

氧等离子体活化 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 低温键合工艺马 旭^{1,2}, 穆文祥^{1,2}, 侯 童¹, 董 岳¹, 余博文¹, 李 阳¹, 贾志泰^{1,3}

(1. 山东大学新一代半导体材料研究院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 山东大学深圳研究院, 广东 深圳 518057; 3. 山东省工业技术研究院, 济南 250100)

摘 要: 采用 O_2 等离子体活化键合技术, 实现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2 的低温直接键合。通过对 O_2 等离子体处理时间进行调控, 系统研究了接触角、羟基密度随处理时间的变化。随着 O_2 等离子体活化时间的增加, SiO_2 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片表面亲水性大幅度增强, 晶片表面的羟基密度明显提升。同时探究了退火温度对衬底表面质量及键合强度的影响, 发现键合强度随着退火温度的增加而提升, 但较高退火温度容易导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底的开裂。通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜对键合界面进行分析, 键合界面的 O、Ga、Si 元素在退火过程中发生充分扩散。测试说明, 采用 O_2 等离子体活化方法成功地实现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 晶片的异质集成。由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 衬底可以在不需要真空处理的情况下实现原子级的结合, 技术路线成本低, 因此本工作提出的直接键合技术将有助于推动 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 材料在器件方面的发展及应用。

关键词: β -氧化镓; 二氧化硅; 氧气等离子体活化; 低温直接键合; 异质集成

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3273-10

网络出版时间: 2024-08-28



氧化镓($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)单晶是继碳化硅(SiC)和氮化镓(GaN)之后的新一代半导体材料, 具有更大的禁带宽度(4.8 eV)^[1], 更高的击穿电场(8 MV/cm)^[2], 低的紫外截止边^[3], 更大的 Baliga 优值^[4]。此外氧化镓还具有硬度低、熔体法生长成本低的优点^[5-8], 也会让氧化镓在未来更广泛的应用于深紫外光电子器件、太阳能发电、风力发电、电动汽车等领域。由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的物理特性, 许多研究人员已经开发出先进的电子器件, 包括高频和高功率器件^[9-10]。然而, 氧化镓热导率低, 大功率器件散热是亟待解决的问题。将氧化镓与高热导率衬底键合是提升散热能力的重要手段。

晶圆键合是半导体器件领域不可或缺的一项关键技术, 它能够形成新的结构、高效制造、器件集成和降低成本^[11], 硅衬底具有低成本、高热导率的优点, 是众多异质集成的重要衬底材料。硅表面容易形成 SiO_2 层, SiO_2 表面结构由 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 三维网

络结构与不饱和 $\text{Si}-\text{O}$ 结构共同构成, 这种结构的存在有利于减低气泡产生的概率, 从而提高键合结合界面质量, 因此采用 SiO_2 作为中间层更容易实现硅与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的结合。同时 SiO_2 作为介电层, 其上氧化镓层制备横向器件时, 可以作为栅介质, SiO_2 层可以起到防止向下漏电的作用, 在横向器件中有重要意义。Hwang 等^[12]从大块 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 剥离 20~400 nm 范围内的薄片并利用 van der Waals 力异质集成到 SiO_2/Si 衬底。Zhou 等^[13]利用这些通过机械剥离方法制备的高质量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄片制备了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /绝缘体上(GOOI)晶体管。然而, 上述方法形成的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 异质结构是通过 van der Waals 力连接, 强度较弱。因此研究 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的高强度键合工艺是非常必要的。目前常用的制备异质结构室温键合方法是表面活性键合(SAB)。其中使用 Ar 离子束照射晶片表面进行表面活化处理, 并在超高真空条件下使活化表面接触, 在室温, 形成牢固

收稿日期: 2024-04-07。 修订日期: 2023-04-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52002219, 51932004); 广东省重点研发计划(2020B010174002); 深圳市基础研究计划(JCYJ20210324132014038)。

第一作者: 马 旭(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 贾志泰(1981—), 男, 博士, 教授;

穆文祥(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-04-07. Revised date: 2024-04-27.

First author: MA Xu (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 2664773087@qq.com

Correspondent author: JIA Zhitai (1981—), Male, Ph.D., Professor;

MU Wenxiang (1989—), Male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: z.jia@sdu.edu.cn; mwx@sdu.edu.cn

的键合界面^[14]。但是, SAB 表面活化键合对于 SiO_2 材料是不适用的, 此外超真空条件是 SAB 技术不可缺少的条件, 这限制了 SAB 技术的推广和应用。因此本工作利用羟基官能化表面之间的缩合反应, 通过 O_2 等离子体活化键合来进行 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2 的键合。这种方法已经可以运用于多种材料之间的键合过程, 包括 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ ^[15]、 $\text{SiC}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^[16] 和 SiO_2/Si ^[17]等。目前对于采用等离子体活化工艺实现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2 衬底的研究尚未深入。因此本工作重点分析了 O_2 等离子体活化处理对晶圆表面的影响, 包括接触角、粗糙度和表面化学成分的变化。同时, 也对退火温度对键合结构强度及热稳定性的影响和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 键合界面的结构和组成进行分析。

1 实验

1.1 制备

使用如图 1 所示的工艺步骤实现 SiO_2/Si 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的键合表面。 SiO_2/Si 衬底厚度为 $550\ \mu\text{m}$ 。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶是实验室自研优质单晶, 经过切磨抛成 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ 的衬底, 厚度为 $650\ \mu\text{m}$ 。分别将 2 个待键合晶圆放入酒精、丙酮和异丙醇中, 超声清洗 10 min, 取出后用去离子水冲洗, 然后用 N_2 吹干。同时, 使用反应离子刻蚀(RIE)设备(美国 oxford, PlasmaPro 100 Cobra)在 $6.661\ \text{Pa}$ 、 $300\ \text{W}$ 条件下采用氧等离子体处理 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2/Si 衬

底。将活化后的 2 个待键合晶圆进行初步对准贴合, 用镊子对晶圆表面施加压力, 使其键合界面的气体充分排出, 贴合更加紧密; 最后将贴合的晶圆放在加压平台上进行加压静置, 以完成其预键合过程。将预键合后的晶圆放入退火炉中进行低温退火以增强键合强度。

1.2 表征

采用美国 ZYGO 公司生产的 Verifire 型激光平面干涉仪测定衬底面型。采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000C1 型接触角测试仪测定了不同等离子体处理时间下晶片的接触角。此外, 通过采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum 100 型 Fourier 红外光谱仪测试不同等离子体处理时间下晶片亲水基团的变化。利用德国 Bruker 公司生产的 ICON 型原子力显微镜(AFM)表征等离子体处理前后晶片的 AFM 图像和表面粗糙度均方根(RMS)。采用日本 Ulvac-PHI 公司生产的 PHI 5000 Versaprobe II 型 X 射线光电子能谱(XPS)表征了等离子体处理前后晶片表面的元素变化。采用美国 Instron 公司生产的 3344 型万能材料测试机测试不同退火温度下键合对的键合强度。采用了日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察了键合界面的 SEM 横截面照片和元素分布。采用了美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 200KV 场发射型电子显微镜(TEM)观察了键合界面的 TEM 照片和元素分布。

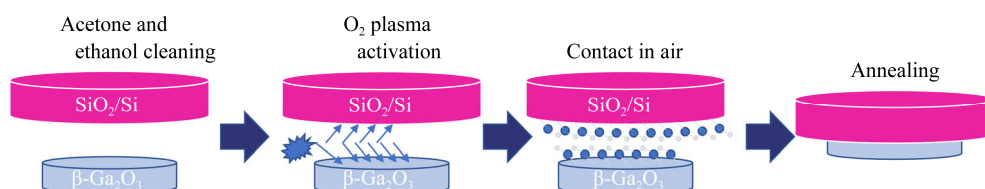


图 1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2/Si 的键合过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the bonding process between $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and SiO_2/Si

2 结果与讨论

2.1 衬底面型表征

待键合晶片的面型对键合面积以及键合质量具有重大的影响。面型用 PV(Peak to Valley)进行描述, 衬底表面最高点和最低点之间的高度差值, 数值越大代表了表面起伏越大。面型质量好的晶片可以完成键合面积的最大化并避免牛顿环的出现。面型质量差的晶片会导致大量牛顿环甚至键合失效现象的出现。图 2a 和图 2b 分别为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2/Si 待键合晶片的面型图像, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2/Si 晶片的 PV

分别为 2.743λ 和 1.530λ , 其中 $\lambda=632.8\ \text{nm}$ 。键合衬底的面型质量高, 满足键合的要求。

2.2 O_2 等离子体对表面物理特性的影响

图 3 为活化处理前后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2/Si 表面的 AFM 图像。晶圆直接键合需要一个非常光滑的表面, 在活化处理之前 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2/Si 样品表面的表面粗糙度(R_a)分别为 $0.159\ \text{nm}$ 和 $0.284\ \text{nm}$, 晶片表面起伏较为连续, 表面由尖峰和刻蚀峰组成。 SiO_2/Si 晶片在活化处理后除了具有多个突起, 其余表面由更小更均匀的表面组成, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片在活化处理后表面团簇状的纳米阵列变得更加密集, 产生

更多的小尖峰。同时 SiO₂/Si 和 β -Ga₂O₃ 在经过 240 s 的 O₂ 等离子体活化处理之后表面粗糙度升高, 这种情况是由于等离子体刻蚀的工艺导致的。粒子的随机

入射引起初始粗糙度, 即形成尖峰和低谷, 尖峰上蚀刻抑制剂的沉积产生不均匀的蚀刻造成粗糙度的进一步增加^[18-19]。

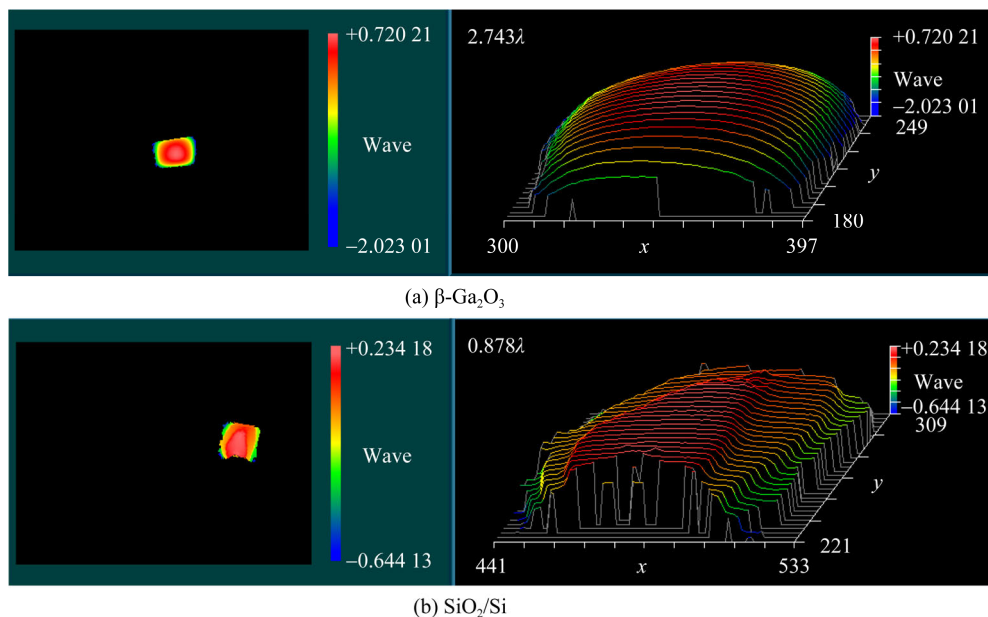
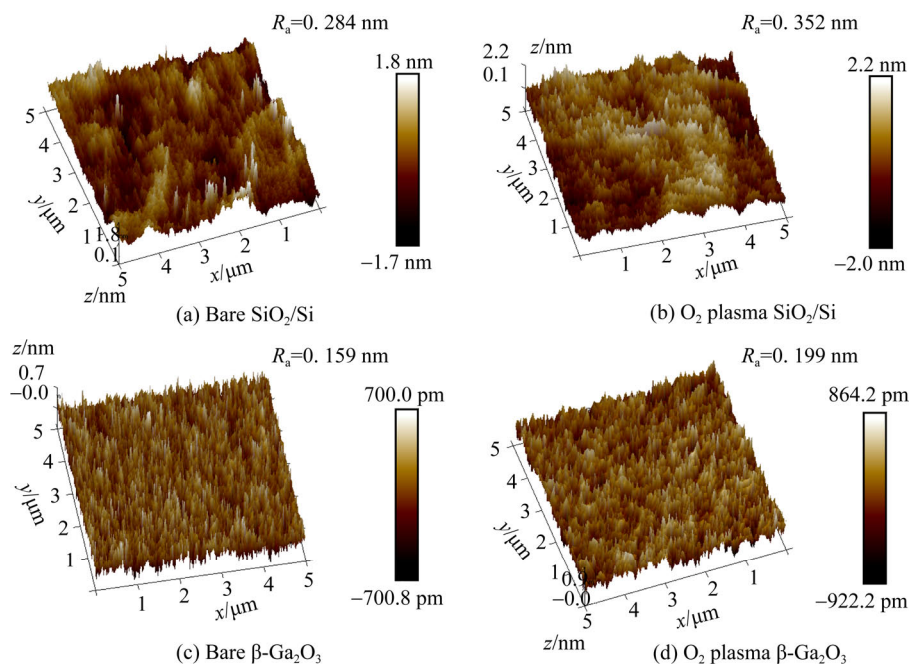


图 2 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂/Si 的面型图像
Fig. 2 Surface images of β -Ga₂O₃ and SiO₂/Si



R_a is average roughness.

图 3 β -Ga₂O₃ 和 SiO₂/Si 等离子体处理前后表面的 AFM 图像
Fig. 3 AFM images of the surface before and after SiO₂/Si and β -Ga₂O₃ plasma treatment

图 4 为 β -Ga₂O₃ 和 SiO₂/Si 在不同处理时间下晶片的接触角。由图 4 可见, 随着 O₂ 等离子体处理时间的增加, SiO₂/Si 和 β -Ga₂O₃ 表面的接触角呈现下降趋势。未经处理的 SiO₂/Si 晶片的接触角为 23°, 表明晶片表面具有一定的亲水性但未能满足键合的

要求。随着处理时间的增加, 接触角降低, 直到表面完全接触(接触角为 0°), 表明 O₂ 等离子体处理会显著改善 SiO₂/Si 晶片表面的亲水性。未经处理的 β -Ga₂O₃ 的接触角为 41.5°, 在 O₂ 等离子体处理之后接触角降低至 2°以下, 表面亲水性非常好。接触角

的变化可以直接体现了晶片表面亲水性质的变化,也能间接反映了晶片表面化学性质的变化,即表面羟基密度逐渐增加。接触角的降低有利于提升键合强度和键合面积。从结果推测,晶片亲水性的改善有可能源于晶片表面有机污染物的去除和表面改

性,当 O_2 等离子体处理时间足够长时, SiO_2 和 $\beta-Ga_2O_3$ 显示出不同的稳定接触角,相比较而言, SiO_2 的亲水性要强于 $\beta-Ga_2O_3$,可能是材料表面经等离子体处理后化学状态的差异性导致的,需要对晶片表面进一步测试分析。

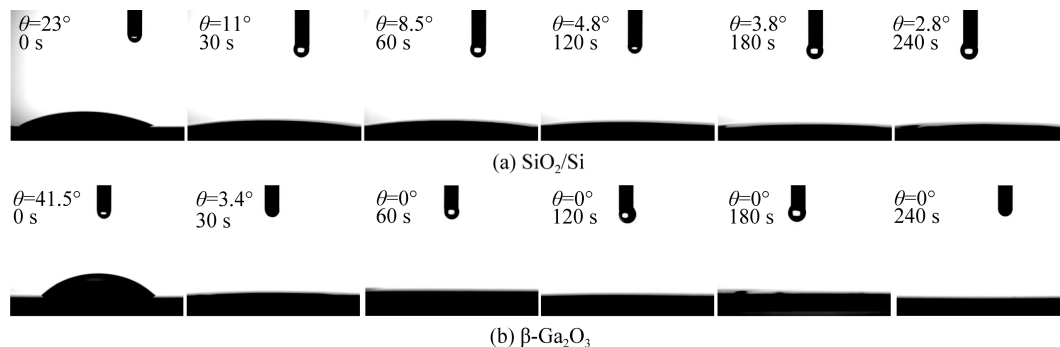


图4 不同等离子体处理时间 SiO_2/Si 和 $\beta-Ga_2O_3$ 的接触角

Fig. 4 Contact angles (θ) of SiO_2/Si and $\beta-Ga_2O_3$ for different plasma treatment times

2.3 表面化学成分表征

2.3.1 表面 FTIR 表征 图5为 $\beta-Ga_2O_3$ 和 SiO_2/Si 在不同处理时间下 FTIR 测试。图5a为 $\beta-Ga_2O_3$ FTIR 曲线随 O_2 等离子体处理时间的变化,在 2355 cm^{-1} 附近的透过峰归因于在 $\beta-Ga_2O_3$ 表面吸收的 H_2O 分子的 OH 弯曲振动^[20]。随着活化时间的增加吸收强

度略微增加,表明晶片羟基密度随着等离子体处理时间的增加而增加。图5b为 SiO_2/Si 衬底的 FTIR 曲线随等离子体处理时间的变化,其中 1110 cm^{-1} 处的吸收峰代表 Si—OH 键。随着等离子体处理时间的增加, Si—OH 谱线的吸收强度略微增加,表明随着等离子体处理时间的增加表面羟基密度的增加。

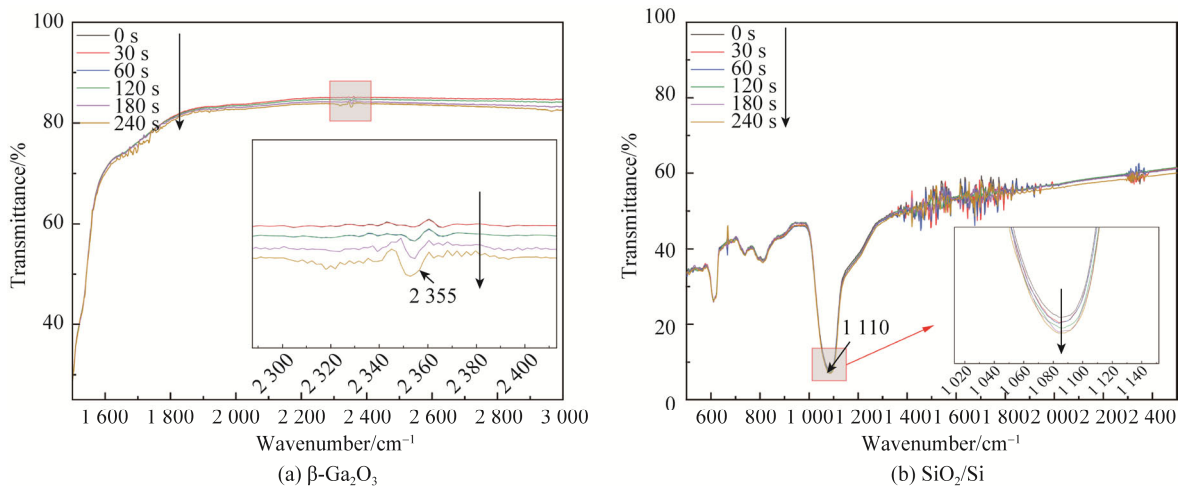


图5 不同等离子体处理时间后 $\beta-Ga_2O_3$ 和 SiO_2/Si 的 FTIR 测试

Fig. 5 FTIR test of $\beta-Ga_2O_3$ and SiO_2/Si after different plasma treatment time

2.3.2 表面 XPS 表征 由于等离子体具有极高的能量,作用于晶圆表面之后不仅去除了表面颗粒物,污染物,更会断裂其原有的化学键,改变其表面的化学性质,形成了更多的悬挂键,为晶片表面上的 H_2O 的解离吸附提供更多的吸附位点。利用 XPS 对活化时间为 0 s 和 240 s 的 SiO_2/Si 和 $\beta-Ga_2O_3$ 表面元素种类以及价态进行分析,探究等离子体活

化前后表面化学键种类及数量的变化。

图6为 O_2 等离子体处理前后的 SiO_2/Si 的 XPS 谱。图6a为 O_2 等离子体处理的 SiO_2 XPS 全谱,其表面含有 Si、O、C 3 种元素。图6b和图6c为等离子体处理前后的 SiO_2 表面的 Si 2p 光谱, Si 2p 光谱中位于 103.14 eV 的峰是 Si—O 引起的,位于 103.88 eV 的峰是 SiO_2 中的 Si—O—Si 键。图6d中 C 1s 谱图的变化

也显示了 O₂ 等离子体处理后的晶片表面 C 元素含量明显降低, 表明了 O₂ 等离子体处理去除了晶片表面污染物。图 6e 和图 6f 为 O₂ 等离子体处理的 SiO₂ 的 XPS O 1s 元素精细谱。其中 532.79 eV 的峰是 Si—O—Si 键引

起的, 531.77 eV 的峰是晶片表面的 Si—OH 导致的, 等离子体处理后的 Si—OH 密度增加了 20%。对比等离子体处理前后的 Si 2p 和 O 1s 光谱可以得到等离子体处理能够极大的提高 SiO₂/Si 衬底的羟基密度。

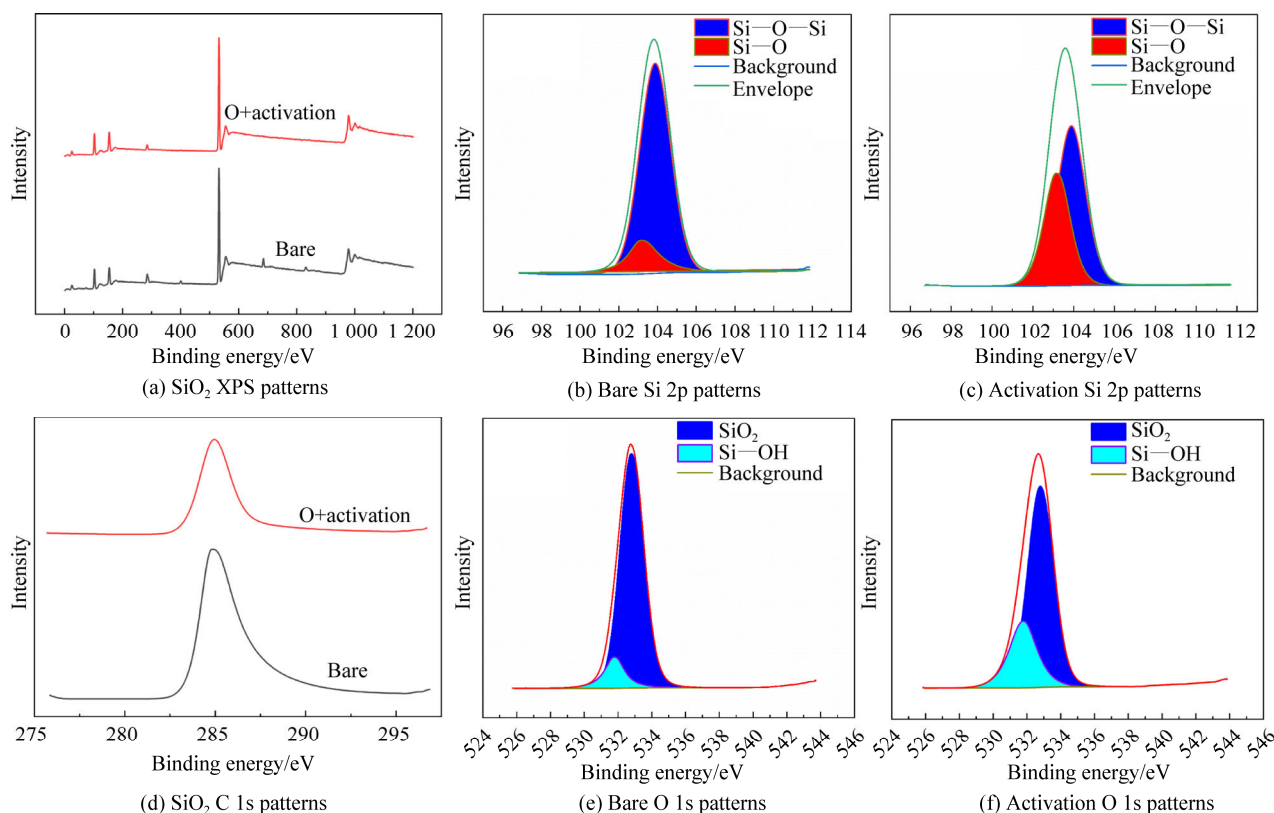


图 6 O₂ 等离子体处理前后 SiO₂/Si 的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectra of SiO₂/Si before and after O₂ plasma treatment

图 7 为等离子体处理前后的 β -Ga₂O₃ 的 XPS 谱。图 7a 为经 O₂ 等离子体处理的 β -Ga₂O₃ 的 XPS 全谱, 其表面含有 Ga、O、C 3 种元素。由图 7a 可见, 等离子体处理后的 C 元素明显降低, 表明了等离子体处理对晶片表面的清洗作用。图 7b 和图 7c 为 O₂ 等离子体处理后的 β -Ga₂O₃ 的 XPS Ga 3d 元素精细谱。Ga3d 的峰分离后得到 2 个 Gauss 峰, 峰位分别为 20.5 eV 和 19.4 eV。峰值较强的位于 20.5 eV 处的峰是来自 Ga³⁺。强度较低的位于 19.4 eV 的峰来自 Ga⁺, 在经过等离子体处理之后, Ga⁺ 占比略有降低, 表明了 O₂ 等离子体对表面的氧化作用。由图 7d 也可以看出经 O₂ 等离子体处理之后的 β -Ga₂O₃ 晶片表面 C 1s 峰值降低, 体现了等离子体对晶片的清洗作用。图 7e 和图 7f 为经 O₂ 等离子体处理的 β -Ga₂O₃ 的 XPS O 1s 元素精细谱。利用 Gauss 拟合方法, 可将该峰分解为 2 个独立的峰。在 530.5 eV 处的信号是由于在 β -Ga₂O₃ 薄膜中的 Ga—O 键引起

的。另 1 个峰位在 531.9 eV, 可归因于表面的 O—H 键。对比处理前后的全谱和 O 1s 精细谱可以分析得出, 经过等离子体处理之后, 晶片表面吸附的—OH 物质含量增加, β -Ga₂O₃ 表面的 O—H 占比也由 15% 增加至 21%。认为 O—H 是水中的氧原子(O_w)与表面 Ga 原子(Ga_s)结合形成 Ga_s—O_wH_w, H 与表面氧原子(O_s)结合形成 O_s—H_w 的断裂产生的。

2.4 β -Ga₂O₃/SiO₂ 键合界面测试

图 8 为 SiO₂/Si 与 β -Ga₂O₃ 在退火过程中的光学照片, 预键合之后, β -Ga₂O₃ 和 SiO₂/Si 晶片的大部分区域成功键合。在晶片的边缘上观察到 Newton 环, 边缘区域未结合的原因是 β -Ga₂O₃ 衬底有 1 个凸起的表面。图 8b 和图 8c 分别为在 150 °C 和 300 °C 退火后的键合对光学图片, 可以看出随着退火温度的升高, 在键合对的中心位置产生了气泡, 但是未产生裂纹。图 8d 为随着退火温度的增加键合界面会产生气泡以及沿<010>的裂纹。分析认为气泡是由

于被困在键合晶片中的水分子及键合界面发生脱水缩合产生的水分子热膨胀导致的。认为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 沿

$\langle 010 \rangle$ 方向的裂纹是 SiO_2 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之间的热膨胀系数不同引起的热应力导致的^[21]。

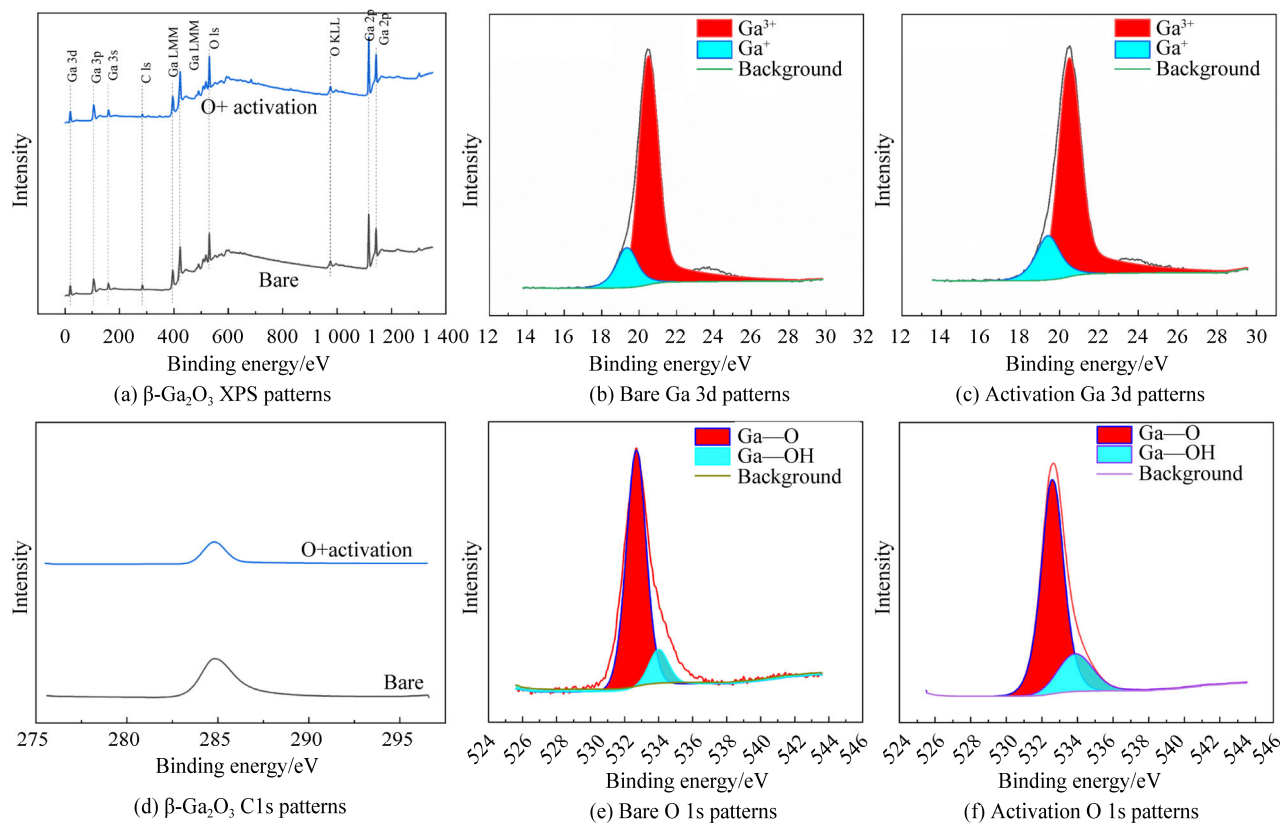


图 7 O_2 等离子体处理前后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ before and after O_2 plasma treatment

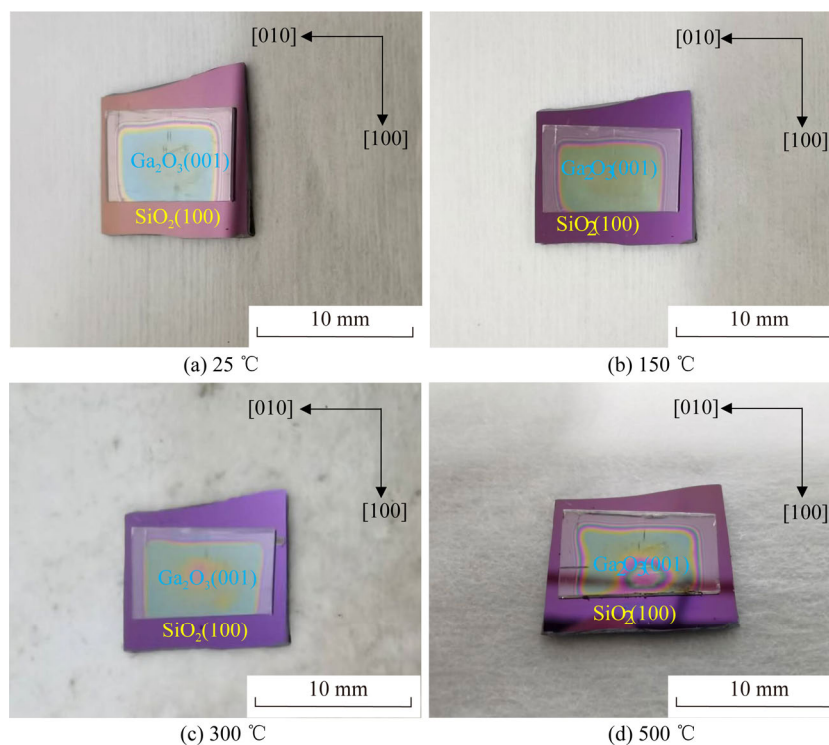


图 8 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2/Si 不同退火温度下的光学照片

Fig. 8 Optical images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bonding with SiO_2/Si at different annealing temperatures

图 9 为 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂ 键合对在室温、150、300、500 °C 退火处理后的键合强度。由图 9 可见, 随着退火温度的升高, 键合强度逐渐增加。在室温, 键合强度仅为 0.69 MPa, β -Ga₂O₃/SiO₂ 衬底主要通过 van der Waals 力和氢键结合, 键合强度较低, 此时的键合对无法承受后续的切割、研磨等加工过程中的应力。为了提高键合强度, 需要进行退火处理。在 150 °C 退火后键合强度升高至 3.82 MPa, 此时的衬底之间已经发生了部分羟基脱水缩合, 将弱的 van der Waals 力转化为强的共价键^[22]。当退火温度升高至 500 °C 时, 键合强度升高至 7.31 MPa, 键合界面的原子相互扩散, 导致更高的界面键合强度。此时的键合强度能够承受线切割加工的应力, 已经可以应用于器件的制备。

图 10 为 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂/Si 的键合界面的 SEM 照片。由图 10 可见, β -Ga₂O₃ 与 SiO₂ 具有非常好的键合界面, 未观察到有间隙的存在, β -Ga₂O₃ 与 SiO₂ 界面连接致密, 无分层现象, 也未观察任何裂纹和孔洞的存在, 这说明原子之间已经发生了充分的扩散。图 10b~图 10d 分别为键合界面的能谱面扫描测试结果, 发现键合界面主要有 O、Si 和 Ga 元素组

成, 其中 Ga 和 Si 元素在界面处发生了充分的扩散, 表示界面键合良好形成了高质量的晶圆键合。

为了进一步对键合界面进行观察, 采用聚焦离子束(FIB)进行了样品的制备。并进行了 TEM 观察, 图 11 为 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂/Si 的键合界面的 TEM 照片。图 11a 为 β -Ga₂O₃/SiO₂/Si 的异质的结构, 其中 SiO₂ 的厚度为 297.8 nm。图 11b 为 β -Ga₂O₃/

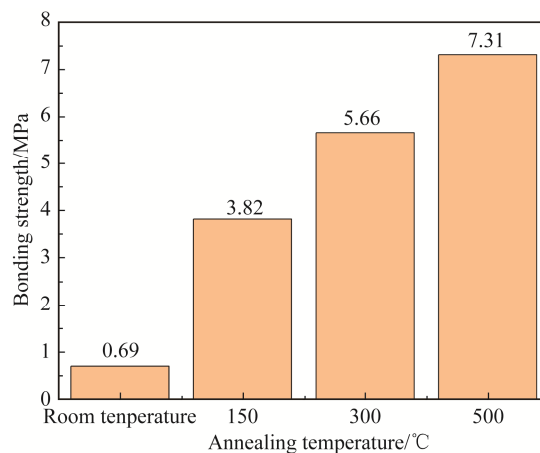
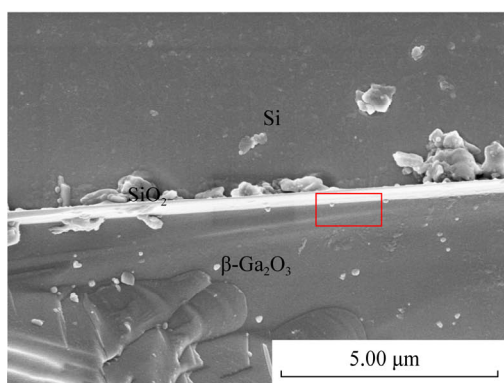
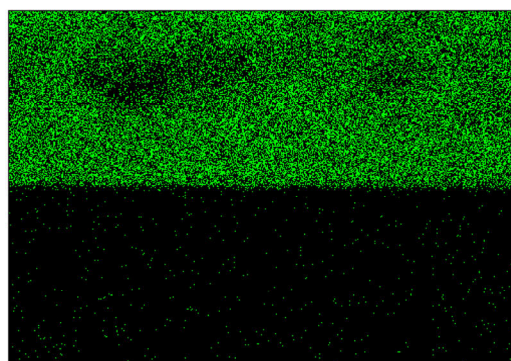


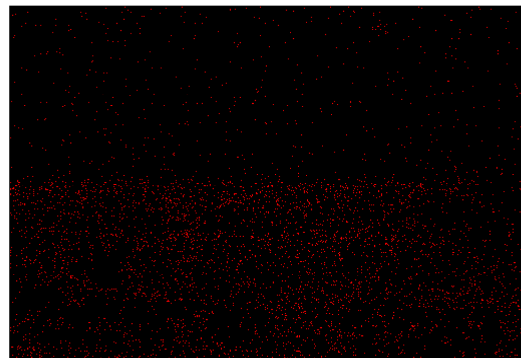
图 9 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂/Si 在不同退火温度下的键合强度
Fig. 9 Bonding strength of β -Ga₂O₃ with SiO₂/Si at different annealing temperatures



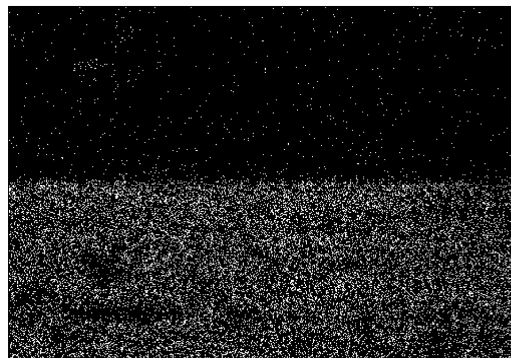
(a) SEM image of the β -Ga₂O₃/SiO₂/Si bonding interface



(b) Si element

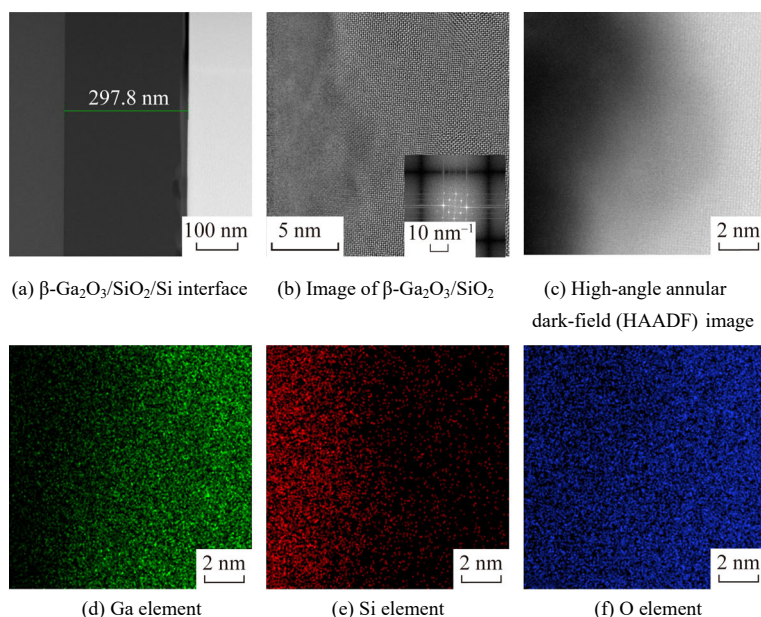


(c) O element



(d) Ga element

图 10 β -Ga₂O₃ 与 SiO₂ 的键合界面的 SEM 照片
Fig. 10 SEM images of the bonding interface of β -Ga₂O₃ with SiO₂

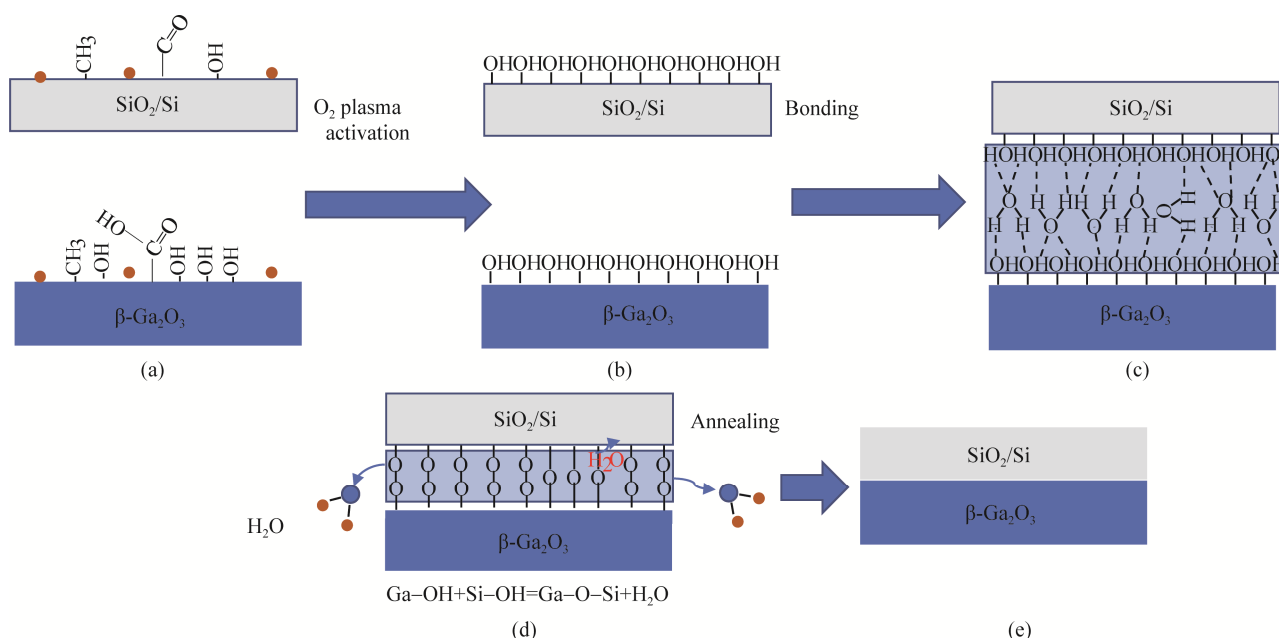
图 11 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面的横截面 TEM 照片Fig. 11 Cross-sectional TEM images of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ interface

SiO_2/Si 的键合界面 TEM 照片, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 表面实现原子结合, 没有界面空隙或裂缝。可以看出 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底原子排列有序, 具有完整的晶格排列, 这表明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底在键合过程中没有出现严重的结晶度损失。图 11d~图 11f 分别为 Ga、O、Si 元素在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 键合界面上分布情况, 可以看出键合界面元素分布均匀, 表明实现

良好的键合。

2.5 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 直接键合模型

低温直接键合的模型如图 12 所示。将氧等离子体活化的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2/Si 材料的低温直接键合模型分为 3 个过程: 1) 氧等离子体活化 SiO_2/Si 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面; 2) 室温条件下的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 的预键合; 3) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 低温退火阶段。

图 12 O_2 等离子体活化辅助的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 低温直接键合模型Fig. 12 O_2 plasma activation-assisted $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ low temperature direct bonding model

1) 氧等离子体活化 SiO_2/Si 衬底和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面由图 12a 和图 12b 可见, 经过氧等离子处理之

后的 SiO_2/Si 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面的颗粒污染物、有机物污染物和杂质残留得以去除, 并在晶片表面形成有

利于键合的官能团, 经过氧等离子处理之后的 SiO₂/Si 晶片生成新的 Si—O 键, 进而吸附空气中羟基, 再进一步吸附水分子形成水分子膜。 β -Ga₂O₃ 晶片的表面悬挂键密度增加, 这些表面高活性的悬挂键能够大幅提升晶片之间水分子的接触点位。

2) 室温条件下的预键合

由图 12c 可见, 由于经过氧等离子体处理后的晶片表面极度亲水, 表面吸附有大量的水分子, 当晶片在室温条件下进行接触时, 首先由表面吸附的水分子之间通过 van der Waals 力和氢键产生较弱的连接, 在此过程中水分子充分扩散, 填充两晶片之间的空隙。

3) 低温退火阶段

由图 12d 和图 12e 可见, 完成预键合之后, 两晶片之间形成了水分子层, 在 β -Ga₂O₃/SiO₂/Si 中, 一部分的水分子能够脱离接触表面逸出界面, 而一部分水分子受困于键合界面。随着退火温度的提高, 晶片之间的基团发生脱水缩合反应, 使得晶片之间的结合力由 van der Waals 力转化为共价键, 键合强度得到显著增强。同时, 水分子扩散进入氧化硅层, 导致氧化硅层膨胀填充空隙, 增加了接触面积。另外, 随着温度升高, 促进接触界面处原子的扩散, 进一步提升了键合强度。

3 结论

采用 O₂ 等离子活化在低温条件下实现了 β -Ga₂O₃ 和 SiO₂ 衬底的高强度键合。比较了 O₂ 等离子体活化前后表面亲水性、表面粗糙度和表面化学结构的变化。FTIR 测试结果表明, 随着等离子体处理时间的增加, β -Ga₂O₃ 和 SiO₂/Si 表面羟基密度的提高。XPS 测试结果也明显展示了等离子体处理前后表面亲水官能团的变化。O₂ 等离子体处理的衬底表面接触角极低。对键合晶片的面型进行测试, 发现由于 SiO₂/Si 表面和 β -Ga₂O₃ 衬底均是中间凸起, 边缘塌陷的形貌, 这与在键合对的边缘位置观察到未键合区域完全吻合。提高衬底的平坦度能提高键合性能。随着退火温度的升高, 键合强度逐渐增加, 能达到 7.31 MPa, 但是键合区域的边缘也会出现解键合和裂纹的现象。对键合界面进行了 SEM 和 TEM 分析, 结果表明 β -Ga₂O₃ 和 SiO₂ 之间存在紧密键合, Ga、O、Si 元素充分扩散, 并提出了氧等离子体活化 β -Ga₂O₃/SiO₂/Si 直接键合模型。

参考文献:

[1] HE H Y, ORLANDO R, BLANCO M A, et al. First-principles study of

the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases[J]. Phys Rev B, 2006, 74(19): 195123.

[2] GHOSH K, SINGISETTI U. Impact ionization in β -Ga₂O₃[J]. J Appl Phys, 2018, 124(8): 085707.

[3] MIYATA T, NAKATANI T, MINAMI T. Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors[J]. J Lumin, 2000, 87–89: 1183–1185.

[4] ZHANG H P, YUAN L, TANG X Y, et al. Progress of ultra-wide bandgap Ga₂O₃ semiconductor materials in power MOSFETs[J]. IEEE Trans Power Electron, 2020, 35(5): 5157–5179.

[5] FU B, MU W X, ZHANG J, et al. A study on the technical improvement and the crystalline quality optimization of columnar β -Ga₂O₃ crystal growth by an EFG method[J]. CrystEngComm, 2020, 22(30): 5060–5066.

[6] TOMM Y, KO J M, YOSHIKAWA A, et al. Floating zone growth of β -Ga₂O₃: A new window material for optoelectronic device applications[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2001, 66(1–4): 369–374.

[7] MU W X, JIA Z T, YIN Y R, et al. High quality crystal growth and anisotropic physical characterization of β -Ga₂O₃ single crystals grown by EFG method[J]. J Alloys Compd, 2017, 714: 453–458.

[8] VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, YOSHIKAWA Y, et al. Large-size β -Ga₂O₃ single crystals and wafers[J]. J Cryst Growth, 2004, 270(3–4): 420–426.

[9] GONG H H, ZHOU F, XU W Z, et al. 1.37 kV/12 A NiO/ β -Ga₂O₃ heterojunction diode with nanosecond reverse recovery and rugged surge-current capability[J]. IEEE Trans Power Electron, 2021, 36(11): 12213–12217.

[10] YAN Q L, GONG H H, ZHANG J C, et al. β -Ga₂O₃ hetero-junction barrier Schottky diode with reverse leakage current modulation and BV²/Ron, sp value of 0.93 GW/cm²[J]. Appl Phys Lett, 2021, 118(12): 122102.

[11] MU F, IGUCHI K, NAKAZAWA H, et al. Room temperature SiC-SiO₂ Wafer bonding enhanced by using an intermediate Si nano layer[J]. ECS J Solid State Sci Technol, 2017, 6(5): P227–P230.

[12] HWANG W S, VERMA A, PEELAERS H, et al. High-voltage field effect transistors with wide-bandgap β -Ga₂O₃ nanomembranes[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(20): 203111.

[13] ZHOU H, MAIZE K, QIU G, et al. β -Ga₂O₃ on insulator field-effect transistors with drain currents exceeding 1.5 A/mm and their self-heating effect[J]. Appl Phys Lett, 2017, 111(9): 092102.

[14] SHEN Z H, XU W H, CHEN Y, et al. Wafer-scale single-crystalline β -Ga₂O₃ thin film on SiC substrate by ion-cutting technique with hydrophilic wafer bonding at elevated temperatures[J]. Sci China Mater, 2023, 66(2): 756–763.

[15] TONG Q Y, FOUNTAIN G, ENQUIST P. Room temperature SiO₂/SiO₂ covalent bonding[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(4): 042110.

[16] CHENG Z, MU F W, YOU T G, et al. Thermal transport across ion-cut monocrystalline β -Ga₂O₃ thin films and bonded β -Ga₂O₃-SiC interfaces[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(40): 44943–44951.

[17] NAGATA M, SHIRAHAMA R, DUANGCHAN S, et al. Fabrication of silicon-on-diamond substrate with an ultrathin SiO₂ bonding layer[J]. Jpn J Appl Phys, 2018, 57(6S1): 06HJ08.

[18] MARTIN M, CUNGE G. Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon[J]. J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom, 2008, 26(4): 1281–1288.

[19] ALAM A U, HOWLADER M R, DEEN M J. The effects of oxygen plasma and humidity on surface roughness, water contact angle and

- hardness of silicon, silicon dioxide and glass[J]. J Micromech Microeng, 2014, 24(3): 035010.
- [20] HADJIIVANOV K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy[M]//Advances in Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2014: 99–318.
- [21] LIANG J B, TAKATSUKI D, HIGASHIWAKI M, et al. Fabrication of β -Ga₂O₃/Si heterointerface and characterization of interfacial structures for high-power device applications[J]. Jpn J Appl Phys, 2022, 61: SF1001.
- [22] PLÖBL A. Wafer direct bonding: Tailoring adhesion between brittle materials[J]. Mater Sci Eng R Rep, 1999, 25(1–2): 1–88.

Low Temperature Bonding of β -Ga₂O₃/SiO₂ by Oxygen Plasma Activation

MA Xu^{1,2}, MU Wenxiang^{1,2}, HOU Tong,¹ DONG Yue¹, YU Bowen¹, LI Yang¹, JIA Zhitai^{1,3}

(1. Institute of Novel Semiconductors, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Shenzhen Research Institute of Shandong University, Shenzhen 518057, Guangdong, China;

3. Shandong Research Institute of Industrial Technology, Jinan 250100, China)

Extended Abstract

Introduction β -Ga₂O₃ as a ultra-wide bandgap semiconductor material with a great development potential has a bandgap width of 4.8 eV, and a theoretical breakdown electric field of 8 MV/cm. Its Baliga advantage value of β -Ga₂O₃ is also several times greater than that of silicon carbide (SiC) or gallium nitride (GaN). However, the low thermal conductivity of β -Ga₂O₃ seriously affected the device's heat dissipation and the application in the high-power field. Wafer bonding is an indispensable key technology in semiconductor devices, which enables the formation of new structures, efficient fabrication, device integration, and cost reduction. The silicon substrate with the advantages of low cost and high thermal conductivity is an important substrate material for heterogeneous integrations. SiO₂ layer is easily formed on the surface of silicon, and the surface structure of SiO₂ consists of a Si–O–Si three-dimensional network structure together with an unsaturated Si–O structure, and the existence of this structure is conducive to reducing the probability of bubble generation, thus improving the quality of the bonding interface, so it is easier to realize the bonding of silicon and β -Ga₂O₃ by using SiO₂ as an intermediate layer. This paper was to analyze the effect of O₂ plasma activation on the wafer surface, including changes in contact angle, roughness, and surface chemical composition. In addition, the effect of annealing temperature on the strength and thermal stability of the bond structure and the structure and composition of the β -Ga₂O₃/SiO₂ bond interface was also discussed.

Methods SiO₂/Si substrate with the thickness of 550 μ m and β -Ga₂O₃ single crystals substrate with the thickness of 650 μ m were prepared. The two wafers were cleaned with alcohol and acetone via ultrasonic cleaning, and isopropanol for 10 min, then rinsed with deionized water and blown dry with N₂. Also, β -Ga₂O₃ and SiO₂/Si substrates were processed by oxygen plasma in a reactive ion etching (RIE) equipment (PlasmaPro 100 Cobra, Oxford Instrument Co., UK) at 50 mtorr and 300 W. The two activated wafers to be bonded were initially aligned and bonded, and pressure was applied to the wafer surface with tweezers to fully expel the gas from the bonding interface and make the bonding closer. Finally, the bonded wafers were placed on a pressurized platform for pressurized resting to complete the pre-bonding process. The pre-bonded wafers were placed in the annealing furnace for low-temperature annealing to enhance the bonding strength. A testing machine was used to determine the bond strength of the bonded pairs at different annealing temperatures. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to determine the bonded interface images and elemental distribution.

Results and discussion The contact angle and hydroxyl density with treatment time were investigated via adjusting the treatment time of O₂ plasma. The hydrophilicity of SiO₂ and β -Ga₂O₃ wafers greatly enhances, and the hydroxyl density on the wafer surface improves as the O₂ plasma activation time increases. O–H in β -Ga₂O₃ is produced by the breakage of oxygen atoms (O_w) in water that combines with surface Ga atoms (Ga_s) to form Ga_s–O_wH_w, and H combines with surface oxygen atoms (O_s) to form O_s–H_w. The effect of annealing temperature on the surface quality and bonding strength was also investigated. The results indicate that the bonding strength increases with the increase of annealing temperature. When the annealing temperature increases to 500 °C, the bond strength increases to 7.31 MPa. However, this process leads to the cracking of the β -Ga₂O₃ substrate. Some cracks in β -Ga₂O₃ occur due to the thermal stress resulting from the different thermal expansion coefficients between SiO₂ and β -Ga₂O₃. β -Ga₂O₃ and SiO₂ surfaces are atomically bonded with no interfacial voids or cracks. The bonding interface's elements O, Ga, and Si are fully diffused during annealing.

Conclusions In this study, a high-strength bonding of β -Ga₂O₃ and SiO₂ substrates was achieved at low temperatures via O₂ plasma activation. The FTIR analysis showed an increase in the hydroxyl density of the β -Ga₂O₃ and SiO₂/Si surfaces with the increase in plasma treatment time. The XPS and FTIR analysis demonstrated the changes in the hydrophilic functional groups on the surfaces before and after the plasma treatments. The bond strength gradually increased with the annealing temperature and reached 7.31 MPa, but unbonding and cracking also occurred at the edges of the bonded regions. The SEM and TEM images of the bonding interface demonstrated the existence of tight bonding between β -Ga₂O₃ and SiO₂ with full diffusion of elements Ga, O, and Si. In addition, a model for direct bonding of oxygen plasma-activated β -Ga₂O₃/SiO₂/Si was also proposed.

Keywords β gallium; silicon dioxide; oxygen plasma activation; low-temperature direct bonding; heterogeneous integration