



ทฤษฎีการแพร่ซึม

สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่มีบทบาทอย่างมากในการใช้เป็นสิ่งประดิษฐ์ต่างๆ ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ วงจรไอซี เซลแสงอาทิตย์ เป็นต้น สารกึ่งตัวนำที่นำมาใช้ ได้ผ่านการเติมสารเจือปนให้เป็นชนิดพีหรือเอ็น จากนั้นต้องผ่านกรรมวิธีการเติมสารเจือปนชนิดตรงข้ามเพื่อให้เกิดเป็นหัวต่อพี-เอ็นชั้น เพราะสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำแทบทุกชนิดมีโครงสร้างดังกล่าวเป็นพื้นฐานที่สำคัญ

ในตอนต้นๆ ของการพัฒนาเทคโนโลยีทางการเติมสารเจือปน (ประมาณปี ค.ศ.1920) ได้ใช้วิธี grown junction และ alloy junction ในการสร้างหัวต่อพี-เอ็น (3) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้ไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการผลิตสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำที่มีคุณภาพดีและการผลิตแบบ Mass Production เนื่องจากวิธีแรก กระทำได้ลำบากและผลิตได้เป็นจำนวนน้อย ส่วนวิธีหลัง การควบคุมปริมาณสารเจือปนในสารกึ่งตัวนำและความลึกของหัวต่อพี-เอ็นกระทำได้ยากและขาดความแม่นยำ

เพื่อขจัดปัญหาต่างๆ เหล่านี้ จึงได้มีการศึกษาและพัฒนาการแพร่ซึมสารเจือปนที่มีความเข้มข้นสูงในสภาพก๊าซของบนแว่นผลึกซึ่งมีสารเจือปนชนิดตรงข้ามอยู่ หัวต่อที่เกิดขึ้นด้วยวิธีนี้ เรียกว่า diffused junction ซึ่งเป็นวิธีการทางด้าน Planar Technology ที่เป็นที่นิยมใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำอย่างแพร่หลาย เพราะเป็นเทคนิคที่สามารถสร้างสิ่งประดิษฐ์ที่มีคุณภาพดีและมี reproducibility สูง

การควบคุมปริมาณต่างๆ และการวิเคราะห์ผลการแพร่ซึมของสารเจือปนในแว่นผลึกซิลิกอนโดยวิธี solid-state diffusion นี้ สามารถทำได้โดยการคำนวณจากทฤษฎีการแพร่ซึมซึ่งได้อาศัยกฎการแพร่ซึมของ Fick เป็นพื้นฐาน

นอกจากนี้ยังมีสิ่งกำหนดอื่นๆ ในทางปฏิบัติซึ่งทำให้ผลการแพร่ซึมต่างจากทฤษฎีไปบ้าง เช่น การเกิด out diffusion ผลของ redistribution เนื่องจากการสร้างออกไซด์ที่

อุณหภูมิสูง ผลการเสริมของสนามไฟฟ้าต่อการแพร่ซึม เป็นต้น แม้กระนั้นยังถือว่าทฤษฎีการแพร่ซึมที่ใช้มีความถูกต้องและเชื่อถือได้

2.1 ทฤษฎีพื้นฐาน (4)

ผลการแพร่ซึมที่กล่าวถึงนี้เป็นการประมาณอันดับหนึ่ง โดยที่ไม่คิดผลการแพร่ซึมที่ต่างจากทฤษฎี และมีสมมุติฐานดังต่อไปนี้

1. อนุภาคต่างๆ กระทำตัวตาม classical mechanics
2. ความเข้มข้นของอนุภาคต้องมีค่าต่ำจนถือว่าการชนระหว่างอนุภาคด้วยกันมีค่าน้อย เมื่อเทียบกับการชนระหว่างอนุภาคกับตัวกลาง
3. การชนต้องเกิดขึ้นมากเพียงพอที่จะสามารถใช้ linear relaxation model ได้
4. ถือว่าฟังก์ชันการกระจายของอนุภาคในสภาวะกึ่งเสถียรต่างจากสภาวะเสถียรน้อยมาก

โดยใช้ข้อกำหนดดังกล่าวประกอบกับสมการของ Boltzmann transport สามารถเขียนสมการความหนาแน่นของฟลักของอนุภาคที่แพร่ซึมได้เป็น

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\nabla D N + \mu N E \quad (2.1)$$

เมื่อ \vec{j} = จำนวนอนุภาคที่ไหลผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา

N = ความหนาแน่นของอนุภาคที่แพร่ซึม

D = ค่าความสามารถในการแพร่ซึมหรือสัมประสิทธิ์การแพร่ซึมของอนุภาค

μ = ความคล่องตัวของอนุภาค

E = สนามไฟฟ้า

∇ = gradient operator ใน position space

\vec{r} = position vector

t = เวลาในการแพร่ซึม

ข้อสมมุติ เพิ่มเติม

5. อนุภาคกระทำตัวตาม Maxwell-Boltzmann statistics
6. เงื่อนไข isothermal มีจริงในระหว่างการแพร่ซึม
7. ไม่คิดผลของสนามไฟฟ้า

จากข้อสมมุติข้างต้น สามารถเขียนเป็นกฎการแพร่ซึมข้อที่ 1 ของ Fick ได้เป็น

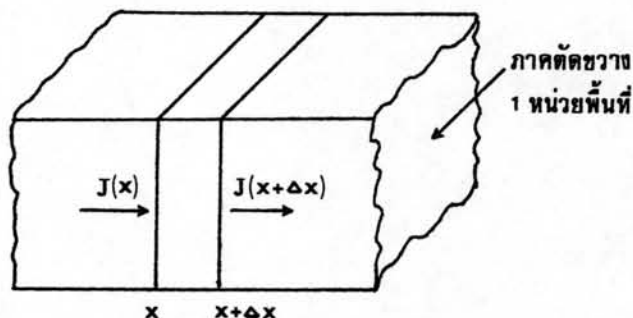
$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -D\nabla N \quad (2.2)$$

เครื่องหมายลบ แสดงว่าการแพร่ซึมเกิดขึ้นในทิศทางที่ทำให้ความหนาแน่นของอนุภาคลด
น้อยลง

โดยทั่วไปการแพร่ซึมเกิดไม่เหมือนกันในทุกทิศทาง ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ซึมแสดง
อยู่ในรูปของ tensor⁽²⁾ แต่เนื่องจากซิลิกอนมีโครงสร้างทางผลึกเป็น cubic lattice ซึ่งทำให้
การแพร่ซึมเหมือนกันในทุกทิศทางจึงถือว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ซึมเป็นปริมาณ scalar ดังนั้นจึง
เขียนสมการ (2.2) ใน 1 มิติได้

$$J(x, t) = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.3)$$

โดยใช้ continuity equation (หรือ Fick's second law) กับสมการ (2.2)



รูปที่ 2.1 แสดงฟลักซ์ที่แพร่ซึมผ่าน element เล็กๆ ในเนื้อสาร (continuity equation)⁽³⁾

ได้ว่า

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\text{div } \vec{J} = \nabla \cdot (D \nabla N) \quad (2.4)$$

สำหรับ 1 มิติ

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial N}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

ถือว่า D ในสมการ (2.5) ไม่ขึ้นกับเวลา ความหนาแน่นของอนุภาค และระยะทาง
สมการ (2.5) จึงเป็น

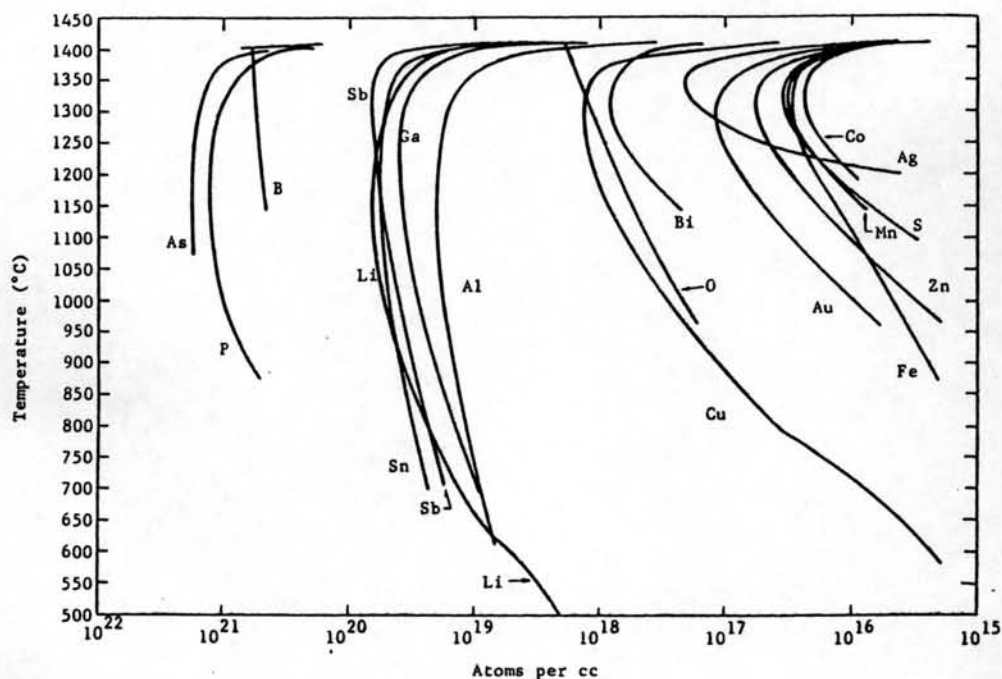
$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

2.2 ลักษณะการแพร่ซึมของอะตอมสารเจือปนในซิลิกอน (2,4)

ในกระบวนการ Planar Technology การสร้างชั้นพีหรือเอ็นบนแวนผลึกซิลิกอนสามารถทำได้โดยการแพร่ซึมอะตอมของสารเจือปนที่เป็น acceptor หรือ donor เช่น บอรอน หรือฟอสฟอรัส ลงบนผิวหน้าของแผ่นซิลิกอน โดยที่อะตอมของสารเจือปนนั้นต้องมีความเข้มข้นสูงกว่าอะตอมของสารเจือปนในแวนผลึกเดิม เพื่อทำให้เกิด compensation และเปลี่ยนชั้นผิวของแวนผลึกเป็นชนิดตรงข้ามได้

โดยทั่วไป การแพร่ซึมของสารเจือปน แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเรียกว่า predeposition step คือกระบวนการที่นำแวนผลึกใส่ในท่อควอทซ์ที่อุณหภูมิสูง (โดยทั่วไปมีค่าประมาณ $1,000^{\circ}\text{C}$) โดยผ่าน carrier gas ซึ่งเป็นตัวพาอะตอมของสารเจือปนมาแพร่ซึมลงบนผิวหน้าของแวนผลึก ซึ่งแหล่งกำเนิดสารเจือปนในตอนเริ่มต้นอาจเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซก็ได้ carrier gas ที่ใช้โดยทั่วไปมักเป็นก๊าซเฉื่อย เช่น Ar N_2 หรือ He

มีข้อสังเกตว่า ความเข้มข้นสูงสุดของอะตอมของสารเจือปนที่แพร่ซึมลงบนแวนผลึกซิลิกอน ซึ่งเรียกว่า solid solubility มีค่าไม่เท่ากันสำหรับตัวเติมสารเจือปนแต่ละชนิด และเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิตั้งรูปที่ 2.2 ซึ่งถ้าการแพร่ซึมนี้มีค่าถึง solid solubility ย่อมทำให้ partial pressure ของอะตอมของสารเจือปนใน carrier gas ไม่มีผลต่อการ predeposit



รูปที่ 2.2 แสดงค่า solid solubility ที่อุณหภูมิต่างๆ ในซิลิกอน (2)

ขั้นตอนที่สองเรียกว่า drive-in diffusion เป็นการแพร่ซึมที่กระทำที่อุณหภูมิสูงขึ้น (โดยทั่วไปมักทำที่ประมาณ $1,100^{\circ}\text{C}$) เพื่อให้สารเจือปนซึมลึกลงไปกว่าขั้นตอนแรก โดยให้การกระจายของอะตอมของสารเจือปนมีความเหมาะสม ขั้นตอนนี้ไม่มีการเติมสารเจือปนลงในแว่นผลึก carrier gas ที่ใช้โดยทั่วไปใช้ออกซิเจนหรือไอน้ำในช่วง 30-45 นาทีแรก หลังจากนั้นผ่าน N_2 สำหรับเวลา drive-in ที่เหลือ

2.2.1 Predeposition Step (4)

การวิเคราะห์ predeposition step โดยใช้กฎของ Fick อธิบายการแพร่ซึมของอะตอมของสารเจือปนภายในแว่นผลึกซิลิกอนโดยใช้สมมุติฐานว่า

1. ที่ผิวหน้าแว่นผลึกเป็นไปตามเงื่อนไข quasi-equilibrium กล่าวคือเมื่อไรก็ตามที่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดระหว่างผิวหน้าแว่นผลึกกับ carrier gas ความเข้มข้นของอะตอมของสารเจือปนยังคงมีค่าเท่ากับ solid solubility (N_0) เสมอ
2. ถือว่าความหนาของแว่นผลึกเป็น semi-infinite



- 3. ทิศทางของ x คิดจากผิวหน้าและลึกลงไปในแว่นผลึก
- 4. ไม่มีอะตอมของสารเจือปนอยู่ในแว่นผลึกที่เวลา $t < 0$

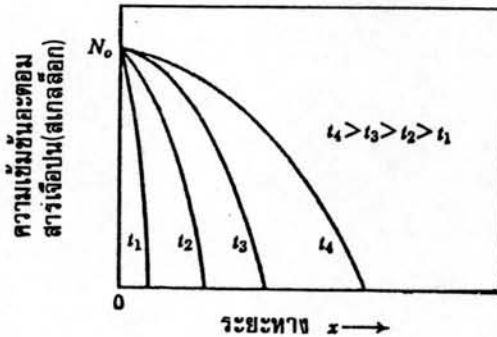
จากข้อกำหนดข้างต้น ดังนั้นเงื่อนไขเริ่มแรกและขอบเขตของการแก้สมการ (2.6) คือ

$$N(x>0,0) = 0 \text{ และ } N(0,t>0) = N_0 \tag{2.7}$$

และมีคำตอบเป็น

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{2.8}$$

ฟังก์ชันทางขวามือของสมการ (2.8) เรียกว่า complementary error function ซึ่งเวลาคำนวณต้องอาศัยตารางทางคณิตศาสตร์ (แสดงไว้ในภาคผนวก ก) ช่วยในการประมาณค่าสมการ (2.8) คือการกระจายของอะตอมของสารเจือปนในแว่นผลึกหลังจากทำ pre-deposition step ตามรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมสารเจือปนในซิลิกอนหลังจากการทำ predeposition ที่เวลาต่างๆ กัน (5)

อัตราที่อะตอมของสารเจือปนแพร่ซึมผ่านผิวซิลิกอน ($x=0$) เป็นไปตามสมการ (3)

$$J(t) = -D \left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x=0}$$

$$\begin{aligned}
 J(t) &= \frac{DN_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp[-(x/2\sqrt{Dt})^2] \Big|_{x=0} \\
 &= N_0 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

จำนวนอะตอมของสารเจือปนที่ผ่านไปยังหนึ่งหน่วยพื้นที่ ที่เวลา t ใดๆ มีค่า

$$Q(t) = \int_0^t J(t) dt = 2N_0 \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \tag{2.10}$$

ซึ่งค่า Q นี้มีค่าคงที่สำหรับการทำ predeposition แต่ละครั้ง

2.2.2 Drive-in Diffusion (3,4,5)

เหตุผลที่ทำให้ drive-in ต้องการให้หัวต่อพี-เอ็นสีกลง นอกจากนี้ยังเป็นเพราะ

1. ต้องการทำชั้น SiO_2 บนผิวซิลิกอนเพื่อให้อะตอมของสารเจือปนซึมลึกเข้าไปในเนื้อซิลิกอนและใช้เป็นหน้าปกสำหรับขั้นตอนในการทำ photolithography
2. การทำ drive-in ทำให้ความเข้มข้นของอะตอมที่ผิวลดลงมาก (ประมาณ 50 % ของค่าความเข้มข้นของอะตอมที่ผิวขณะที่ทำ predeposition) ซึ่งเป็นผลดีสำหรับการทำเป็น base diffusion ของ bipolar transistor

เนื่องจากการทำออกไซด์จึงสมมุติว่าไม่มีอะตอมของสารเจือปนแพร่ซึมออกนอกแวนผลึก และอยู่ในชั้นออกไซด์ (คือค่า $Q(t)$ คงที่)

ดังนั้นเงื่อนไขขอบเขตและสภาวะเริ่มต้นของสารแพร่ จึงเป็น

$$\frac{\partial N(x, t > 0)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad N(\infty, t) = 0 \tag{2.11}$$

$$N(x, 0) = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{(Dt)_{\text{pre}}}} \tag{2.12}$$

เมื่อ $\sqrt{(Dt)_{\text{pre}}}$ = characteristic length ตอน predeposition

เห็นได้ว่าเงื่อนไขสภาวะเริ่มต้นของการแพร่ซึมแบบ drive-in มีความยุ่งยากในการแก้สมการ (2.6) จึงสมมุติการกระจายของอะตอมสารเจือปนในตอนเริ่มแรกก่อน drive-in เป็น delta function (4)

$$\text{ซึ่งมีข้อกำหนดเป็น } N(x,0) = \begin{cases} N_0 & 0 \leq x < h \\ 0 & x > h \end{cases} \quad (2.13)$$

เมื่อ h = ความกว้างของ delta function

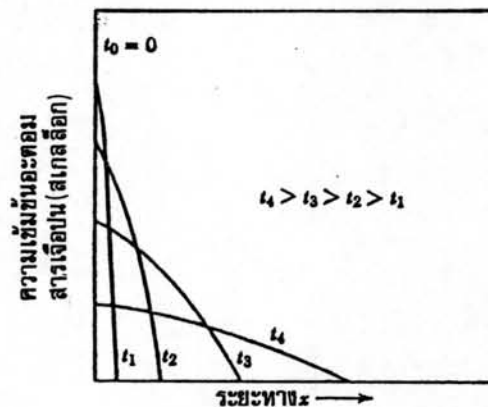
เนื่องจากโดยทั่วไป $\sqrt{(Dt)_{\text{drive-in}}} \gg \sqrt{(Dt)_{\text{predep}}}$ ดังนั้นข้อสมมุติดังกล่าวจึงใกล้เคียงความจริงมากขึ้น

ค่าเฉลี่ยของสมการแพร่สำหรับกรณี drive-in ตามเงื่อนไขขอบเขตใหม่จึงเป็น (4)

$$N(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp[-(x/2\sqrt{Dt})^2] \quad (2.14)$$

สมการ (2.14) เรียกว่า Gaussian distribution ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ ความเข้มข้นของอะตอมที่ผิวเป็น

$$N(0,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} < N_0 \quad (2.15)$$

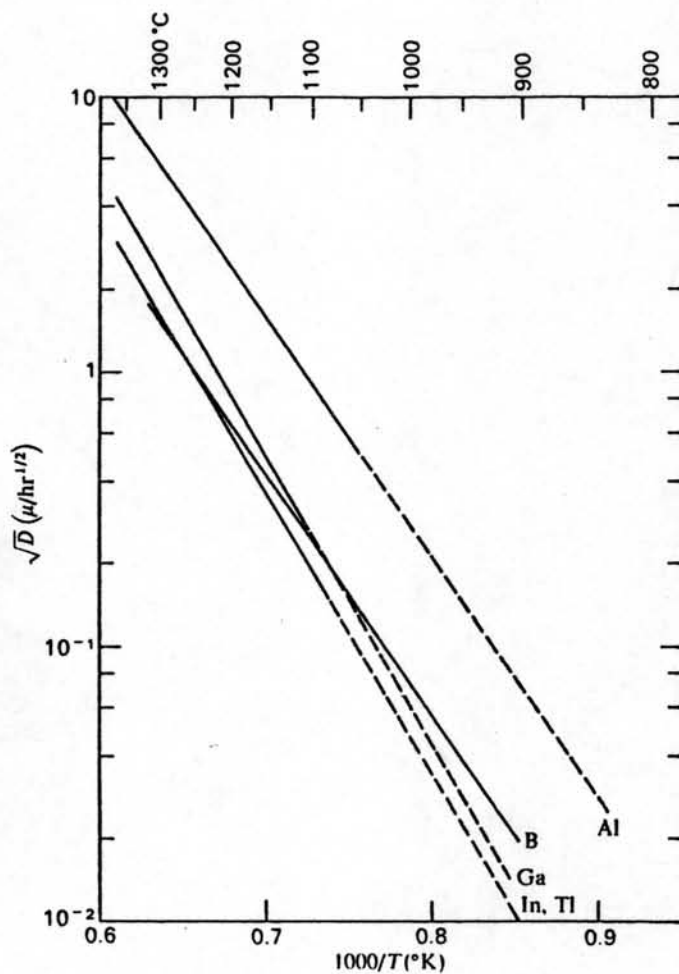


รูปที่ 2.4 แสดง drive-in diffusion profiles ที่เวลาต่างๆ กัน (5)

2.3 ค่าความสามารถในการแพร่ซึม (Diffusivity, D) (2,3,4)

เพื่อให้โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำยังคงเป็นผลึก อะตอมของสารเจือปนที่แพร่ซึมต้องแทนที่อะตอมของซิลิกอนใน lattice แบบ substitutional ดังนั้นอะตอมของสารเจือปนจึง

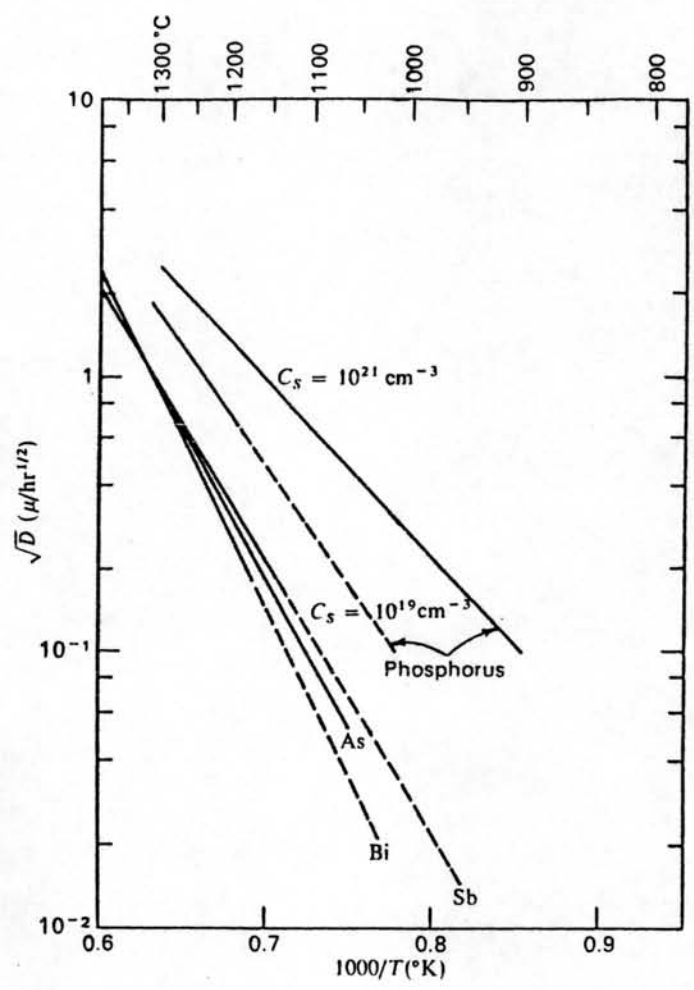
ต้องมีพลังงานต่ำสุดค่าหนึ่งเรียกว่า activation energy ในการแทนที่อะตอมซิลิกอนใน lattice ผลการทดลองวัดค่าการแพร่ซึมของอะตอมสารเจือปนต่างๆ ในซิลิกอน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.5 และ 2.6



รูปที่ 2.5 แสดงค่าความสามารถในการแพร่ซึมของ acceptor impurities ในซิลิกอน ที่อุณหภูมิต่างๆ (3)

และสามารถเขียนแทนด้วยสมการ (4)

$$D(T) = D_0 e^{-\Delta E_a/kT} \quad (2.16)$$



รูปที่ 2.6 แสดงค่าความสามารถในการแพร่ซึมของ donor impurities ในซิลิกอน ที่อุณหภูมิต่างๆ (3)

- เมื่อ D_0 = เป็นค่า D ที่ปรากฏที่ infinite temperature
- ΔE_a = activation energy ของอะตอมสารเจือปน
- k = ค่าคงที่ของ Boltzmann
- = 8.62×10^{-5} eV/K
- T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

จะเห็นได้ว่าค่า D ในสมการ (2.16) ขึ้นกับอุณหภูมิ

โดยทั่วไปค่า D_0 และ ΔE_a ควรมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กล่าวถึงสำหรับอะตอมของสารเจือปนชนิดหนึ่งๆ แต่จากการทดลองพบว่าถึงแม้สารเจือปนชนิดเดียวกัน ค่า D_0 และ ΔE_a ก็ยังเปลี่ยนแปลงตามการทดลอง เช่น บอรอนมีค่า $D_0 = 25 \text{ ซม.}^2/\text{วินาที}$ $\Delta E_a = 3.51 \text{ eV.}$ ในช่วงอุณหภูมิ $1,050-1,350^\circ\text{C.}$ แต่จากการทดลองพบว่าค่าทั้งสองนี้เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ชนิดของสารเจือปน ค่าความเข้มข้นที่ผิวของอะตอมสารเจือปน ค่าความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนในเนื้อแวนผลึกเดิม และขึ้นกับทิศทางของแวนผลึกด้วย (5,6,7,8,9)

ตัวอย่างการทดลองของ Yamaguchi และคณะ (2) ใช้ BCl_3 ผสมกับ carrier gas แพร่ซึมบนแวนผลึกที่มีค่าความต้านทานจำเพาะ 2 โอห์ม-ซม. ในช่วงอุณหภูมิ $1,120-1,335^\circ\text{C.}$ ผลการหาค่า D เป็นดังสมการ

$$D = 17.1 \exp\left(\frac{-3.68 \text{ eV.}}{kT}\right) \text{ ซม.}^2/\text{sec} \quad (2.17)$$

โดยมีความเข้มข้นของอะตอมบอรอนที่ผิว (N_S) อยู่ในช่วง 2.1×10^{20} ถึง 4.8×10^{20} อะตอม/ซม.³

อีกตัวอย่างเป็นการทดลองของ Fuller และ Ditzenberger (2) โดยใช้แวนผลึกชนิดเอ็นที่เป็น arsenic-doped มาแพร่ซึมที่ $950-1,275^\circ\text{C.}$ ด้วย B_2O_3 จนมีค่า $N_S = 10^{21}$ อะตอม/ซม.³ ผลการหาค่า D เป็นดังสมการ

$$D = 10.5 \exp\left(\frac{-3.69 \text{ eV.}}{kT}\right) \text{ ซม.}^2/\text{sec} \quad (2.18)$$

จากตัวอย่างทั้งสองนี้เห็นได้ว่า D_0 และ ΔE_a เปลี่ยนแปลงสำหรับสารเจือปนชนิดเดียวกัน ดังนั้นเวลาคำนวณเพื่อใช้กับผลการทดลองในงานวิจัยนี้ ต้องหาค่า D ที่เหมาะสมกับผลการทดลองแต่ละชุด

2.4 ผลของการแพร่ซึมที่ต่างจากทฤษฎี

ในหัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงการกระจายของอะตอมสารเจือปนที่เป็นจริงบนแวนผลึกเมื่อมีการแพร่ซึม ซึ่งให้ผลต่างจากทฤษฎีไปบ้าง

2.4.1 ผลการเสริมของสนามไฟฟ้าต่อการแพร่ซึม (Field-Aided Diffusion) (3)

เมื่อเติมสารเจือปนไม่ว่าจะเป็น donor หรือ acceptor ลงไปในแวนผลึกซิลิกอน จะมีการแตกตัวของอะตอมเกิดขึ้น เป็นผลให้มีการเคลื่อนที่ของ ionized donors (หรือ acceptors) และอิเล็กตรอน (หรือโฮล) แต่เนื่องจากประจุสองชนิดมีความสามารถในการเคลื่อนที่ต่างกัน จึงทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นระหว่างประจุทั้งสอง ยังผลให้ช่วยในการเคลื่อนที่ของประจุตัวที่เคลื่อนช้า และทำให้ฟลักของไอออนเป็นไปตามสมการ

$$J = -D \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4(n_i/N)^2}} \right) \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.19)$$

เมื่อ N = ความเข้มข้นของไอออน

n_i = ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนหรือโฮลใน intrinsic semiconductor
ที่อุณหภูมิการแพร่ซึม

004100

หรือเขียนสมการ (2.19) เป็น

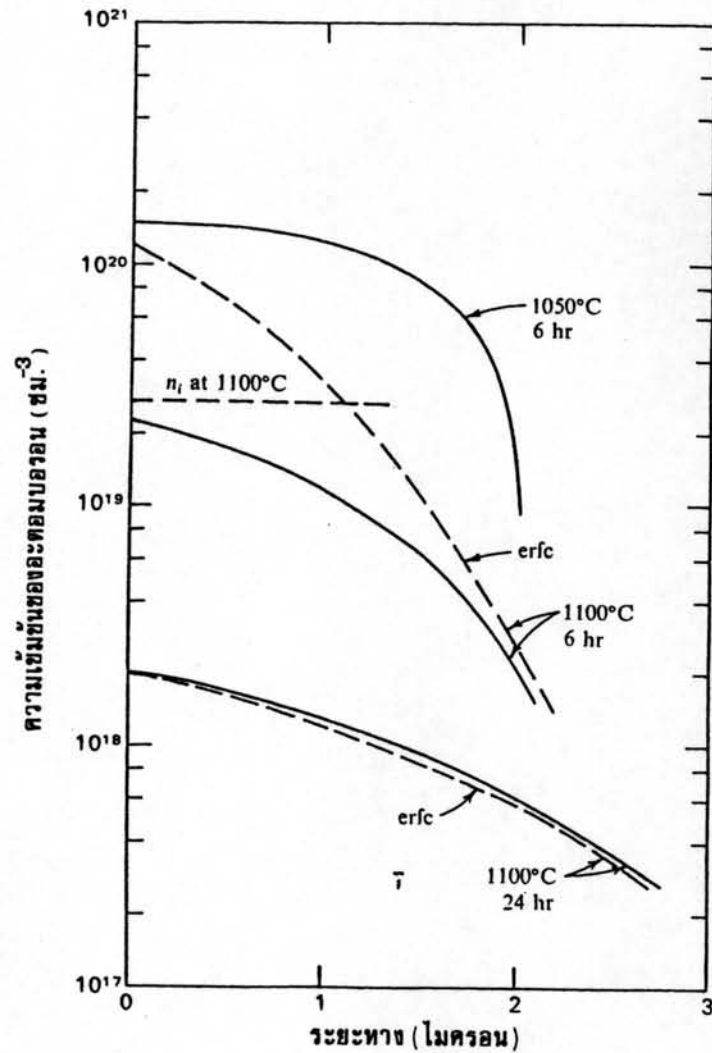
$$J = -D_{\text{eff}} \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.20)$$

$$\text{เมื่อ} \quad D_{\text{eff}} \equiv D \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4(n_i/N)^2}} \right) \quad (2.21)$$

เรียก D_{eff} ว่า effective diffusivity ของสารเจือปนซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดสนามไฟฟ้าระหว่างประจุ และค่า D_{eff} เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของสารเจือปนซึ่งสามารถสรุปได้เป็น 2 กรณีคือ

- ก. เมื่อ $N \ll n_i$, $D_{\text{eff}} = D$ เป็นกรณีที่ไม่มีสนามไฟฟ้าระหว่างประจุเข้ามาเกี่ยวข้อง
- ข. เมื่อ $N \gg n_i$, $D_{\text{eff}} = 2D$ เป็นกรณีที่มีสนามไฟฟ้ามาเสริม

ได้มีผลการทดลองตามรูปที่ 2.7 เพื่อยืนยันทฤษฎีการเสริมของสนามไฟฟ้า เห็นได้ว่าที่ค่า N_s ต่างๆ กันทำให้การกระจายของอะตอมของบอรอนต่างไปจากการกระจายที่เป็น



รูปที่ 2.7 แสดงผลที่ได้จากการทดลองเพื่อดูการกระจายของอะตอม
บอรอนในซิลิกอนที่ค่า N_S มีค่าต่างๆ กัน (3)

error complementary function

ที่ค่า N_S ต่ำๆ การทดลองให้ผลใกล้เคียงกับ error complementary function
มาก และที่ N_S สูงกว่า n_i ณ อุณหภูมิการแพร่ซึม ทำให้ผลการทดลองต่างจาก error
complementary function มาก

2.4.2 ขีดจำกัดภายนอกของการแพร่ซึม (3,4)

ตามที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อทฤษฎีการแพร่ซึม โดยสมมุติว่าถ้าความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนที่ผิว (N_s) มีค่าเท่ากับ solid solubility (N_0) ที่อุณหภูมิของการแพร่ซึม ตลอดเวลาในช่วง predeposition step แต่ตามความเป็นจริงในขณะเริ่มแรกของการแพร่ซึม ค่า N_s เป็นศูนย์ ดังนั้นต้องใช้เวลาชั่วขณะหนึ่ง ที่ทำให้ค่า N_s มีค่าเท่ากับ N_0 ที่อุณหภูมิการแพร่ซึม

$$\text{เพราะฉะนั้นเงื่อนไขเริ่มแรกจึงเป็นตามสมการ} \quad N(x, 0) = 0 \quad (2.22)$$

$$\text{เงื่อนไขขอบเขตเป็นไปตามสมการ} \quad N(\infty, t) = 0 \quad (2.23)$$

$$\text{และ} \quad h[N_s - N(0, t)] = -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{(0, t)} \quad (2.24)$$

เมื่อ $h =$ gas-phase mass-transfer coefficient

ซึ่งความหมายตามสมการ (2.24) คือ ฟลักซ์ที่มาจากผิวของแว่นผลึกซึ่งผ่านมาทาง mass transfer ของ gas จะเท่ากับฟลักซ์ที่ออกจากผิวของแว่นผลึกผ่าน solid-state diffusion

ดังนั้นค่าเฉลยของสมการ (2.6) ตามเงื่อนไขในสมการ (2.22)-(2.24) จึงเป็น

$$\frac{N(x, t)}{N_s} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - e^{[ht/\sqrt{Dt}]^2} e^{(ht/\sqrt{Dt})(x/2\sqrt{Dt})} \operatorname{erfc} \left(\frac{ht}{\sqrt{Dt}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.25)$$

ถ้าค่า ht/\sqrt{Dt} มีค่ามาก เทอมหลังทางขวามือของสมการ (2.25) จะหายไป และสมการ (2.25) ก็คือสมการ (2.8) นั่นเอง

ดังนั้นจึงกำหนดว่า ถ้า $ht/\sqrt{Dt} \approx 10$ คือเวลาของการปรับค่าความเข้มข้นที่ผิวจากศูนย์เป็น N_s ในช่วง predeposition step

$$\text{หรือเขียนเป็น} \quad t \approx 100(D/h^2) \quad (2.26)$$

อีกกรณีหนึ่งซึ่งตรงข้ามกับการแพร่คือ out-diffusion

$$\text{โดยเงื่อนไขเริ่มแรกของกรณีนี้คือ} \quad N(x, 0) = N_B \quad (2.27)$$

เงื่อนไขขอบเขตเป็น $N(\infty, t) = N_B$ (2.28)

และ $hN(0, t) = -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{(0, t)}$ (2.29)

เมื่อ N_B = ค่าความเข้มข้นของอะตอมสารเจือปนในแว่นผลึกเดิม

ในที่นี้สมมติว่า ความเข้มข้นของสารเจือปนในสภาพก๊าซในเนื้อสารเป็นศูนย์ และค่าเฉลยของสมการคล้ายกับการฝังการแพร่ซึม predeposition คือ

$$\frac{N(x, t)}{N_B} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + e^{[ht/\sqrt{Dt}]^2} \cdot e^{-(ht/\sqrt{Dt})(x/2\sqrt{Dt})} \operatorname{erfc} \left[\frac{ht}{\sqrt{Dt}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (2.30)$$

ถ้าค่า ht/\sqrt{Dt} มีค่ามาก เทอมท้ายที่เข้ามาบวกทางด้านขวาของสมการ (2.30)

มีค่าน้อย

เพราะฉะนั้น ให้ $ht/\sqrt{Dt} > 10$ เทอมหลังของสมการ (2.30) หายไปและไม่เกิด out-diffusion

2.4.3 Redistribution ของสารเจือปนในระหว่างการทำออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง (3,5)

การเกิด redistribution เกิดเนื่องจากการทำออกไซด์ในระหว่าง drive-in step เพราะว่าการทำออกไซด์ต้องกัดเนื้อซิลิกอนเข้าไปด้วย (≈ 0.45 ของเนื้อซิลิกอน) ผลอันนี้ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมของสารเจือปนใหม่ที่ผิวต่อระหว่าง Si-SiO₂ ซึ่งการจัดเรียงตัวใหม่จะเป็นลักษณะใด ย่อมขึ้นกับ

1. อัตราส่วนของความเข้มข้นของอะตอมใน Si กับ SiO₂ ในขณะสมดุลย์ [เรียกว่า segregation coefficient หรือ distribution coefficient (m)]
2. อัตราการแพร่ซึมสัมพัทธ์ของสารเจือปนใน Si ต่อใน SiO₂
3. อัตราในการเกิดออกไซด์สัมพัทธ์กับค่าการแพร่ซึมในเนื้อซิลิกอน

ซึ่งจากข้อสรุปทั้ง 3 สามารถเขียนค่าเฉลยของสมการแพร่ซึมโดยเปลี่ยนเงื่อนไขขอบเขตใหม่ในการเกิด redistribution บนแว่นผลึกที่มีความเข้มข้นสารเจือปนอย่างสม่ำเสมอ

โดยมีเงื่อนไขขอบเขตดังนี้

1. ความเข้มข้นของสารเจือปนที่ผิวสัมผัสระหว่างก๊าซกับชั้นออกไซด์มีค่าคงที่ $= C_o$
2. สึกเข้าไปในเนื้อซิลิกอน ความเข้มข้นของสารเจือปนในแว่นผลึกเป็น N_B
3. การเกิดของออกไซด์เป็นไปตามสมการ $x_o = \sqrt{Bt}$
เมื่อ $B =$ parabolic oxidation rate constant

โดยในระหว่างเกิดออกไซด์ถือว่าสารเจือปนที่ผิวหน้าระหว่าง Si-SiO₂ อยู่ในสภาพเดิม ดังนั้นค่าเฉลี่ยของสมการแพร่ซึมในซิลิกอนกรณีเกิด redistribution เป็น (3,10)

$$\frac{N_s}{N_B} = \frac{1 + (C_o/N_B)\lambda}{1 + (1/m - \alpha)\sqrt{\pi}\exp(\alpha^2 B/4D)\operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{B/4D})\sqrt{B/4D} + \lambda/m} \quad (2.31)$$

$$\text{เมื่อ } \lambda \equiv r \exp[(\alpha^2 r^2 - 1)B/4Dr^2] \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{B/4D})/\operatorname{erf}(\sqrt{B/4D}_o)$$

$$r \equiv \sqrt{D_o/D}$$

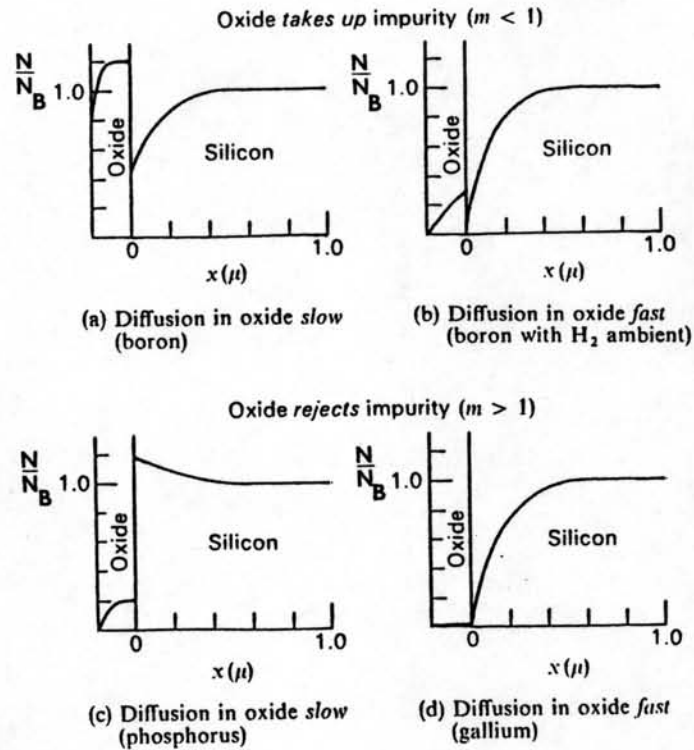
D_o และ D เป็นค่าการแพร่ซึมของสารเจือปนในออกไซด์และซิลิกอน ตามลำดับ

α เป็นอัตราส่วนความหนาของซิลิกอนที่หายไปในช่วงการทำออกไซด์ ต่อความหนาของออกไซด์ (มีค่า = 0.45)

การเกิด redistribution ดังแสดงในรูปที่ 2.8 สามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ ซึ่งแยกประเภทได้เป็น 2 ประเภท คือ

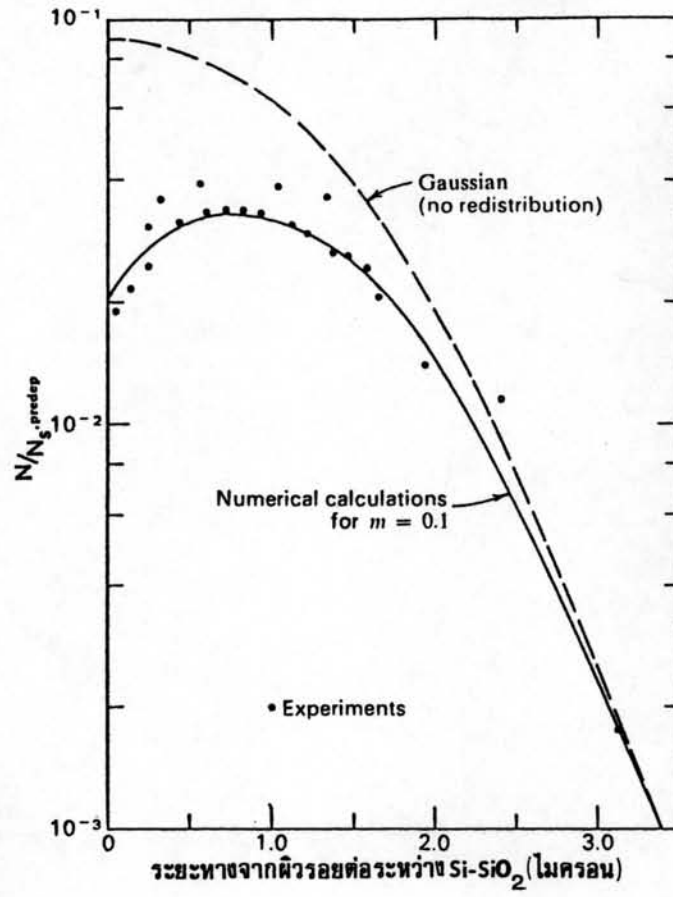
- ก. เมื่อค่า $m < 1$ คือกรณีที่มีการแพร่ซึมของอะตอมสารเจือปนเคลื่อนเข้าไปในเนื้อออกไซด์ ตัวอย่างได้แก่ บอรอน ($m \approx 0.3$)
- ข. เมื่อค่า $m > 1$ คือกรณีที่ทำออกไซด์และอะตอมของสารเจือปนเคลื่อนสึกเข้าไปในเนื้อซิลิกอน เช่น ฟอสฟอรัส แกลเลียม เป็นต้น

ทั้งสองกรณีดังกล่าว ยังสามารถแบ่งเป็น slow และ fast diffusion ใน SiO₂



รูปที่ 2.8 แสดงการกระจายของอะตอมสารเจือปนเมื่อเกิด redistribution ในซิลิกอน ในกรณีต่างๆ กัน เนื่องจากการทำออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง (3)

เห็นได้ว่าการเกิด redistribution ในการแพร่ซึมฟอสฟอรัส ไม่มีผลต่อการจัดเรียงตัวของอะตอมในเนื้อซิลิกอน แต่สำหรับกรณีบอรอนแล้ว การเกิด redistribution ทำให้การจัดเรียงตัวของอะตอมในเนื้อซิลิกอนไม่เป็นไปตาม Gaussian distribution ดังรูปที่ 2.9 จากการทดลองพบว่า สำหรับการแพร่ซึมด้วยบอรอน ถ้าทำออกไซด์เป็นเวลา 45 นาที ในช่วง drive-in ค่า N_S ลดลงประมาณ 50 % ของค่าตอน predeposition (3,5)



รูปที่ 2.9 แสดง redistribution ของอะตอมบอรอน
หลังจากการทำออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง (3)