растворитель играет ключевую роль в процессе очистки, выступая либо в качестве активного агента, либо в качестве стадии, на которой происходит процесс. Он "очищает", образуя частицы загрязняющих веществ, которые имеют большее сродство к чистящему средству, чем к поверхности, к которой они прилипают. Таким образом, чистящее средство способно отделить загрязнения от поверхности. Несмотря на развитие альтернативных методов, использование растворителей в процессах очистки по-прежнему широко распространено.

Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) все чаще применяется в качестве экстракционного растворителя, а использование сверхкритического и жидкого CO<sub>2</sub> приближается к коммерциализации в электронной промышленности. Технология очистки CO<sub>2</sub> особенно эффективна для прецизионной очистки деталей сложной геометрии или для применений, где детали чувствительны к воздействию воды или высоких температур. Очистка CO<sub>2</sub> совместима с большинством материалов, используемых в производстве электронных устройств, включая большинство металлов и стекло, а также многие виды пластика. Исследования показывают, что добавление соразтворителей к CO<sub>2</sub> в конденсированном состоянии улучшает эффективность процесса очистки. Очистка в конденсированной фазе характеризуется низкими



эксплуатационными и операционными расходами, а также отсутствием образования дополнительных потоков отходов в результате производственных процессов. Учитывая экономию затрат на очистку сточных вод, применение технологии очистки CO<sub>2</sub> становится еще более привлекательным с экономической точки зрения.

Диоксид углерода (CO<sub>2</sub>) – это бесцветный газ, впервые обнаруженный в продуктах брожения и сжигания древесного угля в 1577 году Ван Гельмонтом. CO<sub>2</sub> используется в различных формах (твердая, жидкая, газообразная) в различных отраслях промышленности, включая газирование напитков, сварку, производство химикатов и очистку. Он содержится в продуктах сгорания всех углеродсодержащих топлив и может быть извлечен из них различными способами. CO<sub>2</sub> присутствует в атмосфере в небольших количествах (0,03% по объему). При нормальных температурах CO<sub>2</sub> не очень реакционноспособен, однако в водном растворе он образует угольную кислоту (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), вступая в типичные реакции слабой кислоты с образованием солей и сложных эфиров. Твердый гидрат CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> • 7H<sub>2</sub>O) отделяется от водных растворов CO<sub>2</sub>, которые охлаждаются при повышенных давлениях. Он стабилен при нормальных температурах, но при нагревании выше 1700°C превращается в CO и O<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> обладает рядом преимуществ, включая приемлемость для окружающей среды, негорючесть и отсутствие коррозии. Кроме того, CO<sub>2</sub> не обладает потенциалом разрушения озонового слоя, и, хотя он обладает некоторым потенциалом глобального потепления, его использование в очистных работах внесет незначительный вклад в глобальное потепление по сравнению с другими источниками, такими как выбросы автомобилей, выработка электроэнергии при сжигании угля, выплавка стали и т.д. Коммерчески производимый CO<sub>2</sub> является результатом других промышленных процессов и представляет собой отложенный выброс, а не новый источник. Системы очистки CO<sub>2</sub> в конденсированной фазе принимают различные формы.

Преимущества очистки CO<sub>2</sub> включают образование единственных потоков отходов, представляющих собой отдельные загрязняющие вещества, удаленные с очищенной детали, без больших потоков жидкости для обработки (как при очистке водой) или потоков воздуха для обработки (как в случае с некоторыми растворами для очистки растворителями).

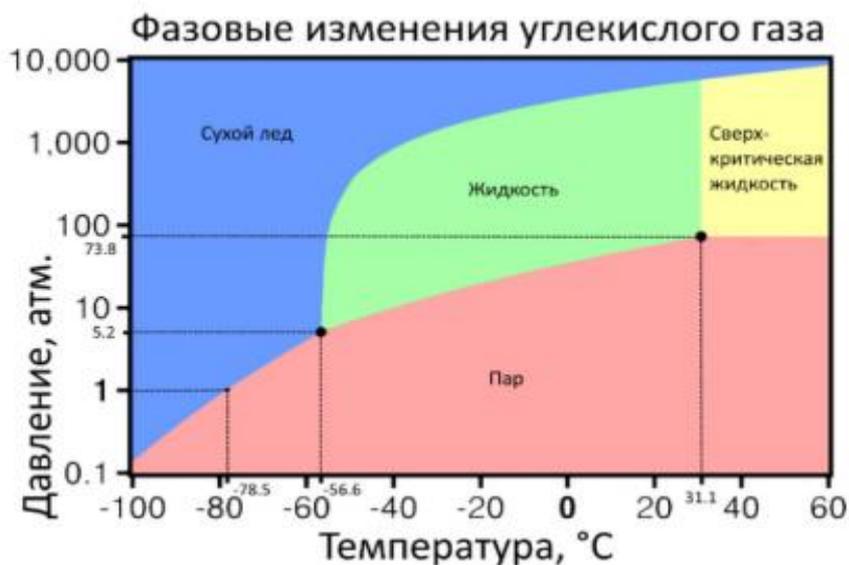


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма давление-температура [2].

Фазовая диаграмма давление-температура (P-T), показанная на рис.1, иллюстрирует фазовые изменения CO<sub>2</sub>, где указаны три фазы: твердая (сухой лед), газообразная и жидкая.



Тройная точка углекислого газа значительно превышает 1 атм. При давлении 1 атм CO<sub>2</sub> может быть только твердым или газообразным. Жидкий CO<sub>2</sub> не существует при давлении 1 атм. Сухой лед (твердый CO<sub>2</sub>) имеет температуру 78,5°C при комнатном давлении, поэтому, держа его в руках, можно получить серьезный ожог (фактически обморожение). CO<sub>2</sub> является сверхкритическим, когда его давление и температура превышают критическую точку.

Газы становятся "сверхкритическими", когда они нагреваются выше своей критической температуры – точки, после которой они не могут быть сжижены – и сжимаются (рис. 1). CO<sub>2</sub> становится сверхкритическим при температуре выше 31°C и давлении выше 73,8 бар (1072 PSI). Системы со сверхкритическим CO<sub>2</sub> обычно работают при температурах от 32 до 49°C (от 90 до 120°F) и давлении от 73,8 бар до 241,3 бар (от 1070 до 3500 PSI).

На данной фазовой диаграмме присутствует особая точка, известная как "тройная точка". Это уникальное сочетание температуры и давления, при котором все три фазы вещества (твердое, жидкое и газообразное) сосуществуют одновременно. Для наглядности представьте себе кипящую ледяную воду. Если мы понизим давление до уровня, при котором ледяная вода закипит, то давление составит примерно 4,58 мм ртутного столба. Это температура немного выше нормальной температуры плавления из-за ретроградного характера кривой температуры плавления.

Другая уникальная точка на фазовой диаграмме – это критическая точка. Она представляет собой точку на кривой температуры кипения, где исчезает граница между жидкой и газообразной фазами. При температурах выше этой точки существует только одна фаза, которая представляет собой очень плотный газ, часто называемый критической жидкостью.

Увеличение интереса к использованию жидкого и сверхкритического CO<sub>2</sub> в промышленных целях обусловлено наличием доступных, нетоксичных растворителей, таких как жидкий или сверхкритический CO<sub>2</sub>. Процесс очистки конденсированной фазой CO<sub>2</sub> рассматривается как процесс экстракции, то есть удаление загрязняющих веществ с интересующей поверхности.

В последние годы внимание к вопросам охраны окружающей среды, экономической конкурентоспособности и технологическим достижениям привело к пересмотру производственных процессов в промышленности. Задача, стоящая перед промышленностью, заключается во внедрении наиболее экологичной и эффективной технологии. Использование сверхкритического (Super Critical) CO<sub>2</sub> – SCCO<sub>2</sub> для очистки, как показали обширные лабораторные и экспериментальные исследования, является потенциальной альтернативой для производителей, ищущих новые системы очистки деталей.

*Список литературы:*

1. Pavlovic I. and Kordic B., Platinum recovery from silicon wafer kerf using supercritical CO<sub>2</sub> extraction / Pavlovic I. and Kordic B. // Waste Management - 2018.
2. Matson, D.W., Supercritical fluid processing for materials synthesis / Matson, D. W.// MRS Bulletin – 2008.
3. Jentsch, P.V., Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Platinum from Silicon Wafers and Etching Solutions / Jentsch, P.V. // Journal of Electronic Materials, - 2017.
4. Kulkarni S.S., Cleaning of Silicon Substrates Using Supercritical Carbon Dioxide: An Overview / Kulkarni S.S. // Chemical Engineering Science – 2015.

