

TRAITEMENT NUMERIQUE DES MESURES PAR SONDE IONIQUE. APPLICATION AUX SILICIURES

Reçu le 31/01/2000 - Accepté le 22/07/2001

Résumé

L'objectif de ce travail est le traitement numérique des mesures par sonde ionique de la structure Ti/Si. Ce traitement comporte deux applications principales dont la première est la simulation des spectres de masse à partir du calcul des abondances des différentes combinaisons isotopiques des éléments de la structure. La deuxième application est la quantification des résultats bruts. Cette quantification repose sur l'utilisation du facteur de la sensibilité relatif (RSF) pour la conversion de l'intensité ionique en concentration. L'échelle des profondeurs est étalonnée à partir de la détermination des vitesses d'érosion dans les différentes couches. Les résultats de ce traitement numérique nous rapproche d'une vision quantitative tout à fait cohérente.

Mots clés: SIMS, Spectres de masse, Abondances, Quantification, RSF, TiSi.

Abstract

The aim of this work is the numerical processing of measurements via the ion probe of the structure Ti/Si. This treatment consists in two principals applications; the first is the simulation of mass spectral from compilation of abundance's of different isotopic combinations of structure's elements and the second is the quantification of results. This quantification is based on relative sensitivity factor (RSF) for conversion of ionic intensity into concentrations, the scale of depths is calibrated from the determination of erosion velocity in the different layers. The results of this numerical treatment give us a coherently quantitative approach.

Key words: SIMS, mass spectrum, abundance, Quantification, RSF, TiSi.

M. BOULAKROUNE

M. BERRABAH

Département d'Electronique

Faculté des Sciences de

l'Ingénieur

Université Mentouri

Constantine, Algérie

L'analyse ionique par émission secondaire (*secondary ions mass spectrometry*) SIMS est l'une des méthodes d'analyse des matériaux fondées sur le bombardement par des ions. Elle peut être qualifiée de méthode de microanalyse au sens où le volume analysé instantanément possède une des dimension bien inférieure au micromètre. Pour cela, elle est devenue en quelques années un outil indispensable au développement de la micro-électronique.

L'un des inconvénients de la technique est la difficulté d'obtenir des estimations quantitatives des mesures, c'est-à-dire de connaître exactement la concentration de l'élément analysé dans la matrice, ce qui constitue une limite pour la technique SIMS, mais encore susceptible d'amélioration.

L'analyse quantitative constitue le cheval de bataille pour la micro-électronique actuelle, et mérite une attention particulière. Pour progresser dans ce domaine, il est nécessaire de dépasser les résultats expérimentaux bruts en leur adjoignant une modélisation basée sur des processus physiques: cette modélisation doit être capable de remonter à une meilleure approche du profil réel à partir du profil expérimental et les phénomènes physiques qui interviennent.

Dans cet article, nous nous proposons de présenter une méthode de modélisation pour l'analyse quantitative par SIMS et de développer particulièrement la possibilité d'appliquer des traitements numériques aux résultats expérimentaux. La première partie est consacré à la spectrométrie de masse (l'analyse de surface) dans laquelle nous présentons un algorithme de simulation des spectres de masse caractérisés par des pics de l'intensité ionique en fonction de la masse.

Dans la deuxième partie, nous avons développé une technique de quantification basée sur l'utilisation du facteur de conversion sous forme d'un facteur de sensibilité relatif (RSF) pour la conversion de l'intensité ionique des ions secondaires en concentration. L'échelle des profondeurs est étalonnée à partir de la détermination des vitesses d'érosion dans les différentes couches; aux interfaces cette vitesse est calibrée par une fonction erreur.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معالجة رقمية لقياسات المأخذ الشاردي للمنشأة Ti/Si. هذه المعالجة تضم تطبيقين أساسيين، فالأول هو محاكاة أطياف الكتل انطلاقاً من حساب نسب مختلف تركيبات النظائر لعناصر المنشأة. أما التطبيق الثاني فهو تكيم نتائج "بروفيلات العمق"، هذا التكيم يعتمد على استعمال معامل الحساسية النسبي لتحويل الشدة الأيونية إلى تركيز. يدرج سلم الأعماق انطلاقاً من إيجاد سرعة الحفر في مختلف الطبقات. أخيراً نقوم بعرض النتائج العددية لمختلف التطبيقات.

الكلمات المفتاحية: للمنشأة Ti/Si، طيف الكتلي، تكيم، تطبيقات.

I- L'ANALYSE DE SURFACE

I.1- Spectrométrie de masse

Le but est de repérer la présence de certains éléments dans un échantillon donné. Le spectromètre de masse est donc réglé de manière à balayer une plage précise de valeurs du rapport masse/charge des ions secondaires et de repérer l'intensité ionique détectée correspondant à chaque valeur [5,7,8].

Ce type d'analyse est appelé le SIMS statique. Son importance pour l'analyse de surface est la possibilité d'étudier non seulement la composition élémentaire mais en plus l'étude de la structure chimique des surfaces [1], parce que les clusters ioniques sont aussi émis de la même manière que les ions atomiques. Le travail d'interprétation consistera à l'identification des pics obtenus dont certains nécessitent l'emploi d'une très haute résolution en masse ou un filtrage en énergie très élevé [2], car certains rapports masse/charge peuvent être très proches, ce qui engendre un problème majeur pour la quantification, notamment le problème d'interférence [3].

I.2. Théorie

I.2.1. Motifs isotopiques

La plupart des éléments possèdent plusieurs isotopes dont les abondances naturelles sont appréciables (Tab. 1) [6]. Ces isotopes sont responsables d'un nombre massif de pics caractéristiques de la composition élémentaire de la molécule.

Elément	masse	Abondance %
Silicium	27.976928	92.23
	28.976496	4.67
	29.973772	3.10
As	74.9216	100
Oxygène	15.9949	99.762
	16.9991	0.038
	17.9992	0.2
Titane	45.9526	8
	46.9518	7.3
	47.9480	73.8
	48.9479	5.5
	49.9448	5.4

Tableau 1: Masses et abondances naturelles des isotopes stables.

La méthode de calcul des hauteurs relatives des pics d'un motif isotopique peut s'illustrer en considérant une molécule contenant deux atomes d'un élément comportant deux isotopes d'abondances a et b et de masses m_a et m_b . La probabilité de trouver la masse $2m_a$ est égale à a^2 , celle de trouver la masse m_a+m_b est égale $2ab$ (Le facteur 2 provenant du fait qu'il existe, pour cette masse, deux arrangements possibles des deux atomes), enfin la probabilité de trouver la masse $2m_b$ est égale à b^2 . A titre d'exemple considérons la molécule de Chlore, on a alors:

$$\begin{aligned} a &= 75.77\% & m_a &= 34.968853 \\ b &= 24.23\% & m_b &= 36.965903 \end{aligned}$$

et par conséquent:

*L'intensité du pic $2m_a=69.937706$ sera égale à $a^2=57.41\%$,

* L'intensité du pic $m_a+m_b=71.934756$ sera égale à $2ab=36.72\%$.

* L'intensité du pic $2m_b=73.931806$ sera égale à $b^2=5.87\%$.

Généralisation de la méthode

On remarque que la somme des trois probabilités $a^2+2ab+b^2$ correspondent au développement du binôme $(a+b)^2$. D'une manière générale, si une molécule possède n atomes d'un élément possédant p isotopes d'abondances a_i , leur contribution sera déduite des termes du polynôme $(a_1+a_2+\dots+a_p)^n$. Cela sera répété pour chaque élément et chacune des probabilités de trouver une masse déterminée, sera obtenue en faisant le produit des termes correspondant provenant de chaque binôme.

I.2.2. Programme de simulation

La simulation consiste à chercher l'ensemble des combinaisons isotopiques que l'on peut obtenir à partir de la liste des séries isotopiques supposées présentes. On obtient donc un spectre où tous les éléments ont la même probabilité de présence et où les facteurs de transmission et les effets de matrice ne sont pas pris en compte [4]. En effet, il se révèle très difficile de calculer ou de déterminer les facteurs de transmission et les effets de matrice contenus dans une matrice donnée.

Dans ce contexte, nous avons élaboré un programme permettant de calculer les abondances des combinaisons plus complexes des différents isotopes. A partir de ces résultats on peut remonter au spectrogramme théorique simulé de la structure Ti/Si par la connaissance de l'intensité ionique d'un seul isotope d'un élément donné du profil en profondeur.

L'algorithme de la simulation est le suivant (Fig. 1 et 2):

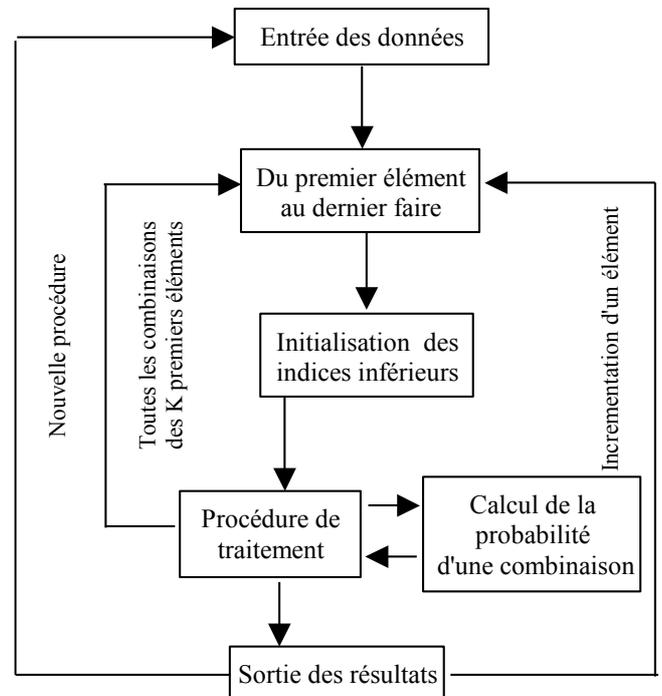


Figure 1: Algorithme de calcul des différentes combinaisons isotopiques.

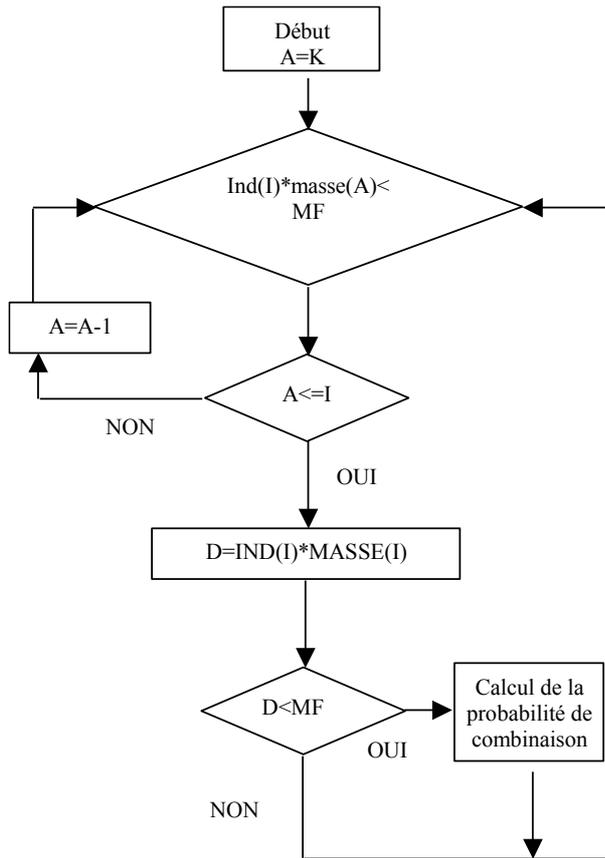


Figure 2: Organigramme de la procédure traitement.

II- L'ANALYSE EN PROFONDEUR

Généralement, les données brutes dans une expérience SIMS de profil en profondeur consiste en la donnée d'une intensité ionique secondaire I_m (enregistrement échantillonné) d'un élément déterminé en fonction du temps t : c'est ce qu'on appelle le profil de pulvérisation mesuré $I_m(t)$. Ce courant ionique secondaire dépend du flux des particules pulvérisées relatif au même élément, ce dernier étant lui-même sensible à la composition de surface à l'instant t .

II.1- Quantification des profils SIMS: Modèle proposé

L'objectif de la quantification est d'obtenir le profil de concentration mesuré (dit aussi profil "apparent" ou "externe") $C_m(z)$ ou $n_m(z)$ suivant la profondeur z érodée. Classiquement, on a l'habitude d'exprimer les concentrations atomiques d'un élément i donné de deux façons différentes: soit la densité atomique exprimée en atomes par unité de volume, notée $n_i(z)$, soit la fraction atomique souvent exprimée en %, notée $C_i(z)$ ou $X_i(z)$.

Cette quantification des profils SIMS ($I_m(t)$ et $C_m(z)$) se décompose donc en deux étapes:

- une conversion du courant ionique secondaire en concentration.
- une conversion du temps d'érosion t en profondeur z .

II.1.1- Conversion courant-concentration

1) Courant ionique secondaire

Equation SIMS:

L'équation SIMS de base reliant le courant ionique secondaire à la concentration d'un certain élément moyennant un certains nombre d'hypothèses est donnée par [5,15,16]:

$$\forall z \text{ ou } t, I_m(A^\pm) = I_p \cdot Y_{tot} \cdot \eta(A^\pm) \cdot \tau(A^\pm) \cdot C_r(A) \quad (1)$$

I_p : intensité du faisceau d'ions primaires (en ions/s).

$C_r(A)$: concentration de l'élément A à l'instant t .

Y_{tot} : rendement de pulvérisation total.

$\tau(A^\pm)$: taux d'ionisation de l'espèce A .

$\eta(A^\pm)$: transmission de l'instrument.

$I_m(A^\pm)$: intensité du courant ionique secondaire de l'élément A .

Les hypothèses sont:

- a- L'émission ionique monoatomique mono-chargée A^\pm est dominante devant tous les autres modes.
- b- La répartition suivant les différents modes d'émission ionique ne dépend pas de la concentration de surface en A .
- c- La transmission de l'instrument ne dépend pas de la concentration de surface en A .
- d- Le taux d'ionisation est invariant avec la profondeur érodée, donc avec la concentration en surface de A .

En notant que:

$$I_p = J_p \cdot A_a = (U \cdot n_0 / Y_{tot}) \cdot A_a$$

où A_a est l'aire analysée, n_0 la densité totale de la matrice, U la vitesse d'érosion de la cible et J_p la densité du courant ionique primaire. L'équation 1 prend aussi la forme suivante:

$$\forall z \text{ ou } t, I_m(A^\pm) = U \cdot A_a \cdot \eta(A^\pm) \cdot \tau(A^\pm) \cdot n(A) \quad (2)$$

avec $n(A)$ = densité atomique de l'espèce A (en atome/cm³) à l'instant $t = n_0 \cdot C(A, t)$.

Dans le cas de plusieurs isotopes relatifs à un élément chimique donné, une correction d'abondance isotopique est nécessaire pour remonter au signal SIMS qu'on aurait dû avoir en présence d'un seul représentant de l'élément chimique:

$$\forall z \text{ ou } t, I_m(A^\pm, M) = I_p \cdot Y_{tot} \cdot \eta(A^\pm) \cdot \tau(A^\pm) \cdot a(A, M) \cdot C_r(A) \quad (3)$$

avec $I_m(A, M)$, le courant ionique détecté pour l'isotope M de l'élément A et $a(A, M)$, l'abondance isotopique, c'est-à-dire la fraction naturelle d'atomes A sous la forme isotopique M .

2) Détermination du facteur de conversion

Le problème consiste en premier lieu à déterminer le coefficient α (appelé constante de calibration) tel que:

$$n = \alpha I \quad (4)$$

où nous prenons provisoirement les notations simplifiées suivantes:

n : densité atomique réelle en A exprimée en at/cm³.

I : intensité du courant ionique détecté relatif à l'élément A .

Deux types de distributions de concentration existent:

* Echantillon à distribution de concentration uniforme: la

constante de calibration peut être déterminée facilement par la connaissance de la densité atomique de l'élément analysé correspondant à la valeur maximale de l'intensité ionique.

$$\alpha = n/I_{max} \quad (5)$$

Dans ce cas, la conversion courant-intensité est évidente pour toutes les autres valeurs de l'intensité.

* Echantillons à concentration distribuée approximativement selon une gaussienne; la dose implantée s'exprime facilement à partir du profil en profondeur (on suppose préalablement une conversion temps d'érosion profondeur érodée). On a en effet:

$$Dose = \int_0^{\infty} n(z) dz = \int_0^{\infty} \alpha \cdot I(z) dz \quad (6)$$

Soit:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{Dose}{\int_0^{\infty} I(z) dz} = \frac{Dose}{Aire\ sous\ la\ courbe\ I(z)} \\ &= \frac{1}{U \cdot A_a \cdot \eta(A^{\pm}) \tau(A^{\pm})} \end{aligned} \quad (7)$$

La relation de proportionnalité entre l'intensité ionique et la concentration peut éventuellement être confirmée de manière expérimentale en vérifiant l'invariance de α pour plusieurs étalons de doses croissantes. Ceci est généralement le cas pour les systèmes dilués et, en pratique, un seul étalon implanté suffit.

Connaissant la constante de calibration, il serait aisé de convertir à toute profondeur z (où instant t correspondant) l'intensité ionique $I(z)$ de la structure d'étude en concentration $n(z)$ à condition de rester dans le domaine de validité de la dépendance linéaire donnée par l'équation 4.

La nécessité de s'affranchir de toutes les causes de fluctuations du courant primaire (fluctuation du duoplasmatron, fluctuation de pression près de l'échantillon) et des courants secondaires (effet de matrice provoqué, par exemple, par la présence d'oxygène, cette dernière entraînant des variations locales des taux d'ionisation suivie et des éléments de la matrice) impose d'effectuer la quantification avec une masse de référence et de travailler en courant réduit $I_{impureté/masse\ de\ référence}$. Cette masse de référence est généralement un élément majeur de la matrice, par exemple le signal ^{30}Si pour une analyse d'impuretés dans du silicium.

Nous avons donc:

- pour l'impureté:

$$I(A^{\pm}) = U \cdot A_a \cdot \eta(A^{\pm}) \tau(A^{\pm}) n(A) \quad (8)$$

- pour l'élément de matrice (masse de référence):

$$I(B^{\pm}) = U \cdot A_a \cdot \eta(B^{\pm}) \tau(B^{\pm}) n(B) \quad (9)$$

avec $n(B) \approx n_{tot}$.

D'où:

$$n(A) = \left(\frac{\eta(B^{\pm}) \tau(B^{\pm}) n_{tot}}{\eta(A^{\pm}) \tau(A^{\pm})} \right) \cdot \frac{I(A^{\pm})}{I(B^{\pm})} = \alpha' \cdot \frac{I(A^{\pm})}{I(B^{\pm})} \quad (10)$$

On voit que la concentration de l'impureté A est proportionnelle au courant réduit $I(A^{\pm})/I(B^{\pm})$ avec un

coefficient de proportionnalité α' (appelé le facteur de la sensibilité relatif) indépendant des conditions d'analyse (vitesse d'érosion, aire analysée); de plus α' est modérément influencé par de possible effets de matrice (variation simultanée de $\tau(A^{\pm}), \tau(B^{\pm})$).

De manière analogue à l'équation 7, le calcul de α' se fait suivant la formule:

$$\alpha' = \frac{Dose}{\int_0^{\infty} \frac{I(A^{\pm}, z)}{I(B^{\pm}, z)} dz} = \frac{Dose}{\int_0^{\infty} I_{réduit}(z) dz} \quad (11)$$

Par la connaissance de la dose implantée, le facteur de sensibilité relatif α' est calculé par la mesure de l'aire sous la courbe $I(A^{\pm}, z)/I(B^{\pm}, z)$.

Connaissant l'RSF (α'), la conversion $I(A^{\pm}, z)$ en concentration $n(A, z)$ est alors immédiate, d'après la formule 4.

II.1.2- Conversion temps-profondeur érodée

Souvent, il apparaît qu'une simple relation de proportionnalité entre t et z suffit pour déterminer l'échelle des profondeurs:

$$Z = Ut \quad (12)$$

avec U = vitesse d'érosion constante.

Une vitesse d'érosion invariante avec la profondeur est possible seulement si le rendement total de pulvérisation demeure constant tout au long du profil; c'est le cas:

- Pour des alliages homogènes dans lesquels les constituants ont un rendement de pulvérisation élémentaire égal.

- Pour une matrice uniforme avec des concentrations très faibles d'éléments étrangers (typiquement des semi-conducteurs dopés).

En réalité, la vitesse d'érosion peut changer suivant la profondeur même dans ce dernier cas. L'implantation des ions primaires, en changeant la concentration des espèces en présence sous la surface instantanée, en est la cause (le mixage collisionnel [15]).

Dans le cas des alliages où les constituants possèdent des rendements de pulvérisation élémentaires différents, la surface de l'échantillon tend à s'enrichir, au cours du temps, en l'espèce de plus faible rendement. Ces modifications de composition superficielle conduisent à faire varier la vitesse d'érosion de façon continue et provoque par conséquent des distorsions des profils (non-linéarité de la profondeur érodée). Par conséquent, il est plus juste de définir la vitesse d'érosion moyenne instantanée à partir de la profondeur moyenne érodée $\langle z \rangle$ telle que:

$$z(t) = \int_0^{\infty} U(t) dt \quad (13)$$

Cette vitesse d'érosion moyenne pour un matériau homogène, prend la forme [10]:

$$U = \frac{Y_{tot} \cdot J_p}{n_0} \quad (14)$$

où n_0 est la densité atomique.

Cette relation doit néanmoins être considérée comme une première estimation de la vitesse d'érosion; elle permet simplement de cerner les ordres de grandeurs mis en jeu.

L'ignorance relative des rendements de pulvérisation, l'imprécision des mesures absolues des densités de courant, justifient une mesure directe de la vitesse d'érosion pour chaque profil enregistré. L'essentiel dans cette équation, c'est la proportionnalité de la vitesse d'érosion avec le volume moyen occupé par les atomes cibles (V_0). Cette dépendance nous permet de déterminer les vitesses d'érosion dans des différentes couches pures par la connaissance de leurs densités atomiques, ce qui représente pour nous la première base de la conversion temps-profondeur.

Dans le cas d'une érosion à travers des interfaces hétérogènes $A/B/\dots$, le problème est encore plus compliqué car des variations de la vitesse d'érosion avec la composition instantanée de surface (donc avec la profondeur érodée) peuvent avoir lieu. Dans la zone interfaciale, Hofmann et Zalar [13] proposent une dépendance linéaire de la vitesse avec la composition superficielle instantanée suivant la relation:

$$U(t) = C_A(t)U_A + C_B(t)U_B \quad (15)$$

(sorte de règle des mélanges pour la composition des vitesses), avec $C_A(t)$ et $C_B(t)$ les fractions atomiques des éléments A et B à l'instant t , et U_A et U_B les vitesses d'érosion dans les matériaux purs.

Par la connaissance de $C_A(t)$ et $C_B(t)$, on peut corriger l'axe des profondeurs du profil mesuré. Morgan et al. [17] ont montré qu'on pouvait raisonnablement corriger cette variation de vitesse à travers l'interface en l'assimilant à une fonction erreur suivant la profondeur érodée telle que:

$$U = U_{moy} - \frac{1}{2}(U_A - U_B) \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_0}{\sqrt{2}\sigma_0}\right) \quad (16)$$

U_A et U_B : vitesses d'érosion dans la première et la deuxième couche respectivement.

z_0 repère la position de l'interface.

$\sqrt{2}\sigma_0$: représente la largeur apparente d'interface sur laquelle la vitesse varie.

$U_{moy} = (U_A + U_B)/2$: vitesse moyenne

En outre, à défaut de mesures précises pour positionner une interface, le critère du temps à 50% du signal max. est habituellement utilisé. On obtient généralement une loi linéaire entre $t_{50\%}$ et l'épaisseur de la couche analysée avec une bonne approximation, permettant de valider une vitesse constante à l'intérieur d'une couche [15,16]. Par ailleurs, l'étalonnage des profondeurs, à partir de la connaissance de parcours projetés moyens d'ions implantés, sert de marqueurs dans la couche étudiée, ce qui représente la deuxième base pour la conversion temps-profondeur dans ce travail.

III- RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier à des échantillons de la structure Ti/Si en cours de siliciuration. L'épaisseur du Titane déposé est 600 Å, le silicium étant implanté par le Bore de dose 2.10^{15} at/cm², d'énergie 30 KeV, et par l'Arsenic de dose 4.10^{15} at/cm²,

d'énergie 180 KeV. Les deux dopants ont une profondeur moyenne d'implantation de 1000 Å. Les deux types d'échantillons sont recuits en RTP à 650°C.

Les analyses SIMS ont été effectuées par l'analyseur ionique CAMECA Ims3/4F (du laboratoire d'analyse SIMS à l'INSA de Lyon).

III.1- Spectrométrie de masse

Comme il a été mentionné précédemment, le but de la spectrométrie de masse est de repérer certains éléments dans un échantillon donné par la détection de l'intensité ionique correspondant au rapport masse/charge. Nous avons simulé des spectrogrammes de la structure Ti/Si après le calcul antérieur des abondances des différentes combinaisons isotopiques: SiO, Si₂, SiO₂, Si₃, SiO₂ (Fig. I.1), TiO, TiO₂, Ti₂ (Fig. I.2), TiSi, TiSi₂ (Fig. I.3) à partir des séries isotopiques naturelles des éléments Si, Ti, et O (Tab. 1).

Par la connaissance des différents abondances isotopiques et l'intensité d'un seul isotope de chaque élément du profil en profondeur, on a pu remonté au spectre de masse (l'intensité ionique en fonction du rapport masse/charge) de l'échantillon: Ti/Si(As) (Fig. I.4). Ceci constitue l'originalité pour notre approche.

Confrontation de la simulation avec l'expérimentation

L'analyse de la structure Ti/Si est compliquée par la présence des cinq isotopes du Titane dont lesquelles chacun a sa propre abondance (Fig. I.3). Ces isotopes, lorsqu'ils sont combinés avec ceux du silicium, notamment ⁴⁷Ti, ²⁸Si, ⁴⁶Ti, ²⁹Si, engendrent plusieurs interférences à la masse 75 avec l'Arsenic et Si₂O. En effet, on trouve à cette masse nominale, les ions:

⁷⁵ As	M = 74.92171
⁴⁷ Ti ²⁸ Si	M = 74.92869
⁴⁶ Ti ²⁹ Si	M = 74.92912
³⁰ Si ²⁹ Si ¹⁶ O	M = 74.94516

Les ions de type Si₂O sont facilement éliminés, soit par haute résolution en masse dont le pouvoir de résolution en masse est de l'ordre 3200, soit plus classiquement par filtrage en énergie.

Les ions moléculaires, ici triatomiques, ont une distribution en énergie très étroite, et il suffit de filtrer les basses énergies pour les éliminer.

Par contre, les ions de type TiSi et en particulier ⁴⁷Ti²⁸Si qui représente 7.52% (Fig. I.3) de l'intensité totale de ce type d'ion, peuvent poser un problème. En effet, la résolution en masse nécessaire pour les séparer est théoriquement 10750. En fait, elle doit être meilleure pour séparer un faible signal d'arsenic d'un fort signal de TiSi. La seule solution est donc de recourir à un filtrage en énergie, tout en sachant que ce filtrage est un peu moins efficace pour les ions diatomiques que pour les ions triatomiques et qu'il se fait bien au détriment de la sensibilité.

III.2- Profils en profondeur

III.2.1- Formation du siliciure de Titane

Si on considère les résultats bruts, dans les figures II.1 et II.5 (échantillons non recuits), on voit bien la formation

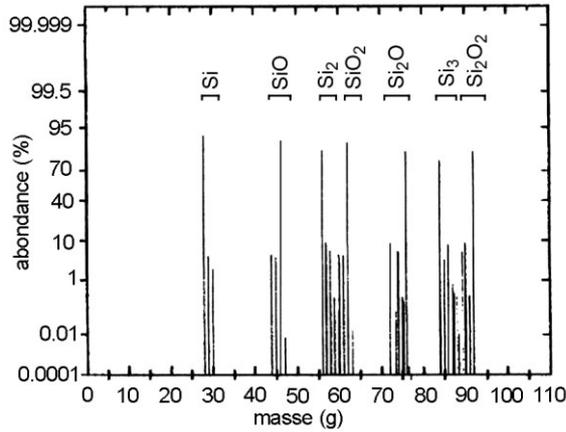


Figure I.1: Abondances du silicium et ses différents oxydes.

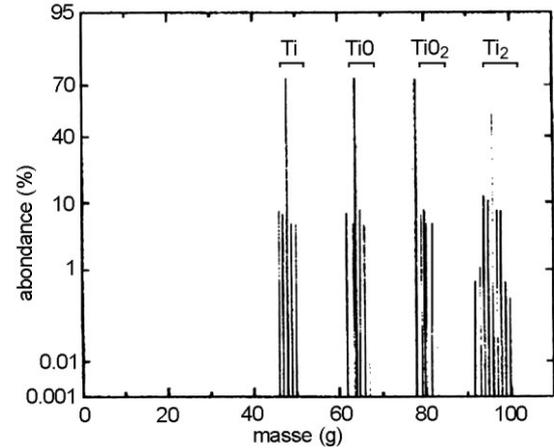


Figure I.2: Abondances du Titane et ses différents oxydes.

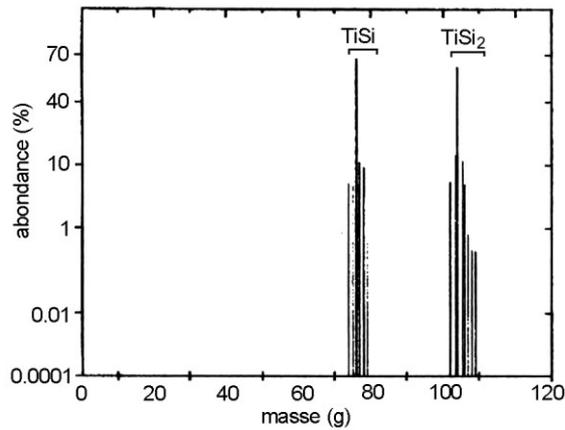


Figure I.3: Abondances du siliciure de Titane.

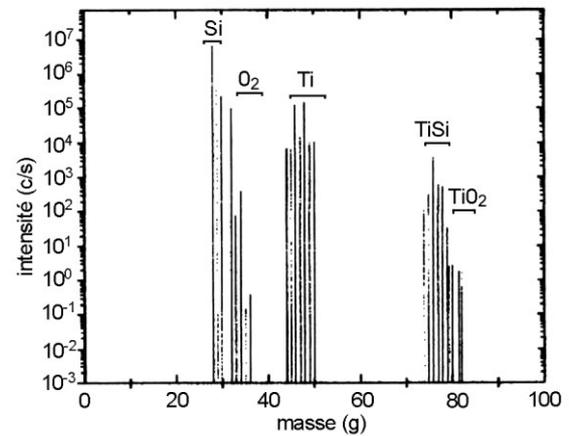


Figure I.4: Spectres théoriques des éléments de l'échantillon Ti/si(As) non recuit (L'intensité en fonction de la masse).

d'une couche très mince de siliciure de Titane à l'interface Ti/Si pour les deux types d'échantillons non recuits sans que se forme une quelconque phase cristalline. D'après Murarka [18], c'est une phase amorphe, désordonnée, contenant de petits grains formés par la diffusion du silicium à travers et dans les joints de grains jusqu'à l'interface pour réagir avec le titane.

Grâce à la quantification (Fig. II.2 et II.6), nous avons évalué l'épaisseur de cette phase à 100Å.

Après les recuits de durée 20s (Fig. II.3 et II.7), la phase intermédiaire se transforme en phase finale de siliciuration.

Les quantifications de l'épaisseur et de la concentration sont respectivement évaluées à 1500 Å et 10^{22} at/cm³ (Fig. II.4 et II.8).

III.2.2- Evolution des interfaces

D'après les mesures de la sonde ionique, les interfaces sont apparues graduelles, élargies et parfois translattées, ceci étant dû au mixage collisionnel propre à la mesure.

Grâce à notre quantification, les positions des interfaces ainsi que leurs élargissements sont déterminés par les critères $Z_{50\%}$ et $Z_{16\%}-Z_{84\%}$ respectivement. Le tableau 2 résume les résultats obtenus.

D'après le tableau, pour les échantillons non recuits, l'interface entre le silicium et le titane se situe respectivement aux positions 613.533 Å pour l'échantillon

Echantillon	$Z_{84\%}$	$Z_{16\%}$	Position de l'interface $Z_{50\%}$	Largeur de l'interface $Z_{16\%}-Z_{84\%}$
Ti/Si(B) non recuit	172.9 Å	447.1 Å	535.6055 Å	274.2 Å
Ti/Si(B) recuit 20s	283.6 Å	1556.0 Å	719 Å	1272.4 Å
Ti/Si(As) non recuit	232.7 Å	578.3 Å	613.533 Å	345.6 Å
Ti/Si(As) recuit 20s	286.5 Å	2166 Å	2142.393 Å	1879 Å

Tableau 2: Positions et élargissements des interfaces entre le Titane et le Silicium.

Ti/Si(As), et 535.6055 Å pour l'échantillon Ti/Si(B), ce qui correspond bien aux épaisseurs du titane déposées, avec de légères différences dues au mixage collisionnel.

III.2.3- Comportement des dopants lors de la formation du siliciure de titane

a) cas du Bore

Les figures II.1 et II.3 représentent les profils expérimentaux bruts, et leur traitement numérique illustré

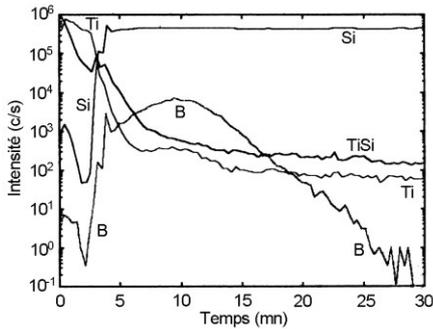


Figure II.1: Résultats bruts du SIMS de l'échantillon Ti/Si(B) non recuit.

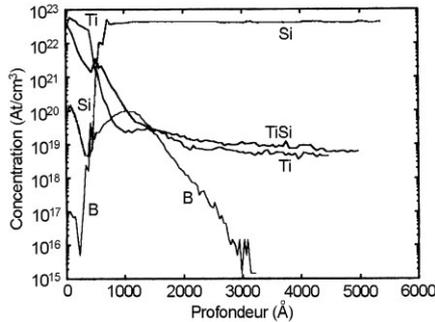


Figure II.2: Traitement des données expérimentales: profils de concentration en profondeur de l'échantillon Ti/Si(B) non recuit.

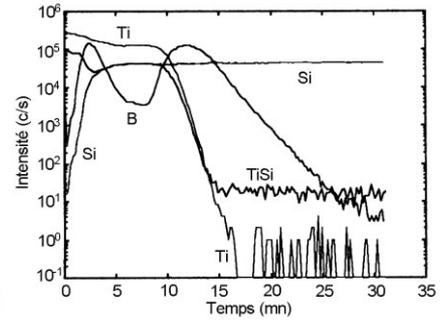


Figure II.3: Résultats bruts du SIMS de l'échantillon Ti/Si(B) recuit 650°C, 20s.

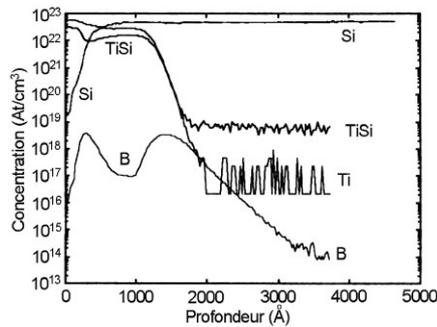


Figure II.4: Traitement des données expérimentales: profils de concentration en profondeur de l'échantillon Ti/Si(B) recuit 650°C, 20s.

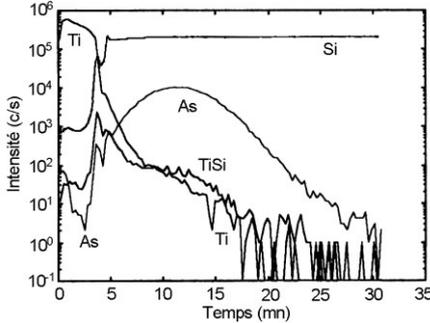


Figure II.5: Résultats bruts du SIMS de l'échantillon Ti/Si(As) non recuit.

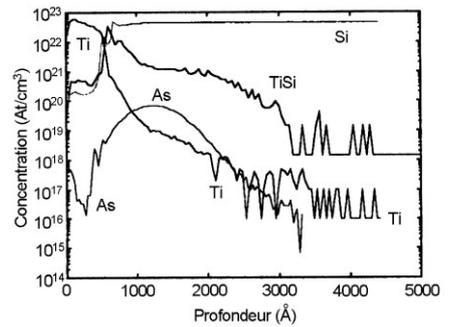


Figure II.6: Traitement des données expérimentales: profils de concentration en profondeur de l'échantillon Ti/Si(As) non recuit.

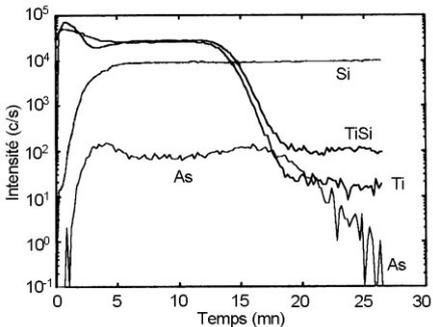


Figure II.7: Résultats bruts du SIMS de l'échantillon Ti/Si(As) recuit 650°C, 20s.

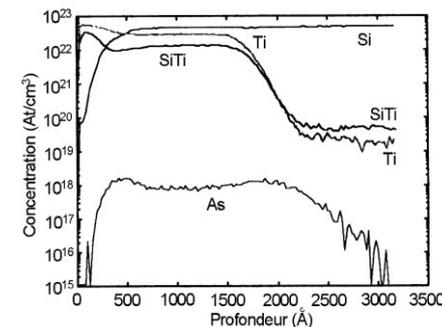


Figure II.8: Traitement des données expérimentales: profils de concentration en profondeur de l'échantillon Ti/Si(B) recuit 650°C, 20s.

dans les figures II.2 et II.4 du Bore implanté dans le silicium.

Pour l'échantillon non recuit (Fig. II.2), le profil du Bore n'est pas vraiment gaussien d'un pic de concentration de $8 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ (correspondant à une profondeur moyenne d'implantation de 1000 Å), ce profil s'étalant jusqu'au 3000 Å dans le Silicium. Sa queue montre un train d'impulsions correspondant au bruit de fond de la mesure; la limite de détection est déterminée par la valeur moyenne de ce bruit de fond, et égale $4 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$. A une profondeur de 535.6055 Å, le profil montre un pic de concentration de $4 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3$ correspondant au changement de matrice entre le Ti et le Si à l'interface. C'est bien l'effet de matrice,

heureusement faible dans notre cas, parce que le Bore est un élément trace ou dilué dans la matrice.

Après un recuit de 20s, la redistribution du Bore se produit selon deux pics, pratiquement de même concentration, égale à $4 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3$, situés à 450 Å et 1500 Å, et correspondant respectivement aux ségrégations aux interfaces Ti/TiSi et TiSi/Si.

b) cas de l'Arseenic

Pour l'échantillon Ti/Si(As) non recuit (Fig. II.5), le profil de l'Arseenic

est plus proche d'une gaussienne que le Bore. Dans ce cas, l'RSF de l'Arseenic est plus précis que celui du Bore, d'où une meilleure quantification. Le maximum de concentration atteint $8 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$, correspondant à une profondeur d'implantation de 1000 Å. On est également, comme le cas du profil de Bore, dans un système dilué, ce qui implique que l'effet de matrice est minimisé, par comparaison avec le profil de Bore. Ceci se justifie par un pic moins important. En conséquence, la forme du profil subit un changement faible, gardant relativement l'allure gaussienne. Après un recuit de 20s, le profil de l'Arseenic s'aplatit de manière à avoir une distribution uniforme de la concentration (de $2 \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^3$) dans la couche de siliciure formée (d'épaisseur 1500 Å).

CONCLUSION

Ce travail était consacré aux traitements numériques des mesures par la sonde ionique (SIMS). Nous nous sommes intéressés en particulier au cas de la structure Ti/Si(As).

Dans la première partie, nous avons étudié la spectrométrie de masse, le but étant de repérer la présence de certains éléments dans un échantillon donné.

Nous avons alors développé un algorithme permettant de calculer les abondances des différentes combinaisons isotopiques qui peuvent apparaître. Ce calcul nous a permis de simuler les spectres théoriques de cette structure à partir de la connaissance de l'intensité ionique d'un seul isotope de chaque élément.

Le problème majeur intervenant dans ce type d'analyse est le problème des interférences entre les éléments possédant la même masse nominale. Les principaux résultats de ce travail sont:

* Le calcul des abondances des différentes combinaisons isotopiques à partir des séries isotopiques naturelles des éléments de la structure Ti/Si.

* La prévision des interférences susceptibles d'intervenir dans l'analyse expérimentale de la structure Ti/Si, en particulier entre $^{47}\text{Ti}^{28}\text{Si}$, $^{46}\text{Ti}^{29}\text{Si}$, $^{30}\text{Si}^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ et l'Arsenic à la masse 75.

* La détermination exacte du pouvoir de résolution en masse que doit employer l'analyseur en SIMS pour discriminer les éléments. Ce pouvoir, dans le cas de l'interférence entre $^{47}\text{Ti}^{28}\text{Si}$, $^{46}\text{Ti}^{29}\text{Si}$ et ^{75}As , est égale à **10750**, et dans le cas $^{30}\text{Si}^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ et ^{75}As , égale à **3200**.

Dans la deuxième partie, nous avons élaboré une technique de quantification. Celle-ci repose sur l'utilisation du facteur de sensibilité relatif RSF pour la conversion de l'intensité en concentration. L'échelle des profondeurs est étalonnée à partir de la détermination de la vitesse d'érosion, aux interfaces. Cette dernière est calibrée par une loi empirique proposée par d'autres travaux. Les résultats de cette étude se résument comme suit:

* Concordance des positions des interfaces entre le Ti et le Si avec l'épaisseur du titane (déterminée *a priori*, 600 Å) avec une légère différence (+13.533 Å pour l'Arsenic, -64.3945 Å pour le Bore) due à la mesure (mixage collisionnel).

* Concordance de la profondeur de pénétration des ions du Bore et d'Arsenic (1000 Å) avec la profondeur théorique.

* Les limites de détection atteintes sont satisfaisantes par comparaison avec celles de la littérature ($4.10^{15}\text{at}/\text{cm}^3$ pour le Bore et $5.10^{15}\text{at}/\text{cm}^3$ pour l'Arsenic).

* L'effet de matrice est faible dans notre application (systèmes dilués), ce qui donne l'avantage d'avoir des profils bien quantifiés proches des profils réels des éléments implantés dans la structure.

* La formation d'une couche très fine d'épaisseur 100 Å avant le recuit et sans que se forme une quelconque phase.

* Le Bore diffuse vers la couche de siliciure formée et ségrège aux différentes interfaces Ti/TiSi et TiSi/Si.

L'Arsenic se redistribue uniformément dans la couche de siliciure.

REFERENCES

- [1]- Brown A. and Vickerman J.C., "Static SIMS for Applied Surface Analysis", *Surface and Interface Analysis*, Vol.6, N°1, (1984), pp.1-14.
- [2]- Benninghoven A., Rudenauer F.G. and Werner H.W., "Secondary ion Mass Spectrometry, Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and trends", New-York, John Wiley and Sons, (1987), p.1227.
- [3]- Botter R., Bouchoux G., "Spectrométrie de masse", *Techniques de l'ingénieur*, Vol. P4, N°2618, (1997), pp.1-45.
- [4]- Boulakroune M., "Traitement numérique des mesures par sonde ionique. Application aux siliciures", Thèse de magister, Dépt. d'Electronique, Univ. de Constantine, (1999).
- [5]- Es-Saadani A., "Etude par spectrométrie de masse d'ions secondaires des contacts Tungstène / Silicium et Tungstène / Chrome / Silicium", Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1988), 140p.
- [6]- Schuhmacher M., "Propriétés Atomiques, données physico-chimiques des principaux métaux et métalloïdes", *Techniques de l'ingénieur*, Vol. M68, (1986), pp. 1-7.
- [7]- Moj. Vosile, "Secondary ion mass spectrometry; basic, concept, instrumental aspects, applications and trends", *Physics Review*, Vol. B29, (1984), p. 3785.
- [8]- Norskov J.K. and Lundquist, "Developments in secondary ion mass spectrometry and application to surfaces studies", *Physics review*, Vol. B19, (1979), p. 5661.
- [9]- Sykes D.E., "Dynamique Secondary ion Mass Spectrometry", *In* methods of surface analysis. Edited by J.M. Walls, VG Ionex, U.K. Cambridge University Press, New York, (1989).
- [10]- Anderson C.A. and Hinthorne J.R., "Depth profiling by SIMS- depth resolution, dynamic range and sensitivity", *Anal. Chemistry*, Vol. 45, (1973), p. 1421.
- [11]- Chelgren J.E. *et al.*, "Quantitative Analysis of layered s/c by SIMS", *Anal. Chemistry*, Vol.16, (1979), p. 324.
- [12]- Van Der Heide P.A.W., Min Zhang, Mount G.R. and Mc Intyre N.S., "The infinite velocity method for SIMS quantification", *Surface and interface analysis*, Vol. 21, (1994), pp.747-757.
- [13]- Hofman S., Zalar A., "Depth profiling with sample rotation: capability and limitations", *Surface and interface analysis*. Vol. 21, (1994), pp. 304-309.
- [14]- Morgan A.E. and Werner H.W., "Fundamental processes which affect the depth resolution obtainable in sputter depth profiling". *Anal. Chemistry*, Vol.11, (1978), p. 31.
- [15]- Brice G., "Etude de la résolution en profondeur lors de l'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires", Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1997).
- [16]- Prudon G., "Etude de la sensibilité et de la résolution en profondeur lors de l'analyse par SIMS. Application à la Silice et au Silicium", Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 299p, (1990).
- [17]- Hofman S., Zalar A., "Depth profiling with sample rotation: capability and limitations", *Surface and interface analysis*, Vol. 21, (1994), pp. 304-309.
- [18]- Murarka, "Silicide for VLSI Applications", Academic, Orlando, (1983), p. 30.
- [19]- Blaise G. and Nourtier A., "Experimental and theoretical approaches to the ionization process in secondary ion emission", *Surface Sciences*, Vol. 90, (1997), p. 495.
- [20]- Quilici S., Meinardi F. and Sabbadini A., "Micro-Raman analysis of the effects of post-silicidation thermal treatments on C54 TiSi₂ formation in confined areas", *Solid state communication*, (1999), pp. 141-143. □

