



# Effet de la polarisation du substrat sur les propriétés diélectriques de films de types $\text{SiO}_x$ déposés par plasma dans un réacteur RCER

R. Chabane, L. Bouledjib, S. Sahli  
Laboratoire de Micro systèmes et Instrumentation  
Département d'Électronique, Université Mentouri  
Constantine, Algérie  
e-mail ([sahli50@hotmail.com](mailto:sahli50@hotmail.com))

A. Zenasni, P. Raynaud, Y. Segui  
Laboratoire de Génie Électrique  
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne 31062  
Toulouse, France

**Résumé**—L'étude de l'effet d'une polarisation de signe négative du substrat sur les propriétés physico-chimiques et surtout diélectriques de films minces déposés par plasma PECVD micro-onde dans un réacteur RCER à partir de mélange HMDSO/ $\text{O}_2$  à fort pourcentage d'oxygène, a été menée. Il a été révélé que l'augmentation de la polarisation du substrat jusqu'à 50 Volts induit une augmentation des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques. Au-delà de 50 Volts, une chute significative des valeurs de permittivité due principalement à un bombardement énergétique du film en formation, a été enregistrée. L'hypothèse d'un fort stress, après une densification du film, provoqué par la forte valeur de la polarisation (80Volts) a été retenue pour expliquer l'évolution des propriétés diélectriques.

**Mots Clés**—plasma micro-onde; films  $\text{SiO}_x$ ; polarisation du substrat ; propriétés diélectriques

## I. INTRODUCTION

Dans l'industrie microélectronique au silicium, la course à une miniaturisation des composants pour une intégration de plus en plus poussée se trouve actuellement confrontée aux problèmes des hautes températures utilisées pour faire croître l'oxyde de silicium. En effet, les dimensions des composants intégrés, devenant de plus en plus réduites, rendent le fonctionnement du dispositif intégré plus sensible à la présence des défauts dans le matériau semi-conducteur. A cet effet, les hautes températures de préparation de l'oxyde de silicium thermique ( $>900^\circ$ ) deviennent un handicap majeur dans l'évolution de ces technologies. Il s'est alors vite avéré indispensable de trouver un matériau diélectrique susceptible de remplacer l'oxyde de silicium thermique et qui serait déposé à basse température, condition beaucoup plus compatible avec les exigences des nouvelles technologies microélectroniques VLSI et ULSI (Very Large Scale Integration et Ultra Large Scale Integration, respectivement).

Le travail présenté dans cette communication s'inscrit dans ce cadre. Il s'intéresse à l'étude de l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés diélectriques de films de composition proche de celle de l'oxyde de silicium et élaboré à basse

température, en utilisant une décharge plasma micro-onde créée dans un mélange de molécules d'hexaméthylsiloxane et d'oxygène.

## II. DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Les films étudiés ont été déposés dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER) de géométrie cylindrique qui a été décrit dans d'autres travaux [1]. Il est muni de huit aimants répartis sur sa paroi extérieure et disposés alternativement avec huit antennes refroidies grâce à une circulation d'eau. Le plasma est excité avec une fréquence micro-onde de 2.45 GHz de puissance pouvant varier jusqu'à 1200 Watts, via un guide d'onde équipé d'un adaptateur d'impédance et d'un répartiteur de puissance transmettant à chacune des antennes une égale valeur de puissance.

Le porte substrat placé dans l'enceinte est connecté à un générateur RF de 13.56 MHz afin de pouvoir polariser le substrat.

Les films ont été déposés à partir d'un mélange hexaméthylsiloxane/oxygène (HMDSO/ $\text{O}_2$ ) sur des substrats de verre, munis chacun de deux lignes conductrices parallèles en Aluminium ainsi que sur des substrats de silicium intrinsèque.

Les mesures diélectriques sur ces films ont été effectuées sur des structures MIM (Métal-Isolant-Métal) dont l'électrode supérieure, également en aluminium, a été déposée par évaporation thermique sous vide. Un LCZ-Mètre modèle NF 2345 travaillant dans une gamme de fréquence s'étendant de 40 à  $10^5$  Hz, a été utilisé pour mener cette étude.

La caractérisation physico-chimique des films a été faite grâce à un spectrophotomètre FTIR de type Nicolet Avatar 360 travaillant dans une gamme de nombre d'ondes s'étendant de 4000 à  $400\text{ cm}^{-1}$  et ce, en utilisant des films déposés sur des substrats en silicium intrinsèque.

### III. RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 1 présente l'évolution fréquentielle de la permittivité et des pertes diélectriques de films déposés en partant du mélange HMDSO/O<sub>2</sub> composé de 30%HMDSO/70%O<sub>2</sub>.

La puissance de décharge micro-onde ainsi que la pression totale du gaz dans l'enceinte ont été maintenues constantes et égales respectivement à 200 W et 1 mTorr. Par contre la polarisation du substrat (de valeurs négatives) a été variée du flottant (polarisation nulle) à une valeur de -80 volts.

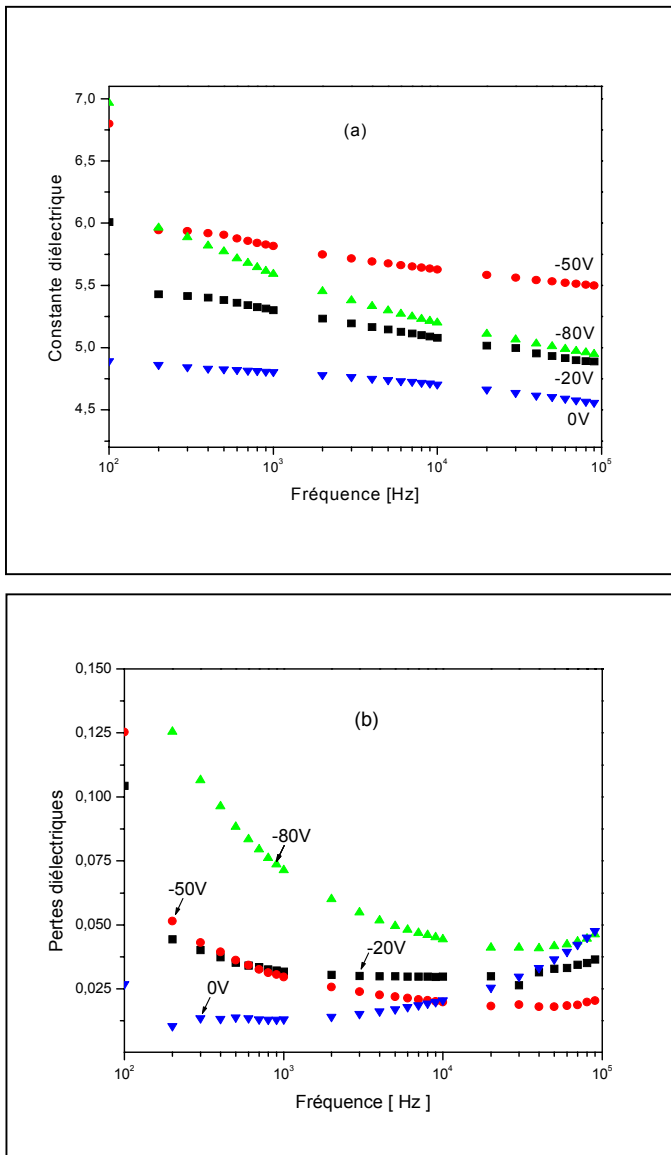


Figure 1. Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la polarisation du substrat des films élaborés dans un plasma de 30%HMDSO/70%O<sub>2</sub> pour une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

Nous remarquons que la variation de la permittivité en fonction de la fréquence (figure 1-a) est plus prononcée lorsque la valeur de la polarisation du substrat est plus importante. En comparaison avec les films déposés au potentiel flottant

(polarisation nulle), la polarisation du substrat induit une augmentation de la valeur de la constante diélectrique des films. En effet, à une fréquence de 10 kHz, la constante diélectrique d'un film déposé sans polarisation est d'environ 4.7, elle augmente à près de 5.6 pour un film déposé dans les mêmes conditions mais avec une polarisation de -50 Volts. Cependant, tout en restant supérieure à la valeur enregistrée pour les films déposés au potentiel flottant, la valeur de la constante diélectrique diminue lorsque les films ont été élaborés sur un substrat polarisé à -80 Volts, passant à 5.1 pour une fréquence de 10 kHz.

La figure 1-b montre que les films déposés au potentiel flottant présentent les plus faibles valeurs de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel 100 – 10<sup>4</sup> Hz. A une fréquence de 10 kHz, les pertes sont de l'ordre de 2 10<sup>-2</sup>. Lorsque le substrat a été polarisé, les pertes diélectriques augmentent pour atteindre une valeur de 4.4 10<sup>-2</sup> dans les films déposés sur un substrat polarisé à -80 Volts. Nous remarquons par ailleurs, que les pertes diélectriques dans les films déposés avec polarisation du substrat montrent une variation proportionnelle à 1/f aux fréquences inférieures à 300 Hz. La diminution des pertes diélectriques devient moins prononcée aux fréquences élevées. Au-delà de quelques 10<sup>4</sup> Hz, on assiste plutôt à une augmentation de leurs valeurs et ce, quelque soit la valeur de la polarisation du substrat explorée.

La variation en 1/f à basses fréquences peut être expliquée par une contribution dominante de la conduction en continu aux pertes diélectriques dans les films. En effet, l'expression en fonction de la fréquence des pertes diélectriques s'écrit [2] :

$$\tan(\delta) = \frac{1}{RC\omega} + rC\omega$$
, où le terme  $\frac{1}{RC\omega}$  devient prépondérant aux faibles fréquences (lorsqu'une conduction en continu est importante dans les films).

Signalons que les films déposés avec une polarisation de -80V présentent les variations de la permittivité et des pertes diélectriques, en fonction de la fréquence, les plus prononcées.

La réponse diélectrique en fonction de la fréquence du signal appliqué pour différentes valeurs de polarisation du substrat, dans le cas de films déposés avec un mélange composé de HMDSO/O<sub>2</sub> dans un rapport 1:9, est illustrée sur la figure 2.

Il apparaît que la constante diélectrique (figure 2-a) garde quasiment la même allure dans le domaine de fréquence exploré. Comme dans le cas des films déposés en partant du mélange 30%HMDSO/70%O<sub>2</sub>, une augmentation de la valeur de la constante diélectrique tant que la tension de polarisation ne dépasse pas -50 Volts, a été enregistrée. A une polarisation de -80 V, la valeur de la constante diélectrique diminue pour atteindre une valeur de 3.3 à une fréquence de 10 kHz.

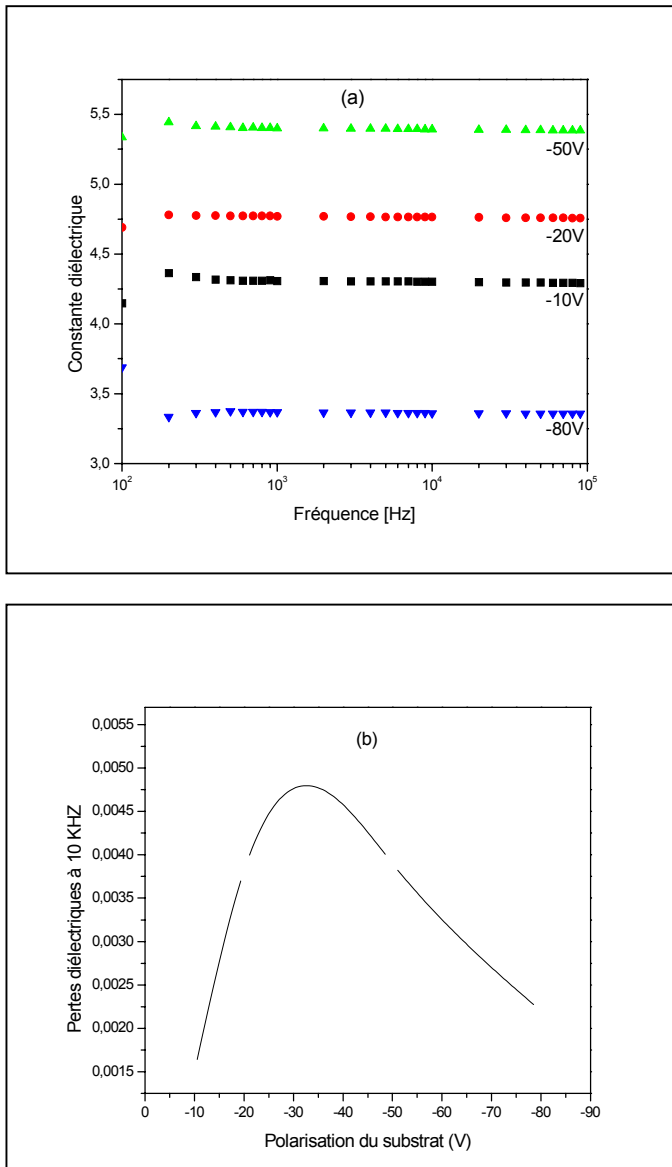


Figure 2. Variation de la permittivité (a) en fonction de la fréquence et des pertes diélectriques (b) en fonction de la polarisation du substrat des films élaborés dans un plasma de 10%HMDSO/90%O<sub>2</sub> pour une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

Les valeurs des pertes diélectriques dans ces films sont inférieures de près d'une décade par rapport à celles dans les films déposés avec un mélange dont le rapport est 1 : 7 (figure 2-b). Ainsi, à une fréquence de 10 kHz, la valeur des pertes est de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  pour les films déposés avec une polarisation de -10 Volts, et de  $4.5 \cdot 10^{-3}$  lorsque les dépôts sont préparés à -20 Volts. Pour un film élaboré à -80 Volts, les pertes diélectriques ont une valeur de  $2.2 \cdot 10^{-3}$ . L'augmentation de la permittivité enregistrée dans le cas des films déposés en partant des deux mélanges utilisés (30%HMDSO/70%O<sub>2</sub> et 10%HMDSO/90%O<sub>2</sub>) avec des polarisations variant du flottant à -50 Volts, est due probablement à une densification du film suite à son bombardement par les espèces ioniques, attirées par l'effet de la polarisation du substrat. Cependant, au-delà de -50 Volts, la diminution significative de la constante diélectrique

pourrait être due à l'effet d'un bombardement plus violent du film en formation, induisant sa gravure partielle et la création de porosités dans son volume. L'hypothèse d'une gravure du film sous l'effet du bombardement provoqué par la forte valeur de la polarisation (-80V), est confirmée par la diminution de la vitesse de croissance en fonction de la polarisation passant de 90 Å/min pour un film déposé à 400 Watts en flottant à partir du mélange 10%HMDSO/90%O<sub>2</sub> à environ 15 Å/min pour un film déposé avec le même précurseur et la même puissance mais sur un substrat polarisé à -80 Volts (figure 3).

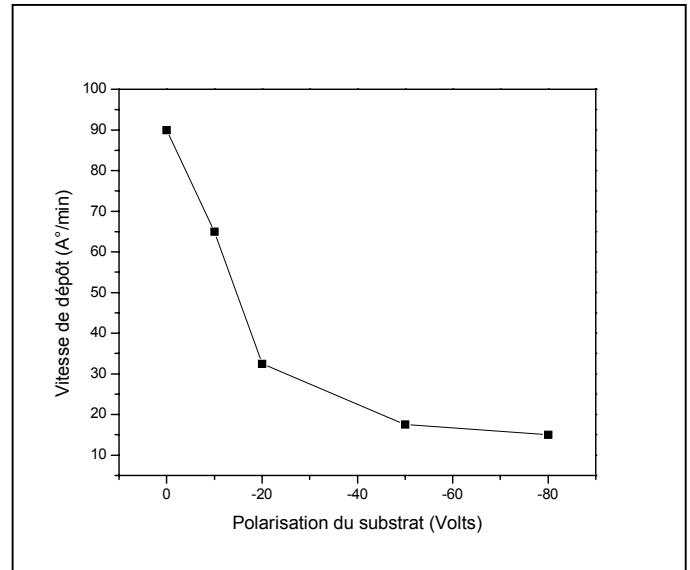


Figure 3. Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat pour un film déposé dans un plasma de 10%HMDSO/90%O<sub>2</sub> pour une puissance de 400 W et une pression de 1mTorr

Ces porosités pourraient également être créées après la remise à l'air des films et après un certain temps de stockage à cause d'un stress évoluant dans le temps. Ce stress est dû à l'énergie élevée des espèces bombardant le film au cours de sa croissance, induisant ainsi une densification trop élevée. Cette dernière provoque des "craquelures" dans le film, voir dans certains cas son décollement partiel du substrat. La présence probable de ces porosités (absence de matière) contribue à diminuer la valeur de la permittivité du film. Ce phénomène a été signalé dans les travaux de Delol [3] sur des films déposés par plasma micro-onde à partir de vapeurs de tétraéthylorthosilicate (TEOS) pures.

L'analyse par spectroscopie FTIR des films (figure 4) a révélé une incorporation des groupements hydroxyles (Si-OH et -OH) dans les films déposés avec un mélange HMDSO/O<sub>2</sub> contenant un taux d'oxygène de 70% (bande d'absorption entre 3600 – 3200 cm<sup>-1</sup> [1]). Ces groupements sont absents dans les films déposés avec un taux d'oxygène de 90%.

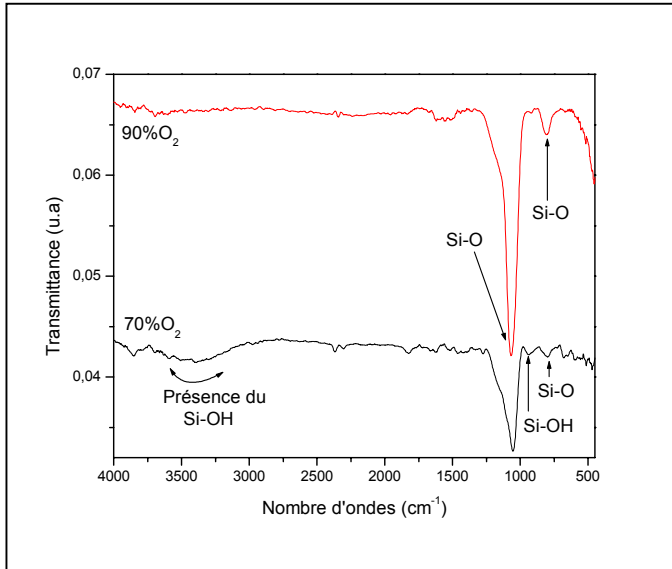


Figure 4. Effet de l'addition de l'oxygène aux vapeurs de HMDSO sur l'évolution des groupements hydroxyles (Si-OH et -OH) dans des films élaborés à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr et une polarisation du substrat de -10 Volts

Beaucoup de travaux menés sur des films de type  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ont révélé que l'incorporation de groupements hydroxyles est généralement accompagnée par une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques [2] [4]. La différence entre la composition des films pourrait par conséquent expliquer la différence enregistrée entre les valeurs de la permittivité des films qui sont plus élevées dans les dépôts élaborés en partant d'un mélange contenant un taux d'oxygène de 70%.

Sur la figure 5 nous avons présenté l'effet de la polarisation du substrat sur l'évolution des spectres FTIR de films déposés à 200 Watts à partir du mélange 30%HMDSO/70% $\text{O}_2$ . La polarisation du substrat a été variée de -10 Volts jusqu'à -80 Volts.

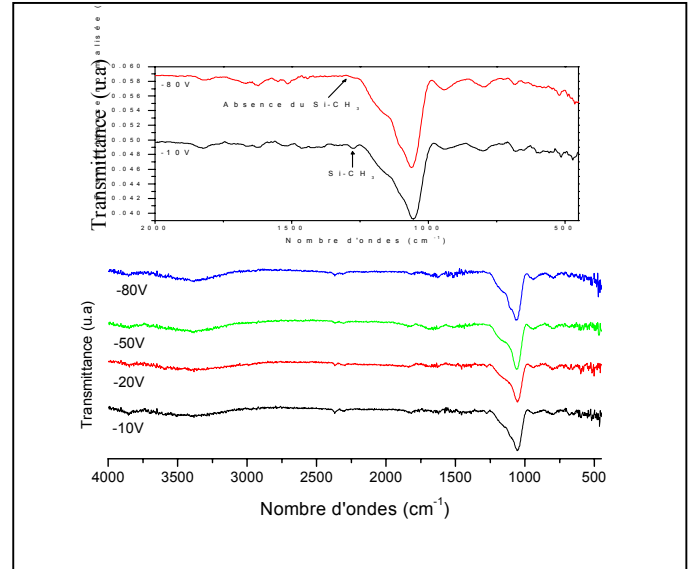


Figure 5. Effet de la polarisation du substrat sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma créée dans 30%HMDSO/70% $\text{O}_2$  à une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

Nous remarquons qu'un léger bombardement ionique (-10V, -20V) réduit l'intensité du pic caractéristique du groupement carbonyle  $\text{Si-CH}_3$  situé à  $1275 \text{ cm}^{-1}$ . Ce dernier disparaît à partir de -50 Volts. Un bombardement énergétique du substrat provoque ainsi la gravure et/ou l'ablation des éléments carbonés dans le film en cours de formation. Comme la liaison Si-C est moins polarisable que la liaison Si-O [5], la diminution du carbone dans ces films contribue à l'augmentation de la permittivité lorsque la polarisation augmente jusqu'à -50 Volts.

Pour mieux cerner l'effet de la polarisation du substrat sur l'évolution des pics caractéristiques des spectres IR des films déposés, nous avons reporté sur la figure 6 la variation de l'angle  $\theta$  de la liaison Si-O-Si. L'angle  $\theta$  a été calculé à partir de la relation  $\sigma = \sigma_0 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  [6], où  $\sigma$  désigne la position du

pic d'étirement Si-O et  $\sigma_0$  est une valeur expérimentale estimée à  $1117 \text{ cm}^{-1}$  [3]. Sur la même figure, nous avons reporté la variation du rapport de l'intensité du pic de vibration de la liaison Si-OH ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) sur celle du pic relatif à la vibration Si-O-Si ( $1065 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la polarisation du substrat.

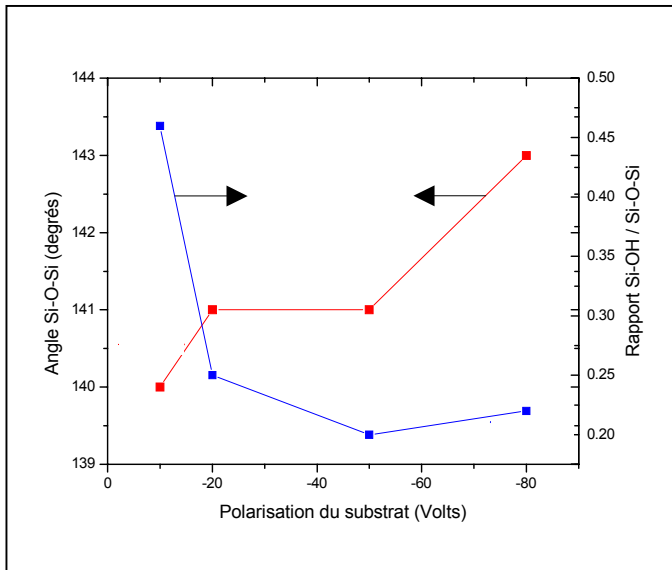


Figure 6. Évolution de l'angle de la liaison Si-O-Si et du rapport Si-OH/Si-O-Si en fonction de la polarisation du substrat dans les films déposés à partir du mélange 30%HMDSO/70%O<sub>2</sub> à une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

Il apparaît que l'angle Si-O-Si s'élargit à mesure que le bombardement augmente, alors que le rapport de l'intensité du pic de la liaison Si-OH sur celle du pic de la liaison Si-O-Si montre une décroissance en fonction de la polarisation. D'après Charles et al [7], plus cet angle est petit plus le pont siloxane peut permettre l'incorporation des groupements hydroxyles. La figure 6 montre que nos constatations sont en accord avec celles de Charles et al. En effet, le bombardement énergétique induit un élargissement de l'angle Si-O s'opposant ainsi à l'incorporation de groupements silanols (Si-OH, - OH) dans le film. Cependant, une légère remontée de l'incorporation des groupements Si-OH est observée pour les films déposés avec une polarisation de -80 Volts. L'existence des « craquelures » et des pores dans les films élaborés à -80V, favorisent l'absorption des groupes hydroxyles sans toutefois que ces derniers satureront toutes les poches de vide créées par le stress élevé de ces dépôts dès leur remise à l'air. Ceci explique d'une part, la remontée de la concentration des groupements hydroxyles, et d'autre part, les faibles valeurs de la constante diélectrique obtenues à -80 Volts.

#### IV. CONCLUSIONS

L'étude des propriétés physico-chimiques et diélectriques de couches minces déposées dans un réacteur RCER par plasma PECVD à partir de molécules d'hexaméthylsiloxane diluées dans une proportion élevée d'oxygène, a été menée.

Dans les films élaborés en partant de mélanges HMDSO/O<sub>2</sub> contenant des taux d'oxygène de 70 ou 90%, les mesures diélectriques montrent une augmentation des valeurs de permittivité et des pertes diélectriques tant que la polarisation ne dépasse pas -50 Volts.

Cependant, une chute significative de la valeur de la constante diélectrique a été enregistrée pour les films déposés sur un substrat polarisé à -80 Volts. Cette diminution a été attribuée à l'effet d'un bombardement violent du film en formation, induisant sa pulvérisation partielle et la création de porosités dans son volume.

Les films élaborés dans un plasma 10%HMDSO/90%O<sub>2</sub> à une puissance de 200 W et une polarisation du substrat de -10 Volts ont une valeur de permittivité de 4.3. Ce résultat est en bon accord avec l'allure des spectres FTIR trouvés pour ces films et qui sont typiques de ceux trouvés habituellement pour le SiO<sub>2</sub> [8].

#### REFERENCES

- [1] S. Sahli, S. Rebai, P. Raynaud, Y. Segui, A. Zenasni, and S. Mouissat, "Plasmas polymers", Vol. 7, N° 4, Décembre 2002, pp. 327 - 340.
- [2] A. Zenasni, "Couches à faibles permittivités diélectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciées", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.
- [3] R. Delsol, "Etude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées, obtenues dans un plasma multipolaire à résonance cyclotronique électronique répartie", Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, 1995.
- [4] V. Barranco, J. Carpentier, G. Grundmeier, "Correlation of morphology and barrier properties of thin films microwave plasma polymer films on metal substrate", *Electrochimica Acta* 49 (2004), pp. 1993 - 2013.
- [5] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, "Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane", *Thin Solid Films* 462 - 463 (2004), pp. 219 - 222.
- [6] D. F. Lai, J. Robertson, W.I. Milne, "Plasma oxidation of silicon using an electron cyclotron wave resonance (ECWR) oxygen plasma", *Thin Solid Films* 383 (2001), pp. 220 - 223.
- [7] C. Charles, G. Giroult, Matlakowski, R.W. Boswell, A. Goullet, G. Turban, and C. Cardinaud, "Characterization of silicon dioxide films deposited at low pressure and temperature in a helicon diffusion reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (6), 1993, pp. 2954 - 2963.
- [8] Rui M. Almeida, Carlo G. Pantano, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy," *J. Appl. Phys.* 68 (8), 1990.