

# Theoretical Research Progress of Carbon Existing Forms in the Oxide Layer Interface of SiC MOS Devices

Xiaolin Wang<sup>1</sup>, Fangfang Wang<sup>2</sup>, Ling Li<sup>2</sup>, Liu Zheng<sup>2</sup>, Fuwen Qin<sup>3</sup>, Yunhui Zhu<sup>2</sup>, Yongping Li<sup>2</sup>, Rui Liu<sup>2</sup>, Fei Yang<sup>2</sup>, Dejun Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Electronic Science and Technology, Faculty of Electronic Information and Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

<sup>2</sup>New Materials and Microelectronics Institute of Electrical Engineering, State Grid Smart Grid Research Institute, Beijing

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

Email: [dwang121@dlut.com](mailto:dwang121@dlut.com)

Received: Jan. 31<sup>st</sup>, 2016; accepted: Feb. 19<sup>th</sup>, 2016; published: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Wide band-gap semiconductor silicon carbide (SiC) high-power MOSFET can greatly reduce the energy consumption of the electric power system owing to the excellent material properties, which make it be the focus in the field of power electronics devices. However, the interface state density of SiC/SiO<sub>2</sub> in the MOSFET SiC device is two orders higher than that of the Si/SiO<sub>2</sub> interface, which leads to the low channel mobility, resulting in the degradation of the performance of the device. The existence of carbon element is the key factor of the high interface states. Research of the existing forms of carbon near the SiC/SiO<sub>2</sub> interface in MOSFET SiC devices can better guide the oxidation process. In this paper, the basic reasons of high SiC/SiO<sub>2</sub> interface states are analyzed. Then, the model and the theory study of the diffusion, fixed and the existence model of carbon element are summarized combined with the latest research progress. This research can provide basic theoretical guidance to the optimized oxidation process of SiC devices.

## Keywords

SiC MOS Devices, SiC/SiO<sub>2</sub> Interface, Carbon Element

---

# 碳化硅MOS器件氧化层界面附近碳存在形式的理论研究进展

王晓琳<sup>1</sup>, 王方方<sup>2</sup>, 李玲<sup>2</sup>, 郑柳<sup>2</sup>, 秦福文<sup>3</sup>, 朱韞晖<sup>2</sup>, 李永平<sup>2</sup>, 刘瑞<sup>2</sup>, 杨霏<sup>2</sup>, 王德君<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学电子信息与电气工程学部电子科学与技术学院, 辽宁 大连

<sup>2</sup>国网智能电网研究院, 电工新材料及微电子研究所, 北京

<sup>3</sup>大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连

Email: dwang121@dlut.com

收稿日期: 2016年1月31日; 录用日期: 2016年2月19日; 发布日期: 2016年2月22日

## 摘要

由于材料自身的优异物理电学性质, 宽带隙半导体碳化硅(SiC)高功率MOSFETs器件可以大幅度降低电力系统的能耗, 成为电力电子器件领域的关注热点。然而SiC MOSFET器件中SiC/SiO<sub>2</sub>的界面态密度比Si/SiO<sub>2</sub>界面态密度高两个数量级左右, 导致器件沟道迁移率较低, 致使器件性能严重退化。碳元素的存在是过高界面态产生的关键因素, 研究SiC MOSFET器件中SiC/SiO<sub>2</sub>界面附近碳的存在形式, 可以更好的指导碳化硅氧化工艺, 更好的发挥碳化硅器件优势。本文首先分析了SiC/SiO<sub>2</sub>高界面态的根本原因, 接着结合国内外最新的理论研究进展, 对碳元素的扩散及固定模型、氧化后碳元素的存在形态等模型建模及理论研究进行了综述, 为改善SiC器件氧化工艺提供基础理论指导。

## 关键词

碳化硅MOS器件, SiO<sub>2</sub>/SiC界面, 碳元素

## 1. 引言

碳化硅(SiC)作为第三代半导体材料, 因其具有优越的物理电学性质, 如高热导率、高电子饱和漂移速度以及大临界击穿场强等, 成为大功率电力电子器件的首选材料。与同等功率等级的硅材料电力电子器件相比, 碳化硅电力电子器件尺寸小、能耗低, 未来将广泛应用于智能电网、轨道交通、混合动力汽车和军事等领域[1]-[4]。

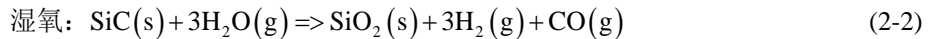
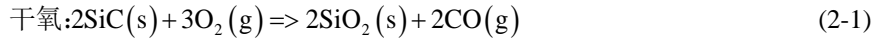
高压碳化硅开关器件(包括MOSFET、IGBT器件等)在应用方面一直被给予厚望。SiC/SiO<sub>2</sub>界面作为MOS器件的核心结构, 其界面质量在很大程度上影响着SiC电力电子器件电学性能的发挥。与Si/SiO<sub>2</sub>界面相比, SiC/SiO<sub>2</sub>的界面态密度要高出两个数量级, 尤其是靠近SiC导带底的界面态密度, 甚至高达 $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ , 导致载流子被俘获或散射, 从而降低SiC MOS器件的沟道迁移率, 阻碍SiC功率MOS器件的广泛应用[5]。

高的界面态密度主要起源于氧化过程中形成的界面缺陷。SiC衬底中碳原子的存在使得SiO<sub>2</sub>/SiC界面比SiO<sub>2</sub>/Si的复杂很多, 需要从理论角度深入地认识碳元素在SiO<sub>2</sub>/SiC界面的存在形态, 特别是与碳元素相关的缺陷构型及其扩散和固定形态。本文从SiC氧化的基本原理出发, 结合国内外最新的理论研究

进展，首先分析了 SiC/SiO<sub>2</sub> 高界面态的根本原因，接着对碳元素的扩散及固定模型以及氧化后碳元素的存在形态等模型的建模及理论研究进行了综述，为改善 SiC 器件氧化工艺提供基础理论指导。

## 2. SiC 氧化基本原理

与硅材料体系不同，SiC 中碳元素的存在使得其反应过程更为复杂。SiC 氧化工艺中，通常将反应气体(H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, 或者 O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> 等)同时输入反应腔室，反应气体在高温环境中与 SiC 晶片发生氧化反应(正反面同时氧化)。氧化(分为干氧、湿氧)时的基本氧化反应如下[6]-[8]:



其中，s 表示反应物态是固态，g 表示反应物是气态。氧气和 Si 元素反应生成 SiO<sub>2</sub>，C 与氧反应生成 CO 气体溢出。反应过程中，SiC/SiO<sub>2</sub> 的界面向 SiC 内部移动，氧化工艺结束时会生成一个新的 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面，如图 1 所示。但是 SiC 在氧化过程中，碳原子不能完全氧化为 CO 或者 CO<sub>2</sub> 气体，使得少量的碳残留在 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面或氧化层中。碳元素的扩散和固定伴随着 SiC 材料的整个氧化过程，从工艺角度来看，SiC MOS 器件的高界面态密度来源于 SiC 材料的氧化过程。

在氧化形成 SiO<sub>2</sub> 的过程中，碳原子不能被完全释放，一部分残留在界面形成界面过渡区(SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)，一部分聚集形成碳团簇缺陷。明确这些缺陷的构型和缺陷的能级位置是降低 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面态，提高 SiC MOSFETs 器件的迁移率的前提条件。但是，由于 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面结构的复杂性，包含其中的缺陷构型和缺陷的准确能级位置仍然缺乏系统全面地认识，因此从理论角度剖析碳存在所产生的缺陷形式，建立相应原子模型进行分析，才会更有针对性的指导工艺实验，提高 SiC MOS 器件质量。

## 3. SiO<sub>2</sub>/SiC 高界面态中碳缺陷的影响

许多研究人员认为高的 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面态可能起源于 C 团簇或 C 悬挂键缺陷等[9]。这些缺陷形成于 SiC 的氧化过程，强烈影响绝缘膜的性能，对 SiC MOS 器件性能产生重要影响。

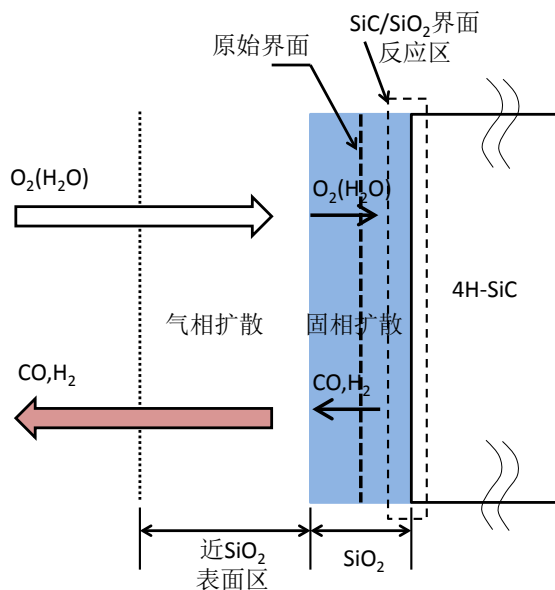


Figure 1. Schematic diagram of 4H-SiC oxidation

图 1. 4H-SiC 氧化原理示意图

国内外的研究组多尝试采用密度泛函理论方法研究  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面的可能存在的缺陷。J. M. Knaup 研究组[10]采用密度泛函理论研究了  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面几种可能的缺陷，他们发现氧化物中存在碳团簇，而这种碳团簇可以很好解释 SiC 导带附近的界面态，以及所导致的 SiC MOS 器件迁移率下降。S. Wang 的研究组[11]构建了一种含有碳悬挂键等界面缺陷的模型，但该研究只给出了缺陷能级的位置，并没有深入研究碳悬挂键对界面态的影响。另一方面，F. Devynck 研究组[12]-[14]也研究了一些可能的碳原子相关缺陷，但该研究组是基于一个采用经典分子动力学结合密度泛函理论方法搭建的突变  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面，这就会使研究产生一定的误差和不确定性。

大连理工大学王德君等人结合国内外研究情况，为了对每一种碳元素的相关缺陷进行具体分析，搭建了一个突变的  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面模型。为了避免不同界面缺陷构型间的影响，这个搭建的突变界面模型中不包含上文讨论的由  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  组成的界面过渡层。同时，为了简化带点界面的计算，其研究组提出了构建一个新的超晶格  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面模型，并以此构建了一些可能的碳元素相关的界面缺陷[15] [16]。

#### 4. 碳元素的存在形式

目前，国内外研究组已经大量报导了有关 SiC 氧化过程的研究成果[17] [18]。首先对 SiC 上热氧化生长  $\text{SiO}_2$  膜进行报导的是 S. T. Pantelides [19]研究组，他们采用第一性原理方法研究了在氧化过程中 CO 的产生及氧化膜的继续生长。不能变成气体离开 SiC 的碳元素会产生聚集，并形成  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面的碳团簇。J. Knaup 研究组[20] [21]同样研究了 SiC 的氧化机制，发现氧化过程中形成了一些可能的碳原子相关缺陷构型，进而又提出氧化过程中还形成了碳团簇，引起了高的界面态密度。然而这些都是基于 0 K 和 0 atm 的密度泛函理论的研究结果，这并不符合实际 SiC 的氧化条件。

Massimiliano Di Ventra 等人[22]运用第一性原理的方法，研究了原子尺度下 SiC 氧化过程中氧原子和碳原子的存在形态和演化机理。在氧化过程中，O 原子可以与类似于热施主的复杂结构的中心 C 原子成键，并以 CO 分子的形式扩散出去，剩下完全成键的  $\text{SiO}_2$  淀积。CO 分子的扩散过程是一个活化能相对较小的协同过程。CO 分子能够打破其化学键，将 SiC 中的 C 释放出来。虽然 C 间隙的形成能非常大(8~10 eV，取决于生长条件)，但 O 淀积而释放出 C 间隙的过程消耗的能量却非常小( $\approx 1.5$  eV)。基于以上结果以及对  $\text{SiO}_2$  中 CO 的计算，提出了 SiC 氧化过程中 CO 排出的机制以及 SiC/ $\text{SiO}_2$  界面 C 原子俘获机制。

大连理工大学王德君等人通过对大量结构进行搜索比较，发现  $\text{Si}_2\text{-C=O}$  和  $\text{O}_3\text{-Si-C-O}_3$  两种可能的稳定构型，如图 2 所示。而氧化膜阻碍  $\text{CO}_x$  气体的释放，这会导致碳原子在氧化层中的聚集，进而形成碳团簇，其中最简单的碳团簇结构就是碳二聚物(C=C)。同样，通过对大量结构的筛选，发现两种在  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面存在的碳二聚物构型，如图 3 所示。而碳二聚物除了在氧化层中存在，还有可能出现在靠近 SiC 衬底的地方。为了搭建这种构型，该研究组通过将碳二聚物替代界面处碳原子的结构作为初始构型，并进行几何优化，筛选其中能量最稳定的构型( $\text{Si}_2\text{-C=C-Si}_2$ )，如图 4 所示。

碳元素在  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面的可能存在构型是存在于界面过渡层中。该研究组同样采用第一性原理搭建了具有界面过渡层的  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面结构，如图 5 所示。从该结构中可以看到，该界面过渡层中含有  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  构型，以及  $\text{SiO}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{-C-C-O}_3$  和  $\text{C-C=C}$  等缺陷构型。

含有过渡层的原子结构模型更接近于 SiC/ $\text{SiO}_2$  界面的实际状态，该模型的建立，可用于更好的揭示 SiC/ $\text{SiO}_2$  近界面态密度的起源，为有针对性地钝化界面缺陷提供理论依据。

#### 5. 结论

本文回顾了国内外近年来对碳化硅 MOS 器件氧化界面  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  中碳存在形式的理论研究，从氧化工艺过程的原理入手，分别从  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  高界面态形成机理、氧化过程中碳元素在  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  界面的扩散与

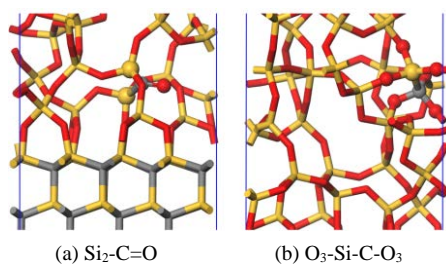


Figure 2. Single C atom defect in  $\text{SiO}_2$   
图 2.  $\text{SiO}_2$  部分中单个碳原子缺陷

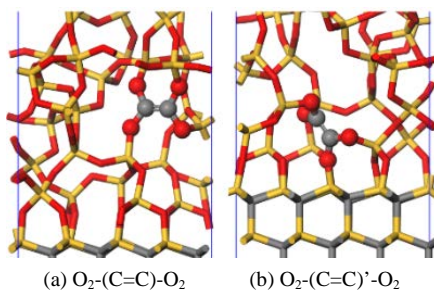


Figure 3. C=C dimer defect in  $\text{SiO}_2$   
图 3.  $\text{SiO}_2$  部分碳二聚物缺陷

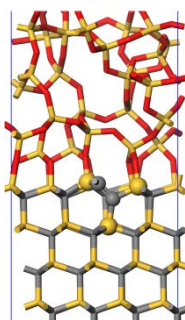


Figure 4. C=C dimer near SiC  
图 4. 靠近 SiC 部分碳二聚物缺陷

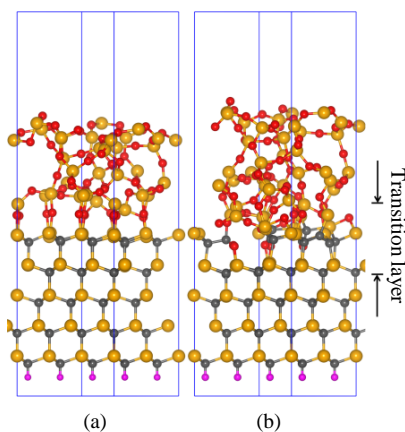


Figure 5. The atomic structures of the  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  interface model. (a) Without the transition layer and (b) with the transition layer  
图 5.  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面 slab 模型的原子结构图。(a)不含过渡层, (b)含有过渡层



固定模型以及碳元素固定的缺陷模型等方面探索了 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面高界面态和低电子迁移率的起因。未来在理论研究的基础上, 还需继续研究对 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面中其他缺陷的补偿模型、工艺改进原理、工艺可靠性, 及在高温高场强情况下界面缺陷的衍生变化规律和器件可靠性相关性, 为实际器件的制造提供理论和技术支撑。

## 参考文献 (References)

- [1] Casady, J.B. and Johnson, R.W. (1993) Status of Silicon Carbide (SiC) as a Wide-Bandgap Semiconductor for High-Temperature Applications: A Review. *Solid-State Electronics*, **39**, 1409-1422. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7)
- [2] 郝跃, 彭军, 杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 1-14.
- [3] Sadow, S.E. and Agarwal, A. (2004) *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Artech House, Boston, 1-4.
- [4] Baliga, B.J. (2005) *Silicon Carbide Power Devices*. World Scientific, Singapore City, 15-33.
- [5] Afanas'ev, V.V., Bassler, M., Pensl, G., *et al.* (1997) Intrinsic SiC/SiO<sub>2</sub> Interface States. *Physica Status Solidi (A)*, **162**, 321-337. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X\(199707\)162:1<321::AID-PSSA321>3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<321::AID-PSSA321>3.0.CO;2-F)
- [6] Dhar, S. (2005) Nitrogen and Hydrogen Induced Trap Passivation at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC. Vanderbilt University, Tennessee.
- [7] Song, Y., Dhar, S. and Feldman, L.C. (2004) Modified Deal Grove Model for the Thermal Oxidation of Silicon Carbide. *Journal of Applied Physics*, **95**, 4953-4957. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1690097>
- [8] 宋庆文. 4H-SiC 功率 UMOSFETs 的设计与关键技术研究[D]. [博士学位论文]. 西安: 西安电子科技大学, 2012: 51-52.
- [9] Gerhard, P., Svetlana, B., Thomas, F., *et al.* (2009) Alternative Techniques to Reduce Interface Traps in n-Type 4H-SiC MOS Capacitors. *Physica Status Solidi (A)*, **245**, 1378-1389. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200844011>
- [10] Knaup, J.M., Deák, P., Frauenheim, T., *et al.* (2005) Theoretical Study of the Mechanism of Dry Oxidation of 4H-SiC. *Physical Review B*, **71**, 235321(1-9).
- [11] Wang, S., Dhar, S., Wang, S.R., *et al.* (2007) Bonding at the SiC-SiO<sub>2</sub> Interface and the Effects of Nitrogen and Hydrogen. *Physical Review Letters*, **98**, 026101.
- [12] Devynck, F., Giustino, F. and Pasquarello, A. (2005) Abrupt Model Interface for the 4H(1000)SiC-SiO<sub>2</sub> Interface. *Microelectronic Engineering*, **80**, 38-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2005.04.021>
- [13] Devynck, F., Giustino, F., Broqvist, P., *et al.* (2007) Structural and Electronic Properties of an Abrupt 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> Interface Model: Classical Molecular Dynamics Simulations and Density Functional Calculations. *Physical Review B*, **76**, 075351. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075351>
- [14] Devynck, F. and Pasquarello, A. (2007) Semiconductor Defects at the 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> Interface. *Physica B-Condensed Matter*, **401**, 556-559. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2007.09.020>
- [15] Li, W., Zhao, J. and Wang, D. (2015) An Amorphous SiO<sub>2</sub>/4H-SiC(0001) Interface: Band Offsets and Accurate Charge Transition Levels of Typical Defects. *Solid State Communications*, **205**, 28-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.12.020>
- [16] Li, W., Zhao, J. and Wang, D. (2015) Structural and Electronic Properties of the Transition Layer at the SiO<sub>2</sub>/4H-SiC Interface. *AIP Advances*, **5**, 017122. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4906257>
- [17] Jeong, H.C. and Williams, E.D. (1999) Steps on Surfaces: Experiment and Theory. *Surface Science Reports*, **34**, 171-294. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00010-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00010-7)
- [18] Nie, S., Lee, C.D., Feenstra, R.M., *et al.* (2008) Step Formation on Hydrogen-Etched 6H-SiC(0001) Surfaces. *Surface Science*, **602**, 2936-2942. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2008.07.021>
- [19] Ventra, M.D. and Pantelides, S.T. (1999) Atomic-Scale Mechanisms of Oxygen Precipitation and Thin-Film Oxidation of SiC. *Physical Review Letters*, **83**, 1624-1627. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1624>
- [20] Deák, P., Knaup, J.M., Hornos, T., *et al.* (2007) The Mechanism of Defect Creation and Passivation at the SiC/SiO<sub>2</sub> Interface. *Journal of Physics D Applied Physics*, **41**, 6242-6253.
- [21] Knaup, J.M., Deák, P., Frauenheim, T., *et al.* (2005) Defects in SiO<sub>2</sub> as the Possible Origin of Near Interface Traps in the SiC/SiO<sub>2</sub> System: A Systematic Theoretical Study. *Physical Review B*, **72**, 115323(1-9).
- [22] Wang S., Ventra M.D., Kim, S.G., *et al.* (2001) Atomic-Scale Dynamics of the Formation and Dissolution of Carbon Clusters in SiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, **86**, 5946-5949. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5946>