

CARACTERIZACION MICROSCOPICA DE SUPERFICIES EN LA
CIENCIA DE MATERIALES

Luis J. Matienzo*

INTRODUCCION

La industria microelectrónica ha avanzado considerablemente en los últimos 30 años y ahora es algo común encontrar equipos muy compactos que pueden competir a la par con computadoras científicas que eran de tamaños voluminosos en tiempos pasados. Ambos sistemas son capaces de procesar la misma cantidad de información en tiempos diferentes. Además de esto, el costo de los componentes de estos sistemas modernos es bastante cómodo y actualmente es algo común ver que estos tipos de equipos se utilizan más y más en la vida diaria.

Uno de los más importantes conceptos para los diseños más poderosos es la reducción de dimensiones (miniaturización) de componentes y circuitos que se encuentran en las tarjetas electrónicas y son capaces de llevar una alta densidad de procesos simultáneos. Sin embargo, la utilización de "silicon chips" con circuitos más veloces (> 66 MHz), por ejemplo procesadoras tipo 486 ó Pentium™ (esta es una marca registrada de Intel Corporation, USA), necesitan contener otros medios de disipación de calor ya que el número de watts que éstos producen aumentan dramáticamente por área de superficie. Como referencia, una procesadora del tipo 386/33 MHz necesita disipar cerca de 4 watts mientras que una procesadora del tipo Pentium™ operando a 66

* IBM Corporation, Microelectronics Division Endicott NY 13760, USA.
e-mail: matienzo@endvm5.vnet.ibm.com

MHz necesita desplazar cerca de 14 watts de potencia [1]. Además de esto, el empleo de otros métodos para conducción de señales a través de los circuitos necesita materiales nuevos con propiedades singulares que permiten reducida interferencia y la velocidad necesaria de comunicación para el funcionamiento óptimo de un sistema microelectrónico [2].

El área de embalaje electrónico (electronic packaging) dentro de la industria microelectrónica debe de definirse brevemente ya que con este conocimiento uno puede comenzar a apreciar el trabajo que el sistema de componentes, iniciado con el “silicon chip”, desarrolla. Primeramente, el cerebro del diseño, el “silicon chip”, contiene transistores y circuitos que conducen señales a otros lugares de la arquitectura básica. En general, embalajes electrónicos contienen: a) algunas conexiones que llevan o sacan señales del “silicon chip”, b) otras conexiones que llevan corriente para hacer funcionar los circuitos, c) alguna manera para reducir el calor producido durante el funcionamiento del sistema, d) una estructura que protege y mantiene el “silicon chip” en un ambiente laboral, e) líneas eléctricas para conexión con el resto de componentes del diseño, y f) una estructura que contiene todos estos componentes en una manera cohesiva (card). Una estructura típica de este tipo de componente es ilustrada en la Figura 1. Este diseño en particular contiene varias de las estructuras definidas (cards) conectadas a otra estructura con mayor jerarquía (printed circuit board).

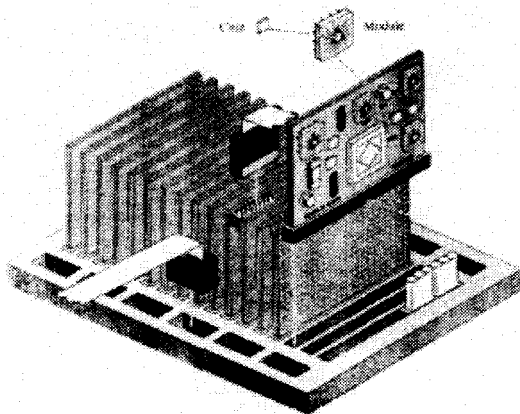


Figura 1. Representación esquemática de un embalaje microelectrónico que incluye un “silicon chip”, líneas de conducción, capas para disipación del calor y conexiones de tarjetas (cards) colocadas en una estructura rígida (board).

La industria microelectrónica no sólo utiliza corrientemente técnicas analíticas bastante comunes sino también técnicas que son muy especializadas, preferencialmente en el área de superficies. El proceso analítico se utiliza en casos en los cuales uno quiere poder obtener información acerca de las propiedades de los productos de una industria, el tipo de composición que ellos tienen, para determinar el efecto de procesos simulados y los parámetros que uno varía en plantas piloto, como control de calidad, o para determinar las condiciones más prácticas que produzcan procesos industriales con resultados de alto rendimiento. En muchos casos, el proceso analítico es una parte fundamental en la determinación del análisis de fallas, de tal manera de que el tipo de reacciones o la secuencia de eventos que causaron las fallas puedan ser comprendidos. En muchos casos, es necesario tratar de reproducir el proceso en escala reducida y verificar la hipótesis que determina la razón por la cual se obtiene el tipo de producto que se rinde y no mantiene la calidad que uno espera en el producto final. Una vez que esto se ha hecho, tal vez el resultado sea una manera más efectiva de controlar el proceso para mantener sus rendimientos altos y reducir costos extra. La necesidad de métodos instrumentales y de superficies en la industria microelectrónica se basa en la variedad de componentes inorgánicos y orgánicos que estos productos contienen. Luego, es posible imaginar de que un solo método posiblemente, no posea todas las virtudes necesarias para solucionar un problema. Por ejemplo, tal vez sea necesario hacer medidas físicas y químicas, pero también medidas topográficas puedan ser de bastante importancia. Como resultado, el uso de varias técnicas en pasos simultáneos o en algún orden predeterminado ofrece la oportunidad de producir una mejor probabilidad para poder describir las propiedades de materiales; en otras palabras, ya que estos resultados son utilizados en conjunción con medidas de ingeniería, se investigan métodos de la ciencia de materiales.

Cuando uno trata de resolver un problema en la ciencia de materiales, la determinación preliminar que se va a seguir determina si uno se concentra en efectos de superficies o de masa bruta (bulk). Estos efectos determinan qué métodos de análisis se deben utilizar. Propiedades de masa bruta son propiedades de tipo promedio. La densidad de un sólido, el punto de fusión, la composición química, la distribución del peso molecular de un polímero o la resistencia a la tracción de un material, son algunos ejemplos de estas propiedades. Propiedades de superficies, más específicamente, describen propiedades que miden fenómenos característicos de una superficie o de las zonas discontinuas o de contacto de dos materiales. En el caso de embalajes electrónicos, los contactos de materiales son bastante importantes ya que estas

superficies de separación producen interacciones físicas y químicas que pueden rendir efectos dramáticos en adherencia, reducción en la velocidad de corrosión, el plating electroquímico preferencial para aplicar capas metálicas o la modificación de superficies orgánicas o inorgánicas. La importancia de superficies extremadamente limpias es un tema crítico en la calidad resultante del producto final. Por ejemplo, si se utiliza espectroscopía de emisión para analizar la pureza de un depósito metálico, tal vez el resultado indique que el material es 99.9999% puro, pero si se utilizan técnicas de superficies, se puede descubrir fácilmente de que la superficie de este depósito contiene una cantidad apreciable de óxidos metálicos y una capa de hidrocarburos depositados del ambiente normal que rodea a la muestra. Ya que las interacciones en superficies son importantes, la profundidad de análisis debe de ser definida, generalmente está restringida a los primeros 100 Å. Solamente en esos casos en los cuales uno necesita definir la distribución de elementos como una función de profundidad, se utilizan otras técnicas para producir estos resultados.

La intención de este artículo es ilustrar específicamente el uso de técnicas de superficies que producen información complementaria para la descripción de materiales complejos. Aunque los ejemplos seleccionados son restringidos a la industria microelectrónica, los mismos métodos se pueden utilizar en los estudios de materiales de origen biológico, minerales, fibras naturales y sintéticas, la industria papelera y en el desarrollo de procesos químicos que dependen de superficies catalizadoras o en la modificación de materiales para rendir las propiedades particulares que uno desea ver en un producto [3-6].

ALGUNOS METODOS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACION DE MATERIALES

Aunque muchos métodos existen para la determinación de propiedades de superficies, solamente algunos de ellos serán mencionados en este artículo. En general, existe una combinación de métodos microscópicos, espectroscópicos y con características singulares, pero esta discusión va a limitarse a aquellos métodos que tienen una alta probabilidad de producir la mayor cantidad de información útil.

Las técnicas que se van a discutir aquí se pueden agrupar en: a) aquellos métodos que permiten la observación topográfica de superficies tales como

microscopía óptica común (OM), microscopía electrónica de rastreo (SEM), y microscopía confocal de rastreo con laser (CLSM); b) técnicas espectroscópicas tales como espectroscopía de masas con transformación Fourier (FTMS), espectroscopía del infrarrojo con transformación Fourier (FTMS) y fluorescencia molecular asistida por un laser (MF), forman otro grupo de métodos complementarios; c) finalmente, las técnicas que producen información en composición elemental, tales como espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS), espectroscopía electrónica del tipo Auger (AES) y la determinación de perfiles de distribución de elementos asistida por chorros de iones (ion beam assisted depth profiling, DP) pueden producir información acerca de superficies sólidas, líquidas o de gases.

La microscopía óptica utiliza las condiciones normales de magnificación pero sufre de profundidad de campo óptico y sólo se puede ver claramente la porción del objeto que se encuentra en foco. Por este motivo, métodos tales como SEM se han convertido en métodos populares ya que pueden proporcionar imágenes en dos dimensiones. Aunque se puede obtener excelente información topográfica con este método, es bastante común utilizar una capa conductora muy fina sobre la superficie que se va a analizar para reducir las posibilidades de desarrollo de cargas diferenciales que destruyen las imágenes que se obtienen. Esto introduce complicaciones si uno piensa en hacer más trabajo con la muestra después de este tipo de análisis, ya que ahora contiene otra capa artificialmente depositada. Sin embargo, SEM produce una excelente visualización de las superficies que se analizan. Dos tipos de detectores se encuentran en la mayoría de microscopios. Estos detectores producen imágenes del tipo secundario (secondary electron imaging, SE) o del tipo de rebote (backscattering imaging, BSE). En el primer caso, la superficie y sus detalles son acentuados debido a la detección de electrones secundarios de baja energía; en el segundo caso, diferencias en números atómicos en la zona analizada son diferenciados en contraste. Generalmente, microscopios del tipo SEM contienen un sistema para poder utilizar fluorescencia de rayos-x como un método complementario para obtener limitada información elemental en el espécimen que se analiza.

FTMS es otra técnica de alta resolución para el análisis de fragmentos de muestras que se obtienen de una manera análoga al método del espectro de masas. Sin embargo, la producción de iones positivos o negativos se puede separar con preferencia y alta resolución, superior a los métodos comunes de determinación de masas. Iones o fragmentos de superficies se pueden generar a través de calentamiento rápido de la muestra (pyrolysis) o por interacción

de una columna de luz tipo laser producida a un pulso constante (laser ablation). Esta última situación también permite el análisis de áreas muy pequeñas debido a que la luz laser se puede enfocar en puntos de un diámetro aproximado de 30 μm . Ya que el espectrómetro utiliza un magneto superconductor, la captura de iones es extremadamente efectiva y se pueden obtener espectros en secuencias rápidas de fracciones de segundos. Inclusive, es posible mantener estos iones generados en el campo magnético por muchas horas, si uno lo desease.

FTIR es un método instrumental que determina vibraciones moleculares con transiciones permitidas por las reglas espectroscópicas. El uso de un interferómetro para medir las señales que se detectan, mejora la intensidad y la resolución de bandas individuales. Estas vibraciones dan información acerca del tipo de grupos activos en el infrarrojo. Los materiales pueden analizarse en el modo de transmisión o a través de reflectancia. De esta manera, se pueden obtener medidas promedio de masas (bulk information) o medidas exclusivas de capas de superficies (grazing angle depth profiling). Inclusive, es posible utilizar las medidas de reflectancia de capa fina para determinar la orientación de fragmentos moleculares en una superficie. Análisis infrarrojo también se puede obtener con la ayuda de un microscopio como parte del instrumento. De esa manera, áreas de un diámetro aproximado a 20 μm se pueden analizar en una forma rutinaria. Si la superficie que se examina contiene algunos grupos cromofóricos, por ejemplo, carbonilos o anillos aromáticos, el uso de excitación de la fluorescencia (MF) es una buena indicación de la existencia de estos grupos. Con este método, la concentración de grupos con carácter cromofórico puede ser extremadamente reducida, pero todavía en este caso, se puede obtener una imagen que provee información complementaria a otros métodos.

XPS y AES son métodos que utilizan rayos-x o una columna de electrones para desplazar fotoelectrones de los varios niveles de los átomos presentes. Ya que la profundidad de escape es solamente restringida a los primeros 100 Å, estas técnicas permiten la obtención de verdaderas medidas de superficies. Estas dos técnicas requieren el uso de ultra alto vacío (UHV) para medir los electrones desplazados durante las medidas. En el caso de XPS, el bombardeo de los átomos en una superficie genera fotoelectrones con energías cinéticas que son personalizadas, debido al fenómeno de cuantización, para cada nivel atómico. El tipo de información que se obtiene corresponde a distribuciones atómicas que se pueden medir, información acerca de la energía de enlaces y orientación de grupos moleculares sobre una

superficie. En contraste, el método AES utiliza una columna de electrones para producir electrones del tipo Auger, los cuales contienen transiciones características que requieren el uso de tres orbitales. Ya que el uso de una columna de electrones induce una carga diferencial en la superficie que se analiza, solamente materiales semi-conductores y conductores se pueden analizar con este método. XPS, de otra manera, puede analizar estos tipos de superficies y también aquellos materiales que son aisladores, tales como la mayoría de polímeros. La ventaja de AES sobre XPS es que puede analizar áreas extremadamente pequeñas (200 Å) pero debido a las propiedades de columnas de rayos-x, solamente áreas de mayor tamaño se pueden analizar con XPS porque estas columnas son difíciles de enfocar. En la actualidad se puede encontrar XPS con una resolución espacial de 5-10 µm en instrumentación especializada. Ambas técnicas que se describen aquí tienen la posibilidad de dar información sobre la distribución de átomos en una superficie de tal manera que se pueden obtener mapas atómicos en estos casos. Cuando es necesario determinar la distribución de elementos como una función de profundidad, el uso de un chorro de iones para causar erosión de las superficies en una manera controlada es necesario. Luego, análisis con XPS o AES se hace después de una predeterminada disminución del espesor de las superficies. Generalmente, el índice de erosión está limitado a valores de cerca a 100 Å/minuto. Más información acerca de estas técnicas se puede encontrar en la referencia [7].

El cuadro I presenta un sumario de las técnicas que se han descrito brevemente arriba. En estos casos, solamente, las abreviaciones que identifican los métodos experimentales que se van a encontrar en este artículo se han agrupado de esta manera.

Cuadro I
 Algunas Técnicas de Uso General en el Estudio de Materiales

Técnica	excitación	detección	profundidad	resolución	información obtenida
OM	luz	ocular	variable	0.2 µm	magnificación
CLSM	luz laser	óptica	variable	0.2 µm	topografía/asperezas
SEM	electrones	detectores	variable	10 Å	topografía/composición
FTMS	laser	iones	variable	30 µm	fragmentos moleculares
MF	laser	óptica	variable	0.2 µm	grupos cromofóricos
FTIR	infrarroja	óptica	variable	30 µm	grupos químicos
XPS	rayos-x	fotoelectrones	50-100 Å	30 µm	composición elemental
AES	electrones	electrones	50-100 Å	200 Å	composición elemental

ALGUNOS EJEMPLOS DE LA CARACTERIZACION MICROSCOPICA DE SUPERFICIES EN LA CIENCIA DE MATERIALES

En esta sección, se van a mostrar varios ejemplos que tratarán de ilustrar las preguntas más comunes que se formulan en la caracterización de materiales. El enfoque que se presenta aquí se puede aplicar a una variedad de situaciones en investigación básica, aplicada, en la solución de problemas de naturaleza industrial o en la evaluación de fallas en productos.

a) **Identificación Absoluta de Características Físicas y Químicas de Materiales**

Como se ha descrito en la información anterior, los embalajes electrónicos contienen una variedad de componentes en miniatura que deben cumplir con determinadas funciones como parte del diseño en los que ellos participan. Micro-plataformas para conexiones a través de soldaduras existen en los componentes, tarjetas electrónicas (cards), y en lugares específicos de comunicación con el "silicon chip". En el ejemplo usado aquí, la Figura 2 presenta una imagen óptica de un punto de comunicación de una micro-plataforma de cobre que eventualmente se va a conectar a través de una línea

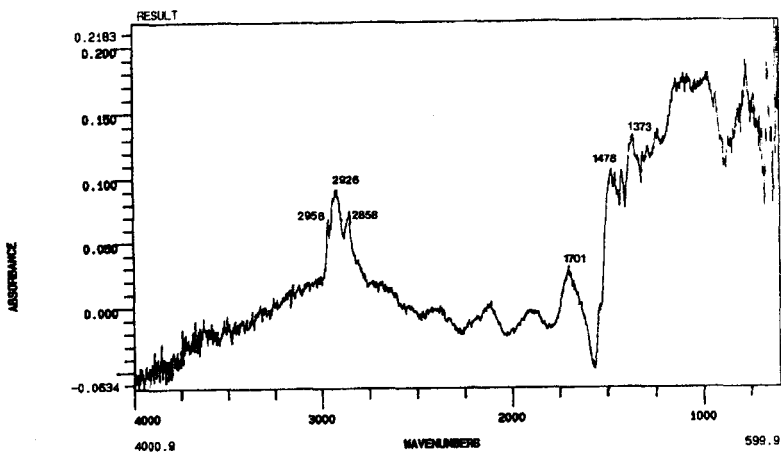


Figura 2. Fotografía óptica de una micro-plataforma de cobre para soldadura que aparece parcialmente cubierta por una capa fina de un material de origen desconocido.

metálica a otro lugar en una procesadora. Procesos preparatorios para soldadura de superficies metálicas utilizan mezclas de compuestos orgánicos que son capaces de producir una reducción química de las capas de óxidos presentes. De esta manera, el contacto metálico de la soldadura, del cobre y una línea de conexión son posibles y esto brinda la probabilidad más alta para la formación de la aleación intermetálica que se desea. En tiempos recientes, las regulaciones ambientales requieren el uso de materiales que son considerados inofensivos. Por esta razón, materiales que no dejan rastros sobre una superficies son buscados y utilizados más y más. En este caso, parece que un depósito de naturaleza desconocida existe sobre la superficie del metal. La abertura que se encuentra rodeando la micro-plataforma de cobre consiste de un material compuesto de un polímero (polímero epóxico del tipo aromático) y refuerzo de vidrio que provee integridad mecánica a la estructura total.

Debido a las limitaciones de la microscopía óptica, no se puede obtener información adicional sobre la naturaleza, espesor y composición de este depósito. Solamente cuando se utilizan las ventajosas medidas y detallada información obtenida a través de CLSM, emerge una mejor idea acerca del material desconocido. Por ejemplo, las Figuras 3a y 3b muestran el uso de este tipo de microscopía para obtener medidas precisas de las dimensiones de la estructura y del área contaminada. Si se utiliza el método de cortes ópticos con enfoque en los distintos planos del material, a través de la profundidad de la misma estructura, y luego se ejecuta una reconstrucción tridimensional a través de una computadora, uno obtiene una vista espacial de la abertura en la tarjeta, la micro-plataforma de cobre, y la superficie y espesor del contaminante (ver Figura 3c). Con medidas más precisas, el espesor del contaminante es estimado en aproximadamente 0.8 μm .

Información acerca de la estructura y composición del material se puede obtener a través de métodos espectroscópicos. Por ejemplo, ya que la capa del material que contamina la superficie del cobre, en este caso, es relativamente delgada, es posible producir reflexión de energía infrarroja del metal que se encuentra debajo del defecto. En este caso, si una señal de referencia se colecta en otro lugar de la estructura que no contiene el material desconocido, luego es posible determinar las señales características de este material en un detector de infrarrojo. La Figura 4 presenta el resultado obtenido con el uso de espectroscopía micro-FTIR. Un análisis cuidadoso y detallado de las vibraciones que se obtienen en las regiones de enlaces C-H ($2960\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$) y carbonilos ácidos (1700 cm^{-1}) sugiere la existencia de un ácido



IBM IR / 44 MCT
T37 SURFACE SCIENCE

Figura 4. Espectro infrarrojo obtenido en el depósito detectado sobre la superficie del metal contaminado. El espectro fue obtenido en reflectancia con 250 trazos de repetición.

alifático. Ya que el espesor de la capa del contaminante varía sobre esta superficie, las bandas periódicas y observadas en la región de 2750 a 1750 cm^{-1} se podrían utilizar también para determinar el espesor relativo de esta capa de impureza sobre el metal.

Un paso adicional que se puede utilizar para precisamente obtener la composición química de este material es por medio de desorción del material con luz laser en un sistema FTMS. Las Figuras 5a y 5b contienen los iones del tipo positivo o negativo obtenidos después de haber volatilizado el depósito orgánico con radiación laser a 266 nm. En este caso, es fácil poder asignar la estructura del material de interés al ácido pimélico, un material que contiene un ácido orgánico con una cadena de seis átomos de carbono. Prácticamente, esta información es importante ya que el material que se ha detectado es un componente de la mezcla orgánica utilizada como un flujo que idealmente no debe dejar residuos en una superficie metálica. En este caso, la reformulación de la mezcla para reducir la probabilidad de poder encontrar este material en exceso sobre las micro-plataformas es un método efectivo de corrección para evitar futuros problemas de corrosión metálica.

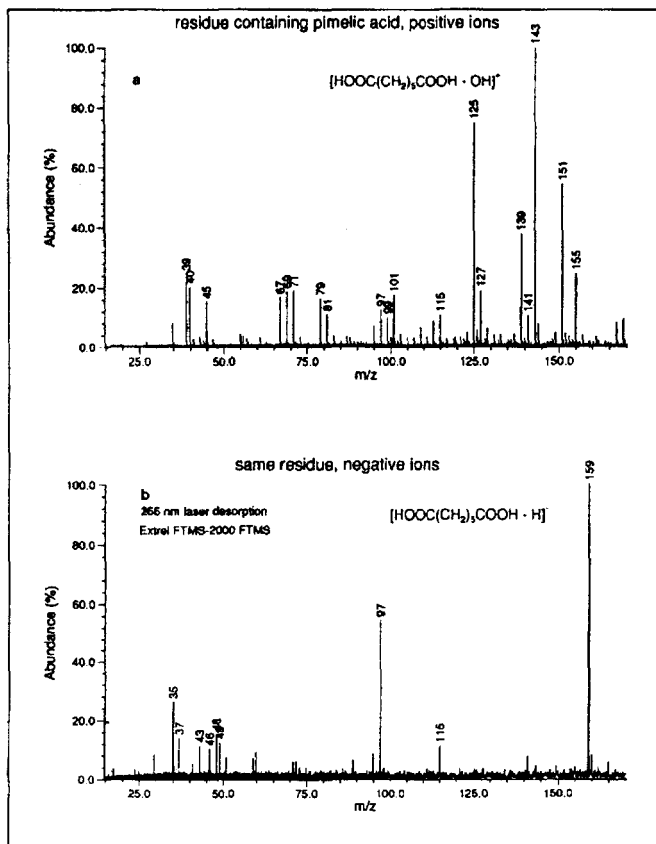
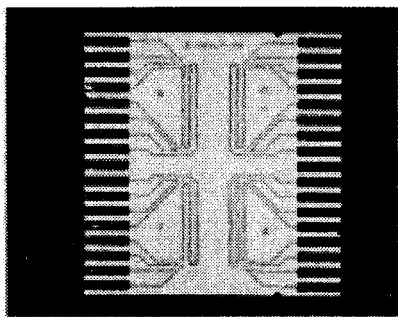


Figura 5. a) Espectro de iones positivos y b) espectro de iones negativos (FTMS) producidos por vaporización asistida con un laser del depósito sobre el cobre mostrado en la Figura 3c.

b) Dependencia del Tipo de Caracterización en los Detalles que Uno Desea

El ejemplo siguiente describe las distintas posibilidades que existen cuando uno quiere obtener detalles de una estructura bastante simple. Primeramente, los circuitos electrónicos que se utilizan como vehículo de pruebas pueden contener conexiones metálicas distribuidas en un medio aislante. La Figura 6a contiene una fotografía real de uno de estos materiales para prueba eléctrica. La escala de magnificación usada es aproximadamente 2x. Dependien-



(a)



(b)

Figura 6. a) Fotografía óptica (2x) de un prototipo eléctrico que contiene líneas metálicas y una capa dieléctrica y b) vista a magnificación más alta (80x) de la misma estructura.

do de la escala de magnificación que se emplee, la superficie que se examina aparece relativamente simple. En la Figura 6b se puede observar el cambio de apariencia de un sector de la misma muestra cuando la escala de magnificación aumenta, digamos, diez veces. El área seleccionada ahora contiene tres líneas metálicas de distintas dimensiones. También, al mismo tiempo, las asperezas presentes en las superficies que se ven parecen aumentar en intensidad. A este punto, es importante mencionar que la composición química de una superficie se obtiene con métodos capaces de proveer esta información. Particularmente, XPS usa un alineamiento óptico a través de un microscopio y una cámara de televisión. Con sistemas analíticos capaces de reducir el diámetro de un chorro de rayos-x a dimensiones tan pequeñas como de $30\ \mu\text{m}$ en diámetro, es posible analizar la composición de una de estas líneas metálicas. La Figura 7 presenta el tipo de espectro de baja resolución tomado con un haz de rayos-x de $600\ \mu\text{m}$ en diámetro. El espectro muestra los tipos de fotoelectrones que se producen y detectan durante un ensayo en la superficie metálica con una contribución del medio que la rodea. XPS produce señales para todos los elementos de la tabla periódica, con la única excepción de hidrógeno. Ya que cada tipo de orbital tiene valores característicos de interacción (cross-sections) y sensibilidades (sensitivities), las concentraciones atómicas se pueden calcular rápidamente. Es necesario mencionar que estos fotoelectrones provienen sólo de capas limitadas a una profundidad de $100\ \text{Å}$.

ESCA Survey 8 Mar 96 Area: 1 Angle: 45 degrees Acquisition Time: 7.33 min
 File: In6906_1 ceramic sample prior to sputtering, 600 micron beam
 Scale Factor: 4.580 kc/s Offset: 1.269 kc/s Pass Energy: 93.900 eV Aperture: 4 Mg 400 N

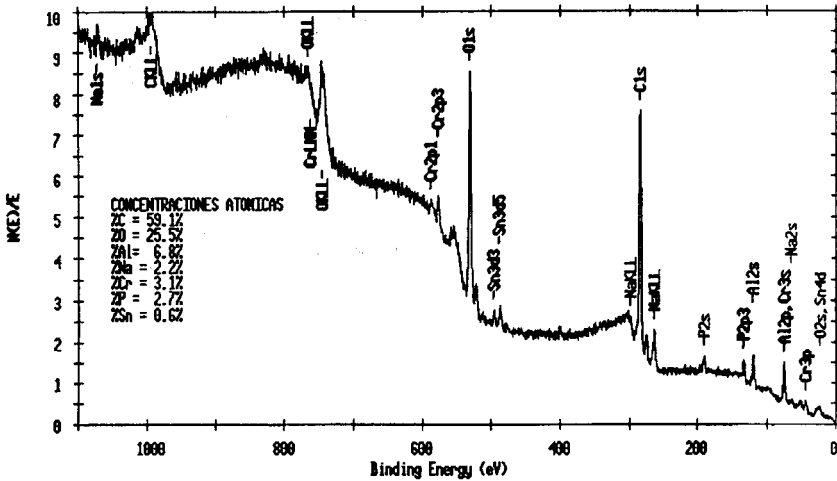


Figura 7. Espectro XPS obtenido en el rango de energía 0-1100 eV en un área de 600 μm en diámetro sobre una línea metálica en la muestra discutida en el texto. Las concentraciones atómicas individuales se listan en la Figura.

Ya que la microscopía óptica sufre de algunas desventajas, otros métodos de análisis tales como SEM pueden dar una idea más definitiva de las dimensiones y topografía de estas superficies. Los instrumentos modernos de análisis de superficies tales como XPS y AES se encuentran en un mismo tanque de alto vacío; por esta razón, es posible hacer observaciones con estas dos técnicas en una muestra contenida en esa cámara. La única diferencia es que debido a distribuciones espaciales de los componentes del instrumento, los ángulos de incidencia de las bandas de rayos-x y de electrones, usados como medios de excitación, no son los mismos. Sin embargo, las señales generadas son recibidas por el mismo sistema de análisis y detección.

La caracterización de superficies en ultra-alto-vacío (UHV) está avanzando bastante apresuradamente en estos momentos, y ahora, es posible también obtener mapas de distribuciones elementales en el área examinada. Por ejemplo, las Figuras 8a y 8b son fotografías actuales de mapas elementales obtenidos en áreas similares de la muestra que se discute. Los resultados obtenidos con AES contienen en el cuadrante superior izquierdo una imagen obtenida utilizando electrones del tipo secundario para observar el área

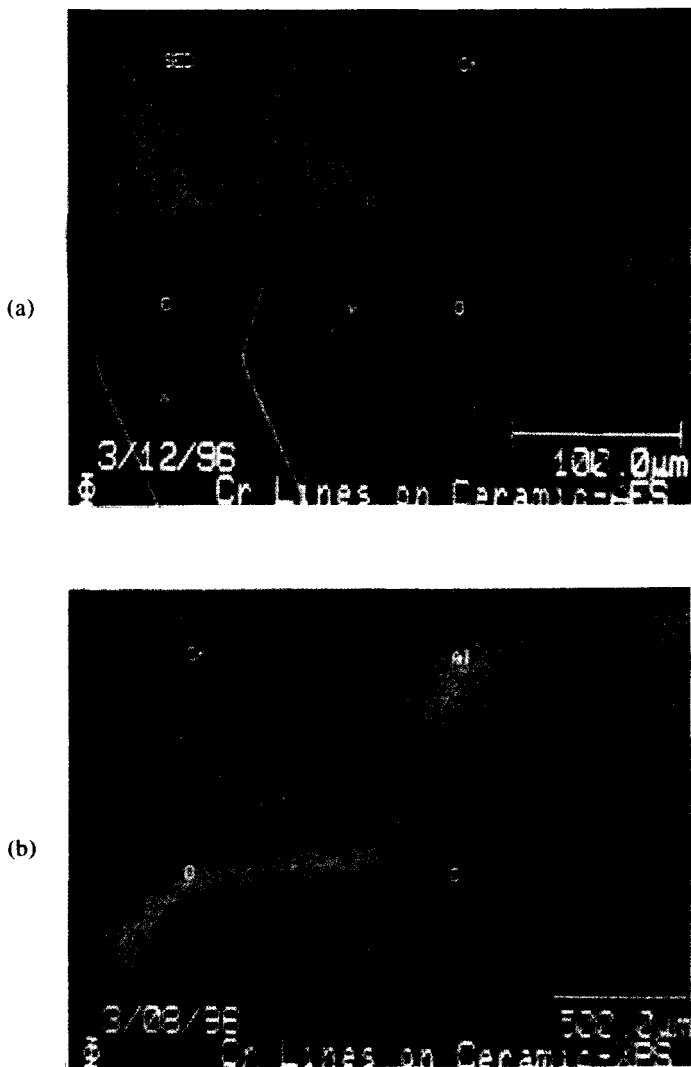


Figura 8. a) Mapa elemental del tipo AES obtenido con una columna de electrones sobre una muestra de un circuito eléctrico de pruebas. El cuadrante superior izquierdo contiene una imagen SEM obtenida en el mismo sistema; b) Mapa elemental del tipo XPS obtenido en un área similar. En este último caso, la distorsión de las imágenes es debida a la posición del detector con respecto a la superficie analizada.

analizada. Los otros cuadrantes contienen mapas elementales para Cr, C, y O. Estos mapas indican con la intensidad del color, esas regiones que son ricas en un elemento particular. En caso de los mapas de Cr y O, uno puede ver que las líneas metálicas están cubiertas con una capa fina de un óxido. En el caso de C, la distribución de este elemento es más o menos homogénea, aunque parece que las alturas de las líneas metálicas contienen una concentración más alta de este elemento. Esta situación puede ser ficticia y tal vez sea producida por los bordes definidos de las líneas metálicas y los electrones emitidos. En los mapas e imágenes de AES, la claridad de ellas se debe al hecho de que las bandas de electrones se pueden enfocar bastante bien. En contraste, los mapas obtenidos con rayos-x (ver Figura 8b) en un área cercana de la misma muestra parecen ser un poco más difusos. La distorsión de las imágenes en este caso es debida a la posición de la muestra en relación a la banda de rayos-x utilizada en la prueba. Aunque *a priori* pueda parecer de que imágenes AES sean superiores a las obtenidas con rayos-x, debe recordarse de que es imposible producir el fenómeno AES en muestras que son poco capaces de conducir cargas eléctricas. Por esta razón, mapas con XPS encuentran más utilización en casos que conciernen a aisladores y polímeros.

En nuestro ejemplo, la utilización de una banda bastante delgada de electrones permite obtener composiciones específicas en áreas muy pequeñas. Los espectros de AES que se muestran en la Figura 9 corresponden a los dos puntos incluidos en la imagen presentada con ellos. Esto quiere decir, que representan resultados en el metal (área 1) o en la capa entre dos líneas (área 2). El área 1 consiste de pequeñas porciones de carbono y concentraciones altas de cromo y oxígeno. El área 2, por otro lado, contiene aluminio, oxígeno, y trazas de carbono y cloro. Con esta información se puede concluir que el área 1 contiene líneas metálicas de cromo con áreas aislantes de óxido de aluminio, la base de una cerámica.

Ya que es posible aumentar la escala de magnificación con AES, cuando esto sucede, las superficies pueden parecer más heterogéneas. La Figura 10 contiene el borde y la altura de una de estas líneas metálicas. Es cuando se obtiene esta escala de vista que se pueden comenzar a detectar defectos más pequeños o materiales de apariencia diferente sobre estas superficies. Con resolución más alta, el espectro incluido en esta Figura nos da una indicación más clara de su composición. En este caso, el depósito demarcado como #1 es rico en carbono pero también contiene oxígeno, azufre y cloro. En estas condiciones, AES sufre desventajas porque no se pueden obtener más datos acerca de la naturaleza del depósito.

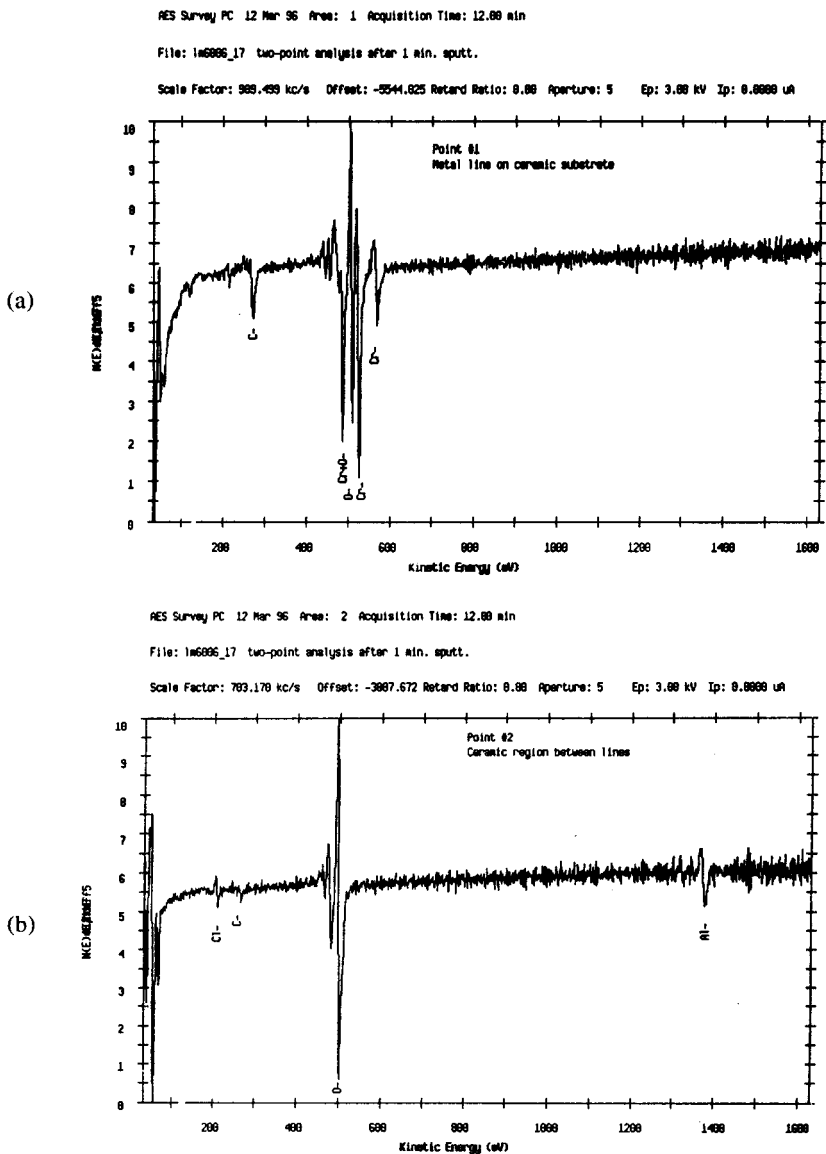
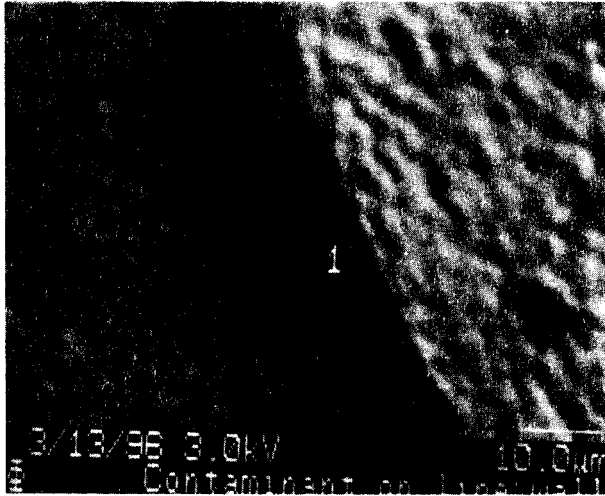


Figura 9. Espectros del tipo AES obtenidos en dos puntos de la misma estructura descrita en la Figura 8a. Identificación elemental en cada caso está incluida en cada diagrama.

(a)



RES Survey PC 13 Mar 96 Area: 1 Acquisition time: 21.33 min
File: In6096_20 point on side of line showing a contaminant
Scale Factor: 24.914 kc/s Offset: -127.069 Retard Ratio: 0.80 Aperture: 5 Ep: 3.00 kV Ip: 0.0000 uA

(b)

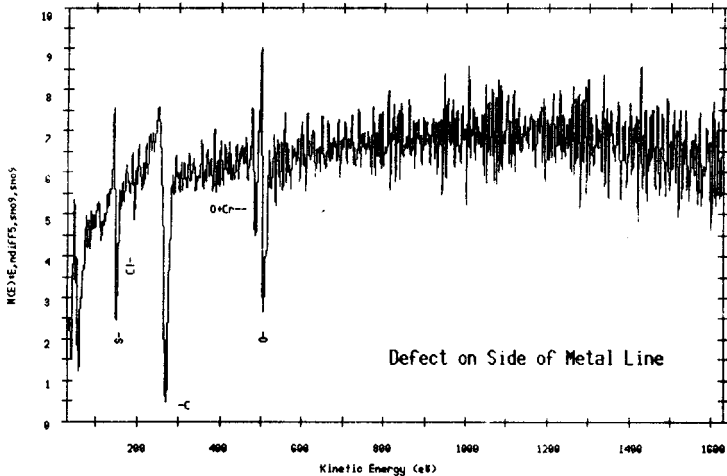


Figura 10. a) Imagen de electrones secundarios a alta magnificación obtenida en el borde de una línea metálica de la misma estructura presentada en la Figura 8; b) Espectro AES de un depósito sobre el borde de esta línea.

La ayuda de CLSM operando en un modo especial para producir fluorescencia molecular (MF) se demuestra en la fotografía identificada como Figura 11. En este caso, la excitación es a través de luz laser producida con una onda de luz de 488 nm y con detección de señales con una onda de luz mayor a 560 nm. Aunque la imagen que se muestra aquí fue tomada en una forma perpendicular a la línea de interés, depósitos que tienen grupos cromofóricos se han coloreado con verde. Con este resultado, se puede concluir que el material sobre el lado de la línea en observación posiblemente sea una capa extremadamente delgada de un material orgánico capaz de conducir cargas eléctricas. Ya que las líneas metálicas se forman inicialmente a través del uso de capas orgánicas que son sensitivas a la luz ultravioleta (UV) y que contienen grupos cromofóricos, es posible que residuos de esos materiales hayan sido la causa de estos depósitos. Con las dimensiones de estos contaminantes, el uso de microscopía FTIR es prácticamente imposible debido a que los depósitos tienen dimensiones de menos de 5 μm de ancho.

Estos resultados se pueden utilizar para formular una hipótesis del inicio de corto-circuitos entre líneas, migración metálica o puntos de iniciación para la corrosión de materiales.

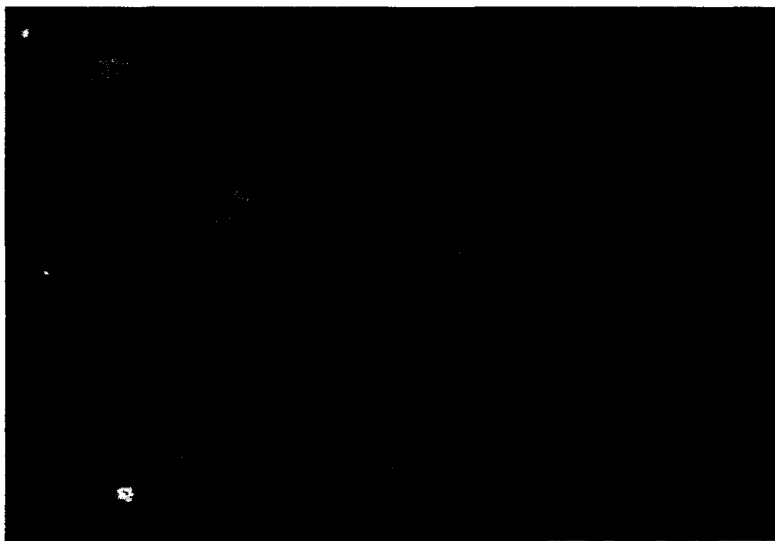


Figura 11. Imágenes superimpuestas de luz emitida (en rojo) y fluorescencia molecular (colores claros) obtenida por CLSM en la misma estructura discutida en la Figura 8.

Con estos comentarios, se puede concluir que, dependiendo del nivel de magnificación y de la selección de técnicas de alta resolución, las superficies parecerán ser muy heterogéneas. Este tipo de investigación parece ser necesario en casos que involucren procesos críticos que pueden afectar las propiedades resultantes de un diseño industrial.

c) Métodos Alternativos que Definen la Profundidad de Análisis

En las secciones anteriores, se han definido los requisitos para producir información específica sobre propiedades químicas o físicas de materiales. Igualmente, se han discutido las escalas de magnificación y los efectos resultantes que aparecen cuando se requiere la caracterización microscópica de superficies. Un tercer dilema concierne la producción de información que es relativa al espesor de una superficie. En las situaciones descritas en la última sección, la información obtenida se origina de solamente un espesor de 100 \AA ó menos. La determinación de la profundidad de las medidas de superficies puede involucrar dos regiones, digamos una de espesores menores que los que el análisis típico permite o aquella de casos que tienen un espesor mayor que los definidos hasta 100 \AA . Estas condiciones tal vez sean necesarias si se trata de obtener más información acerca de la adsorción de un compuesto químico o el arreglo molecular que se obtiene como una función de condiciones experimentales. En el extremo opuesto, la composición de una capa gruesa o la difusión de una capa de material dentro de otra puede ser un tópico de interés para definir un proceso fundamental o industrial. Medidas a estos dos niveles de profundidad se pueden hacer a través de métodos que no inducen la destrucción de una capa delgada o a través de la eliminación destructiva y en secuencia de capas más gruesas.

Los métodos que no alteran las capas superficiales son conocidos como métodos no destructivos. Los experimentos se hacen simplemente con un cambio del ángulo de interacción del chorro energético (rayos-x ó electrones) relativo a la superficie que se analiza. Cuando el ángulo de incidencia es máximo, la penetración más profunda se obtiene fácilmente. Una reducción en este ángulo decrece la penetración y solamente son analizadas capas finas con espesores definidos. La Figura 12 muestra las señales obtenidas en la región Cu 2p de cobre cuando una capa de polímero metalizado con cobre se analiza a varios ángulos. A ángulos reducidos, la superficie es rica en óxidos del tipo Cu_2O y en CuCO_3 . Las señales obtenidas a ángulos de 65° provienen de aproximadamente 50 \AA mientras que las de 30° provienen de capas aproximadamente a 25 \AA de profundidad. Cuando los ángulos más reducidos

ESCA Multiplex 6 Mar 96 Area: 1 Species: CuI Region: 3 Angle: 20 degrees Acquisition Time: 7.02 min
File: In6005_3 400 A Cu on 250 A Cr on PI.. tilting angle is 20 deg.
Scale Factor: 1.260 kc/s Offset: 18.992 kc/s Pass Energy: 58.780 eV Aperture: 4. Al 350 W

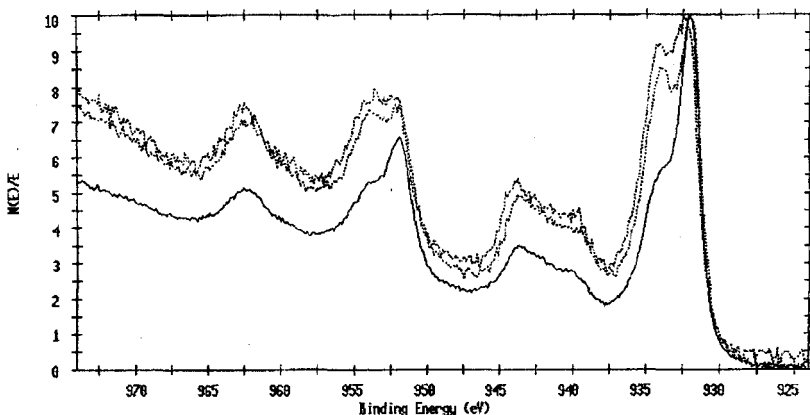


Figura 12. Espectros XPS de alta resolución de la región de orbitales $\text{Cu}2p_{1/2,3/2}$ obtenidos a varios ángulos de análisis: la línea sólida corresponde a 65° y las dos líneas punteadas corresponden a ángulos de 30° y 20° , respectivamente. Nótese que a los ángulos menores, las bandas que aparecen cerca de 935 y 955 eV aumentan en intensidad.

se han seleccionado en el análisis, las bandas en las regiones de energías de enlaces más altas que las líneas iniciales ganan intensidad. Estas señales ratifican la existencia de la capa de oxidación sobre la superficie del metal.

Perfiles destructivos se obtienen con ayuda de un aparato que se encuentra en la misma cámara de alto vacío. Este aparato produce iones que se usan como proyectiles dirigidos a la superficie que se va a analizar, la cual se encuentra a un potencial conocido. Este proceso induce la colisión de los iones de un gas noble (por ejemplo, argón) que son acelerados por la diferencia en potencial eléctrico existente y, a consecuencia de esto, las capas de átomos debajo de la superficie inicial aparecen y son objeto de análisis con XPS ó AES. Ya que es necesario conocer el régimen de erosión de estos iones sobre una superficie, es necesario calibrar el número de $\text{Å}/\text{minuto}$ que cada interacción produce. Una vez que se conoce esto, el espesor de una capa se puede determinar fácilmente. También, se pueden obtener las distribuciones de elementos y los perfiles de profundidad describen a qué punto una superficie de separación se encuentra o si ha ocurrido inter-penetración de un material dentro de otro.

La Figura 13 representa uno de estos perfiles destructivos obtenido en una capa de un polímero del tipo polimida que contiene una capa de cromo utilizada para asegurar la adherencia de una capa de cobre al polímero. Esta muestra es la misma que se utilizó en los perfiles obtenidos por variación angular de la muestra en el ejemplo anterior. En el perfil obtenido con iones Ar^+ a un potencial de 4 KeV, la erosión de cobre es aproximadamente de 50 Å/minuto. La superficie de la capa de cobre aparece a la izquierda del diagrama. La superficie de contacto entre la capa de cobre y cromo corresponde al cruce de las dos señales a aproximadamente 320 Å. La superficie de contacto entre la capa de cromo y el polímero se detecta aproximadamente a 800 Å por debajo de la superficie inicial. Ya que hay reacción de cromo y el polímero durante la deposición del metal, esta segunda entrefase parece ser más ancha. También, la capa de cromo parece estar oxidada ya que la señal de oxígeno es claramente visible en esta región. Más información acerca del desarrollo de estas regiones se puede obtener siguiendo las señales individuales presentadas en la Figura 14. Aquí se puede ver que los contaminantes superficiales se eliminan rápidamente y que la capa de cromo y el polímero parecen mezclarse a través de un buen espesor. Con estos re-

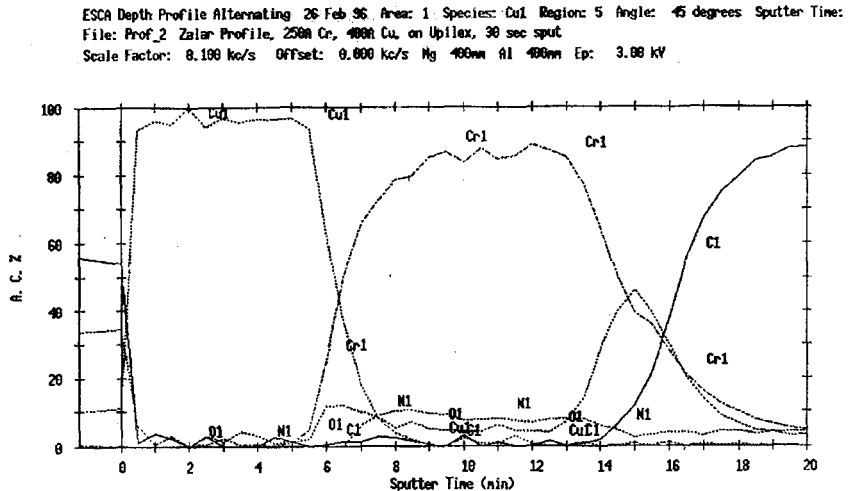


Figura 13. Perfil destructivo de superficies medido con XPS. La profundidad de análisis es proporcional al régimen de erosión (50 Å/minuto en cobre) de los iones Ar^+ utilizados en el experimento. La muestra en este experimento contiene una capa de cobre sobre una capa de cromo encima de una capa de polimida modificada con un plasma de O_2 .

sultados en mente, es fácil imaginar que se puedan obtener perfiles también en áreas de dimensiones reducidas, sin embargo, la reducción en dimensiones y la resolución necesaria en las señales de interés determinarán el tiempo necesario para producir razonables y verídicos resultados en el estudio de materiales.

ESCA PROFILE 2/26/96 START=1, END=42, NTH=1
FILE: Prof_2 Zalar Profile, 250A Cr, 400A Cu, on Upilex, 30 sec sput

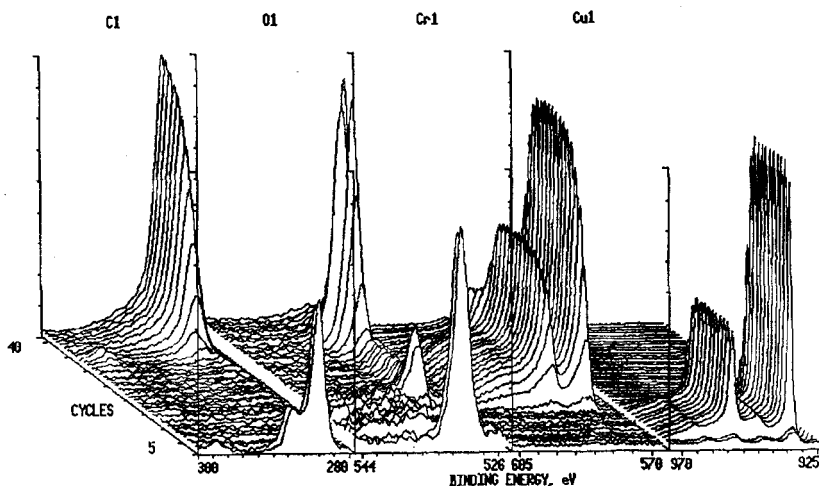


Figura 14. Vista en la forma *montage* de las señales fotoelectrónicas obtenidas durante el perfil destructivo de superficies mostrado en la Figura 13. Nótese que la superficie de la muestra aparece enfrente de las series de espectros.

SUMARIO

La importancia de los métodos para la micro-caracterización de superficies en la ciencia de materiales se ha discutido a través del uso de ejemplos capaces de demostrar las limitaciones, ventajas y desventajas de técnicas instrumentales apropiadas. En realidad, hay tres preguntas básicas que necesitan hacerse a comienzos de cualquier investigación científica. Estos pensamientos básicos incluyen:

- la necesidad de la identificación absoluta de las características físicas y químicas de un material;
- el detalle que se necesita generar en la identificación del material o de sus varias partes, y

- el nivel de distribución elemental y estructural sobre o dentro de un material.

Los casos presentados en esta discusión han servido para concluir que cuando se necesita este tipo de información al nivel micro-estructural, el uso simultáneo o gradual de varios métodos instrumentales es de rigor, especialmente en esos casos en los cuales se dispone de un solo espécimen.

AGRADECIMIENTOS

El autor de este artículo agradece la colaboración de D.C. VanHart, J.A. Zimmerman y J.J. Kaufman, colegas en su organización. También, a la gerencia de IBM Corporation, Microelectronics Division en Endicott, NY, USA, por permitir la publicación de este manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Aghazadeh, I-THERM '94 Presentation, Washington D.C., USA, May 4-7, 1994.
2. The National Electronics Manufacturing Framework Committee, Electronics Manufacturing Technology Roadmaps and Options for Government Action, Electronics Industries Association, Arlington, VA, USA, p. 55, December, 1994.
3. F.D. Egitto and L.J. Matienzo: "Plasma Modification of Polymer Surfaces for Adhesion Improvement", IBM J. Res. Dev. **38**, 423(1994).
4. F.D. Egitto, L.J. Matienzo, J. Spalik, and S.F. Fuerniss: "Removal of Poly(dimethylsiloxane) Contamination from Silicon Surfaces with UV/Ozone Treatment", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **385**, 245(1995).
5. L.J. Matienzo, J.A. Zimmerman, and F.D. Egitto: "Surface Modification of Fluoropolymers with VUV Irradiation", J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 2662(1994).
6. L.J. Matienzo and L.J. Jimarez: "Interfacial Adhesion of Fluoropolymer Composites to Commercial Copper Foils Subjected to Aqueous Photolithographic Processes", 45th Electronics & Components Technology Conference (CHMT-IEEE) Proc., p.707, Las Vegas, NV, USA, May 21-24, 1995.
7. L.J. Matienzo, F.Emmi, and R.W. Johnson: "Electron Spectroscopies", in **Principles of Electronic Packaging**, D.P. Seraphim, R. Lasky, and C.Y. Li, eds., chapter 14, McGraw-Hill, New York, USA, 1989.