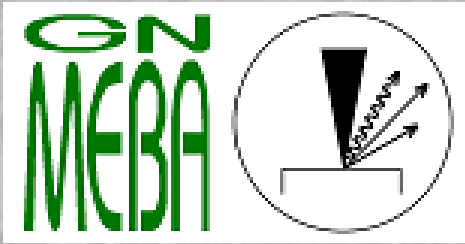


La métallisation des échantillons

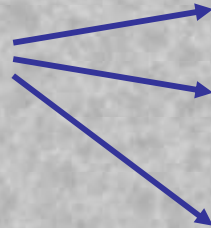
Francine Roussel-Dherbey – Denis Boivin – Françoise Garnier – Catherine Rio
– Stephan Borensztajn – Shaima Enouz-Védrenne – Marc Briant – Benoit
Dufour – Daniel Monville – Jean-Pierre Saez



Pourquoi métalliser ?

En MEB conventionnelle

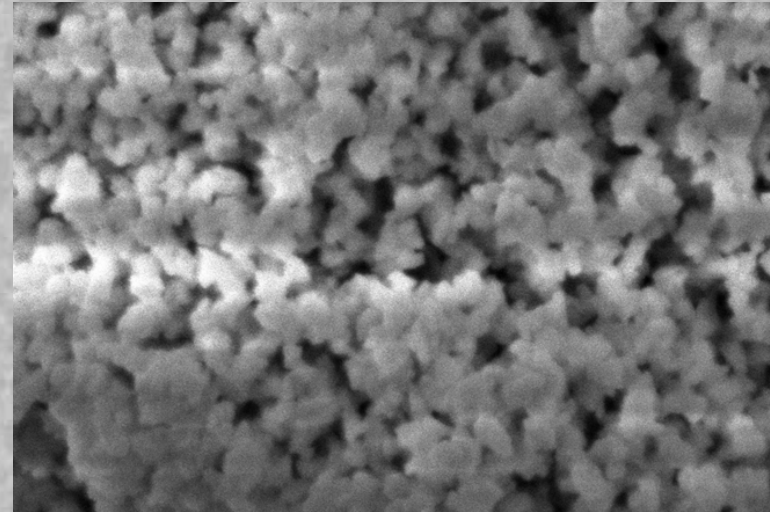
**Imager des échantillons isolants
et éviter des effets de charge**



Effets dus aux charges induites dans
l'échantillon par l'irradiation électronique

Les charges électriques ne peuvent pas
s'évacuer.

Augmenter l'émission secondaire



Poudre de ZrO₂

Pour les mécanismes qui entrent en jeu
se reporter au prochain ouvrage du GN-
MEBA, parution 1^{er} semestre 2008. §
MEB et microanalyse X des isolants, J.
Cazaux.

Pourquoi métalliser ?

Éviter des effets de charge
Fibres de verre

Détecteur SE

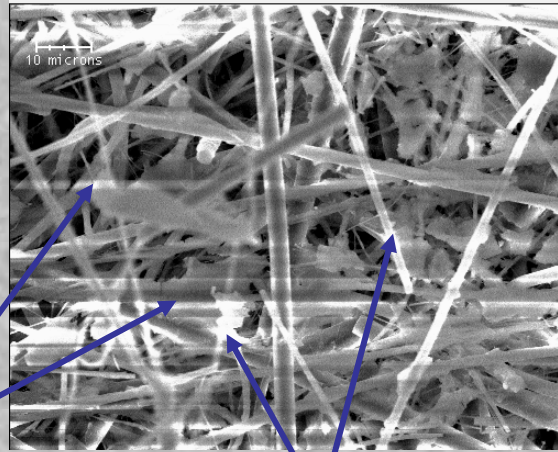
Lignes plus ou moins brillantes

20 kV

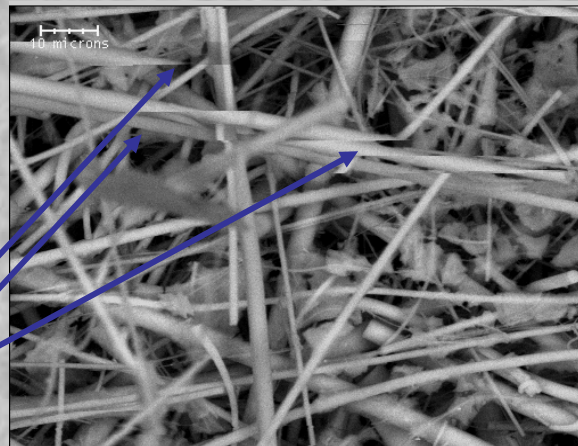
Détecteur BSE

Coupures d'image

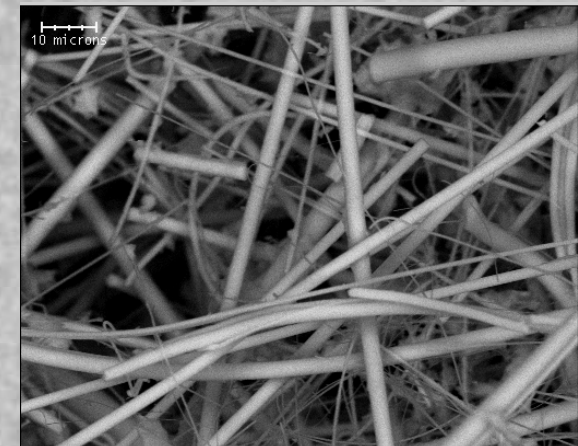
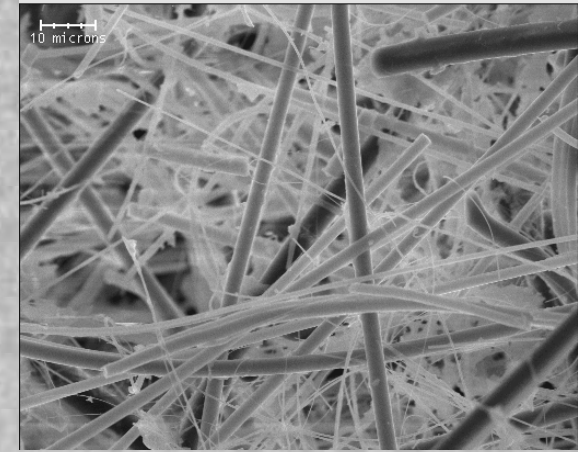
Sans métallisation



Zones très contrastées



Avec métallisation



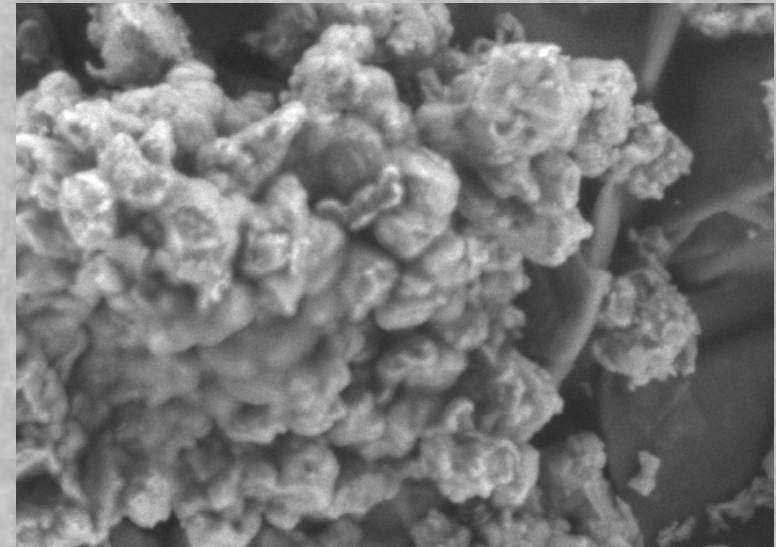
Images F. Roussel-Dherbey

Est-ce toujours nécessaire ?

Non, il est possible d'utiliser :

- un MEB à chambre à pression contrôlée à basse tension ou tension moyenne (qq kV)
- pression qq 10/100 Pa

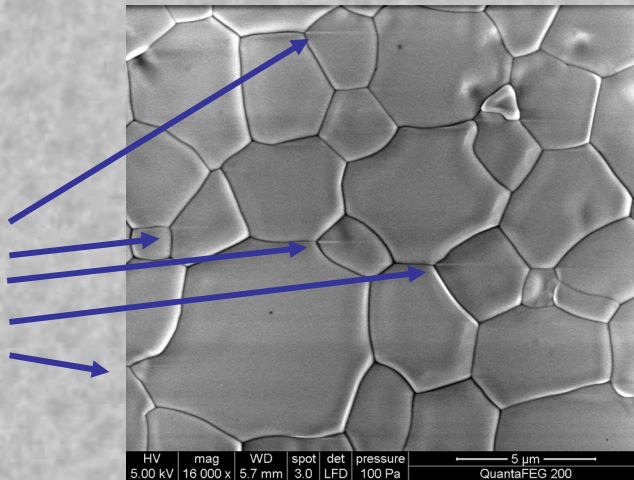
2 kV



Poudre de ZrO₂



Effets de charge réduits

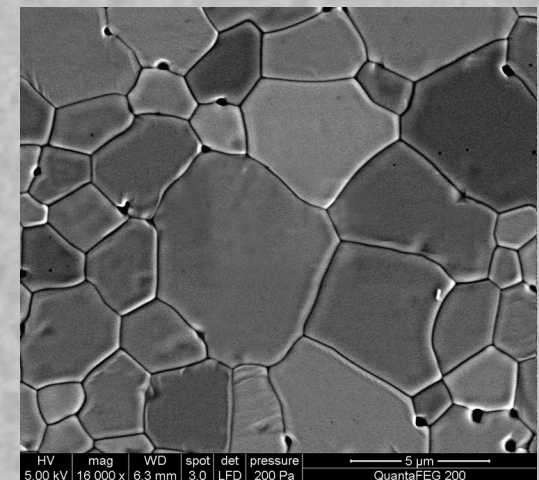


5 kV

100 Pa

200 Pa

Zircone yttrée frittée



Est-ce toujours nécessaire ?

Non, il est possible d'utiliser :

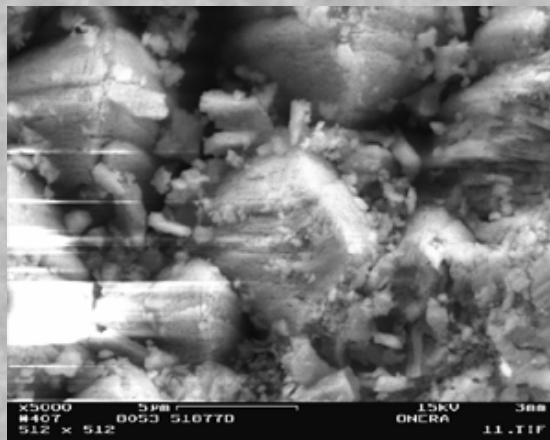
- un MEB (FEG) à basse tension
- tension de l'ordre de 1kV



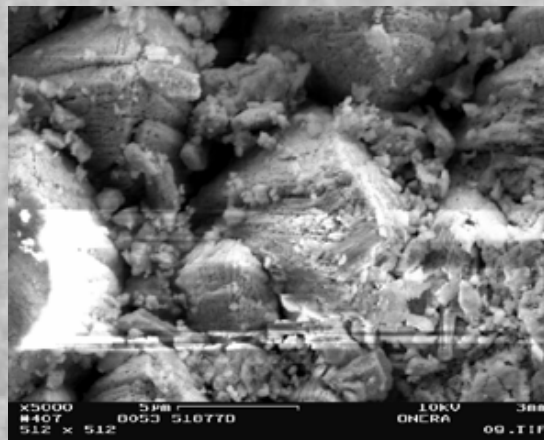
Descendre la tension jusqu'à la disparition des effets de charge

Notez : le temps d'intégration va également intervenir

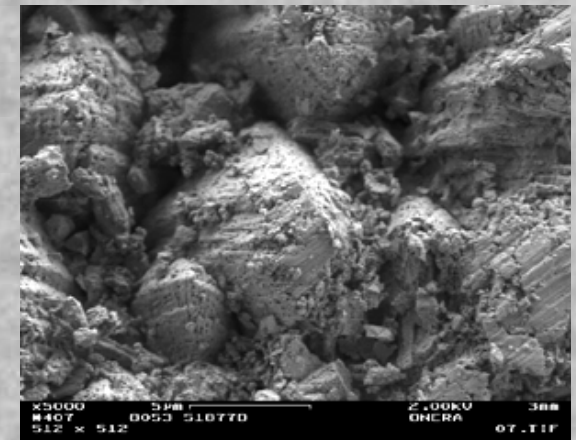
Dépôt de céramique sur aube de turbine – retour de vol



HT 15kV



HT 10kV

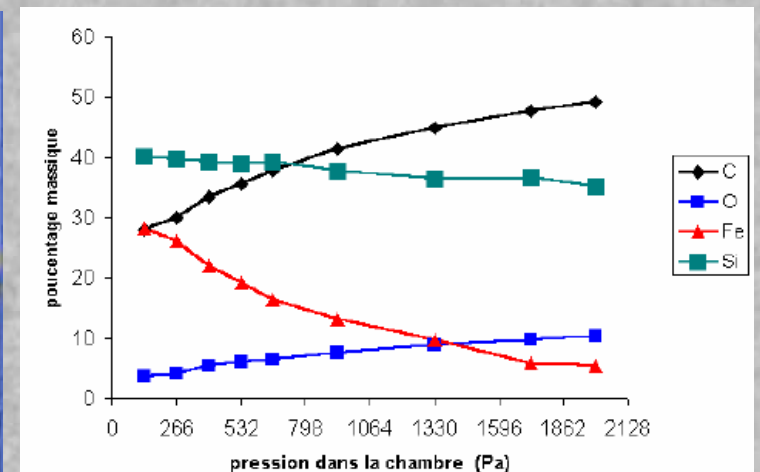
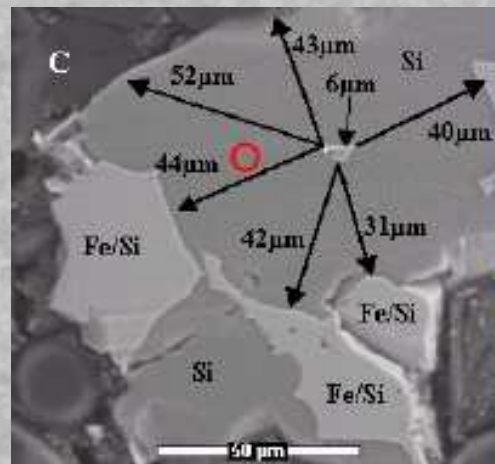
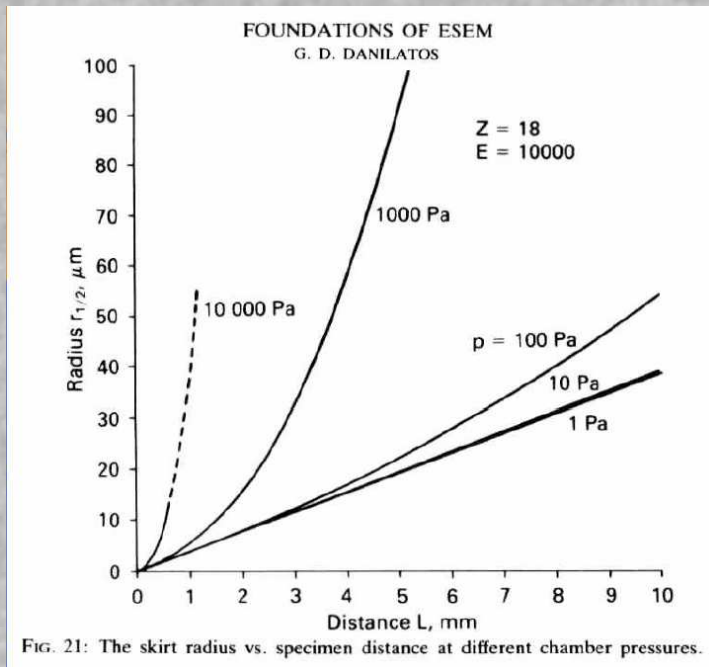
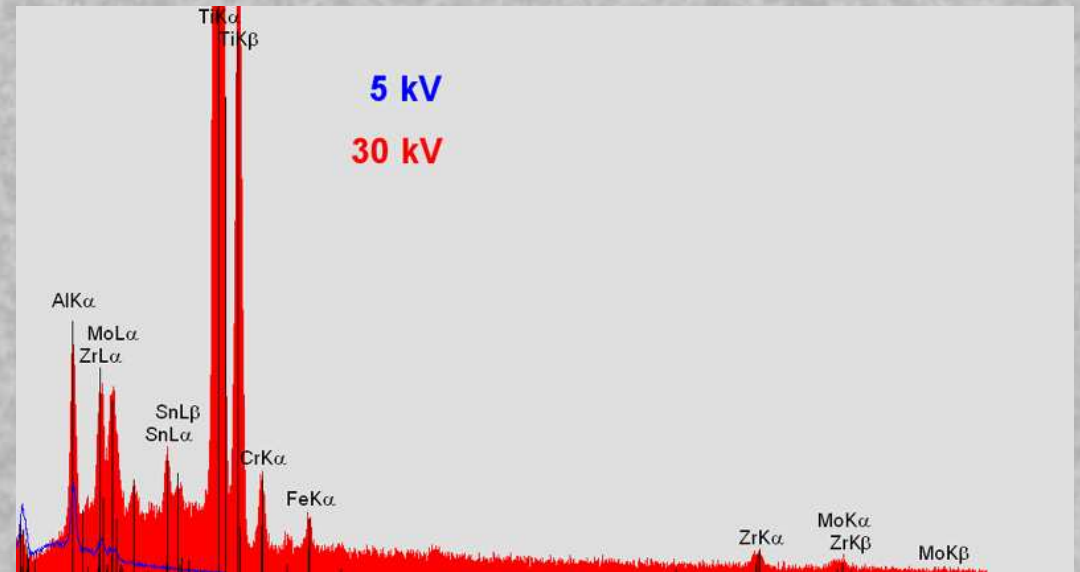


HT 2kV

Images C. Rio

Est-ce toujours nécessaire ?

Oui, si l'on veut faire de l'analyse EDS – difficile à basse tension
 Oui si l'on veut éviter à tout pris les effets d'élargissement du faisceau et la perte de qualité des images dans un meb à pression contrôlée



Données L. Khouchaf, GN-MEBA déc. 95



Quel dépôt ?

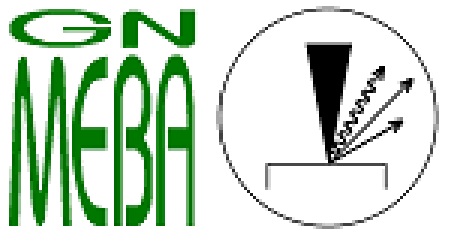
Préférable d'utiliser pour les dépôts des matériaux conducteurs à faible résistivité (cf. tableau)

Mais bien souvent cela est incompatible avec les analyses EDS qui seront ensuite réalisées (absorption ou raies caractéristiques gênantes).

Le carbone est donc souvent utilisé (mais nécessité d'un dépôt plus épais – conductivité limitée).

Elément	Point de fusion K	Résistivité $\mu\Omega/cm$	Eléments les plus absorbés par la métallisation ($\mu/\rho > 3000$)	
			en raie K	en raie L
Carbone	4073	3500	N, O, F	
Aluminium	932	2.83	B, C, N, O, F, Si	Rb, Sr
Chrome	2173	13.0	B, C, N, O, F, Na, Mg, Al	Ga, Ge, As, Se, Br
Fer	1811	9.71	B, C, N, O, Na, Mg, Al	Ga, Ge, As, Se, Br
Nickel	1725	6.10	B, C, N, O, Na, Mg, Al, Si	Ga, Ge, As, Se, Br, Rb
Cuivre	1356	1.67	B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si	Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr
Argent	1233	1.60	B, C, N, O, F, Na, Mg, Al	Ga, Ge, As, Se, Br
Platine	2028	10.0	B, C, N, O, F, Na, Mg, S	Ga, Ge, As
Or	1336	2.40	B, C, N, O, F, Na, Mg, S	Ga, Ge, As, Mo
60% Au 40%Pd	≈ 1430	≈ 5.84	B, C, N, O, F, Na, Mg	Ga, Ge, As, Se

Extrait de Pratique du M.E.B. - ANRT (1985)



Les différentes métallisations

Types de métalliseurs et types de dépôts

- Évaporation
- Pulvérisation

Ces différentes méthodes vont permettre le dépôt de nombreux matériaux conducteurs

Recherche

Uniformité, reproductibilité, dépôt 'invisible'

Note : il sera difficile de retirer les traces de métallisation sans un nouveau polissage, surtout si l'échantillon présente des porosités ou une surface non lisse





L'évaporation

L'évaporation sous vide primaire

Principe : Sublimation d'une tresse ou d'un crayon

Nature : dépôts de carbone, voire d'un métal

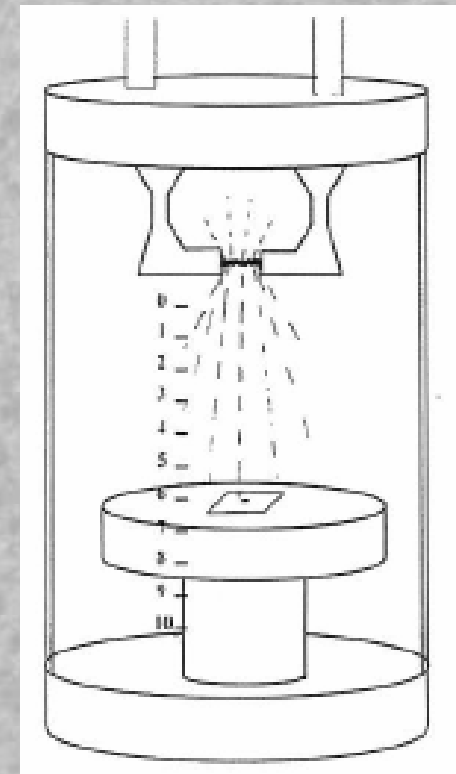
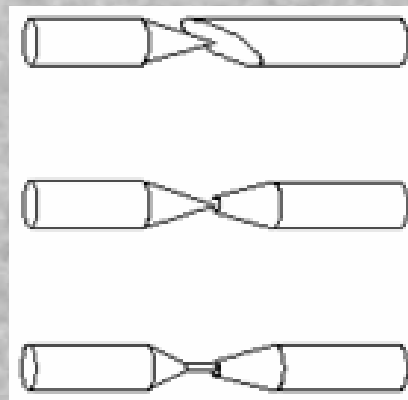
Transfert de chaleur à l'échantillon

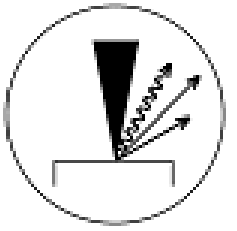
Utilisation facile et rapide (tps total env. 3/4min)

Couche de l'ordre de 10nm



cache
Amovible





L'évaporation

L'évaporation sous vide secondaire

Principe : évaporation d'un matériau par chauffage.

Nature : dépôts de carbone ou tout autre métal

Transfert de particules vers le substrat et condensation

Il faut juste disposer d'une source électrique suffisamment puissante pour chauffer le matériau à évaporer

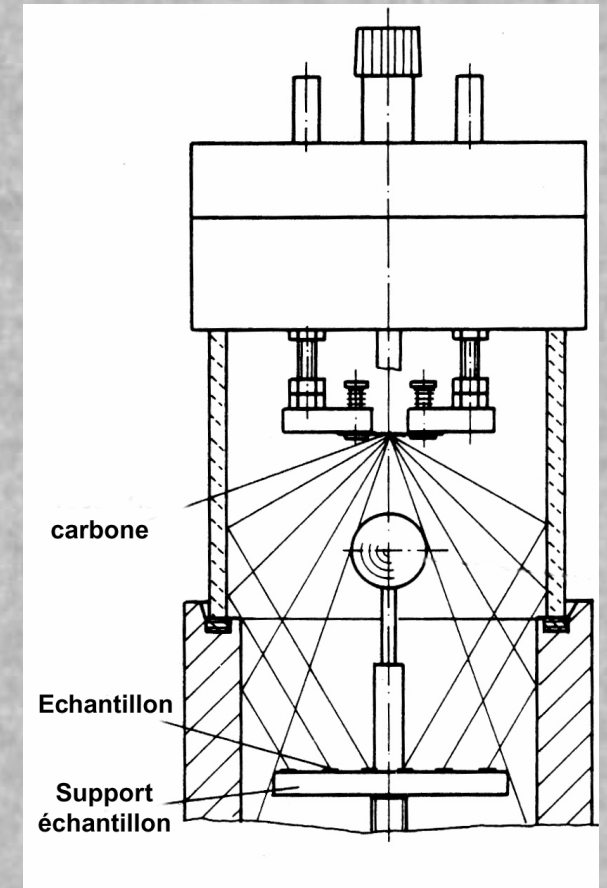
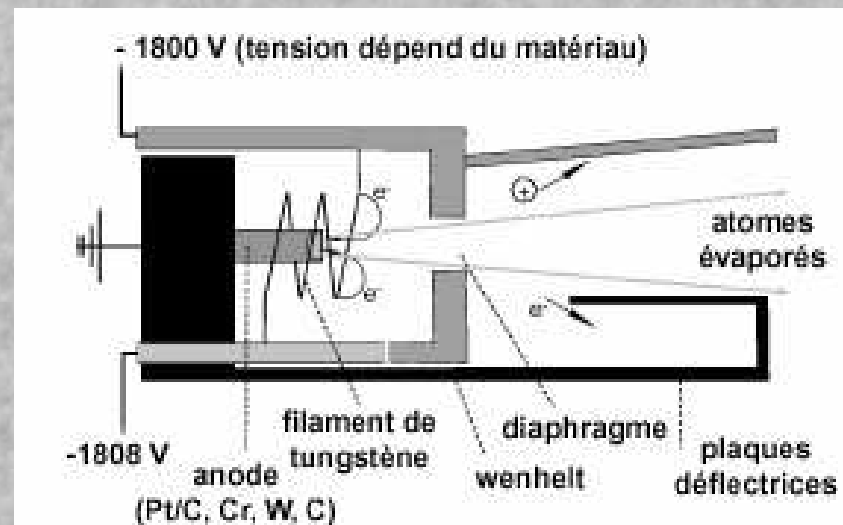
Différentes méthodes de chauffage :

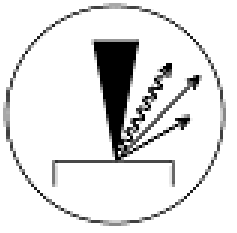
Effet joule

Induction

Canon à électron

(bonne qualité de vide)

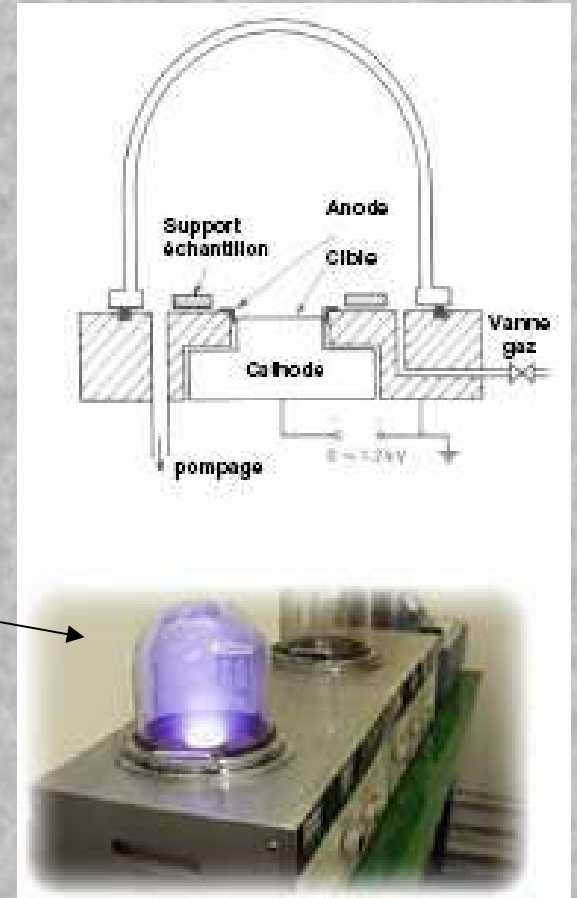




La pulvérisation

Pulvérisation cathodique (sputtering)

- Décharge électrique entre 2 électrodes (cathode 3 à 5 kV – cible et anode – support échantillon à métalliser)
- Le champ électrique entre les 2 électrodes provoque l'ionisation du gaz et crée un plasma.
- Les atomes ionisés frappent la cible polarisée et arrachent des atomes. Ceux-ci par chocs multiples vont pour certains venir se déposer sur l'échantillon et le recouvrir.
- Pression de gaz inerte dans l'enceinte (1 à 100 Pa)
L'efficacité va en partie dépendre du libre parcours moyen des atomes qui est inversement proportionnel à la pression.





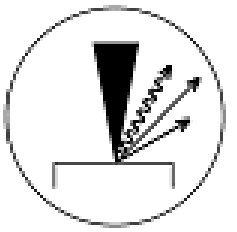
Effet de la pression

Vitesse de dépôt en fonction de la pression :

Faible pression : vitesse plus élevée

Faible pression : grains plus gros

		0.1 Pa	1 Pa	10 Pa
15 nm de Au	Vitesse de dépôt (nm/s)	0.9	0.89	0.48
	Taille des grains (nm)	16	12	10.5
15 nm de Ag	Vitesse de dépôt (nm/s)	0.91	0.82	0.22
	Taille des grains (nm),	21	18	13

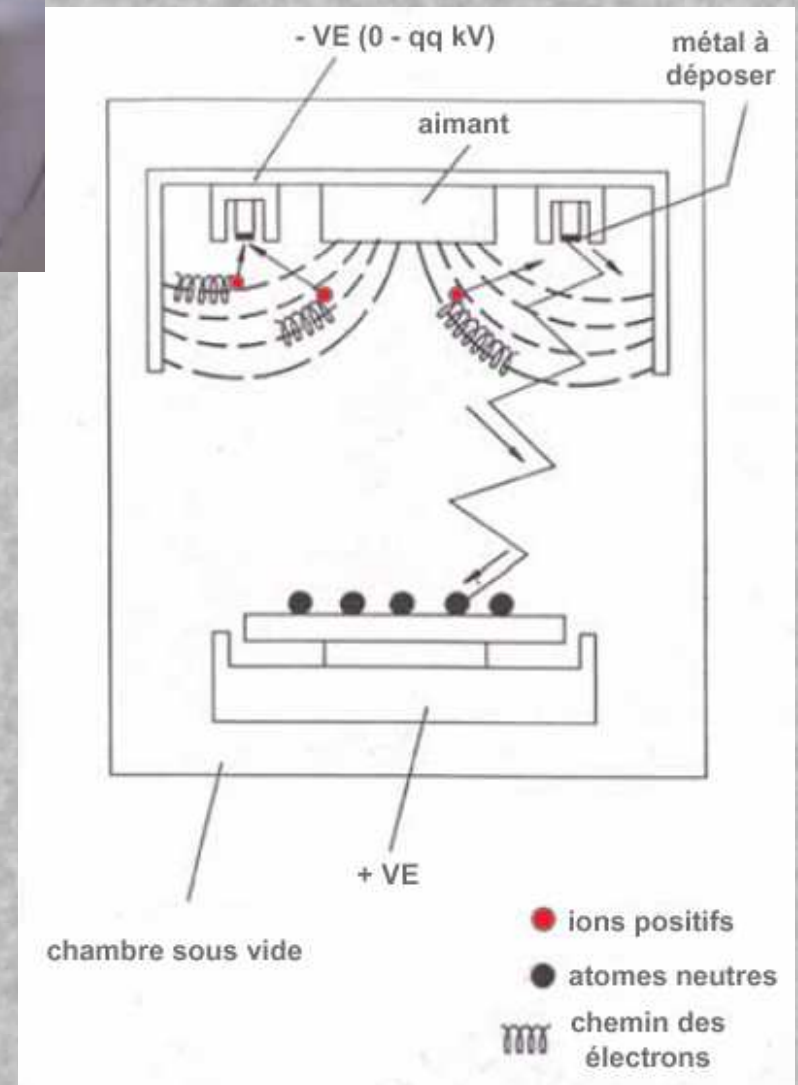


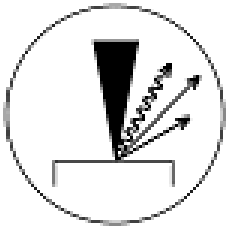
La pulvérisation

Pulvérisation magnétron



- Sous l'effet du bombardement ionique, des électrons sont éjectés de la cathode.
 - Si au champ électrique précédent on ajoute un champ magnétique à l'aide de la tête magnétron, les électrons vont s'enrouler autour des lignes de champs.
 - Cela permet d'augmenter les chances d'ionisation du gaz au voisinage de la cathode.
- ⇒ Meilleur rendement d'ionisation et de pulvérisation.



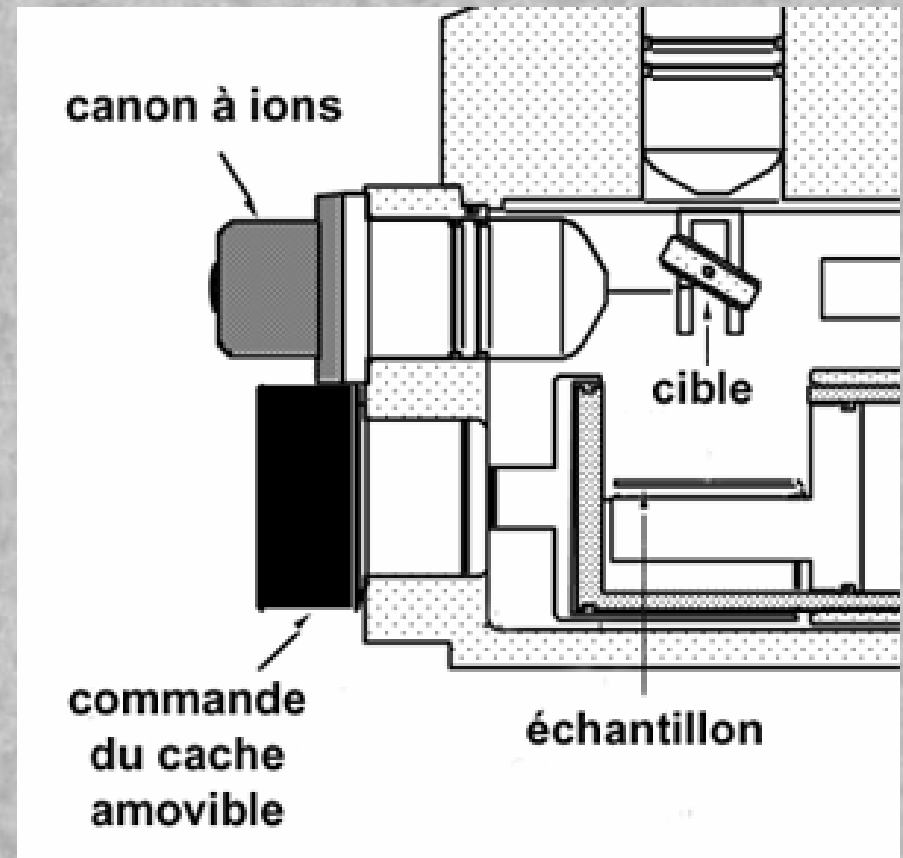


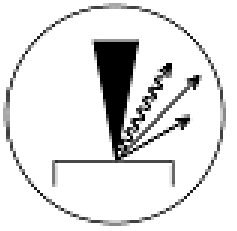
La pulvérisation

Pulvérisation ionique

- Ions Ar^+ sont accélérés vers la cible
- Ombrage possible
- Faible transfert de chaleur vers l'échantillon
- Couches à grains fins ou très fins
- Pénétration possible des atomes dans l'échantillon d'où rupture possible de liaisons
- ⇒ Dans certains cas la technique de pulvérisation est moins utilisée en science de la vie

Note : importance ici du cache pour nettoyer la cible avant de lancer le processus de dépôt





La pulvérisation

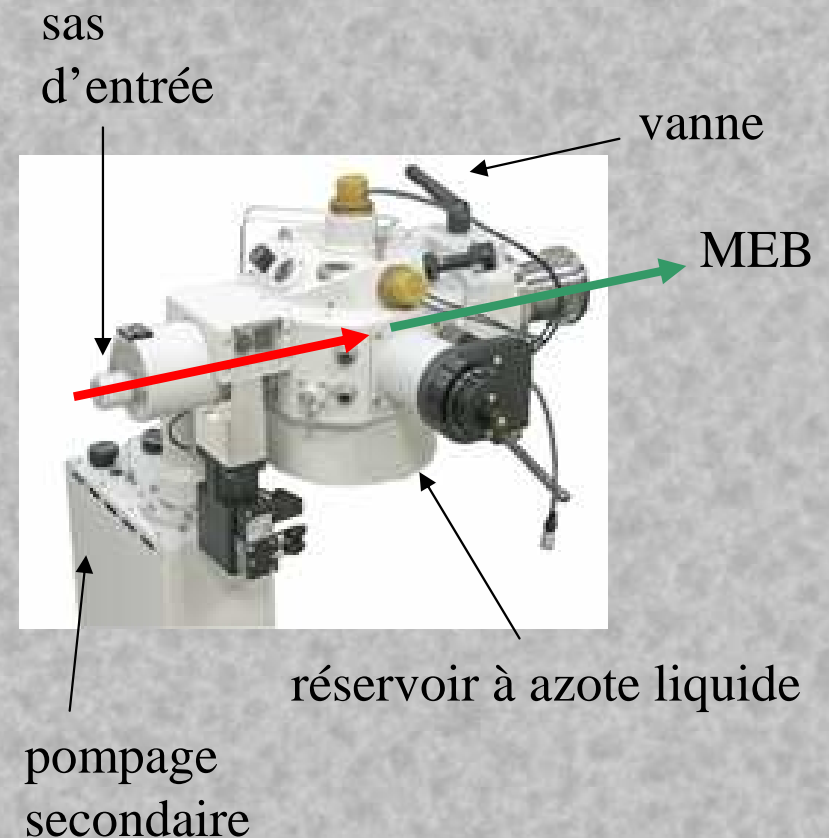
Pulvérisation ionique à froid

- Améliorer le vide
- Minimiser la taille des grains
- Éviter l'échauffement

Pulvérisation ionique embarquée

- On évite : Oxydation
Contamination
Hydratation

Car polissage ou décapage suivis d'un dépôt et déplacement de l'échantillon dans le MEB, sans réouverture à l'air.



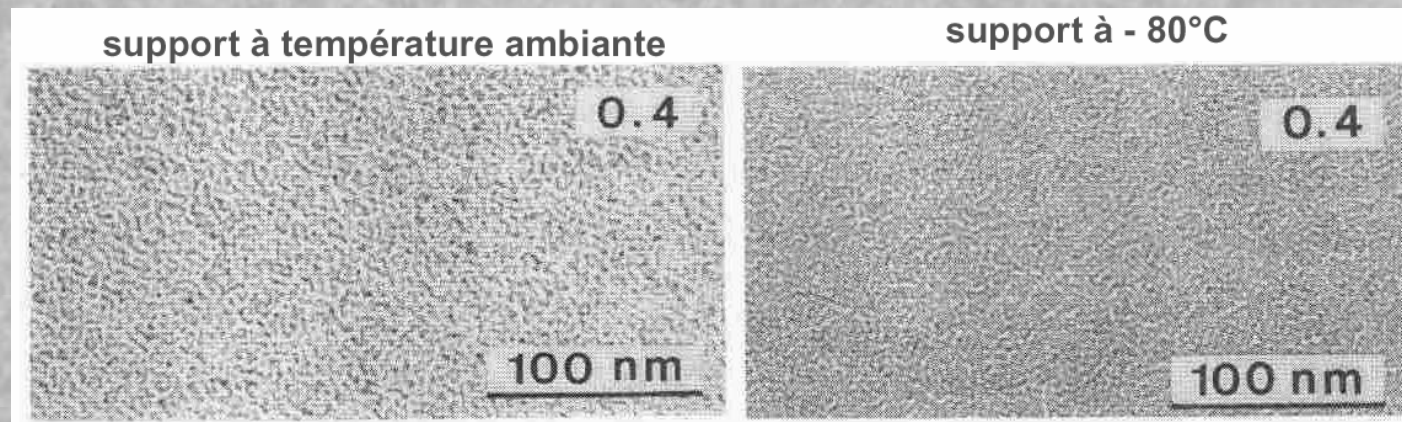


Effet de la température

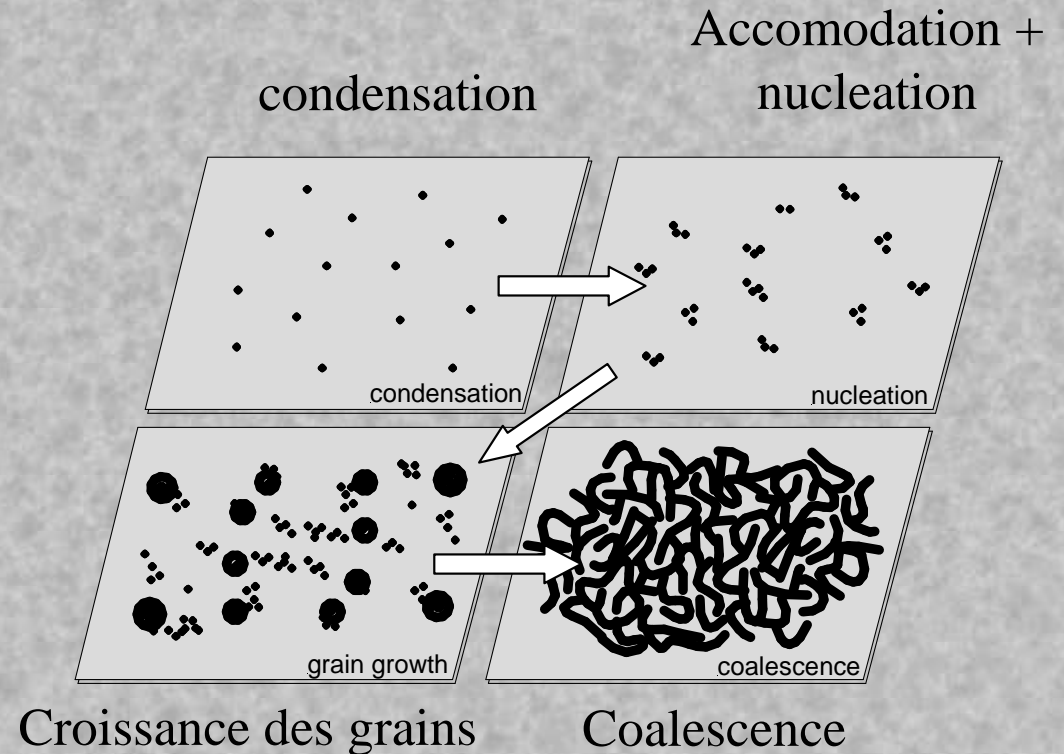
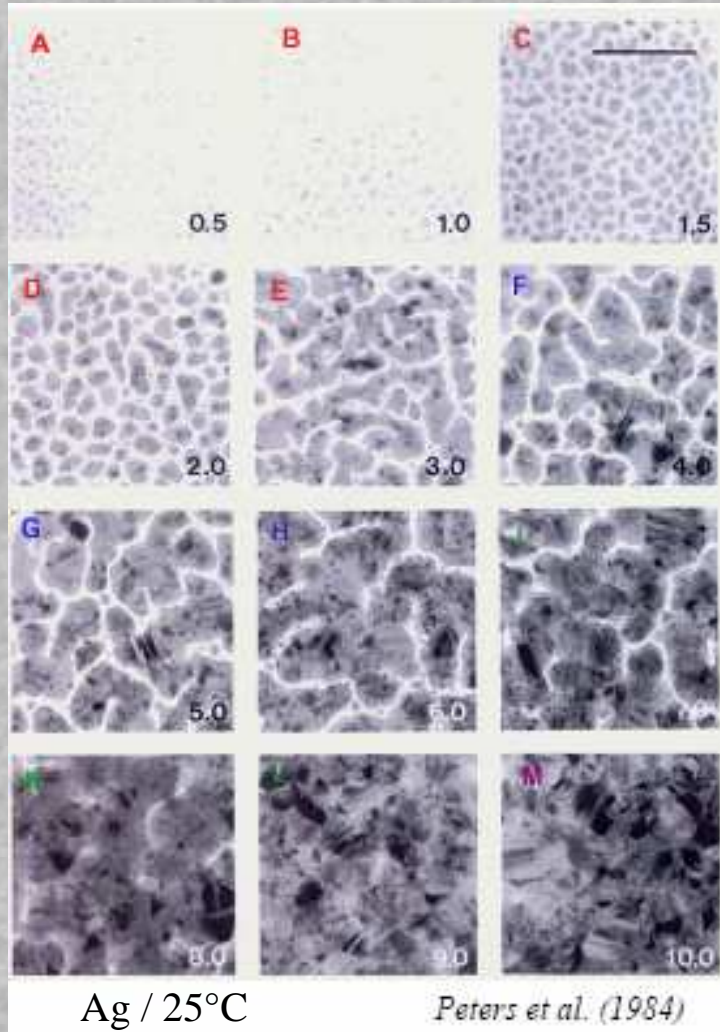
Pulvérisation cathodique de Pt

Déplacement des atomes du métal déposés dépendent de la température de la surface de l'échantillon.

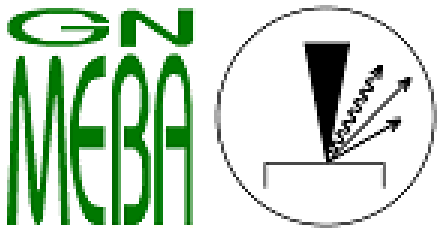
- Diminuer la température des échantillons réduit la mobilité latérale des atomes du dépôt.
- ⇒ Structure plus fine



Formation de la couche



Après condensation et nucléation, croissance latérale des grains (A à E).
 Puis, apparition de petits grains (F à H)
 Enfin, coalescence (I à L) jusqu'au film 'continu' (M)



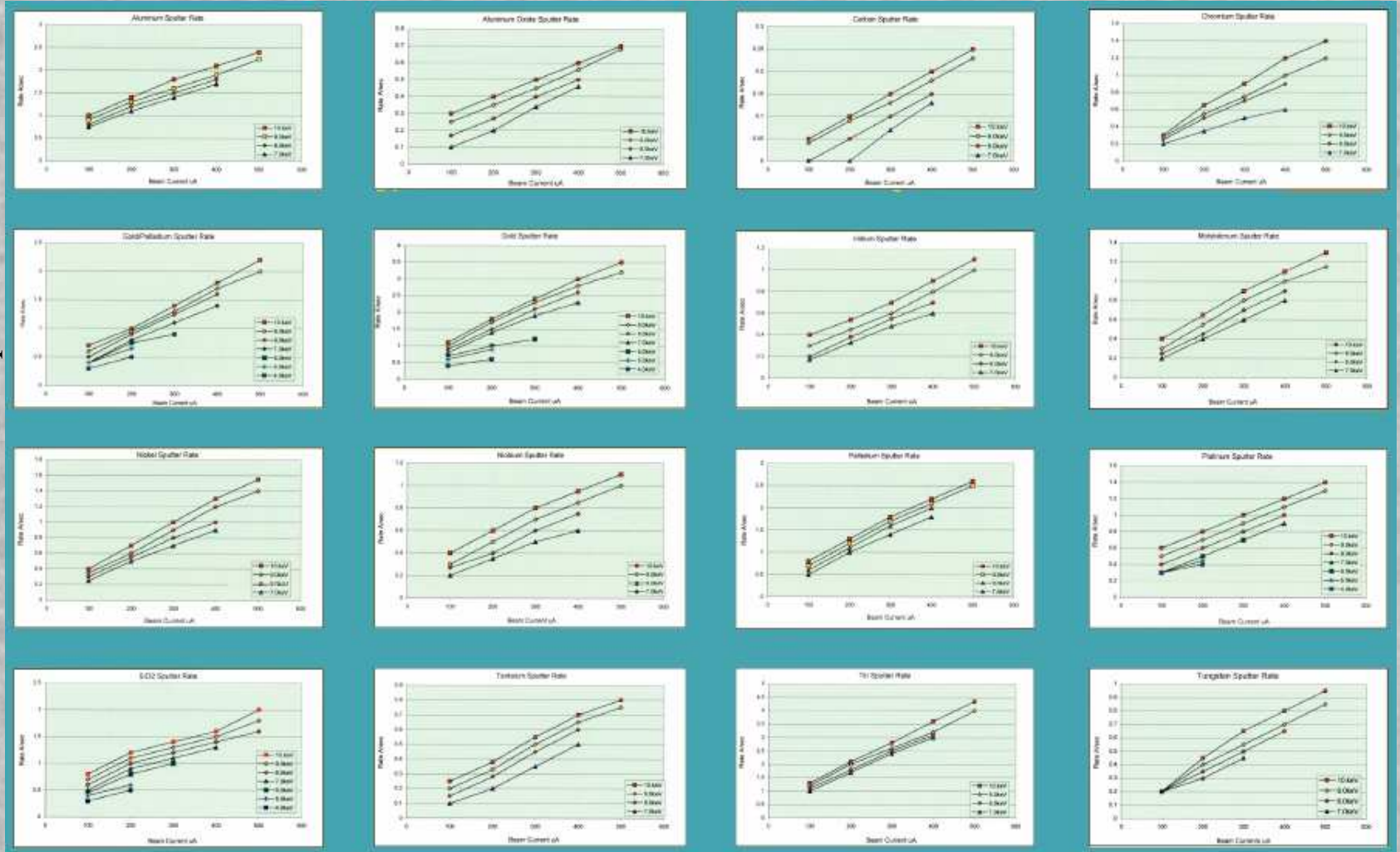
La nature du dépôt

Pulvérisation ionique

Différentes tensions

- Al
- Al₂O₃
- Carbone
- Chrome
- Or
- Or / palladium
- Palladium
- Iridium
- Molybdène
- Nickel
- Niobium
- Platine
- SiO₂
- Tantale
- Etain
- Tungstène

Vitesse de dépôt



Courant de faisceau



Accessoires complémentaires

Systèmes d'inclinaison et de rotation (échantillons non-plans)

Platines refroidies eau ou cryogénique

Adaptateur pour porte-objet MET

Système sans huile (pompes à membrane et turbomoléculaire)

Mesure d'épaisseur

Fonctionner avec plusieurs gaz (inerte ou réactif)

Séquence de dépôt entièrement automatique

Pompage cryogénique

Cache

...

Pulvérisation :

Plusieurs cibles sélectionnables sans ouvrir la chambre (dépôts multiples)

...



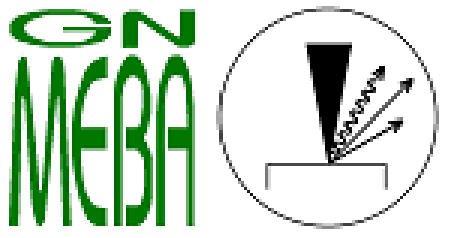
Accessoires complémentaires

Platine rotative planétaire pour échantillons avec surface irrégulière

Patine multi-échantillons

Tiroir avec platine rotative et inclinable





Mesure d'épaisseur

Recherche : en particulier un dépôt homogène et reproductible

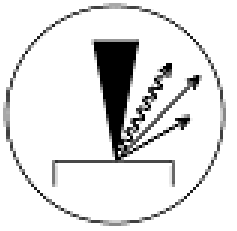
Indépendamment de la technique et de l'appareil, elle dépend de plusieurs paramètres dont :

La hauteur source / échantillon à métalliser

Les conditions opératoires de tension et de courant, de pression, etc.

Specimen to Target Distance	No. Strings	Deposition (nm)
35 mm	1	50
35 mm	2	75
35 mm	3	135
70 mm	1	21

No. Strings	Resistance (ohms)
1	10
2	8
3	6.5



Mesure d'épaisseur

Formules ou courbes fournies :

Évaporation :

➤ l'épaisseur varie en fonction de l'appareil

➤ $x = K.I.V.t$

➤ x épaisseur en Å

➤ K constante expérimentale (fonction de la cible, du gaz, de la pression et de la distance échantillon source)

➤ I courant de plasma (mA), V tension (kV), t temps de métallisation

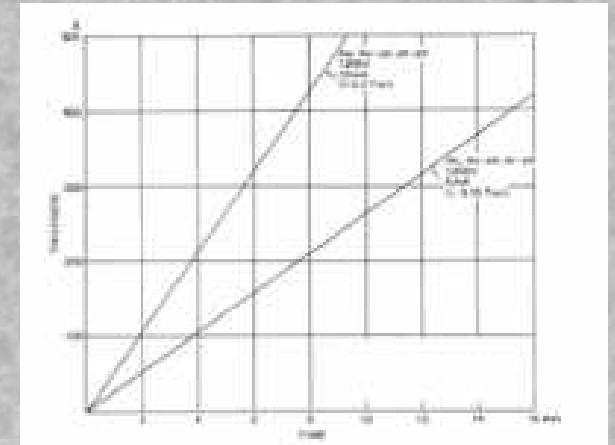
Pulvérisation :

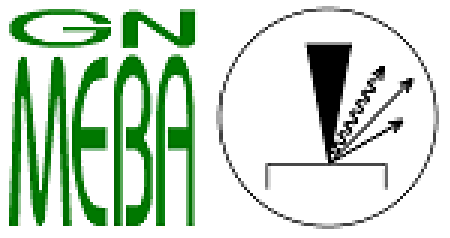
➤ $x = 10^{-4}.M / 4.\pi.\rho.d^2$

➤ x épaisseur en μm

➤ M masse pulvérisée en g, d distance de la source à l'échantillon

Exemple de courbe





Mesure d'épaisseur

Quartz oscillant :

- Détermination de l'épaisseur de la couche basée sur la variation de la fréquence d'oscillation du cristal
 - Changement de fréquence dépend de la densité du matériau (étalonnage)
- ⇒ Mesure indirecte de la détermination de l'épaisseur de la couche



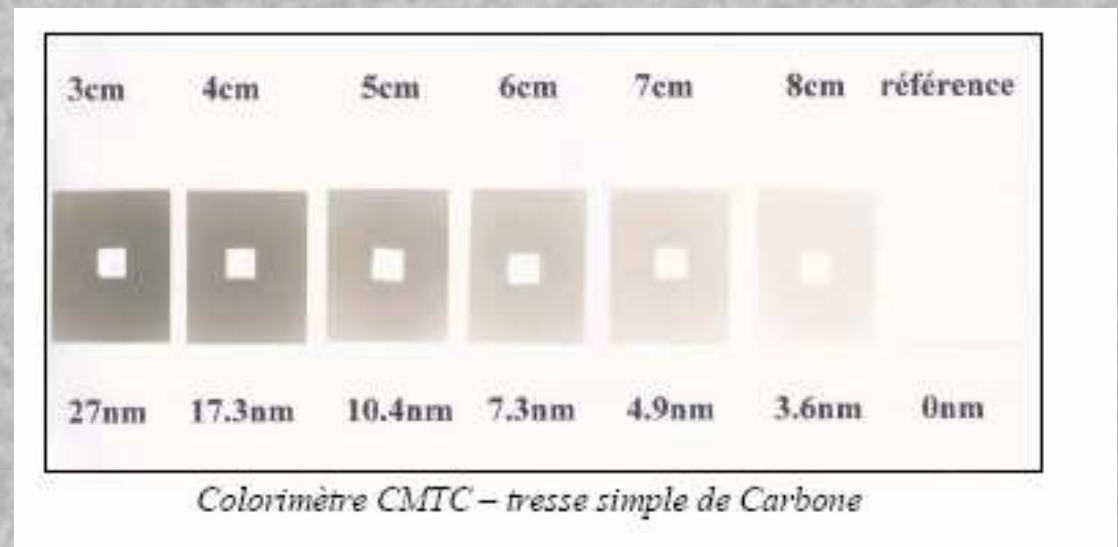


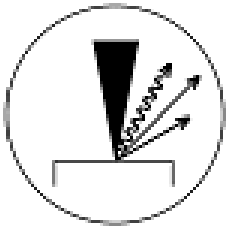
Mesure d'épaisseur

Étalonnage par colorisation :

- Estimation de l'épaisseur déposée par comparaison visuelle sur un papier mis à côté de l'échantillon.
- Avant tests à effectuer pour valider les épaisseurs (dépôts sur wafer de Si et logiciel d'analyse des couches minces, par exemple).

⇒ Détermination rapide





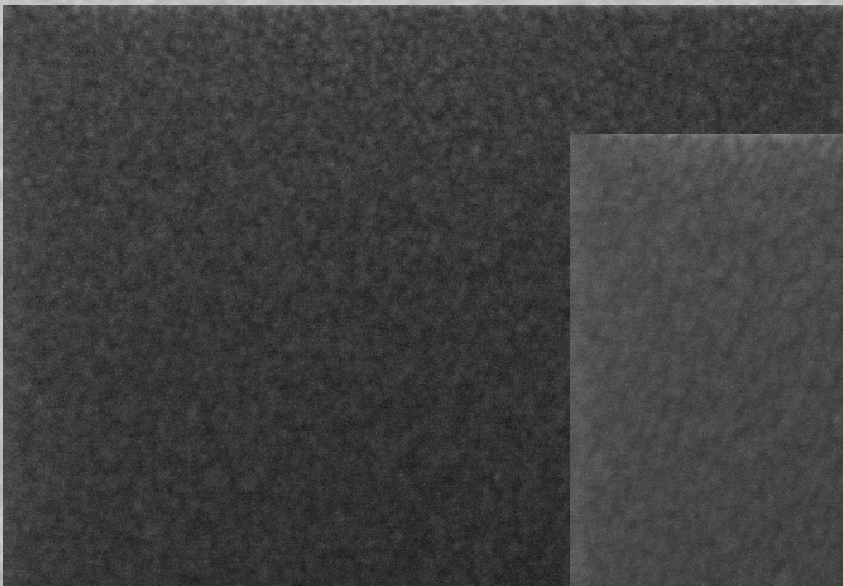
Effet de l'épaisseur

Pulvérisation cathodique

Pt sur Mica

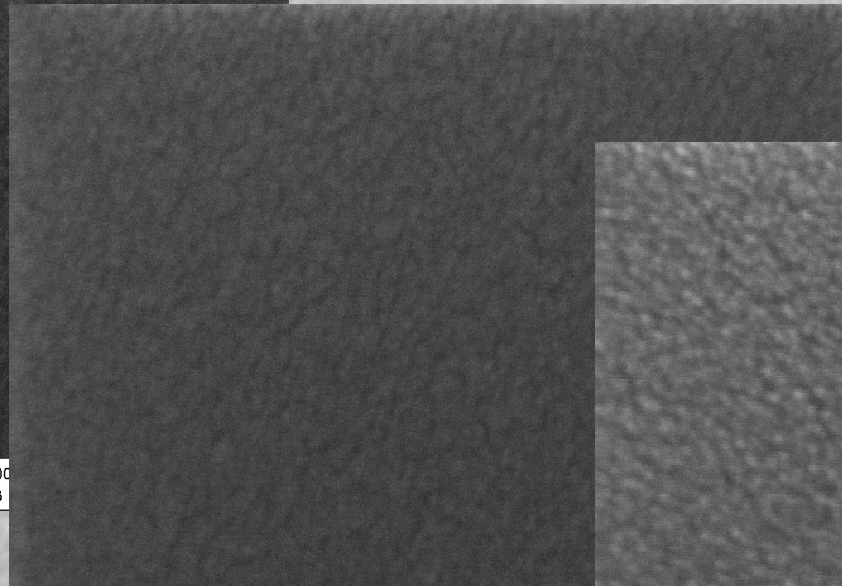
Barre d'échelle 20nm

HT = 8kV



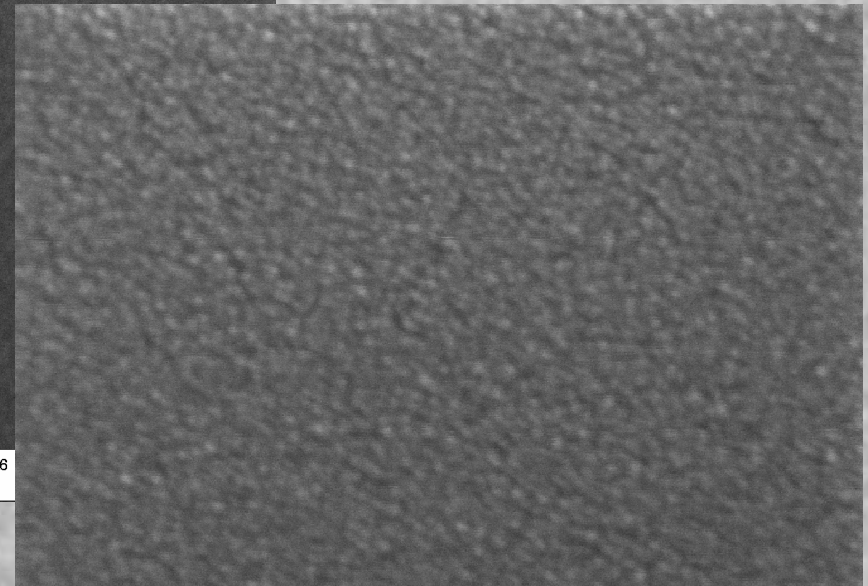
20 nm EHT = 8.00 kV Signal A = InLens Date :7 Nov 2006
WD = 7 mm Photo No. = 4 Time :16:01:13

15sec.



20 nm EHT = 8.00 kV Signal A = InLens Date :7 Nov 2006
WD = 7 mm Photo No. = 8 Time :16:49:14

20sec.



20 nm EHT = 8.00 kV Signal A = InLens Date :7 Nov 2006
WD = 7 mm Photo No. = 2 Time :15:49:21 rt

35sec.

Images S. Borensztain

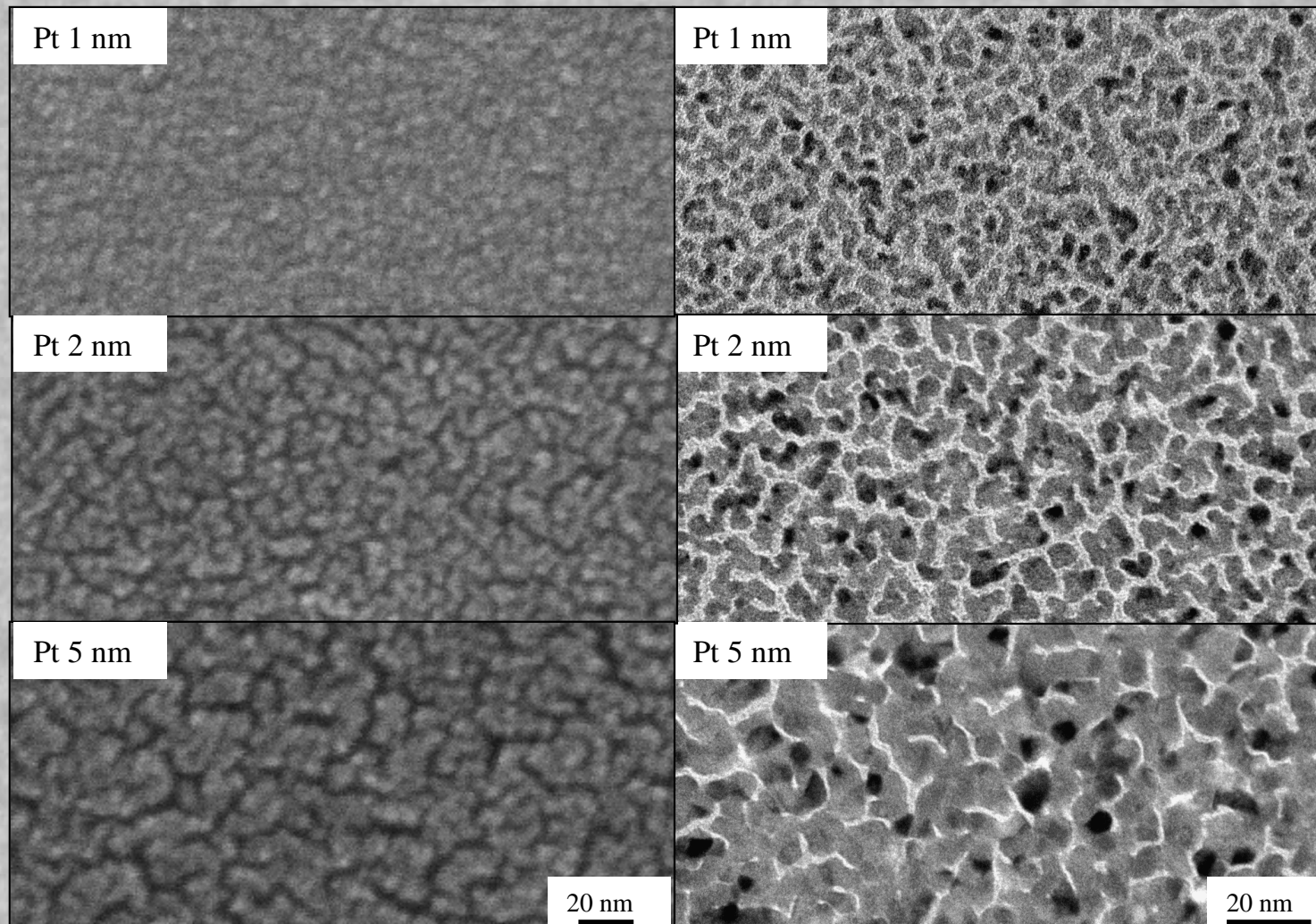


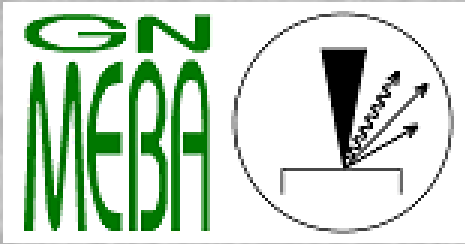
Effet de l'épaisseur

Pulvérisation cathodique de Pt sur film de carbone

MEB

MET





MEB W et MEB FEG

Observations :
W-MEB / FE-MEB

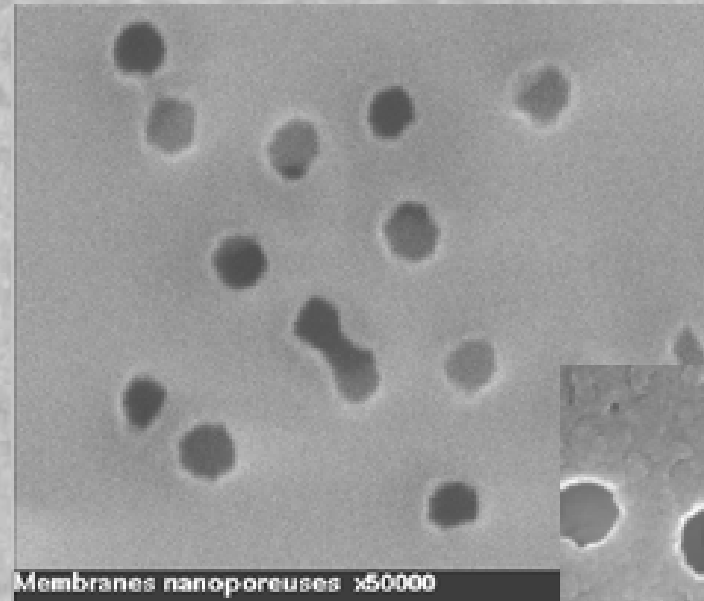
Substrat : membrane nanoporeuse

Dépôt de carbone

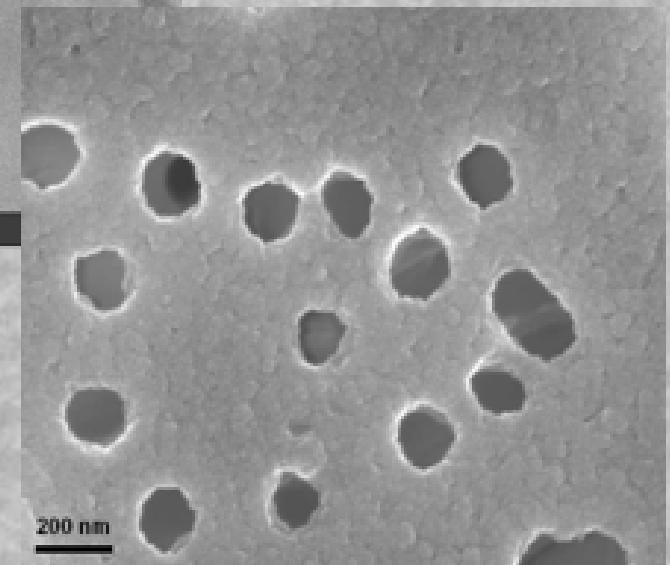
Image SE

G = x50000

Épaisseur = 20nm



W-MEB



FEG-MEB

Images F. Roussel-Dherbey

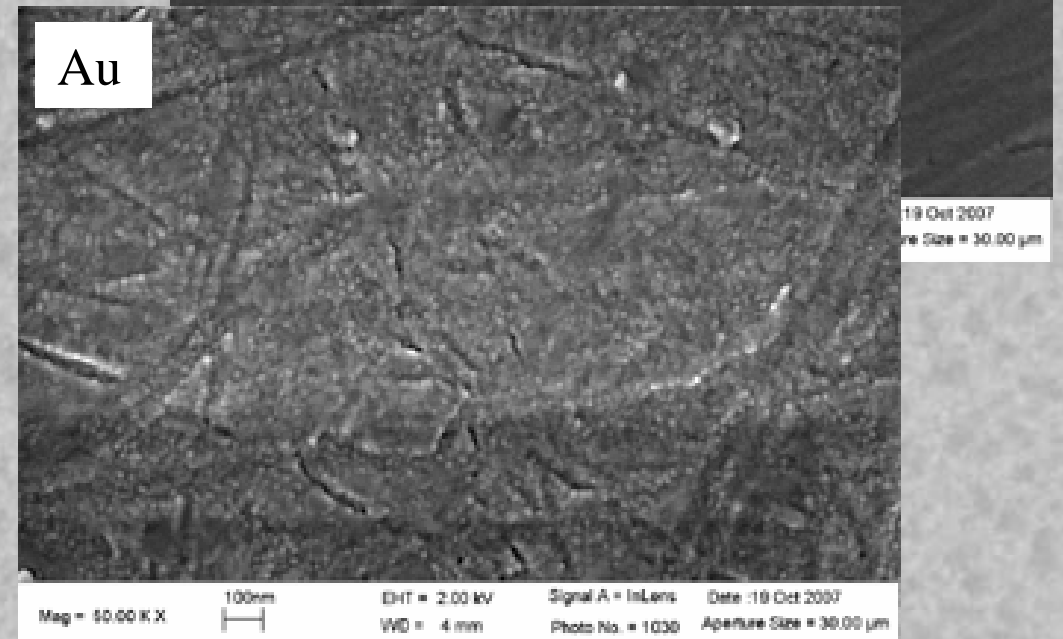
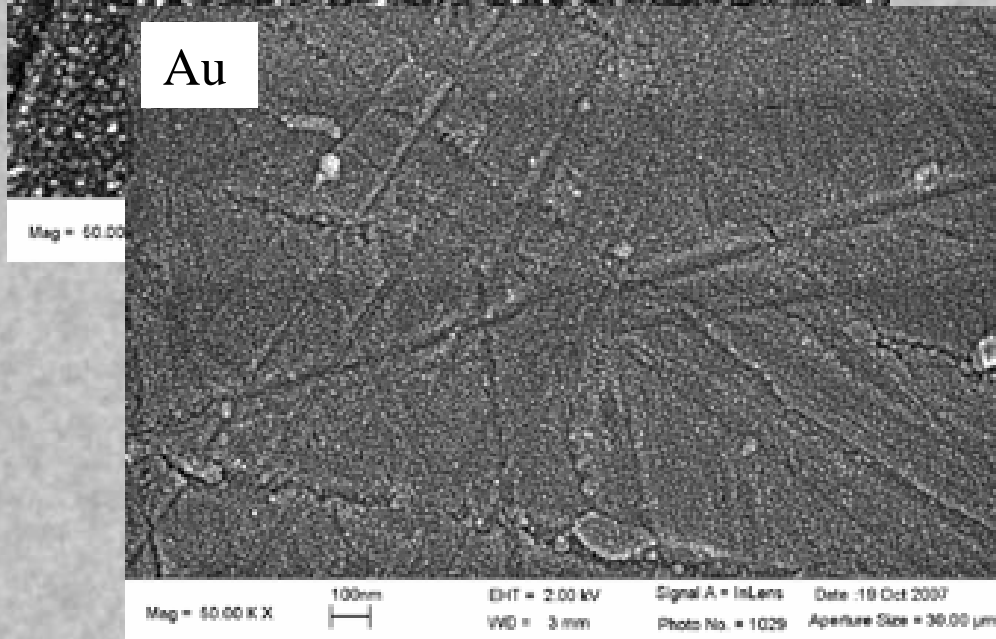
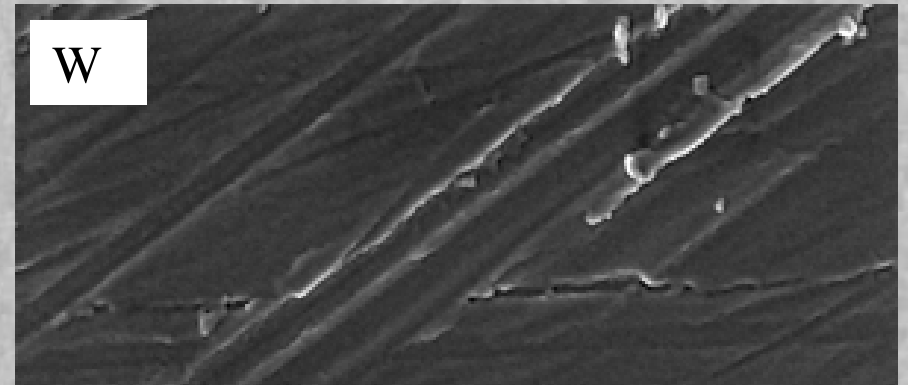
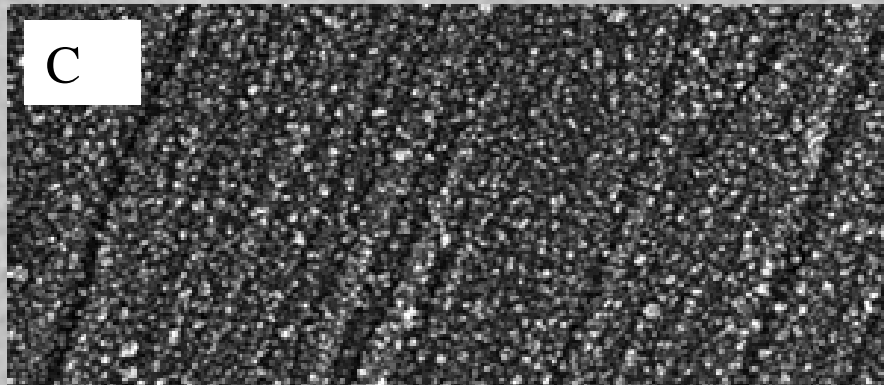


Exemples de dépôt

G = x50000 – HT = 2kV

Évaporation vide primaire

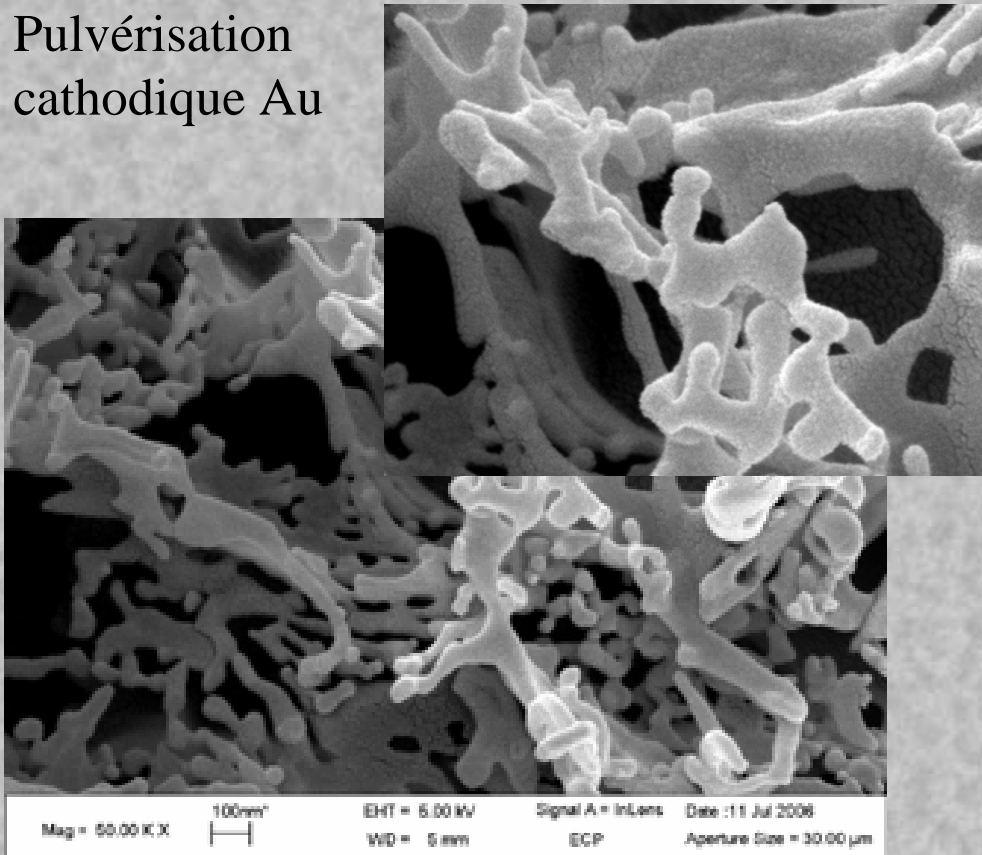
Pulvérisation ionique
Vide secondaire



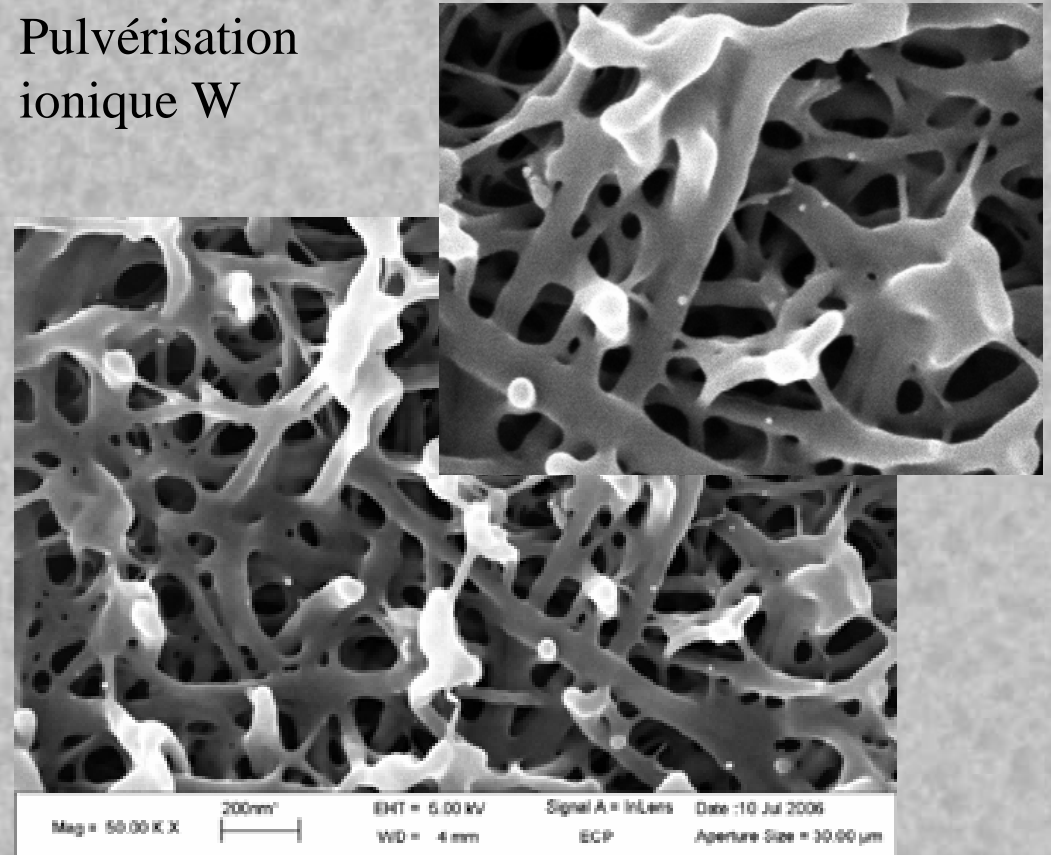
Exemples de dépôt

Dentine déminéralisée, seule la partie organique (réseau de collagène) reste visible ici
 Vide secondaire, bonne métallisation dans les 2 cas malgré le relief

Pulvérisation cathodique Au



Pulvérisation ionique W



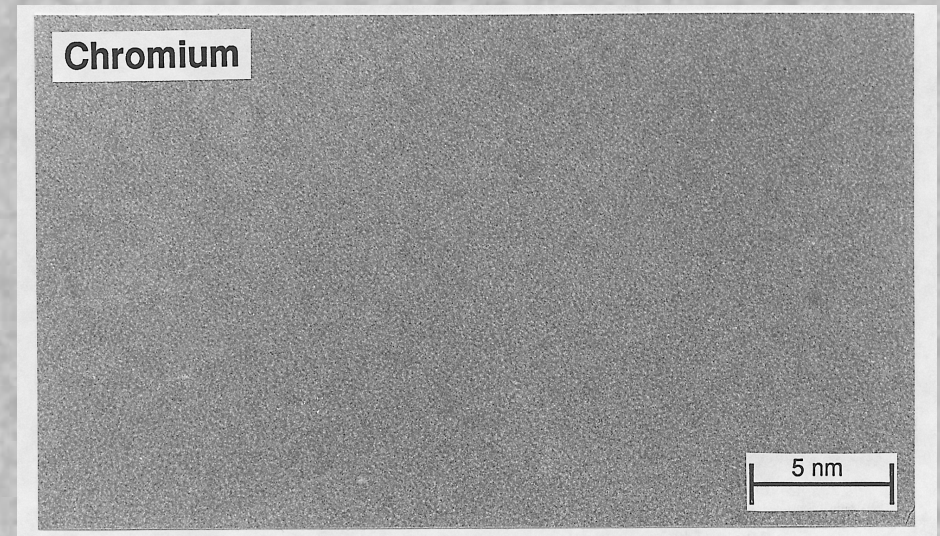
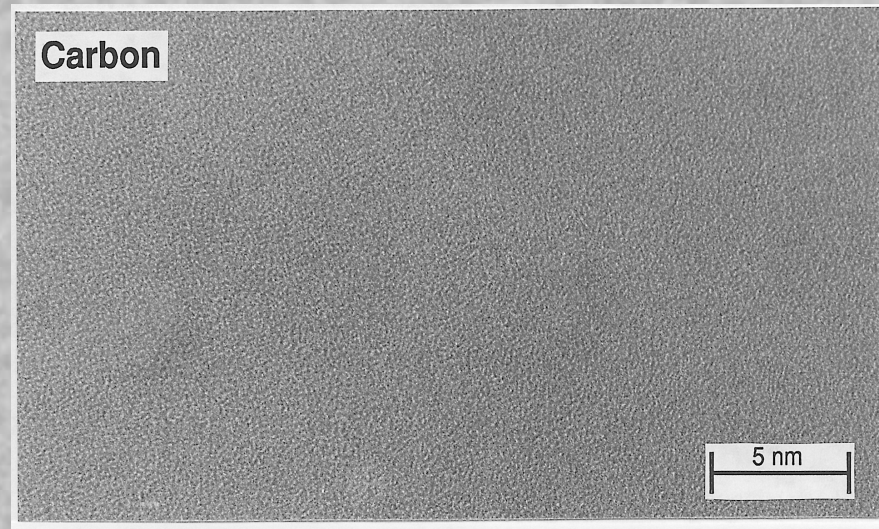
Images F. Garnier



Exemples de dépôt

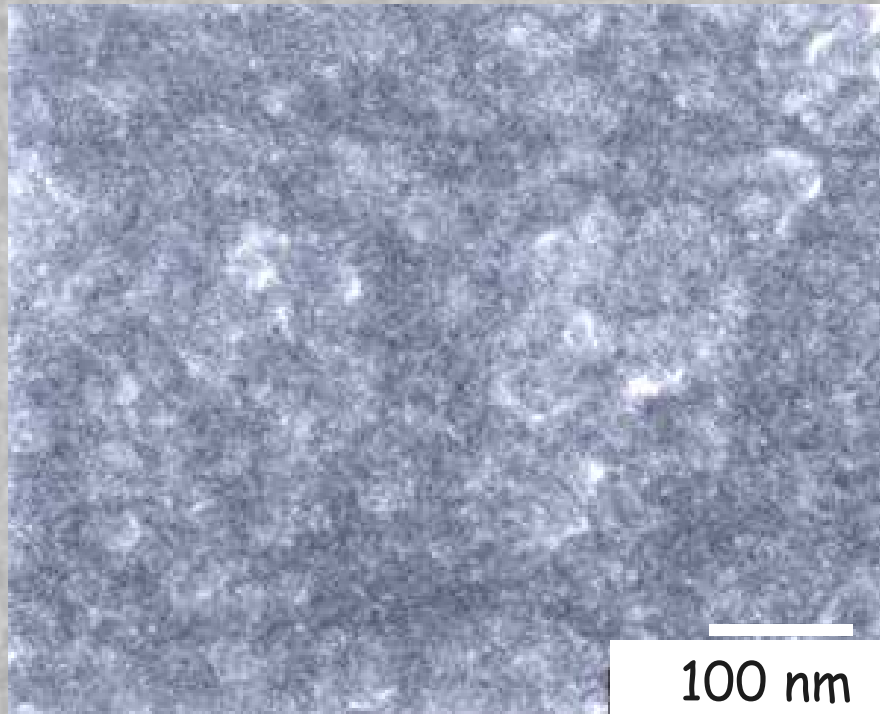
Effet relatif à la nature du dépôt

Images MET de dépôt de C et de Cr



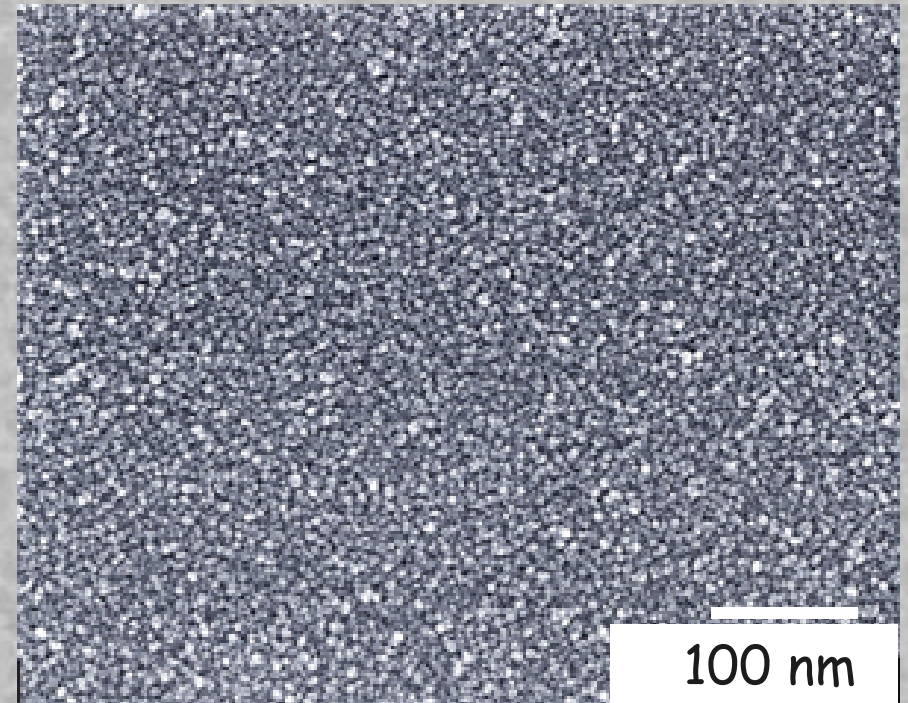
Exemples de dépôt

Effet relatif au pulvérisateur



Ion Coating

Cr deposition
sub-nanometer and amorphous

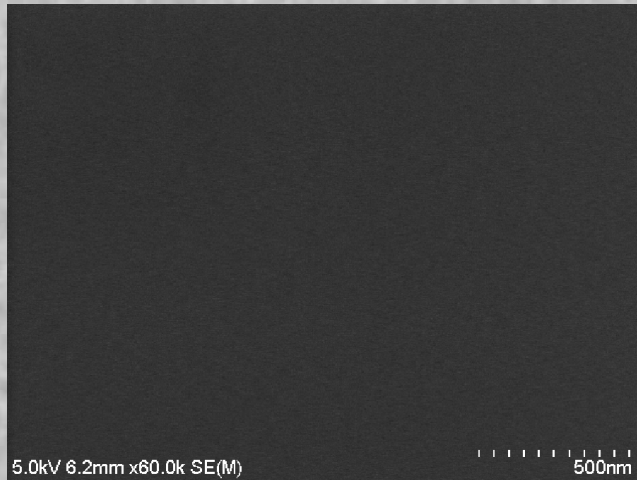


Magnetron Coating

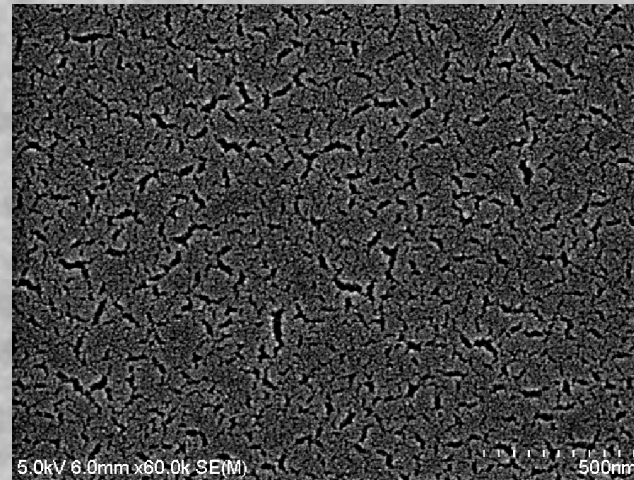
Cr deposition by comparison is
not sub-nanometer nor
amorphous

Exemples de dépôt

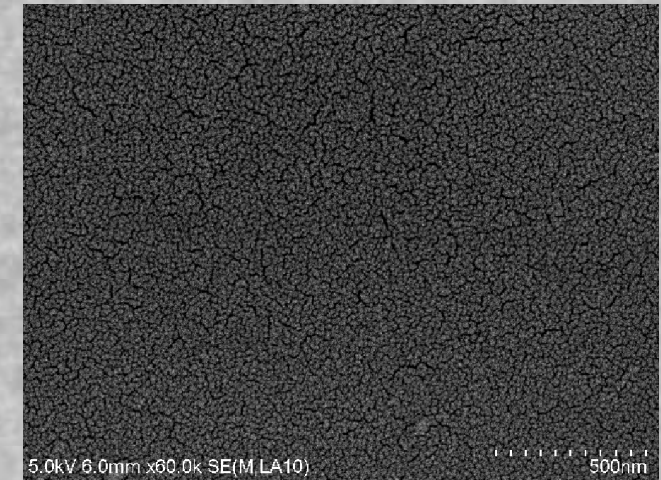
Wafer Si G = x60000 – HT = 5kV



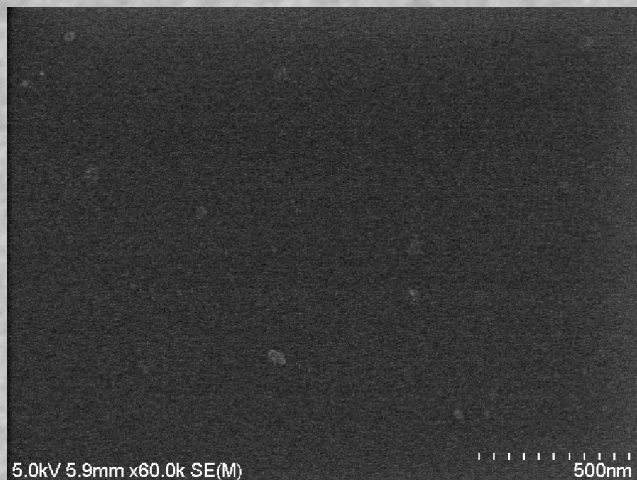
Pas de dépôt



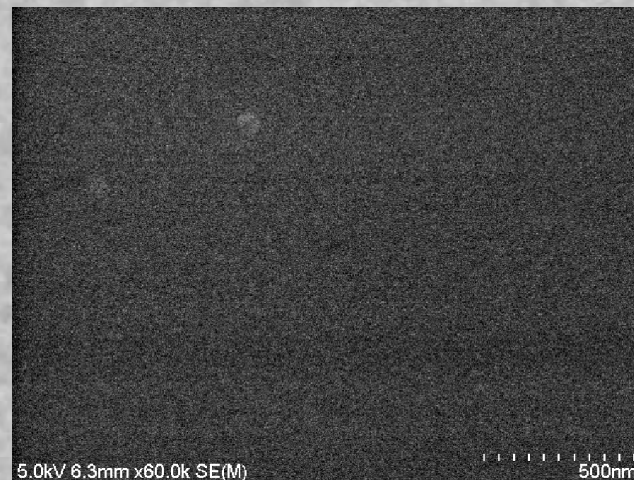
Au



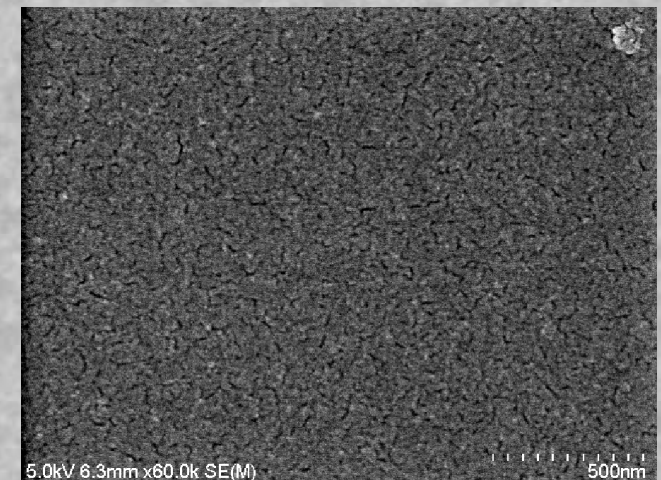
Au / Pd – P.C. magnetron



Ir – P.C. magnetron

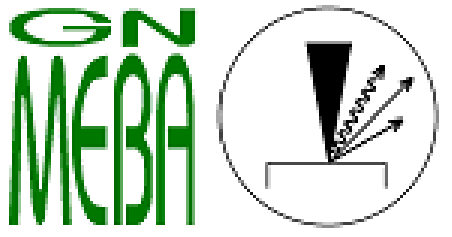


Cr – P. ionique



Au / Pd – P. ionique

Images S. Enouz

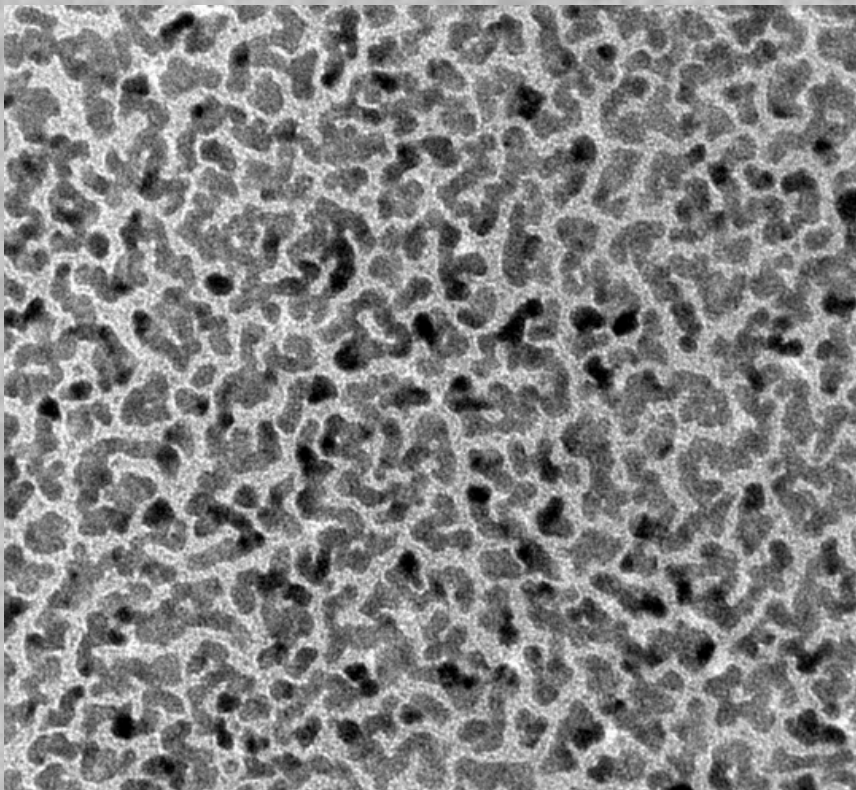


Exemples de dépôt

Pulvérisation cathodique

MED 020, 1nm Pt, 25°C

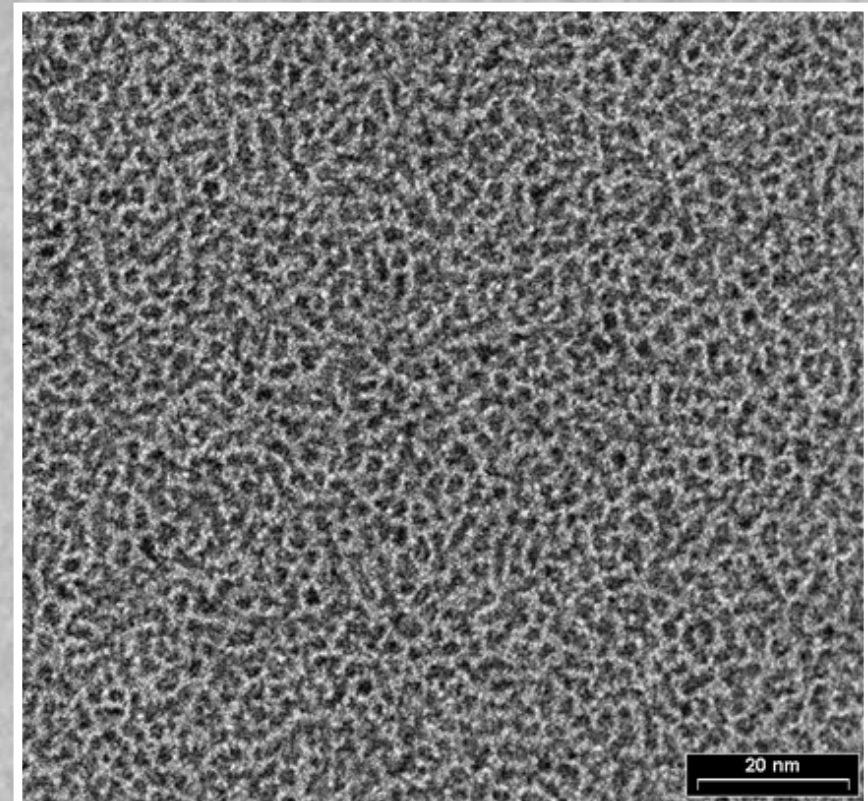
Ar $4 \cdot 10^{-2}$ mbar



Canon à électrons

BAF 060, 1nm Pt, 90°, 25°C

Vide dans BAF: $1 \cdot 10^{-6}$ mbar

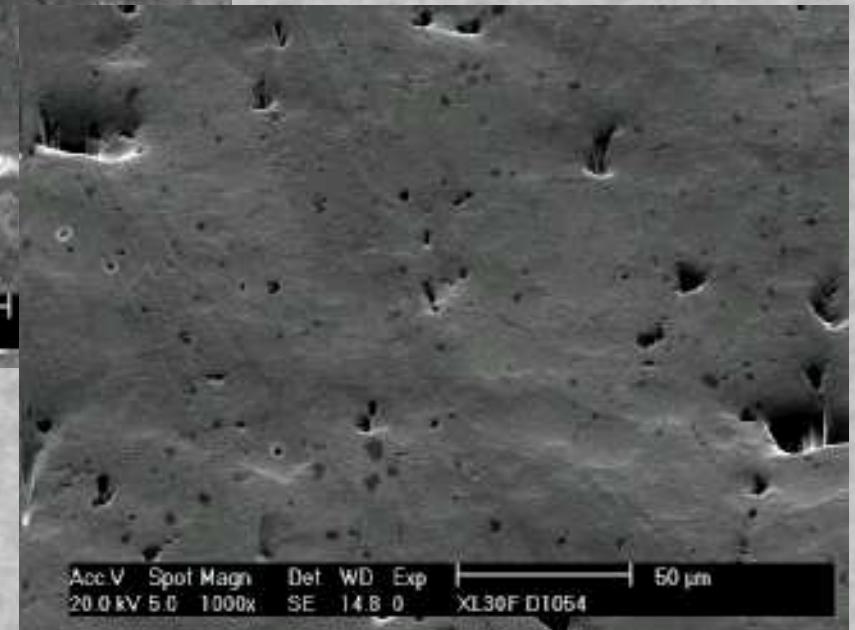
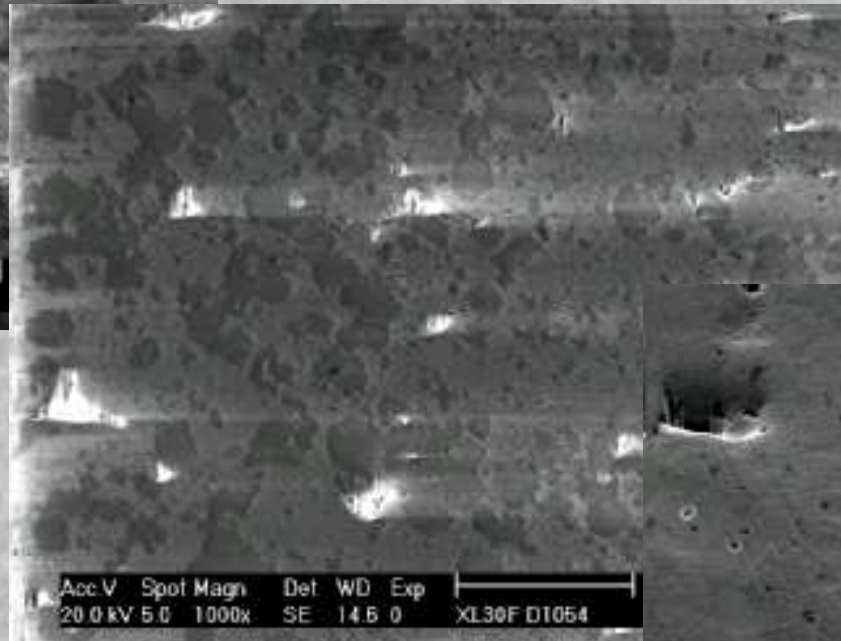
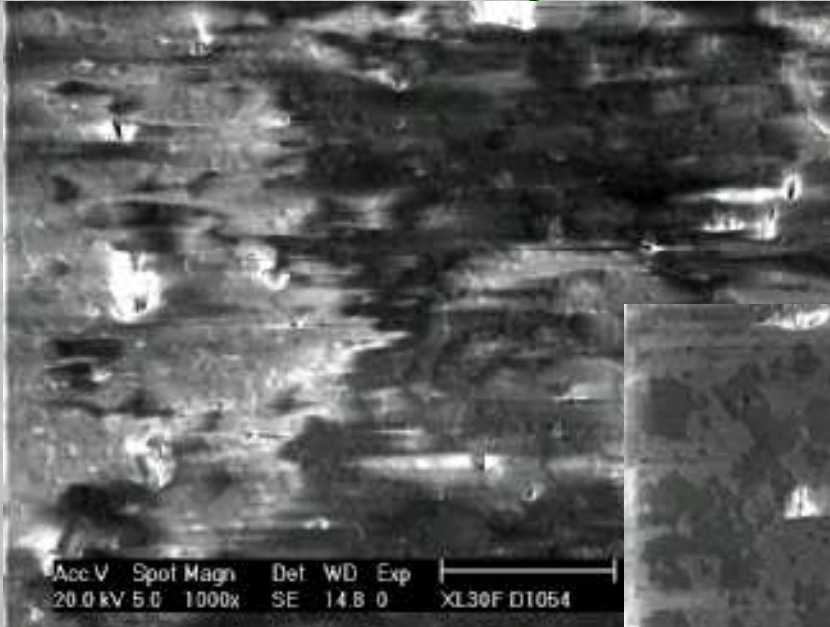


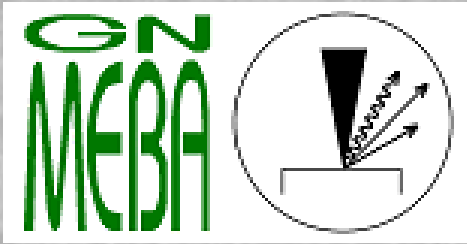


Métallisation Application EBSD

Images SE

ZrO₂





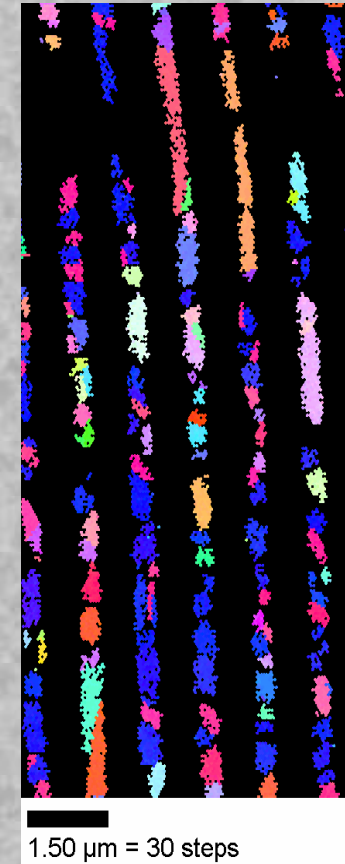
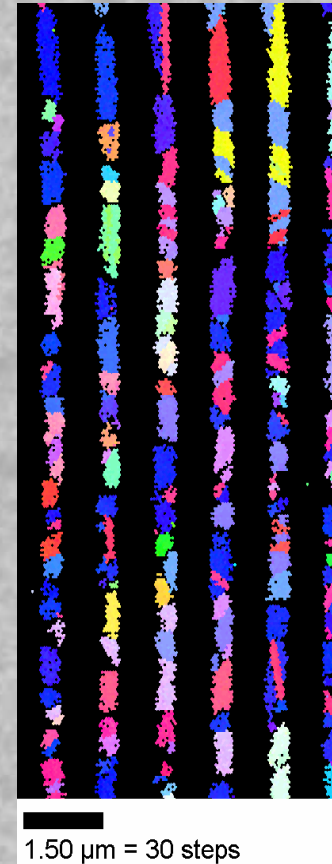
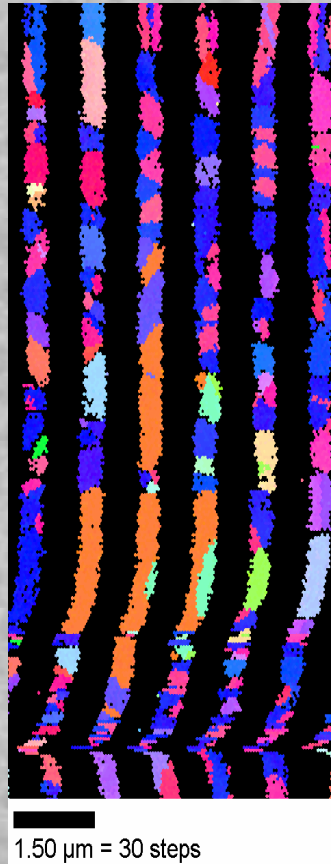
Les effets de la métallisation

Composants semi-conducteurs

Dépôt ou pas de dépôt

Effet de l'épaisseur du dépôt

15kV/0.8 nA



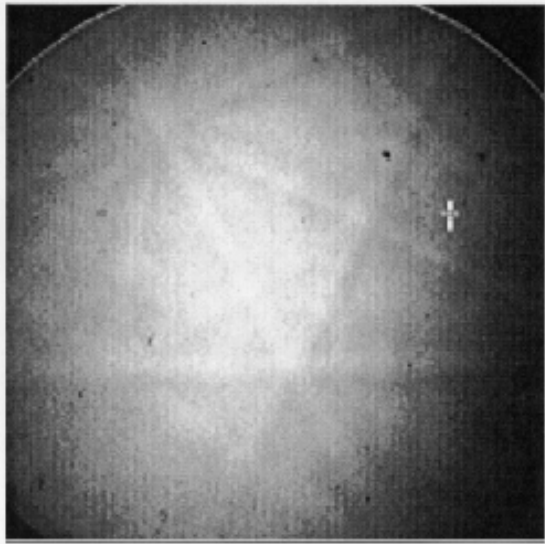
Les effets de la métallisation

ZrO₂

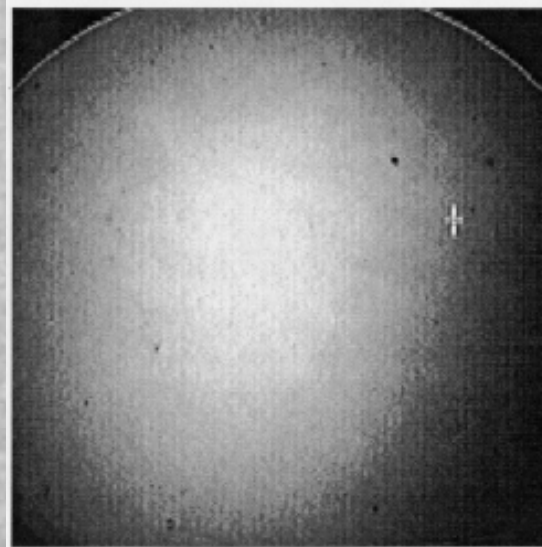
Nature du dépôt

Épaisseur du dépôt

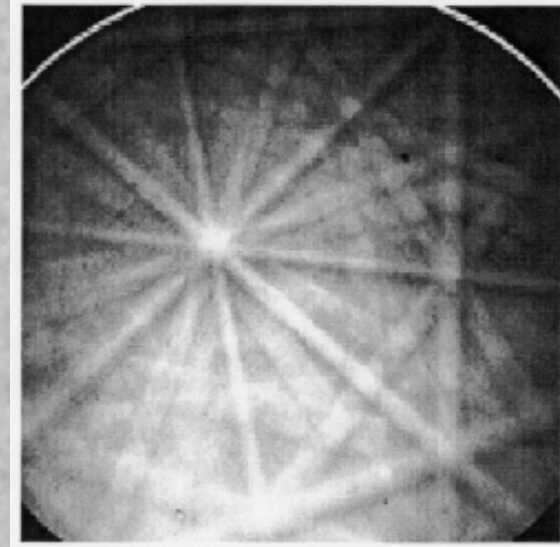
Dépôt 1 nm Au-Pd sur ZrO₂



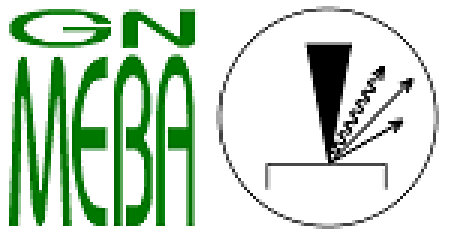
Dépôt 7 nm Au-Pd sur ZrO₂



Dépôt 10 nm Carbone sur ZrO₂



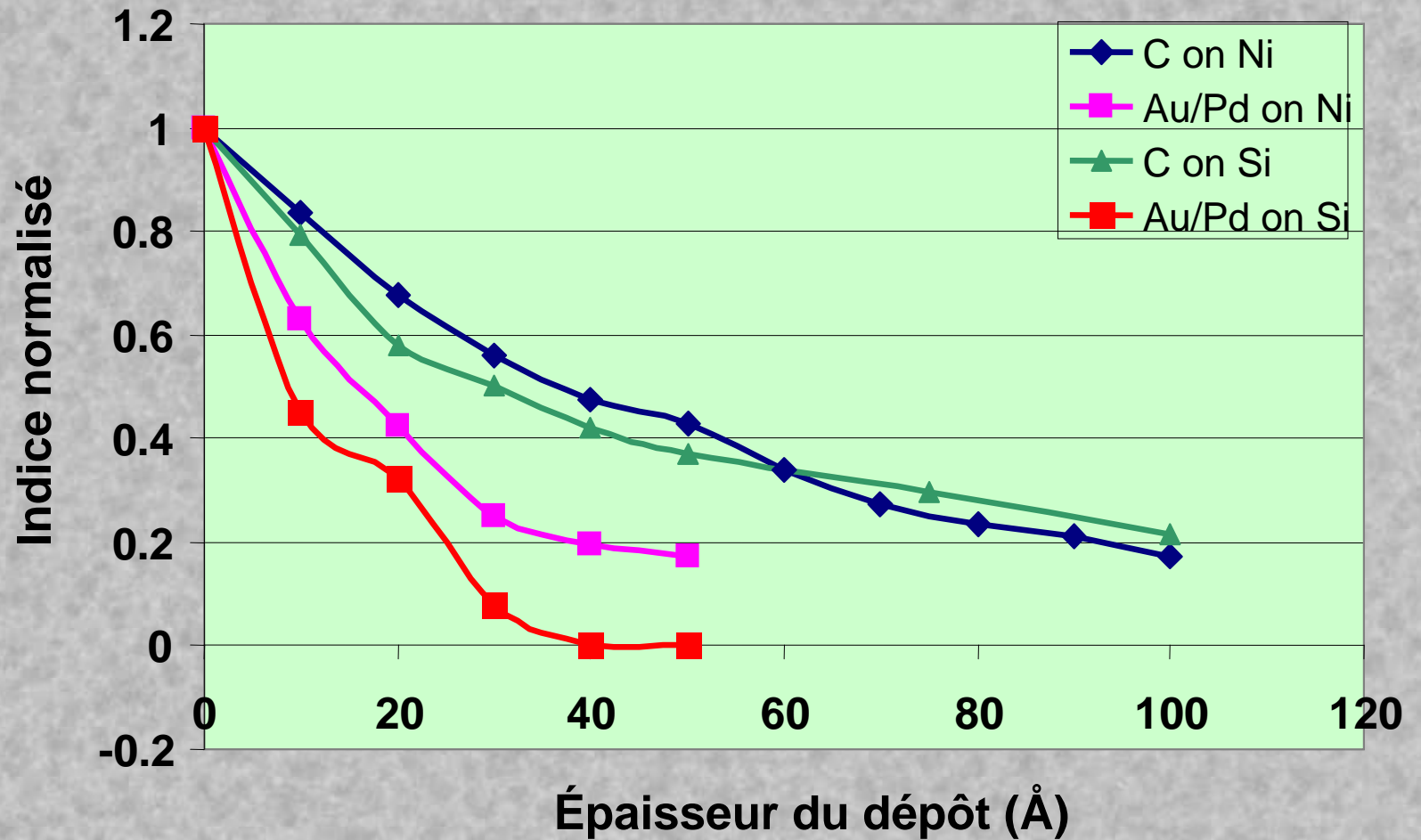
Images D. Boivin 1999



Effet de l'épaisseur du dépôt sur l'indice de qualité

Dépôt réalisé sur du nickel et du silicium

C meilleur



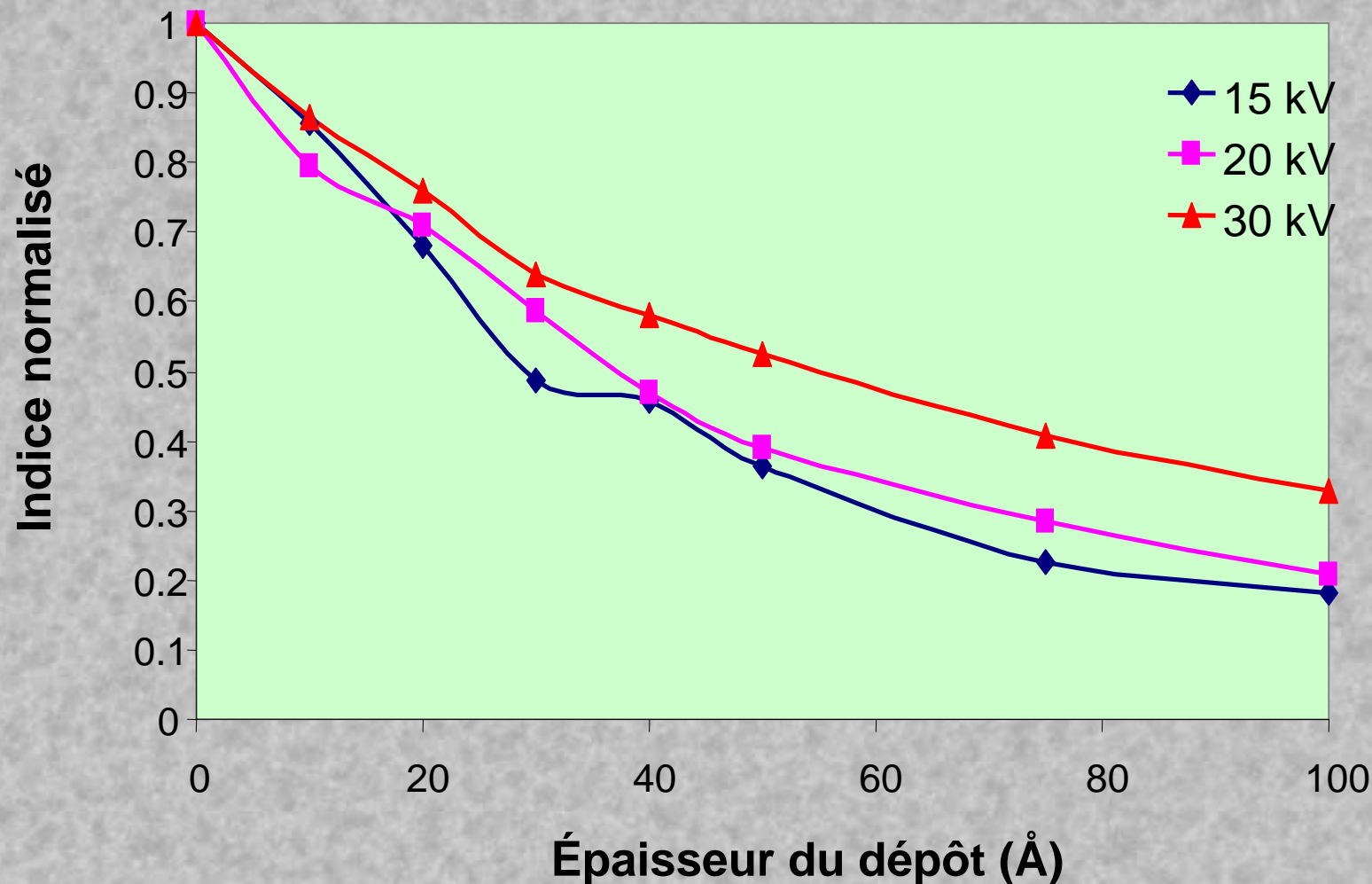


Variation de l'indice en fonction de l'épaisseur du dépôt

Pour différentes hautes tensions

Dépôt de carbone

Indice meilleur





Résumé

La métallisation et les conditions d'observation vont dépendre de beaucoup de paramètres, dont :

- la technique de dépôt
- l'épaisseur du dépôt
- les conditions de vide
- la température
- le nature du matériau déposé

...

FIN

Merci de votre attention