

# Ar气退火温度对4H-SiC热氧化层致密性影响研究

钟志亲, 孙子菱, 葛微微, 郑禄达, 王姝娅, 戴丽萍, 张国俊

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

**【摘要】**在Ar气氛下对热氧化n型4H-SiC生长的SiO<sub>2</sub>薄膜进行了1 100 °C以下不同温度的退火,采用反射式椭圆偏振光谱、红外透射光谱研究了退火温度对SiO<sub>2</sub>薄膜致密性的影响。椭圆测试的结果表明,600 °C退火后样品具有最大的折射率1.47和最小的厚度84.63 nm。红外研究的结果显示,600 °C退火后LO峰强度最强,认为是对应Si-O结构单元浓度最高。Al/SiO<sub>2</sub>/SiC MOS结构SiO<sub>2</sub>的漏电特性研究表明,600 °C退火后的SiO<sub>2</sub>薄膜漏电流相比于其他温度退火的氧化层漏电流小了两个数量级。在外加反向偏压5 V时,漏电流密度仅仅只有 $5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。600 °C退火能显著地改善热氧化层SiO<sub>2</sub>的致密性。

**关键词** 4H-SiC; 退火温度; 致密性; SiO<sub>2</sub>

中图分类号 TN386.1

文献标志码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2014.02.026

## Effect of Ar Annealing Temperature on the Densification of SiO<sub>2</sub> Film Grown by Thermal Oxidation on 4H-SiC

ZHONG Zhi-qin, SUN Zi-jiao, GE Wei-wei, ZHENG Lu-da, WANG Shu-ya,  
DAI Li-ping, and ZHANG Guo-jun

(School of Microelectronic and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** The effect of different temperature (below 1 100 °C) post-oxidation annealing in Ar atmosphere (Ar POA) on the densification of thermally grown SiO<sub>2</sub> film on n-type 4H-SiC has been studied by reflective spectroscopic ellipsometry (SE) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The spectroscopic ellipsometry studies show that the 600 °C annealed SiO<sub>2</sub> film has the highest refractive index of 1.47 and the lowest thickness of 84.63 nm in all samples. It is obtained from FTIR that 600 °C annealed sample has the highest LO phonon intensity, which may be attributed to the highest concentration of Si-O bonds. The leakage current-voltage measurement of Al/SiO<sub>2</sub>/SiC MOS capacitor was also performed. The leakage current is decreased by two orders of magnitude of the SiO<sub>2</sub> thin film after annealing at 600 °C. When a reverse bias voltage of 5 V is applied, the reverse leakage current density is only  $5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. According to all studies, we conclude that annealing at 600 °C can greatly improve the compactness of thermally oxidized SiO<sub>2</sub>.

**Key words** 4H-SiC; annealing temperature; densification; SiO<sub>2</sub>

宽禁带半导体SiC以其优异的特性(高临界击穿电场、高热导率、高饱和电子漂移速度等)成为制造高温、高频、大功率及抗辐照电子器件的理想候选材料。它也是唯一能通过热氧化方式生成本征绝缘层SiO<sub>2</sub>的宽禁带半导体材料,因此可以直接利用成熟的Si工艺制备SiC金属-氧化层-半导体-场效晶体管(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)器件。SiC功率MOSFET器件的最佳工作状态与栅介质层体特性及SiO<sub>2</sub>/SiC界面特性紧密相关。SiC中的C元素导致其热氧化层质量明显差于Si的热氧化层质量,同时, SiO<sub>2</sub>/SiC界面较高的界面态密度严重影响了SiC MOSFET器件性能的发挥。因

此,改善SiO<sub>2</sub>的质量(如致密性)以及SiO<sub>2</sub>/SiC的界面质量成为SiC金属-氧化层-半导体(metal-oxide-semiconductor, MOS)器件研究的关键技术问题。目前国内外对SiO<sub>2</sub>/SiC的研究主要集中在界面态和MOSFET器件的沟道迁移率上,已经摸索了不同的工艺来改善SiC MOS电容器的界面特性,包括NO退火<sup>[1-4]</sup>、氧化前(后)H<sub>2</sub>退火处理<sup>[5-7]</sup>以及在NO或者N<sub>2</sub>O气氛中氧化<sup>[2-3,6]</sup>。氧化后Ar退火工艺也可以有效地减少平带电压<sup>[8]</sup>。文献[9]利用慢正电子湮灭多普勒展宽谱技术对SiC上热氧化SiO<sub>2</sub>层中空位型缺陷的研究表明,氧化层中存在大量的空位型缺陷,其中部分缺陷可以通过退火工艺消除<sup>[9]</sup>。空位型缺陷的

收稿日期: 2013-01-19; 修回日期: 2013-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(611760698); 中央高校基本科研业务费专项资金(ZYGX2011J031)

作者简介: 钟志亲(1979-),女,博士,主要从事SiC材料和器件方面的研究。

存在直接影响SiC热氧化层的致密性,而氧化层的致密性对于SiC器件性能的提高非常重要,如作为SiC MOS器件的栅介质,致密性好的SiO<sub>2</sub>可以减少漏电流,增强器件的可靠性;并且氧化层的致密性和介电常数紧密相关,进而影响MOS器件的电容,但是有关SiC热氧化层致密性长期在高温或者高压下变化进行研究的报道较少。

称重法是表征热氧化层致密性的直接方法,但是只适合在线测量。非在线的致密性表征可以通过一些间接方法实现。椭圆偏振以其独特的优点(测量精度高、非破坏性、不必特意制备样品、可同时测量薄膜的厚度和折射率),被广泛应用于薄膜或块体材料的研究。文献[10-11]采用椭圆偏振法研究了SiC的氧化机制,但是用椭圆偏振法研究热氧化层SiO<sub>2</sub>随不同温度退火处理,其内部结构变化的报道至今很少。文献[12-14]的研究表明,折射率和薄膜的致密性紧密相关,折射率越大,对应的薄膜致密性更好。文献[15]利用红外吸收光谱对液相沉积氧化硅进行了研究,发现位于1 200 cm<sup>-1</sup>的红外吸收峰的强度和氧化硅的致密性(孔洞)紧密相关。并且文献[16]采用红外研究了热氧化SiO<sub>2</sub>/Si的界面结构,发现致密度变化将会影响红外主特征峰的峰位。

本文采用椭圆偏振以及红外透射,并结合Al/SiO<sub>2</sub>/SiC电容漏电流电学特性的测试,研究不同温度Ar气氛下,退火对SiO<sub>2</sub>薄膜致密性的影响。

## 1 实验

实验采用的样品购于天科合达,4°偏轴工业级导通型SiC(C面),掺杂浓度10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>数量级。SiC样品采用标准RCA清洗工艺清洗,在红外灯箱烘干后,送入850 °C的氧化炉开始进行干氧化,氧化过程包括8 50°C升温至1 150 °C用时45 min,以及在1 150°C下氧化30 min。氧化完成后关闭氧气,通入N<sub>2</sub>保护降温,由1 150°C降温至850°C用时1 h。降到室温后取出样品,其中四组样品分别在350、600、900和1 100°C Ar气氛下退火30 min;另一组为未经过Ar气退火的对比样品漏电流测试的样品,采用电子束蒸发,通过掩模板蒸发200 nm的高纯Al电极,形成Al/SiO<sub>2</sub>/SiC MOS结构。

用德国SENTECH公司SE850型光谱式椭圆仪对SiO<sub>2</sub>薄膜进行测试,入射光波长范围为480~800 nm,测试步长为0.5 nm。实验设置入射光以65°入射角透射进入以及反射离开薄膜样品,光束直径为2 mm,从椭圆谱可以得到薄膜的厚度和折射率。红外测试

所用的设备为美国THERMO FISHER公司的Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪,测试范围为400~2 500 cm<sup>-1</sup>。室温下,用Aglient 4155B I-V测试仪进行漏电流测试。

## 2 实验结果和分析讨论

### 2.1 薄膜的椭圆偏振测量

表1给出了各样品SiO<sub>2</sub>薄膜的厚度。由表可知,相同工艺氧化的SiO<sub>2</sub>经过不同温度退火后,薄膜的厚度产生微小的变化,其中600 °C退火后SiO<sub>2</sub>的厚度最小。

表1 椭圆偏振测量得到各样品SiO<sub>2</sub>薄膜的厚度

	退火温度/°C	SiO <sub>2</sub> 厚度/nm	折射率(632.8 nm)
样品SiO <sub>2</sub> 薄膜	无	88.94	1.45
	350	86	1.43
	600	84.63	1.47
	900	93.55	1.40
	1100	86.85	1.42

SiO<sub>2</sub>薄膜光学常数的数据拟合使用Cauchy模型<sup>[17]</sup>,折射率可以表示为:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{e}{\lambda^4}$$

式中,A、B和C为折射率柯西模型的系数; $\lambda$ 为波长。

由表1可知,各样品的折射率处于1.40~1.47之间,与文献[16]的结果一致<sup>[16]</sup>,稍小于热氧化Si生长的SiO<sub>2</sub>的折射率。SiC和Si热氧化层折射率的微小不同是由热氧化SiC模型决定的,氧化SiC时,C元素与O<sub>2</sub>反应生成CO或CO<sub>2</sub>,它们在氧化层中扩散形成大量的空位,使其微观结构不同于Si的热氧化层。而900 °C退火后样品折射率最小,600 °C退火后的SiO<sub>2</sub>薄膜具有最小的厚度和最大的折射率,说明600 °C退火后的SiO<sub>2</sub>薄膜最致密。

### 2.2 薄膜的傅里叶红外透射光谱测试

红外光谱是一项基于分子中原子振动的技术,在中红外波段通过激发分子的振动态来得到有关分子结构的信息,是研究表面和界面最成功的分析技术之一<sup>[17]</sup>。红外光谱技术已被成功应用于SiO<sub>2</sub>/Si系统的分析中<sup>[16,18-20]</sup>,发现约1 072 cm<sup>-1</sup>和1 257 cm<sup>-1</sup>处的横光学波振动模TO和纵光学波振动模LO<sup>[20]</sup>,分别对应于二氧化硅网络状结构桥键氧原子的非对称伸缩振动<sup>[21]</sup>。

图1为未退火、600 °C和900 °C退火后样品的红外透射图谱。图中在波数约700~1 000 cm<sup>-1</sup>范围内,出现特别强的带为本体SiC的剩余射线带<sup>[22]</sup>。在波数约1 074 cm<sup>-1</sup>和1 228 cm<sup>-1</sup>处都出现了透射峰,分别

对应Si-O非对称伸缩振动横光学模(TO)和纵光学模(LO)。相比于热氧化Si生长的SiO<sub>2</sub>红外图谱, LO模所在的波数红移了近30 cm<sup>-1</sup>, 而TO模的峰位基本没变。TO和LO所处的波数位置通常受厚度<sup>[23]</sup>和致密性<sup>[24]</sup>等因素的影响。

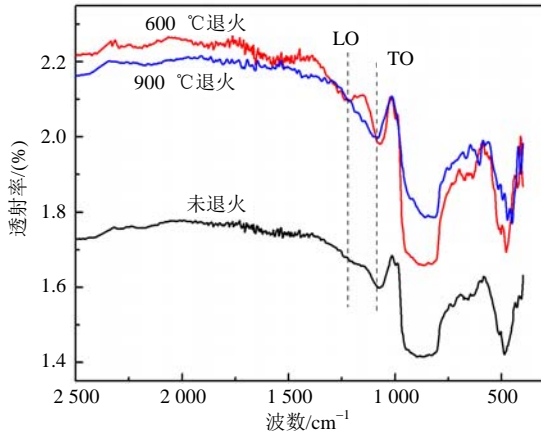


图1 不同温度退火样品的红外透射图

实验发现, TO和LO模的峰位均随着厚度的变薄而红移<sup>[23]</sup>。由于所有样品的厚度基本相同(见表1), 而且文献[16, 19]研究发现氧化层厚度低于20 nm时, LO峰往低频方向移动才明显, 本次实验SiO<sub>2</sub>的厚度均超过80 nm, 所以厚度对峰位的影响可以排除。

文献[20,25-26]采用掠入射X射线反射谱(GIXR), 研究了热氧化生长Si和SiC的SiO<sub>2</sub>密度, 发现Si热氧化层的密度为2.33 g/cm<sup>3</sup>, 而SiC热氧化层的密度为2.27 g/cm<sup>3</sup>。这个结果说明LO峰位的30 cm<sup>-1</sup>红移有可能是由于Si和SiC的热氧化层密度差异引起的。并且, 文献[26]采用有效的介质近似法, 结合GIXR的实验结果, 研究了SiC热氧化层的内部结构, 认为其生长的SiO<sub>2</sub>含有65%的SiO(密度为2.24<sup>[27]</sup>)和35%的SiO<sub>2</sub>。而且, 文献[16]发现TO峰和LO峰都往低频方向移动, 只不过LO峰的运动更加显著。基于以上讨论, 认为热氧化SiC和Si所得SiO<sub>2</sub>的红外图谱差异是由于所生长的SiO<sub>2</sub>内部结构不同引起的。氧化SiC生长的SiO<sub>2</sub>的密度小一些, 可能里面由于C元素的存在而引入了一些缺陷或者孔洞, 这个结果和前面椭偏的测试结果吻合。

从图中可以看出, 各样品的LO峰强度不一样, 相比于未退火样品, 600 °C退火后的LO峰非常明显, 而900 °C退火后又基本消失, 仅作为TO峰的肩膀。由于三块样品的测试条件完全相同, 认为退火后SiO<sub>2</sub>薄膜的内部结构发生了变化。红外光谱峰的强弱代表某个化学键浓度的高低, 有可能退火过程中与C相关的键浓度变化, 而增强了Si-O键。此结果

和椭偏测试的各样品折射率的结果对比, 认为Si-O浓度的含量和SiO<sub>2</sub>薄膜折射率有一定的联系, Si-O键浓度越高, 折射率越大, 说明薄膜越致密; 相反, 900 °C退火后的样品Si-O键浓度越小, 对应此薄膜的折射率越小, 有可能含的缺陷越多, 非均匀性越差。

### 2.3 电流-电压测试

图2给出了退火前后SiC MOS在外加反向偏压下的漏电流曲线。从图中可以看出, 600 °C退火后的样品漏电流密度最小, 在外加反向偏压5 V时, 漏电流密度仅仅只有 $5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。而未退火样品以及1 100 °C退火后的样品已经硬击穿或者软击穿。由此可见, 600 °C退火可以显著减少SiO<sub>2</sub>薄膜的漏电流。结合椭偏测试结果, 600 °C退火后SiO<sub>2</sub>薄膜相对致密, 导电的途径显著减少, 因此漏电流明显减少。

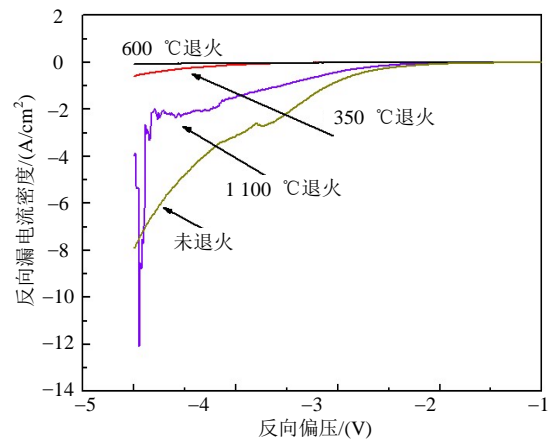


图2 各样品的反向漏电流曲线

## 3 结论

本文采用干氧氧化工艺氧化n型4H-SiC, 研究了Ar气氛下不同退火温度对热氧化层SiO<sub>2</sub>致密性的影响。椭圆偏振、红外透射微结构分析表明, 600 °C退火后的SiO<sub>2</sub>薄膜最致密, 薄膜的质量最好。该结果通过研究Al/SiO<sub>2</sub>/SiC电容的漏电特性得到进一步的证实。外加5 V反向偏压时, 600 °C退火后样品的漏电流密度仅为 $5.83 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, 比其他样品小了两个数量级。综上所述, 干氧氧化后Ar气氛下600 °C退火显著提高了介质层的质量, 从而对SiC MOS栅热氧化工艺打下良好的基础。

## 4 致谢

感谢电子科技大学焦向群博士在电子束蒸发Al电极方面对本文提供的指导和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] LI H F, DIMITRIJEV S, SWEATMAN D, et al. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(8): 4316-4321.
- [2] JAMET P, DIMITRIJEV S, TANNER P. Effects of nitridation in gate oxides grown on 4H-SiC[J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10): 5058-5063.
- [3] DHAR S, GONG Y W, FELDMAN L C, et al. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap density near the conduction band edge of 4H-SiC at the oxide/ (110) 4H-SiC interface[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(9): 1498-1500.
- [4] DHAR S, WANG S, AHYI A C, et al. Nitrogen and hydrogen induced trap passivation at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interface[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 527-529: 949-954.
- [5] UENO K, ASAI R, TSUJI K. 4H-SiC MOSFETs utilizing the H<sub>2</sub> surface cleaning technique[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1998, 19(7): 244-246.
- [6] CONSTANT A, CAMARA N, GODIGNON P, et al. Benefit of H<sub>2</sub> surface pretreatment for 4H-SiC oxynitridation using N<sub>2</sub>O and rapid thermal processing steps[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(6): 063508-1-063508-3.
- [7] FUKUDA K, SUZUKI S, TANAKA T, ARAI K. Reduction of interface-state density in 4H-SiC n-type metal-oxide-semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(12): 1585-1587.
- [8] HIJIKATA Y, YAGUCHI H, YOSHIDA S, et al. Effect of Ar post-oxidation annealing on oxide-4H-SiC interfaces studied by capacitance to voltage measurements and photoemission spectroscopy[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, 23(2): 298-303.
- [9] GONG M, YUAN J, WANG H Y, et al. Annealing behaviors of void-like defects in SiO<sub>2</sub>/SiC probed by slow-position-beam[C]/E-MRS 2004 Fall Meeting, Symposium. Warsaw, Poland: [s.n.], 2004.
- [10] SZILÁGYI E, PETRIK P, LOHNER T, et al. Oxidation of SiC investigated by ellipsometry and rutherford backscattering spectrometry[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(1): 014903-1-014903-7.
- [11] IIDA T, TOMIOKA Y, HIJIKATA Y, et al. Characterization of oxide films on SiC by spectroscopic ellipsometry[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39(10B): L1054-L1056.
- [12] RZODKIEWICZ W, PANAS A. Determination of the analytical relationship between refractive index and density of SiO<sub>2</sub> layers[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2009, 116(Supp.): 92-94.
- [13] KITAMURA N, FUKUMI K, NISHII J, et al. Relationship between refractive index and density of synthetic silica glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 123533-1-123533-7.
- [14] TANIGUCHI K, TANAKA M, HAMAGUCHI C. Density relaxation of silicon dioxide on (100) silicon during thermal annealing[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(5): 2195-2198.
- [15] CHOU J S, LEE S C. Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(4): 1805-1807.
- [16] QUEENEY K T, WELDON M K, CHANG J P, et al. Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO<sub>2</sub> interface structure of thermally oxidized silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(3): 1322-1330.
- [17] CHABAL Y J. Surface infrared spectroscopy[J]. *Surface Science Reports*, 1988, 8(5-7): 211-357.
- [18] ROY CHOWDHURI A, JIN D U, TAKOUDIS C G. SiO<sub>2</sub>/Si (100) interface characterization using infrared spectroscopy: estimation of substoichiometry and strain[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 457(2): 402-405.
- [19] ONO H, IKARASHI T, ANDO K, et al. Infrared studies of transition layers at SiO<sub>2</sub>/Si interface[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(11): 6064-6069.
- [20] NAGAI N, TERADA K, MURAJI Y, et al. Infrared absorption study of rapid thermal oxidation and in situ steam generation of thin SiO<sub>2</sub> films by gradient etching preparation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(7): 4747-4750.
- [21] NOGAMI M. Glass preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by the sol-gel process from metal alkoxides[J]. *Journal Non-Crystalline Solids*, 1985, 69(2-3): 415-423.
- [22] SPITZER W G, KLEINMAN D, WALH D. Infrared properties of hexagonal silicon carbide[J]. *Physical Review*, 1959, 113(1): 127-132.
- [23] DEVINE R A B. Structural nature of the Si/SiO<sub>2</sub> interface through infrared spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(22): 3108-3110.
- [24] MARTINET C, DEVINE R A B. Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO<sub>2</sub> films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(9): 4343-4348.
- [25] NAGAI N, HASHIMOTO H. FT-IR-ATR study of depth profile of SiO<sub>2</sub> ultra-thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 172(1-2): 307-311.
- [26] YOSHIKAWA M, SEKI H, INOUE K, et al. Characterization of silicon dioxide films on a 4H-SiC Si(0001) face by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and cathodoluminescence spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(5): 543-548.
- [27] KUBO R, RIKAGAKU J. *Dictionary of physics and chemistry*[M]. Tokyo: Iwanami Shoten, 1985.