

# Applications de la microsonde Raman Mole aux sciences de la Terre

par C. Beny \*, J. M. Prevosteau \* et M. Delhaye \*\*

(\* Département MGA, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 45060 Orléans Cedex et \*\* L.A.S.I.R. Lille, Université des Sciences et Techniques de Lille, CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex)

## Applications of the Mole microprobe in earth sciences

The Mole microprobe seems to be an interesting instrument for resolving or beginning to resolve a certain number of problems which arise in Earth Sciences :

- the non-destructive, in situ, identification of components of very small size included in a matrix
- differentiation of polymorphs, of components having similar reflective properties
- characterisation of the components of a fluid inclusion, determination of the relative proportions of the components of the gas phase

- study of surface phenomena : oxidation of sulphur fixation of floatation agents on the surface of minerals
- study of thin films, for example carbon

In our presentation we shall give the results obtained in these different areas.

De nombreux problèmes se posent dans les sciences de la Terre, notamment à l'échelle microscopique et il est intéressant de voir lesquels peuvent être résolus par l'emploi de la microsonde Raman. Les exemples d'applications de la Mole, que nous allons développer dans cet exposé, concernent des domaines très divers des sciences de la Terre : minéralogie, géochimie, minéralurgie, pétrographie, etc...

En minéralogie, il faut souvent essayer d'identifier des particules englobées dans des matrices. L'utilisation des rayons X est soit non souhaitable, soit impossible. Non souhaitable, car elle nécessite un prélèvement et donc une destruction. Impossible, car ces minéraux insérés sont de trop faibles dimensions ou ne sont pas en surface.

Par exemple, nous avons pu caractériser sans ambiguïté sur une section polie un oxyde de germanium naturel (a) inclus dans une matrice de blende et donner sa forme structurale, qui est quadratique, par comparaison de son spectre Raman avec ceux de l'oxyde de germanium de structure hexagonale et de la cassitérite SnO<sub>2</sub> de structure tétragonale (1) comme le montre la figure 1. Les particules d'oxyde étudiées se présentent selon deux orientations transversale et longitudinale ; elles ont une surface de l'ordre d'une dizaine à une vingtaine de microns carrés.

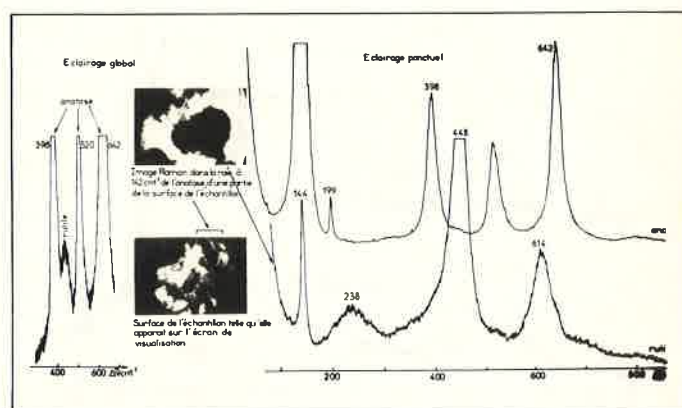


Figure 2.

trouvés, car la connaissance de cette composition est très utile pour déterminer les conditions de formation des minéraux qui abritent ces inclusions.

Dans les phases gaz (de diamètre 1 à 2 μ) d'inclusions contenues dans du quartz (b), nous avons mis en évidence soit du CH<sub>4</sub>, du N<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub>, soit du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub> (Figure 3). Les proportions des différents

gaz peuvent être obtenues  $\frac{N_{N_2}}{N_{CH_4}} = 5,2$ ,  $\frac{N_{N_2}}{N_{CO_2}} = 5$  dans le 1<sup>er</sup> cas et

$\frac{N_{N_2}}{N_{CH_4}} = 5$  dans le second, la précision est de l'ordre de 10 à 20 %. La phase liquide de ces inclusions est une solution aqueuse plus ou

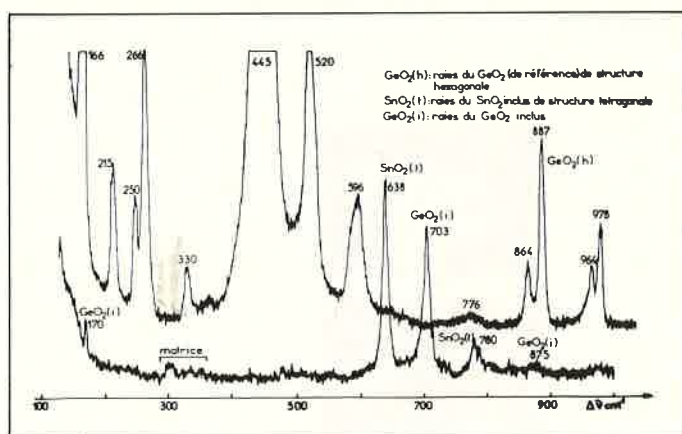


Figure 1.

L'étude précédente a été faite en éclairage ponctuel en utilisant le mode spectre. Nous avons également utilisé, en éclairage global, le mode spectre et le mode image de la Mole afin de différencier, dans des grès, des oxydes de titane de structures différentes l'anatase et le rutile (Figure 2).

En géochimie, il est très intéressant de connaître ponctuellement la composition des inclusions fluides contenues dans les minéraux

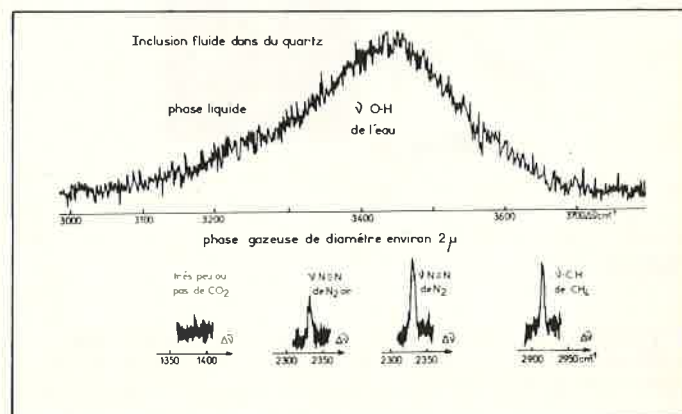


Figure 3.

moins saturée suivant la forme de la bande  $\nu(\text{OH})$  (Figure 3); plus cette bande est symétrique, plus la solution est concentrée en sel.

En minéralurgie (c), les études à faire avec la Mole sont surtout celles d'interfaces solide-liquide au cours du processus de flottation. Nous avons tenté d'étudier deux cas :

- l'adsorption d'acides gras sur des carbonates
- l'adsorption d'éthylxanthate de potassium sur la galène.

Nous avons mis en évidence des composés superficiels formés par adsorption du collecteur. Sur la figure 4, nous voyons par exemple le spectre obtenu à partir d'un point d'un grain de dolomie  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  traité avec une solution d'acide myristique. Ce spectre correspond à celui d'une espèce organique de la « série myristique » mais nous ne pouvons dire si cette espèce est l'acide ou un des sels de calcium ou magnésium. En ce qui concerne la galène, nous avons détecté localement du sulfate de plomb à sa surface quand cette galène n'est pas traitée mais uniquement laissée à l'air (Figure 5). Les résultats obtenus sont intéressants et des études sont en cours pour tenter d'obtenir des renseignements plus complets sur les phénomènes de flottation.

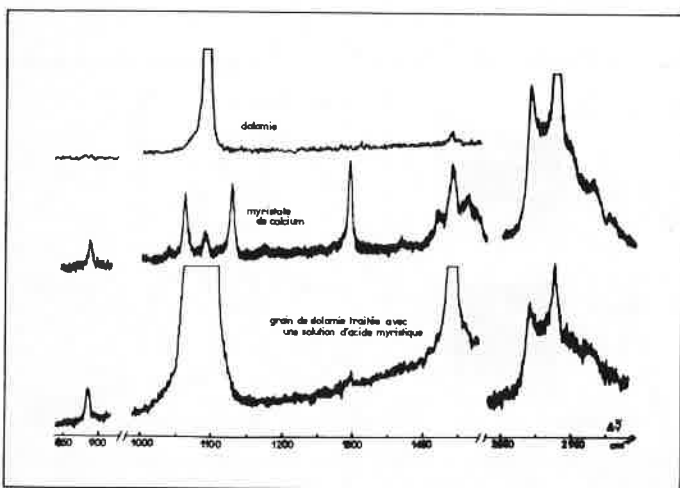


Figure 4.

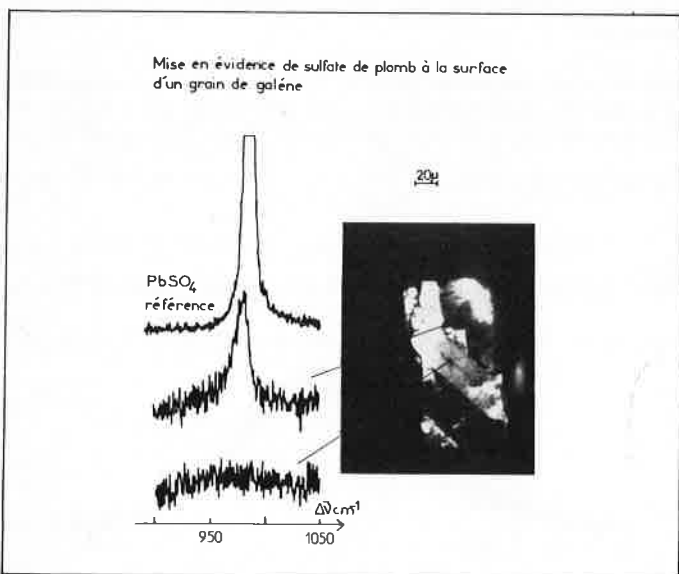


Figure 5.

Pour terminer cet exposé, nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude de films minces de carbone, obtenus par condensation de vapeur pure de carbone. Ces travaux ont été faits en collaboration avec les membres du laboratoire C.N.R.S. Marcel Mathieu d'Orléans.

Les films étudiés ont une épaisseur de l'ordre de 10 nm et sont supportés par une grille de carbone. Malgré cette faible épaisseur de film, nous avons pu obtenir des spectres de bonne qualité et dans des conditions normales (fentes de 300  $\mu$ , laser de 65 mW, temps de comptage de 1,5 seconde).

Pour nous, il était intéressant de comparer les résultats obtenus avec la Mole et ceux obtenus avec le microscope électronique. Pour ce faire, nous avons enregistré les spectres Raman de 2 échantillons films minces chauffés, l'un à 1 900 °C et l'autre à 2 500 °C d'une part, et d'autre part Jean Goma (2) a pris au microscope électronique pour chaque échantillon une photo permettant de visualiser les couches graphitiques et une photo fond noir dans une direction perpendiculaire à celle de la photo précédente afin de visualiser les cristallites lors de la graphitisation.

La comparaison entre spectres et photos permet de confirmer les hypothèses déjà présentées concernant l'interprétation des 2 bandes existantes dans les spectres des carbones. En effet, pour l'échantillon chauffé à 1 900 °C (Figure 6), nous avons deux raies d'intensités équivalentes à 1 580  $\text{cm}^{-1}$  et à 1 350  $\text{cm}^{-1}$  environ, et les photos nous montrent des cristallites de très faibles dimensions, d'une part, et des couches aromatiques distordues, d'autre part. Par contre, pour l'échantillon chauffé à 2 500 °C, (Figure 7), la raie à 1 580  $\text{cm}^{-1}$  est très intense par rapport à la raie à 1 350  $\text{cm}^{-1}$  qui est presque inexistante et les photos de cet échantillon montrent des cristallites de bonne taille et des couches aromatiques bien parallèles.

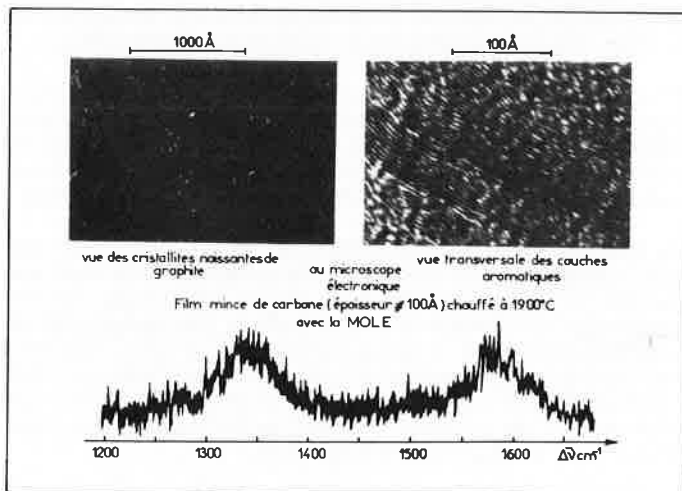


Figure 6.

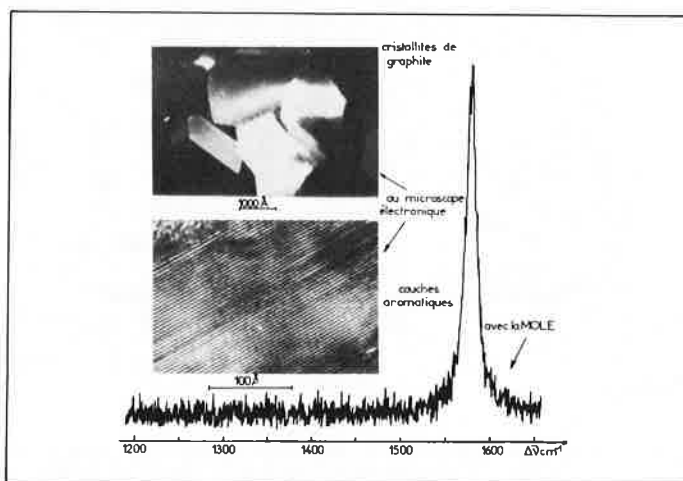


Figure 7.

Donc, comme beaucoup d'autres auteurs (3), nous pouvons conclure, preuves à l'appui, que la raie à 1 350  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence de défauts dans des carbones plus ou moins graphités.

Ces premières études sont encourageantes, tant au point de vue technologique (prise de spectres d'échantillons d'environ 100 nm d'épaisseur), qu'au point de vue résultats. Nous pensons poursuivre afin de tenter de mieux interpréter les phénomènes de transformation de carbone en graphite.

En conclusion, il semble que la Mole permette de solutionner plus ou moins complètement des problèmes posés dans différents domaines des sciences de la Terre.

Tous les exemples présentés ont été traités en utilisant la Mole se trouvant au laboratoire de M. Delhaye à Lille et sont destinés, avec d'autres, à faire une sorte de bilan ou de mise au point sur l'apport d'un appareil tel que la Mole dans les sciences de la Terre.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la D.G.R.S.T. (Action concertée n° 78-07-0824) et des collaborations au B.R.G.M. de M. Picot, de M<sup>lle</sup> Oudin, de M. Sureau, de M. Cécile, de M. Massal.

## Bibliographie

- (1) G. R. Wilkinson, Raman spectra of ionic, covalent and metallic crystals dans the Raman effect; Tome II, Application, Ed. A. Anderson, Chap. 11, p. 876.
- (2) Publication sous presse : paraîtra dans *Thin Solid Films*.
- (3) F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 1970, 53, n° 3, 1126.

## Applications of Raman microprobe analysis to manufacture of semiconductor devices

par C. Needham (IBM Corporation, East Fishkill, N.Y., USA)

### Application de l'analyse par microsonde Raman dans la fabrication de semiconducteurs

*La technologie courante de l'industrie des semiconducteurs produit des systèmes avec une grande densité de circuits, circuits dont les dimensions sont mesurées en microns. Une contamination par particule, pendant le traitement, peut entraîner des courts-circuits ou des circuits ouverts dans le système : et, pour cette raison, il est essentiel de connaître la composition de tels contaminants afin de trouver leurs sources. Les méthodes de microanalyse classiques, comme la microscopie électronique à balayage (SEM), l'analyse à la microsonde électronique et la spectroscopie Auger donnent une information par élément plutôt que par molécule et elles détruisent l'échantillon. Puisque beaucoup de problèmes de contamination sont de*

*nature organique, on a trouvé que la microsonde Raman était un excellent instrument d'analyse.*

*En plus des problèmes de contamination par particules, la microsonde Raman a été utilisée pour des mesures de distribution de matériaux à l'intérieur d'un substrat céramique sur lequel le « chip » du microcircuit fini était monté. Cette analyse inclut l'étude de l'interaction entre le substrat céramique et les pâtes métalliques qui forment les conducteurs sur la surface du substrat. Une autre application concerne les problèmes qui apparaissent pendant le processus de raccord des « chips », dans lequel des contacts électriques sont établis entre le « chip » et les conducteurs métalliques du substrat.*

Integrated circuit technology is a method by which a large number of electrical circuits are placed on small silicon chips of a few millimeters square dimension. Technological advances now require geometrical tolerances of the order of micrometers for the circuit elements. Particulate contamination control therefore becomes a critical concern in the manufacture of such devices. Such contamination is frequently organic in nature; spectroscopic analytical techniques are the only practical means of identification.

By repeated operations such as masking, etching, diffusion, evaporation, etc., an array of several hundred replicated chips are built up on a silicon wafer. At each operation the wafer becomes more valuable, and yield losses become more critical. The final processing steps, in which the individual chips are joined to substrates for electrical communication with the « outside world », are referred to as « packaging ». This report discusses some problems of packaging for which the Raman microprobe has been used to identify the presence of foreign material, or to analyze material composition in a very small area.

In order to provide electrical connections between the chip circuits and the supporting substrate, Sn/Pb solder balls are deposited on the chip. A perforated molybdenum mask is used to deposit the solder at the proper positions on the wafer. Occasionally some of the holes (100  $\mu$ m diameter) become plugged, preventing solder deposition, and consequently the corresponding chips must be rejected. Raman microprobe analysis revealed the presence of a plastic resin with the holes; the analysis was complicated by the burning and melting of the material in the laser beam, and it was necessary to operate at reduced laser power.

After the solder balls are in place, the wafer is diced by means of circular cutting blades to form the individual chips. The wafer is

mounted into an adhesive tape backing to hold the chips in place during the cutting operation. We have found that the spinning blades will carry adhesive from the back surface to the top surface of the chip, and have used microprobe analysis to identify the material as adhesive.

In the chip-joining operation, the chip is positioned on the ceramic substrate and placed in a furnace. The solder balls melt and electrical connections are thereby formed. Sometimes a solder ball does not wet the conductor pad and the resistance of the join is too high. We have identified small amounts of a corrosion product of tin of unknown stoichiometry, best described as  $\text{SnO}_x\text{Cl}_y$ , with those joins which have failed. In another instance we have found growths of lead oxide, PbO, on the solder balls of devices after storage.

For some devices, a copper ground plane is placed over the metal conductors on the ceramic substrate. It is insulated from the conductors by a Teflon (poly-perfluoropropylene) film. The plane laminate is held in place by wires spot-welded to it. White material appearing at the spot-weld sites was identified by microprobe analysis as Teflon.

In the new technology of multi-layer ceramic (MLC) substrates, electrical wiring between different chips on the same substrate is achieved by means of metal conductors in stratified layers within the laminated ceramic structure. The ceramic is formed from glass frit and alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), with a polymer and plasticizer for binder. The mixture is formed into a slurry with solvents, and is cast into a continuous film and dried. The resulting « green sheet » is then punched and metal pastes are screened into it. A number of green sheets are stacked together, and fired at high temperature to form a rigid ceramic structure. During the firing, the green sheets shrink due to loss of binder, and it is necessary that all sheets in the structure