

# 用固态杂质源在 GaAs 衬底上实现的 连续波 CO<sub>2</sub> 激光诱导 Zn 扩散\*

叶玉堂 李忠东 洪永和 叶 灵 李家旭\*\*

(电子科技大学光电子技术系 成都 610054)

**提要** 用含 Zn 的固态杂质源,在化合物半导体 GaAs 基片上进行了连续波(CW) 10.6 μm 激光诱导扩散,做出了 P-N 结。分别利用扫描电子显微镜和二次离子质谱仪对扩散样品进行扩散区形貌分析和杂质分布研究,给出了结深  $x_j$ 、杂质浓度分布  $C(x, t, T)$  等性能参数和扩散时间  $t$ 、温度  $T$  等工艺参数之间的关系,获得了亚微米的扩散结结深及  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  量级的表面掺杂浓度。

**关键词** 激光诱导扩散, 光电子, 半导体

## 1 引 言

从 70 年代开始,世界上一些发达国家先后开展了激光诱导扩散的研究<sup>[1~10]</sup>。早期的研究都集中在气态杂质源激光诱导扩散。由于固态杂质源激光诱导扩散不需要专用反应室、不需要繁琐复杂的真空处理,无反应室污染问题,工艺条件要求相对较低,所需设备比较简单且易于与常规的半导体光刻工艺兼容,源材料易于运输、储存,与气态源激光诱导扩散相比更方便、更安全,因而,进入 90 年代以后,日本 NEC 等公司已先后开展了固态源激光诱导掺杂的研究<sup>[11]</sup>。但 NEC 公司研究的是 Si 衬底的固态源激光诱导掺杂。对集成光学、光电子等领域的应用来说,重要的是 GaAs, InP, (HgCd)Te 之类的化合物半导体。而这些化合物半导体在常规的半导体掺杂工艺中容易因高温冲击而分解、气化,这会影响半导体器件的性能。因此,激光诱导扩散所特有的局域升温、低温处理功能对化合物半导体的掺杂有重要的意义。

化合物半导体 GaAs 的电光、声光优值都相当大,可用于光开关、光调制器的制作; GaAs, AlAs 的晶格常数几乎相等,因而 GaAs 和任意组分的 GaAlAs 界面的晶格失配都几乎可以忽略; GaAs 器件的外延、欧姆接触、刻蚀等工艺都很成熟,成本也相对很低。由于上述种种原因, GaAs 是单片集成光路、单片光电混合集成回路中最常用的衬底材料。

本文介绍 GaAs 衬底的固态杂质源连续波激光诱导扩散。我们用掺 Zn 的乳胶液涂覆 N 型 GaAs 基片并烘干,聚焦的 CO<sub>2</sub> 激光束辐照基片,使 Zn 扩散进入 GaAs 中,做成 P-N 结,并分别利用电子显微镜和二次离子质谱仪对扩散样品进行形貌观察和成分的逐层扫描分析,给

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 现在地址: 华为技术有限公司多媒体业务部 ATM, 深圳 518057。

收稿日期: 1996—03—25; 收到修改稿日期: 1996—05—13

出了结深  $x_j$  及掺杂浓度  $C(x, t, T)$  等性能参数与扩散时间、激光功率密度等工艺参数的关系曲线。CW 激光诱导扩散结的掺杂浓度达到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  量级, 结深可以浅到亚微米级。该工艺在单片集成光路, 尤其是单片光电混合集成电路的制作中有广阔的应用前景。

## 2 实验部分

扩散用的源材料是美国产含 Zn 的  $\text{SiO}_2$  乳胶液。扩散前先用这种乳胶液在  $N$  型 GaAs 衬底的表面制备含 Zn 的  $\text{SiO}_2$  胶膜。首先将 GaAs 基片按常规工艺进行去油处理, 依次用丙酮、乙醇、去离子水清洗, 然后用  $1:1$  的 HCl 去离子水溶液浸泡 3 min, 用去离子水清洗后再用氮气枪吹干或在超净台中用红外灯烤干。然后用离心式涂胶机在 GaAs 表面制备含 Zn 的  $\text{SiO}_2$  乳胶膜。涂胶机的转速控制在  $1000 \sim 3000 \text{ r/min}$ , 涂胶时间  $10 \sim 60 \text{ s}$ , 这由片子的大小及对  $P-N$  结性能参数的要求而定。最后将涂上胶液的基片在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中烘  $10 \sim 15 \text{ min}$ , 除去溶剂, 烘干胶膜, 胶膜制备即告完成。在激光诱导扩散中, 此含 Zn 的  $\text{SiO}_2$  胶膜起双重作用: 为高蒸气压的 As 原子提供一层密封膜, 以阻止 GaAs 衬底的分解; 作为掺入 GaAs 的 Zn 原子的源。

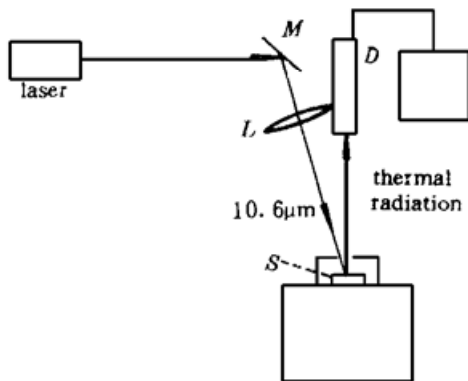


图 1 连续波激光诱导扩散实验装置  
Fig. 1 Experimental setup for CW laser induced diffusion

制备好含 Zn 的  $\text{SiO}_2$  胶膜之后, 即可用激光束照射样品, 以完成 Zn 向 GaAs 衬底中的扩散。激光诱导扩散的装置如图 1 所示。由 HD-42 型  $\text{CO}_2$  激光器发出  $10.6 \mu\text{m}$  的激光束经反射镜  $M$ , 再经锗透镜  $L$  (焦距  $f = 4.5 \text{ cm}$ ) 聚焦, 最后投射在 GaAs 基片上, 聚焦激光斑半径  $R = 24 \mu\text{m}$ 。半导体基片受到聚焦激光束的辐照, 局部区域(曝光区)受热升温而发出较强的热辐射, 到达探测器的光敏面, 光电探测器  $D$  将测量点的热辐射转变为光电流, 即把曝光区被测量点的温度信号转换为电流信号, 最后通过检流计( $\text{nA AC15/3}$  型)显示出测量点的温度。固定衬底片的基底  $G$  可以进行三维调整以改变聚焦状况或曝光位置, 从而改变激光诱导扩散的曝光功率密度或曝光区域。通过聚焦状况或激光器

输出功率的调节, 可以控制扩散区的温度。通过扩散时间和扩散温度的调节, 可进而控制扩散结的性能参数。

曝光后的样品用  $1:10$  的 HF 去离子水溶液浸泡  $30 \text{ s}$ , 去掉 GaAs 表面的  $\text{SiO}_2$  胶膜, 再用去离子水洗净, 在  $80^\circ\text{C}$  的烘箱中烘  $20 \sim 30 \text{ min}$ , 整个激光诱导扩散就完成了。

由于激光诱导扩散的扩散区域非常小, 不可能用常规探针法测量扩散样品的方块电阻等性能参数。因此, 我们将扩散样品通过曝光中心解理, 首先用电子显微镜进行扩散区的形貌观察, 然后用 JEM-2000 FX 型二次离子质谱仪(空间分辨率为  $2 \text{ nm}$ , 相对成分比的测量误差为千分之一)的扫描模式对样品进行成分的逐层扫描分析, 以得到 CW 激光诱导扩散结的结深  $x_j$  及掺杂浓度  $C(x, t, T)$  等性能参数。

## 3 结果与讨论

根据 JEM -2000 FX 型二次离子质谱仪对激光诱导扩散样品进行逐层扫描成分分析的结果, 我们得到了不同工艺条件下的结深  $x_j$  及掺杂浓度  $C(x, t, T)$  等性能参数。

扩散结的结深  $x_j$  与扩散时间  $t$ 、扩散区温度  $T$  (激光功率密度) 的关系示于图 2 和图 3。

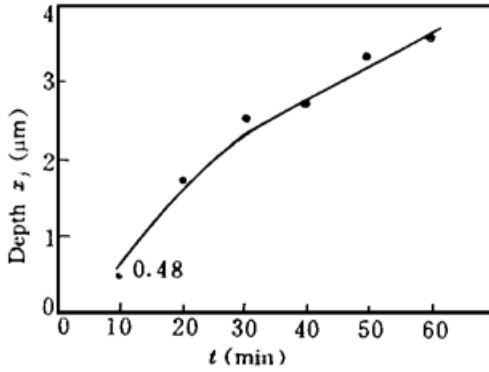


图 2 结深  $x_j$  与扩散时间  $t$  的关系 ( $T = 913 \text{ K}$ )

Fig. 2 Depth  $x_j$  versus diffusion time  $t$  ( $T = 913 \text{ K}$ )

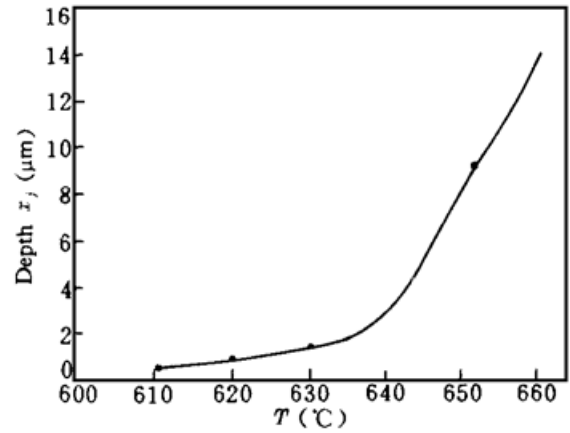


图 3 结深  $x_j$  与温度  $T$  的关系 ( $t = 40 \text{ min}$ )

Fig. 3 Depth  $x_j$  as a function of the temperature  $T$  ( $t = 40 \text{ min}$ )

从图 2, 图 3 可以看出, 当扩散区温度  $T$  相同时, 扩散时间  $t$  越长, 杂质扩散得越深 (结深  $x_j$  增大); 当扩散时间  $t$  相同时, 扩散温度  $T$  越高, 杂质扩散得越深 (结深  $x_j$  增大)。  $x_j$  随  $t$  的增加速度较慢, 尤其在  $t > 20 \text{ min}$  时,  $x_j$  随  $t$  的增势明显减弱。在  $T < 630^\circ\text{C}$  时,  $x_j$  随  $T$  的增加速度较慢, 在  $T \approx 635^\circ\text{C}$  时,  $T-x_j$  曲线出现一拐点,  $x_j$  随  $T$  的提高而迅速增加。这表明  $T$  达到  $640^\circ\text{C}$  时, Zn 在 GaAs 中的扩散速度明显加快。

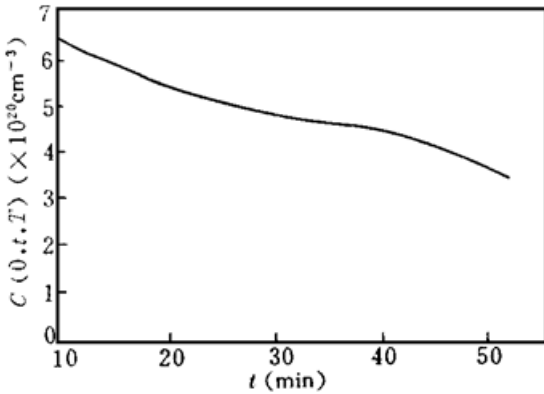


图 4 表面浓度  $C(0, t, T)$  与扩散时间  $t$  的关系 ( $T = 913 \text{ K}$ )

Fig. 4 Surface concentration  $C(0, t, T)$  versus diffusion time  $t$  ( $T = 913 \text{ K}$ )

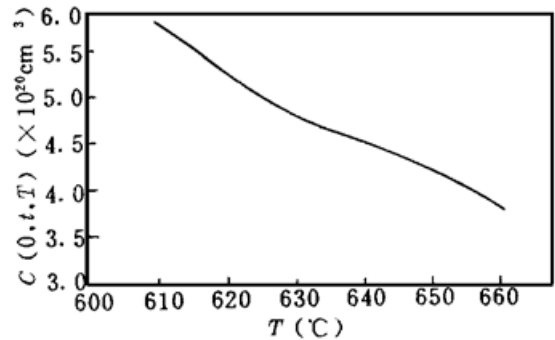


图 5 表面浓度  $C(0, t, T)$  与温度  $T$  的关系 ( $t = 40 \text{ min}$ )

Fig. 5 Surface concentration  $C(0, t, T)$  as a function of the temperature  $T$  ( $t = 40 \text{ min}$ )

GaAs 表面 Zn 掺杂浓度  $C(x, t, T)$  与扩散时间  $t$ 、扩散区温度  $T$  (激光功率密度) 的关系分别示于图 4 和图 5。可以看出, 随扩散时间  $t$  的加长和温度  $T$  的提高, 表面掺杂浓度都呈单调下降特性, 当扩散区温度  $T$  相同时, 扩散时间  $t$  越长, 表面杂质浓度  $C(0, t, T)$  越低; 当扩散时间  $t$  相同时, 扩散温度  $T$  越高, 表面杂质浓度  $C(0, t, T)$  越低。

我们比较了扩散区温度  $T$  为  $600^\circ\text{C}$ 、 $620^\circ\text{C}$ 、 $640^\circ\text{C}$  (扩散时间  $t = 40 \text{ min}$ ) 的扩散情况, 如图 6 所示。在  $T \leq 600^\circ\text{C}$  时扩散很缓慢, 几乎未进行; 而在  $640^\circ\text{C}$  时则有显著扩散, 扩散结的深度急剧加深。据我们计算的结果, 对于 GaAs,  $T = 600^\circ\text{C}$  与  $T = 640^\circ\text{C}$  的扩散系数相差几个数量级。当  $T \geq 640^\circ\text{C}$  时, 杂质有极其显著的扩散。这表明我们的实验结果与理论计算的结果吻合。

应该注意的是,当温度  $T \geq 650^\circ\text{C}$  时,化合物半导体 GaAs 易发生分解。所以, GaAs 的激光诱导扩散应在  $600\sim 650^\circ\text{C}$  范围内进行。

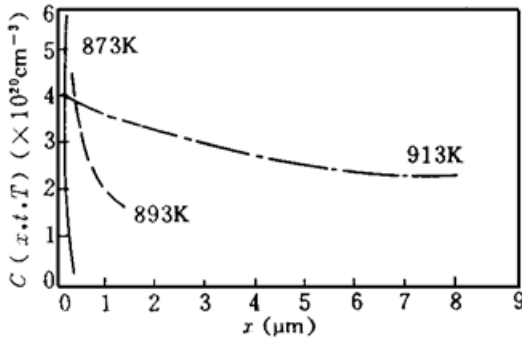


图 6 对不同温度浓度  $C(x, t, T)$  与深度  $x$  的关系 ( $t = 40 \text{ min}$ )

Fig. 6 Concentration  $C(x, t, T)$  versus depth  $x$  for different temperatures ( $t = 40 \text{ min}$ )

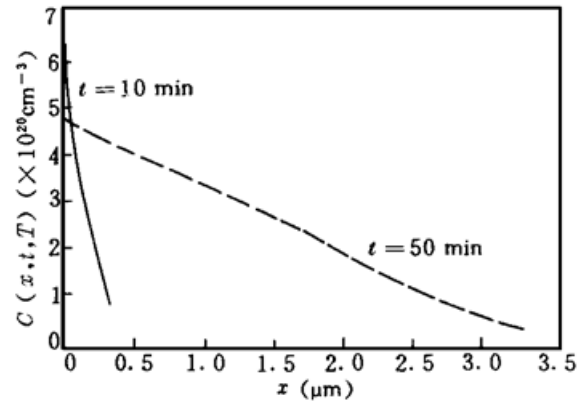


图 7 对不同扩散时间浓度  $C(x, t, T)$  与深度  $x$  的关系 ( $T = 913 \text{ K}$ )

Fig. 7 Concentration  $C(x, t, T)$  versus depth  $x$  for different diffusion times ( $T = 913 \text{ K}$ )

我们还选择另一组样品,比较了扩散时间  $t$  不同(扩散区温度  $T = 640^\circ\text{C}$ )时的扩散效果,如图 7 所示。扩散区温度一定时,扩散时间越长,掺入杂质的浓度梯度越小,曲线越平滑;反之,时间越短,掺杂浓度梯度越大,曲线越陡。当时间  $t \rightarrow 0$  时,极易形成高掺杂、超浅的突变结。

由图 2~ 图 7 不难看出,固态杂质源激光诱导扩散的掺杂浓度很容易达到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  的量级;通过扩散时间的控制 ( $T = 913 \text{ K}$  时,  $t < 10 \text{ min}$ ),结深可以浅到亚微米级。

通过电镜表面形貌分析,发现材料表面未被激光束熔融,扩散是在衬底温度低于  $923 \text{ K}$  的条件下,杂质 Zn 以固态形式进入衬底的固相扩散过程。整个过程没有相变。

## 4 结 论

用含 Zn 的固态杂质源,我们在化合物半导体 GaAs 基片上做成了 CW  $10.6 \mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  激光诱导扩散的  $P-N$  结,并分别利用电子显微镜和二次离子质谱仪对扩散样品进行形貌观察和成分的逐层扫描分析,研究了扩散结的结深  $x_j$ 、掺杂浓度分布  $C(x, t, T)$  等性能参数与扩散时间  $t$ 、扩散温度  $T$  等工艺参数的关系。结果表明,结深可以浅到亚微米级,掺杂浓度容易达到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  量级。扩散结的结深  $x_j$ 、掺杂浓度分布  $C(x, t, T)$  可以通过扩散时间  $t$ 、扩散温度  $T$  的调整加以准确控制。这种激光诱导扩散工艺具有低温处理(low temperature processing)、直接写入(direct writing)等独特功能,因而在集成光学、集成电路,尤其是在单片光电混合集成回路等领域有广阔的应用前景。

**致谢** 电子科技大学周元庆教授、庞涛副教授、秦会斌副教授等曾给本课题以测试设备、实验技术等各方面的支持和帮助,谨此一并表示诚挚的谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Daniel J. Ehrlich, Richard M. Osgood, Jr., T. F. Deutsch. Laser microphotochemistry for use in solid-state electronics. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1980, **QE-16**(11) : 1233
- 2 A. Slaoui, F. Foulon, P. Siffert. Excimer laser induced doping of phosphorus into silicon. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(10) : 6197

- 3 F. Foulon, A. Slaoui, E. Fogarassy *et al.*. Optimization of the parameters involved in the photochemical doping of Si with a pulsed ArF excimer laser. *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **36** : 384
- 4 D. J. Ehrlich, J. Y. Tao. Submicrometer-linewidth doping and relief definition in silicon by laser-controlled diffusion. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**(3) : 297
- 5 A. Slaoui, F. Foulon, P. Siffert. Excimer laser induced doping of phosphorus into silicon. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(10) : 6197
- 6 P. Baeri, S. U. Campisano, G. Foti *et al.*. Arsenic diffusion in silicon melted by high-power nanosecond laser pulsing. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**(2) : 137
- 7 D. Banerle. Laser processing and diagnostics, Springer Series in Chemical Physics. Berlin, Springer, 1984
- 8 D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr., T. F. Deutsch. Direct writing of regions of high doping on semiconductors by UV-laser photodeposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**(11) : 916
- 9 G. G. Bentini, M. Bianconi, L. Corraera *et al.*. Laser doping of silicon: role of the surface status in the incorporation mechanism. *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **36** : 394
- 10 S. Kato, T. Nagahori, S. Matsumoto. ArF excimer laser doping of boron into silicon. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(9) : 3656
- 11 J. Narayan, R. T. Yong, R. F. Wood. *P-N* junction formation in boron-deposited silicon by laser-induced diffusion. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**(4) : 338
- 12 K. Sera, F. Okumura, S. Kaneka. Excimer-laser doping into Si thin films. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67** (5) : 2359

## Continuous Wave CO<sub>2</sub> Laser Induced Diffusion of Zn into GaAs Using a Solid State Diffusion Source

Ye Yutang Li Zhongdong Hong Yonghe Ye Ling Li Jiayu

(*Department of Opto-electronic Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054*)

**Abstract** The *P-N* junctions were produced by continuous wave (CW) CO<sub>2</sub> induced diffusion of Zn into a GaAs substrate using a solid state diffusion source. After the samples were exposed to the laser radiation, the features of the exposed region were studied by scanning electron microscopy (SEM), and the dopant profiles were examined using a secondary-ion mass spectrometry (SIMS). The performance parameters of the *P-N* junctions such as  $x_j$  and  $C(x, t, T)$  are presented as functions of the diffusion time  $t$  and temperature  $T$ . The experimental results show that the junction depth  $x_j$  reaches submicron and the dopant concentration is of the order of  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

**Key words** laser induced diffusion, photo-electron, semiconductor