



บทที่ 3

### การสร้างชั้นออกไซด์โดยวิธีแอนโนดิกออกซิเดชัน

ในบทที่ 2 ได้กล่าวว่า การสร้างชั้นออกไซด์โดยวิธีแอนโนดิกออกซิเดชัน แบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ Electrolytic Anodization และ Caseous Anodization ในที่นี้จะได้กล่าวรายละเอียดของเรื่องนี้เพิ่มเติม โดยเฉพาะเรื่อง Electrolytic Anodization เพื่อจะนำวิธีการอันหลังนี้ไปใช้ในการหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ต่อไป

Gaseous Anodization เป็นวิธีการสร้างชั้นออกไซด์แบบแอนโนดิกออกซิเดชันอีกแบบหนึ่ง โดยใช้บรรยากาศพลาสมาแทนสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลว ซึ่งพลาสมาเกิดจากการกระตุ้นก๊าซออกซิเจนด้วยความถี่ 2450 MHz<sup>(3)</sup> ทำให้เกิดอิออนลบของออกซิเจนขึ้นภายใต้ความดัน 0.4 ถึง 1.5 ทอร์ แล้วแยกอิออนลบออกจากพลาสมาด้วยแหล่งจ่ายกำลังไฟกระแสตรงคร่อมขั้วแอนโนดและคาโทด ทำให้อิออนลบวิ่งไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอะตอมของซิลิกอนที่ขั้วแอนโนดเกิดเป็นชั้นออกไซด์ขึ้น สำหรับวิธีนี้มีข้อดีคือ ออกไซด์ที่ได้มีคุณภาพดีกว่าวิธีใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลว แต่มีข้อเสียที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง (270 °C) และความถี่ที่ใช้กระตุ้นให้เกิดพลาสมาเป็นความถี่ที่สูงมาก อยู่ในช่วงความถี่ไมโครเวฟ อุปกรณ์ที่ใช้จะยุ่งยากมากขึ้น แต่ในปัจจุบันวิธีการนี้ได้นำมาใช้ในการพัฒนาสร้างชั้นออกไซด์ กับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ เช่น GaAs, InP<sup>(3)</sup> เป็นต้น

Electrolytic Anodization เป็นการสร้างชั้นออกไซด์ โดยการใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical) คือ นำแวนดิลิกซิลิกอนที่ต้องการสร้างชั้นออกไซด์เป็นขั้วแอนโนดของอิเล็กโทรไลต์คเคเซล เรียกว่า "แอนโนดิกเคเซล" และมีโลหะเฉื่อย เช่น พลาตินัมเป็นขั้วคาโทดสำหรับสารละลายใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวให้อะตอมของออกซิเจนได้ง่าย และมีค่า Dielectric Constant สูง<sup>(8)</sup> เพราะจะต้องใช้แรงดันสูงจ่ายให้แก่ตัวเซลล์ นอกจากนั้นก็ยังมีแหล่งจ่ายกำลังไฟกระแสตรงที่จ่ายระหว่างขั้วแอนโนดกับคาโทด ซึ่งอาจเลือกใช้ได้เป็น 3 ลักษณะคือ

- จ่ายกระแสคงที่ (Constant Current Anodization)
- จ่ายแรงดันคงที่ (Constant Voltage Anodization)
- จ่ายแบบผสม (Combination in Constant Voltage and Current Anodization)

ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. แอนโนไดเซชันแบบจ่ายกระแสคงที่ สำหรับวิธีนี้ให้ค่ากระแสแอโนดิกคงที่ไหลผ่านชั้นออกไซด์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าแรงดันตกคร่อมชั้นออกไซด์เพิ่มขึ้นตามความหนาของชั้นออกไซด์แบบ Exponential เมื่อเปรียบเทียบกับเวลาจะได้อัตราการเปลี่ยนแปลงแรงดันต่อเวลาเป็น  $dv/dt$  โดยสมมุติว่าสนามไฟฟ้าคร่อมชั้นออกไซด์  $E$  คงที่ไม่ขึ้นกับเวลาและความหนาของชั้นออกไซด์ ดังสมการ

$$\frac{dv}{dt} = E \frac{dx}{dt} = \frac{JEM}{ZFP} \quad 3.1$$

เมื่อ  $x$  = ความหนาของชั้นออกไซด์

$t$  = เวลา

$J$  = ความหนาแน่นของกระแสแอโนดิก

$F$  = ค่าคงที่ฟาราเดย์ ( $9.65 \times 10^4$  coulomb/mole)

$Z$  = จำนวนค่าฟาราเดย์ที่ต้องการ  $M$  น้ำหนักสมมูลย์ของโมเลกุลของออกไซด์

$P$  = ความหนาแน่นของชั้นออกไซด์

การเปลี่ยนแปลงค่า  $dv/dt$  ขึ้นอยู่กับค่าความหนาของกระแสแอโนดิก เมื่อค่าความหนาแน่นของกระแสแอโนดิกมีค่าเพิ่มขึ้น อัตราการเพิ่มของศักดาไฟฟ้าคร่อมชั้นออกไซด์ และอัตราการเพิ่มความหนาของชั้นออกไซด์จะสูงตามไปด้วย

2. แอนโนไดเซชันแบบแรงดันคงที่ วิธีนี้กระแสแอโนดิกตอนเริ่มแรกที่ไหลผ่านอิเล็กโตรไลต์ เมื่อใช้แหล่งจ่ายกำลังไฟกระแสตรงแบบแรงดันคงที่คร่อมระหว่างขั้วแอนโนดและคาโทดของแอนโนดิกเซล จะถูกกำหนดขอบเขตด้วยค่าความต้านทานของสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ชั้นบางๆ

ของอ็อกไซด์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากอ็อกซิเจนในบรรยากาศและ Polarization ที่เกิดจากการก่อตัวของ Double-Layer ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ค่า Potential Barrier ที่ผิวสัมผัสระหว่างอ็อกไซด์กับซิลิกอน ทำให้การไหลของกระแสเริ่มแรกลดลงด้วย และในขณะที่ความหนาของชั้นอ็อกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงทำให้ค่ากระแสที่ไหลผ่านชั้นอ็อกไซด์มีค่าลดลง และการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันจะหยุดเมื่อกระแสที่ไหลผ่านชั้นอ็อกไซด์ลดลงต่ำมากจนถึงค่าอิ่มตัว

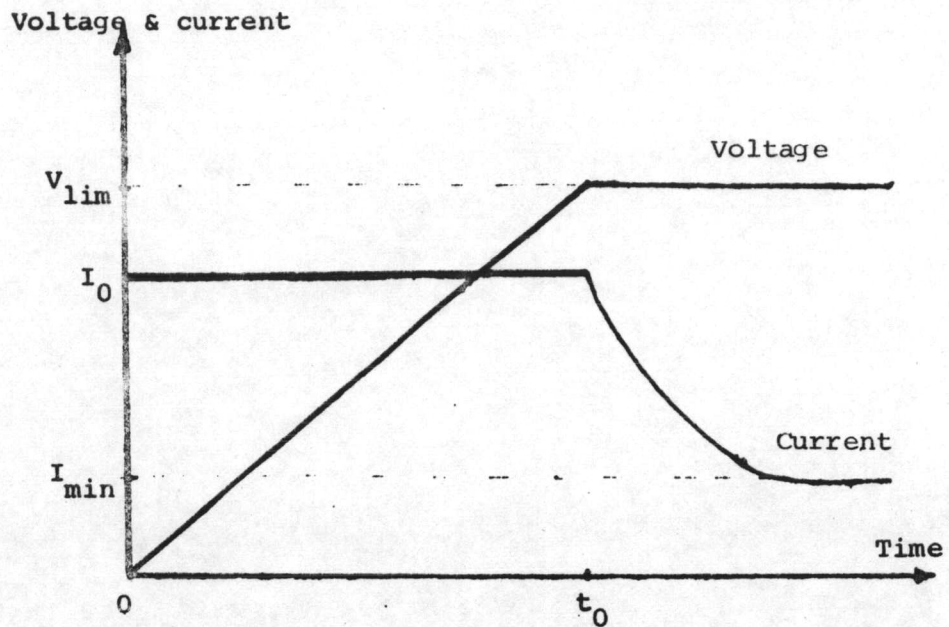
3. แอนโนไตเซชันแบบผสม โดยการใช้แบบที่ 1 และที่ 2 รวมกัน ซึ่งสามารถแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ช่วง ในช่วงแรกแหล่งจ่ายกำลังไฟแบบกระแสคงที่ ทำให้สนามไฟฟ้าคร่อมชั้นอ็อกไซด์มีค่าคงที่ แต่เมื่อความหนาเพิ่มขึ้นค่าแรงดันจะต้องเพิ่มขึ้นเพื่อให้สอดคล้องกับค่าความหนาจนถึงค่า Limiting Voltage หลังจากนั้นจะเป็นการทำงานในช่วงที่ 2 โดยแหล่งจ่ายกำลังไฟจะสวิตช์แบบฮัตโนมิตีจากกระแสคงที่ไปเป็นแรงดันคงที่ และหลังจากนั้นกระแสจะลดลงแบบ Exponential จนถึงค่าต่ำสุด ค่าแรงดันและกระแสที่จ่ายออกจากแหล่งจ่ายกำลังไฟกระแสตรงแสดงดังรูปที่ 3.1 และจากความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันกับเวลาที่บันทึกได้ที่แรงดันเริ่มต้น (Initial Voltage,  $V_I$ ) ค่า  $V_I$  จะมีค่ามากกว่าศูนย์เสมอซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (10).

$$V_I = \frac{JA\rho_e d}{A'} \quad 3.2$$

- เมื่อ  $J$  = ความหนาแน่นของกระแส  
 $d$  = ระยะระหว่างขั้วแอนโนไตซ์กับคาโทด  
 $\rho_e$  = ความต้านทานจำเพาะของสารละลายอิเล็กโทรไลต์  
 $A$  = พื้นที่หน้าตัดของสารละลายที่กระแสไหลผ่าน  
 $A'$  = พื้นที่หน้าตัดของแวนผลึกซิลิกอนที่สร้างชั้นอ็อกไซด์

แอนโนไตเซชันแบบผสมนี้มีความเหมาะสมในการใช้งานมาก เพราะในช่วงที่แรงดันคงที่นั้นความหนาของชั้นอ็อกไซด์จะไม่เพิ่มขึ้น แต่จะเป็นการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างอะตอมของชั้นอ็อกไซด์ให้เป็นระเบียบขึ้น (17) และจากความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นอ็อกไซด์กับค่าแรงดันระหว่างขั้วแอนโนไตซ์กับคาโทดของเซลล์ ทำให้สะดวกในการใช้งานเพราะเมื่อต้องการความหนาเท่าไรก็กำหนดแรงดันตามค่าที่ต้องการได้





รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดัน กระแสกับเวลาของแหล่งจ่ายกำลังไฟกระแสตรงแบบผสม

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการสร้างชั้นออกไซด์ด้วยวิธีแอนโนดิกออกซิเดชัน มีหลายอย่างขึ้นอยู่กับว่าจะใช้สร้างชั้นออกไซด์บนสารกึ่งตัวนำชนิดใด เช่น ถ้าสร้างชั้นออกไซด์บนแวนดีียม GaAs, GaP ใช้สารละลาย Propylene Glycol+Tartatic Acide 3 %<sup>(13,14)</sup> ในการสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์บนแวนดีียมซิลิกอนมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังตารางที่ 3.1 บางชนิดใช้สารละลายเพียงอย่างเดียวแต่บางชนิดใช้สารละลายหลายอย่างผสมกัน การใช้สารละลายเพียงอย่างเดียวจะมีแรงดันในการก่อตัว (Forming Voltage) ต่ำ<sup>(3)</sup> เนื่องจากมีพวกอ็อกไซด์มากเช่น  $HNO_3$  เข้มข้น หรือ  $H_3PO_4$  เข้มข้น ทำให้ชั้นออกไซด์ที่ได้มีความหนาน้อยมาก ส่วนพวกที่ใช้สารละลายหลายอย่างผสมกัน สารที่เป็นตัวทำละลาย ซึ่งเป็นพวก Aqueous Solution ส่วนมากจะเป็นพวกที่มีค่า Dielectric Constant สูง<sup>(8)</sup> และให้แรงดันในการก่อตัวสูง ความหนาของชั้นออกไซด์ที่ได้ค่าสูงด้วย ส่วนตัวถูกละลายจะเป็นตัวให้อะตอมของออกซิเจนแก่ปฏิกิริยา นอกจากนั้นบางพวกอาจจะมีส่วนผสมของตัวช่วยเพิ่มอัตราการเพิ่มความหนาของชั้นออกไซด์ เปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของชั้นออกไซด์ ในที่นี้เลือกใช้สารละลายพวก Ethylene Glycol+0.04N  $KNO_3$

Electrolyte			Maximum forming voltage reported (volts)	J <sup>total</sup> (forming current density) ma/cm <sup>2</sup>	Current efficiency
Solvent	Solute	Solution strength			
HNO <sub>3</sub>	none	concentrated	< 200	4	?
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	none	concentrated	< 200	4	?
N-Methylacetamide	KNO <sub>3</sub>	0.04N	560	5-12	0.8%
Ethylene glycol	KNO <sub>3</sub>	0.04N	?	1-25	*1.95% to 3.11%
Tetrahydrofurfuryl alcohol	NaNO <sub>2</sub>	2%	~ 500	3	1%
Tetrahydrofurfuryl alcohol	HNO <sub>3</sub>	10%	250	5	?
Tetrahydrofurfuryl alcohol	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15%	280	3-5	~ 4%
Tetrahydrofurfuryl alcohol	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	~ 0.04N	600	6	< 1%
Tetrahydrofurfuryl alcohol	NaOH	~ 0.04N	250	5	?

\* Depended upon addition of H<sub>2</sub>O  
? Not known

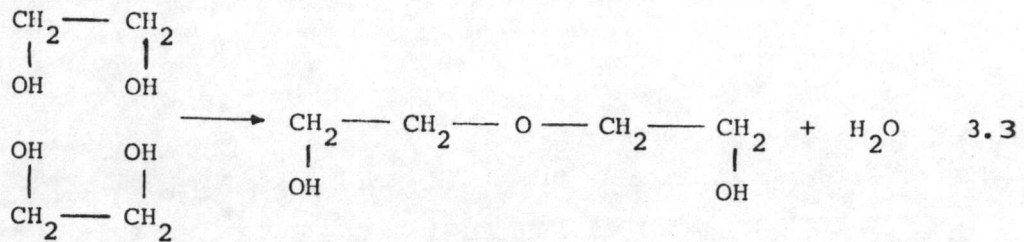
ตารางที่ 3.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแอนโนดออกซิเดชัน (3)

+ x % H<sub>2</sub>O เพราะ Ethylene Glycol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) เป็นสารละลายที่มีค่า Dielectric Constant สูง ราคาถูก มีความบริสุทธิ์มาก มี Electrolyte Solubility ดี และยังคงรักษาเสถียรภาพไว้ได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม Ethylene Glycol เพียงอย่างเดียว จะไม่ทำให้เกิดกระบวนการอิเล็กโทรไลต์ขึ้นได้ จำเป็นต้องเติม KNO<sub>3</sub> ลงไปจนอิ่มตัวและผสมด้วยน้ำ 1-10 % โดยปริมาตร กล่าวคือ ถ้าผสมน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 2 % ค่าดัชนีหักเหของชั้นแอนโนดออกไซด์ มีค่าใกล้เคียงกับชั้นออกไซด์จาก Thermal Oxidation มาก แต่หากเพิ่มการผสมเป็น 7 % ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะทำให้ค่าดัชนีหักเหเปลี่ยนไปเป็น 1.32 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้ำในสารละลายนั้นก็เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุดในการทำแอนโนดออกซิเดชัน ความเหมาะสมนี้จะพิจารณาจากความสม่ำเสมอของชั้นออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการสร้างชั้นออกไซด์ ส่วนเกลือโปรแตสเซียมไนเตรตที่เติมลงไปในการละลายจะแตกตัวเป็นอออนบวกและอออนลบของ K<sup>+</sup> กับ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ตามลำดับ ทำให้กระแสไอออนไหลผ่านสารละลายได้

กระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ปฏิกิริยาออกซิเดชันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

เกิดจากปฏิกิริยาของสารต่างๆ กับกลุ่มของไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ดังลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้ (17)

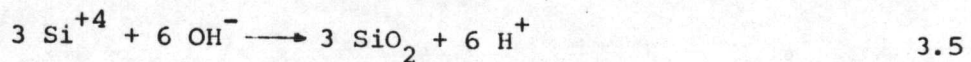
เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านสารละลายจะเกิดการควบแน่นทางอินทรีย์ ระหว่างโมเลกุลของ Ethylene Glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) ได้โมเลกุลน้ำเกิดขึ้นตามสมการ



ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นกับปริมาณน้ำที่ผสมอยู่ในสารละลาย จะเกิดการแยกตัวเนื่องจากกระแสไฟฟ้าตามสมการ



สมการ 3.4 แสดงให้เห็นว่ากลุ่มของไฮดรอกซิลไอออน ( $\text{OH}^-$ ) จะเคลื่อนเข้าหาขั้วแอโนดเพื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอะตอมของซิลิกอน ตามสมการ



จากสมการ 3.4 และ 3.5 ไฮโดรเจนไอออนที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนเข้าหาขั้วคาโทด เพื่อทำปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วคาโทด ตามสมการ



นอกจากนั้นไฮโดรเจนไอออนที่เกิดตามสมการ 3.4 และ 3.5 บางส่วนยังทำปฏิกิริยากับไนเตรตไอออนเกิดก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ ขึ้นตามสมการ



จากกลุ่มของ  $\text{OH}^-$  ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแวนผลิกที่ขั้วแอนโนด ตามสมการ 3.5 และไนโตรเจนไดออกไซด์อีกอน จะเคลื่อนที่ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับขั้วแอนโนด โดยจ่ายอิเล็กตรอนให้แก่ขั้วแอนโนดเกิดเป็นก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ขึ้น

นอกจากนั้นโปรแตสเซียมไฮดรอกไซด์ จะทำปฏิกิริยากับ  $\text{OH}^-$  เกิดเป็นโปรแตสเซียมไฮดรอกไซด์ขึ้นตามสมการ



ปริมาณของ  $\text{OH}^-$  ที่เกิดขึ้นไม่สามารถใช้ได้หมด ยังคงมีตกค้างอยู่ในสารละลาย ทำให้ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เปลี่ยนแปลง และสารละลายเสียคุณภาพไป จากการวัดค่า pH ของสารละลายที่เตรียมใหม่ๆ มีค่าประมาณ 6.3 แต่เมื่อใช้ไป 11 ชั่วโมง ค่า pH เปลี่ยนแปลงไปเป็น 7.7 ดังนั้นอายุการใช้งานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงขึ้นอยู่กับความสามารถในการเก็บประจุ ซึ่งมีค่าประมาณ 1000 คูลอมป์<sup>(17)</sup>

ขณะที่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีนั้นจะมีก๊าซเกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง โดยที่ขั้วแอนโนด จะเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้นมีปริมาณมากกว่า 99 % นอกจากนั้นเป็น  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  และ CO เล็กน้อย ส่วนที่ขั้วคาโทดจะเกิดก๊าซ  $\text{NO}_2$  ขึ้น