

УДК 546.28

ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

В. А. Арсламбеков, И. Д. Казаринова и К. М. Горбунова

Статья представляет собой обзор работ, посвященных окислению кремния в различных газовых средах. Особое внимание уделено механизму образования и кинетике роста окисных пленок на кремнии при высокотемпературном окислении. Обсуждены литературные данные о составе и структуре образующейся пленки продуктов реакции, о зависимости скорости окисления от давления окисляющей среды и о возможном участии ионов кремния в процессе роста окисной пленки.

Библиография — 120 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	64
2. Кинетика роста окисных пленок на кремнии	65
3. Механизм образования окисных пленок	71
4. Состав и структура окисных пленок на кремнии	75
5. Зависимость скорости роста окисных пленок на кремнии от давления окисляющей среды	77
6. Природа диффундирующих частиц при окислении кремния в различных газовых средах	78

1. Введение

Интерес к окисным пленкам на кремнии связан с развитием полупроводниковой электроники с использованием этих пленок как для защиты поверхности полупроводниковых приборов, так и в качестве активных и пассивных элементов в кремниевых функциональных твердых схемах.

Многочисленные методы получения таких пленок в основном явились результатом эмпирических поисков. Наряду с методами термического¹⁻²³ и анодного²⁴⁻³⁰ окисления кремния разрабатывались и методы осаждения пленок двуокиси кремния из газовой фазы. Среди них получают распространение такие методы, как испарение окислов кремния в вакууме³¹⁻³⁷, катодное распыление и распыление в высоко-частотном разряде^{30, 36-39}, пиролизическое разложение кремнийорганических соединений^{30, 41-43}, метод химического переноса и гидролиза галогенидов кремния^{30, 44-50}.

Если при использовании окисных слоев в качестве масок в процессах диффузионного легирования или поверхностной защиты полупроводникового прибора имеет значение чистота окисла и его сплошность, то при использовании двуокиси кремния в качестве активного элемента, например в МОП-структурах (металл — окисел — полупроводник), большое значение приобретают электрические свойства как самой пленки, так, и особенно, границы раздела ее с полупроводником.

Такие свойства окисной пленки, как электропроводность и плотность заряда в объеме пленки, и на границах ее раздела с полупроводником, которые определяют параметры прибора и их стабильность, в основном зависят от условий образования окисла. Именно от физико-химических

условий протекания процесса (температуры, давления, окисляющей среды и др.) и соответственно формирования окисной пленки, а также границы раздела ее с полупроводником, зависят степень ее стехиометрического и структурного совершенства и определяемые этим электрические свойства МОП-структур.

В связи с изложенным существенное значение для получения пленок с заданными свойствами имеет детальное изучение механизма и кинетики роста окисных пленок, особенно на начальных стадиях их образования.

Поскольку одним из основных методов получения пленок двуокиси кремния является термическое окисление кремния, в данном обзоре будут рассмотрены вопросы, относящиеся к кинетике и механизму именно этого процесса.

2. Кинетика роста окисных пленок на кремнии

Начальная стадия реакции кремния с кислородом в том случае, если поверхность кремния хорошо очищена, должна заключаться в адсорбции газа такой поверхностью. В дальнейшем ходе реакции кислород в какой-то степени может растворяться в кремнии, затем будет происходить образование окисла в виде отдельных зародышей или сплошной пленки.

Во всех рассматриваемых в данной статье работах наблюдение за протеканием высокотемпературного процесса окисления начиналось не с атомарно-чистой поверхности кремния, а при наличии на ней тонкой окисной пленки, образовавшейся в процессе предварительной обработки исследуемых образцов.

Толщина этой пленки может быть различной. В зависимости от толщины, структуры и состава образовавшейся первичной окисной пленки, а также в зависимости от реальных условий окисления, дальнейший ее рост может подчиняться различным закономерностям.

Многочисленные исследования по изучению кинетики и механизма окисления различных металлов, обобщенные в ряде монографий⁵⁷⁻⁶⁰ показывают, что если низкотемпературному окислению в большинстве случаев свойственны логарифмические или обратнологарифмические закономерности, то высокотемпературное окисление чаще всего подчиняется временной зависимости параболического типа, отклонения от которой наблюдаются в ряде случаев на начальной стадии окисления. Параболический закон высокотемпературного окисления означает, как правило, что скорость окисления лимитируется скоростью диффузии реагирующих компонентов через окисную пленку. Теоретическое обоснование этого механизма, как известно, предложил Вагнер^{61, 62}. В основе его теории лежит представление о проводимости в ионных кристаллах и полупроводниках. Движение ионов через окисную пленку происходит за счет градиента концентрации катионов, который всегда существует благодаря постоянному обогащению поверхности окисного слоя кислородом, а внутренней границы — катионами. Теория Вагнера не касается начальных стадий окисления и ограничивается рассмотрением роста окисных пленок после достижения ими определенной толщины. Закономерностям начальной стадии окисления разные авторы дают различное толкование. Обсуждение этого вопроса будет дано после рассмотрения опубликованных данных по кинетике высокотемпературного окисления кремния.

Кинетические закономерности высокотемпературного процесса окисления монокристаллического кремния изучал ряд авторов в широком диапазоне температур и давлений с использованием различных методов исследования.

Так, Аталла и Танненбаум¹ исследовали процесс стабилизации поверхности кремния окисными пленками, выращенными при 1000° в атмосфере паров воды и кислорода.

Мак Адам и Гейл² изучали рост окисных пленок на кремнии, пользуясь оптическим методом измерения толщины окисла. Они установили, что при температурах от 500 до 950° результаты могут быть описаны параболическим законом роста пленки:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k}{n} \quad (1)$$

где n — число молекул кислорода, прореагировавших за время t , k — константа скорости окисления.

Бродский и Куббичотти³, используя для исследования процесса окисления кремния при $p_{O_2} = 200$ мм рт. ст. метод регистрации изменения давления кислорода во времени, получили при 950 и 1160° параболическую, а при 1015 и 1020° — логарифмическую зависимость вида

$$W = k \lg(1 + at), \quad (2)$$

где W — количество окислителя, израсходованного за время t , a , k — константы.

Рост окисла по логарифмическому закону авторы связывают с образованием стеклообразной окиси кремния, в которой градиент концентрации диффундирующих частиц изменяется не линейно, а согласно зависимости вида

$$\frac{c}{x} = -c_0 a e^{-ax} \quad (c_0 — \text{концентрация}$$

диффундирующих частиц на расстоя-

нии x от их отправной точки, a — коэффициент пропорциональности). Энергия активации процесса окисления оценивается в этой работе величиной $E = 26$ ккал/моль.

Лоу⁴ с помощью манометрического метода изучал кинетику окисления кремния при температурах от 727 до 1027° в интервале давлений сухого кислорода от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. При этих условиях скорость окисления описывается параболическим уравнением вида

$$n = 2k \left(\frac{t}{n} \right) + c, \quad (3)$$

где n — число молекул кислорода, прореагировавшего за время t , c , k — постоянные. По данным Лоу, $E = 36$ ккал/моль.

Эванс и Чаттерджи⁵, исследуя кинетику окисления кремния в сухом кислороде весовым методом, нашли, что в интервале температур от 1200 до 1400° она описывается параболическим законом ($E = 43$ ккал/моль).

По мнению авторов⁵, прямые, приведенные на рис. 1, не проходят, как это можно было ожидать, через начало координат потому, что при всех температурах скорость процесса на начальной стадии оказывается более высокой, чем следовало бы из параболического закона окисления.

Сах, Селло и Фремер⁶ получили параболический закон окисления кремния во влажном кислороде в интервале температур от 1200 до 1300° ($E = 34$ ккал/моль).

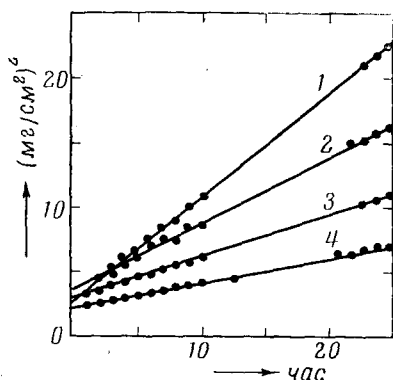


Рис. 1. Окисление кремния⁵: 1 — 1360°, 2 — 1303°, 3 — 1255°, 4 — 1201°.

Лигенза и Шпитцер⁷ в итоге изучения окисления кремния кислородом при $p_{O_2}=1$ атм и температуре 950° пришли к заключению, что кинетика окисления может быть описана следующим уравнением:

$$x^2 = 8,4 \cdot 10^{10} \cdot p^{1/2} \left[\exp \left(-\frac{40000}{RT} \right) \right] \cdot t, \quad (4)$$

где x — толщина окисла в Å, t — время в мин, p — давление в атм.

Позднее, Лигенза⁸, исследовав окисление кремния в паре высокого давления (25—500 атм) при температурах от 500 до 950° , показал, что рост окисной пленки протекает линейно во времени и скорость его прямо пропорциональна давлению пара.

Иех⁹ с помощью оптического метода определения толщины растущего окисла установил, что окисление кремния водяным паром при $p_{H_2O}=1$ атм и температуре 970° подчиняется параболическому закону.

Клауссен и Флоуэр¹⁰, пользуясь эллипсометрическим методом исследования, нашли, что окисление кремния в сухом, влажном кислороде и паре при 1200° также следует параболической зависимости.

Такого же рода закон роста окисной пленки на кремнии в атмосферах сухого или влажного кислорода, а также водяного пара в интервале температур от 1000 до 1200° вывел Дил¹¹, установив, что скорость окисления в водяном паре больше, чем во влажном и сухом кислороде. Ниже приводятся найденные Дилом значения энергии активации для указанных трех условий окисления:

Среда	Энергия активации (ккал/моль), вычисленная из данных измерений:	
	весовых	оптических
Сухой кислород	28,4	30,2
Влажный кислород (95% H ₂ O)	21,4	20,8
Водяной пар	20,0	19,9

Автор¹¹ отмечает, что в области температур $\sim 1000^\circ$ пленка окисла растет согласно закону

$$W^2 + k_1 W = k_2 t \quad (5)$$

где W — количество образовавшегося окисла, t — продолжительность окисления, k_1 , k_2 — константы.

В работе¹² изучали окисление кремния в сухом кислороде и паре при повышенных температурах. Получены следующие экспериментальные формулы, характеризующие кинетику роста пленок: в атмосфере водяного пара

$$x_0^2 = 3,35 \cdot 10^9 \cdot t \cdot \exp(-23000/RT) \quad (6)$$

в атмосфере сухого кислорода

$$x_0^2 = 4,84 \cdot 10^9 \cdot t \cdot \exp(-32200/RT) \quad (7)$$

где x_0 — толщина окисной пленки, t — время, R — газовая постоянная.

Фуллер и Стриетер¹³ исследовали окисление кремния в атмосфере водяного пара и сухого кислорода в интервале температур от 700 до 1200° . Для определения толщины окисного слоя авторы пользовались эллипсометром и таблицей интерференционных цветов. В обеих средах

для процессов, протекающих при температурах ниже 1070° , получен параболический закон роста окислов с энергией активации, равной 39 ккал/моль . Для процессов, протекающих при более высоких температурах, свойствен также параболический закон окисления, однако с меньшим значением энергии активации.

Ревесц и Цайнингер¹⁴ нашли, что окисление кремния в атмосфере водяного пара подчиняется параболической закономерности, если толщина образовавшейся пленки превышает 3000 \AA . Пленка меньшей толщины, по мнению авторов, растет согласно линейному закону.

В работе Сладкова¹⁵ с помощью поляриметрического метода изучалось окисление кремния на воздухе. В области температур от 300 до 560° автору вообще не удалось обнаружить окисла. В интервале температур от 560 до 950° окисление подчинялось линейному закону

$$d_1 = k_1 \tau + d_0 \quad (8)$$

где d_1 — толщина пленки, d_0 — начальная толщина пленки, τ — время, k_1 — константа.

При этом величина k_1 зависела от температуры следующим образом: $k_1 = at^2 + b$ (t — температура, a, b — постоянные).

Ход окисления кремния в области температур от 950 до 1000° , по мнению автора¹⁵, описывается параболическим законом:

$$d_2^2 = k_2 \tau + d_0^2 \quad (9)$$

где d_2 — толщина пленки, d_0 — толщина начальной пленки, k_2 — константа.

Эвиттс, Купер и Фляшен¹⁶, пользуясь оптическим методом исследования, нашли следующие закономерности, описывающие скорость роста окислов при температурах, больших и равных 1100° , и давлении, равном 1 атм :

В случае водяного пара

$$x^2 = 1,21 \cdot 10^9 \cdot t \cdot \exp(-18400/RT) \quad (10)$$

сухого кислорода

$$x^2 = 3,53 \cdot 10^9 \cdot t \cdot \exp(-30590/RT) \quad (11)$$

где x — толщина окисла, \AA ; t — время, сек.

Данные авторов¹⁶ по окислению кремния в сухом кислороде приведены на рис. 2.

Люкес и Шмидт¹⁷ изучали окисление монокристаллического кремния в атмосфере сухого кислорода при 1050 и 1300° , пользуясь оптическим методом, и получили параболическую закономерность роста окисной пленки (рис. 3):

$$d^2 = kt, \quad (12)$$

где d — толщина окисной пленки, t — время окисления, k — константа.

При этом параболическая константа скорости k в уравнении (12), согласно данным авторов, зависела от температуры не экспоненциально, а подчиняясь соотношению

$$k = A(T - T_0)^2 \quad (13)$$

где A — константа, $T_0 = 860^\circ$ (из опытных данных).

На рис. 4 в логарифмических координатах представлены данные Дила и Грова¹⁸ по окислению кремния в сухом кислороде, полученные с по-

мощью оптического метода определения толщины окисла. Наклон линий на графике соответствует показателю n в уравнении (14)

$$x_0^n = kt \quad (14)$$

где x_0 — толщина окисной пленки, t — время, k — константа.

Из рис. 4 видно, что значение n при 1200° приближается к 2, в то время как при более низких температурах и меньших толщинах окислов зна-

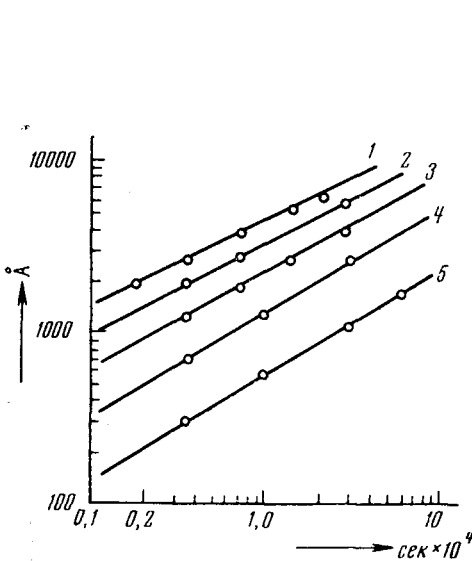


Рис. 2. Окисление кремния¹⁶: 1 — 1300° , 2 — 1200° , 3 — 1100° , 4 — 1000° , 5 — 900° .

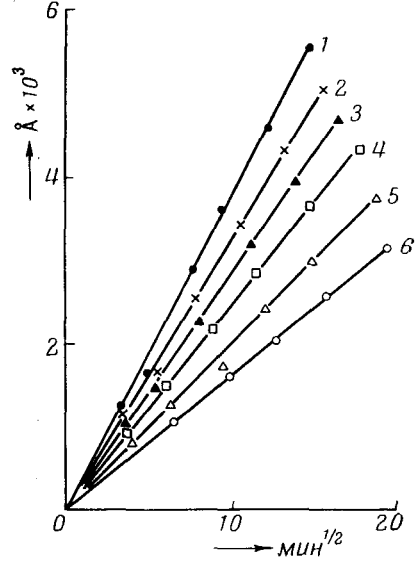


Рис. 3. Окисление кремния¹⁷: 1 — 1300° , 2 — 1247° , 3 — 1205° , 4 — 1150° , 5 — 1100° , 6 — 1050° .

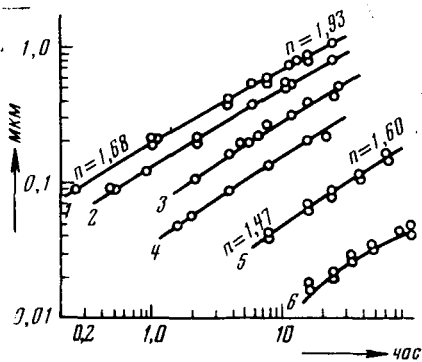


Рис. 4. Окисление кремния в сухом кислороде¹⁸: 1 — 1200° , 2 — 1100° , 3 — 1000° , 4 — 920° , 5 — 800° , 6 — 700° .

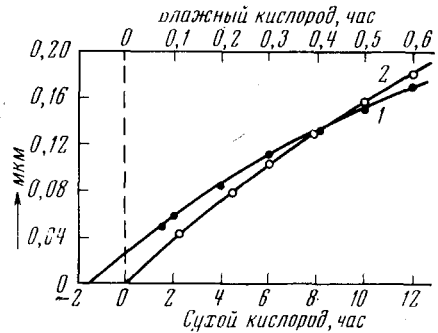


Рис. 5. Окисление кремния в сухом и влажном кислороде¹⁸: 1 — сухой, 2 — влажный кислород

чение n сначала уменьшается до величины 1,5 и затем снова увеличивается. Это обстоятельство указывает на то, что данные этих авторов не могут быть описаны простым степенным законом. Рис. 5 демонстрирует различие кинетики окисления кремния в сухом и влажном кислороде. Кривая, характеризующая кинетику окисления в сухом кислороде, пересекает ось ординат при $x_0 = 250$ Å. Авторы делают вывод, что такой ход

кривой вызван либо наличием на поверхности кремния до начала отсчета пленки окисла определенной толщины, либо проявлением на первом этапе процесса механизма окисления иного типа. Поскольку при окислении кремния во влажном кислороде не наблюдалось какой-нибудь первичной окисной пленки, авторы при объяснении данных, полученных при окислении в атмосфере сухого кислорода, придерживаются второй точки зрения. Из рис. 6 видно, что в сухом кислороде при 700° в начале процесса скорость окисления была выше.

Авторы¹⁸ считают, что кинетика окисления кремния в широкой области температур и давлений при действии кислорода или водяного пара следует закономерности вида

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (15)$$

где x_0 — толщина окисной пленки, t — время, A , B , τ — константы реакции окисления.

Согласно Плискину¹⁹, окисление кремния в атмосфере водяного пара также подчиняется линейно-параболическому закону.

В работе²⁰ исследовалась кинетика роста пленок SiO_2 на кремнии в смеси водяного пара с кислородом и аргоном при температурах от 850 до 1217° и парциальных давлениях воды от $4,6$ до 355 мм рт. ст. В указанной области температур авторы наблюдали смешанный линейно-параболический закон окисления вида

$$Ax + Bx^2 = t \quad (16)$$

где x — толщина окисла, t — время, A , B — константы.

Хикару и Дзенти²¹ приводят данные о влиянии обработки поверхности образца, степени влажности окислительной среды и кристаллографических характеристик исследуемой плоскости кристалла на скорость окисления кремния. Разницы в скоростях окисления образцов, механически и химически полированных, не обнаружено. С увеличением степени влажности скорость

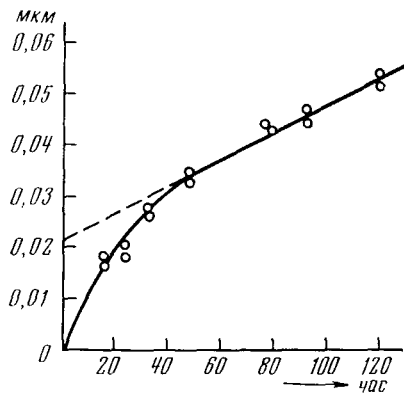


Рис. 6. Окисление кремния в сухом кислороде при 700° ¹⁸.

окисления увеличивалась. Для температур от 995 до 1050° скорость окисления изменялась в зависимости от ориентации исследуемой плоскости кристалла следующим образом: $v_{[111]} = v_{[11\bar{0}]} > v_{[100]}$. Найдено, что величина энергии активации окисления претерпевает изменение при переходе в область температур до 1100° . Авторы приходят к выводу, что в области низких температур механизм процесса окисления иной и рост окисной пленки не следует квадратичному закону.

По данным работы Май Чао Чена²², при последовательном окислении кремния в сухом, влажном кислороде и водяном паре при 1150° соблюдается параболическая закономерность роста окисной пленки, при этом скорости соответствующих процессов изменяются следующим образом: $v_{\text{пар}} > v_{\text{вл. к.}} > v_{\text{сух. к.}}$.

Буркхард и Грегор²³, определяя объем кислорода, расходуемого на окисление, по положению в измерительной трубке ртутного затвора, и принимая интерпретацию процесса окисления, предложенную Дилом и Гровом¹⁸, приписывают линейно-параболическую закономерность росту окисных пленок до толщин, равных 5000 — 6000 Å.

3. Механизм образования окисных пленок

Анализ литературных данных по термическому окислению кремния показывает, что при высоких температурах рост окисной пленки следует временной зависимости параболического типа, отклонения от которой наблюдает ряд авторов^{5, 11, 13, 18, 23} на начальных стадиях процесса окисления.

Многие авторы пытаются объяснить процесс образования первичных окисных пленок на кремнии, основываясь на механизме образования тонких окисных пленок, предложенном Кабрерой и Моттом⁶³. В этом механизме предполагается, что в пленке окисла, образовавшейся в процессе хемосорбции, электроны металла, движущиеся независимо от ионов, пройдя через тонкий слой окисла, либо путем туннельного эффекта, либо в результате термоионной эмиссии, реагируют на внешней поверхности пленки, т. е. на границе окисел — газ, с кислородом, образуя анионы кислорода. Катионы металла, соответственно, образуются на границе раздела металл — окисел. В результате, по мнению этих авторов, внутри окисной пленки создается сильное электрическое поле, способствующее переносу положительных ионов к поверхности раздела окисел — газ. При этом скорость переноса ионов должна проходить с экспоненциальной зависимостью от напряженности поля, и процесс окисления соответственно описываться обратно-логарифмическим уравнением.

В последнее время появилась работа Мотта и Фелнера⁶⁴ с учетом представлений Элея и Вилкинсона⁶⁵ о роли структурного фактора в процессе окисления на случай, когда рост окисной пленки осуществляется за счет миграции кислорода через окисный слой.

Другие авторы^{4, 13} связывают отклонение от параболического закона на начальной стадии окисления с возникновением пространственного заряда, согласно представлениям Энгеля и Хауффе^{66–68}. В соответствии с этими представлениями, при хемосорбции происходит обмен носителями заряда между адсорбирующейся молекулой газа и полупроводником и, следовательно, уже эта стадия приводит к зарядению поверхности. В результате в приповерхностном слое полупроводника образуется пространственный заряд, приводящий к появлению диффузионного потенциала, возникающего из-за неодинаковой подвижности электронных и ионных дефектов по толщине окисла. По мнению этой группы авторов, пока толщина растущего слоя сравнима с областью пространственного заряда, влияющего на диффузию ионов, обуславливающей рост пленки, параболический закон окисления не должен иметь места.

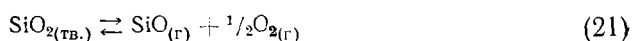
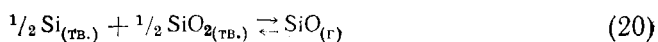
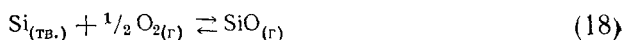
Дил и Гров¹⁸, используя модель процесса окисления, предложенную Эвансом^{57, 69}, полагают, что при «малых» временах, продолжительность которых определяется конкретными условиями окисления, должен действовать линейный закон роста окисла. Эванс же, интерпретируя выведенное им уравнение вида

$$k_1 y^2 + k_2 y = k_3 t + k_4 \quad (17)$$

где y — толщина окисной пленки, t — время, k_1, k_2, k_3, k_4 — константы, считал, что при малых значениях t и y уравнение (17) становится простым параболическим уравнением, а при больших значениях t и y оно может стремиться к прямолинейному уравнению.

Рост окисной пленки, согласно линейному закону, возможен в том случае, если с течением времени произойдет растрескивание окисла из-за разности объемов окисла и металла. В таком случае кислород получит

свободный доступ к поверхности металла и стадией, определяющей скорость протекания процесса окисления, будет реакция на границе окисел — газ. Следует отметить, что линейная закономерность роста окисла возможна также при очень низких давлениях кислорода, когда подводимый кислород не успевает компенсировать потерю кислорода во время реакции его с катионами, проходящими через пленку окисла, что наблюдалось, например, в работе Гульбранзена, Эндрю, Брассарта⁷⁰. В этой работе весовым методом исследовано окисление кремния при давлениях кислорода, равных $9 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. и температурах 1100, 1200, 1300°. Авторы предлагают 4 уравнения для описания реакций, имеющих место при окислении кремния:



Только при давлении $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-1}$ и температуре 1100° было найдено маленькое увеличение веса, указывающее на образование на поверхности слоя окисла по реакции (19). При всех других режимах наблюдалось уменьшение веса в результате образования летучей монооксида по реакции (18). В работе⁷⁰ установлена линейная зависимость скорости окисления от скорости потока и давления кислорода. Авторы делают вывод, что скорость окисления при низких давлениях кислорода является функцией главным образом давления и скорости газового потока и почти не зависит от температуры. Определяющим скорость процесса в этом случае является перенос газа к поверхности образца.

Анализ первичной стадии окисления будет неполным без учета значения активных мест поверхности металла, роль которых может быть очень существенной, особенно при рассмотрении влияния на процесс окисления давления окисляющей среды.

Арсламбеков⁷¹ рассматривает кинетику образования и роста первичной окисной пленки с позиций кинетической теории. Скорость процесса в этом случае может быть представлена уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (N_0 + N_{\text{диф.}} - n) \cdot \sigma \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \quad (22)$$

где N_0 — начальное количество активных атомов металла на поверхности, $N_{\text{диф.}}$ — количество активных атомов металла, вышедших на поверхность в результате диффузионного процесса, n — число прореагировавших атомов металла, σ — эффективное сечение реакции атом металла — молекула газа, Z — число ударов молекул кислорода, приходящихся на 1 см² поверхности, t — время.

Решение этого уравнения для низких температур и небольших давлений, т. е. для тех условий, при которых можно проследить процесс образования тонких окисных пленок, имеет вид

$$n = N_0(1 - e^{-kt}) \quad (23)$$

где $k = 6 \cdot 10^6 \frac{p}{\sqrt{T}} \cdot e^{-E/RT}$ — постоянная скорости, p — давление в мм рт. ст., E — энергия активации, T — температура в °К.

На основании теоретических представлений, развитых в работах⁷¹⁻⁷³, Арсламбеков предложил механизм образования окисной пленки, описы-

вающий процесс взаимодействия атомарно-чистой поверхности металла с кислородом с учетом локальных перегревов.

При элементарном акте взаимодействия молекулы газа с поверхностью металла вся теплота реакции выделяется в ничтожно малом объеме, что приводит к локальному повышению температуры. Следующая молекула газа, попадая в зону локального перегрева, вступает в реакцию с большей вероятностью, чем на холодных участках. Это приводит к дополнительному выделению тепла и повышению температуры поверхности. Последняя будет повышаться до наступления стационарного состояния, при котором количество поступающего за счет реакции тепла окажется равным количеству тепла, отводимого за счет теплопроводности металла.

При малых давлениях кислорода частота ударов о поверхность мала, поэтому за время между двумя последующими ударами молекул кислорода в одну и ту же зону теплота от каждого элементарного акта взаимодействия успевает полностью рассеяться. Каждая новая молекула кислорода при этом реагирует с холодной поверхностью, поэтому процесс образования окисной пленки должен протекать относительно медленно и толщина образовавшейся пленки может оказаться очень малой (всего несколько монослоев).

Следует отметить, что во всех рассмотренных выше теориях образования первичных окисных пленок не уделено внимания вопросу роли типов кристаллической решетки окисляемого металла и окисла, а также вопросу о кристаллохимических соотношениях между ними. Вместе с тем именно при учете кристаллохимического соответствия структур металла и окисла выявляются существенные черты реального механизма образования окисных слоев на металлах.

Согласно кристаллохимической теории окисления Данкова^{74, 75}, установление стехиометрического соотношения между компонентами происходит уже при образовании мономолекулярного слоя окисла. При этом своеобразие первичной стадии окисления заключается в том, что на этом этапе осуществляется непосредственный контакт кислородных молекул с химически несвязанными атомами металла, в то время как на последующих стадиях молекулы O_2 встречают на поверхности химическое соединение M_xO_y .

Характерной особенностью процесса окисления, наблюдаемого при протекании его в условиях комнатной температуры, является наступление предела утолщения окисной пленки, причем этот предел находится в области субмикроскопических толщин. В предложенном Данковым механизме образования окисных пленок предельной толщины предполагается, что рост пленки окисла в условиях умеренных температур, связанный с необходимостью диффузии компонентов через окисел, оказывается возможным благодаря возникновению дефектных мест в решетке окисла. Последнее является результатом несогласованного роста множества блоков окисла, составленных из стехиометрических насыщенных образований.

Исходя из представлений о происходящем во времени снижении концентрации дефектов, ответственных за диффузию, а следовательно, за скорость образования окисла, Данков вывел уравнение, характеризующее изменение толщины окисла со временем, указывающее на наличие предела окисления:

$$y^2 = \frac{2k''}{k} (1 - e^{-kt}), \quad (24)$$

где y — толщина окисла, k'' , k — константы, t — время.

Развитием принципа ориентационного и размерного соответствия Данкова применительно к твердофазным химическим реакциям является предложенная Архаровым⁷⁶ схема зарождения первичного кристалла химического соединения. Согласно этой работе, при взаимодействии металла с газом происходит образование пересыщенного твердого раствора, в объеме которого формируется первичный зародыш окисной фазы.

Причины и условия зародышеобразования окисной фазы на поверхности металла при взаимодействии его с окисляющей средой рассмотрены также в работах^{58, 77, 78}.

В работе⁷⁹ предложена следующая схема роста окисных пленок на кремнии в сухом кислороде. В начальный момент окисления вокруг дефектов поверхности кремния (таких, как атомы примеси, дислокации, искажения решетки и т. д.) формируются островки окисла. Впоследствии каждый островок расширяется, приобретая плоскую форму поверхности. Верхний слой таких участков состоит из SiO_2 , внутренний — из набора низших окислов кремния. Возникающие вторичные выступы между островками окисла при дальнейшем окислении разрастаются, объединяются друг с другом и при достаточно длительном процессе полностью покрывают поверхность Si.

В работе Арсламбекова, Казариновой и Горбуновой⁸⁰ приводятся экспериментальные данные по кинетике окисления кремния при температурах от 700 до 1180° и давлении кислорода от 10 до 320 мм рт. ст., полученные методом непрерывного взвешивания с использованием автоматических вакуумных микровесов. В этой же работе проведен теоретический анализ кинетики роста окисных пленок на кремнии с учетом дефектов, возникающих в окисной пленке в процессе первичной стадии окисления, а также с учетом возможной встречной диффузии кислорода и металла через окисел. Полученные экспериментальные данные хорошо описывает выведенное кинетическое уравнение, учитывающее ряд возможных стадий высокотемпературного процесса окисления:

$$(Q + Q_0)^2 = 2kt + 2A\tau_a(1 - e^{-t/\tau_a}) + 2B\tau_b(1 - e^{-t/\tau_b}) + Q_0^2 \quad (25)$$

где Q — количество поглощенного в процессе окисления кислорода, Q_0 — количество кислорода, поглощенного в первичной стадии окисления, k — параболическая константа скорости окисления, t — время, A, B — коэффициенты, учитывающие влияние избыточной концентрации дефектов на диффузию компонентов (кислорода и кремния соответственно), τ_a, τ_b — постоянные времени релаксации неравновесных дефектов кислорода и кремния соответственно.

Вытекающий из выведенной в этой работе закономерности ускоренный — по сравнению с параболическим — при малых толщинах ($t < 3\tau$) рост окисной пленки, обусловлен наличием избыточных дефектов строения, возникших на первичной стадии процесса взаимодействия кремния с кислородом. При достижении равновесного для данной температуры значения концентрации дефектов, когда $t > 10\tau$, экспоненциальные члены становятся намного меньше единицы, и рост окисной пленки будет описываться параболическим уравнением вида

$$Q^2 + 2QQ_0 = 2kt + c \quad (26)$$

где

$$c = 2A\tau_a + 2B\tau_b + Q_0^2 \quad (27)$$

4. Состав и структура окисных пленок на кремнии

Надежное установление механизма процесса окисления связано с необходимостью сопоставления непрерывного контроля за изменением веса образца в течение достаточно длительного времени с данными о составе и структуре продуктов реакции.

Детальный анализ природы окисных пленок на кремнии затруднен ввиду их аморфной структуры, установленной рядом авторов^{81–86} с помощью рентгено- и электронографического методов анализа.

В работе Павлова и Шитовой⁸⁷ проведены электронографические исследования пленок на кремнии, возникших в условиях окисления его в парах воды под давлением ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25 \text{ атм}$, температура 650°) и в плазме высокочастотного разряда с использованием в качестве исходного продукта тетраметоксисилана. Известно, что в зависимости от температуры и давления кристаллическая двуокись кремния может существовать в различных структурных модификациях: кварц (α , β), тридимит (α , β , γ) и кристобалит (α , β)⁸⁸, основой которых, как показал рентгеновский анализ⁸⁹, являются тетраэдры SiO_4 , сцепленные вершинами и расположенные в пространстве по определенному закону. В структуре кристобалита они образуют замкнутые полости, в структуре тридимита — оставляют каналы, пронизывающие всю структуру. Как показано в работе⁸⁷, независимо от способа получения, все пленки имели аморфную структуру, ближний порядок которой совпадал как со структурой β -кристобалита, так и со структурой β -тридимита. Опыты по диффузии бора и фосфора при 1200° дали очень низкие значения коэффициентов диффузии ($10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$) для всех видов пленок⁹⁰, поэтому авторы считают наиболее вероятной с энергетической точки зрения структуру кристобалита.

Ревец⁸⁴ исследовал структуру пленок, полученных различными способами: термическим окислением во влажном и сухом кислороде, анодным окислением и пиролитическим разложением тетраэтилоксисилана. Во всех случаях дифракционные картины содержали только диффузионное кольцо — «гало», — свидетельствующее об аморфной структуре окисла. Ревец считает, что небольшие кристаллиты, которые могут образоваться на начальной стадии роста окисла при наличии на поверхности кремния выступов и трещин, способствующих образованию зародышей кристаллической фазы, впоследствии «выталкиваются» к поверхности окисла и перестают служить центрами кристаллизации. Автор обращает внимание на то, что коэффициенты преломления и поглощения полученных пленок в ИК-области спектра очень сходны с таковыми для стеклообразного кремнезема, структура которого близка к кристобалиту. По мнению Ревца, образующийся «стеклообразный» окисел представляет собой некристаллический, химически однородный материал, характеризующийся ближним порядком с наличием связей Si—O .

Таким образом, согласно современным представлениям^{30, 91}, аморфный кремнезем представляет собой разупорядоченную трехмерную сетку тетраэдров, состоящих из кремния и кислорода, которые касаются только своими вершинами, но не ребрами или гранями. Тетраэдры в кварцевом стекле и кристаллическом кварце подобны друг другу, но в стекле они образуют неупорядоченную сетку, а в кристаллическом кварце — правильную решетку, при этом даже в кварцевом стекле многие из тетраэдров группируются в шестиугольные кольца, характерные для кристаллического кварца. Согласно современным представлениям о стеклообразном состоянии, расположение тетраэдров не является совершенно хаотичным⁹²; ближний порядок в сетке тетраэдров может характеризоваться областями кристалличности размерами от 10 до 100 Å. Поэтому

для описания структуры стекол пользуются терминами «решетка кварца», «вакансия», «межузельные атомы» и т. д.

При рассмотрении вопроса о фазовом составе образующихся на кремнии окисных пленок следует иметь в виду, что поскольку свободная энергия поверхности раздела кремний — кислород отлична от таковой для объема материала, то имеется вероятность того, что в этой области могут образовываться соединения, неустойчивые в объеме материала. Поэтому пленки, образованные на поверхности, могут по своим термодинамическим характеристикам существенно отличаться от того же вещества в компактном виде.

В настоящее время установлено существование следующих окислов кремния: SiO , Si_2O_3 , SiO_2 и Si_3O_4 .⁹³

Литературные данные, касающиеся вопроса о природе твердой моноокси кремния, разноречивы. Большинство авторов на основании рентгеноструктурных исследований рассматривают ее как аморфное вещество^{94–97}. Некоторые исследователи считают ее тонкой (субрентгенографической) смесью кремния и кремнезема^{98–100}, но прямых доказательств этой гипотезы не приводят. Лишь в работах^{101, 102} содержатся указания о том, что препараты SiO обладают кубической решеткой с периодом $a=5,16 \text{ \AA}$.

Ценную информацию о свойствах моноокси кремния могут дать оптические методы исследования, особенно в ИК-области^{103–106}. В работах^{104–106} отмечено, что оптические свойства конденсированной пленки моноокси кремния существенно отличаются от свойств пленок как элементарного кремния, так и двуокси кремния. Йорк¹⁰⁷ считает, что на основе данных спектров поглощения окисных пленок кремния в УФ-видимой и ИК-областях, можно установить количественные соотношения фаз SiO , Si_2O_3 и SiO_2 в пленках, полученных конденсацией в вакууме. Анализ ИК-спектра поглощения, согласно данным работы¹⁰⁸, указывает на то, что в окисных пленках, осажденных в высоком вакууме при повышенной температуре источника, содержится SiO , а пленки, полученные при низком вакууме и невысокой температуре источника включают Si_2O_3 . Литвинова и др.⁹³ отмечают возможность существования в компактном состоянии кроме фазы SiO также фаз Si_2O_3 , Si_3O_2 и Si_3O_4 . Объектами исследования служили препараты окислов кремния, полученные конденсацией паров SiO в вакууме. Более богатые кислородом, чем SiO , пленки окислов были получены в условиях незначительного подвода воздуха в вакуумную камеру печи. Состав фаз устанавливался с использованием методов прецизионного химического анализа, рентгеновского микроанализа и контролировался проведением окисления в условиях взвешивания. Авторы пришли к выводу, что газообразная моноокись SiO при конденсации способна непосредственно переходить в твердое состояние, однако для предохранения ее от диспропорционирования необходимо обеспечить достаточно высокую скорость охлаждения паров SiO . По мнению авторов, моноокись SiO , закись-окись Si_3O_4 и окись Si_2O_3 устойчивы только при высоких температурах, они обладают высокой упругостью паров и в твердом виде могут существовать бесконечно долго, но находиться при этом в метастабильном состоянии.

Сладкова¹⁵ объясняет увеличение показателя преломления окисных пленок на кремнии с величины, равной 1,48 до 1,55 тем, что в некоторых случаях в пленках, образующихся на поверхности кремния имеется фаза SiO .

В работах^{109, 110} сделана попытка установить фазовый состав окисных пленок, образующихся при термическом окислении кремния в сухом кислороде, путем анализа данных, характеризующих процесс испарения

этих пленок. Известно, что сам кремний и некоторые его окислы обладают заметной летучестью. Если теплоты испарения для отдельных фаз заметно различаются, то, проводя исследование в широком интервале температур, можно иногда выявить области, в которых кинетика суммарного процесса будет определяться испарением одной из этих фаз. В том случае, если окисная пленка состоит из нескольких фаз с различными по величине теплотами испарения, на графике температурной зависимости констант скоростей испарения (в координатах $\lg k - \frac{10^4}{T}$) должны на-

блюдаться изломы. В обеих работах анализ зависимости скорости испарения от температуры действительно выявил три области, соответствующие процессам испарения, протекающим в интервале температур 810—1010, 1010—1082, 1082—1150° (рис. 7).

Теплоты испарения, рассчитанные по экспериментальным данным в указанных областях, оказались равными соответственно ~ 60 , ~ 145 и ~ 117 ккал/моль. Микроскопический анализ поверхности кремния после окисления, проведенный в работе¹¹⁰, свидетельствовал о большей дефектности структуры окисной пленки, вызванной, вероятно, сменой температурных режимов в процессе окисления и длительностью проведения опытов. По-видимому, наличие в окисной пленке микропор и трещин и является причиной того, что уже при температуре порядка 950° наблюдалось уменьшение веса образца, вызываемое испарением монооксида кремния, находящейся под слоем двуоксида кремния. Этим предположением можно объяснить и различие в данных о течении процесса испарения окисных пленок с поверхности кремния в его начальной стадии, полученных в работах^{109, 110}.

Таким образом, окисная пленка на кремнии, как и на большинстве металлов, состоит из нескольких окислов: наружный слой является двуокисью, а внутренний представляет собой монооксид кремния.

5. Зависимость скорости роста окисных пленок на кремнии от давления окисляющей среды

Для детального понимания процесса высокотемпературного окисления кремния необходимо знать зависимость скорости реакции от давления окисляющей среды.

Если скорость окисления лимитируется адсорбцией, то реакция обычно сильно зависит от давления кислорода. В предельных условиях при очень низких давлениях кислорода скорость реакции окисления пропорциональна скорости столкновений кислорода с поверхностью и, следовательно, давлению кислорода. При более высоких давлениях кислорода скорость окисления часто пропорциональна $(p_{O_2})^{1/2}$. Это наблюдается, в частности, в реакциях окисления, подчиняющихся линейной

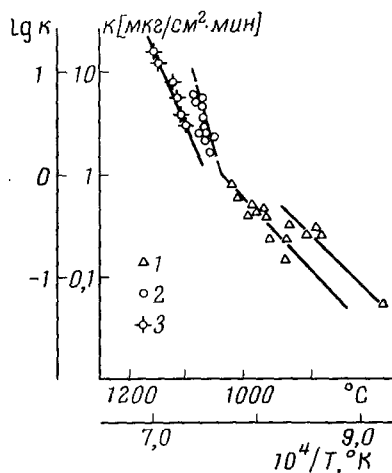


Рис. 7. Испарение окисных пленок на кремнии, полученных окислением в сухом кислороде при $p_{O_2} = 40$ мм рт. ст. в интервале температур 816—916° в течение 44 час.¹¹⁰: 1 — испарение SiO, 2 — испарение SiO₂, 3 — испарение Si.

закономерности, когда скорость реакции определяется процессами на границах фаз.

Лоу⁴ считает, что параболическая константа скорости окисления для тонких окисных слоев (100—1000 Å) описывается уравнением вида:

$$k = k_0 \ln p_{O_2} + \text{const} \quad (28)$$

где k — константа скорости окисления; p_{O_2} — давление кислорода.

Более сильная зависимость скорости окисления кремния от давления кислорода, отражаемая эмпирическим уравнением (29), была установлена в работе¹⁰⁹:

$$x^2 = 1,1 \cdot 10^6 \cdot t \cdot p^{3/2} \cdot e^{-40000/RT} \quad (29)$$

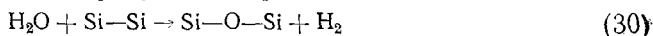
где x — толщина окисной пленки в Å, p — давление кислорода в мм рт. ст., t — время в мин.

6. Природа диффундирующих частиц при окислении кремния в различных газовых средах

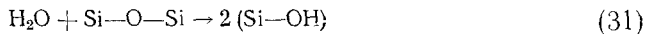
Выяснению вопроса о природе диффундирующих частиц при окислении кремния в различных газовых средах посвящен ряд работ^{7, 8, 30, 83, 111-113}.

Некоторые авторы³⁰ полагают, что при окислении кремния водяным паром первые слои окисла образуются за счет хемосорбции воды. Так как эти слои препятствуют дальнейшему контакту воды с кремнием, реакция идет либо между поверхностными атомами кремния, связанными в кристаллической решетке, и молекулами воды, находящимися в междоузлиях окисла, либо между промежуточной группой гидроокиси кремния и кремнием.

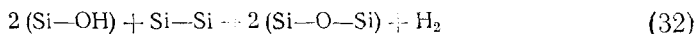
В первом случае окисел образуется по реакции



Во втором случае протекают следующие реакции: вблизи границы газ — окисел



на границе окисел — кремний



В обеих реакциях образования окисла, описываемых уравнениями (30) и (32), взаимодействующие с кремнием гидроксильные группы должны продиффундировать через слой окисла, чтобы достичь границы раздела окисел — кремний.

При этом предполагается, что водород, скорость диффузии которого достаточно большая ($D_{(H_2)}^{1050^\circ} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$), диффундирует через слой окисла к границе раздела окисел — газ.

Если при окислении кремния в атмосфере водяного пара происходит образование рыхлого слоя окисла, процесс диффузии гидроксильных групп или молекул воды облегчается. В таком случае процессом, тормозящим окисление, может оказаться реакция диффундирующих частиц с кремнием. Подтверждением того, что скорость реакции является фактором, лимитирующим процесс окисления, может, по мнению авторов, служить зависимость скорости окисления от кристаллографических характеристик окисляемой поверхности, особенно четко проявляющаяся при высоких давлениях пара и низких температурах. При этом $v_{[110]} > v_{[111]} > v_{[100]}$, где v — величина скорости окисления соответствующих граней.

Присутствие примесей на поверхности и в объеме полупроводника может привести к возникновению в окисле пор молекулярного размера, микротрещин, дислокаций и других нарушений и неоднородностей. При этом поры и трещины делают слой окисла проницаемым для газов^{115–118}, что не может не оказать влияния на закономерности роста окисла.

При окислении паром наличие примесей в объеме кремния может влиять как на скорость поверхностной реакции окисления, так и на коэффициент диффузии реагирующих частиц. Например, фосфор преимущественно влияет на скорость поверхностной реакции: сильно легированная поверхность окисляется быстрее, чем слабо легированная¹¹⁸. На кремнии, легированном бором, растущий окисел «вытягивает» большое количество бора из объема кремния¹¹⁹. Возрастающая при этом дефектность решетки окисла способствует ускорению диффузии компонентов реакции через окисел.

В условиях длительного окисления при давлениях ~ 100 атм возможно растворение окисла в парах воды⁶. При еще более высоких давлениях поверхность кремния травится в результате интенсивного протекания этого процесса.

В работе²⁰ в результате изучения окисления кремния в смеси паров воды, кислорода и аргона установлено, что содержание воды в газовом потоке является наиболее важной переменной, определяющей при данной температуре скорость роста окисла. Изменение соотношения парциальных давлений воды и кислорода может вызвать существенное изменение кинетики процесса окисления. Так, энергия активации реакции окисления во влажном кислороде снижается с увеличением концентрации паров воды. В водяном паре процесс протекает намного быстрее, чем во влажном или сухом кислороде, а скорость окисления во влажном кислороде выше, чем в сухом.

Выяснение природы диффундирующих частиц в окисле при взаимодействии кремния с кислородом проводилось с использованием различных методов^{83, 112, 113}.

Так, Карубе, Яомото и Кэмигава¹¹² наносили на окисленную поверхность образца радиоактивную метку из ^{32}P . Затем проводили повторное окисление при тех же условиях (в потоке кислорода при 1250°). Стравливая последовательно слои окисла, по значению радиоактивности, определяли распределение диффундирующих частиц. При этом авторы исходили из следующих соображений: если при повторном окислении диффундирует кремний, то он будет реагировать на границе раздела с газом и поверхность с радиоактивной меткой будет покрываться вновь выращенным окислом. Если процесс протекает за счет диффузии кислорода, то химическая реакция произойдет на границе $\text{Si}-\text{SiO}_2$, а поверхность окисла, полученная при первом окислении будет оставаться границей раздела газ — окисел.

Результаты эксперимента подтвердили второй механизм, согласно которому процесс окисления протекает за счет переноса кислорода через решетку окисла.

Йоргенсен¹¹³ использовал сочетание метода нанесения на поверхность метки из Pt с наложением электрического поля. С этой целью на поверхность кремниевого кристалла с удельным сопротивлением $1000 \text{ см} \cdot \text{см}$ наносили слой платины толщиной 1 мк . На платину напыляли слой монооксида кремния, окисленный затем до двуоксида. Положение метки определяли измерением сопротивления. Неизменность сопротивления между меткой и кремнием при окислении свидетельствовала бы о том, что платина остается на границе металл — окисел и продукт окисления образуется над платиной. Опыт показал, что сопротивление перед окислением

равнялось 4000 ом, а после окисления 6000 ом. На основании этих результатов автор сделал вывод, что в процессе окисления кислород диффундирует через напыленный слой SiO , платину и слой SiO_2 , образованный в ходе процесса и затем реагирует на границе окисел — кремний. Для выяснения того, в виде атомов или ионов кислород диффундирует в окисле, Йоргенсен провел опыты, результаты которых показали, что электрическое поле, приложенное перпендикулярно поверхности кремния, влияет на скорость окисления. Оно ускоряет окисление в том случае, если на границе Si-SiO_2 кремний находится при более положительном потенциале, чем на границе $\text{SiO}_2\text{-O}_2$, что свидетельствует о том, что кислород диффундирует в виде отрицательно заряженных ионов.

Однако Лаверти и Риан¹²⁰, проведя аналогичные исследования при разных давлениях кислорода, пришли к выводу, что помимо ионной составляющей, в диффузионном потоке, обуславливающем рост окисной пленки, участвует и нейтральный кислород в молекулярном виде.

Балк, Алиота и Грегор⁸³ методом электронной микроскопии изучали структуру поверхности кремния, термически окисленного в сухом кислороде и в парах воды. Было установлено, что рельеф исходной поверхности кремния на первых стадиях сохраняется на внешних слоях окисла, в то время как внутренняя поверхность после снятия окисла оказывается сглаженной. Авторы объясняют это явление тем, что как в случае сухого кислорода, так и в случае водяного пара, реакция окисления протекает на границе кремний — окисел и, следовательно, диффундирующими частицами, ответственными за рост окисла, являются частицы кислорода.

Во всех указанных выше работах по выяснению природы частиц, диффундирующих через окисел, процесс взаимодействия кремния с кислородом происходил при атмосферном давлении газа. При этом, утверждая, что рост окисных пленок осуществляется при этих условиях преимущественно за счет диффузии кислорода, авторы рассмотренных работ не исключают возможности диффузии кремния.

В работе⁸⁰ при выяснении влияния давления на кинетику окисления кремния найдено, что с понижением давления величина энергии активации процесса окисления возрастает. Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены на основании следующих соображений. При повышенных давлениях кислорода скорость окисления кремния определяется, в основном, диффузией кислорода через окисную пленку. При изменении давления кислорода изменяется его концентрация в поверхностном слое окисла, что приводит к изменению разности концентрации кислорода на границах газ — окисел и окисел — кремний. Это обстоятельство должно привести к изменению общего диффузионного потока, а следовательно, и к изменению константы скорости окисления k . При этом, разность концентраций кремния на границах раздела, так же как градиент химического потенциала практически от давления кислорода почти не зависит. При сильном уменьшении давления кислорода в системе соотношение диффундирующих атомов кремния и кислорода, участвующих в образовании окисной пленки, сильно изменится. Есть основание полагать, что при некотором критическом давлении кислорода в системе количество диффундирующего на единицу кремния кислорода может стать соизмеримым с количеством диффундирующего в единицу времени кремния. Дальнейшее понижение давления кислорода может привести к тому, что процесс в основном будет определяться диффузией атомов кремния. Так как величины энергии активации диффузии кислорода и кремния различны, следует ожидать и изменения эффективной энергии активации процесса окисления в целом, что и наблюдается на опыте⁸⁰.

* *
*

Рассмотренный комплекс сложных явлений, протекающих при окислении кремния, делает понятным обнаруживаемое на практике различие в свойствах окисных пленок, полученных при различных режимах, и указывает на возможность целенаправленного регулирования ряда их свойств. Прежде всего это вытекает из зависимости диффузионных потоков кремния и кислорода от условий ведения процесса. В соответствии с этим должна сдвигаться зона, где с наибольшей вероятностью реализуется собственно химическое взаимодействие, находящееся в соответствии с кинетическими измерениями. В соответствии с этим осуществляется в слое окисла и распределение тепла.

Смещение областей протекания реакции и выделения тепла, естественно, должно влиять на характер распределения напряжений в окисле, так же как и дефектов строения, ответственных за электрические свойства системы.

Существенное взаимодействие на свойства окисных слоев могут оказать и условия первичного взаимодействия кислорода с кремнием, механизм которого также рассмотрен в настоящем обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Atalla, E. Tannenbaum, S. Scheibner, *Bell System Techn. J.*, **38**, 749 (1959).
2. McAdam, G. W. Geil, *J. Research Natl. Bureau Standart*, **28**, 593 (1942).
3. M. B. Brodsky, D. Cubicciotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3997 (1951).
4. J. T. Law, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1200 (1957).
5. J. W. Ewans, S. K. Chatterji, Там же, **62**, 9, 1064 (1958).
6. C. T. Sah, H. Sello, D. A. Fremere, *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 288 (1959).
7. J. R. Ligenza, W. G. Spitzer, Там же, **14**, 131 (1960).
8. J. R. Ligenza, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 73 (1962).
9. T. H. Jeh, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2849 (1962).
10. B. H. Claussen, M. Flower, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 983 (1963).
11. B. E. Deal, Там же, **110**, 527 (1963).
12. Hiroshi Edagawa, Yoshinori Morita, Shuh-ichi Maekawa, *J. Appl. Phys. (Japan)*, **2**, 765 (1963).
13. C. Fuller, F. Strieter, Paper presented at the Spring Meeting of the Electrochem. Soc. Abstract, Toronto, 1963, 3.
14. A. Revesz, K. H. Zaininger, *J. Physique*, **25**, 66 (1964).
15. J. Sladkova, *Czechos. J. Phys., cip. B*, **13**, 452 (1963).
16. H. C. Evitts, H. W. Cooper, S. S. Flaschen, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 688 (1964).
17. T. Lúčkés, E. Schmidt, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1353 (1965).
18. B. E. Deal, A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
19. W. A. Pliskin, *J. Electrochem. Soc. (abstract)*, **112**, 259c (1965).
20. Takashi Nakayama, F. C. Collins, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 706 (1966).
21. A. Hikaru, S. Dzenti, *Electr. Commn. Lab. Techn. J.*, **15**, 4, 657 (1966).
22. Mai Chao Chen, *Semicond. Prod. and Solid State Technol.*, **9**, 1 (1966).
23. P. J. Burkhard, L. V. Gregor, *Transactions of the Metallurgical Soc. of AIME*, **236**, 299 (1966).
24. P. F. Schmidt, W. Michel, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 230 (1957).
25. E. F. Duffek, E. A. Benjamini, C. Mylroie, *Electrochem. Techn.*, **3**, 75, (1965).
26. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *Электрохимия германия и кремния*, Госхимиздат, М., 1963.
27. Л. Юнг, *Анодные окисные пленки*, «Энергия», Л., 1967.
28. J. R. Ligenza, *Extended Abstracts of Electronics Division*, **13**, 1, 178 (ESM, Toronto, May, 3—7, 1964).
29. J. L. Miles, P. H. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1240 (1963).
30. Основы технологии кремниевых интегральных схем, «Мир», М., 1969, стр. 62.
31. D. B. York, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 271 (1963).
32. F. Nesh, *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1475 (1963).
33. J. Priest, H. L. Caswell, Y. Budo, *J. Appl. Phys.*, **34**, 347 (1963).

34. L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, N.-Y., J. Wiley, 1, 1960.
35. B. Lewis, *Microelectronics and Reliability*, 3, 109 (1964).
36. Сб. Физика тонких пленок, «Мир», М., 1968, т. 3.
37. Сб. Физика тонких пленок, «Мир», М., 1970, т. 4.
38. C. R. Fuller, S. S. Baird, *Extended Abstracts Volume of Joint Symposium (all divisions)*, Apr. 15—18, 1963, p. 17 (ESM, Pittsburgh, Apr. 1963).
39. J. R. Ligenza, *J. Appl. Phys.*, 36, 2703 (1965).
40. E. Jordan, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 478 (1961).
41. J. Klerer, Там же, 108, 1070 (1961).
42. J. Klerer, Там же, 112, 503 (1965).
43. В. Н. Дягилев, В. В. Матвеев, И. И. Петручук, *ЖФХ*, 40, 2544 (1966).
44. R. J. Myron, A. Z. Asworth, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 48 (1966).
45. C. R. Bames, C. B. Geeser, Там же, 110, 361 (1953).
46. W. Steinmaier, J. Bloem, Там же, 11, 206 (1964).
47. S. K. Tung, R. E. Caffrey, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 572 (1965).
48. *Sylvania Semiconductor Division Development of Epitaxial Technology for Microelectronics and Large Area Device Application*, Quarterly Report № 8, Contract N Nobstr-Woburn, Mass., 1. Feb.—30 Apr. 1964 (U) AD 601 343.
49. C. H. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 952 (1962).
50. M. Kuissl, W. Langheinrich, *Ztschr. angew. Phys.*, 22, 201 (1967).
51. И. В. Гребенщиков, Г. Я. Подвигалкина, Г. И. Халезова, *ПТЭ*, 1969, № 2, 206.
52. T. L. Chu, J. R. Galaver, G. A. Gruber, Y. C. Kao, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1433 (1964).
53. T. L. Chu, G. A. Gruber, *Transactions Met. Soc. AIME*, 233, 568 (1965).
54. T. L. Chu, G. A. Gruber, *Electrochem. Technol.*, 5, 43 (1967).
55. В. А. Арсламбеков, К. М. Горбунова, В. И. Каратеева, *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 6, 1625 (1970).
56. Y. Hanetu, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 6 (1967).
57. Ю. Р. Эванс, *Коррозия и окисление металлов*, «Машин. Лит.», М., 1962, стр. 745.
58. Ж. Бепар, В. кн. *Окисление металлов*, «Металлургия», 1967, стр. 7.
59. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, *Окисление металлов и сплавов*, «Металлургия», М., 1965, стр. 100.
60. И. Кофстад, *Высокотемпературное окисление металлов*, «Мир», М., 1969, стр. 111.
61. C. Wagner, *Ztschr. Phys. Chem.*, 21, 25, 42 (1933).
62. C. Wagner, *Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals in Atom Movements*, Ohio, 1951.
63. N. Cabrera, N. F. Mott, *Rept. Progr. Phys.*, 12, 163 (1948).
64. F. P. Fehlner, N. F. Mott, *Oxidation of metals*, 2, 1, 59 (1970).
65. D. D. Eley, P. R. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, 254, 327 (1960).
66. H. J. Engel, K. Haufe, *Ztschr. Electrochem.*, 56, 366 (1952).
67. H. J. Engel, K. Haufe, Там же, 58, 249 (1954).
68. K. Haufe, *Adv. in Catalysis*, 7, 243 (1955).
69. U. R. Evans, *Trans. Electrochem. Soc.*, 46, 247 (1942).
70. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, F. A. Brassart, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 834 (1966).
71. В. А. Арсламбеков, *ЖФХ*, 32, 170 (1958).
72. В. А. Арсламбеков, В кн. *Механизм взаимодействия металлов с газами*, «Наука», 1964, стр. 68.
73. В. А. Арсламбеков, Г. В. Смирнов, *Изв. АН СССР, неорган. матер.*, 2, 226 (1966).
74. П. Д. Данков, *ДАН*, 51, 449 (1946).
75. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, И. А. Шиняков, *Электроннографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах*, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 162.
76. В. И. Архаров, В кн. *Механизм взаимодействия металлов с газами*, «Наука», М., 1964, стр. 93.
77. F. Gronlung, *J. Chem. Phys.*, 53, 660 (1956).
78. F. Yong, *Acta Met.*, 8, 117 (1960).
79. Оно Kazumasa, Yashiro Takehisa, Yagi Shoji, *Rev. Electr. Comm. Lab.*, 17, 70 (1969).
80. В. А. Арсламбеков, И. Д. Казаринова, К. М. Горбунова, *РЖХим.*, 9, 9Б937 (1969, депонир.).
81. R. Stickler, J. W. Faust, *Electrochem. Techn.*, 2, 289 (1964).
82. A. N. Кнопп, R. Stickler, Там же, 5, 37 (1967).
83. P. Balk, C. F. Aliotta, L. V. Gregor, *Transactions of the Metallurgical Soc. of AIME*, 233, 563 (1965).

84. A. G. Revesz, *Phys. Status Sol.*, **24**, 115 (1967).
85. J. Archer, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 619 (1957).
86. R. H. Doremus, Там же, **115**, 181 (1968).
87. П. А. Павлов, Э. В. Шитова, *Кристаллохимия*, **12**, 119 (1967).
88. А. Шишаков, Вопросы структуры силикатных стекол, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 39.
89. D. Fortnum, I. O. Edwards, *J. Inorgan. a. Nuclear Chem.*, **2**, 264 (1956).
90. А. С. Бережной, Кремний и его бинарные системы, Изд. АН УССР, Киев, 1958, стр. 99.
91. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932).
92. J. M. Stevels, *Philips Techn. Rev.*, **22**, 300 (1960—1961).
93. Т. И. Литвинова, В. А. Кравченко, В. П. Барзаковский, Т. Ф. Райченко, Изв. АН СССР, Неорган. матер., **4**, 1071 (1968).
94. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, *Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 136.
95. П. В. Гельд, О. А. Есин, *Процессы высокотемпературного восстановления*, Металлургиздат, Свердловск, 1957, стр. 346.
96. П. В. Гельд, *Высокотемпературные процессы восстановления*, Металлургиздат, Свердловск, 1951, стр. 10.
97. П. В. Гельд, С. И. Попель, *ЖПХ*, **5**, 466 (1952).
98. M. V. Coleman and D. J. D. Thomas, *Phys. Status Solidi*, **22**, 593 (1967).
99. Г. П. Фадеева, З. П. Пашева, *ДАН*, **165**, 1329 (1965).
100. C. W. Brady, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1119 (1959).
101. М. С. Белецкий, М. Б. Рапопорт, *ДАН*, **22**, 465 (1950).
102. Н. А. Васютинский, В. И. Милько, Ю. И. Рысаева, Изв. АН СССР, Неорган. матер., **1**, 835 (1956).
103. G. Hass, S. D. Salzberg, *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**, 181 (1954).
104. L. E. Howarth, W. G. Spitzer, *J. Amer. Ceramic Soc.*, **44**, 28 (1961).
105. Г. М. Курдюмов, В. А. Молочко, А. В. Чекунов, Изв. АН СССР, Неорган. матер., **2**, 1786 (1966).
106. Б. А. Сахаров, К. Г. Марин, В. К. Любимов, Д. Л. Федорова, И. Д. Кулагин, Л. М. Сорокин, Изв. АН СССР, неорган. матер., **4**, 2035 (1968).
107. D. B. York, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 271 (1963).
108. Nishimura Yasuro, Inagaki Takefumi, Sasaki Hajime, *Fujitsu Scient and Techn.*, **2**, 87 (1966).
109. В. А. Арсламбеков, см. ⁷², стр. 167.
110. И. Д. Казаринова, В. А. Арсламбеков, К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, Неорган. матер., **5**, 1126 (1969).
111. W. A. Pliskin, R. P. Gnall, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 872 (1964).
112. N. Karube, K. Yamamoto, M. Jamigawa, *Vic*, **18**, 162 (1963).
113. P. J. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **37**, 874 (1962).
114. J. R. Ligenza, *J. Phys. Chem.*, **62**, 2011 (1961).
115. F. J. Norton, *Nature*, **171**, 701 (1966).
116. S. W. Jng, R. E. Morison, J. E. Sandoz, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 221 (1962).
117. A. Moulson, J. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1208 (1961).
118. R. P. Donovan and M. N. Hobgood, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 49c (1965).
119. B. E. Deal, A. S. Grove, E. H. Snow, C. T. Sah, *Transactions of the metal. Soc. of AIME*, **233**, 3 (1965).
120. S. J. Lavery, W. D. Ryen, *Interwat J. Electronics*, **26**, 519 (1969).

Институт физической химии
АН СССР, Москва