

# 半导体材料与器件生产工艺尾气中 砷、磷、硫的治理及检测

闻瑞梅 梁骏吾 邓礼生 彭永清

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

**摘要** 本文研究了化合物半导体材料、器件生产工艺过程中排出的有毒物质砷、磷、硫及其化合物的治理方法. 还研究了这些有毒物质的低温富集取样及快速、灵敏的分析监测方法, 与其它经典的方法作了对比.

**PACC:** 8670; **EEACC:** 7720

## 1 前言

当今世界各国面临的重大社会问题, 一般认为集中表现在粮食、能源、人口、资源、环境等五个方面.

环境问题主要由人类的生活和生产活动迅速发展所引起, 反过来又对生产和生活发生重大影响. 人类每年将大约 5 亿吨的颗粒物, 2 亿吨二氧化硫, 十亿吨二氧化碳, 2.5 亿吨一氧化碳, 数千吨氮氧化物, 以及数百亿吨的固体废弃物, 十亿吨废水排放到大气、水体、土壤中, 造成严重的环境污染, 破坏了生态平衡. 我国的大气污染也是很严重的, 就拿降尘量和排  $\text{SO}_2$  来说, 我国降尘量是全球其它陆地降尘量的一倍多; 排  $\text{SO}_2$  量高出全球其它陆地降  $\text{SO}_2$  量的 40%. 我国降尘量 1985 年为 7512 万吨,  $\text{SO}_2$  排放量为 1505 万吨; 1990 年测算, 降尘量为 10439 万吨,  $\text{SO}_2$  排放量为 1991 万吨.

随着高技术的发展, 也给环境带来新的污染, 由于它新, 因而还不能广泛地被环保部门了解和重视. 就拿我国公布的“13 种有毒物质的排放标准”来说, 就没有砷、磷的标准. 由于电子工业飞速发展, 半导体器件、材料制造中所用有毒气体种类繁多, 毒性大, 易燃、易爆、易水解, 加之低浓度致害力极强, 因此给治理和检测带来很大的困难.

随着高技术的发展, 近 8 年来某单位大气中砷的含量逐年增加: 1984 年工艺尾气中砷平均含量  $< 0.001 \text{mg}/\text{m}^3$ ; 1989 年为  $0.03 \text{mg}/\text{m}^3$ ; 1992 年上升到  $0.12 \text{mg}/\text{m}^3$ . 这些事实应该引起人们的高度重视.

砷及其化合物是熔血性剧毒物质, 砷化物被吸入体内能引起许多病症<sup>[1]</sup>, 如损害消化系统, 肝、脾肿大. 皮肤接触砷化物, 引起表皮脱落, 皮肤角质化等; 与粘膜接触会出现咳嗽, 气喘等. 更严重的是损害神经系统, 引起意识障碍, 神经混乱, 呼吸衰竭而致死.

闻瑞梅 女, 1933 年生, 研究员, 当前从事各种水处理, 高纯水, 气的制备及检测, 以及环境污染综合治理及检测等科研、开发工作

1993 年 9 月 17 日收到初稿, 1994 年 2 月 21 日收到修改稿

众所周知,成人每天需呼吸空气量平均为 14—16kg,而需生理消耗的水 1.5—2.0kg,吃的食物如按干固体计不超过 0.7kg,可见空气对人的重要性是显而易见的.因此保护大气不受污染是每个公民应尽的义务.

## 2 化合物半导体制造及砷、磷的污染

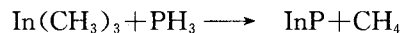
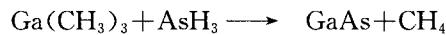
化合物半导体制造方法有水平布利奇曼法(Horizontal Bridgman Method)和液封直拉法(LEC),分子束外延生长法(MBE),化学束外延法(CBE),液相外延法(LPE),金属有机化学气相外延法(MOVPE)以及氧化物淀积法等.在上述过程中通常要用下述的源气和掺杂剂:元素包括 As、P、Ga、Al、In;氯化物包括:AsCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, 氢化物包括:AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Se, 金属有机化合物包括Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ga(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, In(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>和 Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. 工艺中还需用各种的化学试剂和大量的有机溶剂,显然这些有毒物质在工艺过程中随着各种炉子的尾气和腐蚀间通风管道,排放到大气中,造成严重的环境污染,给人类和生态平衡造成极大的危害.

以 MOVPE 生长工艺来说明:

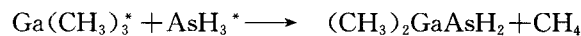
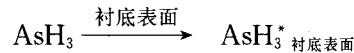
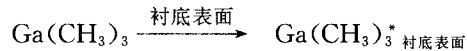
有机金属化学气相外延是近几年来发展起来的生长电子材料的新工艺,由于用该技术生长的半导体材料、包括 III-V 族和 II-VI 族以及高温超导体薄膜材料等,在纯度和界面过渡以及均匀性上都具有优越的特性.特别是可以生长量子阱和超晶格超薄层材料,用它制造新一代高速电子器件、激光器、探测器等.因此 MOVPE 工艺目前使用的很多.

在整个的 MOVPE 生长过程中将伴随着大量的有毒气体排放出来.

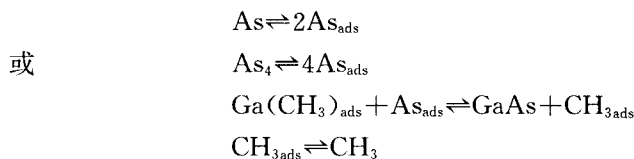
其总反应为:

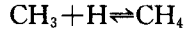


其分反应<sup>[2]</sup>为:



根据 Chadwick<sup>[3]</sup>的分析,在使用 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-AsH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 体系的 MOVPE 生长中,在 1000K 左右,砷存在的状态为 As<sub>2</sub> 和 As<sub>4</sub>,镓存在最多的状态是 Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,碳存在最多的形态是 CH<sub>4</sub>,含量较少的还有 AsH<sub>3</sub>, As<sub>3</sub>, AsH<sub>2</sub>,所以衬底上发生反应的应该是 As<sub>2</sub>(或 As<sub>4</sub>),即有以下模型:





式中 ads 表示吸附在表面的分子式自由基。

由于 MOVPE 是冷壁系统,所以在远离衬底处  $\text{AsH}_3$  和  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  的浓度比衬底处要高得多,反应时  $\text{AsH}_3$  大大过量,所以大量的含砷物进入尾气,排放到大气中。

在反应管中  $\text{AsH}_3$  过量,三甲基化合物基本耗尽,尾气中主要含  $\text{AsH}_3, \text{PH}_3, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{GaAs}, \text{InP}$  等。这些工艺排放的尾气,多数单位是不经处理直接排放到大气中,造成严重的污染。环境中的砷化物以蒸气态及气溶胶态稳定地存在于空气中,MOVPE 工艺流程示意图见图 1。

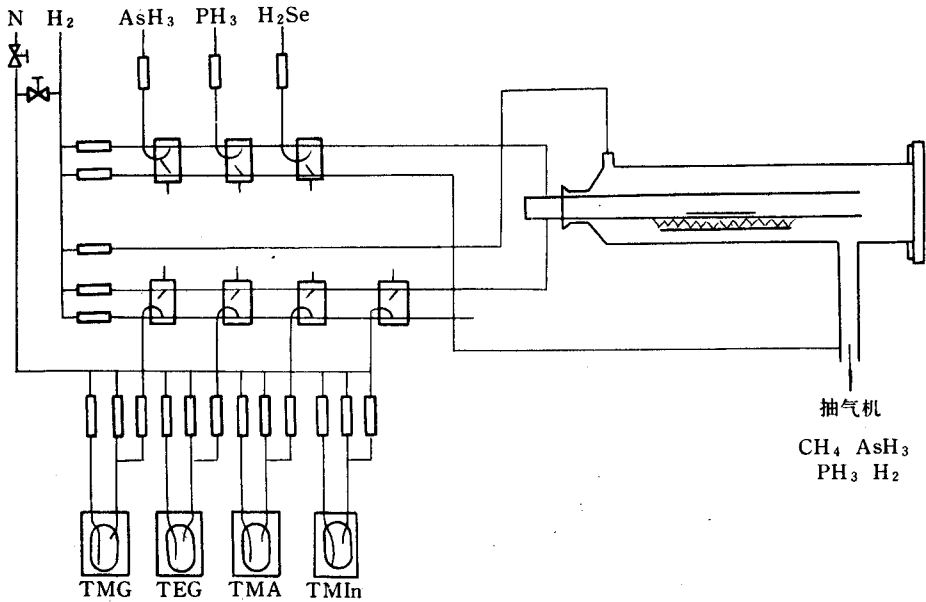
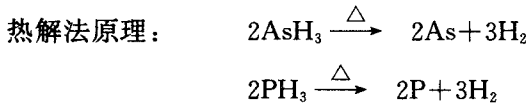


图 1 MOVPE 流程示意图

### 3 治理方案

国内外常用的治理方法<sup>[4]</sup>有湿法:喷淋吸收;干法:吸附,化学吸附或催化吸附;燃烧法和分解法四种。我们根据半导体工艺排放的毒气,采用两种治理方法。

#### 3.1 热解法和溶液吸收法



单质 As、P 收集后集中处理。

溶液吸收:用  $\text{KMnO}_4, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}_2$  或它们的混合液吸收尾气。

#### 3.2 填充塔喷淋

利用溶液和有毒气体之间的作用,喷淋吸收各种含酸的尾气如:  $\text{AsO}_4^-, \text{PO}_4^-, \text{SO}_4^-, \text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  等,效果很好。

根据北京市环保部门对大气污染的协商标准, 40m 高烟筒排放口 As 的浓度为  $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ 。我们用  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  等不同溶液喷淋吸收和用活性炭吸附, 对工艺尾气进行了模拟试验。不同吸收液对尾气处理前后对比试验结果如表 1 所示。

表 1 不同吸收液对 As、P 吸收效果对比数据

有毒成分	吸收溶液	处理前 $\text{mg}/\text{m}^3$	处理后 $\text{mg}/\text{m}^3$	去除率%
AsH <sub>3</sub>	5%KMnO <sub>4</sub> +1%NaOH	2.54	0.03	98
	5%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +1%NaOH	0.42	0.03	92
	2%NaOH	0.49	0.022	95.4
	5%HIO <sub>3</sub>	0.11	0.01	90.7
	①+②串联	6.54	0.038	99.4
	活性炭和 KMnO <sub>4</sub> 碱液	0.172	0.01	94.7
	活性炭吸附	0.018	0.01	44
	2%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 吸收	0.44	0.32	27
PH <sub>3</sub>	5%KMnO <sub>4</sub> +1%NaOH	0.06	0.003	95
	5%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +1%NaOH	0.047	0.003	93.6
	2%NaOH	0.13	0.005	96.1
	5%HIO <sub>3</sub>	0.04	0.003	92.9
	活性炭和 KMnO <sub>4</sub> 碱液	0.045	0.002	95.5
	活性炭吸附	0.015	0.004	73.3
	2%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.14	0.08	42.8

## 4 治理效果

考虑到 HIO<sub>3</sub> 太贵, 活性炭不易再生, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 效果不理想, 根据模拟实验将某单位实验大楼 10 个处理塔排放的不同毒气, 分别加入 KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH 溶液或它们的混合液喷淋处理尾气。图 2 为 10 个尾气处理塔工艺流程示意图。表 2 为工作时 10 个处理塔治理效果, 治理前后 As, P, S, F, Cl 含量对比。

通过以上处理, 基本上符合排放标准, 说明治理是很有效的。

## 5 检测方法

我们还研究了用低温 ( $-80^\circ\text{C}$ ) 富集或溶液吸收取样, 高温氢还原后用气相色谱测定半导体工艺废气中砷、磷、硫及其化合物的分析新方法。对于废气中的 AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S 等气相杂质, 采用低温富集取样, 直接进入气相色谱仪检测。对于废气中的固相单质及其化合物, 用 1%NaOH+3%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 吸收, 吸收液在通风柜中用红外灯烘干后在还原炉中经  $950^\circ\text{C}$  用 H<sub>2</sub> 还原成砷、硫的氢化物 AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 再用双火焰检测器进行气相色谱检测<sup>[5]</sup>。方法灵敏可靠, 不需复杂的样品前处理。

对不同物质的检测极限和相对偏差列于表 3。根据误差统计, AsH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S 测试方法均能满足分析化学的要求。该方法快速、准确, 可用于测定半导体生产过程中 As、P、S 对周围环境的污染, 以及 As、S 固液相样品的测试。

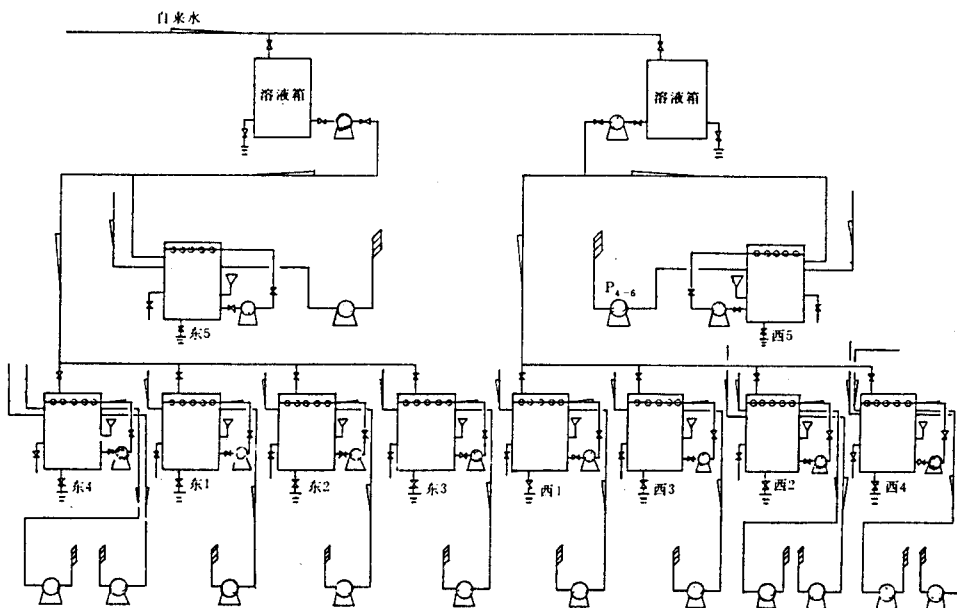


图 2 尾气处理工艺流程图

表 2 10 个尾气处理塔工作效果对比

结果 有毒物质	塔号	西 1	西 2	西 3	西 4	西 5	东 1	东 2	东 3	东 4	东 5
	As (mg/m <sup>3</sup> )	处理前	0.46	0.23	0.01	0.18	0.32	<0.01	<0.01	0.31	0.175
	处理后	0.016	0.04	<0.01	0.025	0.034	<0.01	<0.01	0.021	0.011	0.023
	去除率	96.5%	81.7%		86.1%	89.4%			93.2%	93.7%	85.9%
P (mg/m <sup>3</sup> )	处理前	0.022	0.052	<0.003	<0.003	0.091	0.048	0.017	0.047	<0.003	0.130
	处理后	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.004	<0.003	<0.003	0.004	<0.003	0.004
	去除率	86.3%	94.2%			95.6%	93.7%	93.7%	91.4%		96.2%
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	处理前	0.32	0.20	0.23	0.20	0.23	1.10	0.91	0.51	0.90	3.15
	处理后	0.11	0.10	0.14	0.12	0.12	0.16	0.12	0.11	0.12	0.30
	去除率	70%	50%	40%	40%	48%	96%	87%	80%	87%	99%
F <sup>-</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	处理前	0.650	0.560	0.044	0.915	0.650	0.030	0.026	0.600	0.125	0.180
	处理后	0.021	0.016	0.020	0.015	0.013	0.018	0.015	0.022	0.002	0.010
	去除率	96.7%	97.1%	55%	98.3%	98%	40%	42%	96.3%	98.4%	94.4%
Cl <sup>-</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	处理前	0.45	0.23	0.24	0.52	2.40	1.04	1.02	0.50	0.68	1.52
	处理后	0.12	0.04	0.14	0.10	0.08	0.15	0.10	0.13	0.15	0.02
	去除率	73.3%	83%	42%	81%	97%	85.5%	90%	74%	78%	98.6%

注: As 用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定; P 用钼锑抗比色法测定; SO<sub>4</sub><sup>=</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 用离子色谱法测定

表 3 色谱法对不同物质的检测极限和相对偏差

有毒物质	AsH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	As(溶液取样)	H <sub>2</sub> S
检测极限	0.01ppm	0.03ppm	0.013ppm	0.02ppm
相对偏差	6.2%	8.6%		0.3%

我们在 5 个单位,用 4 种不同的测试方法对 As 进行了测试,其结果列于表 4.

表 4 四种测试方法对 As 的测试数据对比(mg/m<sup>3</sup>)

结果 样品号	测试单位	A	B	C	D	E
1		0.020	0.021			
2		0.459	0.460		0.457	
3		0.335	0.320		0.340	
4			0.007	0.005		
5			0.007	0.004		
6		0.122	0.120	0.130		0.130
7		0.160	0.140			
8		0.093	0.100			
9		0.060	0.062			
10		0.100	0.110			

注:As 的测试方法 A:气相色谱法;B、C:二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法;D:等离子质谱法;E:原子吸收分光光度法

某单位实验大楼尾气中 As、P、S 处理前后两种不同分析方法数据对比列于表 5.

表 5 某单位实验大楼尾气 As、P、S 处理前后两种分析方法数据

样品号	As(mg/m <sup>3</sup> )				P(mg/m <sup>3</sup> )				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/m <sup>3</sup> )			
	A 单位		B 单位		A 单位		B 单位		A 单位		B 单位	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
1	0.18	0.048	0.23	0.04	0.05	0.04	0.05	0.03	0.2	0.1	0.2	0.1
2	0.12	0.02	0.18	0.025	0.10	0.012	0.091	0.01	0.12	0.1	0.2	0.2
3	0.15	0.02	0.164	0.02	0.13	0.005	0.15	0.004	3.6	0	3.15	0.30
4	0.2	0.09	0.175	0.011	0.02	0.01	0.017	0.01	1.0	0.1	0.9	0.12
5	0.31	0.04	0.32	0.034	0.12	0.05	0.09	0.04	0.23	0.1	0.3	0.12

注:A 单位 As、P、S 均为气相色谱法测定;B 单位 As 为二乙基二硫代氨基甲酸银法测定;P 为钼锑抗比色法测定;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为离子色谱法测定.

北京市环境保护监测中心对实验楼排放气体进行了 As、P、S、Cl 的监测,1992 年 12 月的结论为实验大楼空气净化装置比较完善,房顶排气筒排放的砷和氯化氢等废气污染物低于排放标准,而且排气筒高度较高,为 42 米,不会对周围环境造成大的影响.附近区域空气与北京市城近郊区一般环境一致,未发现有砷和氯化氢等的污染.我们研究的分析方法,快

速、灵敏、可靠。与其它方法对比结果非常理想。鉴定认为治理方法填补了国内空白,分析检测方法国内外领先。

环境空气质量评价执行国家《大气环境质量标准》,国家大气环境质量标准未作规定的,执行国家《工业企业设计卫生标准》居住区大气中有害物质的最高容许浓度限值。

### 参 考 文 献

- [1] 高千穗化学工业株式会社编,陈志君译“半导体制造中气体使用”,化工部信息情报中心站,1987.
- [2] D. J. Schlyer and M. A. Ring, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**:569.
- [3] B. K. Chadwick, *J. Crystal Growth*, 1989, **96**:693.
- [4] Richard Bvookman, *Semiconductor International*, Oct., 1988, p88.
- [5] 闻端梅,彭永清等,劳动保护科学技术,1993, **13**(2):29.

## Abatement and Detection of Arsenic, Phosphoric and Sulphuric Pollution during Semiconductor Material and Device Processes

Wen Ruimei, Liang Junwu, Deng Lishang and Peng Yongqing

*(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 17 September 1993, Revised manuscript received 21 February 1994

**Abstract** The abatement technology of toxic arsenic, phosphoric and sulphuric pollution during semiconductor material and device processes has been studied. Sampling methods with low temperature concentration of these toxic species and their rapidly and sensitively analytical methods have been proposed. A comparison between our analytical method and the conventional ones has been shown.

**PACC:** 8670; **EEACC:** 7720