

InP에서의 Zn_3P_2 박막 및 RTA법에 의한 Zn 확산의 특성

우용득

우석대학교 반도체과학과, 전북 완주 565-701
(2004년 6월 17일 접수)

Characterization of Zn diffusion in InP by Zn_3P_2 thin film and rapid thermal annealing

Yong-Deuk Woo

Department of Semiconductor Science, Woosuk University, Wanju Chunbuk 565-701
(Received June 17, 2004)

요 약

InP에서 열처리 온도와 시간 및 활성화 온도에 따른 Zn의 확산의 특성을 electrochemical capacitance-voltage 법으로 조사하였다. InP층은 metal organic chemical vapor deposition를 이용하여 성장하였으며, 확산방법으로는 Zn_3P_2 확산원 박막과 rapid thermal annealing를 사용하였다. 최대의 정공 농도를 갖는 p-InP 층은 550 °C에서 5분 동안 확산과 활성화를 한 시료에서 얻었고, Zn의 농도는 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 550 °C에서 5-20 분 동안 확산을 수행한 결과 정공농도의 확산 깊이는 1.51 μm 에서 3.23 μm 로 이동하였고, Zn의 확산계수는 $5.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 활성화 시간의 증가로, Zn가 더 깊게 확산하지만, 정공농도는 거의 변화가 없었다. 이는 도핑된 영역의 과잉의 침입형 Zn가 도핑되지 않은 영역으로 빠르게 확산하고 치환형 Zn로 변한다는 것을 의미한다. 정공농도는 SiO_2 박막의 두께가 1,000 Å 이상이어야 안정적으로 분포된다.

주제어 : 확산, RTA, 정공농도

Abstract

Zn diffusions in InP have been studied by electrochemical capacitance voltage. The InP layer was grown by metal organic chemical vapor deposition, and Zn_3P_2 thin film was deposited on the epitaxial substrates. The samples annealed in a rapid thermal annealing. It is demonstrated that surface hole concentration as high as $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ can be achieved. When the Zn diffusion was carried at 550 °C and 5-20 min., the diffusion depth of hole concentration moves from 1.51 μm to 3.23 μm , and the diffusion coefficient of Zn is $5.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$. After activation, the concentration is two orders higher than that of untreated sample at 0.30 μm depth. As the annealing time is increase, the hole concentration remains almost constant, except deep depth. It means that excess Zn interstitials exist in the doped region is rapidly diffusion into the undoped region and convert into substitutional. When the thickness of SiO_2 thin film is above 1,000 Å, the hole concentration becomes stable distribution.

Key Words : Zinc, diffusion, RTA, hole concentration

1. 서 론

InP에 관심은 접합전계효과소자, 레이저다이오드, 광다이오드 같은 광전소자에 대한 물질로서 지난 세기에 걸쳐서 크게 증가하였다. 낮은 저항, 신뢰성 있는 오믹 접촉은 높은 이득 밴드폭과 낮은 잡음 같은 소자의 성능에 중요한 역할을 한다. 반도체 소자 제작에 있어 정확하고 재현성있는 도핑은 소자의 성능에 결정적인 영향을 미친다. InP계 화합물 반도체를 이용한 광전소자 제작시 요구되는 pn 접합을 형성할 때 광범위하게 사용되는 방법이 Zn의 확산에 의한 도핑법을 이용하는 것이다. pn 접합의 위치와 계면 특성은 avalanche photodiode (APD)와 같은 소자의 특성에 매우 중요한 역할을 하므로 InP에 Zn 확산에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다 [1-4]. InP 내에서 Zn는 높은 용해도를 갖고 [5], III족 부격자 위치로 들어가 얇은 억셉터로 작용하며 [6], 매우 큰 확산계수를 갖으므로 완전하게 전기적으로 활성화된 높은 도핑준위를 얻는 억셉터로 Zn가 많이 사용되고 있다. 그동안 많이 사용되어온 확산법으로는 봉합한 ampoule법[3], open tube법 [7], Zn를 포함한 고체 화합물을 박막 처리한 후 rapid thermal annealing (RTA)로 열처리하는 방법 [8,9]이 있다. 이 중 확산원 박막과 RTA를 이용한 Zn 확산방법은 빠른 열처리 시간, 도펀트(dopant)의 높은 활성화, 그리고 시편 크기에 제한이 없다는 장점을 갖기 때문에 최근 널리 사용되고 있다. 고속용 소자 제작시 오믹 (ohmic) 특성이 매우 중요한데, 반도체의 높은 정공농도는 좋은 오믹 접촉을 가능하게 한다. 이에 대한 많은 연구가 수행 되었지만 [10,11] 오믹접촉의 높은 저항과 높은 확산율의 문제를 여전히 갖고 있다.

본 논문에서는 확산원 박막(Zn_3P_2)과 RTA를 이용하여 InP에 Zn를 확산과 활성화 조건을 변화시키면서 확산하고, electrochemical capacitance-voltage(ECV) 법을 사용하여 정공농도의 분포를 측정하여 확산특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

확산방법으로 확산원 박막과 RTA법을 이용하여 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) 법

으로 성장시킨 InP 에피층의 Zn의 확산특성을 연구하기 위하여 수행한 실험방법은 다음과 같다. Si 도핑된 n^+ -InP 기판 위에 MOCVD 법으로 4 μm undoped InP layer과 100 Å undoped InGaAs capping layer을 성장하였다. Source 물질은 trimethylindium (TMI)과 phosphine(PH_3)을 사용하였다. 시료의 개략도는 Fig. 1과 같다. Zn_3P_2 를 증착하기 전에 InGaAs cap layer을 산 용매로 제거하고 증류수로 행구고 질소로 불어서 말린 후에 시편에 Zn 확산원으로 사용한 Zn_3P_2 박막을 진공증착기를 이용하여 2×10^{-6} torr의 압력에서 1,000 Å 두께로 증착시켰다. 열처리 중 확산원 박막의 증발을 방지하기 위하여 확산원 보호박막으로 SiO_2 박막을 plasma enhanced chemical vapor deposition를 이용하여 1,500 Å 두께로 증착하였다. 준비된 시편을 RTA를 이용하여 N_2 기체를 흘리주면서 확산을 수행하였다. 확산수행 후 SiO_2 를 제거한 다음에, ECV법을 사용하여 시료의 Zn의 농도 분포를 측정하였다. ECV는 메탄올, HNO_3 , HCl 을 혼합하여 에칭 용액으로 사용하였다. 또한 시료의 활성화 과정은 다음과 같다. SiO_2 와 Zn_3P_2 박막을 BOE (Buffered Oxide Etch)와 $HNO_3 : H_2O = 1 : 1$ 의 용액으로 각각 식각하여 제거한 후 SiO_2 를 1,000 Å 올린 다음에 여러 가지 조건으로 활성화 하였다.

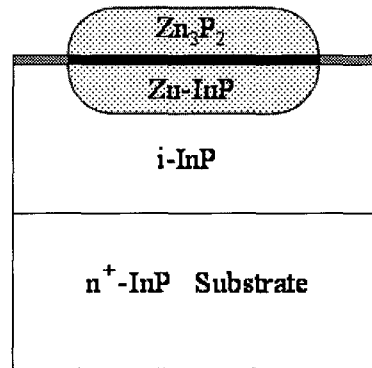


Fig. 1 Schematic diagram of Zn diffusion in undoped InP.

3. 결과 및 고찰

InP 내에서 Zn의 확산특성은 확산원의 종류, 확

산온도, 시간에 크게 의존하며, 주입된 Zn의 농도와 전기적으로 활성화된 정공의 농도 사이에 차이가 난다고 알려져 있다 [1,3,12]. 확산원 박막과 RTA를 사용하여 확산을 할 경우 온도 증가시 열팽창계수의 차이에 기인한 응력이 Zn의 확산거동에 영향을 미칠 수 있으며, 이로 인해 정확한 pn 접합의 형성에 어려움을 줄 수 있다. 본 연구에서는 확산과 활성화 조건, 보호박막의 두께에 따른 Zn의 확산특성을 연구하였다.

Fig. 2는 550 °C에서 5분 동안 Zn 확산을 한 후에 처리하지 않은 as-grown 시료와 500 °C와 550 °C에서 5분 동안 RTA로 활성화 한 시료의 깊이대 정공농도의 분포를 나타내고 있다. as-grown과 활성화된 시료의 표면 가까이 정공농도는 각각 높은 10^{16} 과 10^{18} cm^{-3} 이었다. as-grown 시료는 표면 영역 가까이 전기적으로 활성화된 Zn의 낮은 정공농도를 나타내었다. 이것은 도입된 Zn가 확산 후 완전히 활성화 되지 않았으며, 치환형(substitutional) Zn와 침입형(interstitial) Zn가 모두 존재하고 있다는 것을 나타낸다. 확산 후 Zn가 In 자리에 들어가지 못하고 침입형 즉 결함으로 남아 있어 농도증가에 한계를 보인다. 활성화 공정 후 Zn의 농도는 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 가 되었다. 이 Zn 농도는 광검지기 같은 광전소자에 적용할 수 있는 오믹접촉에 필요한 아주 높은 정공농도이다. 이전에 보고된 대부분의 표면 정공농도는 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 이러한 이유는 InP에서는 2×10^{18}

cm^{-3} 이상의 Zn 농도에서 Zn의 활성화율이 크게 떨어지기 때문인데, InP의 경우 P 공공(vacancy)의 형성이 매우 용이하기 때문에 Zn가 P의 복공공(divacancy)과 복합결함을 형성하여 정공농도에 기여하지 못한 것으로 보고 되고 있다[12,13]. 확산 후 500 °C와 550 °C에서 5분 동안 활성화 과정을 거친 시료의 0.3 μm 의 깊이에서 농도는 as-grown 시료보다 100 배 정도 더 높았다. 이것은 Zn가 침입형에서 치환형으로 바뀌었고, 최대로 활성화 되었다는 것을 의미한다. 높은 농도는 Zn가 In 치환형 위치를 점유할 때 억셉터로 작용하기 때문에 높은 In 공공의 농도에 의한 것이 분명하다. 500 °C에서 550 °C로 활성화 온도를 높이면 Zn의 확산깊이는 1.5 μm 에서 1.9 μm 로 깊어졌고, Zn의 농도는 약간 감소하였다. 이것은 활성화 과정에서 Zn가 더 깊은 곳으로 이동하였기 때문이다.

Fig. 3은 확산시간의 변화에 대한 Zn의 농도 분포를 나타낸 것으로, 550 °C에서 5분, 9분, 15분, 20분 동안 RTA 공정을 이용하여 확산을 수행한 후 550 °C에서 5분 동안 활성화 한 시료의 Zn의 농도 분포를 나타낸다. 정공농도는 확산 시간에 크게 의존하였다. 확산 깊이는 ECV의 depth profile로부터 가장 깊은 농도를 갖는 위치로 정하였다. 특히 확산깊이는 확산시간의 제곱근에 비례한다. 확산 캐리어 분포로부터 확산계수 D를 $D = X_j^2/t$ 의 관계식으로 부터 구하였다. 여기서 t는 확산시간, X_j 는 확

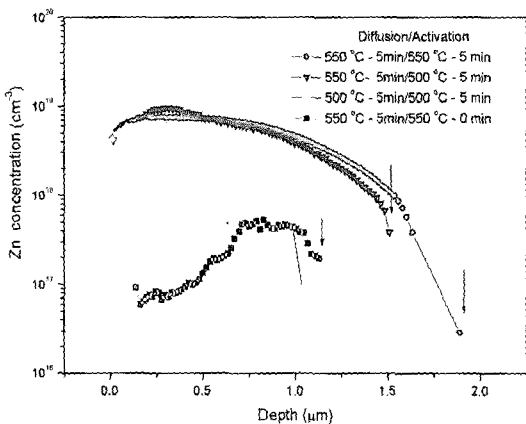


Fig. 2 Zn diffusion profile with different of diffusion condition.

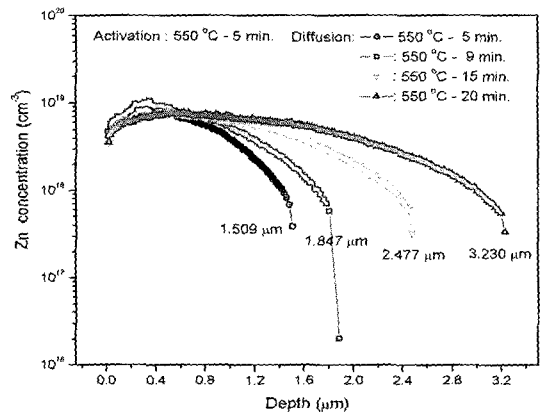


Fig. 3 Zn-diffusion profile with different of diffusion time at 550 °C, activation temperature and time were 550 °C and 5 min. respectively.

산 깊이이다. 실험값으로부터 확산계수 $D = 5.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 얻었다. Schmitt 등이 전기로 열처리를 이용하여 구한 시료의 확산계수는 $1.60 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다 [14]. 이들은 급속 열처리하는 전기로 열처리와 비슷한 확산거동을 갖는다는 것을 나타낸다. InP계 화합물 반도체 내에서 Zn의 확산특성을 해석하기 위한 확산기구 모델로써 많은 이론이 제시되고 있으나, 가장 타당성을 가지고 일반적으로 받아들여지고 있는 모델이 치환형-침입형 모형이다 [2,3,15]. 이 모형은 대부분의 불순물(Zn)은 치환형으로 존재하고 이들의 확산속도는 무시할 만하지만, 일부가 침입형으로 변환되어 빠르게 이동한다는 것이다.

Fig. 4는 500 °C에서 5분 확산한 후 500 °C에서 활성화 시간의 변화에 대한 Zn 농도의 의존성을 나타낸 것이다. 활성화의 시간은 0분, 3분, 5분, 10분, 15분이다. 정공농도는 활성화 시간에 관계없이 거의 같은 분포를 보였다. 즉 일정한 깊이까지는 약 $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 농도를 갖는 평탄함을 보이다가 급격한 감소를 보이고 있다. 가장 높은 농도는 5분 동안 활성화 한 것이다.

Fig. 5는 550 °C에서 5분 확산한 as-grown 시료와 550 °C에서 5분, 10분, 15분 동안 활성화 한 시료의 Zn 농도의 깊이 분포를 나타내고 있다. Zn의 농도는 활성화 시간에 관계없이 거의 같은 분포를 보였다. 즉 일정한 깊이까지는 약 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 농도

를 갖는 평탄함을 보이다가 급격한 감소를 보이고 있다. 가장 높은 Zn 농도는 5분 동안 활성화 한 것이다. 500 °C에서 5분 동안 확산과 활성화 한 시료의 Zn 농도는 550 °C에서 5분 동안 활성화한 시료보다는 조금 낮은 정공 분포를 나타내고 있다. 활성화를 한 후에 Zn 농도는 열처리 시간의 증가로, Zn는 더 깊게 확산되지만, 농도는 거의 변화하지 않았다. 이것은 도핑된 영역에 있는 과잉의 침입형 Zn가 도핑되지 않은 영역으로 빠르게 확산하여, 도핑되지 않은 영역으로 더 깊게 Zn 확산을 하게하여서 열에너지에 의한 In 격자 원자(kickout mechanism) 또는 In 공공 V_{In} (Frank-Turnbull mechanism)중의 하나의 화학적 반응을 거쳐서 치환형 Zn로 변환한다는 것을 의미한다 [16,17].

SiO₂ 박막은 열처리시 시료의 보호를 위한 덮개막(encapsulant)과 선택적 확산을 위한 mask로써 가장 널리 이용되어지는 물질이다. 그러나, 열적 부합(thermal mismatch)과 이로 인한 III족 원소의 out-diffusion 등의 시료에 결함을 발생시킬 수 있으며, 박막을 이용한 확산시 Zn의 확산거동에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. SiO₂ 박막의 두께 변화가 InP 내에서 Zn의 확산거동에 미치는 영향을 연구하였다. Fig. 6은 500 °C에서 5분 동안 확산한 시료의 SiO₂ 박막의 두께에 따른 Zn의 농도 분포를 나타내었다. SiO₂의 두께는 300 Å, 500 Å, 1000 Å이다. Zn의 농도는 SiO₂의 두께가 300 Å와 500 Å

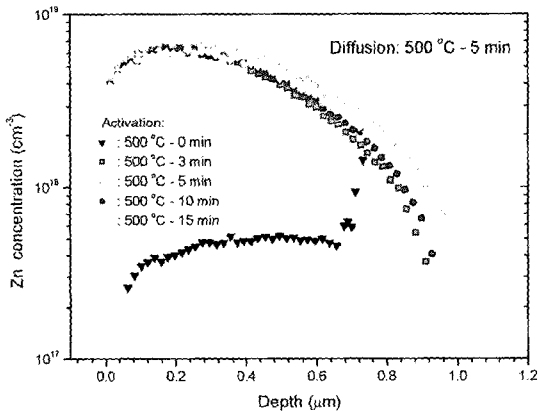


Fig. 4 Zn-diffusion profile with different of diffusion time at 500 °C, diffusion temperature and time were 500 °C and 5 min. respectively.

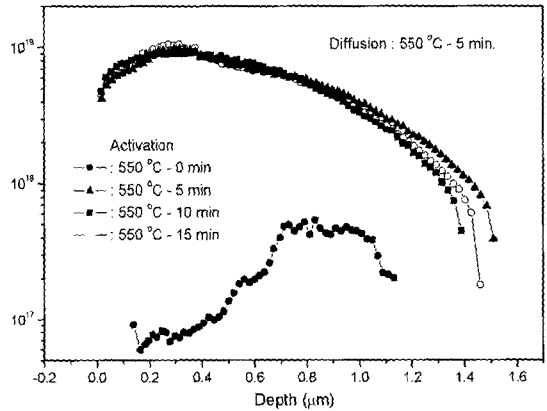


Fig. 5 Zn-diffusion profile with different of diffusion time at 500 °C, diffusion temperature and time were 500 °C and 5 min. respectively.

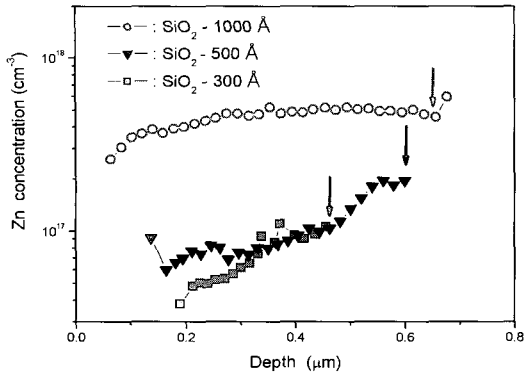


Fig. 6 Zn-diffusion profile with different of SiO₂ thickness.

의 시료의 농도는 10^{17} cm^{-3} 정도인데, 1,000 Å의 시료에서는 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 농도를 나타냈다. SiO₂의 두께가 300 Å에서 1,000 Å으로 증가하면 Zn의 확산계수는 $6.8 \times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에서 $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 까지 증가하였다. 이것은 Zn의 농도가 안정되기 위해서는 SiO₂의 두께가 1,000 Å보다 커야 한다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD 법으로 성장된 InP에 확산원 박막과 RTA를 이용하여 Zn를 확산하고, ECV를 사용하여 Zn의 확산특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

최대의 정공 농도를 갖는 p-InP 층은 550 °C에서 5분 동안 확산과 활성화를 한 시료에서 얻었고, Zn의 농도는 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로, as-grown 시료보다 약 100배 정도 더 높았다. Zn의 농도는 확산 온도와 시간에 의존하였지만, 활성화 시간에 관계없이 거의 같은 분포를 보였다. 확산온도의 증가로 Zn의 확산깊이가 증가하였고, Zn의 농도는 높아졌다. 이것은 확산된 Zn의 활성화의 향상과 Zn 용해도가 증가하기 때문이다. 활성화 시간의 증가로, Zn는 더 깊게 확산되지만, 정공농도는 거의 변화하지 않았다. 이것은 과잉의 침입형 Zn가 치환형 Zn로 변화하였다는 것을 의미한다. 정공농도는 SiO₂ 박막의 두께가 1000 Å 이상이어야 안정적으로 분포한다.

참 고 문 헌

- [1] A. Hooper, B. Tuck, and A. J. Baker, *Solid-State Electronics*, **9**, 531 (1974).
- [2] K. Kazmierski and B. de Cremoux, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 239 (1985).
- [3] G. J. Van Gulp, P. R. Boudewijn, M. N. C. Kempeners, and D. L. A. Tjaden, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1846 (1987).
- [4] K. Ohtsuka, T. Matsui, and H. Ogata, *Jpn. J. App. Phys.*, **27**, 2, 253 (1998).
- [5] B. Tuck and A. Hooper, *J. Phys. D*, **8**, 1806 (1975).
- [6] J. J. Yang, R. P. Ruth, and H. M. Manasevit, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6729 (1981).
- [7] S. Reynolds, D. W. Vook, and J. F. Gibbons, *J. Appl. Phys.*, **63**, 1052 (1988).
- [8] D. J. Lawrence, F. T. Smith, and S.-Tong Lee, *J. Appl. Phys.*, **69**, 3011 (1991).
- [9] M. Ogihara, M. Taninaka, and Y. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2995 (1996).
- [10] R. Saxena, V. Sardi, J. Oberstar, L. Hodge, M. Keever, G. Trott, K. L. Chen, and R. Moon, *J. Cryst. Growth*, **77**, 591 (1986).
- [11] C. C. Hsu, J. S. Yuan, R. M. Cohen, and G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth*, **74**, 535 (1986).
- [12] H. S. Marek and H. B. Serreze, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2031 (1987).
- [13] H. Ando, N. Susa, and H. Kanbe, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-29**, 1408 (1982).
- [14] F. Schmitt, L. M. Su, D. Franke, and R. Kaumanns, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-31**, 1083 (1984).
- [15] Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1699 (1983).
- [16] R. A. Logans, S. N. G. Chu, M. Geva, N. T. Ha, and C. D. Thurmond, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1397 (1996).
- [17] S. N. G. Chu, R. A. Logans, M. Geva, and N. T. Ha, *J. Appl. Phys.*, **78**, 3001 (1995).