

砷化镓芯片生产项目污染源分析及治理措施研究

李 卓

(中国电子工程设计院, 北京 100840)

摘 要: 砷化镓化合物半导体是目前研究最深入、应用最广泛的化合物半导体材料。基于自身材料和生产工艺的不同, 砷化镓芯片生产项目在污染源及防治措施方面与硅半导体有很大区别。为有效控制砷化镓芯片生产项目的环境影响, 有必要对砷化镓芯片生产项目的污染源及防治措施进行研究。本文首先对污染因子及相关环境标准进行筛选, 其次根据生产工艺分析了污染源的分布情况, 进而阐述了污染物的治理措施, 并进行了技术可行性分析。

关键词: 砷化镓; 芯片; 污染源; 污染防治

中图分类号: X76

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2011)01-0026-06

半导体材料可分为由单一元素构成的元素半导体与两种以上元素化合物所构成的化合物半导体两类, 前者如硅、锗等所形成的半导体, 后者如砷化镓、磷化铟等化合物形成的半导体^[1]。以砷化镓(化学式 GaAs)为代表的化合物半导体材料、器件及集成电路是实现高速率光纤通信及高频移动通信必不可少的关键部件, 成为继硅之后研究最深入的半导体材料^[2]。砷化镓(化学式 GaAs)具有高频率、高电子迁移率、低噪音、输出功率高、耗电量小、效益高及线性度好、不易失真等特性, 已成为目前最重要、最成熟的化合物半导体材料^[3], 广泛应用于光电子和微电子领域。

砷化镓芯片生产与硅片相比, 基于自身材料和生产工艺的不同, 在污染源及其防治措施方面有很大不同, 尤其是含砷废水的处理是砷化镓芯片生产项目需要解决的重点之一。对于砷化镓晶片的生产废水, 有报道采用聚合硅酸铁进行混凝处理的方法^[4], 而砷化镓芯片生产项目的相关污染防治措施则鲜见报道。

随着 2006 年国内首条砷化镓芯片工业生产线竣工^[5], 砷化镓成为最重要的化合物半导体材

料, 具有广阔的发展前景^[6]。为有效控制该类项目的环境影响, 对砷化镓芯片生产项目的污染源分析及防治措施进行研究是十分必要的。

1 污染因子筛选及环境标准

生产废水特征污染因子: pH、氟化物、氨氮、磷酸盐、COD_{Cr}、BOD₅、SS、砷。

工艺废气特征污染因子: 氯化氢、挥发性有机物、异丙醇、氨、砷化物。

与传统硅片相比, 砷化镓芯片生产项目的废气、废水排放中都增加了砷化物(或砷)。砷及其化合物对人体及其他生物体有毒害作用, 属于砷化镓芯片生产项目中需要重点控制的污染物。砷对人体的中毒剂量为 0.01~0.052 g, 致死量为 0.06~0.2 g。各国对地表水的最高允许含砷质量浓度一般为 50 μg/L, 而日本等发达国家则为 10 μg/L^[7]。

企业执行的环境标准首选是国家或地方的排放标准, 如无国家及地方标准, 则需参照技术引进国的排放标准或其他发达国家的标准, 特殊污染物的排放标准需向当地环境保护行政主管部门申请, 经批准后才生效。废气中的砷化物建议执

行原《工业企业设计卫生标准(TJ36-79)》^[8]中的日平均最高容许浓度,即砷化物(换算成 As) 0.003 mg/m³。废水中的砷建议在车间处理设施排放口执行《污水综合排放标准(GB8978-1996)》中的第一类污染物最高允许排放浓度,即总砷 0.5 mg/L^[9]。

2 生产工艺流程简述

砷化镓芯片生产是采用半导体平面工艺的方法在衬底砷化镓片上形成电路图形的生产过程。半导体平面工艺是通过类似照片冲印的被称为光刻的方法,以及腐蚀和刻蚀的方法形成掺杂通道,再通过离子注入或高温扩散的方法掺杂形成半导体 PN 结,然后沉积金属引线。整个生产过程由砷化镓外延片开始,经过一连串的步骤,包括蒸发/剥离、化学气相沉积、光刻、干刻、湿刻、离子注入、溅射、减薄、切片/分割等,这些工序反复交叉,包括检测和测试在内实际达到 100 次左右的工艺步数。

3 污染源分析

在砷化镓芯片生产过程中,需要使用大量的高纯化学试剂,如光刻胶、显影液、有机溶剂等。在湿法刻蚀过程中将使用 HCl、HF、H₃PO₄ 等化学品,在干法刻蚀工艺过程中使用 CF₄ 等特气,在背面减薄工艺过程中使用抛光液等,在离子注

入、化学气相沉积、溅射等工艺过程中使用烷类等掺杂气体。此外还使用大量的高纯水清洗砷化镓片。污染物排放点多,成分复杂,但污染物的浓度较低。

3.1 废水污染源分析

根据生产工艺和废水水质特征,在生产过程中产生的生产废水可分为 4 类:酸碱废水、含磷废水、含砷废水、一般废水。废水产污环节、主要污染物、排放方式、收集处理情况见表 1。

3.2 废气污染源分析

根据生产工艺和废气特征,排放的废气可分为 3 类:一般废气、酸碱废气、有机废气。废气污染源、收集处理情况见表 2。

4 污染物治理措施及技术经济分析

4.1 废水治理措施分析

根据产生的废水种类,采取分质处理、合并排放。生产过程中产生的废水,主要分为含砷废水、含磷废水、酸碱废水,在厂区污水处理站分别设置含砷废水处理系统、含磷废水处理系统、中和处理系统,使污染物达标排放。含砷废水属于污水综合排放标准的第一类污染物,因此在含砷废水处理设施排放口实现达标排放。

表 1 砷化镓芯片生产项目废水污染源分析及收集处理系统情况

废水类型	产污环节	主要污染物及排放方式	收集处理
酸碱废水	工艺酸碱废水	光刻、湿刻两个工序	酸、碱,连续排放
	废气洗涤塔废水	酸碱废气洗涤塔的排水,排放的废水为吸收塔中多次循环使用的吸收废液	酸、碱,间歇排放
	纯水站酸碱再生废水	纯水站离子交换树脂再生处理产生的废水	酸、碱,间歇排放
含磷废水	镀金工序及湿刻	磷酸盐,连续排放	集中收集后进入含磷废水处理系统,采用化学沉淀法处理
含砷废水	背面减薄及划片/分割工序	无机态的砷化镓,连续排放	集中收集后进入含砷废水处理系统,采用离心分离加化学吸附法处理
一般废水	纯水站反渗透膜浓缩废水及冷却塔排水	无机盐类,间歇排放	回用于厂区绿化及清洗道路。

表 2 砷化镓芯片生产项目废气污染源分析及收集处理系统情况

废气类型	产污环节	主要污染物	收集处理
一般 废气	为妥善处理生产规程中设备 运转期间产生	热废气	不需处理, 经通风系统抽出后直接排 放
酸碱 废气	工艺流程中使用各种酸液、碱 液对芯片的腐蚀、清洗过程	HCl、NH ₃ 等	集中收集后经酸碱废气处理装置进行 处理达标后由排气筒排放
	气源柜、注入机反应室、有毒 气体间、腐蚀性气体间、氢氟酸配 送间、酸液配送间设有排风系统	酸碱废气	废气经收集后接入酸性废气洗涤系统 进行处理后排放
	芯片生产过程中产生的工艺尾 气和含砷废气	工艺尾气(N ₂ O、SiH ₄ 、SF ₆ 、CF ₄) 和含砷废气	生产线工艺设备本身附有这类气体的 区域性废气净化装置, 采用干式吸附(吸 附剂为金属酶、钙盐、活性炭), 通过物理或 化学吸附处理工艺尾气。经过吸附处理后排 放的尾气再纳入酸性废气处理系统, 通过湿 式洗涤处理设备作进一步处理。
有机 废气	涂胶、显影工序和各工序使用 有机溶剂清洗过程	根据生产工艺的不同差别较大, 主 要为异丙醇和其他有机溶剂的挥发物等	经沸石转轮处理系统进行处理达标后 经排气筒排放。

表 3 含砷废水的处理效果分析表

单元工艺	格栅+离心分离			三级过滤			化学吸附		
	进水	出水	去除率	进水	出水	去除率	进水	出水	去除率
指标值(mg/L)	27	2.7	90%	2.7	0.35	87%	0.35	0.05	86%

4.1.1 含砷废水处理

含砷废水中的污染物主要为无机态的砷化镓。

采用物理化学法处理: 含砷废水在车间收集后, 首先用离心分离机将大于 10 μm 的颗粒从水中分离出去, 分离出来的含大颗粒物的泥浆自动从离心机中流入桶中, 作为危险废物处理。滤液将通过二次离心分离, 三级过滤、酸化之后进入树脂塔化学吸附处理。处理设施排放口达标之后的废水进入厂区废水处理站的最终调节池。饱和树脂作为危险废物处理。

含砷废水处理方法较多, 常见的有石灰法和石灰-铁盐法、硫化法、软锰矿法等。其中以石灰法使用最为普遍^[10]。此类项目含砷废水中的污染物主要为无机态的砷化镓, 采用上述的物理化学法更为有效。如某砷化镓芯片生产企业采取了上述含砷废水处理工艺, 各单元工艺对污染物的去除效果分析见表 3。经过以上含砷废水处理系统后, 该砷化镓芯片生产企业的废水中砷的设计去除率可达到 99.8%, 砷的设计排放浓度可达 0.05 mg/L, 达

标排放。

4.1.2 含磷废水处理

含磷废水中的污染物主要为无机磷酸盐。

采用化学沉淀法处理: 废水经收集池进入反应池, pH 值在 12 左右, 向废水中投放过量氯化钙(CaCl₂)与废水中 PO₄³⁻生成磷酸钙(Ca₃(PO₄)₂)沉淀。加入适量絮凝剂加快形成沉淀, 当絮凝反应完成后, 进行泥水分离, 池底污泥由污泥泵抽到污泥浓缩池。浓缩后的污泥经压滤机压成含固量 45% 的泥饼, 作为危险废物处理。上部清液检测合格后排放至最终调节池, 与其他废水混合后达标排放。

如某砷化镓芯片生产企业采用以上含磷废水处理系统, 各单元工艺对污染物的去除效果分析见表 4。废水中磷的设计去除率为 65%, 在废水处理站排放口, 磷酸盐的设计排放浓度为 7.4 mg/L, 达标排放。

4.1.3 酸碱废水处理

采用化学中和法处理: 首先在废水收集池进

表 4 含磷废水的处理效果分析表

单元工艺	反应 + 沉淀			最终调节池
	进水	出水	去除率	废水处理站出水
	指标值(mg/L)			
	100	35	65%	7.4

行混合调节，再进入中和池，根据废水水质情况自动投入 H₂SO₄ 或 NaOH，经搅拌混合、反应，pH 值调节到 6~9，再进入到最终调节池达标排放。如果水质达不到排放标准，自动检测返回收集池进行重新处理。

生产废水的处理流程见图 1。

4.1.4 废水污染防治措施可靠性分析

含砷废水采用的物理化学法为国际先进的处理流程；含磷废水采用的化学沉淀法是常用的传统方法，其运行效果也是可靠的；酸碱废水采用的化学中和法工艺简单，也是常规的水处理工艺。各废水处理系统设施均配备自动检测装置，采用自动化控制，是达到排放标准的重要条件，从而保证各类废水处理达到排放标准。

4.2 废气治理措施分析

生产过程中产生的工艺废气，主要包括酸碱废气(含工艺尾气)、有机废气，分别设置废气洗涤塔、沸石浓缩转轮等气体净化设施，工艺尾气配备区域性除害装置。

4.2.1 酸碱废气

酸碱废气处理系统主要由废气洗涤塔、通风机、排气管和加药系统等组成，中央湿式洗涤塔采用 20%的 NaOH 或 80%的 H₂SO₄ 作为中和液。酸碱废气先由排气管道进入废气洗涤塔，水平穿过填料，中和液由喷淋管上的喷头均匀分布在填料上，水气两相在填料上得到充分接触，废气中的酸碱物质与中和液中的 NaOH 或者 H₂SO₄ 发生化学反应，转移至液相，废气得到净化。系统经检测后，根据液体酸碱性质，自动喷洒酸液或碱液。该装置对酸碱废气吸收效率可达 90%~95%，酸碱废气经洗涤塔处理达标后排入大气。

含砷废气等特殊气体自设备排出后先经专用的区域性除害装置先行处理后，再经中央湿式洗涤塔处理后排放。

酸碱废气处理工艺见图 2。

4.2.2 有机废气处理

有机废气处理系统由沸石转轮吸附处理装置、排风管和通风机等组成。该装置处理效率可达 90%。

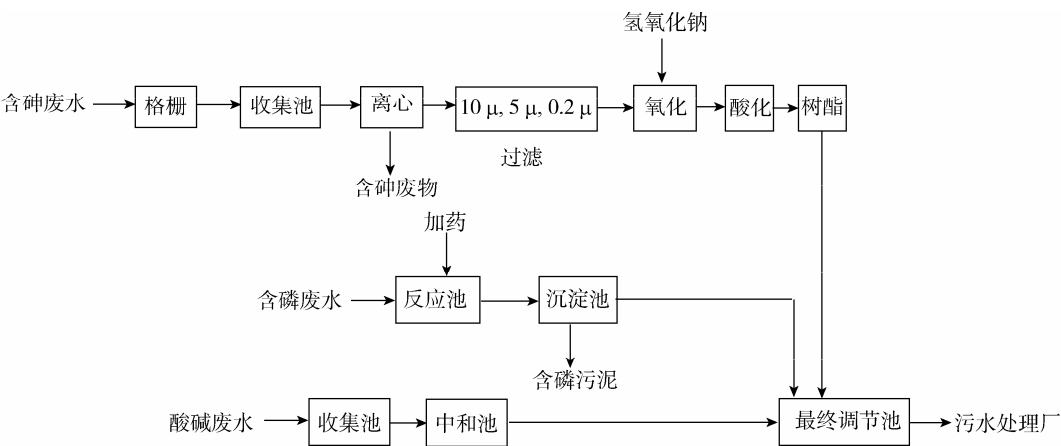


图 1 生产废水处理流程图

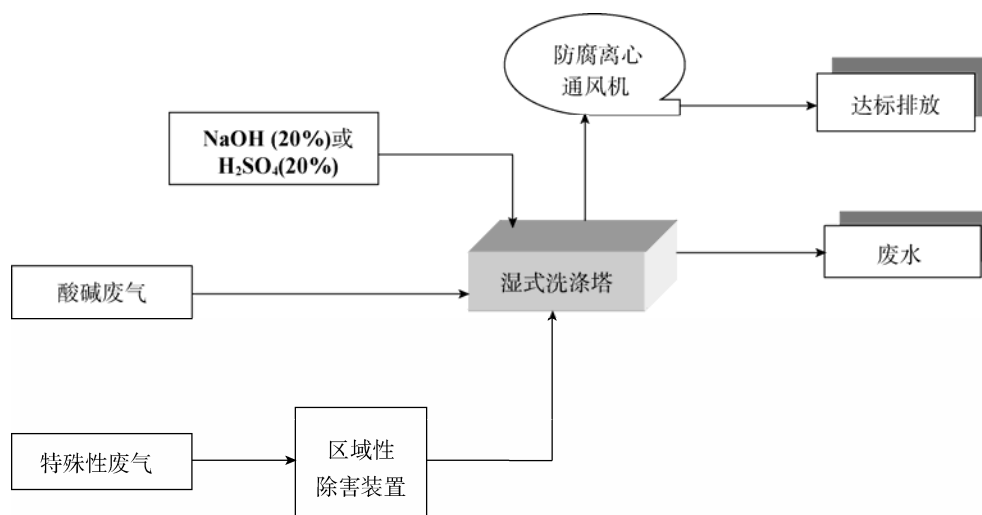


图2 酸碱废气处理流程示意图

沸石浓缩转轮处理原理：有机废气进入沸石转轮，废气中有机物大部分被沸石吸收，而使废气中有机物的含量大幅度降低而成为较为干净的空气。一部分干净空气外排；另一部分进入再生区经再生后变为高浓度的有机废气，可降低后续燃烧处理程序的操作成本。利用沸石转轮将大风量低浓度的废气浓缩为小风量高浓度废气后，再以燃气式焚化的方式，将有机组分转化为无害的二氧化碳和水，达到去除的目的。

吸附浓缩转轮的主要目的是为了减少后续处理的废气量，同时提高废气中有机物的浓度。一般来说，技术发展以活性炭较为成熟，但一般颗粒状的活性炭在酮类废气成分脱附时，有活性炭着火的危险，而沸石虽然在成本及吸附量方面不能与之相比，但沸石具有高度的热稳定性，能在较高温度下进行吸附，不致有脱附累积效应的产生。从安全角度考虑，一般吸附浓缩转轮多以沸石作为吸附材料^[11]。

4.2.3 废气污染防治措施可靠性分析

酸碱废气和特殊性废气形成一个处理系统，采用湿式洗涤塔处理，此方法是控制气态污染物排放的重要废气治理技术之一，应用相当普遍，具有运行稳定，处理效果好，投资少，处理费用低等优点。该措施在国内外很多集成电路制造公

司中都得到应用，技术成熟有效。

有机废气采用沸石浓缩转轮装置进行处理，该工艺技术为目前较新的有机废气处理方法，具有一定的先进性。国际商用机器公司(IBM)、日本电气(NEC)、摩托罗拉(Motorola)等半导体生产企业均相继采用该技术解决有机物排放问题，台湾新竹科学园区也已有沸石浓缩转轮系统在运转中，该措施有效可行。

5 结论

砷化镓作为一种新型的化合物半导体材料，在砷化镓芯片生产过程中，在污染源及防治措施方面具有一定的特殊性。要有效控制该类项目的环境影响，首先，要结合当地环境现状，正确选择污染因子及环境标准；其次，要根据生产工艺确定产污环节、污染物排放量及排放浓度；最后，再针对不同的污染源，制定出技术经济可行的污染防治措施，要选择技术较为先进、处理效率高，系统运行稳定、处理费用适中、技术成熟和有效的方案。

随着无线通信、汽车电子等产业的迅猛发展，砷化镓半导体产业进入前所未有的快速发展时期，而随之带来的砷化镓晶片和砷化镓芯片生产项目的环境污染问题，尤其是含有砷化物(或砷)的废水、废气和废渣的污染防治问题，应同步进行研

究和实践,促进砷化镓芯片生产行业的可持续发展。

参考文献

- [1] 黄国洲, 张翼, 哈建宇. 砷化镓与硅半导体制造工艺的差异分析[J]. 电子测试, 2003(9): 45-53.
- [2] 沈能珏. 砷化镓(GaAs)材料质量表征技术的新进展[J]. 半导体杂志, 1995, 20(4): 1-11.
- [3] 蔡艳. 砷化镓芯片生产线: 半导体产业布局中的新亮点[J]. 半导体技术, 2003, 28(4): 19-20.
- [4] 张向京, 刘迎祥, 金君素, 等. 用聚合硅酸铁处理砷化镓生产废水的研究[J]. 化工环保, 2003, 23(5): 257-260.
- [5] 章从福. 国内首条砷化镓芯片工业生产线在南京竣工[J]. 半导体信息, 2006(5): 1-2.
- [6] 蒋荣华, 肖顺珍. 砷化镓材料的发展与前景[J]. 世界有色金属, 2002(8): 7-13.
- [7] 杨洁, 顾海红, 赵浩, 徐炎华. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2003(6): 16-20.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 工业企业设计卫生标准(TJ36-79)[S/OL]. [2010-10-15][2011-01-04]. <http://wenku.baidu.com/view/d88b3e8984868762caaed5f1.html>.
- [9] 污水综合排放标准(GB8978-1996)[S/OL]. [2010-07-16][2011-01-04]. <http://wenku.baidu.com/view/e0ae07649b6648d7c1c7467b.html>.
- [10] 邹家庆. 工业废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 291-293.
- [11] 唐运雪. 有机废气处理技术及前景展望[J]. 湖南有色金属, 2005(5): 36-40.

Pollution Sources Analysis and Treatment Study on GaAs Chip Manufacture

Li Zhuo

(China Electronics Engineering Design Institute, Beijing 100840)

Abstract: Recently, gallium arsenide semiconductor becomes the most deeply researched and most widely used compound semiconductor material. Because of the differences on material and manufacture techniques, the pollution sources and treatment measures of GaAs chip manufacture are rather different from silicon semiconductor. For the sake of environment, it is necessary to do research on pollution sources and treatment measures of GaAs chip manufacture. This paper firstly selects the polluting factors and related environmental standards. And then on the basis of manufacture techniques, it analyzes the distributing of pollution sources, puts forward the treatment measures and conducts the technical analysis.

Key words: GaAs; chip; pollution sources; treatment

□ 责任编辑: 王佩琼