หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับชั้นอ๊อกไซด์ที่สร้างขึ้นบนแว่นผลึกซิลิกอน

อ๊อกไซด์ เป็นสารประกอบที่รู้จักกันทั่วไปและมีหลายชนิดขึ้นอยู่กับสารที่เกิดอ๊อกไซด์ อ๊อกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ส่วนอ๊อกไซด์ที่สร้างขึ้นมานั้นได้พัฒนาไปใช้ในทางเทคโนโลยีสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ และเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งในกรรมวิธีการผลิตสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำด้วยวิธี Planar Technology นอกเหนือจากกระบวนการแพร่ซึม อ๊อกไซด์ถูกใช้เป็นหน้ากากในการป้องกันการแพร่ซึมของสารเจือปนในบริเวณที่ไม่ต้องการให้เกิดชั้นแพร่ซึม เรียกว่า "Masking" อ๊อกไซด์ที่จะกล่าวถึงในที่นี้หมายถึงอ๊อกไซด์ที่สร้างจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างอะตอมของอ๊อกซิเจน หรือสารประกอบที่มีอะตอมของอ๊อกซิเจนรวมอยู่ด้วย เช่น H_2O หรือ OH^- กับอะตอมของซิลิกอนบริเวณผิวบนแว่นผลึกซิลิกอน ในวิชาเคมี อ๊อกไซด์นี้ เรียกว่า "Silicon dioxide" และมีสูตรทางเคมีคือ "SiO_2" แต่ชื่อสามัญทั่วๆ ไปคือ "แก้วซิลิก้า" (Silica Glass) สำหรับในที่นี้จะเรียกสั้นๆ ว่า "อ๊อกไซด์" (**Oxide**)

สิ่งที่น่ารู้เกี่ยวกับชั้นอ๊อกไซด์ ที่จะนำมาเสนอ ในบทนี้ได้แก่

- -วิธีการสร้างชั้นอ๊อกไซด์
- -โครงสร้างของชั้นอ๊อกไซด์
- -คุณสมบัติของชั้นอ๊อกไซด์
- -ประโยชน์ของชั้นอ๊อกไซด์

มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

<u>วิธีการสร้างชั้นอ๊อกไซด์</u> การสร้างชั้นอ๊อกไซด์แบ่งอย่างกว้างๆ ดังนี้[3]

1. <u>Thermal OXidation</u> เป็นวิธีการสร้างชั้นอ๊อกไซด์ที่สำคัญและใช้งานมากในทางกรรมวิธีการผลิตอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำทาง Planar Technology โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างอะตอมของอ๊อกซิเจน กับอะตอมของซิลิกอน ที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 900-1200 °C)

ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ตามลักษณะของต้นกำเนิดอะตอมของอ๊อกซิเจน ดังนี้

ก. Steam Oxidation ใช้ต้นกำเนิดอะตอมของอ๊อกซิเจนแบบไอน้ำ ซึ่งเปลี่ยนสภาพมาจากน้ำบริสุทธิ์

ข. Wet Oxidation ใช้ต้นกำเนิดอะตอมของอ๊อกซิเจนแบบอ๊อกซิเจนชื้น โดยผ่านอ๊อกซิเจนแห้งไปในน้ำ แล้วจึงเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

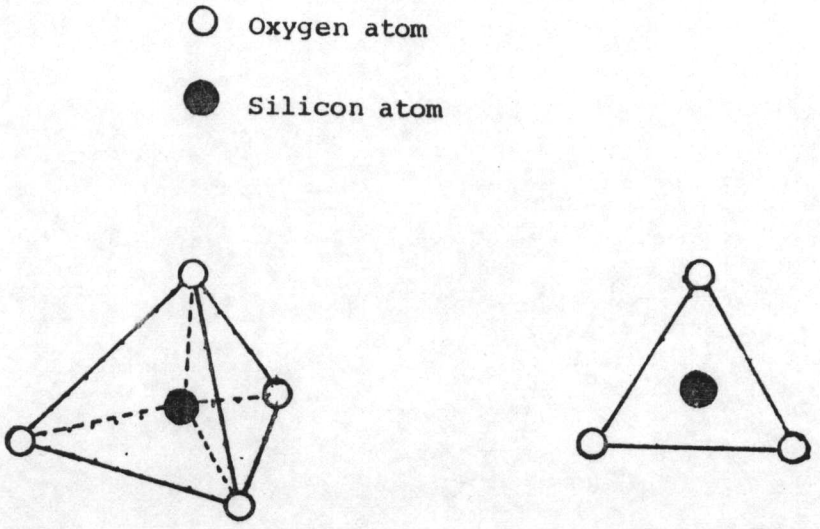
ค. Dry Oxidation ใช้ต้นกำเนิดอะตอมของอ๊อกซิเจนแบบอ๊อกซิเจนแห้งผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาโดยตรง

2. Anodic Oxidation การสร้างชั้นอ๊อกไซด์วิธีนี้ยังสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ กล่าวคือ ถ้าสร้างชั้นอ๊อกไซด์ในสารละลายอิเลคโตรไลท์แบบของเหลวเรียกว่า "Electrolytic Anodization" แต่การสร้างชั้นอ๊อกไซด์ในก๊าซอ๊อกซิเจนที่อยู่ในสภาวะที่เป็นพลาสมา (Plasma) เรียกว่า "Gaseous Anodization" (รายละเอียดจะกล่าวต่อไปในบทที่ 3)

3. Deposite Oxide เป็นการสร้างชั้นอ๊อกไซด์ในลักษณะการให้ชั้นอ๊อกไซด์ซึ่งอยู่ในรูปของสารประกอบอ๊อกไซด์ของซิลิกอน มาเกาะติดกับผิวหน้าของแว่นผลึกซิลิกอนที่เป็นฐานรอง โดยชั้นฐานรองมิได้มีส่วนในปฏิกิริยาการก่อรูปของชั้นอ๊อกไซด์ เป็นเพียงฐานรองสำหรับการเกาะติดของชั้นอ๊อกไซด์เท่านั้น

โครงสร้างของชั้นซิลิกอนไดอ๊อกไซด์ อ๊อกไซด์ที่สร้างขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างอะตอมของอ๊อกซิเจนกับอะตอมของซิลิกอน แบ่งออกได้เป็น 2 แบบ[2] คือ

1. ซิลิกอนไดออกไซด์แบบเนื้อเดียวกัน (Intrinsic Silicondioxide) เป็นโครงสร้างของซิลิกอนไดออกไซด์ที่สร้างมาจากแว่นผลึกซิลิกอนเนื้อเดียวกัน การจับอะตอมของซิลิ-กอนกับอ๊อกซิเจนเป็นรูป Polyhedra (Tetrahedron) หรือ Triangle ดังรูปที่ 2.1 ในลักษณะ 3 และ 2 มิติตามลำดับ โดยมีอะตอมของอ๊อกซิเจนทั้งสี่ไปอยู่ที่มุมของ Tetrahedron ส่วนอะตอมของซิลิกอนอยู่ที่จุดศูนย์กลางห่างจากอะตอมทั้งสี่เท่ากันมีค่าเฉลี่ย ระยะระหว่างอะตอมของซิลิกอนกับอะตอมของอ๊อกซิเจนเท่ากับ 1.62 Å ค่าเฉลี่ยของระยะระหว่างอะตอมของอ๊อกซิเจนกับอะตอมของอ๊อกซิเจนเท่ากับ 2.65 Å และค่าเฉลี่ยระหว่างอะตอมของซิลิกอนเท่ากับ 3 Å



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้าง Tetrahedron ใน 2 และ 3 มิติของซิลิกอนไดออกไซด์[5]

มุมระหว่างการจับอะตอมของซิลิกอนกับอ๊อกซิเจน 2 อะตอมเท่ากับ 143° 17' จะสังเกตได้ว่าจากปริมาตรของเนื้อสารซิลิกอนเมื่อเปลี่ยนสภาพเป็นซิลิกอนไดออกไซด์จะมีปริมาตรเพิ่มขึ้น เป็นเหตุผลหนึ่งที่เกิดโครงสร้างแบบอสันฐาน โดยอะตอมของอ๊อกซิเจนอาจจะจับกับอะตอมของซิลิกอนอะตอมหนึ่งแล้วจับกับอะตอมของซิลิกอนอะตอมอื่นๆ อีกเรียกว่า "Bridging Oxygen Atom" ส่วนอะตอมของอ๊อกซิเจนบางอะตอมที่จับกับอะตอมของซิลิกอนใน Tetrahedron เพียงอะตอมเดียว เรียกว่า "Nonbridging Oxygen Atom" นอกจากนั้นยังมีอะตอมของอ๊อกซิเจนที่เกิดแบบ Bridging Oxygen แต่ไม่มีอะตอมของอ๊อกซิเจนอยู่เรียก Bridging Oxygen Ion นี้ว่า "Vacancy"

2. ซิลิกอนไดออกไซด์แบบเนื้อผสม (Extrinsic Silicondioxide) เป็นโครงสร้างอ๊อกไซด์ที่ถูกเปลี่ยนมาจากโครงสร้างของซิลิกอน ที่ผ่านกระบวนการแพร่ซึมสารเจือปน (Impurity Doping) ชนิดต่างๆ เช่น การแพร่ซึมสารโบรอนเป็นสารเนื้อผสมชนิด พี (P-Type) และแพร่ซึมฟอสฟอรัสเป็นสารเนื้อผสมชนิด เอ็น (N-Type) นอกจากนั้นยังมีผลมาจากวิธีการสร้างชั้นอ๊อกไซด์บางวิธี เช่นวิธี Thermal Oxidation แบบใช้ไอน้ำ เป็นต้น ซึ่งสามารถจะแยกหัวข้อการเกิดโครงสร้างแบบดังกล่าวได้ 3 ลักษณะ

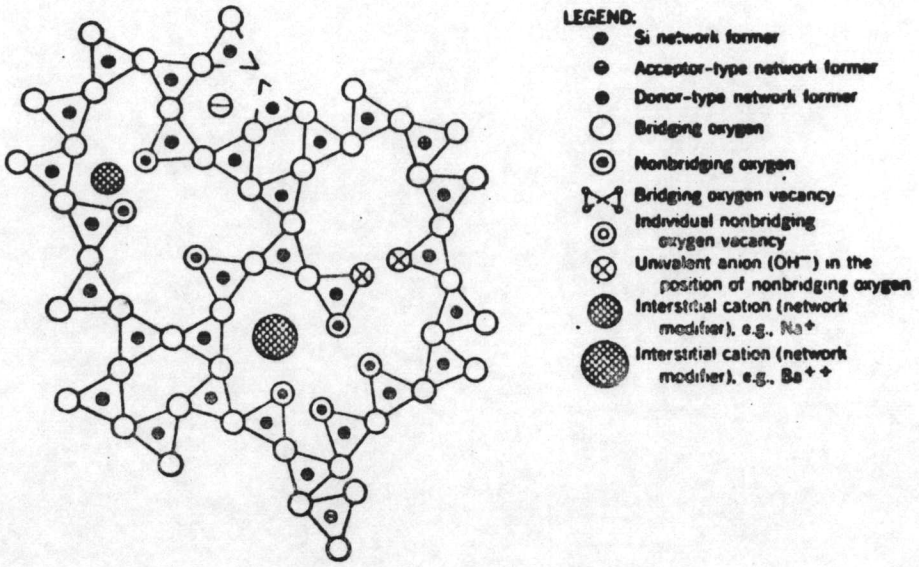
ก. การแทนที่ของสารเจือปน (Substitial Impurity) สารเจือปนที่ผ่านกระบวนการแพร่ซึมแบบการแทนที่อะตอมเดิมเมื่อเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างซิลิกอนไดออกไซด์ อะตอมของสารเจือปนจะแทนที่อะตอมซิลิกอนใน Tetrahedron ทำให้โครงสร้างของอ๊อกไซด์นอกจากจะเป็น Tetrahedron ของซิลิกอนแล้วยังเป็น Tetrahedron ของสารเจือปนด้วย สำหรับสารเจือปนที่มีวาเลนซี่ 5 (ฟอสฟอรัส) สามารถที่จะกระตุ้นให้โครงสร้างเกิด Non Bridging Ion ได้ ส่วนสารเจือปนที่มีวาเลนซี่ 3 (โบรอน) จะสามารถลดปริมาณของ Non Bridging Ion ได้

ข. การสอดแทรกระหว่างอะตอมของสารเจือปน (Interstitial Impurity) เป็นผลมาจากการที่แว่นผลึกมีอะตอมของสารเจือปนต่างๆ เช่น Na^{+}, K^{+}, Pb^{++} สอดแทรกอยู่ระหว่างอะตอมในโครงสร้างของแว่นผลึก เมื่อเปลี่ยนไปเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ จะทำให้อิออนบวกนี้เกิดการรวมตัวกับอะตอมของอ๊อกซิเจนเกิดเป็นอ๊อกไซด์ได้ อะตอมของอ๊อกซิเจนจาก Bridging Ion เกิดเป็น Non-Bridging Ion เพิ่มขึ้นเป็น 2 อิออน โครงสร้างชั้นอ๊อกไซด์ไม่แข็งแรงและเป็นรูพรุนมากยิ่งขึ้น

ค. ไอน้ำ (Water Vapor) เป็นผลมาจากการเลือกใช้วิธีการสร้างชั้นอ๊อกไซด์แบบใช้ไอน้ำใน Thermal Oxidation หรือ Anodic Oxidation ซึ่งเป็นการจับอะตอมกันใหม่จากโครงสร้างของการจับอะตอมเดิมของซิลิกอน-อ๊อกซิเจน กับไอน้ำได้เป็นไฮดรอกซิลอะตอมโดยเปลี่ยนจาก Bridging Oxygen Ion ไปเป็น Non-Bridging Hydroxyl Group

มีผลให้โครงสร้างของอ๊อกไซด์ไม่แข็งแรงและสำหรับโครงสร้างของอ๊อกไซด์ ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเหตุผลทั้งสามลักษณะเป็นดังรูปที่ 2.2

<u>คุณสมบัติของซิลิกอนไดออกไซด์</u> ซิลิกอนไดออกไซด์ที่สร้างมาได้นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบอสันฐานโดยพิจารณาใน Long Rang Order แต่หากใน Short Range Order ประมาณ 10-100 Å โครงสร้างจะยังเป็นผลึก (Crystalline) อยู่ อุณหภูมิต่ำกว่า 1700 °C คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิคของซิลิกอนไดออกไซด์ จะไม่เสถียร แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 1000 °C สิ่งที่ทำให้เกิดการไม่เสถียรนี้จะมีค่าน้อยมาก ดังนั้นที่อุณหภูมิห้อง (30°C) เราจึงพอถือได้ว่า คุณสมบัติทาง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของซิลิกอนไดออกไซด์เนื้อผสมใน 2 มิติ[5]

เทอร์โมไดนามิค ของซิลิกอนไดออกไซด์เสถียร การเปลี่ยนแปลงส่วนผสมของสารเจือปนหรือโครงสร้างภายในเป็นต้นเหตุให้คุณสมบัติของอ๊อกไซด์มีการเปลี่ยนแปลง การสร้างชั้นอ๊อกไซด์โดยวิธีต่างๆ จะทำให้ได้ ส่วนผสมของสารเจือปนในชั้นอ๊อกไซด์และโครงสร้างของชั้นอ๊อกไซด์ แตกต่างกันไป ซึ่งทำให้คุณสมบัติของชั้นอ๊อกไซด์ ที่ได้แตกต่างกันออกไปด้วย[3] ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

<u>ประโยชน์ของซิลิกอนไดออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ</u> ซิลิกอนไดออกไซด์มีประโยชน์อย่างมากมายในทางเทคโนโลยี สิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ ในที่นี้จะกล่าวถึงประโยชน์ ของอ๊อกไซด์ที่นำไปใช้งานทั่วไป ซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติและความเหมาะสมในการสร้าง สามารถแยกกล่าวเป็นข้อๆ ได้ดังนี้[4]

1. ใช้เป็นชั้นบางๆ ปกคลุมผิวหน้าแว่นผลึก เพื่อป้องกันการเสื่อมและชำรุดที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานเรียกว่า "Passivative Layer" หรือในทางเซลแสงอาทิตย์จะใช้เป็นชั้นกันการสะท้อนแสง เป็นต้น

Method of preparation	Density (g/cm^3)	Index of refraction (at 5460 A)	Resistivity (ohm-cm) 300°K unless specified	Dielectric strength (10^6 volt/cm)	Dielectric constant (at 300°K)	Etch rates at room temp. Buffered HF etch* (A/sec)
Thermal oxides						
Steam						
- open tube (atmospheric)	2.00-2.20	1.452-1.462	10^{15}-10^{17}	6.8-9	3.2 (10 kc)	7.3
- high pressure	2.32	1.475	?	?	?	?
Dry oxygen	2.24-2.27	1.460-1.466	3×10^{15} to 2×10^{16}	2	3.4 (10 kc)	6.8
Wet oxygen	2.18-2.21	1.435-1.458	?	?	3.82 (1 Mc)	6.7
Anodic oxides						
Wet	1.80	1.32-1.49	10^{12}-10^{16}	5.2-20	?	50-75
Dry	?	1.458-1.47	10^{14} (400°C)	7-10	3.8 (1 Mc)	"1.2 times the rate of steam oxide"
Deposited oxides						
Alkoxysilane decomposition	2.09-2.15	1.43-1.45	?	?	?	20
"Densified" decomposition	2.18-2.23	1.463	?	?	?	11-12

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของชั้นซิลิกอนไดออกไซด์จากวิธีการสร้างแบบต่างๆ (3)

2. ใช้เป็นหน้ากากสำหรับป้องกันส่วนที่ไม่ต้องการให้สารเจือปนแพร่ซึมลงไปในแว่นผลึกซิลิกอนเรียกว่า "Masking" ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญอย่างมากในทาง Planar Techonolgy

3. ใช้ทำหน้าที่เป็นฉนวนในการทำ Interconnection

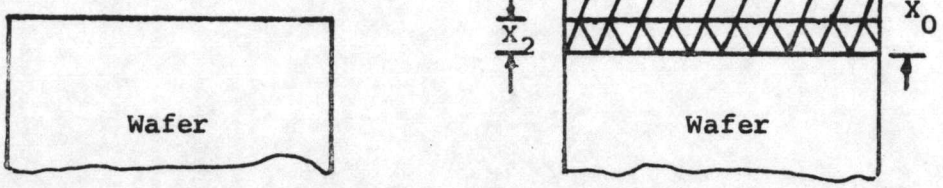
4. ใช้เป็นชั้นฉนวนระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำในโครงสร้าง MOS (Metal Oxide Semiconductor)

5. ใช้เป็นโครงสร้างของ Thin Film Component ต่างๆ

การใช้ชั้นอ๊อกไซด์ในงานเฉพาะเช่น การหาอิมเพียวริตีโปรไฟล์ โดยการลอกผิวหน้าของแว่นผลึกซิลิกอนออกเป็นชั้นๆ สามารถทำได้โดยใช้หลักที่ว่า ซิลิกอนไดออกไซด์ที่สร้างขึ้น จะใช้เนื้อของแว่นผลึกซิลิกอนบางส่วนไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอะตอมของอ๊อกซิเจน ดังนั้นการสร้างชั้นอ๊อกไซด์แต่ละชั้น เนื้อของแว่นผลึกส่วนหนึ่งจะกลายเป็นเนื้อซิลิกอนไดออกไซด์ เมื่อกัดกร่อนทางเคมีเอาอ๊อกไซด์ออกไปผิวหน้าของชั้นบางๆ ของแว่นผลึกซิลิกอนจะถูกลอกออกไปด้วย

Silicon dioxide layer

Silicon layer used in oxide



รูปที่ 2.3 ระดับผิวหน้าของแว่นผลึกก่อนและหลังการสร้างชั้นอ๊อกไซด์

การหาความหนาของซิลิกอนที่สูญเสียไปในโครงสร้างซิลิกอนไดออกไซด์เป็นดังนี้ คือเมื่อทำการสร้างชั้นอ๊อกไซด์บนแว่นผลึก ปริมาณอะตอมของซิลิกอนที่ใช้ในการสร้างชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ มาจากบริเวณผิวของแว่นผลึก (สมมุติแว่นผลึกไม่มีอ๊อกไซด์ในตอนแรก) เมื่อชั้นอ๊อกไซด์ที่ได้หนา X_0 ผิวของแว่นผลึกซิลิกอนมีผิวหน้าของแว่นผลึกลึกลงไปต่ำจากผิวหน้าของแว่นผลึกเดิม X_2 ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง X_0 กับ X_2 ได้ดังนี้[4]

จำนวนโมเลกุลของซิลิกอนไดอ๊อกไซด์ต่อปริมาตรเป็น $N_{SiO_2}\ X_0$ เมื่อ N_{SiO_2} เป็นความหนาแน่นของโมเลกุลซิลิกอนไดออกไซด์ต่อหน่วยปริมาตร จากจำนวนอะตอมของซิลิกอนที่ใช้ในการก่อรูปของชั้นซิลิกอนไดออกไซด์เท่ากับจำนวนโมเลกุลของซิลิกอนไดออกไซด์ จะได้[4]

$$N_{Si}\ X_2 = N_{SiO_2}\ X_0 \qquad 2.1\ A$$

เมื่อ N_{Si} เป็นความหนาแน่นของอะตอมซิลิกอนต่อหน่วยปริมาตรดังนั้นการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งผิวของแว่นผลึกไปจากเดิมหาได้จากสมการ

$$X_2 = \frac{X_0\ N_{SiO_2}}{N_{Si}} \qquad 2.1\ B$$

ซึ่งใน Thermal Oxide จะได้ว่า

$$N_{Si} = 5x10^{22}$$

$$N_{SiO_2} = 2.3x10^{22}$$

จะได้ $X_2 = 0.46\ X_0$

แต่สำหรับในกระบวนการแอนโนดิคออกซิเดชัน จะได้ว่า[17]

$$X_2 = 0.42\ X_0$$

เมื่อ X_0 แทนความหนาของชั้นอ๊อกไซด์