

# SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001)界面过渡区的 ADXPS 研究\*

王德君<sup>†</sup> 赵亮 朱巧智 马继开 陈素华 王海波

(大连理工大学电子与信息工程学院, 大连 116024)

**摘要:** 采用角依赖 X 射线光电子谱技术(ADXPS)对高温氧化 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001)界面过渡区的组成、成分分布等进行了研究. 通过控制 1% 浓度 HF 酸刻蚀氧化膜的时间, 制备出超薄膜(1~1.5nm)样品, 同时借助标准物对照分析, 提高了谱峰分解的可靠性. 结果显示, 高温氧化形成的 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001)界面, 同时存在着 Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> 3 种低值氧化物, 变角分析表明, 一个分层模型适合于描述该过渡区的成分分布. 建立了过渡区的原子级模型并计算了氧化膜厚度. 结合过渡区各成分含量的变化及电容-电压(C-V)测试分析, 揭示了过渡区成分与界面态的直接关系.

**关键词:** SiO<sub>2</sub>/SiC 界面; 4H-SiC; ADXPS; 界面态; 缺陷

**EEACC:** 2520M; 2530F; 2550A

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)05-0944-06

## 1 引言

SiC 是一种可制作高温、高功率、高频器件的优秀宽带隙半导体材料. 与其他宽带隙半导体相比, SiC 又是唯一可经热氧化自然形成 SiO<sub>2</sub> 绝缘层以制备 MOS 结构的材料, 其应用前景十分广阔. 目前研究较多的是  $\alpha$  晶型 SiC(包括 6H 和 4H 型). 虽然近年在制备高质量 SiC MOS 界面的工艺方面做了不少探索<sup>[1~4]</sup>, 但 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面态仍比 SiO<sub>2</sub>/Si 至少高一个数量级. 存在于界面过渡区(衬底与 SiO<sub>2</sub> 间的低值氧化物区域)的 Si-O-C 成分被认为是影响 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面态的主要缺陷<sup>[2,5,6]</sup>, 但目前对其组成和成分分布等特性仍了解有限.

在各种缺陷表征手段中, X 射线光电子谱(XPS)因能分辨低值氧化物的 Si2p 成分而适合于研究 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面缺陷的组成和结构. 早期的 Si2p 研究<sup>[7]</sup> 表明 Si<sub>4</sub>C<sub>4-x</sub>O<sub>2</sub> ( $x \leq 2$ ) 存在于 SiO<sub>2</sub>/6H-SiC(0001) 界面. 后来 Onneby 等人<sup>[8]</sup> 提出 SiO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -SiC 界面低值氧化物在理论上以 [SiO<sub>3</sub>C], [SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>], [SiOC<sub>3</sub>] 三种可能组态(即 Si<sup>3+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>1+</sup>) 存在的观点得到普遍认同. 近来 Virojanadara 等人<sup>[9]</sup> 对原位氧化 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) 界面的 Si2p 研究报道了界面处仅存在 Si<sup>1+</sup>, 因其氧化温度 ( $\leq 800^\circ\text{C}$ ) 低于 SiC MOS 结构器件制备温度 ( $\geq 950^\circ\text{C}$ ), 所以不能说实际器件界面亦是如此. Soukiasian 等人<sup>[10]</sup> 在重构 4H-SiC(0001) 表面的氧化界面 Si2p 中发现了多种氧化态, 由于该重构表面含两层 Si 原子, Si2p 中混杂了 SiO<sub>2</sub>/Si 界面的成分, 所以其并非原始 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) 界面情况. 迄今为止, 高温氧化后 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面过渡区中缺陷的结构和成分分布等仍未清晰, 因而有待于进一步研究.

界面组成分析过程中, 超薄膜样品的采用对获得较清晰的结果具有至关重要的意义. 氧化膜偏厚时, Si<sub>2p</sub> 谱中低值氧化成分易被 SiO<sub>2</sub> “吞没” 而无法分辨. 早期 SiO<sub>2</sub>/Si 界面的研究有过此类情况而仅得出一种界面成分<sup>[11]</sup>, 这与采用超薄膜样品获得的 3 种界面成分<sup>[12]</sup> 的结论差异显著. 化学刻蚀法制备超薄膜样品可提高 XPS 对过渡区成分的敏感度, 并避免了 Ar<sup>+</sup> 离子刻蚀对成分的破坏. 角依赖 X 射线光电子谱(ADXPS) 技术<sup>[13]</sup> 是基于 XPS 进行变角测试, 能在获得成分分布信息的同时较精确计算出过渡区厚度. 本文采用 ADXPS 技术并借助标准物对照分析手段, 研究了 1100 $^\circ\text{C}$  高温氧化后, 经 HF 酸刻蚀制备的 4H-SiC(0001) 超薄氧化膜样品的界面, 可靠、细致地反映了高温氧化后 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面过渡区中缺陷的结构和成分分布等情况, 进一步计算了过渡区的厚度, 建立了界面模型并通过电学测试结果验证了相关理论.

## 2 实验

样品材料是美国 Cree 公司<sup>[14]</sup> 生产的 n 型 4H-SiC; 衬底晶向为  $\langle 0001 \rangle$  偏向  $\langle 1120 \rangle$  晶向  $4^\circ$ ; 样品尺寸均为 10mm  $\times$  10mm, 编号分别为 #1, #2, #3 和 #4. 标准 RCA 清洗后, 氮气吹干. 1100 $^\circ\text{C}$  干氧氧化, 氧气流量 1.6L/min; 1100 $^\circ\text{C}$  氮气退火; 二次氧化采用 950 $^\circ\text{C}$ , 湿氧. 各样品工艺处理以时间方式列于表 1. 经高温工艺处理的样品, 处理结束时迅速冷却至室温, 以抑制界面继续反应. 使用椭偏仪(J. A. Woollam, 型号 M-2000VI) 测得 #1, #2, #3 样品氧化膜厚分别为 5.628, 7.680 和 36.10nm.

界面过渡区厚度不超过 1nm<sup>[7,8]</sup>, 本实验将控制样

\* 国家科技部重大基础研究前期研究专项(批准号: 2005CCA00100), 辽宁省自然科学基金(批准号: 20072192), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-06-0278) 以及教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 20071108) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: dwang121@dult.edu.cn

2007-08-06 收到, 2007-11-26 定稿

表 1 样品处理工艺步骤  
Table 1 Process of preparing samples

样品	处理过程/min			
	氧化	退火	二次氧化	空气暴露
#1	15	—	—	—
#2	15	30	30	—
#3	240	—	—	—
#4	—	—	—	20

表 2 室温下 1% HF 酸刻蚀氧化膜速度实验数据

Table 2 Data of 1% HF acid etching SiO<sub>2</sub> speed tested at room temperature

膜厚 /nm	刻蚀前	44.8	13.2	4.5	5.6
	刻蚀后	44.1	4.5	1.3	2.0
刻蚀时间/s	5	70	20	26	
刻蚀速度/(nm/s)	0.15	0.12	0.16	0.14	
平均速度/(nm/s)	0.14				

品超薄氧化膜厚为 1~1.5nm, 中心值为 1.2nm. 测得 1% HF 酸室温下刻蚀 SiC 上 SiO<sub>2</sub> 速度约为 0.14nm/s (见表 2), 测试过程均采用同一衬底.

以 #1 样品为例说明制样过程: 由 1% HF 酸刻蚀速度(0.14nm/s)、原样品膜厚(5.628nm)及目标膜厚(1.2nm), 得出需刻蚀样品 47s. 因界面过渡区的化学计量和组成不确定, 其与 HF 酸反应速度不同于体相 SiO<sub>2</sub>, 且影响误差不大于 0.5nm, 故将样品表面划分为 3 个区域, 膜厚递增且呈 0.5nm 等差梯度. 计算得 3 个区域各需 51, 47 和 43s 刻蚀, 制成如图 1 所示台阶表面, B 区为主测试区. XPS 测试时, 以 Si2p 谱中氧化态谱峰强度明显、高度不超过衬底谱峰为准, 依此选定最佳测试区.

XPS 仪器型号为 PHI Quantera SXM, 采用单色器, Al 阳极靶, 能量分辨率 0.5eV, 通能 55eV, 功率 250W, X 射线束斑面积为 1.5mm<sup>2</sup>, 分析室真空度 6.7 × 10<sup>-8</sup> Pa.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 曲线拟合参数设定

所有谱线经 C—C 键结合能为 284.3eV, 进行荷电校正, 用 Shirley 模型扣除背景. 为定量计算准确, Si2p

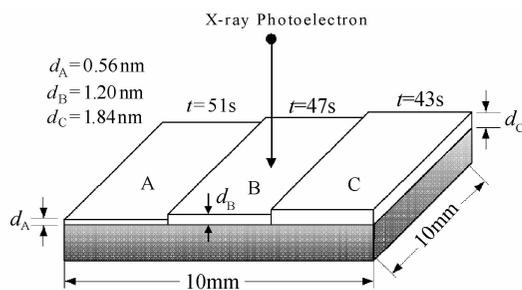


图 1 超薄膜样品示意图  $t$  为刻蚀时间,  $d$  为膜厚估计值.

Fig. 1 Sketch map showing sample with ultrathin SiO<sub>2</sub>.  $t$  presents the etching time and  $d$  presents the estimated thickness of SiO<sub>2</sub>.

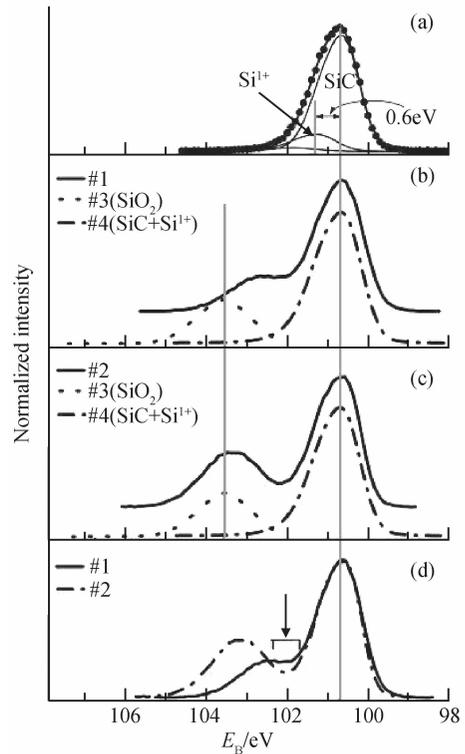


图 2 标准物对照法分析 Si2p 谱 (a) #4 样品作为 SiC 和 Si<sup>1+</sup> 标准; (b) #1 样品与标准物对照; (c) #2 样品与标准物对照; (d) #1 与 #2 样品谱线对照

Fig. 2 Si2p spectra analyse using the standard substance method (a) Sample #4 is the analyzing standard of SiC and Si<sup>1+</sup>; (b) Comparison between sample #1 and the standard substance; (c) Comparison between sample #2 and the standard substance; (d) Comparison between sample #1 and sample #2

谱分解考虑自旋分裂因素 Si2p<sub>1/2</sub> 和 Si2p<sub>3/2</sub>, 结合能间距 0.6eV, 强度比 0.5. 谱线的半峰宽度 (FWHM) 值的选定标准: #3 样品的膜厚 (36.1nm) 远大于 XPS 探测深度 (约 3~5nm), 即 XPS 仅能测得表面的 SiO<sub>2</sub> 成分, 将其 Si2p 谱拟合结果的 FWHM 值作为 (1) Si<sup>1+</sup> (SiO<sub>2</sub>) 的标准, 其值为 1.28eV; #4 样品未经高温剧烈氧化反应, 其 Si2p 谱成分单一而较容易拟合, 其 Si2p 谱中除 SiC 衬底成分外, 还有一个 4H-SiC(0001) 清洁表面悬挂键与氧原子结合形成的 Si<sup>1+</sup> 成分, 其相对 SiC 的化学位移为 0.6eV, 与文献 [9] 结果吻合. 将 #4 样品 Si2p 谱拟合成分的 FWHM 值作为 (2) Si<sup>1+</sup> 成分及 (3) SiC 衬底的标准, 其值分别为 1 和 0.9eV, 如图 2(a).

#### 3.2 成分分析

将未知拟合成分的化学位移与已知的或理论计算的化学位移进行参照来确定该成分组成结构, 是 XPS 谱分析的重要手段, 而正确、可靠的解叠 XPS 谱是准确分析的前提. 在 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面成分分析中, 由于 SiC 的结合能比 Si 高 1.2eV<sup>[15]</sup>, 使得 SiC 与 SiO<sub>2</sub> 的谱峰间距仅有 2.7eV<sup>[16]</sup>, 此时界面成分叠加严重而难于进行细致、可靠的解叠, 需要借助标准物进行对照分析.

图 2 为对 Si2p 谱分峰所采用的标准物对照法. 荷

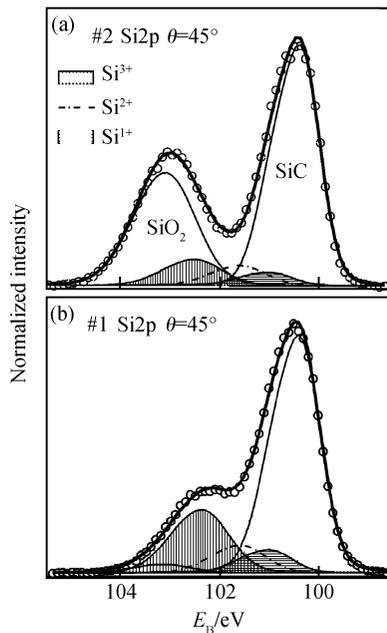


图3 Si2p谱拟合曲线 (a) #2样品; (b) #1样品 圆圈为实验数据点, 曲线为拟合结果, 测试角为45°, 谱线经过归一化处理。

Fig.3 Fitting curves of Si2p spectra (a) Sample #2; (b) Sample #1 Circles present experiment data, and curves are the fitting results, testing angle is 45°, both of the curves are normalized.

电校正后, 代表  $\text{Si}^{4+}$  成分的 #3 样品的 Si2p 谱与 #4 样品 Si2p 谱中的 SiC 成分的化学位移刚好为 2.7eV, 故将 #3 样品作为 Si2p 谱解叠时  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{SiO}_2$ ) 成分的对照标准物。如前所述, #4 样品的 Si2p 谱较单一, 因而拟合容易且可靠, 以其谱中的  $\text{Si}^{1+}$  和 SiC 衬底结合能位置作为对照标准。至此, 拟合实验中其他 Si2p 谱时, 已有 3 种拟合对照标准, 这就增强了其他成分确认的可靠性。图 2(b) 中 #1 样品的矮峰出现在衬底与  $\text{SiO}_2$  的结合能之间临近  $\text{SiO}_2$  处, 用  $\text{Si}^{4+}$  对其进行解释是不合适的。此矮峰与 SiC 的化学位移在 1.8eV 附近, 由文献[17]可知此结合能附近的 Si2p 谱中叠加了  $\text{Si}^{3+}$  成分。并且图 2(c) 中 #2 样品的矮峰与  $\text{Si}^{4+}$  位置相比, 向低能端偏移少许, 也印证了  $\text{Si}^{3+}$  存在的影响。图 2(d) 中 #2 样品的 Si2p 谱与 #1 相比, 在 102eV 附近出现明显的“下凹”, 这种情况或许会被认为是  $\text{Si}^{1+}$  和  $\text{Si}^{3+}$  的强度改变所造成的, 可是, 当仅以  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{1+}$  和 SiC-4 种成分拟合 #2 样品的 Si2p 谱时, 无论怎样改变  $\text{Si}^{1+}$  和  $\text{Si}^{3+}$  的峰强均不能达到很好的拟合, 这些线索均表明此处存在一个独立成分, 该处与 SiC 的化学位移在 1.2eV 附近, 根据化学位移理论计算值[18]判断, 该成分为  $\text{Si}^{2+}$ 。对 #1 和 #2 样品的 Si2p 谱总体拟合, 结果示于图 3。

图 3 各成分的拟合参数及化学位移列于表 3。拟合所得  $\text{Si}^{1+} \sim \text{Si}^{4+}$  的化学位移与理论计算值稍有不同, 原因是实际情况的低值氧化物存在于无定形氧化物网络中, 硅原子结合能受周围环境影响而发生微小畸变, 而理论计算值是在长程有序的环境下得出的。

表 3 各光电子谱峰拟合信息  
Table 3 Fitting information of all curves

成份	结合能 /eV	FWHM /eV	化学位移/eV	
			实际值	计算值 <sup>[18]</sup>
$\text{Si}^{4+}$	102.99	1.28	2.70	2.7
$\text{Si}^{3+}$	102.32	1.17	2.03	1.8
$\text{Si}^{2+}$	101.44	1.08	1.15	1.2
$\text{Si}^{1+}$	100.89	1.01	0.60	0.7
SiC	100.29	0.90		

### 3.3 成分分布

从图 4 可获得 #1 和 #2 样品在 15°, 30°, 45°, 60° 和 75° 5 个测试角的 Si2p 谱中各成分相对衬底强度比率与光电子发射角  $\theta$  的关系。随  $\theta$  角减小, 光电子探测深度从体材料敏感向表面敏感转化, 4 种氧化态与衬底的相对强度单调增加, 但趋势不同。

图 4(a) 中 #2 样品的  $\text{Si}^{1+}$  和  $\text{Si}^{2+}$  成分对  $\theta$  角依程度表明,  $\text{Si}^{1+}$  和  $\text{Si}^{2+}$  的分布在同一深度且最接近衬底, 其强度比率的差异说明各自含量不同;  $\text{Si}^{3+}$  随  $\theta$  角减小的增加趋势较为明显, 暗示了其分布区域较宽且接近表面。图 4(b) 中, 处于氧化物最顶层的  $\text{Si}^{4+}$  成分的强度比率比  $\text{Si}^{1+}$  还要低。其原因是 #1 样品表面的  $\text{SiO}_2$  经 HF 酸刻蚀后, 残留量过低所导致。而  $\text{Si}^{2+}$  与  $\text{Si}^{3+}$  的强度比率随着角度减小的变化趋势比图 4(a) 中更大, 这直接表明了未经二次氧化处理的样品界面过渡成分含量较多, 范围更宽。

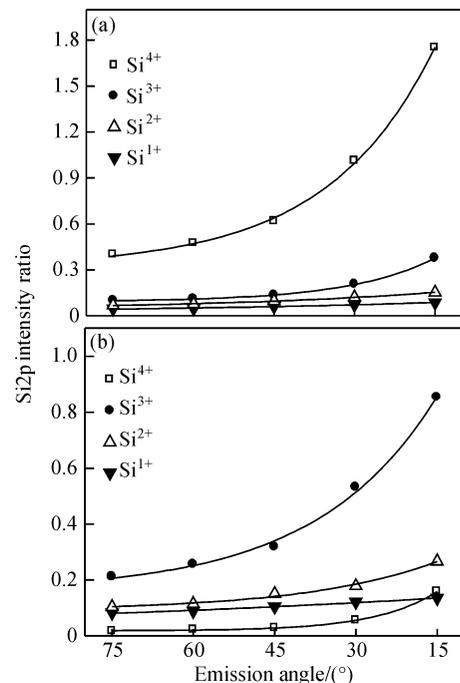


图 4 各成分相对强度比率与  $\theta$  角的关系 (符号对应实验数据, 实线是指数型曲线拟合的结果。) (a) #2 样品; (b) #1 样品

Fig.4 Relation between every components' intensity ratio and  $\theta$  (Symbols present experiment data, curves are the fitting results) (a) Sample #2; (b) Sample #1

表4 #1和#2样品氧化膜厚

Table 4 Oxidation thickness of samples #1 and #2

样品	膜厚/nm		
	氧化膜	过渡区	Si <sup>1+</sup> + Si <sup>2+</sup>
#1	1.5	0.62	0.31
#2	0.91	0.84	—

### 3.4 膜厚计算

非弹性散射平均自由程(IMFP)不仅能够表示分析深度,而且也是电子谱定量分析中一个极为重要的物理量,本文采用较新的 TPP-2M 方程<sup>[19]</sup>对 IMFP 进行计算,得出 4H-SiC 和 SiO<sub>2</sub> 的 IMFP 分别为 3.085 和 4088nm. Fulghum<sup>[20]</sup> 提出的方程可通过光电子强度比率较精确计算氧化膜厚度,方程如(1)式.

$$\frac{I_o}{I_s} = K \left[ \exp\left(\frac{d}{\lambda \sin\theta}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

其中  $I_s, I_o$  分别为衬底及厚度为  $d$  的氧化膜的光电子谱峰强度; $\theta$  是光电子发射角; $K$  参数可通过(2)式计算:

$$K = \frac{n_o \lambda_o}{n_s \lambda_s} = \frac{\omega_{SiC}}{\omega_{Si} + 2\omega_o} \times \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{SiC}} \times \frac{\lambda_{SiO_2}}{\lambda_{SiC}} \quad (2)$$

式中  $\omega_{SiC}, \omega_{Si}, \omega_o$  分别是 SiC 分子、Si 原子和 O 原子的摩尔质量; $\rho_{SiO_2}$  和  $\rho_{SiC}$  代表 SiO<sub>2</sub> 和 SiC 的密度; $\lambda_{SiO_2}$  和  $\lambda_{SiC}$  分别是无限厚 SiO<sub>2</sub> 和 SiC 中的 IMFP 值; $\lambda_o$  是光电子在实际氧化层中的 IMFP,这个值在计算膜厚时采用 3nm,这是薄膜 SiO<sub>2</sub> 中的经验值<sup>[21]</sup>.由已求得 SiC 和 SiO<sub>2</sub> 的 IMFP,代入(2)式得  $K$  值为 0.639.相比单角度 XPS 的膜厚计算,ADXPS 可获得更精确的计算值,将(1)式转化为(3)式,

$$\frac{d}{\lambda_o} = \ln\left(\frac{I_o}{I_s K} + 1\right) \Big/ \frac{1}{\sin\theta} \quad (3)$$

将 5 个角度的数据代入以(3)式右边分母、分子为横、纵坐标的坐标系,由线性最小二乘法计算斜率后可求得氧化膜约化厚度.最后算得 #1 和 #2 样品氧化膜厚度结果列于表 4.

表 4 中 #1 和 #2 样品过渡区厚度对比说明了二次氧化工艺使过渡区减少了 0.22nm.由图 4 成分分布曲线可知,#2 样品中 Si<sup>1+</sup> 和 Si<sup>2+</sup> 分布于同一“层”,可算得此层厚度为 0.31nm,而 #2 其他成分及 #1 各个成分分布不集中,不能逐一具体计算每种成分分布厚度.

### 3.5 微观模型

由以上实验结果与分析,建立了界面过渡区的原子结构模型,如图 5(a)所示,H,F,OH 等杂质及悬挂键均忽略不计.模型分两个区(I, II)和 3 个层(L1, L2, L3). I 区是模拟实际晶格结构;而 SiC 热氧化产物是非晶态的,故 II 区仅作为界面结构的示意.

3.3 节分析表明 #2 样品的 Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup> 成分在最接近衬底的同一层,它们构成模型第一层(L1).L1 层中 Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup> 的形成状态如 A, B, C 处所示:A 处 Si<sup>1+</sup> 由垂直 4H-SiC(0001) 面的一根硅悬挂键与氧原子结合而

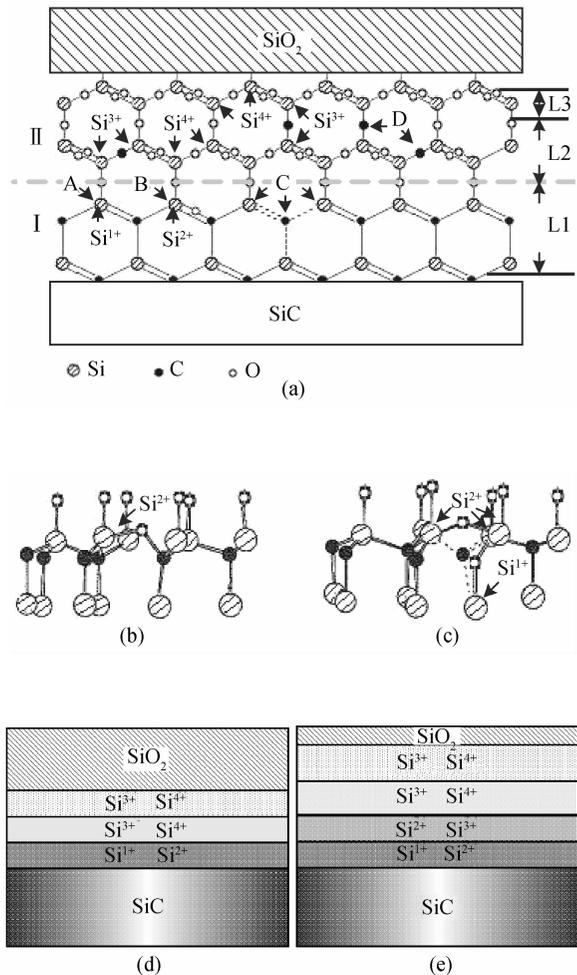


图5 (a) SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001)界面过渡区微观模型;(b)B处缺陷结构;(c)C处缺陷结构;(d)#2样品过渡区分层结构;(e)#1样品过渡区分层结构

Fig.5 (a) Microcosmic model of interface transition region of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001); (b) Defect structure of B location; (c) Defects' structure of C location; (d) Layered structure of transition region for sample #2; (e) Layered structure of transition region for sample #1

成.由于机械抛光等造成的 SiC 表面损伤部位的应力使氧原子易于渗入<sup>[18]</sup>, Si<sup>1+</sup> 下方的 1 个 Si—C 键被氧化便形成 B 处的 Si<sup>2+</sup>, 其微观结构如图 5(b). 界面优先氧化成 CO 或 CO<sub>2</sub> 的碳原子会留下 4 个悬挂键(如 C 处所示), 扩散进来的氧原子与其结合形成低值氧化物的微观结构(如图 5(c)), 显然该处 Si<sup>2+</sup> 多于 Si<sup>1+</sup>. Deak 等人<sup>[22]</sup> 通过“从头开始的密度函数计算”方法说明了 C 处缺陷随氧化过程会持续增加, 所以会导致图 4 中 Si<sup>2+</sup> 强度大于 Si<sup>1+</sup> 的结果. 由如图 6 中<sup>[23]</sup> 六方(H)SiC 的原子间距可从理论上估算模型中 L1 层厚度约为 0.3nm, 这与 3.4 节的计算值取得一致. 总体上, I 区内的氧原子以“污染”形式存在而形成界面缺陷. 为表明图 4 中 Si<sup>3+</sup> 与其他成分在分布上的差别, Si<sup>3+</sup> 应分布在过渡区内两层或更多层中, 而两层(L2 和 L3)是最低要求. Si<sup>3+</sup> 的各种可能结合方式均包含于图 5(a), 因越接近表面则氧化完成度越高, 故 II 区内 L2 比 L3 中的 Si<sup>3+</sup> 成分要多.

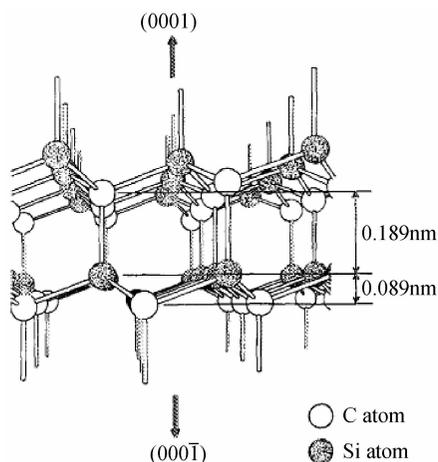


图 6 H 碳化硅晶体结构  
Fig.6 Crystal structure of H-SiC

II 区中的碳原子(化学键并未完全显示)以污染形式存在而形成缺陷.

模型中的 D 处表明,无定形氧化物网络中,局部临近的碳原子能够以碳—碳键结合形成链式结构,这在 Bassler 等人<sup>[24]</sup>提出的著名“carbon cluster model”模型中称为碳团簇,是近界面低值氧化物之外影响界面态的另一主要缺陷.虽然界面处碳集中度偏高<sup>[25]</sup>和高温氧化界面的 C1s 谱中含有碳—碳键<sup>[7]</sup>的实验证据支持碳团簇缺陷观点,但采用 TEM 等显微观测手段并未在界面直接发现碳团簇存在的迹象<sup>[26]</sup>,一种合理的解释是碳团簇尺寸较小且“藏匿”于过渡区的无定形网络中.在关于碳团簇存在形式的各种模型中,链式模型得到了实验证据的有力支持<sup>[27]</sup>,所以本文提出模型对碳团簇的描述具有合理性.进一步说,此过渡区模型将界面低值氧化物和碳团簇两大影响界面态因素进行有机统一,因而具有一定的指导意义.

图 5(d)为 #2 样品过渡区的分层结构示意图.由 3.3 节分析知 #1 样品的  $\text{Si}^{2+}$  与  $\text{Si}^{3+}$  成分含量高于 #2 样品,分布更广,其过渡区分层结构示意图于图 5(e).

### 3.6 电学测试

图 7(a)是与 #1 和 #2 样品相同工艺制备的 MOS 电容的电容-电压测试(C-V)结果.图 7(b)为依照 C-V 曲线计算得出的界面态密度分布图.

通过曲线对比,说明了二次氧化使电学特性得到改善,使界面态密度获得了明显降低.比较 #1, #2 样品的分层结构,不难理解二次氧化工艺改善  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面的机理:950°C 下, SiC 氧化较慢,此时主要是氧化层中的残留碳继续氧化并以气体形式释放的过程,以及  $\text{Si}^{1+} \sim \text{Si}^{4+}$  氧化程度逐渐加深的过程,结果导致了过渡区残留碳的含量降低<sup>[28]</sup>;以及低值氧化物减少,3.4 节计算的过渡区厚度变窄可作为其依据.从而证实了界面成分含量与界面态存在直接关系,为探索降低  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面态的方法指明了方向.

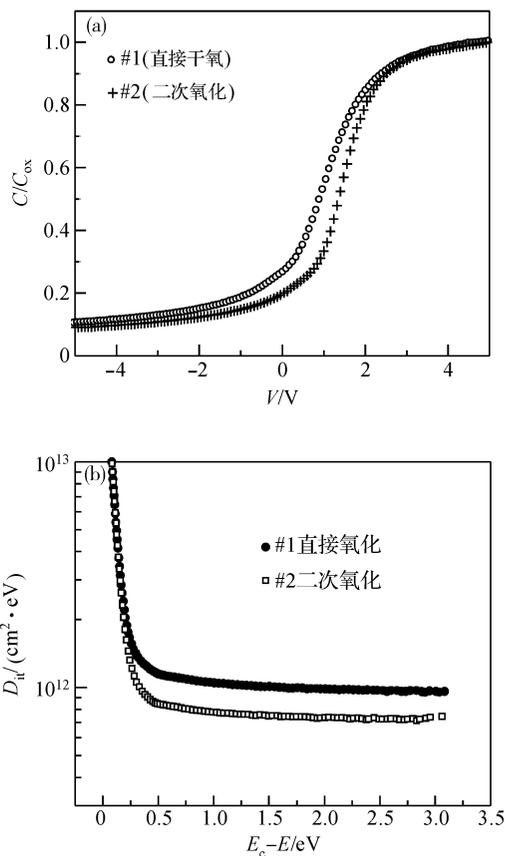


图 7 二次氧化处理前后 4H-SiC MOS 电容参数对比 (a) C-V 特性; (b) 界面态密度分布

Fig.7 Parameter comparison of 4H-SiC MOS capacitances before and after ROA (a) C-V curve; (b)  $D_{it}$  curve

## 4 结论

借助超薄膜样品制备技术和标准物对照分析手段,用 ADXPS 方法分析了高温氧化后  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面的组成,发现了  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  和  $\text{Si}^{3+}$  3 种过渡成分的同时存在,加深了对界面结构的了解.同时,变角分析的结果说明过渡区是以分层结构存在的,分层结构的原子结合状态和缺陷种类在所建立的模型中作了详细表述.通过膜厚的计算,发现二次氧化工艺可使过渡区范围缩小,并以 C-V 测试和界面态密度的计算结果印证了过渡成分含量的降低即是工艺改良的微观机理,从而为探索降低  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面态的有效途径提供了可靠的理论依据和有效的实验方法.

### 参考文献

- [1] Afanas'ev V V, Bassler M, Pensl G, et al. Oxidation of silicon carbide: problems and solutions. *Materials Science Forum*, 2002, 389 ~ 393, 961
- [2] Afanas'ev V V, Stesmans A, Cheong K Y, et al. Mechanisms responsible for improvement of 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  interface properties by nitridation. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(427): 558
- [3] Yano H, Katafuchi F, Kimoto T, et al. Effects of wet oxidation/anneal on interface properties of thermally oxidized  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  MOS system and MOSFET's. *IEEE Trans Electron Devices*,

- 1999,46(3):504
- [4] Fukuda K, Suzuki S, Tnaka T, et al. Reduction of interface-state density in 4H-SiC n-type metal-oxide- semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(12):1585
- [5] Ekoue A, Renault O, Billon T, et al. Study of the wet re-oxidation annealing of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) interface properties by AR-XPS measurements. *Materials Science Forum*, 2003, 433~436:555
- [6] Soares G V, Radtke C, Baumvol I J R, et al. Morphological and compositional changes in the SiO<sub>2</sub>/SiC interface region induced by oxide thermal growth. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(4):041901
- [7] Hornetz B, Michel H J, Halbritter J. ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H-SiC single crystal Si-(001) and C-(00 $\bar{1}$ ) surfaces. *J Vac Sci Technol A*, 1995, 13(3):767
- [8] Onneby C, Pantano C G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. *J Vac Sci Technol A*, 1997, 15(3):1597
- [9] Virojanadara C, Jhhanson L I. Oxidation studies of 4H-SiC (0001) and (000 $\bar{1}$ ). *Surface Science*, 2002, 505:358
- [10] Soukiassian P, Amy F. Silicon carbide surface oxidation and SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation investigated by soft X-ray synchrotron radiation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 144~147:783
- [11] Akitoshi S, Seiichi I. Si-SiO<sub>2</sub> interface characterization from angular dependence of X-ray photoelectron spectra. *Appl Phys Lett*, 1980, 36(1):71
- [12] Gruthaner P J, Hecht M H, Gruthaner F J. The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO<sub>2</sub>/Si interface. *J Appl Phys*, 1987, 61(2):15
- [13] Olipa R L, Eng J E Jr. Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth. *Progress in Surface Science*, 2002, 69:125
- [14] Cree Research Inc. 2810 Meridian Parkway, Durham, No. 27713
- [15] Fursin L G, Zhao J H, Weiner M. Nickel ohmic contacts to p and n type 4H-SiC. *Electron Lett*, 2001, 37(17):1092
- [16] SchmeiSer D, Batchelor D R, Mikalo R P, et al. Oxide growth on SiC(0001) surfaces. *Appl Surf Sci*, 2001, 184:340
- [17] Hollering M, Maier F, Sieber N, et al. Electronic states of an ordered oxide on C-terminated 6H-SiC. *Surf Sci*, 1999, 442:531
- [18] Luo Xiaorong, Zhang Bo, Li Zhaoji, et al. Study on hydrogenation of SiC surface. *Journal of Electronics & Information Technology*, 2006, 28(11):2191 (in Chinese) [罗小蓉, 张波, 李肇基, 等. SiC 表面氢化研究. *电子与信息学报*, 2006, 28(11):2191]
- [19] Tanuma S, Powell C J, Penn D R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII: Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 35:268
- [20] Fulghum J E. Determination of overlayer thickness by angle-resolved XPS: A comparison of algorithms. *Surface and Interface Analysis*. 1993, 20:161
- [21] Gruthaner P J, Hecht M H, Gruthaner F J. The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO<sub>2</sub>/Si interface. *J Appl Phys*, 1987, 61(2):15
- [22] Deak P, Gali A, Hajnal Z, et al. A cause for SiC/SiO<sub>2</sub> interface states: The site selection of oxygen in SiC. *Materials Science Forum*, 2003, 433~436:535
- [23] Muehlhoff L, Choyke W J, Bozack M J, et al. Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC (0001) and SiC(000 $\bar{1}$ ). *J Appl Phys*, 1986, 60(8):2842
- [24] Bassler M, Pensl G, Afanas'ev V. Carbon cluster model for electronic states at SiC/SiO<sub>2</sub> interfaces. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6:1472
- [25] Chang K C, Nuhfer T, Porter L M, et al. High-carbon concentrations at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2000, 77:2186
- [26] Pippel E, Woltersdorf J, Olafsson H O, et al. Interfaces between 4H-SiC and SiO<sub>2</sub>: Microstructure, nanochemistry, and near-interface traps. *J Appl Phys*, 2005, 97:034302
- [27] Afanas'ev V V, Stesmans A, Andersson M O. Electron states and microstructure of thin a-C:H layers. *Phys Rev B*, 1996, 54(15):10820
- [28] Vathulya V R, Wang D N, White M H. On the correlation between the carbon content and the electrical quality of thermally grown oxides on p-type 6H-silicon carbide. *Appl Phys Lett*, 1998, 73:2161

## A Transition Region Study of SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interface by ADXPS\*

Wang Dejun<sup>†</sup>, Zhao Liang, Zhu Qiaozhi, Ma Jikai, Chen Suhua, and Wang Haibo

(School of Electronic and Information Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** This article reports on the study of the transition region of a SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface prepared by dry oxidation using ADXPS. The study contains interface composition, component distribution and so on. We prepared the samples with oxidation thicknesses between 1nm and 1.5nm based on controlling the speed that the dilute HF acid etches SiO<sub>2</sub> grown on SiC. The standard samples were adopted to assist in analysis. The results indicate that the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface simultaneously contains Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, and Si<sup>3+</sup>. The ADXPS results suggest a layered model is suitable for describing the component distribution. An atom-level model of the transition region was established and the thickness of oxidation was calculated. The change of the transition components quantum and C-V curve indicate that the transition components directly affect the density interface trap.

**Key words:** SiO<sub>2</sub>/SiC interface; 4H-SiC; ADXPS; interface state density; defect

**EEACC:** 2520M; 2530F; 2550A

**Article ID:** 0253-4177(2008)05-0944-06

\* Project supported by the Special Prophase Project on Basic Research of The Ministry of Science and Technology, China (No. 2005CCA00100), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 20072192), the New Century Excellent Talents in University (No. NCET-06-0278), and the SRF for ROCS, SEM (No. 20071108)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: dwang121@dult.edu.cn

Received 6 August 2007, revised manuscript received 26 November 2007