

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 487 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int Cl.⁶: **F26B 5/04**

(21) Anmeldenummer: **98124206.8**

(22) Anmeldetag: **17.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.12.1997 DE 19756830**

(71) Anmelder: **Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schmidbauer, Wilhelm
84547 Emmerting (DE)**

• **Wochner, Hanns, Dr.
84489 Burghausen (DE)**
• **Ott, Werner
84367 Tann (DE)**

(74) Vertreter: **Rimböck, Karl-Heinz, Dr. et al
c/o Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung PML
Hans-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(54) **Vakuumtechnisches Trocknen von Halbleiterbruch**

(57) Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zumindest eine vakuumdichte Vorrichtung mit

zumindest einer Aufnahmevorrichtung für Halbleiterbruchmaterial aufweist und daß in der Vorrichtung ein Vakuum herrschen kann.

EP 0 924 487 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial

[0002] Für die Herstellung von Solarzellen oder elektronischen Bauelementen, wie beispielsweise Speicherelementen oder Mikroprozessoren, wird hochreines Halbleitermaterial benötigt. Bei dem Halbleitermaterial handelt es sich zum Beispiel um Halbleitermaterial, wie Silicium, Indiumphosphid, Germanium, Galliumarsenid oder Galliumphosphid.

[0003] Die gezielt eingebrachten Dotierstoffe sind die einzigen "Verunreinigungen", die ein derartiges Material im günstigsten Fall aufweisen sollte. Man ist daher bestrebt, die Konzentrationen schädlicher Verunreinigungen so niedrig wie möglich zu halten.

[0004] Häufig wird beobachtet, daß bereits hochrein hergestelltes Halbleitermaterial im Verlauf der weiteren Verarbeitung zu den Zielprodukten erneut kontaminiert bzw. verunreinigt wird. So werden immer wieder aufwendige Behandlungs- / Reinigungsschritte mit anschließendem Trocknungsvorgang notwendig, um die ursprüngliche Reinheit zurückzuerhalten. Fremdmetallatome, die in das Kristallgitter des Halbleitermaterials eingebaut werden, stören die Ladungsverteilung und können die Funktion des späteren Bauteils vermindern oder zu dessen Ausfall führen. Infolgedessen sind insbesondere Kontaminationen des Halbleitermaterials durch metallische Verunreinigungen zu vermeiden. Aber auch sonstige Verunreinigungen oder Partikel auf/in der Oberfläche des Halbleiterbruchmaterials können den nachfolgenden Schmelzprozeß nachhaltig beeinträchtigen und zu Ausschußmaterial führen.

[0005] Dies gilt insbesondere für Silicium, das in der Elektronikindustrie mit deutlichem Abstand am häufigsten als Halbleitermaterial eingesetzt wird.

[0006] Hochreines Silicium erhält man durch chemische Umwandlung des Roh-Silicium in eine flüssige Siliciumverbindung (beispielsweise Trichlorsilan), die mit Hilfe von Destillationsverfahren in höchstreiner Form aufbereitet werden kann. In einem anschließenden chemischen Abscheideprozess wird diese hochreine Siliciumverbindung dann in hochreines Silicium übergeführt. Es fällt dabei als polykristallines Silicium in Form von Stäben als Zwischenprodukt an.

[0007] Analoges gilt für die anderen Halbleitermaterialien. Auch sie werden überwiegend zunächst als polykristallines Zwischenprodukt hergestellt.

[0008] Der überwiegende Teil des polykristallinen Halbleitermaterials wird zur Produktion von tiegelgezogenen Einkristallen, von Bändern und Folien oder zur Herstellung von polykristallinem Solarzellengrundmaterial verwendet.

[0009] Da diese Produkte aus hochreinem, schmelzflüssigem Halbleitermaterial hergestellt werden, ist es notwendig, festes Halbleitermaterial in Tiegeln aufzuschmelzen.

[0010] Um diesen Vorgang möglichst effektiv zu ge-

stalten, müssen großvolumige, massive Halbleiterstücke definierter Bruchgrößenverteilung hergestellt werden, wobei aus verfahrenstechnischen Gründen genau spezifizierte Anforderungen an die Oberflächenreinheit bestehen. Mit dem Halbleiterbruchmaterial dürfen keine Verunreinigungen in den Tiegel gelangen; die Oberfläche des Halbleiterbruches muß trocken, staub- und säurefrei sein, da ansonsten - insbesondere bei der Einkristallzucht - Fremdpartikel zu Versetzungen und Gitterstörungen führen und eine erfolgreiche Kristallzucht unmöglich machen.

[0011] Zur Herstellung von hochreinem Halbleiterbruchmaterial wird das polykristalline Halbleitermaterial (wie beispielsweise die erwähnten polykristallinen Siliciumstäbe) aber auch einkristallines Halbleiter-Recyclingmaterial vor dem Aufschmelzen zerkleinert. Dies ist üblicherweise immer mit einer oberflächlichen Verunreinigung des Halbleiterbruchmaterials verbunden, weil die Zerkleinerung überwiegend mit mechanischen Brechwerkzeugen, wie metallischen oder keramischen Backen- oder Walzenbrechern, Hämmern oder Meißeln, erfolgt. Durch den Zerkleinerungsvorgang werden Fremdatome (Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer etc.) in die Oberfläche des Halbleitermaterials eingearbeitet oder haften auf der Oberfläche. Aber auch bei den alternativen Brechverfahren, wie z.B. Wasserstrahlbrechen, Stoßwellenzerkleinerung etc., läßt sich nicht gänzlich ausschließen, daß derartige Kontaminationen mit Fremdatomen erfolgen oder daß schädlicher Staub und/oder Partikel auf die Bruchoberfläche gelangen kann.

[0012] Insbesondere ist die Kontamination durch Metallatome als kritisch anzusehen, da diese die elektrischen Eigenschaften des Halbleitermaterials in schädlicher Weise verändern können. Staub und/oder Partikel auf der Oberfläche kann nachhaltig den nachfolgenden Ziehprozeß beeinträchtigen (Versetzungen etc.).

[0013] Um mechanisch bearbeitetes Halbleitermaterial als Ausgangsmaterial für den weiteren Fertigungsprozeß einsetzen zu können, ist es notwendig, vorab die Konzentration an Metallionen und Partikel herabzusetzen, die durch den Bearbeitungsvorgang und die Handhabung auf bzw. in die Oberfläche des mechanisch bearbeiteten Halbleitermaterials gelangt sind.

[0014] So müssen die Halbleiterbruchstücke vor dem Aufschmelzen einer chemischen Oberflächenbehandlung mit anschließender Reinigung und Trocknung unterzogen werden, um die spezifizierten Reinheitswerte der Oberfläche zu erreichen.

[0015] Die Oberfläche des mechanisch bearbeiteten Halbleitermaterials wird dazu mit diversen Säuren wie zum Beispiel einer Mischung aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure geätzt. Dieses Verfahren wird weithin angewendet. Danach wird üblicherweise das Halbleiterbruchmaterial, wie beispielsweise polykristalliner Siliciumbruch, mit Reinstwasser gespült und getrocknet. Da mit dem Halbleitermaterial keine Verunreinigungen in den Tiegel gelangen dürfen, muß die Ober-

fläche/Oberflächenstruktur des Halbleiterbruchmaterial absolut trocken, staub-, flecken- und säurefrei sein.

[0016] Halbleitermaterial ist in der Regel sehr spröde, daher entsteht durch den Bruchvorgang ein scharfkantiges, zerklüftetes Halbleiterbruchmaterial mit einer Vielzahl feiner Haarrisse, die sich bis in cm-Bereich unter der Oberfläche ausgebreitet haben. Insbesondere in diesen Rissen bildet sich aufgrund der Kapillarwirkung Restfeuchtigkeit (Wasser-, Säurereste), die im Nachhinein zu Verunreinigung (Flecken) d.h. zu Ausschußmaterial oder gar zu Verätzungen führen kann. Um die hohen Qualitätsanforderungen, die ständig verschärft werden, zu erfüllen, ist eine einwandfreie Trocknung, d.h. säure- und fleckenfreies Halbleiterbruchmaterial, zwingend notwendig.

[0017] Die herkömmliche Konvektionstrocknung (das Trocknungsgut wird mit Reinstluft überströmt bzw. durchströmt) bringt nicht den erhofften Erfolg in einer angemessener Zeitspanne (unter einer Stunde), was u. a. an der Färbung von Lackmus-Papier erkennbar ist, es sei denn, daß aufwendige, voluminöse und damit kostspielige Einrichtungen errichtet werden, oder das Gut lagert für einen längeren Zeitraum unverpackt "im Freien", wobei das Risiko der verstärkten Staubkontamination sehr hoch ist. Ein weiterer Nachteil der Konvektionstrocknung besteht darin, daß Feuchtigkeit in den feinsten Haarrissen verbleibt und so die Gefahr der nachträglichen Fleckenbildung/Staubbelastung erhöht wird.

[0018] Dies führt zu einer Qualitätsverschlechterung gegebenenfalls zu Ausschuß.

[0019] Bei der Strahlungstrocknung wird vorrangig die obere Schicht erwärmt, so daß Flächen auf der "Schattenseite" des Halbleiterbruchmaterials bzw. bei Schüttungen tiefer liegende Schichten nicht ausreichend erfaßt werden. Des weiteren ist eine Säureentfernung aus den Haarrissen nicht einwandfrei gegeben. Dies führt ebenfalls zur Fleckenbildung, das heißt zu Ausschußmaterial.

[0020] Wird die Strahlungsintensität verstärkt, d.h. die Oberflächentemperatur wird auf über 100 °C erhöht, dann diffundieren bei zunehmender Temperatur nicht abgereinigte Metallionen in die Oberfläche des Halbleiterbruchmaterials und kontaminieren nachhaltig das reine Halbleitermaterial. Dies führt zu einer Qualitätsverschlechterung gegebenenfalls zu Ausschuß.

[0021] Analoges gilt für die Trocknung mit Hilfe von Mikrowellen. Auch hier muß, aufgrund der Erwärmung des Materials, mit der Eindiffusion von schädlichen Metallionen d.h. mit Ausschußmaterial gerechnet werden.

[0022] Auch die Trommeltrocknung ist nicht praktikabel, da durch die Bewegung des Stückgutes einerseits zwischen Halbleiterbruchmaterial und Prozeßtrommel bzw. andererseits zwischen den Halbleiterbruchstücken selber nachhaltig Trommelabrieb bzw.

[0023] Halbleiter-Feinbruch-/Staub entsteht, wodurch der nachfolgende Ziehprozeß stark beeinträchtigt wird (hohe Versetzungsrate) und ebenfalls zu Aus-

schußmaterial führt.

[0024] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden, insbesondere ein staub-, flecken- und säurefreies Trocknen von Halbleiterbruchmaterial zu ermöglichen, wobei dies in einer effizienten und wirtschaftlichen Weise erfolgt.

[0025] Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

[0026] Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Vorrichtung zumindest eine vakuumdichte Vorrichtung mit zumindest einer Aufnahmevorrichtung für Halbleiterbruchmaterial aufweist und daß in der Vorrichtung ein Vakuum herrschen kann.

[0027] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial weist zumindest eine vakuumdichte Vorrichtung auf, die eine Vakuumtrockenkammer sein kann, die einen Deckel aufweist, der geöffnet werden kann, um das Halbleiterbruchmaterial einzubringen und die vakuumdicht verschließbar ist, wobei die Vakuumtrockenkammer vorzugsweise wandbeheizt ist. Vorzugsweise im oberen Bereich der Vakuumtrockenkammer befindet sich eine Öffnung, durch die trockene Reinstluft mit einer relativen Feuchtigkeit von kleiner 20 % oder vorzugsweise reine, inertisierende Gase (z.B. Stickstoff, Argon etc.) bei einer Temperatur von 20 °C bis 90 °C bevorzugt ca. 80 °C und einem Gas-Volumenstrom von vorzugsweise 2 bis 20 m³/h einströmen können. Im unteren Bereich befindet sich eine Vakuum-Pumpe hoher Saugleistung, die einen Druck von 10⁻² bis 10⁻⁵ mbar, bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁴ mbar erzeugt und eine Saugleistung von 30 m³/h bis 250 m³/h, bevorzugt 100 m³/h bis 200 m³/h aufweist (die Saugleistung ist u.a. abhängig von der Anzahl der zu trocknenden Aufnahmevorrichtungen (Prozeßschalen) und der darin zu trocknenden Menge an Halbleiterbruchmaterial (dem Produktdurchsatz), der Materialschichtung (einschichtig oder mehrschichtig) bzw. der Halbleiterbruchstruktur/-größe; d.h. der sich daraus ergebenden Vakuumtrockenkammergröße). In diese Vakuumtrockenkammer wird vorzugsweise eine Aufnahmevorrichtung, die vorzugsweise Öffnungen aufweist, wobei diese Öffnungen vorzugsweise im Boden (Lochboden) sind, eingesetzt, in der sich das Halbleiterbruchmaterial befindet, das vorzugsweise eine Korngrößenverteilung von 2 mm bis 150 mm aufweist. Diese Vakuumtrockenkammer ist vorzugsweise ein Behälter aus VA-2 oder VA-4 Stahl, der entweder elektropoliert wird oder mit reinraumtauglichen und temperaturbeständigen Materialien wie vorzugsweise Silicium oder die Kunststoffe Teflon und PFA ausgekleidet ist. Die eingesetzte Aufnahmevorrichtung (Prozeßschale) sitzt auf einer Dichtleiste auf, so daß die Aufnahmevorrichtung d. h. das Halbleiterbruchmaterial zwangsweise über den Lochboden mit erwärmter Reinstluft und/oder reinem Inertgas durchströmt wird. Die Zykluszeit liegt hierbei vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 10 min. (u.a. abhängig von Bruchstruktur,-größe, Saugleistung der Va-

kuumpumpe, Einsatzmenge und des Gas-Volumenstromes).

[0028] Dieser Vakuumtrockenkammer kann (gleichsam zur Vortrocknung) auch noch eine übliche Vorrichtung zur Konvektionstrocknung vorausgehen, wobei diese Vorrichtung eine Kammer ist, durch die von oben durch vorzugsweise eine temperaturbeständige Laminarairflow-Decke trockene Reinstluft mit einer Luftfeuchtigkeit kleiner 20% und mit einer Temperatur von 60 bis 100 °C, vorzugsweise von 70 bis 90 °C einströmen kann. Deren Einsatz und die Trocknungszeit sind abhängig von der Menge und Art des Materials (Bruchgröße/-struktur) und beträgt bei einem Durchsatz von 250 kg/h vorzugsweise 0 min bis 1 h.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Halbleiterbruchmaterial in einem Vakuum getrocknet wird.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial wird das aus der Endreinigung mit vorzugsweise 80 °C heißem Reinstwasser vorgewärmte Halbleiterbruchmaterial in vorzugsweise einer oben beschriebenen Vakuumtrockenkammer getrocknet. Diese Vakuumtrockenkammer wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe hoher Saugleistung vorzugsweise auf einen Druck von 10^{-2} mbar bis 10^{-5} mbar, bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-4} mbar evakuiert, wobei die Saugleistung von 30 m³/h bis 250 m³/h, bevorzugt 100 bis 200 m³/h reicht (die Saugleistung ist u.a. abhängig von der Anzahl der zu trocknenden Aufnahmevorrichtungen (Prozeßschalen) und der darin zu trocknenden Menge an Halbleiterbruchmaterial (dem Produktdurchsatz), der Materialsichtung (einschichtig oder mehrschichtig) bzw. der Halbleiterbruchstruktur/-größe; d.h. der sich daraus ergebenden Vakuumtrockenkammergröße). Insbesondere durch diesen Evakuierungsvorgang läßt sich bevorzugt die Restfeuchte aus den sogenannten Haarrissen der Halbleiterbruchmaterialien entfernen. Nachdem die Vakuumtrockenkammer evakuiert ist, wird sie mit trockener Reinstluft mit einer relativen Feuchtigkeit kleiner 20 % oder reinen, inertisierenden Gasen (z.B. Stickstoff, Argon etc.) bei einer Temperatur von 20 bis 90 °C bevorzugt ca. 80 °C und einem Gas-Volumenstrom von vorzugsweise 2 bis 20 m³/h geflutet. Das Wechselspiel aus Evakuieren und das Fluten mit Reinstluft und /oder reinem Inertgas erfolgt vorzugsweise 1 bis 3 mal u.a. abhängig von der Bruchgröße und/oder der Bruchstruktur. Dadurch daß die Aufnahmevorrichtung auf einer Dichtleiste in der Vakuumtrockenkammer aufsitzt, wird das Halbleiterbruchmaterial beim Fluten bzw. Evakuieren zwangsweise durchströmt; dies fördert die Feuchtigkeitsaufnahme der Reinstluft und/oder des Inertgases und beschleunigt und verstärkt den Trocknungsvorgang.

[0031] Das Evakuieren und Fluten der Vakuumtrockenkammer dauert vorzugsweise 5 bis 60 min. bei einem Durchsatz von 250 kg/h (u.a. abhängig von der Vakuumkammergröße, der Bruchgröße und/oder der

Bruchstruktur). Der Reinstluft-/Gas-Volumenstrom liegt bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 20 m³/h.

[0032] Bei Bedarf kann der Vakuumtrocknung u.a. abhängig von der Bruchgröße und/oder Bruchstruktur (als Vortrocknung) noch eine herkömmliche Konvektionstrocknung vorausgehen, bei der die Aufnahmevorrichtung ebenfalls zwangsweise vorzugsweise mit trockener Reinstluft mit einer relativen Feuchtigkeit von kleiner 20 % und einer Temperatur von 20 bis 90 °C bevorzugt von 60 bis 90 °C durchströmt wird. Der Zustrom der Reinstluft erfolgt vorzugsweise über eine Laminarairflowdecke.

[0033] Falls die Vakuumtrocknung allein erfolgt, beträgt sie vorzugsweise 10 min bis 60 min. Falls eine Konvektionstrocknung voraus, beträgt die gesamte Trocknungszeit vorzugsweise 20 min bis 120 min. Diese Zeiten beziehen sich auf einen Durchsatz von Halbleiterbruchmaterial von vorzugsweise 250 kg/h.

[0034] Nach der erfindungsgemäßen Trocknung wird das Halbleiterbruchmaterial über eine sich anschließende abgeschottete Transportstrecke, die vorzugsweise eine herkömmliche Laminarflowdecke der Reinraumklasse 10 bis 1000 aufweist, auf eine maximale Temperatur von 30 °C abgekühlt, bevor es in einer Verpackungsvorrichtung in Folie eingeschweißt wird.

[0035] Zur Verminderung von Kontamination während der einzelnen Prozeßschritte ist die Prozeßstraße vorzugsweise mit einer Laminarairflowdecke, zum Beispiel der RR - Klasse 100, überbaut.

[0036] Der Vorteil der Vakuumtrocknung besteht gegenüber einem Trocknen mittels der üblichen Konvektions-/Strahlungstrocknung darin, daß eine vollständige Trocknung des Halbleiterbruchmaterials bei Temperaturen unter 100 °C möglich ist. Insbesondere verbleibt keine Restfeuchtigkeit (Wasser-/Säurereste) in der Mikrostruktur, wie den feinen Haarrissen der Oberfläche des Halbleiterbruchmaterials, um so die Gefahr der nachträglichen Fleckenbildung und/oder Verätzung oder Staubbelaftung zu vermindern. Des weiteren, da keine Temperaturen über 100 °C erforderlich sind, tritt der nachteilige Diffusionsvorgang von fremden Metallionen in das Halbleitermaterial - wie bei der Strahlungstrocknung - so gut wie nicht ein. Es kann somit ein Halbleiterbruchmaterial erzeugt werden, was den höchsten Qualitätsanforderungen genügt.

[0037] Ferner kann der anlagentechnische Aufwand, insbesondere die Größe (räumliche Abmessung), der Trocknungseinrichtung deutlich reduziert werden, wodurch Produktionsfläche eingespart wird. (z.B. umfaßt eine herkömmliche Konvektionstrocknung mehrere Meter, wohingegen eine Vakuumtrocknung im Meterbereich liegt. Hierbei lassen sich auch Größe und Umfang der Klimatechnischen und Reinraum-technischen Einrichtungen dementsprechend deutlich reduzieren, wodurch insbesondere Investitionskosten aber auch laufende Betriebs-/Energiekosten eingespart werden können.

Die Vakuumtrocknung läßt sich aufgrund ihrer kleinen

räumlichen Abmessungen vorteilhaft in Modulbauweise errichten und somit relativ einfach in die bestehenden Fertigungsabläufe einbauen.

5

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zumindest eine vakuumdichte Vorrichtung mit zumindest einer Aufnahmevorrichtung für Halbleiterbruchmaterial aufweist und daß in der Vorrichtung ein Vakuum herrschen kann. 10
2. Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahmevorrichtung Öffnungen aufweist. 15
3. Vorrichtung zum Trocknen von Halbleiterbruchmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung vor der vakuumdichten Vorrichtung zumindest eine Vorrichtung zur Konvektionstrocknung aufweist. 20
4. Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleiterbruchmaterial in einem Vakuum getrocknet wird. 25
5. Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleiterbruchmaterial zuvor zumindest mittels einer Konvektionstrocknung getrocknet wird. 30
6. Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung von Halbleiterbruchmaterial durch mehrmaliges Anlegen eines Vakuums im Wechsel mit dem Fluten mit Reinstluft und /oder inertisierenden Gasen erfolgt. 35
7. Verfahren zur Trocknung von Halbleiterbruchmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die trockene Reinstluft und/oder inertisierenden Gase eine relative Feuchtigkeit von kleiner 20 % aufweisen. 40 45

50

55