Nouvelles applications de la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS) en analyse de surface

M. Romand, M. Charbonnier, J. Baborowski

► To cite this version:

M. Romand, M. Charbonnier, J. Baborowski. Nouvelles applications de la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS) en analyse de surface. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-467-C4-474. 10.1051/jp4:1996443 . jpa-00254326

HAL Id: jpa-00254326

<https://hal.science/jpa-00254326>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nouvelles applications de la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS) en analyse de surface

M. Romand, M. Charbonnier et J. Baborowski

Laboratoire de Sciences et Ingénierie des Surfaces, ERS 069 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne cedex, France

Résumé : Le présent travail rappelle les principes de base de la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS), technique dispersive en longueur d'onde utilisant comme source d'excitation un faisceau électronique émis par un tube à décharge. Le potentiel de cette technique d'émission des rayons X mous et ultra-mous en tant qu'outil d'analyse des surfaces et des films minces est illustré à l'aide de différents exemples traitant de la caractérisation (i) de films organosilanes chimiquement adsorbés en phase liquide sur des substrats d'acier inoxydable, (ii) de films monomoléculaires de n-alcane thiols de longueur de chaîne hydrocarbonée variable greffés en phase liquide sur des substrats d'or et (iii) de films de carbone amorphe hydrogéné (a:C-H) déposés par un procédé de polymérisation plasma sur des substrats d'acier inoxydable. Par ailleurs, l'effet d'un traitement plasma en milieu He, Ar, NH₃ ou O₂ sur l'ablation mécanique et/ou chimique de films de carbone amorphe hydrogéné est mis en évidence.

Abstract: This paper recalls the basic principles of low-energy electron induced x-ray spectrometry (LEEIXS), a wavelength dispersive technique using an electron beam generated in a glow discharge system as an excitation source. Capabilities of this soft and ultra-soft x-ray emission technique in surface and thin film analysis are illustrated by examples dealing with characterization of (i) silane films chemically adsorbed in liquid phase on stainless steel substrates, (ii) self-organized thiol layers of various saturated hydrocarbon chain-lengths also grafted in liquid phase on gold substrates, (iii) amorphous hydrogenated carbon (a:C-H) films deposited by a PACVD process on stainless steel substrates. In addition, the effect of a plasma treatment carried out in various gases (He, Ar, NH₃, O₂) on the mechanical and/or chemical ablation of amorphous hydrogenated carbon films is shown.

1. INTRODUCTION

La caractérisation chimique des surfaces, interfaces et films minces s'avère aujourd'hui indispensable pour assurer le développement et la mise sur le marché de nombreux matériaux nouveaux dont a besoin la technologie moderne. Pour ce faire, il existe une demande de plus en plus pressante visant à pouvoir disposer de techniques adaptées permettant en particulier :

- de contrôler et d'optimiser les procédés de traitements de surface et de dépôts de films minces,
- de corréler la composition et la structure chimique de ce type de matériaux avec leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques,
- d'appréhender et de prévoir leur mode de dégradation dans des environnements divers c'est-à-dire sous contraintes physico-chimiques et/ou mécaniques.

Dans ce contexte général, l'objet du présent travail vise à mettre en exergue le potentiel de la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS) en tant qu'outil d'analyse et de caractérisation des surfaces, films minces et ultra-minces via la dispersion et la détection des radiations X de grande longueur d'onde caractéristiques en particulier des éléments légers (B, C, N, O, F ...).

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'instrument utilisé est basé sur une technique d'émission X dispersive en longueur d'onde. Ce système emploie, et c'est là sa principale originalité, une source d'excitation constituée d'un tube à décharge ("tube à gaz" ou "tube à cathode froide") opérant sous vide primaire et délivrant un faisceau électronique de basse énergie (1 - 5 keV). Cette source, implantée à demeure au sein du spectromètre, communique avec l'atmosphère de ce dernier par l'intermédiaire d'une anode percée d'un trou central. L'atmosphère résiduelle du spectromètre (1 - 10 Pa) constitue donc le gaz ionisable. Le faisceau d'électrons émis par ce type de source fonctionne en régime de décharge lumineuse anormale ; il résulte principalement du bombardement de la cathode (Al) par les ions positifs créés dans l'espace interélectrode. Après franchissement de l'orifice anodique, une partie de ce faisceau vient bombarder la surface de l'échantillon soumis à l'analyse. En première approximation, l'aire bombardée (0,5 à 1 cm²) est fonction du choix du diamètre de l'orifice anodique. Les rayonnements X émis par l'échantillon (rayonnement de freinage et rayonnements caractéristiques) sont ensuite dispersés en fonction de leur longueur d'onde en utilisant des cristaux, des pseudo-cristaux et des miroirs multicouches de grande distance interréticulaire et sont détectés à l'aide d'un compteur proportionnel à flux gazeux dont la fenêtre d'entrée est adaptée (nature et épaisseur) à une bonne transmission des rayonnements X mous et ultra-mous. La figure 1 représente le schéma général du système utilisé en rappelant que, pour une tension de fonctionnement fixée, la stabilisation du courant débité par la source à cathode froide est obtenue en régulant la pression au moyen d'une microfuite commandée électroniquement. Dans les conditions habituelles de fonctionnement, ce courant est sélectionné entre 0,1 et 0,5 mA.

Figure 1: Schéma général du spectromètre LEEIXS.
Schematic diagram of the LEEIXS spectrometer.

D'une manière générale, ce type de source permet [1-6] :

- l'obtention de forts rendements de production des rayons X de faible énergie ;
- l'étude d'échantillons aussi bien conducteurs que semi-conducteurs ou isolants sans qu'il soit nécessaire dans ce dernier cas de les revêtir d'un film conducteur ;

- l'analyse quantitative des échantillons en minimisant les effets de matrice tels que ceux couramment rencontrés en microanalyse X (EPMA) et en spectrométrie de fluorescence X (XRFS) ;
- la caractérisation des surfaces solides et des films minces et ultra-minces, cette dernière possibilité étant associée à la faible profondeur au sein de laquelle pénètrent les électrons incidents de faible énergie et par conséquent à la faible épaisseur au sein de laquelle prennent naissance les rayonnements X caractéristiques (typiquement quelques dizaines de nm).

3. RESULTATS

Le premier exemple décrit a pour objet de mettre en évidence la sensibilité de la technique LEEIXS vis-à-vis des éléments légers. Il concerne la caractérisation de films ultra-minces résultant de l'auto-assemblage de molécules de n-alcanethiols chimisorbées à la surface d'un substrat d'or. Ces molécules linéaires de formule $\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ possèdent une chaîne hydrocarbonée (R) saturée de longueur variable selon la valeur de n et un groupement terminal polaire thiol (SH) lequel est connu pour son aptitude à former des thiolates R-S-Au(I) par coordination avec les atomes d'or. Dans ce travail, les films métalliques d'or de 60 nm d'épaisseur sont réalisés par pulvérisation ionique d'une cible d'or sur des substrats d'aluminium et l'adsorption des molécules organiques sur les échantillons ainsi obtenus est effectuée par immersion dans une solution 10^{-3} M du thiol considéré dans l'heptane. Les substrats revêtus des films monomoléculaires sont alors rincés dans le solvant correspondant et séchés sous flux d'azote sec. La figure 2 représente le spectre C K_{α} d'un film greffé correspondant à $n + 1 = 16$ atomes de carbone. Le présent résultat est obtenu en utilisant un faisceau électronique incident de 3 keV et une intensité de courant de 0,1 mA et en dispersant les radiations X correspondantes à l'aide d'un cristal analyseur d'OHM ($2d = 6,35$ nm).

Figure 2: Spectre C K_{α} d'un n-alcane thiol (C 16) greffé à la surface d'un substrat d'or.

C K_{α} spectrum of a n-alkyl thiol (C 16) grafted to a gold surface.

La figure 3 montre l'augmentation de l'intensité du signal C K_{α} en fonction du nombre $(n + 1)$ d'atomes de carbone de la molécule chimisorbée c'est-à-dire en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Notons que le changement de pente observé figure 3 s'explique par une augmentation de la densité de greffage dans le cas des thiols à longue chaîne, les molécules

correspondantes étant mieux ordonnées grâce à la formation d'un plus grand nombre de liaisons Van der Waals interchaines. Le présent résultat démontre clairement que la spectrométrie LEEIXS est tout à fait capable d'analyser un élément léger type carbone jusqu'à des seuils inférieurs à la monocouche atomique. Soulignons néanmoins dans le présent cas qu'une part probablement non négligeable de l'intensité du signal $C K_{\alpha}$ émis résulte de l'excitation des atomes de C par les électrons incidents rétrodiffusés par le substrat sous-jacent de numéro atomique élevé [5].

Figure 3: Chimisorption de n-alcane thiols sur des substrats d'or : variation de l'intensité de la bande $C K_{\alpha}$ (mesures LEEIXS) en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.
Chemisorption of n-alkyl thiols on gold substrates: variation of the $C K_{\alpha}$ intensity (LEEIXS measurements) as a function of the chain-length.

L'exemple suivant traite de la caractérisation de films organiques dits de carbone amorphe hydrogéné (notation a-C:H) déposés sur des substrats d'acier inoxydable par un procédé de "polymérisation" plasma. Cette technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD) permet de réaliser à basse température des films solides à partir d'un précurseur gazeux (ici le méthane) sous pression réduite via une activation chimique générée par une décharge électrique. Dans le présent cas, les dépôts sont effectués dans un réacteur type diode à électrodes parallèles, le substrat à revêtir étant en contact avec la cathode (électrode inférieure) reliée au générateur radio-fréquence (13,56 MHz).

La figure 4 a montre, en fonction du temps de dépôt, l'augmentation de l'intensité du signal $C K_{\alpha}$ émis par les films formés les autres paramètres expérimentaux (pression : 20 mTorr et débit : 30 sccm du gaz réactant ; densité de puissance délivrée par le générateur : $0,22 \text{ W.cm}^{-2}$) étant maintenus constants. De la même façon, on peut suivre la variation de l'intensité d'un signal caractéristique du substrat. La figure 4 a représente également la diminution de l'intensité du signal $Fe L_{\alpha}$ relatif au substrat d'acier inoxydable lorsque le temps de dépôt croît, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du film de carbone hydrogéné augmente. Comme on peut le constater sur la figure 4 b, l'intensité du signal $C K_{\alpha}$ augmente linéairement avec l'épaisseur du dépôt jusqu'à environ 100 nm ce qui correspond (figure 4 a) à une durée de traitement d'environ 15 min. L'étendue de cette gamme de linéarité dépend en particulier de l'énergie du faisceau électronique incident (3,5 keV dans le présent travail). Ces divers résultats sont obtenus en utilisant pour $C K_{\alpha}$ et $Fe L_{\alpha}$ les cristaux analyseurs d'OHM et de TIAP ($2d = 2,571 \text{ nm}$). Il est à noter que, lorsque l'épaisseur du dépôt devient supérieure à l'épaisseur fournissant

l'information analytique, l'intensité du signal $C K\alpha$ reste quasiment constante d'où l'existence (figure 4 a) de l'asymptote horizontale.

Figure 4: Films minces de carbone amorphe hydrogéné déposés sur des substrats d'acier inoxydable. Variation de l'intensité des signaux $C K\alpha$ et $Fe L\alpha$ en fonction (a) de la durée du dépôt, (b) de l'épaisseur du film déposé (échelle jusqu'à environ 100 nm).

Amorphous hydrogenated carbon films deposited on stainless steel substrates by a PACVD process. Changes of $C K\alpha$ and $Fe L\alpha$ signal intensities as a function (a) of deposition time, (b) of film thickness (range up to about 100 nm).

Les films de carbone amorphe hydrogéné précédemment décrits sont inertes chimiquement. Les travaux effectués au sein du laboratoire [7] montrent que de tels films peuvent être utilisés en tant que couche barrière susceptible de jouer un rôle d'agent de pontage entre un substrat métallique et un agent de recouvrement organique type adhésif, peinture, vernis ... mais que ce rôle n'est possible que si une fonctionnalisation chimique de la surface du dit film est réalisée préalablement. Cette opération est également effectuée par traitement plasma mais ce faisant le dépôt de carbone amorphe hydrogéné subit une érosion (ionique et/ou chimique) qu'il convient de contrôler. Un tel contrôle peut être effectué par spectrométrie LEEIXS en suivant en fonction du temps de traitement (plasma O_2 , NH_3 , Ar ou He) la diminution d'intensité des radiations $C K\alpha$ caractéristiques de films élaborés dans les mêmes conditions et initialement de même épaisseur (~ 80 nm) et l'augmentation concomitante de l'intensité de la radiation $Fe L\alpha$ caractéristique du substrat. La figure 5 met clairement en évidence le rôle plus "décapant" du plasma O_2 .

Les films de carbone amorphe hydrogéné précédemment décrits ont été obtenus en phase gazeuse. L'exemple suivant est quant à lui relatif à des dépôts réalisés en phase liquide. Il concerne la caractérisation de films organosilanés utilisés en tant qu'agent de couplage entre un substrat inorganique (ici un acier inoxydable 304 L) et un polymère (adhésif). Rappelons que les organosilanes ont pour formule générale $(RO)_3Si-R'-Y$ où Y est un groupement organofonctionnel sélectionné pour sa réactivité vis-à-vis d'un polymère et RO- un groupement alcoxy qui s'hydrolyse en solution aqueuse pour former un hydroxysilane qui réagit avec les hydroxyles de surface du substrat inorganique. L'élimination d'eau qui en résulte conduit à la création à la surface de liaisons covalentes fortes métal-oxane Me-O-Si. Dans les expériences réalisées, les substrats utilisés sont dégraissés par ultra-sons dans l'acétone à $60^\circ C$

puis traités chimiquement en milieu sulfochromique et rincés abondamment à l'eau distillée. Les silanes choisis sont respectivement le γ -aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS) et le γ -glycydopropyltriméthoxysilane (γ -GPS). Pour effectuer la réaction de silanation proprement

Figure 5: Influence de la durée d'un traitement plasma (O_2 , NH_3 , Ar ou He) sur l'érosion d'un film de carbone hydrogéné de 80 nm d'épaisseur (déposé sur un substrat d'acier).

Effect of the plasma (O_2 , NH_3 , Ar or He) treatment time on an amorphous hydrogenated carbone film (80 nm in thickness) deposited on a stainless steel substrate.

dite, les substrats sont immergés durant une minute dans un mélange eau/éthanol/silane à pH voisin de 10,6 (cas du γ -APS) ou dans un mélange eau/méthanol/silane à pH voisin de 4,5 (cas du γ -GPS) puis séchés sous un flux d'azote avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant une heure. Les échantillons traités sont enfin abondamment rincés afin d'éliminer toutes les espèces non chimisorbées présentes à la surface des substrats.

La figure 6 représente l'évolution de l'intensité des radiations C K_{α} , O K_{α} et Si K_{α} caractéristiques des films silanés formés en fonction de la concentration de la solution en γ -APS d'une part, en γ -GPS d'autre part, les autres paramètres d'élaboration étant maintenus constants. Cette étude LEEIXS a été effectuée en choisissant, pour les électrons incidents, une énergie de 3 keV (cas de la détection des radiations C K_{α} et O K_{α}) et de 4,5 keV (cas de la détection des radiations Si K_{α}) et une densité de courant de 0,1 mA.cm⁻² de façon à éviter tout problème de modification des échantillons pendant la durée de l'analyse. Les cristaux analyseurs employés sont l'OHM, le TIAP et le PET (2d = 0,875 nm) pour disperser respectivement les radiations C K_{α} , O K_{α} et Si K_{α} . A l'évidence, les résultats obtenus (Fig. 6), concernant en particulier l'évolution du signal Si K_{α} , montrent que l'épaisseur du film formé et sa structure sont optimisées pour une concentration de la solution d'environ 0,2 % dans le cas du γ -APS et d'environ 2-3 % dans le cas du γ -GPS. Ces résultats sont conformes aux données de la littérature [8] et sont par ailleurs en accord à des données de spectrométrie photoélectronique XPS et de spectrométrie de masse des ions secondaires TOF-SIMS [9], l'épaisseur maximale des couches silanées formées étant de l'ordre de 2 à 3 nm.

Figure 6: Influence de la concentration en γ -APS (a) ou en γ -GPS (b) de la solution de silanation sur l'épaisseur du film de silane déposé (l'intensité du signal Si K α mesurée par LEEIXS est proportionnelle à l'épaisseur).

Effect of the γ -APS (a) or γ -GPS (b) concentration in the silanization solution on the thickness of the silane deposited (Si K α intensity measured by LEEIXS is proportional to the thickness).

4. CONCLUSIONS

Les exemples présentés démontrent l'important potentiel de la spectrométrie LEEIXS en tant qu'outil permettant d'obtenir des informations en particulier sur la composition chimique et l'épaisseur (quelques nm à quelques dizaines de nm) de films minces et ultra-minces. Cette technique est dans ces conditions capable de contrôler et d'optimiser un certain nombre de procédés de traitement de surface et de dépôt de films minces. Ce potentiel résulte :

- d'un fonctionnement sous vide primaire du spectromètre et de sa source d'excitation dont le mode d'opération autorise l'analyse d'échantillons aussi bien conducteurs que non conducteurs
- de l'utilisation d'un faisceau incident délivrant à la surface des échantillons analysés un flux électronique correspondant à une faible densité de courant ($\sim 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$) ce qui permet dans de nombreux cas (cf. les exemples des matériaux organiques étudiés dans ce travail) d'éviter ou tout au moins de minimiser la transformation de ces derniers durant la période d'analyse
- d'un fort rendement de production des rayonnements X caractéristiques en particulier des éléments légers ce qui conduit à des analyses avec des niveaux de sensibilité très élevés pour une méthode d'émission de rayons X, les performances de la technique dans ce domaine étant d'autant plus appréciables que les éléments légers sont constituants de nombreux matériaux déposés en films minces voire même en couches plus épaisses
- de la possibilité de sélectionner dans une certaine gamme l'épaisseur de matériau analysé via un choix approprié de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

Notons par ailleurs, même si cela n'a pas été mis en évidence dans les exemples décrits, que la spectrométrie LEEIXS offre également la possibilité d'obtenir des informations sur l'état chimique de certains éléments (en particulier sur ceux des première et deuxième périodes du tableau périodique et sur ceux de la première série de transition), informations fournies par la structure fine des bandes d'émission correspondantes [5]. Concernant enfin la quantification des données spectrométriques, l'utilisation d'échantillons étalons s'avère souvent indispensable ce qui peut conduire à des incertitudes compte tenu de la difficulté à réaliser les dits standards en particulier sous forme de films minces et ultra-minces. D'un point de vue fondamental,

divers travaux dans ce domaine restent encore à réaliser, les données physiques associées aux rayonnements X de grande longueur d'onde étant elles aussi sujettes à de nombreuses incertitudes.

Références

- [1] Bador R., Romand M., Charbonnier M., Roche A., *Adv. in X-Ray Anal.* **24** (1981) 351-361.
- [2] Romand M., Bador R., Charbonnier M., Gaillard F., *X-Ray Spectrom.* **16** (1987) 7-16.
- [3] Charbonnier M., Romand M., Gaillard F., *Microbeam Analysis* (Michael J.R. and Ingram P. Eds, San Francisco Press Inc., San Francisco, 1990) pp. 257-259.
- [4] Romand M., Gaillard F., Charbonnier M., Urch D.S., *Adv. in X-Ray Anal.* **34** (1991) 105-121.
- [5] Romand M., Gaillard F., Charbonnier M., *Adv. in X-Ray Anal.* **35 B** (1992) 767-781.
- [6] Legrand P.B., Dauchot J.P., Hecq M., Charbonnier M., Romand M., *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 1551-1556.
- [7] Deshayes L., Charbonnier M., Prakash N.S., Romand M., *J. Adhesion* **43** (1993) 209-221.
- [8] Mittal K.L., *Silanes and other coupling agents* (VSP, Utrecht, 1992).
- [9] Prakash N.S., El Aarch L., Charbonnier M., Romand M., Lianos L., Tran Minh Duc, *Le Vide : Science, Technique et Applications* **277** (1995) 26-29.