

FILMES FINOS DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO OBTIDOS A BAIXA TEMPERATURA POR SPUTTERING

Carolina Carvalho Previdi Nunes¹, Luís da Silva Zambom², Ronaldo Domingues Mansano³

¹ Aluno de mestrado/doutorado do curso de Engenharia Elétrica da EPUSP

² Prof. Dr. do curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos da FATEC-SP

³ Prof. Dr. do curso de Engenharia Elétrica da EPUSP

carolina.previdi@yahoo.com, zambom@fatecsp.br, mansano@lsi.usp.br

Resumo

Filmes finos de a-Si:H (silício amorfo hidrogenado) foram obtidos por *Sputtering* reativo em duas condições de potência e pressão total e várias concentrações de hidrogênio e argônio. Através da caracterização dos filmes por RBS e FTIR, as espécies incorporadas ao filme puderam ser identificadas e quantificadas de modo a se relacionarem com as medidas de condutividade e absorção óptica para a determinação das melhores condições de deposição, visando à fabricação de transistores de filme fino.

1. Introdução

O a-Si:H (silício amorfo hidrogenado) é um material semiconductor de grande interesse na microeletrônica por poder ser usado em aplicações difíceis de serem implementadas com o silício monocristalino. Como este material é depositado em baixa temperatura, de 80 °C a 250 °C [1], dispositivos podem ser fabricados sobre substratos como vidro ou plástico [2], conferindo-lhe diferentes aplicabilidades na fabricação de dispositivos, como por exemplo, transistores de filme fino para mostradores de LCD, detectores de luz, dispositivos de imagem, diodos emissores de luz e filmes finos em células solares [3].

Devido à baixa temperatura de deposição, o filme formado tem alta densidade de defeitos [4]. Conseqüentemente, estudos têm sido realizados para diminuir a densidade de defeitos através da variação dos parâmetros de deposição [5], utilizando diferentes técnicas de deposição [6, 7] e realizando tratamentos térmicos após a deposição [8].

Embora o reator convencionalmente utilizado para a deposição do a-Si:H seja o de PECVD, que produz o filme pela reação química da molécula de silana (SiH₄) dissociada, reatores como o *Magnetron Sputtering* foram muito utilizados no início da investigação deste material [9,10]. A predominância atual da técnica de deposição química se deve às propriedades dos filmes que são ligeiramente melhores do que as obtidas por técnicas físicas. Neste trabalho, variou-se a concentração de hidrogênio presente no plasma e comparou-se duas densidades de potência, 850 mW/cm² (150 W) e 1.415 mW/cm² (250 W), com a finalidade de estudar a incorporação de hidrogênio e o seu efeito no valor da banda proibida e no valor da condutividade de escuro dos filmes finos de a-Si:H.

2. Parte Experimental

Lâminas de silício monocristalino dopadas com boro (tipo p), orientação cristalina 100 e resistividades de 1 Ω.cm a 10 Ω.cm foram oxidadas termicamente a 1.150 °C com uma vazão de oxigênio de 2,0 L/min por 2 horas para a obtenção de 200 nm de SiO₂. Estas lâminas foram utilizadas como substratos dos filmes de a-Si:H para a medida da condutividade de escuro. As condições de deposição apresentadas nas tabelas I, II e III foram realizadas em reator RF *Magnetron Sputtering*, com frequência de 13,56 MHz. A distância entre o alvo de silício policristalino (99,999 % de pureza) e o substrato foi mantida em 10 cm e a pressão de fundo foi de 1.10⁻⁶ Torr. Na condição 1 de deposição, foram utilizados também substratos de carbono e de vidro para análise de composição química por RBS (feixe de H⁺ e energia de 1,4 MeV) e determinação da banda proibida por espectroscopia no ultra-violeta (realizada pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2} \times h\nu$ como descrita por Tauc [11]), respectivamente.

Espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificação das ligações Si-H e SiH₂ nos modos vibracionais de estiramento em 2.000 cm⁻¹ e 2.090 cm⁻¹, respectivamente. O conteúdo de hidrogênio presente nos filmes foi obtido através da integração das áreas das bandas de absorção das ligações Si-H e SiH₂, como descrito por Lucovsky et al. [12] e Langford et al. [13].

A medida de condutividade foi realizada ao aplicar uma tensão de 0 V a 10 V e medir a corrente elétrica entre dois contatos de alumínio evaporados de 50 μm x 50 μm e distantes de 10 μm.

As espessuras de todos os filmes foram obtidas por perfilometria.

TABELA I. Condições 1 de deposição.

Concentração de H ₂ (%)	P _T (mTorr)	Densidade de Potência (mW/cm ²)	Tempo (h)
0			
10			
20	5	850	1
40			
60			

TABELA II. Condições 2 de deposição.

Concentração de H ₂ (%)	P _T (mTorr)	Densidade de Potência (mW/cm ²)	Tempo (h)
0	5	1.415	1
20			
40			
60			

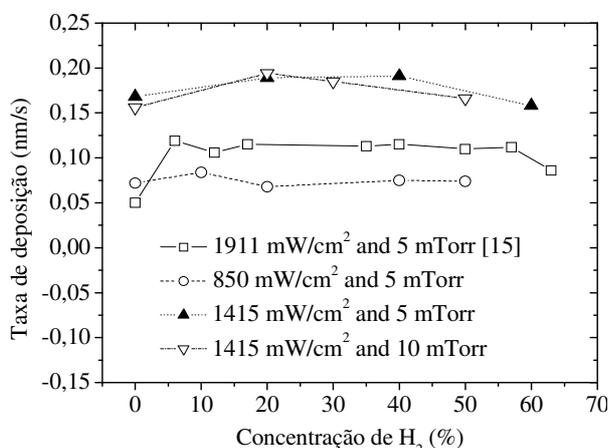
TABELA III. Condições 3 de deposição.

Concentração de H ₂ (%)	P _T (mTorr)	Densidade de Potência (mW/cm ²)	Tempo (h)
0	10	1.415	1
20			
30			
50			

3. Resultados e Discussão

Taxa de deposição. A taxa de deposição é um parâmetro importante de processo que determina a estrutura e as características do filme, já que taxas baixas de deposição proporcionam maior mobilidade aos átomos [14]. As taxas de deposição dos filmes depositados em 850 mW/cm² para 5 mTorr e 1.415 mW/cm² para 5 mTorr e 10 mTorr são mostradas na figura 1, juntamente com os valores da taxa de deposição de Hossain et. al. [15] para efeito de comparação. Observa-se que os valores de taxa de deposição para os filmes de Hossain são intermediários aos nossos apesar de ter sido utilizada uma densidade de potência superior, e esta diferença deve ocorrer em função da diferença de geometria entre os reatores. O aumento da densidade de potência de 850 mW/cm² para 1.415 mW/cm², na pressão de 5 mTorr, produziu um significativo aumento na taxa de deposição. Entretanto, o aumento da pressão para 10 mTorr não afetou a taxa de deposição.

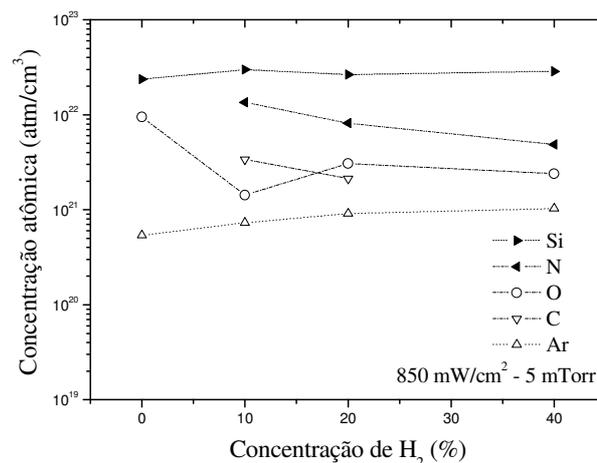
O aumento na densidade de potência leva à geração de espécies com maior energia dentro do plasma e, se esta energia for alta o suficiente, ligações fracas existentes no filme de a-Si:H serão quebradas, produzindo filme com maior tensão mecânica [16] e defeitos, além de contribuir para a perda de hidrogênio já incorporado [15].

Figura 1 – Taxa de deposição versus concentração de H₂.

RBS. Filmes depositados em sistemas de deposição a pressões base da ordem de 1×10⁻⁶ Torr, como os deste trabalho, ou depositados em sistemas que não foram previamente degaseificados apresentam uma alta concentração de contaminantes, tal como pode ser observado na figura 2 em que a concentração média de N, O e C foi, respectivamente, 9×10²¹ cm⁻³, 5×10²¹ cm⁻³ e 3×10²¹ cm⁻³. Embora o elemento contaminante em maior concentração tenha sido o nitrogênio, o oxigênio costuma ser o elemento mais agregado [17,18]. De qualquer forma, a presença destes contaminantes em alta concentração deve-se, provavelmente, à baixa temperatura do substrato de silício, menor do que 100 °C. A concentração de argônio na concentração de 1,4 a 2,8 at. % está próxima da faixa de valores normalmente obtida, de 1 a 2 at.% [19].

Como a concentração de contaminantes não variou muito, foi possível observar o comportamento do filmes apenas em função da variação na concentração de hidrogênio de deposição.

A densidade dos filmes depositados foi obtida por RBS e variou de 1,14 a 1,38 g/cm². Estes valores são compatíveis com o valor de densidade de 1,40 g/cm³ obtido por Brodsky et al. [20] e Knights [21], mas incompatíveis com valores de densidade de 1,90 a 2,33 g/cm³ obtidos por Freeman and Paul [22].

Figure 2 – Concentração atômica versus concentração de H₂.

Espectroscopia de absorção no infravermelho.

Através da técnica de FTIR, ligações químicas foram detectadas, em particular, as ligações entre silício e hidrogênio. Considerando aqui, tal como Mirza et. al. [23], que a concentração total de hidrogênio incorporado é a soma das concentrações de Si-H e Si-H₂ dos modos vibracionais de estiramento, obtém-se a concentração total de hidrogênio e a fração de ligações Si-H. Nas figuras 3 e 4, são apresentadas respectivamente a concentração total de hidrogênio e a fração de ligações Si-H em função da concentração de hidrogênio de deposição que são comparadas com os resultados de Hossain et. al. [15].

Em primeiro lugar, pode-se notar que a concentração total dos filmes depositados na concentração de 0 % de hidrogênio de deposição não é

zero, mas variou entre 6 % e 4 %, e não se conseguiu uma explicação para esses valores. De qualquer forma, o perfil da concentração total de hidrogênio nos filmes de condição 1 depositados a 850 mW/cm² e 5 mTorr é semelhante ao obtido por Hossain et. al (1) em que um pico de concentração de hidrogênio incorporado ao filme ocorreu em um valor de concentração de hidrogênio de deposição de 35 %, muito próximo do 40 % determinado neste trabalho.

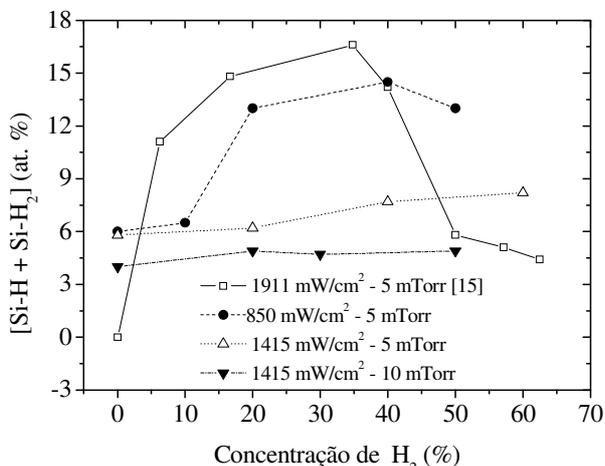


Figure 3 – Concentração total de hidrogênio versus concentração de H₂.

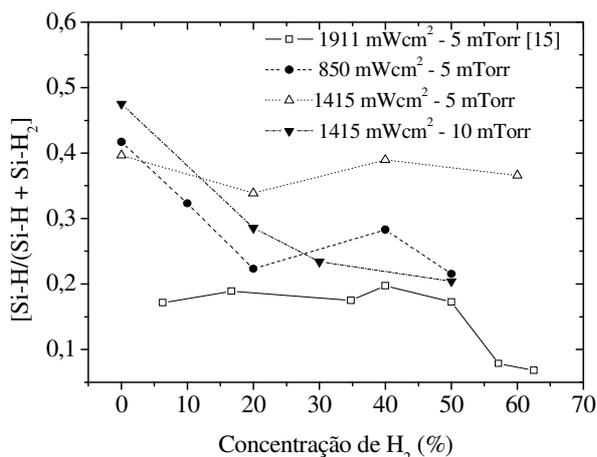


Figure 4 – Fração de ligações Si-H versus concentração de H₂.

Apesar do aumento da potência RF na deposição ter diminuído a concentração total de ligações entre silício e hidrogênio, houve um aumento na fração de ligações Si-H. O aumento da pressão total de 5 mTorr para 10 mTorr produziu filmes com as menores concentrações totais de ligações entre silício e hidrogênio, mas com maiores frações de ligações Si-H que os filmes da condição 1 depositados a 850 mW/cm² e 5 mTorr. Os filmes obtidos por Hossain, apesar de apresentarem as maiores concentrações totais de ligações entre silício e hidrogênio, apresentaram as menores frações de ligações Si-H.

De qualquer forma, a concentração total de hidrogênio obtido neste trabalho estão na faixa de 5 % a 15 %, mesma faixa obtidos em filmes depositados por PECVD [24].

Espectroscopia de absorção UV-Vis. A técnica de espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível foi utilizada para a determinação do valor de E_g óptico dos filmes depositados. A comparação entre os valores de E_g para os filmes obtidos a 850 mW/cm² e 5 mTorr é feita na figura 5. Para processos de *sputtering*, valores típicos estão na faixa de 2,0 eV. Como é conhecido que a diminuição da densidade de defeitos na banda proibida está relacionada com o aumento do valor de E_g [25], e pode-se observar pelas figuras 4 e 5 que o maior valor de E_g aparece no caso em que houve a maior fração de ligações Si-H, pode-se inferir que, exatamente nesta condição, existe a menor densidade de defeitos. Por outro lado, em sistemas PECVD, valores típicos são da ordem de 1,85 eV [18].

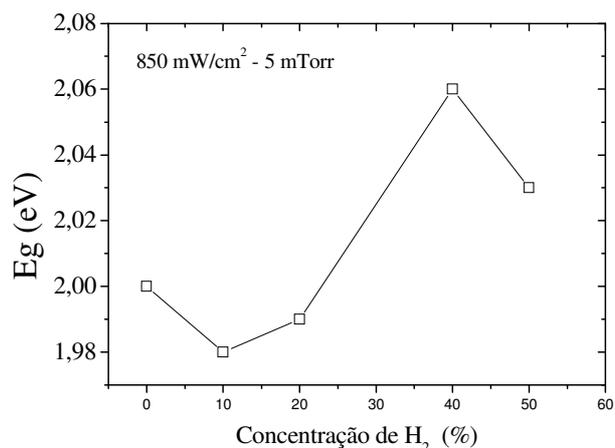


Figure 5. Valores de E_g obtidos das curvas de absorção no ultra-violeta.

Condutividade de escuro. Sabe-se que quanto menor o valor da condutividade de escuro, menor é a densidade de defeitos no filme de a-Si:H [26]. A figura 6 apresenta os valores de condutividade de escuro para todos os filmes depositados. A partir deste gráfico, é possível observar que os filmes que apresentaram a menor condutividade foram os depositados com concentrações de H₂ acima de 20 % na condição de 1.415 mW/cm² e 5 mTorr. Entretanto, nesta mesma condição, houve a maior fração de ligações Si-H e a concentração total de hidrogênio variou em torno de 8 at. %, ficando perto da concentração ótima de 10 at. %. O aumento da densidade de potência de 850 mW/cm² para 1.415 mW/cm², para mesma condição de pressão total, deslocou a curva de condutividade para valores mais baixos, de modo que a investigações de potências maiores de deposição seria necessário para a determinação do valor ótimo de densidade de potência e, também, para se saber se realmente a tendência de diminuição da condutividade de escuro se manterá com o aumento da densidade de potência.

O aumento da pressão para 10 mTorr produziu um aumento na condutividade de escuro. Ao comparar esses valores com os obtidos para a condição de 850 mW/cm² e 5 mTorr, pode-se concluir que, na condição de 10 mTorr, existe menor quantidade de defeitos do que em 5 mTorr, mas, em ambos os casos, a quantidade de

defeitos é maior do que para a densidade de potência de 850 mW/cm².

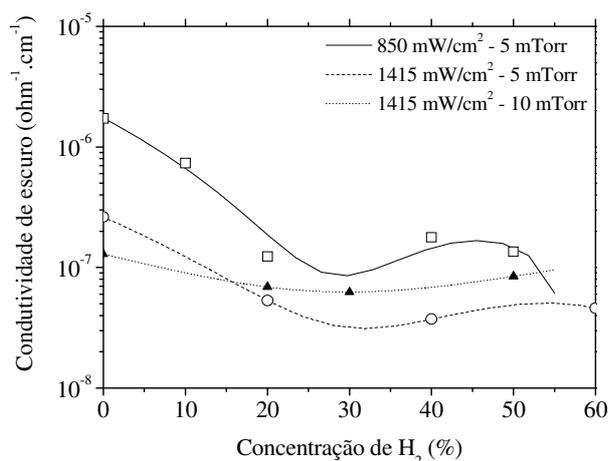


Figure 6. Condutividade de escuro de todas as amostras.

4. Conclusões

Neste trabalho, foram investigados filmes de a-Si:H depositados por *sputtering* reativo em duas condições de densidade de potência e de pressão total e para várias concentrações de hidrogênio. Foi possível observar o efeito da concentração de hidrogênio no plasma, através da incorporação de hidrogênio no filme de a-Si:H, nos valores de E_g e nos valores de condutividade de escuro. Impurezas como N, O e C foram encontrados em grandes concentrações devido à utilização de uma pressão base de cerca de 1×10^{-6} mTorr. Essas concentrações podem ser minimizadas ao utilizar aquecimento para desgaseificação. Como as concentrações destes elementos, em especial o de N e o de O que alteram o valor da condutividade de escuro, não variaram muito nos diferentes filmes depositados a 850 mW/cm² e 5 mTorr, foi possível observar o comportamento dos filmes de Si-a:H com o aumento na concentração de hidrogênio no sistema de deposição.

Os filmes que apresentaram a maior fração de ligações Si-H foram os depositados a 1.415 mW/cm² e 5 mTorr a partir de 20 % de hidrogênio, apresentando também a menor condutividade de escuro. Por fim, os valores de E_g obtidos estão de acordo com os obtidos normalmente em sistemas de deposição por *sputtering*, sendo diferentes dos obtidos em sistemas PECVD devido à diferente morfologia que aparece neste filme.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos do Instituto de Física Universidade de São Paulo (LAMFI-IFUSP) e ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LACIFID-IFUSP).

Referências Bibliográficas

- [1] M. Hossain, H. H. Abu-Safe, H. Naseem and W. D. Brown, *J. Non-cryst. Sol.*, **352**, 18 (2006).
- [2] W. Paul and D. A. Anderson, *Sol. Energy Mater.*, **5**, 229 (1981).
- [3] J. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **53**, 9043 (1978).
- [4] N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **55**, 4231 (1984).
- [5] T. Shimuzu, H. Kidoh, A. Morimoto and M. Kumeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 586 (1989).
- [6] A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda, and T. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2130 (1991).
- [7] D. W. Konz and R. J. Soukup, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **56**, 175 (1999).
- [8] D. W. Konz and R. J. Soukup, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **56**, 175 (1999).
- [9] N. J. Shevchik and W. Paul, *J. Non-cryst. Sol.* **16**, 55 (1974).
- [10] M. H. Brodsky et. al., *Phys. Rev. B* **1**, 2632 (1970).
- [11] J. Tauc, in *Amorphous and Liquid Semiconductor*, J. Tauc, Editor, p. 159, Plenum Press, London and New Yourk, (1974).
- [12] J. Tauc, in *Amorphous and Liquid Semiconductor*, J. Tauc, Editor, p. 159, Plenum Press, London and New Yourk, (1974).
- [13] A. A. Langford et. al., *Phys. Rev. B* **45**, 13367 (1992).
- [14] W. Paul and D. A. Anderson, *Sol. Energy Mater.*, **5**, 229 (1981).
- [15] M. Hossain et. al., *J. Non-cryst. Sol.*, **352**, 18 (2006).
- [16] A. Ben Othman et. al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **29**, 33 (2005).
- [17] A. Ben Othman et. al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **29**, 33 (2005).
- [18] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B* **18**, 4288 (1978).
- [19] M. H. Brodsky et. al., *Appl. Phys. Lett.* **30**, 561 (1977).
- [20] J. C. Knights, in *Structure and Excitations of Amorphous Solids*, G. Lucovsky and F. Galeener, Editors, No. 34 p. 296, AIP Conf. Proc., New Yourk, (1976).
- [21] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.* **20**, 716 (1979).
- [22] A. R. Mirza, A. J. Rhodes, J. Allison and M. J. Thompson, *Journal de Physique Colloque C4*, supplement au n° 10 Tome 42, C4-659 (1981).
- [23] Y. Kuo, *Thin Film Transistors Materials and Processes Volume 1: amorphous silicon thin film transistors*, p. 32, London Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
- [24] T. Noguchi et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L485 (1982).
- [25] P. Kuivalainen et. al., *Phys. Rev. B* **26**, 2041 (1982).
- [26] A. Morimoto et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1747 (1990).