



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE - PHYSIQUE CHIMIE

PAR

Isabelle MASSOT



**CONTRIBUTION A L'ETUDE SEMI-QUANTITATIVE DE SEMI-
CONDUCTEURS PAR MICROSONDE A IMPACT LASER**

Soutenue le 13 décembre 1990, devant la commission d'examen composée de :

Mrs J.F. MULLER.....
A. CATHRINOT.....
P. DEMONCY.....
G. LEBRAS.....
C. TETE.....
A. THOMY.....

Président

Examineurs

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19900425
Cote	SM3 90/19
Loc	Magasin

*A mes parents,
A Dominique, Michel, Sylvie et Pierre*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Analyses de Structures et Surfaces de l'usine IBM FRANCE de Corbeil-Essonnes, sous la direction de Messieurs MALLEJAC et FOULU. Je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance pour avoir bien voulu m'accueillir et mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien cette étude.

Je remercie Monsieur DEMONCY d'avoir encadré mes travaux de thèse à IBM. Je lui suis très reconnaissante de la confiance et de l'aide qu'il m'a accordée.

Je remercie Monsieur le Professeur MULLER, directeur de ma thèse, de s'être intéressé à l'évolution de mon travail et d'avoir bien voulu être le président de mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs LEBRAS et TETE, d'avoir accepté de juger cette étude.

Je suis reconnaissante à Messieurs CATHRINOT, DEMONCY et THOMY de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs MILLET et PAK du service "Achats" d'IBM FRANCE Corbeil-Essonnes, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée concernant la remise en spécifications et l'amélioration de la microsonde LAMMA 1000.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur LEROY, d'IBM FRANCE, pour sa gentillesse et les conseils qu'il a bien voulu m'accorder.

Pendant ces 3 années de thèse, j'ai effectué un stage de 3 mois au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de l'université de Metz, dirigé par Monsieur le Professeur MULLER. Je tiens à remercier tout le personnel de ce laboratoire pour son sympathique accueil, en particulier Madame SANCHEZ et Monsieur KRIER.

C'est également un plaisir de remercier toutes les personnes du Laboratoire d'Analyses de Structures et Surfaces de l'usine IBM FRANCE de Corbeil-Essonnes pour l'amitié qu'elles m'ont accordée durant ces 3 années. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur CORNIER de s'être intéressé à la technique LAMMA : sa compétence et ses précieux conseils m'ont permis de mener à bien l'amélioration de la microsonde LAMMA 1000. Enfin, je tiens également à remercier Monsieur RICHEROL qui a largement contribué à l'amélioration optique de cet équipement.

SOMMAIRE

	PAGE
INTRODUCTION	
PARTIE INSTRUMENTALE	
<u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MICROSONDES LASER</u>	1
1 - PRINCIPE	1
2 - QUELQUES NOTIONS	2
2.1 Configuration d'analyse par transmission ou par réflexion	2
2.2 Microplasma	3
2.3 Densité de puissance	4
2.4 Résolution en masse	4
2.5 Sensibilité	5
2.6 Limites de détection	5
2.7 Degré d'ionisation	6
<u>CHAPITRE II : HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DE LA MICROSONDE LASER</u>	7
<u>CHAPITRE III : LES MICROSONDES LASER</u>	10
1 - LA MICROSONDE LAMMA 1000	10
1.1 Description de la microsonde LAMMA 1000	10
1.1.1 Le circuit laser	10
1.1.2 La chambre d'analyse	14
1.1.3 Le spectromètre de masse à temps de vol	19
1.1.3.1 Description du spectromètre de masse utilisé	19
1.1.3.2 Principe du spectromètre de masse à temps de vol	20
1.1.3.2.1 Le spectromètre de masse à temps de vol linéaire	20
1.1.3.2.2 Le spectromètre de masse à temps de vol avec réflecteur d'ions	24
1.1.3.3 Calibration de l'échelle des masses	25
1.1.3.4 Avantages du spectromètre de masse à temps de vol par rapport aux autres spectromètres de masse	26
1.1.4 Le système d'acquisition et traitement des spectres de masse	27
1.2 Principales caractéristiques de la microsonde LAMMA 1000	27
2 - LA MICROSONDE LAMMA 500	28

2.1	Description de la microsonde LAMMA 500	28
2.1.1	Le dispositif laser	29
2.1.2	La chambre d'analyse	30
2.1.3	Le spectromètre de masse à temps de vol	31
2.1.4	Le système d'acquisition et traitement des spectres de masse	31
2.2	Préparation des échantillons pour analyse par microsonde LAMMA 500	31
2.3	Principales caractéristiques de la microsonde LAMMA 500	32
3	LA MICROSONDE LASER FTMS	33
3.1	Principe	33
3.2	Descriptif expérimental	36
3.2.1	Le dispositif laser	38
3.2.2	Positionnement et visualisation de l'échantillon	38
3.2.3	La cellule "source-analyse"	38
3.3	Procédure d'analyse	39
3.4	Caractéristiques de la microsonde FTMS de l'Université de Metz	40
	 CHAPITRE IV : APPLICATIONS DES MICROSONDES LASER	 44
1	APPLICATIONS BIOLOGIQUES	44
2	APPLICATIONS EN MEDECINE	44
3	APPLICATIONS GEOLOGIQUES	45
4	APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DE LA METALLURGIE	45
5	APPLICATIONS EN MICRO-ELECTRONIQUE	45
6	RECHERCHE EN ENVIRONNEMENT	45
7	APPLICATIONS EN CHIMIE MINERALE	45
8	APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE	45
	 CHAPITRE V : LES AMELIORATIONS APPORTEES A LA MICROSONDE LASER LAMMA 1000	 46
1	INTRODUCTION	46
2	RECHERCHE D'UNE MEILLEURE REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS	47
2.1	Modifications instrumentales améliorant le positionnement de la surface de l'échantillon dans le plan focal du faisceau laser focalisé	47
2.1.1	Remplacement de l'objectif de visée	47
2.1.2	Développement d'une nouvelle platine de déplacement d'échantillons	48
2.1.3	Développement d'un nouveau porte-échantillon	52
2.1.4	Installation d'un laser He-Ne	55
2.2	Etude de la reproductibilité des impulsions laser	56
2.3	Modifications instrumentales influençant le nombre d'ions détectés	60
2.3.1	Mise en place d'un dispositif de micropositionnement du réflecteur d'ions (du spectromètre de masse à temps à temps de vol)	60
2.3.2	Remplacement de l'enregistreur transitoire rapide	60
3	DEVELOPPEMENT INFORMATIQUE	60
3.1	Transfert des fichiers d'un ordinateur HP 1000 vers un ordinateur IBM PS	61
3.2	Conversion des fichiers	61
3.3	Développement d'un programme de traitement des spectres de masse	62
4	CONCLUSION	65

PARTIE EXPERIMENTALE

AVANT - PROPOS	66
-----------------------	----

CHAPITRE I : LES ECHANTILLONS ANALYSES	71
---	----

1 - ROLE DES ECHANTILLONS ANALYSES DANS L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS	71
1.1 Rôle du silicium dopé au bore ou à l'arsenic	71
1.2 Rôle de l'oxyde de silicium dopé au bore et à l'arsenic	73
2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS	73
2.1 Préparation du silicium dopé au bore ou à l'arsenic	73
2.2 Préparation de l'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore	73
3 - DOSAGE DES ECHANTILLONS	74
3.1 Dosage de l'arsenic dans le silicium	75
3.2 Dosage du bore dans le silicium	75
3.3 Dosage du bore et du phosphore dans l'oxyde de silicium	77

CHAPITRE II : METHODOLOGIE DES ANALYSES PAR MICROSONDE LASER	78
---	----

1 - ANALYSE PAR MICROSONDE LAMMA 500	78
1.1 Méthodologie : Etude en pseudo-réflexion	78
1.2 Préparation des échantillons pour l'analyse par microsonde LAMMA 500	79
1.3 Recherche des conditions permettant une bonne reproductibilité des réponses spectrales	79
1.3.1 Paramètres affectant le nombre d'ions émis	79
1.3.1.1 L'irradiance	79
1.3.1.2 La répartition du dopant dans la matrice	79
1.3.2 Paramètres affectant le nombre d'ions analysés	80
1.3.2.1 Position de l'impact laser sur l'échantillon	80
1.3.2.2 L'angle entre la surface de l'échantillon et le plan de coupe	80
1.3.2.3 Le bon alignement entre le point d'impact, le centre de la lentille d'accélération et l'entrée du spectromètre de masse à temps de vol	80
1.4 Traitement statistique des résultats	80
2 - ANALYSE PAR MICROSONDE LAMMA 1000	81
2.1 Méthodologie	81
2.2 Recherche des conditions permettant une bonne reproductibilité des réponses spectrales	81
2.3 Traitement statistique des résultats	82

CHAPITRE III : ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER	83
--	----

1 - BUT DE L'ETUDE	83
2 - METHODOLOGIE	83
3 - RESULTATS	84
3.1 Dimensions des impacts laser	84
3.2 Détermination de la quantité de dopant vaporisée (en ppm en poids lors de l'interaction laser-matière)	85

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES MATRICES	88
1 - ETUDE DU SILICIUM	88
1.1 Etude par microsonde laser LAMMA 500	88
1.1.1 Etude en ions positifs	89
1.1.1.1 Origine des ions détectés	89
1.1.1.2 Etude de la fragmentation en fonction de l'énergie du faisceau laser	89
1.1.1.3 Etude des abondances isotopiques du silicium	93
1.1.2 Etude en ions négatifs	93
1.1.2.1 Origine des ions détectés	93
1.1.2.2 Etude de la fragmentation en fonction de l'énergie du faisceau laser	95
1.1.2.3 Etude des abondances isotopiques du silicium	95
1.2 Etude du silicium en ions positifs par microsonde laser LAMMA 1000	97
1.2.1 Conditions analytiques	97
1.2.2 Origine des ions détectés	97
1.2.3 Fragmentation du silicium en fonction de l'irradiance du faisceau laser	97
1.2.4 Etude des abondances isotopiques du silicium	102
1.3 Conclusion sur l'étude du silicium par microsonde laser	104
2 - ETUDE DE L'OXYDE DE SILICIUM EN IONS POSITIFS PAR MICROSONDE LASER LAMMA 1000	105
2.1 Conditions analytiques	105
2.2 Origine des ions détectés	105
2.3 Etude de la fragmentation en fonction de l'irradiance	105
2.4 Etude des abondances isotopiques du silicium	108
3 - ETUDE DU NITRURE DE SILICIUM EN IONS POSITIFS PAR MICROSONDE LASER LAMMA 1000	110
3.1 Conditions analytiques	110
3.2 Origine des ions détectés	111
3.3 Etude de la fragmentation en fonction de l'irradiance	111
3.4 Etude des abondances isotopiques du silicium	115
4 - DISCUSSION - CONCLUSION	116

CHAPITRE V : ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE PAR MICROSONDE A IMPACT LASER	121
1 - DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LE SILICIUM	121
1.1 Etude par microsonde LAMMA 500	121
1.1.1 Conditions analytiques	121
1.1.2 Résultats	121
1.2 Etude avec la microsonde LAMMA 1000	122
1.2.1 Conditions analytiques	122
1.2.2 Résultats	122
1.3 Etude avec la microsonde laser FTMS	126
1.4 Discussion	127
2 - DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM	128
2.1 Etude par microsonde LAMMA 500	128
2.1.1 Conditions analytiques	128
2.1.2 Résultats	128
2.2 Etude par microsonde LAMMA 1000	130
2.2.1 Conditions analytiques	130
2.2.2 Résultats	130
2.3 Discussion	133

3 - DOSAGE DU BORE ET DU PHOSPHORE DANS L'OXYDE DE SILICIUM	133
3.1 Etude par microsonde LAMMA 500	133
3.1.1 Conditions analytiques	133
3.1.2 Dosage du bore	133
3.1.3 Dosage du phosphore	134
3.2 Etude par microsonde LAMMA 1000	136
3.2.1 Conditions analytiques	136
3.2.2 Dosage du bore	136
3.2.3 Dosage du phosphore	140
3.3 Discussion	140
4 - DISCUSSION - CONCLUSION	144

CONCLUSION	147
-------------------	-----

ANNEXE : DETERMINATION DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

1 - INTRODUCTION	149
2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	149
2.1 Méthodologies employées	149
2.2 Dimensions d'impacts laser effectués sur du silicium	151
3 - ETUDE DU DIMENSIONNEL D'IMPACTS LASER REALISES AVEC UNE MICROSONDE LAMMA 1000	151
3.1 Détermination du dimensionnel des impacts laser par Microscopie Electronique à Balayage appliquée à des échantillons polis en surface	152
3.1.1 Méthodologie	152
3.1.2 Résultats	155
3.2 Détermination du dimensionnel des impacts laser par Microscopie Electronique à Balayage appliquée à des échantillons polis sur leur épaisseur	158
3.2.1 Méthodologie	158
3.2.2 Résultats	159
3.3 Détermination de la profondeur des impacts laser par Microscopie à Effet Tunnel	159
4 - CONCLUSION	160

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Le développement important des lasers, ces dernières années, et l'idée de leur associer une optique adéquate ont rendu possible l'émission de rayonnement photonique très focalisé (quelques micromètres de diamètre), de très courte durée (une dizaine de nanosecondes) et de très grande énergie (plusieurs millijoules). Ainsi, des densités de puissance aussi élevées que $10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ sont à l'heure actuelle couramment atteintes.

De tels lasers, dirigés sur une surface solide, provoquent immédiatement sa sublimation et son ionisation. Cette possibilité alliée au développement de la spectrométrie de masse a donné lieu, il y a guère plus de 10 ans, à la naissance d'un nouvel équipement d'analyse de surface : la microsonde à impact laser par spectrométrie de masse à temps de vol. Les caractéristiques de cette nouvelle technique sont intéressantes et lui confèrent, malgré son jeune âge, une belle place dans le domaine de l'analyse de surface :

- analyse de toutes sortes d'échantillons solides sans préparation (cristallins ou amorphes) et de caractéristiques électriques différentes (conducteurs, semi-conducteurs ou isolants)
- ponctualité de l'analyse (volume de matière sublimée de l'ordre de quelques μm^3)
- détection, à partir d'une seule impulsion laser, de tous les ions d'une même polarité (positive ou négative)
- bonne sensibilité (détection d'éléments en concentrations inférieures à quelques centaines de ppm).
- pas de limitation dans la masse des ions analysés (à l'heure actuelle, des valeurs aussi élevées que 250000 amu peuvent être atteintes). [KARAS, (1990)]

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est la mise au point d'une méthode d'analyse semi-quantitative par microsonde à impact laser LAMMA, dans le but de doser les dopants utilisés dans la technologie des semi-conducteurs. Nous avons étudié les échantillons suivants :

- Silicium dopé au bore
- Silicium dopé à l'arsenic
- Oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore ("Boro Phospho Silicate Glass : BPSG").

Une telle étude n'est réalisable qu'avec un équipement présentant d'excellentes caractéristiques, de manière à assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats. La première question que nous nous sommes posés était de savoir si la microsonde LAMMA 1000, dans sa configuration d'origine, permettait d'atteindre l'objectif fixé. La réponse à cette question nous a alors conduit à modifier de façon notable et tout à fait inédite notre microsonde LAMMA 1000. Ce développement instrumental est décrit dans la première partie de ce mémoire.

Avant de doser les dopants, il est nécessaire de caractériser les matrices constitutives de nos échantillons. Ce travail est reporté dans l'un des chapitres de la seconde partie du mémoire.

Pour mettre au point une méthode d'analyse semi-quantitative, il est nécessaire, au préalable, de rechercher les conditions analytiques optimales permettant la réalisation d'un travail rigoureux et précis. Les dopants sont confinés dans des couches de quelques dixièmes de micromètres en surface d'échantillon. Ceci nous a amené à faire une étude paramétrique (énergie / profondeur des impacts laser) de manière à ajuster au mieux l'énergie du faisceau laser. Pour cette raison, nous avons développé une méthode permettant la détermination du dimensionnel des dommages engendrés par le faisceau laser sur la matière ("cratères"). Cette méthode, unique en son genre, permet en outre une estimation assez précise des limites de détection des différentes espèces chimiques dosées.

Le dosage des dopants a été réalisé par corrélation avec d'autres techniques d'analyse de surface telles que la microsonde ionique SIMS ("Secondary Ion Mass Spectrometry"), la fluorescence X, la rétrodiffusion élastique RBS ("Rutherford Back Scattering") et la microsonde électronique de Castaing. Ceci fait l'objet du dernier chapitre de la seconde partie du mémoire.

Une première étude semi-quantitative a été réalisée au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de l'université de Metz où se trouve une microsonde LAMMA 500 (configuration "transmission"), ce travail s'est poursuivi avec la microsonde LAMMA 1000 (configuration "réflexion") au Laboratoire d'Analyses de Structures et Surfaces de l'usine IBM FRANCE de Corbeil-Essonnes.

PARTIE

INSTRUMENTALE

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES MICROSONDES LASER

1 PRINCIPE DES MICROSONDES LASER

La microsonde laser est une technique d'analyse de surface des matériaux récente puisque les premiers appareils commercialisés datent de 1978. Ils ont été conçus à l'origine (LAMMA 500) pour l'analyse des coupes histologiques minces [KAUFMANN (1978) , (1979)].

Le principe de la microsonde laser est basé sur l'ionisation de la matière solide par un faisceau laser et l'analyse des ions formés par spectrométrie de masse à temps de vol.

L'intérêt d'utiliser un laser comme source d'ionisation est double :

*** Ponctualité de l'analyse**

La cohérence spatiale d'un laser permet sa focalisation sur une très petite surface (quelques μm^2) : la microsonde laser est donc une technique d'analyse de surface ponctuelle.

La profondeur d'analyse est variable : de 0,1 à 2 μm environ. Elle dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'échantillon analysé, ainsi que des propriétés du faisceau laser. En effet, le prodigieux développement des lasers ces dernières années a rendu possible l'emploi de lasers délivrant des impulsions de plusieurs millijoules en quelques dizaines de nanosecondes. Ainsi, au point d'impact, la densité de puissance peut être variable et atteindre des valeurs aussi élevées que $10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ voire plus si l'impulsion est de plus courte durée, rendant possible une variation de la profondeur d'analyse.

*** Aucune limitation concernant la nature des échantillons analysés**

Contrairement aux faisceaux d'électrons ou d'ions qui sont constitués de particules chargées, le faisceau laser est un flux de particules sans masse (photons) : tout échantillon solide peut être analysé avec une microsonde laser, qu'il soit conducteur ou isolant.

Quant au spectromètre de masse à temps de vol, il présente principalement les deux avantages suivants :

*** Analyse de tous les ions d'une même polarité** (positive ou négative) à partir d'une seule impulsion laser : tous les éléments du tableau périodique et leurs isotopes ainsi que toutes les espèces moléculaires ionisées sont détectées.

*** Grande sensibilité** (de l'ordre de quelques centaines de ppm), due à la valeur de transmission élevée de ce genre de spectromètre de masse (10^4 fois plus élevée qu'un spectromètre de masse à secteur magnétique) .

Ainsi, les microsondes laser développées permettent d'identifier et de localiser aussi bien des éléments (même à l'état de trace) que des molécules, sur toute sorte d'échantillon.

2 QUELQUES NOTIONS SUR LES MICROSONDES LASER

Pour rendre plus claire la suite de ce manuscrit, quelques définitions concernant les termes les plus couramment utilisés en microsonde laser vont être précisées:

2.1 CONFIGURATIONS D'ANALYSE PAR TRANSMISSION OU PAR REFLEXION

Les différentes microsondes laser peuvent être classées selon les positions relatives de l'échantillon, du faisceau laser et du spectromètre de masse.

Deux paramètres expérimentaux permettent de définir la configuration analytique de l'équipement utilisé: il s'agit de l'angle ϕ entre le faisceau laser incident et la surface de l'échantillon, et de l'angle θ entre l'axe du spectromètre de masse et la surface de l'échantillon. Le tableau I donne 6 exemples de configurations analytiques:

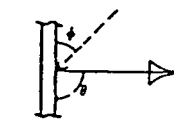
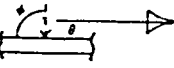
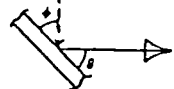
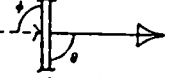
CONFIGURATION	NOTATION
	ϕ / θ 45 / 90
	90 / 0
	45 / 45
	90 / 60
	90 / 45
	-90 / 90
-----> Faisceau laser incident --> Axe du spectromètre de masse ϕ Angle entre le faisceau laser incident et la surface de l'échantillon θ Angle entre l'axe du spectromètre de masse et la surface de l'échantillon	

TABLEAU I : Principales configurations des microsondes laser [CONZEMIUS (1980)]

La configuration d'analyse en transmission (cas de la microsonde LAMMA 500 - LEYBOLD) correspond à la notation -90/90 :

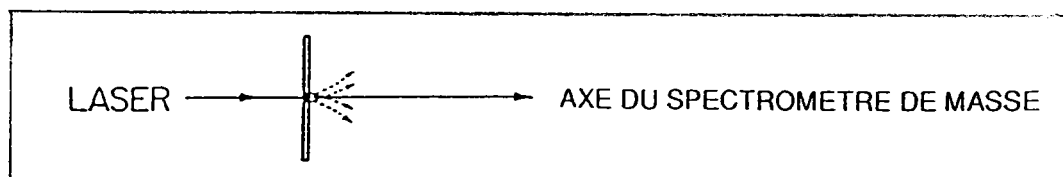


FIGURE 1 : Configuration analytique de la microsonde LAMMA 500 [HOUK (1986)]

La configuration d'analyse en réflexion (cas des microsondes laser LAMMA 1000 - LEYBOLD et LIMA - CAMBRIDGE) correspond à la notation 45/90 :

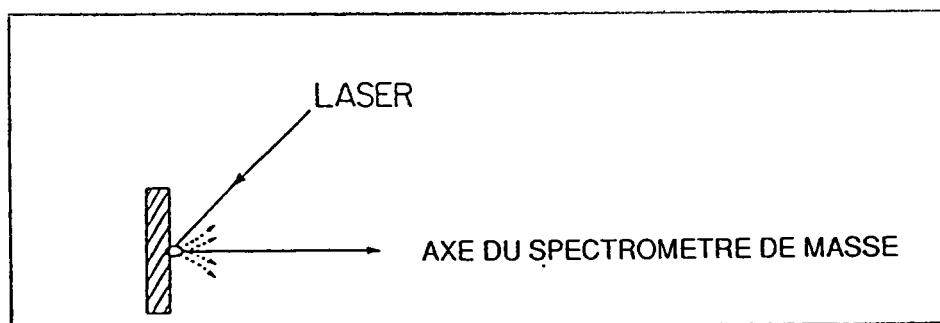


FIGURE 2 : Configuration analytique de la microsonde laser LAMMA 1000 [HOUK (1986)]

2.2 MICROPLASMA

Lorsqu'un faisceau laser vient impacter un échantillon, il y a sublimation et ionisation de la matière éclairée si l'énergie apportée par le faisceau laser est suffisamment élevée. La phase vapeur ainsi créée comprend un nombre très important d'espèces neutres (sous forme d'atomes ou de molécules), d'espèces ioniques (également sous forme atomique ou moléculaire) et d'électrons : toutes ces espèces en phase vapeur constituent le plasma.

Le terme "microplasma" est dû au faible diamètre du faisceau laser ($2\text{ }\mu\text{m}$) qui provoque l'ionisation et la sublimation de la matière : le volume de matière sublimée est ainsi limité à quelques μm^3 .

2.3 DENSITE DE PUISSANCE

Cette valeur permet d'exprimer la quantité d'énergie apportée par le faisceau laser à la surface de l'échantillon.

$$\Phi = \frac{E}{\tau \cdot Sf}$$

s'exprime en $W.cm^{-2}$

E = Energie de l'impulsion laser (J)

τ = Durée de l'impulsion laser (sec)

Sf = Surface d'échantillon impactée par le faisceau laser (cm^2)

Dans le cas du LAMMA 1000 où l'énergie est donnée en μJ , $\tau = 8$ ns et où le diamètre du faisceau laser est de $3 \mu m$, la relation suivante permet de calculer rapidement la densité de puissance en fonction de l'énergie laser E apportée à l'échantillon:

$$\Phi (W.cm^{-2}) = E (\mu J) \cdot 1,76.10^9$$

2.4 RESOLUTION EN MASSE

La résolution en masse A est un nombre sans unité qui donne une indication sur les performances du système d'analyse des ions.

Les microsondes LAMMA emploient comme système analyseur d'ions un spectromètre de masse à temps de vol. Les résultats obtenus se présentent sous la forme d'un spectre de masse :

Intensité relative des ions

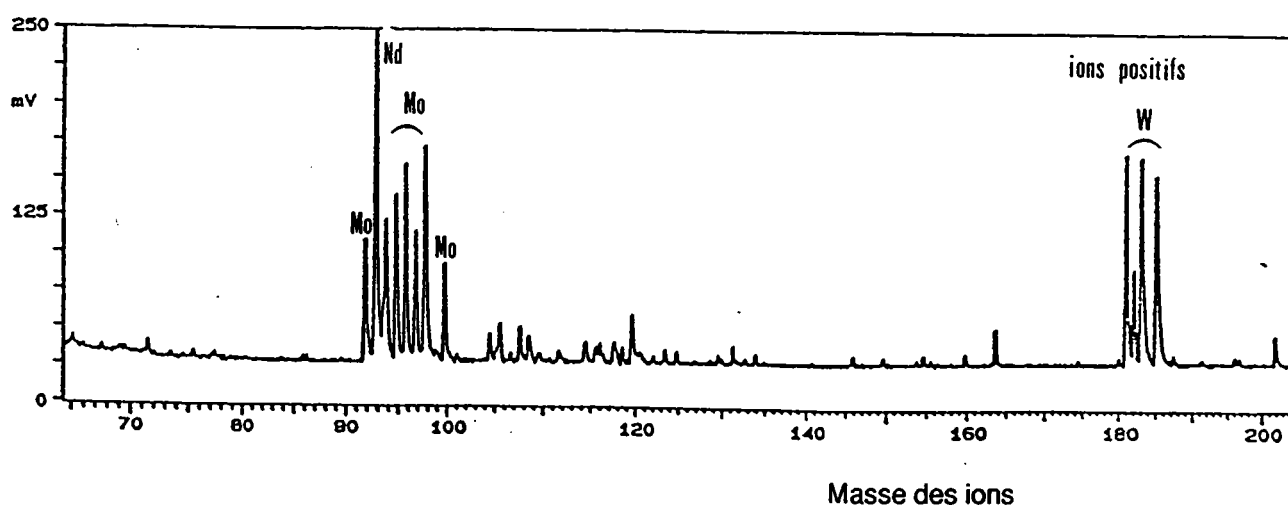


FIGURE 3 : Spectre de masse obtenu par microsonde LAMMA 1000

La résolution en masse représente le pouvoir séparateur du spectromètre à savoir sa capacité à séparer deux pics représentatifs d'ions de masses voisines.

Cette valeur est définie par la relation suivante:

$$A = \frac{m}{\Delta m} \cdot \frac{\Delta t}{\delta t}$$

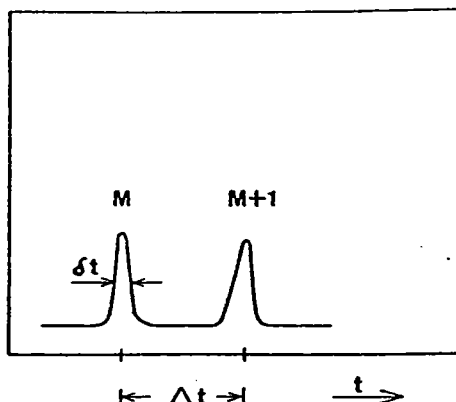


FIGURE 4 : Calcul de la résolution de masse

La résolution de masse doit donc être annoncée pour une masse donnée m .

m représente l'écart de masse entre les deux pics servant à la mesure.

En général, $\Delta m = 1$

δt représente la largeur à mi hauteur du pic correspondant à la masse m .

Δt représente la distance séparant le sommet des deux pics.

Plus la valeur de A est élevée, meilleur est le spectromètre de masse. En effet, une valeur élevée de la résolution de masse correspond à : δt petit et Δt grand, ce qui représente une bonne séparation des pics. Cette résolution est considérablement améliorée par la présence d'un réflecteur.

2.5 SENSIBILITE

Comme c'est le cas pour la résolution de masse, cette valeur permet de caractériser les performances du spectromètre de masse à temps de vol.

Elle relie la concentration d'un élément dans l'échantillon analysé à son signal obtenu par le spectromètre. Plus cette valeur est grande, meilleur est le spectromètre : l'idéal étant d'avoir un signal très intense pour une concentration très faible.

2.6 LIMITES DE DETECTION

La limite de détection d'un élément est la concentration minimale de cet élément qui peut être détectée par le spectromètre de masse.

Cette valeur est en général pour la technique LAMMA de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ppm (en poids).

Les limites de détection sont très variables d'un élément à un autre. Elles sont également très sensibles à la nature chimique et physique de la matrice dans laquelle se trouve l'élément détecté, ainsi qu'aux caractéristiques du faisceau laser provoquant

l'ionisation de la matière (principalement sa longueur d'onde et la densité de puissance apportée à l'échantillon).

2.7 DEGRE D'IONISATION

Le degré d'ionisation α est défini comme étant le rapport, dans le microplasma, entre le nombre d'ions Y^+ d'une espèce Y par rapport au nombre d'atomes Y :

$$\alpha = \frac{N(Y^+)}{N(Y)}$$

$N(Y^+)$ = nombre d'ions Y^+

$N(Y)$ = nombre d'atomes Y

En général , dans le plasma créé lors de l'interaction du faisceau laser avec la matière , il y a environ 1 ion pour 10^3 à 10^4 atomes de la même espèce soit : $\alpha = 10^{-3}$ à 10^{-5} . Ce taux d'ionisation dépend pour une bonne part de la température du microplasma. [HILLENKAMP (1985)].

CHAPITRE II : **HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DE LA** **MICROSONDE LASER**

[MICHIELS(1984), HERCULES(1988), SIMONS(1978), DENOYER(1982)]

L'ionisation laser des solides date d'une vingtaine d'années environ. C'est en 1963 qu'HONIG et WOOLSTON (1963) publient les études menées dans ce domaine.

Le laser utilisé était un laser à rubis (diamètre du cristal : 9,5 mm) délivrant une énergie maximale de 0,4 J, et fonctionnant en mode impulsionnel (durée de l'impulsion : 50 μ s). Il impactait l'échantillon avec un angle de 45° par rapport à la surface de celui-ci, en étant focalisé sur cette surface : au point d'impact avec la matière, le laser avait un diamètre de 150 μ m et une énergie de 0,2 J.

Les cratères formés par l'interaction du faisceau laser avec la matière avaient en moyenne les dimensions suivantes : 150 μ m de diamètre et 125 μ m de profondeur, ce qui correspond environ à $2 \cdot 10^{17}$ atomes sublimés. Le courant produit était donc relativement important (de l'ordre de 10^{-5} A). Les ions émis étaient analysés à 135° par rapport à la surface de l'échantillon par un spectromètre de masse à double focalisation.

Honig et Woolston analysèrent plusieurs types d'échantillons : des métaux (Cu, Mo, Ta, W....), des semi-conducteurs (Ge, Si) et un isolant Al_2O_3 . Les résultats de cette étude montrèrent que la résolution en masse du spectre obtenu était limitée par la dispersion en énergie cinétique des ions formés. Les deux principales causes de ce phénomène étaient :

- un diamètre laser trop grand
- une durée d'impulsion trop longue.

Par la suite, il fut donc envisagé de diminuer ces deux paramètres. C'est ainsi qu'apparut en 1966 la première véritable microsonde laser [FENNER et DALY (1966)]. Cette microsonde était équipée :

- d'un laser à rubis fonctionnant en mode impulsionnel (durée de l'impulsion : 30 ns) focalisé sur la surface de l'échantillon (diamètre du faisceau laser au plan focal : 20 μ m)
- d'un spectromètre de masse à temps de vol ("TOFMS : Time-Of-Flight Mass Spectrometer").

La configuration de cette microsonde était de type "transmission". Les résultats furent meilleurs mais, comme pour les expériences menées par Honig et Woolston, la distribution énergétique des ions formés, bien que plus faible dans ce cas, était toujours trop étendue.

De plus, l'utilisation d'un sélecteur d'énergie dont le rôle était d'augmenter la résolution en masse (valeur obtenue : 30) eut pour effet de diminuer la transmission d'un facteur 10^3 , les limites de détection se situaient alors entre 10^{-8} et 10^{-10} g !

Quelques années plus tard, en 1968, VASTOLA (1968) fait part des applications de cette nouvelle technique sur des composés organiques et biologiques. Cependant, la technique de spectrométrie de masse par désorption laser apparaît bien vite limitée par les performances des lasers et des spectromètres de masse.

Le développement de la microsonde laser se poursuit en 1975 par la modification du système permettant la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon [HILLENKAMP

(1975)]. Le faisceau laser focalisé sur l'échantillon a alors un diamètre de 0,5 μm (valeur très proche de la limite de diffraction). Les pièces optiques utilisées permettent également la visualisation de l'échantillon.

Ainsi avec une microsonde laser de configuration "transmission" profitant de cette amélioration, de très bons résultats ont été atteints :

Pour des matériaux diélectriques de faibles épaisseurs, la variation d'énergie cinétique d'ions de même masse a diminuée, ce qui se traduit par une amélioration de la résolution en masse (valeur obtenue : 260) et sur un film de résine époxy de faible épaisseur (0,1 à 1,0 μm) dopé au lithium, des limites de détection aussi faibles que 10^{-19} g (soit 0.2 ppm) ont été obtenues.

Une autre amélioration a été apportée à ce type de microsonde en 1978 par [WECHSUNG (1978)]. Elle consiste à l'installation d'un réflecteur d'ions [MAMYRIN (1973)] dans le spectromètre de masse à temps de vol. Ce réflecteur permet de compenser les variations énergétique des ions de même masse, ce qui a pour effet de réduire l'étendue de la distribution en temps de vol des ions de masse identique. Ceci améliore donc considérablement la résolution en masse : $m / \Delta m = 800$ pour l'isotope 208 du plomb.

C'est avec toutes ces améliorations que la société LEYBOLD-HERAEUS (Cologne - Allemagne) commercialise pour la première fois en 1978 une microsonde laser sous le nom de LAMMA 500 : "LAser Microprobe Mass Analysis" [KAUFMANN (1979), (1979a)].

Le principe de fonctionnement du LAMMA 500 est décrit plus précisément au chapitre III de cette partie expérimentale.

Depuis sa création, la microsonde LAMMA 500 a fait ses preuves en tant que technique d'ionisation des solides aussi bien en spectrométrie de masse organique qu'en analyse des matrices inorganiques et biologiques:

1978 : application de la désorption laser à l'étude des grandes molécules [POSTHUMUS (1978)]

1979 : étude des composés organiques [HEINEN (1979), (1979a)]

1980 : étude des polymères [GARDELLA (1980)].

La technique de spectrométrie de masse par ionisation laser ("LMS : Laser Mass Spectrometry") a ensuite connu un nouvel essor en 1982 par le développement d'une nouvelle chambre d'échantillon, qui a rendu possible l'analyse en "réflexion" d'échantillons épais.

[HILLENKAMP (1982) - HEINEN (1983)].

C'est avec cette amélioration qu'a été commercialisée la deuxième microsonde laser par la société LEYBOLD-HERAEUS sous le nom : LAMMA 1000.

Le principe de fonctionnement de la microsonde LAMMA 1000 est décrit au chapitre III.

Quasiment à la même période, une autre microsonde laser a été commercialisée par la société CAMBRIDGE MASS SPECTROMETRY (Cambridge - Royaume Uni) sous le nom : LIMA 2A ("Laser-induced Ion Mass Analyzer"). [DINGLE (1981), (1982)] - EVANS (1983)]. La particularité de la microsonde LIMA par rapport aux microsondes LAMMA réside dans le fait que la microsonde LIMA peut fonctionner aussi bien en configuration "réflexion" qu'en configuration "transmission".

Récemment, en 1989, une nouvelle microsonde laser LIMA a été commercialisée par CAMBRIDGE sous le nom 401 LS LIMA SIMS. En plus des capacités de la microsonde LIMA 2A, cette microsonde permet l'ionisation d'échantillons solides par un faisceau laser ou par un faisceau d'ions et la postionisation du microplasma par un faisceau laser ou par un faisceau d'électrons. Pour l'instant, peu d'applications de cette nouvelle microsonde ont été publiées.

D'autres microsondes laser ont été utilisées dans des laboratoires sans être commercialisées :

- en 1978, ELOY (1978) a utilisé une "microsonde laser" équipée d'un spectromètre de masse à secteur magnétique pour analyser des échantillons épais biologiques [CHAMEL (1980)]
- en 1978, CONZEMIUS et SVEC décrivent une microsonde laser dénommée "Scanning Laser Mass Spectrometer Milliprobe" [CONZEMIUS (1978)].
- jusqu'en 1982, plusieurs groupes ont utilisé un laser à impulsion combiné à un spectromètre de masse à double focalisation [JANSEN (1982), DIETZE (1972), BINGHAM (1976), BYKOVSKII (1978)].

Dernièrement, un nouveau modèle de microsonde laser, dénommée FTMS ("Fourier Transform Mass Spectrometer") a été développé [MULLER (1989)]. Cet équipement combine l'ionisation laser à la spectrométrie de masse à transformée de Fourier et se caractérise notamment par une excellente résolution de masse ($m/\Delta m = 50000$, en mode hétérodyne avec un écart de masse de 5 unités) permettant ainsi des analyses de très grande qualité.

Le principe de fonctionnement de cette microsonde est présentée au chapitre III.

CHAPITRE III : LES MICROSONDES LASER

1 LA MICROSONDE LAMMA 1000

La microsonde LAMMA 1000 est commercialisée depuis 1983 [HEINEN - 1983] par la société LEYBOLD (Cologne - Allemagne) . Elle permet l'analyse en réflexion de tout échantillon, qu'il soit mince ou épais.

Il n'y a en France qu'une seule microsonde LAMMA 1000 : elle appartient à la Compagnie IBM France - Laboratoire d'Analyses de Structures et Surfaces de l'usine de Corbeil-Essonnes.

1.1 DESCRIPTION DE LA MICROSONDE LAMMA 1000

La microsonde LAMMA 1000 (fig. 5) se compose principalement :

- d'un circuit laser
- d'une chambre d'analyse
- d'un spectromètre de masse à temps de vol ("Time-Of-Flight Mass Spectrometer")
- d'un système d'acquisition et traitement des spectres de masse.

1.1.1 LE CIRCUIT LASER

L'ionisation laser de l'échantillon solide est obtenue par action d'un laser Nd-YAG (Grenat Alumineux d'Yttrium dopé au Néodyme), fonctionnant en mode déclenché ("Q-switch") : c'est-à-dire délivrant une impulsion lumineuse d'une très courte durée et d'une très grande puissance. Son installation sur la microsonde LAMMA 1000 est représentée sur la figure 6.

Le "circuit laser" de la microsonde LAMMA 1000 (fig. 6) comprend :

- une cavité résonnante, région source du rayonnement laser ("1" à "5")
- un système de création et séparation des différentes longueurs d'onde ("8" à "13")
- un système d'atténuation de l'énergie du faisceau laser ("14" à "16")
- un système d'épuration du faisceau laser ("17" à "19")
- un système de mesure d'énergie ("20" à "22")
- un objectif de focalisation.

(Les numéros entre parenthèses font référence à la figure 6.)

Les différentes composantes du circuit laser vont maintenant être détaillées.

Le rayonnement laser est produit dans la *cavité résonnante*. Celle-ci est délimitée par 2 miroirs :

- l'un possédant une face totalement réfléchissante ("1")
- l'autre composé d'une lame semi-réfléchissante, permettant le passage du faisceau laser ("5").

Le rayonnement laser résulte d'une inversion de population des états électroniques des ions néodyme contenus dans le barreau de YAG ("3a"). L'énergie nécessaire pour provoquer cette inversion est fournie par une lampe "flash" ("3b"). Le retour à la situation

d'équilibre s'accompagne d'une émission de photons, dont la fréquence est fixée par la différence d'énergie entre l'état excité et l'état d'équilibre. Une cellule de Pockels, élément électro-optique, ("2") permet la production d'une impulsion unique de très courte durée (de l'ordre de quelques ns) et d'une très haute puissance momentanée.

Le laser Nd-YAG émet dans le domaine Infra-Rouge ($\lambda = 1066 \text{ nm}$). Il est réglé pour fonctionner en mode gaussien TEM_{00} (ce qui signifie que son profil d'intensité radiale présente une forme gaussienne). Sa durée d'impulsion, déterminée par les conditions d'utilisation de la cellule de Pockels est de 8 ns. L'énergie du faisceau laser à la sortie de la cavité résonnante est de 50 mJ.

Deux prismes ("6" et "7") servent à dévier totalement le faisceau.

La longueur d'onde du faisceau laser a une grande influence sur le rendement d'ionisation. Les meilleurs rendements sont obtenus avec des lasers émettant dans le domaine ultra-violet ($< 360 \text{ nm}$). De plus, de telles longueurs d'onde présentent également l'avantage d'obtenir un faible diamètre de faisceau après focalisation (de l'ordre de quelques microns environ). Ainsi, l'emploi de laser émettant dans l'ultra-violet limite l'interaction laser-matière à un petit volume tout en assurant un bon rendement d'ionisation. La longueur d'onde du laser Nd-YAG doit donc être modifiée de manière à passer dans ce domaine : le circuit laser comporte ainsi une série de composants ("8" à "13") dont le rôle est d'assurer *la création puis la séparation des différentes longueurs d'onde* dans le but d'obtenir finalement un rayonnement laser émettant dans l'ultra-violet. Ce changement de longueur d'onde est assuré par 2 cristaux composés de dihydrogène phosphate de potassium : "KDP" ("9" et "10") qui doublent et quadruplent la fréquence du faisceau laser. Ces cristaux sont thermostatés ($\pm 37^\circ\text{C}$ pour le premier et $\pm 46^\circ\text{C}$ pour le cristal quadrupleur) de manière à assurer une bonne efficacité de conversion des fréquences. Pour la même raison, le faisceau laser passe au préalable au travers d'un expanseur de faisceau ("8") constitué d'une lentille convergente et d'une lentille divergente.

Après le cristal quadrupleur, le faisceau laser se compose donc de 3 longueurs d'onde : 1066, 533 et 266 nm. Or, seule la longueur d'onde à 266 nm doit impacter l'échantillon. Cette longueur d'onde est séparée des 2 autres par un assemblage de prismes ("11"). Les 2 longueurs d'onde devenues inutiles sont envoyées sur une photodiode ("12") : le signal qu'elle recueille sert au déclenchement de l'oscilloscope qui permet d'acquérir le spectre de masse. Le faisceau laser à $\lambda = 266 \text{ nm}$ est renvoyé dans l'axe du circuit optique par 2 prismes ("13") ; son énergie est alors de 4,5 mJ.

La valeur de l'énergie du faisceau laser nécessaire à l'ionisation de la matière dépend de la nature physique et chimique de l'échantillon à analyser et de l'élément chimique qu'il faut détecter. Cette modulation en énergie est assurée par un *système d'atténuation du rayonnement laser*, composé de 2 parties distinctes :

* atténuation par filtres de différentes densités :

Deux filtres offrent au total 3 possibilités d'atténuation ("14") :

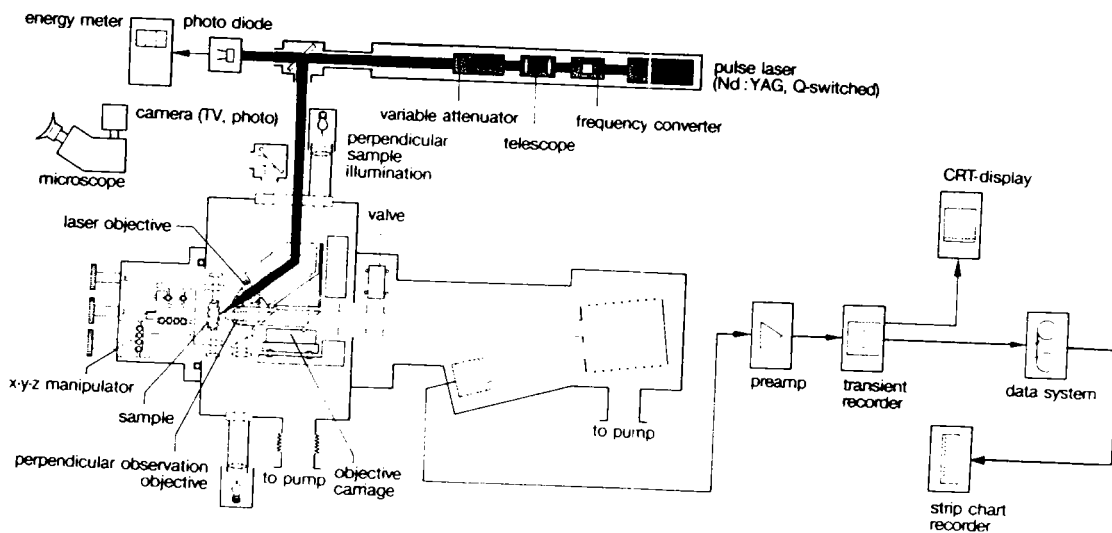
- pas de filtre positionné dans l'axe du circuit laser => pas d'atténuation
- filtre "0,1" => atténuation conduisant à la restitution de 10 % de l'énergie initiale
- filtre "0,01" => atténuation conduisant à la restitution de 1 % de l'énergie initiale

* atténuation par polarisation de la lumière :

une lame demi-onde ("15") modifie la polarisation de la lumière, qui est ensuite recueillie par un polariseur ("16"); Ce deuxième système d'atténuation permet une variation continue de l'énergie.

Le faisceau laser est ensuite épuré de manière à ce que quasiment seule la forme gaussienne du faisceau subsiste (fig. 7).

observation mode



analysis mode

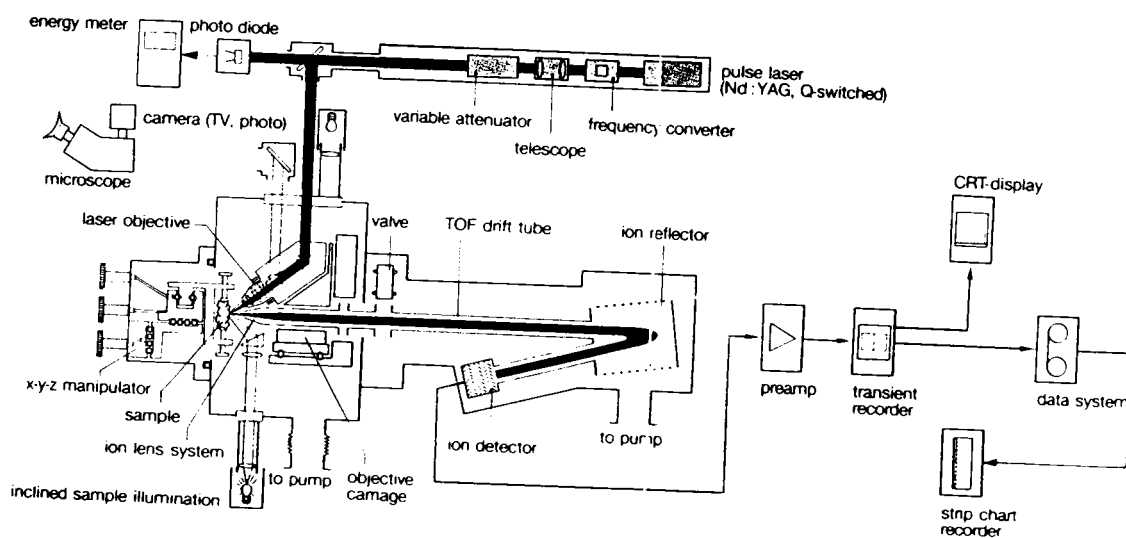
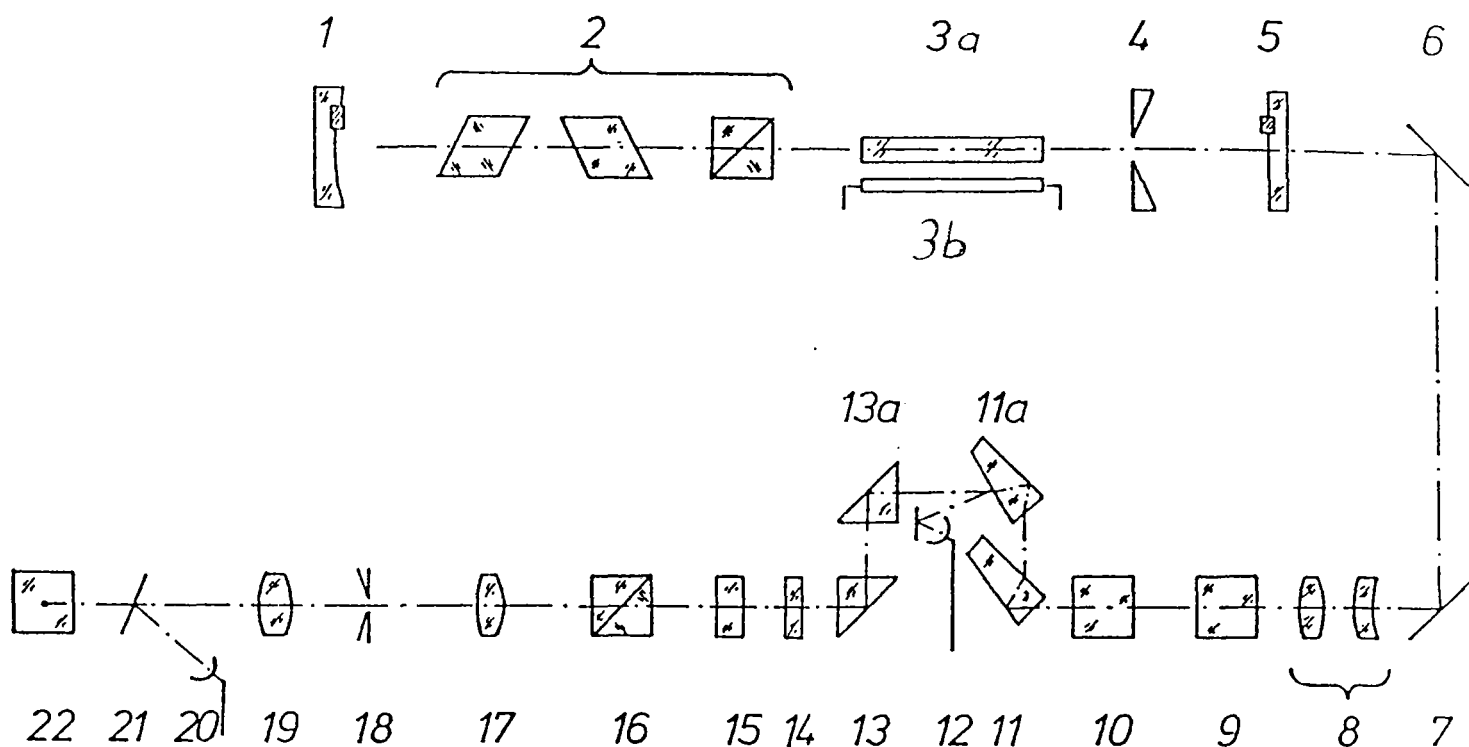


FIGURE 5 : Schéma de principe de la microsonde LAMMA 1000



Liste des composants du circuit laser :

- 1 - Miroir (totalement réfléchissant)
- 2 - Cellule de Pockels
- 3a - Barreau Nd-YAG
- 3b - Lampe flash
- 4 - Diaphragme d'ouverture
- 5 - Miroir semi-réfléchissant
- 6 - Prisme
- 7 - Prisme
- 8 - Expandeur de faisceau
- 9 - Doubleur de fréquence
- 10 - Quadrupleur de fréquence
- 11 - Prismes de séparation des longueurs d'onde
- 12 - Photodiode
- 13 - Prismes de séparation des longueurs d'onde
- 14 - Filtres atténuateurs d'énergie
- 15 - lame demi-onde
- 16 - Polariseur
- 17 - Lentille de télescope
- 18 - Diaphragme
- 19 - Lentille du télescope
- 20 - PHotodiode
- 21 - lame de quartz
- 22 - Prisme

FIGURE 6 : Schéma du "circuit laser" de la microsonde LAMMA1000

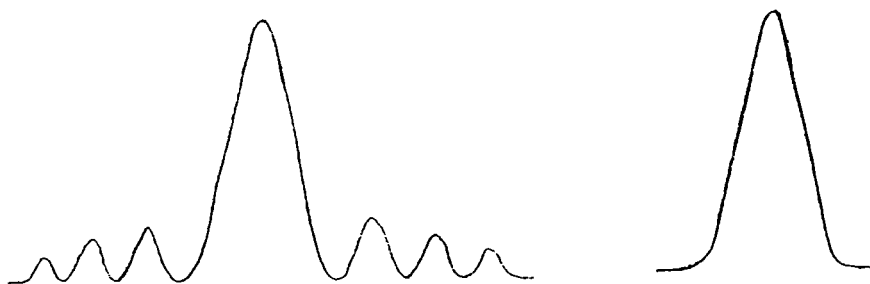


FIGURE 7 : Epuration du faisceau laser

Cette *épuration du faisceau laser* se fait par une lentille convergente ("17") qui focalise le laser sur un diaphragme ("18") de 50 μm de diamètre. Une deuxième lentille convergente ("19") permet de refocaliser le faisceau laser devenu divergent après son passage au travers du diaphragme. Nous verrons, lors de la description de la chambre d'analyse, toute l'importance liée à cette lentille.

La *mesure de l'énergie du faisceau laser* se situe à la fin du circuit optique. Une lame de quartz ("21") semi-réfléchissante prélève environ 2 % du rayonnement pour les envoyer sur une photodiode calibrée ("20"). Cette calibration est telle que la valeur mesurée représente l'énergie effectivement envoyée sur l'échantillon.

Le faisceau laser perd beaucoup d'énergie lorsqu'il passe au travers des différentes pièces optiques placées sur son trajet. L'énergie maximale qu'il peut alors atteindre lorsqu'il est focalisé sur l'échantillon est d'environ 50 μJ , ce qui est largement suffisant puisque quelle que soit la nature de l'échantillon analysé, la valeur d'énergie nécessaire pour ioniser la matière avec la microsonde LAMMA 1000 ne dépasse jamais 5 μJ .

Un prisme ("22") dirige le faisceau laser sur un objectif de grandissement 10, permettant ainsi sa *focalisation sur la surface de l'échantillon*. Les caractéristiques de cet objectif sont les suivantes :

Marque Leitz, gamme Ultrafluor

- grandissement : x10
- ouverture numérique : 0,2
- objectif à sec
- objectif transparent aux longueurs d'onde UV (dans le domaine de 230 à 700 nm)
- distance focale : 16,4 mm

Le diamètre du faisceau laser au plan focal de cet objectif est environ égal à 2 μm .

1.1.2 LA CHAMBRE D'ANALYSE

La chambre d'analyse de la microsonde LAMMA 1000 est une enceinte sous vide, se trouvant en conditions normales d'utilisation à environ 5.10^{-6} torr (5.10^{-6} mbar - 5.10^{-4} Pa).

Elle est séparée du spectromètre de masse par une vanne pendulaire actionnée par air comprimé.

Lorsque nous voulons placer un échantillon dans la chambre d'analyse, nous devons faire remonter la pression dans cette enceinte à la pression atmosphérique. Ceci est réalisé par une ventilation à l'azote sec. Pour éviter que la remontée à la pression atmosphérique

n'endommage le spectromètre (et plus particulièrement le multiplicateur d'électrons), la vanne pendulaire se ferme automatiquement dès le début de cette opération. Une fois l'échantillon mis en place, la chambre est à nouveau remise sous vide : un pompage primaire est d'abord réalisé par une pompe à palette, puis lorsque la pression est suffisamment basse une pompe turbomoléculaire s'enclenche. Elle permet d'atteindre une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ torr en 20 minutes. La pression est mesurée par une jauge thermique placée dans la chambre d'analyse (fig. 8).

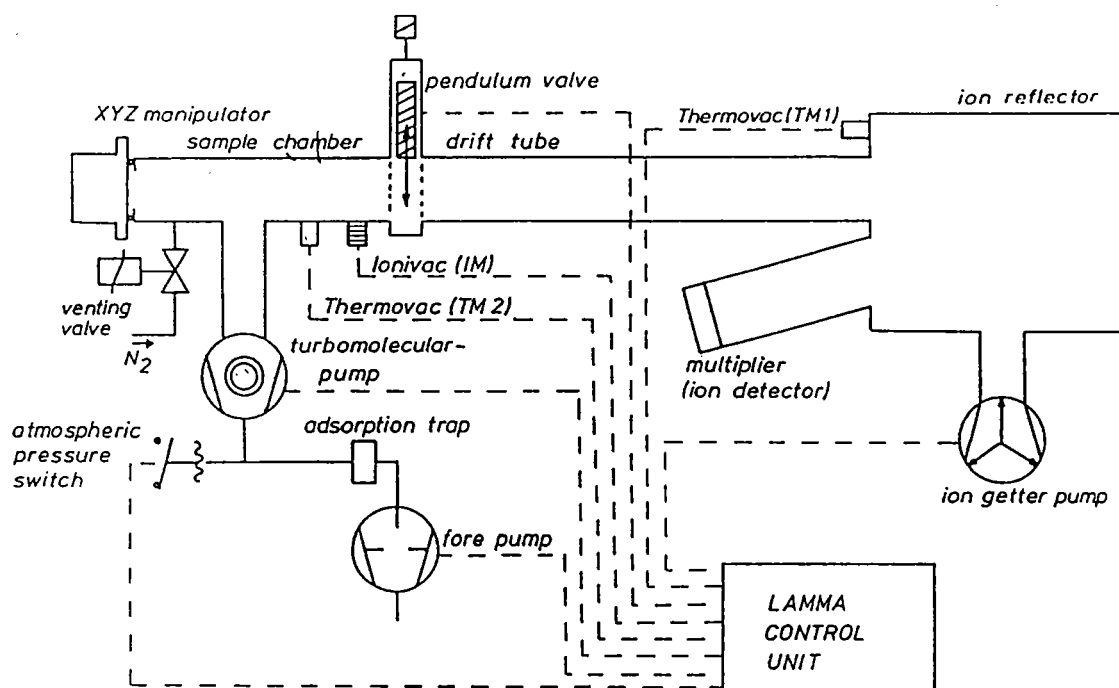


FIGURE 8 : Schéma du dispositif de pompage de la microsonde LAMMA 1000

L'échantillon solide à analyser est placé en position verticale dans la chambre d'analyse.

Nous pouvons, en théorie, introduire des échantillons dont la taille peut atteindre jusqu'à 150 mm de diamètre (diamètre de la porte de la chambre d'analyse). En réalité, ceci ne présente pas vraiment d'intérêt puisque un échantillon de 150 mm de diamètre, une fois introduit, ne peut plus être déplacé compte-tenu des dimensions réduites de la chambre d'analyse. Généralement, la taille maximale des échantillons est de l'ordre de 10 cm sur 10 cm environ. Leur épaisseur peut aller jusqu'à quelques centimètres.

L'échantillon peut être déplacé suivant 3 directions. Par définition, l'axe Z est l'axe du spectromètre de masse, les axes X et Y sont dans un plan perpendiculaire à la direction Z (fig. 9).

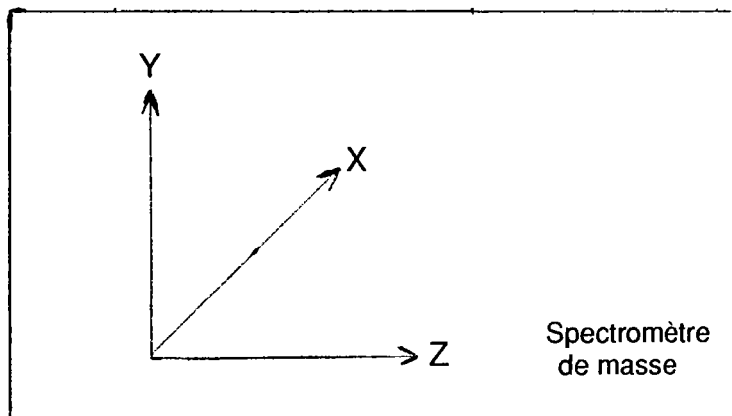


FIGURE 9 : Notation des axes

Le déplacement maximal suivant l'axe X est de ± 35 mm et suivant les axes Y et Z de ± 25 mm (par rapport à une position centrale).

L'échantillon est déplacé au moyen de 3 micromanipulateurs se trouvant à l'extérieur de l'enceinte d'analyse.

Des verniers placés sur chacun de ces micromanipulateurs donnent une indication sur la position relative de l'échantillon dans les 3 directions. Une graduation correspond à un déplacement de $50\text{ }\mu\text{m}$. On peut estimer la position de l'échantillon à une demi-graduation près, soit à $25\text{ }\mu\text{m}$ près.

Dans la configuration du LAMMA 1000, le faisceau laser et l'extraction des ions vers le spectromètre de masse se font du même côté de l'échantillon.

L'objectif de focalisation du faisceau laser, placé à 45° par rapport à la surface de l'échantillon, est en position fixe dans la chambre d'analyse : le plan focal du faisceau laser est donc parfaitement déterminé. C'est donc la surface de l'échantillon qui doit être placée dans le plan focal de l'objectif laser par déplacement le long de l'axe Z. Ceci est réalisé par l'objectif de visée, dont le plan focal coïncide avec celui de l'objectif laser (fig. 10).

Caractéristiques de l'objectif de visée :

- grandissement : x25
- ouverture numérique : 0,22
- distance focale : 15 mm

L'échantillon est donc visualisé par l'objectif de visée : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon lorsque sa surface apparaît nettement. Il se peut qu'un léger décalage entre les deux plans focaux apparaisse au cours du temps. Dans ce cas, le déplacement de la lentille convergente ("19") se trouvant dans le "circuit laser" permet d'obtenir à nouveau la coïncidence des 2 plans focaux (principe du télescope) (fig. 6).

Une fois l'échantillon positionné, l'objectif de visée est remplacé mécaniquement par une lentille ionique qui constitue le début du spectromètre de masse. La reproductibilité en positionnement du mécanisme d'interchangement "objectif de visée - lentille ionique" est garantie par le constructeur à $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$.

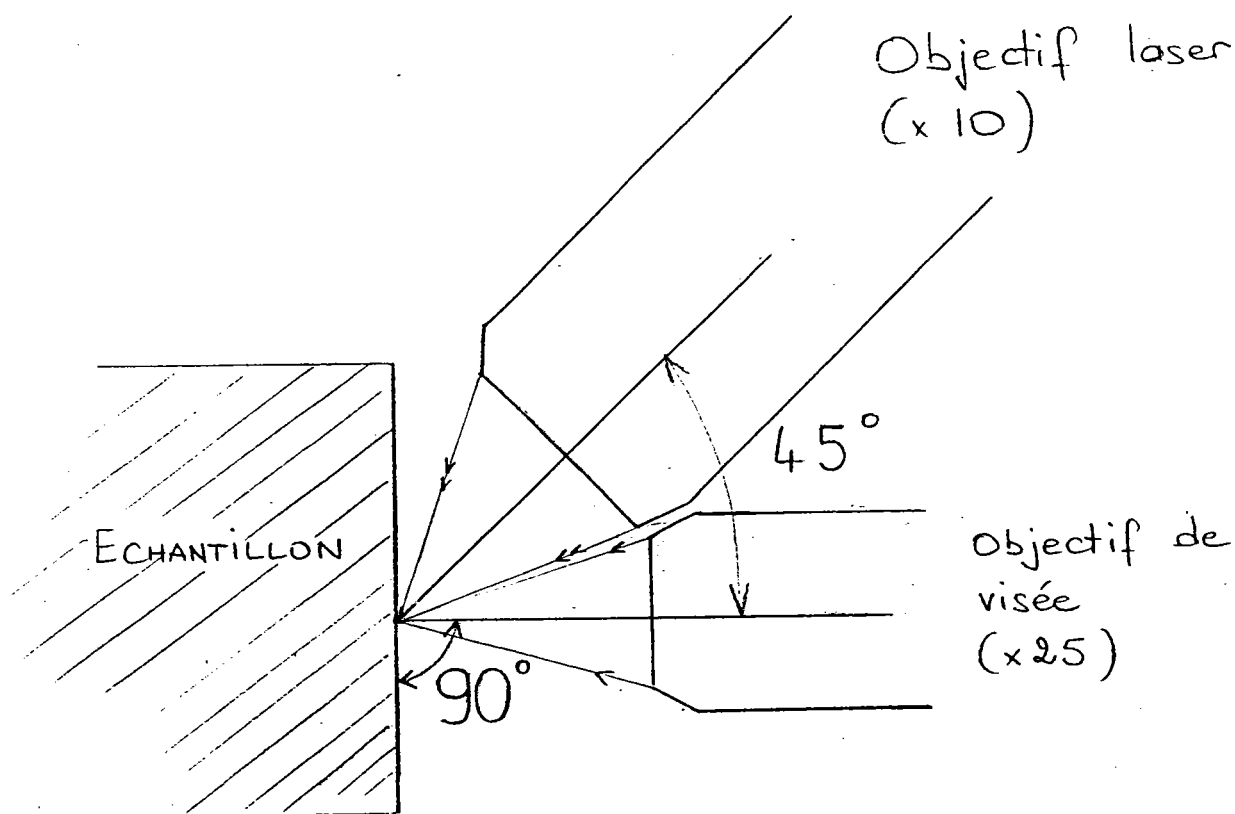


FIGURE 10 : Disposition des 2 objectifs dans la chambre d'analyse de la microsonde LAMMA 1000

L'image de l'échantillon peut être obtenue soit par l'objectif laser, soit par l'objectif de visée. La zone visualisée est environ égale à $0,6 \text{ mm}^2$ avec l'objectif laser et à $70 \text{ }\mu\text{m}^2$ avec l'objectif de visée.

Quel que soit l'objectif employé, la surface de l'échantillon peut être regardée soit par un microscope (oculaires $\times 10$), soit par une caméra vidéo couleur de haute résolution qui envoie l'image sur un moniteur de télévision. La résolution spatiale de visualisation est d'environ $2 \text{ }\mu\text{m}$.

L'interaction du faisceau laser avec la surface de l'échantillon conduit à la formation d'un cratère, dont les dimensions sont variables selon la puissance du laser (quantité d'énergie déposée par unité de surface) et selon les caractéristiques physiques et chimiques de l'échantillon analysé.

Le diamètre du faisceau laser au plan focal est d'environ $2 \text{ }\mu\text{m}$. Le laser impactant la surface de l'échantillon avec un angle de 45° par rapport à celle-ci, le cratère a la forme d'une ellipse en surface (fig. 11).

1,2 μm

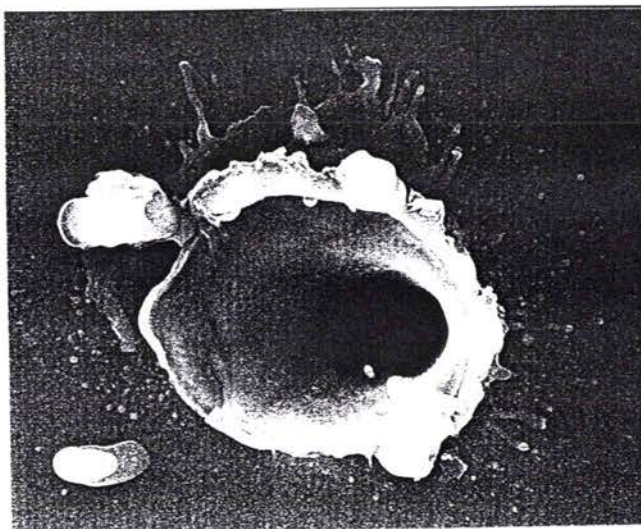


FIGURE 11 : Visualisation d'un impact laser sur un échantillon de silicium par Microscopie Electronique à Balayage

Les diamètres a et b de cette ellipse sont respectivement de 3 et 5 μm . Ils sont supérieurs au diamètre du faisceau laser car il y a échauffement et vaporisation de la matière par conduction thermique. En ce qui concerne la profondeur du cratère, elle est très variable selon l'échantillon analysé et selon la densité de puissance impliquée : globalement, elle varie entre 0,1 et 2 μm .

Le faisceau laser impactant la surface de l'échantillon avec un angle de 45°, le profil du cratère a la forme illustrée sur la figure suivante :

1,8 μm

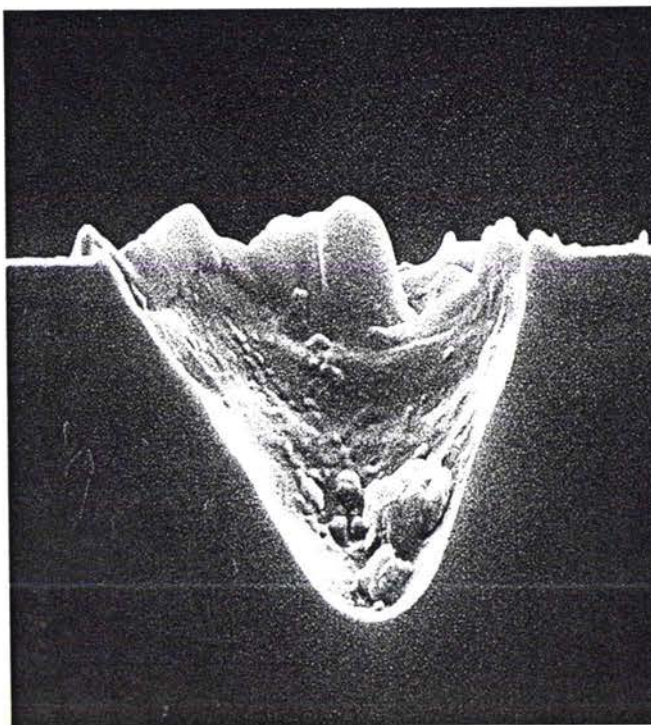


FIGURE 12 : Visualisation en coupe d'un impact laser sur un échantillon de silicium par Microscopie Electronique à Balayage

Une étude des dimensions du cratère est présentée au chapitre IV de la deuxième partie de cette thèse.

1.1.3 LE SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL ("Time-Of-Flight Mass Spectrometer")

Les ions créés lors de l'interaction du faisceau laser avec la matière sont extraits puis analysés par un spectromètre de masse à temps de vol. En fonction du signe des différents potentiels appliqués, nous analysons à partir d'un seul impact laser soit tous les ions positifs, soit tous les ions négatifs présents dans le plasma.

1.13.1 Description du spectromètre de masse utilisé

Le spectromètre de masse à temps de vol ("TOFMS") se compose de plusieurs parties métalliques sur lesquelles sont appliquées des tensions électriques. L'application de ces différentes tensions permet l'accélération et la focalisation du faisceau d'ions vers le détecteur. Au total, c'est 6 tensions qu'il faut régler pour optimiser le fonctionnement du spectromètre (fig. 13). Pour la microsonde LAMMA 1000 d'IBM Corbeil-Essonnes, le point de fonctionnement optimal, pour la détection des ions positifs, est obtenu lorsque les différentes tensions ont pour valeur :

- $U_{TOF} = -4000 \text{ V}$
- $U_{lens} = -1750 \text{ V}$
- $U_{ref2} = -1400 \text{ V}$
- $U_{ref1} = +100 \text{ V}$
- $U_{cathode} = -600 \text{ V}$
- $U_{mult.} = +3000 \text{ V}$

Les ions positifs, une fois accélérés et focalisés, viennent impacter une cathode. Le taux de conversion ion-électron dépend de la tension appliquée sur cette cathode. Un multiplicateur d'électrons, composé de 17 dynodes en cuivre-béryllium, permet d'amplifier ce courant électronique qui est ensuite stocké par l'enregistreur transitoire rapide.

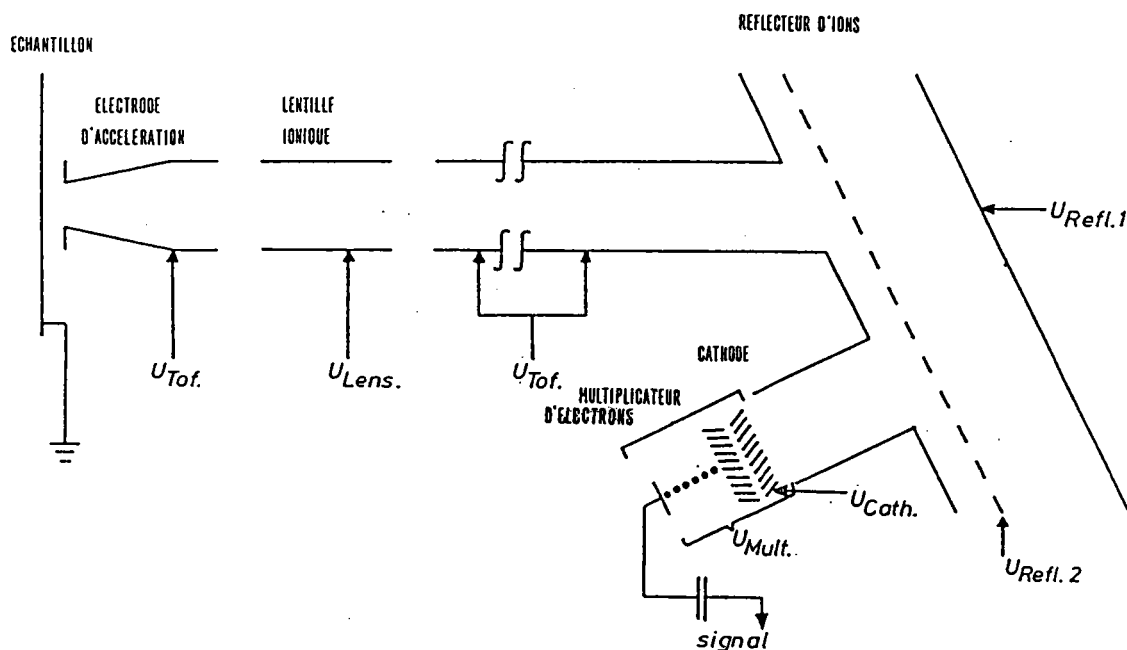


FIGURE 13 : Schéma de principe du spectromètre de masse à temps de vol de la microsonde LAMMA 1000

1.1.3.2 Principe du spectromètre de masse à temps de vol

Nous allons tout d'abord décrire le fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol linéaire, c'est-à-dire sans réflecteur d'ions, puis nous expliquerons l'amélioration apportée par ce réflecteur d'ions, inventé en 1973 par MAMYRIN [MAMYRIN (1973)] puisque le spectromètre de masse des microsondes LAMMA en est équipé.

1.1.3.2.1 Le spectromètre de masse à temps de vol linéaire

Dans un spectromètre de masse à temps de vol, la dispersion des différents ions réside dans le fait que leur vitesse est inversement proportionnelle à leur masse.

En première approximation, nous négligeons le temps t_0 nécessaire pour accélérer les ions, par application du potentiel U_{TOF} , dans l'enceinte où se trouve l'échantillon ainsi que les énergies cinétiques initiales E_0 dues au processus d'ionisation par le laser.

Après accélération par action du potentiel U_{TOF} , un ion de charge q qui avait une énergie cinétique initiale $E_c(0)$ et une énergie potentielle $E_p(0)$ arrive sur le détecteur avec une énergie cinétique et une énergie potentielle qui ont respectivement pour valeur $E_c(t)$ et $E_p(t)$, t étant le temps au bout duquel l'ion arrive sur le détecteur après avoir parcouru la distance d du spectromètre. D'après le principe de conservation de l'énergie, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$E_c(0) + E_p(0) = E_c(t) + E_p(t)$$

D'après les hypothèses énoncées précédemment, cette relation devient :

$$0 + q \cdot U_{TOF} = (1/2) \cdot m \cdot v^2 + 0$$
$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot U_{TOF}}{m}}$$

avec : v = vitesse de l'ion dans le spectromètre de masse linéaire
 q = charge de l'ion
 m = masse de l'ion

Ainsi, des ions de masse différente vont acquérir des vitesses différentes. Ayant tous la même distance d à parcourir (d étant la longueur du spectromètre linéaire), leur temps de vol t est donné par la relation :

$$v = d/t = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot U_{TOF}}{m}} \Rightarrow t = d \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot U_{TOF}}}$$
$$\text{ou } t = C \cdot \sqrt{m} \quad \text{avec } C = \frac{d}{\sqrt{2 \cdot q \cdot U_{TOF}}} = \text{constante}$$

Ainsi, comme le montre la figure 14, des ions de masses différentes n'arriveront pas au même instant sur le détecteur : les plus légers arriveront en premier, les plus lourds en dernier.

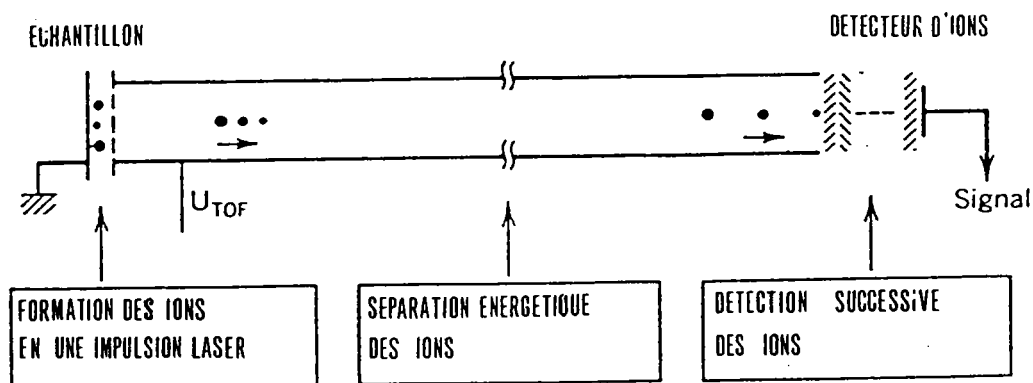


FIGURE 14 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse à temps de vol

La résolution de masse (A) est une grandeur sans unité qui permet de quantifier l'état de fonctionnement du spectromètre. Elle revient à mesurer l'écart entre 2 pics de masses consécutives (fig. 15) :

$$A = \frac{\Delta t}{\delta t} \cdot \frac{m}{\Delta m}$$

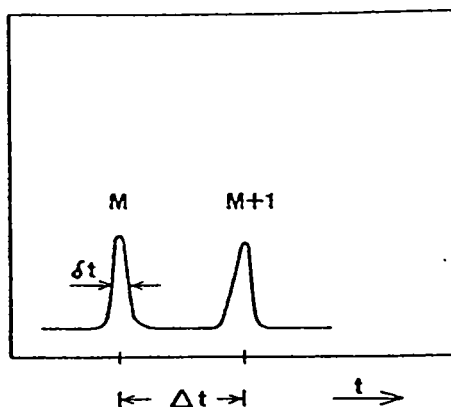


FIGURE 15 : Calcul de la résolution de masse

L'écart entre 2 pics consécutifs , Δt , est donné avec une bonne approximation par la relation suivante [VOGT (1981)] :

$$\Delta t = \frac{l}{\sqrt{U_{TOF} \cdot m}} \quad \text{où } l \text{ est la longueur du spectromètre de masse.}$$

La largeur δt du pic à mi-hauteur dépend de plusieurs paramètres qui sont :

- la dispersion ΔE_0 en énergie cinétique initiale des ions (comprise entre 0 et 50 eV)
- les écarts entre les temps de vol d'ions de même masse dus aux écarts entre les trajets ioniques
- la tension d'accélération U_{TOF}
- le temps de réponse C_A du système de détection des ions. Cette valeur est influencée principalement par la dispersion du temps de transit du multiplicateur.

SCHMIDT exprime la largeur du pic à mi-hauteur par la relation suivante :

$$\delta t = \sqrt{\frac{m}{U_{TOF}}} \cdot E_0 \quad [\text{SCHMIDT (1984)}]$$

Un fonctionnement optimal du spectromètre de masse correspond à une valeur élevée de la résolution de masse A et donc par conséquent cela signifie qu'il faut obtenir un écart Δt entre 2 pics consécutifs important et une largeur de pic δt à mi-hauteur faible. La condition " Δt grand" sera obtenue avec une faible valeur de U_{TOF} alors que la condition " δt petit" le sera pour une valeur élevée de U_{TOF} : il existe donc une valeur optimale de cette tension pour laquelle la résolution de masse est maximale (fig. 16).

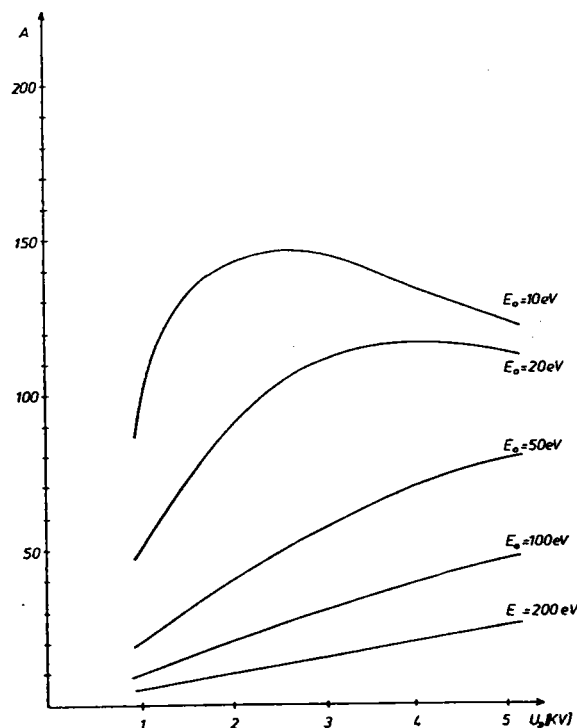


FIGURE 16 : Influence de la valeur de U_{TOF} sur la résolution de masse pour un spectromètre de masse à temps de vol linéaire ($d = 1$ m).
Calculs théoriques pour des ions de 100 amu avec différentes énergies cinétiques initiales E et avec un temps de réponse C_A du système de détection égal à $4 \cdot 10^{-8}$ sec.

En réalité, la tension U_{TOF} n'est pas la seule tension appliquée sur le spectromètre de masse : une autre tension appelée U_{lens} y est également appliquée.

En effet, le début du spectromètre est constitué par une lentille ionique, composée de 3 parties cylindriques de même rayon R . Sur le segment central est appliquée la tension (U_{lens}) de plus faible valeur que celle appliquée sur les 2 autres segments, où la tension U_{TOF} est appliquée.

La lentille ionique a pour rôle de collimater le faisceau d'ions et de ce fait d'augmenter la transmission des ions le long du spectromètre de masse en les focalisant sur le détecteur. Sans cette lentille ionique, beaucoup d'ions seraient perdus par collision sur les parois du spectromètre.

La vitesse d'un ion dans un champ électrique peut se décomposer en 2 vecteurs : l'un parallèle et l'autre perpendiculaire aux équipotentielles. Seule la composante perpendiculaire est affectée lorsqu'un ion se propage dans un champ électrique. Ceci modifie la trajectoire des ions comme cela est indiqué sur la figure 17.

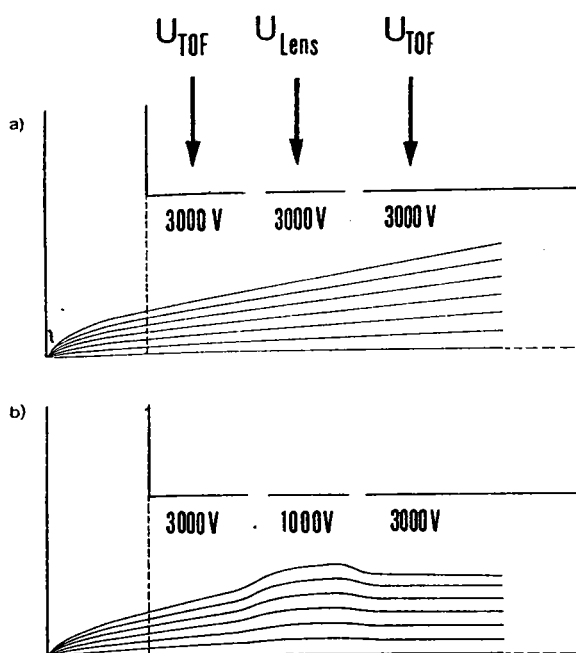


FIGURE 17 : Rôle de la lentille ionique

(a) Trajectoire des ions sans lentille ionique

(b) Trajectoire des ions avec lentille ionique

Calculs de trajectoires effectués pour des ions possédant une énergie cinétique initiale de 5 eV et quittant la surface de l'échantillon avec un angle, par rapport à l'axe du spectromètre de masse, compris entre 0 et 72,5°

De même que pour la tension U_{TOF} , il existe une valeur optimale de U_{lens} pour laquelle l'intensité de certains pics du spectre de masse est maximale (fig. 18). Cette valeur peut varier selon l'échantillon analysé et également pour le même échantillon, selon l'ion détecté si les énergies cinétiques des ions dans un même échantillon diffèrent.

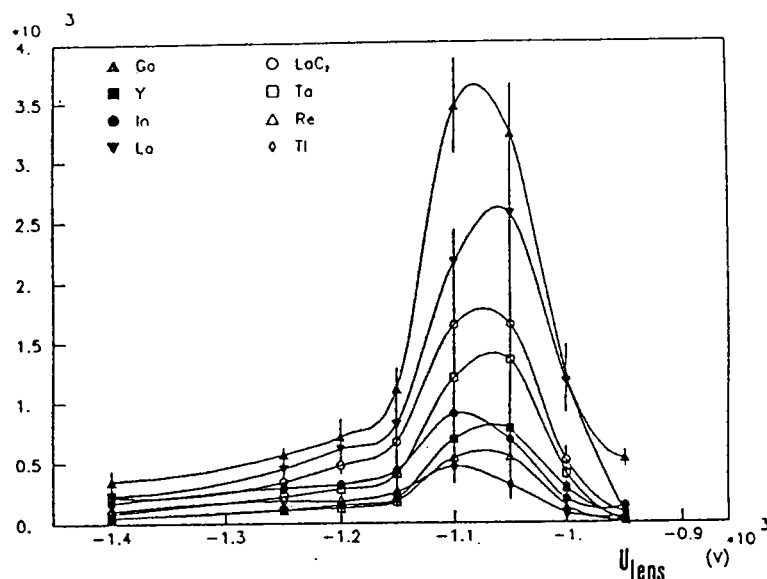


FIGURE 18 : Influence de la valeur de U_{lens} sur l'intensité des signaux détectés
(L'échantillon analysé est du graphite contenant des éléments en trace)

1.1.3.2.2 Le spectromètre de masse à temps de vol avec réflecteur d'ions

La résolution de masse d'un spectromètre de masse à temps de vol peut être considérablement améliorée par l'emploi d'un système "réflecteur d'ions" pour les 2 raisons suivantes (fig. 19) :

- Avec un spectromètre de masse équipé d'un réflecteur d'ions, les ions ont à parcourir une distance qui est quasiment le double de celle à parcourir dans un spectromètre linéaire. De ce fait, la séparation des ions selon leur masse est largement améliorée puisque nous avons vu que le temps de vol t d'un ion est proportionnel à la distance qu'il a parcourue avant d'être détecté.

- Des ions de même masse peuvent présenter des temps de vol différents si au départ, leurs énergies cinétiques n'étaient pas égales. Le réflecteur d'ions compense ces écarts dans les temps de vol par des différences dans les longueurs des chemins à parcourir. Pour un paquet d'ions de même masse, ceux qui possèdent une énergie cinétique élevée rentrent les premiers dans le réflecteur et pénètrent beaucoup plus loin que ceux dont l'énergie cinétique est faible (puisque'ils ne changeront de direction que lorsqu'ils se trouveront quasiment sur l'équipotentielle de valeur égale à la valeur de leur énergie cinétique).

Pour résumer, les ions de grande énergie cinétique, pénètrent beaucoup plus loin dans le réflecteur que les ions de faible énergie cinétique : ils parcourent donc un chemin plus grand ce qui fait qu'à la "sortie" du réflecteur ils se retrouvent quasiment ensemble. Si on appelle (Δt) l'écart en temps de vol entre les ions "rapides" (énergie cinétique élevée) et les ions "lents" (énergie cinétique faible), alors nous avons la relation suivante :

$$(\Delta t)_{\text{sortie du réflecteur}} < (\Delta t)_{\text{entrée du réflecteur}}$$

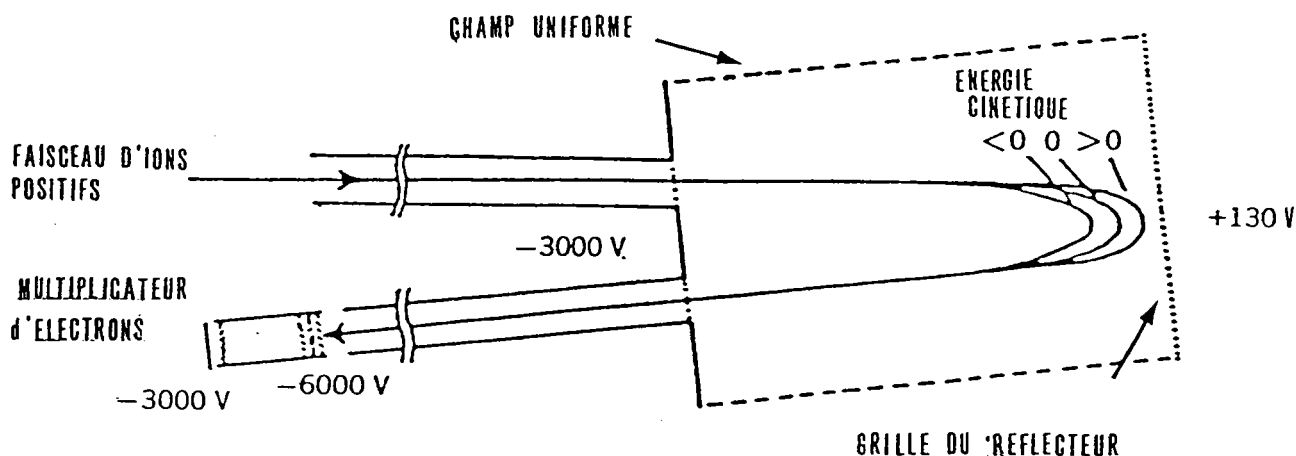


FIGURE 19 : Schéma de principe du système "réflecteur d'ions"

Cette focalisation en énergie jouée par le réflecteur d'ions permet de réduire l'écart de temps de vol entre des ions "lents" et des ions "rapides" de même masse et améliore considérablement la résolution de masse.

Le réglage des 2 tensions appliquées sur le réflecteur (U_{Ref1} et U_{Ref2}) doit être effectué avec précaution car, sous certaines conditions, le réflecteur d'ions peut agir comme un filtre en ne laissant passer que les ions d'énergie cinétique inférieure à U_{Ref1} . Ceux dont l'énergie cinétique est supérieure à cette valeur sont perdus par collision sur les parois du réflecteur. Cette propriété a été utilisée pour étudier les distributions en énergie cinétique de différents ions [MAUNEY (1984), MICHIELS (1984)].

1.1.3.3 Calibration de l'échelle des masses

Le temps de vol t d'un ion est donné par la relation :

$$t = C \cdot \sqrt{m}$$

la constante C est caractéristique du spectromètre de masse employé. Sur les microsondes LAMMA, la relation entre le temps de vol et la masse est de la forme :

$$t = t_0 + C \cdot \sqrt{m}$$

Le terme " $C \cdot \sqrt{m}$ " représente le temps de vol d'un ion de masse m et le terme " t_0 " représente l'intervalle de temps entre le début de l'impulsion laser et le début de l'enregistrement du signal par l'enregistreur transitoire rapide.

Pratiquement, pour changer l'échelle des temps d'un spectre de masse en échelle de masses, il suffit de connaître les temps de vol t_1 et t_2 de 2 ions de masse m_1 et m_2 pour pouvoir résoudre le système de 2 équations à 2 inconnues t_0 et C :

$$t_1 = t_0 + C \cdot \sqrt{m_1}$$

$$t_2 = t_0 + C \cdot \sqrt{m_2}$$

Une fois connues ces 2 valeurs, la conversion "temps de vol --> masse" est immédiate, à condition que les paramètres instrumentaux ne soient pas changés.

Sur la microsonde LAMMA 1000, cette conversion est automatique : le signal stocké par l'enregistreur transitoire est transféré vers un ordinateur HP 1000. On obtient ainsi un spectre de masse sur lequel l'axe des ordonnées représente l'intensité des ions détectés et l'axe des abscisses la masse des ions détectés.

1.1.3.4 Avantages du spectromètre de masse à temps de vol par rapport aux autres spectromètres de masse

Le tableau suivant résume les avantages et les inconvénients des spectromètres de masse les plus couramment utilisés :

Type de spectromètre de masse	TOFMS	FTMS	Secteur magnétique	Quadripolaire
Principe	Séparation des ions selon leur énergie cinétique	Action conjuguée d'un champ alternatif RF et d'un champ magnétique B	Séparation des ions par action d'un champ magnétique B	Action conjuguée d'un champ électrique continu et alternatif (HF)
Pression (Torr)	10^{-6}	10^{-9}	10^{-8} à 10^{-9}	10^{-4} à 10^{-5}
Résolution de masse	800	50000	5000	100
Transmission	> 50 %		< 20 %	30 à 40 %
Ions détectés	Toutes les masses ions positifs ou négatifs	$Z > 18$ ions positifs ou négatifs	Toutes les masses ions positifs ou négatifs	Toutes les masses ions positifs ou négatifs

1.1.4 LE SYSTEME D'ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE

Le signal analogique fourni par le multiplicateur d'électrons du spectromètre de masse est digitalisé par un enregistreur transitoire rapide (LECROY modèle 8818) de 8 bits de résolution et de 100 MHz de fréquence.

Cet appareil dispose de 2 voies d'enregistrement séparées ayant chacune un gain d'amplification variable. Cette caractéristique permet l'acquisition et la visualisation d'un même spectre de masse sous 2 formes différentes, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'un échantillon composé d'éléments chimiques en faible concentration dans une matrice. En effet, l'application d'un faible gain d'amplification sur une des 2 voies d'enregistrement permettra la détection, sans saturation des signaux, des éléments constitutifs de la matrice. La détection des éléments en faible concentration sera assurée par l'application d'un gain d'amplification élevé sur la 2^{ème} voie.

Les spectres de masse obtenus par cet enregistreur sont ensuite transférés sur un ordinateur (HP 1000) pour y être traités.

Le logiciel de traitement des spectres de masse permet les opérations suivantes :

- affichage du spectre de masse sur l'écran avec possibilité d'agrandissement de l'échelle des masses ou des intensités ("zoom")
- calcul des surfaces et des intensités de tous les pics d'un ou plusieurs spectres de masse : résultats rassemblés dans un tableau pouvant être imprimé et création de spectres de masse ayant sur l'axe des ordonnées les valeurs des surfaces ou des intensités
- mémorisation sur disque dur ou sur disquette de tous les spectres de masse
- impression des spectres de masse
- moyenne, addition ou soustraction de plusieurs spectres de masse : création de nouveaux spectres de masse pouvant également être traités, mémorisés et imprimés.

1.2 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA MICROSONDE LAMMA 1000

- Ionisation de la matière par un faisceau laser => analyse d'échantillons de toutes natures (conducteur ou isolant)
- Analyse en réflexion => pas de préparation d'échantillons
- Angle d'incidence du faisceau laser : 45° => impacts non symétriques
- Détection de tous les éléments du tableau périodique et de leurs isotopes
- Résolution de masse voisine de 800

2 LA MICROSONDE LAMMA 500

La microsonde LAMMA 500 est commercialisée depuis 1978 [KAUFMANN (1978) , (1979)] par la société LEYBOLD (Cologne - Allemagne). Elle permet l'analyse en transmission d'échantillons minces.

Il n'existe en France qu'une seule microsonde LAMMA 500, elle appartient au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (LSMCL) de l'université de Metz.

2.1 DESCRIPTION DE LA MICROSONDE LAMMA 500

La microsonde LAMMA 500 (fig. 20) comprend :

- un dispositif laser
- une chambre d'analyse
- un spectromètre de masse à temps de vol
- un système d'acquisition et traitement des spectres de masse.

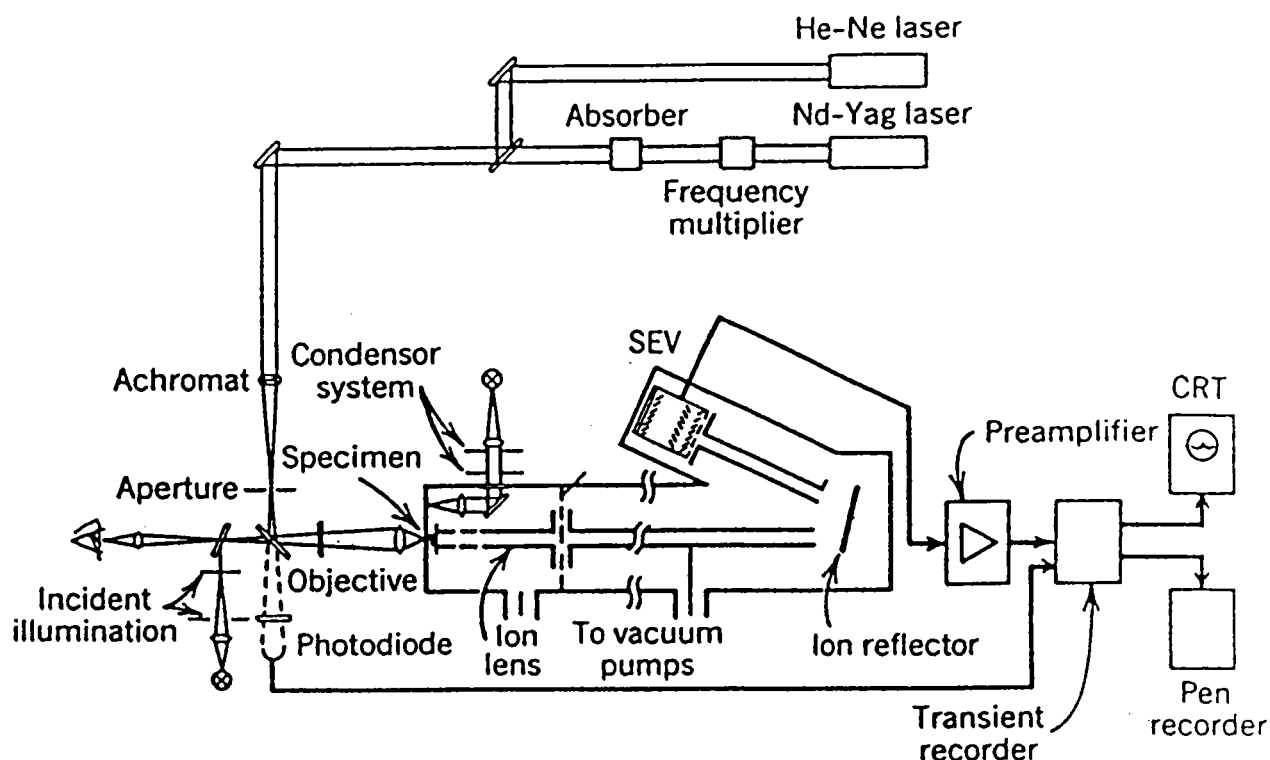


FIGURE 20 : Schéma de principe de la microsonde LAMMA 500

2.1.1 LE DISPOSITIF LASER

Deux lasers sont installés sur la microsonde LAMMA 500 :

- un laser Néodyme-YAG (Nd-YAG)
- un laser Hélium-Néon (He-Ne).

Le laser Nd-YAG sert à ioniser la matière. Il fonctionne en mode impulsif ("Q-switch"), ce qui signifie qu'il produit en un temps très bref (15 ns) une impulsion de lumière de forte puissance (25mJ) de 1066 nm de longueur d'onde. Le profil du faisceau laser est gaussien (mode TEM₀₀). [VOGT (1981)]

Un système d'amplification permet d'augmenter l'énergie du faisceau laser : le facteur d'amplification maximal est environ égal à 4.

Deux cristaux, composés de dihydrogène phosphate de potassium ("KDP"), thermostatés, modifient la longueur d'onde du laser par quadruplage de sa fréquence : la longueur d'onde du faisceau laser est alors égale à 266 nm ce qui correspond au domaine ultra-violet. Il faut noter que ces opérations sont très consommatrices d'énergie : l'énergie disponible après les cristaux n'est plus que de 2 mJ.

Le laser He-Ne émet en continu une lumière rouge dans le domaine visible (= 632 nm) de faible puissance : 2 mW.

Son rôle est double :

- il permet de visualiser la zone de l'échantillon qui sera impactée par le laser Nd-YAG
- il permet de focaliser précisément le faisceau laser sur l'échantillon.

Il se situe dans la microsonde LAMMA 500 après les cristaux doubleurs de fréquence. Pour qu'il puisse assurer les 2 rôles décrits précédemment, il faut que son trajet soit colinéaire à celui du laser Nd-YAG : le réglage de sa position doit donc être très précis.

Un prisme envoie les 2 faisceaux, colinéaires, vers une lentille convergente. Le passage de ces 2 faisceaux focalisés au travers d'un diaphragme permet de les épurer et également de s'assurer que le laser He-Ne est bien colinéaire au laser Nd-YAG.

Une très faible partie du faisceau laser (2% environ), prélevée par une lame semi-transparente, est envoyée sur une photodiode (préalablement calibrée) pour obtenir une mesure de l'énergie de l'impulsion laser.

Un deuxième prisme envoie les 2 faisceaux laser sur un objectif de focalisation.

Sur la microsonde LAMMA 500, 3 objectifs placés sur un barillet assurent *la focalisation des faisceaux laser sur l'échantillon*. Tous les 3 sont des objectifs à immersion, transparents aux rayonnements ultra-violet de 220 à 360 nm. Leur facteur de grandissement est de : x10, x32 et x100. Le diamètre du faisceau laser sur l'échantillon est alors respectivement d'environ : 3, 1 et 0,5 µm. Les 3 objectifs permettent ainsi d'adapter le degré de focalisation du faisceau laser à la nature de l'échantillon à analyser.

Dans la configuration de la microsonde LAMMA 500, l'objectif de focalisation est mobile suivant l'axe Z et l'échantillon en position fixe sur ce même axe. Une platine de déplacement micrométrique permet de positionner le plan focal du faisceau laser sur la surface de l'échantillon .

Le positionnement précis est assuré par le laser He-Ne. Les 3 objectifs sont utilisés à la fois pour la focalisation du faisceau laser et pour la visualisation de l'échantillon (oculaires de grossissement : x10, ce qui assure un grandissement total de 100, 320 et 1000 fois). La lumière pour éclairer l'échantillon peut être incidente (mode observation) ou transmise (mode analyse).

Le laser He-Ne émet en continu : il est visualisé sur l'échantillon sous la forme d'une tâche circulaire rouge. Suivant la position en Z de l'objectif, le diamètre de la tâche focale varie : il sera minimal lorsque le plan focal de l'objectif coïncidera avec la surface de l'échantillon. Dans cette position, il est environ égal à $3\text{ }\mu\text{m}$ avec l'objectif x32. La précision de positionnement est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$.

2.1.2 LA CHAMBRE D'ANALYSE

La chambre d'analyse est une enceinte sous vide se trouvant dans les conditions normales d'utilisation à 5.10^{-6} torr.

Elle est séparée du spectromètre de masse par une vanne pendulaire, actionnée par air comprimé, qui ne s'ouvre que lorsque la pression dans la chambre d'analyse est voisine de 10^{-5} torr.

Pour introduire un échantillon, il faut que la pression atmosphérique règne dans la chambre d'analyse : ceci est obtenu par une ventilation à l'azote sec.

L'échantillon généralement fixé entre les 2 faces d'une grille double en cuivre est posé sur un support et recouvert d'une mince lame en quartz, qui joue simultanément le rôle d'un joint étanche au vide et celui d'une fenêtre pour la visualisation de l'échantillon. La grille en cuivre empêche le contact entre l'échantillon et la lame de quartz. La densité de puissance du faisceau laser sur cette lame est donc forcément beaucoup plus faible que celle déposée sur l'échantillon : ainsi, la matière vaporisée et ionisée par le laser provient à coup sûr de l'échantillon (fig. 21).

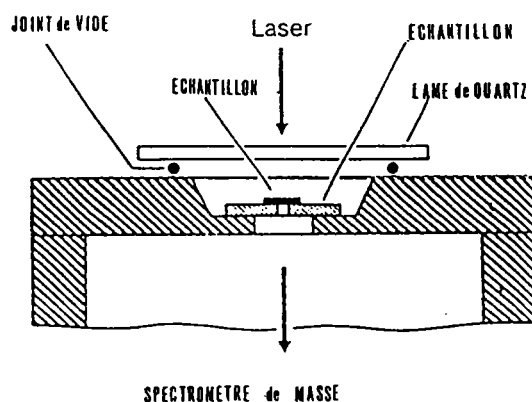


FIGURE 21 : Positionnement de l'échantillon sur la microsonde LAMMA 500 ([HEINEN (1984)]

L'échantillon peut être déplacé dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau laser au moyen de 2 vis micrométriques assurant un positionnement à 0,5 µm près [VOGT (1981)].

Pour analyser les ions formés lors de l'interaction laser-matière, il faut se placer en configuration "analyse". Un mouvement pneumatique permet de remplacer le système d'illumination de l'échantillon par une lentille ionique constituant le début du spectromètre de masse.

2.1.3 LE SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL

Le spectromètre de masse à temps de vol placé sur la microsonde LAMMA 500 est identique à celui de la microsonde LAMMA 1000. Son principe ne sera donc pas à nouveau décrit. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- tensions du spectromètre de masse, pour une analyse des ions positifs :

$$U_{\text{TOF}} = - 3000 \text{ V}$$

$$U_{\text{lens}} = - 960 \text{ V}$$

$$U_{\text{Reff}} = + 775 \text{ V}$$

$$U_{\text{cathode}} = - 6000 \text{ V}$$

- résolution de masse : voisine de 800

2.1.4 LE SYSTEME D'ACQUISITION ET TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE

Le signal analogique fourni par le spectromètre de masse à temps de vol est digitalisé au LSMCL à Metz par un enregistreur transitoire rapide (NICOLET) de 8 bits de résolution et de 200 MHz de fréquence (intervalle d'échantillonnage = 5 ns).

Cet instrument présente plusieurs fonctions, parmi lesquelles :

- moyenne de plusieurs spectres de masse
- calcul de surface (pic par pic)
- calcul d'intensité (pic par pic)
- mesure des temps de vol
- stockage des spectres de masse sur disquette
- impression des spectres de masse

Les spectres de masse peuvent ensuite être transférés sur un ordinateur disposant d'un logiciel permettant le calcul en une seule opération des intensités de tous les pics du spectre de masse ainsi que la mémorisation du spectre de masse résultant de ce calcul (intensité des pics en fonction du rapport masse/charge : m/e).

2.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE PAR MICROSONDE LAMMA 500

La microsonde LAMMA 500 fonctionne en configuration "transmission". Les ions sont extraits à 180° par rapport à la direction du faisceau laser incident : le laser doit donc "transpercer" l'échantillon, ce qui impose à celui-ci une faible épaisseur (environ 2 à 3 µm) et nécessite une préparation préalable à toute analyse.

Plusieurs techniques sont employées selon le type d'échantillon à analyser :

a - cas des poudres

Si elles sont suffisamment adhérentes, elles peuvent être directement déposées sur une grille en cuivre. Dans le cas contraire, la grille en cuivre est recouverte d'un mince film organique transparent (d'environ 0,1 μm d'épaisseur) sur lequel les poudres pourront être fixées. Cette méthode est simple à mettre en oeuvre et permet l'analyse de particules individuelles ; par contre, le film organique peut être ionisé ce qui crée alors des pics parasites dans le spectre de masse pouvant gêner l'analyse. [HEINEN (1979)]

b - cas des composés solubles

Ils peuvent être dissous dans un solvant. Une microgouttelette de la solution est déposée sur une grille en cuivre. Le solvant est ensuite évaporé, le produit à analyser se cristallise alors sur la grille.

c - cas des échantillons épais

- Echantillons d'épaisseur inférieure à 100 μm

Le laser est focalisé sur le bord de l'échantillon (au plus à 5 μm du bord). Les ions créés sont extraits par action de la tension accélératrice du spectromètre de masse. [KRIER (1987)]

- Echantillons d'épaisseur supérieure à 100 μm

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon en l'absence de champ électrique. La matière sublimée se dépose sur la lame de quartz. Elle peut être ensuite analysée selon la procédure habituelle : le laser est focalisé sur la matière en présence de champ électrique. Il est probable qu'avec cette méthode, les résultats obtenus ne soient pas tout à fait représentatifs de la composition de l'échantillon comme ils peuvent l'être dans le cas d'une analyse effectuée selon la procédure habituelle. En effet, la première sublimation peut provoquer un enrichissement de la matière redéposée en éléments les plus volatils. [DENOYER (1982)]

LINDNER et SEYDEL (1985) ont analysé des composés organiques par la méthode de désorption par onde de choc. Dans le cas d'un échantillon épais, ils ont montré que le faisceau laser Nd-YAG focalisé sur la face arrière de l'échantillon avec une forte irradiance (comprise entre 10^{10} et 10^{11} W/cm^2) provoque la désorption d'ions quasimoléculaires sans perforation de l'échantillon.

2.3 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA MICROSONDE LAMMA 500

- Matière ionisée par un faisceau laser => analyse de toutes sortes d'échantillons (conducteur ou isolant)
- Analyse d'échantillons minces => préparations d'échantillons
- Direction du faisceau laser perpendiculaire à la surface de l'échantillon => impacts symétriques
- Détection de tous les éléments (et leurs isotopes) du tableau périodique
- Résolution de masse voisine de 800

3 LA MICROSONDE LASER FTMS

La spectrométrie de Masse à Transformée de Fourier ("FTMS : Fourier Transform Mass Spectrometry"), également appelée Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique des Ions et à Transformée de Fourier ("FT-ICR-MS : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry") est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination des masses ioniques par mesure des fréquences cyclotroniques engendrées par un champ magnétique.

Les premiers équipements datent des années 1960, mais c'est surtout à partir de 1974 que s'est développée cette technique [COMISAROW (1974a) , (1974b)].

Il n'existe en France qu'une seule microsonde FTMS : elle a été conçue et réalisée par le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (LSMCL) de l'université de Metz en liaison avec la société NICOLET [MULLER (1989)].

3.1 PRINCIPE

[ASAMOTO (1988)] [COMISAROW (1985)] [MARSHALL (1985)] [RUSSELL (1986)]

Lorsqu'un ion est soumis à un champ magnétique uniforme, il adopte une trajectoire circulaire perpendiculaire à la direction de ce champ magnétique (fig. 22).

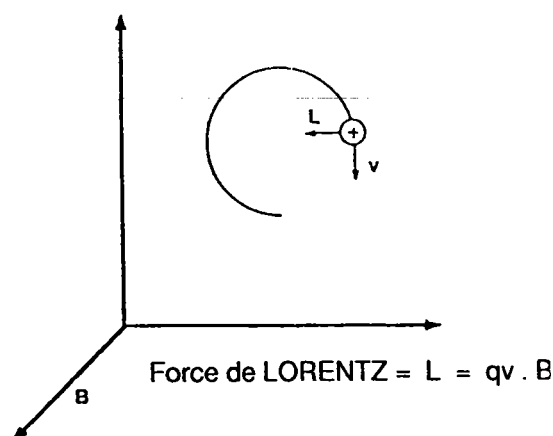


FIGURE 22 : Mouvement d'un ion soumis à un champ magnétique uniforme

La trajectoire circulaire résulte de l'action d'une force L , dénommée force de LORENTZ, due à l'action du champ magnétique. Elle agit perpendiculairement à la direction du mouvement de l'ion (direction du vecteur v) et à la direction du champ magnétique B .

Cette force de LORENTZ a pour expression :

$$L = q \cdot v \cdot B$$

avec : q = charge de l'ion

v = vitesse de l'ion

B = force du champ magnétique

L'ion est également soumis à une force centrifuge F qui a pour expression :

$$F = mv^2 / R$$

avec : m = masse de l'ion

R = rayon de la trajectoire circulaire

Le système, formé par l'ion en mouvement circulaire, est en équilibre. Nous avons donc l'égalité :

$$F = L$$

d'où :

$$q \cdot v \cdot B = mv^2 / R$$

ce qui nous donne la vitesse angulaire ω_c du mouvement circulaire de l'ion :

$$\omega_c = v / R = q \cdot B / m$$

La fréquence f du mouvement de l'ion est appelée fréquence cyclotronique naturelle ; elle a pour expression :

$$f = \omega_c / 2\pi \Rightarrow f = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{q \cdot B}{m} \quad (1)$$

L'équation (1) nous montre qu'un ensemble d'ions de masses différentes sera caractérisé par un ensemble de fréquences cyclotroniques f .

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en 2 étapes :

1 - excitation du mouvement cyclotronique

2 - détection du mouvement cyclotronique excité

3.1.1. EXCITATION DU MOUVEMENT CYCLOTRONIQUE

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire).

Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide.

Ce balayage en fréquence couvre presque toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ de 3 Tesla.

Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique E_K augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_K = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = m \cdot \omega_c^2 \cdot R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion.

Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est donc devenu cohérent et peut alors être détecté.

Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique ("ICR : Ion Cyclotron Resonance") ou excitation ICR.

Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée. Quand la résonance cyclotronique a pour but d'accélérer des particules, l'équipement utilisé est un cyclotron. Quand elle a pour but de déterminer la masse des ions, l'équipement utilisé est un spectromètre de masse à résonance ionique cyclotronique ("ICRMS : Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer") . [COMISAROW (1985)]

3.1.2 DETECTION DU MOUVEMENT CYCLOTRONIQUE COHERENT

Les ions, animés d'un mouvement orbital cohérent, sont confinés entre les 2 plaques d'une capacité.

Les ions, par exemple positifs, approchant une de ces 2 plaques, attirent les électrons. Continuant à se déplacer sur leur trajectoire, ils se rapprochent de la seconde plaque, opposée à la première, et attirent également les électrons sur cette surface : il y a alors création d'un courant alternatif (fig. 23).

Les 2 plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection de ce courant alternatif sous une forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif est converti en tension alternative $V(t)$ selon la relation :

$$V(t) = N \cdot q \cdot R / d \cdot C \cdot \cos(\omega_c t)$$

avec : N = nombre d'ions de masse m détectés
 q = charge des ions
 R = rayon de l'orbite circulaire des ions
 d = distance séparant les 2 plaques de la capacité
 C = valeur de la capacité
 ω_c = vitesse angulaire des ions
 t = temps de mesure

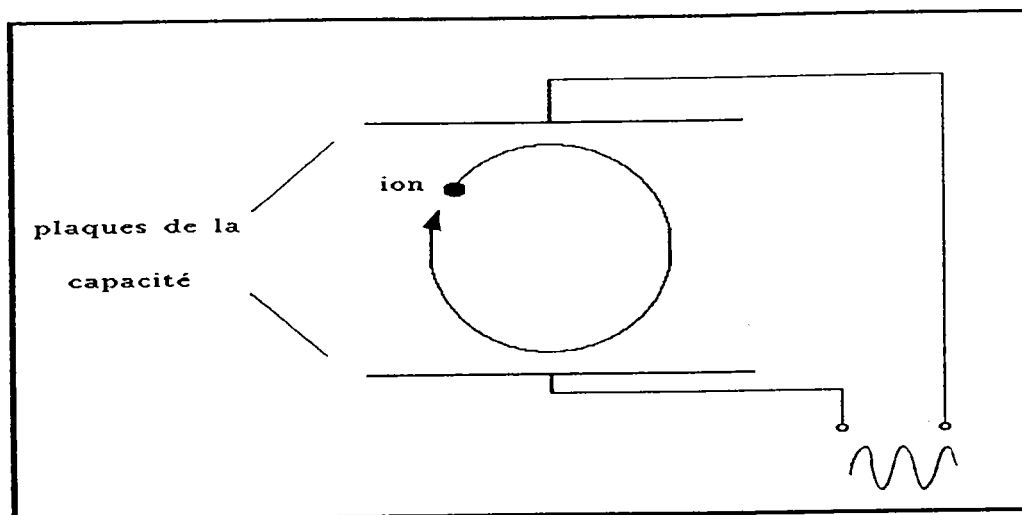


FIGURE 23 : Principe de détection des ions

Tous les ions de masse m donnée induisent une tension alternative $V_m(t)$. Un signal composite est ainsi obtenu, il a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m \cdot \cos(\omega_c \cdot t)$$

La transformée de Fourier permet de convertir ce signal en temps en signal en fréquence.

Chaque fréquence est ensuite associée à une masse par calibration.

Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée la tension du signal (proportionnelle au nombre d'ions d'une masse donnée) et en abscisse la masse des ions détectés.

3.2 DESCRIPTIF EXPERIMENTAL

La microsonde laser FTMS du LSMCL (fig. 24) est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal d'origine, ce prototype comporte les éléments originaux suivants : une nouvelle platine optique, une optique de focalisation et de visualisation, une double cellule modifiée ainsi qu'un micro-manipulateur insensible au champ magnétique [MULLER (1989)]. Il a permis par exemple l'étude d'un microcircuit électronique [PELLETIER (1989)].

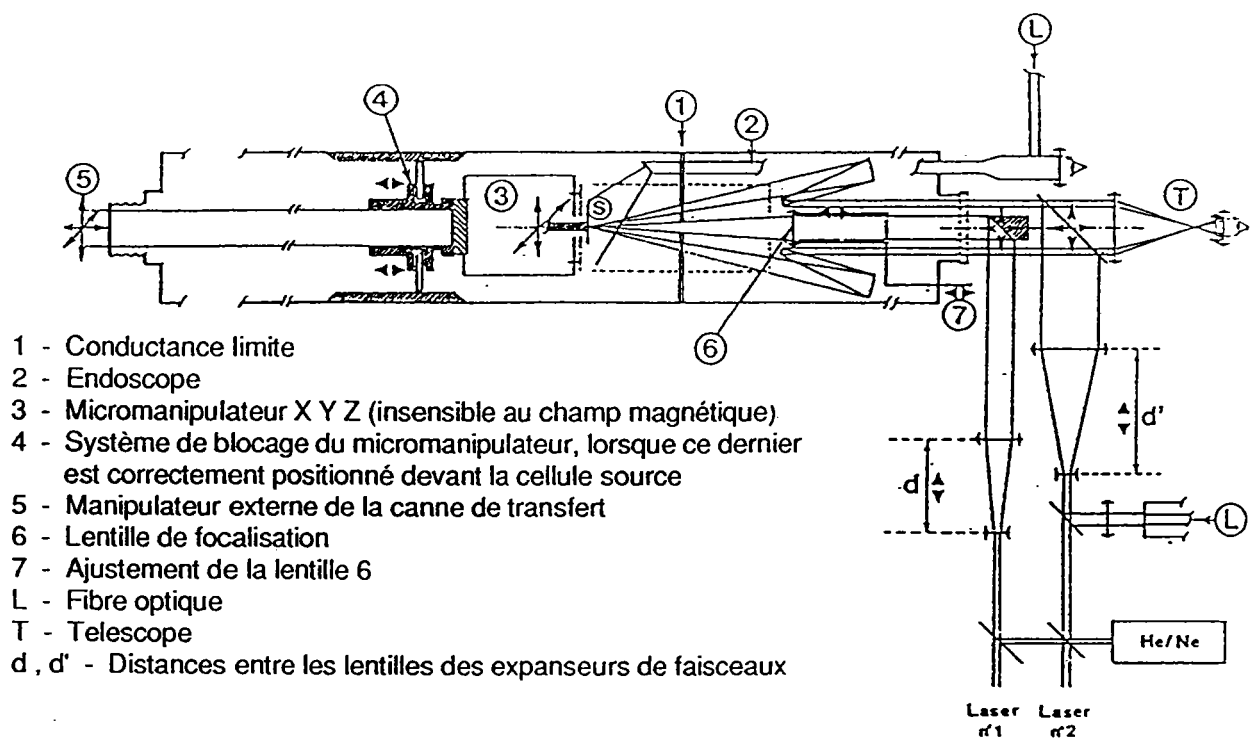


FIGURE 24 : Schéma de la microsonde laser FTMS (LSMCL - Metz)

3.2.1 LE DISPOSITIF LASER

Deux types de laser sont installés sur la microsonde FTMS 2000 :

- un laser excimère, pour ioniser l'échantillon
- un laser He-Ne, pour positionner précisément le laser excimère sur la zone d'échantillon à analyser.

La longueur d'onde du *laser excimère* dépend du mélange gazeux réalisé. Deux longueurs d'onde sont ainsi disponibles sur cet équipement :

- 249 nm (mélange gazeux : KrF)
- 193 nm (mélange gazeux : ArF)

Le faisceau laser est focalisé perpendiculairement sur la surface de l'échantillon (diamètre au plan focal = 5 μm), il fonctionne en mode impulsionnel (durée de l'impulsion laser : 20 ns). Il est possible de faire varier l'irradiance jusqu'à 10^{10} W/cm², la valeur de l'énergie déposée par le faisceau laser à la surface de l'échantillon étant mesurée par une cellule photoélectrique.

Le *faisceau laser He-Ne* (= 632 nm) fonctionne en mode continu. Il est colinéaire au laser excimère et est focalisé par le même système optique. Son diamètre sur la surface de l'échantillon est environ égal à 3 μm .

3.2.2 POSITIONNEMENT ET VISUALISATION DE L'ECHANTILLON

L'échantillon peut être déplacé selon les 3 directions X, Y et Z par des micromanipulateurs .

Une optique de Cassegrain inversée permet de visualiser la surface de l'échantillon avec un grandissement variant de 60 à 240 fois.

3.2.3 LA CELLULE "SOURCE-ANALYSE"

Cette cellule est composée elle-même de 2 cellules cubiques ayant une face commune (fig. 25).

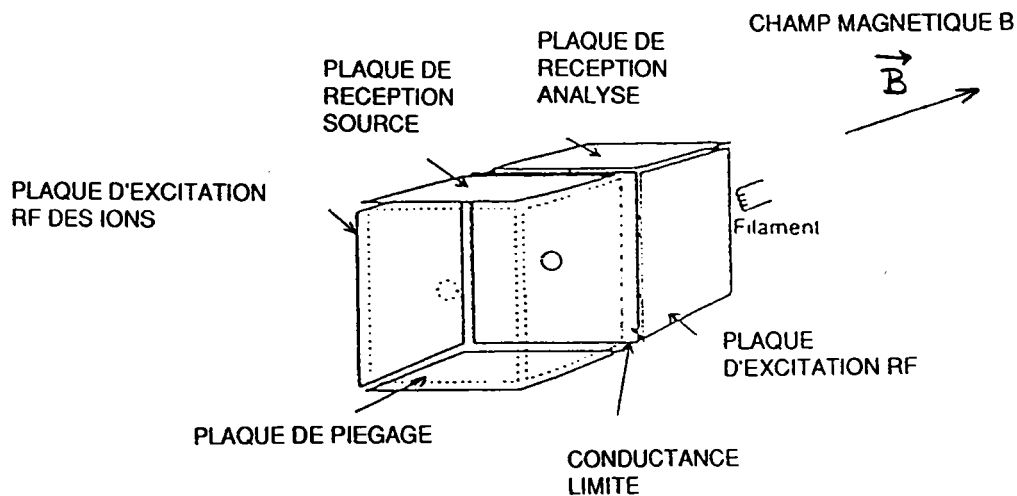


FIGURE 25 : Schéma de la cellule "source-analyse" de la microsonde FTMS 2000

Elle est placée entre les 2 pôles d'un aimant supraconducteur maintenu à une température de 4 Kelvin par 2 enceintes cryogéniques remplies l'une d'hélium liquide, l'autre d'azote liquide. Ce dispositif permet d'obtenir un champ magnétique B uniforme de 3,181 Tesla.

La double cellule où sont analysés les ions comprend une cellule source (lieu de création des ions) et une cellule analyse (lieu d'analyse des ions).

Chaque cellule a son propre système de pompage, ce qui permet d'atteindre des valeurs de pression différente dans les 2 cellules : la pression dans la région "source" est comprise entre 10^{-6} et 10^{-5} torr et elle est voisine de 10^{-9} torr dans la région "analyse".

Chaque cellule a la même configuration (fig. 26) : 3 paires de plaques isolées électriquement les unes par rapport aux autres constituent le système cubique. Chaque paire assure une fonction précise :

- les plaques de "PIEGEAGE" confinent les ions créés dans la cellule, par action d'un potentiel. Les ions se déplacent sur une orbite circulaire de très petit diamètre ($< 1 \mu\text{m}$) selon un mouvement incohérent
- les plaques d' "EXCITATION RF DES IONS" assurent le balayage en fréquence. les ions de même masse vont se déplacer selon un mouvement ordonné et sur une orbite de plus grand diamètre quant la fréquence appliquée entre en résonance avec leur fréquence cyclotronique.
- les plaques de "RECEPTION" récupèrent le signal (courant image)

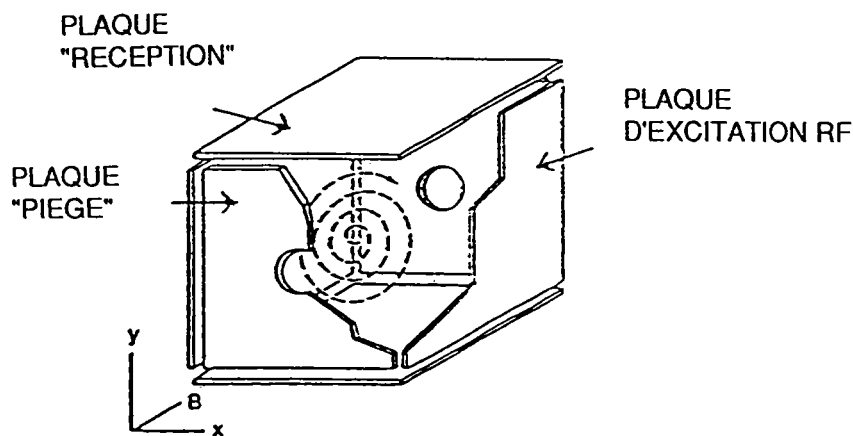


FIGURE 26 : Schéma d'une cellule de la microsonde FTMS 2000

3.3 PROCEDURE D'ANALYSE

Les ions, créés lors de l'interaction laser-matière, sont confinés dans la cellule source par action du potentiel appliqué sur les plaques de "PIEGEAGE" (ce potentiel est négatif pour piéger des ions négatifs et inversement). Les ions adoptent alors un mouvement de va-et-vient qui se poursuit tant qu'un potentiel est appliqué sur la plaque piège centrale (plaque délimitant les 2 cellules). Ce confinement des ions dans la cellule source pendant un certain temps (quelques secondes) favorise l'établissement d'équilibres chimiques entre les différentes espèces ionisées ce qui renforce leur stabilité.

Ensuite, le potentiel de la plaque centrale s'annule pour laisser passer une partie des ions dans l'autre cellule où la pression est nettement plus faible. Ils y sont confinés par application d'un potentiel sur les plaques de "PIEGEAGE". Un balayage en fréquence est alors communiqué aux ions par les plaques d' "EXCITATION RF DES IONS" pour augmenter le rayon de leur trajectoire cyclotronique. Le courant alternatif produit est, par la suite, détecté par les 2 plaques de "RECEPTION" formant une capacité.

Lorsque les ions sont peu stables (durée de vie brève), ils peuvent être directement analysés dans la cellule source selon le même processus, puisque la configuration dans les 2 cellules est identique.

Il est également possible de supprimer le signal de certains ions si celui-ci gêne le bon déroulement de l'analyse. Ceci est obtenu en transmettant plus longtemps que nécessaire les fréquences provoquant l'excitation de ces ions gênants : leur rayon de trajectoire augmente fortement et les ions sont alors perdus par collision sur les parois de la cellule.

3.4 CARACTERISTIQUES DE LA MICROSONDE LASER FTMS DE METZ

- Résolution de masse élevée

La caractéristique la plus importante de cette microsonde laser est sans nul doute son excellente résolution de masse : $m / \Delta m = 50000$ pour un impact laser, ce qui rend possible l'interprétation très précise de tous les pics du spectre de masse.

Le spectre de masse représenté sur la figure 27 illustre cette performance. L'échantillon analysé est une tranche de silicium dopé au phosphore. Il a été possible de séparer des ions de masses très voisines, notamment dans le domaine de masse suivant :

ions détectés	masse/charge
SiCO ⁺	55,968842
SiN ₂ ⁺	55,983075
SiCH ₂ N ⁺	55,995651
SiC ₂ H ₄ ⁺	56,008227
C ₃ H ₆ N ⁺	56,050024
C ₄ H ₈ ⁺	56,0626
SiN ₂ H ⁺	56,9909
C ₃ H ₅ O ⁺	57,03104
C ₄ H ₉ ⁺	57,070425

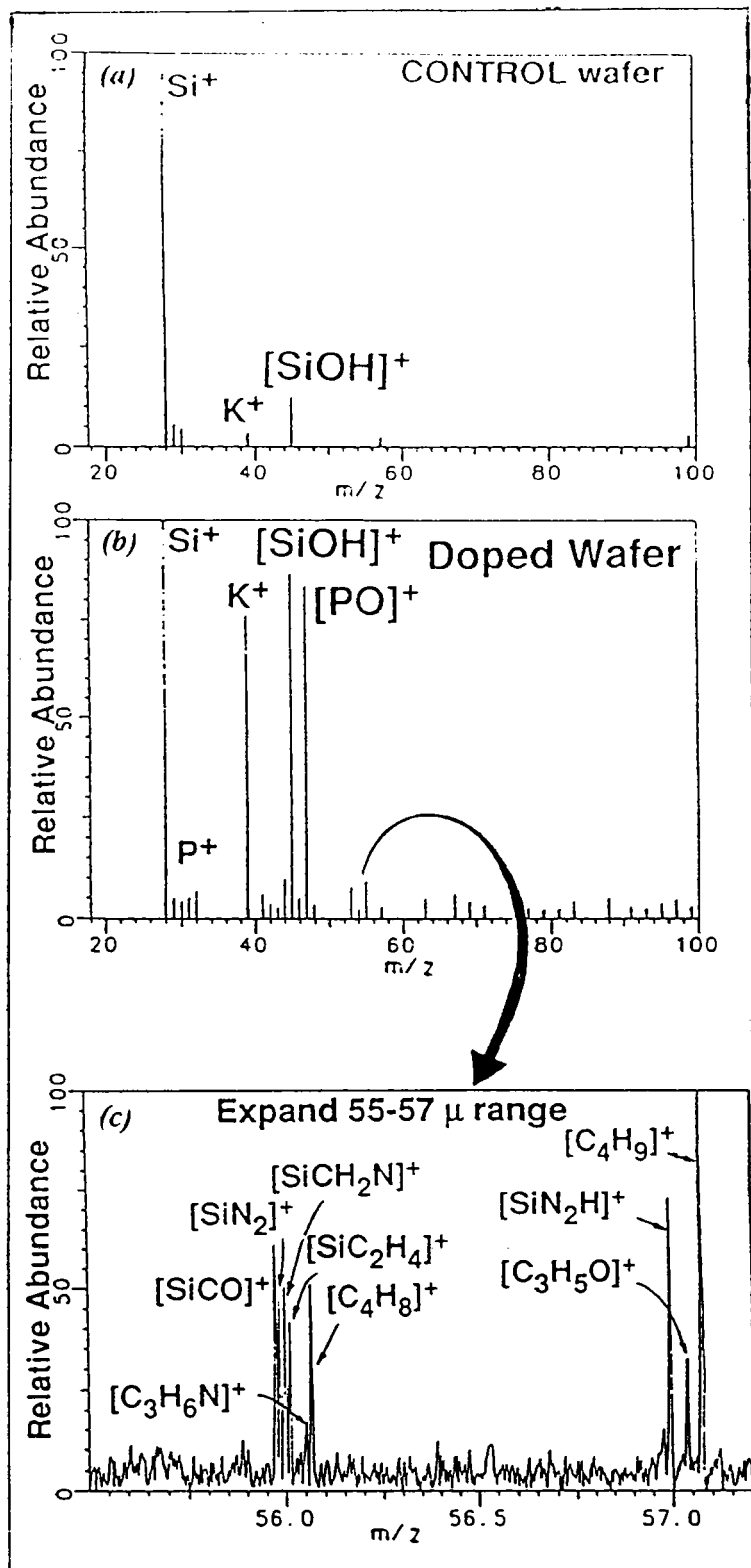


FIGURE 27 : Analyse par microsonde FTMS d'une tranche de silicium (a) et d'une tranche de silicium dopé au phosphore (b). La figure (c) est une vue agrandie de la figure (b) dans un domaine de rapport "masse/charge" compris entre 55 et 57.

La figure 28 montre une application de la microsonde FTMS dans le domaine de l'analyse organique. La nature chimique de la contamination d'une tranche de silicium a pu être parfaitement déterminée par l'aspect similaire des spectres de masse issus de cette tranche contaminée et du contaminant suspecté (coïncidence des pics majoritaires).

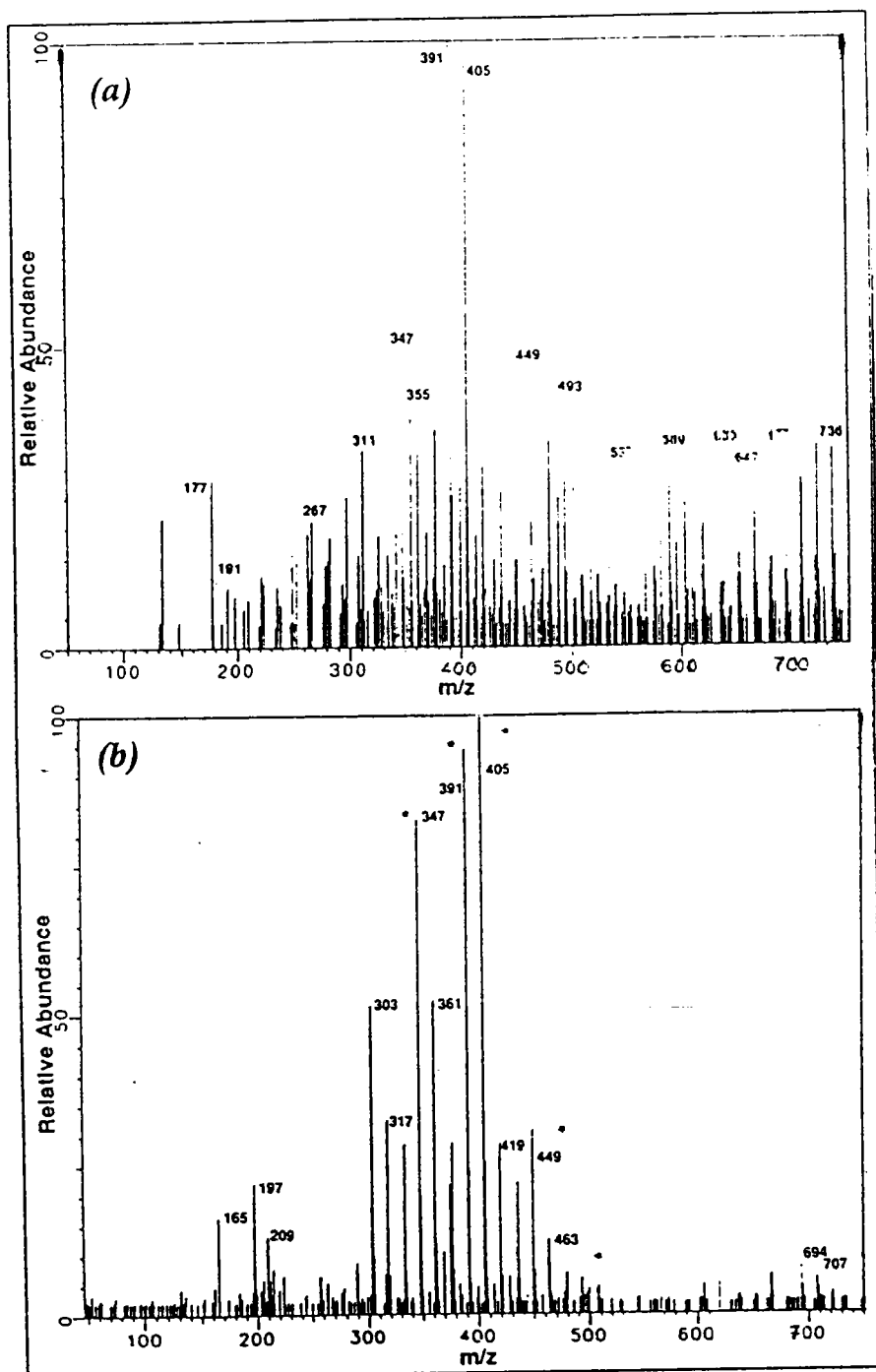


FIGURE 28 : (a) Spectre de masse d'ions positifs d'un surfactant (alcool polyéthylène) obtenu par microsonde laser FTMS
(b) Spectre de masse d'ions positifs d'une tranche de silicium contaminée obtenu par microsonde laser FTMS

- Possibilité d'éjection sélective des ions

Comme cela a été mentionné au paragraphe précédent, il est possible avec cette microsonde laser de "perdre" certains ions en les faisant entrer en collision avec les parois de la cellule. Ceci peut se révéler intéressant dans le cas d'une analyse où certains ions, ayant le même rapport masse/charge que d'autres, empêchent alors une interprétation précise des résultats.

- Choix entre plusieurs longueurs d'onde (2 dans le cas d'un laser excimère)

- Analyse de tous les ions positifs ou négatifs de $Z > 18$ pour un champ de 3 Tesla

Cette limitation de détection, concernant les ions de faible masse, est due au fait que la fréquence cyclotronique d'un ion est inversement proportionnelle à sa masse. Pour détecter des ions de faible masse, il faudrait donc appliquer des fréquences très élevées ce qui est très difficilement réalisable avec les générateurs de fréquences disponibles sur le marché.

- Irradiation de la surface par le laser avec un angle de 90° => symétrie du point d'impact et surtout possibilité de conduire l'érosion laser à très courte longueur d'onde.

CHAPITRE IV :

APPLICATIONS DES MICROSONDES LASER

Le champ d'application de cette technique d'analyse de surface est extrêmement vaste compte-tenu des caractéristiques instrumentales des microsondes laser, à savoir : la possibilité d'analyser toute sorte d'échantillon combinée à la visualisation au microscope et à la détection simultanée de tous les composés (éléments ou molécules) présents, même sous forme de traces, dans l'échantillon analysé.

Ainsi, la microsonde laser est utilisée dans les domaines de la biologie, de la médecine, de la géologie, de la métallurgie, de la micro-électronique ainsi qu'en recherche sur l'environnement, en chimie minérale et organique.

Plusieurs publications font le point sur cette diversité d'applications :

- CONZEMIUS (1980)
- KAUFMANN (1982) ,(1989)
- VERBUEKEN (1985) , (1988)
- MOENKE-BLANKEBURG (1989)
- Conférences : Proceedings of the 1st LAMMA Symposium (1980)
Proceedings of the 2nd LAMMA Symposium (1983)
Proceedings of the 3rd LAMMA Symposium (1986)

Les quelques exemples d'applications cités dans la suite de ce paragraphe ne représentent qu'une faible partie de tout le travail accompli à ce jour avec cette technique, mais ils démontrent néanmoins tout son intérêt analytique ainsi que sa diversité d'utilisation.

1 APPLICATIONS BIOLOGIQUES

- * Etude de l'accumulation de métaux lourds dans des micro-organismes (par exemple, étude de l'accumulation du plomb dans les algues - [LORCH (1981)])
- * Etude de la composition organique des microlichens [MATHEY - (1981)]
- * Caractérisation d'acides aminés [SCHILLER - (1981)]

2 APPLICATIONS EN MEDECINE

- * Bactériologie : mesures quantitatives de sodium et de potassium dans des bactéries [SEYDEL (1981)]
- * Cytologie : Etude de la répartition cellulaire du lithium dans diverses régions du système nerveux central [WECHSUNG (1983)]
- * Détermination de la quantité de fluor dans les dents [WECHSUNG (1983)]
- * Détermination de la distribution du calcium dans les cellules photoréceptrices de la rétine [SCHRODER (1980)]

3 APPLICATIONS GEOLOGIQUES

- * Identification de la nature chimique d'inclusions dans le quartz [ELOY (1983)]
- * Gémologie : détection d'éléments en trace dans des pierres précieuses pour déterminer leur origine [WECHSUNG (1983)]

4 APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DE LA METALLURGIE

- * Détermination du degré d'oxydation du chrome dans des poussières issues de fumées de soudage pour calculer le taux de chrome VI (composé toxique et cancérigène) [POITEVIN (1989)]
- * Détermination de la composition chimique d'inducteurs de corrosion de tôles en acier [KRIER (1987)]

5 APPLICATIONS EN MICRO-ELECTRONIQUE

- * Identification de microparticules de contamination inorganique [HEINEN (1984)]
- * Identification de dépôt organique [SCHMIDT (1987)]
- * Analyse de micro-circuit [PELLETIER (1989)]

6 RECHERCHE EN ENVIRONNEMENT

- * Identification des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ("HAP") issus de l'environnement sidérurgique [BALASANMUGAM (1986)]
- * Etude d'aérosols marins : caractérisation de composés inorganiques d'ammonium, influençant le cycle de l'azote [OTTEN (1986)]
- * Etude d'aérosols atmosphériques [SURKYN (1982) , BRUYNSEELS (1984)]
- * Détermination de la nature chimique des poussières issues d'une mine de charbon (corrélation avec les phénomènes pathologiques observés) [WECHSUNG (1983)]

7 APPLICATIONS EN CHIMIE MINERALE

- * Analyse d'impuretés minérales dans des alliages de fer-titane [HAMER (1981)]
- * Caractérisation de différents sels de calcium [BRUYNSEELS (1983)]

8 APPLICATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

- * Caractérisation de polymères par détermination des spectres de masse caractéristiques [WECHSUNG (1983) , HERCULES (1988)]
- * Identification de dépôts organiques sur des tôles présentant un refus d'étamage [KRIER (1987)]
- * Caractérisation de composés organiques cycliques [BYRD (1986)]

CHAPITRE V : AMELIORATIONS APORTEES A LA MICROSONDE LASER LAMMA 1000

1 - INTRODUCTION

Le but de ce travail étant de mettre au point une méthode d'analyse semi-quantitative par microsonde laser, il nous est apparu nécessaire d'améliorer les 2 points suivants :

- la reproductibilité des analyses
- le traitement informatique des résultats.

En microsonde laser LAMMA 1000, plusieurs paramètres peuvent affecter la reproductibilité des analyses. Ils peuvent être classés en 2 catégories selon l'influence qu'ils ont sur le nombre d'ions émis ou sur le nombre d'ions détectés.

Le nombre d'ions émis lors de l'interaction laser-matière peut fluctuer, malgré des conditions expérimentales identiques d'un impact laser à un autre, selon :

- le positionnement de la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif laser
- la reproductibilité des impulsions du faisceau laser.

Quant aux nombres d'ions détectés, les variations observées peuvent provenir :

- du spectromètre de masse à temps de vol
- du système d'acquisition des spectres de masse (enregistreur transitoire rapide).

Une analyse semi-quantitative par microsonde laser nécessite l'accumulation de résultats dans des conditions expérimentales identiques et leur traitement par des méthodes statistiques : le besoin d'outils informatiques est donc particulièrement requis sur cette technique.

Nous avons donc essayé d'apporter des améliorations sur ces différents points, ce qui nous a conduit à modifier et même, parfois à remplacer certaines pièces de la microsonde LAMMA 1000. Les modifications apportées à cet équipement vont maintenant être décrites.

2 - RECHERCHE D'UNE MEILLEURE REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

2.1 MODIFICATIONS INSTRUMENTALES AMELIORANT LE POSITIONNEMENT DE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON DANS LE PLAN FOCAL DU FAISCEAU LASER FOCALISE

L'échantillon à analyser est placé sur une platine qui permet son déplacement selon les 3 directions. Un système optique permet de visualiser sa surface : lorsque celle-ci apparaît nettement, elle se trouve alors automatiquement dans le plan de focalisation du faisceau laser. En effet, par construction , le plan focal de l'objectif de visée du système optique coïncide avec le plan focal de l'objectif de focalisation du faisceau laser.

2.1.1 REMPLACEMENT DE L'OBJECTIF DE VISEE

Le tableau suivant résume les caractéristiques des 2 objectifs : celui d'origine et le nouveau.

Caractéristiques	Objectif d'origine	Nouvel objectif
Marque	LEITZ	LEITZ
Grandissement	x 25	x 50
Distance focale	6 mm	4 mm
Ouverture numérique	0,2	0,65
Profondeur de champ	$\pm 6 \mu\text{m}$	$\pm 2 \mu\text{m}$

L'amélioration apportée est très nette :

- avec l'objectif d'origine, seules les particules d'un diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ étaient visibles
- avec le nouvel objectif, nous voyons distinctement 2 traits de $0,8 \mu\text{m}$ d'épaisseur distants de $0,8 \mu\text{m}$ et nous pouvons voir un trait de $0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur (2 traits distants de $0,5 \mu\text{m}$ ne peuvent être séparés, ce qui est normal compte-tenu que le pouvoir séparateur de l'oeil est de $0,7 \mu\text{m}$).

La profondeur de champ a été également considérablement améliorée (d'un facteur 3).

Cet objectif présente en plus un autre avantage, lié à sa valeur d'ouverture numérique, qui est 3 fois plus grande que celle de l'objectif d'origine. Cette caractéristique permet d'obtenir une image de l'échantillon bien lumineuse sans avoir à changer le système d'illumination (composé de lampes à incandescence de 15 Watts).

Ainsi, avec le nouvel objectif, les caractéristiques suivantes ont été améliorées : résolution, profondeur de champ et éclaircissement. La surface de l'échantillon est donc maintenant positionnée beaucoup plus précisément qu'elle ne l'était avant.

2.1.2 DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE PLATINE DE DEPLACEMENT D'ECHANTILLONS

Le tableau suivant résume les caractéristiques des 2 platines :

Caractéristiques	Platine d'origine	Nouvelle platine
Principe du déplacement	mécanique	moteurs piézoélectriques
courses sur les axes	X = 70 mm Y et Z = 50 mm	X et Y = 50 mm Z = 25 mm
Précision des déplacements	de l'ordre du micron	pas de 40 Angstrom
Lecture des déplacements : principe axes concernés précision	verniers X, Y et Z 25 µm	encodeur optique Z 0,1 µm
Caractéristiques diverses		Mise en mémoire d'une position de référence Retour automatique à cette position Déplacements par pas d'amplitude déterminée

Avec la platine d'origine (fig. 29), le déplacement de l'échantillon est assuré d'une manière mécanique : pour chacun des axes, la pièce-support du porte-échantillon se déplace sur une tige filetée mise en rotation par un manipulateur externe. Au cours du temps, une usure de ces différentes pièces mécaniques s'est produite. Il en résulte une perte importante de précision dans le déplacement de l'échantillon selon les 3 directions, rendant très imprécise toute analyse.

Sur la nouvelle platine, le déplacement de l'échantillon est assuré par des moteurs piézoélectriques (BURLEIGH) composé chacun de 3 céramiques. L'application de potentiels sur celles-ci les fait se déformer (principe du phénomène piézoélectrique). La céramique centrale se contracte puis se détend selon l'axe de déplacement et les céramiques situées de part et d'autre de la céramique centrale selon une direction perpendiculaire à cet axe. Il en résulte un déplacement par translation de la pièce composée des 3 céramiques(fig. 30). La précision (résolution mécanique) est de 40 Angstrom (valeur d'un pas de déplacement de la céramique centrale). Trois tables équipées chacune d'un moteur piézoélectrique ont été assemblées pour former la platine, ce qui permet ainsi d'obtenir un déplacement micrométrique de l'échantillon selon les 3 directions (fig. 31).

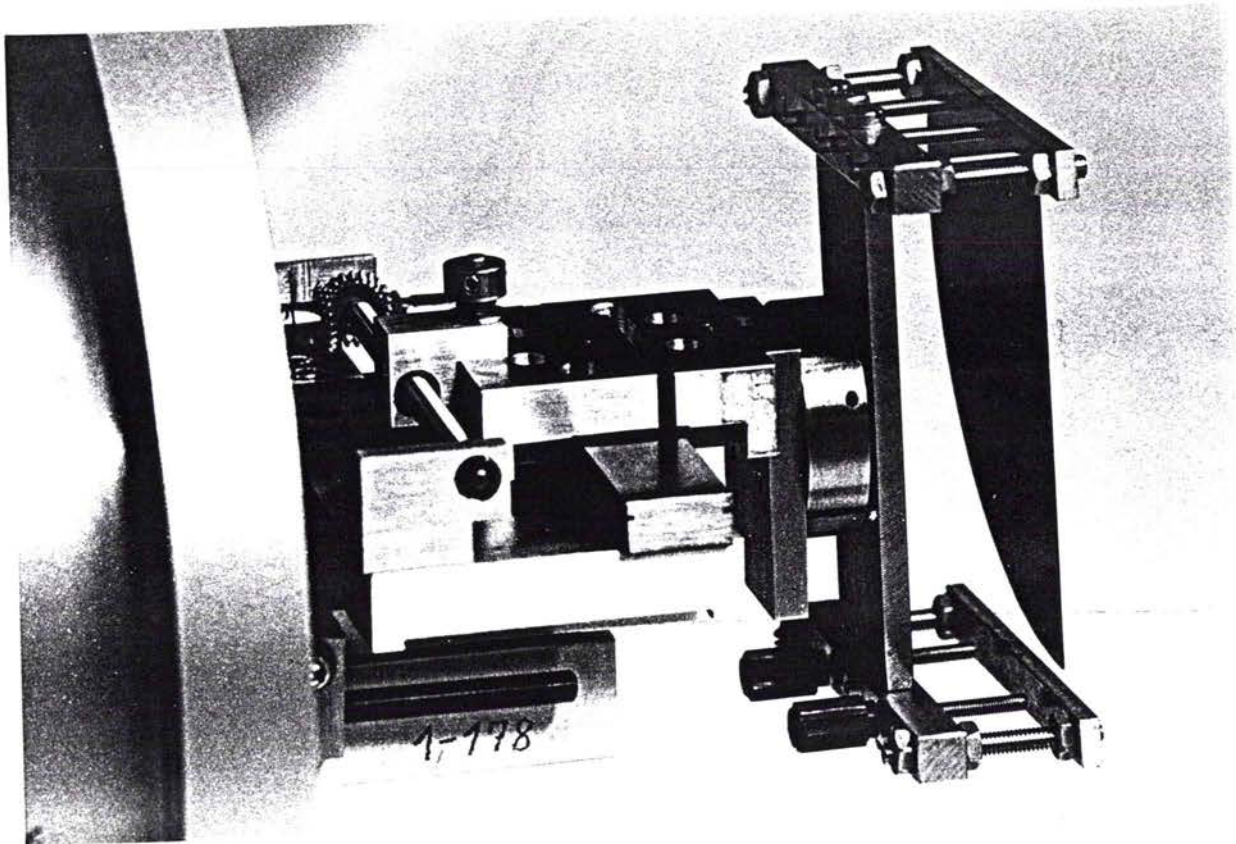


FIGURE 29 : Platine de déplacement d'échantillon d'origine

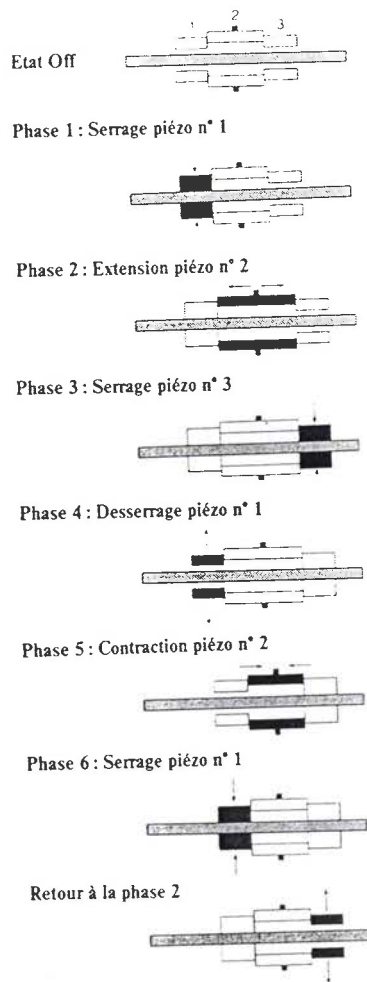


FIGURE 30 : Principe de fonctionnement d'un système de microdéplacement par moteur piézoélectrique (BURLEIGH)

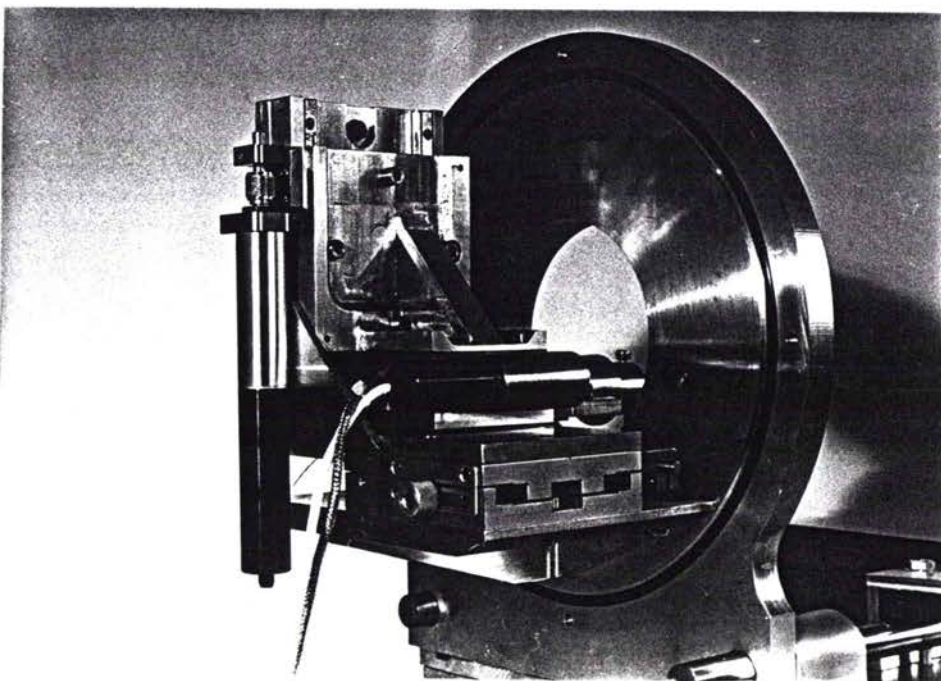
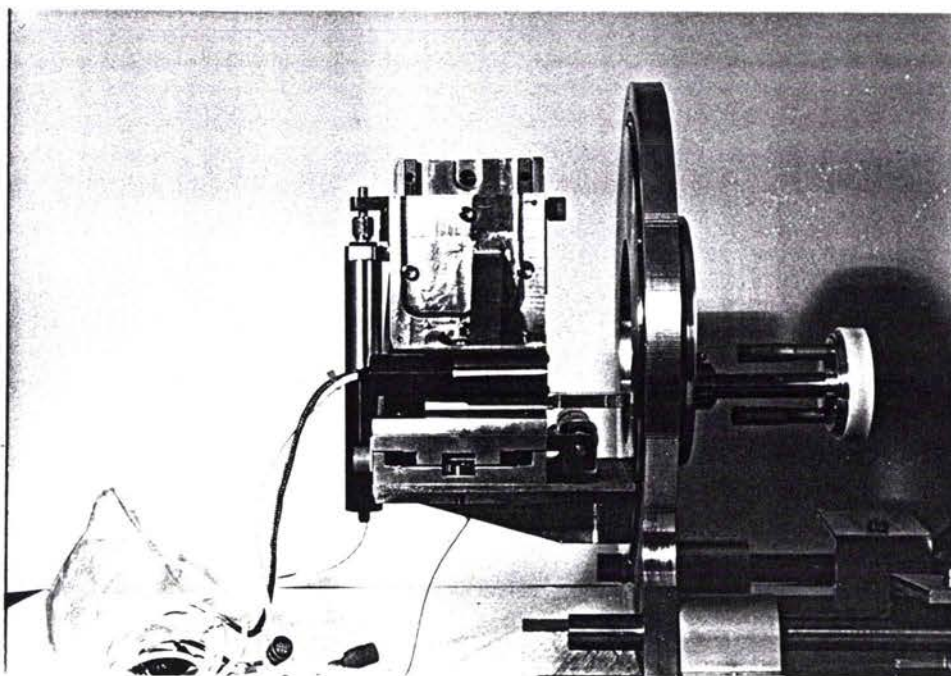


FIGURE 31 : Nouvelle platine de déplacement d'échantillon

La mesure des déplacements s'effectue par encodeur optique. L'encodeur optique utilisé compte les franges d'interférence produites par un interféromètre de Moiré. Ainsi, nous pouvons obtenir la mesure relative des déplacements des moteurs piézoélectriques.

Compte-tenu de la place disponible pour l'installation de la platine sur la microsonde LAMMA 1000 un seul encodeur optique a pu être placé. Nous avons décidé de l'attribuer à la direction Z (direction de focalisation du faisceau laser) de manière à connaître précisément tout déplacement de l'échantillon par rapport à sa position de référence (définie comme étant la position en Z où la surface de l'échantillon coïncide avec le plan focal de l'objectif laser). Nous pouvons ainsi avec cet encodeur optique avoir une lecture du déplacement sur l'axe Z à 0,1 μm près.

L'ensemble, composé par les tables équipées des moteurs piézoélectriques et par l'encodeur optique, est placé dans une enceinte permettant de maintenir une pression voisine de 10^{-6} torr dans la chambre d'analyse de la microsonde LAMMA 1000 (fig. 32).



FIGURE 32 : Nouvelle platine de déplacement d'échantillons (moteurs, enceinte à vide, unité de commande et manipulateur externe)

Les moteurs piézoélectriques BURLEIGH fonctionnent aussi bien à la pression atmosphérique que sous vide. Néanmoins, il faut absolument éviter de les faire fonctionner dans un domaine de pression compris entre la pression atmosphérique et 10^{-3} torr sous peine de dommages irréparables par création d'arcs électriques. Afin d'éviter tout problème, la platine montée sur la microsonde LAMMA 1000 de Corbeil dispose d'un système de sécurité, placé sur le système de déclenchement du vide, bloquant automatiquement le fonctionnement des moteurs tant que la pression dans la chambre d'analyse n'a pas atteint soit la pression atmosphérique soit au moins 10^{-5} torr.

Les commandes de déplacement de la platine sont rassemblées à l'extérieur de la chambre d'analyse sur un boîtier, qui offre comme possibilités (fig. 32) :

- la sélection d'une direction de déplacement de la platine
- la variation continue de la vitesse de déplacement (de 4 nm/sec à 2 mm/sec).

Les mesures effectuées par l'encodeur optique s'affichent sur un appareil de contrôle qui présente les fonctions suivantes :

- mise en mémoire d'une position de référence
- possibilité de retour automatique à cette position
- déplacement par pas d'amplitude déterminée.

L'amélioration apportée par cette platine de déplacement micrométrique est indéniable : elle permet maintenant de positionner très précisément l'échantillon suivant chacune des 3 directions ce qui est absolument essentiel dans une industrie telle que celle des semi-conducteurs où les dimensions des motifs sont de plus en plus réduites.

2.1.3 DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU PORTE-ECHANTILLON

Suite à une première étude semi-quantitative réalisée sur la microsonde LAMMA 1000, il nous est apparu utile de modifier le porte-échantillon. Cette modification s'est réalisée en 2 étapes.

Sur le porte-échantillon d'origine (fig. 29), l'échantillon est maintenu entre une barre de fixation et des vis. Sa mise en place est délicate car elle s'effectue sans pouvoir retirer le porte-échantillon de la platine. De plus, compte-tenu des dimensions (variables) des échantillons analysés, il arrive très souvent que l'échantillon ne soit fixé que par un seul de ses côtés. De ce fait, sa surface ne peut être rigoureusement dans le plan XY (plan perpendiculaire à la direction du spectromètre de masse à temps de vol) ce qui implique un repositionnement de la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif laser à chaque déplacement en X ou en Y de l'échantillon. Il est évident que cela a une grande influence sur la reproductibilité des résultats.

Nous avons donc conçu un nouveau porte-échantillon (fig. 33) qui présente la particularité de maintenir l'échantillon sur toute sa surface. Ce porte-échantillon peut être désolidarisé à tout moment de la platine et posé à plat sur une support spécialement conçu à cet effet (fig. 34). La mise en place de l'échantillon se fait alors facilement puisqu'il est en position horizontale.

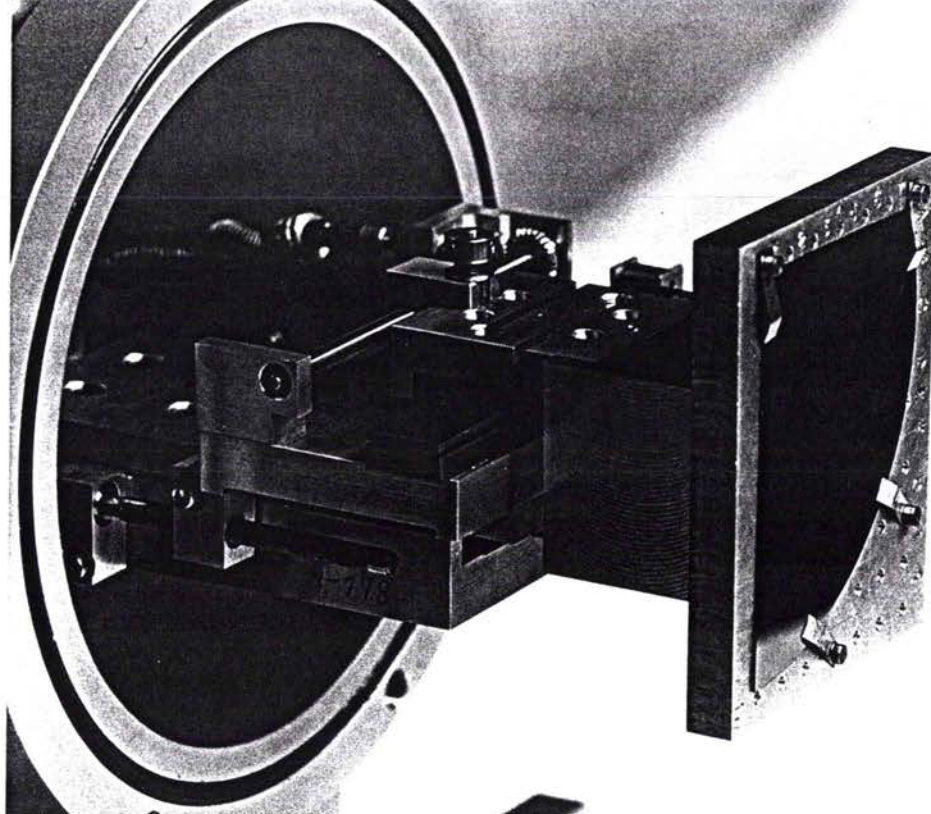


FIGURE 33 : Nouveau porte-échantillon de la microsonde LAMMA 1000

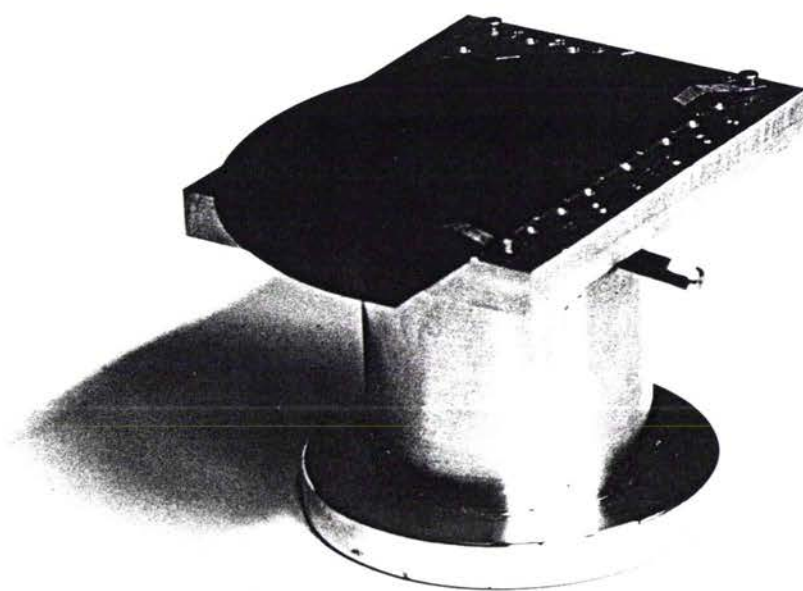


FIGURE 34 : Porte-échantillon sur son support

Par la suite, avec le développement de la nouvelle platine, un deuxième porte-échantillon a été mis au point (fig. 35). Il est de forme circulaire et de dimensions telles (diamètre : 8 cm) qu'il ne heurte jamais une paroi de la chambre d'analyse. Pour positionner l'échantillon, il peut être très facilement retiré de la platine et posé sur le même support que celui du porte-échantillon précédent. Enfin, et c'est sa particularité essentielle, il est muni de 2 vis micrométriques permettant un ajustement précis (à $1\text{ }\mu\text{m}$ près) de la perpendicularité de la surface de l'échantillon par rapport à la direction du spectromètre de masse à temps de vol.

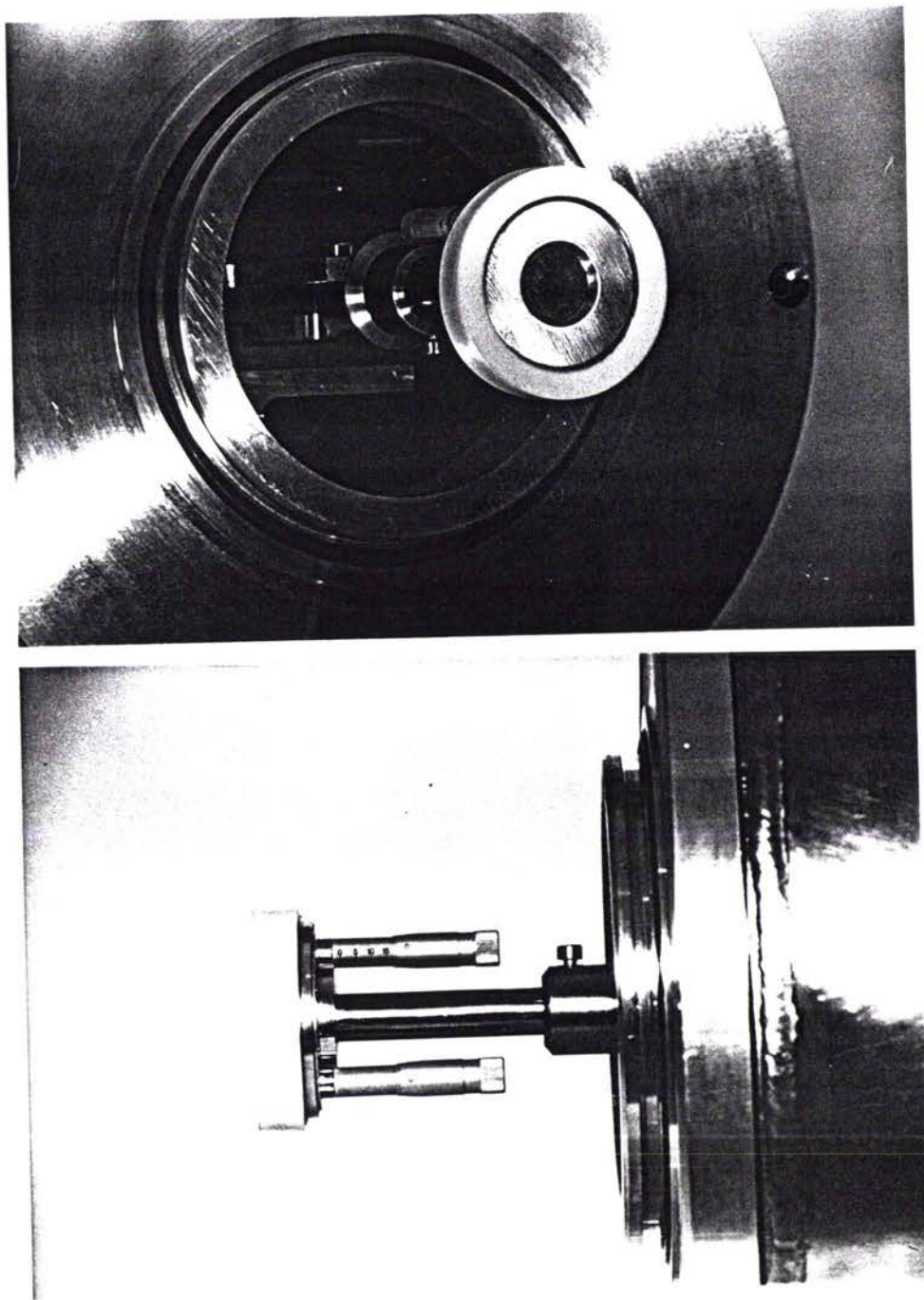


FIGURE 35 : Nouveau porte-échantillon de la microsonde LAMMA 1000
(a) vue de face
(b) vue de profil

2.1.4 INSTALLATION D'UN LASER He-Ne

Le rôle de ce deuxième laser placé sur la microsonde LAMMA 1000 est double :

- 1°) il doit permettre de positionner plus précisément la surface de l'échantillon dans le plan focal du faisceau laser Nd-YAG
- 2°) il doit permettre de déterminer la position du faisceau laser Nd-YAG sur l'échantillon avant que l'impact laser ait lieu.

Le laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) délivre un faisceau lumineux en continu de 0,5 mW de puissance.

Il a été choisi de faire passer le faisceau laser He-Ne au travers soit de l'objectif de visée soit de l'objectif laser. Cette deuxième solution n'a pas été retenue pour les raisons suivantes :

(Pour une meilleure compréhension de ce qui va suivre, il faut se souvenir que sur la microsonde LAMMA 1000, l'objectif laser fait un angle de 45° avec la surface de l'échantillon et l'objectif qui sert à la visualisation de l'échantillon un angle de 90° par rapport à cette surface).

Selon l'état de surface de l'échantillon analysé, 2 cas peuvent se produire :

- si la surface de l'échantillon est diffusante, le faisceau laser He-Ne est réfléchi dans toutes les directions : une fraction de ce rayonnement est repris par l'objectif de visée. Le spot laser "He-Ne" apparaît alors très diffus
- si la surface de l'échantillon est très réfléchissante (de type "miroir"), comme c'est le cas pour le silicium par exemple, le faisceau laser He-Ne est réfléchi avec un angle de 90° par rapport à la direction du faisceau laser incident : il est alors impossible de visualiser le spot rouge de ce laser sur l'échantillon avec l'objectif de visée tel qu'il est placé dans la chambre d'analyse.

Le déplacement de l'objectif de visée ne pouvant pas être raisonnablement envisagé sans une modification importante de la configuration de la chambre d'analyse, nous avons opté pour la solution qui consiste à faire passer le laser He-Ne par l'objectif de visée. Celui-ci étant placé à 90° par rapport à la surface de l'échantillon, le faisceau réfléchi a la même direction que le faisceau incident : le spot rouge du laser He-Ne est donc bien visualisé par cet objectif.

Le faisceau laser He-Ne est placé à côté de la lampe à incandescence assurant l'illumination de l'échantillon et suit le même trajet optique pour être finalement focalisé sur la surface de l'échantillon (fig. 36). Pour déterminer précisément la position du plan focal du laser Nd-YAG, il faut que le spot rouge du laser He-Ne sur l'échantillon dans cette position soit minimal ainsi tout déplacement en Z de l'échantillon provoquera une augmentation caractéristique du diamètre de ce spot et signifiera que la surface de l'échantillon n'est plus dans le plan focal de l'objectif laser.

Pour obtenir un diamètre de spot d'environ 1 à 2 μm sur la surface de l'échantillon se trouvant dans le plan focal, il faut placer devant le laser He-Ne un agrandisseur de faisceau puis un système optique achromatique convergent. Avec cette configuration, le diamètre du faisceau laser passe de 0,6 mm (à la sortie du laser) à environ 1 μm (sur l'échantillon, au plan focal).

La puissance du laser He-Ne est atténuée par un ensemble optique constitué d'un filtre de densité de 0,2 % de transmission et d'un analyseur de polarisation de manière à ce que l'observation du spot rouge de ce laser sur l'échantillon ne présente aucun danger pour l'expérimentateur.

L'amélioration apportée par ce laser He-Ne est importante : il permet de positionner très précisément la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif laser et il donne la position exacte du laser Nd-YAG sur la surface de l'échantillon avant l'analyse. La conséquence de cette modification sur la qualité des analyses "LAMMA" est donc indéniable.

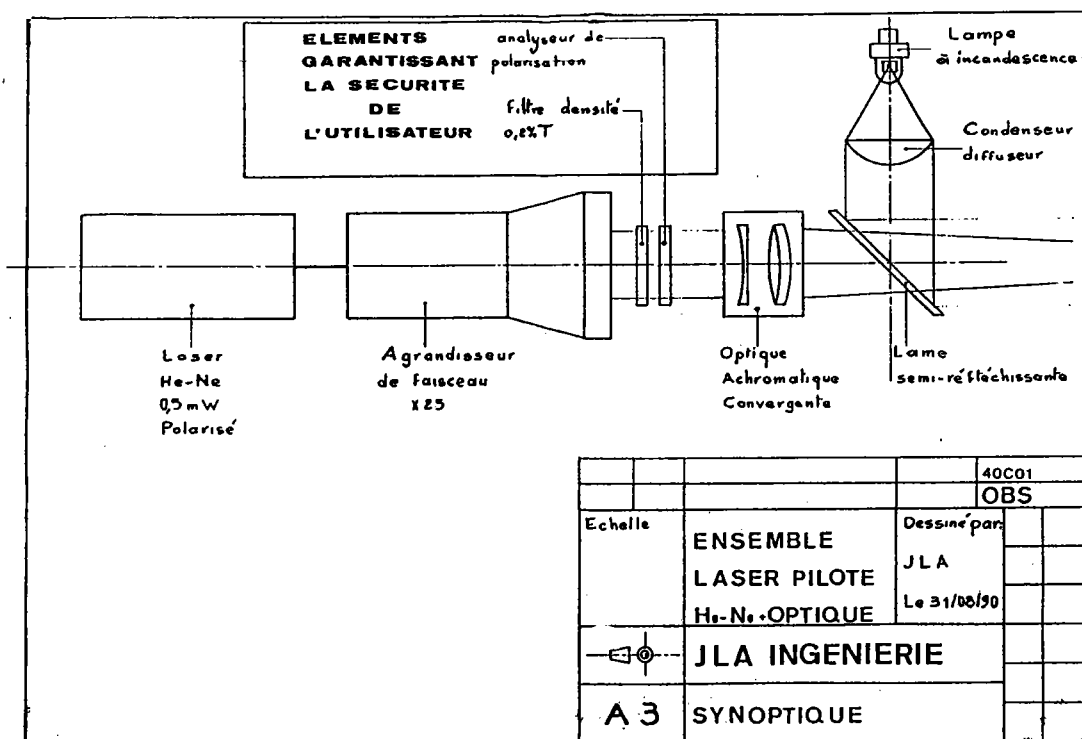


FIGURE 36 : Installation d'un laser He-Ne sur la microsonde LAMMA 1000

2.2 ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DES IMPULSIONS LASER

Il paraît évident que la reproductibilité des résultats dépend en 1^{er} lieu de la reproductibilité des caractéristiques des impacts laser sur l'échantillon. Il nous est donc apparu nécessaire d'avoir une information sur la répartition radiale de l'intensité du faisceau laser de manière à savoir si cette valeur fluctuait dans le temps.

Dans la cavité résonnante du faisceau laser, plusieurs régimes stationnaires d'oscillation d'ondes électro-magnétiques peuvent s'établir. On distingue alors les modes d'oscillation transversales et longitudinales. Lorsque ces 2 modes coexistent, la cavité est dite multimode ainsi que le faisceau de radiations quittant cette cavité par un de ces miroirs. Cependant, l'introduction d'un diaphragme dans l'axe de la cavité optique permet de sélectionner un seul mode transverse. Dans ce cas, l'orientation des vecteurs champ électrique et magnétique de l'onde électro-magnétique étant perpendiculaire à son axe de propagation, la cavité optique et le faisceau émis sont dits monomode TEM₀₀. Le choix d'une cavité monomode ou multimode a une conséquence directe sur les effets de l'interaction laser-matière, il est donc important de savoir dans quel régime se situe le faisceau laser de la microsonde LAMMA 1000. La figure 37 résume les différentes formes que peut avoir cette répartition.

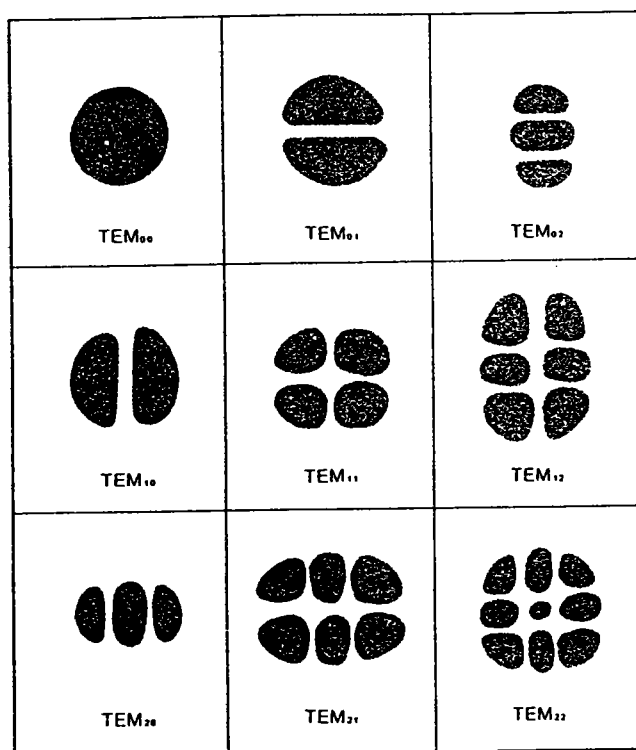


FIGURE 37 : Modes de cavité laser

Pour pouvoir mesurer le profil d'intensité radiale du laser Nd-YAG, installé sur la microsonde LAMMA 1000, nous avons réalisé le dispositif représenté sur la figure 38.

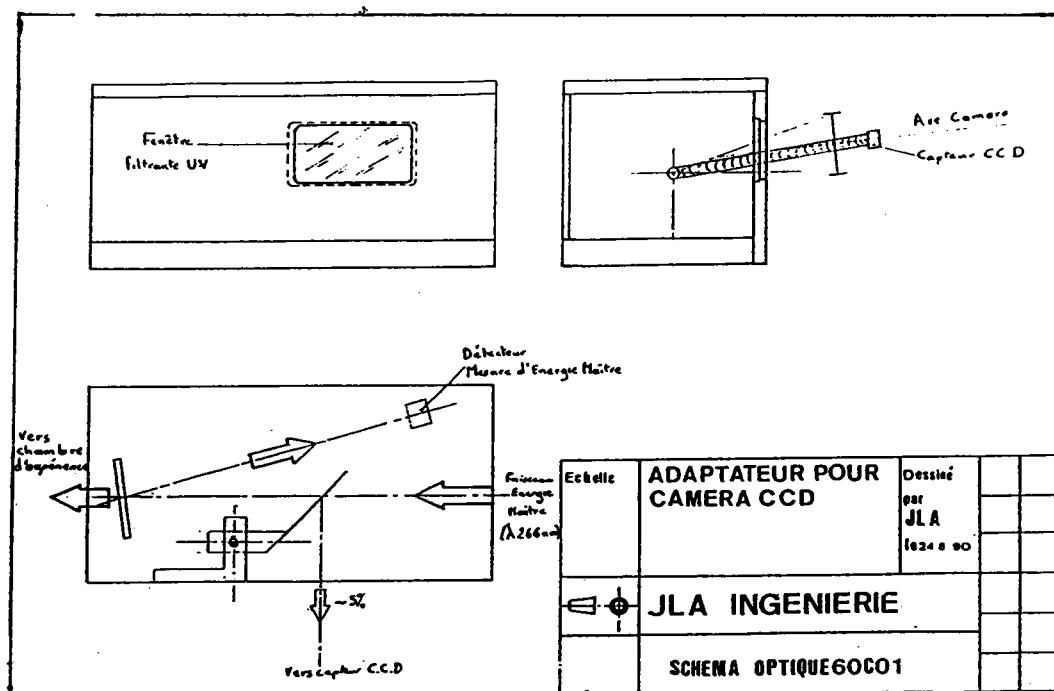


FIGURE 38 : Dispositif de mesure de l'intensité radiale du faisceau laser

Une lame semi-réfléchissante est placée dans la partie finale du circuit laser, juste avant que le faisceau laser ne passe au travers de son objectif de focalisation. Elle prélève environ 5 % du faisceau laser et les envoie vers un capteur CCD.

L'épaisseur de cette lame est suffisamment faible pour ne pas causer une grande déviation dans la direction du faisceau laser Nd-YAG après son passage au travers de cette lame : ainsi, cette nouvelle pièce optique placée dans le circuit laser n'entraîne aucun réglage supplémentaire.

Un logiciel de traitement d'images nous permet ensuite d'obtenir l'image digitalisée du faisceau laser, la coupe de cette image à l'endroit voulu, ainsi que le stockage et l'impression de plusieurs images.

Plusieurs images du faisceau laser de la microsonde LAMMA 1000 de Corbeil ont été acquises sur plusieurs jours : elles sont reproductibles d'un jour sur l'autre, par contre le faisceau laser ne présente pas une forme gaussienne (mode TEM_{00}) mais semble plutôt fonctionner en multimode (peut-être TEM_{22}) comme le montre le profil sur la figure 39.

Il est probable qu'un tel profil d'intensité du faisceau laser doit avoir des répercussions sur la forme du cratère formé lors de l'interaction laser-matière. Ainsi, il est fortement probable que ceci influe sur la quantité de matière sublimée et sur le taux d'ionisation du plasma, donc sur les seuils de sensibilité de la microsonde LAMMA.

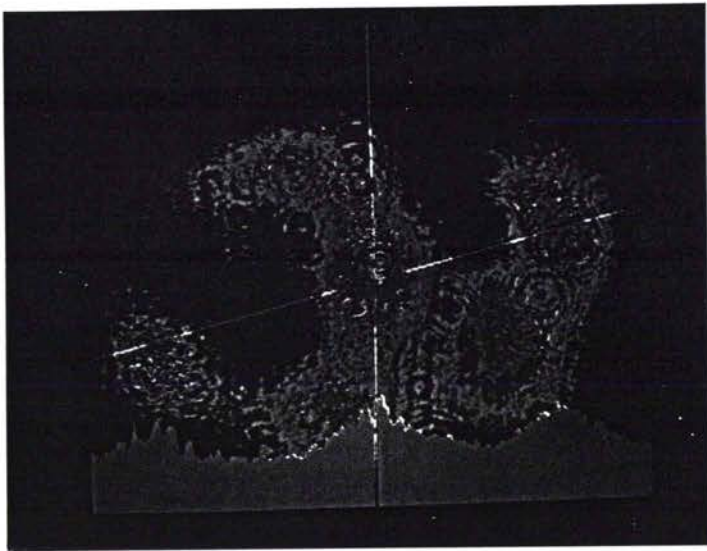
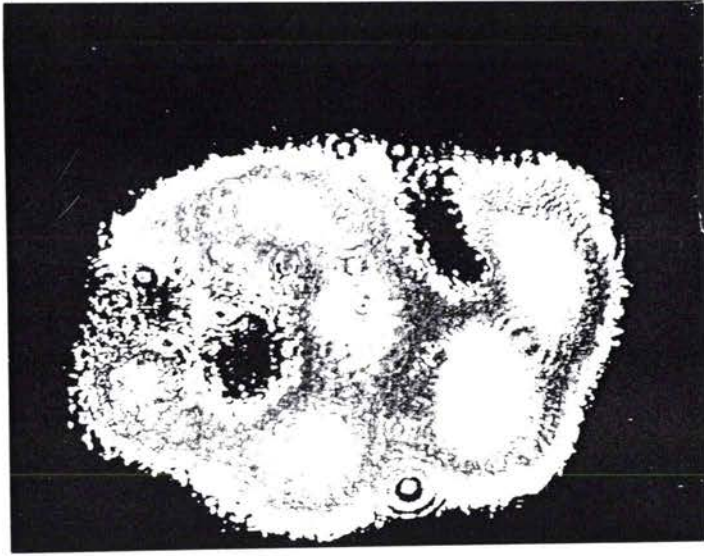


FIGURE 39 : (a) Visualisation de la répartition énergétique du faisceau laser Nd-YAG de la microsonde LAMMA 1000 d'IBM Corbeil ($\lambda = 266\text{nm}$)
 (b) Profil de cette répartition selon la ligne choisie

2.3 MODIFICATIONS INSTRUMENTALES INFLUENCANT LE NOMBRE D'IONS DETECTES

2.3.1 MISE EN PLACE D'UN DISPOSITIF DE MICROPOSITIONNEMENT DU REFLECTEUR D'IONS (SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL)

Le nombre d'ions émis peut être plus ou moins bien mesuré selon les tensions appliquées sur le spectromètre de masse. Un réglage précis, à l'aide d'échantillons de référence, est donc souvent réalisé de manière à conserver des conditions optimales d'utilisation. En particulier, le réflecteur d'ions est une pièce très importante du spectromètre de masse, puisqu'il permet de compenser les variations d'énergies cinétiques initiales. Son rôle est optimisé à la fois par le réglage des 2 tensions qui y sont appliquées et par le réglage de sa position par rapport à l'axe du spectromètre. C'est ce deuxième point qui a fait l'objet d'une amélioration. Le réflecteur est maintenant relié au reste du spectromètre de masse par des parties flexibles et son positionnement s'effectue par 2 vis micrométriques agissant sur ces pièces flexibles. De la sorte, son positionnement est maintenant très précis. Ceci permet de diriger au mieux le faisceau d'ions sur le détecteur ce qui améliore considérablement la sensibilité et la résolution de masse du spectromètre de masse à temps de vol.

2.3.2 REMPLACEMENT DE L'ENREGISTREUR TRANSITOIRE RAPIDE

L'enregistreur transitoire rapide d'origine (LECROY 8818) a été remplacé par un nouveau (LECROY 9400). La grande différence entre ces 2 appareils est leur valeur de bande passante : 175 MHz au lieu de 100 MHz. Ceci permet d'enregistrer des signaux de largeur beaucoup plus fine : la résolution verticale du signal est donc améliorée.

3 DEVELOPPEMENT INFORMATIQUE

Pour réaliser une analyse semi-quantitative rigoureuse, il est nécessaire que les résultats, (par exemple les surfaces des pics des spectres de masse) soient connus avec une bonne précision.

Sur la microsonde laser LAMMA 1000, les spectres de masse sont stockés sur un ordinateur HP 1000, de système d'exploitation RTE-A. Ils sont traités par un logiciel (HP-LAMMA) conçu par la société LEYBOLD. Il nous est bien vite apparu que ce logiciel ne donnait pas des résultats aussi précis que ceux escomptés.

Nous avons donc été amenés à élaborer des programmes permettant un meilleur traitement des données utiles à une analyse LAMMA. [BONNET (1990)]

L'ordinateur HP 1000 ne possède pas une vitesse assez élevée pour un traitement efficace des données issues de la microsonde LAMMA. De plus, le système d'exploitation RTE-A version 5.0 utilisé n'est pas facile d'accès ce qui rend l'élaboration de programmes sur l'HP 1000 assez délicate.

Il a donc été décidé d'utiliser un ordinateur plus puissant, l'IBM PS/2 modèle 80, travaillant sous DOS pour traiter les spectres de masse de la microsonde LAMMA. Cette modification s'est déroulée en plusieurs étapes :

- 1°) transfert des fichiers de l'HP vers le PS
- 2°) conversion des fichiers
- 3°) développement d'un programme de traitement des spectres de masse.

3.1 TRANSFERT DES FICHIERS D'UN ORDINATEUR HP VERS UN ORDINATEUR PS

Les systèmes d'exploitation des 2 ordinateurs diffèrent totalement : il est de ce fait absolument impossible de lire le contenu d'une disquette HP sur un lecteur du PS. Il a donc fallu mettre au point un cablage reliant les 2 ordinateurs, afin de permettre un transfert des fichiers de l'HP 1000 vers le PS 2 (fig. 40). Ce cablage consiste en une liaison électrique entre une interface série RS 232 connectée au PS 2 et une carte électronique à ports multiplexés (de type RS 232) connectée à l'HP 1000. Ces cartes d'interfaces ont été choisies pour être compatibles avec le logiciel de transfert utilisé : HP-KERMIT.

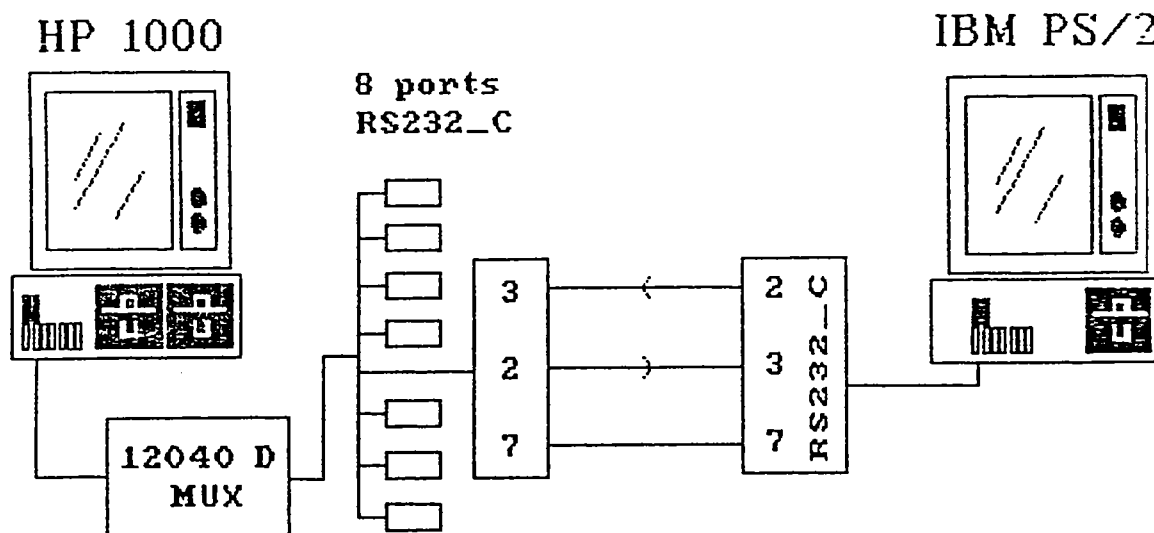


FIGURE 40 : Dispositif permettant le transfert de fichiers de l'ordinateur HP 1000 vers l'ordinateur IBM PS 2

3.2 CONVERSION DES FICHIERS

Les fichiers recus sur l'IBM PS 2 sont de type ASCII et ne sont donc pas directement utilisables par un programme d'analyse spectrale. Il a alors fallu élaborer un programme de conversion, appelé HPPS, pour remplacer ces caractères ASCII par des nombres entiers ou réels ou encore par des chaînes de caractères.

3.3 DEVELOPPEMENT D'UN PROGRAMME DE TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE

Il est constitué d'un programme principal écrit en langage FORTRAN sur lequel a été ajouté une multitude de sousroutines FORTRAN et ASSEMBLEUR.

Le programme principal, appelé SPE, débute par la lecture des données figurant dans les fichiers transférés. Dans ces fichiers, seules les ordonnées (c'est-à-dire les intensités des pics) sont présentes : il a donc fallu recalculer les masses correspondantes à ces points de manière à reconstituer le spectre de masse. Ceci a été fait d'après les mesures de leur temps de vol.

Une fois le spectre de masse reconstitué, plusieurs choix d'informations sont disponibles (fig. 41) :

- affichage des paramètres instrumentaux d'acquisition du spectre de masse
- zoom de n'importe quelle partie du spectre de masse
- formulation automatique des pics, lisible directement sur le spectre de masse
- tableaux donnant l'intensité ou la surface des pics en fonction de la masse correspondante.

Ce dernier choix (tableau des surfaces) constitue une évolution importante dans le traitement d'un spectre de masse.

En effet, pour calculer les surfaces des pics, le logiciel HP-LAMMA propose une méthode simple mais peu rigoureuse et peu précise : la surface d'un pic à la masse m est calculée sur l'intervalle $[m - 1/2 ; m + 1/2]$. Ceci revient alors très souvent à compter, en plus du pic lui-même, tous les pics dus au bruit de fond et donc à surestimer la surface du pic choisi.

Pour remédier à ce problème, il a fallu séparer chaque pic du bruit environnant en ne conservant que la partie représentant réellement la masse considérée.

Ensuite, le calcul des surfaces s'est effectué à l'aide d'un dérivé de la méthode des trapèzes qui apparaît à la fois la plus simple et la plus appropriée pour des pics dont les pentes sont très importantes.

En effet, la méthode des trapèzes donne la surface de n'importe quelle courbe à partir de deux bornes d'intégration mais aussi d'un incrément constant. Or, cette dernière hypothèse n'est pas réalisée vu que les points ont été calculés par la méthode du temps de vol, méthode non linéaire. Dans ces conditions, il a fallu adapter légèrement la méthode des trapèzes. Pour cela, on ne l'a pas utilisée sur l'ensemble du pic mais sur plusieurs décompositions de celui-ci. En fait, on calcule, une à une, les surfaces comprises entre deux points consécutifs ; puis, on les somme.

Ainsi, on obtient des résultats plus performants. A titre d'exemple, les surfaces des pics constitutifs du spectre de masse représenté sur la figure X ont été calculées par le logiciel HP-LAMMA puis par le mode de calcul décrit précédemment. Avec le logiciel HP-LAMMA, on s'aperçoit que la surface calculée à la masse 40 est très proche de celle obtenue à la masse 28 (fig. 42a) ce qui paraît complètement absurde au regard du spectre de masse (fig. 43), car il est évident que c'est le bruit de fond qui intervient en grande partie après la saturation à la masse 39. Au contraire, grâce au nouveau mode de calcul (fig. 42b), on obtient un facteur multiplicatif d'environ 4 entre les deux masses, ce qui est plus proche de la réalité.

Ainsi modifié, le traitement informatique des spectres de masse constitue déjà un développement important de la technique LAMMA, puisqu'il améliore sensiblement la précision des résultats. D'autres améliorations sont actuellement prévues, dont notamment l'interaction de ce programme avec un logiciel de calcul, ce qui devrait permettre par la suite, le calcul immédiat de moyennes et d'écart-types, le tracé de courbes...

ALGORITHME SPE

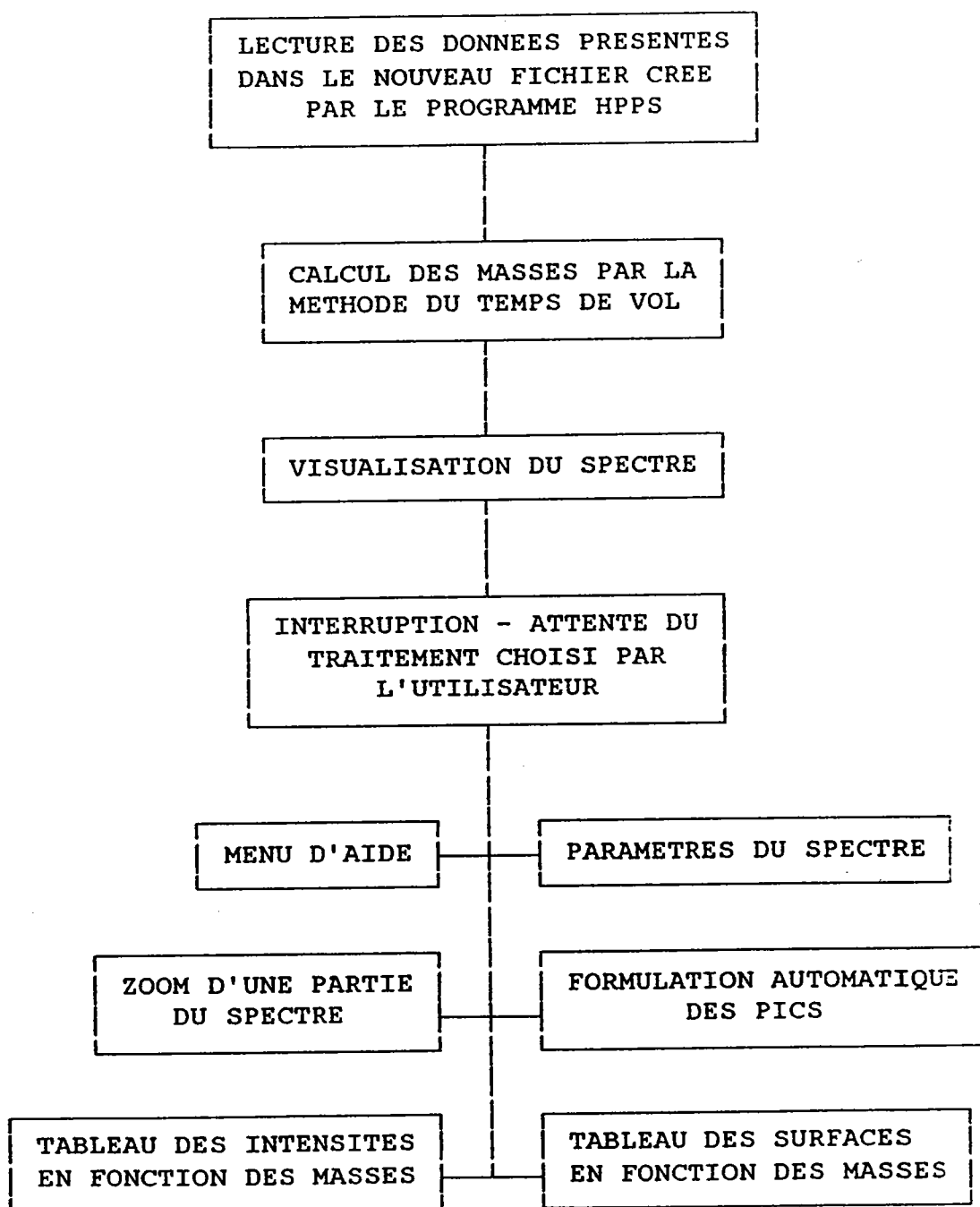


FIGURE 41 : Algorithme du logiciel de traitement des spectres de masse de la microsonde LAMMA 1000

mass	intensity	mass	intensity	mass	intensity	mass	intensity
[mu]	[cps]	[mu]	[cps]	[mu]	[cps]	[mu]	[cps]
1.00	91	40.00	1297	72.00	99	106.00	13
2.00	48	41.00	787	73.00	32	108.00	32
3.00	65	42.00	298	74.00	24	112.00	128
4.00	26	43.00	146	75.00	20	113.00	27
7.00	15	44.00	87	78.00	14	124.00	25
10.00	31	45.00	17	80.00	20	125.00	21
11.00	36	47.00	753	83.00	46	127.00	18
12.00	24	48.00	61	84.00	118	131.00	19
13.00	33	53.00	15	85.00	79	139.00	36
14.00	26	56.00	256	86.00	13	140.00	101
15.00	22	57.00	44	87.00	33	143.00	13
23.00	376	58.00	61	89.00	13	154.00	13
24.00	77	59.00	27	91.00	48	155.00	12
27.00	585	63.00	19	92.00	25	168.00	85
28.00	1458	64.00	14	94.00	18	171.00	20
29.00	283	65.00	12	96.00	82	178.00	14
30.00	63	67.00	12	97.00	45	197.00	18
31.00	20	68.00	53	98.00	47	198.00	14
32.00	16	69.00	84	99.00	13		
36.00	18	70.00	310	100.00	12		
39.00	3478	71.00	73	104.00	12		

(a)

LOGICIEL HP_LAMMA SUR HP1000

masse(mu)	Surf(cps)	Masse(mu)	Surf(cps)	Masse(mu)	Surf(cps)
23.	13.52	57.	5.38	125.	11.54
24.	4.39	58.	6.44	131.	8.17
27.	34.16	68.	7.13	140.	24.58
28.	81.75	69.	12.00	154.	9.30
29.	22.18	70.	27.01	155.	10.59
30.	9.73	71.	4.92	168.	22.46
31.	4.70	72.	14.31	171.	13.55
36.	5.34	74.	7.01	178.	9.53
39.	171.94	76.	6.44	0.	.00
40.	23.60	83.	14.00	0.	.00
41.	21.99	84.	17.29	0.	.00
42.	7.23	85.	13.84	0.	.00
43.	6.01	87.	10.67	0.	.00
44.	21.78	91.	14.62	0.	.00
47.	57.76	94.	8.72	0.	.00
48.	6.22	96.	16.84	0.	.00
50.	10.22	98.	23.12	0.	.00
52.	5.43	101.	6.84	0.	.00
53.	14.63	108.	6.58	0.	.00
56.	30.37	112.	28.97	0.	.00

(b)

PROGRAMME, SPE SUR IBM PS/2 80

FIGURE 42 : Tableau de surfaces des pics calculées (a) par le logiciel HP LAMMA et (b) par le logiciel IBM-SPE

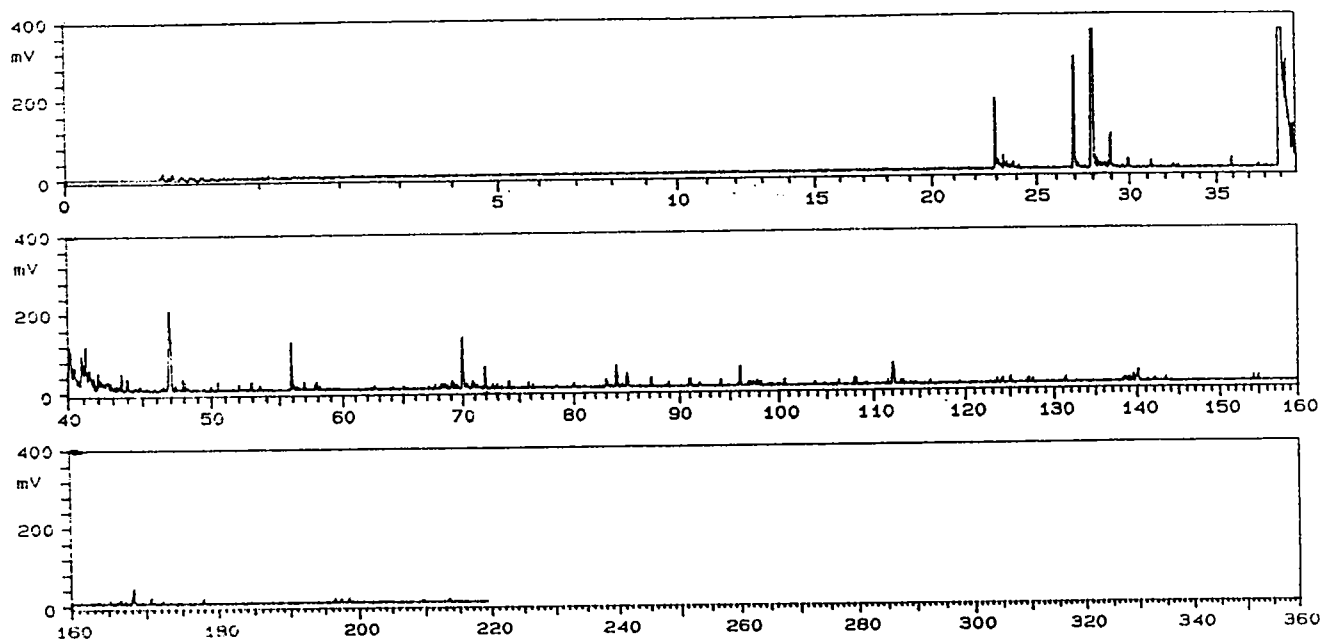


FIGURE 43 : Spectre de masse d'ions positifs d'une particule sur du silicium, obtenu avec la microsonde LAMMA 1000

4 CONCLUSION

Avec toutes les améliorations apportées, le positionnement de la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif laser est réalisé avec une précision meilleure que $\pm 2 \mu\text{m}$, ce qui améliore considérablement la qualité des résultats fournis par cette microsonde. De plus, l'installation du laser He-Ne permet de visualiser le point d'impact du laser Nd-YAG. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas par exemple, d'une analyse de particules où celles-ci se trouvent parfois en nombre réduit : nous pouvons maintenant nous assurer, avant l'analyse, que le faisceau laser est bien centré sur la particule et ainsi que le spectre de masse acquis fournit bien une information précise sur la nature chimique de ces particules.

Tous ces développements instrumentaux donnent ainsi une réelle signification au terme de microsonde appliquée à l'équipement LAMMA 1000 de l'usine IBM de Corbeil-Essonnes.

PARTIE

EXPERIMENTALE

AVANT-PROPOS

L'analyse quantitative directe c'est-à-dire absolue par la microsonde à impact laser est à l'heure actuelle peu envisageable car les processus physiques de formation des ions sont encore fort peu connus. Pour réaliser une telle analyse, il faudrait en effet connaître certaines données telles que :

- le volume de matière vaporisé
- le taux d'ionisation du plasma
- le facteur de transmission du système détecteur d'ions
- le taux de conversion ion-électron du multiplicateur d'électrons.

Or, ces valeurs ne sont pas facilement accessibles. Par exemple, compte-tenu des faibles dimensions des impacts laser réalisés avec une microsonde LAMMA, le volume de matière sublimée (de l'ordre de quelques micromètres cube) est très difficilement mesurable. A l'heure actuelle, aucun modèle théorique permet la détermination précise du taux d'ions dans le plasma créé par l'interaction laser-matière. Cette valeur est fonction d'un grand nombre de paramètres tels que :

- l'irradiance du faisceau laser
- la nature physique et chimique de l'échantillon (pouvoir réflecteur de la surface, conductivité thermique de l'échantillon, potentiel d'ionisation ou affinité électronique...)
- le taux de collisions des différentes espèces dans le plasma.

Tous ces paramètres, difficilement quantifiables, empêchent ainsi pour l'instant l'énoncé d'un modèle théorique décrivant parfaitement l'interaction laser-matière. Actuellement, l'approche théorique la plus répandue est constituée par le modèle LTE ("Local Thermodynamic Equilibrium"). Ce modèle, développé par ANDERSON et HINTHORNE ([ANDERSON (1973)]) est basé sur l'hypothèse que la réaction d'ionisation d'une espèce chimique M : $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$, est localement en équilibre thermodynamique. Dans ce cas, les concentrations des ions présents dans le plasma sont déterminées par l'équation de SAHA-EGGERT :

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{2Z^+}{Z^0 \cdot n_e} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \exp[-(I - \Delta I) / kT]$$

n^+ , n^0 , n_e = concentrations respectives des ions, atomes et électrons dans le plasma

Z^+ , Z^0 = fonctions de partition des ions et des atomes (à la température du plasma)

m_e = masse de l'électron

k = constante de Boltzmann

T = Température du plasma

h = Constante de Planck

I = Potentiel d'ionisation

ΔI = "Dépression coulombienne" due aux interactions coulombiennes entre les différentes espèces chargées du plasma

Un second modèle d'ionisation existe : il est basé sur l'hypothèse que les propriétés physiques de l'état solide jouent un rôle dans la formation des ions. Dans ce cas, la concentration des ions est déterminée par l'équation de SAHA-LANGMUIR :

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{Z^+}{Z^0} \cdot \exp[-(I - \Phi) / kT]$$

avec Φ , le travail d'extraction électronique du solide.

Si les potentiels d'ionisation des éléments sont bien déterminés, il n'en va pas de même pour les fonctions de partition qui, pour des températures supérieures à 7000 K, sont mal connues. Or, la température du plasma est sans doute de l'ordre de 10000 K environ : SURKYN et ADAMS ([SURKYN (1982)]) l'ont estimé proche de 13000 K , HAAS (1981) proche de 8000K. La densité électronique du plasma est estimée égale à 10^{18} cm^{-3} dans l'ensemble des publications éditées sur ce sujet.

Faute de données précises, il est pour l'instant impossible d'obtenir par ces 2 modèles une détermination précise du taux d'ionisation dans le plasma. Dans certains cas bien précis, il a été trouvé une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques, fournis par le modèle LTE (fig. 45), en estimant la température du plasma égale à 8000 K et la densité électronique à 10^{18} cm^{-3} . Les résultats expérimentaux sont les coefficients de sensibilité relative (RSC : "Relative Sensibility Coefficient") définis d'après la relation suivante :

$$\text{RSC} = \frac{I_X \cdot C_R}{I_R \cdot C_X}$$

X et R désignent respectivement l'élément à doser et l'élément de référence dans l'échantillon analysé,
 C_X et C_R les concentrations respectives des éléments X et R dans l'échantillon
 I_X et I_R les intensités des pics du spectre de masse attribués respectivement aux ions X et R
 Les résultats théoriques sont les rapports n^+/n^0 déterminés par application de la formule de SAHA-EGGERT.

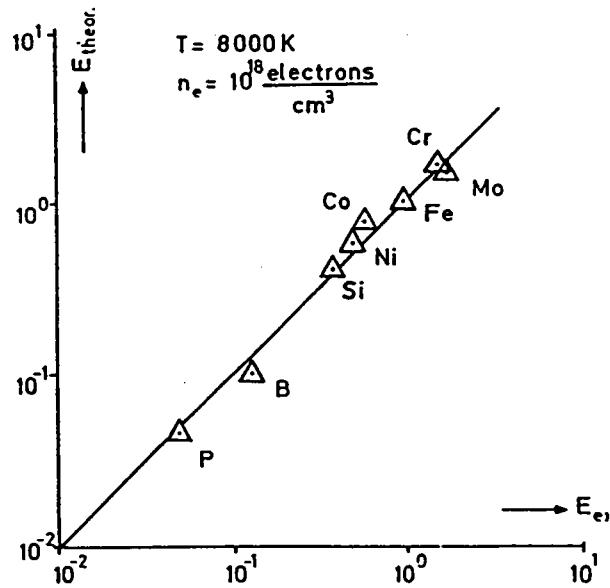


FIGURE 45 : Etude de la validité du modèle LTE par analyse d'un alliage de fer-nickel [HAAS (1981)]

La figure 46 [BEUSEN (1983)] montre que les résultats expérimentaux ($\log(\text{RSC}) \cdot Z^0/2Z^+$) présentent une relation linéaire avec le potentiel d'ionisation des éléments, ce qui vérifie l'hypothèse du modèle LTE.

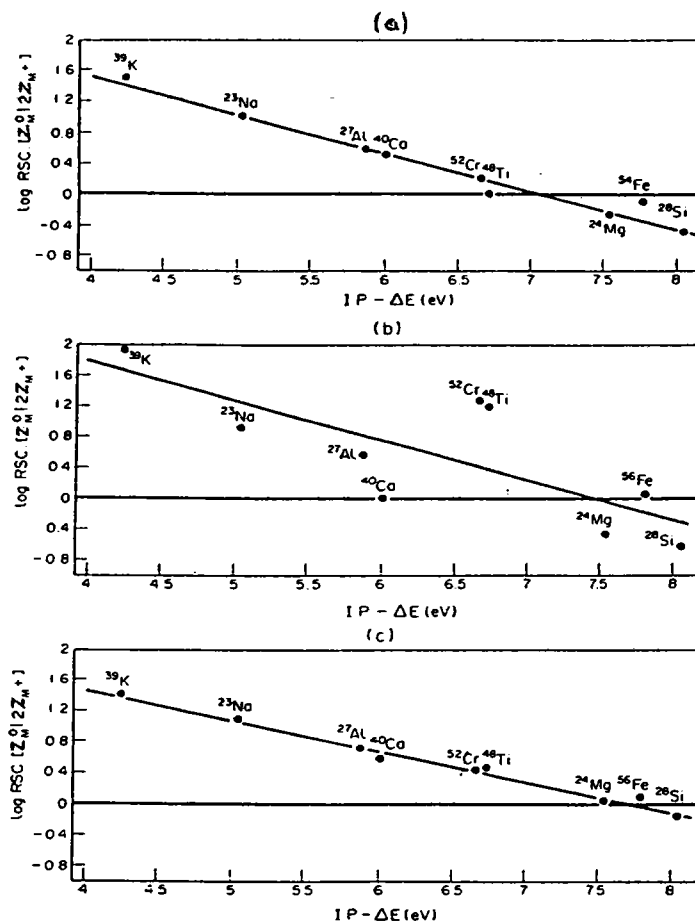


FIGURE 46 : Tracé de " $\log(RSC.Z^0/2Z^+)$ " en fonction du potentiel d'ionisation I corrigé de la "dépression coulombienne" pour un échantillon minéral (hornblende) analysé par microsonde SIMS (a), par microsonde LAMMA 500 (b) et par microsonde LAMMA 1000 (c). [BEUSEN (1983)]

Malgré ces quelques exemples, le modèle LTE ne permet pas à l'heure actuelle une quantification absolue par microsonde à impact laser, car plusieurs paramètres influençant le processus d'ionisation limitent son exactitude. Par exemple, il a été montré que le concept d'un équilibre thermodynamique local ne peut s'appliquer au processus d'ionisation à faible irradiance [KAUFMANN (1982)], et que la composition chimique de l'échantillon joue un rôle non négligeable sur le taux d'ionisation dans le plasma (effet de matrice) comme le montre la divergence des résultats expérimentaux (RSC) obtenue sur plusieurs éléments présents dans 2 matrices différentes [SURKYN (1982)] :

ELEMENT	"RSC" obtenu avec une matrice constituée de :	
	verre	résine époxy
7Li	0,19	0,49
^{39}K	1,19	4,14
^{41}K	4,16	8,95
^{86}Sr	1,00	1,73
^{88}Sr	0,82	1,89

L'analyse quantitative absolue n'est donc, pour l'instant, pas réalisable par microsonde à impact laser. Il est néanmoins possible de réaliser une analyse semi-quantitative, en établissant des courbes d'étalonnage à partir d'échantillons de compositions connues, lesquelles courbes permettront par la suite de doser n'importe quel échantillon de composition similaire. De telles courbes relient la surface du pic du spectre de masse attribué à l'élément à doser à sa concentration dans l'échantillon analysé. Pour minimiser les variations de volume vaporisé d'un impact laser à un autre, la surface du pic de l'élément à doser est divisée par la surface du pic attribué à un élément dit de référence, qui bien souvent est un élément constitutif de la matrice de l'échantillon (fig. 47). La composition chimique de l'échantillon jouant un rôle non négligeable sur le taux d'ionisation, toute courbe d'étalonnage établie est spécifique à l'étude réalisée et ne peut servir à doser que des échantillons de même composition que ceux utilisés pour établir cette courbe.

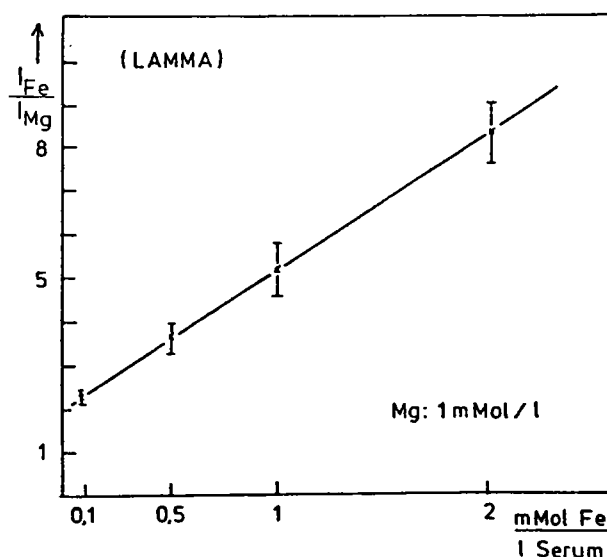


FIGURE 47 : Dosage du fer dans un échantillon biologique (sérum) par microsonde-LAMMA 500, [SCHMIDT (1980)] , le magnésium servant d'élément de référence.

Le but de cette étude est d'estimer la faisabilité d'une analyse semi-quantitative sur semi-conducteurs, par tracé de courbes d'étalonnage. Ceci a d'abord été réalisé sur la microsonde LAMMA 500 appartenant au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (LSMCL) de l'université de Metz, puis les mêmes échantillons ont également permis le tracé de courbes d'étalonnage sur la microsonde LAMMA 1000 appartenant à la Compagnie IBM France. En tout, 4 éléments chimiques ont été dosés dans 2 matrices différentes :

- le bore dans le silicium
- l'arsenic dans le silicium
- le bore et le phosphore dans l'oxyde de silicium.

Le dosage du bore et de l'arsenic dans le silicium n'a jamais été effectué par microsonde LAMMA . La seule donnée dont nous disposons est la limite de détection du bore, obtenue par microsonde LAMMA 500, dans une matrice constituée principalement par de l'oxyde de silicium : 9 ppm en poids [SURKYN (1982)].

Quant au dosage du bore et du phosphore dans l'oxyde de silicium, une étude similaire a été effectuée avec une microsonde à impact laser LIMA (le principe de cette microsonde est identique à celle des microsondes LAMMA) sur des échantillons d'oxyde de silicium dopés uniquement au phosphore ("PSG : Phospho Silicate Glass") [ODOM (1985)]. Le relevé des surfaces des pics du spectre de masse attribués aux ions P^+ , PO^+ et Si^+ a permis de tracer 2 droites d'étalonnage présentant de bons coefficients de corrélation de régression linéaire (fig. 48), ce qui rend tout à fait envisageable l'étude que nous voulons réaliser par microsonde LAMMA sur des échantillons d'oxyde de silicium dopés au bore et au phosphore.

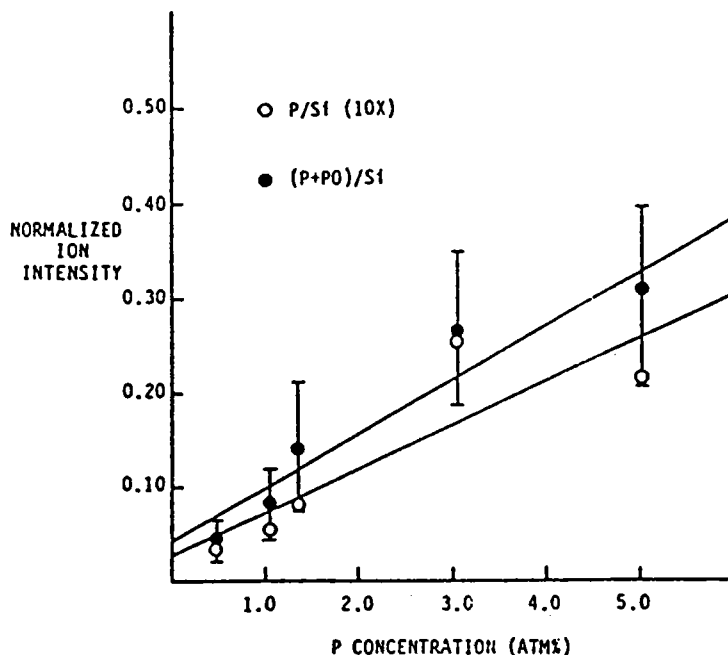


FIGURE 48 : Dosage du phosphore dans de l'oxyde de silicium dopé au phosphore ("PSG : Phospho Silicate Glass")

Pour déterminer avec le plus de précision possible les limites de détection de ces différents éléments, il nous fallait connaître le volume de matière sublimée. Plusieurs techniques analytiques ont été essayées : cela a conduit à la mise au point d'une méthode, unique en son genre, permettant facilement la mesure du dimensionnel des impacts laser et de là, l'estimation du volume de matière sublimée.

Enfin, pour être sur de l'interprétation des spectres de masse obtenus pour les divers dosages effectués, une étude qualitative des matrices : silicium et oxyde de silicium a été réalisée.

CHAPITRE I : LES ECHANTILLONS ANALYSES

Pour mettre au point une méthode d'analyse semi-quantitative par microsonde à impact laser, nous disposons de 3 gammes d'échantillons composés :

- de silicium dopé au bore (isotope 11)
- de silicium dopé à l'arsenic
- d'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore.

Pour chaque gamme d'échantillons, plusieurs concentrations de dopant dans la matrice ont été mesurées par diverses techniques, ce qui doit nous permettre d'étalonner la microsonde LAMMA 1000.

1 ROLE DES ECHANTILLONS ANALYSES DANS L'INDUSTRIE DES SEMI-CONDUCTEURS

1.1 ROLE DU SILICIUM DOPE AU BORE OU A L'ARSENIC

Avant de décrire le rôle joué par les dopants bore et arsenic dans l'industrie des semi-conducteurs, il peut être utile de préciser rapidement en quoi consiste la différenciation des matériaux en conducteur, semi-conducteur ou isolant.

La conduction découle d'un transport d'électrons. Or, les électrons d'un atome ne sont pas répartis au hasard mais se trouvent sur des orbites déterminées, chacune de ces orbites correspondant à un niveau d'énergie et acceptant un nombre limité d'électrons. Dans le cas d'un solide, ces niveaux d'énergie font place à des bandes d'énergie permises composées d'un nombre fini de niveaux élémentaires, donc d'électrons. Ainsi, toute bande pleine ne peut contribuer à la conduction car tous les niveaux élémentaires étant déjà occupés, aucun transport d'électron n'est possible. Cependant, si un électron a la possibilité d'acquérir une énergie suffisante, il peut changer de bande et participer à la conduction à condition bien entendu que cette nouvelle bande ne soit pas déjà saturée. On en déduit que les bandes pouvant participer à la conduction sont les deux dernières, donc celles qui ont des énergies élevées. Ces bandes sont appelées bande de valence et bande de conduction. La différence d'énergie entre ces 2 bandes permet de classer les matériaux en conducteurs, semi-conducteurs, ou isolants. (fig. 49). Dans le premier cas, les électrons peuvent se déplacer facilement : le matériau est conducteur ; dans le deuxième cas, un léger apport d'énergie (par exemple thermique) permettra la conduction : le matériau est semi-conducteur (cas du silicium) ; dans le troisième cas, la différence d'énergie entre les 2 bandes est trop élevée pour que la conduction soit possible : le matériau est isolant.

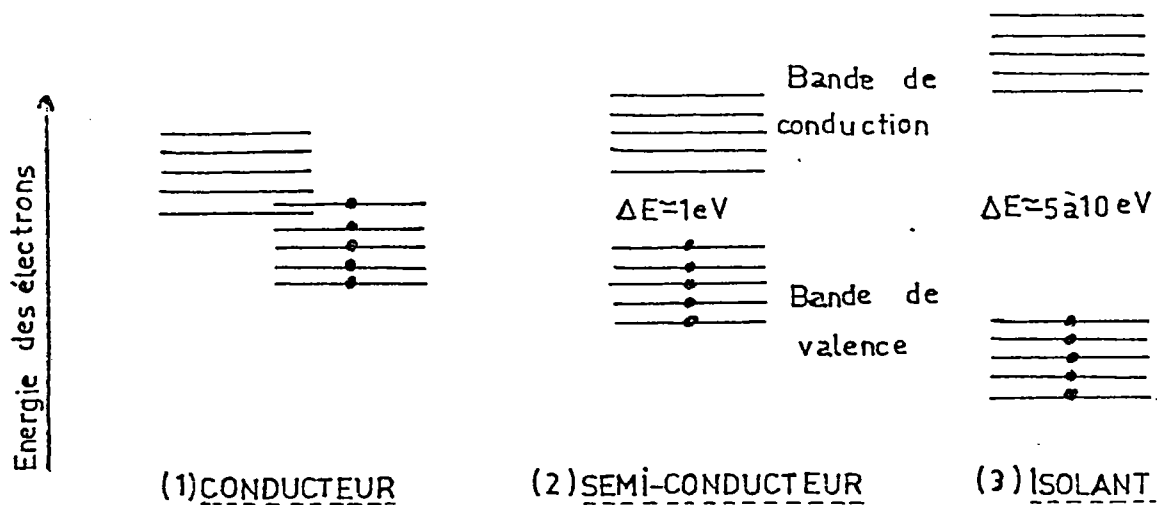


FIGURE 49 : Différenciation électronique des solides

Pour un semi-conducteur, l'occupation des bandes et donc la conduction, dépend de la température. Plus la température est élevée, plus l'apport d'énergie aux électrons est important et plus la conduction est élevée. Un autre paramètre a une influence sur la conduction : il s'agit du taux "d'impuretés" dans le matériau. En effet, il se trouve que le fait de remplacer, même dans de faibles proportions, certains atomes du réseau cristallin du silicium par des impuretés appropriées confère à ce semi-conducteur de nouvelles possibilités de conduction. Ces impuretés, ou dopants, introduisent des états intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction en se substituant à des atomes du réseau du silicium. Les impuretés appartiennent aux colonnes III et V du tableau de Mendeleev. Les plus utilisées actuellement sont l'arsenic et le phosphore (5 électrons de valence) et le bore (3 électrons de valence). L'arsenic et le phosphore sont des impuretés de type N car elles cèdent facilement des électrons à la bande de conduction augmentant ainsi la conduction due aux porteurs négatifs. Le bore est une impureté de type P car elle prend facilement des électrons à la bande de valence y laissant un trou qui favorise la conduction due aux porteurs positifs (fig. 50). (Les porteurs négatifs sont les électrons passés dans la bande de conduction. Les porteurs positifs sont, eux, localisés dans la bande de valence : le départ d'un électron laisse un vide, sous l'action d'un champ électrique un autre électron peut venir occuper cette place et de proche en proche, par sauts successifs d'électrons on considère que c'est une charge positive (appelée : trou) qui se déplace).

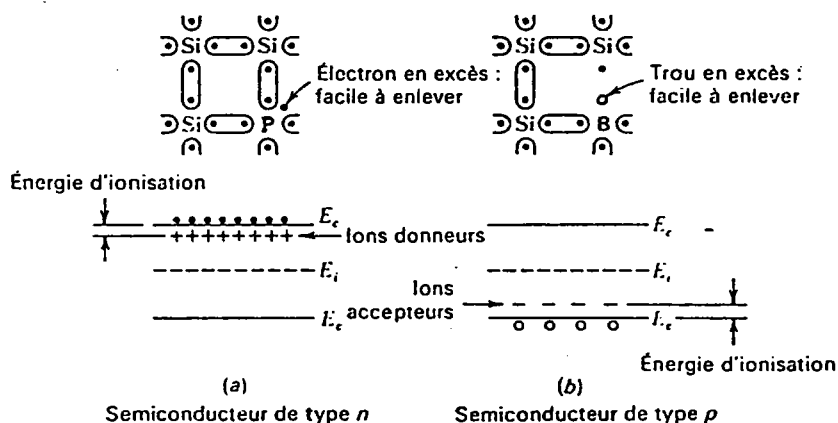


FIGURE 50 : Schéma atomique et représentation (au moyen des bandes d'énergie) de semi-conducteurs extrinsèques

La concentration en impuretés du silicium présente donc une influence sur les caractéristiques de conduction des semi-conducteurs : il est donc important de connaître cette valeur.

1.2 ROLE DE L'OXYDE DE SILICIUM DOPE AU BORE ET AU PHOSPHORE

L'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore ("BPSG : Boro Phospho Silicate Glass) constitue une couche protectrice et isolante des différents niveaux métallurgiques des semi-conducteurs. Le phosphore est un piège d'impuretés notamment alcalines telles que le sodium et le potassium, qui détériorent la qualité des jonctions.

Il est donc important de bien contrôler la teneur du "BPSG" en bore et en phosphore pour assurer une bonne qualité aux semi-conducteurs produits.

2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

2.1 PREPARATION DU SILICIUM DOPE AU BORE OU A L'ARSENIC

Pour ces 2 types d'échantillons, la méthode de préparation est la même, seules la nature du dopant implanté et les conditions expérimentales diffèrent.

Les tranches de silicium sont dopées, sous atmosphère oxydante, par bombardement ionique d'ions B⁺ (isotope 11) ou d'ions As⁺. Selon l'énergie d'accélération appliquée à ces ions, ils atteignent une profondeur plus ou moins importante dans le silicium :

- environ 0,27 μm pour le bore implanté à 90 KeV
- environ 0,05 μm pour l'arsenic implanté à 75 KeV.

Les tranches de silicium dopées subissent ensuite un recuit qui a pour but de faire diffuser plus profondément encore le dopant dans la tranche de silicium sans pour autant augmenter sa quantité. La profondeur atteinte par le dopant ainsi que son profil de concentration avec la profondeur, dépendent de la température et de la durée du recuit.

Les tranches de silicium étant dopées sous atmosphère oxydante, une couche d'oxyde de silicium SiO₂ s'est formée à la surface. Cette couche, qui a entre 0,01 et 0,02 μm d'épaisseur, permet d'éviter l'exodiffusion du dopant lors du recuit. Une fois l'implantation du dopant dans le silicium réalisée, cette couche est retirée par action d'un mélange constitué d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium qui, par contre, laisse le silicium intact.

2.2 PREPARATION DE L'OXYDE DE SILICIUM DOPE AU BORE ET AU PHOSPHORE

Les films d'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore ("BPSG") sont déposés sur des tranches de silicium par réaction chimique. Celles-ci circulent sur un tapis métallique dont la vitesse est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film de "BPSG" voulu.

Les gaz réactifs utilisés sont :

- l'oxygène O₂
- le silane SiH₄
- le phosphine PH₃
- le diborane B₂H₆

Ils arrivent par l'intermédiaire de 3 injecteurs et se mélangent au-dessus de la tranche de silicium à une température de 400°C, ce qui conduit à la formation d'un film sur la tranche de silicium constitué par trois oxydes : l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de bore (B_2O_3) et l'oxyde de phosphore (P_2O_5).

Les concentrations des dopants (bore et phosphore) sont déterminées par les débits de phosphine et de diborane. Ces valeurs sont importantes à contrôler car elles jouent un rôle sur les propriétés des films de "BPSG".

3 DOSAGE DES ECHANTILLONS

Au total, 4 techniques d'analyse de surface nous ont permis de doser la quantité de dopant dans nos échantillons. Ces techniques sont :

- la microsonde ionique SIMS : Sous l'action d'un faisceau d'ions de haute énergie, des particules neutres ou ionisées sont arrachées de la surface de l'échantillon. Les ions secondaires émis sont alors accélérés puis séparés les uns des autres par un spectromètre de masse à secteur magnétique. Les ions à doser sont ensuite comptés au fur et à mesure du décapage de la surface par le faisceau d'ions incident, ce qui permet le tracé du profil de cette impureté dans sa matrice (concentration du dopant en fonction de la profondeur). L'intégration de la courbe ainsi obtenue nous fournit la dose de dopant, c'est-à-dire le nombre d'atomes de dopant implantés par unité de surface.
- la fluorescence X : l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X primaires. Les rayons X secondaires émis sont caractéristiques de l'échantillon analysé et renseignent donc sur sa composition d'un point de vue qualitatif et quantitatif.
- la microsonde électronique : l'échantillon à analyser est soumis à un faisceau d'électrons qui provoque l'émission de photons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le bore et le phosphore sont identifiés par caractérisation des longueurs d'ondes des raies X. Leur concentration est déterminée à partir d'échantillons de référence constitués d'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore de composition connue et d'épaisseur similaire aux échantillons à analyser.
- la "RBS" ("Rutherford BackScattering Spectrometry") : Cette technique, qui porte également le nom de rétrodiffusion élastique, permet l'analyse des ions lourds. Son principe consiste à observer le spectre en énergie d'un faisceau d'ions légers rétrodiffusé par l'échantillon. Les ions peuvent être, par exemple, des protons ou des ions d'hélium, d'une énergie initiale de quelques centaines de keV à quelques MeV. Les diffusions sont élastiques, la contribution des diffusions inélastiques est négligeable. L'énergie des ions rétrodiffusés est fonction de la masse des noyaux de l'échantillon-cible donc de la nature de ceux-ci, ce qui caractérise qualitativement l'échantillon. Le spectre en énergie des ions rétrodiffusés est également porteur d'une information sur la répartition en profondeur des ions lourds dans l'échantillon ainsi que d'une information quantitative sur la composition de l'échantillon.

3.1 DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LE SILICIUM

Ce dosage a été réalisé par microsonde ionique SIMS, par fluorescence X et par RBS (pour les échantillons les plus concentrés uniquement). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

DOSES (x 10 ¹⁵ at/cm ²) :			
IMPLANTEES	MESUREES SIMS	FLUO X	RBS
0,6	0,4	0,54	
1	0,71	1,01	
2,5	2,1	2,2	
5	3,75	4,71	5
10	8,69	9,78	7,84
15	15,1	14,8	16,2

La bonne corrélation de ces dosages entre eux et avec la dose de dopant implantée est illustrée sur la figure 51, qui nous montre également l'allure des profils obtenus par microsonde ionique.

3.2 DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM

Il a été réalisé avec la microsonde ionique. Le tableau suivant récapitule les résultats :

DOSES (x 10 ¹⁵ at/cm ²)	
IMPLANTEES	MESUREES
	0,02
	0,09
	0,25
	0,7
2,5	2,9
5	5,64
8	8,95
10	12,2
15	19,2
20	32,6

Quelques profils obtenus par microsonde ionique "SIMS" sont représentés sur la figure 52.

DOSAGE DE L'ARSENIC IMPLANTE DANS LE SILICIUM **CORRELATIONS SIMS - FLUORESCENCE X - RBS**

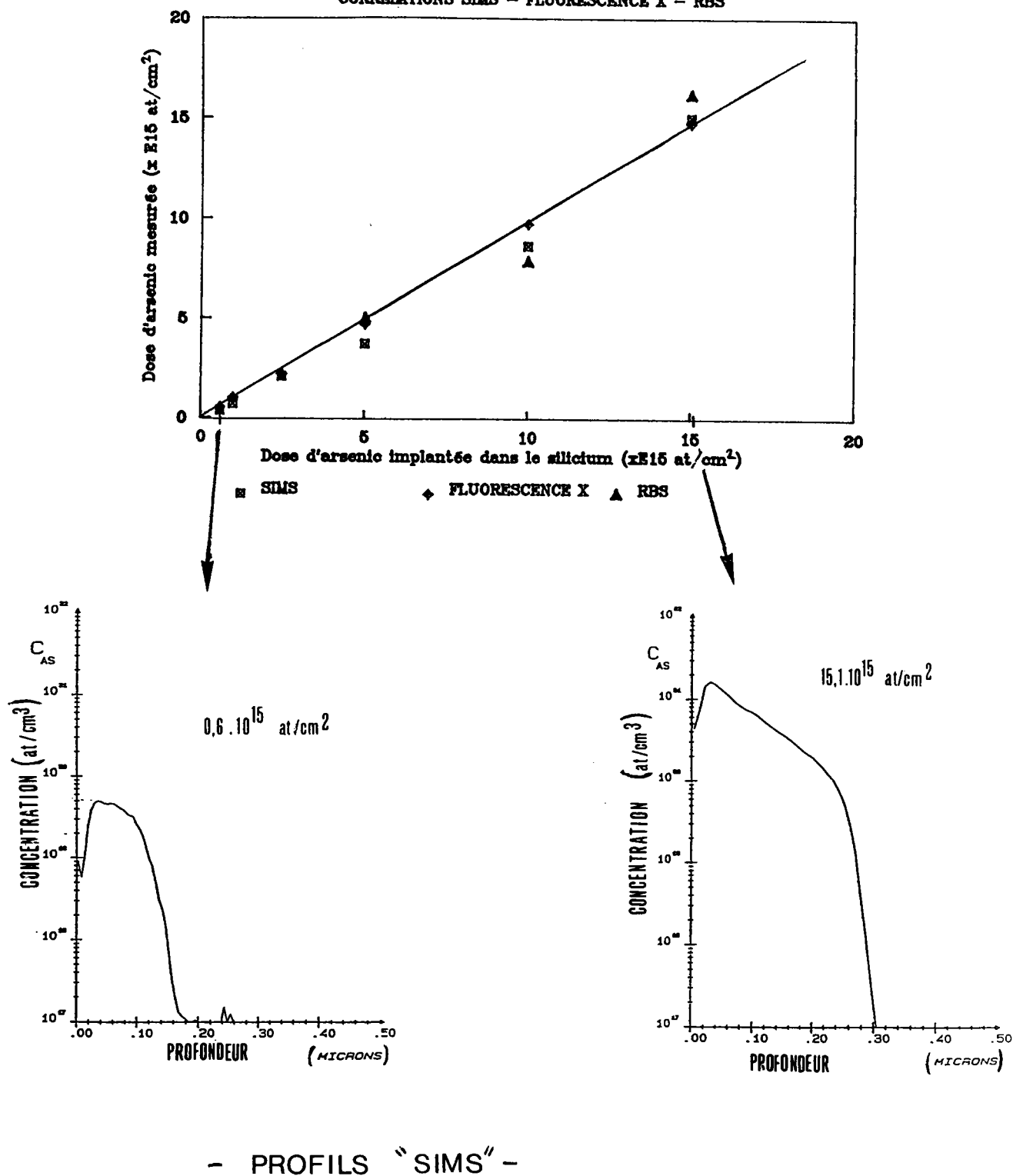


FIGURE 51 : Dosage de l'arsenic dans le silicium : Corrélation des mesures : "SIMS", "FLUORESCENCE X" et "RBS" avec les doses implantées

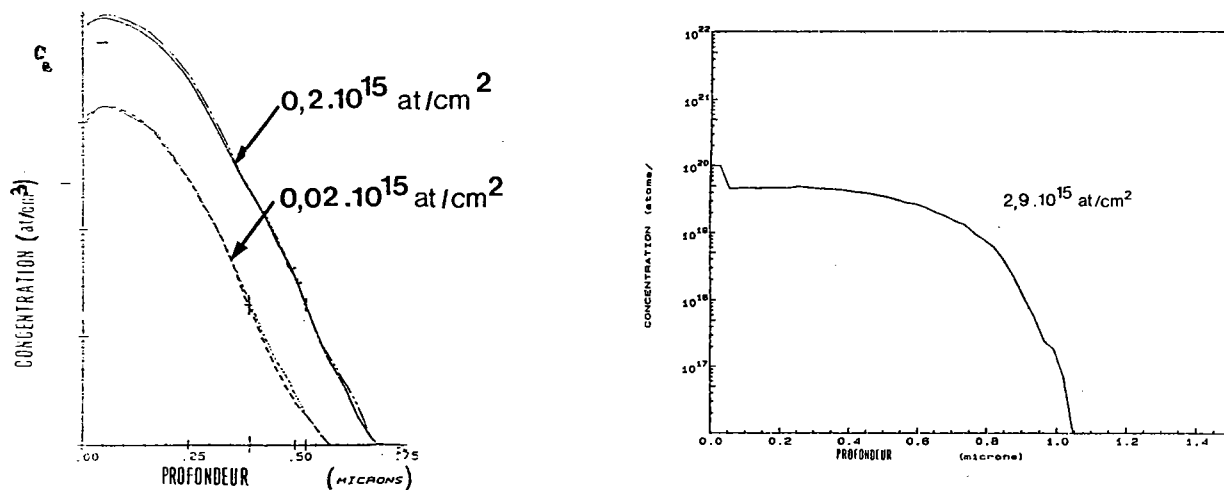


FIGURE 52 : Dosage du bore dans le silicium par microsonde ionique SIMS

3.3 DOSAGE DU BORE ET DU PHOSPHORE DANS L'OXYDE DE SILICIUM

Ce dosage s'effectue par microsonde électronique. Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau suivant :

DOSE DE BORE (%)	DOSE DE PHOSPHORE (%)	
1,8	3,7	*
2,5	3,5	*
3,4	4,1	§
4,1	4,6	* §
4,5	2,3	* §
4,7	2,7	* §
5,1	3,2	* §

(* = Echantillons analysés par microsonde LAMMA 1000

§ = Echantillons analysés par microsonde LAMMA 500)

CHAPITRE II : METHODOLOGIE DES ANALYSES PAR MICROSONDE LASER

1 ANALYSE PAR MICROSONDE LASER LAMMA 500

1.1 METHODOLOGIE : ETUDE EN PSEUDO-REFLEXION

La microsonde laser LAMMA 500 fonctionne en configuration transmission. Le faisceau laser, focalisé sur la surface de l'échantillon, doit "perforer" celui-ci. L'épaisseur des échantillons doit donc être très faible ($3\text{ }\mu\text{m}$ au maximum).

Les échantillons à analyser pour réaliser l'étude semi-quantitative proposée sont principalement des tranches de silicium (pur ou dopé) : leur épaisseur est au minimum égale à $600\text{ }\mu\text{m}$. Il a donc été décidé de travailler en pseudo-réflexion (figure 53). Le faisceau laser est focalisé sur un des bords de l'échantillon (à $5\text{ }\mu\text{m}$ du bord pour notre étude) et les ions émis sont ensuite extraits et analysés.

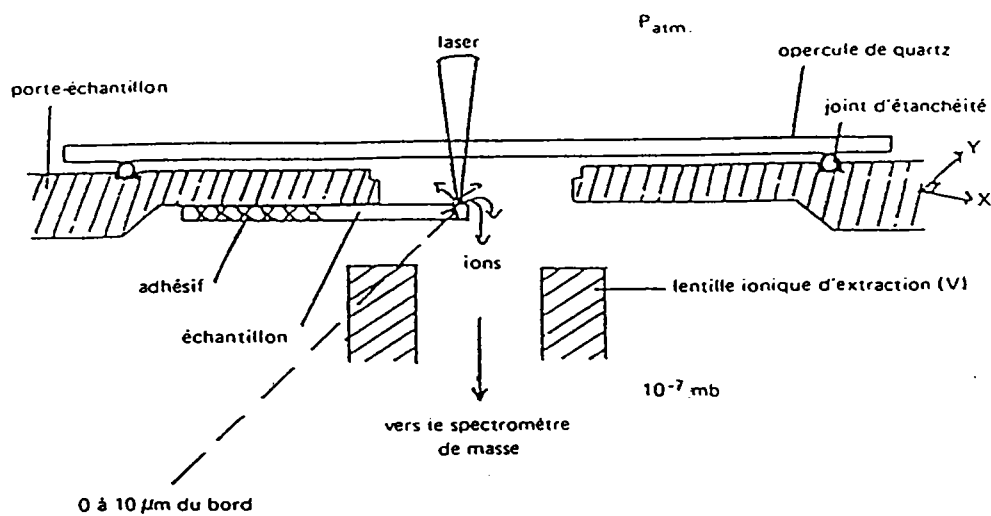


FIGURE 53 : Analyse d'échantillons épais par microsonde LAMMA 500

1.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'ANALYSE PAR MICROSONDE LAMMA 500

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

- découpe des tranches de silicium en rectangles de 2 mm sur 3 mm
- réduction de l'épaisseur des échantillons (de 600 µm à 50 µm) par polissage de la face arrière au carbure de silicium (les échantillons ont ensuite été nettoyés au tétrachlorure de carbone)
- clivage des échantillons en rectangles de 1 mm sur 2 mm environ, en ne conservant que ceux qui présentent un plan de clivage le plus perpendiculaire possible à la surface de l'échantillon
- collage de ces petits rectangles sur des grilles support TEM (de diamètre intérieur : 2 mm) avec de la laque à l'argent.

1.3 RECHERCHE DES CONDITIONS PERMETTANT UNE BONNE REPRODUCTIBILITE DES REPONSES SPECTRALES

En microsonde laser, plusieurs paramètres sont susceptibles d'affecter la reproductibilité des résultats. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories suivant l'influence qu'ils ont sur le nombre d'ions émis et le nombre d'ions analysés.

1.3.1 PARAMETRES AFFECTANT LE NOMBRE D'IONS EMIS

1.3.1.1 L'irradiance Φ (quantité d'énergie déposée sur la surface de l'échantillon)

$$\Phi = E / (\tau \cdot S)$$

avec : E = Energie du faisceau laser (µJ)
τ = Durée de l'impulsion laser (ns)
S = Surface d'échantillon impactée par le faisceau laser (cm²)

Φ s'exprime en W/cm².

Il est donc primordial de bien contrôler :

- la stabilité énergétique du faisceau laser Nd-YAG
- la focalisation du laser Nd-YAG sur l'échantillon, ce qui sous-entend une bonne colinéarité entre le laser de puissance Nd-YAG et le laser pilote He-Ne
- la parfaite perpendicularité de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau laser, de façon à ce que l'énergie du laser soit répartie de manière uniforme sur la surface.

1.3.1.2 La répartition du dopant dans la matrice

Le diamètre du faisceau laser au plan focal est de 2 µm environ. La répartition du dopant dans la matrice doit donc être uniforme, à cette échelle.

1.3.2 PARAMETRES AFFECTANT LE NOMBRE D'IONS ANALYSES

1.3.2.1 Position de l'impact laser sur l'échantillon

L'analyse d'échantillons épais par microsonde LAMMA 500 (configuration transmission) impose la focalisation du faisceau laser sur le bord de l'échantillon (au maximum à 5 μm du bord).

Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats, les différents impacts laser effectués au cours d'une analyse doivent donc se situer tous à la même distance du bord de l'échantillon.

1.3.2.2 L'angle α entre la surface de l'échantillon et le plan de coupe (figure 54) :

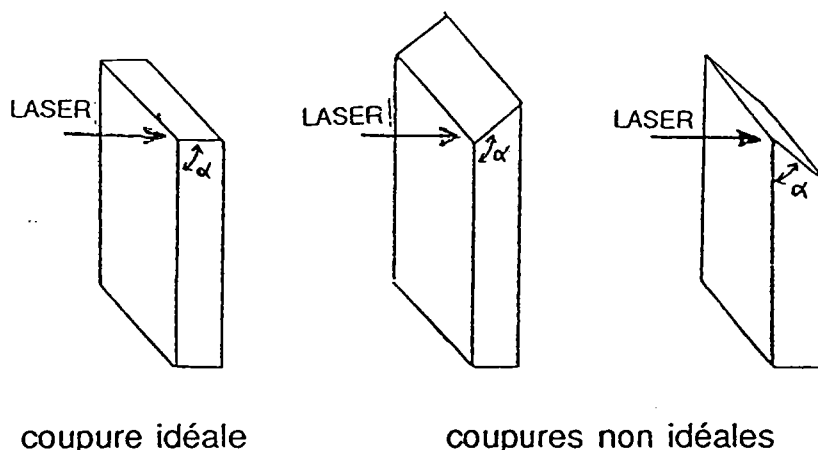


FIGURE 54 : Angle entre la surface de l'échantillon et son plan de coupe

Pratiquement, il est impossible d'avoir un angle de coupe toujours égal à 90°. On conçoit facilement que selon la valeur de cet angle, la quantité d'ions extraits puisse varier.

1.3.2.3 Le bon alignement entre le point d'impact, le centre de la lentille d'accélération et l'entrée du spectromètre de masse à temps de vol.

Ces réglages doivent en général être réalisés 2 à 3 fois par an.

1.4 TRAITEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS

Pour obtenir un résultat semi-quantitatif avec la microsonde LAMMA, il est préférable d'effectuer plusieurs fois la même analyse et prendre la moyenne de tous les résultats.

C'est ainsi que pour chacun des échantillons analysés, le résultat annoncé représente la moyenne de 100 spectres de masse réalisés dans des conditions rigoureusement identiques.

L'enregistreur transitoire de la microsonde LAMMA 500 permet d'effectuer directement la moyenne de plusieurs spectres de masse : nous nous sommes servis de cette caractéristique pour traiter les 100 spectres de masse. La procédure d'analyse était la suivante :

- enregistrement et mémorisation automatique sur l'enregistreur transitoire de 10 spectres de masse représentatifs de 10 impacts laser réalisés avec les mêmes conditions analytiques mais à 10 endroits différents sur l'échantillon
- obtention directe d'un spectre de masse sur l'enregistreur représentant la moyenne de ces 10 spectres de masse
- procédure répétée 10 fois : au total, obtention de 10 spectres de masse "moyennés"
- mesure sur chacun de ces spectres de la surface des pics représentatifs des éléments à analyser
- calcul de la moyenne et de l'écart-type de toutes ces valeurs.

Tous les résultats présentés au Chapitre V de cette partie expérimentale ont été acquis en respectant l'ensemble de ces divers paramètres.

2 ANALYSE PAR MICROSONDE LAMMA 1000

2.1 METHODOLOGIE

La microsonde LAMMA 1000 fonctionne en configuration "réflexion" : il n'y a donc pas de préparation d'échantillons à effectuer.

Les échantillons sont placés en position verticale dans la chambre d'analyse. Le porte-échantillon a une surface suffisamment grande pour pouvoir recevoir plusieurs échantillons de taille moyenne. Ceci permet leur analyse dans des conditions atmosphériques identiques.

2.2 RECHERCHE DES CONDITIONS PERMETTANT UNE BONNE REPRODUCTIBILITE DES REPONSES SPECTRALES

De même que pour la microsonde LAMMA 500, les paramètres affectant la reproductibilité des résultats se classent en 2 catégories : ceux qui affectent le nombre d'ions émis et ceux qui affectent le nombre d'ions détectés.

Les paramètres qui affectent le nombre d'ions émis sont, tout comme pour la microsonde LAMMA 500, l'irradiance du faisceau laser et l'homogénéité de composition de l'échantillon. La focalisation du faisceau laser sur l'échantillon est également un paramètre très critique sur la microsonde LAMMA 1000 : pour l'améliorer, un laser He-Ne a été rajouté sur cet équipement et la platine de déplacement d'échantillon a été modifiée (cf Chapitre V de la partie instrumentale). Il est maintenant possible de positionner beaucoup plus précisément la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif laser, à condition toutefois d'avoir une excellente coïncidence entre les plans focaux de l'objectif de visée et de l'objectif laser, ce qui impose un réglage très rigoureux.

Enfin , tout comme pour la microsonde LAMMA 500, le nombre d'ions entrant dans le spectromètre de masse pour y être détectés, est soumis au bon alignement entre le point d'impact du faisceau laser , le centre de la lentille d'accélération et l'axe du spectromètre de masse. Cet alignement est beaucoup plus critique pour la microsonde LAMMA 1000 que pour la microsonde LAMMA 500 du fait de la configuration instrumentale de la microsonde LAMMA 1000 ($-45^{\circ}/90^{\circ}$), c'est-à-dire de l'angle de 45° que fait le faisceau laser avec la surface de l'échantillon.

2.3 TRAITEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS

Tout comme pour les résultats acquis avec la microsonde LAMMA 500, il est nécessaire d'effectuer un traitement statistique des données. Ceci a été réalisé avec le logiciel de traitement des spectres de masse développé sur l'ordinateur IBM PS 2, après transfert des spectres de masse de l'ordinateur HP vers l'ordinateur IBM.

Les spectres de masse ont été acquis un par un , les surfaces des pics ont été calculées automatiquement pour chacun de ces spectres, puis des calculs de moyenne et d'écart-type ont été effectués sur ces valeurs.

Les résultats présentés au Chapitre V de cette partie expérimentale ont été acquis dans ces conditions.

CHAPITRE III : ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

1 BUT DE L'ETUDE

L'étude semi-quantitative réalisée porte sur le dosage de différents dopants (bore, phosphore ou arsenic) présents dans une matrice de silicium ou d'oxyde de silicium.

Le dopant, quel qu'il soit, n'est présent que sur une certaine épaisseur de l'échantillon et sa concentration est variable selon cette épaisseur, comme le montrent par exemple les profils de concentration obtenus par la microsonde ionique SIMS sur le silicium dopé au bore ou à l'arsenic (fig. 51,52). Pour réaliser une étude semi-quantitative par microsonde LAMMA, il est donc important de savoir si les dimensions des impacts laser (diamètre, profondeur) varient avec la composition de l'échantillon et quelle quantité de matière a été sublimée. Ceci doit nous permettre de déterminer les limites de détection des éléments dosés par microsonde LAMMA.

2 METHODOLOGIE

La méthodologie employée pour la détermination des impacts laser est décrite plus précisément en Annexe. Elle est basée sur l'hypothèse de la reproductibilité des dimensions des impacts laser effectués dans des conditions expérimentales similaires (focalisation et énergie du faisceau laser sur l'échantillon). Cette hypothèse a été vérifiée par la coïncidence des résultats obtenus avec des impacts réalisés dans des conditions identiques sur une matrice de silicium (laser focalisé sur la surface de l'échantillon, énergie = 0,4 μ J).

Plusieurs impacts laser, alignés les uns par rapport aux autres, sont réalisés sur un échantillon. La surface de celui-ci est ensuite polie en biseau (fig. 55).

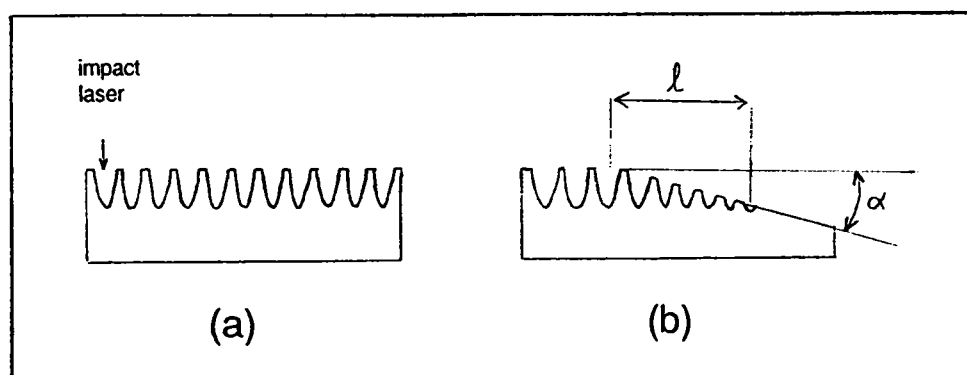


FIGURE 55 : Vue en coupe de l'échantillon avant polissage (a) et après polissage (b)
(Echelle non respectée)

La mesure de l'angle α et de la distance l séparant le début du biseau du dernier impact visible nous donne la profondeur z des impacts réalisés dans ces conditions, d'après la relation :

$$z = \operatorname{tg}(\alpha) \cdot l$$

Cette méthode nous fournit ainsi une mesure de la profondeur des impacts avec une bonne précision (à environ $0,1 \mu\text{m}$ près) et nous permet également d'estimer le volume de matière sublimée (par assimilation du volume de l'impact à un cône).

3 RESULTATS

3.1 DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

L'étude présentée dans ce chapitre nous donne les dimensions des impacts laser réalisés lors du dosage du bore et de l'arsenic dans le silicium par microsonde LAMMA 1000. Ces impacts ont tous été réalisés à la même irradiancance : 7.10^8 W/cm^2 soit $0,4 \mu\text{J}$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

ECHANTILLON	PROFONDEUR (μm)	SURFACE IMPACTEE (μm^2)	VOLUME ESTIME (μm^3)
Silicium	1,2	21	8
Silicium dopé à l'arsenic	1,2	29	11
Silicium dopé au bore	1,1	26	10

Les impacts laser réalisés par microsonde LAMMA 1000 ont la forme d'une ellipse en surface. La surface impactée par le faisceau laser a été calculée d'après la relation donnant la surface d'une ellipse : $\pi \cdot a \cdot b$, avec a et b les rayons de l'ellipse. Ces 2 valeurs sont quelque peu difficiles à mesurer précisément car la frontière entre la matière resolidifiée autour de l'impact, après l'interaction laser-matière, et l'impact lui-même est peu nette. Ceci peut expliquer les légères variations de surfaces et de volumes observées sur ces 3 types d'échantillons (le volume de l'impact étant calculé d'après la relation donnant le volume d'un cône : $V = 1/3 \cdot S \cdot h$, avec S = Surface d'échantillon impactée par le faisceau laser et h = profondeur de l'impact laser).

Pour le silicium dopé au bore ou à l'arsenic, l'échantillon étudié est celui qui est le plus fortement dopé dans la gamme d'échantillons disponibles soit $32,6.10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour le bore implanté dans le silicium et $15.10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour l'arsenic implanté dans le silicium.

De ces résultats, nous pouvons en déduire que la nature du dopant ainsi que sa concentration n'ont pas d'influence sur les dimensions des impacts, pour la gamme d'échantillons étudiés. Ceci est particulièrement intéressant pour l'analyse semi-quantitative que nous voulons réaliser. En effet, lorsque 2 échantillons dopés avec le même élément mais

avec des concentrations différentes sont analysés par microsonde LAMMA 1000, les variations de surfaces des pics (attribués au dopant) observées peuvent provenir :

- soit d'une variation de la quantité de matière sublimée, c'est-à-dire des dimensions de l'impact
- soit d'une variation de la concentration du dopant.

Le fait d'éliminer la première cause de variation rend l'analyse semi-quantitative par microsonde LAMMA tout à fait envisageable.

Nous estimons donc, pour les échantillons étudiés, que la profondeur des impacts est égale à 1,2 μm (à 0,1 μm près) et leur volume , proche de 10 μm^3 .

3.2 DETERMINATION DE LA QUANTITE DE DOPANT VAPORISEE (EN PPM EN POIDS) LORS DE L'INTERACTION LASER-MATIERE

Détermination du nombre d'atomes de silicium vaporisés :

Le silicium a une densité de 5.10^{22} at/cm³.

Dans un volume de 10 μm^3 , il y a donc : 5.10¹¹ atomes de silicium vaporisés

Détermination du nombre d'atomes de dopant (bore ou arsenic) vaporisés :

La concentration C du dopant dans le silicium est variable selon la profondeur z, comme cela est montré sur les profils de concentration obtenus par microsonde ionique SIMS (fig. 51,52). Pour obtenir le nombre d'atomes de dopant vaporisés, il suffirait de multiplier la dose de dopant (en atomes/cm²) fourni par les mesures "SIMS" par la surface de l'impact , si celle-ci avait une section constante avec la profondeur . Malheureusement; cela n'est pas le cas : la section de l'impact diminue avec la profondeur.

Le calcul se déroule alors de la façon suivante :

1°) calcul de la surface de l'impact à chaque côte z mesurée par l'étude précédente :

$$S(z) = \pi . a(z) . b(z)$$

a(z) et b(z) étant les rayons de l'impact (elliptique) à la profondeur z.

2) Calcul du nombre N(z) d'atomes vaporisés à chacune des côtes z préalablement mesurées, d'après la relation suivante :

$$N(z) = \pi . a(z) . b(z) . C(z) = S(z) . C(z)$$

C(z) étant la concentration du dopant dans le silicium à la profondeur z (mesure "SIMS" - fig. 56)

De là, nous pouvons tracer la courbe reliant le nombre d'atomes de dopant par unité de profondeur, en fonction de la profondeur (fig. 57).

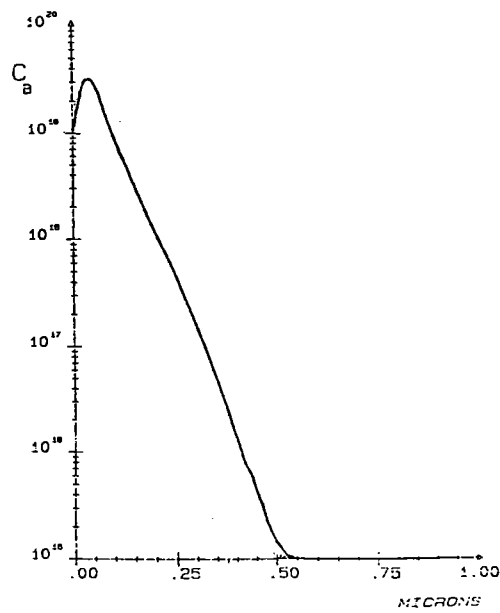


FIGURE 56 : Variation de la concentration C en dopant avec la profondeur z (mesure SIMS)

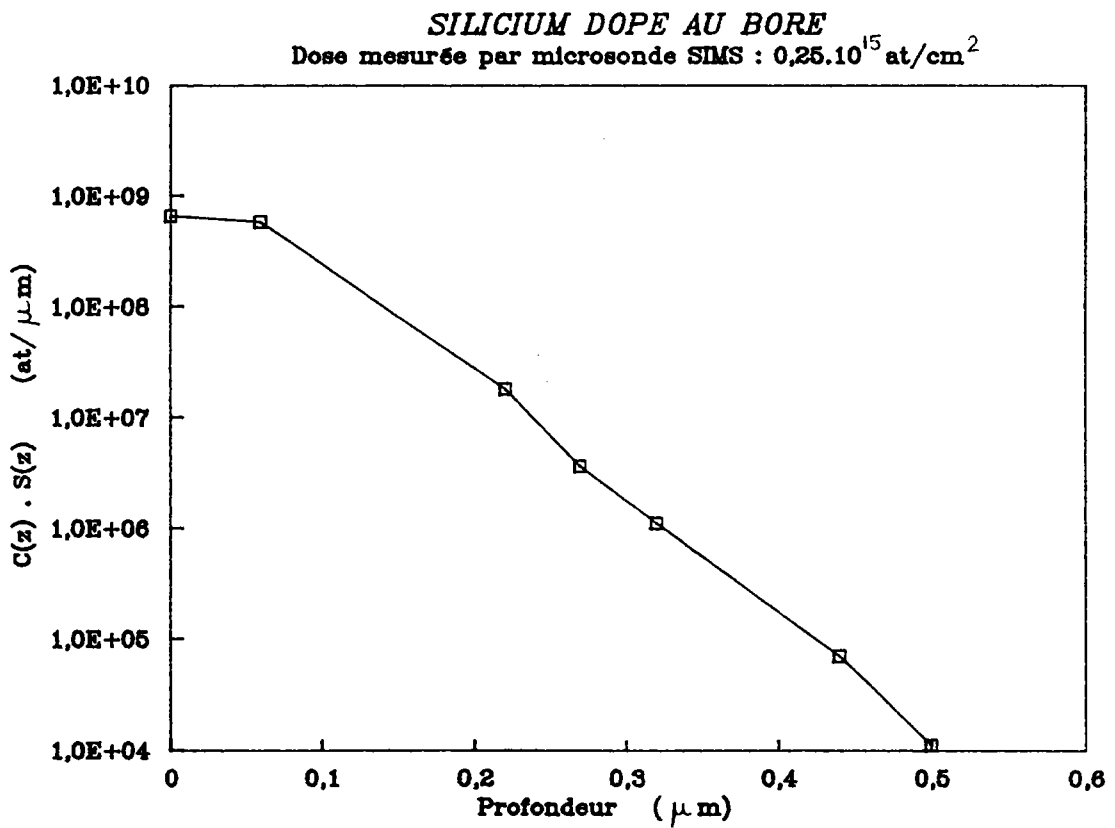


FIGURE 57 : Estimation du nombre d'atomes de dopant vaporisés :
Courbe " $S(z) \cdot C(z)$ " en fonction de la profondeur z

Pour connaître le nombre d'atomes de dopant vaporisés , il suffit alors d'intégrer cette courbe dans le domaine de profondeur compris entre la côte $z = 0$ (la surface de l'échantillon) et la côte z correspondant à la profondeur d'implantation du dopant.

A titre d'exemple, les différentes étapes du calcul effectué sur un échantillon de silicium dopé au bore avec une dose de $0,25.10^{15}$ at/cm² (mesure "SIMS") sont les suivantes :

- le profil "SIMS" de concentration en fonction de la profondeur est représenté sur la figure 56
- l'étude des dimensions de l'impact laser sur cet échantillon nous donne les valeurs des rayons a et b en fonction de la côte z et de là, nous en déduisons la section de l'impact $S(z)$ à toute côte z
- Connaissant la valeur de cette surface, et la valeur de la concentration $C(z)$ de dopant à la même côte z (d'après le profil "SIMS"), nous en déduisons le nombre d'atomes de dopant vaporisés par unité de profondeur en effectuant le calcul : $S(z) \cdot C(z)$

z (μm)	$S(z)$ (μm^2)	$C(z)$ (at/cm ³)	$C(z).S(z)$ (at/ μm)
0	26	$2,5.10^{19}$	$6,5.10^8$
0,06	23	$2,5.10^{19}$	$5,7.10^8$
0,22	23	8.10^{17}	$1,8.10^7$
0,27	18	2.10^{17}	$3,6.10^6$
0,32	14	8.10^{16}	$1,1.10^6$
0,44	14	5.10^{15}	7.10^4
0,5	11	1.10^{15}	$1,1.10^4$

- nous pouvons alors tracer la courbe reliant le nombre d'atomes de dopant vaporisés par unité de profondeur en fonction de la profondeur z (fig. 57)
- l'intégration de cette courbe est faite entre $z = 0$ et $z = 0,5 \mu\text{m}$ (profondeur d'implantation du dopant). Nous obtenons le nombre d'atomes de bore vaporisés,soit : environ $8,4.10^7$ atomes.

Calcul de la quantité de dopant vaporisé (en ppm en poids)

Cette valeur est donnée par la relation suivante :

Nombre d'atomes de dopant dans le volume vaporisé	Masse atomique du dopant
Nombre d'atomes de silicium dans le volume vaporisé	Masse atomique du silicium

Par exemple, pour l'exemple cité, nous obtenons :

$$\frac{8,4.10^7}{5.10^{11}} \cdot \frac{11}{28} \quad \text{soit } 66 \text{ ppm}$$

Ce type de calcul peut être réalisé avec n'importe quel échantillon, si le profil de l'impact est connu. C'est ce qui a été fait pour déterminer les limites de détection du bore et de l'arsenic dans le silicium par microsonde LAMMA 1000 (cf Chapitre V).

CHAPITRE IV :

CARACTERISATION DES MATRICES

Plusieurs matrices ont été caractérisées par les microsondes LAMMA 500 et LAMMA 1000. A chaque fois, nous avons mesuré les surfaces des pics des spectres de masse et non pas leurs intensités car la surface d'un pic est bien plus représentative du nombre d'ions correspondant à ce pic que l'intensité.

La plupart des courbes de ce chapitre ont l'énergie du faisceau laser en abscisse ; la corrélation entre cette valeur (en μJ) et l'irradiance (en W/cm^2) est donnée , pour la microsonde LAMMA 1000, par la relation suivante :

$$\Phi \text{ (W/cm}^2\text{)} = 1,76.10^9 \cdot E \text{ (}\mu\text{J)}$$

Le tableau suivant donne la valeur de l'irradiance pour plusieurs énergies du faisceau laser utilisées lors des études des différentes matrices.

ENERGIE (μJ)	IRRADIANCE (W/cm^2) ($\times 10^8$)
0,05	0,9
0,07	1,2
0,1	1,8
0,2	3,5
0,3	5,3
0,4	7,0
0,5	8,8
0,6	10,6
0,7	12,3
0,8	14,1
0,9	15,8
1,0	17,6

1 - ETUDE DU SILICIUM

1.1 ETUDE PAR MICROSONDE LASER LAMMA 500

Cette étude a été réalisée en ions positifs et négatifs. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- longueur d'onde du faisceau laser = 266 nm
- durée d'impulsion du faisceau laser = 10 ns
- énergie du faisceau laser = 2, 4, 6, 8 et 10 μJ

1.1.1. ETUDE EN IONS POSITIFS

1.1.1.1. Origine des ions détectés

Les ions détectés sont (fig. 58) :

Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_4^+ , Si_5^+ , Si_6^+

SiO^+ , SiOH^+

SiC_xH_y^+

Na^+ , K^+ , Cu^+ , C^+

Ils ont pour origine :

- Si_n^+ (avec n compris entre 1 et 6) :

Ces ions, caractéristiques de la matrice, proviennent sans doute de réactions ions-molécules dans le plasma .

- SiO^+ et SiOH^+ :

Ces ions peuvent avoir 2 origines :

* la désorption laser de la couche d'oxyde SiO_2 naturel sur la tranche de silicium (environ 50 Angstrom d'épaisseur)

* les réactions ions-molécules dans le microplasma de type :

$\text{Si}^+ + \text{O} \rightarrow \text{SiO}^+$

L'oxygène provient soit de l'ionisation de l'oxyde naturel, soit de l'ionisation du gaz résiduel présent dans la chambre d'analyse. Cette dernière hypothèse a pu être vérifiée : lorsque la pression dans la chambre d'analyse est de 10^{-6} Torr , il y a existence de pics aux masses 44 et 45(SiO^+ et SiOH^+) ; par contre, lorsque la pression est égale à 10^{-9} Torr, ces pics disparaissent. Ces faits sont à relier à la quantité d'oxygène résiduel dans la chambre d'analyse, plus importante à 10^{-6} Torr qu'à 10^{-9} Torr.

- SiC_xH_y^+ :

Ces agrégats ionisés sont sans doute formés dans le plasma par réaction entre du silicium et du carbone, présents sous forme d'ions ou d'espèces neutres. La présence du carbone sur la tranche de silicium est principalement due au polissage des échantillons par du carbure de silicium ainsi qu'à leur nettoyage au tétrachlorure de carbone.

- Na^+ , K^+ :

Contamination alcaline de surface

- Cu^+ :

Signal dû au porte-échantillon (grille en cuivre)

- C^+ :

Polissage des échantillons au carbure de silicium et au tétrachlorure de carbone.

1.1.1.2. Etude de la fragmentation en fonction de l'énergie du faisceau laser

- La surface des pics de chacun des ions Si^+ , ... , Si_6^+ ne varie quasiment pas avec l'énergie, dans le domaine étudié : de 2 à 10 μJ . (fig. 59)

- Pour chaque valeur d'énergie étudiée, la surface de l'ion Si_x^+ (avec x = nombre d'ions Si dans l'agrégat ionique Si_x^+ étudié) semble décroître exponentiellement avec le nombre x d'atomes dans l'agrégat (fig. 60).

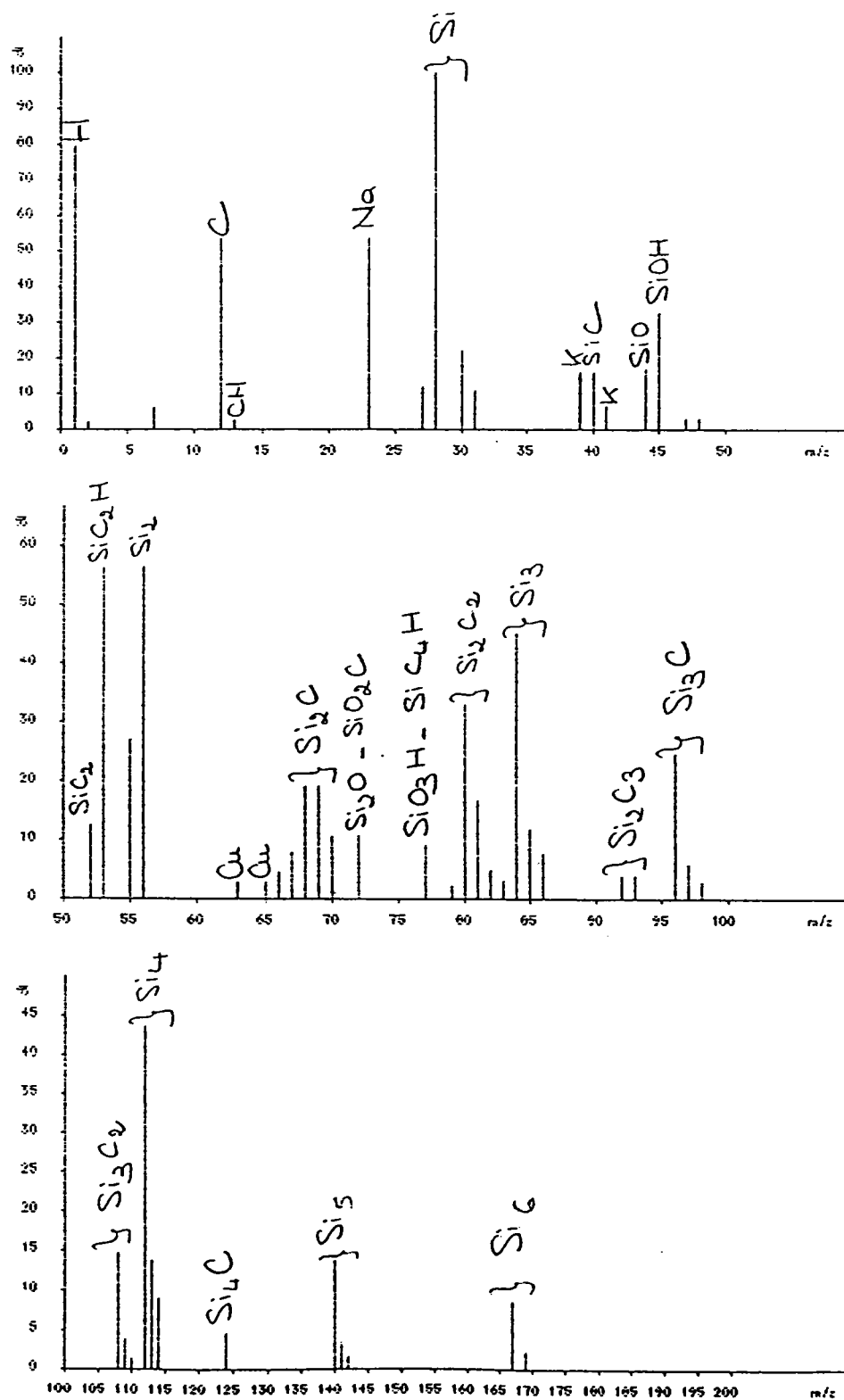
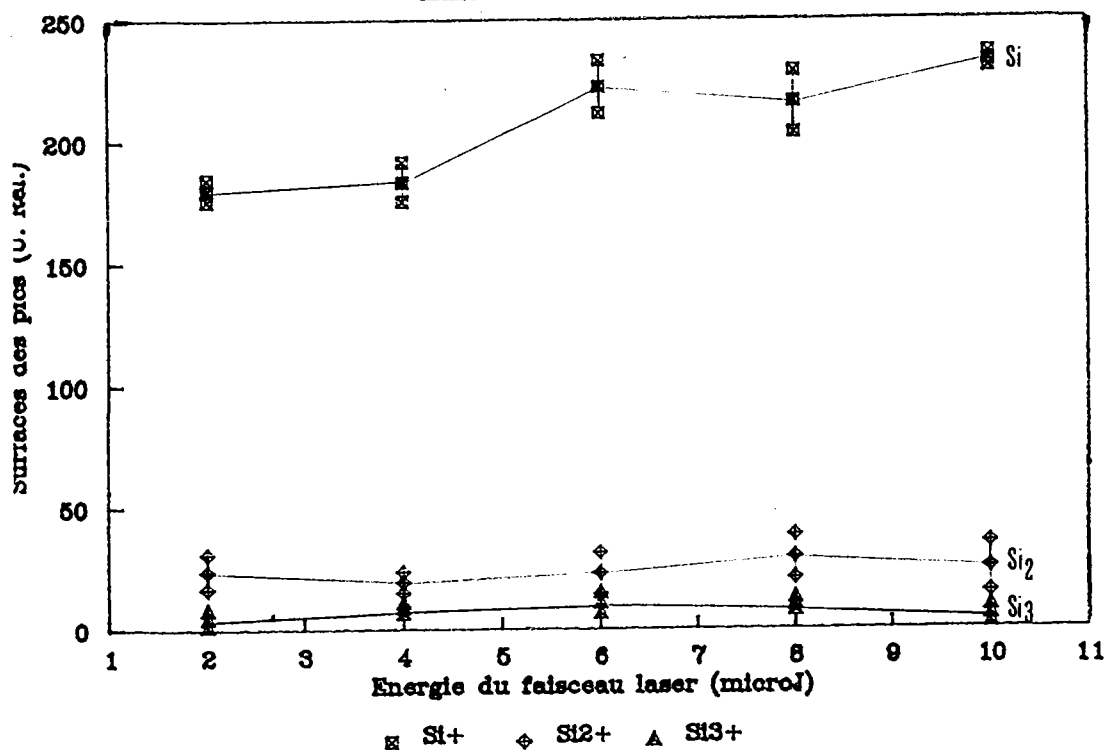


FIGURE 58 : Spectre de masse d'ions positifs du silicium obtenu par microsonde LAMMA 500 avec un faisceau laser d'énergie égale à 10 μ J

FRAGMENTATION DU SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE LASER
LAMMA 500 - IONS POSITIFS



FRAGMENTATION DU SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE LASER
LAMMA 500 - IONS POSITIFS

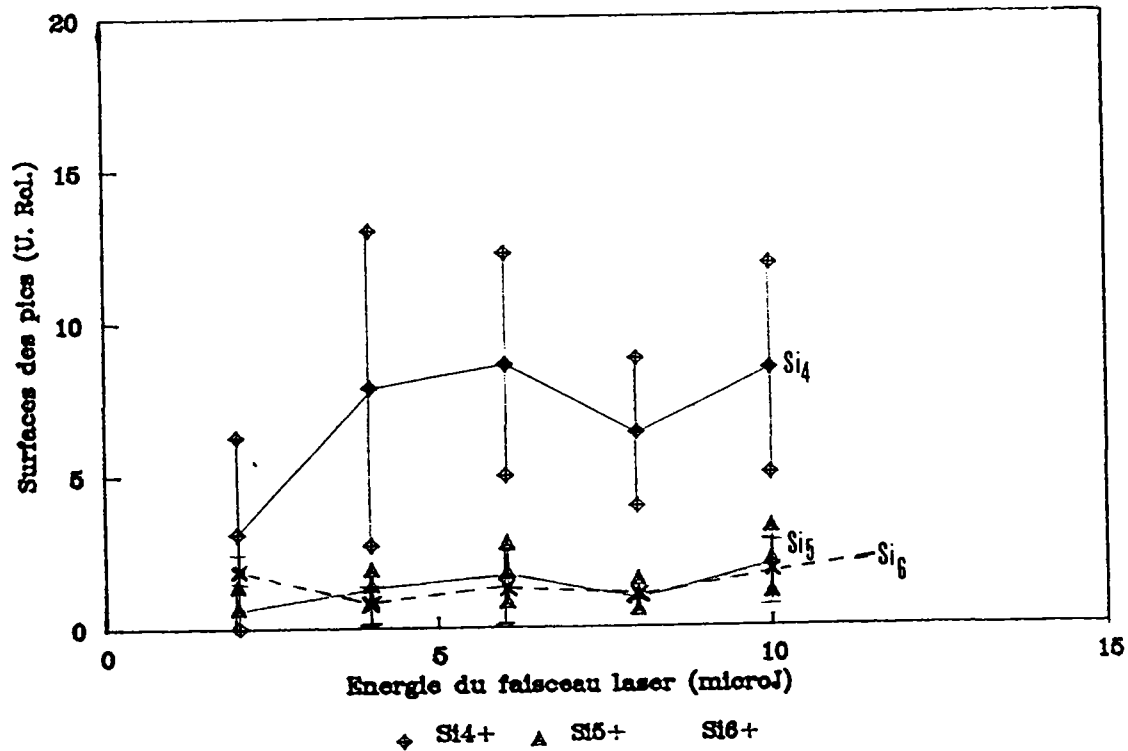


FIGURE 59 : Surfaces des pics des ions positifs du silicium en fonction de l'énergie laser

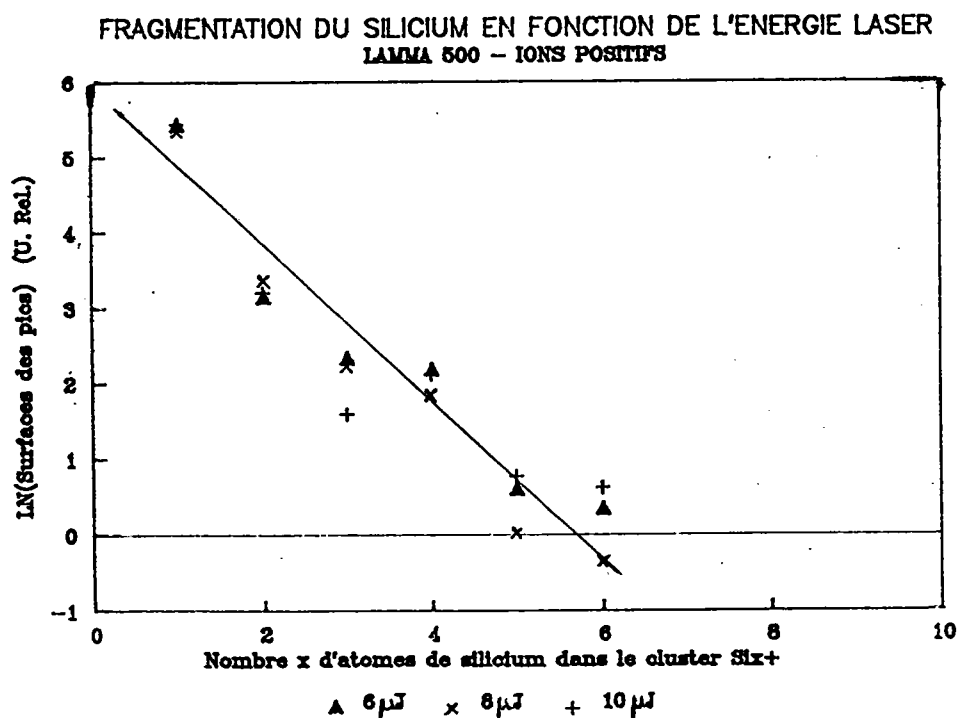
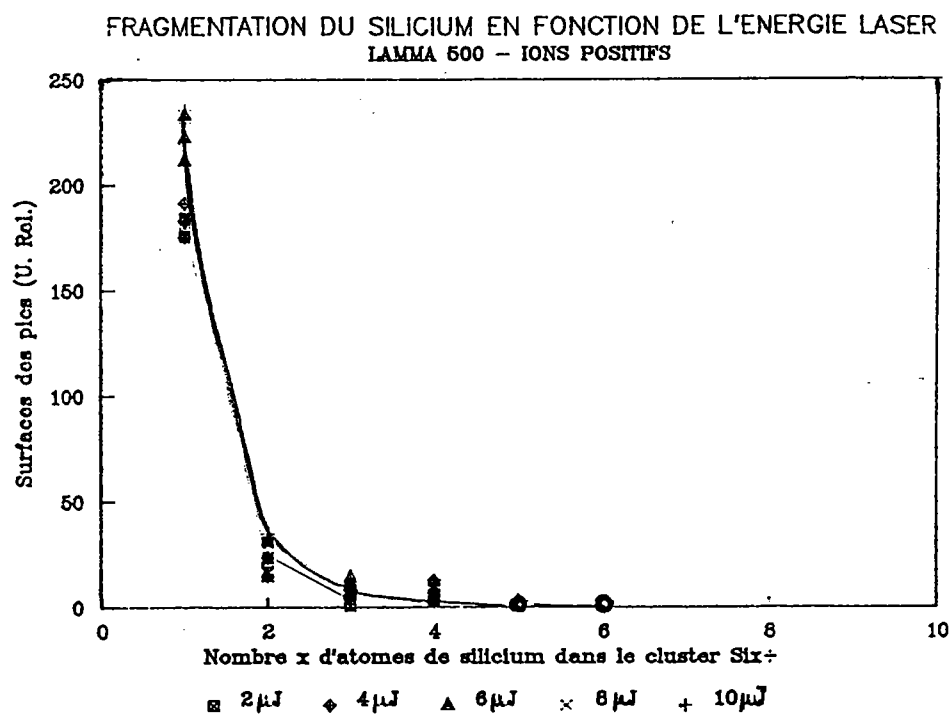


FIGURE 60 : Variations des surfaces des pics attribués aux ions Si_x^+ en fonction du nombre x d'atomes de silicium dans l'agrégat ionisé Si_x^+ (LAMMA 500)

1.1.1.3 Etude des abondances isotopiques du silicium

Le silicium possède 3 isotopes à 28, 29 et 30 amu environ.

Les abondances isotopiques sont calculées d'après le rapport des surfaces des pics attribués aux isotopes 28, 29 et 30. Par exemple, l'abondance isotopique de l'ion 28 (Al^{28}Si) est calculée d'après la relation suivante :

$$\text{Al}^{28}\text{Si} = (\text{S}_{28} / (\text{S}_{28} + \text{S}_{29} + \text{S}_{30})) \times 100$$

avec S_{28} , S_{29} et S_{30} les surfaces respectives des isotopes 28, 29 et 30.

Les abondances isotopiques de l'ion Si^+ sont respectées sauf dans le cas où l'énergie laser est égale à 2 μJ . (Tableau II)

ENERGIE (μJ)	ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM (Moyenne $\pm$ Ecart-type)		
	Isotope 28	Isotope 29	Isotope 30
2	70 ± 2	18 ± 1	12 ± 1
4	89 ± 4	7 ± 2	4 ± 2
6	94 ± 1	4 ± 1	2 ± 1
8	93 ± 2	5 ± 1	2 ± 1
10	85 ± 8	9 ± 4	6 ± 4

Abondances isotopiques théoriques : $^{28}\text{Si} = 92,2 \%$
 $^{29}\text{Si} = 4,7 \%$
 $^{30}\text{Si} = 3,1 \%$

TABLEAU II : Abondances isotopiques du silicium en ions positifs calculées d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 500

1.1.2 ETUDE EN IONS NEGATIFS

1.1.2.1 Origine des ions détectés

Les ions détectés sont (fig. 61) :

Si^- , Si_2^- , Si_3^- , Si_4^- , Si_5^- , Si_6^-

SiO^-

SiC_xH_y^-

Cl^- , F^-

Ils ont la même origine que les ions positifs, sauf pour Cl^- qui provient d'une contamination de l'échantillon par le tétrachlorure de carbone.

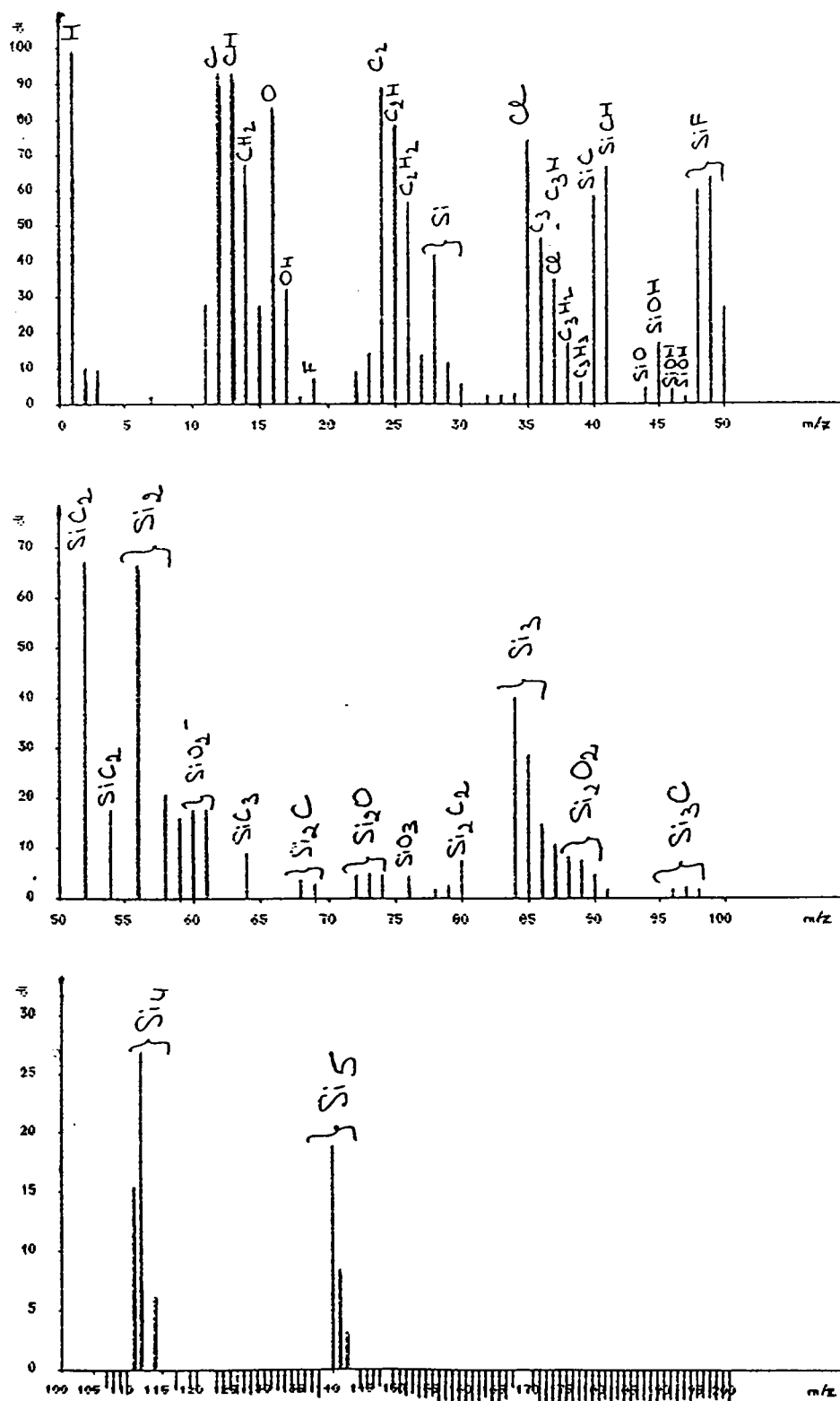


FIGURE 61 : Spectre de masse d'ions négatifs du silicium obtenu par microsonde LAMMA 500 avec une énergie du faisceau laser égale à 10 μ J.

1.1.2.2 Etude de la fragmentation en fonction de l'énergie du faisceau laser

Quelque soit l'ion considéré : Si⁻ ... Si₆⁻, la tendance observée est la même : la surface de l'ion augmente avec l'énergie tant que celle-ci est inférieure ou égale à 4 µJ puis présente un palier ou diminue légèrement lorsqu'elle devient supérieure à 4 µJ (fig. 62).

Pour expliquer la première partie de cette courbe, on peut admettre que plus l'énergie augmente, plus le nombre d'ions augmente soit par augmentation du volume de matière sublimée, soit par augmentation du rendement d'ionisation (rapport entre la quantité d'ions et la quantité de neutres présents dans le plasma), soit par combinaison de ces 2 facteurs. A partir d'une valeur-seuil (qui serait dans le cas étudié voisine de 4 µJ), le plasma doit devenir très dense : le nombre de collisions entre les différents ions est tel qu'il provoque la relative stabilité ou la légère diminution du nombre d'ions par perte de charge.

1.1.2.3 Etudes des abondances isotopiques du silicium

Les abondances isotopiques de l'ion Si⁻ ne sont jamais respectées quelle que soit l'énergie (Tableau III). On observe que l'abondance isotopique de l'ion ²⁸Si⁻ calculée est toujours inférieure à la valeur théorique alors que les abondances isotopiques des ions ²⁹Si⁻ et ³⁰Si⁻ sont toujours supérieures aux valeurs théoriques. Ce phénomène n'est pas encore expliqué. Les différentes hypothèses envisageables sont :

- ionisation sélective :
 - capture d'électrons plus efficace pour les isotopes 29 et 30 que pour l'isotope 28
 - réactions dans le microplasma :
 - perte de charge par collisions plus importante pour l'isotope 28 que pour les isotopes 29 et 30
 - importante fluctuation des temps de vol :
- En théorie, des ions de même masse doivent tous arriver sur le détecteur au même instant t (qui est le temps de vol caractéristique de l'élément analysé). En pratique, ils sont détectés pendant un temps t_d, variable selon le réglage du spectromètre de masse et selon les énergies cinétiques initiales des ions. Ainsi, si la variation t_d des ions ²⁸Si⁻, ²⁹Si⁻ et ³⁰Si⁻ est importante, il pourrait se produire un "mélange" de tous ces différents ions. Néanmoins, il faut noter que dans ce cas nous n'aurions pas une résolution de masse de l'ordre de 800 (pics relativement bien séparés). Cette hypothèse n'est donc pas à prendre en compte pour expliquer le non-respect des abondances isotopiques
- Interférence d'autres ions aux masse 29 et 30 :
- 29 : ²⁸SiH⁻ ; 30 : ²⁹SiH⁻ , ²⁸SiH₂⁻ , CO⁻

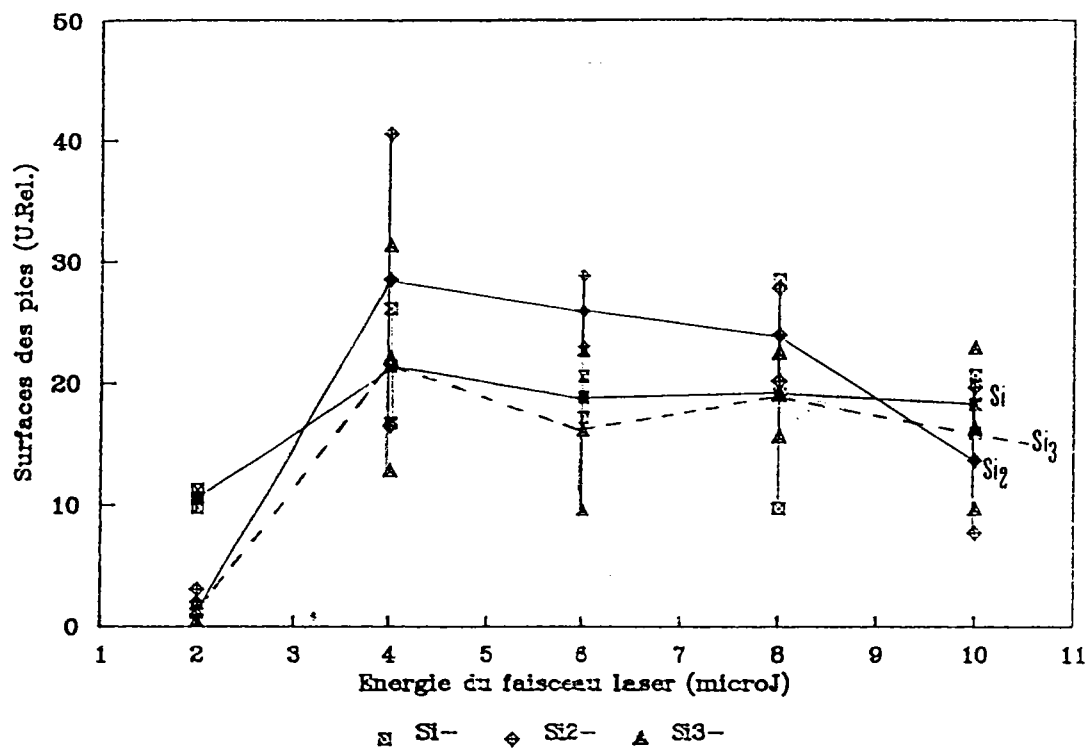
Cette dernière hypothèse est favorisée par la présence dans le gaz résiduel de la chambre d'analyse (pression = 10⁻⁶ Torr) d'espèces hydrogénés et oxygénés.

ENERGIE (µJ)	ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM		
	(Moyenne ± Ecart-type) Isotope 28	Isotope 29	(%) Isotope 30
2	68 ± 3	26 ± 3	6 ± 1
4	67 ± 2	24 ± 2	9 ± 2
6	67 ± 3	23 ± 2	10 ± 1
8	68 ± 2	23 ± 1	9 ± 1
10	68 ± 1	22 ± 1	10 ± 1

Abondances isotopiques du silicium : ²⁸Si = 92,2%
²⁹Si = 4,7 %
³⁰Si = 3,1 %

TABLEAU III : Abondances isotopiques du silicium en ions négatifs calculées d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 500

FRAGMENTATION DU SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE
LAMMA 500 - IONS NEGATIFS



FRAGMENTATION DU SILICIUM EN FONCTION DE L'ENERGIE
LAMMA 500 - IONS NEGATIFS

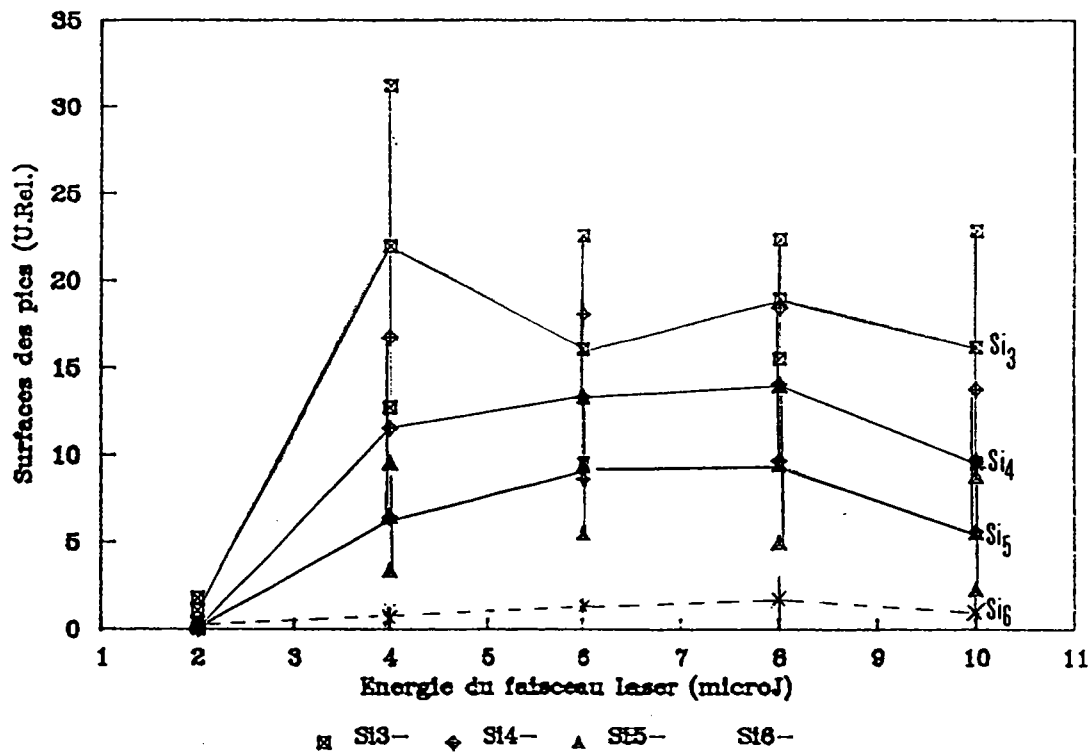


FIGURE 62 : Surfaces des pics du silicium obtenus en ions négatifs en fonction de l'énergie laser (LAMMA 500)

1.2 ETUDE DU SILICIUM EN IONS POSITIFS PAR MICROSONDE LASER LAMMA 1000

1.2.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- caractéristiques propres au faisceau laser :
 - longueur d'onde = 266 nm
 - durée d'impulsion = 8 ns
 - énergie laser : 0,07 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,0 μ J

1.2.2 ORIGINE DES IONS DETECTES

Les ions détectés (fig. 63) sont les suivants :

Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_4^+ , Si_5^+ , Si_6^+

SiO^+

SiF^+

Ils ont pour origine :

- Si^+ :
Ion caractéristique de la matrice étudiée
- Si_2^+ à Si_6^+ :
Réactions ions-molécules dans le plasma
- SiO^+ :
 - Réactions ions-molécules dans le plasma entre les atomes ou les molécules de silicium et l'oxygène résiduel
- Ionisation de la couche d'oxyde naturel (environ 50 Angstroms d'épaisseur)
- SiF^+ :
Réactions ions-molécules dans le plasma entre du silicium et du fluor résiduel ou légère contamination de la tranche de silicium par du fluor

1.2.3 FRAGMENTATION DU SILICIUM EN FONCTION DE L'IRRADIANCE DU FAISCEAU LASER

Le seuil d'irradiance (fig. 64) pour le silicium se situe à $1,2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,07 μ J) ; pour cette valeur d'irradiance, l'ion Si^+ (avec ses 3 isotopes) est nettement détecté, et l'ion Si_2^+ commence à apparaître.

Les autres espèces composées de silicium apparaissent à des irradiances supérieures :

- Si_2^+ : à $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,1 μ J)
- Si_3^+ : à $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,3 μ J)
- Si_4^+ : à $7,0 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,4 μ J)
- Si_5^+ : à $10,6 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,6 μ J)
- Si_6^+ : à $14,1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,8 μ J)

Ces seuils d'apparition sont sans doute à relier au fait que plus l'irradiance augmente, plus le nombre d'ions émis augmente, ce qui favorise les réactions ions-molécules au sein du plasma et conduit donc à la formation d'agrégats ionisés (Si_n^+) de plus en plus importants.

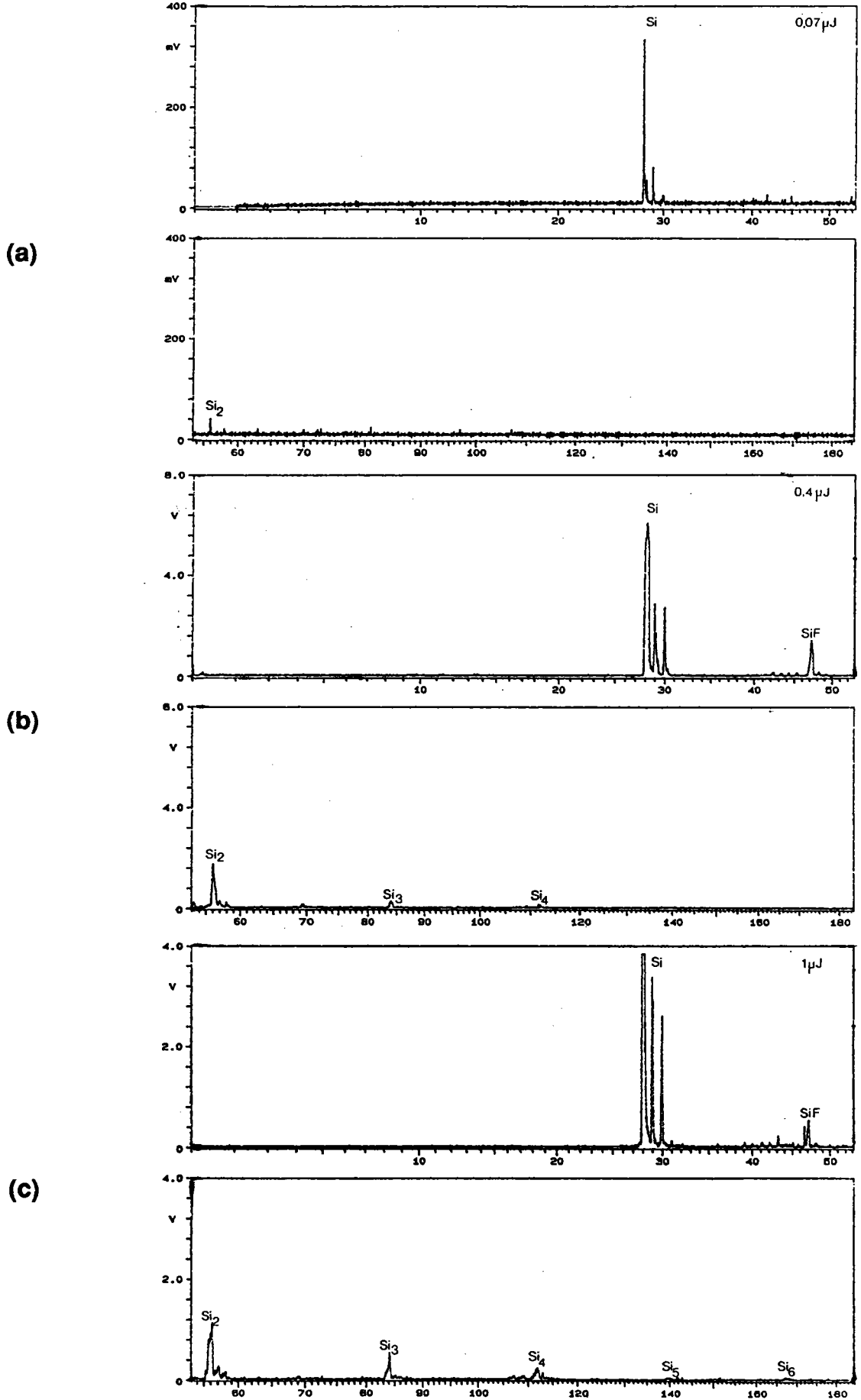


FIGURE 63 : Spectre de masse d'ions positifs obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de silicium avec une énergie de faisceau laser égale à 0,07 μJ (a) ; 0,4 μJ (b) ; 0,8 μJ (c).

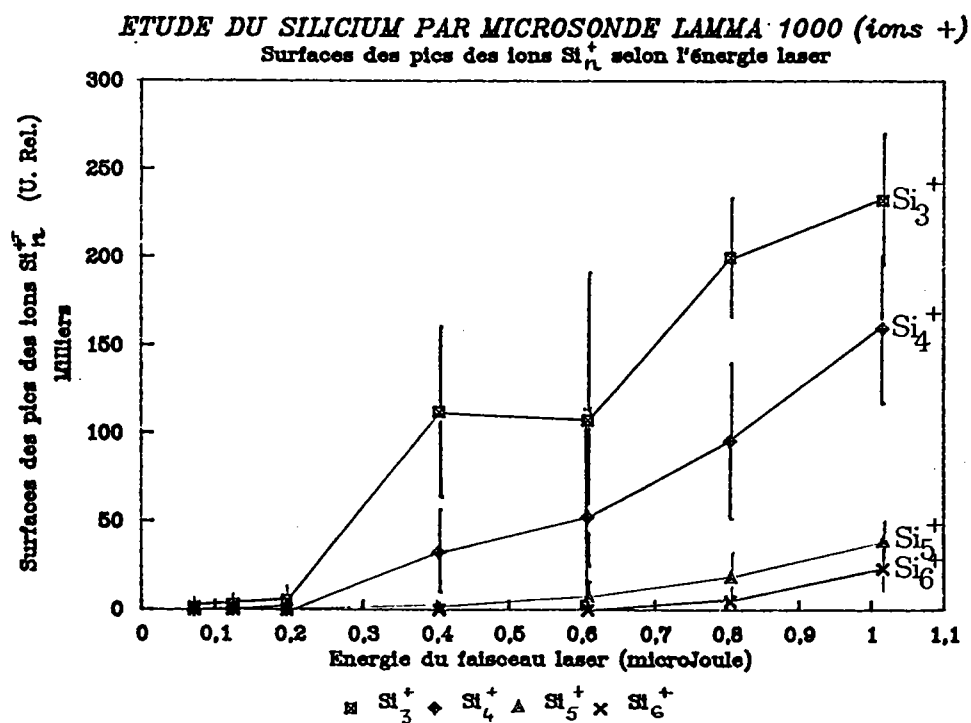
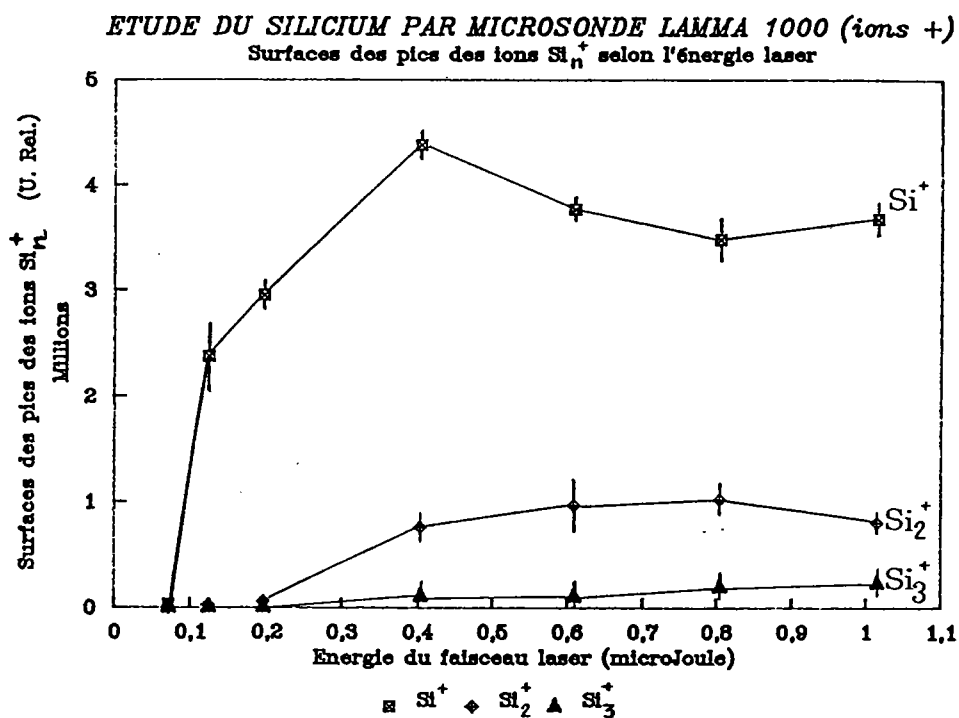


FIGURE 64 : Etude de la fragmentation du silicium en ions positifs par microsonde LAMMA 1000

Les variations de surface des pics avec l'irradiance (fig. 64) sont différentes selon Si^+ et les autres ions:

- avec l'ion Si^+ , la surface cumulée des pics à $m/e = 28$, 29 et 30 (les 3 isotopes du silicium) augmente avec l'irradiance jusqu'à environ $14 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ puis diminue au-delà de cette valeur.
- avec les autres ions (de Si_2^+ à Si_6^+), la surface des pics augmente avec l'irradiance.

La figure 65 montre la surface relative des pics du spectre de masse attribués aux ions SiO^+ et SiF^+ par rapport aux ions Si^+ et Si_3^+ . L'ion SiO^+ est constamment de faible intensité alors que l'ion SiF^+ est beaucoup plus intense et a une intensité variable selon l'irradiance : la surface maximale est obtenue pour une irradiance de $7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,4 \mu\text{J}$) puis décroît avec l'irradiance.

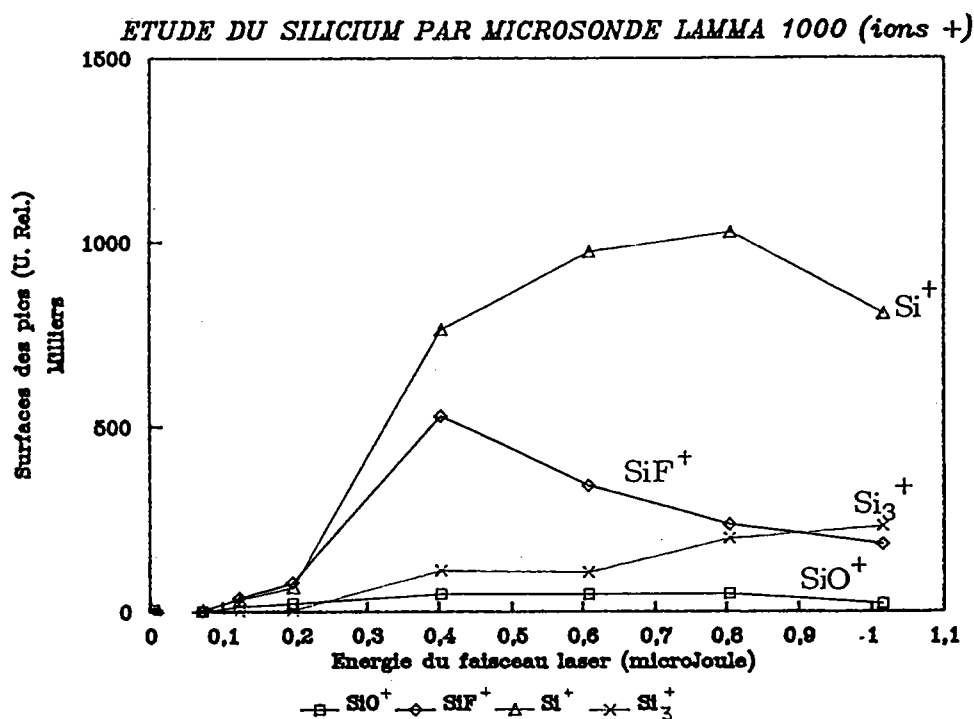


FIGURE 65 : Etude de la fragmentation du silicium en ions positifs par microsonde LAMMA 1000 (ions SiO^+ et SiF^+)

Les variations des surfaces des pics des différents agrégats ionisés avec le nombre d'atomes présents dans cet agrégat sont illustrées sur les figures 66 et 67.

La surface maximale du pic " Si^+ " est obtenue pour une énergie de $0,4 \mu\text{J}$. Les surfaces des pics " Si_n^+ " varient exponentiellement avec le nombre n d'atomes dans l'agrégat Si_n^+ pour des énergies supérieures à $0,4 \mu\text{J}$. La relation exponentielle est d'autant plus vraie que l'énergie du faisceau laser est élevée.

ETUDE DU SILICIUM PAR MICROSONDE LAMMA 1000 (ions +)
Evolution des ions " Si_n^+ " avec l'énergie laser

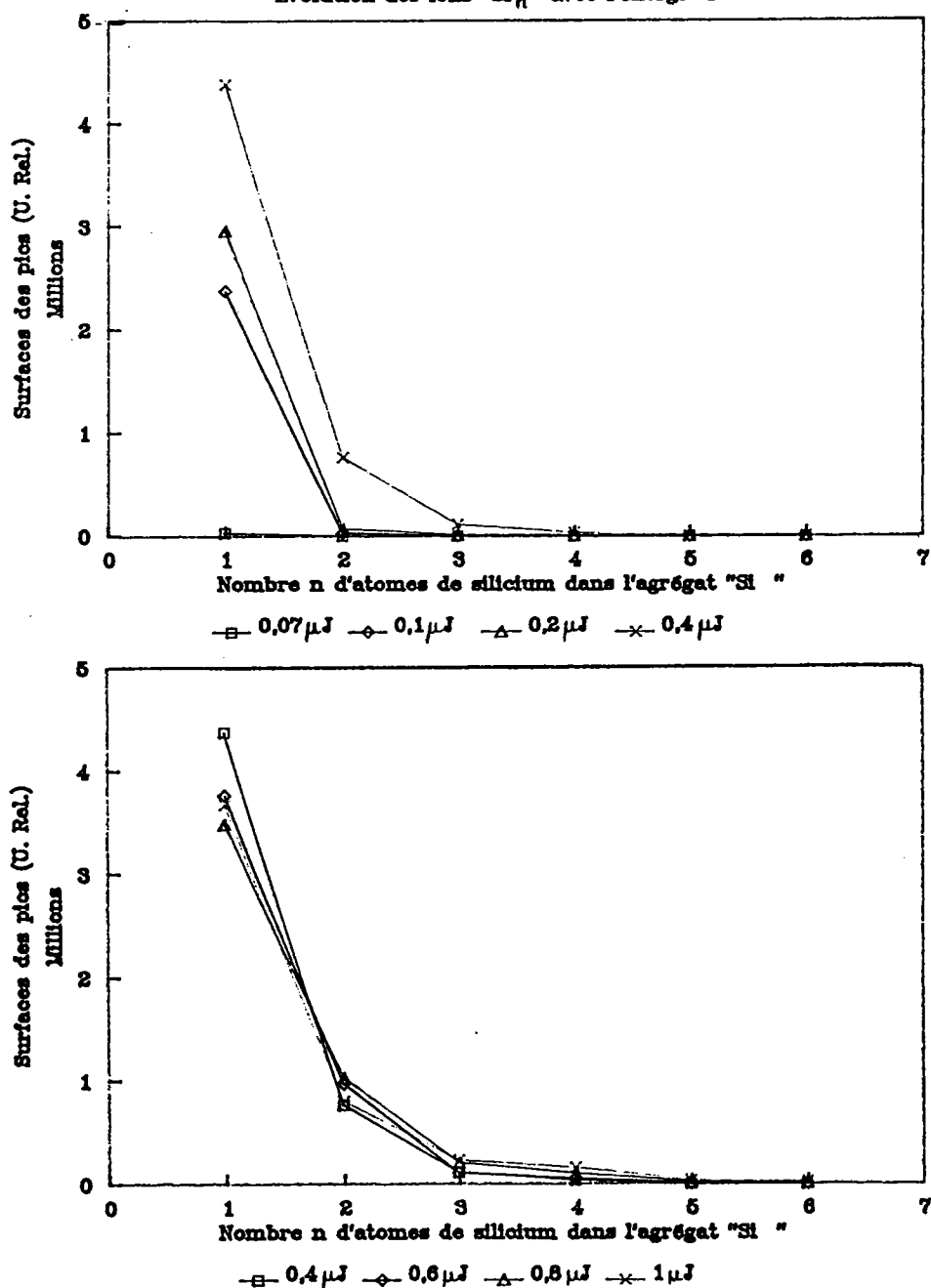


FIGURE 66 : Variations de la surface des pics " Si_n^+ " avec le nombre n d'atomes de silicium dans l'agrégat ionique Si_n^+ , d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 1000

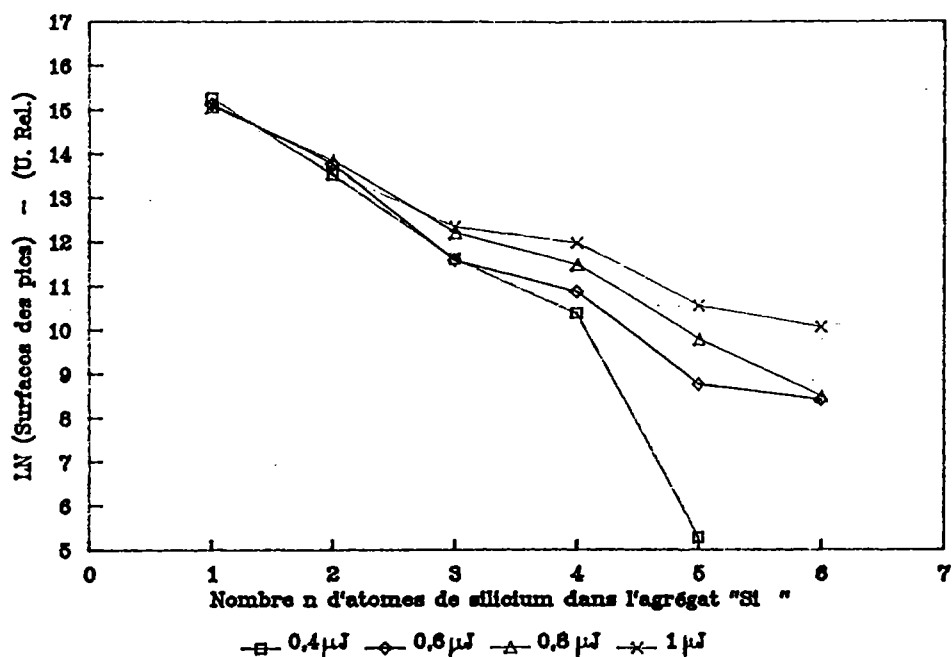


FIGURE 67 : Variations de la surface des pics " Si_n^+ " avec le nombre n d'atomes de silicium dans l'agrégat ionique " Si_n^+ ", d'après les résultats obtenus avec la microsonde LAMMA 1000 : Logarithme népérien des surfaces en fonction de n .

1.2.4 ETUDE DES ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM

La figure 68 représente les abondances isotopiques des 3 isotopes du silicium calculées d'après le rapport des surfaces des pics à $m/e = 28$, 29 et 30 (Tableau IV). Par exemple, l'abondance isotopique de l'isotope 28 du silicium (Al_{28}) est calculée d'après la relation :

$$\text{Al}_{28} = \left[\frac{\text{S}_{28}}{\text{S}_{28} + \text{S}_{29} + \text{S}_{30}} \right] \times 100$$

avec : S_{28} = Surface du pic à $m/e = 28$
 S_{29} = Surface du pic à $m/e = 29$
 S_{30} = Surface du pic à $m/e = 30$

Les abondances isotopiques théoriques sont :

- pour l'isotope 28 : 92,2 %
- pour l'isotope 29 : 4,7 %
- pour l'isotope 30 : 3,1 %

ENERGIE (μ J)	ABONDANCES ISOTOPIQUES (moyenne $\pm$ écart-type)		
	Isotope 28	Isotope 29	Isotope 30
0,07	78 $\pm$ 4	14 $\pm$ 3	8 $\pm$ 3
0,1	79 $\pm$ 4	14 $\pm$ 2	7 $\pm$ 1
0,2	82 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1
0,4	73 $\pm$ 2	16 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
0,6	64 $\pm$ 3	21 $\pm$ 2	15 $\pm$ 1
0,8	64 $\pm$ 3	22 $\pm$ 2	14 $\pm$ 2
1,0	71 $\pm$ 3	18 $\pm$ 1	11 $\pm$ 3

TABLEAU IV : Abondances isotopiques du silicium en ions positifs calculées d'après les résultats obtenus avec la microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de silicium

L'écart le plus faible entre les abondances isotopiques théoriques et calculées se trouve aux faibles irradiances. Il semblerait que l'abondance isotopique calculée de l'isotope 28 diminue quand augmente l'irradiance. Ceci pourrait s'expliquer par une relative saturation de la cathode et du multiplicateur d'électrons du spectromètre de masse à temps de vol. Une autre explication serait d'admettre l'existence d'autres ions aux masses 29 et 30. Il pourrait s'agir à $m/e = 29$ de l'ion ^{28}SiH et à $m/e =$ des ions ^{29}SiH et $^{28}\text{SiH}_2$. Ces ions, formés par réaction ions-molécules, seraient favorisés lors d'un plasma dense c'est-à-dire à forte irradiance. Cette hypothèse pourrait être facilement vérifiée par microsonde FTMS.

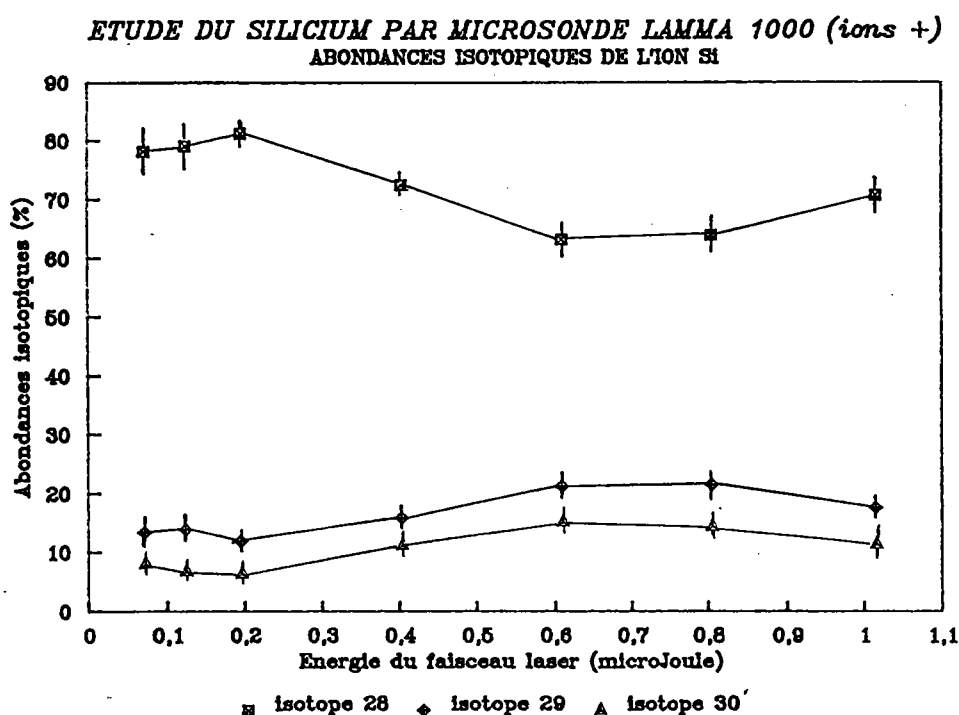


FIGURE 68 : Abondances isotopiques de l'ion Si^+ calculées d'après les résultats obtenus avec la microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de silicium

1.3 CONCLUSION SUR L'ETUDE DU SILICIUM PAR MICROSONDE LASER

Le silicium a été étudié par les 2 microsondes laser LAMMA : 500 et 1000. Une comparaison directe des résultats obtenus par ces 2 équipements est impossible compte-tenu que le système de mesure des surfaces des pics diffère. Nous pouvons donc seulement comparer l'allure générale des courbes.

L'allure des courbes "Surfaces des pics en fonction de l'irradiance du faisceau laser" peut être comparée pour les fortes énergies uniquement. Elles semblent similaires dans ce domaine d'énergie : la surface est sensiblement constante pour Si^+ , Si_2^+ et Si_3^+ et augmente avec l'irradiance pour les autres agrégats. Il est néanmoins impossible d'en tirer une quelconque conclusion au vu du faible nombre d'observations et du faible recouvrement des irradiances.

Les courbes reliant la surface des pics, attribués aux différents agrégats ionisés du silicium, au nombre d'atomes n de silicium dans ces agrégats sont similaires : elles montrent une décroissance exponentielle. La configuration différente des 2 microsondes ne semble pas avoir d'influence sur la variation relative des agrégats du silicium ; cette décroissance expérimentale observée est donc sans doute à relier aux réactions ions-molécules dans le plasma.

Enfin en ce qui concerne, les abondances isotopiques de l'ion Si^+ , les constatations sont opposées : les meilleurs résultats (valeurs les plus proches ou même égales aux abondances isotopiques vraies) sont obtenus :

- avec la microsonde LAMMA 500, pour des irradiances élevées (énergies supérieures à 4 μJ)
- avec la microsonde LAMMA 1000, pour des irradiances faibles (inférieures ou égales à $3,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$; énergies inférieures ou égales à 0,2 μJ).

Il est difficile d'expliquer ces observations : il est possible que la configuration différente des 2 microsondes (réflexion / transmission) ait une influence sur ces valeurs.

Ces résultats montrent néanmoins la grande influence de la valeur de l'irradiance sur la mesure des abondances isotopiques.

Avec la microsonde LAMMA 500, le silicium a été étudié en ions positifs et négatifs, l'intensité maximale de l'ion Si^- est sensiblement 10 fois plus faible que celle (maximale) de l'ion Si^+ .

2 - ETUDE DE L'OXYDE DE SILICIUM EN IONS POSITIFS PAR MICROSONDE LASER LAMMA 1000

2.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- caractéristiques du faisceau laser :
 - longueur d'onde = 266 nm
 - durée d'impulsion = 8 ns
 - énergie = 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 μJ

2.2 ORIGINE DES IONS DETECTES

Les ions détectés (fig. 69) sont les suivants :

Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_4^+ , Si_5^+ , Si_6^+
 O^+
 SiO^+ , Si_2O^+ , Si_3O^+ , Si_4O^+ , Si_5O^+ , Si_6O^+
 Si_2O_2^+ , Si_3O_2^+
 Si_2O_3^+
 SiF^+

Il n'a pas été détecté d'ions SiO_2^+

Les ions SiO^+ et Si_2O^+ sont les ions majoritaires dans la série constituée par les ions comportant du silicium et de l'oxygène : Si_xO_y^+ . Tous les autres ions de cette série ont été détectés avec une très faible intensité.

Les agrégats ionisés composés de silicium : Si_n^+ et de silicium et d'oxygène : Si_xO_y^+ proviennent de la matrice et de réactions ions-molécules dans le plasma.

L'ion SiF^+ ($m/e = 47$) provient sans doute de la contamination en fluor de l'équipement.

2.3 ETUDE DE LA FRAGMENTATION EN FONCTION DE L'IRRADIANCE

Le seuil d'irradiance (fig. 70) pour l'oxyde de silicium est de $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,1 μJ). A cette irradiance, l'ion Si^+ est nettement détecté, les ions Si_2^+ et SiO^+ apparaissent faiblement.

Avec l'augmentation progressive de l'irradiance, apparaissent les ions suivants :

- à $3,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,2 μJ) : Si_2^+ , SiO^+ , Si_2O^+
- à $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,3 μJ) : Si_3^+
- à $7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,4 μJ) : Si_4^+ , O^+
- à $10,6 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,6 μJ) : Si_5^+
- à $14,1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (0,8 μJ) : Si_6^+

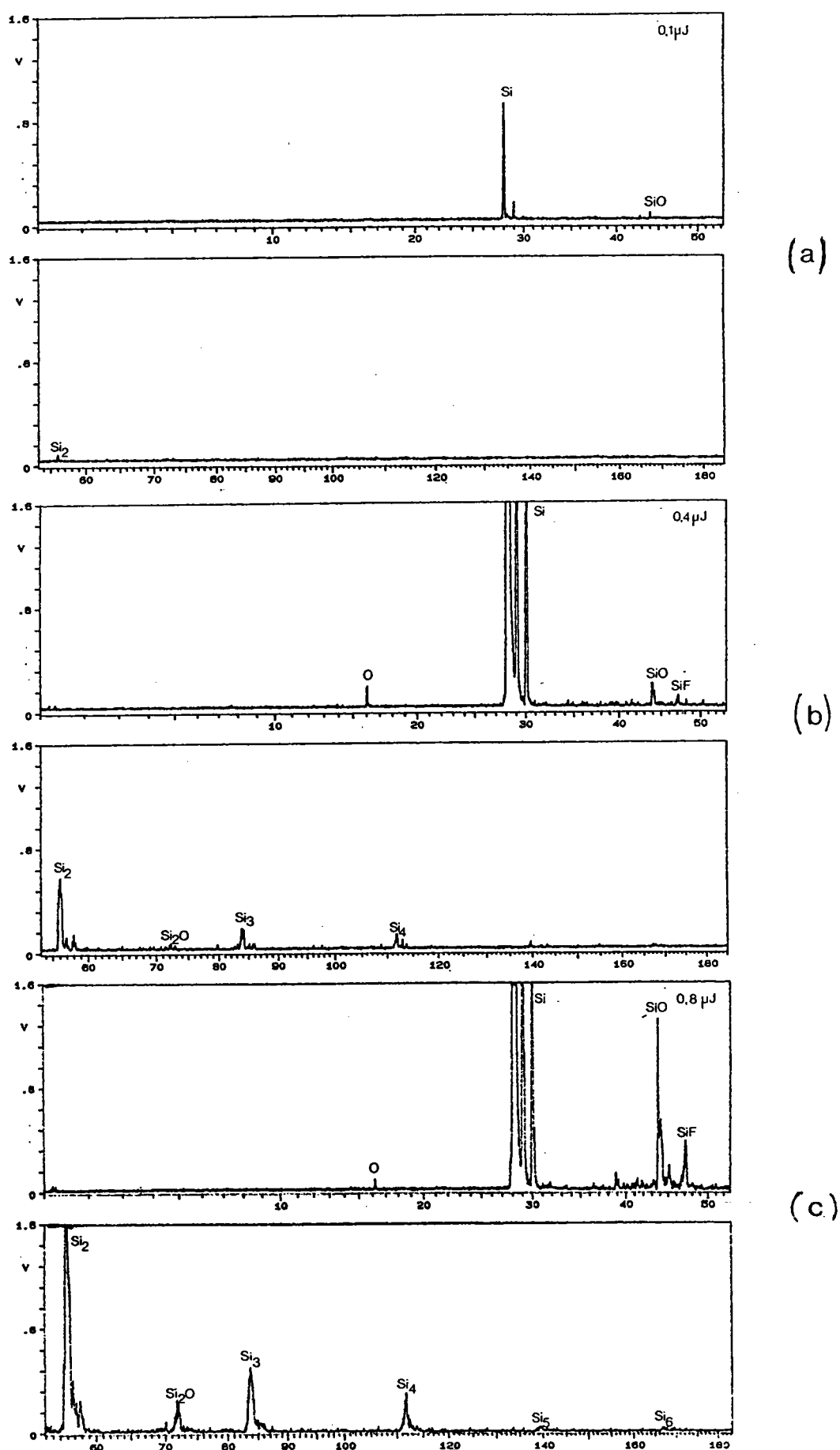


FIGURE 69 : Spectre de masse d'ions positifs obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice d'oxyde de silicium avec une énergie de faisceau laser égale à 0,1 μJ (a) ; 0,4 μJ (b) et 0,8 μJ (c)

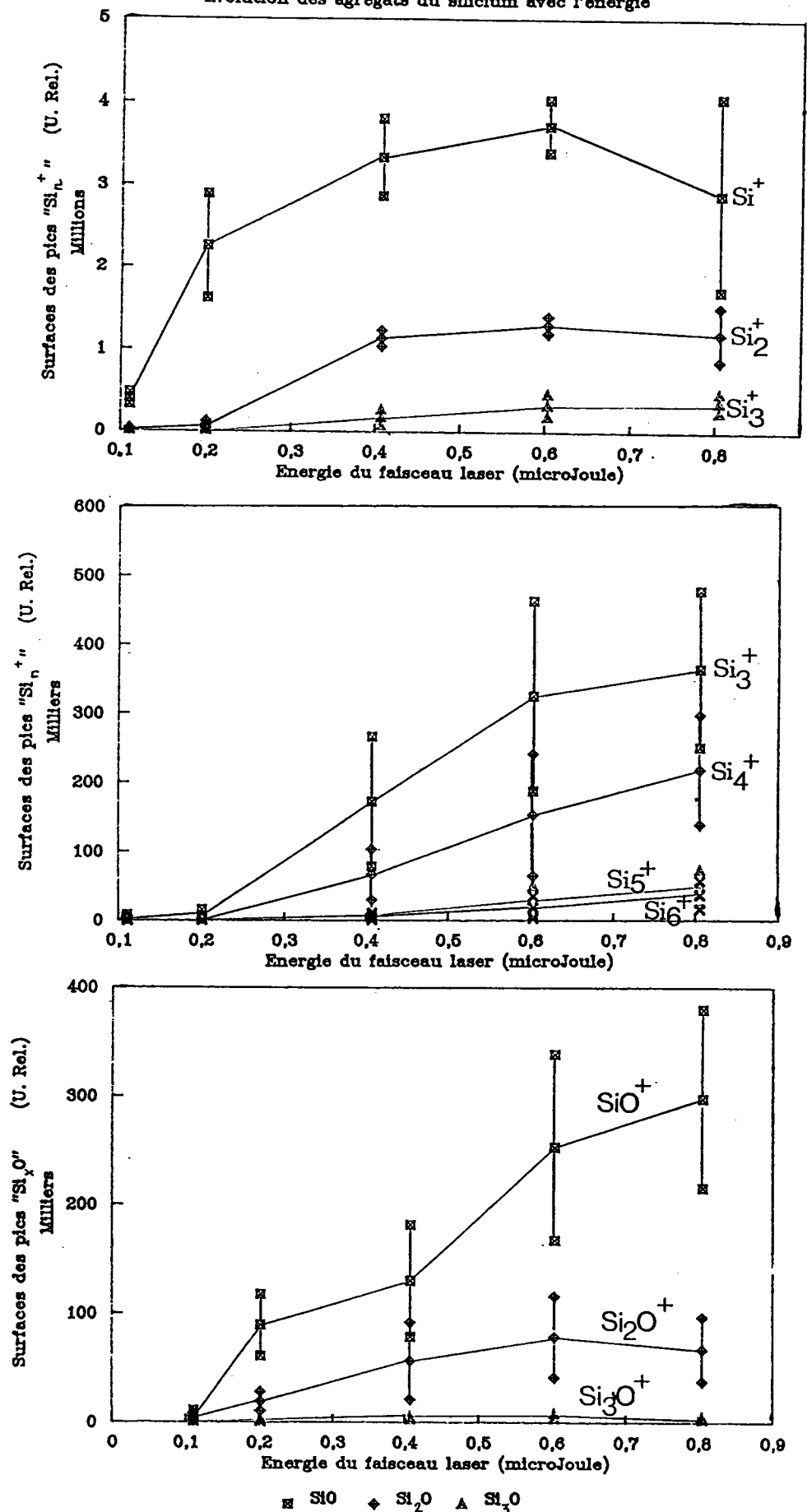


FIGURE 70 : Etude de la fragmentation en ions positifs de l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000

- Les variations de surfaces des pics avec l'irradiance ont l'allure suivante (fig. 70) :
- pour les ions Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_2O^+ : la surface des pics augmente avec l'irradiance jusqu'à $10,6.10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,6 \mu\text{J}$) puis au-delà de cette valeur, la surface devient constante ou diminue.
 - pour les autres ions, la surface augmente avec l'irradiance.

Pour les ions Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_2O^+ , il est probable que le "palier" observé aux irradiances supérieures à $10,6.10^8 \text{ W/cm}^2$ soit dû à des réactions ions-molécules dans le plasma conduisant à la diminution de ces espèces ionisées par transfert de charge.

Les variations des surfaces des pics des agrégats ionisés du silicium (Si_n^+ avec n compris entre 1 et 6) avec le nombre n d'atomes de silicium dans l'agrégat (fig. 71) présente la même allure que celle observée lors de l'étude du silicium (décroissance exponentielle à partir d'une irradiance supérieure ou égale à 7.10^8 W/cm^2 , soit $0,4 \mu\text{J}$).

2.4 ETUDE DES ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM

Les abondances isotopiques sont calculées de la même manière que pour l'étude du silicium.

Les variations, en fonction de l'irradiance, des abondances isotopiques calculées (Tableau V) sont les mêmes que celles observées lors de l'étude d'une matrice de silicium (fig. 72) :

- l'abondance isotopique de l'isotope 28 diminue lorsque l'irradiance augmente
- plus l'énergie du faisceau laser est faible, plus l'abondance isotopique calculée se rapproche de l'abondance isotopique théorique.

Les causes possibles de ces variations sont les mêmes que celles énoncées pour l'étude du silicium.

ENERGIE (μJ)	ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM (Moyenne $\pm$ Ecart-type)		
	Isotope 28	Isotope 29	Isotope 30 (%)
0,1	89 ± 3	7 ± 2	4 ± 2
0,2	83 ± 4	11 ± 2	6 ± 2
0,4	65 ± 3	21 ± 3	14 ± 2
0,6	65 ± 3	20 ± 1	15 ± 2
0,8	63 ± 1	22 ± 1	15 ± 1

Tableau V : Abondances isotopiques du silicium calculées d'après les résultats obtenus en ions positifs avec la microsonde LAMMA 1000 sur une matrice d'oxyde de silicium (Abondances isotopiques théoriques : ^{28}Si (92,2%), ^{29}Si (4,7%), ^{30}Si (3,1%))

ETUDE DE L'OXYDE DE SILICIUM AU LAMMA 1000 (Ions +)
Evolution des ions Si_n^+ avec l'énergie laser

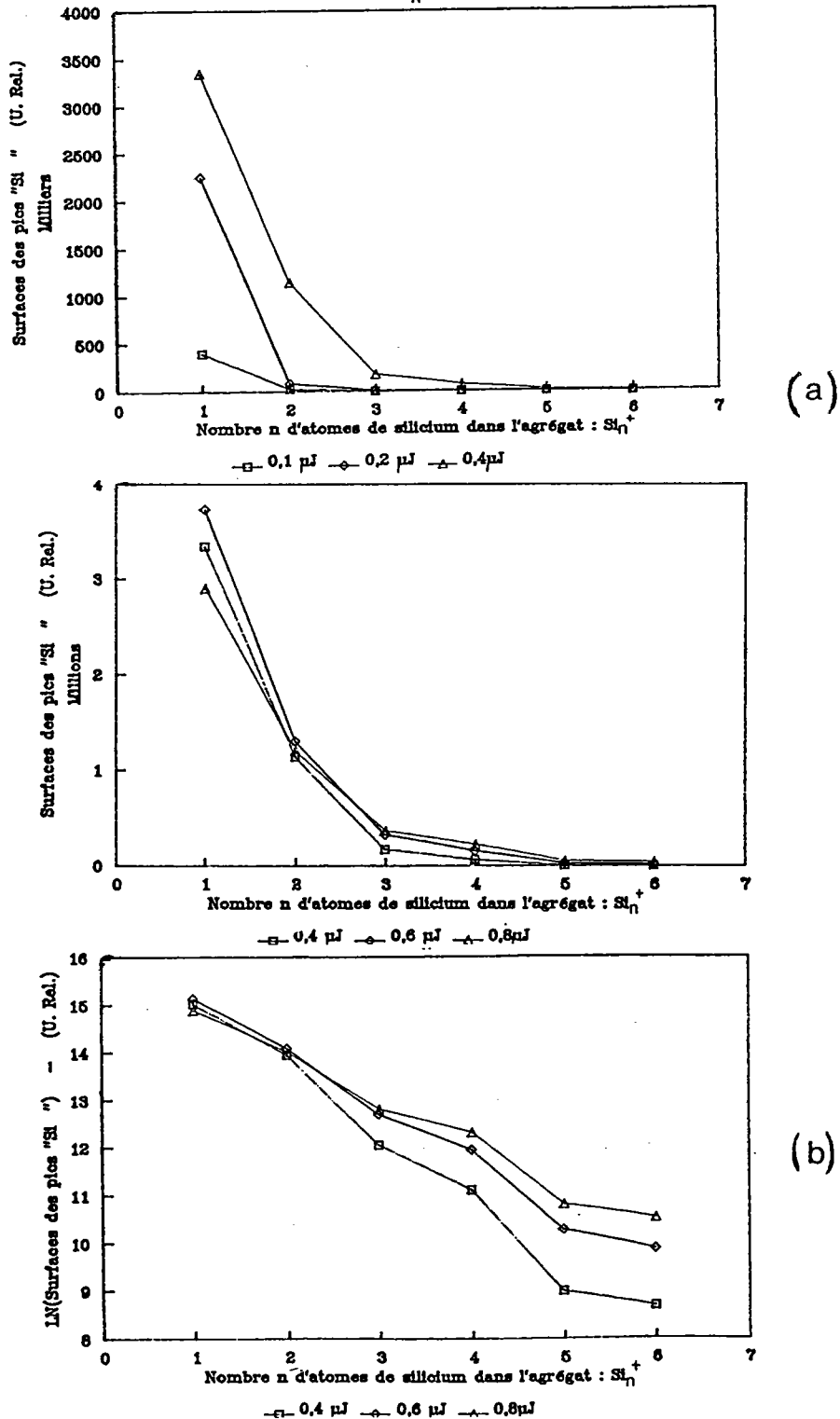


FIGURE 71 : Variations de la surface des pics Si_n^+ avec le nombre d'atomes de silicium dans l'agrégat ionique Si_n^+ , d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice d'oxyde de silicium :

- (a) Surfaces des pics en fonction de n
- (b) Logarithme népérien des surfaces en fonction de n

ETUDE DE L'OXYDE DE SILICIUM AU LAMMA 1000

Abondances isotopiques des ions $^{28}\text{Si}^+$

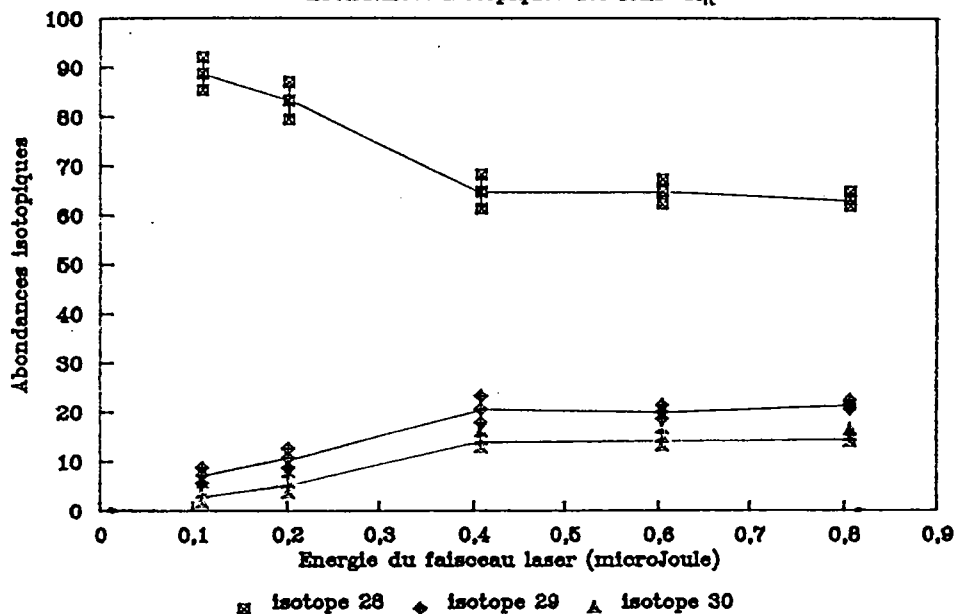


FIGURE 72 : Abondances isotopiques de l'ion Si^+ calculées d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice d'oxyde de silicium

3 ETUDE DU NITRURE DE SILICIUM EN IONS POSITIFS PAR MICROSONDE LASER LAMMA 1000

3.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- caractéristiques du faisceau laser :
 - longueur d'onde = 266 nm
 - durée d'impulsion = 8 ns
 - énergie = 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,6 - 0,8 μJ

3.2 ORIGINE DES IONS DETECTES

Les ions détectés sont (fig. 73) :

- Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , Si_4^+ , Si_5^+ , Si_6^+
- N^+
- Si_xN_y^+

L'attribution exacte des pics est délicate pour le nitrure de silicium, compte-tenu que le rapport m/e de l'isotope 28 du silicium est le double de celui de l'azote. Ainsi, plusieurs formules ioniques sont possibles :

à $m/e = 56$: Si_2^+ ou SiN_2^+

à $m/e = 70$: SiN_3^+ ou Si_2N^+

à $m/e = 84$: Si_3^+ ou Si_2N_2^+ ...

Les ions majoritaires apparaissent à $m/e = 28$ (Si^+) et $m/e = 70$ (Si_2N^+ ou SiN_3^+). Ces ions proviennent vraisemblablement de l'ionisation directe de la matrice et/ou de réactions ions-molécules dans le plasma.

Il n'a pas été détecté d'ion SiO^+ ou SiF^+ .

3.3 ETUDE DE LA FRAGMENTATION EN FONCTION DE L'IRRADIANCE

Le seuil d'irradiance (fig. 74) pour le nitrure de silicium est de $0,9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,05 \mu\text{J}$). A cette valeur, 2 types d'ions sont présents :

- à $m/e = 28,29$ et 30 : Si^+
- à $m/e = 56,57$ et 58 : Si_2^+ (très faiblement)
- à $m/e = 70, 71$ et 72 : Si_2N^+ ou SiN_3^+

Avec l'augmentation progressive de la valeur de l'irradiance, apparaissent les ions suivants :

- à $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,3 \mu\text{J}$) : $m/e = 14 \rightarrow \text{N}^+$
- à $10,6 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,6 \mu\text{J}$) : $m/e = 42 \rightarrow \text{SiN}^+$ (très faible intensité)
- à $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,1 \mu\text{J}$) : $m/e = 56 \rightarrow \text{Si}_2^+$
- à $3,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,2 \mu\text{J}$) : $m/e = 84 \rightarrow \text{Si}_3^+$ ou Si_2N_2^+
98 $\rightarrow \text{Si}_3\text{N}^+$ ou Si_2N_3^+
- à $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,3 \mu\text{J}$) : $m/e = 112 \rightarrow \text{Si}_4^+$ ou Si_3N_2^+
140 $\rightarrow \text{Si}_5^+$ ou Si_4N_2^+ ou Si_3N_4^+
- à $10,6 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,6 \mu\text{J}$) : $m/e = 168 \rightarrow \text{Si}_6^+$ ou Si_5N_2^+ ou Si_4N_4^+

Les variations de surface des pics avec l'irradiance (fig. 74) ont tous la même allure : la surface augmente avec l'irradiance jusqu'à une valeur de $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,3 \mu\text{J}$) ; au-delà de cette valeur, la surface reste constante avec l'irradiance, sans doute à cause de l'existence de plus en plus grande de réactions ions-molécules dans le plasma.

Les variations des surfaces des pics correspondant aux agrégats ionisés du silicium avec le nombre n d'atomes de silicium dans l'agrégat (n compris entre 1 et 6) présentent la même allure que celle observée lors de l'étude du silicium ou de l'oxyde de silicium (fig. 75) : décroissance exponentielle de la surface du pic " Si_n^+ " avec le nombre n d'atomes pour des irradiances supérieures ou égales à $5,3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ($0,3 \mu\text{J}$).

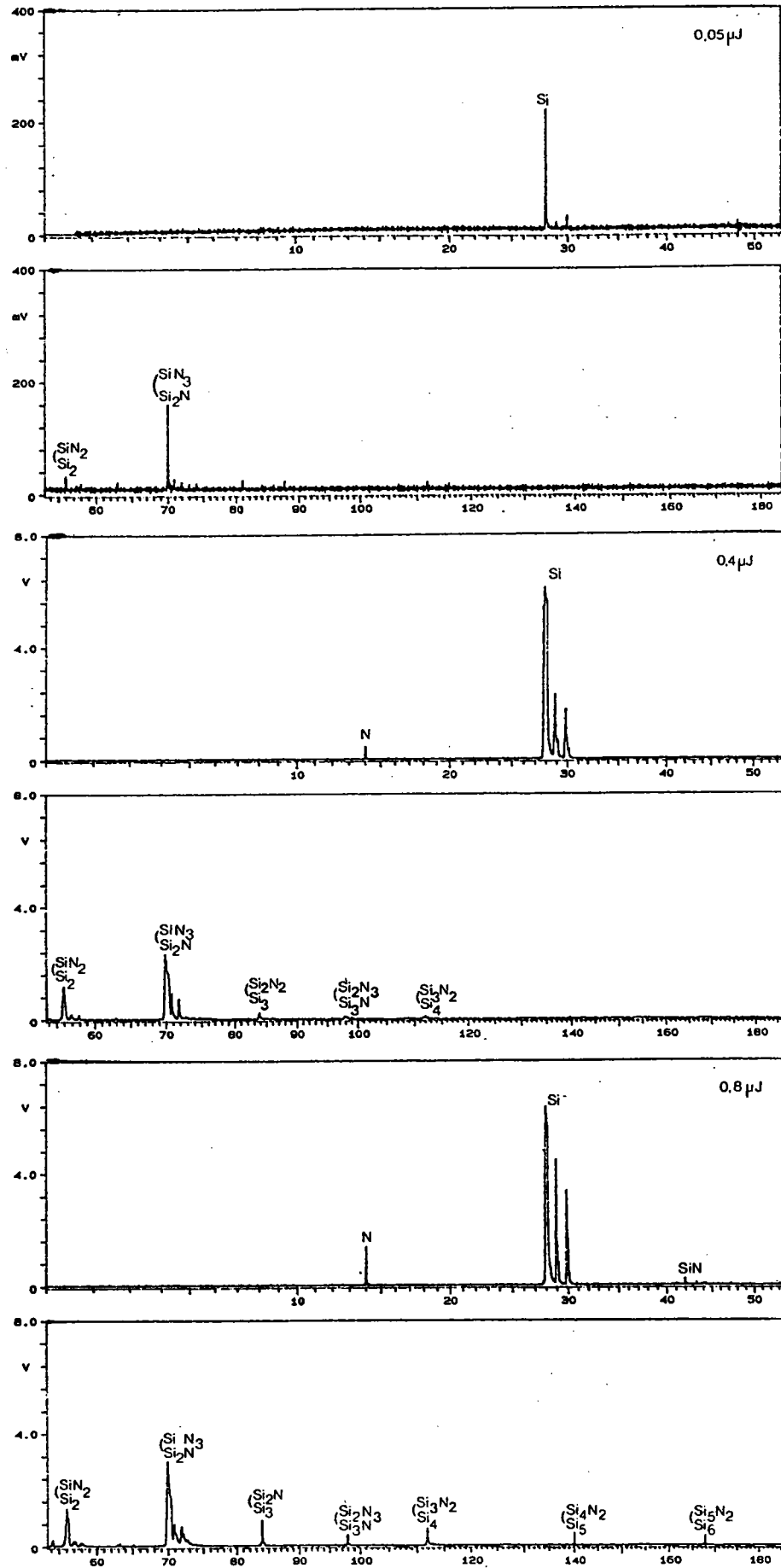


FIGURE 73 : Spectre de masse d'ions positifs obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de nitrure de silicium avec une énergie de faisceau laser égale à 0,05 μJ (a) ; 0,4 μJ (b) et 0,8 μJ (c)

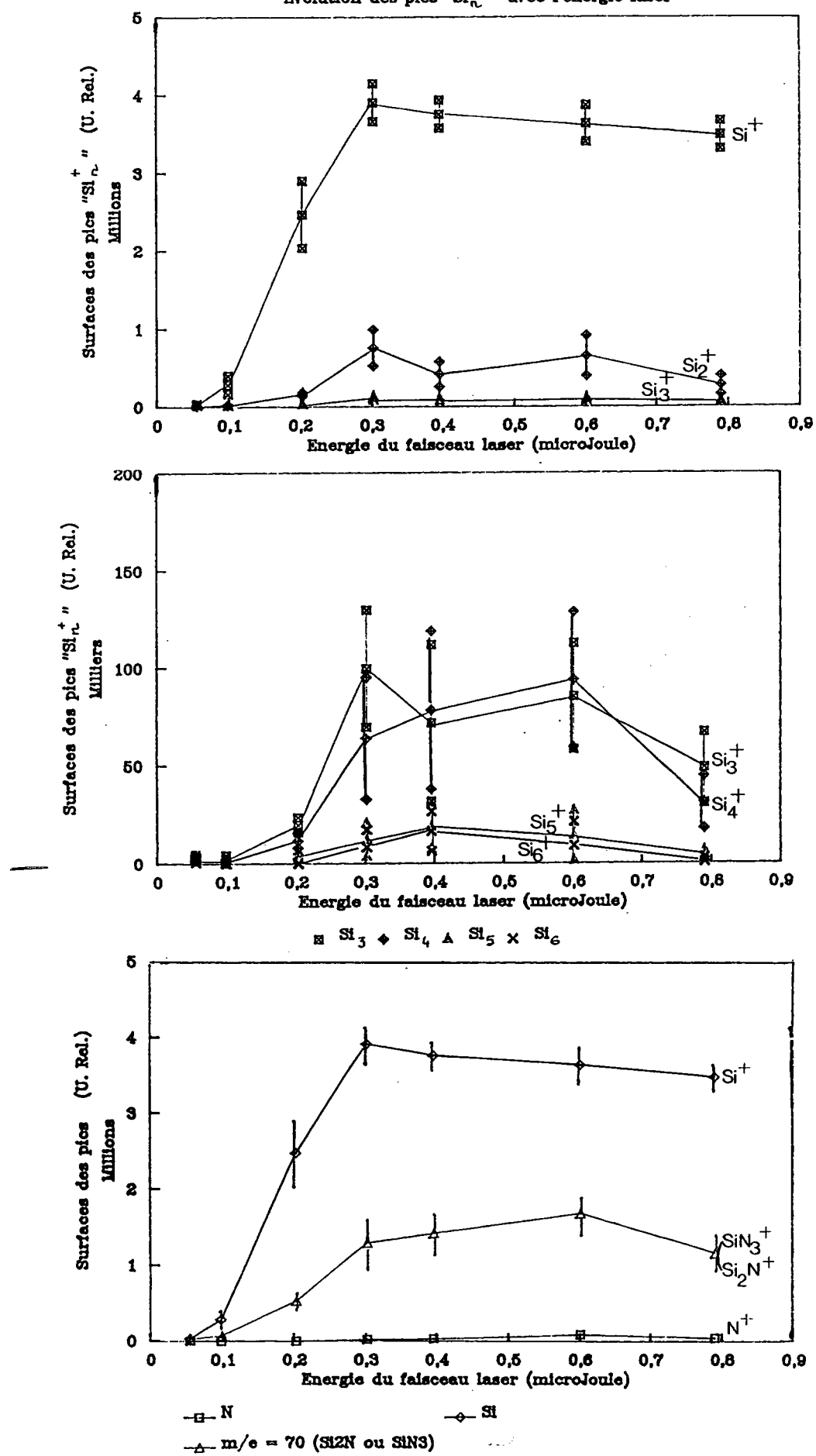
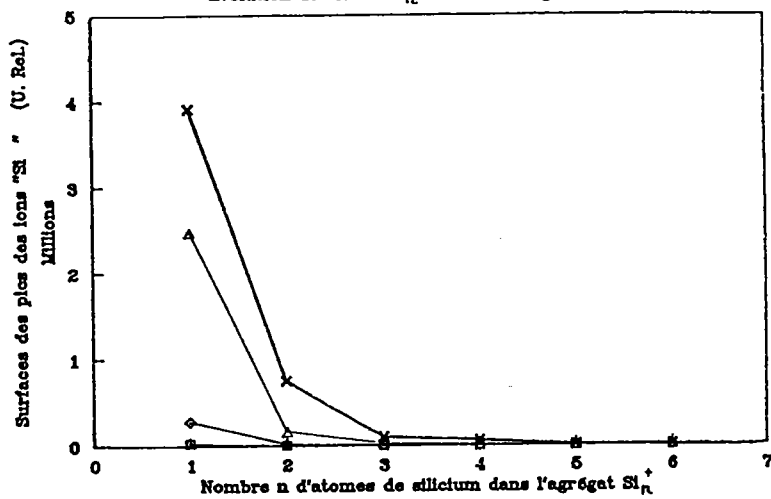
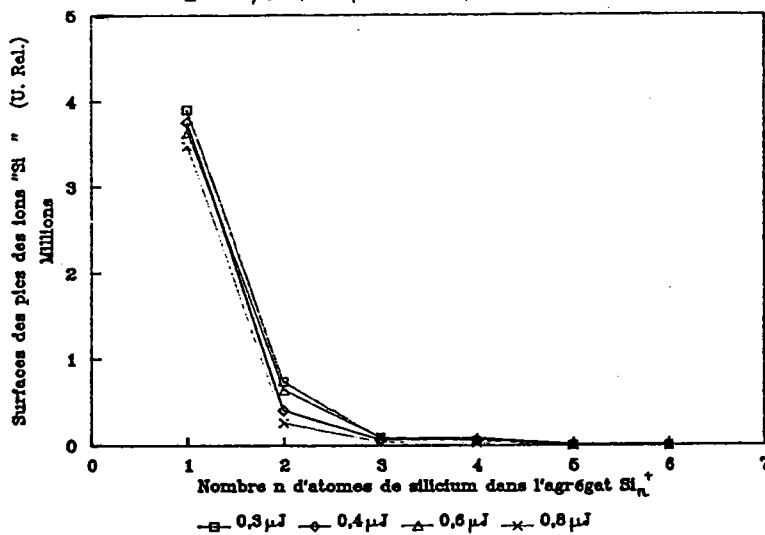


FIGURE 74 : Etude de la fragmentation en ions positifs du nitrure de silicium par microsonde LAMMA 1000

ETUDE DU NITRURE DE SILICIUM PAR LAMMA 1000 (ions +)
Evolution des ions " Si_n^+ " avec l'énergie du laser



(a)



(b)

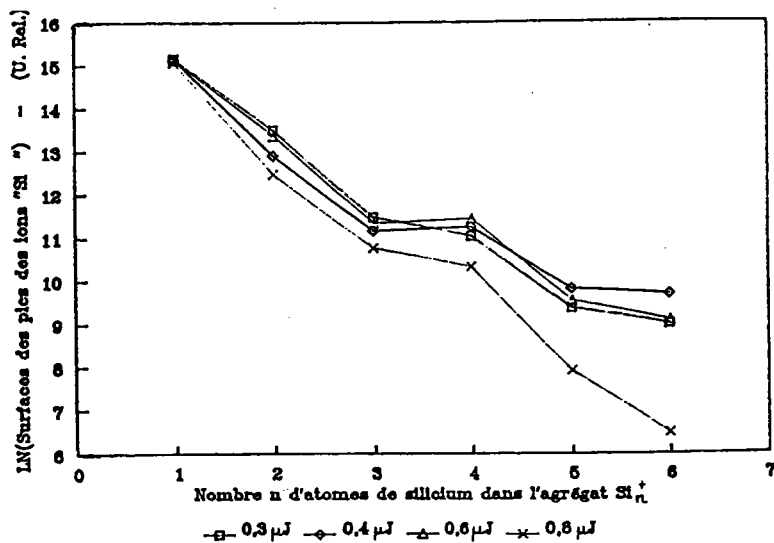


FIGURE 75 : Variations de la surface des pics " Si_n^+ " avec le nombre n d'atomes de silicium dans l'agrégat ionique Si_n^+ , d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de nitrure de silicium

(a) Surfaces des pics en fonction de n

(b) Logarithme népérien des surfaces des pics en fonction de n

3.4 ETUDE DES ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM

La tendance observée (Tableau VI) est la même que celle observée lors des études précédentes (silicium et oxyde de silicium) (fig. 76) :

- les meilleurs résultats (écart le plus faible entre les abondances isotopiques calculées et les abondances isotopiques théoriques) sont obtenus aux faibles valeurs de l'irradiance
- l'abondance isotopique calculée de l'isotope 28 diminue ensuite lorsque l'irradiance augmente.

ENERGIE (μJ)	ABONDANCES ISOTOPIQUES DU SILICIUM		
	(Moyenne ± Ecart-type) Isotope 28	(Moyenne ± Ecart-type) Isotope 29	(Moyenne ± Ecart-type) Isotope 30
0,05	79 ± 4	12 ± 3	9 ± 3
0,1	79 ± 5	12 ± 2	9 ± 2
0,2	75 ± 2	15 ± 1	10 ± 2
0,3	75 ± 2	15 ± 1	10 ± 1
0,4	73 ± 1	16 ± 1	11 ± 1
0,6	62 ± 1	21 ± 1	17 ± 1
0,8	61 ± 2	22 ± 2	17 ± 2

TABLEAU VI : Abondances isotopiques du silicium calculées d'après les résultats obtenus en ions positifs avec la microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de nitrure de silicium (Abondances isotopiques théoriques : ²⁸Si (92,2%) , ²⁹Si (4,7%) , ³⁰Si (3,1%))

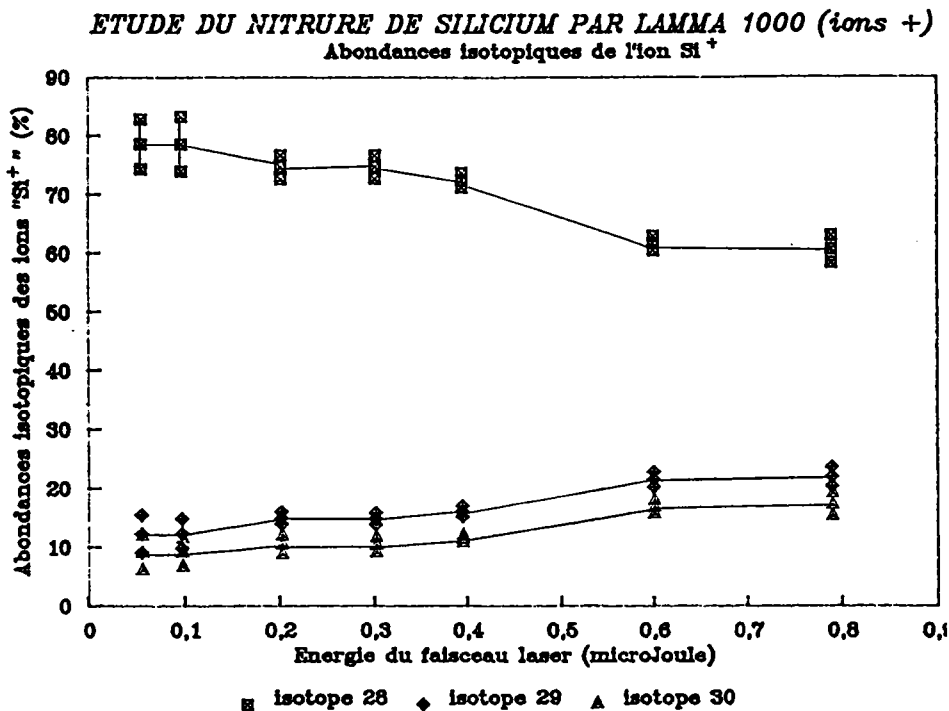


FIGURE 76 : Abondances isotopiques de l'ion Si⁺ calculées d'après les résultats obtenus par microsonde LAMMA 1000 sur une matrice de nitrure de silicium

4 DISCUSSION - CONCLUSION

L'étude réalisée sur ces matrices nous fournit les spectres de masse caractéristiques du silicium (Si) , de l'oxyde de silicium (SiO₂) et du nitrure de silicium (Si₃N₄), en fonction de l'irradiance du faisceau laser. Ces spectres de masse présentent des différences notables selon la matrice étudiée, ce qui permet maintenant une caractérisation immédiate et sans ambiguïté des ces différentes matrices par la microsonde LAMMA 1000.

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que :

- l'énergie-seuil est variable selon la matrice étudiée :

Matrice	Silicium	Si ₃ N ₄	SiO ₂
Energie-seuil (µJ)	0,07	0,05	0,1
Irradiance-seuil (W/cm ²)	1,2.10 ⁸	0,9 . 10 ⁸	1,8 . 10 ⁸
Ions détectés	Si ⁺	Si ⁺ et SiN ₃ ⁺ (ou Si ₂ N ⁺)	Si ⁺

On peut considérer que l'énergie-seuil du silicium est sensiblement égale à l'énergie-seuil du nitrure de silicium, elles-mêmes 2 fois moins importantes que l'énergie-seuil de l'oxyde de silicium.

Ces différences dans la valeur des seuils énergétiques peuvent probablement être reliés à l'énergie de dissociation des liaisons mises en jeu :

Liaison	Energie de dissociation à 298 K (kJ/mole)
Si---Si	327
Si---N	439
Si---O	799

On s'aperçoit que l'énergie à apporter pour rompre un liaison "O---Si" est environ 2 fois plus importante que celle nécessaire pour provoquer la rupture des liaisons "Si---Si" et "Si---N".

- la surface cumulée des pics attribués à l'ion Si^+ varie avec l'irradiance du faisceau laser : quelle que soit la matrice étudiée, la surface augmente linéairement avec l'irradiance jusqu'à une certaine valeur puis reste constante. Cette valeur d'irradiance à partir de laquelle apparaît ce palier est différente selon la matrice étudiée, elle est égale à :

- 5.10⁸ W/cm² (0,3 μJ) pour le nitrure de silicium
- 11.10⁸ W/cm² (0,6 μJ) pour l'oxyde de silicium
- 14.10⁸ W/cm² (0,8 μJ) pour le silicium

Cette "saturation" des signaux est sans doute à relier au taux de collision des différentes espèces chimiques présentes dans le plasma. Ce taux de collision dépend des dimensions de ces différentes espèces chimiques (section efficace de collision) ainsi que de leur concentration : plus le nombre d'espèces chimiques présentes dans le plasma est important, plus les collisions sont fréquentes.

Il est possible que les caractéristiques physiques des matrices expliquent ces différentes valeurs. Par exemple, un rapide calcul du nombre d'atomes par unité de volume effectué à partir des valeurs de densité de ces 3 matrices, donne les résultats suivants :

- pour le silicium : 5.10²² at/cm³
- pour l'oxyde de silicium : 2,2.10²² molécules/cm³
soit : 2,2.10²² atomes de silicium par cm³
4,4.10²² atomes d'oxygène par cm³
d'où au total : 6,6.10²² at/cm³
- pour le nitrure de silicium : 1,5.10²² molécules/cm³
soit : 4,5.10²² atomes de silicium par cm³
6,0.10²² atomes d'azote par cm³
d'où au total : 10,5.10²² at/cm³

A volume sublimé égal, le nombre d'atomes sublimés dans une matrice de nitrure de silicium est donc supérieur au nombre d'atomes sublimés dans une matrice d'oxyde de silicium, lui-même supérieur à celui obtenu avec une matrice de silicium :

nombre d'atomes > nombre d'atomes > nombre d'atomes
dans " Si_3N_4 " dans " SiO_2 " dans " Si "

Ce calcul n'est donné qu'à titre indicatif, car il ne reflète pas exactement ce qui se passe dans le plasma : en effet, ce calcul est basé sur l'hypothèse que la matière est exclusivement sublimée sous forme atomique, alors qu'en réalité les agrégats ionisés sont en nombre important tout comme les molécules neutres (le taux d'ionisation est voisin de 10⁻³ à 10⁻⁴ en microsonde à impact laser, c'est-à-dire qu'il y a environ 1 ion pour 1000 à 10000 espèces neutres).

Les spectres de masse acquis à partir de ces 3 matrices montrent que , à énergie du faisceau laser égale, le nombre d'agrégats ionisés est plus important pour le nitrure de silicium que pour l'oxyde de silicium, ou pour le silicium.

Ces données expérimentales sembleraient donc expliquer les résultats observés, à savoir une saturation plus rapide du signal " Si^+ " acquis à partir d'une matrice de Si_3N_4 que d'une matrice de SiO_2 ou de Si .

Cette étude de la relation entre le signal mesuré et l'irradiance montre en tout cas toute l'importance de ce paramètre dans la réalisation d'une étude semi-quantitative.

- la surface cumulée des pics attribués à l'ion Si^+ ne varie pas avec la nature de la matrice siliciée étudiée , pour l'irradiance étudiée : 7.10^8 W/cm^2 (0,4 μJ)

Matrice	Surface " Si^+ " (Unités relatives)
Silicium	4383300
Oxyde de silicium	3347900
Nitrure de silicium	3759000
Silicium dopé au bore	4000000 *
Silicium dopé à l'arsenic	4000000 *
Oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore	3500000 *

(* : cette surface du pic " Si^+ " ne varie quasiment pas avec la dose ou la concentration du dopant dans la matrice, dans le domaine de dose ou de concentration étudié : pour le silicium dopé au bore : de 10^{13} à $3.10^{16} \text{ at/cm}^2$, pour le silicium dopé à l'arsenic : de 10^{14} à $2.10^{16} \text{ at/cm}^2$ et pour l'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore : de 2 à 5 % de bore et de phosphore)

Sur ce tableau figurent également les résultats obtenus lors de l'étude semi-quantitative. Ils concernent les matrices : silicium dopé au bore, silicium dopé à l'arsenic et oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore.

- Pour le silicium, le rapport : Surface du pic " Si^+ " / Surface cumulée des pics " Si_n^+ " (avec n compris entre 2 et 6) est maximal pour une irradiance égale à 7.10^8 W/cm^2 (énergie égale à 0,4 μJ). Cette valeur a donc été choisie pour effectuer l'étude semi-quantitative par la microsonde LAMMA 1000 du bore et de l'arsenic dans le silicium.

- Les abondances isotopiques du silicium calculées d'après les résultats obtenus sur la microsonde LAMMA 1000, varient selon l'irradiance de la même manière quelle que soit la matrice étudiée : pour l'isotope 28, l'écart entre la valeur calculée et la valeur théorique est minimal aux faibles irradiances.

Abondance Isotopique calculée pour l'isotope 28	Matrice
80%	Silicium
90%	Oxyde de silicium
80%	Nitrure de silicium
75%	Oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore
80%	Silicium dopé au bore
80%	Silicium dopé à l'arsenic

(L'écart-type de ces valeurs est environ égal à 3%)

Dans le silicium dopé au bore et au phosphore, les 2 isotopes ($m/e = 10$ et 11) du bore sont présents ; l'abondance isotopique de cet élément peut donc être calculée :

Dose de bore dans l'oxyde de silicium	Dose de phosphore dans l'oxyde de silicium	Abondance Isotopique de l'isotope 11 (*) moyenne	écart-type
1,8	3,7	76	4
2,5	3,5	73	3
4,1	4,6	77	3
4,7	2,7	78	1
5,1	3,2	77	3

(* : moyenne de 20 mesures effectuées avec une énergie du faisceau laser égale à $0,4 \mu\text{J}$)

Les abondances isotopiques théoriques sont environ égales à 20 % pour l'isotope 10 et à 80 % pour l'isotope 11.

Il est curieux de constater qu'à énergie égale, les abondances isotopiques du silicium ne sont pas respectées alors qu'elles le sont quasiment pour le bore.

Deux explications peuvent être avancées :

- Influence des réactions ions-molécules dans le plasma
- Non-linéarité du système de détection

Les réactions ions-molécules peuvent provoquer l'apparition de certains ions (par exemple ^{28}SiH et ^{29}SiH dans le cas du silicium), qui viennent fausser le calcul des abondances isotopiques de l'ion Si^+ . Il paraît évident que ces réactions ont d'autant plus de chances de se produire que le nombre d'ions et de molécules est grand. Or, le nombre d'atomes de bore sublimés est inférieur au nombre d'atomes de silicium sublimés puisque le bore est en faible concentration dans le silicium. L'influence des réactions ions-molécules sur la mesure des abondances isotopiques sera donc plus faible pour le bore que pour le silicium. Ceci peut expliquer les observations faites sur les valeurs mesurées des abondances isotopiques de ces 2 éléments. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par microsonde FTMS.

Le 2^{ème} paramètre pouvant expliquer le non-respect de certaines abondances isotopiques est la non-linéarité du système de détection, mise en évidence par SIMONS.

SIMONS a effectué une étude sur les abondances isotopiques du lithium [SIMONS (1984)]. Le lithium a 2 isotopes à 6 et 7 amu (abondances isotopiques théoriques respectives = 7,5 et 92,5 %). Le rapport des intensités des pics : " $^7\text{Li} / ^6\text{Li}$ " a été tracé en fonction de l'amplitude du signal attribué à l'isotope 7 du lithium (fig. 77). La courbe obtenue montre que plus le signal de l'isotope 7 du lithium est fort, plus le rapport " $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ " s'éloigne de la valeur exacte qui est de 12,3. Ce non-respect du rapport isotopique peut atteindre des valeurs importantes : il est 2 fois plus faible que ce qu'il devrait être lorsque l'amplitude du signal de l'isotope 7 est de 0,5 V et si cette valeur augmente (1 V), la différence observée entre le rapport réel et le rapport calculé est encore plus forte puisque dans ce cas le rapport " $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ " mesuré est 12 fois plus petit que le rapport théorique !

Cette allure de courbe a été vérifiée pour d'autres éléments : par exemple sur le platine [VERBUEKEN (1988)]. (fig. 78)

La diminution du rapport isotopique avec l'augmentation de l'amplitude du signal correspondant à l'ion le plus abondant (par exemple l'isotope 7 du lithium) a été attribué au système de détection des ions (multiplicateur d'électrons et enregistreur transitoire). Il apparaît que le gain du système de détection diminue fortement avec l'augmentation de

l'amplitude des signaux. SIMONS a émis l'hypothèse que cette non-linéarité pouvait être due soit au processus de conversion Analogique/Digital de l'enregistreur transitoire soit à une non-linéarité du gain du multiplicateur, ces 2 événements se produisant d'autant plus fréquemment que le courant électronique ou ionique est élevé.

A partir des courbes représentées sur les figures 77 et 78, il est possible de calculer des coefficients de correction permettant de prendre en compte cette non-linéarité du système de détection.

Les abondances isotopiques du silicium et du bore ont été calculées à partir de signaux d'amplitude : élevée pour le silicium et moyenne pour le bore. L'influence de la non-linéarité du système de détection est donc plus importante pour le silicium que pour le bore, ce qui conduit logiquement à un écart entre les abondances isotopiques calculées et théoriques plus fort pour le silicium que pour le bore.

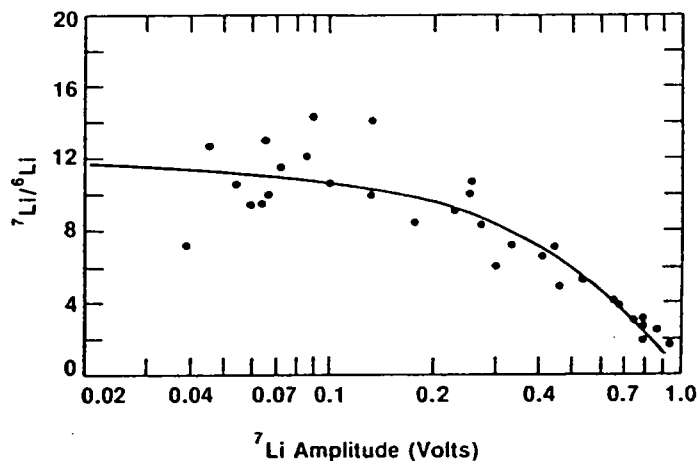


FIGURE 77 : Rapport isotopique mesuré ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ en fonction de l'amplitude du signal correspondant à l'ion ${}^7\text{Li}^+$ [Simons (1984)]

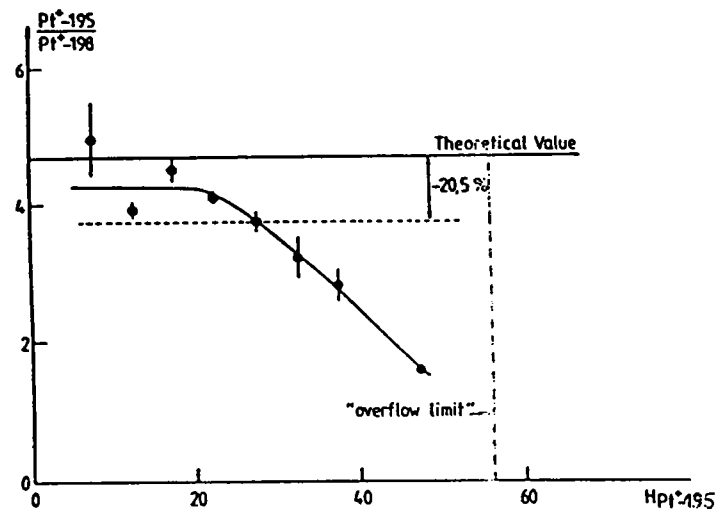


FIGURE 78 : Rapport isotopique mesuré ${}^{195}\text{Pt} / {}^{198}\text{Pt}$ en fonction de l'amplitude du signal correspondant à l'ion ${}^{195}\text{Pt}^+$ [VERBUEKEN (1988)]

CHAPITRE V : ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE PAR MICROSONDE A IMPACT LASER

1 DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LE SILICIUM

1.1 ETUDE PAR MICROSONDE LAMMA 500

1.1.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Les caractéristiques du faisceau laser, pour cette étude, sont :

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- longueur d'onde = 266 nm
- durée d'impulsion = 10 ns
- Energie = 10 μ J

1.1.2 RESULTATS

L'arsenic a été détecté en ions positifs sous la forme As^+ exclusivement.

La surface du pic attribué à cet ion a été tracée en fonction de la dose d'arsenic dans le silicium, mesurée par la microsonde ionique SIMS (fig. 79). Chaque point de cette courbe représente la moyenne de 100 valeurs.

La corrélation entre les doses implantées et les doses mesurées, que ce soit par microsonde ionique, par fluorescence X ou par la technique "RBS", est excellente (cf Ch. I) : de ce fait, les courbes reliant la surface du pic " As^+ " aux doses implantées ou mesurées par les techniques autres que la microsonde ionique sont similaires à celle de la figure 79.

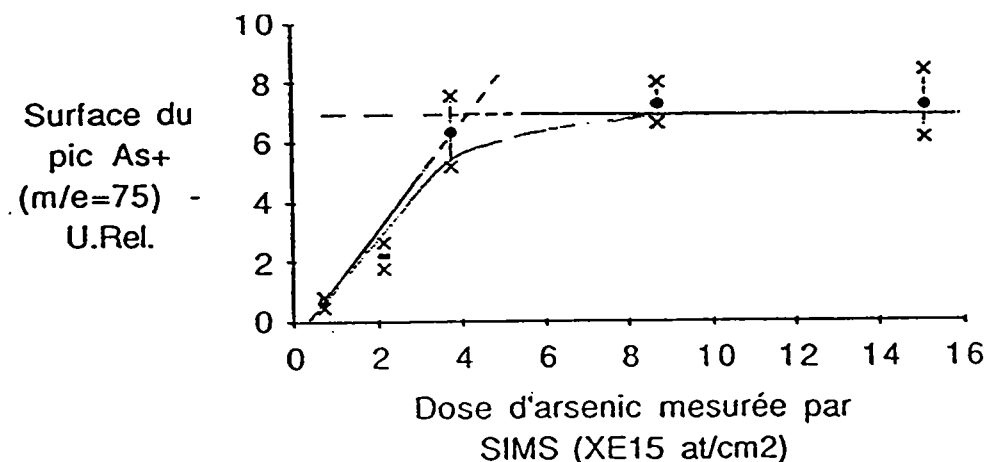


FIGURE 79 : Dosage par microsonde LAMMA 500 de l'arsenic dans le silicium
(Corrélation "LAMMA 500 - SIMS")

Pour des doses inférieures ou égales à 5.10^{15} at/cm², il existe une relation linéaire entre la surface du pic attribué à l'ion As⁺ et la dose d'arsenic mesurée. Pour des doses supérieures à cette valeur, la courbe présente un palier.

La limite de détection de l'arsenic dans le silicium par ionisation directe avec la microsonde LAMMA 500 peut être estimée d'après ces résultats : avec l'échantillon dopé à $0,71.10^{15}$ at/cm², l'arsenic a été détecté. Par contre, il ne l'a pas été avec l'échantillon dopé à $0,4.10^{15}$ at/cm². La limite de détection de l'arsenic dans le silicium se situe donc pour la microsonde LAMMA 500 entre 400 et 800 ppm en poids (le diamètre de l'impact est égal à 5 µm).

1.2 ETUDE AVEC LA MICROSONDE LAMMA 1000

1.2.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon. Il possède les caractéristiques suivantes :

- longueur d'onde = 266 nm
- durée d'impulsion = 8 ns
- énergie = 0,4 µJ

L'énergie-seuil du silicium dopé à l'arsenic est légèrement inférieure à 0,1 µJ. Le dosage de l'arsenic dans le silicium a été réalisé avec une énergie laser égale à 0,4 µJ pour 3 raisons :

- les fluctuations d'énergie d'un impact laser à un autre (de l'ordre de $\pm 5\%$) sont moins sensibles à une énergie de 0,4 µJ qu'à une énergie de 0,1 µJ
- A 0,4 µJ, l'impact formé lors de l'interaction laser-matière a une profondeur supérieure à la profondeur d'implantation de l'arsenic dans le silicium : pour nos échantillons, cette profondeur est voisine de 0,5 µm alors que la profondeur des impacts laser est de l'ordre de 1 µm. Ainsi, avec un seul impact laser, toute la dose d'arsenic par unité de surface est sublimée. Ceci a été vérifié en effectuant deux impacts successifs au même endroit : sur le premier spectre de masse obtenu, apparaissent les ions représentatifs de la matrice (Si⁺, Si₂⁺ ...) et l'ion As⁺, alors que sur le second spectre de masse, l'ion As⁺ a disparu et seuls restent les ions représentatifs de la matrice.
- L'étude qualitative du silicium, par microsonde LAMMA 1000, a montré (Ch. IV) qu'il existe une saturation de la surface des pics attribués aux ions Si⁺ lorsque l'énergie du faisceau laser est supérieure ou égale à 0,8 µJ. En travaillant à une énergie égale à 0,4 µJ, nous nous affranchissons de ce problème.

1.2.2 RESULTATS

L'arsenic a été détecté en ions positifs sous la forme As⁺. Aucune autre espèce arseniée a été détectée.

Pour chaque échantillon de dose connue en arsenic, 30 spectres de masse ont été acquis dans des conditions expérimentales identiques. Les surfaces des pics à $m/e = 28$, 29 et 30 (Si⁺) et à $m/e = 75$ (As⁺) ont été relevées à chaque fois. Pour chaque échantillon, la moyenne et l'écart-type de toutes ces valeurs ont été calculés pour tracer les courbes d'étalonnage.

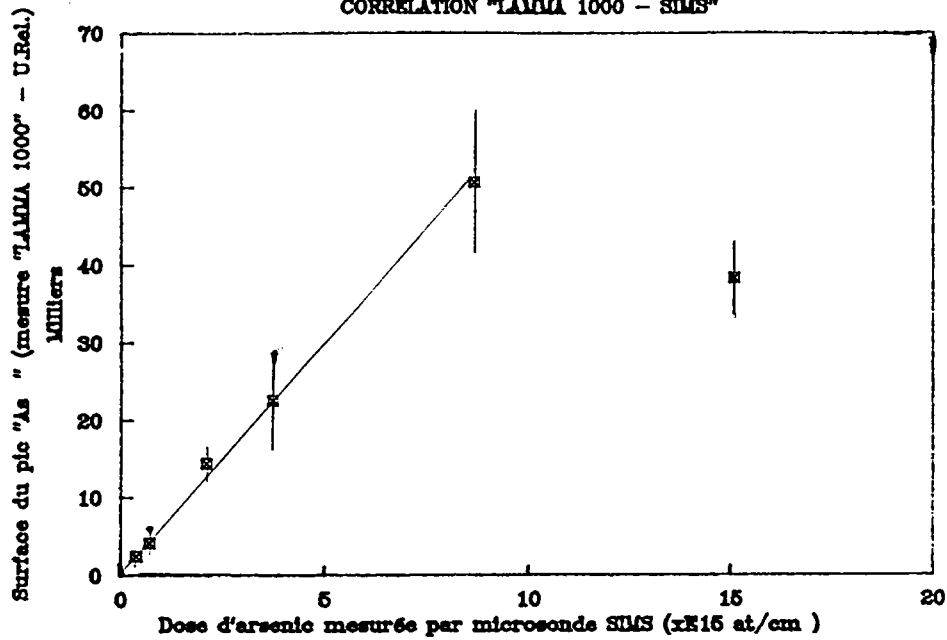
Un traitement statistique de ces valeurs nous indique que :

- il existe une relation linéaire entre la surface du pic attribué à l'ion As^+ et la dose d'arsenic dans le silicium, mesurée par microsonde ionique SIMS, pour des doses allant jusqu'à 9.10^{15} at/cm^2 (coefficient de régression linéaire = 0,9965). Au-delà de cette dose, la surface ne varie quasiment plus avec la dose de dopant dans l'échantillon (fig. 80)
- la surface du pic attribué à l'ion As^+ ne semble pas varier avec l'énergie, dans le domaine des variations d'énergie observées : la courbe reliant le rapport : (Surface du pic " As^+ " / Energie) à la dose d'arsenic dans l'échantillon présente les mêmes caractéristiques que celle reliant la surface du pic " As^+ " à la dose d'arsenic. Les variations de surface observées sur le signal de l'ion As^+ sont donc bien représentatives d'une différence de concentration en arsenic des échantillons analysés. (fig. 81)
- la surface cumulée des pics représentatifs de la matrice (Si^+ , à $m/e = 28, 29$ et 30) ne semble pas varier avec la dose d'arsenic dans l'échantillon, si on admet que le résultat obtenu à une dose d'arsenic de $3,75 \cdot 10^{15}$ at/cm^2 est erroné. (fig. 82a)
- la courbe reliant le rapport des surfaces des pics " As^+ " et " Si^+ " (fig. 82b) présente un meilleur coefficient de régression linéaire R que la courbe reliant simplement la surface du pic " As^+ " à la dose d'arsenic dans l'échantillon : $R = 0,9982$. Ceci est dû au fait qu'en effectuant ce calcul, les variations de quantité de matière sublimée d'un impact laser à un autre deviennent négligeables. En effet, si pour un impact donné, le volume de matière sublimée est supérieur à celui de l'impact précédent, il est probable que le nombre d'ions émis et détectés soit plus grand et donc que les surfaces de tous les pics du spectre de masse soient supérieures à celle de l'impact précédent. La surface du pic correspondant à un ion peut donc fluctuer d'un impact laser à un autre sans que cela soit pour autant représentatif d'une inhomogénéité de concentration de cet élément dans l'échantillon analysé. En divisant la surface du pic correspondant à l'ion As^+ par la surface cumulée des pics correspondant à l'ion Si^+ , on s'affranchit donc des fluctuations de quantité de matière sublimée ce qui rend le dosage de l'arsenic dans le silicium plus précis.

La limite de détection de l'arsenic dans le silicium par microsonde LAMMA 1000 peut être estimée d'après ces résultats : l'arsenic a été détecté avec l'échantillon le plus faiblement dosé en notre possession ($0,4.10^{15}$ at/cm^2) ce qui donne donc une limite de détection égale (ou légèrement inférieure) à 600 ppm en poids.

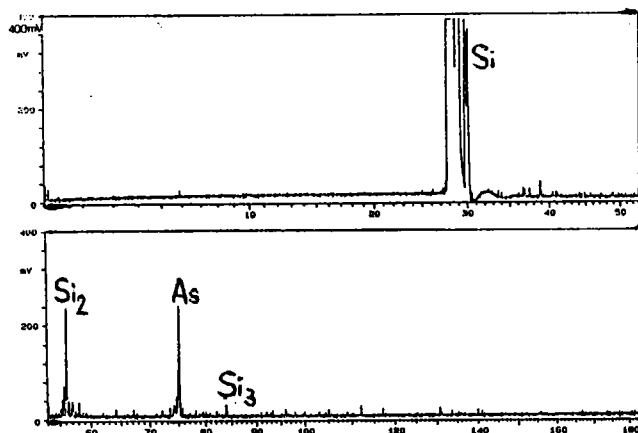
DOSAGE DE L'ARSENIC IMPLANTE DANS LE SILICIUM

CORRELATION "LAMMA 1000" - SIMS



Spectre de masse obtenu sur les 2 voies d'enregistrement de l'enregistreur transitoire à partir de l'échantillon dosé à $8,7 \cdot 10^{15}$ at/cm²

Spectre de masse permettant la mesure de la surface du pic attribué à l'ion As⁺



Spectre de masse permettant la mesure de la surface des pics attribués aux ions Si⁺

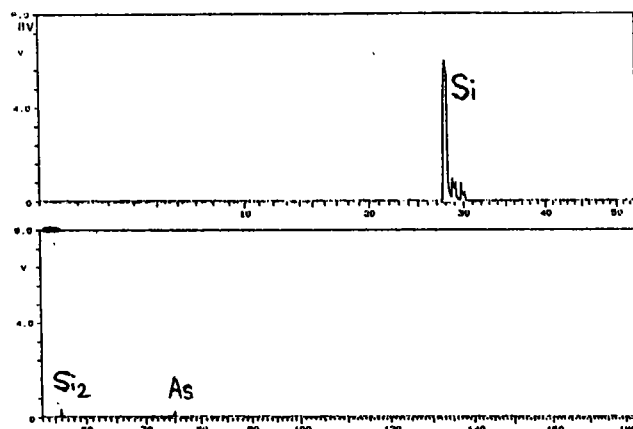
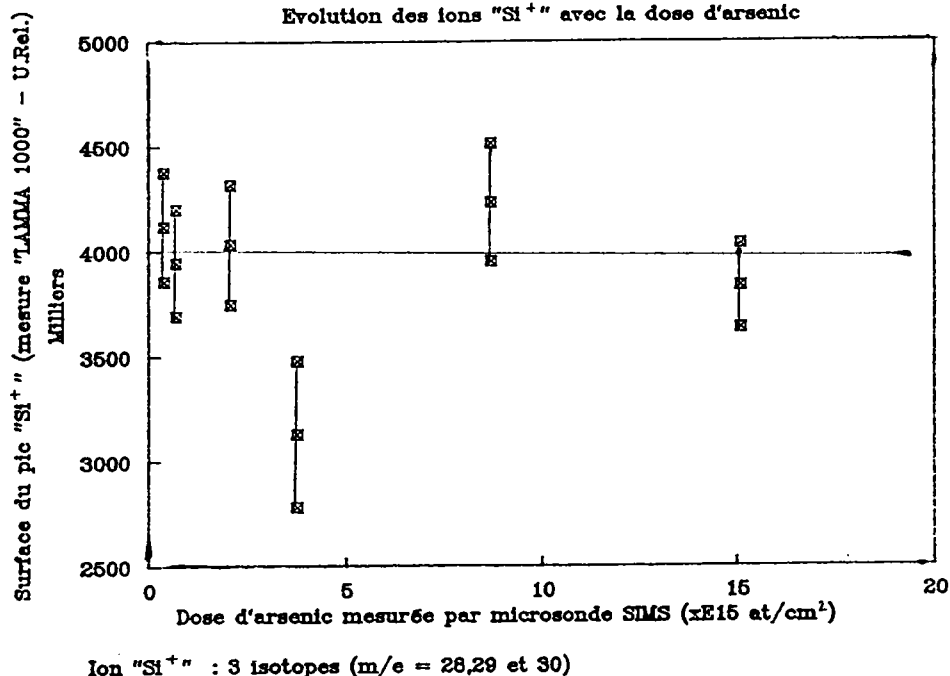


FIGURE 80 : Dosage de l'arsenic dans le silicium en ions positifs (As⁺) par microsonde LAMMA 1000

ETUDE DU SILICIUM DOPE A L'ARSENIC PAR LAMMA 1000

Evolution des ions "Si⁺" avec la dose d'arsenic

(a)



DOSAGE DE L'ARSENIC IMPLANTE DANS LE SILICIUM

CORRELATION "LAMMA 1000 - SIMS"

(b)

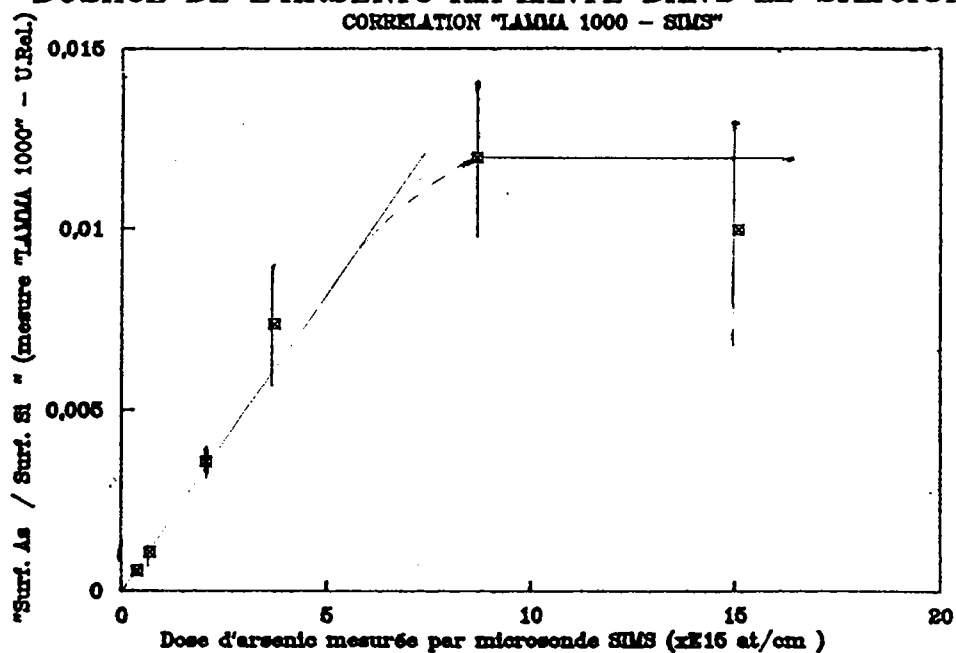


FIGURE 82 : Dosage de l'arsenic dans le silicium par microsonde LAMMA 1000

(a) "Si⁺" en fonction de la dose d'arsenic

(b) "As⁺/Si⁺" en fonction de la dose d'arsenic

DOSAGE DE L'ARSENIC IMPLANTE DANS LE SILICIUM CORRELATION "LAMMA 1000 - SIMS"

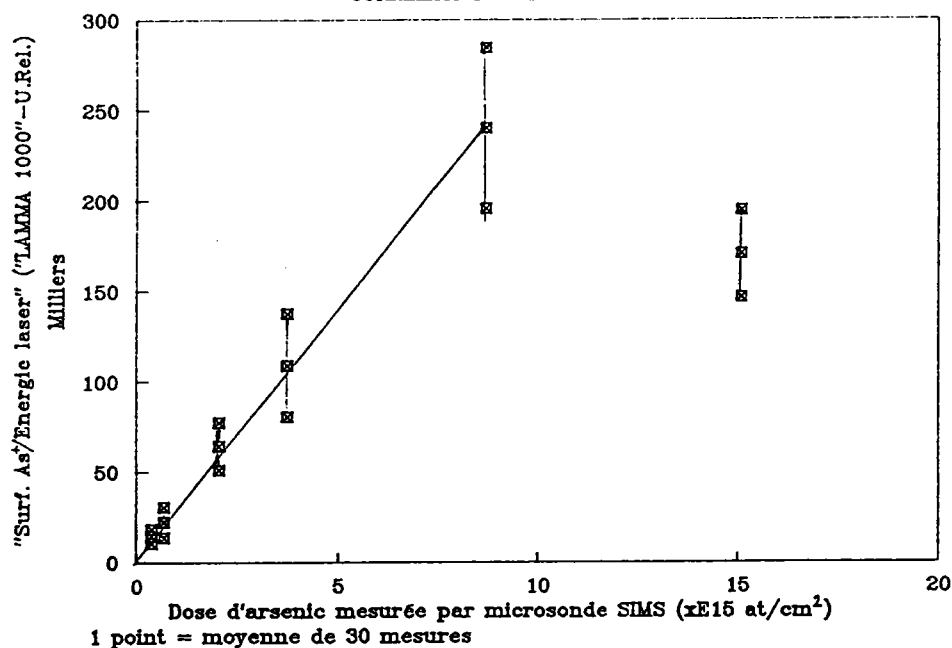


FIGURE 81 : Dosage de l'arsenic dans le silicium par microsonde LAMMA 1000 :
"As⁺ / Energie laser" en fonction de la dose d'arsenic

1.3 ETUDE AVEC LA MICROSONDE LASER FTMS

L'arsenic a été détecté sous forme As⁺. Deux longueurs d'onde de faisceau laser sont disponibles sur la microsonde laser FTMS selon le mélange gazeux réalisé : 193 nm (ArF) et 249 nm (KrF). Les premiers résultats obtenus (avec une irradiance égale à 5.10⁸ W/cm²) sur l'échantillon de silicium présentant la dose la plus forte en arsenic (environ 15.10¹⁵ at/cm²) sont les suivants :

LONGUEUR D'ONDE	LASER	SURFACE DU PIC "As ⁺ " (U. Rel.)
193 nm	focalisé	6
193 nm	défocalisé	entre 100 et 200
249 nm	focalisé	< 6

1.4 DISCUSSION

Les premiers résultats obtenus par microsonde laser FTMS, permettent d'apprécier un peu *l'influence de la longueur d'onde sur l'ionisation laser de l'arsenic dans le silicium* :

- le signal de l'arsenic est beaucoup plus élevé à 193 nm qu'à 249 nm. Ceci est logique compte-tenu des valeurs des raies de résonance de l'arsenic (c'est-à-dire des longueurs d'onde des rayonnements donnant une probabilité de transition $\text{As} \rightarrow \text{As}^+$ la plus élevée) :

189,0 nm

193,8 nm

197,3 nm

228,8 nm

235,0 nm

La longueur d'onde du laser excimère est de 193 nm $\pm$ quelques dixièmes de nanomètres : l'arsenic est donc facilement ionisé puisque cette longueur d'onde est quasiment une de ses raies de résonance. Par contre, à 249 nm, la détection de l'arsenic est beaucoup plus faible puisque cette longueur d'onde n'est pas une raie de résonance.

- L'arsenic est bien mieux détecté lorsque le laser est défocalisé. Ceci est dû à un effet de résonance :

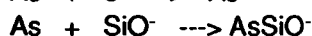
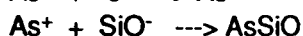
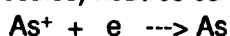
La formation du plasma est très rapide et bien inférieure à la durée de l'impulsion laser : il y a donc absorption de photons en phase vapeur ("effet d'écran"), ce qui provoque l'ionisation des atomes d'arsenic présents dans le plasma. Or, l'ionisation est plus efficace en phase vapeur qu'en phase solide (l'énergie apportée par le laser sert exclusivement à l'ionisation des espèces et non pas à la désorption/ionisation) : ainsi, lorsque le laser est défocalisé, le nombre d'ions " As^+ " augmente.

Egalement, lorsque le laser est défocalisé, la surface d'échantillon impactée augmente. On peut alors supposer que le volume du plasma est plus important dans ce cas, c'est-à-dire constitué de beaucoup plus d'atomes neutres, que lorsque le laser est focalisé. Ces espèces neutres peuvent ensuite être ionisées dans le plasma. L'augmentation du nombre d'espèces neutres explique donc aussi l'augmentation du rendement d'ionisation.

Ce phénomène de résonance est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'abaisser le seuil de détection de l'arsenic d'un facteur 5 (voire 10).

Les courbes d'étalonnage obtenus par microsondes LAMMA 500 et LAMMA 1000 sont similaires : il existe une relation linéaire entre la surface du pic attribué à l'ion " As^+ " et la dose d'arsenic dans le silicium pour les plus faibles doses puis la relation devient constante. Ce phénomène de "saturation" apparente peut avoir plusieurs origines :

- soit la saturation du multiplicateur d'électrons. C'est peu probable compte-tenu que les pics d'arsenic sont bien gaussiens et ne saturent pas
- soit le transfert de charge au sein du microplasma conduisant à la formation d'espèces (atomes ou molécules) neutres ou ionisées :



L'oxygène résiduel à 10^{-6} Torr est suffisant pour former des clusters (neutres ou ionisés) oxygénés.

- soit la formation directe d'espèces neutres négatives arseniées, de type As^- ou AsO_x^- .

Cette "saturation" se produit à une dose plus faible pour la microsonde LAMMA 500 que pour la microsonde LAMMA 1000 : en effet, avec la microsonde LAMMA 500, la courbe d'étalonnage présente un palier à partir d'une dose d'arsenic égale à 5.10^{15} at/cm² alors que , pour la microsonde LAMMA 1000, ce palier n'apparaît qu'à partir de 9.10^{15} at/cm². Il est possible que cette différence de comportement soit liée à la configuration instrumentale des 2 microsondes. Avec la méthodologie employée en microsonde LAMMA 500 pour analyser les échantillons épais (étude en "pseudo-réflexion"), le nombre de collisions est sans doute plus important qu'il ne l'est avec la microsonde LAMMA 1000 et l'extraction des ions vers le spectromètre de masse est sans doute plus difficile, ce qui entraîne rapidement la "saturation" des ions "As⁺" avec la dose d'arsenic.

2 DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM

2.1 ETUDE PAR MICROSONDE LAMMA 500

2.1.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Les caractéristiques du faisceau laser utilisé lors de cette étude sont les suivantes :

- laser focalisé sur la surface de l'échantillon
- longueur d'onde = 266 nm
- durée d'impulsion = 10 ns
- Energie = 10 μ J

2.1.2 RESULTATS

Le bore a été détecté :

- en ions positifs, sous forme B⁺
- en ions négatifs, sous forme B⁻ et BO⁻

Le dosage du bore dans le silicium a été effectué en ions positifs par mesure du signal de l'ion B⁺.

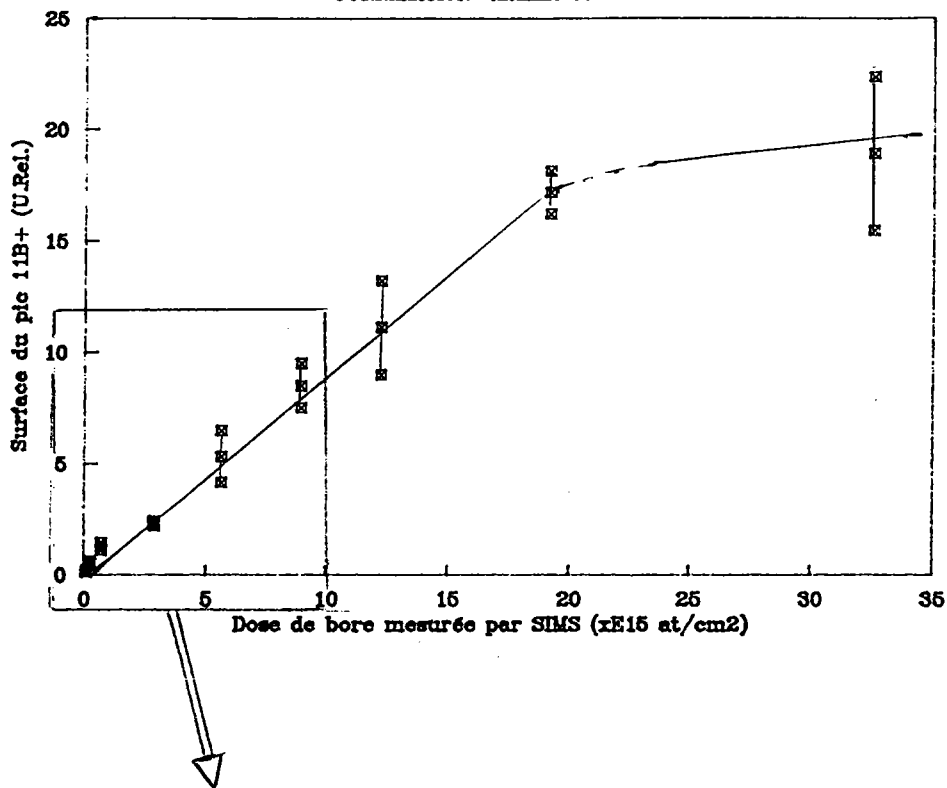
Pour détecter le bore aux faibles doses, il a été nécessaire d'ajouter à l'équipement LAMMA 500 un préamplificateur (gain 10) pour augmenter le signal électronique reçu. La surface du pic "B⁺" à m/e = 11 (moyenne et écart-type des 100 spectres de masse) a été tracée en fonction de la dose de bore mesurée par microsonde ionique SIMS. La figure 83 représente les mesures obtenues avec le préamplificateur.

La courbe montre qu'il existe apparemment une relation linéaire entre la surface du pic "B⁺" et les doses en bore des échantillons analysés. Aux fortes doses (supérieures à 20.10^{15} at/cm²), la courbe semble présenter un palier. Celui-ci est probablement dû à un taux de collision important dans le microplasma, causé par le grand nombre d'espèces qui y existent.

La plus faible dose de bore détectée est 9.10^{13} at/cm² ; ainsi, la limite de détection du bore dans le silicium par microsonde LAMMA 500 est environ égale à 15 ppm en poids.

DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM

CORRELATION "LAMMA 500- SIMS"



DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM

CORRELATION "LAMMA 500- SIMS"

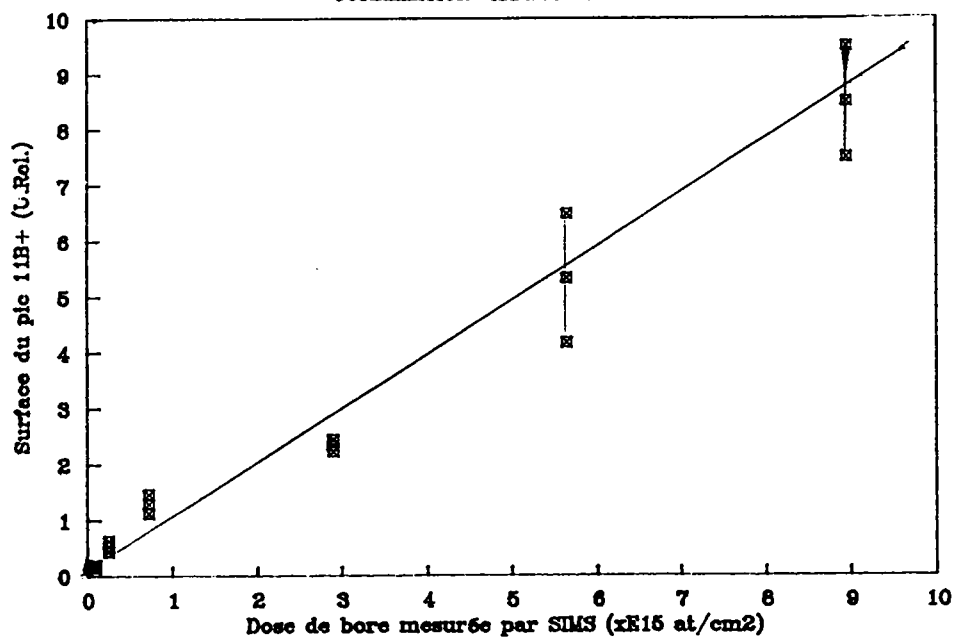


FIGURE 83 : Dosage du bore dans le silicium par microsonde LAMMA 500 (ions positifs)

2.2 ETUDE PAR MICROSONDE LAMMA 1000

2.2.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Le laser, de longueur d'onde égale à 266 nm et de 8 ns de durée d'impulsion, est focalisé sur la surface de l'échantillon avec une énergie égale à 0,4 μ J.

L'énergie-seuil du silicium dopé au bore est légèrement inférieure à 0,1 μ J. Le dosage du bore dans le silicium a été réalisé à une plus forte irradianance pour les mêmes raisons que celles exposées dans l'étude du silicium dopé à l'arsenic par microsonde LAMMA 1000 :

- fluctuations d'énergie d'un impact laser à un autre moins sensible à 0,4 μ J qu'à 0,1 μ J
- sublimation de toute l'épaisseur du silicium dopé au bore (hypothèse vérifiée par 2 tirs consécutifs).

2.2.2 RESULTATS

Seuls les ions positifs ont été analysés. Les spectres de masse obtenus présentent les pics caractéristiques de la matrice, constituée de silicium : Si^+ , Si_2^+ , Si_3^+ , ... , Si_6^+ , SiO^+ , SiOH^+ , SiF^+ . Le bore n'apparaît que sous sa forme élémentaire : B^+ à $m/e = 11$.

Pour chaque échantillon de dose connue en bore, 30 spectres de masse ont été acquis dans des conditions expérimentales identiques. Les surfaces des pics à $m/e = 28$, 29 et 30 (Si^+) et à $m/e = 11$ (B^+) ont été relevées et moyennées.

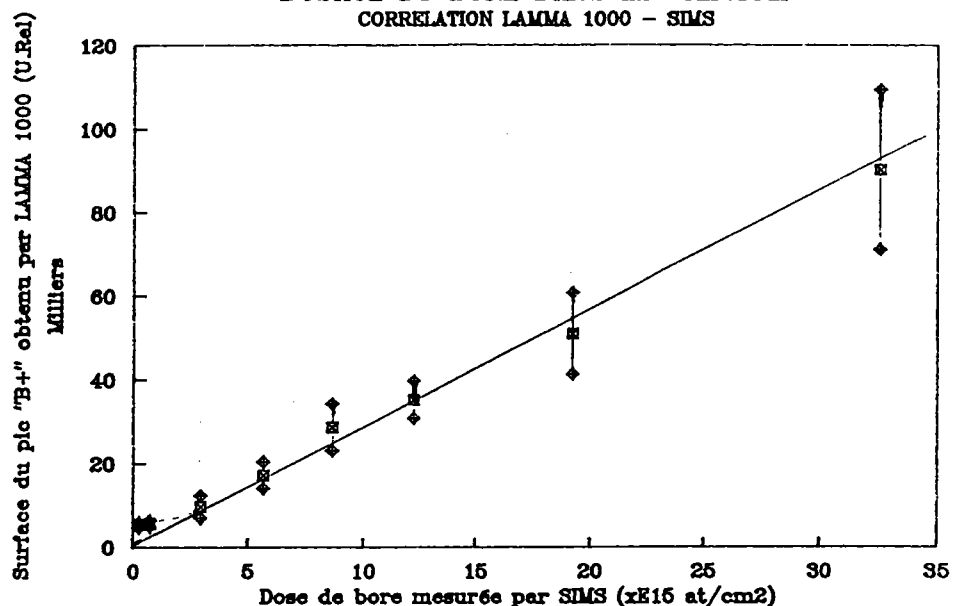
A partir d'un traitement statistique de ces données, nous pouvons conclure que :

- il existe une relation linéaire entre la surface du pic à $m/e = 11$ (B^+) et la dose de bore, mesurée par la microsonde ionique SIMS, dans le silicium. Le coefficient de corrélation est égal à 0,9981. (fig. 84)
- les fluctuations d'énergie observées d'un impact laser à un autre n'ont pas d'influence sur le signal du bore
- la surface cumulée des pics représentatifs de l'ion Si^+ ($m/e = 28$, 29 et 30) ne semble pas varier avec la dose de bore (fig. 85a)
- il existe une relation linéaire entre le rapport des surfaces des pics $^{11}\text{B}^+$ et Si^+ , et la dose de bore (fig. 85b). Le coefficient de corrélation de cette droite est légèrement meilleur que celui de la droite de la figure 84 ($R = 0,9992$). Ceci est dû au fait qu'en effectuant ce calcul (" B^+ / Si^+ ") , les variations de quantité de matière sublimée d'un impact laser à un autre deviennent négligeables pour les mêmes raisons que celles données pour l'étude du silicium dopé à l'arsenic par microsonde LAMMA 1000.

La courbe représentée sur la figure 84 (surface du pic attribué à l'ion B^+ en fonction de la dose de bore) montre l'existence d'une non-linéarité, aux très faibles doses, entre la surface du pic attribué à l'ion B^+ et la dose de bore dans l'échantillon. Ceci est probablement dû à la difficulté de séparer le signal proprement dit du bruit de fond, important dans ce cas puisque, pour détecter des ions de faible concentration, il faut appliquer à l'enregistreur transitoire un gain élevé.

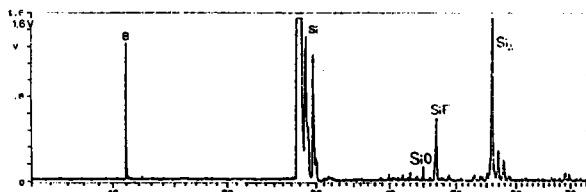
La limite de détection par microsonde LAMMA 1000 du bore dans le silicium peut être déterminée d'après ces résultats : la plus faible dose de bore détectée étant égale à $0,25 \cdot 10^{15}$ at/cm², la limite de détection est environ égale à 60 ppm en poids.

DOSAGE DU BORE DANS LE SILICIUM CORRELATION LAMMA 1000 - SIMS



Spectre de masse obtenu sur les 2 voies d'enregistrement de l'enregistreur transitoire à partir de l'échantillon dosé à $32 \cdot 10^{15}$ at/cm² :

Spectre de masse permettant la mesure de la surface du pic attribué à l'ion B⁺



Spectre de masse permettant la mesure de la surface des pics attribués aux ions Si⁺

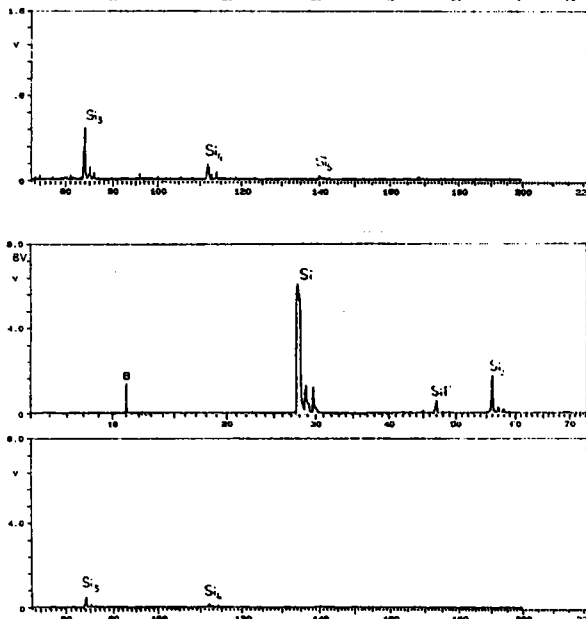
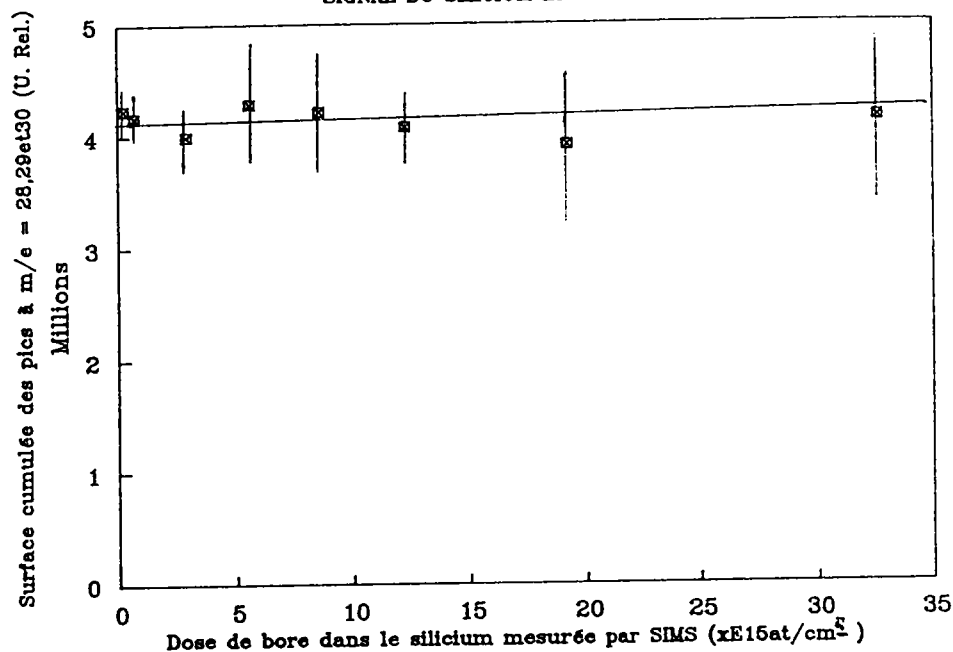


FIGURE 84 : Dosage du bore dans le silicium par microsonde LAMMA 1000 "B+" en fonction de la dose de bore

ETUDE DU SILICIUM DOPE AU BORE PAR LAMMA 1000
SIGNAL DU SILICIUM EN IONS POSITIFS

(a)



(b)

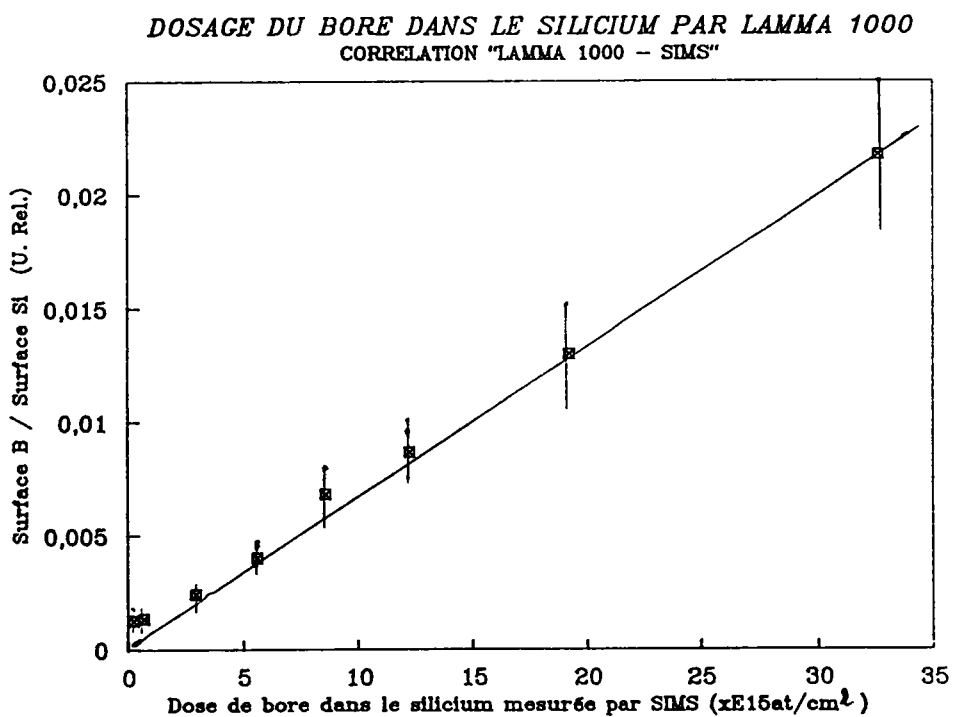


FIGURE 85 : Dosage du bore dans le silicium par microsonde LAMMA 1000

(a) "Si+" en fonction de la dose de bore

(b) "B+ / Si+" en fonction de la dose de bore

2.3 DISCUSSION

Les résultats obtenus démontrent la faisabilité de l'analyse semi-quantitative du bore dans le silicium par microsonde à impact laser LAMMA .

Les courbes d'étalonnage obtenues par microsonde LAMMA 500 présentent un palier aux doses de bore supérieures ou égales à 19.10^{15} at/cm². Ceci ne se produisant pas avec la microsonde LAMMA 1000, il est tout à fait justifié d'envisager, comme cela a été fait pour le dosage de l'arsenic dans le silicium, que cette "saturation" apparente de la courbe d'étalonnage est due à la méthodologie de "pseudo-réflexion" employée lors de l'étude semi-quantitative par microsonde LAMMA 500.

3 DOSAGE DU BORE ET DU PHOSPHORE DANS L'OXYDE DE SILICIUM

3.1 ETUDE PAR MICROSONDE LAMMA 500

3.1.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon, son énergie est égale à 10 μ J .

3.1.2 DOSAGE DU BORE

En ions positifs, les 2 isotopes du bore sont détectés ($m/e = 10$ et 11). Aucune autre espèce borée a été détectée.

En ions négatifs, les espèces borées détectées sont : B^- , BO^- et BO_2^- , avec un léger doute pour l'espèce BO^- puisqu'à ces masses (26 et 27) peuvent également correspondre les ions C_2H_2 et C_2H_3 , constamment présents dans les spectres de masse d'ions négatifs.

Le dosage du bore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 500 a été réalisé en ions positifs, car les spectres de masse d'ions négatifs sont plus complexes et plus sensibles à la pression résiduelle d'oxygène que ceux réalisés en ions positifs.

La courbe reliant la surface cumulée des pics attribués aux ions $^{10}\text{B}^+$ et $^{11}\text{B}^+$ à la dose de bore mesurée par microsonde électronique montre qu'une relation linéaire existe entre ces 2 valeurs (fig. 86).

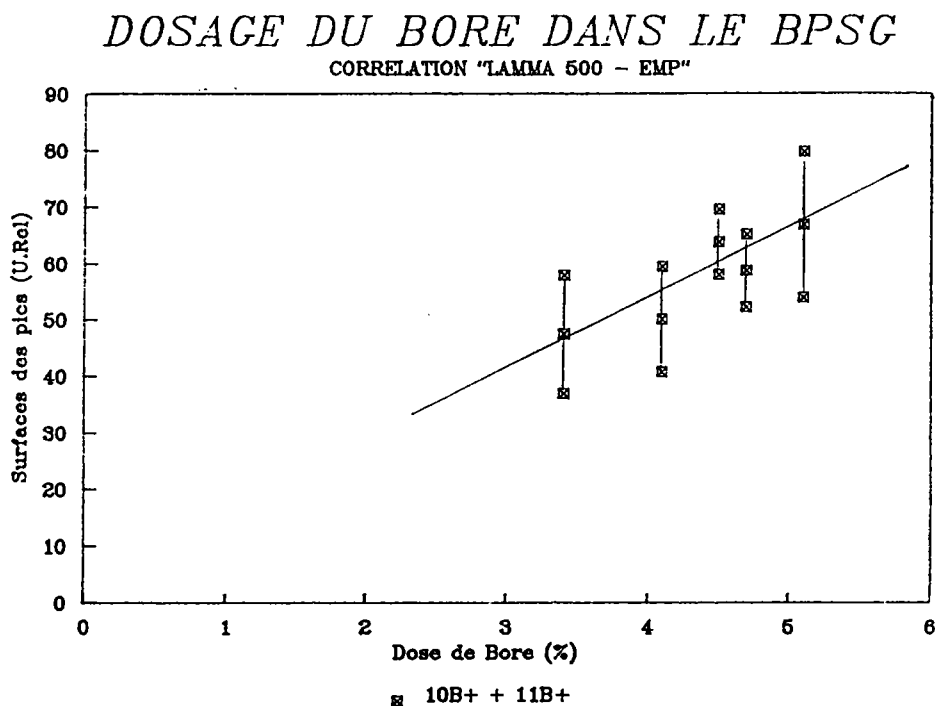


FIGURE 86 : Dosage du bore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 500 (ions positifs)

3.1.3 DOSAGE DU PHOSPHORE

Les espèces phosphorées détectées sont :

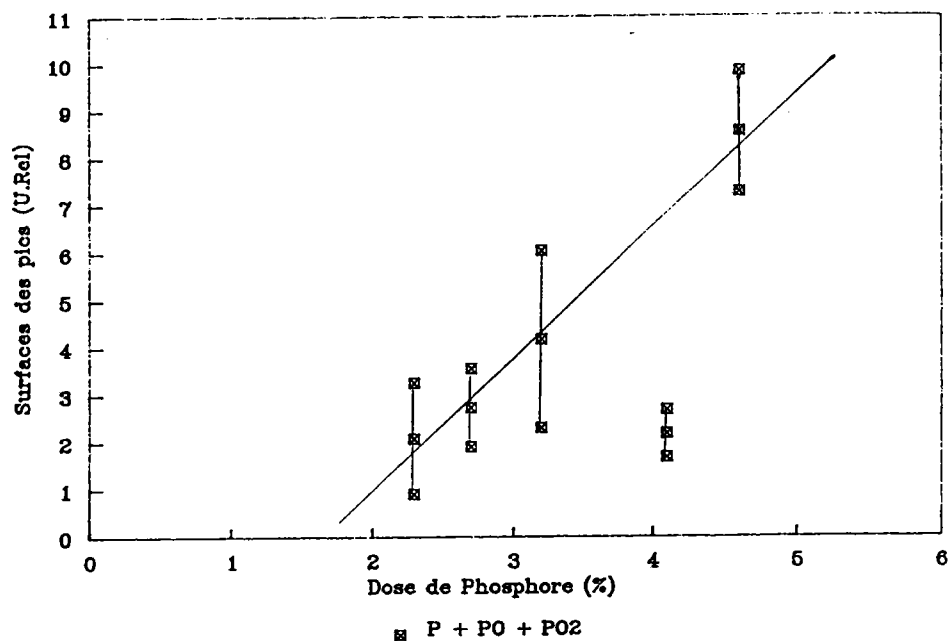
- en ions positifs : P^+ , PO^+ , PO_2^+ (traces)
- en ions négatifs : P^- , PO^- , PO_2^- , PO_3^-

En ions positifs, un léger doute peut exister sur l'attribution du pic à la masse 47 qui peut représenter l'ion PO^+ ou l'ion SiF^+ . Néanmoins, sur les spectres de masse d'ions positifs du silicium, il n'a pas été détecté un pic intense à la masse 47 : il semblerait donc que le pic à cette masse sur les spectres de masse obtenus soit bien représentatif de PO^+ . L'ion PO^+ est l'ion majoritaire, l'ion PO_2^+ est de très faible intensité.

La somme des surfaces des pics correspondant aux espèces phosphorées (P^+ , PO^+ , PO_2^+) donne une relation linéaire avec la dose en phosphore si on considère que la valeur à 4,1 % de phosphore est aberrante (fig. 87a). Si cette somme de surfaces est divisée par la surface du pic attribué au silicium, alors la relation linéaire est meilleure (fig. 87b). Une telle opération permet de s'affranchir quelque peu des variations des facteurs instrumentaux (valeur de l'énergie, précision de la focalisation) qui peuvent se produire d'une impulsion laser à une autre et qui donnent lieu à des fluctuations dans la valeur des surfaces des pics.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LE BPSG
CORRELATION "LAMMA 500 - EMP"

(a)



(b)

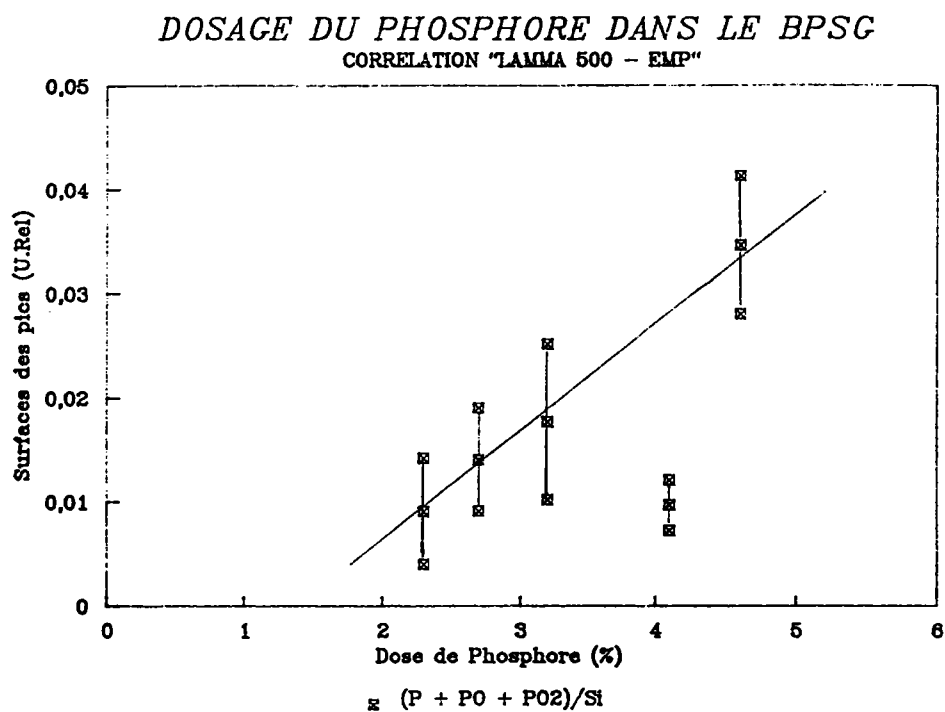


FIGURE 87 : Dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 500 (Ions positifs)

(a) $P^+ + PO^+ + PO_2^+$ en fonction de la dose de phosphore

(b) $P^+ + PO^+ + PO_2^+ / Si^+$ en fonction de la dose de phosphore

En ions négatifs, les 4 espèces phosphorées détectées sont :
 P^- , PO^- , PO_2^- , PO_3^-

P^- et PO_2^- sont les espèces majoritaires et PO_3^- n'existe qu'à la concentration la plus élevée en phosphore.

Les surfaces de toutes ces espèces augmentent linéairement avec la dose en phosphore. Si chacune de ces surfaces est divisée par la surface des pics de l'ion silicium Si^- , les erreurs relatives sont plus faibles : le dosage du phosphore est donc plus précis. Trois courbes peuvent servir au dosage du phosphore (fig. 88) :

- a - " P^- / Si^- " en fonction de la dose en phosphore
- b - " $(P^- + PO^-) / Si^-$ " en fonction de la dose en phosphore
- c - " $(P^- + PO^- + PO_2^- + PO_3^-) / Si^-$ " en fonction de la dose en phosphore.

Le meilleur coefficient de régression linéaire est obtenu avec la première courbe.

3.2 ETUDE PAR MICROSONDE LAMMA 1000

3.2.1 CONDITIONS ANALYTIQUES

Le laser focalisé sur la surface de l'échantillon a les caractéristiques suivantes :

- longueur d'onde = 266 nm
- durée d'impulsion = 8 ns
- énergie = 0,4 μJ .

Cette énergie a été choisie pour les mêmes raisons que celles énoncées pour l'étude du silicium dopé à l'arsenic ou au bore.

3.2.2 DOSAGE DU BORE

Trente spectres de masse ont été acquis par échantillon de manière à calculer les moyennes et les écart-types des différentes valeurs utiles à ce dosage.

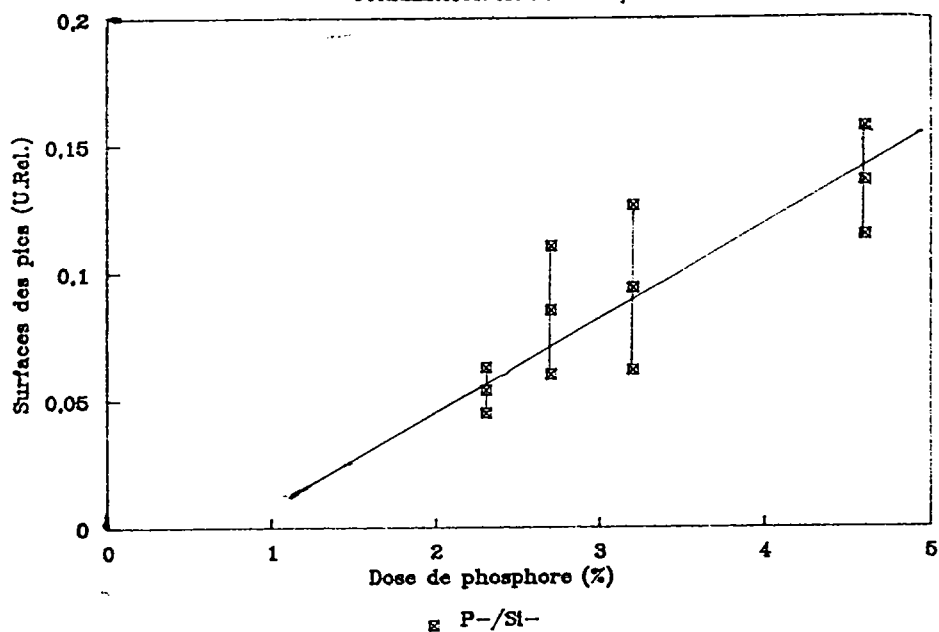
Le dosage a été réalisé en ions positifs ; la seule espèce borée détectée est l'ion B^+ , avec ses 2 isotopes à $m/e = 10$ et 11.

Le traitement statistique des résultats obtenus montre que :

- il existe une relation linéaire entre la surface cumulée des pics attribués aux ions $^{10}B^+$ et $^{11}B^+$ et la dose de bore (coefficient de régression linéaire = 0,9715) (fig. 89)
- les fluctuations de l'énergie du faisceau laser d'un impact à un autre n'ont pas d'influence sur l'intensité des pics du spectre de masse : la courbe reliant le rapport "Surface du pic " B^+ " / Energie" à la dose de bore montre la même relation linéaire que précédemment (fig. 90)
- la surface cumulée des pics attribués à l'ion Si^+ ($m/e = 28$, 29 et 30) ne varie pas avec la dose de bore dans l'échantillon (fig. 91a)
- la courbe reliant le rapport : Surface du pic " B^+ " / Surface du pic " Si^+ " à la dose de bore présente la même allure que les précédentes courbes, avec un coefficient de régression linéaire légèrement meilleur : $R = 0,9855$ (fig. 91b).

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LE BPSG

CORRELATION LAMMA 500 / EMP



DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LE BPSG

CORRELATION LAMMA 500 / EMP

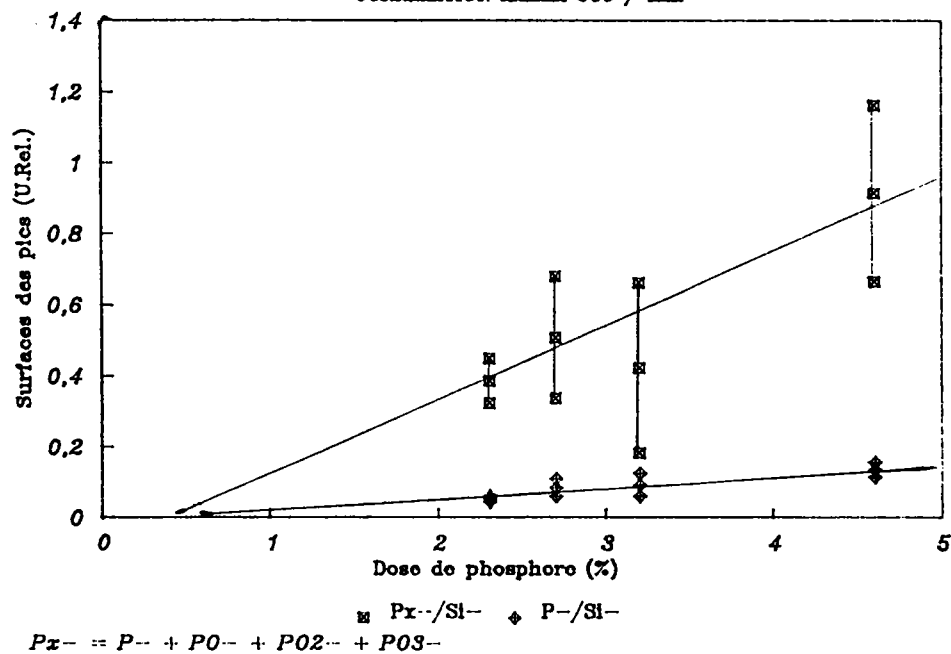


FIGURE 88 : Dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 500 (lons négatifs)

DOSAGE DU BORE DANS LE "BPSG" - LAMMA 1000

CORRELATION LAMMA 1000 - EMP

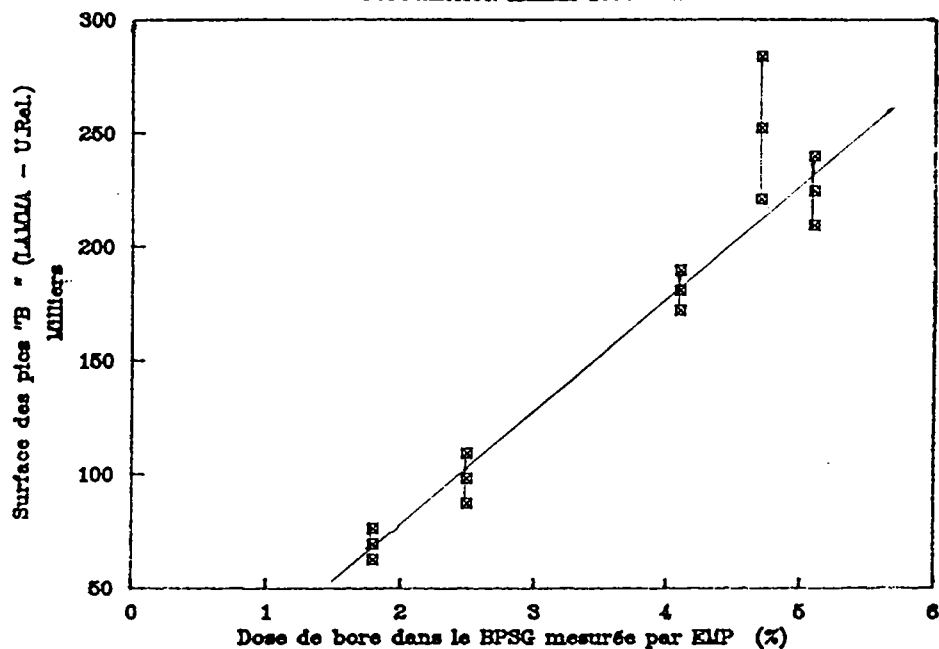


FIGURE 89 : Dosage du bore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000 "B+" en fonction de la dose de bore

DOSAGE DU BORE DANS LE "BPSG" - LAMMA 1000

CORRELATION LAMMA 1000 - EMP

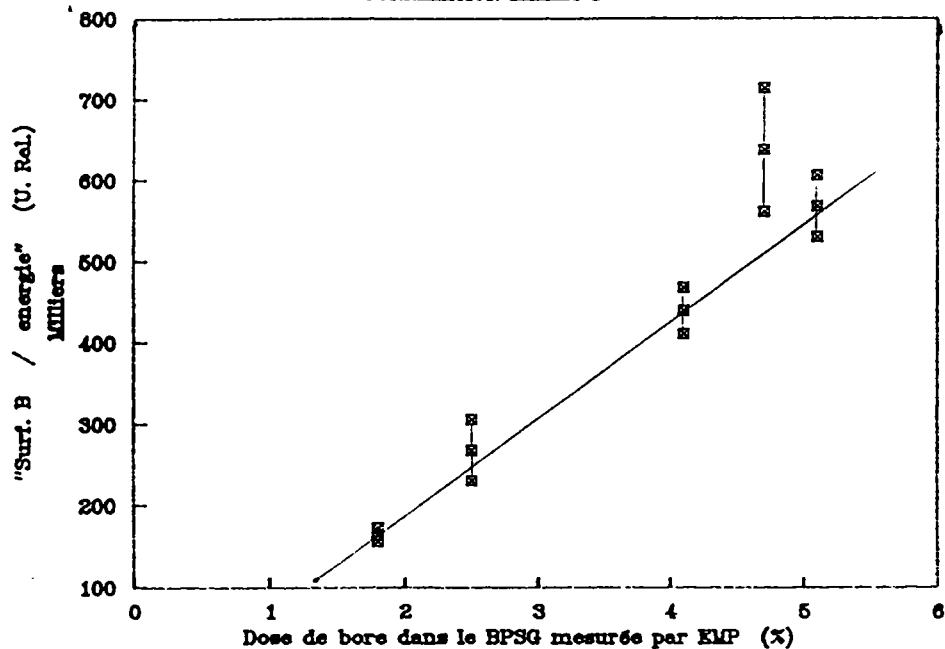
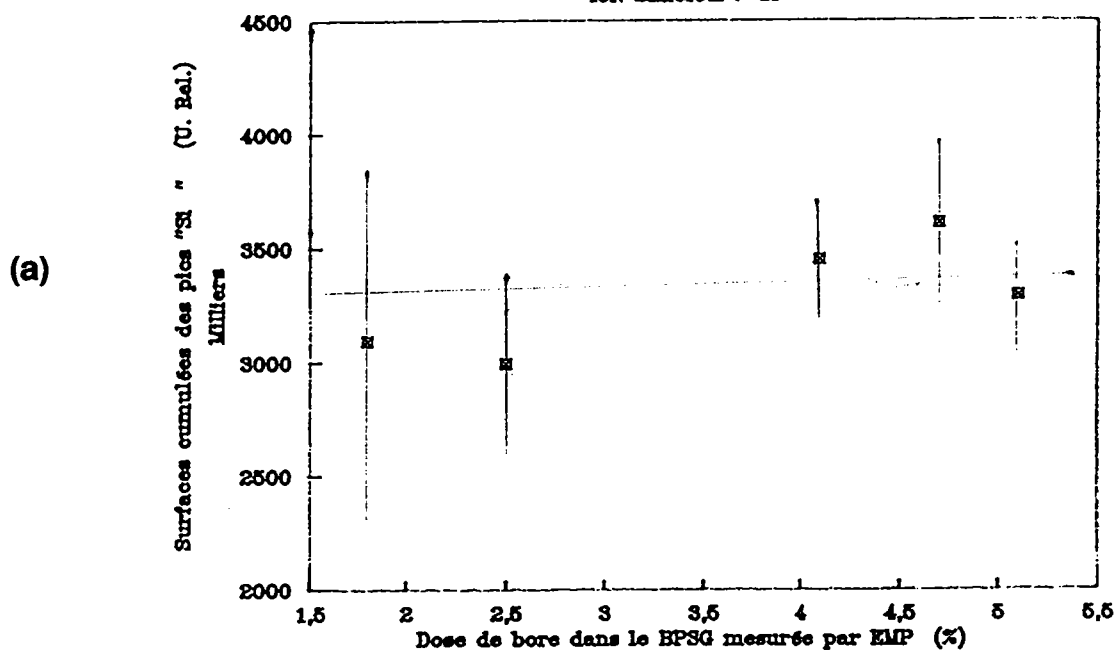


FIGURE 90 : Dosage du bore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000 "B+" / Energie en fonction de la dose de bore

ETUDE DU "BPSG" PAR MICROSONDE LAMMA 1000
ION SILICIUM : "Si "



DOSAGE DU BORE DANS LE "BPSG" - LAMMA 1000
CORRELATION LAMMA 1000 - EMP

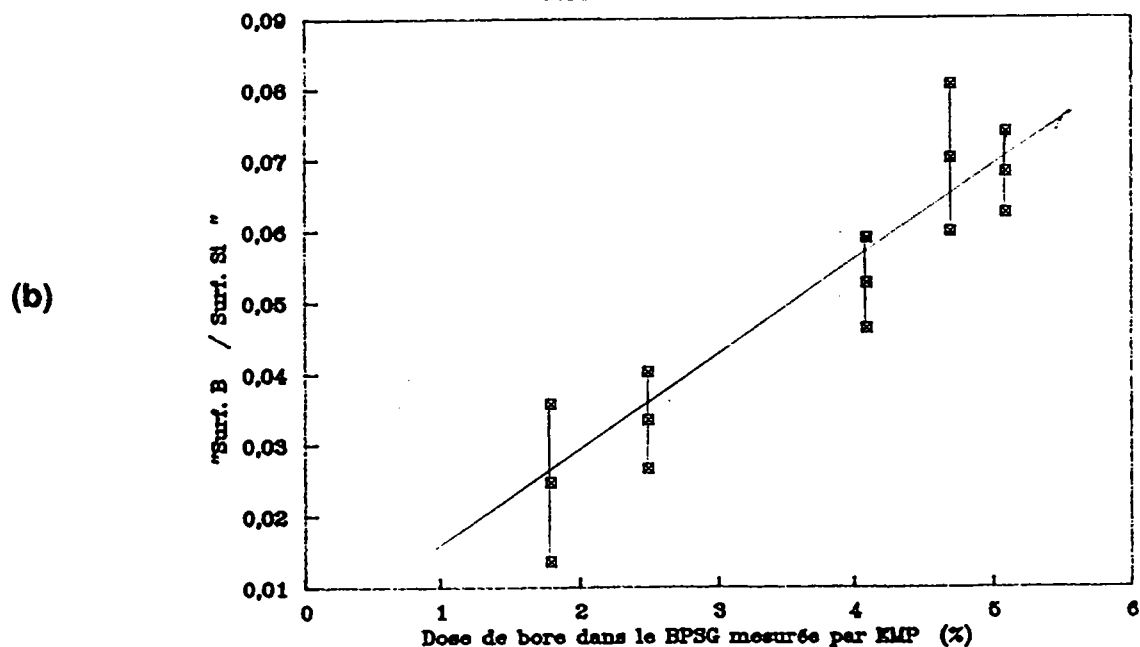


FIGURE 91 : Dosage du bore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000

(a) "Si+" en fonction de la dose de bore

(b) "B+" / "Si+" en fonction de la dose de bore

3.2.3 DOSAGE DU PHOSPHORE

Ce dosage a été réalisé en ions positifs uniquement : la seule espèce ionique phosphorée détectée dans cette polarité est l'ion P^+ . L'existence de l'ion PO^+ ne peut être affirmée, compte-tenu que 2 ions : PO^+ et SiF^+ se partagent l'attribution du pic à la masse 47.

Le traitement statistique, portant sur l'acquisition de 30 spectres de masse pour chaque échantillon de dose connue en phosphore, montre que :

- il existe une relation linéaire entre la surface du pic attribué à l'ion P^+ ($m/e = 31$) et la dose de phosphore. Le coefficient de régression linéaire est égal à 0,9955. (fig. 92)
- les fluctuations d'énergie du faisceau laser d'une analyse à une autre n'ont pas d'influence sur les surfaces des pics attribués aux ions P^+ (fig. 93)
- la dose de phosphore n'a pas d'influence sur le signal des ions représentatifs de la matrice de nos échantillons (Si^+ à $m/e = 28, 29$ et 30) (fig. 94a)
- Il existe une relation linéaire entre le rapport : Surface du pic " P^+ " / Surface du pic " Si^+ " et la dose de phosphore, mais cette fois-ci le coefficient de régression linéaire est moins bon que pour la courbe illustrée sur la figure 92 : $R = 0,9852$. (fig. 94b)

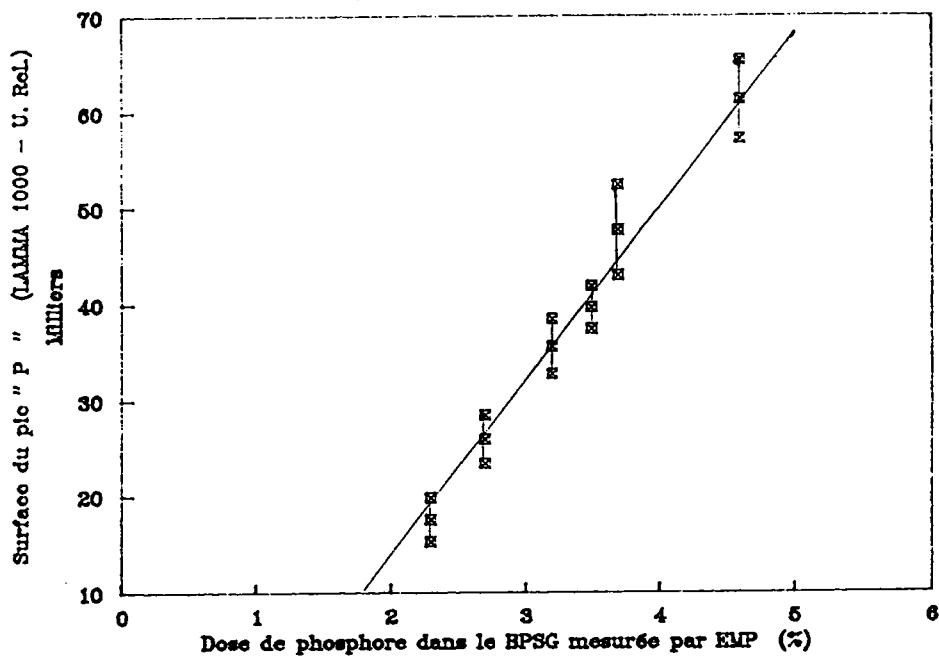
3.3 DISCUSSION

Le dosage du bore dans l'oxyde de silicium est réalisable en microsonde à impact laser LAMMA par la mesure de la surface des pics attribués aux ions : $^{10}B^+$ et $^{11}B^+$.

Le dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium semble réalisable en microsonde LAMMA 500, soit en ions positifs par la mesure des surfaces des pics attribués aux ions P^+ , PO^+ et PO_2^+ , soit en ions négatifs par le calcul du rapport des surfaces des pics attribués aux ions P^- et Si^- . Pour la microsonde LAMMA 1000, il en est de même, du moins en ions positifs, mais dans ce cas uniquement par la mesure de la surface du pic attribué à l'ion P^+ .

Toutefois, la faible étendue de la gamme de concentrations disponibles en bore et en phosphore, rend toute interprétation très délicate.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LE "BPSG" - LAMMA 1000
CORRELATION LAMMA 1000 - EMP



Spectres de masse, en ions positifs, de l'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore :

1,8 % Bore
3,7 % Phosphore

2,7 % Bore
4,7 % Phosphore

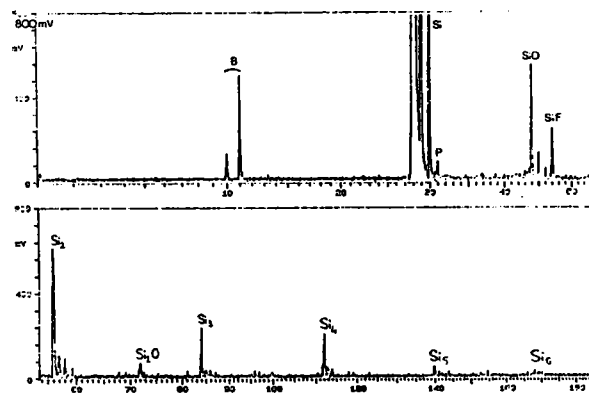
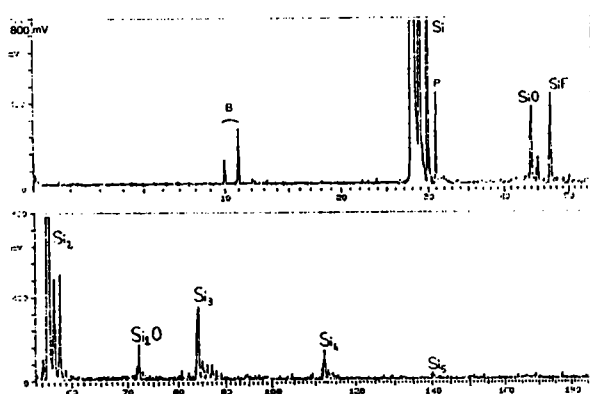


FIGURE 92 : Dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000
 "P+" en fonction de la dose de phosphore

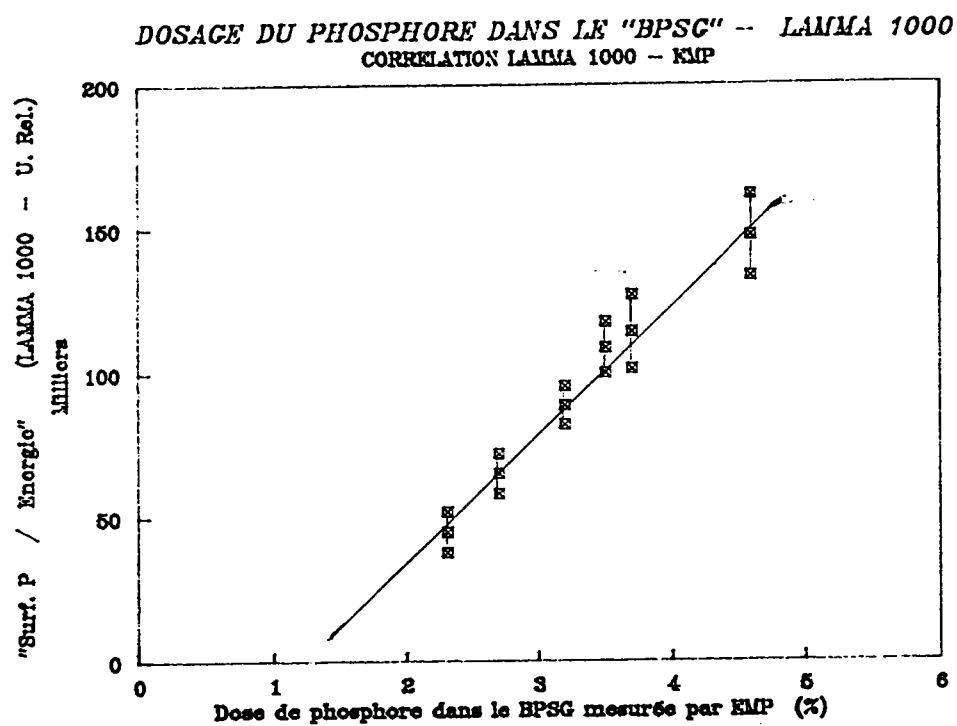
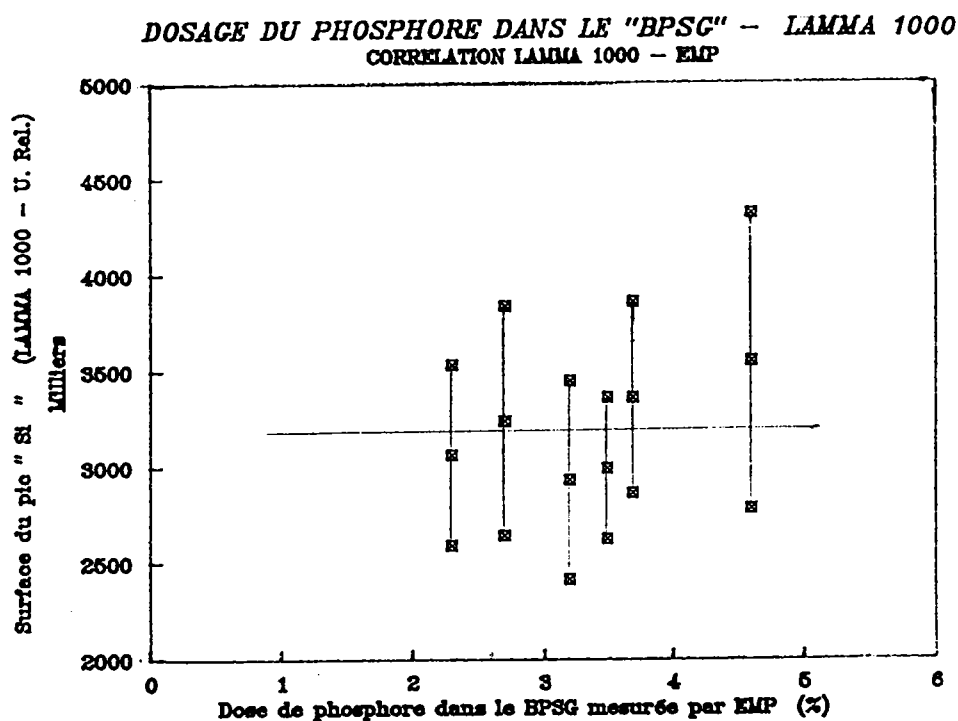


FIGURE 93 : Dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000
 "P⁺" / Energie en fonction de la dose de phosphore

(a)



(b)

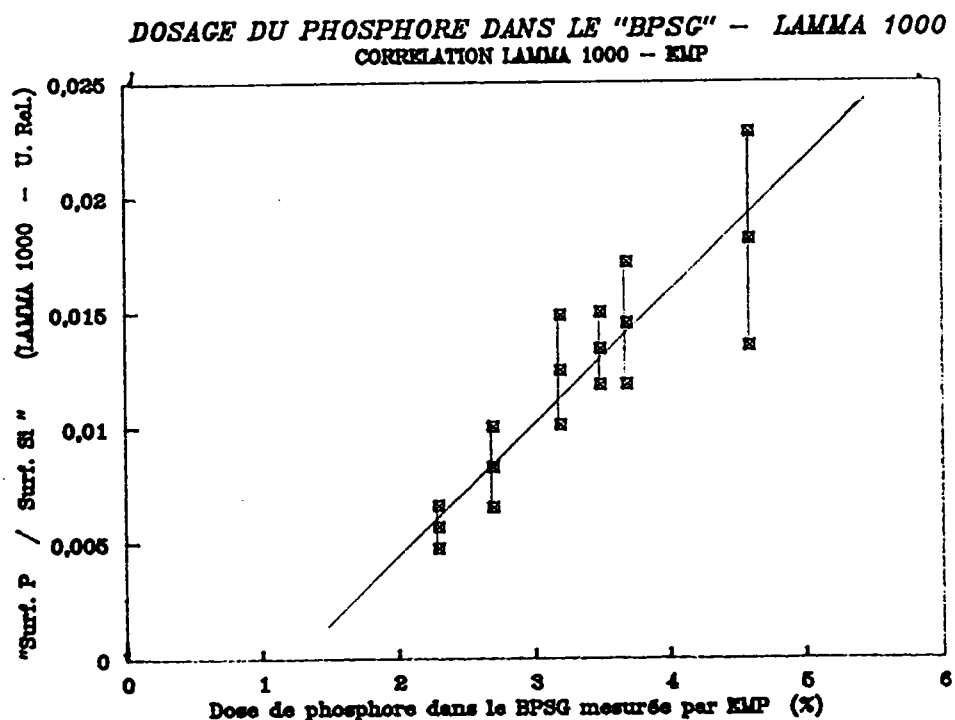


FIGURE 94 : Dosage du phosphore dans l'oxyde de silicium par microsonde LAMMA 1000
(a) "Si⁺" en fonction de la dose de phosphore
(b) "P⁺" / "Si⁺" en fonction de la dose de phosphore

4 DISCUSSION

Il aurait été intéressant de préciser qu'elle peut être l'influence de la nature de la matrice des échantillons sur l'allure des spectres de masse, en comparant les résultats obtenus lors du dosage d'un même élément : le bore dans 2 matrices de nature différente : le silicium et l'oxyde de silicium. Malheureusement, cela n'est pas possible avec les échantillons en notre possession, car le nombre d'atomes de bore dans ces 2 matrices n'est pas égal :

- dans le silicium, le nombre d'atomes de bore dans le volume sublimé est compris entre $0,2 \cdot 10^7$ et $3,9 \cdot 10^9$
- dans l'oxyde de silicium, il est compris entre $1,9 \cdot 10^{10}$ et $2,9 \cdot 10^{10}$

Par contre, il est possible d'apprécier quelque peu l'influence de la nature du dopant sur l'allure des spectres de masse. Nous nous proposons pour cela de comparer les résultats obtenus pour 2 éléments de nature différente : le bore et l'arsenic, implantés dans une même matrice : le silicium.

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus pour ces 2 types d'échantillons :

	LAMMA 500	LAMMA 1000
LIMITES DE DETECTION		
BORE	$0,09 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	$0,25 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$
ARSENIC	$1 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	$0,4 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$
SATURATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE POUR DES DOSES SUPERIEURES OU EGALES A :		
BORE	$20 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	*
ARSENIC	$5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$	$9 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$

(* : pas de saturation observée de la courbe d'étalonnage avec la gamme d'échantillons en notre possession : la dose la plus élevée dont nous disposons est égale à $32 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$)

Pour comparer ces résultats, nous allons successivement comparer, pour les 2 ions (bore et arsenic) :

- le taux d'ionisation (lois de SAHA-EGGERT et de SAHA-LANGMUIR)
- le taux de collision dans le plasma
- le taux de conversion ion-électron de la cathode du spectromètre de masse (un des facteurs de transmission du spectromètre de masse à temps de vol)

* TAUX D'IONISATION

Cette valeur représente le rapport du nombre d'ions sur le nombre d'espèces neutres dans le plasma. Elle peut être estimée par application de la loi de Saha-Eggert qui postule que, sous certaines hypothèses, le microplasma peut être considéré comme étant localement en équilibre thermodynamique (modèle "LTE" : "Local Thermodynamic Equilibrium").

On suppose donc que la réaction entre l'espèce neutre X^0 et l'ion correspondant X^+ est équilibrée :



Le degré d'ionisation α représente le rapport entre le nombre n_{X^0} d'espèces neutres, et le nombre n_{X^+} d'espèces ionisées présentes dans le plasma :

$$\alpha = \frac{n}{n_{X^0} + n_{X^+}} \approx \frac{n_{X^+}}{n_{X^0}}$$

car $n_{X^0} \gg n_{X^+}$ (d'un facteur 10^3 à 10^4)

La loi de Saha-Eggert permet de relier le taux d'ionisation à un certain nombre de valeurs, caractéristiques de l'élément étudié :

$$\alpha = \frac{n_{X^+}}{n_{X^0}} = \frac{2 \cdot Z_{X^+}}{Z_{X^0} \cdot n_e} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \exp[-(I - \Delta I)/kT]$$

[HAAS (1981)]

avec : Z_{X^+} , Z_{X^0} : fonctions de partition des espèces X^+ et X^0

n_e : densité électronique du plasma

k : Constante de Boltzman

T : Température du plasma

h : Constante de Planck

m_e : masse de l'électron

I : Premier potentiel d'ionisation de l'espèce X

ΔI : "Dépression coulombienne", due aux interactions coulombiennes entre les différentes espèces chargées du plasma

Ainsi, si on ne considère que les potentiels d'ionisation (8,29 eV pour le bore contre 9,81 eV pour l'arsenic), c'est-à-dire si on admet que le taux d'ionisation α est proportionnel à $\exp(-I)$ et que la température du plasma obtenu à partir de ces 2 échantillons est quasiment la même, nous avons la relation suivante d'après la formule de SAHA-EGGERT :

$$\alpha_B > \alpha_{As} \quad (\text{d'un facteur 4 à 5})$$

La formule de SAHA-LANGMUIR (cf "Avant-propos" de la seconde partie) donne la même relation que celle énoncée ci-dessus, seul le facteur diffère : il est égal à 10. Les fonctions d'extraction électronique sont, pour l'arsenic et le bore, respectivement égales à 3,75 eV et 4,45 eV.

Si on admet ce résultat, il est normal de trouver une limite de détection du bore inférieure à celle de l'arsenic.

* TAUX DE COLLISION DANS LE PLASMA

Il dépend premièrement du nombre d'ions de dopant émis dans le plasma : à taux d'implantation égal, le nombre d'atomes d'arsenic et de bore sublimés est égal. Ils rentrent en collision avec un nombre égal d'atomes de silicium : 5.10^{11} atomes environ (on néglige pour l'instant les clusters). A nombre d'atomes de bore et d'arsenic sublimés égal, le taux d'ions est plus élevé pour le bore que pour l'arsenic (comme nous venons de le montrer précédemment). Dans ces conditions, le taux de collision dépend essentiellement de la section efficace de collision. Celui de l'arsenic étant supérieur à celui du bore, les ions As^+ doivent être plus fréquemment "neutralisés" par collision que ce n'est le cas pour le bore ; de ce fait, le nombre d'ions As^+ doit donc atteindre une valeur limite plus rapidement que le bore.

* TAUX DE CONVERSION ION - ELECTRON DU MULTIPLICATEUR

A quantité égale d'ions formés dans le plasma, l'intensité du signal dépend :

- du coefficient de transmission des ions du spectromètre de masse. Globalement , il est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse de l'ion détecté.
- du taux de conversion sur le multiplicateur d'électrons, qui dépend de l'énergie cinétique de l'ion détecté ainsi que de la tension appliquée sur la cathode. Effectivement, Hillenkamp détecte les ions lourds en appliquant une tension de post-accélération de l'ordre de 20 à 30 keV.
- du taux de collision dans le spectromètre de masse à temps de vol (où règne une pression voisine de 5.10^{-6} Torr). Les ions très lourds offrent des sections efficaces de collision plus importantes que les autres ions.

Pour toutes ces raisons, on peut estimer, dans les conditions expérimentales utilisées (Tension de la cathode = 6 kV et pour un alignement donné de la lentille ionique par rapport à l'échantillon), que les taux de conversion et de transmission du bore et de l'arsenic ne doivent pas considérablement différer : tout au plus, ces taux sont légèrement plus favorables au bore qu'à l'arsenic ; ce qui expliquerait les résultats obtenus.

CONCLUSION

Le travail effectué montre la faisabilité d'une analyse semi-quantitative par microsonde à impact laser LAMMA.

Pour atteindre cet objectif, la microsonde LAMMA 1000 a été modifiée et complétée par l'adjonction d'accessoires.

La modification a consisté :

- au remplacement de la platine de déplacement d'échantillon (mécanique) par une autre fonctionnant avec des moteurs piézoélectriques (pas de 40 Angstroms), ce qui permet maintenant d'effectuer un déplacement très précis de l'échantillon sur les 3 axes de référence
- au remplacement de l'objectif de visualisation d'origine (de grandissement 25) par un autre de grandissement 50 et d'ouverture numérique plus grande (d'un facteur 3), ce qui permet d'une part un positionnement plus précis (à 1 μm près) de la surface de l'échantillon dans le plan focal du faisceau laser (par la diminution de la profondeur de champ) et d'autre part une meilleure résolution latérale (0,8 μm versus 2 μm).

L'adjonction d'accessoires a consisté :

- en l'installation d'un laser pilote He-Ne, qui représente une aide au positionnement de la surface de l'échantillon dans le plan focal du faisceau laser Nd-YAG et qui permet également de positionner plus précisément une petite surface (1 μm^2) dans l'axe du faisceau laser Nd-YAG
- en l'installation d'un système permettant la visualisation de la distribution énergétique du faisceau laser Nd-YAG en temps réel, ce qui permet le contrôle des caractéristiques de ce faisceau et son réglage éventuel.

Ce développement instrumental a permis d'améliorer nettement la ponctualité de l'analyse et assure aujourd'hui la fiabilité et la reproductibilité des résultats sur cet équipement, conditions nécessaires pour effectuer une analyse semi-quantitative. Ces améliorations permettent maintenant de disposer d'un équipement à hautes performances et le terme "microsonde", qui lui est généralement appliqué, prend maintenant tout son sens.

L'étude qualitative de matrices constituées par du silicium, de l'oxyde de silicium et du nitrure de silicium, a permis d'établir des spectres de masse caractéristiques, ainsi l'identification de ces 3 matrices peut maintenant être réalisée très rapidement et sans aucune ambiguïté par microsonde LAMMA. Les propriétés physico-chimiques des solides étudiés ont permis d'interpréter plusieurs résultats obtenus : nous avons corrélié l'irradiance-seuil à l'énergie des liaisons atomiques et la surface cumulée des pics attribués aux ions Si^+ à la quantité d'espèces chimiques présentes dans le plasma. L'étude d'autres échantillons de nature différente pourrait préciser et confirmer ces interprétations.

Les résultats obtenus nous ont permis de calculer les abondances isotopiques de 2 éléments : le silicium et le bore. Nous avons montré que ces valeurs étaient dépendantes de l'irradiance du faisceau laser c'est-à-dire de la quantité d'énergie déposée par le faisceau laser à la surface de l'échantillon. Ceci confirme l'hypothèse formulée pour expliquer le non-respect des abondances isotopiques calculées, à savoir la non-linéarité de la réponse du multiplicateur d'électrons (SIMONS, 1984).

De l'étude qualitative des matrices, nous avons déduit les conditions analytiques nécessaires au dosage du bore et de l'arsenic dans le silicium et du bore et du phosphore dans l'oxyde de silicium. Cette étude semi-quantitative a d'abord été effectuée au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser de l'université de Metz puis la méthodologie employée a ensuite été appliquée à la microsonde LAMMA 1000 de l'usine IBM FRANCE de Corbeil-Essonnes. Le relevé des surfaces des pics des spectres de masse, associé au dosage préalable des échantillons par d'autres techniques d'analyse de surface (microsonde ionique SIMS, microsonde électronique de Castaing ...) nous a permis de tracer des droites d'étalonnage présentant de très bons coefficients de corrélation de régression linéaire. Le développement d'une méthode pour la détermination du dimensionnel des impacts laser nous donne les limites de détection par microsonde LAMMA de ces 2 éléments dans une matrice de silicium, soit pour le bore : environ 50 ppm en poids et pour l'arsenic : environ 600 ppm en poids. Là encore, les propriétés physico-chimiques de ces 2 éléments ont fourni une explication sur les différences spectrales observées : le potentiel d'ionisation de ces éléments semble être un paramètre important (pour l'arsenic, il est relativement élevé, ce qui explique la difficulté souvent rencontrée pour ioniser cet élément et donc pour le doser).

En conclusion, ce travail démontre les capacités analytiques de la microsonde à impact laser : technique rapide, simple à mettre en oeuvre, sans préparation d'échantillons et de grande sensibilité de détection. La faisabilité d'analyse semi-quantitative par cette technique a été démontrée sur nos échantillons et rend tout à fait envisageable le dosage de nombreux éléments, par corrélation avec d'autres techniques d'analyse de surface.

ANNEXE :

DETERMINATION DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

1 - INTRODUCTION

Pour réaliser une étude semi-quantitative par microsonde à impact laser, c'est-à-dire doser un élément présent dans un échantillon, il est important de connaître les dimensions des impacts laser (surface, profondeur, volume) pour les raisons suivantes :

- Il faut pouvoir être sûr que toute variation de surface du pic attribué à l'élément à doser est due à une variation de concentration de cet élément et non pas à une variation de volume de matière sublimée, ce qui revient à s'assurer que les dimensions des impacts laser ne varient pas avec la concentration de l'élément à doser, pour des conditions analytiques identiques (degré de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon, énergie du faisceau laser, durée de l'impulsion laser).
- il faut pouvoir estimer les limites de détection des éléments dosés
- dans le cas de concentrations variables avec la profondeur, (exemple : silicium dopé au bore ou à l'arsenic), il faut que la profondeur de l'impact soit déterminée pour pouvoir connaître le nombre d'atomes présents dans le plasma.

Les dimensions des impacts laser dépendent d'un certain nombre de paramètres physiques tels que l'irradiance du faisceau laser, le pouvoir réflecteur de la surface de l'échantillon à la longueur d'onde du faisceau laser, l'énergie de sublimation et la conductivité thermique de l'échantillon ...). Tous ces paramètres sont caractéristiques de la nature physique et chimique de l'échantillon analysé et du faisceau laser incident. Il est donc très délicat d'extrapoler les résultats obtenus sur certains échantillons dans certaines conditions à d'autres échantillons de nature différente ou bien analysés dans d'autres conditions, du moins en l'absence d'un modèle théorique d'interaction laser-matière réaliste.

2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 METHODOLOGIES EMPLOYEES

La surface des impacts laser est facilement mesurable par Microscopie Electronique à Balayage ("Scanning Electron Microscopy : SEM").

Par contre, la profondeur des impacts laser est une grandeur plus difficilement mesurable, du fait de leurs faibles dimensions et de leurs formes : il est alors peu facile d'estimer le volume de matière sublimée.

Deux méthodes sont couramment employées pour mesurer la profondeur des impacts laser :

- une méthode indirecte, au moyen d'échantillons constitués de différentes couches de natures chimiques différentes et d'épaisseurs connues
- une méthode directe, par profilométrie 3D.

- La méthode indirecte nécessite des échantillons particuliers : en effet, ceux-ci doivent être constitués d'une matrice sur laquelle est déposée un film de faible épaisseur et de composition chimique totalement différente de celle de la matrice.

Plusieurs impacts laser consécutifs, réalisés à une irradiance donnée, sont effectués sur l'échantillon et les spectres de masse correspondant à chaque impact sont enregistrés. La matière est sublimée sur toute l'épaisseur du film lorsque des pics attribuables à la matrice commencent à apparaître sur les spectres de masse. La profondeur d'un impact est obtenue en divisant l'épaisseur du film par le nombre d'impacts réalisés pour obtenir la sublimation de toute l'épaisseur du film.

Cette méthode n'est réalisable que si l'épaisseur du film est préalablement déterminée, et repose sur l'hypothèse que des impacts consécutifs ont tous la même profondeur, ce qui n'est pas certain puisque certains paramètres (tels que le degré de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon ou bien le pouvoir réflecteur de la surface) sont susceptibles d'avoir varié d'un impact laser à un autre.

Cette méthode a été utilisée, par exemple, pour déterminer la profondeur des impacts réalisés, avec une microsonde LIMA, sur du nickel déposé sur du cuivre [KOHLER (1986)]

- Profilométrie

L'utilisation d'un profilomètre "3D" peut permettre, de mesurer directement les dimensions des impacts laser, à condition toutefois que ces dimensions soient supérieures aux résolutions latérale et verticale du profilomètre, ce qui n'est pas toujours forcément le cas (notamment pour les impacts laser réalisés avec une microsonde LAMMA par exemple).

Un moyen pour détourner cette limitation est d'effectuer plusieurs impacts laser consécutifs et d'estimer que la profondeur d'un impact est le rapport de la profondeur atteinte par "n" impacts divisée par le nombre "n" d'impacts effectués. [KOHLER (1986)]

Cette méthode, lorsque les conditions précédemment citées sont respectées, présente l'avantage de pouvoir être appliquée sur n'importe quel type d'échantillon et de donner directement le profil de l'impact.

La Microscopie Electronique à Transmission ("Transmission Electron Microscopy : TEM") peut également constituer une méthode (directe) pour l'estimation des dimensions des impacts laser. Pour l'instant, une seule publication [MATTHEWS (1989)] relate l'étude d'impacts laser réalisés avec une microsonde LIMA 2A par cross-section TEM. Cette étude a été réalisée sur un semi-conducteur (GaInAlAs sur InP) et montre la faisabilité de cette méthode.

2.2 DIMENSIONS D'IMPACTS LASER REALISES SUR DU SILICIUM

Quelques publications font état de mesures du dimensionnel d'impacts laser réalisés sur du silicium avec des équipements de laboratoire. Le tableau suivant résume les principaux résultats obtenus :

Auteurs	Irradiance (W.cm ⁻²)	Profondeur (μm)	Laser type	longueur d'onde (nm)	Méthode de mesure du dimensionnel utilisée
KOVALEV (1978)	2,5.10 ⁹	1,5	Nd-YAG	n.c.	n.c.
SHINN (1986)	9.10 ⁷	<0,1	excimère (ArF)	193	Microscopie Optique (plusieurs impacts consécutifs au même endroit)
	1,4.10 ⁸	0,15			
	3,6.10 ⁸	0,35			
	9.10 ⁷	<0,1	excimère (KrF)	248	
	1,1.10 ⁸	0,15			
	2,8.10 ⁸	0,3			
	5,5.10 ⁸	0,4			
THONNARD (1987)	2.10 ¹¹	4	Nd-YAG doublé en fréquence	532	Profilométrie

(n.c. : non communiqué)

3 - ETUDE DU DIMENSIONNEL D'IMPACTS LASER REALISES AVEC UNE MICROSONDE LAMMA 1000

Pour estimer les dimensions (et tout particulièrement la profondeur) des impacts laser que nous avons fait avec une microsonde LAMMA 500 ou LAMMA 1000 lors des études présentées dans ce mémoire, 3 méthodes "directes" ont été testées. Elles se caractérisent par la technique analytique employée pour visualiser l'échantillon ainsi que par la méthode de polissage de l'échantillon utilisée, lorsqu'une telle opération a été rendue nécessaire. Deux de ces méthodes utilisent la Microscopie Electronique à Balayage , la troisième : la Microscopie à Effet Tunnel.

3.1 DETERMINATION DU DIMENSIONNEL DES IMPACTS LASER PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE APPLIQUEE A DES ECHANTILLONS POLIS EN SURFACE

Cette méthode permet d'obtenir la profondeur des impacts laser avec une bonne précision (à 0,1 μm près) et d'estimer le volume de matière sublimée. Elle est basée sur l'hypothèse que les dimensions des impacts laser sont reproductibles dans des conditions expérimentales identiques.

3.1.1 METHODOLOGIE

Les différentes étapes de cette méthode sont :

- préparation de l'échantillon
- dépôt d'oxyde de silicium
- polissage selon un angle
- mesure de l'angle de polissage
- visualisation par Microscopie Electronique à Balayage ("SEM")
- reconstitution du profil et calcul des dimensions des impacts laser

*** Préparation de l'échantillon**

Pour cette méthode, il faut que l'échantillon soit de petite taille (de manière à pouvoir tenir sur le porte-échantillon du "SEM") ; nous utilisons pour cette raison des échantillons de forme rectangulaire ayant les dimensions suivantes : 2mm sur 3 mm.

De manière à ce que les impacts soient les plus reproductibles possibles, l'échantillon a été placé dans la microsonde LAMMA 1000 de telle sorte que sa surface soit bien perpendiculaire à l'axe du spectromètre de masse à temps de vol (ceci a été réalisé avec le nouveau porte-échantillon muni de 2 vis micrométriques - cf Ch. V , 1^{ère} partie) : ainsi, à chaque déplacement de l'échantillon selon l'axe X ou Y, il n'est pas nécessaire de repositionner la surface de l'échantillon dans le plan focal du faisceau laser focalisé.

Ensuite, plusieurs impacts laser sont réalisés selon une ligne parallèle à la longueur de l'échantillon, dans les mêmes conditions expérimentales (même énergie et focalisation du faisceau laser). Il est possible de faire sur un même échantillon plusieurs lignes de cratères à différentes énergies ce qui permet par la suite d'avoir les dimensions des cratères à plusieurs énergies à partir d'un seul échantillon.

*** Dépôt d'oxyde de silicium**

Ce dépôt (d'environ 3 μm d'épaisseur) a pour but de protéger les impacts laser lors du polissage de l'échantillon. Un essai de polissage sans dépôt préalable a montré que dans ce cas, il y avait érosion des impacts lors du polissage.

*** Polissage de la surface de l'échantillon selon un angle**

L'échantillon est collé sur un support spécial, de forme circulaire et dont la moitié de la surface fait un angle de 10' (0,187°) avec l'autre moitié (fig. 95a).

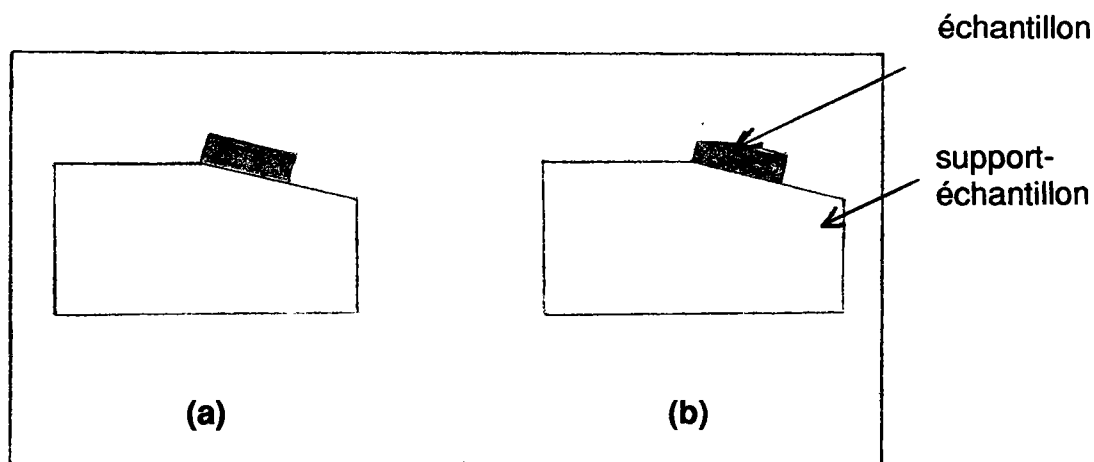


FIGURE 95 : Vues en coupe de l'ensemble "échantillon, support-échantillon"
 (a) avant polissage
 (b) après polissage

L'échantillon sur son support est ensuite poli sur un disque de verre avec de la silice colloïdale comme liquide abrasif. Une fois le polissage terminé, la couche d'oxyde de silicium est enlevée par action d'un mélange constitué d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium. L'échantillon, vu en coupe, a alors l'aspect dessiné sur la figure 95b : certains impacts ont été totalement polis, d'autres ne le sont que partiellement et enfin certains n'ont pas été atteints (fig. 96).

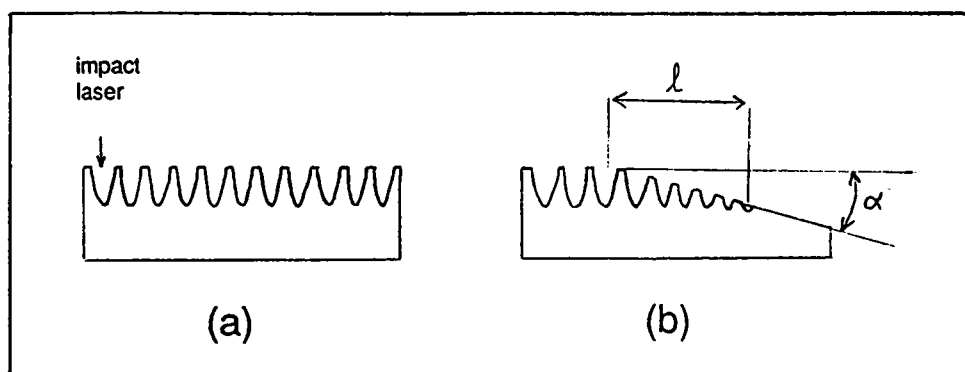


FIGURE 96 : Schéma explicatif de l'état de surface d'un échantillon
 (a) avant polissage
 (b) après polissage

* Mesure de l'angle de polissage

L'angle de polissage est fonction de l'angle de biseau du support-échantillon (10') mais également de la quantité de colle se trouvant entre ce support et l'échantillon. Cette quantité varie à chaque étude, ce qui impose une mesure de l'angle de polissage pour chaque échantillon.

Un profilomètre fonctionnant par interférométrie optique, nous donne directement l'angle de polissage. Cet équipement a une résolution latérale de 0,3 µm et une résolution verticale de 10 Angstroms (fig. 97).

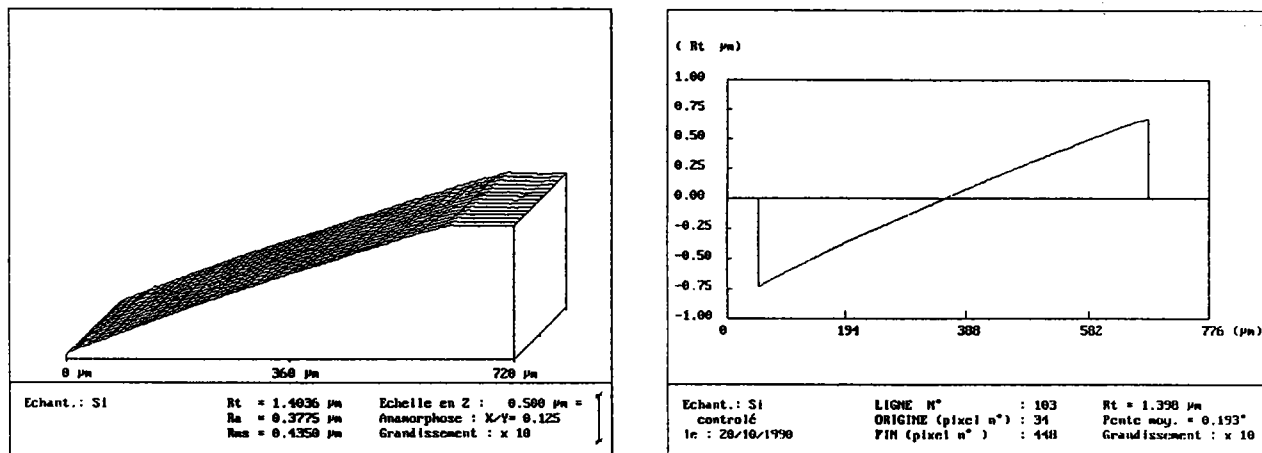


FIGURE 97 : Mesure de l'angle de polissage par profilométrie

* Visualisation par Microscopie Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage nous donne les dimensions en surface des cratères polis et non polis ainsi que les distances séparant 2 cratères consécutifs.

* Reconstitution du profil

Soit α l'angle de polissage (déterminé par le profilomètre), soit l la mesure de la distance entre 2 cratères (déterminée par le "SEM") et soit z la profondeur correspondant à la distance l (fig. 96), nous avons la relation suivante :

$$\text{tg}(\alpha) = z / l \quad \Rightarrow \quad z = l \cdot \text{tg}(\alpha)$$

Connaissant α et l , nous en déduisons la côte z . Le dernier impact poli visible nous donne la profondeur totale z des impacts à une énergie du faisceau laser donnée. En général, les angles de polissage sont voisins de 0,2° et les distances entre 2 impacts consécutifs inférieures à 20 µm ; la précision dans la détermination de la profondeur z est alors inférieure à 0,1 µm.

A toute côte z , correspond un diamètre d'impact que nous mesurons sur les clichés de microscopie électronique. Il nous suffit ensuite de porter les différentes valeurs du diamètre mesuré en fonction de z pour pouvoir reconstituer un profil de l'impact à l'énergie du faisceau laser étudiée. Ce profil ne donne pas la forme exacte de l'impact, car du fait de la géométrie analytique de la microsonde LAMMA 1000 (angle entre le faisceau laser et la surface de l'échantillon = 45°) l'impact ne doit pas être symétrique, mais néanmoins cette méthode fournit une excellente détermination des dimensions des impacts laser (profondeur, surface vaporisée en fonction de la profondeur).

3.1.2 RESULTATS

Des impacts laser ont été effectués avec la microsonde LAMMA 1000 et étudiés par cette méthode sur 3 sortes d'échantillons :
- du silicium
- du silicium dopé au bore
- du silicium dopé à l'arsenic

Pour chaque échantillon, le faisceau laser était focalisé sur la surface de l'échantillon, sa durée d'impulsion était de 8 ns et son énergie ajustée à la valeur désirée.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

Echantillon	Energie (μJ)	Irradiance (W/cm²)	Angle de polissage	Profondeur (μm)	Surface (μm²)	Volume (μm³)
SILICIUM	0,4	7.10 ⁸	0,180°	1,2	21	8
	0,4	7.10 ⁸	0,180°	1,1	25	9
	0,4	7.10 ⁸	0,180°	1,2	24	10
SILICIUM DOPE AU BORE	0,4	7.10 ⁸	0,180°	1,1	26	10
SILICIUM	0,1	1,8.10 ⁸	0,290°	0,5	10	2
DOPE A	0,2	3,5.10 ⁸	0,290°	1	26	9
L'ARSENIC	0,4	7.10 ⁸	0,290°	1,2	29	11
	0,5	8,8.10 ⁸	0,290°	1,3	39	17
	1	17,6.10 ⁸	0,290°	2	77	51

Dose de bore dans le silicium : 33.10¹⁵ at/cm²
Dose d'arsenic dans le silicium : 15.10¹⁵ at/cm²
(Doses maximales de la gamme d'échantillons disponibles)

De ces résultats, nous pouvons formuler les observations suivantes :

- les 3 séries de mesure se référant à l'échantillon de silicium ont été obtenues à partir de 3 lignes distinctes d'impacts laser réalisés tous à la même irradiance : 7.10⁸ W/cm². La bonne concordance des résultats obtenus (profondeur, surface et volume) montre que des impacts laser, réalisés dans des conditions expérimentales identiques, sont bien reproductibles, ce qui vérifie l'hypothèse sur laquelle est basée cette méthode
- les résultats obtenus avec une irradiance égale à 7.10⁸ W/cm² (0,4 μJ) sur les 3 types d'échantillons analysés montrent que la nature du dopant (Bore ou Arsenic) n'a pas d'influence sur les dimensions des impacts laser, dans la gamme de dose en dopant étudiée
- la variation des dimensions des impacts laser (profondeur, surface et volume) avec l'irradiance est représentée sur les figures 98, 99 et 100. La profondeur de l'impact semble augmenter selon une loi logarithmique avec l'irradiance, ce qui se vérifie sur la figure 101, où est tracée la courbe reliant la profondeur des impacts en fonction du logarithme népérien de l'irradiance.

ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER
SILICIUM - LAMMA 1000

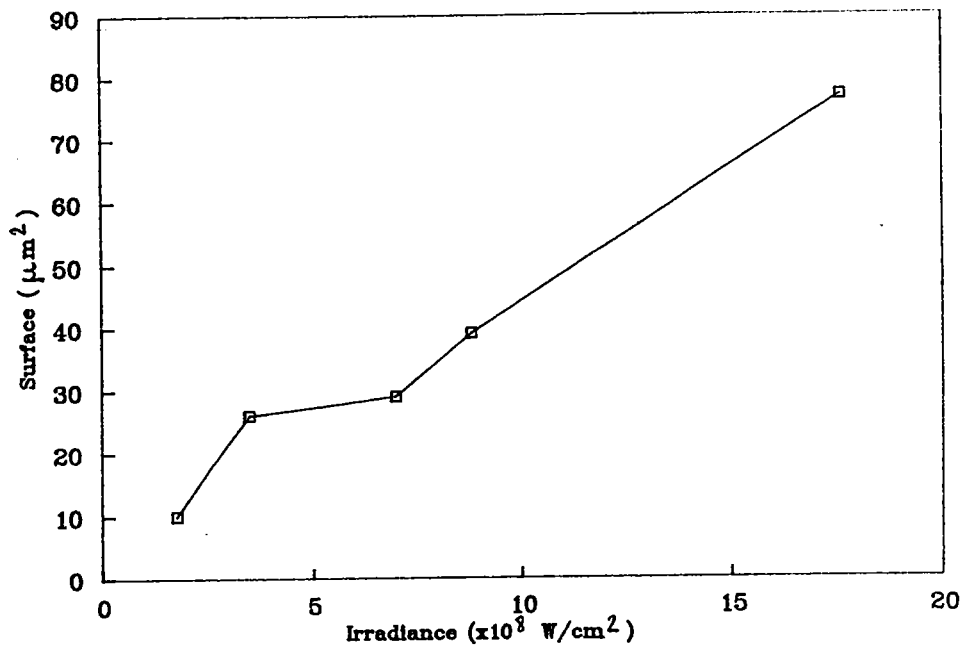


FIGURE 98 : Variation de la surface des impacts laser avec l'irradiance du faisceau laser (impacts réalisés par microsonde LAMMA 1000 sur du silicium dopé à l'arsenic $15 \cdot 10^{15}$ atomes d'arsenic par cm^2)

ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER
SILICIUM - LAMMA 1000

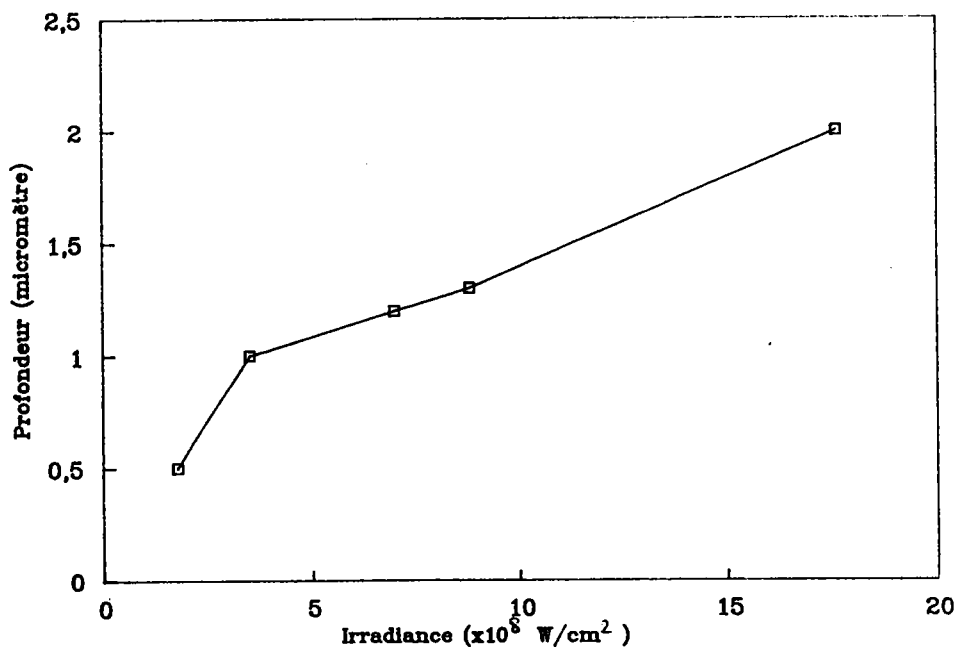


FIGURE 99 : Variation de la profondeur des impacts avec l'irradiance du faisceau laser (impacts réalisés par microsonde LAMMA 1000 sur du silicium dopé à l'arsenic : $15 \cdot 10^{15}$ atomes d'arsenic par cm^2)

ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

SILICIUM - LAMMA 1000

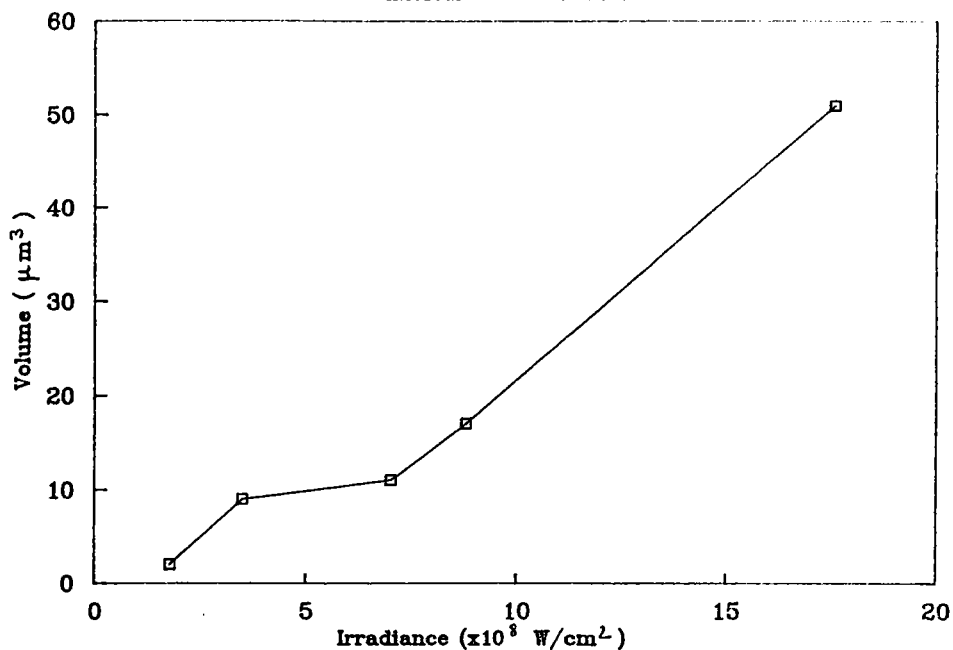


FIGURE 100 : Variation du volume de matière sublimée avec l'irradiance du faisceau laser (impacts laser effectués sur du silicium dopé à l'arsenic par microsonde LAMMA 1000 : $15 \cdot 10^{15}$ atomes d'arsenic par cm^2)

ETUDE DES DIMENSIONS DES IMPACTS LASER

SILICIUM - LAMMA 1000

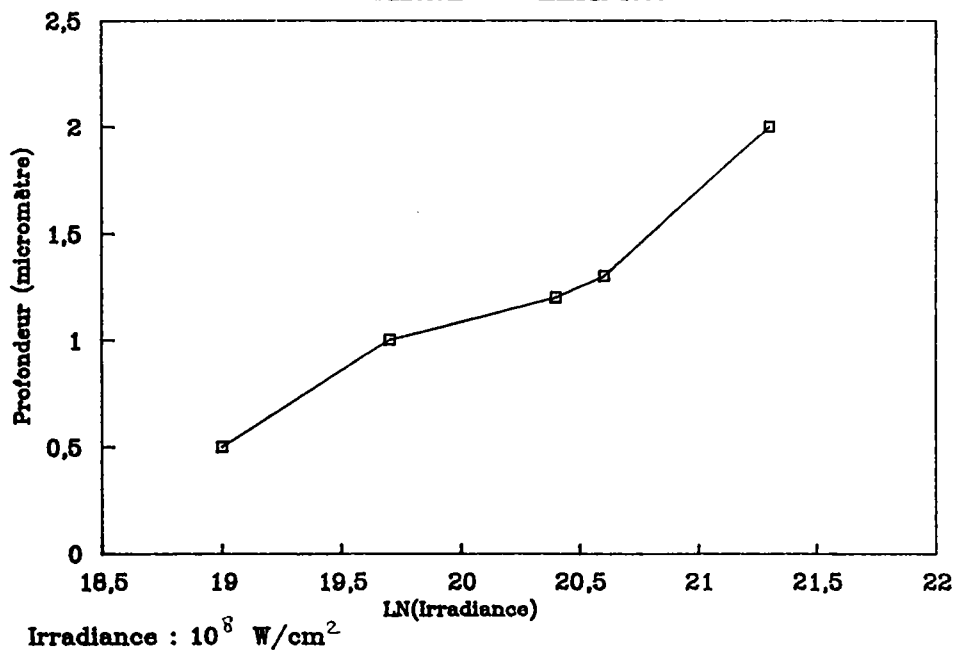


FIGURE 101 : Variation de la profondeur des impacts laser avec le logarithme népérien de l'irradiance (impacts laser réalisés sur du silicium dopé à l'arsenic par microsonde LAMMA 1000, $15 \cdot 10^{15}$ atomes d'arsenic par cm^2)

3.2 DETERMINATION DU DIMENSIONNEL DES IMPACTS LASER PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE APPLIQUEE A DES ECHANTILLONS POLIS SUR LEUR EPAISSEUR

3.2.1 METHODOLOGIE

Les échantillons sont des rectangles de 2 mm sur 3 mm. Les impacts sont effectués selon une ligne la plus parallèle possible à la largeur de l'échantillon.

Pour protéger les impacts laser pendant le polissage, on dépose sur l'échantillon de l'oxyde de silicium sur une épaisseur de quelques dixièmes de micromètres puis du nitrure de silicium sur quelques micromètres d'épaisseur.

L'échantillon est ensuite collé verticalement sur un support adéquat et poli sur sa tranche par des disques de carbure de silicium de différentes granulométries (de l'eau est envoyée régulièrement sur le disque de polissage de manière à évacuer les débris de polissage).

Nous pouvons à tout moment visualiser la surface de l'échantillon et voir ainsi où se situe le front de polissage par rapport à la ligne des impacts. Nous arrêtons le polissage lorsque le front de polissage se situe au centre des impacts. Une visualisation par Microscopie Electronique à Balayage de la tranche de l'échantillon nous permet d'estimer directement les dimensions de l'impact laser. Pour une meilleure visualisation par ce type de microscope, il est préférable d'avoir du relief. Pour cette raison, nous enlevons quelques dixièmes de micromètres de la couche d'oxyde de silicium qui est directement déposée sur la surface de l'échantillon et qui a donc bien "épousé" la forme des impacts. Ceci est réalisé par action d'un mélange constitué d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium qui enlève l'oxyde de silicium sans toucher au nitrure de silicium.

La figure 102 représente un impact laser poli selon cette méthode et visualisé par Microscopie Electronique à Balayage.

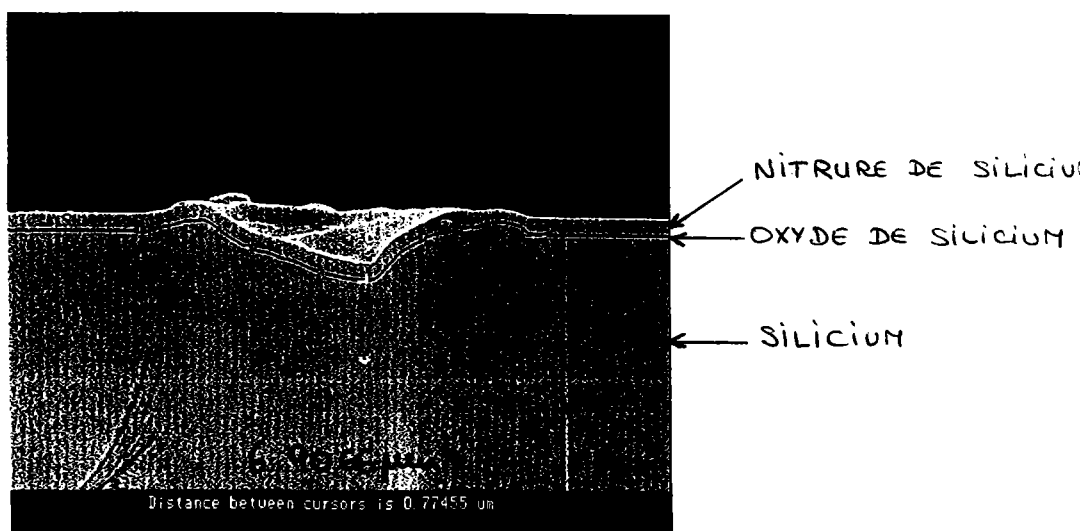


FIGURE 102 : Vue en coupe d'un impact laser réalisé sur du silicium, par microsonde LAMMA 1000, avec une irradiance égale à $3,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$

3.2.2 RESULTATS

Cette méthode permet l'observation de chaque impact laser ; ainsi les dimensions mesurées peuvent-elles être reportées en fonction de la valeur précise de l'énergie du faisceau laser qui a créé cet impact (fig. 103). La dispersion des résultats pour un domaine d'énergie donnée est assez grande : par exemple, pour une énergie voisine de 0,2 μJ , la profondeur des impacts varie de 0,2 à 0,8 μm environ. Ce manque de précision peut avoir 2 explications :

- l'arrêt du polissage (à la moitié du diamètre des impacts) est estimé d'une manière visuelle. Le diamètre des impacts étant voisin de 4 μm , il est quelque peu difficile d'estimer avec une grande précision l'arrêt du polissage
- le front de polissage ne peut être rigoureusement parallèle à la ligne des impacts, ce qui fait que tous les impacts ne sont pas polis jusqu'au centre de leur diamètre.

Cette méthode présente donc l'avantage de donner les dimensions individuelles de chaque impact mais présente le grand inconvénient d'être peu précise.

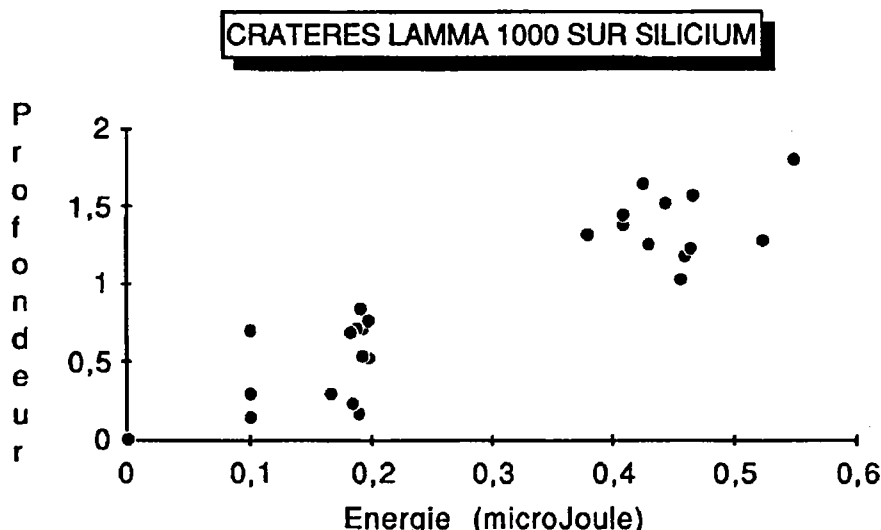


FIGURE 103 : Variation de la profondeur des impacts laser avec l'irradiance (impacts lasers effectués sur du silicium avec la microsonde LAMMA 1000)

3.3 DETERMINATION DE LA PROFONDEUR DES IMPACTS LASER PAR MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL

L'étude d'un impact laser réalisé par microsonde LAMMA 1000 sur du silicium (avec une irradiance égale à $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$) est représentée sur la figure 104 : la profondeur mesurée est sensiblement égale à 0,6 μm , ce qui est en bonne concordance avec les résultats obtenus par la première méthode (cf paragraphe 3.1).

Cette méthode, qui donne une très bonne précision des résultats, est délicate à réaliser, compte-tenu de la difficulté à localiser avec ce microscope la position exacte d'un impact laser (d'environ 4 μm de diamètre !) sur une surface relativement importante. Pour faciliter l'expérience, il faut alors faire un grand nombre d'impacts sur une toute petite surface.

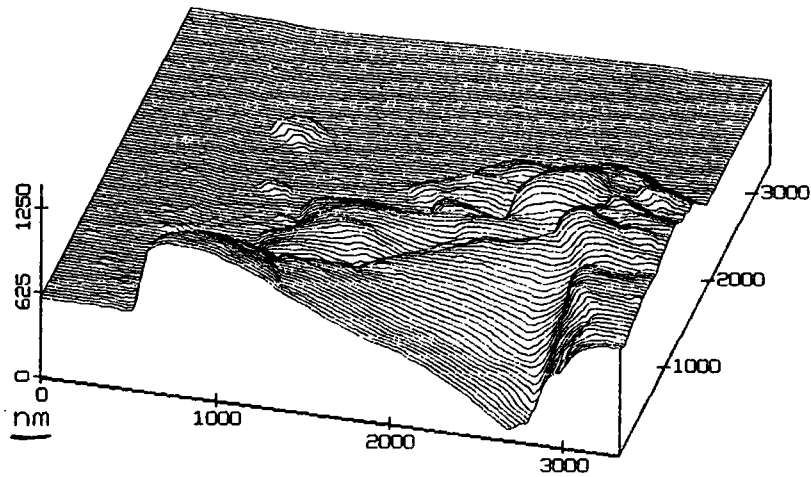


FIGURE 104 : Visualisation par Microscopie à Effet Tunnel d'une partie d'un impact laser réalisé sur du silicium, avec une irradianance de $1,8 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$, par microsonde LAMMA 1000
(Photo : A. KERRIEN - IBM France)

4 - CONCLUSION

Trois méthodes ont été testées pour déterminer le dimensionnel des impacts laser :

- Microscopie Electronique à Balayage d'échantillons polis en surface
- Microscopie Electronique à Balayage d'échantillons polis sur leurs épaisseurs
- Microscopie à Effet Tunnel

La première méthode, développée spécialement pour cette étude, nous donne des résultats avec une bonne précision ($0,1 \mu\text{m}$ pour la mesure de la profondeur), en un temps très court et avec une mise en oeuvre relativement simple : elle nous apparaît donc, pour l'instant, être la mieux adaptée pour effectuer l'étude des impacts laser réalisés avec une microsonde LAMMA.

La deuxième méthode ne peut être retenue , du fait de la trop grande imprécision des résultats qu'elle fournit.

Enfin, la méthode utilisant le Microscope à effet tunnel mériterait d'être développée.

BIBLIOGRAPHIE

ADAMS - MAUNEY (1985)
Advances in Mass Spectrometry, p. 507
Ed: J.F.J. Todd
J. Wiley & Sons

ANDERSON - HINTHORNE (1973)
Anal. Chem.
Vol.45 , N°9 , 1421 (1973)

ASAMOTO (1988)
Spectroscopy
3 (6), 38 (1988)

BALASANMUGAM - VISWANADHAM - HERCULES (1986)
Anal. Chem.
58 (1986), 1102

BEUSEN - SURKYN - GIJBELS - ADAMS (1983)
Spectrochimica Acta
Vol. 38B , N°5/6 , 843 (1983)

BINGHAM - SALTER (1976)
Anal. Chem.
48 (1976), 1735-1740

BRUYNSEELS - STORMS - Van GRIEKEN (1984)
Journal de Physique
Colloque C2, Suppl. au N°2
Tome 45, Fev. 1984, C2 785

BRUYNSEELS - Van GRIEKEN (1983)
Spectrochimica Acta
Vol. 38B, N°5-6, 853 (1983)

BYKOVSKII - BASOVA - BELOUSOV - GLADSKOI - GORSHKOV - DEGTYAREV -
LAPTEV - NEVOLIN (1976)
Sov. Phys. Tech. Phys.
21 (1976), 761

BYRD - FATIADI - SIMONS - WHITE (1986)
Org. Mass Spec.
Vol.21, 63-68, 1986

CHAMEL - ELOY (1980)
J. of Plant Nutrition
2 (4), 445 (1980)

COMISAROW (1985)
Analytica Chimica Acta
178 (1985) 1-15

COMISAROW - MARSHALL (1974a)
Chem. Phys. Lett.
25, 282 (1974)

COMISAROW - MARSHALL (1974b)
Chem. Phys. Lett.
26, 489 (1974)

CONZEMIUS - CAPELLEN (1980)
Int. J. of Mass Spec. and Ion Phys.
34, 197-271, (1980)

CONZEMIUS - SVEC (1978)
Anal. Chem.
50, 1854-1860, (1978)

DENOYER - Van GRIEKEN - ADAMS - NATUSCH (1982)
Analytical Chemistry
Vol. 54, N°1, Jan 1982, 26A

DIETZE - ZHAN (1972)
Exp. Tech. Phys.
20, 389-400, 1972

DINGLE - GRIFFITHS - RUCKMANS (1981)
Vacuum
Vol.31, N°10-12, 571, 1981

DINGLE - GRIFFITHS - RUCKMANS - EVANS (1982)
Microbeam Analysis, p.365
Ed : K.F.I. Heinrich - San Francisco Press

ELOY (1978)
Microscopy Acta
Suppl. 2, 307, 1978

ELOY - LELEU - UNSOLD (1983)
Int. J. of Mass Spec. and Ion Phys.
47, 39 (1983)

EVANS - GRIFFITHS - DINGLE - SOUTHON - NINHAM (1983)
Microbeam Analysis, p.101
Ed : K.F.I. Heinrich - San Francisco Press

FENNER - DALY (1966)
Rev. Sci. Instrum.
37, 1068, (1966)

GARDELLA - HERCULES - HEINEN (1980)
Spectros. Lett.
13, 347-360, (1980)

HAMER - GERHARD - PLOG - KAUFMANN (1981)
Fresenius Z. Anal. Chem.
308, 287, (1981)

HEINEN - HILLENKAMP - KAUFMANN - SCHRODER - WECHSUNG (1979 a)
6TH Int. Symposium on Mass Spectrometry in Biochemistry and medicine
Venise 1979

HEINEN - HOLM (1984)
Scanning Electron Microscopy
1984/III/1129-1138

HEINEN - MEIER - VOGT - WECHSUNG (1979)
Proc. 8th triannual Int. Mass Spectrometry Conf.
1979, August , Oslo

HEINEN - MEIER - VOGT - WECHSUNG (1983)
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.
47 , 1983 , 19-22

HERCULES (1988)
Microchemical J.
38, 3, (1988)

HILLENKAMP (1985)
Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS V
Proceedings of the 5th Int. Conf., p.471
Washington, DC, September 30 - October 4, 1985
Ed : A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons and H.W. Werner
Springer - Verlag

HILLENKAMP - UNSOLD - KAUFMANN - NITSCHKE (1975)
Appl. Phys.
8, 341, (1975)

HILLENKAMP - FEIGL - SCHUELER (1982)
Microbeam Analysis, p.359
Ed : K.F.I. Heinrich - San Francisco Press

HONIG - WOOLSTON (1963)
Appl. Phys. Lett.
Vol.2, N°7, 138, (1963)

HOUK (1986)
Chem. Anal.
Analytical Applications of Laser
Ed. : E.H. Piepmeyer
Vol. 87, Ch.18

JANSEN - WITMER (1982)
Spectrochim. Acta
37B, 483-491, (1982)

KARAS - MAGOMEDBEKOV - SICKING (1990)
Journal of the Less-Common Metals
V159 , Apr 1 1990 , 307

- KAUFMANN (1982)
Microbeam Analysis, p.341
Ed : K.F.J. Heinrich - San Francisco Press
- KAUFMANN - HEINEN - SCHURMANN - WECHSUNG (1979 a)
Microbeam Analysis , p63
Ed. : D. E. Newbury - San Francisco Press
- KAUFMANN - HILLENKAMP - NITSCHKE - SCHURMANN - VOGT - WECHSUNG (1978)
Proc. 13th annual Conf. of MAS
1978, June 19-23, Ann Arbor, Mich. , 16A-16E
- KAUFMANN - HILLENKAMP - WECHSUNG - HEINEN - SCHURMANN (1979)
Scanning Electron Microscopy
1979 / II / 279-290
- KAUFMANN - RECHMANN - TOURMANN - SHNATZ (1989)
Microbeam Analysis , p35
Ed. : P. E. Russel - San Francisco Press
- KOHLER - HARRIS - WALLACH (1986)
Proceedings of the 3rd Int. Laser Microprobe Mass Spectrometry Symposium
26-27 August 1986 - Antwerp (Belgium)
- KOVALEV - MAKSIMOV - SUCHKOV - LARIN (1978)
Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Physics
27 (1978) 101-137
- KRIER - MULLER (1987)
Mémoires et Etudes Scientifiques , Revue de Métallurgie
Mai 1987, 275
- LINDNER - SEYDEL (1985)
Anal. Chem.
1985, 57, 895-899
- LORCH - SCHÄFER (1981)
Fresenius Z. Anal. Chem.
308, 246 (1981)
- MAMYRIN (1973)
Sov. Phys. JETP
Vol.37, N°1 July 1973
- MARSHALL (1985)
Accounts of Chemical Research
1985, 18, 316
- MATHEY (1981)
Fresenius Z. Anal. Chem.
308, 249 (1981)
- MATTHEWS - BAXTER - LEAKE (1989)
Microbeam Analysis
San Francisco Press
264, 1989

- MAUNEY - ADAMS (1984)
Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Processes
59, 103-119 (1984)
- MICHIELS - MAUNEY - ADAMS - GIJBELS (1984 a)
Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Processes
61, 231-246 (1984)
- MICHIELS - Van VAECK - GIJBELS (1984)
Scanning Electron Microscopy
1984/III/1111
- MOENKE - BLANKEBURG (1989)
Chem. Anal.
Ed. : J. WILEY & SONS, "Laser Microanalysis"
Vol. 105, (1989)
- MULLER - PELLETIER - KRIER - WEIL - CAMPANA (1989)
Microbeam Analysis
San Francisco Press
311, 1989
- OTTEN - BRUYNSEELS (1986)
Proceedings of the 3rd Int. Laser Microprobe Mass Spectrometry Symposium
26-27 August 1986 - Antwerp (Belgium)
- PELLETIER - KRIER - MULLER - CAMPANA - WEIL
Microbeam Analysis
San Francisco Press
339, 1989
- POITEVIN - MULLER - KLEIN - DECHELETTE (1989)
Analysis
Vol.17, N°9, 47, (1989)
- POSTHUMUS - KISTEMAKER - MEUZELAAR - TEN NOEVER DE BRAUW (1978)
Anal. Chem.
Vol.50 , N°7, 985, (1978)
- Proceedings of the 1st LAMMA Symposium (1980)
Düsseldorf, F.R.G., Oct.8-10 ,1980
Organizers : F. Hillenkamp and R. Kaufmann
Fresenius Z. Anal. Chem., 308 ,1981
- Proceedings of the 2nd LAMMA Symposium (1983)
Borstel, F.R.G., Sept. 1-2 , 1983
Organizers : U. Seydel and B. Lindner
- Proceedings of the 3rd Int. Laser Microprobe Mass Spectrometry Symposium
26-27 August 1986 - Antwerp (Belgium)
Organizers : F. Adams, L. Van Vaeck
- RUSSELL (1986)
Mass Spectrometry Reviews
1986, 5, 167-189

SCHILLER - KUPKA - HILLENKAMP (1981)
Fresenius Z. Anal. Chem.
308, 304, (1981)

SCHMIDT (1984)
Analysis of Organic and Biological Surfaces
Ed. P. Echlin
Série : Chemical Analysis - Wiley Interscience
Ch. 3 : Laser Microprobe Mass Analyser

SCHMIDT - BEAUDET - MADORE (1987)
Microcontamination
42, Aug.1987

SCHMIDT - FROMME - PFEFFERKORN (1980)
Scanning Electron Microscopy
1980 / II / 623

SCHRODER - FRINGS - STIEVE (1980)
Scanning Electron Microscopy
1980/II/647

SEYDEL - LINDNER (1981)
Fresenius Z. Anal. Chem.
308, 253, (1981)

SHINN - STEIGERWALD - STIEGLER - SAUERBREY - TITTEL - WILSON
J. Vac. Sci. Technol.
B4 (6), Nov/Dec 1986, 1273

SIMONS (1978)
Appl. Surface Science
31, 103, (1978)

SURKYN - ADAMS (1982)
J. Trace and Microprobe Technol.
1 (1) , 79-114, (1982)

THONNARD - BEEKMAN (1987)
Report of Atom Science, Inc.
April 24, 1987

VASTOLA (1968)
Adv. Mass Spectrom.
4, 107-111, (1968)

VERBUEKEN - BRUYNSEELS - Van GRIEKEN (1985)
Biomedical Mass Spectrometry
Vol.12, N°9, 438, (1985)

VERBUEKEN - BRUYNSEELS - Van GRIEKEN - ADAMS (1988)
Inorganic Mass Spectrometry
Ed. Adams, Gijbels, Van Grieken
Vol.95, Ch.5, (1988)

VOGT - HEINEN - MEIER - WECHSUNG (1981)
Fres. Z. Anal. Chem.
308, 1981, 195-200

WECHSUNG - HEINEN - HILLENKAMP - KAUFMANN (1983)
Le Vide, les Couches Minces
215, 41, Janvier/Fevrier 1983

WECHSUNG - HILLENKAMP - KAUFMANN - NITSCHKE (1978)
Microsc. Acta.
Suppl. 2, 611, (1978)

RESUME

Dans le domaine des techniques d'analyses de surface, la microsonde à impact laser LAMMA possède des capacités analytiques tout à fait intéressantes : ponctualité, rapidité et simplicité des analyses (pas de préparation d'échantillon pour la microsonde LAMMA 1000), analyse de toutes sortes d'échantillons solides, détection de tous les ions d'une même polarité sans limitation de masse, bonne sensibilité de détection.

Une grande partie du travail effectué au cours de cette thèse a été consacré au développement instrumental de la microsonde LAMMA 1000, appartenant au Laboratoire d'Analyses de Structures et Surfaces de l'usine IBM FRANCE de Corbeil-Essonnes. Les améliorations apportées à cet équipement permettent aujourd'hui d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. Cet équipement est ainsi devenu très performant, il mérite enfin le terme de microsonde qui lui est généralement appliqué.

Des échantillons constitués de silicium, d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium ont été analysés qualitativement. Pour chacun d'eux, des spectres de masse caractéristiques ont été obtenus et permettent maintenant l'identification rapide et sans aucune ambiguïté de ces 3 matrices par microsonde LAMMA 1000.

Les possibilités d'analyse semi-quantitative, par microsondes LAMMA 500 et LAMMA 1000, ont été démontrées par le dosage du bore et de l'arsenic dans le silicium ainsi que par le dosage du bore et du phosphore dans l'oxyde de silicium. Les limites de détection ont été estimées dans une matrice de silicium à environ 50 ppm pour le bore et à environ 600 ppm pour l'arsenic. Pour obtenir ces limites de détection, nous avons développé une méthode originale permettant une estimation du volume de matière sublimée (de l'ordre de quelques micromètres cube seulement !) par la détermination précise (à 0,1 μm près) de la profondeur des impacts laser.