



## SiC半导体不同晶面氧化机理及动力学的研究进展

赵春阳 王恩会 侯新梅

### Research progress on the oxidation mechanism and kinetics of a SiC semiconductor with different crystal surfaces

ZHAO Chun-yang, WANG En-hui, HOU Xin-mei

引用本文:

赵春阳, 王恩会, 侯新梅. SiC半导体不同晶面氧化机理及动力学的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(5): 594–602. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.10.001

ZHAO Chun-yang, WANG En-hui, HOU Xin-mei. Research progress on the oxidation mechanism and kinetics of a SiC semiconductor with different crystal surfaces[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(5): 594–602. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.10.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.10.10.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### Pt涂层蜂窝金属和Ce改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化CO的性能对比

Analysis of CO catalytic oxidation by Pt-loading catalyst and Ce-doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

*工程科学学报*. 2020, 42(1): 70 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.04.08.005>

#### 模拟烟气中气态痕量元素污染物发生方法的研究现状

Research status of methods for generating gaseous trace element pollutants in simulated flue gas

*工程科学学报*. 2020, 42(11): 1411 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.03.05.006>

#### 纳米SiC对C/C复合材料石墨化与抗氧化性能的影响规律

Influence of nano-SiC on the graphitization and oxidation resistance of C/C composites

*工程科学学报*. 2017, 39(1): 81 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.01.011>

#### 原位合成SiC颗粒增强 $\text{MoSi}_2$ 基复合材料的900℃长期氧化行为

Long-term oxidation behavior of *in situ* synthesized SiC particulate-reinforced  $\text{MoSi}_2$  matrix composites at 900℃

*工程科学学报*. 2019, 41(9): 1168 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.09.008>

#### 红格含铬钒钛磁铁矿球团矿物学和等温氧化动力学

Mineralogical characteristics and isothermal oxidation kinetics of Hongge chromium containing vanadium and titanium magnetite pellets

*工程科学学报*. 2018, 40(5): 548 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.05.004>

#### 非晶半导体薄膜用Te系化合物靶材制备

Preparation of Te-based compound target for amorphous semiconductor thin film

*工程科学学报*. 2019, 41(2): 224 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.02.009>

# SiC 半导体不同晶面氧化机理及动力学的研究进展

赵春阳, 王恩会, 侯新梅<sup>✉</sup>

北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: [houxinmei01@126.com](mailto:houxinmei01@126.com)

**摘 要** SiC 作为一种综合性能优异宽禁带半导体, 在金属氧化物半导体场效应晶体管中具有广泛的应用。然而 SiC 热氧化生成 SiO<sub>2</sub> 的过程具有各向异性, 导致不同晶面上的氧化速率差异较大, 这会对半导体器件的性能产生不利影响, 因而研究 SiC 各个晶面上 SiO<sub>2</sub> 的生长规律尤其重要。建立有效合理的动力学模型是认识上述规律的有效手段。本文从反应机理和拟合准确度两方面对目前具有代表性的改进的 Deal-Grove 模型 (Song 模型和 Massoud 经验关系式) 以及硅碳排放模型 (Si-C emission model) 进行系统研究和比较。在此基础上, 分析已有模型的优缺点, 提出本课题组建立的真实物理动力学模型应用的可能性, 为 SiC 不同晶面氧化动力学的准确描述提供进一步优化和修正思路。

**关键词** SiC; 金属氧化物半导体场效应晶体管; Deal-Grove 模型; 晶面; 氧化

**分类号** TN305.5

## Research progress on the oxidation mechanism and kinetics of a SiC semiconductor with different crystal surfaces

ZHAO Chun-yang, WANG En-hui, HOU Xin-mei<sup>✉</sup>

Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: [houxinmei01@126.com](mailto:houxinmei01@126.com)

**ABSTRACT** In recent years, efficient electrical equipment for reducing energy consumption has drawn increasing worldwide attention. Although silicon (Si) has been used as a power semiconductor device, its improving effect on the performance of power semiconductor devices is greatly limited by its physical characteristics. Compared with Si, silicon carbide (SiC) as a type of wideband gap semiconductor has more excellent comprehensive physical properties in power device applications, including a triple wideband gap, a triple high thermal conductivity, and a tenfold breakdown electric field. Moreover, SiC can form silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) on the surface through thermal oxidation, which plays an important role in device manufacturing technology as an insulating layer. Based on these properties, SiC has gradually replaced Si as the preferred material of power devices used in metal oxide field-effect transistors (MOSFETs). The structure of a MOSFET contains a polysilicon-oxide layer (mostly SiO<sub>2</sub>)-SiC or diamond as the core. This structure is exactly equivalent to that of a capacitor, with SiO<sub>2</sub> as the dielectric medium in the middle, and the capacitance value is determined by the thickness and dielectric coefficient of SiO<sub>2</sub>. However, the anisotropic process during the thermal oxidation from SiC to SiO<sub>2</sub> results in a large difference in oxidation rate on different crystal faces, which adversely affects the performance of semiconductor devices. Therefore, studying the growth law of SiO<sub>2</sub> on each crystal surface of SiC is of vital importance. Effective and reasonable dynamic models are expected to clarify the behavior. In this paper, the representative modified Deal-Grove model (Song model and Massoud empirical relation) and Si-C emission model were researched and compared systematically in terms of the reaction mechanism and fitting accuracy. On this basis, the advantages and disadvantages of the models were analyzed, and the possibility of the application of

收稿日期: 2020-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51904021, 51974021); 中央高校基本科研业务费资助项目 (FRF-TP-19-004B2Z)

the real physical picture model established by our research group was proposed, which can further contribute to optimization and modification for the precise description of the oxidation kinetics of SiC on different crystal faces.

**KEY WORDS** SiC; MOSFET; Deal-Grove model; crystal face; oxidation

近年来,世界各国都要求提高电力设备的效率以降低能源消耗. 尽管硅(Si)作为功率半导体器件已获应用,但受限于其物理特性, Si 对功率器件性能的提升已达到极限. 碳化硅(SiC)是一种宽带隙半导体,相对于 Si 来讲,在功率器件应用中具有更优异的综合物理性能,如三倍宽带隙、三倍高导热性和 10 倍击穿电场等<sup>[1]</sup>. 此外,与 Si 类似, SiC 也可以通过热氧化在表面生长二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),该产物作为绝缘层在器件制造技术中具有重要的作用. 基于此, SiC 已逐步取代 Si 成为功率器件的优选材料<sup>[2]</sup>.

得益于 SiC 材料的上述优点,研究者对 SiC 在金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)中的应用进行了大量的探索<sup>[3-4]</sup>. MOSFET 在结构上是以多晶硅-氧化物层(多为 SiO<sub>2</sub>)-SiC 或金刚石<sup>[5]</sup>为核心,这样的结构正好等同于一个电容器,中间的 SiO<sub>2</sub> 为电容器中介电质,而电容值由 SiO<sub>2</sub> 的厚度和介电系数决定. MOSFET 广泛应用于模拟电路和数字电路中,作为栅极绝缘层的 SiO<sub>2</sub> 是通过 SiC 氧化形成的<sup>[6-9]</sup>. 在应用过程中 SiC 的通断电阻明显高于预期值且其通道迁移率非常低,这是由于不同 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面处的氧化状态差异性造成的. 尤其对于非平面的 MOSFET 器件来说, SiC 不同晶面取向的氧化速率对其结构和性能有重要的影响<sup>[2]</sup>,因此了解 SiC 不同晶面取向的氧化过程显得尤为重要.

动力学模型是认识和分析材料反应过程的有效工具. 但常规动力学模型都是从 SiC 整体来考虑氧化问题的,这样的处理无法揭示 SiC 不同晶面氧化的差异性. Deal-Grove 模型是 1965 年 Deal 和 Grove 针对 Si 的氧化动力学研究建立的<sup>[10]</sup>,得益于对化学反应和扩散控速过程的综合考虑,该模型在金属和陶瓷材料等领域得到了推广应用. 然而, SiC 氧化时不同晶面存在各向异性且涉及到 CO 的外扩散,这与 Si 的氧化过程存在明显不同,因而 Deal-Grove 模型在描述 SiC 不同晶面的氧化过程时存在局限性.

近年来,很多学者通过对 Deal-Grove 模型进行改进<sup>[11-13]</sup>或建立新的氧化动力学模型<sup>[14-15]</sup>以期达到精确描述 SiC 不同晶面氧化过程的目的. 其中,

Song 模型<sup>[11]</sup>、Massoud 经验关系式<sup>[12]</sup>和硅碳排放模型<sup>[15]</sup>是具有代表性且获得应用验证的. 本文将对上述三种模型进行重点介绍,并通过反应机理、模型预测曲线与实验数据的拟合情况两方面的研究对其优缺点进行比较,在此基础上,探讨了本课题组基于反应机理建立真实物理动力学模型应用的可能性,为精确描述 SiC 不同晶面氧化的动力学模型改进提供思路.

## 1 SiC 不同晶面取向的氧化动力学机理

研究表明<sup>[11,16-17]</sup>, SiC 的 Si 面(0001)和 C 面(000 $\bar{1}$ )氧化过程存在显著差异. Ito 等<sup>[18]</sup>利用密度泛函理论对 SiC 不同晶面进行电子结构计算,用图例表示 SiC 的硅表面和碳表面的初始氧化过程. 图 1 是 SiC 的 C 面和 Si 面与 O 结合的过程示意图<sup>[18]</sup>. 从图 1(a)~(d)可以看出,氧气进入 C 面后会替换表面最上层的 C 原子形成三配位 O 原子(图 1(b)所示). 随后形成 SiO-C 键,经历重排后稳定为 Si-O 键,形成了如图 1(c)所示的具有两个 Si-O 键的局面. 随着最上层的 C 原子逐渐被取代,最终形成图 1(d)的类 SiO<sub>2</sub> 层. 不同于 C 面,氧气进入 Si 面后(图 1(e)~(h)), O 原子优先与吸附的 Si 原子和最上层 Si 原子结合,形成 Si-O-Si 键(图 1(f)所示). 随着 O 原子的增多,第二层其中的一个 C 原子解吸、O 原子吸附在表面弥补位置,从而形成四配位 O 原子(图 1(g)所示). 随着 O 原子的进入,逐渐形成 SiO-C 键、Si-O 键、Si-Si 键,最终形成 Si-O-Si 结构,如图 1(h)所示.

上述观点在 Matsushita 的工作中也得到验证<sup>[19]</sup>. Matsushita 发现碳在硅表面和碳表面的湮灭过程有很大的差异:在 C 面上,碳原子以 0.7 eV 的离解势垒直接与底物分离为 CO 分子. CO 分离后,界面处出现了 3 倍的协调氧原子且保留高密度的 C 悬键;在 Si 面上, C 原子在界面上形成碳纳米团簇(有几个原子构成,有单键也有双键),界面处的悬键数量较 C 面少. 在分子动力学(MD)模拟中, CO 分子以 2.8 eV 的离解势垒从碳纳米团簇中分离. 在 Si 面和 C 面上 CO 形成过程中,由于形成过程不同、离解势垒相差较大,导致 Si 面和 C 面的氧化过程存在显著差异.

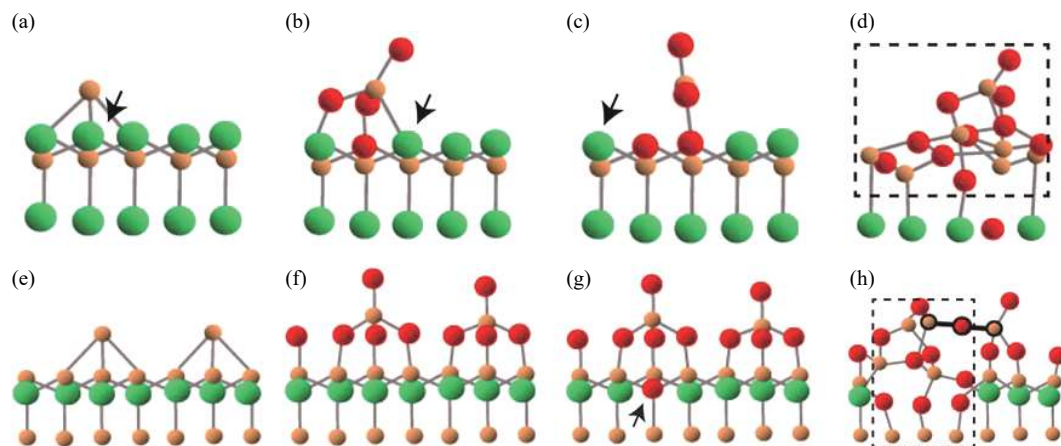


图1 SiC的C面和Si面O结合表面的侧面图(红色原子表示O原子, 橙色原子表示Si原子, 绿色原子表示C原子)<sup>[18]</sup>. (a~d)C面随着氧气含量递增的氧化过程; (e~h)Si面随着氧气含量递增的氧化过程

Fig.1 Side views of typical configurations of O-incorporated surfaces on the C-face and Si-face of SiC (Orange, green, and gray circles denote Si, C, and H atoms, respectively)<sup>[18]</sup>. (a~d) the oxidation process of the C-face with increasing oxygen content; (e~h) the oxidation process of the Si-face with increasing oxygen content

## 2 Deal-Grove 模型及其改进模型

### 2.1 Deal-Grove 模型

Deal-Grove 模型突破了先前模型在反应过程中将界面反应和扩散过程割裂考虑的局限<sup>[10]</sup>. 基于对Si反应本质的认识, 实现了对上述反应步骤的综合考虑, 提出了氧化物的生长遵循如下关系:

$$X^2 + AX = B(t + \tau) \quad (1)$$

其中,  $X$  是氧化物厚度,  $t$  是氧化时间,  $\tau$  是初始阶段Si在薄氧化区( $X < 0.05 \mu\text{m}$ )氧化的时间, 与初始厚度有关. Deal-Grove 模型同时考虑了氧化过程前期化学反应的控制速率步骤和后期扩散反应控制速率步骤(图2), 将前期受化学反应速率控制的氧化过程定义为线性增长过程, 其速率常数为  $B/A$ ; 将后期受扩散速率控制的氧化过程定义为抛物线增长过程, 其速率常数为  $B$ .

基于此, Deal-Grove 模型在其提出的很长一段时间内, 广泛应用于不同材料氧化行为的描述. 但 Deal-Grove 模型在应用于描述 SiC 氧化过程时<sup>[21-22]</sup>, 发现模型计算结果与实验数据吻合度不高, 尤其是氧化厚度小于 20 nm 时, SiC 中 C 面和 Si 面的氧化物生长速率比 Deal-Grove 模型给出的预测结果要高得多. 分析发现, 一方面, 针对 Si 的氧化建立的 Deal-Grove 模型没有考虑反应过程产生的气体产物对反应的影响, 而这在处理 SiC 氧化过程中是不可忽略的; 另一方面, SiC 氧化速率对晶面取向的依赖性也远远大于 Si<sup>[16-17]</sup>. 因此在描述 SiC 不同晶面氧化规律方面, Deal-Grove 模型的改进研究得到了广泛关注.

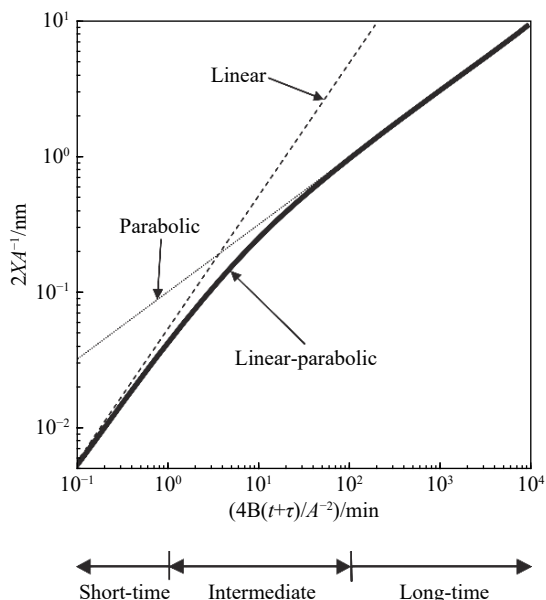


图2 Deal-Grove 定义的线性-抛物线时间规律的动力学过程<sup>[20]</sup>

Fig.2 Dynamics process of the linear-parabolic time law defined by Deal-Grove<sup>[20]</sup>

### 2.2 Song 模型及应用

Song 模型<sup>[11]</sup>用气体进入氧化层的速率表达  $\text{SiO}_2$  的生长速率, 同时考虑了 SiC 氧化过程中气体产物的外扩散过程. 如图3所示, SiC 氧化过程可以分为五个步骤:

- (1) 氧气输送到氧化物表面;
- (2) 氧气通过氧化膜扩散;
- (3) 在氧化物/SiC 界面处与 SiC 反应;
- (4) 产物气体通过氧化膜向外扩散;
- (5) 产物气体从氧化物表面向外逸出.

图中  $C^*$  为气体平衡浓度, 不同下角标对应相应

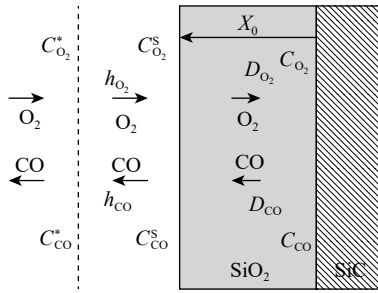


图3 考虑气体产物外扩散的SiC氧化示意图<sup>[11]</sup>

Fig.3 Schematic of SiC oxidation considering external diffusion of gas products<sup>[11]</sup>

气相的平衡浓度.  $C^S$ 为在给定时间氧化物外表面的气体浓度,不同下角标对应相应气相的气体浓度.  $h$ 为气相传输系数,不同下角标对应相应气相的传输系数.  $D$ 为气体在氧化物中的扩散系数,不同下角标对应相应气相的扩散系数.  $C$ 为气体浓度,不同下角标对应相应气相的浓度.

通常认为上述过程中第(1)步和第(5)步不太可能是氧化过程的限速步骤,因此需要考虑第(2)、(3)、(4)步中的进入和逸出的气体通量问题.氧化物层的生长速率和气体通量的关系可以用下式表述:

$$\frac{dX_0}{dt} = \frac{F}{N_0} \quad (2)$$

其中,  $X_0$ 是氧化物层的厚度,  $t$ 是氧化时间,  $F$ 是气体通量,  $N_0$ 是进入氧化物层的每单位体积氧化剂分子的数量.

将公式(2)和 Deal-Grove 模型方程(公式(1))进行联立得到系数  $A$  和  $B$ . 在 SiC 的热氧化过程中,氧气流向氧化产物表面的过程通常不作为一个限速步骤考虑,所以  $h \gg K_f$  或  $K_r$ , 或者两者兼而有之. 同时在氧化过程中,  $C_{O_2}^* \gg C_{CO}^*$ . 根据以上条件可以得到线性速率常数  $B/A$  和抛物线速率常数  $B$  的表达式:

$$\frac{B}{A} = \frac{(K_f C_{O_2}^* - K_r C_{CO}^*)/N_0}{1 + \frac{1.5K_f}{h_{O_2}} + \frac{K_r}{h_{CO}}} \approx \frac{C_{O_2}^*}{N_0} K_f \quad (3a)$$

$$B = \frac{(K_f C_{O_2}^* - K_r C_{CO}^*)/N_0}{\frac{1.5K_f}{D_{O_2}} + \frac{K_r}{D_{CO}}} \quad (3b)$$

其中,  $K_f$ ,  $K_r$  分别是正向反应速率常数、反向反应速率常数.

Song 模型中详细地表述了以下三种情况时速率常数的表达式:

①在线性增长过程中,如果界面反应是限速

步骤,则线性速率常数  $B/A$  的表达式为:

$$\frac{B}{A} \approx \frac{C_{O_2}^*}{N_0} K_f \quad (4)$$

②在抛物线生长的过程中,扩散过程可能是反应的限速步骤. 如果氧的内扩散是限速步骤,则抛物线速率常数  $B$  的表达式为:

$$B \approx \frac{C_{O_2}^*}{1.5N_0} D_{O_2} \quad (5)$$

③如果 CO 的外扩散是限速步骤,则抛物线速率常数  $B$  的表达式为:

$$B \approx \frac{C_{O_2}^* K_f}{N_0 K_r} D_{CO} \quad (6)$$

可见, Song 模型在 Deal-Grove 模型的基础上,丰富了 SiC 氧化过程中抛物线生长行为占主导地位时限速步骤的可能性,即不再只是氧的内扩散,还有可能是 CO 的外扩散. SiC 不同晶面的氧化可能存在其中一种或两种扩散,模型详细表述了两种扩散作为限速步骤时的速率常数,为描述不同晶面的氧化过程提供了方案. 基于此, Song 模型可以更准确地描述和预测 SiC 的氧化行为<sup>[23-24]</sup>.

基于上述优点, Song 模型在描述 4H-SiC 晶片的不同晶面氧化行为方面已进行应用<sup>[11]</sup>. 实验中采用的是沿(0001)/(000 $\bar{1}$ )方向切割抛光成约为 5 mm×5 mm 的 SiC 晶片(n 型). 清洗后,立即将晶片装入氧化炉中,在常压和氧流量为 1 L·min<sup>-1</sup> 的条件下进行不同温度(950~1150 °C)的氧化处理. 取 1050~1150 °C 的实验数据与 Song 模型计算曲线作图 4. 从图 4(b)中可以看出, Song 模型针对 C 面的计算结果与实验数据取得较好拟合,拟合数据与实验数据之间的误差约为 3.1%,而 Si 面上的计算结果与实验数据出现一定偏差,误差约为 7.2%(图 4(a)). Song 模型没有考虑到 Si 面的氧化初期存在非稳态增长的情况,这应该是造成了该模型在描述 Si 面氧化行为时误差较大的主要原因.

### 2.3 Massoud 经验关系式及应用

根据 Deal-Grove 模型,氧化发生在 SiO<sub>2</sub>/Si 界面,由氧气扩散到界面处与 Si 反应. 但 Si 在 SiO<sub>2</sub> 厚度很薄时( $X < 0.05 \mu\text{m}$ )的生长速率与 Deal-Grove 模型预测的结果相差较多<sup>[21-22]</sup>. 所以 Massoud 等将初始阶段的 Si 氧化视为非稳态过程<sup>[12]</sup>,在 Deal-Grove 模型的基础上增加了一个描述初始增长速率的系数得到了 Massoud 经验关系式. Massoud 经验关系式是将公式(1)重写为微分形式并添加一

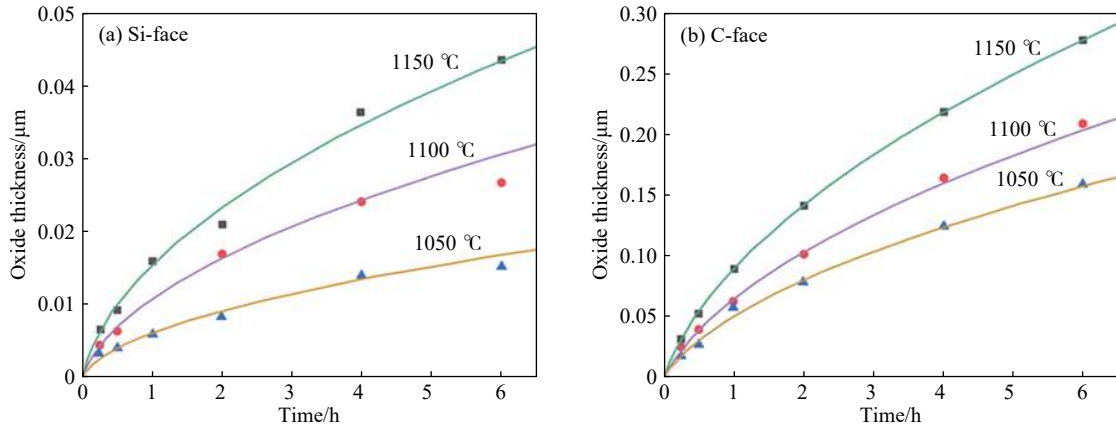


图 4 Song 模型计算结果(实线)和 4H-SiC 氧化实验结果<sup>[11]</sup>(散点)对比图. (a) Si 面氧化物的厚度与时间和温度的函数关系; (b) C 面氧化物的厚度与时间和温度的函数关系

Fig.4 Comparison of calculation results of the Song model (solid curves) and experimental results of 4H-SiC oxidation<sup>[11]</sup> (scatters): (a) oxide thickness as a function of time and temperature for dry thermal oxidation of the Si-face of 4H-SiC; (b) oxide thickness as a function of time and temperature for dry thermal oxidation of the C-face of 4H-SiC

个指数项:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A + 2X} + J \exp\left(-\frac{L}{X}\right) \quad (7)$$

当界面反应为速率控制步骤 ( $X \ll A/2$ ) 时, 公式(7)可以化简为:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A} + J \exp\left(-\frac{L}{X}\right) \quad (8)$$

当扩散为速率控制步骤 ( $X \ll A/2$ ) 时, 反应速率表达式即为公式(7). 其中  $J$  是指数因子,  $L$  是特征长度,  $X, t, B, A$  的物理意义与公式(1)相同.

Goto 等发现 Massoud 经验关系式与传统的 Deal-Grove 模型相比, 对 SiC 氧化过程的曲线拟合效果更好<sup>[13]</sup>. 同时发现 SiC 的 C 面, a 面和 Si 面的氧化活化能之比接近 1 : 2 : 3. 如图 5 所示, 当 SiC 衬底表面上的 Si 原子被氧化时, C 面上有一个 Si-C 键要被破坏, a 面上有两个 Si-C 键要被破坏, Si 面上有三个 Si-C 键要被破坏. 因为活化能的比例与晶面取向之间断裂的 Si-C 键数的差异相同, 所以限速界面反应中的氧化活化能应与晶面上破坏的 Si-C 键键能有关. 因此, 在实验中可以通过计算不同晶面氧化时的活化能, 来判断当前的氧化速

率受哪一晶面上的氧化反应影响, 进而确认反应的限速步骤. 此外, 运用 Massoud 经验关系式时, 如果测量更加密集的生长速率数据, 可以得到更精确的生长速率曲线和合适的氧化速率参数<sup>[25]</sup>, 被用作 4H-SiC 氧化的高精度二维和三维模拟<sup>[2]</sup>.

Goto 等<sup>[13]</sup>以 4H-SiC 的 Si 面 (n 型, 偏离轴心  $8^\circ$ ) 和 C 面 (n 型, 偏离轴心  $0.5^\circ$ ) 为研究对象, 在温度区间为  $900 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、氧流量为  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氧分压为  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  的条件下进行氧化实验. 取  $900 \sim 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  部分实验结果与 Massoud 经验关系式计算曲线作图 6. 在图 6 中可以看出, Massoud 经验关系式在 Si 面的预测曲线与实验数据的拟合程度比 Song 模型要好, 误差值约为 4.9%. 这是因为 Massoud 经验关系式考虑了氧化初始阶段的生长速率非稳态增长现象, 更加符合 SiC 氧化前期的特点. 而 Massoud 经验关系式在 C 面的预测曲线与实验数据的拟合程度却出现误差比 Song 模型大的情况, 约为 8.1%. Massoud 经验关系式只引入了氧化初始阶段的非稳态问题, 但并没有考虑 CO 的外扩散, 这很有可能是导致其在描述 C 面氧化时误差值变大的原因.

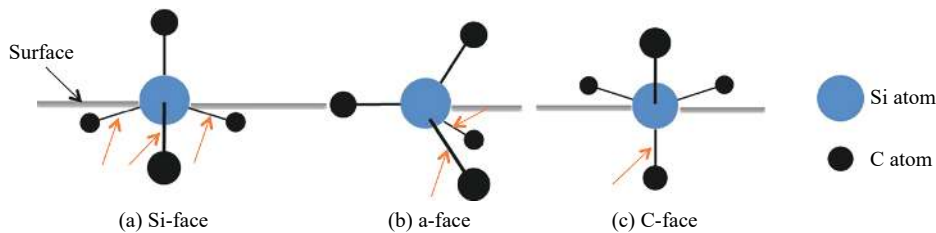


图 5 不同晶面 Si-C 键氧化过程演变示意图(橙色箭头表示 Si 背键)<sup>[13]</sup>. (a) Si 面; (b) a 面; (c) C 面

Fig.5 Schematics of Si-C bonds on the SiC surface (the orange arrow denotes a Si back-bond)<sup>[13]</sup>: (a) Si-face; (b) a-face; (c) C-face

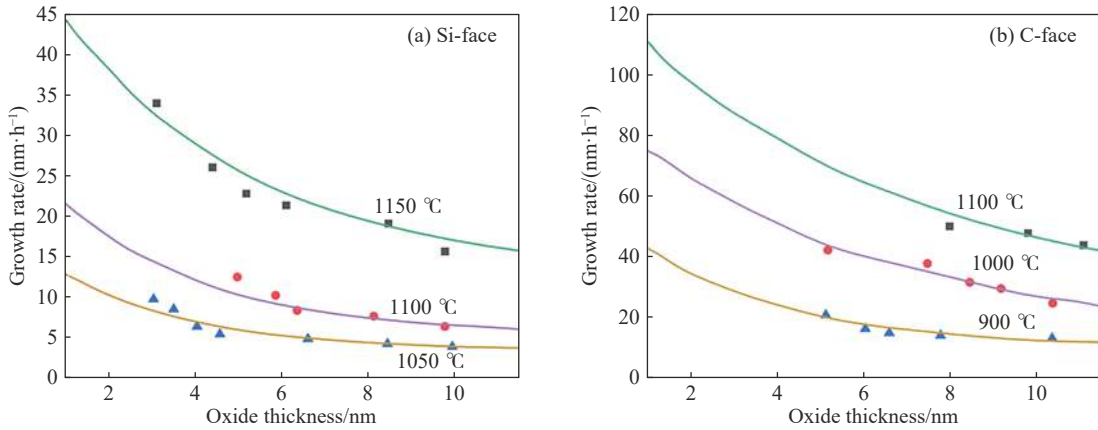


图6 Massoud 经验关系式计算结果(实线)和4H-SiC 氧化实验数据<sup>[13]</sup>(散点)对比图。(a)不同温度下 Si 面氧化层的厚度与氧化层生长速率的函数关系; (b)不同温度下 C 面氧化层的厚度与氧化层生长速率的函数关系

Fig.6 Comparison of calculation results of the Massoud empirical relation (solid curves) and experimental results of 4H-SiC oxidation<sup>[13]</sup> (scatters): (a) oxide thickness dependence of the oxide growth rate at various temperatures on the Si-face of SiC; (b) oxide thickness dependence of the oxide growth rate at various temperatures on the C-face of SiC

### 3 硅碳排放模型及应用

在上述基于 Deal-Grove 模型的两改进模型中, C 的氧化及排放和 Si 的前期非稳态氧化无法同时兼顾. 为解决这一问题, Kageshima 等<sup>[14]</sup>、Hijikata 等<sup>[15]</sup>建立了新的氧化动力学模型, 即硅碳排放模型. 图7 为硅碳排放模型示意图, 其中  $C$ 、 $x$  和  $X$  分别表示浓度、到界面的距离和氧化层厚度,  $R_1$ 、 $R_2$  分别表示 Si 在氧化层表面和氧化层内部的反应速率,  $R'_1$ 、 $R'_2$  分别表示 C 在氧化层表面和氧化层内部的反应速率. 下标 Si、C、O 表示对应原子的值.

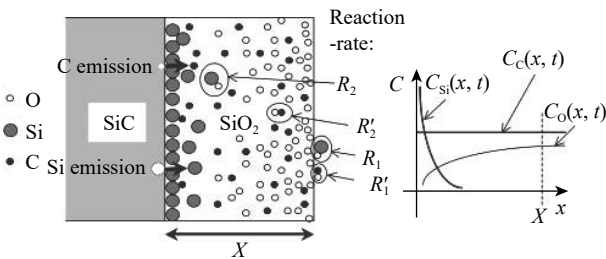
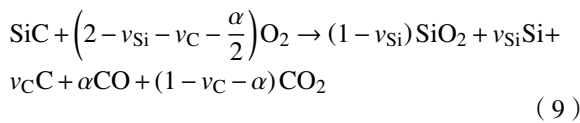


图7 硅碳排放模型示意图<sup>[15]</sup>

Fig.7 Schematic illustration of the Si-C emission model<sup>[15]</sup>

考虑到氧化过程中界面释放的 Si 和 C 原子以及 C 的氧化过程, SiC 的氧化反应可以写成:



其中,  $\nu_{\text{Si}}$  和  $\nu_{\text{C}}$  分别表示 CO 在 Si 面和 C 面的排放速率,  $\alpha$  表示 CO 的产率. 在 Deal-Grove 模型<sup>[10]</sup>中, 假设无论氧化物厚度为多少, 界面反应速率  $k$  为常数. 在硅排放模型<sup>[16]</sup>中, 由于 Si 排放到界面附近并在界面处累积抑制界面反应速率, 所以  $k$  是

$C_{\text{Si}}^{\text{I}}$  的递减函数:

$$k = k_0 \left(1 - \frac{C_{\text{Si}}^{\text{I}}}{C_{\text{Si}}^0}\right) \quad (10)$$

其中,  $C^{\text{I}}$  和  $C^0$  分别是氧化层界面间给定时刻的物相浓度和氧化层界面间的溶解度极限, 下角标即表示对应原子的浓度和溶解度极限,  $k_0$  是界面无 Si 累积时的反应速率. 对于 SiC 氧化, 界面反应速率的下降被认为是由界面附近累积的 Si 原子和 C 原子所造成的. 因此, 在硅碳排放模型<sup>[15]</sup>中假设  $k$  是由 Si 和 C 的递减函数相乘得到的:

$$k = k_0 \left(1 - \frac{C_{\text{Si}}^{\text{I}}}{C_{\text{Si}}^0}\right) \left(1 - \frac{C_{\text{C}}^{\text{I}}}{C_{\text{C}}^0}\right) \quad (11)$$

在结合了 Si 和 C 的排放、CO 和 O 的扩散等过程之后, 硅碳排放模型将氧化速率描述为:

$$\rho_0 \frac{dX}{dt} = (1 - \nu_{\text{Si}}) k C_{\text{O}}^{\text{I}} + \int_0^X \kappa C_{\text{Si}} C_{\text{O}} dx + \eta C_{\text{Si}}^{\text{S}} C_{\text{O}}^{\text{S}} \quad (12)$$

其中,  $\rho_0$  为在  $\text{SiO}_2$  的分子密度,  $\kappa$  为 Si 在  $\text{SiO}_2$  中的氧化速率,  $\eta$  为 Si 在界面处的氧化速率,  $C_{\text{O}}^{\text{I}}$  表示 O 在氧化层界面处的物相浓度.  $\nu$ 、 $k$  的物理意义与公式(9)和(10)中一样. 公式(12)等号右边依次代表界面氧化物生长,  $\text{SiO}_2$  内部氧化物生长, 表面氧化物生长.

硅碳排放模型对于 SiC 氧化过程的描述得到了很好的验证<sup>[25]</sup>. 验证实验中采用的 SiC 样品, 其预处理方法以及实验温度均与上述 Massoud 经验关系式的验证实验一致. 选取实验中 900 ~ 1150 °C 的数据与硅碳排放模型计算曲线作图8. 计算结果表明, 硅碳排放模型比前面两种改进模型的误差都要小, 即 Si 面、C 面的误差分别为 4.86% 和 3.79%.

这说明硅碳排放模型更好地综合考虑了 CO 扩散和 Si 的前期氧化非稳态过程。但是, 硅碳排放模

型存在表达式过于繁琐的问题, 这使其在应用方面受到限制。

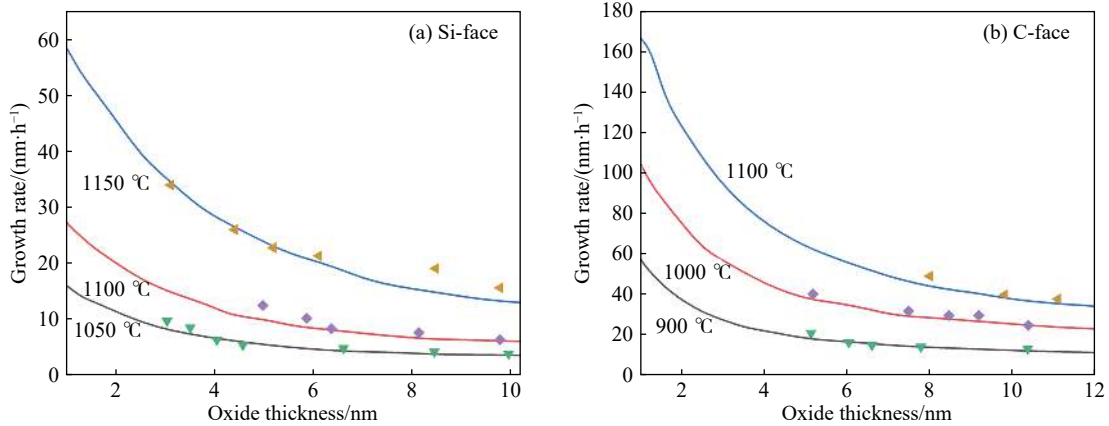


图 8 硅碳排放模型的计算结果(实线)和 4H-SiC 氧化实验数据<sup>[25]</sup>(散点)对比图。(a)不同温度下 Si 面氧化层的厚度与氧化层生长速率的函数关系; (b)不同温度下 C 面氧化层的厚度与氧化层生长速率的函数关系

Fig.8 Comparison of calculation results of the “Si and C emission model” (solid curves) and experimental results of 4H-SiC oxidation<sup>[25]</sup> (scatters): (a) oxide thickness dependence of the oxide growth rate at various temperatures on the Si-face of SiC; (b) oxide thickness dependence of the oxide growth rate at various temperatures on the C-face of SiC

#### 4 模型应用效果的对比

为进一步验证上述三个模型的有效性, 选取 Gupta 和 Akhtar<sup>[26]</sup> 研究中 4H-SiC 的 Si 面氧化数据(实验选取美国 M/s CREE 研究公司的 2 英寸的 n 型 4H-SiC 在 1050 ~ 1150 °C 的温度区间下进行)与各个模型计算结果进行对比, 其结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出, Song 模型由于没有考虑 Si 初期氧化的非稳态情况, 因而在 Si 面上的计算曲线与实验氧化数据相差较大, 这与前文提到的情况一致。Massoud 经验关系式和硅碳排放模型的计算结果误差都较小, 分别为 4.65%、4.07%。这再次验证了同时考虑 CO 外扩散和 Si 的前期氧化非稳态氧化过程的硅碳排放模型在准确描述 SiC 晶面氧化行为方面的优势。

#### 5 氧化动力学模型的发展方向

笔者所在课题组在之前的研究<sup>[27-30]</sup>中, 建立了参数物理意义明确且具有显函数表达特征的真实物理动力学模型(Real physical picture, RPP)模型。该模型能够准确揭示氧分压、材料粒度及材料维度等因素对非氧化物陶瓷在恒温 and 变温环境下氧化行为的影响。此外, RPP 模型可以通过一次线性回归就可以准确计算出反应的活化能和特征氧化时间, 其处理过程相对简单且准确度高。得益于上述优点, RPP 模型在非氧化物陶瓷和其他材料领域(碳复合材料、合金等)已取得广泛应用。

在描述 SiC 晶面的氧化过程时, 可将其视为薄样块氧化处理。当界面反应为控速步骤时, RPP 模型对应的表达式为:

$$\xi = \frac{1}{B_{T_c}} \exp\left(-\frac{\Delta E_c}{RT}\right)t \quad (13)$$

其中,  $\xi$  为氧化分数,  $B_{T_c}$  为在界面反应控速时一个和温度、氧分压和样块尺寸有关的参数,  $\Delta E_c$  为界面反应的表现活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为氧化温度,  $t$  为氧化时间。

当扩散步骤为控速步骤时, RPP 模型对应的表达式为:

$$\xi = \sqrt{\left(\frac{1}{B_{T_D}}\right) \frac{(\sqrt{P_{O_2}} - \sqrt{P_{O_2}^{eq}})}{H_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right)t} \quad (14)$$

其中,  $B_{T_D}$  为在扩散步骤为控速步骤时一个和温度、氧分压和样块尺寸有关的参数,  $\Delta E_d$  为扩散反应的反应活化能,  $P_{O_2}$  为气相中的氧分压,  $P_{O_2}^{eq}$  为界面反应处的平衡氧分压,  $H_0$  为薄样块厚度, 其他参数的物理意义与公式(13)中相同。在 RPP 模型应拓展应用于描述 SiC 不同晶面氧化时, 如何判断界面反应控速和扩散步骤控速的分界点成为关键, 目前相关工作正在进行中。

需要指出的是, 已有模型均是基于 SiC 的惰性氧化过程建立。当在特定条件下, SiC 发生活性氧化时(产物为挥发性的 SiO), 不同晶面的氧化行为和规律会发生明显变化, 相关的动力学模型有待

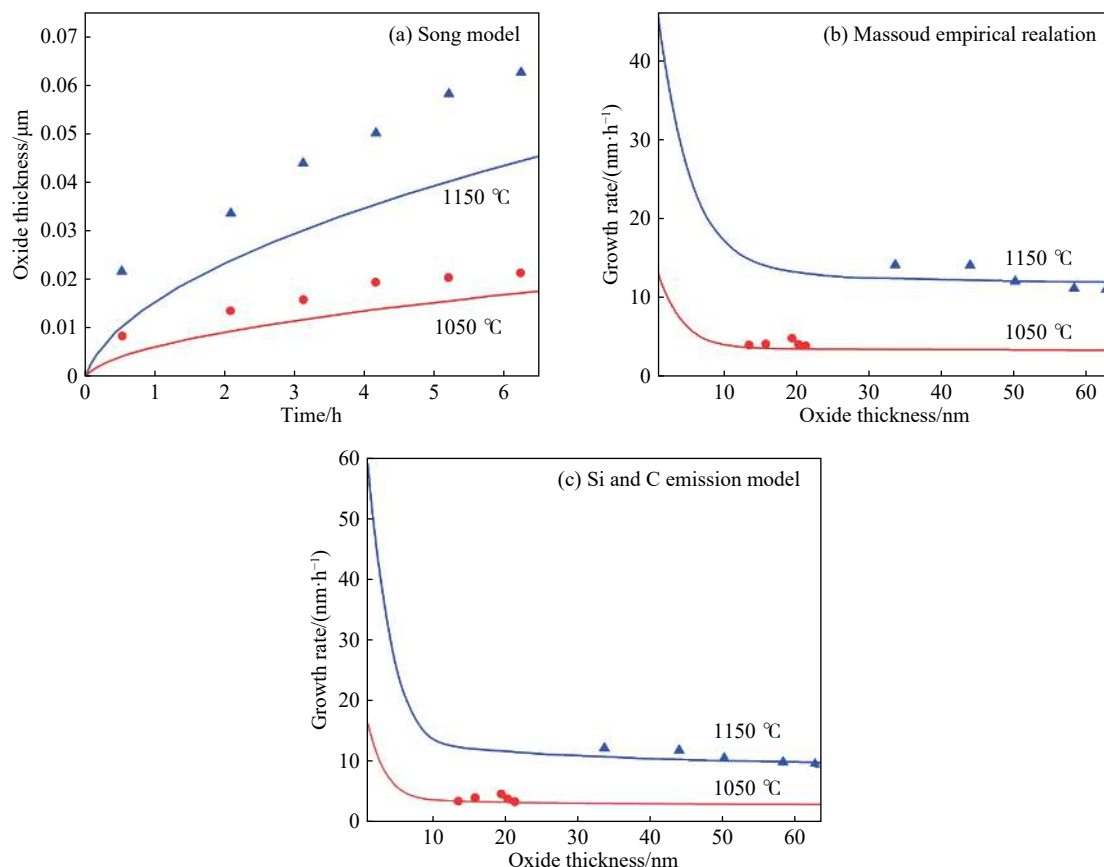


图9 Gupta<sup>[26]</sup>研究中4H-SiC的Si面氧化数据(散点)与三个模型的计算结果(实线)对比图。(a)Song模型; (b)Massoud经验关系式; (c)硅碳排放模型

Fig.9 Comparison of the Si surface oxidation data of 4H-SiC in the Gupta<sup>[26]</sup> study (scatter point) and the calculation results of the three models (solid curves): (a) Song model; (b) Massoud empirical relation model; (c) silicon carbon emission model

进一步建立和优化。

## 6 结论

基于动力学模型来准确描述SiC不同晶面的氧化规律,对其在金属氧化物半导体场效应晶体管中的应用至关重要。通过对Song模型、Massoud经验关系式和碳硅排放模型的改进方法和应用结果的比较分析,得出了下列结论:

(1) Song模型在预测SiC不同晶面氧化时考虑到CO的外扩散使改进后的模型预测曲线与实验结果拟合度更高。无论是通过理论推证还是实验数据曲线都可以得到SiC的不同晶面生长速率存在各向异性。但Song模型由于未考虑Si面氧化前期存在非稳态增长的情况,因此在Si面上的预测结果误差较大。

(2) Massoud经验关系式考虑了SiC氧化初始阶段的生长速率非稳态增长的现象,更加符合SiC氧化前期的特点,因而对于Si面的氧化过程的预测与实验数据达到了很好的吻合。但Massoud经验关系式只考虑了初始生长速率的变化,实际氧

化过程中碳的氧化和排放以及硅的排放是不能忽略的。

(3) 碳硅排放模型同时考虑了Si和C的氧化及排放,在这种情况下很好地预测了SiC不同晶面的氧化过程。但因其考虑的方面较多,造成模型表达式复杂,在实用性方面存在局限性。

(4) 笔者所在课题组建立的RPP模型在描述SiC不同晶面氧化方面具有较大潜力。此外,在活性氧化时SiC不同晶面的氧化行为会发生明显变化,相关氧化动力学模型有待进一步建立和优化。

## 参考文献

- [1] 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
- [2] Simonka V, Hössinger A, Weinbub J, et al. Growth rates of dry thermal oxidation of 4H-silicon carbide. *J Appl Phys*, 2016, 120(13): 135705
- [3] Madjour K. Silicon carbide market update: From discrete devices to modules [R/OL]. In *PCIM Europe* (2014-05-21) [2020-03-07].

- [https://apps.richardsonrfd.com/Mktg/Tech-Hub/pdfs/YOLEPCIM\\_2014\\_SiC\\_Market\\_ARROW\\_KMA\\_Yole-final.pdf](https://apps.richardsonrfd.com/Mktg/Tech-Hub/pdfs/YOLEPCIM_2014_SiC_Market_ARROW_KMA_Yole-final.pdf)
- [4] Ma H C, Zhou X M, Gao D W. High-power DC-DC converter based on SiC power device. *Chin J Eng*, 2017, 39(8): 1224 (马后成, 周晓敏, 高大威. 基于SiC功率器件的大功率DC—DC变换器. 工程科学学报, 2017, 39(8): 1224)
- [5] Yuan X L, Zheng Y T, Zhu X H, et al. Recent progress in diamond-based MOSFETs. *Int J Miner Metall Mater*, 2019, 26(10): 1195
- [6] Vickridge I, Ganem J, Hoshino Y, et al. Growth of SiO<sub>2</sub> on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms. *J Phys D Appl Phys*, 2007, 40(20): 6254
- [7] Yano H, Katafuchi F, Kimoto T, et al. Effects of wet oxidation/anneal on interface properties of thermally oxidized SiO<sub>2</sub>/SiC MOS system and MOSFET's. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46(3): 504
- [8] Kamimura K, Kobayashi D, Okada S, et al. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/6H-SiC metal-insulator-semiconductor structure using TEOS as source material. *Appl Surf Sci*, 2001, 184(1-4): 346
- [9] Lai P T, Xu J P, Wu H P, et al. Interfacial properties and reliability of SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC in dry O<sub>2</sub> plus trichloroethylene. *Microelectron Reliab*, 2004, 44(4): 577
- [10] Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J Appl Phys*, 1965, 36(12): 3770
- [11] Song Y, Dhar S, Feldman L C, et al. Modified deal grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *J Appl Phys*, 2004, 95(9): 4953
- [12] Massoud H Z, Plummer J D, Irene E A. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen growth-rate enhancement in the thin regime I. Experimental results. *J Electrochem Soc*, 1985, 132(11): 2685
- [13] Goto D, Hijikata Y, Yagi S, et al. Differences in SiC thermal oxidation process between crystalline surface orientations observed by in-situ spectroscopic ellipsometry. *J Appl Phys*, 2015, 117(9): 095306
- [14] Kageshima H, Shiraishi K, Uematsu M. Universal theory of Si oxidation rate and importance of interfacial Si emission. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(9A): L971
- [15] Hijikata Y, Yaguchi H, Yoshida S. A kinetic model of silicon carbide oxidation based on the interfacial silicon and carbon emission phenomenon. *Appl Phys Express*, 2009, 2(2): 021203
- [16] Schürmann M, Dreiner S, Berges U, et al. Structure of the interface between ultrathin SiO<sub>2</sub> films and 4H-SiC (0001). *Phys Rev B*, 2006, 74(3): 035309
- [17] Fiorenza P, Raineri V. Reliability of thermally oxidized SiO<sub>2</sub>/4H-SiC by conductive atomic force microscopy. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(21): 212112
- [18] Ito A, Akiyama T, Nakamura K, et al. First-principles calculations for initial oxidation processes of SiC surfaces: Effect of crystalline surface orientations. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54(10): 101301
- [19] Matsushita Y, Oshiyama A. Mechanisms of initial oxidation of 4H-SiC (0111) and (000 $\bar{1}$ ) surfaces unraveled by first-principles calculations [J/OL]. *ArXiv Preprint* (2016-12-01)[2020-08-15]. <https://arxiv.org/abs/1612.00189>
- [20] Presser V, Nickel K G. Silica on silicon carbide. *Crit Rev Solid State Mater Sci*, 2008, 33(1): 1
- [21] Yamamoto T, Hijikata Y, Yaguchi H, et al. Oxide growth rate enhancement of silicon carbide (0001) Si-faces in thin oxide regime. *Jpn J Appl Phys*, 2008, 47(10R): 7803
- [22] Yamamoto T, Hijikata Y, Yaguchi H, et al. Growth rate enhancement of (0001)-face silicon-carbide oxidation in thin oxide regime. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46(8L): L770
- [23] Hosoi T, Nagai D, Sometani M, et al. Ultrahigh-temperature rapid thermal oxidation of 4H-SiC (0001) surfaces and oxidation temperature dependence of SiO<sub>2</sub>/SiC interface properties. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(18): 182114
- [24] Jia Y F, Lv H L, Song Q W, et al. Influence of oxidation temperature on the interfacial properties of n-type 4H-SiC MOS capacitors. *Appl Surf Sci*, 2017, 397: 175
- [25] Goto D, Hijikata Y. Unified theory of silicon carbide oxidation based on the Si and C emission model. *J Phys D Appl Phys*, 2016, 49(22): 225103
- [26] Gupta S K, Akhtar J. Thermal oxidation of silicon carbide (SiC)—experimentally observed facts // Mukherjee M. *Silicon Carbide—Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*. Rijeka: InTech, 2011: 207
- [27] Hou X M, Zhou G Z. Oxidation behavior of SiAlON materials. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2007, 29(11): 1114 (侯新梅, 周国治. SiAlON材料的氧化行为. 北京科技大学学报, 2007, 29(11): 1114)
- [28] Hou X M, Yu Z Y, Chen Z Y, et al. Reaction kinetics of BN powder under high temperature water vapor. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2013, 35(10): 1346 (侯新梅, 虞自由, 陈志远, 等. 高温含水条件下BN粉体的反应动力学. 北京科技大学学报, 2013, 35(10): 1346)
- [29] Wang E H, Chen J H, Hu X J, et al. New perspectives on the gas-solid reaction of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder in wet air at high temperature. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(8): 2699
- [30] Wang E H, Cheng J, Ma J W, et al. Effect of temperature on the initial oxidation behavior and kinetics of 5Cr ferritic steel in air. *Metall Mater Trans A*, 2018, 49(10): 5169