

# Observation directe du démouillage de couches minces métalliques par MEB à haute température



P. Jacquet<sup>1</sup>, **J. Lautru**<sup>2</sup>, R. Podor<sup>2</sup>,  
J. Teisseire<sup>1</sup>, I. Gozhyk<sup>1</sup>, J. Jupille<sup>1</sup>, R. Lazzari<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UMR 125 CNRS/**Saint-Gobain Recherche**, Aubervilliers, France

<sup>2</sup>**ICSM** UMR 5257 CEA/CNRS/ENSCM/Université Montpellier, Site de Marcoule, France

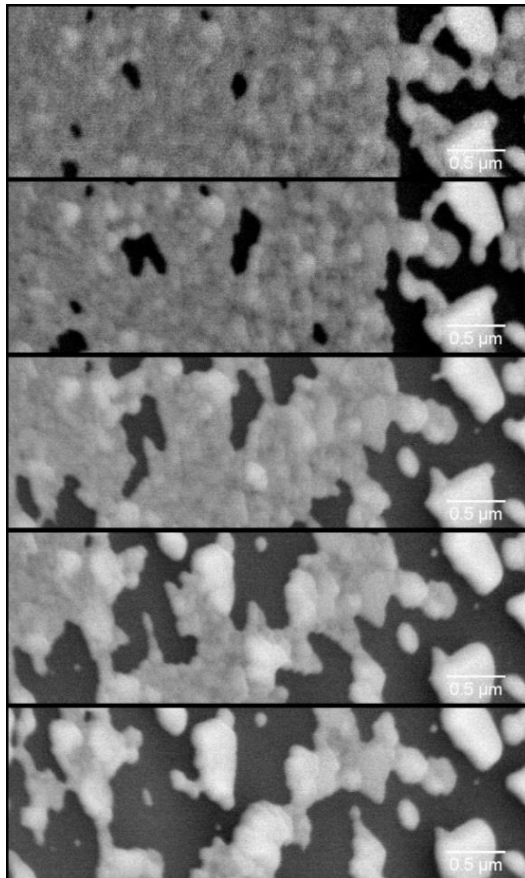
## Démouillage en phase liquide



## Démouillage d'une couche mince

- Définition : Processus spontané qui réduit l'aire de contact entre un solide et un film de mouillage.

## Démouillage en phase solide



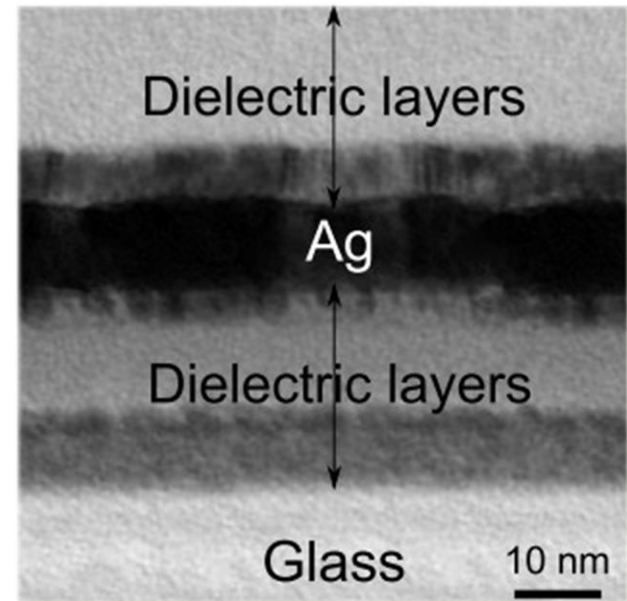
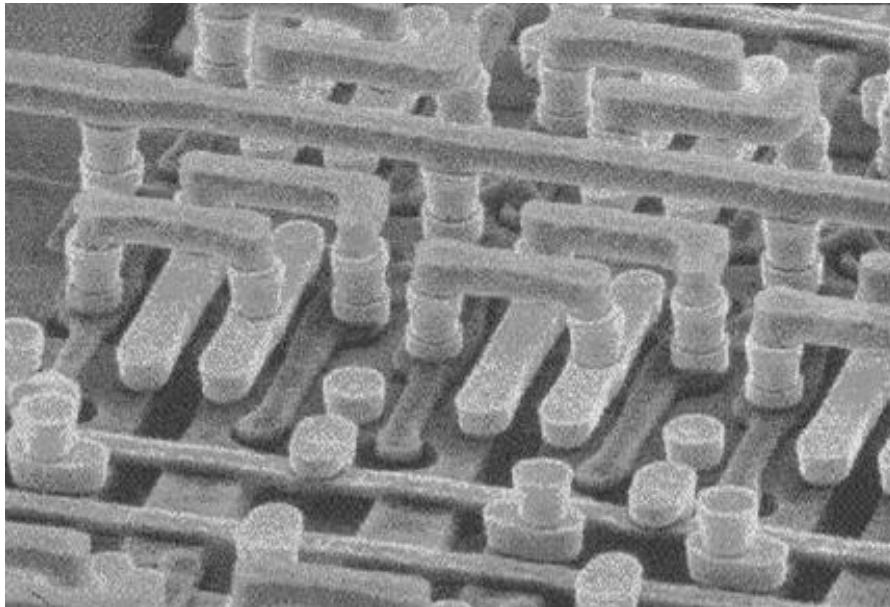
Films minces métalliques

$T^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C}_{\text{fusion}}$

→ Démouillage à l'état solide

Films minces métalliques sont dans de nombreuses applications :

- microélectronique (transistors, ...)
- magnétique
- optique (verre fonctionnalisé)
- etc....

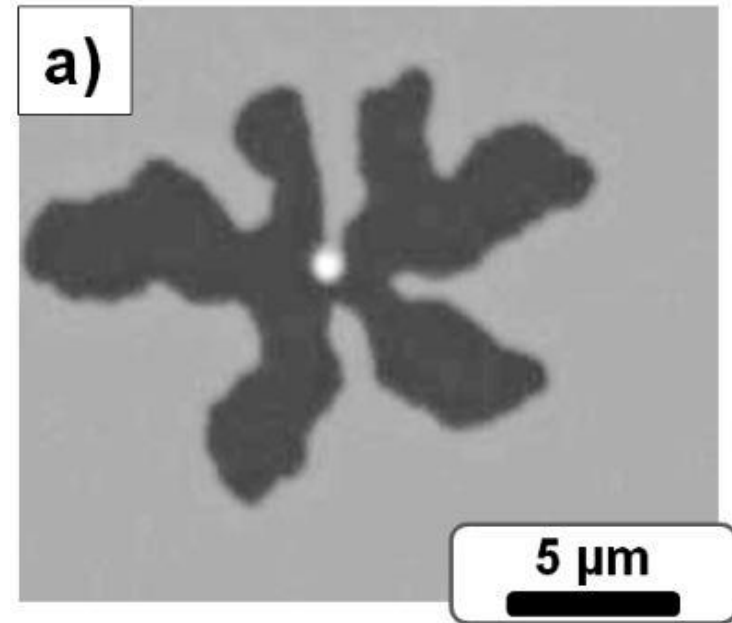


Le démouillage provoque :

- Apparition de trous, de buttes
- Induction de flou
- Perte des propriétés initiales

Démouillage subit

→ Prévenir les défauts



Produit Saint-Gobain, après un recuit

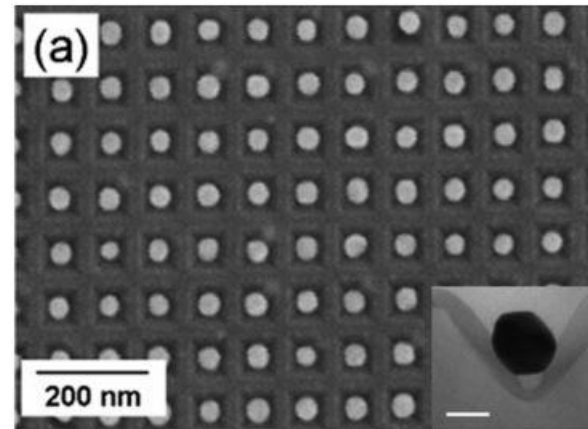
Démouillage contrôlé

→ Structures auto-assemblées (taille, morphologie, structure)

Domaine de la plasmonique



Coupe de Lycurgue,  
IV<sup>e</sup> siècle apr. J.-C.



Images MEB de particules métalliques organisées  
par Giermann et Thompson



## **L'étude du démouillage sur surface plane**

Etat de l'art

Présentation des moyens utilisés

Etude des observables

Etude de l'atmosphère

## **L'étude du démouillage sur surface texturée**

Etat de l'art

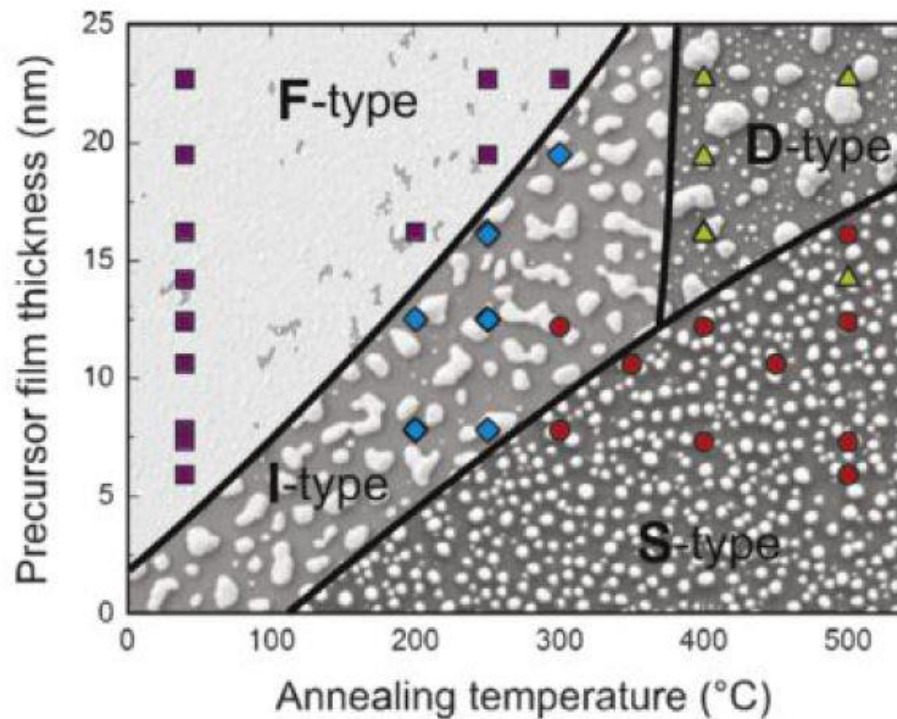
Evaluation des paramètres pertinents

## **Conclusions**

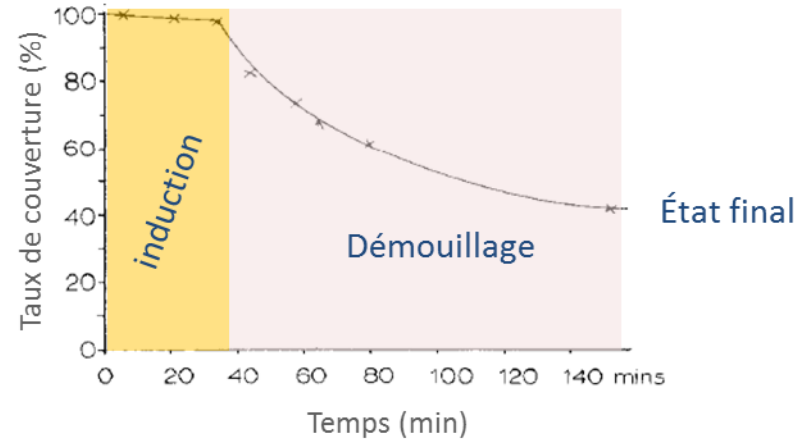
Paramètres influençant le démouillage :

- Température
- Epaisseur

Etude de Morawiec et al. (2013)



Étude de Presland *et al.* (1972)



Phases du démouillage :

→ Induction :

- structuration des grains
- croissance des grains (normale/anormale)

→ Propagation des trous : 3 modèles

- Propagation d'un bourrelet (Brandon et Bradshaw)
- Prise en compte de la courbure du front (Jiran et Thompson)
- Prise en compte des grains (Atiya *et al.* et Kosinova *et al.*)

} Phase liquide  
Phase polycristalline

A.E.B. Presland *et al.*, *Surface Science* 29 (1972)

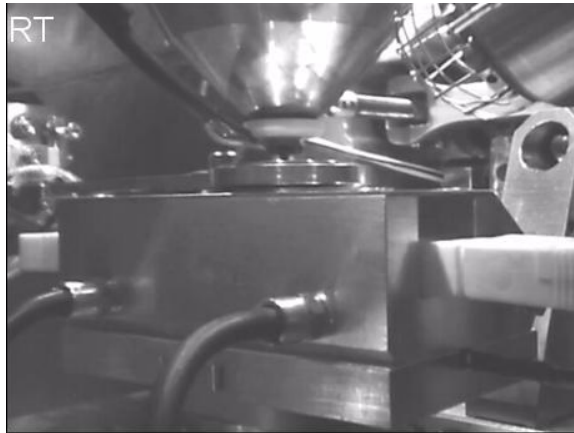
R. Brandon and F. J. Bradshaw, tech. rep., Royal Aircraft Establishment Farnborough (U.K.), 1966.

E. Jiran and C. Thompson, *Journal of Electronic Materials*, vol. 19, no. 11, pp. 1153–1160, 1990.

G. Atiya *et al.*, *Acta Materialia*, vol. 81, pp. 304–314, 2014.

A. Kosinova *et al.*, *Scripta Materialia*, vol. 82, pp. 33–36, 2014.

MEB environnemental

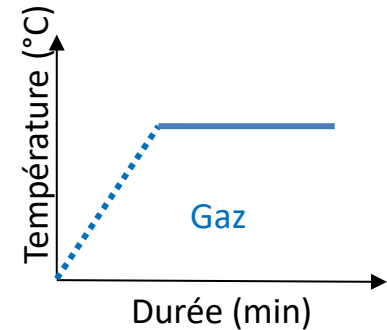


- Détecteur GSED HT
- Diaphragmes différentiels
  - $P = x00 \text{ Pa H}_2\text{O} / \text{O}_2 / \text{air} / \text{vide}$

- Platine chauffante
  - $T = 100\text{-}600^\circ\text{C}$

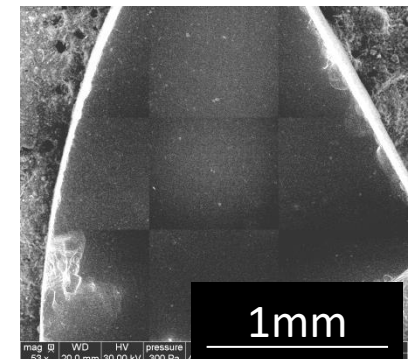
- $G = 250\text{X}$  à  $20000\text{X}$

- Choix des paramètres de faisceau  
Eviter l'effet du faisceau

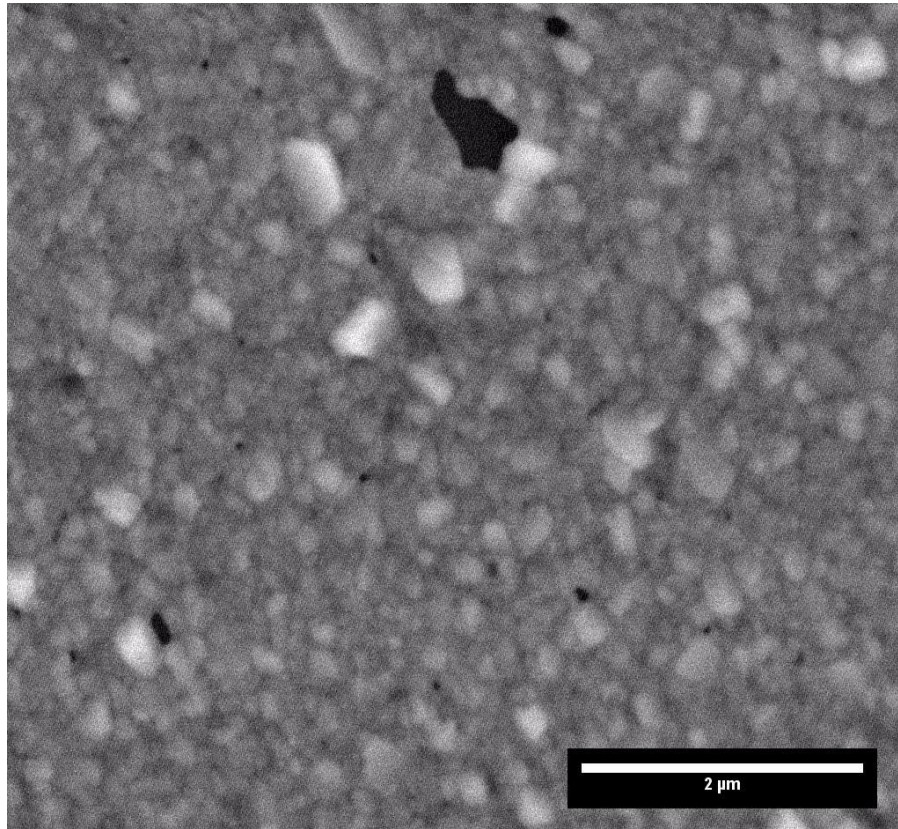


Echantillons :

Substrat de Si avec oxyde natif  
Couche d'argent (15-80nm) par sputtering



- 40nm Ag      - T=325°C      - G: X20k  
- P(O<sub>2</sub>)=400Pa      - V : X40



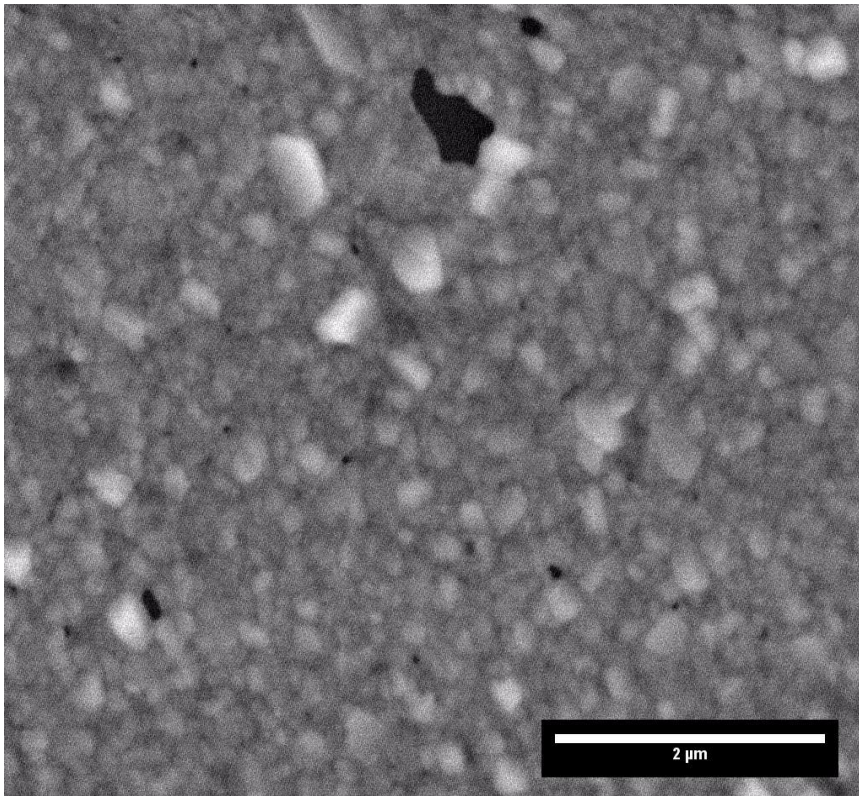
Éléments observables :

- trous , îlots
- surface découverte
- grains (taille, forme)
- etc...

Analyse d'image

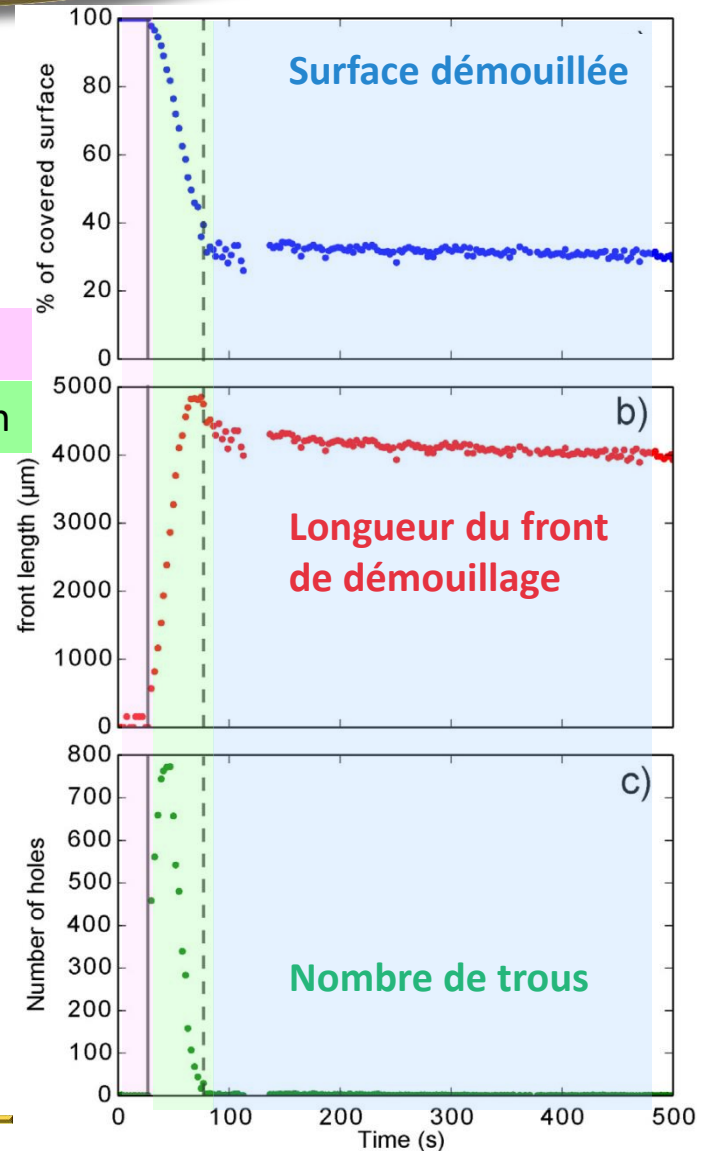
- Alignement
- Segmentation
- Traitement automatisé

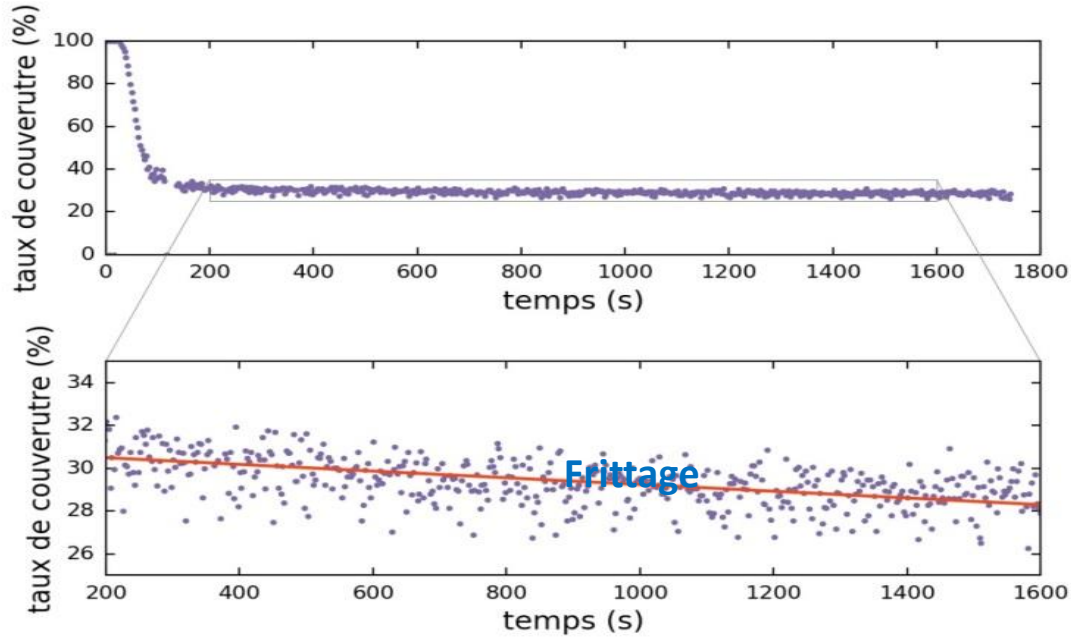
- Observation directe à fort grandissement du processus de démouillage



Induction  
Propagation

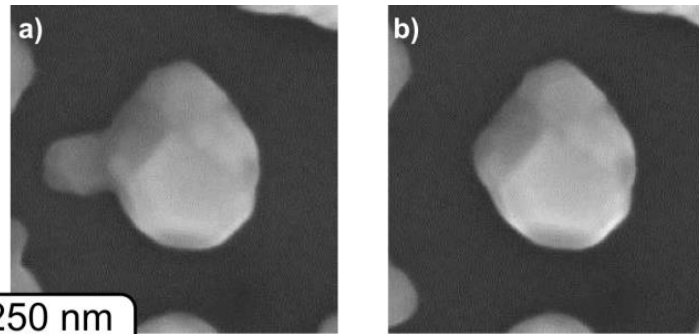
- Analyse d'images = Détermination de l'évolution de paramètres caractéristiques du démouillage

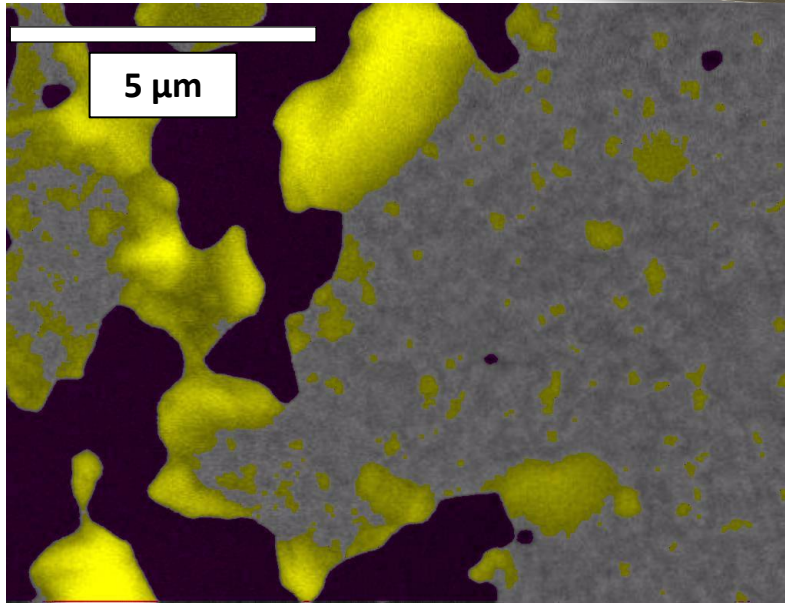




## Un troisième régime : le frittage

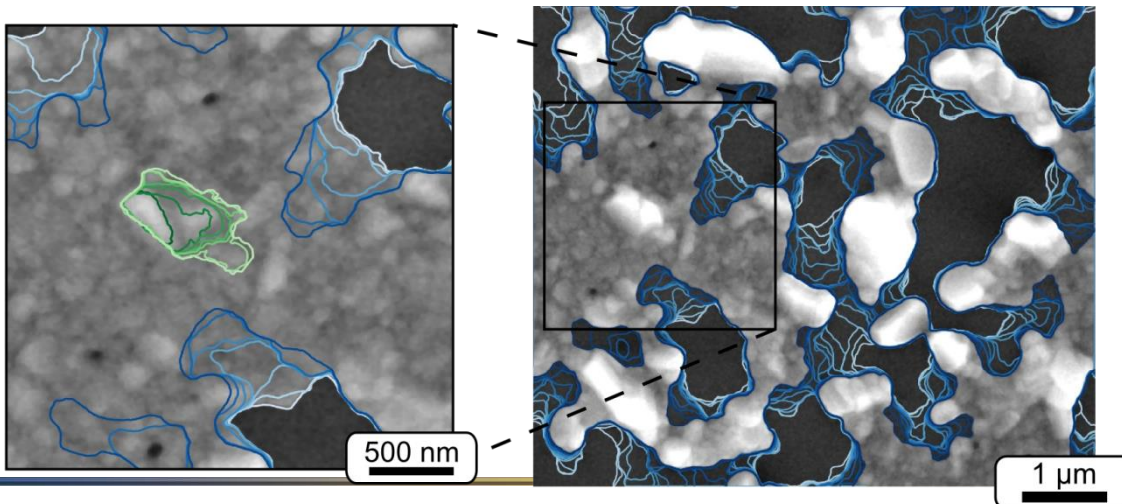
Echelle de temps plus longue  
Agglomération finale des  
particules

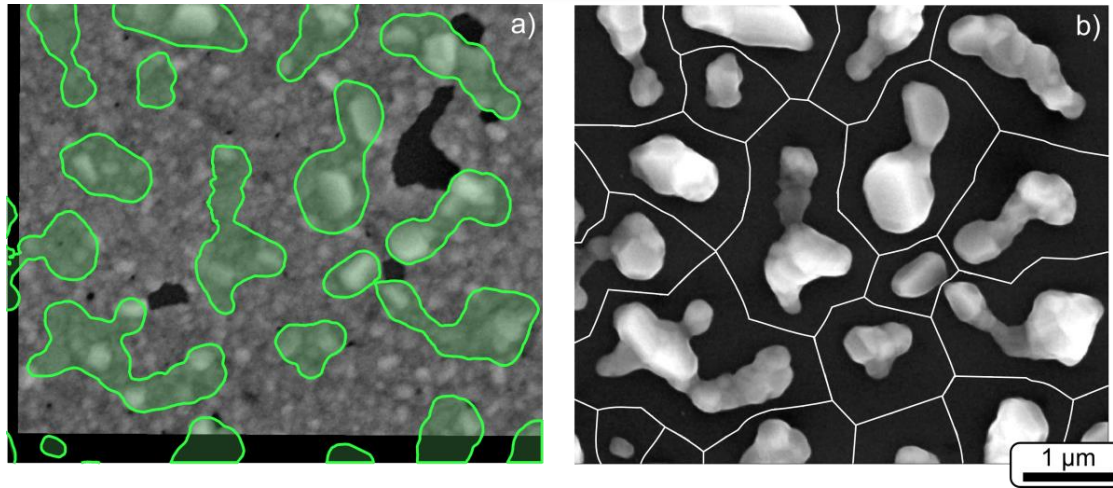




## Confrontation aux modèles

- Absence de bourrelet
- Pas d'influence de la courbure du front
- ➔ Importance de prendre en compte la polycristallinité des films





## → Spécificité de certains grains

- Croissance anormale
- Donnent naissance aux particules
- Présents dès la fin de l'induction

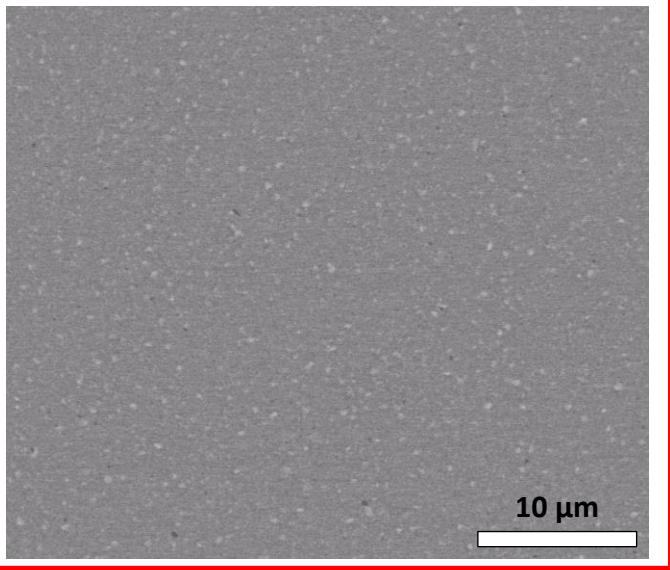
Sous oxygène :

le démouillage est piloté par certains grains spécifiques

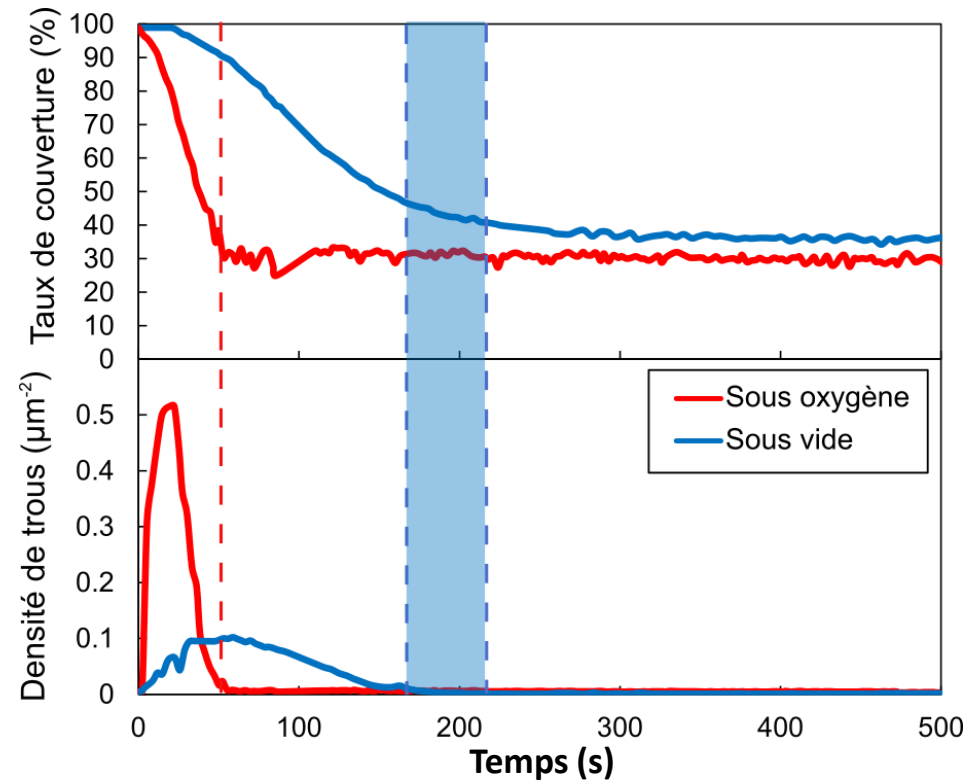
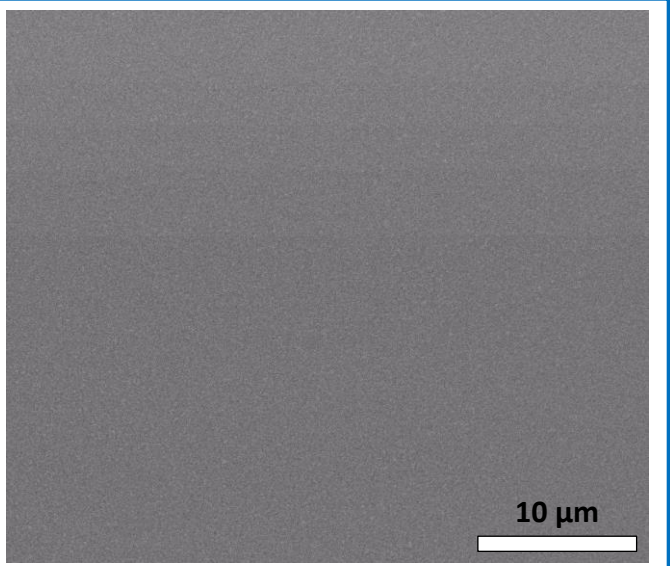
## ➤ Effet de l'atmosphère

- Différence de morphologie
- Sous vide → ralentissement de la cinétique
- diminution de la densité de trous

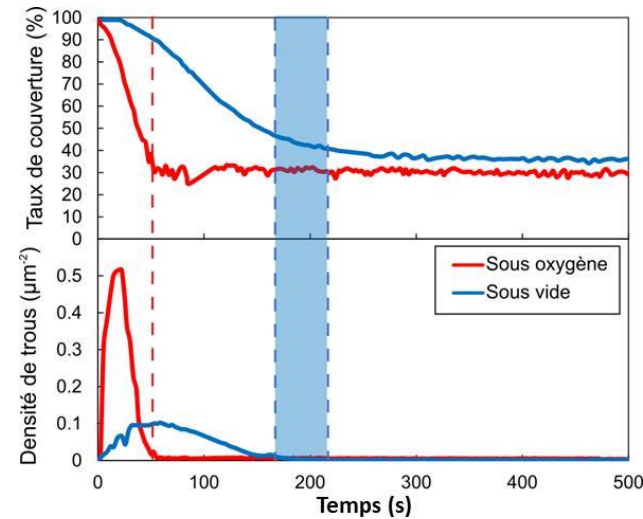
40 nm Ag, 390°C, 400 Pa O<sub>2</sub>



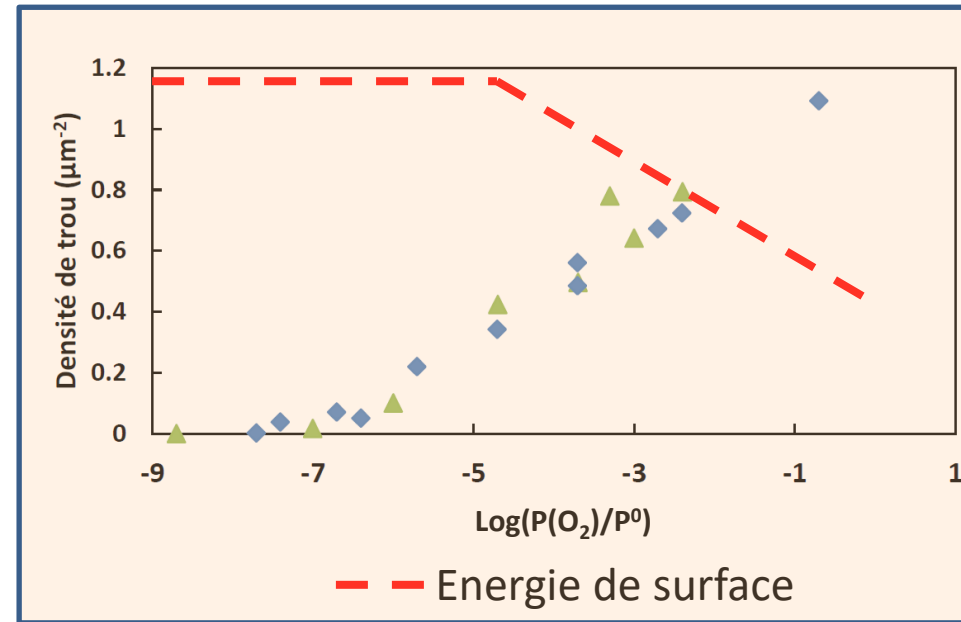
40 nm Ag, 390°C, vide



# Compréhension du démouillage



Densité max. de trous en fonction du  $\text{Log}(P(\text{O}_2))$



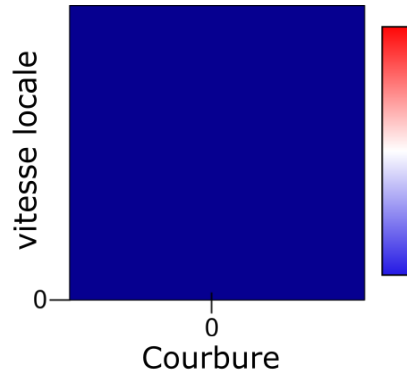
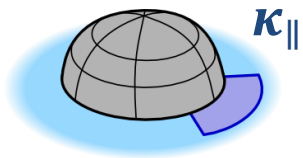
→ L'oxygène influence le démouillage



Diminution de l'énergie de surface  
Augmentation de la diffusion de surface

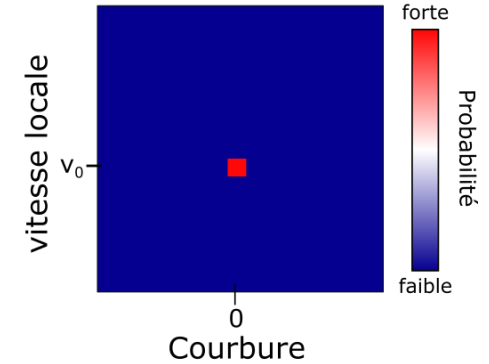
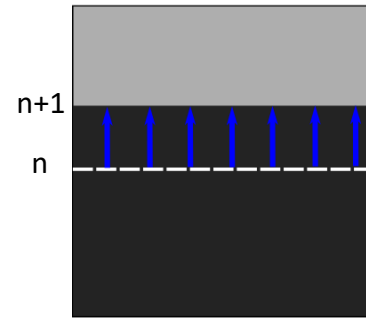
## ➤ Effet de la courbure

- Représentation



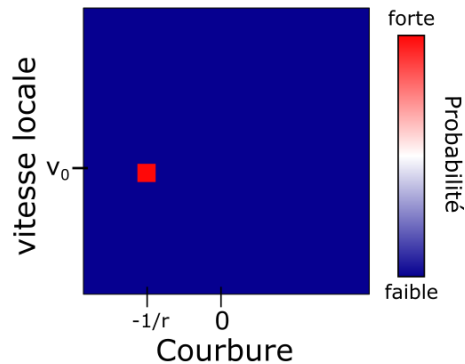
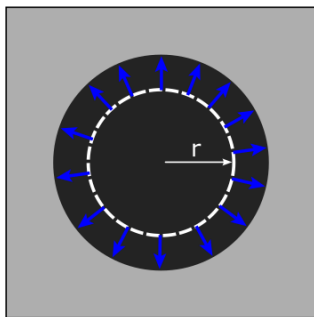
### Cas 1 : front linéaire

Front linéaire se propageant à une vitesse  $V_0$



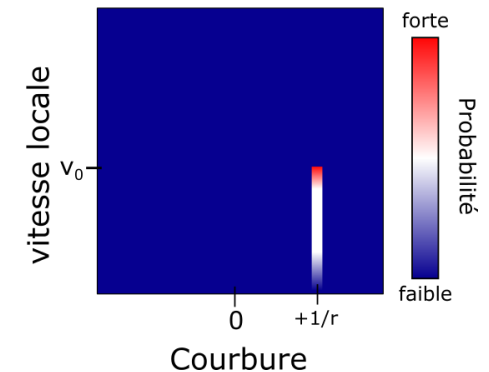
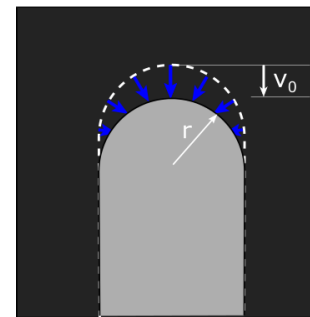
### Cas 2 : front circulaire

Front circulaire se propageant à une vitesse  $V_0$

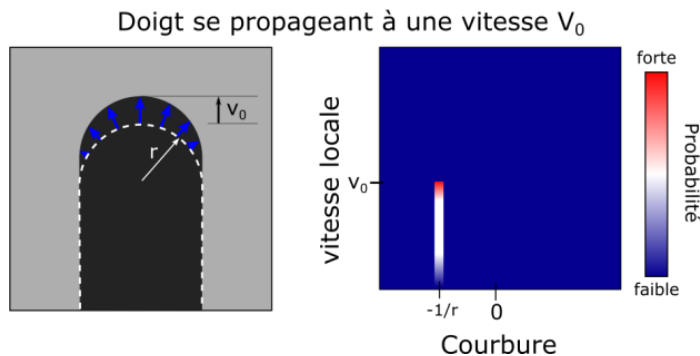


### Cas 3 : doigt

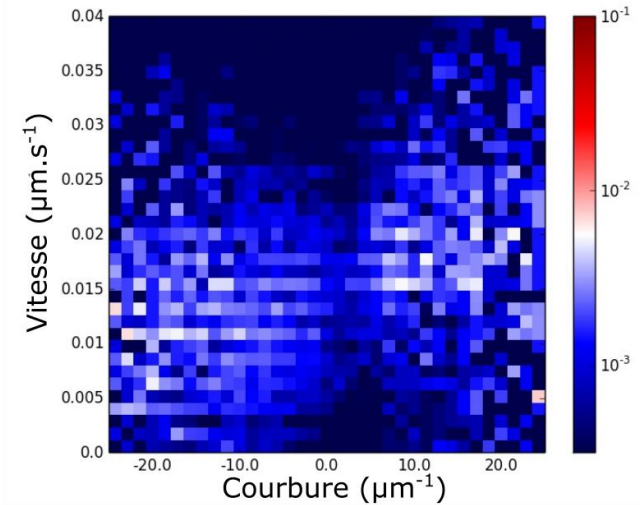
Doigt se rétractant à une vitesse  $V_0$



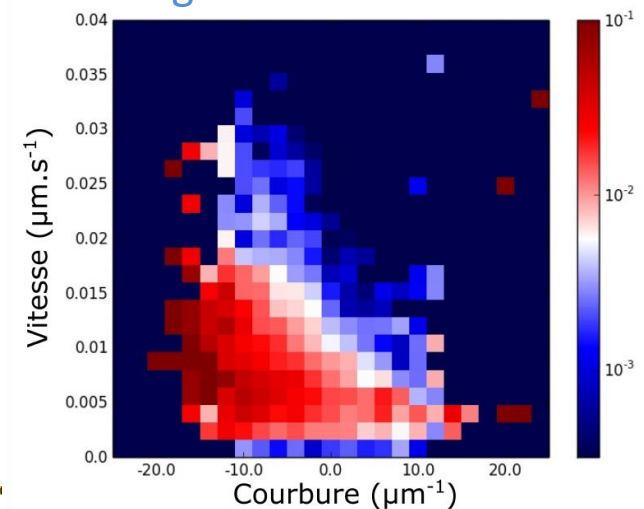
- Sous oxygène
  - La courbure ne semble pas avoir d'influence
- Sous vide
  - Propagation la plus rapide (vitesse et probabilité) pour les courbures les plus négatives
  - Vrai pour des courbures jusqu'à  $-12 \mu\text{m}^{-1}$  (rayon de courbure : 80 nm)



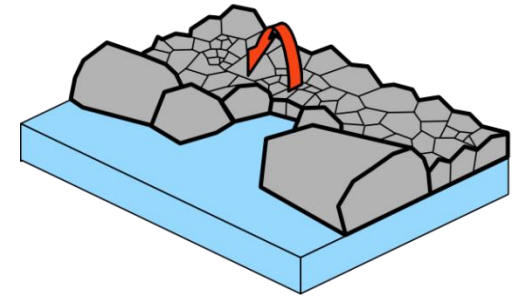
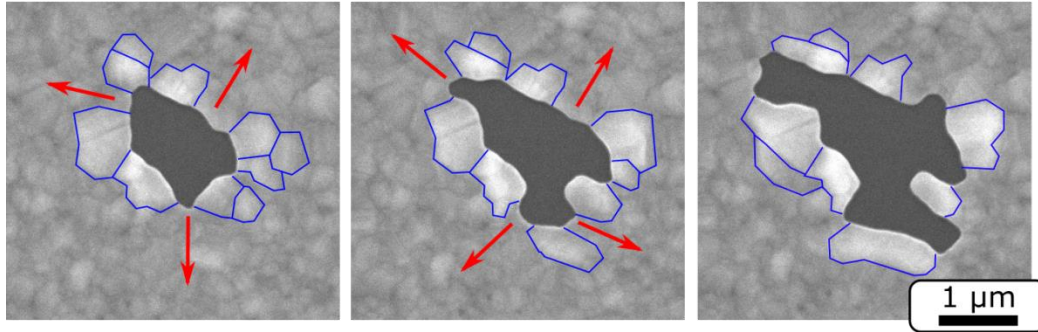
Ag 80 nm sous oxygène



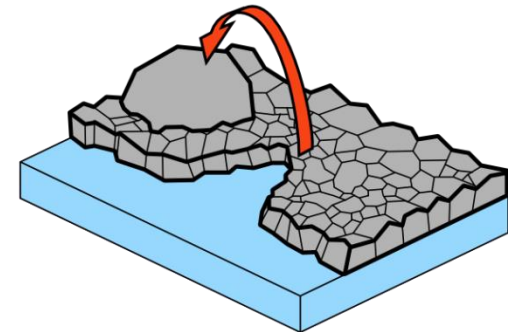
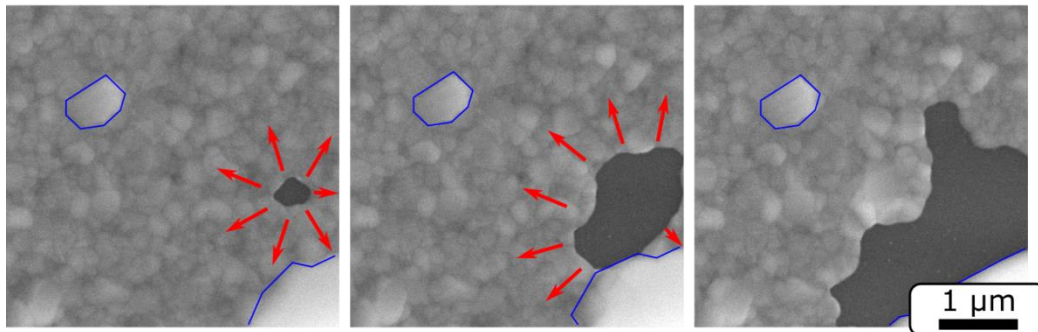
Ag 80 nm sous vide



- Sous vide



- Sous oxygène



- La croissance de grains pilote la propagation

Moteur de la propagation = croissance cristalline

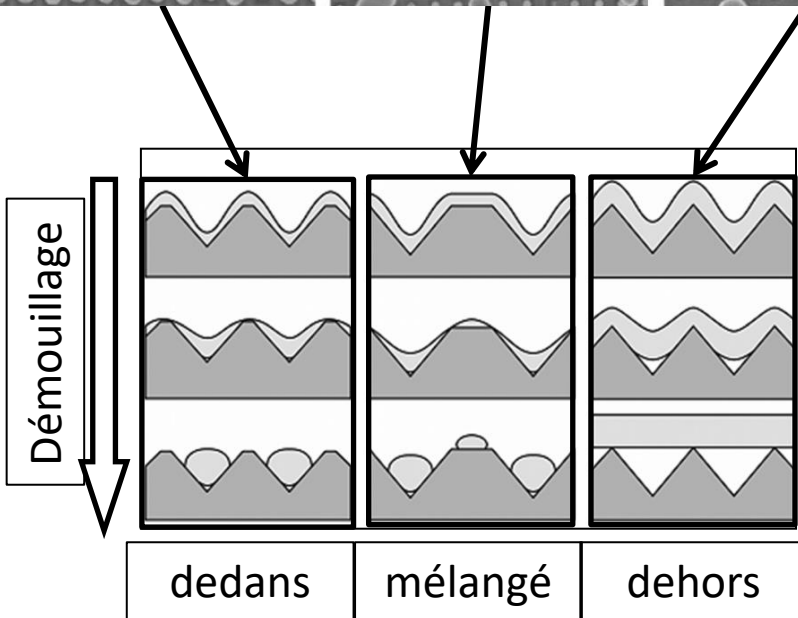
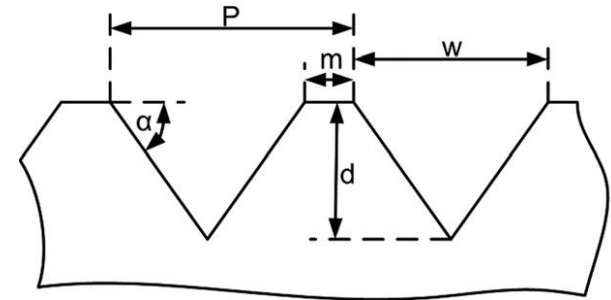
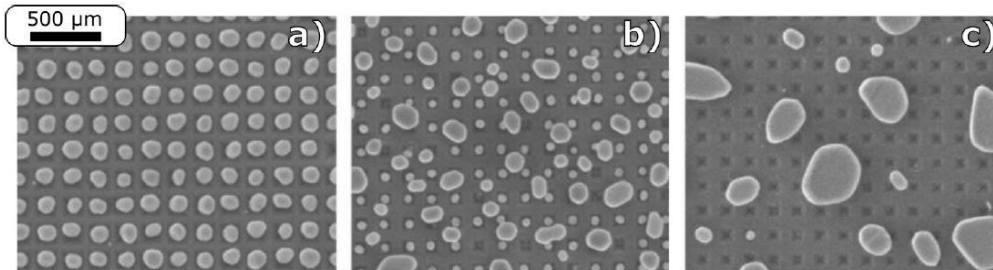
D'où provient la différence de croissance des grains ?

➔ Diffusion



# **Etude du Démouillage sur substrat texturé ou Vers un Démouillage contrôlé**

- Travaux de Giermann et Thompson
  - Démouillage sur surfaces texturées



Étude des paramètres géométriques

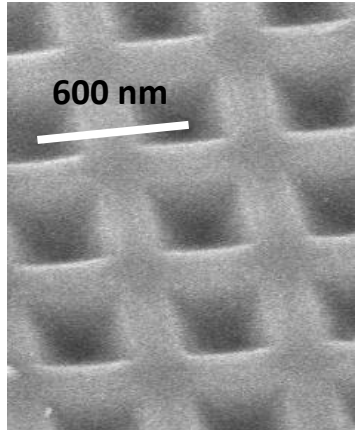
Limite proposée :

Cas « dedans » si volume de métal inférieur au volume des trous.

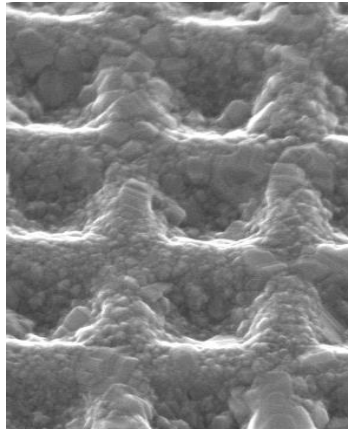
# Écart au modèle de Giermann & Thompson



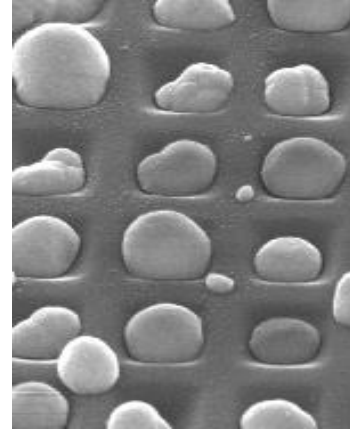
- Organisation des particules
  - Adaptation des travaux de Giermann & Thompson



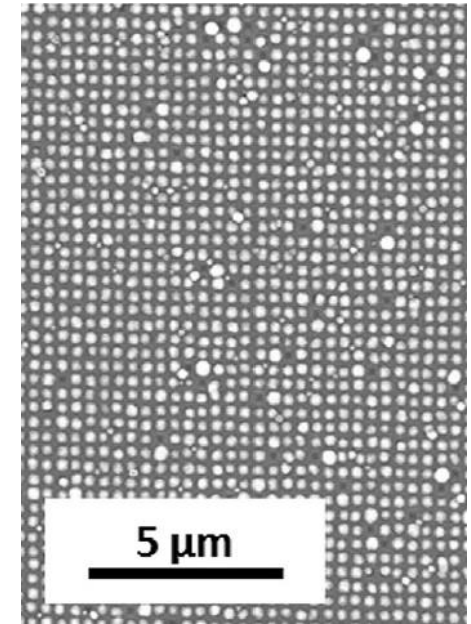
Surface texturée de silice



Dépôt conforme  
d'une couche d'argent



Particules d'argent organisées



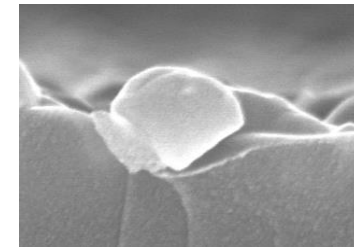
$V(\text{Ag}) = 1,6 V(\text{trous})$

- Une question de volume ?

Limite proposée par Giermann et Thompson :

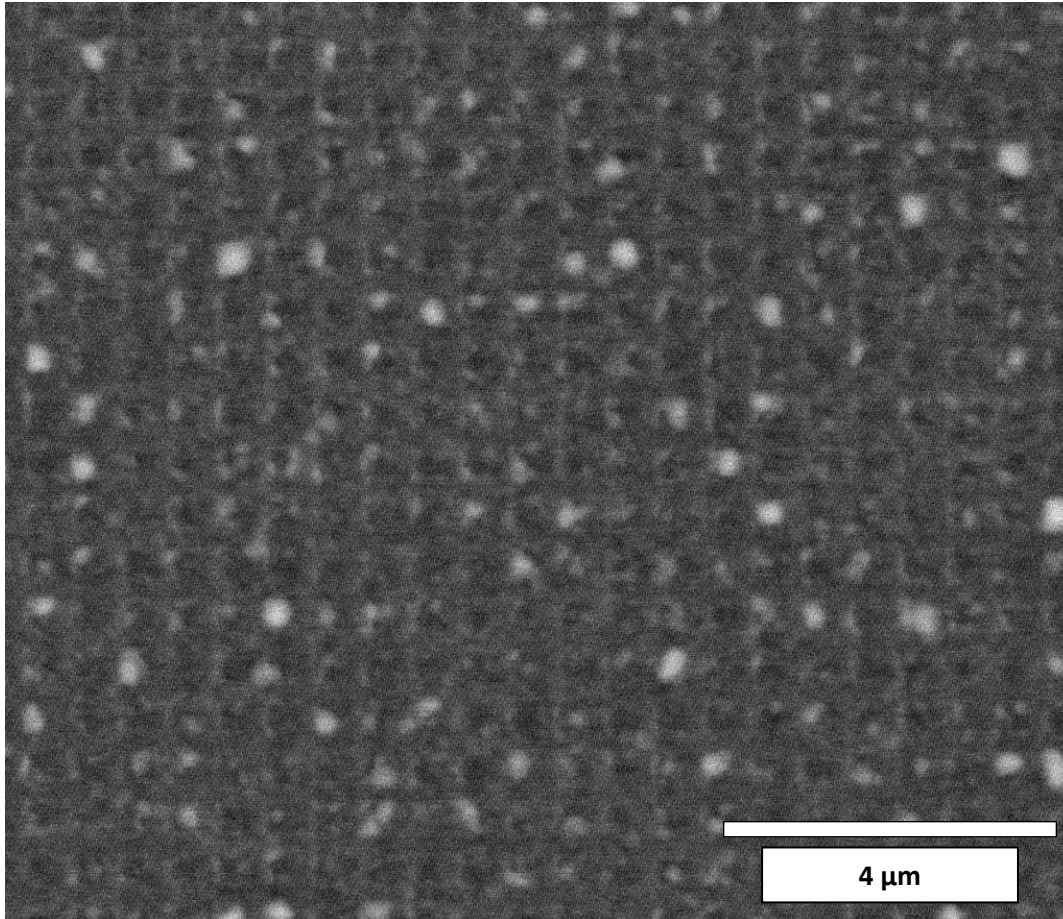
$$V_{\text{Ag}} < V_{\text{trous}}$$

Peut-on expliquer pourquoi le volume est dépassé ?

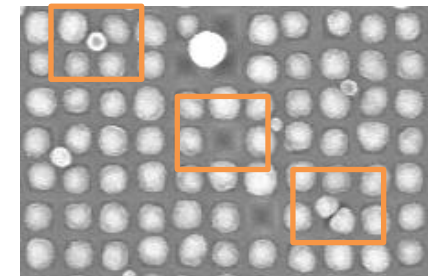


Ag/SiO<sub>2</sub>

# Mécanisme sur surfaces texturées (sous oxygène)



Origine des défauts :  
Particule mal placée (interstitielle)  
Particule absente (trou)  
Particules surnuméraires



- Améliorer la qualité du démouillage ?

# Amélioration de la qualité du démouillage

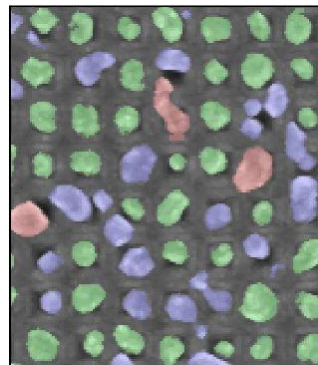


Idée : Evaluation de la qualité du démouillage

- Screaming des paramètres
  - Épaisseur initiale de la couche
  - Puissance électrique fournie à la cathode
  - Pression de gaz neutre dans la chambre de dépôt

Méthode de mesure

- Exclusion des particules mal positionnées
- Exclusion des particules de mauvaise taille (bornes arbitraires définies par la distribution)

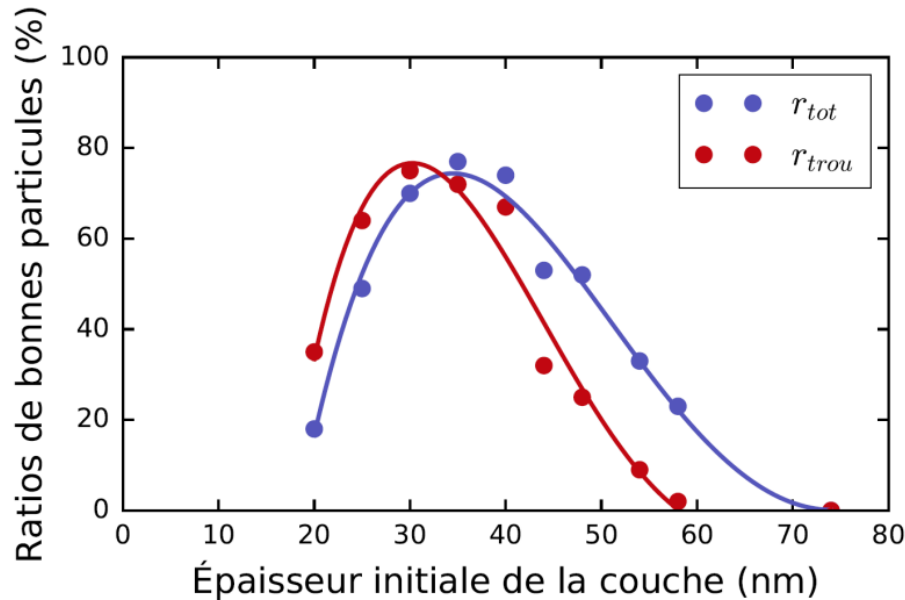


Vert : taille et position correctes.  
Rouge : trop grande ou trop petite  
Bleu : taille correcte, mais mal positionnée

$$r_{tot} = \frac{n(\text{bonnes particules})}{n(\text{particules})}$$

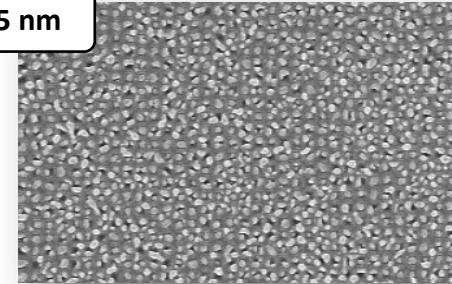
$$r_{trou} = \frac{n(\text{bonnes particules})}{n(\text{motifs})}$$

- Motif de période 350 nm

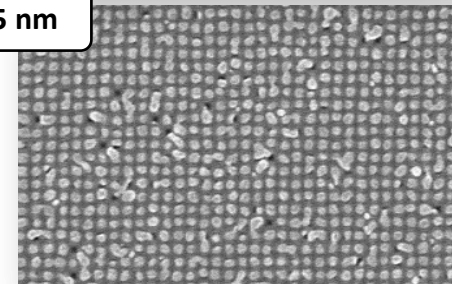


- Il existe une épaisseur optimale
  - Dépend de la texture (période)
  - Améliorer le dépôt en fonction de la texture

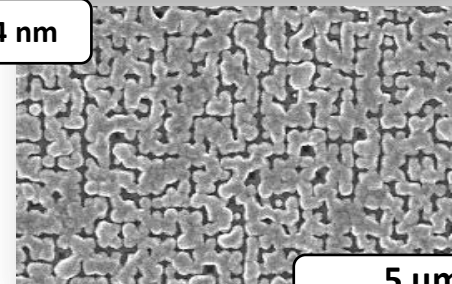
15 nm



35 nm

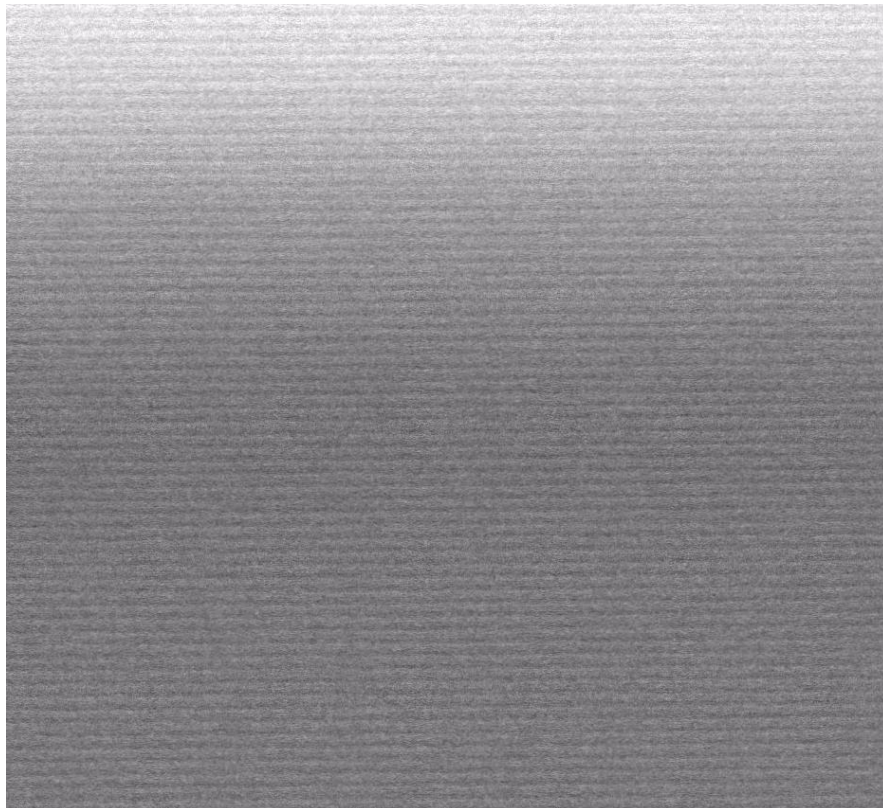


74 nm

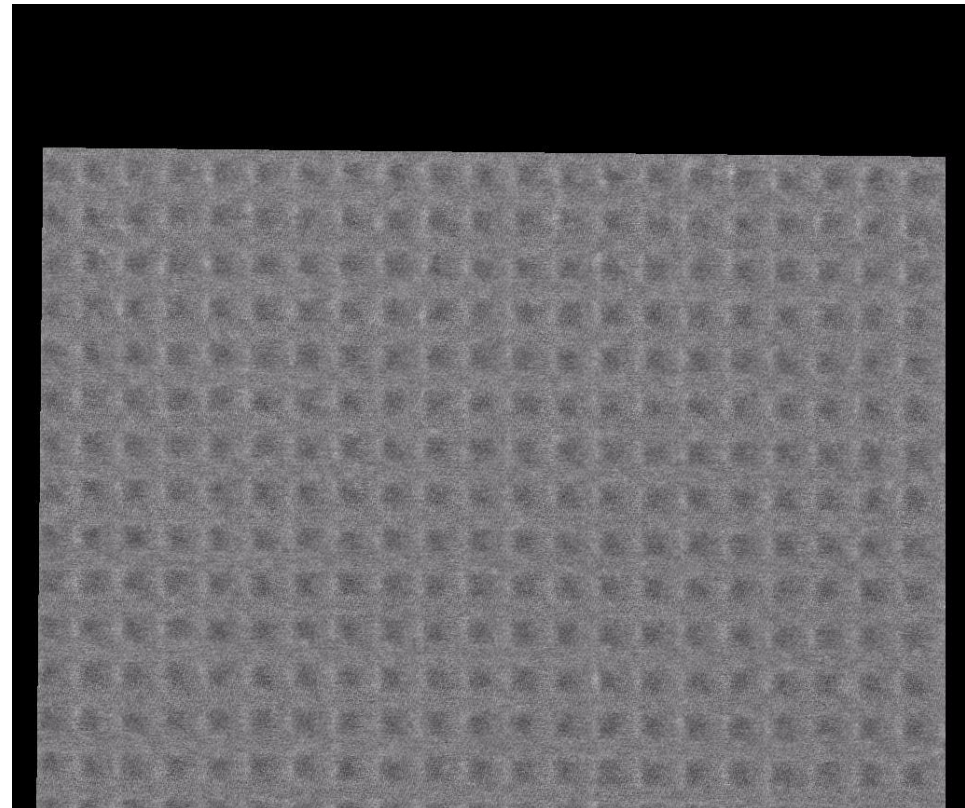


5  $\mu$ m

➤ Effet de la texturation de surface



WD	HV	pressure	10/21/2015	temp	← 5 μm →
16.5 mm	30.00 kV	400 Pa	2:44:54 PM	153 °C	LAg25-SiO2-lignes-O2-220C

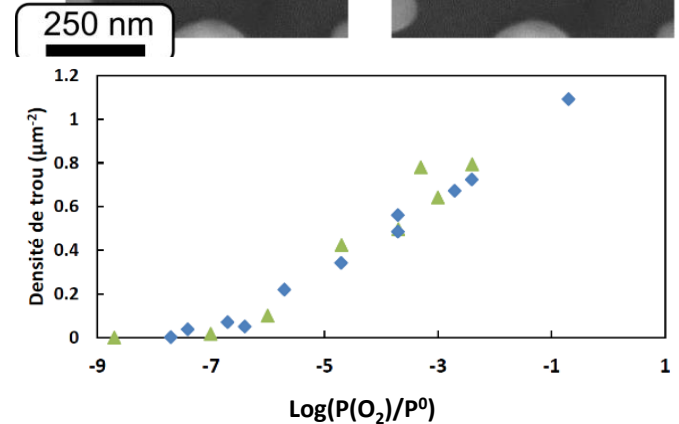
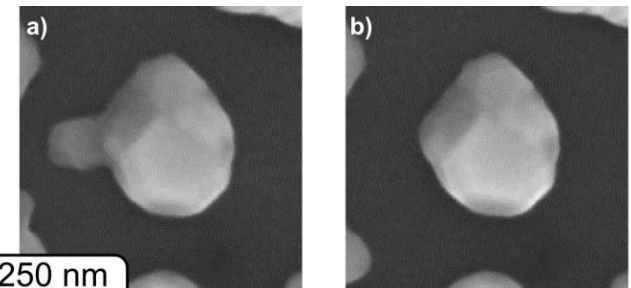
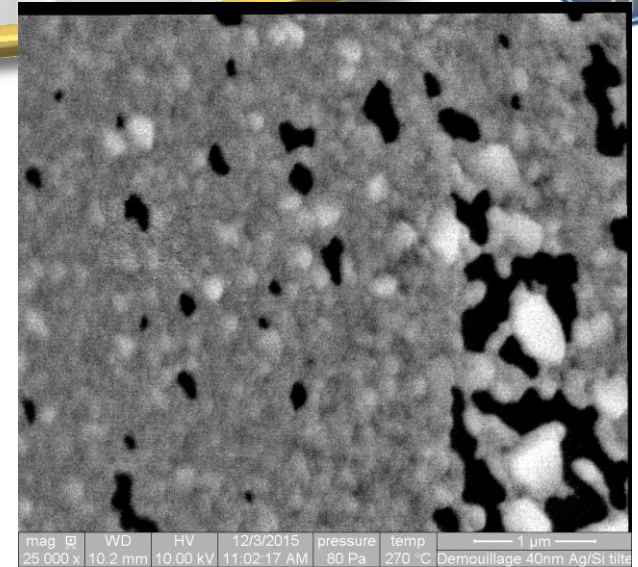


mag	WD	HV	pressure	temp	1/20/2015	← 4 μm →
10 000 x	13.9 mm	15.00 kV	400 Pa	138 °C	2:51:29 PM	Meca2000-Pyr600-O2-meca2

# Conclusions



- Microscopie *in situ* : méthode à forte valeur ajoutée pour l'étude du démouillage
- Description phénoménologique des 3 étapes
  - Induction
  - Propagation
  - Frittage
- Influence des paramètres environnementaux
  - Température
  - Nature du gaz
  - Pression de gaz
- Analyse qualitative du démouillage contrôlé
  - Validation des procédés



→ Pour plus d'informations

Scripta Materialia 115 (2016) 128–132

Contents lists available at ScienceDirect

Scripta Materialia

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scriptamat](http://www.elsevier.com/locate/scriptamat)



ELSEVIER



Regular Article

Grain growth: The key to understand solid-state dewetting of silver thin films

P. Jacquet<sup>a,b,c,\*</sup>, R. Podor<sup>d</sup>, J. Ravaux<sup>d</sup>, J. Teisseire<sup>a</sup>, I. Gozhyk<sup>a</sup>, J. Jupille<sup>b,c</sup>, R. Lazzari<sup>b,c</sup>



Acta Materialia 143 (2018) 281–290

Contents lists available at ScienceDirect

Acta Materialia

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/actamat](http://www.elsevier.com/locate/actamat)



ELSEVIER



Full length article

On the solid-state dewetting of polycrystalline thin films: Capillary versus grain growth approach

P. Jacquet<sup>a,b,c,\*</sup>, R. Podor<sup>d</sup>, J. Ravaux<sup>d</sup>, J. Lautru<sup>d</sup>, J. Teisseire<sup>a</sup>, I. Gozhyk<sup>a</sup>, J. Jupille<sup>b,c</sup>, R. Lazzari<sup>b,c</sup>



## FULL PAPER

Metamaterials

ADVANCED  
FUNCTIONAL  
MATERIALS

[www.afm-journal.de](http://www.afm-journal.de)

## Periodic Arrays of Diamond-Shaped Silver Nanoparticles: From Scalable Fabrication by Template-Assisted Solid-State Dewetting to Tunable Optical Properties

Paul Jacquet, Barbara Bouteille, Romain Dezert, Joseph Lautru, Renaud Podor, Alexandre Baron, Jérémie Teisseire, Jacques Jupille, Rémi Lazzari, and Iryna Gozhyk\*

DOI: 10.1002/adfm.201901119

in many different ways<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,100</sup> including chemical synthesis from precursors and direct fabrication on surfaces through

Adv. Funct. Mater. 2019, 1901119

1901119 (1 of 14)

© 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



**Merci de votre attention**