

## Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites

Nadjib Drouiche\*, Mouna Hecini et Abderrezak Maallemi

Unité de Développement de la Technologie du Silicium,  
2, B<sup>e</sup> Frantz Fanon, B.P. 399, 16000 Alger-Gare, Algérie

(reçu le 17 Juillet 2005 - accepté le 21 Juin 2006)

**Résumé** - La fabrication des cellules photovoltaïques (PV) nécessite un traitement de surface des plaquettes de silicium. Ce traitement acido-basique génère des déchets organiques et minéraux. Pour remédier à ce problème le procédé d'électrocoagulation a été utilisé comme alternative pour le traitement de ces effluents aux fins de protection de l'environnement.

**Abstract** - Treatment of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater is investigated. The CMP wastewater, as obtained from a large wafers semiconductor manufacturer, was characterized by high suspended solids (ss) content, high nephelometric turbidity unit (NTU), chemical oxygen demand (COD) concentration up 10000 mg/l, metallic ions and a green color. This study was to explore the feasibility of treating the CMP wastewater by electrocoagulation with an aim of simultaneously lowering the wastewater turbidity, and metallic ions and COD concentrations. Experiments were conducted to analyse the characteristics of the CMP wastewater and sludge settling.

**Mots clés:** Electrocoagulation - Effluent - Courant continu - Chemical mechanical polishing (CMP).

### 1. INTRODUCTION

L'industrie photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles, qui comprend la croissance cristalline du silicium, la découpe, la métallisation, la photolithographie, le lavage et le nettoyage, etc. [1]

En général, le poste nettoyage CMP exige un volume énorme de d'eau ultrapure (UPW) pour éliminer les matériaux étrangers des surfaces des wafers. Par conséquent, le traitement et la récupération de l'eau usagée de CMP sont significatifs et importants. On estime la quantité d'eau utilisée dans l'industrie électronique entre  $4.088 \cdot 10^8 \text{ m}^3$  à  $5.223 \cdot 10^8 \text{ m}^3$ , respectivement en 1999 et 2000 [2].

Plus de 200 de composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés dans les processus de fabrication. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium [3]. Par conséquent, différentes eaux usagées sont produites. Ces eaux usagées contiennent généralement les dissolvants organiques, les acides, les bases, les sels, les métaux lourds, les particules en suspension d'oxyde et d'autres composés organiques [4].

Le but de ce travail est l'utilisation d'un procédé d'électrocoagulation pour l'amélioration du traitement de l'effluent généré par le traitement de surface des plaquettes de silicium.

L'électrocoagulation (traitement électrochimique) a été une méthode peu onéreuse et efficace pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement de l'eau potable [5], l'eau usée issue de l'aquaculture [6], l'eau usée de l'industrie textile [7], l'eau usée industrielle [8], le lixiviat de remblai [9], l'eau usée des restaurants [10], les eaux d'égout

---

\* drouichen@udts.dz

municipales [11] et l'eau usée urbaine [12]. Elle a été également employée pour éliminer le phénol [13] et les agents tensioactifs [14] des eaux usées industrielles.

Dans cette étude, l'électrocoagulation a été utilisée pour traiter l'effluent généré par le traitement de surface des plaquettes de silicium avec une tentative d'éliminer les particules fines d'oxyde, améliorer la turbidité de l'eau usée et diminuer la concentration de cuivre. La couleur, la DCO et les différentes concentrations des particules contenues dans l'effluent ont été mesurées avant et après traitement. Les résultats expérimentaux ont été évalués pour étudier le mécanisme de coagulation et les performances du procédé d'électrocoagulation.

## 2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'électrocoagulateur mode continu est constitué d'une cellule en plexiglas en forme parallépipède faisant office de décanteur, sa base est constituée de deux plaques inclinées, d'une alimentation stabilisée de marque Fontaine. Les électrodes bipolaires sont en fer, de 114 mm de largeur, 140 mm de longueur et de 1 mm d'épaisseur, et elles sont placées en série parallèlement l'une par rapport à l'autre (Fig. 1).

L'analyse infrarouge a été effectuée avec l'appareil de marque Perkin Elmer paragon1000 spectrum RX et l'interprétation des résultats grâce au logiciel OMNIC.

L'analyse à la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde a été effectuée avec spectromètre de marque Philips, série magix, avec un tube Rh et une puissance de 4 kW.

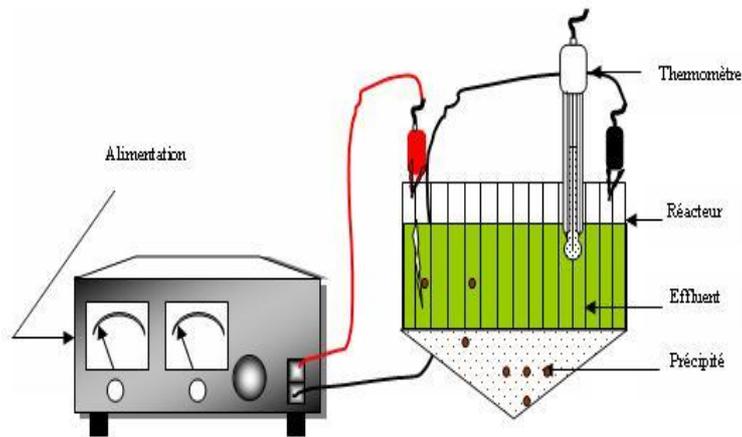


Fig. 1: Dispositif expérimental d'électrocoagulation

## 3. RESULTATS

Les bulles d'oxygène et d'hydrogène produites respectivement à l'anode et à la cathode, en remontant à la surface entraînent les matières en suspension et les colloïdes. On arrive ainsi à une clarification totale de la solution [15] (Fig. 2). De plus l'oxygène naissant fait office d'oxydant et permet aux molécules organiques de se scinder, ce qui favorise un traitement biologique ultérieur [16] (Fig. 3).

L'électrocoagulation met en œuvre une autre réaction électrochimique, qui permet de générer au cours du traitement des cations solubles de  $Fe^{2+}/3+$ , les cations se transforment en leurs hydroxydes permettant un coprécipitation des métaux [17] (Fig. 4).

Ce procédé nous a permis d'atteindre un pH de 8,5 au bout de 320 minutes (Fig. 5), permettant le rejet de l'effluent à l'égout.

#### 4. INTERPRETATION ET ANALYSE DES RESULTATS

Au bout de 320 minutes d'électrocoagulation la couleur verte de l'effluent disparaît (avec un abattement de 80 %) indiquant que les matières organiques dissoutes qui absorbent la lumière visible (rayonnements de longueurs d'ondes 400 à 800 nanomètres) et les particules en suspension [18] sont oxydées: cela est dû à des réactions d'électrolyse aux électrodes qui permettent de produire des micro bulles d'oxygène.

L'analyse du précipité à la fluorescence X montre la présence des éléments Si, Na, K, Al, S, Mn, Cl et Ca sous forme de précipités. La présence d'une quantité importante de fer (Tableau 1) est due au fait que les électrodes de fer s'usent au cours de la réaction [19], tandis que la présence du rhodium est due à l'anticathode.



Fig. 2: Effluent avant et après électrocoagulation

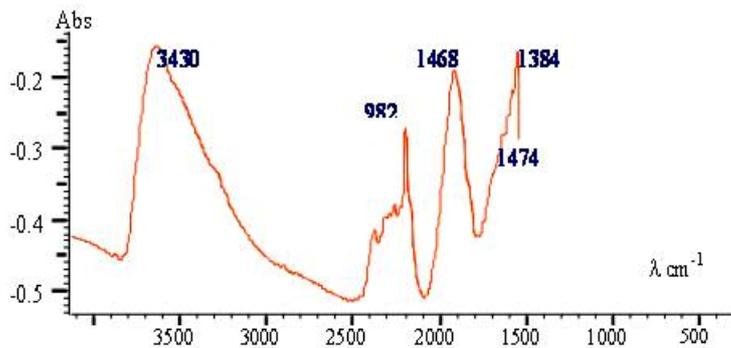


Fig. 3: Spectre infrarouge des éléments organiques présents dans l'échantillon

Le potassium et le sodium sont attribués respectivement à l'hydroxyde de potassium (KOH) et à la soude (NaOH), utilisés dans le traitement de surface des plaquettes [20].

Concernant le silicium, il est identifié comme étant sous forme de silice (SiO<sub>2</sub>), cet oxyde est issu du traitement de décapage des plaquettes de silicium par l'acide fluorhydrique [21].

L'analyse infrarouge (Fig. 3) montre qu'on a dans la zone spectrale des OH une bande large entre [3700-3230] cm<sup>-1</sup>, l'élargissement pourrait être dû à un chevauchement de plusieurs bandes d'absorption correspondant à des substances possédant des groupements OH telles que CH<sub>3</sub>COOH, KOH et NH<sub>4</sub>OH, la présence de bandes d'absorption dans d'autres zones spectrales confirmeraient nos hypothèses, ainsi pour le groupement N-H (dans NH<sub>4</sub>OH) serait attribué à la bande sortant à 1638 cm<sup>-1</sup>.

Pour le groupe carbonyle C=O entre 1754 cm<sup>-1</sup> confirmerait l'existence du groupement C=O de l'acide acétique présent dans l'échantillon solide analysé. Par ailleurs, on trouve des bandes

d'absorption sortant respectivement à 1440-1395, 1222-865, elles seraient associées au groupement OH présents dans (KOH, CH<sub>3</sub>COOH et NH<sub>4</sub>OH).

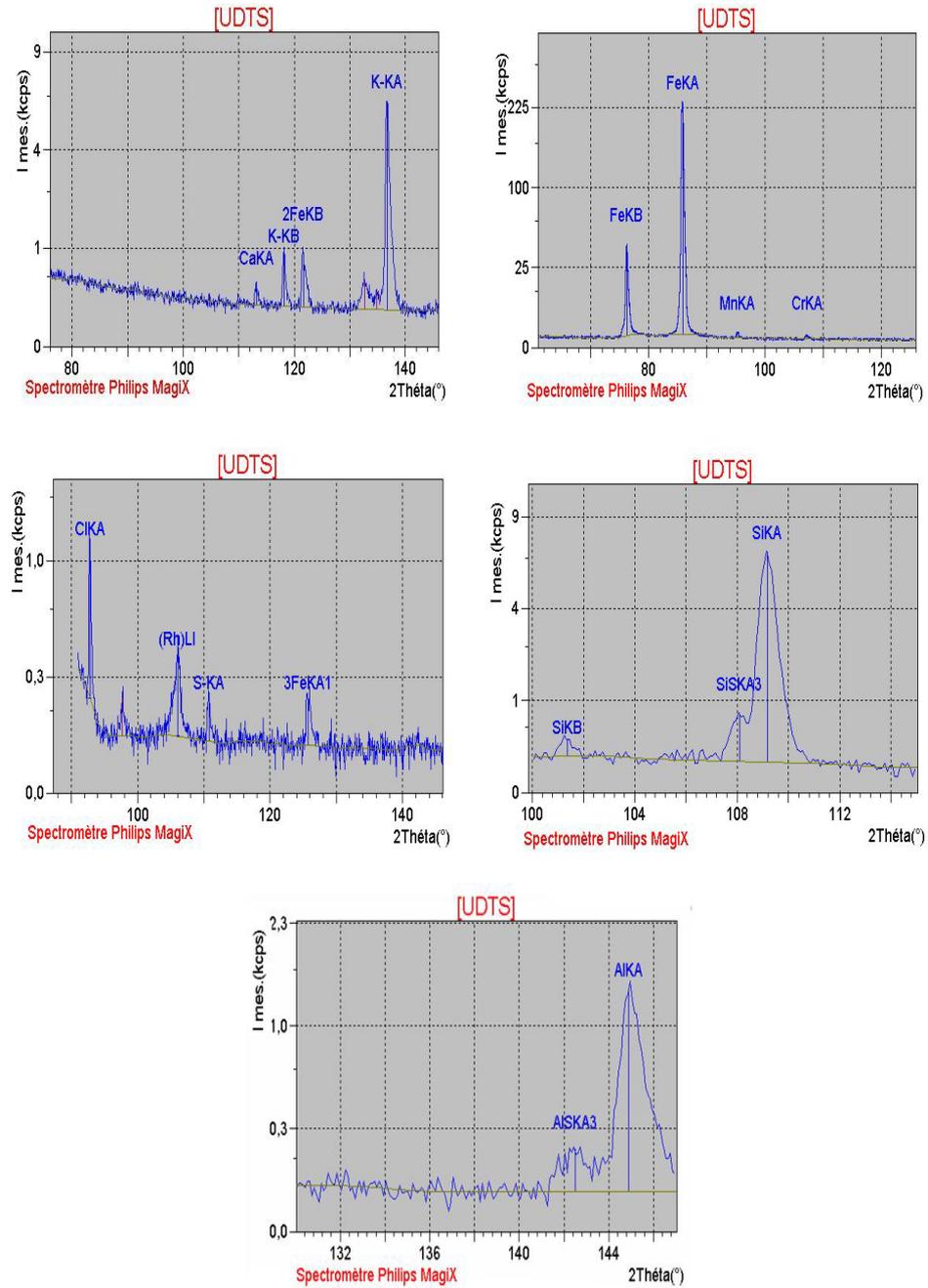


Fig. 4: Spectres de fluorescence des éléments présents dans l'échantillon

**Tableau 1:** Concentration en (%) des éléments présents dans le précipité

Elément	Etat du calibrage	Concentration (%)
Mg	Pas calibré	0.000
F	Calibré	25.497
Na	Calibré	3.051
Al	Calibré	0.531
Si	Calibré	2.317
S	Calibré	0.011
Cl	Calibré	0.400
K	Calibré	1.525
Ca	Calibré	0.002
Cr	Calibré	0.043
Mn	Calibré	0.106
Fe	Calibré	46.701

**Tableau 2:** Caractéristiques de l'effluent avant et après traitement

Elément	Concentration avant traitement	Concentration après traitement
pH	6	8,5
Conductivité (µs/cm)	13620	6420
Fluorures (mg/l)	215	9
Chlorures (mg/l)	3165.45	1882.45
Phosphates (mg/l)	743.25	04
Sodium (mg/l)	49000	47545
Potassium (mg/l)	360	254
Nitrates (mg/l)	65232	59874
Sulfates (mg/l)	1241.50	12
Chrome (mg/l)	1.1646	00.00
Cuivre (mg/l)	0.1129	00.00
Argent (mg/l)	0.075	0.012
Aluminium (mg/l)	0.3485	00.00
Plomb (mg/l)	00.00	00.00
Fer (mg/l)	0.07956	0.04456
DCO ( mg <sub>O2</sub> /l)	10250	1210
Couleur (mgPt/l)	225	45

## 5. CONCLUSION

Le procédé d'électrocoagulation est une alternative intéressante pour le traitement des effluents issus du traitement de surface des plaquettes de silicium. Le seul réactif est l'électricité, le rapport économique est très attractif. De plus l'opération d'électrocoagulation nous permet d'atteindre un pH de 8.5, une précipitation des métaux et une clarification totale de l'effluent ce qui nous permet son rejet sans aucun danger pour la nature.

## REFERENCES

- [1] Semiconductor Materials and Process Technology Handbook, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1988.
- [2] Corlett, 'Targeting Water Reuse for Chemical Mechanical Polishing', Solid State Technol. 43 (6), pp. 182 – 187, 2000.
- [3] W. Kern, 'Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology', Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1993.
- [4] D.G. Giles and R.C. Loehr, 'Waste Generation and Minimization in Semiconductor Industry', J. Environ. Eng., ASCE 120, pp. 72 – 86, 1994.
- [5] E.L. Vik, D.A. Carlson, A.S. Ekum and E.T. Gjessing, 'Electrocoagulation of Potable Water', Water Res. 18, pp. 1355 – 1360, 1984.
- [6] S.H. Lin and M.L. Chen, 'Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse', Water Res. 31, pp. 868 – 876, 1997.
- [7] S.H. Lin and C.F. Peng, 'Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation', Water Res. 30, pp. 587 – 592, 1996.
- [8] E.R. Ramirez, 'Physicochemical Treatment of Rendering Wastewater by Electrocoagulation', in: Proceedings of the 36<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference, Lafayette, Indiana, 1981.
- [9] S.H. Lin, C.T. Shyu and M.C. Sun, 'Saline Wastewater Treatment by Electrochemical Method', Water Res. 32, pp. 1059 – 1067, 1998.
- [10] G.H. Chen, X.M. Chen and P.L. Yue, 'Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater', J. Environ. Eng., ASCE 126, pp. 858 – 863, 2000.
- [11] A. Biwyk, 'Electrocoagulation of Biologically Treated Sewage', in: Proceedings of the 35<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference, Lafayette, Indiana, 1980.
- [12] M.F. Pouet and A. Grasmick, 'Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation', Water Res. 31 (3–4), pp. 275 – 283, 1995.
- [13] Y.M. Awad and N.S. Abuzaid, 'The Influence of Residence Time on the Anodic Oxidation of Phenol', Sep. Purif. Technol. 18, pp. 227 – 236, 2000.
- [14] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu and L. Pitulice, 'Correlation Between Organic Component and Electrode Material: Consequences on Removal of Surfactants from Wastewater', Electrochem. Acta 46, pp. 297 – 303, 2000.
- [15] M. Maes, 'Les Résidus Industriels : Traitement, Valorisation et Législation', Entreprise Moderne d'Édition Technique et Documentation, Paris, 1994.
- [16] A.R. Yeddou, 'Défluoruration des Eaux du Sud Algérien par le Procédé d'Electrocoagulation', Mémoire de Magister, E.N.P., 1995.
- [17] M. Wery, 'Décapage des Métaux', Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux. M1445-6, 2000.
- [18] A. Bottino, G. Capanelli and G. Ciardelli, 'Ozone Treatment of Textile Wastewaters for Reuse', Water. Science and Technology, Vol. 44, N°5, pp. 61 – 67, 2001.
- [19] L. Lai Chen and H. Lin Sheng, 'Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater from Semiconductor Fabrication', Chemical Engineering Journal 95, pp. 205 – 211, 2003.
- [20] H. Sheng and R. Chung Yang, 'Chemical and Physical Treatment of Chemical Mechanical Polishing Wastewater from Semiconductor Fabrication', Journal of Hazardous Materials, B108, pp. 103 – 109, 2004.
- [21] S. Browne, J. Maze and B. Head, 'Assessing a System for CMP Waste Minimization and Recycling', Micro (2000). pp. 74 - 84, mars 2000.