

GaAs 衬底生长的立方 GaN 晶片键合技术*

孙元平** 付 羿 渠 波 王玉田 冯志宏 赵德刚

郑新和 段俐宏 李秉臣 张书明 杨 辉

(中国科学院半导体研究所光电子研究发展中心, 北京 100083)

姜晓明 郑文莉 贾全杰

(中国科学院高能物理研究所同步辐射研究室 X 射线漫散射实验站, 北京 100039)

摘要 利用晶片键合技术通过多层金属膜成功地把立方相 GaN LED 结构键合到新衬底 Si 上, 并且利用湿法腐蚀技术去掉了原 GaAs 衬底. SEM 和 PL 观察表明, 利用键合技术可以完整地把立方相 GaN 外延薄膜转移到新的衬底上而不改变外延层的物理和光学性质. XRD(X 射线衍射) 结果分析显示, 键合后的样品中出现了新的合金和化合物: AuGa_2 , Ni_4N , 意味着用来作为黏附层和形成 Ohm 接触的 Ni/Au 膜与 p-GaN 形成了紧密的结合, 保证了金属膜与 GaN 层的牢固度和界面的小接触电阻, 成功地完成了键合, 为下一步以 GaAs 吸收衬底生长的 GaN 基器件的研制打下了基础.

关键词 GaN 晶片键合 立方相 衬底去除

晶片键合技术^[1](wafer bonding technique) 一般是指不经过任何微胶层或施加外力的情况下, 把两个镜面抛光的晶片在室温下键合在一起的过程. 目前一般包括熔融键合^[2](fusion bonding)、阳极键合^[3](anodic bonding)、低温玻璃键合^[4](low temperature glass bonding)、低共熔体键合^[5](eutectic bonding) 以及黏合键合^[6](adhesive bonding) 等. 良好的晶片键合应该具有以下特征: (i) 键合所采用的工艺对样品的表面没有不良的影响, 键合后的表面应该平整光滑; (ii) 键合后样品的界面应该平整, 不存在空洞; (iii) 键合工艺应该不影响器件原来的物理和光学性质. 晶片键合技术具有很广泛的实际应用与商业开发价值. 它可以代替厚外延薄膜材料的外延生长而直接把所需的外延层材料键合到衬底上^[1], 如在功率器件的制作上, 把轻掺杂的单晶 Si 键合到重掺杂的 Si 上来代替外延生长^[7]. 在 SOI 的制作上, 通过键合形成的 SOI 结构^[8], 可以把高开启电压和低开启电压器件集成到同一个芯片上, 而这在外延生长中是不可能做到的. 为了增强集成微系统的功能, 也需要把不同性质的薄膜材料集成到同一个衬底上去, 如通过晶片键合把激光二极管集成到 Si 集成电路上. 另外, 晶片键合技术被广泛应用于改善在吸收衬底上生长的 LED 结构中的吸收问题上, 如在 $\text{AlGaInP}/\text{GaAs}$ LED^[9,10] 上, 通过键合技

2001-03-30 收稿, 2001-09-10 收修改稿

* 国家“八六三”计划基金和国家杰出青年基金及国家自然科学基金-RGC 联合基金资助项目

** E-mail: ypsun@red.semi.ac.cn

术把该结构键合到玻璃上并且去除了 GaAs 衬底, LED 的出光效率增加到未键合前的 3 倍以上。

GaN 以及 GaN 基 III-V 族化合物因其特有的带隙范围而具有的优良的电学、光学性质和优异的材料机械性而使其在光学器件、电子器件以及特殊条件下的半导体器件领域(如图形和图像的全色显示、高密度信息存储和短波辐射探测等领域), 有着广阔的应用前景, 引起了多学科专家的极大兴趣^[11~13]。GaN 和 Si 之间的晶片键合可以为 GaN 基材料的外延生长、器件的工艺制作提供一个全新的研究方向。由于 GaN 基材料主要是外延生长的, 主要是在蓝宝石(纤锌矿结构)和 GaAs 衬底(闪锌矿结构)上外延生长的, 但它们和外延层之间的晶格失配分别达到了 14% 和 20%, 由此而导致的外延层的缺陷密度很大。用传统的外延方法得到的六角相 GaN 的缺陷密度^[14~18]一般在 10^{10} cm^{-2} , 而侧向外延的最好结果可以达到 10^6 cm^{-2} ; 立方相 GaN 的异质外延中的位错密度比六角相的还要大。因此需要一种与 GaN 的失配度较小的衬底。以 GaN 为衬底来外延生长 GaN 可以最大程度地减少外延层的缺陷浓度, 提高材料质量。以 GaAs 为衬底的立方相 GaN, 由于其衬底的价格较蓝宝石衬底低, 且容易解理, 因此引起了众多研究人员的极大兴趣。但是以 GaAs 为衬底的立方相 GaN LED 结构, 衬底对于有源区所发出的光具有很强的吸收作用。如果采用键合方法把外延层键合到新村底上, 再去除吸收衬底, 就可以极大地改善出光效率。此外, 如果 GaN 材料和 Si 键合成功, 不但可以制作可见光波长范围内的光学晶体, 而且可以实现集 GaN, InGaN 强蓝光 LEDs, LDs 和 Si 基器件的优良性能于一体的新型光电子器件, 具有十分广阔的应用前景。

本文利用晶片键合技术, 探索了 GaN/Si 之间的键合条件, 成功地把 GaAs 衬底生长的立方相 GaN 转移到新的衬底 Si 上, 用湿法腐蚀法去掉了吸收的 GaAs 衬底。利用 SEM, PL 和 XRD 对薄膜性质进行了研究, 讨论了键合过程对 GaN 外延层的影响, 为下一步器件的制作打下了良好的基础。

1 实验

立方相 GaN 外延层是在 Si 掺杂的 GaAs(001)衬底上利用 MOCVD(金属有机物化学汽相外延)方法外延生长的, H_2 被用来作为载体气体, NH_3 , TEGa , CP_2Mg 分别被用作 N, Ga 和 Mg 的源。首先在 550°C , GaAs 衬底上生长 5 min 的 GaN 缓冲层, 然后在 850°C 下分别生长 n-GaN, In-GaN 有源区和 p-GaN 层。取出样品, 在氮气, 750°C 下退火 5 min, 以激活掺镁的 p-GaN 层; 然后在 1% 的 HF 溶液中浸泡 1 min, 去除样品表面的氧化膜。利用常规的清洗工艺清洗, 氮气吹干后, 在真空度小于 10^{-6} Pa 的溅射炉中依次淀积上 Ni(8 nm)/Au(8 nm)的多层金属膜。同样, Si 片也利用相同的清洗工艺清洗, 并且在溅射炉中溅射上 $\text{Ti/Pt/Au/In} = 40/75/100/4 \times 10^4 \text{ nm}$ 的多层金属膜。溅射金属膜后的 Au/Ni/p-GaN 样品在 400°C 、空气中快速退火 1 min, In/Au/Pt/Ti/Si 片在 400°C , 氮气的保护下退火 1 min, 以保证淀积的金属与半导体形成良好的 Ohm 接触。

圆形线性传输方法(circle-transform line method, C-TLM)^[19,20]被用来测量接触的比接触电阻。C-TLM 图案的内圆直径 r 为 $150 \mu\text{m}$, 圆环的宽度 d 分别为 95, 70, 50, 40, 32, 26 和 $20 \mu\text{m}$ 。被圆环分开的两个接触间的总电阻为

$$R_t = \frac{R_s}{2\pi} \times \left[\ln\left(\frac{r+d}{r}\right) + L_t\left(\frac{1}{r+d} + \frac{1}{r}\right) \right], \quad (1)$$

R_s 是 p-GaN 的层电阻, L_t 是传输长度. 测量不同环间距间的总电阻, 并且作出 $\ln \frac{r+d}{r} \sim R_t$ 的图, 利用最小二乘法拟合出直线, 其斜率即为 R_s , 在 R_t 轴上的截距等于 $R_s L_t / r\pi$. 因此, 比接触电阻为

$$\rho_c = (L_t)^2 R_s. \quad (2)$$

淀积上金属膜的立方相 GaN 晶片和 Si 片放在特制的不锈钢器具(我们称之为“键合器”)中, 通过轴向压力压合在一起. 在扩散炉中 230℃ 以及氮气保护下退火 15 min. 然后在氮气的保护下冷却至室温, 完成键合过程. 键合后的样品放入 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ 的腐蚀液中浸泡 2 h, 以去掉 GaAs 衬底. 在腐蚀过程中要不时地进行搅拌, 以使腐蚀的过程均匀. 如果要加快腐蚀速度, 可以适当地提高双氧水在溶液中的比例.

我们利用扫描电子显微镜观察了键合后样品的截面图以及腐蚀掉 GaAs 衬底后的表面图, 利用光荧光测量了样品的光荧光谱, 最后利用 X 射线衍射方法分析了键合后的样品情况.

2 结果及分析

键合后样品的结构如图 1 所示: p-GaN 上淀积上金属 Ni/Au 是为了与 p 型层形成 Ohm 接触^[14,15]. 利用 C-TLM 方法得到的 Au/Ni 与 p-GaN 在 400℃ 下退火 1 min 的比接触电阻为 $7.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ti/Pt/Au 也是为了与 Si 形成良好的 Ohm 接触, 在 400℃ 下退火 1 min 得到的比接触电阻为 $3.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$. 因此, 退火后键合所得到的样品因为金属与半导体的接触所带来的电阻很小. 为了不影响外延层的各种性质, 键合的过程最好在较低的温度下进行, 因此选用了熔点较低金属 In 来作为黏接层. 整个键合的工作是在超净环境中进行的, 键合界面的机械强度可以满足后工艺的正常清洗、打磨以及解理的要求. 利用超强的超声波来检测键合后样品的牢固度, 在经过 15 min 的超声测试后, 在显微镜下观察样品没有发现任何的破裂行为.

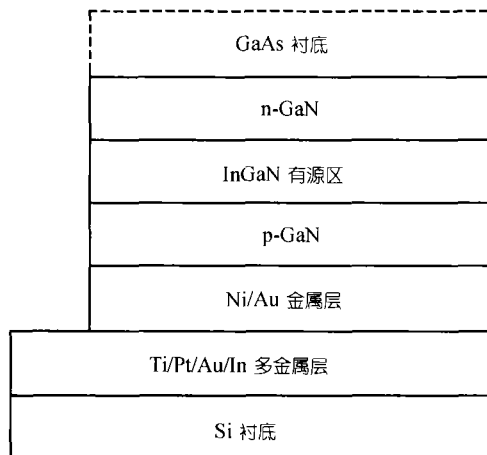


图 1 立方相 GaN LED 与 Si 通过多层金属薄膜键合后的样品示意图, 虚线部分表示在键合后经过腐蚀液去掉的 GaAs 衬底

为了观察键合样品的界面情况, 我们用扫描电子显微镜对样品的截面进行了观察. 样品的横截面是经过 $1 \mu\text{m}$ 的金刚砂打磨的, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 中左边的部分是外延生长的立方相 GaN 及其衬底 GaAs, 由于其放大倍数比较小且打磨面比较粗糙, 所以 GaN 以及 GaAs 的界面不能够明显地区分开来. 其中标记为 I, II 的区域分别为键合后样品的上下表面以外的空间. 右边是键合后的新衬底 Si. 中间白色的线就是在键合中作为 Ohm 接触层和黏合层的多层金属层. 图 2(b) 是横截面的放大图, 在大多数的界面区域, 键合是完整的.

腐蚀掉 GaAs 衬底后, 样品的表面 SEM 图如图 3 所示. 可以看出, 表面是十分光滑的, 没有发现任何腐蚀坑, 腐蚀液并没有对 GaN 层的表面造成任何影响. 图 4 是腐蚀完成后的样品的光荧光谱与 n-GaN:Si 的光荧光谱的比较, 其峰值波长均在 387.6 nm. 键合后且去除掉 GaAs

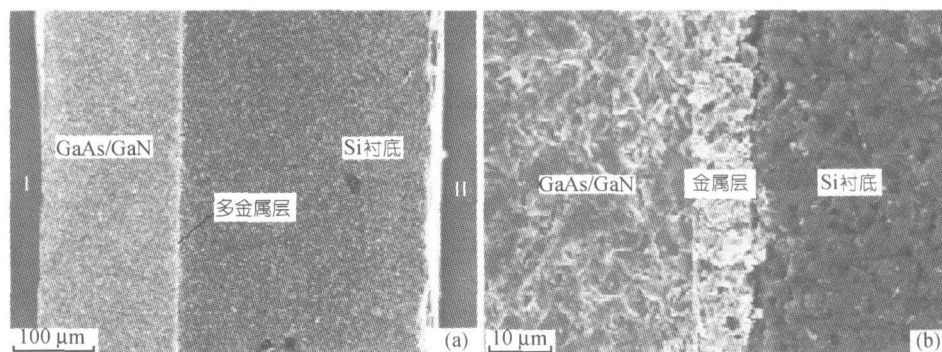


图2 键合后的样品经过打磨后的侧面 SEM 图

(a) 样品横截面的总体示意图,其中标记为 I, II 的区域分别为键合后样品的表面和底面以外的空间,中间白色区域为键合所采用的金属层;(b) 界面部分的放大示意图

衬底后外延层薄膜的顺序与以 GaAs 为衬底外延生长的样品的薄膜顺序是相反的:即外延后的样品从 GaAs 衬底开始为 GaN 缓冲层/n-GaN/InGaN 有源区/p-GaN;而键合并去除 GaAs 衬底的样品的薄膜顺序从键合界面开始依次为 p-GaN/InGaN 有源区/n-GaN/CaN 缓冲层,其最上层的薄膜为 n-GaN(缓冲层的薄膜很薄,可以忽略)。因此键合后的光学特性应该与同样条件下生长的、淀积了同样厚度的 GaN:缓冲层和 n-GaN:Si 层的样品的光荧光谱相比较。由图 4 中可以看出,其主峰值的峰位是一样的,只是其半高宽有所展宽。这表明立方相 GaN 已经通过晶片键合的方法完整地转移到了新的衬底 Si 上了,而这种方法并没有改变外延层的主要光学性质。其半高宽的展宽应该与键合后样品的光荧光测量方式有关,测量是从 GaN 缓冲层开始的,而缓冲层的晶体由于应力以及晶格失配等原因其质量较外延层有相当大的差距,因此就出现了半高宽的展宽效应。

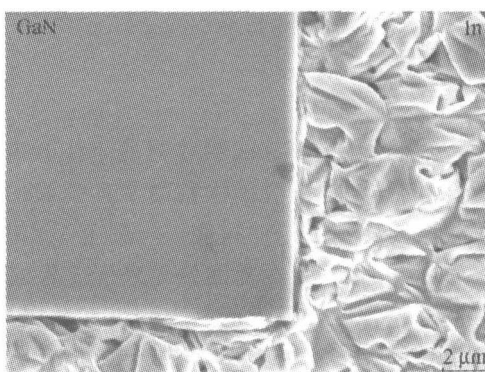
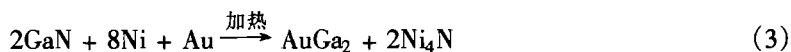


图3 腐蚀掉 GaAs 衬底后的 GaN 表面 SEM 图

为了研究金属可能与 p-GaN 发生的反应,我们对样品进行了 X 射线物相的分析,所得到的 $\omega/2\theta$ 谱线如图 5 所示。图中除了立方相 GaN 的(002)、(004)衍射峰和键合中所采用的金属单质峰以外,还出现了一些新的峰。物相分析表明它们是两种新的物质 AuGa_2 , Ni_4N 的衍射峰。这是在键合的退火过程中形成的新物质。这说明 Ni, Au 在退火的过程中相互扩散与 p-GaN 发生了反应。反应的方程式如下所示:

正是由于 GaN 的界面与金属发生了互扩散反应, Ni/Au 层与 p-GaN 层紧密地结合在一起,增强了键合的牢固度,使得键合后的样品能够经受住超声检测、打磨以及化学腐蚀等后续工艺过程。而 Ni/Au 与 GaN 发生的反应也保证了金属与 p-GaN 形成了较小的接触电阻^[16],降低了界面的接触电阻。因此,在 GaN 外延层成功地转移到新衬底 Si 的过程中,这个反应起着十分重要的作用。



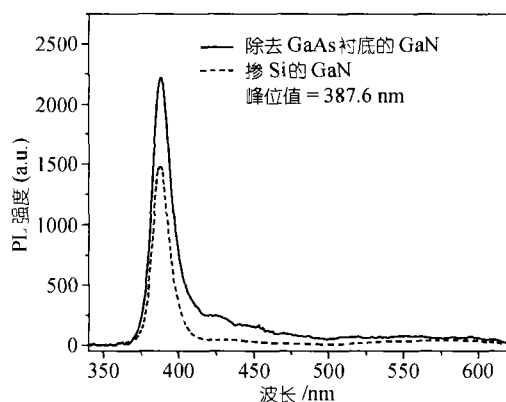


图 4 GaAs 衬底腐蚀掉后样品的光荧光谱与掺 Si 的 GaN 的光荧光谱的比较,其峰值发光波长均为 387.6 nm

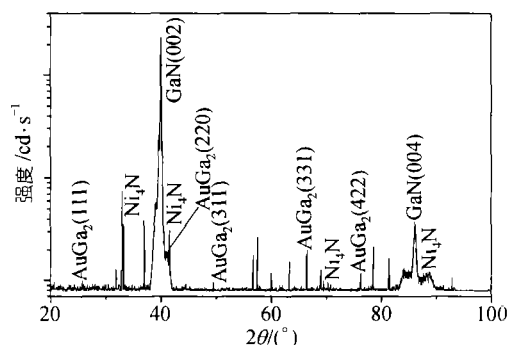


图 5 GaAs 衬底去除后的 X 射线衍射谱

3 结论

我们研究了 GaAs 吸收衬底上生长的立方相 GaN 和 Si 的晶片键合. 去除了 GaAs 衬底后,我们详细地研究了横截面及其表面的微结构,表明了 GaN 外延层已经成功地从外延生长衬底而转移到了新的衬底——Si 上. XRD 分析结果表明:在退火的过程中,Au 通过扩散到达了 p-GaN 的表面,在界面处与之反应生成了 AuGa_2 ;同时,Ni 也与 GaN 发生反应而生成了 Ni_3N ,保证了键合后样品界面的牢固度和金属与界面间较小的接触电阻. 从而为改善以 GaAs 为衬底生长的立方相 GaN 的出光效率,利用 GaN 来外延生长高质量的 GaN 打下了基础.

参 考 文 献

- 1 Tong Q Y, Gosele U. Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technique. New York: Wiley, 1999
- 2 Lasky J B, Stiffler S R, White F R, et al. Silicon-on-insulator (SOI) by bonding and etch-back. In: Proc IEDM 1985 (Oiscataway), 1985. 684 ~ 689
- 3 Obermeier E. Semiconductor wafer bonding: Science, technology and applications. Proc Electrochem Soc, 1995, 95-97: 212 ~ 214
- 4 Field L A, Muller R S. Fusing silicon wafers with low melting temperature glass. Sensors Actuators A, 1990, 23: 935 ~ 938
- 5 Wang C Y, Lee C C. A eutectic bonding technology at a temperature below the eutectic point. In: 42nd Electronic Component Cof, San Diego. 1992. 502 ~ 506
- 6 Frank N, Peter E, Edvard K, et al. Low temperature full wafer adhesive bonding. J Micromech Microeng, 2001, 11: 100 ~ 107
- 7 Shimbo M, Furukawa K, Fukuda K, et al. Silicon-to-silicon direct bonding method. J Appl Phys, 1986, 60: 2987 ~ 2989
- 8 Colinge J P. Silicon-on-insulator Technology: Materials to VLSI. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic, 1997
- 9 Horng R H, Wu D S, Wei S C, et al. AlGaInP/AuBe/glass light-emitting diodes fabricated by wafer bonding technology. App Phys Lett, 1999, 75(2): 154 ~ 156
- 10 Horng R H, Wu D S, Wei S C, et al. AlGaInP light-emitting diodes with mirror substrates fabricated by wafer bonding. App Phys Lett, 1999, 75(20): 3054 ~ 3056
- 11 Nakamura S, Mukai S T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. App Phys Lett, 1994, 64: 1687 ~ 1689
- 12 Nakamura S, Senoh M, Nagahama S I, et al. Room-temperature continuous-wave operation of InGaIn multi-quantum-well-structure laser

- diodes with a long lifetime. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 868 ~ 870
- 13 Xu D P, Wang Y T, Yang H, et al. Investigation on quality of cubic GaN/GaAs (100) by double-crystal X-ray diffraction. *Science in China, Ser E*, 1999, 42(5): 517 ~ 522
 - 14 Ho J K, Jong C S, Chiu C C, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films. *J Appl Phys*, 1999, 86(8): 4491 ~ 4493
 - 15 Kim J K, Je J H, Lee J L, et al. Microstructural investigation of Ni/Au ohmic contact on p-type GaN. *J Electrochem Soc*, 2000, 147 (12): 4645 ~ 4651
 - 16 Kim J K, Je J H, Lee J W, et al. Microstructural and electrical investigation of Ni/Au ohmic contact on p-type GaN. *J Electr Mat*, 2001, 30(2): L8 ~ L12
 - 17 Inada Masahiro, Noda Susumu, Chutinan Alongkarn, et al. Coherent two-dimensional lasing action in surface-emitting laser with triangular-lattice photonic crystal structure. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(3): 316 ~ 318
 - 18 Nakamura S J, Shigefusa F, Chichibu. *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*. New York: Taylor & Francis, 2000
 - 19 Ho J K, Jong C S, Chiu C C, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by oxidation of Ni/Au films. *J Appl Phys*, 1999, 86(8): 4491 ~ 4497
 - 20 Marlow, G S, Das M B. The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance. *Solid-state Electr*, 1992, 25(22): 91 ~ 96