

# 锗硅/硅异质结材料的化学气相淀积生长动力学模型\*

戴显英<sup>†</sup> 金国强 董洁琼 王船宝 赵 娴 楚亚萍 奚鹏程 邓文洪 张鹤鸣 郝 跃

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2010年11月18日收到; 2010年12月20日收到修改稿)

基于化学气相淀积(CVD)的 Grove 理论和 Fick 第一定律, 提出并建立了锗硅(SiGe)/硅(Si)异质结材料减压化学气相淀积(RPCVD)生长动力学模型. 与以前锗硅/硅异质结材料生长动力学模型仅考虑表面反应控制不同, 本模型同时考虑了表面反应和气相传输两种控制机理, 并给出了两种控制机理极限情况下的模型. 本模型不仅适用于低温锗硅/硅应变异质结材料生长的表征, 也适用于表征高温锗硅/硅弛豫异质结材料生长的表征. 将模型计算值与实验结果进行了对比, 无论是 625°C 低温下的应变 SiGe 的生长, 还是 900°C 高温下的弛豫 SiGe 的生长, 其模型误差均小于 10%.

**关键词:** SiGe/Si 异质结材料, 化学气相淀积生长动力学模型, Grove 理论, Fick 第一定律

**PACS:** 51. 10. + y, 66. 30. je, 68. 35. bg, 68. 35. Ja

## 1. 引 言

采用锗硅(SiGe)材料所制作出来的器件和电路性能几乎可达到 GaAs 等化合物半导体器件和电路的水平, 而在 SiGe 基础上发展起来的应变硅技术大大提高了器件的频率、速度性能. 因此硅基应变材料是 21 世纪硅半导体技术的关键, 具有良好的应用前景<sup>[1-4]</sup>.

对硅基应变材料的 CVD 生长动力学模型的研究仅涉及超高真空 CVD(UHVCVD)和低压 CVD(LPCVD)技术, 且都是基于表面反应控制的生长动力学模型<sup>[5-7]</sup>, 这是因为目前硅基应变材料的外延生长都是在低温下进行的. 研究表明, 当常压 CVD(APCVD)生长温度较高时(大于 650 °C), SiGe 薄膜的生长将由表面反应速率控制转化为质量输运速率控制, 表面生长动力学模型将不适用于表征薄膜的生长<sup>[8]</sup>. 金晓军等<sup>[9]</sup>根据流体力学的动量守恒方程建立了 APCVD 高温生长 SiGe 外延材料的生长速率模型. 该模型仅适于 APCVD 技术, 且边界条件过多, 求解过于繁琐, 影响了模型的实用性.

根据 Grove 理论及 Fick 第一定律<sup>[10]</sup>, 本文提出并建立了适用于 SiGe/Si 异质结应变及弛豫材料的

RPCVD 生长动力学模型. 该模型同时考虑了表面反应速率控制和质量输运速率控制, 其特点是结构简洁, 物理意义清晰, 适于全温度范围的 RPCVD 生长动力学描述, 适于各种 Si 源和 Ge 源气体体系. 进行了应变和弛豫 SiGe/Si 异质结材料的 RPCVD 生长实验, 将生长速率的模型计算值与实验值进行了对比, 结果符合较好.

## 2. SiGe/Si 异质结材料的 RPCVD 微观生长理论与机理

### 2.1. 边界层理论

根据气体理论, CVD 工艺反应室内气体分子的平均自由程远小于反应室的几何尺寸, 为黏滞性流动. 由于黏滞性, 在硅片表面与气流之间存在摩擦力, 使紧贴硅片表面气流速度为零. 于是, 在靠近硅片表面附近就存在一个气流速度受到扰动的薄层, 称为边界层. 在边界层内气流速度变化很大, 在垂直气流方向存在很大的速度梯度.

边界层是一个过渡区域, 存在于气流速度为零的硅片表面与气流速度为  $U$  的主气流区之间, 其厚度  $\delta$  定义为从速度为零的硅片表面到气流速度为

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:6139801-1)、国防预研基金(批准号:914A08060407DZ0103)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xydai@xidian.edu.cn

0.99U 时的区域厚度<sup>[10]</sup>. 如果定义从气流遇到平板边界时为坐标原点, 则  $\delta$  可表示为

$$\delta(x) = (\mu x / \rho U)^{1/2}, \quad (1)$$

其中,  $\mu$  是气体黏滞系数,  $\rho$  是气体密度,  $U$  是主气流速度. 设  $L$  为基座长度, 则边界层的平均厚度可以表示为

$$\begin{aligned} \bar{\delta} &= \frac{1}{L} \int_0^L \delta(x) dx \\ &= \frac{2}{3} L \left( \frac{\mu}{\rho U L} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2)$$

或者

$$\bar{\delta} = 2L / (3 \sqrt{Re}), \quad (3)$$

其中, 气体的雷诺数  $Re = \rho UL / \mu$  是一个无量纲数, 表示流体运动中惯性效应与黏滞效应的比. 由 (3) 式可见, 边界层厚度与基座长度  $L$  成正比, 与雷诺数  $Re$  成反比.

CVD 反应气体以扩散的方式从主气流穿过边界层, 在 Si 片表面反应分解, 最终生长成为外延薄膜. 因此, 边界层厚度将密切影响反应气体的传输速度, 继而影响到薄膜的生长速率.

### 2.2. Grove 理论

如图 1 所示, CVD 有 5 个主要的过程: (a) 反应物气体以合理的流速 (形成平流层) 被输运到反应室; (b) 反应物气体从主气流以扩散方式通过边界层到达衬底表面; (c) 反应物气体吸附在基片的表面, 成为吸附原子 (分子); (d) 吸附原子 (分子) 在衬底表面发生化学分解反应, 生成薄膜原子 (分子) 并沉积成薄膜; (e) 化学反应的气态副产物和未反应的反应物气体脱离衬底表面, 加入主气流被排除反应室.

根据 CVD 的生长理论与实验, Grove 提出了一个 CVD 生长速率控制理论<sup>[11]</sup>, 即控制 CVD 薄膜生长速率的两个重要环节是反应物气体在边界层中的输运过程和反应剂在衬底表面上的化学反应过程, 如图 2 所示. 图 2 中  $F_1$  为从主气流到衬底表面的反应剂流密度,  $F_2$  为反应剂在表面反应后淀积成固态薄膜的流密度.

### 2.3. SiGe/Si 异质结材料的表面微观反应生长机理

由于分解温度低,  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$  通常是 RPCVD 生长 SiGe/Si 异质结材料的首选反应物气体.  $\text{H}_2$  除了作为稀释气体和载气外, 还参与了  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$

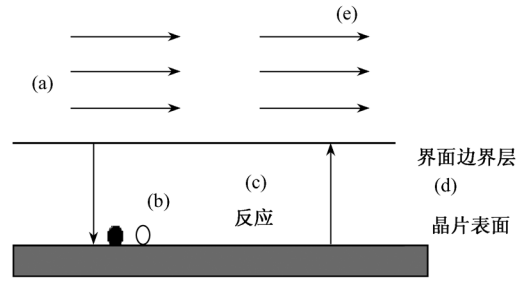


图 1 CVD 的 5 个主要过程示意图

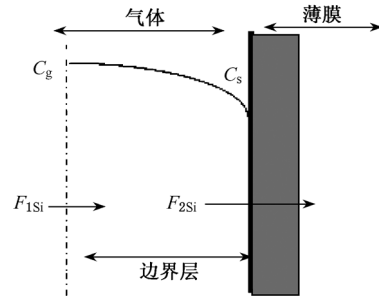


图 2 Grove 理论的模型示意

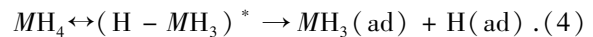
的分解反应, 其表面的吸附与脱附机理影响着  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  外延的生长速率和 Ge 组分<sup>[12]</sup>.

#### 2.3.1. $\text{H}_2$ 在生长表面的吸附与脱附机理

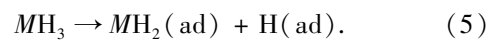
研究表明, 在低温 (约为 450—650 °C) 条件下, 生长表面大部分悬挂键的空位被 H 原子占据<sup>[12]</sup>. 因而, H 的吸附与脱附动力学决定了硅基应变材料的生长速率.  $\text{H}_2$  从 Ge 原子位置上的脱附速度比从 Si 原子位置上的脱附速度快, 是因为 Ge 原子降低了  $\text{H}_2$  的脱附活化能. 根据气体的吸附理论及  $\text{H}_2$  的结构特性,  $\text{H}_2$  的吸附与脱附的机理分为 3 步进行:  $\text{H}_2$  与生长表面的碰撞;  $\text{H}_2$  在生长表面上吸附并分解成吸附的 H 原子; 吸附的 H 原子从生长表面脱附.

#### 2.3.2. $\text{SiH}_4$ 与 $\text{GeH}_4$ 的表面反应分解机理

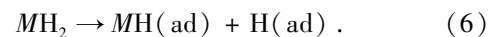
$\text{SiH}_4$  与  $\text{GeH}_4$  的表面微观分解反应生长机理如下各式所示<sup>[12]</sup>. 首先是气相的  $\text{SiH}_4$  和  $\text{GeH}_4$  吸附在生长表面, 产生激发态的  $(\text{H}-\text{MH}_3)^*$ ,



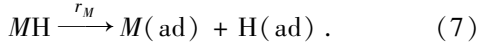
其中,  $M$  代表 Si 或 Ge. 吸附的  $\text{MH}_3(\text{ad})$  继续分解为吸附的  $\text{MH}_2(\text{ad})$  和  $\text{H}(\text{ad})$ ,



$\text{MH}_2(\text{ad})$  再进一步分解为吸附的  $\text{MH}(\text{ad})$  和  $\text{H}(\text{ad})$ ,



MH(ad)最终分解为所需要的 M(ad)和 H(ad),

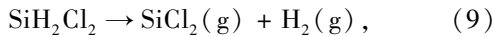


其中,  $r_M$  是生长表面上快速分解  $MH_4$  成  $M$  原子的反应黏附系数. 各分解步骤产生的吸附 H(ad) 结合生成  $H_2$ , 并最终脱吸附离开表面.

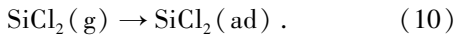


### 2.3.3. $SiH_2Cl_2$ 的表面分解反应机理

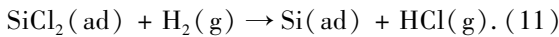
气相的  $SiH_2Cl_2$  是选择性外延生长 SiGe/Si 异质结材料的首选 Si 源, 其吸附与分解机理如下各式所示<sup>[13,14]</sup>. 首先,  $SiH_2Cl_2$  在气相中分解为气相的  $SiCl_2(g)$ ,



气相的  $SiCl_2(g)$  再吸附在表面, 成为吸附的  $SiCl_2(ad)$ ,



吸附的  $SiCl_2(ad)$  与  $H_2$  反应, 成为吸附的 Si(ad),



固态的 Si 与 HCl 发生 Si 的腐蚀反应, 从而控制 Si 的生长反应, 达到选择性生长的目的.



## 3. 模型的建立

### 3.1. 扩散流密度

反应物气体通过扩散方式穿过边界层, 最终到达衬底表面. 设反应物气体的主气流穿过边界层扩散到衬底表面的扩散流密度为  $F_1$ , 根据菲克第一定律<sup>[10]</sup>, 则有

$$F_1 = D_g \frac{dC}{dx}, \quad (13)$$

其中,  $D_g$  是气态反应剂的扩散系数. 假定扩散流的浓度梯度变化是线性的, 则有

$$F_1 = \frac{D_g}{\delta(x)} (C_g - C_s), \quad (14)$$

其中,  $\delta(x)$  是边界层厚度,  $C_g$  是气体在主气流中的浓度,  $C_s$  是气体在生长表面的浓度.

又假定扩散流密度  $F_1$  正比于  $C_g$  与  $C_s$  之差, 则扩散流密度  $F_1$  也可表示为

$$F_1 = h_g (C_g - C_s), \quad (15)$$

其中,  $h_g$  称为气体的气相质量输运系数. 对比(14)和(15)式, 可得到

$$h_g = \frac{D_g}{\delta(x)}. \quad (16)$$

### 3.2. 反应流密度

假设在生长表面经化学反应生成的薄膜的生长速率正比于反应物在生长表面的浓度  $C_s$ , 则反应流密度  $F_2$  可表示为

$$F_2 = k_s C_s, \quad (17)$$

其中,  $k_s$  为表面化学反应的反应速率常数. 根据阿伦尼乌斯定理,  $k_s$  的表达式为

$$k_s = k_0 e^{-E_a/k_B T}, \quad (18)$$

其中,  $E_a$  是反应活化能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是反应温度,  $k_0$  是 0 K 时的反应速率常数.

### 3.3. 生长速率控制机理

在稳定状态下, 两个流密度应当相等, 即  $F_1 = F_2 = F$ . 由(15)和(17)式, 可以得到

$$C_s = \frac{C_g}{1 + k_s/h_g}. \quad (19)$$

由(19)式可以看出, CVD 的薄膜生长过程存在两种极限: 1) 当  $h_g \gg k_s$  时,  $C_s$  趋于  $C_g$ , 即生长速率是受表面化学反应速率控制; 2) 当  $k_s \gg h_g$  时,  $C_s$  趋于 0, 即生长速率是受气体的气相质量输运控制.

### 3.4. 生长速率 R

设生成一个单位体积薄膜所需的原子数为  $N_0$ , 稳定状态下薄膜的生长速率  $R$  可表示为

$$R = \frac{F}{N_0}. \quad (20)$$

将(17)和(19)式代入到(20)式中, 可得到

$$R = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \times \frac{C_g}{N_0}. \quad (21)$$

在 RPCVD 工艺中, 反应物要先被  $H_2$  稀释. 这种情况下, 反应剂的浓度  $C_g$  应当定义为

$$C_g = Y C_T, \quad (22)$$

其中,  $Y$  是反应剂的摩尔百分比,  $C_T$  是每立方厘米中分子的总数(包括反应物和稀释气体). 将(22)式代入(21)式中, 得到

$$R = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \times \frac{C_T}{N_0} \times Y. \quad (23)$$

由(21)或(23)式可得出两个重要的结论: 1) 生长速率与  $C_g$  或  $Y$  成正比; 2) 在  $C_g$  或  $Y$  为常数时, 生长速率将由  $k_s$  和  $h_g$  中较小者决定. 因此, 在薄膜生长过程存在生长速率的两种极限情况:  $h_g \geq k_s$  时,  $C_s$

趋向于  $C_g$ , 生长速率为

$$R = \frac{k_s C_T Y}{N_0} \quad (24)$$

这种情况下的生长速率受表面化学反应速率控制, 即受  $k_s$  控制.  $h_g \leq k_s$  时,  $C_s$  趋向于 0, 生长速率为

$$R = \frac{h_g C_T Y}{N_0} \quad (25)$$

这种情况的生长速率受质量输运速率控制, 即受  $h_g$  控制.

### 3.5. SiGe/Si 异质结材料 RPCVD 生长速率模型

由于是合金, SiGe 薄膜的生长可以看做是 Si 和 Ge 相互独立、相互竞争的生长关系<sup>[15,16]</sup>. 因此, 根据 Grove 理论, 本文提出了 SiGe 薄膜 RPCVD 的生长控制机理, 如图 3 所示. 图中,  $F_{1Si}, F_{1Ge}$  分别为硅烷和锗烷从主气流到衬底表面的反应剂流密度,  $F_{2Si}, F_{2Ge}$  分别为硅烷和锗烷在表面反应后淀积成固态薄膜的流密度. 根据菲克第一定律和 Grove 理论, Si 和 Ge 的生长速率分别为

$$R_{Si} = \frac{k_{s,Si} h_{g,Si}}{k_{s,Si} + h_{g,Si}} \times \frac{C_{T,Si}}{N_{0,Si}} \times Y_{Si}, \quad (26)$$

$$R_{Ge} = \frac{k_{s,Ge} h_{g,Ge}}{k_{s,Ge} + h_{g,Ge}} \times \frac{C_{T,Ge}}{N_{0,Ge}} \times Y_{Ge} \quad (27)$$

由于 Si 和 Ge 原子的生长是独立的, 因此, SiGe 薄膜的生长速率  $R$  应为 Si 生长速率与 Ge 生长速率之和,

$$R_{SiGe} = R_{Si} + R_{Ge} = \frac{k_{s,Si} h_{g,Si}}{k_{s,Si} + h_{g,Si}} \times \frac{C_{T,Si}}{N_{0,Si}} \times Y_{Si} + \frac{k_{s,Ge} h_{g,Ge}}{k_{s,Ge} + h_{g,Ge}} \times \frac{C_{T,Ge}}{N_{0,Ge}} \times Y_{Ge} \quad (28)$$

其中,  $k_{s,Si}, k_{s,Ge}$  分别为 Si 和 Ge 的表面化学反应速率常数;  $h_{g,Si}, h_{g,Ge}$  分别为 Si 和 Ge 的气相质量输运系数;  $C_{T,Si}, C_{T,Ge}$  分别为 Si 和 Ge 每立方厘米体积中分子的总数;  $N_{0,Si}, N_{0,Ge}$  表示形成一个单位体积薄膜所需要的 Si 或 Ge 原子数;  $Y_{Si}, Y_{Ge}$  分别为硅源和锗源的摩尔百分比.

研究表明, 由于  $GeH_4$  的分解温度  $300^\circ C$  较  $SiH_4$  的  $600^\circ C$  低, 在 RPCVD 生长 SiGe 时, 当生长温度大于  $650^\circ C$  时, Si 的生长仍由表面反应速率控制, 而 Ge 的生长则由表面反应速率控制转化为质量输运速率控制<sup>[14]</sup>. 因此我们认为, 当 RPCVD 生长温度小于  $650^\circ C$  时, Si 和 Ge 的生长均由表面反应速率

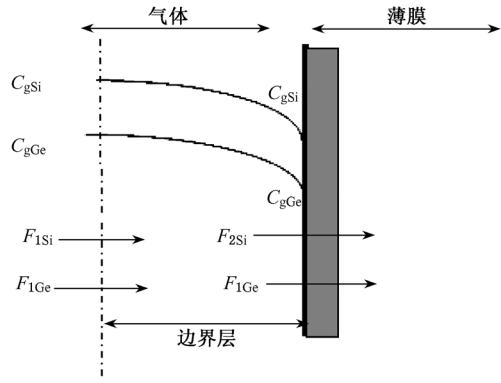


图 3 SiGe 薄膜 RPCVD 生长控制过程

控制, SiGe 外延材料的生长也应由表面反应速率机理控制. 根据 (27) 式, SiGe 材料 RPCVD 外延生长速率模型应为

$$R_{SiGe} = R_{Si,表面} + R_{Ge,表面} = \frac{C_{T,Si} k_{s,Si}}{N_{0,Si}} Y_{Si} + \frac{C_{T,Ge} k_{s,Ge}}{N_{0,Ge}} Y_{Ge} \quad (29)$$

当 RPCVD 生长温度高于  $650^\circ C$  时, Si 的生长还是由表面反应速率控制, 而 Ge 的生长则由气相传输速率控制. 根据 (24) 和 (25) 式, SiGe 材料 RPCVD 外延生长速率模型应为

$$R_{SiGe} = R_{Si,表面} + R_{Ge,气相} = \frac{C_{T,Si} k_{s,Si}}{N_{0,Si}} Y_{Si} + \frac{T_{T,Ge} h_{g,Ge}}{N_{0,Ge}} Y_{Ge} \quad (30)$$

### 3.6. 扩散系数

文献[17]研究表明, 扩散系数  $D$  与气体的温度  $T$  和总压力  $p$  有关, 并且满足  $D \propto T^{3/2}/p$ . 因而, 一般情况下可将扩散系数写成如下的形式:

$$D = \frac{p_0}{p} \left( \frac{T}{T_0} \right)^n D_0, \quad (31)$$

其中,  $T_0$  为  $273 K$ ,  $p_0$  为一个大气压,  $D_0$  为组分在温度  $T_0$ , 压力  $p_0$  时的扩散系数, 由实验确定的指数  $n$  的数值大约为  $1.75$ <sup>[17]</sup>.

由 (3), (16) 和 (31) 式, 得到气相传输系数  $h_g$  与  $T, p, Re$  等关系, 即

$$h_g = D_g / \delta_s = 3D_0 \left( \frac{p_0}{p} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \sqrt{Re} / 2L \quad (32)$$

## 4. 模型验证

### 4.1. SiGe/Si 异质结材料 RPCVD 生长实验

应变和弛豫 SiGe 薄膜材料生长实验的设备是 AM

公司的 Epi Centura-200 RPCVD 外延系统,衬底采用 5 英寸 n 型 Si(100) 片. 应变 SiGe 外延生长源是 SiH<sub>4</sub>-GeH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 气源体系,生长温度 625 °C,生长压力 1.33 × 10<sup>4</sup> Pa. 弛豫 SiGe 外延生长源是 SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-GeH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 气源体系,生长温度 900 °C,生长压力为 1.33 × 10<sup>4</sup> Pa.

实验中,固定 SiH<sub>4</sub> 和 SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的流量为 110 mL/min,改变 GeH<sub>4</sub> 流量,可得到不同 Ge 组分下应变和弛豫 SiGe 材料外延生长速率实验值.

表 1 625 °C 与 1.33 × 10<sup>4</sup> Pa 下的扩散系数与气相输运系数

<i>P</i> /Pa	<i>T</i> /°C	<i>L</i> /cm	<i>Re</i>	$\delta$ /cm	<i>D<sub>g</sub></i> /cm <sup>2</sup> · s	<i>h<sub>g,Ge</sub></i> /cm · s <sup>-1</sup>
1.33 × 10 <sup>4</sup>	900	30	1000	0.6325	87.9214	139.0159

2) *E<sub>a</sub>* 和 *k<sub>s</sub>* 研究表明,高温下(850—950 °C)和低温下(550—650 °C)下 SiH<sub>4</sub> 和 GeH<sub>4</sub> 的活化能不同,表 2 中的活化能是根据文献[18]确定的.

3) *C<sub>T</sub>* 和 *Y* 根据理想气体方程式 *pV = nRT*, 单位体积分子总数 *C<sub>T</sub>* 可表式为

$$C_T = \frac{nN_A}{V} = \frac{pN_A}{RT}, \quad (33)$$

其中, *V* 是反应室体积, *T* 是反应温度, *R* 是气体常数, *n* 是摩尔数, *N<sub>A</sub>* 是阿伏伽德罗常数.

表 2 反应速率常数及活化能的确定

<i>T</i> /K	SiH <sub>4</sub> 活化能 <i>E<sub>aSi</sub></i> /kJ · mol <sup>-1</sup>	GeH <sub>4</sub> 活化能 <i>E<sub>aGe</sub></i> /kJ · mol <sup>-1</sup>	Si 速率常数 <i>k<sub>sSi</sub></i> /cm · s <sup>-1</sup>	Ge 速率常数 <i>k<sub>sGe</sub></i> /cm · s <sup>-1</sup>
898	242	225	0.0843	0.821
1173	29.1	23.1	860.6153	1592

根据(33)式,计算确定了不同温度下 1.33 × 10<sup>4</sup> Pa 反应压力所对应的 *C<sub>T</sub>*, 如表 3 所示.

表 3 单位体积分子总数 *C<sub>T</sub>* 的确定

温度 <i>T</i> /K	压强 <i>p</i> /Pa	单位气体分子总数 <i>C<sub>T</sub></i> /cm <sup>-3</sup>
898	1.33 × 10 <sup>4</sup>	1.0724 × 10 <sup>18</sup>
1173	1.33 × 10 <sup>4</sup>	8.209 × 10 <sup>17</sup>

反应剂摩尔百分比 *Y* 与流量的关系如下式

所示:

$$Y_{Si} = \frac{Q_{Si}}{Q_t} = \frac{Q_{Si}}{Q_{Si} + Q_{Ge} + Q_H}, \quad (34)$$

$$Y_{Ge} = \frac{Q_{Ge}}{Q_t} = \frac{Q_{Ge}}{Q_{Si} + Q_{Ge} + Q_H}, \quad (35)$$

其中, *Q<sub>Si</sub>* 和 *Q<sub>Ge</sub>* 为硅烷和锗烷的流量, *Q<sub>t</sub>* 为反应气体总流量. 根据(26)式,计算得到了不同 GeH<sub>4</sub> 流量所对应的 *Y*, 如表 4 所示.

表 4 不同 GeH<sub>4</sub> 流量所对应摩尔百分比 *Y*

样品	H <sub>2</sub> 流量 <i>F<sub>H2</sub></i> /mL · min <sup>-1</sup>	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 流量 <i>F<sub>SiCl2H2</sub></i> /mL · min <sup>-1</sup>	GeH <sub>4</sub> 流量 <i>F<sub>GeH4</sub></i> /mL · min <sup>-1</sup>	GeH <sub>4</sub> 摩尔百分比 <i>Y<sub>Ge</sub></i> /%
1	5000	50	0	0.0000
2	5000	50	40	0.7859
3	5000	50	80	1.5595
4	5000	50	120	2.3211
5	5000	50	160	3.0710
6	5000	50	200	3.8095

#### 4.2.2. 模型实验验证结果

采用(29)式和(30)式,分别计算了 625 °C 下应变 SiGe RPCVD 生长速率和 900 °C 下弛豫 SiGe RPCVD 生长速率,与实验值进行了误差分析,如表

5 和表 6 所示. 由两表可见,低温下应变 SiGe 外延薄膜材料 RPCVD 生长速率模型和高温下弛豫 SiGe 外延薄膜材料 RPCVD 生长速率模型的平均误差分别为 7.12% 和 7.59%.

表5 625 °C下应变 SiGe 生长速率实验值与计算值

样品	$F_{H_2}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$F_{SiH_4}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$F_{GeH_4}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Ge 组分 $x/\%$	生长速率 $R/\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$		模型误差/ $\%$
					计算值	实验值	
1	11000	110	0	0.0	10.7147	10	7.15
2	11000	110	10	14.0	21.4525	21	2.15
3	11000	110	30	19.4	42.8703	41	4.56
4	11000	110	50	23.0	64.2113	60	7.02
5	11000	110	70	25.4	85.4759	78	9.58
6	11000	110	90	27.4	106.6646	95	12.28

表6 900 °C下弛豫 SiGe 生长速率实验值与计算值

样品	$F_{H_2}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$F_{SiH_2Cl_2}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$F_{GeH_4}/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Ge 组分 $x/\%$	生长速率 $R/\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$		模型误差/ $\%$
					计算值	实验值	
1	5000	50	0	0	139.6257	120.0	16.35
2	5000	50	40	0.084	158.8193	149.0	6.59
3	5000	50	80	0.139	177.7135	173.3	2.55
4	5000	50	120	0.192	196.3154	188.0	4.42
5	5000	50	160	0.235	214.6317	198.0	8.40
6	5000	50	200	0.276	232.6688	217.0	7.22

图4和图5分别是625 °C下应变 SiGe RPCVD 生长速率和900 °C下弛豫 SiGe RPCVD 生长速率与 GeH<sub>4</sub> 流量的关系曲线. 可以看出,应变和弛豫 SiGe 材料 RPCVD 生长速率随 GeH<sub>4</sub> 流量的增加而增大,这与文献报道的研究结果相一致<sup>[8,9,15,16,18]</sup>.

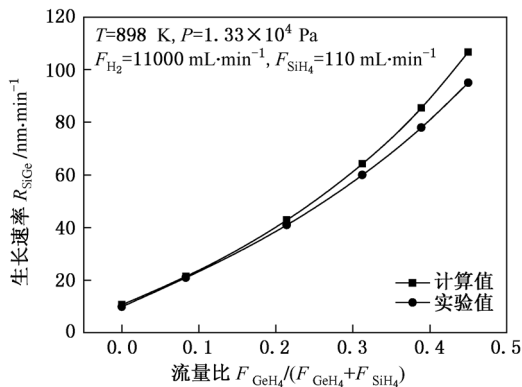


图4 625 °C下应变 SiGe 生长速率与 GeH<sub>4</sub> 流量的关系

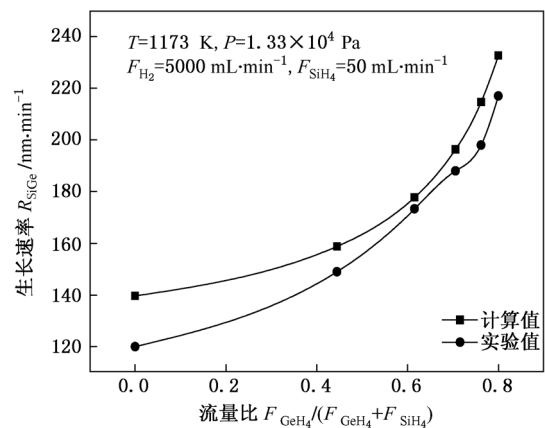


图5 900 °C下弛豫 SiGe 生长速率与 GeH<sub>4</sub> 流量的关系

### 5. 结 论

根据 Grove 理论以及 Fick 第一理论,首次提出并建立了适用于硅基应变及弛豫薄膜材料的

RPCVD 生长动力学模型. 将模型计算值与实验值进行了对比,625 °C下应变 SiGe 材料的生长速率模型平均误差为 7.12%,900 °C下弛豫 SiGe 材料的生长速率模型平均误差为 7.59%. 该模型结构简洁、物理意义清晰,适于不同气源体系的高温和低温下的应变与弛豫 SiGe 材料 RPCVD 生长动力学的描述.

本文的硅基应变与弛豫材料的 RPCVD 生长实验数据由清华大学微电子所提供,在此表示衷心的感谢.

- [1] Dai X Y, Hao D Y, Zhang H M, Hu H Y, Lü Y 2004 *J. Xidian Univ.* **31** 338 (in Chinese) [戴显英、郝冬艳、张鹤鸣、湖辉勇、吕 懿 2004 西安电子科技大学学报 **31** 338]
- [2] Song J J, Zhang H M, Dai X Y, Hu H Y, Xuan R X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5918 (in Chinese) [宋建军、张鹤鸣、戴显英、湖辉勇、宣荣喜 2008 物理学报 **57** 5918]
- [3] Hu H Y, Zhang H M, Dai X Y 2005 *Chin. Phys.* **14** 1439
- [4] Jiang T, Zhang H M, Wang W, Hu H Y, Dai X Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 1339
- [5] Wen S T, Zhang H W, Zhang L W, Chen G R, Lu J X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 491 (in Chinese) [文书堂、张红卫、张丽伟、陈改荣、卢景霄 2010 物理学报 **59** 4901]
- [6] Jang S M, Reif R 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3162
- [7] Russell N M, Breiland W G 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3525
- [8] Kamins T I, Meyer D J 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 178
- [9] Jin X J, Liang J W 1996 *Acta Electron. Sin.* **24** 7 (in Chinese) [金晓军、梁骏吾 1996 电子学报 **24** 7]
- [10] Wang Y Y, Guan X D, Ma J R 1989 *Fundamental of Integrated Circuit Process* p256 (in Chinese) [王阳元、关旭东、马俊如 1989 集成电路工艺基础 (北京:北京大学出版社) 第 256 页]
- [11] Grove A S 1966 *Industr. Eng. Chem.* **58** 48
- [12] Gates S M, Kulkarni S K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2963
- [13] Fitch J T 1994 *J. Electrochem. Sci.* **141** 1046
- [14] Kongetira P, Neudeck G, Takoudis C G 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 1902
- [15] Yu Z, Li D Z, Cheng B W 2000 *Chin. J. Semicond.* **21** 564 (in Chinese) [于 卓、李代宗、成步文 2000 半导体学报 **21** 564]
- [16] Robbins D J, Glasper J L, Cullis A G 1991 *Appl. Phys.* **69** 3729
- [17] Ye Z Z, Lü J G, Lü B 2008 *Semiconductor Film Technique and Physics* p81 (in Chinese) [叶志镇、吕建国、吕 斌 2008 半导体薄膜技术与物理 (杭州:浙江大学出版社) 第 81 页]
- [18] Hartmann J M 2007 *J. Cryst. Growth* **305** 113

## A kinetics model for the chemical vapor deposition growth of SiGe/Si heterojunction materials\*

Dai Xian-Ying<sup>†</sup> Jin Guo-Qiang Dong Jie-Qiong Wang Chuan-Bao Zhao Xian Chu Ya-Ping Xi Peng-Cheng  
Deng Wen-Hong Zhang He-Ming Hao Yue

(School of Microelectronic, Key Laboratory of Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices,  
Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 18 November 2010; revised manuscript received 20 December 2010)

### Abstract

Based on Grove model of CVD (chemical vapor deposition) and Fick's first law, we propose and build the RPCVD (reduced pressure chemical vapor deposition) growth kinetics model of GeSi/Si heterojunction materials. Different from previous SiGe/Si kinetics model, which only considers surface reaction controlling mechanism, our model simultaneously considers two controlling mechanisms: surface reaction and vapor transport. We also consider the model at these two controlling mechanism limits. This model is suitable for charactering the growth of both strained GeSi/Si heterojunction materials at low temperatures and relaxed GeSi/Si heterojunction materials at high temperatures. The calculated value of the model is compared with experimental results. Whether for the growth of strained SiGe at low temperature of 625 °C, or for the growth of relaxed SiGe at high temperature of 900 °C, the model error are both lower than 10%, which is the subject technical target.

**Keywords:** SiGe/Si heterojunction materials, chemical vapor deposition growth kinetics model, Grove model, Fick's first law

**PACS:** 51.10.+y, 66.30.je, 68.35.bg, 68.35.Ja

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 6139801-1) and the National Defense Pre-research Fund of China (Grant No. 9140A08060407DZ0103).

<sup>†</sup> E-mail: xydai@xidian.edu.cn