

Obtención y evaluación de películas de materiales con aplicaciones electrónicas mediante pruebas aceleradas de corrosión

Diana Milena Marín¹, Maryory Astrid Gómez Botero²,
Rodolfo Mira³, Félix Echeverría⁴
Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia

Resumen

El objetivo de la investigación fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión de diferentes materiales utilizados en la electrónica. Se depositaron películas delgadas de Al, Cu, Ni y una bicapa Cu/Au sobre sustratos de mica, mediante evaporación física en fase vapor.

Los recubrimientos se sometieron a ensayos acelerados de corrosión en cámara climática, bajo atmósferas de NO_x y SO₂. Las películas se evaluaron conectadas en circuito y de forma individual. El tiempo total de exposición fue de 9 semanas. Se realizaron medidas de rugosidad y resistencia de los recubrimientos a las diferentes semanas de exposición y se estudiaron por microscopía óptica, STM, SEM y EDS. La bicapa Cu/Au presentó mayor estabilidad respecto al Cu en las pruebas aceleradas de corrosión. Mediante los análisis EDS se encontró la presencia de elementos precursores del proceso corrosivo.

Palabras claves: Corrosión, dispositivos electrónicos, PVD, STM, ensayos acelerados, SEM, EDS, rugosidad, resistencia eléctrica.

Abstract

The air of this study was to evaluate the corrosion behaviour of different materials employed in electronics.

Thin films of Al, Cu, Ni an bilayer of Cu/ Au were deposited by PVD on mica substrates.

The coatings were exposed at accelerated corrosion test in chamber, using atmospheres containing NO_x and SO₂. The films were tested both connected and as individual parts. The total exposure time was weeks.

Roughness and electrical resistance of the coatings across the exposure

Fecha de recepción: 26 de febrero de 2007
Fecha de aceptación: 20 de febrero de 2008

¹ Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. edmmc758@udea.edu.co

² Ph.D Universidad de Barcelona, Docente, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia. mgomez@udea.edu.co

³ Estudiante de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia. eromb704@udea.edu.co

⁴ Ph. D. en Corrosión, University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST). Coordinador Grupo de Corrosión y Protección. Docente, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia. fecheve@udea.edu.co

Dirección: Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria -SIU-, Grupo de Corrosión y Protección, Calle 62 No. 52-59, Torre 2, Laboratorio 330, Medellín (Colombia).

time and they were studied by optical microscopy, STM, SEM and EDS. The bilayer Cu/AU shows more stability compared with Cu according to the accelerated corrosion test. EDS analysis identified the presence of the corrosive aggressive species.

Key words: Corrosion, electronic devices, PVD, STM, accelerated tests, SEM, EDS, roughness, electrical resistance.

1. INTRODUCCIÓN

Cada día crece la demanda de los materiales en el campo de la electrónica, tal como lo confirman los datos encontrados en la literatura. Se estima que en el año 1989 existían cerca de 21 millones de PCs en el mundo, aproximadamente 9 millones en Estados Unidos. Para el año 1998, este valor aumentó a 93 millones en el mundo, de los cuales 36 millones se ubicaban en Estados Unidos; en 1990, al menos el 15 % de los hogares estadounidenses contaban con PCs y en 1999 esta cifra aumentó al 50 % [1].

Los componentes electrónicos están expuestos a un amplio rango de ambientes interiores y exteriores, y sus materiales constitutivos pueden experimentar condiciones de degradación que pueden inducir una falla prematura de dichos dispositivos. Las cifras son reveladoras y para el año 2002 se atribuían costos por reparación o reemplazo de equipos en la industria electrónica por un valor alrededor de 332 millones de dólares, esto sin contar los sectores como las telecomunicaciones y la industria eléctrica [2].

Dentro de los materiales más empleados en la manufactura de componentes y equipos electro-electrónicos se tiene cobre (Cu), aluminio (Al), níquel (Ni), plata (Ag), oro (Au), estaño (Sn), aceros inoxidable, etc.; la selección de uno u otro material depende principalmente de las propiedades eléctricas deseadas [3].

Los problemas de corrosión en sistemas electrónicos son más críticos que los que los que se registran para los mismos materiales en otras aplicaciones, debido a la miniaturización de los componentes [4]. Lo anterior conlleva a una mayor sensibilidad al ataque corrosivo, ya que las pérdidas de material que en otras aplicaciones son despreciables pueden conducir no sólo al mal funcionamiento sino también ser causantes de falla en estos sistemas electrónicos [3, 5]. Otro aspecto que se debe considerar es la presencia de una señal de voltaje cuando el elemento se encuentra en servicio, lo cual puede servir como promotor y/o acelerador de ataque químico [6]. Las principales especies contaminantes a las cuales se encuentran expuestos los componentes electrónicos son dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) [1,

5, 6], así como material particulado [5]. El objetivo del presente trabajo fue obtener películas de materiales utilizados para aplicaciones electrónicas y evaluar su comportamiento en ensayos acelerados de corrosión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El depósito de las películas fue realizado mediante evaporación física en fase vapor (PVD), en un equipo JEOL JEE4B, bajo una presión de 0.005 Pa, aplicando una corriente de 30 A. Se depositaron monocapas de Cu, Al, Ni y bicapas de Cu/Au (sobre el sustrato de mica se depositó Cu y sobre la capa de Cu se depositó la película de Au). En la industria este tipo de recubrimientos se hacen con el fin de mejorar el comportamiento a la corrosión del cobre [7]. Para hallar un sustrato que proporcionara buena adherencia y fuera inerte químicamente con los recubrimientos y bajo las condiciones de las pruebas de corrosión acelerada, se evaluaron materiales como el vidrio y la mica.

En ensayos previos se obtuvo una mejor adhesión de las películas depositadas sobre sustratos de mica, por lo que se utilizaron láminas de este material de 37x25 mm como sustratos. Previo al depósito, los sustratos fueron limpiados con etanol mediante ultrasonido. Las micas en general son silicatos y la empleada en este trabajo pertenece a la familia de las aluminicas, conocida con el nombre de moscovita que tiene fórmula química $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$.

Cuando se inició el proceso de elaboración de las películas, las pérdidas de material evaporado se estimaron alrededor del 80 % y sólo el 20 % se depositaba sobre los sustratos, debido a la gran distancia entre los sustratos y el blanco y la mala distribución de los sustratos.

Para mejorar el rendimiento del depósito, se diseñó un soporte de acero con forma de octaedro que permitiera rodear el blanco con sustratos equidistantes, para evitar que unos quedaran más favorecidos que otros respecto a la trayectoria radial que sigue el material evaporado. Con este soporte se pasó de obtener entre 2 a 3 placas por evaporación a obtener 14 placas, con lo cual se logró disminuir así las pérdidas de material evaporado.

Una vez obtenidas las películas, se realizaron minuciosas observaciones de ellas en los microscopios óptico (Nikon eclipse E200) y de efecto túnel STM (Burleigh Metris 1000). La rugosidad de las películas fue medida mediante un rugosímetro Mitutoyo SJ-201 y la resistencia se midió con un voltímetro FLUKE 77 III.

Posteriormente, las muestras fueron expuestas en una cámara climática DIES 225, con una atmósfera controlada bajo las siguientes condiciones: HR del 70 %, temperatura de 20 °C, NO_x 150 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ y SO_2 200 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Con el fin de simular condiciones de trabajo de estos materiales se diseñaron cuatro circuitos independientes de cada material, y cada circuito contenía 10 placas conectadas en serie, sobre las cuales se hizo pasar una corriente continua de 10 A para el Cu, 7.14 A para el Au, 2.5 A para el Al y 0.48 A para el Ni, provista por una batería de 5 V; además, un número igual de placas se expusieron de forma individual sin aplicación de corriente.

El tiempo total de exposición fue de 9 semanas; durante cada semana se retiraron probetas de cada material evaluadas tanto en circuito como de forma individual, con el fin de estudiar la evolución de las películas con el tiempo de exposición. Una vez terminado el período de exposición, los recubrimientos se estudiaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM); adicionalmente, se estudió la composición elemental de las películas y productos remanentes después de las pruebas aceleradas por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra el aspecto de las películas una vez retiradas de la cámara de depósito. En todas las películas obtenidas se observó la presencia de "pin-holes", es decir, pequeños puntos o huecos en los que quedó el sustrato desnudo.

En las imágenes de la Figura 1 estos defectos se aprecian como puntos negros, como está señalado en la Figura 1a. La presencia de este tipo de defectos puede ser debido a factores intrínsecos del proceso de depósito, así como la baja energía con la que los átomos de vapor llegan al sustrato y la mínima reactividad del mismo.

Además en las Figuras 1b, 1c y 1d se aprecian rayas propias del estado superficial de la mica; las películas copian los defectos superficiales del sustrato como es sugerido por otros autores [8].

Adicionalmente, se debe tener en cuenta que la mica utilizada presenta una textura de laminillas compacta que tienen gran flexibilidad, lo que facilita su deterioro mecánico durante la manipulación, así como quiebres y desprendimiento de las mismas.

Los recubrimientos de aluminio aparentemente presentan mayor densidad de estos defectos desnudos que el resto de los recubrimientos, como se puede observar en la Figura 1, mientras la película de cobre es la que presentó menor cantidad (Figura 1c).

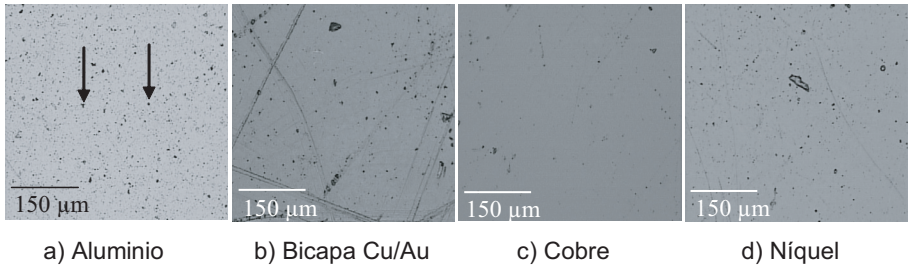
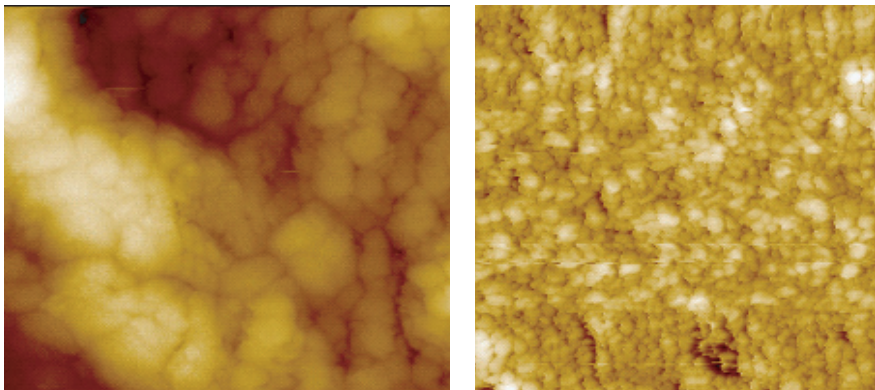


Figura 1. Imágenes de microscopía óptica de las películas una vez fueron retiradas de la cámara de depósito

Las películas también fueron estudiadas mediante microscopio de efecto túnel, para conocer su morfología antes de someterlas a las pruebas aceleradas de corrosión. La morfología muestra clara diferencia entre la película de Cu y la película de Au depositada sobre la capa intermedia de Cu. En la Figura 2a la estructura atómica que se observa corresponde a la película de cobre depositada directamente sobre el sustrato de mica, y en la Figura 2b se observa la estructura atómica de la película de Au depositada sobre la capa intermedia de Cu. Las imágenes de la Figura 2 revelan una estructura mucho más fina en la superficie de la bicapa Cu/Au que en la superficie de la monocapa de Cu depositada directamente sobre mica.



a) Película de Cobre b) Bicapa Cu/Au

Figura 2. Imágenes de microscopía de efecto túnel de películas obtenidas por depósito en fase vapor (PVD)

La Figura 3 presenta los valores de rugosidad medidos durante cada semana después de retirar las películas de las pruebas aceleradas en cámara climática. Los valores de rugosidad medidos antes de realizar las pruebas están representados con la línea discontinua paralela al eje de tiempo para utilizarlos como referencia.

El aluminio es el material que presentó la mayor rugosidad (0.16 mm) antes de realizar las pruebas aceleradas de corrosión, como se puede apreciar en la Figura 3a. Esto puede ser debido a su alta reactividad con el oxígeno de la atmósfera, lo que facilita la formación de óxido de aluminio en la superficie de la película, posiblemente aumentando el valor de la rugosidad. En la mayor parte de las pruebas aceleradas de corrosión las películas de Cu y Ni (Figuras 3b y 3c) presentaron valores de rugosidad más bajos que los valores mostrados por las películas de Al, aun cuando para estas últimas muestras se observa una tendencia hacia menores valores de rugosidad a medida que avanza el tiempo de exposición.

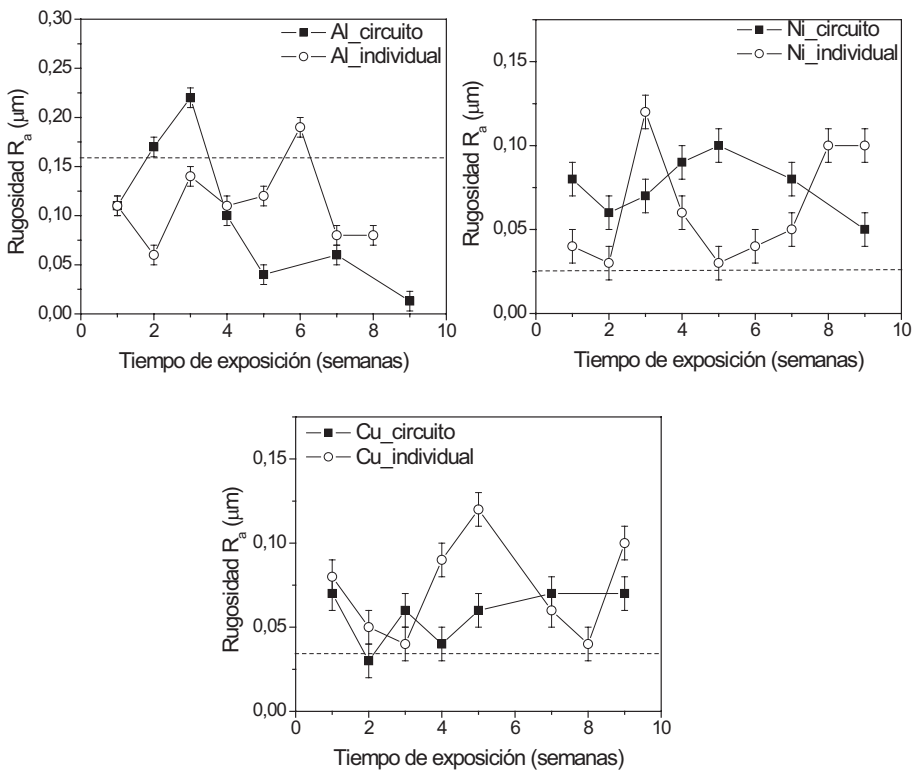


Figura 3. Medidas de la rugosidad de las películas a diferentes semanas de exposición

Tanto las películas de Ni como las de Cu presentaron mayores valores de rugosidad durante las pruebas aceleradas que los valores que revelaron antes de someter las películas a la cámara climática; esto puede ser debido a la formación de productos sobre la película, los cuales aumentan la rugosidad. Para las películas de cada material evaluado no se observa una clara diferencia entre las películas evaluadas en circuito y las películas evaluadas de forma individual.

El comportamiento de la resistencia de las películas con el tiempo de exposición se registra en la Figura 4. Los valores de resistencia medidos a las películas antes de someterlas a las pruebas aceleradas de laboratorio están representados por la línea discontinua, con el fin de utilizarlos como referencia.

Como era de esperarse, el Cu mostró los valores más bajos de resistencia de todos los materiales evaluados, seguido del Al y del Ni, el cual presentó los valores más altos de resistencia. Esta relación se conservó de forma regular antes y después de las pruebas de laboratorio.

La variación de los valores de resistencia de la película de Al presentó un comportamiento paralelo entre las películas evaluadas en circuito y las películas evaluadas de forma individual a lo largo del período de exposición (Figura 4a). El Ni también mostró un comportamiento bastante similar entre las películas evaluadas en circuito y las películas evaluadas de forma individual, excepto en la semana 4 (Figura 4b).

Las películas de Cu evaluadas en circuito, a partir de la tercera semana de exposición, revelaron valores de resistencia levemente superiores a los valores encontrados en las películas de Cu evaluadas de forma individual (Figura 4c).

Es importante observar que la variación de los valores de resistencia cambia con el estado de las películas como resultado de su interacción con el medio de prueba, es decir, es una medida en la que no sólo influye el estado superficial de la película sino también todo su volumen.

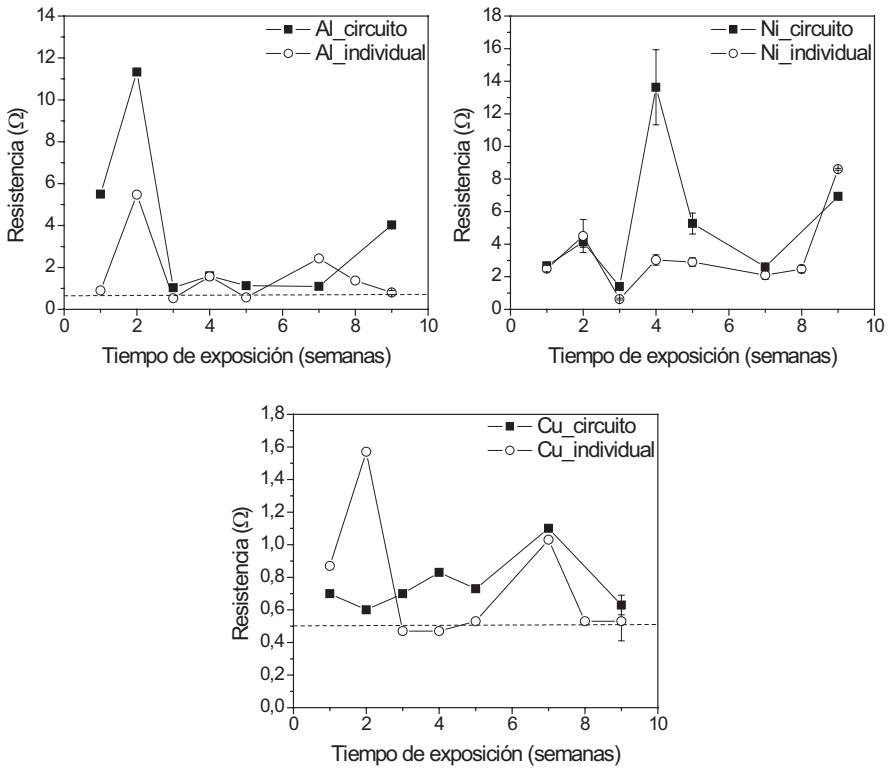
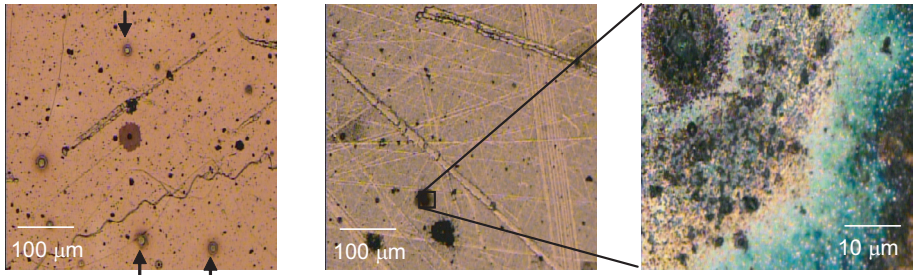


Figura 4. Resistencia de las películas como una función del tiempo de exposición en los ensayos acelerados de laboratorio

Las observaciones con microscopio óptico mostraron el inicio del deterioro de las películas de Cu a partir de la primera semana de exposición (Figura 5a).

En esta Figura se observan puntos verdosos (indicados por las flechas), debido a la corrosión localizada de la película. En la tercera semana de exposición, se aprecia un aumento en la cantidad de productos formados alrededor de los puntos de corrosión localizada (Figura 5b).

Al observar estos productos con mayor detalle se aprecian productos color verde alrededor de productos oscuros (Figura 5c).



a) Cu en circuito, 1 semana.

b) Cu en circuito, 3 semanas.

c) Cu en circuito, 3 semanas.

Figura 5. Imágenes de microscopía óptica de películas de cobre obtenidas a diferentes períodos de exposición en cámara climática

La Figura 6 muestra el espectro EDS obtenido sobre la muestra de Cu evaluada en circuito; el espectro fue obtenido después de nueve semanas de exposición, el análisis revela la presencia de Cl y S como elementos contaminantes, la presencia de K y Si presentes en el sustrato y O que puede provenir del sustrato así como de productos formados sobre la película. Rodríguez L. [9], determinó con DRX productos de corrosión de similar apariencia a condiciones de ensayo de 50% HR y $800\mu\text{mg.m}^{-3}\text{NO}_2$ + $800\mu\text{mg.m}^{-3}\text{SO}_2$ y encontró compuestos de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ en mayor proporción, seguido de la presencia de $\text{Cu}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}$.

La presencia de Cl en las películas se debe a que cada semana las muestras estuvieron en contacto con una atmósfera contaminada con esta especie durante un intervalo corto de tiempo.

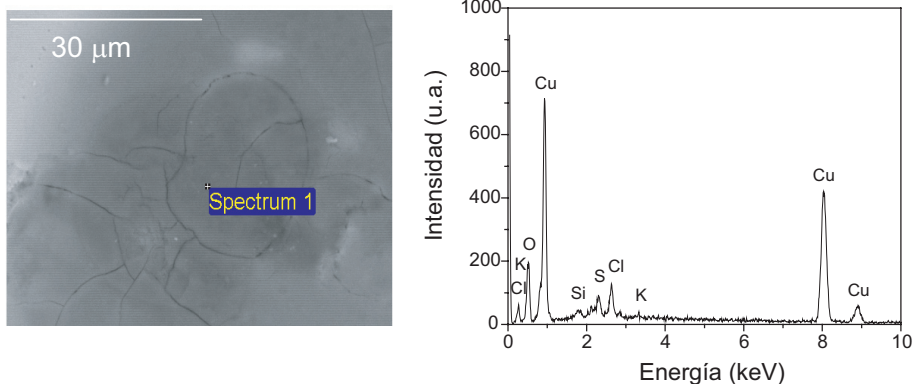


Figura 6. Imagen SEM y espectro EDS de una película de Cu evaluada en circuito, después de 9 semanas de exposición en cámara climática

En las películas de aluminio se observó una disminución en el brillo a partir de la primera semana y se mantuvo constante hasta la tercera semana; los análisis de EDS en la cuarta semana revelaron la presencia de Cl y S como elementos contaminantes, y en la novena semana sólo se detectó Cl (Figura 7).

En la Figura 7 se observa el aspecto superficial de la película después de 9 semanas de prueba, y se evidencia el cuarteado en la superficie. Este tipo de agrietamiento de la superficie se asocia a la hidratación de la alúmina, más conocida como bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfa o $\square\text{-Al}(\text{OH})_x\cdot\text{H}_2\text{O}$ [10]. La hidratación de la alúmina hace que se cuartece la capa protectora de alúmina, los productos de corrosión generalmente encontrados en estas condiciones son el cloruro de aluminio $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sulfatos básicos $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_2$ y sulfuro de aluminio Al_2S_3 [10, 11].

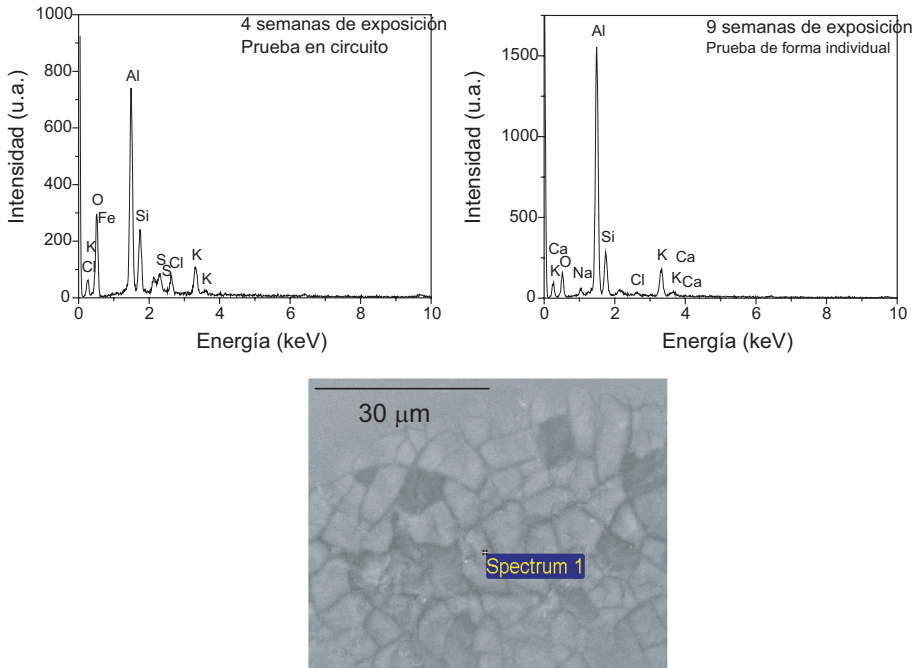


Figura 7. Espectros EDS de películas de Al obtenidos después de su exposición en cámara climática y una imagen SEM obtenida a la novena semana de exposición

En los recubrimientos de Ni hasta la octava semana no se encontraron elementos contaminantes; en este período sólo se observó pérdida de brillo de las películas. Los espectros EDS obtenidos a partir de las películas

expuestas durante 9 semanas revelaron la presencia de Cl y S como elementos contaminantes, además de la señal de Ni proveniente de la película y de otros elementos presentes en el sustrato como se puede apreciar en la Figura 8a.

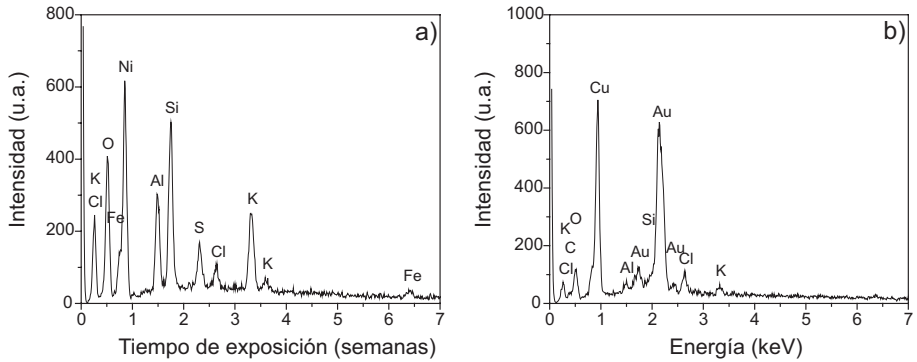
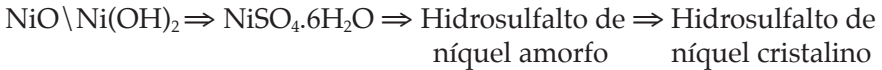


Figura 8. Espectros EDS de películas de a) Ni expuesta en circuito durante 9 semanas y b) Cu/Au expuesta en circuito durante 4 semanas

De acuerdo con la literatura, cuando el Ni está en atmósferas que contienen SO_2 y NO_x , se pueden formar productos de corrosión como $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la evolución de este compuesto se da de la siguiente forma [12]:



Posiblemente la formación del óxido de níquel se dio en semanas anteriores a la novena; los análisis EDS identifican la presencia significativa de oxígeno a partir de la cuarta semana, pero sólo en la novena semana fue posible detectar la incorporación de S en el producto formado.

La bicapa Cu/Au mostró una alta estabilidad; las minuciosas observaciones realizadas al microscopio óptico no revelaron cambios significativos en la superficie. A la cuarta semana de exposición se detectó la presencia de Cl mediante EDS (Figura 8b) y a la novena semana de exposición se encontró azufre. En la literatura se encuentran reportes que hacen referencia a la alta estabilidad del Au en ambientes agresivos, la oxidación de este material usualmente se da por el metal que tiene aleado [14,15], es decir, la oxidación de la plata para aleaciones Au-Ag y la oxidación del cobre en aleaciones Au-Cu.

4. CONCLUSIONES

La bicapa de Cu/ Au reveló una morfología mucho más fina que la monocapa de Cu, así como mayor estabilidad en las pruebas de cámara climática. No se observó una clara influencia de las condiciones de exposición en circuito y de forma individual sobre los valores de rugosidad y de resistencia de las películas a lo largo de las pruebas.

Las películas de Cu evaluadas en circuito revelaron valores de resistencia levemente superiores a los valores encontrados en estas películas evaluadas de forma individual a partir de la tercera semana de ensayo, lo que indica un mayor deterioro de las películas evaluadas en circuito que las películas evaluadas de forma individual en este material. Los análisis EDS revelaron la presencia de S y Cl en los depósitos de Al y Cu desde la cuarta semana de exposición, mientras que en las películas de Ni sólo se encontraron estos contaminantes a la novena semana. Las bicapas de Cu/ Au mostraron la presencia de Cl a partir de la cuarta semana y el S se detectó en la novena semana.

Agradecimientos

Los autores agradecen al ingeniero Juan Felipe Santa, por las medidas de SEM y EDS, y al ingeniero Fabio Alexander Suárez, por las medidas de rugosidad. Ambos son miembros del Grupo de Tribología de Superficies de la Universidad Nacional-Sede Medellín.

5. REFERENCIAS

- [1] R.J. SAMUELSON, "The PC Boom-and Bust?", New York, *Newsweek*, April 1999, p. 52.
- [2] G.H. KOCH, M.P.H. BRONGERS, N.G. THOMPSON, Y.P. VIRMANI and J.H. PAYER. *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*, FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, Washington, D.C., March 2002.
- [3] R. BOBOIAN, "Corrosion test and standards: Application and interpretation", ASTM, 1995, p. 637.
- [4] M.A. GÓMEZ. F. ECHEVERRÍA y J.J. ESCOBAR, "Estudios de corrosión en dispositivos electrónicos", VI Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Santa Fe de Bogotá, 31 de octubre, 1 y 2 de noviembre de 2001.
- [5] R.B. COMIZZOLI and J. D. SINCLAIR, *Proceedings 14th Internacional Corrosion Congress*, 2, 1999, paper 145.0
- [6] P.G SLADE, "Hybrids and manufacturing technology", *IEEE Transaction on Components*, vol 9 (1), 1986, p. 3.

- [7] EISUKE TAKANO and KUNIO MANO, "The failure mode and lifetime of static contacts" *IEEE Transactions on Parts*, vol 4 N° 2, 1968.
- [8] S.M. LEE and J. KRIM. "Scanning tunnelling microscopy characterization of the surface morphology of copper films grown on mica and quartz", *Thin solid films*, 489, 2005
- [9] L. RODRÍGUEZ. *Estudio del efecto del NO2 en la corrosión atmosférica del cobre*, tesis Doctoral, Madrid 1997, pg 192-137,146-151
- [10] E. ALMEIDA, F. CARO, F. FRAGATA, F. HERRERA, O. TRONCONIS DE RINCÓN, J. SIMAN-CAS, J. CASTAÑO. *Corrosión y Protección de metales en las atmósferas de iberoamérica*, CITED, España, 1998, pg 422-428,596
- [11] R. VERA, D. DELGADO, ROSALES. "Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: part 1. aluminium and AA6201 alloy". *Corrosion Science*, vol 48, 2006
- [12] C. LEYGRAF, T. GRAEDEL, *Atmospheric Corrosion*. Wiley Interscience, New Jersey, p 102, 2000, p. 80,102
- [13] C.T. DERVOS, P. and VASSILIOU, *Proceedings 14th International Corrosion Congress*, 2, 1999, paper 165.1
- [14] K.E. MAYERHOFER, K. PIPLITS, R. TRAUM, M. GRIESSER, H. HUTTER, "Investigations of corrosion phenomena on gold coins with SIMS", *Applied Surface Science*, 252, 2005
- [15] C. ZHONG, G. NING, Investigation on gold corrosion by in situ quartz crystal microbalance and atomic force microscopy in self-assembled processes of alkanethiol monolayers, *Materials Letters*, 59, 2005
- [16] W.H. ABBOTT; "Hybrids and Packaging", *IEEE Transactions on Parts*, PHP-10 (1), 1974, p24.