

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ

CRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SILÍCIO AMORFO DEPOSITADOS POR RF SPUTTERING APÓS DIFUSÃO DE DOPANTES

ZAMBOM, L.S.¹, ABE, I.Y.², ORDONEZ, N.³, RANGEL, R.C.^{1,3}, MANSANO, R.D.³

¹Fatec São Paulo – Departamento de Sistemas Eletrônicos

²Laboratório de Microeletrônica – PSI – EPUSP

³Laboratório de Sistemas Integráveis – PSI – EPUSP

luis.zambom@fatec.sp.gov.br

Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films Deposited by rf Sputtering after Dopant Diffusion

Eixo Tecnológico: Controle e Processos Industriais

Resumo

Filmes finos de silício foram depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*, em potência elétrica variando de 300 W a 400 W e em tempos de 40 minutos a 90 minutos, para a temperatura de processo de 100 °C. Nas condições de deposição, todos os filmes apresentaram-se amorfos. Os filmes de silício foram submetidos a etapa de difusão de dopantes na temperatura de 1150 °C e 60 minutos em ambiente de nitrogênio. Difração de raios X e espectroscopia Raman foram técnicas utilizadas para acompanhar as variações cristalográficas dos filmes de silício. Observou-se que houve formação de grãos de tamanho médio entre 13 nm e 25 nm e que esses grãos estão distribuídos em uma matriz amorfa. Para se determinar a resistência de folha, antes e após a difusão de dopantes, utilizou-se a técnica de Quatro Pontas, cujos valores mostraram o aumento da condução elétrica com o aumento do tamanho médio do grão.

Palavras-chave: Silício amorfo, Difusão térmica, Cristalização.

Abstract

Thin silicon films were deposited by the RF magnetron sputtering technique, at electrical power ranging from 300 W to 400 W and in times from 40 minutes to 90 minutes, for a process temperature of 100 °C. Under deposition conditions, all films were amorphous. The silicon films were submitted to a dopant diffusion step at a temperature of 1150 °C and 60 minutes in a nitrogen environment. X-ray diffraction and Raman spectroscopy were techniques used to follow the crystallographic variations of silicon films. It was observed that there was formation of grains of average size between 13 nm and 25 nm and that these grains are in an amorphous matrix. To determine the sheet resistance, before and after the dopant diffusion, the Four Point Probe technique was used, whose values show an increase in electrical conduction with an increase in the average grain size.

Keywords: Silicon amorphous, Thermal diffusion, Crystallization.

1. Introdução

Os circuitos integrados (CI), popularmente conhecidos como “chips” semicondutores são fundamentais para diversas indústrias, como a automotiva, por exemplo [1]. E o dispositivo mais importante da produção de CI's é o MOSFET (transistor de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor). Este é considerado o “cavalo de tração” da indústria de semicondutores para os próximos anos, ainda que para isto uma geometria de porta toda ao redor do canal (GAA, *gate all around*) seja necessária [2]. O potencial elétrico aplicado ao eletrodo de porta controla o funcionamento do transistor [3,4]. E, portanto, a obtenção do eletrodo de porta é um ponto chave da fabricação da fabricação dos “chips” semicondutores.

Um dos materiais mais utilizados para formar o eletrodo de porta de MOSFETs é um filme fino de silício policristalino altamente dopado. A principal técnica de obtenção de silício

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

policristalino é o processo de deposição química por vapores - CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a partir de fonte(s) gasosa(s) [5].

1.1. Processo *Sputtering*

Sputtering ou pulverização catódica é uma técnica de deposição que faz parte dos processos conhecidos como PVD (*Physical Vapor Deposition*) – deposição física por vapor.

No processo de *sputtering* os átomos são removidos da superfície de um material, denominado alvo, por meio de transferência de energia a partir do impacto com partículas, íons positivos, aceleradas em um campo elétrico. Como o processo ocorre em pressão reduzida, entre 10 mTorr e 500 mTorr, o material removido do alvo condensa na superfície de um substrato.

1.2. Cristalização do silício amorfo

A transformação de fase sólida de um material amorfo para um material cristalino necessita de energia de ativação, normalmente a energia térmica é a comumente utilizada para essa transformação, para o caso do silício, temperaturas acima de 600 °C são utilizadas. A cristalização comumente é realizada em forno convencional, cujo aquecimento é lento [4], ou pode ser realizado em forno de recozimento térmico rápido, no qual o aquecimento é realizado em poucos segundos até minutos. O tamanho de grão pode variar de algumas dezenas de nanômetros para cerca de 5 micrometros, dependendo das condições de preparação e das condições de tratamento térmico.

2. Materiais e Métodos

2.1. Limpeza de lâmina de silício

As lâminas de silício, orientação cristalina <100>, tipo p, resistividade entre 1 Ω.cm a 10 Ω.cm, passaram pelas etapas de limpeza em solução de H₂SO₄ + H₂O₂ e solução de HF. Após cada solução química é realizado enxágue em água deionizada de 18,2 MΩ.cm.

2.2. Oxidação térmica seca do silício

A oxidação térmica do silício foi realizada, imediatamente após a limpeza, em ambiente de O₂ (2 L/min.), temperatura de 1150 °C, tempo de 40 min. Dessa forma, a espessura média do óxido de silício é de 110,0 nm.

2.3. Deposição de silício por LPCVD

O filme de silício LPCVD foi depositado utilizando o gás SiH₄, pressão de 500 mTorr, temperatura de 630 °C e tempo de 60 min. Nessas condições, a espessura média do filme de silício policristalino foi de 550 nm.

2.4. Deposição de filme de silício por *sputtering*

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

As condições de deposição dos filmes de silício foram: gás do plasma (Ar = 70 sccm), potência (300 / 350 / 400) W, alvo (silício). Pressão $9,5 \cdot 10^{-3}$ Torr, temperatura 100 °C, tempo de processo (40 / 60 / 90) min. e espessura do filme (0,60 – 1,60) μm .

2.5. Difusão de dopantes tipo n

A dopagem foi realizada por meio de fonte dopante tipo n, solução química de $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, temperatura de 1150 °C, tempo de 60 min e ambiente de N_2 .

2.6. Análises Realizadas

Difração de raios X dos filmes de silício foi realizada no difratômetro Empyrean - Malvern Panalytical, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP, acoplado com uma fonte de Cu de 60 kV e 100 mA de corrente elétrica.

Deslocamento Raman, associado às ligações Si-Si, foi analisado por Espectroscopia Raman utilizando-se o Microscópio Raman Cofocal ALPHA 300R – WITEC, acoplado a uma fonte de laser verde de comprimento de onda de 532 nm e potência elétrica de 45 mW, do Laboratório de Microeletrônica – PSI – EPUSP.

Resistência de folha foi obtida utilizando-se o medidor Quatro Pontas, FPP500 Four Point Probe - Veeco, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI – EPUSP.

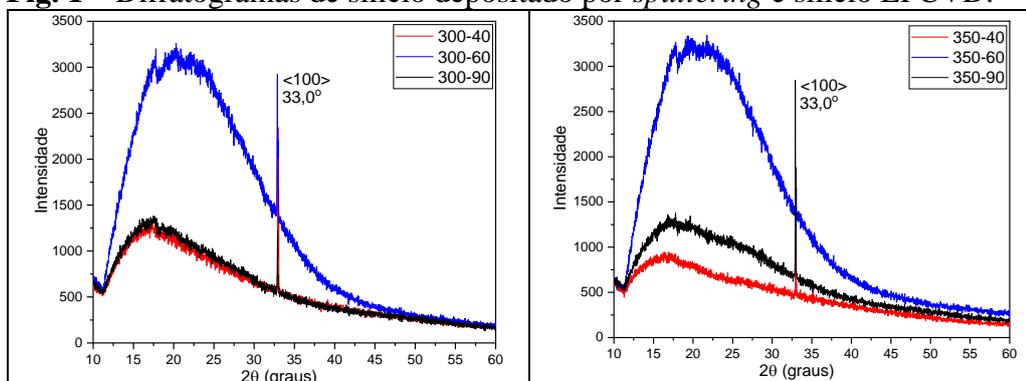
3. Resultados e discussão

3.1. Resultados da análise de raios X

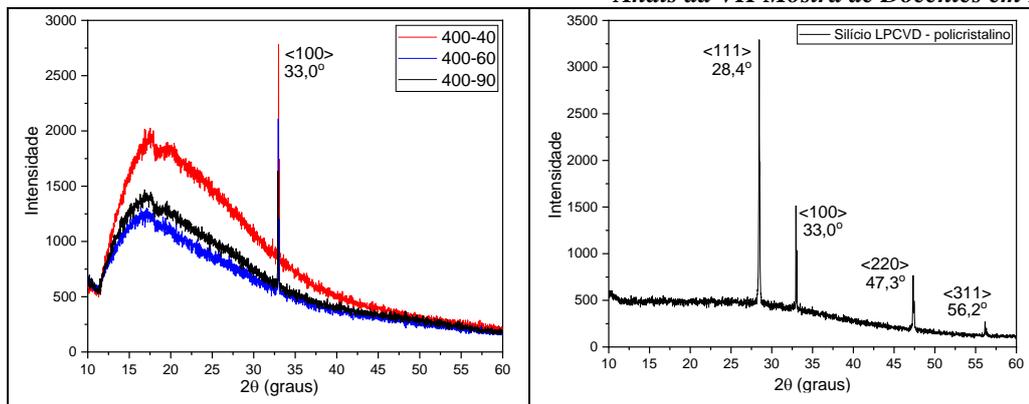
Os resultados de difração de raios X das amostras de silício, após deposição, são mostrados na Fig. 1. Na legenda das figuras estão indicados a potência de RF aplicada (em W) e tempo de processo (em min.).

Na Fig. 1, também, é apresentado o difratograma de raios X do silício depositado por LPCVD para ser utilizado como referência das orientações cristalinas.

Fig. 1 – Difratogramas de silício depositado por *sputtering* e silício LPCVD.



Anais da VII Mostra de Docentes em RJI



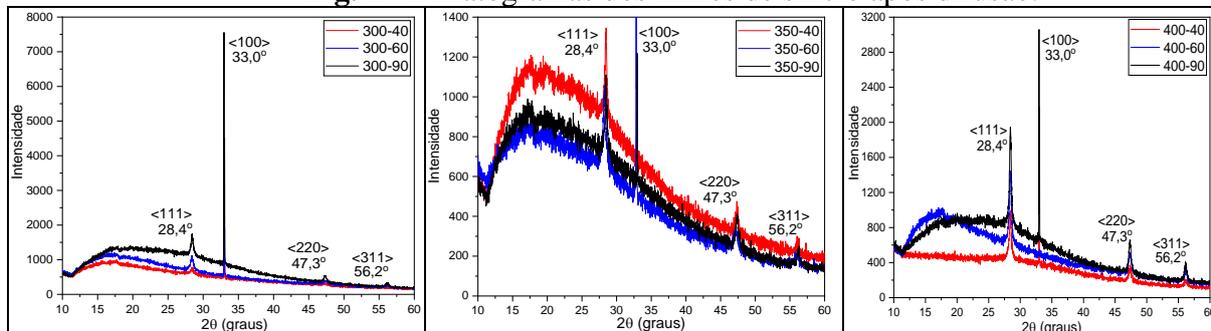
Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

Todas as amostras de silício depositado por *sputtering* apresentaram apenas o pico de difração relativo à lâmina de silício <100>. Além disso, a curvatura presente nos difratogramas, também indicam a amorfização dos filmes.

Difratogramas após difusão de dopantes em 1150 °C e 60 min. são apresentados na Fig. 2. A temperatura e o tempo foram adequados para gerar a cristalização nos filmes de silício.

Por outro lado, ainda é possível, por meio da curvatura dos difratogramas, considerar a presença de parte do filme de silício na estrutura amorfa. Portanto, a cristalização foi parcial.

Fig. 2 - Difratogramas dos filmes de silício após difusão.



Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

3.2. Cálculo do tamanho de grão

A Tab. 1 mostra os valores de tamanho de grão, calculado pela equação de Scherrer, equação 1, para o filme de silício depositado por LPCVD e literatura [6], e a Tab. 2 mostra os valores de tamanho de grão para os filmes de silício depositados por *sputtering* após a difusão.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

em que K = 0,89, $\lambda = 0,154$ nm e B é a largura de meia altura, para $2\theta_2 > 2\theta_1$, calculado pela equação 2:

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

$$B = (2\theta_2 - 2\theta_1) \frac{\pi}{180} \quad (2)$$

Tab. 1 – Valores de referência para o tamanho (t) de grão do silício.

Referência	Orientação cristalina	t (nm)
Si LPCVD 630 °C	(111)	50,63
	(220)	38,97
	(311)	74,23
RRUFF [6]	(111)	161,90
	(220)	204,74
	(311)	148,69

Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

Tab. 2 – Tamanho de grão (t) após difusão de dopantes.

Potência (W)	Processo Tempo (min.)	Orientação cristalina	t (nm)
300	40	(111)	20,78
		(220)	28,58
		(311)	-
	60	(111)	17,61
		(220)	12,99
		(311)	18,56
	90	(111)	23,83
		(220)	24,49
		(311)	21,70
350	40	(111)	25,32
		(220)	16,81
		(311)	21,70
	60	(111)	18,44
		(220)	10,89
		(311)	12,40
	90	(111)	26,13
		(220)	31,77
		(311)	21,72
400	40	(111)	21,30
		(220)	12,58
		(311)	16,53
	60	(111)	23,79
		(220)	15,32
		(311)	17,48
	90	(111)	23,14
		(220)	23,17
		(311)	22,82

Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

De maneira geral, os tamanhos dos grãos, quando comparados com as referências, mostram-se menores. Pode-se considerar que esses grãos, por serem menores, estão imersos em uma matriz amorfa, conforme indicam as curvaturas nos difratogramas dos filmes após a difusão de dopantes.

Nas condições utilizadas nesse trabalho, não se observou influência da potência elétrica aplicada e do tempo de processo na cristalização dos filmes após a difusão de dopantes.

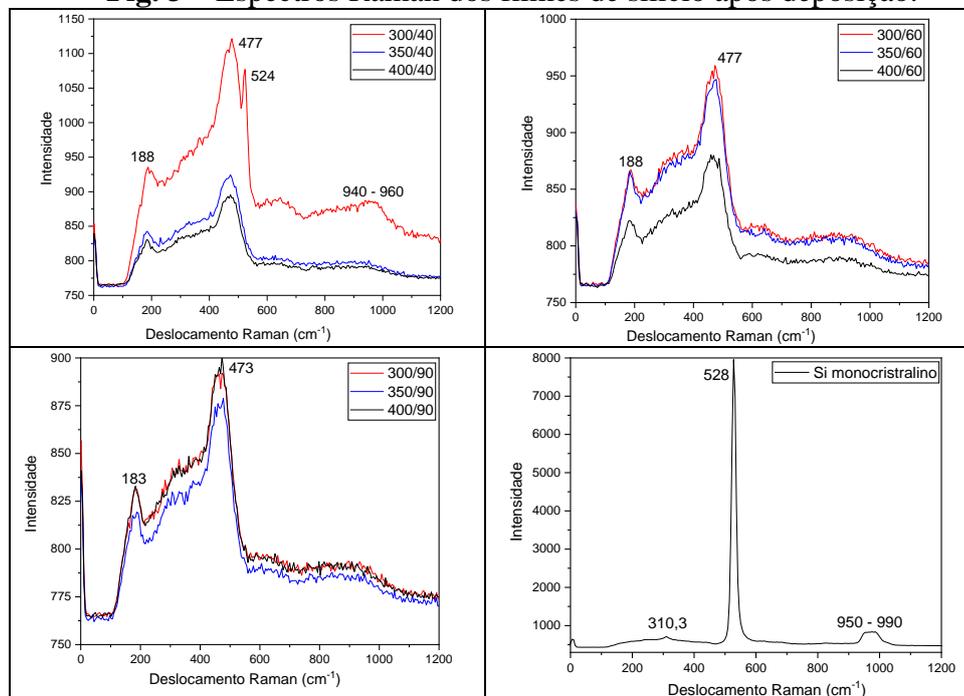
Essa baixa cristalização indica que, pelo fato do filme ser totalmente amorfo após a deposição, o aquecimento, durante o processo de difusão de dopantes, foi suficiente para gerar cristalitas iniciais, mas não para posterior crescimento dos grãos.

3.3. Resultados de análise Raman

Os resultados da análise Raman das amostras de silício, após deposição, são mostrados na Fig. 3. Como referência de cristalização do silício é mostrado o espectro Raman de uma lâmina de silício monocristalina.

A amorfização dos filmes de silício, comparada com o espectro da lâmina de silício, é observada nas seguintes situações: deslocamento do pico em 528 cm^{-1} para 477 cm^{-1} , na distorção e alargamento dos picos na região de 477 cm^{-1} , no aparecimento de um pico na região de 180 cm^{-1} e no desaparecimento da banda na região de 950 cm^{-1} .

Fig. 3 – Espectros Raman dos filmes de silício após deposição.



Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

Espectros Raman após difusão de dopantes em $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 60 min. são apresentados na Fig. 4.

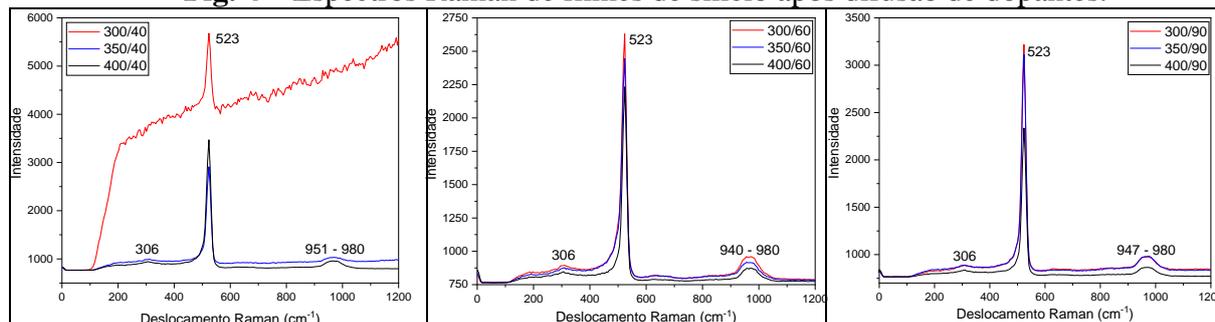
Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Observa-se que os espectros mostram picos semelhantes ao espectro do silício monocristalino, Fig. 3, exceto para a amostra 300W/40min.

Portanto, após a etapa de difusão de dopantes, houve a cristalização dos filmes amorfos de silício depositados por *sputtering*, conforme os resultados da difração de raios X.

Conseqüentemente, além da difração de raios X, a espectroscopia Raman mostra-se ser uma técnica adequada para se determinar se os filmes de silício são amorfos ou cristalinos.

Fig. 4 – Espectros Raman de filmes de silício após difusão de dopantes.



Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

3.4. Resistência de folha

Os filmes depositados, sem a etapa de difusão de dopantes, apresentaram-se com resistência de folha acima do máximo valor do equipamento de Quatro Pontas. Portanto, tratam-se de filmes altamente resistivos e corroborando com os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman, que indicam filmes amorfos.

Com a realização da etapa de difusão de dopantes, a presença de grãos possibilitou a diminuição da resistência de folha, Tab. 3.

Tab. 3 – Valores de resistência de folha.

Amostra	Tempo processo (min.)	Tamanho médio grão (nm)	Resistência folha (Ω/\square)
Si (100)	-	-	4,93
Si LPCVD 630 °C	60	54,59	16,5
300 W	40	24,68	11.500
	60	16,39	2.200
	90	23,34	358
350 W	40	21,28	600
	60	13,91	4.900
	90	26,54	-
400 W	40	16,80	480
	60	18,86	260
	90	23,04	181

Fonte: (Zambom, L.S, 2022).

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Observa-se uma relação direta entre o tamanho médio dos grãos presentes nos filmes com a diminuição da resistência de folha, exceto para a amostra de 300 W e 40 min.

Considerando o filme de silício policristalino depositado por LPCVD, a temperatura do processo é o fator preponderante para a definição do tamanho final do grão e, também, da sua quantidade, possivelmente em menor número, mas em tamanho maior.

No processo de deposição de silício por *sputtering* a máxima temperatura, obtida intrinsecamente ao processo, é de 100 °C, insuficiente para iniciar a cristalização.

A temperatura utilizada para a difusão de dopantes, praticamente o dobro da temperatura de processamento no LPCVD e cerca de 10 vezes maior que a temperatura da deposição por *sputtering*, foi suficiente para gerar cristalitos, mas não para crescê-los.

Em função dos resultados obtidos, o processo de deposição de silício por *sputtering* deve ser realizado acima de 500 °C, caso pretenda-se filmes de alta condutividade elétrica, após difusão de dopantes.

Para filmes de silício policristalino, medianamente condutores, as condições de processo foram estabelecidas.

4. Considerações finais

Filmes finos de silício foram obtidos por *sputtering* em diferentes condições de potência de RF e tempo de deposição, para temperatura de processo de 100 °C. Os filmes depositados apresentaram-se amorfos e, após a difusão de dopantes tipo n em 1150 °C, em 60 minutos, cristalizaram. No entanto, a cristalização foi parcial e os filmes indicaram a presença de grãos de tamanho médio inferior a 25 nm distribuídos em uma matriz amorfa, conforme os resultados de difração de raios X.

Outro aspecto importante da difusão de dopantes em filmes de silício policristalino é a diminuição da resistência elétrica, que foi conseguida em todas as amostras.

Comparando-se os valores de resistência de folha com o tamanho médio dos grãos, encontra-se uma dependência em que a resistência de folha aumenta significativamente para tamanho médio de grão inferior a 20 nm.

Referências

- [1] PENTEADO, S. Jornal da UNESP. 2023 <<https://jornal.unesp.br/2023/01/20/crise-de-escassez-de-semicondutores-prejudica-desde-setor-automotivo-ate-programas-de-aceleradores-de-particulas-e-tem-disputa-economica-entre-eua-e-china-como-complicador/>>. Acesso em 26 de jul. 2023.
- [2] BHOL, K., Jena, B.; Nanda, U. Silicon Nanowire GAA-MOSFET: a Workhorse in Nanotechnology for Future Semiconductor Devices. **Silicon** 14, 3163–3171.2021. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01136-x>.
- [3] MARTINO, J. A. et al. Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS. São Paulo: Editora Pioneira Thomson Learning. 2003.
- [4] SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp. Capítulo 9. 2008.
- [5] KERN, W., BAN V. S. **Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Films**. In: Vossen, J. L.; Kern, W. Thin film processes. New York, Academic Press, 1978. p. 257-329.
- [6] RRUFF data base <<https://rruff.info/Silicon>>. Acesso em 10 de fev. 2023.