

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Nivaldo Vicençotto Serran e aprovada pela Comissão Julgadora em 10 / 12 / 1991.

Campinas, 1991.

João Antônio Siqueira
Orientador

TESE

preparada no

**Laboratório de Eletrônica e Dispositivos - LED
da Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP**

visando a obtenção

do Título de Mestre em Engenharia Elétrica FEE/UNICAMP

Especialidade: Eletrônica

por

Nivaldo Vicençotto Serran ⁶⁸
Engenheiro Elétrico

ESTUDO E REALIZAÇÃO DE DIFUSÕES COM DOPANTES DO TIPO "PREFORMS" PARA DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES DE POTÊNCIA.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio Siqueira Dias (Orientador) - LED/DEMIG/FEE/UNICAMP.

Prof. Dr. Wilmar Bueno de Moraes. - LED/DEMIG/FEE/UNICAMP.

Prof. Dr. Galdenoro Botura Jr. - DEL/FEG/UNESP.

Este trabalho contou com o apoio financeiro das seguintes instituições:

. HOBBER SA SEMICONDUTORES

.CNPq - Contrato No. 000405834/88

Aos meus pais.

Agradecimentos

. A todos os professores e funcionários do LED/DEMIC que colaboraram para a realização deste trabalho, especialmente ao Sr. Oswaldo e ao pessoal de apoio técnico, que muito auxiliaram na montagem e manutenção da infraestrutura do Laboratório;

. Aos Professores Bernard Waldman, Anna Corinna e Wilmar Bueno de Moraes, pelas valiosas discussões técnicas;

. À Patrícia pelas primeiras limpezas de lâminas;

. À Márcia pela confecção dos desenhos;

. À Fernanda pela datilografia, decifrando os manuscritos;

. À Beth, Pedro e Fábio, funcionários da Hober, que participaram ativamente de todas as fases, sem os quais dificilmente teríamos conseguido tantos resultados positivos;

. Minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof. José Antonio Siqueira Dias, pela maneira com que trabalhamos juntos, pelo incentivo, troca de informações e conhecimentos e, principalmente, pela forma positiva de encarar as dificuldades encontradas.

. Enfim, a todas as pessoas com as quais convivemos durante este período e que, por incentivo ou por desafio, nos estimularam a vencer os obstáculos.

Índice

Capítulo 1 - Métodos de Difusão

1.1	Características Gerais	1.1
1.2	Comparação entre Tecnologias de Processo	1.2
1.2.a	Dopantes Gasosos	1.2
1.2.b	Dopantes Líquidos	1.2
1.2.c	Fontes Sólidas Planares	1.3
1.3	Aplicação dos Preforms	1.4

Capítulo 2 - Preform Dopante

2.1	Composição	2.1
2.2	Tipos e Concentrações	2.1
2.3	Formas de Utilização	2.3
2.3.1	Deposição de Dopantes	2.3
2.3.2	Deposição Seguida de Difusão	2.4
2.3.3	Deposição e Difusão em Fornos Separados	2.5
2.4	Formas de Montagem das Lâminas	2.5
2.4.1	Montagem Vertical	2.5
2.4.2	Montagem Horizontal	2.7
2.5	Procedimentos de Montagem	2.7

Capítulo 3 - Estudo Experimental da Difusão

3.1	Condições Iniciais	3.1
3.2	Queima dos Dopantes	3.1
3.3	Difusão	3.5
3.4	Profundidade de Junção	3.8
3.5	Resistividade Superficial após Difusão	3.8
3.6	Avaliação dos Resultados	3.8

Capítulo 4 - Resultados Experimentais

4.1	Metalização para Contatos	4.1
4.2	Obtenção das Pastilhas Retificadoras	4.2
4.3	Passivação da Junção	4.4
4.4	Caracterização Elétrica dos Diodos	4.6
4.4.1	Tensão Reversa de Ruptura	4.6
4.4.2	Queda de Tensão Direta	4.16
4.4.3	Teste de Corrente de Surto	4.20
4.4.4	Teste de Vida	4.22
4.4.5	Medida do Tempo de Recuperação Reverso	4.23

Capítulo 5 - Conclusões 5.1

Apêndice I

A Low Cost Diffusion Process for the Fabrication of Solar cells.	A.1
--	-----

Introdução.

Apesar de bastante conhecida, a técnica de fabricação de junções em semicondutores ainda é uma área muito pesquisada em todo o mundo. Dessas pesquisas surgem resultados que surpreendem pela vasta gama de aplicações possíveis e pelo potencial ainda a ser desenvolvido.

Neste trabalho trataremos da fabricação de junções em silício por difusão, utilizando como fonte de impurezas o papel dopante (em inglês, "Diffusant Preform" ou "Paper Film Dopant"), daqui para a frente denominado "preform".

O objetivo é realizar um estudo experimental dos processos de difusão usando o preform como fonte de dopante, visando o desenvolvimento e a otimização de um processo de fabricação de junções profundas, para aplicação em dispositivos de potência.

Capítulo 1 - Métodos de Difusão.

1.1 Características Gerais.

Os preforms são papéis impregnados de impurezas (boro, fósforo, etc.). Sua aparência é a de uma folha de papel maleável. De utilização bastante simples, não requer cuidados excessivos de manipulação e dispensa o uso de spinner, gases ou armazenagem especial. Deve ser conservado longe da luz e do calor, preferivelmente em atmosfera de nitrogênio.

Além de seu custo ser menor do que o de qualquer outra fonte de dopagem, sua utilização resulta em processos de alta produtividade e baixo custo, pela grande quantidade de lâminas que podem ser utilizadas numa mesma difusão, com boa repetibilidade de resultados.

Como os preforms são disponíveis em diâmetros que variam de 1 a 8 polegadas (exatamente os diâmetros das lâminas de silício), é possível efetuar difusão simultânea - numa única operação, um lado da lâmina é dopado tipo P e outro tipo N - sem a ocorrência de dopagem cruzada ("cross doping").

Os preforms são fornecidos em várias concentrações e diferentes tempos de vida de portadores minoritários. Cada tipo tem uma cor diferente, para facilitar a montagem.

A difusão é feita em tubo aberto e ambiente seco, relativamente não contaminante, aumentando a vida do tubo de quartzo.

1.2 Comparação entre Tecnologias de Processo.

São basicamente três as tecnologias convencionais utilizadas para fabricação das junções, mencionadas no decorrer do trabalho: dopantes gasosos, dopantes líquidos e fontes sólidas. Todas apresentam boa performance mas, quando comparadas em termos de custos e produtividade, ficam em desvantagem em relação aos preforms. Relacionamos a seguir alguns problemas desses dopantes.

1.2.a Dopantes Gasosos.

Esses dopantes produzem ótimas junções mas, além de serem muito caros, exigem equipamentos especiais nos fornos de difusão, são difíceis de manusear e perigosos quando não usados corretamente.

Quando se utilizam dopantes gasosos, são necessárias oxidações para evitar que ambos os lados da lâmina sejam dopados. Isso significa passos extras de processo. Além disso, o número de lâminas carregadas numa mesma difusão raramente excede a 200.

1.2.b Dopantes Líquidos.

Os dopantes líquidos são de manipulação mais fácil do que os gasosos e não apresentam problemas de toxicidade.

Sua aplicação não é tão simples como a dos preforms, pois o filme dopante depositado é muito sensível à contaminação ambiental. São necessários equipamentos como spinner, "dispensers" automáticos, instalações com exaustão, estufa, controle de temperatura e umidade, e um ambiente extremamente limpo.

Devido às dificuldades de aplicação, normalmente não é feita dopagem simultânea em ambos os lados da lâmina (a fim de obter junções P de um lado e N de outro). São necessárias duas deposições de dopantes, duas difusões, etc., aumentando consideravelmente o número de passos de processo.

O rendimento é limitado pelo tempo necessário para a deposição do filme, e pelo número reduzido de lâminas em cada difusão, pois é preciso mantê-las separadas dentro do forno.

Para produção de junções profundas tipo P, as lâminas podem ser empilhadas, colocando-se pó de alumínio entre elas, para facilitar a separação. Esse procedimento não é adequado, porém, quando se desejam junções tipo N.

Com relação ao custo, os dopantes líquidos são mais baratos que os gasosos ou fontes sólidas; mas quando se leva em consideração rendimento e produtividade, são amplamente superados pelos preforms.

1.2.c Fontes Sólidas Planares.

Essas fontes são bastante interessantes para pré-deposição, na fabricação de circuitos integrados, resultando em junções de alta qualidade.

São muito caras e extremamente sensíveis à umidade. São necessários gases de alta qualidade nos fornos de difusão e processos especiais para inserção e retirada das lâminas na zona quente, com o perigo de se danificarem irremediavelmente os dopantes.

O rendimento obtido com a utilização dessas fontes não é muito grande, chegando no máximo a 150 lâminas numa mesma difusão.

Como tais dopantes são muito sensíveis à umidade e à contaminação ambiental, seu manuseio e armazenamento requerem, no mínimo, instalações com temperatura e umidade controladas.

1.3 Aplicações dos Preforms.

Os preforms vêm sendo aplicados com grande sucesso na produção de junções de 5 a 100 microns. Pode ser efetuada difusão simultânea em ambos os lados da lâmina com camadas P e N, ou difusão simples, utilizando-se preforms sem dopagem para separação das lâminas.

Também podem ser usados para produzir junções não muito profundas, mas com baixíssima resistividade superficial. Esse procedimento é ideal para a confecção de contatos ôhmicos através da deposição de metais por CVD (chemical vapor deposition) ou deposição química.

São inúmeras as aplicações do preform: variando-se a concentração, pode-se utilizá-lo para produzir retificadores de alta tensão reversa e SCR's (onde as junções são bastante profundas), diodos zener de alta potência, células solares, difusão para contato e outras ainda por pesquisar.

Capítulo 2 - O Preform Dopante.

2.1. Composição.

Os preforms dopantes são compostos de materiais orgânicos e inorgânicos de alta pureza.

A base orgânica pode ser nitrocelulose ou metacrilato; a inorgânica contém boro ou fósforo, traços de silício, alumínio e outros compostos inorgânicos. A composição varia conforme o preform escolhido. Os ingredientes utilizados em sua fabricação podem variar de 40 a 99% de compostos inorgânicos e 1 a 60 % de compostos orgânicos [1].

A temperatura de ignição do papel é de 480°C. Durante o processo de queima, os compostos orgânicos volatilizam completamente e os subprodutos gerados são vapor d'água, óxidos de carbono (CO, CO₂) e, no caso da base orgânica ser nitrocelulose, são gerados pequenos traços de HNO₃, que devem ser retirados do ambiente através de exaustão na boca do forno.

Os preforms são altamente estáveis e não se decompõem, podendo ser armazenados até um ano à temperatura de 5°C a 26°C, sem perda de suas propriedades. Não se polimerizam e não apresentam incompatibilidade com outros materiais, ou seja, não reagem.

2.2. Tipos e Concentrações.

Na tabela I estão relacionados os diversos tipos de preforms

Boro (XEC)	Fósforo (XTO)	Fósforo (K)	Fósforo (STD)	Boro (STD)
B1XEC 1×10^{20}	P10XTO 5×10^{20}	P20K 3×10^{21}	P30 5×10^{21}	B.5 5×10^{19}
B2XEC 5×10^{20}	P15XTO 1×10^{21}	P25K 4×10^{21}	P35 6×10^{21}	B1 1×10^{20}
B3XEC 7×10^{20}	P25XTO 4×10^{21}	P30K 5×10^{21}	P40 7×10^{21}	B2 5×10^{20}
B5XEC 8×10^{20}	P30XTO 5×10^{21}	P35K 6×10^{21}	P45 8×10^{21}	B5 8×10^{20}
B10XEC 1×11^{21}	P35XTO 6×10^{21}	P40K 8×10^{21}	P50 9×10^{21}	B10 1×10^{21}
B15XEC 5×10^{21}	P40XTO 7×10^{21}	P45K 9×10^{21}	P60A 1×10^{22}	B15 5×10^{21}
B20XEC 8×10^{21}	P45XTO 8×10^{21}	P50K 1×10^{22}	P69A 2×10^{22}	B20 8×10^{21}
B25XEC 9×10^{21}	P50XTO 9×10^{21}		P70A 2.1×10^{22}	B30 1×10^{22}
B30XEC 1×10^{22}			P75A $2,5 \times 10^{22}$	B50 3×10^{22}
B35XEC $1,5 \times 10^{22}$			P95A 3×10^{22}	B-100 4×10^{22}
B40XEC 2×10^{22}				
B50XEC 3×10^{22}				

Boro (UN)	Fósforo (UN)	Neutro (TIPO B)
UNBN5 8×10^{21}	UNP40 7×10^{21}	Concentração 0.
UNBN10 2×10^{22}	UNP50 9×10^{21}	Usado para aumentar a
		separação en-
		tre lâminas.

Tabela I - Tipos e concentrações dos preforms para difusão fornecidos pela Filmtronics, Inc.[1].

Os preforms das famílias XEC, XTO e K são de alta pureza e apresentam altos tempos de vida de portadores minoritários (da ordem de 30 μ s). São, porém, mais difíceis de separar das lâminas após a difusão, pois a camada de borosilicato e fósforosilicato é mais espessa.

Os preforms das famílias UN têm tempos de vida de portadores minoritários da ordem de 30 μ s, porém são de fácil separação.

Os da família STD e B têm tempos de vida de minoritários da ordem de 4 a 10 μ s e são de fácil separação após difusão, bastando apenas alguns minutos em ácido fluorídrico no ultrassom.

2.3. Formas de Utilização.

Nos processos convencionais de difusão, para se obter a concentração superficial desejada normalmente é realizada uma deposição dos dopantes. Só após essa etapa é efetuada a difusão propriamente dita.

Quando se utilizam os preforms, essa etapa adicional de processo é facultativa para vários tipos de junções, principalmente junções profundas.

Relacionamos, a seguir, algumas técnicas que utilizam preforms.

2.3.1. Deposição de Dopantes.

A deposição de dopantes consiste na utilização de um preform de concentração conhecida, para se depositar uma quantidade de cargas definida na superfície da lâmina.

Essa deposição é realizada durante o processo de queima dos preforms, variando-se a temperatura de queima, o tempo e a

proporção de gases no interior do forno.

Normalmente essa deposição é realizada a temperaturas entre 300 e 400°C, com baixa concentração de oxigênio. Dessa forma, a queima dos preforms é bastante lenta e obtém-se maior uniformidade na deposição.

Essa etapa não necessita de fornos de difusão; pode ser realizada em fornos pequenos, bastando que tenham temperatura uniforme, atmosfera controlada e boa ventilação.

Após a deposição, as lâminas são retiradas do forno e o material inorgânico restante da queima deve ser descartado. As lâminas são, então, colocadas separadas numa barqueta, para a realização da difusão propriamente dita.

As concentrações superficiais obtidas por esse método de deposição são da ordem de 10^{16} a 10^{20} átomos/cm³, dependendo do preform selecionado.

2.3.2. Deposição Seguida de Difusão.

Este é o processo mais simples e prático utilizado para obtenção de junções profundas, que requerem longos períodos de difusão.

As lâminas de silício são inseridas no forno de difusão, empilhadas vertical ou horizontalmente (item 2.4), a baixas temperaturas (200 a 300°C), em atmosfera de nitrogênio e oxigênio.

Depois de efetuada a queima, aumenta-se a concentração de oxigênio e a temperatura do forno para temperatura de difusão. Terminada a difusão, as lâminas, ao serem retiradas do forno, apresentam resíduos de preform aderidos à superfície, que devem ser retirados com ácido fluorídrico. Em longas difusões, porém, nota-se a formação de boro silicato ou fósforo silicato, que

podem ser removidos através de uma oxidação seguida de imersão em ácido fluorídrico ou de uma abrasão na superfície da lâmina.

As resistividades superficiais obtidas com este método variam entre 0,1 e 1,5 ohm/□, dependendo do preform escolhido.

2.3.3. Deposição e Difusão em Fornos Separados.

Neste caso a queima dos preforms não é realizada no forno de difusão, mas num outro forno, como mencionado no item 2.3.1. A vantagem desse método é diminuir a contaminação do tubo de quartzo do forno de difusão, aumentando o período entre limpezas, prolongando sua vida útil e evitando possíveis acidentes.

Após a queima, a montagem com as lâminas e os preforms queimados é transferida diretamente para o forno de difusão, sem separação das lâminas. Dessa forma, a parte inorgânica do preform funciona como fonte infinita para a difusão, como ocorre no processo mencionado em 2.3.2.

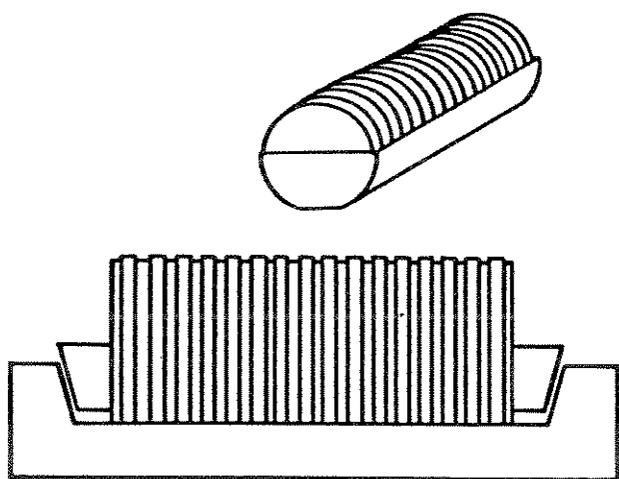
2.4. Formas de Montagem das Lâminas.

A montagem das lâminas, para colocação no forno de difusão, pode ser vertical ou horizontal, conforme indicado na Fig. 1.

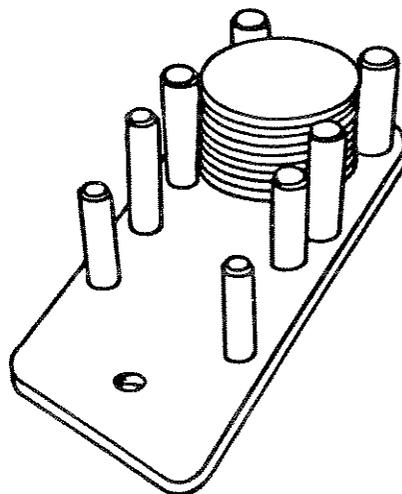
2.4.1. Montagem Vertical.

As lâminas e os preforms são colocados em pé, na barqueta. É necessária a colocação de discos de quartzo para manter a montagem bem apertada, evitando deslocamentos e possíveis "cross doping". A barqueta utilizada, conhecida como "coinstack style boat", tem o formato da lâmina, para facilitar a montagem.

Em processos realizados com grande número de lâminas, concluímos que o ideal, nesse tipo de montagem, é termos várias barquetas pequenas, comportando 50 lâminas cada uma. Diminuímos, assim, o atrito entre as barquetas e o tubo de quartzo. Uma só barqueta, com 300 lâminas de 3", fica muito pesada, danificando o tubo durante a inserção ou retirada. Além disso, consegue-se um melhor aproveitamento da zona quente do forno, e a melhor distribuição de peso evita a deformação do tubo de quartzo em temperaturas acima de 1250°C.



Montagem vertical



Montagem horizontal

Fig.1 - Modos de montagem das lâminas para difusão.

2.4.2 Montagem Horizontal.

Nos testes realizados com as lâminas na posição horizontal, constatamos uma queda geral na performance. A montagem torna-se mais difícil, devido ao formato da barqueta. As lâminas, mesmo com um peso de quartzo, não ficam bem presas, deslocando-se durante a inserção no forno, ocasionando maior "cross doping", quando comparada à montagem vertical.

Quanto à barqueta de quartzo, por ser composta de pinos soldados, deformou-se um pouco após muito tempo a 1250°C, o que provocou o deslocamento de lâminas durante a difusão. Esses pinos são muito frágeis, quebrando-se facilmente.

Devido a esses problemas, a grande maioria dos testes descritos no decorrer deste trabalho foram realizados com as lâminas na posição vertical.

2.5. Procedimentos de Montagem.

Dependendo do dispositivo a ser confeccionado, escolhe-se a sequência adequada de montagem preform-lâmina. Na Fig. 2 mostram-se três exemplos de montagem que poderiam ser utilizados para produzir, em uma única difusão, dispositivos do tipo P-N, N-P, P-N-P, N-P-N, P-N-N+ ou N-P-P+.

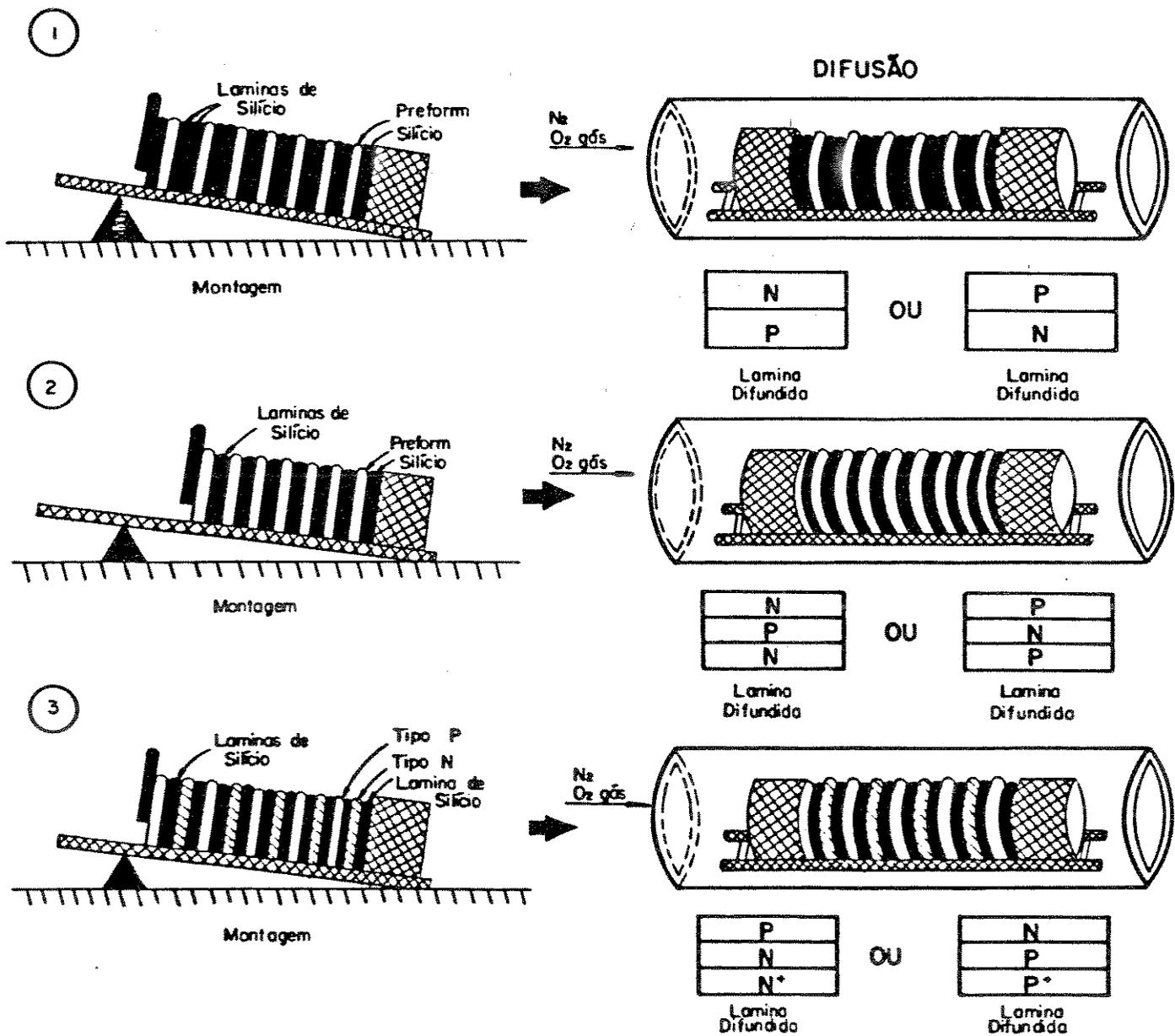


Fig.2 - Exemplos de arranjos possíveis, utilizando preforms.

Capítulo 3 - Estudo Experimental da Difusão.

3.1 Condições Iniciais.

São descritos, a seguir, os procedimentos experimentais que foram utilizados para determinar o processo de difusão otimizado utilizando preforms.

Foram empregadas lâminas de silício tipo N, orientação <111> e resistividade entre 20 e 50 ohm.cm, crescimento por Floating Zone.

Os preforms utilizados foram: B5 ($8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), P35 ($6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), B5 XEC ($8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e P35 XTO ($6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

As lâminas de silício foram limpas sempre pelo mesmo processo (RCA Cleaning), inspecionadas e medidas quanto à espessura e resistividade. As temperaturas dentro do forno foram controladas com diferenças de $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

As especificações [2] dos gases utilizados são:

Oxigênio:	Pureza mínima	99,8%
	Umidade máxima	7 ppm
Nitrogênio:	Pureza mínima	99,995%
	Umidade máxima	5 ppm
	Oxigênio máximo	5 ppm

3.2 Queima dos Dopantes.

O procedimento adotado foi o de queima e difusão simultâneas dos dopantes, como apresentado anteriormente, no item (2.3.2.).

Foram realizados vários testes visando a obtenção de um processo que, além de proporcionar uma deposição uniforme de dopagem na superfície da lâmina (o que garante uma boa qualidade na difusão), também permitisse uma fácil remoção dos resíduos de preform após a difusão.

Foram avaliados, nesses testes, a temperatura de queima e a proporção de gases no interior do forno. A análise dos resultados levou em conta a aparência das lâminas após a queima do preform e a uniformidade da resistividade superficial. Na Tabela II estão relacionados, resumidamente, os testes realizados.

TESTE	TEMPERATURA DE QUEIMA [°C]	Nitrogênio [%]	Oxigênio [%]
01	650	50	50
02	600	50	50
03	600	17	83
04	600	83	17
05	510	50	50
06	500	17	83
07	500	83	17
08	500	100	0
09	400	50	50
10	400	17	83
11	400	83	17
12	340	50	50
13	340	17	83
14	340	83	17
15	300	50	50

Tabela II: Testes de queima dos preforms.

TESTE	TEMPERATURA DE QUEIMA [°]	Nitrogênio [%]	Oxigênio [%]
16	300	17	83
17	300	33	67
18	300	40	60
19	300	80	20
20	300	83	17
21	300	87,5	12,5
22	300	91	9
23	300	100	0

Tabela II (cont.): Testes de queima dos preforms.

Desses testes concluímos:

a) Realizando-se a queima dos preforms a temperaturas acima de 400°C (a temperatura de ignição especificada é 480°C), independentemente da proporção de gases utilizada, obtém-se uma queima muito rápida, chegando a produzir chamas para temperaturas acima de 500°C. Mesmo na ausência de oxigênio, ocorre a ignição do material. A fumaça expelida do forno é intensa, por um período variável de 5 a 10 minutos, dependendo da quantidade de lâminas.

Devido a essa queima rápida, a deposição de dopantes resulta não uniforme, apresentando manchas na superfície das lâminas. A variação de resistividade ao longo da superfície de cada lâmina é da ordem de 15%, variando de 100 a 115 mΩ/□ no lado N e de 80 a 100 mΩ/□ no lado P.

Também ocorre dopagem cruzada (cross doping) até 3 mm da borda das lâminas, para lâminas de 3 polegadas de diâmetro, e até 2 mm, para lâminas de 2 polegadas.

b) Quando a queima foi realizada a 340°C, a intensidade da fumaça saindo do forno foi menor e a duração do processo de queima foi de 15 a 30 minutos, tendo sido mais rápida para maiores concentrações de oxigênio.

A aparência da camada depositada ficou melhor do que no caso anterior, apresentando ainda manchas na superfície, principalmente no lado N. A aderência do preform queimado às lâminas foi menor e a dopagem cruzada foi da ordem de 1 mm para lâminas de 2 e de 3 polegadas.

A distribuição de resistividade ao longo da superfície das lâminas apresentou variação de 5%.

c) Realizando a queima a 300°C, praticamente todos os problemas acima são solucionados.

A queima é bastante lenta e a distribuição dos dopantes é tanto mais uniforme quanto menor a concentração de oxigênio. A intensidade da fumaça que sai do forno é baixa, diminuindo sensivelmente a contaminação do tubo de quartzo mesmo quando são queimadas, em uma só operação, grandes quantidades de lâminas.

No caso da ausência de oxigênio, a deposição de dopantes foi muito baixa, sem resultados efetivos. Com a concentração de oxigênio na faixa de 9 a 20%, a queima total do preform chega a demorar 1 hora, resultando numa camada de dopantes bastante uniforme, com variação da ordem de 5% ao longo da superfície das lâminas. Com a aparelhagem disponível não foi possível detectar dopagem cruzada e o preform queimado apresentou baixa aderência às lâminas, facilitando sua remoção. Nas concentrações maiores de oxigênio (acima de 50%), nota-se maior aderência do preform e menor uniformidade da camada de dopantes.

Nas difusões citadas adiante, a queima do preform se deu na faixa de 300 a 310°C, com concentração de oxigênio de 9 a 20%.

3.3 Difusão.

A definição do processo de queima dos preforms eliminou um dos parâmetros mais importantes para o desenvolvimento do processo de difusão, pois, uma vez que a combustão dos componentes orgânicos do preform dá-se por completo durante a queima, a definição da quantidade de cargas na superfície da lâmina a ser difundida é muito bem conhecida.

Foram experimentados 19 processos de difusão, com no mínimo 10 lâminas de silício cada um. O objetivo era conseguir um processo que permitisse a obtenção de uma tensão de ruptura de junção acima de 1000 V para retificadores. A Figura 3 mostra o esquema da lâmina após a difusão.

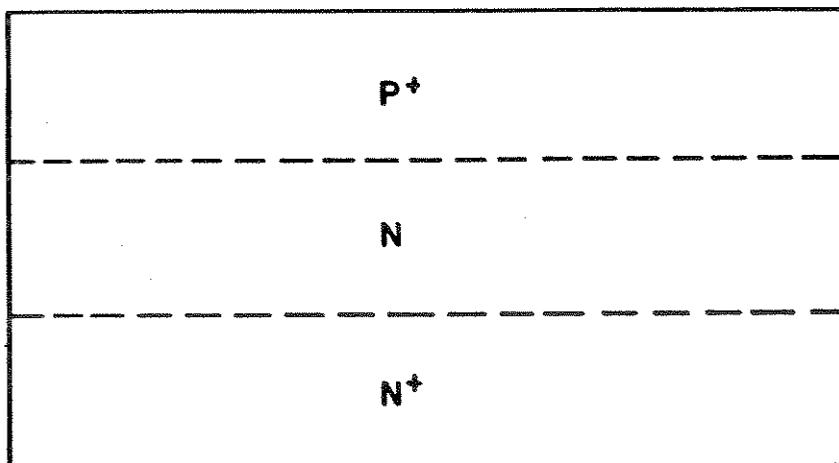


Figura 3 - Esquema da lâmina de silício após difusão.

Para se obter a tensão de ruptura desejada, a largura da região N deve ser da ordem de $180 \mu\text{m}$ [3] para lâminas com resistividade 30 a 50 ohm.cm ($N_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) [4]. Como a espessura das lâminas é de 260 a 280 μm , a profundidade de junção deve ser, portanto, de aproximadamente 40 μm . Para calcular a difusão, utilizamos métodos bem estabelecidos, através de uma aproximação

gaussiana [5],[6]. Existe, porém, um compromisso em relação à profundidade da junção, pois, na passagem de corrente direta no retificador [I_f], a profundidade de junção e, portanto, espessura da região N, têm influência em sua queda de tensão direta V_f [3]. Quanto maior a espessura da região N, maior o valor da queda de tensão direta, pois esta depende do tempo de vida dos portadores minoritários.

O limite de V_f adotado para os retificadores em questão foi de 1,2 V, a uma densidade de corrente de 460 A/cm², aplicada durante o período de 1.0 ms.

O compromisso da difusão estudada resume-se em ajustar o tempo, a temperatura e a proporção de gases, que resultem na maior tensão de ruptura com a menor queda de tensão direta.

Nos testes realizados, a temperatura de difusão foi de 1250°C, variando-se o tempo entre 15 e 24 horas e a proporção de gases variando desde 0% até 90% de oxigênio.

Também foi realizada uma difusão de 7 horas para avaliar etapas intermediárias do processo.

Ao final da difusão, a temperatura do forno foi diminuída à taxa de 1,5°C/min, o que aumenta o tempo de vida de portadores minoritários, diminuindo o valor de V_f [7],[8]. Na Fig. 4 temos os perfis tempo x temperatura usados nos vários testes de difusão realizados.

Retiradas do forno, as lâminas apresentaram camadas de borosilicato e de fosforosilicato com espessura variando entre 5 e 12 μm , tendo sido maior para maiores concentrações de oxigênio. Para remoção dessas camadas foi realizada uma oxidação em ambiente de O₂, como sugerido em [9]. Após a oxidação, estas camadas eram removidas facilmente com ácido fluorídrico.

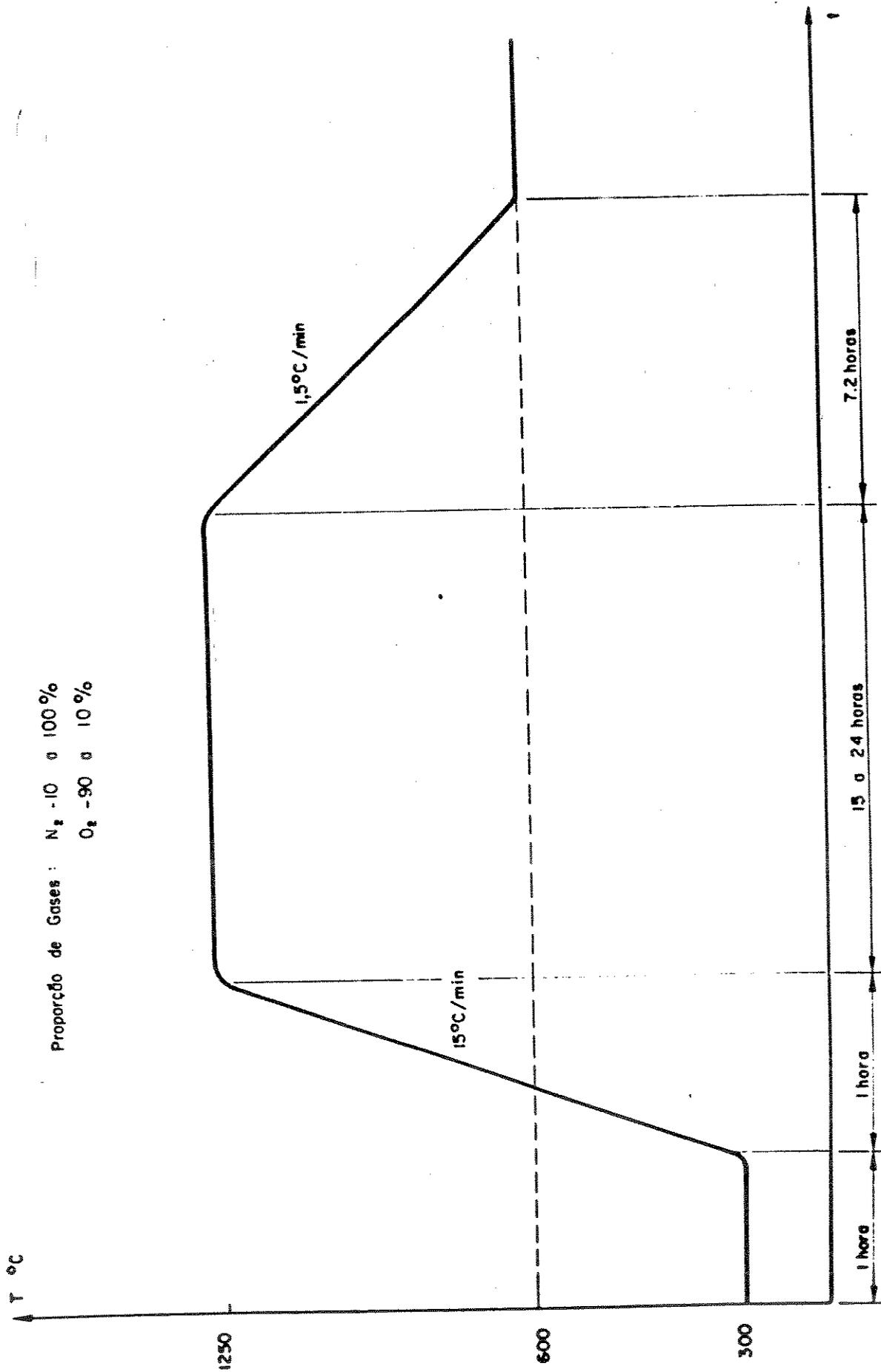


Figura 4 - Perfil Tempo x Temperatura dos processos de difusão.

3.4 Profundidade de Junção.

Após a difusão e posterior oxidação, foi estimada a profundidade de junção.

Como a junção é muito profunda, não foi possível realizar a medida utilizando desbaste em ângulo, pois o número de franjas observado excedia a capacidade do microscópio interferencial.

O método utilizado consiste em efetuar um corte perpendicular à lâmina, revelar a junção por métodos convencionais e comparar a profundidade obtida com a espessura da lâmina.

Para avaliar o resultado do método, as junções até 20 μm foram medidas, gentilmente, por uma empresa da área. Comparando-se as medidas feitas com os dois métodos, concluímos que o método de medida por nós empregado apresentou um erro menor do que 10%, considerado satisfatório para o nosso caso.

Também só foi possível avaliar a profundidade da camada P, pois a camada N⁺, sobre uma lâmina N, é de difícil visualização. A tabela III mostra os resultados obtidos.

3.5 Resistividade Superficial após Difusão.

A medida de resistividade foi realizada utilizando o método 4 pontas, após a etapa de oxidação e remoção do BSG e PSG. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

3.6 Avaliação dos Resultados.

A avaliação e modificação dos parâmetros de difusão foram efetuados após levantamento das características elétricas, descritas no Capítulo 4.

A porcentagem de gases durante a difusão não apresentou influência direta na qualidade das lâminas. Notamos, porém, que quanto maior a porcentagem de oxigênio, maior e mais uniforme a camada de borosilicato e de fosforosilicato, facilitando a remoção do preform e melhorando a uniformidade da superfície da lâmina após a difusão.

Depois da oxidação, as lâminas difundidas com grandes porcentagens de oxigênio têm maior facilidade na remoção do óxido, melhorando a qualidade da metalização.

TEMPO A 1250°C	O ₂	N ₂	x _j [μm]
07 horas	0 %	100 %	20
07 horas	50 %	50 %	20
15 horas	10 %	90 %	40
16 horas	50 %	50 %	42
16 horas	90 %	10 %	40
17 horas	0 %	100 %	45
17 horas	83 %	17 %	44
18 horas	0 %	100 %	48
18 horas	83 %	17 %	45
21 horas	83 %	17 %	52
24 horas	83 %	17 %	60
24 horas	90 %	10 %	57

Tabela III: Resultados das medidas de profundidade de junção.

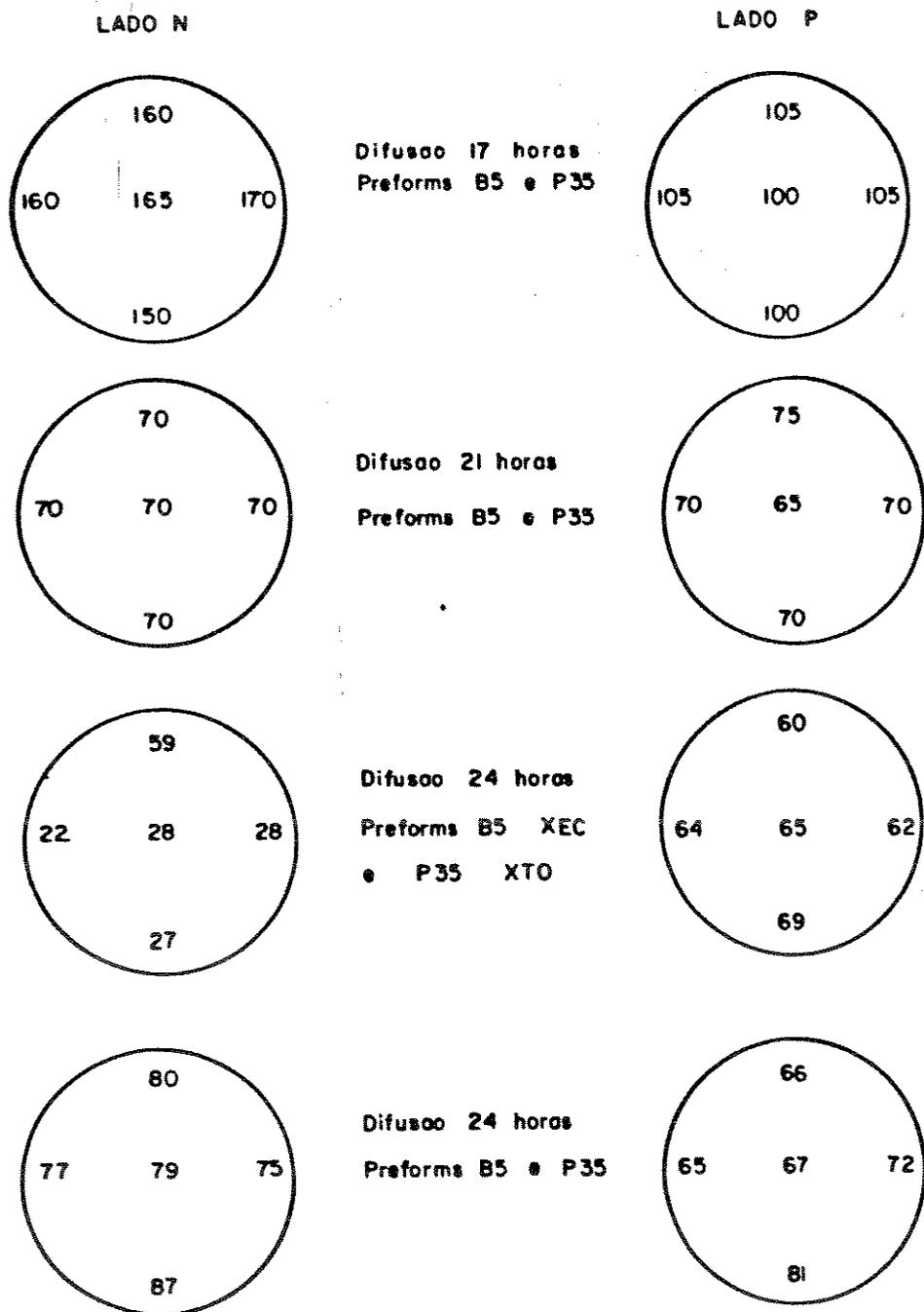


Figura 5 - Resistividade superficial típica após difusão, oxidação e remoção do BSG e PSG [$m\Omega/\square$].

O tempo de difusão teve de ser ajustado para diminuir a queda de tensão direta (V_f), sendo que, nas difusões onde as lâminas ficaram 24 horas a 1250°C , obtivemos os melhores resultados.

Comparando os resultados obtidos com os estimados no item 3.2., concluímos que para cumprir as condições iniciais as lâminas têm que apresentar um perfil de dopagem como indicado na Figura 6.

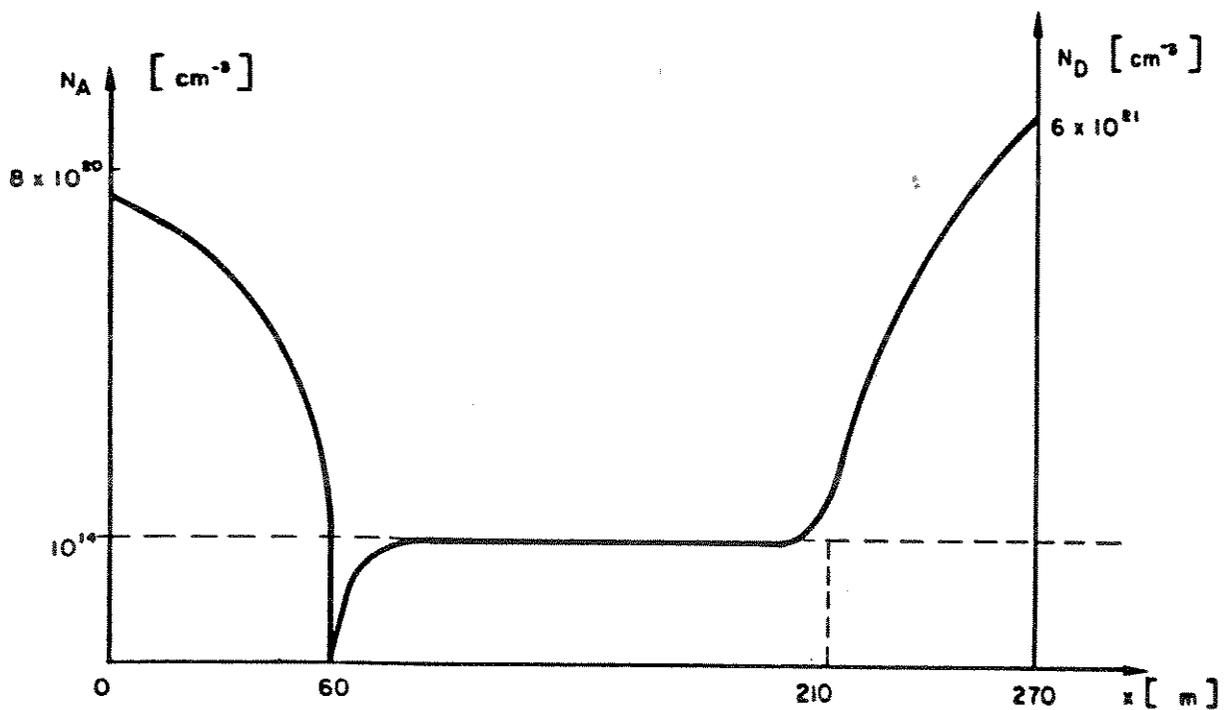


Figura 6 - Perfil de dopagem da lâmina difundida.

Capítulo 4 - Resultados Experimentais

4.1 Metalização para Contatos.

Após as etapas de difusão, oxidação e remoção do óxido, as lâminas foram metalizadas, para obtenção dos contatos elétricos, como num processo convencional de fabricação de diodos.

Para a formação dos contatos, foi depositada uma camada de níquel químico (electroless nickel) em ambos os lados da lâmina, simultaneamente [10].

Como na deposição de níquel químico, um dos agentes responsáveis pela formação da camada de níquel é o hipofosfito de sódio, é inevitável a presença de uma pequena quantidade de fósforo no contato formado. Isto pode ocasionar uma junção no lado P da lâmina, dando origem a um contato não-ôhmico [11]. Para evitar este problema, deve-se ajustar a espessura da camada depositada e o perfil tempo x temperatura da sinterização.

A sinterização do níquel é realizada imediatamente após a aplicação da camada, visando melhorar sua aderência ao silício e também aumentar a dureza do níquel depositado [12]. Essa etapa de sinterização pode dar origem a problemas não relacionados apenas com os contatos elétricos, mas também com as características da corrente de fuga do diodo. Isso ocorre devido à difusão que pode ocorrer do níquel dentro do silício. Este efeito foi verificado experimentalmente em um dos processos de sinterização realizados, cujos resultados são apresentados no fim deste capítulo.

A etapa de deposição e sinterização do níquel é uma das mais críticas em todo o processo de produção de retificadores, pois é difícil de se obter boa aderência da camada depositada ao silício. O controle de qualidade realizado na etapa de deposição de níquel é feito através de testes destrutivos. As amostras são cortadas em pastilhas de cerca de 3 x 3 mm² e soldadas com terminais em ambas as faces. O teste é realizado tracionando-se os dois terminais, como se tentássemos remover a camada de níquel da superfície do silício, até que a amostra se quebre. A quebra deve ocorrer sempre no silício, e nunca na interface silício-níquel.

Não entraremos nos detalhes das etapas e processos desenvolvidos para a deposição e sinterização do níquel, para não nos desviarmos do tema central, uma vez que o trabalho experimental realizado na obtenção de contatos foi muito extenso, merecendo, por si só, um trabalho de mestrado.

Em resumo, os contatos feitos por nós apresentaram excelente aderência do níquel (a quebra das amostras sempre ocorria no silício), além de apresentarem comportamento ôhmico, com baixa resistividade.

Após a etapa de níquel, era aplicada uma camada de ouro, também com um método "electroless", para que os diodos pudessem ser armazenados e soldados posteriormente, sem que a superfície destinada à solda se oxidasse.

4.2 Obtenção das Pastilhas Retificadoras

A partir das lâminas metalizadas, pode-se obter diversos tipos de diodos. O tamanho da pastilha é função quase que exclusiva da corrente direta que o dispositivo deve suportar. A única exceção para este caso é quando a corrente no diodo é muito pequena e, por problemas mecânicos associados ao processo de solda, não se pode fazer um dispositivo menor do que o ditado pelas tolerâncias mecânicas do processo de encapsulamento.

A geometria das pastilhas pode ser quadrada, redonda ou hexagonal. O corte destas pastilhas pode ser realizado com uma riscadora, uma serra, a laser, ou ainda, através de corrosão química.

De todos esses métodos, somente o corte a laser e o corte por corrosão química permitem obter pastilhas redondas. O corte na riscadora é sempre quadrado (e com qualidade muito inferior), enquanto que o corte com a serra pode ser quadrado ou hexagonal. O corte hexagonal é um compromisso entre o corte quadrado (que é o mais simples de se realizar) e o redondo (químico ou laser). O corte químico é de difícil controle e vem, gradativamente, sendo abandonado pelas indústrias. O corte a laser, que está sendo adotado por todos os fabricantes de semicondutores, requer alto investimento inicial.

No nosso caso, onde pretendíamos pastilhas com tensão de ruptura de 1000 volts, o corte quadrado é suficiente. Somente quando as tensões desejadas são bem maiores (acima de 1500 a 2000 volts) é que as junções precisam de terminações especiais, onde o corte redondo é fundamental [13],[14],[15].

As nossas lâminas foram cortadas com geometria quadrada, tanto em uma riscadora como em uma serra. Os resultados obtidos com a serra foram muito superiores aos obtidos com a riscadora, como era de se esperar, já que a riscadora danifica demais a borda do diodo. O diodo a ser fabricado deveria suportar uma corrente direta de 25 A. Utilizando-se uma densidade de corrente de 180 A/cm^2 [16], concluímos que as dimensões da pastilha devem ser de aproximadamente $3,7 \times 3,7 \text{ mm}^2$.

Após o corte, as pastilhas foram soldadas em bases de alumínio. As bases de alumínio possuíam uma camada de níquel químico, para permitir uma boa soldabilidade.

4.3 Passivação da Junção

Para eliminar os defeitos no cristal de silício causados pela lâmina de serra na parte lateral da junção - defeitos que induzem a sérios problemas de confiabilidade e diminuição do valor da tensão de ruptura -, foi realizado um ataque químico no diodo já montado.

Os ataques químicos para silício se resumem, basicamente, em dois tipos: anisotrópico e isotrópico. Os ataques isotrópicos são, geralmente, realizados com uma solução contendo ácido fluorídrico + ácido nítrico + ácido acético (ou água) [17],[18],[19],[20]. A característica destas soluções de "etching" é que atacam, praticamente com a mesma taxa, todos os planos cristalinos do silício. A utilização deste tipo de solução, no entanto, era impossível, uma vez que o ácido nítrico também ataca o níquel da base.

Fizemos algumas experiências com soluções que continham ácido nítrico. Verificamos que uma imersão de menos de 1 segundo da base níquelada em soluções com ácido nítrico causava danos inaceitáveis na camada de níquel.

Os ataques químicos anisotrópicos no silício são, de uma forma geral, realizados com: soluções alcalinas (à base de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio), soluções à base de hidrazina, ou, ainda, com etileno-diamina-pirocatecol (EDP) [21],[22],[23]. Este tipo de ataque químico age preferencialmente sobre alguns dos planos cristalinos do silício, sendo que a taxa de ataque também depende da dopagem da região que está sendo atacada.

O processo de ataque químico desenvolvido utiliza um "etch" anisotrópico, com uma solução à base de hidróxido de potássio. Controlando-se o tempo de ataque e a temperatura da solução, obtivemos resultados excelentes para os diodos montados.

Um resultado interessante deste tipo de ataque químico desenvolvido é que, como a solução atacava de forma não uniforme as regiões mais e menos dopadas do silício, o resultado final do ataque era uma junção com uma terminação semelhante à mostrada na Fig. 7. Isto é altamente benéfico para a tensão de ruptura da junção, já que é muito semelhante ao 'Duplo Ângulo de Bevel Positivo' desenvolvido por Cornu [24], que, normalmente, só é possível de ser realizado com um sofisticado aparato de abrasão mecânica.

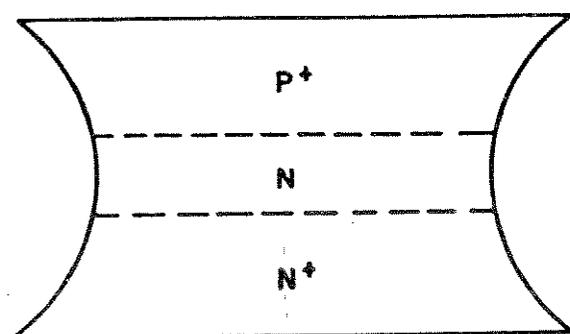


Figura 7 - Contorno da pastilha após o ataque químico com a solução à base de KOH.

Após o ataque químico, a parte lateral da junção, que ficaria exposta ao ambiente, foi passivada com um silicone de alta rigidez dielétrica (maior do que $40 \text{ V}/\mu\text{m}$). Isso é necessário pois o campo elétrico na parte lateral da junção é muito alto e quaisquer traços de umidade ou contaminação ambiental presentes no ar, causam a ruptura da junção pela borda. Outra observação importante a respeito da aplicação do silicone, é que este influencia decididamente na confiabilidade da junção, principalmente a altas temperaturas.

4.4 Caracterização Elétrica dos Diodos

Como citado anteriormente, em cada difusão realizada foram utilizadas no mínimo 10 lâminas, o que nos permitiu obter mais de 3000 pastilhas de $3,7 \times 3,7 \text{ mm}^2$ para encapsulamento e teste de parâmetros elétricos. Muitas destas pastilhas foram inutilizadas em testes destrutivos, para definição dos processos de metalização, solda e passivação.

Os diodos montados com estas pastilhas foram caracterizados quanto a tensão reversa (V_R) em função da corrente de fuga (I_R), para várias temperaturas, queda de tensão direta (V_f) em função da corrente direta (I_f), tempo de recuperação (t_{rr}) e corrente de surto (I_{STM}). Foram também realizados testes de vida e o 'DC blocking test'.

A otimização do processo de difusão foi realizada tendo como parâmetros principais as tensões V_f e V_R , pois como as lâminas testadas tinham aproximadamente a mesma resistividade, estes parâmetros dependiam, quase que somente, das características dos perfis de dopagem.

4.4.1 Tensão Reversa de Ruptura.

As medidas de tensão de ruptura foram realizadas utilizando um traçador de curvas Tektronix, Mod 576. O teste consiste em aplicar uma tensão de forma a polarizar o diodo reversamente e efetuar a leitura da corrente de fuga, como indicado na Fig. 8.

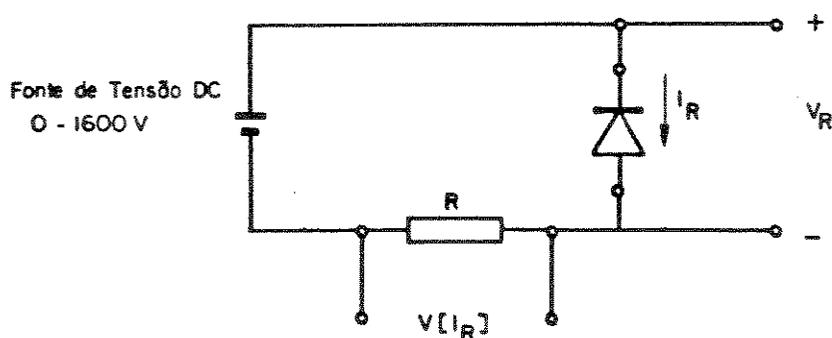


Figura 8 - Esquema para medida da tensão de ruptura.

A obtenção da tensão reversa ideal, ou seja, quando ocorre a ruptura na parte interna da junção, depende de uma série de fatores, que, para efeito didático, vamos dividir em dois grupos: qualidade da borda da pastilha e qualidade da difusão/sinterização.

Os principais fatores relacionados com a difusão/sinterização estão intimamente ligados a:

a) Boa limpeza das lâminas antes da difusão. A remoção de metais pesados como cobre, ferro, chumbo, etc., é imprescindível. Estes metais têm alto coeficiente de difusão no silício e, se presentes durante a difusão, penetram profundamente na rede cristalina, criando centros de geração-recombinação. Se estes átomos estiverem suficientemente profundos, a ponto de atingir a região de depleção, ocorre um aumento da corrente de fuga.

A Fig. 9 mostra a foto tirada no Tektronix 576, da tensão reversa medida em uma lâmina que foi difundida por 15 horas, onde houve contaminação por metais pesados;

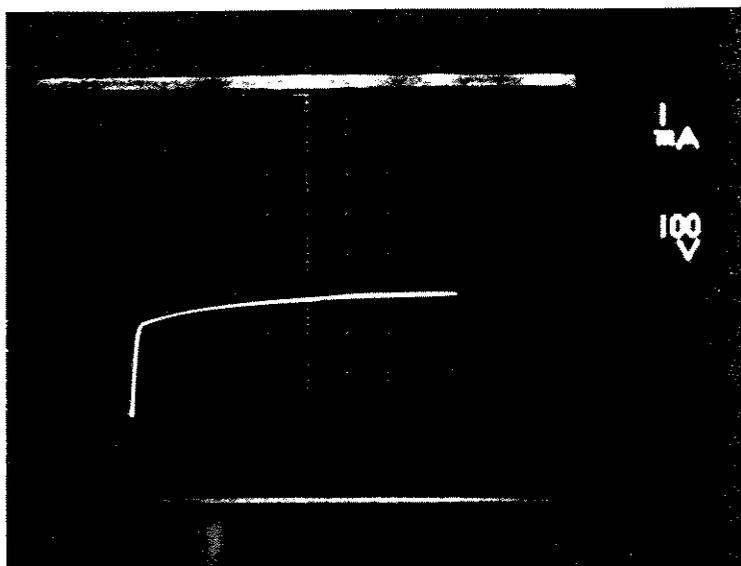


Figura 9 - Característica de corrente reversa em função de V_r , medida à temperatura ambiente, para diodo contaminado com metais pesados durante a difusão.

b) Sinterização adequada da camada de níquel. O níquel se difunde facilmente no silício. Portanto, se a sinterização for feita a alta temperatura e por tempo prolongado, seus efeitos são desastrosos. Em um dos testes realizados para a definição da sinterização, pudemos observar estes efeitos. Medindo a tensão reversa à temperatura ambiente, o diodo aparenta estar em boas condições. Entretanto, ao aumentarmos sua temperatura, a corrente de fuga aumenta muito, fazendo com que o diodo seja rejeitado, como mostrado na Fig. 10.

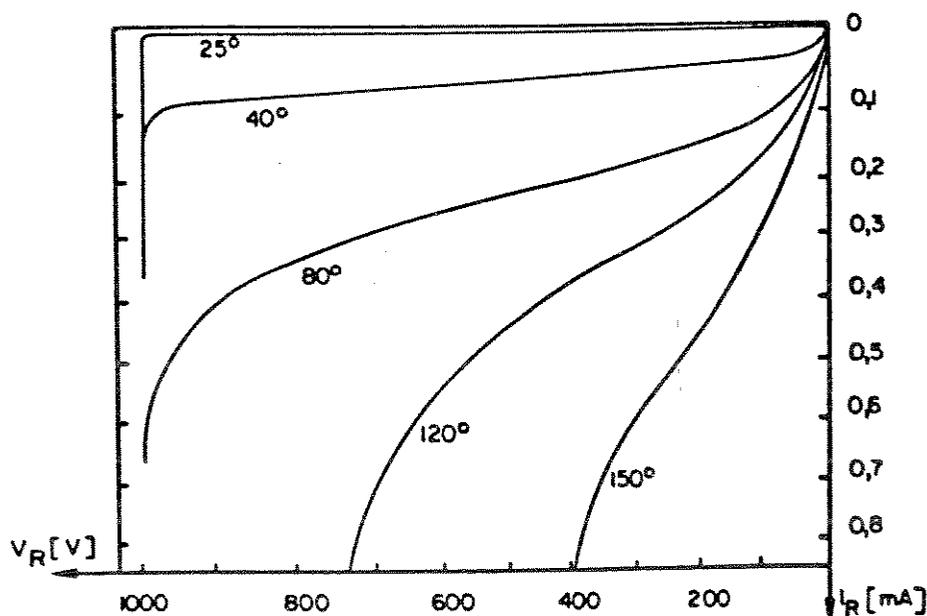


Figura 10 - Aumento da corrente de fuga com a temperatura devido à difusão do níquel durante a sinterização.

Quanto aos problemas relacionados com a borda da pastilha, destacamos:

a) Defeitos provocados pelo disco de serra ou pela manipulação com pinças, que ocasionam a quebra no canto da pastilha. Estes defeitos, por serem muito grandes fisicamente, não são removidos pelo ataque químico na borda da pastilha. Isso provoca uma concentração excessiva de campo elétrico nas pontas

remanescentes do pedaço quebrado, fazendo com que o diodo entre em ruptura naquele ponto localizado. Diodos com este tipo de defeito raramente atingem tensões de ruptura acima de 400 volts.

b) Presença de umidade no silício, sob a camada de silicone utilizada para proteção da junção. Neste caso a curva de corrente reversa em função da tensão reversa se apresenta instável. O comportamento a alta temperatura é imprevisível, sendo muito baixa a confiabilidade dos diodos. Normalmente, eles são destruídos quando submetidos a altas tensões, entrando em curto-circuito.

c) Presença de íons, causada por problemas de limpeza após o ataque químico e antes da proteção da junção com silicone. Os diodos que apresentam este problema têm características elétricas péssimas a altas temperaturas, notando-se um aumento excessivo na corrente de fuga. A confiabilidade destes dispositivos é muito baixa. Quando a contaminação iônica é grande, podemos observar, mesmo a temperatura ambiente, que os diodos não conseguem atingir a ruptura ideal.

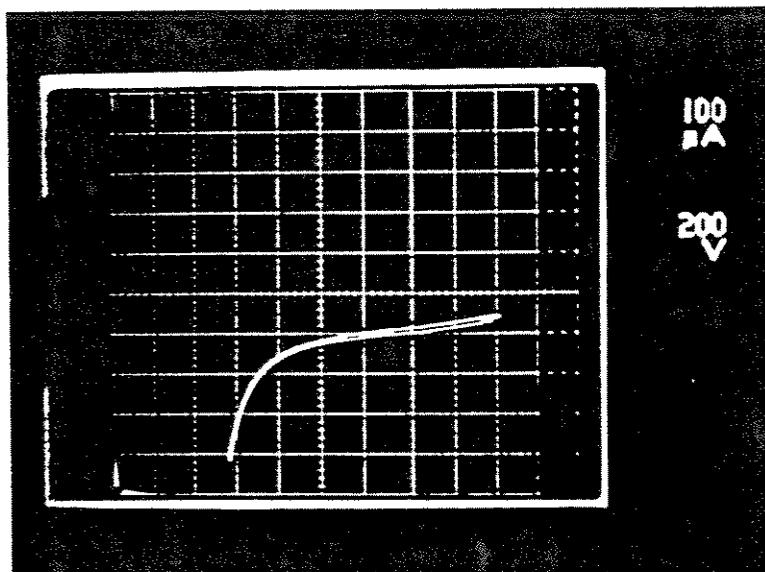


Figura 11 - Característica elétrica reversa (medida a 150 °C) em um diodo com problemas de passivação na junção.

É bom lembrar que os problemas ocasionados com a borda das pastilhas fazem com que se perca o diodo em questão, diminuindo o rendimento do processo de produção. Os defeitos causados por problemas com a etapa de difusão ou sinterização do níquel causam um efeito muito mais drástico, já que todo o lote de lâminas é inutilizado. Como, normalmente, em um ambiente de produção, são executadas de 200 a 600 lâminas por "batch", todo o cuidado deve ser tomado para evitar tais problemas.

A seguir apresentamos medidas realizadas em diodos, selecionados de várias difusões, para permitir uma comparação entre os vários processamentos.

As fotos das figuras 12 a 17 mostram curvas típicas para os diodos fabricados com os processos de difusão descritos na Tabela III, do Capítulo 3.

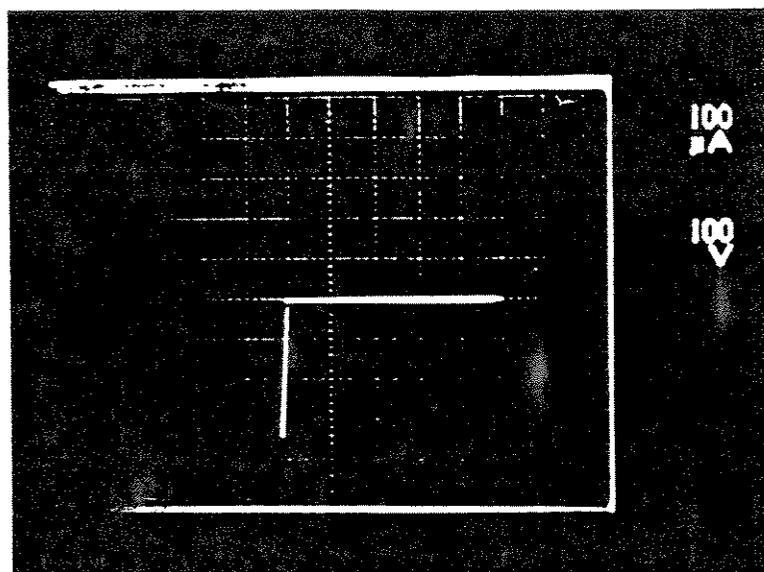


Figura 12 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida à temperatura ambiente - Difusão de 7 horas de duração.

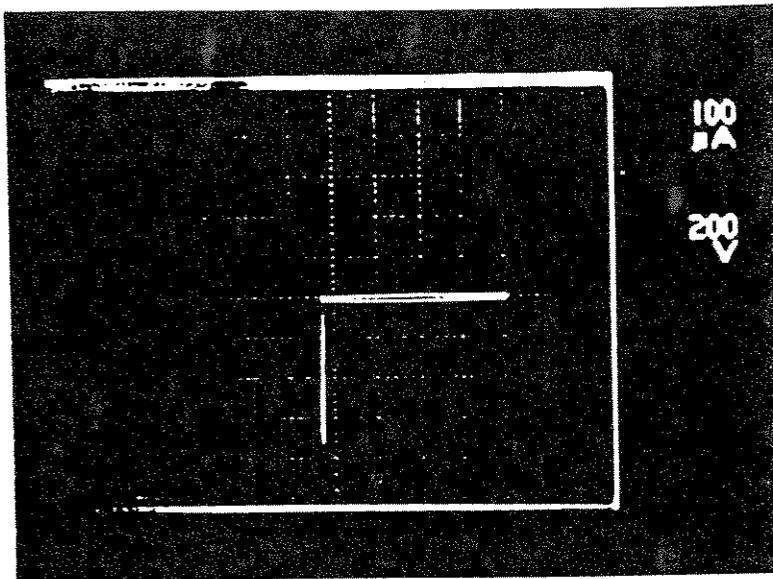


Figura 13 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida à temperatura ambiente - Difusão de 16 horas de duração.

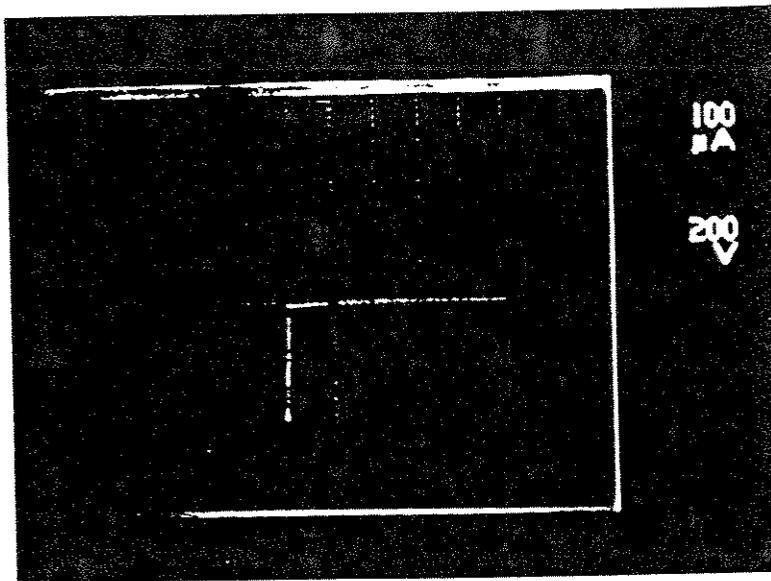


Figura 14 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida à temperatura ambiente - Difusão de 18 horas de duração.

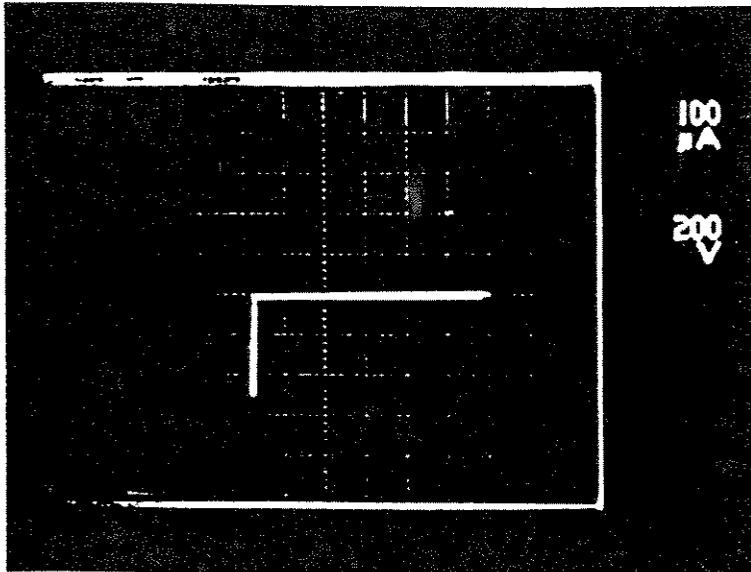


Figura 15 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida à temperatura ambiente - Difusão de 24 horas de duração.

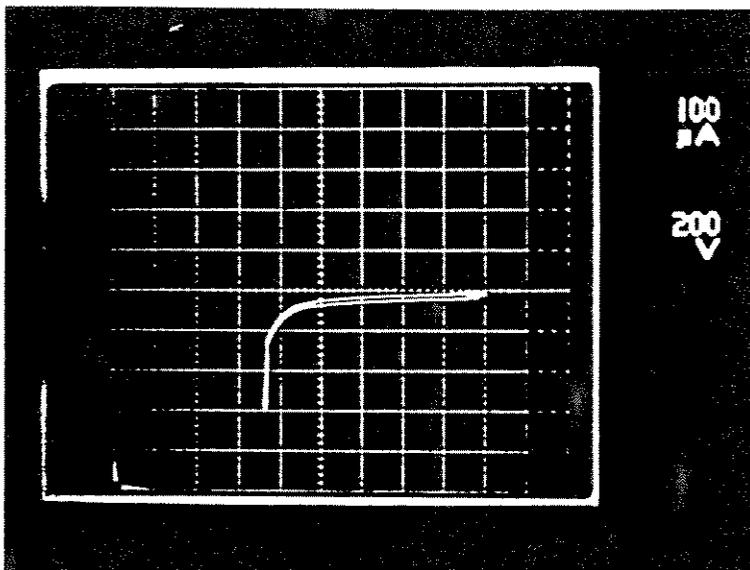


Figura 16 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida a 150 °C - Difusão de 21 horas de duração.

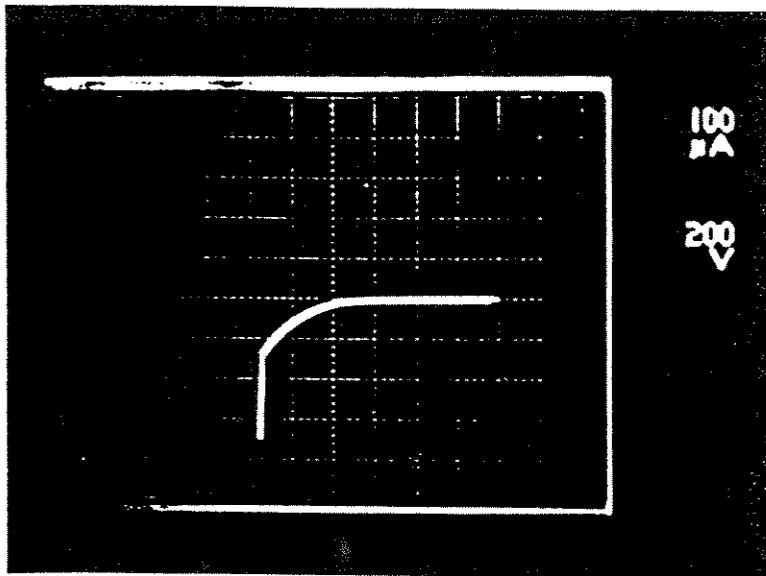


Figura 17 - Corrente reversa em função da tensão reversa, medida a 150 °C - Difusão de 24 horas de duração.

Estas curvas se mantêm estáveis mesmo após 3 choques térmicos, quando os diodos eram medidos a 150 °C e resfriados subitamente para a temperatura ambiente, ao serem mergulhados em água.

Na difusão de 7 horas de duração, a baixa tensão de ruptura obtida, pode ser atribuída, na nossa opinião, ao fato da junção resultante ser muito rasa (cerca de 20 μm). Como as lâminas utilizadas eram do tipo 'somente cortadas' (as-cut), os defeitos de corte não foram eliminados por polimento químico ou mecânico. Estes defeitos, que se situam próximos à superfície da lâmina, quando atingidos pela região de depleção no diodo polarizado reversamente, podem dar origem a microplasmas que causam a ruptura da junção a partir do acréscimo da corrente no ponto do defeito [25].

A tensão de ruptura é função, além da dopagem da lâmina, do gradiente do perfil de dopagem da região P. Como utilizamos lâminas de mesma resistividade, atribuímos a variação da tensão de ruptura, verificada nos lotes com diferentes tempos de difusão, ao diferente perfil de dopagem obtido em cada um dos casos. Isso pôde ser confirmado em nossos dados experimentais, onde observamos que a tensão de ruptura variou de 1000 a 1600 volts, para lâminas com a mesma resistividade, porém com perfis de dopagem mais abruptos para as lâminas de 1000 V e mais suaves para as lâminas de 1600 V.

As figuras 16 e 17 mostram resultados de medidas de tensão reversa feitas a altas temperaturas, no limite de operação dos diodos. O aumento da corrente de fuga se deve quase que somente à maior geração de portadores, causada pelo aumento de temperatura. Normalmente, a especificação da corrente de fuga (na tensão de ruptura) de um diodo de 25 A seria de 100 μ A (temperatura ambiente), podendo aumentar até 1 mA quando aquecido a 150 °C. Como se pode observar, os diodos cumprem facilmente estas especificações, sendo possível observar o ponto de ruptura abrupta (sharp breakdown), tanto a frio como a quente.

Fizemos testes com diodos de vários fabricantes e observamos que, dependendo do fabricante, é pequena a quantidade de diodos que apresenta a ruptura abrupta, sendo que a maioria apresenta o chamado "soft breakdown", causado por algum dos problemas já citados.

Verificamos, também que várias curvas de diodos (nacionais e estrangeiros) se apresentavam instáveis, indicando que estes dispositivos apresentam algum problema de passivação. Isto ocorria para a linha de diodos de mais baixa tensão (400 a 800 V), mostrando, claramente, que boa parcela dos diodos produzidos por estes fabricantes não conseguem atingir a melhor característica, ou seja, com a ruptura se dando no corpo da junção e não nas bordas.

Na figura 18 apresentamos um histograma com dados de um lote de diodos fabricados com o processo desenvolvido, medidos à temperatura ambiente e a quente. Como se pode observar, o rendimento do processo é muito bom, já que mais de 85% dos diodos apresentam tensão de ruptura maior do que 900 V.

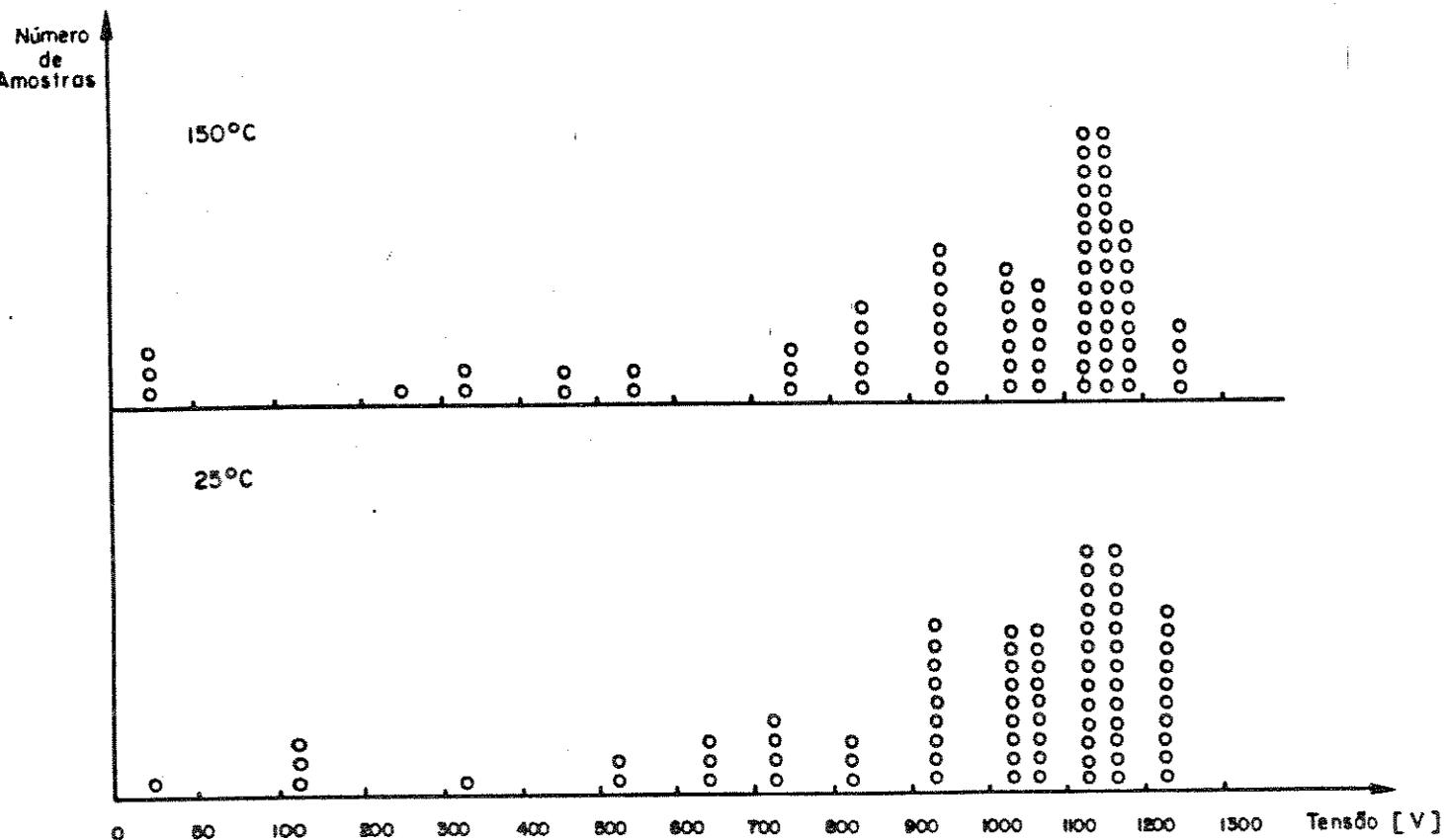


Figura 18 - Histograma de V_{BR} para um lote de 80 peças, medido a 25 °C e a 150 °C.

Finalmente, para encerrar os testes de caracterização de tensão reversa e corrente de fuga, fizemos o 'DC blocking test', onde um lote de diodos previamente testado e aprovado, é submetido a uma tensão correspondente a 80% de sua tensão de ruptura, por um período de 3 dias, à temperatura de 125 °C. Os resultados deste teste indicaram que a porcentagem de falha era muito pequena, tipicamente menor do que 1 % das amostras, mostrando que o processo de difusão e passivação desenvolvidos apresentam alta confiabilidade.

4.4.2 Queda de Tensão Direta

Para medir a queda de tensão direta, foram utilizados dois métodos. No primeiro, mostrado na Fig. 19.a, mede-se a tensão direta aplicando uma corrente direta contínua, utilizando um traçador de curvas Tektronix 576. O segundo método utilizado foi com um equipamento do tipo quatro pontas, desenvolvido especialmente para este fim. A medida é realizada através da aplicação de um pulso de corrente de 57,5 A, com duração de 1 ms. A queda de tensão direta no diodo é lida e amostrada após 0,5ms do início do pulso, quando o seu valor já está estabilizado. Na Fig. 19.b mostramos um esquema simplificado do método utilizado para realizar a medida pulsada.

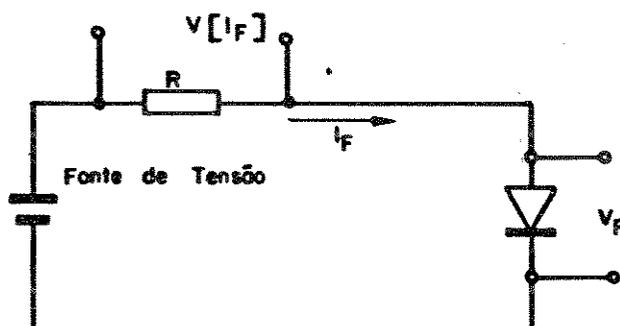


Figura 19.a - Medida da queda de tensão direta contínua, com traçador de curvas Tektronix 576.

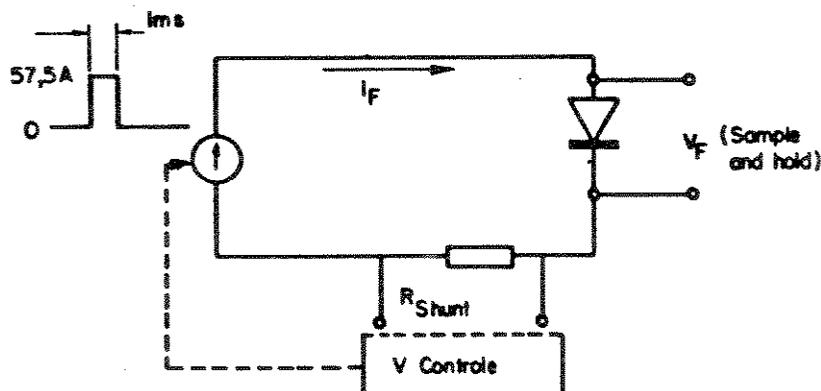


Figura 19.b - Medida da queda de tensão direta, com pulso de corrente de 57,5 A com duração de 1 ms.

Como já citado anteriormente, o valor máximo de V_f admitido é 1.20 Volts. As medidas foram sempre realizadas à temperatura ambiente.

Basicamente, são dois os fatores externos à difusão que influenciam no valor da queda de tensão direta:

a) Formação de contato não-ôhmico na interface Si-Ni ou oxidação da camada de níquel. Estes problemas têm origem na deposição/sinterização do níquel. A ocorrência de um destes defeitos causa um aumento no valor de V_f .

b) Qualidade da solda. Quando não ocorre uma boa soldagem entre a pastilha e a base, principalmente quando a solda não 'molha' completamente, formam-se bolhas de ar em seu interior ou intermetálicos de baixa condutividade. Nestes casos, o contato elétrico obtido é de baixa qualidade e provoca queda de tensão excessiva, aumentando o valor de V_f .

Na Fig. 20 temos a foto da medida da corrente direta em função da tensão direta, para um diodo com solda de má qualidade.

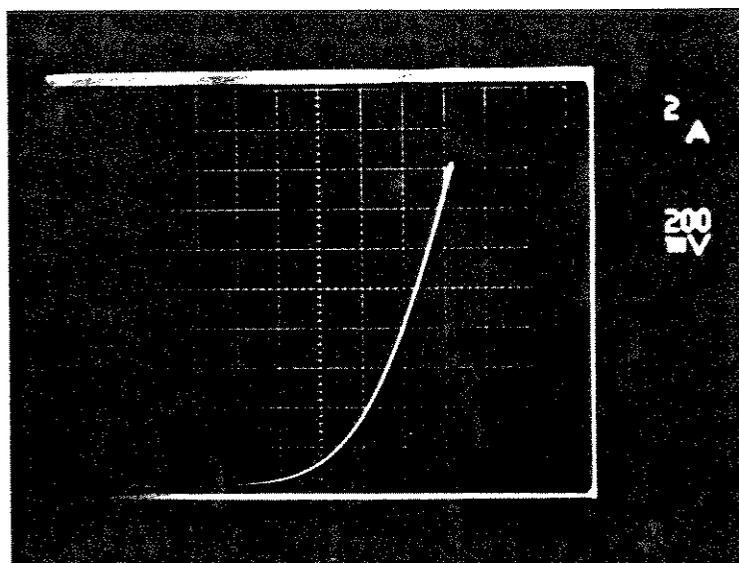


Figura 20 - Medida de corrente direta em função da tensão direta, para um diodo com solda de baixa qualidade.

No que se refere à difusão, os fatores que influenciam a queda de tensão direta são a espessura da região N e o tempo de vida dos portadores minoritários (que é afetado pela forma de resfriamento da lâmina e pela qualidade dos preforms).

Na tabela IV são apresentados os valores típicos de V_F medidos com pulso de 57,5 A, para as várias difusões realizadas.

Tempo de Difusão	X_j	V_F
15 horas	40 μm	1,26 Volts
16 horas	40 μm	1,25 Volts
17 horas	44 μm	1,23 Volts
18 horas	45 μm	1,21 Volts
21 horas	52 μm	1,19 Volts
24 horas	60 μm	1,15 Volts

Tabela IV - Valores medidos de V_F em função da duração das difusões (medida com $I_F = 57,5$ A).

Na Fig. 21 (a), (b) e (c) são mostradas as fotos das curvas obtidas com o traçador Tektronix, para as difusões de 18, 21 e 24 horas, respectivamente.

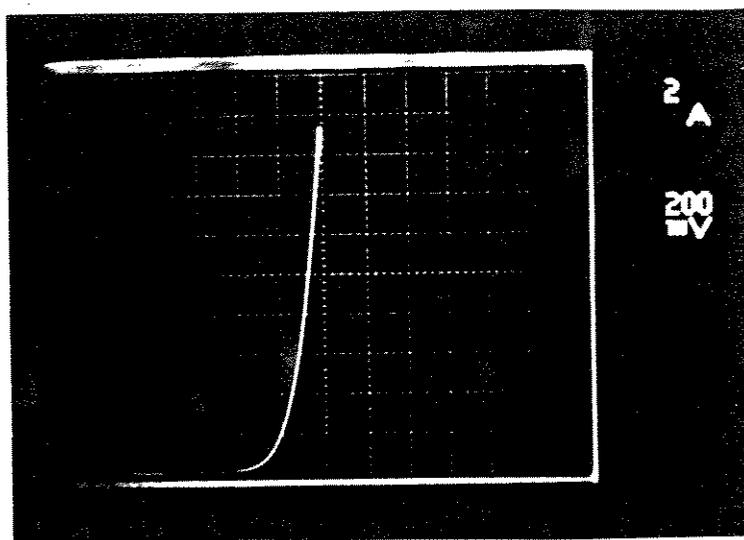


Figura 21.a - I_F em função de V_F - diodo com difusão de 18 horas.

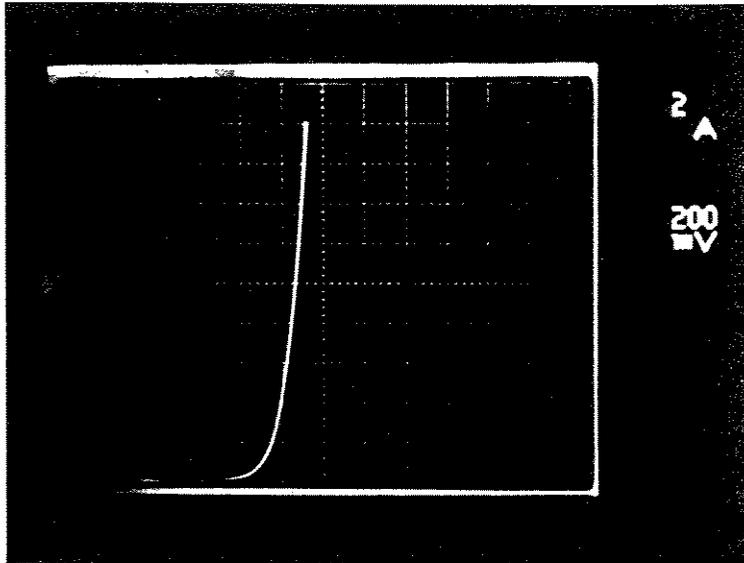


Figura 21.b - I_F em função de V_F - diodo com difusão de 21 horas.

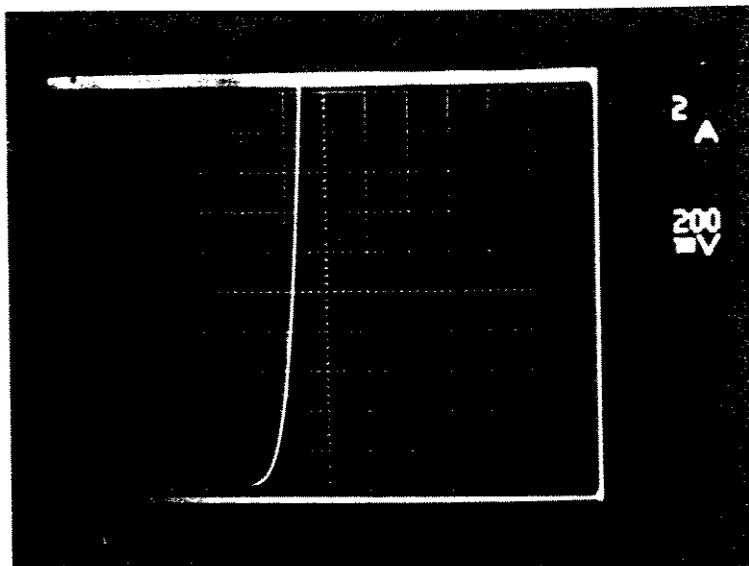


Figura 21.c - I_F em função de V_F - diodo com difusão de 24 horas.

Notamos, como já esperado, que quanto maior o tempo de difusão, menor é o valor de V_F . A foto da Figura 22 mostra o mesmo diodo diodo da Fig. 21.c, porém com uma escala menor no traçador de curvas, salientando a região próxima à origem.

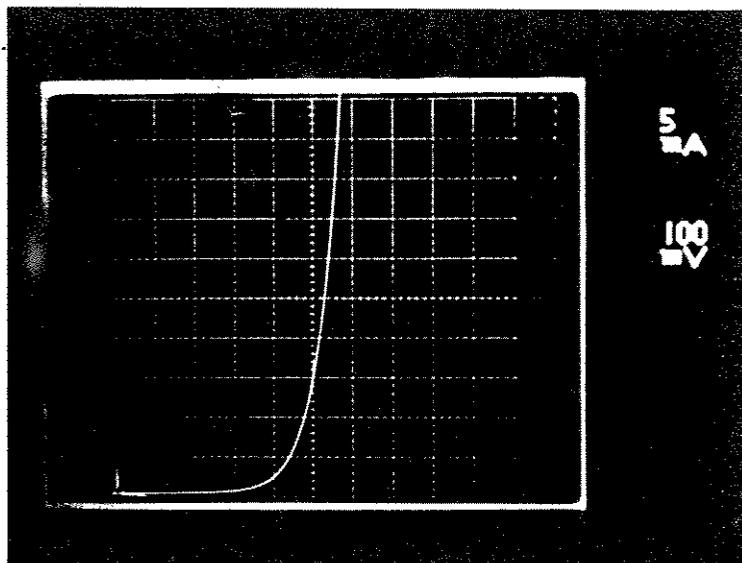


Figura 22 - I_F em função de V_F - diodo com difusão de 24 horas.

Neste ponto concluímos, a partir dos dados de tensão reversa e tensão direta, que a difusão que apresenta os melhores resultados, com os diodos cumprindo totalmente as especificações elétricas desejadas, é a difusão com 24 horas a 1250 °C.

4.4.3 Teste de Corrente de Surto

Este teste consiste em aplicar, durante meio período da rede, uma corrente muito maior do que a máxima tolerada pelo diodo (tipicamente 10 vezes a corrente nominal). O diodo deve suportar, dependendo do nível da corrente aplicada, um ou mais pulsos de corrente (aplicados de forma não repetitiva), sem ser destruído.

Para realizar as medidas foi utilizado o 'Analysing Data Storage Characteriscope System Type TR 4807', acoplado à uma unidade de potência do tipo 'High Current Measuring Unit - Type TR 4807-3'. Uma das vantagens da utilização deste tipo de

equipamento é que podemos levantar, ponto a ponto, a curva de transferência $I_f \times V_f$. Nos diodos testados, aplicamos de 3 a 10 surtos, com intensidade de 400 Amperes. A queda de tensão direta medida se manteve na faixa de 2,30 Volts. Na Fig. 23 temos uma curva típica obtida em um desses testes.

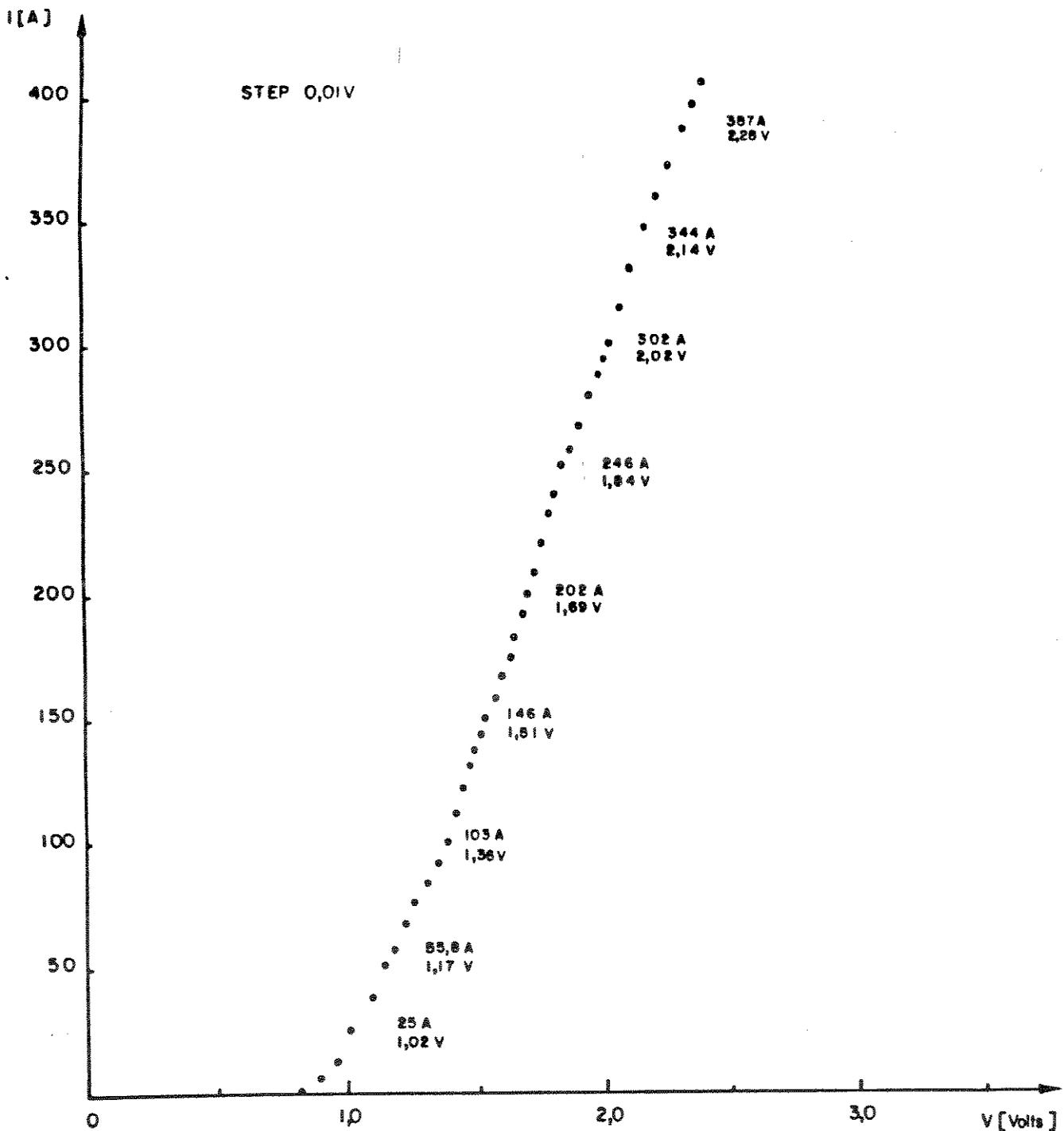


Figura 23 - Teste de corrente de surto - $I_F \times V_F$.

Após os testes, refizemos as medidas de queda de tensão direta e de tensão de ruptura, não tendo sido verificada nenhuma mudança nos valores medidos antes e depois da aplicação do surto de corrente.

4.4.4 Teste de Vida

Neste teste, vários diodos são colocados em ponte, sem dissipador de calor e, dentro de um deles, era instalado um termopar. Aplica-se, através de um transformador de corrente e uma carga, a corrente máxima nominal (25 A). Com a passagem da corrente, os diodos se aquecem até que, ao atingirem 150 °C, a corrente é cortada e, simultaneamente, é ligada uma ventilação forçada para resfriamento. Quando a temperatura atinge 55 °C, liga-se novamente a corrente direta de 25 A, e o ciclo se repete. O esquema de teste é apresentado na Fig. 24.

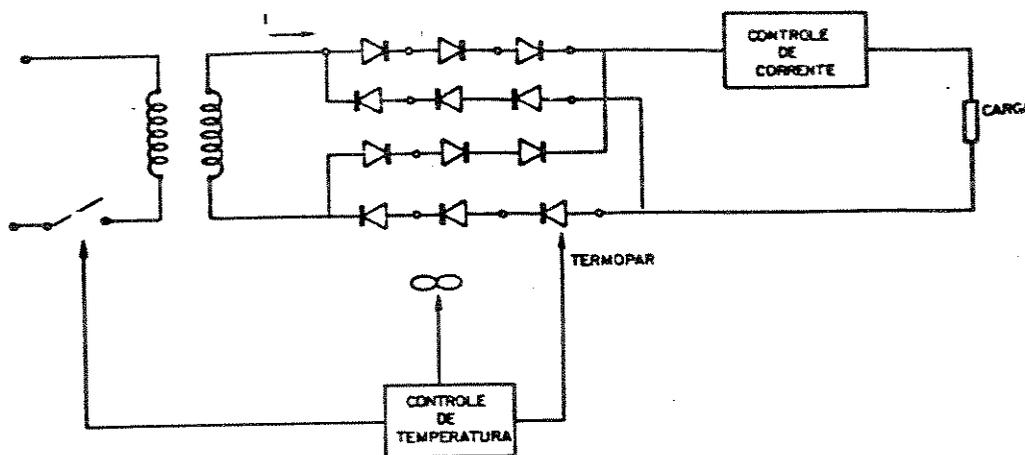


Figura 24 - Esquema utilizado para realizar o teste de vida.

O tempo de duração do teste era de aproximadamente 8 horas, correspondendo a cerca de 30 ciclos.

Na maioria dos diodos testados não foram notadas alterações nos parâmetros elétricos medidos antes e depois do teste.

4.4.5 Medida do Tempo de Recuperação Reverso

A medida do tempo de recuperação reverso (t_{rr}) foi realizada em apenas 10 amostras, já que o tipo de diodo desenvolvido não tinha como objetivo ser rápido. O circuito utilizado é mostrado na Fig. 25.

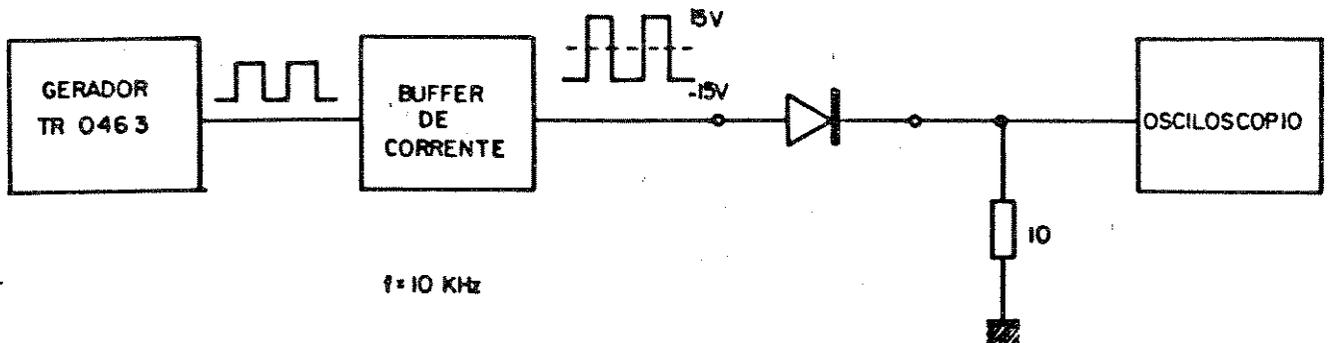


Figura 25 - Circuito utilizado para medida de t_{rr} .

A Fig. 26 mostra as formas de onda na saída do 'buffer' e do resistor.

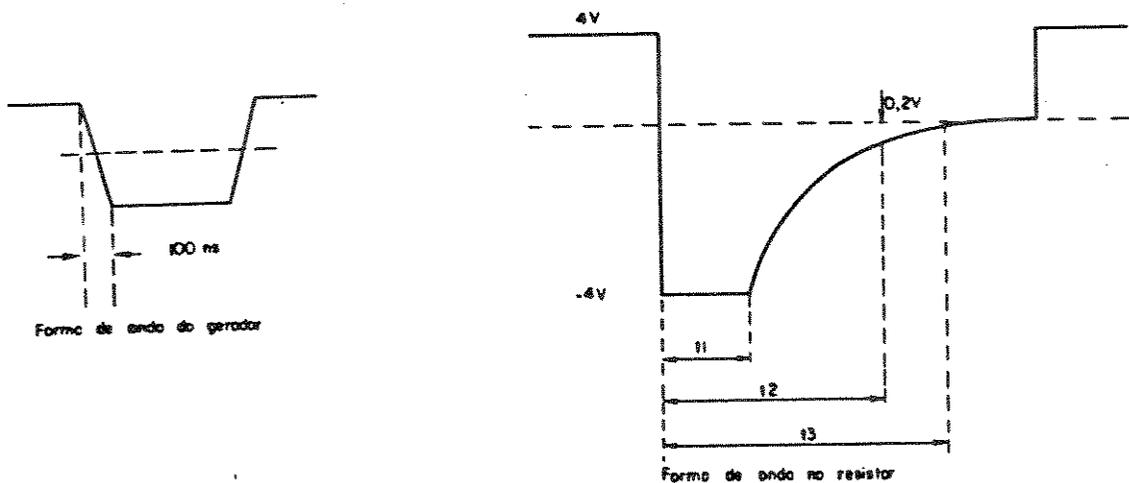


Figura 26 - Formas de onda na medida de t_{rr} .

Os valores obtidos para as várias amostras foram:

$$t_1 - 2.0 \text{ a } 4.2 \mu\text{s}$$

$$t_2 (t_{rr}) - 7.0 \text{ a } 10.0 \mu\text{s}$$

$$t_3 - 10.0 \text{ a } 14.0 \mu\text{s}$$

Os valores obtidos estão dentro da faixa esperada para retificadores com as características de corrente direta e reversa iguais aos desenvolvidos neste trabalho.

Capítulo 5 - Conclusões

Foi realizado um extenso estudo experimental da difusão com a utilização de preforms, visando o desenvolvimento de dispositivos de potência.

Para que pudessemos avaliar corretamente as características elétricas das junções P-N de alta tensão fabricadas com os preforms, foi necessário desenvolver todos os processos relacionados à produção de retificadores de alta tensão, desde a metalização, realizada com níquel químico e ouro, até o encapsulamento, que envolveu o polimento químico (etch de borda), passivação da junção e solda.

O desenvolvimento de todos esses processos só foi possível pelo financiamento realizado através do Convênio Aditivo No 1 Hober S.A. Semicondutores e LED/UNICAMP, que tinha por objetivo desenvolver diodos retificadores para aplicação automobilística, de baixa tensão.

A realização de um trabalho deste porte, com uma enorme quantidade de resultados experimentais e de um trabalho exaustivo de Laboratório, visando tanto o desenvolvimento tecnológico como a produção de resultados novos para a comunidade científica internacional, só pode ser realizada, na nossa opinião, quando existe suporte financeiro de alguma empresa privada interessada no desenvolvimento da tecnologia.

O resultado obtido com o processo desenvolvido foi considerado excelente. Do ponto de vista do desenvolvimento tecnológico, chegamos a um estágio de desenvolvimento que, quando comparamos as características elétricas dos nossos diodos aos resultados obtidos por outros fabricantes renomados, temos, se não um resultado igual, uma comparação favorável.

Do ponto de vista acadêmico e de formação de recursos humanos, temos uma contribuição de valor inestimável dada por este Convênio UNICAMP - Hober SA Semicondutores, que foi a formação de um novo grupo de pesquisa no LED, com a criação do Laboratório de Dispositivos de Potência, grupo no qual tivemos imenso prazer em trabalhar.

O desenvolvimento do diodo esbarrou em uma série de problemas, que achávamos que seriam intransponíveis, fazendo-nos crer, muitas vezes, que não seríamos capazes de vencer o desafio.

O suporte que a indústria nacional pode dar é, ainda, muito deficiente. Em várias etapas do desenvolvimento, onde precisávamos de um fornecedor para realizar etapas de processamento que, fora do Brasil são convencionais, como, por exemplo, a aplicação de níquel na base de alumínio, tivemos problemas enormes.

Outro exemplo é a solução de deposição de níquel em silício. Após tentarmos vários fornecedores no Brasil, todos sem sucesso, passamos, numa primeira etapa a importar a solução e, num segundo passo, tivemos que desenvolver a nossa própria receita.

Outra dificuldade foi o fato de o material que estávamos estudando ser absolutamente desconhecido no Brasil. Isso fez com que o nosso trabalho partisse do zero, uma vez que hoje em dia todos os grandes fabricantes de retificadores migraram dos dopantes líquidos para os preforms nos seus processos de difusão, porém não publicam absolutamente nada, visando manter os segredos industriais.

O nosso trabalho abriu várias frentes de utilização para os preforms de difusão. Entre elas, podemos citar o trabalho apresentado na '10th European PV Conference' (ver apêndice 1), onde, pela primeira vez, são apresentados um estudo da viabilidade e alguns resultados preliminares da deposição de dopantes através da utilização de preforms para produção de

células solares. O trabalho de fabricação de células solares simplificadas, utilizando preforms está sendo realizado, com a elaboração de uma tese de mestrado, sob orientação da Prof. Dra. A. Corinna Gottberg.

No LED, além do desenvolvimento de dispositivos de potência, também estamos utilizando os preforms para a deposição de dopantes visando melhorar o contato elétrico necessário à anodização do silício na formação de silício poroso.

O próximo passo na continuação deste desenvolvimento deve ser um mestrado para estudar a utilização de Ga e Al, em conjunto com os preforms de boro, para obtenção de perfis de dopagem mais suaves. Isso, com certeza, deverá aumentar ainda mais a tensão de ruptura dos diodos. Associado a isto, pretendemos desenvolver o processamento mecânico da borda, através de abrasão mecânica, junto com o corte redondo, para conseguirmos retificadores produzidos com preforms com tensão de ruptura na faixa de 4 KV.

Acreditamos que este trabalho seja perfeitamente viável - se contarmos com apoio financeiro, é evidente - uma vez que já estamos conseguindo, de forma repetitiva e com alta confiabilidade, diodos quadrados, apenas com Boro e Fósforo, com tensões de ruptura na faixa de 1600 Volts.

Outro trabalho que devemos desenvolver, como consequência natural deste mestrado, é o desenvolvimento de supressores de transiente, através de diodos "punch-through". Acreditamos que a tecnologia desenvolvida e o conhecimento adquirido com os preforms permitam a realização de um outro trabalho de mestrado sem grandes dificuldades.

Outro campo em que a utilização dos preforms pode ser viável, é na formação das junções profundas de tiristores de potência. Acreditamos que a utilização dos preforms seja muito semelhante à aqui empregada, e consideramos muito importante a investigação da difusão com preforms na produção de tiristores.

REFERÊNCIAS.

- [1] - Filmtronics Inc. Material Data Sheet.
- [2] - Catálogo de Gases Especiais - S.A White Martins.
- [3] - The Design of High-Voltage High-Power Silicon Junction Rectifiers, Y. C. Kao, IEEE Trans. Electron Devices, vol ED-17, N 9, 1970.
- [4] - Semiconductor Silicon Databook, Wolf, Pergamon Press.
- [5] - Theorie Approfondie du Transistor Bipolaire, G. Rey et P. Lethurcq, Masson & Cie, 1970.
- [6] - Boron Diffusion in Silicon, E. Williams, J Electrochemical Society, vol 108, n 8, 1961.
- [7] - Thermal Generation of Recombination Centers in Silicon, B. Ross and J.R. Madigan, Phys. Rev. 108, 1957.
- [8] - Lifetime Preservation in Diffused Silicon, M. Waldner and L. Sivo, Journal of the Electrochem Society Vol 107, No 4, 1960.
- [9] - The Effect of a Silicon-Boron Phase on Thermally Grown Silicon Oxide Films, W.a Gibbons et al, Journal of the Electrochem Society, vol 117, No 2, 1970.
- [10] - Electroless Nickel Plating - A review, L. Spencer, Metal Finishing, Oct, Nov, Dez 1974 and Jan 1975.
- [11] - Variations of Contact Resistance of Electroless Ni-P on Silicon with the change of Phosphorous Concentration in the Deposit, B. Singh and R. Mitra, Journal of the Electrochem Society, vol 127, No 12, 1980.

[12] - Structure of Chemically Deposited Ni/Si Contacts, P. Dan et al, Journal of the Electrochem Society, Vol 130, No 12, 1983.

[13] - Control of the Electric Field at the Surface of P-N Junctions, R. Davies, IEEE Transactions on Electron Devices, July 1964.

[14] - Field Distribution Near the Surface of Beveled P-N Junctions in High-Voltage Devices, J. Cornu, IEEE Transactions on Electron Devices, April 1973.

[15] - A Substrate Etch Geometry for Near Ideal Breakdown Voltage in P-N Junctions Devices, V. Temple and M. Adler, IEEE Transactions on Electron Devices, August 1977.

[16] - Modern Power Devices, J. Baliga.

[17] - Chemical Etching of Silicon I - The System HF, HNO₃ and H₂O, H. Robbins and B. Schwartz, Journal of the Electrochem Society, vol 106, No 6, 1959.

[18] - Chemical Etching of Silicon II - The System HF, HNO₃ and HC₂H₃O₂, Journal of the Electrochem Society, Vol 107, No 2, 1960.

[19] - Chemical Etching of Silicon III - A Temperature Study in the Acid System, Journal of the Electrochem Society, Vol 108, No 4, 1961.

[20] - Chemical Etching of Silicon IV - Etching Technology, Journal of the Electrochem Society, Vol 123, No 12, 1976.

[21] - Study of the Orientation Dependent Etching and Initial Anodization of Silicon in Aqueous KOH, J. Faust and E. Palick, Journal of the Electrochem Society, Vol 130, No 6, 1983.

[22] - A Water-Amine Complexing Agent System for Etching Silicon, R. Finne and D. Klein, Journal of the Electrochem Society, Vol 114, No 9, 1967.

[23] - A Raman Study of Etching Silicon in Aqueous KOH, E. Palick et al, Journal of the Electrochem Society, Vol 130, No 4, 1983.

[24] - Double Positive Beveling: A better Edge Contour for High Voltage Devices, J. Cornu et al, IEEE Transactions on Electron Devices, March 1974.

[25] - A Review of the Effect of Imperfections on the Electrical Breakdown of P-N Junctions. H. Kressel, RCA Review, June 1967.

Apêndice I

A LOW-COST DIFFUSION PROCESS FOR THE FABRICATION OF SOLAR CELLS

J.A.S.Dias, N.V.Serran^{*} and O.V.Aviliez F9
LED/DEMIC/FEE/UNICAMP
Universidade Estadual de Campinas
^{*}Hober S.A. Semicondutores
P.O.Box 6061 - 13081 Campinas, SP BRAZIL

ABSTRACT. Paper film dopants can be an interesting alternative to the conventional diffusion sources used in the solar cells production. The fabrication process using these paper film dopants (known as diffusant pre-forms) is very simple. There is no need for gases in the process and the diffusion furnaces can be loaded with thousands of wafers, so a high productivity is achieved. The quality of the junctions obtained with this process is not as good as with standard fabrication procedures, but the diffusion cost is much lower when compared with the other techniques.

1. INTRODUCTION.

In developing countries it is even more important to have products with a low price and a medium quality than to have high quality but expensive ones. Solar cells are a typical case where the production cost of the device can be more important than its efficiency. The processing costs for the fabrication of solar cells are still very high, specially for high efficiency devices. This imposes a strong limit in the application of solar cells in poor countries, even if they have a large amount of solar energy available during the whole year, which is the case of Brazil.

Paper film dopants have been widely used in the production of rectifiers and power devices. The main reason for their use is the simplicity, high productivity and low cost associated with these pre-forms in the diffusion process. As far as we know, these pre-forms have never been used for the fabrication of solar cells since they are normally used to make deep junctions.

A process using diffusant pre-forms which is much cheaper and easier than all other diffusion techniques is under development. In this paper we will discuss the various characteristics of the different techniques used to make solar cells and compare them with the pre-form diffusion process. Some diffusion data obtained with the pre-forms are also presented.

2. A COMPARISON BETWEEN PROCESS TECHNOLOGIES.

The conventional diffusion technologies used for the fabrication of standard solar cells are basically based on three types of diffusion sources: gaseous dopants, planar solid-sources and spin-on dopants. These types of dopants present good performance but, when compared with diffusion pre-forms, have several drawbacks in what concerns costs and productivity. A summary of the problems commonly associated with these dopant sources is given below:

2.1 Gaseous Dopants.

Gaseous dopants produce good junctions but are expensive, difficult to handle, hazardous when not properly operated and require special equipment in the diffusion furnaces. If the wafers do not have a protection on the back side (typically made with silicon oxide, what means an extra process step), both sides of the wafer are doped during the pre-deposition step and a back side junction removal step is needed. Furthermore, if one needs diffusions on both sides of the wafers (for example, N type in the front side and P type on the back side) all

these steps must be performed twice, increasing the costs excessively. Also the number of wafers that can be loaded in a long diffusion furnace cannot be much more than 200.

2.2 Planar Solid Sources

These sources are very attractive for the pre-deposition steps of Integrated Circuits - very high quality junctions are obtained with these dopants - but they are not convenient for the fabrication of solar cells. They are very expensive, extremely sensitive to humidity (it is mandatory to have high quality gases in the diffusion furnaces), and need special procedures for inserting/withdrawing of the diffusion boat in the hot zones of the diffusion tube or permanent damage can occur to the sources. In what concerns productivity, if the first and last slot of the diffusion boat are occupied by dummy wafers (which is generally required) and there are N planar solid sources in the boat, the ratio (number of wafers / number of sources) is given by $2-(2/N)$, what means that for any number of slots in the diffusion boat the number of wafers is always less than twice that of solid sources. This restricts the maximum number of wafers in a batch to about 150.

2.3 Spin-On Dopants

Spin-on dopants are cheaper to use than planar solid sources and do not present some of the problems found in the diffusion with gaseous dopants. However, if the wafers are coinstacked in the furnace to obtain a higher productivity, the separation of the wafers after diffusion is a very long and difficult process. The procedure of sprinkling Al powder between the wafers to minimize their adhesion (commonly used in the production of power devices) cannot be applied due to the high value of the diffusion coefficient of the aluminum, since this would cause the resulting junction to be very deep.

Furthermore, spinners with an automatic dispenser, well controlled exhaust system and precise acceleration/deceleration are needed if uniform striation-free films are to be obtained with a good repeatability. Depending on the spin-on dopant, a baking step is needed before the diffusion. If the wafers are not coinstacked, the number of wafers per batch is the same for the gaseous dopants case.

3. THE DIFFUSION PROCESS WITH PRE-FORMS.

Diffusant pre-forms are high purity paper films impregnated with a doping impurity, like Boron or

Phosphorus. They are available in several diameters, from 1 to 8 inches, so that they match exactly with a silicon wafer. It is possible to choose a pre-form with different concentrations and minority carrier life-time. Therefore, designing a junction with a given surface concentration and also having control on the minority carrier life-time is simple and straightforward.

The diffusion process using the diffusant pre-forms is extremely simple. Using N and P type pre-forms (they have different colours, to make it easy to identify them) a coinstack with: a silicon wafer, N type pre-form, silicon wafer, P type pre-form, silicon wafer, N type pre-form, ..., is mounted in a coinstack style diffusion boat. In Fig.1 it is shown a coinstack mounted as described. The quartz discs are needed to keep the coinstack tight and assure that there will not be dislocations in the wafers or pre-forms during the burning of the paper (if a pre-form is not well aligned with a wafer, some cross-diffusion can occur).

The burning of the paper must be done at a low temperature (in the range of 600 °C) to obtain a very uniform deposition of the dopant. If the pre-forms are burned very fast, the uniformity of the deposition is poor. The burning of the pre-forms can be made in a special furnace that is kept at a low temperature. Next the diffusion boat is transferred to another furnace, where the drive-in is done. For a high throughput process, the pre-forms can be burned in the mouth of the same diffusion furnace where the drive-in will be performed so only one tube is needed for the complete process. After the end of the burning, what takes about 15 minutes, the diffusion boat is pushed slowly to the center of the tube.

If one needs a very uniform deposition step, it would be convenient to use a very low content of oxygen during the burning of the pre-forms. A mixture of N₂ and O₂ with 2-10% of oxygen generally results in very uniform depositions. However, if a very low-cost process is desired, the gases can be substituted by filtered air, which then is used throughout the process.

Using filtered air it is possible to obtain a sheet resistivity uniformity of about 5% within a wafer. The results of a sheet resistivity map test performed in a 2 inch wafer doped with Phosphorus P35% and B5% types pre-forms [1] is shown in Fig.2.

This pre-deposition was performed in one step (that is, using the same diffusion tube for the burning and the diffusion of the junction) and using filtered air. As seen, the uniformity of the deposition is good.

Since the wafers are coinstacked horizontally, the number of wafers in a batch can be as much as 2000, in a medium size diffusion furnace. No special handling or storage procedures are needed for the pre-forms, that have a shelf life of six months.

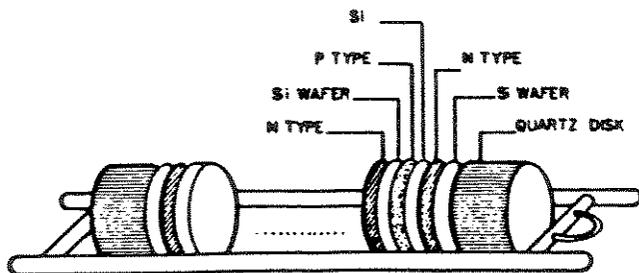


Figure 1: Both P and N type diffusions are made simultaneously with the pre-forms.

After the diffusion, the coinstacked is dipped in a HF solution to separate the wafers, which then are cleaned to go to the metallization step. Next, an electroless nickel plating is used to make the interconnection rails.



Figure 2: Sheet resistivity map measured in a 2 inches wafer doped with pre-forms.

4. CONCLUSIONS

The diffusion process using diffusant pre-forms is a very cheap technique that can be used to the fabrication of solar cells. The costs of the process are basically the costs of the silicon wafers, since the cost of the diffusion pre-form is about 1/25 of the cost of the wafer, and there is no need for special gases in the whole diffusion process. The number of wafers that can be used in one batch is about ten times those obtained with conventional diffusion techniques. These two factors result in an extremely low-cost process, that can be convenient to use if the efficiency of the solar cells are not the most important parameter to be taken into account.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank FINEP, CNPq and INEPAR ELETROELETRONICA, which supported this work. We would also wish to thank Prof. Anne Corinne Gottberg for the helpful discussions and her enthusiasm with the Solar Cell Program in our Laboratory - LED/UNICAMP.

REFERENCES

[1] Filmtronics, INC., Diffusant Pre-forms Catalog.