

引用格式: 杨冉, 金竹, 马可可, 等. β -Ga₂O₃ 的变形机理以及单晶衬底的机械加工技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(2): 199–208.

YANG R, JIN Z, MA K K, *et al.* Research Progress in Deformation Mechanism and Machining Technology of β -Ga₂O₃ Single Crystal Substrates[J]. Materials China, 2025, 44(2): 199–208.

β -Ga₂O₃ 的变形机理以及单晶衬底的 机械加工技术研究进展

杨冉^{1,2,3}, 金竹^{1,2,3}, 马可可³, 夏宁³, 张辉^{1,2,3}, 杨德仁^{1,2,3}

(1. 浙江大学硅及先进半导体全国重点实验室, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027)

(3. 浙江大学杭州国际科创中心, 浙江 杭州 311200)

摘要: β -Ga₂O₃ 是超宽禁带半导体的代表性材料之一, 在电子器件、深紫外光电子器件等方面有广泛的应用前景。 β -Ga₂O₃ 的力学性能在生长、衬底片加工以及器件制备过程中都有重要的影响。综述了 β -Ga₂O₃ 低温和高温的变形机理, 包括主导塑性变形的位错的滑移系和解理断裂机制的总结分析, 旨在全面认识 β -Ga₂O₃ 的变形行为和机理, 为其制备、加工和应用过程中遇到的变形相关问题给出指导; 针对 β -Ga₂O₃ 衬底片的加工过程, 对切割、研磨和抛光过程中涉及到的变形机理和工艺探索进行了详细介绍, 讨论了加工过程中主要存在的问题以及解决问题的方向。

关键词: 氧化镓单晶; 力学性能; 变形机理; 机械加工

中图分类号: TN304.2⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)02-0199-10

Research Progress in Deformation Mechanism and Machining Technology of β -Ga₂O₃ Single Crystal Substrates

YANG Ran^{1,2,3}, JIN Zhu^{1,2,3}, MA Keke³, XIA Ning³, ZHANG Hui^{1,2,3}, YANG Deren^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(3. Hangzhou Global Science & Technology Innovation Center, Zhejiang University, Hangzhou 311200, China)

Abstract: β -Ga₂O₃ is one of the ultra-wide band gap semiconductors and has broad prospects in electronic devices and deep ultraviolet electronic devices. Mechanical properties of β -Ga₂O₃ play an important role in the crystal growth, substrate machining and device fabrication. In this paper, the deformation mechanism of β -Ga₂O₃ at low and high temperatures are reviewed, including the slip systems of dislocations with dominance of plastic deformation and cleavage fracture mechanism. This review may help fully understanding the deformation behavior and mechanical mechanism of β -Ga₂O₃, and providing guidance for overcoming the problems related to deformation during β -Ga₂O₃ growing, machining and application. The removal mechanism and process exploration of β -Ga₂O₃ substrate machining, including the cutting, grinding and polishing, are introduced in detail. The main problems in the machining process and the solving direction are discussed.

Key words: β -Ga₂O₃ single crystal; mechanical properties; deformation mechanism; machining technology

收稿日期: 2023-05-17 修回日期: 2023-06-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52202150, 22205203);

浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划资助项目(2023C01-

193); 国家博士后创新人才支持计划资助项目(BX20220264)

第一作者: 杨冉, 女, 1991年生, 博士后

通讯作者: 张辉, 男, 1977年生, 教授, 博士生导师,

Email: msezhanghai@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202305014

1 前言

随着全球能源危机和环境污染等问题的日益加剧, 能源的高效和可持续利用成为了世界关注的焦点。作为人工智能、新能源汽车、5G 等新兴科技领域的核心材料基础, 半导体材料也面临着低消耗、高性能、低成本的需求。在此背景下, 具有禁带宽度大、功耗低特点的第

四代半导体材料——氧化镓 (Ga_2O_3) 得到了人们的关注^[1, 2]。 Ga_2O_3 是超宽禁带半导体的代表材料之一, 与 SiC、GaN 等宽禁带半导体材料相比, Ga_2O_3 具有更宽的禁带宽度、更高的击穿场强以及更低的能量损耗等优势, 在高温、高压、高功率电力电子器件方面具有广阔的应用前景^[3, 4]。另外, Ga_2O_3 的带隙 (E_g) 位于深紫外范围, 因此在日盲紫外探测器、紫外透明导电电极、光催化等领域也得到关注^[5]。

Ga_2O_3 晶体有 5 种稳定相: α 、 β 、 γ 、 δ 和 ε , 以及一个瞬态相 κ - Ga_2O_3 , 其中只有 β - Ga_2O_3 是热稳定相, 熔点约为 1793 °C, 高温下其他相均可转变为 β - Ga_2O_3 。 β - Ga_2O_3 属于 $C2/m$ 空间系, 晶体结构如图 1 所示, 属于底心单斜晶系, 晶格常数为 $a = 1.22 \text{ nm}$, $b = 0.3 \text{ nm}$, $c = 0.58 \text{ nm}$, a 轴和 c 轴的夹角为 103.8°^[6]。 β - Ga_2O_3 的单个晶胞包含 2 个不等价的 Ga 原子位和 3 个不等价的 O 原子位, 50% 的 Ga 原子位处于四面体配位 [Ga(I)], 另外 50% 的 Ga 原子位处于八面体配位 [Ga(II)]。O(I) 和 O(II) 与 Ga 原子三重配位, O(III) 为四重配位^[7, 8]。在超宽禁带半导体材料中, 只有 β - Ga_2O_3 在发展的早期阶段就可以实现大体积 (1 kg) 生长。更重要的是, β - Ga_2O_3 可以通过熔体法生长获得高质量晶体, 例如直拉法^[9]、浮区法^[10]、导模法^[11, 12] 和垂直布里奇曼法^[13, 14]。由于可以从熔融法生长的 Ga_2O_3 块状单晶中加工得到同质衬底, 能够显著降低成本、提高生产效率, Ga_2O_3 器件在大规模生产中具有优势^[7]。

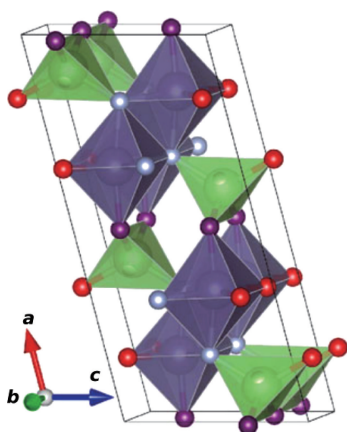


图 1 β - Ga_2O_3 的常规晶胞 (2 个不等价的 Ga (大球) 位置和 3 个不等价的 O (小球) 位置用不同的颜色表示)^[6]

Fig. 1 The conventional unit cell of monoclinic β - Ga_2O_3 (the two inequivalent Ga sites (large spheres) and the three inequivalent O sites (smaller spheres) are indicated by different colors)^[6]

与此同时, β - Ga_2O_3 的禁带宽度高达 4.9 eV, 远高于 SiC (3.3 eV) 和 GaN (3.4 eV), 因此其击穿场强 (8 MV/cm) 也显著优于 SiC 和 GaN, 这使得 β - Ga_2O_3 具

备制造高耐温、高耐压、大功率的电力电子器件以及深紫外光电探测器的潜力。巴利加 (Baliga) 优值是衡量材料是否适合做功率器件的基本参数, β - Ga_2O_3 的 Baliga 优值超过 3000, 分别是 SiC 的 10 倍和 GaN 的 4 倍^[15]。由此推测: 在相同击穿电压 (V_{br}) 下, β - Ga_2O_3 器件的导通电阻 (R_{on}) 比 SiC 和 GaN 器件低数倍, 可以大大降低功率损耗。基于 β - Ga_2O_3 独特的性能以及可以弥补现有半导体材料的不足, 它被认为在高压和大功率应用中具有超越 Si、SiC 和 GaN 器件的巨大潜力, 是下一代电力高效转化领域中一个很有前景的材料^[16, 17]。因此研究 β - Ga_2O_3 单晶材料具有重要的科学意义和商业价值。

β - Ga_2O_3 的电学和光学性质是目前被广泛关注的性能, 然而其力学性能往往决定了现代半导体器件制造和封装的可行性。 β - Ga_2O_3 因具有低对称性的晶体结构, 加上同时具备共价键和离子键的特性, 而具有硬度高、脆性大、易解理的力学特性。晶体在生长和后续热处理过程中引入的热应力以及切割、研磨和抛光过程中施加的机械应力会导致晶体中产生位错、孪晶甚至裂纹等结构缺陷^[18, 19]。 β - Ga_2O_3 易解理的特性给晶体生长、加工和应用过程带来挑战^[20, 21]。在半导体器件加工过程中, 由于快速的加热或者冷却而产生的热应力会使晶片的翘曲度急剧增加, 这会降低光刻工艺中电路图样从掩模到晶圆的转移精度。衬底片在加工过程中开裂破碎、亚表面损伤等问题会影响后续器件的光电性能和服役寿命^[22]。然而对 β - Ga_2O_3 的力学性能, 特别是对其固有的变形和断裂机理的认识非常有限, 这将严重限制 β - Ga_2O_3 的应用。

本文主要对 β - Ga_2O_3 的变形行为和力学性能相关机理的研究进行了总结, 同时分析了线切割、研磨和抛光工艺中的材料去除模型, 以及这些工艺的研究现状和存在问题, 为优化衬底片的机械加工工艺提供指导方向。

2 氧化镓的变形机理

同其他许多材料一样, 半导体材料在高于 $2/3T_m$ (T_m : 熔点) 的温度范围内通常表现为韧性, 位错的集体运动主导塑性变形行为, 并且决定了屈服强度。然而, 在低于 $2/3T_m$ 的温度范围内, 半导体材料往往是脆性的, 这是由于位错在低温下极难运动, 材料变得易于断裂且在断裂前几乎没有塑性变形发生^[23, 24]。这个特定的转变温度被称为韧脆转变温度 (brittle-ductile transition temperature, T_{BDT}), 目前已知的所有半导体材料的 T_{BDT} 都高于室温, 因此在室温下都表现为脆性^[25]。不过, T_{BDT} 会随着应变速率和掺杂元素的种类及浓度而改变^[26, 27]。Yamaguchi 等^[28] 的研究结果显示, (001) 取向的 β - Ga_2O_3 单晶在 950 °C 热处理 2 h 后硬度压痕附近产生了位错环,

由此合理地推断 950 °C 是 β -Ga₂O₃ 的 T_{BDT} 。

2.1 塑性变形

晶体的塑性变形主要是通过晶体中位错在应力作用下产生、运动和增殖实现的。人们普遍认为半导体晶体材料中位错滑移的基本过程包括沿 Peierls 谷的位错线上扭结对的热激活形核过程和产生的扭结对沿位错线的后续扩展。在这种扭结机制中,位错的运动需要原子键断裂才能实现^[29, 30]。

β -Ga₂O₃ 单晶中位错运动的速度 v 与外加剪切应力 τ 和温度 T 有关,遵循下列经验公式:

$$v = v_0 (\tau / \tau_0)^m \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad \tau_0 = 1 \text{ MPa} \quad (1)$$

其中, Q 是位错运动的激活能, v_0 、 m 和 k 都是常数。位错运动速度随着温度的降低呈指数级下降^[31]。另外,低温下 Peierls 周期势垒非常大以至于位错从一个低能量位置移动到另一个低能位置需要施加非常大的应力。然而, β -Ga₂O₃ 晶体的断裂应力对温度并不敏感,在室温下,外界施加的应力达到屈服应力之前已经满足了晶体断裂或者沿着某一密排面解理需要的应力。

β -Ga₂O₃ 的低空间对称性导致其具有很多可能的滑移系和晶体学上不等价的柏氏矢量。考虑到 β -Ga₂O₃ 中氧原子的密排点阵可以用扭曲的四面体表示, Yamaguchi 等^[32] 基于氧原子的密排面和密排方向预测了 β -Ga₂O₃ 可能的滑移系。他们假定密排面和每个密排面上的密排方向为可能的滑移系,结果推算出可能的滑移系为:由 $\{201\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{310\}$ 、 $\{3\bar{1}0\}$ 面和各个面上可能的柏氏矢量组成。其中柏氏矢量为每个面上的最密排和次密排方向,所有的滑移系在表 1 列出。此外,他们还通过 X 射线形貌技术(X-ray topography, XRT)的观察确认了其中 4 种柏氏矢量的存在,分别为: $\{201\}$ 面上的 $\mathbf{b} = \langle 010 \rangle$ (螺位错) 和 $\mathbf{b} = 1/2 \langle 112 \rangle$ 、 $\{101\}$ 面上的 $\mathbf{b} = \langle 010 \rangle$ (刃位错)、 $\{310\}$ 面上的 $\mathbf{b} = 1/2 \langle 130 \rangle$ ^[32]。

Yamaguchi 等推测出来但未通过实验观察到的其他可能存在的滑移系,也都被别的研究者通过各种表征方法观察到,证实了这些滑移系的存在。另外表 1 中还列了一些他们没有预测到但在某些实验中被观察到的滑移系,尽管这些位错的形成在能量上是不利的。Yao 等^[35] 认为单斜晶系的 β -Ga₂O₃ 中, $\langle 010 \rangle$ b 轴是 3 个轴中最短的,因此柏氏矢量 $\mathbf{b} = \langle 010 \rangle$ 的位错有相对小的应变能,由此可以预见 β -Ga₂O₃ 中大部分位错的柏氏矢量为 $\mathbf{b} = \langle 010 \rangle$ 。

已经有大量研究证明,如果材料受到一个大的等静水压力而变形,如硬度压痕测试,即使变形是在低于 T_{BDT} 下进行,材料也有可能发生塑性变形^[37, 38]。Ning^[39] 在 375 °C 温度下在 Si (110) 表面进行压痕测试,

表 1 文献中报道的 β -Ga₂O₃ 的滑移系和位错类型的总结

Table 1 A summary of slip systems and dislocation types of β -Ga₂O₃ reported in the literatures

Slip plane	Burgers vector	Dislocation type	Vector length/nm	References
	$\langle 010 \rangle$	Screw	0.304	[32, 33]
$\{201\}$	$1/2 \langle 112 \rangle$	Mixed	0.750	[32, 34, 35]
	$1/2 \langle 1\bar{1}2 \rangle$		0.750	
$\{101\}$	$\langle 010 \rangle$	Edge	0.304	[32]
	$\langle 10\bar{1} \rangle$		1.473	
	$\langle 001 \rangle$		0.580	[32, 35]
$\{3\bar{1}0\}$	$1/2 \langle 1\bar{3}0 \rangle$		0.762	[32, 34, 35]
	$1/2 \langle 132 \rangle$		0.864	
	$\langle 001 \rangle$		0.580	[32, 35]
$\{310\}$	$1/2 \langle 130 \rangle$		0.762	[32, 34, 35]
	$1/2 \langle 132 \rangle$		0.864	
$\{001\}$	$\langle 100 \rangle$		1.221	[34, 35]
$\{001\}$	$\langle 010 \rangle$	Screw or mixed	0.304	[33, 34, 36]
$\{10\bar{2}\}$	$\langle 201 \rangle$	Edge	2.372	[34]
$\{100\}$	$\langle 001 \rangle$	Edge	0.580	[34]

发现不全位错半环从形成压痕的 (110) 表面形核,并沿附近的 (111) 面滑移,产生的台阶作为下一个不全位错的形核点,不全位错在表面连续地形核与肖克莱不全位错的滑移导致了孪晶的形成。在 4H-SiC 中, Si 核不全位错的滑移主导了纳米压痕引入的基面位错的滑移^[40]。大部分半导体材料在低于 T_{BDT} 范围内的塑性变形都有着和 Si 以及 SiC 类似的现象,主要通过不全位错的产生和运动实现塑性变形^[41]。这与一般的高温 ($>T_{\text{BDT}}$) 变形行为相反,高温下不全位错和全位错受到应力的时候都可以运动,但是后者负责实现晶体的塑性变形^[42, 43]。在一些 III-V 族化合物半导体中,在低温区变形后才能观察到孪晶,这证实了在此温度区间塑性变形是由不全位错的运动主导。由于这些不全位错不能增殖,因此低温下半导体材料的塑性变形率非常有限^[26, 44]。

Wu 等^[45, 46] 利用透射电子显微镜研究了 $\{201\}$ 取向的 β -Ga₂O₃ 单晶在纳米压痕测试时的变形机理。随着加载力的增加,首先出现的晶体缺陷是 (200) 面上的层错和以 $\{201\}$ 面为界面的孪晶 (图 2a),他们认为层错先于孪晶出现。在加载力较高时, (101) 面上开始形成位错 (图 2b),随着加载力继续增加,层错、孪晶和位错的密度增加,分布的深度增加 (图 2c)。当加载力足够高时,出现 $\{201\}$ 面的弯曲,裂纹开始形核,并沿着 (200) 面扩展 (图 2d)。 β -Ga₂O₃ 单晶的变形机理不同于其他半导体

材料,尤其有别于单晶 Si。在单晶 Si 的变形过程中一般先出现非晶化,但是在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶变形的区域内没有非晶化发生。

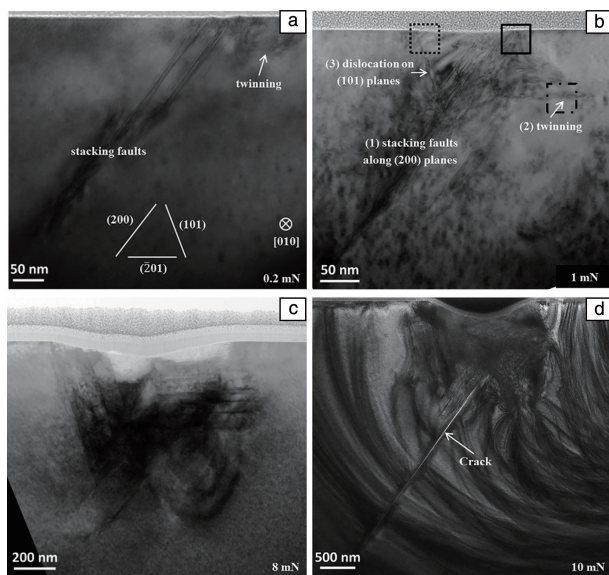


图 2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米压痕测试不同阶段(加载力逐渐增大)微观组织的截面 TEM 照片^[45]: (a) 划痕模式, 0.2 mN, (b) 压痕模式, 1 mN, (c) 压痕模式, 8 mN, (d) 压痕模式, 10 mN

Fig. 2 Cross-sectional TEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ deformed subsurface under nanoscratch load of 0.2 mN (a) and indentation loads of 1 mN (b), 8 mN (c) and 10 mN (d)^[45]

2.2 解理

由于室温下半导体材料通常不能通过位错运动产生塑性变形,其变形方式往往是以解理的形式发生断裂。裂纹的扩展是通过解理面上连续的原子键断裂实现的。晶体的解理都是沿着特定的晶面进行,如 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的解理面为(100)和(001)。这种脆性材料在低温下的强度受微裂纹和缺口的影响,因为它们可以作为解理的裂纹源。断裂韧性 K_{IC} 是指材料阻止裂纹扩展的能力,它与晶面(hkl)和晶向[hkl]有关,取决于表面能 γ ^[47]:

$$\gamma_{(hkl)} = \frac{1}{2} K_{IC| hkl}^2 \left\{ \frac{1-\nu^2}{E_{| hkl}} \right\} \quad (2)$$

其中, ν 是泊松比, E 是杨氏模量。

根据第一性原理计算的结果, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的表面能非常低, $\gamma_{(100)}$ 为 0.44 J/m², $\gamma_{(010)}$ 为 1.39 J/m²^[48], 显著低于 GaN 表面能最低的面 (10 $\bar{1}$ 0)_m 的表面能 (1.94 J/m²)。有研究认为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面的这种高度稳定性可以从电子计数规则中理解: 从 Ga 阳离子上的悬挂键转移的电子补偿了 O 阴离子悬挂键上缺失的电荷, 满足电子计数规则, 从而降低了表面能^[48]。

由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中(100)面的表面能最低, (001)

次之, 因此这两个面为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的解理面, 另一个表面能较低的面是(201)^[49]。就晶体结构而言, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是由四面体结构单元[GaO₄] 与八面体结构单元[GaO₆] 以铰链的形式连接而成(图 3^[50])。由于晶体中的原子需要遵循紧密堆积的原则, 连接四面体结构单元和八面体结构单元的 O 原子和 Ga 原子的键长很长, 键的结合力较弱。Mu 等^[50] 的模拟结果表明: 由于(100)B 解理需要断开连接四面体结构单元和八面体结构单元的 Ga(II)-O(III) 键, 因此该面是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中表面能最低、最易解理的面, 这与实验中观察到的结论一致。然而, (100)A 面若要解理需要断开八面体结构单元中结合力较强的 Ga(II)-O(II) 键(表 2), 因此这个面不易解理。与(100)B 面相似, (001)B 面解理也要断开结合力弱的 Ga(II)-O(III), 不同的是(001)B 面上的悬挂键的密度是(100)B 面上的两倍(表 2), 这可以解释为什么(001)B 面没有(100)B 面易解理。至于其他的面, 如(010)、(201)和(001)A, 他们若要解理则需要断开四面体结构单元中的键, 但是四面体结构单元中的 Ga-O 键的结合力要高于八面体中 Ga-O 键的结合力, 这将导致这些面更难解理。值得注意的是, (201)面的弛豫能显著高于其他面, 这使得弛豫后的(201)面的表面能相对较低。

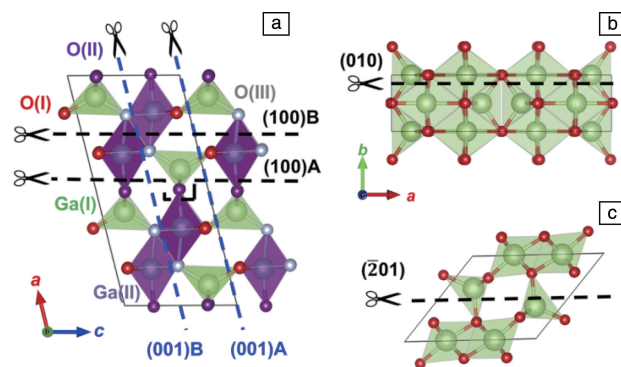


图 3 单斜 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶胞结构(a), 绿色标示的是处于四面体结构单元中的 Ga(I), 紫色标示的是八面体结构单元中的 Ga(II), (100)和(001)面的截面位置分别用黑、蓝虚线标示; (010)面(b)和(201)面(c)截面位置(黑虚线)^[50]

Fig. 3 Unit cell of monoclinic $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (a), the inequivalent Ga sites are labeled: tetrahedrally coordinated Ga(I) in green and octahedrally coordinated Ga(II) in purple, the (100) and (001) surface cuts are depicted by black and blue dashed lines, respectively; the (010) (b) and (201) (c) surface cut (black dashed line)^[50]

总的来说, 对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 力学性能和变形机理已经有了一定的研究积累。无论是在高温区还是低温区变形, 使变形的发生可预见、且在可控范围内一直都是不断追求的目标。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的低结构对称性使其塑性变形过程

表2 β -Ga₂O₃ 中不同离子之间的离子键的键拉力常数、不同面上需要断开的键数量和悬挂键的密度^[50]Table 2 Bond-stretching force constants (Φ_{\parallel}) of different cation-anion bonds in β -Ga₂O₃, the number of bonds needed to be broken and the dangling-bond density (ρ_{db}) for different surfaces are also listed^[50]

	$\Phi_{\parallel}/(\text{eV}/\text{\AA}^2)$	(100)B	(100)A	(010)	($\bar{2}01$)	(001)B	(001)A
Ga(I)-O(I)	13.4	0	0	0	0	0	4
Ga(I)-O(II)	13.1	0	0	4	0	0	0
Ga(I)-O(III)	10.5	0	0	0	2	0	0
Ga(II)-O(I)	6.0	0	0	4	0	0	0
Ga(II)-O(II)	5.9	0	2	0	0	0	0
Ga(II)-O(III)	3.5	2	0	4	0	8	0
$\rho_{\text{db}}/(\text{\AA}^{-2})$		0.11	0.11	0.17	0.09	0.22	0.11

变得更加复杂,低温下的解理特性给生长、加工和应用过程带来挑战。与 Si、GaN 等半导体材料相比,对 β -Ga₂O₃ 的力学行为背后机理的研究还非常欠缺,还有许多问题亟待解决,如晶体生长和加工过程中易解理开裂,衬底片机械加工过程中易在亚表面留下较深的损伤层等。 β -Ga₂O₃ 力学性能方面的短板是阻碍其广泛应用的原因之一,值得注意的是目前几乎还没有关于如何优化 β -Ga₂O₃ 力学性能的研究。掺杂是主要的改善半导体材料力学性能的方法之一^[51],此外还有望通过光照^[52]、改变晶体结构^[53]或者将器件缩小到纳米尺度^[54]等方式提高 β -Ga₂O₃ 的力学性能,这些方向都有待进一步深入研究。

3 单晶衬底的机械加工技术

为了满足后续器件制备的要求,生长得到的 β -Ga₂O₃ 单晶必须要经过一系列机械加工使其表面粗糙度和平整度达到一定的标准。 β -Ga₂O₃ 衬底片的加工过程参照了 Si、SiC 和蓝宝石等半导体衬底片的工艺流程,主要流程包括切割、研磨和抛光。 β -Ga₂O₃ 单晶的硬度高于 Si,但是显著低于 SiC,因此加工成本有望控制在较低水平。然而, β -Ga₂O₃ 有 2 个易解理面和显著的各向异性,相较于 Si、SiC、蓝宝石等,它在加工过程中更易产生解理坑和解理破碎,切割和研磨后残留的亚表面损伤层较深,抛光表面粗糙度难以控制,且同一加工工艺不能适应于所有晶面。为了解决加工过程中遇到的各种问题,已有不少研究者对此进行了深入的研究。

3.1 线切割工艺

晶圆切片是半导体制造的第一步,与研磨和抛光相比,它具有最强的机械效应。因此,晶圆切片会显著影响晶圆的机械强度,甚至导致晶圆破损。晶圆切片工艺对晶圆的破坏性很强,会在晶圆的表面和亚表面留下大

量缺陷,如位错、堆垛层错、微裂纹和断裂坑等。目前半导体材料切片加工主要采用自由磨料线锯(free abrasive wire saw, FAWS)和固着金刚石线锯(fixed diamond wire saw, FDWS)两种技术。FAWS 切割对晶圆损伤小,但是切削效率低;FDWS 切割晶圆表面均匀性更好,效率更高,不过易产生崩片。目前半导体晶圆切片工艺中应用最广泛的还是 FDWS^[55]。

采用 FDWS 技术切割 β -Ga₂O₃ 单晶时,金刚石颗粒被压入切割槽,导致线周围的 β -Ga₂O₃ 晶锭表层以脆性断裂的方式被去除并形成碎屑。图 4 为 β -Ga₂O₃ 单晶在金刚石压头加载下裂纹扩展示意图^[20]。金刚石颗粒被压入材料表面并在其尖端下方形成半球形塑性变形区,当载荷超过临界断裂强度时,塑性变形区底部会出现横向和中位裂纹。横向裂纹会延伸到材料表面并形成碎屑,中位裂纹会从晶圆表面垂直延伸到内部,是亚表面损伤层的主要成分^[56]。虽然这些微裂纹可以通过后续的研磨和抛光去除,但是如果中位裂纹过长,会降低衬底片的加工效率,提高生产成本。另外,中位裂纹还是晶片内部应力的释放点,会降低晶片的机械强度,使其在研磨和使用时更容易断裂^[21]。

切片时晶圆破损是要避免的问题。Bhagavat 等^[57]根据理论计算推测,若线锯的纵向与解理方向之一重合,这可能会导致裂纹沿着解理平面不可控地扩展,从而导致晶圆断裂。理想情况是,线锯纵向应该垂直于解理方向,在一个平面有多个解理方向时,需远离每一个解理方向。由于 β -Ga₂O₃ (010)取向的晶片面内存在 (100) 和 (001)两个解理面,因此在切割时易解理破碎。Gao 等^[20]通过实验证实,在切割 (010)晶片时,切片方向与 (100)面的夹角越大,越容易发生解理开裂,只有沿着图 5 中的③和④方向切片才能得到完整的 (010)晶片。Blevins 等^[21]的统计结果显示,约 73%的衬底片成品损失率是

粗糙度逐渐增加^[62]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (100) 面为易解理面, 在研磨过程中, 与锋利磨粒相比, 使用钝形磨粒时材料只会在接触点以下发生塑性变形, 但不会有明显的裂纹扩展, 去除时更易实现延性去除机理占主导地位, 往往可以得到更平滑的表面和更少的破损。然而, 用锋利磨料研磨时, 接触点处的材料会发生塑性变形, 弹塑性变形区交界处会出现最大应力集中点, 这将导致微裂纹扩展(图6)^[63]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (100) 面经过锋利磨料研磨后表面粗糙度要远远大于钝形磨料研磨后的表面, 但是锋利磨料在研磨过程中的去除率更高^[64]。

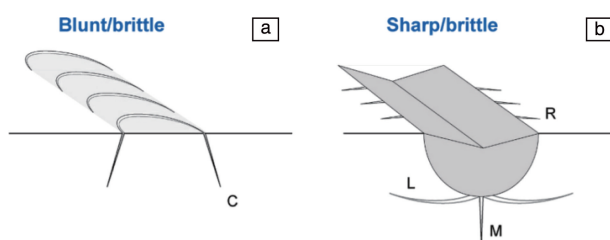


图6 钝形磨粒脆性接触及裂纹形式(C—局部锥形裂纹)(a), 锋利磨粒脆性接触及裂纹形式(L—横向裂纹, M—中位裂纹, R—径向裂纹)(b)^[63]

Fig. 6 Damage modes in translating blunt (a) and sharp (b) contacts on the brittle material (C—partial cone crack; L—lateral crack; M—median crack; R—radial crack)^[63]

为了抑制 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片在研磨过程中解理, 周海团队^[65]设计了一种固着磨料新型研磨垫, 在固着研磨垫中渗入高分子水溶性颗粒, 用以增加表面固着磨料层的弹性, 同时掺入适量助粘剂使固着层具有一定粘着性。粘弹性固着层可以缓解研磨过程中晶体表面与磨料之间的冲击, 弱化解理倾向。在同一研磨参数下, 新型固着研

磨盘材料研磨去除率低于原始铸铁盘, 但是晶片表面质量得到明显提升。另外, 理论模拟和实验结果都指出, 利用金刚石砂轮磨削 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片时, 可以通过控制砂轮切削的深度, 使磨料的切削厚度小于晶片脆性转变的临界切削深度, 实现晶片表面的延性去除, 避免 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片表面和亚表面在加工时产生微裂纹, 可以有效抑制晶片解理破碎(图7)^[19, 66, 67]。

传统的磨削工艺通过硬磨粒的机械作用使样品表面产生脆性裂纹扩展或塑性流变来去除工件的表面材料, 与金刚石线切割材料去除模型相似。加工晶体时, 微裂纹缺陷会在弹塑性区域的边界处萌芽和扩展, 横向裂纹将主导脆性材料的去除, 中位裂纹会向晶体内部扩展, 扩展较深的裂纹难以在研磨和后续抛光过程中去除, 从而保留在样品近表面区域, 造成亚表面损伤。这种亚表面损伤会使晶体在后续的加工过程中更易破碎, 降低成产率; 若损伤一直保存在晶体内部会降低后续外延层的质量, 影响器件的光电性能, 降低服役寿命。Yamaguchi 等^[18]的研究表明, (010)取向的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 经过研磨和机械抛光后, 表层的损伤层厚度分别至少达到 50 和 20 μm , (chemical mechanical polishing, CMP) 抛光之后平坦表面下仍然有损伤层存在, 将研磨之后的衬底片在 N_2 中退火 6 h 再进行 CMP, 可以制备出无损伤层的衬底。陶绪堂团队^[68, 69]利用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体 (100) 面间结合力较弱的特性, 将在氩气氛退火后的样品进行机械剥离, 得到了大面积 (100) 晶片, 避免了机械研磨过程中可能带来的损伤, 表面粗糙度可以达到 0.05 nm 以下; 但是在机械剥离过程中易发生解理破损, 徒手操作的不确定性也无法满足产业化的需求。

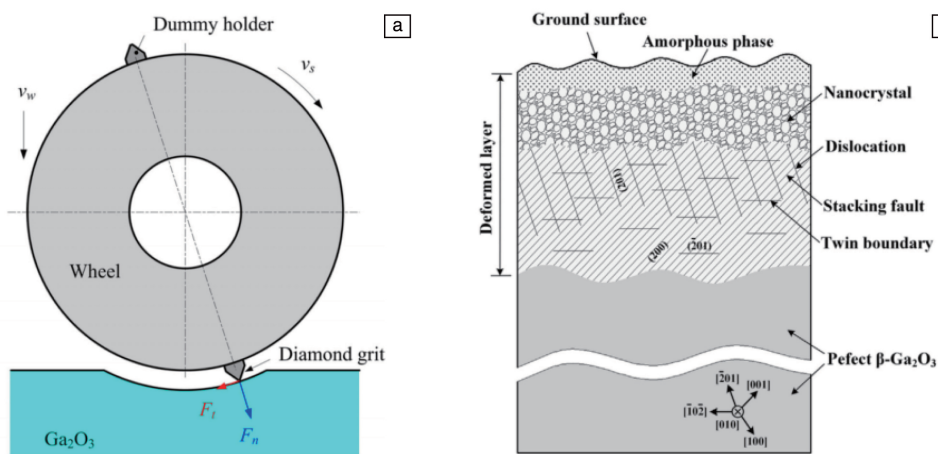


图7 金刚石砂轮单颗粒磨削示意图(a)^[66]; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 经单晶砂轮研磨后亚微观组织示意图(b)^[19]

Fig. 7 Schematic illustration of diamond single grit grinding (a)^[66]; schematic illustration of the ground subsurface microstructure of single crystal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ after single grit grinding (b)^[19]

β -Ga₂O₃ 在加工过程中表现出显著的各向异性, (100)晶面易解理, 材料较易以解理的形式去除, 形成表面的舌形解理坑形貌, 而(010)晶面材料以正常的脆性断裂去除, (010)晶面相对于(100)晶面更易获得较高的表面质量^[70]。由于(010)取向的晶片上存在两个相交的易解理面(100)和(001), 在加工过程中更易沿着解理面开裂, 机械抛光过程中形成的亚表面损伤层的厚度(超过 50 μm)也远大于其他取向的晶面(小于 20 μm)。对样品截面进行 TEM 观察发现, 与(201)面相比, (010)面内微裂纹更易形核, (010)晶面较弱的机械性能很可能是由该材料的解理特性造成的^[66]。

3.3 抛光工艺

具有纳米级光滑无损表面的衬底对后续外延工艺至关重要, 抛光是得到超光滑表面的一个决定性步骤。CMP 主要依靠化学腐蚀和机械磨损的共同作用来实现材料表面去除, 实现晶片表面的平坦化, 广泛适用于硬脆难加工材料。然而, 由于 β -Ga₂O₃ 的硬度比较高, 且易解理, 想要得到表面粗糙度达到外延衬底要求的程度 ($R_a < 0.5 \text{ nm}$), 抛光时间一般要几个到几十个小时; 且抛光液一般为酸性或者碱性溶液, 会在衬底上引入金属离子残留物, 腐蚀设备, 污染环境。

压力在 β -Ga₂O₃ 衬底基片的抛光中至关重要, 通常情况下, 随着压力的增大抛光速率也会增大。这是因为压力的增大导致抛光布和衬底基片间摩擦力增大, 增强了机械摩擦去除作用, 同时摩擦使抛光温度升高, 增强了化学腐蚀作用, 从而提高了抛光速率。但是过高的抛光压力容易把衬底基片压出裂纹等表面缺陷, 甚至可能将衬底片压碎^[71]。抛光垫的材质是影响抛光效率和质量的另一个重要因素, 抛光垫的粗糙度越大, 材料去除率越高, 硬度越高更易得到较好的平整度。另外, 抛光垫对抛光液的涵养量越大, 去除率越高、表面质量也更好^[72]。抛光液的 pH 值一方面决定发生的化学反应过程, 另一方面影响抛光颗粒的性质, 高 pH 值溶液能够有效防止 SiO₂ 溶胶沉淀, 但是当 pH 值超过一定值时, SiO₂ 颗粒容易发生自溶解现象。大量实验证明, 当选用碱性抛光液时, $9.0 \leq \text{pH} \leq 11$ 条件下能获得较高的抛光效率^[71]; 酸性抛光液的加工效率比碱性更高, 但是酸性抛光液对设备的腐蚀更强, 很少采用^[73, 74]。

由于 β -Ga₂O₃ 单晶硬脆易解理的特性, 加工过程中为了降低破损率、减少亚表面损伤层的厚度、提高表面质量, 加工效率一般比较低。为了满足生产需求以及降低生产成本, 就需要探索新的加工工艺, 如选择新型的切割方式代替线切割; 改造研磨、抛光设备, 使其作用在晶片表面每一局部单元的应力可以控制在解理断裂的

临界应力以内; 开发更环保、更高效的抛光液等。 β -Ga₂O₃ 衬底片的加工工艺的研究还处在起步阶段, 还有许多问题需要克服。

4 结 语

β -Ga₂O₃ 具有超宽禁带、高击穿场强, 在下一代超高压、大功率电力电子器件以及深紫外光电子器件领域中有很大应用潜力。然而, β -Ga₂O₃ 力学性能劣势往往加大了其高性能、高质量器件的制造和封装难度。

研究 β -Ga₂O₃ 塑性变形机理的一大难点在于其晶体结构具有低对称性, 存在许多可能的位错滑移系。 β -Ga₂O₃ 在韧脆转变温度以上的范围内通常表现为韧性, 位错的集体运动主导塑性变形行为; 然而, 在低于韧脆转变温度的温度范围内, 往往是脆性的, 位错在此温度范围下极难运动, 材料变得易于断裂且在断裂前几乎没有塑性变形发生, 通常是以解理的形式发生断裂。由于(100)和(001)面具有最低的表面能, 因此这两个面是 β -Ga₂O₃ 主要的解理面。这种力学性能上的缺陷是阻碍 β -Ga₂O₃ 广泛应用的原因之一。采用掺杂等手段, 从改变化学键、晶体结构等方面对 β -Ga₂O₃ 的力学性能进行优化是当前最紧迫的研究方向。

在 β -Ga₂O₃ 单晶的加工方面, 由于其硬度高、脆性大、有显著的解理特性以及各向异性, 导致其易于破碎、抛光表面粗糙度难以控制。金刚石线锯切割 β -Ga₂O₃ 单晶时, 由于单晶表层往往以脆性断裂的方式被去除, 使得晶片易破裂, 或引入一层较深的包含高密度微裂纹的损伤层。因此, 切片是 β -Ga₂O₃ 衬底片加工过程中影响成品率的最主要的工艺流程。调整晶体切割方向、金刚石线锯的线速度和进给速度可以提高成品率、减小损伤层的厚度。而在研磨过程中, 亟待解决的问题是: 降低解理开裂的概率、提高加工效率、提高晶片表面质量。虽然上述问题可以通过调整研磨过程中的工艺参数实现, 但仍面临加工效率和晶片质量互为矛盾的困难。开发适用于易解理材料的新型固着磨料研磨盘和金刚石砂轮磨削技术, 有望有效降低 β -Ga₂O₃ 在研磨过程中开裂的概率和表面损伤层的深度。化学机械抛光过程主要依靠化学腐蚀和机械磨损的共同作用来实现材料表面去除, 探索新的抛光工艺或者抛光方式是提高抛光效率的可能途径。综上, 相较于 SiC 等宽禁带半导体材料, β -Ga₂O₃ 衬底片的加工工艺研究仍处于起步阶段, 需要进一步研究以获得高质量、低损伤的衬底表面, 为制备高功率、低损耗的器件提供材料保障。

参考文献 References

- [1] 李龙, 宫学源, 李培刚. 新材料产业[J], 2021(5): 14-19.

- LI L, GONG X Y, LI P G. Advanced Materials Industry[J], 2021 (5): 14–19.
- [2] 李军男, 曲研, 潘长波, 等. 新材料产业[J], 2018(9): 60–65.
LI J N, QU Y, PAN C B, *et al.* Advanced Materials Industry[J], 2018(9): 60–65.
- [3] PEARTON S J, YANG J, CARY P H, *et al.* Applied Physics Reviews[J], 2018, 5(1): 011301.
- [4] TSAO J Y, CHOWDHURY S, HOLLIS M A, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2017, 4(1): 1600501.
- [5] ZHAO X, DING M, SUN H, *et al.* Semiconductors and Semimetals[J], 2021, 107: 101–151.
- [6] PEELAERS H, van de WALLE C G. Physical Review B[J], 2016, 94(19): 195203.
- [7] BALDINI M, GALAZKA Z, WAGNER G. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2018, 78: 132–146.
- [8] GELLER S. The Journal of Chemical Physics[J], 1960, 33(3): 676–684.
- [9] GALAZKA Z, GANSCHOW S, SEYIDOV P, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2022, 120(15): 152101.
- [10] VÍLLORA E G, SHIMAMURA K, YOSHIKAWA Y, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2004, 270(3/4): 420–426.
- [11] MU W, JIA Z, YIN Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 714: 453–458.
- [12] FU B, MU W, LI Y, *et al.* CrystEngComm[J], 2021, 23(47): 8360–8366.
- [13] HOSHIKAWA K, KOBAYASHI T, MATSUKI Y, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2020, 545: 125724.
- [14] HOSHIKAWA K, OHBA E, KOBAYASHI T, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2016, 447: 36–41.
- [15] HIGASHIWAKI M, FUJITA S. Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices[M]. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020.
- [16] VARLEY J B, SHEN B, HIGASHIWAKI M. Journal of Applied Physics[J], 2022, 131(23): 230401.
- [17] BALIGA B J. Semiconductor Science and Technology[J], 2013, 28(7): 074011.
- [18] YAMAGUCHI H, WATANABE S, YAMAOKA Y, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2020, 59(12): 125503.
- [19] GAO S, WU Y, KANG R, *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2018, 79: 165–170.
- [20] GAO P, TAN B, YANG F, *et al.* Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2021, 133: 105939.
- [21] BLEVINS J D, STEVENS K, LINDSEY A, *et al.* IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing[J], 2019, 32(4): 466–472.
- [22] GAO S, DONG Z, KANG R, *et al.* Precision Engineering[J], 2015, 40: 87–93.
- [23] HIRSCH P B, ROBERTS S G, SAMUELS J. Proceedings of the Royal Society A[J], 1989, 421(1860): 25–53.
- [24] ZHANG T, JIANG F, HUANG H, *et al.* International Journal of Extreme Manufacturing[J], 2021, 3(2): 022001.
- [25] JOHN C S. Philosophical Magazine[J], 2006, 32(6): 1193–1212.
- [26] PIROUZ P, SAMANT A V, HONG M H. Journal of Materials Research[J], 1999, 14: 2783–2793.
- [27] HIRSCH P B, ROBERTS S G. Acta Materialia[J], 1996, 44(6): 2361–2371.
- [28] YAMAGUCHI H, WATANABE S, YAMAOKA Y, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2022, 61(4): 045506.
- [29] YONENAGA I. Materials Transactions[J], 2005, 46(9): 1979–1985.
- [30] ZHANG Y, ZHANG W, DU B, *et al.* Physical Review B[J], 2020, 102(13): 134117.
- [31] YONENAGA I. Journal of Applied Physics[J], 1998, 84(8): 4209–4213.
- [32] YAMAGUCHI H, KURAMATA A, MASUI T. Superlattices and Microstructures[J], 2016, 99: 99–103.
- [33] NAKAI K, NAGAI T, NOAMI K, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2015, 54(5): 051103.
- [34] YAO Y, ISHIKAWA Y, SUGAWARA Y. Japanese Journal of Applied Physics[J], 2020, 59(12): 125501.
- [35] YAO Y, SUGAWARA Y, ISHIKAWA Y. Journal of Applied Physics[J], 2020, 127(20): 205110.
- [36] YAO Y, HIRANO K, SUGAWARA Y, *et al.* APL Materials[J], 2022, 10(5): 051101.
- [37] BRADBY J E, WILLIAMS J S, WONG-LEUNG J, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2001, 16(5): 1500–1507.
- [38] KAVOURAS P, RATSCHINSKI I, DIMITRAKOPULOS G P, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2018, 34(13): 1531–1538.
- [39] NING X J. Philosophical Magazine Letters[J], 1996, 74(4): 241–245.
- [40] LIU X, WANG R, ZHANG J, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2022, 55(49): 494001.
- [41] BRANCHU S, PAILLOUX F, GAREM H, *et al.* Physica Status Solidi (A)[J], 1999, 171(1): 59–65.
- [42] NING X J, PIROUZ P. Journal of Materials Research[J], 1996, 11(4): 884–894.
- [43] WHEELER J M, THILLY L, MOREL A, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 106: 283–289.
- [44] YONENAGA I. Engineering Fracture Mechanics[J], 2015, 147: 468–479.
- [45] WU Y Q, GAO S, HUANG H. Materials Science in Semiconductor Processing[J], 2017, 71: 321–325.
- [46] WU Y Q, GAO S, KANG R K, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2018, 54(3): 1958–1966.
- [47] ZHU X K, JOYCE J A. Engineering Fracture Mechanics[J], 2012, 85: 1–46.
- [48] 赵贺. β -Ga₂O₃ 用于日盲紫外光电阴极的第一性原理研究[D]. 济南: 济南大学, 2021.
ZHAO H. First-Principles Study of β -Ga₂O₃ for Solar-Blind Ultraviolet

- Photocathodes[D]. Jinan: Jinan University, 2021.
- [49] HANADA K, MORIBAYASHI T, KOSHI K, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2016, 55(12): 1202BG.
- [50] MU S, WANG M, PEELAERS H, *et al.* APL Materials[J], 2020, 8(9): 091105.
- [51] YONENAGA I, SUMINO K. Journal of Applied Physics[J], 1993, 74(2): 917-924.
- [52] MAEDA K, NAKAGAWA K, TAKEUCH S. Physica Status Solidi [J], 1978, 48: 587-591.
- [53] WEI T R, JIN M, WANG Y, *et al.* Science[J], 2020, 369(6503): 542-545.
- [54] DANG C, LU A, WANG H, *et al.* Journal of Semiconductors[J], 2022, 43(2): 021801.
- [55] WU S. Integrated Ferroelectrics[J], 2022, 228(1): 202-219.
- [56] XIAO H, WANG H, YU N, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2019, 273: 116267.
- [57] BHAGAVAT S, KAO I. International Journal of Machine Tools and Manufacture[J], 2006, 46(5): 531-541.
- [58] AHN M, SARRACINO A, ANSARI A, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2019, 125(22): 223104.
- [59] ZHANG K, XU Z, WANG H, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(19): 27650-27657.
- [60] FU B, HE G, MU W, *et al.* CrystEngComm[J], 2021, 23(20): 3724-3730.
- [61] WANG H J, YANG T. Journal of the European Ceramic Society[J], 2021, 41(10): 4997-5015.
- [62] 蒋网, 周海, 计健, 等. 表面技术[J], 2022, 51(3): 178-185.
JIANG W, ZHOU H, JI J, *et al.* Surface Technology[J], 2022, 51(3): 178-185.
- [63] HUANG H, LI X, MU D, *et al.* International Journal of Machine Tools and Manufacture[J], 2021, 161: 103675.
- [64] HUANG C, ZHOU H, XIA C, *et al.* Precision Engineering[J], 2020, 61: 65-71.
- [65] 龚凯, 周海, 黄传锦, 等. 现代制造工程[J], 2019, 5: 13-17.
GONG K, ZHOU H, HUANG C J, *et al.* Modern Manufacturing Engineering[J], 2019, 5: 13-17.
- [66] WANG Y, LI X, WU Y, *et al.* International Journal of Mechanical Sciences[J], 2021, 204: 106562.
- [67] ZHANG Y, KANG R, GAO S, *et al.* Precision Engineering[J], 2021, 72: 461-468.
- [68] 陶绪堂, 穆文祥, 贾志泰. 中国材料进展[J], 2020, 39(2): 113-123.
TAO X T, MU W X, JIA Z T. Materials China[J], 2020, 39(2): 113-123.
- [69] MU W, JIA Z, YIN Y, *et al.* CrystEngComm[J], 2017, 19(34): 5122-5127.
- [70] 冯伟, 周海, 黄传锦, 等. 表面技术[J], 2021, 50(5): 192-197.
FENG W, ZHOU H, HUANG C J, *et al.* Surface Technology[J], 2021, 50(5): 192-197.
- [71] 高翔, 周海, 张清, 等. 机械设计与制造[J], 2014(8): 89-91.
GAO X, ZHOU H, ZHANG Q, *et al.* Machinery Design & Manufacture[J], 2014(8): 89-91.
- [72] 龚凯, 周海, 韦嘉辉, 等. 工具技术[J], 2018, 52(6): 29-32.
GONG K, ZHOU H, WEI J H, *et al.* Tool Engineering[J], 2018, 52(6): 29-32.
- [73] 徐世海, 李晖, 高飞, 等. 微纳电子技术[J], 2017, 54(3): 208-212.
XU S H, LI H, GAO F, *et al.* Micronanoelectronic Technology[J], 2017, 54(3): 208-212.
- [74] HUANG C, ZHOU H, ZHU Y, *et al.* Precision Engineering[J], 2019, 56: 184-190.