

Ecole d'été de microscopie électronique à balayage et de microanalyses

Cité scientifique de Lille, du 2 au 6 juillet 2012

TD au choix : La Métallisation des échantillons (durée 1^{h30})

Francine Roussel

CMTC-Grenoble INP, 1260 rue de la piscine – BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

francine.roussel-dherbey@cmtc.grenoble-inp.fr

Résumé : Rappels sur les artefacts d'imagerie et d'analyse liés à l'observation d'échantillons non conducteurs dans un MEB. Présentation des différentes techniques de métallisation d'échantillons utilisées en M.E.B : dépôts de carbone par tresses ou crayons, évaporation sous vide par effet Joule ou par canon à électrons, pulvérisation cathodique ou sputtering, pulvérisation magnétron, pulvérisation par canons à ions. Discussion sur le choix des matériaux déposables, sur l'épaisseur à déposer et sur la mesure d'épaisseur. Réalisation de dépôts par différentes techniques.

1. Pourquoi métalliser les échantillons ?

L'observation d'échantillons peu conducteurs ou isolants, avec un MEB conventionnel, conduit à l'apparition "d'effets de charges". Ces effets sont à l'origine de nombreux artefacts en imagerie (image déformée, coupure d'image, surbrillances locales, ...) et en microanalyse X (déformation du fond continu, limite de Duane-Hunt inférieure à l'énergie des électrons incidents...). Ces effets peuvent même aller jusqu'à rendre impossible toute observation. La figure 1a présente un exemple de micrographie MEB réalisée en électrons secondaires à 20 kV sur un voile de verre non métallisé (fibres de verre liées par un polymère).

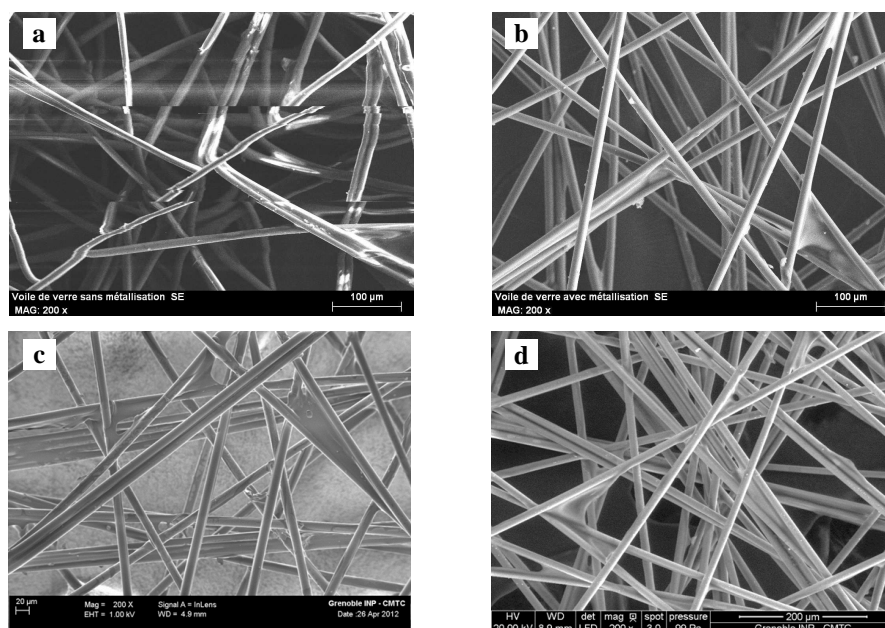


Figure 1 : Effets de charge sur fibres de verre observées à 20kV sans métallisation (a). Annihilation de ces effets à 20kV avec une métallisation (b) ou à basse tension 1kV (c) ou en mode pression contrôlée à 20kV et 100Pa (d).

Les effets de charge proviennent de l'accumulation de charges électriques induites en surface de l'échantillon par l'irradiation électronique. Ces charges sont dues essentiellement à la différence entre la profondeur de pénétration des électrons du faisceau incident et la profondeur d'échappée des électrons secondaires [1]. En fait, il y a compétition entre les électrons injectés dans l'échantillon par le faisceau primaire (contribution à une charge négative) et les électrons émis par l'échantillon (contribution à une charge positive).

Il existe deux tensions d'accélération dites d'équilibre (point isoélectrique) où l'effet de charge s'annule, mais ces tensions sont comprises entre quelques centaines de volts et 3 kV environ pour la majorité des isolants. Il s'agit de valeurs de tensions d'accélération accessibles avec un MEB FEG (canon à effet de champ), mais très peu utilisées avec un microscope électronique à balayage conventionnel (figure 1c). Pour s'affranchir des effets de charges, une seconde possibilité est d'utiliser un MEB à pression contrôlée. Dans ce cas, l'équilibre des charges va être réalisé par les ions créés lors des interactions entre les électrons primaires et les atomes du gaz utilisé dans la chambre du MEB (figure 1d).

Si votre microscope électronique à balayage n'est équipé ni d'option "pression contrôlée", ni d'un canon à "effet de champ", pour observer des échantillons non conducteurs : vous devez obligatoirement en métalliser la surface (figure 1b).

2. Quel matériau déposer pour la métallisation ?

Différents types de matériaux conducteurs peuvent être déposés à la surface des échantillons isolants ou peu conducteurs afin de faciliter l'évacuation des charges négatives de surface. Les dépôts réalisés seront de faibles épaisseurs comprises généralement entre 1 et 20 nm en fonction du matériau déposé ou de la technique utilisée.

La figure 2 présente les caractéristiques de matériaux utilisés pour la métallisation [2]. Pour le MEB, on utilise de préférence des métaux possédant une faible résistivité tel que l'or, l'or/palladium, le platine... Ce critère est souvent incompatible avec la microanalyse X en raison de l'absorption que provoquent ces métaux ou en raison d'interférences de raies d'émission X entre l'échantillon et le dépôt de métallisation. On utilise alors le carbone, mais en dépôt plus épais car sa conduction est 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

Figure 2 : Caractéristiques de matériaux utilisés pour la métallisation

Lorsque l'on réalise un dépôt conducteur, celui-ci, généralement n'est présent qu'à la surface de l'échantillon. Il est donc nécessaire de penser aussi au contact électrique qu'il faudra probablement prolonger entre la surface de l'échantillon (devenue conductrice) et le support porte-échantillon. Par exemple, déposer sur le côté un morceau de ruban adhésif conducteur ou bien faire un lien avec de la laque conductrice.

Il faut savoir qu'il est pratiquement impossible d'enlever complètement, et sans inconvénient pour la surface, la couche de métallisation déposée !

3. Les différentes techniques de métallisation

Historiquement, il existe deux procédés de métallisation : l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique ou "sputtering". Ces deux méthodes permettent de déposer de nombreux métaux. Différents critères vont être recherchés, d'une part, une uniformité de dépôt et d'autre part, une reproductibilité des dépôts. De plus, il sera souhaitable que le dépôt soit le plus invisible que possible. Ce dernier critère est souvent difficile à atteindre, lorsque l'on veut observer des échantillons à très forts grossissements avec un MEB FEG. Il faudra alors bien choisir son métalliseur si c'est ce type d'applications qui est envisagé.

3.1. L'évaporation

L'évaporation peut avoir lieu soit sous vide primaire soit sous vide secondaire.

Dans le premier cas, cette technique est utilisée pour déposer du carbone sur les échantillons. Les dépôts sont obtenus par sublimation (ou "flash") d'une tresse de carbone sous vide primaire (figure 3). De même, le carbone peut être déposé par obtention d'un arc entre deux électrodes de graphite taillées (crayons en carbone). Ces appareils sont assez répandus du fait de leur utilisation rapide, de leur coût moins élevé et d'un faible entretien. Les épaisseurs de dépôts vont principalement dépendre, d'une part, du diamètre de la tresse, de la distance tresse-échantillon, et d'autre part, du temps de dépôt pour les crayons de carbone.

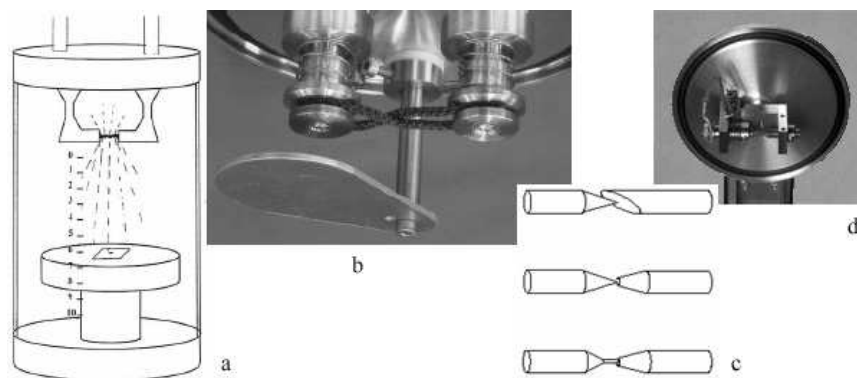


Figure 3 : Evaporateur à tresse de carbone (a et b) et évaporateur à crayon de carbone (c et d).

Dans le second cas, la technique d'évaporation sous vide secondaire consiste à évaporer un matériau par chauffage d'une charge située dans un creuset (figure 4a). Il y a alors un transfert des particules évaporées de la charge vers l'échantillon dit "substrat" et condensation de ces mêmes particules à la surface du substrat. Noter que les méthodes de dépôt carbone, sous vide primaire, par tresse ou crayon, peuvent être réalisées sous vide secondaire également.

Il existe différentes méthodes de chauffage soit par effet Joule, soit par induction pour laquelle le chauffage dépasse rarement 1700°C ou encore à l'aide d'un canon à électrons. Ce dernier permet l'évaporation ou la sublimation de tous les matériaux métalliques ou minéraux. Cependant, il faut de préférence dans ce dernier cas un vide en deçà de 10^{-4} mbar pour éviter d'user trop vite le filament qui émet les électrons (figure 4b). Cette méthode pourra être à privilégier si l'on recherche l'obtention d'une couche mince conductrice à grains fins et si le substrat est sensible à l'élévation de température.

Ces types de métallisation sont directionnels depuis la source, ce qui implique d'utiliser un porte-objet tournant si l'on veut déposer sur tout l'échantillon et, par exemple, pas uniquement sur la surface supérieure.

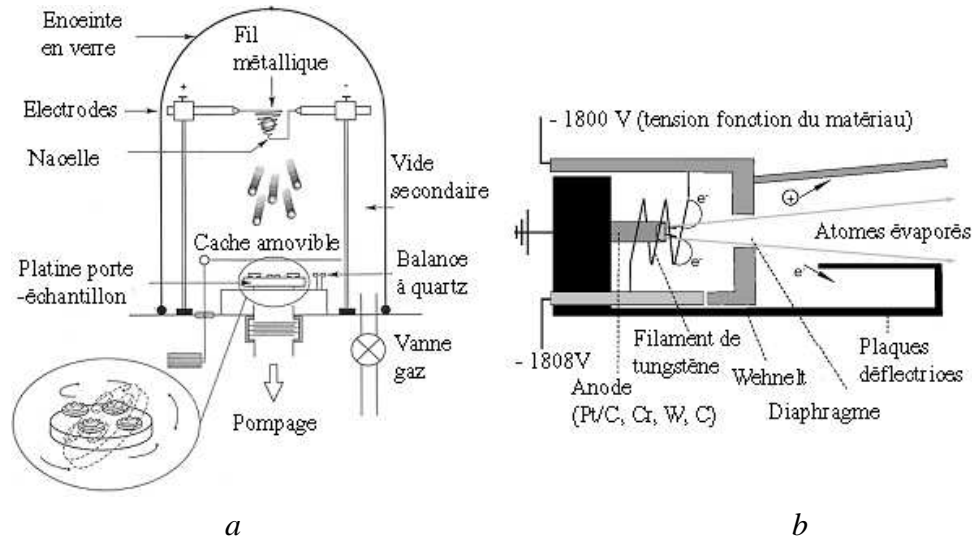


Figure 4 : Exemple d'évaporateur sous vide secondaire (a) [3] et de canon à électrons (b).

3.2. La pulvérisation

3.2.1. La pulvérisation cathodique

En 1852, W.R. Grove et plus tard J. Plücker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraîne l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste (figure 5).

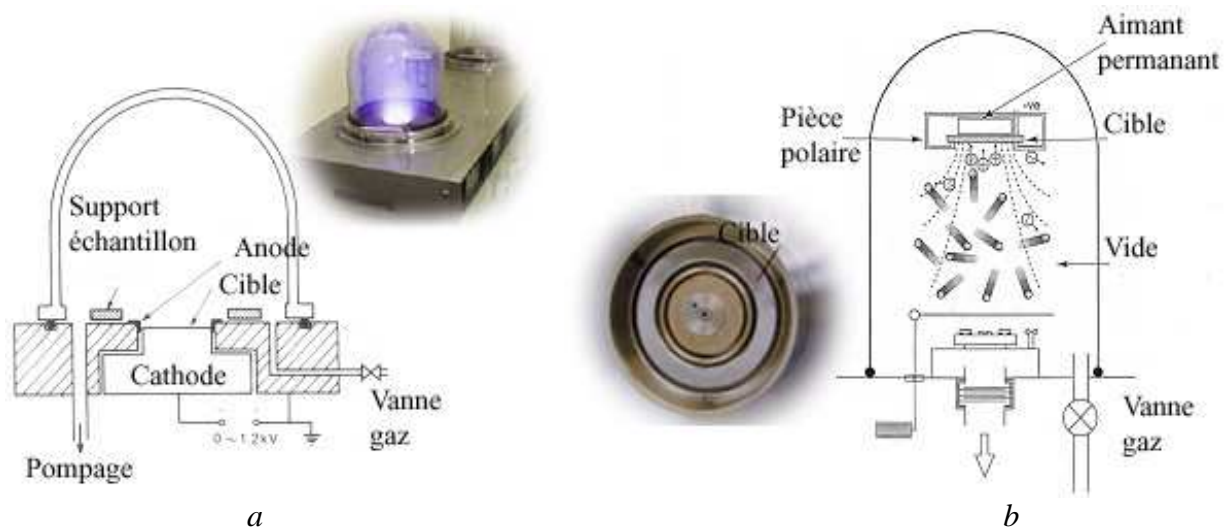


Figure 5 : Exemple de pulvérisateurs cathodiques (a), et de pulvérisation cathodique magnétron (b) [3]

Le second procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) que nous allons présenter, après l'évaporation, est la pulvérisation cathodique (ou sputtering). Dans ce cas, le matériau à déposer dit "cible" (plaque de quelques dixièmes à quelques millimètres d'épaisseur) est fixé à la cathode portée à une tension négative de 3 kV à 5 kV. L'anode, disposée parallèlement à la cible, est généralement maintenue à la masse et sert de surface pour disposer les échantillons à métalliser (figure 5a). Lorsque la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (création d'un plasma froid). Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Ceci provoque la pulvérisation des atomes de la cible sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat, réalisant ainsi le dépôt.

3.2.2. Pulvérisation cathodique magnétron

Lors de la pulvérisation cathodique, sous l'effet du bombardement ionique, des électrons secondaires sont éjectés par la cathode. Les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. Dans le cas de la pulvérisation magnétron, on superpose au champ électrique un champ magnétique, perpendiculaire à celui-ci, afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible (figure 5b). Ce dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible. Ils créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz induite génère des trajectoires électroniques qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation plus élevé et/ou d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail. L'effet magnétron permet donc d'améliorer la qualité des revêtements [4].

Les pulvérisateurs cathodiques les plus anciens ne possédaient pas de magnétron, mais la plupart des appareils actuels semblent en être équipés. Ils fonctionnent soit sous vide primaire, soit sous vide secondaire selon leur prix. La pulvérisation sous vide secondaire permet des dépôts plus minces et à grains plus fins. Elle sera donc à privilégier pour des observations à fort grandissement avec un MEB possédant un canon à effet de champ.

3.2.3. Pulvérisation par canons à ions

Avec cette technique, la métallisation se fait par bombardement de la cible par un faisceau d'ions (argon) (figure 6). La qualité du dépôt dépend de la vitesse de pulvérisation de la cible. De plus, le faisceau d'ions peut aussi être utilisé soit pour nettoyer la surface de l'échantillon en retirant les couches superficielles : contamination, oxyde, résidu de polissage, soit pour décaper plus en profondeur et révéler les structures internes et éventuellement ensuite déposer une couche mince sur l'échantillon en orientant les canons de nouveau vers une cible. Les ions utilisés sont généralement des ions argon, et cette technique provoque peu de transfert de chaleur vers l'échantillon et génère également souvent un dépôt avec des grains très fins.

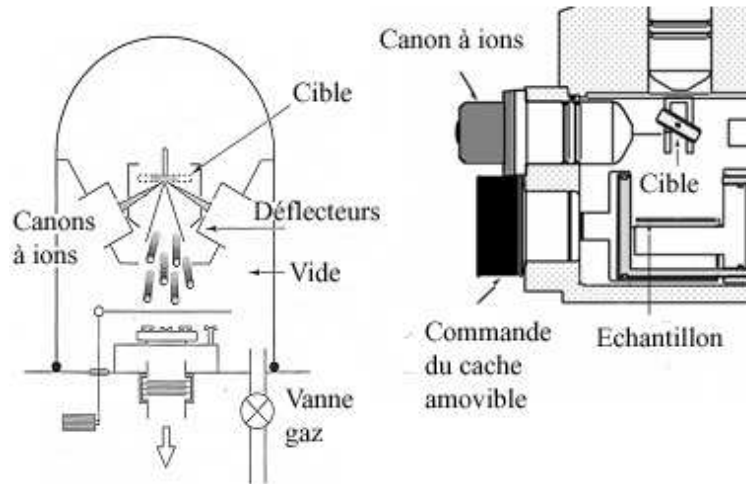


Figure 6 : Exemple de pulvérisateurs ioniques

Les cathodes classiquement utilisées en pulvérisation cathodique sont l'or, l'or-palladium, le platine, le platine-palladium, le chrome (qui nécessite un décapage avant l'utilisation pour éliminer l'oxydation de surface – avoir un cache sur l'échantillon), le tungstène. Mais toute sorte de cible peut être envisagée pour cette application ou d'autres applications.

4. Comment mesurer l'épaisseur de dépôt ?

Il existe plusieurs méthodes pour estimer l'épaisseur du dépôt de métallisation [4] :

- Utilisation d'abaques faits "maison", type colorimètre ou courbes
- Utilisation des courbes fournies par les constructeurs d'une précision suffisante pour donner un ordre de grandeur de l'épaisseur
- Résolution d'équations
- Mesure des épaisseurs de manière analytique (WDS associé à un logiciel de mesure de couches)
- Mesure de la fréquence d'oscillation d'un quartz (nécessité d'un étalonnage préalable), cette mesure se fait in situ au cours de la croissance du dépôt (balance à quartz in situ).

A noter que dans bien des cas, une couche d'épaisseur de 10 nm suffit pour évacuer les charges et permettre des observations aisées. L'avantage d'un dépôt de carbone si l'on veut ensuite faire de l'analyse EDS est que l'on observe d'une part une faible absorption des rayons X de faible énergie (cas des éléments légers tels que O, F, N, C, B) et d'autre part l'absence d'interférences avec les pics caractéristiques d'autres éléments présents dans l'échantillon, contrairement à une métallisation à l'or par exemple.

5. Exemples de métallisations observées au MEB

L'objectif de la métallisation est d'obtenir un dépôt d'une épaisseur juste suffisante pour éliminer les effets de charges sur un isolant. Mais ce dépôt doit être constitué de grains qui ne seront pas visibles lors de l'observation au MEB. Au cours du TD, seront présentés des exemples d'images réalisées sur échantillons non conducteurs en microscopie électronique à balayage conventionnelle. Pour ne donner qu'un exemple, la métallisation peut être visible au MEB si l'épaisseur du dépôt est trop importante (figure 7) et modifier la perception de la surface de l'échantillon [5].

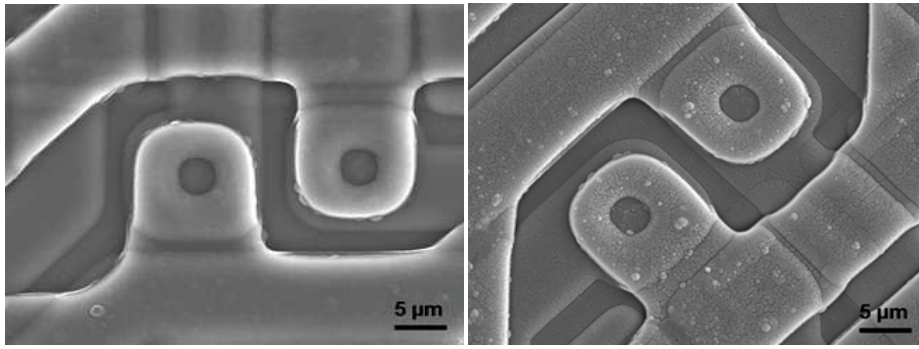


Figure 7 : Images de la surface d'un circuit intégré prises en électrons secondaires avec un MEB conventionnel métallisation à l'or : dépôt fin à gauche et dépôt épais à droite

D'autres exemples d'images prises cette fois avec un MEB à effet de champ permettront de discuter de la nécessité de réduire les épaisseurs de métallisation pour des images à très fort grandissement, si on ne veut pas voir que le dépôt (figure 8).

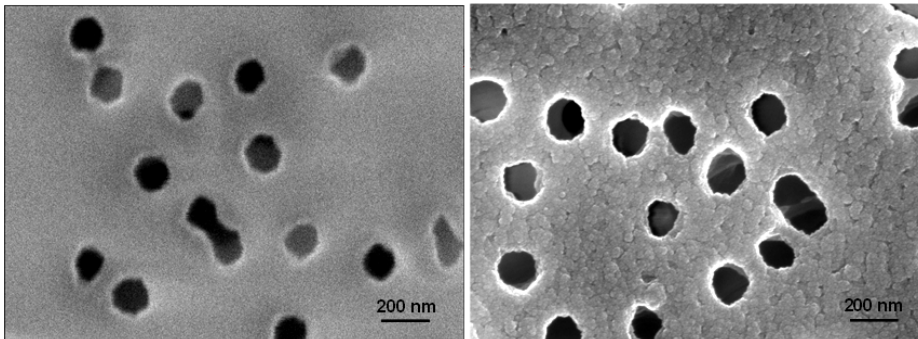


Figure 8 : Images de la surface d'une membrane polymère poreuse prises en électrons secondaires avec un MEB conventionnel à gauche et avec un MEB à effet de champ à droite, métallisation au carbone : dépôt épais d'environ 20 nm

6. Réalisation de dépôts

Une partie du TD consistera à réaliser des dépôts de métallisation en utilisant plusieurs techniques décrites précédemment.

Références

- [1] J. CAZAUX, Les matériaux isolants en microscopie électronique à balayage et en microanalyse X, ouvrage *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, ed. F. Brisset et coll., publ. EDPsciences, ISBN 978-2-7598-0082-7 (2008).
- [2] F. GRILLON, Préparation des échantillons et artefacts associés, ouvrage *Pratique du microscope électronique à balayage*, publ. ANRT, Paris, EDPsciences, ISBN 2.900.19507.1, (1985).
- [3] J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, C.E. LYMAN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, J.R. MICHAEL, *Electron Guns, Scanning, Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Third Edition)*, Plenum Press, New York, 29-40, (2003).
- [4] F. BRISSET, F. ROUSSEL, La métallisation, ouvrage *Préparation des échantillons pour MEB et Microanalyses*, Paris, EDPsciences, ISBN 978-2-7598-0676-8 (2011)
- [5] F. ROUSSEL, La métallisation des échantillons, ouvrage *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, ed. F. Brisset et coll., publ. EDPsciences, ISBN 978-2-7598-0082-7, (2008).