

硅基 3C-SiC 的热氧化机理

赵永梅[†] 孙国胜 刘兴昉 李家业 赵万顺 王 雷 罗木昌 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 采用低压化学气相沉积(LPCVD)方法在 Si(100)衬底上外延生长 3C-SiC. 利用干氧化方法对生长的 SiC 层进行了热氧化, 氧化温度为 1050°C. 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS), 结合 Ar⁺ 溅射技术, 在不同的溅射时间下, 对氧化生长的 SiO₂ 层及 SiO₂/SiC 界面层的化学键和组成成分进行了深度谱分析, 在此基础上提出了热氧化模型, 探讨了 3C-SiC 的热氧化机理.

关键词: 3C-SiC; 热氧化; XPS; 氧化机理

PACC: 8115H; 8160; 6110

中图分类号: TN304.2⁺4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0095-04

1 引言

SiC 作为第三代宽禁带半导体具有优异的性能(宽带隙: 3C-SiC 为 2.38eV, 4H-SiC 为 3.26eV; 高饱和漂移速率为 2×10^7 cm/s; 高击穿场强 3×10^6 V/cm; 高热导率 4.9W/(cm·°C)), 可以应用于高温、高频、大功率器件. SiC 是化合物半导体中唯一能够直接热氧化生成 SiO₂ 的材料, 结合其本身优异的材料特性, 使得 SiC 基的 MOSFET 在高频、大功率方面有着潜在的应用前景. 随着 SiC 衬底技术的不断发展, 4H-SiC 和 6H-SiC MOSFET 研究逐渐成为热点^[1,2]. 在提高 MOSFET 性能的研究中, 反型沟道载流子迁移率是一关键问题. 由于 SiC 中 C 的存在, 使得其氧化不同于 Si 的氧化, 在 SiO₂/SiC 界面存在较高的界面态密度, 这些界面态的存在降低了反型层中载流子的迁移率, 使得与体材料迁移率相差甚远. 目前用于改善 SiO₂/SiC 界面特性的方法主要有低温再氧化工艺, N 气氛(N₂, NH₃, NO, N₂O)中退火或 NO, N₂O 中直接氧化生长^[3~5]. 3C-SiC 具有相对最高的电子迁移率(1000cm²/(V·s))和硅上生长制作大面积器件的优势, 但是 3C-SiC MOSFET 目前仅有少数报道. Ohshima 等人^[6]制备了有效沟道迁移率达 260cm²/(V·s)的 n 沟道 3C-SiC MOSFET. Ciobanu 等人^[7]得到了界面态密度比 4H-SiC MOS 电容(10¹³ cm⁻²·eV⁻¹)低两个数量级的 3C-SiC MOS 电容(10¹¹ cm⁻²·eV⁻¹). Schorner^[8]和 Dimitrijevic^[1]得到的理论模型中指出接近于导带底分布的界面陷阱是造成 4H-SiC MOSFET 具有较低迁移率的主要原因, 界面陷阱密

度的分布在逐渐接近导带底急剧增加, 在导带底达到了极大值. 这些界面陷阱对于较宽带隙的 4H-SiC 影响很大, 在较窄带隙的 6H-SiC 和 3C-SiC 中将会减少. 虽然限于材料生长的因素目前 3C-SiC MOS 电容及 MOSFET 器件特性研究还很少, 但无疑 3C-SiC MOSFET 将具有更大的优势.

要提高 3C-SiC MOSFET 性能, 关键要求是改善 SiO₂/SiC 界面特性来进一步提高反型沟道载流子迁移率, 而对氧化过程和机理的研究无疑是一基础而又重要的工作, 有助于更好地优化氧化条件来提高氧化层的质量. 本文主要采用干氧化方法对 Si 上生长的 3C-SiC 进行了热氧化研究. 通过 XPS 溅射深度分析, 详细研究了 C, Si 结合能在 SiO₂/SiC 结构中的变化, 探讨了 3C-SiC 热氧化的过程和机理.

2 实验

3C-SiC 是采用低压化学气相沉积(LPCVD)系统在 p 型 Si(100)衬底上外延生长. C₂H₄ 和 SiH₄ 分别作为 C 和 Si 源气体, H₂ 为载气. 经清洗处理后的 Si 衬底放入生长室, 先升温至 1100°C 进行 H₂ 刻蚀处理 5min 后, 降温至室温, 然后通入 C₂H₄ 并升温到 1300°C 进行碳化处理 1min. 生长时 C/Si 比为 6:1(C₂H₄ = 4.5sccm, SiH₄ = 1.5sccm), 生长室压力为 5332.88Pa. 生长时间 60min, 厚度为 1.3μm. 氧化前先对 SiC 进行清洗, 采用 RCA 清洗方法(NH₃OH:H₂O₂:H₂O = 1:1:3, HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:3), 然后在 5% 的 HF 酸中漂洗 30s. 在通 O₂ 环境下待氧化炉升温至 850°C 时放入样品,

[†] 通信作者. Email: ymzhao@semi.ac.cn

2006-12-31 收到

升温至 1050℃ 时保持恒温. 氧化时间为 3h, 待冷却至室温时取出样品.

采用 MK II 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对氧化后的样品进行测试, X 射线源为 $MgK\alpha$, 能量为 1253.6eV, 通过能为 50eV. 采用 Ar^+ 溅射 SiO_2 层, 溅射速率大约为 1nm/min, 对膜层不同深度分别测试了 Si, C, O 的化学价态和键合情况. 通过分析 $Si2p$, $C1s$ 的结合能位置随溅射不同深度的变化, 探讨了 SiC 热氧化的具体过程和氧化机理.

3 结果与讨论

图 1(a) 给出了溅射不同时间后的 $Si2p$ 的 XPS 谱. 在表面及溅射一定深度处, 位于 103.5eV 的 Si^{4+} 表明该峰来源于符合计量比的 SiO_2 层的 Si 的信息. 当溅射时间为 75min 时, $Si2p$ 的 XPS 谱出现两个峰, 位于 103.5eV 的 Si^{4+} 和位于 99.2eV 的 Si-C. 表明此时 Si 的存在一部分来源于氧化生成的 SiO_2 , 另一部分为 SiC 中的 Si-C. 随着溅射时间的延长, 即越靠近 SiC 层, 位于 99.2eV 的 $Si2p$ 峰逐渐增强, 位于 103.5eV 的 $Si2p$ 峰逐渐减弱. 在溅射时间达 107min 时 (图 1(b)), 位于 99.2eV 的 $Si2p$ 峰相对较强, 同时从 $O1s$ 的 XPS 谱可看出 O 的强度急剧降低 ($O1s$ 的 XPS 谱未给出).

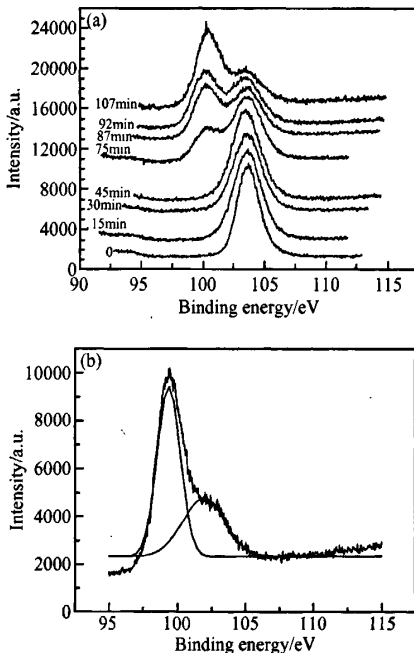


图 1 (a) 不同溅射时间后的 $Si2p$ 能级的 XPS 谱; (b) 溅射时间 107min 的 $Si2p$ 的 XPS 谱

Fig. 1 (a) XPS spectra of $Si2p$ after different sputtering times; (b) XPS spectrum of $Si2p$ at a sputtering time of 107min

图 2(a) 为溅射不同时间后的 $C1s$ 能级的 XPS 谱. 在表面处 (30min) 的出现是因为环境中 C 吸附的影响. 图 2(b) 给出了溅射 25min 后的 $C1s$ 的 XPS 谱. 从图中可以看出, 出现了 C—, C—H, C—O, O—C=O 的光电子发射峰, 分别位于 281, 285, 288 和 290eV. 随着溅射时间的延长, 在越靠近 SiC 层的深度处, C—, C—H, C—O, O—C=O 峰逐渐减少并消失. 当溅射时间为 75min 时 (见图 2(a)), $C1s$ 的 XPS 峰位于结合能 283.5eV 处, 表明此时的 C 峰主要来源于形成 Si-C 的 C, 且随着深度的增加, 即 SiO_2/SiC 结构中靠近 SiC 区域, 位于 283.5eV 的 $C1s$ 峰逐渐增强.

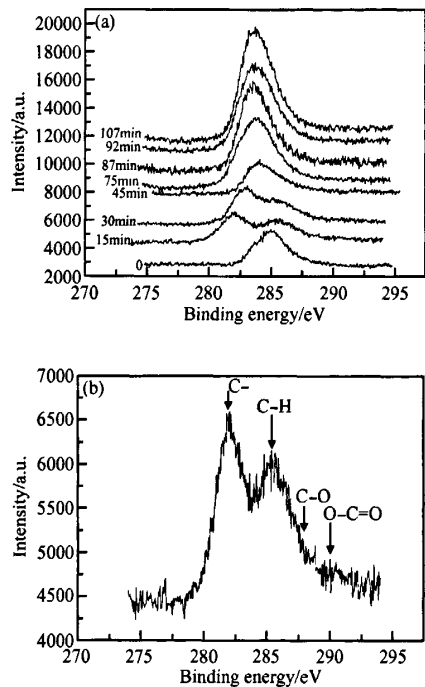


图 2 (a) 不同溅射时间后的 $C1s$ 能级的 XPS 谱; (b) 溅射时间 25min 的 $C1s$ 的 XPS 谱

Fig. 2 (a) XPS spectra of $C1s$ after different sputtering times; (b) XPS spectrum of $C1s$ at a sputtering time of 25min

尽管 SiC 的热氧化与 Si 的热氧化有一定的相似性, 但由于 C 的存在, SiC 的氧化动力学和 MOS 界面态与 Si 有很大不同. 根据 Deal Grove 理论^[9], SiC 的氧化过程包括氧化剂扩散过程和表面反应过程. SiC 的热氧化动力学可以简单地概括为: (1) O_2 等氧化剂到达已形成的 SiO_2 的表面并在 SiO_2 层中扩散到 SiO_2/SiC 界面处; (2) O_2 与 SiC 反应生成 SiO_2 , CO; (3) 随着氧化的进行, 生成的 CO 通过 SiO_2 层向外扩散, 并与 O 原子反应, 如图 3 所示.

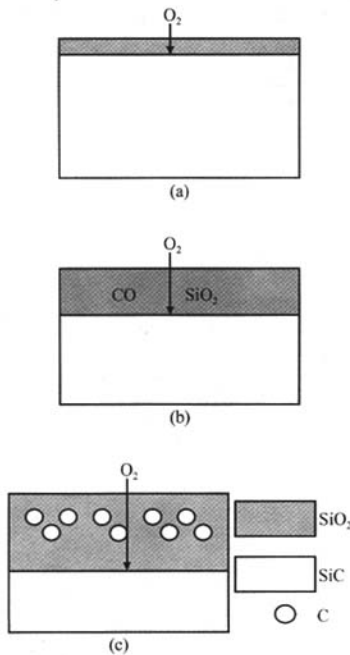
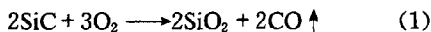


图3 SiC的热氧化过程示意图 (a)氧化剂通过已形成的SiO₂层向SiO₂/SiC界面处扩散;(b)O₂与SiC反应生成SiO₂,CO;(c)生成的CO通过SiO₂层向外扩散并与O原子反应

Fig.3 Schematics of thermal oxidation process of SiC (a)O₂ oxidant diffuses into SiO₂/SiC interface through SiO₂ layer;(b) O₂ reacts with SiC and forms SiO₂ and CO;(c) CO diffuses out through SiO₂ and reacts with O atoms

热氧化时发生的化学反应为:



在SiC氧化中,消耗其中的C原子并转化为CO,因此存在着Si氧化和C氧化的竞争过程,以及生成的CO通过氧化层向外扩散与氧化剂向内扩散共存.随着界面处反应的进行,越来越多的C会促成较大尺寸的C团簇产生,同时由于向外扩散过程的存在,产生的C不会完全聚集在界面处.Wang等人^[10]采用第一性原理计算了CO分子在SiO₂网络扩散过程中可能发生的反应.在通过SiO₂层向外扩散过程中,CO分子在SiO₂中以两种状态存在.一部分的CO分子会参与到SiO₂键价结构中与其他O原子发生反应形成部分CO₂及其他键结构如C₂O₂, C₃O₂和C₄O₂等,这些结构会与随后扩散而来的CO分子或O原子反应进一步形成CO₂.另一部分CO分子扩散到SiO₂中占据的是网络结构的间隙位置,计算得到从SiO₂中释放一个CO分子所需消

耗的能量为0.18eV,所以CO分子占据间隙位置时很容易从SiO₂中向外扩散.C的不断向外扩散及部分与SiO₂及其中的缺陷反应使得C在形成的SiO₂层中有一定分布区域,如图2采用Ar⁺溅射深度观察到的C的存在及分布.此外,相对于Si来说,SiC的单位面积表面原子密度比较高,容易形成高密度的悬挂键.SiC的结构与氧化过程的复杂性使得在SiC MOS中会存在较高的界面态密度,影响MOS性能,其中主要归因于C的存在.氧化层中C元素杂质的存在及扩散影响SiO₂层的质量,所以需要优化氧化条件或退火处理方法来降低C对SiC MOS性能的影响.

4 结论

采用热氧化方法对Si衬底上LPCVD沉积的3C-SiC进行了热氧化研究.采用XPS测试方法,在Ar⁺溅射下对不同深度的SiO₂层及SiO₂/SiC界面层的化学键和组成成分进行了分析.根据Si2p,C1s的结合能的位置随溅射深度的变化,探讨了3C-SiC的热氧化过程.SiC的热氧化过程存在着Si氧化和C氧化的竞争,产生的C通过SiO₂层向外扩散.C元素杂质的存在和扩散是造成SiO₂/SiC较宽界面区域和较高界面态密度的主要原因.

参考文献

- [1] Dimitrijev S, Jamet P. Advances in SiC power MOSFET technology. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43: 225
- [2] Chung G Y, Tin C C, Williams J R, et al. Improved inversion channel mobility for 4H-SiC MOSFETs following high temperature anneals in nitric oxide. *IEEE Electron Device Lett*, 2001, 22(4): 176
- [3] Jamet P, Dimitrijev S, Tanner P. Effects of nitridation in gate oxides grown on 4H-SiC. *J Appl Phys*, 2001, 90(10): 5058
- [4] Hijikata Y, Yaguchi H, Ishida Y, et al. Photoemission spectroscopic studies on oxide/SiC interfaces formed by dry and pyrogenic oxidation. *Mater Sci Forum*, 2004, 457~460: 1341
- [5] Kosugi R, Fukuda K, Arai K. High temperature rapid thermal oxidation and nitridation of 4H-SiC in diluted N₂O and NO ambient. *Mater Sci Forum*, 2005, 483~485: 669
- [6] Ohshima T, Lee K K, Ishida Y, et al. The electrical characteristics of metal-oxide-semiconductor field effect transistors fabricated on cubic silicon carbide. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: L625
- [7] Ciobanu F, Pensl G, Nagasawa H, et al. Traps at the interface of 3C-SiC/SiO₂-MOS- structures. *Mater Sci Forum*, 2003, 433~436: 551
- [8] Schorner R, Friedrichs P, Peters D, et al. Significantly improved performance of MOSFETs on silicon carbide using the 15R-SiC polytype. *IEEE Electron Device Lett*, 1999, 20: 241
- [9] Ueno K. Orientation dependence of the oxidation of SiC surfaces. *Phys Status Solidi A*, 1997, 162: 299

[10] Wang Sanwu, di Ventra M, Kim S G, et al. Atomic-scale dynamics of the formation and dissolution of carbon clusters in

SiO₂. Phys Rev Lett, 2001, 86(26):5946

Mechanism of Thermal Oxidation of 3C-SiC Grown on Si

Zhao Yongmei[†], Sun Guosheng, Liu Xingfang, Li Jiaye, Zhao Wanshun, Wang Lei,
Luo Muchang, and Li Jinmin

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: 3C-SiC heteroepitaxial layer is grown on Si (100) substrate by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD). Thermal oxidation of 3C-SiC is conducted in a dry O₂ at 1050°C. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), combining with the Ar⁺ sputtering technology, is used to analyze the change of the binding energy of Si2p, C1s and O1s, with the sputtering depth in the SiO₂ layer and SiO₂/SiC interface region. Thermal oxidation model of 3C-SiC is presented and the oxidation mechanism is discussed according to the XPS depth analysis.

Key words: 3C-SiC; thermal oxidation; X-ray photoelectron spectroscopy; oxidation mechanism

PACC: 8115H; 8160; 6110

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0095-04

[†] Corresponding author. Email: ymzhao@semi.ac.cn

Received 31 December 2006