บทที่ 2

การปลูกฟิล์ม a-Si:H โดยวิธี glow discharge plasma CVD

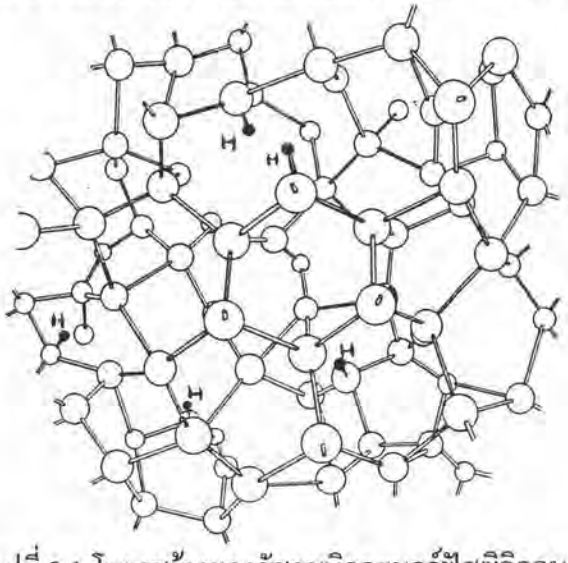
2.1 บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนและรายละเอียดต่างๆ ของการปลูกฟิล์ม a-Si:H ด้วยวิธี glow discharge plasma CVD ฟิล์ม a-Si:H ที่ปลูกได้จะถูกนำไปวัดคุณสมบัติพื้นฐานต่างๆ เช่น สภาพการนำไฟฟ้ามืด, ช่องว่างพลังงาน และความหนาแน่นของแขนขาดดังจะกล่าวถึงในบทที่ 3 และ 4 ต่อไป

2.2 ลักษณะทางโครงสร้างของวัสดุ a-Si:H

ความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเป็นข้อแตกต่างระหว่างสารกึ่งตัวนำชนิดอะมอร์ฟัสซิลิคอน (amorphous silicon) และชนิดผลึกซิลิคอน (crystalline silicon) ซึ่งในทางทฤษฎีของ Bloch เกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำ ความเป็นระเบียบของโครงผลึกมีความสำคัญมากในการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนและโฮลในรูปของฟังก์ชันคลื่น (wave function) และกฎการอนุรักษ์ โมเมนตัมในโครงผลึก [5] แต่วัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนไม่มีการเรียงตัวของอะตอมที่แน่นอนและมีการเรียงตัวของพันธะระหว่างอะตอมเป็นระเบียบในระยะสั้น (short range order) ซึ่งในวัสดุซิลิคอนชนิดผลึกจะเป็นระเบียบในระยะยาว (long range order)

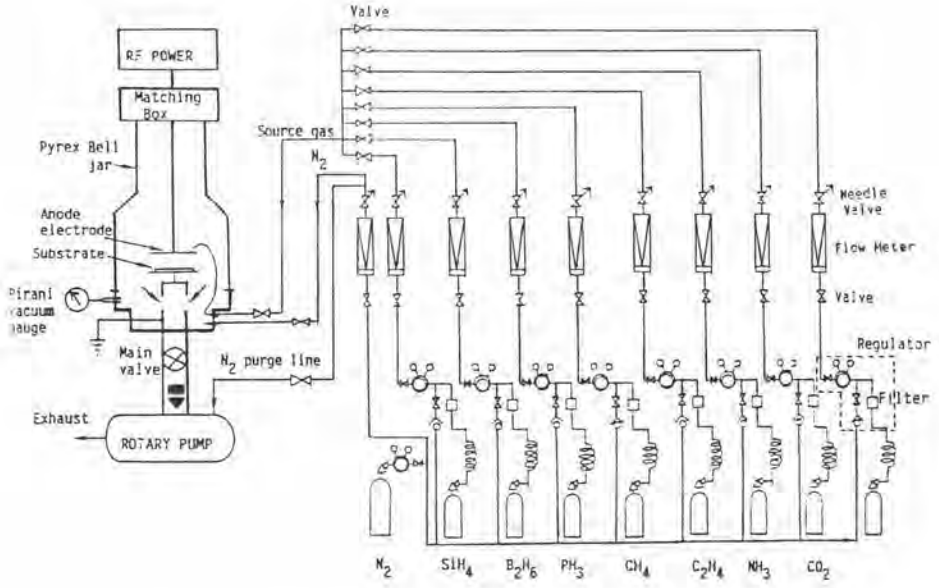
จากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของวัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอน ทำให้คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนแตกต่างจากวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นผลึก เช่น โลคอลไลซด์สเตต รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างโครงสร้างของวัสดุชนิดอะมอร์ฟัสซิลิคอน



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของวัสดุชนิดอะมอร์ฟัสซิลิคอน [6]

2.3 โครงสร้างของระบบ glow discharge plasma CVD

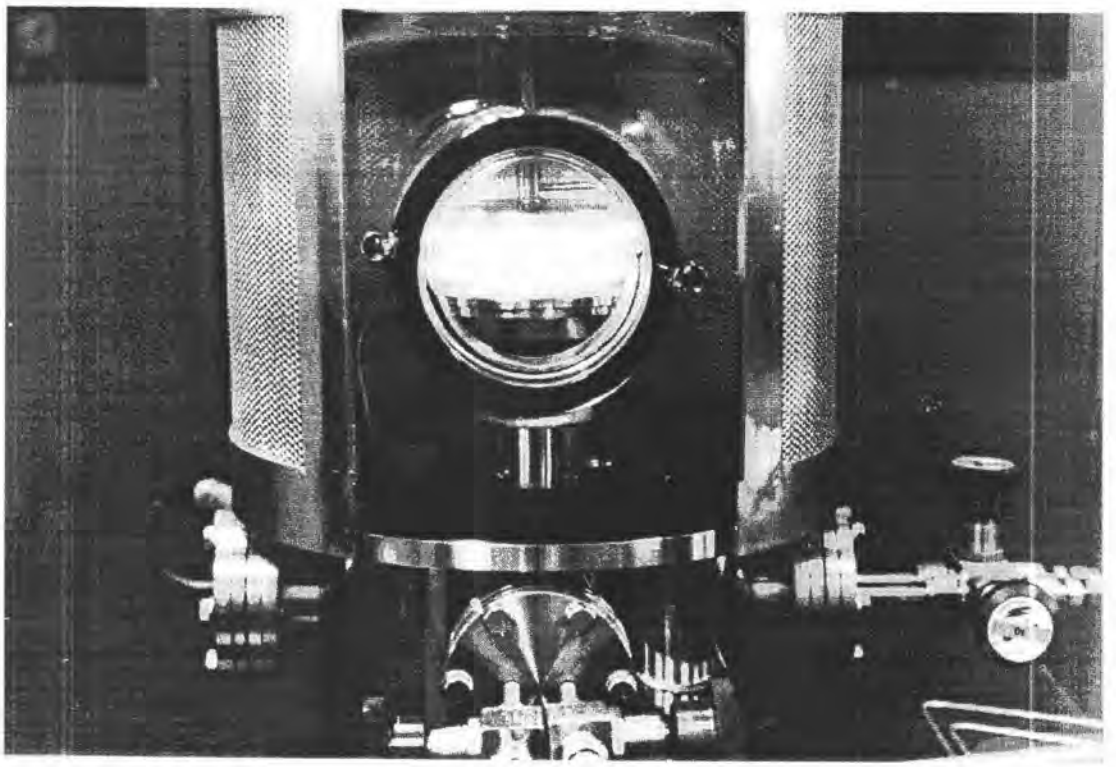
วัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนสามารถผลิตได้หลายวิธีจากวัตถุดิบชนิดของแข็งและก๊าซ ในอดีตวัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนเคยถูกผลิตด้วยวิธี thermal evaporation และ sputtering จากวัตถุดิบของแข็ง แต่ในปัจจุบันวิธี glow discharge (การแยกสลายก๊าซด้วยวิธีประจุเรืองแสงด้วยไฟฟ้า) ซึ่งเป็นวิธี plasma chemical vapour deposition เป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลายมากที่สุด เพราะสามารถผลิตอะมอร์ฟัสซิลิคอนจากวัตถุดิบที่เป็นก๊าซให้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ได้ดี รูปที่ 2.2 แสดงแผนผังระบบ glow discharge plasma CVD และรูปที่ 2.3 แสดงภาพถ่ายระบบ glow discharge plasma CVD ที่ติดตั้งอยู่ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยสารกึ่งตัวนำ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และใช้ในงานวิจัย



รูปที่ 2.2 แผนผังระบบ glow discharge plasma CVD

ก๊าซดิบที่ใช้ในการปลูกฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนประกอบด้วย

- ก๊าซไซเลน (SiH_4) ในก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ด้วยอัตราส่วน SiH_4/H_2 = 10%
- ก๊าซไดบอเรน (B_2H_6) ในก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ด้วยอัตราส่วน 500 ppm สำหรับการโด๊ปให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p
- ก๊าซฟอสฟีน (PH_3) ในก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ด้วยอัตราส่วน 500 ppm สำหรับการโด๊ปให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n



รูปที่ 2.3 ภาพถ่ายระบบ glow discharge plasma CVD

2.4 ขั้นตอนการเกิดของฟิล์ม a-Si:H

วัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนส่วนมากผลิตโดยกระบวนการ glow discharge plasma CVD การเกิดพลาสม่า (plasma) ของก๊าซไซเลน (SiH_4) สามารถเกิดโดยอิเล็กตรอนถูกเร่งความเร็วภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะวิ่งชนโมเลกุลของก๊าซไซเลนทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ของก๊าซไซเลน และปล่อยพลังงานออกมา พลังงานในการไอออนไนซ์โดยทั่วไปอยู่ในช่วง 10 - 20 eV พลังงานของอิเล็กตรอนสามารถกำหนดโดยค่า $eE\lambda_e$ ซึ่งค่า e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน E คือสนามไฟฟ้าที่ใช้และ λ_e คือค่าระยะทางเฉลี่ยปลอดการชน (mean free path) ของอิเล็กตรอนก่อนที่จะเกิดการชนกับโมเลกุลก๊าซ โดยทั่วไป λ_e มีค่าประมาณ 10^{-3} - 10^{-2} cm เมื่อความดันขณะปลูกฟิล์มของก๊าซสูง ค่า λ_e จะลดลงซึ่งทำให้ต้องใช้สนามไฟฟ้าสูงขึ้นเพื่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน และหากใช้ความดันก๊าซต่ำจะทำให้ λ_e มีค่ามาก การเกิดการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลก๊าซจะลดลง ค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้เพื่อให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนจึงต้องมากขึ้นด้วย โดยทั่วไปความดันของก๊าซขณะปลูกฟิล์มมีค่าประมาณ 0.1 - 1 Torr การเกิดการชนของอิเล็กตรอนและโมเลกุลก๊าซไซเลน จะทำให้โมเลกุลของก๊าซไซเลนมีพลังงานสูงขึ้น และปล่อยพลังงานออกมาก่อนที่จะตกสู่ ground state พลังงานที่ปล่อยออกมาเป็นแสง (photon) ในย่านอัลตราไวโอเลต

ก๊าซไซเลนที่ถูกกระทบด้วยอิเล็กตรอนสามารถเกิดการแยกสลายได้ดังนี้ [6]

$$SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2 \quad (2.1)$$

$$SiH_4 \rightarrow SiH_3 + H \quad (2.2)$$

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2 \quad (2.3)$$

นอกจากนี้ยังสามารถเกิดกระบวนการ secondary reaction หลังการแยกสลายก๊าซไซเลนแล้ว สามารถเกิดเป็นโมเลกุลก๊าซที่ใหญ่ขึ้นได้ เช่น

$$SiH_4 + H \rightarrow SiH_3 + H_2 \quad (2.4)$$

$$SiH_4 + SiH_2 \rightarrow Si_2H_6 \quad (2.5)$$

$$SiH_4 + SiH_3 \rightarrow Si_2H_5 + H_2 \quad (2.6)$$

$$Si_2H_6 + SiH_2 \rightarrow Si_3H_8 \quad (2.7)$$

$$SiH_4 + Si_2H_6 \rightarrow Si_nH_m \quad (2.8)$$

กระบวนการเกิดฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนเริ่มจากการดูดซับโมเลกุลก๊าซที่บริเวณผิวของแผ่นฐาน ส่วนมากจะเกิดจากโมเลกุลก๊าซ SiH_3 และการปล่อยของอะตอมหรือโมเลกุลไฮโดรเจนที่ผิวขณะปลูกฟิล์ม การปล่อยไฮโดรเจนจากผิวฟิล์มสามารถเกิดจากปฏิกิริยาเคมีจากก๊าซอื่นๆ ที่ผิวฟิล์มได้ เช่น

$$\equiv Si{-}H + SiH_3 \rightarrow \equiv Si{-} + SiH_4 \quad (2.9)$$

$$\equiv Si{-}H + H \rightarrow \equiv Si{-} + H_2 \quad (2.10)$$

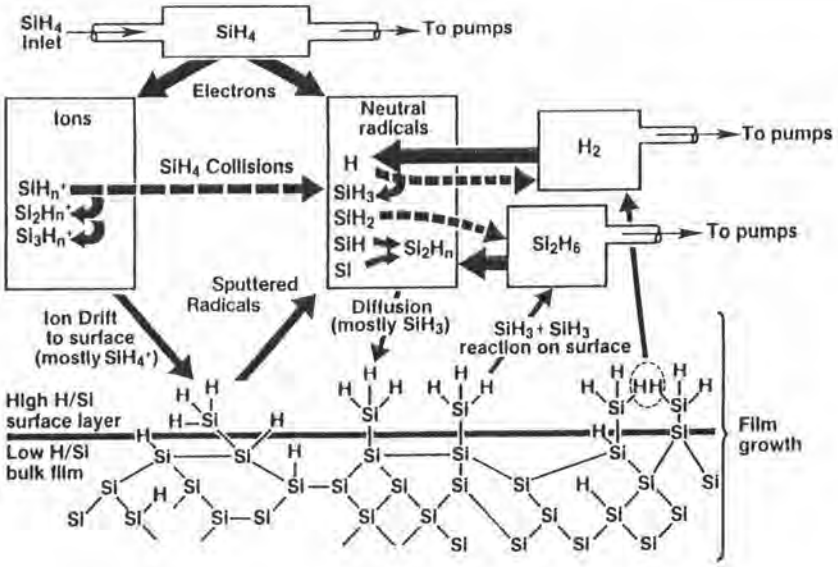
$\equiv Si-$ คืออะตอมของ Si ซึ่งเกิดพันธะที่ผิวฟิล์ม อะตอมไฮโดรเจนที่ผิวฟิล์มสามารถแพร่กระจายได้รวดเร็ว และสามารถจับกับแขนขาดของ Si ได้ซึ่งทำให้จุดบกพร่องมีจำนวนลดลงในขณะทำการปลูกฟิล์ม ส่วนอะตอมของ Si มีการแพร่กระจายได้ช้ามากเพราะ Si มีพันธะโคเวเลนซ์ 4 แขนและมีมวลมาก ในขณะที่ไฮโดรเจนมีพันธะโคเวเลนซ์ 1 แขน

ขั้นตอนการเกิดของฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนสามารถแบ่งแป็น 4 ขั้นตอนคือ [7]

- สนามไฟฟ้าจะเร่งให้อิเล็กตรอนไปกระทบกับโมเลกุลก๊าซไซเลนเพื่อให้เกิดการแยกสลาย
- การแพร่ของไอออน และโมเลกุลต่างๆ ที่เกิดจากการแยกสลายก๊าซไซเลนบริเวณผิวของแผ่นฐาน

- การดูดซับไอออน และโมเลกุลก๊าซ ที่บริเวณผิวของแผ่นฐาน
- การก่อตัวของฟิล์ม และปฏิกิริยาการปล่อยก๊าซที่ผิวขณะเกิดฟิล์ม

รูปที่ 2.4 แสดงปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดบริเวณผิวฟิล์มขณะปลูกฟิล์ม a-Si:H



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณผิวฟิล์มขณะปลูกฟิล์ม a-Si:H [7]

2.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม a-Si:H

วัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอน สามารถปลูกบนวัสดุได้หลายชนิดเช่น กระจก, แผ่นสเตนเลส หรือแผ่นโพลีเมอร์ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 ^{o}C สามารถปลูกฟิล์มบนพื้นที่กว้างๆได้ และเหมาะสำหรับการปลูกฟิล์มจำนวนมาก โดยความดันขณะปลูกฟิล์มอยู่ในช่วง 0.1 - 1 torr ตัวอย่างเงื่อนไขการปลูกฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอน และชนิดของแผ่นฐานต่างๆ ที่ใช้ในการปลูกฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 ฟิล์มที่ปลูกสามารถโด๊ปเป็นชนิด p และ n ได้โดยการผสมก๊าซ B_2H_6 และ PH_3 ตามลำดับเข้ากับ SiH_4 ดังที่แสดงในรูปที่ 2.5 รูปที่ 2.6 แสดงรูปแผนผังขั้นตอนในการปลูกฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอน

ตารางที่ 2.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนชนิดบริสุทธิ์

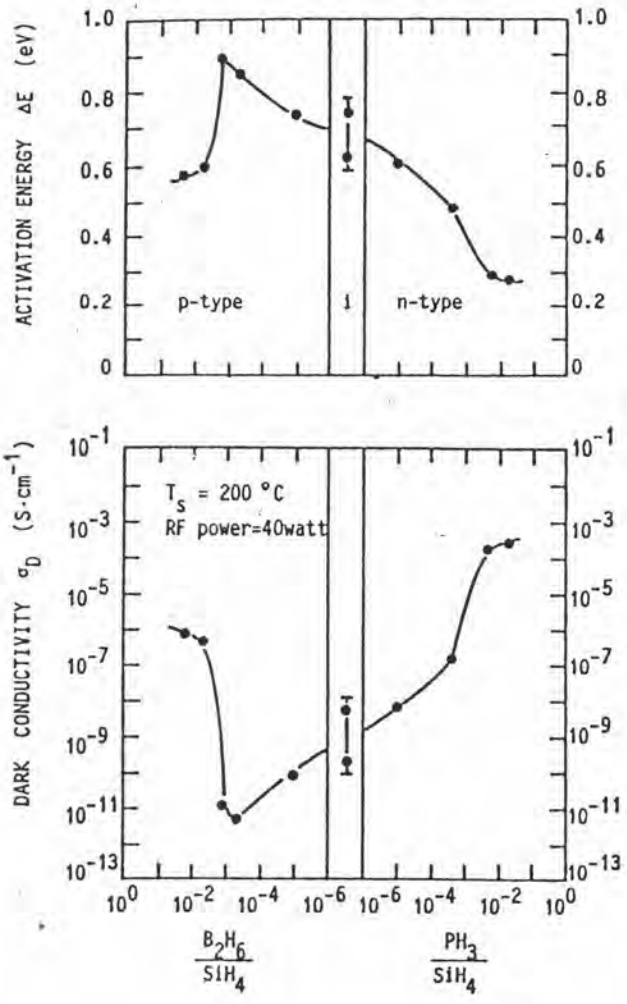
อุณหภูมิแผ่นฐาน	100 - 300	^{o}C
กำลังไฟฟ้าขณะปลูกฟิล์ม	2 - 3	watt
ความดันขณะปลูกฟิล์ม	0.1 - 1	Torr
ชนิดของก๊าซ	SiH_4/H_2	(10%)
อัตราการไหลของก๊าซ	20	cc/sec
ความหนาของฟิล์ม	2 - 3	micron

ตารางที่ 2.2 ชนิดของแผ่นฐานที่ใช้ปลูกฟิล์ม

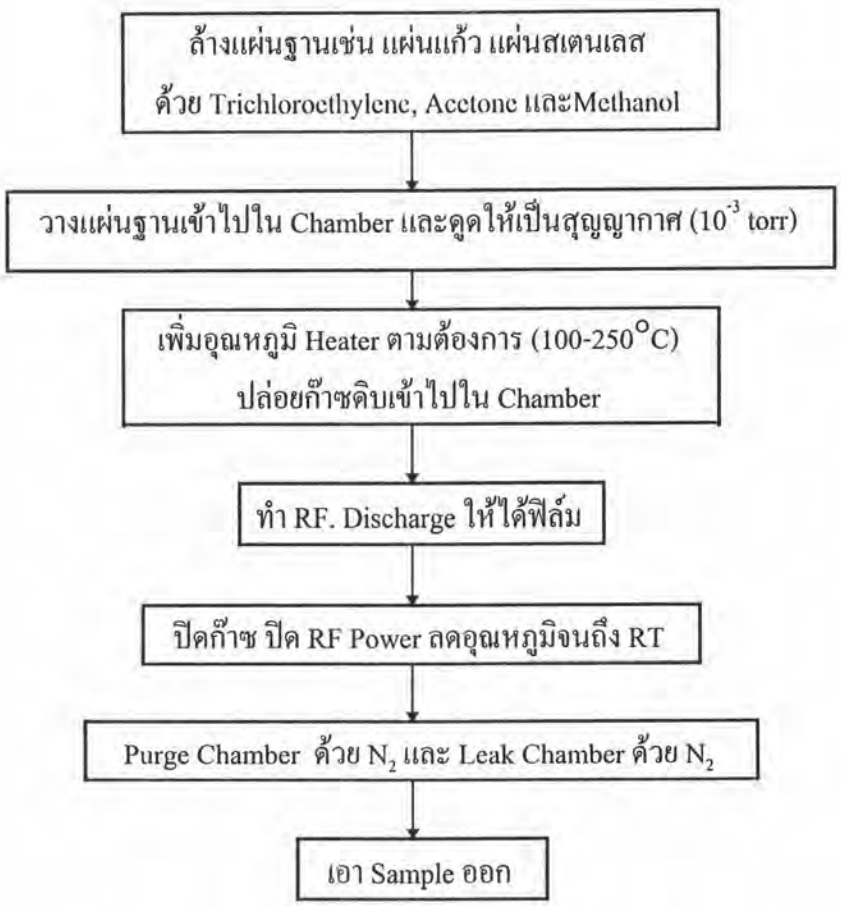
แผ่นฐาน	วัตถุประสงค์เพื่อวัดคุณสมบัติ
Corning Glass #7059	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α)
	สภาพการนำไฟฟ้า (σ)
Quartz (micro glass)	Electron Spin Resonant (ESR)
Glass/ITO/SnO_2	เซลล์แสงอาทิตย์

ก่อนใช้งานแผ่นฐานในตารางที่ 2.2 จะต้องล้างแผ่นฐานเหล่านี้ให้สะอาดด้วยกระบวนการดังนี้

- Trichloroethylene Ultrasound 20 นาที
- Acetone Ultrasound 20 นาที
- Methyl alcohol Ultrasound 20 นาที



รูปที่ 2.5 การควบคุมการโด๊ปในฟิล์ม a-Si:H [8]



รูปที่ 2.6 แผนผังขั้นตอนการปลูกฟิล์ม a-Si:H

2.6 ผลการปลูกฟิล์ม a-Si:H

ฟิล์ม a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์ปลูกที่อุณหภูมิแผ่นฐานต่างๆ คือ 100°C, 200°C และ 300°C เพื่อนำมาใช้วัดความหนาแน่นของ defects ในฟิล์มโดยจะกล่าวถึงในบทที่ 3 และ บทที่ 4 ฟิล์ม a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์ที่ปลูกได้มีอัตราการเติบโตของฟิล์มประมาณ 1.0 - 1.5 Å/s ค่าสภาพการนำไฟฟ้ามืดประมาณ 10^{-10} S.cm^{-1} และมีค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 1.8 eV

ฟิล์ม a-Si:H ที่ปลูกสามารถโด๊ปเป็นชนิด p โดยการเติมก๊าซ B_2H_6 ในก๊าซ SiH_4 อุณหภูมิของแผ่นฐานขณะปลูกฟิล์ม 200°C อัตราการเติบโตของฟิล์ม a-Si:H ชนิด p คือประมาณ 0.6 Å/s ค่าสภาพการนำไฟฟ้ามืดประมาณ 10^{-6} S.cm^{-1} และค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 1.8 eV การโด๊ปให้เป็นชนิด n สามารถทำได้โดยการเติมก๊าซ PH_3 ในก๊าซ SiH_4 อุณหภูมิของแผ่นฐานขณะปลูกฟิล์ม 200°C แต่ใช้กำลังในการ discharge สูงๆ เพื่อให้เป็นวัสดุไมโครคริสตอลซิลิคอนไลน์ (μc-Si:H) สำหรับทำเป็นชั้น n ในเซลล์แสงอาทิตย์โดยจะกล่าวในบทที่ 5 อัตราการเติบโตของฟิล์ม μc-Si:H ชนิด n คือประมาณ 0.2 Å/s ค่าสภาพการนำไฟฟ้ามืดประมาณ 10 S.cm^{-1} และค่าช่องว่างพลังงานประมาณ 2.0 eV

2.7 สรุป

ฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนสามารถเตรียมโดยวิธี glow discharge plasma CVD อัตราการเติบโตของฟิล์มขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของก๊าซดิบ ความดันขณะปลูกฟิล์ม และกำลัง rf ที่ใช้ในการ discharge อัตราการเติบโตของฟิล์ม a-Si:H ชนิด p คือประมาณ 0.6 Å/s อัตราการเติบโตของ μc-Si:H ชนิด n คือประมาณ 0.2 Å/s ส่วน a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์มีอัตราการเติบโตของฟิล์มประมาณ 1.0 - 1.5 Å/s ความหนาของฟิล์ม a-Si:H ที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอดีพอสมควร