

Cristalização de filmes finos de silício amorfo depositados por RF *magnetron sputtering* após difusão de dopantes

Luís da Silva Zambom^{[1]*}, Igor Yamamoto Abe^[2], Nelson Ordonez^[3], Ricardo Cardoso Rangel^[4], Ronaldo Domingues Mansano^[5]

^[1] zambom@fatecsp.br, ^[4] rrangel@fatecsp.br. Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATECSP), Brasil

^[2] igor.abe@usp.br, ^[3] nordonez@lsi.usp.br, ^[5] mansano@usp.br. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), Brasil

* autor correspondente

Resumo

Os filmes finos de silício foram depositados pela técnica de RF *magnetron sputtering*, em potência elétrica variando de 300 W a 400 W e tempos de processamento de 40 minutos a 90 minutos, para a temperatura intrínseca ao processo de 100 °C, para estudar a possível substituição do filme de silício policristalino depositado pela técnica de deposição química em baixa pressão por meio de vapor/gás utilizado na fabricação de transistor MOSFET. Os filmes de silício foram submetidos à etapa de difusão de dopantes tipo n (fósforo) na temperatura de 1150 °C e 60 minutos em ambiente de nitrogênio. A difração de raios X e espectroscopia Raman foram técnicas utilizadas para acompanhar as variações cristalográficas dos filmes de silício. Nas condições de deposição, todos os filmes apresentaram-se amorfos. Por meio dos difratogramas, pode-se calcular o tamanho médio dos grãos, cujos valores ficaram entre 13 nm e 25 nm e que esses grãos estão distribuídos em uma matriz amorfa. Microscopia de força atômica indicou que os filmes amorfos depositados e os filmes submetidos a etapa de difusão de dopantes apresentaram baixo nível de rugosidade. Para se determinar a resistência de folha dos filmes de silício, antes e após a difusão de dopantes, utilizou-se a técnica de Quatro Pontas, cujos valores mostraram uma dependência direta entre o aumento da condução elétrica com o aumento do tamanho médio dos grãos.

Palavras-chave: cristalização; difusão térmica; filmes finos; silício amorfo.

Crystallization of amorphous silicon thin films deposited by RF magnetron sputtering after dopant diffusion

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. The silicon films were submitted to a dopant diffusion step of n type (phosphorus) 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. Under deposition conditions, all films were amorphous. 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. Atomic force microscopy indicated that the amorphous films deposited and followed by dopant diffusion step showed a low level of rugosity. 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: *crystallization; silicon amorphous; thermal diffusion; thin films.*

1 Introdução

Os circuitos integrados (CI), popularmente conhecidos como “chips” semicondutores são fundamentais para diversas indústrias, como a automotiva, por exemplo (Penteado, 2023). O dispositivo mais importante da produção de CI's é o MOSFET (transistor de efeito de campo do tipo metal-óxido-semicondutor). Esse é considerado o principal dispositivo 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 (Bhol; Jena; Nanda, 2022). O potencial elétrico aplicado ao eletrodo de porta controla o funcionamento do transistor (Martino; Pavanello; Verdonck, 2003; Swart, 2008), sendo, portanto, a obtenção do eletrodo de porta, um ponto chave 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 policristalino é o processo de deposição química por meio de vapor/gás - CVD (*Chemical Vapor Deposition*) a partir de fonte(s) gasosa(s) (Kern, 1978). Considerando a decomposição térmica de fonte gasosa, diferentes técnicas podem ser utilizadas, como o CVD a pressão atmosférica (APCVD – *Atmospheric Pressure CVD*) (Mousumi *et al.*, 2021), a pressão reduzida (LPCVD – *Low Pressure CVD*) (Rosler, 1977), assistida por plasma (PECVD – *Plasma Enhanced CVD*) (Grübel, 2021) e ultra alto vácuo (UHVCVD – *Ultra High Vacuum CVD*) (Peng *et al.*, 2002).

Entre as técnicas CVD, o processo LPCVD é a principal técnica de deposição de silício policristalino, inclusive em processos industriais, uma vez que apresenta vantagens importantes na produção em larga escala, elevado tamanho de grão e simplicidade tecnológica. Contudo, a deposição de silício amorfo, por LPCVD ao invés do PECVD, e posterior cristalização tornou-se um processo interessante na fabricação transistores de filmes finos (TFTs – *Thin Films Transistors*) (Mimura *et al.*, 2000; Stewart *et al.*, 2001) e em células solares (Meier *et al.*, 2002; Nasuno; Kondo; Matsuda, 2002).

Além dos filmes de silício policristalino, os filmes de óxido de silício (Ivanda *et al.*, 2007), nitreto de silício (Zambom, 1994) e oxinitreto de silício (Souza, 2003) são extensivamente utilizados na indústria de semicondutores. Nos últimos anos a técnica CVD tem sido utilizada para diferentes materiais, grafeno (Feijó, 2017), carbono diamante (Brandão, 2014), nanotubos de carbono (Isoldi; Ozono; Mansano, 2023), nitreto de boro (Seravalli; Bosi, 2021) e, sobretudo, materiais bidimensionais (2D) da família dos dicalcogenetos de metais de transição (DMT), MoS₂, WS₂, WSe₂, MoSe₂ (AN *et al.*, 2022; CAI *et al.*, 2018; Daminelli, 2019; Sun *et al.*, 2021;), tem sido estudados devido às suas excelentes propriedades óticas e eletrônicas.

Apesar das muitas vantagens e a ampla utilização em microeletrônica, as técnicas de CVD apresentam algumas limitações que devem ser consideradas. Muitas vezes os gases que compõem os processos são extremamente tóxicos, e também altamente inflamáveis, além do custo dos gases reativos e a demora nos procesos de importação e transporte especializado. Essas características tornam estes processos caros, e por vezes, inacessíveis aos laboratórios universitários.

Este trabalho propõe a obtenção de filmes de silício policristalino, normalmente obtido com a técnica LPCVD, por outro método, que evita o uso de gases tóxicos ou inflamáveis, permitindo o acesso de laboratórios universitários a este material. O processo proposto consiste na obtenção de filmes amorfos de silício por deposição com a técnica sputtering utilizando argônio e posterior tratamento térmico para cristalização parcial dos filmes.

Desse modo, o restante do trabalho apresenta uma sucinta fundamentação teórica (seção 2), seguida da descrição dos materiais e métodos (seção 3) usados, posteriormente são apresentados os resultados (seção 4) obtidos e as conclusões (seção 5).

2. Breve fundamentação teórica

Nesta seção são descritos os fundamentos contidos na literatura especializada sobre a obtenção de filmes finos de silício policristalino por LPCVD, que é a técnica mais usada para esta finalidade e, também, sobre a técnica de deposição por sputtering e a cristalização do silício amorfo, alternativas que são apresentadas neste trabalho.

2.1 LPCVD

O processo LPCVD é uma técnica versátil, que permite a deposição de diferentes materiais como o silício (Grübel, 2021; Mousumi *et al.*, 2021; Rosler, 1977), nitreto de silício (Yang; Gaspar; Paul, 2008; Zambom, 1994), óxido de silício (Ivanda *et al.*, 2007; Morales *et al.*, 2007), oxinitreto de silício (Halova *et al.*, 2005; Modreanu *et al.*, 1999), entre outros materiais, utilizando diferentes gases. No caso do silício, o mais utilizado é o silano (SiH₄) diluído em nitrogênio.

De maneira geral, a deposição de filmes finos por LPCVD é realizada em pressão reduzida,

entre 0,25 Torr e 2,0 Torr, em temperaturas entre 500 °C e 900 °C. No caso do silício, a temperatura de processo situa-se entre 550 °C e 650 °C (Rosler, 1977; Sharma; Hooda; Sharma, 2014), para o nitreto de silício entre 700 °C e 900 °C (Sharma; Hooda; Sharma, 2014; Yang; Gaspar; Paul, 2008; Zambom, 1994) e para o óxido de silício entre 400 °C e 900 °C (Ivanda *et al.*, 2007; Zambom *et al.*, 2004).

A deposição por LPCVD, independente do filme depositado, apresenta as seguintes características, segundo Zambom (1994): a) capacidade de processamento de grande número de lâminas por corrida; b) baixa contaminação por particulados; c) boa uniformidade de espessura axial e radial; d) possui boa cobertura de degrau; e) os filmes possuem baixa contaminação por impurezas.

Para a deposição de silício policristalino, independente da qualidade intrínseca do filme, deve-se levar em consideração os seguintes aspectos (Airgas, 2023; López; Bergueiro; Fidalgo, 2014): a) gás silano é extremamente tóxico, possuindo TLV, valor limite (*Threshold Limit Value*) de 5 ppm, isto é, concentração máxima que uma pessoa pode ficar exposta ao gás sem sofrer risco à vida; b) gás silano é pirofórico, possui combustão espontânea em contato com o ar sem necessidade de uma fonte de ignição; c) necessidade de neutralização do gás que não reagiu na reação química de deposição; d) necessidade de manter todo o sistema da linha gasosa, após o uso, em ambiente de N₂ para evitar possível reação química entre o gás silano com o O₂ residual (advindo do ar e presente na tubulação) com formação de SiO₂, levando à obstrução da linha gasosa e do MFC, controlador de fluxo e massa (*Mass Flow Controller*); e) formação de particulados, no óleo da bomba de vácuo, em função da decomposição do gás silano que não reagiu no processo de deposição.

2.2 Silício Policristalino LPCVD

A deposição de silício policristalino ocorre pela pirólise (decomposição por energia térmica) do gás silano, mantendo-se a pressão do processo entre 0,2 Torr e 1,0 Torr para se evitar reações químicas homogêneas e privilegiar as reações químicas heterogêneas, cujo produto da reação química é um material sólido de alta densidade, baixa densidade de defeitos e excelente aderência.

Cabe ressaltar que a formação do filme de silício policristalino não ocorre diretamente sobre a lâmina de silício. A lâmina de silício precisa estar recoberta com filme de óxido de silício para se evitar a deposição epitaxial de silício.

A reação de decomposição da silana ocorre na temperatura de 650 °C (Pereira, 2008), de acordo com a Equação 1.



Pode-se dopar o silício policristalino durante o processo de deposição ou após a deposição utilizando-se implantação iônica ou difusão de dopantes.

2.3 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 meio de vapor/gás. 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.

As partículas que atingem o alvo são geradas por ionização de um gás inerte, normalmente argônio, por possuir alta seção de choque. Além dos íons positivos, estão presentes elétrons, radicais e espécies neutras, formando um ambiente chamado de plasma.

Existem diferentes tipos de *sputtering*, sendo que a formação do plasma pode acontecer por excitação por campo elétrico contínuo (d.c.) ou por campo elétrico alternado (a.c.). O primeiro método é muito utilizado para deposição a partir de alvos metálicos, enquanto o segundo permite o uso de alvos de materiais isolantes ou semicondutores.

Neste trabalho foi utilizado um *magnetron sputtering* acoplado a um gerador de radiofrequência de 13,56 MHz para a deposição de silício.

2.4 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 (Pangal, 1999; Subramanian *et al.*, 1997).

A cristalização comumente é realizada em forno convencional, cujo aquecimento é lento (Marcins *et al.*, 2011; Swart, 2008), ou pode ser realizado em forno de recozimento térmico rápido, no qual o aquecimento é realizado em poucos segundos até minutos (Li, 2013). 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 (Pereira, 2008).

Neste trabalho, fez-se a substituição do filme de silício policristalino LPCVD pelo filme de silício depositado por *sputtering*, em que não se utiliza o gás silano, e avaliou-se a formação estrutural e a condutividade elétrica dos filmes depositados antes e após a etapa de difusão térmica de dopantes, pois cristalinidade e dopagem tornam condutores os filmes de silício para sua utilização na porta de transistor MOSFET.

3 Materiais e métodos

Nesta seção são apresentados os procedimentos utilizados para preparação das lâminas de silício e para a deposição dos filmes de silício.

3.1 Limpeza de lâmina de silício

As lâminas de silício, plano cristalino (100), tipo p, resistividade entre 1 Ω .cm a 10 Ω .cm, passaram pelas etapas de limpeza descritas na Tabela 1. Após cada solução química é realizado enxágue em água deionizada de 18,2 M Ω .cm.

Tabela 1 – Sequência de soluções químicas utilizadas na limpeza completa

Solução química	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
4 H ₂ SO ₄ + 1 H ₂ O ₂	120	10
100 HF + 1 H ₂ O	Ambiente	1
1 NH ₄ OH + 1 H ₂ O ₂ + 5 H ₂ O	70	10
1 HCl + 1 H ₂ O ₂ + 4 H ₂ O	70	10
100 HF + 1 H ₂ O	Ambiente	1

Fonte: dados da pesquisa

3.2 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 minutos. Dessa forma, a espessura média do óxido de silício é de 110,0 nm. A presença do óxido de silício é necessária para separar o silício da lâmina e do filme depositado.

3.3 Deposição de filme de silício por LPCVD

As condições de deposição de silício por LPCVD, para ser utilizado como referência, estão descritas na Tabela 2. Nessas condições, a espessura média do filme de silício policristalino é de 550 nm.

Tabela 2 – Condições de deposição do silício por LPCVD

Parâmetros	Valores
Vazão de SiH ₄ (sccm)	49,5
Vazão de N ₂ (sccm)	280
Pressão (mTorr)	500
Temperatura (°C)	630
Tempo do processo (minutos)	60

Fonte: dados da pesquisa

3.4 Deposição de filme de silício por *sputtering*

Para a deposição dos filmes de silício foi utilizado o reator *magnetron sputtering* RF tipo diodo, operando na frequência de 13,56 MHz. As condições de deposição dos filmes de silício estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de deposição do silício por *sputtering*

Parâmetros	Valores
Gás do plasma	Argônio
Vazão de argônio (sccm)	70
Potência (W)	300 / 350 / 400
Alvo	Silício
Pressão (Torr)	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Temperatura (°C)	100
Tempo do processo (minutos)	40 / 60 / 90
Espessura (μm)	0,60 – 1,60

Fonte: dados da pesquisa

3.5 Difusão de dopantes tipo n

A fonte dopante tipo n, utilizada para dopar os filmes de silício depositados por *sputtering*, foi sintetizada, em laboratório, a partir de 3 mL de H_3PO_4 , 1 mL H_2O , 10 mL de tetraetilortosilicato, 23,5 mL de álcool isopropílico e 10 mL de acetona para diminuir a degradação da solução química (Kawaguti, 2015). Dessa forma, foi obtido um produto líquido de composição química $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$.

A fonte dopante foi colocada sobre cada uma das amostras, conforme as condições descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de difusão do fósforo

Parâmetros	Valores
Volume dopante	1 mL
Rotação do <i>spinner</i>	1000 rpm
Cura do filme	200 °C/10 minutos
Temperatura de difusão	1150 °C
Tempo de difusão	60 minutos
Ambiente N_2	2 L/min

Fonte: dados da pesquisa

3.6 Análises realizadas

Nesta subseção são apresentadas as técnicas de caracterização dos filmes de silício depositados e dos filmes de óxido de silício.

3.6.1 Interferometria óptica

O interferômetro é um instrumento óptico que permite medir a diferença entre caminhos ópticos para determinar a espessura de filmes finos, por exemplo. Nessa utilização é necessário que o filme a ser mensurado seja transparente ao comprimento de onda utilizado. Dessa forma, essa técnica foi utilizada para determinar a espessura de filmes de óxido de silício.

Os valores de espessura dos filmes de óxido de silício foram obtidos no Analisador de Espessura de Filme Fino – Modelo F20 - Filmetrics Inc., utilizando interferência por meio de luz branca, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP.

3.6.2 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica de medição utilizada para medir o perfil de uma superfície e quantificar parâmetros como: desníveis, alturas de patamares e rugosidade. Diferentemente da interferometria óptica, a perfilometria não depende dos filmes serem transparentes, sendo adequada para se determinar a espessura dos filmes de silício depositados por *sputtering*.

Os valores de espessura dos filmes de silício, LPCVD e *sputtering*, foram obtidos no equipamento, Perfilometer Dektak 6M Stylus Profiler – Veeco, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP.

3.6.3 Difração de raios X

A difração de raios X é o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material cristalino.

A análise de 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.

3.6.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é utilizada para compreender melhor a constituição dos materiais transparentes. Uma amostra é iluminada por luz monocromática e a luz (fótons) interage com a amostra, isto é, os fótons sofrem desvios (espalhamento inelástico) em sua direção. A diferença entre os fótons espalhados e não espalhados, deslocamento Raman, fornece informações como os átomos estão ligados.

O 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.

3.6.5 Microscopia de força atômica

Para se acompanhar a qualidade superficial dos filmes de silício utilizou-se a microscopia de força atômica, que permite determinar a rugosidade com dimensões nanométricas.

A rugosidade superficial dos filmes de silício, antes e após o processo de difusão de dopantes, foi obtida utilizando-se o equipamento AFM Nanosurf easyScan 2, do Laboratório de Sistemas Integráveis - PSI - EPUSP.

3.6.6 Resistência de folha

Resistência de folha é uma medida de resistência elétrica usada para caracterizar finas camadas de materiais, sendo uma técnica muito comum na área de semicondutores. É um parâmetro conveniente pois é a razão entre a resistividade do material e sua espessura. É expressa em unidades de $\Omega/\text{quadrado}$.

A resistência de folha foi obtida utilizando-se o medidor Quatro Pontas, FPP500 Four Point Probe - Veeco, do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

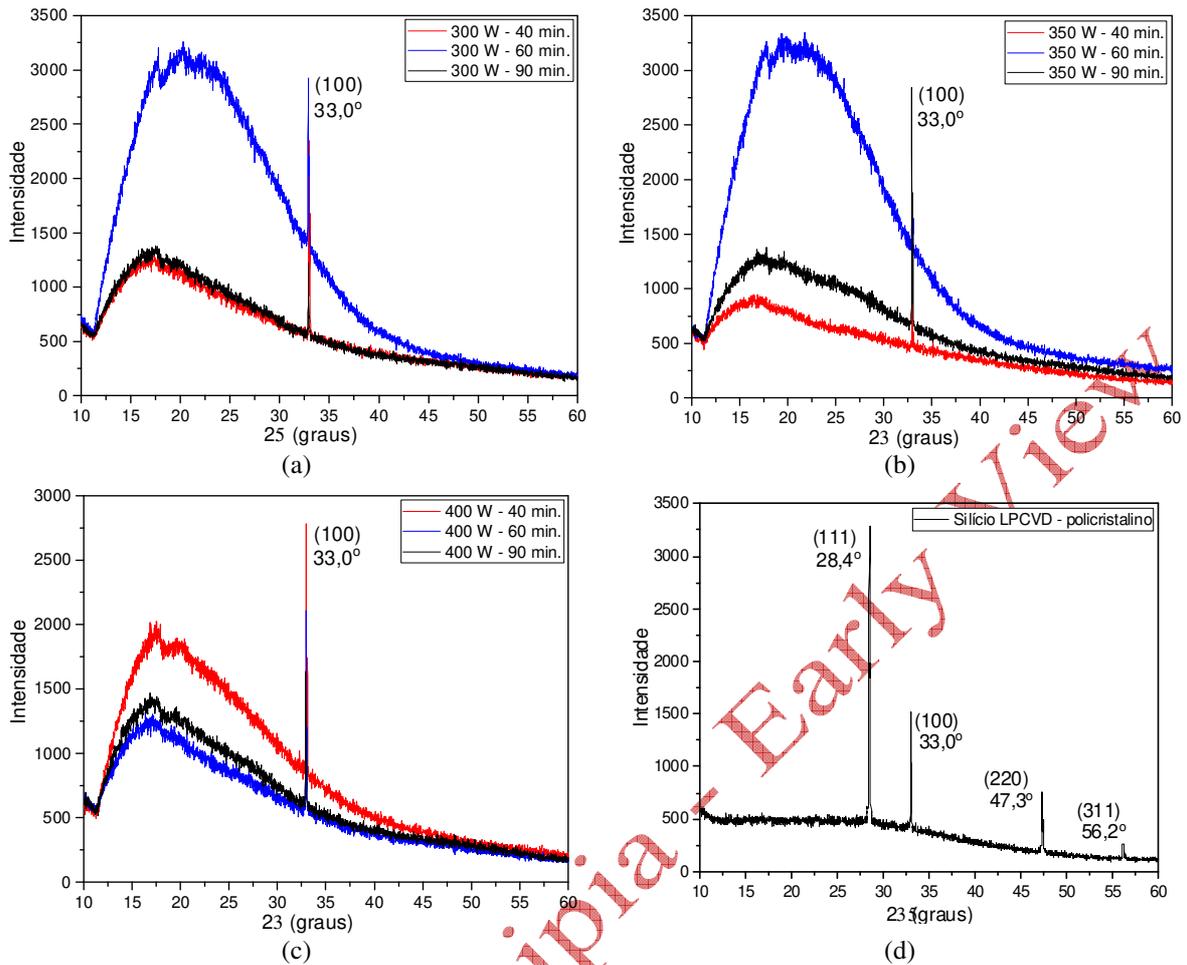
4 Resultados obtidos

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos após a deposição dos filmes de silício e após a difusão de dopantes.

4.1 Resultados da análise de raios X

Os resultados de difração de raios X das amostras de silício, após deposição, são mostrados na Figura 1. Na legenda das figuras estão indicados a potência aplicada de RF (em W) e tempo de processo (em minutos), respectivamente. Na Figura 1, também, é apresentado o difratograma de raios X do silício policristalino depositado por LPCVD para ser utilizado como referência das orientações cristalinas possíveis no filme de silício.

Figura 1 – Difratogramas de silício depositado por *sputtering*: (a) Processos de 300 W. (b) Processos de 350 W. (c) e (d) Processos de 400 W e silício policristalino depositado por LPCVD, respectivamente

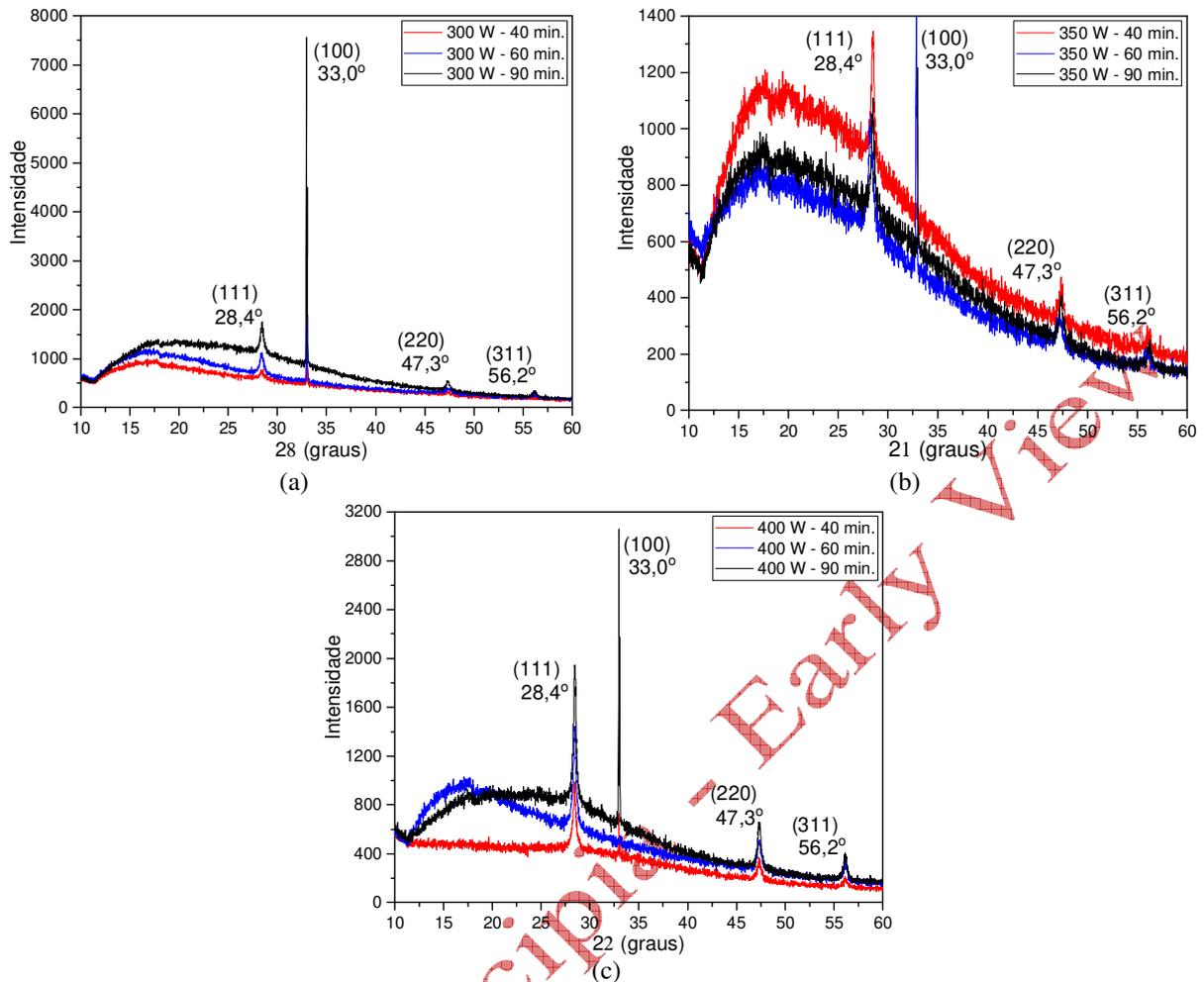


Fonte: dados da pesquisa

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 indica a amorfização dos filmes.

Os difratogramas após difusão de dopantes em 1150 °C e 60 min. são apresentados na Figura 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.

Figura 2 – Difratogramas dos filmes após difusão: (a) Processos de 300 W. (b) Processos de 350 W. (c) Processos de 400 W



Fonte: dados da pesquisa

4.1.1 Cálculo do tamanho de grão

A Tabela 5 indica os valores de tamanho de grão, calculado pela equação de Scherrer – Equação 2 – (Etona; Araújo; Zamboni, 2016; Smilgies, 2009), para o filme de silício depositado por LPCVD e para os dados obtidos da literatura (RRUFF, 2023), e a Tabela 6 ilustra os valores de tamanho de grão para os filmes de silício depositados por *sputtering* (conforme as condições de processo, Tabela 3) após a difusão de dopantes.

$$t = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta_B} \quad (2)$$

em que, $K = 0,89$ é o fator de forma para cristalitas esféricos, $\lambda = 0,154$ nm é comprimento de onda dos raios X, θ_B é o ângulo de Bragg ($\theta_B = 2\theta/2$) e B é a largura de meia altura, para $2\theta_2 > 2\theta_1$ ($2\theta_1$ e $2\theta_2$ são valores a meia altura antes e depois de 2θ), calculado por:

$$B = (2\theta_2 - 2\theta_1) \frac{\pi}{180} \quad (3)$$

Tabela 5 – Valores de referência para o tamanho de grão do silício

Referência	Plano cristalino	t (nm)
Si LPCVD 630 °C	(111)	50,63
	(220)	38,97

	(311)	74,23
RRUFF	(111)	161,90
	(220)	204,74
	(311)	148,69

Fonte: dados da pesquisa

Tabela 6 – Tamanho de grão (t), para os filmes de silício depositados por *sputtering*, após difusão de dopantes

Potência (W)	Processo		t (nm)
	Tempo (minutos)	Plano cristalino	
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: dados da pesquisa

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.

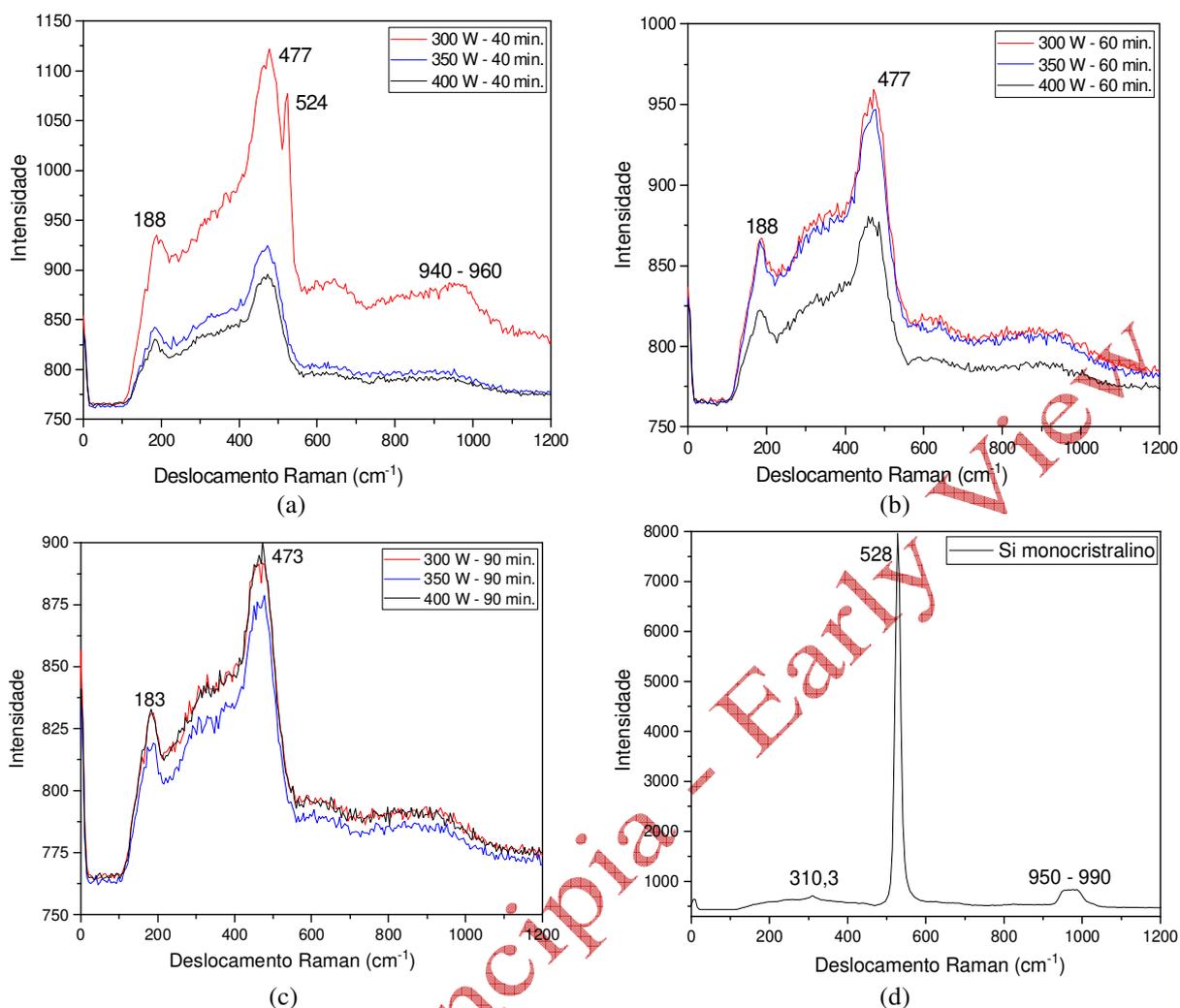
Nas condições utilizadas nesse trabalho, não se observou influência da potência elétrica aplicada e do tempo de processo na cristalização dos filmes após a difusão de dopantes.

Essa baixa cristalização, em termos do tamanho de grão, pode indicar que, pelo fato do filme ser totalmente amorfo após a deposição, o aquecimento, durante o processo de difusão de dopantes, não foi suficiente para gerar cristalitos iniciais para posterior crescimento dos grãos.

4.2 Resultados de análise Raman

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

Figura 3 – Espectros Raman dos filmes de silício após deposição. (a) Processos de 40 minutos. (b) Processos de 60 minutos. (c) Processos de 90 minutos. (d) Lâmina de silício monocristalina



Fonte: dados da pesquisa

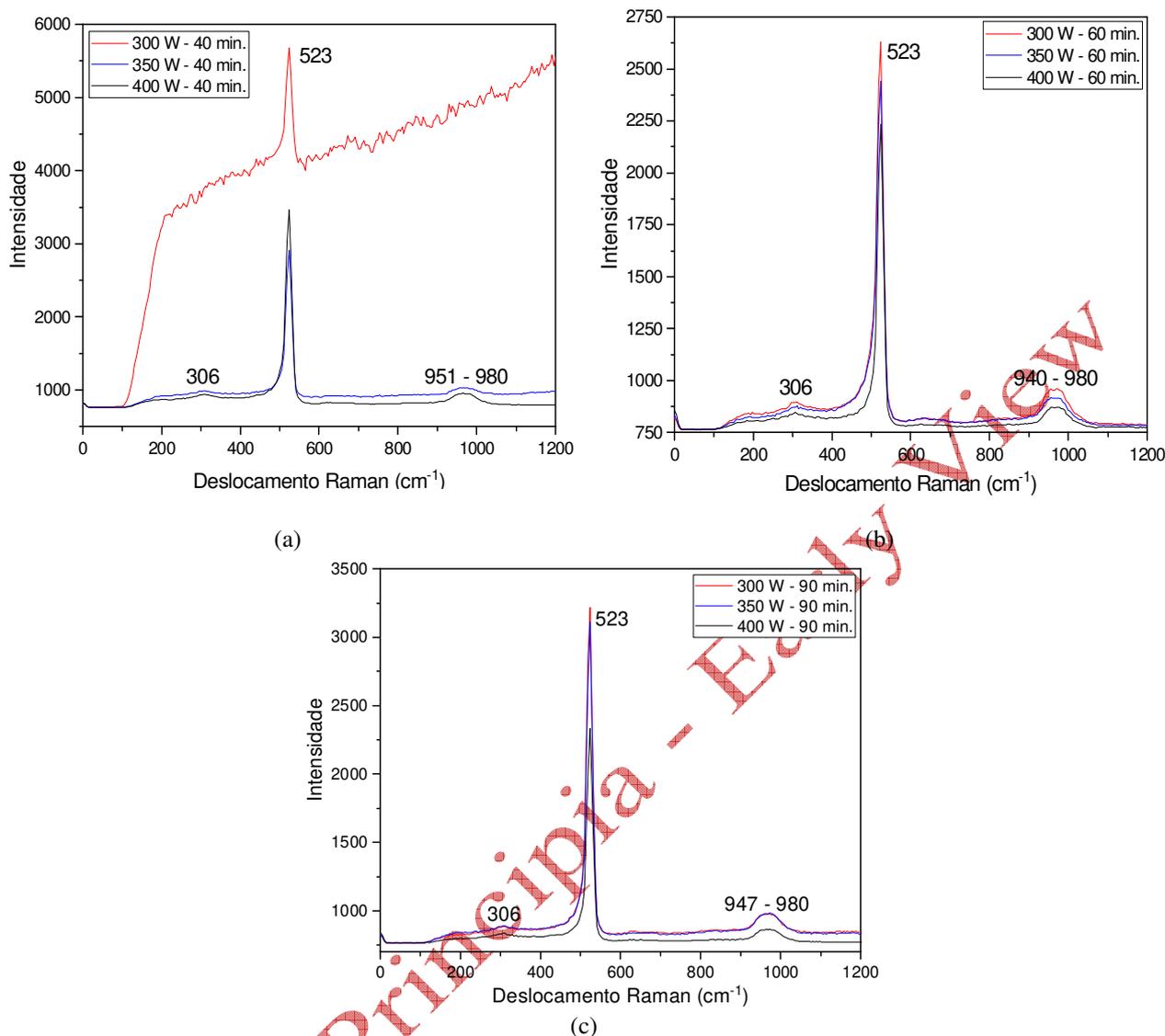
A amorfização dos filmes de silício, comparada com o espectro da lâmina de silício, é encontrada nas seguintes situações: deslocamento do pico em 528 cm^{-1} para 477 cm^{-1} (Smilgies, 2009), na distorção e alargamento dos picos na região de 477 cm^{-1} , no aparecimento de um pico na região de 180 cm^{-1} e no desaparecimento da banda na região de 950 cm^{-1} .

Os espectros Raman dos filmes de silício depositados por *sputtering*, após difusão de dopantes em $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 60 minutos, são apresentados na Figura 4.

Observa-se que os espectros mostram picos semelhantes ao espectro de silício monocristalino, Figura 3(d), em: 306 cm^{-1} , 523 cm^{-1} e $(940 - 980)\text{ cm}^{-1}$, exceto para a amostra 300 W/40min que apresenta apenas o pico em 523 cm^{-1} , indicando que a etapa de difusão foi suficiente para cristalizar os filmes amorfos de silício depositados por *sputtering*.

Consequentemente, além da difração de raios X, a espectroscopia Raman mostra-se ser uma técnica adequada para determinar se os filmes de silício são amorfos ou cristalinos (Smit *et al.*, 2003).

Figura 4 – Espectros Raman de filmes de silício após difusão de dopante. (a) Processos de 40 minutos. (b) Processos de 60 minutos. (c) Processos de 90 minutos



Fonte: dados da pesquisa

4.3 Microscopia de força atômica

Por meio do programa de análise de imagens do AFM (Gwyddion, 2022) foram obtidos os valores de rugosidade Ra e Rq (ou RMS), indicados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de rugosidade antes e após a difusão de dopantes para os filmes de silício depositado por LPCVD e depositado por *sputtering* em 300 W, 350 W e 400 W

Amostra	Tempo do processo (minutos)	Antes a difusão		Após a difusão	
		Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)
Si LPCVD 630 °C	60	34,63	49,36	–	–
300 W	40	3,732	4,644	11,49	14,83
	60	3,618	4,318	7,993	9,717
350 W	90	5,771	7,464	4,917	6,104
	40	4,757	6,553	5,458	7,057
400 W	60	5,754	7,470	4,755	5,802
	90	4,072	5,112	8,766	10,59
400 W	40	6,002	7,603	4,018	4,857
	60	4,470	5,600	6,012	7,603
	90	7,100	8,933	7,153	9,514

Fonte: dados da pesquisa

Os valores de Ra e Rq, antes da difusão, indicam as superfícies com baixas rugosidades, quando comparado ao filme de silício LPCVD e, as baixas rugosidades, estão associadas à amorficidade dos filmes de silício depositados por *sputtering*, conforme os resultados de difração de raios X, Figura 1, e espectroscopia Raman, Figura 3.

A baixa rugosidade também indica a excelente qualidade superficial dos filmes depositados por *sputtering*, independente da potência de radiofrequência aplicada.

Após a difusão, houve um pequeno aumento da rugosidade devido, principalmente, à formação dos pequenos grãos, mas também pode-se inferir a possibilidade de dano na superfície dos filmes de silício após a remoção do filme residual da fonte dopante.

4.4 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, de acordo com os resultados indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de tamanho médio do grão e resistência de folha para lâmina de silício, silício depositado por LPCVD e silício depositado por *sputtering* em 300 W, 350 W e 400 W

Amostra	Tempo do processo (minutos)	Tamanho médio do grão (nm)	Resistência da folha (Ω/\square)
Lâmina 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: dados da pesquisa

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 minutos de tempo do processo. 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 menor.

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 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 obtido por *sputtering*, medianamente condutores e em condições de serem utilizados na fabricação de transistores MOSFETs, as condições de processo foram estabelecidas, em particular em 400 W por 90 minutos como sendo a melhor situação.

5 Conclusões

Os 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 nos filmes de silício depositados por *sputtering* é a diminuição da resistência elétrica, que foi conseguida em todas as amostras, pois os filmes amorfos apresentavam-se altamente resistivos. 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.

Para aumentar o tamanho médio dos grãos, após a difusão de dopantes, projeta-se depositar filmes finos de silício por *sputtering* em temperatura acima de 500 °C, para que durante a deposição formem-se microcristalitos de silício que promoverão o crescimento de grãos de silício durante a etapa de difusão de dopantes.

De qualquer forma, nas condições de processamento desenvolvidas neste trabalho, conseguiram-se filmes cristalinos e de resistência elétrica que possibilitam sua utilização como material de porta na fabricação de transistores MOSFET independente da técnica LPCVD. Isto amplia significativamente a possibilidade para construir e estudar estes dispositivos, que são os mais importantes da fundamental área de tecnologia de semicondutores.

Financiamento

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Conflito de interesse

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Referências

AIRGAS data sheet. Disponível em: <https://www.airgas.com/msds/001073.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2023.

AN, G. H.; KIM, S. J.; KIM, S.; SHIN, S. J.; CHOI, M.; KIM, D.; RAHMAN, I. N.; BANG, J.; KIM, K.; KIM, D. H.; LEE, H. S. L. Growth mode control of CVD-grown WS₂ monolayer flakes *via* O₂ pre-annealing for organic surfactant oxidation. **Applied Surface Science**, v. 585, 152564, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152564>.

BHOL, K.; JENA, B.; NANDA, U. Silicon nanowire GAA-MOSFET: a workhorse in nanotechnology for future semiconductor devices. **Silicon**, v. 14, p. 3163-3171, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01136-x>.

BRANDÃO, L. E. V. S. **Crescimento, dopagem e caracterização de filmes de nanodiamantes CVD**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/90316>. Acesso em: 18 dez. 2023.

CAI, Z.; LIU, B.; ZOU, X.; CHENG, H.-M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 13, p. 6091-6133, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>.

DAMINELLI, L. M. **Obtenção e caracterização de heteroestruturas bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais dicalcogenetos de metais de transição**. 2019. Dissertação

(Mestrado em Física Aplicada) – Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019. Disponível em: <http://dspace.unila.edu.br/123456789/5406>. Acesso em: 17 dez. 2023.

ETONA, K. E.; ARAÚJO, V. M.; ZAMBOM, L. S. Obtenção de filmes finos de SnO₂ por evaporação reativa e tratados termicamente em ambiente de O₂. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 41, p. 35-41, 2016. Disponível em: <http://bt.fatecsp.br/media/bulletins/bt41v1.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2023.

FEIJÓ, T. O. **Crescimento de grafeno por CVD e sua interação físico-química com hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/159139>. Acesso em: 18 dez. 2023.

GWYDDION. Disponível em: <http://gwyddion.net>. Acesso em: 10 dez. 2022.

GRÜBEL, B.; NAGEL, H.; STEINHAUSER, B.; FELDMANN, R.; KLUSKA, S.; HERMLE, M. Influence of plasma-enhanced chemical vapor deposition poly-Si layer thickness on the wrap-around and the quantum efficiency of bifacial n-TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) solar cells. **Physica Status Solidi A**, 2100156, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.202100156>.

HALOVA, E.; ALEXANDROVA, S.; SZEKERES, A.; MODREANU, M. LPCVD-silicon oxynitride films: interface properties. **Microelectronics Reliability**, v. 45, n. 5-6, p. 982-985, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2004.11.011>.

ISOLDI, M.; OZONO, E. M.; MANSANO, R. D. Síntese de nanomateriais estruturados de carbono via cavidade ressonante cilíndrica. **Revista Foco**, v. 16, n. 6, p. 1-7, 2023. DOI: <https://doi.org/10.54751/revistafoco.v16n6-113>.

IVANDA, M.; GEBAVI, H.; RISTIC, D.; FURIC, K.; MUSIC, S.; RISTIC, M.; ZONJA, S.; BILJANOVIC, P.; GAMULIN, O.; BALARIN, M.; MONTAGNA, M.; FERARRI, M.; RIGHINI, G. C. Silicon nanocrystals by thermal annealing of Si-rich silicon oxide prepared by the LPCVD method. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 461-464, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.09.036>.

KAWAGUTI, A. K. **Preparação de fonte dopante líquida de fósforo para dopagem de silício**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos) – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: http://biblioteca.fatecsp.br/monografias/repositorio/Anderson_Kenji_Kawaguti.zip. Acesso em: 18 dez. 2023.

KERN, W.; BAN V. S. Chemical vapor deposition of inorganic thin films. In: VOSSEN, J. L.; KERN, W (eds.). **Thin film processes**. New York: Academic Press, 1978. p. 257-329.

LI, Q. **Investigation on solid-phase crystallization techniques for low temperature polysilicon thin-film transistors**. 2013. Master Thesis (Master of Science in Microelectronic Engineering) – Rochester Institute of Technology, Rochester, 2013. Disponível em: <https://scholarworks.rit.edu/theses/7217/>. Acesso em: 18 dez. 2023.

LÓPEZ, S.; BERGUEIRO, J.; FIDALGO, J. Silane. In: WEXLER, P. (ed.). **Encyclopedia of Toxicology**. 3. ed. Academic Press, p. 261-263, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01180-5>.

MARCINS, G.; BUTIKOVA, J.; TALE, I.; POLYAKOV, B.; KALENDARJOV, R.; MUHIN, A. Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 23, Annual Conference on Functional Materials and Nanotechnologies, 012035, 2011. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/23/1/012035>.

MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B. **Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning. 2003.

MEIER, J.; DUBAIL, S.; GOLAY, S.; KROLL, U.; FAY, S.; VALLAT-SAUVAIN, E.; FEITKNECHT, L.; DUBAIL, J.; SHAH, A. Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 74, n. 1-4, p. 457-467, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00111-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00111-3).

MIMURA, A.; SHINAGAWA, Y.; KAWACHI, G.; ONISAWA, K.; MINEMURA, T.; HARA, M.; ISHIDA, T.; TAKEDA, T. Flat and large poly-Si grains by a continuous process of plasma-enhanced chemical vapor deposition of a-Si and its direct laser crystallization. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 8A, p. L779-L781, 2000. DOI: <https://dx.doi.org/10.1143/JAP.39.L779>.

MODREANUA, M.; TOMOZEIU, N.; COSMIN, P.; GARTNER, M. Optical properties of LPCVD silicon oxynitride. **Thin Solid Films**, v. 337, n. 1-2, p. 82-84, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01189-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01189-4).

MORALES, A.; BARRETO, J.; DOMÍNGUEZ, C.; RIERA, M.; ACEVES, M.; CARRILLO, J. Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 38, n. 1-2, p. 54-58, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.12.056>.

MOUSUMI, J. F.; ALI, H.; GREGORY, G.; NUNEZ, C.; PROVANCHA, K.; SEREN, S.; ZUNFT, H.; DAVIS, K. O. Phosphorus-doped polysilicon passivating contacts deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 54, n. 38, 384003, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac0e5c>.

NASUNO, Y.; KONDO, M.; MATSUDA, A. Microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared at low temperature using PECVD. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 74, n. 1-2, p. 497-503, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00065-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00065-X).

PANGAL, K. **Hydrogen-plasma-enhanced crystallization of hydrogenated amorphous silicon films: fundamental mechanisms and applications**. 1999. Doctoral Thesis (Doctorate in Electrical Engineering) – Princeton University, Princeton, 1999. Disponível em: <https://sturm.scholar.princeton.edu/phd-theses>. Acesso em: 18 dez. 2023.

PENG, D. Z.; ZAN, H. W.; SHIH, P. S.; CHANG, T. C.; LIN, C. W.; CHANG, C. Y. Comparison of poly-Si films deposited by UHVCVD and LPCVD and its application for thin film transistors. **Vacuum**, v. 67, n. 3-4, p. 641-645, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00255-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00255-5).

PENTEADO, S. Crise de escassez de semicondutores prejudica desde setor automotivo até programas de aceleradores de partículas, e tem disputa econômica entre EUA e China como complicador. **Jornal da UNESP**. 2023. Disponível em: <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: 18 dez. 2023.

PEREIRA, L. M. N. **Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação em TFTs**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/1942>. Acesso em 18 dez. 2023.

ROSLER, R. S. Low pressure CVD production processes for poly, nitride, and oxide. **Solid State Technology**, v. 20, n. 4, p. 63-70, 1977.

RRUFF data base. Disponível em: <https://rruff.info/Silicon>. Acesso em: 10 fev. 2023.

SERAVALLI, L., BOSI, M. A review on chemical vapour deposition of two-dimensional MoS flakes. **Materials**, v. 14, n. 24, 7590, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247590>.

SHARMA, N.; HOODA, M.; SHARMA, K. Synthesis and characterization of LPCVD polysilicon and silicon nitride thin films for MEMS applications. **Journal of Materials**, v. 2014, 954618, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/954618>.

SMILGIES, D. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 1030-1034, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889809040126>.

SMIT, C.; VAN SWAAIJ, R. A. C. M. M.; DONKER, H.; PETIT, A. M. H. N.; KESSELS, W. M. M.; VAN DE SANDEN, M. C. M. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3582-3588, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1596364>.

SOUZA, D. C. P. **Estudo e produção de filmes de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) pela técnica de PECVD**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.3.2003.tde-09062003-113450>.

STEWART, M.; HOWELL, R. S.; PIRES, L.; HATALIS, M. K. Polysilicon TFT Technology for active matrix OLED displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 48, n. 5, p. 845-851, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1109/16.918227>.

SUBRAMANIAN, V.; DANKOSKI, P.; DEGERTEKIN, L.; KHURI-YAKUB, B. T.; SARASWAT, K. C. Controlled two-step solid-phase crystallization for high-performance polysilicon TFT's. **IEEE Electron Device Letters**, v. 18, n. 8, p. 378-381, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1109/55.605445>.

SUN, L.; YUAN, G.; GAO, L.; YANG, J.; CHHOWALLA, M.; GHARAHCHESHMEH, M. H.; GLEASON, K. K.; CHOI, Y. S.; HONG, B. H.; LIU, Z. Chemical vapour deposition. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 1, 5, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s43586-020-00005-y>.

SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp. Capítulo 9. 2008.

ZAMBOM, L. S. **Deposição de nitreto de silício por LPCVD**. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ZAMBOM, L. S.; LANTIN, D. G.; ONODA, E.; VERDONCK, P. B. Non-stoichiometric silicon oxide deposited at low gaseous $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ ratios. **Thin Solid Films**, v. 459, n. 1-2, p. 220-223, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.087>.

YANG, J.; GASPAR, J.; PAUL, O. Fracture properties of LPCVD silicon nitride and thermally grown silicon oxide thin films from the load-deflection of long Si_3N_4 and $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ diaphragms. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 17, n. 5, p. 1120-1134, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2008.928706>.

Revista Principia - Early View