

MATERIAIS PARA MICROELETRÔNICA: CRISTAIS E GASES

Vítor Baranauskas

1. INTRODUÇÃO

A Microeletrônica consiste na engenhosidade de se armazenar e processar volumes cada vez maiores de bits de informação em volumes cada vez menores de material. Desde meados da década de 60 o número de componentes dos circuitos integrados (CIs) mais avançados tem praticamente dobrado a cada ano.

Atualmente existem no mercado memórias de mais de oito milhões de componentes com aproximadamente mais de quinze milhões de interconexões, ocupando uma superfície de silício com área da ordem de 1 cm^2 . As extrapolações baseadas na perspectiva histórica deste crescimento indicam que memórias com 100 milhões de componentes serão viáveis na década de 90. Cada etapa progressiva deste desenvolvimento e principalmente a sua continuidade, depende diretamente de avançadas tecnologias de processo e de novos materiais. Como em princípio a informação é imaterial, busca-se atingir uma complexidade até os últimos limites da Ciência dos Materiais. A indústria de Microeletrônica tem sido um carro-chefe nas necessidades de materiais virtualmente perfeitos em pureza e sem defeitos cristalográficos, criando, desta forma, oportunidades para a tecnologia dos materiais trabalhar muito próxima aos limites do estado da arte, e vice-versa. Dadas as especificações introduzidas, podemos afirmar que, basicamente todos os materiais utilizados pela indústria de microeletrônica atual podem ser classificados como novos, pois não existiam nesta pureza há menos de vinte anos atrás.

2. CRISTAIS DE SEMICONDUTORES

As lâminas que servem de substrato básico para a realização do CI devem ter uma estrutura cristalina perfeita. O silício provou ser o principal material utilizado na fabricação destas lâminas para a microeletrônica, pois somente de sua utilização é que se desenvolveu toda a tecnologia de circuitos integrados, até o presente momento. Tudo indica que o silício deve ser também o material básico para a indústria da década. A tendência de se produzir circuitos cada vez mais densos levou à necessidade de se empregar sérios esforços de pesquisa para a produção de lâminas cristalinas cada vez maiores e quase que completamente livres de defeitos. Quanto maior o diâmetro da lâmina maior é a quantidade de circuitos que podem ser realizados em uma etapa de processo e portanto maior é a rentabilidade de fabricação. De lâminas de diâmetro de 25 mm, da década de 70, passou-se a diâmetros de 150 mm, ou seja um aumento de área de 36 vezes. Entretanto, o aumento real de área do circuito não aumentou nesta proporção. Isto deve-se a defeitos ainda apresentados nos cristais ou criados durante os processos de fabricação dos circuitos. Quanto maior a área do circuito maior é a probabilidade dele conter um defeito, e portanto a produtividade de circuitos bons diminui com o aumento de área. Atualmente é economicamente inviável a produção de circuitos com áreas maiores que 1 cm^2 . Portanto as lâminas têm sua superfície dividida entre 100 circuitos ou mais. Com o aprimoramento da tecnologia dos cristais de silício, espera-se atingir circuitos com área de 10 cm^2 na próxima década.

Para se ir além dos limites do silício, busca-se também novos materiais compostos. Dentre estes, destacam-se as ligas formadas pelos elementos que ocupam respectivamente as colunas III e V da Tabela Periódica. A principal vantagem destes

materiais é a de que os elétrons podem se movimentar com maior velocidade do que no silício e portanto os circuitos podem ser bem mais rápidos. O arseneto de gálio (GaAs) é um exemplo desta classe de compostos e tem uma das tecnologias mais estudadas para a substituição do silício em alguns casos específicos onde altíssimas velocidades de processamento são essenciais. Em contrapartida, existem ainda sérias desvantagens nestes materiais, que os excluem de uma supremacia total sob o silício, como por exemplo: a fabricação de lâminas é muito mais susceptível a defeitos, o que implica em que os circuitos de materiais III-V são necessariamente pequenos e conseqüentemente menos complexos. Além disso, por serem de materiais compostos, sua estequiometria pode ser facilmente alterada durante o processamento, implicando na necessidade de todas as etapas de fabricação serem realizadas em temperaturas reduzidas. Pode-se dizer que neste sentido a tecnologia de circuitos integrados com compostos III-V tem sido uma proveitosa parasita dos desenvolvimentos de processos de silício, pois esta é a mesma meta (temperatura reduzida) para uma maior integração dos circuitos. Com a solução destes problemas (defeitos e processos) e da diminuição de seu custo, o quadro pode se reverter e o progresso da microeletrônica se encaminhar para estes materiais.

2.1 A Tecnologia do Silício

A predominância do silício é intrigante, pois existem outros doze elementos semicondutores na Tabela Periódica, além de dezenas de compostos binários e ternários, vários dos quais com propriedades eletrônicas superiores às do silício. A resposta a esta questão reside na sua estabilidade e importância de seu óxido.

Devido ao seu alto ponto de fusão e intensidade de força das ligações entre átomos, os cristais de silício podem suportar processos de altas temperaturas sem alteração estrutural ou química. O mesmo não ocorre com os outros compostos, pois por não serem um material elementar, sua composição química, estrutura e defeitos, podem ser facilmente alterados durante os processos.

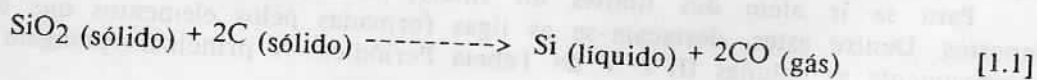
Outra vantagem do silício é a sua relativa facilidade de oxidação, e as propriedades relevantes de seu óxido (SiO₂). Os filmes finos de SiO₂ possuem quatro importantes e diferenciadas aplicações na microeletrônica:

- i- São utilizados como máscaras para definição das áreas de difusão ou implantação de impurezas na lâmina.
- ii- Servem como isolantes elétricos entre componentes e interconexões.
- iii- Podem ser utilizados como filmes protetores (passivantes).
- iv- São extensamente utilizados como dielétricos nos dispositivos com estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor).

2.1.1 Obtenção do Silício Metálico.

O silício é bastante abundante, pois estima-se que quase 30% da crosta terrestre em peso é composta por este elemento. Sua ocorrência natural é sempre a forma de compostos, classificados nos grupos das silicas e dos silicatos. Apesar desta variedade, sua extração é feita somente a partir de seu óxido (SiO₂), que é a sua forma mais simples e pura. O óxido de silício natural apresenta-se na forma cristalina e translúcida, sendo conhecido como cristal de rocha ou quartzo.

A redução da sílica é feita com carbono em fornos de arco elétrico submerso, segundo a seguinte reação básica:



Na figura 1.1 temos o esquema simplificado de um forno em operação. Junto aos eletrodos forma-se uma abóboda de condensado de carbeto de silício (SiC) semifundido, SiO₂ e carbono. O silício produzido mantém-se em sua maior parte no estado líquido, devido ao seu elevado calor latente de fusão. A concentração dos reagentes e os gradientes térmicos do forno determinam a possibilidade de várias reações paralelas, que têm influência direta no rendimento global do processo de redução. Nos casos extremos de escassez ou excesso do redutor, tem-se a formação de SiO ou SiC, respectivamente. A produção de monóxido de silício, que é volátil, provoca a perda de material, enquanto que, por outro lado a formação de carbeto de silício provoca crostas de alta dureza e consequentemente de difícil remoção.

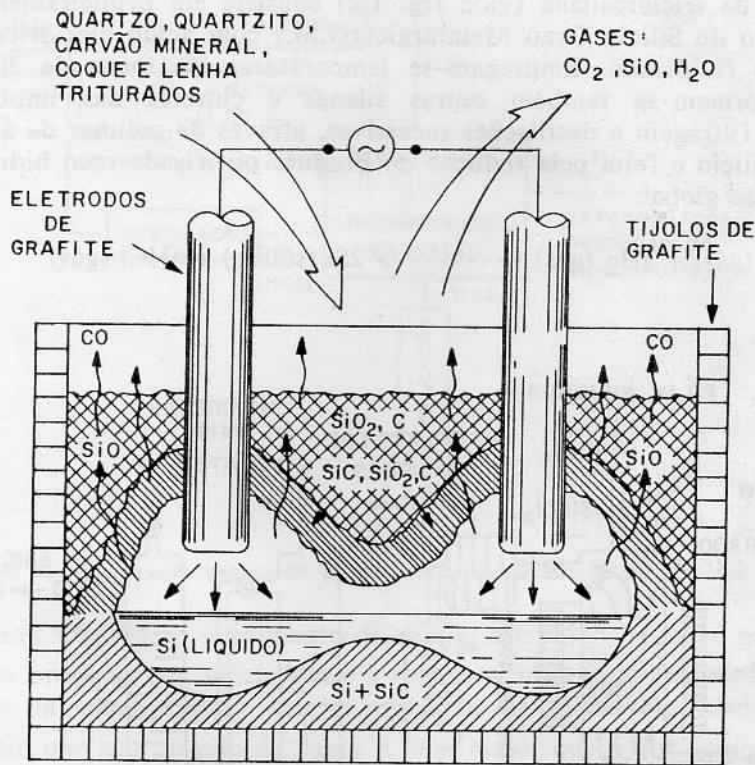


Fig. 1.1 : Esquema básico do forno de arco submerso para produção de Silício de Grau Metalúrgico.

A principal parcela de contaminação do silício produzido vem das fontes de carbono. Normalmente utilizam-se misturas de carvão mineral, coque de petróleo, carvão vegetal e lascas de lenha. As proporções são otimizadas empiricamente, de modo a permitir uma boa permeabilidade dos gases produzidos através da carga, assim como uma resistividade adequada ao funcionamento do arco. O silício produzido desta forma tem uma pureza de 95-99%, o que está ainda aquém das necessidades da microeletrônica. Este material é conhecido como silício metalúrgico e sua principal aplicação além da indústria de siderurgia é a da indústria de silicones.

2.1.2 Purificação do Silício Grau Eletrônico.

O silício é utilizado na microeletrônica como semicondutor extrínseco, isto é, o que importa não são exatamente suas propriedades como semicondutor puro, mas sim como estas propriedades podem ser alteradas com a introdução de elementos distintos no corpo do semicondutor (dopagem).

A purificação do silício envolve várias dificuldades, pois os níveis máximos de contaminação permitidos na maioria dos casos são da ordem de partes por bilhão, o que significa atingir uma pureza de sete noventa e nove (99.99999%), ou mais. As únicas técnicas que obtiveram sucesso são as de purificação indireta, cuja diretriz básica é a seguinte: a partir do silício G.M. produz-se um composto com um elemento intermediário (normalmente halogênio ou hidreto), purifica-se este material até o nível desejado (Grau Eletrônico) e a seguir, por uma reação reversa obtém-se o silício puro. Dois processos industriais se destacam, o da triclorosilana (SiHCl_3) e a da silana (SiH_4), conforme discutiremos a seguir:

i- O processo da triclorosilana (vide fig. 1.2) consiste em primeiramente produzi-la a partir da reação do Silício Grau Metalúrgico(G.M.) com ácido clorídrico anidro em um reator de leito fluidizado. Empregam-se temperaturas em torno de 200-400°C. Como subprodutos formam-se também outras silanas e cloretos das impurezas, que são removidos por filtragem e destilações sucessivas, através de colunas de alta eficiência. A conversão ao silício é feita pela redução do produto purificado com hidrogênio, segundo a seguinte reação global:

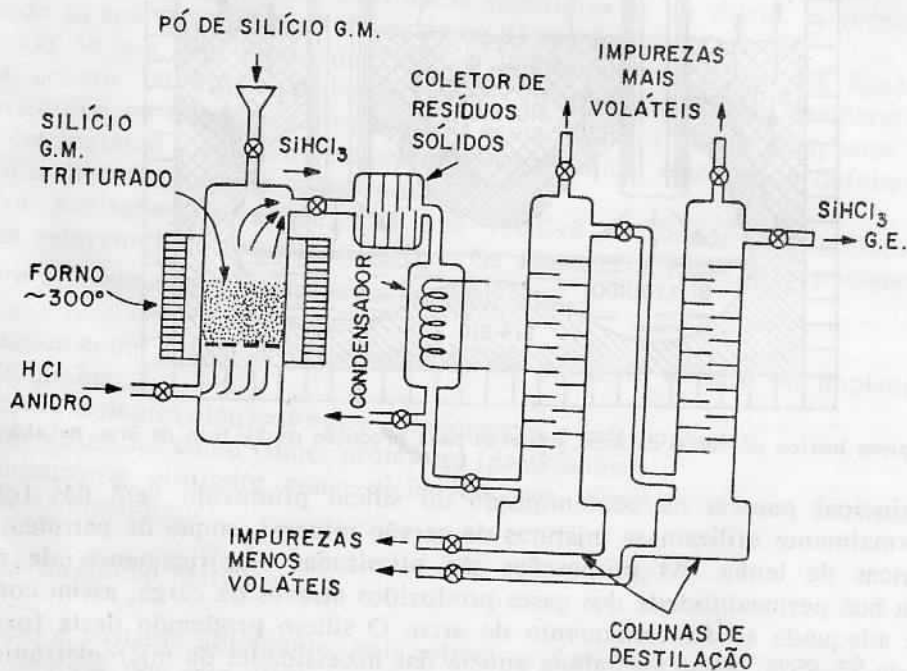
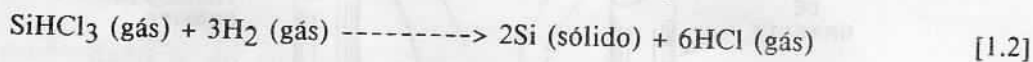


Fig. 1.2 : Sistema de produção e purificação da triclorosilana a partir do Silício G.M.

Devido ao fato desta reação necessitar de altas temperaturas e de um substrato para a nucleação da deposição, a única forma de evitar contaminações com outros materiais é utilizar-se também de barras de silício de Grau Eletrônico como substrato, conforme esquematizado na fig. 1.3. A temperatura da reação é obtida com a passagem de corrente elétrica através das próprias barras. O silício produzido é continuamente depositado em camadas, aumentando paulatinamente o diâmetro das mesmas. Como a velocidade de crescimento é da ordem de 10 micra por minuto, o processo pode levar

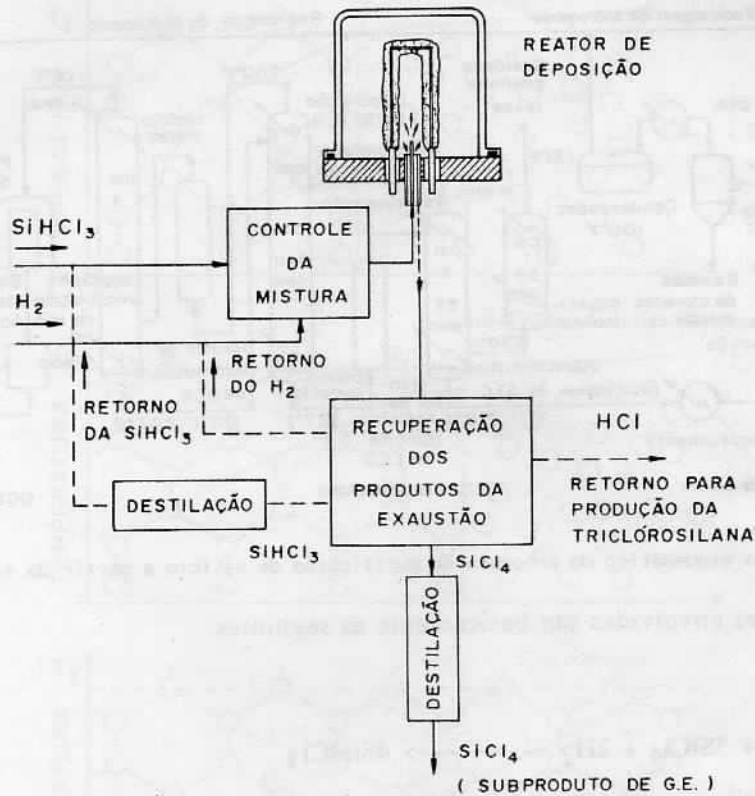


Fig. 1.3 : Esquema de recuperação associado ao reator de deposição de Silício G.E.

centenas de horas. Devido ao rendimento da reação ser baixo, a chave para a viabilidade econômica deste processo é a reciclagem e a recuperação dos subprodutos formados.^[2]

ii- O processo da silana (SiH_4) tem a vantagem de maior facilidade nas etapas de purificação, visto que sua pressão de vapor é bem maior que a dos compostos que podem ser fontes de impurezas. Entretanto, sua síntese direta não é possível, pois em temperaturas reduzidas o silício é altamente inerte ao hidrogênio, enquanto que em altas temperaturas a silana é termicamente instável. Apesar disto, existem na literatura pelo menos 22 métodos diferentes para sua síntese indireta^[3]. Os processos são os mais diversos possíveis, envolvendo reações com siliceto de magnésio e cloreto de Amônia^[4], ou tetracloreto de silício com hidreto de sódio-alumínio^[5], ou combinação de eletrólise, hidretação e hidrogenação^[6]. A maioria dos processos entretanto constituem segredos industriais e portanto, pouca coisa aparece detalhada na literatura. Na fig. 1.4 temos o diagrama simplificado do processo utilizado atualmente pela Union Carbide^[7]. O silício de Grau Metalúrgico é fluidizado por uma mistura de SiCl_4/H_2 sendo convertido em triclorosilana (15%). O produto é enviado a uma coluna de distribuição (coluna 2), sendo separado do tetracloreto de silício, que é reciclado. A triclorosilana é enviada a uma segunda coluna de destilação (coluna 3), cuja saída destilada alimenta um reator de redistribuição catalítico que converte parcialmente a silana (SiH_4). Esta mistura é separada na última coluna de retificação (coluna 4), cuja saída superior é a silana purificada.

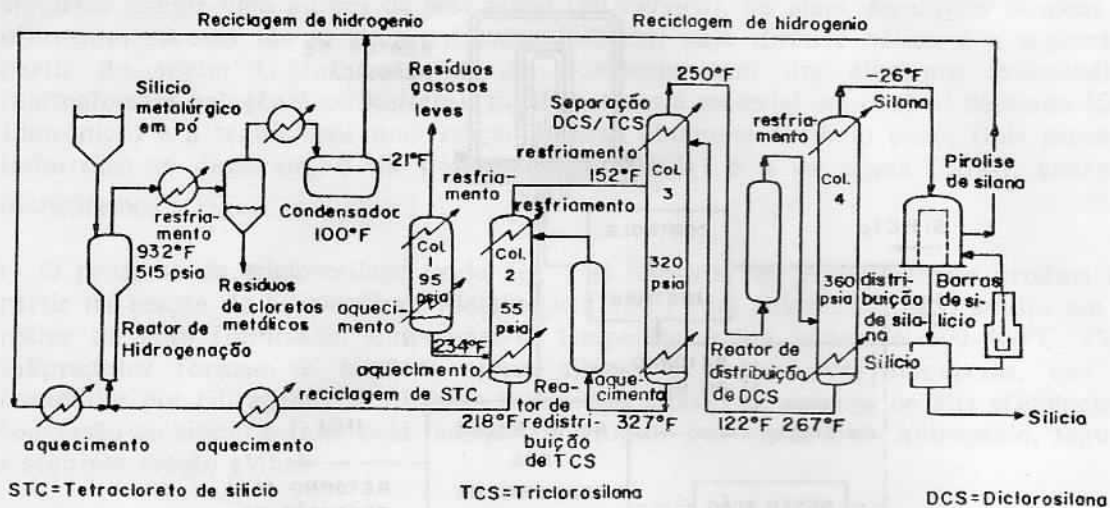
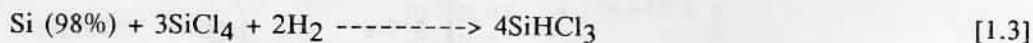


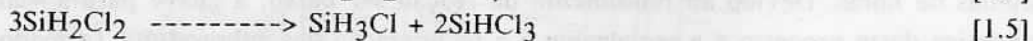
Fig. 1.4 : Diagrama esquemático do processo de purificação de silício a partir da silana [7].

As reações envolvidas são basicamente as seguintes:

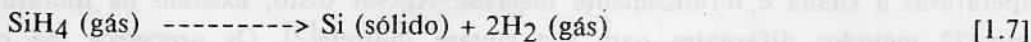
i) Hidrogenação:



ii) Desproporcionalização/Destilação:



Sua redução final é feita por simples pirólise, em reator idêntico ao da triclorosilana, conforme a seguinte reação:



2.1.3 Processos de Cristalização

A fabricação de monocristais é feita a partir do controle do processo de solidificação. Na fig. 1.5a temos uma ilustração simplificada da interface sólido-líquido de um mesmo elemento em equilíbrio, visto em escala atômica, com o respectivo gradiente de temperatura ao longo da interface. Se o equilíbrio for rompido com a condução de uma pequena quantidade de calor do líquido através do sólido, haverá o deslocamento do gradiente de temperatura para a direita, conforme indicado na fig. 1.5b. A respectiva camada solidificada tende a manter a mesma estrutura da face sólida. Se esta for monocristalina, o mesmo acontecerá com a camada solidificada. Com a continuidade do movimento da interface na direção da massa líquida, ocorrerá o crescimento da solidificação em forma de monocristal.

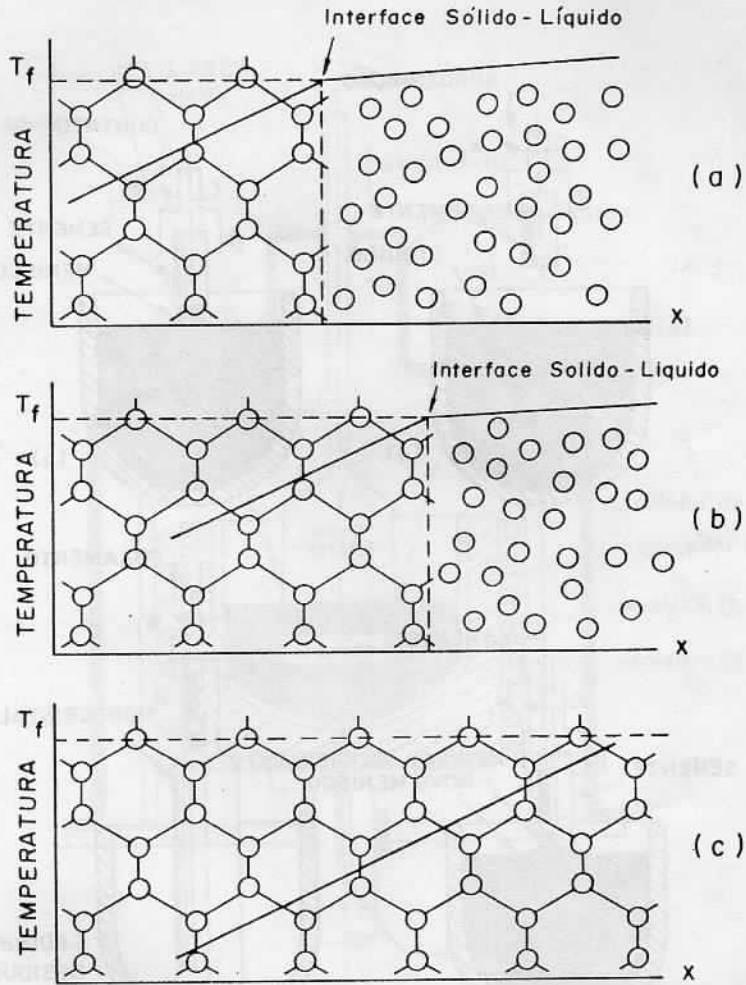


Fig. 1.5 Ilustração simplificada do processo de cristalização a partir do movimento unidirecional da interface sólido-líquido.

O problema principal no crescimento de monocristais de silício reside na escolha do cadinho. As contaminações são quase que inevitáveis, pois o silício possui alta reatividade química quando em fusão, formando ligas com praticamente qualquer material refratário. Como veremos nos próximos parágrafos, existem basicamente duas soluções para este problema, que são as técnicas chamadas de crescimento Czochralski (CZ) e de crescimento por Fusão Zonal Flutuante (FZ), respectivamente.

2.1.4 Crescimento de Monocristais pelo Método de Czochralski (CZ)

Esta técnica foi desenvolvida por Czochralski em 1918 e aperfeiçoada para o silício por Teal e Buehler, em 1952 [8]. A fusão é feita em cadinhos de sílica que, por sua constituição química só tem capacidade de dissolver o próprio silício, além do oxigênio, o que não é um grande problema, pois sua maior parte se volatiliza do soluto pela formação de monóxido de silício (SiO). Entretanto, o cadinho de sílica não consegue suportar a solidificação interna do silício, pois este aumenta seu volume de 9% em relação ao estado líquido, o que gera tensões mais do que suficientes para ruptura do cadinho. A maneira de contornar este problema (técnica CZ), consiste em "puxar-se" o cristal para fora do cadinho. Na fig. 1.6 temos uma ilustração básica do processo.

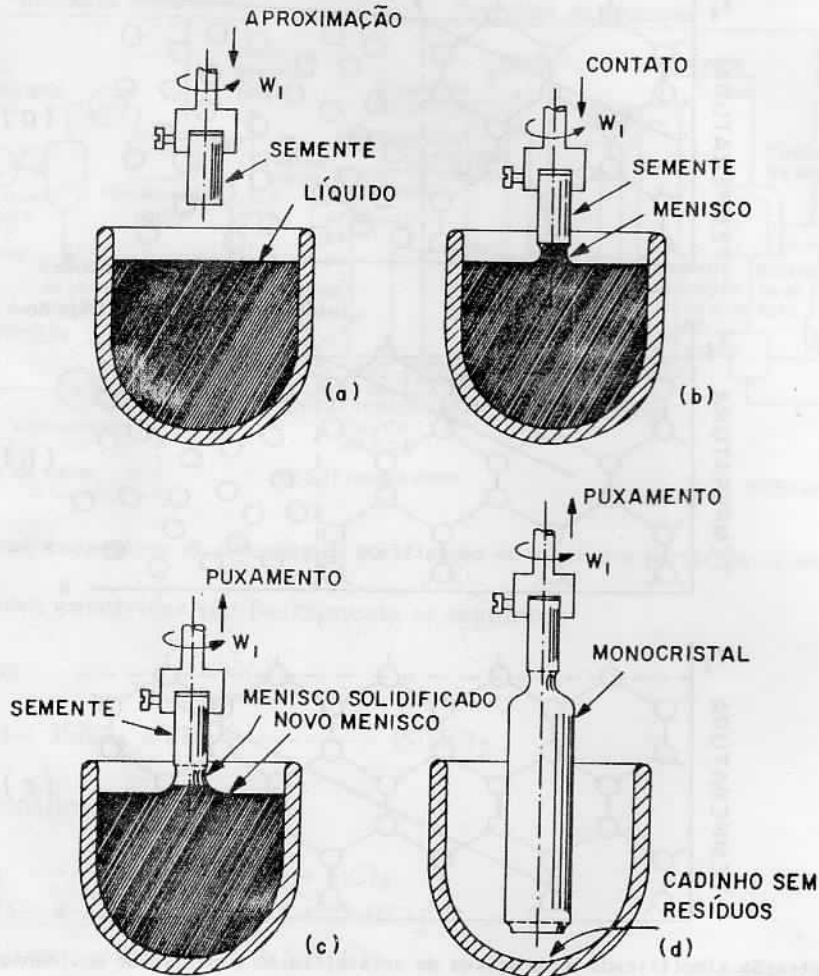


Fig. 1.6 : Seqüência básica da cristalização Czochralski. (a) Aproximação vertical da semente; (b) Contato com a formação das interface sólido-líquido; (c) Puxamento com solidificação unidirecional; (d) Cristalização completa, sem resíduos de material que possam provocar a quebra do cadinho.

Aproximando-se verticalmente (fig. 1.6a) um pedaço de monocristal denominado de semente, na superfície do líquido, ocorre a formação de uma película capilar (fig. 1.6b). Levantando-se um pouco, por perda de calor, ocorrerá a solidificação do menisco e a formação de um novo (fig. 1.6c). Com a continuidade do movimento para cima ("puxamento"), solidifica-se todo o cristal (fig. 1.6d).

Na fig.1.7 temos o esquema típico de um puxador CZ. Para homogeneização dos gradientes térmicos radiais, o cadinho e a semente giram em sentidos opostos. Toda a câmara trabalha em vácuo, ou com pressão reduzida de argônio. A velocidade de puxamento é bastante alta no início do processo para provocar o estreitamento do diâmetro do cristal em relação à semente. Este "pescoço" evita que a geometria externa da semente induza defeitos de deslocamentos, bem como impede que as que porventura existam na semente migrem para o cristal. Como o diâmetro do cristal, devido às perdas de calor, é proporcional à velocidade de crescimento, uma vez escolhido o diâmetro desejado, impõe-se a velocidade necessária, que é mantida uniforme até quase o final do crescimento, quando novamente diminui-se o diâmetro, também para a prevenção de defeitos devido ao choque térmico.

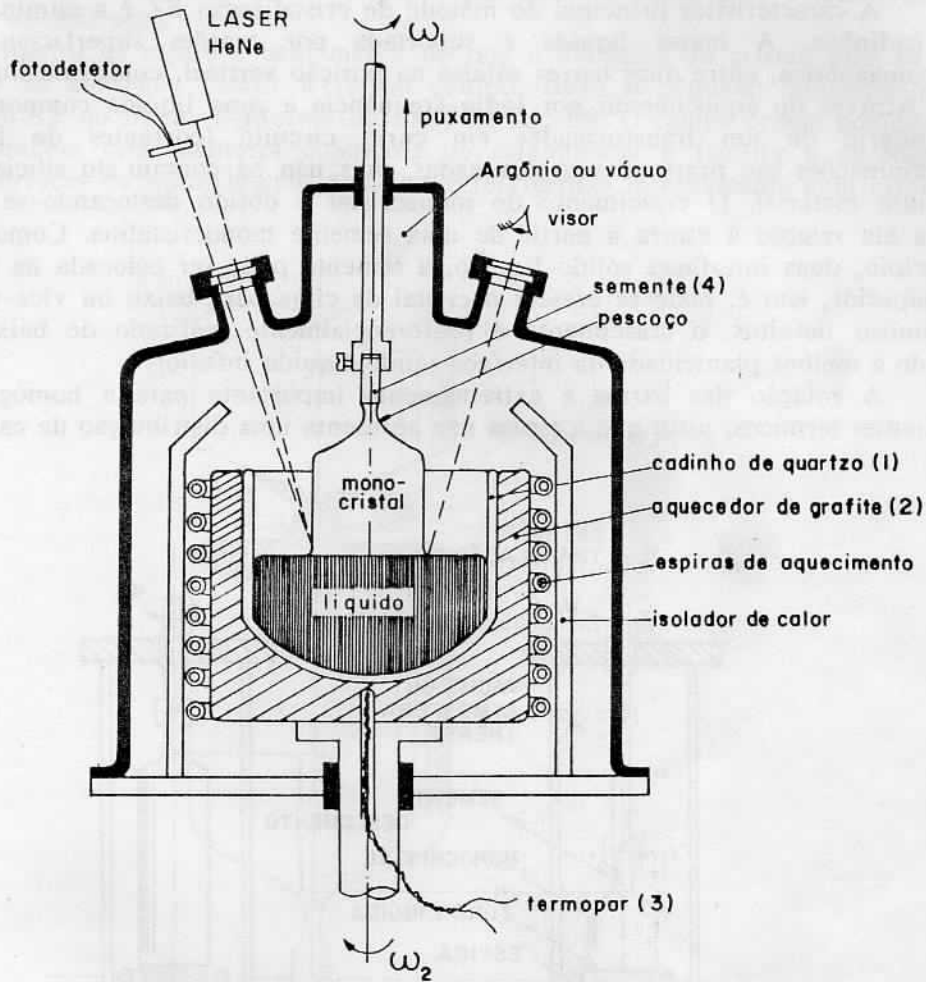


Fig. 1.7 : Esquema básico do equipamento tipo Czochralski para o crescimento de monocristais de silício.

Os principais parâmetros do processo CZ estão intimamente relacionados com os fenômenos de transporte de calor do sistema. Como as perdas são devidas principalmente à radiação da superfície, a velocidade de crescimento é uma função inversamente proporcional ao diâmetro do cristal. Deste modo, os cristais atuais (grande diâmetro) devem ser crescidos em velocidades reduzidas, o que, em contrapartida, é bastante crítico, pois pequenas flutuações de temperatura na interface sólido-líquido podem ser responsáveis por defeitos de deslocamentos que podem inviabilizar o monocristal para a microeletrônica. Grandes diâmetros também implicam em interfaces sólido-líquido bastante planas, o que também é crítico de se obter. Atualmente o estado da arte industrial em lâminas CZ sem defeitos é de 150 mm de diâmetro.

As direções de crescimento que permitem menor número de deslocamentos são as [111] e [100], pois estas são as direções preferenciais das ligações da estrutura.

As contaminações com oxigênio estão sempre presentes, mas podem ser mantidas em níveis aceitáveis para a fabricação de CI's, pois o oxigênio tem uma inatividade elétrica bastante grande no silício. O mesmo comportamento acontece com o carbono, que é transportado para o soluto principalmente por erosão do gradiente, utilizado como suporte e aquecedor do cadinho de sílica.

2.1.5 - Crescimento de Monocristais pelo Método de Fusão Zonal (FZ)

A característica principal do método de cristalização FZ é a eliminação completa de cadinhos. A massa líquida é suportada por tensões superficiais e levitação eletromagnética, entre duas barras sólidas na posição vertical, conforme ilustrado na fig. 1.8. Através do aquecimento por rádio-frequência a zona líquida comporta-se como o secundário de um transformador em curto circuito (correntes de Foucault). As contaminações são praticamente eliminadas, pois não há contato do silício líquido com nenhum material. O crescimento do monocristal é obtido deslocando-se totalmente a barra em relação à espira a partir de uma semente monocristalina. Como existem, em princípio, duas interfaces sólido-líquido, a semente pode ser colocada na parte inferior ou superior, isto é, pode-se crescer o cristal de cima para baixo ou vice-versa. Para se minimizar defeitos, o crescimento é preferencialmente realizado de baixo para cima, devido à melhor planicidade da interface sólido-líquido inferior.

A rotação das barras é extremamente importante para a homogeneização dos gradientes térmicos, visto que a espira não apresenta uma distribuição de campo

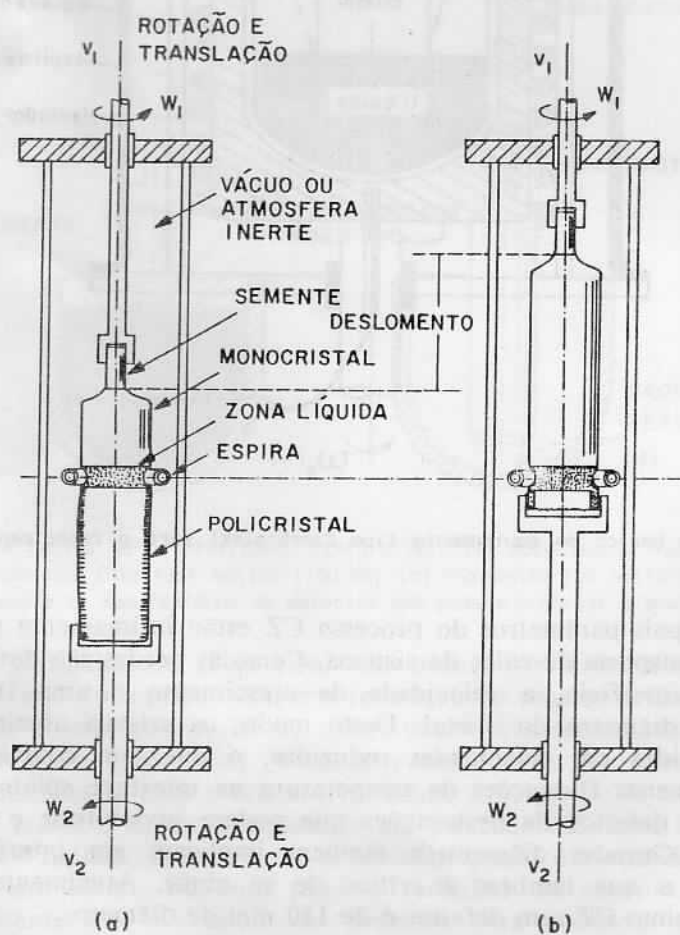


Fig. 1.8 : Esquema simplificado do equipamento de Fusão Zonal Flutuante. (a) A zona líquida é suportada apenas pelas tensões superficiais e forças de levitação eletromagnética; (b) O crescimento completo do monocristal ocorre com o deslocamento da barra em relação à espira de RF.

perfeitamente simétrica. Em alguns sistemas, inclusive, os eixos de rotação superior e inferior são paralelos mas não coincidentes, o que melhora ainda mais a planicidade da interface de solidificação.

O diâmetro da espira é bem menor do que o diâmetro do cristal, pois só deste modo é que se consegue fundir a região central, dado o pequeno comprimento de penetração de RF no silício, conforme ilustrado na fig. 1.9. O campo criado por este tipo de espira também cria melhores condições de estabilidade e facilita a obtenção de melhores interfaces de solidificação. A espira é refrigerada internamente com circulação de água.

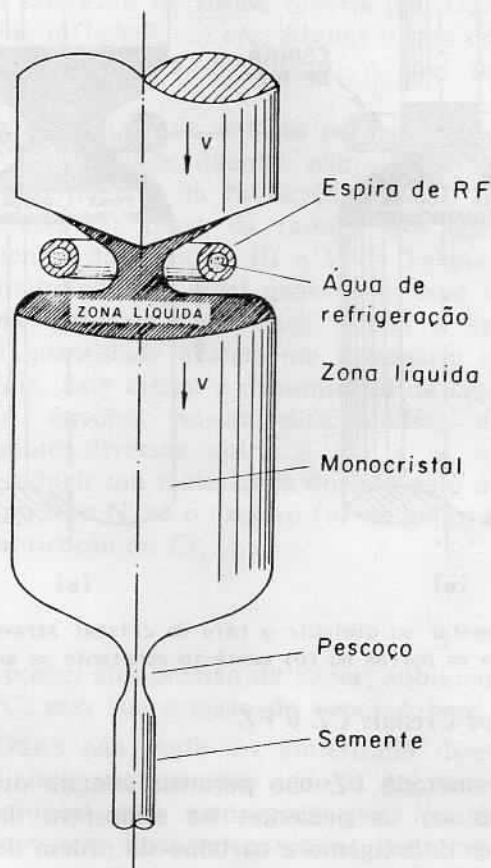


Fig. 1.9 : Com a utilização de uma espira de RF com diâmetro interno menor que o cristal consegue-se maior estabilidade da zona líquida e garante-se a fusão de seu centro.

As velocidades de crescimento dos cristais FZ podem ser da ordem de duas vezes as observadas para o crescimento de cristais CZ de mesmo diâmetro, pois os gradientes térmicos são bem maiores. Além disso, a possibilidade de movimentação independente das duas partes sólidas, permite um controle bem mais simples do diâmetro do cristal, através do acúmulo ou pressão na zona líquida. Assim, por exemplo, como ilustra a fig. 1.10, se a barra policristalina for pressionada para cima, o diâmetro final do cristal será o dobro da barra policristalina, pois a quantidade de material que entra na zona líquida deve ser igual à que sai, se o crescimento estiver dentro dos limites térmicos de estabilidade.

Do mesmo modo que na cristalização CZ, a orientação do cristal é determinada pela orientação da semente. As direções de menor indução a defeitos são também as [111] e [100]. A técnica de estreitamento do diâmetro após a semente também é indispensável.

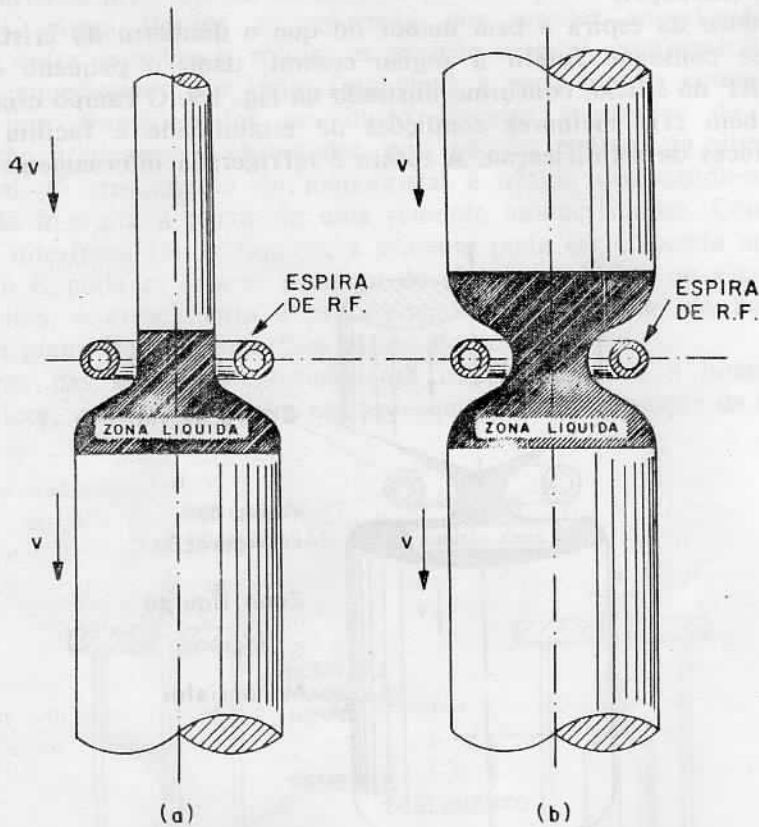


Fig. 1.10 : (a) Pode-se aumentar ou diminuir o raio do cristal através da pressão exercida através da velocidade relativa entre as barras ou (b) mantê-lo constante se as velocidades forem iguais.

2.1.6 Comparação entre os Cristais CZ e FZ

Dado ao fato do método FZ não permitir contato direto do silício líquido com nenhum material, a não ser os presentes na atmosfera de crescimento, tipicamente consegue-se concentrações de oxigênio e carbono da ordem de 100 vezes menores que as presentes nos cristais CZ. O tempo de vida dos portadores minoritários também é de 10 a 100 vezes maior. Devido a estas contaminações, o processo CZ permite o crescimento de cristais com resistividade máxima de 60 ohms cm, enquanto que pelo processo FZ pode-se obter cristais de até 30000 ohms cm. Ambos os valores estão acima da resistividade nominal que se deseja para a confecção de circuitos integrados (em torno de 0.1-2 ohms cm) e portanto, ambas as tecnologias são viáveis para a produção de cristais com este objetivo, pois permitem uma pureza suficiente para que, durante a fase de cristalização os cristais possam ser dopados em dose correta com as impurezas especificamente desejadas.

O processo FZ apresenta a vantagem de ter maior rendimento em relação à quantidade de silício poli aproveitada, mas possui a desvantagem de necessitar a usinagem da barra policristalina com diâmetro uniforme antes da cristalização.

Em termos energéticos, o processo FZ também é mais vantajoso, mas em contrapartida o custo do equipamento FZ é bem mais elevado que o do puxador CZ.

Enfim, ambos os tipos de crescimento são empregados para a produção de lâminas para circuitos integrados, com predominância atual do método CZ (90%).