

การศึกษาเรื่องการแพร่ซึมของบอรอนในซิลิกอน



นางไอลา จิระนภากุล

004100

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. ๒๕๒๔

STUDY ON BORON DIFFUSION INTO SILICON


Mrs. Aina Jiranapakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Electrical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University


1981

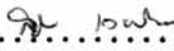
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาเรื่องการแพร่ซึมของบอรอนในซิลิกอน
โดย นางไอฉา จิระนภากุล
ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว

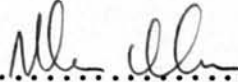
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

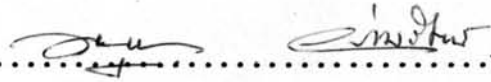

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุประติษฐ์ บุณนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มนตรี สวัสดิ์ศฤงฆาร)


.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุทิน เวทย์วัฒนะ)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)


.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.มณู อรามรัตน์)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาเรื่องการแพร่ซึมของบอรอนในซิลิกอน
ชื่อนิสิต นางไอลมา จิระนภากุล
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว
ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า
ปีการศึกษา 2523



บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการแพร่ซึมของบอรอนในซิลิกอน โดยแหล่งกำเนิดสารเจือบอรอนเป็นของแข็ง ของเหลว และสารละลาย และเป็นการสร้างและวัดคุณสมบัติกระแสแรงดันของเซลล์แสงอาทิตย์แบบหัวต่อพี-เอ็นที่ได้จากการใช้สารเจือบอรอนในรูปต่างๆ

สารเจือบอรอนที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดในการแพร่ซึมเพื่อสร้างหัวต่อพี-เอ็นในแวนผลึกซิลิกอน อยู่ในรูปของไดโบรอนไตรออกไซด์ (B_2O_3) บอรอนไตรโบรไมด์ (BBr_3) และบอรอนไนไตรด์ (BN) ความต้านทานจำเพาะของแวนผลึกซิลิกอนแบบเอ็นมีค่าระหว่าง 0.1-10 โอห์ม-ซม. พารามิเตอร์ในการแพร่ซึมที่เปลี่ยนแปลง ได้แก่ เวลา อุณหภูมิในการแพร่ซึม และอัตราการไหลของก๊าซนำพา

ผลการทดลองแสดงว่า การแพร่ซึมของ B_2O_3 BBr_3 และ BN ขึ้นกับเวลาและอุณหภูมิ การแพร่ซึม นอกจากนั้นการแพร่ซึมของ BBr_3 จะขึ้นกับอัตราการไหลของก๊าซนำพาด้วย การแพร่ซึมโดยเทคนิคการทาสารเจือปนในรูปของสารละลายเมธิล แอลกอฮอล์ (Methyl Alcohol) ผสม B_2O_3 ให้ผลการแพร่ซึมที่เร็วที่สุด แต่ให้คุณภาพของหัวต่อพีไม่ดีเมื่อเทียบกับหัวต่อพีเตรียมจากการใช้ BBr_3 และ BN ซึ่งให้ค่าความต้านทานแผ่นเบี่ยงเบนตลอดแวนผลึกเพียง $\pm 8\%$ และ -10% ตามลำดับ นอกจากนั้นยังได้วัดอิมเพดิแวนซ์โพรไฟล์ของชั้นแพร่ซึมโดยเทคนิค anodic oxidation และลอกผิวเพื่อวัดค่าความต้านทานจำเพาะ เพื่อหาข้อมูลไปใช้สร้างเซลล์แสงอาทิตย์

เมื่อเปรียบเทียบการใช้สารเจือบอรอนในรูปต่างๆ ในการทำเซลล์แสงอาทิตย์ เทคนิคการใช้สารละลายผสม B_2O_3 เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และประหยัด ประสิทธิภาพของเซลล์ที่สร้าง

ด้วยเทคนิคดังกล่าวมีค่า 3.5 % ค่ากระแสลัดวงจร (J_{SC}) เท่ากับ 17 มิลลิแอมแปร์/ตร.ซม. ค่าแรงดันวงจรเปิด (V_{OC}) เป็น 0.49 โวลต์ และฟิลล์แฟคเตอร์ (F.F.) เท่ากับ 0.42 นอกจากนี้สมรรถนะของเซลล์จะดีขึ้นเมื่อมีการสร้างชั้นออกไซด์บางก่อนการแพร์ซิมเพื่อควบคุมความสม่ำเสมอของปริมาณสารเจือ

Thesis Title Study on Boron Diffusion into Silicon
Name Mrs. Aina Jiranapakul
Thesis Advisor Associate Professor Somsak Panyakeow, Ph.D.
Department Electrical Engineering
Academic Year 1980

ABSTRACT

The diffusion of boron impurities and the fabrication of silicon pn-junction solar cells were investigated in this project. Three impurities sources in the forms of solid, liquid, and solution containing boron, namely, di-Boron trioxide (B_2O_3), Boron tribromide (BBr_3), and Boron Nitride (BN) were used. The resistivity of silicon wafers used was between 0.1-10 ohm-cm. The deposition time, temperature, and gas flow rate were the three diffusion controlling parameters under study.

The results showed that the diffusion of boron from the three forms of impurity sources were affected by the deposition time and temperature. The diffusion of BBr_3 also depended on the gas flow rate. Fastest diffusion rate was obtained by coating the wafers with a solution of methyl alcohol saturated with B_2O_3 . However, the uniformity of junctions obtained with B_2O_3 was poorer than those obtained with BBr_3 and BN. In the latter cases the deviation in sheet resistance of $\pm 8\%$ and -10% were observed. Anodic oxidation and subsequent etching in BHF were employed to prepare samples for resistivity profile measurement. The results obtained were later used in solar cells fabrication. Among the three methods of providing boron impurities for the diffusion pro-

cess the technique based on B_2O_3 was simplest and most economical. The cells obtained with this technique had 3.5 % efficiency, the open circuit voltage (V_{oc}) of 0.49 volts, the short circuit current density (J_{sc}) of 17 mA/cm^2 and a fill factor of 0.42. Preliminary results indicated that better control of impurity profile could be achieved by prior oxide formation before diffusion.

กิติกรรมประกาศ



วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือจาก ผศ.ดร.สุทิน เวทย์วัฒน์
รศ.ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว อาจารย์ ดร.มณูญ อร่ามรัตน์ และ ผศ.ดร.มนตรี สวัสดิ์ศฤงฆาร
ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิจัยและการแก้ปัญหาต่างๆ ตลอดจนถึงการให้ความสะดวกในด้าน
ตำราและเอกสารที่ใช้ประกอบการทำวิทยานิพนธ์ ผู้เขียนจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้
 ณ ที่นี้

ผู้เขียนขอขอบคุณต่อ Mr. Pierre Bernoux เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่ง
ประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ และเพื่อนๆ ที่ได้ช่วยเหลือในงานวิจัยและด้านธุรการมาด้วยดีโดยตลอด

ท้ายสุดนี้ ขอขอบคุณต่อทบวงมหาวิทยาลัยฯ บัณฑิตวิทยาลัย และห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่ง
ประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ ในการให้ทุนสำหรับงานวิจัยแก่ผู้เขียน เป็นอย่างมาก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ช
รายการตารางประกอบ	ฉ
รายการรูปประกอบ	ค
รายการสัญลักษณ์	ด
บทที่	
1. บทนำ	1
2. ทฤษฎีการแพร่ซึม	4
2.1 ทฤษฎีพื้นฐาน	5
2.2 ลักษณะการแพร่ซึมของอะตอมสารเจือปนในซิลิกอน	7
2.3 ค่าความสามารถในการแพร่ซึม	11
2.4 ผลของการแพร่ซึมที่ต่างจากทฤษฎี	14
3. เทคนิคของการแพร่ซึมและการเลือกใช้ตัวเติมสารเจือปนชนิดพี	22
3.1 ระบบการแพร่ซึม	23
3.2 การเลือกใช้บอรอนเป็นสารเจือปนชนิดพี	26
3.3 เปรียบเทียบระบบการแพร่ซึมของบอรอนจากแหล่งกำเนิดสารเจือปนชนิด ต่างๆ	27
3.4 คุณสมบัติและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการแพร่ซึมของตัวเติมสารเจือปน แต่ละชนิด	31
4. การเตรียมการก่อนทดลอง	40
4.1 เตาแพร่ซึม	40
4.2 การ calibrate อัตราการไหลของก๊าซ	44



	ญ หน้า
4.3 สารเจือปนที่ใช้ในการแพรร่ซิม	47
4.4 การเลือกแว่นผลึกและทำความสะอาด	47
5. วิธีทดลอง	49
5.1 ขั้นตอนและเงื่อนไขการแพรร่ซิมโดยใช้สารเจือปนแต่ละชนิด	49
5.2 การวัดชนิดและความต้านทานแผ่นของชั้นการแพรร่ซิม	58
5.3 ใช้ anodic oxidation ลอกผิวแว่นผลึกเพื่อทำอิมเพียวริตีโพรไฟล์ของ การแพรร่ซิม	59
5.4 การย้อมสีเพื่อหาความลึกของหัวต่อพี-เอ็น	60
5.5 การวัดลักษณะกระแส-แรงดันของหัวต่อที่ได้จากการแพรร่ซิม	61
5.6 ปัญหาที่เกิดขึ้นในการทดลอง	61
6. ผลการทดลอง	63
6.1 เปรียบเทียบค่าความต้านทานแผ่นและความลึกของหัวต่อ	63
6.2 ผลการแพรร่ซิมโดยการเปลี่ยนค่า N_2 bubble ผ่าน BBr_3	73
6.3 เปรียบเทียบผลของความสม่ำเสมอในการแพรร่ซิม	76
6.4 เปรียบเทียบอิมเพียวริตีโพรไฟล์จากการทดลองและการคำนวณ	82
6.5 เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากการแพรร่ซิมด้วยสาร เจือปนแต่ละชนิด	88
7. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	93
7.1 ข้อสรุปจากผลการทดลอง	93
7.2 ข้อดี-ข้อเสีย ของการแพรร่ซิมโดยใช้ตัวเติมสารเจือปนแต่ละชนิด	96
7.3 ข้อเสนอแนะ	97
เอกสารอ้างอิง	99
ภาคผนวก	103
ประวัติผู้เขียน	113

รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า
3.1	26
3.2	26
3.3	32
6.1	63
6.2	65
6.3	66
6.4	69
6.5	70
6.6	71

6.7	แสดงผลการวัดค่าความต้านทานแผ่น ความลึกของหัวต่อที่ได้จากการทดลอง สำหรับการแพร่ซึมด้วย BBr_3 ที่ค่า N_2 bubble ต่างๆ กัน	74
6.8	แสดงคุณสมบัติของ เซลาที่สร้างจากการแพร่ซึมด้วย B_2O_3 ที่อุณหภูมิ $\approx 1,100^\circ\text{C}$	89
6.9	แสดงคุณสมบัติของ เซลาที่สร้างจากการแพร่ซึมด้วย B_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1,000 และ $1,050^\circ\text{C}$	89
6.10	แสดงคุณสมบัติของ เซลาในตารางที่ 6.9 หลังการทำ annealing . . .	90
6.11	แสดงคุณสมบัติของ เซลาที่สร้างจากการแพร่ซึมด้วย BBr_3	90
6.12	แสดงคุณสมบัติของ เซลาที่สร้างจากการแพร่ซึมด้วย BN	91

รายการรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงฟลักซ์ที่แพร่ซึมผ่าน element เล็กๆ ในเนื้อสาร	6
2.2 แสดงค่า solid solubility ที่อุณหภูมิต่างๆ ในซิลิกอน	8
2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมสารเจือปนในซิลิกอน หลังจากการทำ predeposition ที่เวลาต่างๆ กัน	9
2.4 แสดง drive-in diffusion profiles ที่เวลาต่างๆ กัน	11
2.5 แสดงค่าความสามารถในการแพร่ซึมของ acceptor impurities ใน ซิลิกอน ที่อุณหภูมิต่างๆ	12
2.6 แสดงค่าความสามารถในการแพร่ซึมของ donor impurities ในซิลิกอน ที่อุณหภูมิต่างๆ	13
2.7 แสดงผลที่ได้จากการทดลองเพื่อดูการกระจายของอะตอมบอรอนในซิลิกอนที่ ค่า N_S มีค่าต่างๆ กัน	16
2.8 แสดงการกระจายของอะตอมสารเจือปนเมื่อเกิด redistribution ใน ซิลิกอน ในกรณีต่างๆ กัน เนื่องจากการทำออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง	20
2.9 แสดง redistribution ของอะตอมบอรอนหลังจากทำออกไซด์ที่อุณหภูมิ สูง	21
3.1 แสดงวิธีการแพร่ซึมแบบต่างๆ	25
3.2 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ solid source	28
3.3 แสดงความเข้มข้นของอะตอมบอรอนที่ผิวหน้าซิลิกอน กับอุณหภูมิของ B_2O_3	28
3.4 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ liquid source	29
3.5 แสดงการจัดเรียงระบบแพร่ซึมแบบเปิดโดยใช้ gaseous source สำหรับ BCl_3	30

3.6 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของซิลิกอน 33-34

3.7 แสดงค่า vapor pressure ของ BBr_3 ที่อุณหภูมิต่างๆ 35

3.8 แสดงการจัดเรียงของแผ่น BN ที่ใช้ในการแพร่ซึม 38

3.9 แสดงการเปรียบเทียบ vapor pressure ของ HBO_2 เมื่อมีไอน้ำอยู่ใน
ปริมาณ 0.04 atm กับของ B_2O_3 39

4.1 แสดงเตาแพร่ซึมที่ใช้สำหรับแพร่ซึมด้วยตัวเติมสารเจือปนที่เป็น B_2O_3 และ
 BBr_3 41

4.2 แสดง temperature profile ของเตาที่ใช้สำหรับแพร่ซึมด้วยตัวเติมสาร
เจือปน B_2O_3 และ BBr_3 42

4.3 แสดง temperature profile ของเตาที่ใช้สำหรับแพร่ซึมด้วยตัวเติมสาร
เจือปน BN 43

4.4 แสดงการจัดเรียงของแผ่น BN และซิลิกอนในขณะแพร่ซึม ซึ่งวางตั้งฉากกับ
ทิศการไหลของก๊าซ 44

4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซกับอัตราฟองอากาศ 46

5.1 ก. แสดงการจัดระบบแพร่ซึมด้านทางเข้าของก๊าซ ที่ใช้ในการทดลองแพร่ซึม
ด้วย B_2O_3 50

5.1 ข. แสดงการวางแว่นผลึกบน boat ที่ใช้ในการทดลองแพร่ซึมด้วย B_2O_3 50

5.2 ก. แสดงการจัดเรียงระบบของ carrier gas ก่อนเข้าเตา ที่ใช้ในการ
ทดลองแพร่ซึมด้วย BBr_3 52

5.2 ข. แสดงการ load แว่นผลึกในเตาแพร่ซึม สำหรับการแพร่ซึมด้วย BBr_3 53

5.2 ค. แสดงการจัดเรียงระบบด้านทางออกของ carrier gas ที่ใช้ในการ
ทดลองแพร่ซึมด้วย BBr_3 53

5.3 แสดงการ load แว่นผลึกและแผ่น BN ในเตาแพร่ซึม 56

5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานจำเพาะ กับความเข้มข้นของ
อะตอมสารเจือปน 60

5.5	แสดงการเขาระ่องบนผิวหน้าของแว่นผลึกเพื่อหาความลึกของหัวต่อๆ . . .	61
6.1	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นกับเวลาในการแพร่ซึมที่อุณหภูมิ 1,000°ซ. โดยมีเงื่อนไขต่างๆ ตามตารางที่ 6.1, 6.2 และ 6.3 . . .	67
6.2	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นกับเวลาในการแพร่ซึมที่อุณหภูมิ 1,050°ซ. โดยมีเงื่อนไขต่างๆ ตามตารางที่ 6.4, 6.5 และ 6.6 . . .	72
6.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นและความลึกของหัวต่อๆ กับ อัตรา N_2 bubble ผ่าน BBr_3 โดยมีเงื่อนไขอื่นๆ ตามตารางที่ 6.7 . . .	74
6.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นกับระยะความลึกของชั้นแพร่ซึม จากการเปลี่ยนอัตรา N_2 bubble ผ่าน BBr_3 5 ค่า ตามตารางที่ 6.7 . . .	75
6.5	แสดงค่าความต้านทานแผ่น ณ ตำแหน่งต่างๆ บนผิวหน้าแว่นผลึก โดยใช้ BBr_3 เป็นแหล่งกำเนิดสารเจือปน	76
6.6	แสดงค่าความต้านทานแผ่น ณ ตำแหน่งต่างๆ บนผิวหน้าแว่นผลึก โดยใช้ BN Grade M26 เป็นแหล่งกำเนิดสารเจือปน	77
6.7	แสดงค่าความต้านทานแผ่น ณ ตำแหน่งต่างๆ บนผิวหน้าแว่นผลึก โดยใช้ สารละลายของ B_2O_3 เป็นแหล่งกำเนิดสารเจือปน	78
6.8	แสดงเปอร์เซ็นต์การเบี่ยงเบนของค่าความต้านทานแผ่น เทียบกับผิวหน้าแว่น ผลึกบนแกน x-y จากการแพร่ซึมด้วย BBr_3	79
6.9	แสดงเปอร์เซ็นต์การเบี่ยงเบนของค่าความต้านทานแผ่น เทียบกับผิวหน้าแว่น ผลึกบนแกน x-y จากการแพร่ซึมด้วย BN	80
6.10	แสดงเปอร์เซ็นต์การเบี่ยงเบนของค่าความต้านทานแผ่น เทียบกับผิวหน้าแว่น ผลึกบนแกน x-y จากการแพร่ซึมด้วยสารละลายของ B_2O_3	81
6.11	แสดงการเปรียบเทียบความสม่ำเสมอของการแพร่ซึมจากกราฟแถวที่ 6 ของ รูปที่ 6.5, 6.6 และ 6.7	82
6.12	แสดงผลการทดลองเทียบกับการคำนวณหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ของการแพร่ซึม ด้วย BBr_3 ที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,050°ซ.	83

6.13	แสดงผลการทดลองเทียบกับการคำนวณหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ของการแพร่ซึม ด้วย B_2O_3 ที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,050°ซ.	84
6.14	แสดงผลการทดลองเทียบกับการคำนวณหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ของการแพร่ซึม ด้วย BN ที่อุณหภูมิ 1,000 และ 1,050°ซ.	85
6.15	เปรียบเทียบผลการทดลองหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ ที่ 1,000°ซ. ของการ แพร่ซึมด้วย BN BBr_3 และ B_2O_3	86
6.16	เปรียบเทียบผลการทดลองหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ ที่ 1,050°ซ. ของการ แพร่ซึมด้วย BN BBr_3 และ B_2O_3	87

รายการสัญลักษณ์

'	แทน	นาที่
α	=	อัตราส่วนความหนาของซิลิกอนที่หายไปในช่วงการทำออกไซด์ ต่อความหนาของออกไซด์ (= 0.45)
ΔE_a	=	activation energy
∇	=	gradient operator ใน position space
μ	=	ความคล่องตัวของพาหะ
ρ	=	ค่าความต้านทานจำเพาะ
B	=	parabolic oxidation rate constant
C_o	=	ความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับชั้นออกไซด์
D	=	ค่าความสามารถในการแพร่ซึม หรือสัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของพาหะ
E	=	สนามไฟฟ้า
H	=	Henry's law constant ของระบบ
h	=	gas-phase mass-transfer coefficient
I	=	กระแสไฟฟ้า
\vec{J}	=	จำนวนพาหะที่ไหลผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา
k	=	ค่าคงที่ของ Boltzmann
m	=	segregation coefficient หรือ distribution coefficient
N	=	ความหนาแน่นของพาหะที่แพร่ซึม
N_o	=	solid solubility
N_B	=	ความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนในแว่นผลึกเดิม
N_S	=	ความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิว
n_i	=	ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนหรือโฮลใน intrinsic semiconductor
P	=	partial pressure
Q	=	จำนวนอะตอมของสารเจือปนที่ผ่านไปยังหนึ่งหน่วยพื้นที่

- R_s = ความต้านทานแผ่น
 \vec{r} = position vector
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์
 t = เวลาในการแพร่ซึม
 V = ความต่างศักย์
 x_j = ความลึกของหัวต่อๆ
 x_0 = ความหนาของชั้นออกไซด์