

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Constantine  
Institut d'Electronique

**THESE**

Presentée pour l'obtention du grade de

**MAGISTER**

en

**ELECTRONIQUE**

**OPTION : Composants Electroniques**

AIT/2864

**PAR**

**Abdelaziz AIT-KAKI**

**THEME**

*Influence d'oxydation thermique classique sèche  
(C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la  
diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD  
fortement dopés in-situ au bore.*

Soutenue le : 19/03/1996 devant le jury :

Mr. AIDA Mohamed Salah	M.C. U. Constantine	Président
Mr. BOUKEZZATA Messaoud	M.C. U. Constantine	Directeur de thèse
Mr. REMREM Mohamed	M.C. U. Constantine	Examineur
Mr. BOUSSBIAT Essaïd	Docteur ENS de Kouba Alger	Examineur
Mr. BOUCHEMAT Mohamed	Docteur U. Constantine	Examineur

Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec le LAAS du CNRS de Toulouse (France).

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Constantine  
Institut d'Electronique

**THESE**  
Presentée pour l'obtention du grade de  
**MAGISTER**  
en  
**ELECTRONIQUE**  
OPTION : Composants Electroniques

**PAR**  
**Abdelaziz AIT-KAKI**

**THEME**

*Influence d'oxydation thermique classique sèche  
(C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la  
diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD  
fortement dopés in-situ au bore.*

Soutenue le : 19/03/1996 devant le jury :

Mr. AIDA Mohamed Salah	M.C. U. Constantine	Président
Mr. BOUKEZZATA Messaoud	M.C. U. Constantine	Directeur de thèse
Mr. REMREM Mohamed	M.C. U. Constantine	Examineur
Mr. BOUSSBIAT Essaïd	Docteur ENS de Kouba Alger	Examineur
Mr. BOUCHEMAT Mohamed	Docteur U. Constantine	Examineur

Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec le LAAS du CNRS de Toulouse (France).

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université de Constantine**  
**Institut d'Electronique**

**THESE**  
Presentée pour l'obtention du grade de  
**MAGISTER**  
en  
**ELECTRONIQUE**  
**OPTION : Composants Electroniques**

**PAR**  
**Abdelaziz AIT-KAKI**

**THEME**

*Influence d'oxydation thermique classique sèche  
(C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la  
diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD  
fortement dopés in-situ au bore.*

Soutenu le : 19/03/1996 devant le jury :

Mr. AIDA Mohamed Salah	M.C. U. Constantine	Président
Mr. BOUKEZZATA Messaoud	M.C. U. Constantine	Directeur de thèse
Mr. REMREM Mohamed	M.C. U. Constantine	Examineur
Mr. BOUSSBIAT Essaïd	Docteur ENS de Kouba Alger	Examineur
Mr. BOUCHEMAT Mohamed	Docteur U. Constantine	Examineur

Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec le LAAS du CNRS de Toulouse (France).

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université de Constantine**  
**Institut d'Electronique**

**THESE**  
Presentée pour l'obtention du grade de  
**MAGISTER**  
en  
**ELECTRONIQUE**  
**OPTION : Composants Electroniques**

**PAR**  
**Abdelaziz AIT-KAKI**

**THEME**

***Influence d'oxydation thermique classique sèche  
(C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la  
diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD  
fortement dopés in-situ au bore.***

Soutenue le : 19/03/1996 devant le jury :

Mr. AIDA Mohamed Salah	M.C. U. Constantine	Président
Mr. BOUKEZZATA Messaoud	M.C. U. Constantine	Directeur de thèse
Mr. REMREM Mohamed	M.C. U. Constantine	Examineur
Mr. BOUSSBIAT Essaïd	Docteur ENS de Kouba Alger	Examineur
Mr. BOUCHEMAT Mohamed	Docteur U. Constantine	Examineur

Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec le LAAS du CNRS de Toulouse (France).

**Nom : Ait-Kaki**

**Prénom : Abdelaziz**

**Titre de la thèse :**

*Influence d'oxydation thermique classique sèche (C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD fortement dopés au bore.*

**Résumé :**

Les résultats de profils SIMS de dopage des films de silicium polycristallin (Si-LPCVD type-p) fortement dopés in-situ au bore, avant et après traitements thermique d'oxydation ont été présentés. Ces mesures ont été faites sur des couches submicroniques d'environ 200 nm d'épaisseur et déposés à deux intéressantes températures de dépôt  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ . Les premiers dépôts contiennent relativement moins de grains et joint de grains comparés au deuxième type de dépôts. Ce choix délibéré de  $T_d$ , a permis de spécifier le rôle joué par les grains et les joints de grains et leurs influence sur le comportement de la diffusion du dopant. Ces films ont été dopés par le mode in-situ au bore à une concentration de l'ordre de  $2 \times 10^{20}$   $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Tout les traitements thermique d'oxydation ont été réalisés sous oxygene sec  $\text{O}_2$  à trois températures d'oxydation différentes  $T_{ox} = 840, 945$  et  $1050^\circ\text{C}$  pour plusieurs durées. Les changements dans la comportement du profil de dopage semblent être remarquable dans trois régions spécifiques à la surface, interface et en volume. Prenant en compte, qu'à ces hauts niveaux de dopage, ou le coefficient de diffusion  $D$  devient dependant de la concentration, les valeurs de  $D$  ont été calculées à travers les profils SIMS de dopage. Comme attendu, ces valeurs de  $D$  obtenues diffèrent de celles observées dans silicium monocristallin. Elles varient de  $1.82$  à  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ , de  $1.86$  à  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 945^\circ\text{C}$  et de  $3.32$  à  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

L'effet des joints de grains semble être moins considérable si nous comparons les resultats de  $D$  correspondant aux deux dépôts. Ce comportement est comprehensivement discuté si nous supposons que les joints de grains au niveau de la solubilité solide limite sont les sources a plusieurs interactions fondamentales qui seront vraisemblablement la cause l'inactivite électrique et physique du dopant. Cette inactivité peut aussi être représentative du phénomène de ségrégation, du cluster, de la formation de composés complexes, comme il a été largement discuté dans la littérature.

## **DEDICACES**

**A ma très chère mère**

**A mon très cher père**

**A mes frères**

**A mes soeurs**

## **AVANT PROPOS**

## **REMERCIEMENTS**

**Nous sommes très honorés de la présence à notre jury de thèse de Magister et nous tenons à remercier pour la caution scientifique qu'ils ont bien voulu apporter à notre travail :**

**- Monsieur M.S AIDA, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre jury d'examen , nous le remercions beaucoup.**

**- Mes remerciements à Mr E. BOUSSBIAT, maître-assistant à l'E.N.S de Kouba - Alger, ainsi qu'à Mr M. REMREM, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de participer à notre jury de thèse et d'apporter leur compétence .**

**- Ma profonde reconnaissance à Mr M. BOUCHEMAT et Mme MANSOUR pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont portés pour l'aboutissement de ce travail et pour l'enseignement qu'ils nous ont prodigué.**

**- J'exprime enfin toute ma sympathie et ma reconnaissance à Mr M. BOUKEZZATA, pour sa gentillesse et la compétence avec laquelle il a assumé sa charge d'encadreur ; je lui exprime ici mes plus vifs remerciements.**

## **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Depuis quelques années, l'industrie des composants et circuits intégrés au silicium porte un intérêt croissant sur les films de silicium polycristallin préparés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD). Beaucoup d'efforts ont été investis pour mieux comprendre le comportement des dépôts fortement dopés in-situ au bore (polysilicium de type p) pendant et après les étapes technologiques de fabrication. Plus particulièrement, ces dépôts sont largement impliqués dans les dispositifs à composants de puissance et circuits intégrés. Ils sont aussi utilisés comme interconnecteurs, résistances de charge des transistors bipolaires travaillant en H.F., grilles de composants MOS et mémoires flottantes EPROM et EEPROM, source de dopage et de diffusion de l'impureté dopante pour former des jonctions courtes dans les circuits intégrés et structure CCD [1,2]

Dans beaucoup de ces applications, les films de silicium polycristallin font l'objet de traitements divers. En particulier, l'oxydation thermique sous oxygène sec ou le recuit thermique sous atmosphère neutre. Comme résultat inévitable à ces traitements, les propriétés de beaucoup de composants et circuits intégrés peuvent être suffisamment influencées et par conséquent modifiées. Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique d'oxydation thermique des films de silicium polycristallin de type n sous atmosphère d'oxygène sec ou humide [2,3]. Si par contre, la majorité de ces problèmes relatifs au silicium monocristallin ont été résolus et plusieurs modèles ont été proposés et reportés dans la littérature [4,5,6,7,8,9], dans le cas de ces dépôts, il n'y a seulement que de rares tentatives, qui ont été consacrées pour mieux comprendre l'influence de ces étapes sur les propriétés électriques et physiques de ce matériau. Dans cette perspective, et en particulier pour des applications impliquant l'utilisation des films fortement dopés in-situ au bore, pour réaliser des jonctions très courtes d'émetteur des transistors bipolaires ayant un alignement auto-aligné [4], ce travail intervient pour préciser l'influence des traitements thermiques sur les forts niveaux de dopage.

En technologie des circuits VLSI où à la fois des composants plus petits et plus rapides sont vivement recommandés, il est ainsi nécessaire d'introduire des jonctions fortement dopées sans défauts et plus courtes que possible [10]. Mais, les traitements de recuits ultérieurs représentent en général, la cause principale qui empêchent l'obtention de ces jonctions étroites. Actuellement, nous savons que l'oxydation thermique classique provoque par exemple, des changements notables de la distribution initiale du dopant à l'intérieur des films [11]. Comme conséquence, la nouvelle distribution doit être mieux contrôlée et ses paramètres mieux définis. Pour cette raison, des travaux ont été consacrés à la compréhension de l'effet du mode de dopage et les mécanismes de diffusion qui en sont associés avant et après traitement thermique [12,13,14,15,16,17,18].

Si en revanche, quelques modèles théoriques concernant le mode de dopage par implantation ionique et les phénomènes de diffusion qui en dépendent dans les films de silicium polycristallin ont été publiés dans la littérature, par contre, le cas du mode in-situ de dopage n'a pas été suffisamment traité. Nous pensons alors qu'un effort particulier serait indispensable pour la maîtrise des processus physiques fondamentaux développés dans les films de silicium polycristallin fortement dopés in-situ au bore et oxydes.

Le travail décrit dans cette thèse entre dans le cadre de cette perspective. Il est centré sur l'étude de la répartition du bore (impureté dopante) dans ces films dopés in-situ à un niveau atteignant le seuil de la solubilité limite. La concentration du bore est évaluée à  $2 \times 10^{20}$  at.  $\text{cm}^{-3}$ . L'influence du niveau de dopage ainsi que la microstructure caractérisée par la présence des grains et joints de grains sur le coefficient de diffusion ont été mis en évidence.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la description de la méthode de dépôt utilisée, en l'occurrence la technique LPCVD. Un rappel sur les modèles introduits, les phénomènes de dépôt ont été présentés.

Le chapitre II donne un aperçu sur les mécanismes de diffusion dans le silicium. En plus, des cas classiques connus pour le silicium monocristallin, le problème des forts dopages relatifs au silicium polycristallin a été pris en considération.

Le dernier chapitre III est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et théoriques. La partie expérimentale concerne les profils de concentration du bore le long de l'épaisseur de la couche du film.

Ces profils ont été réalisés par la technique SIMS à l'aide d'un microanalyseur appartenant à l'INSA de Toulouse (France). Les résultats relatifs à nos dépôts sont ensuite comparés à ceux connus et publiés dans la littérature.

En fin de ce mémoire, nous donnons les conclusions qui peuvent être tirées de ce travail de recherche et les conséquences qu'elles en apportent.

*CHAPITRE I*

**LE SILICIUM POLYCRISTALLIN DEPOSE PAR  
TECHNIQUE LPCVD**

## **Le silicium polycristallin déposé par technique LPCVD**

### **1.1- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons donner une description des mécanismes fondamentaux qui permettent l'obtention des couches minces de silicium polycristallin (polysilicium), ainsi que la technique qui lui soit associée. Nous suivrons cet exposé, par une revue détaillée des résultats obtenus, les performances réalisées, les avantages et les inconvénients rencontrés par ceux qui tentent toujours à intégrer cette technique nouvelle d'élaboration de couches minces semi-conductrices ou isolantes dans les processus technologiques de fabrication des composants micro-électroniques

### **1.2- La technique LPCVD de dépôt :**

Cette technique consiste :

- i) d'abord, à pouvoir générer, à partir d'une substance appropriée (solide, liquide ou gazeuse), un gaz vecteur contenant les éléments de base de la couche à réaliser,
- ii) de provoquer, en une phase gazeuse, la réaction de dissociation de ces éléments dans un four de dépôt ayant des équipements adaptés,
- iii) et enfin de récolter les atomes libérés sur une série de substrats de silicium monocristallin placés sur un support susceptible.

Le dépôt se fait alors, à la suite d'une réaction chimique entretenue sous des conditions contrôlées de faibles pressions. Ce procédé, aujourd'hui connu sous l'appellation Anglo-saxonne LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) est considéré comme l'une des techniques les plus appropriées de fabrication des couches minces de l'ordre du micron de matériaux divers. Ainsi, avec l'avènement des circuits VLSI et des fours horizontaux admettant de grandes charges de plaquettes que cette technique a connu un grand essor dans l'industrie des semi-conducteurs. Parmi les dépôts les plus utilisés dans ce domaine, on note les films semi-conducteurs dits "Si-LPCVD" et les couches isolantes de nitrure de silicium " $\text{Si}_3\text{N}_4$ ".

Par rapport aux autres techniques classiques de dépôt, telles que le CVD, CVD plasma et le Sputtering, la technique LPCVD offre les avantages suivants :

- Meilleure uniformité des couches déposées sur une plaquette ou d'une plaquette à une autre
- Faible consommation en gaz et par conséquent, faible coût.
- Possibilité d'utilisation d'un grand nombre de plaquettes.

Reste que cette technique nécessite un contrôle précis de la température dans les trois zones du four, nécessite aussi un nettoyage fréquent (tubes à parois chauds) et que la vitesse de dépôt reste relativement lente à faible température (par exemple : elle de l'ordre de 1 nm/min pour du polysilicium réalisé à  $T_d = 520^\circ\text{C}$  par pyrolyse de la silane)

### 1.3- Conditions d'élaboration des dépôts :

Les dépôts utilisés dans ce travail ont été réalisés dans les fours industriels de Motorola-Toulouse (France) pour la production conventionnelle des films dopés in-situ au bore. A partir de trois gaz vecteurs, la silane ( $\text{SiH}_4$ ) comme gaz principal, le trichlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) comme gaz dopant et l'azote ( $\text{N}_2$ ) comme gaz neutre, une réaction chimique à taux contrôlé a eu lieu du mélange  $\text{SiH}_4$ -3% $\text{BCl}_3$ - $\text{N}_2$ .

Selon les valeurs choisies des débits gazeux, le niveau du dopage dit en "mode in-situ" est déterminé. Par exemple, si on impose des débits gazeux suivant en choisissant 0.1 l/min de  $\text{SiH}_4$  contre 0.09 l/min de 3%  $\text{BCl}_3\text{-N}_2$  on obtient en fin du procédé de dépôt, un film dopé à  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . La pression est généralement choisie délibérément faible de l'ordre de quelques dizaines de Pascal (ou de quelques centaines de millitorrs). Dans le cas de nos dépôts, elle est maintenue égale à 400 mTorr à l'intérieur des réacteurs. Des substrats de silicium monocristallins de type N et orientés  $\langle 111 \rangle$ , faiblement dopés ( $\rho = 10$  à  $22 \Omega \text{ cm}$ ) et oxydés (100 nm d'oxyde thermique) ont été utilisés. La température de dépôt de ces films est comprise entre 520 et 605 °C, et leur épaisseur est d'environ 200 nm.

#### **1.4- Réacteur et processus de dépôt :**

##### **a) Réacteur de dépôt :**

Le réacteur de dépôt est constitué principalement d'un four tubulaire en quartz et d'un système électronique de régulation de température, de pression et des débits gazeux.

La figure I.1 donne une illustration des différents composants qui le constituent. Ce système LPCVD est composé d'un tube en quartz positionné horizontalement dans un four à trois zones chauffées. Ce tube a une capacité de charge d'environ 165 plaquettes de 5 pouces de diamètre, uniformément répartie dans la zone centrale du réacteur. Ces plaquettes sont placées en position verticale normale à la direction du flux principal des débits gazeux. Plusieurs injecteurs de gaz ont été prévus tout au long de la partie inférieure du tube du réacteur pour permettre d'assurer une distribution uniforme des gaz sur les plaquettes. Dans le cas de nos dépôts, les sources gazeuses alimentant le réacteur ont été celles qui permettent d'obtenir un mélange gazeux donné par  $\text{SiH}_4\text{-3\%BCl}_3\text{-N}_2$ . Durant toutes ces expérimentations, le flux total de silane est maintenu égal à  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Par contre, pour le mélange formé de  $\text{BCl}_3\text{-N}_2$ , seulement  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  sont injectés à travers la porte frontale du réacteur et les autres  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  restantes ont été introduites à l'aide d'injecteurs appropriés séparés. La pression est réglée à 53.2 Pa et l'intervalle de température de dépôt a été fixée entre 520 et 605°C.

L'uniformité de cette température de dépôt a été contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple associé au tube de quartz et muni d'un système d'affichage digital.

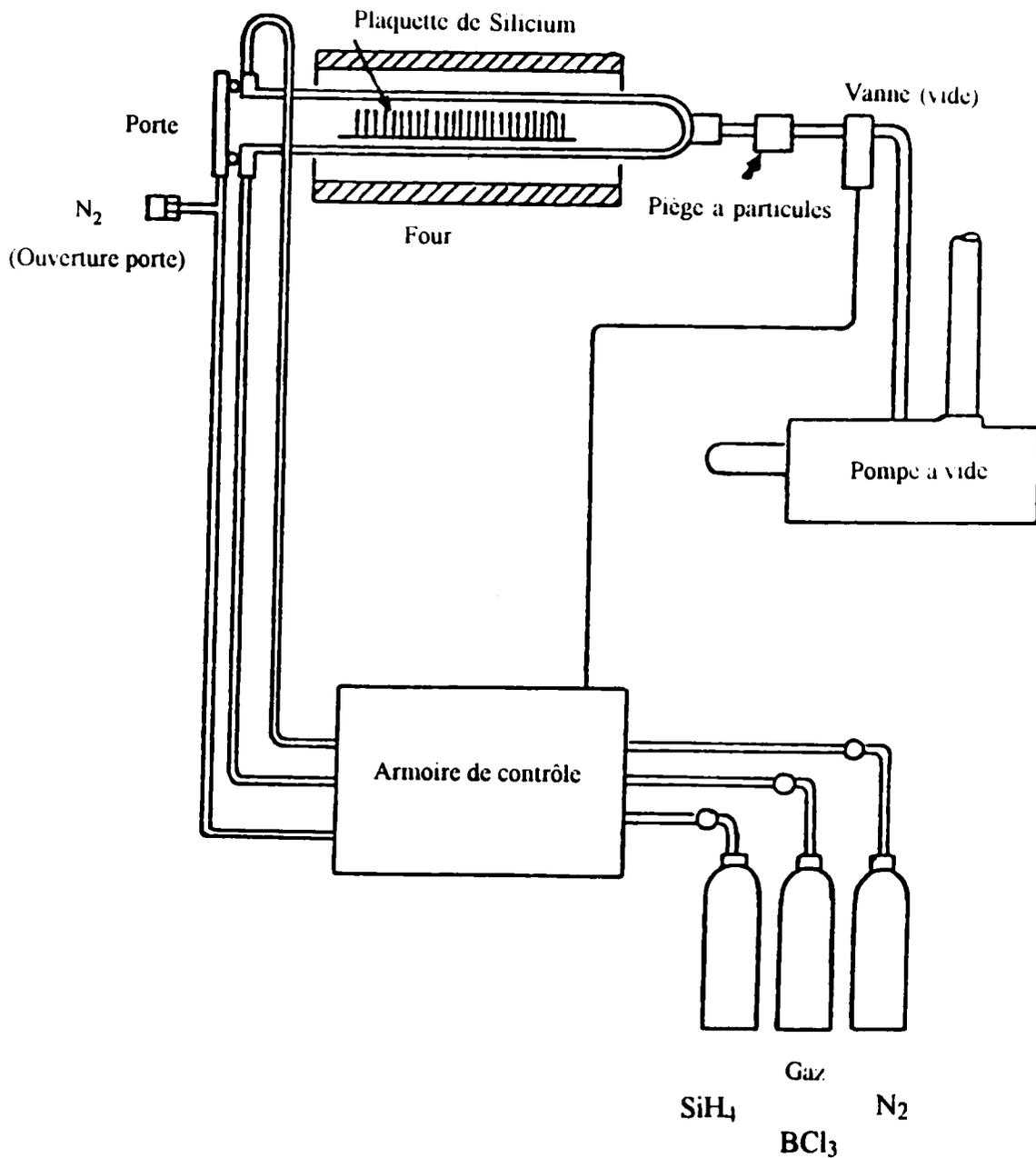
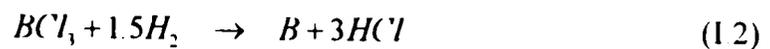


Figure I.1- Réacteur de dépôt des films Si-LPCVD.

**b) Processus de dépôt :**

La réaction chimique de dissociation de la silane qui se déroule simultanément avec celle qui permet l'introduction des atomes dopantes sont données par les équations suivantes :



Les cinétiques de réaction (1.1) permettent de déterminer la vitesse de croissance du film, alors que les cinétiques de la réaction (1.2) sont par contre, déduites du taux d'incorporation du bore dans le silicium, comme il a été décrit dans la référence [19].

Dans la pratique, une multitude de réactions chimiques intermédiaires peuvent avoir lieu et donnent naissance à des produits instables, qui à leur tour, peuvent se transformer et produisent en chaîne d'autres composés. L'aboutissement de ces réactions en chaîne, finissent par rejoindre le résultat final de la réaction chimique donnée par l'équation chimique (1.1). En effet, pour les films Si-LPCVD non dopés, c'est la dissociation de la silane en  $\text{SiH}_2$  qui prédomine.

Ensuite, après l'adsorption de cette molécule sur un site de surface disponible, sera suivi d'une migration jusqu'à son incorporation dans le réseau cristallin avec désorption de l'hydrogène et son évacuation par le courant gazeux.

Pour ce type de dépôt, c'est le contrôle par la réaction de surface qui est prédominant avec une bonne homogénéité usuellement observée sur les plaquettes de Si-LPCVD non dopés.

L'addition du gaz, pour le cas des films dopés in-situ au bore va rendre difficile les possibilités de dissociation et d'adsorption, c'est ainsi que le contrôle du dépôt devient très complexe. Des études analogues portant essentiellement sur le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  ont

montré l'effet catalyseur du bore sur la cinétique de croissance [20], avec une activation des sites d'adsorption, diminution de la taille de ces sites et augmentation de leur nombre.

**b- 1) Vitesse de dépôt  $v_d$ :**

En général, cette vitesse de dépôt est une fonction de la température de dépôt  $T_d$ , de la pression  $P$  et des débits des gaz réactants mis en jeu. Quand la pression  $P$  et les débits gazeux sont constants, la vitesse  $v_d$  suit une loi d'Arrhenius donnée par l'expression suivante :

$$v_d = A \exp\left(-\frac{E_a}{KT_d}\right) \quad (13)$$

où  $A$  est une constante,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $K$  la constante de Boltzmann et  $T_d$  la température de dépôt.

Expérimentalement, la vitesse de dépôt  $v_d$  est mesurée à l'aide d'un Talystep mécanique (précision  $\pm 5$  nm), qui permet la mesure de l'épaisseur de la couche  $W_p$  déposée pendant un intervalle de temps  $t$  donné

La figure I.2 donne les valeurs de la vitesse de dépôt  $v_d$  en fonction de température de dépôt  $T_d$ . Comme il a été déjà signalé dans d'autres travaux [20], la présence du bore en phase vapeur entraîne un accroissement de la vitesse de dépôt du polysilicium. Par exemple, il a été constaté qu'à la température de dépôt  $T_d = 555^\circ\text{C}$ , la présence du bore fait augmenter cette vitesse de dépôt de l'ordre de 1.6 fois que lorsqu'il y a que la silane seule.

A l'inverse de cette situation, il a été constaté que l'addition du phosphore [21] ne favorise pas le dépôt, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dépôt, et une dégradation de l'homogénéité en épaisseur des films.

La diminution du taux de croissance est dû principalement à la passivation des sites d'adsorption, et à une adsorption préférentielle du phosphore à la surface comparativement à la silane.

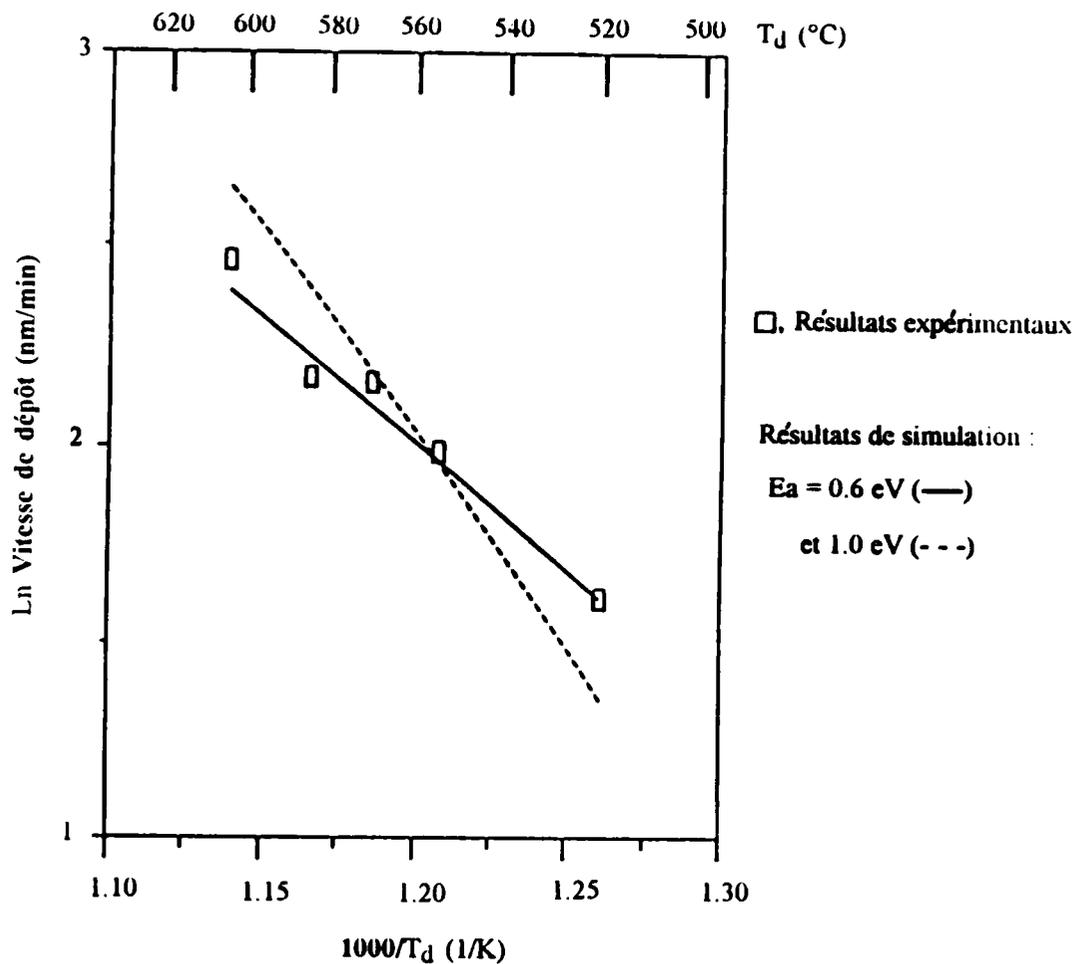


Figure 1.2 : vitesse de dépôt en fonction de la température de dépôt des films Si-LPCVD dopés in-situ au bore [17].

Donc, si d'une part, l'addition de  $\text{BCl}_3$  fait augmenter la vitesse de dépôt  $v_d$ , d'autre part ; cette vitesse de dépôt dépend aussi de la vitesse du flux gazeux et de la pression total  $P$  dans le réacteur. Cette dépendance résulte de l'altération de la réaction de surface causée par l'incorporation du bore, car la vitesse du dopage en bore dépend elle-même de la vitesse du flux gazeux.

Par conséquent, la vitesse de dépôt  $v_d$ , peut alors être calculée directement à partir de l'équation chimique (I.1) donnée plus haut. Elle est exprimée [22] en fonction des pressions partielles  $P_{SiH_4}$  et  $P_{H_2}$ , selon la relation suivante :

$$v_d = \frac{kP_{SiH_4}}{1 + k_h P_{H_2} + k_s P_{SiH_4}} \quad (14)$$

les constantes  $k$ ,  $k_h$ ,  $k_s$  représentent des facteurs d'adsorptions et de décompositions des gaz en volume ou en surface. Comme les termes  $k_h P_{H_2}$  et  $k_s P_{SiH_4}$  sont négligeables devant l'unité, et leurs éventuelles modifications restent insignifiantes devant la variation de la vitesse de dépôt en présence du  $BCl_3$ , les valeurs de  $k_h$  et  $k_s$  sont celles obtenues dans le cas où la décomposition de la silane serait seule [23].

L'effet du dopage en bore sur la vitesse de dépôt est pris en considération dans le facteur  $k$  (ainsi que dans la constante pré-exponentielle  $A$  et l'énergie d'activation  $E_a$  de la relation (I.3) précédente)

Pour mieux comprendre les phénomènes de dépôt et de croissance régissant ce type de matériaux, des modèles théoriques ont été proposés pour simuler le comportement du processus de dépôt et de croissance.

Pour atteindre ce but, le réacteur LPCVD est supposé être simulé par un réservoir de réacteurs en mouvement et se déplaçant le long de l'axe du tube. Cela veut dire, qu'on peut le supposer être constitué d'une série de cellules où chacune d'elle est caractérisée par une dimension égale la distance interplaquette dont le mur chauffant est celui du réacteur. La loi de conservation de masse relative à chaque composante dans chaque cellule donne la fraction molaire des espèces gazeuses et la vitesse de dépôt résultante

Avec ce modèle, les résultats de la simulation permettent d'obtenir une vitesse de dépôt avec une énergie d'activation  $E_a$  pour le choix de  $k$  à 0.6 eV. Pour situer ce résultat, on a reporté sur la figure I.2, les valeurs calculées pour  $E_a = 1.0$  eV, valeur citée par plusieurs auteurs.

Par conséquent, la vitesse de dépôt  $v_d$ , peut alors être calculée directement à partir de l'équation chimique (I.1) donnée plus haut. Elle est exprimée [22] en fonction des pressions partielles  $P_{SiH_4}$  et  $P_{H_2}$ , selon la relation suivante :

$$v_d = \frac{kP_{SiH_4}}{1 + k_h P_{H_2} + k_s P_{SiH_4}} \quad (I.4)$$

les constantes  $k$ ,  $k_h$ ,  $k_s$  représentent des facteurs d'adsorptions et de décompositions des gaz en volume ou en surface. Comme les termes  $k_h P_{H_2}$  et  $k_s P_{SiH_4}$  sont négligeables devant l'unité, et leurs éventuelles modifications restent insignifiantes devant la variation de la vitesse de dépôt en présence du  $BCl_3$ , les valeurs de  $k_h$  et  $k_s$  sont celles obtenues dans le cas où la décomposition de la silane serait seule [23].

L'effet du dopage en bore sur la vitesse de dépôt est pris en considération dans le facteur  $k$  (ainsi que dans la constante pré-exponentielle  $A$  et l'énergie d'activation  $E_a$  de la relation (I.3) précédente)

Pour mieux comprendre les phénomènes de dépôt et de croissance régissant ce type de matériaux, des modèles théoriques ont été proposés pour simuler le comportement du processus de dépôt et de croissance.

Pour atteindre ce but, le réacteur LPCVD est supposé être simulé par un réservoir de réacteurs en mouvement et se déplaçant le long de l'axe du tube. Cela veut dire, qu'on peut le supposer être constitué d'une série de cellules où chacune d'elle est caractérisée par une dimension égale la distance interplaquette dont le mur chauffant est celui du réacteur. La loi de conservation de masse relative à chaque composante dans chaque cellule donne la fraction molaire des espèces gazeuses et la vitesse de dépôt résultante

Avec ce modèle, les résultats de la simulation permettent d'obtenir une vitesse de dépôt avec une énergie d'activation  $E_a$  pour le choix de  $k$  à 0.6 eV. Pour situer ce résultat, on a reporté sur la figure I.2, les valeurs calculées pour  $E_a = 1.0$  eV, valeur citée par plusieurs auteurs.

Il est clair que les résultats expérimentaux ne peuvent être simulés qu'avec  $E_a = 0.6$  eV. Cette valeur reste très inférieure à celle égale à  $E_a = 1.5$  eV et qui correspond à la déposition du polysilicium par pyrolyse de la silane seule.

La figure I.3 montre un résultat remarquable qui représente la variation, le long du réacteur, de la vitesse de dépôt en fonction du nombre de plaquettes, pour les deux dépôts situés aux deux extrémités de l'intervalle de températures de dépôt  $T_d$ .

Nous voyons que la vitesse de dépôt diminue nettement et que l'épaisseur de la couche déposée peut varier d'une plaquette à une autre. L'écart entre les deux extrémités est moins que la limite des 5% de tolérance admise pour les dépôts réalisés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$ , mais supérieur pour ceux réalisés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ .

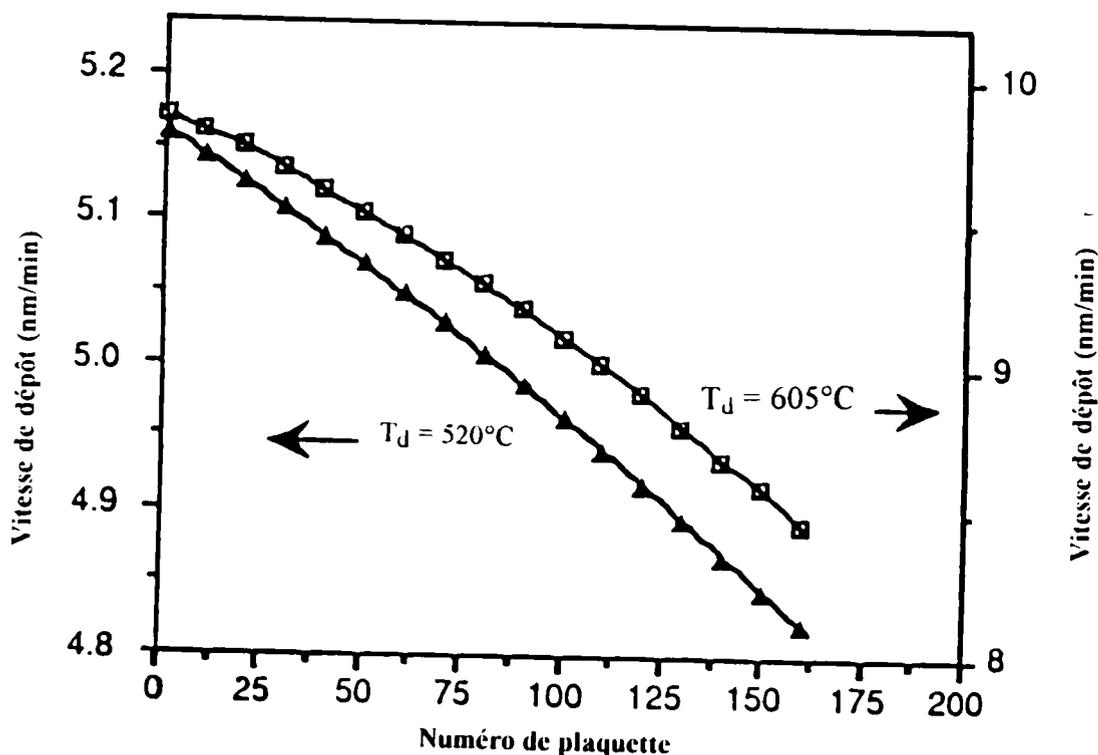


Figure I.3- Vitesse de dépôt en fonction de la position de la plaquette pour deux températures de dépôts  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $T_d = 605^\circ\text{C}$  [17].

Il est clair que les résultats expérimentaux ne peuvent être simulés qu'avec  $E_a = 0.6$  eV. Cette valeur reste très inférieure à celle égale à  $E_a = 1.5$  eV et qui correspond à la déposition du polysilicium par pyrolyse de la silane seule.

La figure I.3 montre un résultat remarquable qui représente la variation, le long du réacteur, de la vitesse de dépôt en fonction du nombre de plaquettes, pour les deux dépôts situés aux deux extrémités de l'intervalle de températures de dépôt  $T_d$ .

Nous voyons que la vitesse de dépôt diminue nettement et que l'épaisseur de la couche déposée peut varier d'une plaquette à une autre. L'écart entre les deux extrémités est moins que la limite des 5% de tolérance admise pour les dépôts réalisés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$ , mais supérieur pour ceux réalisés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ .

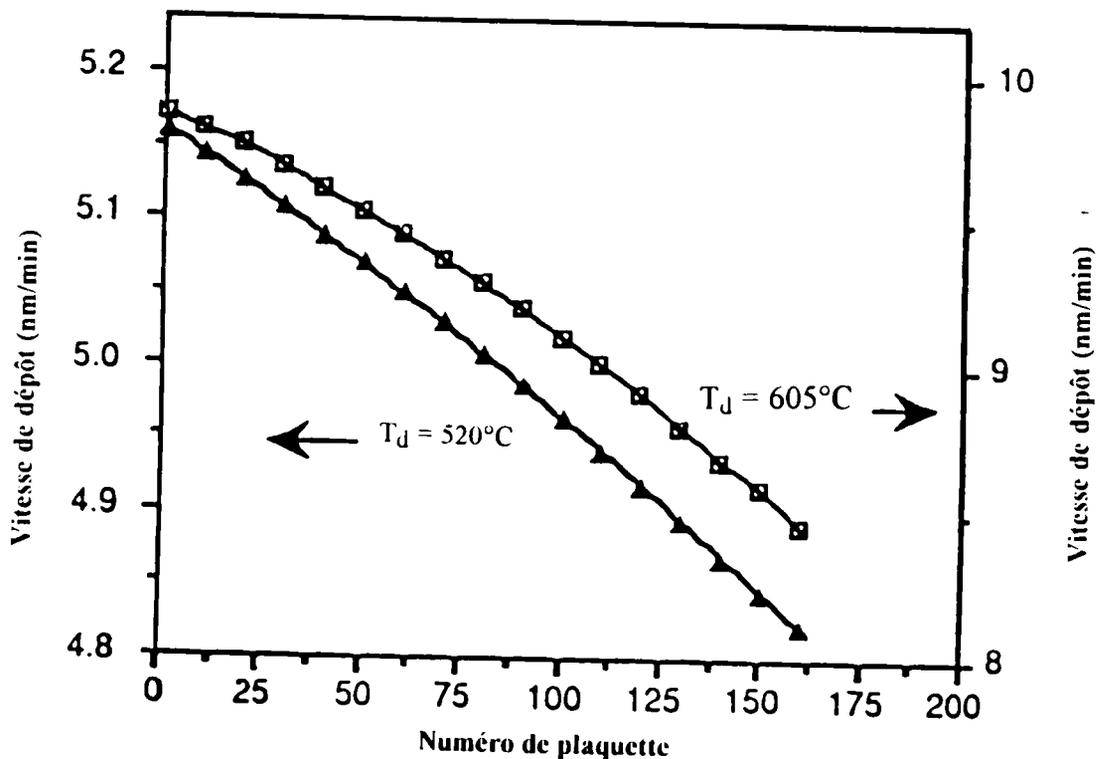


Figure I.3- Vitesse de dépôt en fonction de la position de la plaquette pour deux températures de dépôts  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $T_d = 605^\circ\text{C}$  [17].

Ce résultat montre aussi le problème rencontré dans le cas d'une production en masse de films minces de même épaisseur. La solution serait d'utiliser un taux élevé du flux de silane. Cependant, pour l'intervalle de température de dépôt utilisé dans notre cas, ces variations de vitesse de dépôt ne sont pas trop importantes pour qu'elles affectent sérieusement la qualité de la couche de polysilicium déposée.

### **b-2) Effets des hautes concentrations du bore sur la vitesse de dépôt :**

De façon générale, la vitesse de dépôt des films de silicium dopés au bore est plus grande que celle des films dopés au phosphore. Le dépôt des atomes de bore se fait indépendamment sans aucune influence du dépôt des atomes de silicium. La température de dépôt  $T_d$ , caractéristique de la transition entre l'état amorphe et l'état cristallin diminue avec l'incorporation du bore dans le silicium. Mei et al. [24] ont constaté que l'incorporation du bore n'entraîne pas un accroissement de la croissance des grains.

En effet, il est bien connu que la cristallisation dans les matériaux amorphes se produit par l'intermédiaire de la nucléation des cristallites et la croissance ultérieure des grains des cristallites formées pendant la nucléation, qui augmente avec l'incorporation du bore, à condition que sa concentration  $C_B \leq 1.6 \times 10^{-21}$  at.  $\text{cm}^{-3}$ . Au delà de cette limite, la cristallisation disparaît avec l'incorporation du bore. Makino et al. [25], ont aussi observé la suppression de la croissance des grains dans le cas des films Si-LPCVD fortement dopés au bore ( $C_B = 3.3 \times 10^{-21}$  at.  $\text{cm}^{-3}$ ). Ils ont attribué cette suppression de croissance des grains à la précipitation du bore aux joints de grains. La formation des composés Si-B, telle que  $\text{SiB}_4$  et  $\text{SiB}_6$ , ainsi que la précipitation du bore seraient probablement les causes responsables à cette suppression de la cristallisation à haut niveau de dopage au bore dans ces films.

### **b- 3) Vitesse de croissance $v_g$ :**

La vitesse de croissance quant à elle, notée  $v_g$ , représente un autre aspect spécifique du processus de dépôt et qui est complètement différent de la vitesse de dépôt  $v_d$ . Elle caractérise la croissance d'un cristal suite à une série de sauts d'atomes entre les phases amorphes (a) et cristallines (x).

La vitesse de croissance, est schématiquement donnée par la vitesse de déplacement, avec laquelle l'interface évolue entre ces deux phases. Elle est proportionnelle à la vitesse de nucléation, qui elle-même, est définie comme étant le nombre de cristallites thermodynamiquement stables par unité de temps dans un volume intransformable et contenant  $N$  atomes. Dans le modèle de nucléation le plus simple, les cristallites sont supposées formées quand les germes cristallins deviennent suffisamment grands et atteignent une dimension critique où ils sont thermodynamiquement stables. Usuellement,  $v_g$  est exprimée par la relation suivante [26]

$$v_g = \delta \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{K}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{KT_d}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta g'}{KT_d}\right)\right), \quad \Delta g_m = \Delta h_m - T_d \Delta S_m \quad (1.5)$$

où  $\delta$  est la distance effectuée par un saut d'un atome à l'interface,  $\nu$  la fréquence vibrationnelle du réseau,  $\Delta h_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de migration d'atomes effectuée par sauts entre la phase ( $\alpha$ ) et la phase ( $\alpha$ ),  $\Delta g_m$  est la barrière donnée par l'énergie libre de Gibbs de migration et  $\Delta g' = g_x - g_a$  la barrière associée à la migration inverse et qui représente l'énergie libre de Gibbs de cristallisation.

A l'aide de la cinétique de cristallisation, la fraction cristallisée, notée  $x(t)$  est donnée par l'expression suivante :

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{V_x(t)}{V_o}\right) \quad (1.6)$$

où  $V_o$  est le volume total de la couche et  $V_x(t)$  représente le volume étendu des régions cristallisées. Celui-ci peut être calculé à partir de la cristallisation qui se déroule pendant la nucléation et la croissance homogène. Les cristallites, qui sont homogènement distribués dans le temps et dans l'espace, commencent au début à croître dans les trois directions pendant toute la période où leur diamètres est inférieur à l'épaisseur de la couche totale, ensuite finissent par croître dans les deux directions seulement. La variation de  $V_x$  avec le temps  $t$  est décrite soit par un mécanisme de cristallisation induit à la surface ou dans le volume.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons exposer les principes sur lesquels reposent les mécanismes de cristallisation et de croissance cristalline.

### **1.5- Mécanismes de croissance cristalline :**

Il existe deux modèles permettant de décrire les mécanismes physiques qui régissent la structure d'un dépôt : Le modèle de dépôt par germination à la surface en contact avec la phase vapeur, et celui de la germination et de la croissance cristalline en phase solide (modèle de dépôt homogène)

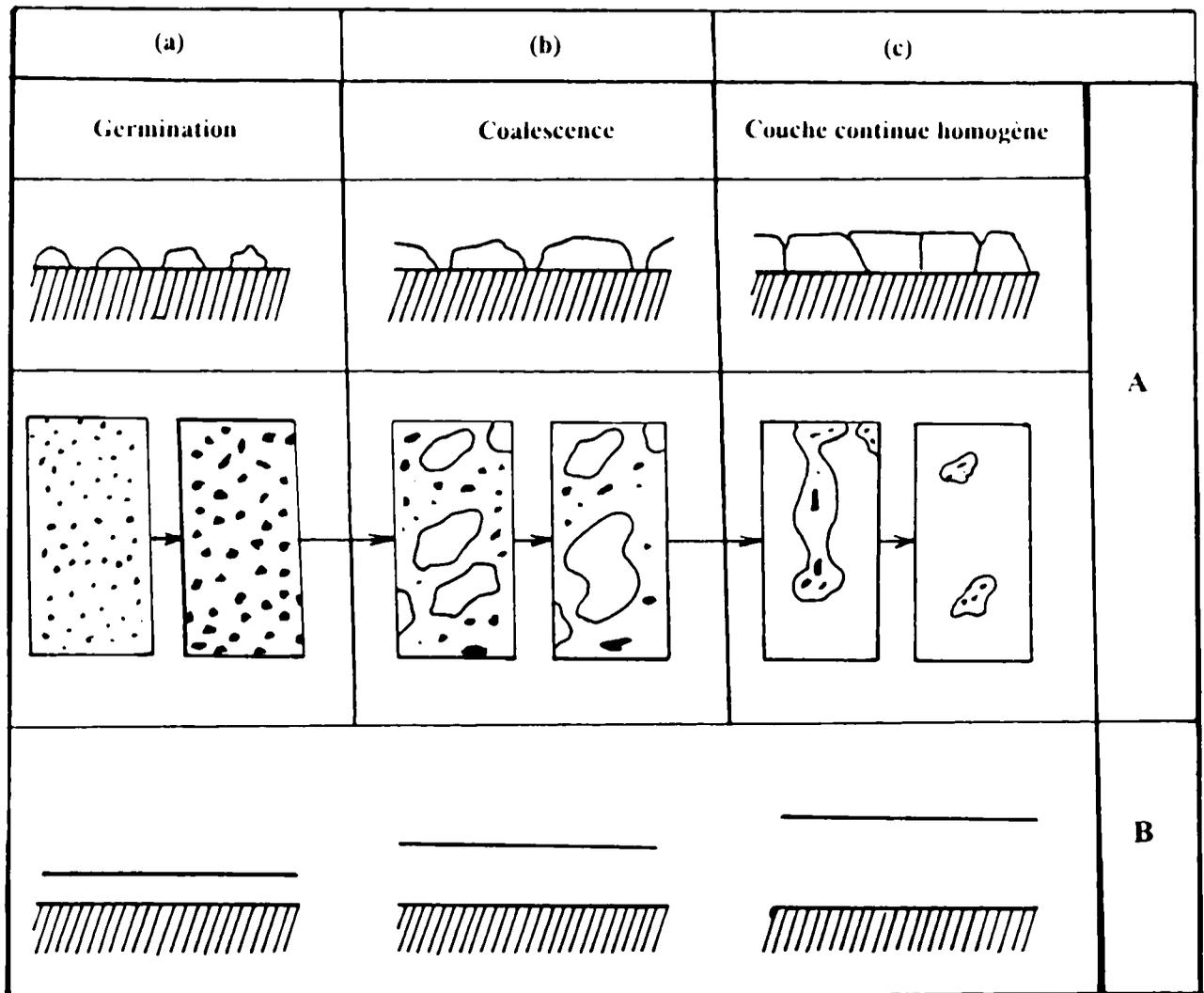
Le premier modèle est caractérisé par les conditions de dépôt qui facilite la diffusion des atomes de silicium (faible pression, haute température, etc.), pour le deuxième la diffusion est faible (faible pression, basse température, etc.)

#### **1.5.1- Modèle de dépôt par germination et croissance en phase gazeuse :**

Le phénomène de germination se produit à l'arrivée des premiers atomes sur le substrat qui migrent sur la surface avec des liaisons faibles (liaison faible de type Van Der Waals), avant de se fixer sur un site formant des liaisons covalentes avec les atomes de surface.

Ces derniers vont constituer les "germes" sur lesquels viennent s'agréger les atomes suivants (figure I.4-a). La densité des germes formés va dépendre de la densité des sites attractifs, et cette étape va être fortement influencée par la nature des atomes issus du dépôt (atomes de silicium, dopant, etc.) et arrivant sur la surface, la nature du substrat et les irrégularités et contaminations à la surface de la plaquette. On assiste ensuite à une étape de "coalescence" (figure I.4-b) qui se produit quand les îlots primaires formés précédemment ont grossi et finissent par se rejoindre formant de plus gros, dits "îlots secondaires". La forme cristalline de ces îlots formés peut disparaître lors de la réunion avec d'autres îlots. Lorsque les îlots secondaires se réunissent, ils peuvent laisser des "canaux" qui ne se recouvrent pas ; provoquant ainsi, dans le réseau des interruptions

par de minces "canaux" qui se combrent peu à peu, ne laissant plus que des trous en certains endroits. La couche devient continue au moment du passage des canaux aux trous (figure I.4-c) ; ensuite deux mécanismes entrent en compétition : la poursuite de la germination et la croissance cristalline du dépôt



**A- Modèle de germination en phase gazeuse**

**B- Modèle de dépôt homogène**

Figure I.4- Représentation des différents régimes de cristallisations [36].

### **1.5.2- Modèle de dépôt par germination en phase solide :**

Ce modèle appelé aussi modèle de dépôt homogène, où le dépôt se présente initialement sous forme d'un matériau amorphe. La tendance vers un matériau cristallin se produit d'abord par la germination à l'intérieur du dépôt, puis par la croissance des cristallites issues de la germination.

La cristallisation du matériau peut être induite par la surface du substrat (régime SIC "surface-induced-crystallization") ou en volume (régime BIC "bulk-induced-crystallization"). Dans ce dernier cas, la cristallisation correspond à la croissance des grains à deux ou à trois dimensions, avec une vitesse de croissance  $v_g$  qui, au fur et à mesure, atteint la surface de dépôt. Par contre, dans le cas du régime SIC, la cristallisation s'effectue de la même façon qu'une croissance épitaxiale, et la phase cristalline ayant une vitesse  $v_g$  atteint la surface du dépôt d'épaisseur  $W_p$  au temps  $t$ .

### **1.6- Détermination de la fraction cristalline :**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la détermination expérimentale de la fraction cristalline. La plupart de ces techniques sont de type "destructrices". Seule, la méthode électrique utilisée par mesure in-situ de la conductivité reste celle qui permet de procurer une valeur moyenne de la fraction cristallisée  $x(t)$ .

Dans le cas où la cristallisation est induite par la surface, la conductance  $\Sigma(t)$  de la couche est donnée par la somme des conductances d'une couche amorphe  $\sigma_a$  en parallèle avec la couche du mélange  $\sigma_m$ , d'épaisseur  $v_g \cdot t$  contenant les cristallites (figure 1.5). La conductance  $\Sigma(t)$  varie linéairement en fonction du temps  $t$ . Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\Sigma(t) = \Sigma_a \left[ 1 + \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_a} - 1 \right) \cdot \frac{v_g}{W_p} \cdot t \right] \quad (1.7)$$

On peut en déduire la vitesse de croissance  $v_g$  à partir de la mesure de  $\Sigma(t)$  [26], par le calcul de la pente de la droite  $\Sigma(t)/\Sigma(t=0)$ , connaissant l'épaisseur  $W_p$  de la couche

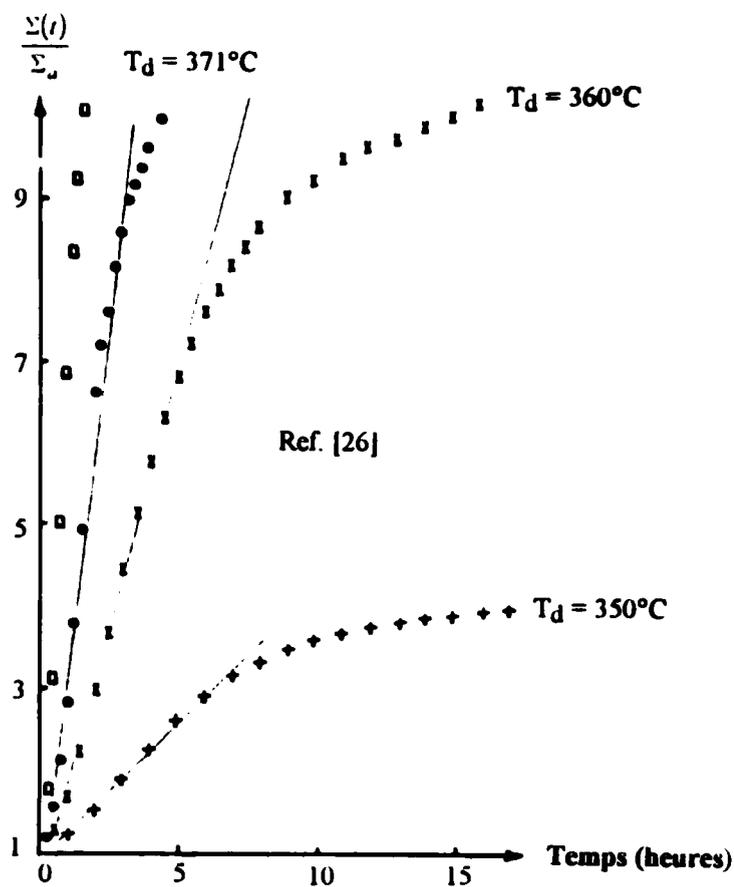


Figure I.5- Variation de la conductance  $\Sigma(t)$  en fonction du temps dans du silicium amorphe pour différentes températures. ( $\Sigma_a$  est la conductance après que la cristallisation a eu lieu) [26].

### **1.7- Influence de la température sur les mécanismes de croissance cristalline :**

Comme la vitesse de dépôt suit une loi d'Arrhenius, nous avons vu au paragraphe (1.4-b) précédent que l'addition du dopant a un effet sur la modification, à la fois, de la vitesse de dépôt  $v_d$  et de croissance  $v_g$ . Elle augmente avec la concentration et avec le type d'impuretés dopantes.

La comparaison entre la vitesse de dépôt  $v_d$  et la vitesse de croissance  $v_g$ , permet dans le cas d'une germination et d'une cristallisation en phase solide de savoir, si la couche formée est partiellement ( $v_g < v_d$ ) ou totalement ( $v_g > v_d$ ) cristalline. Le taux de germination en surface et en volume dépend aussi fortement de la température et de l'activation thermique. Dans ce dernier cas, le taux de cristallisation devient très important si l'énergie  $E_a$  est plus importante ( $E_a = 5.0$  eV);

*CHAPITRE II*

**EFFETS DES FORTS DOPAGES ET D'OXYDATION  
SECHE SUR LA DIFFUSIVITE DU DOPANT DANS  
LES FILMS Si-LPCVD DOPES *IN-SITU* AU BORE.**



## **Effets des forts dopages et d'oxydation sèche sur la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD dopés *in-situ* au bore.**

### **II.1- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons exposer les techniques de dopage utilisées pour introduire les impuretés dopantes à l'intérieur des régions prévues du matériau. Les quantités de dopant introduites ainsi que la profondeur de la zone dopée doivent être connues et contrôlées dans la limite des normes et des tolérances acceptées. Nous analyserons ensuite les effets des forts niveaux de dopage et les traitements thermiques sur la diffusivité de l'impureté dopante et les modifications qu'elles peuvent apporter en terme de propriétés électriques et électroniques. Ces modifications doivent être, aussitôt que possible, prises en considération dans les étapes ultérieures des processus de fabrication des composants microélectroniques.

### **II.2- Modes de dopage utilisés :**

#### **II.2.1- Dopage par diffusion thermique :**

Le principe de base de la technique de dopage par diffusion thermique consiste à faire diffuser les impuretés dopantes dans l'échantillon semiconducteur, à haute température. Ce processus est fondamentalement basé sur deux étapes, où dans la première étape, les impuretés sont introduites dans le semi-conducteur à une profondeur de quelques dixièmes de micron. Elle est appelée étape de "prédépôt". Dans la deuxième, appelée étape de "redistribution", on fait par activation thermique entraîner les atomes plus profondément dans le semi-conducteur, sans introduire de nouvelles impuretés. La diffusion est un phénomène physique qui se produit sous l'effet de gradient de concentration et de l'agitation thermique [16].

Les impuretés peuvent se loger dans deux types de sites, soit en substitution à la place d'un atome du réseau, soit en interstitiel [27]. Dans la presque totalité des cas, la diffusion thermique est faite dans le but de réaliser une jonction de surface limitée. Il est possible au moyen de deux diffusions successives de réaliser deux jonctions parallèles, distantes l'une de l'autre de quelques dixièmes de microns. La diffusion en tube ouvert est celle couramment utilisée, elle se fait en général à partir d'une source gazeuse, mais aussi à partir d'autres sources solides ou même liquides

La méthode de diffusion à l'état solide a été développée à partir de 1956, pour mieux contrôler les profils de dopage. La figure II.1 donne une illustration du résumé de cette méthode.

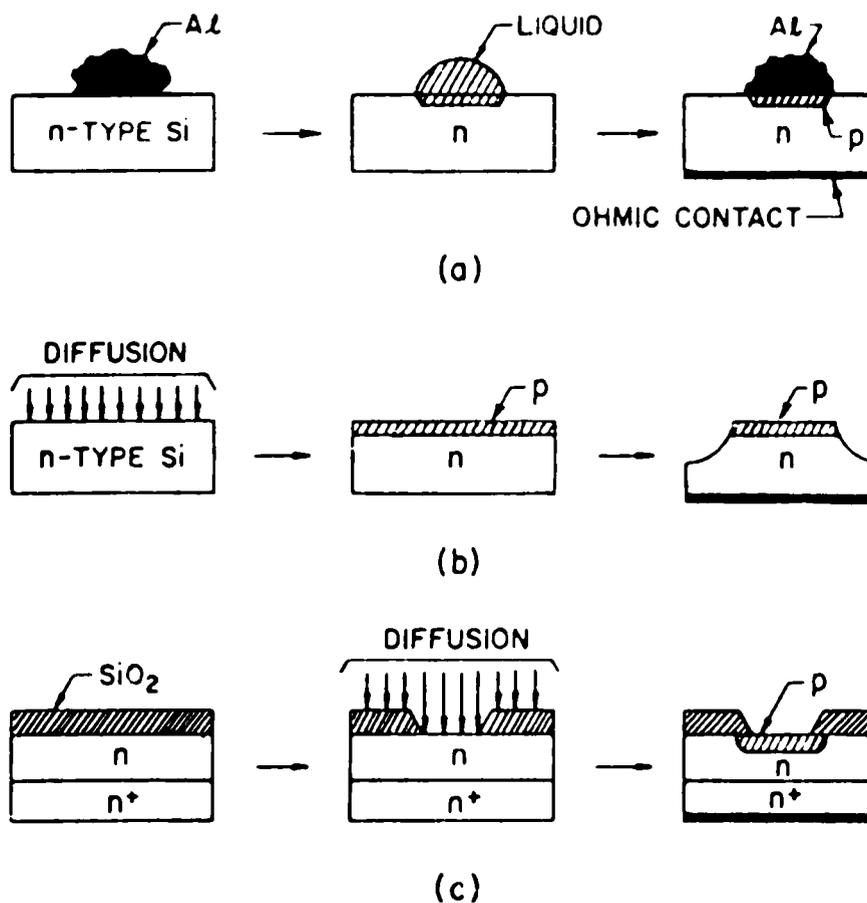


Figure II.1- Dopage par la méthode de diffusion thermique.

### **II.2.2- implantation ionique :**

Très vite, les limites de la diffusion thermique avec la complication de l'architecture des circuits sont devenues grandissantes et l'utilisation d'autres méthodes sont apparues vivement indispensables

Jusqu'à nos jours, l'implantation ionique reste la méthode la plus utilisée en technologie de fabrication de composants microélectroniques. Elle donne de meilleures précisions sur le contrôle des profils de dopage. Aussi, on peut l'utiliser à température ambiante et les défauts induits par l'implantation peuvent être guéris par des recuits à 700°C ou moins. Ainsi, elle constitue un processus basse température comparée à la diffusion, qui généralement n'est réalisable qu'à 1000°C ou plus.

Avec cette méthode, l'introduction du dopant est effectuée à l'aide d'énergétiques particules atomiques chargées. L'énergie typique des ions est généralement comprise entre 10 et 400 KeV et les doses varient de  $10^{11}$  à  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Les principaux avantages de l'implantation ionique sont :

- un contrôle précis le long de toute dose, de la profondeur des profils et l'uniformité de la zone implantée;
- un processus réalisable seulement à deux températures ; et,
- l'alignement parfait de la jonction implantée avec les bords des masques.

La description la plus ancienne des profils d'implantation selon la théorie dite LSS (Lindhard-Scharff-Schiff [28]) est donnée par une courbe Gaussienne. Les deux principaux paramètres de cette Gaussienne sont  $R_p$  qui représentent la distance moyenne ou projetée sur la direction du faisceau incident (projected range) et qui indique la distance avec laquelle les atomes implantés ont pénétré et  $\Delta R_p$  la déviation standard projetée (dispersion ou écart-type) qui décrit la largeur de la distribution.

La distribution de Pearson est définie par l'équation différentielle [30] :

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{(x-a)}{b_2x^2 + b_1x + b_0} \cdot f(x) \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1 \quad (\text{II.2})$$

où sa solution d'ordre IV est donnée par l'expression suivante :

$$f(x) = K \left[ b_2(x - R_p)^2 + b_1(x - R_p) + b_0 \right]^{1/2b_2} \exp \left[ -\frac{(b_1/b_2) + 2a}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \operatorname{arctg} \frac{2b_2(x - R_p) + b_1}{\sqrt{4b_2b_0 - b_1^2}} \right] \quad (\text{II.3})$$

où  $K$  est une constante de normalisation de la distribution, et  $a$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  et  $b_2$  sont des constantes données, en fonction de deux autres paramètres  $\gamma$  et  $\beta$ , par les expressions suivantes :

$$a = -\frac{\Delta R_p \gamma (\beta + 3)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18}, \quad b_0 = -\frac{\Delta R_p^2 \gamma (4\beta - 3\gamma^2)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18}, \quad b_1 = a \quad \text{et} \quad b_2 = -\frac{\Delta R_p \gamma (2\beta - 3\gamma^2 - 6)}{10\beta - 12\gamma^2 - 18} \quad (\text{II.4})$$

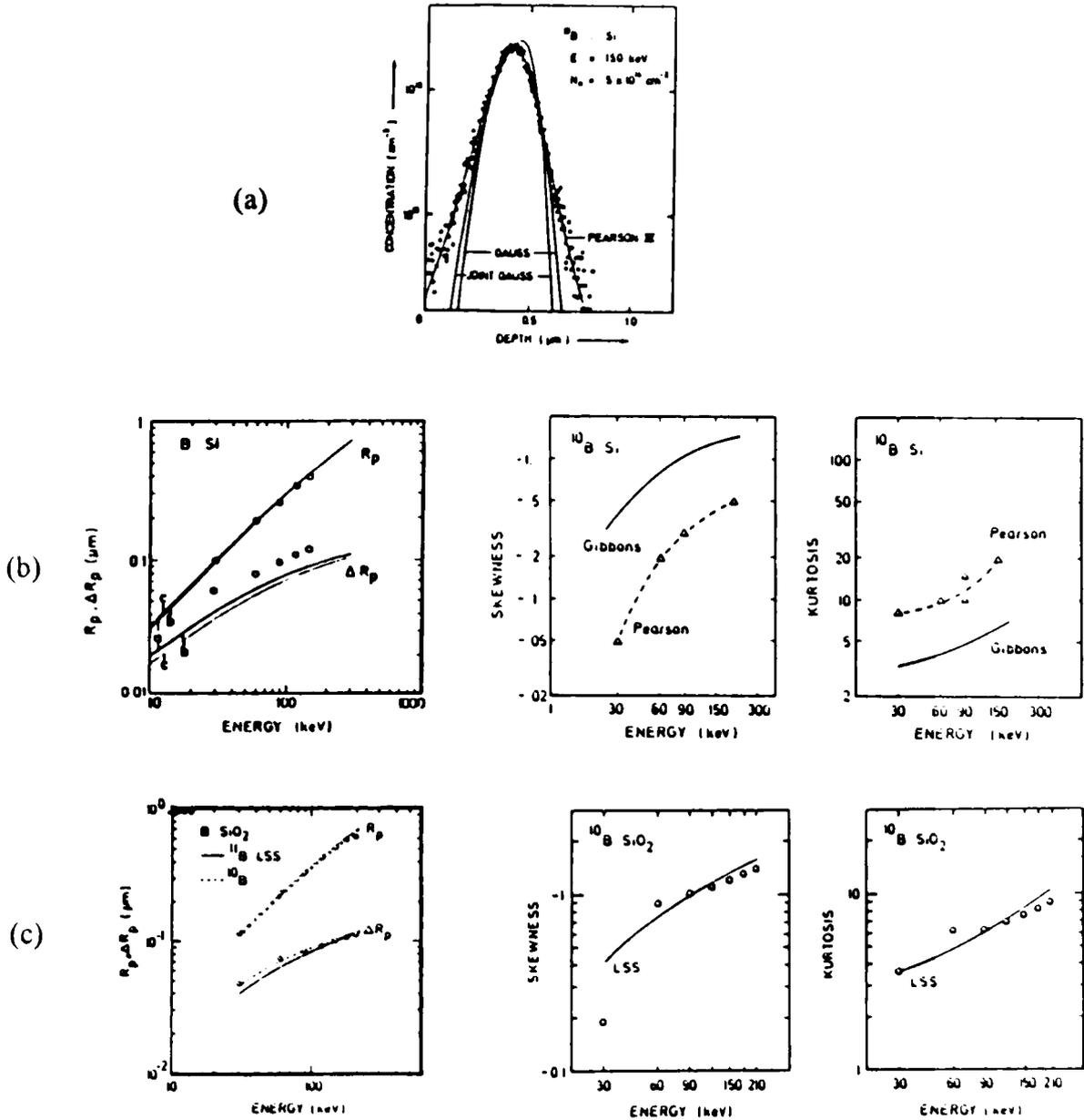
où  $\gamma$  appelé le "skewness" est défini à travers le troisième moment  $\mu_3$  et  $\beta$  appelé le "kurtosis" est défini à travers le moment le plus élevé  $\mu_4$ .  $R_p$  et  $\Delta R_p$ , quant à elles, sont définies à travers le premier et le second moment par :  $R_p = \mu_1$  et  $\Delta R_p = \sqrt{\mu_2}$

De façon plus générale, ces quatre moments sont données par les expressions générale suivantes :

$$\mu_1 = R_p = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx \quad \text{et} \quad \mu_i = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i f(x)dx, \quad i = 2, 3, 4 \quad (\text{II.5})$$

Pour la description des profils d'implantation ionique, seulement ce type de distributions à quatre moments sont applicables.

Les figures II.2 donnent les résultats des profils de distributions du bore dans le silicium (a), ainsi que les résultats des quatre moments  $R_p$ ,  $\Delta R_p$ , "skewness" et "kurtosis" dans le silicium monocristallin (b) et la silice (c).



Figures II.2- Représentation des profils de dopage d'une implantation au bore du silicium (a), ainsi que les quatre moments  $R_p$ ,  $\Delta R_p$ , "skewness" et "kurtosis" dans le silicium monocristallin (b) et la silice SiO<sub>2</sub> (c) [37].

### **II.2.3- Dopage par mode "in-situ" :**

Comme nous venons de le voir, le dopage par implantation ionique nécessite, en plus d'un équipement très avancé et compliqué, de modèles théoriques très élaborés pour pouvoir exploiter des résultats fiables dans les processus de production industrielle et qui sont issus de choix préalables des paramètres d'implantation. A l'inverse de ce mode de dopage, le dopage in-situ, qui consiste à introduire le dopant pendant le même temps où le dépôt est formé, ne nécessite ni des équipements additionnels performants ni les hautes températures utilisées dans les dopages par diffusion thermique

On remarque alors une diminution des étapes technologiques comparativement aux deux autres. La concentration en atomes dopants est contrôlée par les valeurs des débits des gaz réactants introduits dans le réacteur comme on l'a déjà vu au paragraphe (§ 1.4 du chapitre I).

### **II.3- Phénomènes de diffusion :**

La diffusion est un processus physique qui gouverne le phénomène de transport de masse dans les matériaux, où les espèces dopantes sont assujetti à se mouvoir sous l'effet d'un gradient de sa concentration. Dans les semiconducteurs, la diffusion est décrite par les deux lois de Fick. A une dimension, ces lois sont données par :

$$j = -D \frac{\alpha'}{\alpha x} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha'}{a} = -\frac{q}{\alpha} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\alpha'}{\alpha} \right) \quad (\text{II.6})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C$  la concentration de l'impureté dopante et  $x$  et  $t$  ont le sens usuel.

Pour les faibles concentrations,  $D$  est constant et la seconde loi de Fick s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II } 7)$$

Très tôt, il a été constaté que cette loi donne une description insuffisante du processus de diffusion. A forte concentration de dopant, il a été observé un important accroissement du coefficient de diffusion  $D$ . Les causes de cet accroissement peuvent être interprétées par les raisons suivantes :

### II.3.1- Effet du champ électrique :

La première interprétation de cet effet a été donnée par Lehovc et Slobodskoy [31] qui ont montré que le champ électrique interne causé par la distribution du gradient de dopant, lui-même fait augmenter la diffusion et la relation (II.6) devient :

$$j = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{q}{KT} D_A C_A \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (\text{pour les accepteurs}) \quad (\text{II } 18)$$

ou

$$j = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - \frac{q}{KT} D_D C_D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (\text{pour les donneurs}) \quad (\text{II } 8')$$

où  $\phi$  est le potentiel électrostatique,  $D_i$  le coefficient intrinsèque de diffusion et  $C_A$  et  $C_D$  sont les concentrations d'accepteurs ou de donneurs respectivement.  $\phi$  est donné par la solution de l'équation de Poisson combinée avec l'équation de quasi-neutralité de charges:

$$\phi = \frac{KT}{q} \cdot \ln \frac{C_A - C_D + \sqrt{(C_A - C_D)^2 + 4n_i^2}}{2n_i} \quad (\text{II } 9)$$

Le coefficient de diffusion qui devient dépendant de la concentration sera donné par :

$$D = D_i \left( 1 + \frac{C}{\sqrt{C^2 + 4n_i^2}} \right) = D_i d_F \quad (\text{II } 10)$$

où  $d_f$  est appelé facteur d'accroissement du champ.

### II.3.2- Effet des lacunes :

L'effet des lacunes est introduit par la présence d'un mécanisme d'état d'impuretés lacunaires à charges multiples où la diffusion est supposée réalisée par l'interaction d'un ensemble de diffuseurs donnée par :

$$D = D^o + D' + D^- + D^+ \quad (\text{II.11})$$

où  $D^o$  est le coefficient de diffusion associé aux lacunes neutres,  $D'$  celui associé aux lacunes de charges positives,  $D^-$  celui associé aux lacunes de charges deux fois négatives et  $D^+$  celui associé aux lacunes de charges négatives respectivement.

En utilisant le coefficient de diffusion intrinsèques  $D_i$  valable pour les cas où  $C \ll n_i$  et en supposant que la diffusion est uniquement véhiculée par les lacunes neutres et les lacunes ayant une seule charge positive, nous obtenons la relation suivante relative à notre cas (dopage au bore) :

$$D = D_i \frac{1 + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{D'}{D^o} \quad (\text{II.12})$$

Associée à l'effet du champ, nous pouvons obtenir la relation globale suivante :

$$D = D_i \frac{d_f + \beta \left( \frac{p}{n_i} \right)}{1 + \beta} \quad (\text{II.13})$$

### II.3.3- Effet des fortes concentrations :

A fort niveau de dopage, la solubilité pourrait être dépassée et le surplus de dopant se précipitent et forment des composés siliciés tels que  $\text{SiB}_4$  et  $\text{SiB}_6$  comme on l'a déjà mentionné au (§ I.4.b-2) du chapitre I. L'équilibre serait ensuite très vite établi à températures élevées. La formation des clusters et le maintien d'une certaine concentration de ces clusters en équilibre avec le processus de diffusion permet de bien décrire la réduction du coefficient de diffusion au moment où cet équilibre est établi et au de-là. En supposant que les impuretés diffusent uniquement par substitution, nous pouvons écrire l'équation de diffusion sous la forme :

$$j = -D \frac{\partial C_s}{\partial x} \quad \text{et} \quad \left( \frac{C_s}{C^*} \right)^m = \frac{C_c}{C^*} \quad (\text{II.14})$$

où  $C_s$  est la concentration des impuretés en sites substitutionnels,  $C_c$  est la concentration du cluster formé de  $m$  atomes et  $C^*$  la concentration d'équilibre initiale caractéristique d'un début significatif de formation de clusters.

Comme la concentration totale d'impureté est donnée par la somme des atomes en position substitutionnelle et en forme de clusters, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{C}{C^*} = \frac{C_s}{C^*} + m \left( \frac{C_s}{C^*} \right)^m \quad (\text{II.15})$$

L'effet de formation des clusters réduit considérablement le coefficient de diffusion à haute concentration de dopant parce que le gradient de concentration des atomes de dopage varie constamment selon la relation donnée par :

$$j = -D \frac{\partial C_s}{\partial x} = - \left( D \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \cdot \frac{\partial C}{\partial C_s} = - \frac{D}{1 + m^2 \left( \frac{C_s}{C^*} \right)^{m-1}} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.16})$$

La figure II.3 montre les variations du coefficient de diffusion du bore en fonction de la concentration en tenant en compte l'effets du champ électrique seul selon la relation (II.10), puis l'effet du champ associé à celui des lacunes selon la relation (II.13) et enfin, les effets simultanés du champ, les lacunes et le cluster selon la relation (II.16) sur la diffusivité du bore dans le silicium.

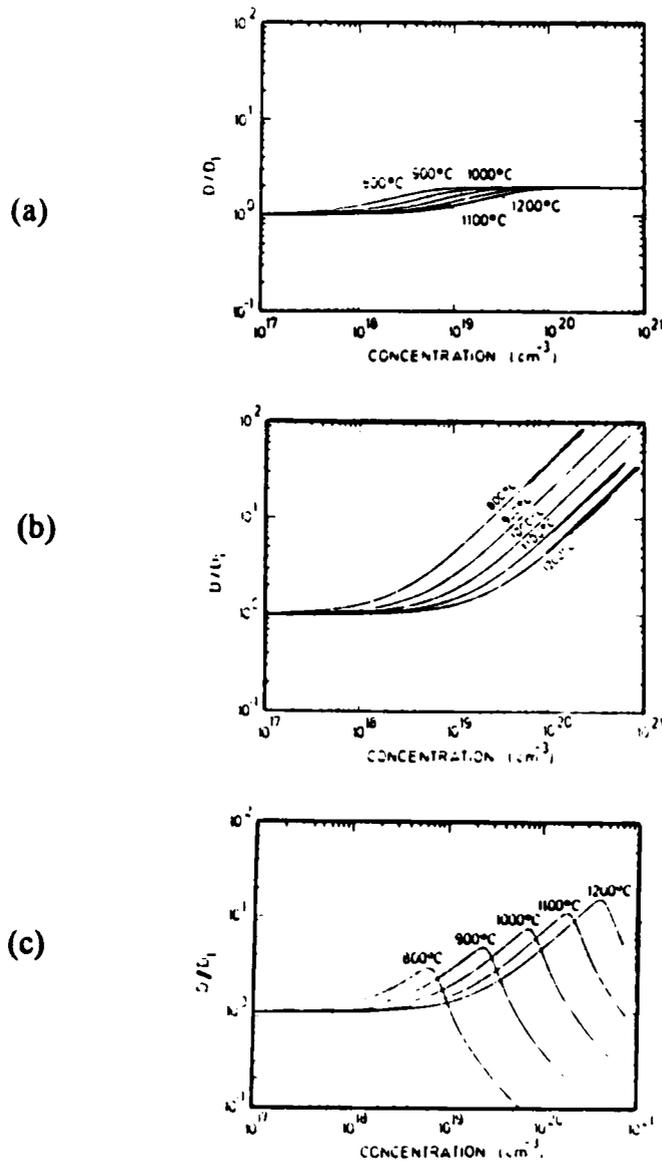


Figure II.3- (a) Effet du champ électrique seul, (b) du champ et des lacunes ensemble et (c) du champ, des lacunes et du cluster simultanés sur la diffusivité du bore dans le silicium [37].

La figure II.4 montre les variations la concentration du bore en fonction de la profondeur dans le silicium obtenues en combinant l'ensemble des trois phénomènes décrits juste plus haut ainsi que les énergies d'activations des deux types de lacunes neutres  $D^0$  et ayant une seule charge positive  $D^+$ .

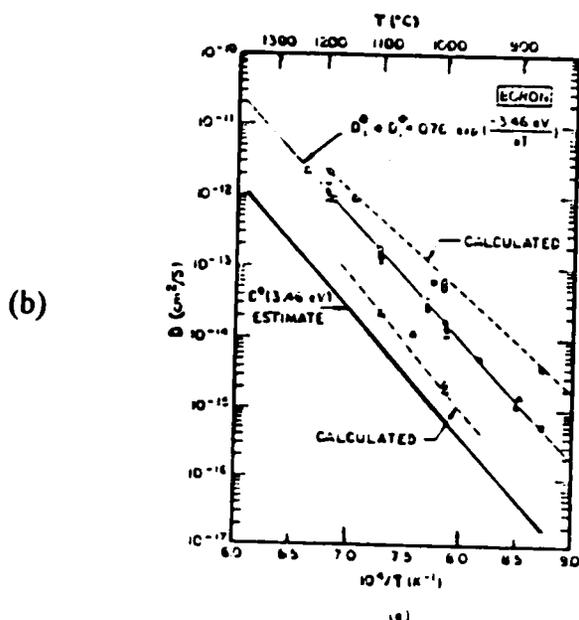
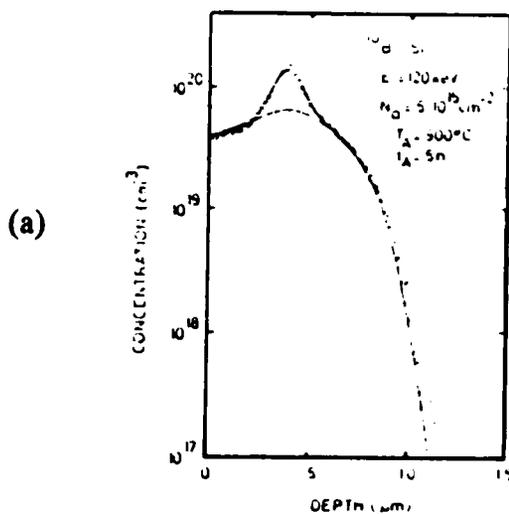


Figure II.4- (a) Distribution du bore en fonction de la profondeur dans le silicium et (b) les variations du coefficient de diffusion intrinsèque  $D_i$  en fonction de  $1/T$  et relatif aux lacunes  $D^0$  et  $D^+$  [13, 37].

#### **II.4- Effet des oxydations thermiques classiques :**

Quand la surface du silicium fait l'objet d'oxydation thermique sous atmosphère d'oxygène sec, la diffusivité des toutes les impuretés usuelles s'accompagnent d'un accroissement accru. Ce phénomène est probablement dû à un excès de défauts de lacunes générés à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  pendant le processus d'oxydation ou même à un effet de stress dans l'oxyde formé et observé entre les zones fraîches récemment constituées et les zones stables en équilibre thermodynamique. La croissance des défauts est souvent accompagnée par une génération de sites interstitiels au silicium. Dans le cas des fortes concentrations en bore, l'effet d'oxydation toujours traduit par une augmentation de la constante linéaire (B/A) [3,7,11,32,33,34,35], elle-même qui semble relativement liée à la relation de dépendance du niveau de Fermi à la concentration des lacunes et à la distorsion du réseau cristallin du silicium. Plusieurs autres phénomènes liés à l'effet des oxydations thermiques sur le coefficient de diffusion du bore dans le silicium dans le cas des fortes concentrations restent encore inconnus. La détermination de ces phénomènes requièrent encore d'autres efforts de recherches plus approfondis.

#### **II.5- Effet de la structure cristalline :**

La structure cristalline du silicium monocristallin caractérisée par un arrangement élevé des atomes dans un réseau cristallin différent complètement du silicium polycristallin qualitativement formé de grains et de joints de grains. La diffusivité du bore observée dans les films minces du silicium polycristallin est d'environ 100 fois plus élevée que celle trouvée dans le silicium monocristallin. La diffusion à l'intérieur des grains est supposée comparable à celle qui se produit dans un monocristal. Et comme ces grains sont généralement petits, seulement un temps très court est nécessaire pour que les atomes dopants, qui pénètrent de tous les côtés à diffuser à l'intérieur. En conséquence, la diffusion devient limitée par les joints de grains, la structure des grains et leur texture. Ces quantités, en quelque sorte sont dépendantes de l'ensemble des conditions de dépôt, telles que la température de dépôt  $T_d$ , l'épaisseur  $W_p$  et des traitements d'oxydation post-dépôt.

Expérimentalement, la mesure du coefficient de diffusion  $D$  dans le silicium polycristallin à structure diversifiée dépend très largement de l'histoire du dépôt du film. Cette diversification conduit à l'obtention des valeurs qui diffèrent d'un auteur à un autre. Ainsi, ce problème peut être résolu à la fois, par la maîtrise préalable et la normalisation des conditions pré-dépôts d'abord et post-dépôts ensuite.

*CHAPITRE III*

**DONNEES EXPERIMENTALES, MODELISATION,  
ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS  
OBTENUS.**

## **Données expérimentales, modélisation, analyse et interprétation des résultats obtenus.**

### **III.1- Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons commencer par la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous présentons ensuite, les résultats qui ont pu être obtenus et nous les examinerons de façon systématique. L'analyse critique de l'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer un modèle théorique basé sur qui a été tout récemment publié dans la littérature spécialisée, pour déterminer le coefficient de diffusion du bore dans les films Si-LPCVD fortement dopés in-situ au bore et traités thermiquement. L'effet des grains et du joint de grain sera aussi mis en évidence et enfin, une comparaison des résultats obtenus avec ceux connus sera donnée et débattue.

### **III.2- Méthodes expérimentales :**

Dans ce travail, nous avons utilisé des films minces du silicium polycristallin (polysilicium) obtenus par décomposition chimique de la silane ( $\text{SiH}_4$ ) sous forme d'un mélange gazeux avec une réaction chimique à taux équilibré de  $\text{SiH}_4$ -3%  $\text{BCl}_3$ - $\text{N}_2$  (0.1 l/min de  $\text{SiH}_4$  contre 0.09 l/min de 3%  $\text{BCl}_3$ - $\text{N}_2$ ). La couche de matière déposée a été produite par technique (LPCVD) de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (400 mTorr). Ce processus de dépôt permet d'obtenir des films simultanément dopés in-situ au bore. Avec ce taux de  $\text{BCl}_3$ , la teneur définitive en bore est autour de  $2 \times 10^{20}$  at  $\text{cm}^{-3}$ . L'épaisseur du film a été mesurée par un talystep mécanique de type (Taylor-Hobson 1661). Elle est approximativement égale à 210 nm pour les films déposés à la température  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et à 200 nm pour ceux déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ .

Comme il a été rapporté dans d'autres travaux [11,17], les premiers dépôts correspondent à une structure hétérogène constituée de quelques grains polycristallins noyés dans une phase amorphe, elle-même résultante d'un taux de nucléation nonuniforme pendant le processus de dépôt, alors que ceux déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$  correspondent à une structure ayant une meilleure "qualité cristalline" caractérisée par la présence de nombreux grains, petits et uniformes due à un taux élevé de nucléation et de cristallisation.

Les couches de polysilicium sont déposées sur des substrats nus ou oxydés de silicium du monocristallin. Dans ce dernier cas, l'épaisseur de la couche d'oxyde thermique qui sépare le poly-Si du mono-Si est de l'ordre de 100 nm, et toutes les plaquettes utilisées dans cette étude ont une orientation cristalline  $\langle 111 \rangle$  et légèrement dopées ( $\rho \sim 10 \Omega \text{ cm}$ ). Dans la réalité, pour le cas des films déposés sur substrats nus du silicium monocristallin, nous devons nécessairement prendre en compte l'existence d'une couche d'oxyde native très mince de l'ordre de 1-7.5 nm, inévitablement présente à l'interface poly-Si/mono-Si. Cette épaisseur d'oxyde relative à la première série de dépôt, notée (poly-Si/c-Si) est généralement très petite devant l'épaisseur de l'oxyde thermique de 100 nm de la deuxième série notée (poly-Si/SiO<sub>2</sub>). Plus de détails concernant la production de ces films et leurs propriétés structurales ont été publiés dans la référence [17].

Après l'étape de dépôt, ces films ont été soumis à des oxydations thermiques sous oxygène sec (Dry O<sub>2</sub>) à différentes températures et durées d'oxydation (840°C, 945°C et 1050°C). Une étude complète de la cinétique d'oxydation de ces films est rapportée dans la référence [11]. Après l'étape d'oxydation, les couches d'oxydes ont été enlevées à l'aide d'une solution appropriée d'acide hydrofluorique pour les préparer ensuite, à des caractérisations électriques antérieures. Toutes les couches restantes du silicium polycristallin ont été caractérisées à travers l'étude de la résistivité et les profils SIMS de dopage.

- Les mesures de résistivité ont été réalisées à travers un banc classique des quatre-pointes en forme carrée (voir figure III.1-a).

- Les profils en profondeur de la concentration du bore ont été obtenus en utilisant un microanalyseur CAMECA IM 5300 de spectrométrie de masse d'ions secondaires appartenant à l'INSA de Toulouse (France). Le principe de cette sonde ionique et la technique de mesure qui lui est associée est illustrée sur la figure III 1-b,c et d. Le faisceau de bombardement d'ions primaires est constitué d'un faisceau de  $O_2^+$  de 10 KeV d'un diamètre de 25  $\mu m$  avec un angle incident orienté de  $30^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon (pour les analyses du phosphore, un faisceau d'ions primaires du césium avec une énergie et une intensité de courant de 10 KeV et 1  $\mu A$  respectivement a été utilisé). Ce faisceau est distribué sur une région de  $250 \times 250 \mu m^2$ . Sous l'impact des ions primaires, le film sera pulvérisé et les ions secondaires émis seront alors collectés à travers une ouverture circulaire de 70  $\mu m$  diamètre et ensuite focalisés sur un double prisme magnétique qui assure leur filtration de masse. Typiquement, ces ions pulvérisés sont associés à un détecteur d'ions positifs secondaires approprié pour optimiser la sensibilité de détection du bore. A la sortie, toutes les contributions de couches redéposées sont minimisées.

La profondeur du film est étalonnée par rapport à l'épaisseur de films témoins, et le profil de concentration du bore est étalonné par rapport à la concentration d'échantillons référentiels. Avec ces conditions expérimentales, c'est-à-dire en tenant en compte l'erreur de reproductibilité d'une manipulation à une autre, l'erreur estimée pour la mesure de la profondeur du cratère, la variation de l'érosion des couches pulvérisées des différentes matrices, nous pouvons conclure que les valeurs mesurées sont dans les marges des 10% de la tolérance nominale permise. La limite la plus basse de la concentration du bore qui peut être mesurée est de l'ordre de  $1 \times 10^{15} \text{ at. cm}^{-3}$  ( $1 \times 10^{16} \text{ at. cm}^{-3}$  pour le cas du phosphore).

### **III.3- Analyses des résultats expérimentaux :**

#### **III.3.1-. Principales caractéristiques des profils SIMS de dopage :**

Dans ce qui suit, nous allons donner une description des principales caractéristiques des résultats qui ont pu être obtenus directement à partir des profils SIMS de dopage.

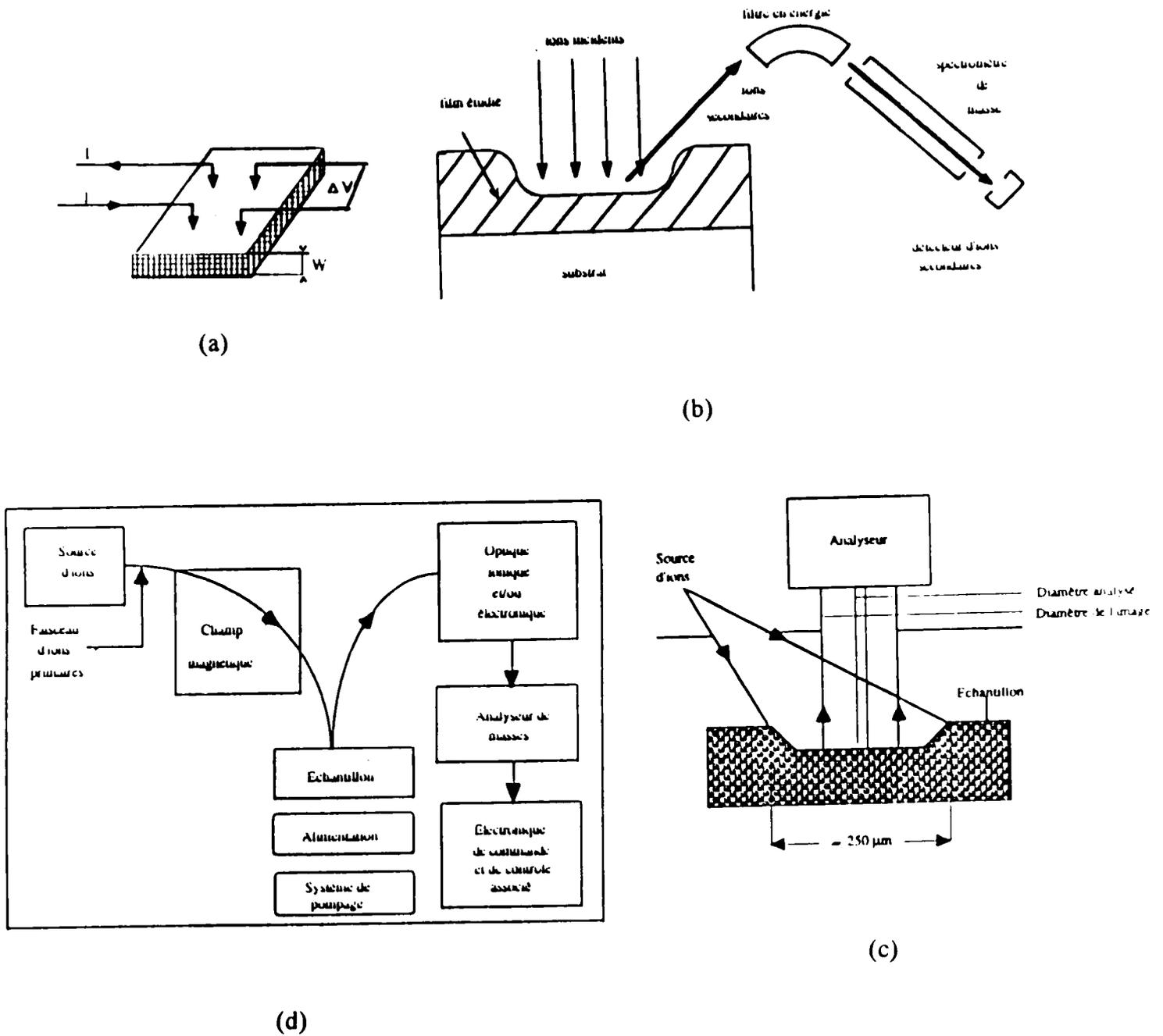


Figure III.1 Manipulations expérimentales : (a) mesure de  $\rho$  par technique des quatre-pointes, (b) principe de la sonde ionique, (c) surface analysée de l'échantillon et (d) appareillage de la technique SIMS utilisée.

- Les profils en profondeur de la concentration du bore ont été obtenus en utilisant un microanalyseur CAMECA IM 5300 de spectrométrie de masse d'ions secondaires appartenant à l'INSA de Toulouse (France). Le principe de cette sonde ionique et la technique de mesure qui lui est associée est illustrée sur la figure III 1-b,c et d. Le faisceau de bombardement d'ions primaires est constitué d'un faisceau de  $O_2^+$  de 10 KeV d'un diamètre de 25  $\mu m$  avec un angle incident orienté de  $30^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon (pour les analyses du phosphore, un faisceau d'ions primaires du césium avec une énergie et une intensité de courant de 10 KeV et 1  $\mu A$  respectivement a été utilisé). Ce faisceau est distribué sur une région de 250 x 250  $\mu m^2$ . Sous l'impact des ions primaires, le film sera pulvérisé et les ions secondaires émis seront alors collectés à travers une ouverture circulaire de 70  $\mu m$  diamètre et ensuite focalisés sur un double prisme magnétique qui assure leur filtration de masse. Typiquement, ces ions pulvérisés sont associés à un détecteur d'ions positifs secondaires approprié pour optimiser la sensibilité de détection du bore. A la sortie, toutes les contributions de couches redéposées sont minimisées.

La profondeur du film est étalonnée par rapport à l'épaisseur de films témoins, et le profil de concentration du bore est étalonné par rapport à la concentration d'échantillons référentiels. Avec ces conditions expérimentales, c'est-à-dire en tenant en compte l'erreur de reproductibilité d'une manipulation à une autre, l'erreur estimée pour la mesure de la profondeur du cratère, la variation de l'érosion des couches pulvérisées des différentes matrices, nous pouvons conclure que les valeurs mesurées sont dans les marges des 10% de la tolérance nominale permise. La limite la plus basse de la concentration du bore qui peut être mesurée est de l'ordre de  $1 \times 10^{15}$  at.  $cm^{-3}$  ( $1 \times 10^{16}$  at.  $cm^{-3}$  pour le cas du phosphore).

### **III.3- Analyses des résultats expérimentaux :**

#### **III.3.1-. Principales caractéristiques des profils SIMS de dopage :**

Dans ce qui suit, nous allons donner une description des principales caractéristiques des résultats qui ont pu être obtenus directement à partir des profils SIMS de dopage.

Ces résultats sont illustrés dans les figures données ci-dessous, sur lesquelles nous pouvons voir :

### **III.3.1.1- Effet de la nature du dopant :**

La figure III. 2-a, montre les profils SIMS de dopage des films Si-LPCVD fortement dopés in-situ au bore avant tout traitement thermique d'oxydation. La concentration du dopant semble être homogène et constante sur l'entière épaisseur du film. Le niveau de dopage semble aussi être maintenu à une valeur égale à  $2 \times 10^{20}$  at.  $\text{cm}^{-3}$ . Ceci ne montre donc, aucune dépendance évidente des profils de concentration de dopant avec la température de dépôt  $T_d$  des films et la nature du substrat. A l'inverse de cette situation, ce comportement n'est pas observé sur les films Si-LPCVD fortement dopés in-situ au phosphore et qui paraissent totalement inhomogènes et irrégulières sur toute l'épaisseur de la couche (voir figure III 2-b)

Après traitements thermiques d'oxydation, la distribution du dopant initialement présente, évolue dans les films. Dans la presque totalité des cas, nous pouvons voir une accumulation de la concentration du bore proche des deux régions de surfaces du film à la surface et à l'interface film/oxyde-substrat. Alors que, dans la région intermédiaire, la concentration du bore diminue indiquant un net appauvrissement. Cette nouvelle distribution est attribuée à l'effet attractif connu du bore par l'oxyde qui provoque un phénomène de diffusion accrue du dopant du volume vers les deux côtés des interfaces

### **III.3.1.2- Effets du substrat et de la durée d'oxydation $t_{ox}$ :**

Pendant chaque traitement thermique, d'abord on observe que l'oxyde d'interface, plus mince dans les échantillons (poly-Si/c-Si) constituant une barrière très fine est toujours brisée, même aux températures  $T_{ox}$  les plus basses. Par contre, pour les couches d'oxyde les plus épaisses, on voit qu'elles tiennent au début pour les durées d'oxydation faibles, constituant ainsi une barrière au dopant mais elles finissent, elles aussi par céder, si les durées d'oxydation sont suffisamment longues ( $t_{ox} = 16\text{h}$ ). Après rupture, nous remarquons l'apparition d'une distribution de profil de type Gaussienne qui caractérise la diffusion du bore dans le substrat monocristallin située sous la couche polycristalline.

Ce type de comportement est en général, associé à la durée d'oxydation et à la surface du substrat qui est illustré sur les figures III.3-a et b.

### III.3.1.3- Effets de la température de dépôt $T_d$ :

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les différences microstructurales sont de taille entre les échantillons déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et ceux déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$  et qui concerne la proportion de grains et des joints de grains dans ces deux dépôts

Nous avons vu que les premiers contiennent peu de grains et joints de grains comparés à ceux déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ . Ceci, va nous permettre de spécifier l'ampleur de l'effet du joint de grain sur le comportement de la diffusion du dopant. Comme nous pouvons l'observer à travers les figures III.4-a et b, pour le même niveau initial de concentration, les queues de profils de concentration du bore dans le substrat du silicium monocristallin situé en dessous du film sont toujours plus bas dans les films déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$  que ceux observés pour films déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$ . Ces différences peuvent probablement être dues à l'interaction du dopant avec les joints de grains

### III.3.1.3- Effet de la température d'oxydation $T_{ox}$ :

L'effet de la température d'oxydation  $T_{ox}$ , est illustré et présenté sur les figures III 5, 6 et 7 suivantes. Comme on peut le voir, les profils SIMS de dopage au bore réalisés sur des films déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et oxydés à  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$  (voir figures III.2 a et b) pour deux durées d'oxydation  $t_{ox1} = 61\text{min}$  et  $t_{ox2} = 16\text{h}$  présentent un pic de concentration d'environ  $3 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  situé près de la surface du film sur une profondeur de 10 à 80 nm, suivi d'un plateau de  $2-2.5 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  sur une épaisseur de 100 nm, et enfin suivi par un autre pic de concentration d'environ  $3.5 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  à l'interface film/oxyde-substrat. Pour les films déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ , le profil reste pratiquement le même qu'à celui des films déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$  avec des valeurs de concentration de  $2-2.5 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  et  $1.5-2.5 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  à la surface, en volume et à l'interface respectivement. Les figures III.6 a et b montrent aussi, les profils SIMS de dopage du bore des films déposés aux mêmes températures précédentes ( $T_d = 520$  et

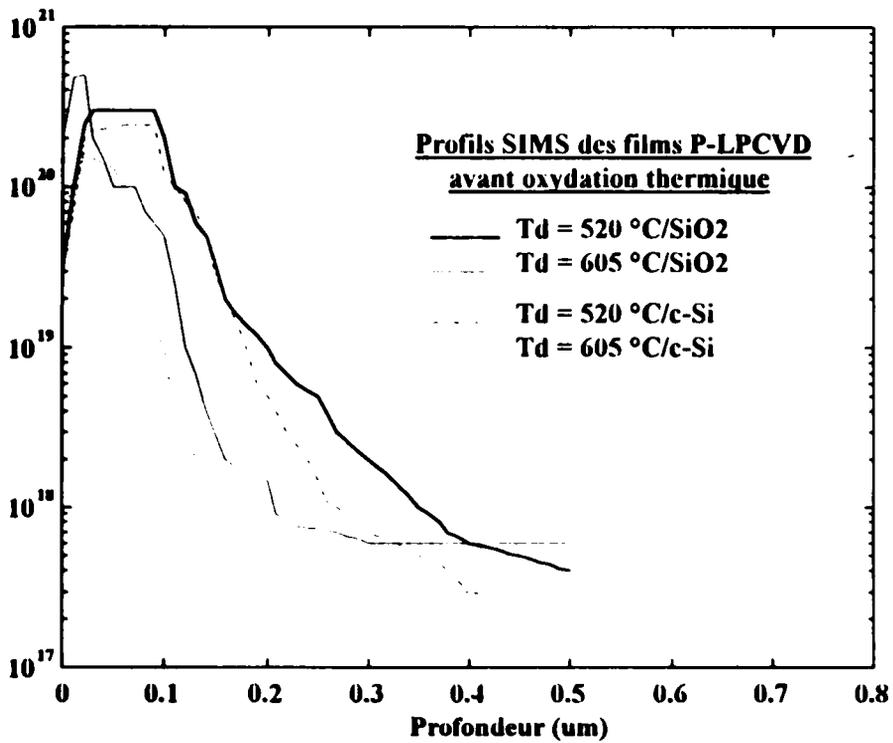
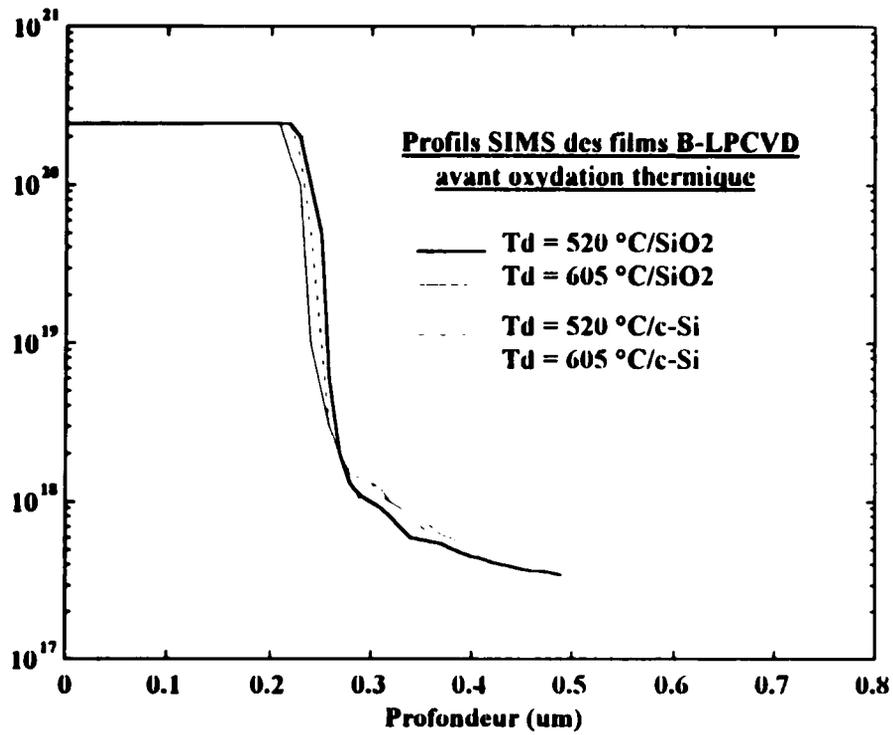


Figure III.2- Profils SIMS de dopage des flms Si-LPCVD fortement dopés in-situ au bore (a) et au phosphore (b).

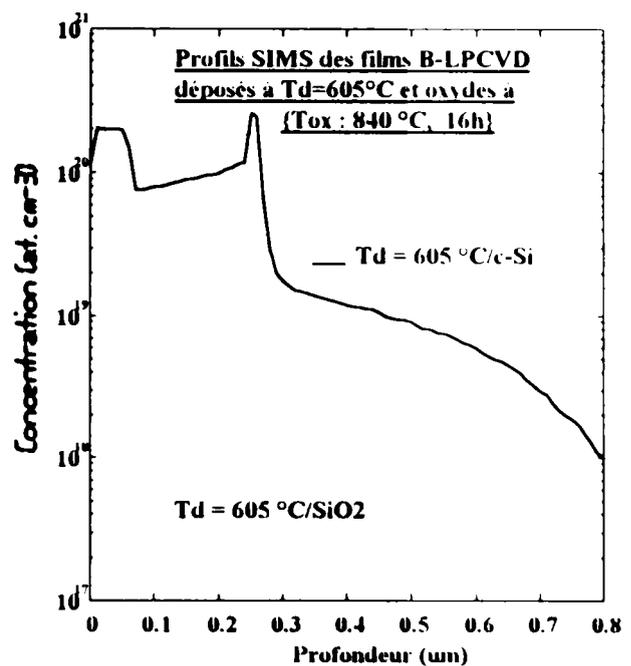
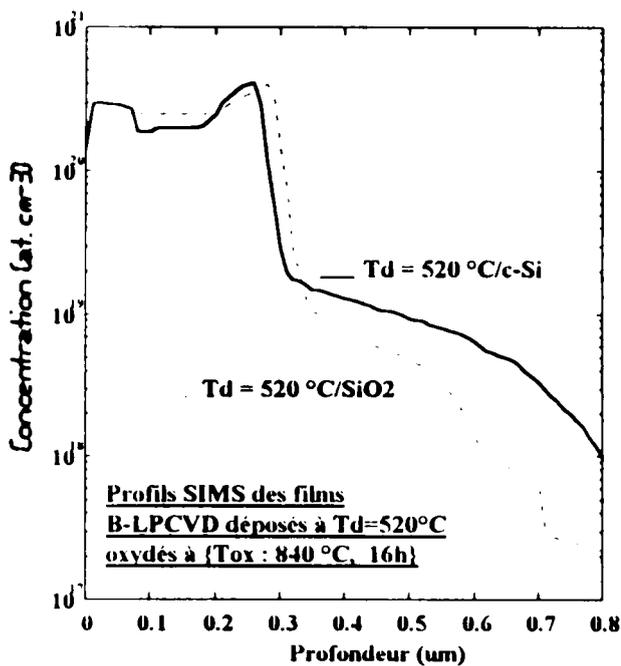
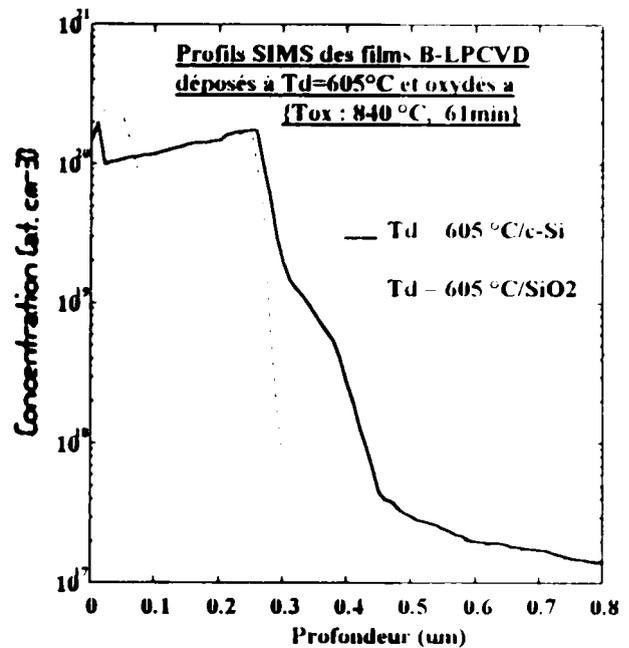
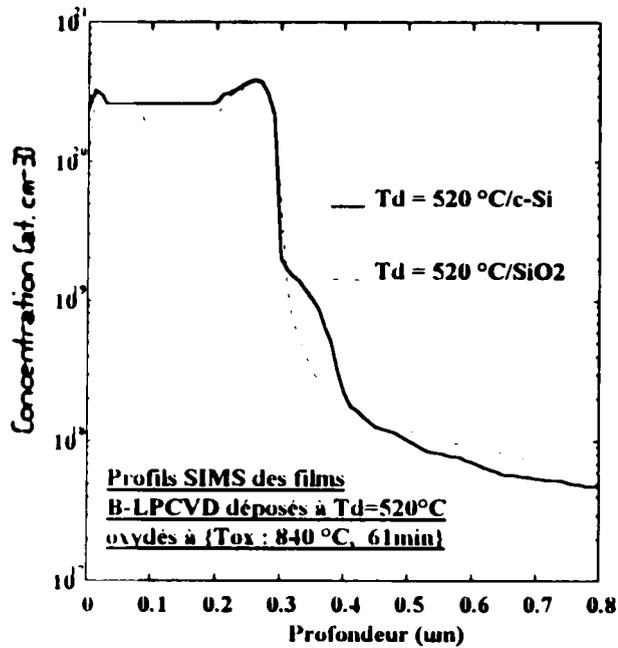


Figure III.3- a et b : Effets du substrat sur la distribution du bore dans les films Si-LPCVD obtenus par technique SIMS de mesure et oxydés à  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ .

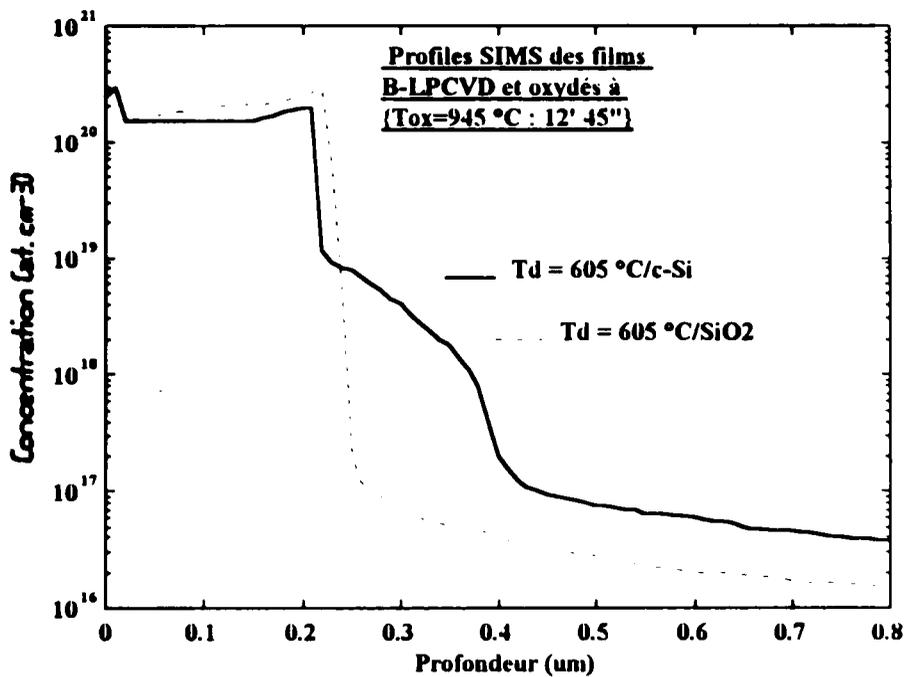
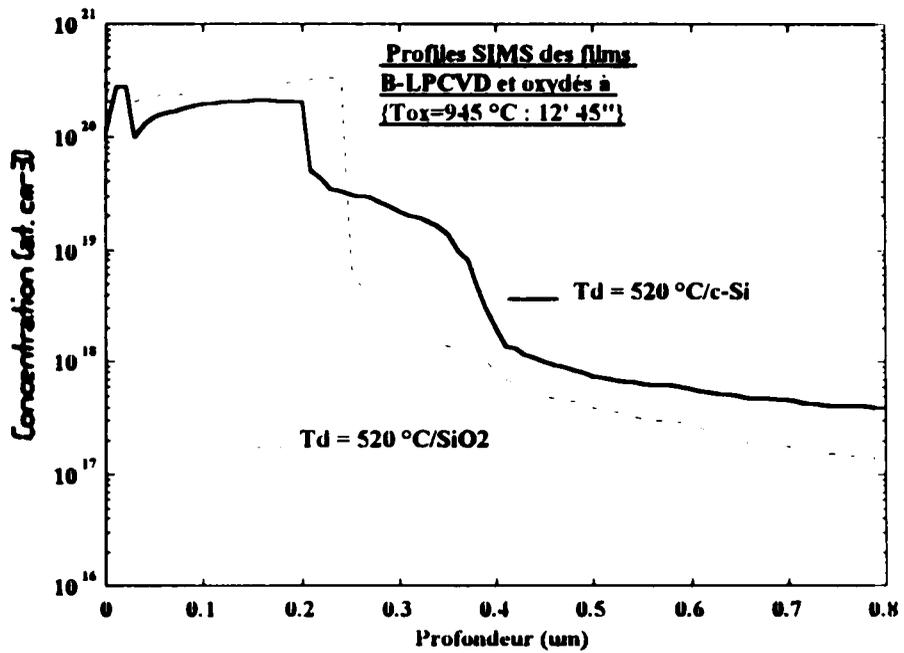


Figure III.3'- a et b : Effets du substrat sur la distribution du bore dans les films Si-LPCVD obtenus par technique SIMS de mesure et oxydés à  $T_{ox} = 945\text{ °C}$ .

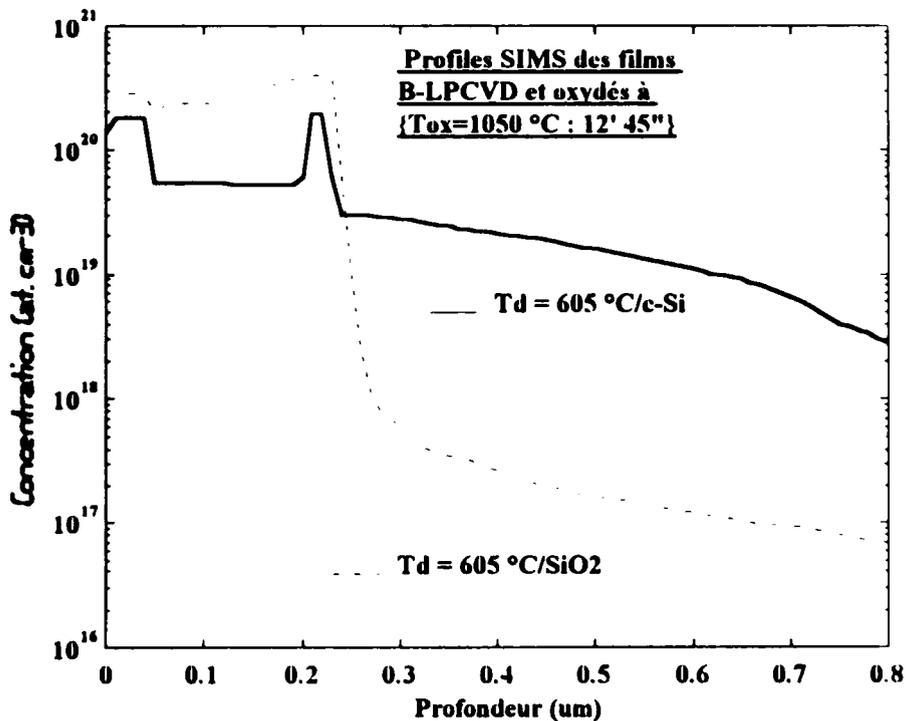
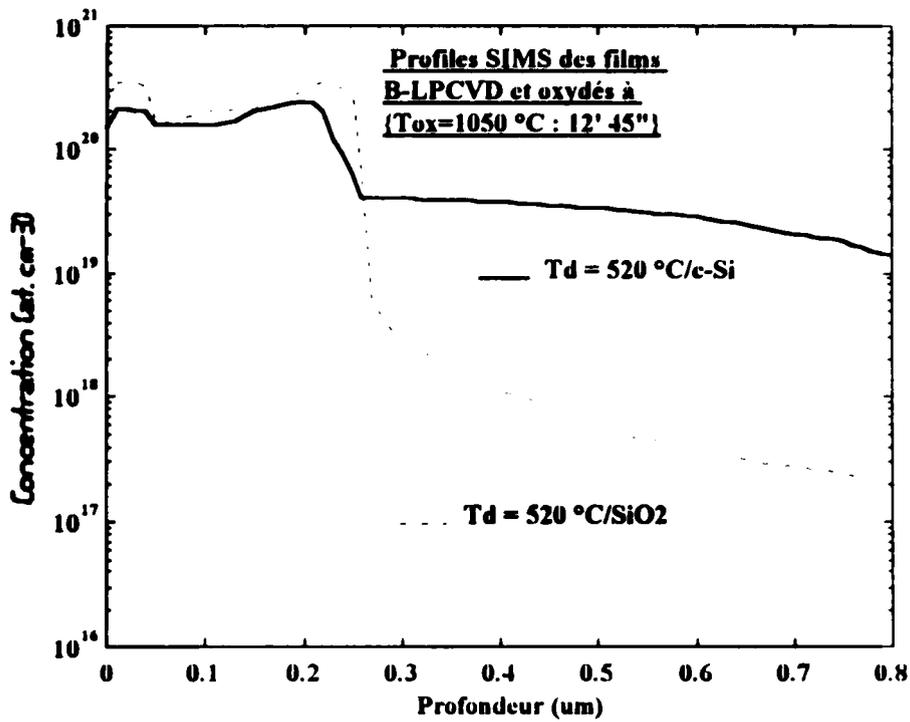


Figure III.3"- a et b : Effets du substrat sur la distribution du bore dans les films Si-LPCVD obtenus par technique SIMS de mesure et oxydées à  $T_{ox} = 1050\text{ °C}$ .

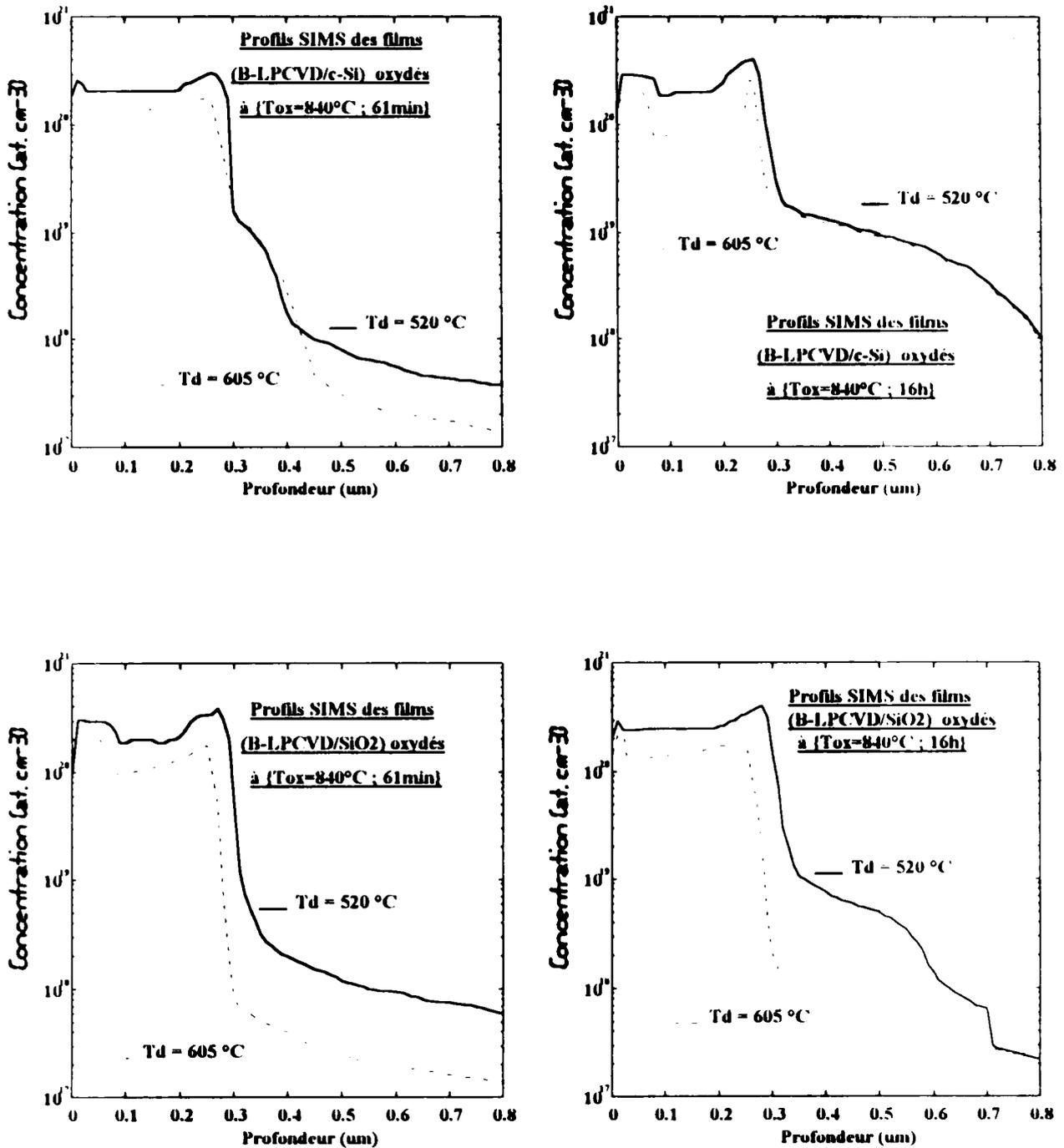


Figure III.4-a et : Effet de la température de dépôt T<sub>d</sub> sur la distribution du bore dans les films Si-LPCVD obtenus par technique SIMS de mesure (a) pour T<sub>d</sub> = 520°C et (b) pour T<sub>d</sub> = 605°C et oxydées à T<sub>ox</sub> = 840°C.

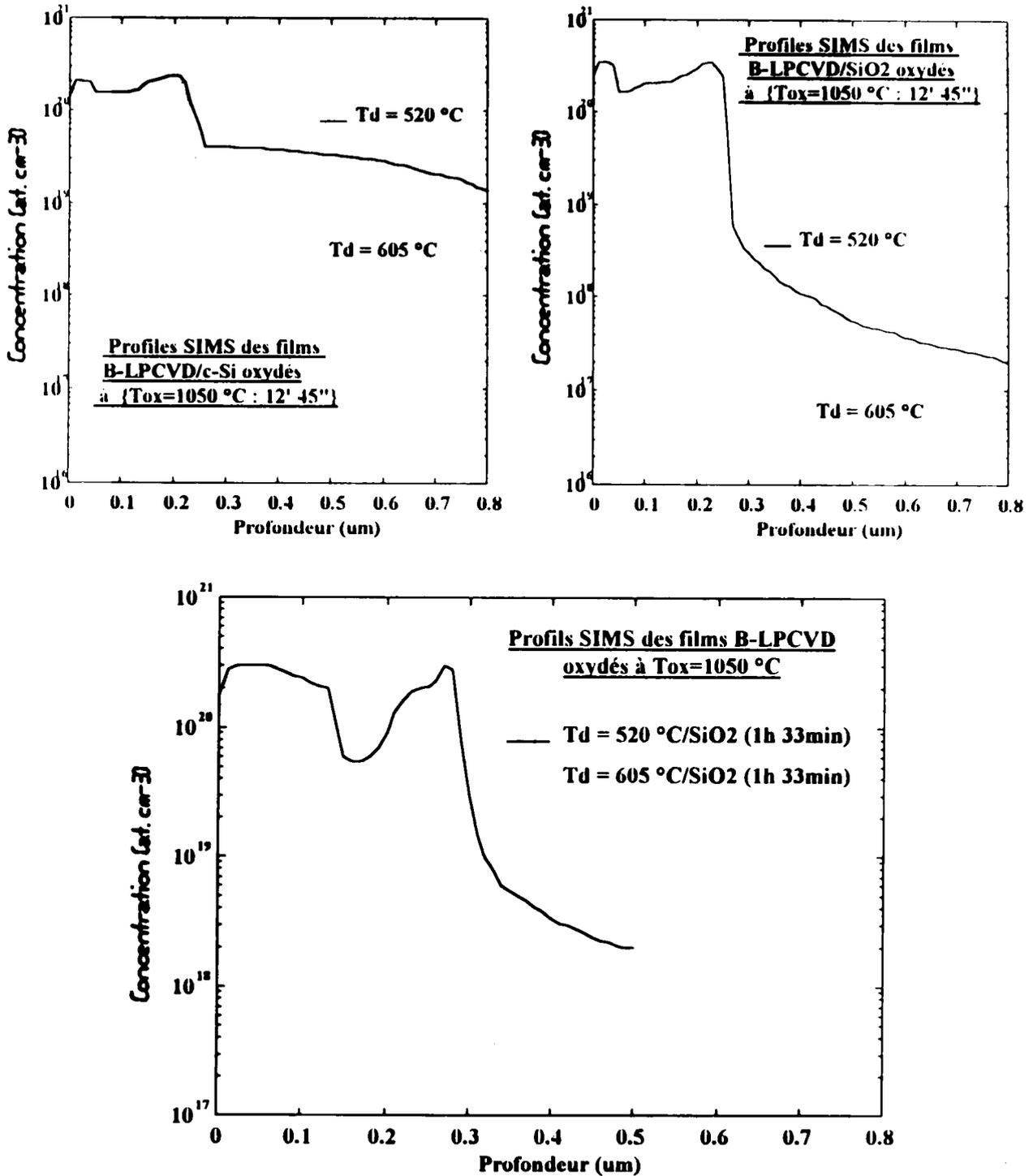


Figure III.4"-a et : Effet de la température de dépôt T<sub>d</sub> sur la distribution du bore dans les films Si-LPCVD obtenus par technique SIMS de mesure (a) pour T<sub>d</sub> = 520°C et (b) pour T<sub>d</sub> = 605°C et oxydées à T<sub>ox</sub> = 1050°C.

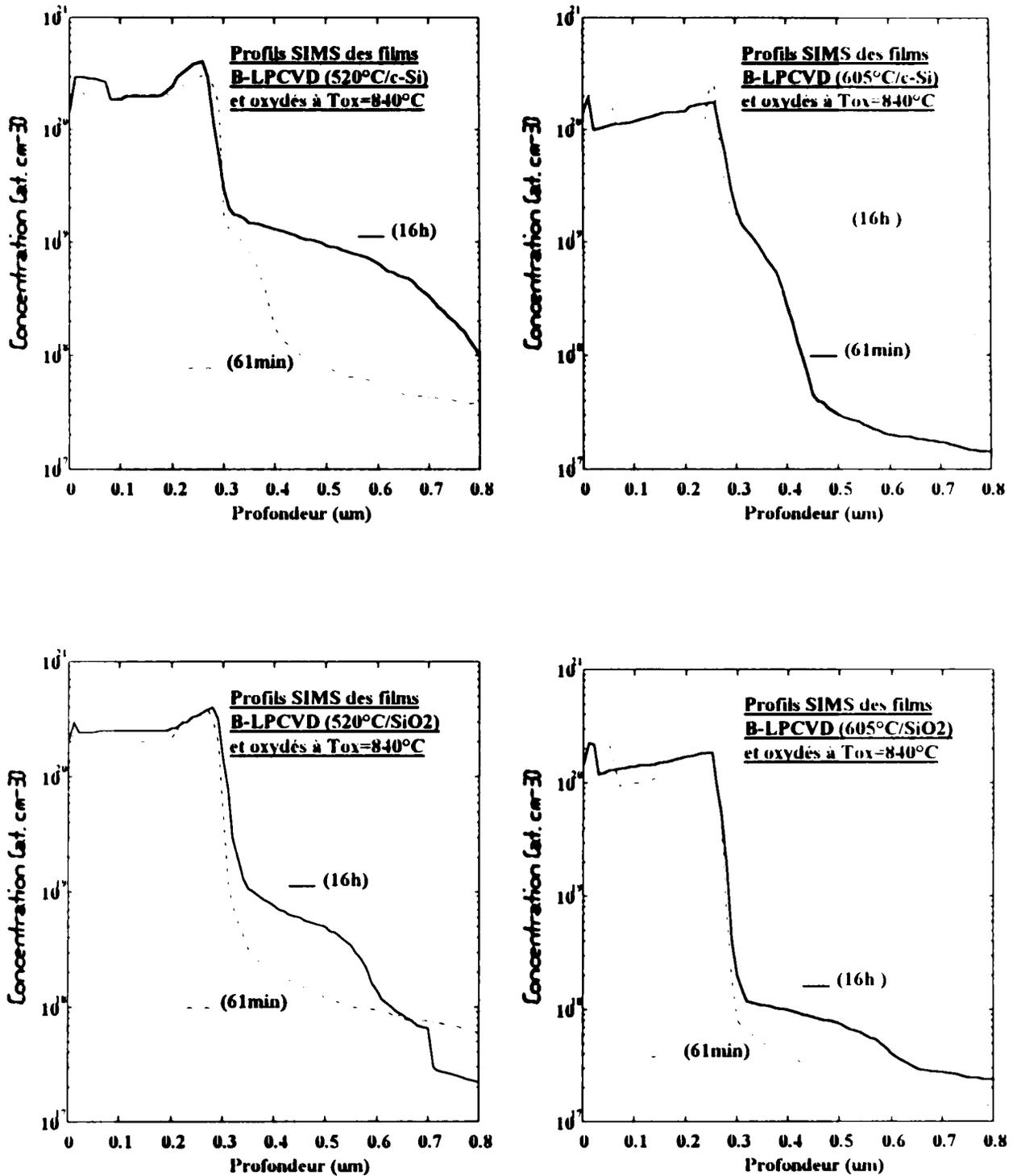


Figure III.5- Effet de la durée d'oxydation  $t_{\text{ox}}$  dans les films B-LPCVD oxydés à  $T_{\text{ox}} = 840^\circ\text{C}$  et (a) pour  $t_{\text{ox}} = 61\text{min}$  et (b) pour  $t_{\text{ox}} = 16\text{h}$ .

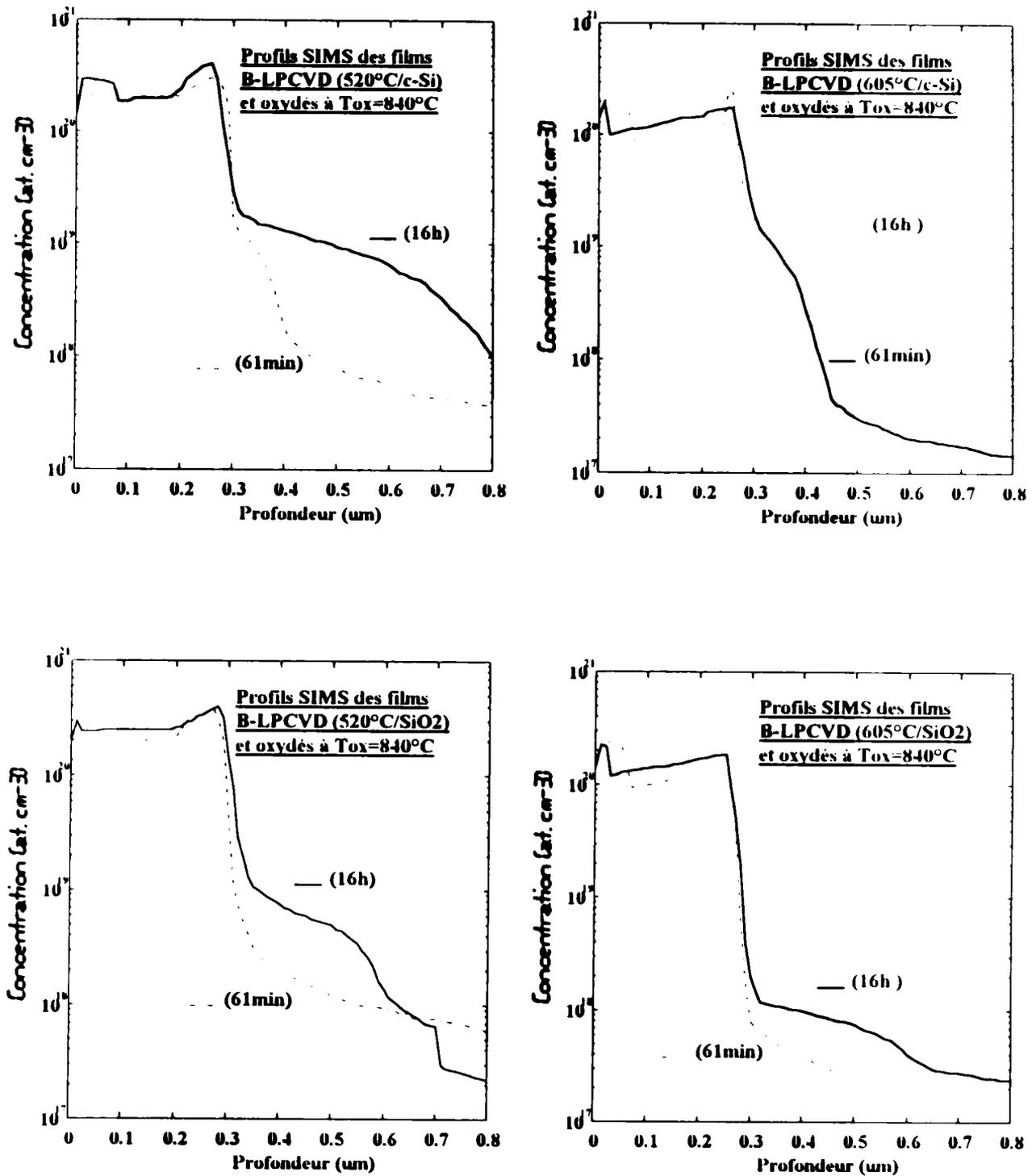


Figure III.5- Effet de la durée d'oxydation  $t_{ox}$  dans les films B-LPCVD oxydés à  $T_{ox} = 840^{\circ}\text{C}$  et (a) pour  $t_{ox} = 61\text{min}$  et (b) pour  $t_{ox} = 16\text{h}$ .

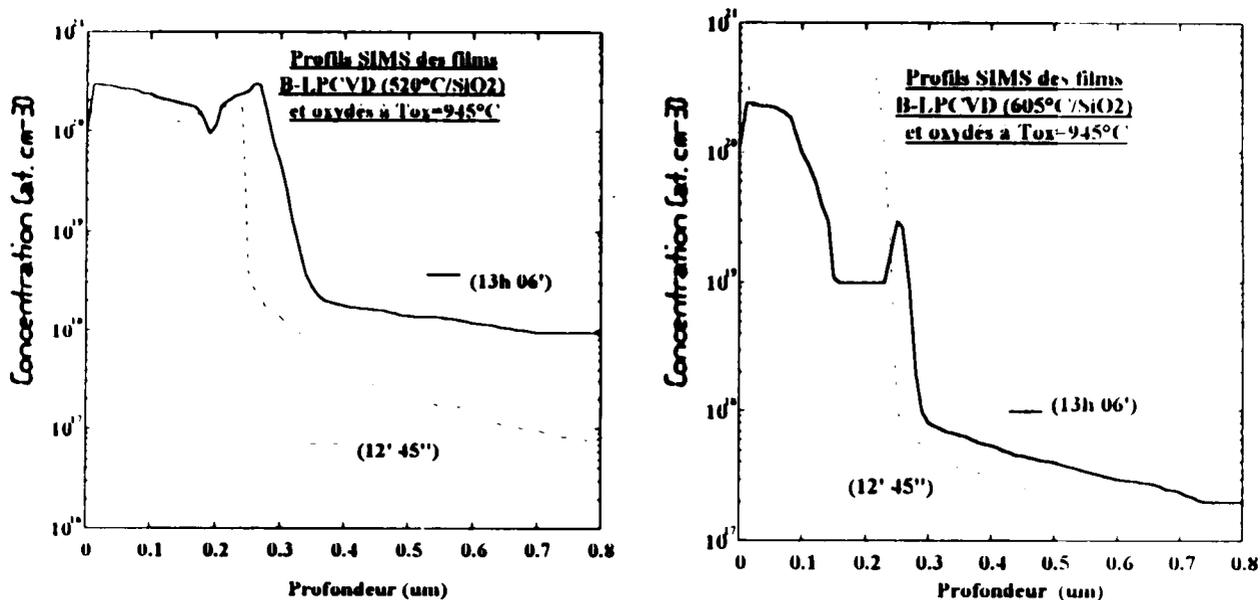


Figure III.5'- Effet de la durée d'oxydation  $t_{ox}$  dans les films B-LPCVD oxydés à  $T_{ox} = 945^{\circ}C$  et (a) pour  $t_{ox} = 61min$  et (b) pour  $t_{ox} = 16h$ .

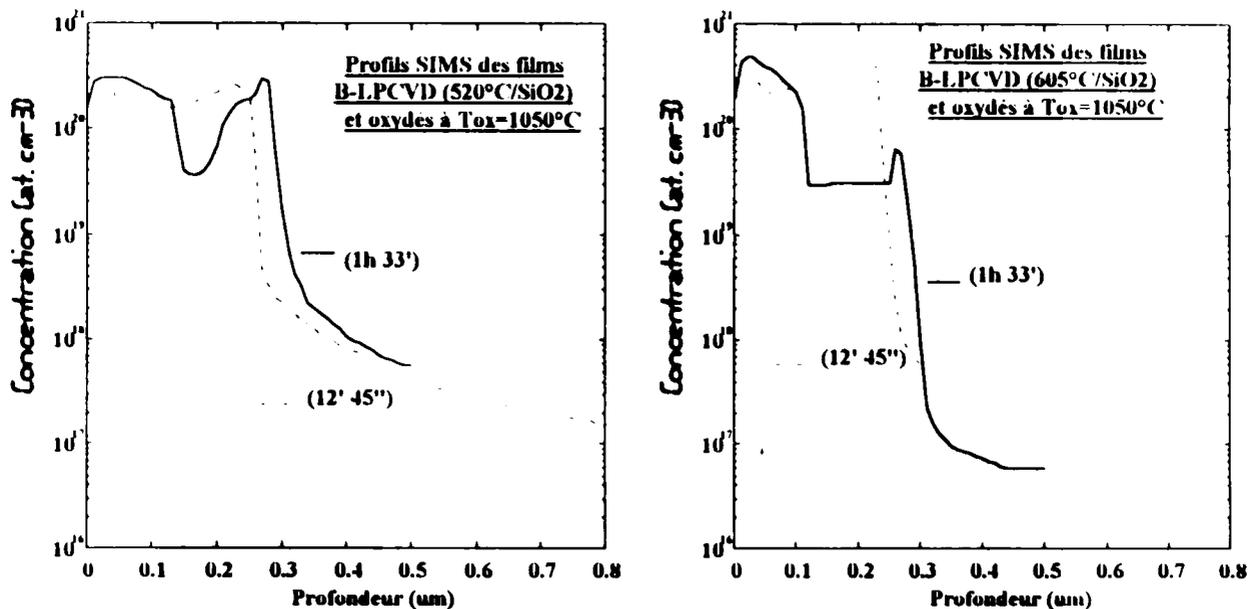


Figure III.5''- Effet de la durée d'oxydation  $t_{ox}$  dans les films B-LPCVD oxydés à  $T_{ox} = 1050^{\circ}C$  et (a) pour  $t_{ox} = 61min$  et (b) pour  $t_{ox} = 16h$ .

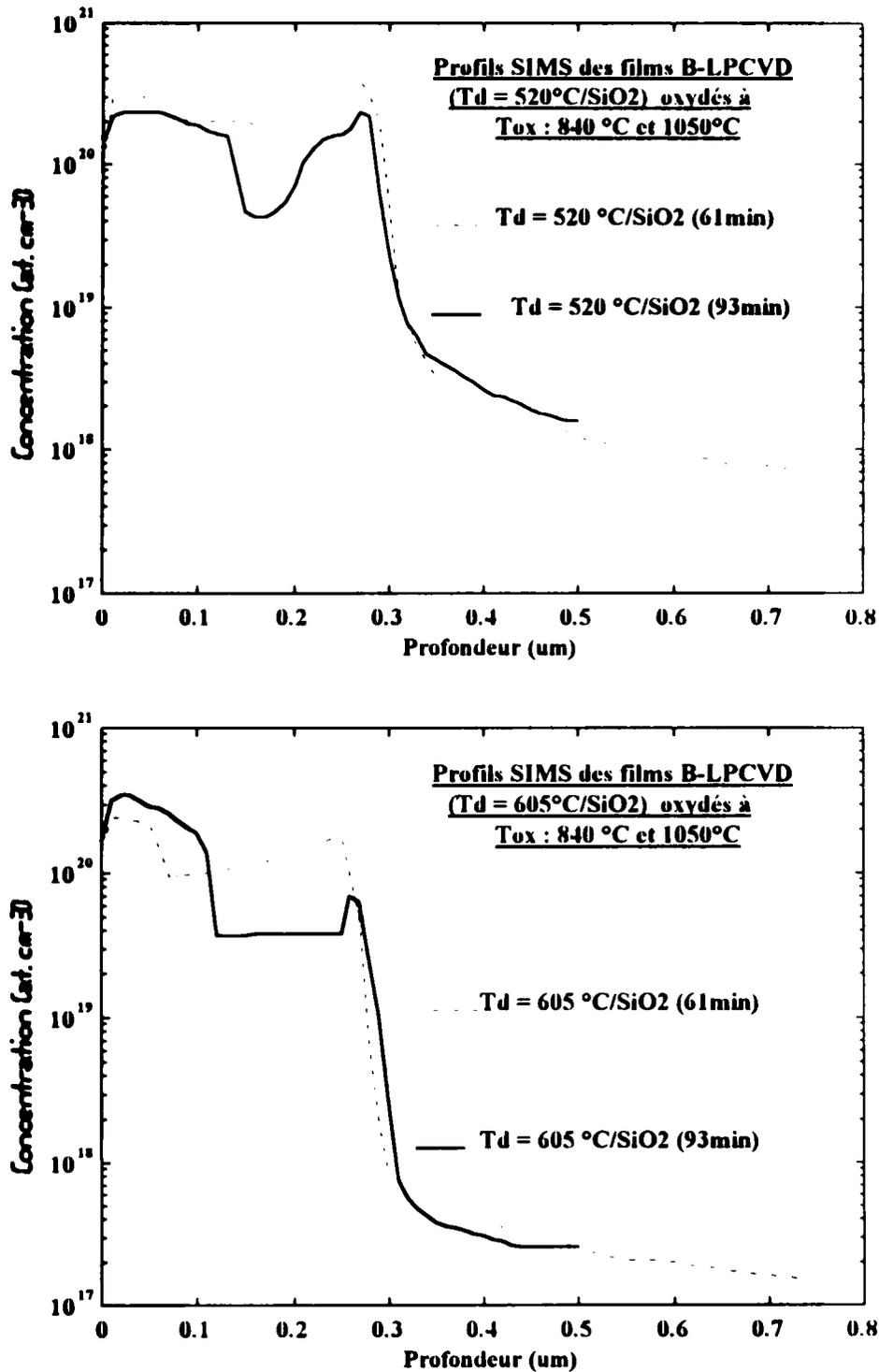


Figure III.7- Effet de la température d'oxydation  $T_{ox}$  dans les films B-LPCVD déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}/\text{SiO}_2$  et (a) et (b) pour  $T_d = 605^\circ\text{C}/\text{SiO}_2$ .

Encore, des résultats semblables ont été observés à ceux illustrés sur les figures III 5, sauf qu'un profond appauvrissement en dopant est observé en volume, pour les films déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$  sur substrat oxydé et traités pour un temps assez long  $t_{ox2} = (13\text{h } 06\text{min})$ . Sur les figures III.7-a et b, nous présentons les résultats des profils SIMS de dopage au bore des films déposés également aux mêmes températures  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$  et oxydés à  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$  pour deux durées d'oxydation différentes,  $t_{ox1} = (93\text{min})$  et  $t_{ox2} = (16\text{h})$ . Nous pouvons remarquer que la plupart des caractéristiques observées précédemment restent les mêmes sauf que, comme il a été prévu pour le cas des temps d'oxydation longs où la perte du dopant en volume semble être plus prononcée ( $t_{ox2} = 16\text{h}$ ). La concentration du bore évaluée dans les trois régions caractéristiques est donnée égale à  $2-3 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ ,  $4-6 \times 10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$  et  $5-50 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$  respectivement. Inversement, ce comportement caractéristique indiquant une chute profonde de dopant en volume et observé avec les temps longs d'oxydation et qui paraît relativement trop faible pour les temps d'oxydation courts ( $t_{ox1} = 93\text{min}$ ).

### III.3.2-. Mesures de résistivité :

Les propriétés électriques ont été aussi étudiées à travers les mesures de résistivité réalisées à l'aide d'un banc classique des quatre-pointes en forme carrée. En réalité, l'effet des oxydations thermiques sur les propriétés électriques des films représente, d'une autre manière, le comportement image de celui qui a été obtenu avec les profils SIMS de dopage de l'impureté dans ces structures.

En plus de l'effet d'oxydation thermique, nous nous sommes aussi intéressés à examiner l'effet de la température de dépôt  $T_d$  et de l'épaisseur du film  $W_p$  sur les variations de la résistivité.

Les figures III.8-a et b montrent les variations de la résistivité aux deux températures précitées des films B-LPCVD en fonction de  $t_{ox}$  et oxydés à  $T_{ox} = 840$  et  $945^\circ\text{C}$ . Pour  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ , parce que la plupart de la couche du silicium polycristallin a été

consommée pendant l'étape d'oxydation thermique antérieure, par conséquent, nous n'avons pas pu accomplir des mesures de résistivité car, après suppression de la couche d'oxyde, la couche restante du polysilicium devient tellement très mince, que les mesures de résistivités deviennent très difficiles. Comparées aux valeurs de la résistivité des dépôts non-recuits, nous pouvons constater que les valeurs de  $\rho$  des films oxydes à  $T_{ox}$  840°C et 945°C, sont égales ou légèrement plus hautes que celles des films non recuits, excepté pour le cas quand  $T_d = 605$  où  $t_{ox} > 350$  min, qui présentent un comportement opposé aux deux températures d'oxydation  $T_{ox}$ . Cette variation est en bon accord avec les résultats reportés dans la littérature [11,17,18]. Ces figures illustrent bien l'effet des paramètres d'oxydation thermique ( $T_{ox}$  et  $t_{ox}$ ) sur l'évolution de la résistivité. Aussi, nous pouvons voir, qu'après des traitements de recuits de 1h 46min et 5h, le temps  $t_{ox}$  n'affecte pas beaucoup la résistivité pour les films déposés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$ . Alors qu'une diminution est observée quand  $t_{ox}$  augmente pour films déposés à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ . Donc, l'effet de  $T_{ox}$  sur le comportement de la résistivité est caractérisé par un accroissement de  $\rho$  avec  $T_{ox}$  jusqu'à  $T_{ox} < 1000^\circ\text{C}$ . Exactement, pour ces deux traitements réalisés à  $\{T_{ox} = 840^\circ\text{C}, t_{ox} = 3\text{h } 10\text{min}\}$  et à  $\{T_{ox} = 945^\circ\text{C}, t_{ox} = 1\text{h } 46\text{min}\}$ , la valeur de la résistivité  $\rho$  augmente à 3-4  $\Omega \cdot \text{cm}$  et 5-7  $\Omega \cdot \text{cm}$  respectivement.

Dans la figure III.9, nous présentons les valeurs de la résistivité en fonction de l'épaisseur  $W_p$  du film entre 15 et 310 nm. Nous observons, pour  $W_p > 50$  nm que  $\rho$  reste constante et égale à  $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Alors que pour les épaisseurs les plus faibles un comportement particulier de  $\rho$  semble être lié à  $T_d$ .  $\rho$  augmente fortement quand  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et diminue aussi fortement quand  $T_d = 605^\circ\text{C}$ .

Notons que ces valeurs singulières de la résistivité  $\rho$  qui tantôt présente un comportement isolant tantôt un comportement conducteur, peut être expliqué si nous prenons en considération les différences particulières de la microstructure à l'interface du film/oxyde-substrat, comme il a été mis en évidence dans un autre travail publié récemment [11,17,18].

Après traitement d'oxydation à 945°C les variations de la résistivité en fonction de l'épaisseur du film changent dans les films déposés à différentes température  $T_d$  (520 ou 605°C).

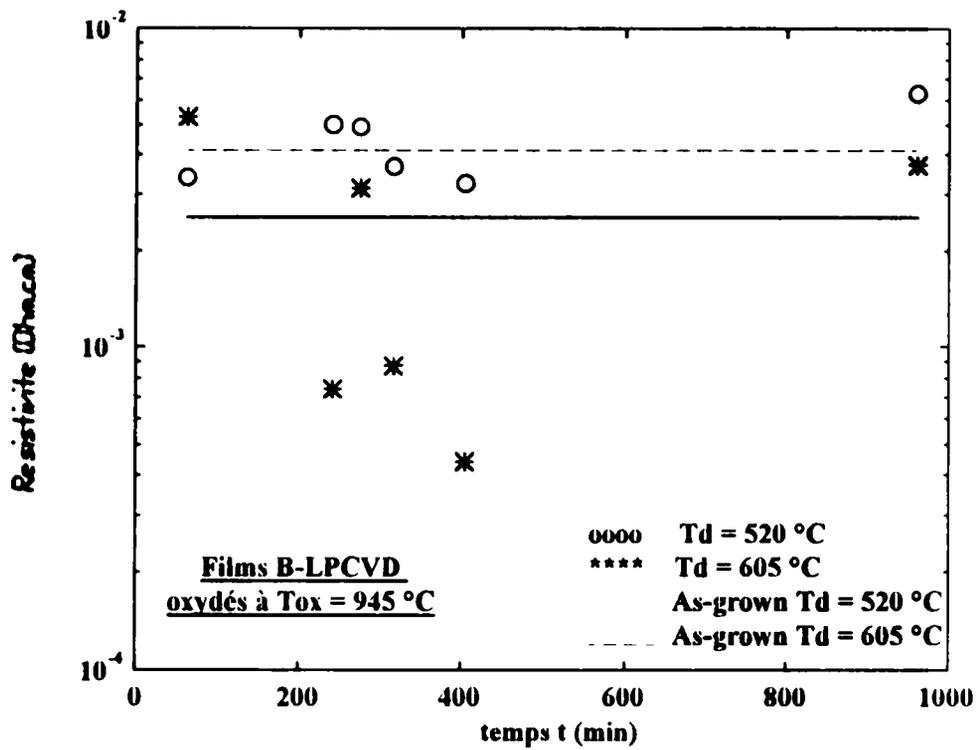
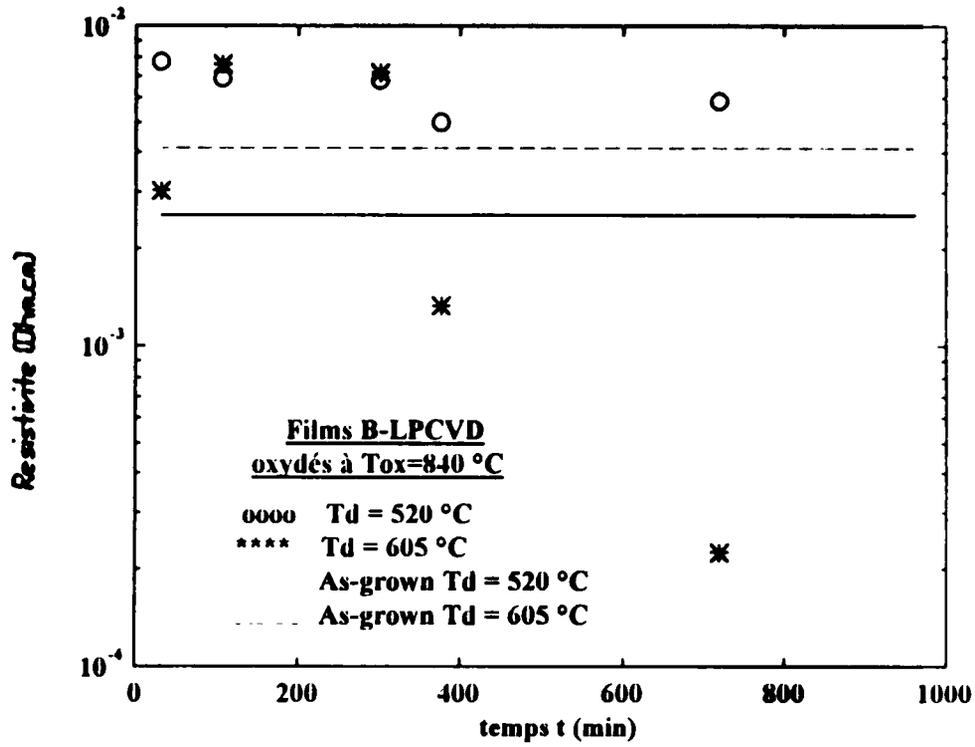


Figure III.8-a et b : Variation de la résistivité  $\rho$  en fonction de la durée d'oxydation  $t_{ox}$  des films B-LPCVD oxydés à  $T_{ox} = 840\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $945\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

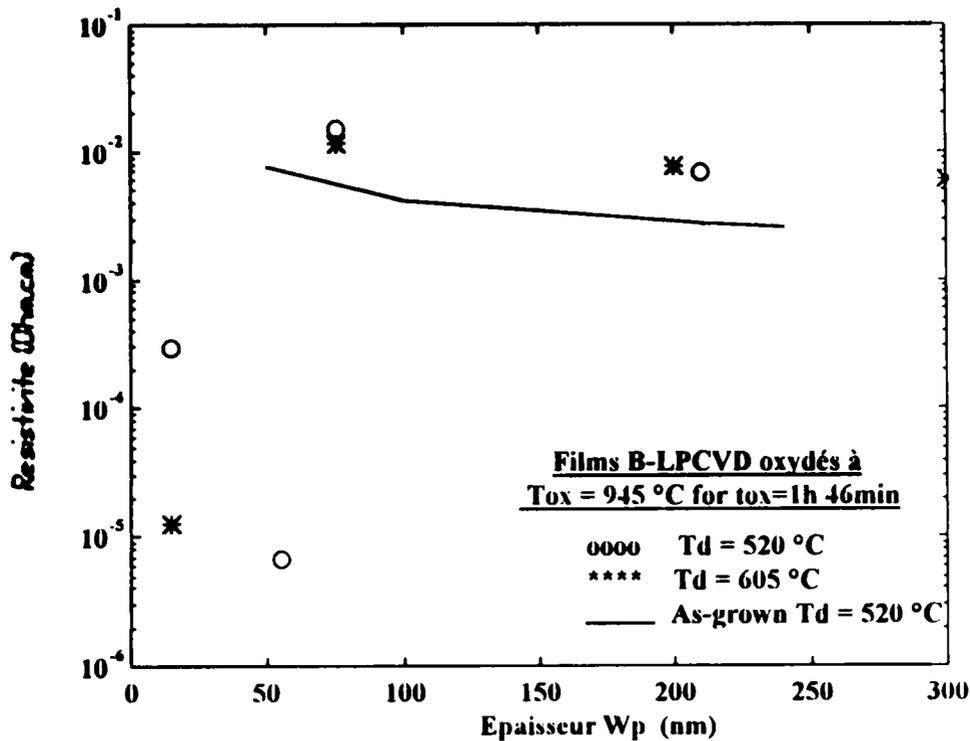


Figure III.9 : Variation de la résistivité  $\rho$  en fonction de l'épaisseur  $W_p$  films B-LPCVD oxydés à  $T_{ox} = 945\text{ °C}$  pendant 1h 46min.

A  $T_d = 605\text{ °C}$  et pour  $W_p < 50\text{ nm}$ ,  $\rho$  reste constante et presque la même que celle obtenue avant traitement thermique d'oxydation, alors que pour  $W_p > 50\text{ nm}$ , la résistivité atteint des valeurs limites de  $1 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot \text{cm}$ .

Inversement, à  $T_d = 520\text{ °C}$ , ce comportement de  $\rho$  en fonction de l'épaisseur devient tout à fait différent avant et après les traitements d'oxydation thermique sous oxygène sec. Donc, ces changements peuvent bien mettre en évidence les profondes modifications de la microstructure du film qui peuvent se dérouler pendant ce même processus d'activation thermique d'oxydation.

### **III.4- Modélisation et discussion :**

#### **III.4.1- Profils de diffusion du bore :**

Au début, il est important de signaler ici, la présence d'un pic du dopant qui se manifeste à la surface du film, et qui est semblable à ce qui a été observé dans les films implantés au bore [38, 39]. Mais, si ces pics, généralement correspondent en position à ceux des implantés non recuits, pour le cas des films dopés in-situ au bore, il n'y a pas de pics de bore dans les films non-traités. Par conséquent, il ne serait pas possible de les attribuer aux mêmes sources. Le pic du bore, dans ce cas, peut vraisemblablement être considéré comme le résultat de l'effet getter d'atomes du bore dû à la présence de la couche polyoxyde thermique initiale formée à l'interface du poly-Si qui s'est développée au cours de l'étape d'oxydation thermique antérieure. La présence d'une couche nouvellement naissante du polyoxyde peut jouer un rôle attractif et donc agit comme un évier préférentiel qui fait précipiter les atomes du bore dans une zone près de la surface. On peut voir aussi, que ces pics du bore restent proches, à la fois, de la surface du film et à l'interface poly-Si/SiO<sub>2</sub> pour le cas de tous les échantillons déposés sur substrats oxydés. Ils deviennent graduellement prononcés quand la température d'oxydation  $T_{ox}$  augmente. D'autre part, il a été rapporté [37] que la diffusion du bore dans le poly-Si est fortement affectée par la solubilité solide limite. La diffusivité du bore est subitement réduite dans le poly-Si quand la concentration du bore excède la solubilité solide limite. La formation de précipités de bore réduit la diffusivité du bore, comme on l'a déjà suggéré plus haut pour le cas des films fortement dopés in-situ au bore. De plus, si  $t_{ox}$  est trop long ou  $T_{ox}$  est trop haut, une concentration du bore peut être obtenue à l'interface du polysilicium/substrat, mais le bore pénètre trop profond dans le silicium monocristallin. Par contre, si  $t_{ox}$  et  $T_{ox}$  sont trop courts une pénétration du bore étroite peut être obtenue, mais l'activation du dopant à l'interface reste trop basse.

Malgré ce comportement particulier de la diffusion du bore, des recherches intenses sont actuellement engagées par plusieurs chercheurs pour tenter de mieux comprendre l'effet des traitements thermiques d'oxydation sur les caractéristiques structurales et physiques des films.

Une analyse basée sur les mécanismes de diffusion du bore qui prennent en considération l'effet des grains et les joints de grains seront présentées.

#### III.4.2- Effets des grain et des joints grains :

A forte concentration d'impuretés, la limite de la solubilité solide peut être excédée. Aussi, il a été rapporté également [38] que la solubilité solide du bore dans le silicium monocristallin varie exponentiellement avec la température d'oxydation  $T_{ox}$ , alors que les valeurs de la solubilité solide dans films polycristallin n'a qu'une faible dépendance avec la température  $T_{ox}$ . Ces différences sont probablement dues à l'interaction du bore avec les joints de grains. Le dopant précipite ou forme des composés complexes avec le silicium comme les composés  $SiB_x$ . L'équilibre est établi très tôt à haute température. Si nous supposons, comme cela a été publié dans la littérature [37], que la formation des cluster est fortement réduite à basse températures, alors que le phénomène inverse est maintenu à l'équilibre très rapidement pendant le processus de diffusion, ce comportement doit être expliqué par un modèle simple utilisant un équilibre de concentration de cluster.

La figure III.10 montre l'allure des différents modèles examinés dans cette étude. Nous avons choisi le modèle polynomial [13] pour la description des variations de la concentration du dopant (en l'occurrence le bore) en fonction de la profondeur et ensuite pour la détermination du coefficient de diffusion  $D$ . Il est exprimé par la relation suivante:

$$C(Y) = C_s(1 - Y^{2/3}) \quad (III.1)$$

avec

$$Y = \left( \frac{x^2}{6Dt} \right)^{3/2} \quad (III.1')$$

et

$$D_i = 3.17 \cdot \exp\left(-\frac{3.59eV}{KT}\right) \quad (III.1'')$$

Les résultats des deux paramètres  $n_i$ , de la concentration intrinsèque, et de la solubilité limite, sont résumés dans le Tableau 1. Pour déterminer  $n_i$ , des expressions différentes qui dépendent de la température ont été reportées dans la littérature [40,41]. Dans ce travail, nous allons utiliser une expression de  $n_i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) qui dépend d'une bande étroite d'énergie  $\Delta E$  (eV) [13] donnée par (III.2):

$$n_i = 3.87 \cdot 10^{16} (T_{ox})^{3.2} \exp\left(-\frac{(0.605 + \Delta E)}{0.862 \cdot 10^{-4} T_{ox}}\right) \quad \text{et} \quad \Delta E = 7.1 \cdot 10^{-10} \left(\frac{n_i}{T_{ox}}\right)^{1.2} \quad (\text{III.2})$$

Malgré la dépendance de la concentration du coefficient de diffusion, sûrement, deux autres importants facteurs paraissent gouverner les mécanismes de diffusion du bore dans les films minces polycristallins : la diffusion dans les grains caractérisée par le coefficient  $D_G$ , et la diffusion dans les joints de grains caractérisée par le coefficient  $D_{GB}$ . Donc, le coefficient de diffusion  $D$  équivalent du bore est supposé être donné par la somme des deux termes et est exprimé par la relation suivante (III.3):

$$D = D_G + D_{GB} \quad (\text{III.3})$$

A forte concentration de dopant il est établi que  $D$  devient fonction de la concentration  $C$  [13, 37]. En effet, si la valeur de  $D$  change avec la concentration, et si la concentration change avec la profondeur du film, donc,  $D$  change nécessairement aussi avec profondeur des échantillons. Ce fait et aussi d'autres considérations ont préoccupé plusieurs chercheurs et des expressions différentes qui permettent de donner une loi de dépendance de la concentration en fonction du coefficient de diffusion ont été publiées dans la littérature [13, 37]. Ryssel et al ont obtenu la relation suivante (III.4) donné ci-dessous [37]:

$$D_G = D_i \left( 1 + \frac{C}{\sqrt{C^2 + 4n_i^2}} + \beta \left( \frac{P}{n_i} \right) \right) \cdot \frac{1}{1 + \beta} \quad , \quad \beta = \frac{D'}{D^o} \quad (\text{III.4})$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion intrinsèque dans le silicium monocristallin,  $C$  est la concentration du bore,  $p$  est la concentration de porteurs majoritaires électriquement actifs,  $\beta$  et est un paramètre inconnu qui est donné dans théorie par le rapport  $D_i/D^\circ$ .

Pour notre calcul, nous avons utilisé les relations (III.5) donné par S. Wolf et R.N. Tauber [13].

$$D = \frac{D_i}{n_i} \cdot C \quad \text{and} \quad D_i = 3.17 \cdot \exp\left(-\frac{3.59}{KT_{ox}}\right) \quad (\text{III.5})$$

$T_{ox}$ (°C)	840	945	1050
Solubilité solide	$1.5 \times 10^{20}$	$2. \times 10^{20}$	$2.5 \times 10^{20}$
$n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.9 \times 10^{18}$	$3.6 \times 10^{18}$	$6.1 \times 10^{18}$
$\Delta E$ (eV)	0.0295	0.0385	0.0405
$D_i$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1.75 \times 10^{-16}$	$4.43 \times 10^{-15}$	$6.70 \times 10^{-14}$

Tableau 1.

Du fait, que les données fiables du coefficient de diffusion du bore dans les films de silicium polycristallin publiée dans la littérature sont celles rapportées par S. Horiuchi et R. Blanchard dans la Réf. [12], toutes nos valeurs calculées ont été comparées à celles-ci. Comme attendu et rapporté dans la littérature, la valeur de la diffusivité du bore dans les joints de grains à forte concentration de dopant est d'environ 100 fois plus rapide que celle dans le volume d'un matériau monocristallin [42].

Dans le cas de nos dépôts, ayant aussi un fort niveau de dopage, nous avons observé, que l'effet du joint de grain est très faible et seul prédomine le terme qui correspond au coefficient de diffusion des grains, supposé être celui qui caractérise la diffusion dans le silicium monocristallin. En divisant l'épaisseur totale de la couche du film en trois régions, où la concentration du bore a une valeur moyenne de l'ordre de  $3 \times 10^{20}$  at  $\text{cm}^{-3}$ ,  $1.7 \times 10^{20}$  at  $\text{cm}^{-3}$  et  $3.5 \times 10^{20}$  at  $\text{cm}^{-3}$  à la surface, en volume et à l'interface du films respectivement, nous avons déterminé à partir de la relation (III 5) les valeurs du coefficient de diffusion dans ces trois régions que nous avons trouvé égale à  $2.73-1.82 \times 10^{-14}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3.72-1.86 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $44.24-3.32 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les trois températures d'oxydation 840, 945 et 1050°C respectivement. Ces valeurs (voir Tableau 2) semble être en bon accord avec les résultats publiés dans la référence [12]

$T_{\text{ox}}$ (°C)	840		945		1050	
Region du film	Surf - Interf a	Volume	Surf.-Interf.	Volume	Surf.-Interf.	Volume
$C$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.0 \times 10^{20}$	$2.0 \times 10^{20}$	$3.0 \times 10^{20}$	$1.5 \times 10^{20}$	$4.0 \times 10^{20}$	$3.0 \times 10^{19}$
$D_D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$2.73 \times 10^{-14}$	$1.82 \times 10^{-14}$	$3.72 \times 10^{-13}$	$1.86 \times 10^{-13}$	$44.24 \times 10^{-13}$	$3.32 \times 10^{-13}$
$D_D$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [12]	-----		$3.33-2.22 \times 10^{-13}$		$19.50-11.70 \times 10^{-13}$	
$D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [13]	$2.02-1.35 \times 10^{-3}$		$5.10-2.55 \times 10^{-3}$		$14.80-1.11 \times 10^{-3}$	
$E$ (eV) [38]	2.4		2.45		2.5	

Tableau 2.

Par conséquent, si la diffusion par les joints de grains est réduite comme on peut le voir à travers une comparaison systématique entre les profils SIMS de dopage des dépôts réalisés à  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ , nous pouvons alors calculer la diffusivité dans ces matériaux qui reste dominée par celle des grains. Avec cette méthode, les résultats trouvés sont en très bon accord avec les données expérimentales publiées par d'autres auteurs [12,38]

Comme ceci ne rend pas nécessaire l'utilisation des programmes de simulation tels que SUPREM III et ICECREM, nous n'avons pas essayé d'améliorer des modèles dans ce sens. Aussi, comme le coefficient de diffusion dépend de la température d'oxydation  $T_{ox}$ , selon une relation de type Arrhenius donnée par I.R.C. Post et al. [38] :

$$D_p = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{KT_{ox}}\right) \quad (V)$$

avec les valeurs calculées de  $D_p$  et les valeurs connues de  $E_a$  reportées dans la littérature [13], nous avons pu calculer les valeurs du facteur pré-exponentiel  $D_o$  de la relation précédente et qui correspond bien (voir Tableau 2) à ce qui a été trouvé par d'autres chercheurs.



## **CONCLUSION GENERALE**



### Conclusion générale

Les résultats de profils de dopage des films très minces de silicium polycristallin obtenus par technique LPCVD et fortement dopés in-situ au bore (polysilicium de type p) réalisés avant et après traitement thermiques d'oxydation sèches ont été présentés. Ces mesures concernent des films submicroniques (200 nm d'épaisseur) déposés à deux températures très intéressantes  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ . Le premier dépôt contient relativement peu de grains et de joints de grains comparés au second film déposé à  $T_d = 605^\circ\text{C}$ . Cette sélection délibérée de  $T_d$ , nous a permis de spécifier la proportion de l'effet des joints de grains sur le comportement du coefficient de diffusion du bore à un niveau proche de la solubilité solide limite de l'ordre de  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . Toutes les oxydations thermiques ont été réalisées sous oxygène sec  $\text{O}_2$  aux températures  $T_{\text{ox}} = 840, 945$  et  $1050^\circ\text{C}$  pour plusieurs durées d'oxydations.

Les résultats d'analyse SIMS ont montrés des changements dans le comportement des profils de dopage qui paraissent très remarquables dans trois régions :

- i) à la surface du film, qui elle-même était une interface pendant l'étape d'oxydation antérieure ou une couche d'oxyde thermique a été réalisée sur une partie de la couche du silicium polycristallin,
- ii) à l'interface poly-Si/c-Si située de l'autre côté du film et constituée de la couche polycristalline et du substrat monocristallin avec ou sans la couche d'oxyde intermédiaire et,
- iii) en volume qui représente toute la région entre ces deux interfaces.

En tenant compte, qu'à ces hauts niveaux de dopage, le coefficient de diffusion  $D$  devient dépendant de la concentration, des valeurs de  $D$  ont été calculées à travers les mesures SIMS de profils de dopage et à l'aide d'un modèle théorique approprié. Les résultats trouvés ont montrés que :

1- Comme prévu, d'une part, les valeurs de  $D$  ont été trouvées assez différentes de celles observées dans le silicium monocristallin.

2- D'autre part, ces valeurs varient dans les intervalles suivants :

a) de  $1.82$  à  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{\text{ox}} = 840^\circ\text{C}$ ,

b) de  $1.86$  à  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{\text{ox}} = 945^\circ\text{C}$  et

c) de  $3.32$  à  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $T_{\text{ox}} = 1050^\circ\text{C}$ .

Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportées dans la littérature. L'effet des joints de grains semble être moins significatif si nous comparons les résultats de  $D$  qui correspondent à ces deux dépôts. Ce comportement est compréhensiblement discuté si nous supposons que les joints de grains au seuil de la solubilité solide limite sont les sources à plusieurs interactions fondamentales qui seront vraisemblablement la cause l'inactivité électrique et physique du dopant. Cette inactivité peut aussi être représentative du phénomène de ségrégation, du cluster, de la formation de composés complexes, comme il a été largement discuté dans la littérature.

Nous pensons que l'intérêt de ces résultats, qui restent encore susceptibles à d'autres améliorations permet d'avoir beaucoup d'incidences technologiques en micro-électronique et surtout dans le processus de réalisation des jonctions très courtes hautement contrôlées.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références bibliographiques

- [1] G. Queirolo, E. Servida, L. Baldi, G. Pignatelli, A. Armigliato, S. Frabboni et F. Corticelli, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, n°3 (1990) 967.
- [2] K.C. Saraswat et H. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, n°10 (1982) 2321.
- [3] H. Sunami, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, (1978) 892.
- [4] C. P. Ho et J. D. Plummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, (1979) 1516.
- [5] C. P. Ho et J. D. Plummer, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, (1979) 1523.
- [6] B.E. Deal et A.S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **132**, 2815 (1965)
- [7] M. Naito, H. Homma et N. Nossna , *Solid State Electron*, **29**, (1986) 885.
- [8] C.J. Han et C.R. Helms , *J. Electrochem. Soc.*, **134**, (1987) 1297.
- [9] A.S. Grove, *Physics and technology of semiconductor devices*, John Wiley & Sons Inc, New York, (1967) 27.
- [10] F. Marou, doctorate thesis of "Université Paul Sabatier", Toulouse, France (1990).

- [11] M. Boukezzata, D. Bielle-Daspét et G. Sarrabayrouse, to be published in *Thin Solid Films* (1996).
- [12] S. Horiuchi et R. Blanchard, *Solid State Electronics*, **18**, (1975), 529
- [13] S. Wolf et R.N. Tauber, silicon processing for the VLSI era, vol.1, Lattice Press, Sunset Beach, California (1986).
- [14] W.A. Rausch, R.F. Lever et R.H. Kastl, *J. Appl. Phys.* **54**, n°8 (1983), 4405.
- [15] D.M. Kim et F. Qian, IEEE, *Trans. Electron. Devices*, Vol ED **34**, n°8 (1987), 1774.
- [16] B. Soerowirdjo et P. Ashburn, *Solid State Electronics*, vol. **18**, (1981), 475.
- [17] D. Bielle-Daspét, E. Scheid, C. Azzaro, B. de Mauduit et B. Pieraggi, *Thin Solid Films*, **204**, (1991), 33.
- [18] F. Mansour, M. Bouchemat, M. Boukezzata, N.H. Toudjén, D. Bielle-Daspét et K. Mirouh, *Thin Solid Films*, **261**, (1995), 12.
- [19] C. Azzaro, P. Boudre, P. Duverneuil et J.P. Couderc, *Proc. Congrès Génie des Procédés*, Toulouse, 5-7 Septembre 1989, dans *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Vol. **3**, n° 8b, Lavoisier-Technique et Documentation, Paris, (1989), 642.
- [20] L.H. Hall et K.M. Koliwad, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, (1973) 1438.
- [21] D. Bielle-Daspét, L. Mercadere, M. Boukezzata, B. Pieraggi et B. de Mauduit, *Thin Solid Films*, **175**, (1989) 43.
- [22] K.F. Jensen et D. B. Graves, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, (1983) 1950.

- [23] C.M. Maritan, L.P. Berndt, N.G. Tarr, J.M. Bullerwell et G.M. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, (1988) 1793.
- [24] L. Mei, M. Rivier, Y. Kwark et R.W. Dutton, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, (1982) 1791.
- [25] T. Makino et H. Nakamura, *Solid State Electron*, **24**, (1981) 49.
- [26] P. Germain, K. Zellama, S. Squelard et J.C. Bourgoïn, *J. Appl. Phys.* **50**, n°11 (1979), 6986.
- [27] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons Inc, New York, (1982).
- [28] J. Lindhard, M. Scharff et H.E. Schiff, *Kgl. Dan. Videbsk. Selsk., Mat. Fys. Medd.*, vol. 27, n° 15, (1953).
- [29] J.F. Gibbons, W.S. Johnson et S.W. Myroie, in *projected Range Statistics*, New York: Halstead, (1975).
- [30] W.K. Hofker, *Philips Res. Rep.*, suppl. 8, (1975).
- [31] K. Lehovc et A. Slobodskoy, *Solid State Electron*, **3**, (1961) 45.
- [32] M. Boukezzata, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (France), n° 353, (1988).
- [33] J. Baudet and D. Bielle-daspét, *Rapport Interne du LAAS du CNRS*, n° 88227 (1988).

- [34] L. Mercaderre, F. Mansour-Bahloul, M. Boukezzata and D. Bielle-Daspét, *Proc. Int. Conf. on Trends and New Applications in Thin Films*, Société Française du Vide, Paris, **1**, (1988) 183.
- [35] C.Y. Lu and N.S. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, (1986) 446.
- [36] L. Mercaderre, Thèse de Doctorat de l'INSA de Toulouse (France), n° 68, (1988).
- [37] H. Ryssel, K. Habeger, K. Hoffmann, G. Prinke, R. Dümcke and A. Sachs, *IEEE, Trans. Electron. Devices*, Vol. **ED-27**, n°8 (1980), 1484.
- [38] I.R.C. Post and P. Ashburn, *IEEE, Trans. Electron. Devices*, Vol **38**, n°11 (1991), 2442.
- [39] T.P. Chen, T.F. Lei, C.Y. Chang, W.Y. Hsieh and L.J. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **142**, n° 6, (1995), 2000.
- [40] F.J. Morin and J.P. Maita, *Phys. Rev.*, vol. **96**, (1954), 28.
- [41] J.W. Slotboom, *Solid State Electronics*, **20**, (1979), 279.
- [42] G. Giroult, A. Nouaihat and M. Gauneau, *J. Appl. Phys.* **67**, n°1 (1990), 515.

- [34] L. Mercaderre, F. Mansour-Bahloul, M. Boukezzata and D. Bielle-Daspet, *Proc. Int. Conf. on Trends and New Applications in Thin Films*, Société Française du Vide, Paris, **1**, (1988) 183.
- [35] C.Y. Lu and N.S. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, (1986) 446.
- [36] L. Mercaderre, Thèse de Doctorat de l'INSA de Toulouse (France), n° 68, (1988)
- [37] H. Ryssel, K. Habberger, K. Hoffmann, G. Prinke, R. Dümcke and A. Sachs, *IEEE, Trans. Electron. Devices*, Vol. **ED-27**, n°8 (1980), 1484.
- [38] I.R.C. Post and P. Ashburn, *IEEE, Trans. Electron. Devices*, Vol. **38**, n°11 (1991), 2442.
- [39] T.P. Chen, T.F. Lei, C.Y. Chang, W.Y. Hsieh and L.J. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **142**, n°6, (1995), 2000.
- [40] F.J. Morin and J.P. Maita, *Phys. Rev.*, vol. **96**, (1954), 28.
- [41] J.W. Slotboom, *Solid State Electronics*, **20**, (1979), 279.
- [42] G. Giroult, A. Nouaihat and M. Gauneau, *J. Appl. Phys.* **67**, n°1 (1990), 515.

## **TABLE DES MATIERES**

## **TABLE DES MATIERES**

**Avant-propos :**

**Introduction générale :.....3**

**Chapitre I : Le silicium polycristallin déposés par technique LPCVD :.....7**

I.1- Introduction :.....9

I.2- La technique LPCVD de dépôt :.....9

I.3- Conditions d'élaboration des dépôts :.....10

I.4- Réacteur et processus de dépôt :.....11

a) Réacteur de dépôt :.....11

b) Processus de dépôt :.....13

b- 1) vitesse de dépôt :.....14

b-2) Effets des hautes concentrations du bore sur la vitesse de dépôt :.....18

b- 3) vitesse de croissance :.....18

I.5- Mécanismes de croissance cristalline :.....20

I.5.1- Modèle de dépôt par germination en phase gazeuse :.....20

I.5.2- Modèle de dépôt par germination en phase solide :.....	22
I.6- Détermination de la fraction cristalline :.....	22
I.7- Influence de la température sur les mécanismes de croissance cristalline :.....	24
<b>Chapitre II : Effets des forts dopages et d'oxydations sèches sur la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD dopés in-situ au bore :.....</b>	<b>25</b>
II.1- Introduction :.....	27
II.2- Modes de dopage utilisés :.....	27
II.2.1- Dopage par diffusion thermique :.....	27
II.2.2- implantation ionique :.....	28
II.2.3- Dopage in-situ :.....	33
II.3- Phénomènes de diffusion :.....	33
II.3.1- Effet du champ électrique :.....	34
II.3.2- Effet des lacunes :.....	35
II.3.3- Effet des fortes concentrations :.....	36
II.4- Effet des oxydations thermiques classiques :.....	39
II.5- Effet de la structure cristalline :.....	39

<b>CHAPITRE III : Données expérimentales, modélisation, analyses et interprétations des résultats obtenus :.....</b>	<b>41</b>
III.1- Introduction :.....	43
III.2- Méthodes expérimentales :.....	43
III.3- Analyses des résultats expérimentaux :.....	46
III.3.1- Principales caractéristiques des profils SIMS de dopage :.....	46
III.3.1.1- Effet de la nature du dopant :.....	47
III.3.1.2- Effets du substrat et de la durée d'oxydation $t_{ox}$ :.....	47
III.3.1.3- Effets de la température de dépôt $T_d$ :.....	48
III.3.1.3- Effet de la température d'oxydation $T_{ox}$ :.....	48
III.3.2- Mesures de résistivité :.....	59
III.4- Modélisation et discussion :.....	63
III.4.1- Profils de diffusion du bore :.....	63
III.4.2- Effets des grain et des joints grains :.....	64
<b>Conclusion générale :.....</b>	<b>72</b>
<b>Références bibliographiques :.....</b>	<b>75</b>

**Table des matières :.....81**

**Nom : Ait-Kaki**

**Prénom : Abdelaziz**

**Titre de la thèse :**

***Influence d'oxydation thermique classique sèche (C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD fortement dopés au bore.***

**Résumé :**

Les résultats de profils SIMS de dopage des films de silicium polycristallin (Si-LPCVD type-p) fortement dopés in-situ au bore, avant et après traitements thermique d'oxydation ont été présentés. Ces mesures ont été faites sur des couches submicroniques d'environ 200 nm d'épaisseur et déposés à deux intéressantes températures de dépôt  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ . Les premiers dépôts contiennent relativement moins de grains et joint de grains comparés au deuxième type de dépôts. Ce choix délibéré de  $T_d$ , a permis de spécifier le rôle joué par les grains et les joints de grains et leurs influence sur le comportement de la diffusion du dopant. Ces films ont été dopés par le mode in-situ au bore à une concentration de l'ordre de  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . Tous les traitements thermique d'oxydation ont été réalisés sous oxygène sec ( $\text{O}_2$ ) à trois températures d'oxydation différentes  $T_{ox} = 840, 945$  et  $1050^\circ\text{C}$  pour plusieurs durées. Les changements dans la comportement du profil de dopage semblent être remarquable dans trois régions spécifiques : à la surface, interface et en volume. Prenant en compte, qu'à ces hauts niveaux de dopage, où le coefficient de diffusion  $D$  devient dépendant de la concentration, les valeurs de  $D$  ont été calculées à travers les profils SIMS de dopage. Comme attendu, ces valeurs de  $D$  obtenues diffèrent de celles observées dans silicium monocristallin. Elles varient de  $1.82$  à  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ , de  $1.86$  à  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 945^\circ\text{C}$  et de  $3.32$  à  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

L'effet des joints de grains semble être moins considérable si nous comparons les résultats de  $D$  correspondant aux deux dépôts. Ce comportement est compréhensivement discuté si nous supposons que les joints de grains au niveau de la solubilité solide limite sont les sources à plusieurs interactions fondamentales qui seront vraisemblablement la cause l'inactivité électrique et physique du dopant. Cette inactivité peut aussi être représentative du phénomène de ségrégation du cluster, de la formation de composés complexes, comme il a été largement discuté dans la littérature.

**Abstract :**

Doping profile results of heavily in-situ boron-doped LPCVD-polycrystalline silicon (p-type polysilicon) thin films before and after oxidation treatments are presented. These measurements are performed on submicron layers ( $\approx 200$  nm thick films) deposited at two interesting deposition temperatures  $T_d = 520^\circ\text{C}$  and  $605^\circ\text{C}$ . The first deposits contain relatively more less grains and grain boundaries compared to the second ones. This deliberately selected  $T_d$ , will let us to specify the magnitude effect of grain boundaries on the dopant diffusion behaviour. These films are in-situ mode boron-doped at level concentration of  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . All the thermal-oxidation experiments are performed under dry  $\text{O}_2$  at three oxidation temperatures  $T_{ox} = 840, 945$  and  $1050^\circ\text{C}$  for several durations. The changes in the doping profile behaviour seem to be remarkable in three regions : at the surface, interface and the bulk region. Taking into account, at these high-doping levels, that the diffusion coefficient  $D$  becomes dependent of concentration, values of  $D$  are calculated through the SIMS profile measurements. As expected,  $D$  values are found quite different from that observed in single crystal silicon. It varies from  $1.82$  to  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ , from  $1.86$  to  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 945^\circ\text{C}$  and from  $3.32$  to  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ . These values are in good agreement with those reported in the literature. The effect of the grain boundaries seems to be less significant if we compare the results of  $D$  corresponding to the two deposits. This behaviour is comprehensively discussed if we assumed that the grain boundaries are subjected to some fundamental interactions which cause impurity inactivity properties. This electrical and physical inactivity may be related to impurity segregation, clustering, vacancy complex formation and solid solubility limit, as it has been extensively debated in the literature.

**Nom : Ait-Kaki**

**Prénom : Abdelaziz**

**Titre de la thèse :**

***Influence d'oxydation thermique classique sèche (C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD fortement dopés au bore.***

**Résumé :**

Les résultats de profils SIMS de dopage des films de silicium polycristallin (Si-LPCVD type-p) fortement dopés in-situ au bore, avant et après traitements thermique d'oxydation ont été présentés. Ces mesures ont été faites sur des couches submicroniques d'environ 200 nm d'épaisseur et déposés à deux intéressantes températures de dépôt  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ . Les premiers dépôts contiennent relativement moins de grains et joint de grains comparés au deuxième type de dépôt. Ce choix délibéré de  $T_d$ , a permis de spécifier le rôle joué par les grains et les joints de grains et leurs influence sur le comportement de la diffusion du dopant. Ces films ont été dopés par le mode in-situ au bore à une concentration de l'ordre de  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . Tous les traitements thermique d'oxydation ont été réalisés sous oxygène sec  $\text{O}_2$  à trois températures d'oxydation différentes  $T_{\text{OX}} = 840, 945$  et  $1050^\circ\text{C}$  pour plusieurs durées. Les changements dans la comportement du profil de dopage semblent être remarquable dans trois régions spécifiques : à la surface, interface et en volume. Prenant en compte, qu'à ces hauts niveaux de dopage, où le coefficient de diffusion  $D$  devient dépendant de la concentration, les valeurs de  $D$  ont été calculées à travers les profils SIMS de dopage. Comme attendu, ces valeurs de  $D$  obtenues diffèrent de celles observées dans silicium monocristallin. Elles varient de  $1.82$  à  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{\text{OX}} = 840^\circ\text{C}$ , de  $1.86$  à  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{\text{OX}} = 945^\circ\text{C}$  et de  $3.32$  à  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{\text{OX}} = 1050^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

L'effet des joints de grains semble être moins considérable si nous comparons les résultats de  $D$  correspondant aux deux dépôts. Ce comportement est compréhensivement discuté si nous supposons que les joints de grains au niveau de la solubilité solide limite sont les sources à plusieurs interactions fondamentales qui seront vraisemblablement la cause l'inactivité électrique et physique du dopant. Cette inactivité peut aussi être représentative du phénomène de ségrégation, du cluster, de la formation de composés complexes, comme il a été largement discuté dans la littérature.

**Abstract :**

Doping profile results of heavily in-situ boron-doped LPCVD-polycrystalline silicon (p-type polysilicon) thin films before and after oxidation treatments are presented. These measurements are performed on submicron layers ( $\approx 200$  nm thick films) deposited at two interesting deposition temperatures  $T_d = 520^\circ\text{C}$  and  $605^\circ\text{C}$ . The first deposits contain relatively more less grains and grain boundaries compared to the second ones. This deliberately selected  $T_d$  will let us to specify the magnitude effect of grain boundaries on the dopant diffusion behaviour. These films are in-situ mode boron-doped at level concentration of  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . All the thermal-oxidation experiments are performed under dry  $\text{O}_2$  at three oxidation temperatures  $T_{\text{OX}} = 840, 945$  and  $1050^\circ\text{C}$  for several durations. The changes in the doping profile behaviour seem to be remarkable in three regions : at the surface, interface and the bulk region. Taking into account, at these high-doping levels, that the diffusion coefficient  $D$  becomes dependent of concentration, values of  $D$  are calculated through the SIMS profile measurements. As expected,  $D$  values are found quite different from that observed in single crystal silicon. It varies from  $1.82$  to  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{\text{OX}} = 840^\circ\text{C}$ , from  $1.86$  to  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{\text{OX}} = 945^\circ\text{C}$  and from  $3.32$  to  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{\text{OX}} = 1050^\circ\text{C}$ . These values are in good agreement with those reported in the literature. The effect of the grain boundaries seems to be less significant if we compare the results of  $D$  corresponding to the two deposits. This behaviour is comprehensively discussed if we assumed that the grain boundaries are subjected to some fundamental interactions which cause impurity inactivity properties. This electrical and physical inactivity may be related to impurity segregation, clustering, vacancy complex formation and solid solubility limit, as it has been extensively debated in the literature.

**Nom : Ait-Kaki**

**Prénom : Abdelaziz**

**Titre de la thèse :**

***Influence d'oxydation thermique classique sèche (C.D.T.O) sur les profils SIMS de dopage et la diffusivité du dopant dans les films Si-LPCVD fortement dopés au bore.***

**Résumé :**

Les résultats de profils SIMS de dopage des films de silicium polycristallin (Si-LPCVD type-p) fortement dopés in-situ au bore, avant et après traitements thermique d'oxydation ont été présentés. Ces mesures ont été faites sur des couches submicroniques d'environ 200 nm d'épaisseur et déposés à deux intéressantes températures de dépôt  $T_d = 520^\circ\text{C}$  et  $605^\circ\text{C}$ . Les premiers dépôts contiennent relativement moins de grains et joint de grains comparés au deuxième type de dépôts. Ce choix délibéré de  $T_d$ , a permis de spécifier le rôle joué par les grains et les joints de grains et leurs influence sur le comportement de la diffusion du dopant. Ces films ont été dopés par le mode in-situ au bore à une concentration de l'ordre de  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . Tous les traitements thermique d'oxydation ont été réalisés sous oxygène sec  $\text{O}_2$  à trois températures d'oxydation différentes  $T_{ox} = 840, 945$  et  $1050^\circ\text{C}$  pour plusieurs durées. Les changements dans la comportement du profil de dopage semblent être remarquable dans trois régions spécifiques : à la surface, interface et en volume. Prenant en compte, qu'à ces hauts niveaux de dopage, où le coefficient de diffusion  $D$  devient dépendant de la concentration. Les valeurs de  $D$  ont été calculées à travers les profils SIMS de dopage. Comme attendu, ces valeurs de  $D$  obtenues diffèrent de celles observées dans silicium monocristallin. Elles varient de  $1.82$  à  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ , de  $1.86$  à  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 945^\circ\text{C}$  et de  $3.32$  à  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

L'effet des joints de grains semble être moins considérable si nous comparons les résultats de  $D$  correspondant aux deux dépôts. Ce comportement est compréhensivement discuté si nous supposons que les joints de grains au niveau de la solubilité solide limite sont les sources à plusieurs interactions fondamentales qui seront vraisemblablement la cause l'inactivité électrique et physique du dopant. Cette inactivité peut aussi être représentative du phénomène de ségrégation du cluster, de la formation de composés complexes, comme il a été largement discuté dans la littérature.

**Abstract :**

Doping profile results of heavily in-situ boron-doped LPCVD-polycrystalline silicon (p-type polysilicon) thin films before and after oxidation treatments are presented. These measurements are performed on submicron layers ( $\approx 200$  nm thick films) deposited at two interesting deposition temperatures  $T_d = 520^\circ\text{C}$  and  $605^\circ\text{C}$ . The first deposits contain relatively more less grains and grain boundaries compared to the second ones. This deliberately selected  $T_d$  will let us to specify the magnitude effect of grain boundaries on the dopant diffusion behaviour. These films are in-situ mode boron-doped at level concentration of  $2 \times 10^{20} \text{ at. cm}^{-3}$ . All the thermal-oxidation experiments are performed under dry  $\text{O}_2$  at three oxidation temperatures  $T_{ox} = 840, 945$  and  $1050^\circ\text{C}$  for several durations. The changes in the doping profile behaviour seem to be remarkable in three regions : at the surface, interface and the bulk region. Taking into account, at these high-doping levels, that the diffusion coefficient  $D$  becomes dependent of concentration, values of  $D$  are calculated through the SIMS profile measurements. As expected,  $D$  values are found quite different from that observed in single crystal silicon. It varies from  $1.82$  to  $2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 840^\circ\text{C}$ , from  $1.86$  to  $3.72 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 945^\circ\text{C}$  and from  $3.32$  to  $44.24 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $T_{ox} = 1050^\circ\text{C}$ . These values are in good agreement with those reported in the literature. The effect of the grain boundaries seems to be less significant if we compare the results of  $D$  corresponding to the two deposits. This behaviour is comprehensively discussed if we assumed that the grain boundaries are subjected to some fundamental interactions which cause impurity inactivity properties. This electrical and physical inactivity may be related to impurity segregation, clustering, vacancy complex formation and solid solubility limit, as it has been extensively debated in the literature.