

# Caractérisation des polymères par MEB

Alain Jadin

CERTECH


B7180 Seneffe

[alain.jadin@certech.be](mailto:alain.jadin@certech.be)



**Certech**  
R&D partner in chemistry

# Plan

1. Les isolants en MEB: particularités (effet de charge)
  2. Les polymères en MEB: propriétés, méthodes d'observation et d'analyse
  3. Méthodes spécifiques de préparation: découpe, fracture, marquage
- 

# 1. Les isolants en MEB

- Contexte: effet de charge/dégradation
- Solutions en vide secondaire
- Solutions en vide partiel

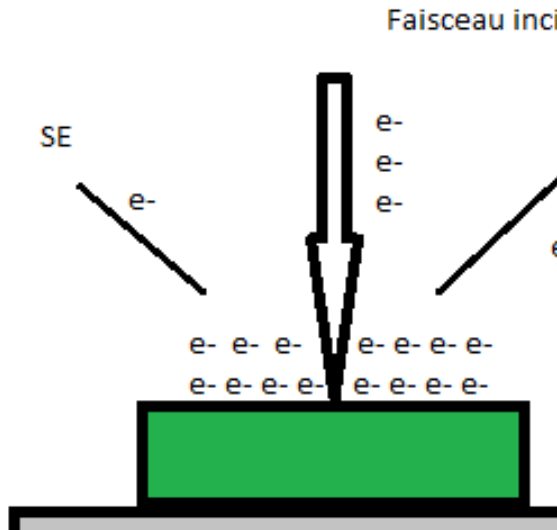


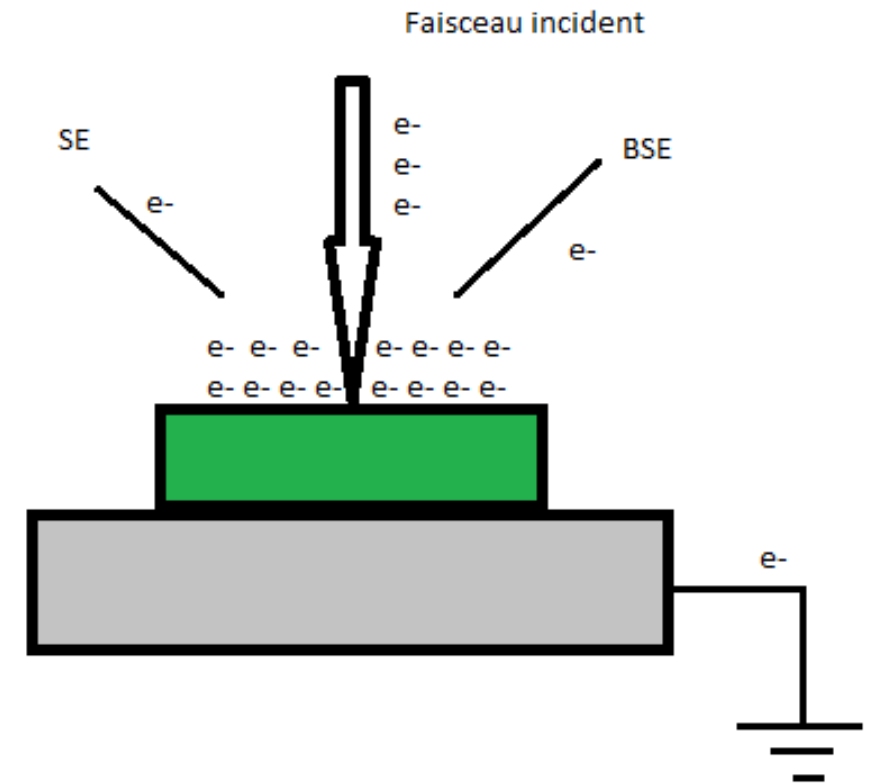
## Contexte: charge/dégradation

- Principaux types d'isolants

	Isolant	fragile
Polymères	X	X
Éch. Biologiques	X	X
Papier/bois	X	X
Poudres oxydes/pigments	X	
Céramiques	X	

# Effet de charge

- Accumulation de charges négatives en surface suite au bombardement électronique sur un échantillon non-conducteur
  - Apparaît lorsque  $I_{\text{émise}} \neq I_{\text{incidente}}$
  - $I_{\text{émise}} = I_{\text{SE}} + I_{\text{BSE}} + I_{\text{abs}}$
  - $I_{\text{émise}} < I_{\text{incidente}}$  : surface chargée négativement
  - $I_{\text{émise}} > I_{\text{incidente}}$  : surface chargée positivement
- 

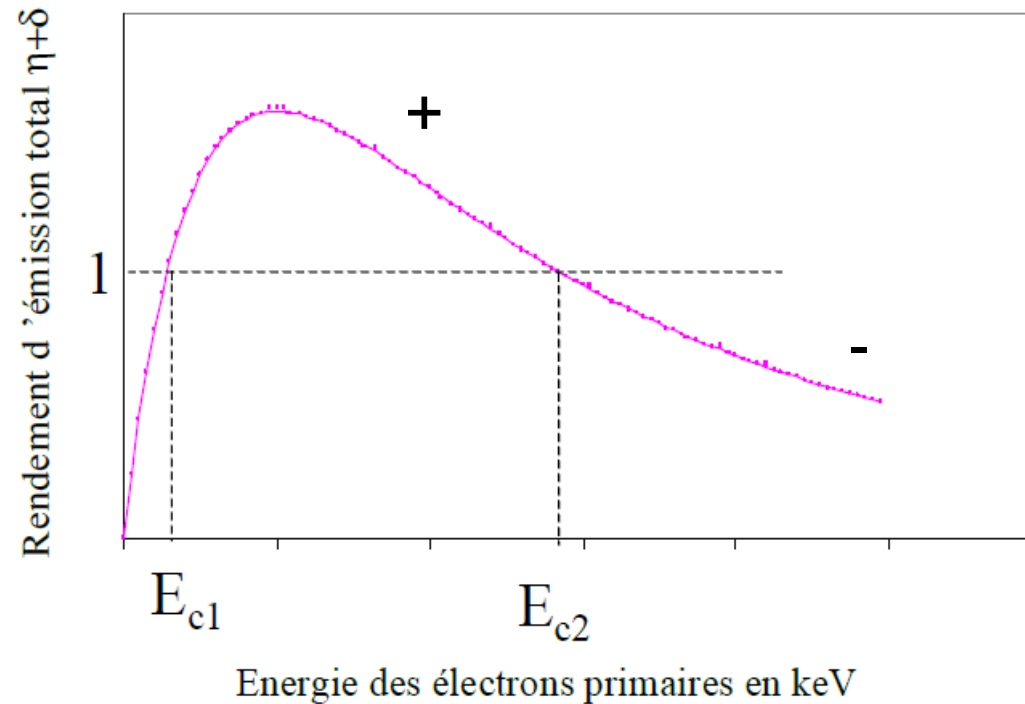


## Effet de charge

- Distorsion, dérive et altération du contraste
- Surface chargée positivement: « noire »
- Surface chargée négativement: « blanche »
- Effet plus marqué en SE (surface) et à haut grandissement

# Effet de charge et solutions

- Basse tension: évolution du rendement d'émission total (SE+BSE) en fonction de l'énergie des électrons incidents dans le cas d'un échantillon isolant (*document F. Grillon et F. Charlot*)



## 2. Les polymères en MEB

- Contexte: propriétés des polymères
- Objectif: surfaces observables par MEB
- Applications





# Contexte: propriétés des polymères

- Isolants électriques : conductivité électrique jusqu'à  $10^{20}$  plus faible que les métaux → effet de charge
- Isolants thermiques: conductivité thermique:  $\sim 10^3$  plus faible que les métaux → dégradation sous le faisceau
- Température de fusion peu élevée (idem)
- Composition: éléments légers (C, H, N, O, F, Cl)  
→ contraste faible, volume d'interaction important
- Échantillons « mous » à température ambiante (voir préparation)

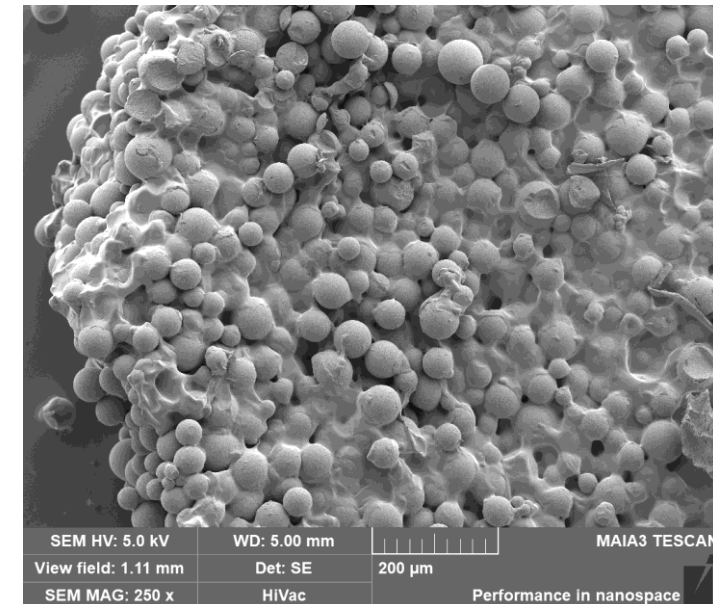
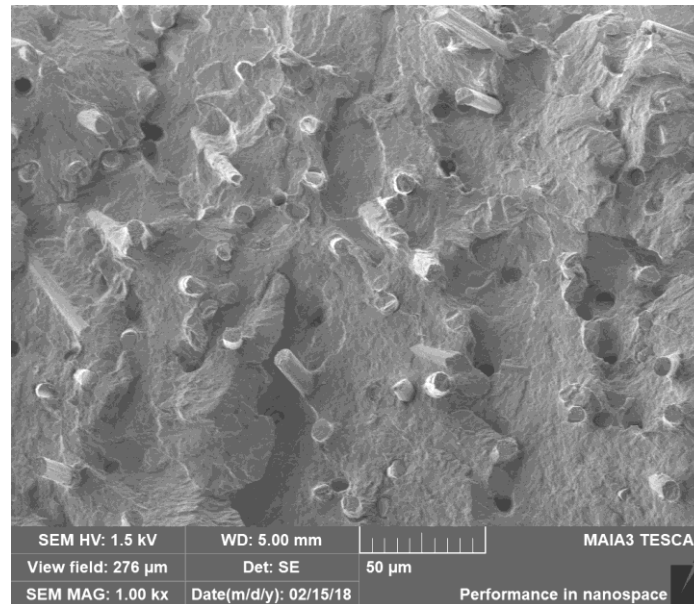
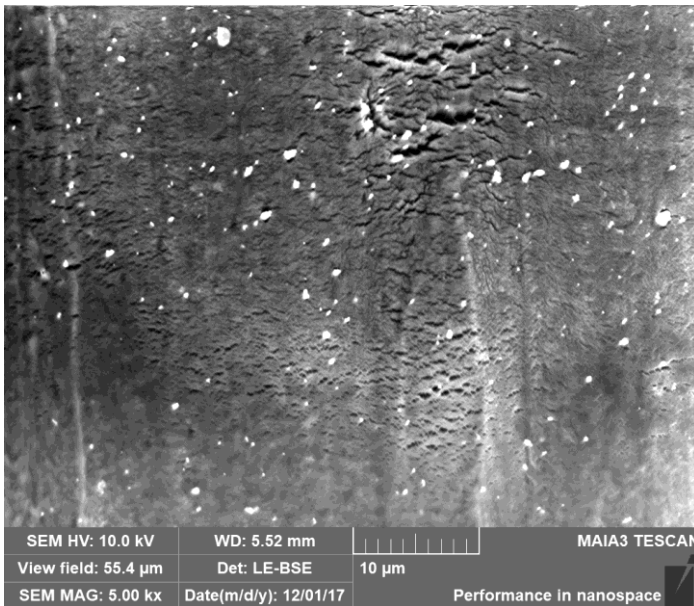
# Caractéristiques à observer

a priori surfaces homogènes (lisses), mais:

- Rugosité, fissures, défauts d'aspect...
- Présence d'inclusions, fibres, pigments, charges minérales



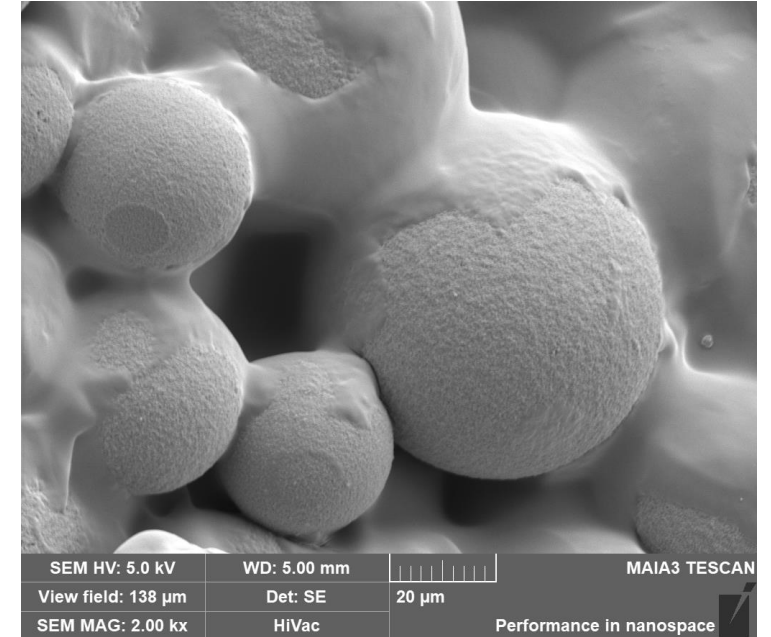
- Images en contraste topographique (SE): surface
- Images en contraste de composition (BSE): surface, cœur



# Objectif: surfaces observables par MEB

## 3 défis:

- Observation/analyse en surface ou en coupe: intensité, **contraste**, signal/bruit...
- Limiter l'**effet de charge**
- Limiter la **dégradation** sous le faisceau\* (artefacts)



(\*) L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, Springer 2008

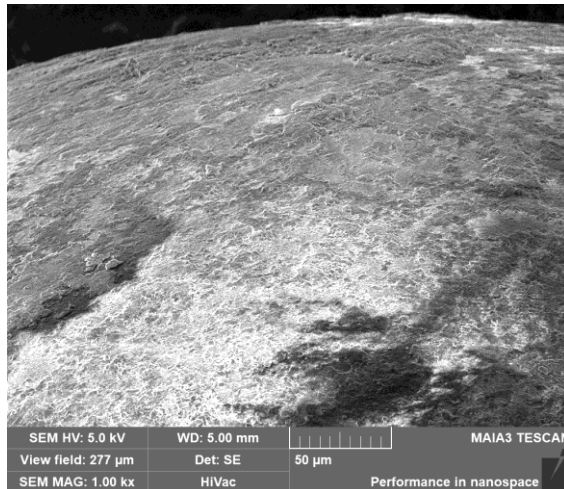
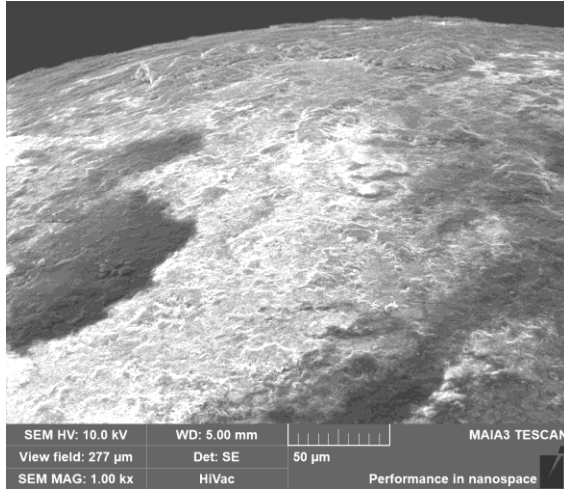


# Effet de charge et solutions

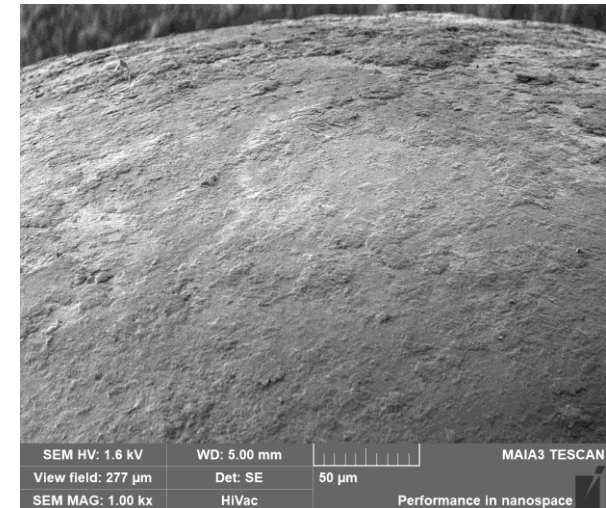
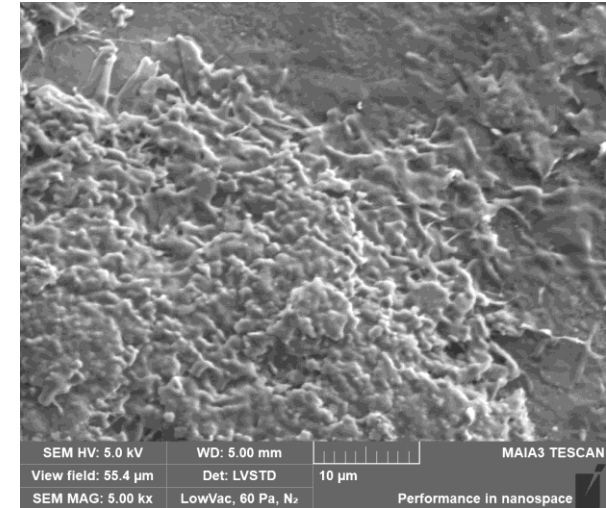
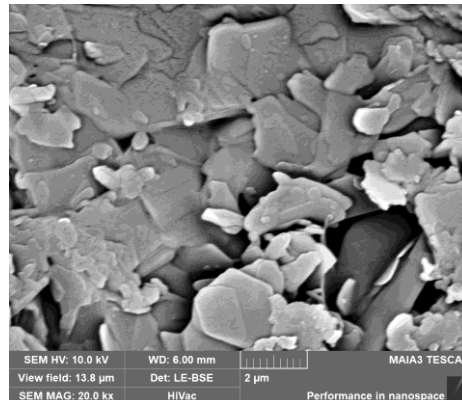
Haut vide, électrons secondaires

- Accentuation du contraste
- Image instable (dérive)

Vide partiel  
(pression contrôlée)

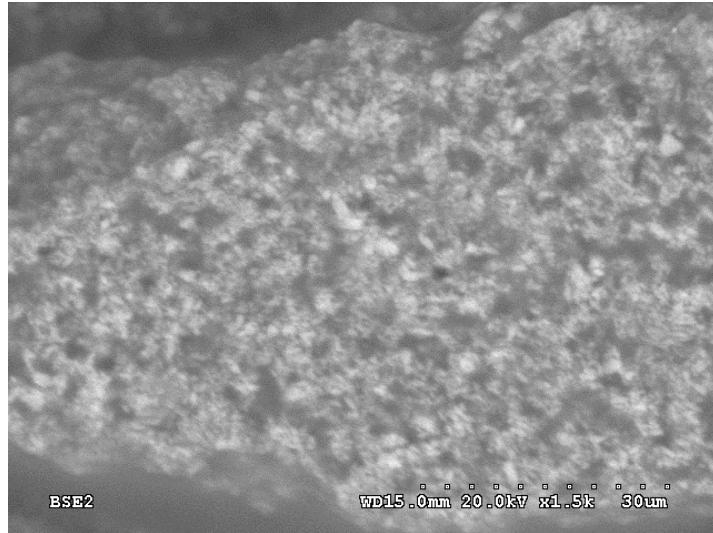


Métallisation

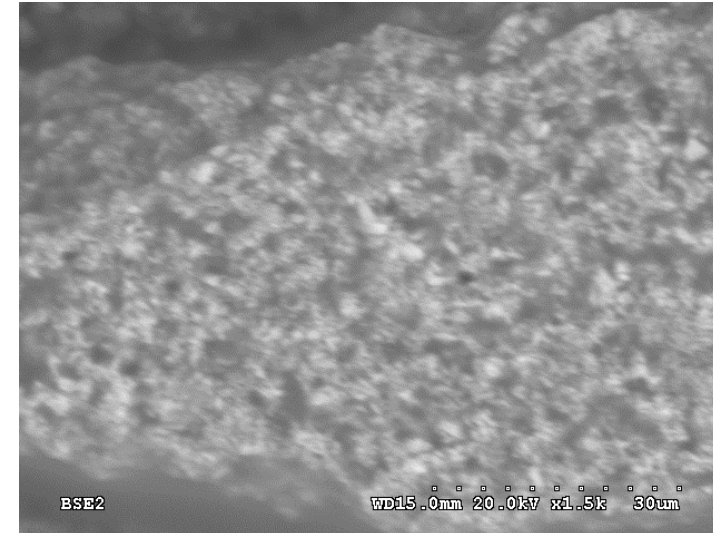


Basse tension (FEG)

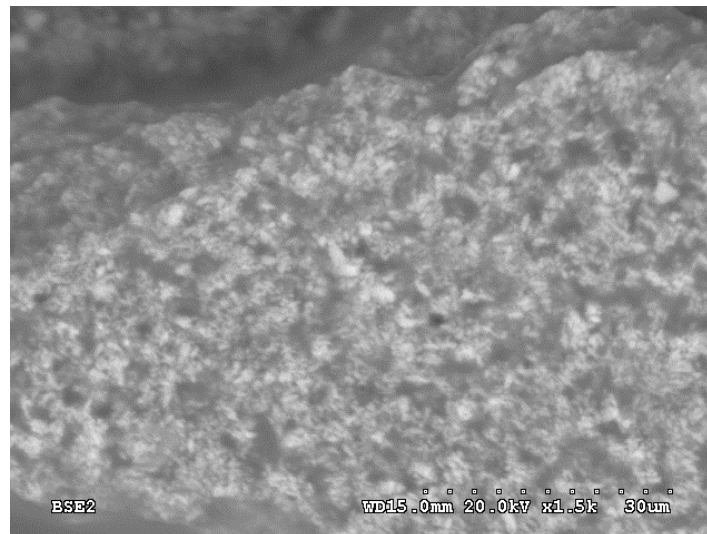
# Effet de charge: dérive lente



1 balayage  
rapide 20 Pa:  
bruité



Intégration  
10 balayages rapides 20 Pa:  
Moins bruité mais dérive  
visible

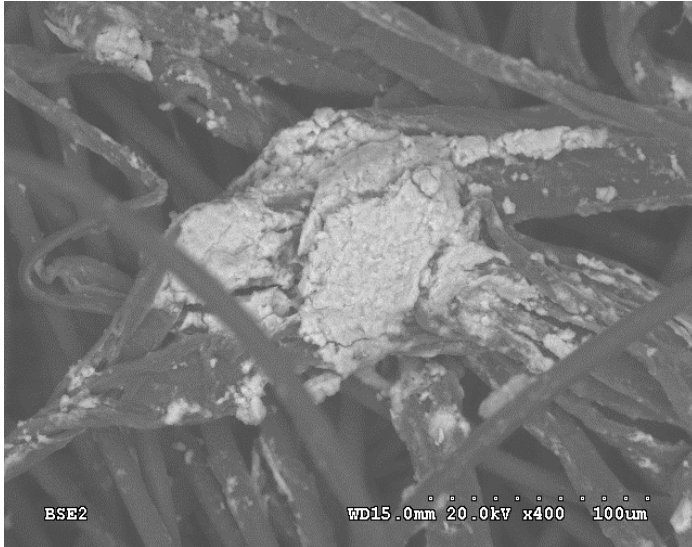


1 balayage  
lent 20 Pa:  
dérive non  
visible



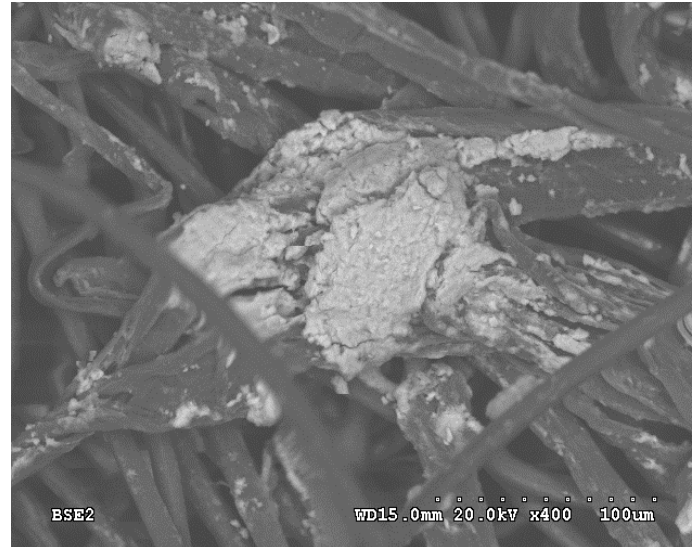
# Dérives (lentes) parfois peu visibles à faible grandissement :

1 balayage lent: déplacement du champ observé pendant le balayage



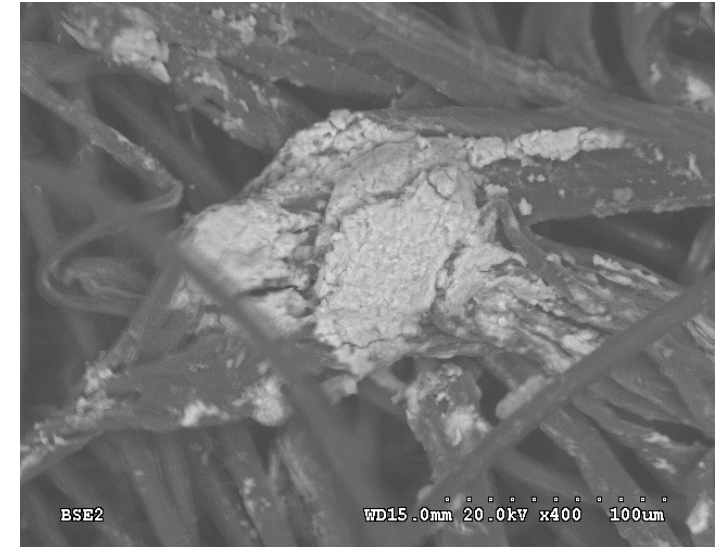
Pas de distorsion  
(pas de dérive)

30 Pa



Distorsion due à la dérive  
(effet de charge)

5 Pa



superposition

# Effet de charge: solutions en vide secondaire (haut vide)

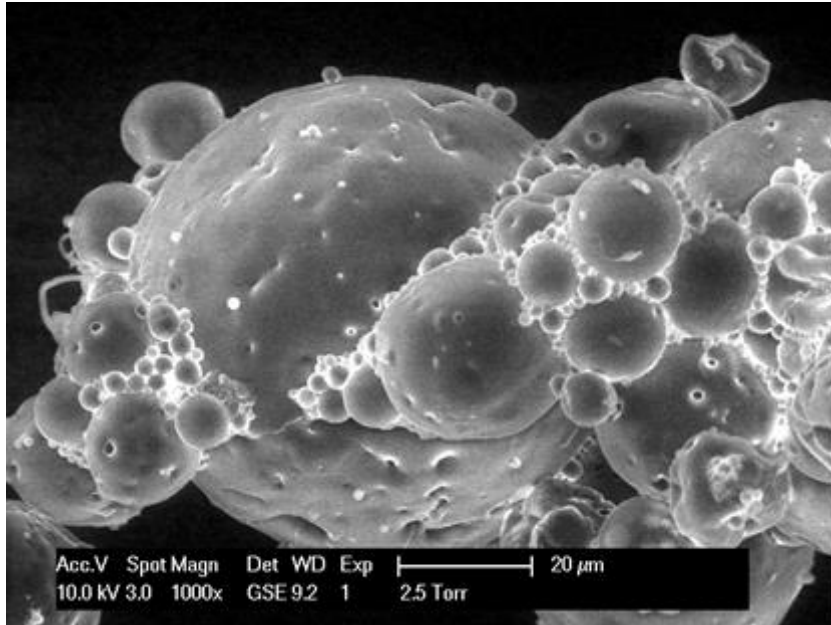
- Observation à basse tension d'accélération (FEG)
- Rendre la surface conductrice par métallisation:
  - Techniques: effet Joule, faisceau électronique ou ionique, pulvérisation, magnétron, plasma
  - Revêtements: C, Au, Au-Pd, Cr
  - Observation à haute tension d'accélération: EDS (carbone) et/ou canon W
  - Possibilité d'artefacts suivant la technique et le matériau: structure visible (FEG, basse tension), oxydation
  - Dégradation possible sur échantillons fragiles

## Effet de charge: solutions en vide partiel (pression contrôlée)

- Observation possible à tension élevée (>EC2): MEB-FEG ou W (15-25kV)
- Pas nécessaire de rendre la surface conductrice : échantillon *tel quel*
- Compensation de l'effet de charge par le gaz résiduel (10~500 Pa)
- Deux types: *pression contrôlée* ou *chambre environnementale*
- L'analyse EDS est possible dans les conditions usuelles (tension, courant de faisceau), mais attention au *beam skirt*
- Conditions optimales pour BSE
- Observation SE: détecteurs spécifiques



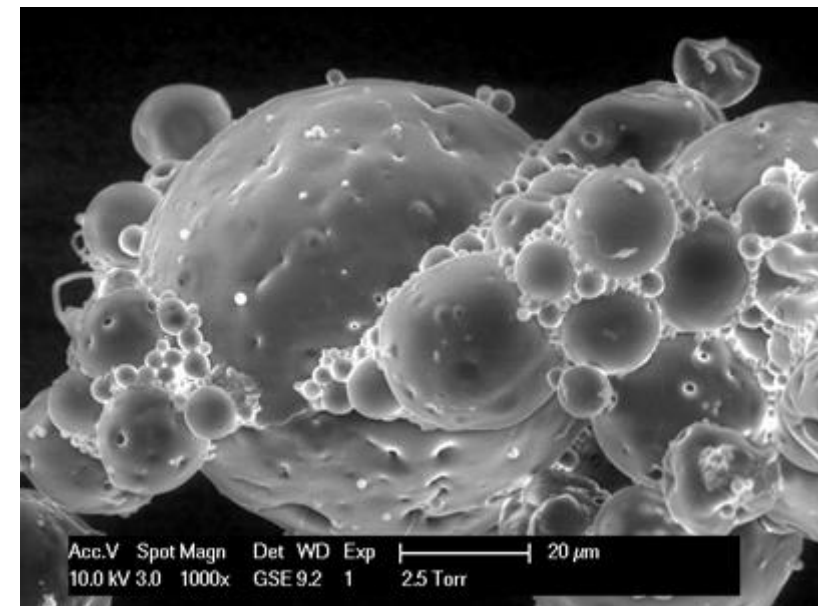
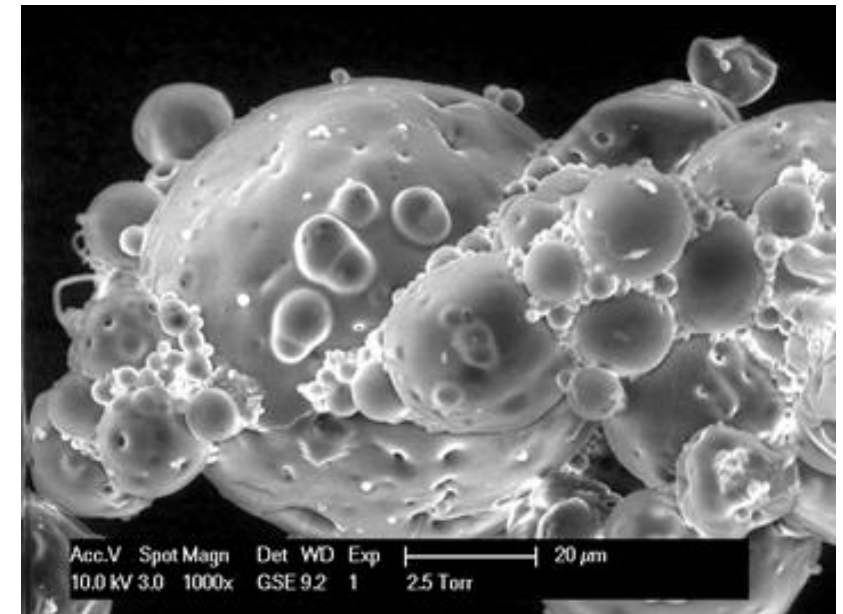
# Dégradation sous le faisceau



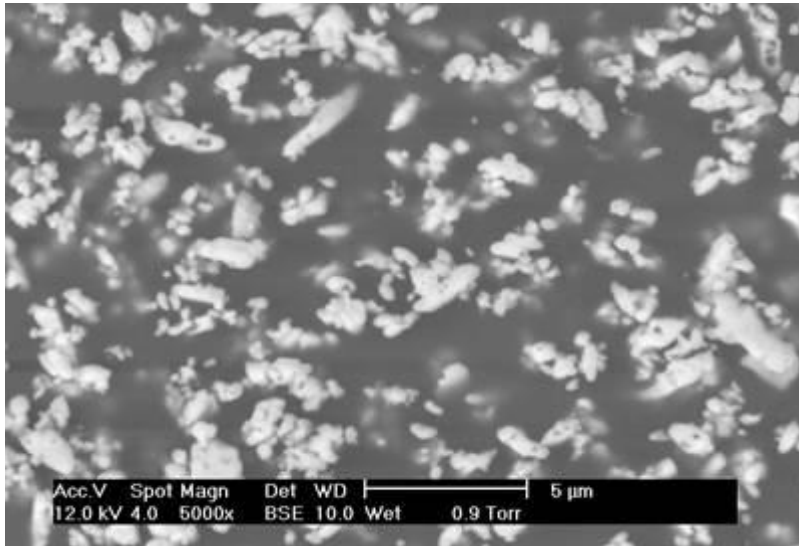
1 balayage rapide: pas de dégradation mais rapport s/b faible

Accumulation 8 balayages rapides: ok

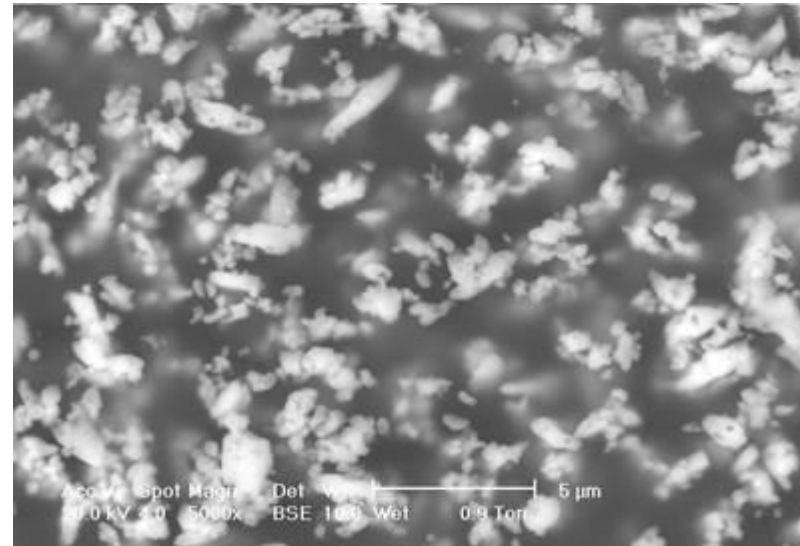
1 balayage lent: s/b correct mais dégradation



# Influence de la tension d'accélération (BSE)



12 kV BSE

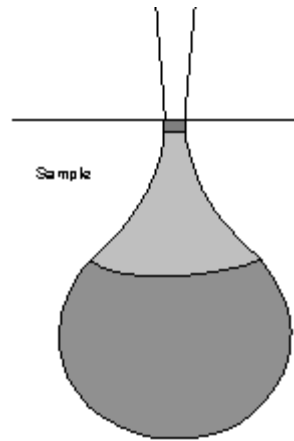


20 kV BSE

Effet de la tension d'accélération sur la « profondeur d'observation » : l'échantillon paraît plus « transparent » à plus haute tension

→ prudence lors de la comparaison des images SE, BSE, EDS

# Rappel: le volume d'interaction

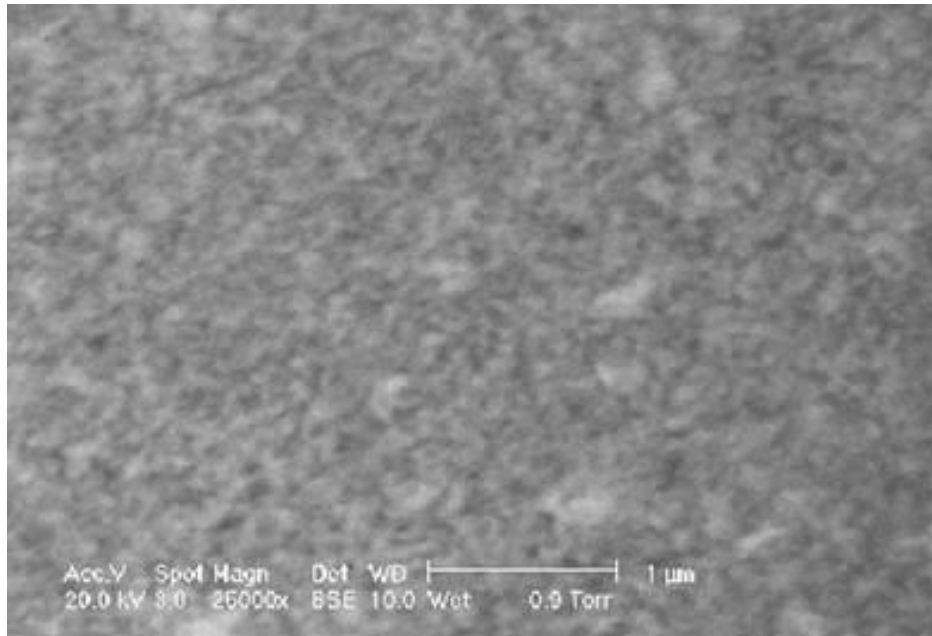


		10 kV	20 kV	30 kV	μm
	C	1,2	4,0	8,1	
	Al	1,0	3,4	6,7	
	Ti	0,6	2,0	4,0	
	Fe	0,4	1,2	2,3	
	Ag	0,3	0,9	1,7	
	Au	0,1	0,5	0,9	

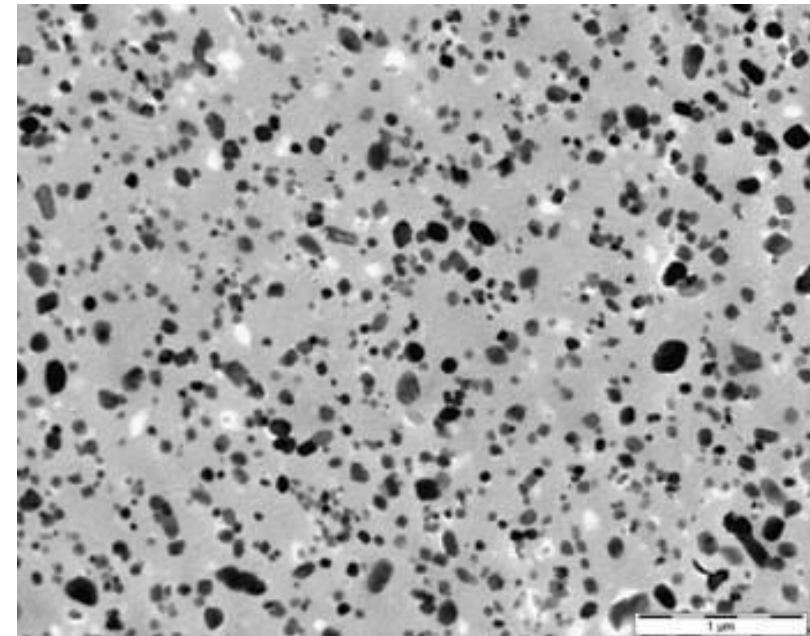
Effet sur la résolution spatiale (éléments légers)

# Éléments légers: influence du volume d'interaction >>> limitation de la résolution effective

Dispersion de très fines particules de  $\text{BaSO}_4$  (~ 50 nm) dans un polymère

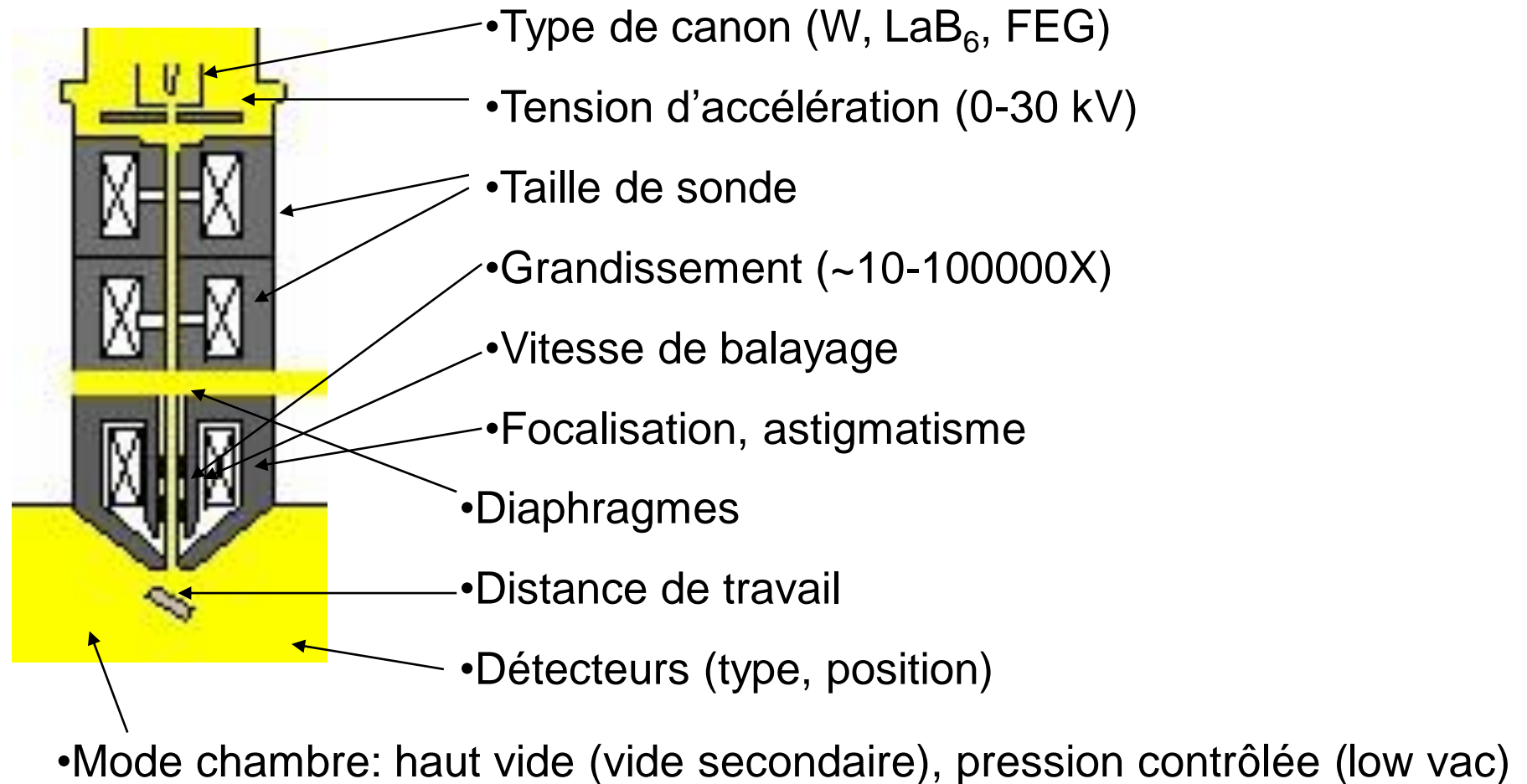


MEB (BSE)



MET sur coupe ultra-mince (<100 nm)

# Paramètres de l'image MEB



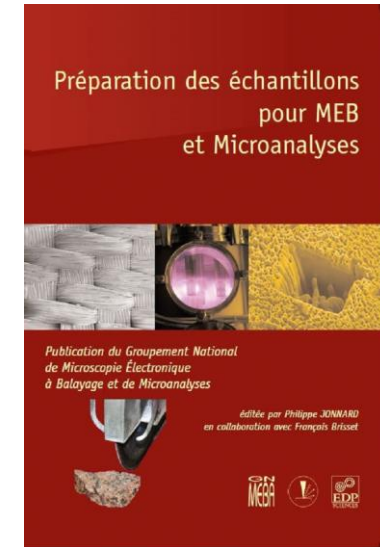


# Haute tension/courant de faisceau

<b>40 balayages</b>	<b>40 balayages</b>	<b>20 balayages</b>	<b>40 balayages</b>	<b>40 balayages</b>
Intensité 5	Intensité 4	Intensité 6	Intensité 8	Intensité 5
700 V	800 V	800 V	1.2 kV	1.5 kV
DT 1 µs	DT 1 µs	DT 3 µs	DT 1 µs	DT 1 µs

# 3. Méthodes de préparation et applications

- Méthodes de préparation: découpe, fracture
- En complément: marquage, métallisation, enrobage-polissage
- Applications



[http://www.gn-meba.org/fichiers/ouvrages/ouvrages\\_2011-prepa.html](http://www.gn-meba.org/fichiers/ouvrages/ouvrages_2011-prepa.html)

[Journées Pédagogiques des 6 et 7 décembre 2018 à Jussieu](#)

L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, Springer 2008

C. Harrats, *Multiphase Polymer-Based Materials*, CRC Press 2009

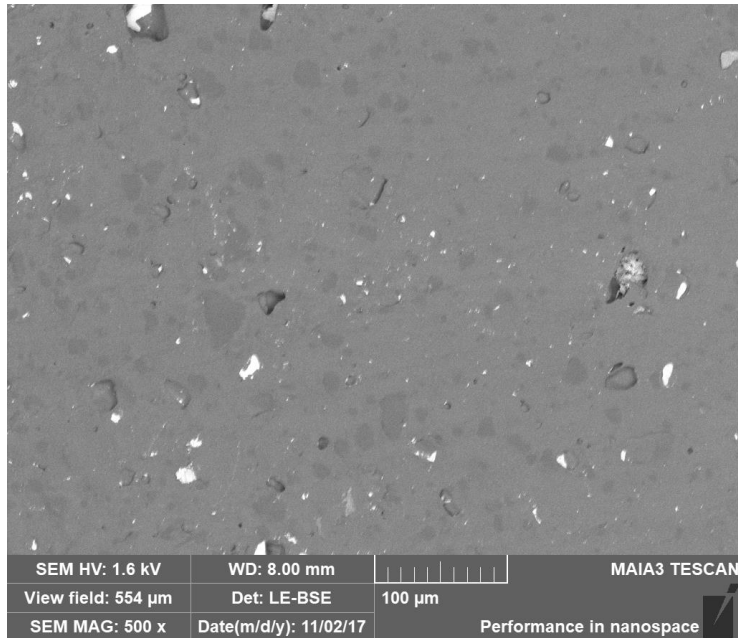
# Découpe

- Obtention d'une surface lisse (« polissage »)
- Vues en coupe: structure interne (répartition de phases, charges, pigments...)



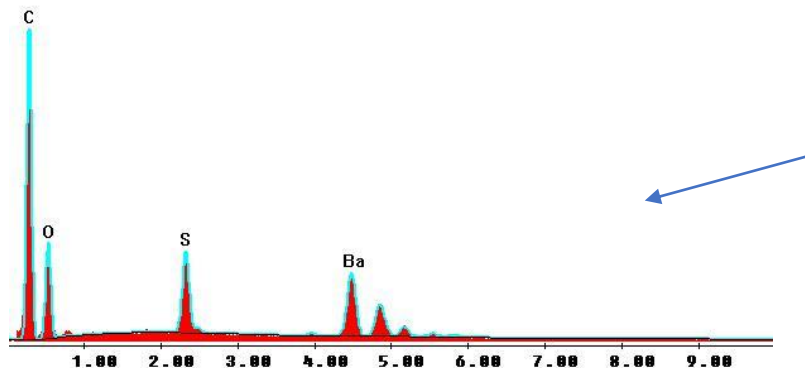
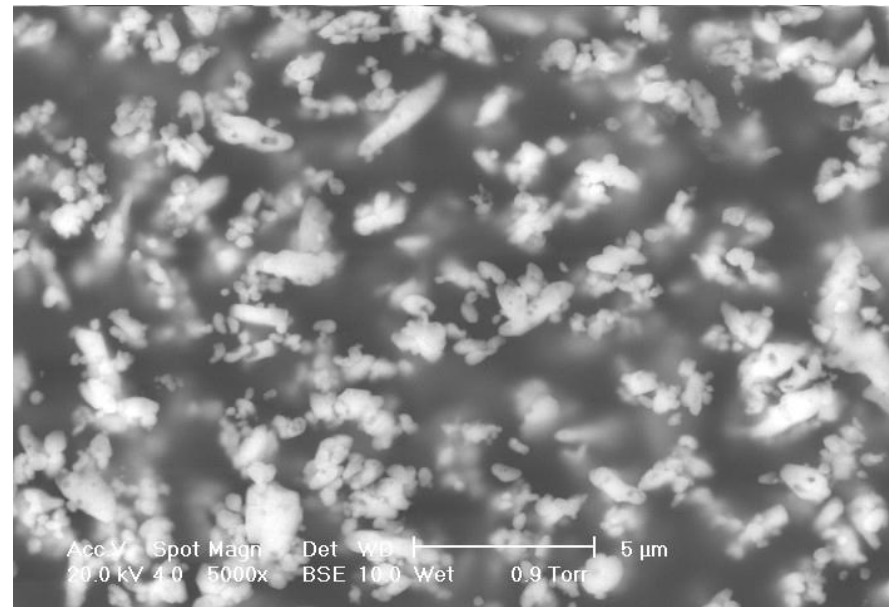


# Application de la microtomie



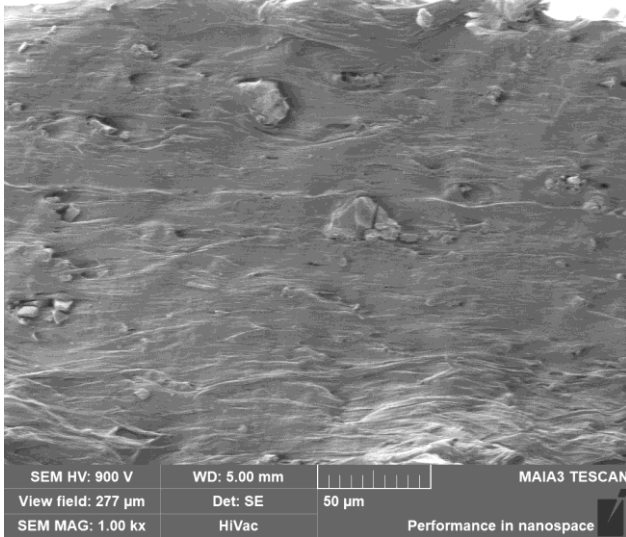
TPE/PE/charges minérales

Résine+BaSO<sub>4</sub>



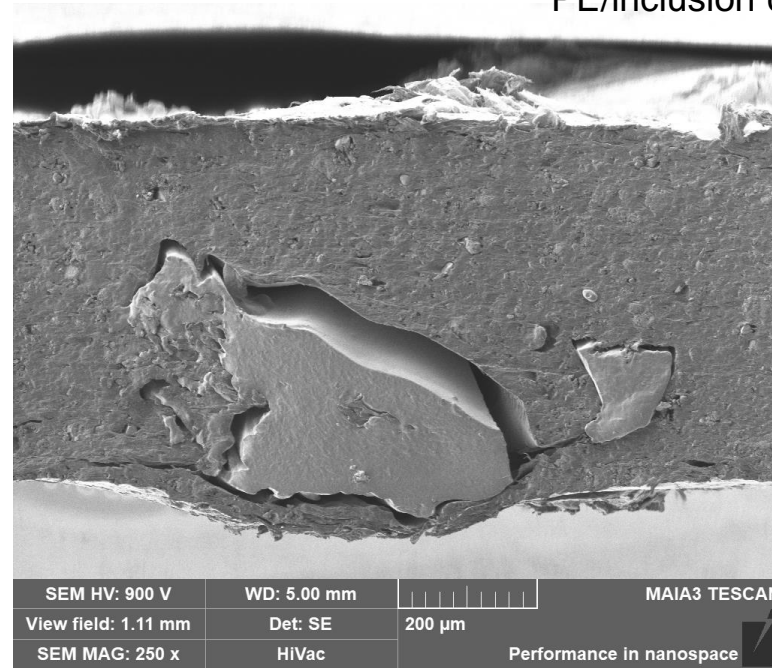
# La microtomie: artefacts

Température de coupe trop élevée:  
phénomène de compression  
(PE coupé à -45°C)

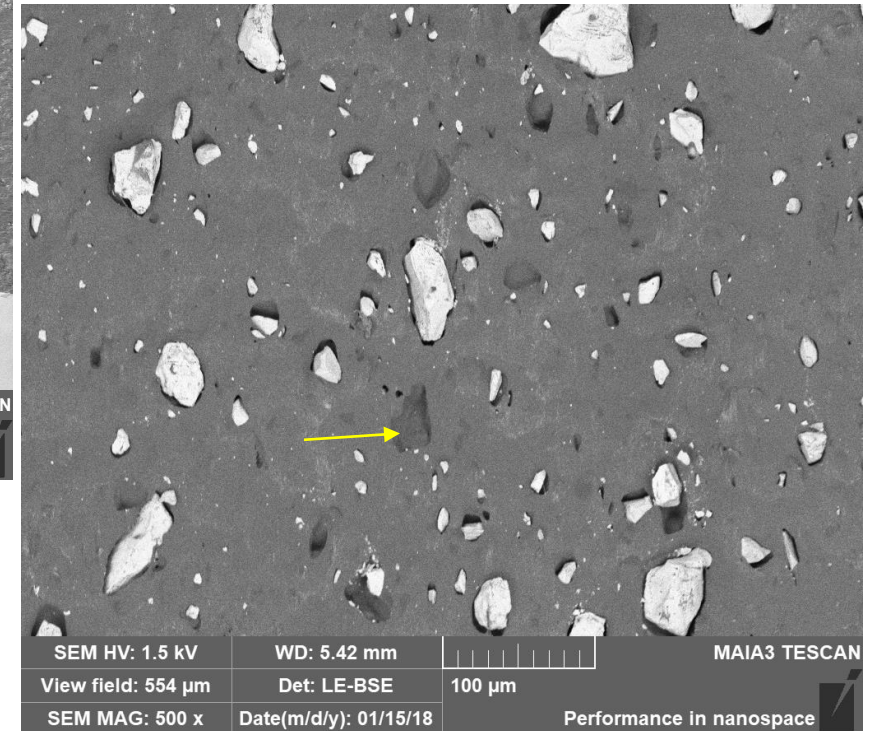


Grandes inclusions de dureté différente: déchaussement

PE/inclusion carbone



TPE/PE/charges minérales



Les particules sont  
coupées/cassées/déplacées

# Techniques complémentaires

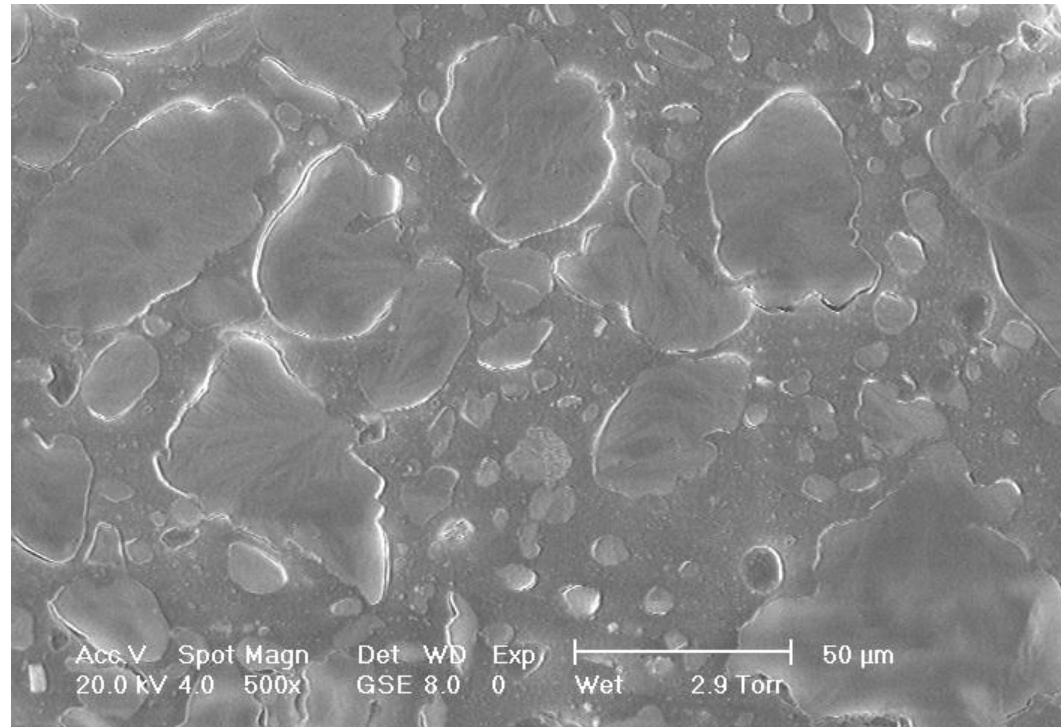
- Marquage par métaux lourds (« coloration »)\*
- Attaque chimique (« etching »)\*/\*\*
- Plasma, faisceau d'ions: fibres, mélanges, structure PET, PE \*
- Enrobage: différents types de résines
- Polissage mécanique

(\*) L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, Springer 2008

(\*\*) C. Harrats, *Multiphase Polymer-Based Materials*, CRC Press 2009

# Microtomie + marquage: polymères multi-phasiques

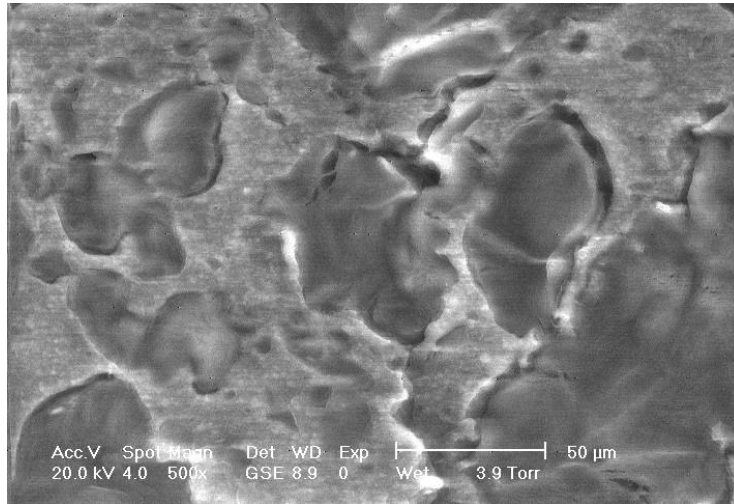
- Mélange: polyéthylène oxyde (PEO) / polystyrène (PS)
- Surface *polie* par couteau diamant



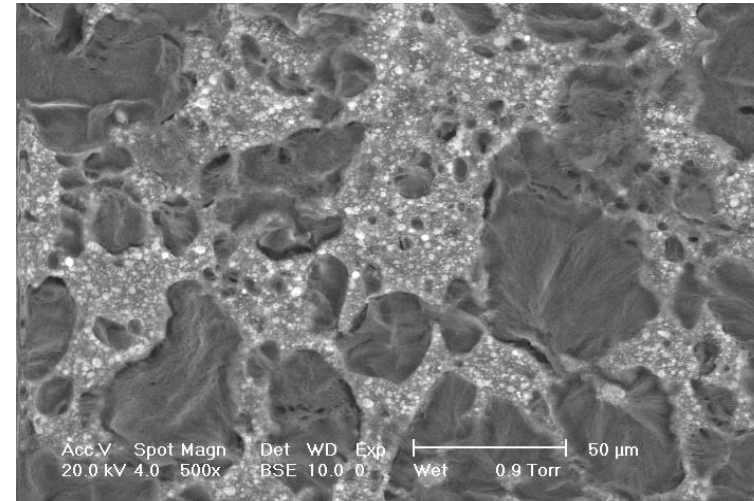
- Image SE: faible contraste
- Accentuation du contraste: marquage sélectif par Os



# Microtomie + marquage: polymères multi-phasiques

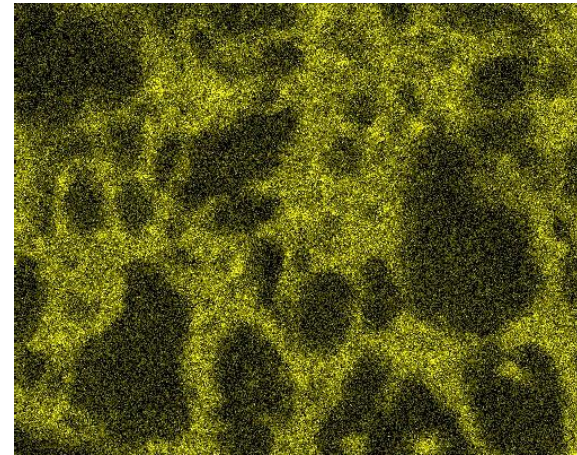


SE



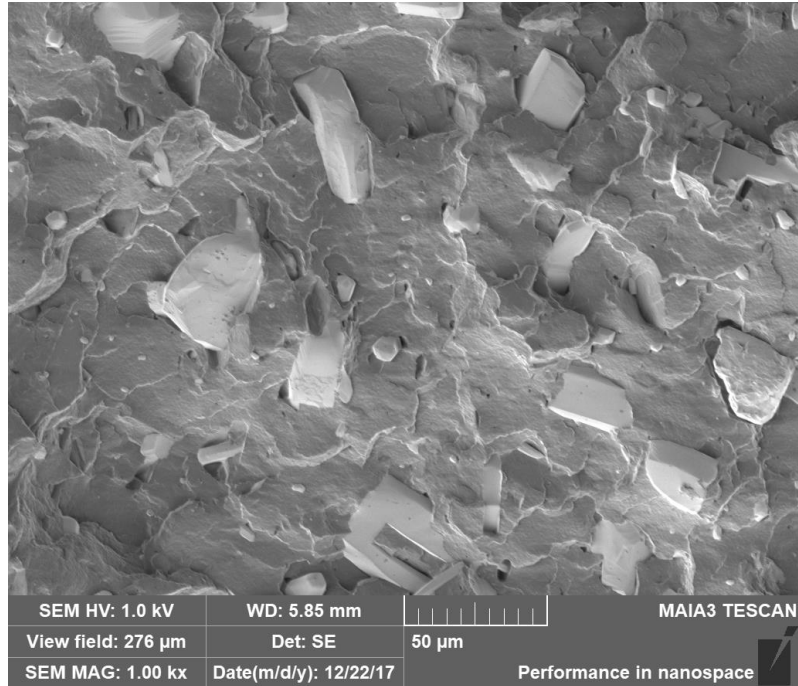
BSE

- L'osmium se fixe sur le PS
- Accentuation du contraste SE (métallisation sélective)
- Apparition d'un contraste BSE
- Localisation indirecte du PS

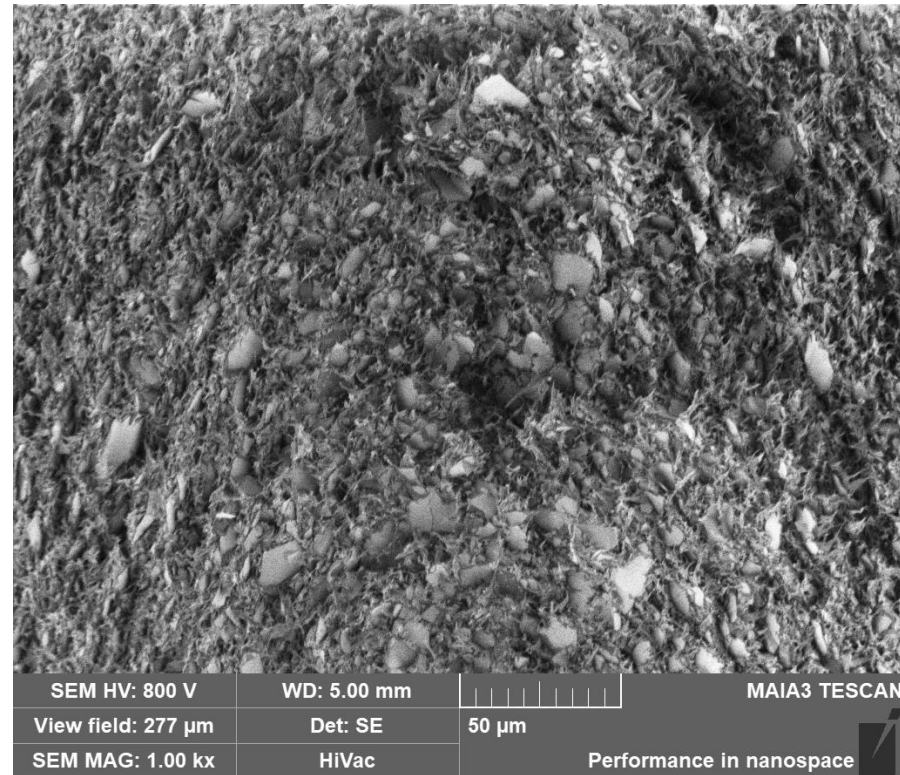


Os (carto EDS)

# (Cryo-) fracture: charges minérales

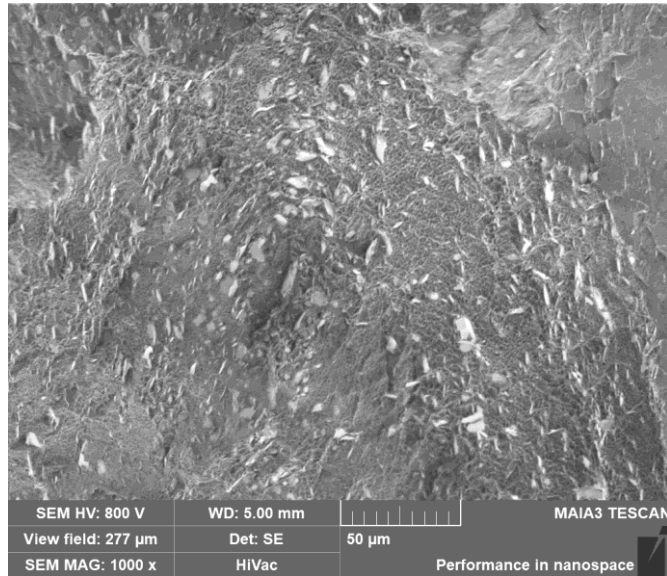


LN2

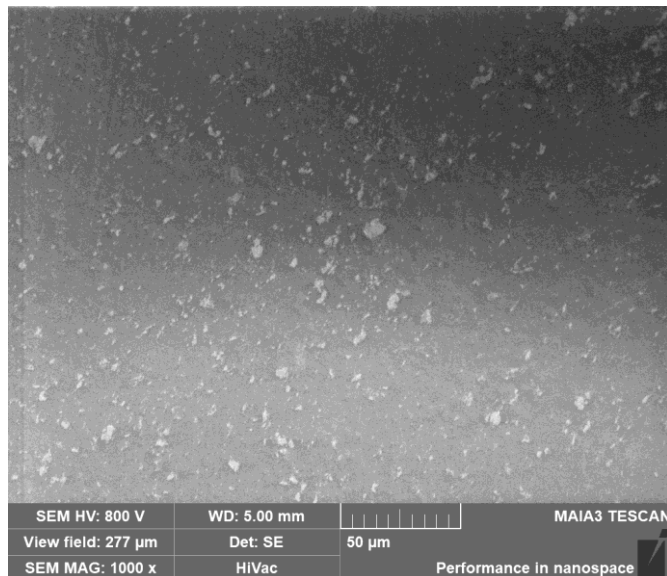
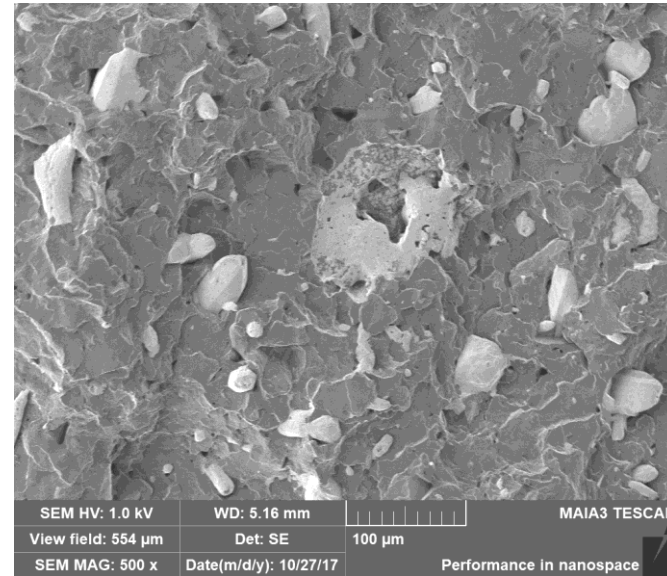




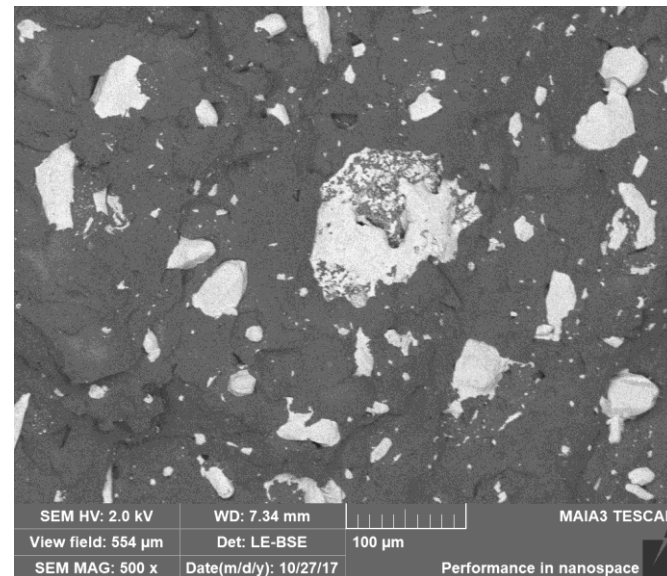
# (Cryo-) fracture/coupe: charges minérales



Fracture:  
interface  
charges/matrice

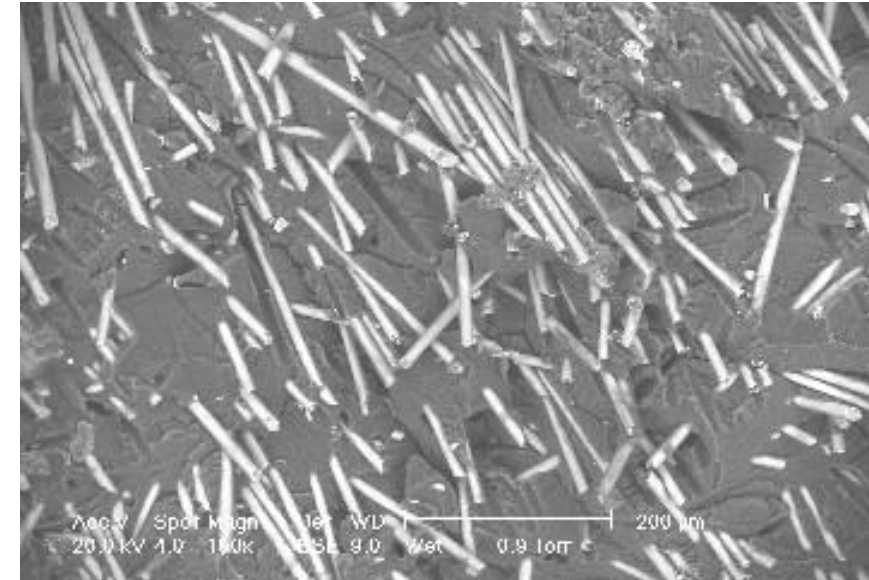
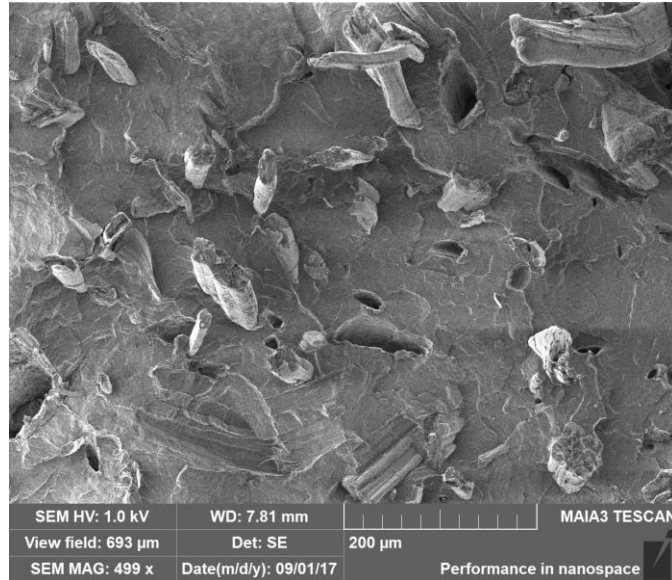


Coupe:  
distribution  
des charges



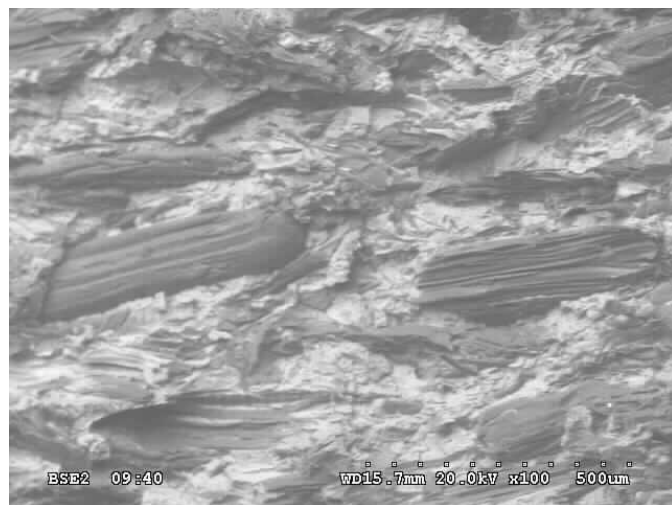
# Cryo- fracture: adhésion fibres-matrice

PP/chanvre



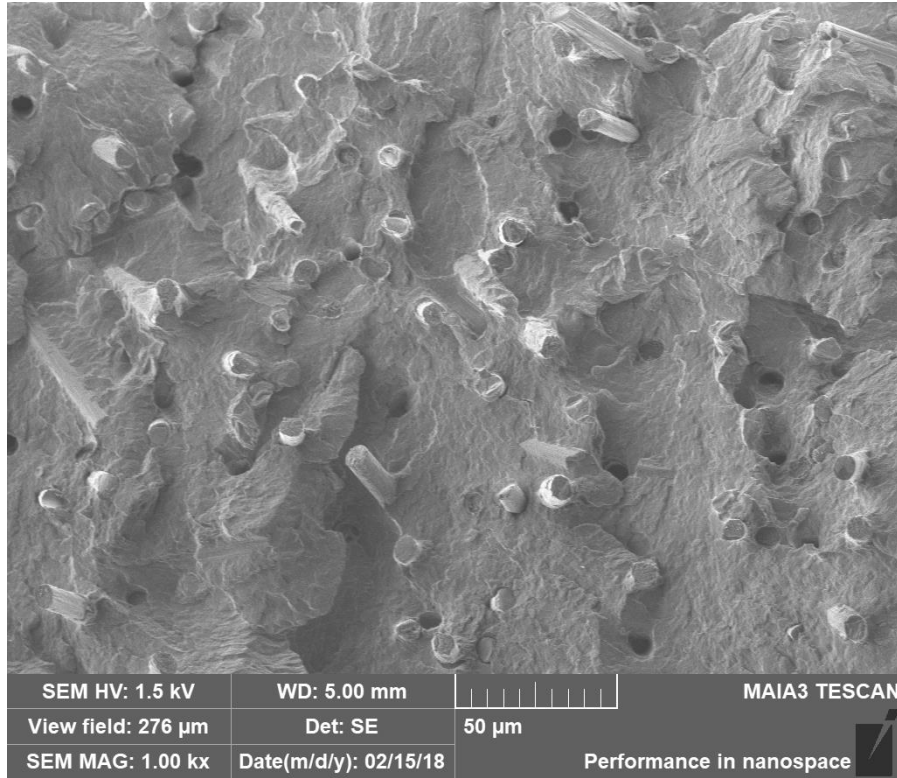
PA/fibres de verre

PVC/bois





# Cryo- fracture: adhésion fibres-matrice

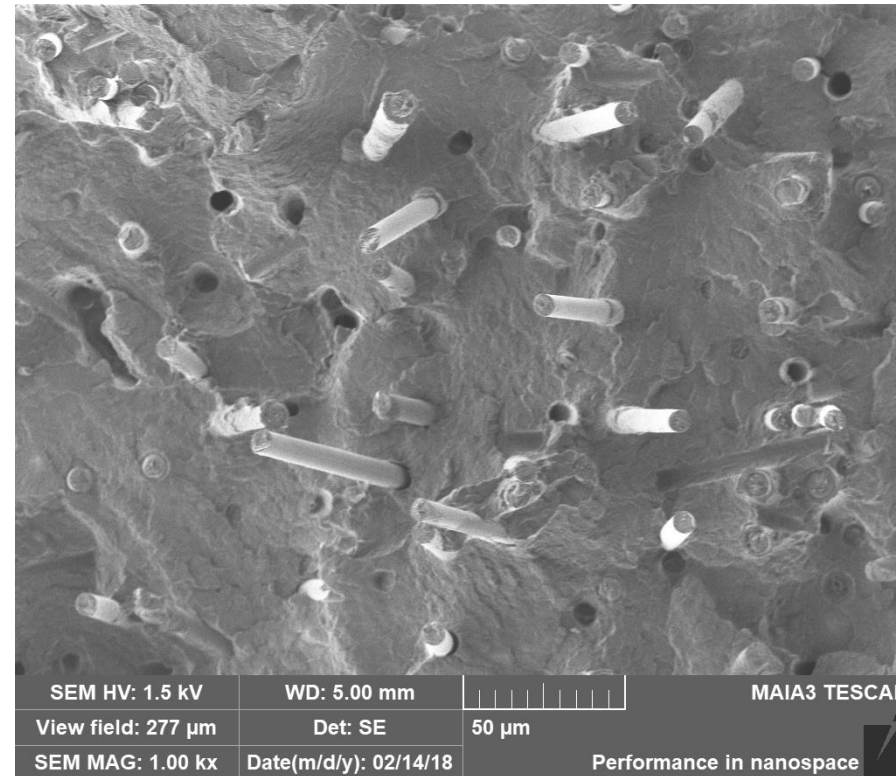


PA66+fibres de verre (ensimage)

Meilleure adhésion



PA66+fibres de verre



# Conclusion

- *Les polymères présentent un effet de charge qui perturbe l'imagerie et l'analyse, nécessitant des conditions adaptées (basse tension, pression contrôlée, métallisation)*
- *Les polymères sont aussi des matériaux fragiles qui se dégradent sous le faisceau: incidence sur les paramètres d'observation (tension d'accélération, courant de faisceau, vitesse de balayage)*
- *Les polymères requièrent une préparation adaptée à leurs propriétés: (cryo-)fracture, microtomie...)*

# Merci de votre attention



**Certech**  
R&D partner in chemistry

[www.certech.be](http://www.certech.be)