



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Silício Hidrogenado para Fins Eletrônicos

Trabalho de Formatura
apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Pedro Marcos Nocetti Tonello

Orientador:
Prof. Adnei Melges de Andrade
Co-orientador:
Ely Antônio Tadeu Dirani

São Paulo
Dezembro de 1999

Sumário

1. Introdução	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Filmes Finos.....	3
2.1.1 Mecanismo de Crescimento de Filmes Finos	3
2.1.2 Microestrutura dos Filmes Finos	5
2.2 Silício Amorfo.....	7
2.3 Deposição Química a Partir da Fase Vapor – CVD	10
2.3.1 Deposição Assistida por Plasma - PECVD.....	11
2.4 Evaporação Térmica Resistiva.....	12
2.5 Transistores de Filmes Finos	13
2.6 Fotogração ou fotolitografia.....	13
2.7 Técnicas de Caracterização.....	15
2.7.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford - RBS	15
2.7.2 Espessura	16
2.7.3 Condutividade	17
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1 Equipamentos e Procedimentos.....	19
3.1.1 Reator PECVD.....	19
3.1.2 Análise no Infra Vermelho	20
3.1.3 Microprovador	21
3.1.4 Evaporador	22
3.1.5 Perfilômetro.....	22
3.1.6 Fotogração	23
3.2 Atividades Realizadas.....	23
3.2.1 Deposições	23
3.2.2 Metalização.....	27
3.2.3 Fotogração	27
3.2.4 Análise no infra vermelho.....	28
3.2.5 Medidas de espessura	28
3.2.6 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford – RBS.....	29
3.3 Geometria e Estrutura de um Transistor	30
3.3.1 Teste dos Transistores – curvas características.....	31
4. Resultados Experimentais e Discussão	33
5. Outras atividades	42
Estudo da Viabilidade da Implementação do Reator com o Sistema HWCVD ..	42
6. Conclusão	43
Anexos	45
7. Referências Consultadas	49

1. Introdução

A caracterização e a determinação das propriedades de filmes de silício amorfo hidrogenado depositados por técnicas de deposição química da fase vapor (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) para fins eletrônicos é fundamental para que se entenda e melhore o processo de fabricação de dispositivos eletrônicos como células solares e transistores de filmes finos. A caracterização dos filmes depositados neste trabalho foi feita através das técnicas RBS e FTIR, da medida de espessura em perfilômetros e de medidas de condutividade.

A otimização dessas propriedades, através de variações nos parâmetros de deposição como tempo, temperatura e composição do gás precursor, também foi pretendida neste trabalho. Para tal foram realizadas diversas amostras com a variação de apenas um parâmetro, sendo ele a temperatura ou o tempo de deposição.

As amostras de filmes finos de silício amorfo hidrogenado preparadas para esse estudo foram produzidas no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP em um reator PECVD. Os substratos utilizados de silício monocristalino e policristalino, vidro (*coming glass*) e vidro recoberto com película de níquel-cromo (Ni-Cr) tem finalidades distintas, destinando-se a técnicas e medidas específicas.

Dois transistores de filmes finos foram confeccionados para avaliar o comportamento funcional das camadas desenvolvidas. O primeiro transistor, TFF-1, comportou-se como o esperado, apesar de não ter sido possível determinar o valor de sua tensão limiar por causa de uma camada residual da camada $n^+ \mu\text{-Si:H}$. O segundo transistor, TFF-2, não apresentou uma resposta positiva e esse comportamento é devido especialmente a problemas na etapa de ataque e determinação das regiões de fonte e dreno do transistor.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Filmes Finos

A classificação de um material como um filme fino leva em consideração vários fatores que não somente a sua espessura. Obviamente, a espessura é uma das características físicas mais notadas por ser extremamente reduzida, chegando até a ordem de dezenas de angstroms (Å), porém, podem haver filmes finos com maior espessura do que os chamados filmes espessos. A distinção entre filme fino e filme espesso é feita, primordialmente, pelo mecanismo de formação do filme, que resulta em uma microestrutura e em propriedades características.

O mecanismo de formação de filmes finos envolve a adsorção individual das partículas formadores do filme sobre um substrato sólido. Essas partículas podem ser moléculas (e fragmentos moleculares), íons ou átomos que física e/ou quimicamente vão sendo depositados na superfície do substrato formando uma película. Já os filmes espessos, são obtidos através da evaporação de um solvente ou do espalmamento de uma pasta diretamente sobre o substrato, sem que haja uma reação na superfície do sólido para o aparecimento do filme.

O exclusivo mecanismo de formação aliado à reduzida espessura e à grande relação superfície/volume confere aos filmes finos propriedades muito diferentes das do mesmo material na forma sólida (*bulk*), podendo citar a interferência ótica, o efeito de tunelamento eletrônico, a elevada resistividade, adsorção de gases, atividade catalítica, resistência à corrosão e interferência ótica.

2.1.1 Mecanismo de Crescimento de Filmes Finos

Como visto anteriormente, os filmes finos são caracterizados por um exclusivo mecanismo de crescimento, no qual podem ser identificadas três etapas distintas⁽³⁾:

1. Obtenção da partícula formadora do filme (átomos, íons etc.).
2. Transporte da partícula formadora até a superfície do substrato.
3. Condensação no substrato.

Na primeira etapa são formadas as partículas que constituirão o filme através da quebra de moléculas precursoras ou evaporação do material. A quebra, quando existe, pode ocorrer por pirólise, assistida por plasma ou por *laser*.

A segunda etapa envolve o transporte de massa. As partículas formadas devem atingir o substrato com energia suficiente para que ocorra uma boa adsorção. Uma maneira de garantir isso é operar sob alto vácuo, aumentando o caminho livre médio de tais partículas. Outra função do vácuo é evitar a contaminação do filme com espécies moleculares presentes na atmosfera.

É na terceira etapa que se dá o processo de formação e crescimento do filme, e este processo pode ser dividido, para melhor entendimento, em seis fases consecutivas⁽¹⁰⁾ como segue.

1. As partículas formadoras do filme ao atingirem o substrato, perdem parte de sua energia cinética e ficam fisicamente adsorvidas na superfície.
2. As partículas adsorvidas possuem alguma mobilidade, devido ao excesso de energia, e procuram uma posição de menor energia, formando aglomerados na superfície do substrato.
3. Esses aglomerados podem ser entendidos como núcleos de tamanho sub-crítico e, portanto, termodinamicamente instáveis. Caso os parâmetros de deposição sejam favoráveis, os aglomerados não serão desorvidos e crescerão até atingir um tamanho crítico, a partir do qual eles se tornam termodinamicamente estáveis. Essa fase pode ser entendida como a fase de nucleação do filme.
4. O número e o tamanho médio dos núcleos crescem até um valor de equilíbrio, que depende das condições de deposição como a energia e taxa das partículas incidentes, a temperatura, natureza química e

rugosidade do substrato. O crescimento dos núcleos é mais pronunciado nas direções paralelas à superfície do que nas direções perpendiculares à mesma, dando origem às ilhas.

5. As ilhas começam a coalescer e formar um filme contínuo, reduzindo a área de superfície e, portanto, a energia total do sistema. A coalescência é favorecida pelo aumento da mobilidade das partículas formadoras do filme, o que pode ser conseguido através do aumento da temperatura do substrato. A medida que várias ilhas se juntam em uma única, maior, partes da superfície do substrato são expostas e pode-se reiniciar o processo de nucleação.
6. O filme adquire uma estrutura contínua em substituição à estrutura de ilhas isoladas. Podem surgir vazios ou poros no filme devido a coalescência na fase anterior. Tais vazios serão preenchidos no final da deposição, resultando em um filme contínuo.

Como visto acima, o processo de formação de filmes finos é um processo de nucleação e crescimento e pode ser resumido em uma etapa de nucleação, uma etapa de crescimento de núcleos regida pela difusão e uma etapa de formação de uma estrutura contínua e preenchimento dos poros ou vazios.

2.1.2 Microestrutura dos Filmes Finos

Os filmes finos são obtidos na forma policristalina, semicristalina (ou microcristalina) e amorfa. Dificilmente são obtidos filmes monocristalinos, que dependem de condições muito especiais de substrato e de deposição.

Para filmes policristalinos, os diferentes grãos se originam das diferentes orientações cristalinas das ilhas, que seguem, de grosso modo, a orientação do substrato. Mesmo para substratos monocristalinos, diferentes ilhas possuem orientações cristalográficas ligeiramente diferentes, gerando contornos de pequeno ângulo em sua interface.

Além de contornos de grão de pequeno e grande ângulo, estão presentes também outros defeitos cristalográficos como discordâncias, contornos de macla,

defeitos de empacotamento e lacunas. Alguns dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de discordâncias em filmes finos são a incoerência entre o reticulado do substrato e do filme, a presença de elevadas tensões residuais no filme e a continuação de linhas de discordância do substrato no interior do filme. Em filmes policristalinos a densidade típica de discordâncias encontrada é de $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ⁽¹⁰⁾.

Durante a formação dos filmes, o crescimento lateral dos grãos é determinado pela saturação da fase vapor nas partículas precursoras do filme, fator que influencia a taxa de nucleação, e pela temperatura do substrato, fator que influencia a mobilidade das partículas na superfície. A diminuição da saturação da fase vapor, como também o aumento da temperatura do substrato, favorece o surgimento de grãos maiores. Para a obtenção de filmes amorfos estes dois parâmetros devem ser deslocados na direção oposta.

Após a formação do filme, o crescimento dos grãos se dá de forma colunar, os grãos crescem perpendicularmente ao substrato. Quanto maior for o tempo de deposição, maiores serão os grãos constituintes do filme. De maneira geral, quanto mais espesso o filme, maior o tamanho de grão, dados todos os outros parâmetros de deposição constantes.

Quatro fatores principais influenciam o tamanho de grão em um filme fino. Eles são: a temperatura do substrato - que afeta diretamente a mobilidade das partículas na superfície; a espessura do filme - que pode também ser entendida como o tempo de deposição; a energia cinética das partículas incidentes e a temperatura de recozimento - que é um tratamento térmico feito após o filme estar pronto. O efeito desses fatores no tamanho de grão está ilustrado na figura 2.1.2.1 ⁽¹⁰⁾.

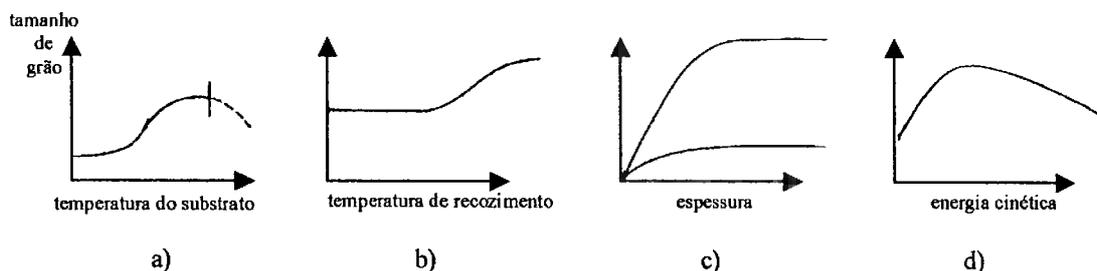


Figura 2.1.2.1: Variação do tamanho de grão com os parâmetros do processo de fabricação: a) influência da temperatura do substrato, b) influência da temperatura de recozimento, c) influência da espessura, d) efeito da energia cinética das partículas incidentes.

2.2 Silício Amorfo

Filmes de silício amorfo tem grande utilização na fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos. Esse sucesso se deve principalmente às características do processo de deposição e crescimento do filme que possibilita a formação de uma camada bastante uniforme e contínua.

O silício amorfo pode ter aplicação sem dopagem, ou como camada condutiva, quando dopado, simplificando o processo de produção de dispositivos. Podem ser depositadas camadas com estrutura microcristalina em baixas temperaturas, tornando possível a utilização de substratos poliméricos que tem baixo custo a apresentam a vantagem adicional de serem flexíveis.

Filmes de silício amorfo são obtidos pela técnica CVD (*Chemical Vapour Deposition*) a partir de uma mistura de gases, sendo um deles o fornecedor de átomos de silício, normalmente o silano (SiH_4) e o outro o hidrogênio (H_2). O silano deve estar bastante diluído em hidrogênio para que haja a formação do silício microcristalino. A relação entre as pressões parciais de silano e hidrogênio são, tipicamente, da ordem de 1:100.

A principal função dessa diluição do silano em hidrogênio é a de garantir que somente as ligações desejadas estejam presentes no filme. A medida em

que o filme vai sendo depositado, formam-se ligações Si-H_n, com n=1,2,3. As ligações de interesse são aquelas nas quais n=1, e que são mais estáveis. As ligações Si-H_n, com n=2, 3, são quebradas pelos átomos de hidrogênio presentes no gás ionizado. Esse fenômeno causa uma aparente diminuição da velocidade de reação, pois ao mesmo tempo que o filme vai sendo depositado, ele vai sendo decapado pelo excesso de hidrogênio.

Devido aos fenômenos descritos acima, a taxa de deposição de filmes de silício microcristalino é mais baixa que a taxa de deposição de um filme de silício amorfo, pois o primeiro é formado e “desmanchado” durante o processo de deposição para que se obtenha a estrutura desejada.

Na formação de filmes de silício amorfo, as partículas precursoras do filme são fragmentos moleculares do gás silano, e têm composição SiH₂⁺. Essas partículas, ou íons, após se adsorverem ao substrato irão se movimentar até encontrar uma posição de menor energia. A energia cinética da partícula incidente somada à energia térmica proporcionada pela temperatura do substrato, garantem a mobilidade das partículas formadoras do filme.

Com o crescimento do número de partículas SiH₂⁺ adsorvidas, elas começam a interagir entre si formando ligações Si-Si que originarão cadeias e estruturas diversas dependendo do teor de hidrogênio incorporado. Filmes com baixo teor de hidrogênio têm uma estrutura tridimensional formada por tetraedros de silício e alguns átomos de hidrogênio preenchendo raras ligações não satisfeitas do silício. Em filmes de silício com elevado teor de hidrogênio, a tendência é a formação de cadeias longas formadas por SiH e SiH₂ com terminações SiH₃, sem a formação das características estruturas tetraédricas do silício, em outras palavras, ocorre a amorfização do filme.

Tipicamente com a diminuição da temperatura de deposição (temperatura do substrato) e aumento da pressão de deposição, aumenta-se o teor de hidrogênio incorporado no filme.

A presença de hidrogênio em grande quantidade nos filmes de silício amorfo nas ligações Si-H, confere ao material o nome de silício amorfo hidrogenado.

Na figura 2.2.1⁽⁷⁾, abaixo, vemos um esquema da microestrutura de um filme de silício não hydrogenado, com ligações incompletas (figura (a)) e de um filme de silício amorfo hydrogenado, onde as ligações são satisfeitas por átomos de hidrogênio (figura (b)).

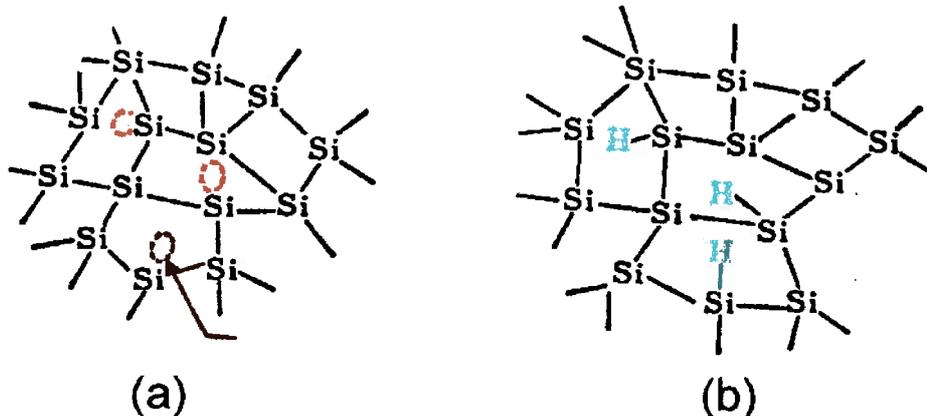


Figura 2.2.1: (a) Silício amorfo não hydrogenado, (b) Silício amorfo hydrogenado

É importante que todas as ligações sejam satisfeitas na camada depositada porque a existência de ligações não satisfeitas conduz a propriedades elétricas inferiores, bem como impossibilita a dopagem do material. Além disso o número de ligações não satisfeitas não pode ser controlado e isso dificulta e até impede que haja reprodutibilidade na fabricação dos dispositivos.

A dopagem do silício amorfo é feita para que ele assuma características de um semiconductor n, portadores negativos (elétrons), ou de um semiconductor p, portadores positivos (lacunas). A dopagem tipo n é feita com a co-deposição de fósforo. O fósforo é introduzido na mistura de gases através de um gás precursor que é a fosfina (PH_3). O fósforo é pentavalente, ou seja, ele possui um elétron a mais que o silício na última camada eletrônica. Esse elétron extra cria um nível intermediário na banda proibida. A agitação térmica à temperatura ambiente é suficiente para promover os elétrons para a camada de condução, tornando o material condutor. A dopagem tipo p é realizada com boro. Esse elemento é introduzido na forma de diborano (B_2H_6). Sendo o boro trivalente, ele possui um elétron a menos que o silício e isso cria uma lacuna, portador positivo

de carga, que também introduz um nível intermediário na banda proibida do silício.

Os três tipos de materiais, intrínseco, tipo n e tipo p, são utilizados na confecção de dispositivos eletrônicos como transistores e células solares.

2.3 Deposição Química a Partir da Fase Vapor – CVD

A Deposição Química a Partir da Fase Vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*) é definida como a deposição de um filme sólido, estável, sobre um substrato também sólido, pela reação de compostos, gases e vapores, que contém os constituintes do filme.

Na figura 2.3.1⁽⁷⁾ temos um esquema do mecanismo de uma reação CVD. As moléculas precursoras, moléculas dos gases, estão representadas pelas letras A e B, os fragmentos moleculares pelas letras C e D, a partícula formadora do filme pela letra F e os subprodutos pela letra S.

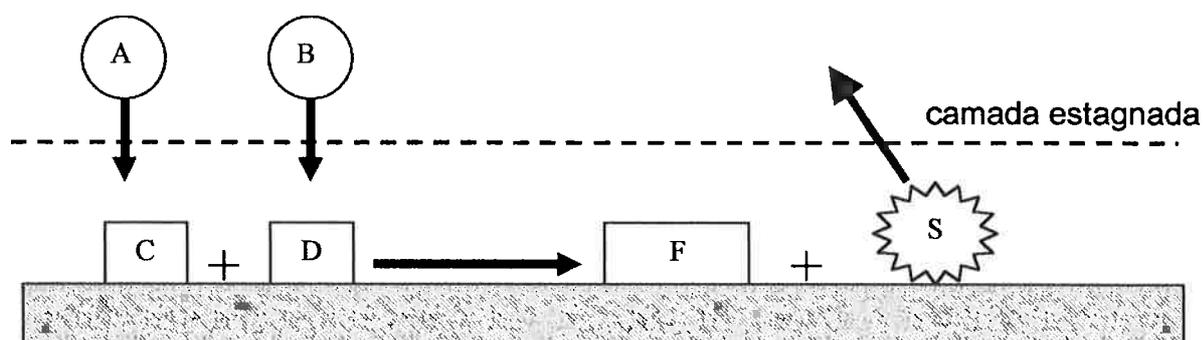


Figura 2.3.1: Esquema de uma reação CVD

As moléculas dos gases precursores (A e B) são quebradas por temperatura ou plasma e geram fragmentos moleculares (C e D). Os fragmentos moleculares depositam-se no substrato, onde encontram condições necessárias de temperatura para que haja a reação heterogênea de formação do filme (F).

Sempre haverá a formação de subprodutos. Esses subprodutos devem ser voláteis para que deixem a superfície do substrato livre permitindo que as partículas do filme (F) coalesçam e formem um filme contínuo.

A deposição de filmes por CVD pode ocorrer à pressão atmosférica, APCVD, a baixas pressões, LPCVD, assistida por plasma, PECVD, ou com a participação de um filamento aquecido, HWCVD.

2.3.1 Deposição Assistida por Plasma - PECVD

A técnica PECVD, que foi utilizada neste trabalho, é realizada em alto vácuo e a quebra das moléculas dos gases precursores é feita por um campo eletromagnético de alta frequência, gerando um plasma. A energia proporcionada pelo campo de alta frequência é tal que, aliada à temperatura, possibilita a quebra das moléculas em fragmentos que podem ser íons, átomos, radicais livres, moléculas menores e moléculas excitadas. É importante salientar que com a utilização de um plasma é possível realizar as reações CVD em temperaturas bem inferiores as possíveis por LPCVD, pois a energia de quebra das moléculas não é somente térmica. Essa inovação permitiu a pesquisa e o emprego de filmes sobre substratos sensíveis à temperatura, como é o caso dos polímeros.

A deposição por HWCVD também é realizada em alto vácuo, mas a quebra das moléculas dos gases precursores é feita pela energia fornecida por um filamento aquecido de tungstênio, tântalo ou outro metal refratário.

Nestas duas técnicas as reações que ocorrem são reações do tipo heterogêneo, visto que somente o substrato possui temperatura suficiente para a reação poder ocorrer.

2.4 Evaporação Térmica Resistiva

A evaporação é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes finos, especialmente de materiais metálicos. Essa técnica consiste no aquecimento do material constituinte do filme a uma temperatura elevada na qual ocorre sua evaporação. Normalmente a evaporação é feita sob vácuo de 10^{-4} a 10^{-5} torr ($1,3 \cdot 10^{-2}$ a $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa). Os sistemas de evaporação são relativamente simples, sendo formados por uma câmara de evaporação, um sistema de vácuo, suporte de substrato, dispositivos de evaporação e controles de temperatura, vácuo e tempo de evaporação. A figura 2.4.1 mostra diversos tipos de dispositivos para evaporação de materiais.

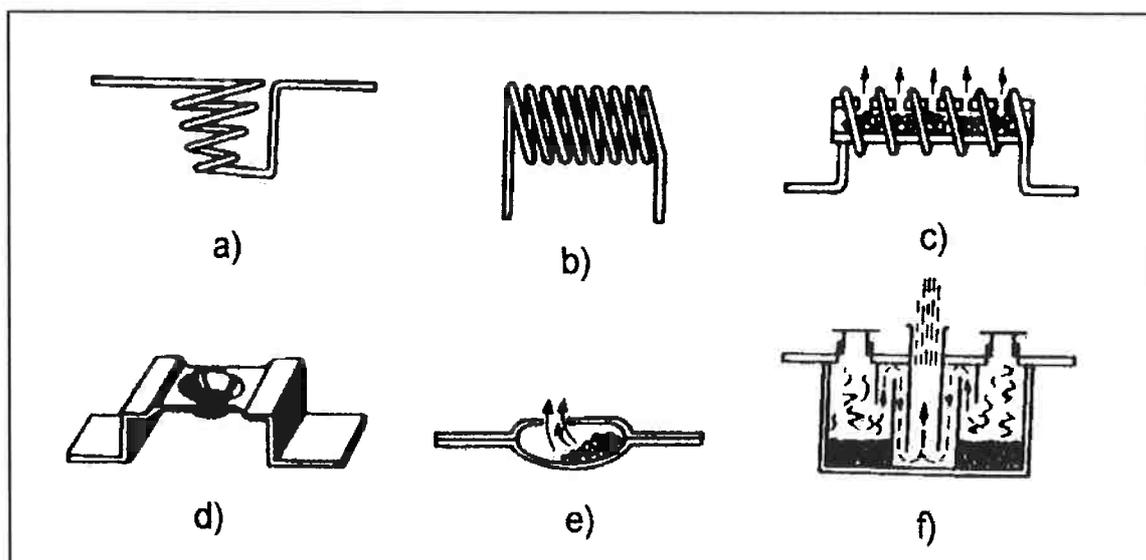


Figura 2.4.1: Dispositivos para a evaporação de materiais.

2.5 Transistores de Filmes Finos

Os transistores de filmes finos são dispositivos eletrônicos inteiramente produzidos por tecnologia de filmes finos. Esses transistores têm como principais campos de aplicação circuitos de endereçamento de mostradores de cristal líquido e sensores de imagem.

Os principais materiais utilizados em transistores de filmes finos como dielétrico são o dióxido de silício (SiO_2), o monóxido de silício (SiO), o fluoreto de cálcio (CaF_2) e o nitreto de silício (SiN). Os semicondutores mais utilizados são seleneto de gálio, o sulfeto de cádmio, o silício policristalino e o silício amorfo. Dentre todos os materiais estudados, aquele que melhor se adapta ao processo de fabricação de transistores de filmes finos é o silício amorfo. Isso é verdade porque silício amorfo pode ser depositado como dielétrico e, no mesmo reator, pode ser depositado dopado para atender às características exigidas nos contatos de fonte e dreno. Além disso, o silício amorfo aceita as técnicas convencionais e de plasma de fotogração para a determinação da geometria do transistor, facilitando e barateando o processo de fabricação do dispositivo.

2.6 Fotogração ou fotolitografia

Em sua utilização, os filmes finos requerem formas, geometrias particulares e elevada precisão dimensional, já que estamos falando de dispositivos da microeletrônica como circuitos integrados, e micro ou nanomáquinas. Os requisitos de forma e precisão acima são atingidos através de técnicas de litogração.

A técnica mais simples de litogração é a evaporação com a utilização de uma máscara mecânica, através da qual a deposição é feita. Nessa técnica de deposição a resolução depende da precisão da máscara e da distância entre ela e o substrato. Máscaras obtidas por fotolitografia, técnica que veremos a seguir, possibilitam uma resolução de linha de até $10\mu\text{m}$.

A fotogração, ou fotolitografia, permite resoluções maiores que a técnica anterior, chegando a valores típicos da ordem de uma centena de angstroms. Nesta técnica a máscara é escrita em uma emulsão fotográfica sobre uma placa de vidro ou quartzo extremamente plana. O filme que receberá a impressão da máscara é recoberto com uma fina camada de um agente fotoresistivo, fotorresiste, por "spincoating". Após seca esta camada, o filme e a máscara são alinhados e expostos à radiação ultra violeta. Dependendo do tipo de fotorresiste utilizado a região exposta pode tornar-se solúvel (fotorresiste positivo) ou insolúvel (fotorresiste negativo) no agente revelador. A parte solúvel do fotorresiste é retirada no processo de revelação, expondo o filme subjacente. Realiza-se o ataque do filme exposto e, posteriormente lava-se o restante do fotorresiste que protegeu o resto do filme. O processo de impressão do filme está representado na figura 2.6.1.

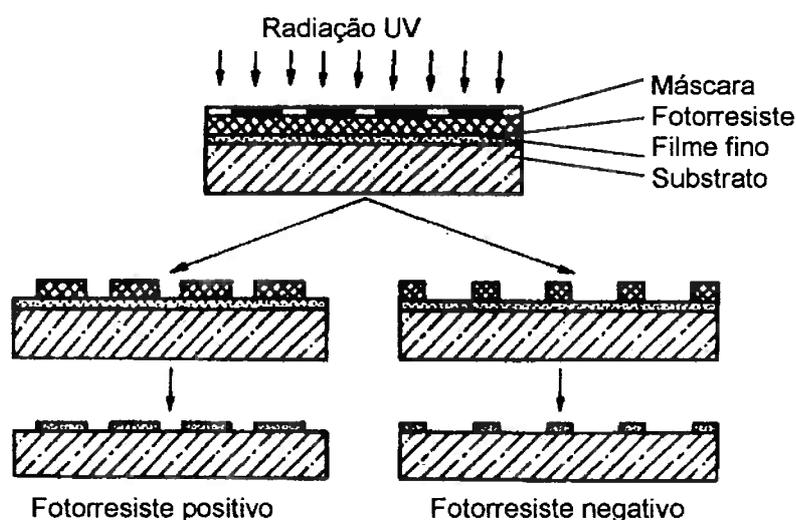


Figura 2.6.1: Fotogração.

A resolução da técnica de fotolitografia é dependente de fatores como a resolução da máscara, a resolução do fotorresiste, a profundidade de foco da região exposta e de efeitos óticos de difração e resultantes da separação física entre a máscara e o filme.

2.7 Técnicas de Caracterização

2.7.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford - RBS

Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS

A análise de filmes finos por RBS baseia-se no bombardeamento da amostra com um feixe de íons leves de alta energia (MeV). Esses íons penetram no conjunto substrato/filme a profundidades que podem chegar até alguns micrômetros.

A medida que os íons incidentes penetram, eles interagem mecanicamente com os átomos do sólido, realizando choques e perdendo energia. O número de interações é tão elevado que a perda de energia pode ser considerada um fenômeno contínuo com a profundidade de penetração.

Os choques entre os átomos são considerados choques elásticos, esse modelo aproxima-se muito da realidade, e as perdas de energia envolvidas dependem das massas das partículas que se chocam e da energia da partícula incidente.

A energia final de uma partícula E_1 pode ser dada em função das massas da partícula incidente M_0 e da atingida M , do ângulo de espalhamento θ e da energia da partícula incidente E_0 , como nos mostra a equação 2.7.1.1, abaixo.

$$E_1 = \left(\frac{(M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta}{M_0 + M} \right)^2 E_0 \quad \text{eq. 2.7.1.1}$$

Para M_0 , M e θ fixos a equação acima pode ser escrita:
onde K_M é o fator cinemático para o átomo de massa M .

$$E_1 = K_M E_0 \quad \text{eq. 2.7.1.2}$$

Existem outros conceitos físicos importantes por trás da análise por RBS que são a Seção Transversal de Choque, a Seção Transversal de Freamento e o fenômeno de Desvio de Energia. Através do estudo desses fenômenos e desenvolvimento desses conceitos a técnica RBS tornou-se uma técnica rápida e que retorna dados quantitativos sobre a composição química e espessura de filmes.

Um espectro RBS é o resultado da detecção de inúmeras partículas retroespalhadas com energias características. A altura dos picos (número de contagens) do espectro é proporcional à concentração atômica na região, a largura do pico (diferença de energia) é proporcional à espessura atravessada pelo feixe incidente. A área embaixo do pico pode ser relacionada com o número total de átomos de um certo elemento presente na amostra.

A análise por RBS é capaz de detectar todos os átomos acima do Lítio, inclusive, e a sensibilidade a elementos vizinhos é definida pela resolução do detetor. Como o feixe de íons de alta energia só pode ser focalizado em uma área de cerca de 1 mm^2 , a técnica não tem boa resolução espacial. A profundidade de penetração varia em torno de 200 \AA .

2.7.2 Espessura

A espessura das amostras realizadas neste trabalho foi medida através de um perfilômetro de contato. Esse equipamento realiza um varredura mecânica da superfície da amostra, utilizando uma ponta de diamante com um raio de cerca de $10 \text{ }\mu\text{m}$. O equipamento é conectado em um microcomputador e o perfil da amostra resultante da leitura contínua, ou passo a passo, da agulha aparece sob a forma de gráfico em um monitor. Abaixo temos um exemplo de uma leitura de perfil. A espessura do filme é lida diretamente como a diferença de altura entre a base e o topo o perfil.

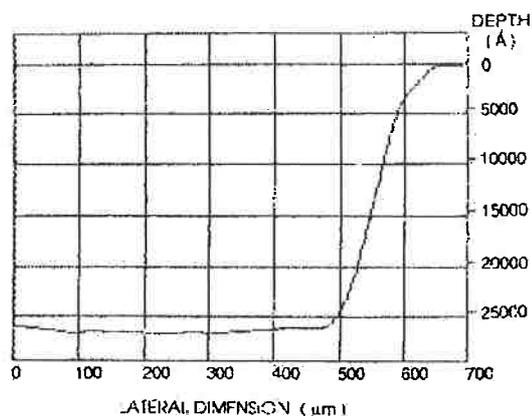


Figura 2.7.2.1: Perfil de uma amostra recoberta com filme fino.

Apesar de ser uma técnica bastante simples, existem alguns fatores que podem dificultar as medidas. A rugosidade elevada do substrato pode mascarar a leitura da espessura do filme, a penetração da agulha ou o riscamento do filme são fenômenos que acontecem em filmes muito moles e até impossibilitam a medida de espessura e a vibração do equipamento pode sugerir um perfil irreal, uma vez que a agulha é muito sensível.

2.7.3 Condutividade

A condutividade dos filmes depositados é avaliada em um microprovador. Neste equipamento pontas de prova são colocadas em contatos metalizados sobre o filme e, através delas, é aplicada uma tensão e lida uma corrente. Com os dados geométricos de separação e comprimento dos contatos e a espessura do filme é possível calcular a condutividade do mesmo de acordo com as equações abaixo.

A seguir temos um esquema da montagem de análise. Os dados geométricos são d , separação entre contatos, l , comprimento dos contatos, e t , espessura do filme.

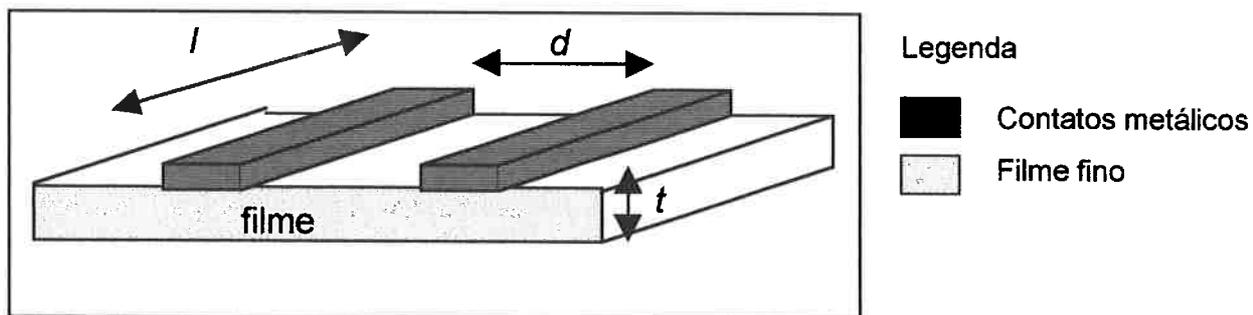


Figura 2.7.3.1: Medida de condutividade

Os dados elétricos são V , tensão entre A e B, e I , corrente entre A e B.

Para o cálculo da resistividade temos:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d}{lt} \quad \text{eq. 2.7.3.1}$$

Da primeira lei de Ohm na equação 2.7.3.1 resulta:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{d}{lt} \quad \text{eq. 2.7.3.2}$$

3. Materiais e Métodos

3.1 Equipamentos e Procedimentos

3.1.1 Reator PECVD

O reator PECVD utilizado neste trabalho foi construído no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Esse reator é constituído por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo, controladores de fluxo de gases e painel de controle.

A câmara de deposição conta com porta substrato, resistências de aquecimento, circuito de refrigeração, entradas de gases e grades de r.f. (rádio frequência), entre as quais é formado o plasma.

O sistema de vácuo é formado por uma bomba mecânica (TRIVAL – Leybold-Heraeus), uma bomba turbo molecular (VARIAN – Turbo – V450) assistida por uma bomba mecânica (VARIAN – SD-300), uma bomba “*booster*” (RUVAL – Leybold-Heraeus), medidores de vácuo tipo termopar e capacitivos, válvulas gaveta, “*throttle*” e borboleta, além das tubulações.

No painel de controle tem-se os controles dos medidores de fluxo, da temperatura do substrato, no nível de vácuo e da potência de R.f. do plasma.

Na figura 3.1.1.1 temos uma foto do reator, mostrando a câmara, as bombas e o painel de controle.

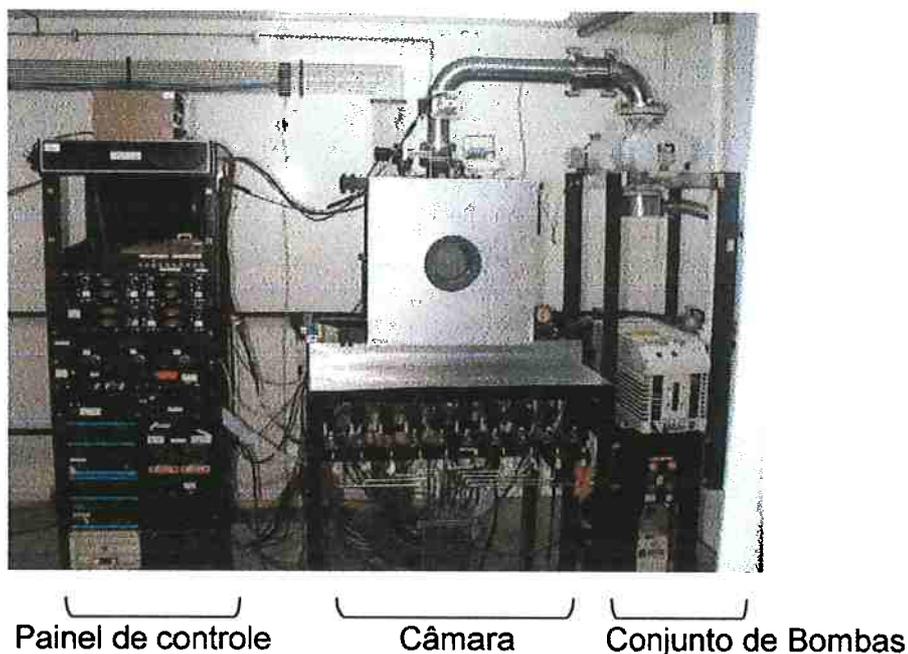


Figura 3.1.1.1: Reator PECVD

3.1.2 Análise no Infra Vermelho

Para a análise no infravermelho os filmes foram depositados sobre um substrato de silício monocristalino ou policristalino de 1 cm^2 , o silício é utilizado para esse tipo de análise por ser transparente ao infra vermelho. No momento da análise, o espectro de referência era tomado a partir de uma lâmina de silício monocristalino ou policristalino com 1 cm^2 e acordo com a natureza do substrato utilizado. Os espectros foram obtidos por absorbância e normalizados de acordo com a espessura do filme.

A seguir temos uma fotografia do equipamento utilizado (BIORAD QS-300), figura 3.1.2.1.

Os picos de maior interesse nos espectros obtidos são os referentes às ligações Si-H_x, Si-Si e Si-O, que caracterizam o material quanto a sua cristalinidade e quanto à presença de óxido (contaminação com oxigênio).

Na tabela 3.1.2.1⁽¹³⁾, a seguir, temos a ligação de interesse e a região do espectro correspondente à mesma.

Ligação	Número de onda (cm^{-1})
<i>Si-H (stretching mode)</i>	2000
<i>Si-H₂ Si-H₃ (bending mode)</i>	900
<i>Si-H₂ Si-H₃ (wagging mode)</i>	600
<i>Si-O</i>	680
	1100

Tabela 3.1.2.1: Picos de interesse nos espectros estudados.



Figura 3.1.2.1: Equipamento de análise por infra-vermelho.

3.1.3 Microprovador

As medidas de condutividade, para os filmes de elevada resistividade, foram feitas em um microprovador (The Micromanipulator Co, Model HSM) conectado a um aparelho HP 4145 (Semiconductor Parameter Analyzer). Nesse equipamento a condutividade dos filmes foi avaliada com a evolução da temperatura de 5 em 5 graus a partir da temperatura ambiente até 110°C, temperatura máxima escolhida para evitar degradação acentuada do filme.

Com a aplicação de uma tensão fixa de 0,1 V, faz-se a leitura da corrente entre dois contatos de alumínio evaporados sobre o filme. A partir dos dados de tensão, corrente, dimensões dos contatos e espessura do filme determina-se a condutividade do filme. Os resultados estão expostos mais adiante.

3.1.4 Evaporador

A evaporação dos contatos utilizados na medição da condutividade foi feita em um metalizador Edwards que é mostrado na figura abaixo, figura 9. Também foram realizadas neste equipamento a metalização para os contatos de fonte e dreno dos transistores estudados.

Neste metalizador o material a ser evaporado (alumínio com alto grau de pureza) é colocado em um filamento de tungstênio (ver figura 2.4.1b) e os substratos são colocados em uma redoma, ficando eqüidistantes do filamento. A geometria dos contatos é determinada por uma máscara mecânica disposta sobre o substrato. O vácuo atingido para a evaporação é da ordem de 10^{-5} torr, o tempo é determinado pela evaporação total da massa de material, previamente calculada para resultar na espessura desejada e a temperatura do filamento é controlada pelo valor da tensão aplicada no filamento, uma vez que a corrente é fixa. Ver as etapas do processo na página 27.



Figura 3.1.4.1: Evaporadores

3.1.5 Perfilômetro

As espessuras dos filmes foram medidas em dois perfilômetros diferentes, Alpha Step 100 e Alpha Step 500. Para essa medida os filmes foram depositados em substratos como silício monocristalino polido, vidro (Corning Glass) e vidro com uma película de níquel cromo, dependendo da sua utilização futura. As amostras sobre silício eram destinadas à análise no infravermelho, as sobre vidro

para a determinação da condutividade e as sobre Ni-Cr para a confecção dos transistores de filmes finos.

3.1.6 Fotogravação

A fotogravação foi utilizada na fabricação dos dois conjuntos de transistores realizados para este trabalho. Os passos desse processo estão descritos na seção Atividades realizadas – Fotogravação, adiante, e foram realizados nas instalações do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Abaixo temos a fotografia da alinhadora utilizada para fazer o alinhamento da máscara e a exposição ao UV.

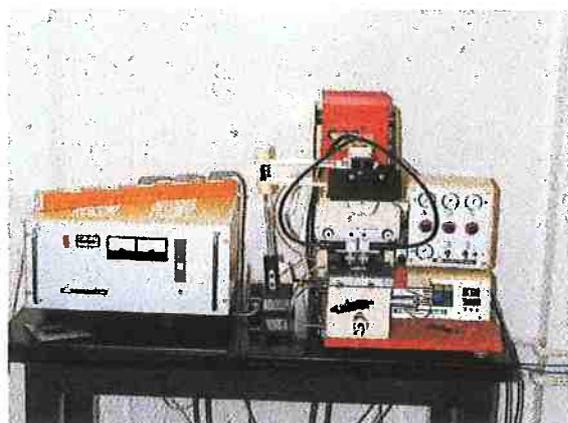


Figura 3.1.6.1: Alinhadora Karl Suss, modelo MB-3

3.2 Atividades Realizadas

3.2.1 Deposições

Foram realizadas deposições para a caracterização dos filmes de silício amorfo hidrogenado. As deposições foram feitas em dois conjuntos distintos. Nas tabelas 3.2.1.1 e 3.2.1.2 abaixo temos os dois conjuntos de deposições, com o nome da amostra e o substrato sobre o qual foi depositado o filme. Nessas tabelas CG é o substrato de vidro plano do tipo *Corning Glass*, NiCr é o substrato de vidro recozido recoberto com uma fina película de níquel-cromo, Si Poli é o substrato de silício policristalino destinado à análise por infravermelho e Si Mono é o substrato de silício monocristalino para a mesma finalidade.

Amostra	Substrato	Tipo de Filme
1h F0,0	CG NiCr Si Poli	$\mu\text{c-Si:H}$
2h F0,0	CG NiCr Alumínio Si Poli	$\mu\text{c-Si:H}$
3h F0,0	CG NiCr Si Poli Alumínio	$\mu\text{c-Si:H}$
4h 2PH31SiH4	CG NiCr	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
5h F0,0	CG NiCr Si Poli Alumínio	$\mu\text{c-Si:H}$
1h F2,0	CG Si Poli	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$

Tabela 3.2.1.1: Primeiro conjunto de amostras

Amostra	Substrato	Tipo de Filme
sp159	Si Poli	$\mu\text{c-Si:H}$
un4304h	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un2504h	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un2502h	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un3334h	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un1001h	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un100	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un150	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$
un250	CG Si Mono	$\text{n}^+ \mu\text{c-Si:H}$

Tabela 3.2.1.2: Segundo conjunto de amostras

O primeiro conjunto de deposições foi realizado com a finalidade de estudar a condutividade dos filmes. As amostras possuem condições de deposição idênticas, variando-se apenas o tempo de deposição. A variação do tempo reflete diretamente em uma variação de espessura e compactação do filme. O substrato de alumínio foi utilizado para verificar o estado de tensões residuais do filme. A fina lâmina de alumínio se deforma de acordo com as tensões do filme.

As deposições realizadas no segundo conjunto foram estudadas quanto a sua estrutura, presença de oxigênio e espessura, além de servir de estudo para a otimização das camadas n^+ de transistores de filmes finos.

Dois transistores de filmes finos foram construídos sobre substratos de vidro recobertos com camada de NiCr, TFF-1 e TFF-2, com estruturas idênticas e diferenças nas espessuras das camadas para que fosse verificada alguma alteração em suas propriedades e como essas camadas podem ser otimizadas.

Nas tabelas abaixo temos os filmes, as condições de deposição e as espessuras das camadas depositadas para a confecção dos transistores de filmes finos. É interessante salientar que as várias camadas de cada transistor foram depositadas sem que houvesse a abertura da câmara para evitar contaminação e obter melhor propriedades de interface.

Transistor 1 – TFF 1

camadas	tempo	temperatura	pressão	fluxo (sccm)				espessura (Å)
		°C		NH ₃	SiH ₄	H ₂	PH ₃	
SiN	14 min	350	100	120	25	0	0	950
μ C-Si:H	3 h	250	100	0	2	200	0	1300
n^+ μ C-Si:H	20 min	250	100	0	0	200	2	130

Tabela 3.2.1.3: Condições de deposição das camadas do TFF 1

Durante a deposição da camada de nitreto de silício, houve um problema na válvula de abertura do cilindro de amônia que interrompeu o fluxo, forçando a parada da deposição desta camada com apenas 6 minutos. A válvula foi aberta de maneira correta e procedeu-se a deposição por mais 8 minutos, perfazendo um total de 14 minutos como planejado. Essa interrupção gera uma camada

muito defeituosa e de baixa densidade, muitos vazios, que não possui boas propriedades. Para garantir que o dispositivo tenha um desempenho de acordo com o esperado, realizou-se outra deposição nas mesmas condições e sem interrupção.

Transistor 2 – TFF 2

Determinação do tempo de deposição da camada de nitreto de silício, SiN, dielétrico do transistor. Com os dados da camada de SiN crescida para o TFF-1, achou-se melhor buscar uma camada mais fina, para melhor resposta do transistor, através da redução do tempo de deposição. Foi então realizada uma seqüência de deposições, como mostra a tabela abaixo.

	<i>tempo</i>	<i>espessura estimada(Å)</i>	<i>espessura desejada (Å)</i>
<i>SiN</i>	14 min	950	600
<i>SiN</i>	10 min	700	600
<i>SiN</i>	9 min	600	600

Tabela 3.2.1.4: Tempo e espessura do dielétrico.

<i>camadas</i>	<i>tempo</i>	<i>temperatura</i>	<i>pressão</i>	<i>fluxo (sccm)</i>				<i>espessura (Å)</i>
		°C		NH ₃	SiH ₄	H ₂	PH ₃	
<i>SiN</i>	9 min	350	100	120	25	0	0	600
<i>μc-Si:H</i>	3 h	250	100	0	1,5	200	0	1200
<i>n+ μc-Si:H</i>	1 h	250	100	0	0	200	2	400

Tabela 3.2.1.5: Condições de deposição das camadas do TFF 2.

3.2.2 Metalização

A metalização dos TFF e dos contatos para medida de condutividade foi feita através da técnica de evaporação térmica resistiva. O metal escolhido para a metalização foi o alumínio, que tem excelentes propriedades elétricas, baixo custo e é bastante favorável à definição de geometrias.

O processo de metalização seguiu as seguintes etapas.

- Lavagem das lâminas com uma solução de acetona, álcool isopropílico e tricloroetano.
- Limpeza do filamento de tungstênio com tricloroetano.
- Limpeza do alumínio – fervura no álcool isopropílico.
- Pesagem do alumínio – 443 mg para espessura esperada de 1000 Å.
- Preparação e montagem das amostras e do filamento na câmara.
- Fechamento da câmara .
- Início do vácuo – 4 horas para atingir a pressão necessária (4×10^{-5} torr)
- Metalização – 4~6 minutos Corrente elétrica no filamento: 45 A.

Após a metalização realizou-se a fotografação das placas para definir a geometria de cada transistor. As amostras para medida de condutividade utilizaram máscaras mecânicas, e portanto, não necessitaram de fotografação.

3.2.3 Fotografação

As etapas de fotografação foram as seguintes:

- Lavagem das lâminas com álcool isopropílico.
- Secagem das lâminas.
- Aplicação do fotorresiste por “spin coating”.
- Pré-cura do fotorresiste a 80°C por 20 minutos.
- Escolha e posicionamento da máscara.
- Exposição da lâmina por 6 segundos.
- Revelação do fotorresiste por imersão durante 30 segundos.
- Secagem em estufa por 30 minutos a 90°C.

A máscara escolhida para a fabricação do transistor está descrita no tópico Geometria e Estrutura de um Transistor.

3.2.4 Análise no infra vermelho

Todos os filmes produzidos foram analisados por essa técnica, sendo observadas principalmente as ligações Si-H_x e Si-O.

Abaixo temos um espectro característico dos filmes obtidos.

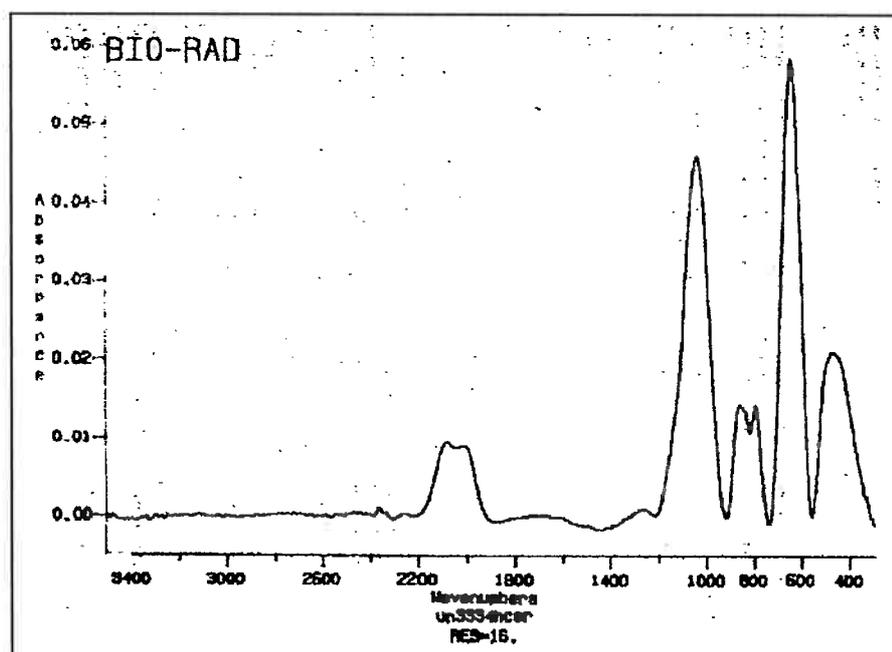


Figura 11: Espectro característico dos filmes depositados.

3.2.5 Medidas de espessura

Todas as amostras de filmes finos produzidas tiveram sua espessura determinada. Os filmes que compõem os transistores produzidos tiveram sua espessura avaliada por amostras dos mesmos filmes produzidas em condições idênticas de deposição.

3.2.6 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford – RBS

Essa análise foi realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - IFUSP, sendo recebidos apenas os resultados. Para tal análise, o filme foi depositado sobre um substrato de carbono liso próprio para isso. O principal interesse nesta análise é a determinação da quantidade de oxigênio presente nos filmes, uma vez que os picos referentes às ligações Si-O estão presentes em todas as amostras produzidas neste trabalho. No anexo A estão dispostos os resultados da análise, espectro e cálculos.

3.3 Geometria e Estrutura de um Transistor

Como resultado das etapas de deposição, metalização e fotogravação obtivemos duas lâminas com transistores de filmes finos com as seguintes estrutura e geometria.

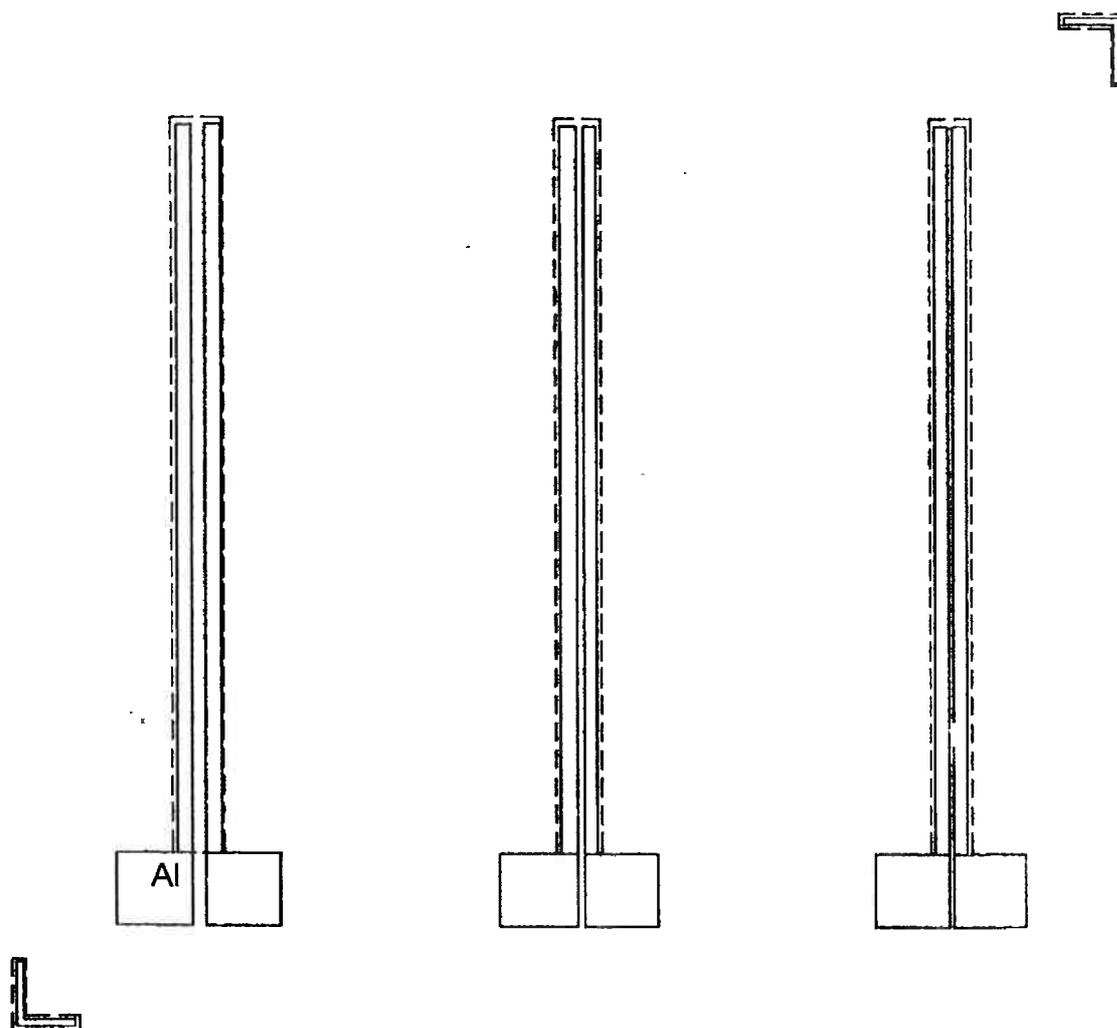


Figura 3.3.1: Geometria dos transistores.

Na figura acima temos a geometria dos transistores⁽⁶⁾ definida pela fotomáscara. Três geometrias foram definidas, cada uma com um comprimento de canal ($20\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ e $5\ \mu\text{m}$). A largura do canal é constante e igual a $1000\ \mu\text{m}$. As áreas de contato para o microprovador têm $100 \times 100\ \mu\text{m}$.

A estrutura das camadas depositadas pode ser vista na figura 3.3.2⁽⁶⁾, abaixo. Os contatos de fonte e dreno são de alumínio e tem a geometria definida de acordo com a figura 3.3.1. O contato de porta é a película de Ni-Cr que recobre todo o substrato de vidro utilizado. Desta maneira o contato de porta é comum para todos os transistores da lâmina. As camadas de SiN e $\mu\text{c-Si:H}$ também são contínuas por toda a lâmina. A camada de n^+ $\mu\text{c-Si:H}$ é fotogravada juntamente com o filme de alumínio, sua geometria final acompanha a geometria dos contatos de fonte e dreno.

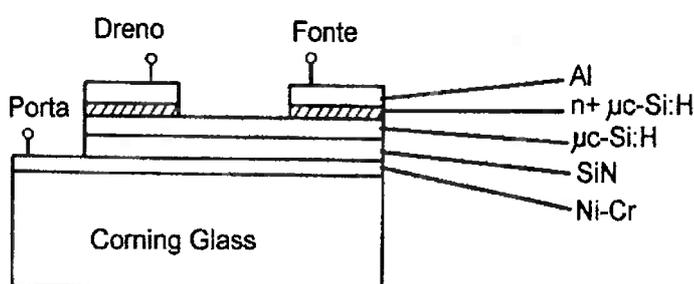


Figura 3.3.2: Estrutura dos transistores.

3.3.1 Teste dos Transistores – curvas características

Os dois conjuntos de transistores (TFF-1 e TFF-2) foram testados no microprovador. O TFF-1 apresentou um comportamento estável e característico nas curvas $I_{DS} \times V_{DS}$ (Corrente Dreno-Fonte X Tensão Dreno-Fonte) e $I_{DS} \times V_{GS}$ (Corrente Dreno-Fonte X Tensão de Porta). O TFF-2 também foi testado, mas não apresentou uma resposta satisfatória. Uma provável causa da não conformidade deve ser um ataque incompleto da camada n^+ , mais espessa que no TFF-1, que impossibilitaria a ocorrência da modulação da condutividade do canal, ou ainda a perfuração da camada dielétrica SiN, mais fina que no transistor anterior, que resulta em um não funcionamento do transistor.

Para a determinação da tensão limiar (V_T) do transistor foram traçados gráficos raiz de $I_{DS} \times V_{GS}$. A curva obtida segue a relação:

$$V_T = V_{GS} - \sqrt{KI_{DS}} \quad \text{eq. 3.3.1.1}$$

onde K é um fator que engloba a mobilidade e a capacitância da camada SiN do transistor.

Ao fazermos I_{DS} igual a zero, temos diretamente no gráfico o valor de V_T , como nos mostra o exemplo abaixo⁽⁶⁾.

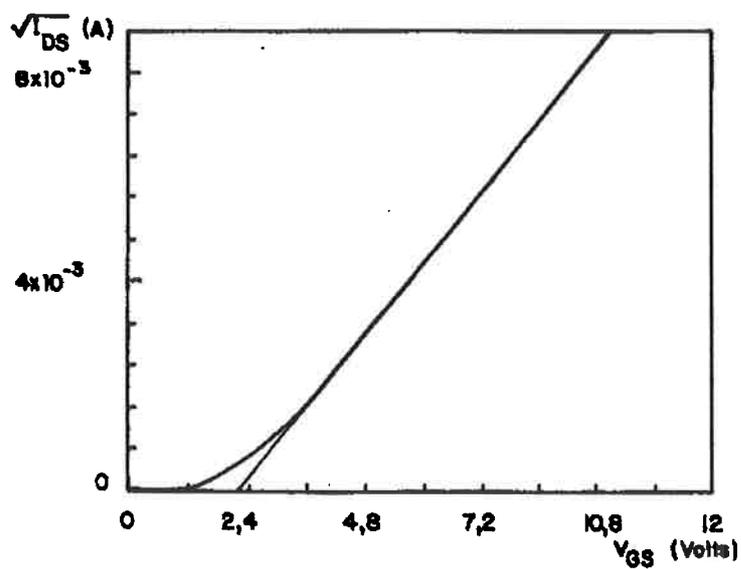


Gráfico 3.3.1.1: Curva para a determinação de V_T

4. Resultados Experimentais e Discussão

As tabelas abaixo mostram todos os filmes depositados, suas condições de deposição e as espessuras medidas. Há também o valor da condutividade dos filmes que foram medidos.

Amostra	Tempo de deposição (horas)	Pressão de deposição (mtorr)	Fluxo de gás (sccm)			Potência de R.F. (W)	Temperatura (°C)
			SiH ₄	PH ₃	H ₂		
1h F0,0	1	101	1,5	-	200	25	250
2h F0,0	2	100	1,5	-	200	25	250
3h F0,0	3	101	2	-	200	25	250
4h 2PH31SiH4	4	100					
5h F0,0	5	100	1,5	-	200	25	250
1h F2,0	1	100	-	2	200	25	250
sp159	1	100					
un4304h	4	100	-	2	200	25	430
un2504h	4	100	-	2	200	25	250
un2502h	2	100	-	2	200	25	250
un3334h	4	100	-	2,5	200	50	430
un1001h	1	100	-	2	200	25	100
un100	1	100	-	2	200	25	100
un150	interrompida		-	2	200	25	150
un250	1	100	-	2	200	25	250

Tabela 4.1: Condições de deposição dos filmes estudados

<i>Amostra</i>	<i>Substrato</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>	<i>Espessura (Å)</i>
<i>1h F0,0</i>	CG	$4,16 \cdot 10^{-08}$	391
	NiCr	$5,00 \cdot 10^{+02}$	337
<i>2h F0,0</i>	CG	–	1059
	NiCr	$3,51 \cdot 10^{+03}$	1651
<i>3h F0,0</i>	CG	$1,45 \cdot 10^{-07}$	1397
	NiCr	$2,80 \cdot 10^{+03}$	1938
<i>4h 2PH31SiH4</i>	CG	$1,45 \cdot 10^{-07}$	2676
	NiCr	$1,27 \cdot 10^{+03}$	
<i>5h F0,0</i>	CG	$1,52 \cdot 10^{-08}$	2700
	NiCr	$1,78 \cdot 10^{+03}$	2225
<i>1h F2,0</i>	CG	$1,52 \cdot 10^{-08}$	340
<i>sp159</i>		--	4000
<i>un4304h</i>	CG	--	1800
<i>un2504h</i>	CG	--	1500
<i>un2502h</i>	CG	--	800
<i>un3334h</i>	CG	--	3900
	Si	--	4300
<i>un1001h</i>	CG	--	400
<i>un100</i>	CG	--	
<i>un150</i>	CG	--	
<i>un250</i>	CG	--	

Tabela 4.2: Espessuras e condutividades dos filmes estudados.

Os espectros obtidos por infravermelho sugerem a presença de oxigênio em grandes quantidades em todos os filmes produzidos. Os picos referentes ao silício microcristalino, ligações Si-H e Si-H₂, aparecem em todos os espectros, com maior ou menor intensidade.

A seguir temos os espectros de três filmes depositados, sendo todos do tipo n. Os filmes dos espectros das figuras 4.1 e 4.2 (amostras un2502h e un2504h respectivamente) foram obtidos a partir de deposições com todos os parâmetros idênticos a menos do tempo. A amostra un2502h permaneceu no reator por duas horas, enquanto a amostra un2504h permaneceu no reator por quatro horas. As espessuras atingidas e demais condições de deposição podem ser vistas nas tabelas 4.1 e 4.2. É possível observar que em ambos os espectros estão presentes os picos referentes às ligações Si-O (680 e 1100 cm⁻¹) e os picos característicos do silício microcristalino, como mencionado acima. A intensidade relativa entre esses picos varia de uma amostra para outra.

Na amostra un2502h o pico referente às ligações Si-O é muito mais intenso que os outros. Esse fato sugere que há mais ligações Si-O do que Si-H_x. Há muito oxigênio incorporado no filme. A amostra un2504h apresenta uma densidade de ligações Si-O menor que a amostra un2502h e, conseqüentemente, uma densidade maior de ligações Si-H_x. Esse fenômeno pode ser explicado pela diferença de tempo das duas deposições.

No processo de deposição e formação dos filmes as impurezas presentes na atmosfera, mesmo que sob alto vácuo, são carregadas e podem ficar armadilhadas no filme e até reagir com as partículas formadoras do mesmo. Nos espectros abaixo vemos que há uma grande quantidade de contaminantes presentes no filme e, somando-se a isso, o fato do contaminante ser o oxigênio, espécie altamente reativa, é muito provável que ele reaja e seja de difícil dessorção até o final do processo. A razão para haver diferenças nas intensidades relativas entre uma amostra e outra pode estar na natureza do processo de formação do silício microcristalino. Por se tratar de um processo de deposição e decapagem constantes, quanto maior o tempo de deposição, maior será o tempo disponível para que sejam selecionadas as ligações de interesse e quebradas as ligações indesejáveis, isso explica a diferença entre as intensidades relativas dos picos das ligações Si-H e Si-H₂ nas duas amostras. A amostra que teve o maior tempo de deposição possui uma intensidade relativa maior de ligações Si-H (2000 cm⁻¹). A manutenção do filme em formação na temperatura de deposição (250 °C) por mais tempo também é um fator que pode ajudar na dessorção do oxigênio que chega ao substrato, resultando em uma contribuição para a diminuição do pico a 1000 cm⁻¹.

No espectro da figura 4.3 temos um filme depositado em baixa temperatura e em um curto período de tempo (amostra un100). Como resultado podemos ver que não houve a formação de um filme de silício microcristalino e há a presença de grande quantidade de ligações Si-O no filme formado, confirmando o que afirmamos anteriormente sobre as amostras un2502h e un2504h.

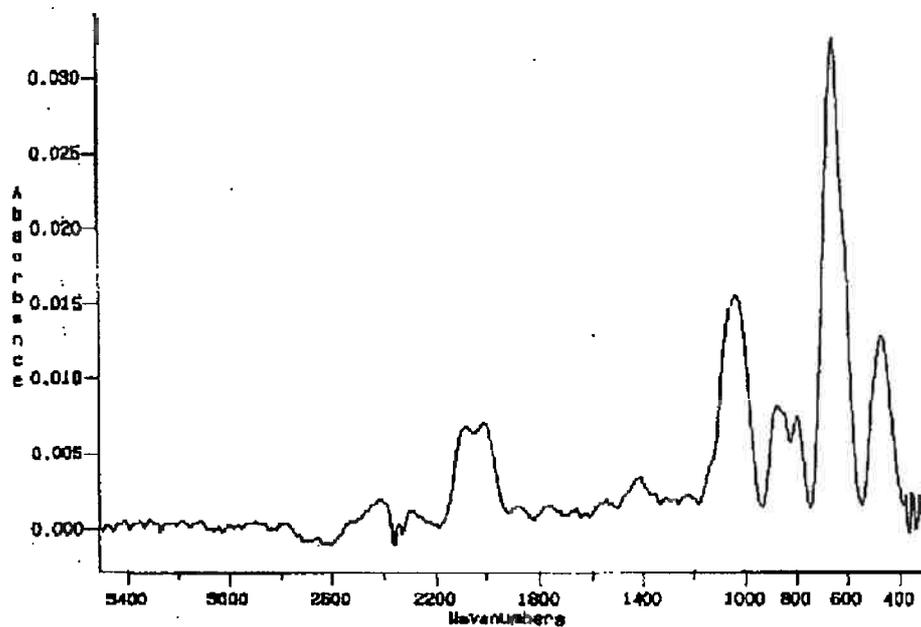


Figura 4.1: Espectro da amostra un2502h (FTIR)

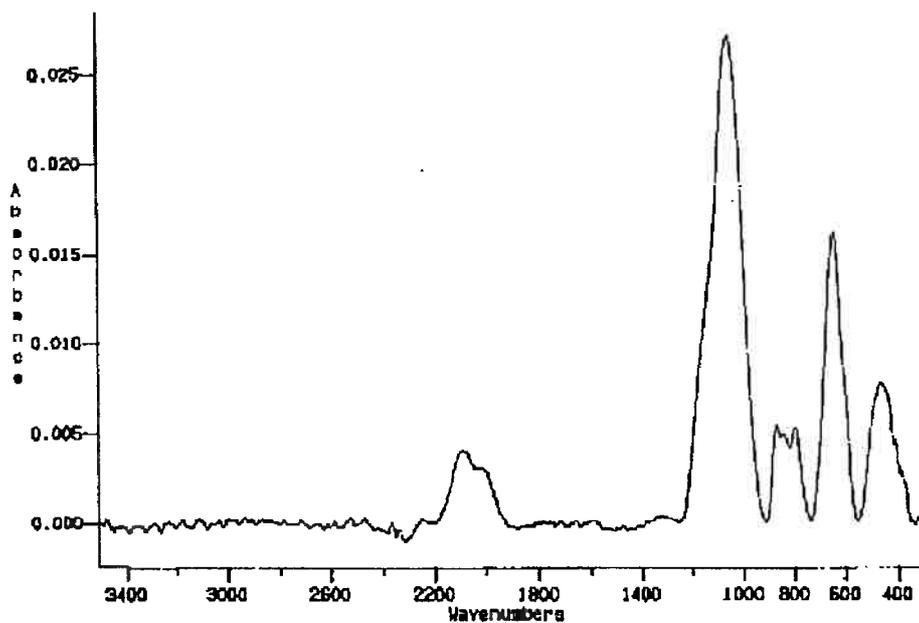


Figura 4.2: Espectro da amostra un2504h (FTIR)

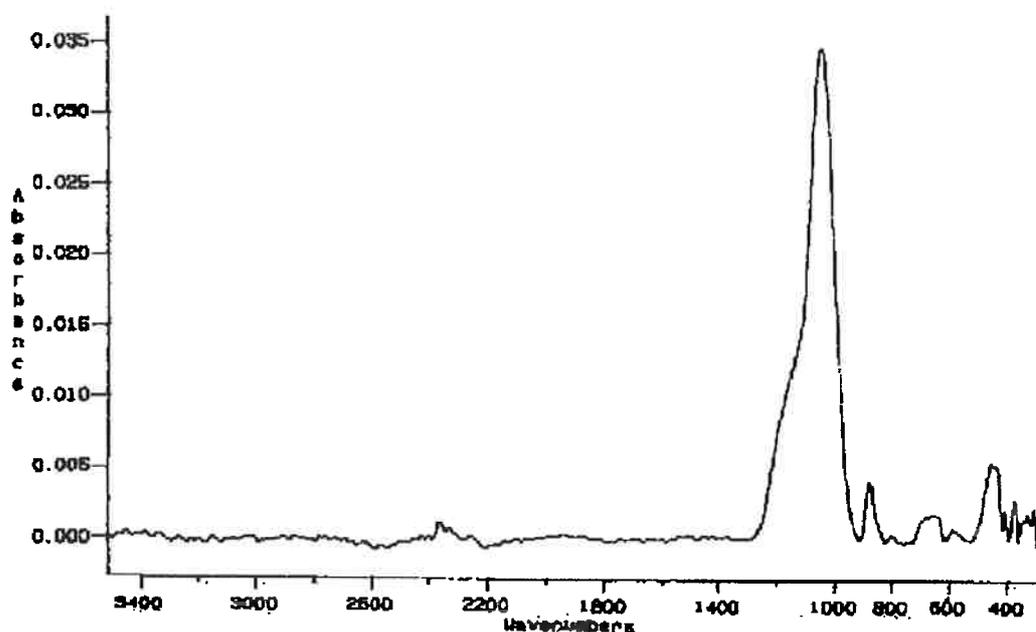


Figura 4.3: Espectro da amostra un100 (FTIR)

Através da análise dos valores das condutividades na tabela 4.2 podemos concluir que os filmes formados não são totalmente contínuos, existem microfuros, ou os microfuros foram feitos durante o processo de fotogração. A elevada condutividade apresentada para as amostras com substrato de NiCr é a condutividade da fina camada da liga metálica que deveria estar totalmente recoberta pelo filme. Os contatos fotografados perfuraram o filme, atingindo a película metálica e resultando em uma leitura da condutividade do substrato.

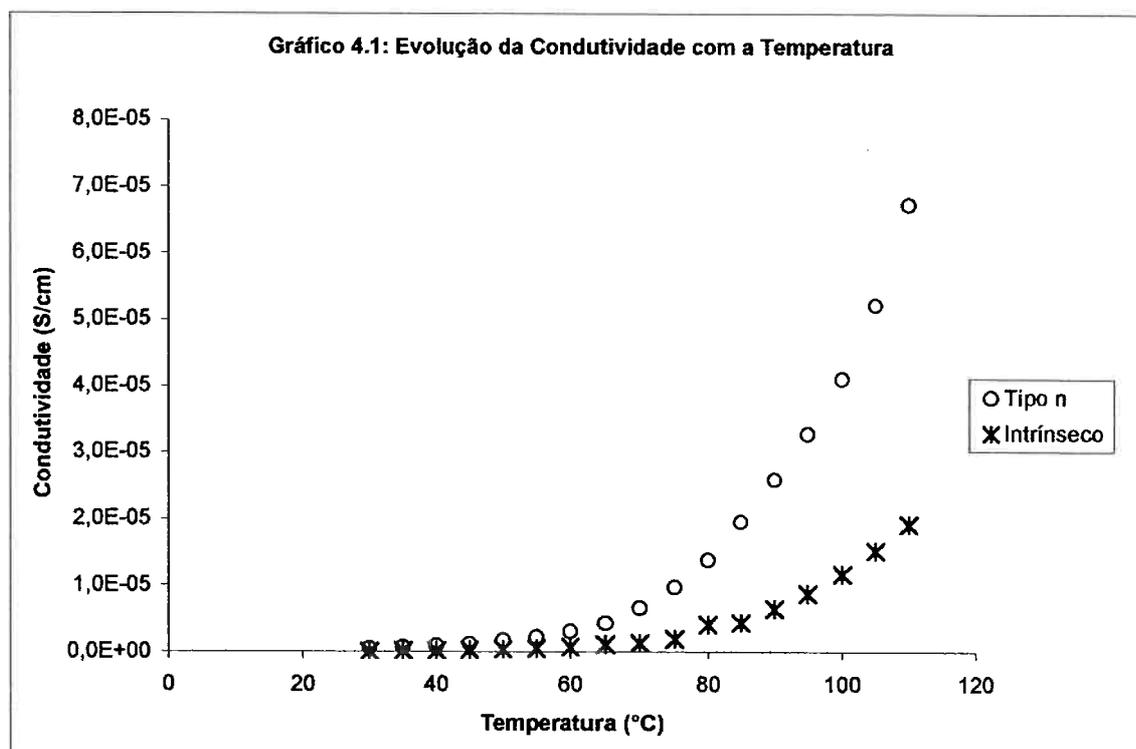
Os valores das condutividades obtidos para os substratos de vidro revelam que os filmes dopados e intrínsecos comportaram-se de maneira semelhante, condutividades em torno de $10^{-8} - 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Para os filmes dopados esse valor é péssimo, seu comportamento revela uma dopagem de péssima eficiência.

Outra possível explicação para os baixos valores de condutividade pode estar na presença em grande quantidade de oxigênio nos filmes, que de acordo com os resultados fornecidos pela análise por RBS (anexo A) é de $2,20 \pm 0,11\%$. Essa análise também revelou um alto teor de nitrogênio incorporado aos filmes,

1,50 ± 0,08%, que não era esperado. Esses contaminantes podem estar vindo de algum vazamento virtual da câmara ou podem ser originários da contaminação de algum cilindro de gases reagentes. Não foi possível determinar a causa dessa contaminação para que pudesse ser evitada e os filmes produzidos tivessem melhor qualidade.

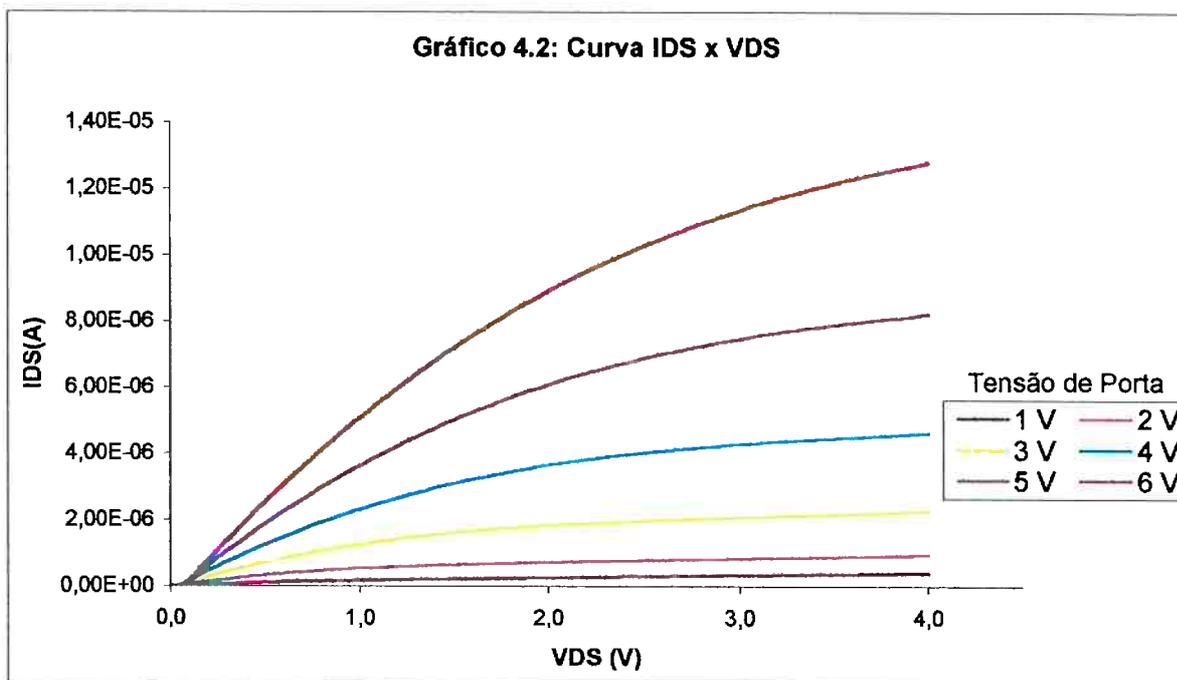
A baixa eficiência da dopagem também pode ser vista na curva de acompanhamento da condutividade com a temperatura, gráfico 4.1, abaixo. O material intrínseco apresenta um comportamento normal, enquanto o material tipo n apresenta um aumento de condutividade que não deveria acontecer.

Um material dopado deveria manter sua condutividade constante com a variação de temperatura, pois o número de portadores presentes é muito maior que o número de portadores termicamente ativados. Na amostra testada esse comportamento não foi observado, de onde conclui-se que não havia portadores resultantes da dopagem. A falta de portadores pode ser explicada pela baixa temperatura na qual a amostra foi produzida, 100 °C. Nessa temperatura os átomos de fósforo não conseguem se ligar de maneira adequada, ficando posicionados aleatoriamente no material.



Resultados e Discussão dos Transistores

O transistor TFF-1 funcionou de acordo com o esperado. Foi possível a obtenção de curvas características de saída que mostram que realmente está ocorrendo a modulação da condutividade do canal. No gráfico 4.2 vemos a característica de saída do transistor fabricado.



O transistor TFF-2 não funcionou como esperado, os contatos de dreno e fonte aparentemente estavam em curto com o contato de porta. Esse fenômeno pode ter ocorrido por dois motivos principais. O primeiro é a redução da espessura da camada dielétrica (SiN). Essa redução foi conseguida pela diminuição do tempo de deposição e pode ter resultado em uma camada pouco densa e com muitos buracos, permitindo um contato direto entre o contato de porta e a camada de silício microcristalino intrínseca ($\mu\text{c-Si:H}$). Uma maneira de evitar isso seria fazer a diminuição de espessura não com a redução do tempo de deposição, mas com a redução da taxa de deposição através da alteração do fluxo de gases. O maior tempo de deposição permitiria que o filme se depositasse de maneira mais compacta, livre de vazios.

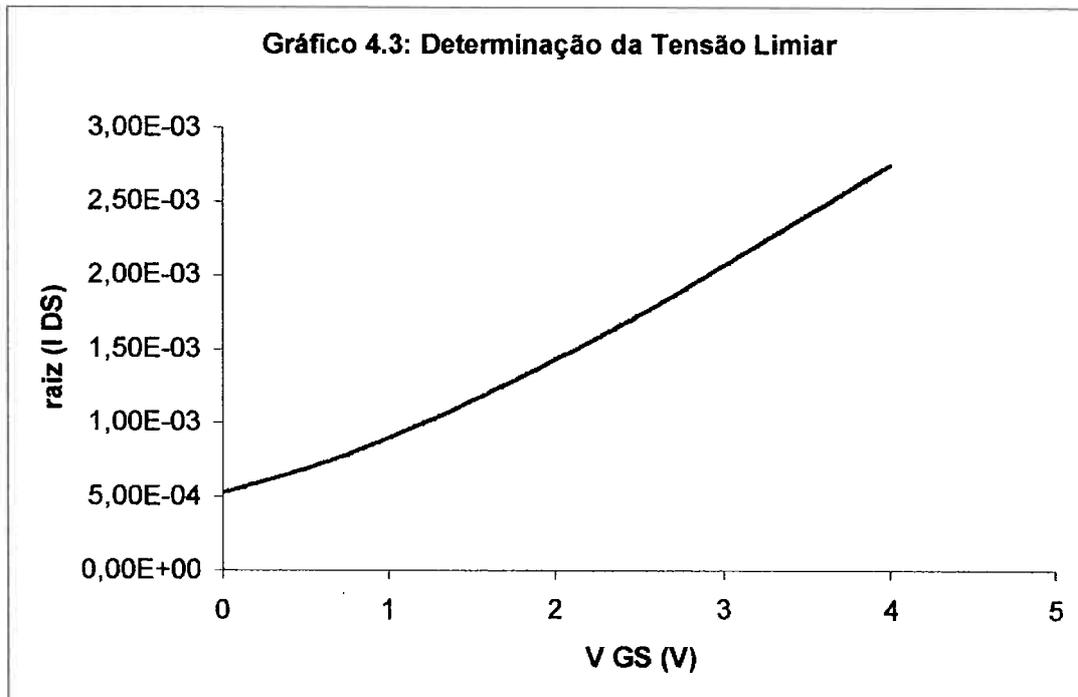
Outro motivo para o mau comportamento do transistor TFF-2 pode estar no processo de fotogração. O ataque incompleto da camada dopada tipo n (n^+ $\mu\text{c-Si:H}$) gera uma fina camada residual condutora. Essa camada condutora causa um curto circuito entre a fonte e o dreno do transistor ou seja, há um caminho preferencial para a corrente e esse caminho não depende da aplicação de uma tensão de porta para ser ativado. Além disso a condutividade da fina camada residual é muito maior que a do canal criado na camada $\mu\text{c-Si:H}$. Um controle mais rigoroso aliado a testes em filmes de mesma composição ajudariam a determinar os tempos necessários para que o ataque fosse completo.

Tentou-se obter o valor da tensão limiar do transistor TFF-1 através do procedimento descrito anteriormente. Esse valor deve estar em torno de 2 a 4V, que é um valor alto, mas razoável para um protótipo de um transistor de filmes finos que ainda será otimizado. As medidas foram feitas para uma tensão de porta máxima de 5V para evitar que houvesse o rompimento de alguma camada do dispositivo. Através da análise da curva obtida (gráfico 4.3), que sugere uma tensão de porta menor que 1V, concluímos que o limite superior escolhido para a tensão de porta não permitiu que a curva atingisse sua parte linear (ver gráfico 3.3.1.1). Para determinar V_T com precisão deve-se trabalhar com valores mais elevados de tensão de porta, tipicamente até 10 V, e isso deverá ser feito em trabalhos futuros.

Outro resultado que pode ser extraído do gráfico 4.3 é a provável existência de uma fina camada residual de n^+ $\mu\text{c-Si:H}$ entre os contatos de fonte e dreno, semelhante ao que aconteceu com o TFF-2 só que com espessura muito menor. A curva raiz de $I_{DS} \times V_{GS}$ deveria cruzar o eixo das abcissas (ver gráfico 3.3.1.1) e não das ordenadas como está acontecendo no TFF-1.

Em um transistor sempre existe um valor de V_{GS} abaixo do qual não ocorre a modulação da condutividade do canal e, portanto, a corrente I_{DS} cai a zero. A curva obtida para o TFF-1 não apresenta esse valor de V_{GS} . A corrente I_{DS} nunca chega a zero, nem mesmo para $V_{GS}=0$. Esse comportamento só se justifica através da existência de um caminho de condução independente de V_{GS} e esse caminho é justamente formado pela camada residual de n^+ $\mu\text{c-Si:H}$. A

espessura dessa camada residual no TFF-1 deve ser muito menor que a espessura da mesma camada no TFF-2 pelo fato do TFF-1 ter funcionado.



5. Outras atividades

Estudo da Viabilidade da Implementação do Reator com o Sistema HWCVD

Uma breve revisão bibliográfica das referências 2, 3 e 4 possibilitou a realização de uma sucinta apresentação sobre as características, possibilidades e vantagens e desvantagens da implementação do reator com um sistema HWCVD. Foram abordadas as taxas de deposição, os equipamentos necessários e qualidade dos filmes formados, além de outros detalhes presentes nas referências.

Nos anexos B e C segue uma cópia das transparências apresentadas no evento.

6. Conclusão

O silício amorfo hidrogenado é um material possível de ser depositado em baixas temperaturas, 100°C , e pode ser utilizado na fabricação de dispositivos como transistores e células solares de baixo custo, feitos sobre substratos baratos e flexíveis como os polímeros. A deposição de filmes finos e construção de dispositivos sobre polímeros possui ainda vantagens adicionais que são a flexibilidade e, com a utilização de um sistema de deposição adequado, por exemplo o HWCVD, é possível construir dispositivos com grande área. Com o HWCVD é possível depositar um filme uniforme em regiões com 100 cm^2 .

Um aspecto que deve ser estudado com maior detalhe para se ter maior controle é a dopagem dos filmes de silício hidrogenado. A dopagem para processos em baixa temperatura é difícil e não resulta em grande eficiência, é necessário um tratamento posterior para ativar os portadores presentes no material. Um processo de dopagem controlado que resultasse em alta eficiência seria ideal para eliminar a etapa de ativação e evitar problemas funcionais como os apresentados pelo transistor TFF-1.

A etapa de ataque e remoção da camada n^+ ($n^+ \mu\text{c-Si:H}$) que forma a região de fonte e dreno nos transistores produzidos é crítica. O ataque incompleto desta camada pode inutilizar o transistor como aconteceu com TFF-2 e pode criar um caminho condutivo entre a fonte e o dreno como em TFF-1. Uma rota de ataque com tempos bem definidos e reagentes específicos para a camada ($n^+ \mu\text{c-Si:H}$) que não ataquem a camada subjacente ($\mu\text{c-Si:H}$) pode ser a solução dos problemas acima mencionados.

A produção de dispositivos confiáveis e reprodutivos a partir de filmes de silício hidrogenado depende da caracterização desses filmes para a determinação dos parâmetros de deposição e dos processos de microfabricação de fotogração e metalização adequados para esse material.

A otimização das propriedades elétricas dos filmes, que passa pela otimização da dopagem e do processo de deposição para obter filmes mais compactos e livres de defeitos, é essencial para que seja possível a fabricação de dispositivos de interesse comercial.

Anexos

Anexo A

Um250 sample

Filename: c:\rump\vander\r12667j.rbs
 Identifier: r12667j um250
 Date: 10/13/1999 10:11
 Beam: 2.400 MeV 4He+ 30.00 uCoul @ 30.0 nA
 Geometry: IBM Theta: 0.0 Phi: -10.0 Psi: 0.0
 MCA: Econv: 4.885 52.500 First chan: 0.0 NPT: 1024
 Detector: FWHM: 18.0 keV Omega: 2.400
 Correction: 1.6000

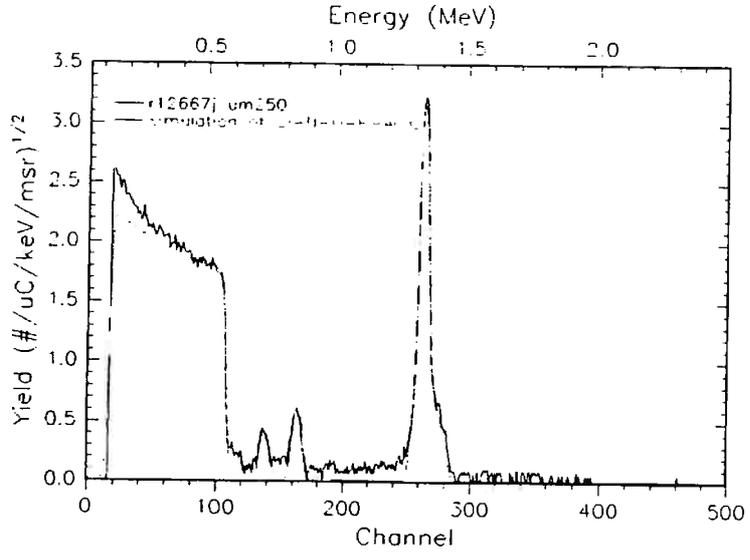
Your wish? sim sh

#	Thickness	Sublayers	Composition ...
1	900.00 A	auto	Si 20.000 N 1.500 O 2.200 P 0.070 Al 0.600
* 2	8700.00 A	auto	C 20.000

Auto-division of layers gives 3000.0 /CM2 maximum sublayer pathlength

--- Resonance Data Tables ---

Z1	M1	Z2	M2	phi	Emin	Emax	#points
2	4.0	6	12.0	10.0	1.50	4.00	28



Element	Area calculated (Atoms/cm**2)e+17	Simulation
Si	3.70±0.19	(20.00 ±1.00)%
O	2.20±0.11	(2.20±0.11)%
P		(0.07±0.00)%
N		(1.50±0.08)%

Hot-Wire Chemical Vapour Deposition (HWCVD)

Características Técnicas:

Positivas:

- Sistema muito simples – alimentação da rede
- Temperaturas elevadas no gás
- Temperaturas moderadas no substrato
- Não há necessidade de aquecimento no substrato
- Altas taxas de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)
- Versatilidade

Negativas:

- Possível contaminação com tungstênio
- Degassificação do filamento (temperatura de preparo)

Artigo 1: Polycrystalline Silicon Films Obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition

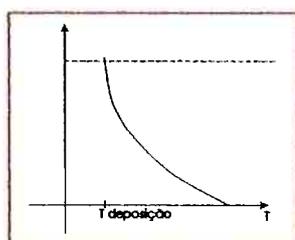
- Parâmetros da Deposição

Tabela 1: Dados experimentais

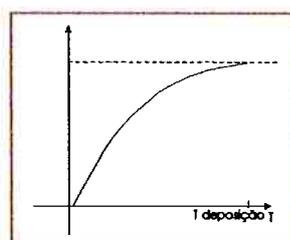
Amostra	SiH_4 sccm	H_2 sccm	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	d_{fs} (mm)	taxa ($\text{\AA}/\text{s}$)
1	20	0	1600	500	10	166
2	2	18	1600	500	10	37,1
3	2	18	1600	400	20	22,8
4	2	18	1600	330	30	15,2
5	2	18	1600	280	40	9,5

filamento: $\varnothing 1\text{mm} \times 150\text{mm}$

- Contaminação de tungstênio: se $> 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ reduz a eficiência de células solares de p-Si H no experimento concentração de tungstênio $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $< 1 \text{ ppm}$
- Aquecimento do substrato:



a)



b)

Figura 1: Distribuição de temperatura no substrato: a) PECVD; b) HWCVD

Anexo C

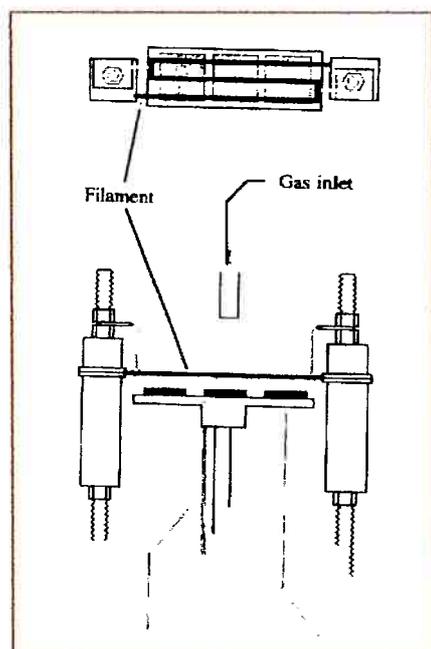


Figura 2: Esquema do Reator

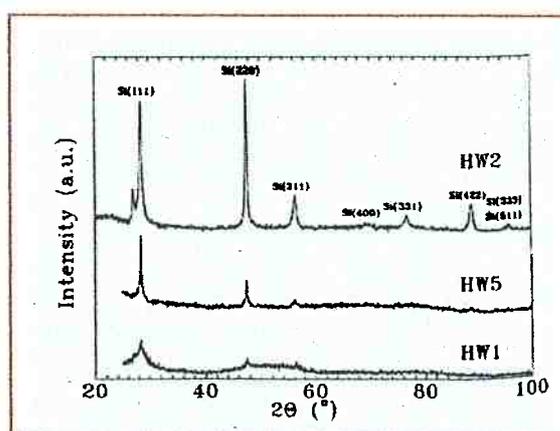


Figura 3: Influência da temperatura na cristalinidade (difratograma de raio X)

Artigo 2: Hot-Wire Chemical Vapour Deposition of Polycrystalline Silicon Films

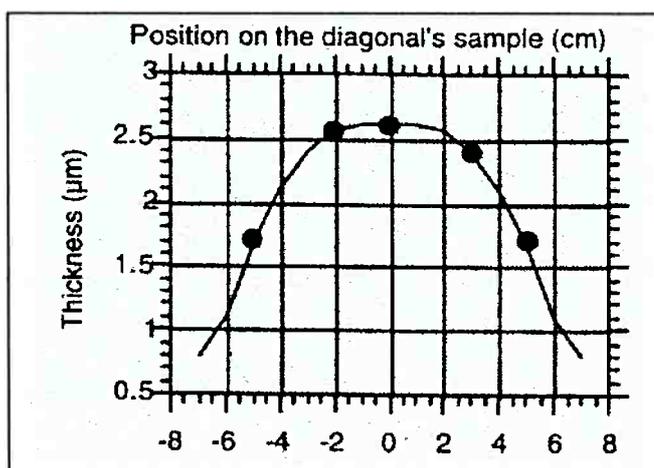
- Parâmetros da Deposição

Tabela 2: Dados experimentais

T_f (°C)	T_s (°C)	d_{fs} (mm)	taxa (Å/s)
1600 ~ 1800	400 ~ 500	20 ~ 30	10 ~ 50
filamento	Ø0,5mm x 1,5 ~ 3 m		

- Efeito da Posição na Espessura do Filme

Figura 4: Espessura ao longo da área de deposição



7. Referências Consultadas

1. Takahashi, K.; Konagai, M. Amorphous Silicon Solar Cells. London, North Oxford Academic, 1986.
2. Guillet, J.; Middy, A. R.; Huc, J.; Perrin, J.; Equer, B.; Bourée, J. E. Hot-Wire CVD of Polycrystalline Silicon Films on Glass Substrates, Barcelona, 1997.
3. Middy, A. R.; Guillet, J.; Perrin, J.; Lloret, A.; Bourée, J. E. Hot-Wire Chemical Vapour Deposition of Polycrystalline Silicon Films, Nice, 1995.
4. Cifre, J.; Bertomeu, J.; Puigdollers, J.; Polo, M. C.; Andreu, J.; Lloret, A.; Polycrystalline Silicon Films Obtained by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition, Applied Physics A 59, p. 645-651, 1994.
5. Maissel, L. I.; Reinhard, G. Handbook of Thin Film Technology. St. Louis, McGraw Hill, 1970.
6. Andrade, A. M. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Silício Amorfo. Aplicações em Dispositivos Eletrônicos. São Paulo, 1989. 138p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
7. Andrade, A. M. Técnicas de Obtenção de Filmes Finos, São Paulo, EPUSP, 1999.
8. Chopra, K. L.; Kaur, I. Thin Film Device Applications. New York, Plenum Press, 1983.
9. Vossen, J. L.; Kern, W. Thin Film Processes. New York, Academic Press, 1978.
10. Ohring, M. The Materials Science of Thin Films. New York, Academic Press, 1991.
11. Feldman, L. C.; Mayer, J. W. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, New York, North Holland.
12. Dirani, E. A. T. Películas de Silício Microcristalino Hidrogenado Depositadas a Baixa Temperatura Pela Técnica PECVD. São Paulo, 1998. 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
13. Brodsky, M. H.; Cardona, M.; Cuorno, J. J. Infrared and Raman Spectra of the Silicon-Hydrogen Bonds in Amorphous Silicon Prepared by Glow Discharge and Sputtering. Physical Review B, v. 16, p. 3556-3572, 1977.