

Obtenção de Cristais de Si

Este capítulo trata do estudo de técnica de extração de Si da matéria prima, da sua purificação e posterior formação de um tarugo de Si sólido monocristalino. Em seqüência, discutiremos algumas técnicas de caracterização do Si tarugo de Si monocristalino seguido pela técnica de moldagem do tarugo e do corte e polimento de lâminas (wafers).

Os primeiros transistores fabricados após sua invenção em 1947, o foram no semiconductor de Ge. Porém, o Ge apresenta as seguintes limitações:

- a faixa proibida de energia, E_G , (“band-gap”, ou banda proibida) é muito reduzida (0.66 eV)
- a corrente reversa de junção é relativamente elevada, devido ao baixo valor de E_G
- a temperatura máxima de operação de dispositivo fabricado em Ge é baixa ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), devido ao fato da corrente reversa de junção ser alta e crescer com temperatura.
- ele não era apropriado para o desenvolvimento da tecnologia planar de fabricação de dispositivos e circuitos integrados, a qual requer um óxido protetor e isolante na sua superfície. O óxido de Ge, GeO_2 , é difícil de ser obtido, dissolve-se em água e dissocia-se a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Como o Ge tem ponto de fusão de $936\text{ }^\circ\text{C}$, a obtenção de cristais de Ge é mais fácil de ser realizada que a obtenção de cristais de Si, cujo ponto de fusão é de $1420\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar desta vantagem particular do Ge, as demais propriedades superiores do Si, tornam este o semiconductor preferido. Como vantagens do Si listamos:

- apresenta faixa de energia proibida mais apropriada de 1.12 eV
- a corrente reversa de junção é conseqüentemente menor
- a temperatura máxima de operação de dispositivo fabricado em Si é de $150\text{ }^\circ\text{C}$
- ele é oxidável termicamente. Isto permitiu o desenvolvimento da tecnologia planar, que constitui a base dos processos de fabricação de circuitos integrados (CI's).
- existe matéria prima de Si em abundância. Si é o segundo elemento químico em abundância, sendo o oxigênio o primeiro. O Si compõe 25,7 % da crosta terrestre.
- o custo para obtenção de material de Si em nível de pureza grau eletrônico (ppb) é aproximadamente um décimo do custo da produção de material de Ge em mesmo nível de pureza.

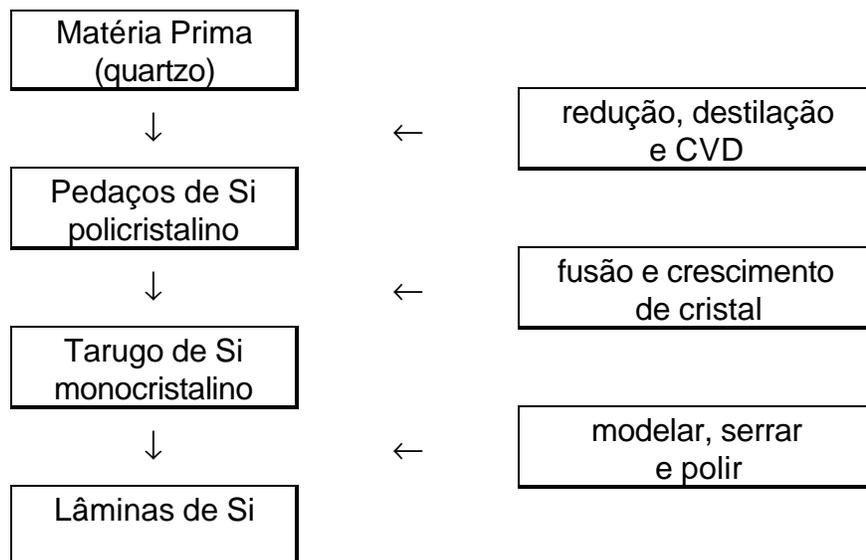
Como conseqüência das várias boas propriedades do Si, este é o semiconductor mais importante para a fabricação de dispositivos eletrônicos discretos e de circuitos integrados, dominando mais que 95 % do mercado mundial.

No entanto, o semiconductor de GaAs apresenta algumas propriedades superiores aos do Si. Entre estas citamos:

- mobilidade eletrônica maior (aproximadamente 6 x)
- maior resistividade do material, resultando em menores capacitâncias parasitárias em circuitos integrados
- estrutura de bandas apropriada para aplicações optoeletrônicas (ver capítulo 7)

- Apesar destas propriedades superiores e necessárias para dispositivos de alta frequência (aplicações de microondas, ondas milimétricas, comunicações móveis) e optoeletrônicas (lasers, LED's, outros), este semiconductor ocupa apenas alguns % do mercado de semicondutores. Isto deve-se às seguintes limitações do GaAs:
- custo por lâmina é muito superior (aproximadamente de 10 a 20 vezes maior que o preço de lâmina de Si)
- o material é muito mais frágil. Por exemplo, se deixarmos cair uma lâmina de Si de uma altura de 1 m, ela pode ou não quebrar, porém se fizermos o mesmo com lâmina de GaAs, ela certamente quebrará. Como consequência, a perda de lâminas numa linha de produção de CI's de GaAs, a taxa de perda de lâminas será maior.
- a condutividade térmica do GaAs é menor, da ordem de 3 vezes, comparada à do Si.
- o GaAs não pode ser oxidado termicamente, como no caso do Si. Como consequência, apresenta maior dificuldade para a aplicação da tecnologia planar para a fabricação de CI's.

Dada a predominância do uso do Si para a fabricação de componentes eletrônicos, nós nos ateremos apenas ao estudo da obtenção de tarugos monocristalinos e lâminas deste material. A fabricação de lâminas de outros semicondutores seguem processos similares e lembramos que, embora outros semicondutores representem uma pequena parcela do mercado, eles são importantes e imprescindíveis para certas aplicações. A fabricação de lâminas de Si a partir da matéria prima segue as etapas básicas indicadas no diagrama de blocos abaixo:



5.1 Obtenção de Si Policristalino Grau Eletrônico

Para crescermos cristais monocristalinos de alta pureza necessitamos primeiramente produzir Si de alta pureza, mas ainda numa forma mais simples, ou seja, em estrutura policristalina, Si-poli. Assim, requer-se Si-poli com pureza em ppba (parte por bilhão atômico), o que corresponde a níveis de impurezas em concentrações menores que 10^{13} átomos/cm³. Como matéria prima, utiliza-se cristais de quartzo encontrados na natureza. Embora o Si encontre-se em alta concentração em toda crosta terrestre, (areia,

rocha, argila), a sua extração do quartzo é preferida. O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de quartzo e quartzita de alta qualidade. A transformação do quartzo em Si-poli passa pelos seguintes estágios:

- redução do quartzo em Si grau metalúrgico, com pureza em torno de 98 %
- conversão do Si grau metalúrgico em composto de SiHCl_3 , que é um líquido (temperatura de ebulição de 31.8°C).
- purificação do SiHCl_3 por processo de destilação fracionada, a nível de pureza grau eletrônico, ou seja, em níveis de ppba.
- conversão do SiHCl_3 a Si-poli por processo de deposição química em fase vapor, CVD (Chemical Vapor Deposition).

Detalharemos agora estes quatro estágios.

1º Estágio - Redução do quartzo: O quartzo ou quartzito é reduzido a Si (grau metalúrgico) pela reação com carbono. O carbono pode provir de coque, carvão mineral, folhas de madeira, etc. Mistura-se o quartzo com a fonte de carbono num forno de arco elétrico, como ilustrado na Fig. 5.1, mantido a aproximadamente 1700°C . No forno ocorre a seguinte reação química de redução:

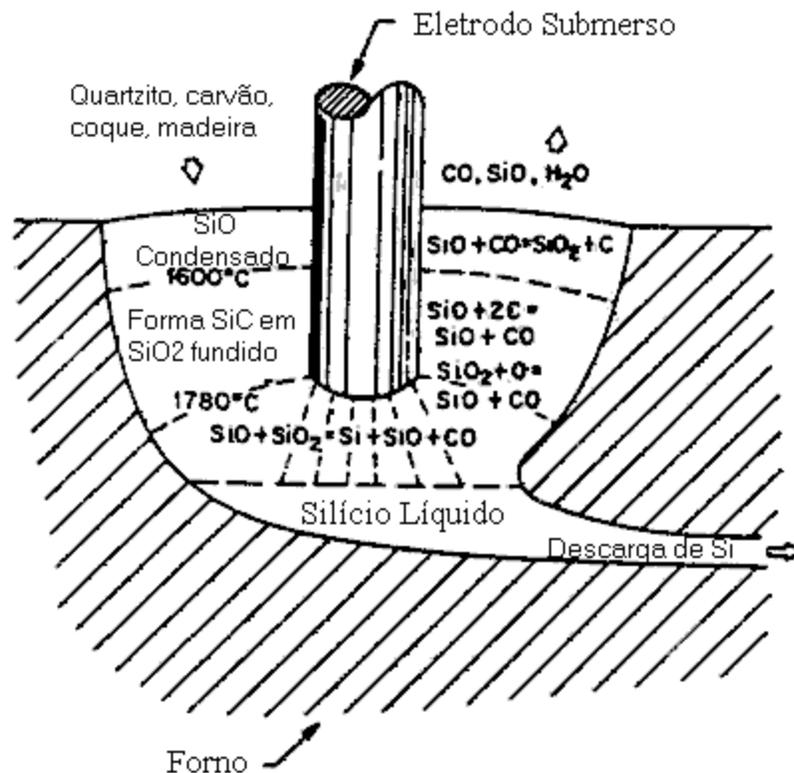


Fig. 5.1 Forno de arco para redução do quartzo, pela reação com uma fonte de carbono, com produção de Si.

Esta reação libera CO como gás, além de vapores de SiO e de H₂O. Como a temperatura do forno é maior que temperatura de fusão do Si (1420 °C), recolhe-se o líquido do Si, que em seguida solidifica-se em estrutura policristalina. O Si de grau metalúrgico tem seu maior consumo, não em eletrônica, mas sim em aplicações de ligas metálicas (como ligas de Al) e de polímeros tipo silicone. A tabela 1.1 apresenta níveis típicos de concentrações de impurezas nos insumos, eletrodo de grafite, no produto de Si grau metalúrgico, bem como de Si grau eletrônico.

Tabela 1.1 Níveis de concentrações de impurezas nos insumos, nos materiais e nos produtos de Si em nível grau metalúrgico e em nível grau eletrônico (números em ppma, exceto para o cadinho de quartzo e para Si grau eletrônico, onde é dado em ppba)

Impureza	Quartzo bruto [ppma]	Fontes de carbono [ppma]			Eletrodo de grafite [ppma]	Cadinho de quartzo [ppba]	Si grau metalúrgico [ppma]	Si grau eletrônico [ppba]
		Coque	Carvão Mineral	Folhas de Madeira				
Al	90	50	4600	70	440	-	1570	<0.2
B	14	<10	40	<60	2	-	44	<0.2
Cu	<5	<1	10	<10	1	0.23	100	<0.4
Au	-	-	-	-	-	-	-	0.07
Fe	20	30	1700	220	90	5.9	2070	4
P	<10	5	25	100	4	-	28	<2
Cr	30	2	260	310	3	-	137	1
Mn	<10	1	3	100	<1	-	70	0.7
Ni	10	90	3	<10	<1	0.9	4	6
As	-	-	-	-	-	0.005	-	0.01
Ti	<10	8	270	<10	45	-	163	<0.1
V	<10	100	20	<10	<4	-	100	<0.1
C	-	-	-	-	-	-	<10000	<100
O	-	-	-	-	-	-	-	<100

Observa-se que há uma grande diferença entre as concentrações de impurezas no Si grau metalúrgico e no Si grau eletrônico. Isto indica que o processo de purificação do Si deve ser bem eficiente. A título de completar a informação, são apresentados também algumas concentrações de impurezas em cadinhos de quartzo purificado, utilizados em processo de crescimento de cristais, como será descrito mais abaixo.

2º Estágio - Obtenção do composto SiHCl₃: Dada a dificuldade em purificar Si sólido, é conveniente transformá-lo num composto líquido, que pode ser facilmente purificado por processo de destilação fracionada. Para tanto, o Si sólido grau metalúrgico é inicialmente triturado em pó, para em seguida passar por processo de reação química com HCl, por auxílio de um catalisador e à temperatura de 300 °C. A reação química é como segue:



o composto formado condensa à temperatura de 31.8 °C.

3º Estágio - *Purificação do composto SiHCl₃*: Como já foi mencionado acima, esta purificação se dá por processo de destilação fracionada. A Fig. 5.2 ilustra a seqüência das etapas dos estágios 2, 3 e inclusive 4. A figura mostra um filtro de partículas após a coluna da reação com HCl, para retirar eventual partícula de Si não reagido. Observa-se a coluna de resfriamento para condensar o produto SiH_xCl_{1-x} da reação e liberar o H₂ formado. As colunas de destilação fracionada permitem separar os compostos formados pelas impurezas presentes no Si original e o composto SiHCl₃. Após as colunas de destilação segue a unidade referente ao estágio 4, descrito a seguir.

4º estágio - *Conversão do composto SiHCl₃ purificado a Si-poli sólido*: Após a purificação do composto SiHCl₃ devemos reconverter o mesmo para a fase sólida do Si. Isto pode ser feito por processo de deposição química em fase vapor, como detalhada na Fig. 5.3. O vapor de SiHCl₃ é injetado, juntamente com gás de H₂, numa câmara de reator, contendo uma barra de Si, em forma de U, aquecido a aproximadamente 1000 °C, por meio de passagem de corrente elétrica. A barra inicial serve de catalizador para a seguinte reação química:

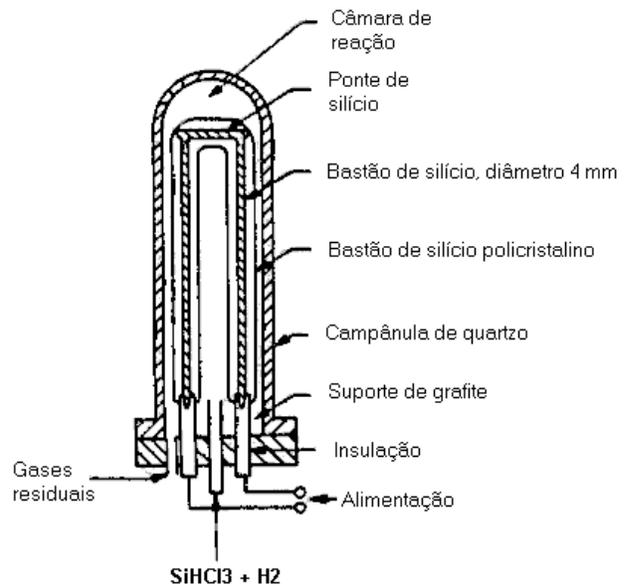
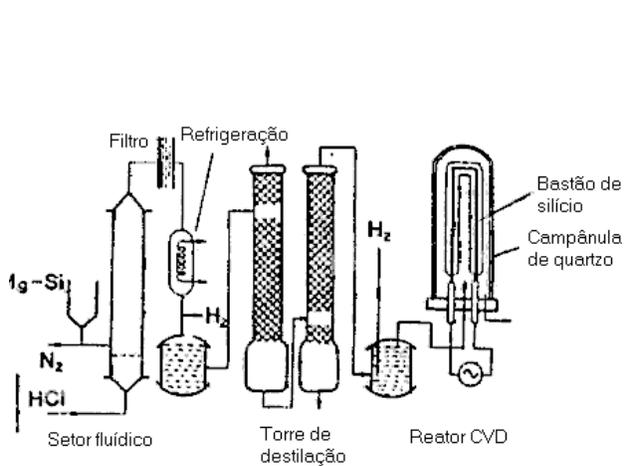


Fig. 5.2 Ilustração de montagem industrial para conversão de Si em composto de SiHCl₃, seguido por purificação do composto por colunas de destilação fracionada e finalizando com estágio de conversão do composto em Si sólido por processo CVD.

Fig. 5.3 Ilustração mais detalhada de reator CVD para a conversão do composto SiHCl₃ em Si sólido.

A conversão nunca é completa. Parte do composto SiHCl₃, juntamente com outros produtos, são coletados para serem reaproveitados. Obtém-se taxas de deposição de Si sólido da ordem de 5 a 15 µm/min. O Si sólido é crescido em forma policristalina, e não monocristalina como necessário para as lâminas finais, pelas condições do processo.

Como será visto no capítulo 9, é possível crescer camada de Si monocristalino por processo CVD desde que o substrato (ou barra) inicial seja monocristalino e as taxas de crescimento sejam limitadas. Assim, por motivos práticos, opta-se por crescer o Si sólido, a altas taxas, em estrutura policristalina, para depois ordená-lo em estrutura monocristalina, pela fusão e recristalização do Si, em condições de processo adequadas.

5.2 Crescimento de Cristal de Si pelo Processo CZ

O processo de crescimento de cristais chamado CZ, abreviação do nome do seu inventor Czochralski, foi inventado em 1918, tendo sido aperfeiçoado para a obtenção de cristais de Si por Teal e Buehler em 1952. O processo, assim como vários outros processos de crescimento de cristais, baseia-se no seguinte mecanismo: tendo-se um volume de um elemento em estado líquido, através da fusão do mesmo, encostamos um pedaço de sólido monocristalino do elemento ao líquido, garante-se um gradiente de temperatura. Com a temperatura na interface sólido-líquido sendo a de fusão do elemento e menor dentro do sólido, como ilustrado na Fig. 5.4, poderemos crescer o cristal pela solidificação gradual da fase líquida, pelo deslocamento gradual do gradiente de temperatura, como ilustrado na Fig. 5.5. Se o deslocamento da temperatura for gradual e bem controlado, teremos uma solidificação na interface, com os átomos seguindo o mesmo arranjo atômico do cristal original, chamado de semente.

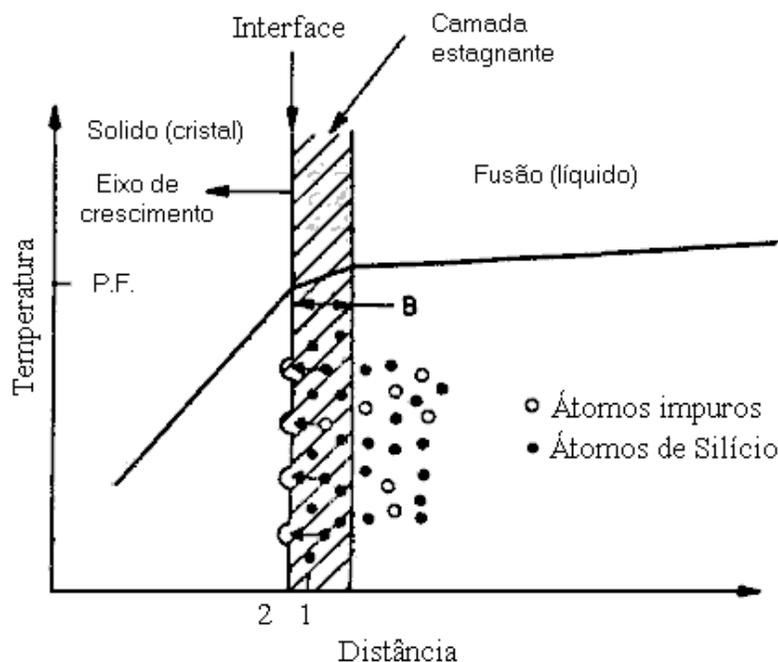


Fig. 5.4 Perfil de temperatura em torno do contato de um sólido (cristalino) e um volume de fase fundida do mesmo material, indicando o mecanismo de crescimento do cristal a partir do resfriamento gradual do sólido.

Seguindo o mecanismo de cristalização descrito acima, no processo CZ, funde-se uma certa quantidade de Si, inicialmente policristalina e suportado por cadinho de quartzo ultra puro, num reator com aquecimento resistivo ou indutivo, como ilustrado nos reatores da Fig. 5.6. Em seguida encosta-se uma semente de Si de diâmetro pequeno e de orientação cristalográfica específica, presa a uma haste. O contato da semente com a superfície do líquido resfria esta, começando o processo de cristalização, seguindo a mesma orientação da semente. Para continuar o processo de forma contínua e uniforme, executa-se movimentos rotacionais tanto da semente como do cadinho, porém em sentidos contrários, concomitantemente ao puxamento vertical para cima da haste com a semente. Isto prossegue até que todo líquido se solidifique, com a formação de um tarugo de diâmetro controlado. O tamanho do diâmetro depende inversamente da velocidade do puxamento vertical da haste com a semente. Normalmente, o sistema é provido de um sistema computadorizado, com controle feito a partir da medida óptica do diâmetro do tarugo. A Fig. 5.7 apresenta fotografias do processo de crescimento nas diversas fases do mesmo, indo desde o carregamento do Si, da sua fusão, a entrada da semente e o puxamento em diversos estágios.

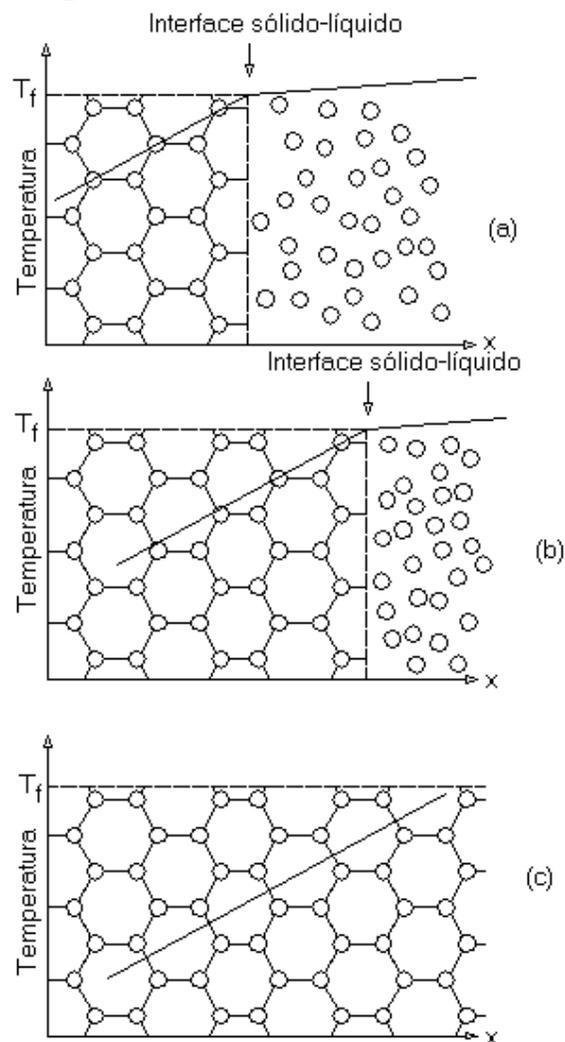


Fig. 5.5 Ilustração do mecanismo de cristalização a partir da interface sólido-líquido, pelo deslocamento gradual do perfil de temperatura.

Incorporação de Impurezas (Dopantes e Outros) no Cristal:

Impurezas presentes no líquido fundido serão incorporados no cristal durante a solidificação do material. Normalmente deseja-se uma dada concentração de impureza tipo dopante no cristal. Assim, deve-se adicionar uma certa quantidade desta impureza no cadinho junto com os bloquinhos de Si, antes da sua fusão. A quantidade atômica da impureza incorporada no cristal é, no entanto, determinada pela constante de segregação do elemento entre as duas fases, sólida e líquida, do Si. A constante de segregação representa a relação entre as concentrações de um elemento junto à interface entre duas fases em contato e equilíbrio. Esta constante origina-se na diferença de afinidade química do elemento com as duas fases e em considerações termodinâmicas. Para cada elemento e as duas fases de Si tem-se um valor de constante de segregação. Consideremos como solução 1, a fase de Si sólido cristalino, e como solução 2, a fase líquida do Si fundido. Definimos a constante de segregação, k_0 , de um elemento, como a relação entre as concentrações C_1 e C_2 do elemento nas duas fases respectivamente, ou seja:

$$k_0 = C_1 / C_2 \quad (5.4)$$

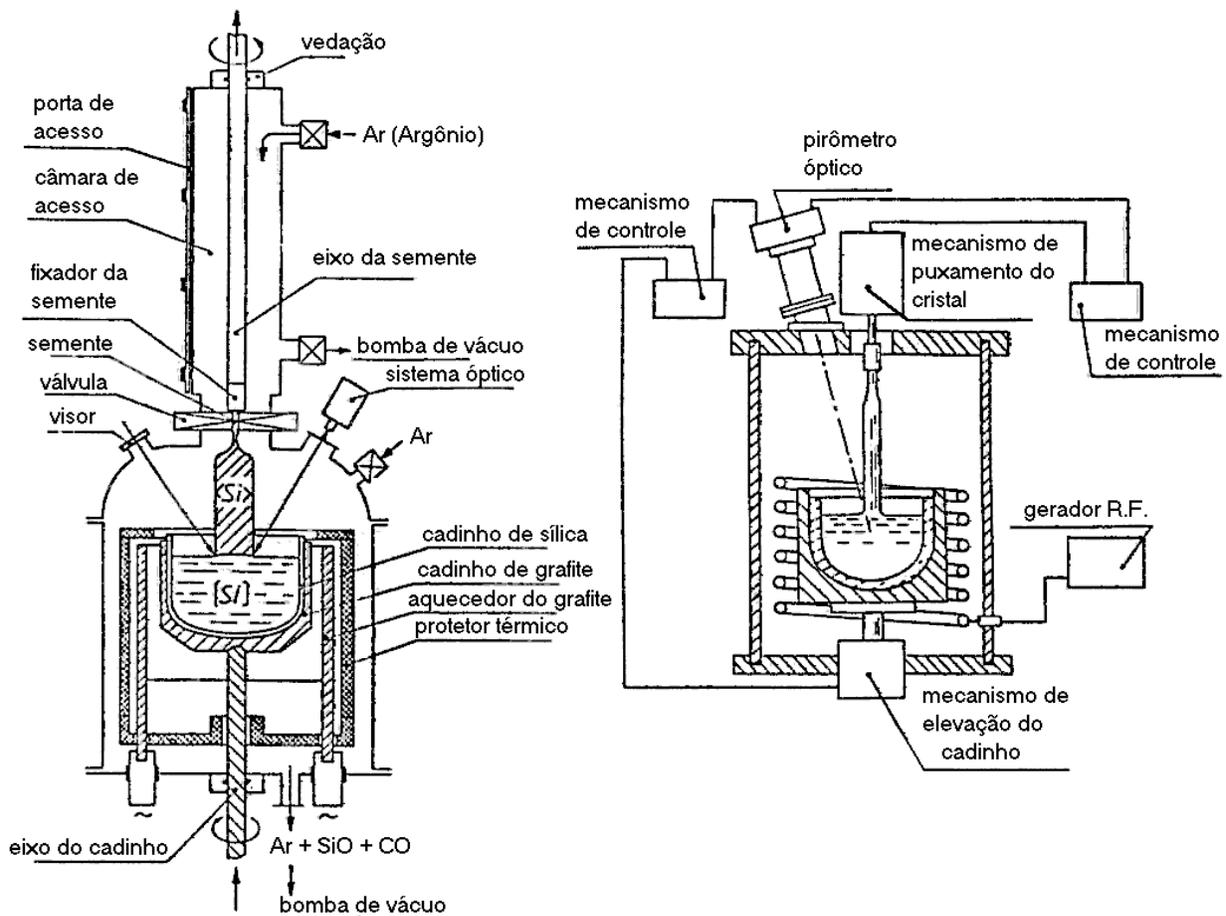


Fig. 5.6 Ilustração de sistemas de puxamento de cristais por método CZ, com aquecimento a) resistivo e b) indutivo.

Valores de coeficiente de segregação de vários elementos químicos para o caso do Si estão listados na Tabela 5.2. Observa-se que a grande maioria apresenta um coeficiente de segregação menor que 1, excetuando-se o elemento oxigênio. Em outras palavras, a maioria dos elementos tem maior afinidade para dissolver-se na fase líquida do Si, comparado à fase sólida do mesmo. No caso dos elementos com coeficiente de segregação menor que 1, teremos inicialmente uma concentração no sólido menor que concentração média do elemento na fase líquida. Assim, à medida que crescemos o cristal, ou consumimos a fase líquida, teremos uma rejeição do elemento pelo sólido crescido e um conseqüente aumento da concentração do elemento na fase líquida. Como resultado do aumento gradual da concentração do elemento na fase líquida restante, haverá também um incremento da concentração no sólido formado, tendo em vista a relação constante 5.4. Nesta situação, teremos um incremento gradual da concentração do elemento no cristal crescido. No caso de k_0 maior que um teremos uma situação inversa, ou seja, o sólido é ávido pela incorporação do elemento, começando com uma maior concentração do elemento no sólido, consumindo-se o elemento à medida que crescemos o cristal. No caso particular de k_0 ser igual a 1, teremos uma concentração constante do elemento no cristal e igual à concentração média do elemento na mistura inicial da fase fundida. A Fig. 5.8 mostra a variação da concentração de impurezas (normalizada em relação à concentração inicial da mistura) para vários valores de k_0 , sendo crescente para o caso k_0 menor que 1 e decrescente para o caso de k_0 maior que 1. Assumindo-se algumas simplificações, é possível demonstrar que a concentração varia de acordo com a seguinte relação:

$$C_s(x) = k_0 \cdot C_0 (1 - x)^{(k_0 - 1)} \quad (5.5)$$

onde, C_0 é a concentração inicial da mistura ou da solução fundida, e, x é a fração do material solidificado. Um exemplo que ilustra o efeito de segregação de uma impureza entre uma solução sólida e outra líquida é o caso dos icebergues. Enquanto que a água do oceano é salgada, o gelo dos icebergues não o é. Isto é uma indicação que o sal é segregado na interface líquido-gelo.

Tabela 5.2 Valores de coeficiente de segregação de vários elementos no contato entre fases sólida e líquida de Si.

Elemento	Al	As	B	C	Cu	Fe	O	P	Sb
k_0	0.002	0.3	0.8	0.07	4×10^{-4}	8×10^{-6}	1.25	0.35	0.023

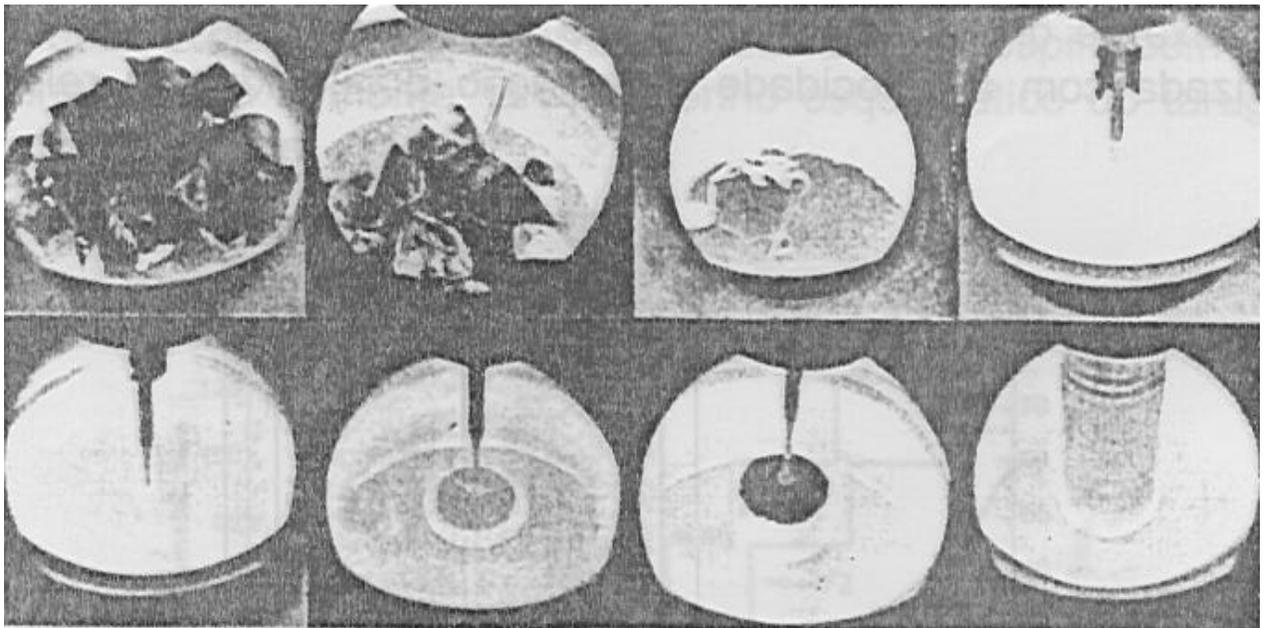


Fig. 5.7 Fotografias do processo de crescimento por processo CZ, nas diversas fases do mesmo, incluindo o carregamento do Si, a sua fusão, a entrada da semente e o puxamento em diversos estágios.

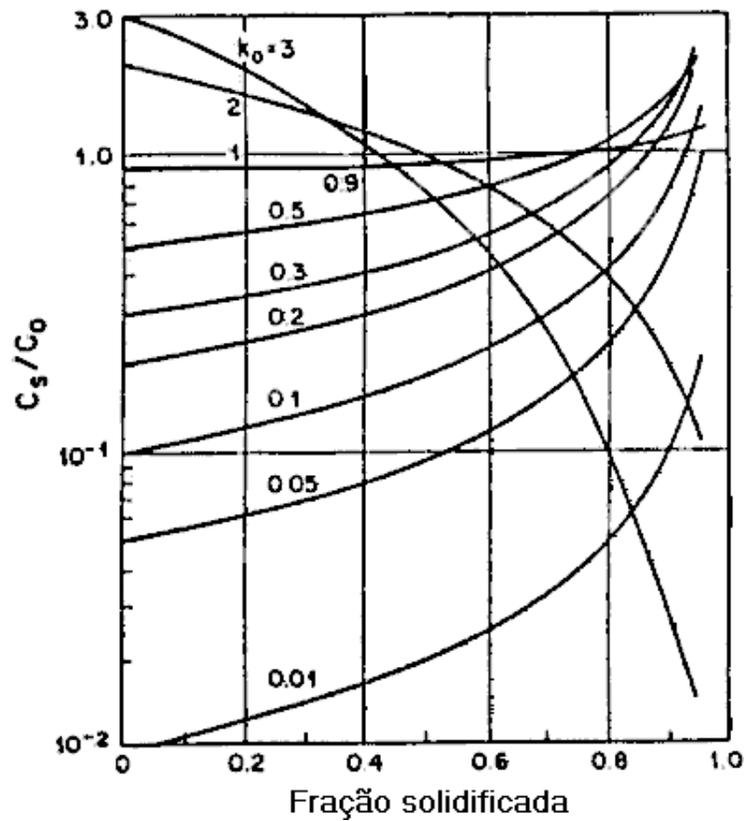


Fig. 5.8 Variação da incorporação de impurezas no cristal de Si crescido, ao longo do tarugo formado, para vários valores de coeficiente de segregação.

Além dos dopantes intencionais, adicionados em proporções bem estabelecidas, é normal ter-se alta concentração de oxigênio e de carbono na fase fundida, em processo CZ. Como fonte de oxigênio tem-se o cadinho de quartzo (SiO_2) que suporta a fase fundida do Si. Inclusive, como são realizados movimentos rotatórios em sentidos opostos entre o cadinho e a haste suporte da semente, teremos uma fricção entre a parede do quartzo e o líquido de Si. Esta fricção ajuda ainda mais a dissolver oxigênio na fase líquida. A taxa de dissolução de oxigênio na fase líquida do Si aumenta com a velocidade de rotação do cadinho, bem como com a temperatura do Si fundido (pode ser superior à temperatura de fusão), como mostra a Fig. 5.9. Valores típicos de oxigênio incorporado no Si em processo CZ estão na faixa de 5×10^{17} a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Como fonte de carbono incorporado inicialmente na fase líquida do Si e posteriormente no Si cristalizado, temos as várias partes de grafite (suporte e resistência de aquecimento do cadinho, suporte da semente) dentro do reator de crescimento. No entanto, os valores típicos da concentração de carbono no cristal formado são bem menores que no caso do oxigênio, situam-se na faixa de 1×10^{16} a $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

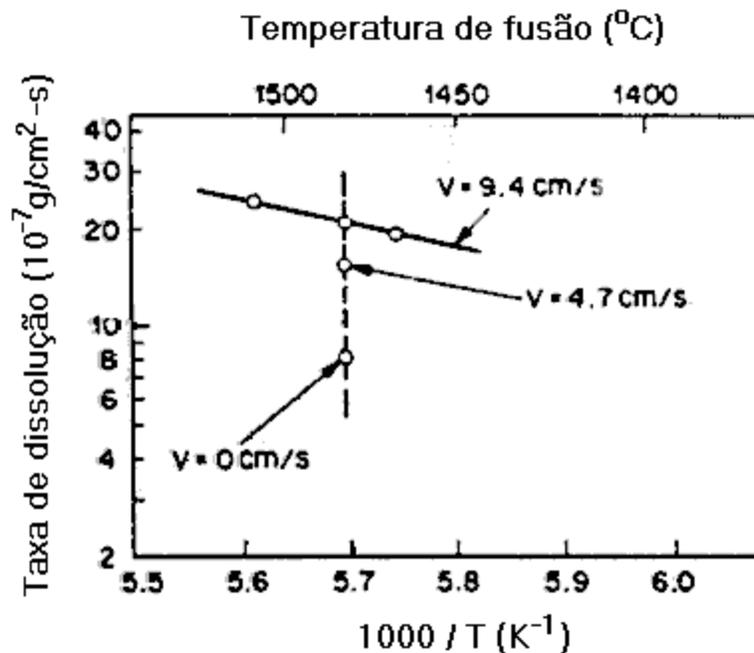


Fig. 5.9 Taxa de dissolução de oxigênio na fase fundida de Si versus temperatura e parametrizada com a velocidade de rotação do líquido em relação ao cadinho de quartzo.

Estes elementos, oxigênio e carbono, mas sobretudo oxigênio, apresentam até algumas vantagens para a lâmina. Ela fornece maior rigidez ao material (serve de âncora para discordâncias, evitando seu possível deslizamento no cristal e conseqüente deformação plástica). O oxigênio permite também o desenvolvimento de processo de "gettering". Este processo consta em criar defeitos cristalográficos em regiões distantes das regiões futuras dos dispositivos, para que estes sirvam de sorvedouros de impurezas tipo contaminantes. Por meio de uma seqüência específica de tratamentos térmicos, é possível reduzir, numa primeira etapa, a concentração de oxigênio na parte superior da lâmina (processo de difusão a alta temperatura) e em seguida provocar a formação de

precipitados de oxigênio na região de corpo ou central da lâmina, onde a concentração permaneceu em níveis acima da solubilidade sólida à temperatura do segundo recozimento (temperatura intermediária). A Fig. 5.10 ilustra a estrutura com processo de “gettering”. Além dos fatores positivos do oxigênio, ele também pode dar origem a estados doadores dentro da banda proibida ou originar outros defeitos cristalinos na região dos dispositivos. A formação destes defeitos deve ser estudada e reduzida, pelo uso de condições apropriadas de processamento.

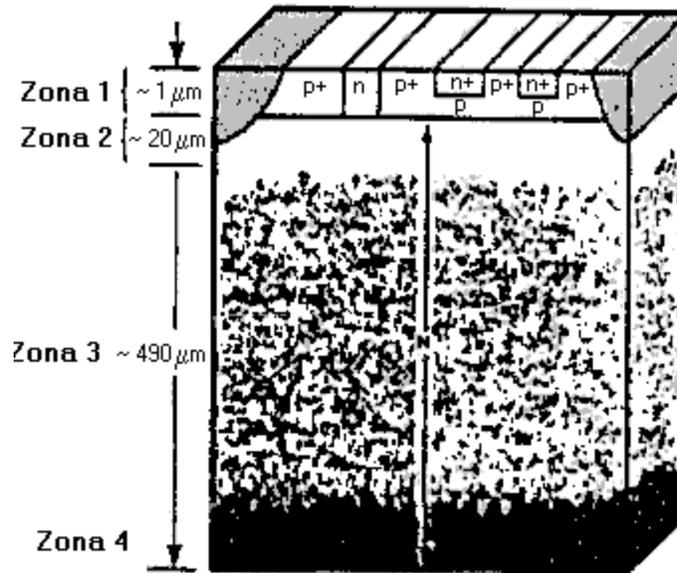


Fig. 5.10 Ilustração do princípio de gettering, pela redução da concentração de oxigênio na parte superior da lâmina (região dos dispositivos) e pela formação de precipitados de oxigênio no corpo ou parte central da lâmina de Si, para onde serão atraídos eventuais contaminantes da lâmina.

5.3 Crescimento de Cristal de Si pelo Processo FZ

Processo FZ refere-se a processo de Fusão Zonal Flutuante (Floating Zone), que descreveremos em seguida. Inicialmente deve-se usar uma peça de Si policristalino, nas dimensões aproximadas do tarugo monocristalino final desejado. Conecta-se em seguida, uma semente de Si monocristalino a uma das extremidades do tarugo de Si-poli. O conjunto é depois montado num sistema onde tem-se uma espira de RF, passando a semente pela mesma. Ao ligar-se a fonte de sinal RF, ocorre a indução de corrente elétrica no sólido de Si-poli, fundindo-o localmente, como ilustrado na Fig. 5.11a. Puxando-se o tarugo para baixo pela semente, ocorre um deslocamento da região fundida no sólido, ou seja, haverá uma solidificação do Si na interface inferior, com a cristalização do Si seguindo a orientação da semente, e, uma fusão do tarugo na interface superior da região fundida. A Fig. 5.11b oferece maiores detalhes do processo. Uma das forças que mantém o Si fundido na região entre os 2 sólidos é a força de tensão superficial. No entanto esta força não seria suficiente para segurar todo o peso do Si fundido quando tem-se tarugo de diâmetro grande. Uma segunda força, essencial neste caso, que mantém o Si fundido no local, sem que este escorra pelas laterais do tarugo formado, é a força de levitação

magnética. Neste caso temos que a corrente elétrica induzida no Si e com movimento circular contínuo, mantém os átomos em coesão em torno desta nuvem eletrônica.

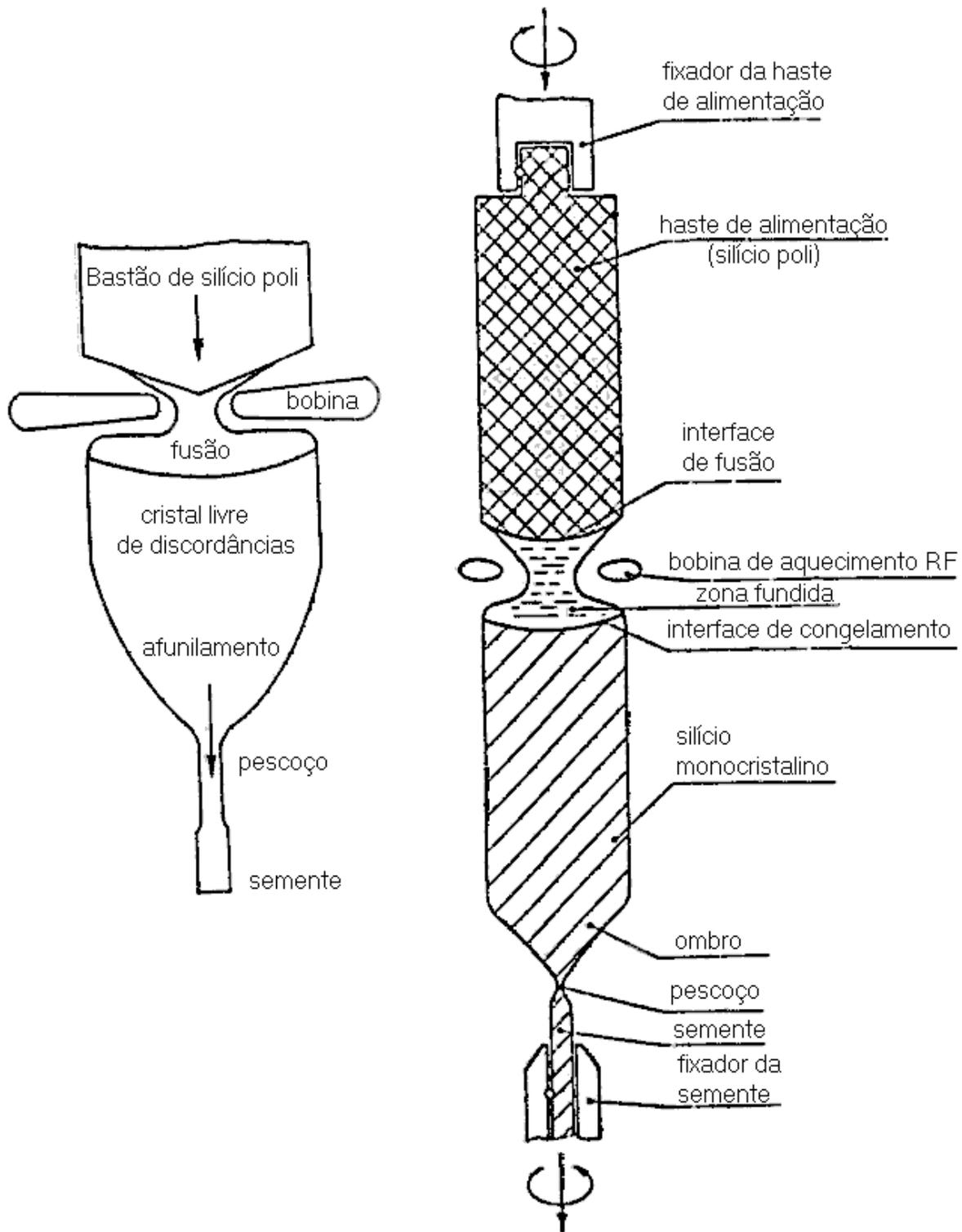


Fig. 5.11 Ilustração do processo FZ, fusão zonal flutuante, de crescimento de cristal de Si; a) detalhe da fusão zonal do Si por corrente induzida pela espira com potência RF, partindo do terminal com a semente; e b) desenho esquemático do tarugo completo com os suportes dos terminais.

O processo FZ constitui uma técnica alternativa para fabricar tarugos de Si monocristalinos, sendo que ele apresenta as seguintes características principais:

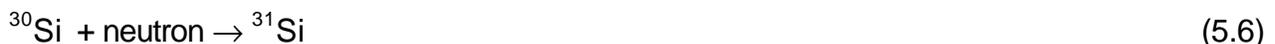
- ausência de fontes de dissolução oxigênio e de carbono no Si fundido. Isto deve-se ao fato que o Si líquido não tem contato com cadinho de quartzo e por não termos resistências e suportes de grafite aquecidos.
- como a maioria dos elementos químicos apresentam coeficiente de segregação menor que 1 (Tabela 5.2), estes tendem a ficar na fase líquida. Como consequência, teremos um deslocamento das impurezas para a região da parte final (superior) do tarugo. Se repetirmos o processo múltiplas vezes no mesmo tarugo, sempre começando pela mesma extremidade da semente, estaremos limpando o material, levando todas as impurezas para a parte final do tarugo. Em seguida, basta descartar esta parte final, onde se concentrarão todas as impurezas.

As características descritas acima faz com que o processo FZ produza material de Si monocristalino de maior pureza que o processo CZ. Como a resistividade do material está diretamente relacionada com o inverso do nível de dopagem, obtém-se resistividades de até 200 Ω .cm, no caso de processo de uma única passada, ou até da ordem de 30.000 Ω .cm, no caso de processo com múltiplas passadas.

A obtenção de dopagem do Si, ao contrário do processo CZ onde uma dada fração sólida do dopante é acrescentada no próprio cadinho juntamente com o carregamento do Si-poli, no caso do processo FZ são reportados duas opções:

a) injetar um dado fluxo de gás que contenha o dopante, dentro do reator que inclui toda a montagem mostrada na Fig. 5.11b. Desta forma, teremos uma certa incorporação e diluição deste elemento na fase fundida do Si, e como consequência, uma incorporação no cristal de Si crescido, obedecendo logicamente o efeito da segregação do elemento entre as duas fases.

b) por processo de reação nuclear. Neste caso, após o crescimento do tarugo de Si monocristalino, realiza-se um bombardeio de neutrons sobre o mesmo. Este bombardeio ocasiona as seguintes duas reações:



A segunda reação apresenta um tempo médio de decaimento de 2.6 h. O ^{31}Si é um dos isótopos naturais do Si com uma porcentagem de 3.09%. Os outros isótopos naturais do Si são o ^{28}Si , com fração de 92.21%, e o ^{29}Si com 4.70%. Estes dois isótopos também sofrerão reação nuclear, porém os produtos destes continuam sendo isótopos de Si. Para que não ocorram reações nucleares com outros elementos químicos, a pureza do Si deve ser de altíssimo nível. Isto é possível no caso do processo FZ, ao contrário do processo CZ onde temos relativa alta concentração de átomos de oxigênio. O processo de dopagem por reação nuclear é no entanto um processo caro, pois requer a disponibilidade de um reator de partículas. Porém o mesmo resulta em uma dopagem muito uniforme. Como não existe reação nuclear similar para produzir elemento da coluna III da tabela periódica, a técnica só se aplica para a obtenção de Si de dopagem tipo n (ver capítulo 8).

5.4 Comparação entre os Processos CZ e FZ

Temos que o processo FZ é um processo mais caro e resulta em material mais puro. Isto é importante para certas aplicações, como a fabricação de dispositivos de alta potência, detectores de radiação e alguns outros. Apenas estes dispositivos especiais justificam o emprego de lâminas obtidas por esta técnica. Para a produção de circuitos integrados, o nível de pureza das lâminas produzidas pela técnica CZ é apropriada, sendo que, inclusive é preferível usar lâminas tipo CZ. Esta preferência deve-se a certos benefícios que a alta concentração de oxigênio pode oferecer, tais como, a maior rigidez mecânica e a possibilidade de efetuar a técnica de “gettering”, como descrito no item 5.2.

A maior demanda por lâminas tipo CZ e a sua maior simplicidade de processo, fez com que o desenvolvimento evolutivo, em termos de diâmetro máximo dos tarugos produzidos, apresenta dianteira para o processo CZ comparado ao FZ. A Fig. 5.12 apresenta curvas de evolução do diâmetro máximo de tarugos produzidos pelos dois processos, durante o período do início da década de 50 até meados da década dos 80. Observa-se a dianteira do processo CZ. Esta evolução continua até hoje, sendo que para as lâminas tipo CZ temos ainda as seguintes datas e diâmetros, para a produção de circuitos integrados, apresentados na Tabela 5.3. A evolução no diâmetro máximo das lâminas de Si é dependente da evolução das várias etapas tecnológicas envolvidas e do atendimento às exigências de cada geração tecnológica. Estas exigências incluem controle cada vez maior sobre a qualidade e planaridade da superfície, controle das dimensões mecânicas, controle e uniformidade da dopagem, ausência de contaminantes tipo metálicos e ausência de imperfeições cristalinas indesejáveis. Além disto, o diâmetro deve atender a um padrão acordado entre os vários segmentos envolvidos na fabricação de componentes, para que haja compatibilidade com as máquinas usadas nas várias etapas da fabricação dos componentes, tais como CI's.

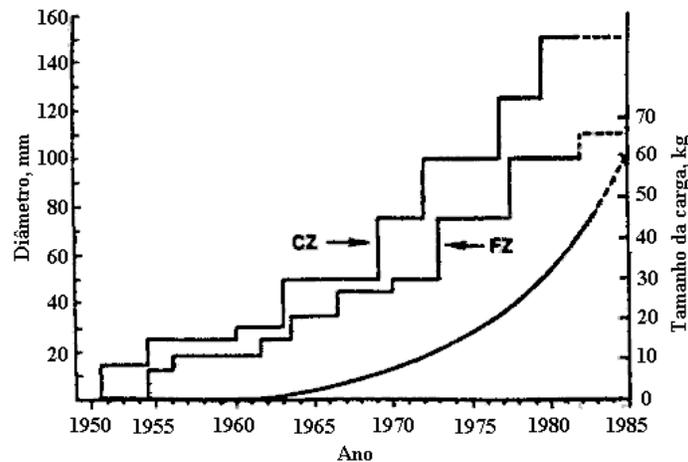


Fig. 5.12 Evolução do diâmetro máximo de lâminas (tarugos) de Si produzidos pelos processos CZ e FZ, bem como da massa do tarugo.

Tabela 5.3 Dados recentes e previsões sobre datas de uso industrial de lâminas de Si com diâmetros crescentes, obtidos por processo CZ.

Ano	1995	2000	2009
Diâmetro [mm]	200	300	450

5.5 Caracterização e Controle dos Tarugos de Si Monocristalino

Após a obtenção dos tarugos de Si monocristalino, seja por processo CZ ou por processo FZ, e antes de prosseguir com as etapas para o corte e obtenção das lâminas propriamente ditas, deve ser realizada uma caracterização do tarugo, como controle da sua qualidade. As medidas de caracterização incluem os seguintes aspectos:

- parâmetros mecânicos
- tipo de condutividade
- resistividade
- perfeição cristalina
- presença de contaminantes

Os parâmetros mecânicos incluem medidas das dimensões do tarugo, o seu peso e a determinação da densidade do material.

A medida do tipo de condutividade, do tipo p ou n (ver capítulo 8), que depende do tipo de dopante incorporado no cristal, pode ser feita pela fabricação e caracterização de dispositivos simples tais como : diodo retificador metal-Si, capacitor MOS, dispositivo Hall e outros. Estes dispositivos apresentam comportamento inverso para o caso do substrato ser do tipo p ou n. Este procedimento é no entanto muito trabalhoso. Existe uma medida simples que permite determinar o tipo. Esta medida é a chamada de ponta quente e é ilustrada na Fig. 5.13. Esta técnica de medida será apresentada em detalhe no capítulo 8. De forma simples, uma ponta quente provoca o aparecimento de uma corrente no circuito, sendo que, dependendo do tipo de portador, positivo ou negativo, o ponteiro do voltímetro irá defletir para um lado ou outro, determinado-se assim o tipo da condutividade.

A medida da resistividade do material, como controle do nível de dopagem, é normalmente realizada por um sistema de 4 pontas, alinhadas e igualmente espaçadas por distância S (sendo $S \ll$ dimensões do material), como mostrado na Fig. 5.14. Passa-se uma corrente fixa I através das duas pontas externas, enquanto que entre as duas pontas centrais mede-se uma tensão ΔV . A resistividade é então obtida pelo uso da expressão 5.8:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot S \cdot \Delta V / I \quad (5.8)$$

A dopagem está relacionada com a resistividade de acordo com a relação 5.9:

$$N = 1 / (q \cdot \mu \cdot \rho) \quad (5.9)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores e N é a dopagem da impureza doadora ou aceitadora. Os princípios envolvidos nesta medida também ficarão esclarecidos pela leitura do capítulo 8.

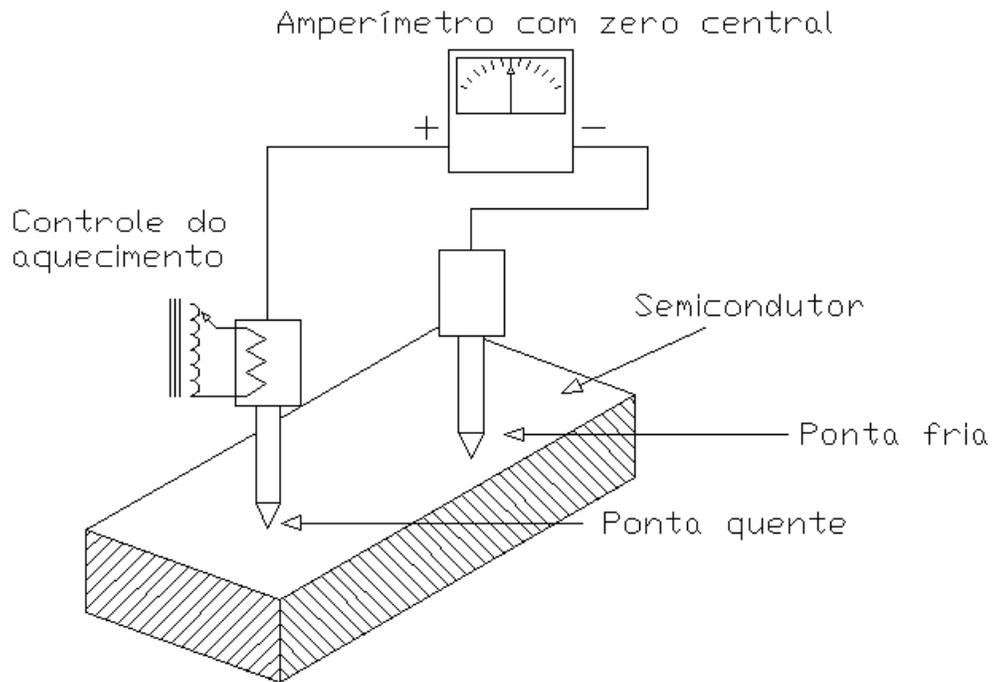


Fig. 5.13 Ilustração esquemática da medida de ponta quente para determinação do tipo de condutividade do cristal.

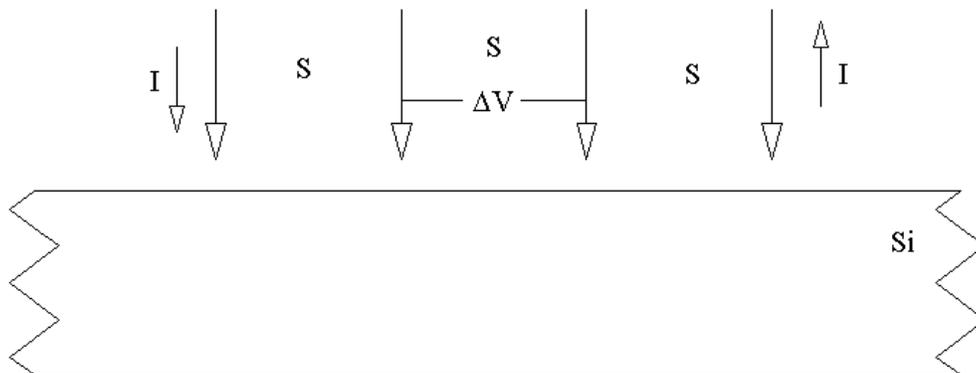


Fig. 5.14 Técnica de medida da resistividade por método de 4 pontas.

Na análise da qualidade cristalina ou de defeitos de crescimento temos os seguintes procedimentos:

a) uma análise visual do tarugo. Os cristais apresentam linhas de simetria visíveis a olho nu, os quais devem apresentar-se em linhas retas de acordo com a orientação. Por exemplo, um cristal crescido conforme a orientação (100) apresenta 4 linhas ao longo do tarugo e posicionados em ângulos de 90 graus entre si. Estas linhas aparecem, como podem ser imaginadas pelo leitor, se ele empilhar um número grande de cubos pequenos em uma área circular. Resultará um cubo único nas linha extremas e opostas, formando linhas verticais em posições em ângulos de 90 graus. Qualquer perturbação na linearidade do traço significa alguma perturbação na ordem do crescimento, ou seja, um cristal defeituoso, que deve ser fundido novamente e recrescido.

b) Como já descrito no capítulo anterior, a maioria dos defeitos cristalográficos não são visíveis a olho nu e nem por microscópio. Assim, para identificá-los realiza-se uma etapa de revelação dos defeitos por meio de um ataque químico específico. Este procedimento deve ser seguido para avaliar a qualidade cristalina do tarugo.

Por fim temos a caracterização da contaminação de elementos químicos não desejados em concentrações acima de um valor tolerado ou especificado. A concentração dos elementos oxigênio e carbono normalmente é elevada, porém seu nível deve ser controlado. A concentração destes elementos pode ser determinada por meio da técnica de absorção de radiação infravermelho. Como cada tipo de ligação química tem alguns modos e frequências específicas de vibração, elas podem absorver radiação que apresente ressonância com esta frequência. Analisando as frequências que apresentam absorção do sinal no material, determinamos os tipos de ligações químicas e podemos inclusive quantificá-las. Outros contaminantes possíveis e não desejáveis são os metais pesados. Estes podem ser quantificados pelas seguintes duas técnicas:

a) Por análise de ativação por neutrons. Por meio de bombardeio de neutrons produz-se reações nucleares, as quais irão decair naturalmente, em seguida. Pela análise das radiações produzidas pelos decaimentos do elementos ativados, identifica-se os mesmos.

b) A presença de metais pesados afetam diretamente o tempo de vida dos portadores. Aplicando-se um pulso de luz ao semiconductor, gera-se instantaneamente um excesso de portadores, aumentando a condutividade do material. Após o desligamento do pulso de luz, o excesso de portadores irá se recombinar de acordo com o tempo de vida destes portadores (expressão 5.10), reduzindo a condutividade do material, como ilustrado na tela de um osciloscópio (Fig. 5.15). Da curva de decaimento da condutividade, obtém-se o valor do tempo de vida, ou seja, da concentração de defeitos, como de metais pesados.

$$\Delta n = C_1 \cdot e^{-t/\tau_n} \quad (5.10a)$$

$$\Delta p = C_2 \cdot e^{-t/\tau_p} \quad (5.10b)$$

onde Δn e Δp são os excessos de elétrons e de lacunas respectivamente, e τ_n e τ_p são os tempos de vida de elétrons e lacunas respectivamente (ver capítulo 8)

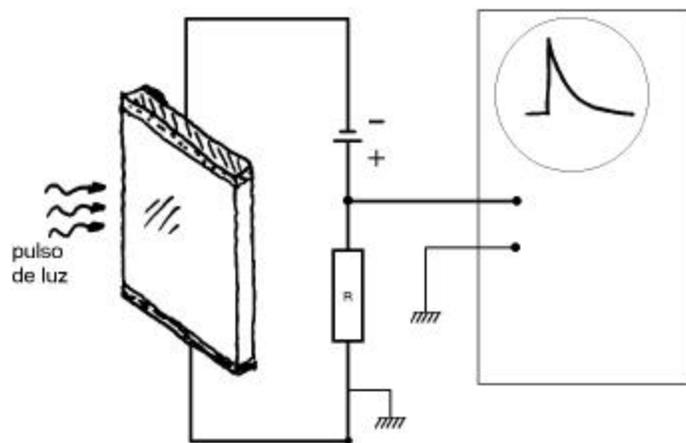


Fig. 5.15 Esquemático de método de medida de tempo de vida de portadores em semicondutores.

5.6 Obtenção de Lâminas de Si

As etapas de confecção das lâminas de Si começam a partir da obtenção do tarugo. Elas incluem a seguinte seqüência de etapas:

- ajuste mecânico do diâmetro do tarugo
- corte de chanfros do tarugo para identificação de orientação e tipo
- corte das lâminas do tarugo
- polimento mecânico grosso
- arredondamento das bordas
- corrosão química para remoção de defeitos
- polimento mecânico-químico fino e final
- limpeza das lâminas
- caracterização e controle de qualidade
- embalagem das lâminas, pronto para venda.

Detalharemos em seguida estas etapas de processamento.

O ajuste mecânico do diâmetro do tarugo é necessário, tendo em vista que o controle do mesmo durante a etapa do crescimento (CZ ou FZ) não é tão preciso. Por outro lado, há uma necessidade por lâminas todas com o mesmo diâmetro, com precisão melhor que mm, motivado pela padronização do tamanho, necessário para as diversas máquinas de processamento durante a fabricação dos CI's, bem como pela necessidade de linhas de operação totalmente automáticas. Em laboratório de pesquisa pode-se até trabalhar com partes de lâminas, porém em linha de produção industrial, a automatização e padronização é imperativa. O ajuste do diâmetro é realizado num torno mecânico especial, sendo que a ferramenta de desbaste é uma peça metálica circular com superfície abrasiva diamantada, como ilustrado na Fig. 5.16. Um ataque químico posterior é realizado para remover uma camada com defeitos, introduzidos pelo desbaste mecânico.

A necessidade de corte de chanfros no tarugo, que será transferido automaticamente para as lâminas cortadas do tarugo, deve-se aos seguintes motivos:

a) na fabricação dos componentes como CI's e outros, são fabricadas dezenas a centenas dos mesmos numa única lâmina. Após completar-se a fabricação destes, deve-se separar os "chips" (pastilhas ou retângulos de áreas da lâmina). Esta separação será bastante simplificada, com menor perda ou número de falhas, se as linhas de separação for ao longo de planos cristalográficos de clivagem. Assim sendo, os chips devem ser fabricados em arranjos alinhados e paralelos à linha do chanfro principal.

b) a combinação de um chanfro principal e outro secundário (menor) permite a identificação, de acordo com um padrão, das orientações e tipos de conectividades usualmente empregadas. Este padrão adotado internacionalmente é mostrado na Fig. 5.17, para as orientações usuais: (100), (111) e tipos p e n.

O corte dos chanfros pode ser feito de forma similar ao do ajuste do diâmetro, por meio de torno mecânico especial, equipado com goniômetro e difratômetro de raio X.

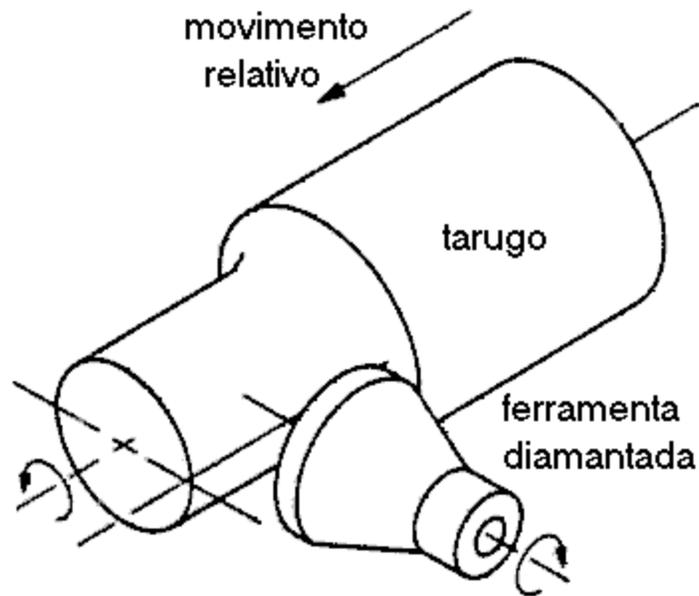


Fig. 5.16 Usinagem de ajuste do diâmetro do tarugo.

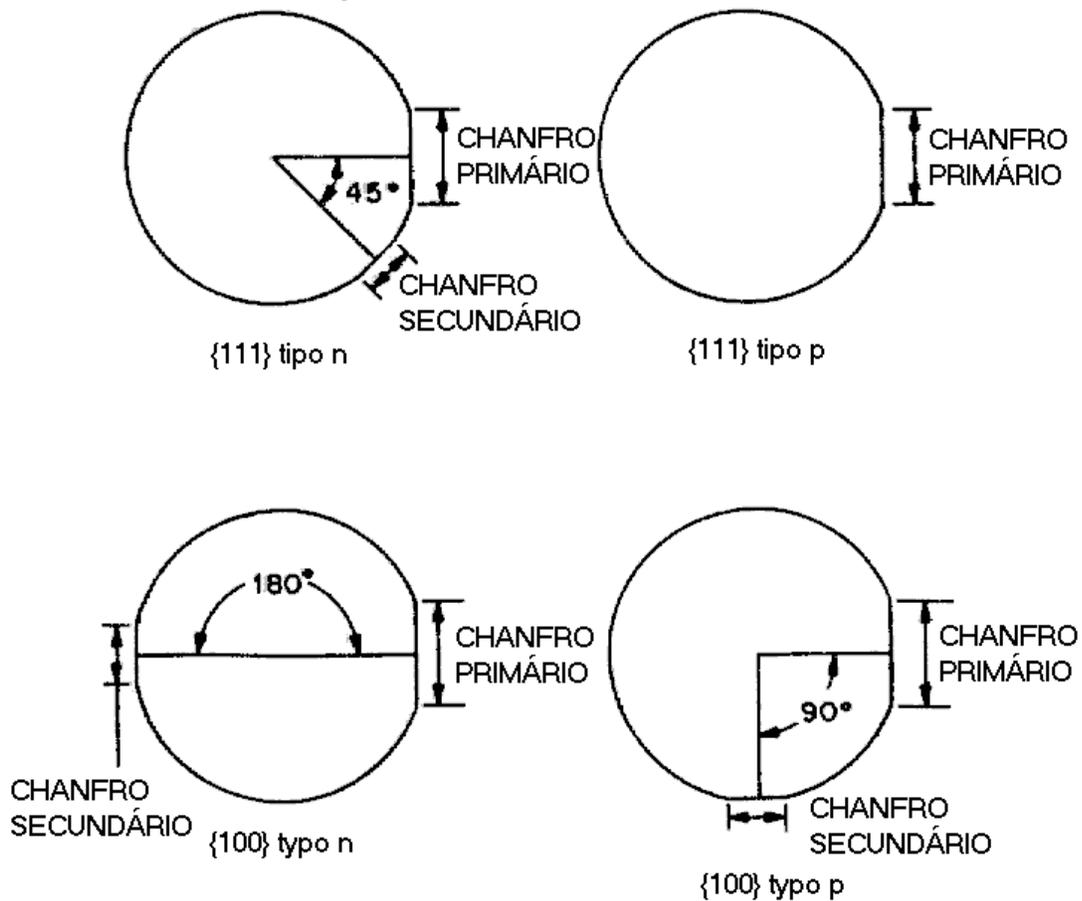


Fig. 5.17 Convenção de corte dos chanfros para identificação da orientação e do tipo de condutividade.

O corte das lâminas do tarugo é realizado por meio de uma serra circular com furo no centro, usando-se a linha do perímetro interno da serra, sendo esta uma superfície diamantada. A Fig. 5.18 ilustra este tipo de serra. O motivo para escolher o perímetro interno da serra é uma questão mecânica, pois assim minimiza-se a produção de lascas de Si, já que o tarugo também é circular. O corte deve ser feito ao longo do plano da orientação desejada da lâmina. Para tanto deve haver um ajuste com ajuda da identificação dos planos por difração de raio X, na própria máquina de corte (torno). O corte é feito de tal forma a resultar uma lâmina de espessura final suficiente (décimos de mm, dependendo do tamanho do diâmetro), levando em conta a perda de material durante as etapas seguintes, de polimento e de ataque químico. Como exemplo, uma lâmina de 150 mm de diâmetro é cortada inicialmente em espessura de aproximadamente 0.80 mm, para resultar em espessura final de 0.675 mm. Durante o corte, aproximadamente 0.4 mm de material é perdido, de forma que, obtém-se 8 lâminas por cm de comprimento do tarugo.

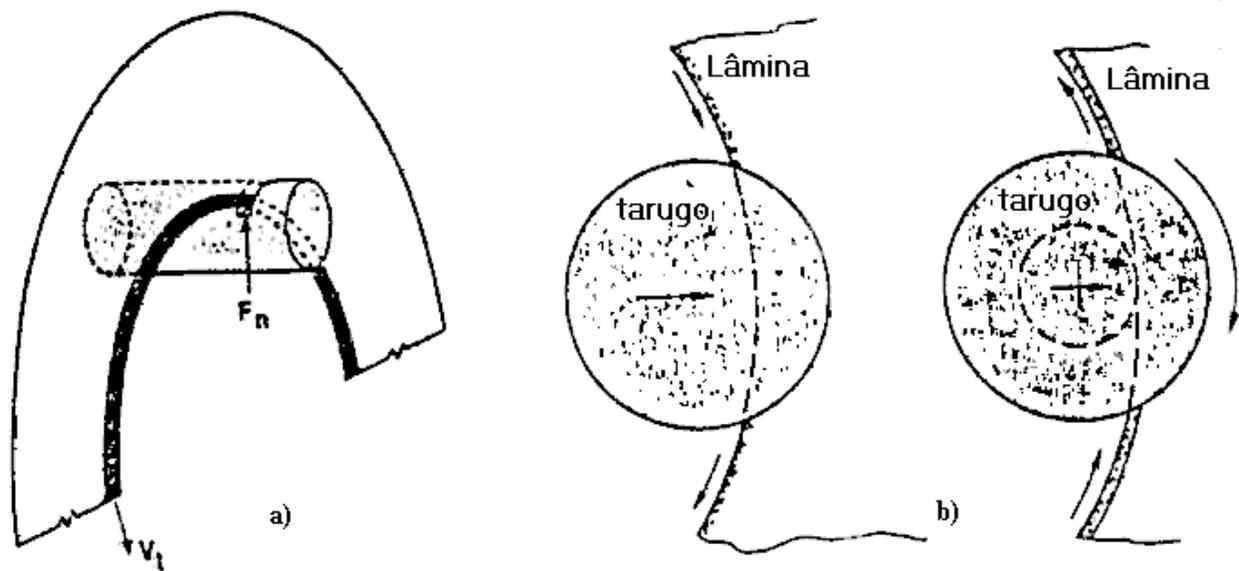


Fig. 5.18 Processo de corte da lâminas por meio de serra circular perfurada usando como face de corte a linha do perímetro interno, sendo esta diamantada.

Após o corte bruto das lâminas, inicia-se as etapas visando uma lâmina final plana e espelhada. A primeira etapa consta de um polimento mecânico, usando-se como abrasivo uma mistura de partículas de alumina (Al_2O_3) em glicerina. Este polimento mecânico remove aproximadamente $50 \mu m$ de material e resulta numa superfície plana com nível de rugosidade de aproximadamente $2 \mu m$.

Segue uma etapa de arredondamento das bordas das lâminas. Isto é realizado também por processo de corte mecânico por meio de peça metálica com superfície diamantada, como indicado na Fig. 5.19. Existem dois motivos para realizar esta etapa: a) uma superfície arredondada é menos propensa a produzir lascas de material pela manipulação durante etapas posteriores de fabricação de componentes. b) o processo de fabricação de componentes envolve a aplicação de filmes de material orgânico

fotossensível em forma líquida. Sendo a borda arredondada, evita-se o acúmulo de material do filme nas bordas, pois o mesmo poderá escorrer facilmente pela borda.

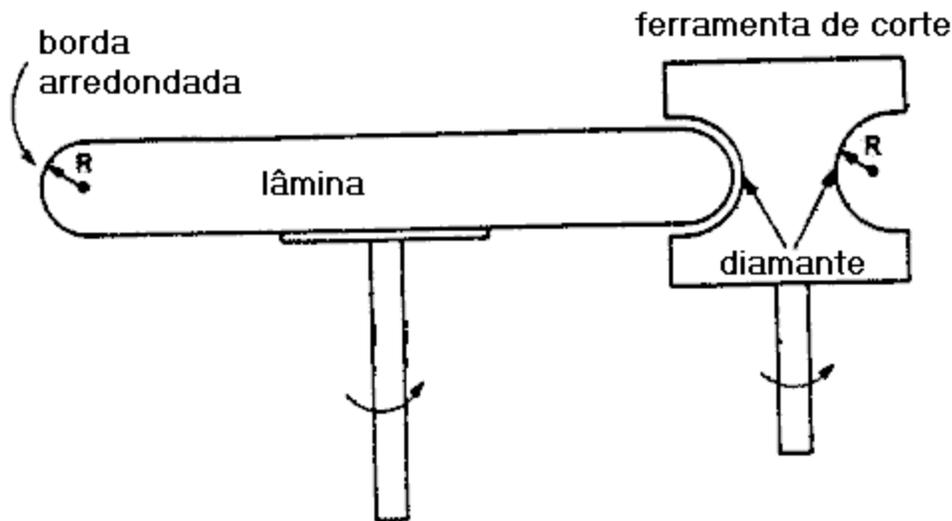


Fig. 5.19 Etapa de arredondamento das bordas das lâminas.

Um ataque químico é realizado visando remover material das regiões de superfície que foram danificadas pelos processos mecânicos de corte e polimento mecânicos. Esta etapa é realizada em solução de HNO_3 : HF : $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ em proporções de 4 : 1 : 3. Remove-se uma camada de Si de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de espessura, de cada lado da lâmina.

Finalmente, segue um polimento fino do tipo mecânico-químico. Este polimento é efetuado por meio de um tecido artificial molhado com uma solução coloidal de partículas finas (aprox. 10 nm) de SiO_2 e de NaOH em água, como ilustrado na Fig. 5.20. Remove-se assim mais aproximadamente $25 \mu\text{m}$ de Si de uma das superfícies (apenas a superfície superior).

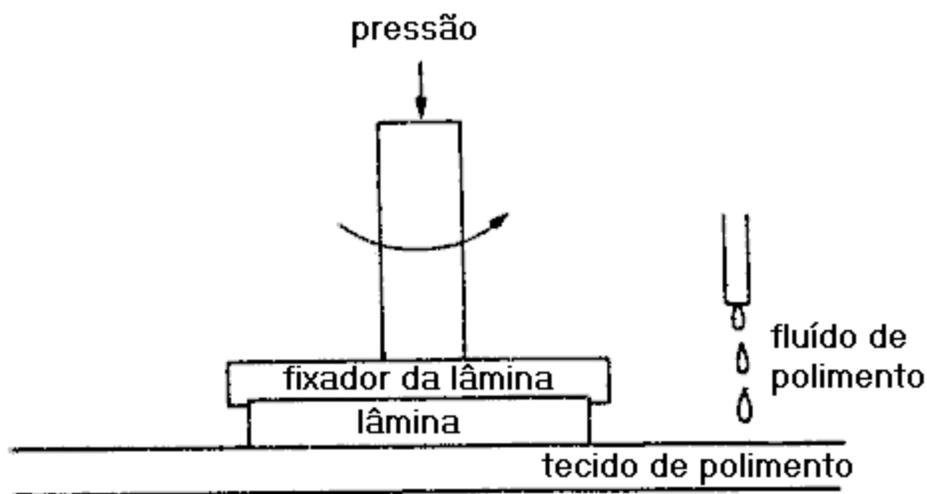


Fig. 5.20 Polimento mecânico-químico fino final

Concluídas as etapas de processamento descritos acima, segue etapa de caracterização e de controle de qualidade das lâminas produzidas. Estas medidas repetem várias das medidas citadas no item 5.5, acrescentando-se medidas das dimensões mecânicas das lâminas, planaridade, rugosidade, entre outras.

Antes de embalar as lâminas em caixas limpas, elas devem passar por processo de limpeza química. Isto é realizado por meio de uma seqüência de banhos químicos que visam remover partículas, resquícios de material orgânico e de metais das superfícies. Tudo isto deve ser feito em ambiente com ar filtrado, usando produtos químicos ultra puros e água filtrada e deionizada (sem íons metálicos). As lâminas devem ser embaladas em caixas seladas em ambiente de ar ultra limpo ou de nitrogênio.

Exercícios

- 5.1 Quais são as limitações para uso do semicondutor Ge para dispositivos e CI's ?
 - 5.2 Quais as vantagens para se usar o silício ao invés de outros semicondutores?
 - 5.3 Quais as vantagens e desvantagens de GaAs ?
 - 5.4 Quais os passos básicos envolvidos na obtenção de substratos de Si ?
 - 5.5 Quais os níveis de pureza na classificação grau metalúrgico e grau eletrônico ?
 - 5.6 Quais os passos envolvidos na obtenção de Si policristalino grau eletrônico ?
 - 5.7 Descreva o mecanismo de crescimento de um cristal a partir da fusão .
 - 5.8 Descreva o processo CZ (Czochralski).
 - 5.9 Defina coeficiente de segregação de um elemento entre duas fases e descreva o seu efeito sobre a distribuição de impurezas no tarugo de cristal obtido por processo CZ.
 - 5.10 Além dos dopantes intencionais, quais as duas impurezas mais abundantes no cristal de Si obtido por CZ e quais as suas origens ?
 - 5.11 Descreva o processo FZ (Floating Zone) ?
 - 5.12 Quais as vantagens e desvantagens do processo FZ comparado ao CZ ?
 - 5.13 Como podemos dopar o cristal de Si obtido por FZ ?
 - 5.14 Quais os passos envolvidos na obtenção de lâminas de Si (após a obtenção do tarugo monocristalino) ?
 - 5.15 Quais seriam as motivações e dificuldades para se trabalhar com lâminas de diâmetro cada vez maior ?
 - 5.16 Explique porque um iceberg polar não é salgado.
 - 5.17 Ao fazermos um puxamento CZ, a partir das seguintes condições:
 - massa inicial de Si : 1 Kg
 - massa inicial de P : 1 mg
 - coeficiente de segregação, $k_0 = 0.35$
 - diâmetro do tarugo : 100 mm
 - densidade do Si : 2.33 g/cm^3 .
- De quanto será a variação da dopagem desde a semente até o outro extremo ?