

极薄氧化物/6H-SiC 结构的电学和光学性质研究

Pincik E¹, Kobayashi H², Madani M², Rusnak J¹,
Takahashi M², Mikula M³, Brunner R¹

1. 斯洛伐克科学院物理研究所, Dubravska cesta 9, 845 11 伯拉第斯拉瓦, 斯洛伐克共和国;
2. 科学与工业研究所, 大阪大学, Mihogaoka, 茨城, 大阪 567-0047, 日本;
3. 化学、食品技术和应用光化学系, Radlinskeho 9, SUT, 812 39 伯拉第斯拉瓦, 斯洛伐克共和国)

摘要:研究了湿化学法(120 °C 硝酸氧化, 还有低温湿法氧化过程和高温退火组合)制备的极薄氧化物/6H-SiC 结构的电学和光学性质。用深能阶暂态光谱学(电荷版)分析了电界面性质, 用傅里叶变换衰减全反射红外光谱考察了极薄氧化物/6H-SiC 结构的光学性质。发现界面缺陷结构的强转换依赖于应用的技术条件。

关键词:碳化硅; MOS; 硝酸氧化; 傅里叶变换红外光谱; 深能阶瞬态光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A

SiC 半导体的深阶缺陷状态被人们广泛研究, 这是因为它们的存在可以导致相应大功率设备载流子寿命的降低^[1-3]。载流子寿命是决定双极型器件性能的重要特性。研究发现, $Z_{1/2}$ 中心位于 $E_{CB} - 0.65$ eV, 是引起 n 型 4H-SiC 内主要载流子寿命减少的一种主要缺陷^[3,4]。此外, 对 n 型 4H-SiC 来说, 众所周知的深阶缺陷陷阱是 $EH_{6/7}$ 中心, 其活化能为 $E_{CB} - 1.55$ eV^[5]。在制备的 p 型 4H-SiC 外延层的深能级瞬态谱上, 已知的是硼元素的 D 中心, 它位于 $E_{VB} + 0.47$ eV。 p 型 4H-SiC 的外延层经热氧化之后, 可以探测到位于 $E_{VB} + 0.78$ eV 的深阶陷阱。它一般被标记为 $HK0$ 中心^[6]。在 Hiyoshi 等人的报道结果中^[7], $Z_{1/2}$ 和 $HK0$ 中心的深度剖面图并不相同, 不过它们之间可以相互转换。不同的研究者认为, 主要的深阶缺陷(包括 $Z_{1/2}$ 、 $EH_{6/7}$ 和其他深阶中心)在 1 150 °C 长期热处理(或氧化)后出现, 或在氩气氛围中 1 550 °C 下退火 30 min 后消失(例如文献^[7, 8])。

已报道的关于 SiC 半导体中深阶中心的文献通常也考察了被 MeVs 电子束辐射后的 SiC p_n^+ 连接。辐射后出现的缺陷状态与不同的实验条件

有关, 具体可参考 Hemmingsson 等^[9]、Lebedev 等^[10]以及 Kawasuso 等^[11]的文章。Im 等人发表了一篇原创启发式论文^[12]。在他们的实验结果中, NAOS 氧化物在 120 °C 下被成功制备在 SiC 半导体上。

本文考察了通过氧化样品在低温氧化形成非常薄绝缘层以及后氧化高温退火后, 氧化物/6H-SiC 界面处形成的天然深阶陷阱(并非通过特殊方式制备)的生成和消失情况。

1 样品制备

通过如下技术步骤制备了四种类型结构的样品:

(1) 带有 $\langle Al/SiO_2/6H-epi-n-SiC/Ni \rangle$ 结构的样品 Na 1-A4: 通过两步 NAOS 法(即在 40% (质量分数) 硝酸中浸泡后再在 68% (质量分数) 的硝酸中浸泡)处理 12 h 制得;

(2) 带有 $\langle Al/SiO_2/6H-epi-n-SiC/Ni \rangle$ 结构的样品 Na 2-A1: 用两步 NAOS 法处理 12 h 后, 用氢气在 400 °C 下处理 20 min 制得;

(3) 带有 $\langle Al/SiO_2/6H-epi-n-SiC/Ni \rangle$ 结构的样品 Na 3-A2: 用两步 NAOS 法处理 12 h 制得, 此

收稿日期: 2010-06-30

作者简介: Pincik E(1956-), 男, 主要研究方向为半导体物理学和技术、等离子体物理、光学、等离子体和光束与固体表面的相互作用、基于 MIS 的设备和太阳能电池; E-mail: pincik@sauba.sk

操作前后均用氢气在 400 °C 下处理 20 min;

(4) 带有 $\langle \text{Al}/\text{SiO}_2/6\text{H-epi-}n\text{-SiC}/\text{Ni} \rangle$ 结构的样品 Na 4-A3; 通过两步 NAOS 法处理 12 h, 随后在氧气中 840 °C 下后氧化退火 (POA) 1 h 制得。

中度掺杂的 n 型 6H-SiC 外延层在 6H-SiC 晶体上生长。两步 NAOS 法在不同浓度的沸腾硝酸溶液中进行。第一步在 40% (质量分数) 硝酸中进行, 而第二步在 68% (质量分数) 的共沸硝酸溶液中进行。得到的二氧化硅层厚度为大约 4 nm。形成二氧化硅层后, 制备顶部 (铝) 和背部 (镍) 触点。

2 实验部分

制备的样品用电荷版深能阶瞬态光谱 (Q-DLTS) (斯洛伐克科学院物理研究所研制)、低频 C-V 曲线 (斯洛伐克科学院物理研究所研制)、傅里叶变换红外吸收以及傅里叶变换红外反射光谱进行考察。

电测量使用的方法为改进的基于电荷校正的 DLTS 法, 此方法 (和相关的设备) 基于校正方法, 即在栅电极上应用周期性电压, 进而测量 MOS 结构的瞬态响应, 随后可以获取不同取样事件下电荷信号的加权组合。选择取样事件和加权系数都是为了改善测量谱图的选择性。得到的校正后的电荷 DLTS 信号用三个通道贡献的加权总和来描述。由于泄漏电流的存在形成的寄生输出电荷通过滤波模式进行消除。本研究使用的 Q-DLTS 法其他细节和评估程序可在文献 [13] 中找到。

本文使用的另两种重要方法为傅里叶变换红外吸收和傅里叶变换红外反射光谱。为了实现这些目的, 使用了 FTIR Excalibur FTS 3000 MX 仪器。在试样测试过程中, 衰减全反射元件为金刚石/ZnSe 晶体, 分辨率为 4 cm^{-1} , 使用 30 次扫描。

3 结果与讨论

需要强调的是, 对 1 号、2 号和 3 号样品来说, 假定 6H-SiC 样品在 12 h 的湿法氧化过程中, 二氧化硅以及界面区域的主要部分仅包括那些 6H-SiC 外延层生长过程中未在初始位置的碳。

傅里叶变换红外光谱显示, 氧化后碳元素依然以某些形式存在, 例如 CH_3 。当然, 一部分碳原子扮演了污染原子的角色, 并不显著影响电

性界面缺陷中心的形成, 因此也不能排除例如界面区域体积中碳缺位的存在。

图 1 为 1 号样品的 Q-DLTS 测试结果。同时绘制了用于测定深阶陷阱位置所对应的阿仑尼乌斯曲线。在应用简单的两步 NAOS 方法后, 界面处出现了两个深阶中心: 即 $E_{\text{CB}} - 0.08 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{CB}} - 0.21 \text{ eV}$ 。我们认为第一级陷阱为非束缚态氧原子形成的热供体 (TD), 而第二级和 SiO_x 沉淀的形成有关。这类陷阱通常记为 $E_{\text{CB}} - 0.05$ 到 $E_{\text{CB}} - 0.25 \text{ eV}$ 的能态连续谱, 被认为是在二氧化硅/硅界面由氧原子引入的新供体 (ND) [14]。在文献 [15] 中可以找到支持两种深阶陷阱 (由氧产生) 共同起点解释的其他结果。本文提出了类似于 NAOS 氧化物层/6H-SiC 结构的氧元素深度剖面图 (由俄歇电子能谱学获得)。氧元素的深度剖面图非常不均匀, 从表面到氧化物/6H-SiC 界面, 氧原子的密度显著降低。

当在 NAOS 法氧化 6H-SiC 基材之前进行氢处理时, 仅发现了离散的 $E_{\text{CB}} - 0.44 \text{ eV}$ 陷阱, 如图 2 所示。我们认为这一能级与附加的众所周知的由氢原子产生的深阶陷阱和中能隙能阶有关 [14]。通过 NAOS 氧化前对 6H-SiC 在氢气氛围中 400 °C 下进行退火, 来消除 1 号样品的缺陷状态。与退火温度相比, 沸腾硝酸溶液的温度大约低 300 °C。我们认为第一次退火时形成的硅氢键在氧化过程中并未断裂, 因此, 没有创造出形成足够数量 TD 和 ND 氧陷阱所需的条件。不过, 氢的深阶陷阱在氧化过程中被激活。

当对结构进行两次氢气处理时 (NAOS 法处理 6H-SiC 前和处理后), 离散缺陷陷阱 $E_{\text{CB}} - 0.44 \text{ eV}$ 转化为非常浅的陷阱, 活化能为 $E_{\text{CB}} - 0.01 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{CB}} - 0.05 \text{ eV}$, 如图 3 所示。当取样量是超低温情况 (低于液氮温度) 的两倍时, Q-DLTS 信号的最大值发生偏移。较浅陷阱的形成主要与碳导致形成的 SiO_x 的减少有关。我们认为这是一个类似的反应, 发生在二氧化硅晶体混合物和碳 (利用碳的还原活性) 生成硅的过程中。当然, 这个反应通常需要很高的温度。不过, 在界面处有一些其它较弱的硅基化合键, 可能在 400 °C 下断裂。因此, 我们认为检测到的界面陷阱的 Q-DLTS 信号是由新形成的硅自由键引起。我们观察到两个显著的峰值。在这种情况下, 我们无法准确解释它们的来源, 不过应该与界面处自由

键两种主要类型的形成有关, 它们有不同的活化能^[16]。

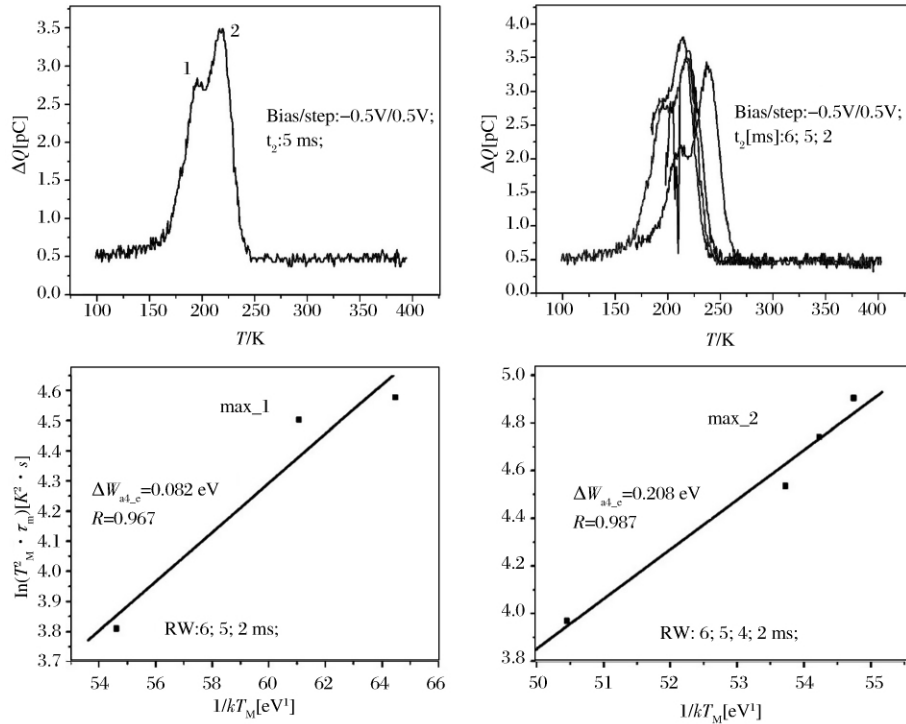


图 1 1号样品的 Q-DLTS 结果以及相应的阿仑尼乌斯曲线
Fig 1 Q-DLTS records and corresponding Arrhenius plots of sample No 1

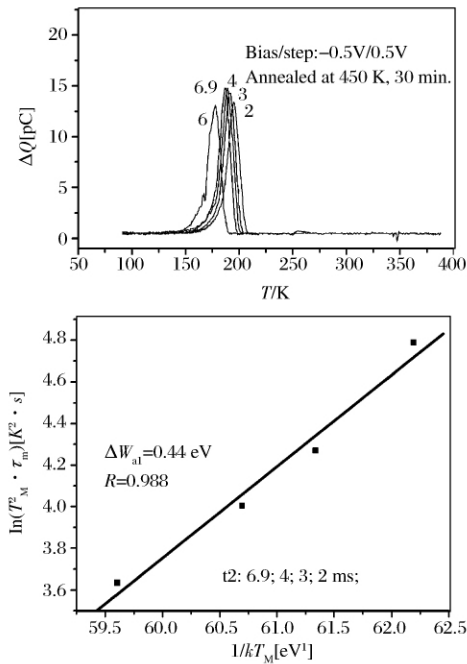


图 2 2号样品的 Q-DLTS 结果以及相应的阿仑尼乌斯曲线
Fig 2 Q-DLTS records and corresponding Arrhenius plot of sample No 2

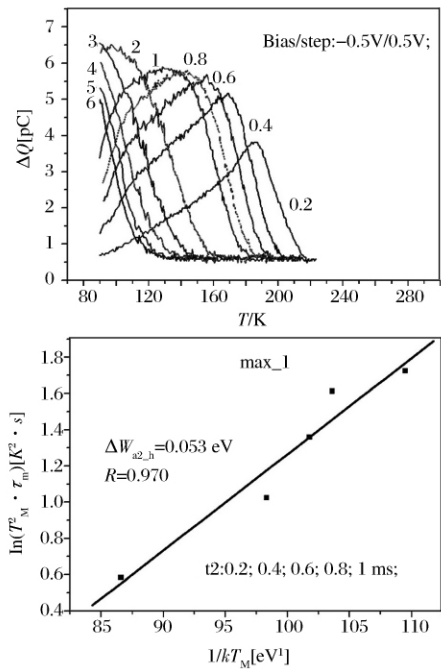


图 3 3号样品的 Q-DLTS 结果以及相应的阿仑尼乌斯曲线
Fig 3 Q-DLTS records and corresponding Arrhenius plot of sample No 3

在这三种样品(1号、2号和3号)中,我们认为碳原子在 NAOS 氧化物层形成期间(也就是氧化过程期间)是非电活性的,它们在硅自由键的形成时起到还原剂活性的作用。这样,还原剂碳原子以一氧化碳或二氧化碳分子的形式从生成的结构中被去除。我们的观点是,碳原子在所有三种结构(1号、2号和3号)中观察到的深阶缺陷态的形成过程中为非活性的。

最后一种样品 $\text{SiO}_2/6\text{H-SiC}$ 用两步 NAOS 法制备,并在氧气氛围中 840°C 下退火 1 h。其相应的 Q-DLTS 谱图和 CV 曲线如图 4 所示。可以看出,得到的 MOS 结构不再有图 1、图 2 和图 3 中的 Q-DLTS 能线图。另一方面,还检测到相当宽的 Q-DLTS 信号,有着很小的幅度。这可能与深阶陷阱无关,这是因为不可能改变取样时间情况(也就是改变速率窗口)下在温度范围内移动记录的谱图。我们可能看到制备在 6H-SiC 基体上玻璃结构的高温氧化物的极化响应。此外,氧化物层中氧元素的深度剖面图可能得到改善,这是因为类似结构在退火后可以观察到稳定的氧元素深度剖面图 [15]。

我们需要承认的是,其位置类似于 Hiyoshi 等人观察到的 n 型 4H-SiC 中 $Z_{1/2}$ 缺陷的 DLTS 峰值 [7]。

相同取样时间下所有四种样品的 Q-DLTS 结果对比如图 5 所示。不同方法处理后,界面的电性质有了明显改变。4号样品的信号看起来不显著,但我们认为在氧气氛围中高温退火和氧化后,基于 NAOS 法的结构定性改变了氧化物层和相应氧化物/6H-SiC 界面区域的性质。这与许多研究者的观察结果一致,例如文献 [7]。

由于样品在可见光学区域是透明的,因此相应的一些测试如椭圆光度法并不成功。不过,利用全反射傅里叶变换红外光谱技术我们还是发现了如下一些结果:在图 6 和图 7 中,我们给出了 1号样品和 2号样品表面不同斑点在使用波长下的吸收和反射情况;由于 6H-SiC 外延层合适的折射率数值,在波长 1000 cm^{-1} 附近显示有全反射谱图。不过,在这个较窄的全反射区域有可能找到一些吸收带的重要变化,这些吸收带与样品的结构改变有关,具体如图 8 所示。最重要的吸收带位于 950 cm^{-1} 附近,我们认为这些吸收带可能与绝缘层和界面区域所形成的 Si-CH_3 有关。900

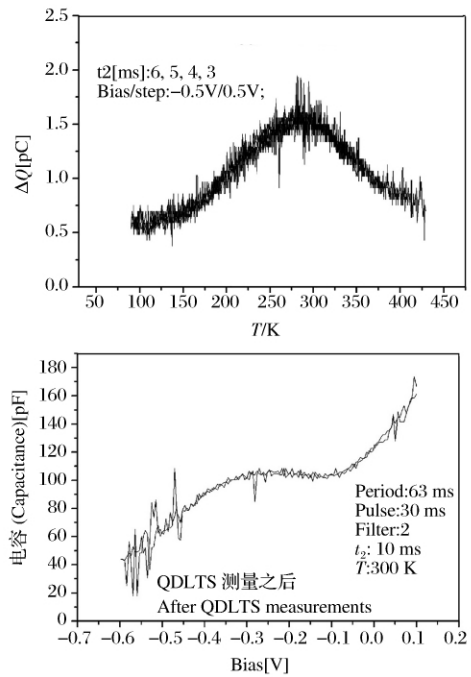


图 4 4号样品的 Q-DLTS 结果以及相应的 C-V 曲线

Fig 4 Q-DLTS records and corresponding C-V curve of sample No. 4

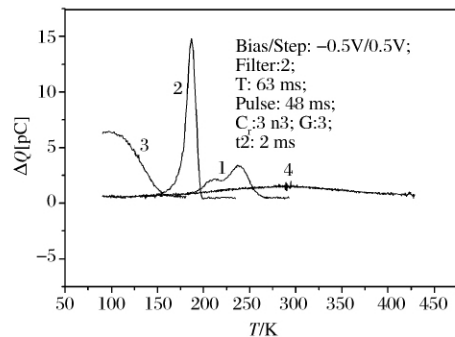


图 5 所有样品的 Q-DLTS 结果对比

Fig 5 Comparison of Q-DLTS records of all samples

cm^{-1} 附近的吸收带与硝酸溶液中湿法氧化过程形成的 Si-N 键有关。

4 结论

本文中用 Q-DLTS 和全反射傅里叶变换红外光谱法研究了不同类型的 NAOS 氧化物($\sim 4\text{ nm}$)/6H-SiC 结构。氧化物/6H-SiC 结构的性能(包括界面)与低温 NAOS 层形成前后的处理条件密切相关。三种基本结构的界面深阶陷阱与界面处存在的硅、氧和氢原子有关。深阶中心的形成过程中,碳的影响可以忽略。氢气氛围中对结构在 400°C 下进行二次退火处理时,碳原子显示

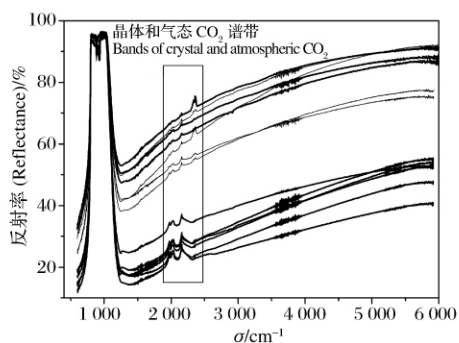


图 6 1 号和 2 号样品不同斑点的全反射傅里叶变换红外吸收谱图

Fig 6 FTIR ATR absorbance spectra of sample No. 1 and No. 2 of different spots

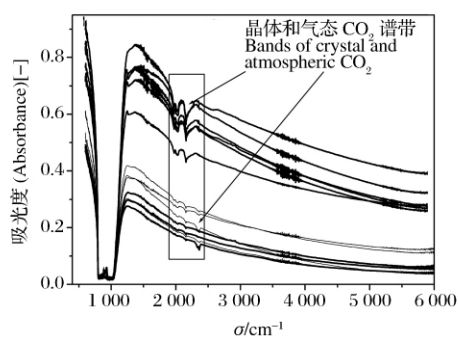


图 7 1 号和 2 号样品不同斑点的全反射傅里叶变换红外反射谱图

Fig 7 FTIR ATR reflectance spectra of sample No. 1 and No. 2 of different spots

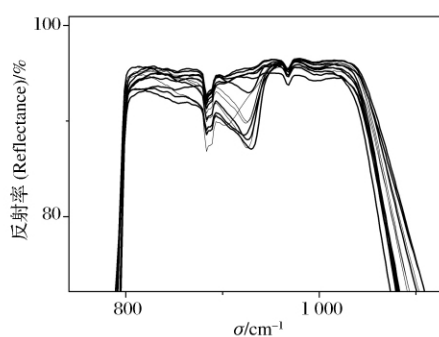


图 8 图 7 的细节

Fig 8 Details of Fig 7

了较强的还原剂活性。还原过程定性地改变了界面的电性质。800 °C 以上在氧气氛围中对结构进行退火后,界面深阶陷阱的信号消失。本文只观察到与 SiO₂ 薄膜主体极化响应相似的信号。因此,本文认为 NAOS 氧化物层和界面的相应部分转化为 SiO₂ 玻璃状物质。所有材料的光学性质

用全反射傅里叶变换红外光谱在 800 cm⁻¹ 至 1 000 cm⁻¹ 的波长范围内进行研究。我们认为主要的吸收带可能与 Si-CH₃ 和 6H-SiC 结构氧化过程形成的 Si-N 键有关。

致谢:

非常感谢对日本学术振兴会(JSPS)和下述斯洛伐克基金会:APVV- 项目编号 0577/07 以及 VEGA-项目编号 2/0123/09 对本研究提供的支持。

参考文献:

- [1] Bergman J P, Kordina O, Janzen E. Time resolved spectroscopy of defects in SiC[J]. Phys. Status Solidi, 1997, A162(7):65-67.
- [2] Tawara T, Tsuchida H, Izumi S, et al. Evaluation of free carrier lifetime and deep levels of the thick 4H-SiC epilayers[J]. Mater. Sci. Forum, 2004, 457-460 (6):565-568.
- [3] Danno K, Nakamura D, Kimoto T. Investigation of carrier lifetime in 4H-SiC epilayers and lifetime control by electron irradiation[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90:202109-202112.
- [4] Klein P B. Carrier lifetime measurement in *n*-4H-SiC epilayers[J]. J. Appl. Phys., 2008, 103:033702-033716.
- [5] Hemmingsson C, Son N T, Kordina O, et al. Deep level defects in electron-irradiated 4H SiC epitaxial layers[J]. J. Appl. Phys., 1997, 81:6155-6160.
- [6] Danno K, Kimoto T. Deep level transient spectroscopy on as-grown and electron-irradiated *p*-type 4H-SiC epilayers[J]. J. Appl. Phys., 2007, 101:103704-103709.
- [7] Hyioishi T, Kimoto T. Elimination of the major deep levels in *n*- and *p*-type 4H-SiC by two-step thermal treatment[J]. Appl. Phys. Exp., 2009, 2(9): 091101-091104.
- [8] Danno K, Kimoto T. High-temperature deep level transient spectroscopy on As-grown *p*-type 4H-SiC epilayers[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2006, 45(3): 285-287.
- [9] Hemmingsson C, Son N T, Kordina O, et al. Capture cross sections of electron irradiation induced defects in 6H-SiC[J]. J. Appl. Phys., 1998, 84:704-709.
- [10] Lebedev A A, Veinger A I, Davydov D V, et al. Doping of *n*-type 6H-SiC and 4H-SiC with defects created with a proton beam[J]. J. Appl. Phys., 2000, 88:6265-6271.
- [11] Kawasuso A, Redmann F, Krause-Rehberg R, et al. Vacancies and deep levels in electron-irradiated

- 6H SiC epilayers studied by positron annihilation and deep level transient spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90:3377-3382.
- [12] Im S S, Terakawa S, Iwasa H, et al. Nitric acid oxidation method to form SiO₂/3C-SiC structure at 120 °C [J]. *Appl. Surface Sci.*, 2008, 254:3667-3671.
- [13] Pincik E, Kobayashi H, Rusnak J, et al. Passivation of Si and *a*-Si:H surfaces by thin oxide and oxynitride layers [J]. *Appl. Surface Sci.*, 2006, 252: 7713-7721.
- [14] Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Vol. 22, Subvol [J]. B, Edit. M. Schulz, Springer-Verlag-Berlin, 1989.
- [15] Pincik E, Kobayashi H, Rusnak J, et al. On ultrathin oxide/Si and very thin oxide/Si structures prepared by wet chemical process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256: 5757-5764.
- [16] Kobayashi H, Takahashi M, Maida O, et al. Semiconductor surface and interface passivation by cyanide treatment [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 235: 279-292.

On electrical and optical properties of very thin oxide/6H-SiC structures

Pincik E¹, Kobayashi H², Madani M², Rusnak J¹,
Takahashi M², Mikula M³, Brunner R¹

1. Institute of Physics SAS, Dubravska cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovak Republic;
2. ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan;
3. Faculty of Chemical and Food Technology and Applied Photochemistry, Radlinskeho 9, SUT, 812 39 Bratislava, Slovak Republic)

Abstract: The study deals with electrical and optical properties of very thin oxide/6H-SiC structures prepared by wet chemical manner—nitric acid oxidation at 120 °C and also by combination of low temperature wet oxidation process and higher temperature annealing. For analysis of electrical interface properties, charge version of deep level transient spectroscopy was used. Optical properties of very thin oxide/6H-SiC structures were investigated by fourier transform infrared spectroscopy—attenuated total reflection. Strong transformations of interface defect structure were recognized in dependence on applied technological conditions.

Key words: silicon carbide; MOS; nitric acid oxidation; fourier transform infrared spectroscopy; deep level transient spectroscopy