

# Математическое моделирование кинетики высокотемпературного окисления кремния и структуры пограничного слоя в системе Si–SiO<sub>2</sub>

© Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин<sup>¶</sup>

НИИ молекулярной электроники и завод „МИКРОН“,  
103460 Зеленоград, Москва, Россия

(Получена 27 марта 2002 г. Принята к печати 22 апреля 2002 г.)

Рассмотрены возможные структурные комплексы, образующиеся при высокотемпературном термическом окислении кремния в пограничном слое в системе Si–SiO<sub>2</sub>. На основании концепции пограничного слоя предложена математическая модель кинетики полимеризации кремний-кислородных кластеров. Отмечено влияние диффузионного потока этих кластеров на процентное содержание цепочек SiO<sub>4</sub>-тетраэдров разной длины в объеме SiO<sub>2</sub>.

Структура границы раздела Si/SiO<sub>2</sub> является предметом интенсивных исследований в области субмикронной технологии [1–14]. Это в первую очередь связано с тем, что толщина подзатворного слоя диоксида кремния, характерная для современных МОП структур, становится сравнимой с толщиной переходного слоя в системе Si–SiO<sub>2</sub>. Однако до сих пор не достигнуто консенсуса по вопросам строения переходного слоя.

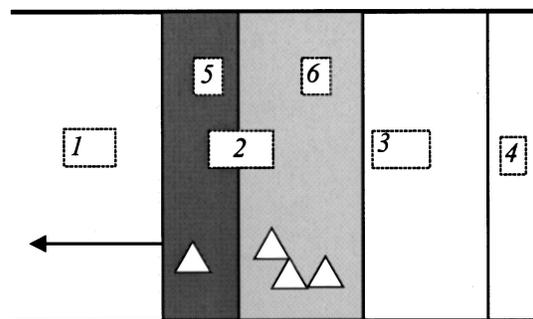
Как и ранее в [1], мы будем придерживаться модели непрерывной границы раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Во время термического окисления кремния на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> существует *пограничный слой*, который по завершении окисления естественным образом становится переходным слоем. Таким образом, чтобы углубить наши знания о переходном слое, необходимо сосредоточиться на изучении физико-химической структуры и процессов, протекающих в пограничном слое в процессе окисления кремния.

Экспериментальные данные в этой области чрезвычайно скудны, что связано и с высокой температурой процесса окисления (примерно 1200–1300 К), и со сложностью обработки различных спектральных кривых. Поэтому объектом исследования становилась либо сформированная структура Si/SiO<sub>2</sub>, либо низкоскоростное окисление при меньших температурах (до 900 К). Для изучения кинетики послойного окисления кремния использовалась, например, сканирующая отражательная электронная микроскопия, скомбинированная с электронной оже- и фотоэлектронной рентгеновской спектроскопией [2]. При исследовании поверхности SiO<sub>2</sub>–газ был получен ряд интересных результатов [2,3,14]. В частности, был описан [3] случай бифуркации при исследовании динамики изменения коэффициента покрытия диоксидом кремния, связанный с зарядовым состоянием поверхности. Несмотря на то что в последнее время налицо тенденция исследовать процесс низкотемпературного окисления (800–1000 К) при малом парциальном давлении кислорода (10<sup>–7</sup>–10<sup>–6</sup> Торр), тем не менее именно высокотемпературное окисление обеспечивает высокую однородность по площади и качество нанометровых слоев подзатворного диоксида кремния.

Связь кинетики высокотемпературного окисления кремния, процессов полимеризации в пограничном слое и структурных особенностей пограничного слоя является предметом рассмотрения данной статьи.

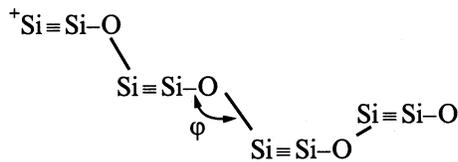
## 1. Модель пограничного слоя в системе Si–SiO<sub>2</sub>

Увеличение толщины слоя SiO<sub>2</sub> при термическом окислении кремния происходит за счет взаимодействия поверхности кремния с молекулами O<sub>2</sub> или, возможно, радикалами O\* или ионами O<sub>2</sub><sup>–</sup>, продиффундировавшими к ней через уже наращенный слой диэлектрика. Разрыв Si–Si-связей и образование Si–O-связей идут одновременно и сопровождаются выделением тепловой энергии. Эта энергия идет на дополнительный разогрев прилегающих к границе раздела атомных слоев. Таким образом, происходит термическая активация элементарных стадий окисления, образуются активные частицы типа O<sub>2</sub><sup>–</sup>, O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, (SiO)<sup>\*</sup>. Изменяется фазовое состояние этого слоя: вместо твердой аморфной фазы, характерной для силикатов, имеется вязкоупругая псевдожидкость. По мере удаления от активной зоны реакции увеличивается вязкость, происходит застекловывание диэлектрика. Од-



**Рис. 1.** Пограничный слой в системе Si–SiO<sub>2</sub>. 1 — кремний, 2 — пограничный слой, 3 — слой выращенного SiO<sub>2</sub>, 4 — газовая среда, 5 — активная зона, 6 — зона полимеризации. Стрелка — направление роста диоксида кремния. Треугольником символически показан тетраэдр структурной сетки SiO<sub>4</sub>. Масштаб по толщине различных слоев не соблюден.

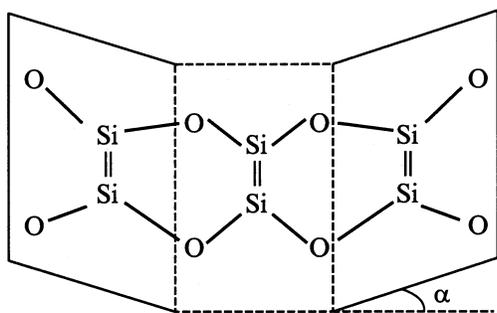
<sup>¶</sup> E-mail: mivmiv@aport.ru



**Рис. 2.** Полимерная цепочка из четырех мономерных  $\text{Si}_2\text{O}$ -звеньев. Последнее справа звено находится параллельно плоскости рисунка. За счет вращения плоского угла  $\varphi$  вокруг  $\text{Si}-\text{O}$ -связи возможна множественность поворотных изомерных состояний цепочки.



**Рис. 3.** Фрагмент полимерной  $(\text{Si}_2\text{O}_3)_n$ -молекулы. Стрелкой показана возможность вращения вокруг двойной  $\text{Si}=\text{Si}$ -связи.



**Рис. 4.** Фрагмент кольцевой  $(\text{Si}_2\text{O}_2)_n$ -структуры. Каждое звено  $\text{Si}_2\text{O}_2$  планарно (соответствующие плоскости показаны через параллелограммы). Двугранный угол между плоскостями обозначен  $\alpha$ .

нако в слое  $\text{SiO}_2$ , находящемся на определенном расстоянии от границы  $\text{Si}-\text{SiP}_2$ , будет сохраняться вязкоупругая, хотя и охлажденная, жидкая фаза. Этот слой вместе с активной зоной реакции будем называть пограничным слоем (рис. 1). По-видимому, активная зона состоит из разного рода кластеров из недоокисленного кремния  $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ , которые могут быть либо жестко связаны с кристаллической основой кремния, либо существовать в виде расплава. За счет активированной термически диффузии этих кластеров от границы раздела идет постоянная „подпитка“ зоны полимеризации мономером. В активной зоне образование полимерных молекул невозможно, поскольку локально высокая температура будет препятствовать пролонгации цепи. Можно также предположить наличие активных частиц различных сортов, например,  $\text{NaO}^-$ . Влияние накопления натрия, а также катионов водорода и калия у границы раздела  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  на процессы деградации подзатворного диэлектрика уже освещались в литературе (см., например, [1,5,8]). Присутствие таких частиц может способствовать: в активной

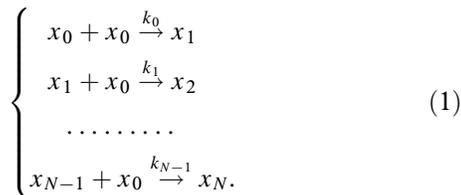
зоне — разрушению  $\text{Si}-\text{Si}$ -связей, а в зоне полимеризации — протеканию реакций инициации или, наоборот, ингибирования образования полимерных цепочек.

Активная зона по мере удаления от границы раздела  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  переходит постепенно в зону полимеризации, которая представляет собой вязкоупругую псевдожидкость и в которой протекают достаточно медленные реакции пролонгации полимерных цепей путем захвата разного рода мономерных единиц (кластеров). Помимо этого, важную роль в образовании характерной для объемного  $\text{SiO}_2$  структуры играет окисление недоокисленных полимерных цепей. Переход зоны полимеризации к структуре объемного  $\text{SiO}_2$  обусловлен двумя причинами: во-первых, это полное завершение окисления кислородно-кремниевых цепочек; во-вторых, это резкое увеличение вязкости, вызванное закольцовыванием полимерных молекул. Не ясно, однако, какой механизм оказывает более существенное влияние на пространственное лимитирование пограничного слоя: либо закольцовывание полимерных цепей происходит еще тогда, когда они еще недоокислены, либо когда они представляют собой уже сформированную цепь тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . По нашему мнению, реализуется первый вариант. Если скорость окисления низка, то в результате образования ковалентных, ван-дер-ваальсовых сшивков между полимерными цепями или зацеплений колец друг о друга может образоваться полимерная сетка, или гель. При высоких скоростях окисления процессы полимеризации не доходят до конца, и размеры полимерных клубков невелики. На завершающем этапе окисления диффузионный поток частиц кислорода прекращается, и в зоне полимеризации образуются недоокисленные цепочки полимера.

Теперь на качественном уровне (без подтверждающих квантово-химических вычислений) коротко обсудим возможные структуры как мономерных кластеров, так и полимерных молекул. Энергия образования одной  $\text{Si}-\text{O}$ -связи (4.6 эВ) достаточна для разрыва двух  $\text{Si}-\text{Si}$ -связей (2.3 эВ), т.е. для перевода атома кремния в  $sp$ -гибризованное состояние. Иными словами, выделяющаяся при взаимодействии кислорода с кремнием энергия достаточна для разрыва связей атомов кремния с кристаллической основой. Это может приводить к появлению низкомолекулярных кластеров вида  $\text{Si}_x\text{O}_y$ , которые могут свободно перемещаться в пограничном слое. Условия окисления неравновесны, поэтому в таких кластерах, например,  $^+\text{Si} \equiv \text{Si}-\text{O}^-$ , атом  $\text{Si}$  может иметь иную, чем  $sp^3$ -гибридизацию. Далее эти кластеры могут образовать линейно-разветвленный полимер (рис. 2), который, окисляясь, дает полимер  $(\text{Si}_2\text{O}_2)_n$  либо в линейной (рис. 3), либо в складчатой форме (рис. 4). Изображенные на рис. 2–4 молекулы не исчерпывают всего многообразия полимерных структур. Указанные полимеры, окисляясь, с течением времени образуют цепочки, состоящие из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , которые характерны для сетки Захарисена объемных слоев диоксида кремния.

## 2. Математическая модель процессов полимеризации, протекающих в пограничном слое в системе Si-SiO<sub>2</sub>

Рассмотрим произвольное поперечное сечение в зоне полимеризации. Поскольку граница раздела Si-SiO<sub>2</sub> непрерывно перемещается в процессе окисления в глубь полупроводника (для определенности предположим влево), горизонтальная координата этого сечения увеличивается. Следовательно, движение по временной координате  $t$  в предположении постоянства скорости окисления эквивалентно перемещению по пространственной координате (рис. 1). Пусть имеется приток мономера в данное сечение, который обозначим  $j$ . Концентрацию мономера в слое обозначим  $x_0$ , а полимера из  $(i + 1)$  звеньев —  $x_i$ . Рассматривая сечение, имеющее некоторую конечную толщину, в целом однородным, запишем протекающие реакции (вплоть до образования  $(n + 1)$ -членного полимера,  $n \leq N = 9$ ):



Здесь  $k_0, \dots, k_{N-1}$  — константы скоростей соответствующих химических реакций. По мере удаления от границы раздела Si-SiO<sub>2</sub> локальная вязкость в этой зоне возрастает, поскольку увеличивается количество 8-, 9- или 10-членных полимерных молекул. Ограничением на дальнейшую пролонгацию цепи (на число  $N$ ) служит закольцовывание полимерных молекул, образование полимерной сетки, вследствие чего локальная вязкость резко возрастает и химические реакции пролонгации цепи стерически (пространственно) затрудняются. Реакции считаются необратимыми, их скорость высчитывается по закону действующих масс (бимолекулярная реакция), константы скоростей считаются различными, причем, чтобы учесть ограничение на пролонгацию цепи, мы полагаем  $k_N = 0$ . Тогда запишем (2):

$$\left\{ \begin{array}{l} dx_0/dt = j(x_0, t) - k_0 x_0^2 - k_1 x_0 x_1 - \dots - k_{N-1} x_{N-1} x_0 \\ dx_1/dt = k_0 x_0^2 - k_1 x_1 x_0 \\ \dots\dots\dots \\ dx_n/dt = k_{n-1} x_{n-1} x_0 - k_n x_n x_0 \\ \dots\dots\dots \\ dx_N/dt = k_{N-1} x_{N-1} x_0. \end{array} \right. \quad (2)$$

Вязкоупругие свойства растущего слоя SiO<sub>2</sub> позволяют считать реакции (1) диффузионно-контролируемыми ( $i > 0$ ):

$$k_i = \frac{2RT}{3\eta}(i + 1). \quad (3)$$

Следует отметить, что константа  $k_0$  в действительности может задаваться другим выражением, поскольку взаимодействие мономер-мономер, по-видимому, контролируется не диффузией, а кинетикой химической реакции. Вязкость пограничного слоя в свою очередь зависит от переменных задачи, т.е. концентрации полимерных молекул. Мы будем использовать зависимость (4), известную в физике полимеров, в качестве аппроксимации для нашего случая:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{\sum_{n=1}^{N-1} x_n(t) n^3}{\sum_{n=1}^{N-1} x_n(t)} \right). \quad (4)$$

В уравнения (2) модели введен поток мономера  $j(x_0, t)$ , попадающий в рассматриваемое поперечное сечение извне и зависящий, вообще говоря, от времени (поскольку чем дальше поперечное сечение от границы раздела, тем слабее диффузионный поток мономера в него из активной зоны) и самой концентрации мономера. Очевидно, что зависимость потока  $j$  от времени представляет собой монотонно убывающую функцию, которая обращается в нуль при переходе рассматриваемого поперечного сечения из зоны полимеризации в область уже сформированных слоев SiO<sub>2</sub>.

Сделаем упрощающее предположение и будем полагать вязкость пограничного слоя постоянной величиной. Хотя это предположение не совсем оправдано физически, но безусловно интересно рассмотреть этот случай, который допускает аналитическое решение, в качестве начального приближения. Тогда система (1) становится автономной, однородной 2-го порядка. Сделаем замену переменной:  $d\xi = dx_0(t)dt$ . Для корректности замены предположим также, что  $k_0 x_0 \gg k_i x_i$  ( $i > 0$ ), т.е. убыль мономера протекает главным образом за счет его димеризации. Тогда будем иметь одно уравнение относительно  $x_0(\xi)$ , еще одно относительно  $x_1(\xi)$  и  $(N - 1)$  уравнений относительно  $x_i(t)$ ,  $i > 1$ :

$$dx_1/d\xi = f(\xi) - k_1 x_1$$

$$dx_i/d\xi = k_{i-1} x_{i-1} - k_i x_i \quad i = \overline{2, N-1}. \quad (5)$$

Здесь в качестве  $f(\xi)$  выступает слагаемое  $k_0 x_0$ , записанное через новую координату  $\xi$ . Решим вначале однородную линейную систему, т.е. с  $f(\xi) = 0$ . Она имеет  $n$  корней  $\lambda_i = -k_i$ , причем  $i$ -й собственный вектор  $u_i$  имеет в качестве  $k$ -й компоненты выражение

$$u_{ik} = \begin{cases} 0, & k < i \\ \prod_{l=i+1}^k \frac{k_l}{k_l - k_i}, & k > i \\ 1, & k = i \end{cases} \quad (6)$$

Например, значению  $\lambda_n = -k_n$  будет отвечать вектор  $(0, 0, 0, \dots, 0, 1)$ , а значению  $\lambda_1 = -k_1$  — вектор  $(1, k_1/(k_2 - k_1), k_1 k_2 / ((k_2 - k_1)(k_3 - k_1)), \dots, k_1 \dots k_n / ((k_2 - k_1) \dots (k_n - k_1))$ . Общим решением однородного

уравнения будет

$$x_i(\xi) = \sum_{k=1}^n C_k u_{ik} \exp(-k_i \xi). \quad (7)$$

Заметим, что первая компонента  $x(\xi)$  зависит только от первой из постоянных  $C_k$ . Это облегчает применение формулы Коши для решения неоднородной системы. Таким образом, получим следующую формулу:

$$x(\xi) = C_{11} u_1 \exp(-k_1 \xi) + \int_0^\xi f(\xi') \exp(k_1(\xi' - \xi)) d\xi' + \sum_{k=2}^n C_k \exp(-k_k \xi) u_k. \quad (8)$$

При начальном условии  $x_i(0) = 0$ ,  $x_1(0) = 0$ ,  $C_1 = C_k = 0$ . Теперь вернемся к зависимости  $z_0(\xi)$ . Очевидно, что

$$dt = \frac{dx_0}{j(x_0) - k_0 x_0^2}, \quad d\xi = x_0 dt = \frac{1}{2} \frac{d(x_0^2)}{j(\sqrt{x_0^2}) - k_0 x_0^2}. \quad (9)$$

Если  $j = \text{const}$  и  $x_0(0) = c$ , то

$$x_0(t) = \sqrt{\frac{j}{k_0}} \cdot \frac{1 - \exp(-bt)}{1 + \exp(-bt)} \quad b = 2\sqrt{jk_0} \frac{j + ck_0}{j - ck_0}, \quad (10)$$

$$f(\xi) = k_0 x_0(\xi)$$

$$= \sqrt{k_0 j (1 - \exp(-2k_0 \xi))} + k_0 c^2 \exp(-2k_0 \xi). \quad (11)$$

Из (10) вытекает, в частности, следующее: на скорость убывания мономера сильно влияет его исходная концентрация, поскольку величина  $c$  стоит в показателе экспоненты. То же самое можно сказать и о влиянии величины потока  $j$ .

### 3. Результаты расчета

Экспериментальное определение констант химических реакций пролонгации цепи весьма сложное, особенно если учесть специфику каждого  $n$ -членного полимера. Нами было принято:  $T = 1273 \text{ K}$ ,  $\eta_0 = 10^9 \text{ кг/(м} \cdot \text{с)}$  [4,6]. Задание начальных условий для задачи Коши (2) требует знания  $c = x_0(0)$ , при этом остальные  $x_i(0) = 0$ ,  $i > 0$ . Размерность концентрации  $x_0$  полагалась  $[\text{см}^{-3}]$ , а величина  $c$  — равной  $2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Такой выбор размерности позволяет сохранить привычные размерности констант скоростей химических реакций, потока  $j$ . Кроме того, есть еще дополнительный параметр  $\tau$ , отвечающий за темп уменьшения потока  $j$  в соответствии, например, с зависимостью (12):

$$j = j_0 \exp(-t/\tau). \quad (12)$$

Пусть общее время окисления равно 300 с, что обычно дает на практике слой  $\text{SiO}_2$  толщиной несколько нанометров. Примем  $\tau$  равным 1/10 от длительности окисления. Параметр  $j_0$  считался нами пропорциональным

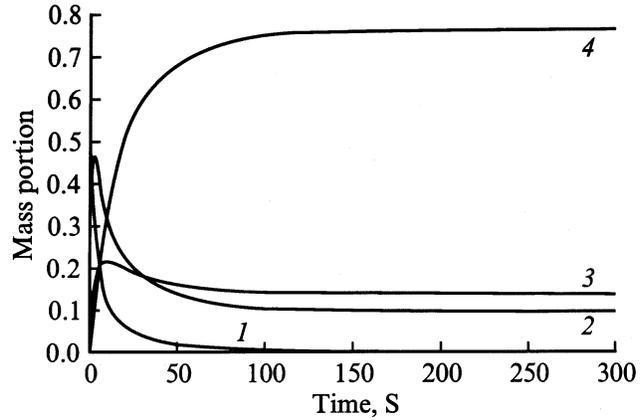


Рис. 5. Зависимость массовых долей полимеров от координаты реакции,  $c = 1$ ,  $Q = 1$ ,  $\tau = 30 \text{ с}$ ,  $j = 10c \cdot \exp(-t/\tau)$ . 1 — доля мономера, 2 — доля 2-, 3-, 4-членных полимеров, 3 — доля 5-, 6-, 7-членных полимеров, 4 — доля 8-, 9-, 10-членных полимеров,  $S$  — координата реакции (время).

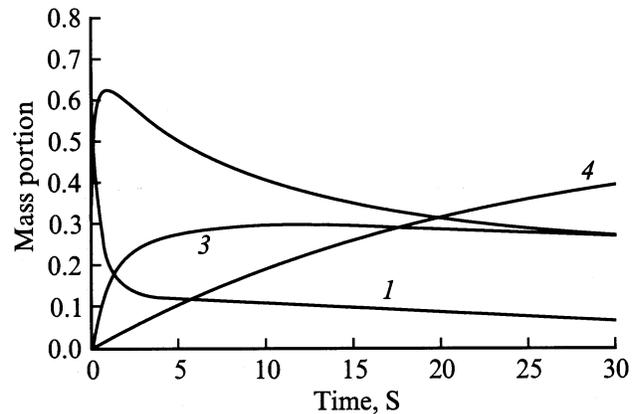


Рис. 6. Зависимость массовых долей полимеров от координаты реакции (начальный участок),  $c = 1$ ,  $Q = 10$ ,  $\tau = 30 \text{ с}$ ,  $j = 0.1c \cdot \exp(-t/\tau)$ . 1 — доля мономера, 2 — доля 2-, 3-, 4-членных полимеров, 3 — доля 5-, 6-, 7-членных полимеров, 4 — доля 8-, 9-, 10-членных полимеров,  $S$  — координата реакции (время).

начальной концентрации мономера  $c$ . Связь этих двух параметров, по нашему мнению, во многом определяет адекватность любой модели термического окисления.

В силу вышесказанного расчет проводился нами в безразмерных величинах: концентрации нормировались на величину  $c$ , время нормировалось на секунду, поток нормировался на  $[x_0(0)/c]$ , константы скоростей определялись через параметр  $Q$ :

$$Q = \frac{2RT}{3\eta_0} c. \quad (13)$$

Запись системы в безразмерном виде показывает, что изменения величин  $c$  и  $Q$  эквивалентны, т.е. влекут за собой одинаковые изменения динамики кривых (в безразмерных переменных). Расчет проводился стандарт-

Влияние значений коэффициентов модели на доли полимеров в асимптотике

Коэффициенты и их значения			Доли полимеров в асимптотике			
$Q$	$\tau$	$j_0$	мономер	2-, 3-, 4-членные	5-, 6-, 7-членные	8-, 9-, 10-членные
1	30	$0.1 \cdot c$	0.001/0.000	0.591/0.356	0.231/0.288	0.177/0.356
10	30	$0.1 \cdot c$	0.000/0.000	0.387/0.184	0.236/0.227	0.377/0.589
0.1	30	$0.1 \cdot c$	0.114/0.033	0.658/0.524	0.117/0.279	0.062/0.165
1	3	$0.1 \cdot c$	0.000/0.000	0.777/0.602	0.179/0.287	0.044/0.111
1	30	$0.01 \cdot c$	0.001/0.000	0.725/0.532	0.210/0.315	0.064/0.152
1	30	$10 \cdot c$	0.000/0.000	0.245/0.098	0.174/0.138	0.581/0.765
1	30	0	0.000/0.000	0.801/0.640	0.165/0.274	0.033/0.086

Примечание. Чертой (/) отделены мольные доли (сверху) и массовые доли (снизу) полимеров.

ным методом Рунге–Кутты 4-го порядка точности при шаге, соответствующем  $1/10c$ .

На рис. 5, 6 представлены типичные результаты расчета для экспоненциально затухающей зависимости потока мономера  $j$ . По горизонтали отложено время (в с), по вертикали — мольная или массовая доли полимерных цепей разной длины (в относительных единицах). Такая форма представления позволяет нам учесть проблему исключенного объема, т.е. поперечное сечение постоянно подпитывается веществом и одновременно с этим расширяется. Мольная  $W$  и массовая  $U$  доли вычисляются согласно (14) и (15):

$$W_\alpha = \sum_{i \in \alpha} x_i / \sum_{0 \leq i \leq N} x_i, \quad (14)$$

$$U_\alpha = \sum_{i \in \alpha} (i+1)x_i / \sum_{0 \leq i \leq N} (i+1)x_i. \quad (15)$$

Мольная часть в большей степени отражает финальную структуру переходного слоя, а массовая — баланс вещества в пограничном слое в процессе термического окисления. Здесь  $\alpha$  — множество индексов, по которым производится агрегирование. Были рассмотрены такие множества:  $\{0\}$ ,  $\{1,2,3\}$ ,  $\{4,5,6\}$ ,  $\{7,8,9\}$ . Общий ход кривых таков: доля мономера убывает (за исключением, быть может, начального участка), доля 8-, 9-, 10-членных полимеров монотонно возрастает, а доли 2-, 3-, 4- и 5-, 6-, 7-членных — имеют более или менее четко выраженный максимум (при этом моменты наступления максимумов мольной и массовой долей могут не совпадать по моменту наступления). Доля 2-, 3-, 4-членных полимеров резко возрастает за первые секунды, а доля мономера, наоборот, резко убывает. При асимптотическом стремлении  $t \rightarrow \infty$  устанавливается квазистационарный режим, что соответствует формированию уже объемных слоев диоксида кремния. Кроме того, зная динамику изменения долей полимеров разной длины в данном поперечном сечении, можно опосредованно определить профиль их распределения по толщине переходного слоя.

Модель исследовалась при разных значениях параметров (см. таблицу). Так, при более активном протекании процессов пролонгации цепи (параметр  $Q$ ) все максимумы становятся ярко выраженными, доля 8-, 9-,

10-членных полимеров увеличивается. Выход на квазистационарный режим происходит быстрее. На рис. 5, 6 представлены особенности начального этапа окисления, характерные, однако, лишь для некоторых значений параметров. Физический смысл увеличения  $Q$  состоит, например, в увеличении температуры окисления или уменьшении вязкости, которое может также быть вызвано повышением температуры. При увеличении потока мономера (коэффициент  $j_0$ ), что связано, например с ростом парциального давления кислорода в газовой смеси, наблюдается также увеличение доли тяжелых полимеров и может отмечаться локальный максимум концентрации 2-, 3-, 4-членных полимеров. При отсутствии диффузионного потока мономера ( $j = 0$ ) преобладают 2-, 3-, 4-членные полимеры, квазистационарное состояние достигается быстро. Аналогичный эффект производит уменьшение параметра  $\tau$ , что соответствует случаю относительной изолированности различных поперечных сечений при быстром затухании потока мономера из активной зоны.

Данные зависимости, отображенные на рис. 5–6 и в таблице, связаны прежде всего с особенностями кинетики реакций полимеризации и диффузии мономера в пограничный слой из активной зоны. С их помощью можно предсказать финальное распределение полимеров разной звенности по толщине переходного слоя, что имеет важное практическое значение для оптимизации электрофизических свойств подзатворного диэлектрика.

## 4. Заключение

Вычисленный эксперимент показывает, что на соотношение долей полимерных молекул различной длины даже в случае роста относительно толстых слоев диоксида кремния существенное влияние оказывает диффузионный поток мономера из активной зоны в зону полимеризации. Этот вывод, если учесть, что активная зона естественным образом становится зоной полимеризации с течением времени, представляется нам достаточно интересным. Также показано, что при увеличении температуры и скорости окисления доля тяжелых полимеров растет.

В настоящее время не существует математической модели, дающей ответ на вопрос о процентном соотношении этих колец в различных сечениях переходного слоя. Кроме того, недостаточно были ясны и механизмы, оказывающие влияние на образование того или иного размера кольца. Разработанная в данной статье математическая модель образования структурной неоднородности термически окисленных слоев кремния качественно отвечает на поставленные выше вопросы. Для более точного количественного ответа необходимо в будущем расширить нашу модель введением в нее технологически более ясных величин, в частности температуры окисления и парциального давления кислорода в газовой смеси.

## Список литературы

- [1] Н.А. Зайцев, И.О. Шурчков. *Структурно-примесные и электрофизические свойства системы Si-SiO<sub>2</sub>* (М., Радио и связь, 1993) с. 193.
- [2] H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 345 (2000).
- [3] M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Takegawa, N. Miyamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3179 (2000).
- [4] N. Kwok-On, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **59**, 10 132 (1999).
- [5] D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3014 (1997).
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [7] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama. *J. Appl. Phys.*, **65**, 4672 (1989).
- [8] P.J. Grunthaner, M. Hecht, F.J. Crunthaner, N. Johnson. *J. Appl. Phys.*, **61**, 629 (1987).
- [9] G. Hollinger, F. Himpsel. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 93 (1984).
- [10] F. Himpsel, F. McFeely, A. Taleb-Ibraimi, J. Yarmoff, G. Hollinger. *Phys. Rev. B*, **38**, 6084 (1988).
- [11] S. Iwata, A. Ishizaka. *J. Appl. Phys.*, **79**, 6653 (1996).
- [12] A. Pasquarello, M. Hybertsen, R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1024 (1995).
- [13] N. Miyata, H. Watanabe, M. Ichikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1043 (2000).
- [14] R. Tromp, G. Rubloff, P. Balk, F.K. LeGoues. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2332 (1985).

Редактор Л.В. Беляков

## A mathematical modelling of the high-temperature silicon oxidation kinetics and the structure of the boundary layer in the Si-SiO<sub>2</sub> system

G.Y. Krasnikov, N.A. Zaitsev, I.V. Matjushkin

Res. and Devel. Inst. for Molecular Electronics and Plant MICRON  
103460 Zelenograd, MICRON Corp., Russia

**Abstract** Possible structural complexes that are forming in the boundary layer under high-temperature thermal silicon oxidation are considered. In the framework of the boundary layer concept a mathematical model of the silicon-oxygen cluster polymerization kinetics is proposed. The influence of the diffusion promotion of these clusters on the percentage content of the SiO<sub>4</sub>-tetrahedral chains of various length in the SiO<sub>2</sub> bulk is observed.