

ESTUDO DE ESTRUTURAS MULTICAMADAS PARA USO
EM GRADES COLETORAS DE CÉLULAS SOLARES

José Roberto de A. Amazonas, José Augusto de A.
M. Pereira, Alexander Flacker, Erik N. Comparini

Laboratório de Microeletrônica da E.P.U.S.P.
Deptº de Eng. Eletricidade Cidade Universitária
Caixa Postal 8174 - Cep. 05508 - S. Paulo-SP.

Neste trabalho determinamos a taxa de deposição por bombardeamento ("Sputtering") do titânio e do Paládio, e a taxa de decapagem ("etching") desses materiais para as soluções químicas utilizadas. Construímos resistores em lâminas de silício previamente difundidas, tendo como contato uma estrutura multicamada de Titânio-Paládio-Ouro, sendo verificado o comportamento da resistividade de contato após recozimentos térmicos.

Bombardeamento, Silício, Contato.

1 - INTRODUÇÃO

Na formação da grade coletora de uma célula solar, diversos sistemas de metalização são propostos visando principalmente a obtenção de baixa resistência de contato e confiabilidade a longo termo. Alguns dos sistemas mais usuais em células de silício são (1): Ti-Ag, Ti-Pd-Ag, Ti-Pt-Ag, Cr-Ni-Cu e ligas de chumbo-estanho. Para a metalização das células solares desenvolvidas na Divisão de Optoeletrônica do LME optamos por uma estrutura Ti-Pd-Ag tendo em vista sua grande aplicabilidade e as facilidades existentes atualmente no LME para sua confecção. Entretanto, no sentido de se estabelecer os procedimentos experimentais, resolvemos inicialmente estudar a estrutura Ti-Pd-Au dado a maior disponibilidade (no momento) deste último material além do fato da mesma ser bastante útil para a formação de contatos em dispositivos semicondutores de uma maneira geral.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para determinar a taxa de deposição por bombardeamento do Titânio e do Paládio, foram feitas deposições sucessivas desses materiais sobre lâminas de quartzo por meio de um equipamento Balzers (DC Sputron II). A fim de identificar as camadas depositadas, foi colocado entre elas um filme de Ouro e a estrutura resultante encontra-se representada na figura 1.

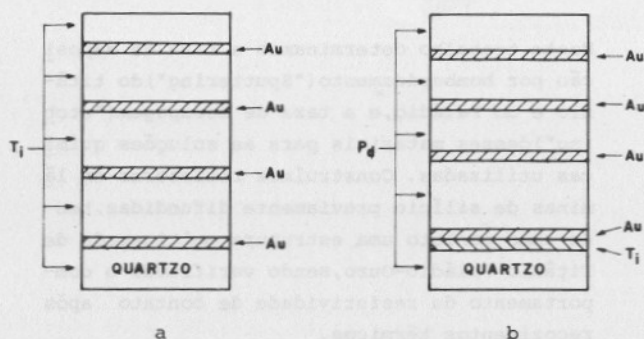


Fig. 1 - Ilustração das estruturas finais resultantes das deposições sucessivas de a) Titânio, b) Paládio sobre lâminas de quartzo. Filme de Au (~300 Å) depositado entre camadas.

Foram realizadas duas séries de deposições para cada material (Ti e Pd) variando-se alternadamente a corrente e o tempo. O resumo a seguir descreve as principais condições da deposição.

Titânio

Corrente de bombardeamento (A)	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Tempo de bombardeamento (min)	10	20	10	17	20	25	25

Paládio

Corrente de bombardeamento (A)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5
Tempo de bombardeamento (min)	10	20	10	20	10	20	10	20

A pressão e temperatura (de substrato) médias durante as deposições foram, respectivamente: $7,5 \times 10^{-4}$ Torr e 200°C .

Após processo de fotogração (tiras de $650\ \mu\text{m}$) as lâminas foram quimicamente atacadas com decapantes seletivos e os degraus das tiras metálicas resultantes foram medidos com profilômetro ("Talystep") determinando-se sucessivamente as espessuras das camadas depositadas.

Etapas do processamento

- I - Fotogração (fotorresiste negativo - Kodak 747).
- II - Decapagem de Ti (ou Pd).
- III - Remoção total do fotorresiste - medida do primeiro degrau.
- IV - Decapagem de Au.
- V - Decapagem de Ti (ou Pd) - medida do segundo degrau.
- VI - Decapagem de Au.
- VII - Decapagem de Ti (ou Pd) medida do terceiro degrau.
- VIII - Decapagem de Au
- IX - Decapagem de Ti (ou Pd) medida do quarto degrau.

Soluções químicas

Afim de reduzir a complexidade do processamento utilizamos apenas uma fotogração e o filme de ouro depositado entre camadas foi usado como "máscara" das decapagens sucessivas. Com este objetivo utilizamos os seguintes decapantes seletivos.

- Titânio - Solução de HF (conc.) a 2% em volume. A taxa média de decapagem obtida a $\sim 22^{\circ}\text{C}$ foi aproximadamente $50\text{Å}/\text{seg}$. A primeira camada apresentou uma taxa menor ($\sim 16\text{Å}/\text{seg}$) provavelmente devido a formação de óxido na superfície.

- Paládio - Solução de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 35% em peso. A taxa média obtida a $\sim 33^{\circ}\text{C}$ foi cerca de $90\text{Å}/\text{seg}$. Tal como no Titânio a taxa de decapagem da primeira camada foi menor $\sim 18\text{Å}/\text{seg}$.

- Ouro - Solução cianídrica oxytron 62-B da Oxy-Metal Finishing Brasil.

Na figura 2 apresentamos as taxas de deposição para o Ti tânio e Paládio em função da corrente de bombardeamento.

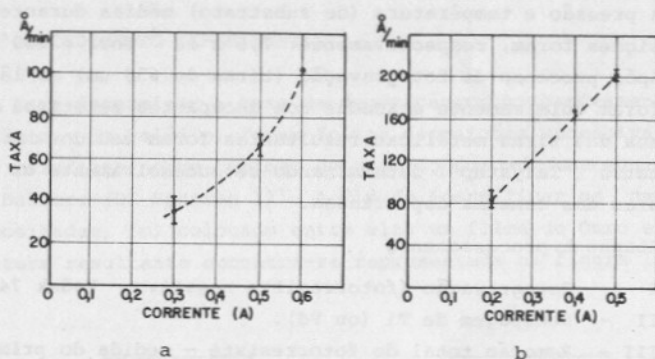


Fig. 2 - Taxas de deposição do a) Titânio, b) Paládio em função da corrente de bombardeamento.

Determinação Experimental da Resistividade de Contato

Para a determinação experimental da resistividade de contato ρ_c adotamos o método e modelo sugeridos por Berger(2). Segundo este modelo a resistência medida entre dois pontos A e B de um resistor como o da figura 3a, pode ser assim escrita:

$$R_{AB} = R_q \frac{\ell}{W} + 2 R_c \quad (1)$$

onde:

R_q = resistência por quadrado da camada difundida

ℓ = comprimento do resistor

W = largura do resistor

R_c = resistência de contato

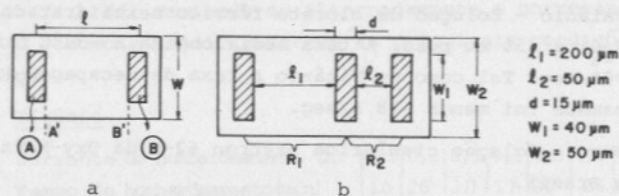


Fig. 3 - a) Esquema de um resistor

b) Estrutura utilizada para determinação de R_c e R_q .

R_C inclui toda a resistência que fica entre o plano metálico A (ou B) e a secção ideal A' (ou B').

A expressão (1) sugere pois que medindo-se dois resistores R_1 e R_2 (figura 3b) poderemos determinar os valores de R_q e de R_C , pelas expressões seguintes:

$$R_C = \frac{R_2 \ell_1 - R_1 \ell_2}{2(\ell_1 - \ell_2)} \quad (2); \quad R_q = \frac{W(R_1 - R_2)}{\ell_1 - \ell_2} \quad (3)$$

De acordo com o modelo adotado e a formulação de Waldman (4) podemos calcular o valor da resistividade de contato pela expressão seguinte:

$$\rho_C = \frac{R_C^2 W^2}{R_q} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (4)$$

Confecção dos resistores:

a - Lâmina de Si, tipo P, orientação $\langle 100 \rangle$, resistividade $\rho = 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura $W_L = 200 \mu\text{m}$.

b - Oxidação inicial; $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$,

ambiente: vapor d'água.

Espessura do óxido obtida: $2100 \text{ \AA}$;

Índice de refração $n = 1,46$

c - Fotografação e abertura da janela de difusão

d - Deposição de Fósforo (POCl_3), $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$.

e - Penetração de Fósforo: $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$

f - Fotografação e abertura de contatos

g - Deposição por bombardeamento de Ti ($4000 \text{ \AA}$), Pd ($2500 \text{ \AA}$) e Au ($1000 \text{ \AA}$)

h - Engrossamento eletrolítico do Au até a espessura de $2,5 \mu\text{m}$.

i - Fotografação e remoção seletiva da camada metálica.

O simulador tecnológico SUPREM (5) fornece para a tecnologia utilizada os seguintes resultados:

- concentração superficial da camada difundida: $C_s = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

- Resistência por quadrado: $R_q = 28,5 \Omega$

- Profundidade de junção: $x_j = 1,0 \mu\text{m}$

Após a penetração de Fósforo medimos o V/I da camada difundida, obtendo 6Ω , o que corresponde a uma R_q de $27,2\Omega$.

Os resistores foram então medidos após serem submetidos aos processos de recozimento, em ambiente de Forming gas nas temperaturas de 350, 400, 450°C, durante os tempos de 10, 20, e 30 minutos cada uma, e 500°C durante 10 minutos

3 - RESULTADOS

Na figura 5 mostramos a resistividade de contato média, a dispersão correspondente, em função do tempo de recozimento, tendo como parâmetro a temperatura do processo.

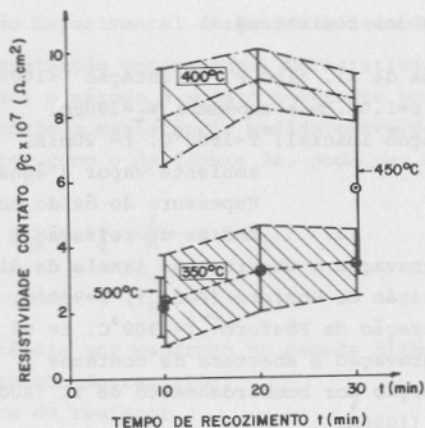


Fig. 4 - Resistividade de contato x tempo de recozimento parametrizada em função da temperatura de recozimento.

A resistividade de contato média para resistores que não foram submetidos ao processo de recozimento é de $1.32 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, com uma dispersão de $7.66 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Devido a problemas experimentais não podemos apresentar os resultados para 450°C, 10 e 20 minutos. Os resistores que

foram recozidos a 500°C , durante 20 minutos passaram a fornecer uma resistência na faixa de $200\ \text{K}\Omega$ o que indica uma resistividade de contato extremamente elevada. Inspecionando esta lâmina no microscópio metalográfico verificamos que, para a maior parte dos resistores, o contato havia degradado, fato, para o qual não temos, até o momento, uma explicação.

Todos os processos de recozimento provocaram uma diminuição da resistividade média de contato e de sua dispersão em torno do valor médio, quando a comparamos com o valor obtido, sem recozimento, sendo que este valor é sempre inferior ao valor reportado (2) ($2,5 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$) para o contato de Al sobre Si, tipo n, de mesma concentração superficial.

4 - CONCLUSÕES

O valor por nós encontrado para resistividade de contato de estruturas multicamadas Ti-Pd-Au, sobre Si, tipo n, de concentração superficial da ordem de $1,5 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$, é inferior aos resultados fornecidos por Berger(2), para contatos de Al sobre Si. Sob este ponto de vista a estrutura multicamada apresenta-se adequada para a confecção de dispositivos semicondutores. Nossas experiências indicam que um recozimento a 350°C durante 30 minutos é recomendável para sinterização da estrutura Ti-Pd-Au sobre silício.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) - H.J. Hovel, Semiconductors and Semimetals, vol.11 (1975)
- (2) - H.H. Berger, J.of Electrochemical Society, vol.119, nº4 (1972) 507-514
- (3) - H.F. Ely, Metalização por alumínio evaporado no vácuo aplicada a circuitos integrados monolíticos, Tese de mestrado EPUSP 1973.
- (4) - B. Waldman - Comunicação privada, LME EPUSP (1981)
- (5) - D.A. Antoniadis, S.E. Hansen, R.W. Dutton, SUPREM II - A Program for Ic Process Modeling and Simulation, Stanford Technical Report nº 5019-2 (1978).