

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 1/58 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410057018.1

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100393635C

[22] 申请日 2004. 8. 20

[21] 申请号 200410057018.1

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 28 [33] JP [31] 2003 - 304589

[32] 2004. 5. 25 [33] JP [31] 2004 - 154689

[73] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 八嶋浩二

[56] 参考文献

JP5 - 293475A 1993. 11. 9

JP2001 - 137864A 2001. 5. 22

CN1035997A 1989. 10. 4

CN1311759A 2001. 9. 5

CN144501A 2000. 2. 16

含氟酸性废水处理技术研究与应用. 杜庆洪等. 非金属矿, 第 25 卷第 6 期. 2002

含氟酸性废水的处理. 魏兰等. 磷肥与复合肥, 第 17 卷第 4 期. 2002

含氟酸性废水的治理与利用. 刘莉等. 工业安全与环保, 第 29 卷第 2 期. 2003

吸附法处理含氟废水的研究进展. 周钰明等. 离子交换与吸附, 第 17 卷第 5 期. 2001

审查员 欧阳石文

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 余刚

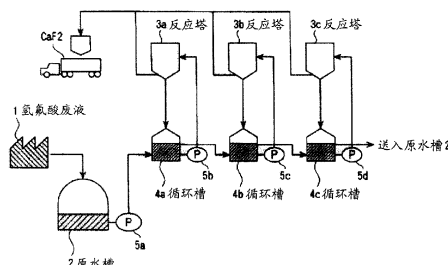
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称

药液回收处理方法及药液回收处理装置、萤石的制造方法

[57] 摘要

本发明披露了一种药液的回收处理方法，是通过使蚀刻剂废液中的氢氟酸与碳酸钙接触，以氟化钙的形式进行回收的方法，可以回收能够用于半导体制造的高纯度的氟化钙。所述药液的回收处理方法是半导体制造过程中使用的含有氢氟酸的药液回收处理方法。其中，包括使含有氢氟酸的已用过的药液与碳酸钙反应，生成氟化钙的工艺。从 pH 值超过 7 的状态开始生成所述氟化钙，当 pH 值变成小于等于 7 (pH 值最好为 7 ~ 3) 时，从反应塔中回收氟化钙。



1. 一种药液回收处理方法,系对半导体制造过程中使用的含有氢氟酸的药液回收处理的方法,其特征在于,包括:

使含有氢氟酸的已用过的药液与碳酸钙在萤石制造装置中发生反应,生成氟化钙的工艺;

其中,从 pH 值超过 7 的状态开始生成所述氟化钙,当 pH 值达到小于等于 7 时回收所述氟化钙,并且经生成氟化钙的工艺处理过的药液被送到沉淀凝结槽,将所述反应终止时的 pH 值设定为 7~3。

2. 根据权利要求 1 所述的药液回收处理方法,系将半导体制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过药液慢慢地投放到装有碳酸钙的反应系统中,

作为含有所述氢氟酸的已用过药液,使用了在半导体制造过程中用浓氢氟酸对成膜后的衬底表面进行轻微蚀刻处理之后的废液。

3. 根据权利要求 1 所述的药液回收处理方法,其特征在于将所述反应终止时的 pH 值设定为 7~5。

4. 一种药液回收处理方法,系将电子器件制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过的药液投放到装有碳酸钙的反应系统中,使所述氢氟酸与所述碳酸钙在萤石制造装置中反应,生成氟化钙,由此从所述已用过的药液中回收氢氟酸的方法,其中:

测量投放了所述已用过药液之后的所述反应系统的 pH 值,当所述 pH 值至少达到小于等于 7 时,使所述反应系统中的所述氢氟酸与所述碳酸钙的反应终止,从所述反应系统中回

收所述氟化钙,并且经生成氟化钙的步骤处理过的药液被送到沉淀凝结槽,

其中,将所述反应终止时的 pH 值设定为 7~3。

5. 根据权利要求 4 所述的药液回收处理方法,其特征在于,当所述的 pH 测量值为小于等于 5 大于等于 3 时,使所述反应系统中的所述氢氟酸与所述碳酸钙反应终止,从所述反应系统中回收所述氟化钙。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的药液回收处理方法,其特征在于:

除去所述电子器件制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过药液中的杂质,其后,将除去所述杂质后的所述已用过的药液投放到装有所述碳酸钙的所述反应系统中。

7. 根据权利要求 4 或 5 所述的药液回收处理方法,其特征在于:

只将在所述电子器件制造过程中,从形成层间绝缘膜工序的前一道工序排出的所述已用过的药液投放到装有所述碳酸钙的所述反应系统中。

8. 根据权利要求 4 所述的药液回收处理方法,其特征在于:将规定的氟吸附剂投放到所述氢氟酸与所述碳酸钙反应终止后的所述已用过的药液中,从而降低所述已用过的药液的氟的浓度。

9. 根据权利要求 4 所述的药液回收处理方法,反应终止后从所述反应系统中回收所述氟化钙。

10. 一种药液回收处理装置,其特征在于,包括:

反应塔,用于使电子器件制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过药液与碳酸钙发生反应,生成氟化钙;

pH 值测量单元，用于测量在所述反应塔内的所述已用过药液的 pH 值；

反应控制单元，用于控制在所述 pH 值测量单元测量的 pH 值至少达到小于等于 7 时，使所述反应塔内的所述氢氟酸与所述碳酸钙的反应终止；

所述反应终止后，从所述反应塔内回收所述氟化钙；

沉淀凝结槽，经生成氟化钙的步骤处理过的药液被送到所述沉淀凝结槽。

药液回收处理方法及药液回收处理装置、 萤石的制造方法

技术领域

本发明涉及一种药液回收处理方法及药液回收处理装置、萤石的制造方法。更具体而言，是涉及一种从半导体制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过的药液（以下，称为“氢氟酸废液”）中，回收高纯度氟化钙（萤石）的技术。

背景技术

近年来，在半导体制造领域以及与其相关的表面处理领域等，使用大量的蚀刻剂，主要排出含有氟化氢（以下，称为“氢氟酸”）HF 的废液。

作为从氢氟酸的废液中回收、再利用（再生利用）氢氟酸的方法，有直接回收氢氟酸废液的方法或以萤石的形式回收的方法。

直接回收氢氟酸废液的方法是在蚀刻半导体衬底（单晶片）上的构造物（成膜）时使用含有氢氟酸的药液，并原样回收的方法；而以萤石的形式回收的方法是让用过的氢氟酸废液与石灰（碳酸钙）发生反应，生成氟化钙（萤石）后回收（例如，参照专利文献1、2）的方法。不管哪种方法，都要拿到药液生产厂家去进行再生，再次变成氢氟酸。

[专利文献 1]

特开平 5-293475 号公报（日本专利第 1993-293475 号公报）

[专利文献 2]

特开 2001-137864 号公报（日本专利第 2001-137864 号公报）

发明内容

按照现有的方法，当采用废液直接回收时，则含有大量在半导体蚀刻时混入的杂质，或者以萤石的形式进行回收时，将废液投放到装有块状石灰的反应塔中，结果，未反应的石灰（尤其块的中心部分）成为杂质大量残留在应回收的萤石中被回收。虽然可以回收利用，但纯度较低，因此不能作为半导体制造用的高纯度产品使用，而只能用于一般工业或钢铁工业（不锈钢等）、或树脂制造等。

另一方面，作为用于半导体制造的氢氟酸原料，需要采用杂质少的高纯度萤石。因此，使用天然萤石，并且主要使用纯度达 98% 和高等级的萤石。

于是，鉴于上述技术问题，本发明的目的在于通过一种使蚀刻剂废液中的氢氟酸与碳酸钙接触生成氟化钙并回收的方法，提供一种可用于半导体制造的高纯度氟化钙的药液回收处理方法以及药液回收处理装置和萤石的制造方法。

（发明 1）为达到上述目的，发明 1 涉及的药液回收处理方法是对于在半导体制造过程中使用的含有氢氟酸的药液的回收处理方法。其特征在于：包括使含有氢氟酸的已用过的药液与碳酸钙发生反应生成氟化钙的工艺；所述氟化钙的生成从 pH 值超过 7 的状态开始，当 pH 值达到小于等于 7 时回收所述的氟化钙。

根据本发明所涉及的方法，由于碳酸钙（石灰）的大部分与被投放的氢氟酸废液发生反应，所以能够回收几乎不含未反应的杂质的高纯度氟化钙（萤石）。

（发明2）发明2涉及的药液回收处理方法是将半导体制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过的药液慢慢地投放到装有碳酸钙的反应系统中，使其发生反应，生成氟化钙并进行回收的药液回收处理方法。其特征在于进行反应系统的pH值测量，当检测出反应系统由碳酸钙为显性状态转换成以氟为显性状态时，回收所述氟化钙。

根据本发明所涉及的这种方法，由于碳酸钙（石灰）的大部分与投放的氢氟酸废液发生反应，可以回收几乎不含未反应杂质的高纯度氟化钙（萤石）。

（发明3）发明3提供的药液回收处理方法是将半导体制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液慢慢地投放到装有碳酸钙的反应系统中，使其与碳酸钙发生反应，生成氟化钙后回收的药液回收处理方法。其特征在于测量反应系统的pH值，当pH值达到小于等于7时，使反应终止，回收所述氟化钙。

根据本发明所述的这种方法，由于碳酸钙（石灰）的大部分与投放的氢氟酸废液发生反应，可以回收几乎不含未反应杂质的高纯度氟化钙（萤石）。

（发明4）发明4涉及的药液回收处理方法是将半导体制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液慢慢地投放到装有碳酸钙的反应系统中，使其发生反应，生成氟化钙并进行回收的药液回收处理方法。其特征在于，将半导体制造过程中用浓氢氟酸对成膜

后的衬底表面进行轻微蚀刻（浅蚀刻）处理之后的废液作为含有所述氢氟酸的已用过的药液使用。

根据本发明所涉及的这种方法，由于可以使用没有混入 P（磷）等杂质的浓氢氟酸（调配比例为氢氟酸：水=1:1，1:10）的废液，作为萤石回收用的氢氟酸废液，所以在使其与碳酸钙（石灰）发生反应生成萤石时，可以减少所生成的萤石中的杂质，而且还可以减少生成萤石后排出的液体中所含有的杂质。

（发明 5）发明 5 的药液回收处理方法是，将半导体制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液慢慢地投放到装有碳酸钙的反应系统中，生成氟化钙并进行回收的药液回收处理方法。其特征在于，作为含有所述氢氟酸的已用过的药液，使用了半导体制造过程中用浓氢氟酸对成膜后的衬底表面进行轻微蚀刻（浅蚀刻）处理之后的废液，而且，进行反应系统的 pH 值测量，当 pH 值达到小于等于 7 时，使反应终止，回收所述氟化钙。

根据本发明所涉及的这种方法，可因碳酸钙（石灰）的大部分与投放的氢氟酸废液发生反应，而回收几乎不含未反应杂质的高纯度氟化钙（萤石），同时，作为回收萤石用的氢氟酸废液，由于可以使用没有混入 P（磷）等杂质的浓氢氟酸（调配比例为氢氟酸：水=1:1，1:10）的废液，所以与碳酸钙（石灰）发生反应生成萤石时，可以减少生成的萤石中的杂质，而且还可以减少生成萤石后排出的液体中所含有的杂质。

（发明 6 和 7）另外，根据本发明，所述反应终止的 pH 值最好设定为 7~5。采用这样的控制 pH 值的方法，可由于氢氟酸废液与碳酸钙（石灰）的大部分发生反应，而能够回收高纯度的萤石。

根据本发明，优选将所述反应结束的 pH 值设定为 7~3。采用这样的 pH 值管理方法，可以回收纯度更高的萤石。

在反应终止后的后处理（废水处理）中，添加消石灰和聚氯化铝，使排放的氢氟酸浓度不超过国家的防止水质污浊法规定的排放标准和工厂内部的管理标准值，并且可以防止给环境带来不良影响。

（发明 8）发明 8 涉及的药液回收处理方法是将电子装置制造过程中排出的含有氢氟酸的已用过的药液投放到装有碳酸钙的反应系统中，使所述氢氟酸与所述碳酸钙发生反应生成氟化钙，由此，从所述已用过的药液中回收氢氟酸回收的处理方法。其特征在于，对投放所述已用过的药液之后的所述反应系统的 pH 值进行测量，当所述 pH 的测量值至少达到小于等于 7 时，使所述反应系统中的所述氢氟酸与所述碳酸钙反应终止，从所述反应系统中回收所述氟化钙。

这里，所说的电子装置是指例如半导体装置和 LCD（Liquid crystal display 液晶显示器）等。在这样的电子装置制造过程中，包括例如在衬底上形成硅氧化膜（ SiO_2 ），用浓氢氟酸浅蚀刻该 SiO_2 膜表面的工艺。

根据发明 8 所涉及的药液回收处理方法，可以回收纯度达 90% 以上的氟化钙（萤石）。

（发明 9）根据发明 9 的药液回收处理方法，其特征在于，根据上述发明 8 的药液回收处理方法，当所述 pH 的测量值达到小于等于 5 大于等于 3 时，使所述反应系统中的所述氢氟酸与所述碳酸钙的反应终止，从所述反应系统中回收所述氟化钙。

根据发明 9 的药液回收处理方法，可从反应系统中回收纯度接近于 98% 的氟化钙（萤石）。因此，能够获得接近于天然萤石（纯度大约为 98%）的高质量的氟化钙，以此获得的氟化钙为原料，例如，便可生成能用于半导体制造的高等级的氢氟酸。

（发明 10）根据发明 10 涉及的药液回收处理方法，其特征在于，在上述发明 8 或发明 9 的药液回收处理方法中，将所述电子装置制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液中的杂质除掉，然后把除掉所述杂质后的所述已用过的药液投放到装有所述碳酸钙的所述反应系统中。这里，所说的杂质是指如磷（P）和硼（B）等。

根据发明 10 所述的药液回收处理方法，例如，可以回收几乎不含磷（P）和硼（B）等杂质的高纯度氟化钙（萤石）。

（发明 11）根据发明 11 的药液回收处理方法，其特征在于，在上述发明 8 或发明 9 的药液回收处理方法中，在所述电子装置制造过程中，只将形成层间绝缘膜工序以前的工序排出来的所述已用过的药液投放到装有所述碳酸钙的所述反应系统中。

这里，所说的层间绝缘膜，例如，是指设置在由导体构成的下层和上层之间，是使上下两层形成电绝缘并且隔离的膜。作为这种层间绝缘膜，例如，有 BPSG（boron phosphorous silicate glass 磷硼硅酸盐玻璃）膜、PSG（Phosphosilicate Glass 磷硅酸盐玻璃）等。BPSG 膜含有磷和硼，PSG 膜含有磷。

根据发明 11 的药液回收处理方法，例如，可以回收几乎不含磷和硼等杂质的高纯度氟化钙。

(发明 12) 根据上述发明 8~ 11 中的任一项所述的发明 12 的药液回收处理方法, 其特征在于:

在已终止了所述氢氟酸与所述碳酸钙反应的所述已用过的药液中, 投放特定的氟吸附剂, 以使所述已用过的药液氟的浓度降低。

这里, 在所述反应系统中, 存在其 pH 值越低, 氟的浓度越高的倾向 (参照图 4)。另外, 作为氟吸附剂, 例如, 有下述 a) ~c) 任意一种或由 a) ~c) 任意组合而成的氟吸附剂。

a) 消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) + 聚氯化铝 (PAC)

b) 稀土类 (镧等)

c) 螯合剂

根据发明 12 的药液回收处理方法, 可以使回收氟化钙之后的已用过的药液的氟的浓度至少达到低于法规规定的排放标准值。

(发明 13) 根据发明 13 所述的药液回收处理装置, 其特征在于配备有: 反应塔, 用于使电子装置制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液与碳酸钙发生反应并生成氟化钙; pH 值测量装置, 测量在所述反应塔内的所述已用过药液的 pH 值; 反应控制装置, 用于在所述 pH 值测量单元所测量的 pH 值至少达到小于等于 7 时, 终止所述反应塔内的所述氢氟酸与所述碳酸钙的反应。在所述反应结束后, 从所述反应塔内回收所述氟化钙。

通过发明 13 所述的药液回收处理装置, 可以回收纯度达 90% 以上的氟化钙 (萤石)。

(发明 14) 发明 14 所述的萤石制造方法是将电子装置制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液, 投放到装有碳酸钙的反应系统里, 使所述氢氟酸与所述碳酸钙发生反应, 生成氟化钙 (萤

石)的方法。其特征在于,对投放所述已用过药液之后的所述反应系统的 pH 值进行测量,当所述 pH 测量值至少小于等于 7 时,使所述反应系统中的所述氢氟酸和所述碳酸钙的反应终止,从所述反应系统中回收所述氟化钙。

根据发明 14 所述的萤石制造方法,可以利用从电子装置制造过程中排出来的含有氢氟酸的已用过的药液,生成纯度达 90%以上的氟化钙(萤石)。萤石得以再利用,从而可以有助于减少萤石的开采量。

附图说明

图 1 表示本发明实施例涉及的药液回收处理方法流程图。

图 2 表示本发明的实施例涉及的药液回收处理装置 100 的构成例方框图。

图 3 表示半导体制造工艺的流程图。

图 4 表示将氢氟酸废液投放到碳酸钙中时,氟的浓度[ppm]与 pH 值的关系图表。

图 5 表示本发明的实施例涉及的废液处理系统的整个构成例方框图。

具体实施方式

在本发明的实施例中,虽然是使氢氟酸废液与石灰发生反应,以萤石的形式进行回收。但此时,为了提高萤石的纯度,使氢氟酸废液与石灰的反应从 pH 值超过 7 的状态开始,在 pH 值达到小于等于 7 时,令反应终止。

由于氢氟酸废液中含有的蚀刻半导体时所产生的杂质很难进入生成的萤石结晶内，再加上萤石回收时对 pH 值进行控制，所以，可以减少作为杂质残留的石灰（未反应的石灰），生成高纯度的萤石。

为了进一步提高生成的萤石纯度，可通过使氢氟酸废液与石灰块的反应一直进行到投放氢氟酸废液后的 pH 值达到小于等于 7，呈酸性为止（pH 值最好为 7~5），这样，石灰块的大部分就可以变成仍保持石灰颗粒直径大小的高纯度的萤石。同时，由于对 pH 值进行上述控制，在处理萤石生成后的废水时，也可以通过投放消石灰和聚氯化铝，将废水排放控制在国家的防止水质污染法规定的排放标准和工厂内部的管理规格值范围之内。如果使 pH 值达到 5~3 时才终止反应，就能够得到纯度更高的萤石，但是，有时，为了将氟的浓度控制在排放标准范围内，可能需要追加后处理。

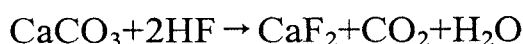
实施例一

图 1 表示本发明实施例所涉及的药液回收处理方法流程图。本实施例给出了使氢氟酸废液与碳酸钙（ CaCO_3 ，还称为“石灰”）反应，生成氟化钙（萤石）进行回收的流程。

图 1 所示的回收处理氟化钙（萤石）的工艺具有：原水槽 2，用来储存从半导体制造过程中产生的较高纯度的氢氟酸废液的步骤回收的氢氟酸废液 1；多个反应塔 3a、3b、3c（图中为 3 个塔），用于使碳酸钙（石灰）与氢氟酸废液反应，生成氟化钙（萤石）；多个循环槽 4a、4b、4c（图中为 3 个槽），分别与每个反应塔 3a、3b、3c 对应设置，其用途是：一方面，各个反应塔 3a、3b、3c 分别储存来自原水槽 2 的氢氟酸废液 1，另一方面，将碳酸钙（石灰）与氢氟酸废液 1 分别在反应塔 3a、3b、3c 中进行反应之后排出来的废液储存在各反应塔 3a、3b、3c 中，将储存的废液循环供给各

个反应塔 **3a**、**3b**、**3c**；泵 **5a**，用于将来自原水槽 **2** 的氢氟酸废液 **1** 供给循环槽 **4a**；泵 **5b**、**5c**、**5d**，用于将分别储存在各个反应塔 **3a**、**3b**、**3c** 的废液循环供给各个反应塔 **3a~3c**。

根据图 1，将块状碳酸钙（ CaCO_3 ）放入作为反应系统的各个反应塔内，用泵从储存槽抽取含有氢氟酸的已用过的药液（氢氟酸废液）并流进各个反应塔内。在反应塔内，随着时间的推移，所述氢氟酸废液就慢慢进入碳酸钙（ CaCO_3 ）块中。碳酸钙（ CaCO_3 ）与氢氟酸（ HF ）发生反应，生成氟化钙（ CaF_2 ）。其反应式为：



此时，氢氟酸废液从碳酸钙（ CaCO_3 ）块的外周部分慢慢浸润到内部，进行上述反应，从而生成氟化钙（ CaF_2 ）。此时的反应特点是以碳酸钙（ CaCO_3 ）为核进行反应，因此，在保持碳酸钙（ CaCO_3 ）的颗粒直径不变的情况下，逐渐生成氟化钙（ CaF_2 ）。所以，所生成的氟化钙（ CaF_2 ）的颗粒平均直径比较大，容易处理，用滤布回收也很容易。

图 2 是表示本发明的实施例涉及的药液回收处理装置 **100** 的构成例框图。本发明实施例涉及的药液回收处理装置 **100** 由以下部分构成：图 1 所示的原水槽 **2**；反应塔 **3a**、**3b**、**3c**；循环层槽 **4a**、**4b**、**4c**；泵 **5a**、**5b**、**5c**、**5d**；图 2 所示的 pH 测定仪 **7a**、**7b**、**7c**；搅拌叶片 **9a**、**9b**、**9c**；以及反应控制部分 **10** 等。

如图 2 所示，搅拌叶片 **9a** 设置在反应塔 **3a** 内，用来搅拌反应塔 **3a** 内的氢氟酸废液。同样，搅拌叶片 **9b** 设置在反应塔 **3b** 内，用来搅拌反应塔 **3b** 内的氢氟酸废液。搅拌叶片 **9c** 设置在反应塔 **3c** 内，用来搅拌反应塔 **3c** 内的氢氟酸废液。另外，pH 测定仪 **7a** 测量反应塔 **3a** 内的氢氟酸废液的 pH 值，pH 测定仪 **7b** 测量反应塔

3b 内的氢氟酸废液的 pH 值, pH 测定仪 7c 测量反应塔 3c 内的氢氟酸废液的 pH 值。反应控制部分 10 通过信号线分别与这些 pH 测定仪 7a、7b、7c、搅拌叶片 9a、9b、9c 和泵 5a、5b、5c、5d 连接。

在该药液回收处理装置 100 中, 反应控制部分 10 根据 pH 测定仪 7a、7b、7c 测量的 pH 值, 分别控制泵 5a、5b、5c、5d 和搅拌叶片 9a、9b、9c 的动作。

另外, 作为本发明的方法处理对象的含有氢氟酸的废液, 主要使用在半导体制造过程中采用的湿法蚀刻剂蚀刻以后的废液。尤其最好使用将半导体制造过程中成膜的衬底表面用浓的氢氟酸(系指氢氟酸与水的比例为 1:1 或 1:10 的浓氢氟酸)进行轻度的湿法蚀刻(称为浅蚀刻)之后的废液。具体来讲, 最好是与元件分离有关的湿法蚀刻和在 CVD 处理以及氧化处理等的炉处理之前进行湿法蚀刻之后的氢氟酸废液。例如, 在元件分离工序, 形成元件分离用的槽沟(沟道)之后, 用氢氟酸对表面进行轻微蚀刻, 将沟道内壁的部分(氧化膜)腐蚀掉, 回收在进行该处理时排出来的氢氟酸废液。

图 3 给出了半导体制造工艺的流程。在该流程中, 英文字母 FS-DP、FSW-DP、...表示大工序名称, □内的文字表示小工序的名称。PRE-OX 是表示为了后面的离子注入工序形成过渡性氧化膜的预氧化工序; G1-OX 是表示为形成栅极绝缘膜的氧化膜形成工序; PLY-ANL 的意思是进行多晶硅膜用的热处理退火工序。弱腐蚀(light etch)是轻微蚀刻(light etching)的缩写、沉积(depo)是 deposition 的缩写、光刻(photo)是光蚀刻法(photolithography)的缩写。小工序名称的右侧用◎表示的轻微蚀刻工艺, 是作为本发明实施例一使用的氢氟酸废液, 可以回收杂质少的优质浓氢氟酸的工艺。另一方面, 在用氢氟酸进行湿法蚀刻处理过程中, 注明“湿法(带有抗蚀剂)”的步骤, 是使用除了含有氢氟酸外还含有其它成分的药液用于剥离抗蚀剂, 在该步骤排出来的氢氟酸废液中含有除氢氟酸

外的大量的杂质，不合适作为本发明实施例一中使用的回收氟化钙（萤石）所用的氢氟酸废液。

图 4 表示将氢氟酸废液投放到碳酸钙（石灰）中时，氟的浓度 [ppm] 增加与 pH 值的变化关系。ppm 和 mg/l 的意义相同。反应系统的 pH 值用 pH 测定仪 7a（参照图 2）等进行测量。

氢氟酸的废液量少、氟的浓度为 0ppm 时，弱碱性的碳酸钙（石灰）呈显性，pH 值是 9。如果氢氟酸的废液量对碳酸钙（石灰）相对增加，则碳酸钙块就慢慢地与氢氟酸反应，逐渐转换成氟化钙。当氟的浓度达到 300ppm 左右时，pH 值大约保持在 9，当氟的浓度达到 300~370ppm 左右时，与碳酸钙发生反应，pH 值由 9 向 7 变化。

此时，碳酸钙的大部分转化为氟化钙，但是，碳酸钙块的中心部分由于尚未浸透氢氟酸，所以没有生成氟化钙，仍然是碳酸钙。在这种状态下，由于未反应的碳酸钙作为杂质残留下来，氟化钙的纯度为 90% 左右，作为半导体制造用的氢氟酸来讲，纯度达不到要求。

因此，为获得与半导体制造用的天然萤石等同，且纯度接近于 98% 的氟化钙，需要从 pH 值超过 7 的状态开始，再投放氢氟酸废液，把 pH 值降到小于等于 7。当 pH 值降到小于等于 7 时，反应系统由石灰为显性的状态变成以氟为显性的状态，例如，氟的浓度为 500ppm 时，pH 值为 5 左右。在这种状态下，反应系统基于氢氟酸呈弱酸性状态，但氟化钙块的中心部分几乎不会残存未反应的碳酸钙，使回收纯度高达 97% 的高纯度氟化钙成为可能。

要想提高氟化钙（萤石）的纯度，优选让氢氟酸废液的 pH 值小于等于 7，最好 pH 值为 7~5，pH 值为 7~3 最佳。可是，如果降低 pH 值，氟的浓度就升高，根据防止水质污浊法规定氟的排放标

准是 8ppm，以及工厂自己规定的排放规格是 5ppm 以内，就会出现能否将排放浓度控制在这些标准范围内的问题。然而，根据本发明的实施例，即使回收纯度为 97% 的氟化钙（萤石）时，也会通过在对回收后的废水进行处理时，投放大量的消石灰和聚氯化铝，所以仍能满足氟的浓度排放标准和排放规格。

在专利文献 2（特开 2001-137864 号公报）的第[0011] 段落中是这样描述的：“含有氟化铵和氢氟酸的废水的 pH 值通常是 1~3 左右，为顺利进行处理反应，最好用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调整 pH 值。可是，反应系统的 pH 值如果超过 7，则从硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中释放出氨，因此，最好将反应系统的 pH 值保持在小于等于 7。pH 值为 6.5~7 更好。调整 pH 值时，可以用 pH 测定仪边测量反应系统的 pH 值，边进行调整。”这段话的意思是将硫酸钙添加到含有氢氟酸的废水中时，为避免在反应系统中产生氨，事先要在废水里添加氢氧化钙，进行调整，以便使 pH 值保持在 7 小于等于。

为此，本申请所涉及的上述实施例一是，将氢氟酸废液慢慢地添加到碳酸钙的块中，在生成氟化钙的反应过程中，通过测量（确认）pH 值已达到小于等于 7 后，检测出已经处于可以回收高纯度、低含水率氟化钙的状态。因此，专利文献 2 记载的内容与本申请发明的药液回收处理方法的内容基本不相同。

如上所述，根据本发明所的实施例一，通过对 pH 值进行控制，可以实现氟化钙的回收时间，换言之，碳酸钙的交换时间的优化。而且，能够生成接近于天然萤石的高质量萤石，以此为原料，由药液生产厂家循环利用，就可以生成能用于半导体制造的高等级的氢氟酸。

另外，从环境保护考虑，还具有以下优点：即、由于减少了萤石的开采量，可以防止破坏自然环境；可以减少包括由回收萤石而

再生的药液废弃物在内的氢氟酸的废弃物（即、减少污泥量）；通过回收利用，促进资源的节省。

如上所述，根据本发明，通过采用使蚀刻剂废液中的氢氟酸与碳酸钙接触，生成氟化钙进行回收的药液回收处理方法，可回收能用于半导体制造的高纯度氟化钙，同时，还可以实现最佳碳酸钙更换时间，从而避免碳酸钙的使用量造成的浪费。而且，因为在保持碳酸钙的颗粒直径不变的状态下生成氟化钙，所以能够获得适当颗粒直径的氟化钙，操作容易，用滤布便可简单回收。而且，可以实现通过回收利用达到有效利用资源的目的。

本发明不限于含有氢氟酸废液的回收处理方法，在推进其它药品废液的回收再生的基础上，还可用于优化与废液反应的药品选择以及反应后的药品交换时间。

实施例二

在实施例一中，围绕氢氟酸与石灰的反应终点的 pH 值基本设定为小于等于 7、大于等于 5（pH 值 7~5）的情况进行了说明。这是因为，如图 4 所示，存在氢氟酸废液的 pH 值越低，氢氟酸废液中的氢氟酸浓度越高的倾向。由于将回收氟化钙（萤石）时的氢氟酸废液的 pH 值设定为 7~5，在某种程度上可以控制该氢氟酸废液中残留的氟的浓度。可是，如在实施例一中也进行描述的那样，由于将氢氟酸与石灰的反应终点的 pH 值设定为小于等于 5、大于等于 3（pH 值 5~3），与反应终点的 pH 值设定为 7~5 的情况相比，可以回收纯度更高的氟化钙。

在本实施例二中，对利用上述药液回收处理装置 100 回收处理的废液种类进行特殊规定的同时，将在该药液回收处理装置 100 的反应塔内的氢氟酸与石灰的反应终点 pH 值设定为 5~3。通过这样

的特别规定药液回收处理装置 100 的处理条件,描述了回收比实施例一纯度更高的氟化钙的方法。另外,为了遵守法定的排放标准和工厂自己定的排放规格,还对药液回收处理装置 100 排出来的 pH 值为 5~3 的氢氟酸废液的后处理方法进行说明。

图 5 表示本发明实施例涉及的废液处理系统的整体构成例方框图。如图 5 所示,该废液处理系统由除掉废液中的硼和磷等杂质的有害杂质处理装置 50 和图 1 示出的药液回收处理装置 100 以及沉淀凝结槽 150 等构成。药液回收处理装置 100,如实施例一中说明的那样,由于能在反应塔内进行 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的反应处理,由 CaCO_3 生成 CaF_2 ,所以药液回收处理装置 100 还是萤石制造装置。另外,图 5 所示的实线箭头表示废液处理系统的配管,其箭头方向表示配管内的各种废液的流动方向。

如图 5 所示,从形成层间绝缘膜工序之前的工序(以下称为“层间绝缘膜之前工序”)排出来的氢氟酸废液,从生产装置的排水口经过规定的配管被送到图 1 所示的药液回收处理装置 100 的原水槽 2(参照图 1)中。这里,作为层间绝缘膜之前工序,例如,可例举出与元件分离有关的湿法蚀刻和形成栅极氧化膜之前的湿法蚀刻、CVD 处理和氧化处理等的炉处理之前的湿法蚀刻等图 3 中用◎表示的工序。用◎表示的工序,例如,是在晶片上形成 BPSG 膜、PSG 等的层间绝缘膜工序之前的工序,是可以回收混入磷和硼等杂质少的优质浓氢氟酸的工序。

另外,从图 3 中用◎表示的工序以外的工序(以下称为“其它工序”)排出来的氢氟酸废液,按照该氢氟酸废液中含有的杂质种类,分别被送到有害杂质处理装置 50 和沉淀凝结槽 150。例如,从其它工序排出来的氢氟酸废液中含有的杂质,至少是磷和硼中的一种或者只有这两种,几乎不含除此而外的杂质(例如,抗蚀剂等的有机物)时,将该氢氟酸废液输送给有害杂质处理装置 50。还有,

当从其它工序排出来的氢氟酸废液中含有抗蚀剂等有机物时，不把该氢氟酸废液送给有害杂质处理装置 50 和药液回收处理装置 100，而是直接送给沉淀凝结槽 150。

并且，如图 5 所示，氢氟酸以外的酸等的废液（例如，含有硫酸的废液等），也不输送给有害杂质处理装置 50 和药液回收处理装置 100，而是直接送给沉淀凝结槽 150。

然后，在图 5 中，利用该有害杂质处理装置 50 除掉由其它工序排出来的被送给有害杂质处理装置 50 的氢氟酸废液中的磷和硼。然后，除掉磷和硼之后，将该氢氟酸废液送给药液回收处理装置 100 的原水槽 2（参照图 1）。关于药液回收处理装置 100 的氢氟酸废液处理方法，除反应终点的 pH 值设定外，其它均与实施例相同。

即、在图 1 中，块状碳酸钙装在反应系统的各个反应塔 3a、3b、3c 中，用泵从储存槽 2 中抽取层间绝缘膜的前工序和有害杂质处理装置 50 送来的氢氟酸废液，并流进各个反应塔 3a、3b、3c 里。在反应塔 3a、3b、3c 内，随时间的推移，慢慢地氢氟酸废液浸入碳酸钙的块中，碳酸钙与氢氟酸发生反应，生成氟化钙。此时的反应特征是以碳酸钙为核进行反应，所以能在保持碳酸钙颗粒直径不变的状态下，生成氟化钙。

在该实施例二中，相对于碳酸钙（石灰）增加各个反应塔 3a、3b、3c 内的氢氟酸废液量后，将反应塔 3a、3b、3c 内的氢氟酸废液（即、反应系统）的 pH 值设定为小于等于 5。当反应系统的 pH 值达到 7~5 时，反应系统变成以氟为显性的状态，氢氟酸废液中的氟的浓度例如变为 200~500ppm。进一步向反应塔 3a、3b、3c 中投放氢氟酸废液，使反应系统的 pH 值接近于 3。当反应系统的 pH 值接近于 3 时，氢氟酸废液中的氟的浓度例如达到 2000ppm~3000ppm

(参照图4)。在pH值为5~3的状态下,氟化钙块的中心部分基本没有残留的未反应碳酸钙,其纯度可以提高到98%。

各个反应塔**3a**、**3b**、**3c**内的氢氟酸废液的pH值在5~3的范围内,如果它们的pH值接近于3,就使氢氟酸与碳酸钙的反应终止,从反应塔**3a**、**3b**、**3c**中回收氟化钙。氟化钙例如用滤布等进行回收。另外,将通过实施例三,对在药液回收处理装置**100**中,高效且收获率良好地获得纯度达98%以上的氟化钙的设定条件(反应速度 v)进行说明。

经过药液回收处理装置**100**回收处理后的氢氟酸废液,经过配管从药液回收处理装置**100**被送到沉淀凝结槽**150**中。在沉淀凝结槽**150**中,使用例如下列a)~c)中的任意一种或由a)~c)任意组合来作为氟吸附剂。

a) 消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)+聚氯化铝(PAC)

b) 稀土类(镧等)

c) 螯合剂

使用这种氟吸附剂,可将氢氟酸废液中的大部分氟作为污泥从氢氟酸废液中除掉,因此,可以把废液处理系统向外部排放的废液(以下称为“排放水”)中的氟的浓度控制在防止水质污浊法规定的氟的浓度排放标准8ppm和工厂自己规定的排放规格5ppm范围内。

这样,根据本发明的实施例二,为提高氟化钙(萤石)的纯度,将氢氟酸与石灰的反应终点的pH值设定为5~3。因此,与将反应终点的pH值设定为7~5的情况相比较,从药液回收处理装置**100**

排出来的氢氟酸废液的 pH 值更高，其氟的浓度也高，所以，沉淀凝结槽 150 产生的污泥量将增加。

然而，在另一方面，可以使从药液回收处理装置 100 回收的氟化钙（萤石）的纯度接近 98%。因此，可以获得接近于天然萤石（纯度约 98%）的高质量氟化钙，用获得的氟化钙作为原料，可以生成例如可用于半导体制造的高等级氢氟酸。

实施例三

在该实施例三中，对为利用图 1 和图 2 所示的药液回收处理装置 100 高效回收纯度达 98% 以上的氟化钙（萤石）的最佳设定条件（反应速度 v ）的一例进行说明。从实际测量数据获得的药液回收处理装置 100 的最佳设定条件如下：

氢氟酸废液的投放流量 … 小于等于 2t/hr;

每次回收处理的碳酸钙的使用总量 … 3.2t;

每次回收处理所需时间 … 2 个月 (=24hr/d × 30d/m × 2m);

搅拌叶片的搅拌速度 … 1000rpm;

t 表示吨，hr 表示小时，d 表示日，m 表示月。还有，rpm 表示每分钟的转速。根据这种设定条件，反应速度 v 可用式 (1) 表达。

(数 1)

$$v=10^{-3} \times \{ (2\text{t/hr}) \times (24\text{hr/d}) \times (30\text{d/m}) \times 2\text{m} \} / 3.2\text{t}$$

$$=0.9[\text{吨}^{-\text{F}}/\text{吨}^{-\text{CaCO}_3}] \dots (1)$$

如公式 (1) 所示，在药液回收处理装置 100 中，由于其反应速度 v 设定为小于等于 $0.9[\text{吨}^{-\text{F}}/\text{吨}^{-\text{CaCO}_3}]$ ，所以能够高效率获得纯度为 98% 的萤石，而且收获率良好。

在上述实施例一至三中，半导体装置的制造步骤对应于本发明所涉及的电子装置的制造过程。另外，pH 测定仪 7a、7b、7c 对应于本发明的 pH 值测定装置，反应控制部分 10 对应于本发明的反应控制装置。

另外，在上述的实施例一至三中，作为本发明的电子装置制造过程的一个例子，对半导体装置的制造工艺进行了说明。但是，本发明所涉及的电子装置制造过程不限于此，例如，也可以是 LCD 的制造工艺。

尽管本发明已经参照附图和优选实施例进行了说明，但是，本发明不仅限于上述实施方式，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。本发明的各种更改、变化和等同替换均包括在权利要求书的保护范围之内。

符号说明

- 1... 氢氟酸废液
- 2... 原水槽
- 3a~3c... 反应塔（反应系统）
- 4a~4c... 循环槽
- 5a~5d... 泵
- 7a~7c... pH 测定仪
- 9a~9c... 搅拌叶片
- 10... 反应控制部分
- 50... 有害杂质处理装置
- 100... 药液回收处理装置
- 150... 沉淀凝结槽

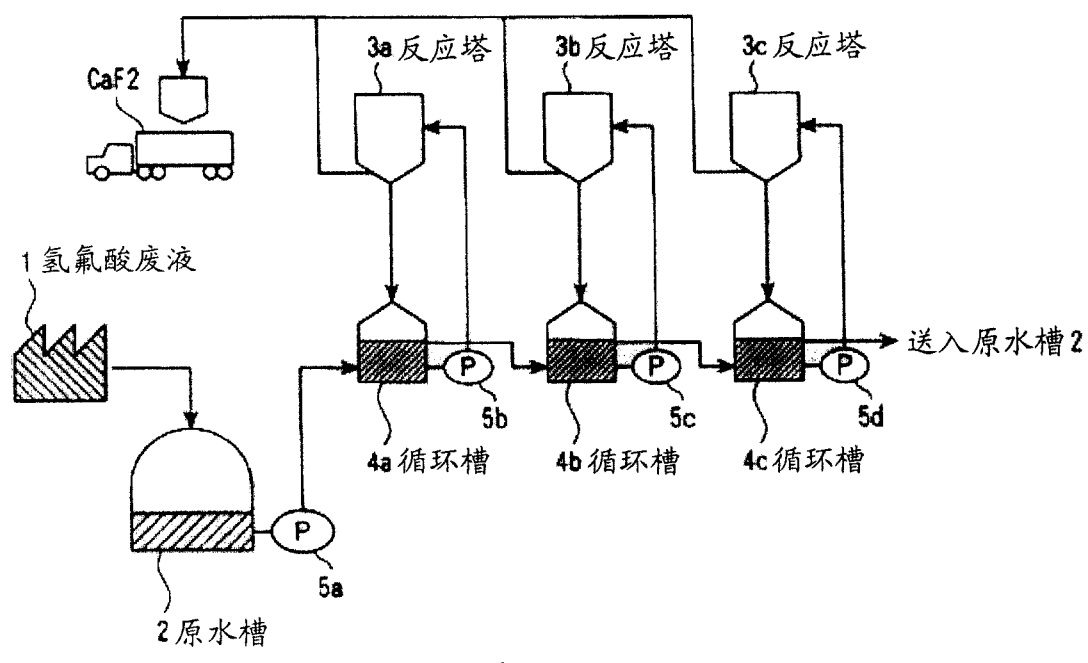


图 1

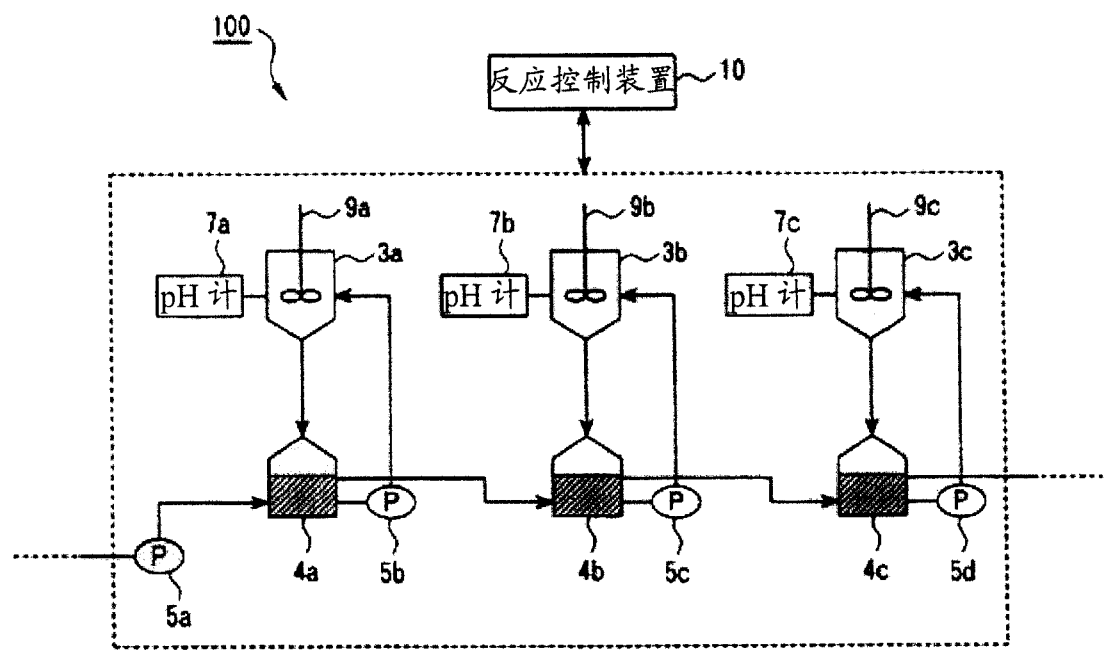


图 2

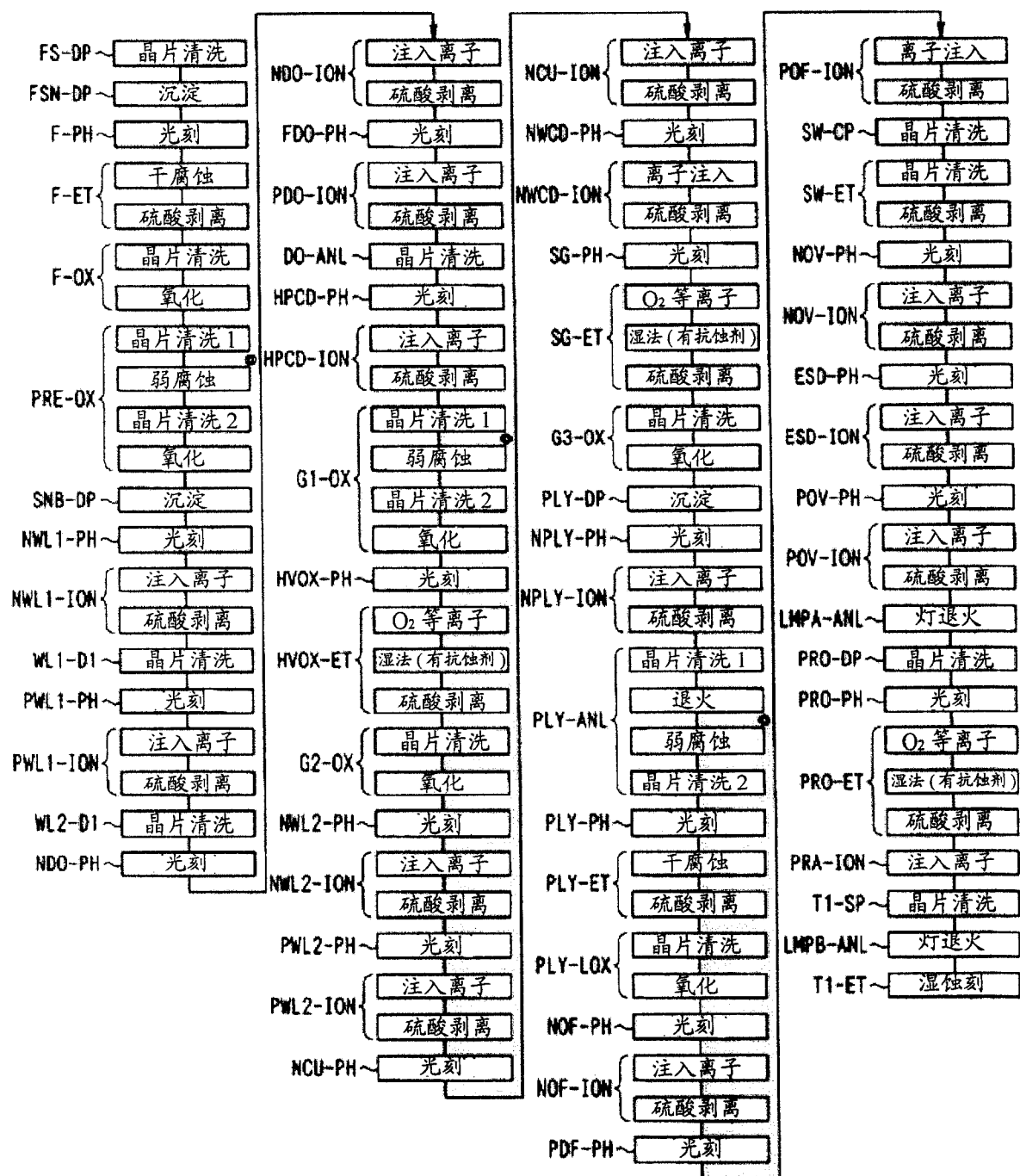


图 3

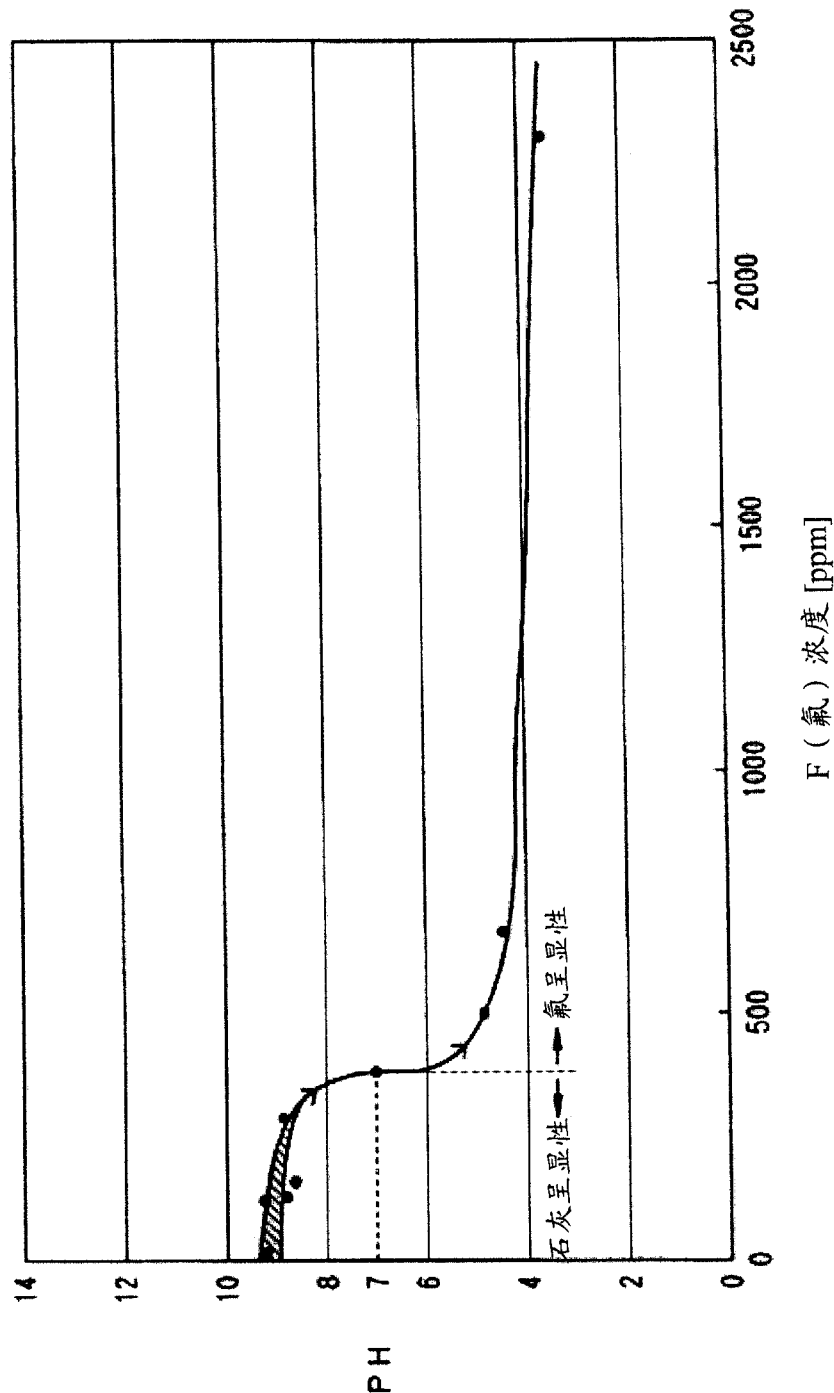


图 4

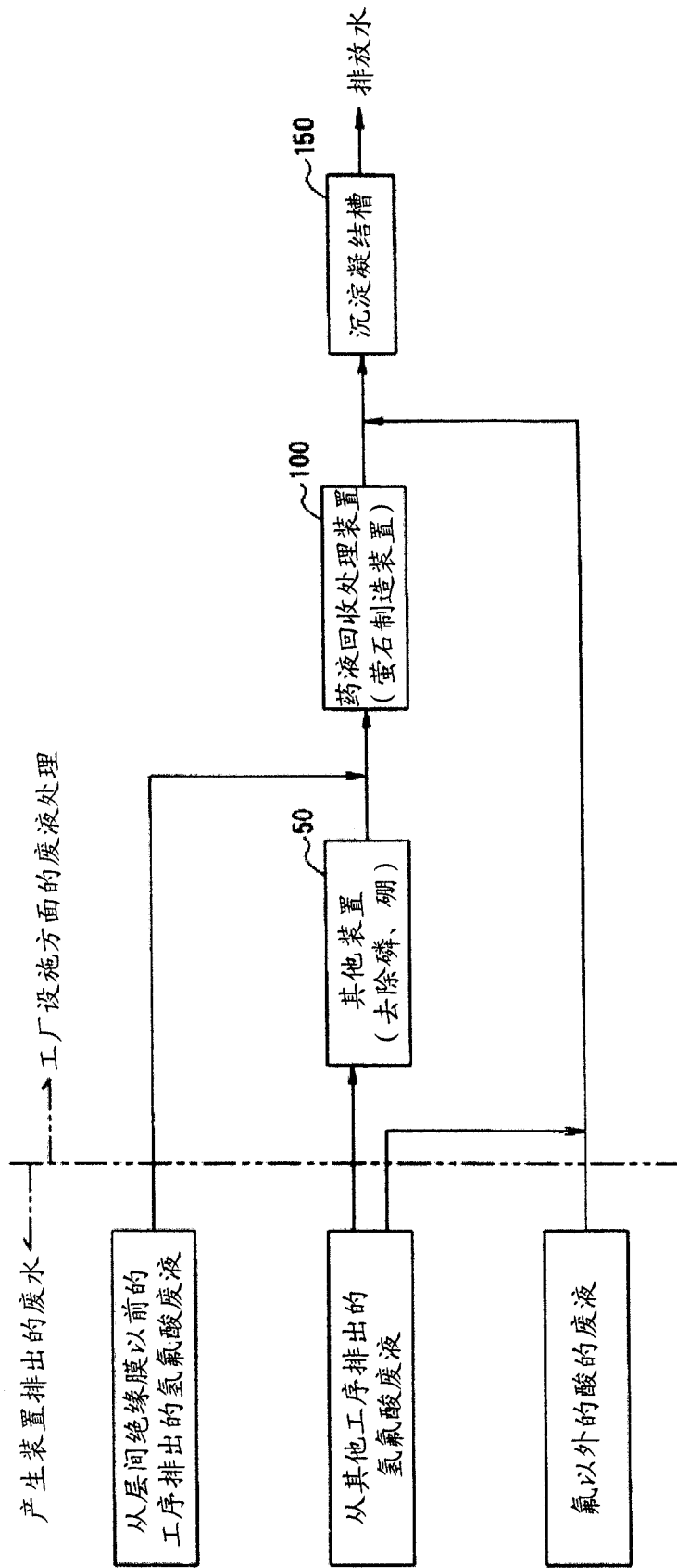


图 5