

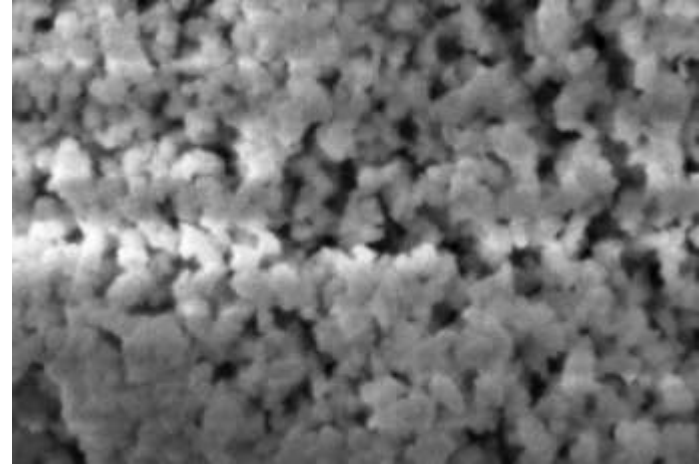
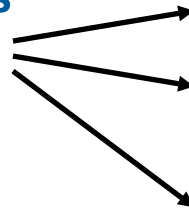


La métallisation : but, mises en œuvre et limitations.

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

En MEB conventionnelle

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



Poudre de ZrO_2 – Image F. Brisset

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

Les charges électriques ne peuvent pas s'évacuer.

Augmenter l'émission secondaire

Pour les mécanismes qui entrent en jeu se reporter à l'ouvrage du GN-MEBA, parution 1^{er} semestre 2008 et la nouvelle édition de Décembre 2018.

§ MEB et microanalyse X des isolants, J. Cazaux.

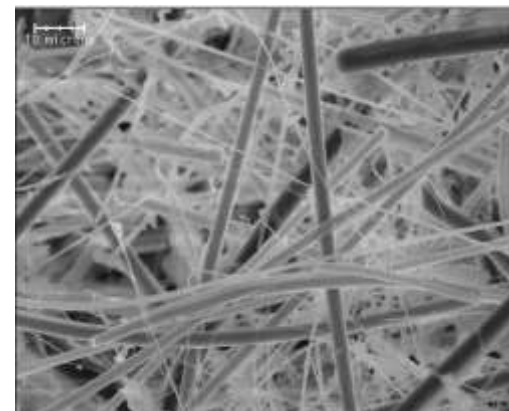
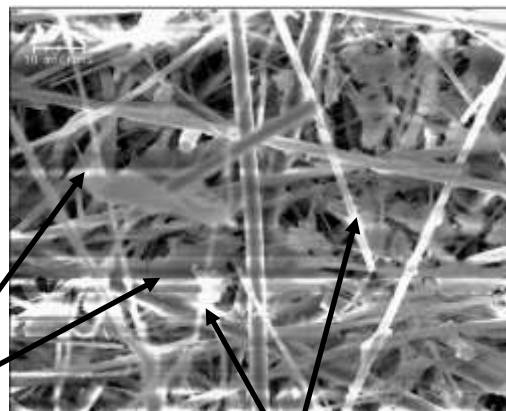
Éviter les effets de charge

Sans métallisation

Avec métallisation

Détecteur SE

Lignes plus ou moins brillantes



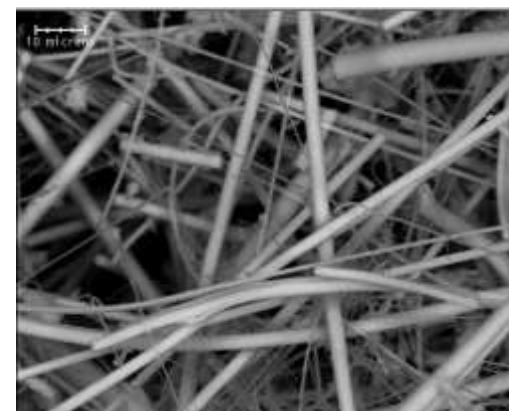
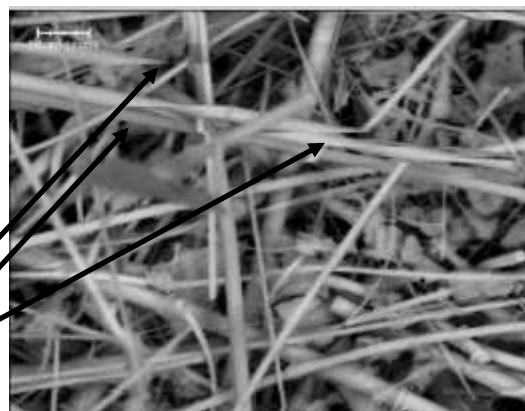
Zones très contrastées

Fibres de verre

20 kV

Détecteur BSE

Coupures d'image

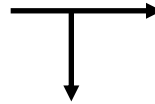


Images F. Roussel-Dherbey

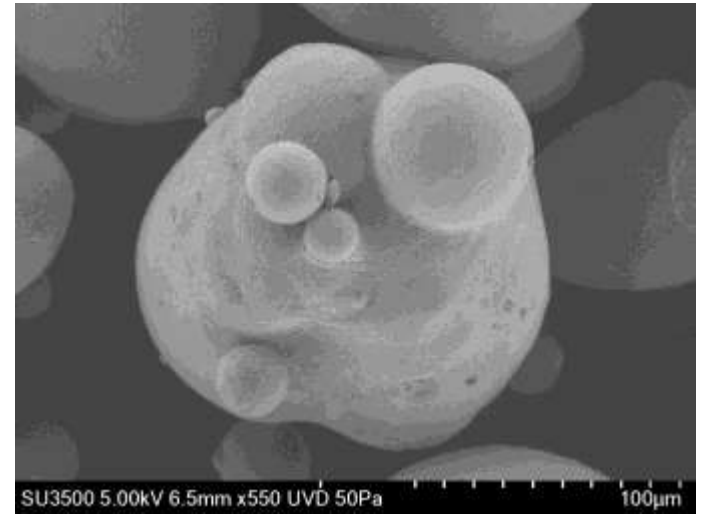
Est-ce toujours nécessaire ?

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

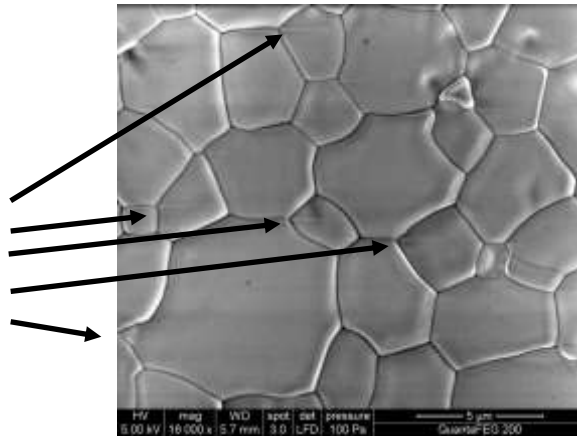


15 kV –
50 Pa



Poudre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ – Image T. Grenut

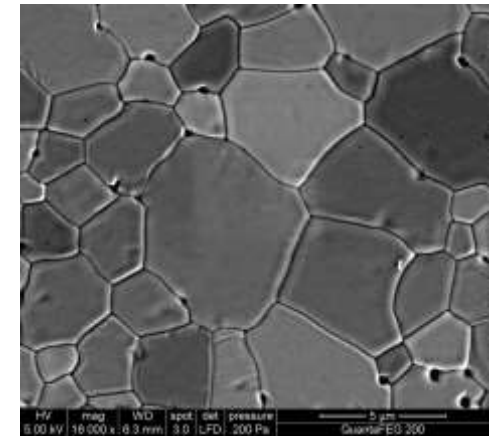
Effets de charge réduits



100 Pa

5 kV

200 Pa



Zircone yttrée frittée

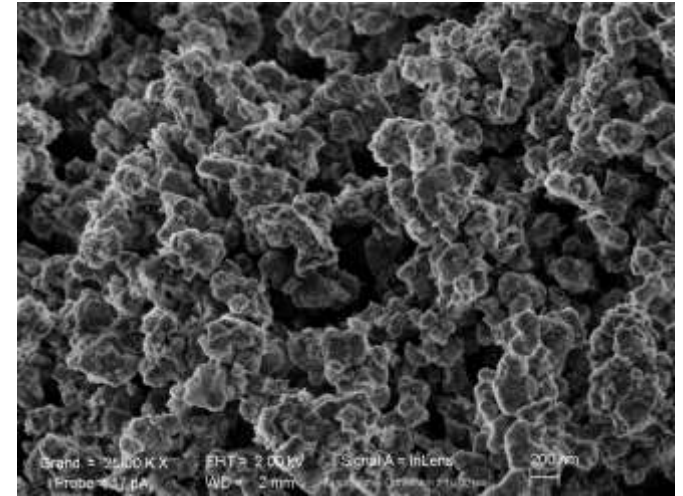
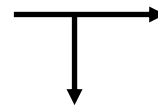
Est-ce toujours nécessaire ?

Non, il est possible d'utiliser :

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

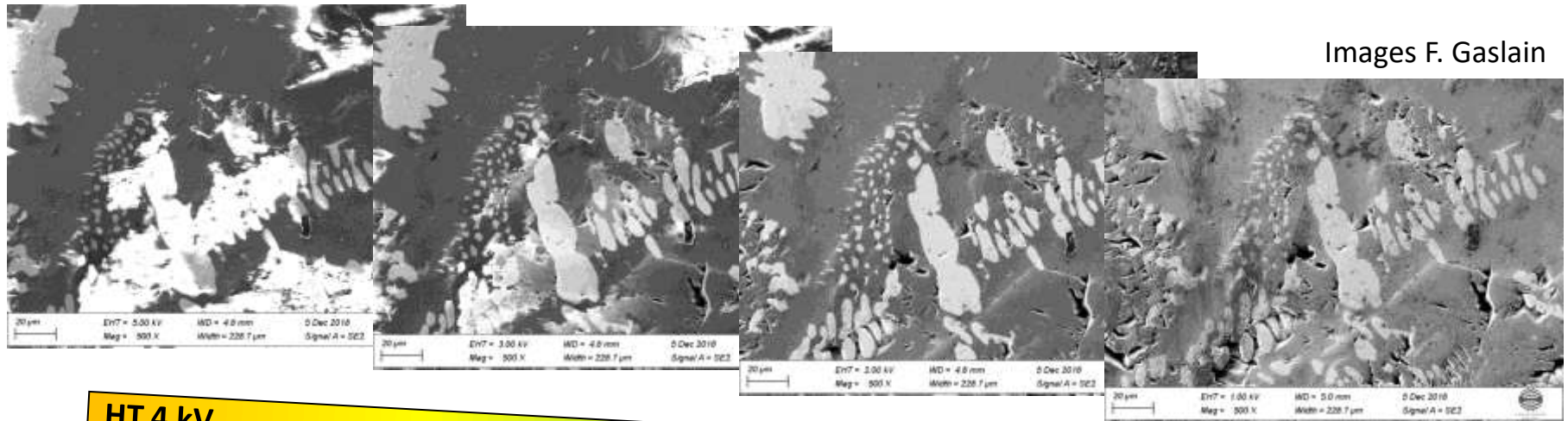
Descendre la tension jusqu'à la disparition des effets de charge

Notez : le temps d'intégration va également intervenir



Poudre de ZrO_2 – Image F. Brisset

Images F. Gaslain



HT 4 kV

HT 3 kV

HT 2 kV

HT 1 kV

Est-ce toujours nécessaire ?

Oui dans tous les autres cas.

Oui, si l'on veut faire de l'analyse X – 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.

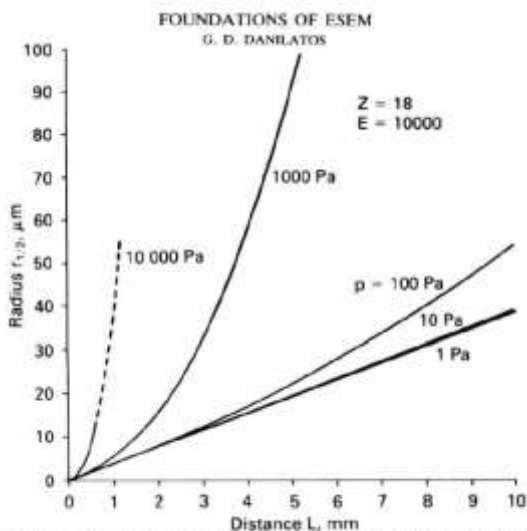
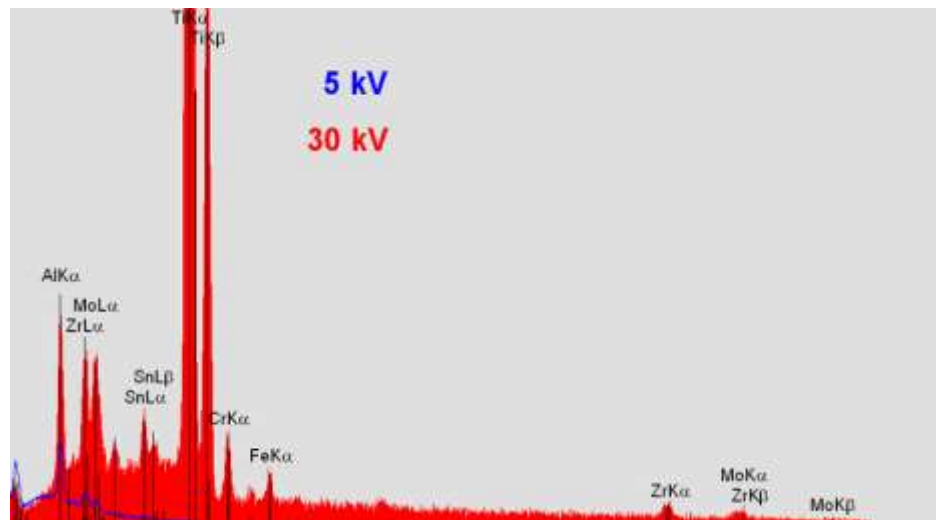
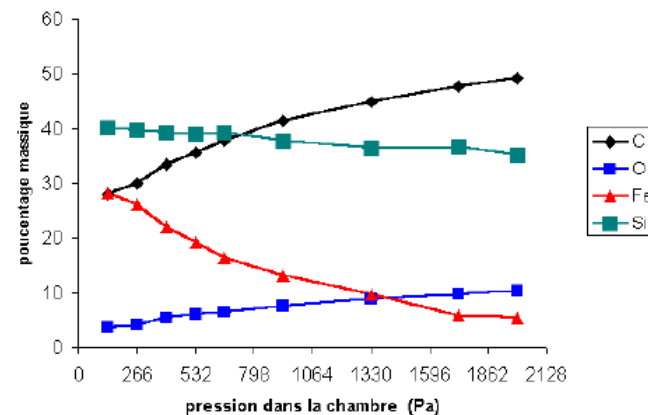
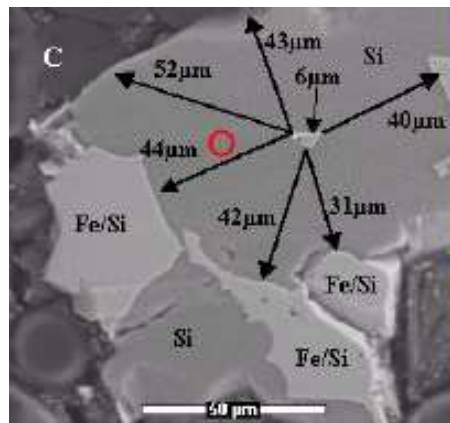


Fig. 21: The skirt radius vs. specimen distance at different chamber pressures.



Données L. Khouchaf, GN-MEBA déc. 1995

Lorsqu'un échantillon est isolant ou peu conducteur, il est courant de déposer sur sa surface, une couche de carbone ou de métal destiné à éliminer les effets de charges. Cette couche est appelée métallisation (lorsqu'il s'agit de métal) ou dépôt de carbone.

Métallisation

Les métaux couramment déposés sont l'Au, le Pt, Au/Pd ou Pt/Pd. Certains appareils permettent également le dépôt de métaux tels que Cr ou Ni.

Avantages :

- faible résistivité (bonne conductivité).
- couche peu épaisse.

Inconvénients :

- métaux de numéro atomique Z élevés (sauf Cr, Ni) : le spectre X peut être gênant pour la microanalyse X (recouvrement de raies).
- éléments fortement absorbants susceptibles de diminuer l'intensité des pics des éléments légers ou de basse énergie.

Conseillé pour l'imagerie MEB

Déconseillé pour la microanalyse X

Dépôt de carbone

Le carbone est déposé sur la surface à partir de tresses ou de crayons de carbone de haute pureté.

Avantages :

- peu gênant pour la microanalyse (raie K présente à basse énergie uniquement).
- matériau très peu absorbant.

Inconvénients :

- dépôt plus épais que pour le métal, du fait de sa moins bonne conductivité.

Conseillé pour la microanalyse X

Déconseillé pour l'imagerie MEB

Liste des métaux conducteurs à faible résistivité couramment utilisés pour la métallisation (cf. tableau ci-dessous).

Et le carbone est utilisé pour la pratique de la microanalyse X (mais nécessité d'un dépôt plus épais – conductivité limitée).

Elément	Point de fusion K	Résistivité $\mu\Omega/\text{cm}$	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)

Plusieurs types de métalliseurs et de types de dépôts :

- **Évaporation**
- **Pulvérisation**

Ces différentes méthodes vont permettre le dépôt de nombreux matériaux conducteurs.

But recherché :

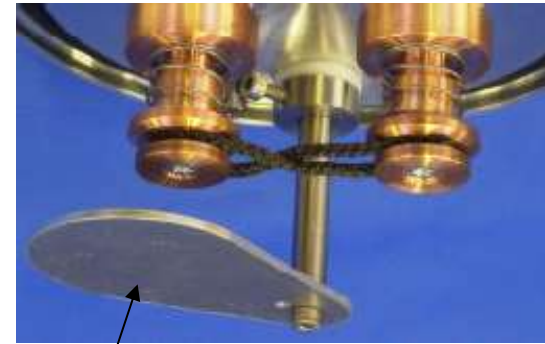
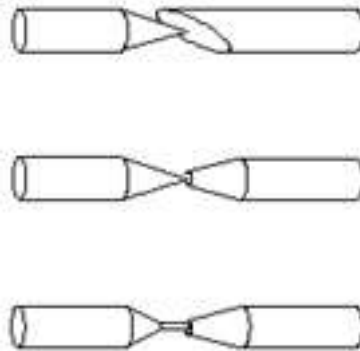
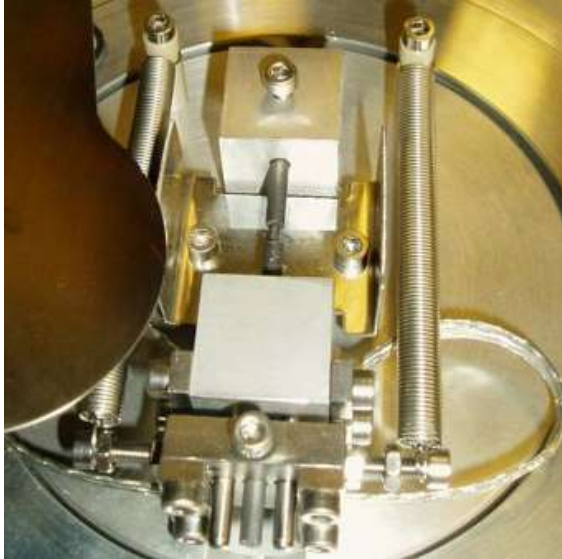
Uniformité, reproductibilité, dépôt 'invisible' en observant avec le MEB.

Notez : 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.

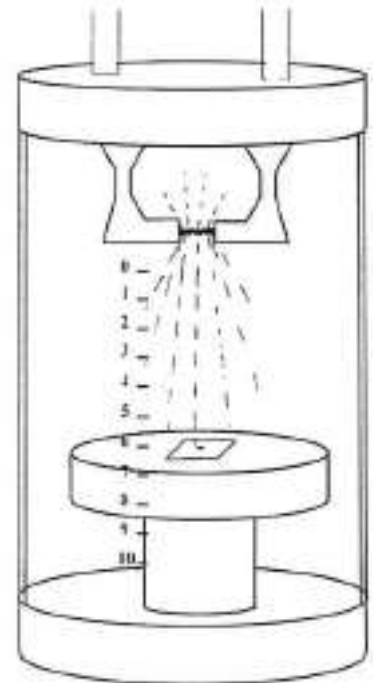


L'évaporation sous vide primaire

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 à 4 min)
Couche de l'ordre de 10 nm



cache
Amovible



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'un source électrique suffisamment puissante pour chauffer le matériau à évaporer.

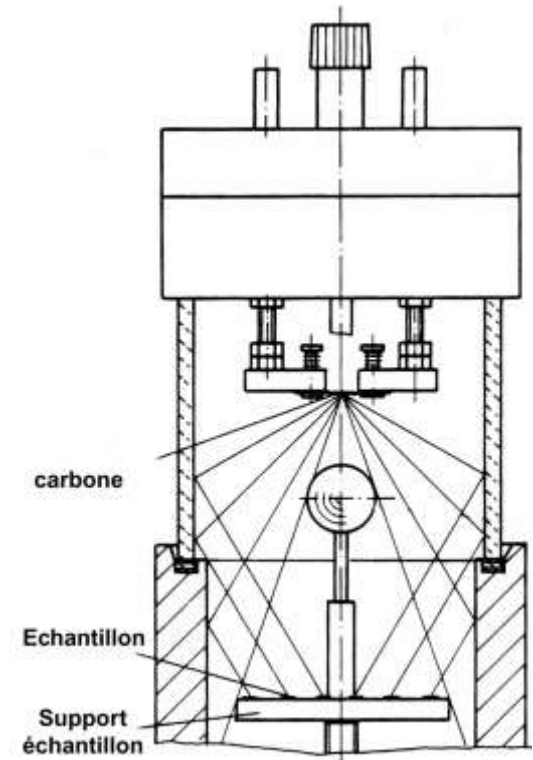
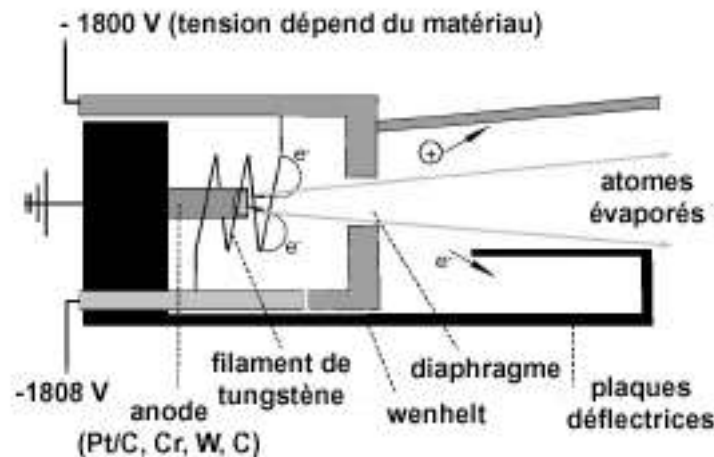
Différente méthodes de chauffage :

Effet joule

Induction

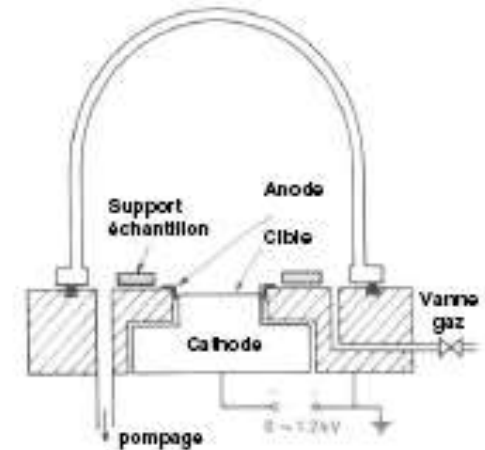
Canon à électron

(bonne qualité de vide)



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.



Pulvérisation cathodique : effet de la pression

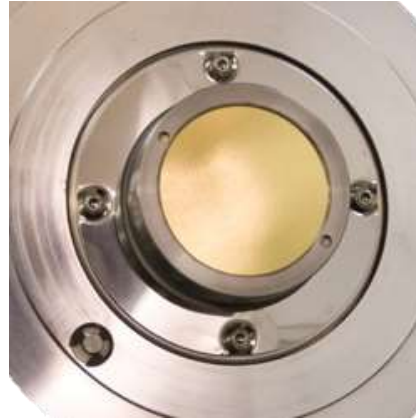
Vitesse de dépôt en fonction de la pression :

Faible pression : vitesse plus élevée

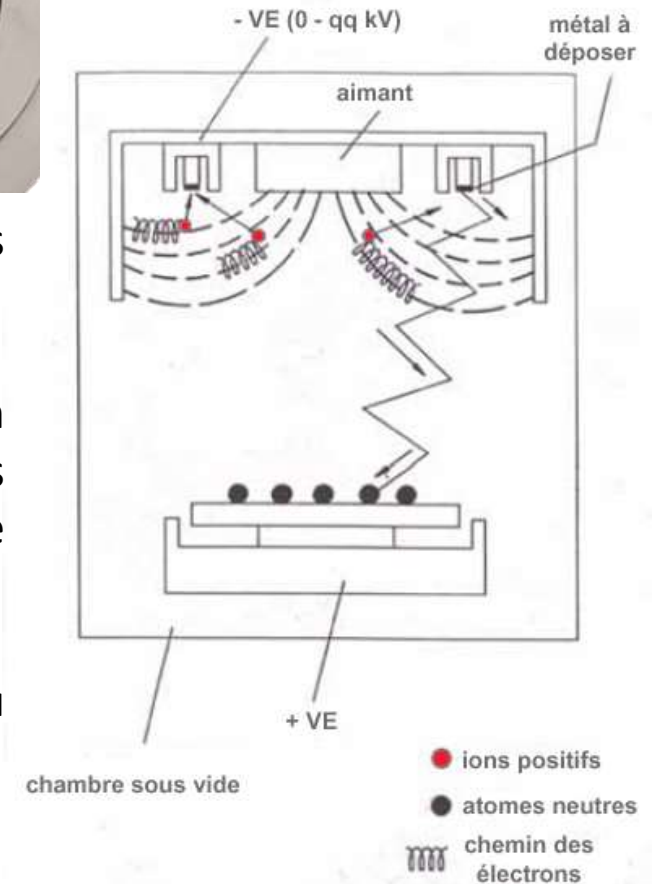
Faible pression : grains plus gros

		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

Pulvérisation magnétron



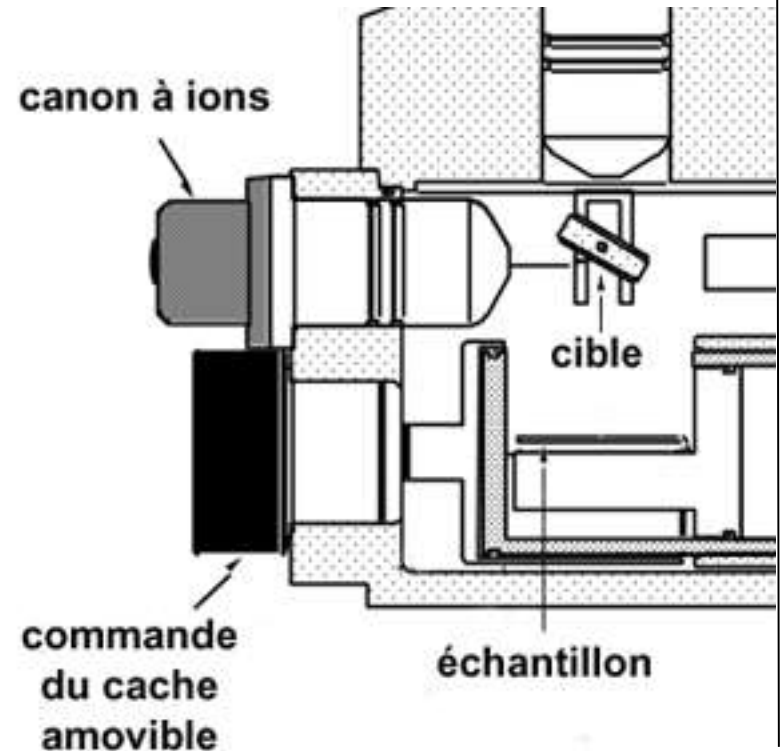
- Sous l'effet du bombardement ionique, des électrons sont éjectés de la cathode.
 - Si au champ électrique précédent on ajoute un champ magnétique à l'aide de la tête magnétron, les électrons vont s'enrouler autour des lignes de champs.
 - Cela permet d'augmenter les chances d'ionisation du gaz au voisinage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



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



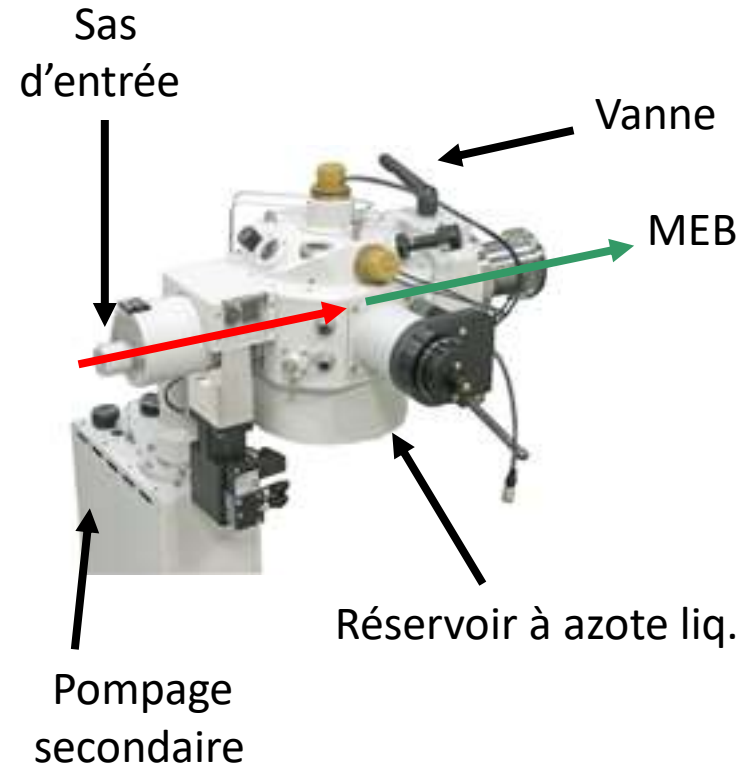
Pulvérisation ionique à froid

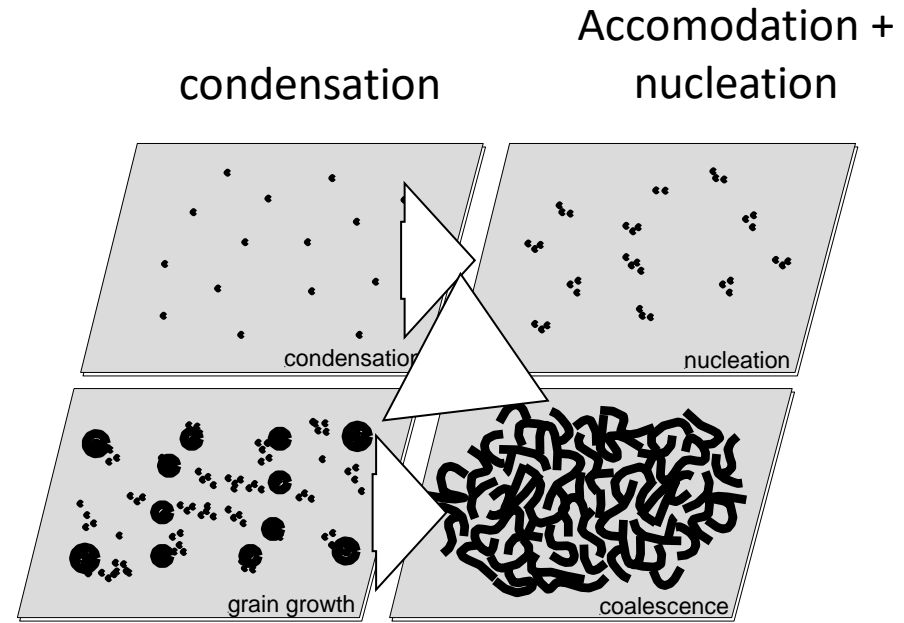
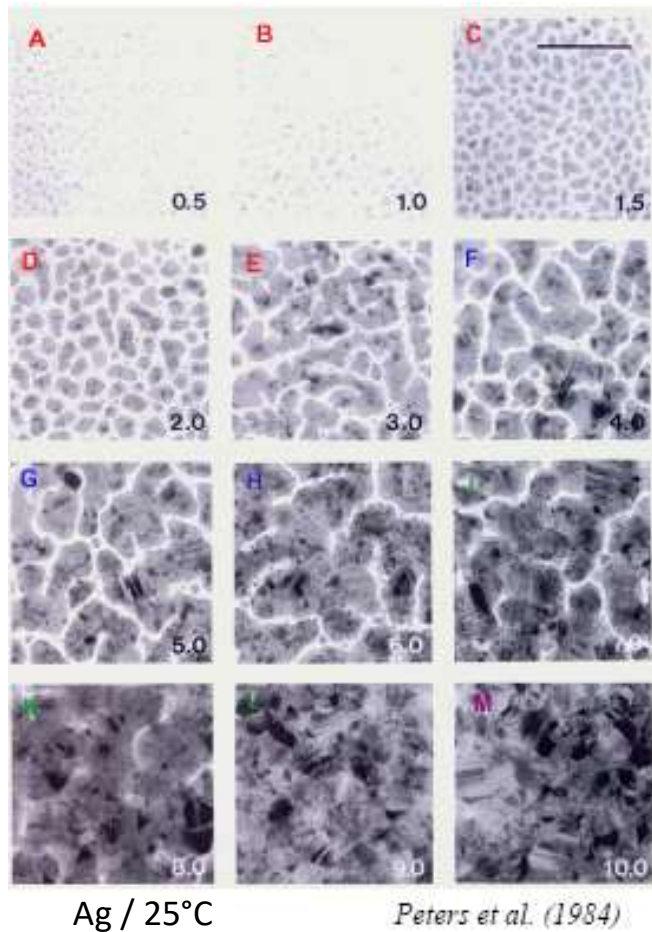
- Améliorer le vide
- Minimiser la taille des grains
- Éviter l'échauffement

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.





Croissance des grains

Coalescence

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)

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)

...

Platine rotative planétaire pour échantillons avec surface irrégulière

Platine multi-échantillons

Tiroir avec platine rotative et inclinable



Le but recherché est 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

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)

- Au avec Ar : $K = 0.17$ - Au avec air : $K = 0.07$

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

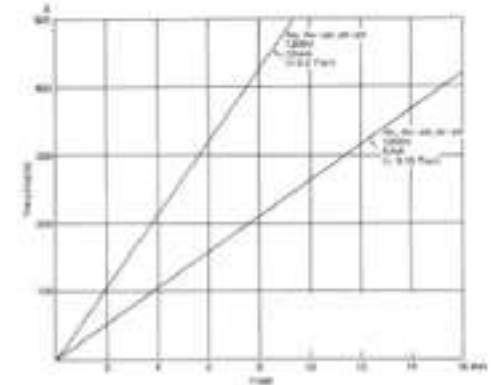
Pulvérisation :

➤ $x = 10^{-4} \cdot M / 4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot d^2$

➤ x : épaisseur en μm

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

Exemple de courbe



Quartz oscillant :

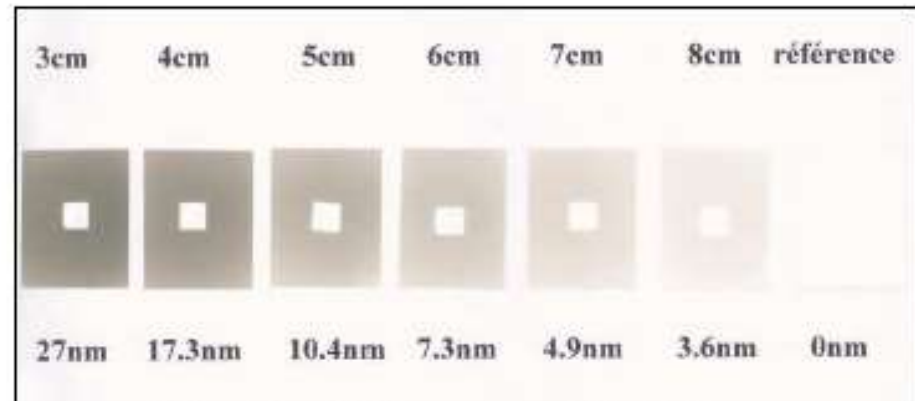
- Détermination de l'épaisseur de la couche basée sur la variation de la fréquence d'oscillation du cristal
 - Changement de fréquence dépend de la densité du matériau (étalonnage)
- ⇒ Mesure indirecte de la détermination de l'épaisseur de la couche



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).

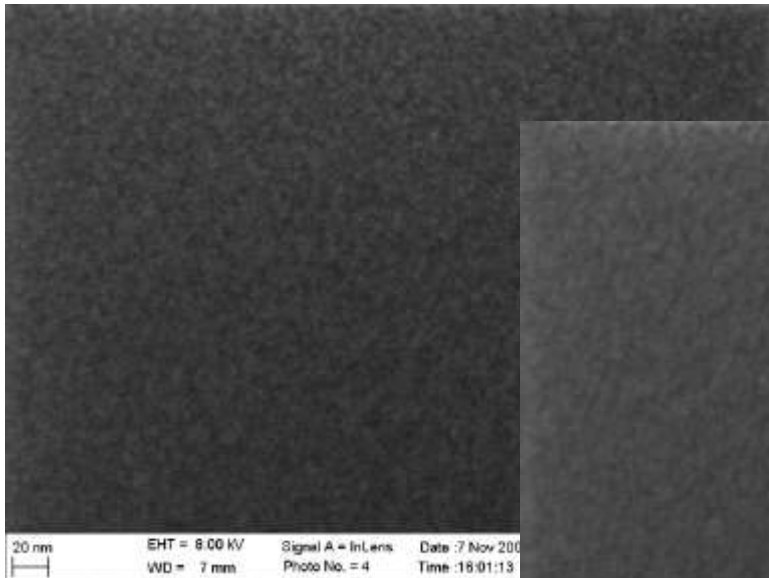
⇒ Détermination rapide



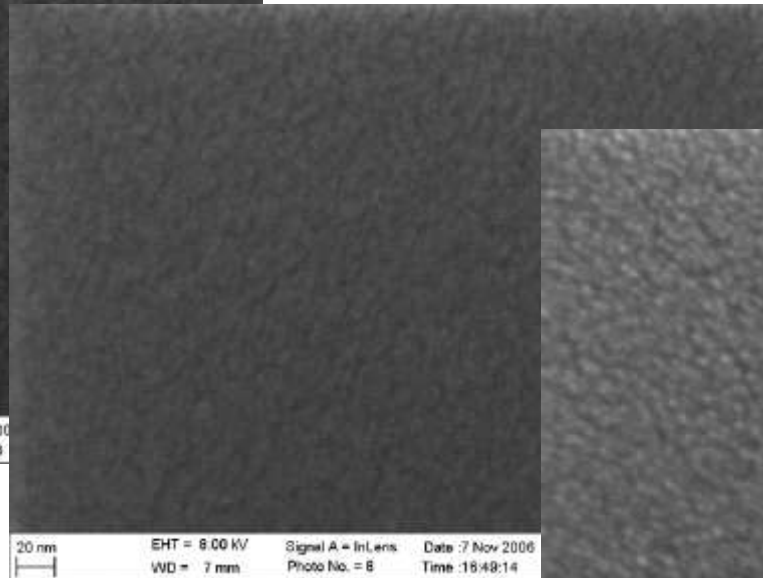
Colorimètre CMTC – tresse simple de Carbone

Pulvérisation cathodique
Pt sur Mica

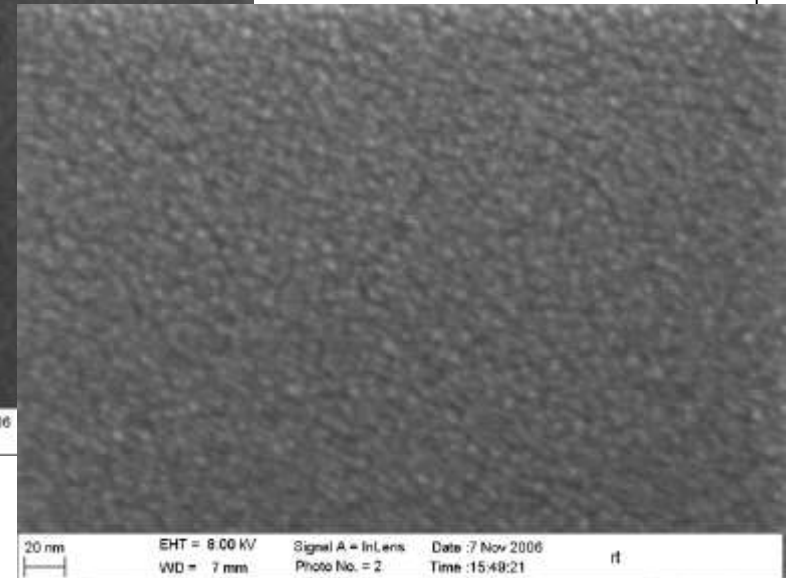
Barre d'échelle 20 nm
HT = 8 kV



15 sec.



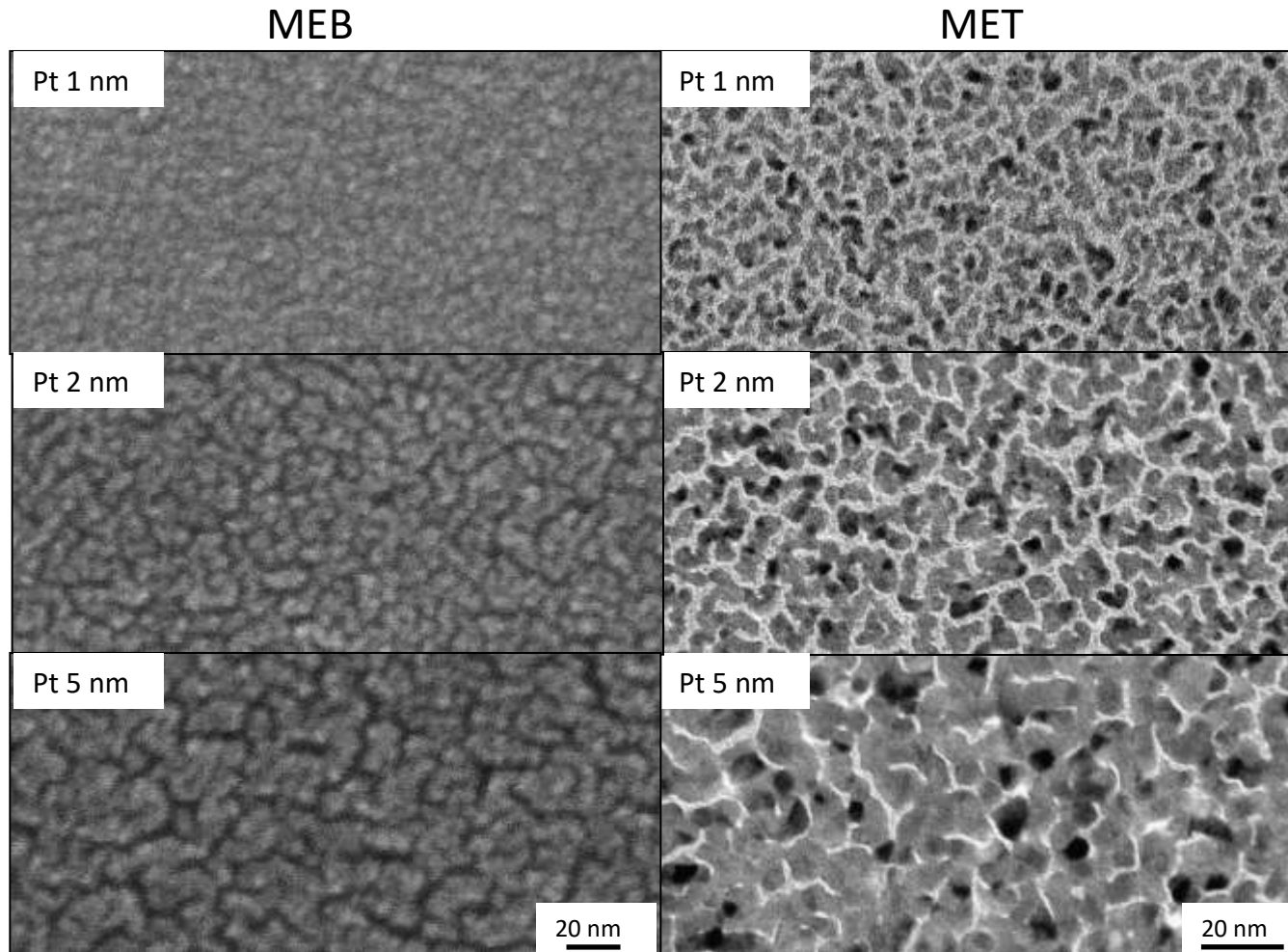
20 sec.



35 sec.

Images S. Borensztain

Pulvérisation cathodique de Pt sur film de carbone

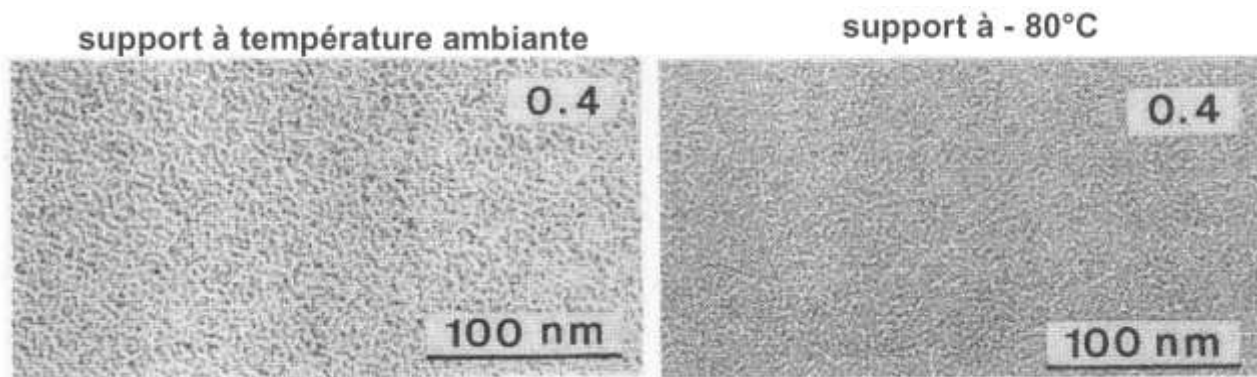


Images F. Brisset

Pulvérisation cathodique de Pt

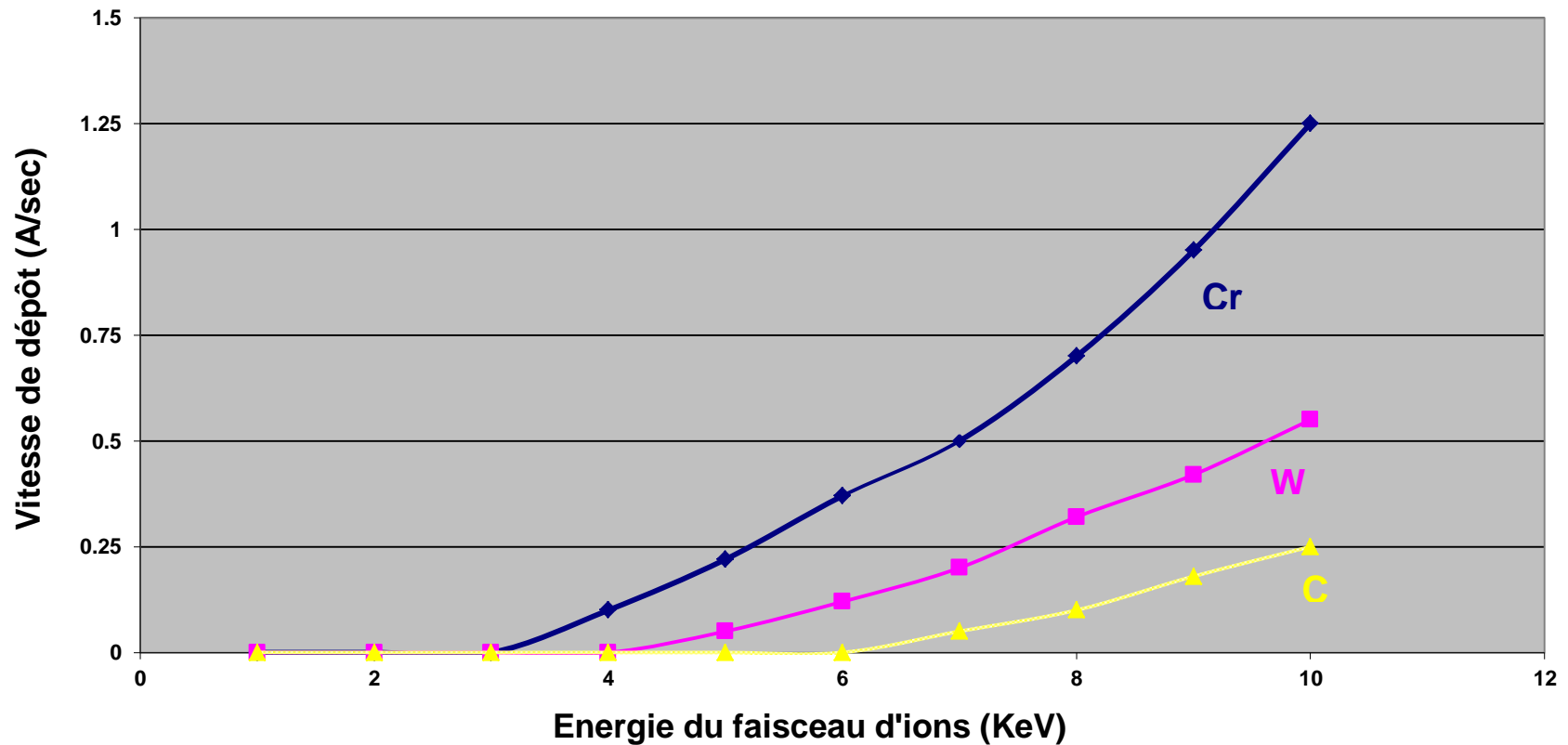
Déplacement des atomes du métal déposés dépendent de la température de la surface de l'échantillon.

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



Pulvérisation ionique de différents matériaux

Vitesse de dépôt en fonction du matériaux



Observations :
W-MEB / MEB FEG

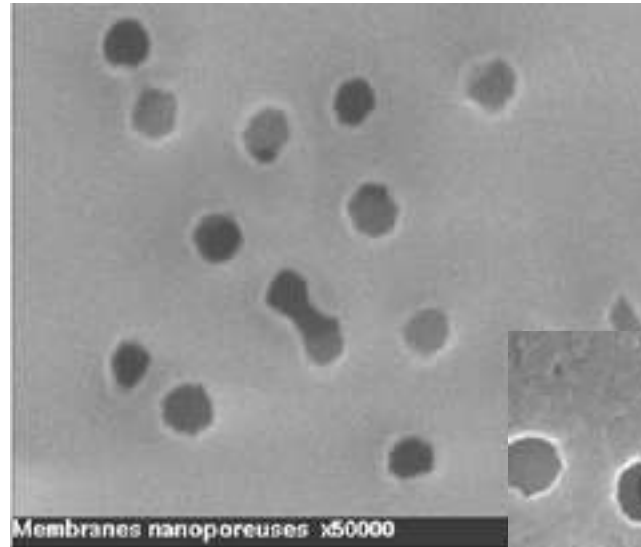
Substrat : membrane
nanoporeuse

Dépôt de carbone

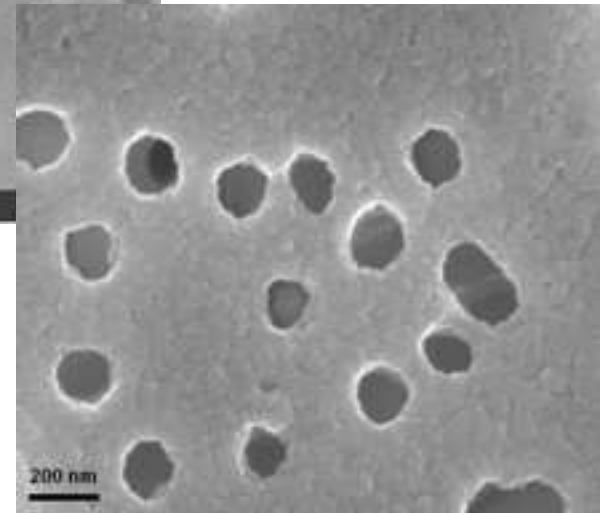
Image SE

G = x50k

Épaisseur = 20 nm



W-MEB



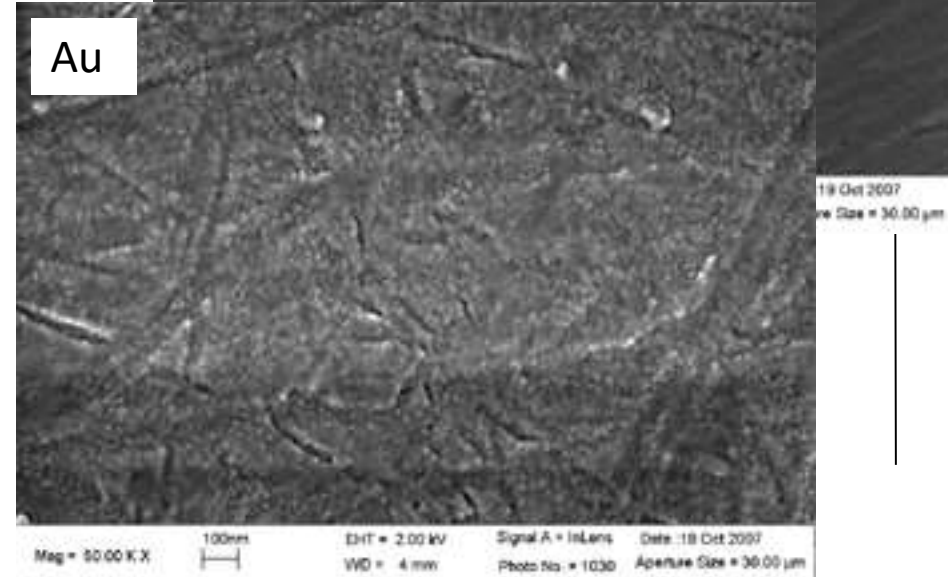
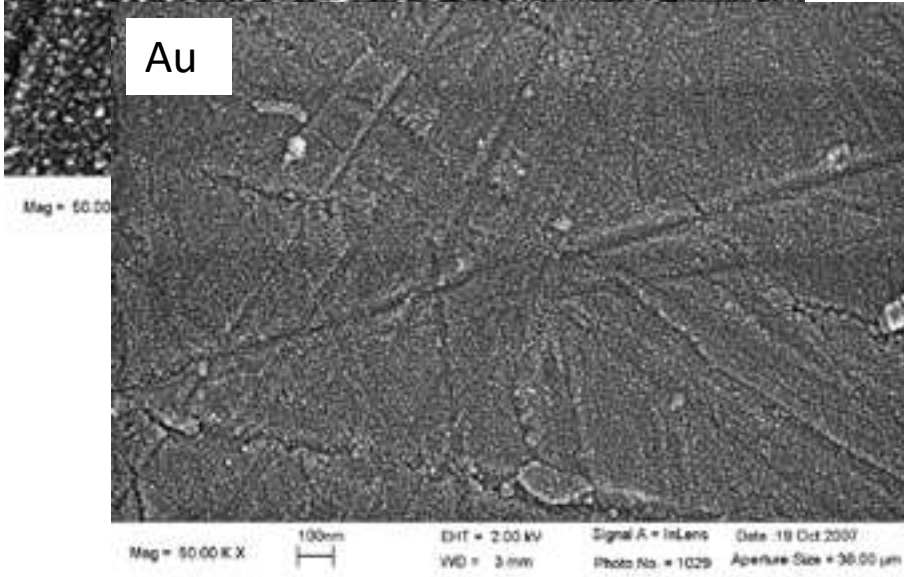
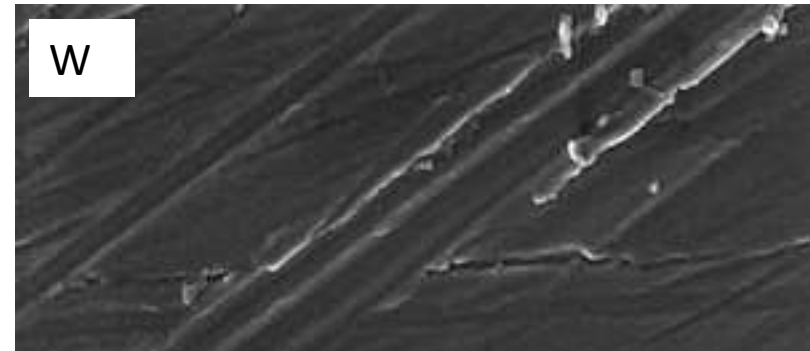
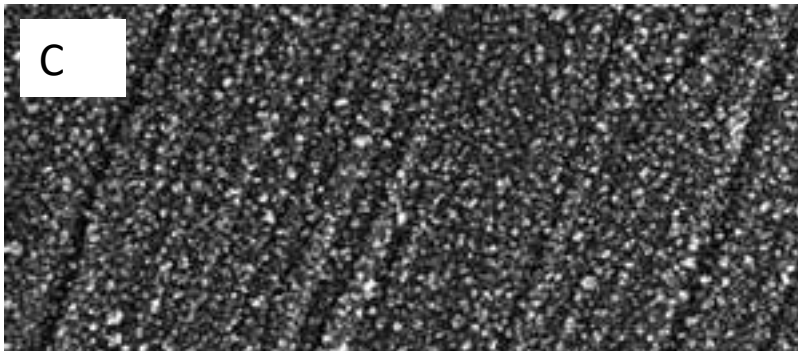
MEB FEG

Images F. Roussel-Dherbey

Évaporation vide primaire

G = x50k – HT = 2kV

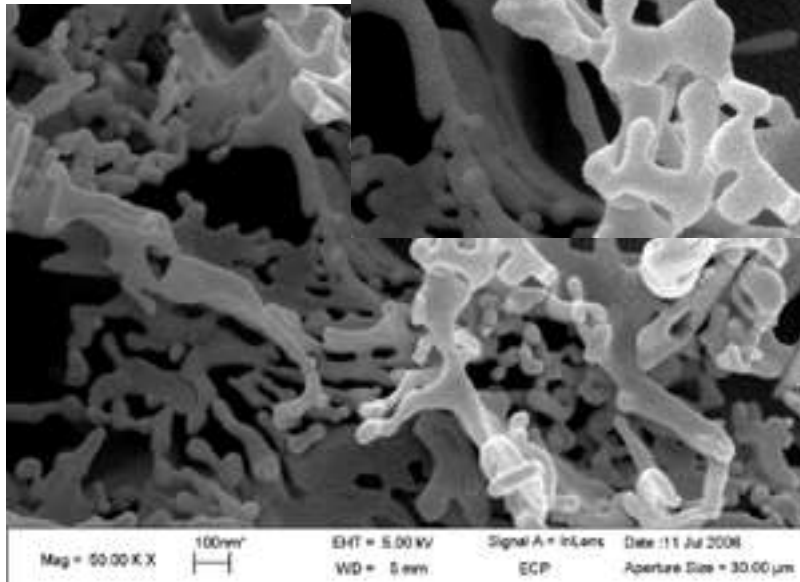
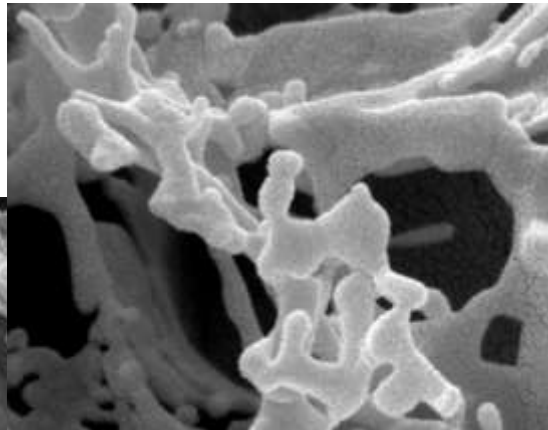
Pulvérisation ionique
Vide secondaire



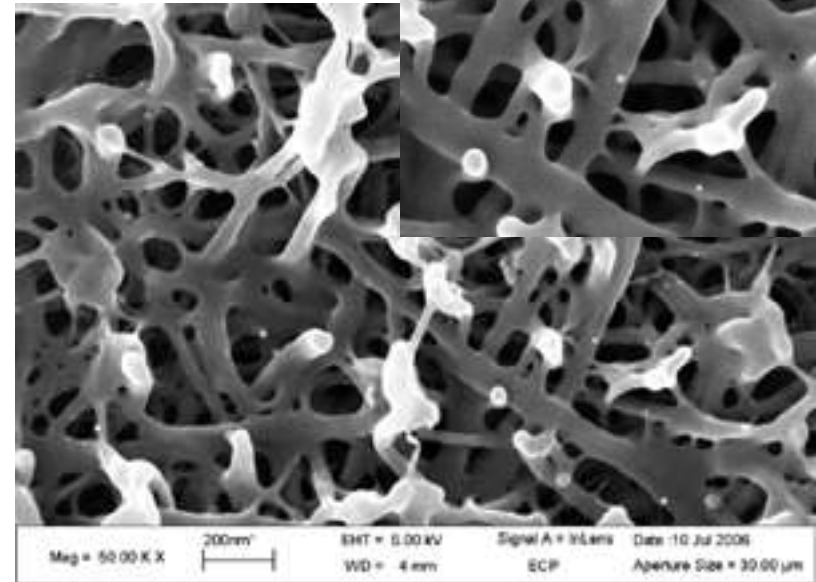
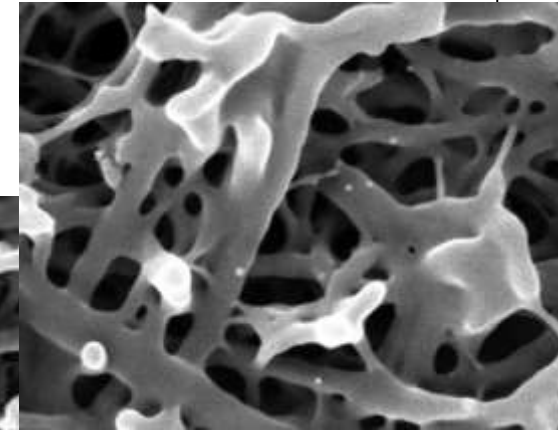
Images F. Garnier

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



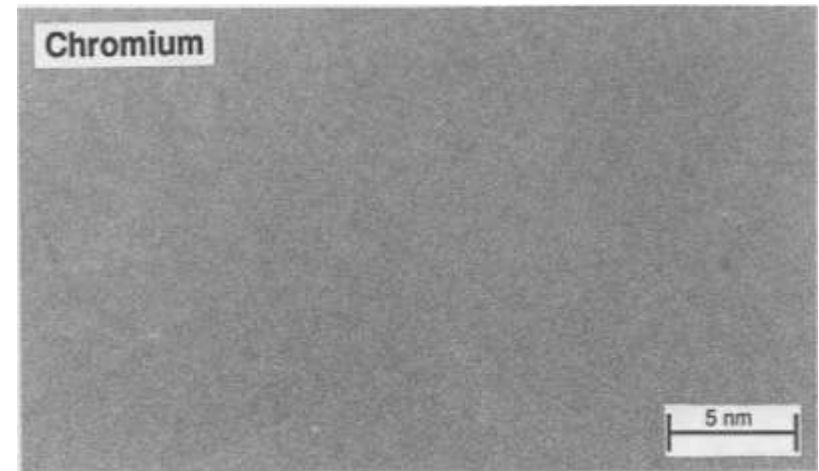
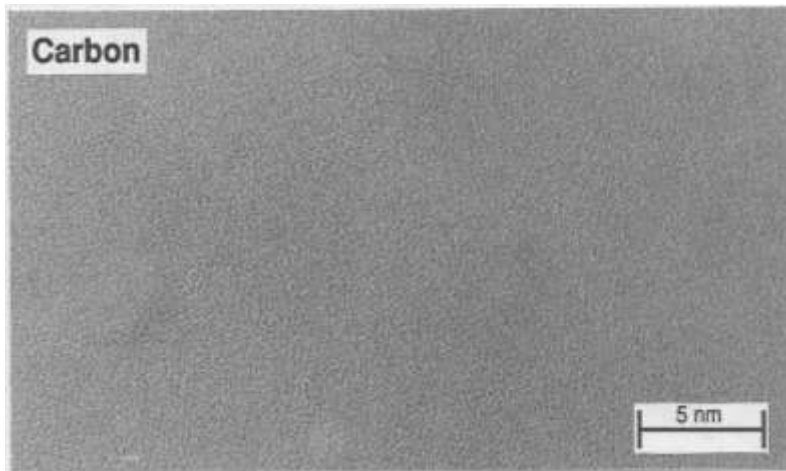
Pulvérisation ionique W



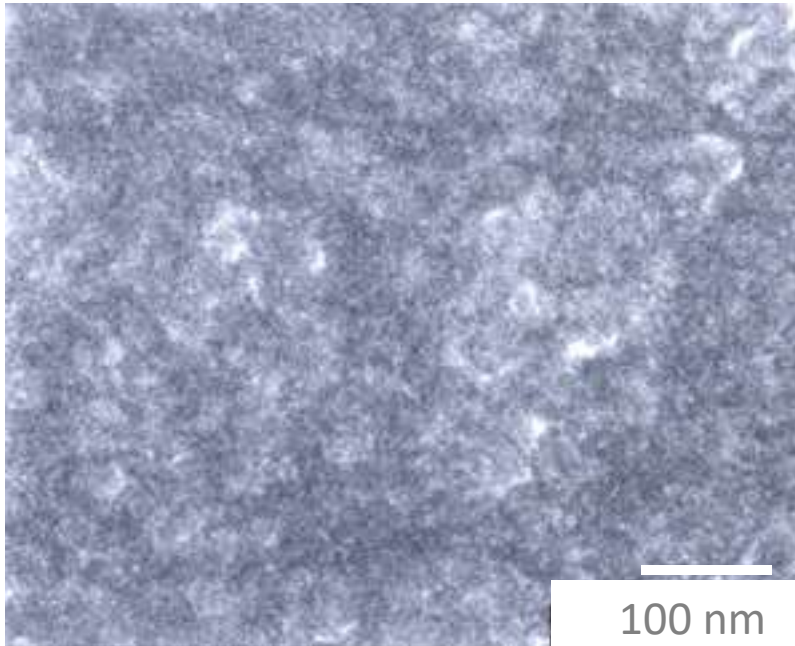
Images F. Garnier

Effet relatif à la nature du dépôt

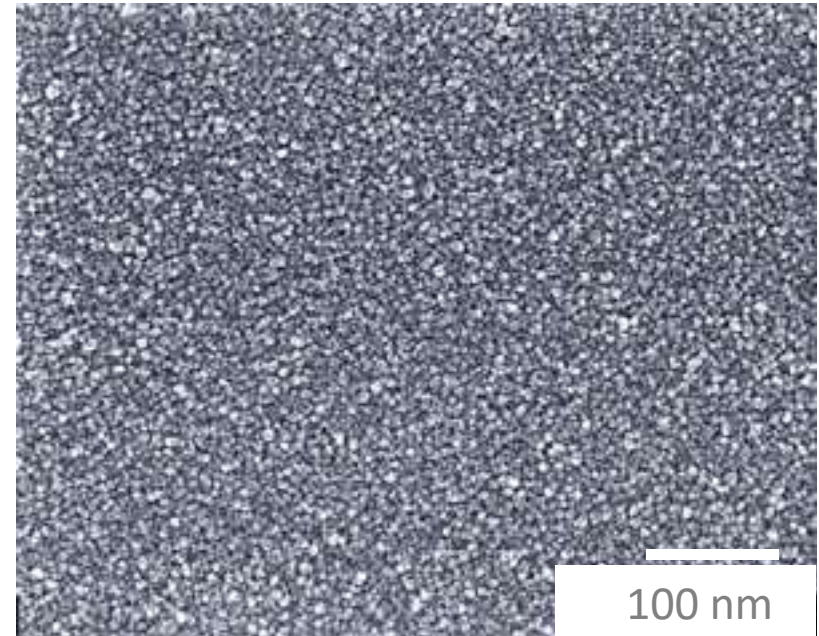
Images MET de dépôt de C et de Cr



Effet relatif au pulvérisateur

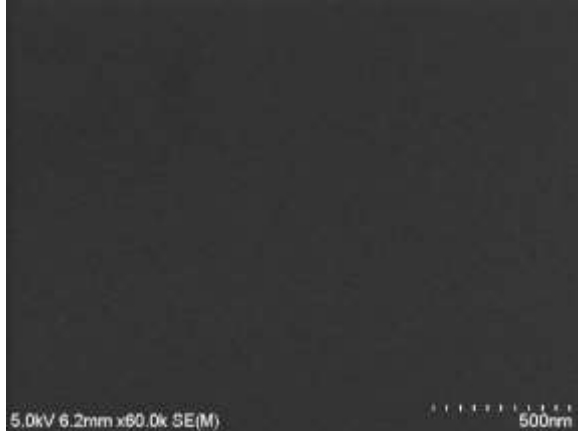


Pulvérisation Ionique
Le dépôt de Cr deposition est
sub-nanométrique et amorphe

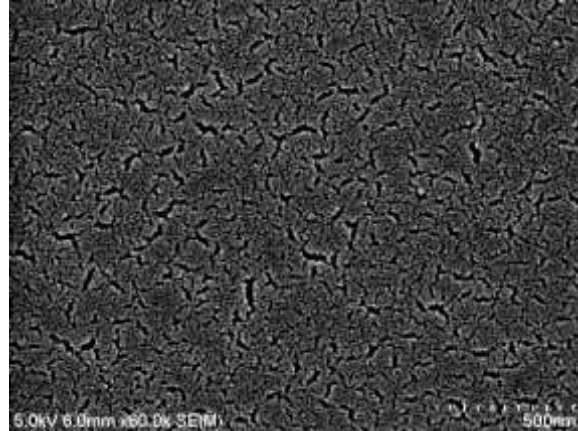


Pulvérisation Magneton
Comparativement, le dépôt de Cr
deposition n'est pas
sub-nanométrique ni amorphe

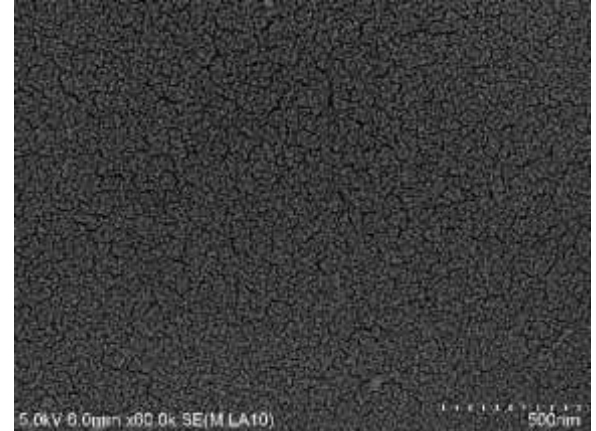
Wafer Si G = x60000 – HT = 5kV



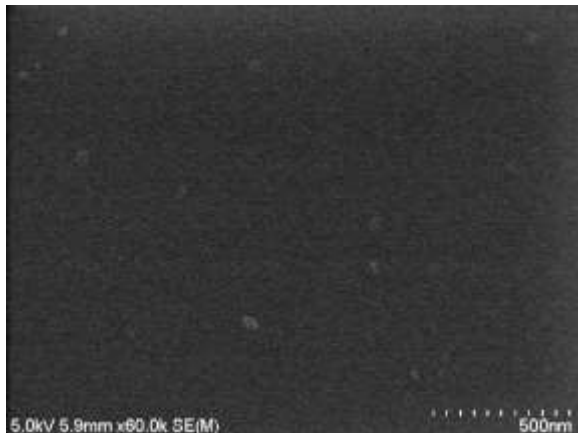
Pas de dépôt



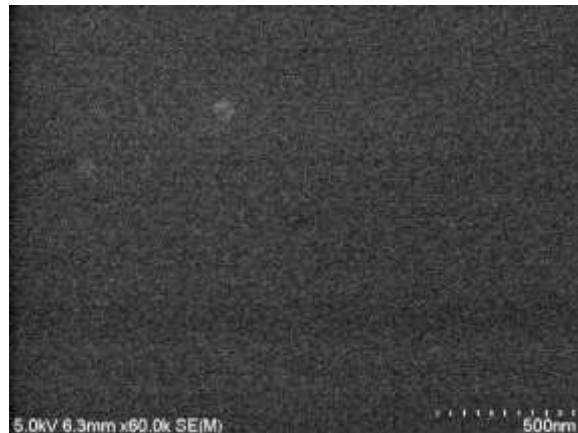
Au



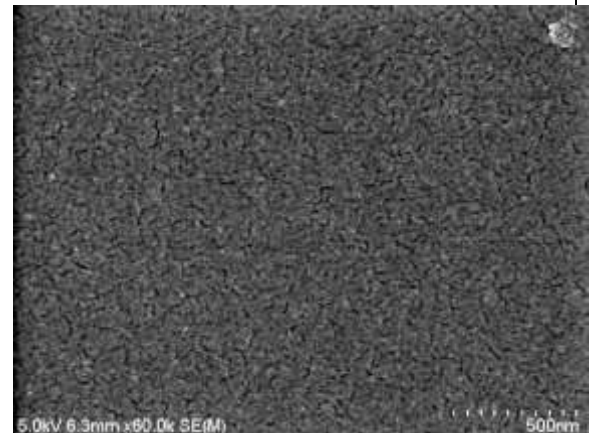
Au / Pd – P.C. magnetron



Ir – P.C. magnetron



Cr – P. ionique



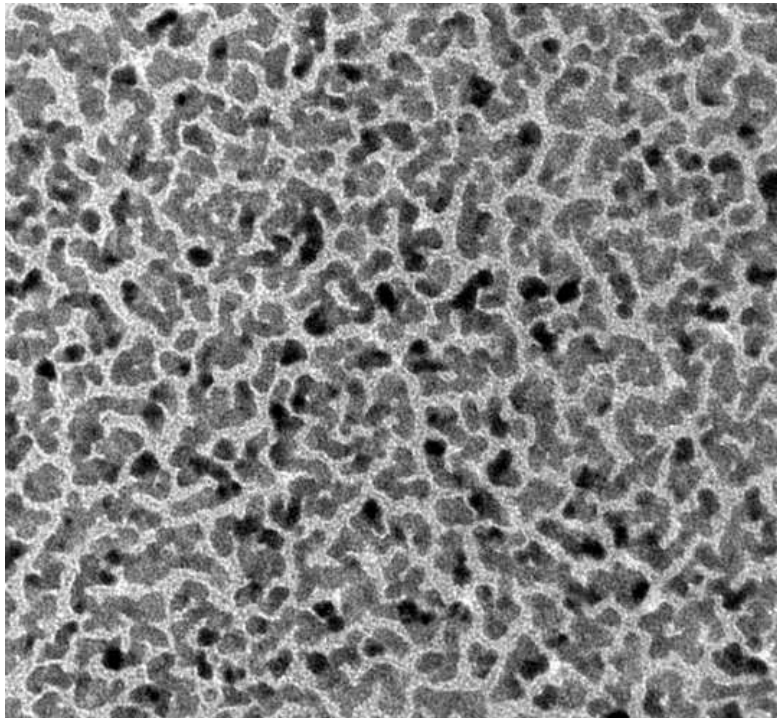
Au / Pd – P. ionique

Images S. Enouz

Pulvérisation cathodique

MED 020, 1 nm Pt, 25°C

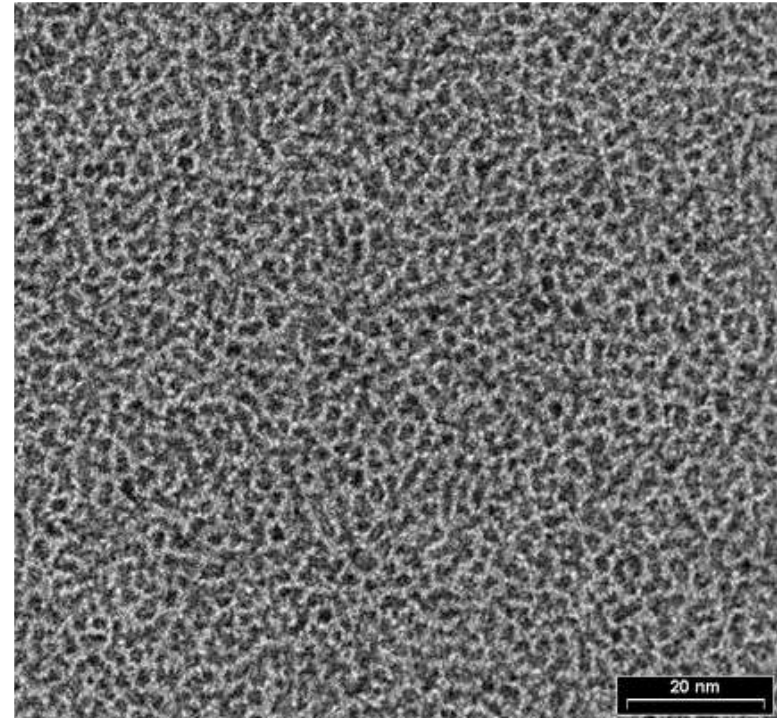
Ar $4 \cdot 10^{-2}$ mbar



Canon à électrons

BAF 060, 1 nm Pt, 90°, 25°C

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



Images F. Brisset

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
- la nature du matériau déposé
- ...

FIN

Merci de votre attention

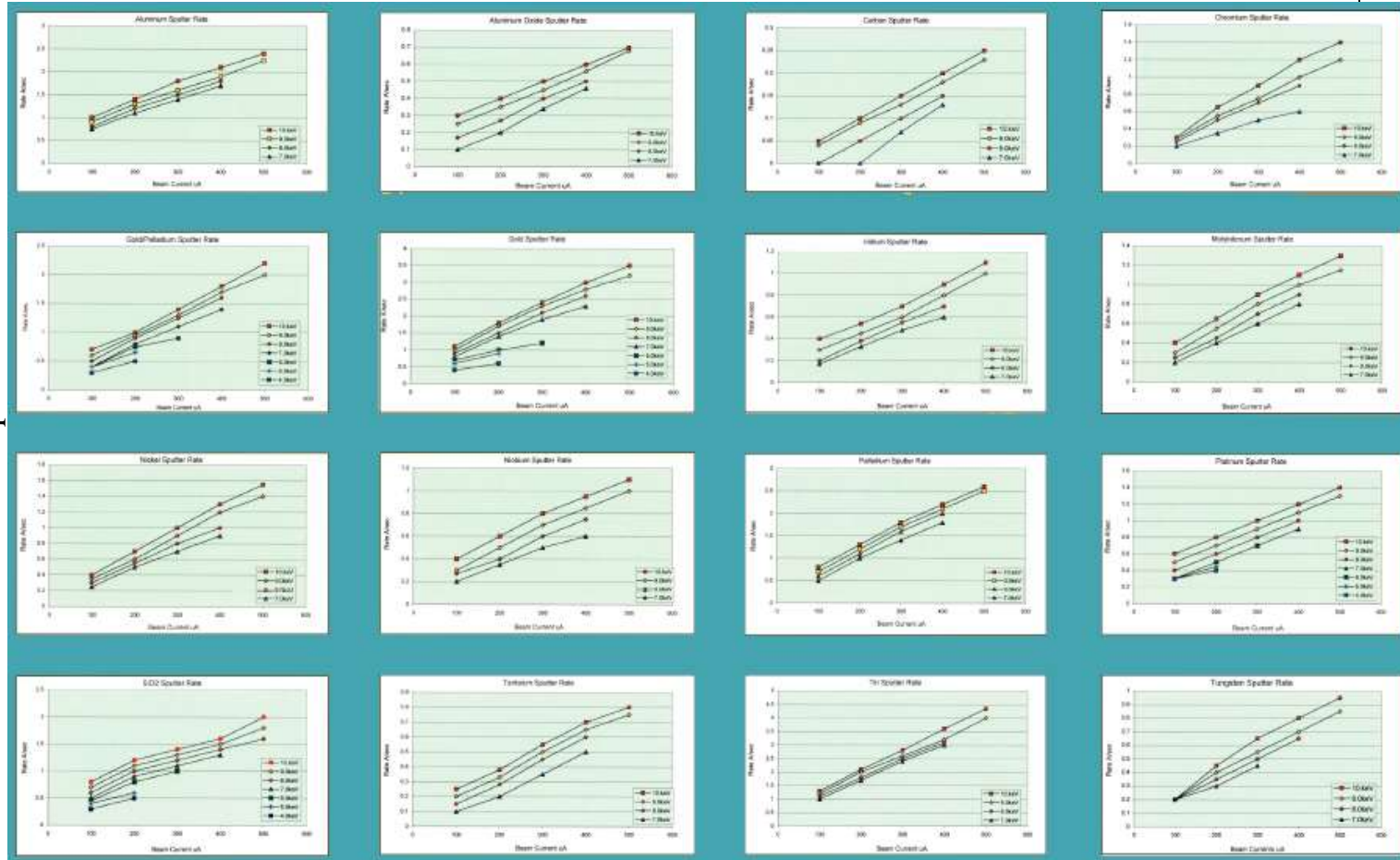


Pulvérisation ionique

Différentes tensions

Al
 Al_2O_3
 Carbone
 Chrome
 Or
 Au / Pd
 Palladium
 Iridium
 Molybdène
 Nickel
 Niobium
 Platine
 SiO_2
 Tantale
 Etain
 Tungstène

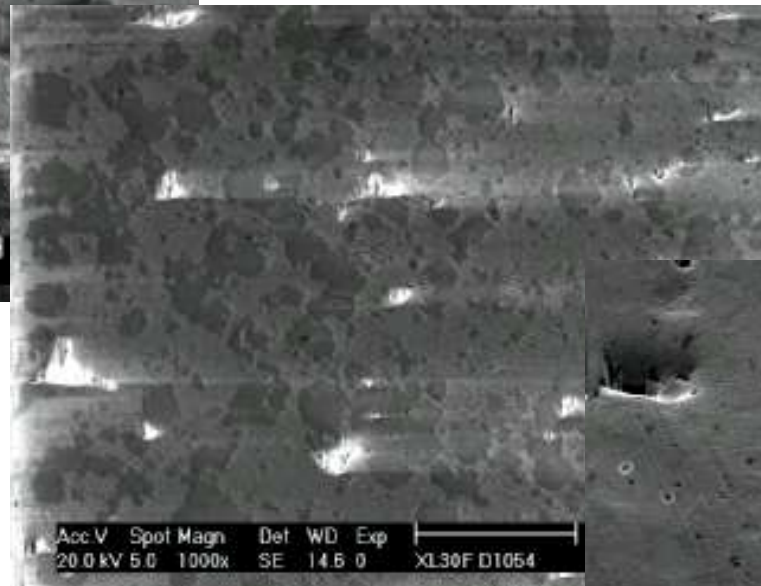
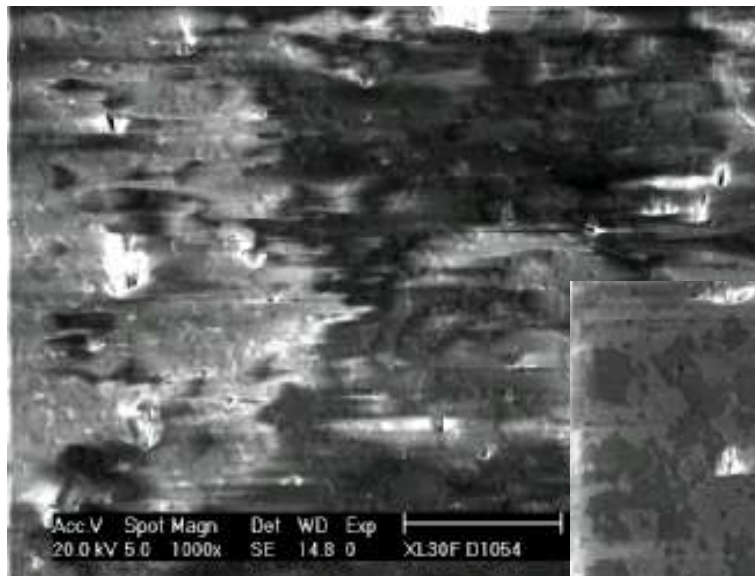
Vitesse de dépôt



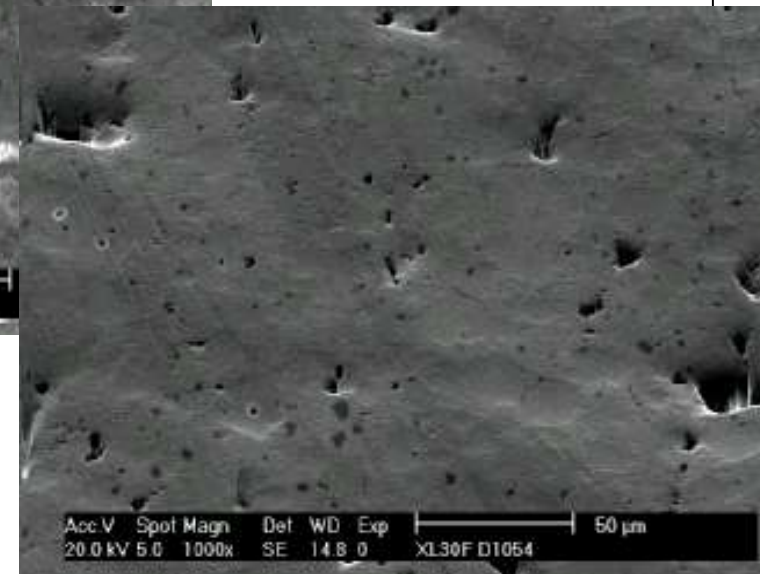
Courant de faisceau

Université Centrale de Floride

Images SE



ZrO₂



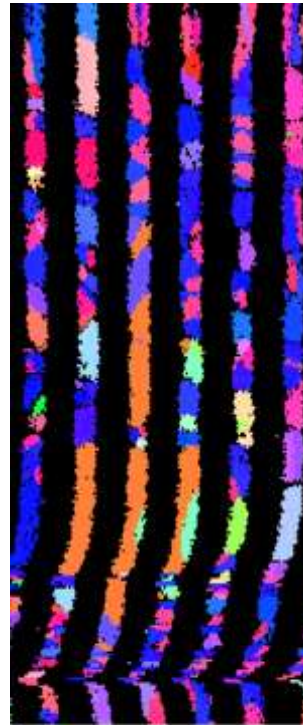
Images F. Brisset

Composants semi-conducteurs

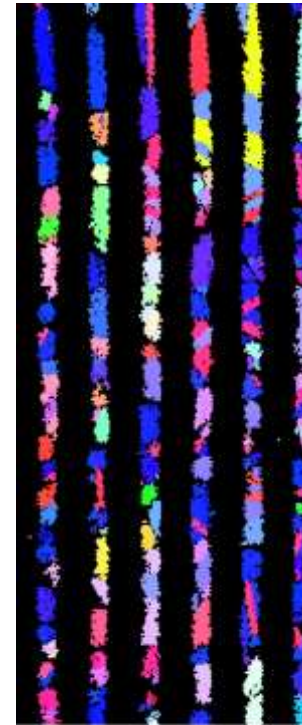
Dépôt ou pas de dépôt

Effet de l'épaisseur du dépôt

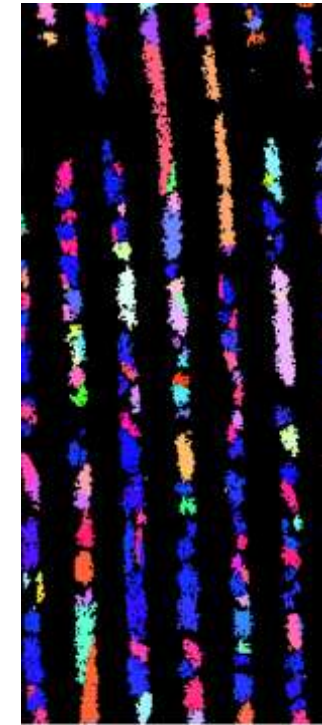
15kV/0.8 nA



1,50 μm = 30 steps



1,50 μm = 30 steps



1,50 μm = 30 steps

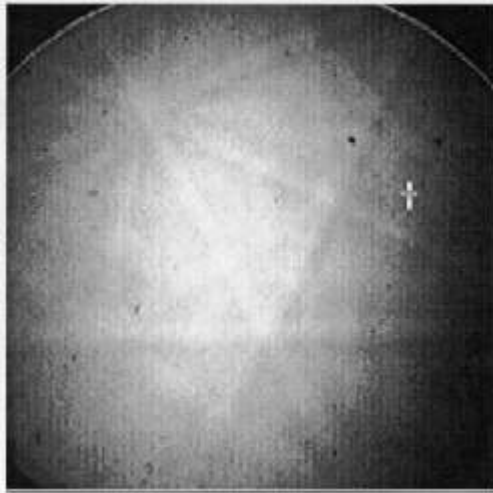
Images F. Brisset

ZrO₂

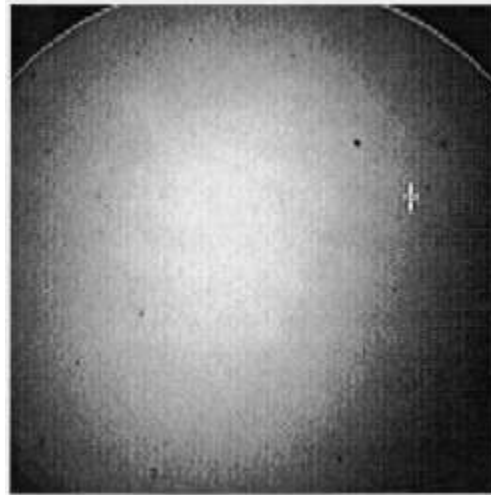
Nature du dépôt

Épaisseur du dépôt

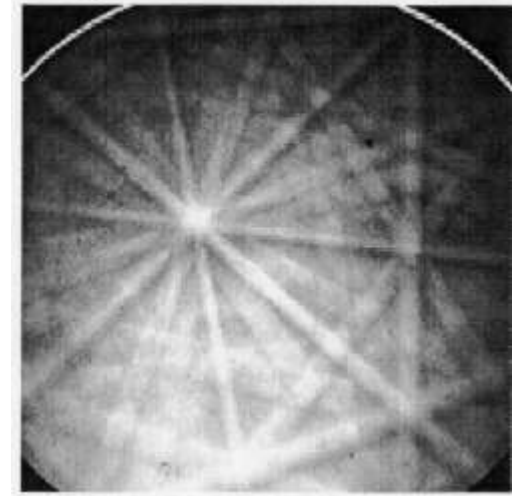
Dépôt 1 nm Au-Pd sur ZrO₂



Dépôt 7 nm Au-Pd sur ZrO₂



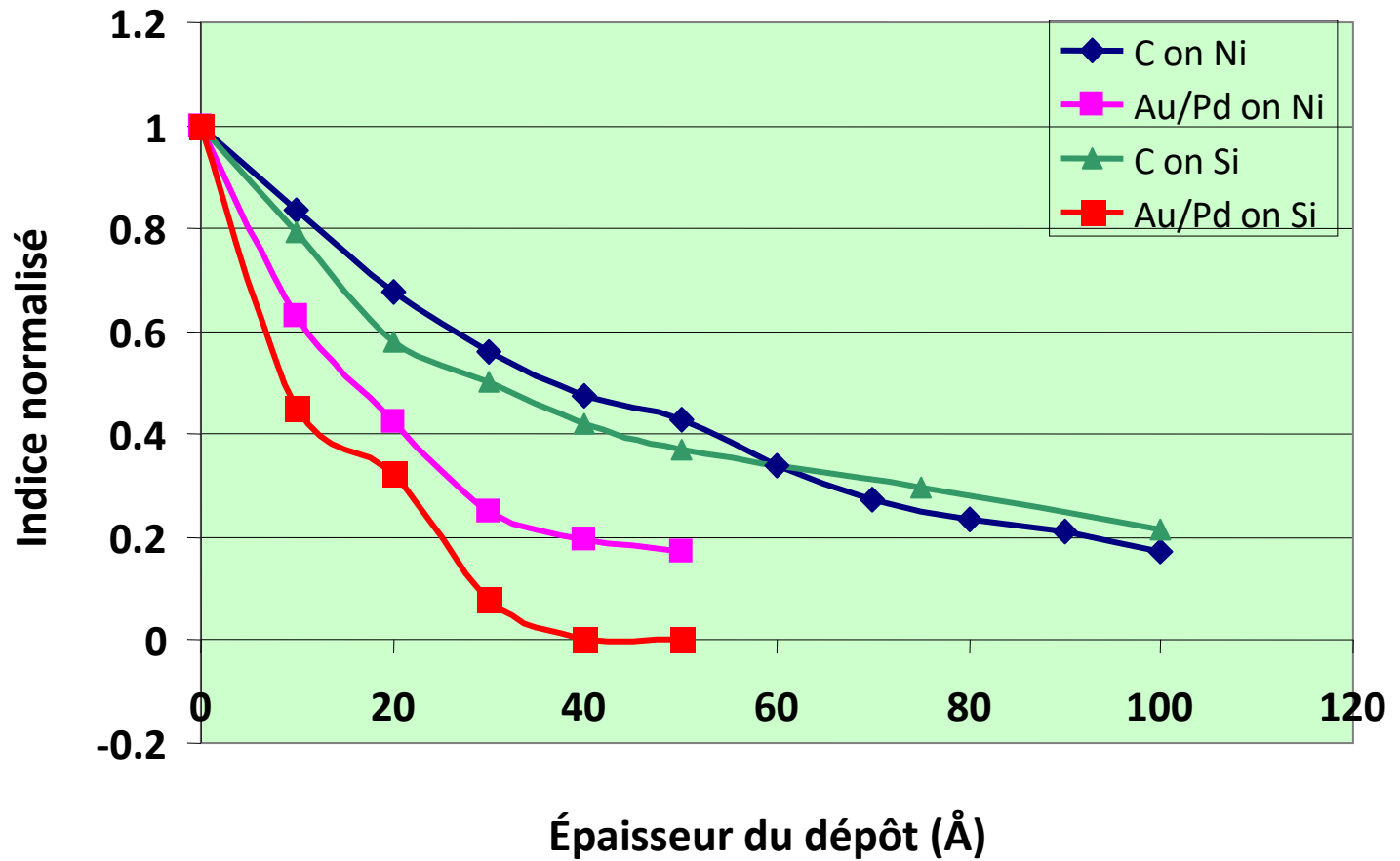
Dépôt 10 nm Carbone sur ZrO₂



Images D. Boivin 1999

Dépôt réalisé
sur du nickel
et du silicium

C meilleur



Pour différentes hautes tensions

Dépôt de
carbone

Indice
meilleur

