

Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Estudio microestructural de la interfase de una soldadura Zn-30Sn con sustrato de Si recubierto de TaN modificado

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
ING. SEBASTIÁN MEDRANO AZPIROZ

TUTOR: Dr. J. Gonzalo González Reyes

México, D.F.

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A Midori por ser la hermosa persona que es y compartir su amor, cariño y sabiduría conmigo.

A mis papás por su consejo y apoyo incondicional.

A Paty, Luis y Arturo por compartir su hogar.

A mis hermanos por los buenos momentos.

A mis amigos por regalarme siempre una sonrisa y una visión diferente del mundo.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Gonzalo González Reyes por su gran apoyo y confianza a lo largo de todo este periodo de trabajo y aprendizaje. La oportunidad que me brindó significó para mí el verdadero paso a una vida profesional en la ciencia e ingeniería en los materiales. Su valiosa asesoría ha sido trascendental para mi vida académica y personal y siempre me consideraré en deuda con él

Mi más profundo agradecimiento a la M. C. Adriana Tejeda Cruz por su empatía y valioso apoyo en la realización de este trabajo. Su inteligencia, experiencia y soporte fueron vitales para el desarrollo y conclusión de esta tesis y para la continuación de mi camino en la investigación. Su aportación en este trabajo no puede resumirse con facilidad; sin embargo es clara su guía y apoyo en la realización e interpretación de la técnica de difracción de rayos X.

Al Dr. Ignacio A. Figueroa Vargas por su continuo soporte académico y técnico en las diferentes etapas en las que consistió este proyecto. Su ejemplo como investigador me permitió descubrir las posibilidades y los retos que existen en el mundo.

Al M.C. Giovanni González por su apoyo y experiencia para la síntesis de las películas delgadas empleadas en esta tesis. Su energía y constancia son ejemplos a seguir.

Al Dr. Stephen Muhl Saunders por compartir su conocimiento, experiencia y sus recursos para el correcto desarrollo del trabajo experimental. Considero invaluable la disposición que siempre mostró para compartir su conocimiento y brindar a su apoyo para continuar mi preparación profesional.

A la Dra. Sandra Rodil Posada por el gran soporte que siempre me brindó. Sus consejos y recomendaciones han sido vitales para la toma de decisiones posteriores a este periodo de mi vida profesional.

Los comentarios y correcciones realizados por mi comité tutorial compuesto por el Dr. J. Gonzalo González Reyes, Dr. Ignacio A. Figueroa Vargas y el Dr. Fernando Velázquez Villegas.

A los miembros del jurado por la revisión de este trabajo.

Al I. Q. Samuel Tehuacanero Núñez por su apoyo en el uso y entendimiento del microscopio electrónico de transmisión.

A Carlos Flores y al Dr. Omar Novelo por las facilidades prestadas en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME).

Al apoyo por parte del Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología a través de la beca obtenida a través de la convocatoria 290604.

Índice

| | |
|--|----|
| Capítulo 1: Introducción | 1 |
| Problemática de las aleaciones basadas en Pb para la continuidad de su uso | 1 |
| Soldaduras electrónicas de alta temperatura..... | 1 |
| Sistema Zn-Sn..... | 4 |
| Características generales | 4 |
| Retos para su implementación | 6 |
| El Nitruro de Tántalo (TaN) como barrera difusiva..... | 8 |
| Hipótesis del presente trabajo..... | 10 |
| Objetivos: | 10 |
| Capítulo 2: Métodos de fabricación y caracterización..... | 11 |
| Síntesis de películas por <i>Sputtering</i> | 11 |
| Parámetros a controlar en la técnica de <i>sputtering</i> | 13 |
| Características de equipo empleado..... | 14 |
| Difracción de rayos X | 15 |
| Difracción e Interferencia: Construcción de un difractograma a través de la Ley de Bragg. | 15 |
| Técnica de difracción de polvos..... | 17 |
| Capacidades | 19 |
| Características de equipo empleado..... | 19 |
| Haz de iones focalizado..... | 19 |
| Emisión de iones | 19 |
| Sistema óptico y formación de imagen..... | 21 |
| Capacidades | 21 |
| Características del equipo utilizado | 22 |
| Microscopía electrónica de barrido | 22 |
| Sistema óptico y formación de imagen..... | 27 |
| Características del equipo empleado..... | 27 |
| Microscopía electrónica de transmisión..... | 28 |
| Técnicas de formación de imagen | 30 |
| Nanodifracción..... | 31 |

| | |
|--|----|
| Características del equipo empleado..... | 31 |
| Análisis por espectro de dispersión de energía (EDS)..... | 31 |
| Características del equipo empleado..... | 34 |
| Simulación Monte Carlo usando CASINO..... | 34 |
| CASINO | 35 |
| Capítulo 3: Desarrollo experimental..... | 38 |
| Obtención y análisis de la aleación Zn-30% en masa de Sn..... | 38 |
| Procedimiento..... | 38 |
| Análisis de la aleación Zn-30Sn | 38 |
| Aplicación de películas sobre sustratos a través de <i>sputtering</i> | 39 |
| Nitruro de Tántalo sobre Tántalo (TaN)..... | 39 |
| Nitruro de Tántalo Silicio sobre Tántalo (TaN+Si)..... | 39 |
| Análisis de unión recubrimiento – sustrato..... | 40 |
| Unión de soldadura sobre los arreglos sustrato-recubrimiento..... | 41 |
| Condiciones de tratamiento | 42 |
| Análisis de unión soldadura – recubrimiento - sustrato..... | 42 |
| Análisis SEM-EDS sobre muestras de volumen de interacción minimizado | 43 |
| Simulación Monte Carlo a través de CASINO..... | 43 |
| Obtención de lamelas provenientes de interfaces a través de FIB..... | 44 |
| Capítulo 4: Resultados y discusión de resultados..... | 47 |
| Fabricación de aleación Zinc - 30% estaño en porcentaje de masa | 47 |
| SEM | 47 |
| Obtención de recubrimientos basados en TaN sobre sustratos de Si..... | 48 |
| Análisis por microscopía electrónica de barrido..... | 48 |
| Estructura de recubrimientos a través de Difracción de rayos X..... | 52 |
| Análisis estructural a través de difracción de electrones | 54 |
| Aplicación de la soldadura Zn-30%Sn sobre los arreglos recubrimiento – sustrato..... | 55 |
| SEM-EDS..... | 55 |
| Estudio sobre barreras base TaN posteriores a la unión con aleación Zn-30Sn..... | 61 |
| Resultados de simulación realizada a través de CASINO | 61 |
| SEM-EDS: Mapeo composicional | 64 |
| Muestras sin tratamiento térmico..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Muestras tratadas térmicamente | 67 |
| SEM-EDS: Análisis puntual sobre barrera de TaN | 73 |
| Análisis EDS a través de STEM | 76 |
| TaN sin tratamiento | 76 |
| TaN tratado térmicamente | 76 |
| Conclusiones | 79 |
| Bibliografía | 80 |

Capítulo 1: Introducción

Problemática de las aleaciones basadas en Pb para la continuidad de su uso

El uso de Plomo (Pb) ha demostrado ser un factor de riesgo a la salud pública, dados los efectos que se presentan por la absorción de este metal pesado en el ser humano, este elemento se ha asociado a padecimientos relacionados con daño de riñones, hígado y el sistema nervioso [1]. Como consecuencia ha habido un incremento en las restricciones para el uso de aleaciones basada en Pb, promoviendo la búsqueda de sistemas de aleaciones que puedan sustituirlas, las cuales cumplan y preferentemente sobrepasasen los requerimientos que se exigen en cada aplicación. Un caso de amplio interés, es la sustitución de las soldaduras para sistemas de electrónica basadas en el sistema Sn-Pb. Su uso había sido ampliamente extendido hasta la aparición de las normativas limitantes en el uso del Pb en sistemas electrónicos. Actualmente existen aleaciones para soldadura que han podido sustituir a las basadas en Pb en sistemas electrónicos de uso común, como los encontrados en computadoras de escritorio, televisiones, sistemas de audio, etc. Entre estos sistemas sustitutos se encuentran los Sn-(Cu, Ag, Au, Zn, Pb, Bi), y ternarios basados en Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn y Sn-Bi, siendo el sistema Sn-Ag-Cu el que mejor desempeño ha mostrado [2]. A pesar del éxito conseguido, la selección del tipo de soldadura empleada depende de la aplicación final del sistema electrónico estudiado y de las condiciones en las cuales este funcionará, haciendo necesaria una mayor investigación para poder eliminar el uso del Pb en todas las aplicaciones electrónicas existentes. Un ejemplo de sistemas electrónicos sometido a condiciones más particulares son los sistemas electrónicos que funcionan a temperaturas más altas; en estos las soldaduras basadas en plomo no han podido ser eliminadas, complicando el proceso de reciclaje de los equipos que poseen este tipo de aleaciones.

Soldaduras electrónicas de alta temperatura

Sistemas de soldadura asociados a componentes donde los rangos de temperatura de operación van desde los 125 °C a los 300 °C [3] son denominadas “de alta temperatura”. Condiciones de funcionamiento como las antes mencionadas son encontradas en industrias como la automotriz, la aeroespacial, la industria

manufacturera, industria extractiva y eléctrica [3]. Existen diversos componentes y procesos donde son comúnmente usadas, tales como el ensamblaje de componentes ópticos, en la unión de circuitos a placas madre, sensores, y predominantemente, en encapsulación de microcircuitos donde se emplea en el proceso de soldadura por pasos en arreglos de metalización por arreglo matricial (BGA, siglas de *Bump Grid Array*). El proceso antes mencionado consiste en la unión y conexión de circuitos integrados a un sustrato a través de una matriz de puntos de soldadura, y es empleada en tecnología de manufactura por rotación de circuito integrado o “*flip chip*” y en la unión directa de circuitos encapsulados en placas madre. Debido a la diversidad de procesos que se pueden seguir para la soldadura de circuitos integrados, la Figura 1.1 describe un proceso general ilustrativo. La Figura 1.1 a) muestra la aplicación de la soldadura en el circuito integrado con base en Si a través de metalización por evaporización. Una vez depositada se requiere elevar la temperatura hasta llevar al estado líquido a la soldadura para formar una esfera, siendo un proceso que puede repetirse en varias ocasiones dependiendo del sistema y tecnología empleada. A estos procesos se le llama reflujo (del término inglés “*reflow*”). Como resultado se obtendrá un arreglo matricial de esferas de soldaduras unidas al circuito integrado como se muestra en la Figura 1.1 b). Una vez logrado el arreglo, se procederá a rotar el circuito integrado (chip) y posicionarlo sobre el sustrato cerámico de interconexión (de aquí el nombre “*flip-chip*”). La figura Figura 1.1 c) ejemplifica 2 procesos de unión a través de BGA, el primero empleando directamente la soldadura de alta temperatura como material de aporte y el segundo empleando una soldadura con un punto de fusión menor que la de alta temperatura (soldadura por pasos). Por último (Figura 1.1 d)) se une el sustrato de interconexión con la tarjeta madre a través de arreglos columnares o esféricos de soldadura de alta temperatura. Cabe mencionar que la aleación para soldadura de alta temperatura más comúnmente usada es la basada en el sistema Pb-Sn, con un porcentaje de plomo que va del 90 al 97% en masa.

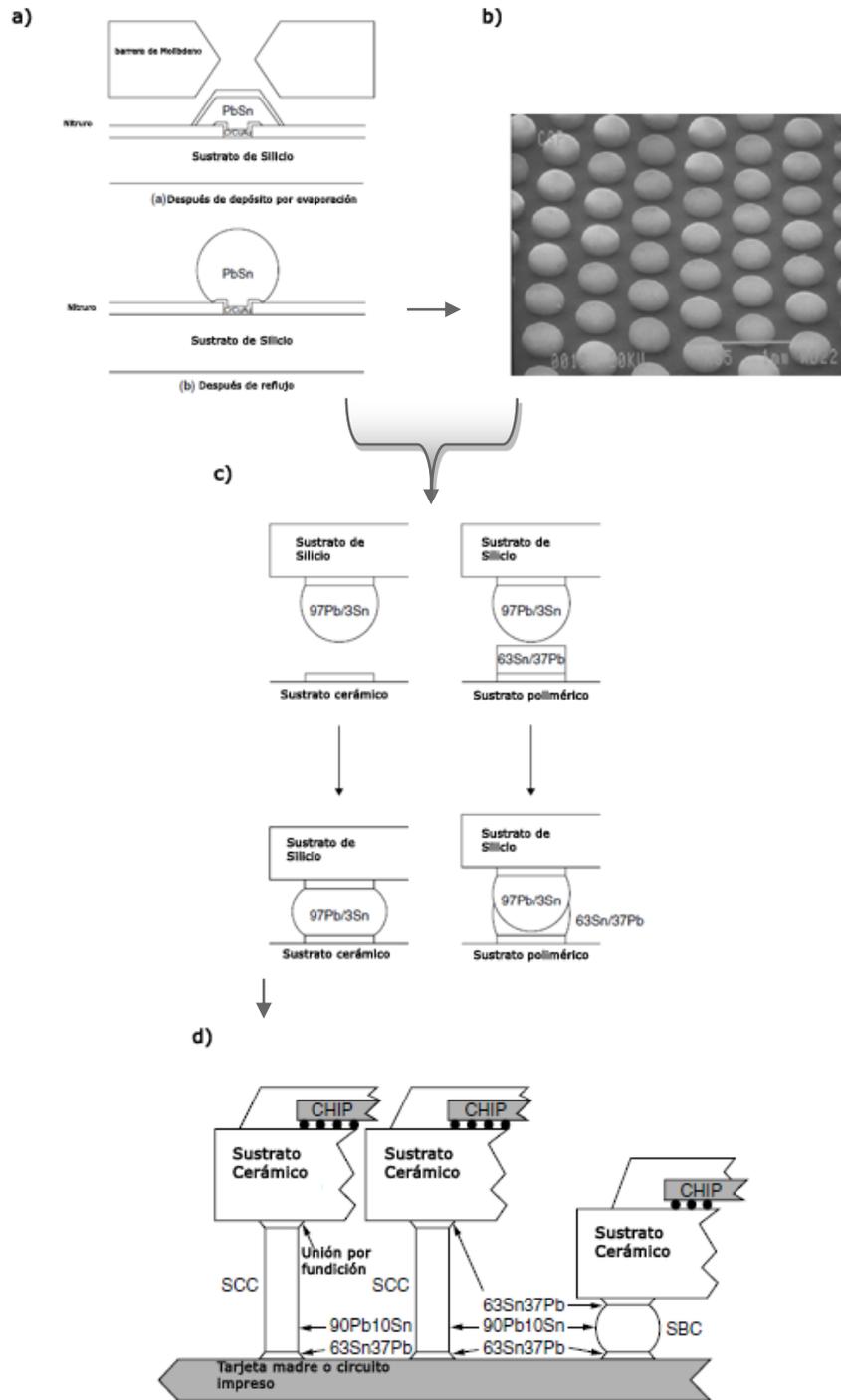


Figura 1.1: Proceso de soldadura para encapsulamiento de circuitos empleando la tecnología "flip-chip" [4] .

Las características principales buscadas para una soldadura libre de Pb de alta temperatura, son las siguientes [5]:

- a) Punto de fusión en un rango de 260°C a 400°C.
- b) Formación mínima o nula de compuestos que degraden la unión.
- c) Evitar la necesidad del uso de un fundente.
- d) Límite de cedencia y resistencia última a la tracción igual o superior a las soldaduras basadas en Pb
- e) Ductilidad suficiente para ser sometida a procesos de conformado como laminado.
- f) Conductividad térmica igual o mayor que la del sistema Pb-Sn.
- g) Igual o mejor resistencia a la termofluencia que las aleaciones basadas en Pb
- h) Costo competitivo.

Dentro de los posibles candidatos para sustituir a las soldaduras ricas en Pb se encuentran las aleaciones Au-Sn, Au-Si, Au-Ge, Bi-Ag, Zn-Al-(Ga,Ge,Mg,Cu), entre otras [6]. Hasta el momento no existe una aleación que pueda cumplir con todos los requerimientos; sin embargo, el sistema Zn-Sn resulta de gran interés por poseer temperaturas de fusión, en función de la composición, que resultan apropiadas para su uso como soldadura de alta temperatura, ninguna formación de fases secundarias en el diagrama de equilibrio de fases, buena conductividad térmica, entre otras características descritas a continuación.

Sistema Zn-Sn

Características generales

El sistema Zn-Sn presenta muy limitada solubilidad entre los elementos que lo componen, tal y como se aprecia en el diagrama mostrado en la Figura 1.2, donde también se aprecia la no existencia de fases binarias. En el diagrama de fases se observa un punto eutéctico en el 8.8% de composición en masa de Zn, dicho punto es comúnmente aprovechado para soldaduras de baja temperatura. Para soldaduras de alta temperatura se hace uso de proporciones que van desde el 20 hasta el 50% en masa de Sn; dichos porcentajes nos llevan a una zona del diagrama de fases donde tenemos presencia de mezclas líquido + sólido a temperaturas mayores de la línea

eutéctica (198.5 °C), y donde se pasa la línea del liquidus en el rango de temperaturas que va de los 350 y los 390 °C, satisfaciendo el requerimientos de temperatura de fusión mencionados en la sección anterior, dependiendo del porcentaje de Sn adicionado. En las soldaduras Zn-Sn de alta temperatura se busca aprovechar estas regiones del diagrama de fases partiendo de la suposición de que en la temperatura de reflujo para posteriores proceso de soldadura (un promedio de 250°C), habrá un porcentaje menor al 30% en volumen de líquido, el cual no afectará la forma de la soldadura aplicada y mantendrá la unión por estar en estado semisólido [5].

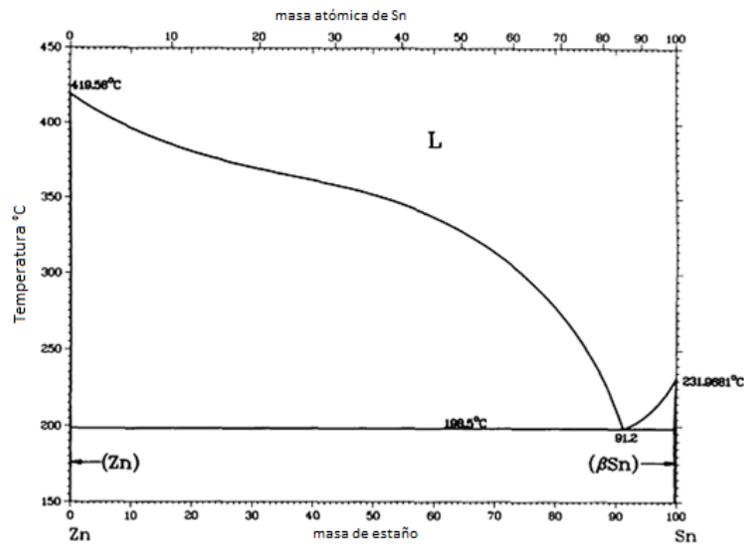


Figura 1.2: Diagrama de fases Zn-Sn. [7]

La Figura 1.3 muestra la comparación de propiedades mecánicas de interés para soldaduras electrónicas de alta temperatura entre diferentes sistemas candidatos junto con tres composiciones basadas en el sistema Zn-Sn. La comparación revela claramente que el sistema Zn-Sn resulta superior a los otros sistemas propuestos, haciéndolo competente respecto a los requerimientos d) y e) de la sección anterior.

Respecto al requerimiento de una alta resistencia a la termofluencia, el sistema Zn-Sn, aún en su mayor valor $\Delta\epsilon/\Delta t$ correspondiente a la composición Zn-40% m. Sn ($1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bajo una carga de 100 Mpa a 348K), posee una menor razón de deformación que sistema Pb-10% m. Sn, siendo esta la composición que presenta menor razón de deformación ($2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bajo condiciones similares) [8].

Adicionalmente, el sistema propuesto posee una mejor conductividad térmica que la del sistema Pb-Sn (Figura 1.4) [9] y su costo es competitivo en términos de materia prima comparado con sistema actualmente basado en Pb [10] [4], cumpliendo el requerimiento h) antes planteando.

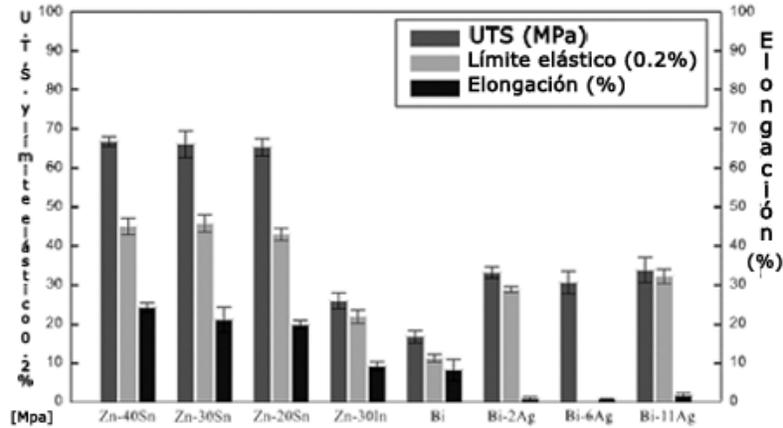


Figura 1.3: Propiedades mecánicas de diferentes soldaduras libres de plomo [5].

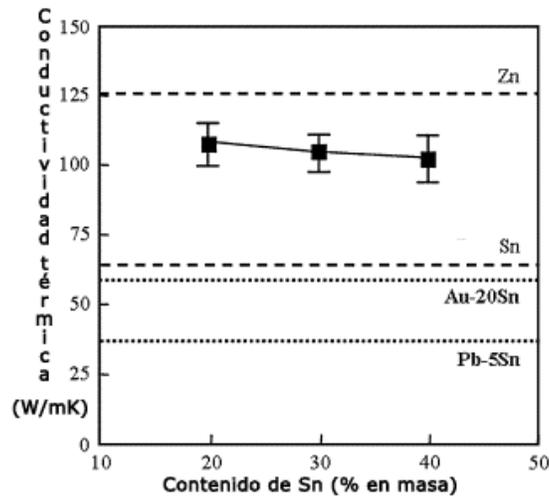


Figura 1.4: Conductividad térmica de diferentes sistemas de aleación para soldadura contra variaciones del sistema Zn-Sn [9].

Retos para su implementación

El sistema Zn-Sn presenta características que lo hacen no adecuado para su uso directo como soldadura de alta temperatura; entre ellos encontramos la reactividad del

Zn con el oxígeno ambiental, haciendo necesario el uso de una atmósfera no oxidante para su aplicación.

Bajo una prueba de resistencia térmica cíclica aplicada sobre soldaduras Zn-30% m. Sn, Pb - 5% m. Sn y Au - 20% m. Sn en un arreglo Si – soldadura– Cu, se reveló que las soldaduras Zn-30% Sn y Pb- 5% Sn presentaron degradación y grietas en los primeros 500 ciclos, mientras que la soldadura Au – 20% m. Sn logró mantener una unión hasta los 2000 ciclosⁱ, tal y como se muestra en la Figura 1.5.

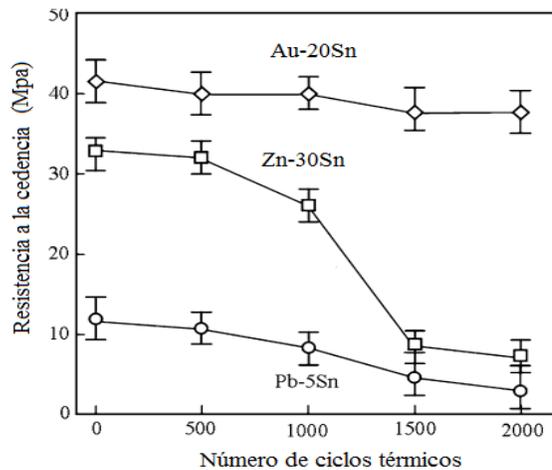


Figura 1.5: Resistencia a la cendecia de soldaduras contra número de ciclos térmicos .

El análisis de los resultados mostró que el crecimiento de grietas en la soldadura Pb-5% m. Sn se da al interior de la soldadura, mientras que, en el sistema Zn-30% m. Sn, se da en el punto de contacto entre la soldadura y el Cu, por la formación masiva de compuestos intermetálicos $CuZn_5$ y Cu_5Zn_8 [4] [9] [11].

Con el fin de evitar la excesiva formación de los compuestos intermetálicos antes mencionados y mejorar el desempeño de las uniones realizadas con el sistema Zn-Sn, Kim et al. [11] propusieron el uso de TiN como barrera difusiva entre la soldadura Zn-Sn, y sustratos de Cu y Si. El resultado de la propuesta anterior mostró un mantenimiento de la unión y gran parte de la resistencia de la soldadura bajo las

ⁱ Las pruebas cíclicas consistieron en variaciones de temperatura que van de los -40°C a 125°C con una razón de calentamiento y enfriamiento de $\pm 1^\circ C/s$; al alcanzar cada temperatura pico esta se mantuvo durante 30 min.

mismas condiciones de la prueba cíclica antes descrita, tal y como se muestra en la Figura 1.6. El desempeño fue satisfactorio, sin embargo se busca mejorar las características de este tipo de barreras con materiales en los que se ha reportado mayor conductividad eléctrica como el TaN.

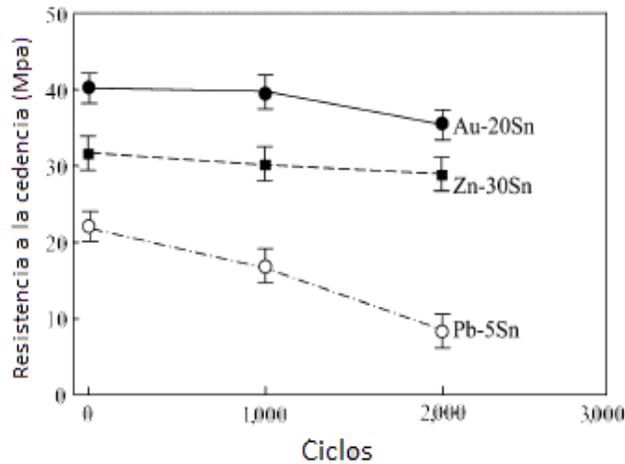


Figura 1.6: Resistencia a la cendancia de soldaduras contra el número de ciclos térmicos usando una barrera de TiN en las aleaciones Zn-30Sn y Pb-5Sn. [5]

El Nitruro de Tántalo (TaN) como barrera difusiva

El uso de barreras difusivas ha sido ampliamente estudiado y desarrollado en la fabricación de circuitos integrados, basados en sustratos de Si y óxidos de este elemento. Estas se han empleado para evitar la difusión de las interconexiones basadas en aluminio con el silicio circundante [12]. Ante la progresiva miniaturización de los arreglos de circuitos integrados, se ha planteado la necesidad de usar materiales con menos resistividad que la del aluminio, siendo el cobre un material prometedor para su uso en estos dispositivos debido a su muy baja resistividad ($1.67 \mu\Omega\text{-cm}$). Una limitante del uso del cobre como material para interconexión, es su facilidad para difundirse en el Si, lo cual se incluso a temperaturas tan bajas como 200°C . La contaminación del Si por parte del cobre va en detrimento de las propiedades eléctricas del desempeño de los circuitos integrados en cuestión [12].

Entre las barreras difusivas empleadas para la metalización de interconexiones se han empleado materiales como W, Ta, Ti, Nb, Mo, TaSi, W-N, Ta-N, Ti-N, Ti-W, etc. ([13] [14] [15] [16] [17]), los cuales son generalmente aplicados a través de *sputtering*. Los

estudios comparativos entre barreras difusiva de TiN y TaN entre Cu y Si demuestran un mejor desempeño general del TaN respecto a su capacidad para evitar la difusión del Cu sobre el Si, tal y como se muestra en la Figura 1.7 [12] [18]. Actualmente no existen estudios sobre la difusión de Zn o Sn en barreras de TaN, lo cual motiva uno de los objetivos de este trabajo.

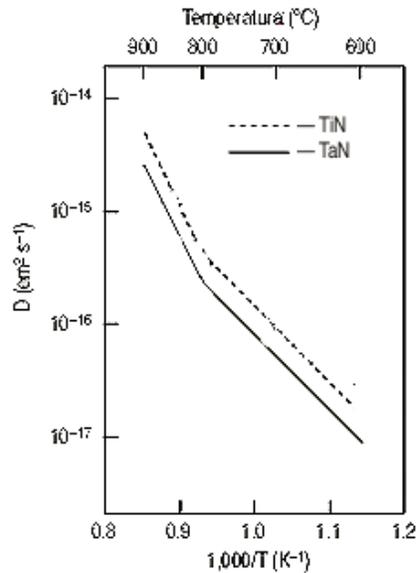


Figura 1.7: Coeficientes de difusión del Cu en el TaN y el TiN en el rango de 600 a 900 °C. [12]

Con el fin de mejorar la capacidad para evitar la difusión en las barreras basadas en TaN, se ha hecho uso de una película delgada formada de Ta entre el sustrato y el TaN. Este tipo de arreglos han demostrado poseer un mejor desempeño que las barreras constituidas únicamente de Ta o de TaN entre Cu y Si [19] [20]. La adición de un tercer elemento en el TaN ha sido otra metodología empleada para mejorar el desempeño como barrera difusiva. El Si como tercer elemento ha dado buenos resultados al incrementar la temperatura en la cual las barreras difusivas basadas en TaN comienzan a ser permeables entre arreglos de Al y Si, y de Cu y Si [21] [22] [23]. Por último las barreras basadas en TaN presentan en general una mayor conductividad eléctrica que las basadas en TiN [24] [25] mientras que las basadas en TaN con adiciones de Si poseen conductividades eléctricas similares a las películas de TiN [26]

Hipótesis del presente trabajo

El sistema Zn-Sn posee características que lo hacen apropiado como soldadura para sistemas electrónica de alta temperatura; sin embargo, su principal inconveniente consiste en la difusión de sus componentes con el sustrato, provocando la falla de la unión.

Inspirados en la buenos resultados mostrados en la barrera de TiN en uniones Zn-Sn, se propone el uso de TaN basado en algunos resultados previos que comparan los coeficientes de difusión y la conductividad eléctrica. Se propondrán 2 variantes de barrera difusiva basadas en TaN, la primera siendo un arreglo de TaN sobre Ta, y la segunda consistente en TaN con adiciones de Si sobre Ta.

Objetivos:

- Fabricar una aleación Zinc - 30% estaño en porcentaje de masa nominal, la cual pueda ser utilizada como soldadura libre de plomo para aplicaciones de alta temperatura
- Obtención de 2 tipos recubrimientos consistentes en arreglos de películas de Nitruro de Tántalo sobre Tántalo, y Nitruro de Tántalo con adiciones de Si sobre Tántalo, ambos sobre sustratos de Silicio.
- Aplicación de la aleación Zn-30% m. Sn sobre el sustrato con un buen contacto físico.
- Estudiar los procesos difusivos a través de las barreras basadas en TaN posterior a la unión con la aleación Zn-30% m. Sn.
- Promover un proceso difusivo a través de un tratamiento de envejecimiento para analizar la eficiencia de las barreras TaN en condiciones similares a las de operación, usando un arreglo previamente validado.

Capítulo 2: Métodos de fabricación y caracterización

Síntesis de películas por *Sputtering*

Las películas, en comparación con los materiales en bulto, son materiales estructurados de tal forma que una de sus dimensiones es mínima con respecto a las otras, pudiendo llegar a medir desde algunos micrómetros hasta algunos nanómetros. El desarrollo y uso de películas ha sido vital para impulsar industrias tales como la electrónica, la manufacturera o la energética. Para la síntesis de estos materiales existen dos rutas básicas: el depósito por vapor físico (por sus siglas en inglés PVD) y el depósito por vapor químico (CVD). Ambos generarán una película a partir de la producción de una especie atómica, molecular o iónica, la cual será transportada a través de un medio hacia el sustrato donde serán depositadas, éstas serán finalmente condensadas a través de una reacción química o electroquímica sobre el sustrato, dando como resultado la película. Los métodos PVD producirán la especie a depositar a través de interacciones altamente energéticas con algún material que se busque depositar. Los métodos CVD partirán de compuestos altamente volátiles que, al vaporizarse se descompongan térmicamente en átomos o moléculas.

Dentro de los métodos PVD y CVD, existen variantes que dependerán del método de obtención de las especies a depositar. El método PVD se divide a su vez en dos grandes grupos: asistidos térmicamente y *sputtering*, siendo este último el empleado en el trabajo aquí planteado [27].

A pesar de la existencia de diferentes tipos de técnicas para el depósito de películas, la técnica de *sputtering* resulta de especial interés debido a que es un proceso muy energético, capaz de generar materiales fuera del equilibrio termodinámico y de características muy particulares o incluso completamente nuevos, de forma contraria a las técnicas como las térmicamente activadas o las CVD, donde el material es formado a través de condiciones de equilibrio térmico, limitando la aplicación de estas para ciertos tipos de materiales y, adicionalmente, son consideradas ambientalmente más disruptivas.

Una superficie sólida, al ser bombardeada con partículas energéticas tales como iones, dará paso a una serie de fenómenos como a la emisión de electrones y fotones, dispersión e implantación de las partículas energéticas incidentes en el material y, de particular importancia, emisión y dispersión de átomos provenientes de la superficie sólida; este último fenómeno es llamado *sputtering*. Para la formación de películas, estas partículas emitidas son atraídas por el campo eléctrico circundante a un sustrato donde serán finalmente depositadas. Existen diferentes tipos de sistemas para el depósito por *sputtering*, dependiendo del método de bombardeo para la emisión de partículas y de la forma en la que estas se depositan en el sustrato. Entre ellas se encuentran los diodosⁱⁱ de corriente directa (DC sputtering), diodos de radiofrecuencia (RF sputtering), sistemas de *sputtering* por haz iónico, sistemas de laser pulsado, etc. [28]. A continuación se describirán los sistemas correspondientes a la investigación realizada.

Diodo de corriente directa

Este sistema es el más simple y consiste en un par de electrodos planos, el primero denominado cátodo frío y el otro ánodo, ambos contenidos en una cámara de presión variable. El cátodo estará formado por el material a ser depositado (blanco) mientras que el ánodo contendrá el sustrato sobre el que se hará el depósito. La cámara de presión variable será evacuada y posteriormente se introducirá un gas de trabajo, el cual comúnmente es argón a una presión de 5 Pa (4×10^{-2} torr). Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, se dará un proceso de reacción que consistirá en la formación de un plasma entre ellos. Lo anterior es debido a una reacción en la cual un ion (Por ejemplo Ar^+) es acelerado hacia cátodo por efecto del potencial eléctrico y, al impactar al blanco, generará átomos (*sputtering*), los cuales formarán la película delgada sobre el sustrato y electrones secundarios los cuales ionizarán más átomos del gas de *sputtering* (Ar) que impactarán la muestra, continuando con el proceso de desprendimiento de material por parte del cátodo. Cabe mencionar que el sistema de

ⁱⁱLa consideración de diodo proviene de los arreglos de diodos termoiónicos consistentes en un arreglo de electrodos al vacío en un encapsulado de vidrio, siendo este análogo a un sistema de *sputtering*.

ⁱⁱⁱ El efecto de canalización (channeling) se da en sólidos cristalinos cuando un ion incidente logra penetrar una mayor distancia en el sólido. Lo anterior se da por la dirección cristalográfica del material, donde los iones podrán

sputtering a través de corriente directa requiere de un objetivo metálico, con el fin de poder mantener un flujo de corriente entre los electrodos.

Diodo de radiofrecuencia

En este sistema posee un arreglo geométrico similar al de corriente directa salvo la sustitución de la fuente de corriente directa por una fuente de radiofrecuencia de frecuencia constante (13.56 Mhz). El uso de este arreglo está relacionado con el uso de materiales no conductores como objetivo (cátodo); debido a que con el uso de corriente directa, se formará una carga positiva de iones sobre la superficie del aislante, haciendo imposible mantener la formación del plasma entre cátodo y ánodo. La diferencia de potencial proveniente de una fuente de radiofrecuencia permite mantener el plasma y el depósito de los materiales sobre el sustrato.

Sputtering asistido por magnetrón

Con el propósito de hacer más eficiente el proceso de *sputtering*, se han acoplado imanes o electroimanes detrás de los cátodos, sean estos alimentados por corriente directa o por una fuente de radiofrecuencia. El campo magnético generado mantendrá a los electrones emitidos por el cátodo cerca de éste con un movimiento helicoidal, este último producto de la fuerza resultante entre el campo magnético y el eléctrico, dando como resultado una mayor probabilidad de ionización de los átomos del gas de *sputtering*. Cuando el campo magnético emitido es igual en todo el cátodo, se le llama magnetrón balanceado.

Sputtering reactivo

Al introducir en cámara gases que puedan reaccionar con el o los componentes de blanco, daremos paso a la formación de compuestos. Gases como oxígeno o nitrógeno producirán óxidos o nitruros del material usado como blanco. Esta técnica puede ser utilizada en *sputtering* de corriente directa o de radiofrecuencia.

Parámetros a controlar en la técnica de *sputtering*

Los parámetros a controlar en un equipo de *sputtering* están estrechamente vinculados, haciendo la modificación de alguno de ellos un proceso no trivial. A continuación se mostrará un panorama general de los parámetros básicos a controlar y una descripción del efecto en el depósito final.

La geometría del sistema, la cual está directamente relacionada con la distancia entre electrodos, debe cumplir un compromiso entre la razón con la que se pierden electrones por parte del plasma y la distancia que tiene que viajar las partículas para generar el proceso de *sputtering* o para depositarse en el sustrato. Una distancia grande o muy corta requerirá una mayor diferencia de potencial para poder iniciar y mantener el plasma.

La selección de la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos dependerá, como antes se menciona, de la geometría de sistema, la presión y características de los gases de *sputtering*, el material utilizado como objetivo, la tasa de depósito buscada, las características buscadas en el depósito, etc. El uso de un voltaje insuficiente no permitirá el inicio y el mantenimiento del proceso de *sputtering*, un voltaje alto puede generar un arco eléctrico no útil para el depósito. Aún establecido un voltaje que desencadene la generación de un plasma, las cualidades buscadas para el depósito también hacen necesario un ajuste de este. Comúnmente encontramos diferencias de potencial entre 300 y 700 V en atmósferas de Ar.

El tipo de gas empleado dependerá del tipo del tipo de recubrimiento esperado, el voltaje empleado, y la tasa de depósito buscada al afectar la razón de ionización; adicionalmente la presión en el sistema afectará el camino medio para que un electrón pueda excitar a un átomo. Cabe mencionar que el Ar es comúnmente empleado por presentar un voltaje de ruptura reducido. En *sputtering* reactivo, la selección del tipo del gas y de la razón respecto al gas de *sputtering* tendrá efectos en la composición y la estructura del depósito final [29].

Características de equipo empleado.

En esta investigación se hizo uso de un sistema PVD del tipo *sputtering*. El sistema empleado en la presente investigación se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Sistema de Sputtering de doble cátodo con fuente de corriente directa y fuente de radiofrecuencia.

Este sistema posee doble cátodo con magnetrón balanceado, uno asociado a una fuente de corriente directa y el otro a una fuente de radiofrecuencia. El ánodo es rotatorio con el fin de promover la homogeneidad del depósito. Posee una sistema de vacío consistente en una bomba de vacío mecánico y otra de tipo difusora.

Difracción de rayos X

Difracción e Interferencia: Construcción de un difractograma a través de la Ley de Bragg.

Se puede entender la difracción como la interacción de una onda con un obstáculo, ambos del mismo orden de magnitud, dando como resultado un cambio de dirección relativa del frente de onda original. La interferencia se da cuando diferentes ondas de la misma naturaleza interactúan entre sí, dando paso a un fenómeno en el cual las amplitudes de estas se suman de forma constructiva, generan una onda resultante de mayor amplitud o, si es destructiva, la onda resultante resulta menor o nula.

El interactuar un frente de onda con objetos igualmente espaciados, se dará pie al fenómeno de difracción e interferencia constructiva; cuando el frente de onda difracta en ellos, cada onda resultante (difractada) interactúa con las próximas, teniendo como resultado una nueva onda formada por la interferencia constructiva de las antes

difractadas. El fenómeno anterior se reproduce en los sólidos cristalinos al considerar como obstáculos a los átomos y al usar una onda de una longitud comparable a la distancia entre planos atómicos, típicamente de 0.15 a 0.3 nm, esta longitud de onda es propia de los rayos X. La necesidad de un espaciamiento constante entre los obstáculos para el fenómeno de difracción–interferencia constructiva se explica a través de la Figura 2.2.

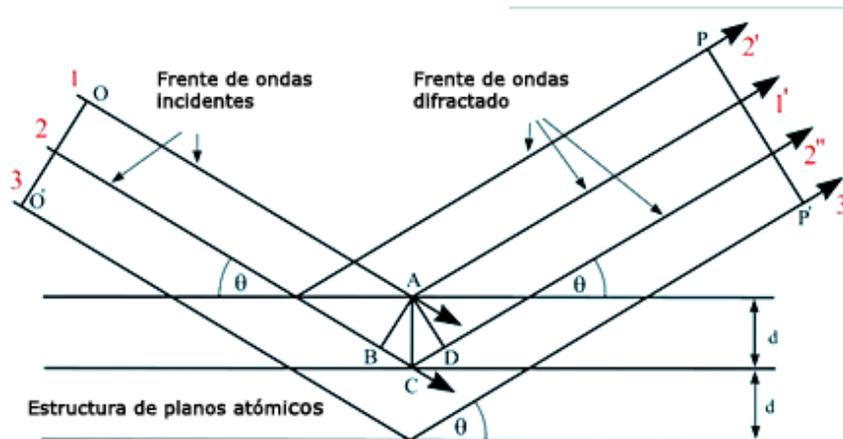


Figura 2.2: Difracción de rayos X [30]

La figura garantiza el acoplamiento de las fases de las ondas difractadas y consecuente interferencia constructiva, al imponer una condición geométrica donde la distancia B-C-D debe ser un múltiplo de la longitud de onda del haz incidente de rayos X, dando paso a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 2.1}$$

Donde n es un entero positivo, λ la longitud de onda empleada, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

La cual nos permite relacionar el ángulo de incidencia del haz de rayos X, la longitud de onda de este haz y la distancia interplanar, sentando las bases para la técnica de difracción de rayos X.

Al conocer las distancias interplanares, podemos definir el tipo de celda que componen al sólido cristalino a estudiar. Lo anterior es posible a partir de la ley de Bragg, la cual es aprovechada para la construcción de equipos donde se controla el ángulo de

incidencia θ y una longitud de onda conocida. Los equipos varían el ángulo de incidencia θ (o 2θ) con el fin de encontrar los ángulos (consecuentemente las distancias) en las cuales se presentan las señales más intensas (interferencia constructiva) y las cuales definirán las familias de planos que caractericen a la muestra. Usualmente se grafica el doble del ángulo de incidencia contra la intensidad recibida por el detector (difractograma). Para relacionar las intensidades recolectadas con las fases cristalinas presentes en el material, se hace uso de una base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), lo cual permite realizar una identificación rápida del material estudiado [30].

Técnica de difracción de polvos

Esta técnica, como su nombre lo menciona, parte de una muestra constituida por polvos finos. Una hipótesis fundamental de esta técnica es que todas las orientaciones de los cristalitos están presentes en el volumen analizado. En materiales metálicos policristalinos, los cristalitos son los granos del material y la orientación de ellos suele no ser isotrópica, conduciendo a una textura cristalográfica [31].

Dentro del mismo método de polvos, se pueden encontrar variantes geométricas:

Bragg-Brentano: En esta configuración, el foco del haz de rayos X emitido, el área irradiada en la muestra y el foco del haz difractado, se encuentran sobre un mismo círculo, denominado el círculo de foco. La muestra puede rotar en un ángulo θ mientras que el detector girará 2 veces ese ángulo θ ($\theta-2\theta$) ó puede mantenerse fija la muestra mientras el emisor y el detector se mueven en un ángulo θ ($\theta-\theta$).

Haz rasante: en este arreglo, el ángulo de incidencia del haz de rayos X se encuentra fijo, mientras que el detector se mueve en un ángulo 2θ relativo al ángulo de incidencia. Esta geometría es una variante de la denominada Seemann-Bohlin y, cuando el ángulo de incidencia es reducido, la formación efectiva de rayos x difractados se limita a la superficie de la muestra, haciéndola ideal para películas.

Para la configuración de haz rasante es importante calcular la profundidad efectiva de formación de rayos X, para ello partimos de una intensidad diferencial definida de la siguiente forma [32]:

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \alpha} e^{-\mu x(1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)} dx \dots\dots\dots \text{Ec. 2.2}$$

Donde dI_D es la intensidad de una superficie infinitesimal localizada a una profundidad x . μ es el factor de atenuación lineal del material, α el ángulo de incidencia, β el ángulo de salida del haz difractado e I_0 , a y b constantes.

Para eliminar las constantes desconocidas podemos dividir la integral de una distancia x entre la intensidad total emitida por un sólido infinito, dando como resultado una fracción G_x .

$$G_x = \frac{\int_{x=0}^{x=x} dI_D}{\int_{x=0}^{x=\infty} dI_D} = [1 - e^{-\mu x(1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)}] \dots\dots\dots \text{Ec. 2.3}$$

Donde G_x será la fracción de la intensidad total emitida parte de la capa de profundidad x . De esta forma podemos establecer un porcentaje (95% -99%) y despejar x para conocer la profundidad máxima en la cual se emite ese porcentaje de rayos X.

$$x = \frac{-\text{Ln}(1-G_x)}{\mu(1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)} \dots\dots\dots \text{Ec. 2.4}$$

El factor de atenuación lineal para un compuesto proviene de la siguiente estimación:

$$\mu = \rho_c [w_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots] \dots\dots\dots \text{Ec. 2.5}$$

Donde ρ_c es la densidad del compuesto, w_n es la fracción de másica de cada elemento constituyente y $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ es la fracción de atenuación lineal sobre la densidad del elemento.

Como se verá más adelante, la ecuación 2.4 nos permitirá establecer la máxima profundidad de las señales detectadas en las mediciones realizadas sobre las películas de este trabajo.

Capacidades

El uso básico de la técnica de difracción de rayos X nos permite realizar una identificación de las fases cristalinas presentes en el material, adicionalmente nos permite determinar el grado de microdeformaciones y el tamaño del dominio cristalino de las fases presentes [33].

Características de equipo empleado

Para el análisis por difracción de rayos X se hizo uso de un equipo Bruker D8 Advanced con radiación Cu- α , detector lineal *Vantec-1* y monocromador primario de $K\alpha_2$ de Ge y un equipo de haz rasante Siemens D500 con radiación Cu- α , detector de centelleo y filtro $K\alpha_2$ de níquel.

Haz de iones focalizado

De forma análoga al proceso de *sputtering*, el bombardeo de iones sobre una superficie produce diversos fenómenos sobre ésta. Algunos iones incidentes son retrodispersados, otros se dispersan dentro del material y quedan implantados. Los iones incidentes serán una fuente de defectos y modificación de la superficie atacada, dando como resultado cavidades, surcos, facetamiento, etc. Adicionalmente, se darán procesos de excitación y emisión electrónica de la muestra al igual que de fotones. Los fenómenos anteriores son aprovechados en los sistemas de haz de iones focalizado (FIB, por sus siglas en inglés), ya sea para manufactura de alta precisión o para observaciones y estudio avanzado de materiales. Un FIB posee una fuente emisora de iones, la cual se localiza en la parte superior de una columna sometida a vacío. En ella se controla y focaliza el haz iónico generado hacia una cámara donde se encuentra la muestra a estudiar y modificar. Comúnmente posee un sistema de emisión de gases para el depósito de materiales y uno de detección para la formación imágenes. Todo lo anterior se controla y registra a través de un sistema computarizado.

Emisión de iones

El tipo de ion más utilizado para la formación de haz iónico es el de Ga^+ . Este tipo de emisión es posible gracias a una fuente iónica liquido-metal (LMIS, por sus siglas en inglés) [34]; este sistema es mostrado en la Figura 2.3.

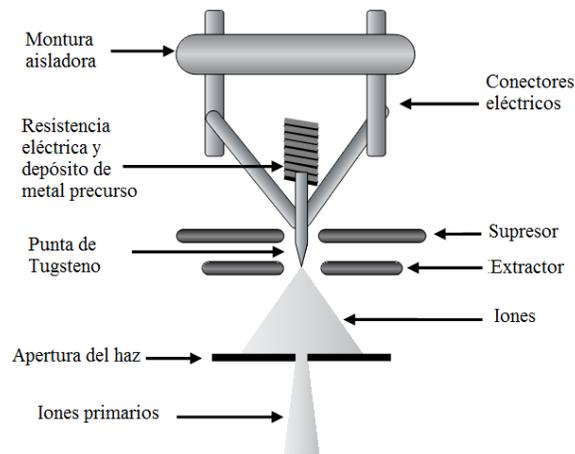


Figura 2.3: Fuente iónica líquido-metal para FIB [34].

Como se muestra en la figura anterior, el emisor usa una fuente metálica sólida que está en contacto con una aguja de tungsteno (W), esta servirá como fuente ionizadora. El Galio (Ga) es el más utilizado debido a ventajas como: baja temperatura de fusión ($T_f=29.8^\circ\text{C}$) (minimizando cualquier reacción entre los componentes del sistema de emisión y manteniéndose líquido durante un tiempo prolongado), baja volatilidad en estado líquido, buena viscosidad en contacto con el W, una masa adecuada y finalmente el Ga puede ser distinguido fácilmente de entre otros metales en caso de implantación iónica debido a que es un elemento poco usual en el estudio de los materiales.

Para la emisión de iones, el Ga es calentado hasta alcanzar casi el punto de vaporización con lo cual fluirá hacia la punta de W, la cual posee un radio que va de los 2 a los 5 μm , ayudado por el extractor, el cual es un electrodo anular concéntrico a la punta de la aguja y que se encuentra muy cerca de esta. Al haber una diferencia de potencial (2 a 8 kV) entre la punta de la aguja y la apertura del haz, se dará una emisión de iones. En la punta de W habrá un balance entre el campo electrostático generado por la diferencia de potencial y la tensión superficial del Ga líquido, dando paso a la generación de una punta muy delgada (5 nm) de metal líquido llamada cono de Taylor [34], siendo ésta suficientemente delgada para poder extraer de ella iones de Ga^+ por evaporación de campo. Los iones emitidos serán acelerados posteriormente hasta el voltaje de aceleración de trabajo (5 a 30 kV).

Sistema óptico y formación de imagen

El sistema óptico del FIB consiste típicamente de dos lentes, uno condensador con el que se formará el haz de iones y uno objetivo usado para focalizar el haz en la superficie de la muestra. Para el control de corriente y tamaño del haz generado, se hace uso de un sistema de aperturas posteriores al lente condensador.

Para la formación de la imagen de la muestra se aprovecha la emisión de electrones secundarios y de iones secundarios por parte de la muestra sobre la que incide el haz de iones primario. Estas emisiones se detectan a través de sensores especializados para cada señal. Cabe resaltar que la formación de electrones secundarios es mucho mayor por parte del bombardeo de iones que por parte de electrones, dando como resultado imágenes con contrastes útiles para ciertas aplicaciones [35]; sin embargo, la observación resulta en la degradación de la muestra haciendo necesaria la reducción de la corriente incidente con el fin de minimizar la degradación de la muestra.

Capacidades

El haz de iones focalizado es un sistema que permite el maquinado a nivel micro y nanométrico, la observación microestructural y el depósito controlado de materiales. El maquinado a través de este sistema depende del control de variables como el voltaje de aceleración, la corriente del haz, el tiempo de acción del haz y el tipo de material sobre el que se trabaja [36]. La correcta selección de los parámetros de operación permitirá obtener cortes precisos, repetibles y libres de procesos de redeposición y amorfización por parte del material atacado y, a su vez, tiempos de operación eficientes. Al igual que en un microscopio electrónico de barrido de barrido o de transmisión, el voltaje de aceleración es un parámetro a modificar dependiendo del material sobre el que se trabaje, la tasa de desprendimiento del material o el grado de amorfización y redeposición tolerable. La corriente empleada irá de la mano con el tamaño de apertura utilizada y, consecuentemente, de la dimensión del haz; por ejemplo, para obtener secciones de dimensión precisa, se requiere utilizar una corriente menor, haciendo necesario el uso de una apertura reducida y, como consecuencia, un tamaño de haz reducido. Como es natural, una menor corriente tendrá consecuencias sobre el tiempo de operación requerido para cada sección. Las características de material son de vital importancia para la selección de los parámetros

de operación; de forma general la tasa de desbaste irá en función de la temperatura de fusión del material, haciendo más difícil el desbaste en materiales con mayor punto de fusión [37]. Factores como la textura y el efecto de “canalización”ⁱⁱⁱ también repercutirán en la capacidad de desbaste sobre la muestra.

El proceso de depósito se realiza a través de un proceso CVD del tipo asistido por bombardeo iónico, en el cual se emplea un precursor organometálico en estado gaseoso el cual se emite a través de un inyector que se posiciona a ~100 micras sobre la muestra. El haz iónico impactará sobre el compuesto organometálico adsorbido en la superficie, produciendo una descomposición de las especies metálicas respecto a las orgánicas y haciendo que las primeras se depositen sobre la superficie del material. De esta forma podemos posicionar materiales tales como Pt, W o C que servirán como barreras o como interconexiones, entre otro tipo de aplicaciones.

Características del equipo utilizado

Para el micromaquinado de muestras se utilizó un equipo JEOL-9320 FIB con emisor de iones de Ga⁺ y sistema unidad de depósito de Pt. La capacidad de operación de este equipo va de los 5 a 30 KV con una corriente de haz máxima de 30 nA. La construcción de las imágenes se realiza a través de detección de iones secundarios con una resolución máxima de 6nm.

Microscopía electrónica de barrido

La observación microestructural a través de un barrido por parte de un haz electrónico nos permite obtener información morfológica, composicional y estructural. Esta técnica resulta muy versátil por la diversidad de muestras que se pueden observar y analizar: materiales cristalinos, amorfos, microestructurados (< 0,1 mm) o nanoestructurados (de < 1 nm a 100 nm). La Figura 2.4 muestra un esquema básico de un sistema de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

ⁱⁱⁱ El efecto de canalización (channeling) se da en sólidos cristalinos cuando un ion incidente logra penetrar una mayor distancia en el sólido. Lo anterior se da por la dirección cristalográfica del material, donde los iones podrán viajar en distancias interplanares con índices cristalográficos bajos. Este fenómeno tendrá efectos en la emisión de electrones secundarios, iones secundarios y amplitud de desbaste.

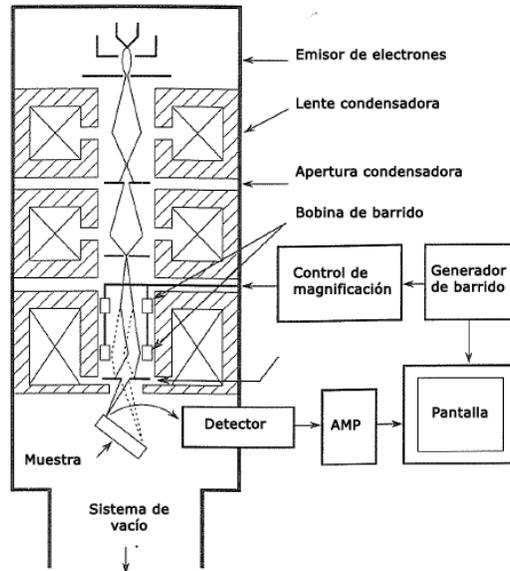


Figura 2.4: Esquema de sistema de microscopía electrónica de barrido. [38]

El sistema consiste en una columna sometida a vacío dentro de la cual se genera, focalizan y se hace incidir un haz electrónico hasta la muestra. En la parte superior de la columna se encuentra el sistema de emisión de electrones, sistema del que se hablará con mayor detalle posteriormente. Con el fin de concentrar y dar paso a un haz continuo de electrones, se hace uso de un sistema de lentes electromagnéticas (lentes condensadoras), las cuales adicionalmente permitirán reducir el diámetro del haz emitido por la fuente de electrones. La serie de aperturas que se encuentran a lo largo de la columna permiten reducir la divergencia del haz electrónico y controlar la corriente emitida. El lente objetivo tiene la función de focalizar el haz electrónico sobre la muestra y brindar una reducción adicional al haz incidente. La bobina de barrido permite desviar el haz incidente y realizar un barrido de la muestra; este sistema está asociado con el sistema de detección de señales, permitiendo formar la imagen observada.

La incidencia de un haz electrónico acelerado a un determinado voltaje sobre una muestra, provoca la excitación localizada en el área afectada, dicha excitación provocará efectos similares a los mencionados para el sistema de FIB; sin embargo, por poseer una menor masa (9.1×10^{-31} kg de un electrón contra 1.2×10^{-25} kg de un ion de Ga^+) y considerando un mismo voltaje de aceleración, se producirán en menor medida

electrones secundarios, daños microestructurales y una nula emisión de iones y átomos. Adicionalmente se presentarán fenómenos de interacción con los átomos de la muestra que darán como resultado la emisión de electrones retrodispersados y emisión de rayos X, estos últimos debido a la mayor interacción de los electrones incidentes con los electrones localizados cerca del núcleo de cada átomo. De cada tipo de emisión se puede obtener información relevante para el estudio de la muestra.

Para el análisis de los productos de la interacción entre electrón y materia es conveniente dividirlos entre interacciones elásticas e interacciones inelásticas, tal y como se muestra en la Figura 2.5.

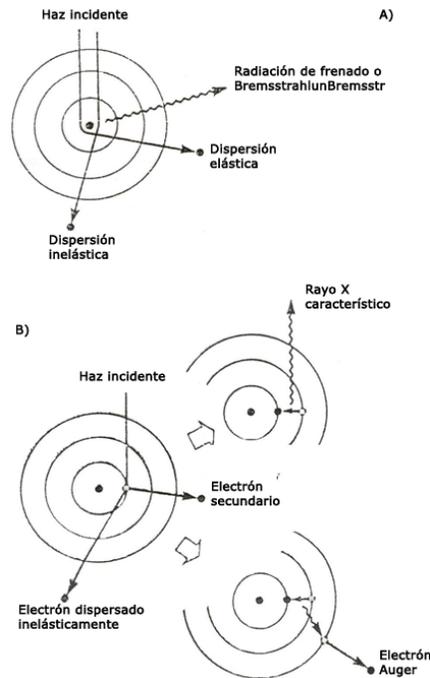


Figura 2.5: Interacción electrónica y formación de A) Radiación de frenado B) rayos X característicos y electrones Augers.

Interacciones elásticas

Una dispersión elástica sucede cuando un electrón es obligado a cambiar su dirección original debido a la interacción con los átomos que forman la materia sobre la que incide el electrón. En las interacciones elásticas hay una transferencia mínima de energía hacia la muestra por parte del electrón incidente.

El producto de interacciones elásticas puede lograr que el electrón incidente se desvíe lo suficiente como para ser emitido desde la muestra en el sentido contrario al haz incidente. Estos electrones son denominados retrodispersados. De forma general, a mayor cantidad de protones (número Z), existe una mayor probabilidad de eventos de dispersión elástica. De igual forma, un mayor número Z implicará mayor emisión de electrones retrodispersados, dando paso la formación de imagen a partir de los contrastes por número Z .

Interacciones inelásticas

De forma simultánea a la dispersión elástica, también habrá eventos de interacción con los átomos constituyentes de la muestra, en los cuales una cantidad total o mayoritaria de energía del electrón incidente es transferida a la muestra. Esta pérdida continua de energía, a lo largo de la dispersión del electrón en la muestra, produce señales de interés para el análisis de la muestra como radiación de frenado (*Bremsstrahlung*), rayos X característicos, electrones secundarios o electrones Augers.

Electrones secundarios.

Los electrones secundarios son formados al interactuar un electrón incidente con un electrón asociado a un átomo del material observado, el cual se encuentre unido más débilmente a este, siendo generalmente electrones pertenecientes a la banda de conductividad en materiales metálicos y electrones más exteriores de la banda de valencia en materiales semiconductores o aislante. El mayor porcentaje de emisión de este tipo de electrones posee energías menores a 10 eV aunque, en la práctica de microscopía común y en algunos textos, se le considera secundario a todo electrón con una energía igual o menor a un valor arbitrario de 50 eV. Debido a su general baja energía un porcentaje importante de estos electrones es reabsorbido por el material, mientras que los emitidos pertenecen a la región más superficial del material, lo que nos da información respecto a la topología de este.

Radiación de frenado (*Bremsstrahlung*)

La interacción de un electrón con cierta energía cinética con el campo electromagnético producido por el núcleo de un átomo, dará paso a la disminución de la energía cinética (desaceleración) del electrón incidente y a la producción de rayos X como

consecuencia. Esta desaceleración se expresará como un cambio de energía ΔE a través de la emisión de un fotón, siendo expresada como $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón emitido. Debido a que esta interacción inelástica puede emitir diferentes valores de energía, llegando hasta la del haz incidente, las longitudes de onda varían y constituyen principalmente el fondo de las mediciones de espectro de rayos X.

Rayos X característicos

En el proceso de emisión de energía excedente a través de rayos X característicos, la diferencia de energía es expresada como un fotón de radiación electromagnética el cual tiene una energía definida. Se hablará con mayor detalle sobre este tipo de proceso en la sección dedicada a la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés).

Generación de haz electrónico por emisión de campo

Existen diferentes tipos de emisores electrónicos (fuentes), los más comunes son los emisores de filamento de tungsteno de efecto termiónico, también podemos encontrar los emisores de hexaboruro de lantano (LaB_6) y los emisores de electrones por efecto de emisión de campo. En estos últimos sistemas, la emisión de electrones se da a partir de aplicar un potencial eléctrico de entre 3 y 5 Kv a una punta (cátodo) que posee una sección final de un radio muy reducido (100 nm o menor) hecha comúnmente de tungsteno. La densidad de corriente resulta mucho mayor ($\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$) que la de una fuente termiónica estándar (3 A/cm^2) y fácilmente pueden alcanzar tamaños de haz de alrededor de 1 nm. Dentro de las fuentes por efecto de emisión de campo se encuentran las del tipo CFE (*Cold Field Emission*, emisión de campo frío), el cual sigue el principio antes mencionado, los del tipo TFE (*Thermal Field Emission*, emisión de campo térmico), el cual funciona con el principio antes mostrado pero asistido térmicamente y los SFE (*Schottky Field Emission*), los cuales son asistidos por un recubrimiento de ZrO sobre el filamento para la emisión de electrones al disminuir la función de trabajo necesaria para la emisión de electrones.

Sistema óptico y formación de imagen

Como se mostró en la Figura 2.4, los sistemas de microscopía de barrido poseen dos lentes electromagnéticas principales: la lente condensadora y la lente objetiva. Como se mencionó anteriormente, la incidencia de electrones sobre la muestra produce diversas señales las cuales son aprovechadas para su caracterización. La formación de la imagen por parte de un SEM emplea comúnmente electrones secundarios y electrones retrodispersados a través de un sensor sensible a estas señales; construyendo la imagen usando contrastes de intensidad al detectar electrones emitidos por la muestra. Existen múltiples tipos de sensores sin embargo el tipo Everhart-Thornley es el más común y su funcionamiento básico se explica a continuación. El detector E-T (Figura 2.6) detecta señales electrónicas, empleando un arreglo en el cual los electrones emitidos por la muestra inciden sobre un material centelleador, el cual emitirá luz en respuesta a la excitación electrónica. La luz emitida se conducirá para pasar a un sistema fotomultiplicador para posteriormente volver a ser convertida a una señal eléctrica. El arreglo amplifica la señal inicialmente recibida entre 10^5 a 10^6 veces. Aplicando un cierto potencial al inicio del arreglo del detector se puede limitar el tipo de señal recibida, al aplicar un potencial positivo (alrededor de +250 V) se incrementa la colección de electrones secundarios. Al aplicar un potencial negativo (-50V) se elimina la mayor parte de la señal proveniente de electrones secundarios, promoviendo señal de los electrones retrodispersados.

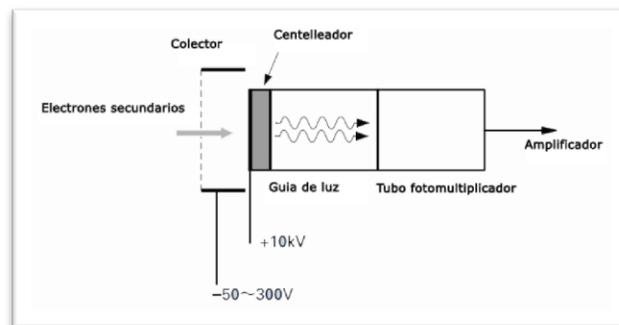


Figura 2.6: Sensor tipo Everhart-Thornley [39].

Características del equipo empleado

Para las observaciones y análisis a través de microscopía electrónica de barrido, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F con cañón emisor de campo

de efecto Schottky, con capacidad de operación de 100 V hasta 30 kV. El sistema posee dos sistemas dedicados de sensores para la detección de electrones secundarios y uno para electrones retrodispersados, adicional a un sistema de detección EDS-SDD.

Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica ampliamente utilizada en el análisis microestructural de los materiales y sus métodos específicos y principios de operación han sido ampliamente descritos en textos especializados [40].

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), de manera esquemática, su principio básico consiste en un haz de electrones que incide y atraviesa una muestra delgada. La formación de la imagen es producto de las interacciones entre los electrones incidentes y los electrones presentes en la muestra. Además de la formación de la imagen se pueden realizar estudios de análisis elemental (EDS) y cristalográfico (patrón de difracción).

Para cumplir con el requerimiento antes planteado, la técnica de TEM se basa en el concepto de la dualidad onda-partícula del electrón propuesto por de Broglie, donde podemos relacionar el voltaje de aceleración de un electrón con su longitud de onda a través de la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_0eV (1 + \frac{eV}{2m_0c^2})]^{1/2}} \dots\dots\dots \text{Ec. 2.6}$$

Donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, m_0 es la masa del electrón, eV es la energía cinética de la partícula a partir de la diferencial de potencial a la que ha sido sometida y c es la rapidez de la luz.

Con el fin de hacer cumplir esta condición, el sistema de TEM hace uso de voltajes de aceleración que van de los 60 a 400 kV (llegando a órdenes de mil kV en sistemas no comerciales) y, de mayor importancia para la correcta realización e interpretación de la técnica, la muestra a analizar deberá poseer una sección transversal de alrededor de 100 nm o menos. A pesar de que en teoría la longitud de onda a un voltaje de

aceleración de tan solo 100 Kv permitiría la observación de estructuras a nivel atómico ($\lambda = 0.00386 \text{ nm}$), los diferentes tipos de aberraciones provenientes del control e interacción del haz electrónico dentro del microscopio limitan la resolución final obtenida, abriendo el paso al actual auge en el desarrollo de correctores de aberración.

Un esquema general de un TEM se muestra en la Figura 2.7.

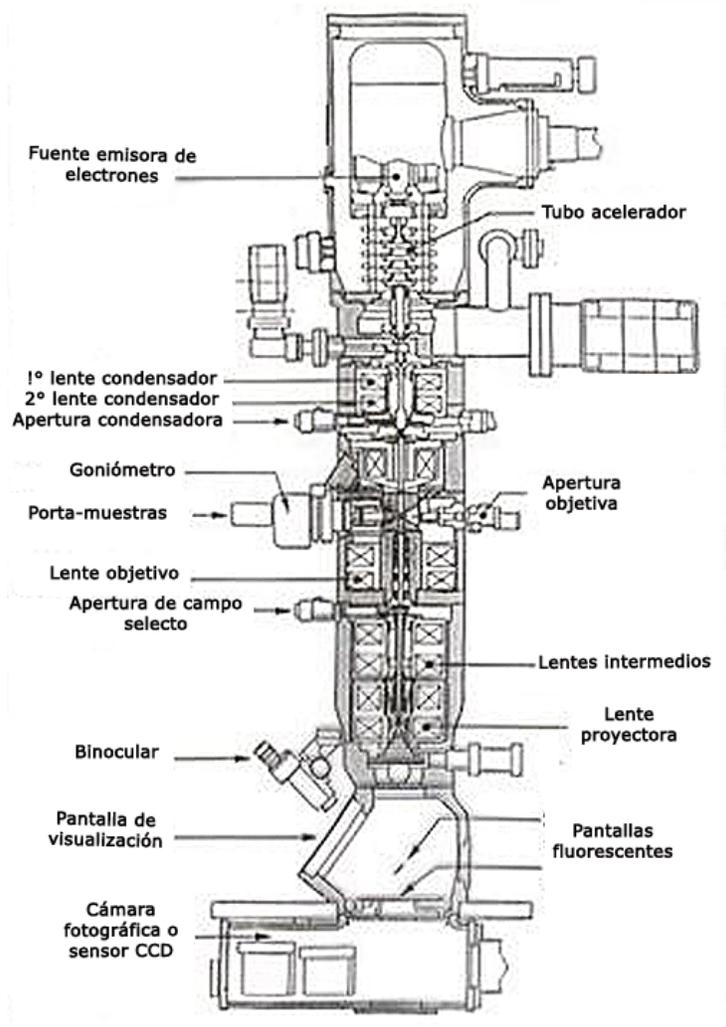


Figura 2.7: Esquema genérico de microscopio electrónico de transmisión.

El sistema consiste en una columna sometida a vacío, la cual posee un emisor de electrones en la parte superior, estando disponibles las mismas fuentes mencionadas en la sección de microscopía electrónica de barrido. Las lentes condensadoras cumplen la función de generar un haz paralelo y continuo para el modo de transmisión

regular, o hacerlo converger sobre la muestra para otras modalidades, tales como la técnica de difracción por haz convergente o la microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM por sus siglas en inglés), siendo esta última una de particular interés para los sistemas de microscopía con enfoque analítico. La apertura objetiva permite disminuir la divergencia del haz y controlar la intensidad de éste. El sistema del goniómetro permite controlar la posición e inclinación de la muestra y el conjunto de lentes objetivos, intermedios y proyectores permiten formar el patrón de difracción electrónico o la imagen, además de controlar la magnificación. Para la formación de una imagen, el sistema posee una pantalla fluorescente y/o sensores CCD.

De forma análoga al SEM, el TEM emplea las señales provenientes de la interacción de electrones con la materia; sin embargo, la principal señal empleada para la realización de microscopía de transmisión proviene de la dispersión y transmisión de los electrones en el material. Los electrones, al incidir y atravesar la muestra, podrán pasar sin sufrir ningún tipo de interacción con los átomos constituyentes del material (haz directo) o podrán atravesar y dispersarse elástica o inelásticamente. De particular atención resulta la dispersión resultante de la difracción de Bragg, la cual dará paso a formación de patrones de difracción que relacionarán ciertos ángulos de dispersión con las distancias interplanares y los ángulos característicos de cada material. El patrón de difracción se dará cuando el plano focal formado por el lente objetivo es proyectado sobre la pantalla fluorescente, mientras que la formación de la imagen se dará cuando se realiza la proyección de plano imagen sobre la pantalla o sensor.

Técnicas de formación de imagen

Existen diversas técnicas de formación de imagen, dependiendo de las características del equipo empleado. De forma general, los contrastes que forman la imagen provendrán del efecto de interferencia resultante de la interacción de los electrones con la muestra y, dependiendo de la técnica empleada, la selección del tipo de interferencia que estos muestren. Las dos técnicas de formación de imagen más ampliamente disponibles son la técnica de campo claro y la de campo oscuro. La técnica de imagen de campo claro consiste en formar la imagen a través del haz directo proveniente de la muestra, la cual mostrará en contrastes claros la zona libre de interferencia por parte

de la muestra (haz directo). La técnica de campo oscuro hace uso de los diferentes haces difractados desde la muestra; lo anterior se hace a través de la apertura objetiva, con la cual se puede bloquear la señal directa y solo dejar pasar a la señal asociada a la familia de planos deseada. En el STEM, la formación de este tipo de imagen se hará a través de un sensor anular que detectará solo señales provenientes de los haces dispersados a partir de la muestra. La técnica antes descrita permite distinguir defectos tales como dislocaciones o precipitados.

Nanodifracción

La nanodifracción electrónica es una técnica que permite la obtención de un patrón electrónico de difracción de zonas de dimensión de que pueden llegar a ser de solo algunas decenas nm de sección lateral, su formación dependerá directamente de la formación de un haz electrónico reducido que solo interactuará con una sección limitada de la muestra. Para la realización de un patrón de nanodifracción se hace uso de diversas técnicas, entre las que encontramos la de difracción electrónica de haz convergente (CBED, por sus siglas en inglés) o, más recientemente desarrollada, la difracción electrónica de nano área (NED, por sus siglas en inglés). Esta última de particular interés por presentar patrones de difracción similares a los encontrados de difracción electrónica convencional; para su formación se hace uso de una fuente de por emisión de campo y un arreglo de lentes condensador – objetivo (C/O). El arreglo C/O nos permitirá formar haz paralelo reducido (~ 50 nm) sobre la muestra, formando un patrón únicamente del área sobre la que incide el haz.

Características del equipo empleado

Las observaciones y mediciones realizadas en esta tesis fueron realizadas usando un equipo JEOL ARM-200F y un FEI Titan 80-200, con capacidad de operación TEM convencional y STEM, emisor de campo tipo Schottky a un voltaje máximo de 200 kV, detectores de campo claro, campo oscuro, campo oscuro a alto ángulo y EDS-SDD.

Análisis por espectro de dispersión de energía (EDS)

Como se mencionó en las secciones correspondientes a las técnicas de SEM y TEM, uno de los productos de la interacción del haz electrónico con la materia son los rayos X, ya sea a través de un espectro continuo debido a la radiación de frenado, o a través

de rayos X característicos útiles para la identificación elemental del material sobre el cual se hace incidir el haz.

La formación de los rayos X característicos se da cuando un electrón incidente interactúa con los electrones asociados a capas internas de un átomo. Al lograr expulsar uno de estos electrones, el átomo se ionizará y tomará un estado de alta energía. Para regresar a su estado original, un electrón de un orbital externo ocupará el lugar del electrón faltante, disminuyendo su energía al emitir un fotón, el cuál poseerá una energía igual a la diferencia de energías entre los orbitales en los que se lleva a cabo la transición. Debido a que la diferencia de energías entre orbitales está estrictamente definida, la longitud de onda asociada a la emisión del fotón también será una firma característica del elemento. Dependiendo del número Z del átomo estudiado, habrá un mayor número de orbitales y tipos de transiciones entre ellos, dando paso a diferentes energías características asociadas a cada transición, tal y como se muestra en la Figura 2.8.

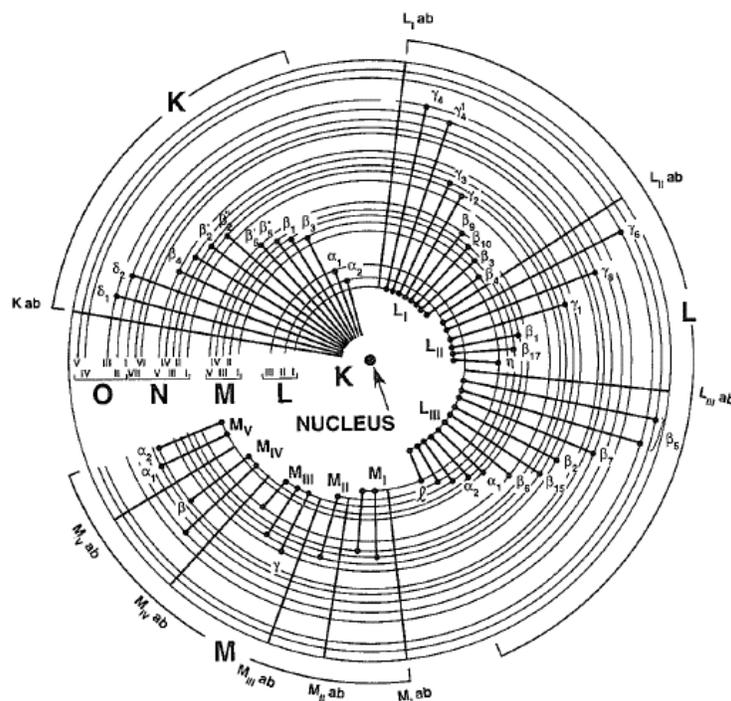


Figura 2.8: Transiciones energéticas entre orbitales atómicos [38].

La técnica de EDS consiste en la detección y clasificación de la energía de los rayos X antes mencionados. Los espectros de rayos X serán formados por radiación de frenado y por radiación característica, su actual identificación se realiza a través de sistemas computarizados de filtrado y procesamiento de señal, permitiendo una discriminación clara entre la señales antes mencionadas. La sensibilidad de esta técnica dependerá del elemento o elementos estudiados, siendo menos preciso en elementos ligeros y alcanzando una precisión de hasta un 0.2% en masa para elementos pesados.

Sistema de detección de rayos X

La detección de rayos X se realiza a través de un sistema de detección basado en la interacción de rayos X con un semiconductor intrínseco; este es un material que posee una banda de valencia completa y prácticamente ningún electrón disponible en su banda de conducción. Este material no podrá permitir conducción eléctrica a menos que reciba una excitación que promueva electrones desde su banda de valencia a su banda de conducción. El silicio puro es un semiconductor intrínseco con 4 electrones exteriores en la banda de valencia; sin embargo, debido a la presencia de impurezas que se encuentran en proporciones de partes por millón, el Si es comúnmente un semiconductor tipo P (vacantes en la banda de valencia). Para contrarrestar el efecto de vacantes en la banda de valencia, se realiza un acoplamiento con Si semiconductor tipo N (electrones en la banda de conductividad), a través de un proceso de dopado con Li. La unión dará como resultado un semiconductor intrínseco en la zona contacto entre los dos tipos de semiconductores. El arreglo antes descrito recibe el nombre de sensor Si(Li).

Los rayos X incidentes sobre el detector interactuarán con el arreglo P-I-N (semiconductor P – intrínseco - semiconductor N), generando pares vacantes en el semiconductor intrínseco y electrones en la banda de valencia. Con la aplicación de un voltaje entre el arreglo de semiconductores se generará un señal de carga a partir de los electrones en la banda de conductividad que son atraídos hacia el ánodo, los cuales son transformados en una señal de voltaje por un transistor de efecto de campo (FET, *Field Effect Transistor*). La señal de voltaje es amplificada y convertida a una señal digital que es interpretable por un sistema computacional. La cantidad de electrones

llevados a la banda de conductividad y consecuente intensidad de señal obtenida por el FET es proporcional a la energía del fotón de rayo X recibido por parte del semiconductor Si(Li), haciendo posible su identificación. Hoy en día, los detectores más modernos son los denominados SDD (Silicon Drift Detector), los cuales emplean un arreglo de detección consistente en anillos de Si-N concéntricos a anillos de Si-N, dando lugar a mayores regiones de Si de tipo semiconductor intrínseco entre ellos; el voltaje se aplica entre el centro de los anillos y el extremo del arreglo. Todo el arreglo antes descrito da lugar a un sistema más eficiente y preciso de detección.

Características del equipo empleado.

Para las mediciones de espectroscopia de dispersión de energía en SEM, se empleó un sistema INCA X-ACT con detector SDD, con una resolución de 127 eV en condiciones ideales, e INCA Energy como software de control y de identificación elemental. Los detectores de última generación para aplicaciones de TEM/STEM pueden llegar a resoluciones de un orden de magnitud mejor.

Simulación Monte Carlo usando CASINO

CASINO es un software de distribución libre empleado para simulación de interacción electrónica con la materia usando el método Monte Carlo. El software está especialmente diseñado para interacciones generadas por un microscopio electrónico de barrido al permitir valores de voltaje de aceleración que van de 0.1 hasta 30 kV, también permite hacer simulaciones sobre materiales en bulto y sobre láminas, dando acceso a diversos modelos físicos, brindando información sobre distribución de electrones y emisión de rayos X, entre otros datos de interés general en la práctica de microscopía de barrido.

El método Monte Carlo permite generar una descripción general del camino seguido por los electrones que viajan en un sólido, a partir de modelos físicos que vienen a ser resueltos estadísticamente a través de números aleatorios. El método anterior se realiza a través de simulaciones computacionales, donde se calcula paso a paso la dispersión de cada electrón en el sólido. En cada paso se hará un cálculo de la distancia a viajar para el siguiente paso y el ángulo de dispersión. Simultáneamente, a

partir de una función de pérdida continua de energía, se establecerá la distancia máxima recorrida y la intensidad de los rayos X generados en su camino [41].

CASINO

El software CASINO en su versión 2.48 permite realizar simulaciones de materiales en bulto o de láminas delgadas constituidas por un solo tipo de elemento, un tipo de compuesto o solución sólida, o uniones de diferentes materiales. El software permite controlar las condiciones de operación del microscopio tales como voltaje de aceleración, tamaño de haz, inclinación de la muestra, al igual que el número de electrones a simular y la capacidad de generar un patrón de barrido de línea. Para la generación y obtención de resultados, nos permite la tener la distribución máxima de penetración, la distribución de electrones retrodispersados, el volumen de interacción energético y la distribución de la intensidad de rayos X generados. Una de las principales características del software, y lo que lo hace una herramienta poderosa en el modelado de interacción electrónica con la materia, es la gran biblioteca de modelos físicos disponibles para la simulación, dando grandes posibilidades de análisis sobre el tipo de material estudiado y las condiciones en las que se realiza la medición [42] [43].

Existen diferentes modelos físicos disponibles para la simulación de dispersión de electrones en sólidos en CASINO, a continuación se describirán los empleados en las simulaciones realizadas:

El modelo de sección transversal total de Rutherford [41] se muestra a continuación:

$$\sigma = 5.21 \times 10^{-21} \left(\frac{Z^2}{E^2} \right) \frac{4\pi}{\delta(1+\delta)} \left(\frac{E+m_0c^2}{E+2m_0c^2} \right)^2 \dots\dots\dots \text{Ec. 2.7}$$

Donde z es el número atómico del elemento dispersor, E es la energía (en keV) del electrón incidente, m_0c^2 es la energía de reposo del electrón (igual a 511 KeV), δ el factor de apantallamiento del elemento dispersor.

La diferencial de la sección transversal total [41] respecto al ángulo de dispersión φ dará como resultado:

$$\sigma' = \frac{d\sigma}{d\theta} = 5.21 \times 10^{-21} \left(\frac{Z^2}{E^2}\right) \frac{4\pi}{\delta(1+\delta)} \left(\frac{E+m_0c^2}{E+2m_0c^2}\right)^2 \frac{1}{\left(\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)+\alpha\right)^2} \dots \text{Ec. 2.8}$$

El modelo de sección transversal de ionización para la producción de rayos X empleado fue el de Casnati *et al* [44]. La expresión analítica de este modelo se presenta a continuación:

$$\sigma = \frac{a_0^2 F R^2 \psi \varphi \ln U}{U E^2} \dots \text{Ec. 2.9}$$

Donde:

$$\psi = (E/R)^d$$

$$d = -0.0318 + \left(\frac{0.3160}{U}\right) - \left(\frac{0.1135}{U^2}\right)$$

$$\varphi = 10.57 \exp\left[\left(-\frac{1.736}{U}\right) + \left(\frac{0.0317}{U^2}\right)\right]$$

Siendo U es el sobrevoltaje:

$$U = E/E_c$$

Donde E el voltaje de aceleración y E_c es la energía de ionización crítica, R es la energía de Rydberg (13.6057 eV), a_0 es el radio de Bohr (5.2918×10^{-11}) y F es un factor de corrección relativístico.

Como modelo de variación de energética del electrón incidiendo en el material respecto a la distancia recorrida se hizo uso de la expresión clásica de Bethe modificada [41]:

$$\frac{dE}{dS} = -78500 \left(\frac{Z}{AE}\right) \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \dots \text{Ec. 2.10}$$

Donde Z es el número atómico del elemento disperso, A su peso atómico, E es la energía del electrón en keV y S la distancia recorrida. El potencial de ionización J empleado fue el propuesto por Joy y Lou:

$$J^* = \frac{J}{1 + K \frac{J}{E}}$$

Donde k es función de Z.

Capítulo 3: Desarrollo experimental

Obtención y análisis de la aleación Zn-30% en masa de Sn

Procedimiento

Para la presente investigación se hizo uso de una aleación Zn-Sn con una proporción de 70% y 30% en masa nominal respectivamente (denominada a partir de este punto como Zn-30Sn); el porcentaje seleccionado para cada elemento se basó en las propiedades mecánicas de estas aleaciones mostradas en el Capítulo 1.

Para su preparación se empleó Zn con una pureza de 99.99% y Sn con una pureza de 99.9%. Los elementos en la proporción deseada fueron introducidos en un crisol de cuarzo, en el cual se realizó un vacío con el fin de minimizar la oxidación de los elementos empleados al ser fundidos. El crisol sellado se introdujo en una mufla estándar y se elevó la temperatura hasta los 470°C, manteniéndola durante 10 minutos. Una vez fundidos los elementos se agitó mecánicamente la mezcla para mejorar la homogeneidad y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Análisis de la aleación Zn-30Sn

Para su análisis general se obtuvieron secciones provenientes del lingote, las cuales se desbastaron con diversas lijas de SiC estándar y se pulieron con alúmina α coloidal de tamaño de partícula de 1 μ m. A partir de esta pieza pulida se realizó un análisis de difracción de rayos X y observaciones a través de SEM con análisis elemental EDS.

Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis elemental, se usó de un voltaje de aceleración de 15 y 20 kV, siendo un voltaje suficiente para excitar los niveles $K\alpha$ (promedio 8.631 kV) y $L\alpha$ (promedio 1.009 kV) del Zn y los niveles $L\alpha$ del Sn (1.208 kV) y usando una corriente de 1×10^{-9} A para un análisis EDS. Para la observación de la microestructura se hizo uso de un voltaje de aceleración de 15 y 20 kV y una corriente de 2×10^{-10} A, empleando electrones retrodispersados con el fin de obtener un contraste elemental y distinguir las fases presentes; y usando electrones secundarios para la observación de defectos tales como grietas, cavidades, entre otro tipo de defectos superficiales.

Aplicación de películas sobre sustratos a través de *sputtering*

Para la obtención de películas basadas en nitruros de Tántalo, se empleó el sistema de depósito descrito en el capítulo 2, usando un blanco de Ta en el cátodo perteneciente a la fuente de corriente directa y un blanco de Si en el cátodo perteneciente a la fuente de radiofrecuencia. Se empleó como sustrato Silicio orientado en la dirección [111]. En los dos tipos de recubrimientos aplicado, los sustratos de Si fueron seccionados en láminas de alrededor de 3 mm de lado y limpiados con acetona bajo ultrasonido previamente al depósito. Las muestras fueron introducidas y colocadas sobre el ánodo rotatorio, uniéndolas con pintura de plata para evitar desplazamientos. La dimensión total buscada de cada arreglo se estableció en 500 nm según lo reportado por [11].

Nitruro de Tántalo sobre Tántalo (TaN)

La cámara del sistema de *sputtering* fue sometido a un vacío 4.5×10^{-6} Torr como condición base, para disminuir la presencia de elementos asociados al aire; el ánodo rotatorio fue calentado previamente hasta los 380 °C, con el fin de promover la movilidad del material depositado y haciendo más eficiente el proceso. Como primer paso se introdujo Argón como gas de *sputtering* con un flujo de 14 sccm (standard cubic centimeter per minute) hasta que la presión en la cámara ascendió a 3×10^{-3} Torr. Una vez establecidas las condiciones de depósito, se aplicó durante 5 minutos una potencia de 400 W a través de la fuente de corriente directa entre el blanco de Ta y el ánodo, generando una corriente de 1 A.

En una segunda fase, se procedió a depositar la capa de TaN haciendo uso de la técnica de *sputtering* reactivo. Lo anterior se realizó a través del establecimiento de un flujo de 6 sccm de N₂ y de 14 sccm de Ar, manteniendo una presión final de 3×10^{-3} Torr en la cámara. La potencia de la fuente se mantuvo en 400 W con una corriente de 0.88 A durante 19 minutos.

Nitruro de Tántalo Silicio sobre Tántalo (TaN+Si)

La cámara del sistema de *sputtering* fue sometido a un vacío 5×10^{-6} Torr como condición base, y el ánodo rotatorio fue calentado hasta los 380°C previo al depósito. El flujo inicial de Ar fue de 14 sccm hasta que la presión en la cámara ascendió a 3×10^{-3} Torr. Para la película de Ta se aplicó durante 5 minutos usando una potencia de 400

W a través de la fuente de corriente directa entre el blanco de Ta y el ánodo, generando una corriente de 1 A.

Una vez depositada la primera película de Ta, se procedió a depositar la capa de TaN + Si. Lo anterior se llevó a cabo a través del establecimiento de un flujo de 6 sccm de N₂ y de 14 sccm de Ar, manteniendo una presión final de 3x10⁻³ Torr en la cámara. La potencia de la fuente se mantuvo en 400 W con una corriente de 0.90 A y, simultáneamente, una potencia de 143 W en la fuente de radiofrecuencia asociada al blanco de Si, ambas durante 19 minutos.

Análisis de unión recubrimiento – sustrato.

Las muestras resultantes del proceso de recubrimiento por *sputtering* fueron analizadas usando SEM-EDS y difracción de rayos X en su configuración de haz rasante. Las observaciones realizadas tuvieron como fin evaluar la morfología y composición de las barreras depositadas a través del proceso de *sputtering* antes descrito, mientras que el estudio de difracción tuvo como objetivo el análisis estructural de la película delgada.

Procedimiento para la preparación y observación de muestras

Las secciones transversales observadas fueron obtenidas a través de corte mecánico general de la muestra. Se utilizó un soporte como el mostrado a continuación (Figura 3.1) donde se adhirió la muestra con pintura de plata para hacer las observaciones correspondientes a la unión entre sustrato y recubrimiento. Las mediciones de difracción de rayos X sobre la película delgada se realizaron usando la técnica de haz rasante.



Figura 3.1: Soporte vertical para SEM.

Análisis SEM-EDS: Condiciones

Aprovechando la alta conductividad eléctrica del TaN mencionada en el primer capítulo, se utilizó un voltaje de aceleración de entre 10 y 20 KV y una corriente de 1x10⁻⁹ A. Para los análisis de EDS se utilizó un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de 2x10⁻¹⁰ A.

Difracción por haz rasante.

El cálculo para la penetración de rayos X sobre la película delgada partió de un coeficiente de absorción lineal $\mu = 715.96 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ y un ángulo incidente de $\theta = 1.5^\circ$, dando como resultado una profundidad de 400 nm. La medición sobre las películas delgada se realizó con el mismo ángulo del cálculo anterior ($\theta = 1.5^\circ$), resultando en una medición de 3° a 103° en 2θ , con pasos de 0.02° y tiempo por paso de 5s.

Unión de soldadura sobre los arreglos sustrato-recubrimiento

Para la unión de la soldadura con los arreglos recubrimiento-sustrato se siguió el procedimiento esquematizado a continuación:

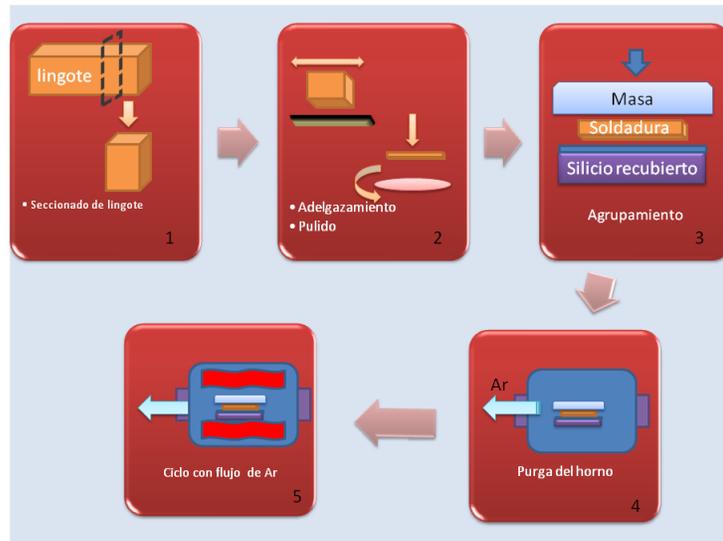


Figura 3.2: Procedimiento de unión de aleación Zn-30Sn con sustratos recubiertos.

El lingote de Zn-30Sn original fue cortado en secciones de alrededor de 1 mm de espesor usando un disco de diamante; Posteriormente fueron desbastadas usando lijas de SiC hasta obtener una sección de alrededor de 0.4 mm y pulidos empleando una solución coloidal de alúmina α de tamaño de partícula promedio $1\mu\text{m}$. La masa esquematizada en el tercer paso fue calculada para ejercer una presión de alrededor de 4 gr/mm^2 como la reportada por [6], [11] y análoga a [45], con el fin de garantizar la unión de la aleación con el sustrato recubierto.

En el cuarto paso se esquematiza un horno tubular, en él se utilizó un flujo argón de ultra alta pureza (99.999%) con el fin de disminuir la oxidación de la aleación Zn-

30Sn al fundirse. En primera instancia fue realizada una purga usando un flujo de 200 ml/min durante 20 minutos para posteriormente dar inicio al ciclo de calentamiento bajo un flujo de Ar de 50 ml/min.

El ciclo de calentamiento empleado se muestra a continuación:

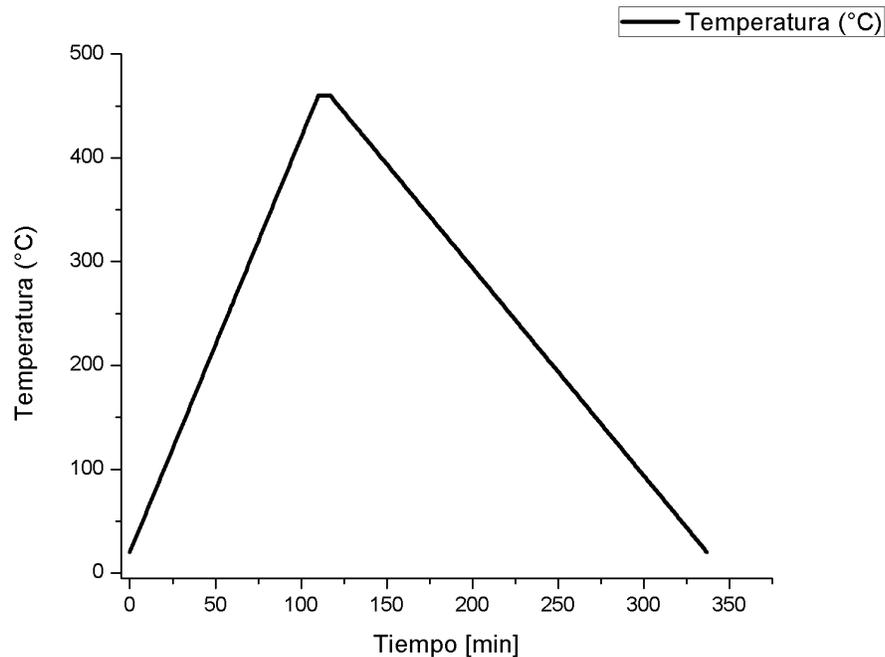


Figura 3.3: Ciclo de calentamiento empleado para unión se soldadura sobre sustrato.

En el ciclo anterior se tuvo una rampa de calentamiento con una pendiente de 4 °C/min hasta los 460°C donde se mantuvo durante 10 minutos para posteriormente dejarse enfriar hasta temperatura ambiente.

Condiciones de tratamiento

La temperatura de envejecimiento fue seleccionada por ser la temperatura mínima de operación regular de un sistema de alta temperatura. El tiempo seleccionado ha sido empleado en algunas otras investigaciones [48 - 49].

Análisis de unión soldadura – recubrimiento - sustrato

Con el fin de analizar la existencia de la unión entre los sustratos recubiertos y las soldaduras, se realizaron observaciones en la unión entre los arreglos soldadura – recubrimiento – sustrato a través de microscopía electrónica de barrido. Se realizaron

observaciones de los dos tipos de películas empleadas: TaN y TaN+Si, con y sin tratamiento, dando como resultado 4 muestras analizadas.

Procedimiento para la preparación de muestras

Las muestras con y sin tratamientos fueron embebidas en una resina epóxica. Se posicionaron las muestras de forma que la unión de materiales resultara paralela a la superficie de la resina epóxica. Una vez solidificada la resina, se procedió a desbastar la muestra usando diferentes lijas de SIC y terminando con alúmina α coloidal de 1 μm .

Procedimiento para análisis SEM-EDS:

Las observaciones realizadas a través de SEM se hicieron usando detectores de electrones secundarios para estudiar la morfología de la unión en búsqueda de cavidades, fracturas, entre otros defectos. El uso de detector de electrones retrodispersados permitió observar las diferentes fases constituyentes del sistema. El análisis elemental por EDS tuvo como objetivo la identificación de los elementos constituyentes del sistema y posible visualización de otros no esperados.

Análisis SEM-EDS sobre muestras de volumen de interacción minimizado

Con el fin de analizar la presencia de los elementos constituyentes de la aleación Zn-30Sn en las barrera difusivas TaN y TaN+Si, se empleó la técnica de SEM-EDS sobre los arreglos Si- barrera difusiva – aleación Zn-30Sn. Con el fin de mejorar la resolución espacial del análisis EDS, se emplearon muestras de sección transversal reducida (~250 nm), las cuales garantizaran un volumen de interacción reducido, iguales a las empleadas en microscopía electrónica de transmisión (lamelas). El uso de la técnica de simulación Monte Carlo para electrones permitió el conocer el volumen de interacción de electrones en la materia y la región de generación de rayos X característicos.

Simulación Monte Carlo a través de CASINO

Para la simulación del volumen de interacción formado por los electrones incidentes de la muestra, se utilizó el programa CASINO de simulación Monte Carlo descrito en el capítulo 2. Para las simulaciones se emplearon modelos de material con una dimensión de sección transversal de 250 nm. Para la observación de la interacción de electrones sobre la muestra y el volumen de interacción formado, se empleó el modelado de la

muestra con recubrimiento de TaN por conocer la estequiometría teórica (Figura 3.4, flecha sólida).

El análisis de formación de rayos X se realizó en 2 zonas, la primera en la interfase entre el Zn-30Sn y el TaN, directamente sobre el TaN a 25 nm del Zn-30Sn, y la segunda entre el Si y el Ta, haciendo incidir sobre este último a 25 nm del primero.

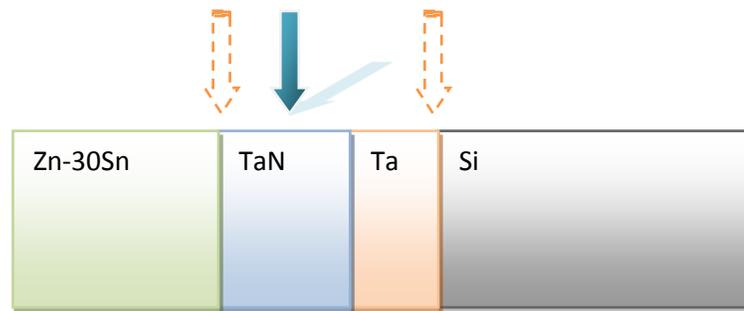


Figura 3.4: Regiones de simulación

Para las condiciones del equipo simulado, se empleó un voltaje de aceleración de 30 kV y un ancho de haz de 2.6 nm basado en el voltaje de aceleración, la corriente empleada (1×10^{-9} A) y las curvas en la referencia [38]. No se consideró ninguna inclinación.

Para la visualización del volumen de interacción se usaron 600 electrones y los análisis de rayos X se basaron en la interacción de 20,000 electrones.

Obtención de lamelas provenientes de interfaces a través de FIB

Las muestras a analizar fueron lamelas constituidas por interfaces entre el sustrato, el recubrimiento y la soldadura, las cuales tuvieran dimensiones análogas a las mostradas en la Figura 3.5, basadas en un compromiso entre la dimensión máxima posible de las muestras contra tiempo de trabajo sobre la pieza.

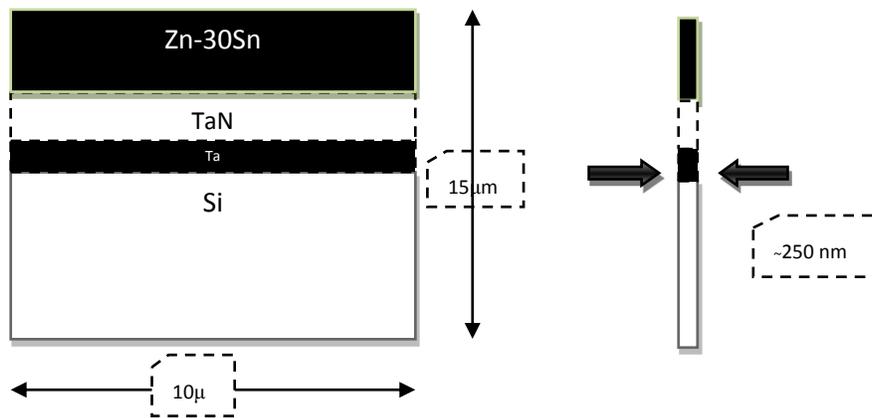


Figura 3.5: Dimensiones objetivo para análisis de muestras.

La preparación de muestra se realizó partiendo de condiciones y parámetros básicos sobre los cuales se realizaron progresivos ajustes. En términos generales, se realizaron todas las operaciones a 30 kV y una corriente de emisión de 2 μ A. Los pasos para la preparación de la muestra se muestran a continuación:

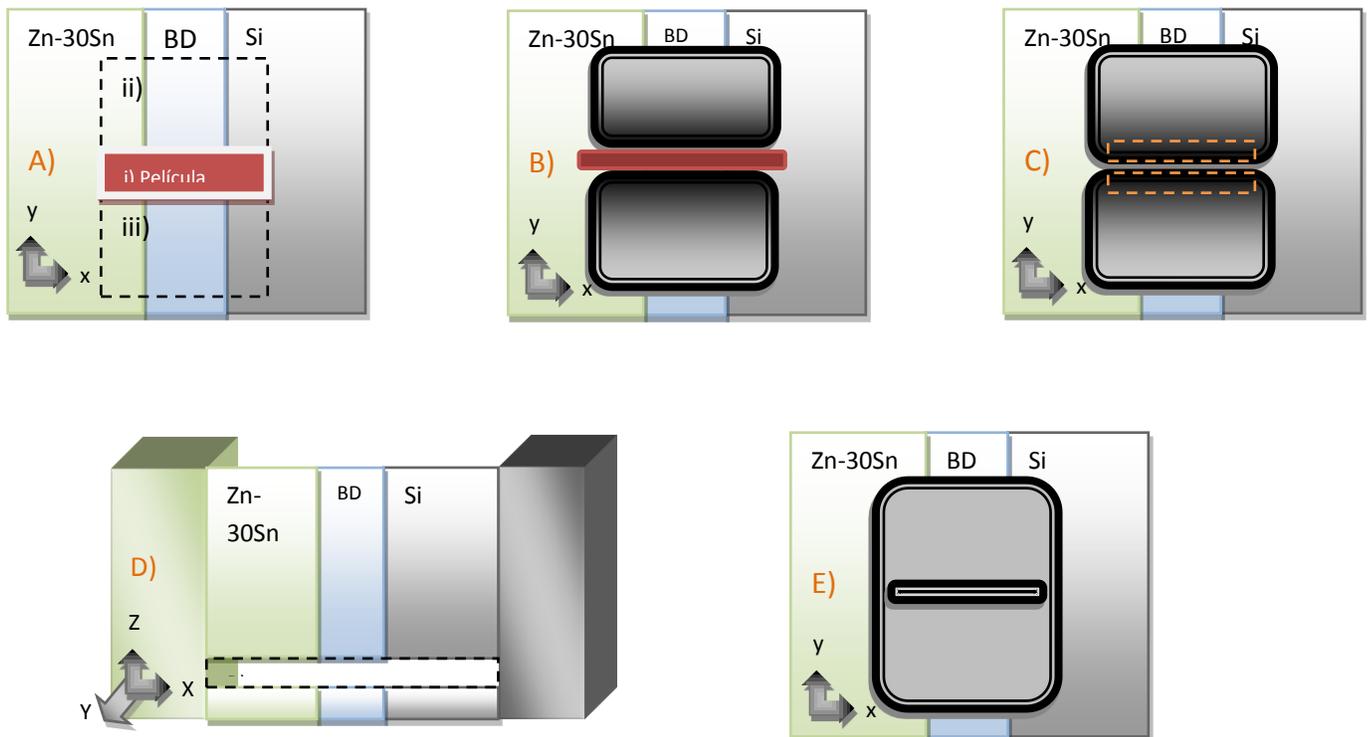


Figura 3.6: Secuencia general de fabricación de lamela en FIB sobre una unión entre la aleación Zn-30Sn, una barrera difusiva (BD) y el sustrato de Si.

En la imagen A) de la Figura 3.6 se muestra el primer paso en el cual se depositó una película rectangular ($x=18\ \mu\text{m}$, $y=3\ \mu\text{m}$) protectora de Pt en la sección (i) sobre la que se planeó la muestra, posteriormente se realizaron 2 cajas con la función de rampa; la dimensión del recuadro ii) fue de $18\ \mu\text{m}$ en la dirección X y $22\ \mu\text{m}$ en la dirección Y, mientras que el cuadro iii) tuvo $18\ \mu\text{m}$ de lado. El equipo empleado permite el uso de 10 tamaños de haz, la cuales regularán su intensidad y, a su vez, la precisión y rapidez del maquinado. En las cavidades antes realizadas se empleó un haz de tamaño grueso-mediano (escalas de $5\ \text{nm}$ a $200\ \text{nm}$). El control de la dosis permitirá controlar la profundidad del maquinado y, al igual que el tamaño de haz, el tiempo de este proceso. Una dosis de $20\ \text{nC}/\mu\text{m}^2$ en el primer recuadro y de $15\ \text{nC}/\mu\text{m}^2$ en el segundo permitieron obtener cavidades como las mostradas en la Figura 3.6 B). Las dimensiones seleccionadas fueron establecidas con el fin de facilitar la extracción la muestra.

El paso mostrado en la Figura 3.6 C) consistió en adelgazar el área recubierta usando recuadros de función de desbaste homogéneo por frente y detrás de la muestra usando un haz de dimensión de $70\ \text{nm}$ y $50\ \text{nm}$. Para disminuir el efecto del haz de iones convergente, la pieza fue inclinada en θ un ángulo de 1.5° y -1.5° hasta alcanzar una sección de $1\ \mu\text{m}$, posteriormente se usó un ángulo de $\pm 1^\circ$ y una dimensión de haz de 50 a $30\ \text{nm}$. La dosis empleada fue de $10\ \text{nC}/\mu\text{m}^2$ hasta alcanzar los $400\ \text{nm}$; una vez alcanzada esta dimensión se redujo la dosis a $3\ \text{nC}/\mu\text{m}^2$. Alcanzados los $\sim 200\ \text{nm}$ buscados, se inclinó la muestra 40° en θ para observar casi frontalmente la pieza (Figura 3.6 D)), y se realizó un corte sobre la base de la pieza hasta traspasarla, usando un haz de tamaño de $70\ \text{nm}$. Una vez separada la lamela desde la base, se procedió a cortar lateralmente como se muestra en la Figura 3.6 E).

Capítulo 4: Resultados y discusión de resultados

Fabricación de aleación Zinc - 30% estaño en porcentaje de masa

El análisis de la aleación para soldadura proveniente del proceso realizado en el capítulo 3 se realizó con el fin de comparar la microestructura obtenida con el diagrama de fases correspondiente al sistema Zn-Sn.

SEM

Las imágenes obtenidas de la microestructura de la aleación Zn-30Sn a través de SEM se muestran a continuación.

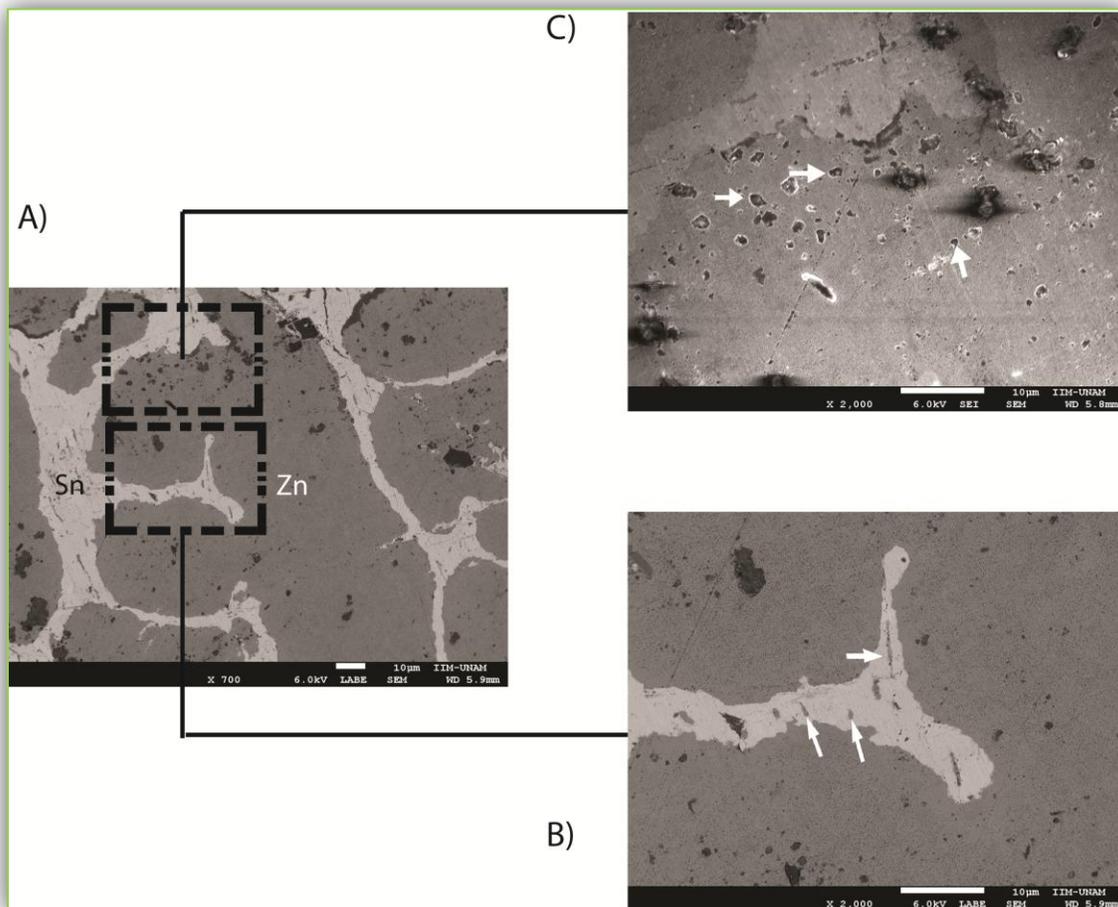


Figura 4.1: Microestructura de aleación Zn-30Sn A) observada a través de electrones secundarios B) Presentando una estructura eutéctica C) Porosidad en la fase Zn a través de observación con electrones secundarios.

En la Figura 4.1 podemos apreciar que la microestructura es congruente con lo esperado a partir del diagrama de fases mostrado en la Figura 1.2. La Figura 4.1 A) muestra la presencia mayoritaria de la fase asociada al Zn (fase oscura) y minoritaria de la fase asociada al Sn (fase clara); la microestructura eutéctica minoritaria esperada a partir del diagrama de fases se muestra en la Figura 4.1 B). La presencia de puntos oscuros en la Figura 4.1 A) se asocia a la presencia de porosidades en la fase asociada al Zn, que se consideran provenientes del proceso de colado, tal y como se puede observar en la Figura 4.1 C).

Obtención de recubrimientos basados en TaN sobre sustratos de Si

En congruencia con el segundo objetivo planteado en el presente documento, se empleó un sistema de *sputtering* para la obtención de dos tipos de depósitos bajo condiciones similares. La observación a través de SEM reveló películas homogéneas y constantes respecto a su dimensión sobre los sustratos; su análisis elemental a través de EDS mostró únicamente la presencia de Ta y N. La dimensión final de cada recubrimiento resultó de alrededor de 1 μm . Su morfología es congruente con lo reportado en otras publicaciones sobre recubrimientos de TaN aplicados con *sputtering* reactivo, mostrando un crecimiento columnar. El estudio de difracción de rayos X por técnica de haz rasante sobre la barrera TaN+Si, dio paso a la identificación de una celda cúbica, mientras que el realizado sobre el TaN no brindó suficiente información para ser concluyente sobre la fase constituyente del material, dando paso a la consideración del uso de difracción de electrones para su determinación. El patrón de difracción electrónico reveló una celda cúbica congruente con la fase tipo NaCl del TaN.

Análisis por microscopía electrónica de barrido

TaN

La Figura 4.2 muestra el recubrimiento de forma normal a su superficie, en ella se observa un depósito homogéneo libre de huecos y fragmentaciones. De igual forma se puede apreciar la zona analizada por EDS y el espectro correspondiente.

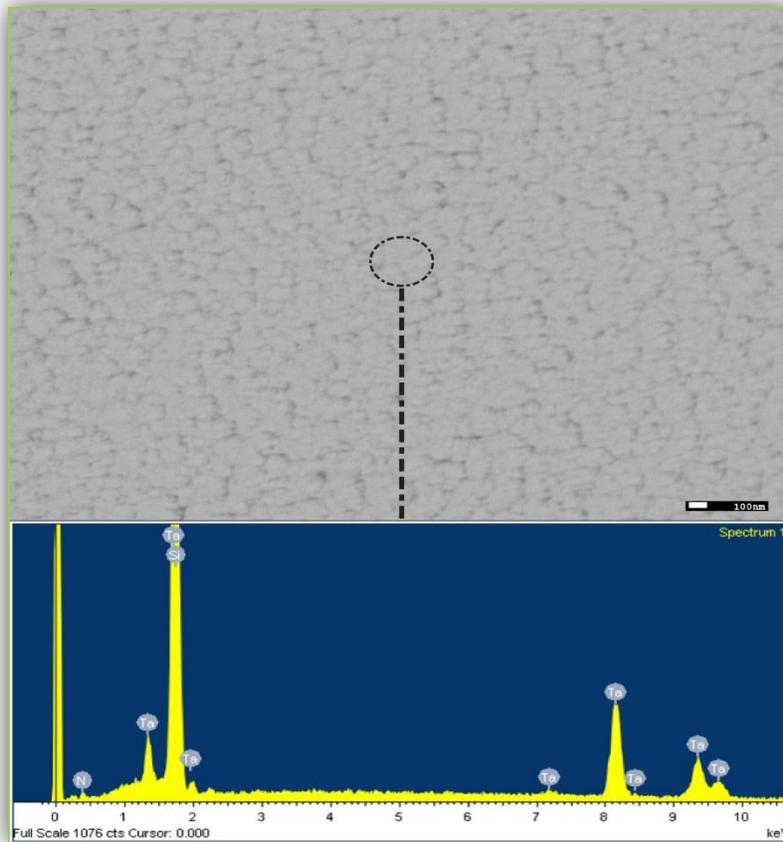


Figura 4.2: Observación de recubrimiento resultante de TaN sobre Si.

En espectro de EDS se aprecia la presencia de Ta y N, sin presencia de otros elementos adicionales a los constituyentes de la película delgada.

La Figura 4.3 muestra dos secciones transversales de regiones distintas de la muestra de Si recubierto con TaN sobre Ta, en las imágenes se aprecia una dimensión aproximada del TaN y del Ta de 720 y 180 nm respectivamente, dando un total de 1000 nm en el recubrimiento.

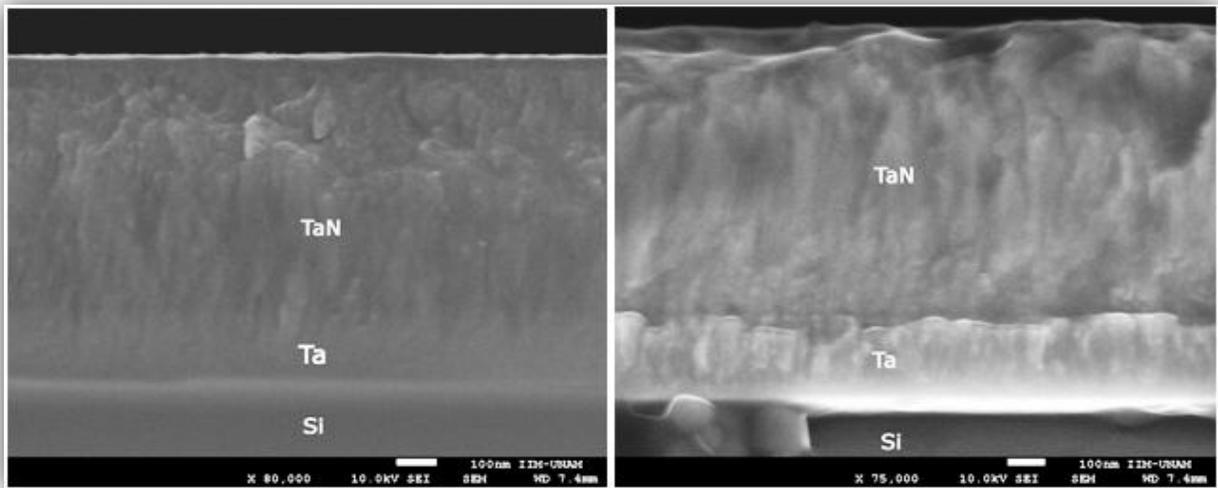


Figura 4.3: Sección transversal de película delgada de TaN sobre Ta con sustrato de Si.

La morfología del crecimiento de las películas se muestra del tipo columnar, resultado esperado dado que es el tipo de crecimiento propio de las películas de TaN, el cual se reporta en [20].

TaN+Si

La zona de análisis EDS realizado directamente sobre la película depositada y su correspondiente espectro se muestran en la Figura 4.4.

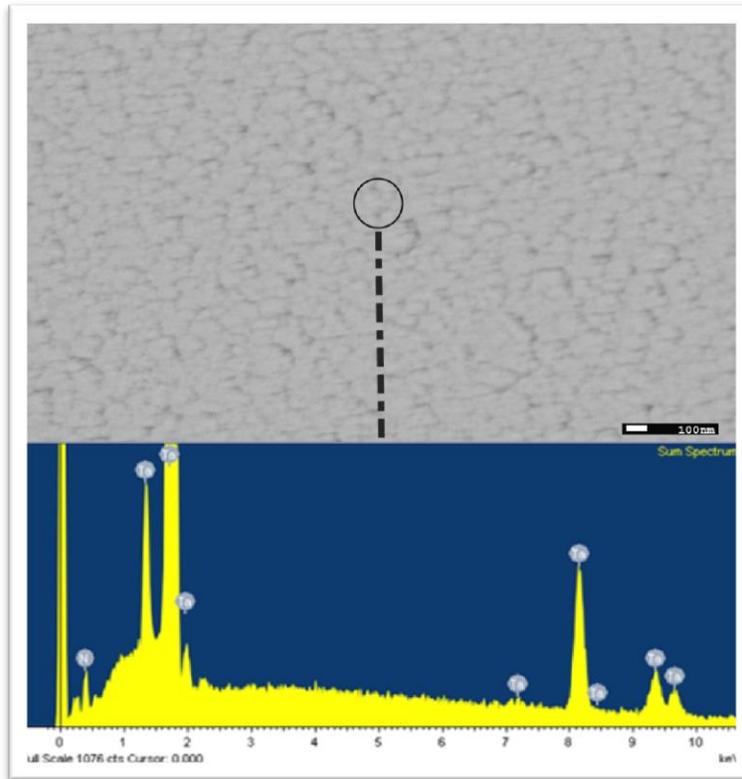


Figura 4.4: Espectro asociado a TaN+Si.

La Figura 4.5 muestra la sección transversal entre la película de TaN+Si y el sustrato de Si, presentando con mayor claridad el crecimiento columnar de la película delgada, comparado con la Figura 4.3 de la sección de la película de TaN sobre Ta. Se aprecia una clara distinción entre la película de Ta y de TaN. La dimensión de la película de TaN+Si resultó de alrededor de 760 nm mientras que la película de Ta presentó una dimensión de ~200 nm.

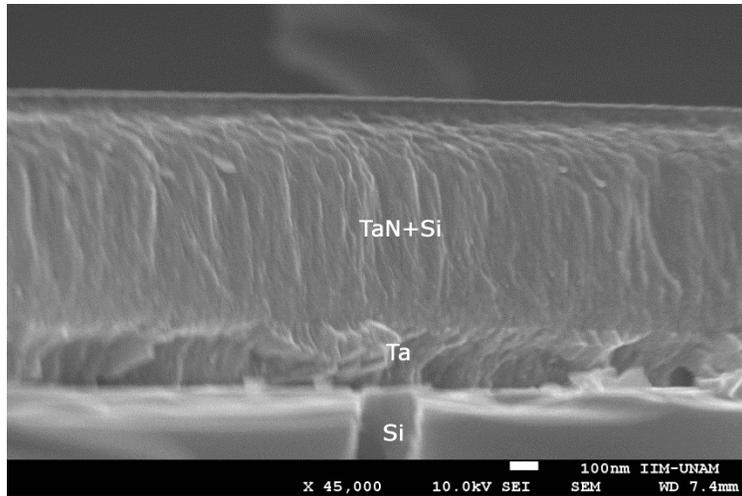


Figura 4.5: Interfase TaN+Si sobre Ta en sustrato de Si.

Estructura de recubrimientos a través de Difracción de rayos X

TaN

El difractograma resultante de la película de TaN sobre Si usando la técnica de haz rasante se muestra en la Figura 4.6.

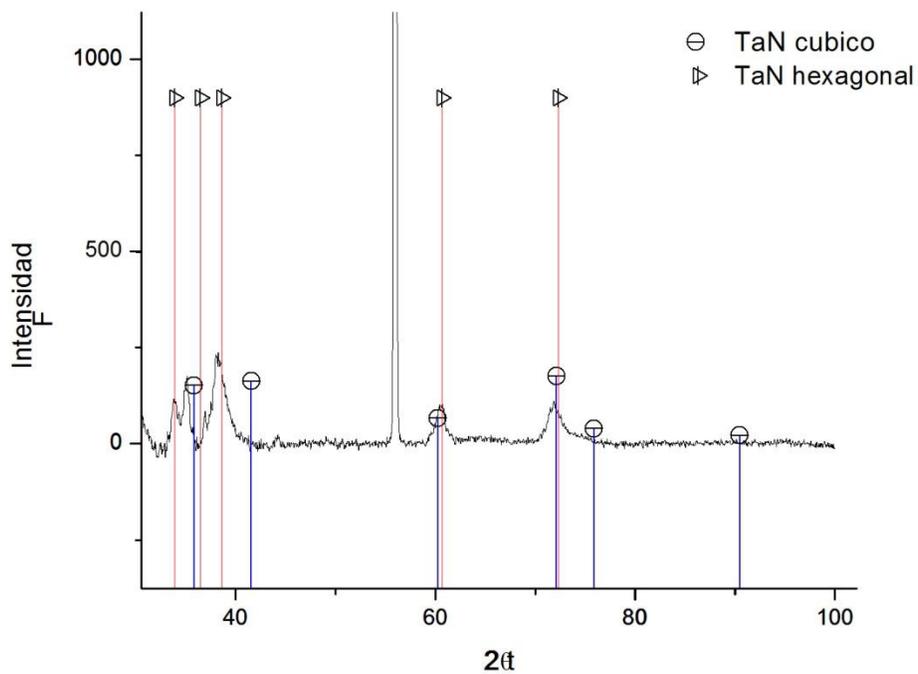


Figura 4.6: Difractograma de la película delgada de TaN.

El difractograma presenta una señal intensa asociada a la familia de planos [311] del sustrato de silicio, esta única señal de difracción se relaciona con la orientación del material empleado. Los picos de baja intensidad y amplios indican tamaños de cristalito. Los demás picos de difracción parecieran corresponder a TaN hexagonal o cúbico; sin embargo, la identificación respecto a posición e intensidad no resultan corresponder completamente a algún tipo de celda. Lo anterior se puede explicar a través de la presencia de diferentes fases asociadas al TaN, el tipo de crecimiento preferencial (textura) que poseen las películas de TaN depositadas por *sputtering*, resultando en una diferencia de intensidad, o por un posible estado de esfuerzos residuales naturales en un proceso PVD. El difractograma no es concluyente para la identificación de las fases, haciendo necesaria una identificación a través de otra técnica como difracción de electrones.

TaN+Si

El difractograma sobre la muestra de TaN+Si depositada sobre Si y analizada en difracción de rayos X en su variante de haz rasante se muestra en la Figura 4.7.

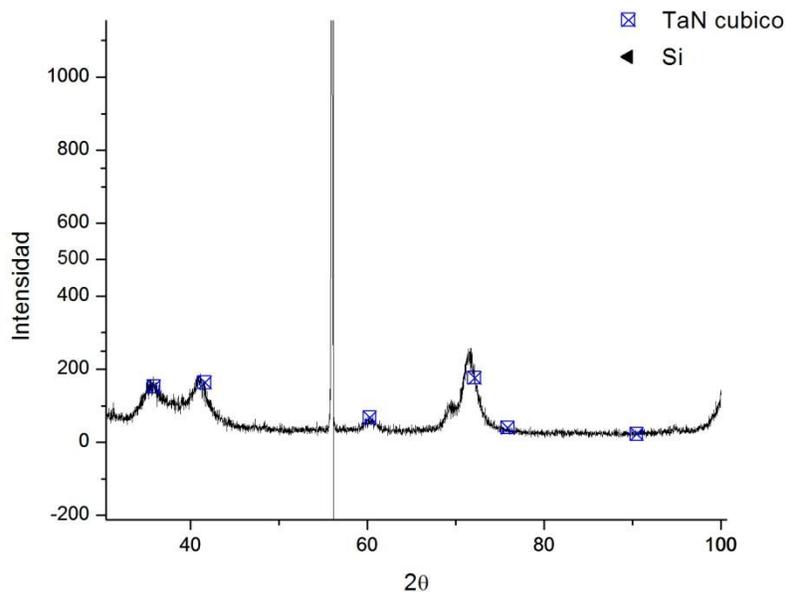


Figura 4.7: Difractograma de película delgada de TaN+Si en configuración de haz rasante.

Los picos mostrados resultan congruentes con TaN cúbico, la baja intensidad y amplio ancho de los picos asociados son señales de la presencia de fases de tamaño de cristalito nanométrico. La estructura asociada a la celda antes descrita fue determinada a través de la ficha PDF 00-049-1283 perteneciente a la estructura de TaN tipo NaCl. Al igual que la película de TaN, el pico más intenso es producto de la familia de planos [311] del sustrato de silicio.

Análisis estructural a través de difracción de electrones

TaN

El patrón de nanodifracción electrónica resultante del análisis de la barrera de TaN se muestra en la Figura 4.8. La indexación reveló una celda cuyos parámetros coinciden con la fase TaN cúbica correspondiente a la ficha PDF 00-049-1283, siendo igual a la asociada al TaN con adiciones de Si. Cabe mencionar que la estructura correspondiente a dicha ficha, resulta ideal para aplicaciones de interconexión eléctrica debido a su mayor conductividad eléctrica respecto a otras estructuras de nitruro de tántalo y mayor eficiencia contra la difusión del cobre [46].

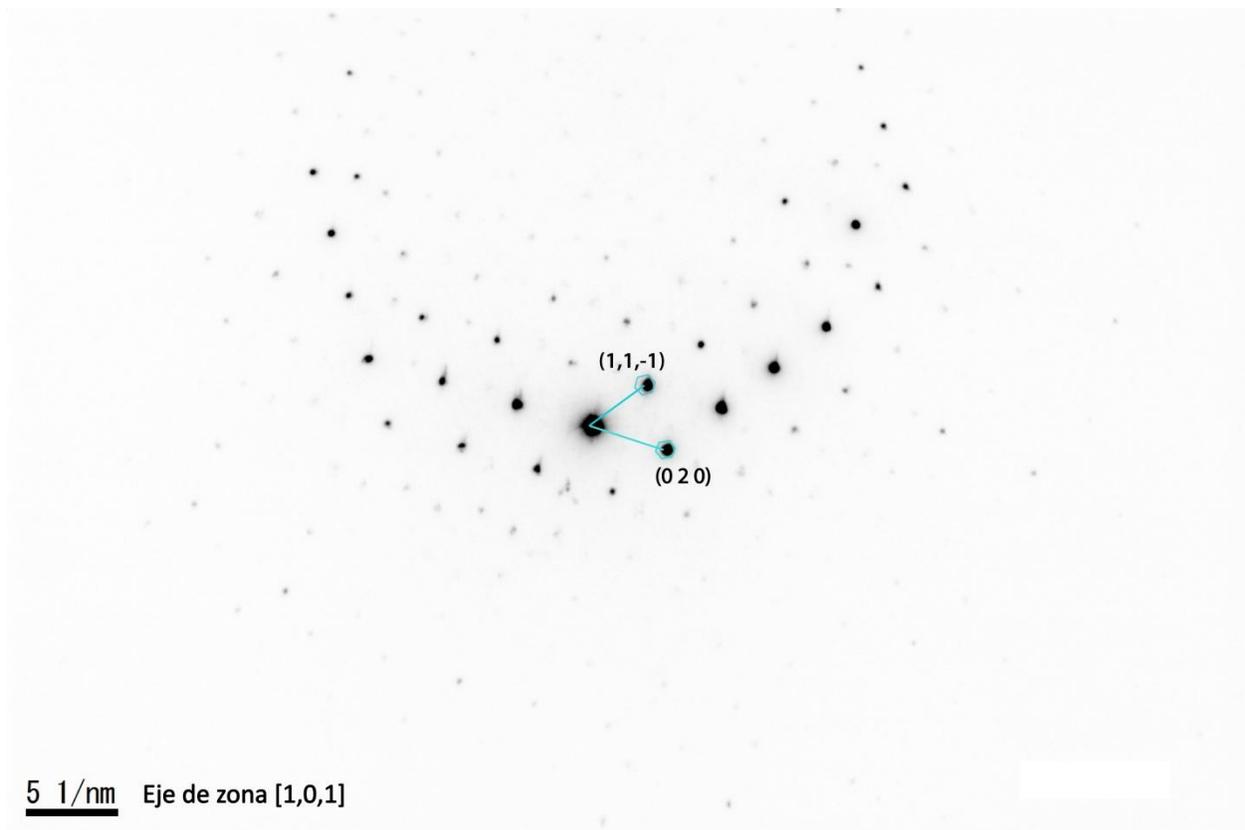


Figura 4.8: Patrón de difracción electrónica de TaN.

Aplicación de la soldadura Zn-30%Sn sobre los arreglos recubrimiento – sustrato

El uso de SEM - EDS permitió analizar la unión de la soldadura Zn-30Sn con los arreglos soldadura – sustrato siguiendo el procedimiento mostrado en el capítulo 3; los resultados provenientes de la muestra con recubrimiento de TaN muestran una unión íntegra entre los elementos del arreglo.

SEM-EDS

Las observaciones hechas a través de SEM mostraron la siguiente interfase entre la soldadura Zn-30Sn y los diferentes arreglos sustrato-soldadura.

TaN

Las muestras resultantes de la unión entre la soldadura y la barrera difusiva de Nitruro de Tántalo produjo la interfase mostrada en la Figura 4.9 y Figura 4.10, mostrando la

factibilidad de lograr la unión entre la soldadura y la barrera difusiva de TaN a través del proceso descrito en el capítulo 3.

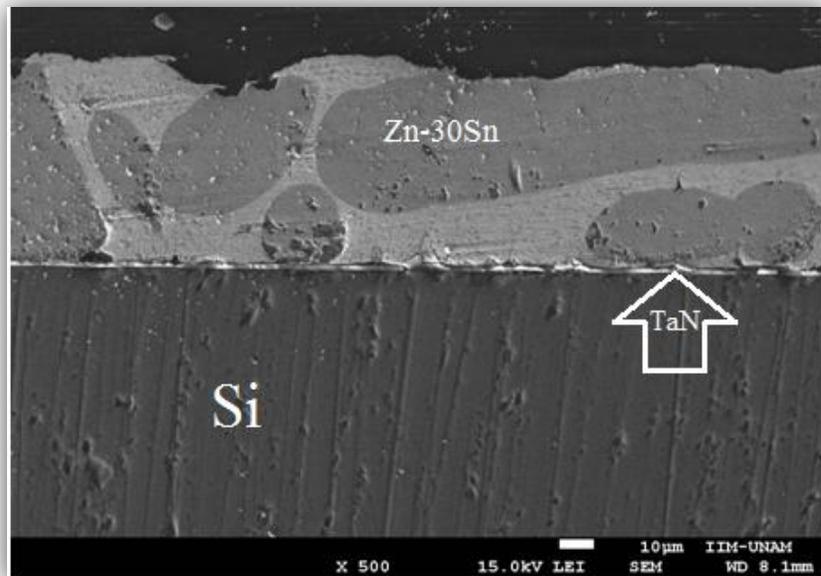


Figura 4.9: Interfase Zn-30Sn – TaN usando electrones secundarios.

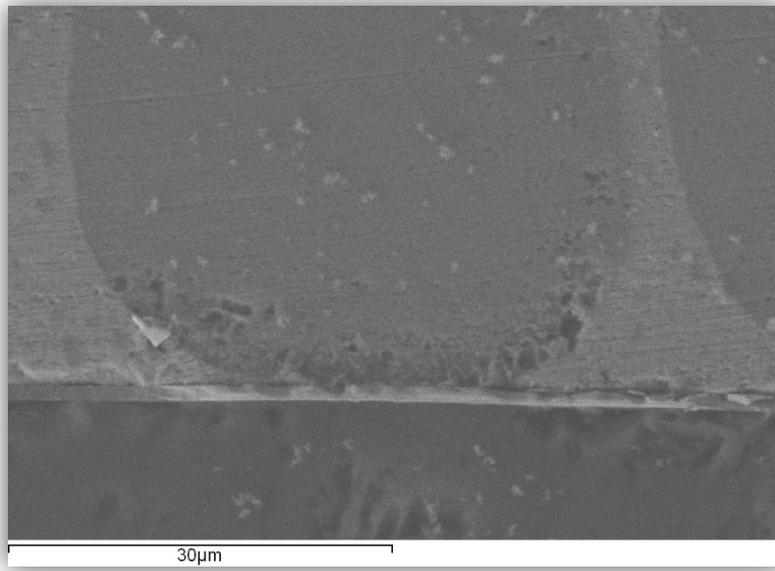


Figura 4.10: Unión entre Zn-30Sn y TaN, observación con electrones secundarios.

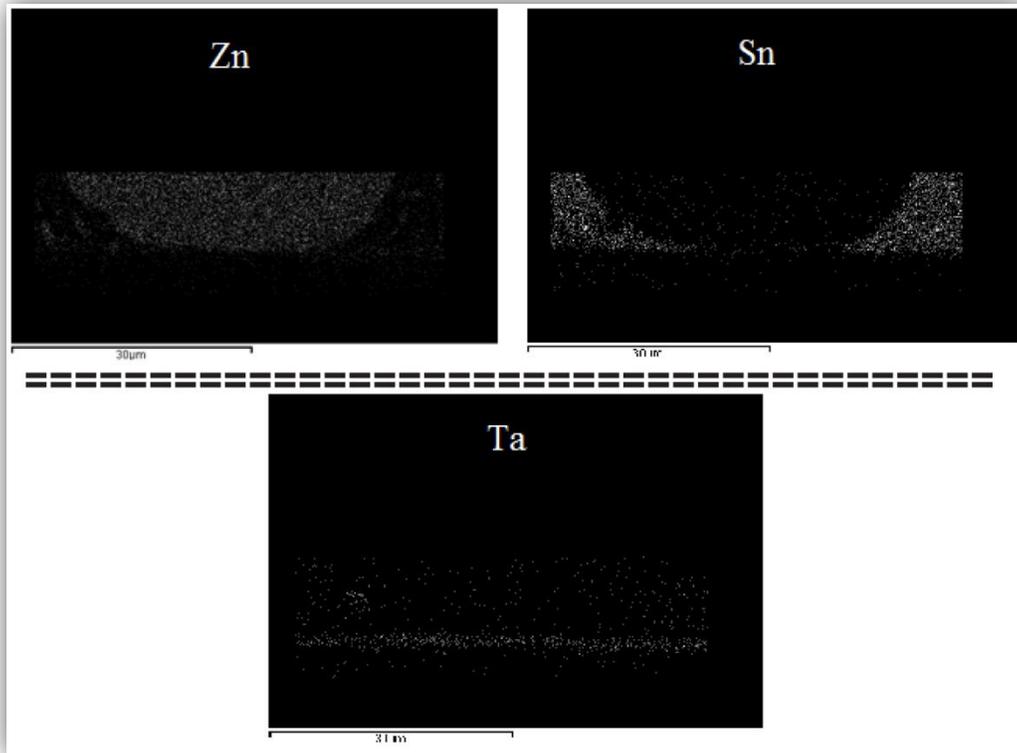


Figura 4.11: Mapeos de Zn, Sn y Ta EDS de interfase.

El mapeo por EDS mostrado en la Figura 4.11 muestra la distribución de los elementos constituyentes de la unión, dando un primer indicio sobre la efectividad de la barrera de TaN contra la difusión de la soldadura del Sn y del Zn a través de ella.

TaN+Si

Los resultados de la observación y análisis de la unión entre la soldadura Zn-30Sn y la barrera TaN+Si son mostrados a continuación:

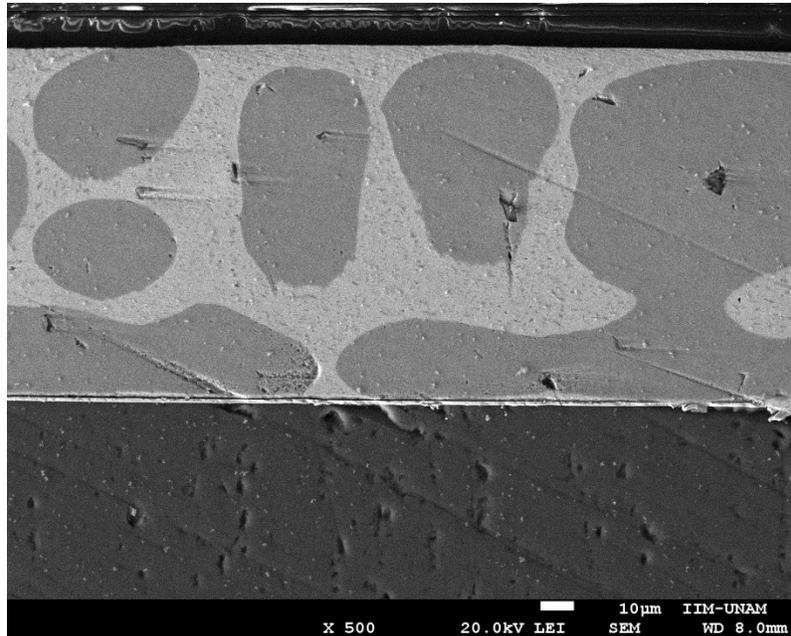


Figura 4.12: Unión Zn-30Sn con TaN+Si observada con electrones secundarios.

Las observaciones de la Figura 4.12 muestran una barrera difusiva libre de fracturas y una unión íntegra entre la soldadura y el arreglo recubrimiento – sustrato. A una magnificación mayor sobre la fase Sn se aprecia la fase Sn junto con estructura eutéctica Sn+Zn (Figura 4.13).

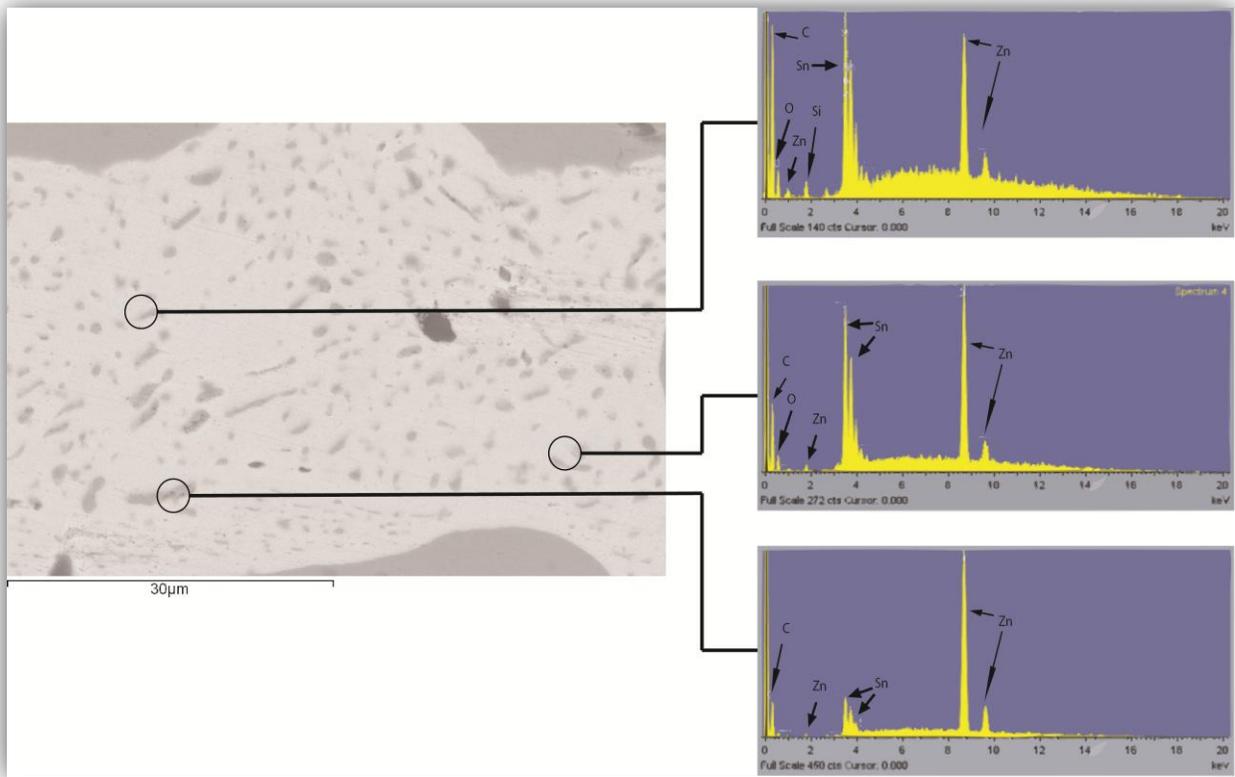


Figura 4.13: Fase Sn y estructura eutéctica Sn+Zn.

La unión observada a una mayor amplificación se muestra en la Figura 4.14, los mapeos composicionales asociados a esa figura se muestran en la Figura 4.15; estos mantienen la tendencia de lo observado en la barrera de TaN, al no mostrar presencia de los elementos constituyentes de la aleación Zn-30Sn en la barrera o en el sustrato.

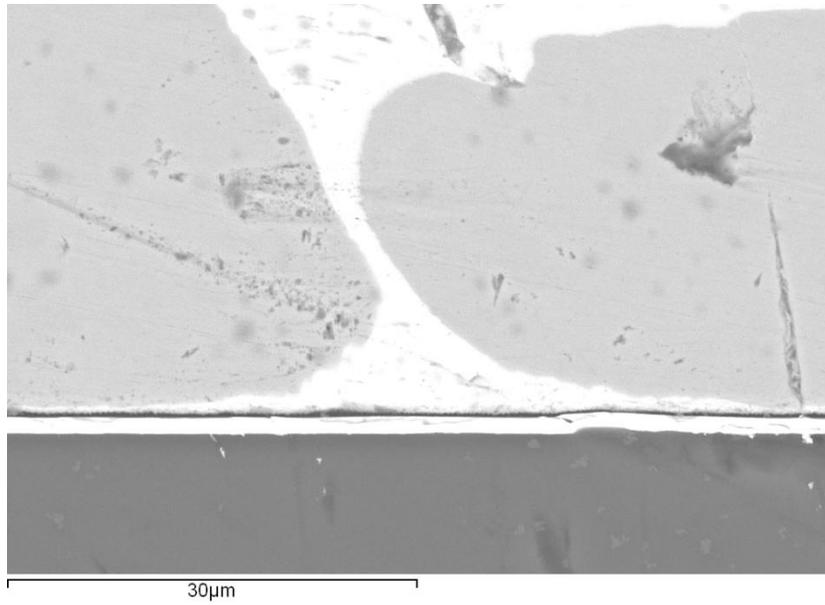


Figura 4.14: Interfase Zn-30Sn con TaN+Si.

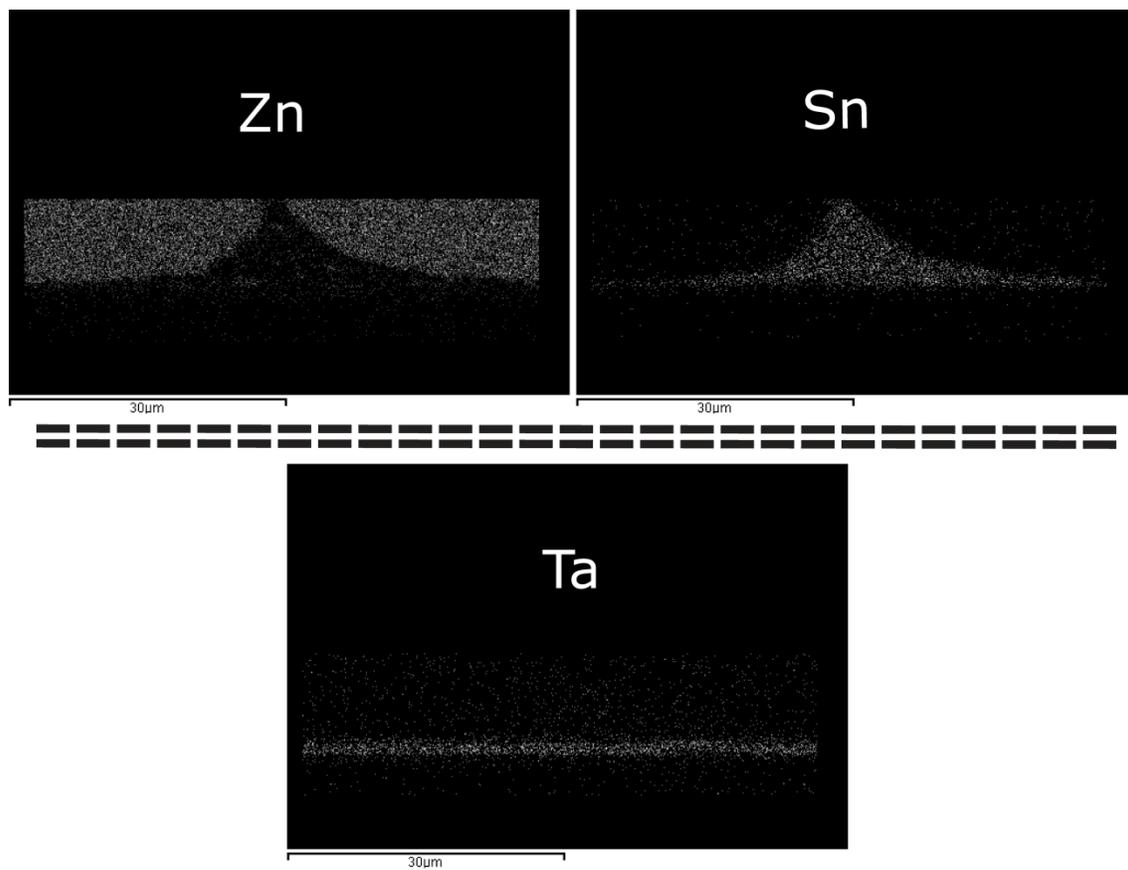


Figura 4.15: mapeo elemental en la interfase.

Estudio sobre barreras base TaN posteriores a la unión con aleación Zn-30Sn

Con el fin de mejorar la precisión del análisis composicional realizado a través de EDS, se obtuvieron muestras de sección transversal reducida para aumentar la resolución espacial del análisis al disminuir el volumen de interacción de los electrones en la materia. Para realizar lo anterior, se siguió el procedimiento de obtención de lamelas delgadas mencionado en el capítulo 1. El arreglo experimental se validó mediante una simulación Monte Carlo a través del software CASINO, dando como resultado una sección máxima de 250 nm en las lamelas obtenidas de las interfases para garantizar una interacción y una emisión de rayos X brindaran resultados precisos. Los mapeos realizados procedieron de las muestras posteriores al proceso de unión y de muestras envejecidas, previa unión, para promover un proceso difusivo.

Resultados de simulación realizada a través de CASINO

La dimensión necesaria para la minimización del volumen de interacción fue validada a través del software CASINO discutido en el capítulo 2 y operado bajo los parámetros empleados en el capítulo 3. Los resultados de la simulación se muestran a continuación.

La interacción simulada de penetración de electrones sobre la muestra teórica se observa en la Figura 4.16. En esta simulación se posicionó el haz sobre el centro de la muestra teórica, haciendo incidir sobre el TaN, el cuál presentaría una mayor dispersión de electrones. Podemos apreciar que en una sección de 250 nm se da una apertura progresiva del haz; sin embargo, no se da la formación de un volumen de interacción electrónico en forma de pera, lo cual resulta deseable para este estudio.

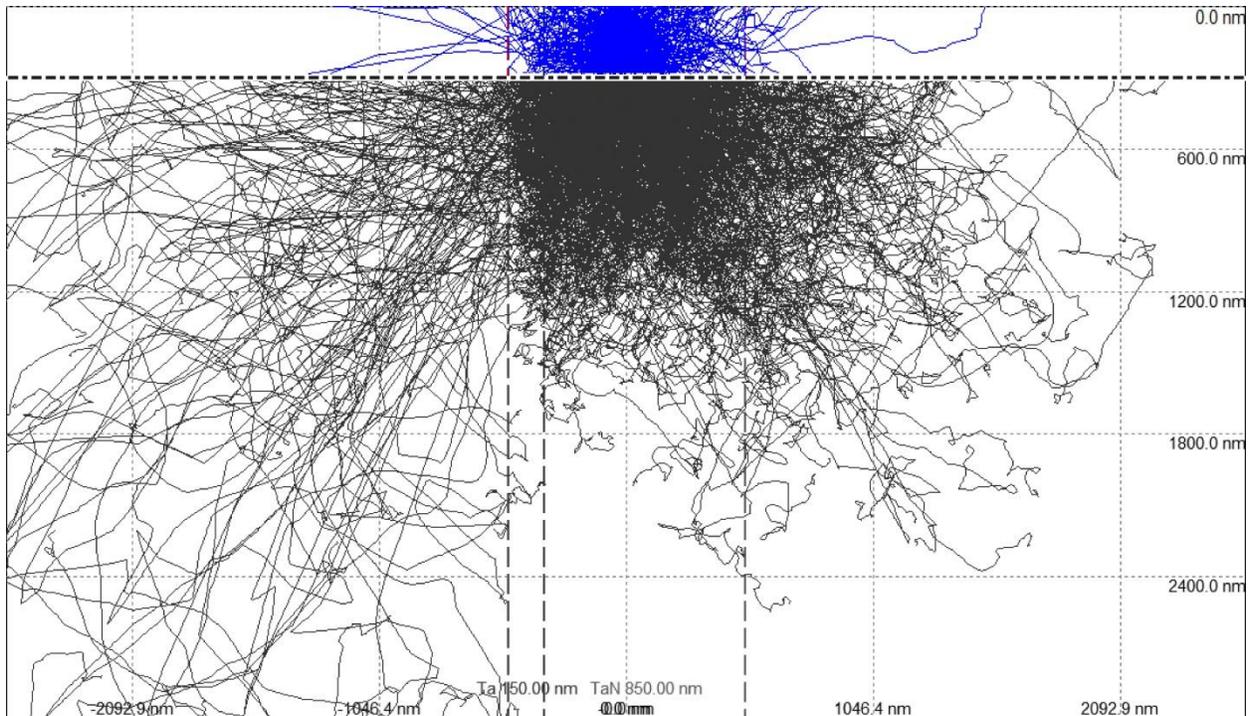


Figura 4.16: Interacción de electrones en TaN con una sección de 250 nm.

Para validar la formación de rayos X en las uniones entre los materiales constituyentes y asegurar que las señales obtenidas fueran congruentes con la zona observada, se realizó la simulación de la formación de rayos X entre las uniones de la lámina teórica mostrando los resultados de la Figura 4.17. En la simulación se posicionó el haz incidente sobre la sección formada por TaN a 25 nm de la unión con la aleación Zn-30Sn. Podemos apreciar que la intensidad de los rayos X provenientes del TaN es 3 órdenes de magnitud mayor que la generada por cualquier elemento constituyente de la soldadura.

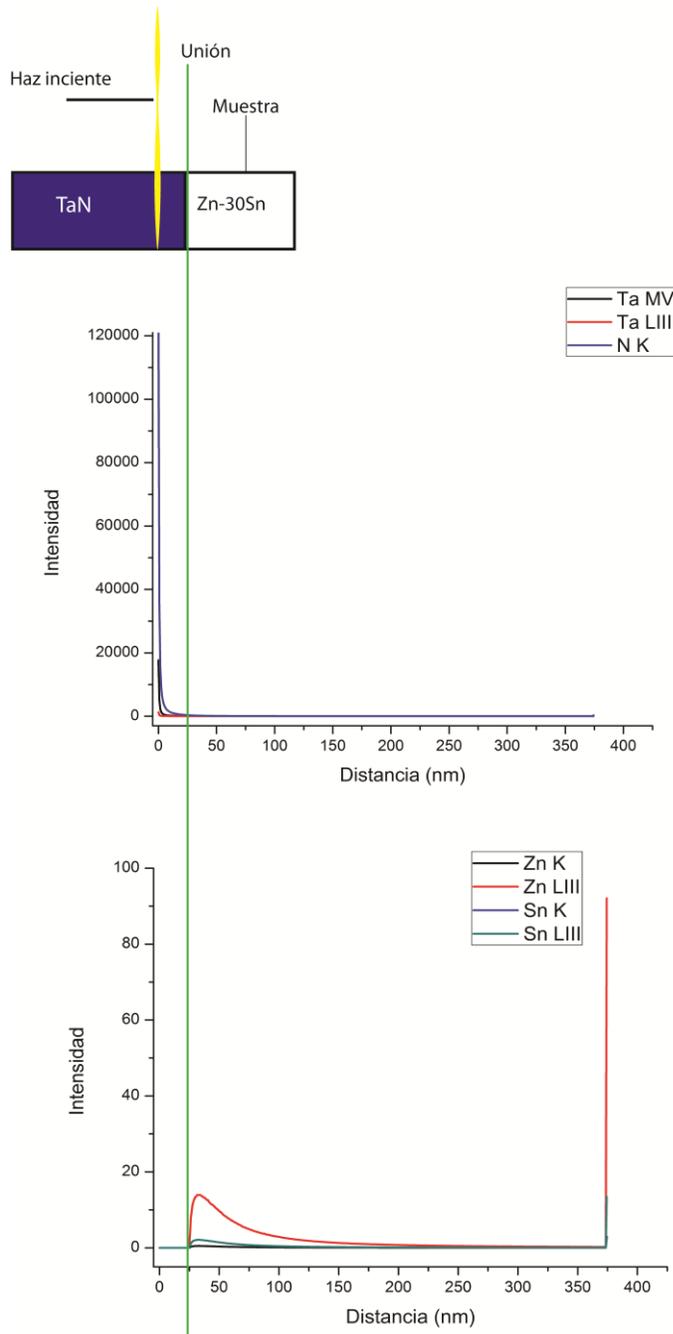


Figura 4.17: Simulación de haz sobre TaN a 25 nm de la unión con la aleación Zn-30Sn.

Las simulaciones anteriores permiten considerar como apropiada la dimensión sección transversal de 250 nm, para obtener análisis EDS de alta precisión sobre la muestra.

SEM-EDS: Mapeo composicional

Muestras sin tratamiento térmico

Zn30Sn - TaN - Ta - Si

La lamela obtenida y sostenida en rejilla para transmisión se muestra a continuación:

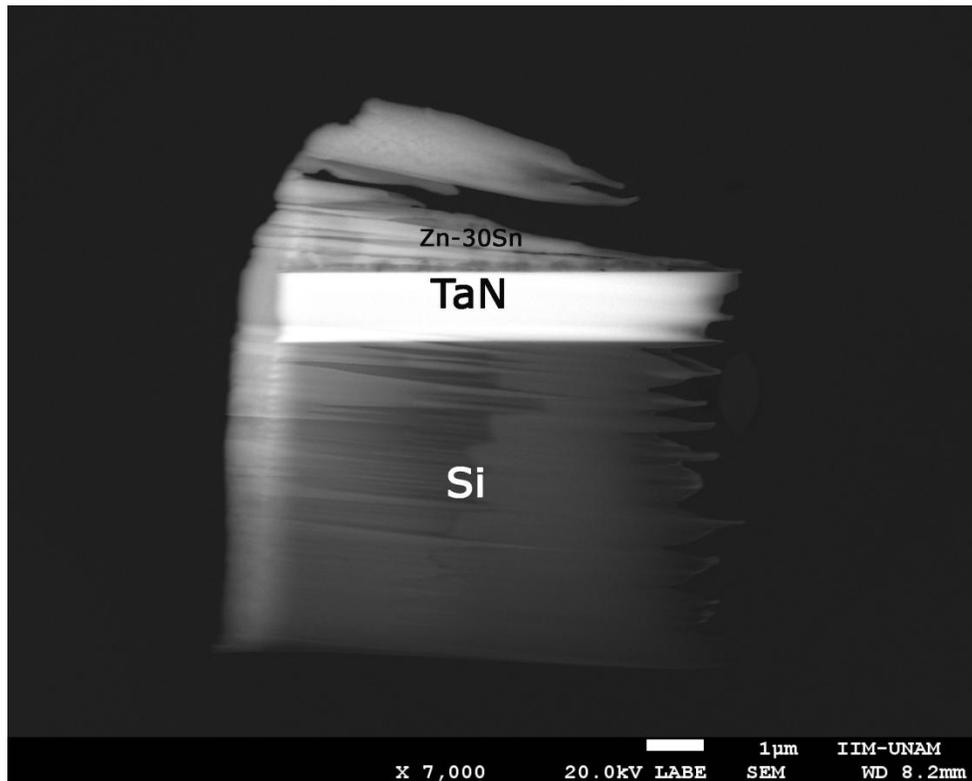


Figura 4.18: Lamela de interfase Zn-30Sn con TaN sobre Si sin tratamiento de envejecimiento.

La Figura 4.18 muestra una unión íntegra entre la barrera difusiva y la soldadura y, a su vez, de la unión de la barrera con el silicio. La grieta en la zona de la soldadura Zn-30Sn es producto del haz iónico debido al mayor efecto sobre los materiales constituyentes de la soldadura por parte del haz de Ga^+ . A continuación se muestra el análisis elemental de la muestra a través de un mapeo EDS.

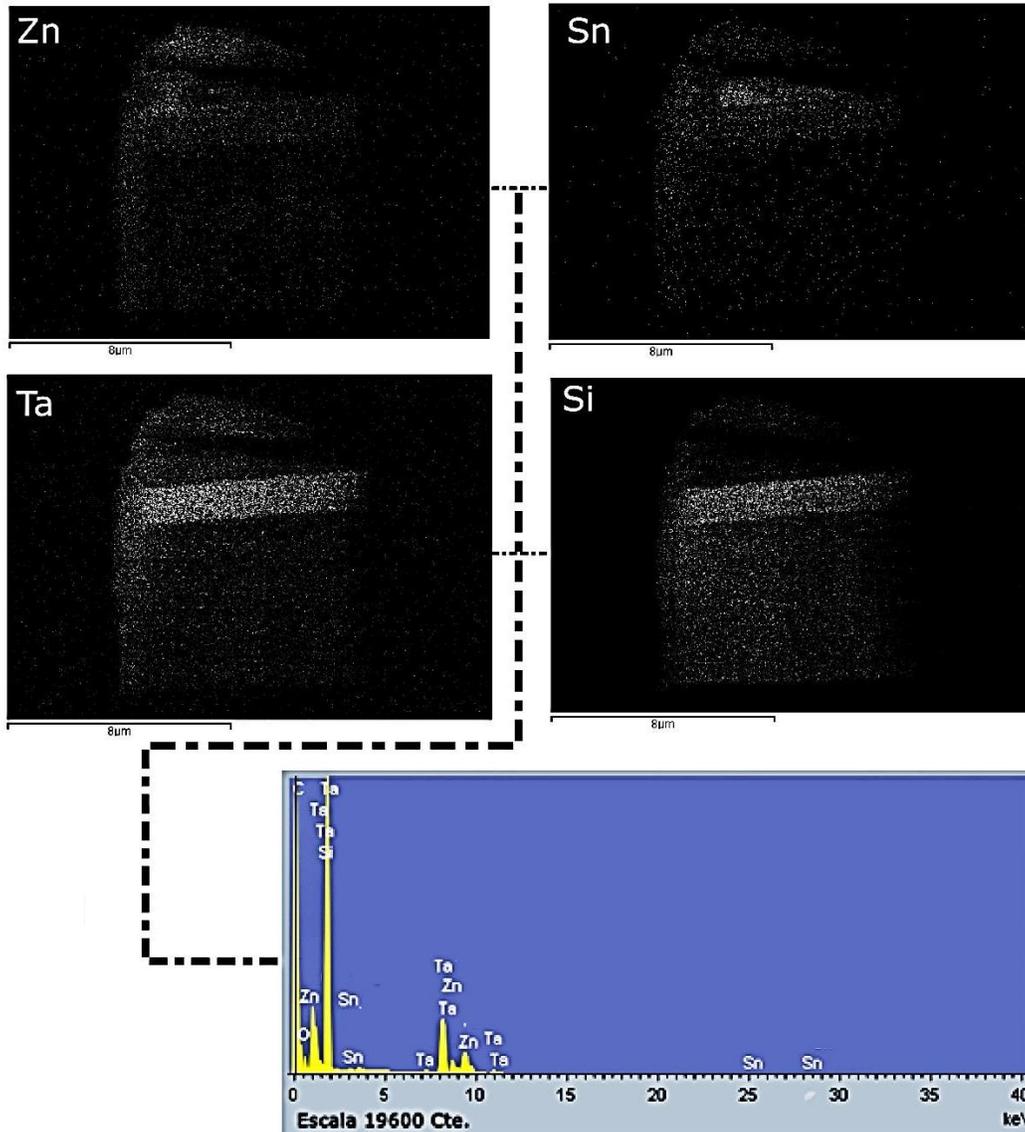


Figura 4.19: Mapeo elemental a través de EDS sobre lamela Zn-30Sn-TaN-Si sin tratamiento de envejecimiento.

El análisis EDS permite observar la distribución esperada para los elementos constituyentes de la muestra; sin embargo, se cierta presencia de Zn y Sn en la región asociada al TaN y, en menor medida del Si. Las señales asociadas al Ta y al Si presenta traslape en el nivel promedio de energía $K\alpha$ del Si (1.740 Kv) y en el nivel promedio de energía $M\alpha$ del Ta (1.71). A pesar del arreglo experimental, la resolución del detector empleado (capítulo 2) no permite la distinción de estos dos elementos en el espectro.

Zn30Sn - TaN+Si -Si

La muestra obtenida se muestra en la Figura 4.20. En ella se muestra la interfase entre el sustrato, la barrera difusiva de TaN+Si y la soldadura Zn-30Sn

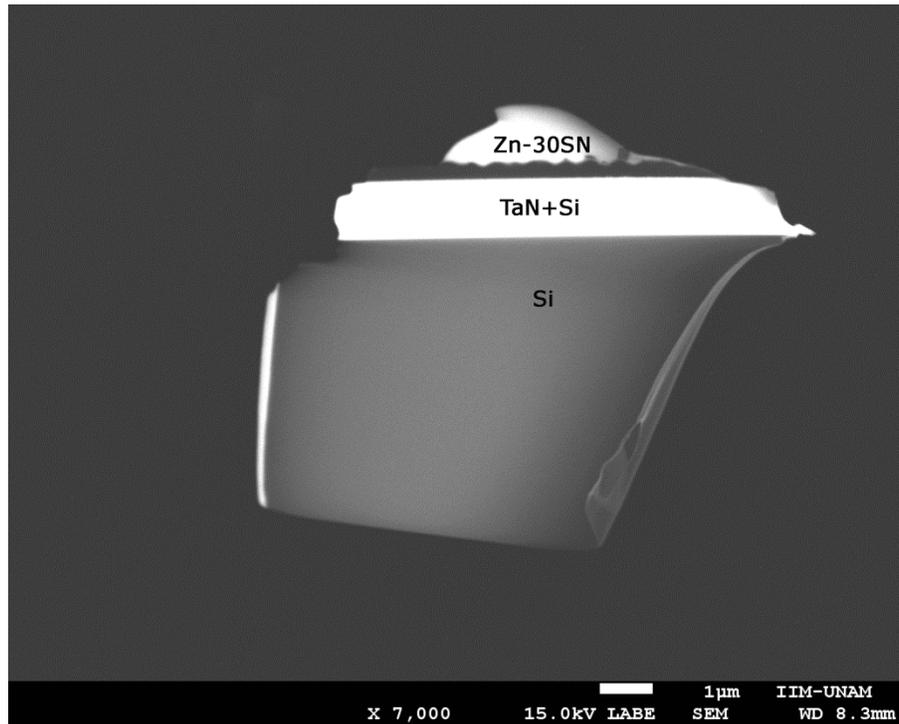


Figura 4.20: Lamela de interfase Zn-30Sn con TaN+Si sobre Si sin tratamiento de envejecimiento.

El mapeo producido a través de EDS se muestra en la Figura 4.21. Los mapas asociados al Ta y al Si presentan el mismo traslape mencionado en la muestra de TaN sin que exista presencia de estos elementos en la zona asociada a la aleación Zn-30Sn. Las señales asociadas al Zn y al Sn son claras en la zona correspondiente a la aleación Zn-30Sn; sin embargo, existe presencia de señales débiles de estos dos elementos en la zona asociada a la barrera de TaN.

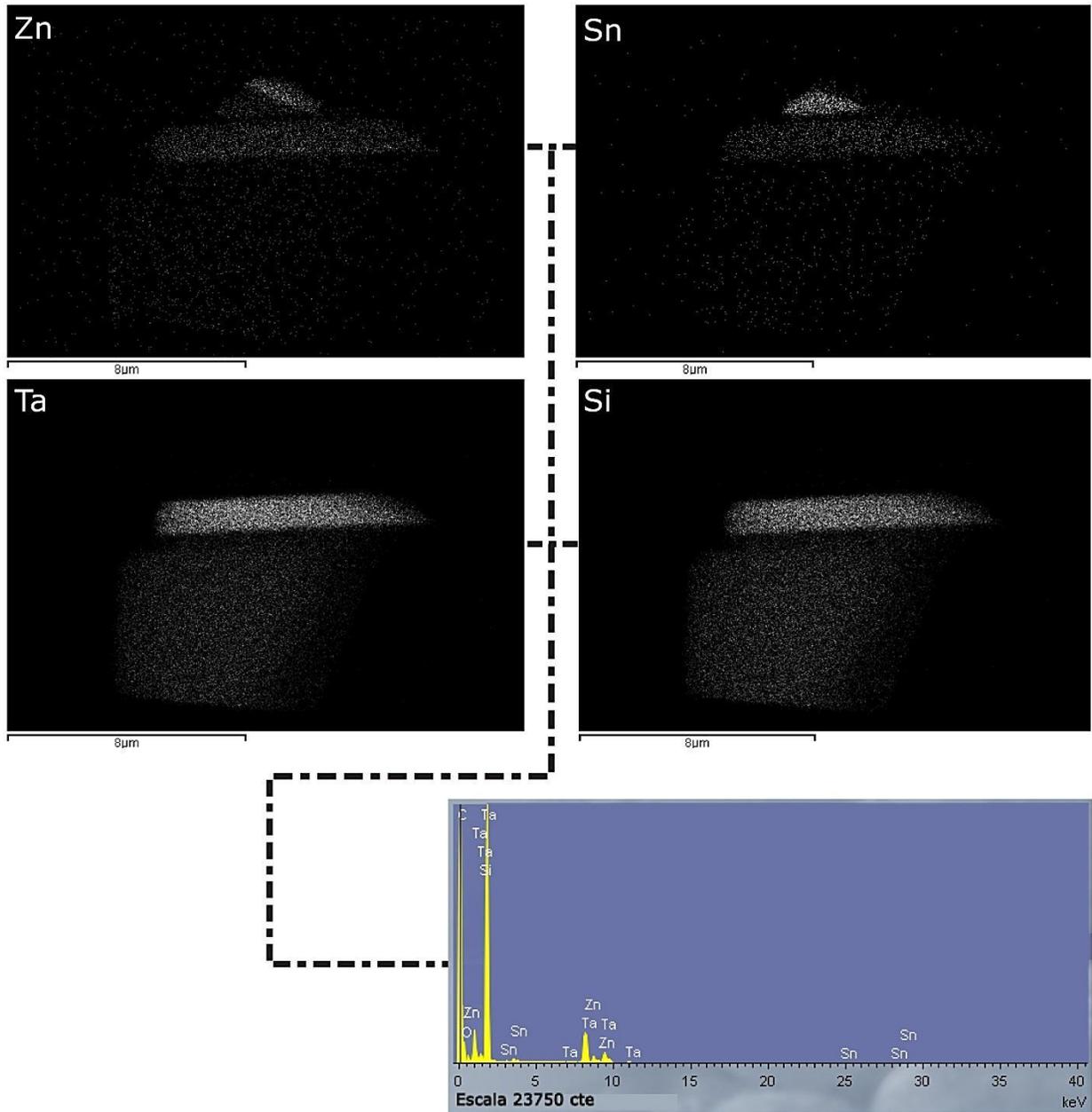


Figura 4.21: Mapeo elemental a través de EDS sobre interfase Zn₃₀Sn-TaN+Si -Si sin tratamiento de envejecimiento.

Muestras tratadas térmicamente

Los resultados de la promoción de la difusión a través de un proceso de envejecimiento sobre las muestras con barreras difusivas de TaN y TaN + Si se muestran a continuación.

Zn₃₀Sn- TaN -Si

En la Figura 4.22 se sección obtenida de la muestra Zn₃₀Sn-TaN-Si sometida a un tratamiento de envejecimiento (descrito en el capítulo 3) para promover la difusión.

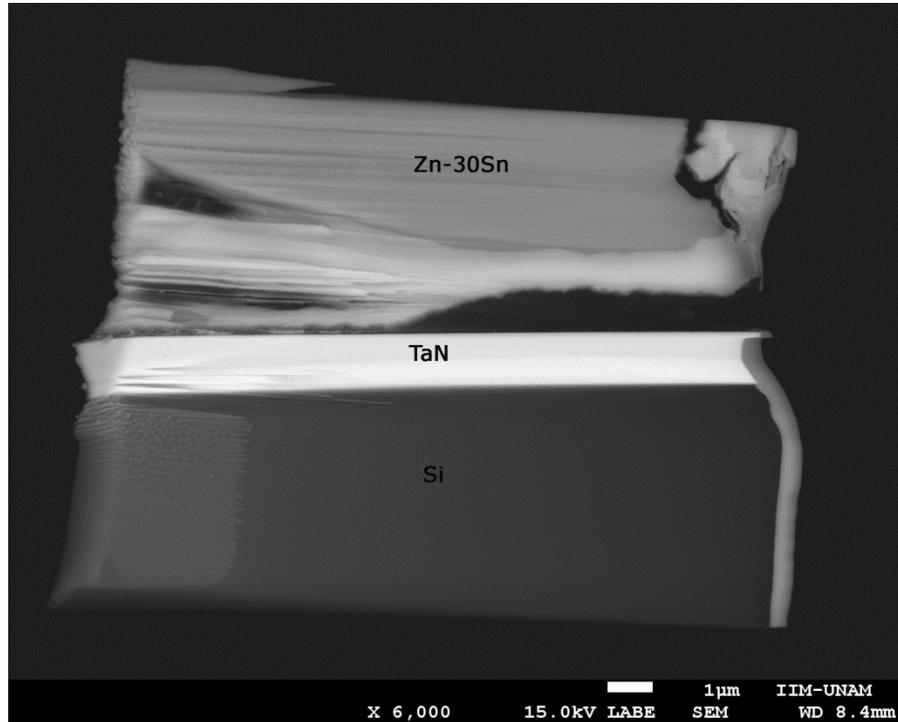


Figura 4.22: Lamela de interfase Zn-30Sn con TaN+Si sobre Si después de tratamiento de envejecimiento

La muestra presenta una unión parcial de la soldadura con la barrera difusora producto del ataque iónico, el cuál degradó la unión entre estos. En la región de silicio se aprecia una zona clara la cual se asocia al proceso de redeposición del corte inferior final de la lamela.

El análisis composicional a través de un mapeo EDS se muestra en la Figura 4.23. A diferencia de la muestra sin tratamiento (Figura 4.19), no se tiene presencia de Zn o Sn en la región asociada a la barrera de TaN ni al sustrato de Si. El mapeo también confirma lo considerado respecto a la zona de redeposición del silicio al no mostrar presencia de otros elementos.

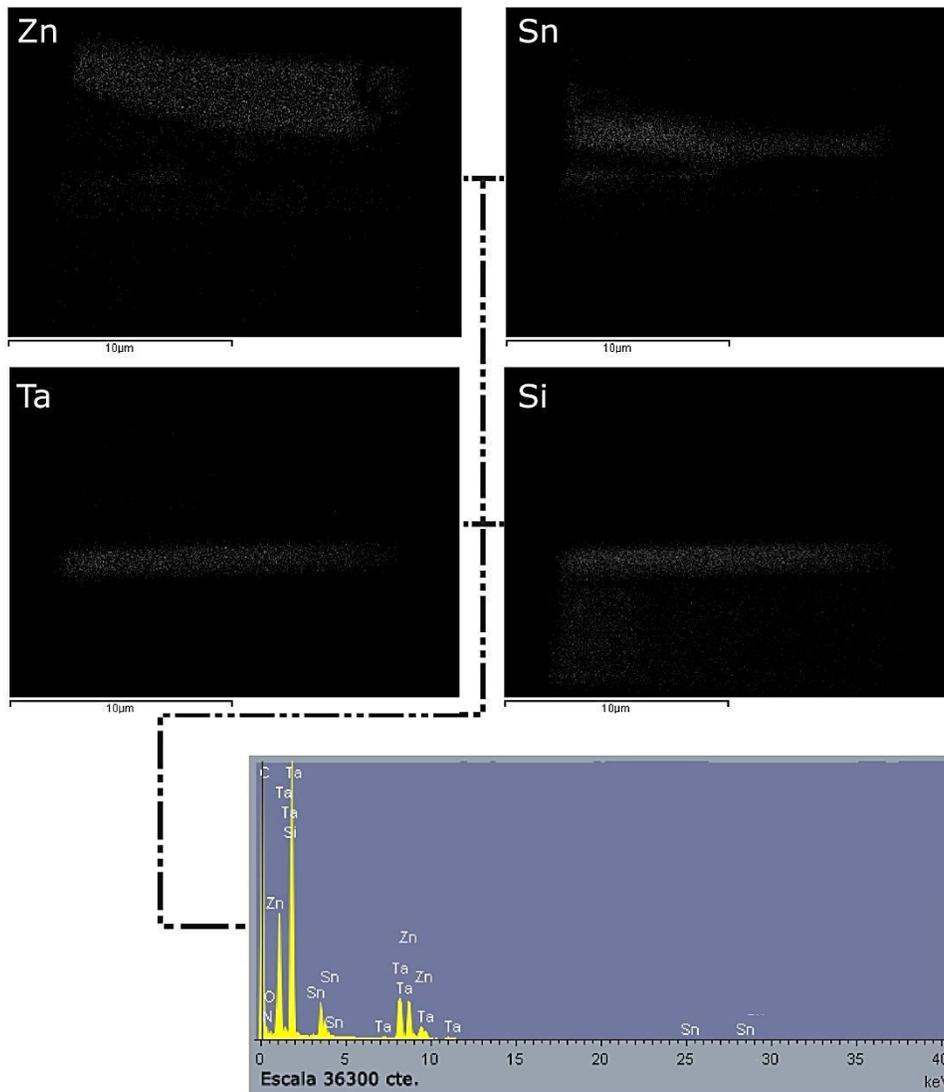


Figura 4.23: Mapeo composicional de Zn-30Sn -TaN sobre silicio

Zn-30Sn-TaN+Si sobre Si

La lamela obtenida de la muestra sometida al tratamiento de envejecimiento se muestra en la Figura 4. 24.

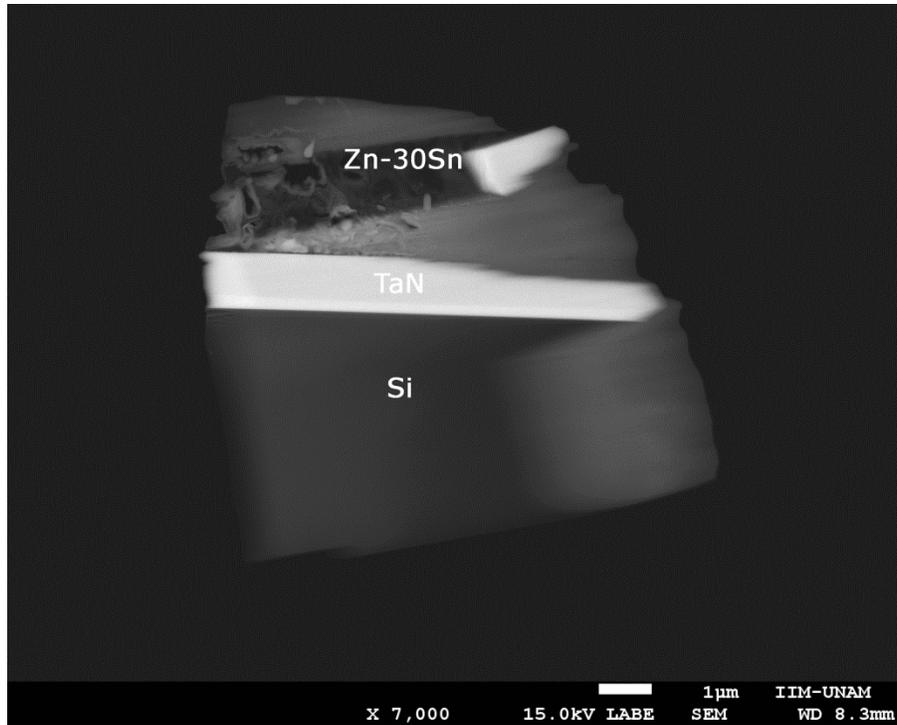


Figura 4. 24: Lamela Zn30Sn-TaN+Si- Si después de tratamiento de envejecimiento.

La muestra presenta la distribución de elementos constituyentes del arreglo esperado, junto con una sección de la barrera de TaN en la zona asociada al Zn-30Sn. La existencia del fragmento antes mencionado da pie a considerar una adherencia insuficiente entre la barrera de TaN/Ta con el Si.

La existencia de una zona de diferente coloración en la región asociada a la soldadura Zn-30Sn es posiblemente producto de contaminación con Si (Figura 4.25), la cual se piensa proveniente del proceso de pulido o parte del sustrato.

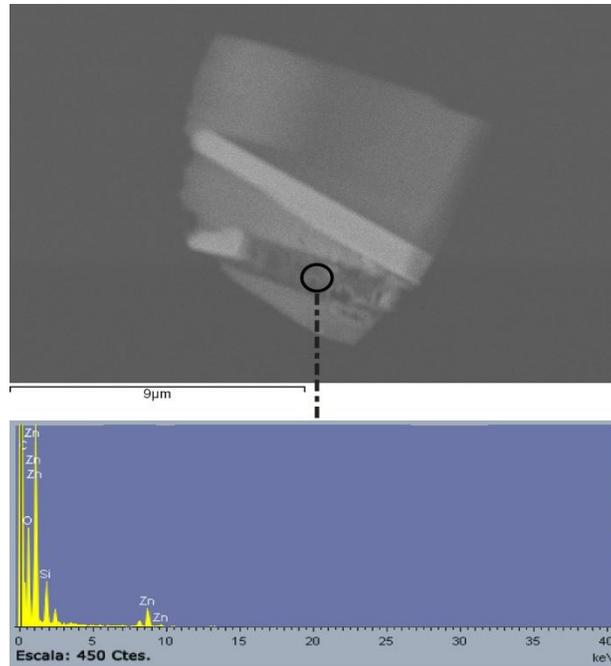


Figura 4.25: Espectro EDS indicativo de impureza de Si y O en la soldadura Zn-30Sn

Los análisis de mapeo elemental se presentan en la Figura 4.26. En los mapas de Zn y Sn se muestra la presencia de estos elementos en la barrera difusiva de TaN.

La presencia de Zn y Sn en la región mostrado en el análisis EDS, se considera producto de redeposición del material desbastado, lo anterior basado en la orientación de la zona con presencia de estos elementos y en la concentración de Ga particularmente alta en la zona (Figura 4.27). Esta última, en la práctica común del FIB, es considerada una señal de material redepositado se implantó sobre la muestra [35].

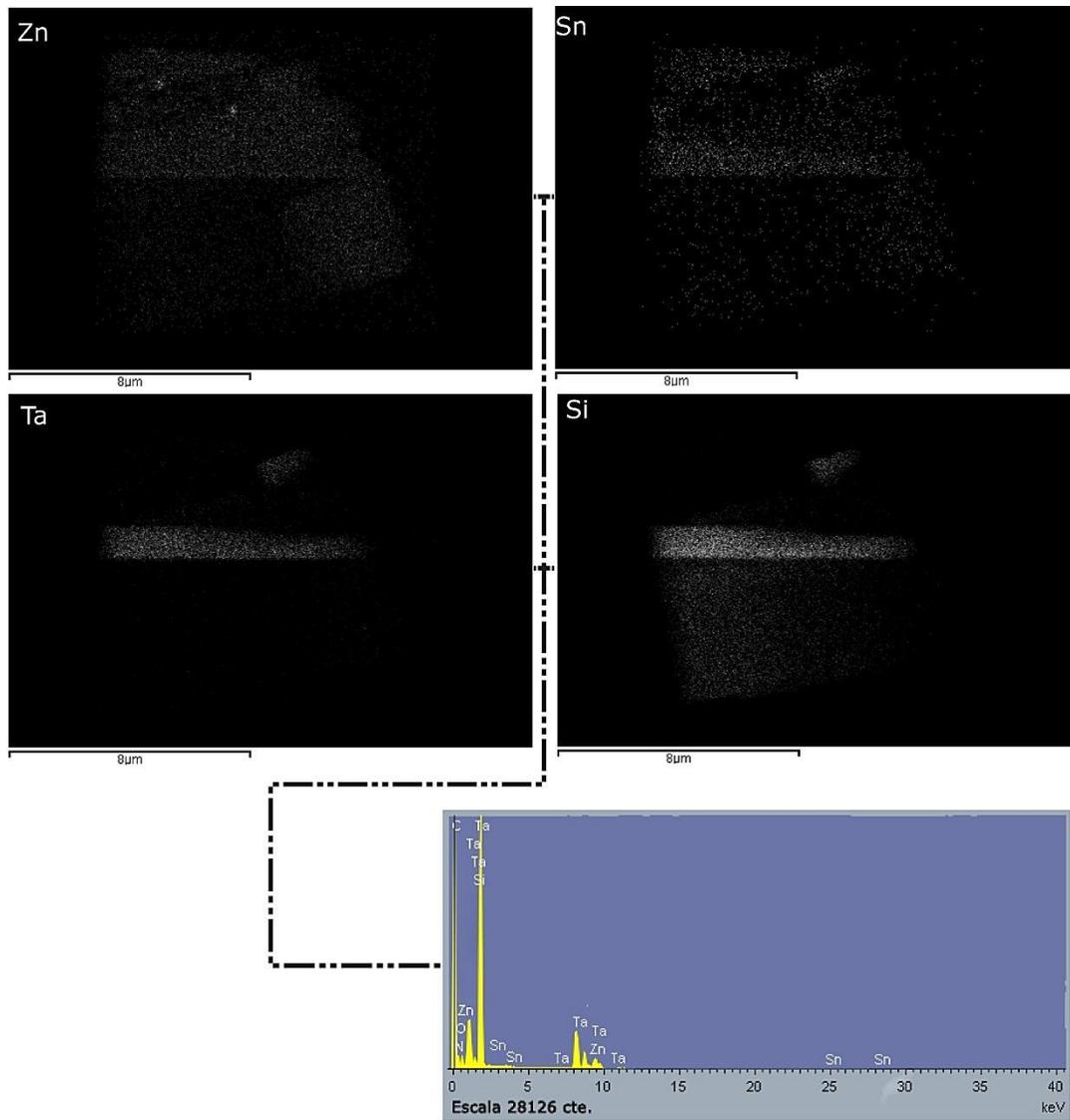


Figura 4.26: Mapeo EDS de lamela Zn₃₀Sn-TaN-Si sometida a tratamiento de envejecimiento.

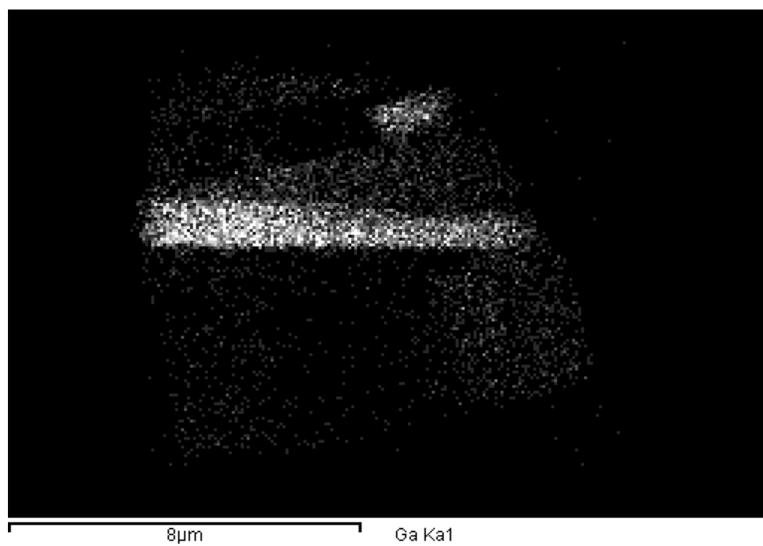


Figura 4.27: Mapeo de Ga sobre muestra TaN+Si.

SEM-EDS: Análisis puntual sobre barrera de TaN

Con el fin de corroborar y complementar los resultados obtenidos de los mapeos realizados en la sección anterior, se hizo uso de un análisis puntual de EDS en la zona de la película de TaN de la muestra correspondiente a Zn₃₀Sn – TaN –Si sin tratamiento térmico. Se realizó una distribución de 10 puntos para analizar con una separación de 100 nm entre cada punto aproximadamente. Para cada análisis se empleó un voltaje de aceleración de 12 Kv y una corriente de 200 pA, valores validados a través de una simulación Monte Carlo.

Simulación Monte Carlo

La simulación Monte Carlo se realizó empleando los mismos modelos físicos para las simulaciones antes realizadas sobre la barrera de TaN en una muestra en bulto. La simulación se realizó a 100 nm de la unión entre la barrera de TaN y la aleación Zn-30Sn, los resultados de emisión de rayos X se muestran en la Figura 4.28.

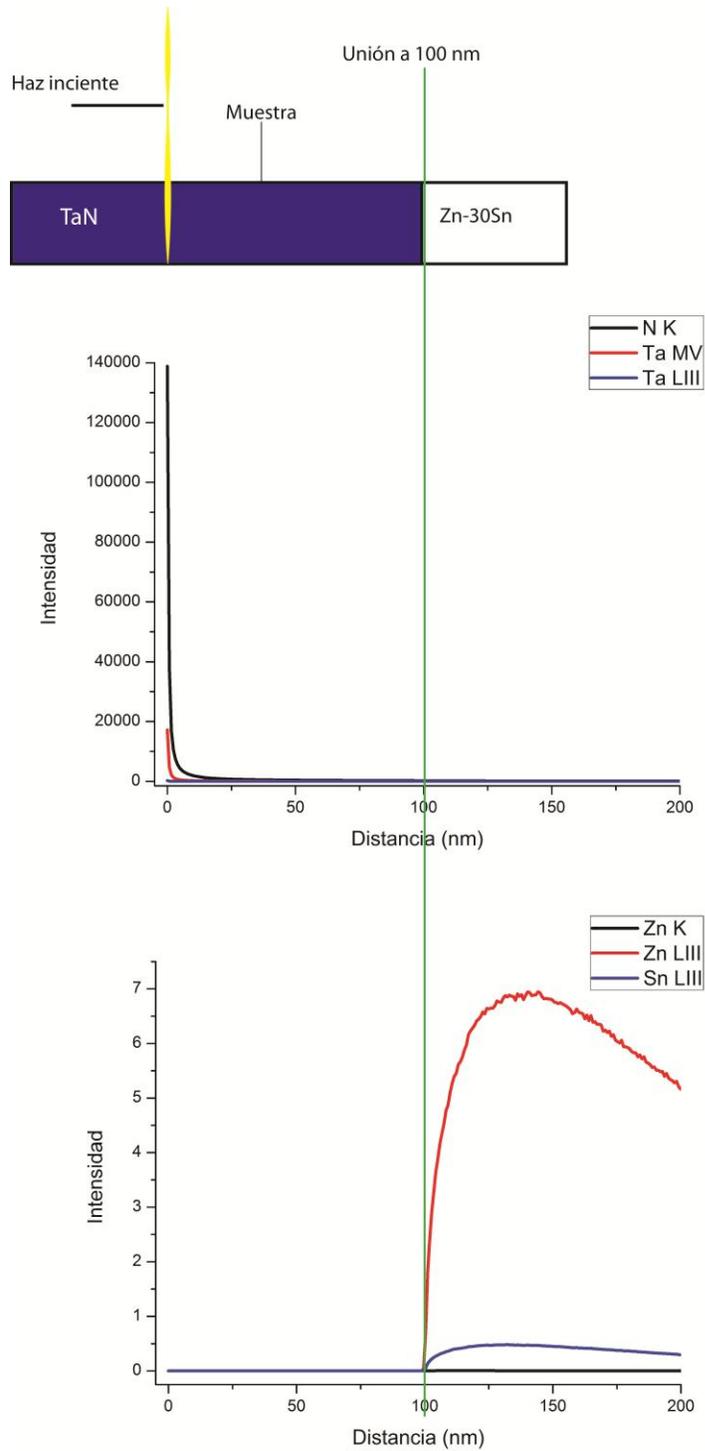


Figura 4.28: Simulación Monte Carlo de muestra en bulto.

Los resultados de la simulación garantizan la precisión de los resultados en separaciones de 100 nm entre puntos analizados.

Análisis EDS puntual

Los resultados del análisis puntual distribuido sobre la barrera de TaN se presentan en la Figura 4.29.

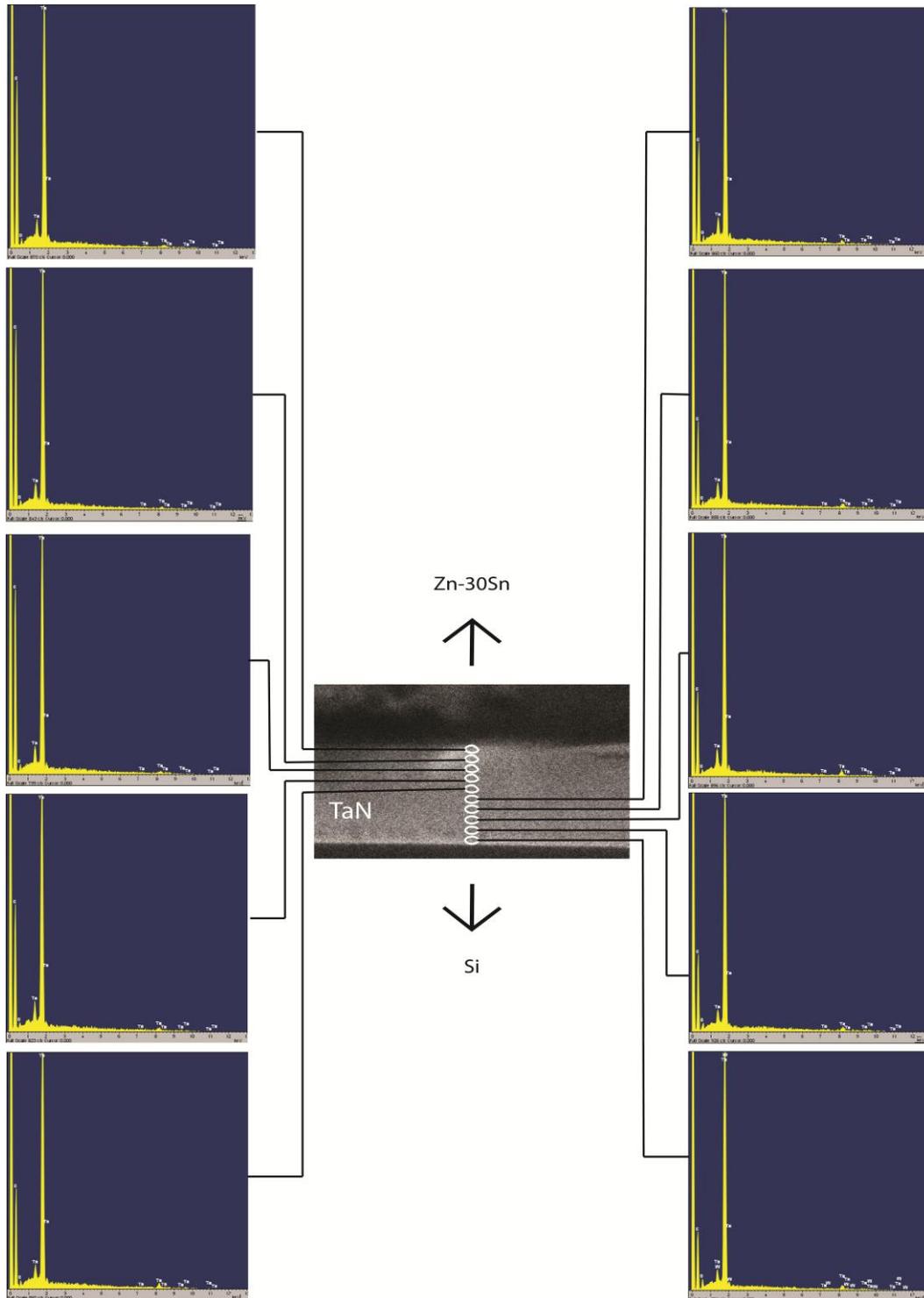


Figura 4.29: Análisis puntuales sobre barrera de TaN en el arreglo Zn-30Sn - TaN -Si sin tratamiento térmico.

El análisis puntual realizado no mostró presencia de Zn o Sn en la barrera difusiva, contrastando algunos resultados obtenidos a través de mapeo sobre muestras de bajo volumen de interacción. Por el mayor volumen de interacción y emisión de rayos X, se considera al análisis puntual como una fuente de mayor precisión para el análisis elemental; sin embargo, debido a que las muestras analizadas son diferentes, se consideró apropiado el uso de un análisis elemental a través de STEM con el fin de establecer de forma sólida la presencia de Zn y Sn en la barrera de TaN.

Análisis EDS a través de STEM

El estudio de esta técnica por STEM fue requerido debido a una mejor resolución espacial y sensibilidad en la detección, además de abrir la posibilidad a analizar las mismas muestras analizadas en la sección de SEM-EDS y afinar los resultados obtenidos en los mapeos realizados en SEM y en el análisis puntual.

TaN sin tratamiento

La muestra analizada a través de STEM-EDS sobre la misma lamela proveniente de la muestra Zn/30Sn-TaN-Si se muestra en la Figura 4.30. En los mapeos no se tiene presencia de Zn ni Sn en la barrera difusiva de TaN ni en el sustrato de Si. Adicionalmente se aprecia la distribución de los elementos constituyentes, permitiendo la distinción de elementos ligeros como el N y O, lo cual nos permite diferenciar la unión entre la barrera de Ta metálico y el TaN.

TaN tratado térmicamente

La Figura 4.31 muestra los mapas elementales de la muestra Zn-30Sn – TaN – Si tratada térmicamente. Al igual que la muestra no tratada, no hay presencia de elementos asociados a la aleación Zn-30Sn en la barrera difusiva, comprobando nuevamente la efectividad de TaN como barrera para este arreglo.

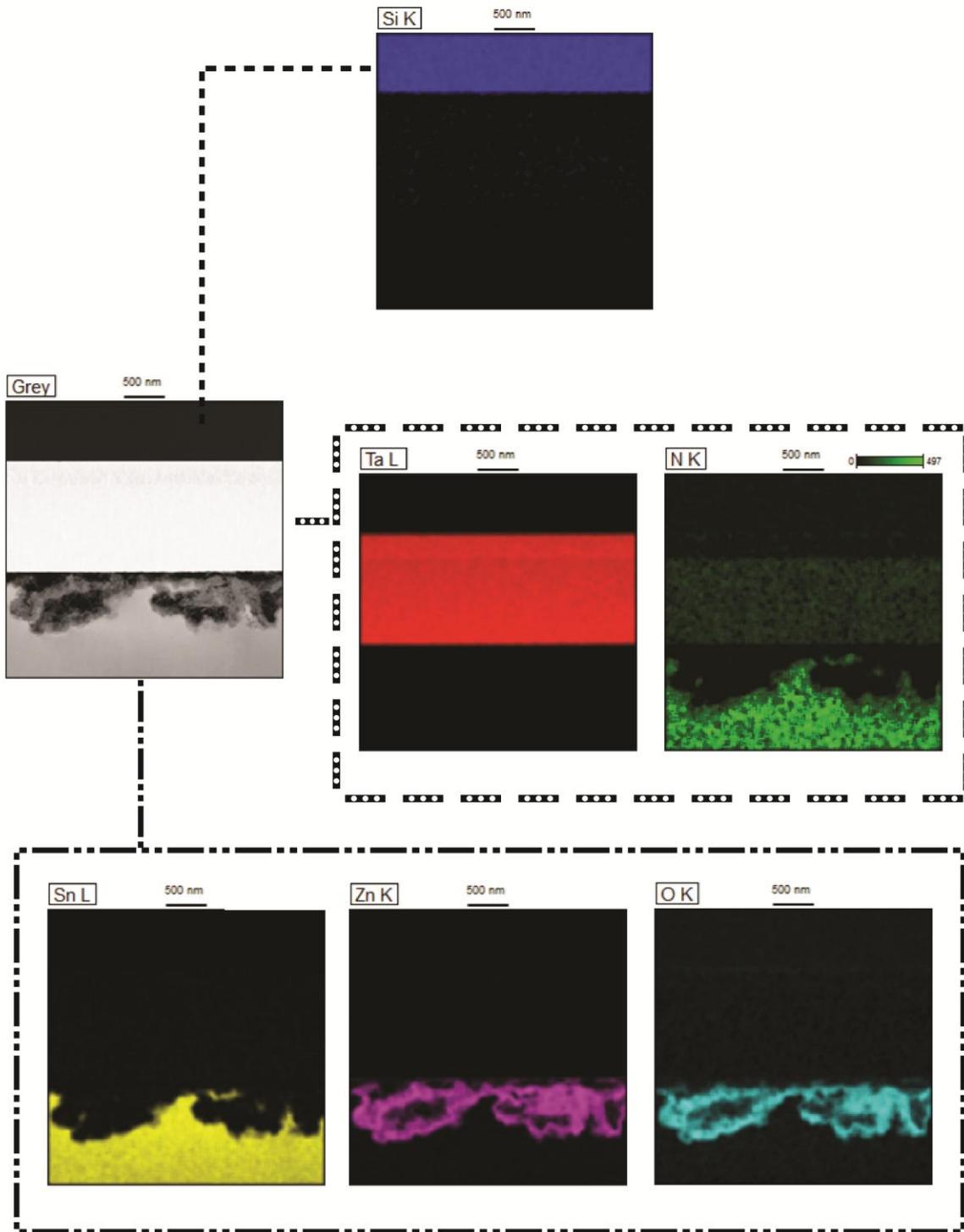


Figura 4.30: Mapa composicional de lamela de muestra Zn-30Sn - TaN - Si a través de STEM-EDS

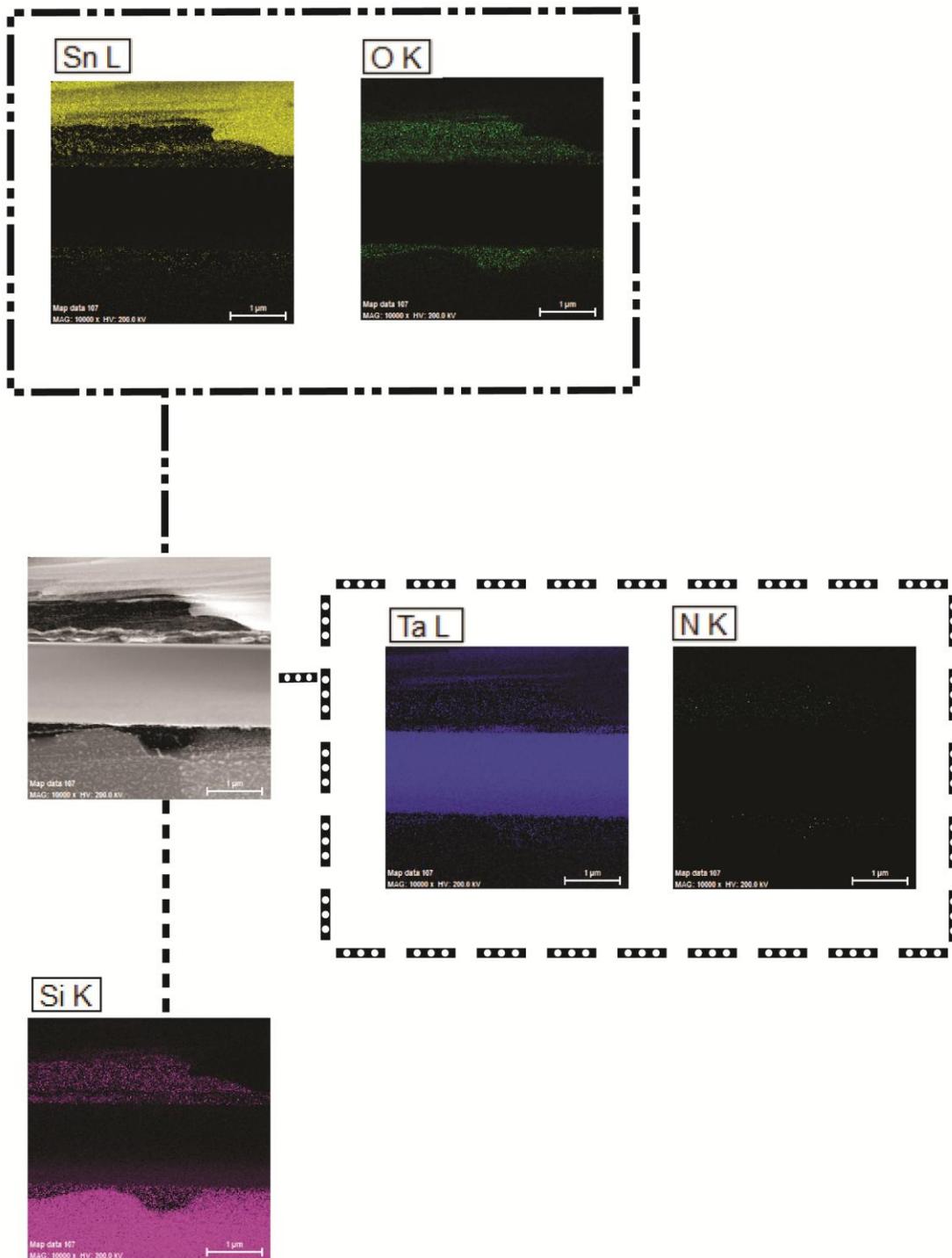


Figura 4.31: Análisis STEM-EDS sobre muestra Zn-30Sn - TaN - Si tratada térmicamente.

Conclusiones

- La fabricación de la aleación Zn-30Sn cumplió con los requerimientos para su uso como soldadura de alta temperatura para los sistemas electrónicos, mostrando las mismas cualidades que las reportadas en la literatura.
- Se obtuvieron y analizaron estructuralmente dos tipos de películas basadas en TaN a través de la técnica de Sputtering, dando como resultado una estructura tipo NaCl en ambos casos.
- La unión, libre de fallas generales, de la soldadura Zn-30Sn con los arreglos TaN sobre silicio y TaN+Si sobre silicio fue lograda exitosamente.
- La configuración de análisis realizado con muestras de bajo volumen de interacción no fue concluyente en la determinación de la distribución de elementos en las muestras, requiriendo del uso de EDS-STEM. Con base en los resultados de ambos equipos, se concluye que la barrera difusiva de TaN sobre Si funcionó correctamente antes de tratamiento.
- La muestra sometida a tratamiento térmico no mostró presencia de elementos asociados a la aleación Zn-30Sn o formación de nuevas fases, demostrando la efectividad de la barrera de TaN para evitar la difusión en las temperaturas de operación regulares.

Bibliografía

- [1] D. Frear, "Issues related to the implementation of Pb-free electronic solders in consumer electronics," in *Lead-Free Electronic Solders, A Special Issue of the Journal of Materials Science: Material in electronics*, New York, Springer Science, 2007, p. 319-330.
- [2] T. King-Ning, *Solder Joint Technology: Materials, Properties, and Reliability*, New York: Springer Science+Business Media, 2007.
- [3] R. Normann, "First High-Temperature Electronics Products Survey," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2006.
- [4] N.-C. Lee, *Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies*, Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [5] S. Katsuaki, K. Seong-Jun, K. Keun-Soo, "High-Temperature Lead-Free Solders: Properties and possibilities.," *Journal of minerals, metals and materials society*, vol. 61, no. 1, pp. 64 - 71, 2009.
- [6] S. Kim, K.-S. Kim, G. Izuta, K. Sukanuma, "Reliability of die attached AlN-DBC module using Zn-Sn high temperature lead-free solders," in *Electronics System-Integration Technology Conference*, 2008.
- [7] Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior, J. Salawa, *ASM Handbook volume 3: Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1992.
- [8] M. E. R. Mahmudi, "Impression Creep Behavior of Zn-Sn High-Temperature Lead-Free Solders," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 11, pp. 2495 - 2502, 2010.
- [9] S. Kim, et al., "Interfacial Reaction and Die Attach Properties of Zn-Sn High-Temperature Solders," *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, no. 2, pp. 266 - 272, 2008.
- [10] "London Metal Exchange," [Online]. Disponible: <http://www.lme.com>. [Accesado: 2 Marzo 2012].
- [11] S. Kim, K.-S. Kim, S.-S. Kim, K. Sukanuma, G. Izuta, "Improving the Reliability of Si Die Attachment with Zn-Sn-Based High-Temperature Pb-Free Solder Using a TiN Diffusion Barrier," *Journal of electronic materials*, vol. 38, no. 12, pp. 2668 - 2675, 2009.
- [12] C. Lee, Y.-I. Kuo, "The evolution of diffusion barriers in copper metallization," *Journal of minerals, metals and materials society*, vol. 59, no. 1, pp. 44 - 49, 2007.
- [13] H. Ono, T. Nakano, T. Ohta, "Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M=Cr, Ti, Nb, Mo, Ta, W)," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 12, pp. 1511 - 1513, 1994.

- [14] E. Kolowa, J. Chen, J. Reid, P. Pokela, M.-A. Nicolet, "Tantalum-based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations," *Journal of applied Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 1369 - 1373, 1991.
- [15] P. Pokela, C.-K. Kwok, E. Kolowa, S. Raud, M.-A. Nicolet, "Performance of W_{100-x}N_x diffusion barriers between 〈Si〉 and Cu," *Applied surface science*, vol. 53, no. 1, pp. 364-372, 1991.
- [16] S.-Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, K.-B. Kim, "Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si," *Journal of applied Physics*, vol. 68, no. 10, pp. 5176 - 5187, 1990.
- [17] S. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich, B. J. Burrow, "Diffusion barrier properties of TiW between Si and Cu," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 5, pp. 2301 - 2320, 1993.
- [18] T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, M. Murakami, "Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu," *Applied Surface Science*, vol. 99, pp. 265-272, 199.
- [19] X. Qi, Q. Xin-Ping, T. Jing-Jing, J. Yu-Long, Z. Mi, C. Tao, R. Guo-Ping, "Superior thermal stability of Ta/TaN bi-layer," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 1666- 1672, 2006.
- [20] N. Fréty, F. Bernard, J. Nazon, J. Sarradin, J. Tedena, "Copper Diffusion Into Silicon Substrates Through TaN and Ta/TaN Multilayer Barriers," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 27, no. 6, pp. 590 - 597, 2006.
- [21] E. Kolowa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela, M.-A. Nicolet, "Tantalum-based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 1369 - 1373, 1991.
- [22] J. S. Reid, E. Kolowa, C. Garland, M.-A. Nicolet, F. Cardone, D. Gupta, et al., "Amorphous (Mo, Ta, or W)-Si-N diffusion barriers for Al metallizations," *Journal of Applied physics*, vol. 79, no. 2, pp. 1109 -1115, 1996.
- [23] E. Kolowa, M. J. Molarius, W. C. Nieh, M. A. Nicolet, "Amorphous Ta-Si-N thin-film alloys as diffusion barrier in Al/Si," *Journal of Vacuum Sciences*, vol. 8, no. 3, pp. 3006 - 3010, 1990.
- [24] M. Grosser, et al., "Study on microstructural, chemical and electrical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering," *Microsystems Technology*, vol. 16, pp. 825-836, 2010.
- [25] H.-T. Kim, J.-Y. Park, C. Park, "Effects of nitrogen flow rate on titanium nitride films deposition by DC," *korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, no. 5, pp. 676-679, 2012.
- [26] M. Hecker et al., "Advanced Barriers for Copper Interconnects," *Materials for Information Technology*, no. III, pp. 283-295, 2005.

- [27] M. M. Peter, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, Oxford: Elsevier, 2005.
- [28] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, Norwich: William Andrew, Inc, 2004.
- [29] J. J. Cuomo, R. S. M., K. H. R., *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Westwood: Noyes Publications, 1989.
- [30] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [31] I. Langfordy, D. Louër, "Powder Diffraction," *Reports on Progress Physics*, vol. 59, pp. 131-234, 1996.
- [32] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.
- [33] R. Guinebretiere, A. Boule, O. Masson and A. Dager, "Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials," *Powder Diffraction*, vol. 20, no. 4, pp. 294-306, 2005.
- [34] N. Yao, *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*, Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [35] L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie (eds.), *Introduction to Focused Ion Beams*, Boston: Springer Science + Business Media, 2005.
- [36] J. H. Kim, J.-H. Boo, Y.-J. Kim, "Effect of stage control parameters on the FIB milling process," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6710-6714, 2008.
- [37] J. J. L. Mulders, D. A. M. Winter, W. J. H. C. P. Duinkerken, "Measurements and calculations of FIB milling yield of bulk metals," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1540-1543, 2007.
- [38] J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [39] JEOL Ltd., "JEOL Americas," 6 Junio 2009. [Online]. Disponible: <http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=598>. [Accesado: 10 Marzo 2012].
- [40] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Springer Science + Business Media, 2009.
- [41] D. C. Joy, *Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanálisis*, Oxford: Oxford

University Press, 1995.

- [42] D. Drouin, et al., "CASINO V2.42 - A Fast and Easy-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users," *Scanning*, vol. 29, pp. 92 - 101, 2007.
- [43] P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, "CASINO : A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction. Part 1: Description of the Program," *SCANNING*, vol. 9, pp. 1-14, 1997.
- [44] E. Casnati, A. Tartari, C. Baraldi, "An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 15, no. 1, p. 155, 1983.
- [45] T. Takahashi, S. Komatsu, H. Nishikawa, T. Takemoto, "Improvement of High-Temperature Performance of Zn-Sn Solder Joint," *Journal of electronic materials*, vol. 39, no. 8, pp. 1241 - 1247, 2010.
- [46] R. A. Araujo, J. Yoon, X. Zhang, H. Wang, "Cubic TaN diffusion barrier for Cu interconnects using an ultra-thin TiN seed layer," *Thin Solid Films*, p. 5103–5106, 2008.
- [47] K. Saganuma, k.-S. Kim, "Sn-Zn low temperature solder," in *Lead-Free Electronic Solders, A Special Issue of the Journal of Materials Science: Material in electronics*, New York, Springer Science, 2007, pp. 121 - 127.
- [48] V. Chidambaram, J. Hattel, J. Hald, "High-temperature lead-free solder alternatives," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp. 981 - 989, 2011.
- [49] P. Sun, C. Andersson, X. Wei, Z. Cheng, D. Shangguan, J. Liu, "High temperature aging study of intermetallic compound formation of Sn–3.5Ag and Sn–4.0Ag–0.5Cu solders on electroless Ni(P) metallization," *electroless Ni(P) metallization*, vol. 425, pp. 191 - 199, 2006.
- [50] Shi-Qing Wang, et al. "Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 10, pp. 5176-5187, 1990.