



เทคนิคของการแพร่ซึมและการเลือกใช้ตัวเติมสารเจือปนชนิดที่

การแพร่ซึมแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ predeposition และ drive-in ผลการแพร่ซึมของสองขั้นตอนนี้ ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมสารเจือปนในแว่นผลึกเป็นแบบ error complementary function และ Gaussian distribution ตามลำดับ distribution ทั้ง 2 แบบนี้เกิดจากข้อสมมุติต่างๆ ที่กำหนดขึ้นในทางทฤษฎี ทั้งนี้เพื่อความสะดวกต่อการคำนวณ แต่ในทางปฏิบัติ การแพร่ซึมสารเจือปนมักมีเงื่อนไขที่แตกต่างไปจากทฤษฎีบ้าง เนื่องจากสิ่งที่ต้องการควบคุมในการแพร่ซึมอะตอมสารเจือปนคือ ความลึกของหัวต่อๆ และจำนวนอะตอมสารเจือปนที่ผิวตลอดถึงในเนื้อซิลิกอน ซึ่งสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิ เวลาในการแพร่ซึม ความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนในสถานะก๊าซ (โดยทั่วไปมักทำให้ความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนที่ผิวแว่นผลึกมีค่าถึง solid solubility ที่อุณหภูมิของการแพร่ซึม เพื่อไม่ให้ผลของ partial pressure ของสารชนิดนั้นๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง) ความสามารถในการแพร่ซึมของสารแต่ละชนิด และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของสารเจือปนกับอะตอมของสารเจือปนในเนื้อซิลิกอนเดิม (2)

การควบคุมสิ่งต่างๆ ที่กล่าวถึงย่อมขึ้นกับวิธีการแพร่ซึมและความเหมาะสมของตัวเติมสารเจือปนแต่ละชนิด เช่น การใช้ฟอสฟอรัสเป็นตัวเติมสารเจือปนชนิดเอ็น หรือใช้บอร์อนเป็นตัวเติมสารเจือปนชนิดพี เนื่องจากคุณสมบัติของอะตอมของสาร 2 ชนิดนี้มีความเหมาะสมกว่าอะตอมของสารอื่น เป็นต้น

สำหรับระบบแพร่ซึมที่ดีแล้วควรให้ผลการแพร่ซึมสารเจือปนใกล้เคียงกับทฤษฎี ถึงแม้ข้อกำหนดในทางปฏิบัติจะแตกต่างกันไปตามความสะดวก ความเหมาะสม และความประหยัดของระบบนั้นๆ

3.1 ระบบการแพร่ซึม (5,11)

ความสำคัญของระบบแพร่ซึมคือ การนำเอาสารเจือปนที่เหมาะสมเติมลงบนแว่นผลึก สำหรับซิลิกอน ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการแพร่ซึมอยู่ระหว่าง 800-1,300°ซ. เตาที่เหมาะสมกับการแพร่ซึมควรมีบริเวณที่ใช้วางแว่นผลึกในช่วงอุณหภูมิคงที่ ซึ่งอยู่บริเวณกลางเตา ความยาวของช่วงระยะทางอุณหภูมิคงที่นี้ ควรอยู่ระหว่าง ± 2 ถึง ± 12 นิ้ว และมีการแกว่งของอุณหภูมิที่แต่ละจุดภายในเตา ไม่เกิน $\pm 0.5^{\circ}\text{ซ}$.

ลักษณะของระบบแพร่ซึมที่ดีควรเป็นดังนี้

1. ความเข้มข้นของอะตอมที่ผิว (N_s) ควรเปลี่ยนแปลงได้ในปริมาณต่างๆ กันจนถึงค่า solid solubility ของตัวเติมสารเจือปนนั้นๆ ที่อุณหภูมิของการแพร่ซึม
2. ไม่ทำให้เกิด damage บนผิวของแว่นผลึกในระหว่างการแพร่ซึม (รวมทั้ง alloy หรือ thermal mismatch ต่างๆ)
3. หลังจากการแพร่ซึม ไม่ควรมีสารประกอบใดๆ บนแว่นผลึก ถ้าหากมี ก็ควรเอาออกได้โดยง่าย
4. ระบบควรให้ผลของการแพร่ซึมเหมือนกันในแต่ละครั้ง หรือในแต่ละแว่นผลึกเมื่ออยู่ในเงื่อนไขของการแพร่ซึมเดียวกัน
5. ระบบควรมีพื้นที่ที่สามารถบรรจุแว่นผลึกได้เป็นจำนวนมากในการแพร่ซึมแต่ละครั้ง

เนื่องจากคุณลักษณะของแหล่งกำเนิดสารเจือปนอยู่ในสภาวะต่างๆ กัน จึงแบ่งระบบการแพร่ซึมเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้กับแหล่งกำเนิดสารเจือปนแต่ละชนิด ดังนี้

1. ระบบการแพร่ซึมแบบปิด (closed-tube system)
2. ระบบการแพร่ซึมแบบเปิด (open-tube system)

ระบบการแพร่ซึมแบบปิด (11)

แว่นผลึกและแหล่งกำเนิดสารเจือปนวางไว้ใกล้ๆ กันในหลอดควอทซ์ จากนั้นทำหลอดแก้วให้เป็นสุญญากาศและปิดสนิท วางหลอดแก้วไว้ในเตาตามเวลาและอุณหภูมิที่ต้องการแพร่ซึม หลังการแพร่ซึมนำแว่นผลึกออกจากหลอดแก้ว โดยการทำให้หลอดแก้วแตก ดังนั้นระบบนี้จึงใช้เฉพาะ

ในห้องทดลอง เพราะไม่เหมาะในด้านการผลิตแบบจำนวนมากและการผลิตที่ต้องการ reproducibility สูง แหล่งกำเนิดสารเจือปนที่ใช้กับระบบนี้ต้องมีความบริสุทธิ์สูง และมักเป็นสารประกอบที่เป็นผง เช่น P_2O_5 และ B_2O_3 ฯลฯ ข้อดีของระบบนี้คือ ไม่เกิด contamination ที่เนื่องมาจาก ambient

ระบบการแพร่ซึมแบบเปิด (11)

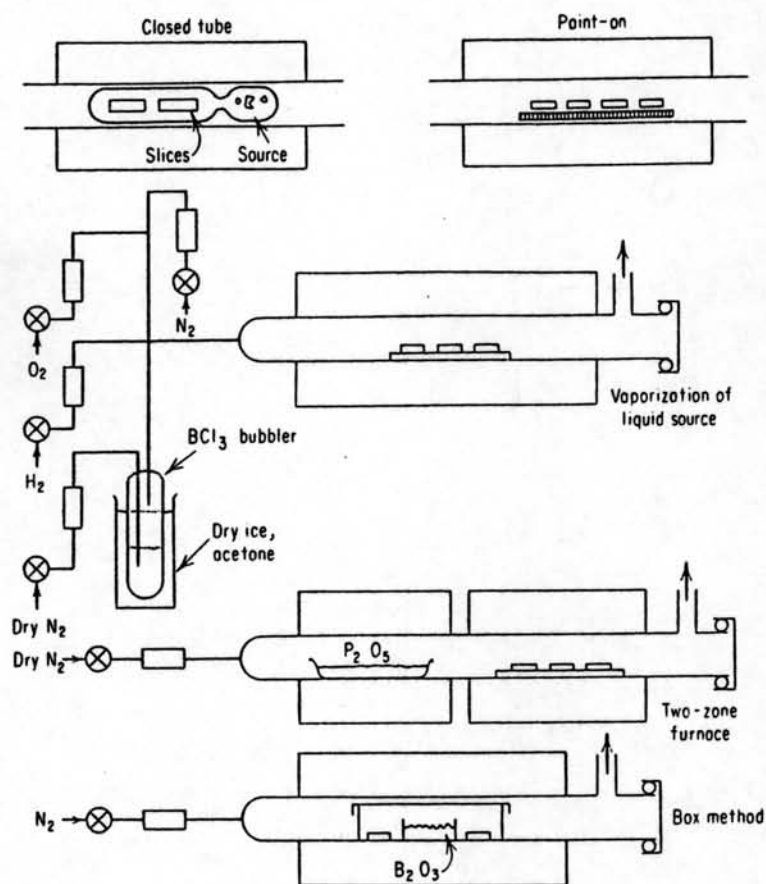
มีการไหลของก๊าซผ่านแว่นผลึกอย่างต่อเนื่องจากปลายหลอดควอทซ์ด้านหนึ่ง และออกอีกด้านหนึ่งในระหว่างการแพร่ซึม แหล่งกำเนิดสารเจือปนที่ใช้กับระบบแพร่ซึมนี้มีหลายลักษณะ เช่น : "paint-on source" เป็นการระเหยของของเหลวที่เกิดจากแหล่งกำเนิดสารเจือปนที่อยู่ในสภาพของแข็งละลายหรือผสมกับสารเคมีอย่างอื่นซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากันรุนแรงนัก ตัวอย่างเช่น P_2O_5 ผสมกับ Ethylene Glycol หรือ B_2O_3 ละลายใน Methyl Alcohol เป็นต้น จากนั้นนำมาทาหรือจุ่ม หรือฉีดบนแว่นผลึกก็ได้ ข้อดีของวิธีนี้คือ ทำได้ง่ายและสะดวกต่อการแพร่ซึม ข้อเสียคือ มักทำให้แว่นผลึกมี damage ที่ผิว เนื่องจากเกิด alloy ขึ้นในระหว่างการแพร่ซึม และไม่เหมาะกับการนำมาใช้ทำวงจรรไอซี

หรืออาจใช้สารประกอบที่เป็นของเหลวโดยตรง ตัวอย่างเช่น BCl_3 ด้วยการผ่านไอของของเหลวดังกล่าวร่วมกับ carrier gas อื่นๆ ไปบนแว่นผลึกในเตาแพร่ซึม แหล่งกำเนิดสารเจือปนที่อยู่ในลักษณะนี้มีชื่อเรียกว่า gas-stream-carried dopant ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถให้ผลของการแพร่ซึมที่สะอาดและมีความสม่ำเสมอ ข้อเสียคือ การจัดระบบกระทำได้ลำบาก

นอกจากนี้ยังอาจใช้ของแข็งเป็นแหล่งกำเนิดสารเจือปนโดยตรง โดยวางไว้ในเตาที่มีอุณหภูมิสูงพอเพื่อให้เกิดความดันไอที่พอเหมาะ จากนั้นผ่านก๊าซเฉื่อยเพื่อพาไอของตัวเติมสารเจือปนนี้มายัง main diffusion furnace ตัวอย่างของแหล่งกำเนิดสารเจือปนที่ใช้การแพร่ซึมในลักษณะนี้คือ P_2O_5 โดยให้ P_2O_5 มีอุณหภูมิประมาณ $200-300^{\circ}C$. ข้อดีของวิธีนี้คือ แหล่งกำเนิดสารเจือปนเป็นตัวที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับผิวหน้าของแว่นผลึกโดยตรง ข้อเสียคือ ต้องใช้เตาที่มีช่วงอุณหภูมิต่างกันสองช่วง (two-zone furnace)

หรืออาจใช้ "box technique" ซึ่งแหล่งกำเนิดสารเจือปนและแวนผลึกวางไว้ที่อุณหภูมิเดียวกันในกล่องที่มีฝาปิด ตัวอย่างของแหล่งกำเนิดสารเจือปนที่มักใช้วิธีนี้คือ B_2O_3 ข้อดีของวิธีนี้คือ ไม่เกิด contaminate กับเตา เนื่องจากการแพร่ซึมเกิดในกล่องที่ปิด ข้อเสียคือ ต้องเปลี่ยนหรือทำความสะอาดภาชนะที่บรรจุสารเจือปนบ่อยๆ

รูปของวิธีการแพร่ซึมแบบต่างๆ ได้แสดงในรูปที่ 3.1 และระบบการแพร่ซึมได้เปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงวิธีการแพร่ซึมแบบต่างๆ (11)

ตารางที่ 3.1 กระบวนการแพร่ซึมแบบต่างๆ (11)

1. ระบบแพร่ซึมแบบปิด :

แว่นผลึก + doping element หรือ alloy หรือ compound

2. ระบบแพร่ซึมแบบเปิด :

ก. Paint-on หรือ Evaporated source

ข. Direct gas source

ค. Vaporization of liquid sources

ง. Vaporization of solid sources

จ. Box source

3.2 การเลือกใช้บอรอนเป็นสารเจือปนชนิดพี (5)

สารเจือปนชนิดพีที่ใช้กันโดยทั่วไปมี บอรอน (B) อะลูมิเนียม (Al) แกลเลียม (Ga) และอินเดียม (In) ในตารางที่ 3.2 แสดงค่า maximum solid solubility ของสารเจือปนต่างๆ ที่แพร่ซึมในซิลิกอน เห็นได้ว่าบอรอนมีค่า maximum solid solubility สูงที่สุดในบรรดาสารเจือปนที่เป็นชนิดพี

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า maximum solid solubility ของสารเจือปนชนิดต่างๆ ที่แพร่ซึมในซิลิกอน (5)

Impurity	P	As	Sb	B	Al	Ga	In	Au
Max. solid solubility	1.3×10^{21}	2×10^{21}	6×10^{19}	5×10^{20}	$10^{18} - 10^{20}$	4×10^{18}	10^{18}	10^{17}
Temp. for max. solid solubility, °C	1150	1150	1300	1200	1150	1250	1300	1300
Type of dopant		n-type			p-type			Deep-lying

การเลือกสารเจือปนชนิดที่ต้องพิจารณาข้อกำหนดต่อไปนี้ (5)

1. Acceptor level :- ในธาตุ 4 ตัวที่กล่าวถึง อินเดียมเป็นอะตอมที่มี acceptor level ในซิลิกอนอยู่ลึกที่สุด (Deep-lying) คืออยู่เหนือ valence band ถึง 0.16 eV. ดังนั้นถ้าต้องการ ionize ให้เกิดโฮลเพื่อให้เป็นสารเจือปนชนิดที่ต้องใช้พลังงานสูงกว่าอะตอมของธาตุอื่น ส่วนอะตอมของธาตุอื่นอีก 3 ตัว มี acceptor level ในซิลิกอนพอๆ กัน (อยู่ระหว่าง 0.045-0.065 eV. (12))
 2. การทำปฏิกิริยากับโลหะและการรวมตัวกับออกซิเจนใน lattice ของซิลิกอน :- อะลูมิเนียมเป็นตัวที่เกิดลักษณะดังกล่าวได้ดี ยังผลให้เกิดสิ่งผิดปกติต่างๆ ขึ้นเมื่อผ่านการทำ heat treatment
 3. ผลการแพร่ซึมผ่านชั้นออกไซด์ :- แกลเลียมมีค่าการแพร่ซึมใน SiO_2 สูงเมื่อเทียบกับในเนื้อซิลิกอน (สูงกว่าประมาณ 100 เท่าในซิลิกอน (13)) การแพร่ซึมโดยใช้แกลเลียมเป็นตัวเติมสารเจือปน จึงไม่เหมาะที่จะนำ SiO_2 มาใช้เป็นหน้ากากเพื่อกันการแพร่ซึม
 4. ค่า Maximum solid solubility :- บอรอนเป็นตัวเติมสารเจือปนที่มีอะตอมสารเจือปนสูงพอที่ใช้ทำเป็น emitter ของทรานซิสเตอร์เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูง
- จากเหตุผลดังกล่าว บอรอนจึงเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเติมสารเจือปนชนิดที่

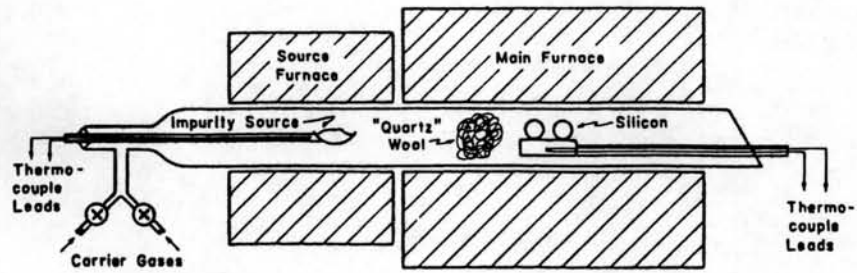
3.3 เปรียบเทียบระบบการแพร่ซึมของบอรอนจากแหล่งกำเนิดสารเจือปนชนิดต่างๆ (5)

บอรอนใช้ทำการแพร่ซึมในช่วงอุณหภูมิ 900-1,300°ซ. โดยมีค่าการแพร่ซึมประมาณ 10^{-12} cm²/sec ที่ 1,150°ซ. การแพร่ซึมเกิดขึ้นโดยการแทนที่อะตอมของซิลิกอนด้วยอะตอมบอรอน (substitutional atom) โดยยังคงสภาพโครงสร้างแบบ tetrahedral ในซิลิกอน และมีรัศมีอะตอม 0.88 อังสตรอม ดังนั้นถ้ามีอะตอมของบอรอนใน silicon lattice จำนวนสูงเกินไป จะทำให้เกิด strain-induced defects ได้

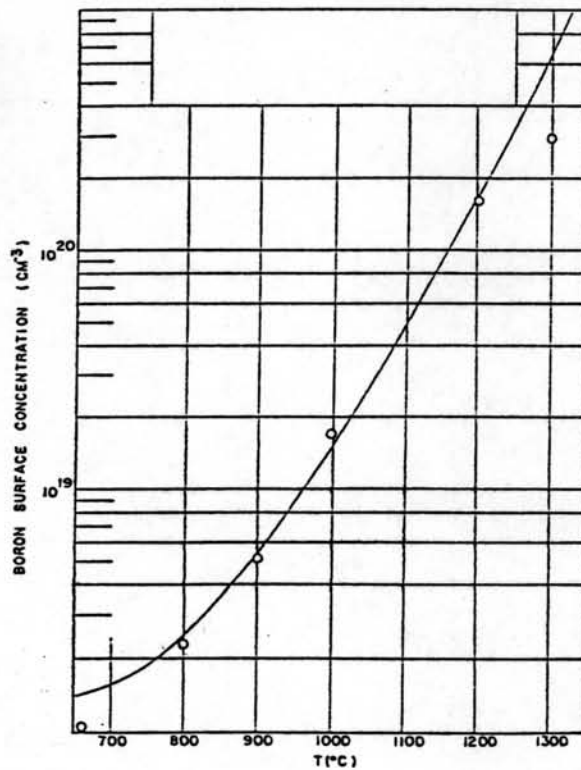
ระบบการแพร่ซึมของบอรอนที่จะกล่าวต่อไป เป็นระบบการแพร่ซึมแบบเปิดซึ่งสามารถแบ่งระบบตามสถานะของแหล่งกำเนิดสารเจือปนดังนี้



1. Solid-source Systems รูปที่ 3.2 แสดงระบบแพร่ซึมด้วยวิธีนี้ โดยทั่วไปใช้ ไตบอรอนไตรออกไซด์ (B_2O_3) และกรดบอริก (H_3BO_3) บรรจุใน platinum boat โดยใช้ carrier gas เป็นตัวพาไอของ B_2O_3 มาฝากลงบนผิวหน้าของแผ่นซิลิกอน



รูปที่ 3.2 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ solid source (2)

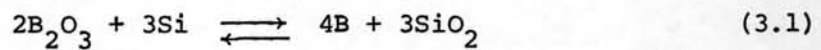


รูปที่ 3.3 แสดงความเข้มข้นของอะตอมบอรอนที่ผิวหน้าซิลิกอนกับอุณหภูมิของ $B_2O_3^{(6)}$

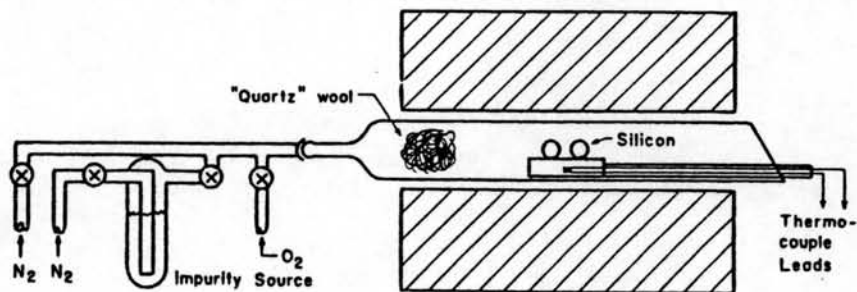
รูปที่ 3.3 เป็น curve แสดงค่าความเข้มข้นของอะตอมบอรอนที่ผิวหน้าซิลิกอน (N_s) กับอุณหภูมิของ B_2O_3 ที่ได้จากการทดลองสำหรับระบบนี้ จาก curve ที่ได้นี้ สามารถวาง source boat และแวนผลึกซิลิกอนที่อุณหภูมิเดียวกันหรือคนละอุณหภูมิก็ได้ แล้วแต่ว่าระบบเตาเป็นแบบทั่วๆ ไป หรือ two-zone furnace

ถ้าต้องการให้ระบบนี้มีความสม่ำเสมอในการแพร่ซึมมากขึ้นควรใช้ Box method ในการแพร่ซึม

ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบบอรอนกับซิลิกอนที่ผิวหน้าแวนผลึกที่อุณหภูมิการแพร่ซึมของระบบนี้เป็น (5)



2. Liquid-source Systems ใช้การระเหยของของเหลวเป็นตัวเติมสารเจือปนบนแวนผลึก โดยผ่านก๊าซเฉื่อย เช่น N_2 ไปยังของเหลวเพื่อให้เกิดฟองก๊าซที่พาไอของตัวเติมสารเจือปนผ่านมารวมกับ carrier gas ซึ่งประกอบด้วย main N_2 และ O_2 เพื่อทำปฏิกิริยาและพาเอาสารประกอบของบอรอนมายังผิวหน้า และทำปฏิกิริยากับแวนผลึกดังสมการ (3.1) และระบบการแพร่ซึมด้วย liquid source แสดงในรูปที่ 3.4



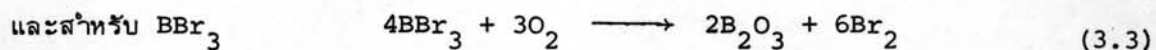
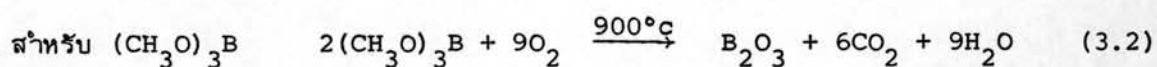
รูปที่ 3.4 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ liquid source (2)

ค่าความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวหน้าแว่นผลึกขึ้นกับ (14,15)

1. อุณหภูมิของของเหลวที่ใช้ bubble (คือการควบคุมแรงดันไอของสาร)
2. อุณหภูมิของการแพร่ซึม
3. อัตราการไหลของ carrier gas

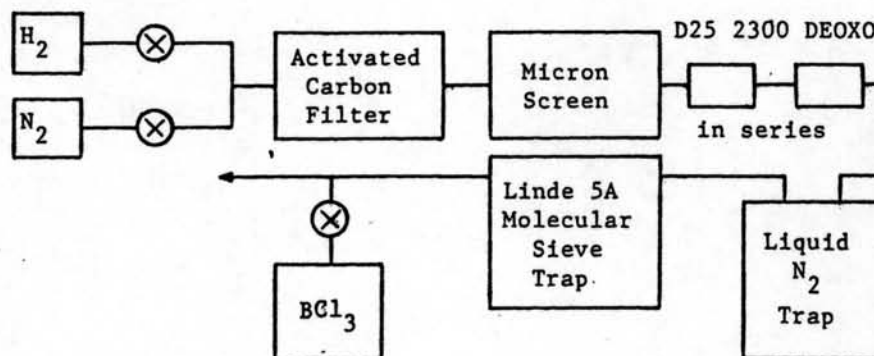
ตัวอย่างของแหล่งกำเนิดสารเจือปนสำหรับระบบนี้คือ ไตรเมทิลบอเรท $[(CH_3O)_3B]$ และบอรอนไตรโบไรด์ $[BBr_3]$

ปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกิดขึ้นสำหรับระบบนี้เป็น (5)



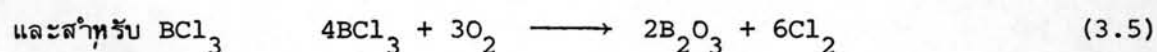
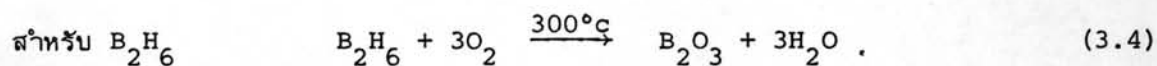
3. Gaseous-source Systems คล้ายกับระบบ liquid-source systems

เพียงแต่แหล่งกำเนิดสารเจือปนในสภาวะปกติเป็นก๊าซ ถึงแม้ว่าในระบบนี้ค่าความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวแว่นผลึกขึ้นกับอัตราการไหลของก๊าซ แต่ในทางปฏิบัติมักทำในลักษณะให้การไหลของก๊าซมีมากเกินไปจนความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวไม่ขึ้นกับอัตราการไหลของก๊าซ ดังแสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ gaseous source สำหรับ BCl_3 (2)

ผลของปฏิกิริยาเหมือนกับ liquid-source systems คือรวมกับ O_2 เป็น B_2O_3 และผ่านไปยังแว่นผลึกเพื่อทำการแพร์ซึม ตัวอย่างของแหล่งกำเนิดสารเจือปนสำหรับระบบนี้คือ ไดโบเรน $[B_2H_6]$ และบอรอนไตรคลอไรด์ $[BCl_3]$ โดยมีปฏิกิริยาพื้นฐานเป็น (5)



หลังจากเกิด B_2O_3 แล้ว ขั้นตอนต่อไปจึงทำปฏิกิริยากับซิลิกอนตามสมการ (3.1)

หมายเหตุ สำหรับแหล่งกำเนิดสารเจือปน BBr_3 และ BCl_3 หลังจากการแพร์ซึมแล้วมักเกิด halogen pitting ในกรณีที่มีความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวหน้าซิลิกอนมีมากเกินไป ผลการแพร์ซึมโดยใช้แหล่งกำเนิดสารเจือปนต่างๆ ของบอรอน สรุปไว้ดังตารางที่ 3.3

3.3.1 เหตุผลในการเลือกใช้ B_2O_3 , BBr_3 และ BN เป็นตัวเติมสารเจือปน พิจารณาในแง่

- ก. ความสะดวกและง่ายต่อระบบการแพร์ซึม
- ข. ตัวเติมสารเจือปนที่ใช้ต้องหาได้สะดวกและราคาไม่แพงนัก
- ค. ต้องไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย
- ง. การ contaminate ต่อระบบแพร์ซึมต้องเกิดน้อย
- จ. มีการควบคุมอะตอมของสารเจือปนในแว่นผลึกได้ตามต้องการในปริมาณต่างๆ กัน และให้ reproducibility ที่ดี

3.4 คุณสมบัติและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการแพร์ซึมของตัวเติมสารเจือปนแต่ละชนิด

3.4.1 B_2O_3 เป็นตัวเติมสารเจือปนที่เป็นผงสีขาวที่อุณหภูมิต่ำ และดูดความชื้นจากบรรยากาศได้ดี ที่ช่วงอุณหภูมิการแพร์ซึมเปลี่ยนเป็นของเหลวที่มีลักษณะหนืดและเหนียวติดกับภาชนะที่ใส่ จากคุณสมบัติดังกล่าวนี้ ทำให้ไม่สะดวกในการที่ใช้ B_2O_3 เป็นตัวเติมสารเจือปนโดยตรง ดังนั้นเพื่อขจัดปัญหาดังกล่าวจึงใช้วิธี dipped coat method (เป็นวิธีการหนึ่งของ paint-on

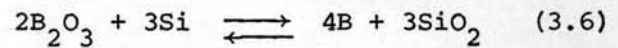
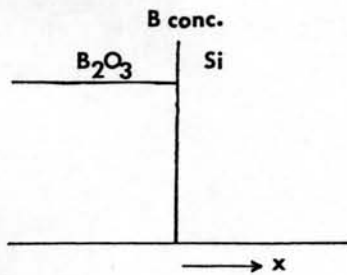
ตารางที่ 3.3 เปรียบเทียบระบบแพร่ซึมของบอรอนเมื่อใช้แหล่งกำเนิดสารเจือปนชนิดต่างๆ (2)

แหล่งกำเนิดสารเจือปน	สถานะที่อุณหภูมิห้อง	ช่วงอุณหภูมิของแหล่งกำเนิดสารเจือปนระหว่างการแพร่ซึม(°ซ)	ความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปน	ข้อดี	ข้อเสีย
H_3BO_3	ของแข็ง (เปลี่ยนเป็น B_2O_3 เมื่อร้อน)	600-1,200	สูงและต่ำ	-พร้อมที่จะใช้ในการแพร่ซึม	-ทำให้เกิดการcontaminateต่อท่อทอง -ควบคุมปริมาณสารเจือปนได้ลำบาก
BBr_3	ของเหลว	10-30	สูงและต่ำ	-ให้ผลการแพร่ซึมที่ดี -ควบคุมความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนได้ในปริมาณต่างๆ กัน -สามารถใช้ในการแพร่ซึมที่ไม่มีการoxidize	-การจัดระบบการแพร่ซึมค่อนข้างยุ่งยาก
$(CH_3O)_3B$	ของเหลว	10-30	สูง	-เตรียมและแพร่ซึมได้สะดวก	-ใช้ได้เฉพาะในกรณีที่ต้องการควบคุมความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนในปริมาณสูง
BCl_3	ก๊าซ	อุณหภูมิห้อง	สูงและต่ำ	-เหมือน BBr_3 -ควบคุมปริมาณสารเจือปนได้แม่นยำ -ง่ายต่อการติดตั้งและใช้งาน	
B_2H_6	ก๊าซ	อุณหภูมิห้อง	สูงและต่ำ	-เหมือน BCl_3	-เป็นพิษมาก

sources) โดยการจุ่มหรือทาสารละลายที่อิมมิดวระหว่าง B_2O_3 กับ Methyl Alcohol ที่อุณหภูมิห้อง ลงบนแว่นผลึกซิลิกอนแบบเอ็น จากนั้นนำไปแพร์ซิมในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย (N_2)

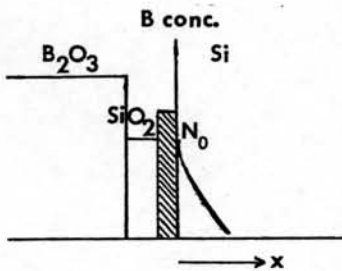
ซึ่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่เกิดขึ้นระหว่างสารประกอบของบอรอนกับแว่นผลึกที่อุณหภูมิของการแพร์ซิม เป็นไปตามลำดับขั้นต่อไปนี้ (16)

ก. เมื่อทาสารละลายระหว่าง B_2O_3 กับ Methyl Alcohol บนซิลิกอน (ดังรูปที่ 3.6ก)

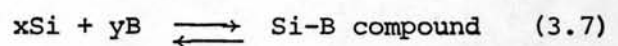


รูปที่ 3.6ก

ข. เนื่องจากใช้วิธีทาสารละลายที่อิมมิดวจึงถือว่ามี B_2O_3 มากเกินพอ จึงทำให้เกิด Si-B compound ขึ้นที่ผิวซิลิกอน (ดังรูปที่ 3.6ข)




รูปที่ 3.6ข



Si-B compound นี้เป็นชั้นที่มีสีดำและไม่ละลายในน้ำยา Buffered HF [BHF] ซึ่งสังเกตได้ว่าหลังจากการจุ่มแว่นผลึกดังกล่าวลงใน BHF ได้ผิวหน้าของแว่นผลึกมีลักษณะเป็น hydrophillic surface (ผิวหน้าที่มีน้ำเกาะ)

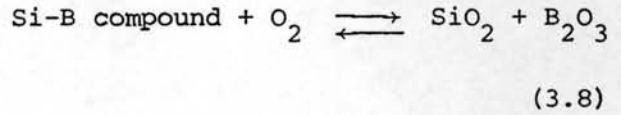
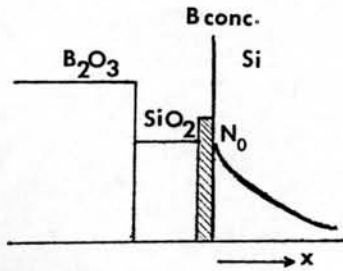
หมายเหตุ N_0 ; Solid solubility of B in Si

N_s ; Surface concentration of B in Si

 ; Si-B compound

ค. การเกิด Si-B compound นี้ทำให้การนำไฟฟ้าของชั้นที่เกิดจากการแพร่ซึมมีค่า

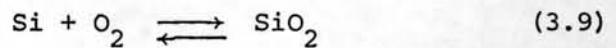
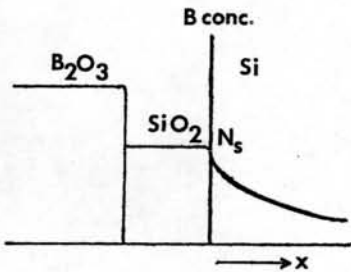
ต่ำลง ดังนั้นจึงต้องทำออกไซด์เพื่อลอกชั้น Si-B compound ออกจากผิวซิลิกอน (ดังรูปที่ 3.6ค)



รูปที่ 3.6ค

ง. ในกรณีที่ทำชั้นออกไซด์หนากว่าชั้น Si-B compound การทำออกไซด์จะกัดเนื้อ

ซิลิกอนด้วย (ดังรูปที่ 3.6ง)



ส่วน B₂O₃ ที่เหลืออยู่บนแว่นผลึกสามารถเอาออกได้ด้วยการล้างน้ำ และกัด SiO₂ ด้วย BHF

รูปที่ 3.6ง

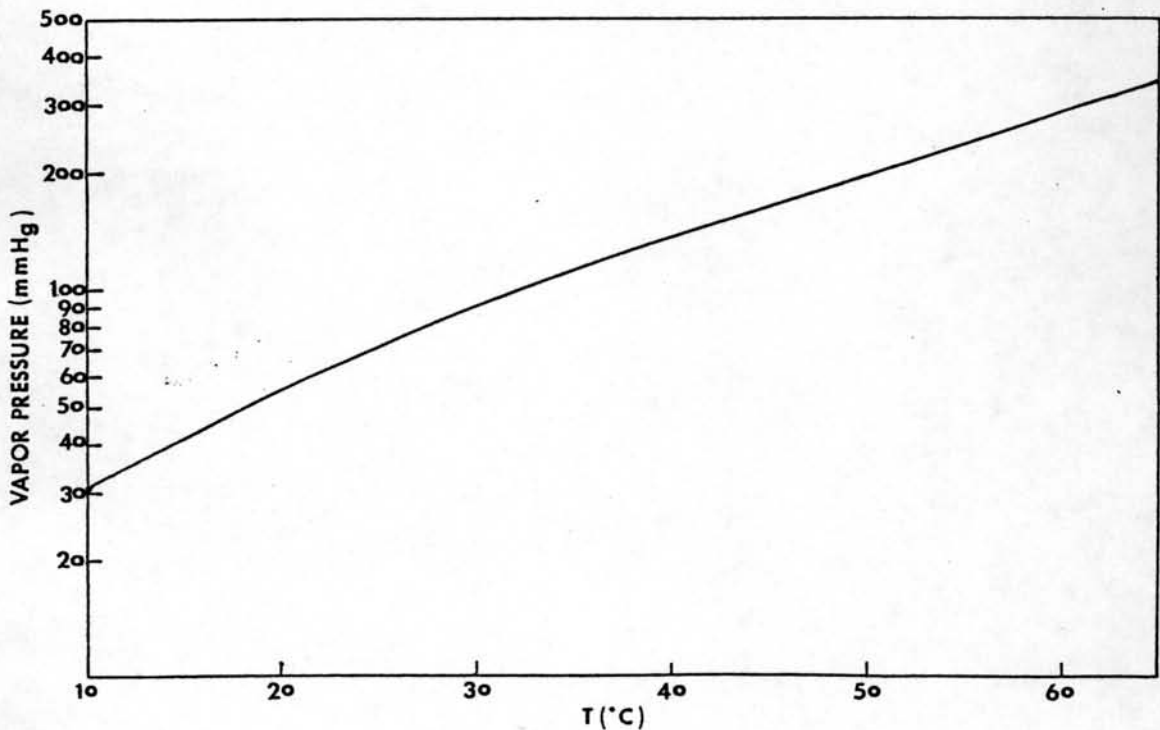
สำหรับการแพร่ซึมโดยทั่วไป เมื่อใช้บอรอนเป็นตัวเติมสารเจือปน ปฏิกริยาแรกที่สิ้นสุดลงให้ผลเป็น B₂O₃ deposit ลงบนแว่นผลึกดังรูปที่ 3.6ก เสมอ

ถ้าจำนวน B₂O₃ มีน้อยจะเกิดชั้นบางๆ หลังการแพร่ซึมซึ่งสามารถลอกออกโดยจุ่มซิลิกอนใน BHF ผิวหน้าซิลิกอนที่ได้หลังจากจุ่มในสารละลาย BHF แล้ว มีลักษณะเป็น hydrophobic surface (คือไม่มีน้ำเกาะติด)

หาก B₂O₃ มีจำนวนเพิ่มขึ้น จะเกิดชั้นบางๆ สีนํ้าตาลอ่อนขึ้นระหว่าง SiO₂ กับ Si หลังการแพร่ซึม ชั้นบางๆ นี้มีบอรอนอยู่ด้วย และสามารถละลายในสารละลายบอรอนได้ โดยสารละลายนี้มีส่วนผสมคือ 50 cc.H₂O, 10 cc.HNO₃, 5 cc.HCl และ 2 cc.H₂SO₄ (11)

และเมื่อจำนวน B_2O_3 มีมากเกินไปจนเกินพอ ชั้นบางๆ นี้จะหนาขึ้น ซึ่งกันการนำไฟฟ้าของสาร จากการวิเคราะห์ของ E. Arai และคณะ (16) ในปี ค.ศ. 1973 สรุปว่า Si-B compound นี้ เป็น SiB_4 หรือ/และ SiB_6 ผลการวิเคราะห์ของ E. Dominguez และคณะ (17) ในปี ค.ศ. 1978 ระบุว่าสารประกอบนี้คือ SiB_5 Si-B compound นี้ไม่สามารถละลายในสารละลายใดๆ ทั้งสิ้น นอกจากการทำออกไซด์เพื่อกัดผิวหน้านี้ออกจากผิวซิลิกอน

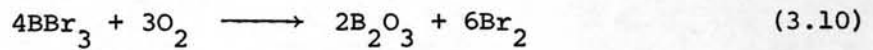
3.4.2 BBr_3 เป็นของเหลวสีเหลืองอ่อนที่อุณหภูมิห้อง เมื่อปล่อยทิ้งไว้ในอากาศจะกลายเป็นควัน และมีค่า vapor pressure สูงมาก (18) เมื่อเทียบกับสารตัวอื่นที่อยู่ในสภาพเดียวกัน เช่น $POCl_3$ ดังแสดงค่า vapor pressure ของ BBr_3 ที่อุณหภูมิต่างๆ ในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงค่า vapor pressure ของ BBr_3 ที่อุณหภูมิต่างๆ (18)

BBr_3 เป็นสารประกอบที่มีอันตรายต่อระบบหายใจ ผิวหนัง และตาพอสมควร ข้อห้ามสำหรับ BBr_3 คือ ถูกรับไม่ได้เพราะจะเกิดการระคายเคือง (19)

ขณะแพร่ซึมต้องผ่าน N_2 บริสุทธิ์ลงบน BBr_3 เหตุผลที่ต้องใช้ N_2 บริสุทธิ์เพราะว่าไม่ต้องการให้มี O_2 หรือไอน้ำทำปฏิกิริยากับ BBr_3 ก่อนรวมกับ carrier gas เพราะทำให้เกิด B_2O_3 ซึ่งเป็นเกล็ดสีขาว ยังผลให้ระบบแพร่ซึมอุดตันได้ง่าย และต้องถอดหลอดแก้วต่างๆ ของระบบมาทำความสะอาดอยู่เสมอ เป็นการไม่สะดวกต่อระบบการแพร่ซึมที่ทำเป็น mass production จากนั้น N_2 ที่ bubble ผ่าน BBr_3 จะพาเอาไอของ BBr_3 ไปรวมกับ O_2 และ main N_2 ใน mixer โดยมีปฏิกิริยาเป็น



เมื่อเกิด B_2O_3 ขึ้นแล้ว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในลำดับต่อไปบนผิวซิลิกอนจะเป็นในลักษณะเดียวกับที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนใช้ B_2O_3 เป็นตัวเติมสารเจือปน

สำหรับการใช้ BBr_3 เป็นตัวเติมสารเจือปน อัตราการเกิดเป็น B_2O_3 เป็นไปตามสมการ (14)

$$\frac{d(B_2O_3)}{dt} = K[P_{BBr_3}]^m [P_{O_2}]^n \quad (3.11)$$

โดยที่ P_{BBr_3} และ P_{O_2} = partial pressure ของตัวทำปฏิกิริยาที่เวลา t ใดๆ

K = rate constant

$m + n$ = order of reaction

จากสมการ (3.11) เห็นได้ว่า อัตราการเปลี่ยนเป็น B_2O_3 ขึ้นกับ P_{BBr_3} และ P_{O_2} ซึ่งหมายถึงการปรับอัตราการไหลของก๊าซผ่าน BBr_3 และ O_2 มีความสำคัญมากเพื่อทำให้การแพร่ซึมเกิดอย่างเหมาะสม

ในกรณีที่มีความเข้มข้นของ B_2O_3 ในสภาพก๊าซมีค่าเฉลี่ยจาง ค่าความเข้มข้นของ B_2O_3 ที่ผิวซิลิกอนเป็นไปตามกฎของ Henry ดังสมการ (3,14)

$$N_{B_2O_3} = HP_{B_2O_3} \quad (3.12)$$

เมื่อ $P_{B_2O_3}$ = partial pressure ของ B_2O_3 ในสภาพก๊าซที่ผิวซิลิกอน
 $N_{B_2O_3}$ = ความเข้มข้นอะตอมของ B_2O_3 ที่ผิวซิลิกอน
 H = Henry's law constant ของระบบ
 $\approx 8 \times 10^{25}$ atom/atm-cm³

แต่ถ้าในกรณีที่เป็น heavily dope ความเข้มข้นอะตอม B_2O_3 ที่ผิวซิลิกอนจะมีค่าคงที่เท่ากับ solid solubility ที่อุณหภูมิการแพร่ซึม และไม่ขึ้นกับ $P_{B_2O_3}$

สำหรับ heavily dope แล้ว ทำให้ผิวของซิลิกอนเกิดเป็นชั้นสีดําของ Boron-rich layer (BRL) ชั้น (15,20) และเกิด Halogen pitting ด้วย ชั้นสีดํานี้สามารถลอกออกได้โดยการใช้ออกไซด์ต่างๆ ที่อุณหภูมิต่ำหรือทำ anodic oxidation

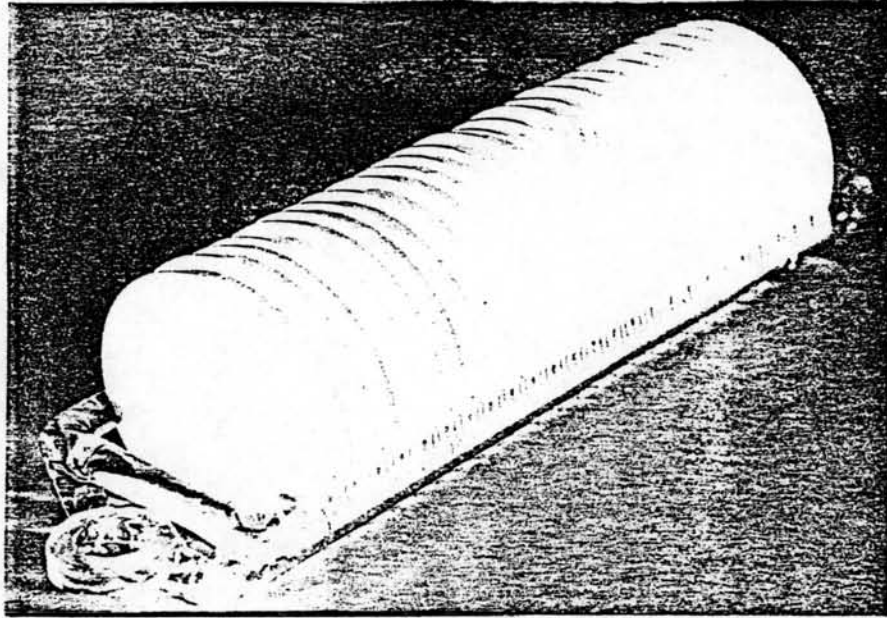
การเกิด Si-B compound หรือ Boron-rich layer ถ้าเกิดมากเกินไปนอกจากจะทำให้การนำไฟฟ้าต่ำลงแล้วยังทำให้อะตอมของบอรอนที่จะแพร่ซึมในเนื้อซิลิกอนมีค่าน้อยลงด้วย ดังนั้นสำหรับการใช้ BBr_3 เป็นตัวเติมสารเจือปน การควบคุมปริมาณ N_2 ที่ bubble ผ่านไปใน BBr_3 การปรับปริมาณ O_2 และการควบคุมอุณหภูมิของ BBr_3 จึงเป็นสิ่งสำคัญต่อระบบแพร่ซึม

3.4.3 BN เป็นแผ่นกลมสีขาว มีเส้นผ่าศูนย์กลางตั้งแต่ 1-5 นิ้ว ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยมีความหนา 0.025 นิ้ว และ 0.040 นิ้ว สำหรับ BN ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1-2 นิ้ว และมีความหนา 0.040 นิ้ว และ 0.050 นิ้ว สำหรับเส้นผ่าศูนย์กลาง 2-5 นิ้ว

BN ที่ใช้กันโดยทั่วไป แบ่งเป็น 3 เกรด คือ (21)

1. Grade BN-975 หรือ Grade A
2. Grade BN-1100 หรือ Grade M26
3. Grade BN-1250 หรือ Grade M

โดยทั้ง 3 เกรด มีส่วนผสมและคุณสมบัติดังแสดงในภาคผนวก ข

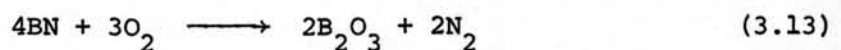


รูปที่ 3.8 แสดงการจัดเรียงของแผ่น BN ที่ใช้ในการแพร่ซึม (21)

สำหรับ Grade M และ M26 มีส่วนผสมส่วนใหญ่เหมือนกัน เว้นแต่ Grade M26 มี BN 60 % และ SiO_2 40 % ส่วน Grade M มี BN 40 % และ SiO_2 60 %

ทั้ง 2 เกรดนี้ออกแบบมาสำหรับการใช้กับการแพร่ซึมที่อุณหภูมิสูง เมื่อเทียบกับ Grade A โดยที่ Grade M26 ใช้กับอุณหภูมิการแพร่ซึม จำกัดที่ $\approx 1,100^\circ\text{C}$. ส่วน Grade M จำกัดที่อุณหภูมิ $\approx 1,250^\circ\text{C}$. ดังนั้น BN ทั้ง 2 เกรดนี้จึงออกแบบไว้สำหรับการแพร่ซึมที่ใช้ทำเป็น emitter source drain และ isolation ของวงจรรไอซี ส่วน Grade A ออกแบบมาสำหรับใช้แพร่ซึมที่อุณหภูมิต่ำ (ไม่เกิน 985°C .) เหมาะกับการแพร่ซึมที่ใช้เป็น base โดยมี base width แคบ และไม่ต้องการให้เกิด damage แก่แวนผลึก (22)

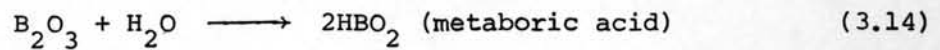
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของแผ่น BN หลังจาก oxidize ในบรรยากาศ O_2 แล้ว ทำให้ผิวหน้าของแผ่น BN เคลือบด้วย B_2O_3 ดังสมการ (23)



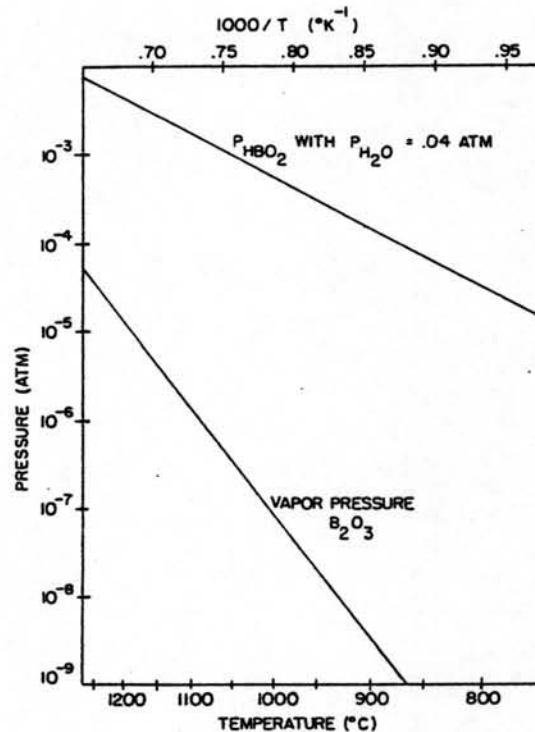
และขณะแพร่ซึมจะผ่านบรรยากาศของ N_2 เพื่อพาเอา B_2O_3 นี้มา deposit บนซิลิกอน

และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในลำดับต่อไปจะเป็นไปในลักษณะเดียวกับการใช้แหล่งกำเนิดสารเจือปนตัวอื่น

ถ้าต้องการให้การแพร่ซึมเกิดได้ดีขึ้น ควรผสมไอน้ำกับ N_2 ซึ่งเป็น carrier gas เพราะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง B_2O_3 กับ H_2O แทนที่จะเป็น B_2O_3 เพียงอย่างเดียว ดังสมการ (22,23)



ซึ่ง HBO_2 มี vapor pressure สูงกว่า B_2O_3 มากที่ค่าอุณหภูมิเดียวกัน ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 แสดงการเปรียบเทียบ vapor pressure ของ HBO_2

เมื่อมีไอน้ำอยู่ในปริมาณ 0.04 atm กับของ B_2O_3 (24)

จากกราฟ เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำ ค่า vapor pressure ของ B_2O_3 ต่ำกว่าของ HBO_2 มาก ดังนั้นกรณีของการใช้ BN Grade A จึงควรผสมไอน้ำกับ carrier gas ด้วย เพื่อผลของการแพร่ซึมที่ดี