

# 기상 확산법에 의한 P-Type Zn 확산과 GaAs<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>의 전계발광 특성

김다두, 소순진, 송민중, 박춘배  
원광대학교 대학원, (주)나리지+온, 광주보건대학, 원광대학교 교수

## P-TYPE Zn Diffused by Ampoule-tube Method into GaAs<sub>0.40</sub>P<sub>0.60</sub> and the Properties of Electroluminescence

Da-Doo Kim, Soo-Jin So, Min-Jong Song and Choon-Bae Park  
Wonkwang University, knowledge-on semiconductor inc, Kwangju Health Col.

### Abstract

Our Zn diffusion into n-type GaAs<sub>0.40</sub>P<sub>0.60</sub> used ampoule-tube method to increase IV. N-type epitaxial wafers were preferred by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-based pre-treatment. SiO<sub>2</sub> thin film was deposited by PECVD for some wafers. Diffusion times and diffusion temperatures respectability are 1, 2, 3 hr and 775, 805°C. LED chips were fabricated by the diffused wafers at Fab. The peak wavelength of all chips showed about 625~650 nm and red color. The highest IV is about 270 mcd at the diffusion condition of 775°C, 3h for the wafers which didn't deposit SiO<sub>2</sub> thin films. Also, the longer diffusion time is the higher IV for the wafers which deposit SiO<sub>2</sub> thin films.

**Key Words** : Zn Diffusion, LED(Light Emitting Diode), Ampoule-tube, GaAsP

### 1. 서론

Ⅲ-V족 화합물 반도체는 광소자 응용분야 뿐만 아니라 초고속 전자소자분야에서도 폭 넓게 활용되고 있다[1]. 이들 재료의 p-type 층에 이용되는 가장 일반적인 도펀트가 Zn 원소이다. HBTs의 열화특성이 Zn의 확산에 영향을 받는다는 것 때문에 HBTs 분야에서 Zn 확산에 대한 연구는 널리 진행되고 있다. 또한, GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 박막에서의 Zn 확산은 red (x=0.40)와 orange (x=0.65) LED의 도펀트로서 널리 사용된다[2~4].

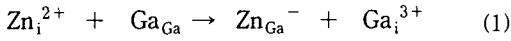
이렇게 GaAs를 기반으로 한 화합물 반도체에서 Zn 확산공정은 매우 중요한 위치에 있다. 때문에 확산에 대한 공정도 다양하게 이루어지고 있으며 크게 다음 3가지로 분류할 수 있다.

- i) Open-tube 방식
- ii) Ampoule-tube 방식
- iii) Dopant Implantation 방식

Open-tube 방식은 Ampoule-tube 방식에 비해서 공정 단가 및 설비비가 저렴하여 가장 일반화된 공정인 장점을 가지고 있으나, 발광특성이 비교적 약하고 공정에 대한 외부 영향을 많이 받는다는 단점도 있다. Ampoule-tube 방식은 발광특성이 우수하나 고가의 공정 단가 및 설비비가 요구된다. Dopant Implantation 방식은 양산화 하기에는 공정상의 어려움과 공정 단가 문제 등으로 발광소자에서 널리 사용되고 있지 않으며, 연구 분야에서 사용되고 있으나 확산 농도 및 깊이를 쉽게 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 GaAs에서의 Zn 확산은 GaAs 결정

내의 침입형 자리(interstitial site)에 확산시킨 후, Ga 공공(Ga vacancy)으로 치환하는 다음 메커니즘을 따르는 것으로 보고되고 있다.



$\text{Zn}_{\text{Ga}}^-$ 는 낮은 억셉트 에너지 준위를 갖으며 p-type 특성을 갖게하고  $\text{Ga}_i^{3+}$ 는 out diffusion이나 깊은 에너지 준위를 갖게 된다. 이러한 메커니즘은 많은 연구를 통해 진행되어 왔지만 공정에 따른 여러 효과를 설명하고 양산화에서의 안정된 공정 설계를 위해 계속해서 연구되어야 할 것이다.

본 연구에서는 우수한 광학특성을 얻기 위해서 Ampoule-tube 방식을 이용하여 온도와 시간에 따른 실험계획(DOE)을 수립하여 Zn를 확산시켰다. 확산된 웨이퍼는 LED 제조 공정을 거쳐 칩으로 제작하고 TO-18 패키지를 통해 전기·광학적 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Zn 확산

GaP 기판에 n-type으로 성장된  $\text{GaAs}_{0.60}\text{P}_{0.40}$  에피 웨이퍼 18매를 용매를 이용하여 초기세척을 한 후, 확산 전처리로 황산계를 이용하여 전처리 30초를 진행하였다. 이때 9매는 PECVD를 이용하여  $\text{SiO}_2$  박막을 500Å 증착한다. PECVD 증착 조건은 표 1.에 정리하였다. 전처리 후 준비된 쿼츠(Quartz)로 만든 Ampoule은 미리 용매를 이용하여 크리닝을 하고 웨이퍼와 Zn 확산 소스를 로딩한 후,  $4 \times 10^{-6}$ Torr 까지 진공을 잡는다. 이때 Zn 확산 소스는 ZnAs와 ZnSe를 혼합하여 5g을 넣었다. 이렇게 고 진공상태를 유지하기 위해 ampoule은 수소와 산소를 이용해 섀딩(shielding)을 하였다. 그림 1은 ampoule 섀딩 공정조건 및 개략도를 나타낸 것이다. 이렇게 섀딩된 ampoule은 표 2.에 나타낸 DOE(Design Of Experimental: 실험설계)에 의해 확산로에 넣었다.

### 2.2 Zn 확산

확산된 웨이퍼의 광학적 특성을 분석하기 위해

표 1. PECVD를 이용한  $\text{SiO}_2$  박막 증착 조건.

	압력 [mTorr]	RF Power [W]	가스 [sccm]	온도 [°C]
하부 $\text{SiO}_2$	300	40	$\text{N}_2\text{O}$ : 350 $\text{SiH}_4$ : 700	50

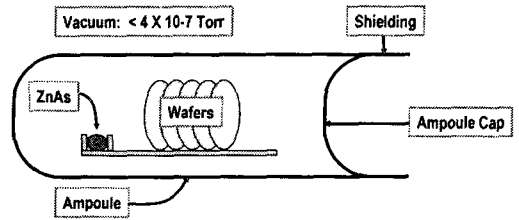


그림 1. Ampoule 섀딩 공정 조건 및 개략도.

표 2. Zn 확산을 위한 DOE.

인자		수준	
2 인자	확산 시간	3 수준	1 hr
			2 hr
			3 hr
온도	2 수준	775 °C	
		805 °C	

LED Fab에서 칩 공정을 진행하였다. n면과 p면 전극은 열증착기(Thermal Evaporator)를 이용하여 각각 AuGeNi/Au 구조와 /AuBe/Au 구조로 증착하였다. 사진식각공정을 이용하여 패턴을 형성하였으며 메탈에칭과 열처리 오믹 공정을 진행하였다. 그후 다이싱 공정, 그리고 염산계로 칩 표면 처리를 하였다.

이렇게 준비된 LED 칩은 Sorter LED 광분석기를 통해 한 웨이퍼당 10 개 이상의 칩을 20 mA에서 분석하였다. 전류-전압 특성과 전압-정전용량 특성은 각각 Agilent 4165 semiconductor parameters와 Agilent 4284 LCR meter를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각의 확산조건에 따른 Zn 확산 깊이를 나타낸 것이다. 확산깊이를 확인하기 위해 황산과 불산의 혼합 에천트로 백계 면을 에칭하여 광학현미경에 의해 측정하였다.  $\text{SiO}_2$  박막이 0Å과 500Å에 대해 뚜렷한 차이를 보였다. 0Å인 경우 확산시간이 3시간에서  $5\mu\text{m}$  이상 확산되었으나, 500Å에서는  $2\sim 3\mu\text{m}$ 의 확산깊이를 보였다.

그림 3은 인가전류 20 mA에서 측정된 IV 값으로, 확산전 전처리 공정에서  $\text{SiO}_2$  박막이 0Å과 500Å으로 분류하여 나타내었다.  $\text{SiO}_2$  박막이 0Å인 웨이퍼에 대해 805°C 확산은 시간에 따라 큰

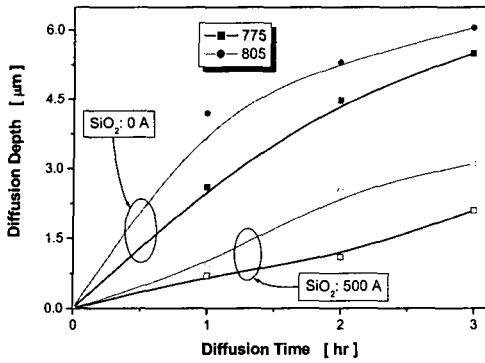
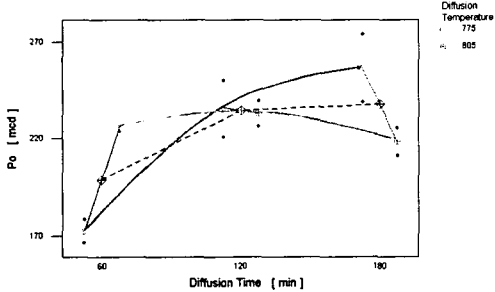
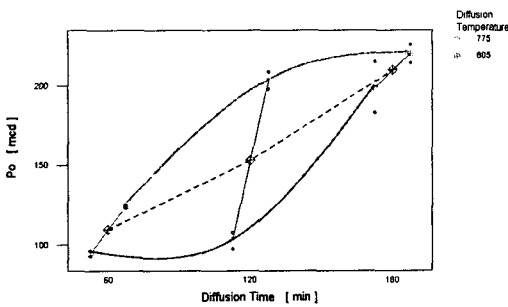


그림 2. 확산 조건에 따른 확산 깊이.

변화 없이 220 mcd 수준을 보이고 있으며 3시간에서는 점차 감소하는 경향을 보였다. 이러한 감소현상은 확산 깊이가 너무 깊어 p-n 접합부에서 발광된 빛이 외부로 방출되지 못하기 때문이다. 즉 확산 깊이가 3~5 $\mu\text{m}$  정도에서 가장 좋은 IV를 보인다. 775°C에서 확산된 웨이퍼는 확산시간이 3시간



(a) SiO<sub>2</sub> 박막 두께: 0 Å



(b) SiO<sub>2</sub> 박막 두께: 500 Å

그림 3. 20 mA 구동 전류에서 측정된 IV 분포.

에서 270 mcd의 IV 값을 보이며 확산시간에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 확산 깊이가 최적 깊이로 접근함을 의미한다. 그림 3(b)인 SiO<sub>2</sub> 박막 500 Å에서는 805°C, 3hr에서 가장 높은 IV를 보였으며, 확산 온도가 805°C인 웨이퍼에 대해 시간이 흐름에 따라 IV 증가속도는 감소하고 포화되는 경향을 보였다. 그러나 775°C에서 확산된 웨이퍼는 확산시간에 따라 급격한 IV 증가를 보여 더 긴 확산시간에서 높은 IV 값을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

그림 4는 775°C에서 확산된 웨이퍼로 제작된 LED 칩의 전류-전압 특성곡선을 나타낸 것이다. 그림 4에서도 SiO<sub>2</sub> 박막이 0 Å과 500 Å으로 구분이 되었는데, 500 Å 두께를 갖은 웨이퍼에서 더 높은 VF 값을 보인다. 이는 화학에칭을 하면서 C-V를 측정함으로써 확산농도를 계측하는 장비로부터 VF가 표면 carrier농도에 영향이 있음을 알 수 있었다. 즉, SiO<sub>2</sub> 박막의 두께가 0 Å일 경우 표면 carrier농도는 대부분  $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  이상을 보였으며, 500 Å의 경우에는 약  $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 을 나타내었다. 확산시간이 증가함에 따라 VF 값은 점차 감소하는 경향을 보이며 SiO<sub>2</sub> 박막이 500 Å 증착된 웨이퍼의 경우 그 감소가 뚜렷함을 보였다. 이는 확산시간이 증가하며 표면 carrier 농도가 계속 증가하여 SiO<sub>2</sub> 박막이 0 Å의 수준으로 접근함을 나타낸다.

그림 5는 775°C에서 확산된 웨이퍼로 제작한 LED 칩의 전압-정전용량 특성 곡선을 보여준다. 그림 5에서도 SiO<sub>2</sub> 박막의 유무에 따라 크게 구분된다. 일반적으로 도핑 농도가 높을 수록 역바이어

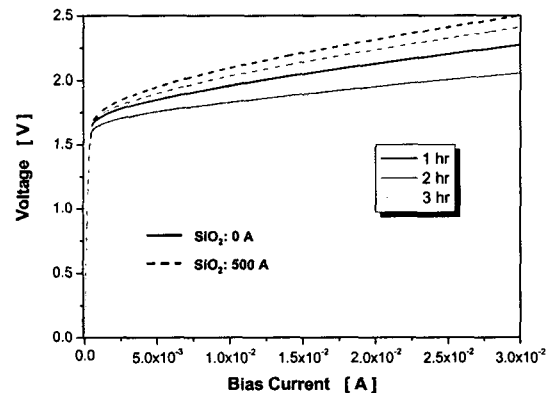


그림 4. 775°C에서 확산된 웨이퍼로 제작된 LED 칩의 전류-전압 특성 곡선.

스 전압 인가시 p-n 접합부의 공핍층이 얇아 높은 정전용량을 나타낸다. 그림 4의 전류-전압 특성 곡선과 그림 5의 전압-정전용량 특성 곡선을 근거로 SiO<sub>2</sub> 박막이 500Å 증착된 웨이퍼의 경우 확산 농도가 낮음을 확인할 수 있다.

그림 6은 본 연구에서 만들어진 LED 칩의 발광 스펙트럼을 보여준다. 발광스펙트럼은 n-type에서 As와 P의 함량에 따른 에너지 밴드 갭에 의해 변화되기 때문에 그림 7에서와 같이 모든 칩에 대해 피크 파장이 625~645 nm로 발광됨을 보인다. 본 연구에서는 As와 P의 함량이 0.60과 0.40을 사용하였기 때문이다.

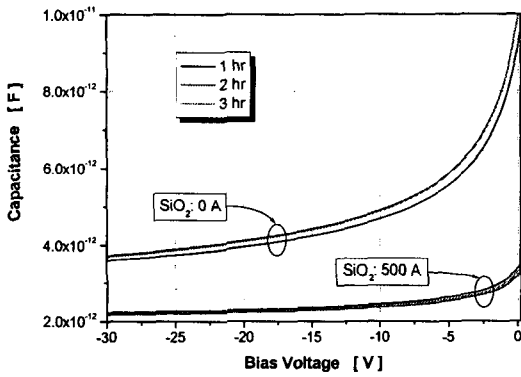


그림 5. 775°C에서 확산된 웨이퍼로 제작된 LED 칩의 전압-정전용량 특성 곡선.

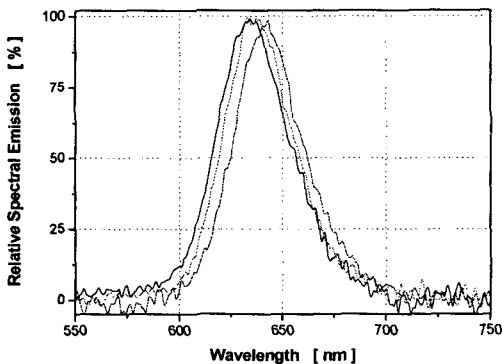


그림 6. 775°C에서 확산된 웨이퍼로 제작된 LED 칩의 발광 파장 스펙트럼.

#### 4. 결론

본 연구에서는 n-type GaAs<sub>0.60</sub>P<sub>0.40</sub> 웨이퍼에 높은 IV 특성을 갖는 LED 칩을 제작하기 위해 ampoule-tube 방식을 이용하여 Zn를 기상으로 확산시켰다. 확산 시간과 확산 온도 두 개의 인자를 가지고 최적공정 조건으로 ampoule을 투입하였다. 또한, SiO<sub>2</sub> 버퍼 박막의 유무에 따른 영향도 평가하였다. 먼저 확산 온도에서는 805°C에 비해 775°C에서 높은 IV 값을 보였으며(SiO<sub>2</sub> 버퍼 박막이 없는 경우), IV 증가도 시간에 따라 급격한 증가를 보였다. 그리고 확산 시간에 따른 IV 경향은 시간이 증가함에 따라 증가하는 특성을 보이지만 805°C, SiO<sub>2</sub> 버퍼 박막 0Å에 조건에서는 증가하지 않았다. 이는 확산 깊이가 너무 깊게 형성되었기 때문으로 사료된다. 마지막으로 SiO<sub>2</sub> 박막의 영향은 0Å에 비해 500Å에서 IV 증가 경향이 뚜렷하였다. 이것은 앞으로 SiO<sub>2</sub> 버퍼 박막을 있는 상태에서 확산시간을 더 길게 진행했을 경우 높은 IV 값을 얻을 수 있는 지에 대한 실험설계의 기초자료로 활용할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Ekobte, M. Cahay, and K. Roenker "Space-charge recombination currents and their influence on the dc current gain of AlGaAs/GaAs Pnp heterojunction bipolar transistors", J. Appl. Phys. Vol. 86, No. 12, 1999.
- [2] M. P. Chase, M. D. Deal, and J. D. Plummer "Diffusion modeling of Zn implanted into GaAs", J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 4, 1997.
- [3] Choon Bae Park and Keun-Joo Kim "Open-tube solid-state diffusion of Zn into n-type GaAs<sub>0.35</sub>P<sub>0.65</sub> from ZnO oxide films and electroluminescence", J. Appl. Phys. Vol. 83, No. 3, 1998.
- [4] M. Ogihara, M. Taninaka, and Y. Nakamura "Open-tube zinc diffusion of GaAs<sub>0.8</sub>P<sub>0.2</sub> using AlN and SiN<sub>x</sub> cap films", J. Appl. Phys., Vol. 79, No. 6, 1996.