

Vitor Baranauskas

Eng. Eletricista - Mod. Eletrônica - EPUSP - 1975

Lic. Física - IFUSP - 1976

Mest. Eng. Elétrica - UNICAMP - 1979

Dout. Eng. Elétrica - UNICAMP - 1982

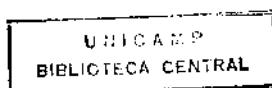
CONTRIBUICAO AO ENSINO DA TECNOLOGIA DE
CIRCUITOS INTEGRADOS - CRISTAIS DE SILICIO

V. 1

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Elétrica da UNICAMP
como requisito parcial para a ob-
tenção do título de "Livre Docen-
te em Engenharia Elétrica"

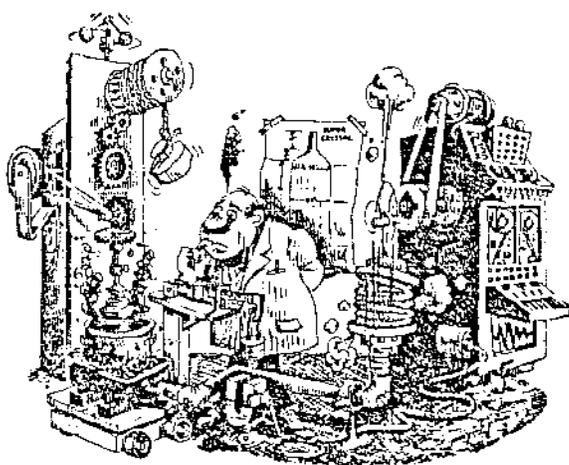
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica

Janeiro de 1987



LEITMOTIV:

Em um bom edifício gasta-se mais concreto em suas fundações do que em seus andares superiores. Poucos compradores interessam-se pelas estacas cravadas na terra, mas sem elas o apartamento de cobertura, assim como os outros não existiriam. O intuito desta citação é ilustrar o problema da informática. Estamos construindo estruturas de informação, comunicação, robotização, etc, cada vez mais complexas, em uma velocidade espantosamente crescente. Todo este "edifício" está sendo erigido sobre os cristais de Silício. Apesar disto é impressionante o número de engenheiros eletrônicos e profissionais da informática que simplesmente desconhecem de onde provem este material. Como a formação de recursos humanos é fundamental para que esta revolução se mantenha, ao eleger um tema para minha livre docência na Área de Materiais e Tecnologia Eletrônica da Faculdade de Engenharia Elétrica, fui praticamente conduzido a escrever um livro dedicado especificamente ao Silício, devido a sua inexistência na literatura nacional e internacional.



FUNDAMENTOS DA TECNOLOGIA

DE

CIRCUITOS INTEGRADOS

VOLUME I
CRISTAIS DE SILICIO

Vitor Baranauskas

Aos meus

três amores,

Cecília

Cibele

e...

PREFÁCIO:

A cada dia que passa, com mais frequência, os meios de comunicação de massa nos propagam a magia do que vem sendo feito e principalmente do que pode ser feito com a Informática. Como sabemos, na base de toda esta revolução estão os Circuitos Integrados (CIs), cuja implosão de dimensões em seus componentes levou a uma explosão na sua densidade e capacidade de integração de circuitos, memórias, microprocessadores, etc. Praticamente 100% dos CIs são construídos sobre Cristais de Silício e portanto é fundamental para quem queira estudar a tecnologia de circuitos integrados, conhecer a fundo este material, desde sua obtenção, purificação, cristalização, dosagem, etc., até sua caracterização final. Este é o principal objetivo deste volume, que inicia a série de Fundamentos da Tecnologia de Circuitos Integrados.

A tecnologia atual consegue produzir cristais de Silício com densidade de impurezas e defeitos sem similar às conseguidas por outros materiais. Para que este fato fosse realidade, foi necessário um intenso trabalho de grande número de cientistas de diversas áreas. Deste modo, a interdisciplinaridade está claramente expressa na presente obra. Procuramos sempre nos restringir aos aspectos mais gerais da tecnologia para que o texto não fosse demasiadamente longo, mas ao mesmo tempo introduzir todas as informações fundamentais para que o trabalho fosse conciso ao leitor. Informações mais específicas podem ser coletadas nas listas bibliográficas que aparecem no final de cada capítulo.

Este volume foi organizado em nove capítulos. No primeiro destacam-se a importância do Silício, sua ocorrência, descoberta

e toda tecnologia envolvida na produção e purificação ao Grau Eletrônico. O Capítulo II apresenta uma pequena introdução à Cristalografia, visando familiarizar o leitor com certos conceitos e convenções. É dada especial atenção à definição dos defeitos. No Capítulo III discutem-se as dificuldades e as alternativas para o crescimento de Cristais de Silício pelos métodos Czochralski e Fusão Zonal Flutuante. Ambos os processos produzem cristais com concentração de impurezas não uniforme, devido à segregação na interface sólido-líquido. No Capítulo IV discutem-se estas distribuições e as técnicas para obtenção de cristais com dosagem uniforme. Finalmente, o Capítulo V trata da usinagem, do corte, da lapidação e do polimento para transformação dos cristais em lâminas, até sua limpeza final para a confecção dos CIs. Os quatro Capítulos seguintes são dedicados à caracterização completa das lâminas. Entretanto, sua abrangência é bem maior, pois os mesmos também se não importantes para caracterização dos processos de realização do CI e de seus dispositivos eletrônicos.

Com a tendência natural de aumento da capacidade de integração do CI e da robotização dos equipamentos de sua produção, as tolerâncias de planicidade e de outras dimensões se tornam extremamente críticas. O Capítulo VI trata deste tema. No Capítulo seguinte descrevem-se as técnicas de orientação cristalina e identificação de defeitos. O Capítulo VIII é dedicado à caracterização elétrica. Completando o volume, o Capítulo IX abrange diversas técnicas instrumentais de Microanálise Química, para caracterização de elementos específicos, na superfície ou próximo a ela, com concentrações de ppm a décimos de ppb, ou átomo por átomo.

A notação utilizada está apresentada no Apêndice A. O Apêndice B traz um resumo das principais propriedades do Silício e o Apêndice C é uma tabela das constantes físicas fundamentais de nosso universo.

Os problemas sugeridos são em geral de aplicações. Evidentemente, uns são bem mais difíceis ou mais trabalhosos do que outros, mas recomenda-se a solução de todos como uma participação ativa do leitor na compreensão dos tópicos tratados.

Este livro começou a ser escrito há dez anos atrás, como parte do esforço pioneiro do desenvolvimento da tecnologia de Circuitos Integrados na Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP, evoluindo primeiramente como um conjunto de notas de aulas ministradas em níveis de graduação e pós-graduação em Engenharia Elétrica, na mesma Faculdade e posteriormente, no Instituto Tecnológico da Aeronáutica. Portanto, várias dezenas de alunos contribuíram com suas perguntas e sugestões para o aprimoramento da presente obra. A eles eu indubitavelmente agradeço.

Finalmente gostaria de expressar minha gratidão ao Anderson William Mól, ao Enio Luiz Carpi e ao Gilmar Patrocínio Thim, por suas contribuições na revisão final dos manuscritos, à Edna Servidone, pela cuidadosa datilografia, e ao Jorge Fumio Obata, pela confecção dos desenhos.

Vitor Baranauskas

Primavera de 1986

SUMÁRIO

Prefácio	1
Apresentação	iv
CAPÍTULO I - DA SÍLICA AO SILÍCIO ELETRÔNICO	1
1. Predominância do Silício	2
2. Ocorrência e Descoberta	4
3. Produção de Silício Metálico	7
4. O Silício de Grau Eletrônico	13
4.1. Elementos dos Grupos III-A e V-A ...	14
4.2. Metais	16
4.3. Não Metais	17
5. Purificação ao Grau Eletrônico	19
6. O Processo da Triclorosilana	21
7. Bibliografia	24
8. Exercícios	56
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO À CRISTALOGRAFIA DO SILÍCIO	57
1. Cristais e seus Defeitos	58
1.1. Defeitos Pontuais	58
1.2. Defeitos de Deslocações	59
1.2.1. Deslocações Lineares	60
1.2.2. Deslocações Planares	61

1.2.3. Deslocações Volumétricas	62
2. Estrutura do Silício	63
3. Eixos e Planos Cristalográficos	64
4. Projeção Estereográfica	66
5. Bibliografia	67
6. Exercícios	69

CAPÍTULO III - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DOS MONOCRISTAIS 89

1. Crescimento de Cristais	90
1.1. Crescimento Czochralski (CZ)	91
1.2. Crescimento por Fusão Zonal Flutuante (FZ)	92
2. Parâmetros Básicos do Crescimento CZ	93
2.1. Velocidade de Crescimento e Raio do Cristal	95
2.2. Aumento do Raio no Início do Crescimento	99
2.3. Velocidade de Puxamento	100
2.4. Rotação do Cristal	101
2.5. Geometria da Interface Sólido-Líquido	102
2.6. Orientação do Cristal e "Pescoço" ..	103
2.7. Contaminação com Oxigênio e Carbono	104
2.8. Simulação do Processo CZ	106
3. Parâmetros Básicos do Crescimento FZ	107
3.1. Condições de Estabilidade da Zona Lí	

quida	107
3.2. Velocidade de Crescimento e Raio do Cristal	110
3.3. Geometria da Interface Sólido-Líquido e Rotação	111
3.4. Casamento com a Espira de RF	112
3.5. Orientação do Cristal e "Pescoço" ..	113
3.6. Crescimento FZ de Pedestal	114
3.7. Crescimento FZ Típico	114
4. Comparação entre os processos CZ e FZ ...	115
5. Bibliografia	117
6. Exercícios	122

CAPÍTULO IV - DOSAGEM DAS IMPUREZAS NOS MONOCRISTAIS

1. A Importância da Dosagem do Cristal	146
2. Coeficiente de Segregação Sólido-Líquido	148
3. Distribuição de Impurezas na Cristalização CZ	151
4. Distribuição de Impurezas na Cristalização FZ	153
5. Comparação entre as Distribuições de Impurezas nos Cristais CZ e FZ	156
6. Dosagem de Impurezas no Processo CZ	157
7. Dosagem dos Cristais FZ	158
7.1. Homogeneização com a Dosagem Inicial	158
7.2. Método de Dosagem para Pequenos Valo	

res de k	159
7.3. Método de Dosagem para Valores de k até 0,6	161
7.4. Método de Dosagem para Valores de k próximos de 1	161
8. Superpurificação de Cristais pelo Proces- so FZ	162
9. Dosagem Uniforme com Bombardeamento de Neutrons	164
10. Bibliografia	168
11. Exercícios	170

CAPÍTULO V

- PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS PARA A TECNOLOGIA

PLANAR	187
1. Introdução à Tecnologia Planar	188
2. Usinagem e Corte do Cristal	191
3. Lapidação e Polimento da Lâmina	193
3.1. Técnicas de Lapidação	194
3.2. Arredondamento das Bordas	195
3.3. Polimento Químico	196
3.4. Polimento Final	197
4. Limpeza das Lâminas	198
5. Corte Retangular de Separação dos CIs ...	200
6. Bibliografia	202
7. Exercícios	205

CAPÍTULO VI - CARACTERIZAÇÃO TOPOLÓGICA 222

1. Importância das Propriedades Geométricas	223
2. Topografia da Superfície Polida	225
3. Medida de Espessura	226
4. Inspeção do Polimento	227
5. Bibliografia	231
6. Exercícios	233

CAPÍTULO VII - CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA 245

1. Métodos de Determinação da Orientação Cristalográfica	246
1.1. Aspectos Visuais do Monocristal	246
1.2. Defeitos Microscópicos	247
1.3. Plano de Clivagem	248
1.4. Reflectogramas Ópticos	248
1.5. Métodos de Raios X	249
1.5.1. Reflexão de Bragg	250
1.5.2. Reflexão de Laue	251
2. Métodos de Determinação dos Defeitos Cris- talográficos	252
2.1. Espectrometria de Duplo Cristal	252
2.2. Microscopia de Raios X	254
2.3. Canalização do Retroespalhamento de Rutherford	255
2.4. Microscopia Eletrônica de Reflexão	

(MER)	256
2.5. Microscopia Eletrônica de Transmis-	
são (MET)	256
2.6. Microscopia Eletrônica de Difração	
(MED)	257
2.7. Microscopia de Tunelamento (MTE) ...	259
2.8. Métodos Químicos	259
3. Bibliografia	262
4. Exercícios	266

CAPÍTULO VIII - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

1. Propriedades Elétricas	285
2. Tipo de Condutividade	285
3. Resistividade	288
3.1. Método das Quatro Pontas	289
3.2. Método de Van der Pauw	293
3.3. Métodos sem Contactos	294
3.3.1. Métodos Fotônicos	294
3.3.2. Métodos de RF	295
4. Mobilidade	296
5. Tempo de Vida	298
6. Efeito Hall	301
7. Bibliografia	305
8. Exercícios	316

CAPÍTULO IX - TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE MICROANÁLISE QUÍMICA	339
1. Introdução	340
2. Técnicas Elétricas	340
3. Espectrometria Infravermelha	341
3.1. Análise de Oxigênio	342
3.2. Análise de Carbono	343
4. Análise por Ativação Nuclear (AAN)	344
5. Técnicas de Feixe	345
5.1. Espectroscopia de Elétrons para a Análise Química (EEAQ)	346
5.2. Espectroscopia de Elétrons Auger (EEA)	350
5.2.1. Mecanismo de Ejeção Auger ...	351
5.2.2. Distribuição Energética dos Elétrons Secundários	352
5.2.3. Instrumentação e Análise Química	353
5.3. Espectrometria de Massa de Ions Secundários (EMIS)	354
5.3.1. Instrumentação	355
5.3.2. Limitações da EMIS	357
5.4. Espectrometria de Massa por Ionização de Laser (EMIL)	359
5.5. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (ERR)	361
6. Microscopia de Tunelamento de Elétrons	

	(MTE)	365
	7. Bibliografia	368
	8. Exercícios	374
APÊNDICE A	- LISTA DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS	406
APÊNDICE B	- RESUMO DAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SILÍCIO	414
APÊNDICE C	- CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS	420

1

CAPÍTULO I

DA SÍLICA AO SILÍCIO ELETRÔNICO

1. PREDOMINÂNCIA DO SILÍCIO

Os cristais de Silício são a matéria prima básica e predominante para a fabricação de diodos, transistores, circuitos integrados (CIs) e dispositivos de potência. Esta importância do Silício é intrigante, pois existem doze elementos na Tabela Periódica e dezenas de compostos também com propriedades semicondutoras. A resposta a esta questão, conforme veremos a seguir, é devida não só às propriedades eletrônicas do Silício, mas ao conjunto de suas propriedades físico-químicas, além de sua relativa abundância.

Historicamente a indústria de semicondutores começou na década de 50 com o Germânio, pois seu baixo ponto de fusão (936°C) facilitava a purificação e crescimento em cadinhos de grafite, enquanto que o Silício, com sua elevada reatividade química, quando líquido, e alto ponto de fusão (1420°C), exigia técnicas mais refinadas e ainda desconhecidas para purificação e cristalização. A partir da década de 60, com a evolução de sua tecnologia, a competição do Silício com o Germânio começou, pois devido à sua maior faixa de energia proibida, os componentes de Silício eram mais estáveis com a temperatura, podendo operar até -200°C , enquanto que os de Germânio não ultrapassavam -85°C . Entretanto, o motivo principal que levou à predominância do Silício, foi a sua relativa facilidade de oxidação. Cristais de Silício colocados em um forno em temperaturas médias ($800-1000^{\circ}\text{C}$), com atmosfera de Oxigênio, produzem filmes finos de SiO_2 na superfície, que são eletricamente isolantes, com excelentes propriedades mecânicas e químicas, enquanto que o mesmo

6.

não ocorre com os Cristais de Germânio submetidos ao mesmo processo, pois os óxidos de Germânio são voláteis. Os filmes de SiO_2 possuem quatro importantes aplicações na indústria de semicondutores. Primeiro, podem ser utilizados como máscaras para definição das áreas de difusão de impurezas no cristal na fabricação do CI. Segundo, servem como isolantes para separar as linhas de metalização dos diversos componentes do corpo de cristal. Terceiro, podem ser utilizados como filmes protetores, isolando hermeticamente as regiões ativas do CI. E finalmente, se tornaram extensamente utilizados como material ativo nos dispositivos com estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor). Estas aplicações formaram a base fundamental para a realização prática dos CIs, assegurando de forma ampla a predominância do Silício.

Outros compostos semicondutores, particularmente do tipo III-V, como o Arseneto de Gálio (GaAs), Fosfeto de Índio (InP), etc., foram e são extensamente estudados, devido a algumas propriedades eletrônicas superiores ao Silício, como por exemplo; maior mobilidade, maior energia da faixa proibida, etc. Entretanto, a confecção prática de CIs com estes compostos envolve várias dificuldades ainda não superadas, pois por não serem um material elementar, sua composição atômica, cristalização, defeitos, etc., são facilmente alterados durante os processos de fabricação. A tecnologia de confecção de CIs com estes compostos, tem envolvido praticamente como parasita da tecnologia de CIs de Silício, pois com a diminuição das dimensões dos dispositivos, novos processos de dosagem e deposição de filmes em baixas temperaturas têm sido desenvolvidos. Outro fator proibitivo aos compostos III-V é o alto custo dos cristais e a escassez natural destes elementos.

2. OCORRÊNCIA E DESCOBERTA

O Silício é, depois do Oxigênio, o principal constituente da crosta terrestre. Baseado na composição das rochas e minerais, pode-se estimar que sua porcentagem é de 27,7% da litosfera em peso [1]. Sua ocorrência natural é sempre sob a forma de compostos, classificados nos grupos das Sílicas e dos Silicatos. O nome Sílica vem do Latim "Silex", sendo o Óxido de Silício puro (SiO_2) sua forma mais simples. Também chamada de cristal de rocha ou quartzo, apresenta-se naturalmente na forma cristalina e translúcida. Pequenas quantidades de impurezas presentes influem grandemente em sua coloração. O Manganês, por exemplo, a torna azul-roxo (Ametista), o Titânio a torna rosa etc.. Inclusões orgânicas alteram sua aparência para uma cor negra enfumaçada. Nas rochas vulcânicas encontram-se também, formas mais raras de cristalização do SiO_2 , conhecidas como tridimita e cristobalita. A Quartzita, Ágata, Jasper, Opala, etc., são rochas de SiO_2 hidratadas, diferenciadas por inclusões de gases, impurezas e formas de cristalização. A Sílica é também um dos componentes principais das areias e das rochas ígneas e metamórficas. Os Silicatos são minerais de fórmulas complexas com Si, Metais, Oxigênio, Hidrogênio, Flúor, etc.. Sua abundância é muito maior que a das Sílicas. Como exemplo, podemos citar o Feldspato, Mica, Turmalina, Talco, Topázio, etc.. As argilas e terras ácidas são compostas por uma grande mistura de Silicatos.

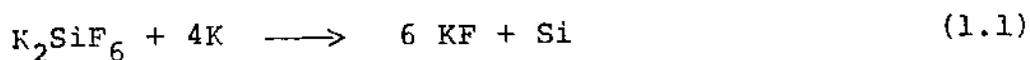
A história do Silício parece estar intimamente relacionada com a evolução humana. Pesquisas arqueológicas em sítios

que datam de mais de 500.000 anos atrás indicam que as sílicas foram uma das primeiras e mais importantes ferramentas utilizadas pelo homem. O estudo minucioso destes instrumentos que variam desde pedras grosseiramente quebradas à peças delicadamente lascadas e polidas, é a principal fonte de informação para quase tudo que se sabe sobre a pré-história humana [2]. Através da análise microscópica da superfície pode-se por exemplo, determinar se a ferramenta era utilizada para caça ou para a confecção de outros utensílios de osso ou madeira [3]. Deste modo obtêm-se informações sobre os hábitos, migrações etc.. Alguns autores chegam mesmo a afirmar que a própria evolução da anatomia humana, como o formato das mãos [4] ou o bipedismo [5], estão intimamente relacionados com o uso destas pedras-ferramentas.

A utilização dos Silicatos ocorreu cronologicamente em época mais recente. Os primeiros indícios apareceram na Mesopotâmia, por volta de 5000 A.C., com casas de barro e objetos de cerâmica não cozidos [6]. Provavelmente o descobrimento e utilização da técnica tenha sido accidental devido à facilidade de modelagem do barro. A evolução para cerâmicas cozidas de maior sofisticação e a obtenção de vidro a partir de areias ocorreu somente em civilizações mais novas, cerca de 3.000 A.C. Os artistas cerâmicos conseguiram produzir peças de fino acabamento, vitrificadas, com ornamentos coloridos e formas geométricas complexas. Isto só foi possível com a pesquisa empírica na escolha e tratamento das argilas, controle da temperatura de cozimento, etc. Pode-se dizer que eles tenham sido os pré-alquimistas. Uma curiosidade é que o Silício, sempre presente nos Silicatos não

tenha sido descoberto nestes processos. De fato, até o século XVII da nossa era, a Sílica (SiO_2) era considerada como um elemento simples. Isto aconteceu provavelmente devido a força da ligação covalente Si-O.

Em 1787, Lavoisier sugeriu que a Sílica pudesse ser o óxido de um elemento desconhecido. Por volta de 1808 [7] Berzelius aqueceu uma mistura de pó de Sílica, Carvão e Ferro, obtendo um ferro fundido com precipitados que ele chamou de "Silício". Na verdade tratava-se de Siliceto de Ferro ou Ferro-Silício. Em 1811, Gay Lussac e Thénard fizeram a redução do Tetrafluoreto de Silício com Potássio obtendo um pó marrom escuro. Provavelmente devido à sua forma amorfa ou reatividade provocada pelas impurezas do processo, eles não o reconheceram como um novo elemento. Finalmente Berzelius em 1823 reduziu o Fluorsilicato de Potássio (K_2SiF_6) com o próprio Potássio, segundo a seguinte reação:



obtendo também um pó escuro, após a lavagem do Fluoreto resultante com água. Este pó foi reconhecido como o novo elemento procurado: "Silício". A partir daí, abriu-se uma área completamente nova para a pesquisa de diferentes reações químicas, pois além do melhor entendimento das reações da Sílica e Silicatos, novos compostos puderam ser sintetizados como por exemplo as Silanas (SiCl_4 , SiBr_4 , ...), os hidretos (SiH_4 , Si_2H_6 , ...), os derivados orgânicos (organosilanas) etc.

3. PRODUÇÃO DO SILÍCIO METÁLICO

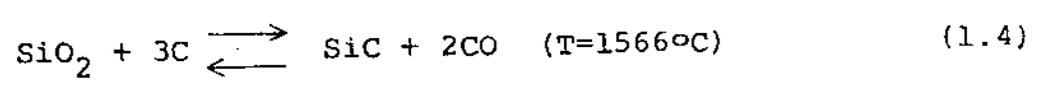
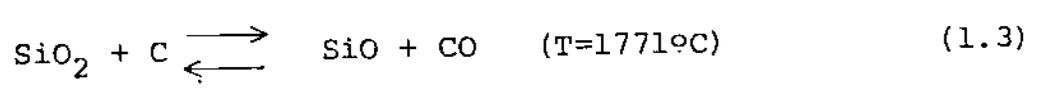
Dentre os vários métodos conhecidos para obtenção de Silício poucos podem ser economicamente viáveis em escala industrial. Por coincidência o processo mais utilizado é parecido com a experiência pioneira do Ferro-Silício de Berzelius, isto é, o da redução da Sílica com Carbono. A reação é feita atualmente em fornos de arco elétrico submerso, segundo a seguinte equação básica:



A temperatura necessária é bem alta. Deste modo, apesar da abundância da Sílica em diversas rochas, somente algumas possuem estabilidade mecânica suficiente para atingir as temperaturas de reação. Dentre elas, destacam-se como ideais o quartzo e o quartzito de alta pureza. Como podemos observar na figura 1.1, o ponto de fusão da Sílica é 1728°C [8]. Antes de atingir este valor a Sílica assume várias formas estruturais que são: o quartzo β (até 573°C), o quartzo α (573 - 867°C), a tridimita (867 - 1470°C) e a cristobalita (1470 - 1728°C). Nestes pontos de transição, a presença de impurezas pode provocar a ruptura da Sílica e consequentemente um decréscimo no ponto de fusão. A formação de fases líquidas com temperaturas menores que a temperatura mínima de redução pode impedir completamente o processo. O Brasil é um país privilegiado no suprimento destas matérias primas pois detém quase que o monopólio mundial das reservas de quartzo e quar

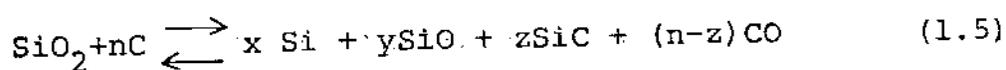
tzita de excelente qualidade [9].

A concentração de reagentes e gradientes térmicos no forno determinam a possibilidade de várias reações paralelas, com resultados diretos no rendimento global do processo. Análises mais detalhadas dos mecanismos termodinâmicos destas reações podem ser encontradas na literatura [10, 11]. Nestes trabalhos calculam-se as temperaturas teóricas de início das reações a partir do ponto em que a energia livre do sistema passa de positiva para negativa. Para a reação principal (equação 1.2), por exemplo, a temperatura teórica é de 1664°C. Nos casos extremos de escassez ou excesso do redutor tem-se a formação de SiO ou SiC, respectivamente. As equações e temperaturas teóricas iniciais para estas reações são as seguintes:



Deste modo, nas regiões de alta temperatura há produção de monóxido de Silício (SiO), que escapa para a atmosfera devido à sua elevada pressão de vapor, provocando perda de Si. Por outro lado, nas regiões de baixa temperatura ocorre formação de SiC, conhecido como "Carborundum". Este material produz crostas de alta dureza e de difícil remoção. Na figura 1.2 temos o esquema simplificado do interior de um forno típico, em operação. Junto aos eletrodos forma-se uma abóboda de condensado semifundido de SiC,

SiO₂ e C. O Silício produzido mantém-se em sua maior parte no estado líquido devido a seu elevado calor latente de fusão. Os eletrodos (normalmente de sistema trifásico) são vagarosamente levantados durante o processamento para provocar a reação da maior parte da carga. As paredes do forno são de alvenaria com revestimento interno de blocos de grafite. A remoção do Silício é feita pela parede lateral inferior. Nos processos de extração de fornos não contínuos utiliza-se um quarto eletrodo para romper a camada de Silício solidificada lateralmente. A coleta do material é realizada na atmosfera ambiente com cadinho revestido de Sílica ou do próprio Silício. Algumas indústrias borbulham Cloro através do líquido nesta fase de solidificação, para tentar a remoção de impurezas voláteis na forma de Cloretos. Na literatura industrial sobre o processo de redução aparecem algumas posições divergentes quanto aos valores dos parâmetros ótimos de carga, temperatura, corrente, etc. Isto se deve, principalmente, a grandes dificuldades de se estudar o processo em escala de laboratório e a conseqüente falta de modelos e parâmetros mais precisos. Nylander [12] propôs um método para análise e convergência de parâmetros industriais, a partir da somatória das equações 1.2, 1.3 e 1.4, com índices de molaridade convenientes :



e obedecendo a igualdade de balanceamento do Carbono:

$$n = 2x + y + 3z \quad (1.6)$$

Onde, o valor de n pode ser medido através da avaliação do Carbono na carga, consumo dos eletrodos e do Carbono oxigenado na superfície. Se a temperatura não for excessiva, pode-se desprezar a quantidade de Silício evaporado e determinar x através do Silício extraído. O valor de z pode ser avaliado pelo resíduo do forno. A partir destes dados determina-se y pela equação 1.6. Assim, para um forno específico, com uma série de fornadas em diferentes condições de carga e temperatura pode-se empiricamente maximizar x e minimizar z . Normalmente consegue-se atingir rendimentos industriais maiores que 70%. A reação é altamente endotérmica, com um consumo da ordem de 13 a 15 kW-h por quilo de Silício bruto produzido. O Carbono pode ser obtido de uma mistura de várias fontes de matéria prima como o carvão mineral, o coque de petróleo, carvão vegetal e lascas de lenha. As proporções são também otimizadas empiricamente de modo a permitir uma boa permeabilidade dos gases produzidos através da carga e resistividade elétrica adequada ao funcionamento do arco. O uso da lenha provoca o despreendimento de vapor d'água que, se for em quantidade excessiva, pode inibir o processo de redução. Há casos de indústrias que usam por exemplo 80% de lenha, 25% de carvão mineral e 9% de coque. Outras usam somente carvão vegetal. Estas variações são devidas principalmente aos diferentes modelos de fornos e a fatores econômicos, como a economia de matérias primas para maior competitividade no mercado. A Tabela 1.1 apresenta os valores típicos de impurezas encontradas nas diferentes matérias primas utilizadas, no Silício produzido (denominado Silício de Grau Metalúrgico) e no Silício

necessário para aplicações em Microeletrônica (denominado Silício de Grau Eletrônico). Pode-se observar que a maioria das impurezas provêm das fontes de Carbono. Portanto, a escolha e controle destas matérias primas e suas proporções, é que determinam praticamente, os níveis de contaminação do Silício produzido. Podemos verificar também nesta tabela, que o Silício de Grau Metalúrgico possui impurezas que podem ser eletricamente ativas, como por exemplo o Boro e o Fósforo, em níveis da ordem de 10^4 vezes maiores que os permitidos para o Grau Eletrônico. Além disto, as contaminações do Carbono e dos metais presentes encontram-se em níveis tão elevados que impedem a construção de monocristais livres de defeitos. O Silício de Grau Metalúrgico possui pureza em torno de 98%, podendo chegar até 99,5% com seleção da matéria prima. Estes valores estão ainda bem abaixo das especificações do Silício de Grau Eletrônico, que é de 99,99999%, em relação às impurezas elêtricamente ativas. No parágrafo seguinte vamos discutir as técnicas empregadas para se atingir esta purificação. Somente uma pequena parcela do Silício de Grau Metalúrgico produzido é utilizado pela indústria eletrônica. A maior parte da produção é consumida pelas indústrias siderúrgicas e químicas. O Silício adicionado ao aço ajuda a remover o Carbetto de Ferro e Oxigênio dissolvidos no material, tornando-o resistente à corrosão. Usa-se também bastante Silício nos núcleos de Ferro de transformadores e motores elétricos. Estima-se que para cada 350 kg de aço produzido consome-se 1 kg de Silício [7]. Outra aplicação é nas ligas de Alumínio destinadas à fundição, pois o Silício melhora as qualidades de fluidez e conservação do

TIPO DE IMPUREZA	SiO ₂	FONTES DE CARBONO				SILÍCIO	
	QUARTZO BRAZILEI RO	ELETRODOS DE GRAFITE	COQUE	CARVÃO MINERAL	FOLHAS DE MA DEIRA	GRAU METALUR GICO	GRAU ELETRÔNICO
B	14	2	< 10	40	< 60	44	< 0,2 ppb
P	< 10	4	5	25	100	28	< 0,8 ppb
Al	90	440	50	4600	70	1570	< 0,2 ppb
Fe	20	90	30	1700	220	2070	< 0,1 ppb
Ti	< 10	45	8	270	< 10	163	< 0,1 ppb
Cr	30	3	2	260	310	137	< 0,1 ppb
V	< 10	< 4	100	20	< 10	100	< 0,1 ppb
Mn	< 10	1	1	3	100	70	< 0,1 ppb
Ni	10	< 1	90	3	< 10	4	< 0,1 ppb
Cu	< 5	1	< 1	10	< 10	100	< 0,1 ppb
C	-	-	-	-	-	>10.000	< 0,1 ppm
O	-	-	-	-	-	-	< 0,1 ppm

TABELA I.1- Comparação entre os valores típicos de concentração das impurezas presentes nas fontes de SiO₂, C e nos Silícios de Grau Metalúrgico e Grau Eletrônico, em ppm.

calor da liga do molde. Na química, uma grande consumidora é a indústria de Silicones. Suas aplicações neste campo atingem uma variedade ampla e crescente como por exemplo, produção de lubrificantes, resinas, plásticos, borrachas, etc..

4. O SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO

O Silício é utilizado em microeletrônica principalmente por suas propriedades como semicondutor extrínseco. Tais características são definidas em função da qualidade e quantidade das impurezas presentes. Por exemplo, os átomos do grupo V-A da Tabela Periódica (P, As, Sb, Bi), quando em substituição a átomos da rede cristalina do Silício, provocam a doação de um elétron a mais na rede, por possuírem cinco elétrons na camada de valência, enquanto que o Silício possui apenas quatro. Cristais com predominância destas impurezas tem seu mecanismo de condução controlado pelos elétrons "doados", sendo chamados de Silício tipo N. De modo simétrico, a adição de átomos do grupo III-A (B, Al, Ga, In, Tl), que possuem apenas três elétrons na camada de valência, provoca a criação de lacunas na rede. Estas lacunas atuam como portadores de condução com carga positiva. Silício com predominância destas impurezas "aceitadoras" é chamado de tipo P.

A arte de se construir um circuito integrado consiste em, através de vários processos, introduzir-se estas impurezas (tipo N e tipo P), de forma controlada. Para este fim, é necessário

rio ter-se como matéria prima cristais de Silício com concentração de impurezas suficientemente abaixo das quantidades a serem introduzidas.

Como podemos observar na figura 1.3 [13], praticamente qualquer tipo de elemento pode ser eletricamente ativo, pois pode introduzir níveis intermediários entre os níveis de valência e de condução do Silício intrínseco. Alguns se comportam como aceitadores ou doadores simples, outros duplos, triplos etc.. Outros inclusive, atuam como doadores e aceitadores ao mesmo tempo. Entretanto, nem todo átomo de impureza presente no cristal introduz estes níveis intermediários. É o caso, por exemplo, dos que ocupam posições intersticiais, ou presentes em precipitados, em ligações neutras com outras impurezas, ou em defeitos do cristal. As influências elétricas destes átomos podem ser notadas em contribuições negativas à mobilidade dos portadores. Cada tipo de elemento em particular possui uma maior ou menor facilidade de seus átomos serem proporcionalmente mais eletricamente ativos. Vamos a seguir discutir sumariamente as influências das principais impurezas presentes no Silício de Grau Eletrônico sob este ponto de vista.

4.1. Elementos dos Grupos III-A e V-A

Estes átomos são extensivamente empregados como dopantes nos processos de microeletrônica devido às seguintes razões principais:

- a) atuam exclusivamente como doadores (Grupo V-A) ou aceitadores (Grupo III-A) simples.
- b) introduzem níveis intermediários longe do centro da faixa proibida, o que minimiza a taxa de recombinação eletron-lacuna.
- c) possuem boa reprodutibilidade de resultados nos processos.

Os mais comumente utilizados são o Boro e o Fósforo.

Pode-se notar a influência destes átomos na resistividade do cristal até em diminutas concentrações atômicas de partes por bilhão. Portanto, dependendo da aplicação, o Silício de Grau Eletrônico pode exigir que estes elementos estejam em concentrações iniciais menores que 0,0000001%, o que equivale a concentração de uma parte por bilhão*. Os outros dopantes, dependendo do caso, podem ser tolerados em concentrações químicas ligeiramente superiores, devido ao fato de sua ativação elétrica ser proporcionalmente menos intensa. Alguns trabalhos, por exemplo, indicam que o Alumínio em concentrações químicas de até 2 ppm [14], pouco influe na condutividade do Silício. Isto pode ser devido ao fato de ocorrer formação de Alumina (Al_2O_3) com o Oxigênio residual. Outros elementos, como por exemplo o Arsênio, Antimônio etc., formam precipitados eletricamente inativos [15-17]. Existem também importantes fenômenos de não equilíbrio interrelacionando as impurezas, mesmo em pequenas concentrações. Tais fenômenos podem produzir efeitos anômalos de retardamento ou aumento da velocidade nos processos de difusão, provocando dificuldade na previsão e repetibilidade dos processos. O Silício de Grau Ele

* Convencionalmente utiliza-se a notação abreviada de ppb ou ppm para a designação de concentrações em peso de partes por bilhão ou milhão, respectivamente. No texto utilizaremos também as notações ppba e ppma, para a designação das concentrações atômicas das impurezas.

trônico de ótima qualidade deve ter portanto todas impurezas dos Grupos III-A e V-A em concentrações abaixo de ppb. A literatura sobre as propriedades de cada um destes dopantes no Silício é extremamente vasta. Nas referências selecionamos algumas das mais importantes em relação ao B [18-29] , Al [30-31] , Ga [32-35] In [36-40] , Tl [40] , P [41-56] , As [56-59,64] , Sb [60-64] e Bi [64-65] .

4.2. Metais

A maioria dos metais introduz mais de um nível intermediário nas regiões centrais da banda proibida. Este comportamento contribue para a diminuição da tensão reversa máxima em junções P-N. A maioria também (Cs, Ba, Mn, Ag, Pt, Au, Co, V, Ni, Mo, Hg, K, W, Pb) possui propriedades anfóteras, isto é, se comportam como tipo P e N ao mesmo tempo. Devido aos vários níveis intermediários e as propriedades anfóteras, os metais são conhecidos principalmente como "assassinos" do tempo de vida dos portadores minoritários, por agirem como centros de recombinação elétron-lacuna. O Ouro produz os centros de recombinação mais eficazes, é o centro de recombinação mais eficaz, por possuir um nível aceitador com energia de 0,56eV abaixo da faixa de condução e um nível doador a 0,35eV acima da faixa de valência. Dentro de certa gama de concentrações, inclusive, o tempo de vida é diretamente proporcional à quantidade de Ouro [95].

O Sódio, Ouro, Cobre e os demais elementos alcalinos e

alcalinos terrosos introduzem cargas móveis no Óxido de Silício obtido a partir da oxidação térmica do cristal. Os efeitos destas impurezas são extremamente degradantes no funcionamento de dispositivos com estruturas tipo MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) [84-85, 110-113] .

No Silício de Grau Eletrônico a concentração total das impurezas metálicas deve ser menor que 0,1 ppb. Felizmente, como veremos a seguir, a extração destes elementos do Silício Metalúrgico é mais eficaz que a separação do Boro e Fósforo. A literatura sobre o comportamento dos metais no Silício também é bastante ampla [65-110] .

4.3. Não Metais

O Oxigênio e o Carbono são as impurezas predominantes no Silício de Grau Eletrônico. Este fato deve-se principalmente a contaminação que ocorre durante o crescimento do monocristal, devido à utilização de cadinhos de Quartzo e elementos aquecedores de Grafite.

O Oxigênio tem sido responsabilizado por vários efeitos negativos que ocorrem durante o processamento dos dispositivos [124-130] , como os causados pela criação de defeitos , precipitados etc. Recentemente sabe-se que ao contrário, o Oxigênio residual pode ter efeitos positivos na prevenção e inibição dos defeitos de deslocação, bem como na melhoria da planicidade da lâmina, durante o processamento [121-124] . Isto só

15

ocorre se o Oxigênio estiver presente em concentrações insufi
cientes para a formação de precipitados. Apesar de ser elétr
icamente pouco ativo, seu comportamento como doador simples ou
duplo pode ocorrer com recozimentos térmicos do cristal em tem
peraturas médias [125-126] . As especificações do Silício de
Grau Eletrônico permitem concentrações típicas de 0,1 ppm para
este elemento.

O Carbono [127-130], apesar de ser, também eletricamen
te pouco ativo, é uma impureza alarmante por provocar tensões me
cânicas excessivas na rede cristalina do Silício. Tais tensões
são a causa de vários defeitos estruturais como discordâncias ,
falhas de empilhamento, formação de planos gêmeos, nucleação de
precipitados etc..Consequentemente, os efeitos do Carbono nos
processos de fabricação de dispositivos são imprevisíveis, pois
os defeitos de rede são dinâmicos, anômalos e de fácil multipli
cação. Os fenômenos mais comuns são as difusões não isotrôpi
cas, que causam, por exemplo, o curto-circuitamento das bases dos
transistores bipolares. Abe e outros [121] mostram que estes
defeitos aumentam exponencialmente a corrente reversa das jun
ções P-N, para concentrações de Carbono acima de 5 ppm. As con
centrações típicas do Silício de Grau Eletrônico de boa qualida
de são da ordem de 0,1 ppm ou menores.

O Nitrogênio normalmente não ocorre em concentrações
mensuráveis no Silício de Grau Eletrônico, por não estar presen
te nos processos de purificação ou de crescimento do cristal. Re
centemente, entretanto, verificou-se que ele pode contribuir ,
assim como o Oxigênio, para a diminuição do entortamento das lã

minas durante os processos térmicos. Sua vantagem é de ser eletricamente menos ativo que o Oxigênio. A eficiência na formação de doadores é da ordem de 1 a 5% [121,131] . A contaminação do Silício pode ser feita através da atmosfera de crescimento, pois o Nitrogênio reage com o Silício líquido [132].

5. PURIFICAÇÃO AO GRAU ELETRÔNICO

Várias são as dificuldades para a eliminação das impurezas presentes no Silício de Grau Metalúrgico (G.M.) em comparação aos níveis de contaminação permitidos no Silício de Grau Eletrônico (G.E.). A redução da concentração de impurezas deve ser na maioria dos casos a ppb. Estes valores de concentração estão aquém da maioria dos reagentes químicos pró-análise. O Silício possui também alta reatividade química quando na forma líquida ou vapor, não existindo nenhum material não reativo para uso como cadinho. Além disso, seus pontos de fusão (1412°C) e ebulição (3500°C) são relativamente altos.

Inicialmente foram pesquisadas várias técnicas tradicionais de purificação, como por exemplo a lavagem do Silício G.M. em pó com ácidos (lixiviação), purificação metalúrgica através de fusão e solidificação, ou evaporação [133-134] . A lixiviação com uma combinação de ácidos consegue a purificação parcial de impurezas como o Fe, C, etc., pois estes se concentram mais nas superfícies de contorno dos grãos, mas ela é ineficiente para eliminação de impurezas intersticiais como o B,P,

Cu, Au etc. As técnicas metalúrgicas além do problema do cádinho, são também muito ineficazes, pois várias impurezas não são voláteis ou não são segregadas nos processos de solidificação. Além disso, as concentrações iniciais são suficientemente elevadas para a formação de eutéticos e precipitados durante os processos. Nenhuma destas técnicas de purificação direta consegue atingir a pureza do Silício G.E. para circuitos integrados. Entretanto, elas podem ser combinadas de diversas formas para obtenção de Silício com grau de pureza suficiente para utilização em células solares terrestres de baixo custo (Silício de Grau Solar).

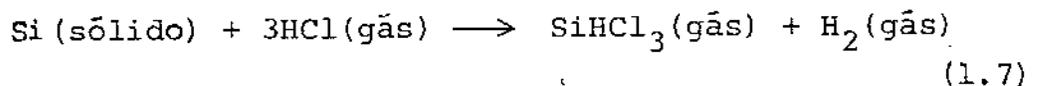
As únicas técnicas que obtiveram sucesso são as de purificação indireta, cuja diretriz básica é a seguinte: a partir do Silício G.M. produz-se um composto químico com um elemento intermediário (normalmente um halogênio), purifica-se este material até o Grau Eletrônico e a seguir, por uma reação reversa obtem-se o Silício G.E.. Historicamente, o primeiro método empregado foi o da cloração do Silício para formação do SiCl_4 , a purificação deste composto por destilação e sua redução com Zn [135-137] . Evidentemente o principal problema consistia na eliminação final destes metais no Silício. A solução foi obtida empregando-se H_2 como redutor, com deposição sobre fios metálicos refratários, tubos de quartzo, ou sobre o próprio Silício [138-140] . Vários outros compostos halogênicos como por exemplo o SiI_4 , SiBr_4 , etc., também foram estudados [141-149] . Os principais obstáculos à sua utilização comercial são econômicos, devido às várias etapas necessárias para se atingir um nível de purificação

satisfatório. Outro composto bastante estudado foi o monosilano (SiH_4) [150-155]. Por ser um gás com pressão de vapor bem diferente das demais impurezas, sua purificação é bem simples e eficiente. Outra vantagem é que o SiH_4 purificado, pode ser reduzido apenas por aquecimento (pirólise), em temperaturas não muito elevadas. Entretanto, o monosilano tem a desvantagem de possuir características explosivas com traços de Oxigênio, sendo este o principal impedimento para sua utilização em larga escala.

Atualmente, praticamente toda produção industrial de Silício G.E. é obtida a partir da triclorosilana (SiHCl_3). Este composto tem a vantagem de ser purificado e reduzido com mais eficiência que o SiCl_4 . No próximo parágrafo vamos discutir seu processo com mais detalhes.

6. O PROCESSO DA TRICLOROSILANA

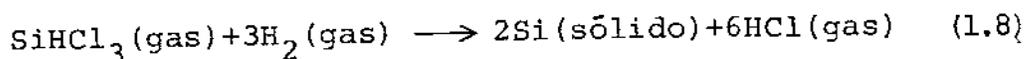
A triclorosilana é facilmente produzida a partir da reação de Ácido Clorídrico anidro com Silício:



A figura 1.4 fornece o esquema básico de sua obtenção [156-158]. O Silício G.M. é levado a reagir na forma de pó fino, em um reator de leito fluidizado com HCl. Utilizam-se temperaturas médias (200-400°C). Além da triclorosilana, forma-se também uma

mistura de SiCl_4 , H_2 , HCl e cloretos das impurezas (como por exemplo o BCl_3 , PCl_5 , FeCl_3 , AlCl_3 , etc.). Após filtragem dos resíduos sólidos a triclorosilana segue para as colunas de destilação (figural.4). Como podemos observar nas curvas da figura 1.5, com exceção do BCl_3 , os cloretos das impurezas possuem pressões de vapor bem menores que a triclorosilana. A maioria dos cloretos não estão nem mesmo representados no gráfico por possuírem pressões de vapor desprezíveis na faixa de temperatura considerada. A primeira etapa de purificação consiste então na destilação do BCl_3 . A seguir, destila-se a triclorosilana para outra coluna separando-se desta forma dos elementos menos voláteis. Repete-se novamente a destilação na segunda coluna. Estas colunas são de grande seletividade, com alta taxa de retorno, de modo a se comportarem, teoricamente, como várias colunas de destilação simples em série. Uma das vantagens da triclorosilana sobre o tetracloreto (vide figura 1.5) é que seu ponto de ebulição está mais afastado das demais impurezas e portanto sua purificação é mais eficiente. A triclorosilana é líquida na temperatura ambiente e pode ser facilmente transportada ou armazenada em tanques de aço-carbono, desde que não haja nenhuma umidade no sistema.

Após a purificação, a triclorosilana pode produzir Silício G.E. a partir de sua redução com Hidrogênio:



Esta reação necessita de altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) e de um

substrato para nucleação do Silício sólido. Para evitar contaminação, utilizam-se barras do próprio Silício G.E. como substratos [160-164], conforme esquematizado na figura 1.6. A temperatura de reação é obtida pelo aquecimento elétrico direto das barras (efeito Joule). A triclorosilana é vaporizada com o Hidrogênio para o reator praticamente na pressão atmosférica. O Silício produzido é continuamente depositado em camadas, aumentando paulatinamente o diâmetro das barras iniciais. A deposição é feita sob a forma de policristal para se aumentar a velocidade de reação. A velocidade de crescimento é da ordem de 5-15 $\mu\text{m}/\text{min}$. Deste modo, a produção de barras com grandes diâmetros pode levar centenas de horas. A grande vantagem do processo de redução da triclorosilana sobre o do tetracloreto é o maior rendimento da reação (vide figura 1.7). Na exaustão do reator, além do HCl temos parte da triclorosilana e H_2 que não reagiram e o SiCl_4 como subproduto. A chave para a viabilidade econômica do processo é a recuperação destes compostos. Na figura 1.8 temos um esquema de como isto pode ser feito [164]. A triclorosilana é separada por destilação e retorna com o H_2 diretamente ao reator, enquanto que o HCl é reciclado para produção de mais SiHCl_3 . Finalmente o SiCl_4 é um produto de grande utilidade para processos de microeletrônica (crescimento epitaxial), e produção de fibras ópticas.

A etapa de redução é a mais perigosa do processo, pois se houver introdução acidental de ar no sistema, o Hidrogênio aquecido pode explodir.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 E.G.ROCHOW, *The Chemistry of Silicon*, p. 1323-5. Pergamon Press 1975, G. Britain.
- 2 S.R.BINFORD and L.R.BINFORD, *Stone Tools and Human Behavior*, Scientific American, April, 1969.
- 3 L.H.KEELEY, *The Functions of Paleolithic Flint Tools*, Scientific American, November, 1977.
- 4 J.NAPIER, *The Evolution of the Hand*, Scientific American, December, 1962.
- 5 S.L.WASHBURN, *Tools and Human Evolution*, Scientific American, September, 1960.
- 6 S.N.KRAMER, *Mesopotâmia - O Berço da Civilização*, p. 182 (Apêndice), Biblioteca de História Universal Life, Livraria José Olympio Editora, Rio de Janeiro, 1980.
- 7 W.R.RUNYAN, *Silicon Semiconductor Technology*, p. 1-5, McGraw-Hill Book Co., 1965.
- 8 A.S.BEREZHNOI, *Silicon and its Binary Systems*, Consultants Bureau, New York, 1960.

9 S.F.ABREU, *Recursos Minerais do Brasil*, Vol. I e II, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

10 W.T.FAIRCHILD, *Electric Furnace Manufacture of Silicon Metal*, p. 55-8, *Journal of Metals*, August, 1970.

11 M.R.GOMES, *O Silício de Grau Metalúrgico*, p. 407-22, I Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, Universidade de São Paulo, Setembro, 1981.

12 R.NYLANDER, *Nomographs for the Control and Analysis of Furnace Operations*, p. 65-9. *Journal of Metals*, January, 1971.

13 S.M.SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, Second Edition, Fig. 13, p. 21, John Wiley & Sons, 1981.

14 E. SPENBE, *History and Future Needs in Silicon Technology*, in *Semiconductor Silicon*, p. 15, The Electrochem. Soc., 1969.

15 D.NOBILI et al, *Precipitation as the Phenomenon Responsible for the Electrically Inactive Arsenic in Silicon*, J. Electrochem. Soc., 130(4), p. 922-8, April, 1983.

16 E.GUERRERO et al, *Generalized Model for the Clustering of As Depants in Si*, J. Electrochem. Soc., 129(8), p.

1826-31, August, 1982.

- 17 S.H.SONG et al, *Observation of the Anomalous Concentration Profiles of Antimony Atoms Diffused into Silicon due to Local Precipitation*, J. Electrochem.Soc., 129(4), p. 841-6, April, 1982.
- 18 E.L.WILLIAMS, *Boron Diffusion in Silicon*, J. Electrochem. Soc., 108, p. 795-8, 1961.
- 19 C.S.FULLER, J.A.DITZENBERGER, *Diffusion of Boron and Phosphorus into Silicon*, J. Appl. Phys., 25, p. 1439, 1954.
- 20 M.L.SWANSON et al, *A Channeling Study of Defect-Boron Complexes in Si.*, Defects in Semiconductors. Proceedings of the Materials Research Soc. Annual Meeting, Boston, MA, U.S.A., North-Holland, p.71-8, 1981.
- 21 F.J.MORIN, J.P.MAITA, *Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron*, Phys. Rev., 96, p. 28-35, 1955.
- 22 G.L.PEARSON, J.BARDEEN, *Electrical Properties of Pure Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus*, Phys. Rev., 75, p. 865-83, 1949.
- 23 R.A.KOVALEV et al, *Boron Diffusion in Silicon Along*

- Different Crystallographic Orientations*, Sov. Phys. - Solid State, 11(7), p. 1570-3, 1970.
- 24 P.S.DOBSON, J.D.FILBY, *Precipitations of Boron in Silicon*, J. Crystal Growth, 2, p. 209-13, 1968.
- 25 M.Y.BEN-SIRA, S.BUKSHPAN, *Deep diffusion of Boron into Silicon Single Crystal*, Solid State Commun., 3, p. 15-7, 1965.
- 26 A.D.KURTZ, R.YEE, *Diffusion of Boron into Silicon*, J.Appl. Phys., 31, p. 303-5, 1960.
- 27 S.MAEKAWA, T.OSHIDA, *Diffusion of Boron into Silicon*, J. Phys. Soc. Japan., 19, p. 253-7, 1964.
- 28 M.OKAMURA, *Boron Diffusion into Silicon Using Elemental Boron*, Japan. J.Appl. Phys., 8, p. 1440-7, 1969.
- 29 P.S.DOBSON, J.D.FILBY, *Precipitation of Boron in Silicon*, J.Crystal Growth, 3, p. 209-13, 1968.
- 30 Y.C.KOO, *On the Diffusion of Al into Si*, Electrochem. Tech., 5, p. 90-4, 1967.
- 31 R.C.MILLER, A.SAVAGE, *Diffusion of Aluminum in Single Crystal Silicon*, J.Appl. Phys., 27, p. 1430-32, 1956.

- 32 A.D.KURTZ, C.L.GRAVEL, *Diffusion of Gallium in Silicon*, J.Appl. Phys., 29, p. 1456-59, 1958.
- 33 A.N.KNOPP, *Surface Concentration of Ga - diffused Silicon as Functions of Ga Temperature and Diffusion System*, Electrochem.Tech., 3, p. 60-2, 1965.
- 34 J.G.KREN, B.J.MASTERS, E.S.WAJDA, *Effect of Surface Imperfections on Ga diffusion in Silicon*, Appl. Phys. Letters, 5, p. 49-50, 1964.
- 35 B.I.BOLTAKS, T.D.DZHAFAROV, *Diffusion of Ga in Inhomogeneous Silicon*, Sov. Phys. Solid State, 5, p. 2649-50, 1964.
- 36 E.SCHIBLI, A.G.MILNES, *Deep Impurities in Silicon*, Mater. Sci. Eng., 2, p. 173-80, 1967.
- 37 V.A.STERKHOV, V.A.PANTELEEV, P.V.PAULOV, *Diffusion and Electrotransport on In and Ag Along Dislocations in Silicon*, Sov. Phys. Solid State, 9(2), p. 533-4, 1967.
- 38 P.CAPPELLETTI, G.F.CEROFOLINI, G.V.PIGNATEL, *Some Unexpected Equilibrium and Transport Properties in Indium Doped Silicon*, J.Appl. Phys., 53(9), p. 6457-8, 1982.
- 39 J.O.Mc CALDIN, J.W.MAYER, *Donor Behavior in In-alloyed*

- Silicon*, Appl. Phys. Letters, 17(9), p. 365-6, 1970.
- 40 M.L.W.THEWALT, V.O.ZIMELIS, R.R.PARSONS, *Isoelectronic Bound Excitons in Silicon. The Role of Deep Acceptors*, Phys. Rev. B, 24(6), p. 3655-8, 1981.
- 41 I.M.MACKINTOSH, *The Diffusion of Phosphorous in Silicon*, J. Electrochem. Soc., 109, p. 392-401, 1962.
- 42 S.MAEKAWA, *Diffusion of Phosphorous into Silicon*, J.Phys. Soc. Japan, 17, p. 1592-7, 1962.
- 43 K.YAGI, N.MIYAMOTO, J.NISHIZAWA, *Anomalous Diffusion of Phosphorous into Silicon*, Japan. J. Appl. Phys., 9, p. 246-54, 1970.
- 44 J.C.C.TSAI, *Shallow Phosphorous Diffusion Profiles in Silicon*, Proceedings IEEE, 57, p. 1499-1506, 1969.
- 45 Y.YUKIMOTO, *Defects Induced by Deep Diffusion of Phosphorous into Silicon*, Japan. J. Appl. Phys., 8, p. 568-81, 1969.
- 46 M.L.JOSHI, S.DASH, *Dislocation Induced Deviation of Phosphorous Diffusion Profiles in Silicon*, IBM J. Res. Dev., 10, p. 446-54, 1966.

- 47 J.G.AIKEN, F.N.SCHWETTMANN, *Correlation of Enhanced Phosphorous Emitter Diffusion and Electrical Bipolar Device Characteristics*, Semiconductor Silicon 1973, The Electrochem.Soc., p. 717-23, 1973.
- 48 G.MASETTI, D.NOBILI, S.SOLMI, *Profiles of Phosphorous Predeposited in Silicon and Carrier Concentration in Equilibrium with SiP Precipitates*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem.Soc., p. 648-57, 1977.
- 49 Y.TAKANO, N.NAMBA, M.MAKI, *Analysis of Anomalous Bending of Silicon Wafers with Heavy Phosphorous Diffusion*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem. Soc., p. 695-705, 1977.
- 50 N.D.STOJADINOVIC, R.S.POPOVIC, *A Study of Dislocations Induced in Emitter Phosphorous*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem.Soc., p. 844-56, 1981.
- 51 N.ITOH, T.NAKAU, *Inhomogeneous Distribution of Dislocations in Phosphorous-Diffused Silicon*, Japan. J. Appl. Phys., Part 1, 21(6), p. 817-21, 1982.
- 52 R.J.JACCODINE, *Precipitates Formed by High-Concentration Phosphorous Diffusion in Silicon*, J.Appl. Phys., 39, p. 3105, 1968.

- 53 M.C.DUFFI et al, *Effects of High Phosphorous Concentration on Diffusion into Silicon*, J.Electrochem.Soc., 115(1), p. 84, 1968.
- 54 D.NOBILI et al, *Precipitation as the Phenomenon Responsible for the Electrically Inactive Phosphorous in Silicon*, J. Appl. Phys., 53, p. 1484-91, 1982.
- 55 D.MATHIOT, J.C.PFISTER, *High Concentration Diffusion of P in Si: A Percolation Problem?*, J.Phys. Lett, 43(12),p. 1453-9, 1982.
- 56 T.B.SWANSON, R.N.TUCKER, *Phosphorous and Arsenic Doping of Epitaxial Silicon Films in the 1000-1200°C Temperature Range*, J. Electrochem.Soc., 116(9), p. 1271-4, 1969.
- 57 W.J.ARMSTRONG, *The Diffusivity of Arsenic in Silicon*, J. Electrochem.Soc., 109(11), p. 1065-7, 1962.
- 58 S.DASH, M.L.JOSHI, *Silicon Defect Structure Induced by Arsenic Diffusion and Subsequent Steam Oxidation*, IBM J.Res. Develop., 14, p. 453-60, 1970.
- 59 Y.W.HSUE, *Arsenic Diffusion in Silicon using Arsine*, Electrochem.Tech., 6, p. 361-5, 1968.
- 60 F.PINTCHOVSKI et al., *Antimony Diffusion in Silicon:*

- Effects of Ambient Gas and Time*, J. Electrochem.Soc., 131(8), p. 1875-83, 1984.
- 61 M.NANBA, H.KOZUKA, S.NAKAMURA, *High Concentration Sb Diffusion into Silicon using Auxiliary Wafers and Optimum Conditions*, J. Electrochem.Soc., 131(1), p. 190-5, 1984.
- 62 S.H.SONG et al., *Observation of the Anomalous Concentration Profiles of Sb Atoms Diffused into Silicon due to Local Precipitation*, J. Electrochem.Soc., 129(4), p. 841-6, 1982.
- 63 V.A.USKOV et al, *Diffusion of Sb, P and B in Silicon with various Surface Concentrations of the Diffusant*, Sov.Phys. Solid State, 15(2), p. 1181-5, 1970.
- 64 C.S.FULLER, J.A.DITZENBERGER, *Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon*, J. Appl. Phys., 27, p. 544-54, 1956.
- 65 K.GRAFF, H.PIEPER, *The Behavior of Transition and Noble Metals in Silicon*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem Soc., p.331-343, 1981.
- 66 G.G.DE LEO et al., *Level Positions of Interstitial Transition Metal Impurities in Silicon*, Phys. Rev. B, 25(8), p. 4972-80, 1982.

- 67 J.W.T.RIDGWAY, D.HANEMAN, *The Diffusion of Fe and Ni to Silicon Surfaces*, Phys. Stat. Sol., 38, pk 31, 1970.
- 68 A.C.KENTON, *The Local Electronic Structure of an Iron Impurity in Silicon*, Conference Proceedings of IEEE SOUTHEAST CON'82, p. 92-5, 1982.
- 69 M.STOJIC, *The Origin of Iron Interstitial in Quenched Silicon Single Crystals*, Phys. Status Solidi (A), 70(1) pk 39-42, 1982.
- 70 J.D.STRUTHERS, *Solubility and Diffusivity of Gold, Iron and Copper in Silicon*, J. Appl. Phys., 27, p. 1560, 1956.
- 71 J.D.STRUTHERS, *Solubility and Diffusivity of Gold, Iron and Copper in Silicon*, J. Appl. Phys., 28, p. 516, 1957.
- 72 C.B.COLLINS, R.O.CARLSON, *Properties of Silicon doped with Fe or Cu*, Phys. Rev., 108, p. 1409-14, 1957.
- 73 W.C.DASH, *Copper Precipitation on Dislocations in Silicon*, J. Appl. Phys., 27(10), p. 1193-5, 1956.
- 74 J. A. AMICK, *Copper Degradation of Silicon Devices and the Behavior of Copper in Silicon*, The Electrochem. Soc., Fall Meeting, 76(2), Abstract 339, p. 874-7, 1976.

- 67 J.W.T.RIDGWAY, D.HANEMAN, *The Diffusion of Fe and Ni to Silicon Surfaces*, Phys. Stat. Sol., 38, pk 31, 1970.
- 68 A.C.KENTON, *The Local Electronic Structure of an Iron Impurity in Silicon*, Conference Proceedings of IEEE SOUTHEAST CON'82, p. 92-5, 1982.
- 69 M.STOJIC, *The Origin of Iron Interstitial in Quenched Silicon Single Crystals*, Phys. Status Solidi (A), 70(1) pk 39-42, 1982.
- 70 J.D.STRUTHERS, *Solubility and Diffusivity of Gold, Iron and Copper in Silicon*, J. Appl. Phys., 27, p. 1560, 1956.
- 71 J.D.STRUTHERS, *Solubility and Diffusivity of Gold, Iron and Copper in Silicon*, J. Appl. Phys., 28, p. 516, 1957.
- 72 C.B.COLLINS, R.O.CARLSON, *Properties of Silicon doped with Fe or Cu*, Phys. Rev., 108, p. 1409-14, 1957.
- 73 W.C.DASH, *Copper Precipitation on Dislocations in Silicon*, J. Appl. Phys., 27(10), p. 1193-5, 1956.
- 74 J. A. AMICK, *Copper Degradation of Silicon Devices and the Behavior of Copper in Silicon*, The Electrochem. Soc., Fall Meeting, 76(2), Abstract 339, p. 874-7, 1976.

- 75 R.N.HALL, J.H.RACETTE, *Diffusion and Solubility of Copper in Extrinsic and Intrinsic Germanium, Silicon and Galium Arsenide*, J.Appl.Phys., 35, p.379-97, 1964.
- 76 J.M.FAIRFIELD, G.H.SCHWUTTKE, *Precipitation Effects in Diffused Transistor Structures*, J.Appl.Phys., 37(4), p. 1536-41, 1966.
- 77 M.L.JOSHI, S.DASH, *Distribution and Precipitation of Gold in Phosphorous Diffused Silicon*, J.Appl.Phys., 37(6), p. 2453-7, 1966.
- 78 A.Z.BADALOV, V.B.SHUMAN, *Diffusion of Au in n-type Si*, Sov.Phys.Solid State, 12(1), p. 144-9, 1970.
- 79 M.YOSHIDA, K.SAITO, *Dissociative Diffusion of Gold in Silicon*, Japan. J.Appl.Phys., 9(10), p. 1217-28, 1970.
- 80 S.F.CAGNINA, *Enhanced Gold Solubility Effect in Heavily n-type Silicon*, J.Electrochem. Soc., 116(4), p. 498, 1969.
- 81 V.B.SHUMAN, *Diffusion of Gold in Silicon*, Sov.Phys. Semicond., 1(6), p. 790-1, 1967.
- 82 C.T.SAH, D.K.SCHRODER, *Effects of Multiply-Charge Gold Impurity on the Breakdown Voltage of Silicon P-N junctions*, Appl.Phys.Letters, 12(4), p. 141-2, 1968.

- 83 W. M. BULLIS, F.J.STRIETER, *Electrical Properties of n-type Silicon Doped with Gold*, J.Appl.Phys., 39(1), p. 314-8, 1968.
- 84 D.R.COLLINS, *The Effect of Gold on the Properties of the Si-SiO₂ System*, J.Appl. Phys., 39(9), p. 4133-43, 1968.
- 85 D.R.COLLINS, D.K.SCHRODER, C.T.SAH, *Gold Diffusivities in SiO₂ and Si using the MOS Structure*, Appl.Phys. Letters, 8(12), p. 323-5, 1966.
- 86 W.M.BULLIS, *Properties of Gold in Silicon*, Solid State Electron. 9, p. 143, 1966.
- 87 G.J.SPROKEL, J.M.FAIRFIELD, *Diffusion of Gold into Silicon Crystals*, J.Electrochem.Soc., 112(2), p. 200-3, 1965.
- 88 R.H.WU, A.R.PEAKER, *Capture Cross Sections of the Gold Donor and Acceptor States in n-type Czochralski Silicon*, Solid-State Eletron. 25(7), p. 643-9, 1982.
- 89 M.HILL, M.LIETZ, R.SITTING, *Diffusion of Gold in Silicon*, J.Electrochem.Soc., 129(7), p. 1579-87, 1982.
- 90 W.R,WILCOX, T.L.LACHAPELLE, *Mechanism of Gold Diffusion into Silicon*, J.Appl.Phys., 35(1), p. 240-6, 1964.

- 91 R.O.CARLSON, *Double Acceptor Behavior of Zinc in Silicon*, Phys.Rev., 108, p. 1390-3, 1957.
- 92 C.S.FULLER, F.J.MORIN, *Diffusion and Electrical Behavior of Zinc in Silicon*, Phys.Rev., 105, p.379, 1957.
- 93 M.K.BAKHADYRKHANOV et al., *Diffusion, Solubility and Electrical Properties of Zn in Silicon*, Sov.Phys. Semicond., 4(5), p. 739-43, 1970.
- 94 M.M.BLOUKE et al., *Solid Solubility of Zn in Si*, J.Phys. Chem.Solids, 31, p. 173-7, 1970.
- 95 B.I.BOLTAKS, H. SHIH-YIN, *Diffusion, Solubility and the Effect of Silver Impurities on Electrical Properties of Silicon*, Sov. Phys.Solid State, 2, p. 2383-8, 1961.
- 96 M.K.BAKHADYRKHANOV, B.I.BOLTAKS, G.S.KULIKOV, *Diffusion, Solubility and Electrical Properties of Co in Silicon*, Sov.Phys. Solid-State, 12(1), p. 144-9, 1970.
- 97 J.CHARLOT, A.VAPAILLE, *Propriétés de Diffusion du Platine dans le Silicium*, Compt.Rend.B, 270, p. 609-11, 1970.
- 98 H.CARCHANO, C.JUND, *Electrical Properties of Silicon Doped with Platinum*, Solid-State Electron., 13, p.83-90, 1970.

- 99 R.F.BAYLEY, T.G.MILLS, *Diffusion Parameters of Platinum in Silicon*, *Semiconductor Silicon 1969*, The Electrochem. Soc., p. 481-9, 1969.
- 100 T.H.YEH, S.M.HU, R.H.KASTL, *Diffusion of Tin into Silicon*, *J.Appl.Phys.*, 39, p. 4266-71, 1968.
- 101 E.A.TAFT, R.O.CARLSON, *Beryllium as an Acceptor in Silicon*, *J.Electrochem. Soc.*, 117, p. 711-13, 1970.
- 102 N.S.ZHDANOVICH, *Photoionizations Cross Sections and the Nature of Donor Levels in Se-doped Silicon*, *Sov.Phys. Semicond.*, 15(8), p. 935-7, 1981.
- 103 S.N.DRANCHUK et al., *Structure of Gadolinium-doped Silicon*, *Inorg.Mater.*, 17(5), p. 517-20, 1981.
- 104 T.TAKABATAKE, T.FURUGA, Y.UEDA, *Precipitation of Li in Si*, *Japan.J.Appl.Phys.*, 9, p. 416-7, 1970.
- 105 C.A.J.AMNERLAAN, T.G.MILLS, *Lithium-Boron Ion Pairing in Silicon*, *Phys.Rev.Letters*, 23, p.470-2, 1969.
- 106 M.YOSHIDA, K.FURUSHO, *Behavior of Nickel as an Impurity in Silicon*, *Japan.J.Appl.Phys.*, 3, p. 521, 1964.
- 107 H.P.BONZEL, *Diffusion of Nickel in Silicon*, *Phys.Stat.Sol.*, 20, p. 493, 1967.

- 108 R.O.CARSON, *Properties of Silicon doped with Manganese*, Phys.Rev., 98, p. 937-41, 1956.
- 109 L.SVOB, *Solubility and Diffusion Coefficient of Na and K in Silicon*, Solid State Electron., 10, p. 991-6, 1967.
- 110 P.J.TSANG, V.Y.DOO, R.H.KASTL, *Sodium Adsorption on Silicon and Silicon Dioxide*, Semiconductor Silicon 1969, The Electrochem. Soc., p. 758-66, 1969.
- 111 E.H.SNOW et al., *Ion Transport Phenomena in Insulating Films*, J.Appl.Phys., 36(5), p. 1664-73, 1965.
- 112 E.YOU, W.H.KUO, A.B.KUPER, *Sodium Distribution in Thermal Oxide on Silicon by Radiochemical and MOS Analysis*, IEEE Trans.Electron.Devices, ED-13 (12), p. 276-80, 1966.
- 113 J.V.DALTON, J.DROBEK, *Structure and Sodium Migration in Silicon Nitrite Films*, J.Electrochem. Soc., 115(8), p. 865-8, 1968.
- 114 V.V.BATAVIN, *Influence of Oxygen in Silicon on the Motion of Dislocation Generated by Diffusion*, Sov.Phys.Solid-State, 8(10), p. 2478, 1967.
- 115 J.W.CLELAND, *Heat-Treatment Studies of Oxygen-Defect-Impurity Interactions in Silicon*, J.Electrochem. Soc., 129(9), p. 2127-32, 1982.
- 116 Y.TAKANO, M.MAKI, *Diffusion of Oxygen in Silicon*,

- Semiconductor Silicon 1973, The Electrochem.Soc., p. 469-81, 1973.
- 117 T.ABE, K.KIKUCHI, S.SHIRAI, *Oxygen Striations in Silicon Crystals*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem.Soc. p. 95-104, 1977.
- 118 J.R.PATEL, *Oxygen in Silicon*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem. Soc., p. 521-45, 1977.
- 119 K.GRAFF, J.HILGARTH, *Process-Induced Defects in Oxygen and Carbon Rich Silicon Crystals*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem.Soc., p. 575-84, 1977.
- 120 C.W.PEARCE, G.A.ROZGONYI, *Sources of Oxidation-Induced Stacking Faults in Czochralski Silicon Wafers. II. The Influence of Oxygen Content*, Semiconductor Silicon, 1977, The Electrochem.Soc., p. 606-16, 1977.
- 121 T.ABE et al., *Impurities in Silicon Single Crystals - A Current View*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem. Soc., p. 54-71, 1981.
- 122 S.M.HU, W.J.PATRICK, *Effect of Oxygen on Dislocation Movement in Silicon*, J.Appl.Phys., 46(5), p. 1869-74, 1975.

- 123 K.SUMINO, *Dislocation Behavior and Mechanical Strengths of Float-Zone Silicon Crystals and Czochralski Silicon Crystals*. Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem.Soc., p. 208-19, 1981.
- 124 Y.KONDO, *Plastic Deformation and Preheat Treatment Effects in CZ and FZ Silicon Crystals*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem.Soc., p. 220-31, 1981.
- 125 D.HELINREICH, E.SIRTL, *Oxygen in Silicon: A Modern View*, Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem.Soc., p. 626-36, 1977.
- 126 P.RAVA, H.C.GATOS, J.LAGOWCKI, *Thermally Activated Oxygen Donors in Si*, J. Electrochem. Soc., 129(12), p. 2844-9, 1982.
- 127 B.O.KOLBESEN, *Carbon in Silicon: Properties and Impact on Devices*, Solid State Electron, 125(8), p. 759-75, 1982.
- 128 J.A.BAKER et al., *Effect of Carbon on the Lattice Parameter of Silicon*, J.Appl.Phys., 39(9), p. 4365-8, 1968.
- 129 W.BONSELS, J.L.LAMBERT, *The Carbon Content of Semiconductor Silicon*, Semiconductor Silicon, 1969, The Electrochem. Soc., p. 89-96, 1969.

- 41
- 130 J.A.BAKER, *Origin and Carbon Content of Czochralski Silicon Crystals*, *Semiconductor Silicon* 1969, The Electrochem. Soc. , p. 566-73, 1969.
- 131 Y.YATSURUGI et al., *Concentration, Solubility and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon*, *J.Electrochem. Soc.*, 120(7), p. 975-9, 1973.
- 132 W.KAISER, C.D.THURMOND, *Nitrogen in Silicon*, *J.Appl.Phys.* 30(3), p. 427-31, 1959.
- 133 S.E.BRADSHAW, A.I.MLAVSKY, *The Evaporation of Impurities from Silicon*, *J. of Electron.*(2), p. 134-45, 1956.
- 134 J.G.LEWIS, H.A.OHLGREN, U.S.Patent, 3, 090, 678, May 21, 1963.
- 135 D.W.LYON, C.M.OLSON, E.D.LEWIS, *Preparation of Hyper-Pure Silicon*, *J. Electrochem.Soc.*, 96(6), p. 359-62, 1949.
- 136 I.J.KRCHMA, C.M.OLSON, U.S.Patent 2, 883, 269, April, 21, 1959.
- 137 M.MACPHEE, D.E.BOLGER; U.S.Patent 3, 051, 557, August, 28, 1962.

- 138 H.C.THEUERER, *Purification of Silicon*, Bell Lab.Record , p. 327-9, September, 1955.
- 139 C.M.OLSON, U.S.Patent, 3, 012, 862, December, 12, 1961.
- 140 R.S.ARIES, U.S.Patent, 3, 016, 291, January 9, 1962.
- 141 F.B.LITTON, H.C.ANDERSEN, *High Purity Silicon*, J. Electrochem. Soc., p. 287-92, 101(6), 1954.
- 142 S.GUSTAV, *Preparation of Pure Silicon by the Hydrogen Reduction of Silicon Tetraiodide*, J.Electrochem. Soc., 104(11), p. 664-665, 1957.
- 143 L.V.McCARTY, *Electrical Properties of High-Purity Silicon made from Silicon Tetraiodide*, J.Electrochem.Soc.,p.1036-42,1959.
- 144 C.S.HERRICK, J.G.KRIEBLE, *High-Purity Silicon from a Iodide Process Pilot Plant*, J. Electrochem.Soc., 107(2), p. 111-7, 1960
- 145 R.C.ELLIS, JR., *An Apparatus for the Preparation of Semiconductor Grade Silicon by Film Boiling*, J. Electrochem. Soc., 107(3), p. 222-5, 1960.
- 146 B.MANNING, U.S.Patent, 3, 043, 667, July 10, 1962.

147 J.W.TRUINE, U.S.Patent, 2, 944, 874, July 12, 1960.

148 G.H.MOATES, B.RUBIN, W.B.JACKSON, U.S.Patent 3, 006, 737, October 31, 1961.

149 R.C.SANGSTER, E.F.MAVERICK, M.L.CROUTCH, *Growth of Silicon Crystals by a Vapor Phase Pyrolytic Deposition Method*, J. Electrochem.Soc., 104(5), 317-9, 1957.

150 S.I.KLESHCHEVNIKOVA, IA.E.POKROVSKII, E.I.RUMIANTSEVA, *Preparation of Pure Silicon by Thermal Decomposition of Silane*, Soviet Physics - Technical Physics, 2(8), p. 1529-32, 1957.

151 C.H.LEWIS et al., *Preparation of High - Purity Silicon from Silane*, J. Electrochem.Soc., 108(2), p. 1114-8, 1961.

152 A.YUSA, Y.YATSURUGI, *Ultrahigh Purification of Silane for Semiconductor Silicon*, J.Electrochem.Soc., 122(12), p. 1700-5, 1975.

153 C.M.CHERRIER, U.S. Patent, 2, 945, 797, July 19, 1960.

154 J.C.A.LEWIS, U.S.Patent, 2, 993, 763, July 25, 1961.

155 H.ISHIZUKA, U.S.Patent 3, 147, 141, September 1, 1964.

156 G.PAULS, U.S.Patent, 2, 943, 918, July 5, 1960.

- 157 F.A.POHL, T.HAUSKRECHT, U.S.Patent 3, 525, 752, May 24, 1966.
- 158 T.YAGISHASHI, T.KUROSAWA, T.WADA, *The Experiments of Fractional Distillation and Infrared Absorption Spectrum of Trichlorosilane*, Trans. Res. Inst. Metals, (Tokyo) 5, p. 17-24, 1963.
- 159 D. E. GRAY, American Institute of Physics Handbook Table 4k-1, McGraw Hill Book Co., 1972.
- 160 W.A. ADCOCK, R.C.SANGSTER, U.S.Patent 3, 020, 128, February 6, 1962.
- 161 T.YAGISHASHI, T.KUROSAWA, T.WADA, *Relations between Conditions of Hydrogen Reduction of Trichlorosilane and Pulled Single Crystals*, Trans. Natl. Res. Metals (Tokyo), 5, p. 32-7, 1963.
- 162 T.YAGISHASHI, T.KUROSAWA, T.WADA, *The Large-Scale Experiment on the Preparation of High Purity Silicon by Hydrogen Reduction of Trichlorosilane*, Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo), 5, p. 65-71, 1963.
- 163 H.GUTSCHE, U.S.Patent, 3, 042, 494, July 3, 1962.
- 164 L.D.CROSSMAN, J.A.BAKER, *Polysilicon Technology*,

Semiconductor Silicon 1977, The Electrochem-Soc., p. 18-31, 1977.

- 165 V.S.BAN, Chemical , *Processes in Vapor Deposition of Silicon* , J. Electrochem-Soc., 122(10), p. 1389-91, 1975.

8. EXERCÍCIOS

1. Uma determinada indústria produz tipicamente 0,73 t de Silício G.M. por fornada, a partir de 2,6 t de quartzo e 1,1 t de fontes de Carbono, com apenas 80 Kg de resíduos no forno. A análise da matéria prima empregada como fonte de Carbono indicou 85% de C e 15% de material volátil. Admitindo que a maioria dos resíduos são de Carbetto de Silício, calcule o rendimento de obtenção de Silício e as quantidades de SiO e CO evaporados diretamente da reação. Avalie o consumo de energia necessário para esta produção.
2. Calcule a densidade atômica de impurezas por cm^3 correspondentes à 1 ppba no Silício. Dica: densidade do Si $2,3 \text{ g/cm}^3$, Número de Avogrado 6×10^{23} .
3. Calcule a diferença entre as concentrações de 1 ppb e 1 ppba de Boro no Silício.
4. Qual o tipo de condutividade predominante em um cristal de Silício G.E. de 300 g com 9×10^{-6} g de Fósforo e 6×10^{-6} g de Boro uniformemente distribuídos? Admita que todas impurezas estejam eletricamente ativas.
5. Avalie a eficiência de uma destilação simples para separação do PCl_3 da triclorosilana, na pressão atmosférica. Quantas etapas são necessárias para se conseguir baixar uma contaminação de 100 ppm em peso para 10 ppb? Dica: Obtenha as pressões

parciais a partir da figura 1.5 e aplique a equação de Clayperon.

6. Faça um fluxograma detalhado do processo de obtenção do Silício G.E. a partir do quartzo, utilizando o método da tricloro silana.
7. Visto que o Silício está presente na maioria das rochas, qual é o principal motivo que impede a substituição do quartzo para a produção de Silício no forno de arco elétrico?
8. Atualmente desenvolvem-se no mundo vários programas de pesquisa visando a utilização de células solares como fonte de energia alternativa. Faça uma estimativa de qual deve ser o mínimo tempo de vida útil para que uma célula solar de Silício monocristalino tenha ganho de energia global maior que 1. Utilize os seguintes parâmetros para o cálculo:
 - consumo de energia para produção de Silício G.M.: 15kWh/kg.
 - rendimento para produção de Silício G.E. a partir do Silício G.M.: 30%.
 - consumo de energia para produção de Silício G.E. a partir do Silício G.M.: 100 kWh/kg.
 - consumo de energia para produção de monocristais de Silício G.E.: 125kWh/kg.
 - perda de material no corte e polimento do cristal: 50%.
 - espessura final da célula: 0,5mm.
 - rendimento de conversão fotovoltaica: 15%.
 - insolação anual média durante o dia (8h): 0,5kWh/m².

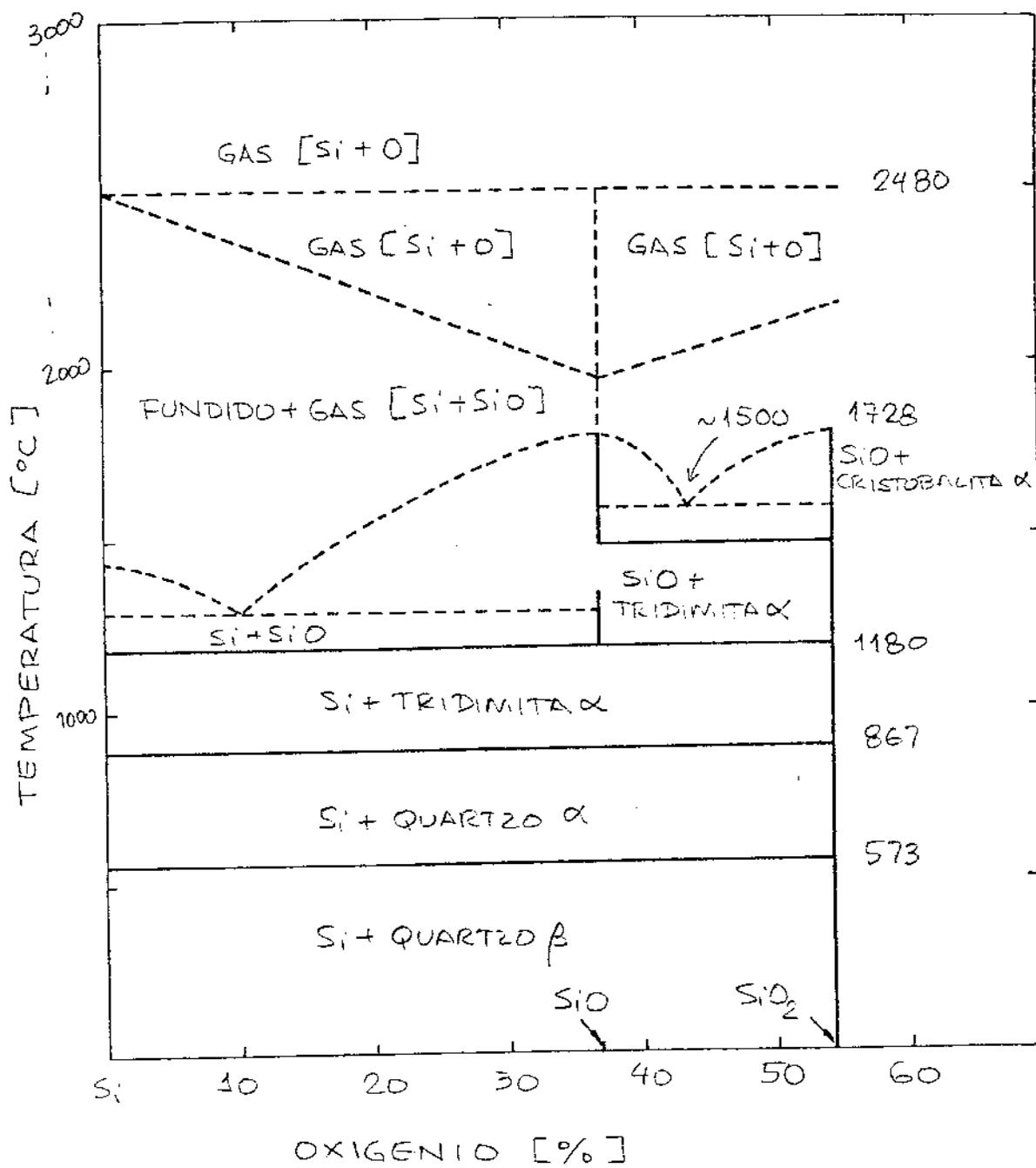


FIGURA L.1

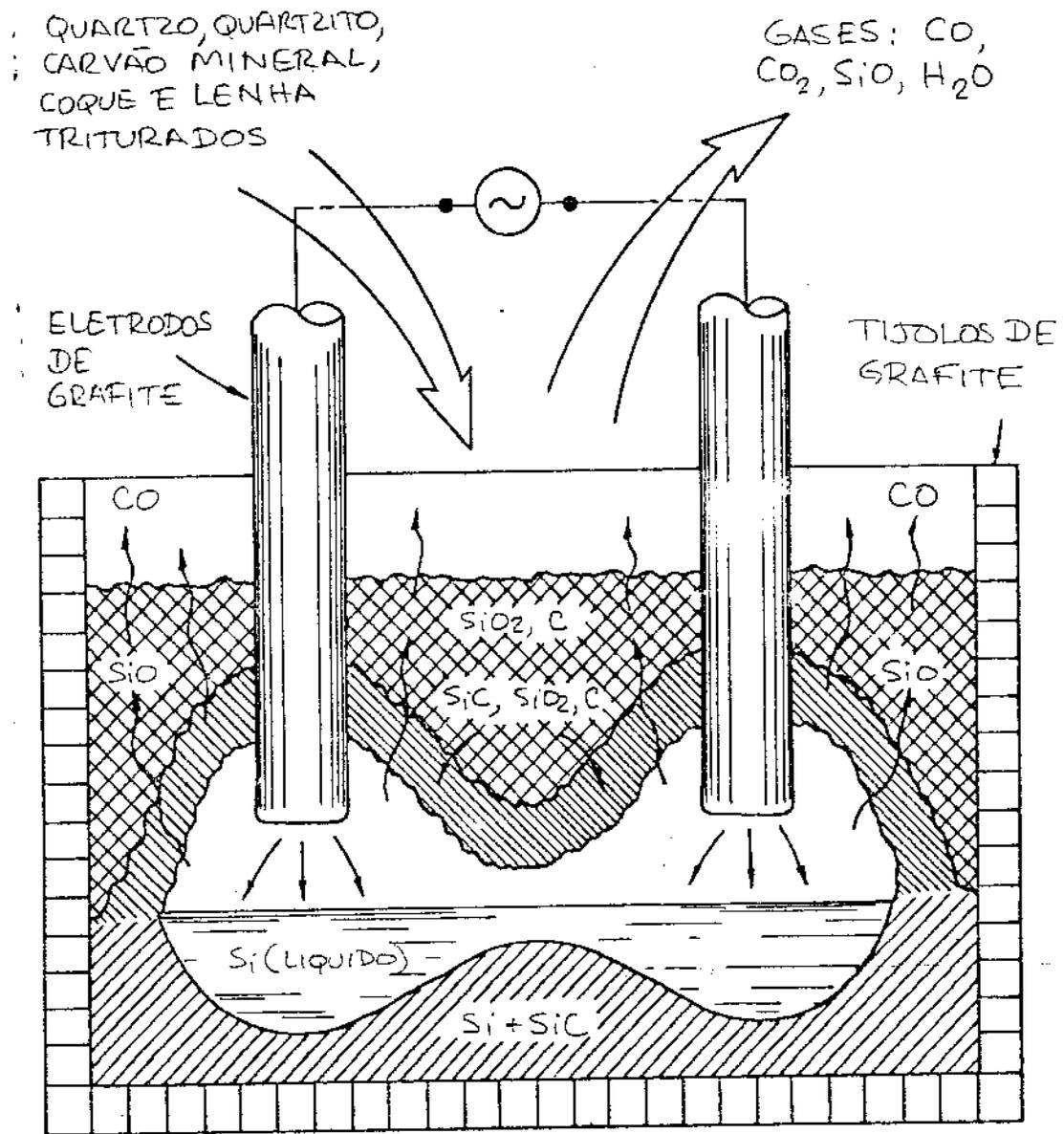


FIGURA 1.2

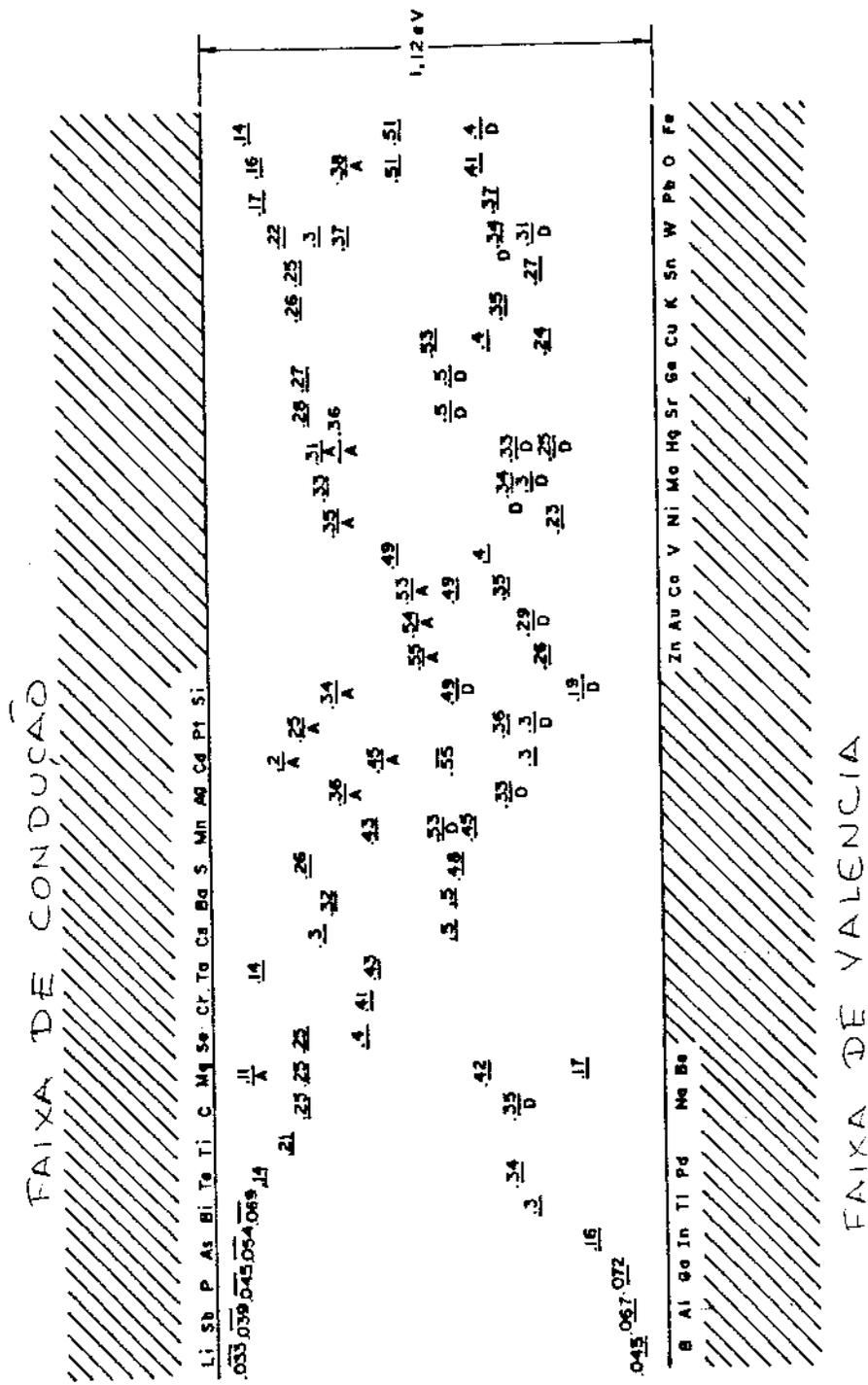


FIGURA 1.3

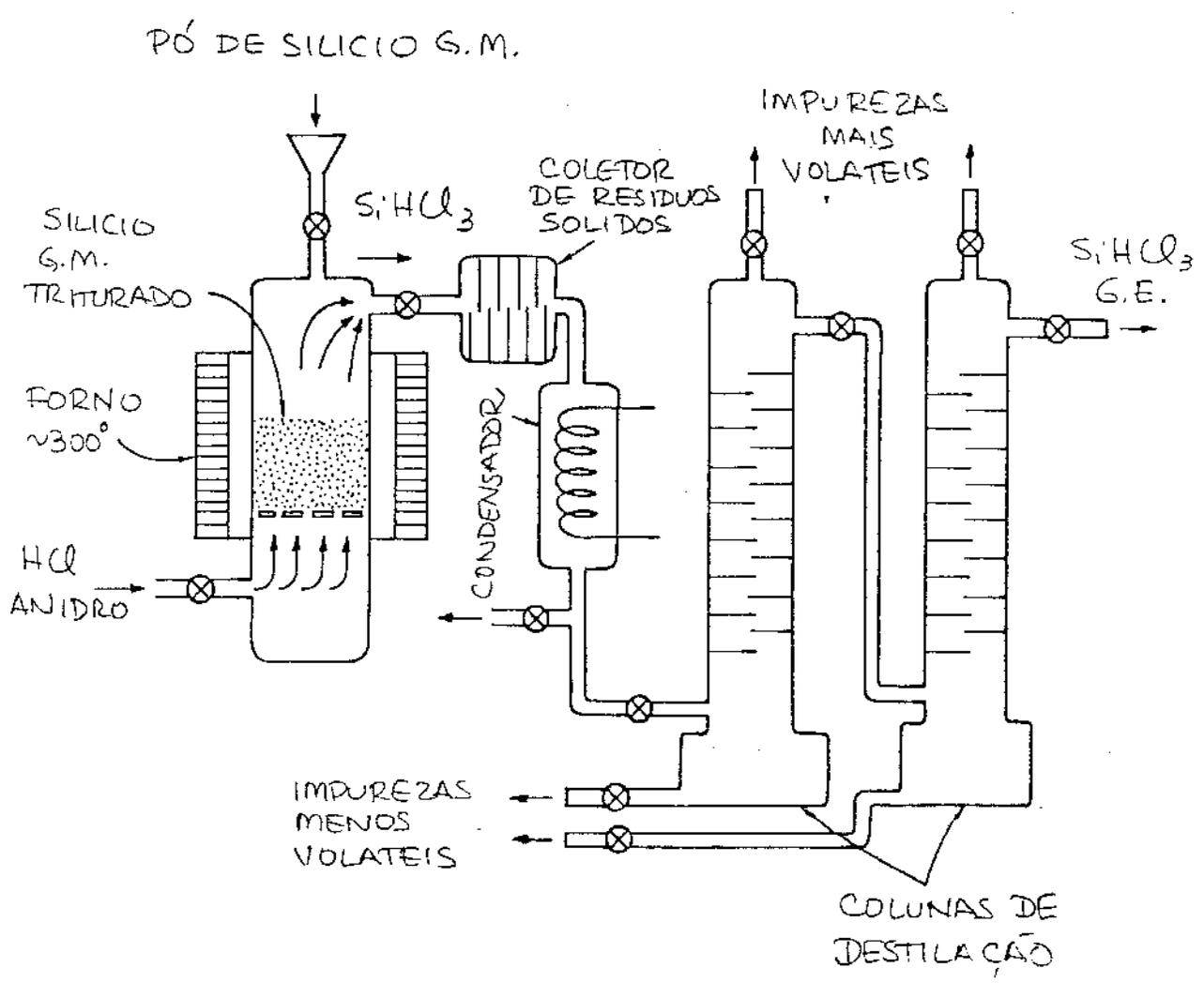


FIGURA 1.4

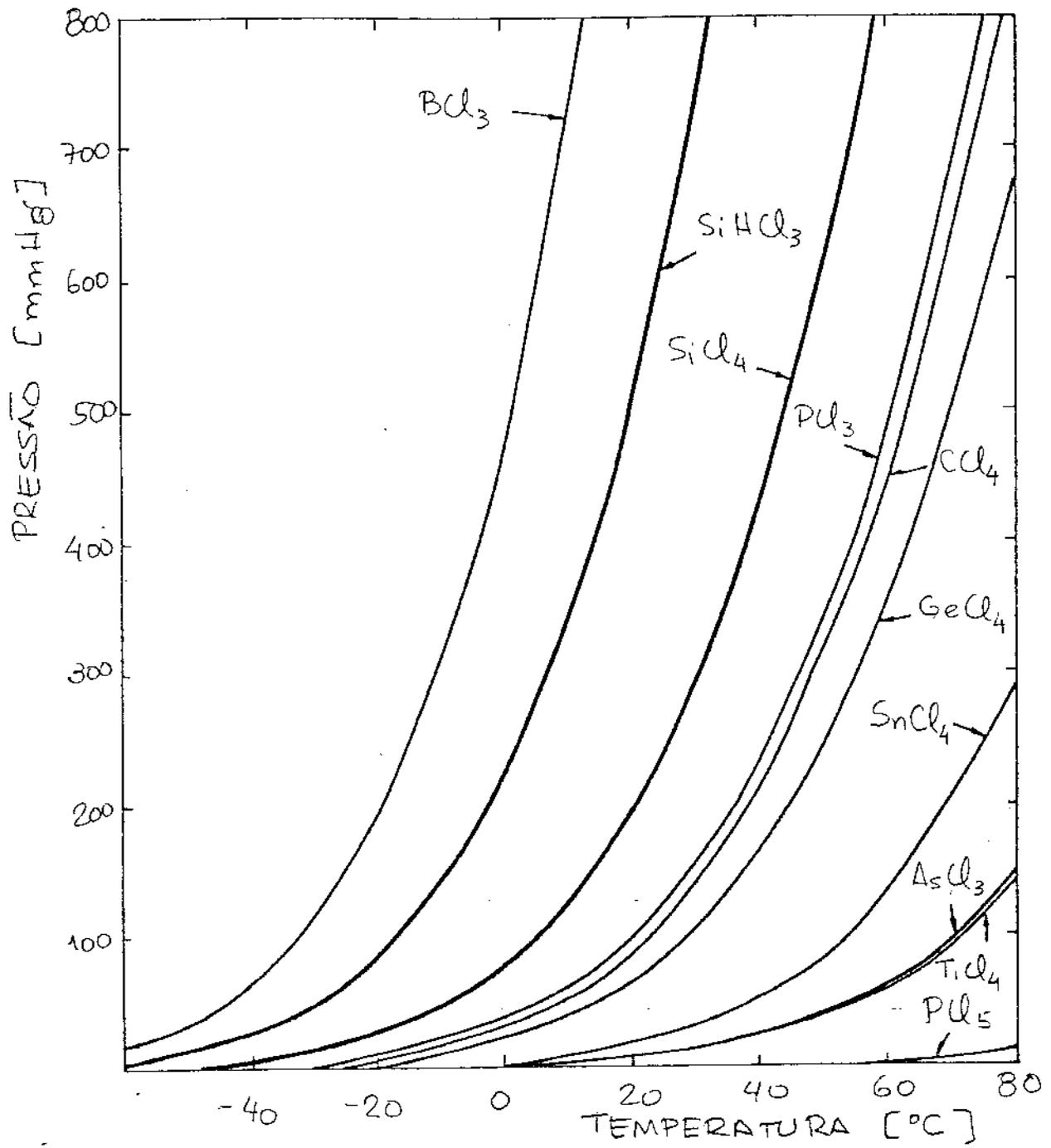


FIGURA 1-5

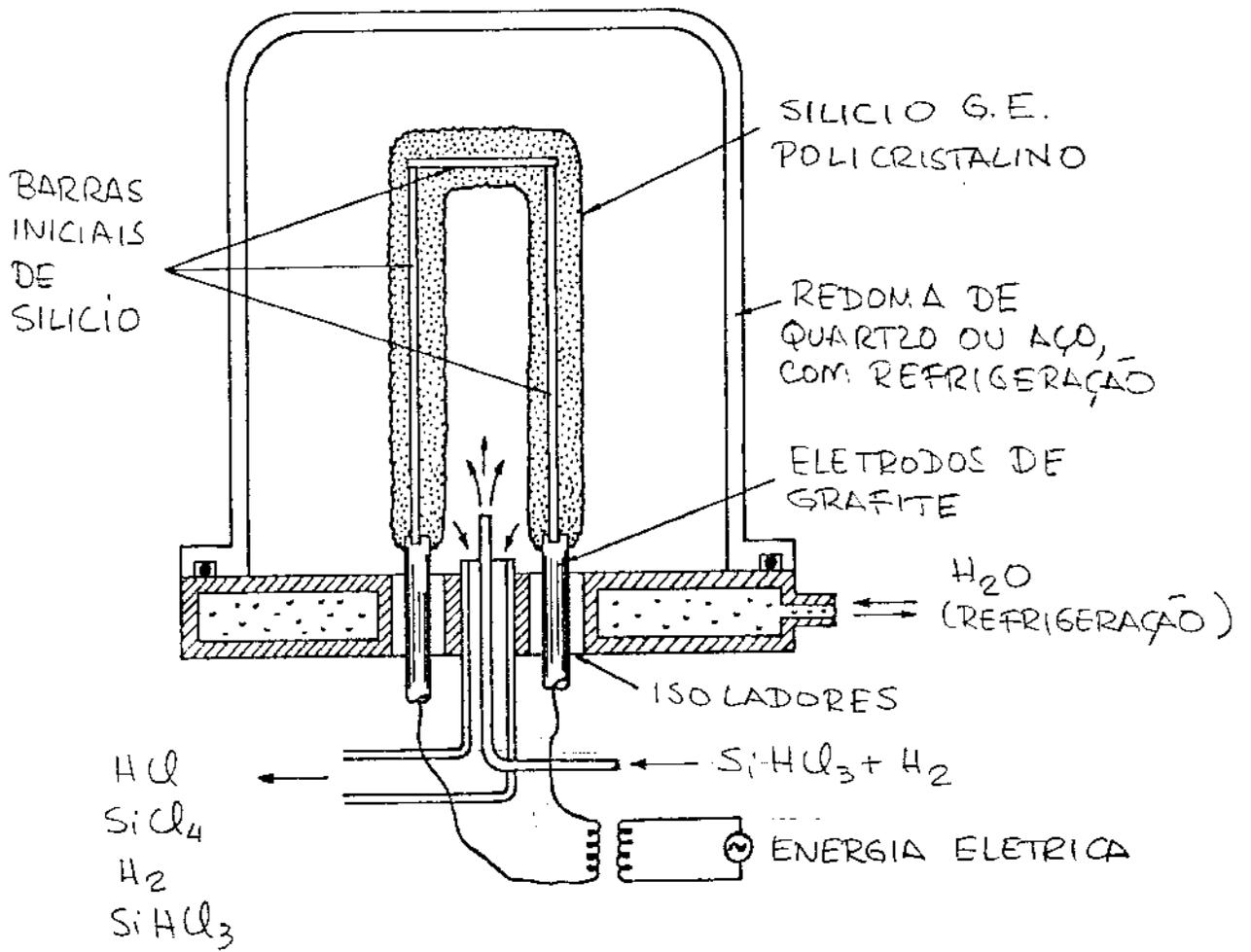


FIGURA 1,6

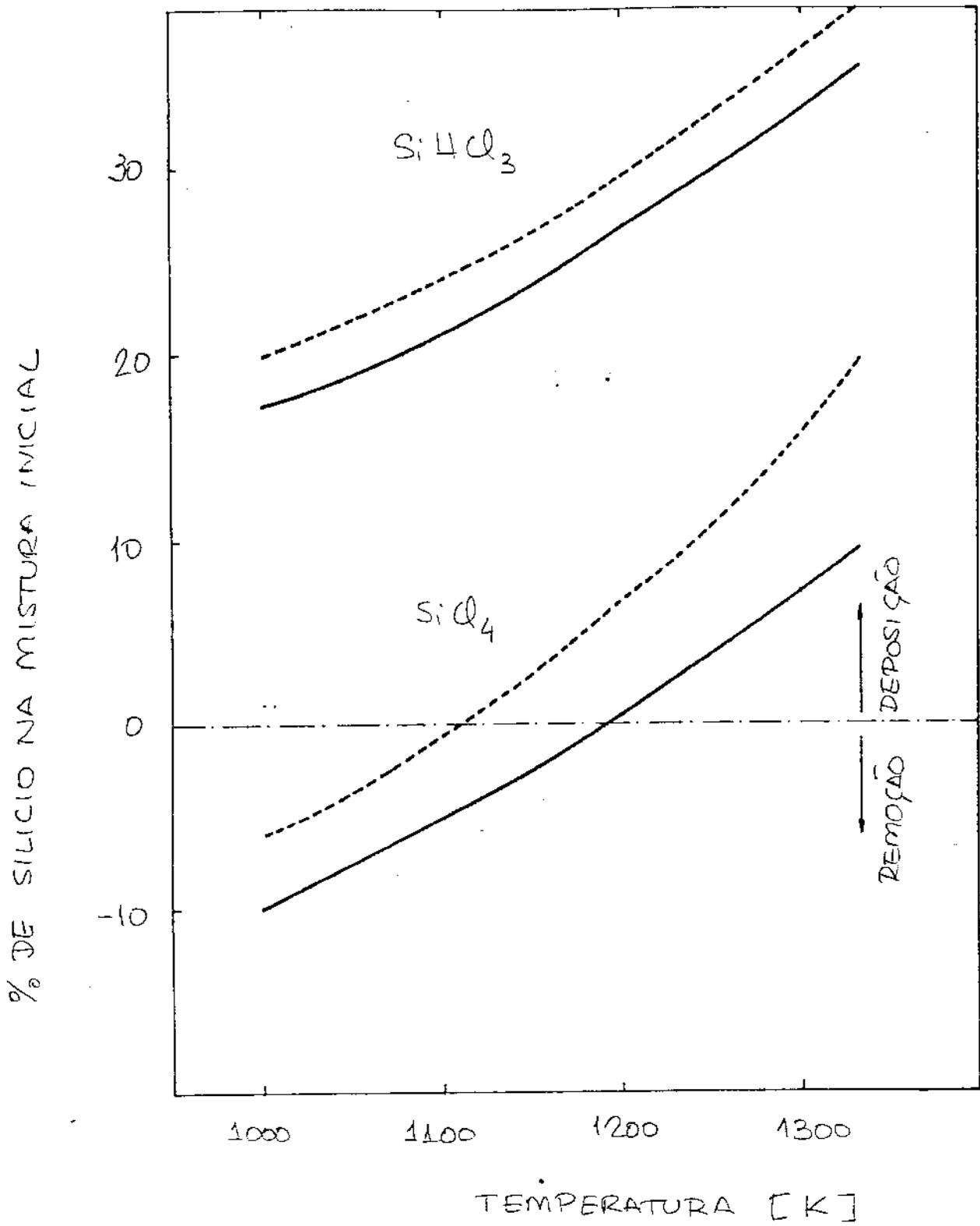


FIGURA 1.7

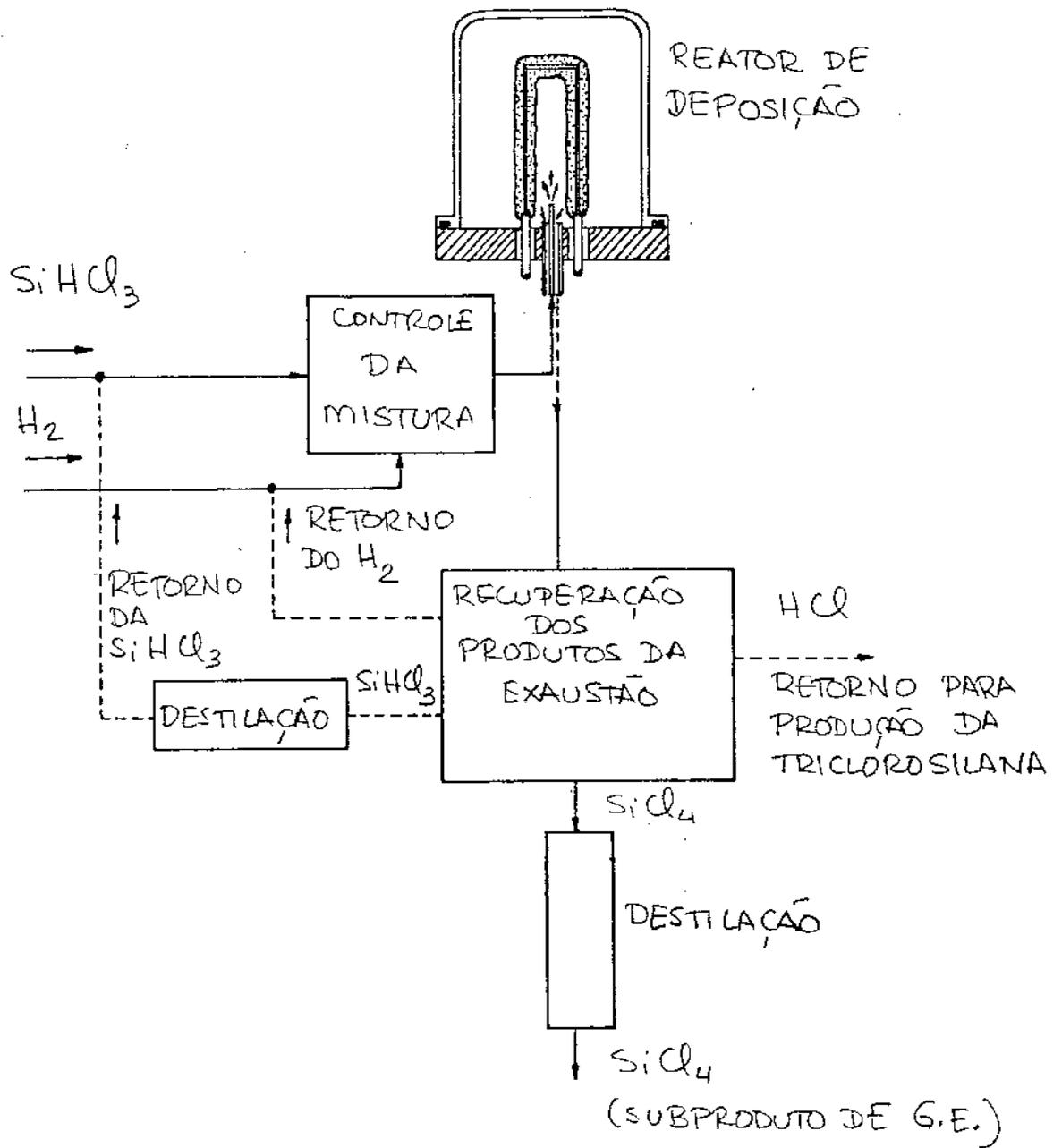


FIGURA 1.8.

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO I

- 1.1 Diagrama hipotético das diversas fases do sistema Si-O. |8|.
- 1.2 Esquema básico do forno de arco submerso para produção de Si lício de Grau Metalúrgico.
- 1.3 Níveis de energia intermediários causados pelas impurezas io nizadas no Silício. Os níveis abaixo do centro são aceitadores, a não ser se indicados por D (doadores). Os níveis acima do centro são doadores, a não ser se indicados por A (a- ceitadores). |13|.
- 1.4 Sistema de produção e purificação da triclorosilana a partir do Silício G.M.
- 1.5 Curvas de pressão de vapor do SiCl_4 , SiHCl_3 e dos demais clo retos voláteis formados pelas impurezas, (com dados coletados da Ref. |159|).
- 1.6 Esquema típico do reator para deposição de barras de Silício G.E. policristalinas.
- 1.7 Eficiências teóricas (tracejado) e experimentais (traço cheio) da deposição de Silício, a partir do SiHCl_3 e do SiCl_4 , com a relação de concentração $\text{Cl}/\text{H}=10^{-1}$ (adaptado da Ref. |165|).
- 1.8 Esquema de recuperação associado ao reator de deposição de Silício G.E. |164|.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO À CRISTALOGRAFIA DO SILÍCIO

1. CRISTAIS E SEUS DEFEITOS

Para confecção de circuitos integrados o Silício deve ser monocristalino. O monocristal perfeito é matematicamente definido como um arranjo geométrico espacial de átomos cuja estrutura forma uma infinita repetição de uma unidade estrutural básica, chamada de célula elementar (vide figura 2.1a). O Silício, assim como outros materiais no estado sólido, pode apresentar-se também na forma policristalina ou amorfa. No primeiro caso, a repetição da célula elementar é limitada a determinadas regiões, chamadas de grãos (vide figura 2.1b), enquanto que na forma amorfa não existe nenhuma estrutura regular (vide figura 2.1c). Os cristais reais diferem do cristal ideal por apresentarem uma variedade de defeitos, além do fato de serem finitos. Os defeitos podem ser classificados de uma maneira geral como pontuais ou de deslocamento da rede.

1.1. Defeitos Pontuais

Os principais defeitos pontuais estão esquematizados na figura 2.2. Pode, por exemplo, ocorrer vazios (vacâncias) devido a ausência de átomos de Silício na estrutura (defeito Schottky), (figura 2.2a). Neste caso estão rompidas quatro ligações covalentes. Os elétrons livres podem, entretanto, se combinar em pares para a formação de ligações híbridas de menor energia. O mesmo ocorre quando existem átomos de Silício ocupando posições intersticiais (figura 2.2b). A associação destes defeitos em um

par é chamada de defeito de Frenkel (figura 2.2c). A concentração de vacâncias e interstícios depende exponencialmente da temperatura do cristal. Estes defeitos desempenham um papel importantíssimo na cinética dos processos de difusão e oxidação do Silício [1], e estão também relacionados com a formação de defeitos de rede durante a confecção dos dispositivos [2]. Qualquer átomo de impureza incorporado à rede cristalina de forma substitucional (figura 2.2d) ou intersticial (figura 2.2e), também é considerado como um defeito pontual.

1.2. Defeitos de Deslocações

As deslocações são de uma maneira geral defeitos de rede de maiores dimensões que os pontuais. Elas podem ocorrer devido a vários fatores, como por exemplo: falha de empilhamento na cristalização, difusão excessiva de impurezas substitucionais, tensões mecânicas, choques térmicos, etc. Os cristais de Silício, para construção de circuitos integrados, devem ser livres de deslocações pois estas alteram os processos de difusão e oxidação de modo imprevisível. Além disto, os defeitos de deslocações são dinâmicos, isto é, podem se movimentar, recombinar e induzir novos defeitos quando submetidos a tensões mecânicas (ou térmicas). Geralmente, as deslocações quando aparecem, o fazem em grande quantidade.

Dependendo de sua geometria estes defeitos podem ser classificados como lineares, planares ou volumétricos. Para facilitar as ilustrações das figuras vamos considerar alguns exemplos de de

60

feitos em cristais cúbicos simples. Como veremos a seguir a estrutura do cristal de Silício é consideravelmente mais complexa (estrutura do diamante), mas as propriedades gerais dos diversos tipos de defeitos de rede são similares aos dos cristais cúbicos [3].

1.2.1. Deslocações Lineares

Os tipos principais de deslocações lineares são a de linha reta e a espiral. Ambas aparecem freqüentemente devido aos mecanismos de crescimento dos monocristais.

Na figura 2.3.a temos um exemplo de deslocação linear reta em uma estrutura cúbica. É como se houvesse um plano adicional de átomos inseridos na rede de um cristal perfeito perpendicularmente a linha AB. O cristal permanece volumetricamente com uma estrutura regular (apesar de tensionada), com a maioria dos defeitos presentes ao longo da linha reta perpendicular ao plano do papel, passando pelo ponto A. Este tipo de defeito também é chamado de deslocamento de canto, pois se as tensões excederem o limite de deformação elástica uma metade do cristal pode mover-se em relação à outra, praticamente eliminando os defeitos de estrutura na região (vide figura 2.3b), (Ref. 4).

A deslocação em espiral é ilustrada na figura 2.4. A estrutura parece como se metade do cristal tivesse sido submetido às tensões que causaram o deslizamento parcial paralelo ao plano ABCD, em direções opostas. A maioria das distorções ficam localizadas dentro do raio de uma espiral, como indicado pela li-

91

nha tracejada na figura 2.4. Não existem ligações incompletas, como no caso da deslocação de linha reta.

1.2.2. Deslocações Planares

As deslocações são chamadas de planares quando os defeitos ocorrem em apenas um dos planos do cristal. Elas podem ser de pequenas dimensões como as causadas por associações de defeitos pontuais ou enormes, como os defeitos de falhas de empilhamento, de cristais gêmeos ou de contornos de grão. Nestes casos o cristal não pode ser utilizado na tecnologia de circuitos integrados.

Na figura 2.5 temos a ilustração simplificada de um defeito de empilhamento. A seqüência normal de crescimento deveria ser dos planos a, a', b, b', ... etc. Por alguma deficiência no processo, como por exemplo o aparecimento de um defeito pontual, pode ocorrer falha na seqüência em uma determinada região. Devido a estrutura cristalina, a propagação do defeito poderá ocorrer com incrementos progressivos de tamanho de camada em camada e com forma geométrica bem definida. Diz-se que este defeito é planar pois o cristal só não é perfeito nos planos de interface entre a região de seqüência normal e a região alterada.

De acordo com as leis geométricas, existem orientações cristalinas exatamente simétricas, o que permite a formação de um cristal composto por dois monocristais "perfeitos", de diferentes orientações, compartilhando entre si um plano gêmeo (vide figura 2.6), sem ligações incompletas entre os dois monocristais.

62

Cristais com a estrutura do Diamante possuem dois planos gêmeos possíveis (111) e (112), respectivamente [5] (Veremos o que estes índices significam no parágrafo 3). Entretanto, observou-se experimentalmente no Silício, apenas o plano gêmeo (111), que é o da energia mais baixa [6].

Os defeitos de contorno de grão são formados pelos planos de separação entre monocristais que não possuem nenhuma relação entre suas orientações (vide figura 2.7). Nestes planos o número de ligações incompletas e de distorções da rede é muito grande.

1.2.3. Deslocações Volumétricas

Os principais defeitos volumétricos são os devidos à variação estequiométrica e à formação de precipitados. No caso do Silício inexistente o problema da estequiometria pois o cristal semicondutor é formado por apenas um elemento.

Devido as impurezas presentes, pode ocorrer a formação de precipitados, pois cada elemento possui um limite de solubilidade para sua concentração no cristal, acima da qual ocorrem fases com estruturas completamente diversas da do cristal (vide figura 2.8). Estes precipitados podem ser amorfos ou cristalinos. No caso do Silício, a concentração limite da solubilidade sólida em função da temperatura é uma função com características diversas para cada tipo de impureza (vide figura 2.9), (Ref. 7). Na maioria dos casos, até aproximadamente 1300°C. o limite de solu-

bilidade sólida aumenta com a temperatura. Deste modo deve-se observar que se uma impureza for introduzida até o seu limite de solubilidade sólida em alta temperatura, após o resfriamento do cristal ocorrerá inevitavelmente a formação de precipitados, pois o limite de solubilidade na temperatura mais baixa terá sido ultrapassado. A ocorrência de precipitados deve ser sempre evitada, pois além dos efeitos negativos no comportamento elétrico do cristal, a desproporcionalidade entre o volume do precipitado e a estrutura cristalina provoca tensões suficientes para a criação de outras deslocções no cristal.

2. ESTRUTURA DO SILÍCIO

De acordo com os princípios da mecânica quântica, a configuração dos elétrons, de um átomo de Silício isolado, e no seu estado fundamental, é dada por:

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^2 \quad (2.1)$$

Como podemos observar, as camadas de números quânticos 1 e 2 se encontram totalmente preenchidas. O mesmo não ocorre com a camada de número quântico 3, que possui apenas quatro elétrons. Com a aproximação física de dois ou mais átomos de Silício, ocorre uma mudança na configuração dos orbitais destes elétrons, devido às forças de interação entre os núcleos, resultando em orbitais híbridos do tipo sp^3 , de menor energia e, portanto, mais está-

60

veis. Estes orbitais moleculares se distribuem no espaço de acordo com as direções dos vértices de um tetraedro regular (vide figura 2.10), com cada elétron de um átomo ocupando um lóbulo. Através destes orbitais, os átomos de Silício podem formar ligações covalentes fortes, com cada átomo ligado simetricamente a quatro vizinhos e igualmente espaçados. Este tipo de geometria é conhecida como estrutura do Diamante, cuja célula elementar é apresentada na figura 2.12.

3. EIXOS E PLANOS CRISTALOGRAFICOS

Como podemos observar na figura 2.11, as dimensões externas da célula elementar do Silício formam um cubo perfeito. Assim, cada átomo da estrutura pode ser definido por suas coordenadas nos eixos \vec{x} , \vec{y} e \vec{z} , como múltiplos ou submúltiplos de aresta "a". Por exemplo, as coordenadas dos átomos A, B e C indicados na figura 2.11 podem ser expressas respectivamente por $(1,0,0)$, $(1,1/2,1/2)$ e $(1/2,1,1/2)$.

De modo similar, os planos cristalinos podem ser definidos por suas intersecções com os eixos cristalográficos. A convenção normalmente adotada é tomar o inverso destes números e reduzi-los aos menores inteiros possíveis, preservando a razão entre eles. O resultado, apresentado entre parêntesis, é definido como os "índices de Miller" do plano. Por exemplo, o plano desenhado na figura 2.12a, intercepta os eixos \vec{x} , \vec{y} e \vec{z} em $2a$, $1a$ e $1a$, respectivamente. Os inversos destes números possuem a relação $1/2$, 1 e 1 . Os menores inteiros possíveis são 1 , 2 e 2 e portanto os índices de Miller do plano serão denotados por (122) .

Caso o ponto de intersecção de um plano qualquer tenha coordenada negativa, o fato é indicado colocando-se um traço sobre o índice. Os eixos escolhidos podem ser primitivos ou não.

As direções no cristal também podem ser expressas por índices correspondentes ao conjunto de menores inteiros que tenham a mesma razão que as projeções de um vetor na direção escolhida. Neste caso, os índices são apresentados entre colchetes "[]", quando se quer indicar apenas uma determinada direção, ou entre "<>" quando se quer indicar o conjunto de todas direções equivalentes. No caso de um cristal cúbico como o Silício, a direção perpendicular a um plano possui os mesmos índices numéricos deste plano.

A figura 2.12 apresenta alguns exemplos de planos e direções. Como podemos observar, por exemplo, os planos (100) e ($\bar{1}$ 00) são simetricamente equivalentes. O conjunto de todos os planos simétricos é denotado pelos índices de Miller de apenas um deles, colocados entre chaves. No exemplo supracitado a notação do conjunto poderia ser somente {100}.

4. PROJEÇÃO ESTEREOGRÁFICA

A projeção estereográfica é um método elegante para se representar em um mesmo plano as posições relativas das diferentes direções de cristais cúbicos, como o Silício [8, 9]. Para se estabelecer esta correspondência deve-se imaginar uma superfície esférica, com origem "O" e Polo Norte "N" coincidente com uma determinada orientação, conforme ilustrado na figura 2.13. O vetor de uma direção $[h, k, l]$ qualquer, vai atingir um único ponto P no hemisfério Norte da esfera. Uma reta entre este ponto e o Polo Sul "S" vai interceptar o plano equatorial univocamente em um ponto P'. Portanto, esta transformação permite estabelecer uma correspondência de cada ponto do hemisfério Norte com um único ponto dentro do círculo no plano equatorial. Nas figuras 2.14 a, b, c, temos as projeções estereográficas de um cristal cúbico, com a direção NS coincidente com as direções cristalográficas $[001]$, $[111]$ e $[110]$, respectivamente. Os ângulos entre duas direções cristalográficas podem ser facilmente determinados com o auxílio da rede estereográfica apresentada na figura 2.14d. Qualquer ponto P' da projeção pôde ser identificado por sua "latitude" e "longitude" na rede. Portanto, pôde-se observar que todas direções cristalográficas pertencentes a um mesmo plano aparecem na projeção estereográfica com seus pontos situados sobre uma mesma reta ou um arco de círculo. Pode-se observar também, a partir das figuras 2.14a, b, c, que os cristais cúbicos apresentam uma simetria binária, ternária e quaternária, nas direções $[001]$, $[111]$ e $[110]$, respectivamente.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 D.L.KENDALL, D.B.DE VRIES, *Diffusion in Silicon*, Semiconductor Silicon 1969, The Electrochem. Soc., p. 358 - 421, 1969.
- 2 K.V.RAVI, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon*. J. Wiley, New York, 1981.
- 3 J.HORNSTRA, *Dislocations in the Diamond Lattice*, J. Phys. Chem. Solids, p. 129-41, 1958.
- 4 A.G.GUY, J.J.HREN, *Elements of Physical Metallurgy*, Addison - Wesley, Reading, 1974.
- 5 C.B.SLAWSON, *Twinning in the Diamond*, American Mineralogist, 35, p. 193-206, 1950.
- 6 E.I.SALKOVITZ, F.W.VON BATCHELDER, *Twinning in Silicon*, J. Metals, 4, p. 165, 1952.
- 7 F.A.TRUMBORE, *Solid Solubility of Impurity Elements in Germanium and Silicon*, Bell System Tech. J., 39, p. 205 - 33, 1960.
- 8 E.A.WOOD, *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press, New York, 1952.

9 A.VAPAILLE, *Physique des Dispositifs a Semiconducteurs*,
Masson et Cie, Paris, 1970.

6. EXERCÍCIOS

1. Indique as coordenadas de todos os átomos da célula elementar do Silício.
2. Mostre que a estrutura do Silício pode ser obtida a partir da sobreposição deslocada de duas células cúbicas simples de face centrada. Indique as coordenadas dos vértices das duas células.
3. Calcule a dimensão da célula elementar do Silício, em Angstroms, sabendo-se que a densidade do cristal é de 2,33 g/cm³ e o peso molecular do elemento 28,06 g.
4. A partir do resultado da questão anterior, calcule a menor distancia entre dois átomos do cristal.
5. Calcule a distancia entre os planos consecutivos nas direções [111], [100] e [110], respectivamente.
6. Mostre que para o sistema cúbico simples, o espaçamento entre dois planos consecutivos é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

onde a é a dimensão da célula básica e h, k e l os índices de Miller do plano.

7. Desenhe esquematicamente a estrutura do Silício vista pelas direções [111], [100] e [110], respectivamente.
8. Lâminas finas de cristais de Silício quebram facilmente em direções bem definidas. Quais são estas direções para lâminas cortadas de cristais [111], [100] e [110], respectivamente?
9. Supondo o modelo atômico de Bohr (esferas rígidas), calcule o raio máximo que um átomo pode ter para atravessar a estrutura do Silício completamente, sem nenhum choque com os átomos da rede, nas direções [111], [100] e [110], respectivamente.
10. Supondo ainda o modelo de Bohr, calcule a porcentagem de volume preenchido pelos átomos de Silício dentro da célula elementar.
11. Existem cinco posições intersticiais dentro da célula elementar do Silício. Tente calcular as coordenadas destas posições. Dica: Uma delas é o ponto central da célula e as outras estão simetricamente localizadas em relação a este ponto.
12. As concentrações de defeitos de vacancias ou de interstícios em função da temperatura podem ser calculadas através da seguinte expressão:

$$C_D(T) = \bar{c} \exp(-E_a/k_B T)$$

onde \bar{c} é uma constante, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e E_a a energia de ativação, cujo valor é aproximada-

- mente 2,6 eV para vacâncias e 4,6 eV para os interstícios. Calcule a relação entre a concentração de vacâncias na temperatura ambiente e em 1100°C. Idem para a concentração de interstícios. Faça uma estimativa também da variação dos defeitos de Frenkel nestas duas temperaturas.
13. Durante um processo foram crescidos filmes finos cristalinos de Silício sobre diferentes lâminas também de Silício monocristalino (crescimento epitaxial). A análise da camada crescida, através de um microscópio óptico, revelou a presença de defeitos côncavos em forma de pirâmide. Em algumas lâminas as pirâmides tinham base triangular e em outras base quadrada. Como você explicaria este efeito? Qual a orientação das lâminas utilizadas?
14. Qual a orientação do plano gêmeo ilustrado na figura 2.6?
15. Atualmente consegue-se produzir transistores MOS-VLSI de até 0,5 μm de comprimento de canal. Construindo-se um transistor deste tipo em uma lâmina $\langle 100 \rangle$ de modo que o canal fique alinhado com a direção $\langle 010 \rangle$ conforme ilustrado na figura E-2.1, e supondo que os elétrons passem balisticamente da Fonte ao Dreno, calcule a mínima quantidade de planos atômicos atravessados pelos elétrons.
16. Idem problema anterior supondo agora o canal alinhado na direção $\langle 011 \rangle$.

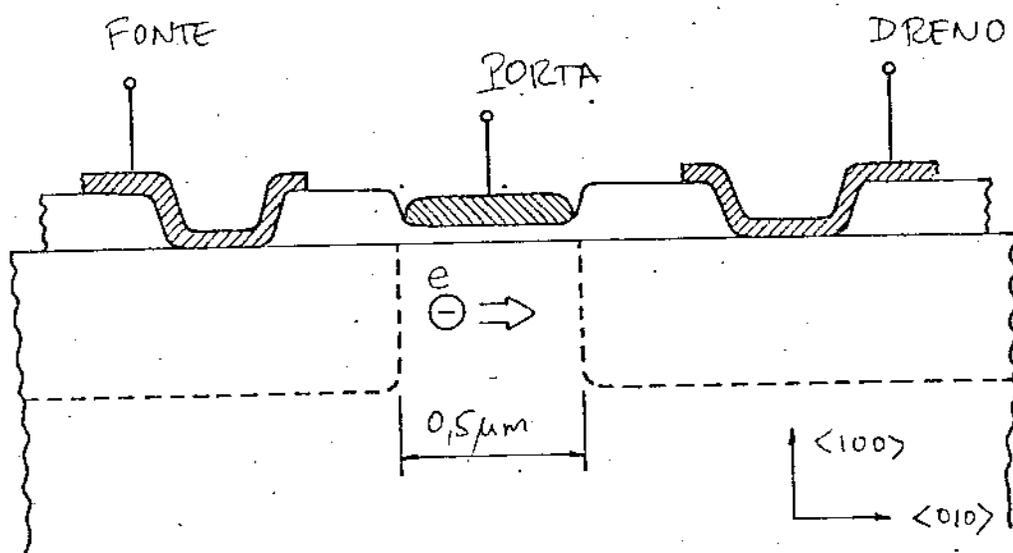


FIGURA E-2.1 : Corte transversal de um transistor MOS-VLSI

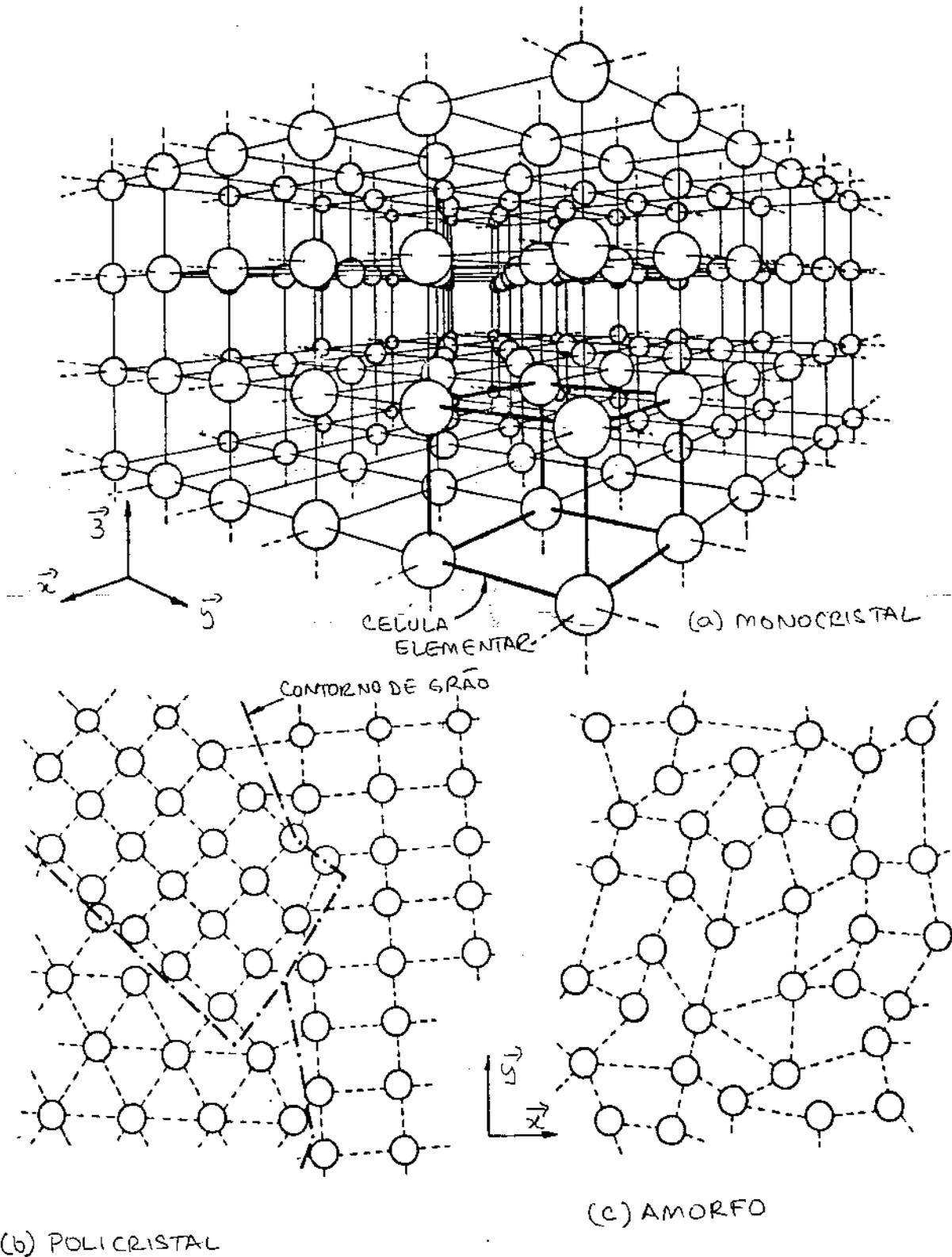


FIGURA 2.1

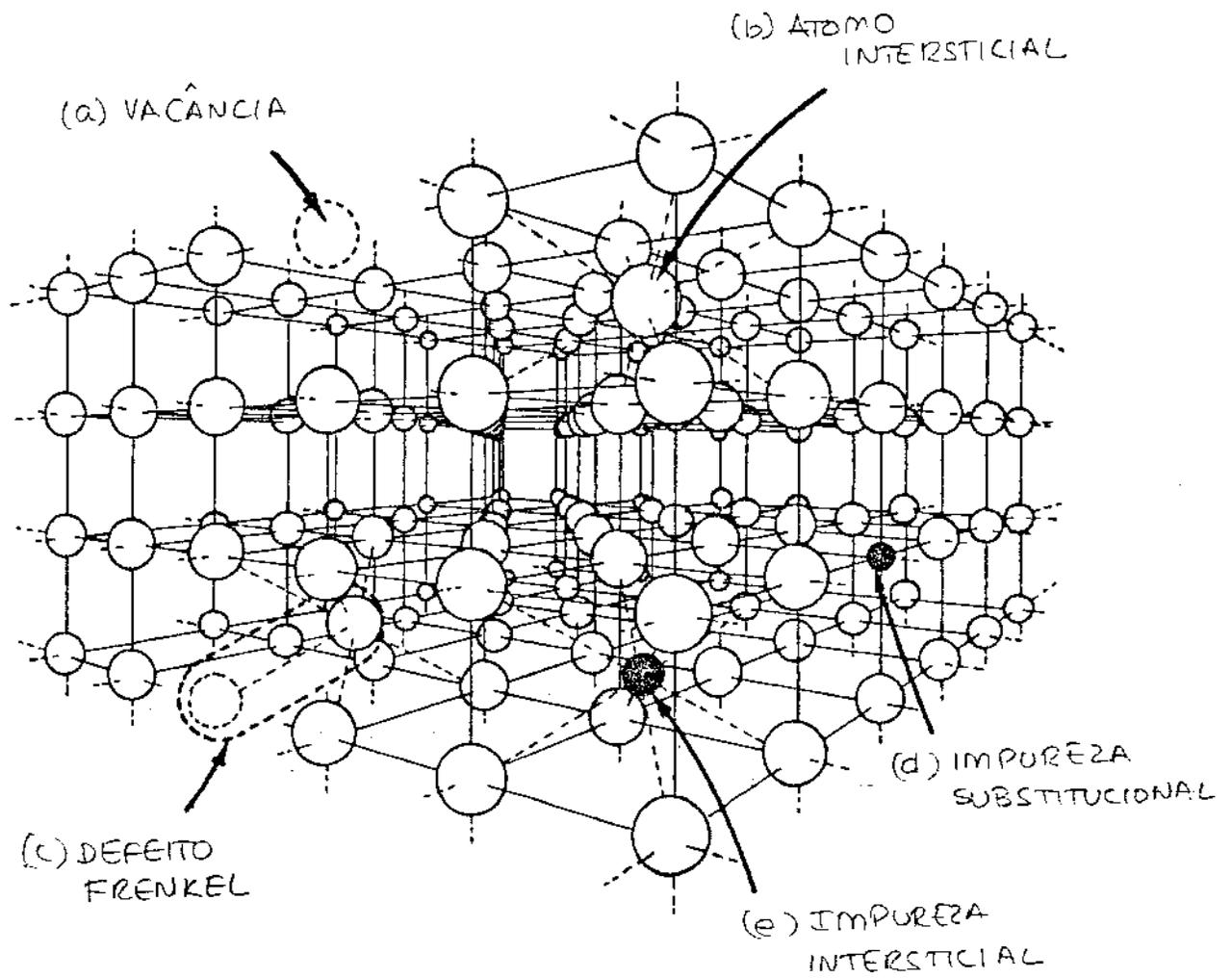
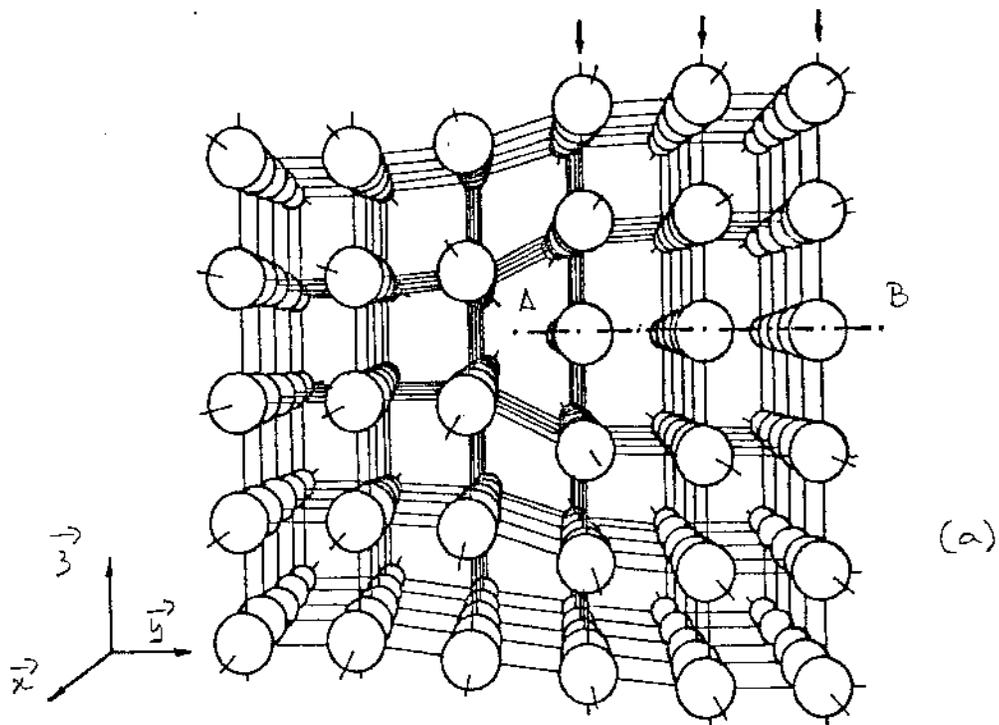
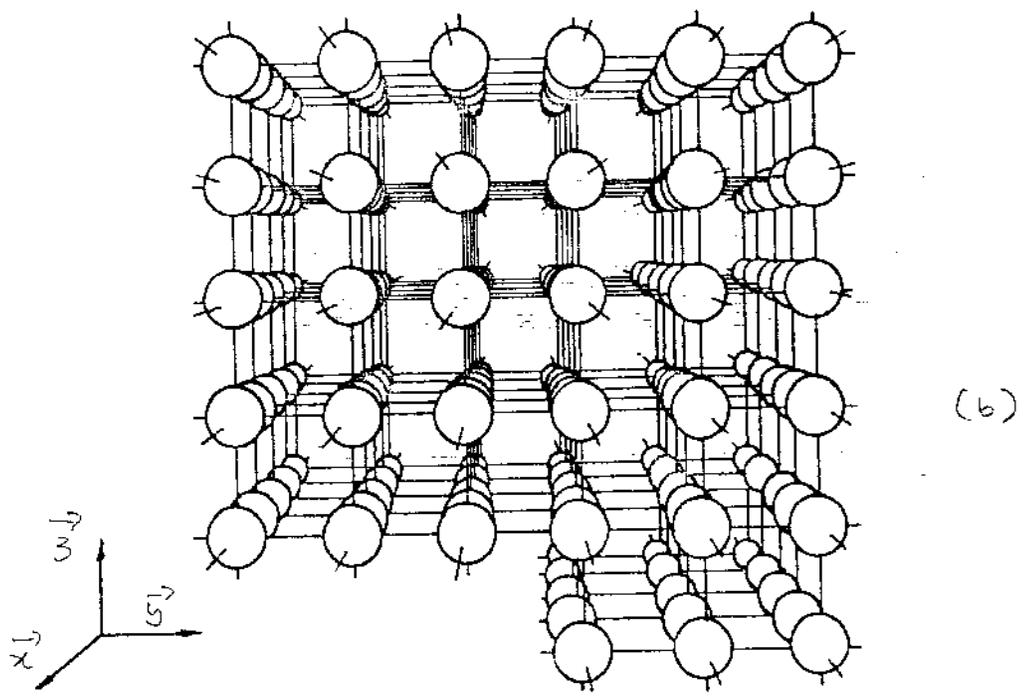


FIGURA 2.2.



(a)



(b)

FIGURA 2.3

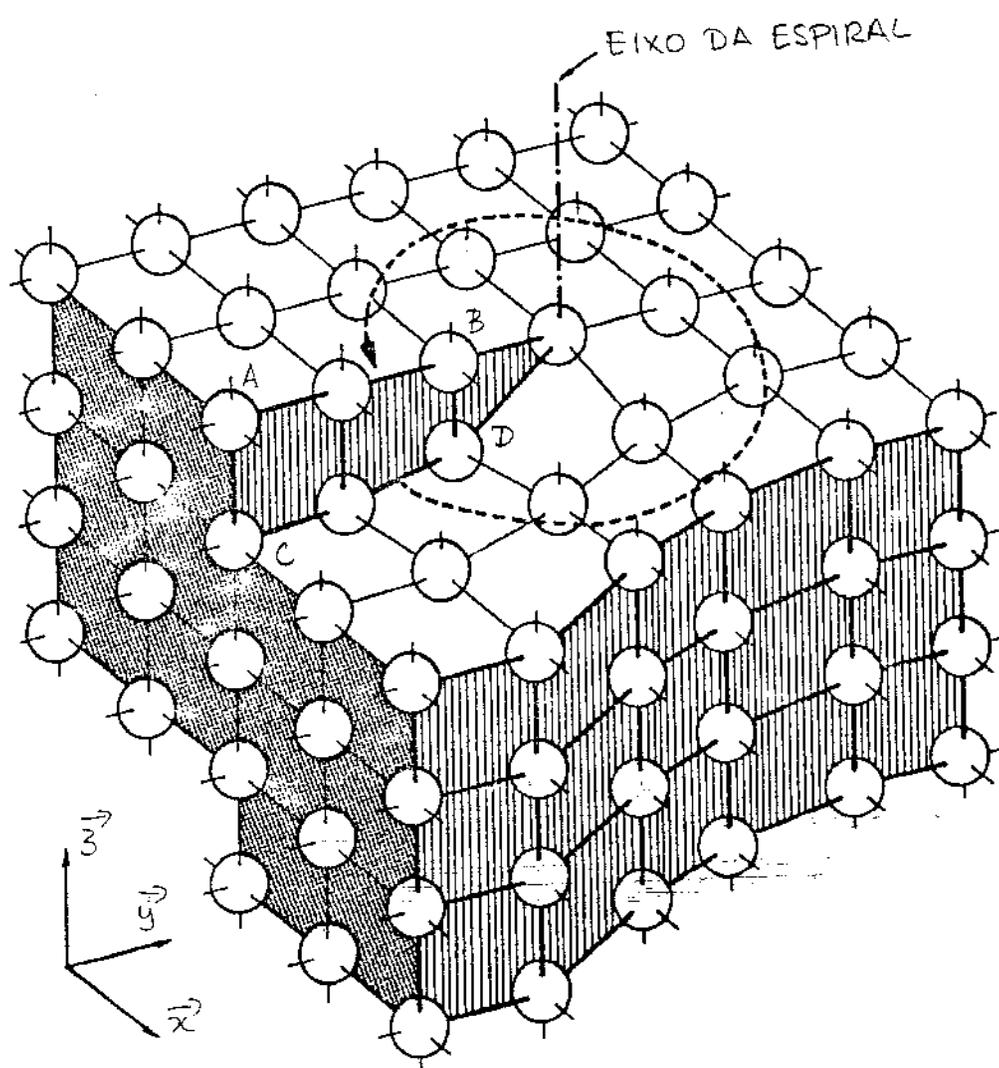


FIGURA 2.4.

PLANOS DE DEFEITOS

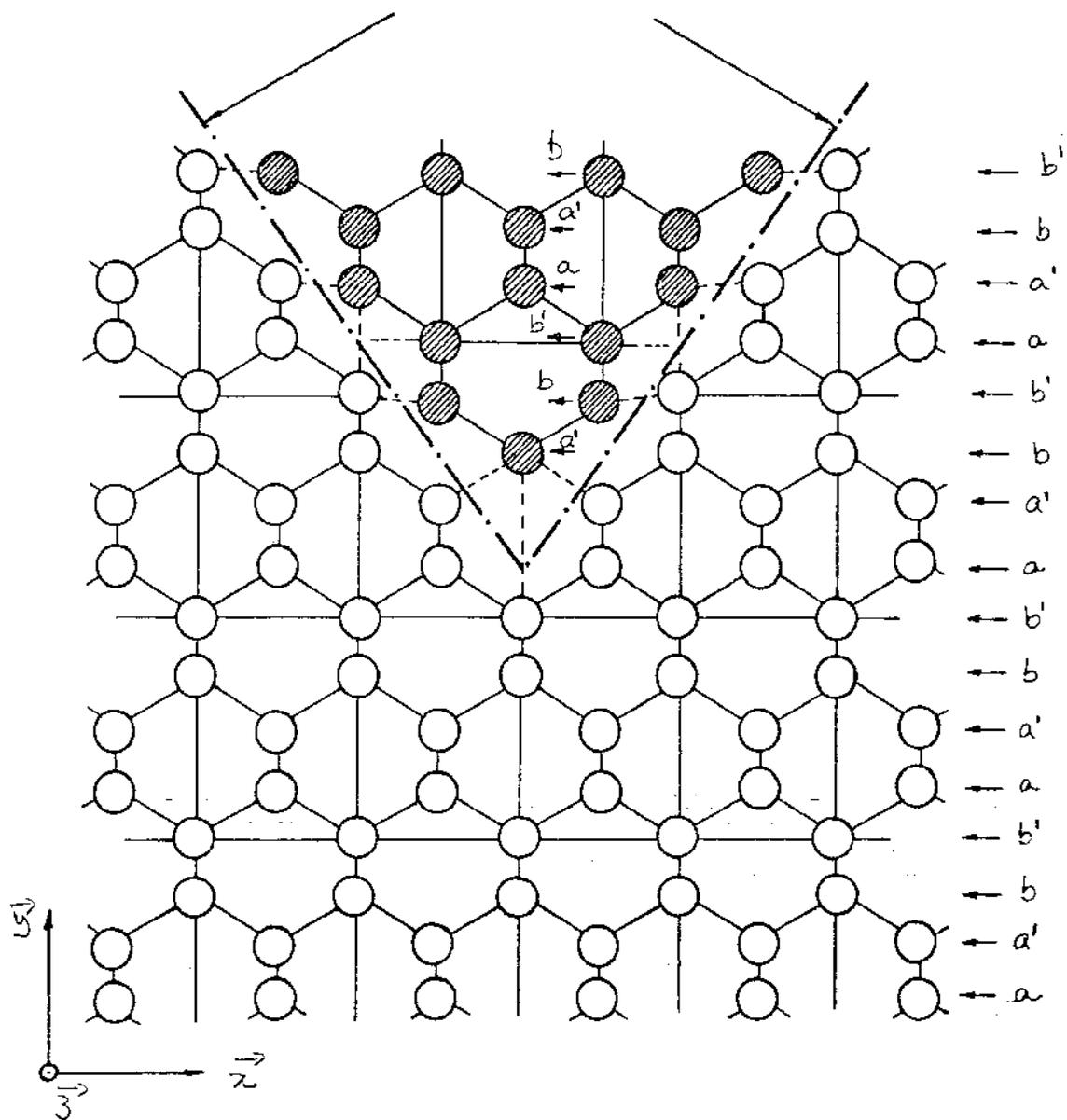


FIGURA 2.5

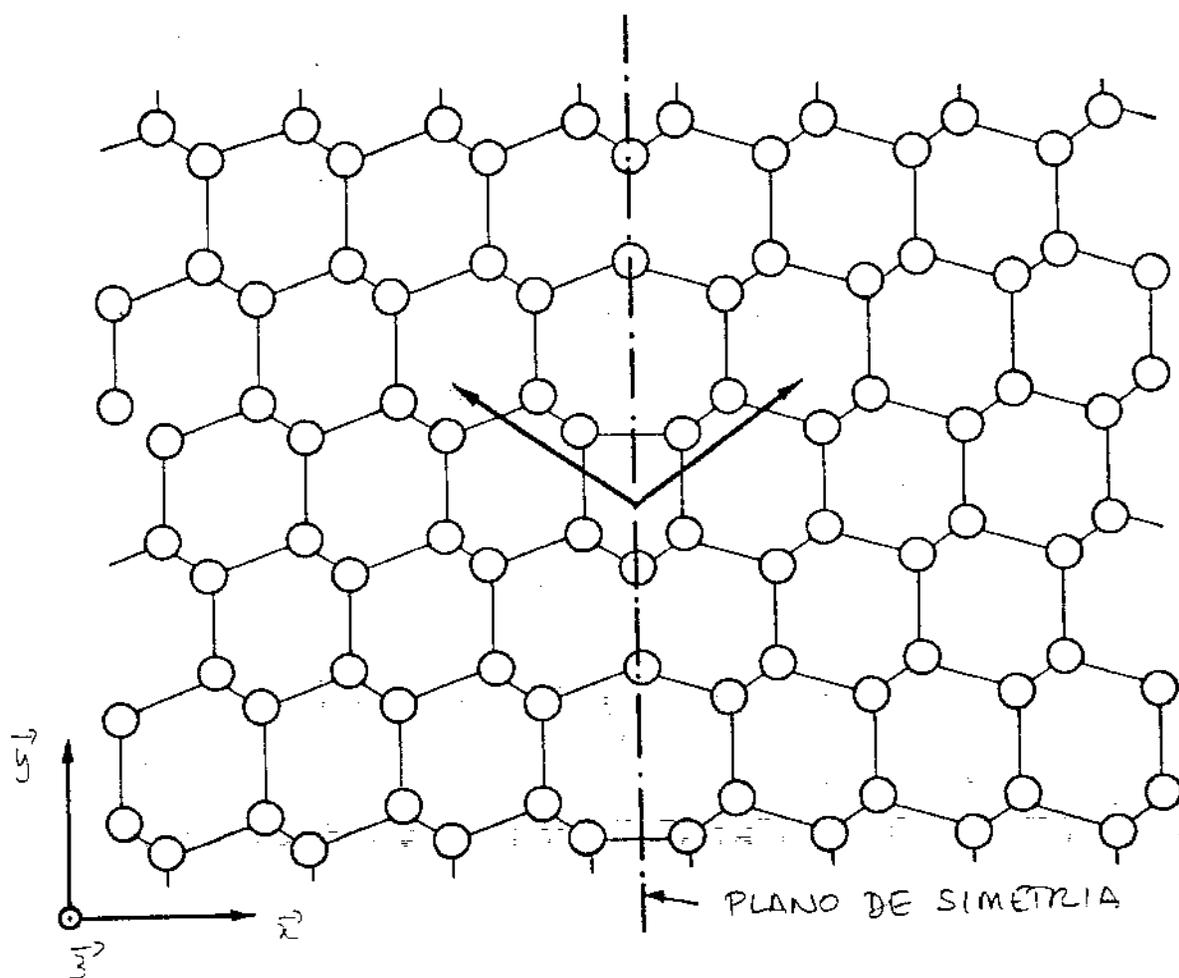


FIGURA 2.6

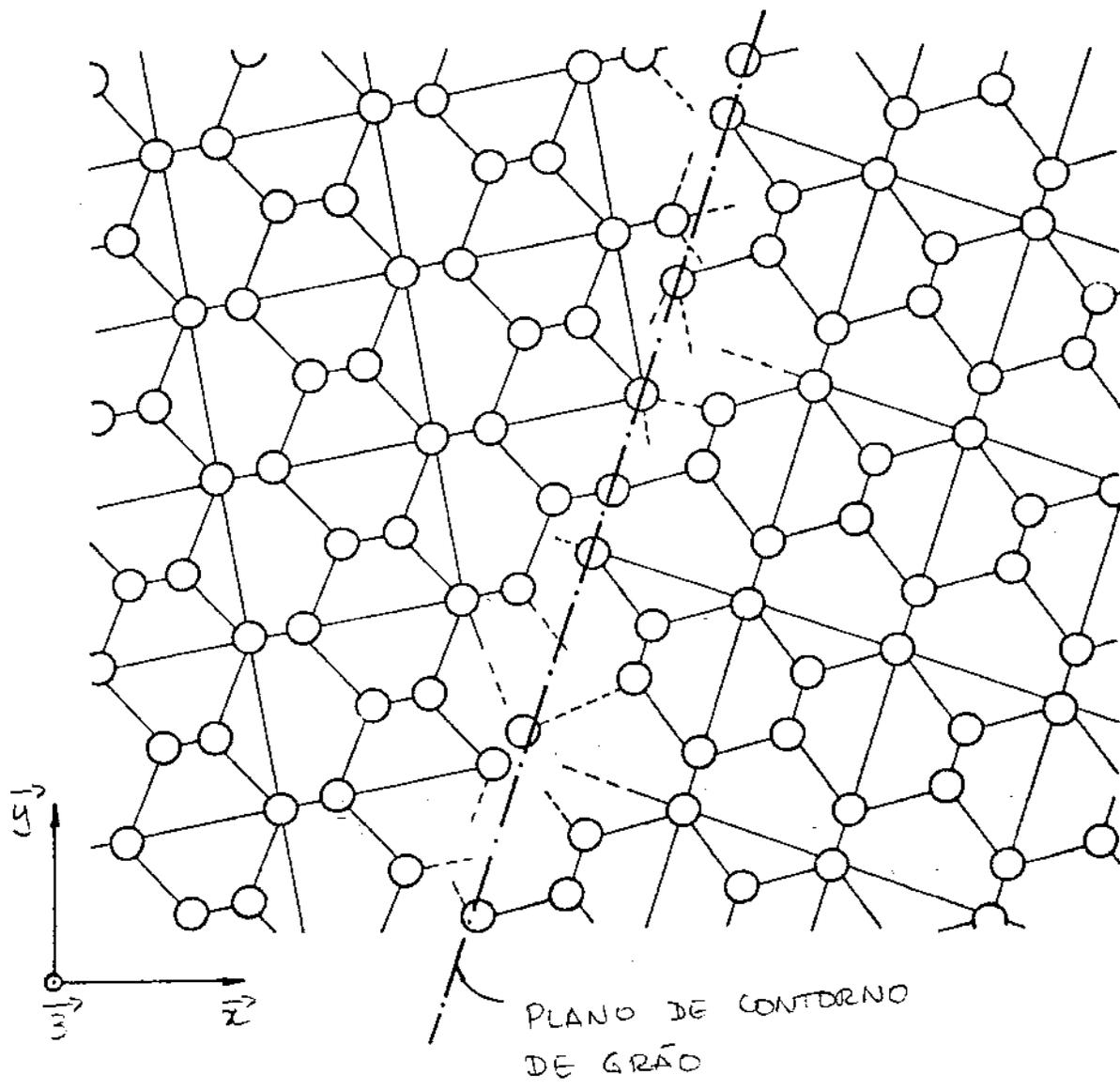


FIGURA 2.7

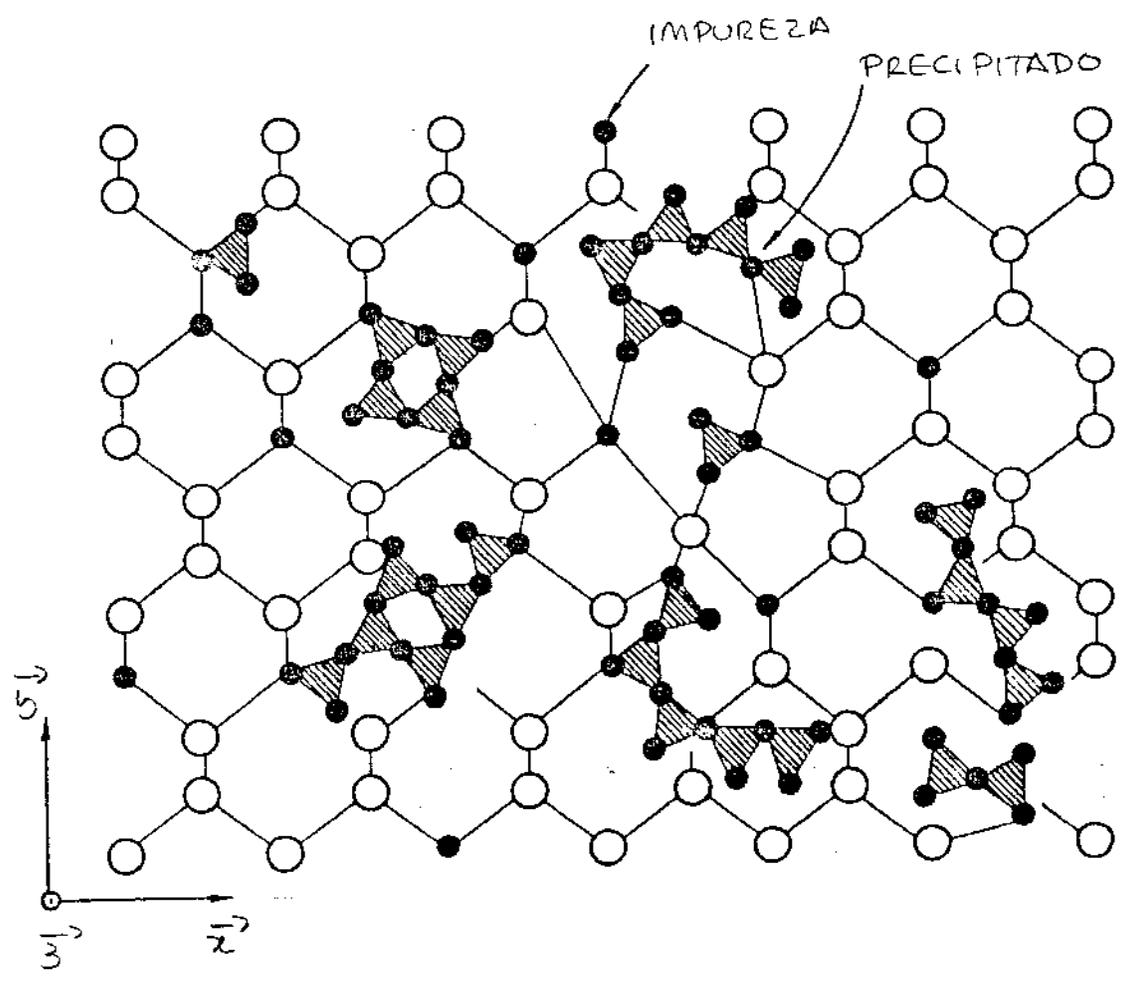


FIGURA 2.8

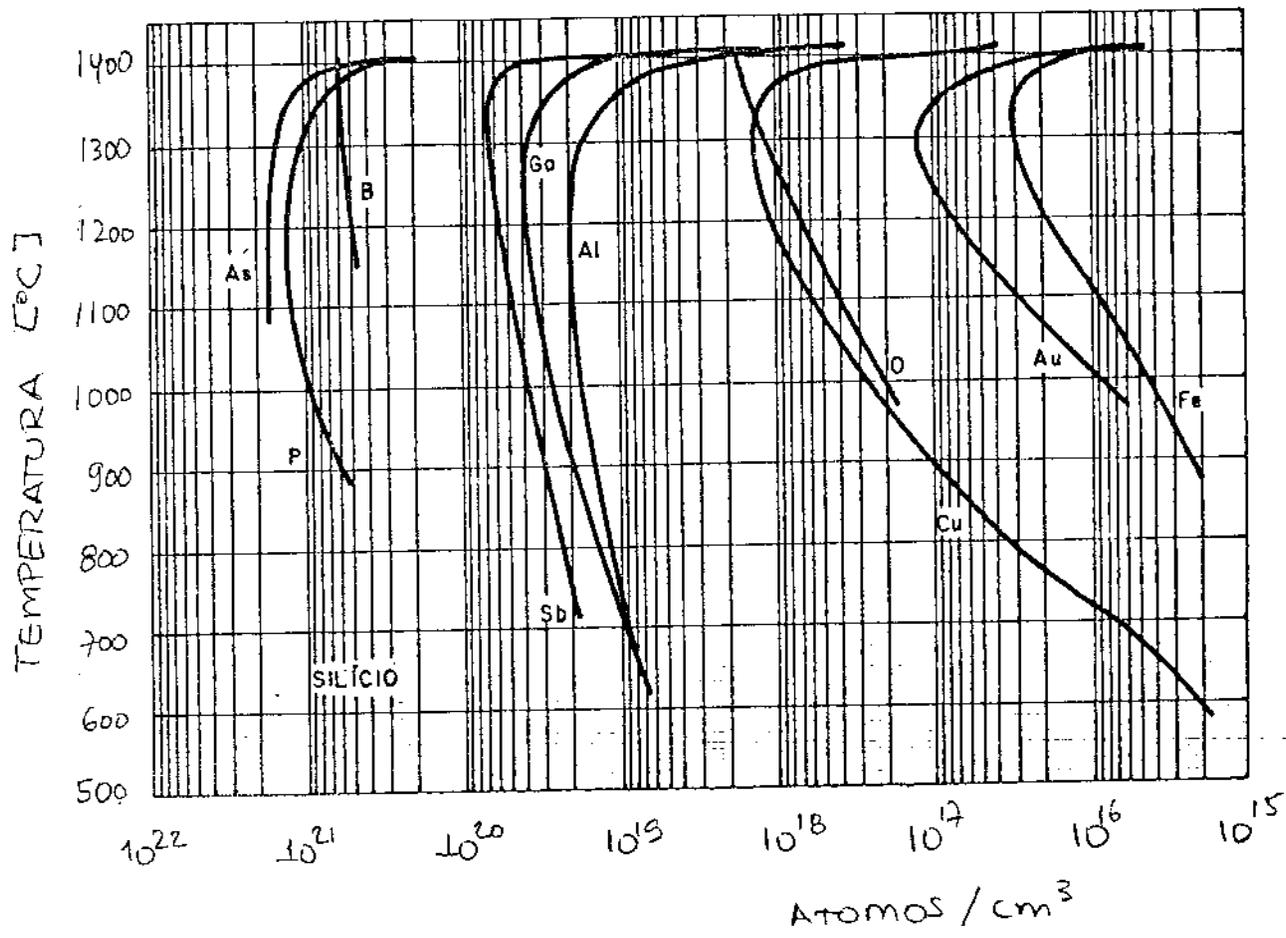


FIGURA 2.9

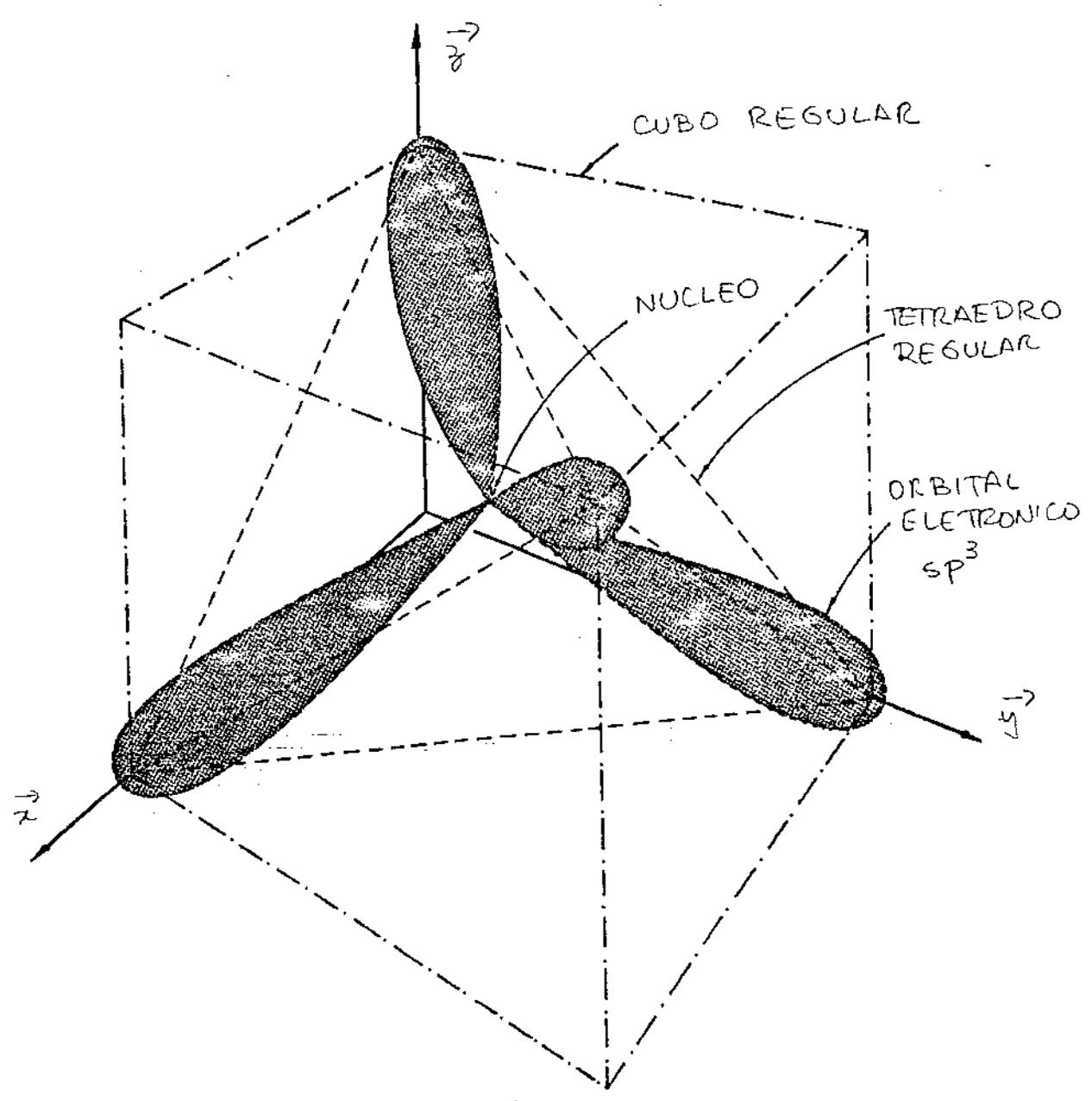


FIGURA 2.10

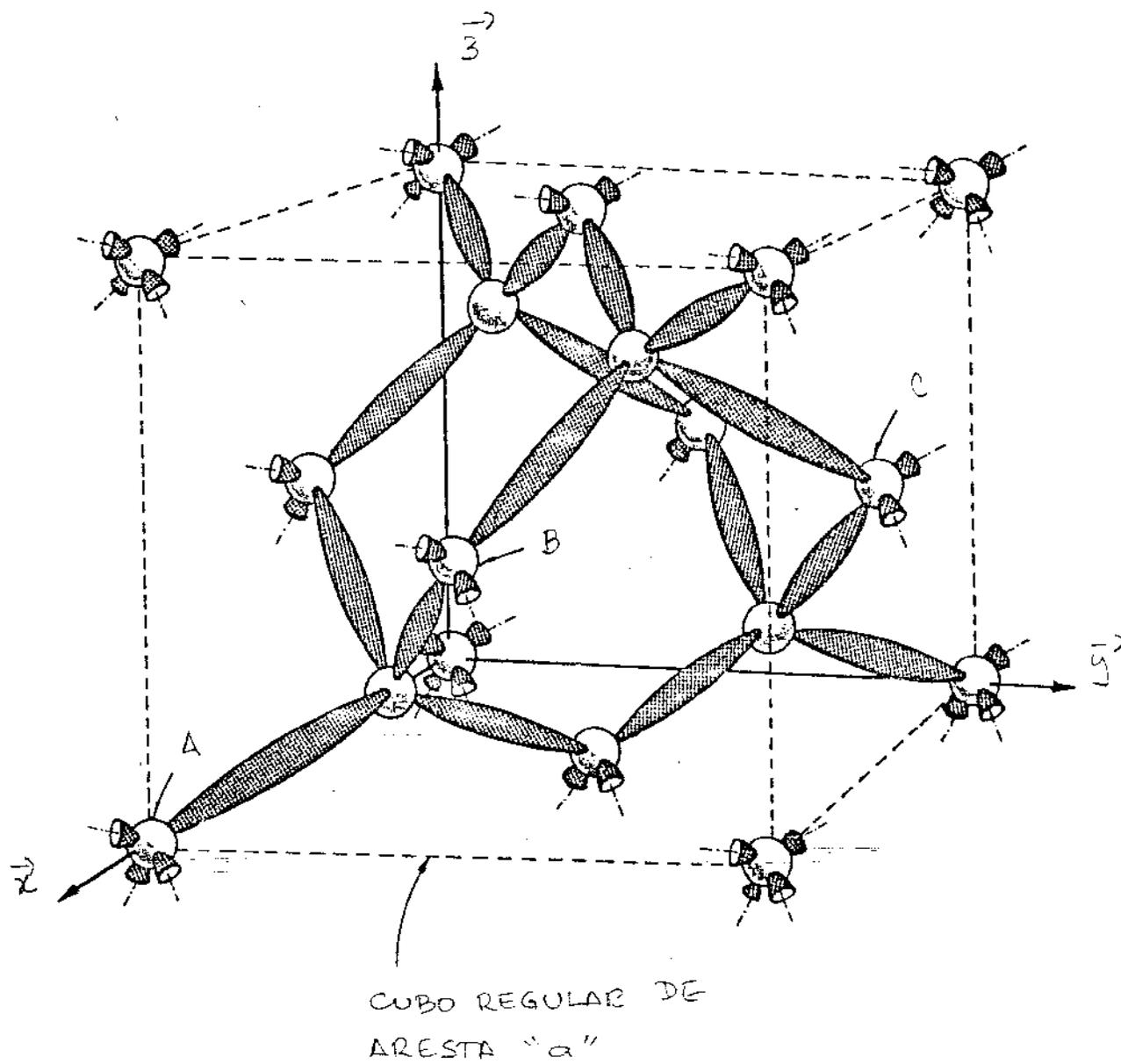


FIGURA 2.11

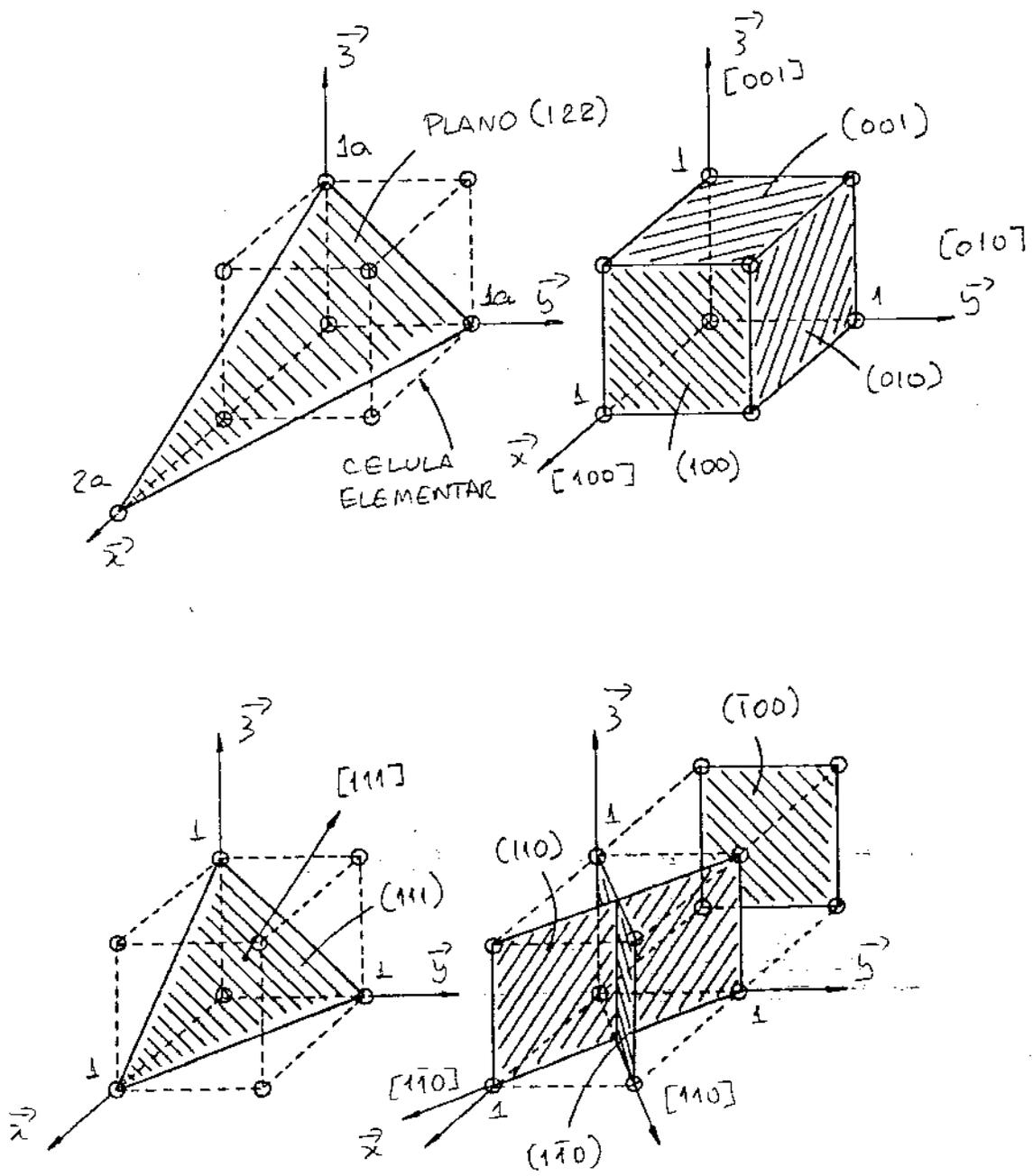


FIGURA 2.12

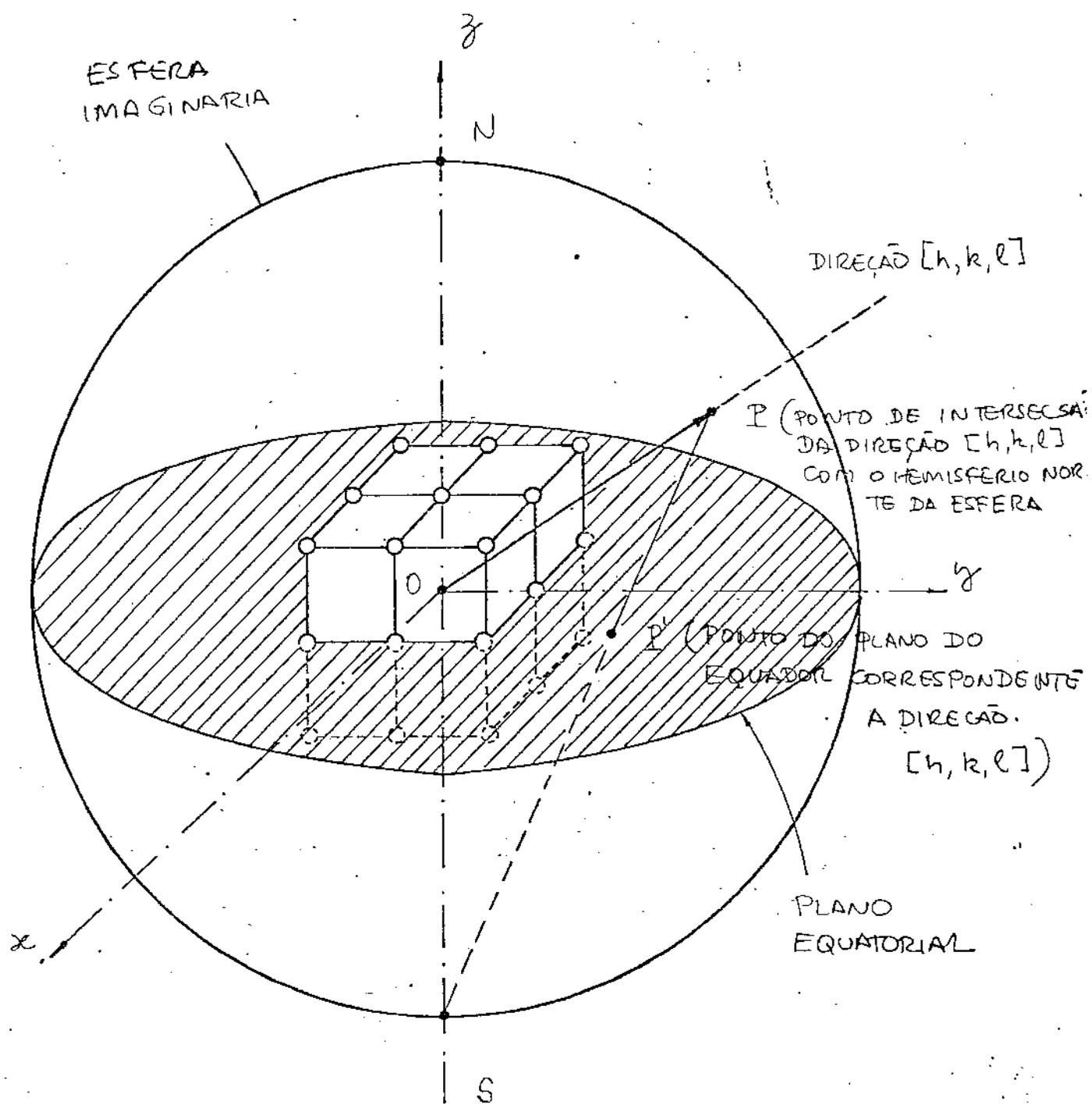


FIGURA 2.13

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO II

- 2.1 (a) Ilustração artística de um monocristal perfeito formado pela repetição infinita de uma célula elementar, sem rotação em relação aos eixos principais ($\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$); (b) Vista superficial de um material policristalino; (c) Vista superficial de um material amorfo.
- 2.2 Principais defeitos pontuais que ocorrem nos cristais. (a) Defeito de vacância devido à falta de um átomo da rede; (b) Defeito de interstício devido ao posicionamento atômico diferente da rede; (c) Defeito de Frenkel devido a uma associação vacância-interstício; (d) Impureza substitucional; (e) Impureza intersticial.
- 2.3 (a) Exemplo de deslocação linear reta em estrutura cúbica simples; (b) As deslocações podem se movimentar dinamicamente sob a ação de tensões aplicadas no cristal. Na ilustração, o defeito que aparecia em (a) foi elasticamente eliminado da estrutura.
- 2.4 Exemplo de deslocação em espiral. É como se o cristal tivesse sofrido um cisalhamento paralelo ao plano ABCD. Os defeitos ficam praticamente localizados em torno do raio da espiral.
- 2.5 Defeito de empilhamento. A sequência normal deveria ser aa' bb'..., mas em uma determinada região houve falha sequencial (A figura representa um cristal de Silício visto pela dire-

ção $|110|$).

- 2.6 Cristais gêmeos podem ocorrer devido à possibilidade geométrica de formação de estruturas exatamente simétricas, sem ligações incompletas entre os átomos.
- 2.7 No caso do defeito de contorno de grão o número de ligações incompletas e de distorções da rede é muito grande.
- 2.8 A presença de impurezas em níveis próximos ou acima do limite de solubilidade sólida provoca o aparecimento de precipitados com estruturas completamente diferentes da rede cristalina.
- 2.9 Limite de solubilidade sólida em função da temperatura para vários elementos no Silício.
- 2.10 Distribuição espacial dos orbitais híbridos sp^3 , responsáveis pelas ligações covalentes do Silício. O ângulo entre dois lóbulos próximos é de 106° .
- 2.11 Célula elementar da estrutura cristalina do Silício.
- 2.12 Exemplos de direção e planos cristalográficos segundo a notação de Miller.
- 2.13 Superfície imaginária auxiliar da projeção estereográfica.
- 2.14 Projeções estereográficas de um cristal cúbico com a direção NS coincidente com (a) $|001|$, (b) $|111|$ e (c) $|110|$. (d) Rede estereográfica.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DOS MONOCRISTAIS

1. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Uma das maneiras mais simples de se obter um monocristal é através do controle do processo de solidificação. Na figura 3.1a temos uma ilustração simplificada da interface sólido-líquido de um mesmo elemento, em equilíbrio, visto em escala atômica, com uma aproximação fictícia do gradiente de temperatura através desta interface. Se o equilíbrio for rompido, com a condução de uma pequena quantidade de calor do líquido através do sólido, haverá o deslocamento do gradiente de temperatura para a direita, conforme indicado na figura 3.1b. Conseqüentemente vai ocorrer a solidificação de uma pequena camada, que tende a manter a mesma orientação da estrutura do sólido. Se a face sólida for monocristalina, o mesmo acontecerá com a camada solidificada. Com a continuidade do movimento da interface ao longo de toda massa líquida, ocorrerá a solidificação completa de um bloco monocristalino (figura 3.1c).

O problema principal no crescimento de monocristais de Silício reside na escolha do cadinho. As contaminações são inevitáveis pois o Silício possui uma alta reatividade química quando em fusão, formando ligas com praticamente qualquer material refratário. Como veremos a seguir, existem basicamente duas técnicas para resolver o problema, que são o crescimento Czochralski e o crescimento por Fusão Zonal Flutuante. O primeiro utiliza cadinhos de quartzo e o segundo simplesmente não usa cadinhos.

1.1. CRESCIMENTO CZOCHRALSKI (CZ)

Esta técnica foi desenvolvida por Czochralski em 1918, e aperfeiçoada para o crescimento de cristais de Silício por Teal-Buehler, em 1952 [1, 2]. A fusão é feita em cadinhos de quartzo, pois neste caso ocorre apenas dissolução do próprio Si lício do quartzo, além do Oxigênio. Este último não é muito con taminante pois escapa da massa líquida através da formação do vo látil monóxido de Silício (SiO). Os cadinhos de quartzo, entre tanto, apresentam problemas de quebra se ocorrer a solidificação interna do Silício, pois este material aumenta seu volume de 9% [3], em relação ao estado líquido [2]. A maneira de contornar es te problema (técnica Czochralski), consiste em se "puxar" o cris tal para fora do cadinho, na solidificação. Na figura 3.2 temos uma ilustração da seqüência básica do processo. Aproximando-se verticalmente (figura 3.2a) um pedaço sólido monocristalino ("se mente"), até seu contacto com a superfície do líquido ocorre a formação de uma película capilar (figura 3.2b). Se a película lí quida estiver próxima da temperatura de solidificação, levantan do-se um pouco a "semente", por perda de calor, ocorrerá a soli dificação do menisco e a formação de um novo (figura 3.2c). Com a continuidade do movimento para cima ("puxamento") solidifica-se todo cristal, sem deixar resíduos que possam romper o cadinho no final do processo (figura 3.2d).

Na figura 3.3 temos o esquema típico de um puxador Czochralski. O cadinho de quartzo (1) é aquecido através de um elemento de grafite de alta pureza (2). A temperatura do líquido, medida através de termopar (3), deve ter um controle preciso pa

ra manter o líquido sempre perto do ponto de solidificação, com variação máxima de $\pm 1/2^{\circ}\text{C}$. Para homogeneização dos gradientes térmicos radiais, o cadinho (1) e a semente (4), giram em sentidos opostos. Toda câmara (5) trabalha em vácuo, ou com pressão de Argônio reduzida. Suas paredes são em geral refrigeradas com circulação de água. Na fase inicial do puxamento usa-se uma velocidade alta para provocar o estreitamento do diâmetro do cristal em relação à semente. Este "pescoço" evita que a geometria externa da semente induza defeitos de deslocações, bem como impede que as que porventura existam na semente migrem para o cristal. Posteriormente, aumenta-se o diâmetro do cristal até o valor desejado e a partir daí mantêm-se a velocidade constante até próximo do final do crescimento, quando novamente diminui-se o diâmetro do cristal de uma forma suave, também para prevenir deslocações. Evita-se o choque térmico desligando-se lentamente o aquecedor, e mantendo-se o cristal por algumas horas em resfriamento, dentro da própria câmara.

Para simplificar o texto, utilizaremos daqui por diante a abreviação "CZ", quando nos referirmos a esta técnica.

1.2. Crescimento por Fusão Zonal Flutuante (FZ)

Outro método de cristalização, desenvolvido independentemente por vários pesquisadores [4, 5] é chamado de Fusão Zonal Flutuante. A vantagem desta técnica é a não utilização de cadinhos. A camada líquida é suportada por sua tensão superficial entre a semente e a parte sólida do próprio material e forças de

88

levitação eletromagnética, na posição vertical, conforme ilustra do na figura 3.4a. O Silício é bem adequado para este processo devido a sua baixa densidade ($2,33 \text{ g/cm}^3$) [6] e alta tensão superficial (720 dinas/cm) [7]. Para se evitar qualquer contacto, e conseguir-se o crescimento de cristais de grande diâmetro o aquecimento é feito por indução de rádio-freqüência. A zona líquida comporta-se como o secundário de um transformador em curto-circuito (correntes de Foucault), sendo que a espira do gerador pode ficar dentro ou fora da câmara. Praticamente inexistente contaminação externa do cristal pois não há contacto do Silício líquido com materiais estranhos. O crescimento do monocristal é completado deslocando-se totalmente a barra, em relação à espira (vide figura 3.4b). Do mesmo modo que no crescimento Czochralski, a semente e a barra giram em direções opostas para homogeneizar os gradientes térmicos radiais, mas neste caso, a semente pode ser colocada em cima ou embaixo da barra, isto é, pode-se crescer o monocristal de cima para baixo, ou vice-versa.

A partir do parágrafo 3 discutiremos com mais detalhes esta técnica, utilizando a abreviação "FZ" quando nos referirmos a Fusão Zonal Flutuante.

2. PARÂMETROS BÁSICOS DO CRESCIMENTO CZ

Os principais fatores limitantes do processo de crescimento CZ estão intimamente relacionados com os fenômenos de transporte de calor do sistema. Na figura 3.5. procuramos esboçar os principais mecanismos de dissipação que ocorrem duran

te o crescimento CZ. As perdas de calor pelo cristal são devidas principalmente à radiação da superfície, convecção do gás presente na câmara e condução através da semente. A fase líquida perde calor por condução através do cristal, radiação, convecção e condução através do cadinho. Como se deseja evitar nucleações expúrias, as perdas de calor do líquido por radiação, convecção e condução para o cadinho, devem ser controladamente compensadas pelo elemento aquecedor, de modo a que o balanço da troca de calor varie apenas através das perdas pelo cristal. Neste caso, a equação de equilíbrio dinâmico durante o crescimento pode ser expressa pela igualdade entre o calor transferido do líquido para o cristal, com o calor conduzido através do cristal. Como existe mudança de fase, o calor total transferido do líquido ao cristal é composto do calor latente de solidificação e do calor transferido por condução, e portanto, a equação de equilíbrio pode ser matematicamente expressa por:

$$L_f \frac{dm}{dt} + k_\ell \frac{dT}{dx_1} A = k_s \frac{dT}{dx_2} A \quad (3.1)$$

onde:

L_f : calor latente de fusão do Silício

$\frac{dm}{dt}$: massa cristalizada, por unidade de tempo

k_ℓ : condutividade térmica do Silício líquido

k_s : condutividade térmica do Silício sólido

T : temperatura

$\frac{dT}{dx_1}$: gradiente térmico, próximo da interface de solidificação (vide figura 3.5)

$\frac{dT}{dx_2}$: gradiente térmico na superfície do sólido, próximo da interface de solidificação (vide figura 3.5)

A : área da interface sólido-líquido.

2.1. Velocidade de Crescimento e Raio do Cristal

A quantidade de massa cristalizada, por unidade de tempo, pode ser expressa em função da velocidade de crescimento do cristal (v_c) através de:

$$\frac{dm}{dt} = v_c A d_s \quad (3.2)$$

onde d_s é a densidade do cristal.

Substituindo a equação (3.2) em (3.1) podemos escrever que:

$$v_c = \frac{1}{L_f d_s} \left(k_s \frac{dT}{dx_2} - k_l \frac{dT}{dx_1} \right) \quad (3.3)$$

A equação (3.3) nos permite deduzir que a velocidade máxima de puxamento do cristal ($v_{c_{max}}$), será obtida quando o gradiente térmico no líquido, junto a interface, for nulo. Neste caso:

$$v_c \equiv v_{c_{max}} = \frac{k_s}{L_f d_s} \frac{dT}{dx_2} \quad (3.4)$$

A velocidade máxima de crescimento depende então apenas do gradiente térmico do cristal na superfície de solidificação, que é, entretanto, uma função complexa da geometria do reator, do cristal e das condições ambientes.

Como geralmente a radiação térmica do cristal é o modo dominante de transferência de calor no processo CZ, pode-se derivar um modelo simples para o equacionamento da velocidade de crescimento [8], supondo-se que a radiação é emitida da superfície do cristal para um ambiente que se comporte como um corpo negro, sem temperatura, conforme faremos a seguir:

O segundo membro da equação (3.1) pode ser escrito como:

$$Q = k_s \pi r^2 \frac{dT}{dx} \quad (3.5)$$

onde Q é o calor transferido do líquido para o sólido e r o raio do cristal. Derivando-se (3.5) em relação a x e assumindo que a variação de k_s seja desprezível:

$$\frac{dQ}{dx} = k_s \pi r^2 \frac{d^2T}{dx^2} \quad (3.6)$$

Não considerando a fase inicial do crescimento, onde as perdas por radiação devido a superfície do topo do cristal seriam consideráveis, a perda por radiação (dQ) por comprimento (dx) do cristal é dada por:

$$dQ = \epsilon S 2 \pi r T^4 dx \quad (3.7)$$

onde:

e : emissividade do Silício

S : constante de Stefan-Boltzmann

Introduzindo (3.7) em (3.6) podemos escrever:

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{2eS}{k_s r} T^4 = 0 \quad (3.8)$$

Impondo as seguintes condições de contorno:

$$T = 0 \quad \text{para } x \rightarrow \infty$$

$$T = T_f \quad \text{para } x = 0$$

onde T_f é a temperatura de fusão do Silício e assumindo também que k_s varie inversamente com a temperatura, a equação (3.8) pode ser resolvida analiticamente, obtendo-se então o gradiente de temperatura na interface de solidificação [8]:

$$\frac{dT}{dx_2} = \left(\frac{2eS T_f^5}{3k_f r} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

onde k_f é a condutividade térmica do Silício sólido no ponto de fusão. Substituindo-se (3.9) em (3.4) temos:

$$v_{c_{\max}} = \frac{1}{d_s L_f} \left(\frac{2eS k_f T_f^5}{3r} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Portanto, a partir da equação (3.10), este modelo nos permite concluir que, a velocidade máxima de crescimento é inver-

samente proporcional à raiz quadrada do raio do cristal, o que é observado experimentalmente. Substituindo-se as constantes da equação (3.10) pelos seus valores numéricos mais próximos tem-se:

$$v_{c_{\max}} \approx 0,97 r^{-1/2} \text{ (mm/min)} \quad (3.11)$$

A equação (3.11), entretanto, prevê valores muito otimistas em comparação aos dados experimentais, devido à simplicidade do modelo. Rea publicou recentemente [9] um modelamento mais sofisticado, analisando as perdas de radiação pela teoria de enclausuramento e com estimativas mais precisas para as funções da emissividade e condutividade térmica do Silício com a temperatura, incluindo também no seu modelo fatores geométricos e térmicos da câmara, cadinho e gás ambiente. As equações de troca de calor foram resolvidas interativamente por métodos numéricos. Na figura 3.6 temos uma solução teórica para o limite da velocidade de crescimento segundo o modelo de Rea, e também segundo a equação (3.11), em comparação com os pontos experimentais obtidos em solidificações monocristalinas ou não [10]. Os dados experimentais foram obtidos em uma câmara Czochralski modificada com a inclusão de uma espira de aço refrigerada com Hélio em torno do cristal, para se tentar atingir a velocidade de crescimento limite (teórica). Como podemos observar, os valores experimentais de velocidade para os cristais sem estrutura completamente monocristalina concordam razoavelmente bem com o limite teórico calculado por Rea, enquanto que os valores previstos pela equação (3.11) estão até 95 % acima. Como podemos observar também na figura 3.6, cristais perfeitamente monocristalinos são obtidos somente em velocidades

da ordem de 20% abaixo do limite. Esta diferença é devida ao fato de que além das equações de fluxo de calor necessárias a solidificação, o crescimento do monocristal depende de outros fatores, como por exemplo, da forma geométrica da interface sólido-líquido, da homogeneidade da temperatura na interface, etc. A principal dificuldade é o controle preciso da temperatura do caldinho, devido as inércias térmicas envolvidas, o que causa distribuições de temperaturas não homogêneas e conseqüentemente nucleações expúrias. Por outro lado, a velocidade não pode ser muito baixa, para se evitar a refusão do cristal. Este fenômeno ocorre como conseqüência direta das flutuações da temperatura do líquido junto da interface sólido-líquido e é o responsável pela maioria dos microdefeitos que aparecem. Para os gradientes de temperatura típicos do processo CZ (~ 120 K/cm), a velocidade crítica mínima de crescimento para o Silício é de 2,7 mm/min [11].

2.2. Aumento do Raio-no Início-do Crescimento

Durante a fase inicial do crescimento o modelamento anterior não é válido pois o principal mecanismo de perda de calor é o da radiação da superfície superior do cristal. Neste caso, podemos escrever:

$$L_f \frac{dm}{dt} = e S \pi r^2 T^4 \quad (3.12)$$

Para uma velocidade vertical de crescimento pequena, podemos assumir que a parte do topo do cristal é um disco circular de espes-

sura uniforme δ . Deste modo:

$$\frac{dm}{dt} = d_s 2\pi \delta r \frac{dr}{dt} \quad (3.13)$$

Introduzindo (3.13) em (3.12) temos:

$$\frac{dr}{r} = \frac{e S T^4}{2L_f d_s \delta} dt \quad (3.14)$$

Integrando (3.14) podemos escrever:

$$r = \exp |\alpha t| \quad (3.15)$$

com $\alpha = \frac{e S T^4}{2L_f d_s \delta}$.

A equação (3.15) nos permite concluir que durante a fase inicial do crescimento do cristal, o seu raio, e conseqüentemente a área do topo, aumentam exponencialmente com o tempo.

2.3. Velocidade de Puxamento

A velocidade de crescimento do cristal (v_c) depende da velocidade de puxamento da semente (v_p) e da velocidade de descida da superfície líquida no cadinho (v_d). No caso geral, podemos escrever:

$$v_c = v_p + v_d \quad (3.16)$$

Conhecendo-se o raio do cristal (r) e o raio do cadinho (R), pela lei de conservação da massa, temos:

$$v_d = \frac{d_s}{d_\ell} \left(\frac{r}{R}\right)^2 v_c \quad (3.17)$$

onde d_s e d_ℓ são as densidades do Silício no estado sólido e líquido, respectivamente. Substituindo-se (3.17) em (3.16) podemos calcular v_p em função de v_c por:

$$v_p = v_c \left[1 - \frac{d_s}{d_\ell} \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \quad (3.18)$$

2.4. Rotação do Cristal

A rotação do cristal e do cadinho em torno do eixo de crescimento é muito importante para se homogeneizar os gradientes térmicos radiais da interface sólido-líquido e deste modo, obter-se cristais simétricos. A rotação também melhora os gradientes térmicos verticais, facilitando a obtenção de interfaces sólido-líquido planas e conseqüentemente, minimizando microdefeitos no crescimento. A velocidade de rotação entretanto, não pode ser muito alta, devido ao aumento da velocidade de dissolução da Sílica do cadinho, o que, como veremos a seguir no parágrafo 2.7, provoca aumento do Oxigênio incorporado ao cristal.

2.5. Geometria da Interface Sólido-Líquido

Em primeira aproximação, pode-se dizer que a interface sólido-líquido é a superfície onde $T = T_f$. Assim, sua geometria é função dos isoterma do sistema. Em cristais de diâmetro pequeno o cristal comporta-se como um condutor unidimensional e portanto os isoterma são praticamente planos. O mesmo não ocorre em cristais de diâmetro grande, onde o fluxo de calor é bidimensional. A forma da interface depende neste caso das taxas de resfriamento por radiação da superfície, condução através do cristal e da velocidade de crescimento. Geralmente, quando a taxa de resfriamento da superfície e a velocidade de crescimento são grandes, a interface sólido-líquido possui uma superfície côncava para o interior do cristal, conforme mostra a figura 3.7a. Caso contrário, onde a velocidade de crescimento é pequena e a perda por condução é predominante, a interface sólido-líquida é convexa (vide figura 3.7b). Em ambos os casos, se o gradiente de temperatura radial for excessivo, as tensões térmicas serão suficientes para se gerar um grande número de deslocamentos no cristal [12]. Além disso, a incorporação de Oxigênio e das demais impurezas presentes no líquido, não se realizarão homoganeamente ao longo do raio do cristal. Devido a estes fatores, é muito importante otimizar-se as condições de crescimento para a obtenção de interfaces planas.

2.6. Orientação do Cristal e "Pescoço"

A orientação do cristal é determinada a priori pela orientação da semente, introduzida no início do crescimento. Do mesmo modo, os defeitos da semente, inclusive os gerados por sua geometria ou choque térmico inicial, podem se propagar exponencialmente no cristal. Este problema entretanto, pode ser facilmente eliminado de acordo com uma técnica desenvolvida por Dash [13-15]. A idéia básica é, a partir da semente, crescer-se um "pescoço" fino (~ 2 mm de diâmetro) e relativamente comprido, para se obter uma secção cristalina completamente livre de deslocamentos. A partir desta superfície o diâmetro do cristal pode ser aumentado sem a geração de novas deslocamentos, baseado no princípio de que é muito difícil induzir deslocamentos em materiais completamente livres delas. Este aumento de diâmetro a partir do pescoço, conforme vimos no parágrafo 2.2 é exponencial com o tempo, se a velocidade de puxamento for desprezível. Nas técnicas modernas de crescimento o ângulo entre o eixo vertical do cristal e a superfície de topo é de quase 180°. Após atingir-se o diâmetro desejado a velocidade de puxamento é aumentada para um valor constante, conforme vimos nos modelos anteriores, que depende do diâmetro escolhido.

As direções de crescimento que permitem menor número de deslocamentos são as $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, pois os respectivos planos possuem baixa densidade atômica. Este fator diminui a probabilidade de defeitos pontuais por vazios, que podem se associar para geração de defeitos de rede, quando em grande número. Cristais de direção $\langle 110 \rangle$ e livres de deslocamentos também podem ser cresci

dos pelo processo CZ, utilizando-se pescoços com vários estreitamentos consecutivos [16].

2.7. Contaminação com Oxigênio e Carbono

Durante a fusão, o Silício ataca o cadinho de quartzo, formando monóxido de Silício (SiO). A taxa de ataque, conforme mostra a figura 3.8 depende da velocidade de deslocamento da massa líquida em relação ao cadinho [17]. O efeito do aumento da velocidade de dissolução devido à rotação forçada do cadinho/semelte, é ilustrado na figura 3.9 [18], que mostra a concentração de Oxigênio incorporado em vários cristais, crescidos em idênticas condições, a exceção das velocidades de rotação. Mesmo sem movimentos externos, o Oxigênio dissolvido é transportado por correntes de convecção térmica no líquido, antes de incorporar-se ao cristal. Perto da superfície do líquido, uma porção de Oxigênio pode escapar na forma volátil de SiO . A parte restante pode atingir e incorporar-se ao cristal. Na figura 3.10 temos dados experimentais que confirmam a validade deste modelo [19]. Como podemos observar, são apresentados as concentrações de Oxigênio incorporadas em dois cristais, de diferentes diâmetros, crescidos no mesmo cadinho. Quanto maior o raio do cristal maior a quantidade de Oxigênio incorporado, pois menor é a área de evaporação no líquido. Além disto, as partes iniciais dos cristais possuem concentrações de Oxigênio maiores que suas partes finais de solidificação, devido ao fato das correntes de convecção iniciais serem bem maiores. Uma maneira de se minimizar as corren-

tes térmicas de convecção é através da introdução de campos magnéticos no líquido. Suzuki et al [20] demonstraram que é possível diminuir a flutuação de temperatura e convecção no Silício líquido através da aplicação de um campo magnético transversal superior a 1,5 Tesla, enquanto que Hoshikawa et al [21] sugerem o uso de aquecimento AC trifásico de modo a induzir um campo magnético giratório no líquido em fase com a rotação mecânica do cadinho. Outra técnica de se reduzir a contaminação de Oxigênio é efetuar o crescimento em pressão reduzida [22], aumentando-se deste modo a evaporação do SiO. A figura 3.11 [18] mostra que este efeito é realmente substancial na redução do problema. Outro método consiste em, simplesmente, eliminar completamente a contaminação de Oxigênio com o uso de cadinhos de Nitreto de Silício ($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$) [23]. Evidentemente ocorrerá contaminação do cristal por Nitrogênio, mas em níveis bem menores.

Nos puxadores de grande porte, onde se empregam potências de algumas dezenas de kW, os sistemas de aquecimento por efeito Joule direto são preferidos ao invés dos de radiofreqüência, por serem menos onerosos e de controle mais simples e preciso. Nestes equipamentos, emprega-se Grafite de alta pureza como resistor de aquecimento. O Grafite também é empregado no revestimento externo dos cadinhos de quartzo, pois estes não tem resistência mecânica suficiente, na temperatura de fusão do Silício, para conter o fundido. O Carbono presente nestas peças pode ser transportado para o cristal, principalmente por erosão, na forma de CO e CO₂, com o Oxigênio liberado pela dissolução do cadinho. Em contrapartida, a penetração de Carbono no Silício líquido pode até dobrar a taxa de dissolução da Sílica, incorporando tam-

bém mais Oxigênio ao cristal [24]. A combinação destes efeitos pode levar os níveis de contaminação de Carbono no cristal até vários ppm [25]. Outra fonte de Carbono no sistema pode ser os vapores de óleo das bombas de vácuo, hoje facilmente eliminados com o emprego das bombas iônicas.

2.8. Simulação do Processo CZ

A Simulação digital do crescimento de cristais pelo processo CZ, devido a enorme quantidade de variáveis presentes no sistema, é um passo necessário para obtenção de cristais de grande diâmetro e livres de deslocamentos. Este esforço computacional deve ajudar também o avanço do nosso conhecimento sobre crescimento de cristais, principalmente em relação à morfologia da interface, taxa de crescimento, distribuição de temperatura no cristal/líquido e câmara, tensões térmicas, distribuição de Oxigênio e demais impurezas, etc, de modo a se poder controlar a geometria do sistema de crescimento, parâmetros do crescimento e propriedades do cristal. Evidentemente, as soluções deverão envolver uma série de sistemas de equações diferenciais relacionadas, com condições de contorno adequadas, que possam ser ajustadas interativamente com o processo. Este trabalho ainda está para ser feito. Na figura 3.12 [26] temos a simulação gráfica de um cristal de 125 mm de diâmetro ao lado do cristal crescido, como resultado dos primeiros esforços empreendidos na simulação e controle de cristais CZ. A simulação/controlado foi realizada em todas as etapas do crescimento, desde o contato da semente com o líquido, o

crescimento do pescoço, o crescimento do topo, do corpo do cristal e do estreitamento final da ponta para prevenir deslocamentos de choque térmico. O enfoque foi entretanto, limitado somente às relações empíricas de causa e efeito que ocorrem no processo, devido aos fatores térmicos de um sistema em particular e apenas para cristais de diâmetro de 125 mm.

3. PARÂMETROS BÁSICOS DO CRESCIMENTO FZ

A principal característica do processo FZ é que existem concomitantemente duas interfaces sólido-líquido, que correspondem à uma interface de fusão e uma interface de solidificação, durante o deslocamento da zona. No caso do Silício, para se evitar contaminações, a zona líquida é suspensa verticalmente entre as duas fases sólidas, dispensando-se completamente a necessidade de cadinhos. Portanto, além dos fenômenos de transporte de calor, as condições de crescimento serão dependentes também da estabilidade de mecânica da zona líquida. Nos sub-parágrafos seguintes, vamos discutir estes parâmetros, com mais detalhes, dentro do estágio atual da técnica de crescimento de cristais FZ.

3.1. Condições de Estabilidade da Zona Líquida

Os primeiros modelos apresentados para o estudo da estabilidade da zona líquida foram derivados basicamente das equações de equilíbrio presentes entre as forças hidrostáticas e as

forças de tensão superficial. Keck e colaboradores [27], estudaram várias formas possíveis para zonas líquidas entre barras sólidas de mesmo diâmetro, chegando a conclusão de que para o caso do Silício, a estabilidade da zona limita o diâmetro dos cristais em no máximo 1,0 cm. Heywang [28] aprimorou este modelamento, mostrando que este limite pode ser estendido, desde que se empregue barras superiores com diâmetro menor que as inferiores. De acordo com o autor, o máximo comprimento de zona que pode ser suportado pela tensão superficial aumenta linearmente com o diâmetro da barra para diâmetros pequenos, aproximando-se de um limite para diâmetros grandes. No caso do Silício, segundo este modelo, a altura limite da zona é da ordem de 1,7 cm. Como a largura da zona era supostamente da mesma ordem de grandeza do diâmetro do cristal, não se acreditava que o método da FZ pudesse crescer cristais de Silício com diâmetro maior que 2,0 cm. Estes autores, entretanto, não levaram em consideração as forças de levitação presentes quando a fusão da zona é feita por indução de RF. Neste caso, o diâmetro do cristal pode ser superior a este limite, pois em princípio, se um material condutor é colocado em um campo magnético não uniforme, ele é forçado a se mover da região mais forte do campo para a mais fraca. Portanto, uma espira de RF em volta da zona produz forças exatamente opostas à da pressão hidrostática do líquido. Esta técnica é empregada inclusive para se fundir pequenas quantidades de material em levitação absoluta [29-32]. Na FZ com RF, além das forças de levitação, a forma da zona líquida vai depender também da distribuição de potência induzida na barra. De acordo com a teoria básica de RF, para uma espira simples, esta potência está relacionada com o campo indu

zido através da seguinte expressão [33]:

$$P \approx 8 \pi H^2 \rho r s^{-1} \quad , \quad \text{para } r > 5s \quad (3.19)$$

onde:

P : potência média induzida (Watts/cm)

H : campo magnético de RF (Oersteds)

ρ : resistividade da barra (Ω cm)

r : raio da barra (cm)

s : comprimento de penetração da radiação de RF (cm)

Como a potência induzida depende do quadrado do campo produzido, foram propostas diversas geometrias de bobinas para se conseguir concentrar a potência em uma zona mais restrita [39], de modo a se conseguir zonas de altura menor que o diâmetro do cristal. A principal dificuldade em se obter zonas com diâmetros grandes, com esta técnica, é que infelizmente, o comprimento de penetração da radiação de RF no Silício é pequeno, o que causava dificuldade em se fundir a região central da barra. A solução do problema veio com a invenção de espiras com diâmetro interno menor que o diâmetro do cristal, em espiral plana [35], ou de apenas uma única espira [36], conforme ilustrado na figura 3.13. A pequena distância relativa entre o diâmetro interno de espira e a zona facilita a transferência de energia nesta região, garantindo uma completa fusão de toda secção. Além disso, o campo criado pela espira, que mantém o estreitamento da zona, cria melhores condições de estabilidade e facilita a obtenção de

interfaces sólido-líquido mais planas. Evidentemente, a bobina deve possuir internamente uma circulação de água de resfriamento para evitar sua própria fusão.

3.2. Velocidade de Crescimento e Raio do Cristal

Basicamente, a equação das trocas de calor durante o crescimento FZ também pode ser expressa pela equação (3.1), com a diferença de que os gradientes térmicos envolvidos são bem maiores que os do processo CZ. Além disso, como a radiação de calor da zona é feita para um ambiente frio, as velocidades de crescimento são da ordem de duas vezes maior que as velocidades observadas para o crescimento, de cristais CZ de mesmo diâmetro. Além disso, a possibilidade de movimentação das duas partes sólidas da barra de forma independente permite um controle bem mais simples do diâmetro do cristal, através do acúmulo ou pressão na zona líquida. Assim, por exemplo, como ilustra a figura 3.14a, se a barra superior for pressionada para baixo a uma velocidade quatro vezes maior que o deslocamento da zona para cima o diâmetro final do cristal solidificado será o dobro do diâmetro da barra superior, pois a quantidade de material que entra na zona líquida deve ser igual a que sai, se o crescimento estiver dentro dos limites térmicos de estabilidade. No caso de não haver provocação de pressão entre barras como por exemplo, na figura 3.14b, o diâmetro final do cristal será exatamente igual ao diâmetro inicial da barra, mesmo que o diâmetro da espira seja menor que este. O controle do processo pelo equipamento de FZ deve ser ba

tante preciso, pois a tendência da zona escorrer ou se solidificar é bem grande, caso ocorra algum desequilíbrio.

3.3. Geometria da Interface Sólido-Líquido e Rotação

Como já dissemos, o processo FZ caracteriza-se por possuir duas interfaces sólido-líquido e portanto qualquer uma das duas pode ser utilizada como interface de solidificação. Tipicamente o crescimento FZ é feito com a semente colocada na parte inferior e portanto com o movimento da zona de baixo para cima. Isto se deve ao fato da interface sólido-líquido inferior ser mais plana que a superior e ter menor tendência a criar facetas de cristalização em orientações diferentes da semente, conforme esquematizado na figura 3.13. A configuração invertida, isto é, a semente na posição superior e o movimento da zona de cima para baixo é chamada de configuração de "Pedestal". Nesta configuração, assim como no processo CZ a tendência da interface de fusão é ser ligeiramente côncava para o interior do cristal, enquanto que no processo FZ típico ela é ligeiramente convexa.

A rotação das barras em torno da espira é extremamente importante para homogeneização dos gradientes térmicos, visto que a espira não apresenta uma distribuição de campo perfeitamente simétrica. O movimento é feito de forma independente, com as partes superior e inferior em rotações síncronas ou não. Tipicamente utilizam-se rotações entre 5 a 10 rpm. Em alguns processos, inclusive, os eixos superior e inferior são paralelos, mas não coincidentes, o que melhora ainda mais a planicidade da in-

terface de solidificação (vide figura 3.15).

3.4. Casamento com a Espira de RF

O ajuste de impedância entre a fonte de RF e a barra é de fundamental importância para a transferência de potência e estabilidade da zona. Da teoria básica de circuitos, sabe-se que a máxima transferência de potência entre qualquer gerador e carga ocorre quando a impedância interna do gerador (Z_g) for exatamente igual a impedância da carga (Z_c), isto é, quando $Z_c/Z_g = 1$ (vide figura 3.16). No caso da FZ, a impedância da carga é variável, pois depende da função de resistividade versus temperatura do material que se está processando. No caso da FZ de Silício, o material empregado é normalmente de alta pureza e portanto a variação de sua resistividade entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão pode ser de até 10^7 vezes. Como consequência, é virtualmente impossível casar-se perfeitamente as impedâncias do gerador e carga. Outro fator importante é a estabilidade das dimensões da zona, isto é, a estabilidade na transferência de potência. No caso dos semicondutores, como o Silício, a resistividade diminui com o aumento da temperatura. Portanto, se observarmos novamente a figura 3.16, podemos verificar que só existe condição para estabilidade automática da zona para valores de Z_c/Z_g menores que 1. O raciocínio é o seguinte: um incremento ocasional de temperatura deve corresponder a um decréscimo da resistividade e portanto da impedância, o que provoca um decréscimo na potência transferida e, portanto, um de

crêscimo da temperatura, mantendo desta forma a estabilidade. O gerador de RF é projetado então para ter impedância sempre maior que a da carga quando a zona já estiver liquefeita. Surge então a dificuldade de acoplamento inicial, pois quando o Silício está na temperatura ambiente $Z_c \gg Z_g$ e portanto a potência transferida é desprezível. O problema é contornado através da introdução de uma espira resistiva de material refratário (normalmente Tungstênio ou Molibdênio), em torno da região que se deseja fundir, mas sem contacto, para evitar contaminações expúrias. Aquece-se então a região por radiação térmica até temperaturas médias (500-600 K), onde a geração térmica de portadores atinge concentrações suficientes para o acoplamento com a espira de RF. A partir daí a espira resistiva é retirada e prossegue-se o aquecimento até a fusão da zona.

3.5. Orientação do Cristal e "Pescoço"

Do mesmo modo que no processo CZ, tanto na FZ típica ou FZ de Pedestal, a orientação do cristal é determinada pela orientação da semente. As direções que permitem menor número de defeitos são também as $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$. O crescimento de cristais de grande diâmetro e livres de deslocamentos também só é possível com a técnica de estreitamento do diâmetro após a semente ("Pescoço"), de acordo com o trabalho fundamental de Dash [13-15].

3.6. Crescimento FZ de Pedestal

O processo FZ de Pedestal caracteriza-se por ter a semente montada na posição superior do equipamento, como no crescimento CZ (vide figura 3.17a). No início do processo a espira resistiva é introduzida ao redor do topo da barra e o aquecimento é feito até ser suficiente para substituição desta espira pela de RF, que prossegue até a fusão completa da camada do topo (fig. 3.17b). A semente é então vagarosamente introduzida até tocar a superfície líquida. A partir daí ela é puxada para cima com uma velocidade suficientemente grande para se formar o pescoço (figura 3.17c). Isto feito aumenta-se o diâmetro do cristal por pressão de empurramento de barra inferior para cima e por rotação da semente, até o tamanho desejado (figura 3.17d). Prossegue-se o crescimento até o final com o deslocamento completo da espira em relação à barra policristalina.

3.7. Crescimento FZ Típico

Na configuração mais comum de crescimento de cristais pelo método FZ [37], a semente é montada na parte inferior do equipamento de modo contrário aos processos de Pedestal e CZ (vide figura 3.18a). Após o auxílio do aquecimento pela espira resistiva, a indução de RF funde uma fina camada da superfície inferior da barra, que não escorre devido somente à tensão superficial e a levitação de RF (figura 3.18b). A semente é vagarosamente aproximada até o contacto e a seguir seu movimento é reverti

do com velocidade suficiente para formação do pescoço (3.18c). A partir daí a barra policristalina é pressionada para baixo, com a semente girando, de forma que as forças resultantes criem um aumento do diâmetro do cristal até o valor desejado (3.18d). Assim como no processo CZ, o mecanismo principal de perda de calor nesta fase é através da radiação do topo inferior e portanto sua área aumenta exponencialmente com o tempo. Para se prevenir deslocamentos, tanto neste processo como no de Pedestal, é importante que o diâmetro interno da espira seja menor que o diâmetro final do cristal. Este processo é mais largamente empregado que o de Pedestal devido ao fato da interface de solidificação utilizada (superfície inferior da zona) ser mais plana. Para se minimizar as perdas de RF através dos cabos, nos equipamentos comerciais de FZ, geralmente a posição da espira é fixa em relação ao solo, e todo crescimento é feito com o deslocamento vertical da barra.

4. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS CZ E FZ

O processo FZ permite a obtenção de cristais mais puros que os obtidos pelo método CZ, pois a zona líquida não entra em contacto direto com nenhum material, a não ser os presentes na atmosfera de crescimento. Tipicamente conseguem-se concentrações de Oxigênio e Carbono da ordem de 10^2 vezes menores do que as presentes nos cristais CZ. O tempo de vida dos portadores minoritários também é de 10 a 10^2 vezes maior. Deste modo, enquanto que o processo CZ permite o crescimento de cristais com resistividade máxima de 60 Ω cm, pode-se produzir cristais de até

30.000 Ω cm pelo processo FZ. O processo FZ também apresenta a vantagem de ter maior rendimento em relação a quantidade de Silício aproveitada, mas possui a desvantagem de necessitar de uma usinagem inicial para manufatura de uma barra policristalina com diâmetro uniforme antes da cristalização. O emprego de um tipo ou outro de cristal depende basicamente das necessidades da aplicação desejada. Ambos os tipos, com predominância do CZ, são utilizados na confecção de circuitos integrados. Os cristais CZ são também largamente empregados em componentes discretos de baixa potência e células solares, enquanto que os cristais FZ são os únicos que podem ser utilizados em diodos de potência, diodos de alta tensão, detetores de radiação, diodos P-I-N e dispositivos CCD. Atualmente 90% da produção total é de cristais CZ e 10% de cristais FZ.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 G.K.TEAL, *Single Crystals of Germanium and Silicon - Basic to the Transistor and Integrated Circuit*, IEEE Trans. on Eletron Devices, ED-23(7), p. 621-39, 1976.
- 2 G.K.TEAL, E.BUEHLER, *Growth of Silicon Single Crystals and of Single Crystals P-N Junctions*, Phys. Rev. 87, p. 190, 1952.
- 3 R.A.LOGAN, W.L.BOND, *Density Change in Silicon on Melting*, J. Appl. Phys., 30, p. 322, 1959.
- 4 P.H.KECK, M.J.E.GOLAY, *Crystallization of Silicon from a Floating Liquid Zone*, Phys. Rev. 89, p. 1297, 1953.
- 5 R.EMEIS, *Tiegel freies Ziehen von Silicium-Einkristallen*, Z. Naturforsch., 9a, p. 66, 1954.
- 6 H.J.MC SKIMIN et al, *Measurement of the Elastic Constants of Silicon Single Crystals and Their Thermal Constants*, Phys. Rev. 83, p. 1080L, 1951.
- 7 P.H.KECK, W.VAN HORN, *The Surface Tension of Liquid Silicon and Germanium*, Phys. Rev., 91, p. 512-3, 1953.
- 8 E.BILLIG, *Growth of Monocrystals of Germanium from an Undercooled Melt*, Proc. Roy. Soc., 229, p. 346-63, 1955.

- 9 S.N.REA, *Czochralski Silicon Pull Rate Limits*, J. Cryst. Growth, 54, p. 267-74, 1981.
- 10 T.G.DIGGES JR., R.SHIMA, *The Effect of Growth Rate, Diameter and Impurity Concentration on Structure in Czochralski Silicon Crystal Growth*, J. Cryst. Growth, 50, p. 865-9, 1980.
- 11 A.M.J.VAN RUN, *A Critical Pulling Rate for Remelt Suppression in Silicon Crystal Growth*, J. Crystal Growth, 53, p. 441-2, 1981.
- 12 E.BILLIG, *Some Defects in Crystals Grown from the Melt. I. Defects caused by Thermal Stresses*, Proc. Roy. Soc. , 235, p. 37-55, 1956.
- 13 W.C.DASH, *Silicon Crystals Free of Dislocations*, J. Appl. Phys. 29(4), p. 736-7, 1958.
- 14 W.C.DASH, *Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations*, J. Appl. Phys. 30(4), p. 459-74, 1959.
- 15 W.C.DASH, *Improvements on the Pedestal Method of Growing Silicon and Germanium Crystals*, J. Appl. Phys. 31(4), p. 736-7, 1960.
- 16 L.D.DYER, *Dislocation-Free Czochralski Growth of <110> Silicon Crystals*, J. Cryst. Growth, 47, p. 533-40, 1979.

- 17 H.HIRATA, K.HOSHIKAWA, *The Dissolution Rate of Silica in Molten Silicon*, Japan. J. Appl. Phys. 19, p. 1573-4, 8, 1980.
- 18 L.E.KATZ, D.W.HILL, *High Oxygen Czochralski Silicon Crystal Growth Relationship to Epitaxial Stacking Faults*, J. Electrochem. Soc. 125(7), p. 1151-5, 1978.
- 19 K.E.BENSON, W.LIN, E.P.MARTIN, *Fundamental Aspects of Czochralski Silicon Crystal Growth for VLSI*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem. Soc., p. 33-47, 1981.
- 20 T.SUZUKI et al, *CZ Silicon Crystals Grown in a Transverse Magnetic Field*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem. Soc., p. 90-100, 1981.
- 21 K.HOSHIKAWA et al, *Control of Oxygen Concentration in CZ Silicon Growth*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem. Soc., p. 101-12, 1981.
- 22 C.P.CHARTIER, C.B.SIBLEY, *Czochralski Silicon Crystal Growth At Reduced Pressures*, Solid State Technology, p. 31-3, February, 1975.
- 23 M.WATANABE et al, *Oxygen-Free Silicon Single Crystal Grown From Silicon Nitrite Crucible*, Semiconductor Silicon 1981, The Electrochem. Soc., p. 126-56, 1981.

- 24 B.BATHEY, H.E.BATES, M.CRETELLA, *Effect of Carbon on the Dissolution of Fused Silica in Liquid Silicon*, *J. Electrochem. Soc.*, 127(3), p. 771-2, 1980.
- 25 E.SPENKE, *History and Future Needs in Silicon Technology*, *Semiconductor Silicon 1969*, The Electrochem. Soc., p. 1-35, 1969.
- 26 K.M.KIM et al, *Computer Simulation and Controlled Growth of Large Diameter Czochralski Silicon Crystals*, *J. Electrochem. Soc.*, 130(5), p. 1156-60, 1983.
- 27 P.H.KECK, M.GREEN, M.L.POLK, *Shapes of Floating Liquid Zones between Solid Rods*, *J. App. Phys.* 24(12), p. 1479 - 81, 1953.
- 28 W.HEYWANG, *Zur Stabilität Senkrechter Schmelzzonen*, *Z. Naturforschg.* 11a, p. 238-43, 1956.
- 29 B.HARRIS, A.E.JENKINS, *Controlled Atmosphere Levitation System*, *J. Scientific Inst.* 36, p. 238-40, 1959.
- 30 E.C.OKRESS et al, *Electromagnetic Levitation of Solid and Molten Metals*, *J. Appl. Phys.* 23(5), p. 545-52, 1952.
- 31 W.G.PFANN, D.W.HAGEL BARGER, *Electromagnetic Suspension of a Molten Zone*, *J. Appl. Phys.* 27(10); p. 12-18, 1956.

- 32 G.COMENETZ, J.W.SALATKA, *Ten-Gram Levitation-Melted Ingots*, J. Electrochem. Soc., p. 673-5, 105(11), 1958.
- 33 G.H.BROWN, C.N.HOYLER, R.A.BIERWIRTH, *Radio Frequency Heating*, D. Van Nostrand, New York (1948).
- 34 S.J.SILVERMAN, *A Modified RF Coil to Facilitate Floating Zone Techniques*, J. Electrochem. Soc., p. 585-8, 108(6) , 1961.
- 35 L.R.CROSBY, H.M.STEWART, *U.S. Patent, 3, 249, 406*, May 3, 1966.
- 36 W.KELLER, *Deutsche Bundesrepublik Patent, 1.148.525*, December 27, 1963.
- 37 H.G.KRAMER, *Float-Zoning of Semiconductor Silicon: A Perspective*, Solid State Technology, p. 137-42, January, 1983.

6. EXERCÍCIOS

1. Avalie o tempo mínimo e a velocidade de puxamento necessária para o crescimento de um cristal CZ com diâmetro de 150 mm e comprimento de 50 cm. O cadinho a ser utilizado possui um diâmetro externo de 260 mm e espessura de 3 mm.
2. Calcule a quantidade total de Sílica dissolvida, no exercício anterior, supondo que a temperatura do líquido é homogênea e igual a T_f , para os seguintes casos:
 - a) não há rotação do cristal e não há praticamente movimento da massa líquida.
 - b) o cristal possui uma rotação que induz uma velocidade do silício líquido junto ao cadinho de 5 cm/s.
3. Quantos cristais com as mesmas dimensões do Exercício 1 podem ser crescidos nas condições a ou b do Exercício 2 sem ruptura do cadinho?
4. Avalie a energia necessária para o crescimento destes cristais supondo que as perdas ocorram apenas por radiação de toda área da massa líquida.
5. Compare o resultado do Exercício 4 com o valor da energia necessário para o crescimento do mesmo cristal pelo processo FZ com comprimento de zona de 1 cm.
6. Qual a principal modificação necessária para que um equipa-

mento de FZ com RF, projetado para o crescimento de cristais de Silício, também possa ser utilizado para o crescimento de cristais metálicos?

7. Calcule a velocidade relativa da bobina de RF em relação à barra policristalina para que se possa crescer cristais FZ de diâmetro igual a 150 mm a partir de barras de 35 mm de diâmetro.
8. Qual a diferença mais comum entre a morfologia da interface de solidificação entre o crescimento CZ e o FZ típico?
9. Para se diminuir o tempo gasto com a preparação do forno de crescimento, bem como para se diminuir as perdas de material, os puxadores industriais são carregados com a maior massa de Silício possível. Calcule a máxima carga que pode ser introduzida para o crescimento de cristais na direção $\langle 111 \rangle$, com diâmetro de pescoço de 2 mm, através dos seguintes equipamentos:
 - a) CZ
 - b) FZ típico.

Converta estes valores em comprimentos de cristais de diâmetro de 150 mm.

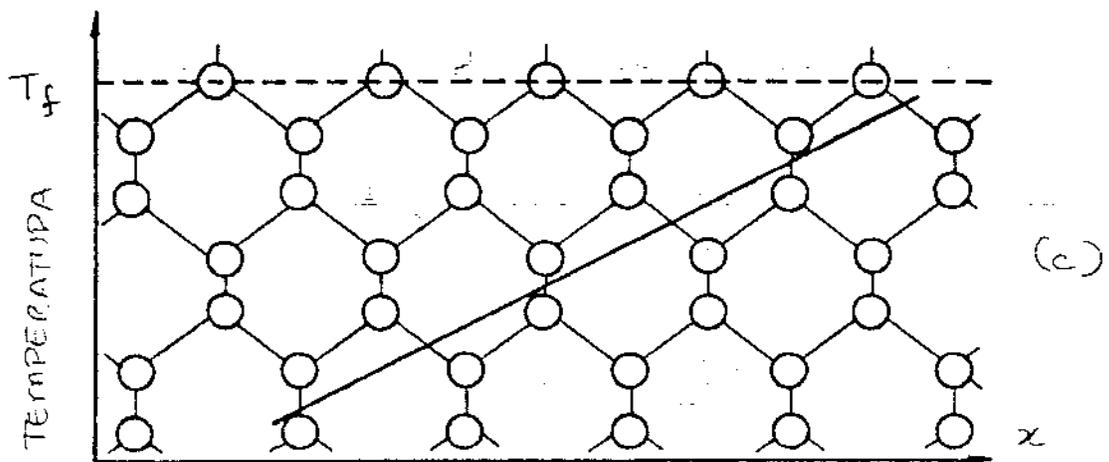
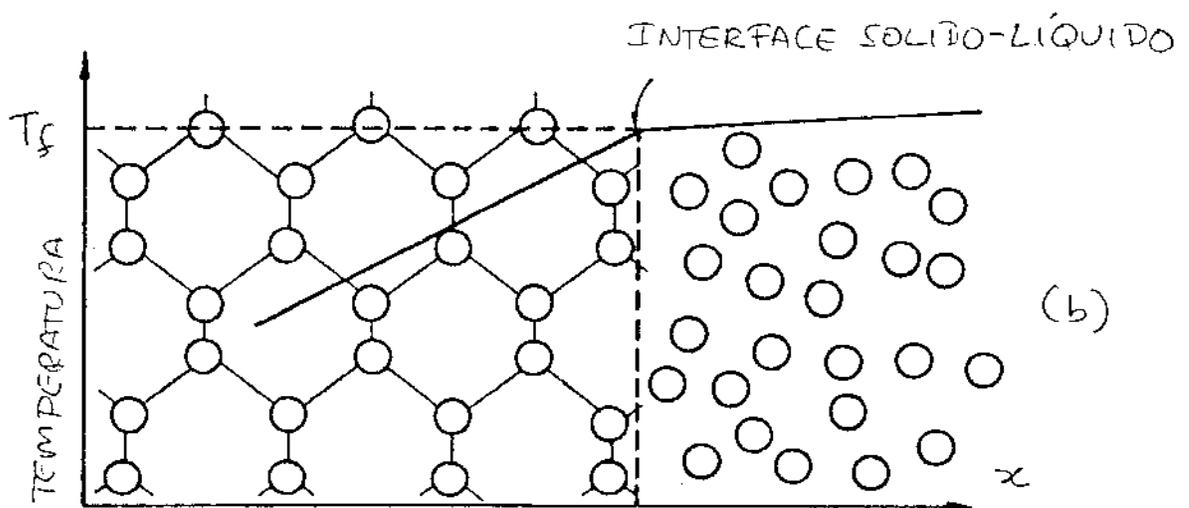
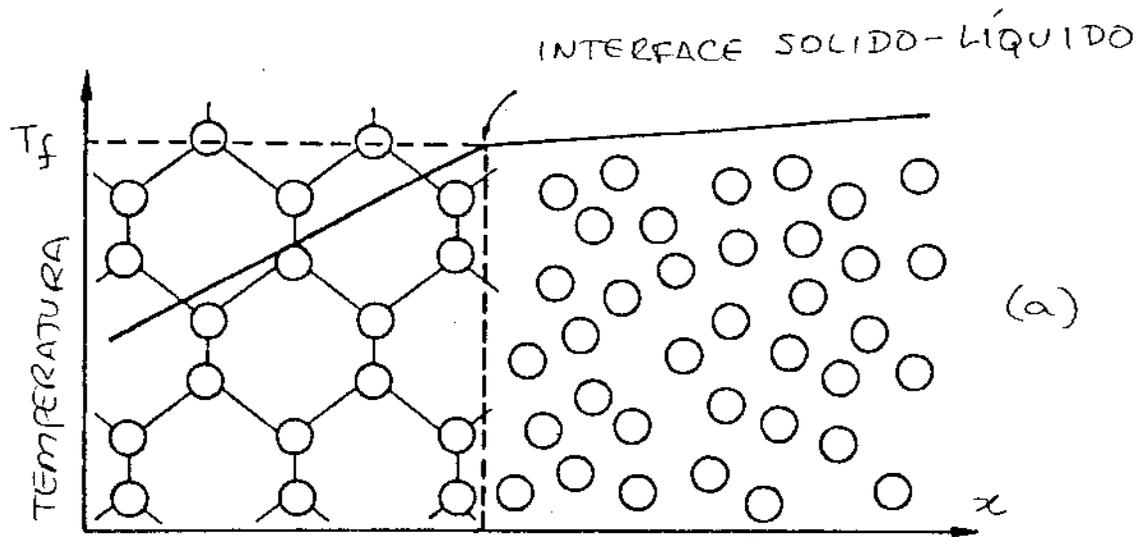


FIGURA 3.1.

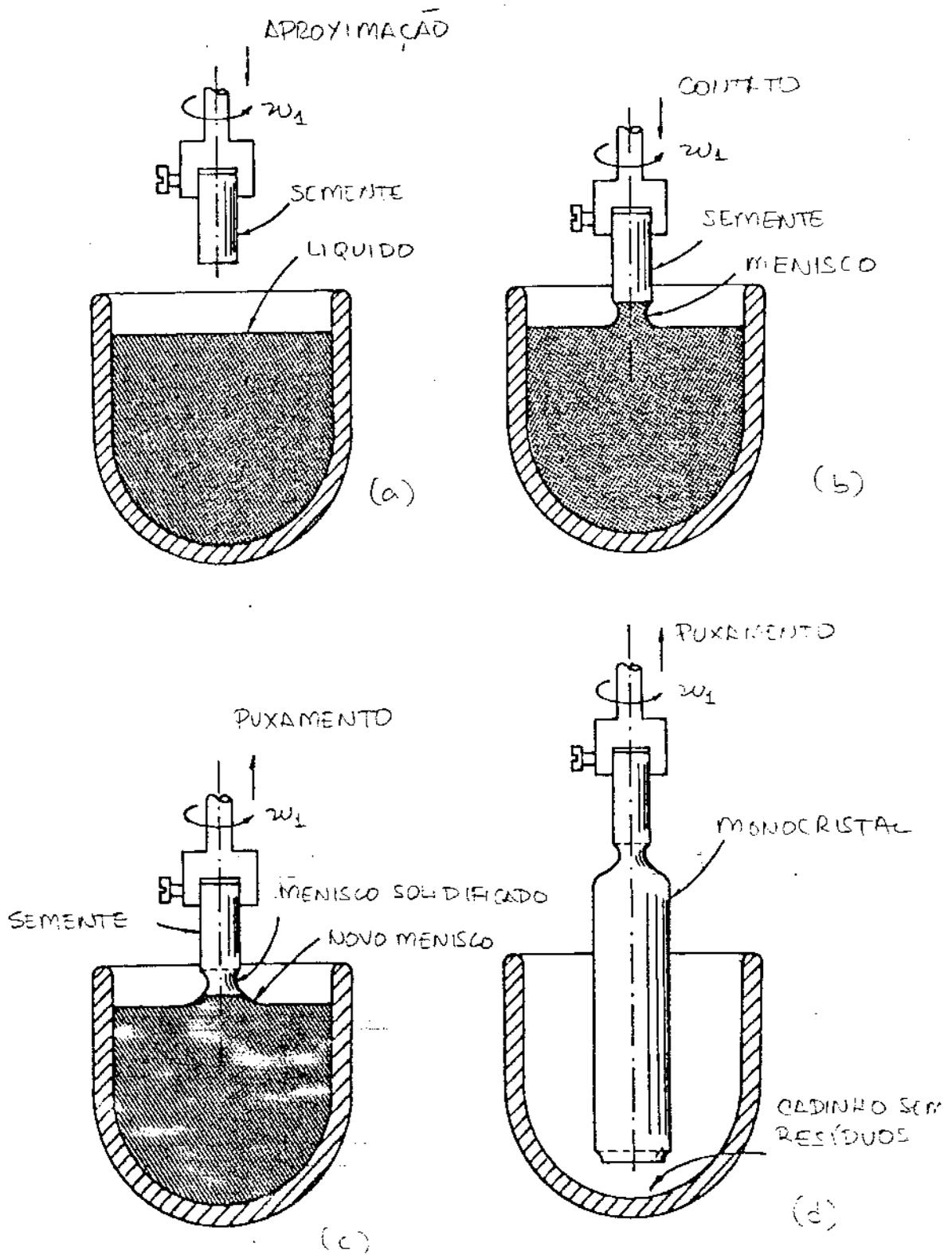


FIGURA 3.2

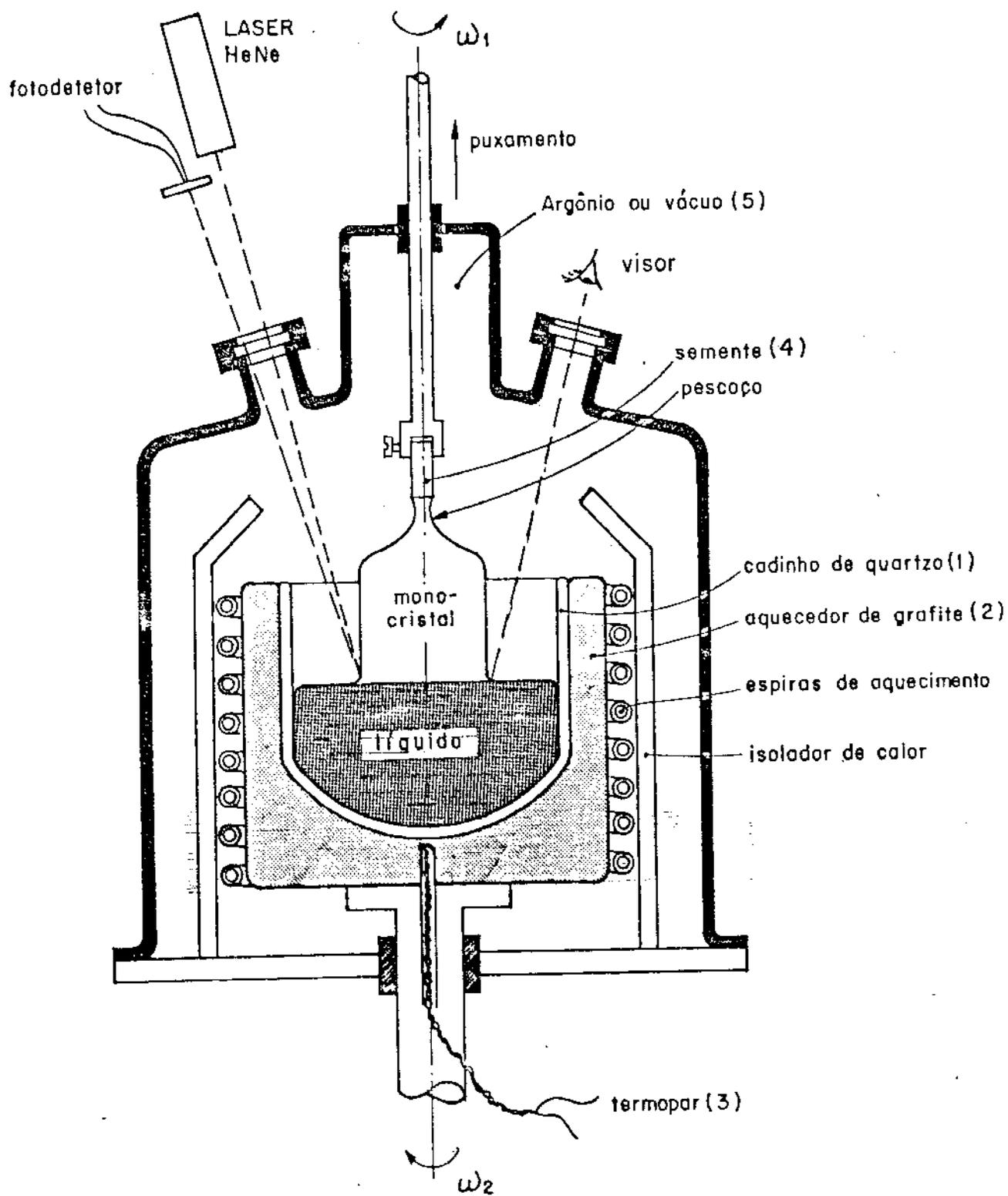


figura 3.3.

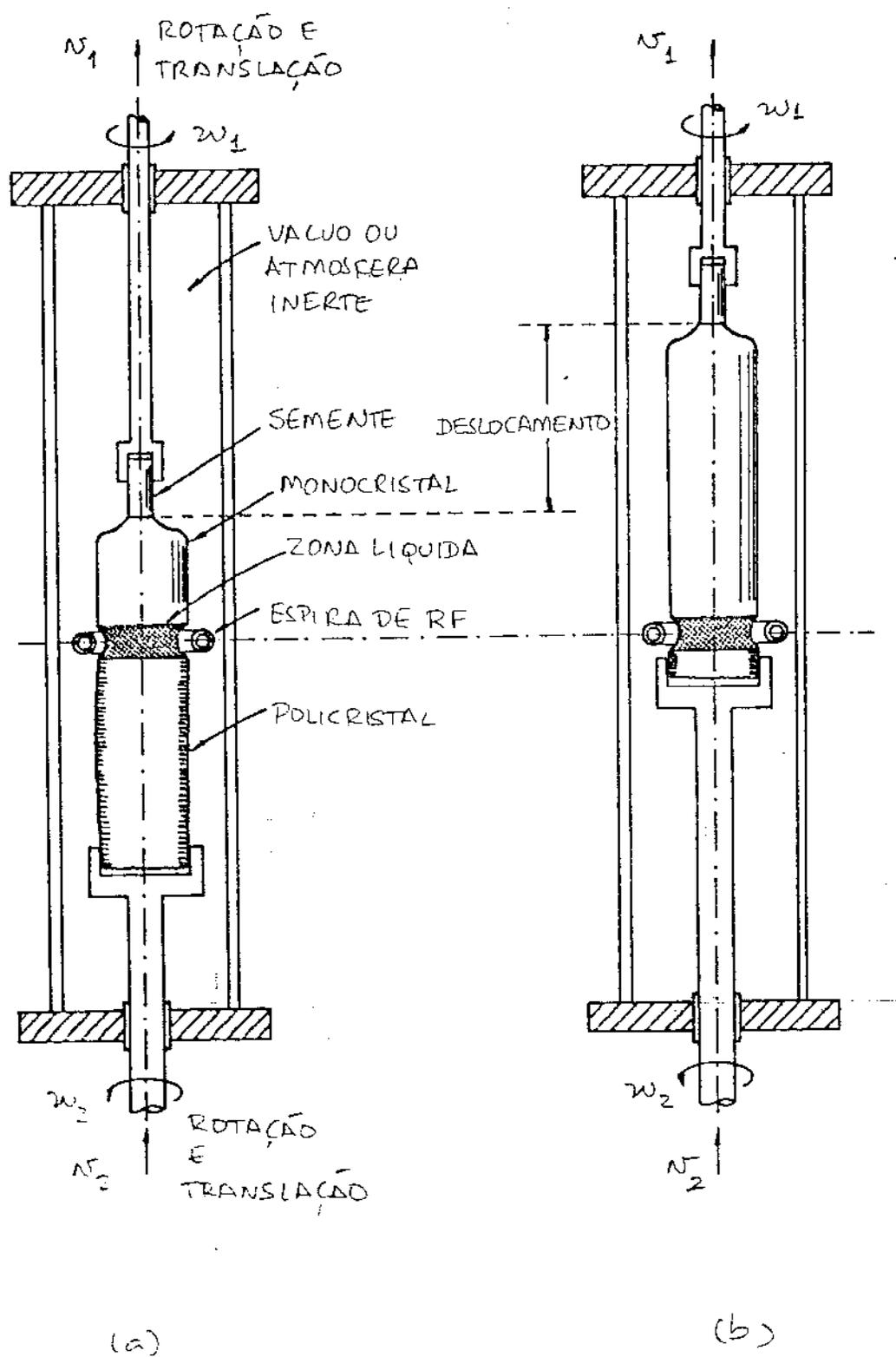


FIGURA 34

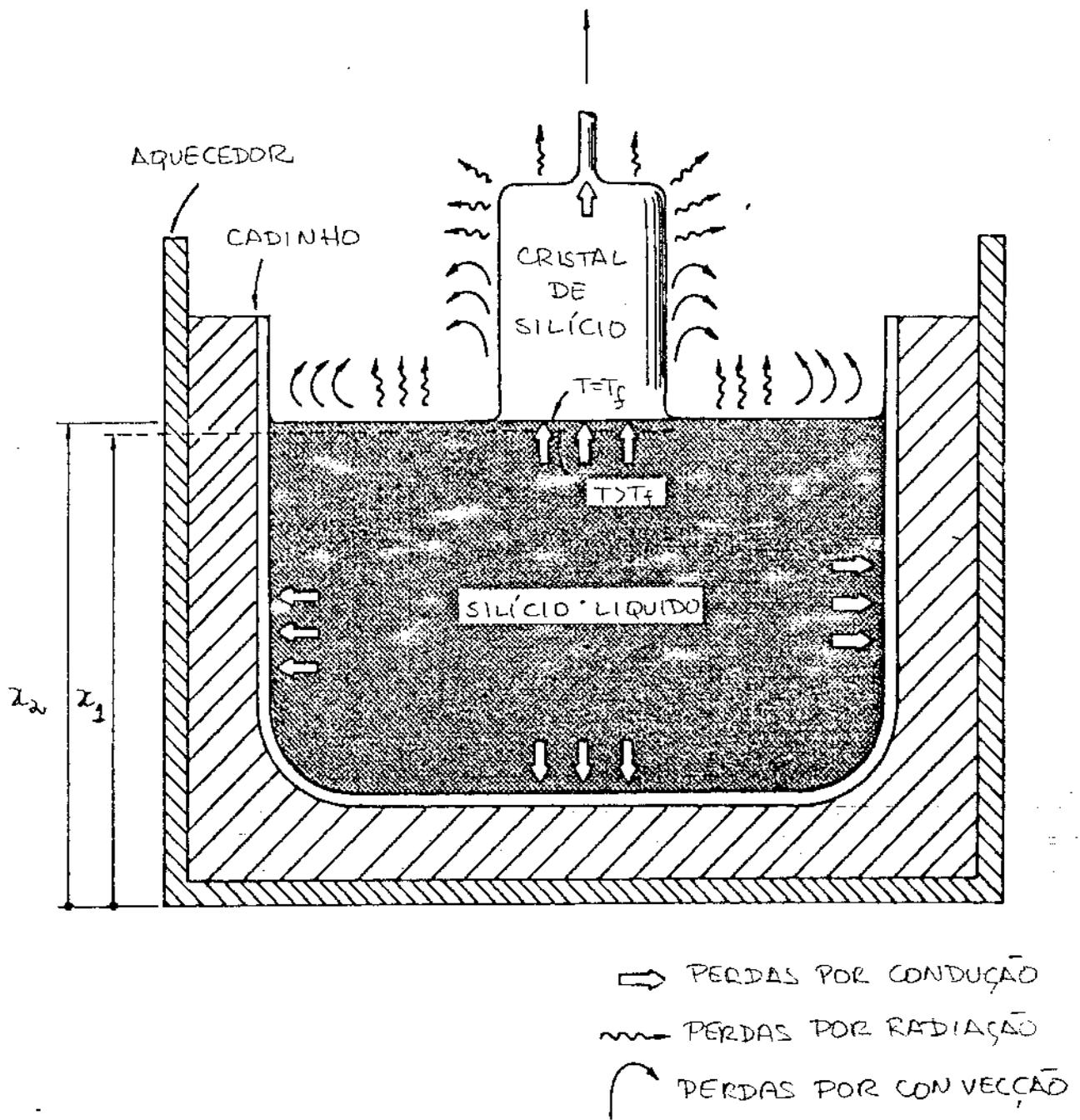


FIGURA 3.5

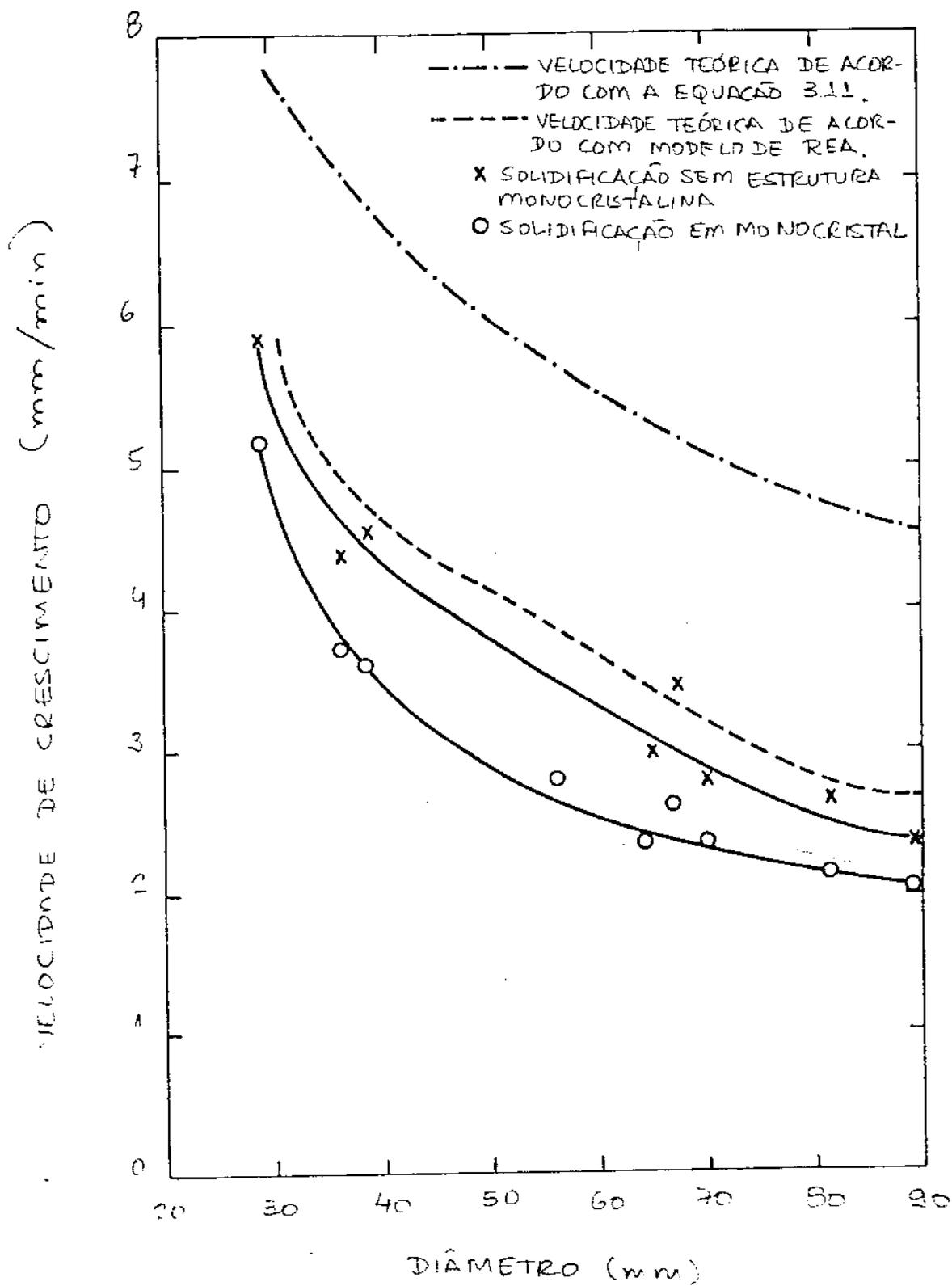


FIGURA 3.6

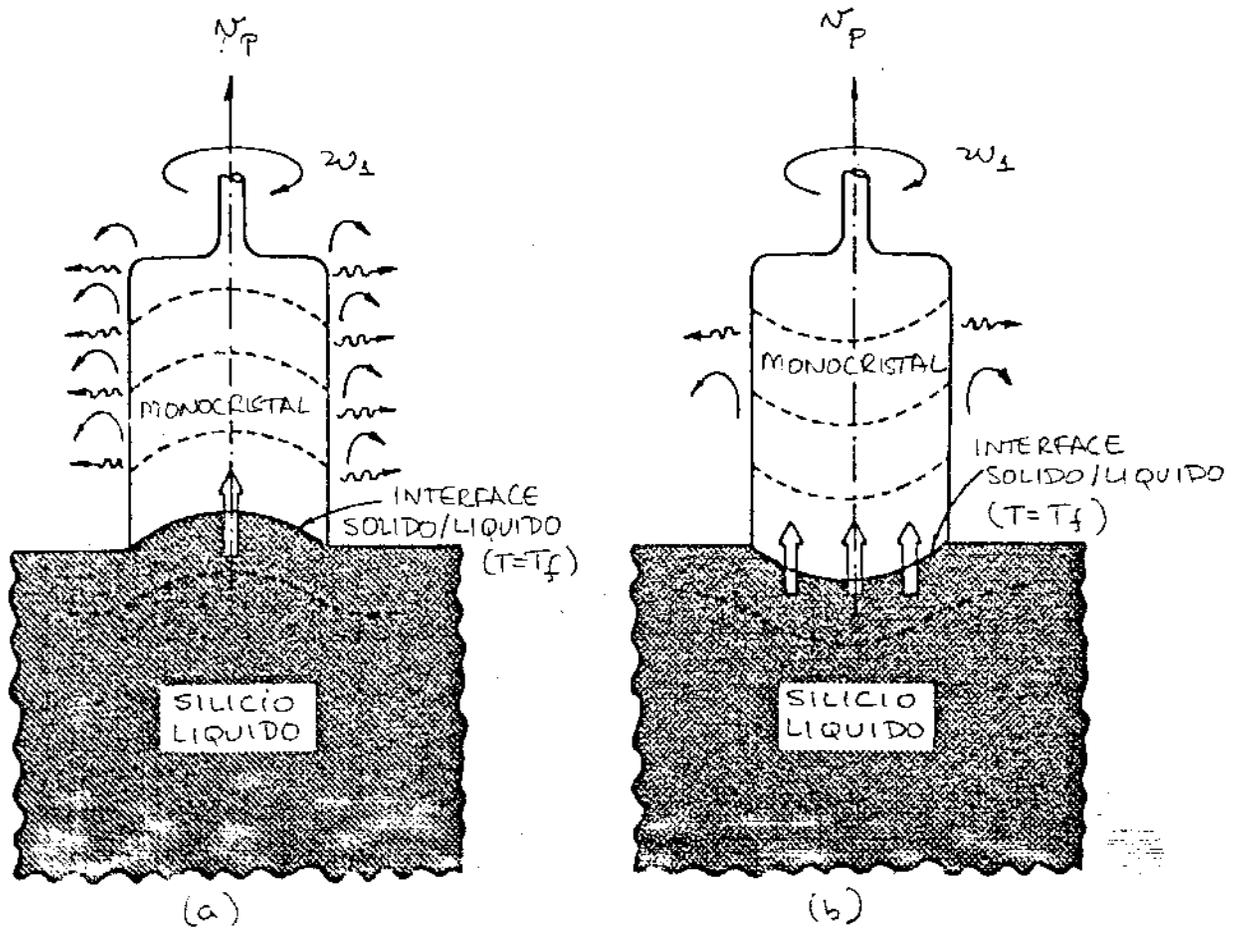


FIGURA 3.7

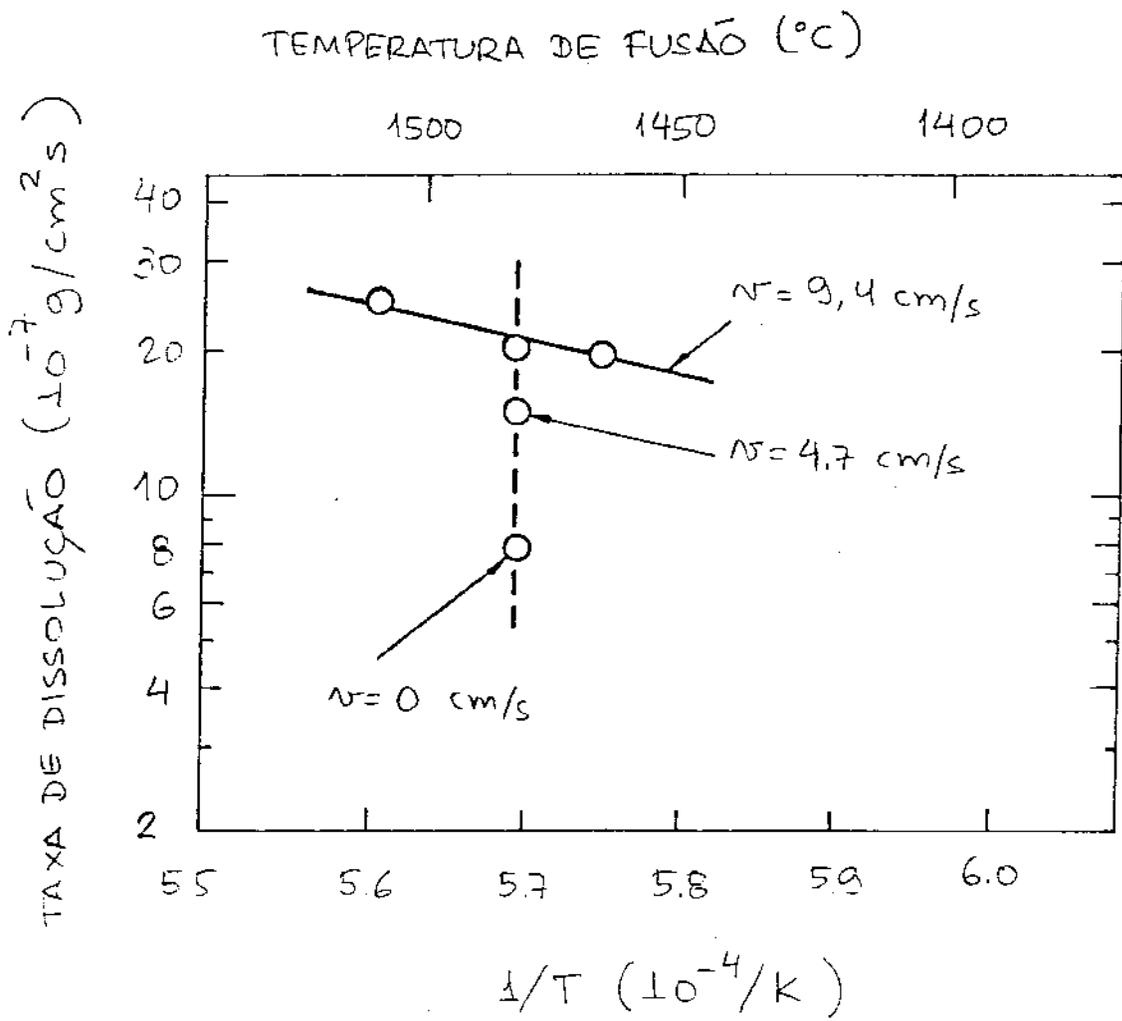


FIGURA 3.8

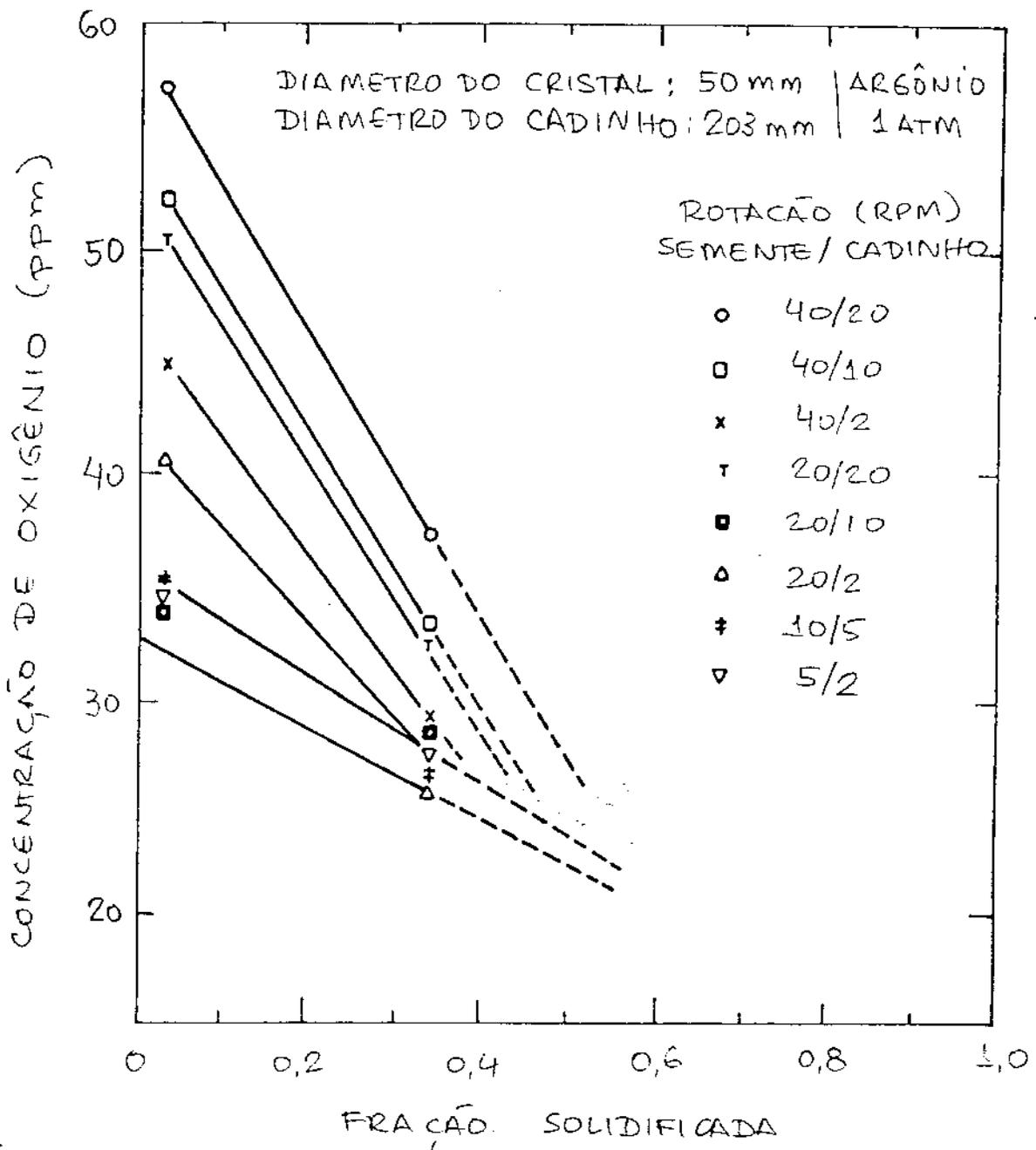


FIGURA 3.9

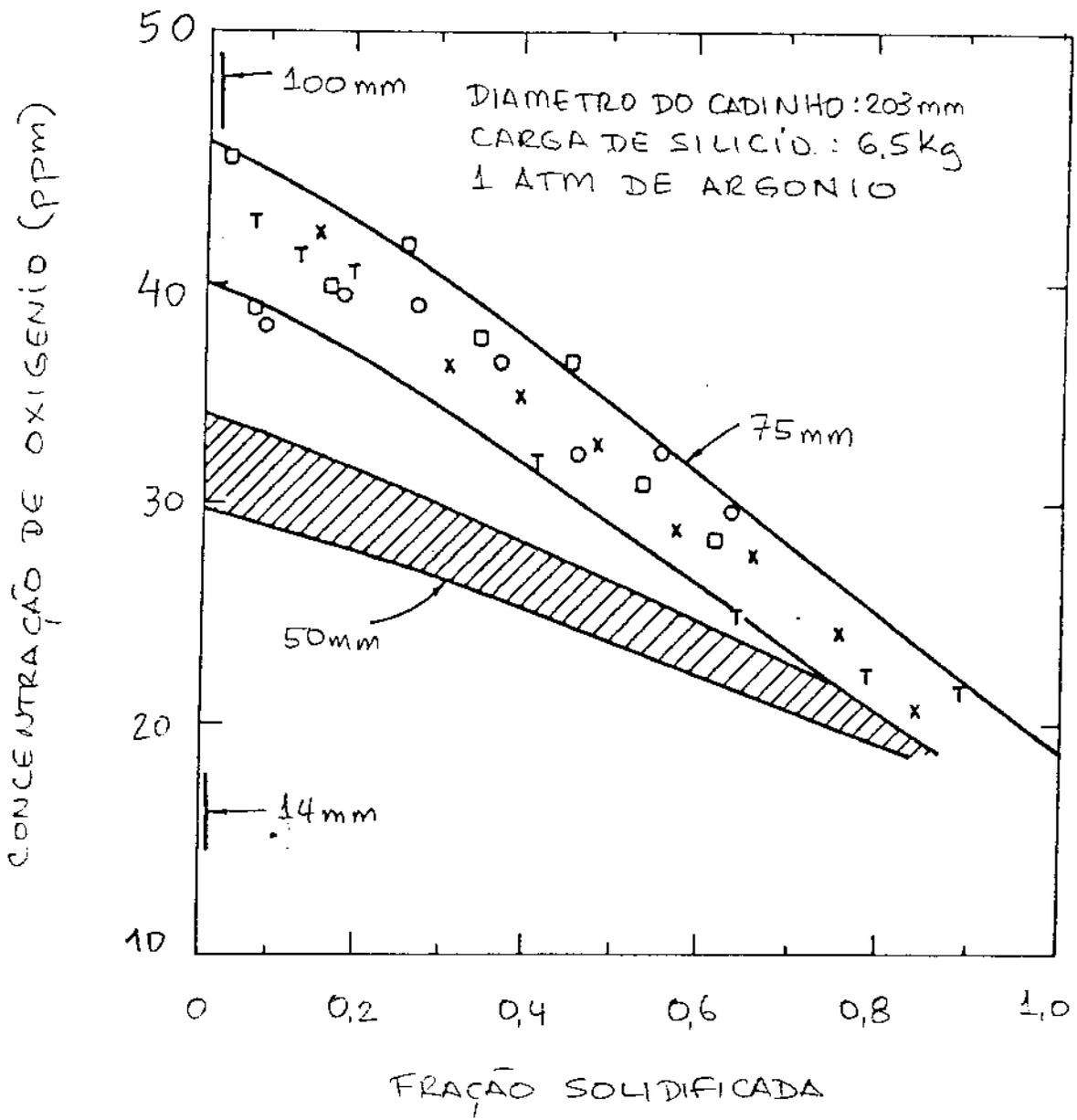


FIGURA 3.10

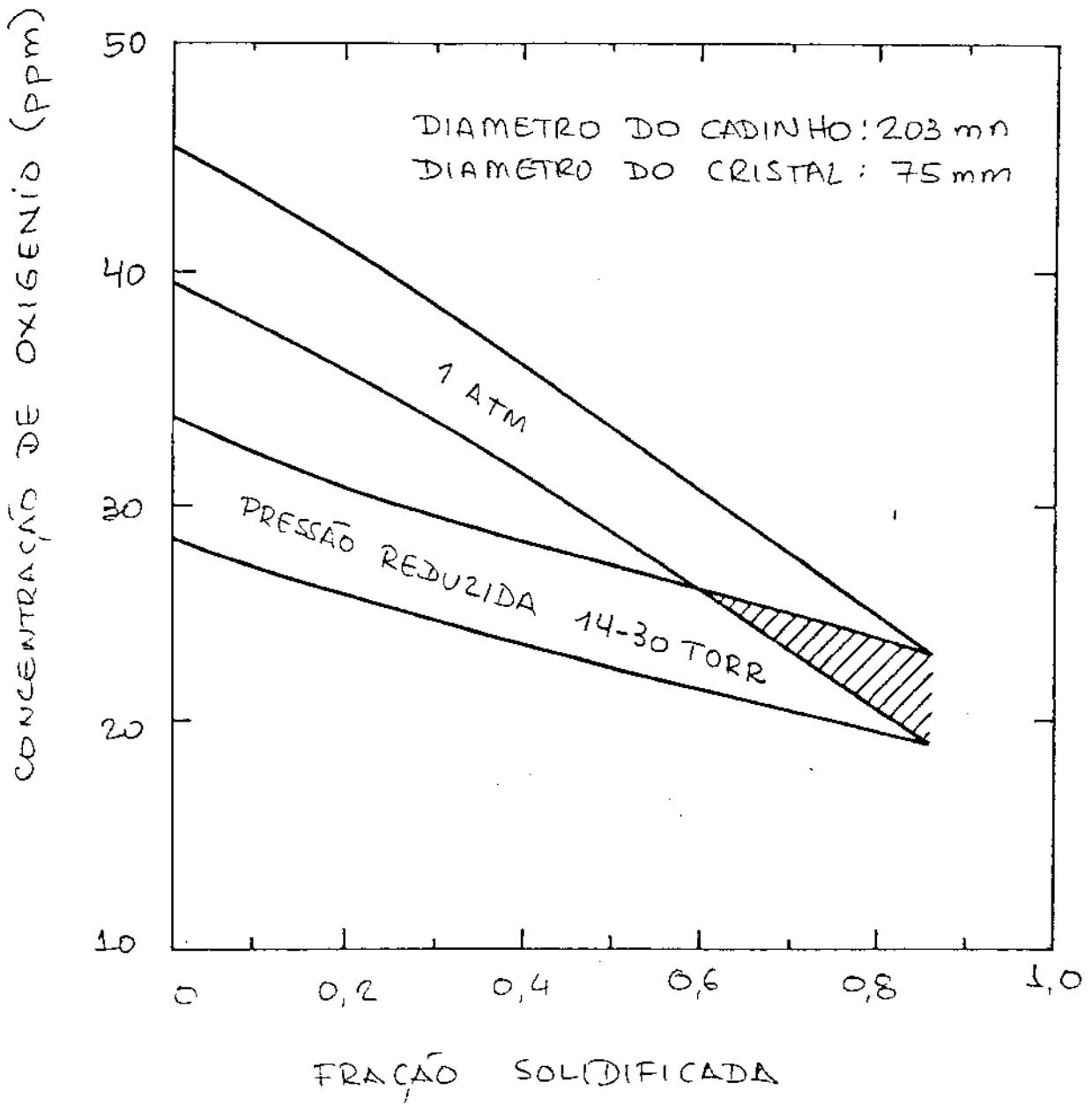
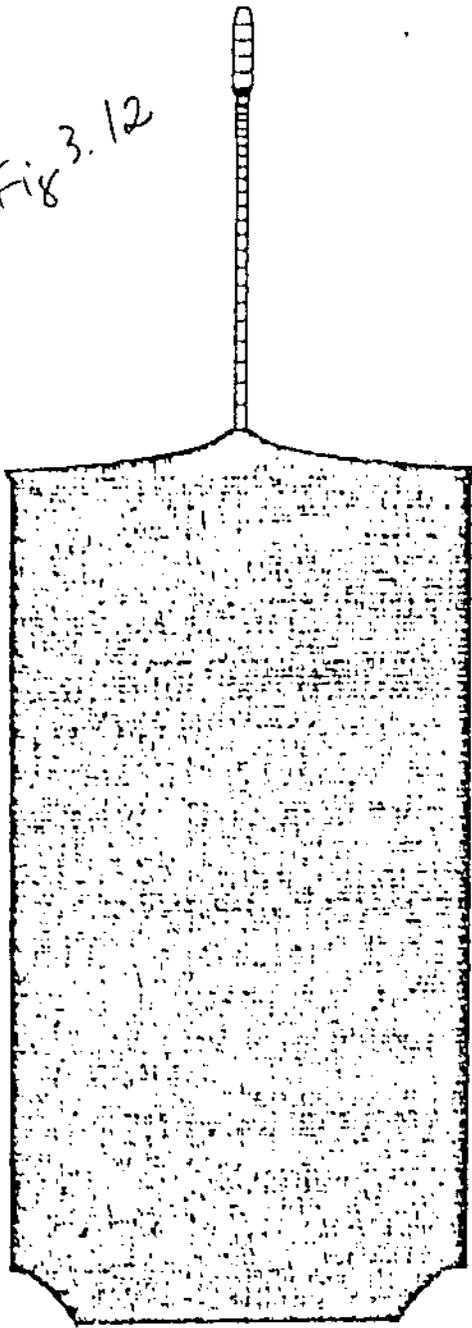
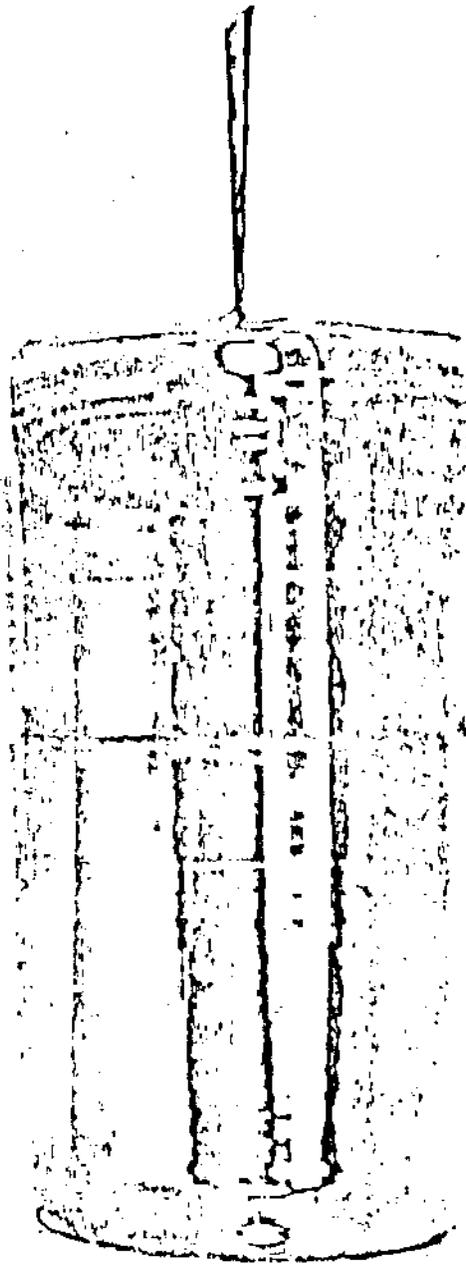


FIGURA 3.11

Fig 3.12



(a)



50 mm

(b)

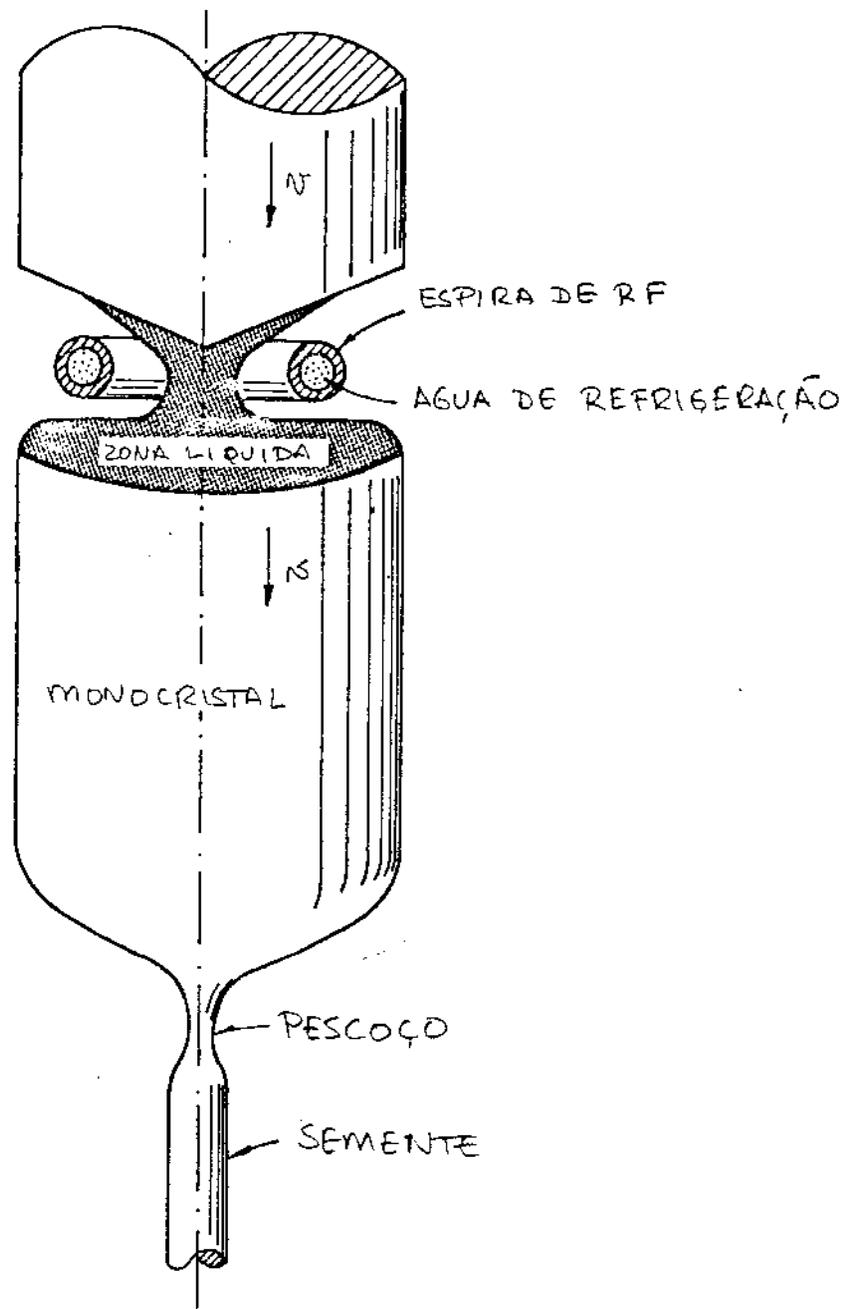


FIGURA 3.13

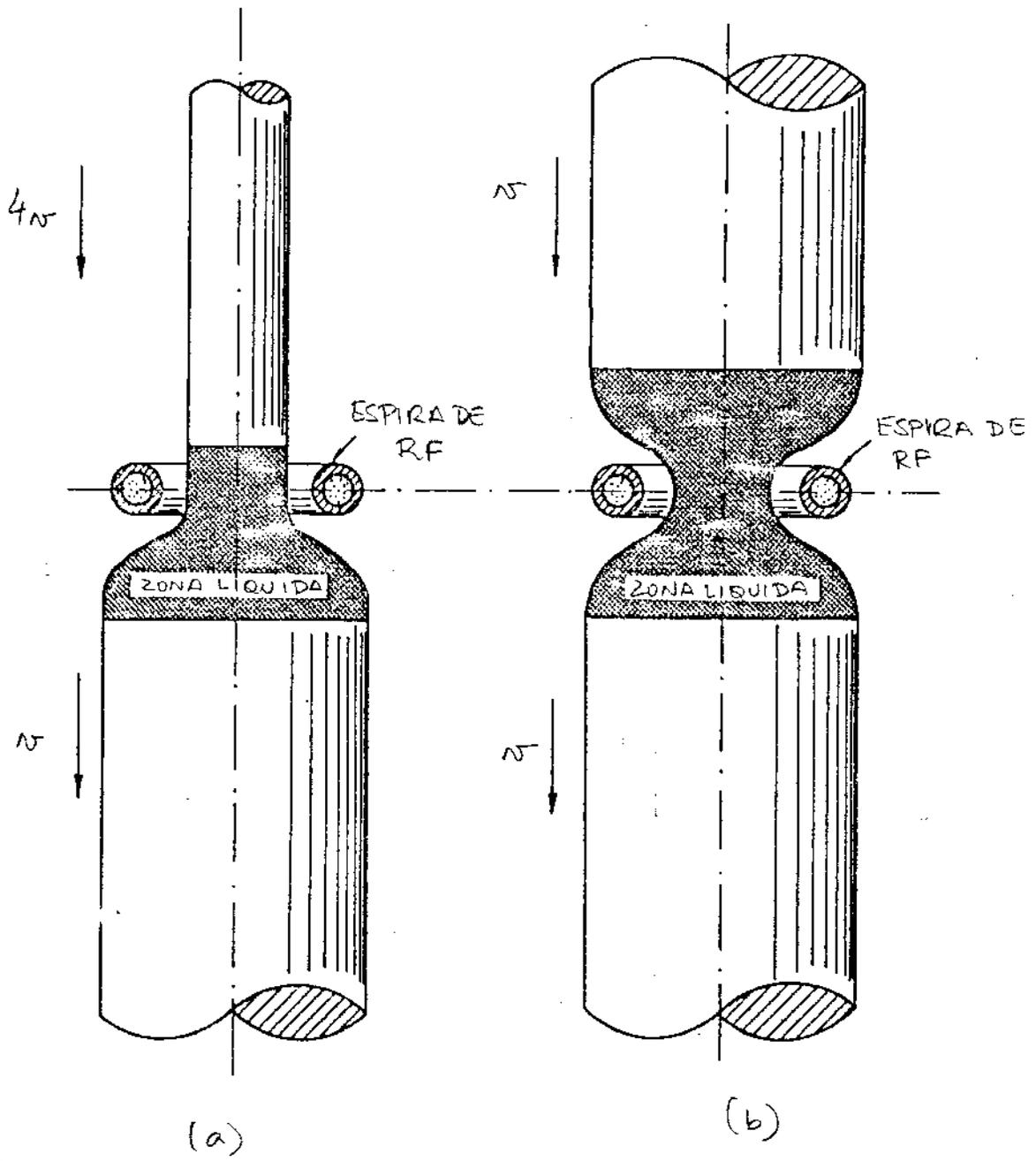


Figura 3.14

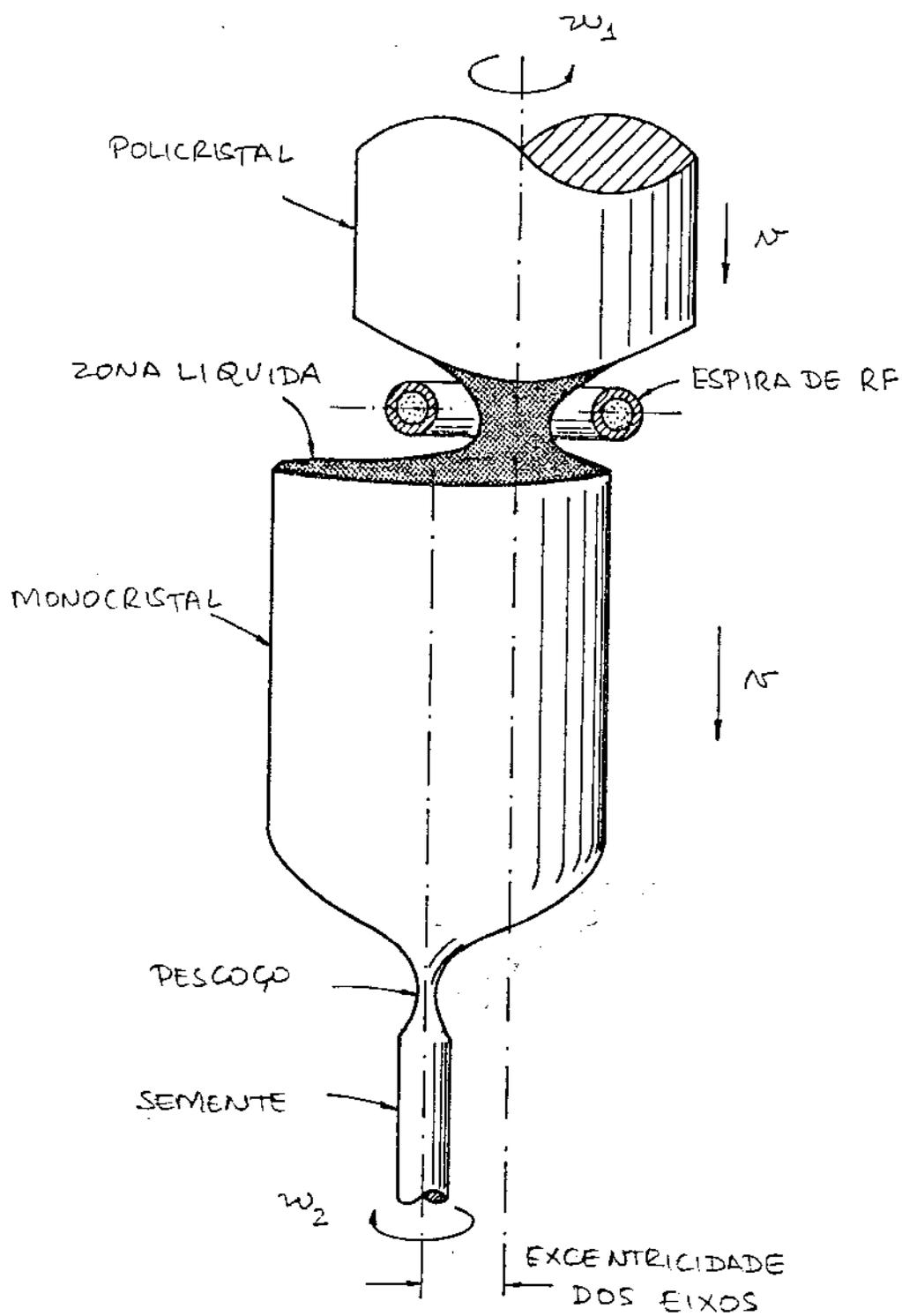


FIGURA 3.15

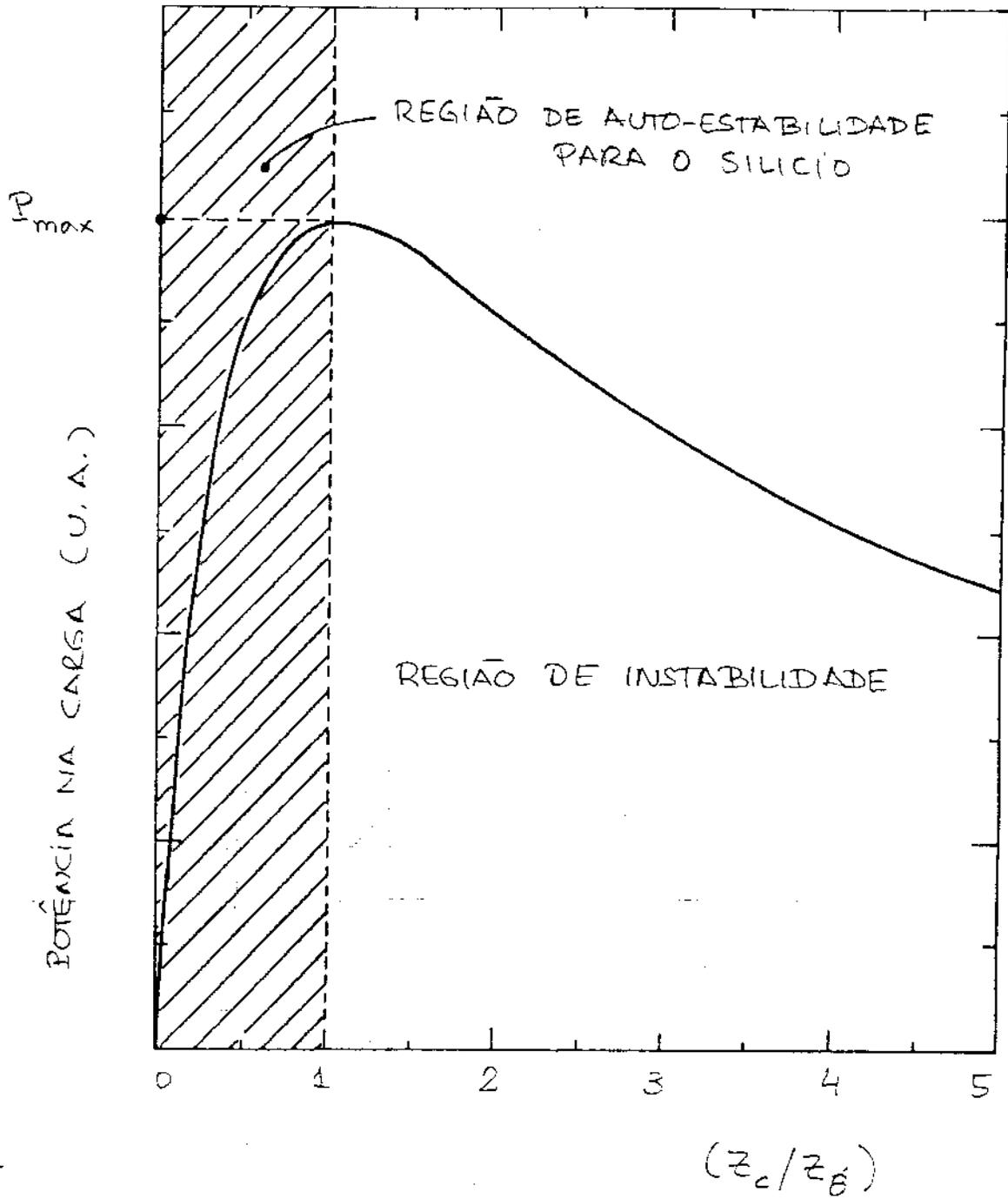


FIGURA 3.16

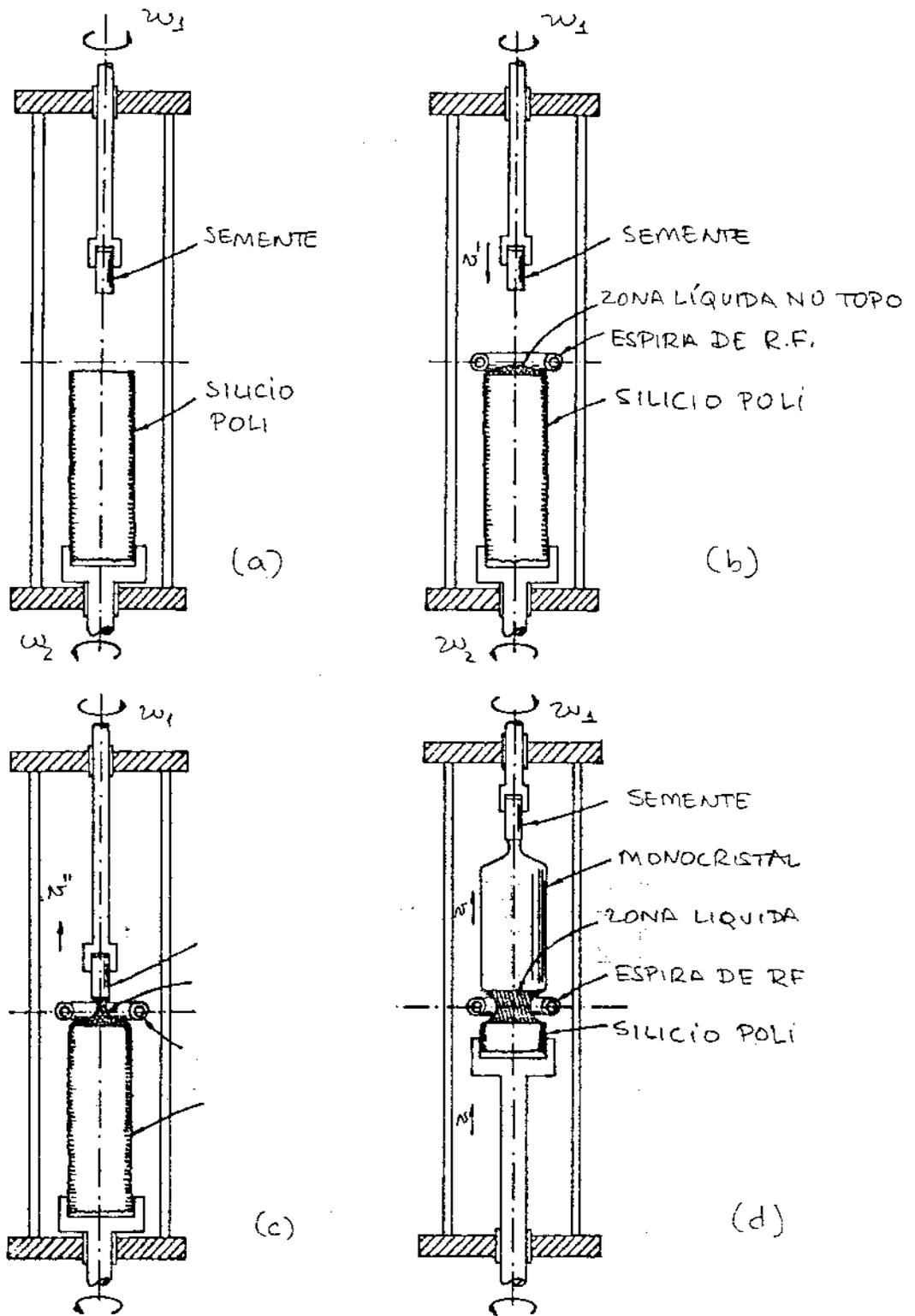


FIGURA 3.17

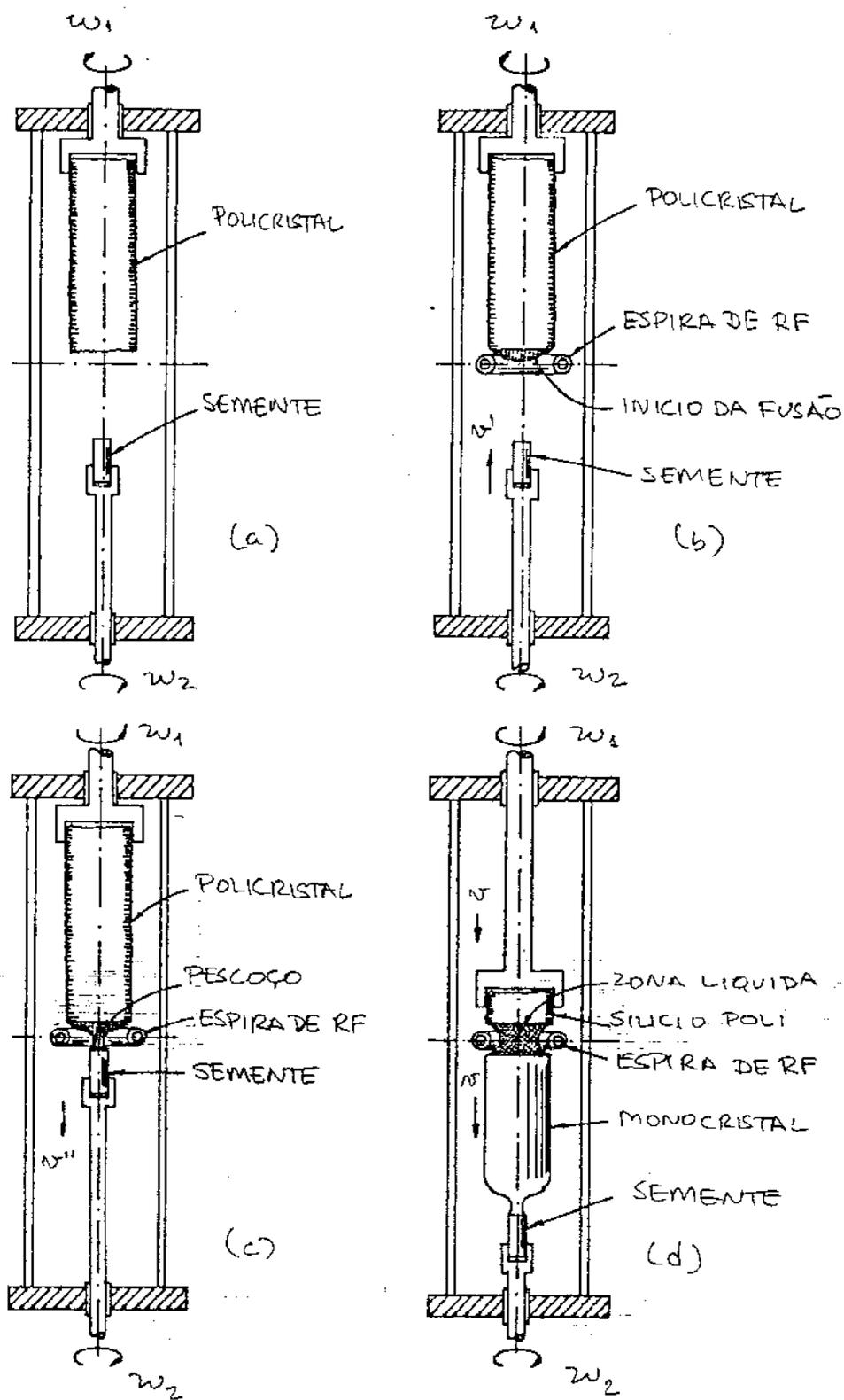


FIGURA 3.18

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO III

- 3.1 Ilustração simplificada do processo de cristalização a partir do movimento unidirecional da interface sólido-líquido.
- 3.2 Sequência básica da cristalização Czochralski. (a) Aproximação vertical da semente; (b) Contacto com a formação da interface sólido-líquido; (c) Puxamento com solidificação unidirecional; (d) Cristalização completa, sem resíduos de material que possam provocar a quebra do cadinho.
- 3.3 Esquema básico do equipamento tipo Czochralski para o crescimento de monocristais de Silício.
- 3.4 Esquema simplificado do equipamento de Fusão Zonal Flutuante. (a) A zona líquida é suportada apenas pelas tensões superficiais e forças de levitação eletromagnética; (b) O crescimento completo do monocristal ocorre com o deslocamento da barra em relação à espira de RF.
- 3.5 Esquema dos principais mecanismos de perda de calor no puxador CZ.
- 3.6 Velocidades máximas de crescimento obtidas experimentalmente em função do diâmetro do cristal [10]. As linhas tracejadas e traço-ponto representam respectivamente as previsões teóricas de acordo com Rea [9], ou de acordo com a equação 3.11.

- 3.7 Diferentes geometrias da interface de solidificação provocadas pela predominância de diferentes mecanismos de perda de calor. (a) Interface côncava para o interior do cristal devido à predominância das perdas de radiação e convecção através da superfície; (b) Interface convexa devido à predominância das perdas por condução pelo cristal.
- 3.8 Variação da taxa de dissolução da Sílica no Silício em função da temperatura e velocidade relativa entre a amostra e o fundido. A linha sólida representa a taxa de dissolução para velocidades constantes e a linha tracejada para temperatura constante |17|.
- 3.9 Distribuição axial de Oxigênio em função das velocidades de rotação da semente e cadinho |18|.
- 3.10 Distribuição axial de Oxigênio para cristais de diferentes diâmetros, crescidos sob as mesmas condições |19|.
- 3.11 Efeito da pressão reduzida sobre a distribuição axial de Oxigênio no cristal Czochralski |18|.
- 3.12 (a) Gráfico gerado por computador como resultado da simulação de um crescimento de cristal de Silício com diâmetro de 125 mm; (b) Fotografia do cristal crescido |26|.
- 3.13 Com a utilização de uma espira de RF de diâmetro interno menor que o cristal consegue-se maior estabilidade da zona líquida e garante-se a fusão de seu centro.

- 3.14 (a) Pode-se aumentar ou diminuir o raio do cristal através da pressão exercida através da velocidade relativa entre as barras ou (b) mantê-lo constante se as velocidades forem iguais.
- 3.15 Pode-se melhorar a planicidade da interface de solidificação com excentricidade entre os eixos de rotação superior e inferior.
- 3.16 Potência fornecida à carga (em unidades arbitrárias) por qualquer gerador elétrico em função da razão entre a impedância da carga (Z_c) e a sua impedância interna (Z_g).
- 3.17 Sequência básica do crescimento FZ de Pedestal. (a) A semente é colocada em posição vertical acima da barra policristalina; (b) Após um pré-aquecimento resistivo introduz-se a espira de RF e funde-se o topo da barra; (c) Aproxima-se a semente para criação da interface sólido-líquido e cresce-se o pescoço; (d) Prossegue-se o crescimento no diâmetro desejado até o consumo da barra policristalina.
- 3.18 Sequência básica do crescimento FZ típico. (a) A semente é colocada abaixo da barra policristalina; (b) Após um pré-aquecimento resistivo introduz-se a espira de RF e funde-se uma película no inferior da barra; (c) Aproxima-se a semente para criação da interface sólido-líquido e crescimento do pescoço; (d) Prossegue-se o crescimento no diâmetro desejado até o consumo da barra policristalina.

CAPÍTULO IV

DOSAGEM DE IMPUREZAS NOS MONOCRISTAIS

1. A IMPORTÂNCIA DA DOSAGEM DO CRISTAL

Os cristais de Silício, quando extremamente puros, comportam-se como isolantes elétricos e portanto não podem ser utilizados diretamente na construção de circuitos integrados. Os tipos de impurezas desejáveis e suas concentrações são parâmetros fixados a priori, em função da tecnologia a ser empregada na fabricação do dispositivo. Além disso, a concentração de impurezas adicionadas deve ser a mais uniforme possível, tanto ao longo do eixo do cristal, quanto radialmente. Normalmente usa-se uma nomenclatura específica, conforme apresentado na Tabela 4.1, para designar o tipo de condutividade e a dosagem do cristal.

Nos processos de cristalização CZ e FZ existem concomitantemente as fases sólida e líquida do mesmo elemento, e portanto, durante o decorrer de todo crescimento as impurezas presentes no sólido original ou introduzidas durante a fusão, distribuem-se diferentemente nestas duas fases. Devido à diferença do processo de solidificação, as distribuições das concentrações finais de impurezas nos cristais CZ e FZ serão distintas. Neste Capítulo discutiremos o modelamento destas distribuições e os métodos que podem ser aplicados para a dosagem uniforme dos monocristais.

Tipo de Impureza	CONCENTRAÇÃO			
	<ppb	1ppb-100ppb	100ppb-100ppm	>100ppm
Doadora	ν	N^-	N	N^+
Aceitadora	π	P^-	P	P^+
Aplicação Principal	Sensores	Dispositivos de Potência	Circuitos Integrados	Células Solares

Tabela 4.1 - Nomenclatura geralmente utilizada para definir o tipo e a quantidade de impurezas presentes no cristal.

2. COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Durante o crescimento do monocristal ocorre a solidificação da camada líquida junto da interface sólido-líquido, e portanto parte de suas impurezas são definitivamente incorporadas ao cristal. Geralmente a concentração de impurezas da camada solidificada é diferente da sua concentração quando no meio líquido, pois as características termodinâmicas destas duas fases são muito distintas. A razão entre estas duas concentrações é chamada de coeficiente de segregação (k) da impureza, e por convenção:

$$k = C_s / C_\ell \quad (4.1)$$

onde C_s e C_ℓ são respectivamente as concentrações de impurezas no sólido e no líquido, por unidade de peso, junto à interface sólido-líquido.

Se a velocidade de crescimento do cristal for muito pequena há tempo suficiente para que as impurezas possam se redistribuir uniformemente no líquido, após serem segregadas ou retiradas deste. Nestas condições define-se o chamado coeficiente de segregação de equilíbrio (k_0), conforme ilustrado na figura 4.1a. Na Tabela 4.2 temos vários valores de k_0 , para diversas impurezas no Silício, válidos somente para concentrações bem abaixo do limite de solubilidade sólida [1]. Nota-se que k_0 é sempre menor que 1. Isto significa que durante a cristalização as impurezas são empurradas para o líquido. Portanto, se a velocidade de crescimento for maior que a velocidade de difusão do soluto no líquido, teremos a formação de uma camada líquida enriquecida de impurezas jun

ELEMENTO	k_0
Al	0,002
As	0,3
B	0,85
Bi	7×10^{-4}
Cd	10^{-8}
Cu	4×10^{-4}
Fe	8×10^{-6}
Ga	0,0080
Ge	0,33
In	4×10^{-4}
Li	0,01
Mg	10^{-5}
O	0,5
P	0,35
S	10^{-5}
Sb	0,023
Sn	0,016
Zn	10^{-5}

Tabela 4.2 - Coeficiente de segregação no equilíbrio (k_0), para várias impurezas no Silício.

to à interface, conforme ilustrado na figura 4.1b. Neste caso, o valor do coeficiente de segregação é diferente do seu valor de equilíbrio, isto é $k \neq k_0$. Burton e Slichter [2] derivaram a partir da equação da continuidade e da conservação do soluto, uma expressão para o coeficiente de segregação k , válida quando o coeficiente de difusão da impureza no líquido é muito maior que no sólido:

$$k = \left[1 + (k_0^{-1} - 1) \exp \left(- \frac{v_c \delta}{D_\ell} \right) \right]^{-1} \quad (4.2)$$

onde:

v_c : velocidade de crescimento

D_ℓ : coeficiente de difusão da impureza no líquido

δ : espessura da camada enriquecida

Os valores de δ/D_ℓ podem ser obtidos experimentalmente medindo-se o valor de k em cristais crescidos com velocidades diferentes mas nas mesmas condições de mistura do líquido [3]. Pode-se facilmente deduzir da equação 4.2 que para pequenos valores de $(v_c \delta/D_\ell)$, o valor de k é praticamente igual a k_0 , enquanto que para grandes valores de $(v_c \delta/D_\ell)$, k aproxima-se da unidade. Portanto para grandes velocidades de crescimento e condições de pequena mistura das impurezas na fase líquida praticamente não existe segregação das impurezas durante a cristalização.

3. DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS NA CRISTALIZAÇÃO CZ

Consideremos o crescimento de um monocristal pelo processo CZ, supondo uma massa inicial total M_0 com concentração inicial de impurezas C_0 , por unidade de peso, conforme esquematizado na figura 4.2. Em um ponto intermediário do processo vamos considerar que sejam:

M: massa do cristal solidificado

I: massa das impurezas na solução

Na dinâmica do processo, o crescimento de um comprimento dx do cristal provoca a cristalização de uma massa dM . Nesta solidificação o líquido perde uma quantidade de impurezas dI tal que:

$$dI = -C_s dM \quad (4.3)$$

Aplicando a definição do coeficiente de segregação (equação 4.1) na equação (4.3) temos:

$$dI = -k C_\ell dM \quad (4.4)$$

Se a concentração de impurezas no líquido for homogênea, podemos calcular o valor de C_ℓ na interface por:

$$C_\ell = I (M_0 - M)^{-1} \quad (4.5)$$

Substituindo-se (4.5) em (4.4):

$$dI = -kI (M_0 - M)^{-1} dM \quad (4.6)$$

Integrando (4.6) dentro de seus limites:

$$\int_{C_0 M_0}^I I^{-1} dI = -k \int_0^M (M_0 - M)^{-1} dM \quad (4.7)$$

temos:

$$I = C_0 M_0 \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^k \quad (4.8)$$

Substituindo-se (4.1) e (4.5) em (4.8):

$$C_s = k C_0 \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^{k-1} \quad (4.9)$$

Portanto, se crescermos um cristal de secção constante e comprimento total L , a concentração final de impurezas ao longo de seu comprimento x pode ser expressa por:

$$C_s(x) = k C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1} \quad (4.10)$$

Na figura 4.3 (adaptada da ref. 4) temos uma série de curvas calculadas a partir da equação (4.10) tomando-se k como parâmetro e normalizando-se em relação a C_0 . Como podemos observar, para valores de k próximos de 1 a concentração final de impurezas ao longo do cristal é praticamente homogênea, pois a segregação é desprezível, enquanto que para valores de k abaixo de 1, a segregação é intensa. Para uma determinada impureza, o menor valor possível de k é o seu k_0 , que corresponde então às condições de maior segregação, ou maior gradiente de sua concentração final ao longo do cristal. Portanto, a cristalização pode ser também, empregada na

purificação do Silício visto que a parte inicial do cristal deve ter menor concentração de impurezas que sua parte final. A equação 4.10 é uma aproximação válida apenas para valores de k constantes em relação à concentração de impurezas. Esta hipótese só é verdadeira para concentrações diluídas, ou seja, para valores bem abaixo do limite de solubilidade sólida da impureza. Portanto a equação 4.10 só deve ser aplicada para valores pequenos de C_0 e não pode ser utilizada para prever com exatidão a parte final das curvas da figura 4.3, isto é, para $x \approx L$.

4. DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS NA CRISTALIZAÇÃO FZ

No crescimento de cristais pelo processo FZ, ao invés de se fundir toda a massa inicial, somente uma zona é fundida e deslocada ao longo de todo o material para formação do monocristal. Consideremos uma barra de seção transversal constante A , comprimento L e concentração de impureza C_0 , submetida ao processo FZ, conforme ilustrado na figura 4.4. Vamos admitir que sejam:

ℓ : espessura da zona líquida

I : quantidade de impurezas presentes na zona líquida, em qualquer tempo

d_s : densidade do Silício sólido

d_ℓ : densidade do Silício líquido

Na dinâmica do processo, o avanço de um dx na posição da zona causa a fusão de uma pequena camada do sólido, o que causará o adição de uma quantidade de impurezas na zona líquida dada por:

$$C_0 A dx d_s \quad (4.11)$$

Como a espessura da zona \tilde{e} mantida constante, ocorre concomitante_{mente} a solidificação de uma camada líquida, e portanto, a retirada de uma quantidade de impurezas dada por:

$$C_s A dx d_s \quad (4.12)$$

Deste modo, a variação líquida de impurezas na zona devido ao movimento dx é:

$$dI = C_0 A dx d_s - C_s A dx d_s \quad (4.13)$$

Se as impurezas estiverem uniformemente distribuídas no líquido, podemos escrever:

$$I = C_l A l d_l \quad (4.14)$$

Introduzindo (4.14) e (4.1) na equação (4.13) temos:

$$dI = C_0 A dx d_s - k \frac{I d_s}{l d_l} dx \quad (4.15)$$

A condição de contorno inicial é que para $x = 0$:

$$I = I_0 = C_0 A l d_l \quad (4.16)$$

Rearrajando (4.15) e colocando os limites de integração:

$$\int_{x=0}^x dx = \int_{I_0}^I \frac{dI}{C_0 A d_s - k \frac{I d_s}{l d_\ell}} \quad (4.17)$$

e resolvendo:

$$I = \frac{C_0 A l d_\ell}{k} \left[1 - \left(1 - \frac{d_s k}{d_\ell} \right) \exp \left(-k \frac{d_s}{d_\ell} \frac{x}{l} \right) \right] \quad (4.18)$$

Na interface de solidificação:

$$C_s(x) = k C_\ell(x) = \frac{kI}{A l d_\ell} \quad (4.19)$$

Substituindo (4.19) em (4.18) temos:

$$C_s(x) = C_0 \left[1 - \left(1 - \frac{d_s}{d_\ell} k \right) \exp \left(-k \frac{d_s}{d_\ell} \frac{x}{l} \right) \right] \quad (4.20)$$

Esta equação permite prever a concentração final ao longo do cristal, exceto para a última zona, isto é, para pontos onde $x \geq L-l$ em virtude de não haver condições físicas para o deslocamento completo em todo comprimento. Nesta região, a distribuição final vai depender dos mecanismos de troca de calor envolvidos. Se a perda predominante for através do cristal já formado, a distribuição deve ser similar ao processo CZ. Em cristais de comprimento muito maior que a espessura da zona empregada ($L \gg l$), podemos deduzir a partir da equação (4.20) que devido à saturação da zona líquida:

$$C_s(x) \approx C_0 \quad \text{para } L-l \gg x \gg l \quad (4.21)$$

A equação 4.20 só é válida para valores de k independentes da con

centração. Isto ocorre na prática somente para concentrações diluídas e como o valor máximo de $C_s(x)$ para $k \ll 1$ e $x \ll L - \ell$ é C_0 , a equação (4.20) é válida somente para pequenos valores de concentrações iniciais de impurezas. Na figura 4.5 temos uma série de curvas calculadas a partir da equação (4.20) para o caso do Silício ($d_s/d_\ell = 1,1$), tomando-se k como parâmetro e normalizando-se em relação à C_0 . Como podemos observar, a variação nas concentrações é tanto mais uniforme quanto mais o coeficiente de segregação estiver próximo de 1.

5. COMPARAÇÃO ENTRE AS DISTRIBUIÇÕES DAS IMPUREZAS NOS CRISTAIS CZ E FZ

Na figura 4.6 apresentamos para efeito de comparação, as distribuições finais para o caso do cristal CZ (linhas cheias) e de dois cristais FZ, crescidos respectivamente com $\ell/L = 0,1$ (linhas tracejadas) e $\ell/L = 0,025$ (linhas traço-ponto). Como podemos observar, as curvas para o cristal CZ são de concavidade inversa à dos cristais FZ. Para pequenos valores de k todas as distribuições são pouco homogêneas em relação ao comprimento do cristal. Grosseiramente podemos dizer que um cristal CZ tem um gradiente de não homogeneidade da mesma ordem de grandeza de um cristal FZ crescido com $\ell/L = 0,1$. Já o cristal de FZ crescidos com $\ell/L = 0,025$ possui uma extensão maior de homogeneidade, pois de acordo com a equação (4.20) ele atinge rapidamente a saturação da zona líquida. O processo FZ, conforme veremos, permite um grau maior de liberdade que o CZ, pois pode-se refundir várias vezes a

barra com passagens sucessivas da zona de modo a obter-se diferentes distribuições, enquanto que o processo CZ permite que se realize apenas uma fusão.

6. DOSAGEM DE IMPUREZAS NO PROCESSO CZ

Normalmente as impurezas são adicionadas no início do processo CZ, na forma elementar ou em solução sólida concentrada. Pode-se empregar, também, o Silício policristalino já dosado a partir da fase vapor no processo de sua redução a partir da triclorsilana. A desvantagem neste caso é que a realimentação na informação entre os valores de dosagem obtidos e os desejados na cristalização podem demorar alguns dias. As impurezas predominantes são o Boro (tipo P) e o Fósforo (tipo N). Macroscopicamente as impurezas se agregam ao cristal de acordo com a equação (4.10), enriquecendo cada vez mais a fase líquida. Efetuando-se o crescimento em pressão reduzida é possível tecnicamente volatilizar-se as impurezas na mesma velocidade em que elas são segregadas pelo sólido, e deste modo, homogeneizar-se a distribuição no cristal [5]. Outra técnica consiste no emprego de cadinho duplo com comunicação das massas líquidas através de apenas um pequeno orifício. Este método permite que se mantenha constante a concentração de impurezas no líquido junto à interface de solidificação e portanto permite homogeneizar a distribuição final no cristal. Devido às dificuldades de controle, tanto a técnica de pressão reduzida, quanto a de cadinho duplo, não são largamente empregadas nos processos industriais.

7. DOSAGEM DOS CRISTAIS FZ

O processo de cristalização FZ permite maior liberdade no controle da dosagem pois pode-se introduzir as impurezas em qualquer etapa do processo. Além disso, pode-se movimentar a zona ao longo do eixo do cristal em ambos os sentidos, com múltiplos passes. Do mesmo modo que no processo CZ, pode-se empregar o Silício policristalino já dosado ou introduzir-se as impurezas no cristal, através do adição de uma fatia de sólido com grande concentração de impurezas. Outra técnica, de grande precisão, é a dosagem através do fluxo de gases contaminantes sobre a zona líquida [9]. Conforme vimos anteriormente, as distribuições finais dependerão fortemente do coeficiente de segregação da impureza. Nos parágrafos seguintes discutiremos sucintamente algumas técnicas que podem ser empregadas para a homogeneização da distribuição FZ.

7.1 Homogeneização com a Dosagem Inicial

Introduzindo-se no início do processo uma quantidade de impurezas na zona líquida tal que sua concentração (C_ℓ) fique exatamente igual a C_o/k , isto é:

$$C_\ell = C_o/k \quad (4.22)$$

pode-se verificar através das equações (4.13) e (4.1) que:

$$dI = C_0 A dx d_s - \frac{k C_0}{k} A dx d_s = 0 \quad (4.23)$$

para todo $x \leq L - \ell$, ou seja, a quantidade de impurezas que entra na zona líquida é exatamente igual à que sai, fazendo com que a concentração final ao longo do cristal fique constante e igual a C_0 . Ao invés de se adicionar as impurezas diretamente na zona líquida, pode-se, como alternativa, colocar no início do processo um disco sólido com concentração tal que quando fundido, obedeça a equação (4.22).

A limitação deste processo de homogeneização é a de que pode-se dosar o cristal apenas no valor da concentração inicial C_0 da barra policristalina.

7.2 Método de Dosagem para Pequenos Valores de k

Introduzindo-se uma quantidade de impurezas na primeira zona, tal que sua concentração (C_i) fique muito maior que a concentração inicial do policristal, isto é:

$$C_i \gg C_0 \quad (4.24)$$

pode-se desprezar o primeiro termo da equação (4.15), obtendo-se:

$$dI = - \frac{kI}{\ell} \frac{d_s}{d_\ell} dx \quad (4.25)$$

Rearranjando a equação (4.25) e colocando-se os limites de integração:

$$\int_{x=0}^x dx = \int_{I_0}^I \frac{-dI}{k \frac{d_s}{\ell} \frac{I}{d_\ell}} \quad (4.26)$$

com a condição inicial

$$I_0 = C_i A \ell d_\ell \quad (4.27)$$

pode-se resolver a integral (4.26), obtendo-se

$$I = C_i A \ell d_\ell \exp \left(-k \frac{d_s}{d_\ell} \frac{x}{\ell} \right) \quad (4.28)$$

Na interface de solidificação pode-se escrever:

$$C_s(x) = k C_\ell(x) = \frac{kI}{A \ell d_\ell} \quad (4.29)$$

substituindo-se (4.29) em (4.28) tem-se:

$$C_s(x) = k C_i \exp \left(-k \frac{d_s}{d_\ell} \frac{x}{\ell} \right) \quad (4.30)$$

Para pequenos valores de k a equação (4.30) pode ser aproximada por:

$$C_s(x) \approx k C_i = \text{constante para todo } x \leq L - \ell \quad (4.31)$$

Como existe total liberdade na escolha do valor de C_i (desde que $C_i \gg C_0$), este método permite a obtenção de cristais uniformemente dosados com praticamente qualquer concentração pré-estabeleci-

da, sendo utilizado na prática para impurezas com valores de k até 0,1 (vide figura 4.5). Para valores superiores de k pode-se homogeneizar a barra com repetidas fusões nos dois sentidos [10] e na última passagem crescer o cristal. A inconveniência é que a convergência para a distribuição homogênea é lenta, isto é, são necessárias várias passagens para se minimizar o gradiente de concentração ao longo do cristal.

7.3 Método de Dosagem para Valores de k até 0,6

Braun e Wang [11] sugerem que se pode obter uma distribuição final uniforme de impurezas através da dosagem dos dois extremos da barra e sucessivos passes da zona em ambos os sentidos, com rápida convergência para valores de k até 0,6. Basicamente o método consiste em dosar-se a primeira zona com uma concentração C_1/k e realizar-se um deslocamento completo desta até o final da barra. Nesta posição dosa-se novamente a zona com a mesma concentração C_1/k e inverte-se o movimento, com sucessivos repasses. Este processo resulta em distribuições como as apresentadas na figura 4.6.

7.4 Método de Dosagem para Valores de k próximos de 1

Para se aumentar a velocidade de convergência para a distribuição uniforme pode-se inicialmente cortar a barra em uma série de secções igualmente espaçadas e introduzir-se entre estas,

discos dosados com concentrações próximas da desejada. Uma alternativa ao corte é a fusão da barra consecutivamente em diversas zonas e a introdução das impurezas na fase líquida. A homogeneização é obtida com a fusão zonal em ambos os sentidos. O número de passes para se atingir um grau razoável de homogeneidade, bem como o valor da concentração final, vão depender dos parâmetros normais (k , l , L) bem como do espaçamento e de concentração das seções em relação a C_0 , e podem ser facilmente calculados através de métodos numéricos. Este processo é rapidamente convergente para valores de k acima de 0,5 e para pequenos espaçamentos das seções dosadas em relação ao valor de l .

8. SUPERPURIFICAÇÃO DE CRISTAIS PELO PROCESSO FZ

Como a maioria das impurezas no Silício possuem coeficiente de segregação menor do que 1, a zona líquida acumula e carrega as impurezas em seu movimento. Se repetirmos a passagem da zona em apenas um sentido, cada vez mais as impurezas vão se acumular no final da barra, purificando, desta forma, o seu início. No processo de Fusão Flutuante do Silício praticamente não ocorrem contaminações externas e portanto, através de múltiplas passagens consegue-se purificar o cristal a níveis bem superiores aos obtidos com os métodos químicos. Evidentemente, como a largura da zona não é desprezível em relação ao comprimento do cristal, deve-se atingir uma distribuição limite após múltiplos passes, na qual a quantidade de impurezas que entra para a zona líquida é exatamente igual à que sai. Na figura 4.7 temos um exemplo das várias

distribuições que ocorrem após repetidos passes para $k = 0,45$ e $l/L = 0,1$. Estas curvas são mais facilmente calculadas por métodos numéricos do que analíticos, à exceção da primeira (equação 4.20) e da distribuição limite, cuja derivação faremos a seguir. Se a distribuição limite for $C_s(x)$, em qualquer ponto longe da extremidade do cristal, a concentração da zona líquida será dada por:

$$C_l(x) = \frac{d_s}{d_l Al} \int_x^{x+l} C_s(x) dx \quad (4.32)$$

na interface de solidificação deve-se ter:

$$C_s(x) = k C_l(x) \quad (4.33)$$

e portanto, juntando-se (4.33) e (4.32):

$$C_s(x) = \frac{d_s}{d_l} \frac{k}{Al} \int_x^{x+l} C_s(x) dx \quad (4.34)$$

A solução da equação (4.34) é uma exponencial simples, de forma

$$C_s(x) = C_1 \exp(C_2 x) \quad (4.35)$$

com C_1 e C_2 constantes deduzíveis a partir de:

$$k = \frac{d_l C_2 l}{a d_s (\exp(C_2 l) - 1)} \quad (4.36)$$

e

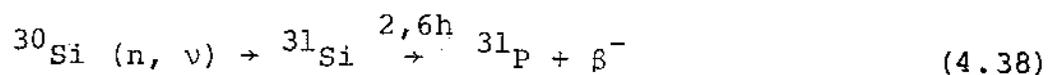
$$C_1 = \frac{C_0 C_2 L}{\exp(C_2 L) - 1} \quad (4.37)$$

9. DOSAGEM UNIFORME COM BOMBARDEAMENTO DE NEUTRONS

A idéia de se aplicar a transmutação nuclear para a formação de impurezas em doses bem controladas apareceu quando se realizaram pesquisas para detecção de radiação com semicondutores [12]. O Silício é normalmente composto de uma mistura de isótopos nas seguintes proporções:

^{28}Si	-	92,21%
^{29}Si	-	4,70%
^{30}Si	-	3,09%

Portanto, através do bombardeio com neutrons é possível provocar a transmutação do ^{30}Si em Fósforo, de acordo com a seguinte reação nuclear (vide figura 4.8):



Os outros isótopos (^{28}Si e ^{29}Si) passam simplesmente para pesos atômicos superiores (^{29}Si e ^{30}Si , respectivamente). Esta técnica permite que se obtenha uma homogeneidade e precisão de dosagem impossível de se alcançar por métodos convencionais, pois os próprios átomos do cristal se transmutam para impurezas. Na figura 4.9 (Ref. 13) temos um exemplo de comparação da homogeneidade entre um cristal FZ dosado de maneira convencional e outro com irra

diacção neutrônica. Os primeiros experimentos detalhados foram feitos por Tanenbaum e Mills [14], através da irradiação de cristais colocados no núcleo de um reator atômico projetado para geração de neutrons térmicos. O número de isótopos transmutados pode ser facilmente calculado através da seguinte expressão:

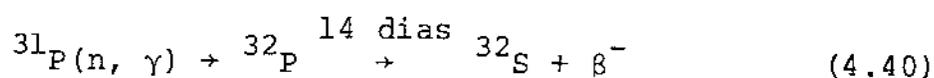
$$N_t = N_i \sigma \phi t_{irr} \quad (4.39)$$

onde:

- N_t : número de isótopos transmutados
- N_i : número de isótopos de ^{30}Si
- σ : secção de choque para captura neutrônica
- ϕ : fluxo de neutrons
- t_{irr} : tempo de irradiação

A figura 4.10 (Ref. 15) mostra a relação entre a dose total de neutrons (ϕt_{irr}) e a resistividade que pode ser obtida. A irradiação também provoca um grande número de defeitos no cristal. Os mais agravantes (defeitos múltiplos) são os causados por uma pequena percentagem de neutrons rápidos, frequentemente presentes no reator. Além disso existe a radiação β de 1,5 MeV provocada pelo decaimento radiativo do ^{31}Si e do próprio choque para captura dos neutrons térmicos pelos átomos da rede, que geralmente causam defeitos do tipo Frenkel. Portanto, após a irradiação, o cristal deve sofrer um recozimento térmico de reordenamento da estrutura cristalina, em temperaturas da ordem de 700 a 900°C. Assim que irradiado o cristal é praticamente isolante (resistividade $\approx 10^{15} \Omega \text{ cm}$) e do tipo P, transformando-se após o recozimento em tipo N [15]. Para utilização prática do cristal, a contaminação radiati-

va não deve existir, ou seja, os diferentes isótopos presentes no cristal devem ter as mesmas concentrações do material não irradiado. Como a reação principal tem um tempo de vida de 2,6h, a radiação do ^{31}Si é eliminada em pouco tempo. Nos casos de alta dosagem de neutrons deve-se prestar atenção para a reação de transmutação do ^{31}P :



pois esta possui um tempo de vida de 14 dias. É importante também a limpeza da superfície do cristal antes da irradiação para se evitar a presença de metais pesados, cujos isótopos possuem frequentemente longo tempo de vida. A limitação deste processo é de que é possível na prática somente a transmutação efetiva para Fósforo e portanto a fabricação de cristais do tipo N. Além disto existem os problemas de não homogeneidade axial do fluxo de neutrons, a dosagem de Fósforo inicial e o preço do processo. Normalmente usam-se cristal FZ superpurificados, de acordo com a técnica vista no parágrafo 8. A irradiação neutrônica pode ser utilizada também para corrigir a homogeneidade de Fósforo em cristais CZ através da sobredosagem [17]. O problema é que neste caso, ocorre a ativação elétrica do Oxigênio, sempre presente em grande quantidade nos cristais CZ, e portanto é difícil prever-se a resistividade final do cristal. Nota-se também, como ilustra a figura 4.11 [17], uma forte dependência entre a resistividade final e as condições de recozimento térmico.

Os cristais de alta resistividade dosados com neutrons são extremamente importantes para a construção de dispositivos de

potência e de alta tensão. O custo destes cristais é elevado devido à necessidade de várias fusões zonais antes da irradiação. A tecnologia de circuitos integrados, por outro lado, utiliza cristais transmutados de baixa resistividade, que também possuem um custo elevado por necessitarem de um longo tempo de irradiação. H. Herzer [17] estima que o limite econômico inferior de competitividade dos cristais transmutados está em torno de 5 Ωcm . A principal aplicação dos cristais dosados com neutrons é na tecnologia de circuitos integrados P-MOS e C-MOS.

10. BIBLIOGRAFIA

- | 1| L.P.HUNTER, *Handbook of Semiconductor Electronics*, Table 6.1, p 6.8, McGraw-Hill, 1970.
- | 2| J.A.BURTON, W.P.SLICHTER, *Transistor Technology*, Vol. I, D. Van Nostrand, Princeton, N.J., 1958.
- | 3| H.KODERA, *Diffusion Coefficients of Impurities in Silicon Melt*, J. Appl. Phys. (Japan) 2, p 212-9, April, 1963.
- | 4| W.G.PFANN, *Zone Melting*, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1966.
- | 5| J.H.MATLOC, *Advances in Single Crystal Growth of Silicon*, *Semiconductor Silicon 1977*, The Electrochem. Soc., p 32-60, 1977.
- | 6| K.E.BENSON, W.LIN, E.P.MARTIN, *Fundamental Aspects of Czochralski Silicon Crystal for VLSI*, *Semiconductor Silicon* 1981, The Electrochem. Soc., p 33-45, 1981.
- | 7| E.SPENKE, *History and Future Needs in Silicon Technology*, *Semiconductor Silicon*, 1969, The Electrochem. Soc., p 1-35, 1969.
- | 8| S.K.GHANDHI, *The Theory and Practice of Microelectronics*, p 37-40, J.Wiley & Sons, 1968.
- | 9| I.BRAUN, E.Y.WANG, *A New Method of Zone Leveling for Materials Having Distribution Coefficients in the Range 0-0,6*, *Solid-State Electron.*, 3, p 79-90, 1961.

- |10| K.LARK-HOROVITZ, *Nuclear-bombarded Semiconductors*,
Proceedings of Semiconductor Materials Conf. Univ. Reading,
London, p 47, Butterworths, 1951.
- |11| Waso-ND, *Technical Information 1/80*, Wacker-Chemitronic,
Burghausen.

11. EXERCÍCIOS

1. Explique porque os "icebergs" marinhos não são salgados.
2. Identifique, de acordo com a nomenclatura da Tabela 4.1, as regiões de um cristal de Silício CZ de 500 mm de comprimento e 100 mm de diâmetro, dosado inicialmente com 1×10^{-3} g de Fósforo.
3. Os primeiros transistores bipolares, construídos por Teal, eram realizados durante o processo CZ da seguinte forma: Iniciava-se o crescimento com uma massa de Silício N e, em determinado momento adicionava-se impurezas tipo P ao líquido, de forma a realizar a compensação e inversão do tipo de condutividade, crescendo-se então a região de base. Finalmente, adicionando-se mais impurezas, agora do tipo N, obtinha-se a estrutura N-P-N⁺ (Coletor-Base-Emissor). Calcule a quantidade de impurezas (tipo P e N) que devem ser adicionadas para a construção de transistores por este antigo método, supondo os seguintes parâmetros:
 - Massa inicial de Silício: 60 g
 - Massa inicial de Fósforo: 1×10^{-4} g
 - Diâmetro do cristal: 25 mm
 - Dosagem líquida da Base igual à dosagem do Coletor (na interface)
 - Dosagem líquida do Emissor quatro vezes maior que a dosagem do Coletor
 - Espessura da Base desprezível (<50 μ m)
 - Dosagem da Base quando o cristal estiver na metade de seu

comprimento final.

4. Alguns autores sugerem que o k do Oxigênio é 1,25 e portanto, maior que 1! Neste caso, calcule o perfil de concentração de um cristal FZ crescido com comprimento de 300 mm e largura de zona igual a 8 mm, a partir de uma barra policristalina com 10 ppm de Oxigênio.
5. Pretende-se crescer cristais de Silício FZ uniformemente dosados com Arsênio, de 250 mm de comprimento, 50 mm de diâmetro, a partir de barras policristalinas com 100 ppb de As. Calcule a quantidade adicional de As necessária, sabendo-se que a largura da zona líquida é 9 mm.
6. Indique uma maneira efetiva de se obter um monocristal de Silício uniformemente dosado com Lítio.
7. Partindo-se de uma barra de Silício com 50 ppb de Boro, calcule a máxima quantidade de Silício que pode ser purificada para concentrações menores que 1 ppb pelo processo FZ, considerando uma relação de $L/\ell = 15$.
8. Explique porque não é possível partir-se diretamente de uma barra de Silício G.M. e chegar-se a uma barra de Silício G.E. somente pelo processo FZ.
9. Calcule aproximadamente os tempos de irradiação necessários para se transmutar um Silício tipo ν em Silício N^- , N e N^+ , respectivamente, em um reator neutrônico com fluxo de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

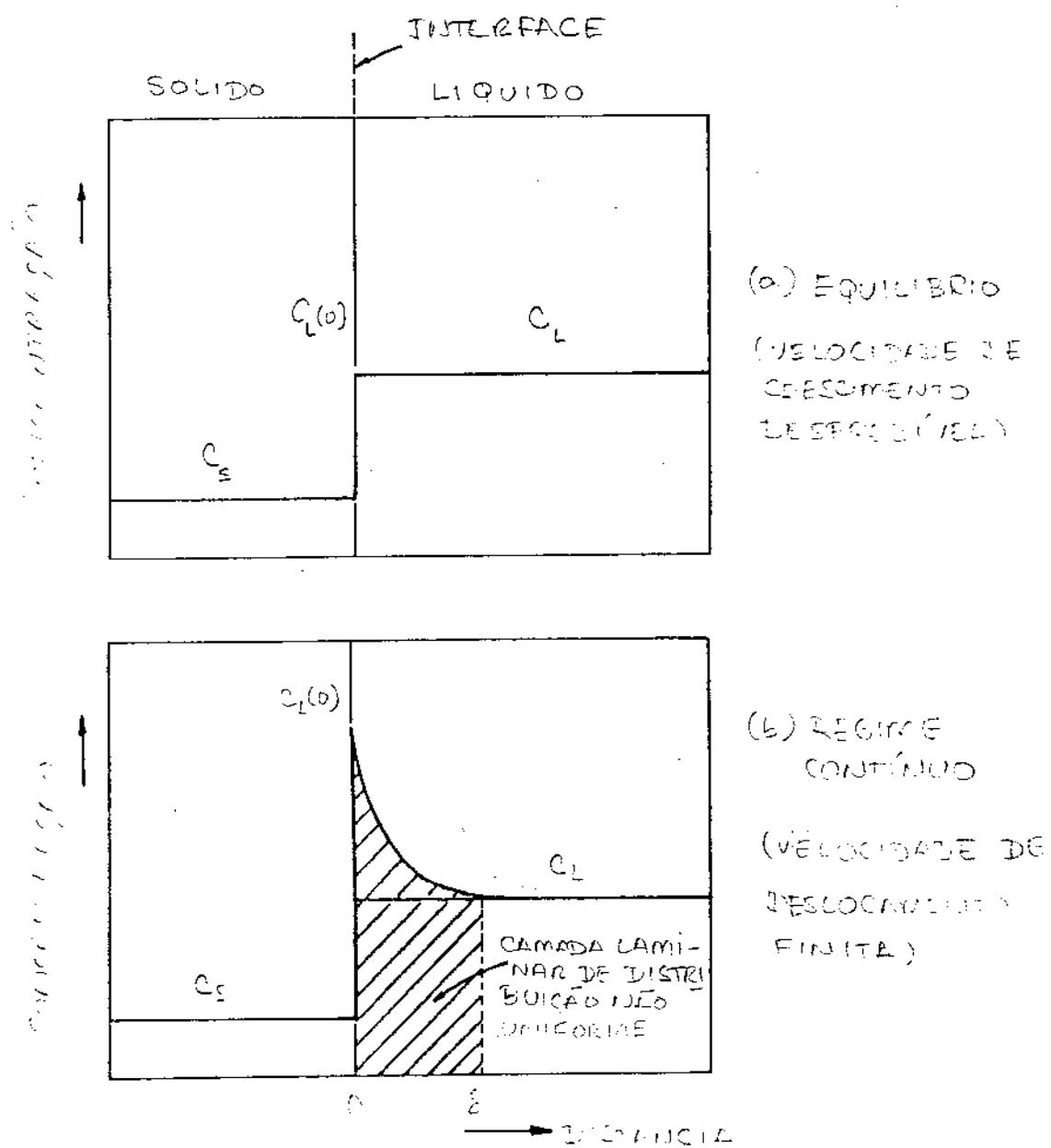
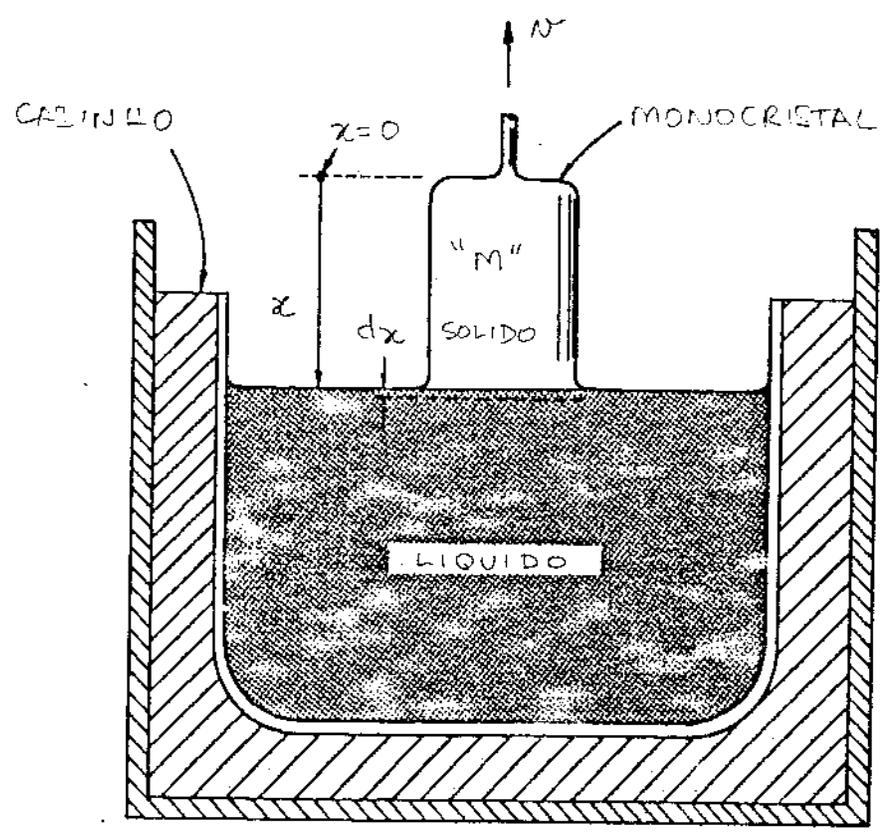


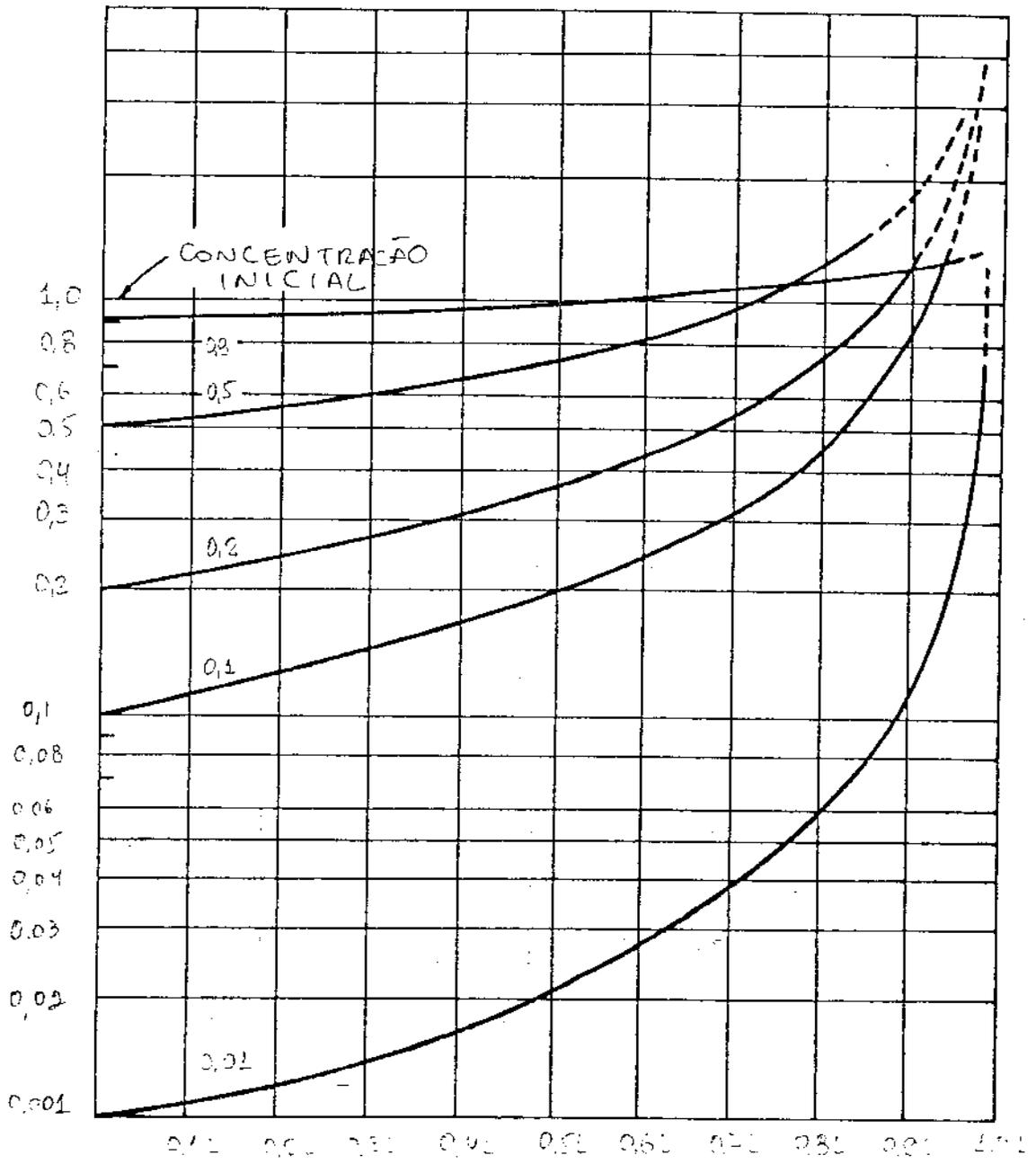
FIGURA 4.1



- M_0 : Massa Inicial Total
- C_0 : Concentração Total de Impurezas
- M : Massa Solidificada
- I : Quantidade de Impurezas no líquido

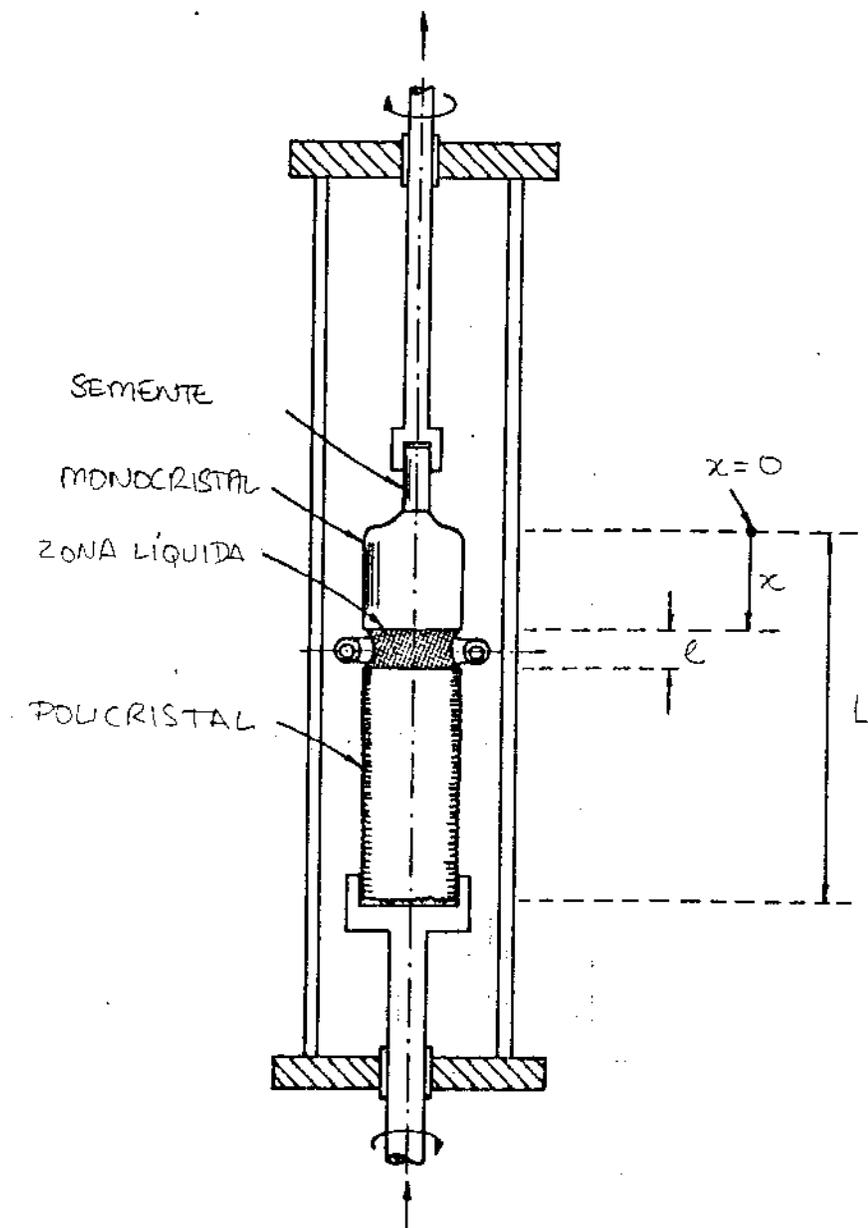
FIGURA 4.2

DISTRIBUIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO



DISTÂNCIA AO LONGO DO CRISTAL

Fig. 10.1.1.1.1.



- A : Área da Secção do Cristal
 L : Comprimento do Cristal
 C_0 : Quantidade Inicial de Impurezas
 I : Quantidade de Impurezas na Zona Líquida

FIGURA 4.4

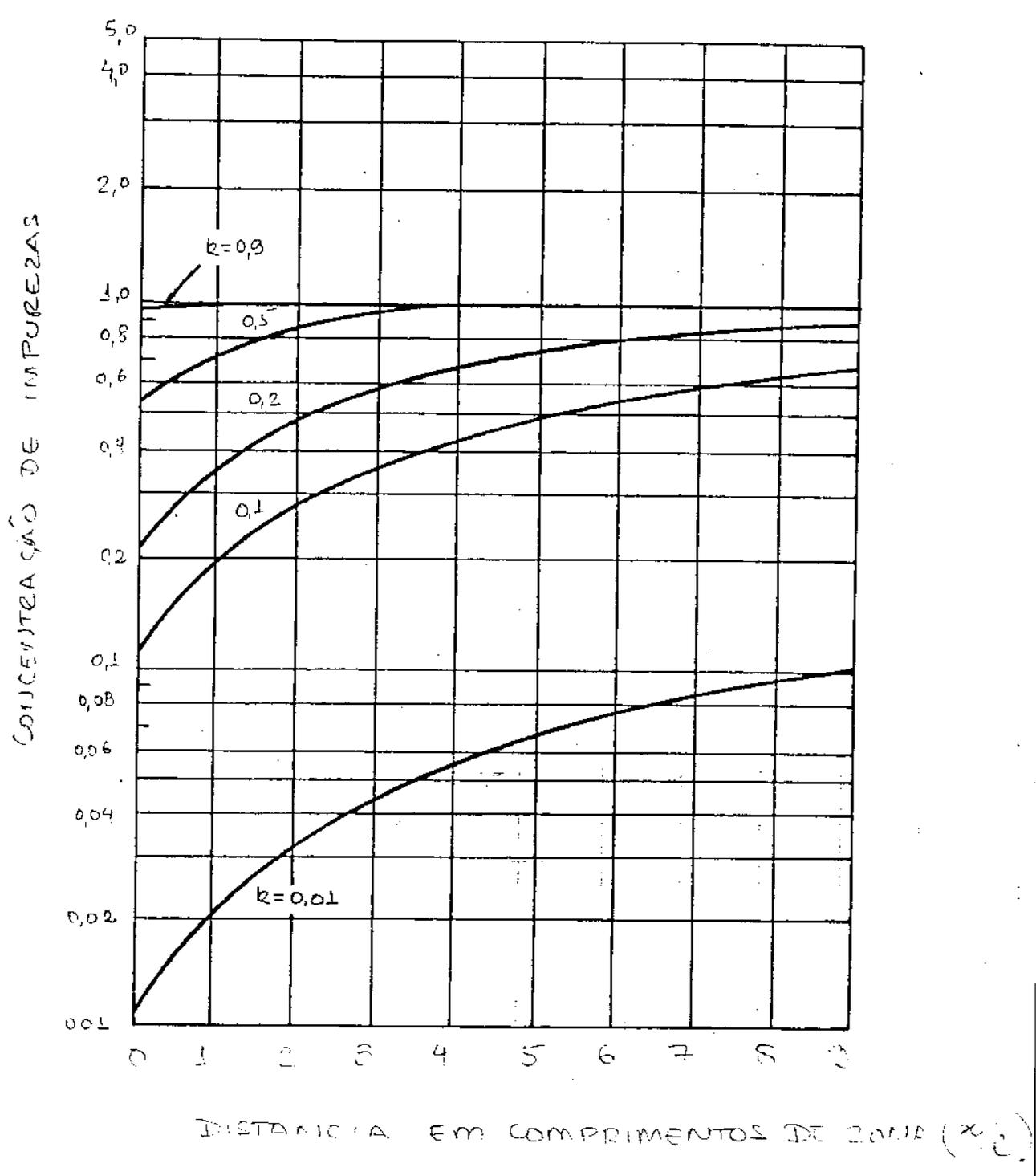
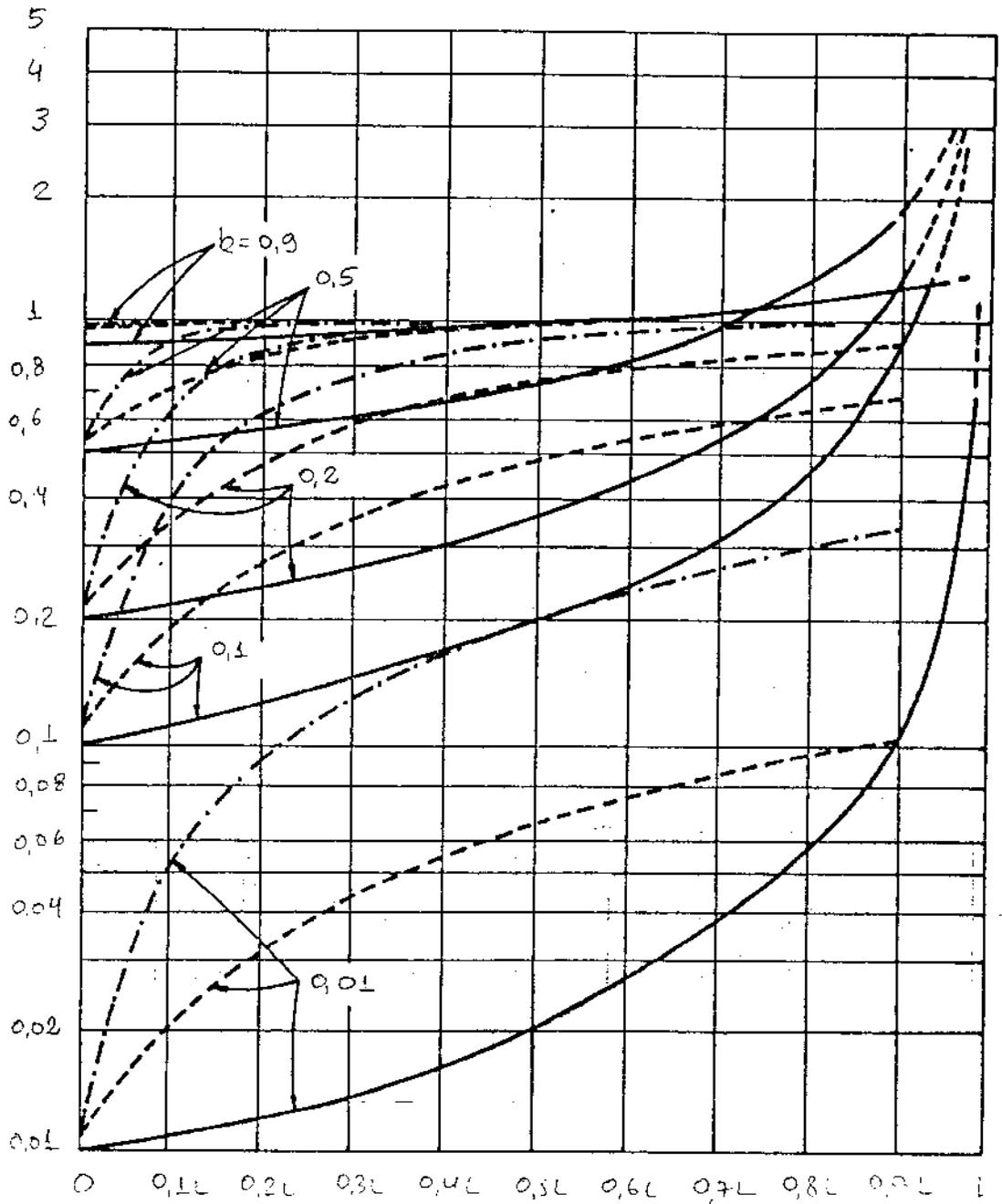


FIGURA 35

CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS



DISTÂNCIA AO LADO DO CRISTAL

FIGURA 4.6

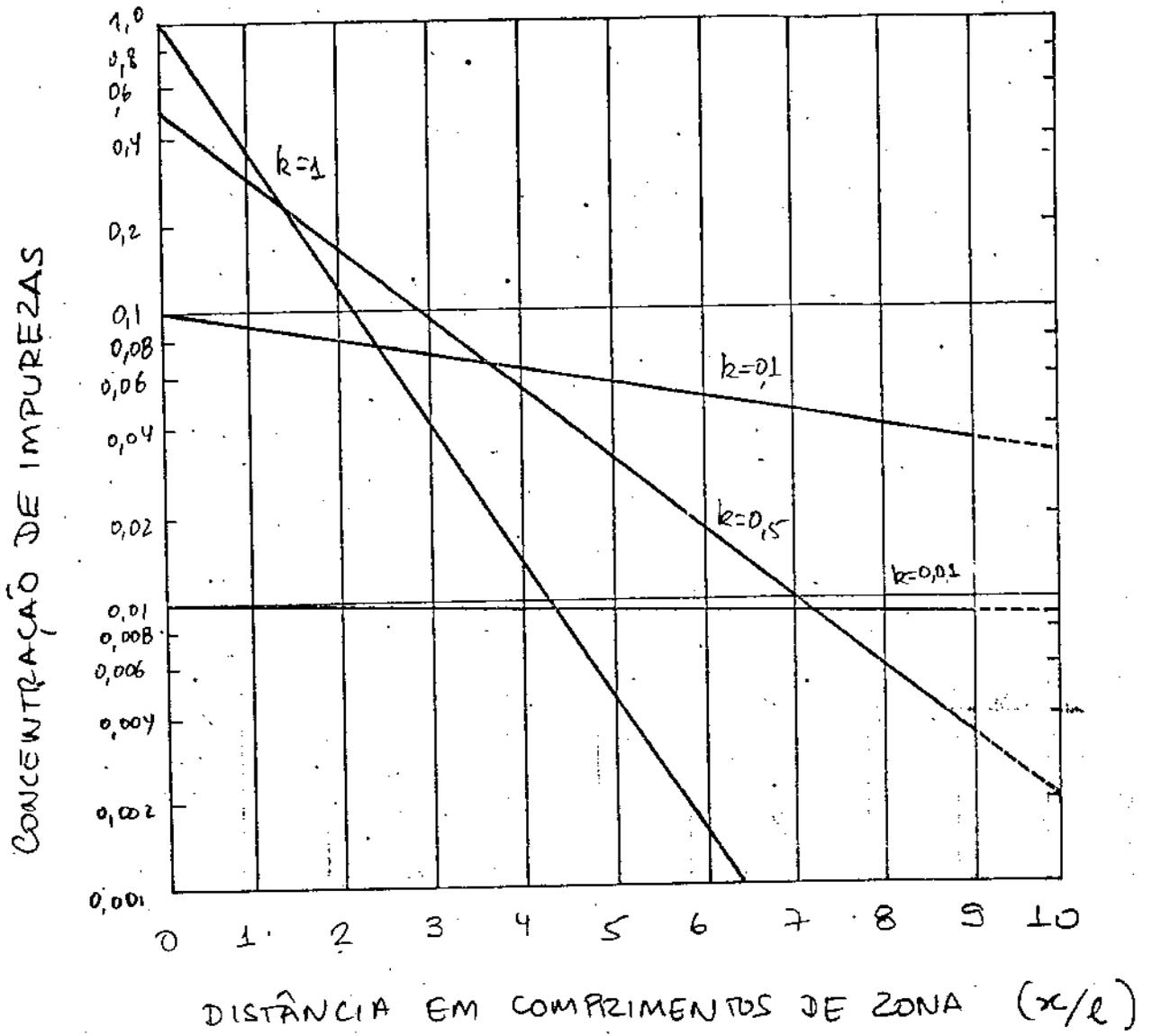


FIGURA 4.7

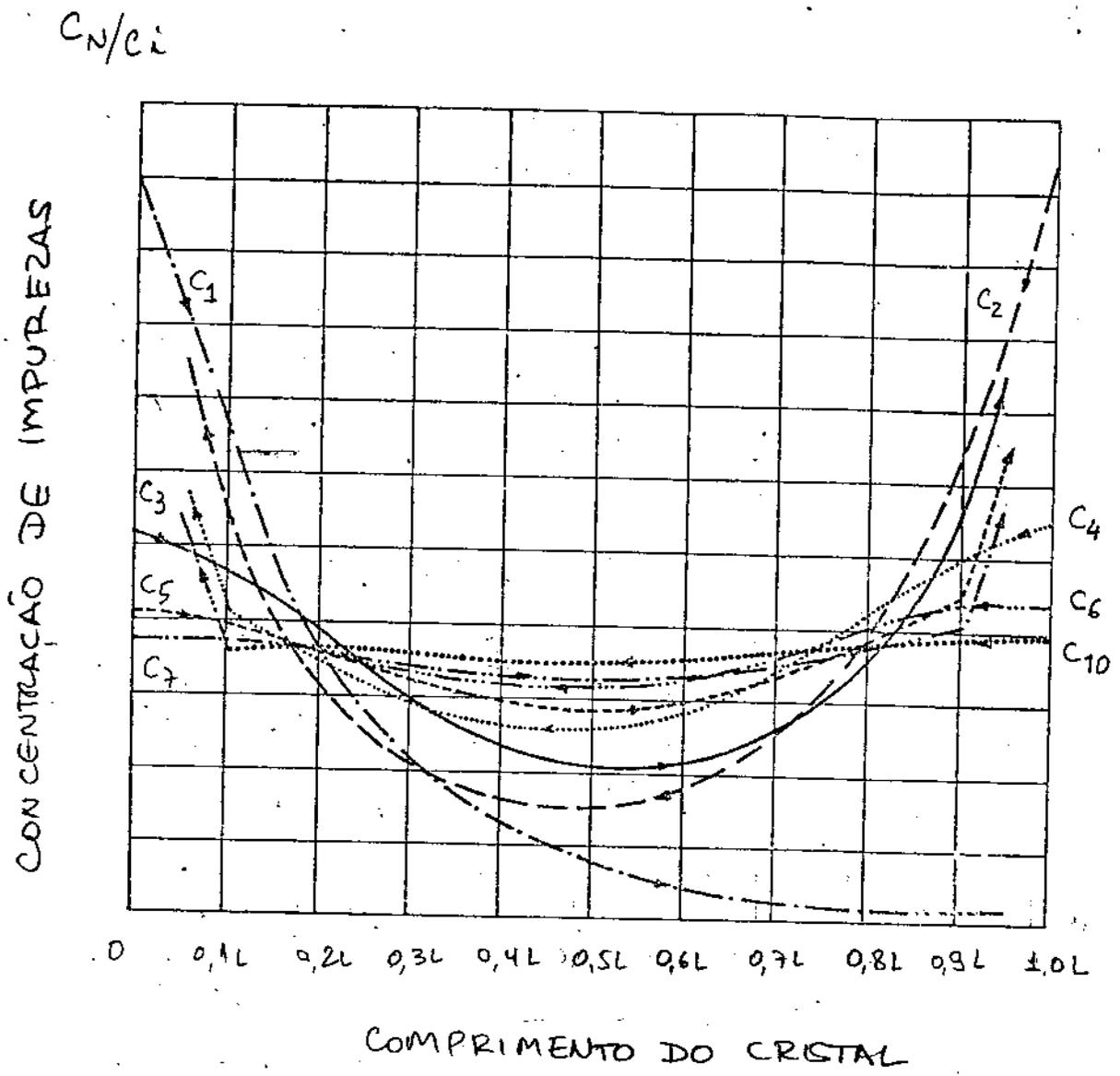


Figura 4.3

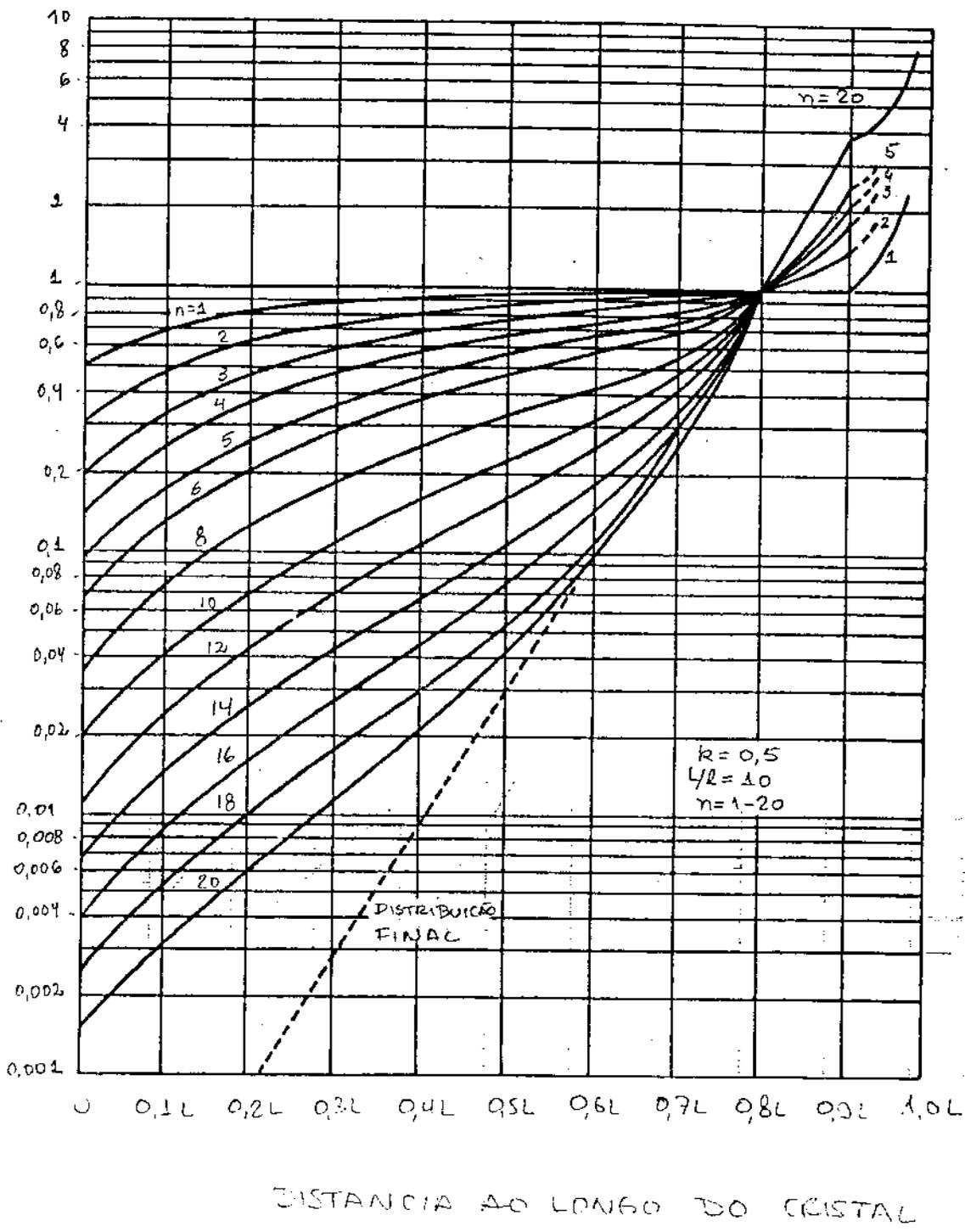


FIGURA 4.9

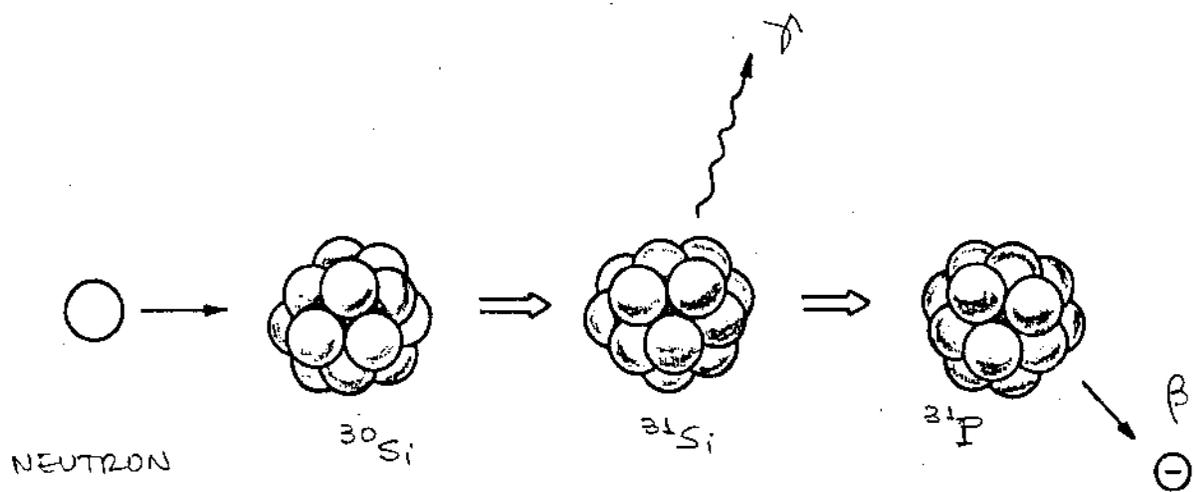


FIGURA 4.10

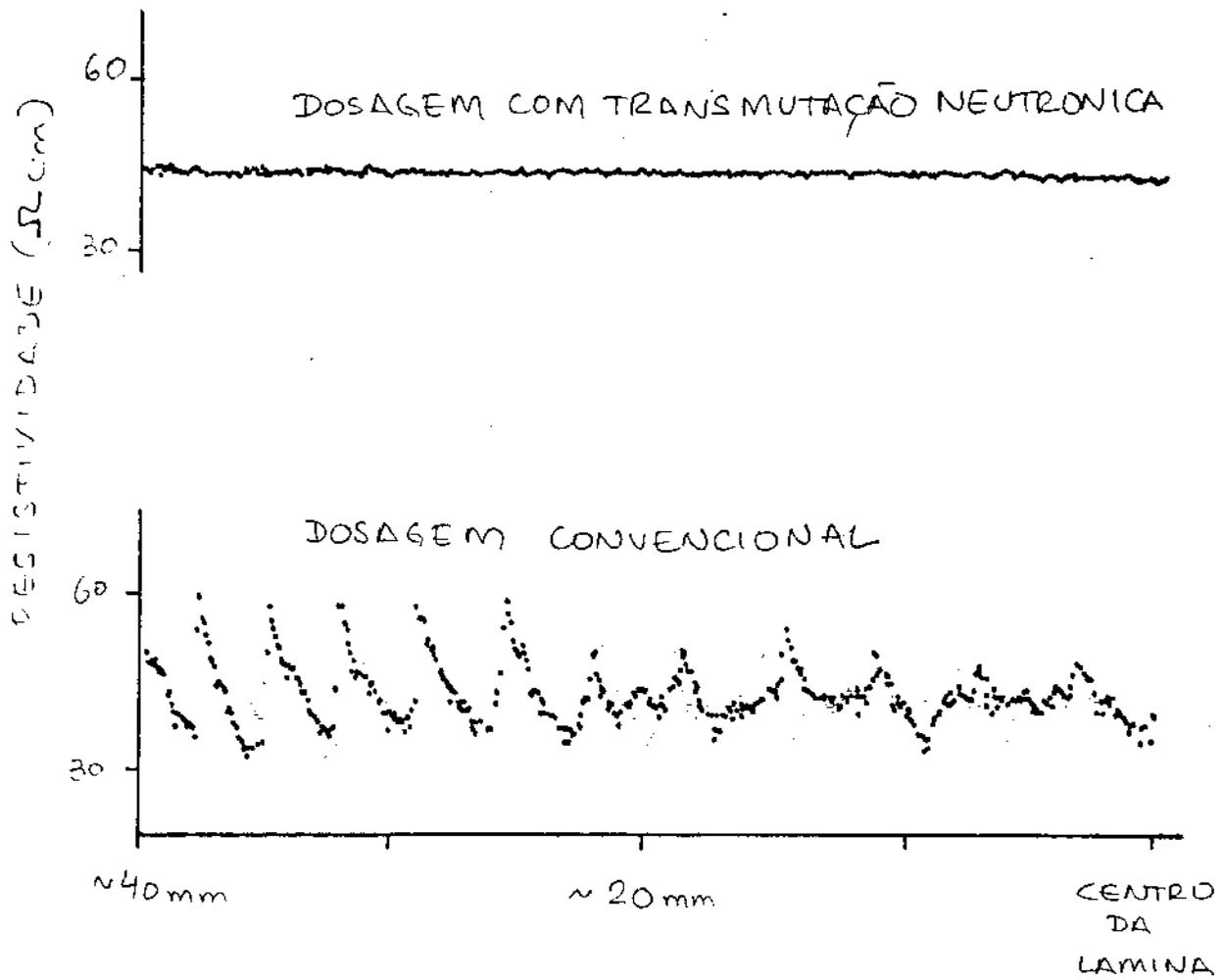


FIGURA 4A1

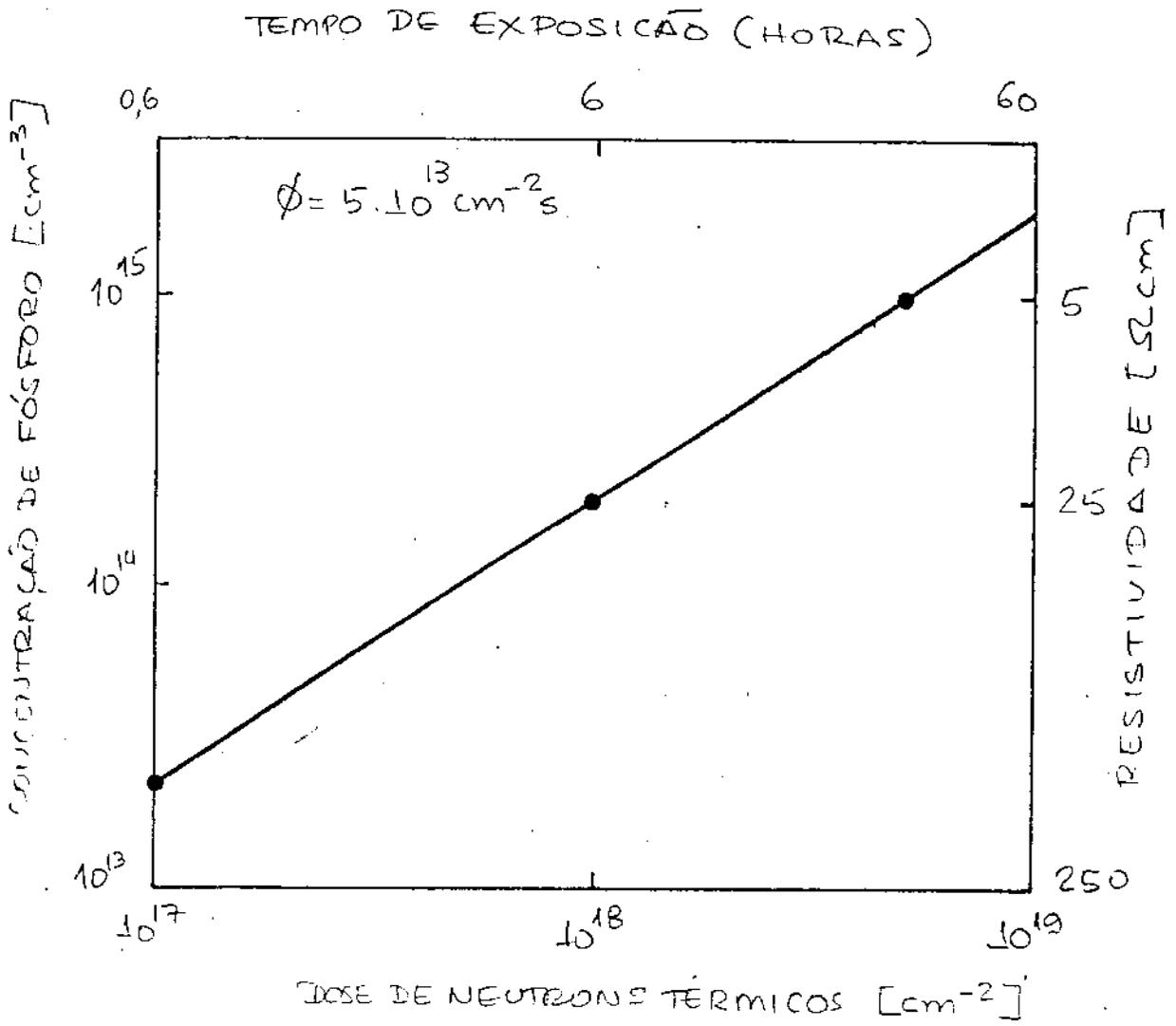


FIGURA 4.12

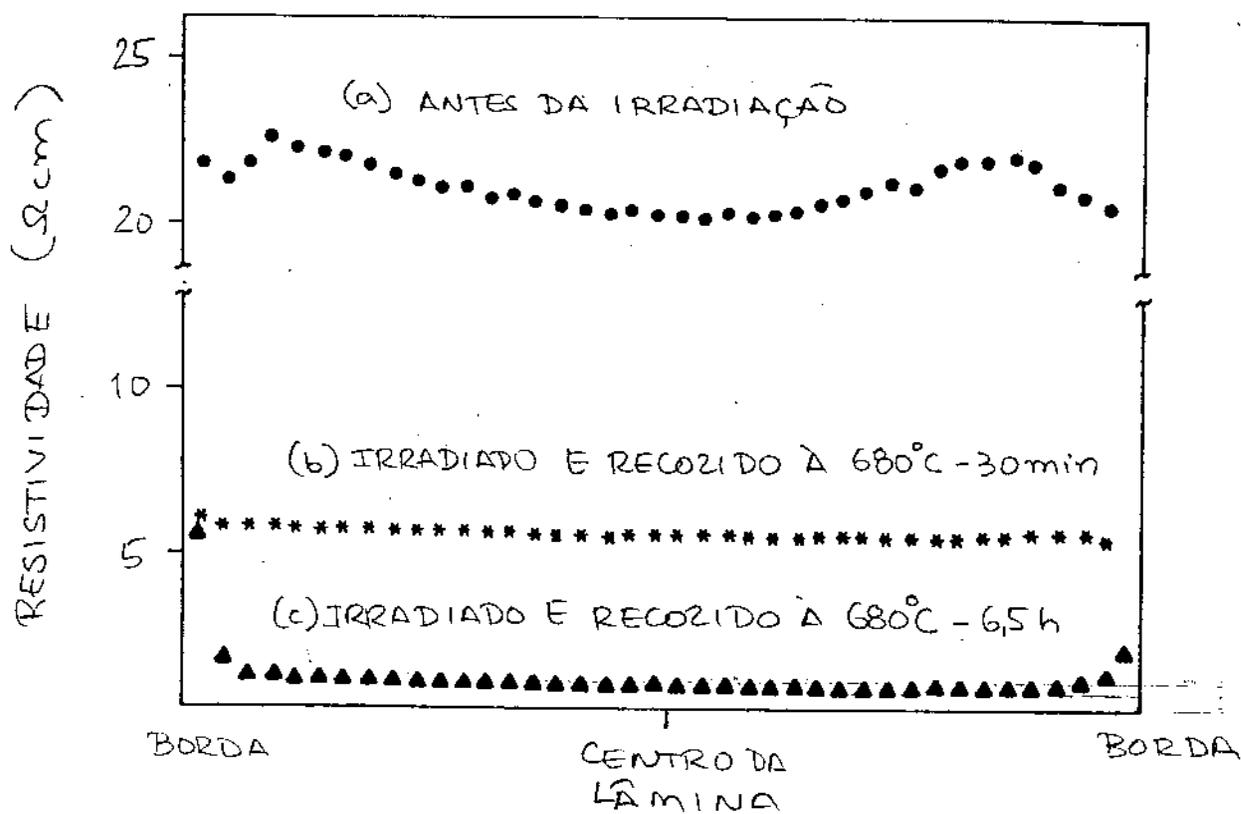


FIGURA 4.13

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO IV

- 4.1 Gradiente de concentração de impurezas na interface sólido líquido. a) com a interface em equilíbrio estático e b) com a interface em movimento contínuo.
- 4.2 Esquema do modelo empregado para o cálculo da distribuição de impurezas no processo de cristalização CZ.
- 4.3 Curvas de distribuição de impurezas após a cristalização CZ.
- 4.4 Esquema do modelo empregado para o cálculo da distribuição de impurezas no processo de cristalização FZ.
- 4.5 Distribuições finais após a cristalização FZ simples.
- 4.6 Comparação entre as distribuições de concentrações entre o processo CZ (linhas cheias) e dois cristais FZ, um crescido com $l/L = 0,1$ (linha tracejada) e outro com $l/L = 0,025$ (linha traço ponto).
- 4.7 Concentrações finais obtidas com a dosagem da primeira zona (C_1) a valores bem acima da concentração inicial do policristal (C_0), após uma única passagem no processo FZ.
- 4.8 Distribuições de impurezas após sucessivos passes da zona nos dois sentidos, para $k = 0,5$ e $l/L = 0,1$. Após 14 passes consegue-se uma distribuição homogênea com concentração igual a $0,36 C_1$ (Ref. 11).

- 4.9 Distribuições de impurezas após sucessivos passes da zona em apenas um sentido, para $k = 0,45$ e $l/L = 0,1$ (Adaptado da Ref. 4).
- 4.10 Reação de transmutação do Silício (^{30}Si) em Fósforo (^{31}P) através do choque com um neutron.
- 4.11 Comparação entre os perfis da resistência de espalhamento entre cristais FZ dosados de maneira convencional ou através da irradiação de neutrons. (Ref. 13).
- 4.12 Transmutação de átomos de Silício para Fósforo e resistivida de final do cristal em função da dose total de neutrons térmicos.
- 4.13 Comparação entre o perfil de resistividade radial em cristais antes e depois da irradiação, com diferentes condições de recozimento térmico.

CAPÍTULO V

PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS PARA A TECNOLOGIA PLANAR

1. INTRODUÇÃO À TECNOLOGIA PLANAR | 1 |

O marco fundamental para o início da microeletrônica foi a invenção do transistor de ponta por Bardeen e Brattain em 1947. O esquema básico deste dispositivo está representado na figura 5.1a. Cada ponta metálica comporta-se como um diodo retificador entre o metal e o semicondutor. Sem polarização dos eletrodos de base, os diodos estão em oposição e portanto não há passagem de corrente entre as pontas. Com uma polarização positiva na base ocorre inversão da superfície possibilitando um caminho para passagem de corrente, desde que as pontas estejam suficientemente próximas para eliminar a recombinação dos portadores. A solução encontrada por Bardeen | 2 | (conforme mencionado em sua aula Nobel) foi a de se utilizar uma lâmina de barbear para cortar o filme de Ouro depositado sobre um isolante, conseguindo então os eletrodos com espaçamento menor que 50 μm . A figura 5.1b apresenta um desenho detalhado da montagem experimental. Este transistor representou o início de uma revolução tecnológica ao substituir as válvulas termoiônicas, pois possui as vantagens do seu reduzido tamanho, baixo consumo de potência e melhor confiabilidade.

Na época havia um grande incentivo à diminuição dos circuitos eletrônicos, motivado, infelizmente, por objetivos militares. A solução encontrada consistia em se construir componentes diminutos e posteriormente soldá-los, constituindo o circuito. Por volta de 1958, J.S.Kilby teve a excelente idéia de utilizar o próprio material semicondutor (Silício) também para realizar os componentes passivos como resistores e capacitores, e interconectá-los na própria lâmina (vide figura 5.2), fazendo a isolação e-

létrica com a abertura de buracos. Esta invenção surgiu praticamente na mesma época do uso de máscaras fotográficas para definição das dimensões dos componentes. A união destas duas técnicas deu-se o nome de Tecnologia Planar. A figura 5.3 resume didaticamente as etapas de fabricação de um circuito com esta tecnologia. Através de uma máscara com regiões claras e escuras, de alto contraste, faz-se a sensibilização de um polímero fotosensível (fotoresina) depositado sobre uma lâmina de Silício previamente oxidada. Executa-se a remoção seletiva da película de fotoresina não sensibilizada, da região do óxido sobre esta camada e finalmente toda remoção da película, ficando somente uma estrutura de Silício e SiO_2 , com janelas abertas. Este conjunto é suficientemente resistente para que se possa colocá-lo em um forno ou implantador de íons e se possa introduzir impurezas nas regiões descobertas pelas janelas (figura 5.3b). Como geralmente se requer regiões com condutividade do tipo P ou do tipo N, em diferentes partes da lâmina, todo processo de gravação e difusão é repetido (vide figura 5.3c). Os contactos elétricos são realizados com a abertura de janelas no óxido, metalização da superfície e fotogração para a separação (vide figuras 5.3d, e), obtendo-se então, por exemplo, um transistor. Os diversos componentes são isolados eletricamente através de regiões P-N reversamente polarizadas, ou por regiões de óxido, realizadas também durante o processo. Como toda superfície da lâmina é utilizada, milhares de dispositivos podem ser feitos ao mesmo tempo, constituindo os Circuitos Integrados (CIs). O processo de construção dos CIs na realidade emprega várias etapas de gravação (litografia), sendo no mínimo de 5 para circuitos de Média Escala de Integração (MSI), mas chegando até 18 para circui

tos de Ultra-Larga Escala de Integração (ULSI). O projeto de um Circuito Integrado é em grande parte um problema geométrico de definição de suas dimensões. A redução do tamanho por um fator linear α permite um aumento da densidade de componentes por área de α^2 , um aumento de velocidade $\sim \alpha^2$, um aumento de confiabilidade de $\sim \alpha^2$ e uma diminuição de custos de α^2 . Esta vantagem da implosão das dimensões levou a uma explosão na capacidade de integração e complexidade dos circuitos, que permitem atualmente colocar, por exemplo, um computador completo em uma área de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Os avanços da litografia, inovação na concepção dos circuitos e mudanças revolucionárias nos processos de fabricação, fizeram com que nestes últimos 20 anos a capacidade de integração praticamente dobre a cada ano. Atualmente, apesar da fotolitografia (gravação com luz) ainda ser extensamente empregada, ela está sendo substituída por técnicas não limitadas pela difração de Fresnel e, portanto, com potencial para resolução sub-micrônica, como por exemplo a litografia por elétrons, raios X, Sincrotron, etc.

Para se ter uma idéia da evolução da integração dos circuitos, na figura 5.4 apresentamos a vista em corte transversal de um transistor da década de 70 [3] e na figura 5.5, de um transistor da década atual [4], desenhados em escalas diferentes. Na mesma área ocupada pelo primeiro cabem da ordem de 150 transistores similares ao segundo. A planicidade inicial da lâmina e a ausência de defeitos é, portanto, cada vez mais de fundamental importância para a gravação precisa das dimensões e minimização de falhas do CI.

2. USINAGEM E CORTE DO CRISTAL

O diâmetro do cristal deve ser ajustado a valores padronizados para que as lâminas obtidas possam ser utilizadas nos equipamentos de fabricação do circuito integrado. Nas unidades modernas de produção, que operam assistidas por computador (Computer Aided Manufacturing - C.A.M.), a tolerância no diâmetro das lâminas deve ser menor que $\pm 0,2$ mm, visando o assentamento perfeito nos suportes e principalmente para se minimizar as operações de transferência de um processo a outro, normalmente realizadas por robôs. O Silício ocupa a posição 7.0 na escala MOH de dureza e, portanto, é dificilmente trabalhado com ferramentas de ponta. Recorre-se então à usinagem de abrasão, ou retífica, com aglomerado de Diamante, Carbeto de Silício (SiC) ou Alumina (Al_2O_3). Existem diferentes tecnologias para se realizar este processo. Alguns equipamentos usam rebolos abrasivos girando de forma excêntrica ou perpendicular ao eixo do cristal, outros usam correias abrasivas, etc. O método mais difundido emprega um disco de diamante em forma de copo de pequeno diâmetro, girando em alta rotação em torno de um eixo ortogonal ao eixo do cristal (ver figura 5.6a). Esta montagem permite uma área de contacto bem maior que a obtida pelos outros métodos, resultando em maior taxa de desbaste, com uma probabilidade mínima de quebra do cristal e com um bom controle dimensional. De acordo com A.C. Bonora [5], um único passe longitudinal pode remover, sem riscos de dano, até 25 mm no diâmetro do cristal. Segundo ainda este autor, além do consumo do abrasivo ser apenas uma fração dos equipamentos anteriores, a grande vantagem é a de que não se necessita muita perícia na ope-

ração de máquinas projetadas desta forma.

Convencionalmente também foi adotada uma padronização para identificação visual do tipo de condutividade e orientação das lâminas através de chanfros em suas bordas. Portanto, após atingir-se o diâmetro desejado, usina-se uma faceta plana correspondente à direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ou equivalente ($\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 01\bar{1} \rangle$, $\langle \bar{1}01 \rangle$), conforme ilustrado na figura 5.6b. Este plano serve também para o alinhamento da lâmina com a máscara litográfica no processamento de fabricação do circuito integrado. Em seguida, chanfra-se um plano secundário, de menor flecha que o primeiro, e orientado de acordo com a convenção apresentada na figura 5.7 [6]. Deste modo consegue-se determinar univocamente o tipo e orientação das lâminas, mesmo que estas se misturem no decorrer do processo.

A etapa seguinte é o fatiamento do cristal em lâminas. O método mais difundido consiste na utilização de serras de disco em forma de anel, onde a circunferência interna é a superfície cortante (vide figura 5.8). O corpo do disco é uma chapa de aço inoxidável com espessura da ordem de 150-200 μm tensionada com um colar externo para proporcionar rigidez mecânica, sendo o núcleo de corte um aglomerado de pó de diamante com níquel endurecido. Durante o corte o disco executa apenas o movimento de rotação, e o lingote, de translação. O chanfro principal é colocado na posição indicada na figura 5.8, de modo a manter pouco variável a área de contacto do início ao fim do corte. O cristal é fixado firmemente no equipamento com sistema hidráulico ou epoxi, de forma a distribuir homogeneamente as tensões mecânicas. As principais dificuldades do corte consistem em manter a planicidade, o paralelismo, e evitar a geração de defeitos no cristal. Estes problemas podem

ser minimizados otimizando-se empiricamente os parâmetros do corte, como por exemplo, velocidade do disco, pressão de corte, granulometria do diamante, refrigeração, etc., além da escolha de um equipamento sem vibrações e com translação de corte suave. Não conhecemos nenhum estudo sobre a caracterização de todos estes parâmetros. Na prática, bons resultados são obtidos com rotações e velocidades de corte da ordem de 2000rpm e 0,05 cm/s, respectivamente. Como as lâminas são fatiadas em série, o tempo total de corte do cristal é relativamente longo. A espessura de corte é da ordem de 300 μm e portanto, aproximadamente 30% do cristal é jogado fora como pó de serra. As pontas e as partes do cristal, cuja cristalinidade ou dosagem de impurezas estejam fora das especificações desejadas, também são cortadas, mas este material pode ser reciclado ao forno de crescimento, depois de limpo.

3. LAPIDAÇÃO E POLIMENTO DA LÂMINA

Devido à necessidade de reprodução exata do circuito através dos processos litográficos, uma das superfícies da lâmina deve ser especularmente polida, com alta planicidade e paralelismo em relação à outra. Para se atingir este objetivo é necessária uma demorada sequência de etapas de lapidação e polimento, conforme ilustrado na figura 5.9. Por exemplo, para lâminas de diâmetro de 150 mm, especificadas para circuitos ULSI [7], deve-se atingir um polimento melhor que 0,01 μm , com planicidade <3,0 μm em toda a extensão da superfície e paralelismo melhor que 10 μm . Não é necessário o polimento fino da superfície inferior, pois em alguns

casos é interessante que esta superfície aja como armadilha para impurezas ou nucleações expúrias durante os processos.

3.1 Técnicas de Lapidção

A primeira etapa para obtenção da planicidade é a lapidção. Basicamente é um processo de abrasão, conforme indicado na figura 5.10, onde o pó abrasivo circula em suspensão, livre entre a lâmina e um disco plano. O material usado para confecção deste disco deve ser mais mole que o Silício, de modo que o abrasivo não o desgaste. Normalmente usam-se discos de ferro doce, cobre ou latão, e como abrasivo, pó de Alumina (2-5 μm) em suspensão de glicerina ou água. Antes de serem introduzidas na lapidadora, as lâminas devem ser lavadas com água deionizada, para retirar o pó de serra e devem ser escolhidas de tal modo a terem espessuras bem próximas, caso haja muito desvio no corte. A pressão inicial na lapidadora deve ser mínima para o desbaste das pontas expúrias, sendo gradativamente aumentada para $(1-1,4) \cdot 10^4$ Pa [8]. Caso a concavidade do corte seja elevada, o aumento da pressão deve ser o mais lento possível, para evitar deslocções no cristal. Alguns equipamentos realizam o polimento simultaneamente nas duas faces, conforme o princípio ilustrado na figura 5.11 [9]. A vantagem deste método é que, além da rapidez, se obtém um maior paralelismo entre a superfície superior e a inferior da lâmina. Normalmente lapida-se de 20-50 μm em cada superfície, obtendo-se paralelismos da ordem de ± 10 μm . Existem alguns equipamentos em que a lapidção é feita com disco de diamante em alta rotaçção. Esta técnica

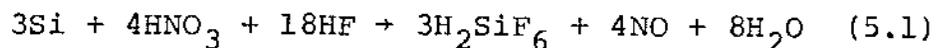
possui a vantagem de ser mais rápida e sujar menos a lâmina, mas existe alguma polêmica entre os fabricantes sobre a possibilidade deste método induzir a um maior número de defeitos na lâmina.

3.2 Arredondamento das Bordas

Alguns problemas que podem surgir durante a fabricação do CI estão diretamente relacionados com a forma geométrica da lâmina. Os cantos vivos do cristal são facilmente sujeitos a pressão excessiva durante o manuseio, o que causa quebra e defeitos de deslocação durante os processos térmicos, além de riscos de uma lâmina em outra. A deposição de fotoresinas nos processos litográficos também acumula-se nas bordas da lâmina, o que não permite boa uniformidade na espessura do filme. Os cantos vivos também agem como centros de nucleação expúria no processo de crescimento epitaxial, aumentando sua densidade de defeitos. Todos estes problemas podem ser fortemente minimizados através do arredondamento das bordas da lâmina. O desbaste é geralmente feito com discos diamantados, conforme ilustrado na figura 5.12a, produzindo perfis típicos, como os ilustrados na figura 5.12b [10]. O arredondamento das bordas deve ser feito somente após a etapa de lapidação, para minimizar a densidade de riscos que podem acontecer, devido a acumulação de pó abrasivo sob o plano de cunha, formando pela borda arredondada.

3.3 Polimento Químico

O corte e a lapidação, inevitavelmente causam defeitos e contaminações na superfície da lâmina, que podem agir como fontes de deslocações nas etapas finais de polimento. Uma maneira de minimizar o problema é a de se remover uma fina camada da superfície com um ataque químico isotrópico [11]. Geralmente estas reações são feitas com misturas líquidas de Ácido Fluorídrico (HF), Ácido Nítrico (H_2NO_3) e Ácido Acético ($HC_2H_3O_2$). A reação global envolve um mecanismo de oxidação-redução e dissolução dos produtos formados, podendo ser expressa pela equação 5.1 [12]:



O Ácido Acético serve apenas para diluir a mistura e portanto, age como controlador da velocidade de ataque. Ele é preferível em relação à água, pois esta é um subproduto da reação. Dependendo-se da relação da mistura e da temperatura, o ataque pode ser isotrópico ou anisotrópico. Para conseguir melhor isotropia, deve-se trabalhar dentro de condições em que a velocidade de reação seja dominada principalmente pela taxa de difusão dos produtos formados. Por esta razão, misturas mais ricas em HNO_3 tendem a ser mais isotrópicas do que misturas ricas em HF [13]. O polimento químico é realizado normalmente em cubas de plástico, durante 1-10 minutos e com remoção de 10-25 μm em cada superfície. Uma proporção comum de ácidos é 45% HNO_3 , 20% HF e 35% $HC_2H_3O_2$. Após o ataque as lâminas devem ser limpas com água deionizada em abundância. Apesar de existirem também misturas básicas, estas não são

comumente empregadas para se evitar a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, e portanto, maiores cuidados de limpeza.

3.4 Polimento Final

O polimento químico cria uma superfície atômicamente limpa, mas com suaves ondulações, devido à cinética da difusão dos reagentes e produtos. Recorre-se então a uma etapa de polimento mecânico-químico para se melhorar a planicidade, criando-se uma superfície especular. A lâmina é fixada na politriz, com cera ou simplesmente por fricção, sobre duas camadas de vinil, de diferentes composições, conforme ilustrado na figura 5.13 [14]. A superfície a ser polida gira sobre pressão (~100rpm) sobre um feltro poroso de poliéster. A porosidade do feltro carrega o líquido de polimento (Sílica coloidal e água) para a superfície da lâmina. A taxa de polimento e a qualidade da superfície final dependem da pressão, da rotação, das propriedades do feltro, do pH do colóide e da temperatura. Tipicamente executam-se duas etapas: a primeira remove da ordem de 15-25 μm de espessura, e a segunda, praticamente nada. Esta última é necessária apenas para retirar, geralmente com outro feltro, todos os resíduos do pó de polimento, pois este é quimicamente reativo e portanto, continuará atacando a superfície se não for completamente removido. A fixação da lâmina sem cera é altamente recomendável, pois sua remoção prejudica a qualidade da superfície final.

4. LIMPEZA DAS LÂMINAS

A limpeza é necessária para se retirar os diversos contaminantes introduzidos nas operações de corte, lapidação e polimento das lâminas. Normalmente ela é realizada em via líquida, pois a água ajuda a formação de íons para dissolução dos elementos metálicos e alcalinos. Os métodos mecânico-químicos de remoção são os mais eficientes, pois as impurezas podem estar quimicamente ou fisicamente aderidas na superfície. Existem basicamente três tipos diferentes de equipamentos que podem ser utilizados para esta tarefa: o escovamento mecânico, o jateamento de água e o ultrassom. O escovamento mecânico emprega escovas cilíndricas ou circulares de poliéster higroscópicas, para se evitar que os dentes da escova entrem em contacto direto com a superfície da lâmina. O jateamento de água a alta pressão ($2 \times 10^6 - 3 \times 10^7$ Pa) [15], possui a vantagem de eliminar completamente a possibilidade de danos causados pelas escovas, assim como evitar que as impurezas retiradas voltem à superfície, pois a solução jateada é sempre nova. No ultrassom a limpeza é efetuada pelas expansões e implosões das bolhas de ar criadas pelas vibrações no líquido. Este método possui também a vantagem de não ter contacto rígido, não ter partes móveis e de que os contaminantes dificilmente retornam à superfície. Nestes três métodos vários compostos químicos são empregados, cuja fórmula é frequentemente mantida como propriedade industrial. Após a lavagem, a lâmina é enxaguada em solução de NH_4OH e em diversos banhos de água deionizada. A secagem final é uma das etapas mais críticas para evitar a recontaminação da lâmina. A técnica mais comum é a de se usar uma centrifugadora, tomando-se o cui

gado de evitar a formação de aerossóis. Esta prevenção pode ser obtida girando-se inicialmente a lâmina em baixa rotação até a formação de uma fina película de água sobre ela e a partir daí, aumentar a rotação para a secagem completa, sem o uso da Nitrogênio ou outro gás inerte. Nas passagens do corte à lapidação e da lapidação ao polimento são realizadas duas limpezas intermediárias e uma limpeza final após o polimento. Evidentemente esta última é a que possui as mais rígidas especificações de controle de qualidade. Para que as necessidades da indústria de semicondutores sejam atendidas é necessário o uso de compostos químicos de Grau Eletrônico, água super-deionizada e ambiente de ar filtrado. A água deionizada pode ser obtida através de sistemas osmóticos com retenção de íons [16]. Além disso, a água deve ser isenta de bactérias e de partículas suspensas. As especificações desejadas são: resistividade de 18 MΩcm (a resistividade da água pura é 18,3 MΩcm em 25°C), partículas dispersas com tamanho menor que 0,1 μm e menos de 1,2 colônias de bactérias por mililitro. A filtragem do ar ambiente também é importantíssima, pois a lavagem induz cargas estáticas na lâmina, tornando-a atraente à captação da poeira aérea. O ambiente em que a lâmina vai receber a secagem deve ser no mínimo de classe 100. Esta especificação indica que a atmosfera deve possuir menos de 1000 partículas de no máximo 0,5 μm por metro cúbico. A chave para a melhora da qualidade de limpeza é a substituição do trabalho humano por robôs, pois nós somos, através de nossos cabelos, roupas, maquilagens, etc., a principal fonte de contaminações do sistema.

Após esta etapa as lâminas estão prontas para serem processadas, transformando-se, por exemplo, em milhares de tran-

sistores, memórias, microprocessadores, etc.

5. CORTE RETANGULAR DE SEPARAÇÃO DOS CIs

Após a construção dos Circuitos Integrados sobre a lâmina é necessária mais uma etapa de usinagem, que é o corte de separação dos diversos circuitos. Normalmente a lâmina é cortada em segmentos retangulares, através do risco com ponta de diamante e quebra em direções cristalinas específicas, visto que a resistência do cristal está diretamente associada à sua orientação [17]. Existem também equipamentos que permitem o corte em qualquer direção, através do uso de discos de diamante ou lasers, mas com o inconveniente de consumirem uma área maior. Os chanfros de identificação da lâmina servem como ótima referência para o alinhamento do corte, pois consegue-se bom rendimento cortando-se o cristal nas direções perpendiculares ou paralelas ao plano $(1\bar{1}0)$, tanto para lâminas (100) , quanto para lâminas (111) , conforme ilustrado na figura 5.14. Nestas últimas, convém observar que o corte paralelo ao plano $(1\bar{1}0)$ deve ser sempre realizado no sentido da esquerda para a direita [18], pois os defeitos formados durante o processamento da lâmina têm a forma de pirâmide côncava, com um dos vértices de base neste sentido.

Atualmente está se desenvolvendo o conceito de integração com ocupação de toda a área da lâmina por um único circuito (Wafer-Scale Integration - WSI) [19]. A potencialidade desta tecnologia é enorme, mas alguns problemas, como as interconexões entre os componentes, a dissipação de potência total da lâmina (po-

de chegar a 1 kW!), e principalmente o rendimento de fabricação, ainda devem ser resolvidos, para torná-la comercialmente competitiva.

6. BIBLIOGRAFIA

- | 1| V.BARANAUSKAS, *A Evolução da Litografia em Microeletrônica*, Anais do Encontro "Técnicas e Aplicações da Radiação Sincrotron", p. 389-94, CBPF-CNPq, 1983.
- | 2| W.SHOCKLEY, *The Path to the Conception of the Junction Transistor*, p. 611, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-23-7, July, 1976.
- | 3| D.J.HAMILTON, W.G.HOWARD, *Basic Integrated Circuit Engineering*, McGraw-Hill Kogakusha, 1975.
- | 4| V.BARANAUSKAS, *Fotolitografia Sub-Micron com Radiação de Synchrotron*, Anais do III Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, p. 689-711, EPUSP, 1983.
- | 5| A.C.BONORA, *Silicon Wafer Process Technology: Slicing, Etching, Polishing*, Semiconductor Silicon 1977, p. 154-69, The Electrochem. Soc., 1977.
- | 6| G.E.MOORE, Sr., T.LAW, *Worldwide Wafer Standardization - Fact or Fancy?*, Solid-State Technology, p. 40-3, February, 1975.
- | 7| H.R.HUFF, *Silicon Wafers Engineered for ULSI Circuits*, Semiconductor International, July, 1985.
- | 8| C.MURRAY, *Techniques of Wafer Lapping and Polishing*, Semiconductor International, p. 94-103, July, 1985.

- | 9| E.L.KERN, *Double Sided Free Polishing of Silicon*,
Semiconductor Silicon, 1977, p. 182-6, The Electrochem.
Soc., 1977.

- |10| *Technical Information - Wacker Chemitronic*, 1/77.

- |11| H.R.HUFF, R.C.BRACKEN, *Mechanical Preparation of Silicon
Slices and Dislocation Generation*, *Semiconductor Silicon*,
1969, p. 610-21, The Electrochem. Soc., 1969.

- |12| W.KERN, *Chemical Etching of Silicon, Germanium, Gallium
Arsenide, and Gallium Phosphide*, *RCA Review*, (39), p. 278-
308, June, 1978.

- |13| H.ROBBINS, B.SCHARTZ, *Chemical Etching of Silicon*, *J.
Electrochem. Soc.* 123, p. 1903-9, 1976.

- |14| A.C.BONARA, *Flex-Mount Polishing of Silicon Wafers*, *Solid-
State Technology*, 20, p. 55, 1977.

- |15| A.D.WEISS, *Wafer Cleaning Update*, *Semiconductor
International*, p. 82-5, April, 1984.

- |16| R.A.COLCLASER, *Microelectronics Processing and Device
Design*, John Wiley & Sons, 1980.

- |17| D.O.TOWNLEY, *Optimum Crystallographic Orientation for
Silicon Device Fabrication*, *Solid-State Technology*, p. 43-7,
January, 1973.

- |18| T.HEEL, *The Low-down on Scribing Wafers into Dice*, *Circuits Manufacturing*, p. 74-6, June, 1970.
- |19| J.F.McDONALD, *The Trials of Wafer-Scale Integration*, *IEEE Spectrum*, p. 32-9, October, 1984.

7. EXERCÍCIOS

1. Calcule a porcentagem de Silício perdida na produção de lâminas de diâmetro de 150 mm e espessura de 0,600 μm , considerando os seguintes parâmetros:
 - a) diâmetro de puxamento do cristal $\approx 150 \text{ mm} + 5\%$
 - b) comprimento do cristal = 400 mm
 - c) região inaproveitável no pescoço $\approx 10 \text{ mm}$
 - d) região final $\approx 10 \text{ mm}$
 - e) espessura de corte = 300 μm
 - f) lapidação = 40 μm por face
 - g) polimento químico = 20 μm por face
 - h) polimento final = 10 μm
2. Faça um gráfico do rendimento do Silício em função do diâmetro das lâminas, de 25 mm a 250 mm. Como estimativa considere os parâmetros de corte, lapidação e polimento do exercício anterior.
3. Calcule a quantidade mínima de Ácidos Nítrico (HNO_3), Acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e Fluorídrico (HF) necessários para o polimento químico das lâminas consideradas no exercício 1.
4. Qual é a quantidade (em ppb) de partículas de poeira em relação às moléculas da atmosfera de um ambiente com Classe 100 de limpeza?

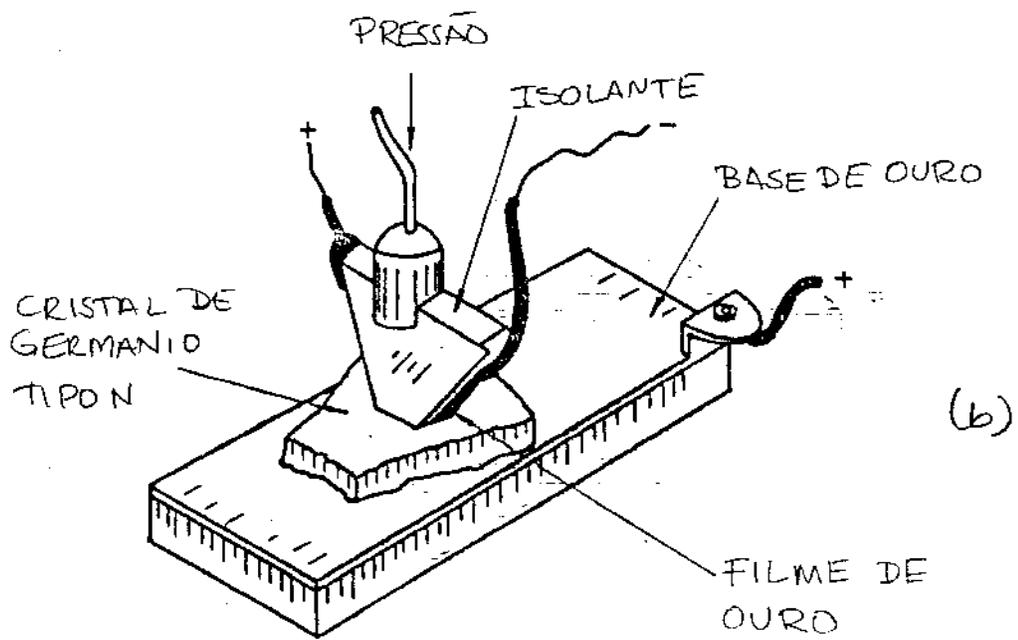
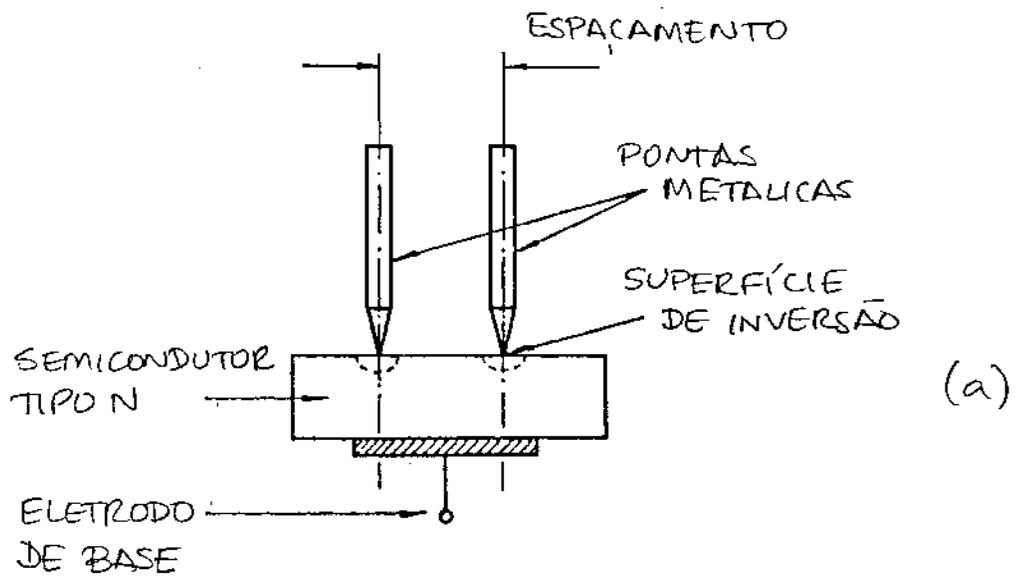


FIGURA 5.1

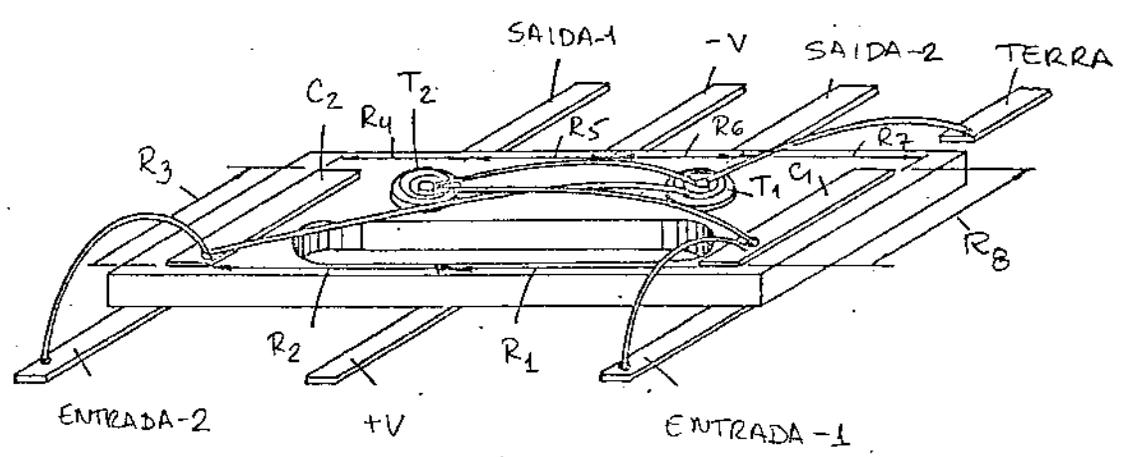


FIGURA 5.2

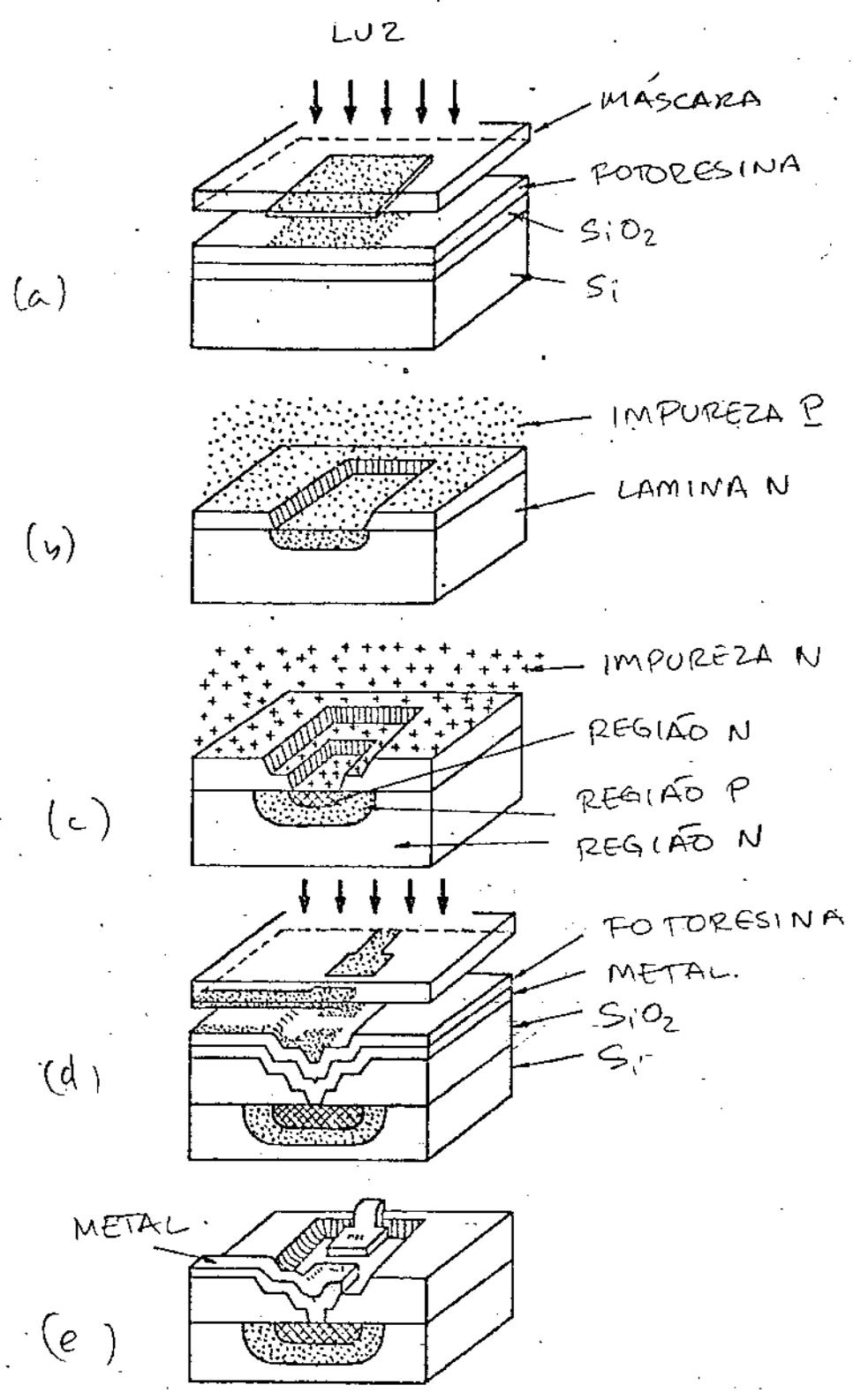


FIGURA 5.3

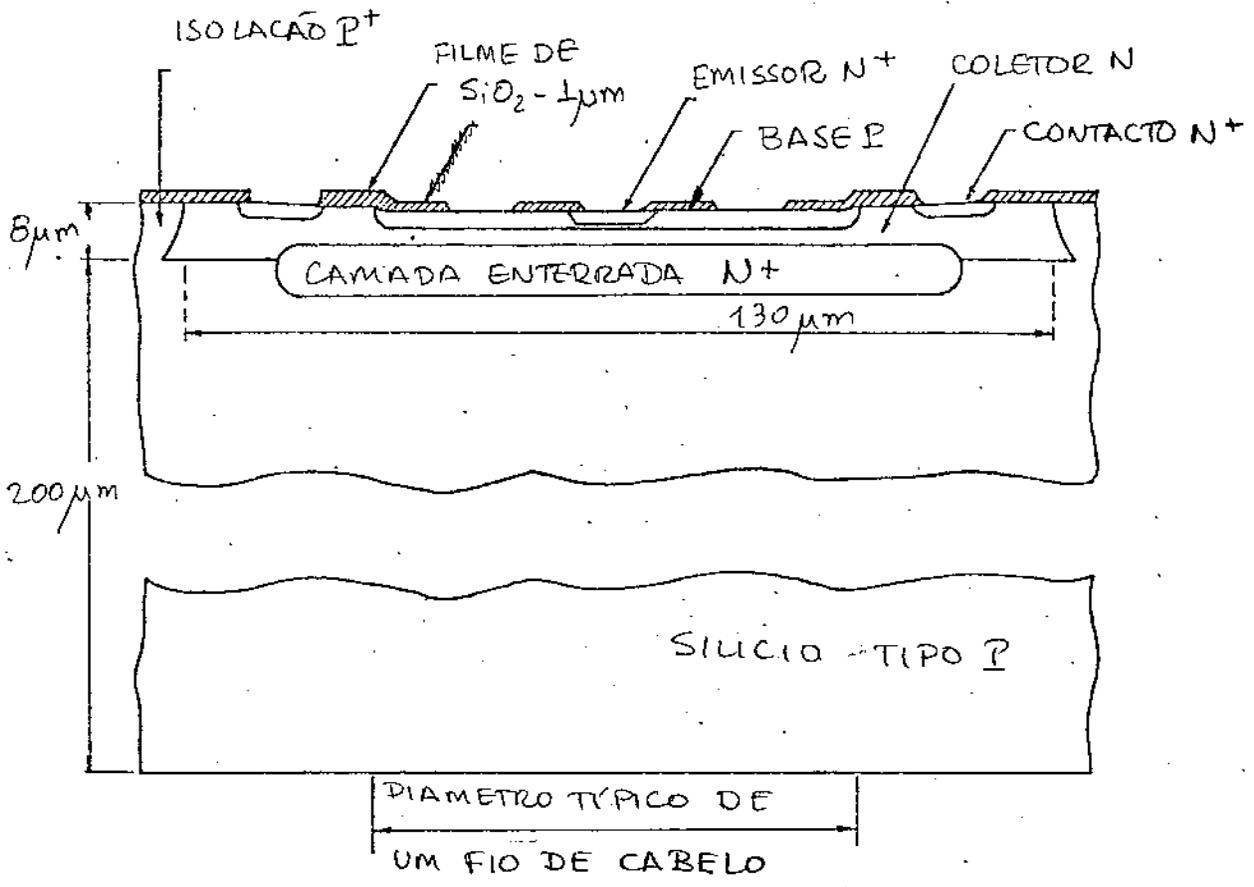


FIGURA 5.4

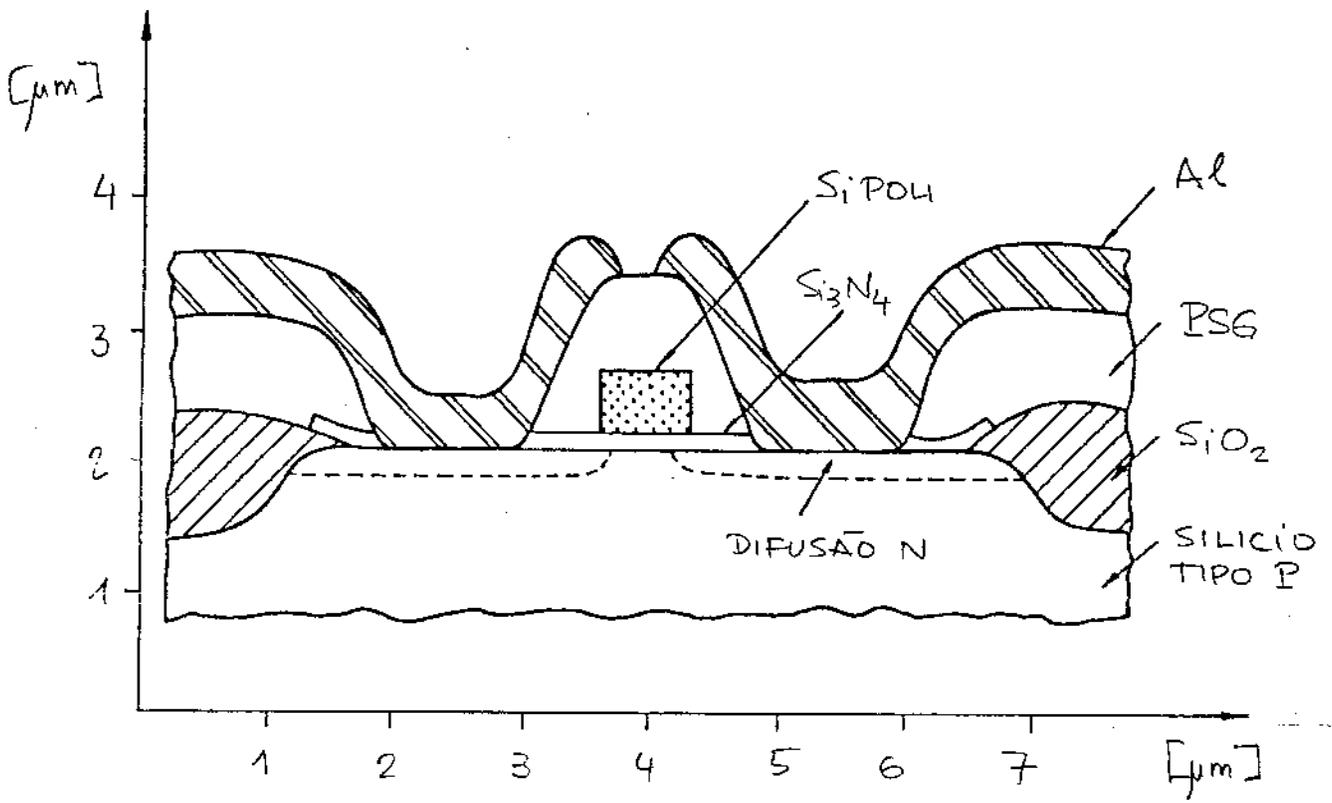


FIGURA 5.5

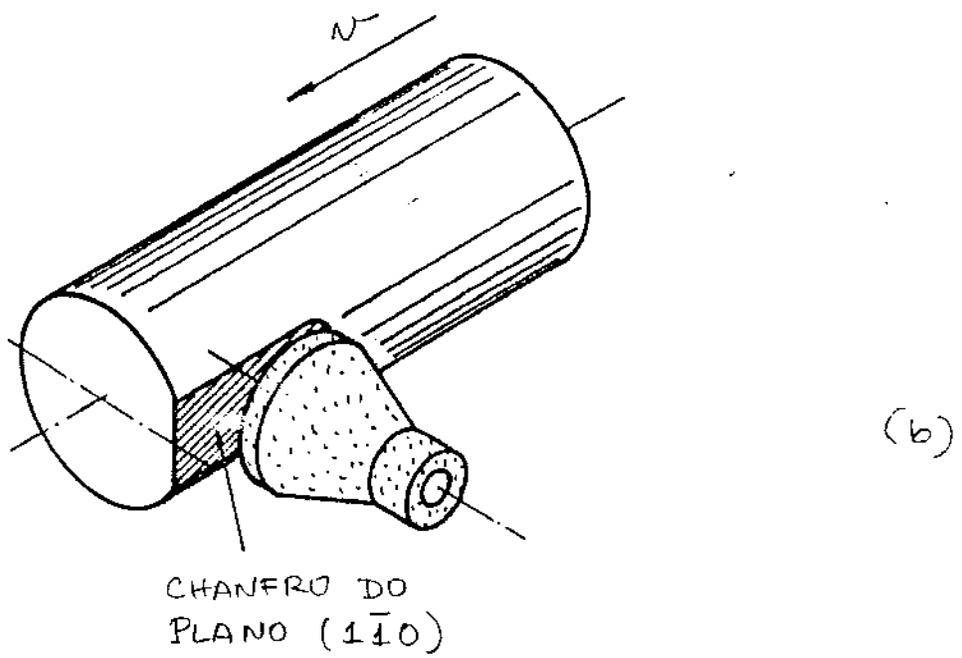
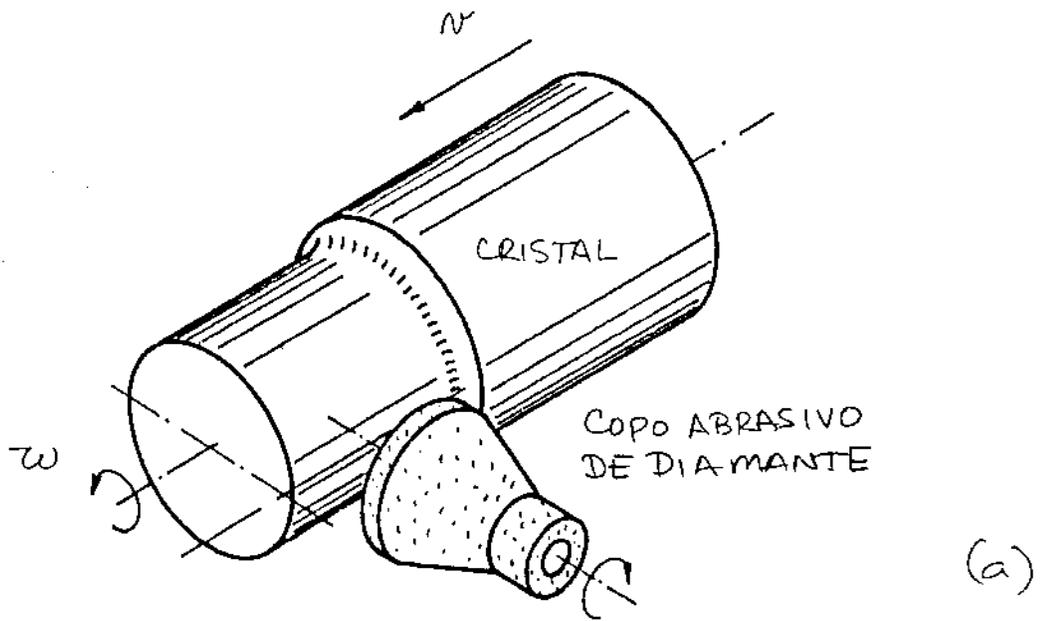


FIGURA 5.6.

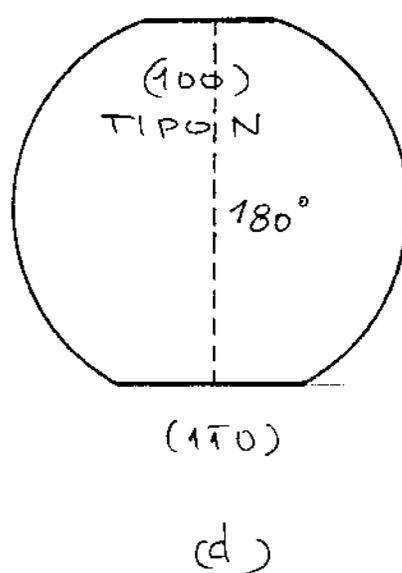
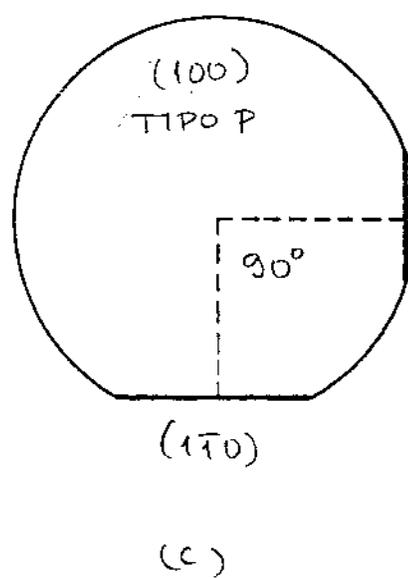
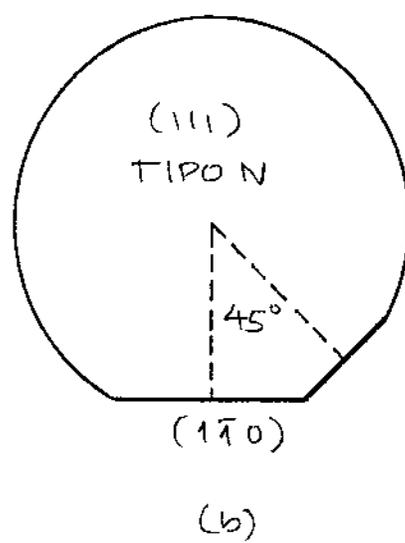
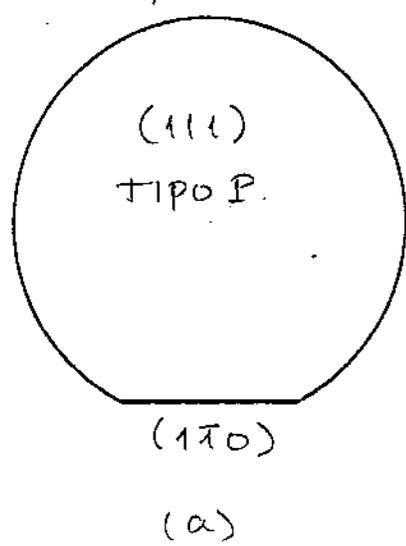


FIGURA 5.7

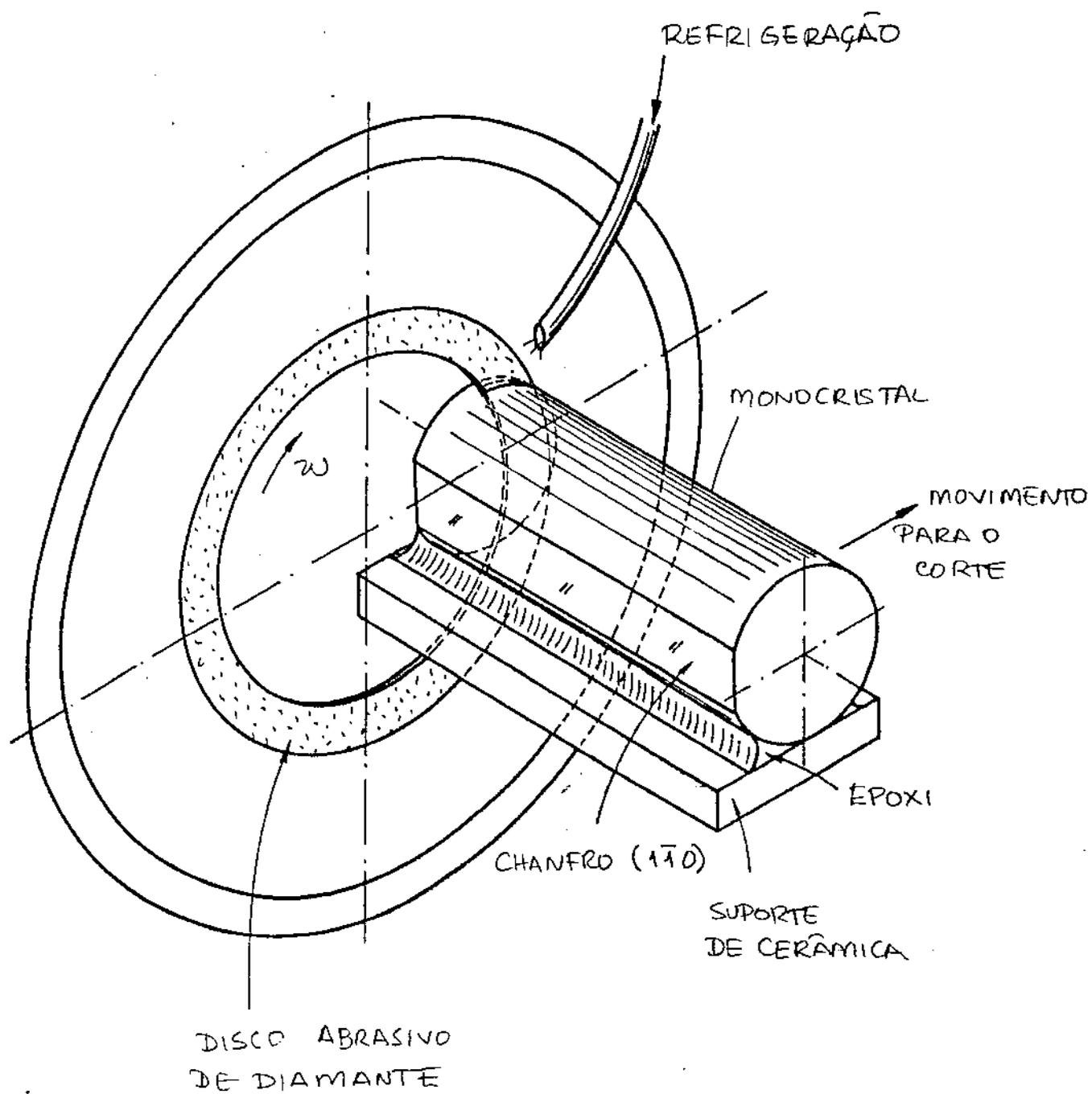


FIGURA 5.8

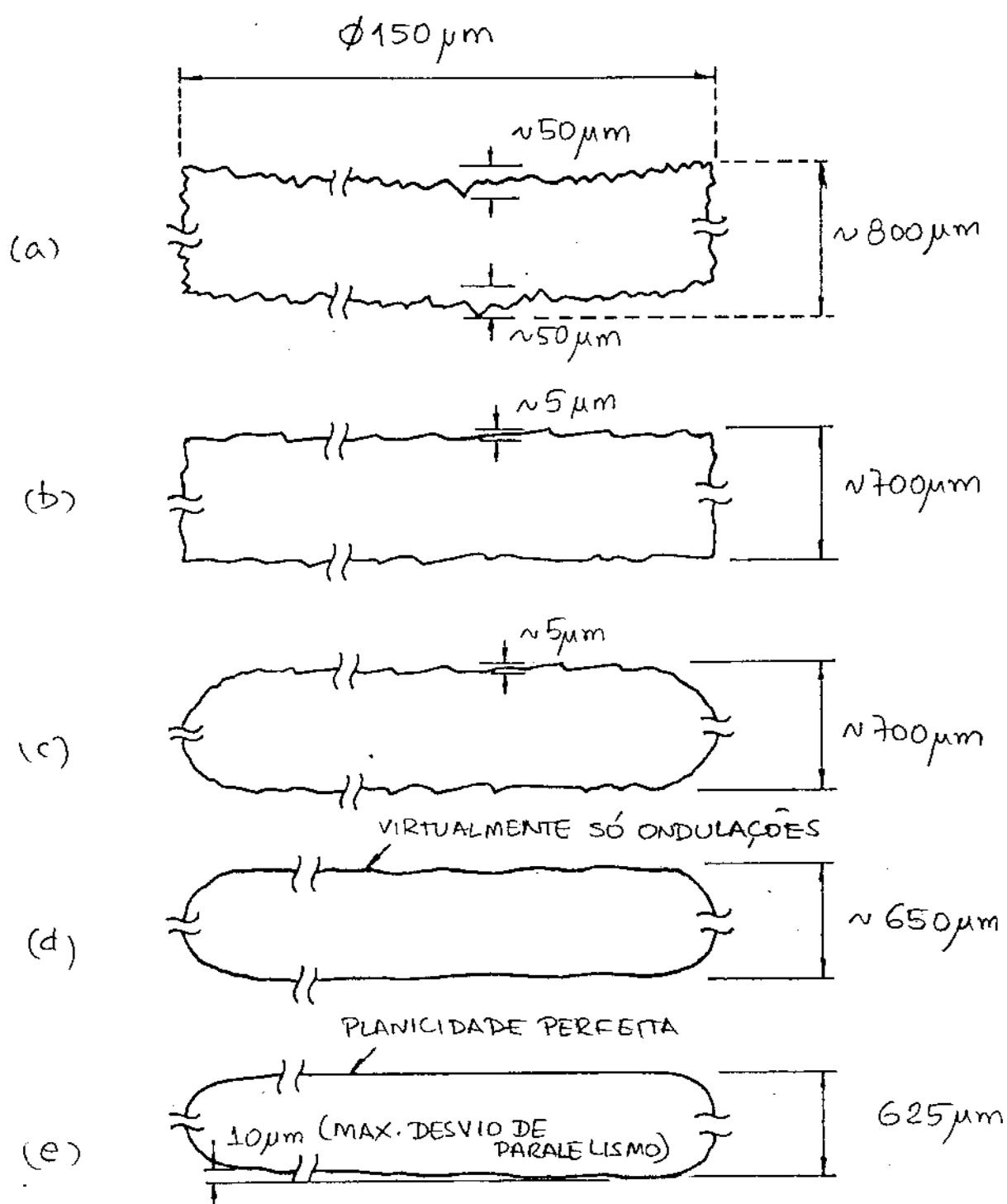


FIGURA 5.9

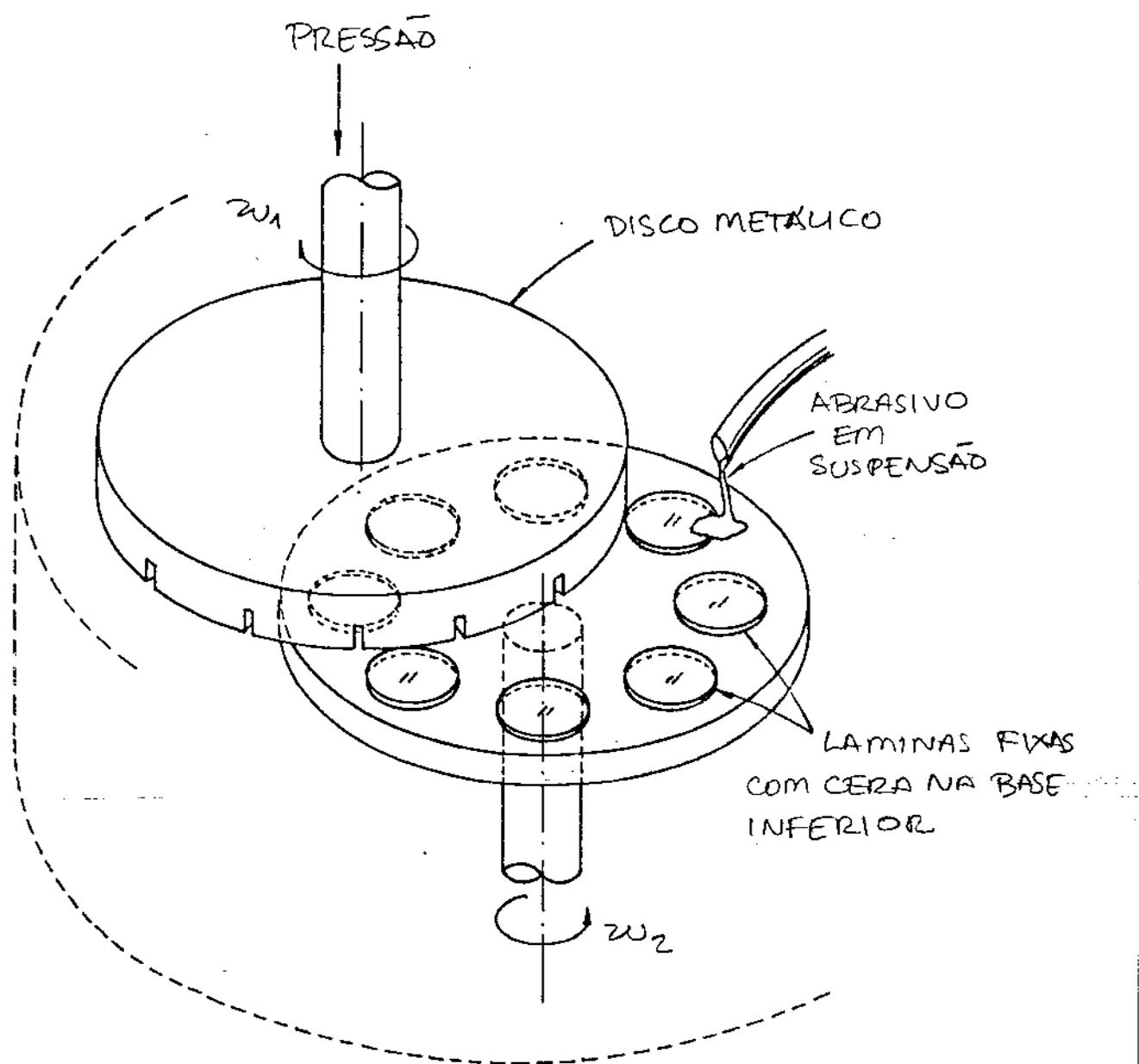


FIGURA 5.10

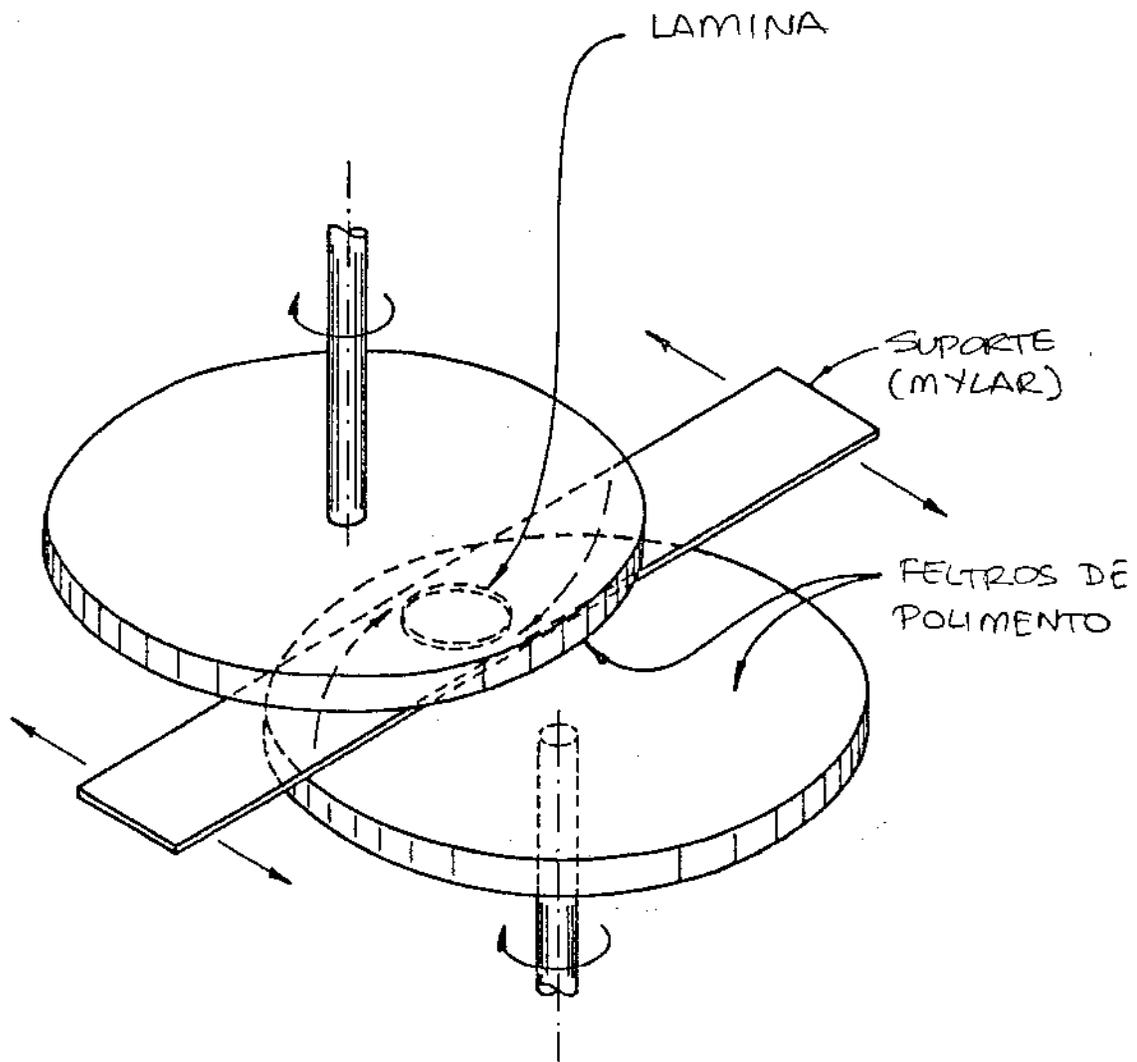
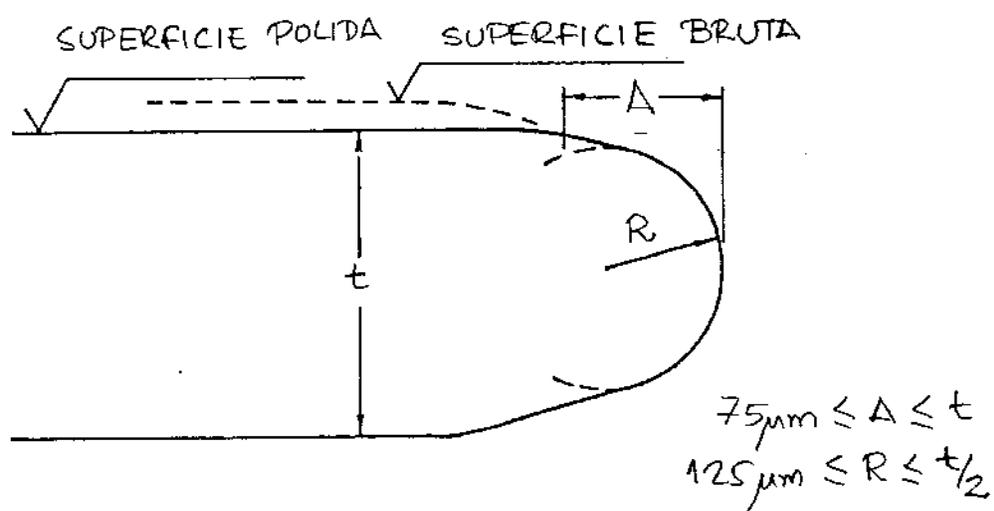
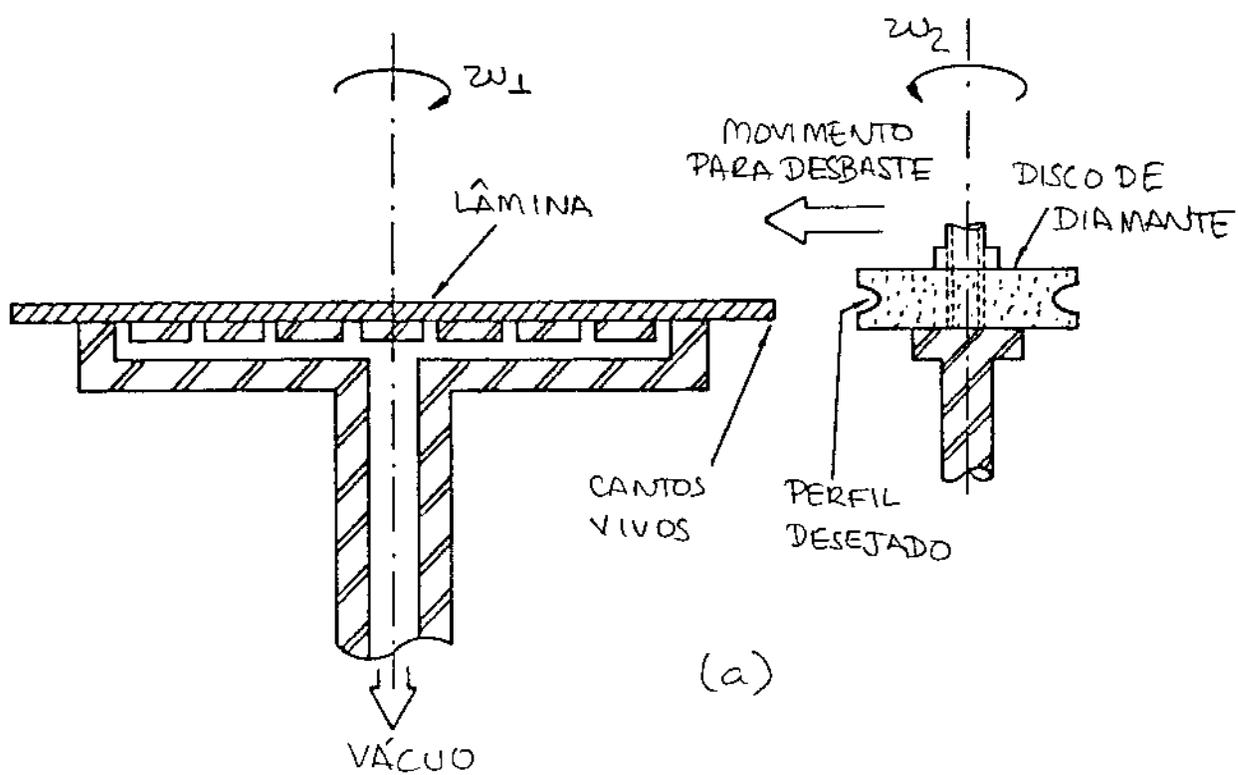


FIGURA 5.11



(b)

FIGURA 5.12

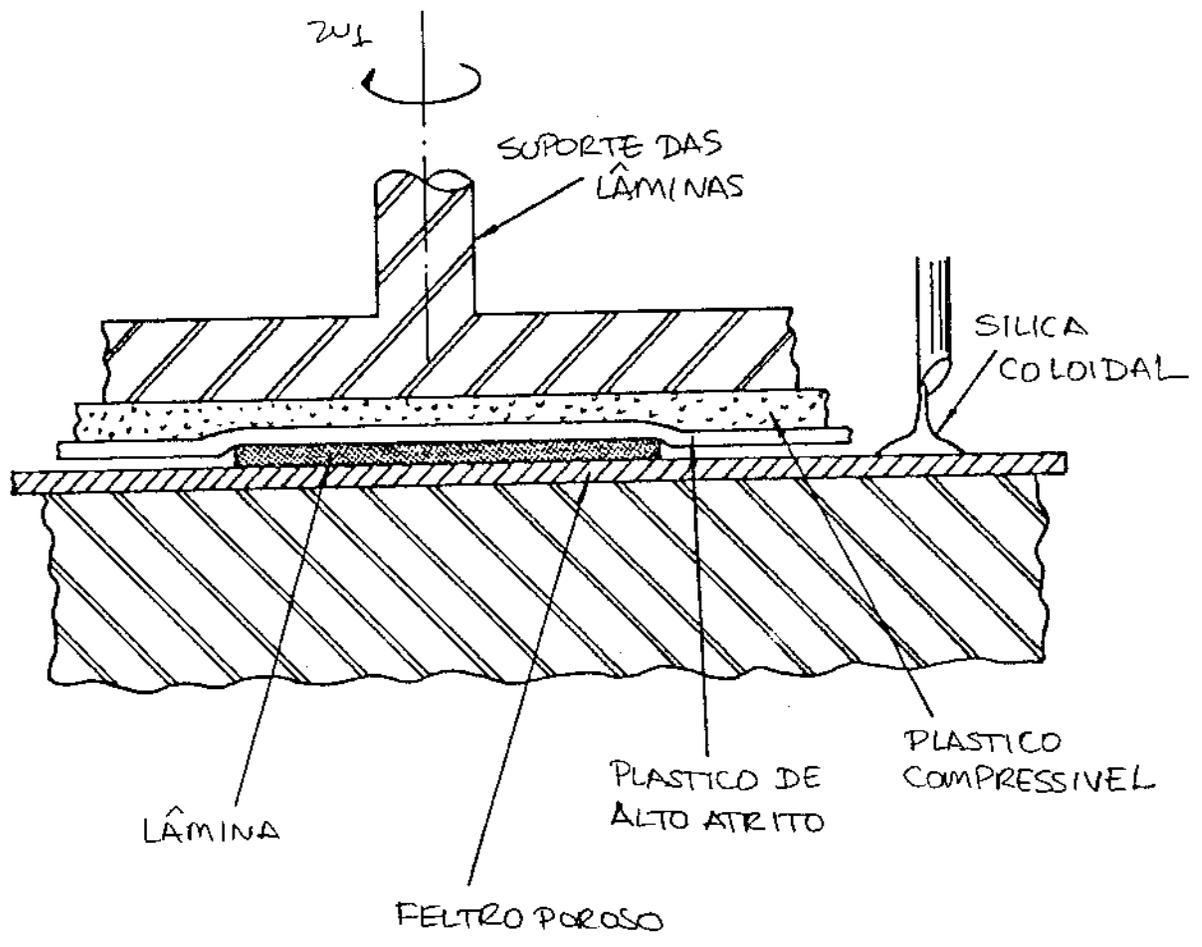
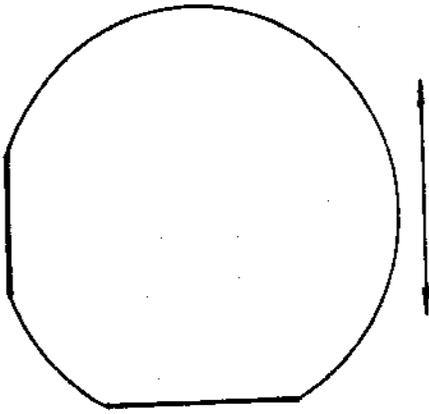


FIGURA 5.13

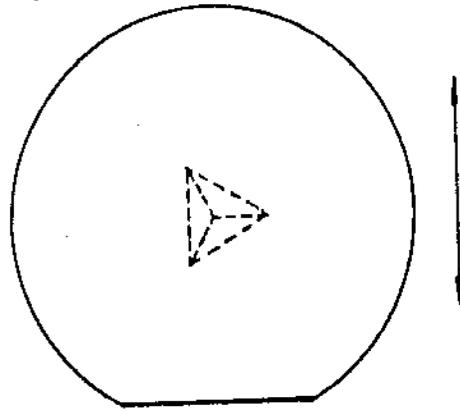
QUALQUER SENTIDO



CHANFREO (170)

(a)

SOMENTE DA ESQUERDA
PARA DIREITA



CHANFREO (170)

(b)

FIGURA 5,14

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO V

- 5.1a Princípio básico do transistor de ponta.
- 5.1b Desenho da montagem experimental empregada com sucesso por Bardeen e Brattain na realização do primeiro transistor.
- 5.2 Realização experimental do Circuito Integrado nº 1, por J. S.Kilby, em 1958.
- 5.3 Simplificação didática dos princípios da Tecnologia Planar.
- 5.4 Secção transversal de um transistor bipolar típico da década de 70.
- 5.5 Secção transversal de um transistor tipo MOS sub-micron actual.
- 5.6a Configuração básica do processo de copo de diamante para re-ratificação do diâmetro do monocristal.
- 5.6b Usinagem do plano primário (110) para identificação e manu-seio posterior das lâminas.
- 5.7 Convenção adoptada para o posicionamento dos chanfros de i-dentificação do tipo e orientação das lâminas.
- 5.8 Corte das lâminas com equipamento de disco em anel com a superfície interna cortante.

- 5.9 Sequência típica das etapas de manufatura da lâmina. a) corte; b) lapidação; c) arredondamento das bordas; d) polimento químico; e) polimento final.
- 5.10 Esquema básico da lapidadora convencional.
- 5.11 Princípio da lapidação simultânea nas duas faces da lâmina.
- 5.12a Arredondamento das bordas com disco de diamante.
- 5.12b Perfil padrão recomendado.
- 5.13 Conceito básico da politriz com fixação automática da lâmina pelo atrito em superfície plástica.
- 5.14 Direções preferenciais para cortes retangulares em lâminas (110) e (111), realizados após a confecção dos CIs.

[Faint handwritten notes and a diagram of a circle with a point on its circumference]

CAPÍTULO VI

CARACTERIZAÇÃO TOPOLÓGICA

Boranauskas, Victor

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

1. IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS

Os CIs produzidos atualmente chegam a atingir densidades de até um milhão de componentes individuais por centímetro quadrado. Os processos para esta escala de integração (ULSI), tipicamente necessitam de até dezoito etapas de gravação, sendo que cada uma delas deve ter um rendimento médio superior a 99,5%, para que o rendimento global de fabricação do CI seja aceitável. Devido às limitações ópticas das lentes, todos os equipamentos de fotogração têm um compromisso entre resolução e profundidade de foco, no processo de transferência da imagem à lâmina. Por exemplo, um equipamento de projeção típico permite uma resolução de até 1 μm , mas dentro de apenas $\pm 4 \mu\text{m}$ de profundidade de foco. Portanto, a topografia da superfície da lâmina de Silício é um dos parâmetros críticos para otimização do rendimento de fabricação do CI. No caso da gravação por feixe de elétrons, o problema da profundidade de foco não existe, mas a topografia das lâminas não deixa de ser um parâmetro chave, para, por exemplo, se realizar o alinhamento óptico automático, evitar erros de sobreposição em duas gravações distintas, conseguir-se uma espessura uniforme na deposição da fotoresina, etc. Os principais parâmetros para a caracterização geométrica da lâmina estão sumarizados na figura 6.1. O empenamento e o arco são medidos com a lâmina livre, isto é, sem ser submetida a uma planicidade forçada pelo equipamento de fixação [1]. Além da planicidade da superfície, nos sistemas automáticos de processamento, o paralelismo, a espessura, o diâmetro e a dimensão do chanfro de identificação são, também, parâmetros importantes. Os dois primeiros principalmente, devido às etapas

de gravação, pois diminui-se a necessidade de longo tempo para focalização e alinhamento. O controle do diâmetro e da dimensão do chanfro são relevantes para a padronização e a minimização das quebras nos sistemas automáticos de transporte de lâminas, de um processo a outro. Finalmente, a inspeção do polimento e da contaminação da superfície com partículas, é tanto mais crítica quanto maior for a escala de integração, pois seus efeitos no rendimento de fabricação dos CIs são desastrosos.

Na tabela 6.1 temos uma padronização tentativamente seguida pelos fabricantes e consumidores de lâminas para as principais medidas dimensionais.

TOLERÂNCIA	DIÂMETRO DA LÂMINA (mm)		
	80	90	100
	\pm_1	\pm_1	\pm_2
Comprimento do chanfro primário (mm)	19-25	24-30	30-35
Comprimento do chanfro secundário (mm)	10-13	12-15	16-20
Espessura (μm)	400 ± 25	475 ± 25	625 ± 25

Tabela 6.1 - Padronização Dimensional das Lâminas de Silício.

2. TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE POLIDA

A caracterização da planicidade da superfície deve incluir tanto os desvios macroscópicos, quanto as irregularidades localizadas. Evidentemente, os perfilômetros de ponta ou outros métodos mecânicos não devem ser empregados, devido aos danos que podem provocar no polimento. Uma das técnicas mais utilizadas é a interferência de luz monocromática, com auxílio de um plano óptico de referência. O princípio básico deste método está ilustrado na figura 6.2 |2|. Um feixe de luz monocromático (preferencialmente de Laser) incidindo sobre a superfície a ser analisada, sofre uma múltipla divisão, devido às reflexões e refrações múltiplas, entre a superfície e o plano de referência do prisma. As diferenças de caminho óptico entre os raios resultantes, projetados em um anteparo, criam um padrão de franjas, cujo número (\bar{n}) pode ser correlacionado com a diferença de distância (Δh) entre o plano de referência e a superfície da lâmina por:

$$\Delta h = \bar{n} \frac{\lambda}{2 \cos \alpha'} \quad (6.1)$$

onde λ é o comprimento de luz utilizada e α' é o ângulo entre a superfície e o plano de referência, que pode ser escolhido de modo a que o número de franjas de uma leitura seja correspondente a números inteiros, como por exemplo:

$$\frac{\lambda}{\cos \alpha'} = 1 \text{ } \mu\text{m} \quad (6.2)$$

O ajuste do ângulo do prisma também permite que se elimine a influência de variações lineares da espessura da lâmina com o seu comprimento. Na figura 6.3 temos alguns exemplos de interferogramas típicos obtidos com este método [3]. Outra técnica de medida que pode ser empregada é a do perfilômetro com feixe de Laser [4]. Neste método, varre-se o feixe sobre uma direção escolhida e analisam-se os ângulos de reflexão. Normalmente este sistema é automatizado com um microcomputador que fornece como saída um gráfico tridimensional com todas as cotas da superfície, correspondentes às diversas direções de varredura. Tanto o método de interferometria, quanto o perfilômetro a Laser, podem servir também para a medida do empenamento e arco correspondentes, desde que o sistema de fixação das lâminas a vácuo não seja acionado. A figura 6.4 mostra a enorme diferença que se pode ter nas medidas de planicidade com ou sem o vácuo [5, 6]. O empenamento e arqueamento das lâminas não podem ser excessivamente grandes, pois corre-se o risco da formação de defeitos de deslocação em grande número, durante as várias etapas de fixação. A escolha entre o método de interferometria ou do perfilômetro a Laser vai depender basicamente das necessidades de precisão, velocidade e do custo do equipamento.

3. MEDIDA DE ESPESSURA

A espessura das lâminas pode ser medida com precisão a través de micrômetros convencionais ou indicadores de relógio, conforme ilustrado na figura 6.5. Estes métodos, entretanto, pos-

suem os problemas relacionados ao contacto mecânico da medida, como contaminação, trincas, riscos, etc., e portanto não podem ser empregados com facilidade na caracterização final das lâminas. Devemos lembrar também que, conforme vimos no Capítulo V, a medida não pode ser feita exatamente nas bordas da lâmina, pois estas são arredondadas em sua fabricação. Para se contornar estes problemas, os métodos de medida mais modernos empregam transdutores eletrônicos, como pontas de prova capacitivas ou indutivas, eliminando desta forma qualquer necessidade de contacto mecânico com a amostra. As pontas de prova capacitivas são mais vantajosas que as indutivas, pois a medida praticamente não depende da resistividade da lâmina. O princípio da técnica é bastante simples: introduzindo-se a lâmina no meio dielétrico da ponta, altera-se sua capacitância e portanto, a frequência de ressonância de um circuito associado, cuja variação é linearmente calibrada com a espessura. A precisão do método é da ordem de $\pm 0,5 \mu\text{m}$, com resolução de $0,1 \mu\text{m}$, o que permite, através de um sistema automatizado, realizar-se um mapeamento preciso da variação da espessura em toda a lâmina, conforme ilustrado na figura 6.6 [7]. A medida de espessura também é um parâmetro importante para a caracterização da resistividade do cristal (vide Capítulo VIII).

4. INSPEÇÃO DO POLIMENTO

Após o polimento e a limpeza fina, a superfície da lâmina deve estar livre de todos os defeitos introduzidos nas etapas de corte e desbaste, bem como deve apresentar uma reflectân-

cia especular. Qualquer imperfeição presente na superfície, vai contribuir negativamente para o funcionamento dos dispositivos e conseqüentemente vai causar uma diminuição direta no rendimento de fabricação dos CIs. Os defeitos presentes na superfície, ou sua rugosidade e contaminação, podem ser inspecionados diretamente com microscópios ópticos convencionais ou do tipo Normanski |8|. Já a análise dos defeitos encobertos ou sub-superficiais, deve ser feita com técnicas de raios X. A microscopia óptica possui a vantagem de facilidade e simplicidade de utilização. O microscópio para inspeção de polimento deve ter um sistema de iluminação que permita a análise da amostra em "campo escuro", conforme ilustrado na figura 6.7a. Se a inspeção for feita com iluminação direta, conforme ilustrado na figura 6.7b, todos os defeitos presentes ficam praticamente mascarados, devido à falta de contraste. A resolução da microscopia óptica depende do comprimento de onda da luz utilizada e da abertura numérica da objetiva. Tipicamente, é da ordem de $0,25 \mu\text{m}$, o que é razoável para a identificação lateral dos defeitos, mas que em muitos casos não permite a identificação de sua natureza, devido à pequena profundidade de foco correspondente. Para complementar a análise, e inclusive para se medir a altura dos defeitos com a mesma resolução, pode-se recorrer ao microscópio interferométrico do tipo Normanski |8, 9|. Este instrumento ilumina a amostra com dois feixes monocromáticos colineares, mas separados por um pequeno caminho óptico. A reflexão na amostra provoca uma distorção das franjas de interferência correspondentes às alturas dos defeitos presentes na superfície. Pode-se também conseguir uma resolução lateral bem superior (tipicamente melhor que $0,01 \mu\text{m}$), com o emprego da microscopia eletrôni-

ca. Entretanto, ela não é rotineiramente utilizada na inspeção das lâminas, pois pode induzir defeitos e cargas fixas no cristal, assim como contaminar a superfície com a polimerização de hidrocarboneto. A inspeção óptica pode ser facilmente automatizada com a varredura de um feixe de Laser sobre a superfície da lâmina, conforme ilustrado na figura 6.8 [11]. A coerência da radiação Laser permite que se focalize o feixe em áreas com diâmetro da ordem do comprimento de onda emitido (no caso de He-Ne, $\lambda \approx 0,63 \mu\text{m}$) e com enorme profundidade de foco, o que permite uma resolução espacial satisfatória para a localização dos defeitos ponto a ponto da lâmina. Com o auxílio de um microcomputador, pode-se automatizar o processo de varredura e detecção, realizando-se um mapeamento completo dos defeitos presentes na superfície. Através de sensores em diferentes posições, pode-se inclusive, em alguns casos, fazer a classificação dos defeitos em cristalográficos ou não, pois os primeiros provocam reflexões especulares em direções bem definidas, enquanto que os outros refletem de maneira aproximadamente isotrópica.

Normalmente as etapas de corte e desbaste provocam defeitos profundos, que no caso do Silício, são da ordem de 25% do tamanho do pó abrasivo utilizado [12]. Se estes danos não forem removidos pelo polimento químico, a lâmina pode apresentar defeitos encobertos ou sub-superficiais, e portanto, impossíveis de serem detectados opticamente. Uma das técnicas não destrutivas para a análise destes danos é a chamada Topografia de Raios X. Conforme veremos com mais detalhes no próximo Capítulo, os raios X refletidos por um cristal possuem uma intensidade máxima em certos ângulos (ângulos de Bragg), devido à interferência provocada pe-

las reflexões nos planos cristalinos contíguos. Qualquer defeito na rede vai provocar reflexões em direções anômalas. Este fenômeno pode ser utilizado para tirar-se uma fotografia dos defeitos sub-superficiais. A figura 6.9 indica um dos arranjos experimentais que podem ser empregados [13, 14]. Através de um feixe de raios X parcialmente colimado e fino, faz-se a varredura de toda a superfície do cristal, colocado em um ângulo de Bragg, relativamente a uma chapa de emulsão fotográfica. A desvantagem deste processo é que gasta-se muito tempo para se gerar a topografia (tipicamente de 5 a 20h), devido à pequena potência das lâmpadas de raios X existentes e à baixa sensibilidade dos filmes nesta faixa do espectro. Com a radiação de Sincrotron (vide por exemplo Ref. 15), as topografias de raios X poderão ser feitas muito mais rapidamente, pois este tipo de fonte possui alta potência e possibilidade de ajuste da frequência de radiação. A profundidade dos defeitos pode ser avaliada removendo-se por métodos químicos, sucessivamente, finas camadas da superfície e realizando-se intercaladamente a topografia da amostra. Normalmente a topografia de raios X é empregada para o controle de qualidade em pequenas amostragens do lote.

A superfície da lâmina também pode estar contaminada com elementos químicos como o Sódio, Carbono, etc. As técnicas de diagnóstico deste tipo de problema serão vistas no Capítulo IX.

5. BIBLIOGRAFIA

- | 1| D.A.BIDDLE, *Characterizing Semiconductor Wafer Topography*, Manufacturing and Testing, p. 15-7, March, 1985.
- | 2| *Technical Information - Wacker-Chemitronic*, 2/76.
- | 3| P.LANGENBECK, *Intop Technical Literature on Flatness Interferometer*, Intop Entwicklungen, 1979.
- | 4| *Technical Information - Autosort Flatness Determination Equipment*, Tropel, 1980.
- | 5| D.J.ELLIOT, *Integrated Circuit Fabrication Technology*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- | 6| D.J.ELLIOT, M.A.HOCKEY, *One Micron Range Photoresist Imaging: A Practical Approach*, SPIE 135, p. 130-46, 1979.
- | 7| *Technical Information*, ADE Megascan Flatness Measurement System, Buletin 422, 1983.
- | 8| G.NORMANSKI, A.R.WEILL, *Application à la Métallographie des Méthodes Interférentielles à Deux Ondes Polarisées*, Rev. Metall., 52, p. 121- , 1955.
- | 9| D.C.MILLER, G.A.ROZGONYI, *Defect Characterization by Etching, Optical Microscopy and X-Ray Topography*, S.P. Keller, Ed., *Handbook of Semiconductors*, p. 217, North Holland, New York, 1980.

- [10] P.R.THORNTON, *Scanning Electron Microscopy*, Chapman and Hall, London, 1968.
- [11] A.W.MÓL, S.KOBAYASHI, V.BARANAUSKAS, *Análise de Defeitos em Camadas Epitaxiais por Reflectogramas de Laser*, Anais do V Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, USP, 1985.
- [12] T.M.BUCK, H.C.GATOS, *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [13] J.K.HOWARD, R.DOBROTT, *A new scanning x-Ray topographic Method*, Appl. Phys., Letters, 7, p. 101-2, 1965.
- [14] C.S.BARRET, Trans. AIME, 161, p. 15, 1965.
- ~~[15]~~ V.BARANAUSKAS, *A Evolução da Litografia em Microeletrônica*, Anais do Encontro "Técnicas e Aplicações da Radiação Sincrotron", p. 389-94, CBPF-CNPq, 1983.

6. EXERCÍCIOS

1. Calcule o máximo rendimento que pode-se obter na produção de um CI com 18 etapas de fotografação, supondo um rendimento mínimo de 95% em cada uma.
2. Faça um gráfico do empenamento, em microns, das amostras apresentadas nas figuras 6.3b, c, sabendo-se que as franjas são devidas a um Laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e que o ângulo entre o plano de referência e a lâmina é de 30° .
3. Da teoria das probabilidades pode-se mostrar que se existirem y defeitos pontuais em uma lâmina com x Circuitos Integrados, a probabilidade (P_z) de se encontrarem z defeitos em um único CI é dada aproximadamente pela distribuição de Poisson:

$$P_z \approx e^{-m} \frac{m^z}{z!}$$

onde $m = y/x$.

- a) Calcule a probabilidade (P_0) de se encontrar um CI sem nenhum defeito.
- b) Mostre que esta probabilidade pode ser expressa por:

$$P_0 = e^{-\rho_0 A}$$

onde ρ_0 é a densidade de defeitos pontuais e A a área da lâmina.

- c) Assumindo que um grão de poeira de tamanho maior que $3 \mu\text{m}$ tenha 50% de chance de matar um CI, calcule a máxima densi

dade de pó desta granulometria que pode ser admitida sobre a lâmina, para que um processo ULSI de 16 etapas, com lâminas de 150 mm, tenha no mínimo 30% de rendimento.

- d) Nas condições ambientais do parágrafo anterior, estime o rendimento que se pode alcançar empregando-se uma fotografia com diminuição de 2 vezes nas dimensões lineares do CI.

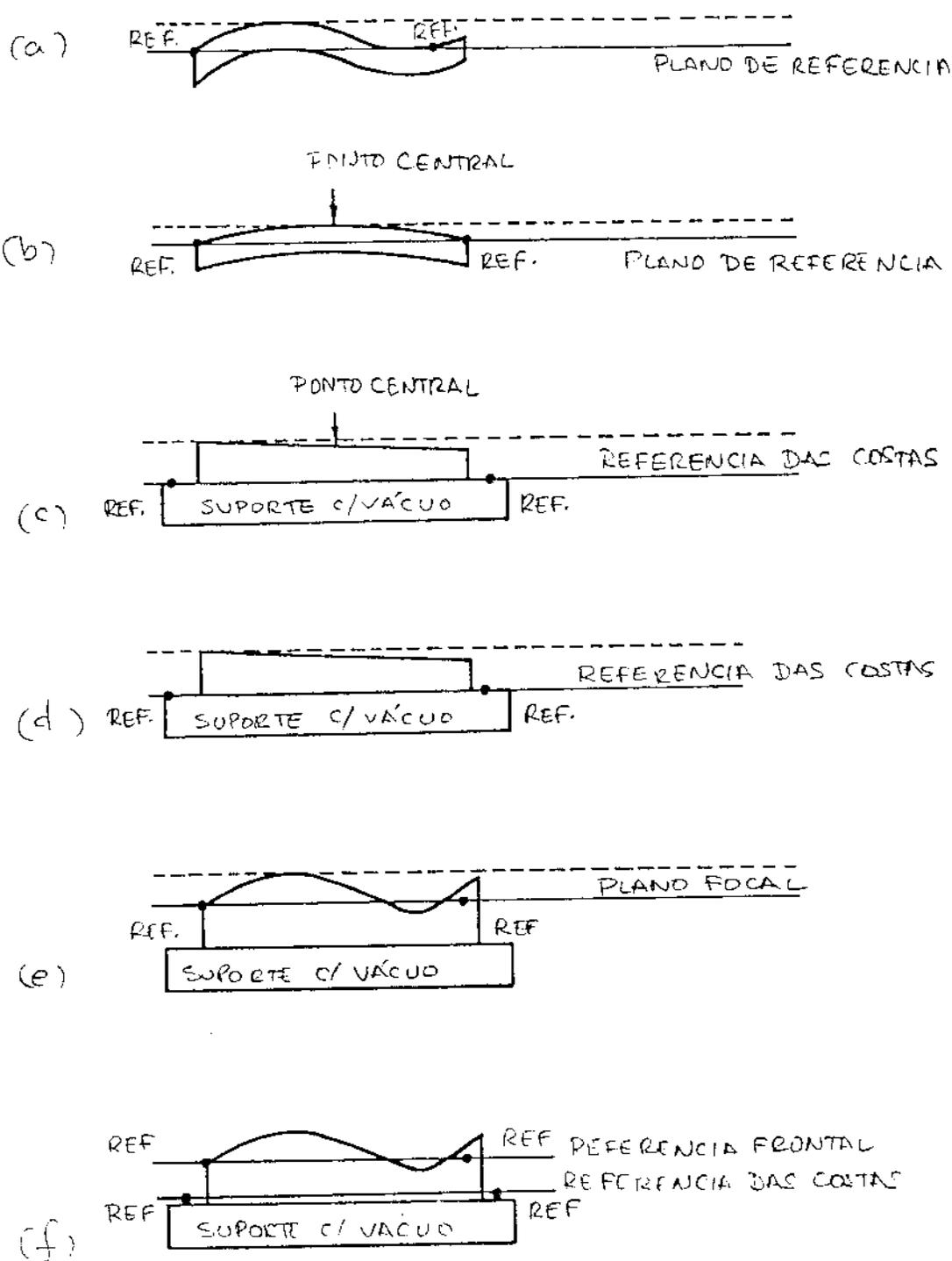
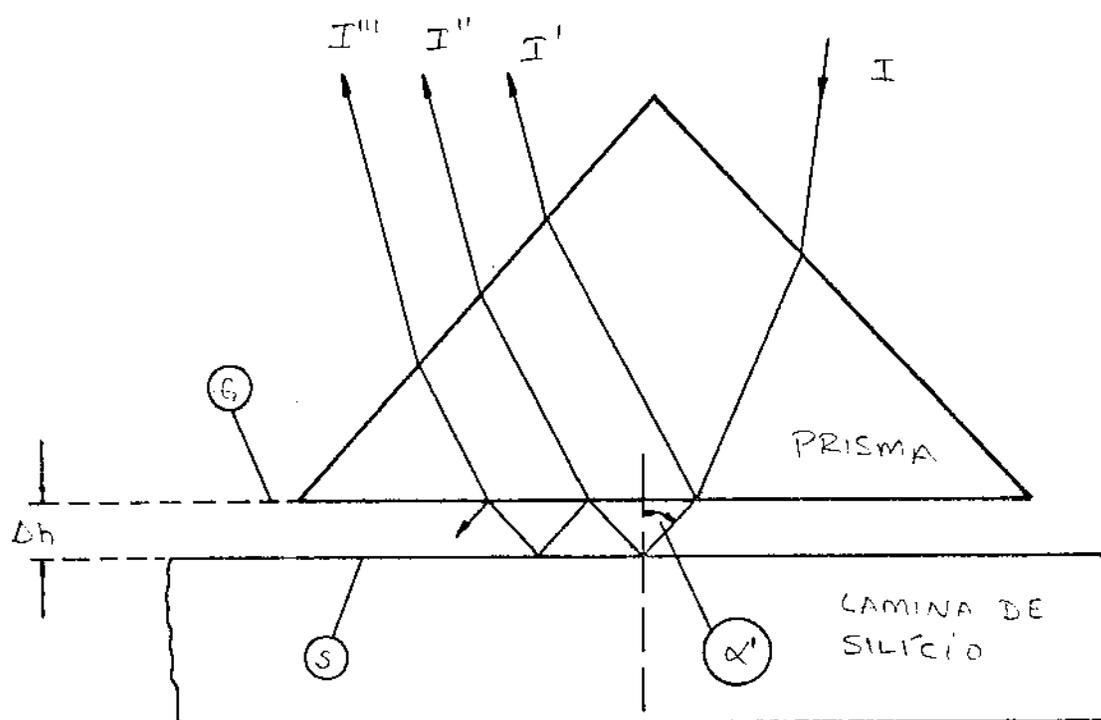


FIGURA 6.2



$$\Delta h = \bar{n} \frac{\lambda}{2 \cos \alpha'}$$

FIGURA 6.2

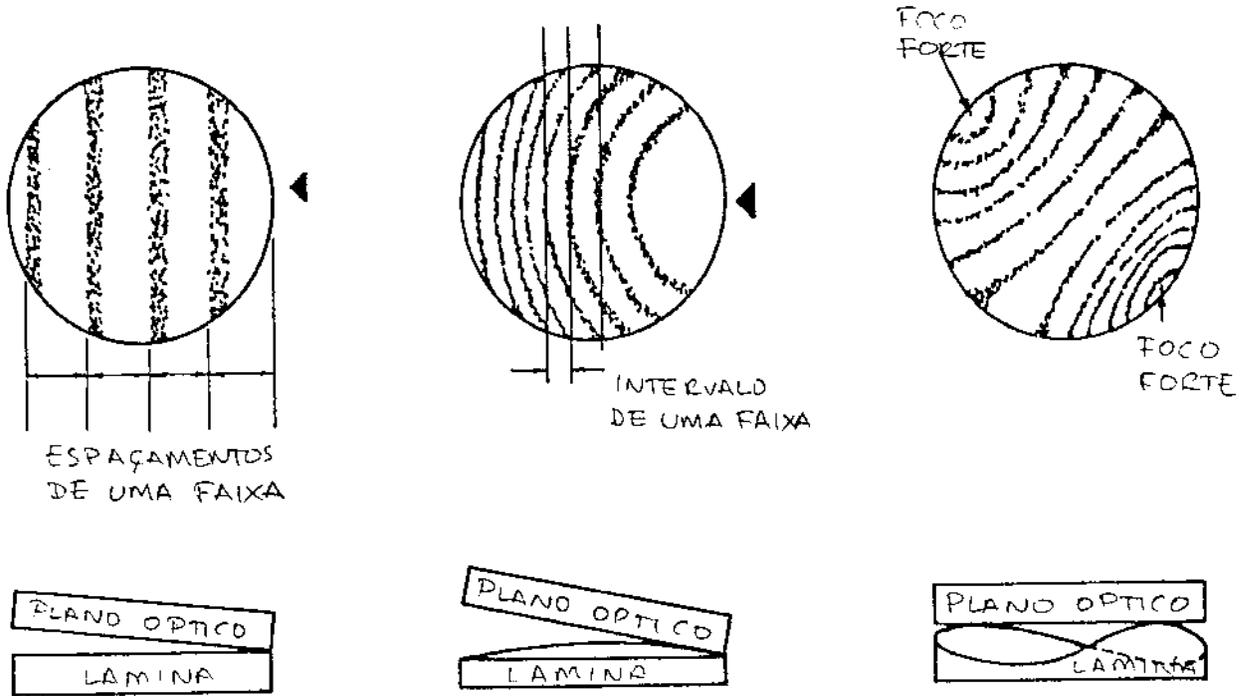


FIGURA 63

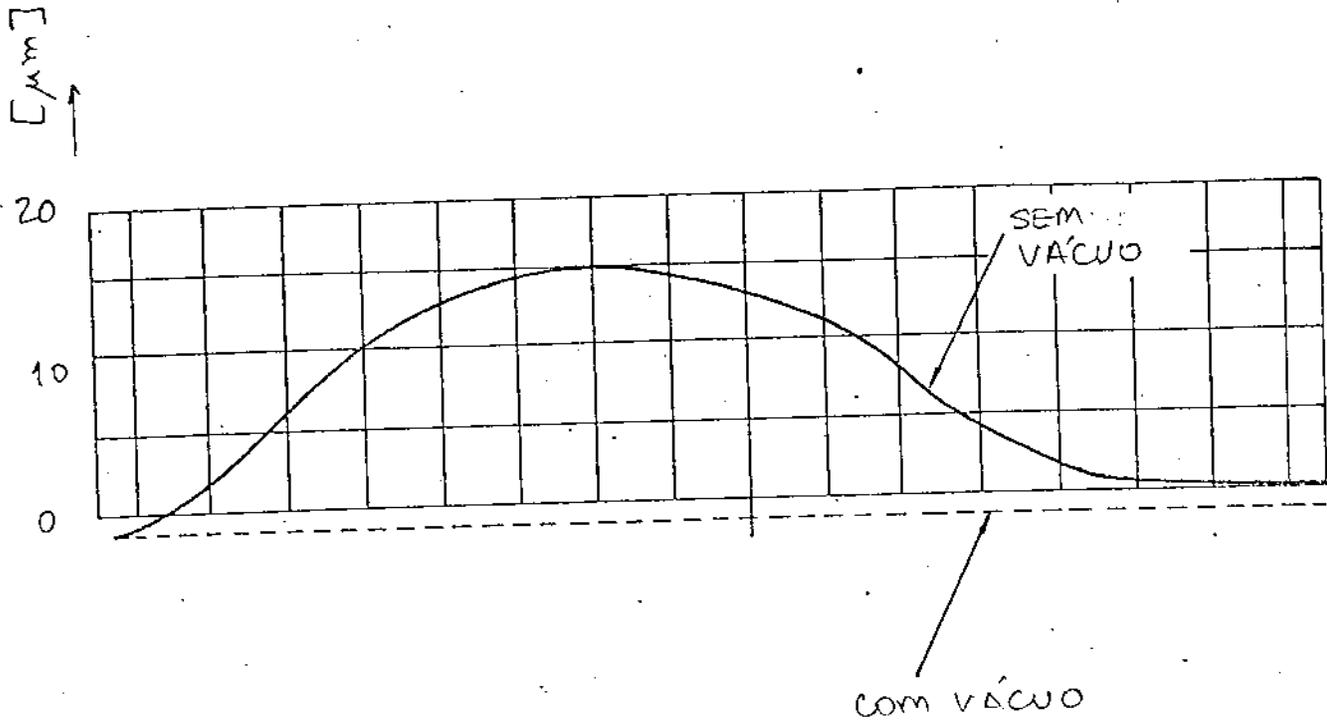
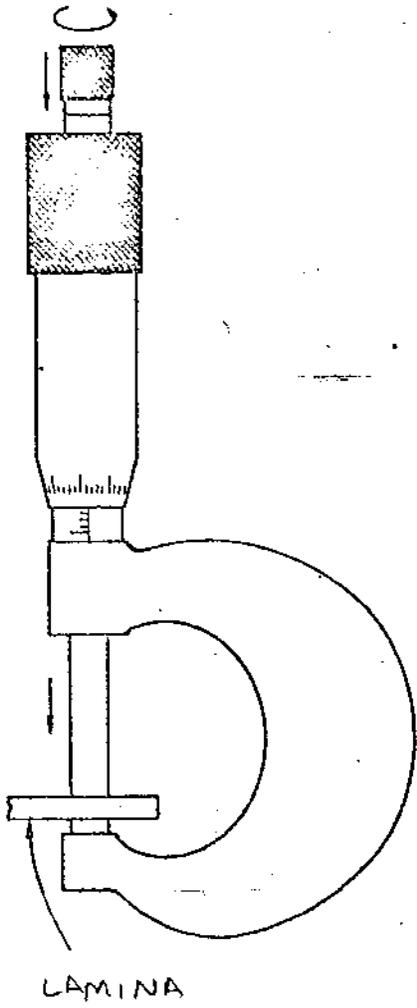
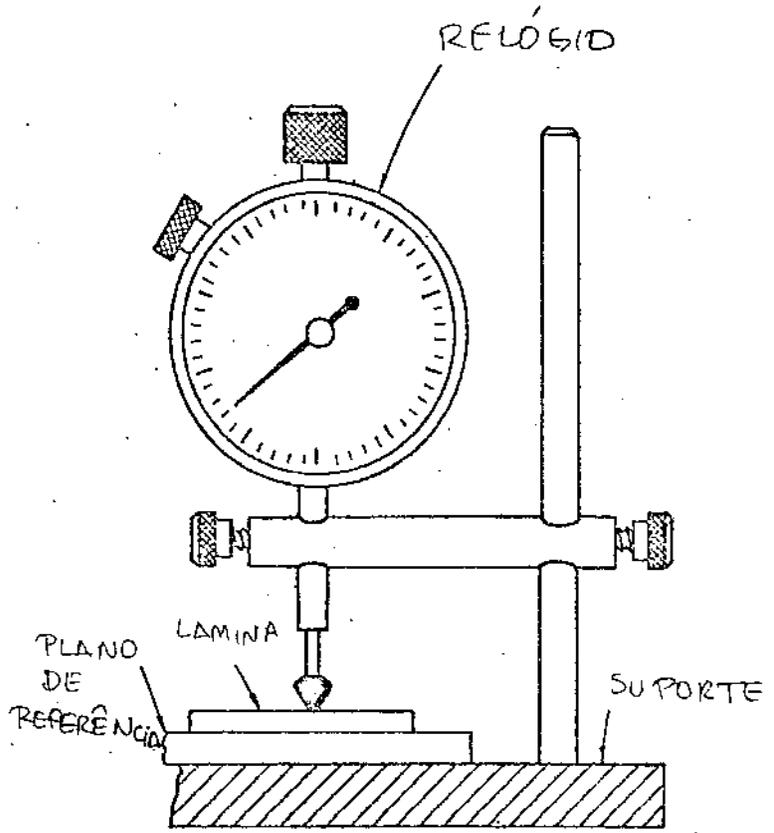


FIGURA 6.4



(a)



(b)

FIGURA 6.5

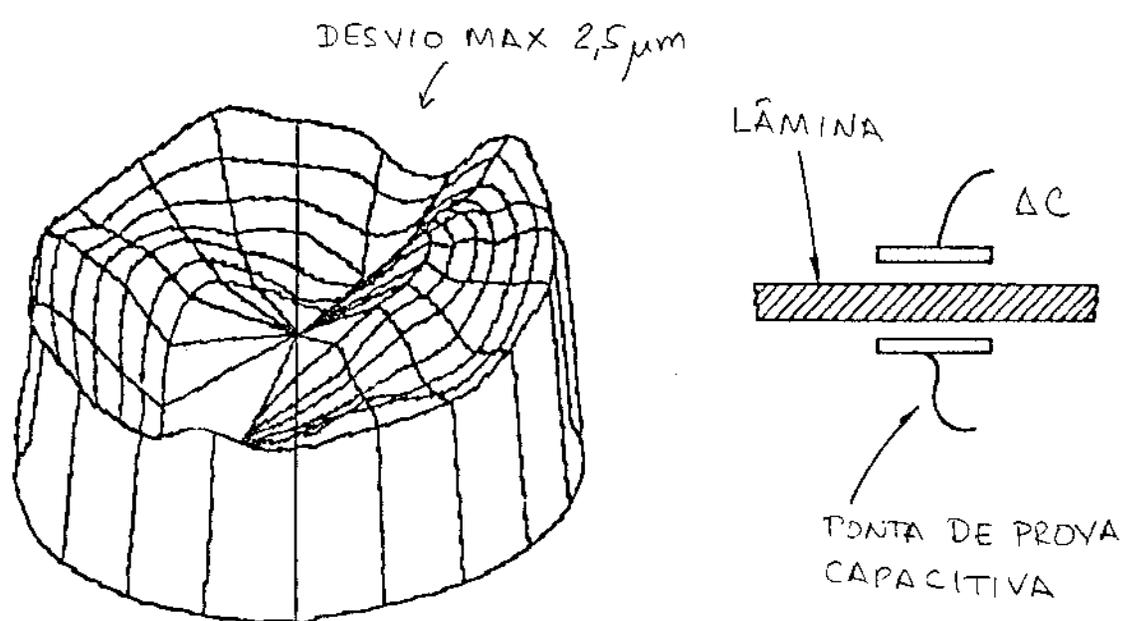


FIGURA 6.6

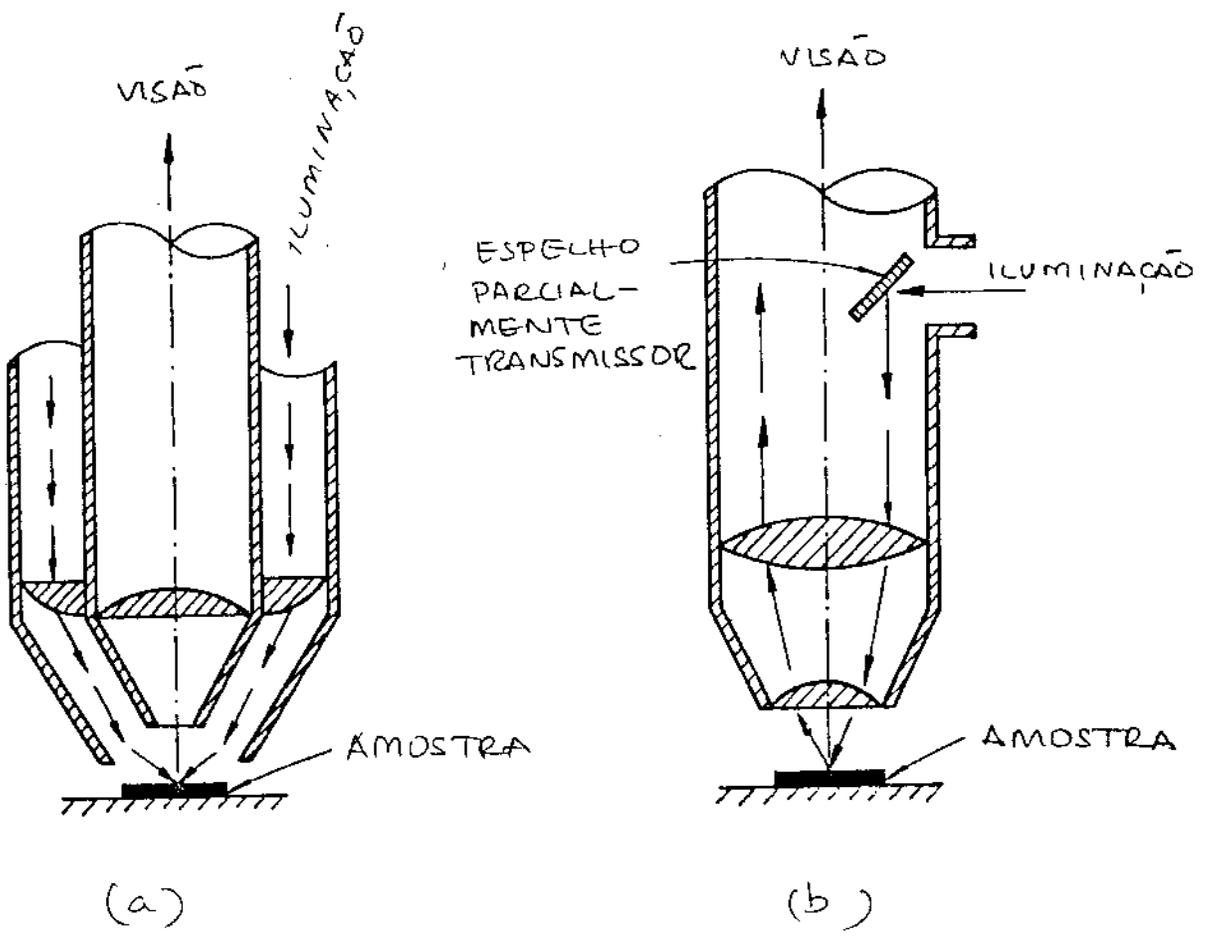


FIGURA 6.7

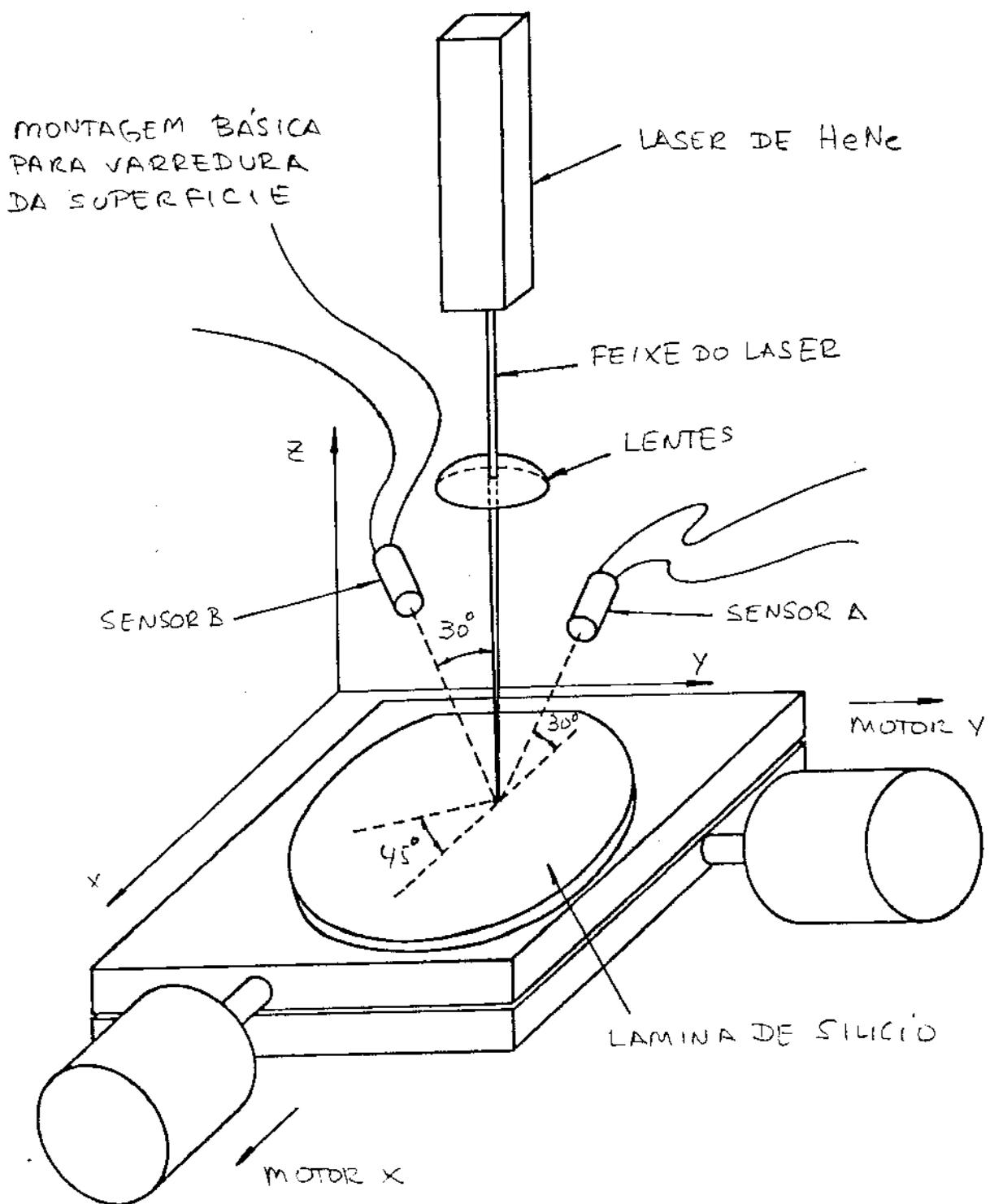


FIGURA 68.

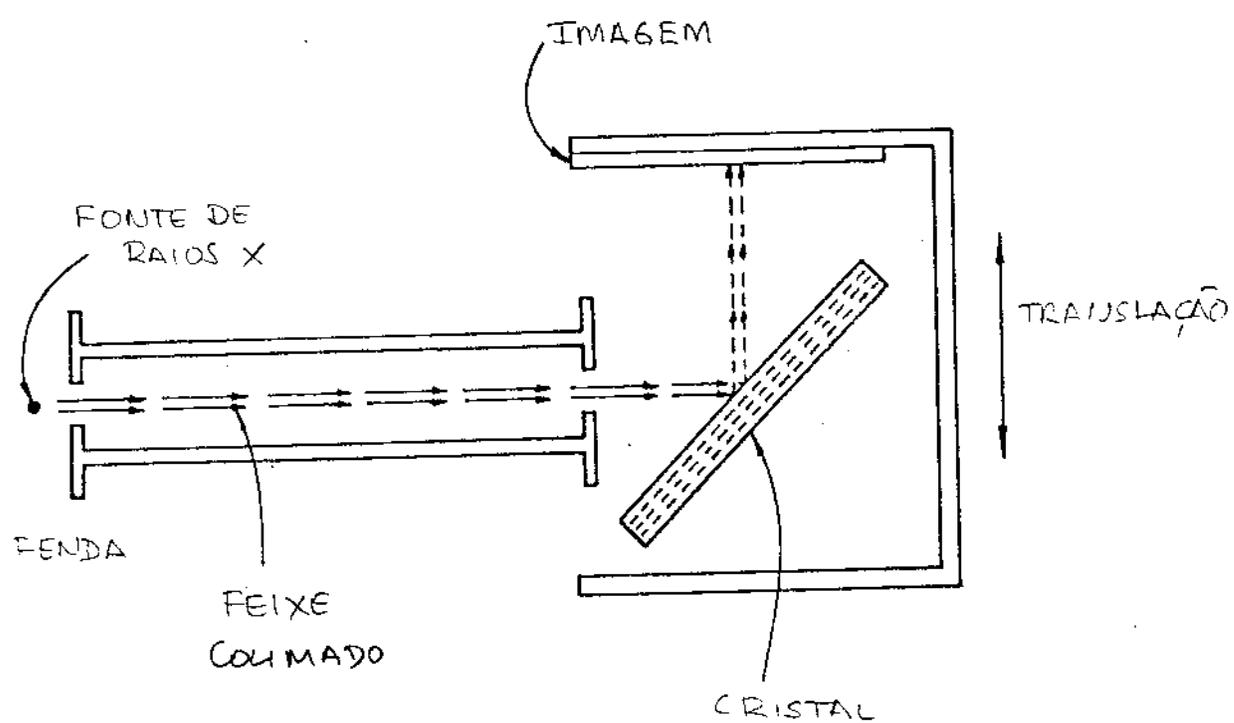


FIGURA 6.9

LEGENDAS DAS FIGURAS DO CAPÍTULO VI

- 6.1 Os parâmetros que definem a geometria da lâmina são: a) empenamento; b) arco; c) espessura δ ; d) variação total de espessura $\Delta\delta$; e) máximo desvio do plano focal; e f) máxima rampa local.
- 6.2 Princípio da medida de planicidade por interferometria.
- 6.3 Interferogramas de planicidade.
- 6.4 Comparação entre a planicidade da lâmina livre e a planicidade forçada pelo vácuo.
- 6.5 Medida da espessura por métodos mecânicos. a) micrômetro; b) relógio comparador.
- 6.6 Mapa topográfico da variação da espessura da lâmina, em três dimensões, medido sem contacto.
- 6.7 Diferentes possibilidades de iluminação da amostra na microscopia óptica: a) campo escuro; b) iluminação direta.
- 6.8 Inspeção óptica automatizada dos defeitos e contaminações da superfície.
- 6.9 Arranjo experimental para a obtenção de Topografia de Raios X dos defeitos sub-superficiais.

CAPÍTULO VII

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

1. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

A maioria das propriedades mais importantes do Silício, como resistividade, mobilidade, condutividade térmica, coeficientes de difusão, etc., não dependem da orientação cristalográfica. Entretanto, na tecnologia dos CIs usam-se finas camadas cristalinas com diferentes dosagens, e sob estas circunstâncias, propriedades normalmente isotrópicas podem se tornar dependentes da orientação, como é o caso da mobilidade de canal e da concentração de cargas espaciais, nos dispositivos de tecnologia MOS. A orientação cristalográfica também é um parâmetro importante em diversos processos de fabricação dos CIs, como por exemplo:

- a) implantação de impurezas por bombardeamento iônico
- b) crescimento epitaxial
- c) ataque químico seletivo
- d) corte de separação, etc.

A seguir vamos discutir os principais métodos de determinação da orientação dos cristais de Silício.

1.1 Aspectos Visuais do Monocristal

A orientação de monocristais de Silício pode ser grosseiramente determinada através de seu aspecto visual externo. A família de planos $\{111\}$, possui alta densidade e crescimento mais lento que as outras orientações, o que causa marcas quase que inevitáveis na superfície externa do cristal. Se o topo do monocristal for crescido com um ângulo próximo de 90° , o encontro dos pla

nos $\{111\}$ produz traços bem nítidos na superfície, devido à enorme quantidade de facetas microscópicas formadas |1|. O número de marcas e a sua orientação relativa fornecem uma indicação da orientação do cristal, conforme ilustrado na figura 7.1. Caso o cristal seja crescido com um topo mais cônico, podem também aparecer facetas macroscópicas. No caso dos cristais $\langle 110 \rangle$, aparecem 2 facetas, nos cristais $\langle 111 \rangle$, 3 facetas e nos cristais $\langle 100 \rangle$, 4 facetas, devido às respectivas simetrias binárias, ternárias e quaternárias |2|.

A identificação visual da orientação deve ser feita com muita cautela, pois as condições e assimetrias do forno de crescimento podem levar à produção de marcas e facetas enganosas. Em geral, as marcas produzidas nos cristais CZ são mais facilmente identificáveis do que as produzidas em cristais FZ.

1.2 Defeitos Microscópicos

Existem diferentes composições de reagentes químicos que atacam preferencialmente os planos $\{111\}$ do Silício |3, 4|. Através da geometria dos defeitos microscópicos, produzidos por estes ataques, pode-se identificar univocamente a orientação do cristal. Na figura 7.2 temos, por exemplo, microfotografias dos defeitos formados em superfícies (111) e (100) respectivamente, atacadas com NaOH (5-50%) a 65°C , durante 10 min |5|. Nas lâminas (111) , os defeitos são de concavidade piramidal, com base triangular, e nas lâminas (100) , com base quadrada. Estes padrões estão representados na figura 7.3 (inclusive para lâminas (110)), em

correlação com a orientação do cristal [5]. A confiabilidade e aplicabilidade deste método vai depender basicamente da reação de ataque, que não deve produzir cantos fortemente arredondados ou a tacar planos de ordem superior.

1.3 Planos de Clivagem

Os planos de clivagem do Silício dependem diretamente de sua estrutura cristalina. Em princípio, qualquer direção indicada na figura 7.3 pode ser utilizada para a fratura do cristal. No caso de lâminas, os padrões de clivagem podem ser determinados colocando-se a amostra em uma superfície deformável (um papel de feltro sobre uma mesa, por exemplo), e pressionando-se o seu centro com uma ponta metálica, até a quebra. Os padrões de fratura típicos estão apresentados na figura 7.4. Evidentemente a desvantagem deste método é que ele é destrutivo, mas sua simplicidade pode ser útil em alguns casos circunstanciais.

1.4 Reflectogramas Ópticos

A orientação cristalina pode ser determinada com maior precisão, observando-se o padrão de reflexão de luz colimada sobre os microdefeitos provocados por fratura ou ataque químico anisotrópico, na superfície do cristal. As microfacetas dos defeitos agem como espelhos, refletindo a luz em direções específicas. Diferentes sistemas ópticos podem ser empregados para esta medida

|6-8|. Com a utilização de um Laser o arranjo experimental pode ser simplificado e sua precisão aumentada (vide figura 7.5), pois este tipo de radiação possui pequena divergência, alto brilho e coerência temporal |9|. Estas propriedades evitam a necessidade de lentes de colimação, permitem que a medida se realize na temperatura ambiente e que se faça a orientação até de superfícies policristalinas, de grande tamanho de grão, pois o feixe pode ser facilmente focalizado, em dimensões da ordem de microns. Na figura 7.6 temos os reflectogramas típicos que podem ser obtidos para as superfícies (100), (110) e (111), respectivamente. Medindo-se o ângulo de rotação necessário para se obter um reflectograma simétrico, pode-se determinar a desorientação da superfície analisada. As posições azimutais da reflexão em relação à amostra, permitem também que se identifique perfeitamente todas as direções cristalinas no plano considerado. Se o ataque químico para a produção dos defeitos for realizado com um mínimo arredondamento de bordas, a precisão da orientação vai depender basicamente da precisão de leitura de ângulos no goniômetro e portanto, pode ser da mesma ordem de grandeza que a obtida com métodos de Raios X.

1.5 Métodos de Raios X

A difração de Raios X possui a grande vantagem de ser um método não destrutivo para a determinação precisa de orientação cristalina. Neste parágrafo discutiremos sucintamente as técnicas mais utilizadas, que são a Reflexão de Bragg e a Reflexão de Laue.

1.5.1 Reflexão de Bragg

Se um feixe de Raios X de comprimento de onda λ incidir sobre um cristal, formando um ângulo θ , com uma família de planos cristalográficos, separados por um distância \underline{d} , conforme o diagrama da figura 7.7, haverá interferência construtiva na reflexão, quando a trajetória dos feixes refletidos por planos contíguos, for exatamente λ , 2λ , 3λ , etc. Tal condição pode ser expressa por:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (7.1)$$

onde $n = 1, 2, 3 \dots$ é a ordem do feixe refletido.

Se o cristal for montado em um goniômetro, à medida que θ variar o sinal refletido, produzirá picos de intensidade correspondentes às ordens previstas na equação (7.1). Sabendo-se o comprimento da radiação empregada, pode-se determinar o espaçamento \underline{d} entre os planos e portanto, sua orientação, visto que \underline{d} depende apenas dos índices de Miller, do conjunto de planos e da dimensão da célula cristalográfica elementar (vide Capítulo II, Exercício 6). Deve-se tomar o cuidado de interpretação, pois diferentes famílias de planos podem ter o mesmo espaçamento. Normalmente a reflexão de Bragg é utilizada quando se conhece grosseiramente a orientação, mas deseja-se determiná-la de forma precisa. Neste caso, o detector da reflexão é colocado em uma posição com ângulo de 2θ em relação ao feixe incidente e a amostra é girada até o sinal registrar a posição de máxima intensidade. Tipicamente este método permite uma precisão de alinhamento de ± 15 min.

1.5.2 Reflexão de Laue

O esquema básico do método de Laue está ilustrado na figura 7.8. Através de um filme fotográfico mede-se a distribuição espacial dos Raios X refletidos pela superfície do cristal, irradiada com um feixe policromático de incidência normal. Cada ponto (P) de interferência construtiva no filme corresponde a uma família de planos normais à bissetriz do ângulo IÔP, onde a relação de Bragg, dada pela equação (7.1), é satisfeita por algum comprimento de onda do feixe incidente. Na figura 7.9 temos os diagramas típicos de Laue para os cristais de Silício nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, respectivamente $|10|$. Os pontos de maior intensidade correspondem aos planos de maior densidade atômica, que no caso do Silício, são os planos de baixos índices de Miller. Uma propriedade deste diagrama é que as direções contidas em um mesmo plano aparecem situadas em linhas retas ou hiperbólicas no filme. A interpretação dos Diagramas de Laue é geralmente feita através do correlacionamento com a projeção estereográfica das direções cristalinas. Consideremos por exemplo um ponto (P) do filme correspondente a um máximo de interferência, situado a uma distância d_1 do centro da rede (vide figura 7.10). Se a distância normal da rede ao anteparo for d_2 , o ângulo (θ) de incidência pode ser expresso por:

$$\theta = \frac{1}{2} \text{arc tang} \left(\frac{d_1}{d_2} \right) \quad (7.2)$$

e portanto, a projeção da direção do plano em relação ao plano meridional (OP) é dada por:

$$OP = R \operatorname{tang} (\theta/2) \quad (7.3)$$

onde R é o raio do círculo de projeção. Assim, a partir do Diagrama de Laue e das equações (7.2) e (7.3), pode-se construir ponto a ponto a projeção estereográfica. A conversão também pode ser feita por métodos gráficos ou mecânicos [11, 12]. O método de Laue é normalmente empregado quando não se tem idéia nenhuma sobre a orientação do cristal, pois sua precisão é apenas da ordem de $\pm 2^\circ$. Para um alinhamento preciso, recorre-se posteriormente ao método de Reflexão de Bragg.

2. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DOS DEFEITOS CRISTALINOS

Conforme vimos no Capítulo II, existe uma série de defeitos que podem ocorrer durante o crescimento e a usinagem da lâmina. A maioria deles é indesejável, mas alguns são inevitáveis (vacâncias, interstícios) e outros são absolutamente necessários, como por exemplo as impurezas de dosagem. Neste parágrafo discutiremos alguns métodos para sua identificação.

2.1 Espectrometria de Duplo Cristal

Um dos métodos para medida da densidade de deslocações de rede por Raios X é o da espectrometria de duplo cristal. Um dos cristais (vide figura 7.11) age simplesmente como um monocromador, enquanto que o outro, que é a amostra em análise, gira em

torno do ângulo de Bragg. A intensidade do sinal refletido produz curvas típicas como as apresentadas na figura 7.12 [13]. Para um cristal perfeito, pode-se mostrar [14] que a largura de espalhamento entre os pontos de intensidade igual à metade da intensidade de pico é dada pela expressão:

$$\Delta\theta = \frac{\lambda^2 q^2 N f}{\pi m_e c^2 \sin(2\theta)} \quad (7.4)$$

onde

λ : comprimento de onda do Raios X incidente

q : carga do elétron

N : número de átomos por unidade de volume

f : fator de espalhamento da radiação

m_e : massa do elétron

c : velocidade da luz

θ : ângulo de Bragg

O fator f é uma propriedade dos elétrons e não dos núcleos atômicos. $\Delta\theta$ representa o mínimo espalhamento teórico. No caso de existirem defeitos de rede, a largura angular medida será bem diferente da teórica, pois os múltiplos planos atômicos causarão um espalhamento aleatório da reflexão. Na figura 7.12, por exemplo, a linha tracejada representa a curva medida de uma lâmina, cuja superfície foi danificada na lapidação, a curva traço-ponto representa o mesmo cristal após uma remoção parcial dos defeitos por ataque químico, e finalmente, a curva cheia representa a mesma lâmina, já com todos os defeitos removidos. A precisão mínima de medida é da ordem de 10^3 deslocações por centímetro quadrado, o que torna este método de pouca aplicação para a análise dos cristais desti-

nados à tecnologia dos CIs.

2.2 Microscopia de Raios X

Para se medir defeitos de deslocações com densidades menores do que 10 por centímetro quadrado, recorrem-se às técnicas de microscopia de Raios X. Basicamente estes métodos utilizam os fenômenos de transmissão ou reflexão anômala provocados pelos defeitos no cristal. No Capítulo VI mostramos como esta técnica, também conhecida por Topografia de Raios X, pode ser utilizada para se tirar uma fotografia dos defeitos sub-superficiais que podem estar presentes no cristal, mesmo após o polimento. Para se analisar os defeitos internos do cristal é conveniente medir-se o desvio anômalo da transmissão, conforme ilustrado na figura 7.13 [15]. Neste caso, o feixe de Raios X colimado atinge a amostra colocada em um ângulo de Bragg conveniente, de modo que a reflexão seja transmitida através do cristal. O sinal é medido através de um filme fotográfico. Deslocando-se o cristal e o filme transversalmente ao feixe, consegue-se analisar toda a área desejada. Para a realização prática da medida, a amostra deve ser suficientemente fina o que é uma limitação do método.

Tanto a topografia de reflexão, quanto a de transmissão, permitem que se meça a direção das deslocações e se analise seu tipo, identificando-se a predominância de deslocações de linha reta ou de deslocações helicoidais.

2.3 Canalização do Retroespalhamento de Rutherford

Uma das técnicas de análise química, a ser vista com mais detalhes no Capítulo IX, consiste em se medir a eficiência com que um feixe de íons incidente (normalmente He^+) é refratado e refletido pela superfície da amostra. Esta técnica também pode ser aplicada para a determinação de defeitos, se o feixe incidente tiver sua direção coincidente com um dos eixos cristalográficos de baixos índices ou em plano de elevada simetria. Neste caso, devido ao pequeno ângulo das forças de interação repulsivas dos núcleos atômicos, ocorre um fenômeno de "canalização" e o feixe pode penetrar até 10 vezes mais em profundidades do que comparado a uma direção aleatória. Como consequência, a energia retroespalhada é bem mais atenuada. A figura 7.14 [16] apresenta um gráfico em três dimensões da porcentagem entre a energia retroespalhada e a incidente, em função do ângulo de incidência. Se a análise da amostra for feita exatamente no ângulo de mínima eficiência, quaisquer defeitos de deslocamentos ou átomos intersticiais que existirem, vão causar um aumento relativo da energia retroespalhada. Medindo-se então a eficiência de retroespalhamento para vários valores de energia incidentes, pode-se estabelecer uma relação direta entre o número de defeitos no cristal, em função da profundidade de penetração da radiação.

2.4 Microscopia Eletrônica de Reflexão (MER)

A incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra produz Raios X, elétrons secundários (Auger) e elétrons retroespalhados. Cada uma destas radiações pode fornecer informações úteis sobre a análise química e geométrica da amostra. A figura 7.15 mostra o esquema básico de um microscópio eletrônico [17]. O feixe de elétrons, produzido termicamente por um filamento de material refratário, é acelerado para energias da ordem de 3 a 50 keV. Um conjunto de lentes magnéticas e defletores de espira, fazem a focalização e o rastreamento do feixe sobre a amostra. Com os elétrons retroespalhados e os Auger, pode-se modular a corrente de um tubo de raios catódicos. Se a deflexão de vídeo for sincronizada com a varredura do feixe sobre a amostra, obtém-se uma imagem de alta resolução (melhor que 100 Å) da geometria da superfície, e portanto, de seus defeitos. A MER é limitada somente à análise da superfície do cristal. Qualquer defeito sub-superficial é mascarado, devido à pequena profundidade de penetração dos elétrons.

2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de defeitos sub-superficiais pode ser feita pela microscopia eletrônica, desde que se analise o feixe transmitido através da amostra. Como os elétrons são partículas carregadas, sua interação com o cristal é bem forte, e portanto, possuem pequena profundidade de penetração, o que limita o emprego desta técnica somente à análise de lâminas finas. No caso do Silício,

por exemplo, com um feixe de elétrons de energia de 200 keV, pode-se realizar a MET em lâminas de no máximo 1,5 μm [18]. De modo similar à MER, o feixe transmitido modula a corrente de um tubo de vídeo sincronizado com a varredura do feixe sobre a amostra. Por sua alta resolução espacial, a MET é particularmente indicada para a análise morfológica dos dispositivos produzidos no CI, compostos normalmente por vários filmes finos. Defeitos de deslocamentos, precipitados, etc., aparecem claramente, devido ao contraste causado pela difração anômala, ou devido aos diferentes coeficientes de absorção de cada material. Um problema crítico desta técnica é a preparação da amostra, pois pode-se induzir defeitos, variações abruptas de espessura, ou entortamento elástico da película. Estas imperfeições causarão variações de contraste, que não estarão especificamente relacionadas com defeitos do cristal original.

2.6 Microscopia Eletrônica de Difração (MED)

A cada elétron de energia E está associado um comprimento de onda específico, dado pela relação de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{(2 m_e E)^{1/2}} \quad (7.5)$$

onde h é a constante de Planck e m_e a massa do elétron "em repouso". Portanto, de modo semelhante aos Raios X, pode-se usar o feixe de elétrons para o estudo de difração nos planos cristalinos. Os picos de intensidade construtiva podem ser previstos também pe

la equação (7.1). Existem várias configurações possíveis, conforme veremos a seguir. Alterando-se ligeiramente a óptica da MET, pode-se ter uma imagem de difração, ao invés da topografia da superfície. Se a área do cristal for maior que a do feixe, a imagem será formada por uma série de pontos correspondentes às diversas direções cristalinas. Se o material tiver defeitos na estrutura, ou for um policristal, a imagem correspondente é uma série de anéis. Do mesmo modo que na MET, existe a desvantagem da amostra ser necessariamente fina, o que limita bastante a aplicação do método.

A difração também pode ser realizada através da incidência normal do feixe na superfície do cristal e da observação dos elétrons retroespalhados, como no método de Raios X de Laue. Esta técnica é conhecida como Difração de Elétrons de Baixa Energia (DEBE), e pode ser utilizada para análise de cristais de qualquer espessura. O problema principal, neste caso, é a pequena intensidade do sinal refletido. Quanto maior a energia do feixe, maior sua profundidade de penetração, e portanto, menor é o sinal retroespalhado. As energias normalmente empregadas estão em torno de dezenas a centenas de eV, ou seja, da ordem de 10^3 vezes menor que na MED. Como a penetração do feixe atinge apenas algumas poucas camadas atômicas, a DEBE é uma técnica poderosa para a análise de contaminações ou defeitos superficiais.

Feixes de alta energia também podem ser empregados, desde que a incidência se faça em ângulos rasantes no cristal. Este método é denominado de Microscopia Eletrônica de Difração e Reflexão (MEDR). Se a superfície for atômica e plana, a profundidade de penetração é da mesma ordem da DEBE. A desvantagem é que

mesmo para feixes finos, o pequeno ângulo de incidência faz com que uma grande área seja analisada e portanto, há dificuldade na realização de medidas localizadas.

2.7 Microscopia por Tunelamento de Elétrons (MTE)

A Microscopia por Tunelamento de Elétrons (MTE) é uma das técnicas mais poderosas para análise de estruturas atômicas, pois permite a identificação de átomo por átomo da superfície. Uma das características mais interessantes é sua relativa simplicidade, pois não há necessidade de utilização de feixes e lentes colimadoras de elétrons ou outra fonte de radiação, a não ser a dos próprios elétrons da superfície em análise. Sua elevada sensibilidade permite que se realize medidas precisas das posições dos átomos da superfície, assim como da composição química da amostra, motivo pelo qual preferimos deixar para apresentá-la no Capítulo IX, que é dedicado às Técnicas Instrumentais de Microanálise Química. A limitação inerente da MTE é que a análise é feita sempre com alta resolução e portanto, somente uma área de algumas centenas de átomos pode ser analisada.

2.8 Métodos Químicos

Os defeitos constituem uma área do cristal onde existe um grande número de ligações incompletas, e portanto, são regiões onde há maior facilidade de ataque, ou formação de precipi-

tados, por métodos químicos. O contraste criado permite a identificação óptica qualitativa e quantitativa dos defeitos. Estas técnicas foram desenvolvidas basicamente por métodos empíricos e são normalmente destrutivas, isto é, a lâmina não pode ser utilizada posteriormente para a fabricação de CIs. Na Tabela 7.1 fornecemos um resumo das principais misturas utilizadas.

Nome da mistura química	COMPOSIÇÃO	UTILIZAÇÃO PRINCIPAL	Ref. Bibliográficas
Dash	1 HF	-Ataque Isotrópico	19
	3 HNO ₃	-Deslocações	20
	8-12 CH ₃ COOH	-Falhas de Empilhamento	
CP-4A	3 HF	-Polimento Lento	21
	5 HNO ₃	-Planos Gêmeos	22
	3 CH ₃ COOH	-Junções P-N	
Sirtl	50g CrO ₃	-Deslocações	8
	100 ml H ₂ O	-Falhas de Empilhamento	23
	100 ml HF	-Contornos de Grão	
Cobre	20 ml HF	-Deslocações	24
	10 ml HNO ₃	-Contorno de Grão	26
	20 ml H ₂ O		
	0,1g Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O		
Básica	NaOH ou KOH	-Detalhes Estruturais	22
	solução de 1-30%	-Ataque preferencial	27
	50-100°C	dos planos {111}	28
		-Planos Gêmeos	

Tabela 7.1 - Principais misturas químicas empregadas para a identificação de defeitos cristalográficos.

3. BIBLIOGRAFIA

- | 1| W.R.RUNYAN, S.B.WATESLKI, *Semiconductor Materials, in Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C.A. Harper Ed., McGraw-Hill, 1970.

- | 2| Yu.M.SHASHKOV, *The Metallurgy of Semiconductors*, Consultant Bureau, 1961.

- | 3| J.W.FAUST, Jr., A.SAGAR, H.F.JOHN, *Molten Metal Etches for the Orientation of Semiconductors by Optical Techniques*, J. Electrochem. Soc., 109, p. 824-8, 1962.

- | 4| *ASTM Book of Standards*, ASTM F 26-66, Part 8, Philadelphia, 1968.

- | 5| S.MENDELSON, *Stacking Fault Nucleation in Epitaxial Silicon on Variously Oriented Silicon Substrates*, J.Appl.Phys., 35, p. 1570-81, 1964.

- | 6| R.H.WYNNE, C.GOLDBERG, *Preferential Etch for Use in Optical Determination of Germanium Crystal Orientations*, J.Metals, 5, p. 436, 1953.

- | 7| E.H.SCHWUTTKE, *Determination of Crystal Orientation by High Intensity Reflectograms*, J.Electrochem. Soc., 106, p. 315-7, 1959.

- | 8| J.G.GUALTIERI, A.J.KERECMAN, *Analysis of Epitaxially Grown Semiconductor Layers by Means of Light Figures*, Rev. Sci. Inst., 34, p. 108-10, 1963.
- | 9| A.W.MÖL, V.BARANAUSKAS, *Orientation of Silicon Crystals by Laser Reflectograms*, Proceedings of COBEM-85.
- |10| A.SMAKULA, *Ein Kristalle*, p. 331, Springer Verlag, 1962.
- |11| C.S.BARRETT, T.B.MASSALSKI, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1966.
- |12| P.F.KANE, *Norelco Repr.*, 14, p. 47, 1967.
- |13| A.D.KURTZ, *Lincoln Lab. Tech. Rep.*, 85, MIT, 1955.
- |14| R.W.JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, G.Bell & Sons Ltd., London, 1962.
- |15| A.R.LANG, *The projection topograph: A new method in x-ray diffraction microradiography*, Acta Cryst., 12, p. 248-50, 1959.
- |16| W.K.CHU, J.W.MAYER, M.A.NICOLET, *Backscattering Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1978.
- |17| C.E.HALL, *Introduction to Electron Microscopy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.
- |18| G.THOMAS, *Electron Microscopy at High Voltages*, Philos. Mag, 17, p. 1097, 1968.

- [19] W.C.DASH, *Copper Precipitation on Dislocations in Silicon*, J.Appl.Phys., 27, p. 1193-5, 1956.
- [20] T.L.CHU, J.R.GAVALER, *Stacking Faults in Vapor Grown Silicon*, J.Electrochem.Soc., 110, p. 388-93, 1963.
- [21] E.BILLIG, *Some Defects in Crystal Grown from the Melt, I - Defects Caused by Thermal Stresses*, Proc. Roy. Soc. London, AQ 35, p. 37-55, 1956.
- [22] P.J.HOLMES, *Proc. Inst. Elec. Engrs.*, 17, B 106, p. 861, 1959.
- [23] E.SIRTL, A.ADLER, *Chromic-Hydrofluoric Acid as a Specific System for the Development of Etch Pits on Silicon*, A. Metallk., 52, p. 529, 1961.
- [24] R.V.JENSEN, S.M.CHRISTIAN, *Etch Pits and Dislocation Studies in Silicon Crystal*, RCA Bull. L13, p. 1023, 1956.
- [25] W.J.FEUERSTEIN, *Etch Pit Studies on Silicon*, Trans. AIME, 212, p. 210-2, 1958.
- [26] D.NAVON, R.BRAY, H.Y.FAN, *Lifetime of Injected Carriers in Germanium*, Proc. IRE, 40, p. 1342-7, 1952.
- [27] J.FRANKS, G.A.GEACH, A.T.CHURCHMAN, *Proc. Phys. Soc.*, B68, p. 111, 1955.

- |28| W.T.READ Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953.

4. EXERCÍCIOS

1. Baseado na geometria dos defeitos, identifique as direções dos lóbulos principais dos reflectogramas apresentados na figura 7.6.
2. Calcule os ângulos de Bragg esperados na difração com o Silício para os planos $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{331\}$, $\{311\}$ e $\{211\}$, empregando-se uma fonte de raios X de Cobre K_{α} ($\lambda = 1,54173 \text{ \AA}$).
3. Calcule as posições dos pontos correspondentes às direções $\langle 011 \rangle$, $\langle \bar{1}11 \rangle$ e $\langle \bar{1}01 \rangle$ na difração de Laue de uma amostra de Silício colocada na direção $\langle 111 \rangle$ à distância de 15 mm do filme fotográfico.
4. Determine os ângulos de intensidade construtiva correspondentes às direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ do Silício, que podem ser observados na Microscopia Eletrônica de Difração (MED), com elétrons de 50 keV.
5. Determine os ângulos de intensidade construtiva correspondentes às direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 010 \rangle$, que podem ser observados na Difração de Elétrons de Baixa Energia (DEBE), de uma lâmina de Silício (110), com elétrons de 100 eV.

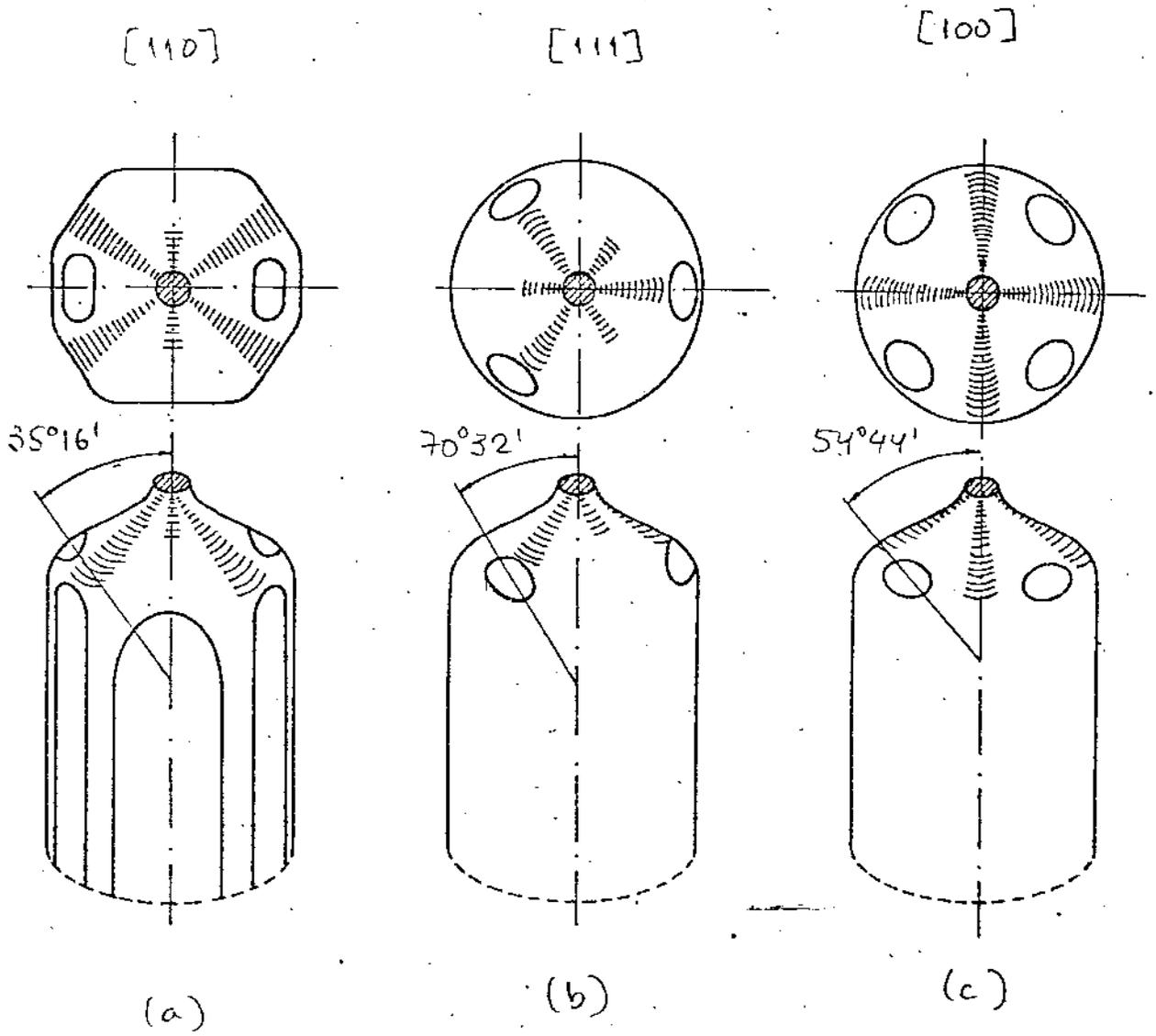
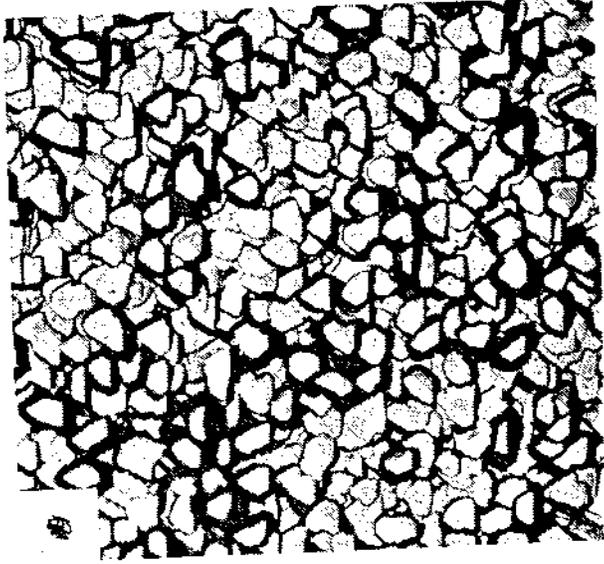
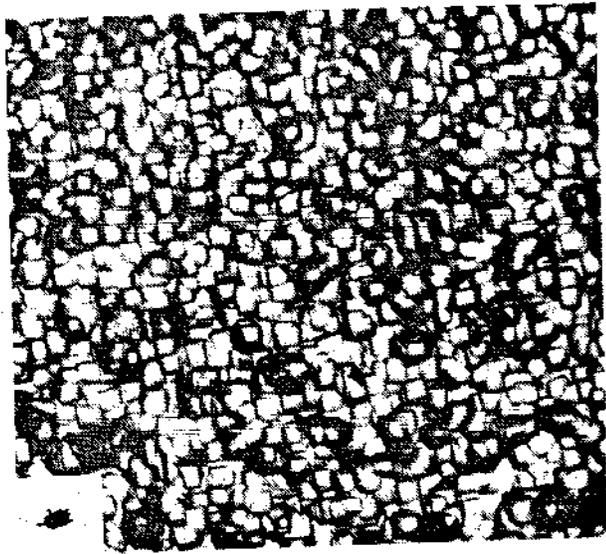


FIGURA 7.1

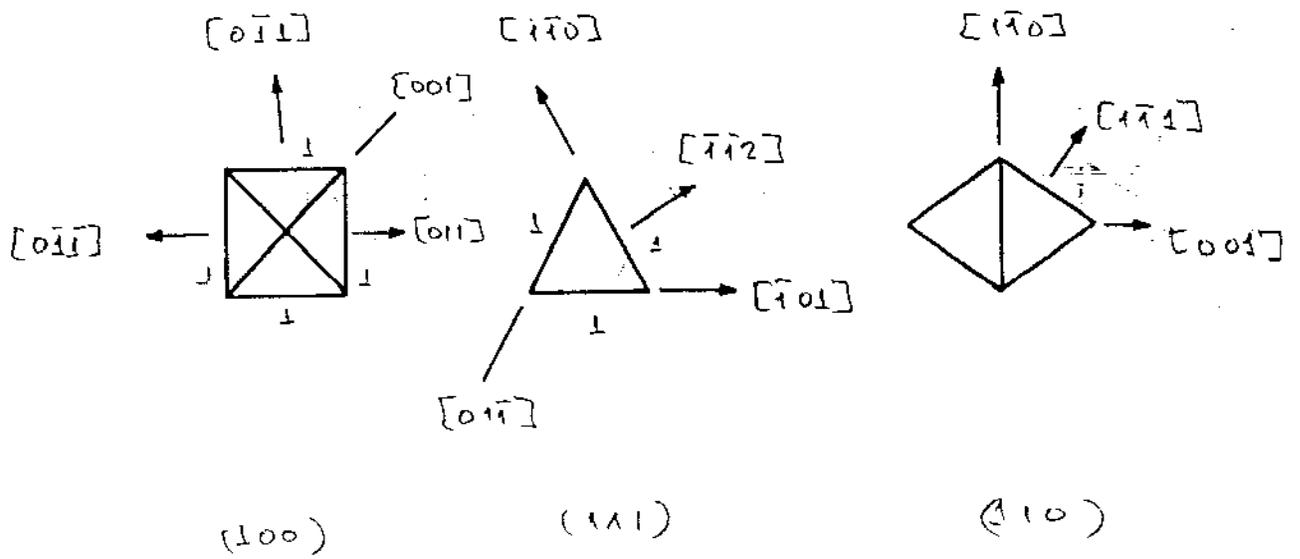
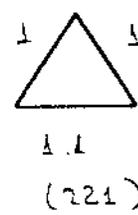
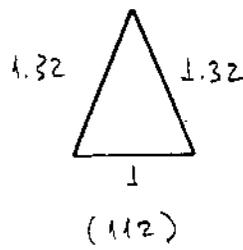
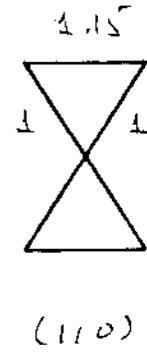
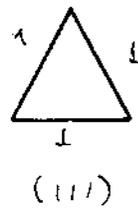
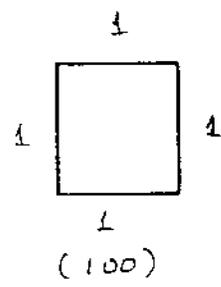


(111)

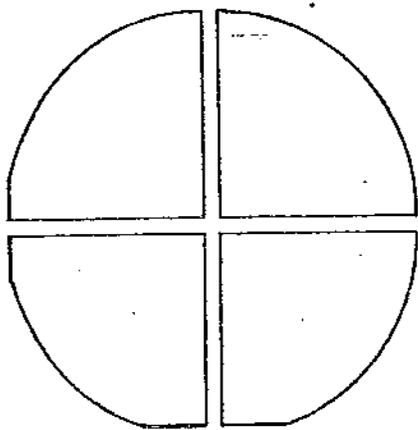


(100)

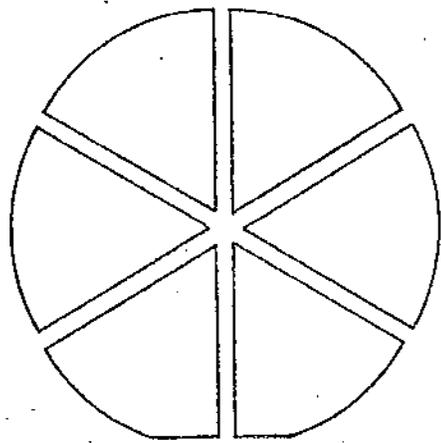
FIGURA 7.2



116.73

 $[100]$

(a)

 $[111]$

(b)

FIGURA 7.4

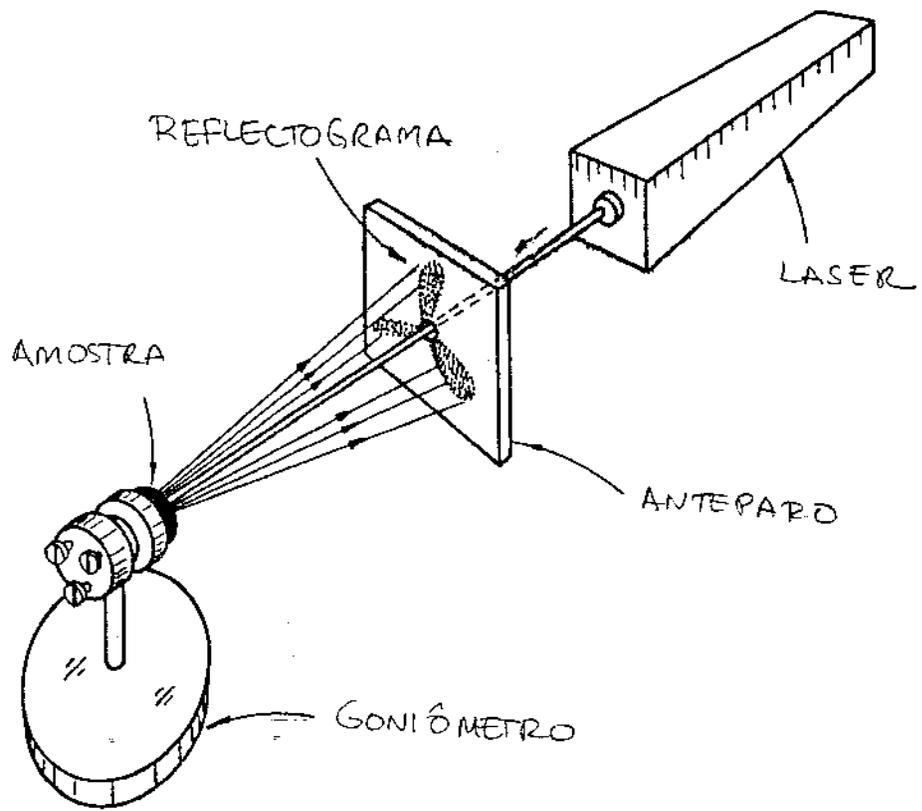


FIGURA 7.5

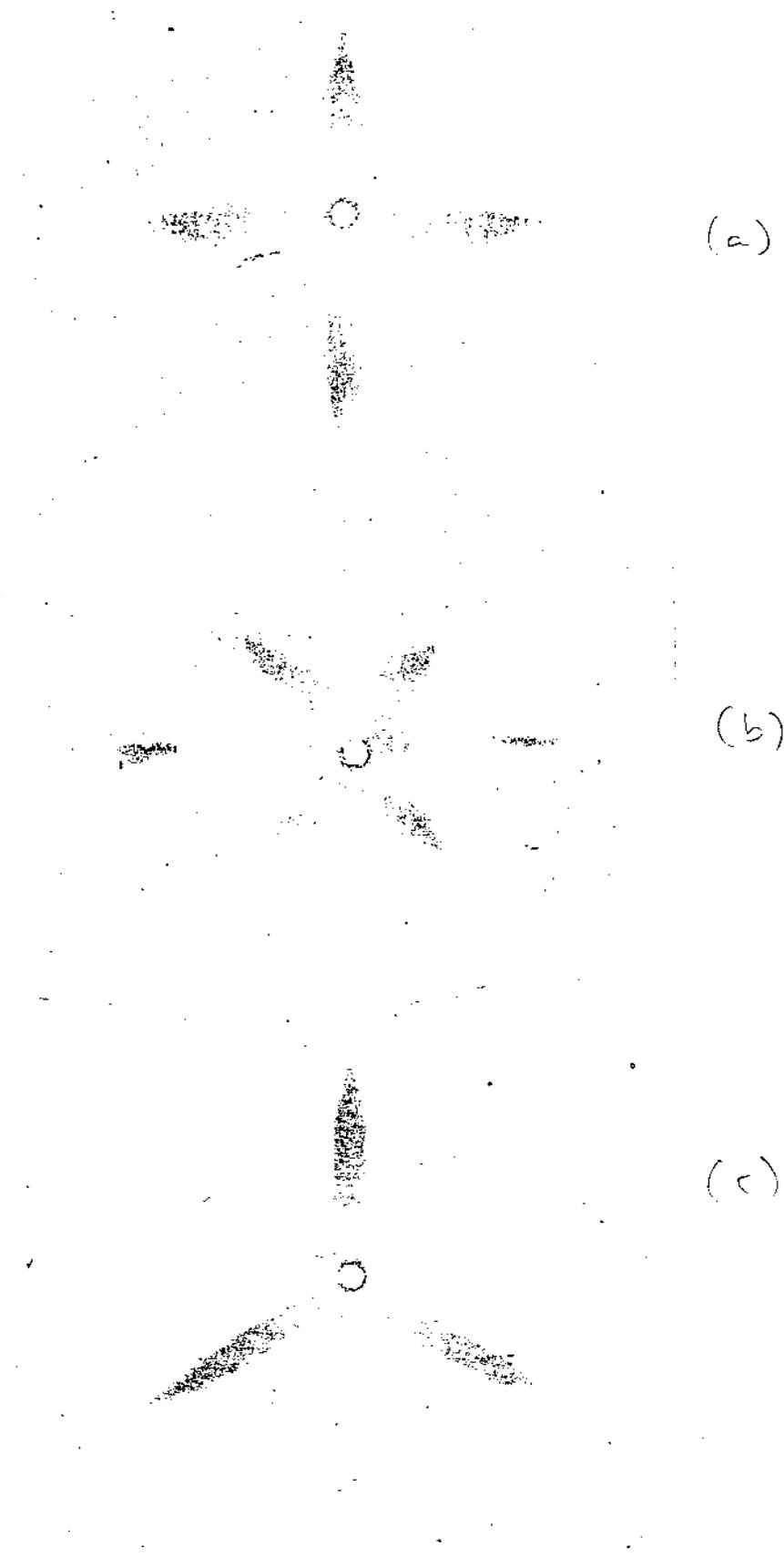


FIGURE 2.16

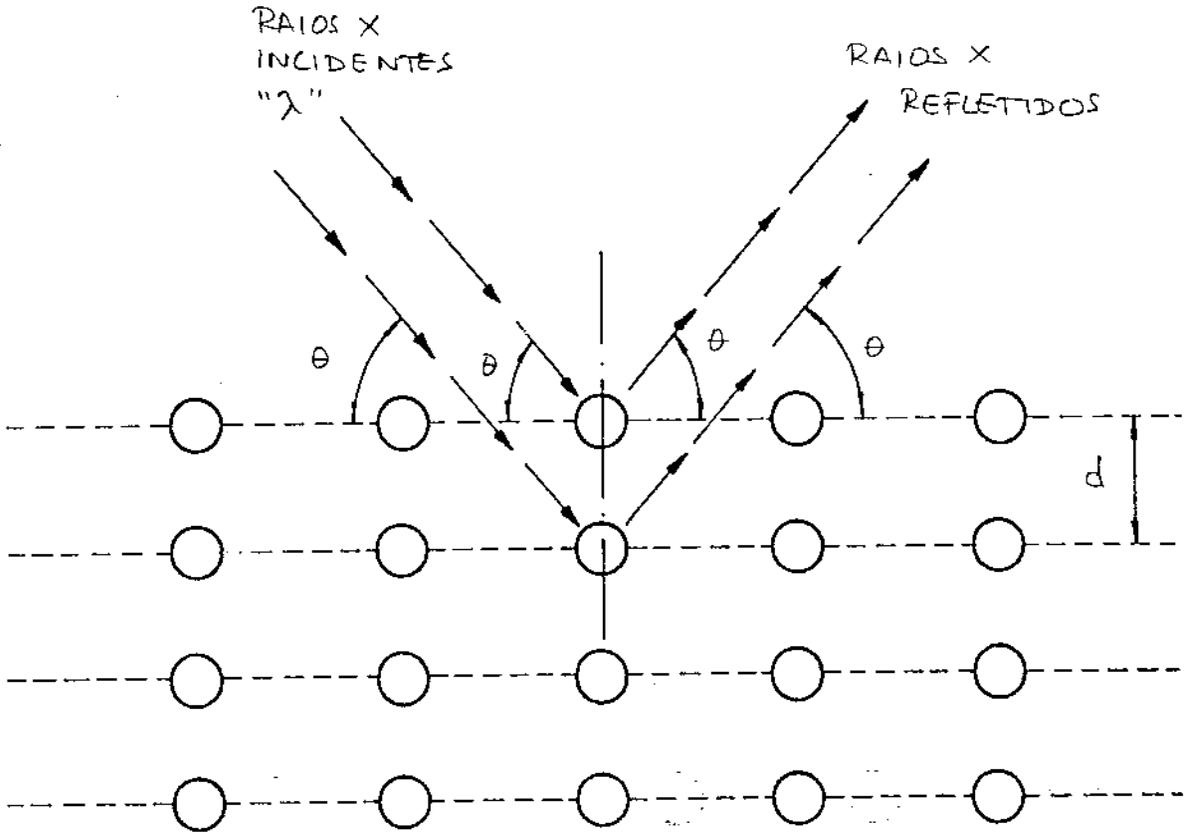


FIGURA 7-7

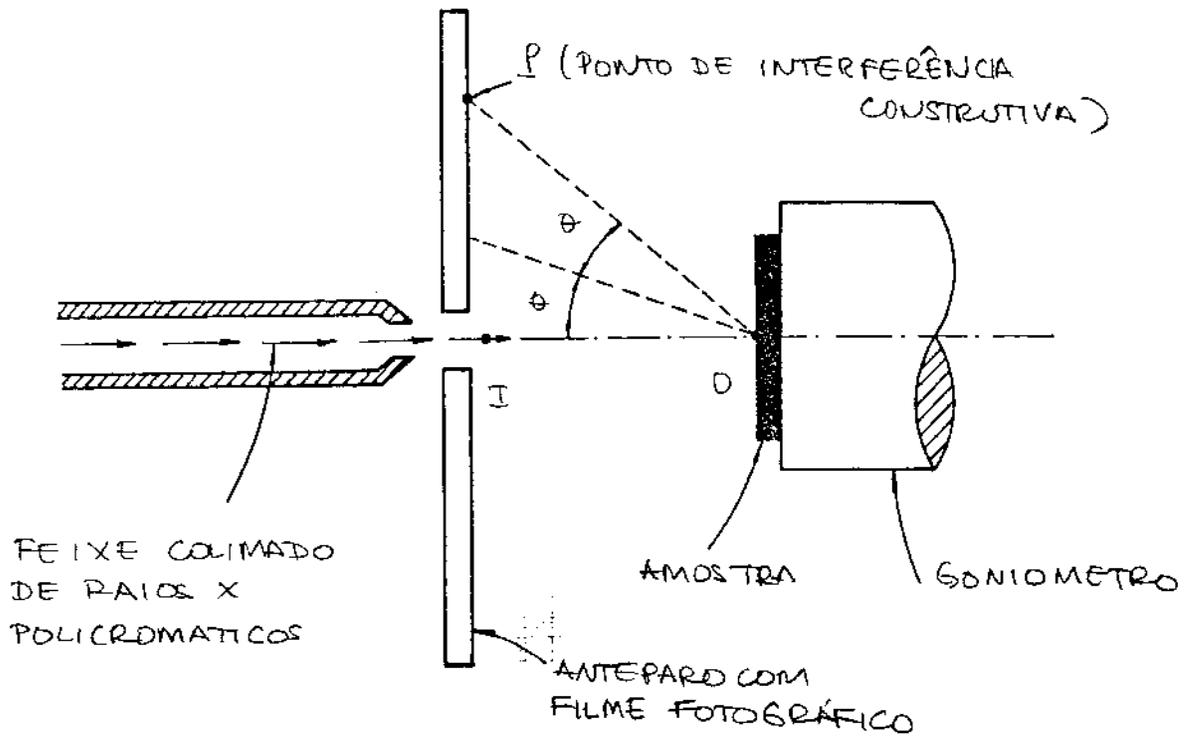
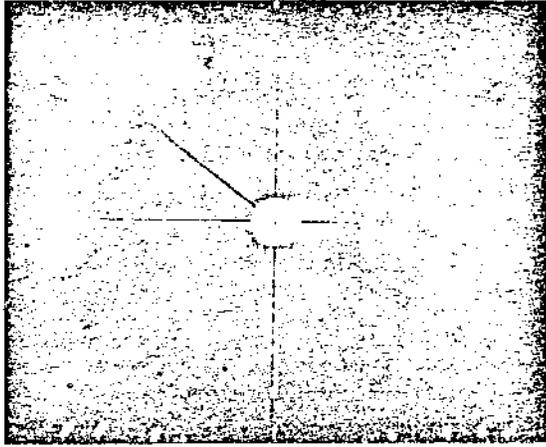
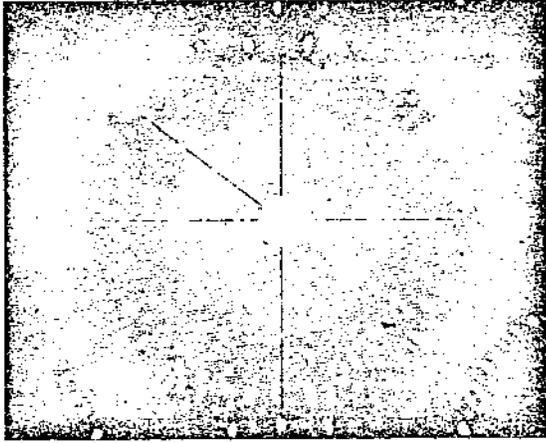


FIGURA 7.8

[111]



[110]



[100]

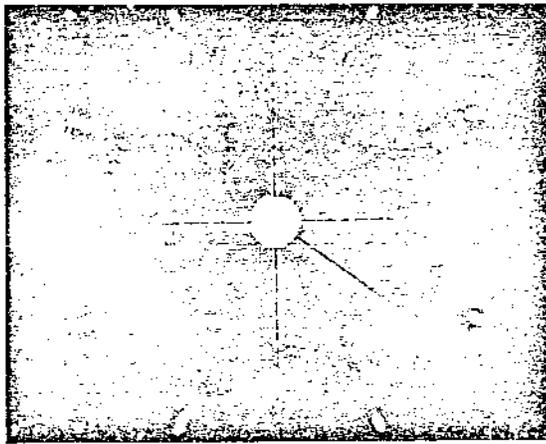


Figura 7.9

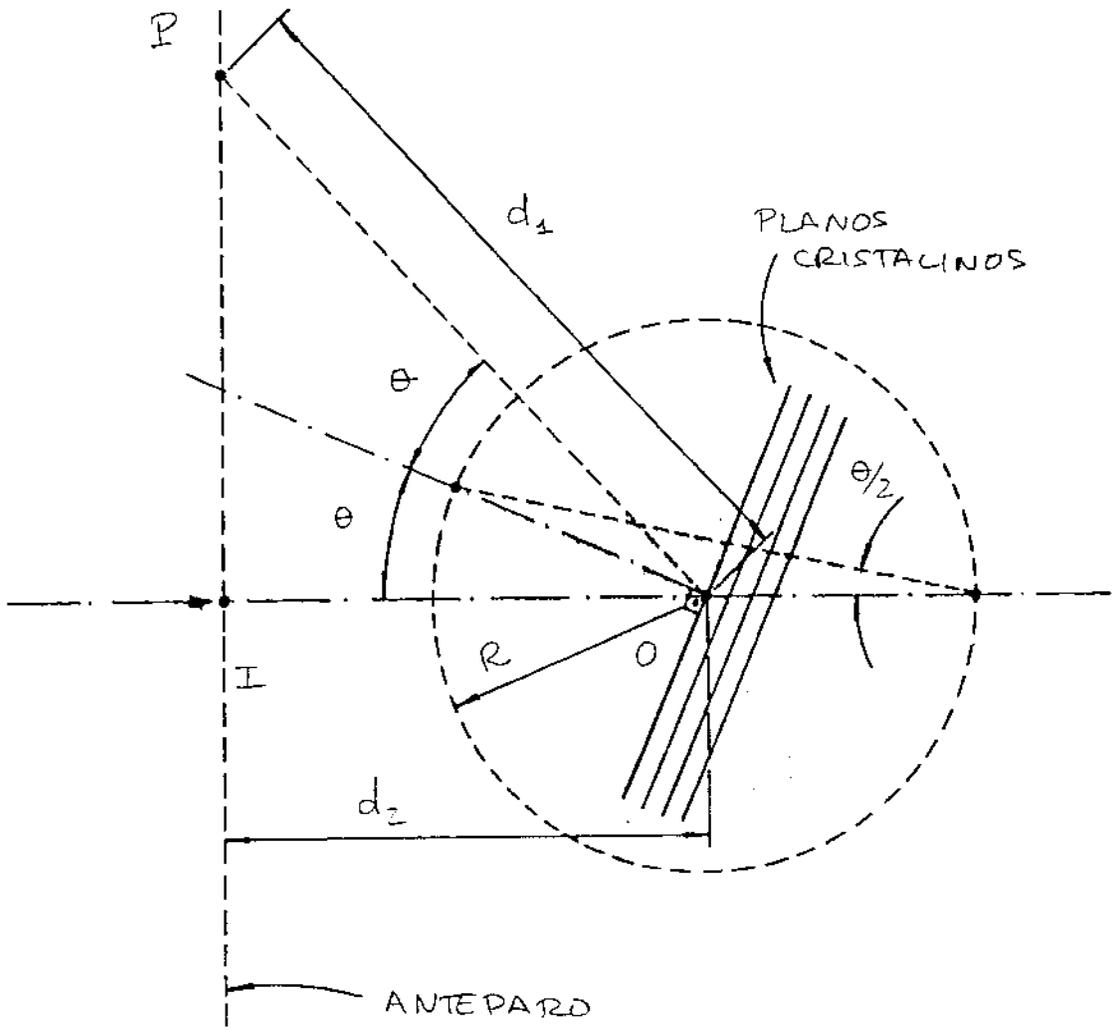


FIG. 7.10

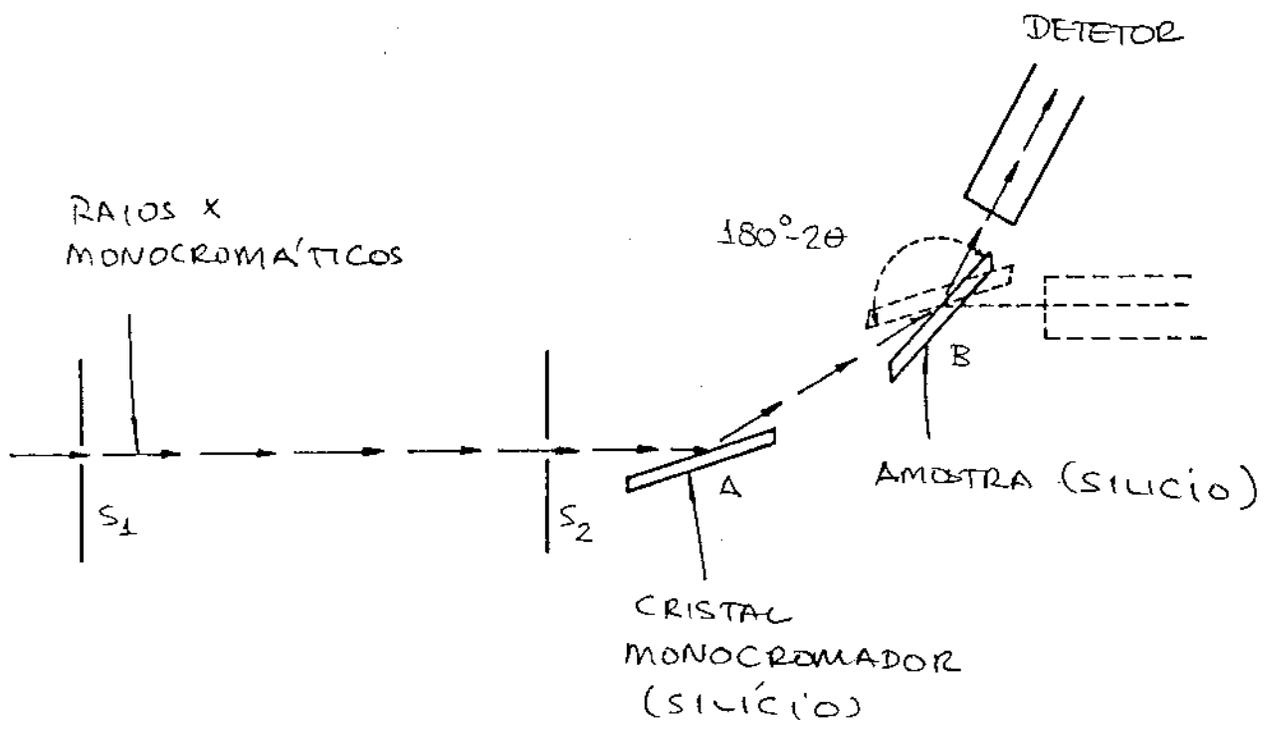


FIGURA 7.11

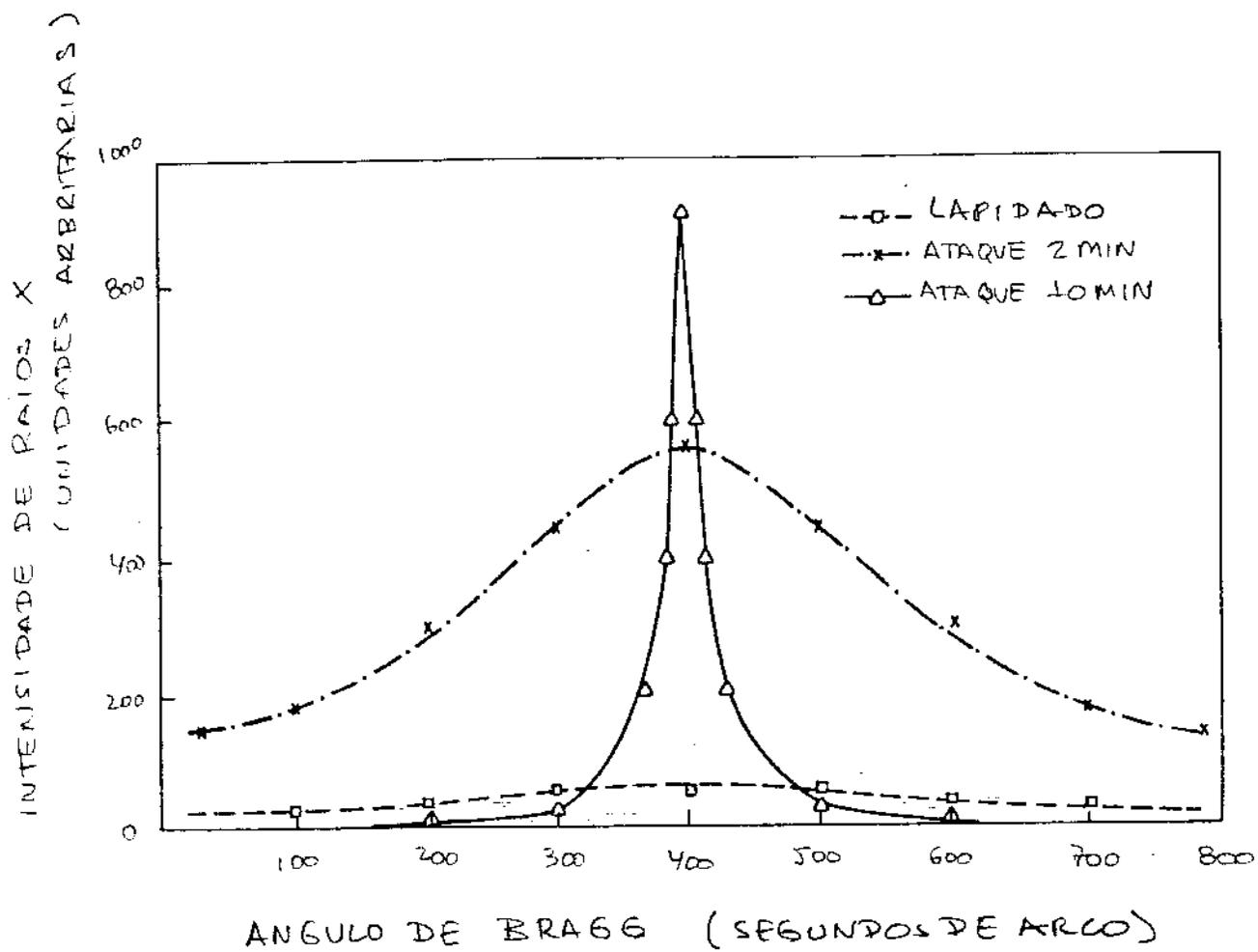


FIGURA 7.12

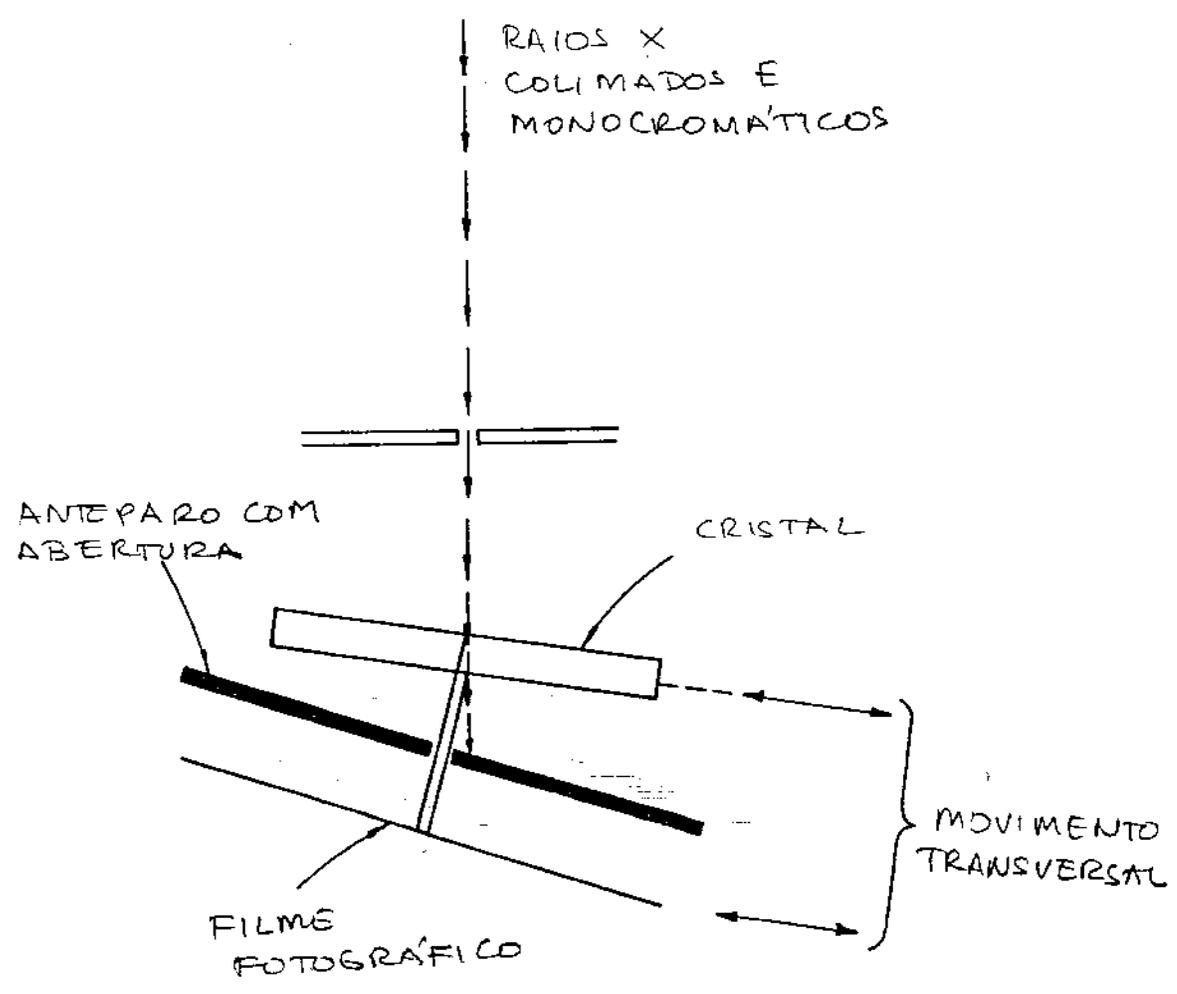
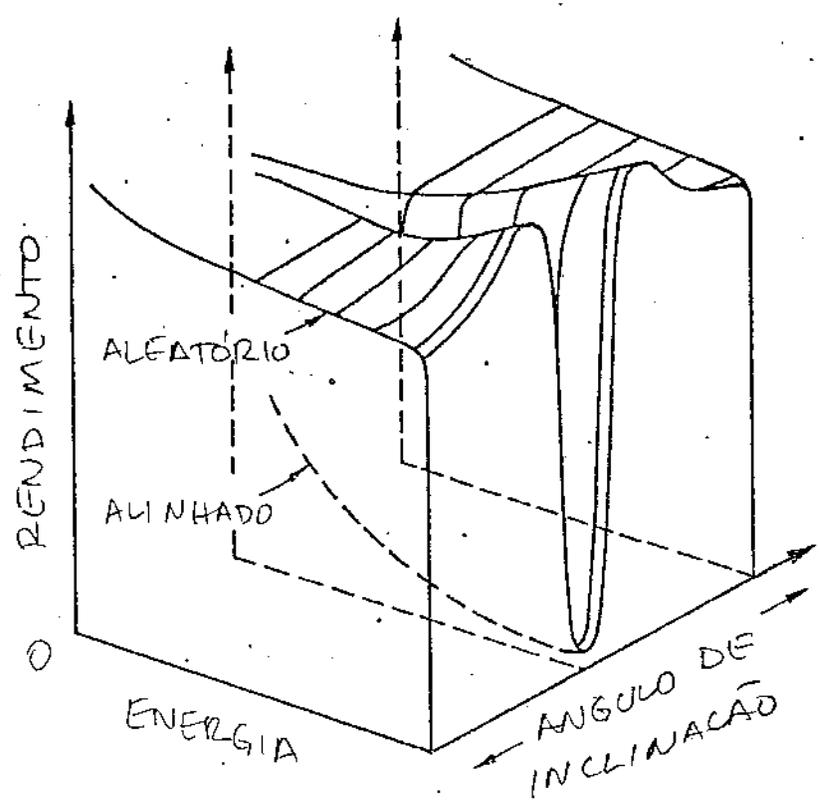
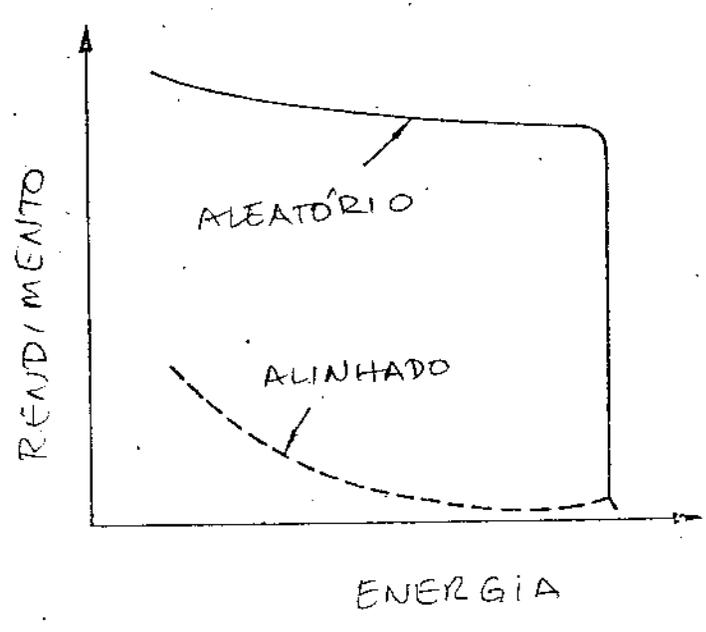


FIG. 7.13



(a)



(b)

FIGURA 7.14

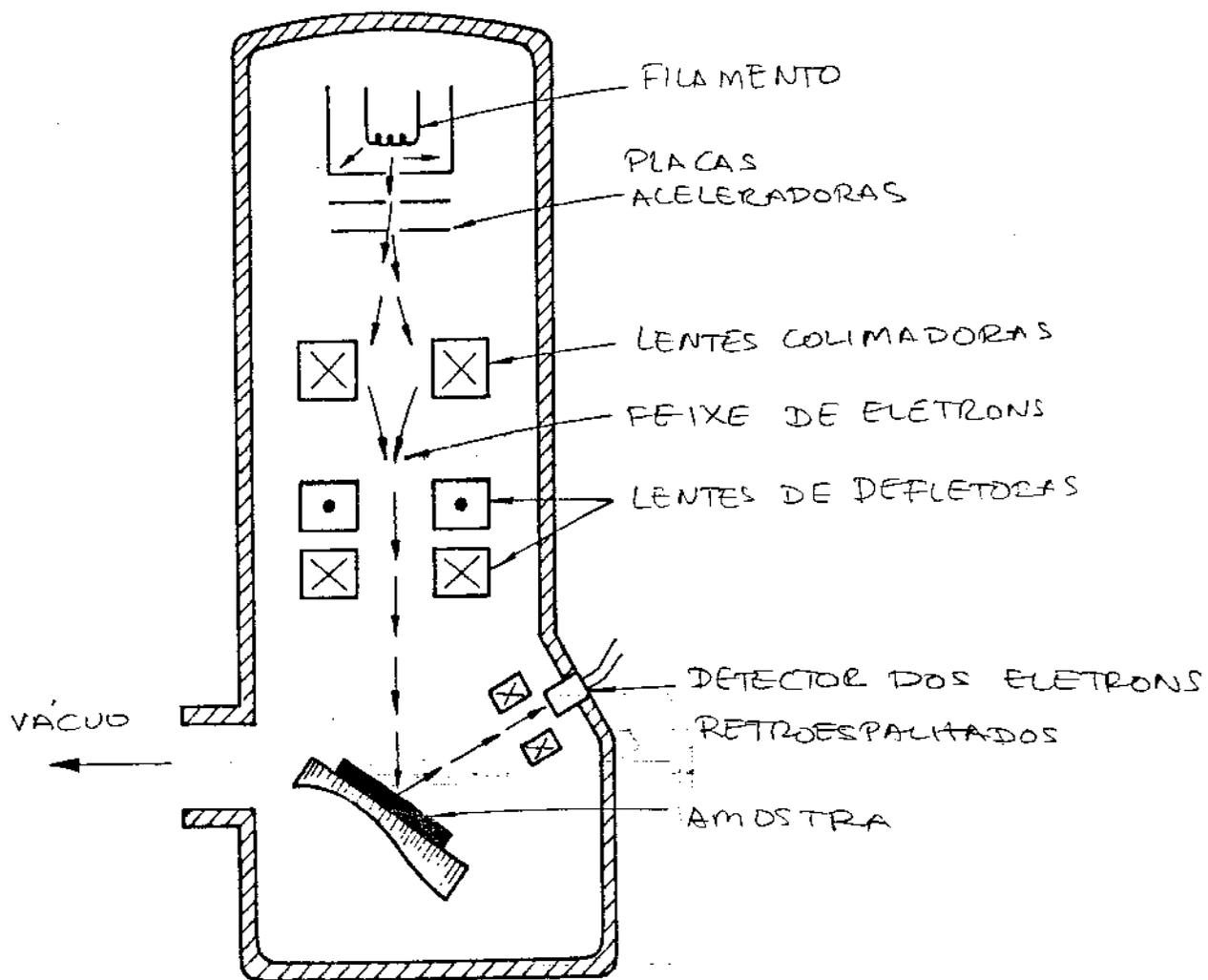


FIG. 7 15

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO VII

- 7.1 Marcas externas típicas dos cristais de Silício crescidos nas direções $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, respectivamente |2|.
- 7.2 Microfotografias dos defeitos formados em superfícies de planos (111) e (100), respectivamente.
- 7.3 Formas geométricas dos defeitos cristalográficos das superfícies (100), (111) e (110), respectivamente |5|.
- 7.4 Padrões de fratura de lâminas (100) e (111).
- 7.5 Arranjo experimental para a medida da orientação cristalina por Reflectogramas de Laser.
- 7.6 Reflectogramas de Laser das superfícies (100), (110) e (111).
- 7.7 Espalhamento de Raios-X pelos planos cristalinos.
- 7.8 Esquema básico do método de Reflexão de Laue.
- 7.9 Diagramas de Laue típicos para o Silício, nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.
- 7.10 Interpretação dos diagramas de Laue por meio da projeção estereográfica.
- 7.11 Esquema básico do espectrômetro de Raios X de duplo cristal.

- 7.12 Curvas típicas de espectrometria de cristal duplo.
- 7.13 Microscopia de Raios X de transmissão.
- 7.14 a) Representação tridimensional do rendimento do retroespalhamento de íons em função do ângulo de incidência. b) Rendimento típico para orientação aleatória ou canalizada.
- 7.15 Esquema básico do microscópio eletrônico.

CAPÍTULO VIII

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

A caracterização elétrica das lâminas representa o teste mais importante de todos os processos empregados em sua fabricação, pois se as especificações elétricas não forem completamente satisfeitas, as lâminas deverão ser rejeitadas. Diversos tipos de medidas são necessários para se obter informações das diferentes propriedades do cristal. Rotineiramente na etapa de fabricação dos CIS mede-se o tipo de condutividade e a resistividade das lâminas por métodos não destrutivos, antes de seu processamento. A resistividade está diretamente relacionada com a dosagem de impurezas e a mobilidade dos portadores e é uma técnica de avaliação bastante poderosa, pois os métodos físico-químicos tradicionais não têm resolução suficiente para identificação das impurezas nos níveis rotineiramente presentes no cristal (~ppb). As medidas de efeito Hall, mobilidade e tempo de vida fornecem informações importantes sobre a quantidade de impurezas eletricamente neutras e do número de defeitos presentes. Normalmente são realizadas pelo próprio fabricante das lâminas ou em amostras de lote, pois devido à necessidade da realização de contactos ôhmicos, são análises geralmente destrutivas.

2. TIPO DE CONDUTIVIDADE

O silício puro é denominado de Semicondutor Intrínseco, onde, por definição, a concentração de elétrons (n) é exatamente igual à de lacunas (p):

$$n = p \quad (8.1)$$

O produto np pode ser calculado por:

$$np = n_i^2 = 1,5 \times 10^{33} T^3 \exp(-1,15/k_B T) \quad (8.2)$$

onde n_i é definido como a concentração intrínseca. Como o produto n_i^2 depende apenas da temperatura, introduzindo-se impurezas doadoras ou aceitadoras no cristal, pode se alterar a concentração de elétrons ou lacunas, mas não de ambos ao mesmo tempo. A concentração de portadores dominantes define o tipo de condutividade do cristal. Na temperatura ambiente praticamente todas as impurezas eletricamente ativas estão ionizadas, o que permite escrever:

a) para materiais do tipo N

$$n \approx N_D \quad (8.3)$$

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_D} \ll n \quad (8.4)$$

b) para materiais do tipo P

$$p \approx N_A \quad (8.5)$$

$$n = \frac{n_i^2}{N_A} \ll p \quad (8.6)$$

onde N_D e N_A são as concentrações de impurezas doadoras e aceitadoras, respectivamente.

O tipo de condutividade do cristal pode ser medido de diversas maneiras, como por exemplo: retificação de corrente em pontas metálicas, medida de Capacitância MOS versus tensão, efeito Hall, efeito fotovoltaico, etc. Estas técnicas, entretanto não podem ser rotineiramente executadas sobre a lâmina, pois necessitam de contactos ôhmicos destrutivos. A solução largamente empregada para esta medida baseia-se no efeito termoelétrico e pode ser facilmente implementada com pontas móveis, conforme ilustrado na figura 8.1 [1]. Uma das pontas é levemente aquecida e transmite este calor à superfície do cristal, gerando então mais portadores intrínsecos nesta região, pois n_i , de acordo com a equação

8.2 é uma função exponencial da temperatura. Em um material tipo N por exemplo, de acordo com a equação 8.4, a concentração de lacunas será maior na região da ponta quente do que na região da ponta fria e portanto, a tensão na ponta quente será mais positiva do que a da ponta fria. Para um semiconductor tipo P a tensão indica um sinal contrário. Este método é bastante preciso para cristais com resistividades menores que $1 \text{ k}\Omega\text{cm}$ e pode ser realizado também com o resfriamento [2], ao invés de aquecimento ou com a geração de portadores induzidos pela iluminação da região próxima a uma das pontas.

3. RESISTIVIDADE

A expressão geral para a resistividade de um semicondutor é dada por:

$$\rho = \frac{1}{q (\mu_n n + \mu_p p)} \quad (8.7)$$

onde q é a carga elementar e μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e lacunas, respectivamente. No Silício intrínseco a resistividade depende diretamente da geração térmica de pares elétron-lacuna, de acordo com a equação 8.2. Conhecendo-se os valores de μ_n e μ_p , a resistividade pode ser facilmente determinada. Na temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) a resistividade do Silício intrínseco é da ordem de:

$$\rho \approx 2,3 \times 10^5 \text{ } \Omega\text{cm} \quad (8.8)$$

Nos níveis de dosagem normalmente utilizados nas lâminas P ou N, destinadas à confecção dos CIs, a influência dos portadores intrínsecos, de acordo com as equações 8.4 e 8.6, é desprezível. Portanto, pode-se simplificar a equação 8.7 para:

a) materiais do tipo N:

$$\rho \approx \frac{1}{q \mu_n N_D} \quad (8.9)$$

b) materiais do tipo P:

$$\rho \approx \frac{1}{q \mu_p N_A} \quad (8.10)$$

o que permite estabelecer uma correlação entre a resistividade e o nível de dosagem do cristal, conforme ilustrado nas curvas apresentadas na figura 8.2 [3].

O método direto de medida de resistividade com a amostra em geometria de paralelepípedo, por exemplo, é difícil de ser realizado, devido às altas resistências de contacto e às propriedades retificadoras entre o metal e o semiconductor. Nos próximos parágrafos vamos analisar as técnicas mais convenientes para contornar este problema.

3.1 Método das Quatro Pontas

Esta é a técnica mais extensivamente empregada para a medida de resistividade na indústria de microeletrônica, apesar de ter sido originalmente desenvolvida para medidas geofísicas de resistência de Terra [4]. Consideremos a geometria apresentada na figura 8.3, onde quatro pontas igualmente espaçadas são colinearmente pressionadas sobre a superfície de um semiconductor semi-infinito. Aplicando-se uma corrente entre duas pontas (A e D por exemplo), devido à distribuição das linhas de campo, deve aparecer uma tensão entre as outras duas pontas (B e C por exemplo). A diferença de potencial entre estas pontas pode ser avaliada substituindo-se as pontas de corrente por fontes pontuais de carga $+Q$ e

$-\varnothing$, respectivamente. Da eletrostática sabemos que o potencial (V) gerado por uma carga \varnothing , depende inversamente da distância radial (r), ou:

$$V = \frac{\varnothing}{r} \quad (8.11)$$

Portanto, os potenciais nas pontas B e C são, respectivamente:

$$V_B = \frac{\varnothing}{\bar{s}} - \frac{\varnothing}{2\bar{s}} \quad (8.12)$$

$$V_C = \frac{\varnothing}{2\bar{s}} - \frac{\varnothing}{\bar{s}} \quad (8.13)$$

onde \bar{s} é o espaçamento entre as pontas.

Consequentemente a diferença de potencial (ΔV) entre as pontas B e C é dada por:

$$\Delta V = V_B - V_C = \frac{\varnothing}{\bar{s}} \quad (8.14)$$

A relação entre o campo produzido (\bar{E}) e a resistividade (ρ) do material é proporcional à densidade de corrente. Portanto:

$$\frac{i}{2\pi r^2} = \frac{\bar{E}}{\rho} \quad (8.15)$$

onde i é a corrente injetada.

Como o campo está diretamente relacionado com a derivada de potencial, podemos escrever:

$$\bar{E}(r) = \frac{dV}{dr} = \frac{\phi}{r^2} \quad (8.16)$$

Reunindo (8.16), (8.15) e (8.14) obtemos diretamente:

$$\rho = 2\pi \bar{s} (\Delta V/i) \quad (8.17)$$

A expressão (8.17) é a forma mais geral da relação entre $(\Delta V/i)$ e a resistividade do semiconductor, podendo ser aplicada com razoável precisão, mesmo em amostras finitas, desde que as suas dimensões sejam de no mínimo 10 vezes o espaçamento entre as pontas (\bar{s}). Os casos mais frequentes não atendem a estas condições e portanto, as medidas realizadas devem ser corrigidas com fatores dependentes da forma geométrica da amostra, isto é:

$$\rho = F \rho' \quad (8.18)$$

onde F é o fator de correção e ρ' a resistividade calculada de acordo com a equação 8.17. Na literatura temos vários trabalhos de cálculos dos índices de correção aplicáveis a diferentes geometrias [5-20]. Na figura 8.4 [5-6], por exemplo, temos os fatores multiplicativos que podem ser utilizados diretamente para a medida de resistividade dos cristais, assim que crescidos. No caso das lâminas, temos dois fatores de correção, um, devido ao diâmetro (F_1) e outro, devido à espessura (F_2), conforme ilustrado nas figuras 8.5 e 8.6, respectivamente [7, 8]. A resistividade pode

ser calculada pelo produto:

$$\rho = F_1 F_2 \rho' \quad (8.19)$$

Para lâminas de espessura fina em relação ao espaçamento entre as pontas, o coeficiente de correção F_2 pode ser simplificado para:

$$F_2 = 4,532 \delta \quad (8.20)$$

onde δ é a espessura da lâmina. Normalmente utiliza-se também em microeletrônica a notação de resistividade em unidade de Ohms por quadrado (ρ_{\square}), que é igual à resistividade específica do material, dividida pela espessura da lâmina ou filme pelicular considerado. Neste caso, podemos escrever:

$$\rho_{\square} = \frac{\rho}{\delta} = 4,532 \frac{\Delta V}{i} \quad \Omega/\square \quad (8.21)$$

É possível também permutar-se as pontas de corrente e tensão em todas as combinações possíveis, obtendo-se diferentes fatores de correção, conforme ilustrado na Tabela 8.1 |9-10|. Com as permutações simétricas pode-se verificar se a medida não está sendo mascarada por algum problema provocado pelas pontas. Normalmente as medidas são feitas com sinais alternados para minimizar o aquecimento da amostra. Em lâminas de alta resistividade pode ocorrer a modulação do sinal, devido à injeção de portadores. Neste caso, deve-se diminuir a corrente injetada, realizando-se um gráfico desta em função da resistividade, pois deve existir uma faixa bem ampla, onde não ocorre modulação. A aplicação das pon-

tas sempre deve ser feita sobre o lado não polido da lâmina, pois caso contrário, esta estará inutilizada para a fabricação de CIs.

PONTAS DE INJEÇÃO DE CORRENTE	PONTAS DE MEDIDA DE TENSÃO	FATOR DE CORREÇÃO
A e D	B e C	4,532
A e B	C e D	21,84
A e C	B e D	15,50
B e D	A e C	15,50
C e D	A e B	21,84
B e C	A e D	4,532

Tabela 8.1 - Fatores de correção para determinação da resistência por quadrado, pelo método das quatro pontas, com notação correspondente à figura 9.3.

3.2 Método de Van der Pauw

Esta técnica permite que se meça a resistência por quadrado de lâminas, sem a necessidade de correção, devido à forma geométrica de sua superfície [21-25]. Empregam-se também quatro contactos, só que colocados em qualquer posição da periferia da lâmina, conforme ilustrado na figura 8.7. Medindo-se a diferença de potencial (R_{CD}) entre os contactos C e D por unidade de corrente entre os terminais A e B e posteriormente a diferença de potencial (R_{AB}) entre os contactos A e B por unidade de corrente entre

C e D, a resistência por quadrado pode ser calculada por:

$$\rho_{\square} = \frac{\pi}{2 \ln 2} (R_{CD} + R_{AB}) f\left(\frac{R_{CD}}{R_{AB}}\right) \quad (8.22)$$

onde $f\left(\frac{R_{CD}}{R_{AB}}\right)$ é a função de Van der Pauw (vide figura 8.8). O valor $\frac{R_{CD}}{R_{AB}}$ medido é, na verdade, aproximadamente a resistividade média da amostra. Colocando-se os contactos de forma perfeitamente simétrica, o grau de não homogeneidade pode ser avaliado através do desvio de R_{CD}/R_{AB} em relação à unidade. O método de Van der Pauw é tanto mais preciso quanto menor for a área dos contactos em relação à área da amostra.

3.3 Métodos sem Contactos

Devido aos possíveis danos e contaminações que podem provir das pontas e do posicionamento da amostra, vários métodos alternativos foram desenvolvidos para a eliminação completa dos contactos. Dentre estes destacam-se os métodos fotônicos e os de interação da amostra com campos de RF.

3.3.1 Métodos Fotônicos

Para fons com energia abaixo da Faixa Proibida ($\lambda > 1,1 \mu\text{m}$ no Silício), tanto o coeficiente de absorção quanto o índice de refração dependem diretamente da concentração de portadores livres, que é, na temperatura ambiente, praticamente igual

aos níveis de concentração das impurezas no cristal [26-31]. O coeficiente de reflexão pode ser medido com relativa facilidade, aproveitando-se do fato da lâmina possuir uma superfície polida. Através do valor mínimo do coeficiente de reflexão em função do comprimento de onda, pode-se determinar a frequência de ressonância de plasma (vide figura 8.9 [26]), obtendo-se indiretamente o valor da resistividade com o uso de uma curva de calibração, conforme ilustrado na figura 8.10. Devido ao espalhamento do ponto de mínima reflexão, esta técnica é precisa somente para baixos valores de resistividade. Para lâminas de alta resistividade é mais conveniente medir-se o coeficiente de absorção. Neste caso, quanto maior o comprimento de onda escolhido, melhor a sensibilidade do método, desde que não sejam utilizadas frequências coincidentes com alguns fenômenos de absorção específico, como por exemplo as linhas do Oxigênio ou Carbono dissolvidos no cristal [32-37]. A desvantagem da medida da resistividade pelo coeficiente de absorção é que é necessário o polimento e perfeito paralelismo entre as duas faces, bem como deve-se medir também a espessura da lâmina.

3.3.2 Métodos de RF

Existem diversos métodos de avaliação da resistividade através da interação de campos de RF com o cristal. Na faixa de microondas a lâmina pode ser posicionada de forma a influir no coeficiente de reflexão ou transmissão de guias de onda ou na mudança da frequência de ressonância de cavidades com alto Q [38-

44|. Através de uma calibração com amostras de resistividade conhecida, pode-se estabelecer uma relação entre estes parâmetros e a medida de resistividade. Na figura 8.11 temos por exemplo um gráfico típico de calibração da resistividade em função da perda de retorno em um guia de onda operando em 9 GHz |44|. A faixa de resistividade que pode ser medida com precisão por esta técnica depende da frequência utilizada, podendo ir de 10^{-3} a 10^2 Ωcm .

Em frequências de Megahertz contactos capacitivos apresentam baixa impedância e portanto, podem ser utilizados diretamente para se medir a resistividade da lâmina através da análise da impedância equivalente do conjunto |45-47|. O transdutor de medida também pode ser indutivo. Neste caso mede-se a perda ou a mudança de frequência de ressonância introduzida pela amostra no núcleo de uma bobina de Ferrite, conforme ilustrado na figura 8.12 |48-50|. Em geral, tanto a resistividade quanto a geometria da amostra, são os parâmetros necessários para a calibração destes métodos. Em alguns equipamentos comerciais |51| empregam-se pontas capacitivas para a medida da espessura da amostra, vista como um dielétrico, e pontas indutivas para a medida da resistividade, eliminando-se qualquer necessidade de contacto mecânico com as lâminas.

4. MOBILIDADE

A mobilidade dos portadores é definida como a constante de proporcionalidade entre a velocidade de deriva (\bar{v}) destes em relação ao campo externo (E) aplicado, ou:

$$\bar{v} = \mu E \quad (8.23)$$

No Silício a mobilidade é função da quantidade de impurezas e da presença de fonons acústicos. A figura 8.13 [52] apresenta a dependência da mobilidade com a dosagem do cristal. Como se pode observar, a mobilidade dos elétrons é sempre superior à mobilidade das lacunas, e ambas diminuem com o aumento das impurezas. As mobilidades também diminuem fortemente com o aumento da temperatura do cristal, conforme ilustrado na figura 8.14 [53].

As mobilidades também estão respectivamente relacionadas com os coeficientes de difusão dos elétrons (D_n) e lacunas (D_p) no cristal. No caso de semicondutores não degenerados, a relação pode ser expressa por:

$$D_n = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \mu_n \quad (8.24)$$

e

$$D_p = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \mu_p \quad (8.25)$$

A medida da mobilidade dos portadores minoritários pode ser feita diretamente, de acordo com a clássica experiência de Haynes-Shockley [54]. O diagrama da montagem necessária está esquematizado na figura 8.15a. Através de dois contactos ôhmicos nas extremidades, é estabelecido um campo elétrico ao longo da lâmina. Injetando-se um pulso de corrente em uma ponta próxima de uma das extremidades e coletando-se o sinal em outra, obtêm-se uma defasagem, conforme ilustrado na figura 8.15b. A mobilidade pode ser de

terminada por:

$$\mu = \frac{d}{E \cdot t} = \frac{d}{(V/L) t} \quad (8.26)$$

onde t é o tempo de defasagem, d o espaçamento entre a ponta injetora e coletora, V a tensão aplicada e L o comprimento total do cristal. O coeficiente de difusão também pode ser medido analisando-se a forma do pulso com o tempo ou calculado através das equações 8.24 ou 8.25. Eventualmente pode-se substituir a ponta injetora por um feixe de luz pulsado [55].

A mobilidade também pode ser avaliada indiretamente a partir da análise das características elétricas dos dispositivos construídos no CI.

5. TEMPO DE VIDA

O tempo de vida é uma medida do tempo necessário para a recombinação dos portadores gerados em excesso por algum mecanismo de excitação. De uma forma simples pode ser definido por:

$$\Delta n = C_1 e^{-t/\tau_n} \quad (8.27)$$

$$\Delta p = C_2 e^{-t/\tau_p} \quad (8.28)$$

onde Δn e Δp são os números de portadores em excesso, C_1 e C_2

constantes, e τ_n e τ_p os tempos de vida dos elétrons e lâminas, respectivamente. Se não existirem defeitos em grande número, ou impurezas no cristal, os elétrons gerados em excesso se recombinam com as lacunas da banda de valência, do mesmo modo que as lacunas geradas se recombinarão com os elétrons da banda de condução, e portanto:

$$\tau_p \approx \tau_n \quad (8.29)$$

No cristal real a igualdade 8.29 não é satisfeita, o que permite, através da diferença, ter-se uma medida indireta da quantidade de impurezas e defeitos presentes. O controle do tempo de vida é de fundamental importância para operação dos dispositivos no CI, particularmente no caso do ganho dos transistores bipolares e dos diodos de chaveamento rápido. O tempo de vida no dispositivo, entretanto, depende muito mais das etapas de sua fabricação do que do tempo de vida no cristal inicial. Devido a isto, somente uma pequena amostragem de lâminas de grandes lotes é analisada. Existem diversas formas de realização da medida, que podem ser classificadas em três grupos principais: a) métodos transientes; b) métodos de regime contínuo e c) métodos foto-eletromagnéticos. A figura 8.16 mostra o esquema básico para a medida por transiente de foto-excitação [56]. Através de dois contactos ôhmicos impõe-se uma corrente constante na amostra, que é iluminada por um feixe de luz pulsada. O tempo de vida pode ser calculado medindo-se o transiente de tensão na amostra com um osciloscópio de banda larga, pois a mudança de condutividade do cristal é proporcional ao número de portadores em excesso, ou:

$$R = C_3 e^{-t/\tau} \quad (8.30)$$

onde C_3 é uma constante e $\Delta\sigma$ a variação da condutividade. A medida do tempo de vida por foto-excitação também pode ser feita sem contactos com a lâmina, através de pontas capacitivas [46-57], indutivas [58-59] ou microondas [60-64]. Nos métodos de regime contínuo a fonte de luz pode ser modulada senoidalmente para facilitar a amplificação do sinal [65-68]. Neste caso, o tempo de vida pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$\tan \theta = \omega \tau \quad (8.31)$$

onde θ é o ângulo de defasagem entre o sinal de luz e o transiente de resistividade e ω a frequência de modulação. A medida do tempo de vida através da variação absoluta da resistividade com ou sem a presença de luz é bastante difícil de ser avaliada, pois a mudança de resistividade vai depender da intensidade de luz, eficiência de excitação, coeficiente de reflexão, coeficiente de absorção e dimensão da amostra [69]. Finalmente, os métodos fotoeletromagnéticos baseiam-se no efeito Hall, que discutiremos no próximo parágrafo. Em todos estes métodos deve-se tomar o cuidado na interpretação dos resultados, pois o tempo de vida medido é efetivamente o tempo de vida do cristal associado ao tempo de vida devido à superfície. Na prática, para se minimizar a contribuição da superfície, deve-se utilizar amostras espessas. Na figura 8.17 temos uma sugestão da espessura mínima da lâmina em função do tempo de vida a ser medido [70].

6. EFEITO HALL

O efeito Hall baseia-se no campo elétrico produzido devido à passagem de corrente, quando o cristal está presente em campo magnético. Na figura 8.18 temos uma ilustração típica da geometria para a medida de efeito Hall [71-72]. Através de dois contactos ôhmicos uma corrente i é injetada na direção \vec{x} do cristal, submetido a um campo magnético B na direção \vec{z} . Devido à força de Lorentz as lacunas e os elétrons são defletidos da direção \vec{x} e forçados a se acumularem em uma das arestas, pois suas cargas possuem sinais contrários. Este fluxo ocorre até que o acúmulo provoque um campo transversal E_Y que se contraponha exatamente à força de Lorentz. O coeficiente Hall (R_H) é definido como o parâmetro de relacionamento entre o campo produzido e a corrente e campo magnético presentes, ou:

$$E_Y = R_H \frac{iB}{A} \quad (8.32)$$

onde A é a área da secção do cristal. A tensão V_H gerada entre as arestas, por este campo, pode ser expressa por:

$$V_H = E_Y \cdot \bar{l} = R_H \frac{iB}{\delta} \quad (8.33)$$

onde \bar{l} e δ são a largura e espessura do cristal, respectivamente. O sinal da tensão V_H indica o tipo de condutividade predominante no cristal. De acordo com a convenção adotada na figura 8.18 V_H é positiva para materiais do tipo P e negativa para materiais do tipo N. O coeficiente Hall é proporcional à soma algébrica das impu

rezas doadoras e aceitadoras no cristal e portanto, pode ser correlacionado com a medida de resistividade, para a determinação de N_D e N_A . Em materiais do tipo N ou P, onde as equações 8.3 e 8.4 ou 8.5 e 8.6 são satisfeitas, a relação entre o coeficiente Hall e a dosagem pode ser aproximada por:

a) materiais do tipo N:

$$R_H \approx - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{q N_D} \quad (8.34)$$

b) materiais do tipo P:

$$R_H \approx \frac{3\pi}{8} \frac{1}{q N_A} \quad (8.35)$$

O coeficiente de $3\pi/8$ é válido somente se os mecanismos de espalhamento forem principalmente devidos aos fonons acústicos da rede [73]. A relação entre o coeficiente Hall e a resistividade é definida como a mobilidade Hall (μ_H) ou:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (8.36)$$

No caso geral a mobilidade Hall não deve ser confundida com a mobilidade de deriva dos portadores. Entretanto, nos casos específicos em que as equações 8.34 e 8.35 forem válidas, podemos escrever:

a) para materiais do tipo N:

$$\mu_n \approx \frac{8}{3\pi} \mu_H \quad (8.37)$$

b) para materiais do tipo P:

$$\mu_p \approx \frac{8}{3\pi} \mu_H \quad (8.38)$$

Normalmente na medida de V_H podem ocorrer desvios devido a não homogeneidade do campo magnético, não homogeneidade da distribuição de corrente, desalinhamento entre pontas, etc.. Estes problemas podem ser minimizados fazendo-se uma série de leituras, com as permutações possíveis no sentido do campo magnético e da corrente, como por exemplo |74|:

a) campo na direção $+\vec{z}$, corrente na direção $+\vec{x}$.

$$V_{H(\text{medido})} \equiv V_1 \quad (8.39)$$

b) campo na direção $-\vec{z}$, corrente na direção $+\vec{x}$

$$V_{H(\text{medido})} \equiv V_2 \quad (8.40)$$

c) campo na direção $+\vec{z}$, corrente na direção $-\vec{x}$

$$V_{H(\text{medido})} \equiv V_3 \quad (8.41)$$

d) campo na direção $-\vec{z}$, corrente na direção $-\vec{x}$

$$V_{H(\text{medido})} \equiv V_4 \quad (8.42)$$

e tomando-se a média aritmética com sinais corrigidos:

$$V_H = \frac{V_1 + V_4 - V_2 - V_3}{4} \quad (8.43)$$

O campo magnético utilizado não deve ter um valor excessivamente alto, devido à sua influência na alteração da mobilidade. Normalmente utilizam-se campos da ordem de alguns décimos de Tesla. As linhas de corrente na amostra são alinhadas na direção do campo magnético da Terra, para se eliminar sua influência na medida. Os efeitos expúrios, devido ao aquecimento, podem ser minimizados com a utilização de sinais alternados [75-82]. A geometria da amostra é padronizada na forma de lâminas retangulares [74], mas em princípio, pode ter uma superfície de formato qualquer, desde que se evite os contactos nas bordas e se utilize fatores de correção convenientes [21]. Com a incidência de luz modulada e pequenas modificações geométricas [83], o efeito Hall também pode ser utilizado para a medida do tempo de vida dos portadores minoritários.

Em resumo, o efeito Hall é um dos métodos mais completos de caracterização, pois permite a determinação do tipo de condutividade e avaliação da dosagem, mobilidade e tempo de vida. Historicamente é a técnica mais antiga e a mais empregada para o estudo de cristais semicondutores ou não. No caso das lâminas de silício o método não é rotineiramente utilizado, pois as medidas de condutividade e resistividade, com as técnicas que vimos nos parágrafos anteriores, são suficientes para se manter o controle de qualidade da produção.

7. BIBLIOGRAFIA

- | 1| ASTM *Book of Standards 1967*, ASTM, Philadelphia, Pa., 1967.
- | 2| ASTM *Book of Standards 1971*, F 42-69 - Part 8, ASTM, Philadelphia, Pa., 1971.
- | 3| J.C.IRVIN, *Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon*, Bell System Tech. J., 41, p. 387-410, 1962.
- | 4| F.WENNER, *A Method of Measuring Earth Resistivity*, Bulletin of the Bureau of Standards, 12, p. 469-78, 1916.
- | 5| S.MURASHIMA, H.KANAMORI, F.ISHIBASHI, *Correction Divisors for the Four-Point Probe Resistivity Measurement of Cylindrical Semiconductors*, J. Appl. Phys. 9, p. 58-67, 1970.
- | 6| S.MURASHIMA, F.ISHIBASHI, *Correction Divisors for the Four-Point Probe Resistivity on Cylindrical Semiconductors II*, Japan. J. Appl. Phys., 9, p. 1340-6, 1970.
- | 7| G.KNIGHT, *Measurement of Semiconductor*, Handbook of Semiconductor Electronics, L.P.Hunter Ed., McGraw-Hill, New York, 1956.
- | 8| F.M.SMITS, *Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*, Bell System Tech. J. 37, p. 711-8, 1958.

- | 9 | R.RYMASZEWSKI, *Relationship between the Correction Factor of the Four-Point Probe Value and the Selection of Potential Current Electrodes*, J. Sci. Instr., 2, p. 170-4, 1969.
- | 10 | P.J.SEVERIN, *Four-Point Probe Resistivity Measurements on Silicon Heterotipe Epitaxial Layers with Altered Probe Order*, Philips Res. Rept. 26, p. 279-97, 1971.
- | 11 | L.J.SWARTZENDRUBER, *Correction Factor Tables for Four-Point Probe Resistivity Measurements on Thin, Circular Semiconductor Samples*, National Bureau of Standards, Tech. Note 199, 1964.
- | 12 | J.F.COMBS, M.P.ALBERT, *Diameter Correction Factors for the Resistivity Measurements of Semiconductor Slices*, Semicond. Prod., 6, p. 26-7, 1963.
- | 13 | M.P.ALBERT, J.F.COMBS, *Correction Factors for Radial Resistivity Gradient Evaluations of Semiconductor Slices*, IEEE Trans. Electron. Devices, EP-11, p. 148-51, 1964.
- | 14 | H.H.GEGENWORTH, *Correction Factors for the Four-Point Measurements on Cylindrical Semiconductors*, Solid State Electron., 11, p. 787-9, 1968.
- | 15 | E.B.HANSEN, *On the Influence of Shape and Variations of the Sample on Four-Point Measurements*, Appl. Sci. Res., 8B, p. 93-104, 1960.

- [16] P.M.HALL, J.T.KOO, *Sheet Resistance Measurements*, J. Appl. Phys., 38, p. 3112-6, 1967.
- [17] D.E.VAUGHAN, *Four-Point Probe Resistivity Measurements on Small Circular Specimens*, Brit. J. Appl. Phys, 12, p. 414-6, 1961.
- [18] M.A.LOGAN, *An AC Bridge for Semiconductor Resistivity Measurement Using a Four-Point Probe*, Bell System Tech. J., 40, p. 885, 1961.
- [19] L.B.VALDES, *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*, Proc. IRE, 42, p. 420-7, 1954.
- [20] S.B.CATALANO, *Correction Factors for Square-Array and Rectangular Array Four-Point Probe Near Conducting or Non Conducting Boundaries*, IEEE Transactions Electron Devices, ED-10, p. 185-8, 1963.
- [21] L.J.VAN DER PAUW, *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*, Phillips Res. Repts., 13, 1, p. 1-9, 1958.
- [22] L.J.VAN DER PAUW, *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape*, Phillips Tech. Rev., 20, p. 220-4, 1959.
- [23] S.AMER, *Van der Pauw's Method of Measuring Resistivities on Lamellae of Non-Uniform Resistivity*, Solid State Electron., 6, p. 141-5, 1963.

- |24| P.M. HEMENGER, *Measurement of High Resistivity Semiconductors Using the Van der Pauw Method*, Rev. Sci. Instr., 44, p. 698-700, 1973.
- |25| R. CHWANG, B.S. SMITH, C.R. CROWELL, *Contact Size Effects on the Van der Pauw Method for Resistivity and Hall Coefficient Measurements*, Solid State Electron., 17, p. 1217-27, 1974.
- |26| E.L. CARPI, V. BARANAUSKAS, *Modelo para Medida da Concentração Superficial (N_s) através da Reflectância e Transmitância no Infravermelho*, Anais do V Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, USP, 1985.
- |27| L.A. MURRAY, J.J. RIVERA, P.A. HOSS, *Infrared Reflectivity of Heavily Doped Low-Mobility Semiconductors*, J. Appl. Phys., 37, p. 4743-5, 1966.
- |28| I. KUDMAN, *A Non-destructive Measurement of Carrier Concentration in Heavily Doped Semiconductor Materials and its Application to Thin Surface Layers*, J. Appl. Phys., 34, p. 1826-7, 1963.
- |29| D.F. EDWARDS, P.D. MAKER, *Quantitative Measurement of Semiconductor Homogeneity from Plasma Edge*, J. Appl. Phys., 33, p. 2466-8, 1962.
- |30| W.G. SPITZER, H.Y. FAN, *Determination of Optical Constants and Carrier Effective Mass of Semiconductors*, Phys. Rev., 106, p. 882-90, 1957.

- [31] E.E.GARDNER, W.KAPPALLO, C.R.GORDEN, *Measurement of Diffused Semiconductor Surface Concentration by Infrared Plasma Reflection*, Appl. Phys. Lett., 9, p. 432-4, 1966.
- [32] W.KAISER, P.H.KECK, C.F.LANGE, *Infrared Absorption and Oxygen Content in Silicon and Germanium*, Phys. Rev., 101, p. 1264-8, 1956.
- [33] H.J.HROSTOWSKI, R.H.KAISER, *Infrared Absorption of Oxygen in Silicon*, Phys. Rev., 107, p. 966-72, 1957.
- [34] G.W.GREEN, C.A.HOGARTH, F.A.JOHNSON, *Some Observations of the Effects of Oxygen on the Minority Carrier Lifetime and Optical Absorption of Silicon Crystals Pulled in Vacuo*, J. Electron. Control., 3, p. 171-82, 1957.
- [35] W.KAISER, P.H.KECK, *Oxygen Content of Silicon Single Crystals*, J. Appl. Phys., 28, p. 882-7, 1957.
- [36] D.L.STIERWALT, R.F.POTTER, *Lattice Absorption Bands Observed in Silicon by Means of Spectral Emissivity Measurements*, J. Phys. Chem. Solids, 23, p. 199-202, 1962.
- [37] *Technical Information, Wacker Chemitronic, The Analysis of Carbon Content in Semiconductor Silicon*, 3/77.
- [38] J.C.BRICE, P.MOORE, *Contactless Resistivity Meter for Semiconductors*, J. Sci. Instr., 38, p. 307, 1961.

- [39] M.R.E.BICHARA, J.P.R.POITEVIN, *Resistivity Measurement of Semiconductor Epitaxial Layer by the Reflection of a Hyperfrequency Electromagnetic Wave*, IEEE Trans. Instr. Measurement, IM-13, p. 323, 1964.
- [40] G.L.ALLETON, J.R.SEIJERT, *Resistivity Measurements of Semiconductors at 9000MC*, IRE Trans. Instr., I-9, p. 175-9, 1960.
- [41] H.JACOBS ET AL, *Electrodeless Measurement of Semiconductor Resistivity at Microwave Frequencies*, Proc. IRE, 49, p. 928-32, 1961.
- [42] H.HSIEH, S.M.GOLDEY, S.C.BROWN, *A Resonant Cavity Study of Semiconductors*, J. Appl. Phys., 25, p. 302-7, 1954.
- [43] J.G.LINHART, I.M.TEMPLETON, R.DUNSMEIER, *A Microwave Resonant Cavity Method for Measuring the Resistivity of Semiconducting Materials*, Brit. J. Appl. Phys., 7, p. 36-8, 1956.
- [44] H.F.MATARÉ, *Defect Electronics in Semiconductors*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [45] C.A.BRYANT, J.B.GUNN, *Noncontact Technique for the Local Measurement of Semiconductor Resistivity*, Rev. Sci. Instr., 36, p. 1614-7, 1965.

- 34
- |46| I.R.WINGARTEN, M.ROTHBERG, *Radio-frequency Carrier and Capacitive Coupling Procedures for Resistivity and Lifetime Measurements on Silicon*, J. Electrochem. Soc., 108, p. 167-71, 1961.

 - |47| P.J.OLSHEFSHI, *A Contactless Method for Measuring Resistivity of Silicon*, Semicond. Prod., 4, p. 34-6, 1961.

 - |48| R.W.HAISTY, *Electrodeless Measurement of Resistivities over a very Wide Range*, Rev. Sci. Instr., 38, p. 307, 1961.

 - |49| D.W.NYBERG, R.E.BURGESS, *Electrodeless Techniques for Semiconductor Measurements*, Can. J. Phys., 40, p. 1174-81, 1962.

 - |50| T.O.POEHLER, W.LIBEN, *Induction Measurement of Semiconductor and Thin Film Resistivity*, Proc. IEEE, 52, p. 731-2, 1964.

 - |51| *Technical Information, ADE Megascan Flatness Measurement System*, Buletin, 422, 1983.

 - |52| S.M.SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 1981.

 - |53| C.JACOBONI, ET AL, *A Review of Some Charge Transport Properties of Silicon*, Solid-State-Electron., 20, p. 77-89, 1977.

- [54] J.R.HAYNES, W.SHOCKLEY, *The Mobility and Life of Injected Holes and Electrons in Germanium*, Phys. Rev., 81, p. 835-43, 1951.
- [55] R.LAWRANCE, A.F.GIBSON, *The Measurement of Drift Mobility in Semiconductors*, Proc. Phys. Soc. London, B65, p. 994-5, 1952.
- [56] E.EARLEYWINE, L.P.HILTON, D.TOWNLEY, *Semicond. Prod. Solid State Tech.*, 8, 10, p. 17, 1965.
- [57] H.K.HENISCH, J.ZUCKER, *Contactless Method for the Estimation of Resistivity and Lifetime of Semiconductors*, Rev. Sci. Instr., 27, p. 409-10, 1956.
- [58] R.M.LICHTENSTEIN, H.J.WILLARD, Jr., *Simple Contactless Method for Measuring Decay Time of Photoconductivity in Silicon*, Rev. Sci. Instr., 38, p. 133-4, 1967.
- [59] N.J.HARRICK, *Lifetime Measurements of Excess Carriers in Semiconductors*, J. Appl. Phys., 27, p. 1439-42, 1956.
- [60] H.A.ATWATER, *Microwave Measurement of Semiconductor Carrier Lifetimes*, J. Appl. Phys., 31, p. 938-9, 1960.
- [61] H.A.ATWATER, *Microwave Determination of Semiconductor Carrier Lifetimes*, Proc. IRE 49, p. 1440-1, 1961.

- [62] A.P.RAMSA, H.JACOBS, F.A.BRAND, *Microwave Techniques in Measurement of Lifetime in Germanium*, J. Appl. Phys., 30, p. 1054-60, 1959.
- [63] R.D.LARRABEE, *Measurement of Semiconductor Properties through Microwave Absorption*, RCA Review, 21, p. 124-9, 1960.
- [64] S.DEB, B.R.NAG, *Measurement of Lifetime of Carriers in Semiconductors through Microwave Reflection*, J. Appl. Phys., 33, p. 1604, 1962.
- [65] E.HARNIK, A.MANY, N.B.GROVER, *Phase Shift Method of Carrier Lifetime Measurement in Semiconductors*, Rev. Sci. Instr., 29, p. 889-91, 1958.
- [66] C.M.PENCHINA, H.LEVINSTEIN, *Measurement of Lifetimes in Photoconductors by Means of Optical Beating*, Infrared Phys., 6, p. 173-82, 1966.
- [67] C.J.HWANG, *An Improved Phase Shift Technique for Measuring Short Carrier Lifetime in Semiconductors*, Rev. Sci. Instr., 42, p. 1084-6, 1971.
- [68] B.H.SCHULTZ, *Analysis of the Decay of Photoconductance in Germanium*, Philips Res. Rept., 10, p. 337-48, 1955.
- [69] H.M.BATH, M.CUTLER, *Measurement of Surface Recombination Velocity in Silicon by Steady-State Photoconductance*, J. Phys. Chem. Solids, 5, p. 171-9, 1958.

- [70] D.T.STENVENSON, R.J.KEYES, *Measurement of Carrier Lifetimes in Germanium and Silicon*, J. Appl. Phys., 26, p. 190-5, 1955.
- [71] E.H.PUTLEY, *The Hall Effect and Semiconductor Physics*, Dover Publications, Inc., New York, 1968.
- [72] A.C.BEER, *Galvanometric Effects in Semiconductors*, Academic Press, Inc., New York, 1963.
- [73] J.P.McKELVEY, *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row Publishers, New York, 1969.
- [74] *ASTM Book of Standards 1968*, F76-67T, ASTM, Philadelphia, Pa., 1968.
- [75] O.LINDBERG, *Hall Effect*, Proc. IRE, 40, p. 1414-9, 1952.
- [76] A.W.SMITH, *The Hall Effect in Bismuth with High Frequency Currents*, Phys. Rev., 35, p. 81-5, 1912.
- [79] J.J.DONOGHUE, W.P.EATHERLY, *A New Method for Precision Measurement of the Hall and Magneto-resistive Coefficients*, Rev. Sci. Instr., 22, p. 513-6, 1951.
- [80] E.E.OLSON, J.E.WERTZ, *A High Impedance AC Hall Effect Apparatus*, Rev. Sci. Instr., 41, p. 419-21, 1970.
- [81] T.M.DAUPHINEE, E.MOOSER, *Apparatus for Measuring Resistivity and Hall Coefficient of Semiconductors*, Rev. Sci. Instr., 26, p. 660-4, 1955.

- [82] P.E.BIERSTEDT, J.E.HANLON, *Apparatus for Measuring the Normal Hall Coefficient in Magnetic Conductors*, Rev. Sci. Instr., 42, p. 1674-6, 1971.
- [83] F.J.BIONDI, *Transistor Technology*, Vol. III, Van Nostrand Co., 1958.

8. EXERCÍCIOS

1. Faça um gráfico aproximado da resistividade do Silício em função da temperatura para os casos de:
 - a) Silício intrínseco
 - b) Silício com $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
 - c) Silício com $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

2. Em uma medida experimental do tipo de condutividade de uma amostra de Silício, pelo "método da ponta quente", não se observou nenhuma diferença de polaridade entre as pontas! Ao invés do aquecimento, resolveu-se resfriar a "ponta quente" para -32°C , obtendo-se então uma diferença de potencial positiva entre esta e a ponta, que ficou na temperatura ambiente (25°C). Como você explicaria este fenômeno? Qual a condutividade da amostra?

3. Calcule a resistividade e avalie a dosagem de uma lâmina de Silício Tipo P de 25 mm de diâmetro e 650 μm de espessura, cuja medida de quatro pontas apresentou um $(\Delta V/i)$ de 1,5 Ω . A equidistância das pontas era de 1 mm, com injeção de corrente entre as duas internas.

4. Se a medida da lâmina anterior fosse realizada pelo método de Van der Pauw, com contactos simétricos, qual seria a resistência entre os contactos?

5. Avalie a dosagem e a resistividade de uma lâmina Tipo N cuja refletividade apresenta um ponto de mínimo em $\lambda = 10 \mu\text{m}$.

6. Calcule a mobilidade (μ_p) e o coeficiente de Difusão (D_p) das lacunas através dos seguintes parâmetros e dados de uma experiência tipo Schokley-Haynes.

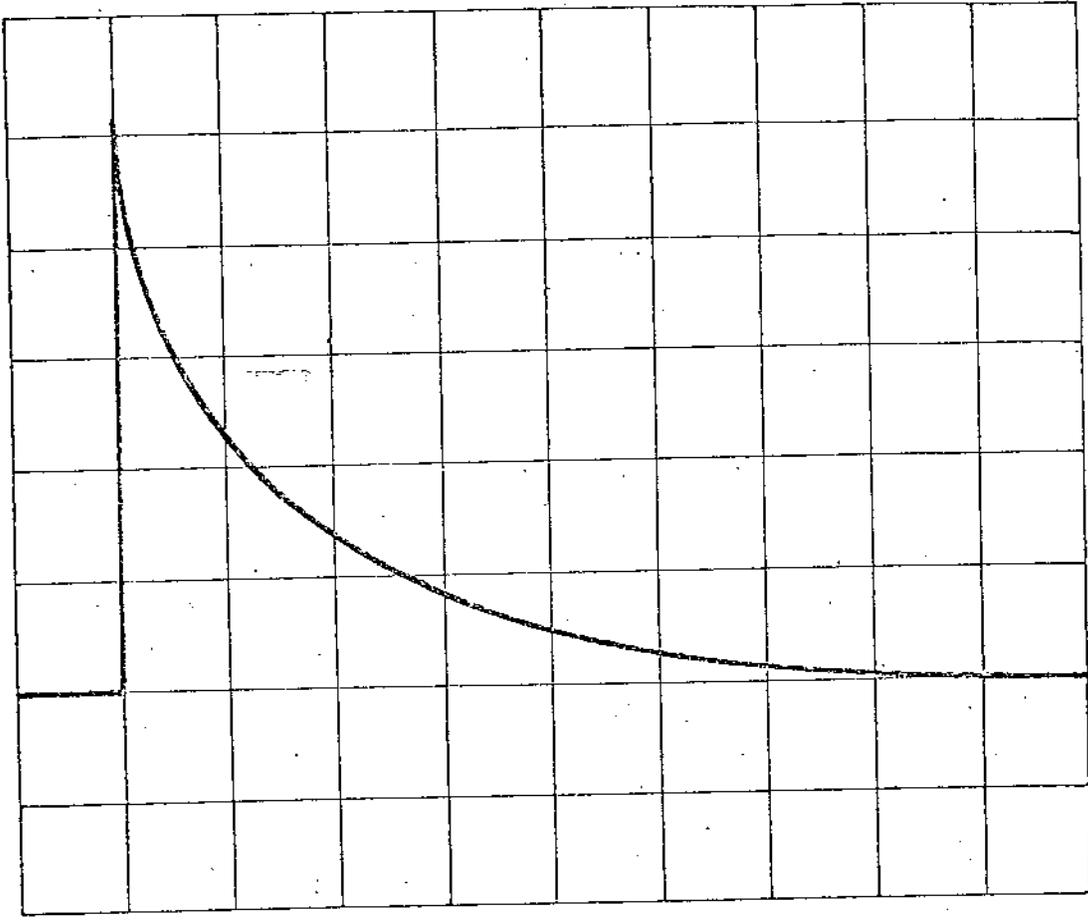
- Tensão de Aceleração: 20V
- Comprimento da pastilha: 4,0 cm
- Distância entre pontas: 1,0 cm
- Atraso do pulso: 150 μ s
- Largura do pulso injetado: <10 ns
- Largura do pulso de saída (medido entre os pontos em que a amplitude cai 73% do ponto de máxima): $\Delta t = 35 \mu$ s
- Assuma que o pulso de saída possa ser descrito por:

$$f(t) = Ae^{-x^2/4D_p t}$$

Avalie a temperatura em que a experiência foi realizada.

7. A figura E8.1 representa o traço do osciloscópio devido a um pulso de luz sobre uma pastilha de Silício tipo P, conforme a montagem experimental da figura 9.16. Calcule o tempo de vida das lacunas (τ_p). Dica: Faça um gráfico em papel monolog. Qual seria a frequência de uma modulação senoidal da fonte de luz para que possa ser observada uma defasagem de 45° entre a modulação e a variação de resistividade?
8. A lâmina do Exercício 3 foi submetida a uma medida Hall, obtendo-se na temperatura ambiente um coeficiente $R_H = 16 \text{ cm}^3 \text{Vs}^{-1}$. Determine sua mobilidade.

ESCALA VERTICAL : 20mV / DIVISÃO



ESCALA HORIZONTAL : 5μs / DIVISÃO

FIGURA E 8.1

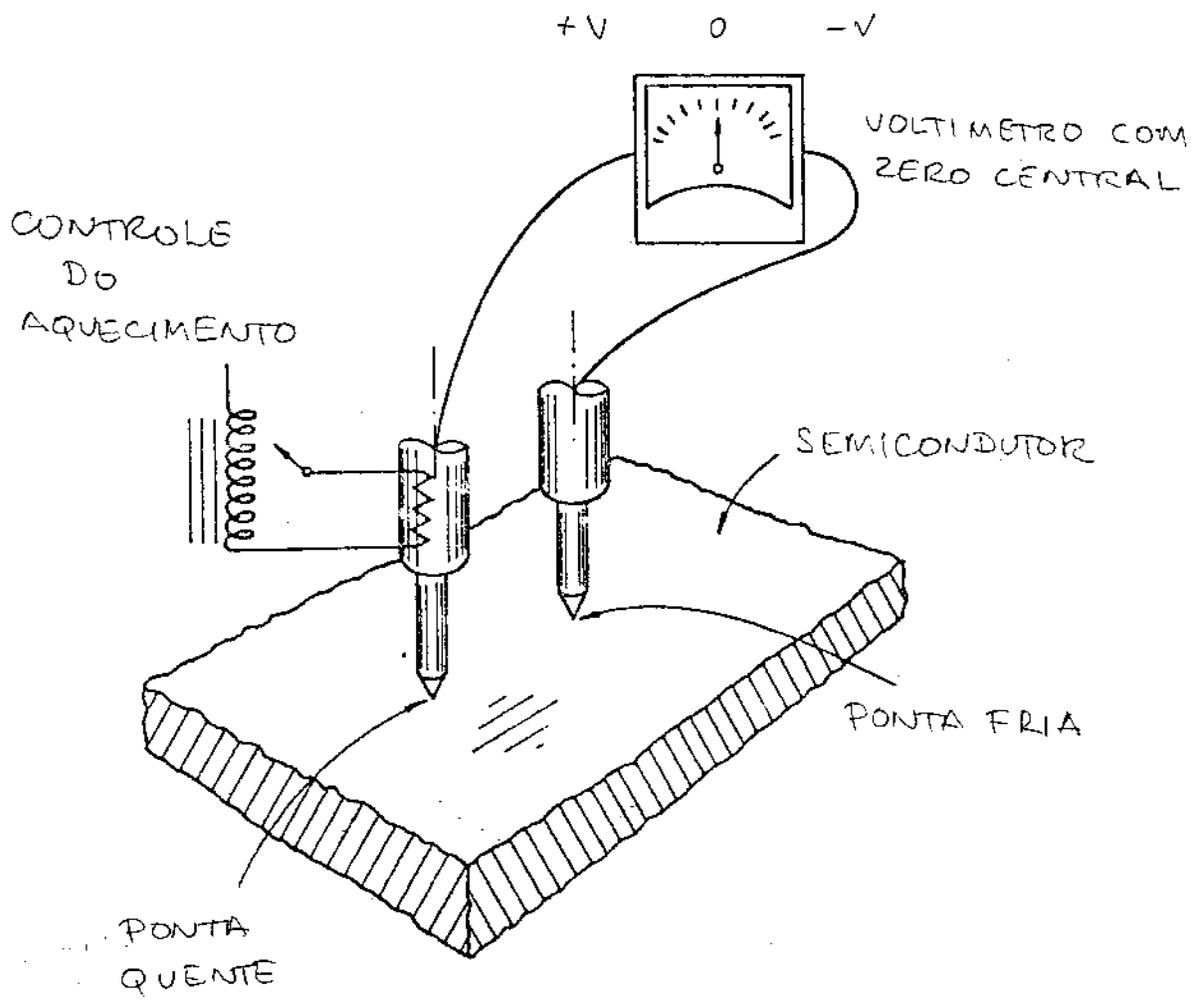


FIGURA 8.1

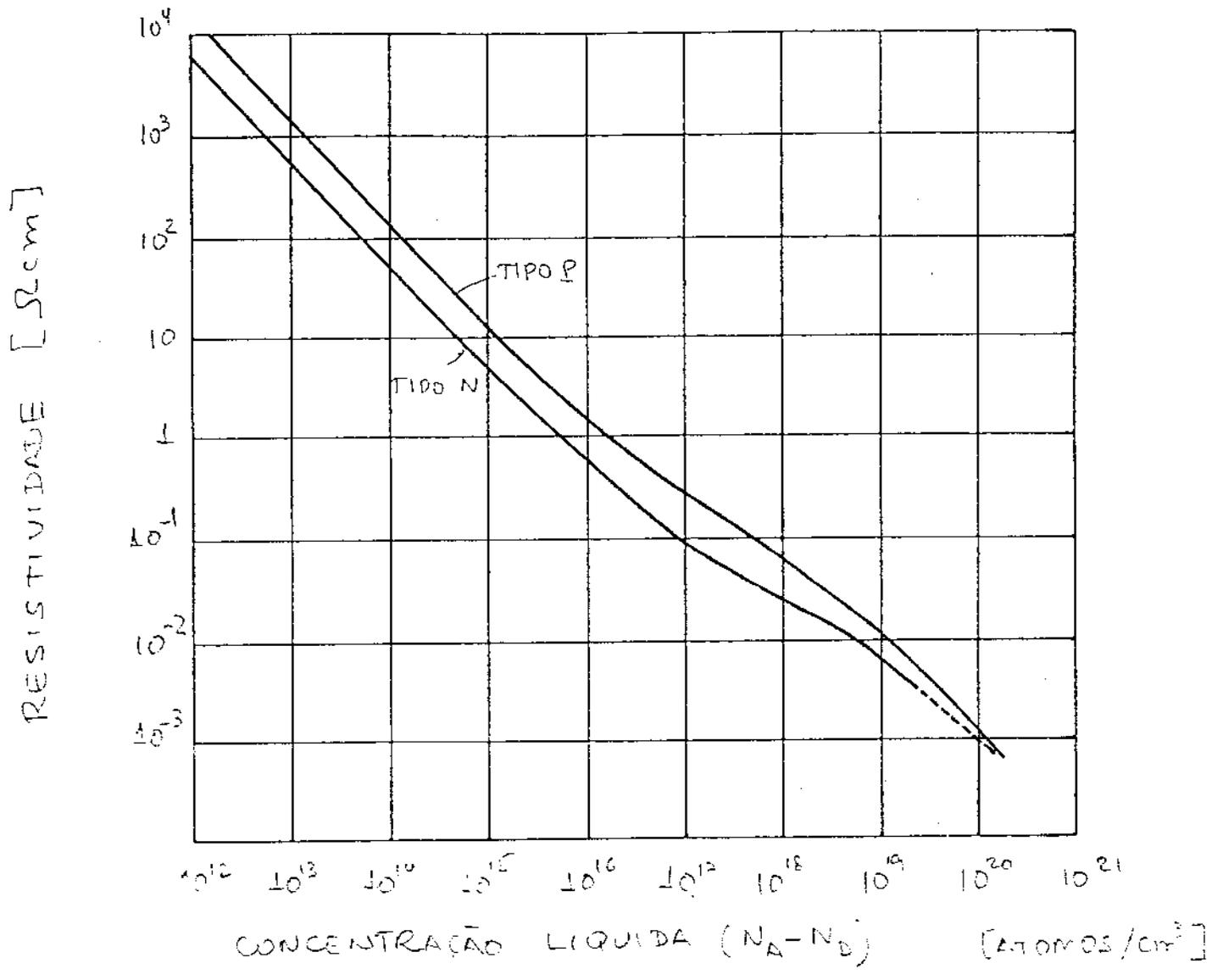


FIGURA 8.2

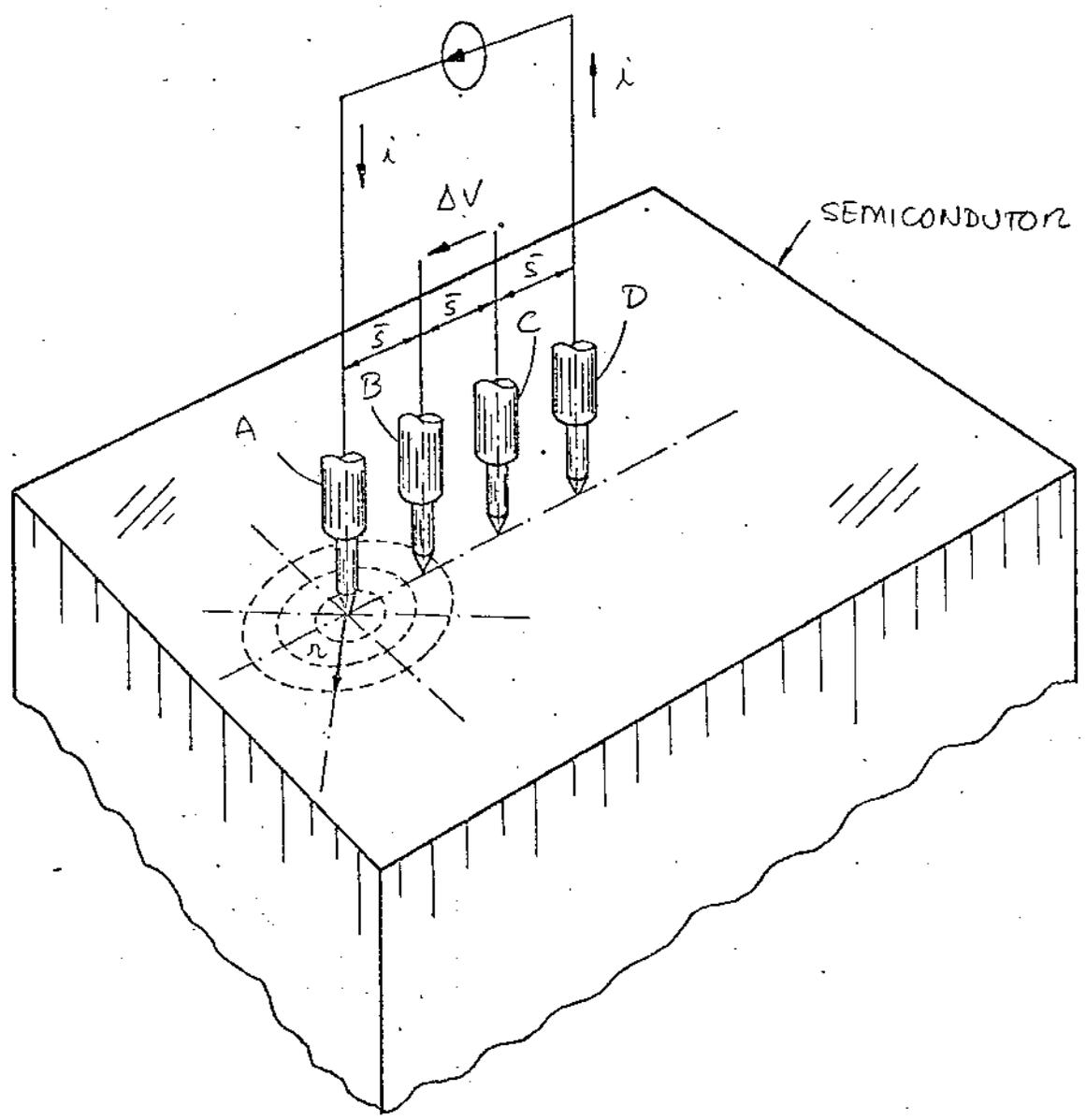


FIGURA 8.3

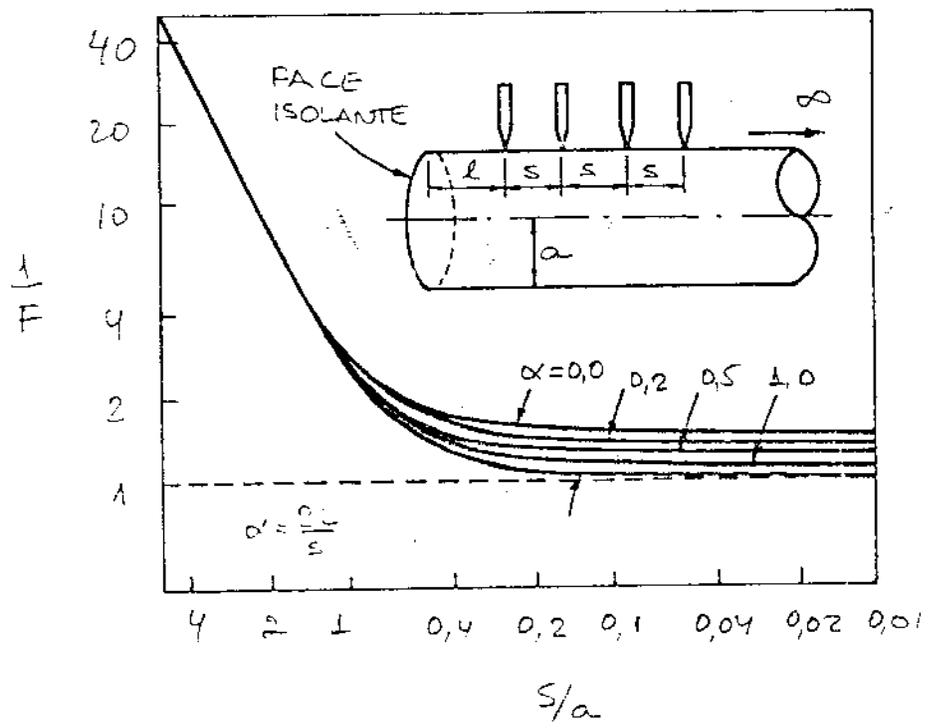
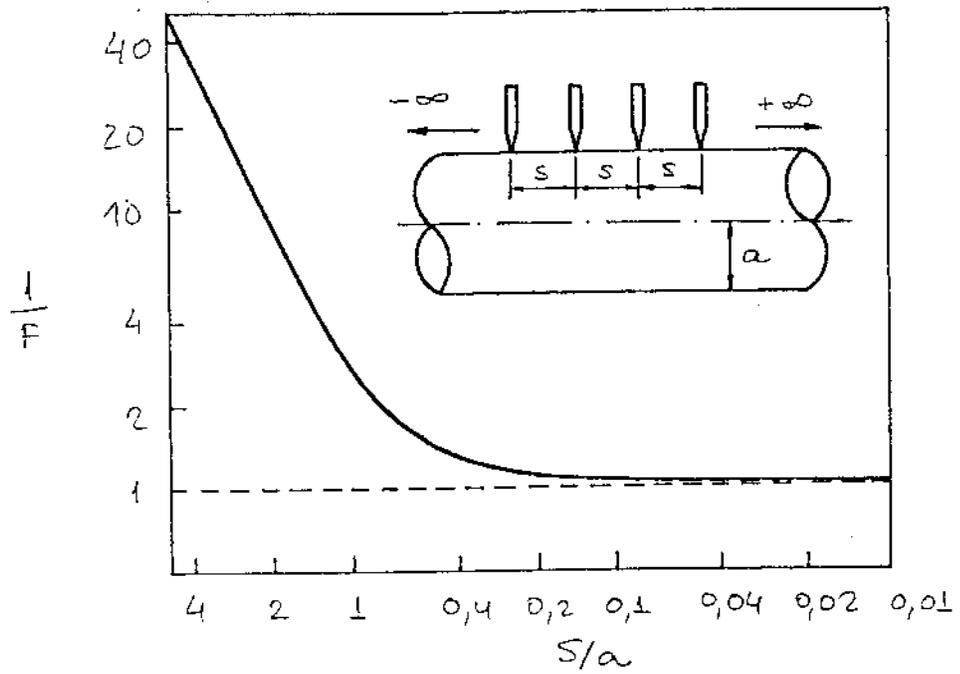


FIGURA 8.4

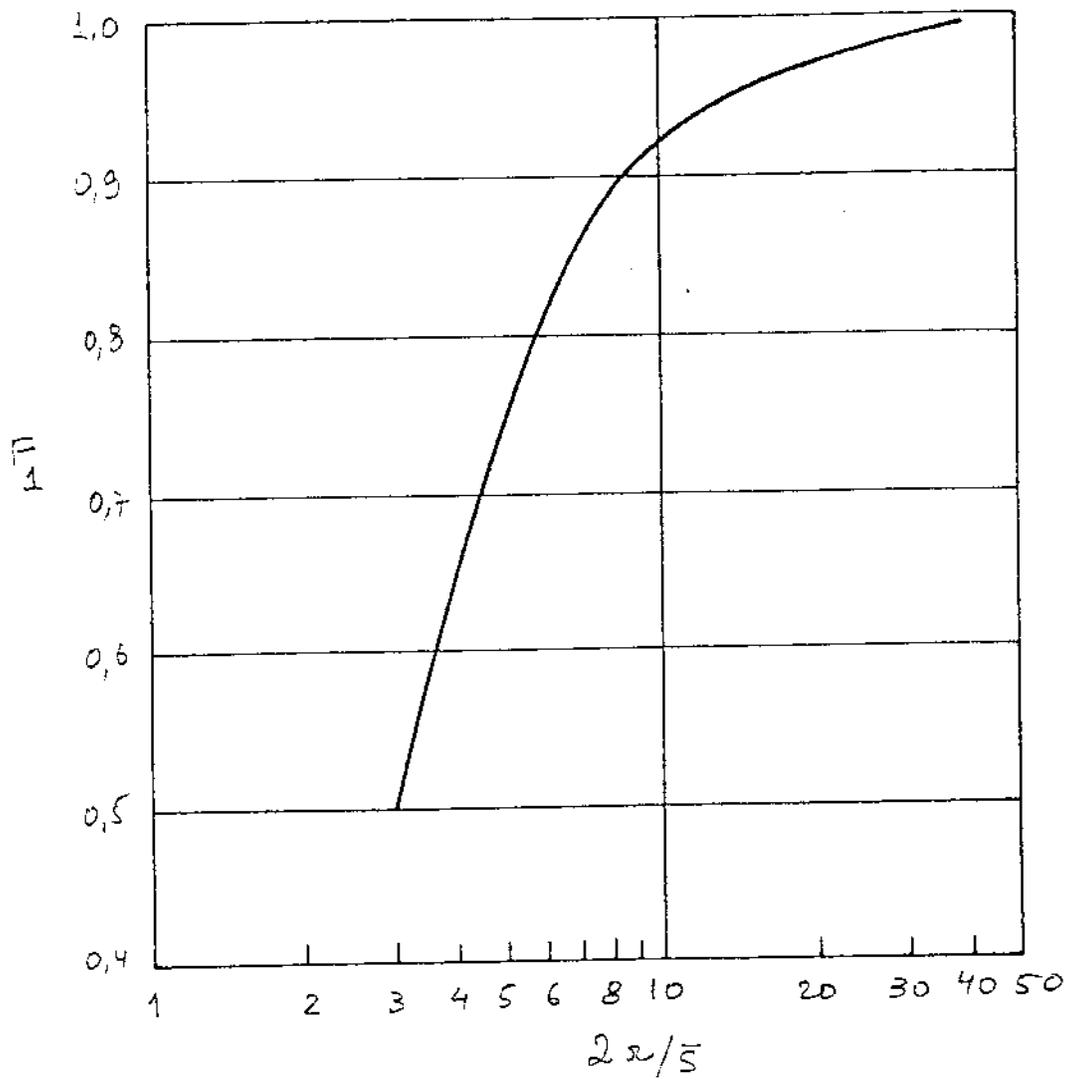


FIGURA 8.5

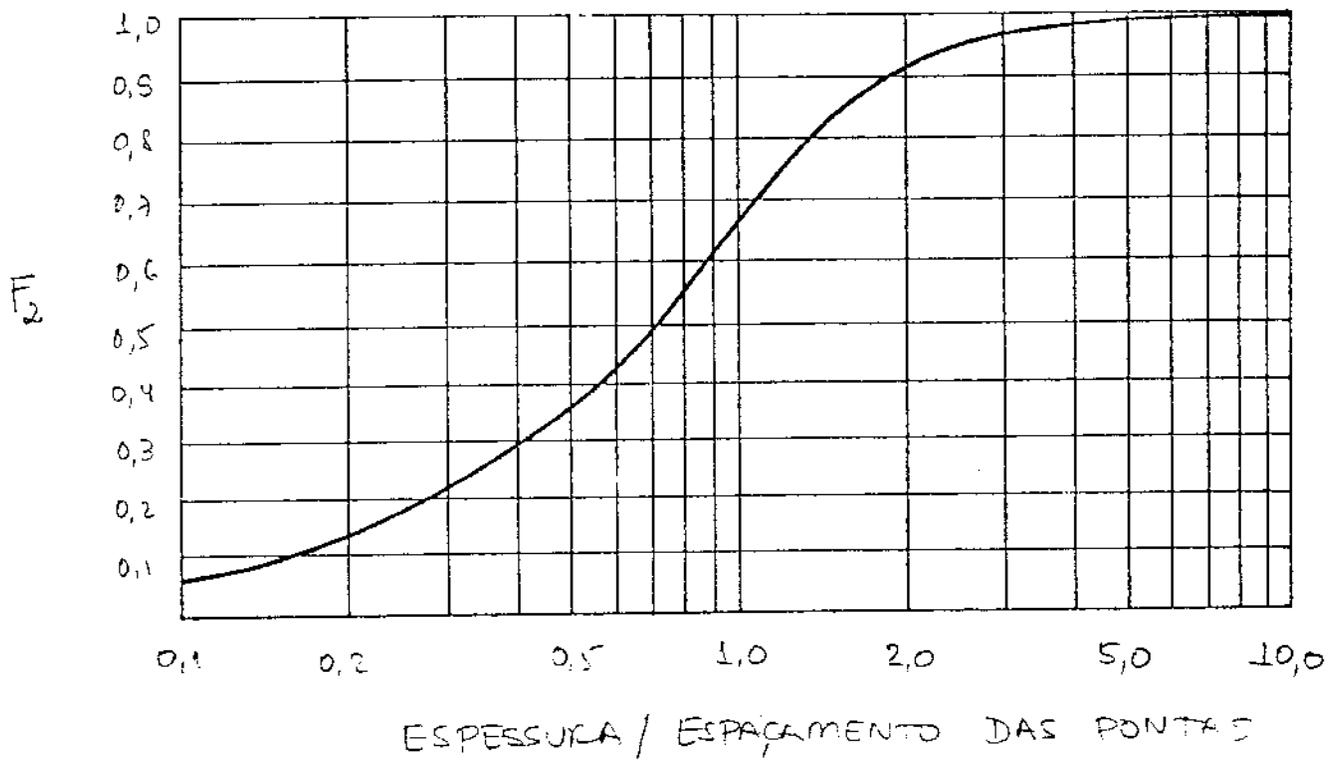
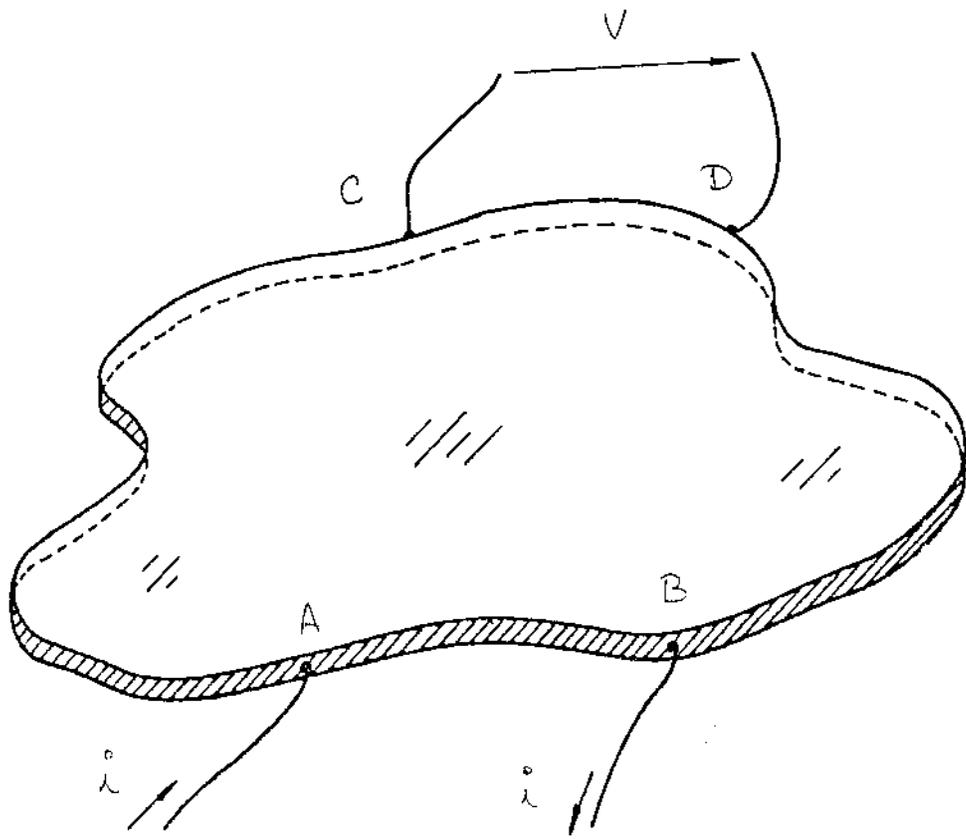


FIGURA 8.6



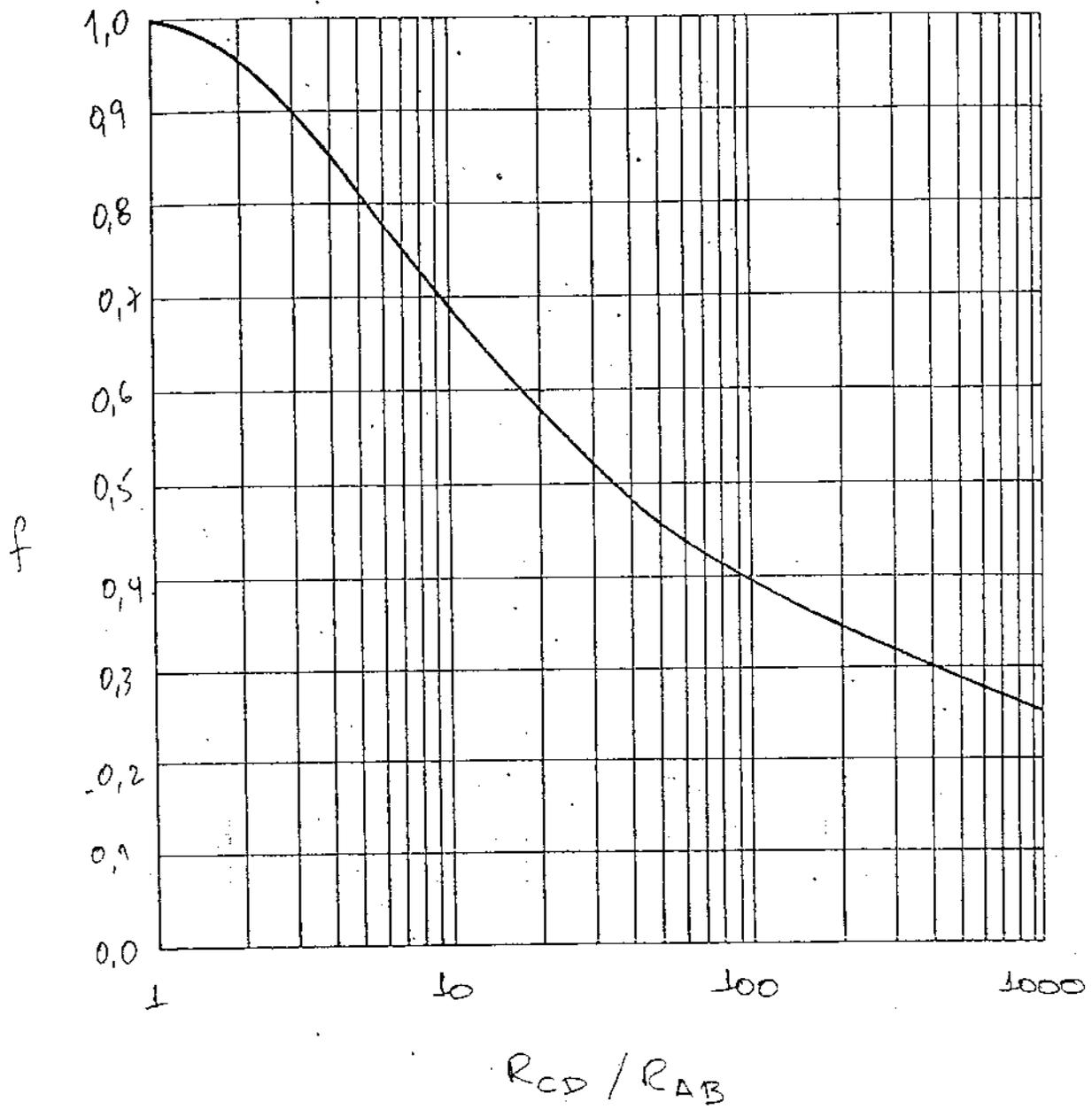


FIGURA 8.8

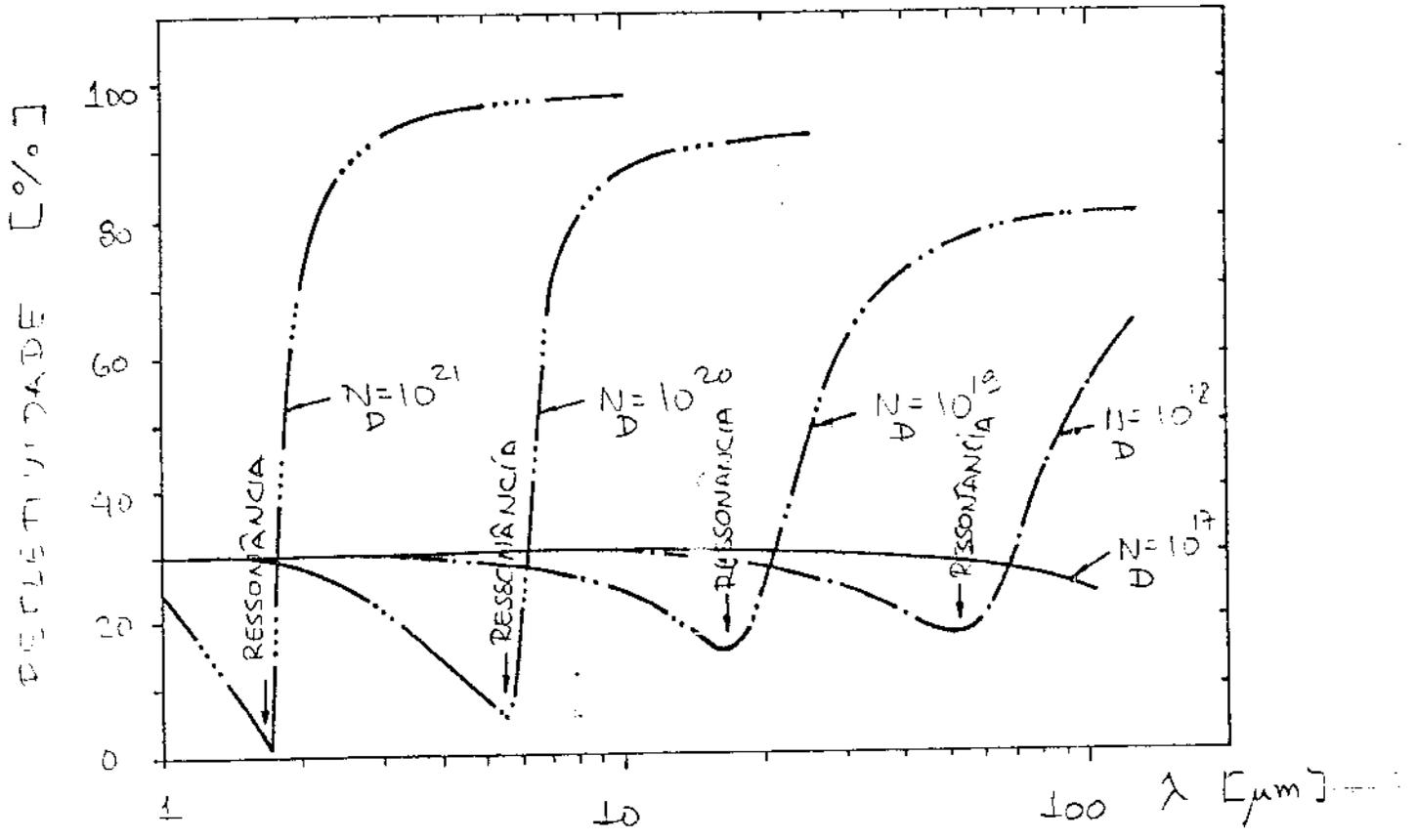


FIGURA 8 S

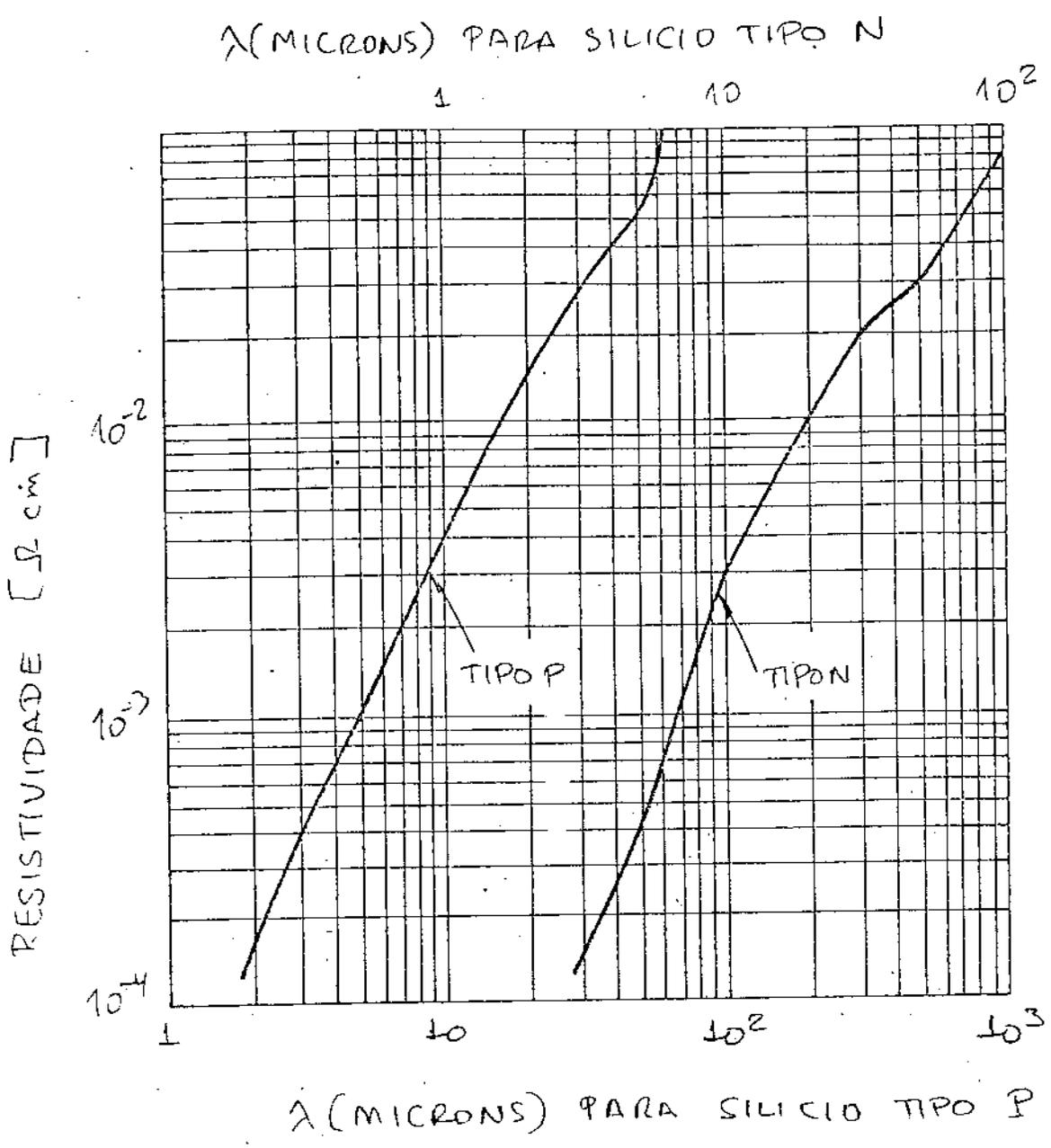


FIGURA 8.10

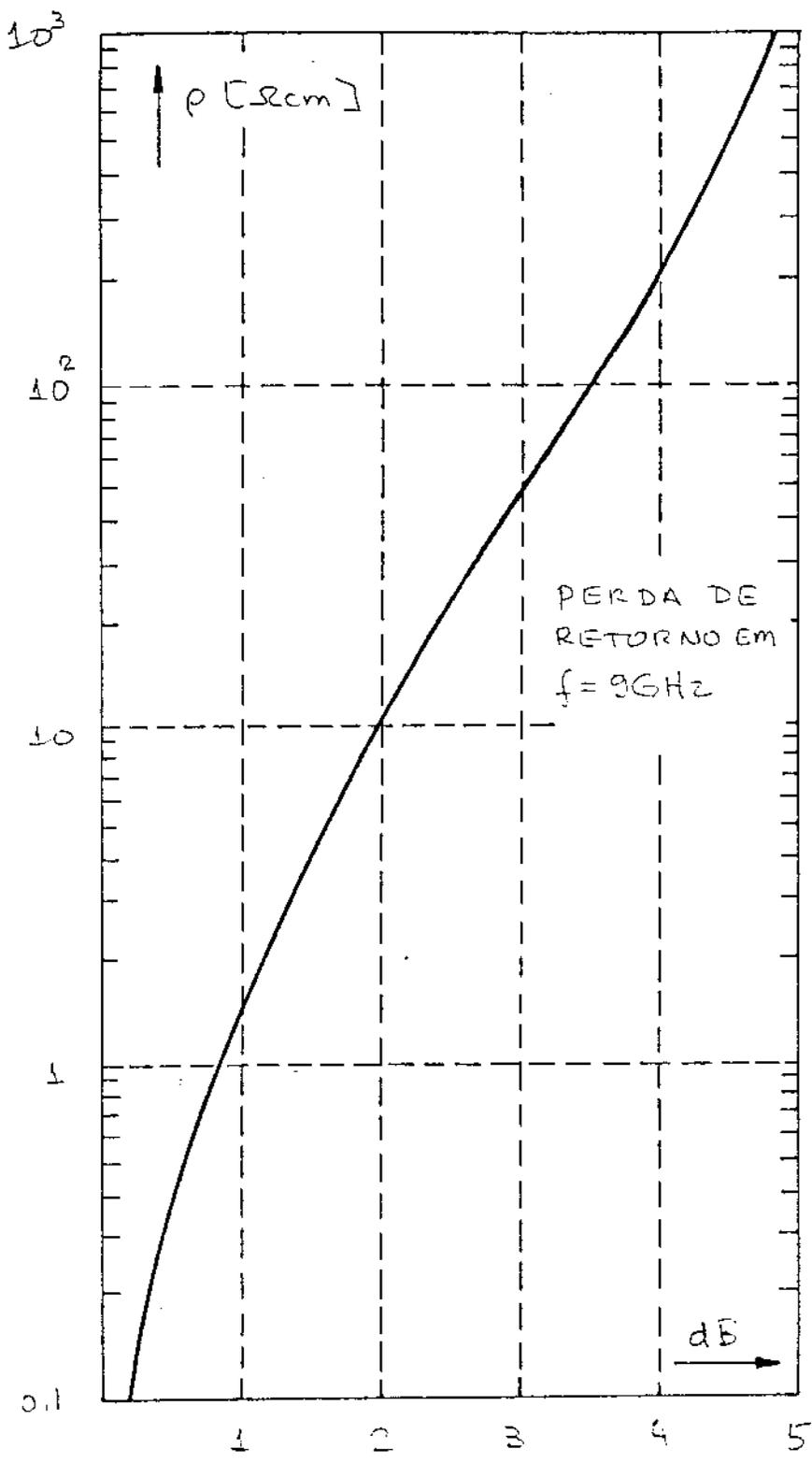


FIGURA 8.11

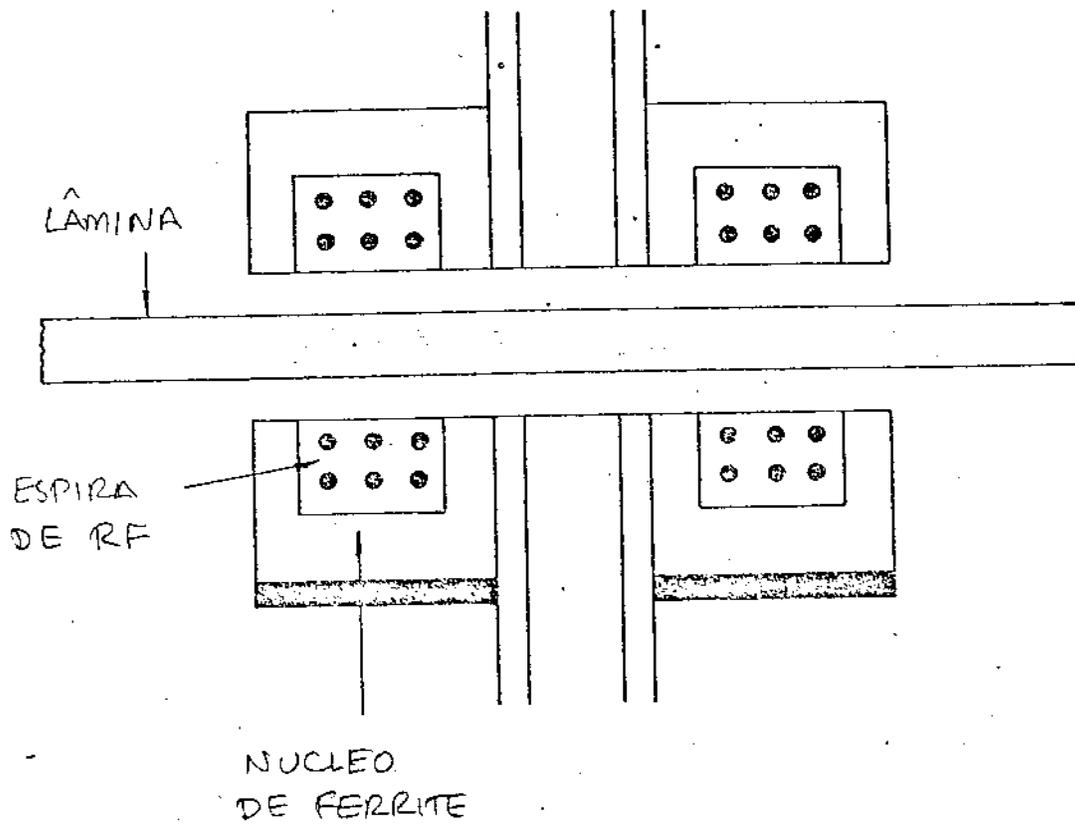


FIGURA 8.12

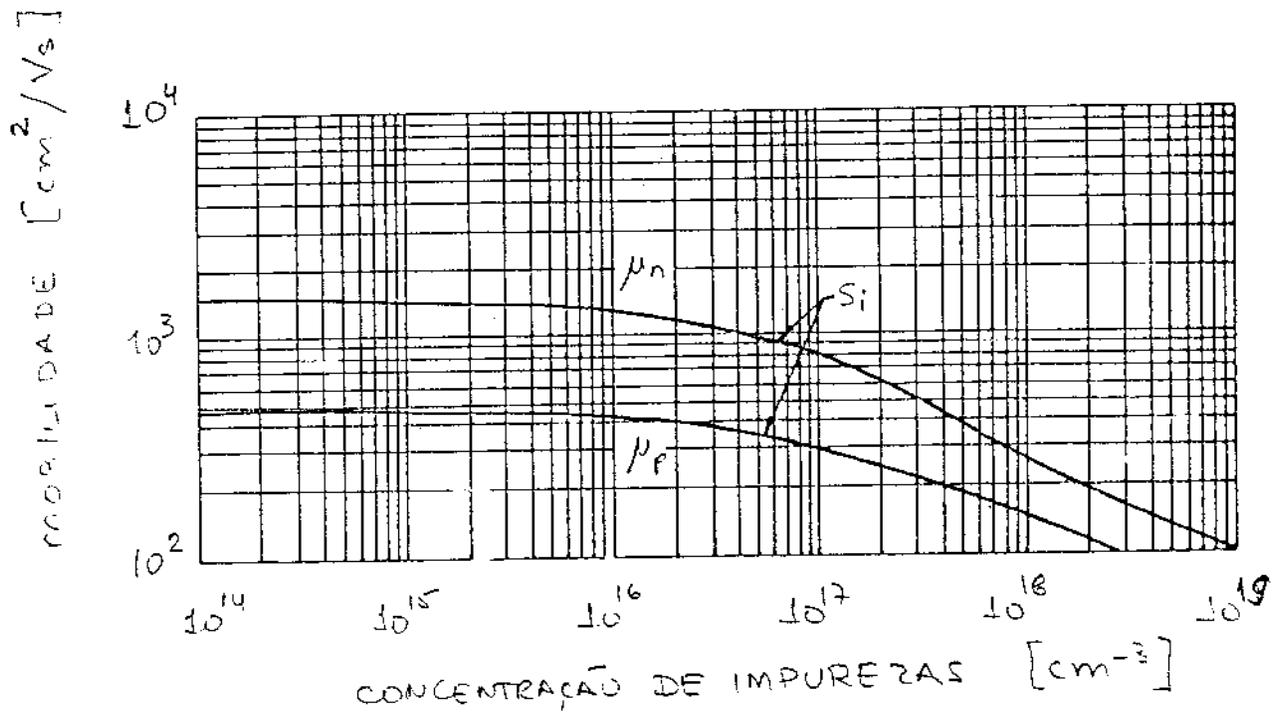


FIGURA 8.13

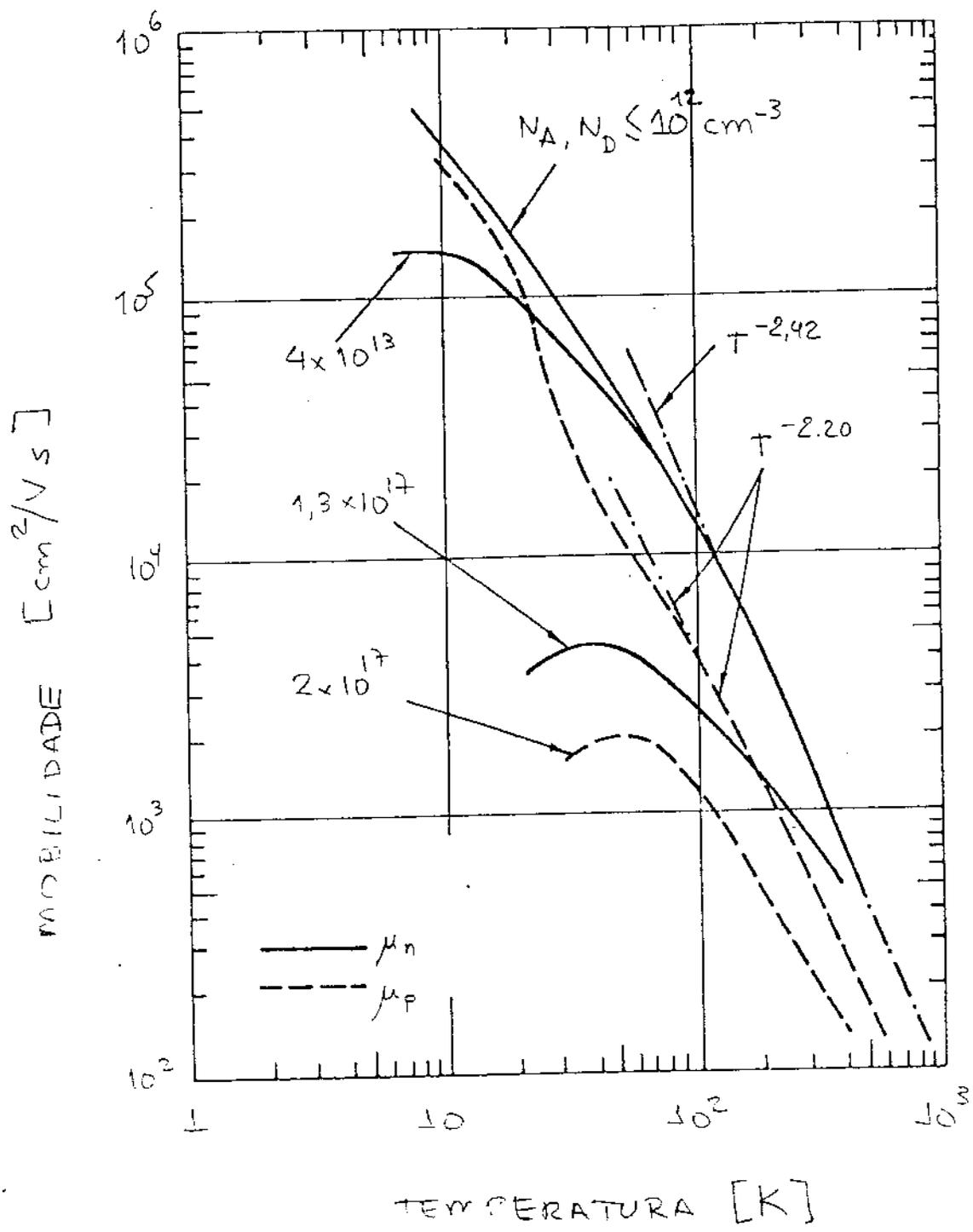


FIGURA D 14

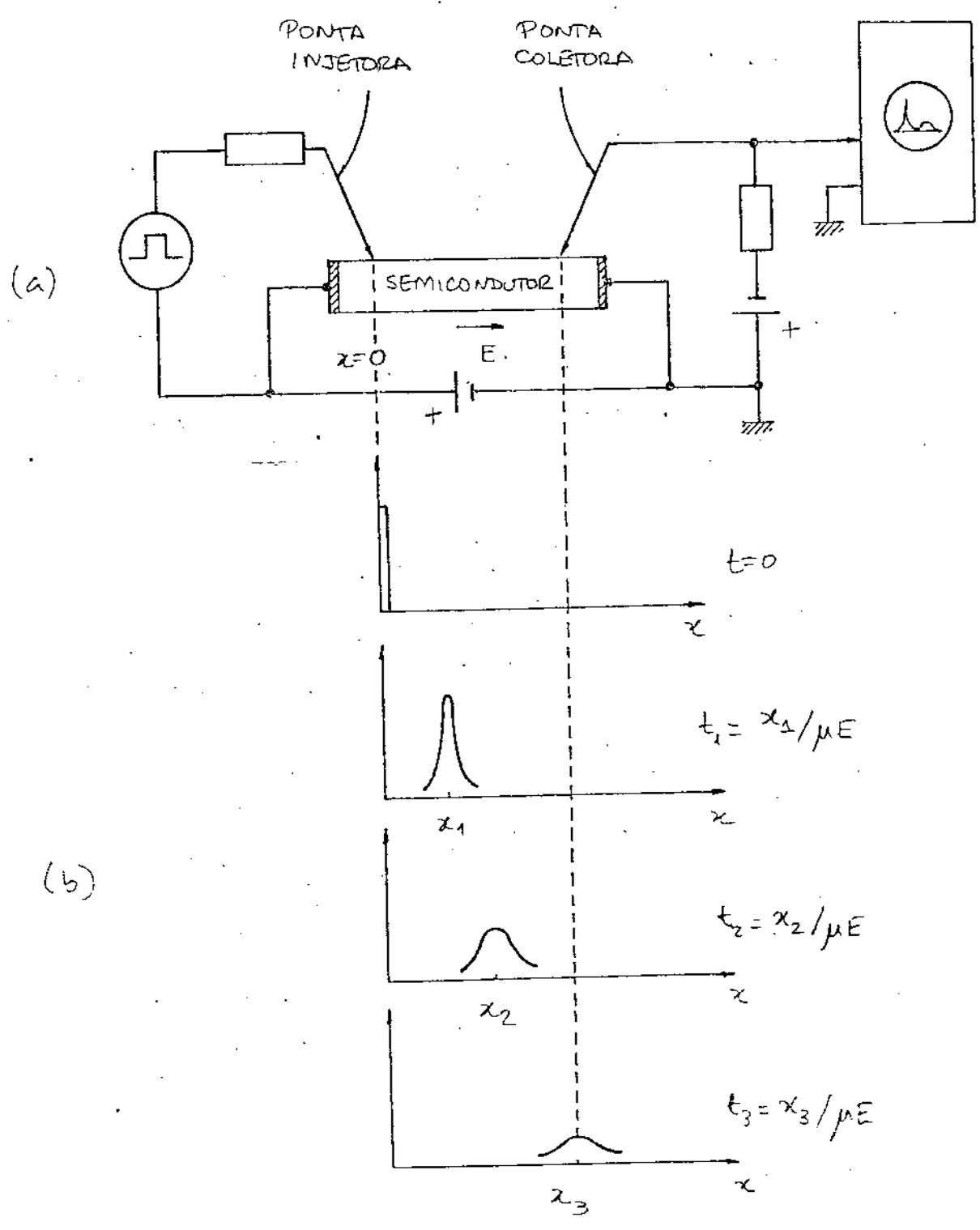


FIGURA 5.15

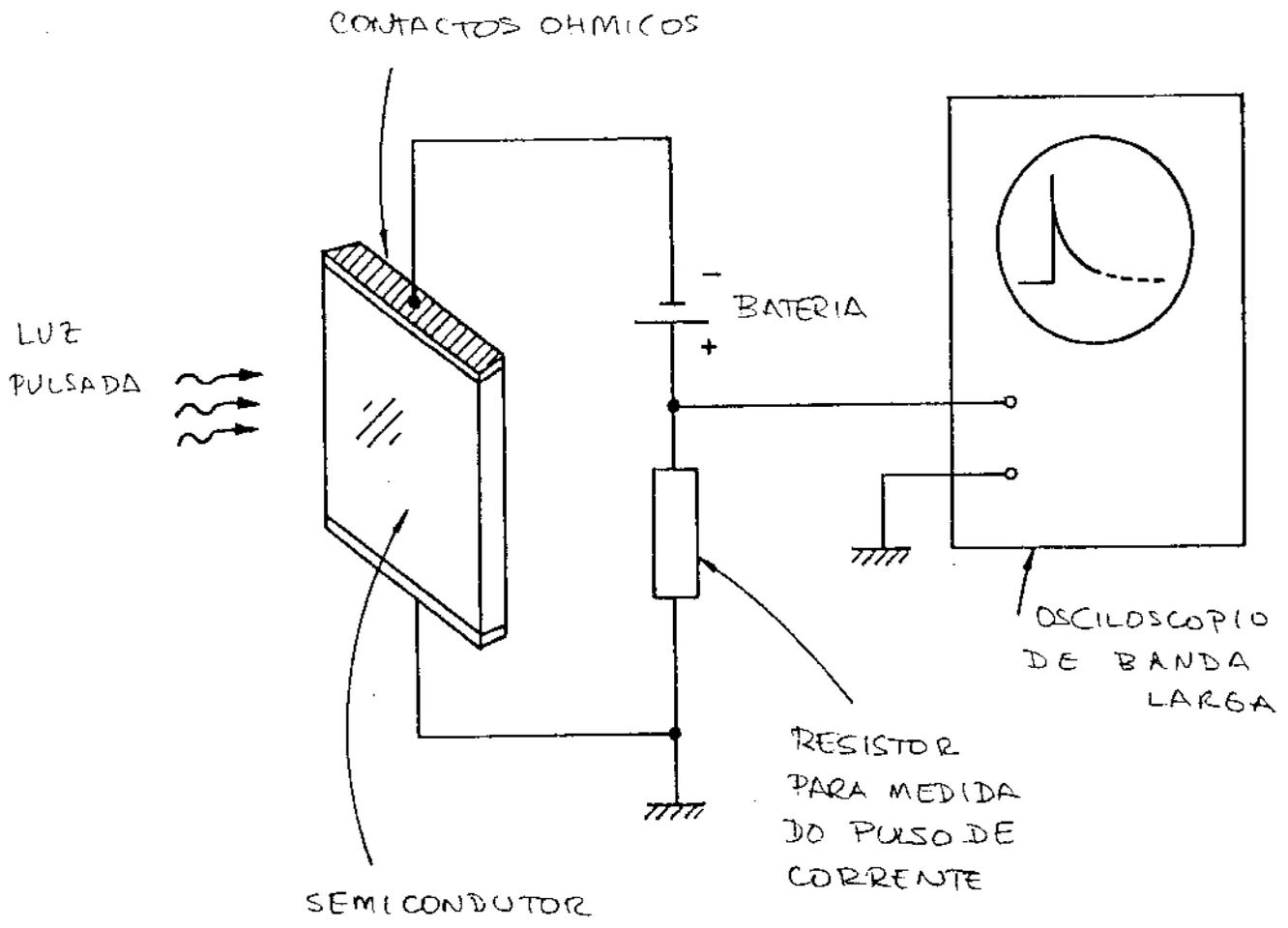


FIGURA 8 16

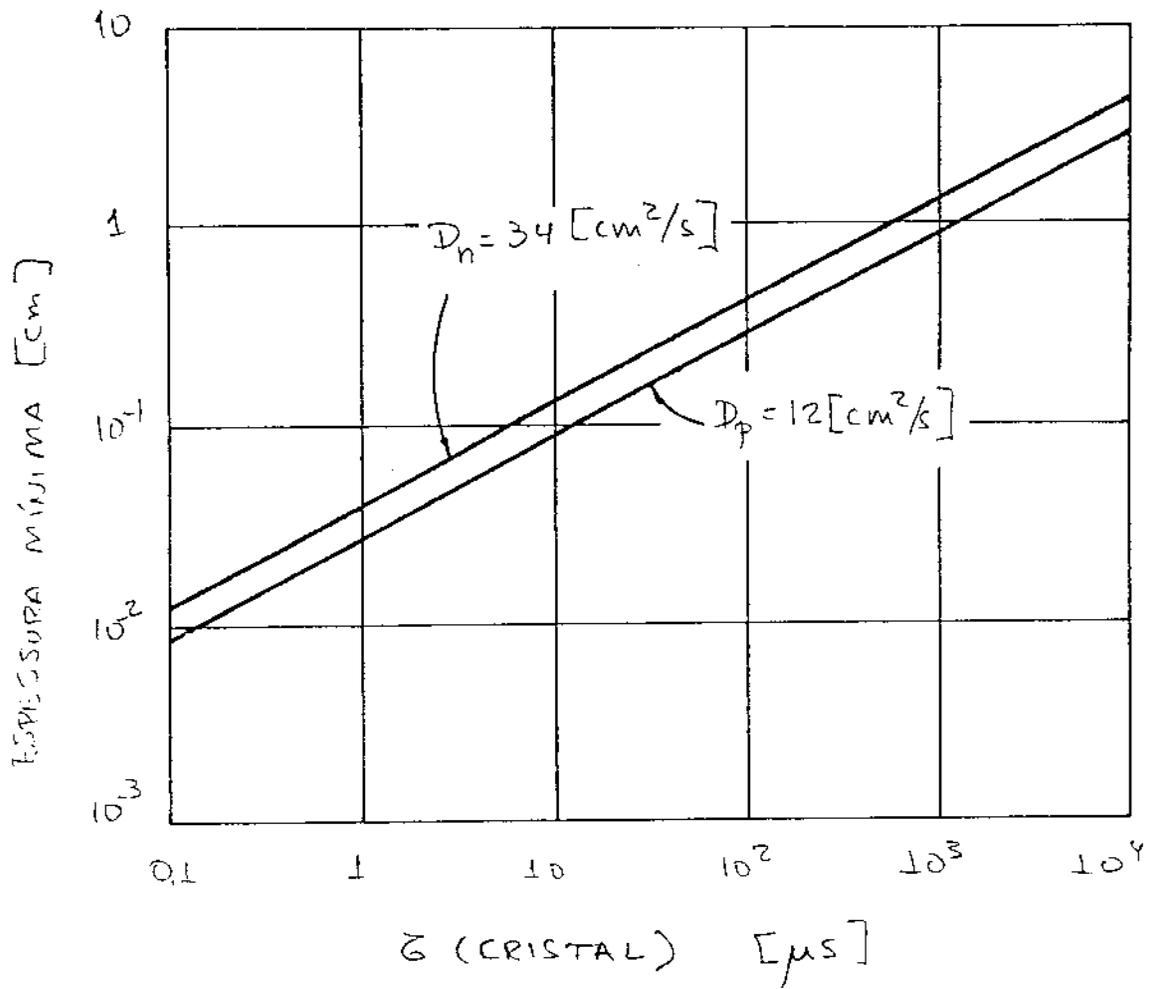


FIGURA 8.17

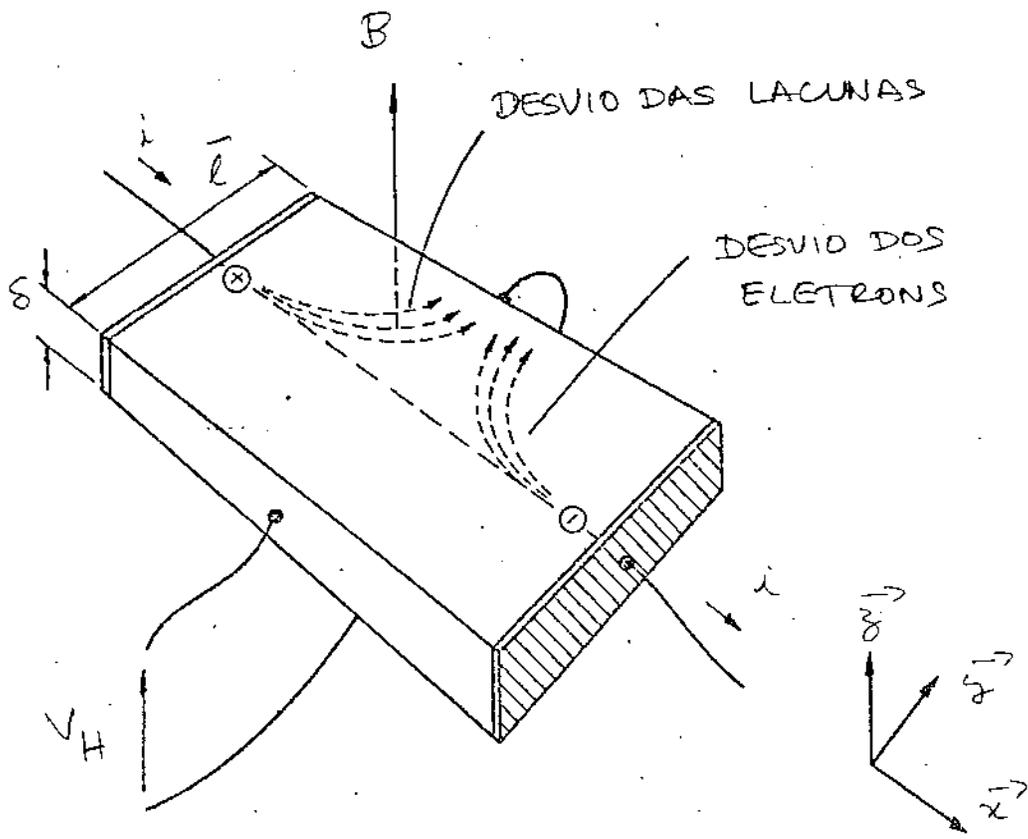


FIGURA 8.18

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO VIII

- 8.1 Método termoeletrico (ponta quente) para determinação do tipo de condutividade do semiconductor.
- 8.2 Curvas da resistividade em função da dosagem líquida ($N_A - N_D$) e do tipo de condutividade no Silício, para a temperatura ambiente |3|.
- 8.3 Geometria do Método das Quatro Pontas para a medida da resistividade.
- 8.4 Fatores de correção para medida da resistividade pelo método das quatro pontas, em barras circulares |5-6|.
- 8.5 Fator de correção (F_1) para a medida de quatro pontas em amostras circulares de raio r |8|.
- 8.6 Fator de correção (F_2) para a medida de quatro pontas em lâminas, devido à espessura (δ) |7|.
- 8.7 Disposição das pontas no Método de Van der Pauw, em amostras finas de qualquer geometria.
- 8.8 Fator de correção a ser utilizado no Método de Van der Pauw, em função de R_{CD}/R_{AB} |21|.
- 8.9 Curvas do coeficiente de reflexão em função da dosagem do cristal de Silício. Os pontos de mínimo são devido à frequência de ressonância de plasma |26|.

- 8.10 Curva de calibração da resistividade em função do comprimento de onda de ressonância de plasma e do tipo de condutividade do Silício.
- 8.11 Curva típica de calibração experimental da resistividade do Silício em função da perda de retorno por microondas em 9 GHz |44|.
- 8.12 Medida da resistividade da lâmina sem contacto, através da mudança da frequência da ressonância de uma bobina com núcleo de Ferrite.
- 8.13 Mobilidade dos elétrons e lacunas em função da dosagem de impurezas no Silício |52|.
- 8.14 Mobilidade dos elétrons e lacunas no Silício em função da temperatura |53|.
- 8.15 a) Arranjo experimental da experiência de Schockley-Haynes.
b) Movimento do pulso devido aos portadores minoritários, em defasagem com o pulso injetado.
- 8.16 Esquema básico da montagem instrumental de determinação do tempo de vida por fotoexcitação |56|.
- 8.17 Espessura mínima sugerida para que o efeito de recombinação na superfície não seja predominante na medida do tempo de vida.
- 8.18 Geometria típica para a medida de efeito Hall.

CAPÍTULO IX

TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE MICROANÁLISE QUÍMICA

1. INTRODUÇÃO

Normalmente a quantidade de impurezas utilizadas para a dosagem dos monocristais de Silício é da ordem de ppm a apenas alguns ppb. Estes níveis, comumente chamados de traços, são muito menores que os limites de sensibilidade dos métodos químicos tradicionais, mas ao mesmo tempo, são extremamente críticos para o funcionamento dos CIs, o que leva à necessidade do uso de técnicas de análise instrumental extremamente sofisticadas. Atualmente os métodos de análise química do Silício estão na vanguarda das técnicas de análise de traço. Devido a esta importância, neste Capítulo vamos fazer uma introdução a estes métodos, destacando os que se encontram em uso presente e outros que mostram um grande potencial de aplicabilidade futura. As técnicas de análise são, via de regra, indiretas, isto é, recorre-se a algum tipo de excitação da amostra e mede-se algum fenômeno em resposta. Portanto, existe uma dificuldade de interpretação dos resultados, que depende diretamente da precisão do modelo utilizado. A confiabilidade da medida pode ser aprimorada através da comparação dos resultados de diferentes métodos, e deste modo as diversas técnicas não são competitivas entre si, mas complementares.

2. TÉCNICAS ELÉTRICAS

Conforme vimos no Capítulo anterior, várias medidas elétricas do Cristal, como por exemplo, resistividade, efeito Hall, tipo de condutividade, mobilidade, tempo de vida, etc., são altamente sensíveis para a detecção das impurezas eletricamente ati-

vas, motivo pelo qual, historicamente, são extensamente utilizadas para avaliação da dosagem. Entretanto, são técnicas não específicas, isto é, não permitem uma identificação qualitativa das impurezas presentes e não são sensíveis às impurezas eletricamente inativas no cristal.

A caracterização qualitativa pode ser feita através de medidas de transientes de capacitância ou corrente em dispositivos tipo MOS ou junções PN, pois pode-se identificar as impurezas ou defeitos através dos seus níveis de energia dentro da faixa proibida do Silício. A excitação do transiente é normalmente feita por meios ópticos ou térmicos [1-3]. Estas técnicas são extremamente poderosas para se medir os estados de superfície e impurezas presentes nas interfaces Silício-Óxido, mas a grande dificuldade para a utilização na caracterização do corpo do cristal é que a construção do dispositivo pode alterar as características iniciais.

3. ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA

A absorção do Silício no Infravermelho é basicamente função dos portadores livres, defeitos, impurezas e da própria rede cristalina. A parcela de contribuição dos portadores livres depende do quadrado do comprimento de radiação (λ^2) e é praticamente predominante em ampla região espectral. Como na temperatura ambiente, aproximadamente todas as impurezas estão ionizadas, o coeficiente de absorção pode ser relacionado com a quantidade de impurezas presentes, mas não é possível a sua identificação, exceto para o caso do Oxigênio e Carbono, que apresentam picos bem notá-

veis no espectro, devido às vibrações de suas ligações com a rede, conforme veremos a seguir. Um dos inconvenientes desta técnica é que a amostra precisa ser polida paralelamente em ambos os lados, para se evitar a dispersão do feixe de radiação.

3.1 - Análise de Oxigênio

Na figura 9.1 [4] temos o espectro de absorção de dois cristais de Silício crescidos pelos métodos CZ e FZ, respectivamente. No cristal CZ, nota-se um pico centrado em torno de $\lambda \approx 9 \mu\text{m}$, que corresponde exatamente à absorção do Oxigênio dissolvido do cadinho, enquanto que o cristal FZ crescido em vácuo não apresenta esta contaminação. Kaiser et al [4] realizaram a calibração deste fenômeno, encontrando uma relação praticamente linear entre a concentração de Oxigênio e o coeficiente de absorção em $9,0 \mu\text{m}$, até praticamente o limite de solubilidade sólida. A relação empírica é a seguinte [5]:

$$\text{Concentração de Oxigênio (ppm)} = 3,2 (\alpha_a - 0,8) \quad (9.1)$$

onde α_a é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e 0,8 corresponde a um coeficiente devido às vibrações da rede do próprio Silício, em $9,0 \mu\text{m}$.

3.2 - Análise de Carbono

A análise de Carbono por espectrometria infravermelha é um pouco mais difícil de ser realizada, pois o pico de absorção ($\lambda \approx 16,5 \mu\text{m}$) está bem próximo de um pico da rede do próprio Silício. A dificuldade pode ser contornada dispondo-se de uma amostra de referência, "livre" de Carbono, e polida sob idênticas condições. Com a utilização de um espectrômetro de feixe duplo, a amostra padrão pode ser colocada no caminho do feixe de referência, e portanto o sinal do feixe transmitido através da amostra em análise será automaticamente corrigido. A figura 9.2 apresenta um espectro típico obtido desta forma [6]. A quantidade de Carbono pode ser calculada por [7]:

$$\text{Concentração de Carbono (ppm)} = 2,2 \delta^{-1} \ln\left(\frac{T_{\text{máx}}}{T_{\text{mín}}}\right) \quad (9.2)$$

onde δ é a espessura da amostra (cm) e $T_{\text{máx}}$ e $T_{\text{mín}}$ os valores máximos e mínimos de transmissão, respectivamente, medidos conforme a figura 9.2. Este método pode ser aplicado desde concentrações de 100 ppb de Carbono até concentrações próximas do limite de solubilidade sólida.

4. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NUCLEAR (AAN)

A Análise por Ativação Nuclear (AAN) consiste em bombardear-se a amostra com partículas de alta energia, como neutrons rápidos, neutrons térmicos, protons, tritons, etc., de forma a transmutar-se as impurezas em radioisótopos. Para análise de traços no Silício, a irradiação com fluxo de neutrons térmicos é a mais indicada, pois permite que a influência dos radioisótopos do próprio semiconductor possa ser atenuada com maior rapidez. A sensibilidade de detecção depende diretamente da radioatividade induzida (A_{ir}), determinada por:

$$A_{ir} = N_x \sigma \varphi [1 - \exp(-\zeta t_{irr})] \quad (9.3)$$

onde:

A_{ir} : Atividade Nuclear Induzida

N_x : Número de Átomos da Impureza

σ : Secção de choque para Neutrons

φ : Fluxo de Neutrons

ζ : Constante de Decaimento Radioativo = $0,693 /$ Vida Média

t_{irr} : Tempo de Irradiação

Tipicamente utilizam-se fluxos entre 10^{13} e 10^{14} neutrons cm^{-2}s , durante tempos de 0,5-24h. Após a irradiação existe uma enorme variedade de isótopos. Em especial, conforme vimos no Capítulo IV, há uma predominância da transmutação de ^{31}Si em ^{31}P . O tempo de vida deste decaimento é de 2,6h, e portanto após 24h existirá somente 0,2% da atividade inicial, o que é suficiente para que as impurezas de vida mais longa sejam detectadas sem mascaramento. Através da espectrometria da energia das radiações γ e β

e de seu decaimento pode-se determinar qualitativamente as impurezas presentes. A análise quantitativa é feita a partir da contagem da atividade nuclear induzida (A_{ir}). A figura 9.3 [8] mostra os elementos da Tabela Periódica que produzem radioisótopos adequados para a AAN. Apesar dos elementos leves (H, Li, Be, B, C, N, ...) não serem detectáveis, a AAN tipicamente consegue medir concentrações menores que 0,1 ppb para a maioria dos elementos (Na, As, Cu, Ta, W, ...), o que torna este método um dos mais poderosos para a análise de impurezas no Silício [9-11]. As principais desvantagens são a necessidade do uso de um reator nuclear adequado, o longo tempo de medida, a geração de defeitos devido à irradiação e à contaminação com o Fósforo (^{31}P) transmutado.

5. TÉCNICAS DE FEIXE

Basicamente, as técnicas de feixe para a análise da composição química de superfície, consistem em excitar-se a amostra sob vácuo com uma "ponta de prova" de elétrons, íons ou fótons (vide figura 9.4), provocando a ocorrência de diferentes fenômenos, que induzirão à emissão de elétrons, íons, fótons ou partículas neutras, pelo próprio material. Dependendo do tipo de feixe, de sua energia, e do fenômeno analisado, estes métodos requerem instrumentação completamente diferente e portanto são classificados sob diversos nomes. As técnicas mais importantes são a Espectroscopia de Elétrons para a Análise Química (EEAQ), Espectroscopia de Elétrons Auger (EEA), Espectrometria de Massa de Íons Secundários (EMIS), Espectrometria de Massa por Ionização de Laser (EMIL) e Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (ERR).

A figura 9.5 fornece uma ilustração simplificada para a distinção entre estes métodos.

Nas técnicas de feixe, a área da superfície analisada é, em geral, da ordem de $20 \mu\text{m}^2$ ou menos, o que corresponde a um volume de análise de 10^{-11} a 10^{-12}cm^3 . Isto implica na necessidade do uso de técnicas de Ultra-Alto-Vácuo e extremo cuidado na limpeza e manuseio da amostra, pois qualquer filme adsorvido na superfície representará percentualmente um volume comparável ao material em teste. A alta resolução espacial do feixe também vai limitar a precisão da análise quantitativa, nos casos de rugosidade ou defeitos topológicos da superfície, ou de distribuições não homogêneas das impurezas.

5.1 - Espectroscopia de Elétrons para a Análise Química (EEAQ)

Fundamentalmente a EEAQ baseia-se no fenômeno fotoelétrico. Através da incidência de Raios X sobre a amostra ejetam-se elétrons, cuja energia é analisada e correlacionada com o átomo emissor, obtendo-se a informação química. Os trabalhos pioneiros de foto-emissão com Raios X foram feitos por P. Auger [12-13], mas o desenvolvimento recente da técnica baseia-se principalmente no trabalho de K. Siegbahn et al [14].

A absorção de uma quanta de Raios X, com energia $(h\nu_1)$ maior do que a que prende os elétrons das camadas eletrônicas internas, por um determinado átomo M, provocará a sua ionização, de acordo com:



onde e_1^- é o elétron ejetado, também denominado de "fotoeletron". O íon excitado (M^{*+}), deve relaxar com a ocupação do orbital vazio por um elétron de camada mais externa, que dissipará sua energia pela emissão de um fóton, conforme a equação 9.5), ou emitindo um elétron secundário (Auger), conforme a equação 9.6).



A probabilidade de ocorrer uma ou outra reação de relaxação depende, conforme pode ser visto na figura 9.6 [15], do número atômico do elemento. A energia do elétron e_2^- (Auger), é função apenas dos níveis eletrônicos do elemento M e não da radiação incidente, e portanto, pode ser utilizada como um padrão preciso para medida da energia de e_1^- . Na figura 9.5 temos um diagrama dos níveis de energia do sistema, compreendendo a amostra (semicondutor), o espectrômetro (metálico), e o fóton incidente.

Na EEAQ analisa-se somente a energia dos fotoelétrons ejetados, desprezando-se os elétrons Auger. A energia cinética E_{cd} dos fotoelétrons ao atingir o detector do espectrômetro (veja figura 9.7) pode ser calculada por:

$$E_{cd} = E_c + q\psi_s - q\psi_d \quad (9.7)$$

onde E_c é a energia cinética de ejeção, q a carga elementar e ψ_s e ψ_d as funções de trabalho no semiconductor e detector, respectivamente. Pela lei de conservação de energia, a energia de ligação do fotoelêtron (E_L) pode ser calculada por:

$$E_L = hv_1 - E_{cd} - q \psi_d \quad (9.8)$$

No caso geral, somente os valores relativos de E_L são relevantes, pois podem ser diretamente correlacionados com a energia cinética dos elétrons incidentes (E_{cd}), tendo-se em mente que ψ_d deve ser constante em todo espectro. Caso for necessário medir o valor absoluto de E_L , ψ_d deve ser conhecido com precisão. Isto é normalmente feito calibrando-se o espectrômetro com a linha 4f do Ouro.

Como a precisão da EEAQ depende fundamentalmente da monocromaticidade e intensidade da radiação incidente, procura-se em geral, utilizar-se elementos emissores de pequeno número atômico. As fontes mais comuns são tubos de Raios X com anodo de Alumínio, rotativo e refrigerado ($K_\alpha = 1.486,6$ eV).

Para a análise de energia dos fotoelétrons existem diversos tipos de espectrômetros, baseados principalmente em potenciais eletrostáticos e magnéticos, com diferentes configurações [16]. Na figura 9.8 temos um exemplo de um espectrômetro do tipo esférico. O potencial retardador permite que se atenua a energia cinética dos fotoelétrons de cerca de 1000 eV para 100 eV, tornando mais simples a sua deflexão. Variando-se o potencial refletor ou o retardador, consegue-se a focalização de elétrons com diferentes energias no orifício de abertura do detector, e portanto, a varredura de todo espectro, com resolução melhor que 0,1%.

Conforme pode-se observar na figura 9.9 [14], cada e-

lemento químico de número atômico Z , possui elétrons com energias de ligação específicas e portanto é facilmente identificado pela EEAQ. Além disto, pode-se obter informações sobre suas ligações através de um fenômeno denominado de "deslocamento químico", descrito a seguir. Em um átomo neutro, cada elétron de camada interna está sujeito às forças de atração do núcleo e às forças de repulsão e blindagem de parte da carga do núcleo pelos elétrons externos. A diminuição ou aumento dos elétrons externos na formação de uma ligação química, causará uma mudança neste equilíbrio de forças e portanto, uma diferença na E_L dos elétrons internos. Através de um espectrômetro de alta resolução pode-se detectar os deslocamentos, o que permite à EEAQ identificar o tipo de ligação e a estrutura molecular envolvida.

Como pode-se observar ainda na figura 9.9, a energia dos fótons K_{α} do Alumínio é suficiente para a excitação dos estados eletrônicos da maioria dos elementos. A sensibilidade da EEAQ depende fundamentalmente da seção de choque para o efeito fotoelétrico e da predominância e emissão dos fotoelétrons em relação aos Auger. A figura 9.10 [17] mostra que a maioria dos elementos, com exceção dos mais leves, possui orbitais com seção de choque apreciável. Portanto, elementos leves como H, B, C, P... Ca praticamente não são detectáveis, pois além disso, como pode-se observar na figura 9.8, devido ao seu baixo número atômico, a probabilidade de emissão de fotoelétrons é mínima, em comparação aos Auger.

A EEAQ é praticamente uma análise química superficial, pois apesar dos Raios X penetrarem alguns microns de profundidade, o caminho livre médio dos fotoelétrons no sólido é de apenas ~5 a 40 Å [18], o que representa no máximo a análise química de 1 a 10

camadas atômicas. Em compensação o material para a microanálise pode ser de 10^{-6} g ou menos. A sensibilidade de detecção é bastante pobre, estando tipicamente em torno de 0,1-1%, o que impede o uso desta técnica para a detecção de pequenas concentrações de impurezas no Silício. A EEAQ é utilizada principalmente para a análise dos filmes depositados ou difundidos na lâmina durante ou após o seu processamento. Através do uso conjunto de um feixe iônico para o bombardeio corrosivo da superfície pode-se medir o perfil de concentração química em função da profundidade da amostra, através da remoção e análise de camada por camada atômica. A figura 9.11 [19] mostra um exemplo do perfil de composição química, medida pela EEAQ, de uma estrutura de filme fino formada por camadas alternadas de SiO_2 e ZrO_2 . Para este tipo de análise o feixe de Raios X deve ser suficientemente colimado, de modo a compensar eventuais problemas de não homogeneidade no ataque iônico. Nos equipamentos mais antigos a colimação do feixe era de no máximo 1-2 mm de diâmetro, o que representava uma enorme área de corrosão iônica e portanto, frequentes problemas de repetibilidade e um longo tempo de medida. Atualmente, com monocromadores duplos, consegue-se a focalização em torno de 150 μm de diâmetro, o que é suficiente para análises mais precisas e rápidas.

5.2 - Espectroscopia de Elétrons Auger (EEA)

Na Espectroscopia de Elétrons Auger analisa-se especificamente a energia dos elétrons Auger ejetados. Normalmente emprega-se um feixe de elétrons energéticos (1-10 keV) para excitação da amostra, ao invés dos Raios X utilizados na EEAQ, visando

aumentar a probabilidade de emissão Auger, em relação à dos fotoelétrons.

5.2.1 - Mecanismo de Ejeção Auger |20|

A produção de elétrons Auger pode ser ilustrada através da figura 9.12, onde temos representados os níveis dos orbitais eletrônicos do Silício, tomados em relação ao nível de Fermi E_F , considerado como de energia zero. A faixa de energia contínua corresponde à faixa de valência do cristal. Quando um dos feixes de excitação arranca um elétron da camada K, por exemplo, outro elétron de uma camada mais externa pode preencher o orbital vazio de menor energia. Na figura 9.12, por exemplo, supõe-se que o orbital K seja preenchido por um elétron da camada L_1 . A energia liberada nesta transição ($L_1 \rightarrow K$) pode ser emitida como um fóton, ou repassada a outro elétron da estrutura. Se esta energia for suficiente, o elétron receptor pode ser ejetado do átomo ou do cristal. Na ilustração da figura 9.12, supõe-se que isto ocorre por exemplo, com um elétron do orbital $L_{2,3}$. Neste exemplo, diz-se que ocorreu uma transição Auger do tipo $KL_1 L_{2,3}$. A energia do elétron Auger depende apenas dos níveis atômicos internos e portanto, fornece uma indicação precisa sobre o tipo de átomo emissor. O cálculo exato da energia do elétron Auger não é simples, pois após a ejeção o átomo está duplamente ionizado. Existem alguns métodos empíricos e semiempíricos para esta estimativa |20-21|. Como o mecanismo Auger depende basicamente da interação entre três elétrons internos, o Be ($Z = 4$) é o elemento mais leve que fornece elétrons Auger, pois o L_1 ($Z = 3$) possui apenas um elétron na

camada L. Entretanto, no sólido, os elétrons de valência se encontram compartilhados e portanto, é possível observar-se transições Auger do tipo KVV (V ≡ valência) mesmo para o He (Z = 2).

5.2.2 - Distribuição Energética dos Elétrons Secundários

A observação grosseira da distribuição de energia dos elétrons emitidos pelo sólido apresenta um comportamento como o ilustrado na figura 9.13. Praticamente 90% dos elétrons secundários estão próximos da origem $E = 0$, pois o pico na energia do feixe incidente E_0 refere-se aos próprios elétrons primários, retroespalhados por choques elásticos com o cristal.

A explicação para o grande número de elétrons secundários, com energia próxima de $E = 0$, é a de que eles são formados por um processo de cascata, com energia decrescente. Por exemplo, os elétrons secundários liberados pelo choque de um elétron primário com seus respectivos átomos, podem agir como primários em outros átomos liberando mais secundários, em um processo multiplicativo. Os picos correspondentes aos elétrons Auger só poderão ser observados na figura 9.13 se sua escala vertical for aumentada na região entre $E = 0$ e E_0 . A amplificação direta do sinal tem pouca sensibilidade, pois os picos referentes às transições Auger estão mascarados pelo espectro de fundo dos elétrons secundários. Para a solução deste problema, recorre-se à amplificação diferencial, isto é, levanta-se o espectro de $dN(E)/dE$. Os picos referentes aos elétrons Auger aparecem então de forma bem definida. Na figura 9.14 temos uma comparação entre o espectro direto $N(E)$ e o diferenciado $dN(E)/dE$ para um cristal de Silício com aproxi-

madamente uma camada atômica de Oxigênio na superfície. Os espectros de $dN(E)/dE$ para cada elemento da Tabela Periódica podem ser vistos na bibliografia [22].

5.2.3 - Instrumentação e Análise Química

Na figura 9.15 temos o esquema básico de um espectômetro Auger [23]. A câmara da amostra deve ter um sistema de alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ T), para que a composição química da superfície não fique alterada com os gases adsorvidos. Os elétrons emitidos são separados eletrostaticamente por um analisador coaxial. A corrente coletada na válvula eletromultiplicadora é proporcional à abertura da janela (resolução), e à $N(E)$. Para se trabalhar de modo diferenciado injeta-se um potencial alternado no cilindro externo do analisador e mede-se apenas o primeiro harmônico da corrente da eletromultiplicadora.

Nos modernos equipamentos a colimação do feixe incidente pode ser até da ordem de 0,1 μ m de diâmetro, o que permite uma resolução lateral bem superior a EEAQ. A análise química é essencialmente superficial, pois o caminho livre de escape dos elétrons Auger, sem colisões com o sólido, é geralmente menor que 50 Å. O perfil de composição química da amostra pode ser levantado com grande rapidez, desde que o equipamento possua um canhão de íons para a corrosão da superfície, pois a área de ataque pode ser bem pequena.

A análise química quantitativa é difícil de ser feita devido à falta de informação numérica dos parâmetros envolvidos

nos mecanismos de ejeção dos elétrons Auger. Vários modelos podem ser encontrados na literatura para esta discussão [20, 24-25]. Normalmente a análise é feita de forma semi-empírica, através da seguinte expressão:

$$C_M = \frac{\alpha_M I_M}{\sum_n \alpha_n I_n} \quad (9.9)$$

onde C_M é a concentração de um elemento M, I_M a intensidade de seu pico Auger e I_n são as intensidades dos picos Auger dos elementos químicos formadores da estrutura do sólido. Os coeficientes α podem ser obtidos através de padrões conhecidos. Além da dificuldade teórica existem as de ordem prática, como por exemplo os problemas de rugosidade da amostra, a dificuldade da medida absoluta das intensidades do pico, etc. Atualmente, o limite de detecção da maioria das impurezas presentes no Silício pela EEA está em torno de no máximo 100 ppma.

5.3 - Espectrometria de Massa de Íons Secundários (EMIS)

Na Espectrometria de Massa de Íons Secundários (EMIS), a amostra é bombardeada com um feixe de íons, de energia de alguns keV. A figura 9.16 [26] ilustra esquematicamente a dinâmica de interação íon-sólido. O íon incidente penetra no material através de colisões múltiplas, o que pode provocar a emissão de elétrons, átomos, íons, ou moléculas, em um processo de cascata. Nes

ta trajetória o íon incidente perde sua energia cinética, ficando definitivamente implantado no material. Os íons secundários liberados são analisados através de um espectômetro de massa, que faz a separação qualitativa por meio da relação massa/carga das partículas.

5.3.1 - Instrumentação

A microsonda de EMIS possui basicamente dois espectrômetros de massa, um para a seletividade do feixe de íons primários e outro propriamente para a análise dos íons secundários, conforme ilustrado na figura 9.17 [27]. Os íons primários são gerados a partir de gases (Ar, O₂, N₂), ou por sólidos (C_s⁺). No primeiro caso utiliza-se uma câmara de descarga elétrica com compressão magnética, conhecida com "duoplasmatron" [28]. Para o caso dos sólidos, recorre-se diretamente à evaporação do material, através de um filamento-refratário aquecido, ou de um feixe de elétrons. Os íons produzidos são extraídos das câmaras de ionização por fortes campos elétricos, filtrados pelo espectrômetro de massa primário, e através de lentes eletrostáticas são focalizados e posicionados em relação ao plano da superfície da amostra. Bons equipamentos conseguem produzir focos de área menores que 1 μm². Os íons secundários ejetados da superfície bombardeada são acelerados para o analisador. Se este for do tipo magnético simples, conforme a figura 9.17, cada partícula carregada, ao penetrar na região de campo magnético uniforme terá uma trajetória semicircular com raio característico de sua relação massa/carga, de

vido ao equilíbrio entre a força de Lorentz e a força centrípeta, que agem sobre ela. Através de uma fenda com abertura limitada na saída do setor magnético consegue-se selecionar apenas o feixe de sejado, caso não ocorram superposições, isto é, íons diferentes mas com mesma relação massa/carga, como por exemplo o $^{28}\text{Al}^+$ e o $^{56}\text{Fe}^{++}$. Com variação programada do campo magnético ou do campo elétrico de aceleração, consegue-se varrer todo o espectro de identificação do feixe. A resolução do analisador magnético pode ser aprimorada com detalhes que incluem setores duplos, fendas internas, etc. [29]. Alguns equipamentos utilizam analisadores do tipo Quadripolo, [30], que possuem a simplicidade de não necessitar campo magnético DC, pois a seleção é feita através da estabilidade da trajetória do feixe quando submetido simultaneamente a um potencial DC e outro AC, de alta frequência, exatamente ortogonais à sua direção. Apesar de sua resolução ser pior, seu menor tamanho o torna ideal para a montagem em instrumento onde a análise de EMIS é combinada com outras, como por exemplo a EEAQ. a EEA, etc.

A detecção dos íons é feita por copos de Faraday ou por conversores multiplicativos de íons-elétrons (dinodos). A figura 9.18 apresenta um espectro típico do sinal amplificado, em função da relação massa/carga. Como o feixe realiza uma pulverização catódica, pode-se fixar o setor magnético na posição correspondente (e/m) de uma impureza interessante e deste modo medindo-se a intensidade do sinal em função do tempo, obter-se um gráfico da concentração desta impureza em função da profundidade na amostra, conforme ilustrado na figura 9.19 [26].

5.3.2 - Limitações da EMIS

A profundidade da análise química depende basicamente da massa e energia dos íons incidentes e da massa e energia elástica dos átomos formadores da composição estrutural da amostra. A figura 9.20 [31] mostra uma distribuição típica de átomos ejetados em função de sua profundidade original, para uma amostra de Silício bombardeada com íons de Ar^+ . Como pode-se notar, a maioria das partículas provém de uma profundidade de escape menor que 6 Å, o que indica que praticamente toda informação é obtida a partir de uma ou duas camadas atômicas. No caso geral, quanto maior a massa e energia elástica dos átomos da amostra e quanto menor a massa e energia dos íons incidentes, menor a profundidade da análise.

A EMIS é evidentemente uma análise destrutiva, não somente sob a superfície analisada, mas também nas regiões próximas, devido à inevitável formação de Raios X duros e Raios γ , durante o bombardeamento.

A quantidade de massa necessária para uma boa análise depende da taxa de geração de íons secundários pela amostra em relação à quantidade de partículas ejetadas, (normalmente em torno de 1 a 0,1%), da eficiência de focalização na entrada do analisador de massa, da eficiência e resolução do sistema de detecção, do tipo de íons presentes na amostra e do tipo de íons utilizados para bombardeio.

Em princípio, a concentração de um elemento X pode ser determinada a partir da concentração de um dos seus isótopos, que pode ser avaliada através da correspondente corrente de íons se-

cundários, I_s , através da seguinte fórmula [26]:

$$C_X = \frac{I_s}{I_p S^+ f} \quad (9.10)$$

onde C_X é a concentração fracional, I_p a corrente de íons primários, S^+ a taxa de ionização e f o fator de transmissão do espectômetro. A taxa de ionização S^+ depende da energia de ionização do elemento, da afinidade eletrônica dos íons incidentes, da estrutura atômica da amostra e da superfície. Tipicamente para um mesmo elemento, S^+ pode variar de várias ordens de grandeza em função destas condições. Pode ocorrer inclusive variação temporal durante a análise. Por exemplo, bombardeando-se um metal com íons de Ar^+ a taxa de ionização inicial é elevada, mas decai exponencialmente com o tempo. Por outro lado, se a amostra for bombardeada com íons de O_2^+ , a taxa de ionização é alta e constante. A partir desta informação, o primeiro fenômeno pode ser explicado admitindo-se que inicialmente a amostra possuía um filme de Oxigênio adsorvido quimicamente sobre sua superfície, o que facilitou a ionização. Portanto a previsão do valor de S^+ para uma determinada medida deve levar em consideração uma série muito grande de parâmetros. Usualmente utiliza-se um enfoque semi-empírico, baseado em padrões de calibração. O fator de transmissão f depende somente do analisador disponível, sendo tipicamente da ordem de 10^{-4} - 10^{-3} . Obviamente quanto maior for a fenda de saída do analisador de massa, maior a transmissão, mas em compensação a resolução diminui, o que não é uma vantagem para a análise de traços, devido à maior interferência dos diversos íons no espectro. Por exemplo, na análise do Silício o pico correspondente ao $^{31}P^+$ está

muito próximo ao pico do $^{31}\text{SiH}^+$, que pode se formar durante o bombardeamento, se houver vapor de água presente no sistema, e portanto a análise final pode indicar uma dosagem de $^{31}\text{P}^+$ muito maior do que a que está presente no cristal.

Apesar de todas estas dificuldades a EMIS é uma das técnicas mais poderosas em termos de sensibilidade, principalmente no caso de elementos de baixo potencial de ionização como o Na, K, etc. O limite de detecção para a maioria dos elementos é de ppba.

5.4 - Espectrometria de Massa por Ionização de Laser (EMIL)

A Espectrometria de Massa por Ionização de Laser (EMIL) baseia-se no princípio que, devido à sua coerência, um feixe de Laser pode ser focalizado em uma diminuta área e deste modo produzir uma densidade de potência suficiente para vaporizar e ionizar qualquer tipo de elemento. A figura 9.21 [32] mostra o diagrama esquemático de um moderno equipamento comercial. O microscópio óptico e o Laser de He-Ne (baixa potência) servem para alinhar a amostra no ponto de análise desejado. Os íons produzidos pelo Laser de Potência (Nd:YAG) focalizado neste ponto são extraídos por um potencial acelerados e analisados por um espectrômetro de massa do tipo Tempo de Voo (TdV). O TdV baseia-se no princípio de que íons de mesma energia cinética, mas com diferentes massas devem possuir velocidades distintas e portanto, diferentes tempos para passagem no tubo do espectrômetro. A análise mais detalhada deste tipo de instrumento pode ser encontrada na literatura [33-34]. U-

ma das características importantes da EMIL é que ela permite identificar com clareza as contaminações adsorvidas na superfície da amostra, como contaminantes orgânicos e metais alcalinos, das presentes no interior do cristal, somente com o controle de potência emitida pelo Laser.

Além disto, o controle da intensidade do Laser permite variar facilmente a taxa de geração de íons, profundidade e diâmetro da região analisada. Tipicamente utilizam-se focos de 1 a 2 µm de diâmetro e a profundidade pode variar desde poucas camadas atômicas a algumas dezenas de micra.

Outra vantagem é que o feixe de Laser não introduz nenhum tipo de contaminação, pois sua passagem é feita através de janelas transparentes, o que permite que a amostra fique em alto vácuo. Outra vantagem sobre a EMIS é o fato de necessitar apenas um espectrômetro de massa, o que simplifica a instrumentação. Entretanto, como os espectrômetros TdV possuem uma transmissão próxima de 100%, sua resolução é inferior ao espectrômetro de setor magnético, e portanto, a análise de traços de impurezas pela EMIL pode ser menos precisa que a obtida com uma boa instrumentação de EMIS. O espectrômetro magnético não pode ser adaptado à EMIL, pois os íons são produzidos abundantemente somente no instante em que o pulso de Laser atinge a amostra. Pode-se encontrar na literatura [35] que o limite de detecção da EMIL pode variar desde 50 ppb para o Sódio, até 200 ppm para o Ferro. A EMIL é uma técnica relativamente nova e portanto, pode-se esperar ainda uma futura melhora nestes limites.

5.5 - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (ERR)

Incidindo-se um feixe de íons sobre uma amostra inevitavelmente ocorrerão choques elásticos, com a perda de energia e retroespalhamento das partículas incidentes. Isto permite obter informação tanto sobre a massa dos átomos espalhadores como sobre a distribuição destes átomos em profundidade na amostra. Se os íons forem leves e de alta energia, as perdas elásticas ocorrerão basicamente na interação com os elétrons dos átomos superficiais da amostra. Neste caso, a energia de um íon retroespalhado (E_r) pode ser calculada por

$$E_r = \alpha^2 E_o \quad (9.11)$$

onde

$$\alpha = \frac{M_1 \cos \theta_r}{M_1 + M_2} + \left[\left(\frac{M_1 \cos \theta_r}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2}$$

sendo E_o a energia dos íons incidentes, M_1 sua massa, M_2 a massa atômica dos átomos espalhadores da amostra e θ_r o ângulo de retroespalhamento (veja figura 9.22). Como os valores de α podem ser determinados para cada elemento, a medida de E_r permite identificar facilmente a composição química da amostra. Parte dos íons não retroespalhados pelos átomos superficiais penetrarão em camadas mais profundas, sendo então retroespalhados com energia E_r' inevitavelmente menor que E_r devido às perdas em processos de ioniz

zação na trajetória de incidência e retorno. A diferença total de energia (ΔE) entre os íons retroespalhados pela superfície e os retroespalhados após penetração normal até sua profundidade Δz pode ser avaliada por:

$$\Delta E = E_r - E_r' \approx \Delta z S(E) N \left[\alpha^2 - \frac{1}{\cos \theta_r} \right] \quad (9.12)$$

onde $S(E)$ é fator de freamento devido à secção de choque e N a densidade atômica da amostra. O fator de freamento pode ser obtido em tabelas na literatura [36-39] para os íons e faixas de energia mais comuns. Medindo-se E_r' para uma determinada impureza pode-se, através da equação 9.12, determinar-se então sua profundidade na amostra. A figura 9.23 [40] mostra um espectro típico de ERR de uma amostra de Silício com um filme fino de Ouro sobre sua superfície, obtida com bombardeamento de íons de He^+ com energia de $E_0 = 1 \text{ MeV}$, e ângulo de retroespalhamento de 30° . Os dentes da curva devem-se à resolução discreta do detector de energia. Pela equação 9.11 pode-se calcular, a partir das massas atômicas, as energias correspondentes ao Ouro e ao Silício. A correlação destes dados com o espectro permite facilmente identificar o pico da direita com o filme fino de Ouro e o patamar da esquerda com a amostra de Silício. Da esquerda para a direita, as energias do patamar correspondem aos íons retroespalhados após penetração em camadas cada vez mais profundas no cristal e portanto, com energias de retorno $E_r'(z) < E_r$. Este espectro ilustra claramente o fato de que se a massa da impureza que estiver na superfície for menor que a massa atômica da amostra, dificilmente será feita sua identificação, pois ocorrerá o mascaramento do pico, devido ao pata-

mar de retroespalhamento pelas camadas inferiores. Em outras palavras, E_r da impureza superficial deve ser maior que o E_r da amostra. Entretanto, quando a amostra for monocristalina, conforme veremos adiante, pode-se ter exceção a esta regra.

Conhecendo-se a secção de choque, geometria do detector e corrente do feixe iônico, pode-se calcular o número de átomos de uma determinada impureza na amostra. Na prática, entretanto, como os íons retroespalhados pelas impurezas podem ser contados simultaneamente com os íons retroespalhados pela amostra, pode-se usar a razão entre estas contagens para a medida das impurezas. Se o número de contagens no pico da impureza for G' e o número de contagens em um intervalo da amostra for G , pode-se mostrar que:

$$\frac{G'}{G} = \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 \frac{N'}{N} \left[\frac{E_0}{E_0 - S(E) \Delta_z \left(1 + \frac{1}{\cos \theta_r}\right)} \right]^2 \quad (9.13)$$

onde Z' , Z , N' e N são os números atômicos e quantidade de átomos da impureza e da amostra, respectivamente. Como pode-se observar, quanto maior o número atômico da impureza, maior a relação de contagens $\frac{G'}{G}$ e portanto, maior a sensibilidade da análise por ERR. O número de átomos da amostra (N) que contribuem para a contagem, pode ser calculado com o conhecimento da faixa de energia do canal de contagens e da perda de energia do feixe incidente por unidade atômica. No caso de íons de He^+ de 1 MeV, a perda é de $11,5 \times 10^{-4}$ eV/átomo de Silício [36].

Pode-se, portanto, a partir das equações 9.12 e 9.13 calcular-se o perfil de concentração de impurezas ao longo da profundidade do cristal.

Normalmente a ERR é realizada com feixes de He^+ na faixa de 0,5 a 2,5 MeV. Acima destes valores podem ocorrer reações nucleares indesejadas. Os aceleradores utilizados são do tipo Van de Graaff com corrente em torno de 10 nA e dispersão de energia da ordem de $\pm 0,1\%$. A detecção é feita com espectrômetros (magnéticos ou eletrostáticos) ou detectores de estado sólido com diferentes blindagens de energia. Os primeiros possuem excelente resolução, mas requerem altas correntes ou longo tempo de bombardeamento para que as contagens representem números estatísticos adequados. Os detectores de estado sólido permitem uma medida mais rápida e simultânea em várias energias, mesmo com pequenas correntes, o que é interessante para se evitar danos de radiação ou aquecimento e pulverização catódica excessiva na amostra. Sua resolução, entretanto, é da ordem de apenas 15 keV, o que implica em que a resolução da análise do Silício em profundidade é da ordem de $\sim 300 \text{ \AA}$ e que, as impurezas só podem ser identificadas distintamente se suas massas atômicas diferirem entre si de mais de 20%. A óptica iônica de colimação do feixe permite tipicamente um diâmetro de análise de 10 μm - 1 mm, o que é razoável para análise das lâminas, mas muito grande para a análise dos dispositivos do CI.

No caso de amostras cristalinas, se o ângulo de incidência for coincidente com um eixo cristalográfico de baixo índice, os íons poderão penetrar facilmente através da canalização entre os vazios nucleares, o que reduzirá drasticamente a contagem

dos íons retroespalhados. Caso o cristal tenha defeitos ou impurezas, estes contribuirão para o aumento da contagem neste ângulo e portanto, esta medida pode ser utilizada para determinação de defeitos ou impurezas, mesmo que estas sejam mais leves que a massa atômica da amostra [42].

A sensibilidade da ERR para análise de traços é ruim, pois o limite de detecção é maior do que 100 ppm para a maioria das impurezas importantes no Silício. A ERR entretanto, é extremamente útil para se medir os perfis de dosagem e as composições de filmes finos sobre a lâmina durante seu processamento para execução do CI. [43-47].

6. MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS (MTE)

A técnica de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) utiliza as funções de onda dos elétrons da própria superfície de análise, dispensando o uso de feixes, lentes colimadoras, espectrômetros, etc. A informação é obtida através da varredura de uma fina agulha de Tungstênio, bem próxima da superfície, conforme ilustrado na figura 9.24 [48]. Se as partes não estiverem em contacto, não existe nenhuma corrente entre a agulha e a amostra, de acordo com a Mecânica Clássica, devido aos potenciais de confinamento dos elétrons pelos dois materiais. O fato experimental contraria esta hipótese, pois os elétrons também possuem propriedades ondulatórias (Mecânica Quântica), o que permite que eles ultrapassem barreiras de potencial superiores à sua energia. Este fenômeno é chamado de "Tunelamento" e é bem conhecido na Fís-

sica de Semicondutores, para o caso de junções P-N ou estruturas MOS [49,50]. A corrente de tunelamento (J) é uma medida da sobreposição das funções de onda e depende fortemente da separação entre a amostra e a agulha, sendo expressa por [51]:

$$J \propto (-A' \phi_b^{1/2} \mathcal{Z}) \quad (9.14)$$

onde A' é uma constante igual a $1.025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ para o vácuo, ϕ_b a altura média da barreira e \mathcal{Z} o espaçamento entre a ponta e a amostra. Uma variação de distância de apenas um átomo entre a agulha e a superfície causa uma variação de até 10^3 vezes na corrente de tunelamento. Esta elevada sensibilidade permite que se realize medidas precisas das posições verticais dos átomos da superfície. Além disto, como a corrente de tunelamento depende tanto da distância quanto da estrutura eletrônica da superfície, através da MTE pode-se identificar a composição química da amostra, pois cada elemento atômico possui uma estrutura eletrônica característica [52-57]. Apesar do conceito da MTE ser simples, sua realização prática envolve a resolução de problemas técnicos delicados, como por exemplo, a eliminação de vibrações externas e internas, assim como do posicionamento preciso da agulha sobre a superfície. Binnig e Rohrer [58] conseguiram demonstrar a viabilidade prática do método, suspendendo a amostra e a agulha por um engenhoso sistema de molas e usando um tripé de cristal piezoelétrico para varredura, conforme ilustrado na figura 9.25 [59]. A corrente de tunelamento é facilmente mantida constante com o afastamento ou a aproximação da ponta, visto que o cristal piezoelétrico permite uma resolução de $1,0 \text{ \AA}$ por cada 100 mV aplicados. Assim,

sica de Semicondutores, para o caso de junções P-N ou estruturas MOS [49,50]. A corrente de tunelamento (J) é uma medida da sobreposição das funções de onda e depende fortemente da separação entre a amostra e a agulha, sendo expressa por [51]:

$$J \propto (-A' \phi_b^{1/2} \mathcal{S}) \quad (9.14)$$

onde A' é uma constante igual a $1.025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ para o vácuo, ϕ_b a altura média da barreira e \mathcal{S} o espaçamento entre a ponta e a amostra. Uma variação de distância de apenas um átomo entre a agulha e a superfície causa uma variação de até 10^3 vezes na corrente de tunelamento. Esta elevada sensibilidade permite que se realize medidas precisas das posições verticais dos átomos da superfície. Além disto, como a corrente de tunelamento depende tanto da distância quanto da estrutura eletrônica da superfície, através da MTE pode-se identificar a composição química da amostra, pois cada elemento atômico possui uma estrutura eletrônica característica [52-57]. Apesar do conceito da MTE ser simples, sua realização prática envolve a resolução de problemas técnicos delicados, como por exemplo, a eliminação de vibrações externas e internas, assim como do posicionamento preciso da agulha sobre a superfície. Binnig e Rohrer [58] conseguiram demonstrar a viabilidade prática do método, suspendendo a amostra e a agulha por um engenhoso sistema de molas e usando um tripé de cristal piezoelétrico para varredura, conforme ilustrado na figura 9.25 [59]. A corrente de tunelamento é facilmente mantida constante com o afastamento ou a aproximação da ponta, visto que o cristal piezoelétrico permite uma resolução de $1,0 \text{ \AA}$ por cada 100 mV aplicados. Assim,

É possível fazer-se um mapeamento topográfico das funções de onda da superfície com uma resolução vertical de $0,05 \text{ \AA}$ e uma resolução lateral de 2 \AA . Portanto, é possível obter-se imagens tridimensionais das superfícies em espaço real, com uma escala atômica. A superfície do Silício, vista pela MTE, apresenta padrões como o ilustrado na figura 9.26 [59]. Cada elevação corresponde a um único átomo de Silício da superfície. Outro detalhe importante é que a MTE é uma técnica não destrutiva, por empregar elétrons de baixa energia.

Apesar da MTE ser uma técnica recente, cujo desenvolvimento está em fases iniciais, suas propriedades são únicas e extremamente interessantes para a microanálise química e portanto, é fácil prever uma larga expansão em seu desenvolvimento e aplicações nos anos vindouros.

7. BIBLIOGRAFIA

- | 1| C.T.SHAH, *Bulk and Interface Imperfections in Semiconductors*, *Solid-State Electronics*, 19, p. 975-90, 1976.
- | 2| C.T.SHAH, H.S.FU, *Current and capacitance transient responses of MOS capacitor*, *Physica Status Solidi*, 11, p. 297-310, 1972.
- | 3| C.T.SHAH et al, *Thermally stimulated capacitance (TSCAP) in p-n junctions*, *Appl. Phys. Lett.*, 20, p. 193-6, 1972.
- | 4| W.KAISER, P.H.KECK, C.F.LANGE, *Infrared Absorption and Oxygen Content in Silicon and Germanium*, *Phys. Rev.* 101, p. 1264-8, 1956.
- | 5| *ASTM Standard Test Method*, F 45-64 T.
- | 6| *Technical Information - Wacker Chemitronic* 3/77.
- | 7| *ASTM Standard Test Method*, F 123-74/F 120-75.
- | 8| G.H.MORRISON, J.F.COSGROVE, *Activation Analysis of Trace Impurities in Germanium using Scintillation Spectrometry*, *Anal. Chem.*, 28, p.320-3, 1956.
- | 9| P.KRUGER, *Principles of Activation Analysis*, Wiley, New York, 1971.
- | 10| S.P.MURARKA, *A Study of the Phosphorous Gettering of Gold*

in Silicon by use of Neutron Activation Analysis, J. Electrochem. Soc., 123, p. 765-7, 1976.

- [11] K.G.HEINEN, G.B.LARRABEE, *Activation Analysis of Silicon by Convention Carrier Separations and by Computer Reduction of Gamma Spectra*, Anal. Chem. 38, p. 1853-7, 1966.
- [12] P.AUGER, *Compt. rend* 180, 65, 1925 .
- [13] P.AUGER, *On the Compound Photoelectric Effect*, J.Phys. Radium 6, 205-8, 1925 .
- [14] K.SIEGBAHN, et al., *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Studied by means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967 .
- [15] D.M.HERCULES, *Electron Spectroscopy II-X-ray photoexcitation*, Anal. Chem. 44, p. 106R, 1972.
- [16] C.P.SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance*, Hooper & Row, New York, 1963.
- [17] J.H.SCOFIELD, *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV*, J.Electron Spectrosc., 8, p. 129-37, 1976.
- [18] J.C.RIVIERE, *Auger Electron Spectroscopy*, *Contemp. Phys.* 14, p. 513-39, 1973.
- [19] R.LINDER, C.BRYSON, D.BAKALE, *Surface Analysis for the*

Semiconductor Industry, Microelectronic Manufacturing and Testing, Vol. 8, n^o 2, Feb. 1985, p. 9-13.

- | 20 | C.C.CHANG, *Analytical Auger Electron Spectroscopy, Characterization of Solid Surfaces*, P.F.Kane, G.B.LARRABEE Ed. Plenum Press, 1974, p. 509-75.
- | 21 | T.E.GALLON, *Current Problems in Auger Electron Spectroscopy, Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, L.Fiermans, W. Dekeyser Ed. Plenum Press, 1978, p. 230-68.
- | 22 | P.W.PALMBERG et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., Edina, Minnesota, 1972.
- | 23 | P.W.PALMBERG, G.K.BOHN, J.C.TRACY, *High Sensitivity Auger Electron Spectrometer*, Appl. Phys. Lett. 15, p. 254-5, 1969.
- | 24 | J.M.MORABITO, *A First-Order Approximation to Quantitative Auger Analysis in the Range 100-1000 eV using the CMA Analyser*, Surface Science, 49, p. 318-24, 1975.
- | 25 | T.T.SHERIG, R.B.MARCUS, *Advances in Transmission Electron Microscope Techniques Applied to Device Failure Analysis*, J. Electrochem. Soc., 127, p. 737-43, 1980.
- | 26 | H.W.WERNER, *Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Electron and Ion Spectroscopy of Solids*, L. Fiermans, J. Vennik, W. Dekeyser Ed. Plenum Press, 1978.

- 521
- |27| C.A.ANDERSEN, J.R.HINTHORNE, *Ion Microprobe Mass Analyser*, Science 175, p. 853-60, 1972.
 - |28| H.LIEBL, R.F.K.HERZOG, *Sputtering Ion Source for Solids*, J. Appl. Phys., 34, p. 2893-6, 1963.
 - |29| C.BRUNÉE, H.VOSHAGE, *Massenspektrometrie*, Verlag Karl Thiemig, 1964.
 - |30| P.H.DAWSON, N.R.WHETTEN, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Acad. Press, N.York, 1969, L. Morton Ed.
 - |31| T.ISHITANI, R.SHIMIZU, Appl. Phys., 6, p. 241, 1975.
 - |32| Technical Data - Leybold-Heraeus GmbH - LAMMA 1000 - 1985.
 - |33| E.G.BERNAL, L.P.LEVINE, J.F.READY, *Time-of-Flight Spectrometer for Laser Surface Interaction Studies*, Rev. Sci. Instrum., 37, 938-41 (1966).
 - |34| N.C.FENNER, N.R.DALY, *Laser used for Mass Analysis*, Rev. Sci. Instrum., 37, p. 1068-70, 1966.
 - |35| R.H.SCOTT, P.F.S.JACKSON, A.STRASHEIM, Nature (London), 232, p. 623, 1971.
 - |36| D.A.THOMPSON, W.D.MACKINTOSH, *Stopping cross sections for 0,3 to 1,7 MeV Helium ions in Silicon and Silicon Dioxide*, J. Appl. Phys., 42, p. 3969-76, 1971.

- | 37 | C.F.WILLIANSO, J.P.BOUJOT, J.PICARD, *Tables of range and stopping power of chemical elements for charged particles of energy 0,05 to 500 MeV*, Centre D'Etudes Nucleaires de Saclay, Report CEA-R 3042 (1966).

- | 38 | J.F.JANNI, *Calculations of energy loss range, pathlength, straggling, multiple scattering, and the probability of inelastic nuclear collisions for 0,1 to 1000 MeV protons*, Air Force Weapons Laboratory, Report AFWL-TR 65-150, 1966.

- | 39 | L.C.NORTHCLIFFE, R.F.SCHILLING, *Range and stopping-power tables for heavy ions*, Nuclear Data Tables 7, p. 233, 1970.

- | 40 | W.D.MACKINTOSH, *Rutherford Scattering, in Characterization of Solid Surfaces*, P.F.Kane, G.B.Larrabee Ed., Plenum Press, 1974.

- | 41 | W.K.CHU, J.W.MAYER, M.A.NICOLET, *Backscattering Spectroscopy*, Academic, New York, 1978.

- | 42 | W.D.MACKINTOSH, J.A.DAVIES, *Rutherford Scattering and Channeling - A useful combination for chemical analysis of surfaces*, Anal. Chem. 41, p. 26A, 1969.

- | 43 | G.MEZEY et al., *A Comparison of Techniques for Depth Profiling Oxygen in Silicon*, Nucl. Instrum. Methods, 167, p. 279-87, 1979.

- | 44 | J.A.DAVIES et al., *Ion Implantation of Silicon, I-Atom*

- location and lattice disorder by means of 1,0 MeV helium ion scattering, *Can. J. Phys.* 45, p. 4053-71, 1967.
- [45] J.W.MAYER, L.ERIKSSON, J.A.DAVIES, *Ion Implantation in Semiconductors*, Academic Press, New York, 1970.
- [46] C.E.CHRISTODOULIDER et al., *The Recrystallization of Ion Implanted Silicon Layers - II - Implant Species Effect*, *Radiat. Eff.* 36, p. 73, 1978.
- [47] D.G.BEANLARD, J.S.WILLIAMS, *The Damage Dependence of the Epitaxial Regrowth Rate during the Annealing of Amorphous Silicon Formed by Ion Implantation*, *Radiat. Eff.*, 36, p. 15, 1978.
- [48] G.BINNING, H.ROHRER, *Scanning Tunneling Microscopy*, *Surface Science*, 152/153, p. 17-26, 1985.
- [49] E.MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, J. Wiley & Sons, New York, 1963.
- [50] J.FRENKEL, *On the electrical resistance of contacts between solid conductors*, *Phys. Rev.* 36, p. 1604-18, 1930.
- [51] R.H.FOWLER, L.NORDHEIM, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, *Proc. R. Soc. London A*119, p.173-81, 1928.
- [52] J.TERSOFF, D.R.HAMANN, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, *Phys. Rev. Letters*, p. 1998-2001, 50, 1983.

- 574
- [53] N.GARCIA, C.OCAL, F.FLORES, *Model Theory for Scanning Tunneling Microscopy: Application to Au (110) (1x2)*, Phys. Rev. Letters, p. 2002-5, 50, 1983.
- [54] A.M.BARÓ et al., *Real-Space Observation of the 2x1 Structure of Chemisorbed Oxygen on Ni(110) by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Letters, p. 1304-7, 52, 1984.
- [55] M.D.PASHLEY, J.B.PETHICA, J.COUMBS, *Scanning Tunneling Microscope Studies*, Surface Science, p. 27-32, 152/153, 1985.
- [56] F.SALVAN et al., *Au/Si(111) overlayer: characterization by tunneling microscopy and spectroscopy*, Surface Science, 162, p. 634-9, 1985.
- [57] J.K.GIMZEWSKI, *A comparative study of coldly - and warmly - concluded Ag films by scanning tunneling microscope*, Surface Science, 162, p. 961-4, 1985.
- [58] G.BINNIG, H.ROHRER, *Scanning tunneling microscopy*, Helvetica Physica Acta, p. 726-35, 55, 1982.
- [59] G.BINNIG, H.ROHRER, *The scanning tunneling microscope*, Scientific American, 253, p. 40-6, 1985.

8. EXERCÍCIOS

1. Incidindo-se 10 mW, provenientes de um Laser de CO sintonizado em $\lambda = 9,0 \mu\text{m}$, sobre uma lâmina de Silício CZ, sem defeitos e perfeitamente polida em ambas as faces, ocorre uma atenuação na transmissão para 4,2 mV, com reflexão de 30%. Sendo a espessura da lâmina de 2 mm, indique qualitativamente e quantitativamente uma possível explicação para estes dados.
2. Calcule a mínima quantidade detectável (em ppb ou ppm) no Silício pela AAN de um elemento com meia vida igual a 12,8h e secção de choque 1,5 vezes maior que a do Silício, se a medida for realizada:
 - a) após 2,6h do bombardeamento, ou
 - b) após 30hDica: A concentração natural do ^{30}Si é de 3,09% e o tempo de vida do ^{31}Si é de 2,6h.
3. Estime a estequiometria da estrutura apresentada na figura 9.11, entre o Zr, C, e Si, para os pontos em que a concentração atômica do Silício é igual à do Carbono.
4. Determine a estequiometria de um filme de Siliceto de Tungstênio depositado sobre Alumina a partir das seguintes informações da análise Auger:
 - a) Mediu-se primeiramente o espectro de uma amostra de Silício puro e outra de Tungstênio puro.
 - b) Escolheu-se um pico de baixa energia em cada um dos espectros, obtendo-se a relação de 3,5 entre a intensidade do

pico do Silício e a do Tungstênio.

c) Analisando-se a intensidade destes picos no espectro do filme, notou-se que a relação caiu para 1,7.

- 5. Bombardeando-se uma amostra de Silício com íons de O_2^+ de 5 keV e corrente de 1,5 μA , observou-se um sinal na posição correspondente ao ^{11}B de 7 pA. Sendo a transmissão do espectômetro de 5×10^{-4} , avalie a concentração de ^{11}B presente na amostra, supondo um fator de ionização S^+ de 2×10^{-2} .
- 6. Mostre que a aproximação para ΔE empregada na equação (9.12) pode ser explicitada exatamente através de integrais que levem em conta perda de energia pela distância através da função de freamento $S(E(z))$.
- 7. Analisando-se o espectro de uma amostra de Silício com íons de He^+ de 1 MeV pela EMIS, verificou-se a contaminação de Nióbio em sua superfície. Avalie sua concentração, sabendo-se que a faixa de energia do canal de contagem é de 20 keV e que a relação de contagens medida entre o pico da impureza e um intervalo da amostra foi de 5×10^{-3} .

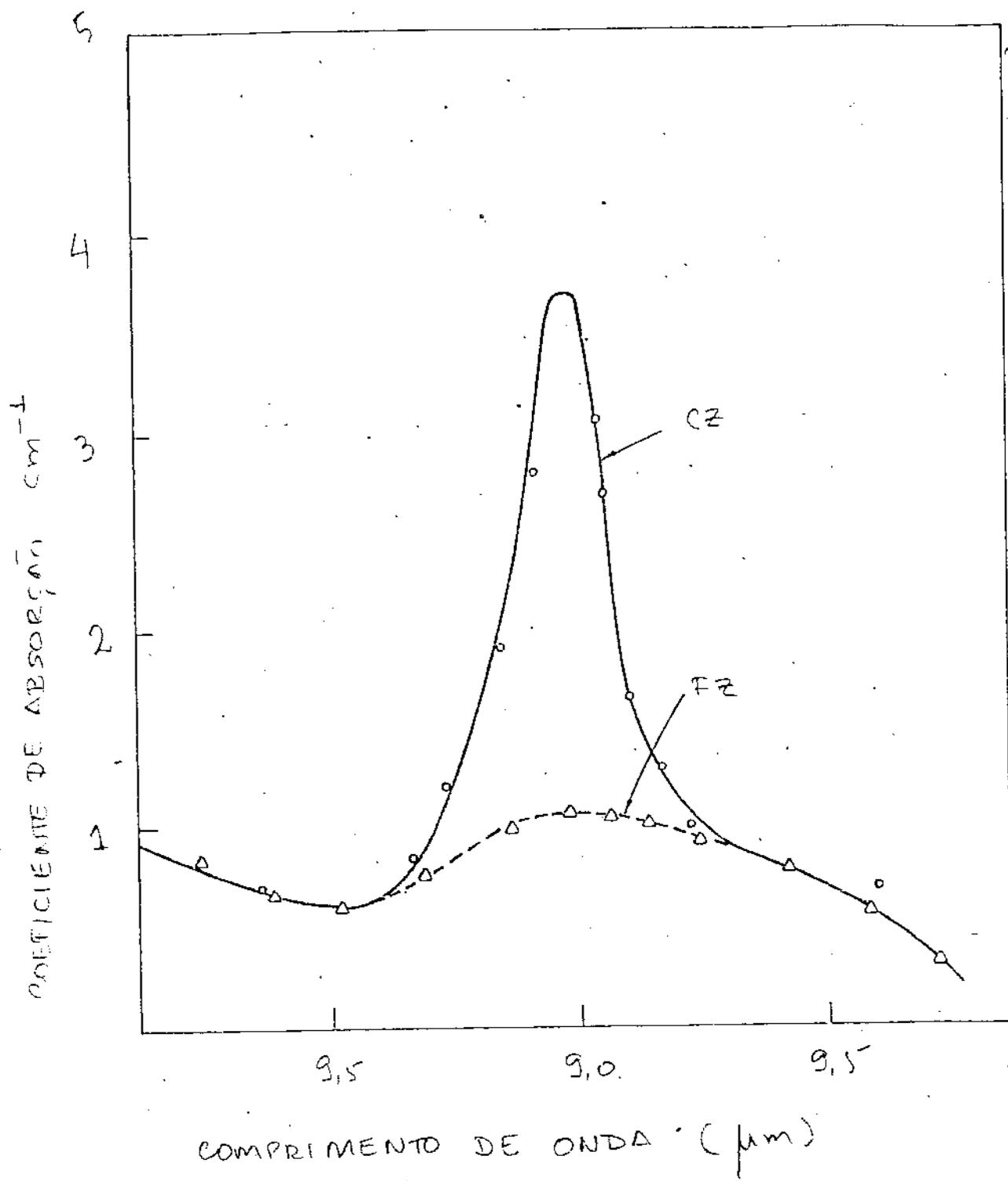


FIGURA 9.1

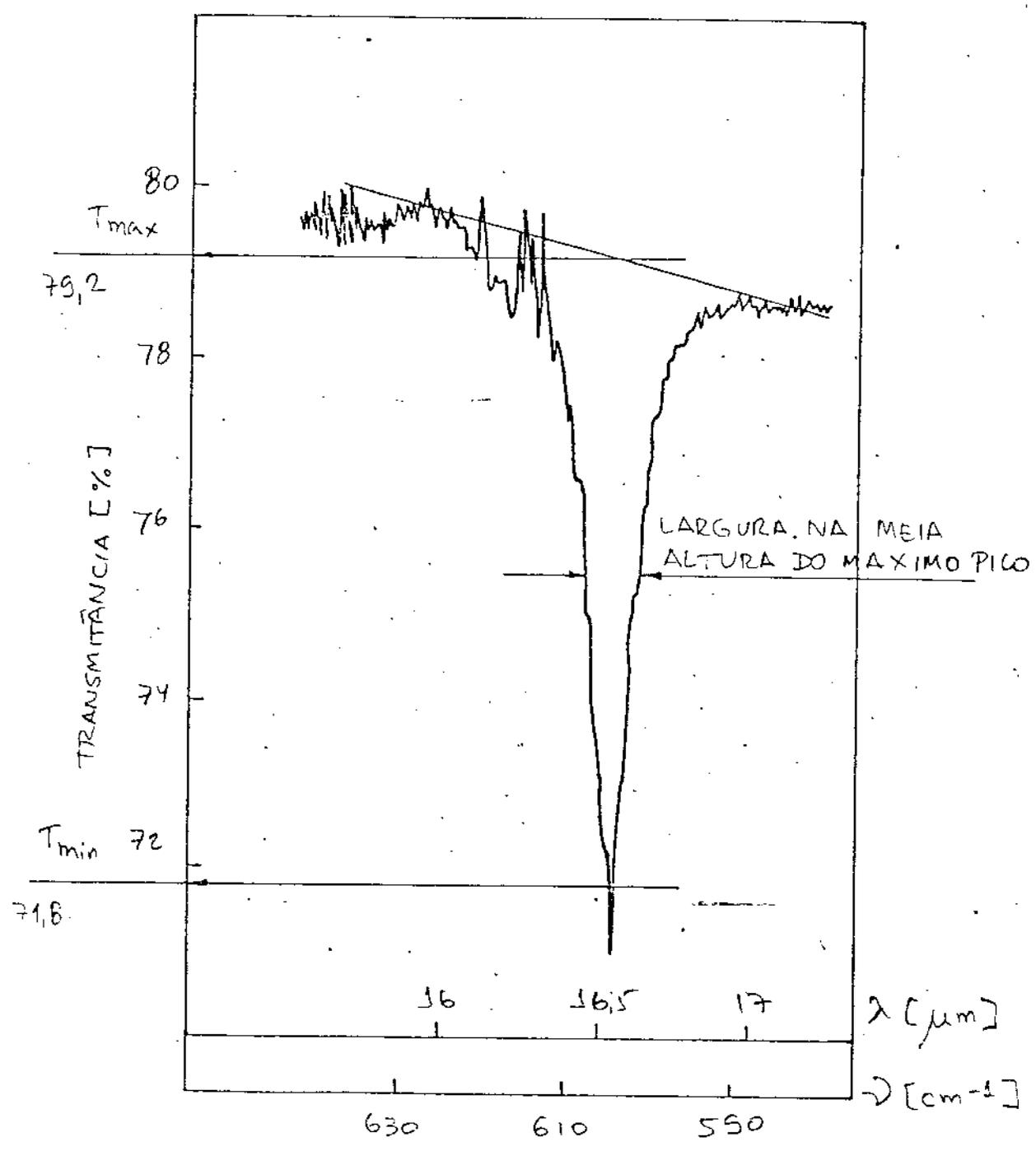


FIGURA 9.2

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
No	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	97	98							

FIGURA 9.3

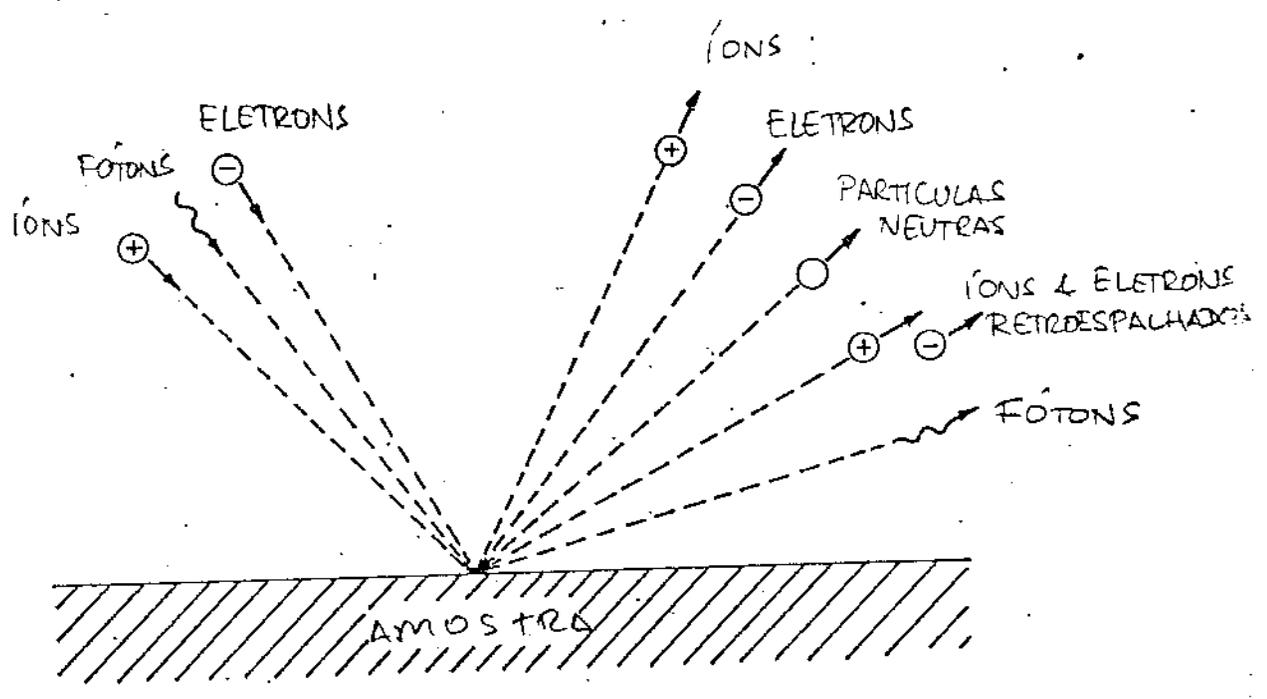


FIGURA 9.4

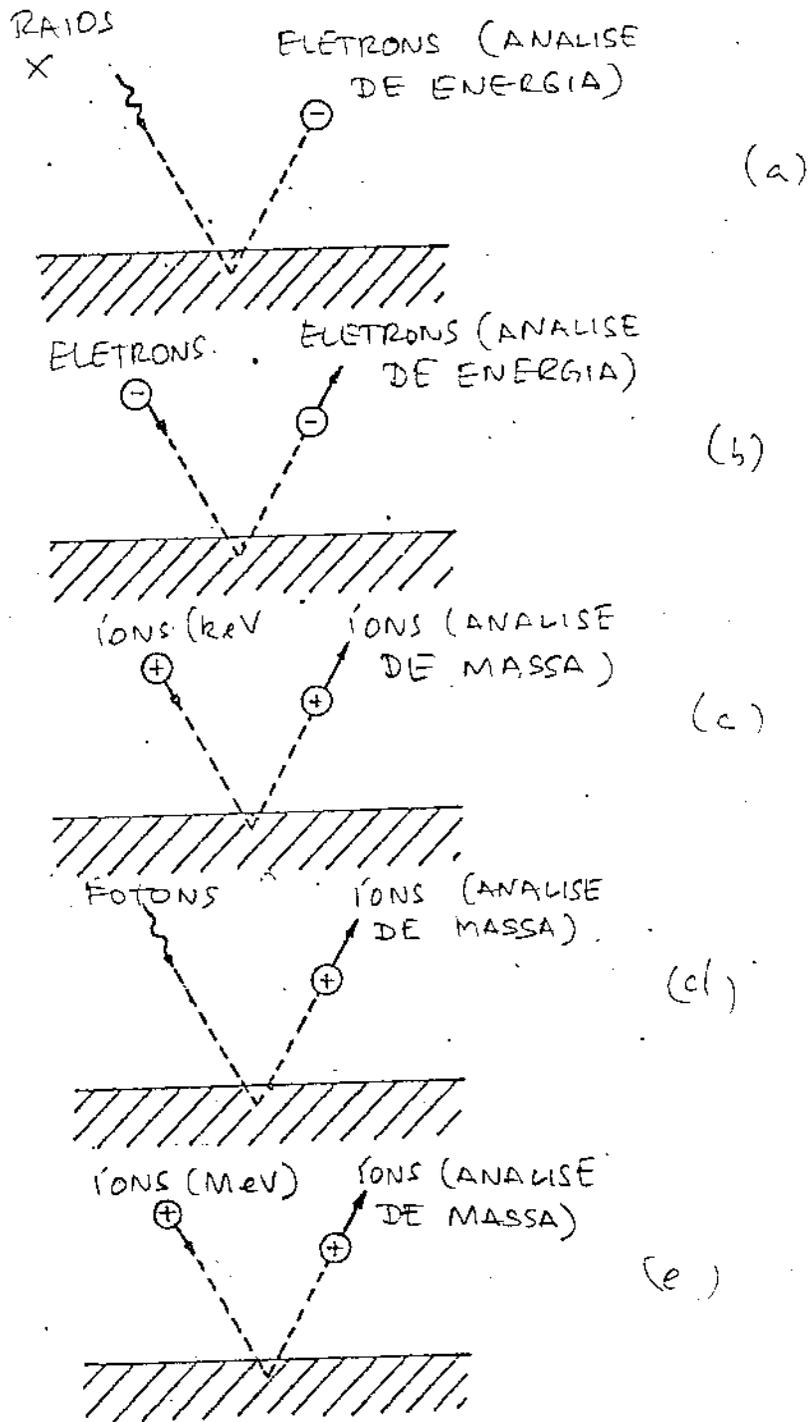


FIGURA 9.5

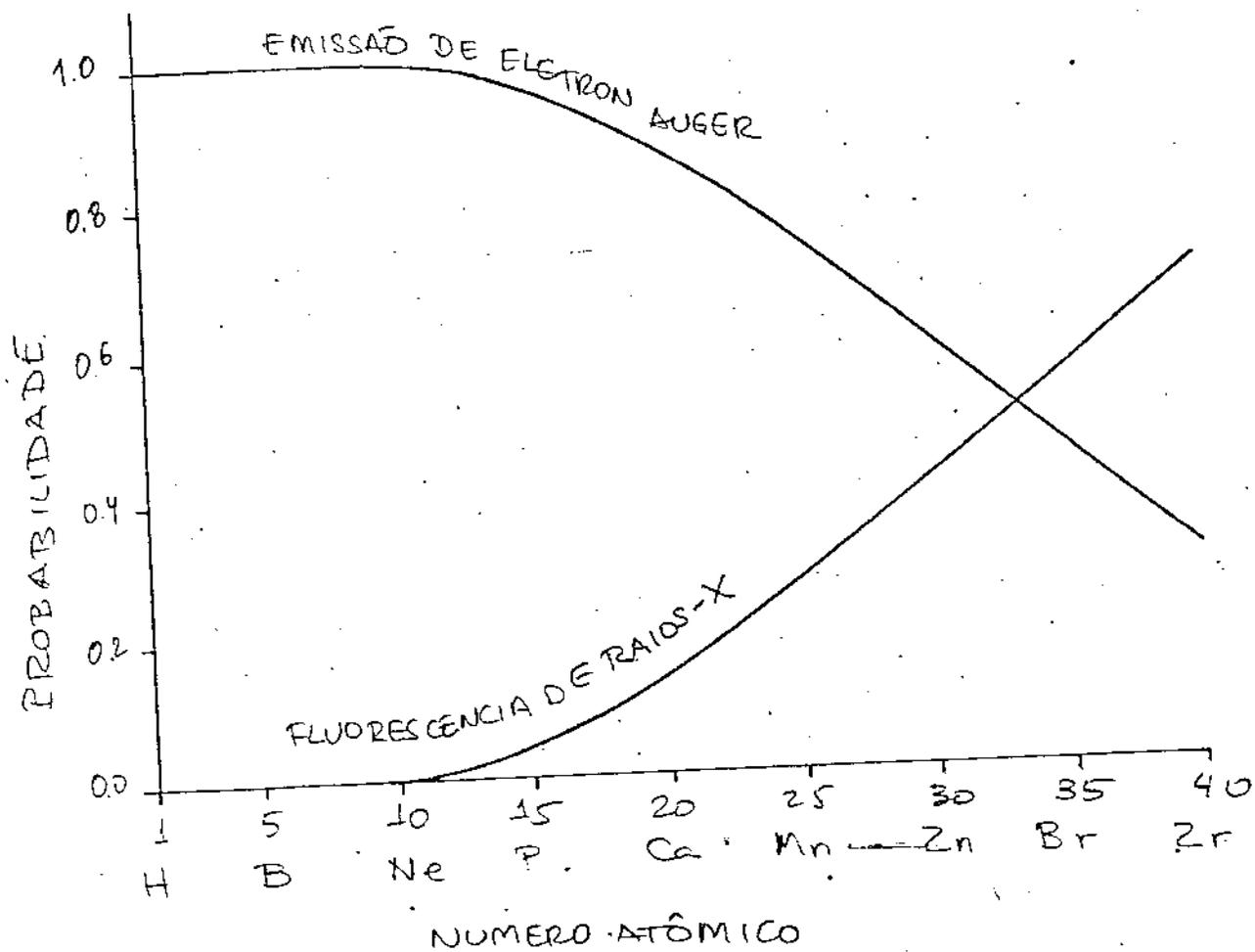


FIGURA 9.6.

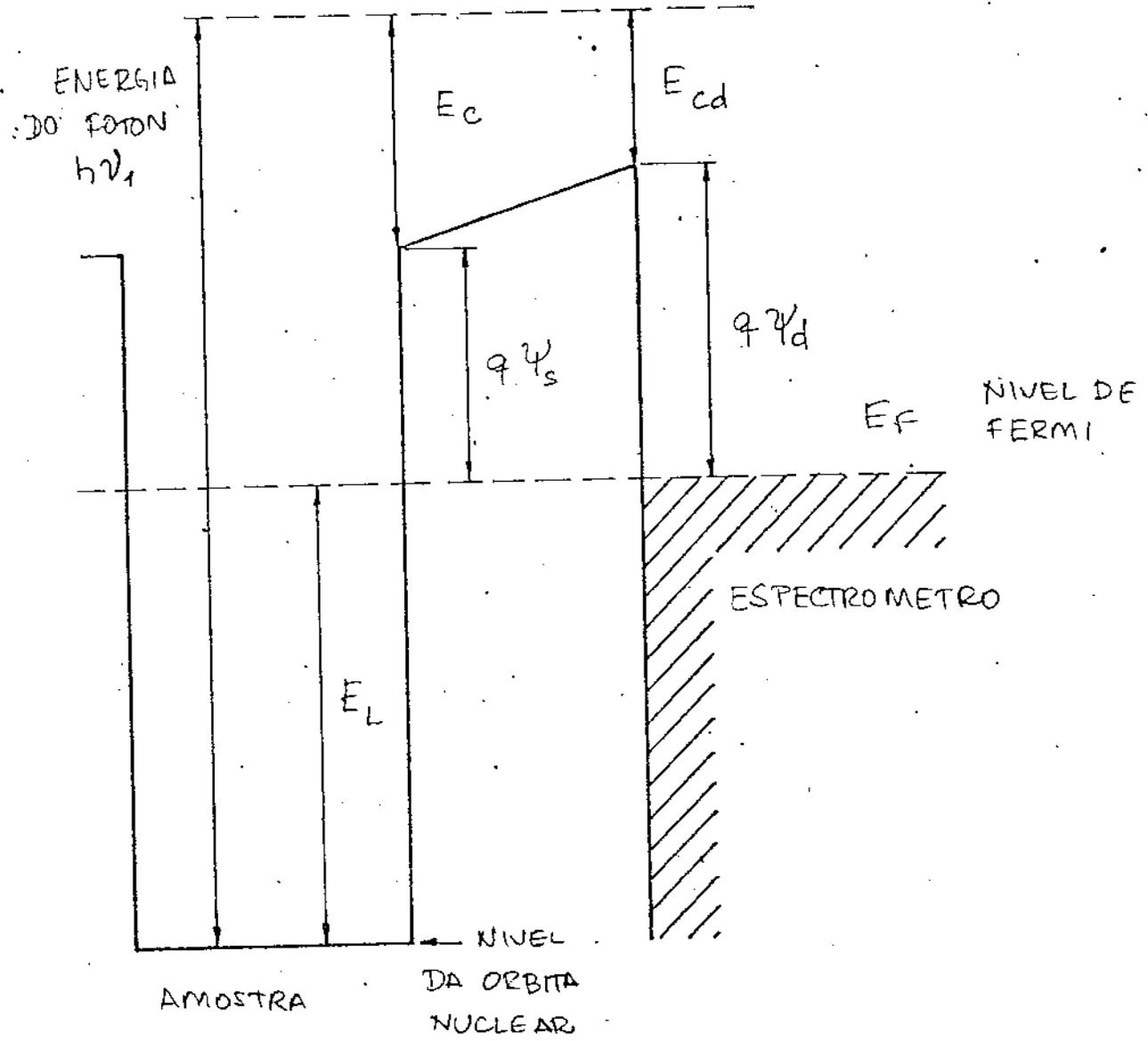


FIGURA 5.7.

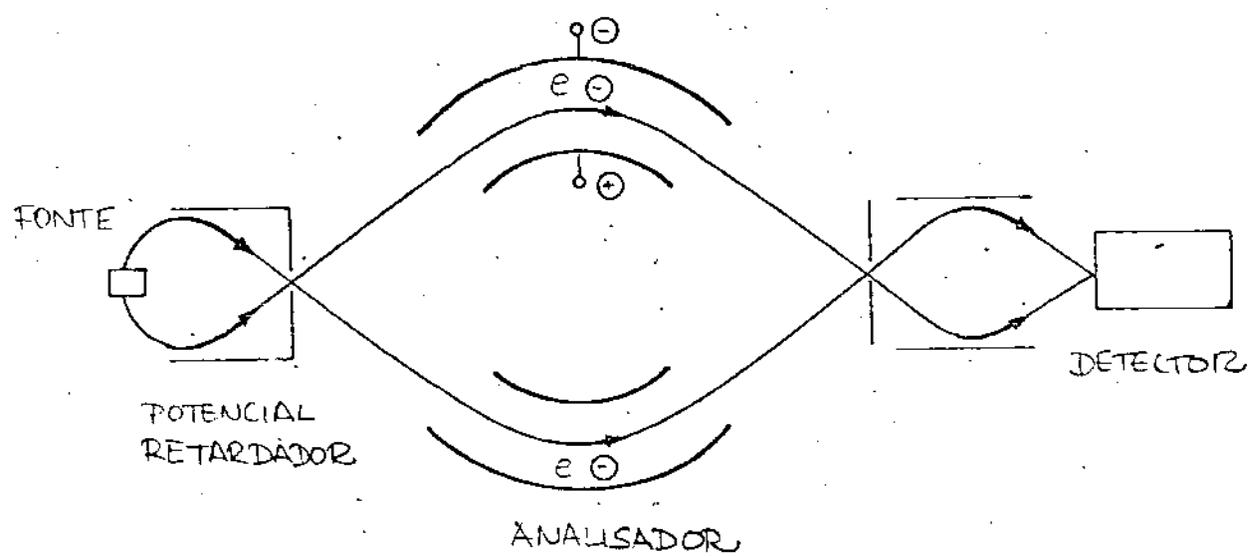


FIGURA 9.8

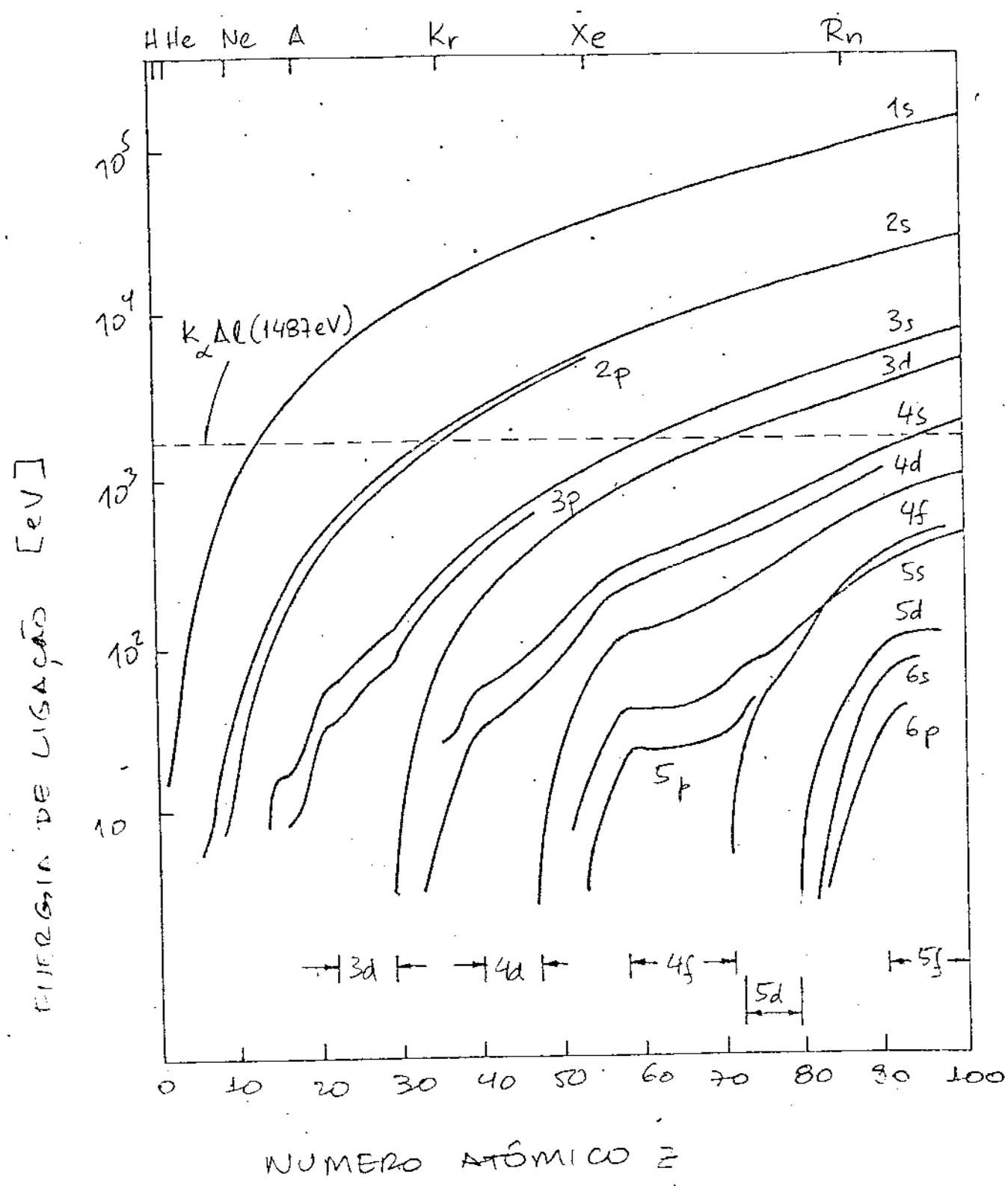


FIGURA 9.9

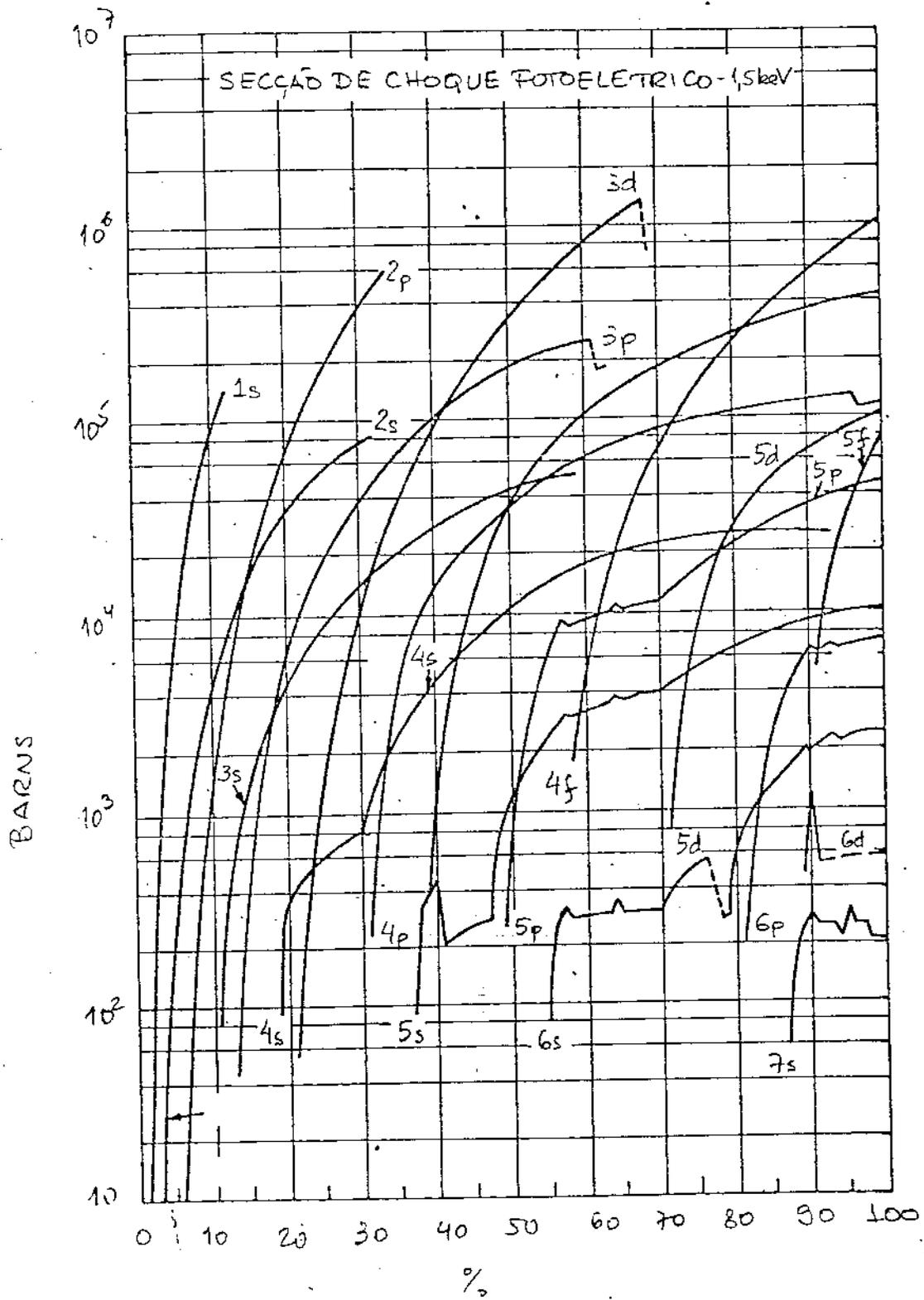


FIGURA 9.10

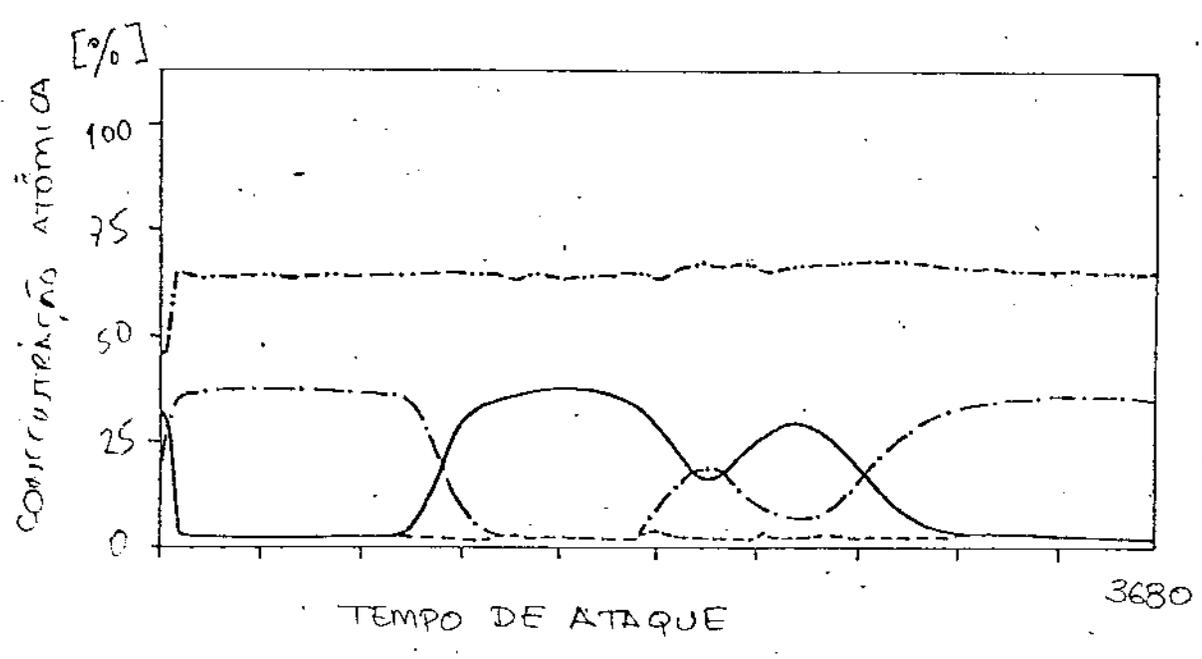


FIGURA 9.11

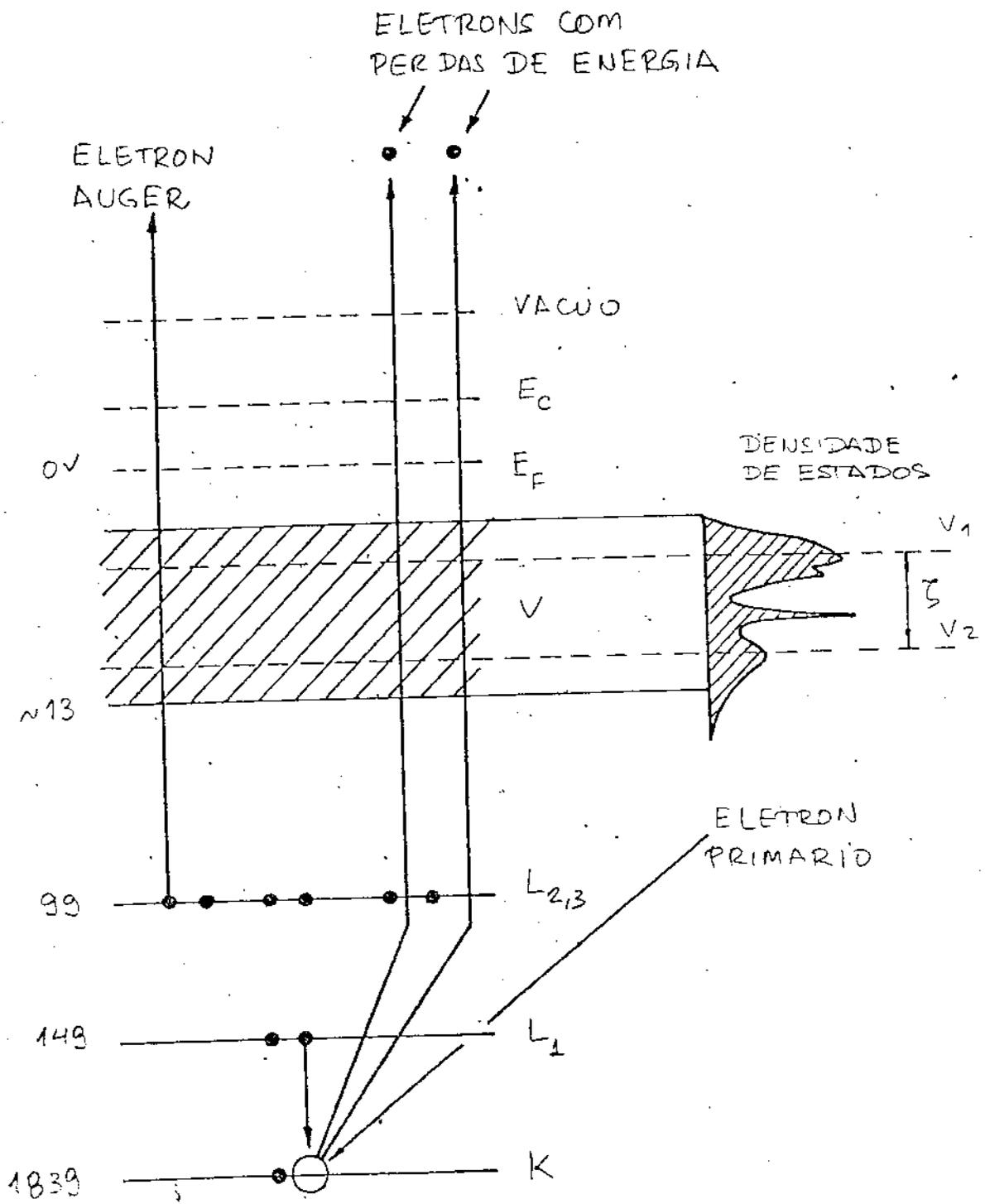


FIGURA 9.12.

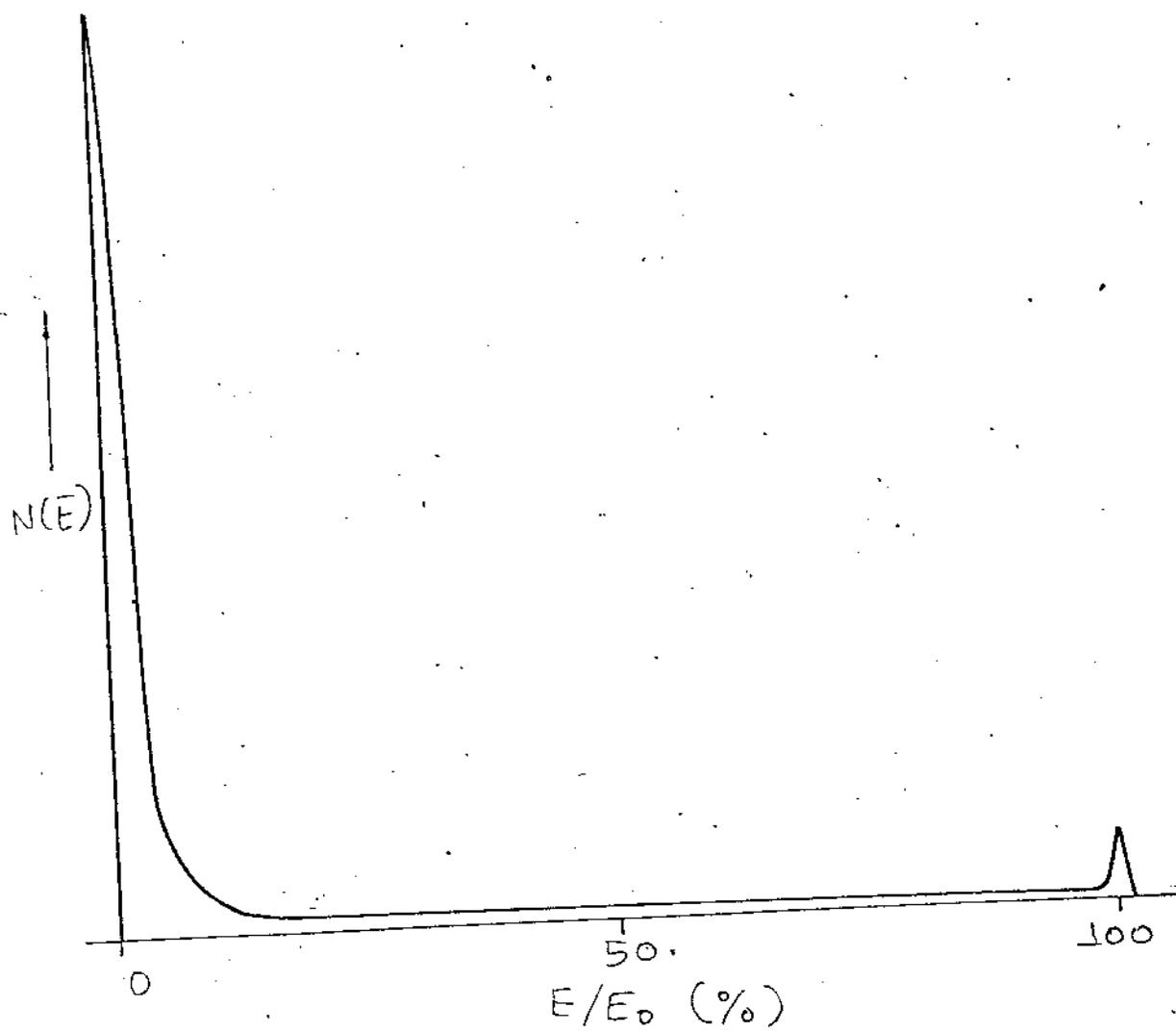


FIGURA 9.13

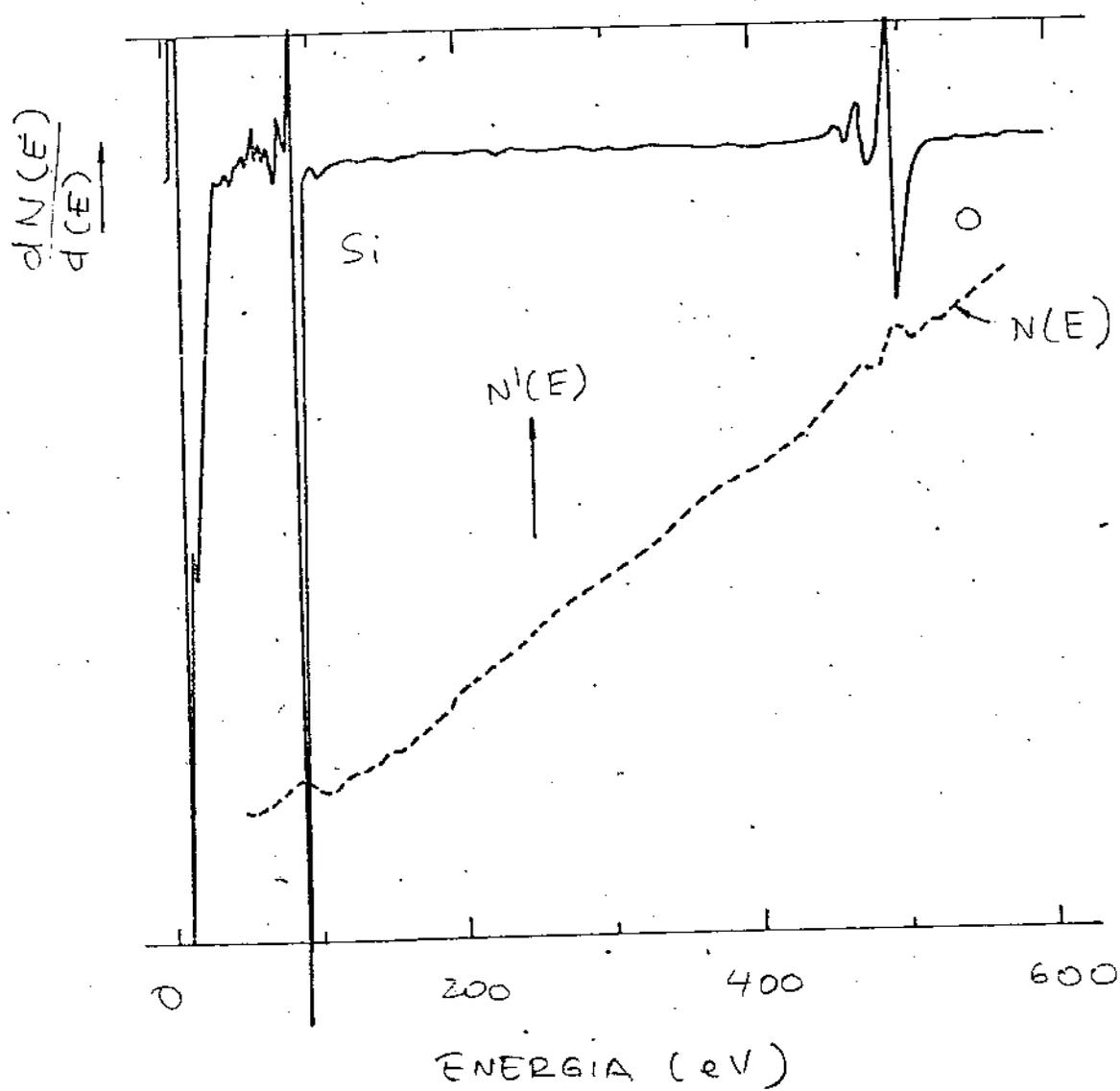


FIGURA 9.14

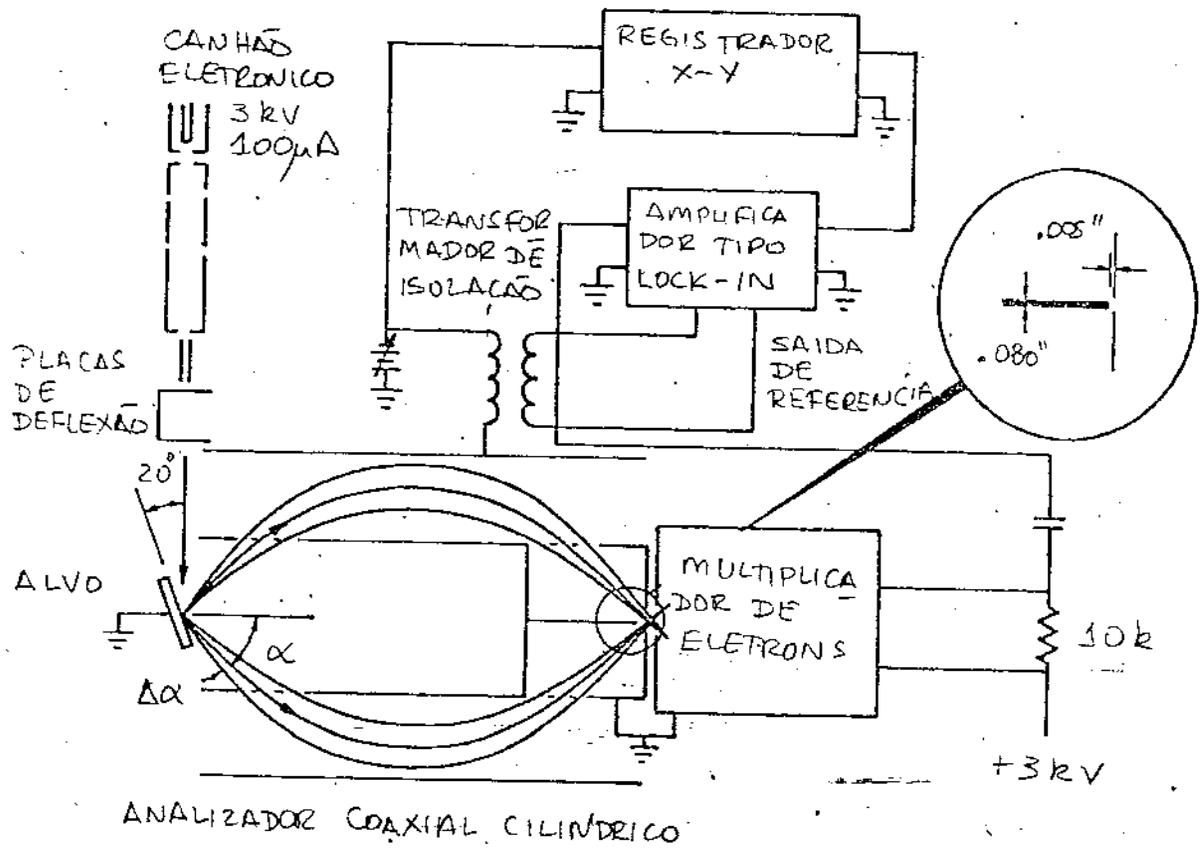


FIGURA 9.15

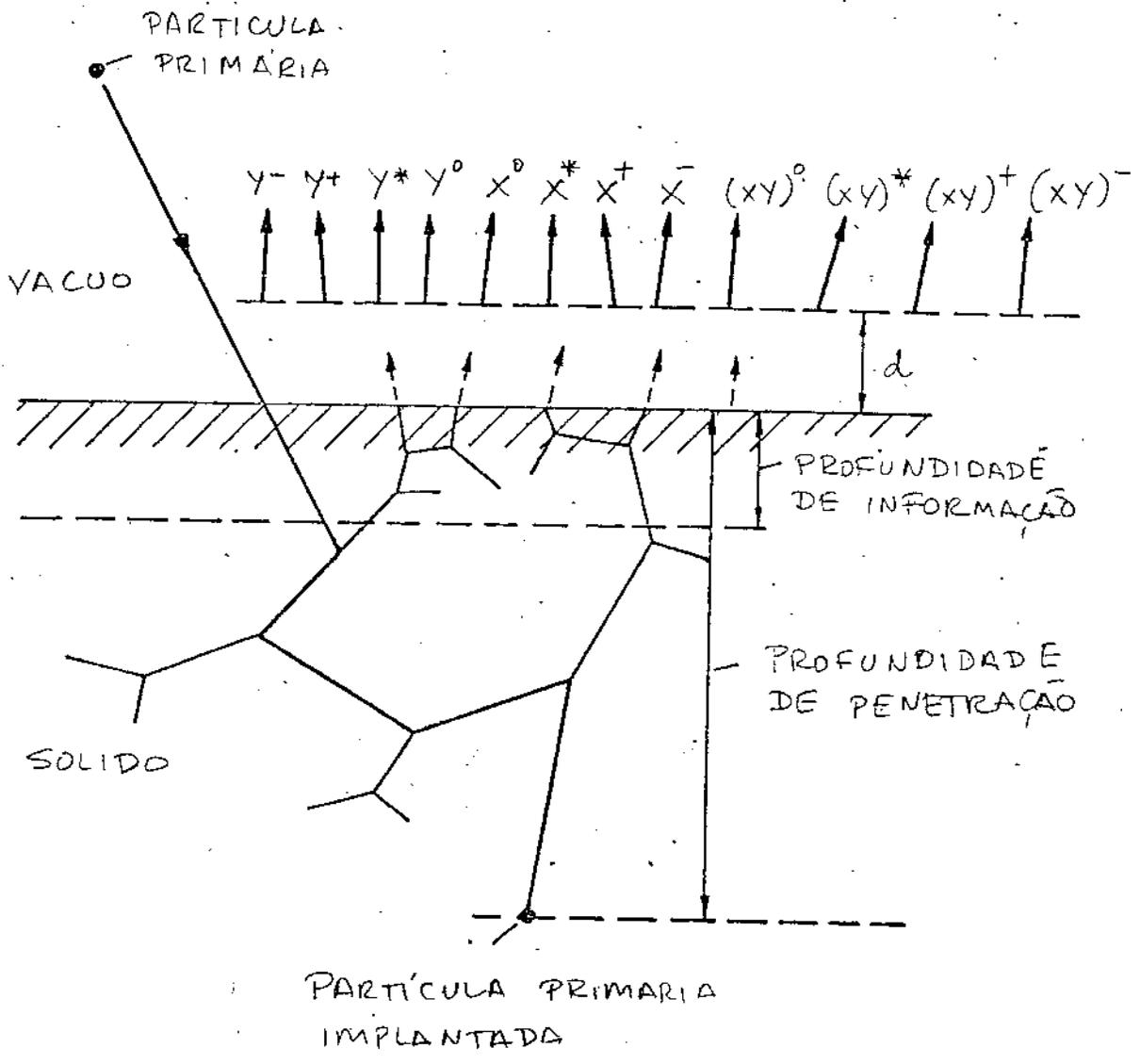


FIGURA 9.16

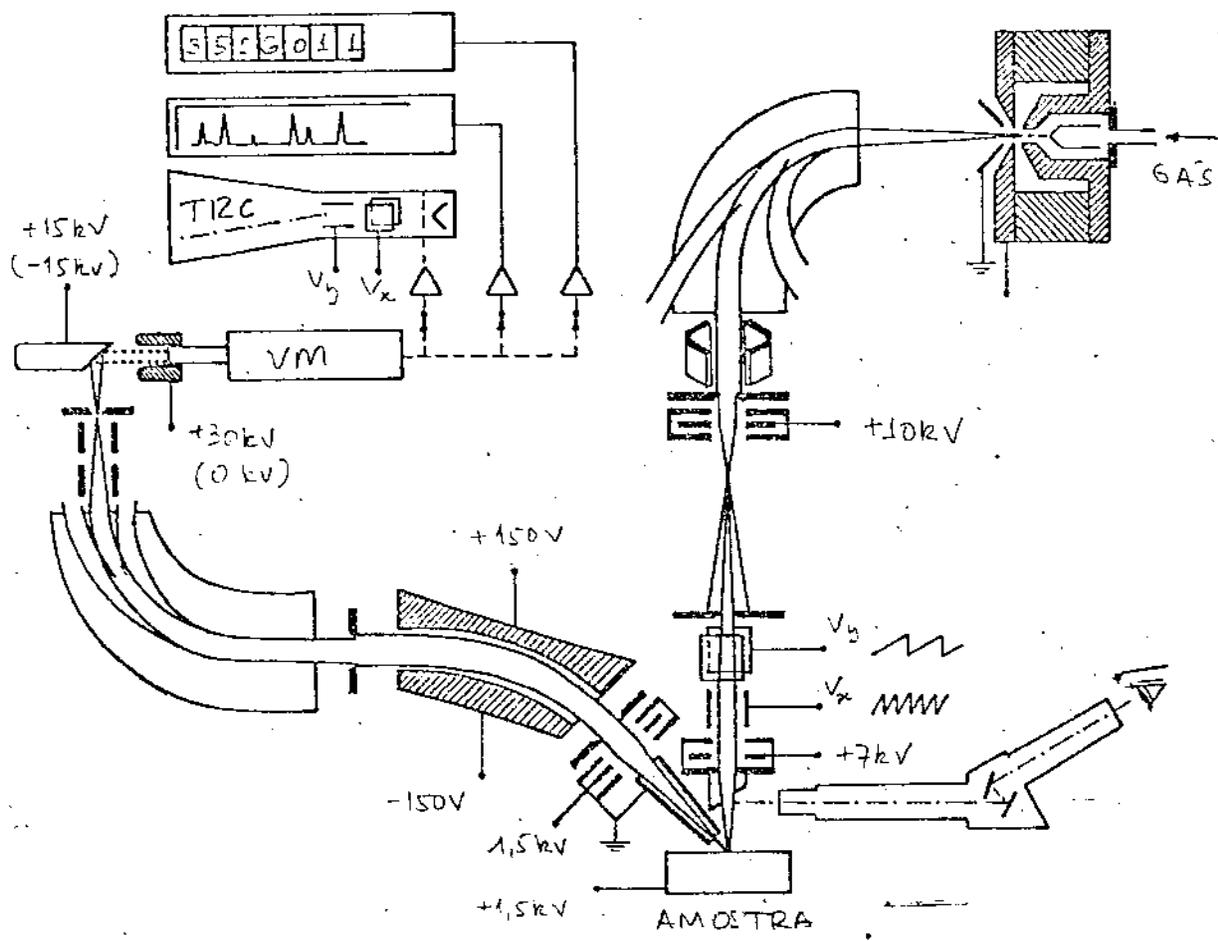


FIGURA 9.17

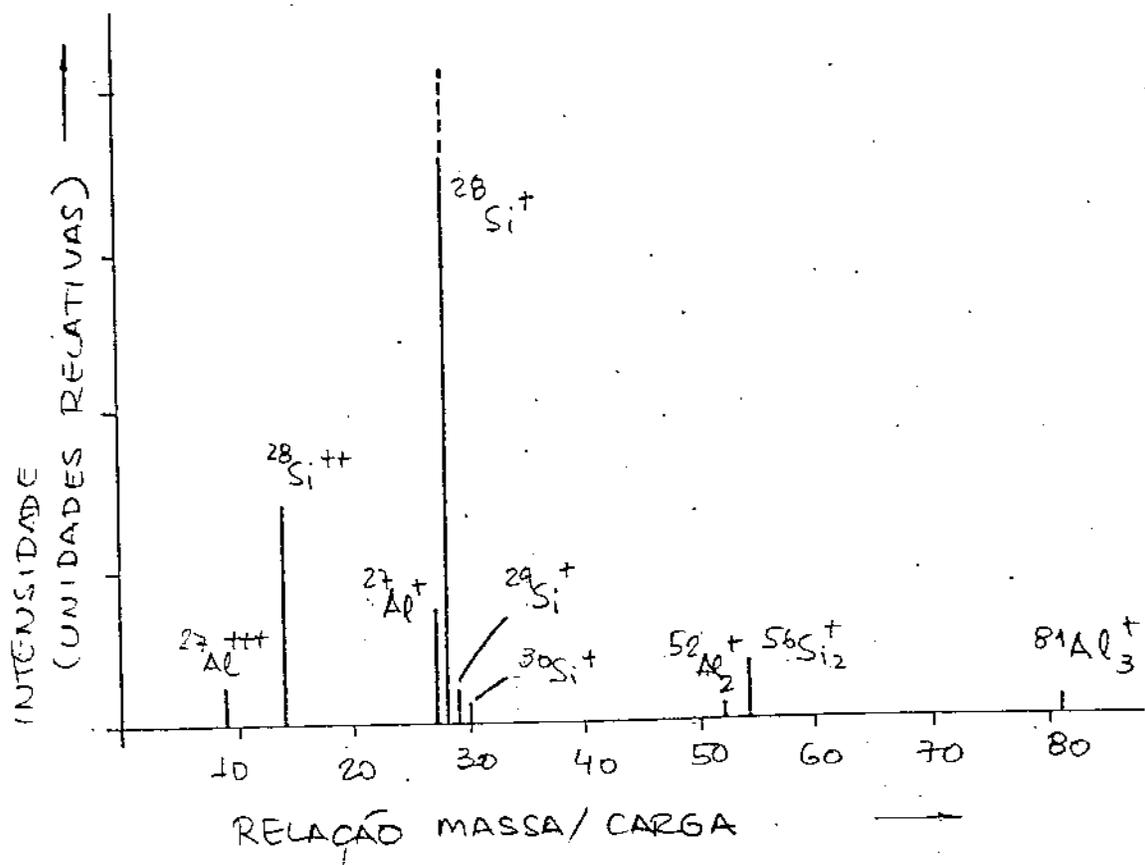


FIGURA 9.18

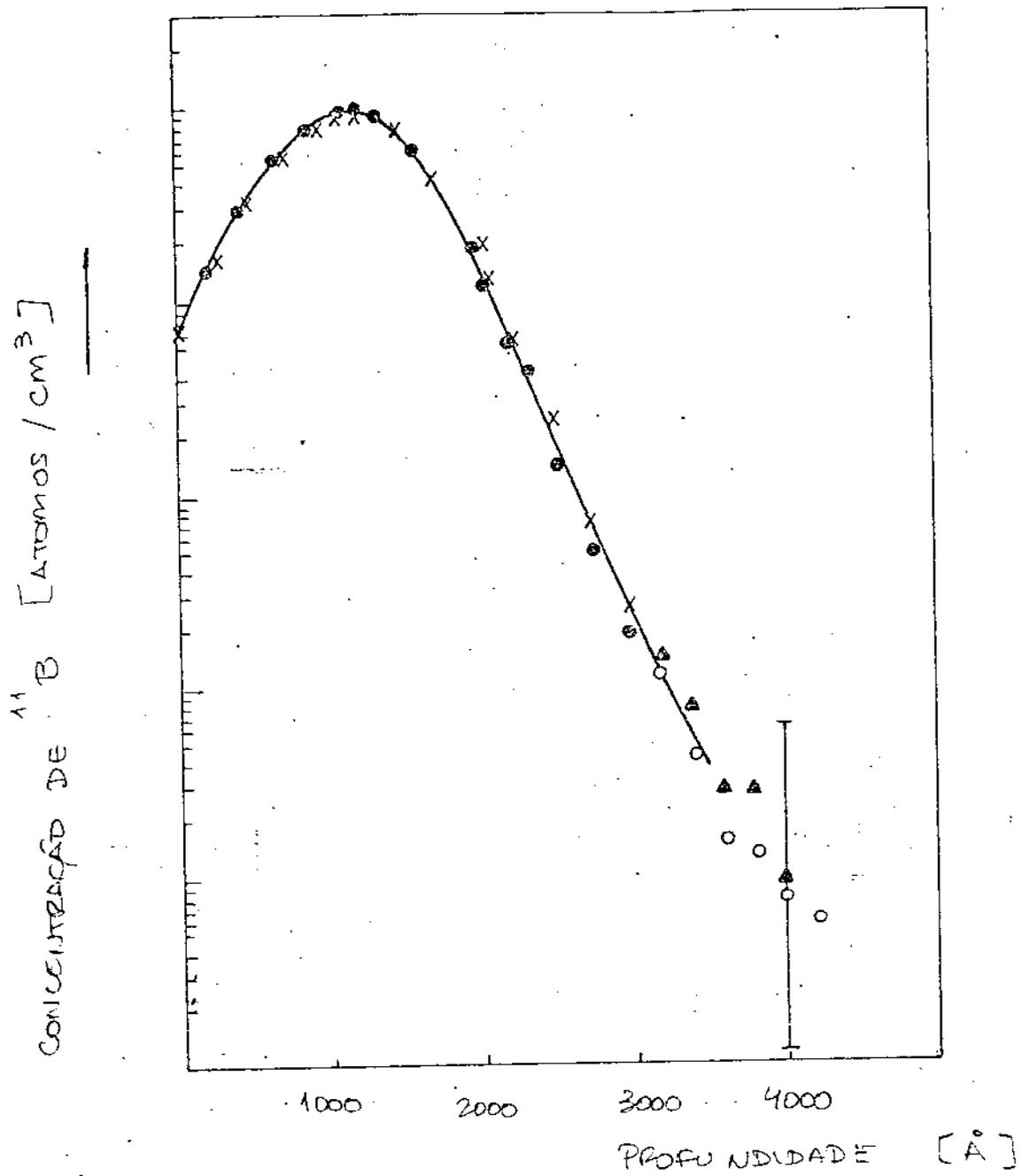


FIGURA 3.19

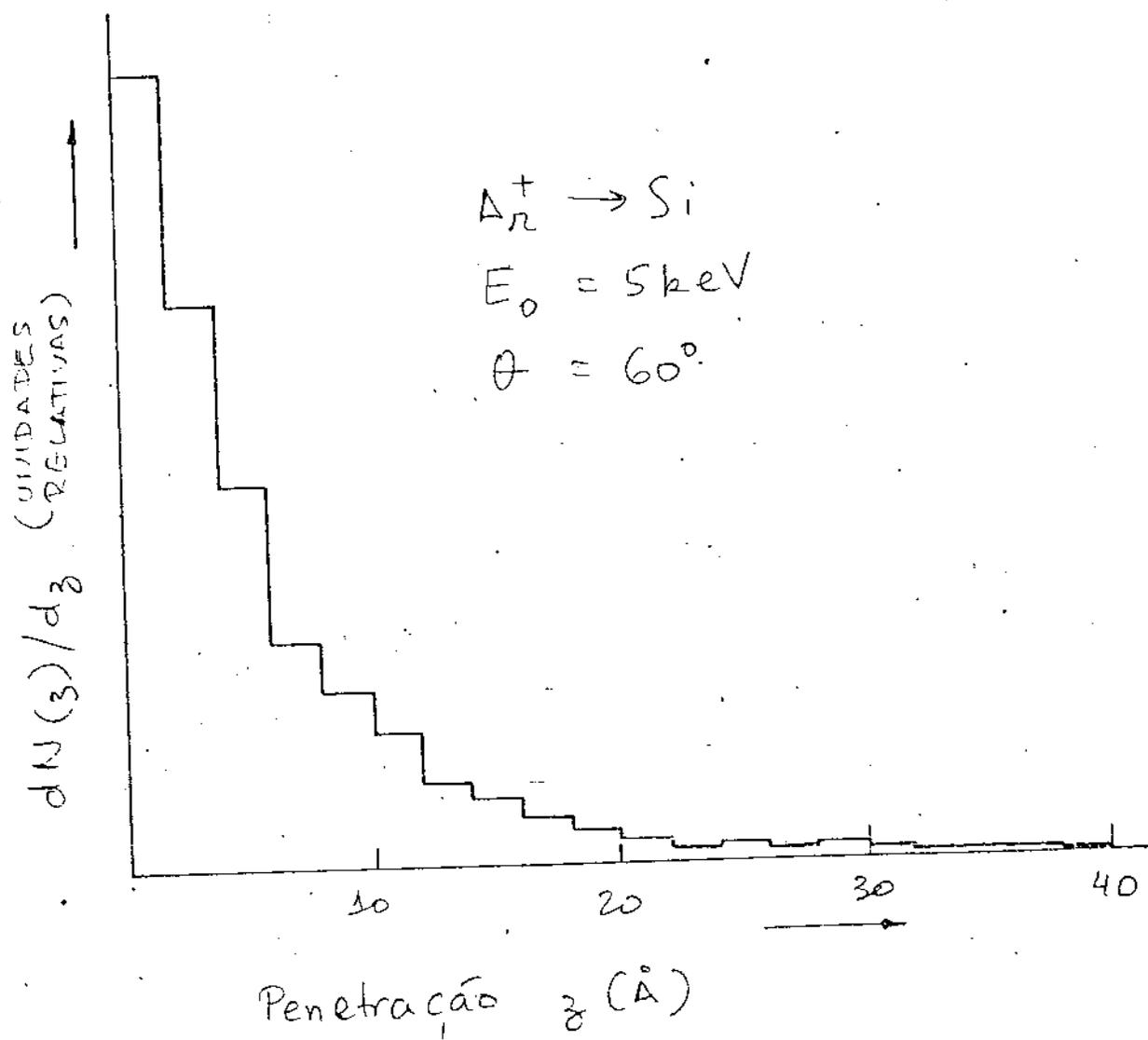


FIGURA 9.20

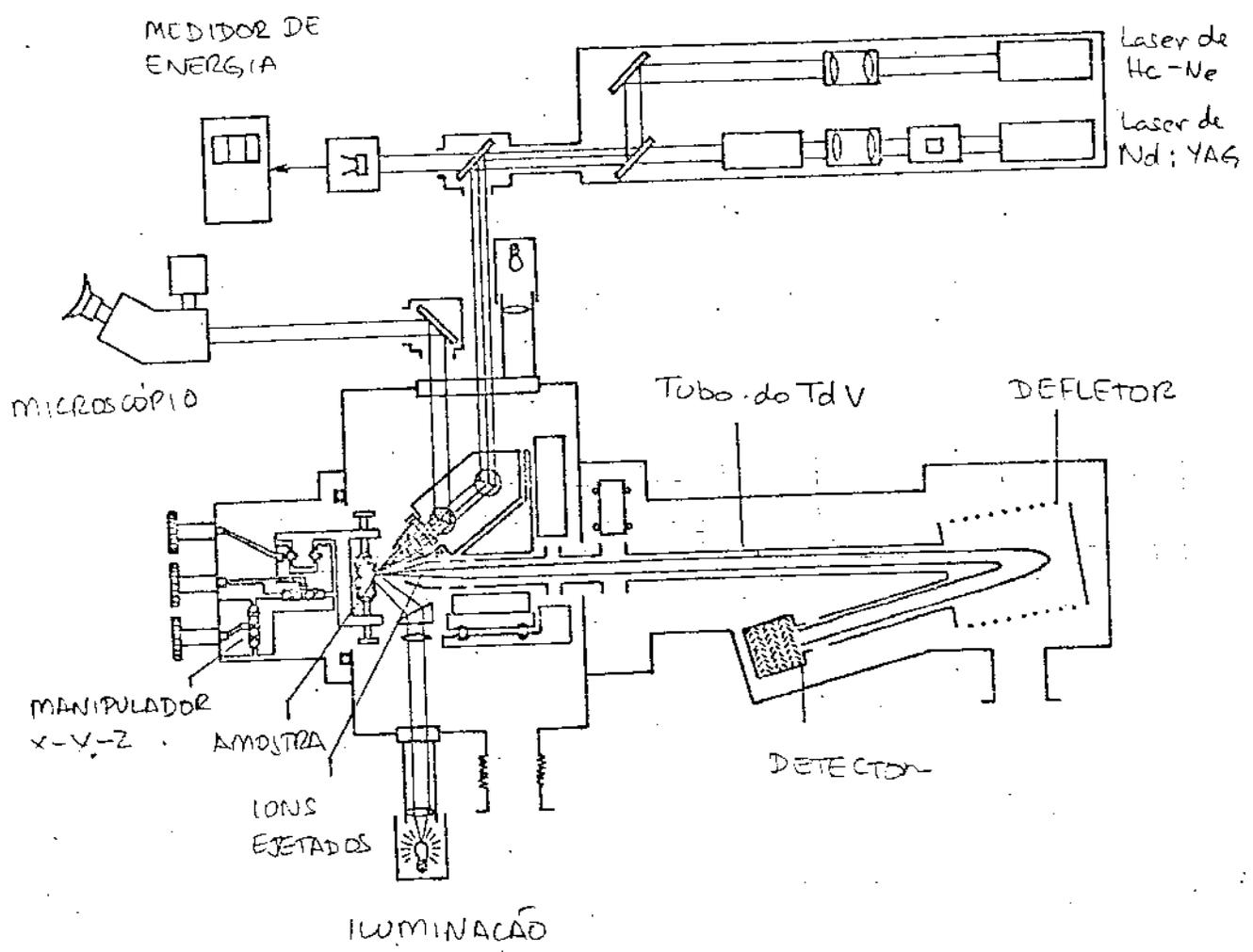


FIGURA 9.21

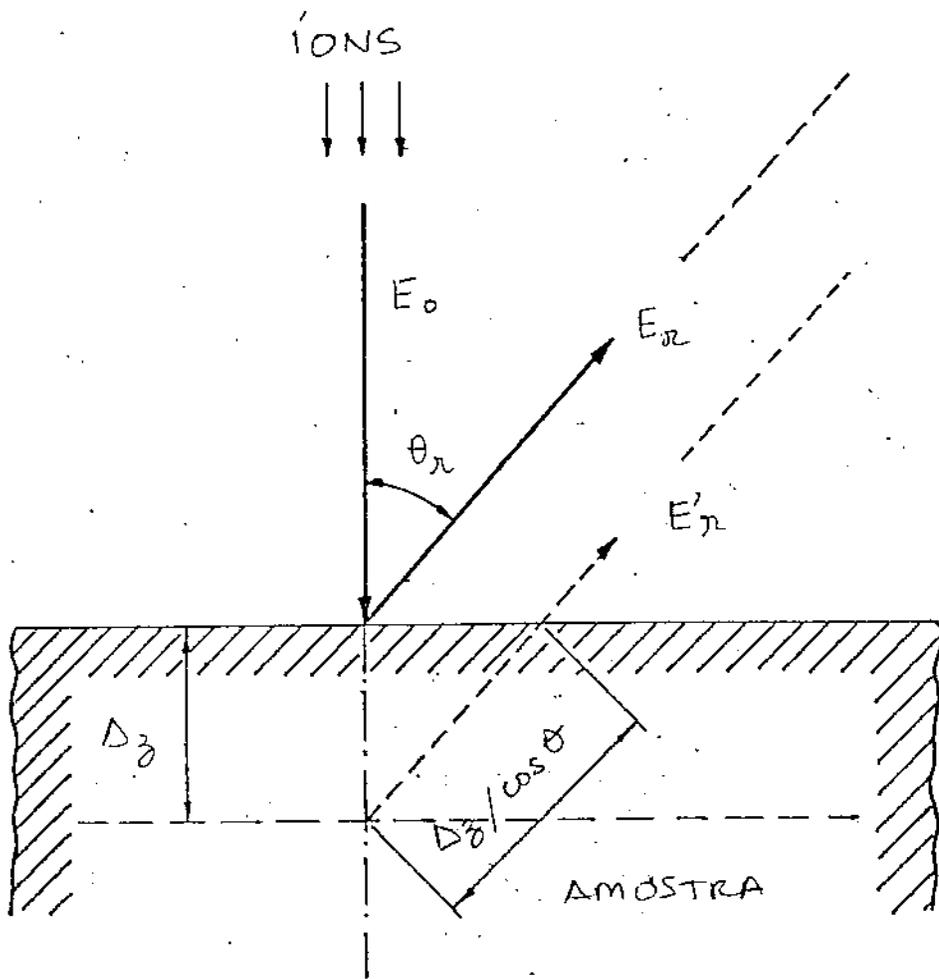


FIG. 3.22.

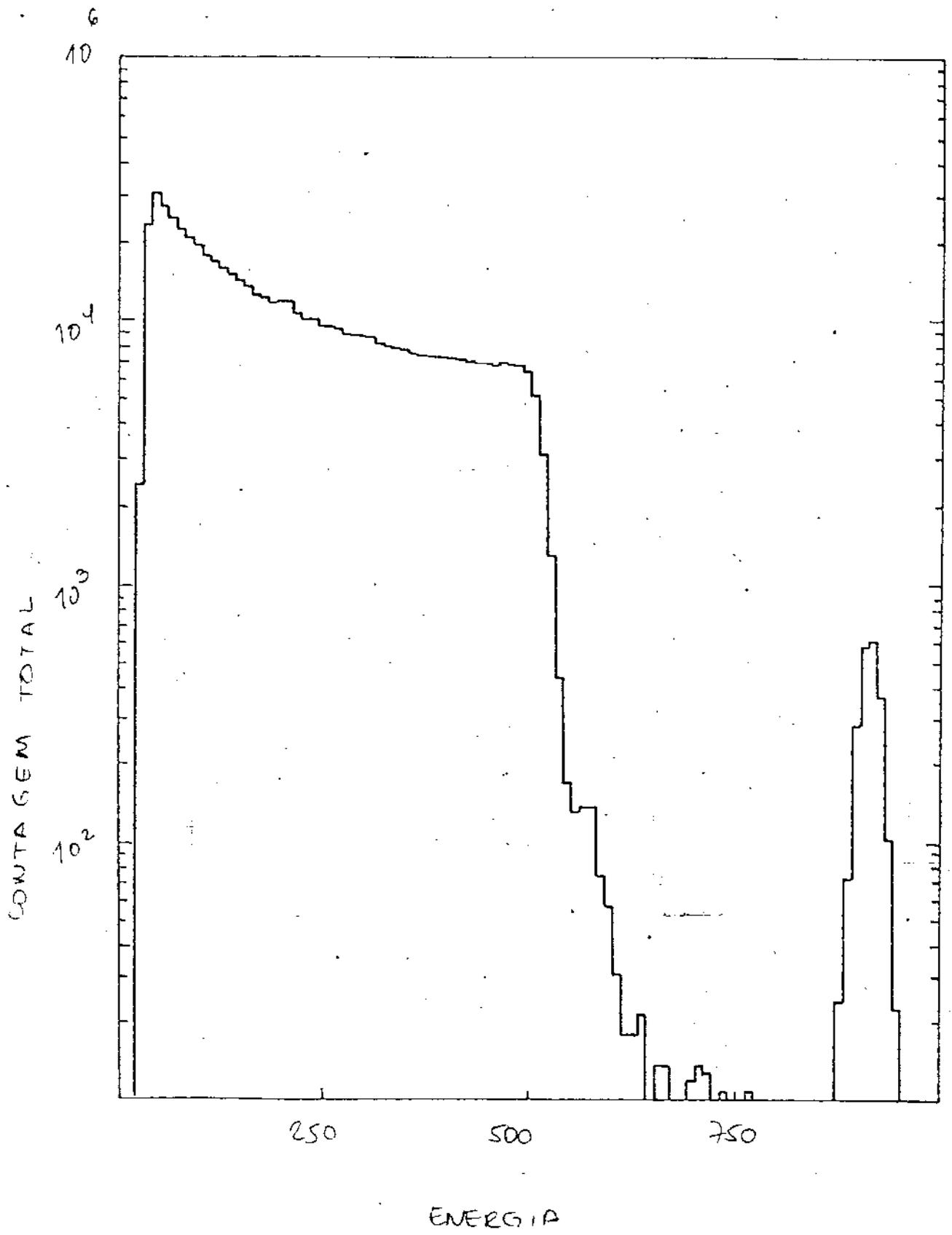


FIGURA 9.23

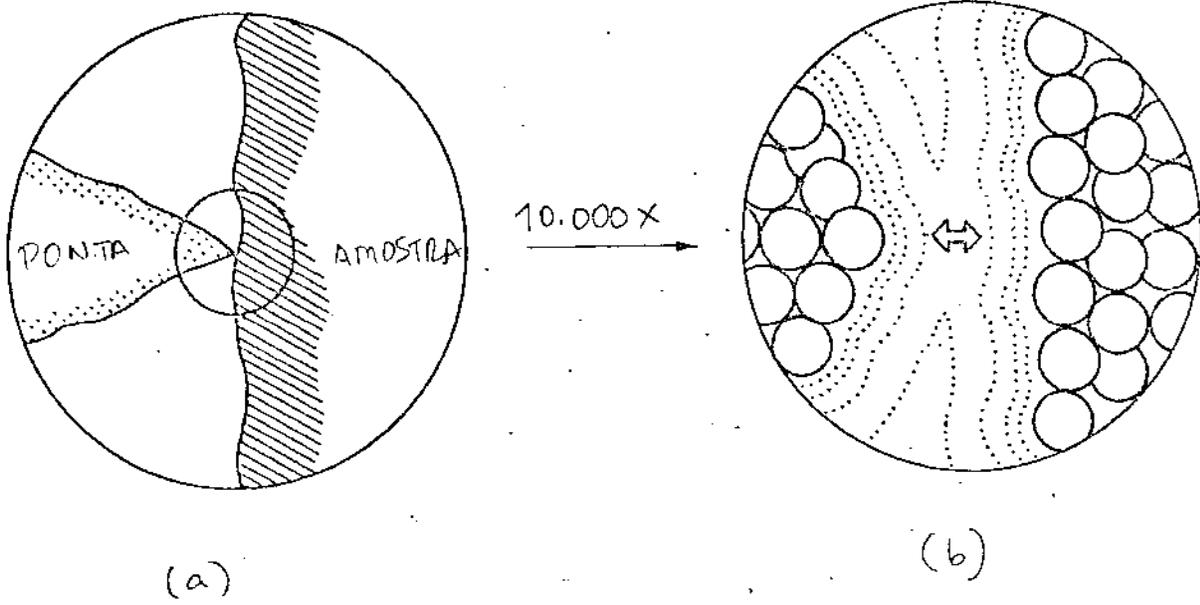
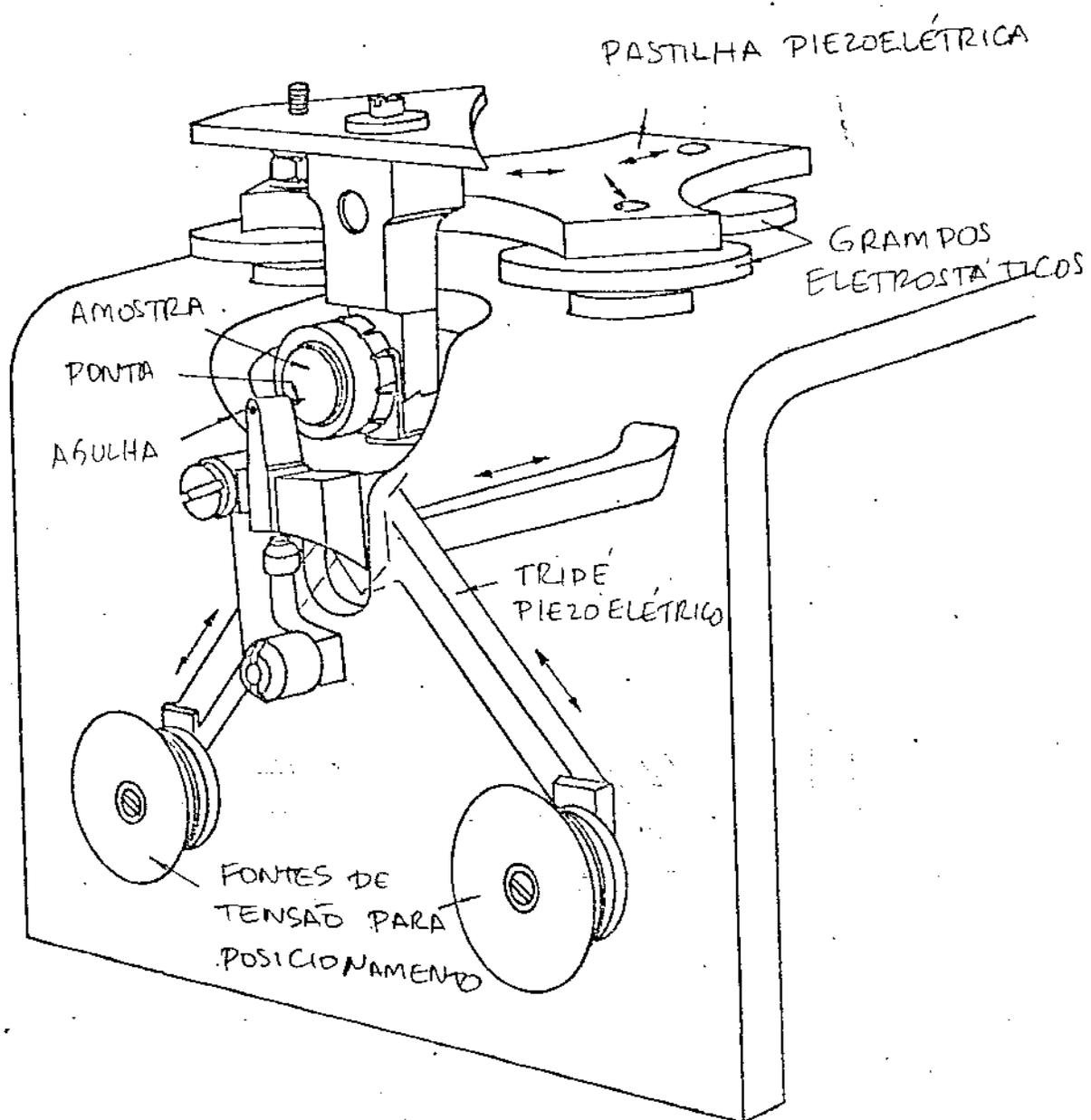


FIGURA 9,24



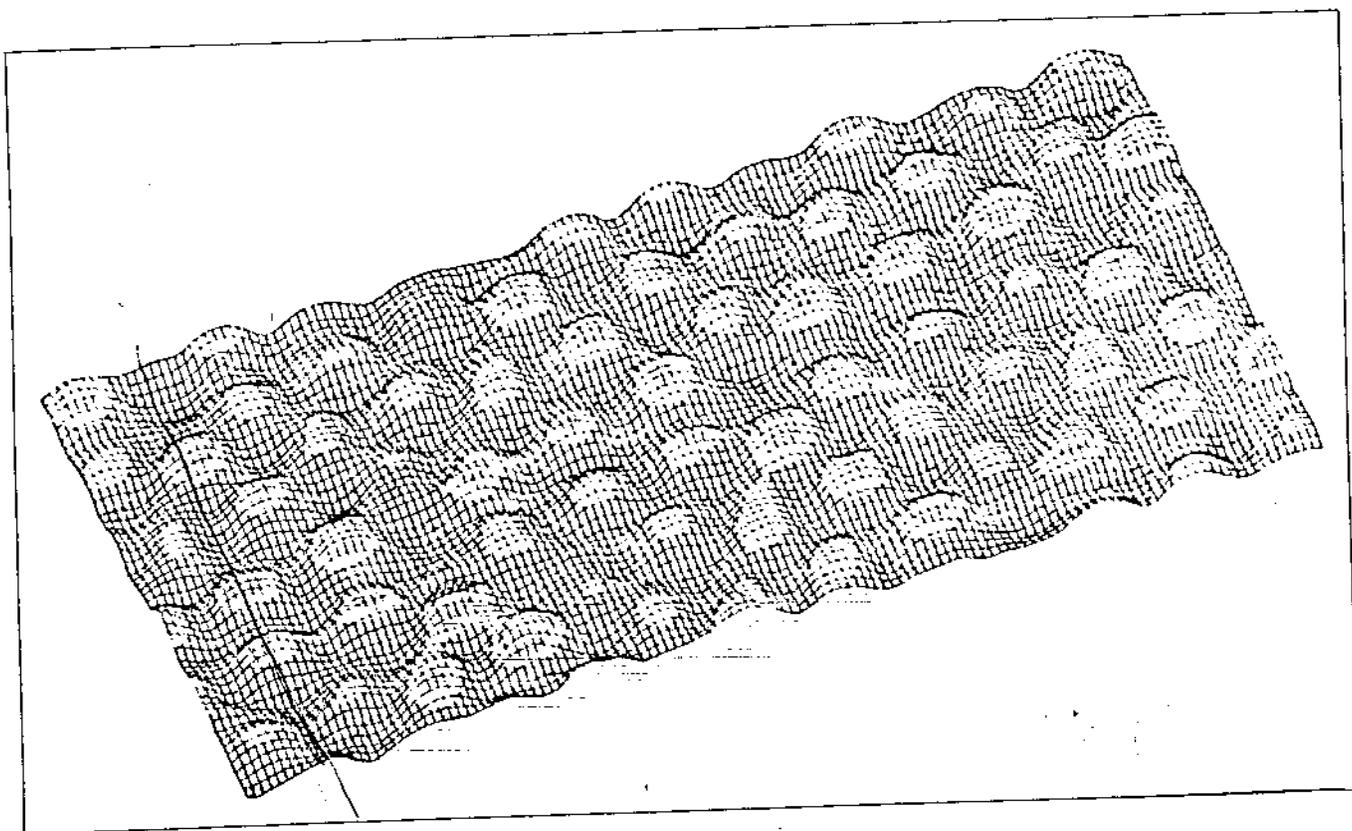


FIGURA 9.26

LEGENDA DAS FIGURAS DO CAPÍTULO IX

- 9.1 Coeficiente de absorção do Silício para uma amostra com elevada concentração de Oxigênio (CZ) e outra com baixa concentração (FZ).
- 9.2 Medida da Transmitância do Silício para avaliação do conteúdo de Carbono.
- 9.3 Elementos da Tabela Periódica que produzem Atividade Nuclear apreciável após serem irradiados.
- 9.4 As técnicas de feixe empregam íons, elétrons ou fótons. A microanálise é feita a partir da informação obtida dos elétrons íons ou fótons ejetados ou retroespalhados pela amostra.
- 9.5 Ilustrações do feixe e fenômenos correspondentes à microanálise por: (a) EEAQ, (b) EEA, (c) EMIS, (d) EMIL, (e) ERR.
- 9.6 Probabilidade entre a emissão do elétron Auger e da Fluorescência de Raios-X em função do número atômico.
- 9.7 Diagrama dos níveis de energia envolvidos na análise EEAQ.
- 9.8 Diagrama esquemático do espectrômetro eletrostático esférico.
- 9.9 Energia de ligação dos elétrons internos dos elementos químicos. Note que a maioria dos níveis é sensível à radiação

K_{α} do Alumínio.

- 9.10 Secção de choque para o efeito fotoelétrico em 1,5 keV.
- 9.11 Perfil de uma estrutura de filme fino com camadas alternadas de Óxido de Silício e Óxido de Zircônio analisadas pela EEAQ (a) linha cheia - Carbono, (b) linha tracejada - Oxigênio, (c) linha traço-ponto - Silício, (d) linha traço dois pontos - Zircônio.
- 9.12 Níveis de Energia de um único átomo de Silício ionizado. Os níveis eletrônicos são citados à esquerda (em eV) com o zero de energia no nível de Fermi E_F ; E_C é o fundo da banda de condução. A nomenclatura dos níveis é escrita à direita e a densidade de estados foi desenhada na faixa de valência. Ilustra-se uma transição Auger $KL_1L_{2,3}$ após a ionização com um elétron primário.
- 9.13 Distribuição grosseira da energia dos elétrons secundários $N(E)$. Podem-se notar dois picos, um para $E = 0$ e outro para $E = E_0$ (energia incidente).
- 9.14 Espectro Auger típico do Silício.
- 9.15 Instrumentação básica da EEA.
- 9.16 Diagrama esquemático da interação íon-sólido, provocando a emissão de átomos neutros, excitados ou ionizados (+ ou -), (x, y) , ou moléculas (xy) .

- 9.17 Instrumentação básica da EMIS.
- 9.18 Espectro típico da EMIS.
- 9.19 Concentração absoluta de ^{11}B no Silício em função da profundidade.
- 9.20 Distribuição entre os íons ejetados e sua profundidade original.
- 9.21 Diagrama esquemático de um instrumento comercial para a EMIL.
- 9.22 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford.
- 9.23 Espectro do retroespalhamento de Rutherford de um filme fino de Au sobre um cristal de Silício.
- 9.24 Princípio esquemático da MTE.
- 9.25 Tripé piezoelétrico para controle da agulha sobre a amostra.
- 9.26 Superfície de Silício vista pela MTE em "escala atômica".

APÊNDICE A

LISTA DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
a	Aresta	64
A	Área	94
A'	Constante de Tunelamento	366
A_{ir}	Atividade Nuclear Induzida	344
B	Campo Magnético	301
c	Velocidade da Luz	253
\bar{c}	Constante	70
C_0	Concentração de Impurezas Inicial	152
C_D	Concentração de Defeitos de Vacâncias ou Interstícios	70
C_i	Concentração de Impurezas	159
C_l	Concentração de Impurezas no Líquido	148
C_s	Concentração de Impurezas no Sólido	148
C_1	Constante	163
C_2	Constante	163
C_3	Constante	300
C_M	Concentração do Elemento M	354
C_X	Concentração Fracional de X	358
d	Espaçamento entre Planos	250
d_l	Densidade do Silício Líquido	101
dm	Infinitésimo de m	94
dr	Infinitésimo de r	100
d_s	Densidade do Silício Líquido	95
dt	Infinitésimo de t	94
dx	Infinitésimo de x	94

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
dI	Infinitésimo de I	151
dM	Infinitésimo de M	151
dV	Infinitésimo de V	291
dT	Infinitésimo de T	94
d ₁	Distância Escalar	251
d ₂	Distância Escalar	251
D _l	Coeficiente de Difusão das Impurezas no Líquido	150
D _h	Coeficiente de Difusão dos Elétrons	297
D _p	Coeficiente de Difusão das Lacunas	297
e	Emissividade do Silício	96
E	Energia	257
\bar{E}	Campo Elétrico	290
E _y	Componente do Campo na Direção y	290
E _a	Energia de Ativação	70
E _o	Energia do Íon Incidente	361
E _r	Energia do Íon Retroespalhado	361
E' _r	Energia do Íon Retroespalhado Atenuada	362
E _c	Energia Cinética	347
E _L	Energia de Ligação	347
f	Fator de Espalhamento	253
F	Fator Geométrico da Medida de Quatro Pontas	291
F ₁	Fator devido ao Diâmetro	292
F ₂	Fator devido à Espessura	292
G, G'	Contagens	363

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
\hbar	Constante de Planck	257
H	Campo Magnético de RF	109
i	Corrente Elétrica	290
I	Massa de Impurezas no Líquido	151
I_0	Massa Inicial das Impurezas	154
I_M	Intensidade Auger de M	354
I_n	Intensidades Auger do Sólido	354
I_p	Corrente de Íons Primários	358
J	Densidade de Corrente	366
k	Coefficiente de Segregação de Impurezas	148
k_B	Constante de Boltzmann	286
k_0	Coefficiente de Segregação de Impurezas no Equilíbrio	149
k_l	Condutividade Térmica no Líquido	94
k_f	Condutividade Térmica do Silício-Sólido no Ponto de Fusão	97
k_s	Condutividade Térmica no Sólido	94
l	Espessura da Zona Líquida	153
\bar{l}	Largura do Cristal	301
L	Comprimento do Cristal	152
L_f	Calor Latente de Fusão	94
m	Massa	94
m_e	Massa do Elétron	253
M	Massa Solidificada	151
M_0	Massa Inicial	151

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
M_1	Massa dos Íons Incidentes	361
M_2	Massa dos Íons Retroespalhados	361
n	Concentração de Elétrons	250
n'	Número de Ordem de Bragg	150
\bar{n}	Número de Franjas de Interferência	225
n_i	Concentração Intrínseca	286
N	Número de Átomos ou Íons	253
N_A	Número de Impurezas Aceitadoras	286
N_D	Número de Impurezas Doadoras	286
N_i	Número de Isótopos de ^{30}Si	165
N_x	Número de Átomos da Impureza X	344
N_t	Número de Isótopos Transmutados	165
p	Concentração de Lacunas	285
ppm	partes por milhão, em peso	15
ppma	partes por milhão, em átomos	15
ppb	partes por bilhão, em peso	15
ppba	partes por bilhão, em átomos	15
P	Potência Média Induzida de RF	109
q	Carga do Próton em Repouso	253
Q	Calor Transferido por Unidade de Tempo	96
\emptyset	Carga Elétrica	290
r	Raio	96
R	Raio do Cadinho	101
R_{AB}	Potencial por Unidade de Corrente no Método de Van der Pauw	294

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
R_{CD}	Potencial Simétrico a R_{AB}	294
R_H	Coefficiente de Hall	302
s	Profundidade de Penetração da RF	109
\bar{s}	Distância entre Pontas na Medida de Resistividade	290
S	Constante de Stefan-Boltzmann	96
S^+	Taxa de Ionização	358
$S(E)$	Fator de Freamento	362
ξ	Distância de Tunelamento	366
t	Tempo	94
t_{irr}	Tempo de Irradiação	165
T	Temperatura (absoluta ou não)	8
T_f	Temperatura de Fusão do Silício	97
$T_{m\acute{a}x}$	Transmissão no Infravermelho	343
$T_{m\acute{i}n}$	Transmissão no Infravermelho	343
\bar{v}	Velocidade de Deriva	297
v_c	Velocidade de Crescimento	95
$v_{c_{m\acute{a}x}}$	Velocidade Máxima de Crescimento	95
v_d	Velocidade de Descida do Líquido	100
v_p	Velocidade Puxamento	100
V	Potencial Elétrico	290
V_B	Potencial em B	290
V_C	Potencial em C	290
V_H	Tensão de Hall	301

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
$V_{1,2,3,4}$	Tensões correspondentes a diferentes medidas de V_H	303
x	Coordenada	64
y	Coordenada	64
z	Coordenada	64
Z	Número Atômico	351
α	Fator Escalar (vários)	100
α_a	Coeficiente de Absorção	342
α'	Desvio Angular na Interferometria	225
θ	Ângulo de Bragg	150
θ'	Ângulo de Defasagem	300
θ_r	Ângulo de Retroespalhamento	361
δ	Espessura Laminar	100
Δh	Diferença de altura	225
Δn	Número de Elétrons em Excesso	298
Δp	Número de Lacunas em Excesso	298
ΔV	Diferença de Potencial	290
$\Delta \sigma$	Variação de Condutividade	300
$\Delta \theta$	Variação de θ	253
ΔE	Variação de Energia	362
Δz	Profundidade de Penetração	362
ψ_s	Função de Trabalho do Espectrômetro	347
ψ_d	Função de Trabalho do Detector	347
ϕ	Fluxo de Neutrons	165
ϕ_b	Altura de Barreira	366

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	Página em que aparece pela primeira vez
λ	Comprimento de Onda	225
μ	Mobilidade	297
μ_n	Mobilidade dos Elétrons	288
μ_p	Mobilidade das Lacunas	288
μ_H	Mobilidade de Hall	302
ρ	Resistividade	109
ρ'	Resistividade Aparente	291
ρ_{\square}	Resistência por Quadrado	294
σ	Secção de Choque para Neutrons	165
ζ	Constante de Decaimento Radioativo	344
τ_n	Tempo de Vida dos Elétrons	298
τ_p	Tempo de Vida das Lacunas	298
ω	Velocidade Angular	300

APÊNDICE B

RESUMO DAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SILÍCIO

RESUMO DAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SILÍCIO

(Quando não indicado, os valores referem-se à temperatura $T=300\text{K}$)

B-1 - Propriedades Estruturais

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Constante de Rede	5,43	Å
Densidade Atômica	$4,96 \times 10^{22}$	cm^{-3}
Estrutura	Cúbica de Face Centrada	-
Menor Distância Interatômica	2,35	Å
Menor Ângulo entre duas Ligações	106	o
Número Atômico	14	-
Peso Atômico	28,09	-
Peso Específico	2,33	gcm^{-3}
Raio Atômico	1,33	Å
Número Atômico	14	-

B-2 - Propriedades Elétricas

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Afinidade Eletrônica	4,1	eV
Coefficiente de Difusão dos Elétrons	34	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Coefficiente de Difusão das Lacunas	12	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Concentração de Portadores Intrínsecos (n_i^2)	$1,5 \times 10^{33} T^3 \exp(-1,15/k_B T)$	cm^{-6}

B-2 - Propriedades Elétricas (continuação)

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
- em 300 K	$1,9 \times 10^{20}$	cm^{-6}
Constante Dielétrica Relativa	11,8	-
Campo Elétrico Máximo	$\sim 3 \times 10^5$	Vcm^{-1}
Densidade Efetiva de Estados na Faixa de Condução	$2,8 \times 10^{19}$	cm^{-3}
Densidade Efetiva de Estados na Faixa de Valência	$1,04 \times 10^{19}$	cm^{-3}
Faixa de Energia Proibida		
- em transições diretas	2,5	eV
- em transições indiretas	1,12	eV
Variação da Energia Proibida Indireta		
- com a Temperatura	$-2,3 \times 10^{-4}$	$\text{eV}^\circ\text{C}^{-1}$
- com a Pressão	$-1,5 \times 10^{-1}$	eVPa^{-1}
Massa Efetiva dos Elêtrons	$m_e = 0,90 m_e$	-
	$m_t = 0,192 m_e$	-
Massa Efetiva das Lacunas	$m_{lh} = 0,16 m_e$	-
	$m_{hh} = 0,49 m_e$	-
Mobilidade dos Elêtrons		
($N_A = N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	1300	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Mobilidade das Lacunas		
($N_A = N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	470	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Resistividade Intrínseca	$2,3 \times 10^5$	Ωcm
Susceptibilidade Magnética	$0,111 \times 10^{-3}$	kg^{-1}

B-2 - Propriedades Elétricas (continuação)

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Tempo de Vida dos Portadores Minoritários	$0,1-2,5 \times 10^{-3}$	s^{-1}

B-3 - Propriedades Fotônicas

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Emissividade		
- em 2 μm	0,5	-
- em 4 μm	0,8	-
- em 7 μm	0,7	-
- em 9 μm	0,7	-
Energia dos Fonons Ópticos	0,063	eV
Função de Trabalho para Fotoemissão	5,05	eV
Índice de Reflexão	0,30	-
Índice de Refração		
- em 1,35 μm	3,4975	-
- em 3,00 μm	3,4320	-
- em 5,00 μm	3,4223	-
- em 10,00 μm	3,4179	-
Variação do Índice de Refração com a Temperatura	$3,9 \times 10^{-5}$	$^{\circ}C^{-1}$

B-4 - Propriedades Mecânicas

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Constantes Elásticas		
- C ₁₁	1,66x10 ⁷	Ncm ⁻²
- C ₁₂	0,64x10 ⁷	Ncm ⁻²
- C ₄₄	0,80x10 ⁷	Ncm ⁻²
Compressibilidade Volumétrica	0,98x10 ⁻⁷	cm ² N ⁻¹
Densidade		
- em 300K	2,33	gcm ⁻³
- em 1693K (sólido)	2,29	gcm ⁻³
- em 1693K (líquido)	2,53	gcm ⁻³
Dureza	7,0	MOH
Módulo de Elasticidade (na direção <111>)	1,9x10 ⁷	Ncm ⁻²
Módulo de Rigidez	6,0x10 ⁶	Ncm ⁻²
Módulo de Poisson	0,048-0,040	-
Pressão Crítica	1,45x10 ⁸	Pa
Tensão Superficial (líquido 1693K)	7,2x10 ³	Ncm ⁻²
Viscosidade		
- em 1693K (líquido)	0,88	centipoise
- em 3000K	0,1	centipoise
Tensão Superficial		
- em 1693K (líquido)	7,2x10 ³	Ncm ⁻²

B-5 - Propriedades Térmicas

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
Calor Específico		
- de 273-373K	0,75	$Jg^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$
- em 1693K (líquido)	0,917	$Jg^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$
Calor Latente de Fusão	$1,8 \times 10^3$	Jg^{-1}
Coefficiente de Expansão Linear	$2,6 \times 10^{-6}$	$^\circ C^{-1}$
Condutividade Térmica		
- em 273K	1,45	$Wcm^{-1}K^{-1}$
- em 1693K (sólido)	0,21	$Wcm^{-1}K^{-1}$
Difusibilidade Térmica	0,9	cm^2s^{-1}
Ponto de Fusão	1693	K
Ponto de Ebulição	3151	K
Pressão de Vapor		
- em 1473K	$5,2 \times 10^{-4}$	Pa
- em 1693K	$5,2 \times 10^{-2}$	Pa
- em 3151K	$1,01 \times 10^5$	Pa
Temperatura de Debye	689	K

APÊNDICE C

CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
c	Velocidade da luz no vácuo	$2,99792 \times 10^8$	ms^{-1}
eV	Elétron-Volt	$1,60219 \times 10^{-19}$	J
h	Constante de Planck	$6,62620 \times 10^{-34}$	Js
\hbar	Constante de Planck Reduzida ($\hbar = h/2\pi$)	$1,05459 \times 10^{-34}$	Js
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38062 \times 10^{-23}$	JK^{-1}
$k_B T/q$	Voltagem Térmica a 300K	0,0259	V
m_e	Massa de Repouso do Elétron	$9,10956 \times 10^{-31}$	kg
m_p	Massa de Repouso do Próton	$1,67261 \times 10^{-27}$	kg
m_p/m_e	Relação entre a Massa do Próton e a Massa do Elétron	1836,1	-
N_{avo}	Número de Avogrado	$6,02204 \times 10^{23}$	mol^{-1}
q	Carga do Próton	$1,60219 \times 10^{-19}$	C
R	Constante dos Gases Perfeitos	1,98719	$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Constante de Stefan-Boltzmann	$5,729 \times 10^{-8}$	$\text{W/cm}^2 \text{K}^{-4}$
ϵ_0	Permissividade do Vácuo	$8,85418 \times 10^{-12}$	Fm^{-1}
-	Pressão Atmosférica Padrão	$1,01325 \times 10^5$	Pa