

Purificação dos Metais de Baixo Ponto de Fusão para Utilização em Eletrônica*

São descritos os processos de fusão à vácuo e fusão zonal empregados na obtenção dos metais de grau eletrônico de baixo ponto de fusão (P.F. < 300°C). Também é feita uma comparação entre os métodos de caracterização da pureza destes metais, analisando as vantagens e desvantagens dos mesmos.

Finalmente são apresentados os resultados obtidos na purificação do estanho, onde se conseguiu uma pureza final de 99,99%.

PAULO ROBERTO MEI



— Engenheiro Mecânico (ITA-1976)
— Mestre em Engenharia Me-

cânica (UNICAMP-1979)
— Certificate of Post Graduate Studies (University of Cambridge-1981)
— Pesquisador do Programa MGE (Materiais de Grau Eletrônico) da TELEBRÁS / UNICAMP desde 1977
— Professor Assistente do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP desde 1980

MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO



— Engenheiro Aeronáutico (ITA-1962)
— Doutor em Engenharia (Universidad Nacional Del SURUNS — Argentina — 1972)

— Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP desde 1974

— Coordenador do Programa TELEBRÁS / MGE desde 1976

— Diretor da Faculdade de Engenharia da UNICAMP desde 1978

— Assessor da SEI (Secretaria Especial de Informática) para assuntos de Materiais de Grau Eletrônico desde 1979.

1. INTRODUÇÃO

Os metais de grau eletrônico (alta pureza química) apresentam uma gama bastante complexa de aplicações na indústria eletro-eletrônica: fabricação de compostos semicondutores (GaAs, SiTe), dopagem destes compostos, contatos para circuitos integrados (Al), fios capilares para ligações destes circuitos (Au), fabricação de resistores (Ta), ligas supercondutoras (Nb₃Sn), etc. A importância da produção destes metais, além de estratégica, é também econômica; o Brasil exporta estanho comercial (pureza de 99,9%) a 20 dólares/Kg, importando-o no grau eletrônico (monocristalino, 99,999%) a um preço 50 vezes maior. Esse aumento brutal de preço o componente majoritário tem um nome bastante conhecido por nós: "KNOW-HOW"

Os metais de baixo ponto de fusão (P.F. < 300°C) são elevados da pureza comercial (98-99%) até a de grau eletrônico (99,99 a 99,999%) através de duas etapas de purificação: aquecimento em vácuo e fusão zonal. A fusão zonal destes metais pode ser feita em tubos de pyrex selados a vácuo para evitar a oxidação, o que facilita bastante, pois dispensa custosos sistemas de vácuo ou gás inerte. Também o aquecimento pode ser feito com resistores elé-

tricos que são ordens de grandeza mais baratos que os aquecedores por indução ou feixe eletrônico.

O metal eleito para nossas experiências de purificação foi o estanho pois:

- é produzido no Brasil com pureza eletrolítica (99,9%);
- tem ponto de fusão (232°C) intermediário entre elementos de sua faixa (0 a 300°C);
- é utilizado na dopagem do GaAs com o qual se fabrica lasers para comunicações ópticas (desenvolvidos pelo Projeto de Comunicações Ópticas/Instituto de Física da UNICAMP/TELEBRÁS);
- é utilizado na fabricação de filmes finos, de vários compostos semicondutores (SnSe, CdSnAs₂, etc), da liga supercondutora Nb₃Sn (que é uma das mais importantes no campo ds supercondução), etc.

2. PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

O processo de transformação do metal com pureza comercial para a de grau eletrônico envolve duas etapas: aquecimento em alto vácuo e fusão zonal.

* Trabalho apresentado no "7.º Seminário Integrado de Software e Hardware". UNICAMP, Campinas, 1980.

Na primeira o metal é colocado num cadinho e aquecido no estado líquido, a vácuo. O forno construído para esta finalidade é apresentado na figura 1. É constituído de um tubo de quartzo envolto por uma fita resistiva de microtal e isolado com uma manta refratária. Apresenta refrigeração em ambas extremidades para condensar os vapores metálicos que deixam o lingote, impedindo-os de entrarem nas bombas ou no medidor de vácuo. O sistema de vácuo é constituído de uma bomba mecânica de duplo estágio com vazão de 6m³/h acoplada a uma difusora. O estanho foi colocado num cadinho de quartzo e aquecido a 900°C, em vácuo (10⁻⁵ torr). A finalidade deste processo é retirar os gases dissolvidos e as impurezas sólidas mais voláteis que o estanho, ou seja as de maior pressão de vapor, fornecendo um material mais puro para a fusão zonal. Para o estanho, que é um metal pouco volátil, a purificação por aquecimento em vácuo é bastante eficiente.

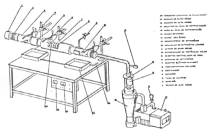


Figura 1 — Forno para fusão à vácuo

Na fusão zonal uma pequena zona fundida (em torno de 10% do comprimento do lingote) é deslocada com uma velocidade relativamente baixa (1cm/h) ao longo do lingote, por várias vezes (várias passadas). Para aumentar a eficiência do processo pode-se utilizar multizonas (figura 2). Durante a solidificação as impurezas com coeficiente

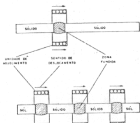


Figura 2 — Esquema básico de um processo de purificação por fusão zonal com
(a) 1 fonte de aquecimento
(b) 3 fontes de aquecimento

de distribuição menor que 1 ($k < 1$) são segregadas para o final do lingote e as com $k > 1$ para o início deste (figura 3), fornecendo uma região central bastante pura. Na figura 4 temos o forno construído para a purificação por fusão zonal. Apresenta duas unidades de aquecimento; uma para lingotes encapsulados e outra para uso com vácuo ou gás inerte. Este forno possui 2 faixas de velocidade (1 e 20 cm/h) com variações contínuas de $\pm 10\%$ em torno destas, sistema de aquecimento controlado de 50 a 1400°C, sistema de refrigeração ao ar ou com água, e possibilita a purificação de dois lingotes simultaneamente.

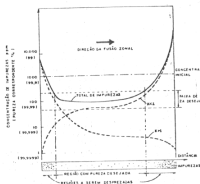


Figura 3 — Redistribuição de impurezas durante a fusão zonal. As com $K > 1$ concentram-se no início do lingote e as com $K < 1$ no final deste, sendo estas regiões desprezadas após o processo

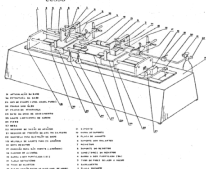


Figura 4 — Forno para fusão zonal horizontal

3. MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE METAIS PUROS

Os métodos para caracterização de metais puros são descritos sucintamente na tabela 1. O método mais semi-

MÉTODO	CUSTO DO EQUIPAMENTO	CUSTO DA ANÁLISE	RESOLUÇÃO ppm	VANTAGENS	DESvantagens
Resistividade elétrica ($\rho_{e,20^\circ C}$)	Baixo	Baixo	0,1	Fornecer dado global sobre impurezas Rápido, preciso	Não analisa impurezas separadamente
Espectroscopia de emissão	Alto	Médio	10 (fáscia) 0,1 (plasma)	Geral Rápido	Não analisa gases Não analisa trapos Amostra em sol. líquido (Plasma)
Espectroscopia de chama	Médio	Médio	1 0,1 (cadinho de grafite)	Geral Não usa muitos padrões	Lento Interferência entre elementos
Microsonda	Alto	Alto	1000	Análise pontual (área de $4 \mu m^2$)	Baixa sensibilidade
Espectroscopia de massa	Alto	Alto	0,001	Alta resolução	Alto custo de equipamento e análise
Condutométrico	Baixo	Baixo	10	Baixo custo Simples	Pouco sensível Só aplicável a carbono (no caso de metais puros)
Volumétrico para gases	Baixo	Baixo	100	Baixo custo	Pouco preciso, manipulação cuidadosa
Dureza	Médio	Baixo	—	Baixo custo, rápido, não destrutivo	Baixíssima sensibilidade Preparação cuidadosa das amostras

Tabela 1 — Métodos de análise empregados na caracterização dos metais puros.

vel é o de espectroscopia de massa, porém de difícil utilização não só pelo alto custo do equipamento como também pela dificuldade para a obtenção de tecnologia e padrões para a análise. A espectroscopia de emissão por fáscia ou plasma é bastante utilizada, embora não forneça dados sobre gases e carbono. Outro método bastante eficiente, rápido e barato para a detecção do nível global de impurezas é a taxa de resistividade elétrica ($\rho_{e,20^\circ C}$), embora certos cuidados devam ser observados na utilização⁹. Também a microdureza Vickers foi utilizada, demonstrando ser adequada para uma indicação primária do perfil de concentração⁹.

O corte dos lingotes para a retirada das amostras deve ser feito por eletro-erosão para evitar deformações ou contaminações. As amostras a serem analisadas por microsonda, microscopia e microdureza, ou seja, análises de superfície, devem ser polidas eletroliticamente pelos

mesmos motivos. As amostras a serem analisadas por espectroscopia de emissão e taxa de resistividade elétrica são conformadas cilindricamente por extrusão ou fundição a vácuo em pyrex. Escolheu-se o segundo método por fornecer um material com menor deformação e contaminação e também por apresentar maior homogeneidade⁴.

4. RESULTADOS OBTIDOS NA PURIFICAÇÃO DO ESTANHO

Observando os resultados da purificação do estanho por aquecimento a vácuo (fig. 5), nota-se que a microdureza indica a saída de impurezas apenas nas primeiras 7 horas de aquecimento, a espectroscopia durante 10 horas e a taxa de resistividade elétrica durante todo o tempo de aquecimento (20 horas), o que realmente acontece na pra-

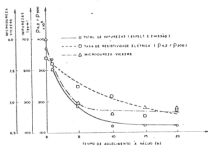


Figura 5 — Caracterização do estanho purificado por aquecimento a vácuo

tica. Isto é devido a uma maior sensibilidade da resistividade elétrica em relação aos outros métodos de caracterização nesta faixa de concentração de impurezas. Também devemos observar que foi indicado apenas o total das impurezas, porém a análise de cada uma em separado pode ser encontrada em outro trabalho⁷.

Na figura 6 tem-se a caracterização de um lingote purificado por fusão zonal, com as seguintes características:

Tipo de estanho — eletrolítico, grau A-A; fornecido pela Cesbra (RJ).

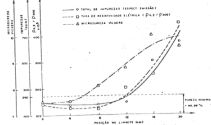


Figura 6 — Caracterização do estanho purificado por fusão zonal

Aquecido por 10 horas a 900°C e 10^{-5} torr.
Encapsulado a vácuo em tubo de pyrex.

Tamanho do lingote — 20 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro máximo (semicircular).

Tamanho da zona — 2 a 4 cm. (Essa variação do tamanho de zona levou-nos a construção de um circuito controlador cujos resultados foram publicados em outro trabalho⁸).

Número de passadas — 20

Velocidade de solidificação — 1 cm/h

Nota-se que a maioria das impurezas tem $k < 1$, localizando-se no final do lingote, o que já foi discutido em tra-

balho anteriormente publicado⁷. Verifica-se também uma grande concordância entre a quantidade de impurezas e taxa de resistividade elétrica, enquanto que a dureza fornece uma indicação primária da concentração destas impurezas. Foi obtido em 60% deste lingote a pureza nominal de 4 noves (até 250 ppm de impurezas), conseguindo-se atingir os objetivos idealizados para este trabalho. Se ajustássemos agora, dois lingotes, com pureza nominal de 4 noves e repetíssemos a fusão zonal, obteríamos um de 5 noves e assim sucessivamente. Logo, por repetição do processo, pode-se chegar a uma pureza cada vez maior.

Analisando a estrutura deste lingote (fig. 7) observa-se que ele é monocristalino em sua grande parte, apresentando em seu final uma estrutura celular. A degeneração da estrutura plana em celular ocorre devido ao acúmulo das impurezas no final do lingote (fig. 6), que favorecem o super-resfriamento constitucional⁹. As manchas do modo de super-resfriamento pelo corte com serra, porém podem ser eliminadas utilizando-se o corte por electro-erosão.

5. CONCLUSÃO

Os metais de alta pureza química (>99,9%) são extremamente importantes para a indústria eletrônica. Porém como o Brasil ainda não possui, a nível industrial, uma tecnologia própria para a obtenção dos mesmos, as pesquisas nesta área devem ser estimuladas.

Os métodos mais empregados na caracterização dos metais ultra puros são: espectroscopia de massa, espectroscopia de emissão e taxa de resistividade elétrica.

Os equipamentos construídos pelo Projeto MGE/TELEBRÁS/UNICAMP (forno a vácuo e forno para fusão zonal), para a obtenção dos metais de grau eletrônico funcionaram satisfatoriamente. No caso particular do estanho, obteve-se um lingote de 12 cm de comprimento e pureza nominal de quatro noves (99,99%), a partir de um lingote de 20 cm de comprimento e pureza nominal de três noves, o que comprova a eficiência do processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a TELEBRÁS, através do Projeto MGE/TELEBRÁS/UNICAMP pelo apoio financeiro recebido e ao Dr. Amauri Garcia pelo apoio institucional dentro do Programa MGE/UNICAMP.

BIBLIOGRAFIA

1. PFANN, W.G. — "Zone Melting", 2 ed., Wiley, N.Y., 1960.
2. MEL, P.R.; PRATES, M. — "Utilização de Medidas de Resistividade Elétrica para a Caracterização de Metais de Alta Pureza". Anais do 5.º Congresso de Engen-

MICROESTRUTURA

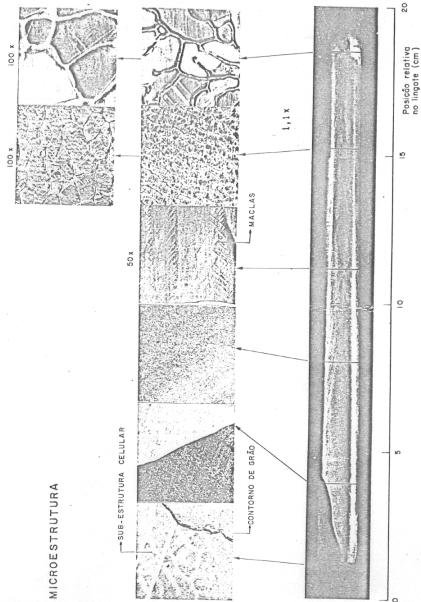


Fig. 7 - Micro e Macrografia de um lingote de aço baixo purificado por fusão zonal

- nharia Mecânica/ABCM — Campinas, 1979, Vol. B, p. 262.
3. MEI, P. R.; CLYNE, T. W.; PRATES, M. — "Utilização de Medidas de Microdureza Para a Caracterização do Estanho de Alta Pureza". In: 1.ª Conferência Regional sobre Ensayos No Destructivos, CNEA, Buenos Aires, 1979.
 4. MEI, P. R. — "Desenvolvimento do Processo de Purificação por Fusão Zonal para Metais de Baixo Ponto de Fusão e sua Aplicação ao Estanho", Campinas, Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas, 1979. — Tese (Mes. Ciê.) UNICAM, p. 142.
 5. MEI, P. R.; PRATES, M. — "Purificação do Estanho por Aquecimento Prolongado em Vácuo". In: 1.ª Simpósio de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência. Sociedade Brasileira de Vácuo. Rio de Janeiro, 1979.
 6. MEI, P. R.; BARBOSA, L. C.; PRATES, M. — "Desenvolvimento de um Circuito para o Controle do Tamanho de Zona no Processo de Purificação de Metais por Fusão Zonal Horizontal". Anales del Primer Congreso Nacional de Metalurgia. CONAMET, Santiago, Chile, Nov. 1979, p. 204.
 7. MEI, P. R.; CLYNE, T. W.; PRATES, M. — "Purificação do Estanho Comercial pelo Processo de Fusão Zonal". Metalurgia — ABM, Vol. 36, Abril 1980, p. 239.
 8. FLEMINGS, M. C. — "Solidification Processing". McGraw Hill, N.Y., 1974.