

Cupriferous Wastewater Source and Treatment Process in One Semiconductor Company

Changmin Shi

Unigroup Yangtze Memory Technologies (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai
Email: shichangmin@126.com

Received: Jul. 30th, 2020; accepted: Aug. 17th, 2020; published: Aug. 24th, 2020

Abstract

Semiconductor in China developed very fast in the past few years, and it also results in new environmental problem. The article introduces one semiconductor company cupriferous wastewater treatment plant in detail, including cupriferous wastewater source, hazard, normal treatment process, its treatment plant process and operation data etc.

Keywords

Semiconductor Industry, Cupriferous Wastewater, Method of Flocculation Sedimentation

某半导体工厂含铜废水的来源及处理

石昌敏

紫光长存(上海)集成电路有限公司, 上海
Email: shichangmin@126.com

收稿日期: 2020年7月30日; 录用日期: 2020年8月17日; 发布日期: 2020年8月24日

摘要

在过去几年里, 中国的半导体行业得到了迅速的发展, 与此同时也带来了新的环境问题。本文详细介绍了某半导体公司含铜废水处理工艺, 包括含铜废水的来源、危害、常用的处理方法, 以及本项目采用的工艺流程和运行情况等。

关键词

半导体行业, 含铜废水, 絮凝沉淀法

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

半导体产业作为尖端技术及高附加价值产业, 对其他产业的影响很大, 是在整个国民经济中具有巨大战略意义的关键性技术产业, 半导体材料及应用已成为衡量一个国家经济发展、科技进步和国防实力的重要标志, 世界各国政府都将其视为国家的骨干产业。

近几年来, 中国电子信息产品以举世瞩目的速度发展, 但是在半导体快速发展与进步的同时, 还存在一些有待进一步解决的问题, 比如半导体行业在进行生产的过程中会随着产生多种类型的工业废水, 这些工业废水中的污染物主要来自半导体生产过程中的原料元素, 例如氟、铜、氮等, 这些元素过量排入河流中会使水源受到较为严重的污染, 所以如何进行半导体行业生产废水处理也成为了我国面临的一项重要问题。想要使我国半导体行业生产更加环保, 就要进行必要的改革, 使半导体行业生产过程中产生的废水得到合理有效的处理, 也只有将废水处理进行必要的完善, 才能使我国半导体行业的生产竞争能力更强[1][2]。在半导体行业工业废水处理中, 如何处理含铜废水也是近几年国内外研究的热点, 含铜废水的处理方法主要有沉淀法、微电解法、吸附法、离子交换法以及生物处理法等。在这些处理方法中, 絮凝沉淀法是运行起来比较经济有效的常见方法[3]。

2. 半导体行业生产废水种类及危害

目前半导体行业生产中所产生的废水主要分为三大类: 含氟废水、含铜废水以及含氨废水, 这三种废水对于我国生态环境和人类生命安全健康均具有较为严重的影响。含氟废水排入到江河中, 最终被植物以及动物摄入, 随着食物链的作用进入到人体中。更为严重的是这些污染元素在自来水中超标, 直接被人体摄取, 导致一系列疾病的产生; 水中铜含量达 0.01 mg/L 时, 对水体自净有明显的抑制作用, 超过 3.0 mg/L, 会产生异味, 超过 15 mg/L, 就无法饮用, 人体长期摄入过量的铜, 会引起严重的肝病; 含氨废水排放至环境中, 不仅会引起水中藻类及其他微生物大量繁殖, 从而会造成水体富营养化, 而且氨氧化成的亚硝酸盐水解之后的产物亚硝胺具有强烈的致癌性, 直接威胁着人类的健康。本文主要介绍含铜废水的来源及处理工艺。

3. 本项目中含铜废水的来源

本项目生产中使用的含铜物料主要有: 硫酸铜溶液、铜电极和铜靶材。其主要污染物为 pH 和总铜。涉及含铜物料以及含铜废水产出的生产工序主要为: 铜制程、PVD 及化学机械研磨工序。

3.1. 铜制程工序

本项目铜制程工序使用的物料主要有: 硫酸铜溶液、各种添加剂(添加剂、平整剂、混合标准液、抑制剂、平整剂标准液、加速剂标准液)和铜电极。

上述原料铜电极中 88%沉积在芯片表面, 12%作为固废收集; 86%的硫酸铜溶液及各种添加剂收集后作为危险废物外运处置, 10%附着在芯片表面硫酸铜溶液随清洗废水排放, 排入含铜废水处理系统进行处理。

铜制程过程中, 产生的硫酸铜废液作为危险废弃物委托给有资质的厂家处理, 含铜废水则排入含铜废水处理系统进行初步处理。

3.2. PVD 工序

物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD), 是指在真空条件下, 采用低电压、大电流的电弧放电技术, 利用气体放电使靶材蒸发并使被蒸发的物质与气体都发生电离, 利用电场的加速作用, 使被蒸发物质及其反应物沉积在工件上。

本项目物理气相沉积(PVD)工序使用的铜靶材, 大部分物料(70%)沉积在芯片上, 少部分(30%)物料作为废靶材。

3.3. 化学机械研磨

本项目 PVD 和铜制程工序沉积形成的 W 薄膜、Cu 薄膜需要通过化学机械研磨方式进行硅片表面磨平。其中 5%的 Cu 进入产品, 大部分(95%)研磨下来进入废水, 排入含铜废水处理系统进行处理; W 30%进入产品, 大部分(70%)研磨下来进入废水, 排入研磨废水处理系统进行处理。

以上制程过程中, 产生的含铜废水排入含铜废水处理系统进行初步处理。

4. 含铜废水处理工艺

4.1. 含铜废水处理工艺简介

目前含铜废水处理的主要方法有沉淀法、微电解法、吸附法以及离子交换法等。不同的处理方法也各自有其优缺点, 下面就含铜废水几种常见的处理方法进行简单的分析[3]。

4.1.1. 沉淀法

沉淀法是铜和大多数重金属的常规处理方法, 化学法处理含铜废水具有技术成熟、投资少、处理成本低、适应性强、管理方便、自动化程度高等诸多优点, 一般酸性含铜污水经调整 pH 值后, 再经沉淀过滤, 处理后的废水中铜离子的质量浓度显著低于国标规定的污水排放标准。沉淀法不足之处在于处理后会产生产生含重金属污泥, 若污泥没有得到妥善的处理会对环境产生二次污染, 一般产生的污泥会作为危险废弃物委托有资质的厂家进行处理[4]。

4.1.2. 微电解法

微电解技术是利用原电池的原理, 使废水中的铜离子进行电子交换成为铜单质, 以达到去除铜离子的目的。微电解法对废水处理的方法, 又称为内电解法、铁屑过滤法等, 具有适用范围广、处理效果好、适用寿命长、成本低廉及操作维护方便等优点。微电解法能够进行絮凝、吸附、氧化还原、电沉积等作用, 其在处理半导体行业生产废水中具有重要意义, 在部分行业的含铜废水处理方面也已经有一些研究和应用[5]。

4.1.3. 吸附法

吸附法的原理是利用一些材料的吸附作用吸附废水中的铜离子, 已达到去除废水中的铜含量的效果。吸附法处理含铜废水具有很多优点, 据研究, 比较常见的吸附材料, 如活性炭、沸石分子筛、粉煤灰、炉渣等均对铜离子有较好的吸附效果, 且这些吸附材料来源广泛, 成本较低。除以上传统吸附材料以外,

生物吸附法也开始逐渐走入研究的视线。研究表明, 凤眼莲在短期内对含铜废水有良好的处理效果, 其净化作用依靠根的吸收富集, 对铜离子的总去除率根据水中铜离子的含量不同, 可以达到 77%~91%不等的效果[6] [7] [8]。但目前最常用的吸附材料的使用寿命短, 再生困难, 无法进行铜回收利用, 需作为危险废弃物进行处理, 同时增加了危险废弃物处理系统的负担。

4.1.4. 离子交换法

离子交换法处理含铜废水, 通常使用阳离子交换树脂, 此方法对于含铜低于 200 mg/L 的废水效果较好, 具有处理容量大、出水水质好、且占地少、不需对废水进行分类处理, 费用相对较低等特点。然而离子交换法存在投资大、对树脂要求高、不便于控制管理等缺点[9]。

4.2. 本项目含铜废水处理工艺及可行性分析

4.2.1. 本项目含铜废水的特点

在铜制程工序中, Cu 沉积完成后, 会进行一次酸洗, 过程采用硫酸、双氧水和纯水混合溶液对硅片表面进行清洗, 然后进入水洗阶段, 即将酸洗后的硅片使用纯水进行再次清洗, 去除附着的酸液, 其中酸洗后的硫酸废液会排入废酸处理系统, 而水洗后的含铜废水会排入含铜废水处理系统, 此阶段的含铜废水表现为酸性。

在化学机械研磨工序中, 当研磨结束后, 会进行碱洗以去除芯片表面颗粒物, 然后采用氢氟酸、超纯水的混合溶剂或 CTS-100 (柠檬酸)进行硅片进行酸洗, 以去除硅片表面的金属及自然氧化层等, 之后再采用三级超纯水清洗的方式对硅片进行表面清洗, 其中第一次清洗废水会进入相应的含铜废水处理系统进行处理(此阶段的含铜废水 pH 较低), 第二次及第三次清洗废水分均排入工艺清洗水系统处理后回收利用。

综上, 本项目中含铜废水的为酸性含铜废水, 其污染物主要为 pH 和总铜。

4.2.2. 本项目含铜废水处理工艺流程

结合本项目含铜废水的特点、水量以及本项目的自身特点, 含铜废水处理系统工艺采用“混凝沉淀法”的大方向, 为提高含铜废水处理效率, 在在混凝沉淀的基础上, 还结合了其他处理工艺, 如: 配合使用 Cu 重捕剂; 为以达到反应更为彻底的效果, 在反应池 1 的基础上, 增加相同工艺的反应池 2; 在沉淀池和清水池的中间环节, 增加一级多介质过滤器, 沉淀池上层溶液经过过滤后, 进入清水池, 然后排入最终中和处理池。其处理工艺流程如图 1:

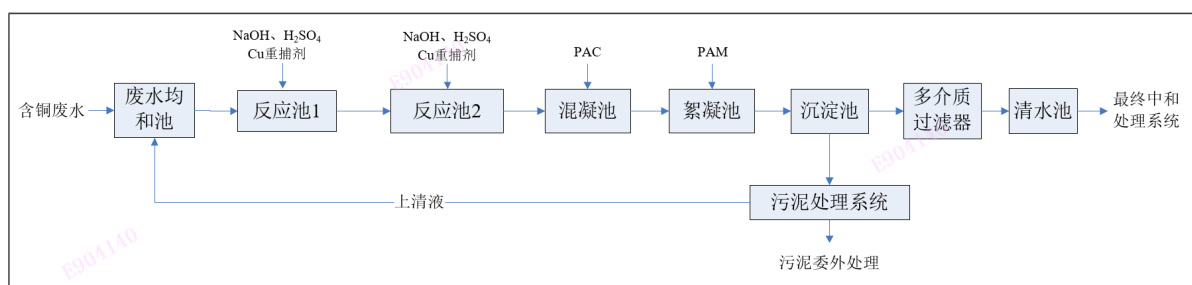


Figure 1. Process of cupriferos wastewater treatment

图 1. 含铜废水处理工艺流程

4.2.3. 本项目含铜废水处理工艺可行性分析

一方面, 我国现阶段絮凝沉淀法处理含铜废水是很成熟工艺, 处理效率高, 能满足达标排放的要求, 在同行业中有很多比较成功的案例; 另一方面, 投加的 NaOH 成本相对较低, 运行稳定。据有关研究表

明, 该系统对各类污染物的处理效果参考国内同类工程的经验数据效果较好, 具体情况见表 1:

Table 1. Analysis on pollutant treatment effect of cupriferous wastewater treatment system
表 1. 含铜废水处理系统污染物处理效果分析

废水种类	污染物	处理方式	处理后浓度(mg/L)			
			北京公司	深圳公司	武汉公司	本项目
含铜废水	pH		6~9	6~9	6~9	6~9
	SS	絮凝沉淀	15.0	25	/	45
	Cu		2.55	2	1.75	0.63

备注: “/”表示该项目中对含铜废水处理系统中未识别该项指标。

由上表可知, 本项目系统出口 Cu 浓度为 1.80~2.60 mg/L, 处理后浓度为 0.63 mg/L, 系统出水浓度低于同类型企业系统出水浓度, 故本项目采用“混凝沉淀+重补剂+过滤法”法处理含铜废水可行。

5. 结语

本项目中含铜废水处理工艺, 在传统的沉淀法的基础上, 结合多种处理方法, 如重金属捕剂法、多介质过滤器, 在含铜废水处理过程中取得了较为可观的效果。

加强生态环境保护是我国发展经济过程中所必须进行重视的问题, 在现阶段半导体行业生产的过程中, 废水处理是一项重要的内容, 半导体工厂因其产品生产工艺特点所定, 产生的废水有悬浮物细小、成分复杂等特点, 因此处理难度大。但只有将废水处理工艺进行必要的完善, 才能使我国半导体行业的生产竞争能力更强, 才能在加快半导体经济增长的同时实现环境的可持续发展[10]。

参考文献

- [1] 王信领, 等. 可持续发展概论[M]. 济南: 山东人民出版社, 2000.
- [2] Lin, S.H. and Kiang, C.D. (2003) Combined Physical, Chemical and Biological Treatments of Wastewater Containing Organics from a Semiconductor Plant. *Journal of Hazardous Materials*, **97**, 159-171.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00257-1)
- [3] 段睿, 王立和, 杨翠英, 寇小燕. 常温中和铁氧体法处理高浓度含铜废水的研究[J]. 工业水处理, 2013(33): 53-56.
- [4] 邱阳. 含铜废水处理法的研究进展[J]. 污染防治技术, 2015(3): 22-24.
- [5] 李磊, 刑志强, 郑正. 微电解处理钛菁废水中铜的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(1): 30-45.
- [6] 曾睿, 王熙. 生物处理电镀废水技术的研究进展[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(3): 35-46.
- [7] 李博, 刘述平. 含铜废水的处理技术及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2008(5): 18-30.
- [8] 石荣, 刘梅英. 含高氟废水处理方法的研究[J]. 环境保护科学, 2002, 28(109): 15-30.
- [9] 王永成, 方益民, 吴阳东, 刘杨. 线路板蚀刻废液提铜后的废水处理技术改进及应用[J]. 广东化工, 2013(1): 97-99.
- [10] 焦必方, 主编. 环保型经济增长——21 世纪中国的必然选择[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001.