

III V族半导体化合物快速热退火扩 Zn 方法研究

肖雪芳¹, 谢生², 陈朝³

(1. 厦门理工学院 电子与电气工程系, 厦门 361024; 2. 天津大学 电子信息工程学院, 天津 300072; 3. 厦门大学 物理系, 厦门 361005)

摘要: 以 GaAs 和 InP 材料为例, 对化合物半导体材料中的快速热退火扩 Zn 可行性进行比较分析, 研究表明, 化合物半导体材料中快速热退火扩 Zn 可行性与化合物半导体材料的分解温度有着密切关系。化合物半导体材料分解温度越低, 对扩散源、帽层和阻挡层要求越高。针对 InP 材料高于 360 °C 就分解、低温 Zn 扩散困难的特点, 提出了直接溅射 Zn 层在 410 °C 低温扩散的方法。对 InP 快速热退火扩散结果进行分析, 初步分析表明其掺杂机理是形成合金结。

关键词: 化合物半导体; 锌扩散; 快速热退火; 砷化镓; 磷化铟

中图分类号: TN305.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2010) 03-0245-03

Study on Zn Diffusion in III V Semiconductor Compounds Using Rapid Thermal Annealing Process

Xiao Xuefang¹, Xie Sheng², Chen Chao³

(1. Dept. of Electron Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Dept. of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Zn diffusion in III V semiconductor compounds (GaAs and InP) using rapid thermal annealing (RTA) process was investigated. The feasibility of this method mostly depends on decomposed temperature of III V semiconductor compounds. The lower the decomposed temperature, the higher the requirements on the diffusion layer, diffusion prevented layer and cap layer. As the decomposed temperature of InP is 360 °C, it is hard to carry out Zn diffusion in low temperature, a method of Zn diffusion from direct sputtering Zn films into InP at 410 °C was proposed. The primary mechanism of Zn diffusion in InP is assumed that alloy junctions come into being using rapid thermal annealing.

Key words: semiconductor compound; Zn diffusion, RTA; GaAs; InP

EEACC: 2550

0 引言

扩散是制备高质量化合物半导体器件的重要环节。目前, 对 III V 族半导体化合物用扩散形成 pn 结的方法有闭管扩散和开管扩散两种形式。闭管扩散 (用外延方法也可形成 pn 结) 需要在真空石英管内进行。抽真空、封管和开管工艺麻烦, 成本较昂贵, 时间长, 不适合于大批量连续性生产。开管扩散方式主要有: 旋转涂布溶解 Zn 盐的乳胶扩散^[1]、快速热退火扩 Zn^[2]、激光诱导扩 Zn^[3]、半

封闭箱法扩 Zn^[4]等。虽然对快速热退火扩 Zn 方法早有研究, 但是使用不同扩散结构的研究鲜有报道。本文对不同扩散结构、不同化合物半导体材料的快速热退火扩 Zn 方法进行比较研究。并针对 InP 材料特点提出了直接溅射 Zn 层的快速热退火扩散方法, 该方法得到的 pn 结结深较浅, 掺杂浓度很高, 结深基本不随时间变化, C-V 测试结果不满足扩散结分布, 很可能是合金结。这种扩散方法有望运用于对有图形的样片进行局部的扩散。

1 实验方法

图1给出了快速热退火设备示意图, 本实验所用的快速热退火设备是中国电子科技集团公司第十三研究所制备的, 仪器型号为 RTP- II 型。该设备使用卤钨灯加热, 因此升温速度很快, 二十几秒时间就能升到要求的恒温温度, 通过水冷自然降温, 降温时间大约为 10 min。

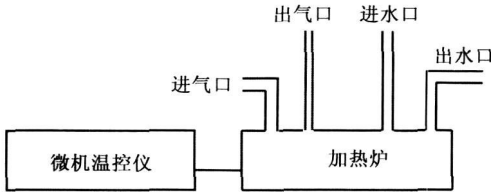


图1 快速热退火设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Zn diffusion instrument

化合物半导体中快速热退火扩锌, 主要是指将基本结构如图2所示的材料放入退火炉中, 在惰性气体氛围中进行扩散, 扩散后的样品通过化学腐蚀去掉表面膜层, 整个快速热退火扩散便完成。



图2 Zn 扩散结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the Zn diffusion sample structure

图2中, 通过控制扩散阻挡层厚度来控制扩散进入化合物半导体中的 Zn 含量。扩散阻挡层通常选用低温生长的 SiO_2 , 这是因为这种 SiO_2 膜结构比较疏松, Zn 很容易透过它扩散进入化合物半导体中^[5]。

帽层的作用主要是抑制化合物半导体在高温时的分解。选择帽层的两个条件: 第一, 帽层要足够致密, 能抑制化合物半导体的热分解; 第二, 帽层和化合物半导体以及扩散源的应力和热膨胀系数差要小, 能够保证在扩散温度下不发生龟裂。帽层可以是单层, 也可以是几层材料的混合。

2 快速热退火扩 Zn 方法可行性分析

以 InP 和 GaAs 材料为例, 对化合物半导体材料的快速热退火扩散进行比较, 结果如表1所示。

表1 快速退火 Zn 扩散在 InP 和 GaAs 材料中可行性分析

Tab 1 Feasibility of Zn diffusion in InP and GaAs by rapid thermal annealing process

	扩散源			阻挡层		帽层	
	掺 Zn 硅胶	ZnO	Zn	SiO_2	SiO_2	硅胶	SiN_x
GaAs	可行	可行	可行*	可行	不可行	可行*	可行*
InP	不可行	不可行	可行*	不可行	不可行	不可行	可行*

* : 表示在一定的温度条件下

由表1可知, 与 GaAs 材料相比, InP 材料中附着 Zn 扩散受到的制约更多, 可行的方法不是很多, 以下进行详细分析。

(1) 使用掺 Zn 硅胶作为扩散源, 其扩散温度必须高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 低于这个温度从硅胶薄膜扩散进入半导体材料中的 Zn 很少, 其含量无法用电化学电容-电压测量 (ECV) 方法检测出来。对 GaAs 来说, 其合适的扩散温度在 $500\sim 620\text{ }^\circ\text{C}$, 但扩散温度高于 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 硅胶炭化, 无法抑制 GaAs 表面热分解。对 InP 材料来说, 无法使用掺 Zn 硅胶作为扩散源。这是因为在低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 扩散源中的 Zn 无法扩散进 InP 材料中; 高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 硅胶无法抑制 P 逃逸, 进入硅胶的 In 和 Zn 以及硅胶中的 Si 将在 InP 表面形成斑驳状合金点。

(2) 使用 ZnO 做扩散源, 要求有高于 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度, 以便打开 Zn-O 键, 让 Zn 以离子方式扩散进入化合物半导体中。由于 InP 材料在高于 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 就发生分解, 因此使用 ZnO 做扩散源, 就一定要有合适的帽层。在可选择的帽层材料中 SiO_2 和硅胶由于结构疏松, 不合适, 而 InP/ZnO/ SiN_x 结构的应力和热膨胀系数差很大, 在扩散温度下易发生龟裂。文献[5]采用 GaAs/ SiO_2 /ZnO/磷硅玻璃结构的扩散, 其温度在 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 扩散结深为 $1\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 。由于条件限制, 本文使用 SiN_x 硅胶结构替代磷硅玻璃, 在 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行扩散, 能得到光亮无分解的 GaAs 表面, 扩散结深为 $0.6\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

(3) 使用 Zn 作为扩散源, 可以在 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行扩散, 其中 Zn 层既作为扩散源又作为抑制 InP 分解层。这种方法扩散得到的 p 层掺杂浓度很高, 但是结深较浅, 不超过 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

(4) 对 GaAs 材料来说, 使用一个疏松的 SiO_2 阻挡层, 能有效控制扩散速率和结深。而对 InP 来说, 不能使用 SiO_2 做阻挡层, 否则扩散完 InP 表面

会有斑驳的合金点。可能原因在于: Zn 穿透阻挡层的时候, 分解的 In 和 P 也以不同速率穿透阻挡层, P 逃逸得快, 而 In 逃逸得慢, 这样在 SiO₂ 孔隙中大量聚集的 Zn 和 In 将会在扩散温度下组成合金。

3 Zn 在 InP 中快速热退火扩散

对 InP 进行溅射 Zn 膜, 快速热退火扩散。扩散温度的选择是关键。温度低于 400 °C, Zn 离子不能有效激活^[6]; 温度过高, 无法抑制 InP 的热分解, 扩散后的表面不光亮而且粗糙。根据在 InP 材料中进行热退火合金电极的经验, 选择 410 °C 进行 InP 材料中热退火扩散研究。表 2 给出了 Zn 在 InP 中退火扩散的结果, 可以看出 Zn 在 InP 中的退火扩散基本不随时间、Zn 薄膜的厚度和 InP 材料的掺杂浓度的变化而变化。其结深 (x_j) 在 0.6 μm 上下波动, 表面浓度 (N) 在 $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

表 2 Zn 在 InP 中快速热退火扩散结果

Tab. 2 Results of Zn diffusion in InP by rapid thermal annealing process

扩散结构	$\theta/^\circ\text{C}$	t/min	N/cm^{-3}	$x_j/\mu\text{m}$
溅射 Zn 100 nm n ⁺ InP 衬底	410	10	9×10^{18}	0.73
	410	5	5×10^{18}	0.60
	410	3	7×10^{18}	0.56
溅射 Zn 200 nm n ⁺ InP 衬底	410	15	7×10^{19}	0.52
	410	20	5×10^{18}	0.70
	410	25	1.5×10^{19}	0.75
溅射 Zn 100 nm i- InP 外延层 n ⁺ InP 衬底	410	30	4.5×10^{18}	0.67
	410	10	1.2×10^{19}	0.56
i- InP 外延层 n ⁺ InP 衬底	410	10	4×10^{19}	0.60

图 3 给出了用电化学 C-V 法对扩散后样品进行分析的结果。实验样品为 n⁺ InP 衬底上直接溅射 200 nm 的 Zn 层, 扩散温度 410 °C, 扩散时间为 30 min。从图 3 可见退火扩散后的 InP 样品有一条很平直的温度分布曲线, 并在 pn 结界面处形成很陡的突变结。分布曲线既不同于高斯分布也不是余误差分布。

从图 3 可以看出退火后 Zn 进入 InP 样片的深度约为 0.6 μm, 在此范围掺杂浓度不随深度变化而变化, 一直保持在 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 由此可知 410 °C

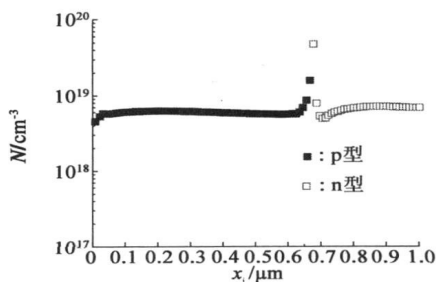


图 3 扩散后 InP 掺杂浓度 (N) 纵向分布图

Fig. 3 Carrier concentration profiles after diffusion at 410 °C, 30 min

下, 基于热退火的 Zn/InP 掺杂不可能是扩散过程。Zn 的熔点是 419.58 °C, 沸点是 902 °C, InP 的熔点是 1062 °C^[3]。初步认为 Zn 在 InP 中掺杂的基本机理是扩散炉内温度 410 °C 条件下, 在 InP/Zn 界面达到 Zn 和 InP 的合金共熔点, 在 Zn 和 InP 的交界面形成金属-半导体的互熔液, 冷却后再结晶就形成 Zn-InP 合金。由于 410 °C 略低于 Zn 的熔点, Zn 未能完全熔化, 因此 Zn 和 InP 的交界面形成金属-半导体的互熔液量较少, 体现在实验结果上就是扩散结深基本不随扩散时间和 Zn 薄膜厚度及其 InP 材料掺杂浓度变化而变化。合金结的特点是杂质浓度分布均匀, 合金共熔点低于 InP 的熔点, 本实验结果基本复合合金结的这种特征。综合以上分析, 温度 410 °C 条件下, InP 材料溅射 Zn 膜退火扩散后形成的可能不是扩散结而是合金结。

4 结论

本研究不同扩散结构下 GaAs 和 InP 材料的快速热退火扩 Zn 方法。研究表明, 化合物半导体材料中快速热退火扩 Zn 可行性与化合物半导体材料的分解温度有着密切关系, 化合物半导体材料分解温度越低, 对扩散源、帽层和阻挡层要求越高。并针对 InP 材料分解温度很低, 扩散热退火扩散受限制的特点提出了直接溅射 Zn 层的快速热退火扩散方法。该方法得到的 pn 结结深基本不随时间变化, C-V 测试结果显示杂质浓度分布均匀, 不满足扩散结分布, 很可能是合金结。目前, 这种方法尚未用于制备实际的 InP 基器件, 但是有望于在浅结 InP 基器件制备中得到运用。

(下转第 251 页)

法^[1-7], 本文所介绍的方法由于研磨时定位难度和精度的降低在制样效率和质量方面具有突出的优越性, 可以非常方便、快捷地制备 TEM 样品。熟练的技术员可以在半小时内完成一个样品的制备。

参考文献:

- [1] 唐雷钧, 谢进, 陈一, 等. 聚焦离子束(FIB)的透射电镜制样[J]. 电子显微学报, 2000, 19(4): 512-513.
- [2] 余维斌, 黄坤火, 柯大华. 聚焦离子束(Focused Ion Beam)原理与其在半导体工业之应用[J]. 电子工业专用设备, 2003, 32(5): 70-72.
- [3] GAO Q, ZHANG M, NIOU C, et al. Observation of the crystal damage on the sidewalls of TEM sample prepared using FIB [C] // Proc of ISTFA. USA, 2004: 563-564.
- [4] 唐雷均, 潘梦瑜. 集成电路TEM分析的制样技术[J]. 电

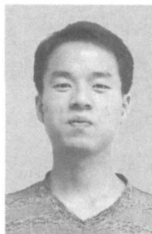
子显微学报, 1995, 14(6): 459-461.

- [5] 范荣团. TEM分析用的半导体横截面样品的制备和分析的结果[J]. 电子科学学刊, 1990, 12(6): 656-659.
- [6] 林舒, 孔明, 戴嘉维, 等. 薄膜的截面 TEM 样品制备[J]. 电子显微学报, 2006, 25(B08): 202-203.
- [7] 王凤莲, 李莹. TEM 薄膜样品制备中的几点经验[J]. 电子显微学报, 2004, 23(4): 511-512.

(收稿日期: 2009-08-17)

作者简介:

张启华(1979—), 男, 湖北仙桃人, 硕士, 从事集成电路可靠性测试和失效分析的研究。



(上接第 247 页)

参考文献:

- [1] KAMANIM A V, MERKULOV A V, MERKULOV A M, et al. Zn diffusion in III-V semiconductor compounds(InP, GaAs, InGaAs, InAlAs, GaAlAs) from polymer spin on films [C] // Proc of Semiconductor Conference, CAS' 95. Sinaia, Romania, 1995: 293-296.
- [2] YANG S Y, YOO J B. Characteristics of Zn diffusion in planar and patterned InP substrate using Zn₃P₂ film and rapid thermal annealing process [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 13: 66-69.
- [3] TIAN H T, CAI Z H, CHEN C, et al. Zn doping into InP induced by Nd: YAG continuous wave laser [J]. Solid State Electronics, 2003, 47(5): 923-925.
- [4] LI W D, PAN H Z. Low temperature open tube Zn diffusion in InP/InGaAs(P) [J]. J of Electronics, 1987, 9(6): 571-575.

- [5] SHEALY J R, BALIGA B J, GHANDHI S K. Open tube diffusion of zinc in gallium arsenide [J]. IEEE EDL, 1980, 1(6): 119-121.

- [6] WADA M, IZUMI K, SAKAKIBARA K. Diffusion of zinc acceptors in InAsP by the metal organic vapor phase diffusion technique [J]. APL, 1977, 71: 900.

(收稿日期: 2009-08-21)

作者简介:

肖雪芳(1977—), 女, 福建人, 博士, 从事半导体器件与光电检测研究。



征稿启事

我刊 2010 年第 8 期技术专栏为“化学机械抛光(CMP)”、第 9 期技术专栏为“环保、洁净与清洗技术”, 欢迎广大作者踊跃投稿。