



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107204282 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201710491945.1

(22)申请日 2017.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107204282 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(73)专利权人 北京科技大学  
地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 李成明 贾鑫 魏俊俊 陈良贤  
安康 郑宇亭 黑立富 刘金龙

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务所有限  
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51)Int.Cl.

H01L 21/18(2006.01)

H01L 21/78(2006.01)

(56)对比文件

CN 104157744 A,2014.11.19,

CN 105350019 A,2016.02.24,

CN 106783998 A,2017.05.31,

EP 2428980 A1,2012.03.14,

WO 2017087255 A1,2017.05.26,

审查员 代智华

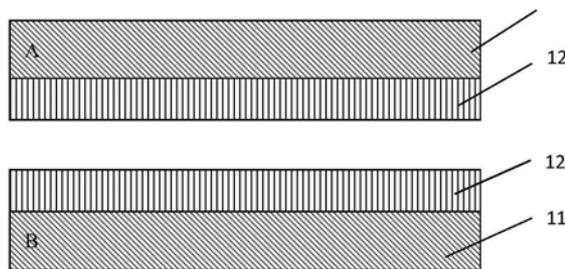
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法

(57)摘要

本发明是基于GaN原始衬底去除生长金刚石的一种方法,属于半导体工艺技术领域,通过非自支撑氮化镓对粘及粘结剂中加入低热膨胀系数、高热导率材料,以CVD法在氮化镓上沉积金刚石膜,实现金刚石基氮化镓晶片。其步骤如下:1)非自支撑的GaN晶片清洗;2)将两个GaN面旋涂高温粘结剂对粘,粘结剂添加填充材料;3)固化粘结剂;4)用湿法刻蚀和ICP选择性刻蚀GaN原衬底;5)在暴露的GaN表面沉积介电层,然后将晶片在金刚石乙醇悬浮液中超声处理;6)将处理后的晶片沉积金刚石膜;7)刻蚀另一面衬底并沉积介电层和金刚石薄膜;8)双面沉积金刚石的晶片去除粘结剂。与传统的键合方法相比,可以更高效快捷得到低界面热阻的金刚石基GaN复合晶片。



1. 一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征是在于使用含有填充材料的粘结剂将两块非自支撑氮化镓晶片对粘来缓解因去除衬底和热膨胀系数失配引入的应力,使用含有填充材料的粘结剂,既能解决粘结剂固化收缩率过大的问题,又能增加粘结剂的导热系数和机械强度;刻蚀单侧原始衬底,在暴露的氮化镓表面沉积介电层,沉积金刚石,获得单侧具有金刚石基氮化镓晶片;接下来刻蚀另一侧原始衬底,沉积介电层,沉积金刚石薄膜;去除中间的粘结剂,获得两块金刚石基氮化镓晶片;

其中:粘结剂为陶瓷基复合型耐高温修补剂,填充材料为高热导率、低热膨胀系数的金刚石细粉,在陶瓷基复合型耐高温修补剂中按质量比1:1的比例添加金刚石细粉,粒度为w10。

2. 如权利要求1所述一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于具体实施步骤为:

(1) 用稀释的盐酸清洗两个非自支撑氮化镓圆片,用去离子水冲洗,干燥;

(2) 在两个非自支撑GaN圆片的正面旋涂粘结剂,旋涂转速为1000rpm-5000rpm,时间为30-60秒;

(3) 将两个涂有粘结剂的非自支撑GaN圆片机械按压粘结,在室温下保持12h~24h,然后在干燥箱中80℃保温2h,之后再干燥箱中150℃保温3h,自然冷却至室温使粘结剂固化;

(4) 将正面粘结的非自支撑氮化镓圆片的单侧衬底以湿法刻蚀和ICP选择性刻蚀去除;

(5) 在暴露的氮化镓表面用磁控溅射法沉积生长介电层SiNx;

(6) 将沉积介电层后的晶片在1%~30%的金刚石乙醇悬浮液中超声;

(7) 将处理后的晶片介电层朝上,利用CVD沉积厚度为50μm~500μm的金刚石薄膜;

(8) 重复步骤(4)、(5)、(6)、(7)在另一面沉积金刚石薄膜;

(9) 将双面生长金刚石基氮化镓晶片放入沸水水浴锅中浸泡,去除粘结剂,晶片将分为两个金刚石基氮化镓晶片。

3. 如权利要求2所述一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于步骤(4)所述的湿法刻蚀和ICP选择性刻蚀是选用一个热熔胶棒粘接对粘的氮化镓圆片一面,另一面硅衬底浸没在HF:HNO<sub>3</sub>为3:1的酸液中,保证热熔胶棒粘结面硅衬底不能接触酸液;湿刻蚀结束后,用去离子水冲洗干净,去除热熔胶棒,用丙酮清洗圆片,再用去离子水清洗圆片,烘干后,用ICP选用氯基气氛刻蚀GaN形核层。

4. 如权利要求2所述一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于步骤(5)在沉积生长介电层SiNx的过程中,沉积参数为:硅为靶材,沉积功率80w~150w,氮气流量10~30sccm,氩气流量10~30sccm,腔压0.1Pa~0.8Pa,介电层厚度为30nm~1000nm。

5. 如权利要求2所述一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于步骤(6)所述超声功率为30W~100W,超声时间为1-5分钟。

6. 如权利要求2所述一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于步骤(7)利用CVD沉积厚度为50μm~500μm的金刚石薄膜时,沉积参数为:沉积温度:600~900℃,CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>为0.1%~10%,氩气流量3.0slm~5.0slm,腔压为2.5~4.0Pa,功率8~10kw。

## 一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法

### 技术领域

[0001] 本发明设计了一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,特别提出了一种利用两个非自支撑氮化镓正面粘结,并在粘结剂中添加低热膨胀系数、高热导率的材料的方法,缓解因衬底去除和热膨胀系数失配引入的应力,改善粘结剂的导热性能,该方法属于半导体工艺技术领域。

### 背景技术

[0002] 半导体器件和电路的热控管理是制造任何具有成本效益的电子和光电产品的关键设计要素。有效的热控技术是降低电子或光电子器件在性能最大化时的工作温度,同时提高可靠性。例如微波晶体管、发光晶体管和激光器。根据使用要求,这类器件已经在硅、砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)。近年来,氮化镓(GaN),氮化铝(AlN)和其他宽间隙半导体已被使用,成为电力电子和可见光产生光电子学的新选择。氮化镓材料具有高电子迁移率、高击穿电压、导热性能比GaAs、InP、Si,从而更适用于高功率器件应用。

[0003] 由于GaN基半导体材料具有禁带宽度大、直接间隙、电子漂移速度快和耐高温耐高压等优点,在制作大功率、高频电子器件以及光电器件方面具有优势。目前GaN材料主要外延生长在Si、蓝宝石、SiC等衬底上,而这些衬底材料具有相对较低的热导率,严重制约GaN器件散热问题,限制了GaN器件的性能。因此寻找具有高导热衬底材料成为解决散热问题的关键。金刚石具有很高的热导率(800~2000W/mK),所以金刚石基GaN相比硅基GaN、蓝宝石基GaN以及SiC基GaN具有更好的散热优势。

[0004] 众所周知,金刚石是人类已知物质中导热性能最好的,因此自20世纪80年代通过CVD沉积金刚石实现商业化以来,半导体行业一直采用金刚石散热片来改进热管理,优化热管理的目的是使金刚石散热器或金刚石层接近产生热量的电子或光电子器件,这意味着在薄的芯片附近安装金刚石膜。金刚石薄膜制备目前有三种方法:微波等离子体CVD、热丝CVD和直流等离子体CVD法。沉积金刚石是在真空室内在沉积金刚石的衬底上提供游离态的气体和形成金刚石的碳源,在CVD沉积金刚石中常用的碳源有甲烷(CH<sub>4</sub>),通常情况下,乙烷、一氧化碳、乙炔也可作为碳源,氢气作为离化气体,有时可以添加少量的氧气作为辅助。

[0005] 美国专利US7595507描述了一种以GaN外延层与金刚石沉积原子连接得到的GaN/金刚石技术和器件。美国专利US 9359693描述了一种金刚石上氮化镓晶片的制造设备和制造方法,利用金刚石薄膜替代Si基GaN衬底,应用于芯片热沉材料。第四团队实验室的Francis D和加利福尼亚大学的Wasserbauer J在《Diamond and Related Materials》杂志中报道了利用原子键合技术,得到氮化镓-金刚石晶片,并且讨论了热膨胀差异引起晶片的翘曲和变形,并且认为在晶圆变形和热膨胀系数失配等方面还存在挑战。布里斯托大学的Dong Liu和元素6公司的Daniel Francis和Firooz Faili等人在《Scripta Materialia》报道了一种利用LPCVD在氮化镓上沉积一层30nm的介电层后,用不同粒度的纳米金刚石晶种在氮化镓上沉积金刚石,但是没有考虑去除原始衬底后氮化镓变形和热膨胀系数失配引起的应力集中,以及引入的晶种对氮化镓的损坏,在界面处形成连续的通孔,导致氮化镓裂

缝。布里斯托大学的Huarui Sun和Roland B.Simon和元素6公司的Daniel Francis在《APPLIED PHYSICS LETTERS》中报道一种在氮化镓背面沉积金刚石的方法,主要讲述了降低过渡层厚度和降低金刚石形核层厚度来降低界面热阻的方法,文中未提出如何安装临时载体以及原始衬底去除后氮化镓破损情况。

[0006] 中国专利ZL201410344916.9曾提出一种基于外延层转移实现金刚石基GaN的方法,其主要步骤是在临时载体正面旋涂粘结剂,将Si基GaN和临时载体正面键合,将硅衬底去除,在金刚石正面生长介质层,激活金刚石正面;在室温下实现以临时载体为支撑的GaN圆片和金刚石的键合再退火,用粘结剂去除液分离金刚石与临时载体,使GaN外延层转移到金刚石上。此方法的缺点是界面热阻高,不利于充分发挥金刚石衬底高导热性能;键合均匀性较低,容易产生键合盲点,导致器件失效。

### 发明内容

[0007] 本发明提出了一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其目的是解决临时载体问题及减小衬底去除后氮化镓晶片应力问题。这种结构不仅解决了GaN与粘结剂的热膨胀系数失配问题,还能降低粘结剂固化收缩率,还能提高粘结剂的导热系数及机械强度,同时得到的金刚石基GaN晶片属于外延生长,GaN与金刚石衬底的良好结合及其之间的低界面热阻,充分发挥金刚石高导热性能的潜力。这种结构材料可以用于解决高功率器件的散热问题。

[0008] 一种基于非自支撑GaN对粘制备金刚石基GaN的方法,其特征在于使用含有填充材料的粘结剂将两块非自支撑氮化镓晶片对粘来缓解因去除衬底和热膨胀系数失配引入的应力,使用含有填充材料的粘结剂,既能解决粘结剂固化收缩率过大的问题,又能增加粘结剂的导热系数和机械强度;刻蚀单侧原始衬底,在暴露的氮化镓表面沉积介电层,沉积金刚石,获得单侧具有金刚石基氮化镓晶片;接下来刻蚀另一侧原始衬底,沉积介电层,沉积金刚石薄膜;去除中间的粘结剂,获得两块金刚石基氮化镓晶片。

[0009] 本发明具体步骤如下:

[0010] 1) 先用丙酮超声清洗两个非自支撑GaN圆片,再用乙醇超声清洗,再用去离子水进行清洗干净,无乙醇残留,然后再用稀释的盐酸清洗,最后用去离子水冲洗,保证无酸残留,然后干燥,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:0TD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm;

[0011] 2) 在两个非自支撑GaN圆片的正面旋涂粘结剂,旋涂转速为1000rpm~5000rpm,时间为30-60秒;以陶瓷基复合型耐高温修补剂做为粘结剂,另外选择低热膨胀系数、高热导率的材料作为填充材料(如金刚石粉);

[0012] 3) 将两个涂有粘结剂的非自支撑GaN圆片机械按压粘结。在室温下保持12h~24h,然后在干燥箱中60℃~120℃保温2h~4h,之后在干燥箱中120~200℃保温3h~5h,自然冷却至室温使粘结剂固化;

[0013] 4) 将正面粘结的非自支撑氮化镓圆片的单侧衬底以湿法刻蚀法和ICP法选择性刻蚀去除,选用一个热熔胶棒粘接对粘的氮化镓圆片一面,另一面硅衬底浸没在HF:HNO<sub>3</sub>为3:1的酸液中,保证热熔胶棒粘结面硅衬底不能接触酸液;湿刻蚀结束后,用去离子水冲洗干净,去除热熔胶棒,用丙酮清洗圆片,再用去离子水清洗圆片,烘干后,用ICP选用氯基气氛

刻蚀GaN形核层,刻蚀完后,用去离子水清洗干净后烘干,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm;

[0014] 5) 在暴露的氮化镓表面用磁控溅射法沉积介电层SiN<sub>x</sub>,沉积参数为:硅为靶材,沉积功率80w~150w,本底真空小于 $4.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ,氮气流量10~30sccm,氩气流量10~30sccm,腔压0.1Pa~0.8Pa,介电层厚度为30nm~1000nm;

[0015] 6) 将沉积介电层后的晶片在1%~30%的金刚石乙醇悬浮液中超声,此时介电层面朝下,提高引晶密度,超声功率不宜过高,超声功率范围为30W~100W,时间不宜过长,1-5分钟,超声后,用去丙酮冲洗晶片表面,烘干;

[0016] 7) 将处理后的晶片介电层朝上,利用直流电弧等离子体CVD沉积 $50\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 厚的金刚石膜(沉积金刚石方法不限于直流电弧等离子体CVD沉积,热丝CVD和MPCVD方法同样适用该方法),沉积参数:沉积温度为:600~900℃,CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>为0.1%~10%,氩气流量3.0slm~5.0slm,腔压为2.5~4.0Pa,功率8~10kw;

[0017] 8) 重复第4)、5)、6)、7)步在另一面沉积金刚石薄膜;

[0018] 9) 将双面生长金刚石膜的晶片放入水浴锅中浸泡,去除粘结剂,用丙酮超声清洗获得的两个氮化镓/金刚石晶片,再用乙醇超声清洗,最后用去离子水冲洗干净,烘干后再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,之后放入洁净室内。

[0019] 本发明的优点:

[0020] 1) 将两个非自支撑GaN晶片对粘,作为临时载体和待生长晶片,可一次性获得两块GaN/金刚石晶片,提高了材料的使用效率,并且在去除衬底后缓解了应力释放;

[0021] 2) 粘结剂能长时间承受高温等离子体环境冲击而不开裂,因此正面粘结的非自支撑GaN晶片适用于CVD沉积金刚石膜;

[0022] 3) 通过在粘结剂中添加高热导率、低热膨胀系数的材料,降低了粘结剂固化收缩率和热膨胀系数,增加了粘结剂的导热系数及机械强度;

[0023] 4) 得到的金刚石基GaN晶片结合良好,界面热阻低,充分发挥了金刚石高导热性能的潜力。

## 附图说明

[0024] 图1是两个Si基GaN样品示意图,

[0025] 图2是两个Si基GaN样品粘接及粘结后刻蚀单面硅衬底示意图,

[0026] 图3是两个Si基GaN样品粘结后刻蚀单侧氮化镓硅衬底示意图,

[0027] 图4是沉积SiN<sub>x</sub>介电层和沉积金刚石膜示意图,

[0028] 图5是刻蚀另一侧氮化镓的硅衬底及沉积SiN<sub>x</sub>介电层和沉积金刚石膜示意图,

[0029] 图6是去除中间粘结剂后分为两个金刚石基GaN样品示意图,

[0030] 图中附图标记说明如下:

[0031] 11为硅衬底,12为氮化镓,13为粘结剂,14为金刚石,15为介电层。

## 具体实施方式

[0032] 结合附图进一步描述本发明的技术解决方案。

[0033] 实施例1:

[0034] 1. 准备样品:先用丙酮超声清洗两个硅基Ga<sub>2</sub>N圆片,再用乙醇超声清洗,再用去离子水进行清洗干净,无乙醇残留,然后再用稀释的盐酸清洗,最后用去离子水冲洗,保证无酸残留,然后干燥,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,如图1(A)和图1(B)所示。

[0035] 2. 调制粘结剂:在陶瓷基复合型耐高温修补剂中按照质量比1:1的比例添加金刚石细粉,粒度为w10,搅拌均匀。

[0036] 3. 在Si基Ga<sub>2</sub>N圆片正面(GaN表面)旋涂调制好的粘结剂,根据不同厚度需要用1000-5000转/秒的速率进行旋涂,旋涂时间不宜过长,将两个Si基Ga<sub>2</sub>N圆片对粘,在室温下固化12h-24h,然后在80℃烘箱中保温2h,最后在150℃烘箱中保温3h,缓慢冷却至室温,如图2所示。

[0037] 4. 利用硝酸与氢氟酸按照3:1的比例配置刻蚀液,将固化后的晶片单侧硅衬底浸入刻蚀液中,静置等待刻蚀,待硅衬底被刻蚀完后,再用电感耦合等离子体(ICP)选用氯气气源选择性刻蚀Ga<sub>2</sub>N形核层及过渡层,刻蚀完成后用去离子水清洗干净后烘干,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,如图3所示。

[0038] 5. 去除硅衬底后,在暴露出Ga<sub>2</sub>N的表面利用磁控溅射技术沉积50nm左右的SiN<sub>x</sub>介电层,沉积参数为:硅为靶材,沉积功率80w~150w,氮气流量10~30sccm,氩气流量10~30sccm,腔压0.1Pa~0.8Pa;

[0039] 6. 将沉积介电层后的晶片在1%~30%的金刚石乙醇悬浮液中超声,此时介电层面朝下,提高引晶密度,超声功率不宜过高,功率为50W,时间不宜过长,超声时间为5分钟,超声后,用去丙酮冲洗晶片表面,烘干;

[0040] 7. 将处理后的晶片介电层朝上,在直流电弧等离子体CVD中沉积金刚石,沉积参数为:H<sub>2</sub>流量5~8slm,CH<sub>4</sub>流量60~150sccm,Ar流量3~5slm,温度850℃,沉积20h,沉积厚度为100μm,如图4所示。

[0041] 8. 单侧生长金刚石薄膜后,将晶片翻转,重复步骤4和步骤5,去除另一侧硅衬底及沉积介电层和金刚石膜,如图5所示。

[0042] 9. 将双面都沉积金刚石薄膜之后的圆片放入沸水中,在水浴锅中加热,水浴加热后粘结剂自动脱落,此时圆片分为两个金刚石基Ga<sub>2</sub>N晶片,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,最后放入洁净室内,图6(A)和(B)所示。

[0043] 实施例2:

[0044] 附图同实施例1:

[0045] 结合附图进一步描述本发明的技术解决方案。

[0046] 1. 先用丙酮超声清洗两个硅基Ga<sub>2</sub>N圆片,再用乙醇超声清洗,再用去离子水进行清洗干净,无乙醇残留,然后再用稀释的盐酸清洗,最后用去离子水冲洗,保证无酸残留,然后

干燥,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,如图1(A)和图1(B)所示。

[0047] 2. 调制粘结剂:在陶瓷基复合型耐高温修补剂中按照质量比1:1的比例添加金刚石细粉,粒度为w10,搅拌均匀。

[0048] 3. 在Si基GaN圆片正面(GaN表面)旋涂调制好的粘结剂,根据不同厚度需要用1000-5000转/秒的速率进行旋涂,旋涂时间不宜过长,将两个Si基GaN圆片对粘,在室温下固化12h-24h,然后在80℃烘箱中保温2h,最后在150℃烘箱中保温3h,缓慢冷却至室温,如图2所示。

[0049] 4. 利用硝酸与氢氟酸按照3:1的比例配置刻蚀液,将固化后的晶片单侧硅衬底浸入刻蚀液中,静置等待刻蚀,待硅衬底被刻蚀完后,再用电感耦合等离子体(ICP)选用氯气气源选择性刻蚀GaN形核层及过渡层,刻蚀后用去离子水清洗干净,之后烘干,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,如图3所示。

[0050] 5. 去除硅衬底后,在暴露出GaN的表面利用磁控溅射技术沉积50nm左右的SiN<sub>x</sub>介电层,沉积参数为:硅为靶材,沉积功率80w~150w,氮气流量10~30sccm,氩气流量10~30sccm,腔压0.1Pa~0.8Pa;

[0051] 6. 将沉积介电层后的晶片在1%~30%的金刚石乙醇悬浮液中超声,此时介电层面朝下,提高引晶密度,超声功率不宜过高,功率为80W,时间不宜过长,超声时间为3分钟,超声后,用去丙酮冲洗晶片表面,烘干;

[0052] 7. 将处理后的晶片介电层朝上,在微波等离子体CVD中沉积金刚石,沉积参数为:沉积功率为1.4~1.7KW,H<sub>2</sub>流量200~400sccm,CH<sub>4</sub>流量10~20sccm,N<sub>2</sub>流量0.5~0.9slm,腔压为8~10kPa温度850℃,沉积20h,沉积厚度为50μm,如图4所示。

[0053] 8. 单侧生长金刚石薄膜后,将晶片翻转,重复步骤4和步骤5,去除另一侧硅衬底及沉积介电层和金刚石膜,如图5所示。

[0054] 9. 将双面都沉积金刚石薄膜之后的圆片放入沸水中,在水浴锅中加热,水浴加热后粘结剂自动脱落,此时圆片分为两个金刚石基GaN晶片,再用全自动同轴激光影像测量仪(型号:OTD300CK)测量两个晶片的翘曲度,翘曲度小于等于 $10\mu\text{m} \times (D/100)^2$ ,其中D表示晶片直径,单位为mm,最后放入洁净室内,如图6(A)和(B)所示。

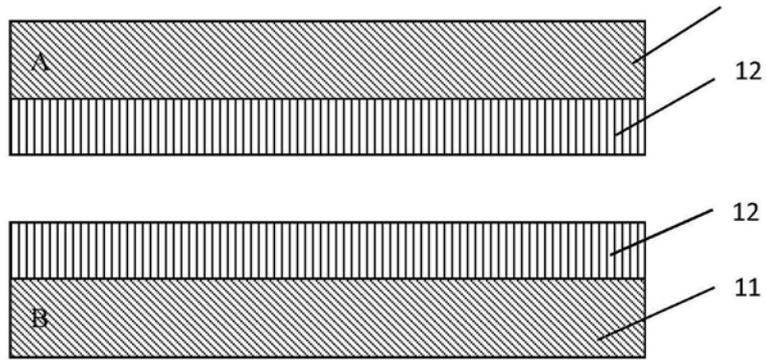


图1

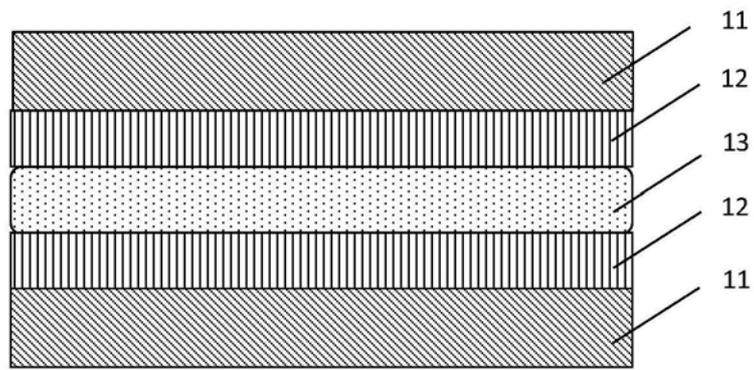


图2

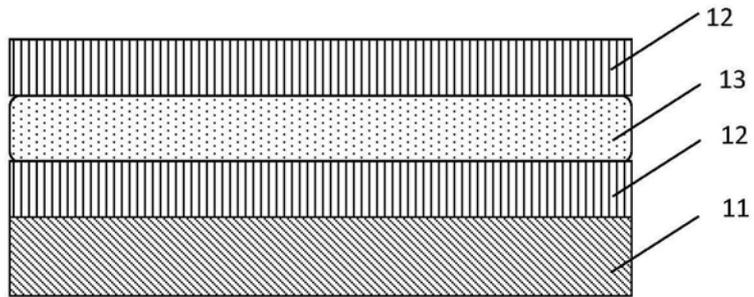


图3

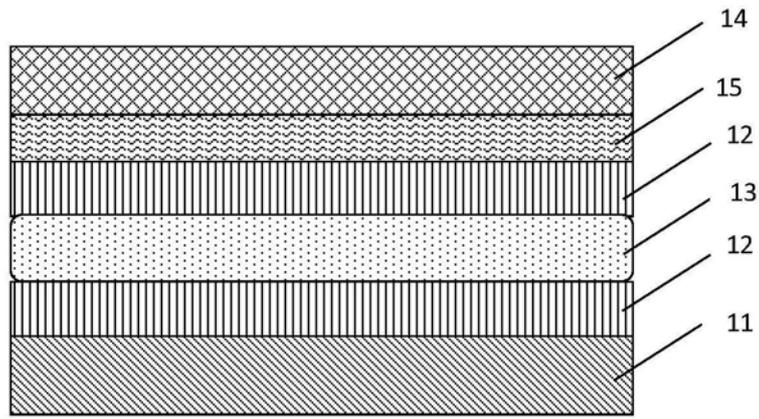


图4

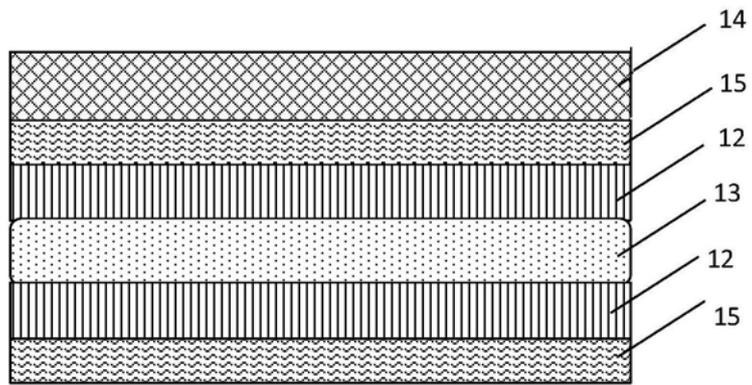


图5

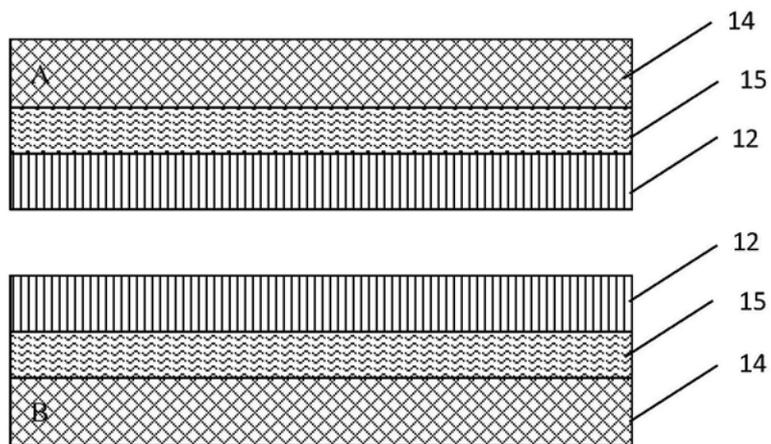


图6