

4. Estudi termomecànic de capes primes metàl·liques per aplicacions en microsensors de gas

La millora de les prestacions dels sensors micromecanitzats es pot aconseguir reduint el voltatge d'alimentació a través de la disminució de la resistència elèctrica. Ara bé, la utilització de microresistències amb resistivitats més baixes implica el canvi del material a emprar, passant del polisilici a un metall, ja sigui aquest, totalment compatible amb els processos CMOS (Alumini) o complementari (Pt-Ti, Ni-Ti, etc.). La reducció de la resistivitat redueix considerablement el voltatge de treball del sensor, però pot introduir problemes mecànics i de fatiga tèrmica deguts al comportament elasto-plàstic dels metalls, sobretot en aplicacions que requereixin altes temperatures.

La primera part d'aquest capítol fa una revisió de les tècniques de caracterització termomecànica de capes primes metàl·liques posant especial èmfasi en l'obtenció de models elasto-plàstics a partir de les corbes estris-temperatura.

Des del punt de vista elèctric i tecnològic el millor candidat a formar part dels sensors ja sigui per constituir la microresistència i/o els elèctrodes és l'alumini pel fet de que es compatible totalment amb el procés de fabricació CMOS dels substrats micromecanitzats. Es per això que juntament amb el Coure, aquest és el metall en capa fina més analitzat i caracteritzat al llarg de tota la literatura.

En general és un material menys rígid que el polisilici, més dúctil, presenta un límit elàstic bastant baix i a moderades i altes temperatures té un comportament plàstic i visco-plàstic (*creep*) molt acusat [Flin87]. Aquest comportament plàstic combinat amb règims de treball cíclics introdueix efectes de fatiga en el metall que influeix negativament en l'operativitat i fiabilitat del sensor reduint la seva vida útil [Puig03c].

El comportament elasto-plàstic de l'alumini, i les seves implicacions en el comportament a fatiga del sensor, seran objecte d'estudi en el segon punt d'aquest capítol.

Les alternatives a l'alumini passen per la utilització de metalls en capa prima que siguin més elàstics i tecnològicament compatibles amb els processos CMOS. D'aquests podem destacar el Platí i l'Or que s'utilitzen en la majoria de sensors de gas micromecanitzats comercials. Altres metalls poden ser el Níquel o bé el Coure. En la última part d'aquest capítol es presentaran els resultats de la caracterització termomecànica del Pt-Ti, posant especial èmfasi en la seva utilització com a metalització per a sensors de gas.

4.1 Tècniques per a la caracterització termomecànica de capes primes metàl·liques

Tan el comportament mecànic global com el coneixement de la vida a fatiga dels sensors micromecanitzats ha d'anar precedit d'un treball o coneixement sobre el comportament elasto-plàstic de les metalitzacions durant el règim de temperatures de treball.

Existeixen dos mètodes generals de caracterització termomecànica de capes primes metàl·liques [Nix01]:

Capes primes damunt substrats:

La capa metàl·lica passivada o sense passivar es diposita damunt d'un substrat gruixut (Silici, Alúmina). Hi ha tres mètodes bàsics de caracterització per aquest tipus de mostres que són la mesura de la curvatura de la mostra [Doer86, Flin87, Gard88, Thou96, Hodg97, Shen98], la utilització de difracció de raigs X [Vinci95, Bran96, Kusa96, Bake01] i tècniques de nanoindentació [Doer86, Nix97, Mart00, Saha01].

Capes primes micromecanitzades:

Un cop dipositada la capa prima metàl·lica sobre Silici, es fa un atac anisotrópic per la part posterior de manera que el material a testejar queda en part lliure. Aplicant diferències de pressió [Vlas92, Nix89] o una força directament a través de la punta d'un microscopi de forces atòmiques (AFM) [Serr98, Serr99] i mesurant el desplaçament de la capa a caracteritzar es possible determinar les propietats elàstiques així com certa informació sobre les propietats plàstiques del material. Altres tècniques basades en fenòmens de ressonància de microponts o microbigues permeten també l'obtenció de les propietats dels materials CMOS [Ye96]

4.1.1 Tècniques per a la caracterització de capes primes metàl·liques al damunt de substrats

Les tècniques utilitzades per l'estudi del comportament elasto-plàstic de metalls en capa prima damunt substrats són:

4.1.1.1 Nanoindentació

Els assaigs d'indentació consisteixen en prémer una punta (indentador) contra la superfície de la capa a mesurar fins a assolir un valor determinat de força normal aplicada i, tot seguit, enretirar l'indentador de la mostra fins a deixar a zero la força aplicada [Nix89,Mart00]. A les corbes que representen la penetració de l'indentador en funció de la càrrega aplicada se les anomena corbes de càrrega-descàrrega o corbes d'indentació. La Figura 4.1 mostra una corba típica d'indentació. Normalment la forma de l'indentador és suficientment tancada com per provocar deformacions elàstiques i plàstiques en la capa. La resposta de deformació al descarregar és al principi elàstica. El pendent inicial de la corba de descarrega s'anomena rigidesa del contacte mostra-indentador S (*stiffness*). La duresa de la capa es pot obtenir en qualsevol punt de la corba de càrrega dividint la càrrega instantània P per l'àrea de contacte A_c , es a dir $H = P/A_c$. L'àrea de contacte es pot determinar a través del desplaçament vertical de l'indentador i el coneixement de la forma d'aquest. El mòdul de Young de la capa es pot determinar a través de la rigidesa S utilitzant l'expressió:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_m^2}{E_m}$$

on E_r és el mòdul de contacte reduït que considera les constants elàstiques del indentador (i) i de la mostra (m).

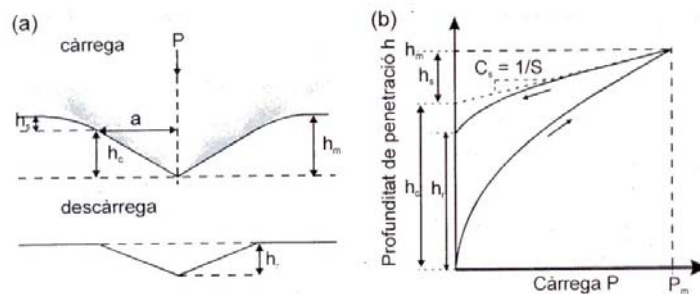


Figura 4.1: (a) Esquema del procés de càrrega-descarrega d'indentació (b) Corba d'indentació amb la definició de les diferents quantitats involucrades en el càlcul de la duresa i el mòdul elàstic [Mart00].

Mitjançant aquesta tècnica també es pot obtenir informació del comportament plàstic de la capa prima metàl·lica. Així, es pot obtenir un valor aproximat del límit elàstic del metall coneixent el valor de la duresa H i utilitzant la relació $\sigma_y = H/3$ [Tabo96].

Les tècniques de nanoindentació aporten informació molt útil sobre les característiques mecàniques de capes primes sobre substrats, ara bé, la informació que s'obté és sempre a temperatura ambient. No hi ha gaires equips que permetin realitzar mesures a moderades o altes temperatures ja que apareixen problemes d'expansió tèrmica complexes que fan molt difícil obtenir precisions nanomètriques en el desplaçament del indentador. Es per això que per a la caracterització del comportament termomecànic de capes metàl·liques primes cal emprar altres tècniques.

4.1.1.2 Mesura de la curvatura de la mostra durant ciclats tèrmics

Canvis de temperatura en l'estructura capa-substrat produeixen canvis de volum en les capes. El canvi de volum no és el mateix pels dos materials, la longitud de la capa que correspondria al seu canvi de volum no coincideix amb la longitud del substrat, per tant la capa s'ha d'amoïllar a la longitud del substrat la qual cosa fa que es deformi per tal d'adaptar-se a les dimensions imposades pel substrat.

Ara bé, la capa deformada sovint no compleix la condició de mínima energia, per tant l'energia del sistema es minimitza quan l'estructura total es doblega, de manera que les deformacions en la capa es redueixen. Aquesta deformació elàstica produeix uns esforços que es poden avaluar segons la llei de Hooke:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = M\varepsilon_{term} \\ \varepsilon_{term} &= \int_{T_0}^{T_1} (\alpha_{capa} - \alpha_{sub}) dT\end{aligned}\quad (4.2)$$

on M és el mòdul biaxial elàstic de la capa, α_{sub} i α_{capa} són els coeficients d'expansió tèrmica del substrat i la capa respectivament.

Si considerem el cas d'una capa isòtropa el mòdul biaxial ve donat per:

$$M = \frac{E}{1-\nu}\quad (4.3)$$

Les forces exercides en el substrat per part de la capa fan que aquest es deformi elàsticament i es doblegui. Que es doblegui més o menys depèn del gruix de la capa i del mòdul biaxial del substrat. En el cas d'un material elàstic i isòtrop, es pot obtenir el radi de curvatura com mitjançant la relació:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{M_{sub}} \frac{6\sigma_{capa} h_{capa}}{h_{sub}^2} \quad (4.4)$$

obtinguda per Stoney el 1909, on M_s és el mòdul biaxial del substrat, σ_{capa} és l'esforç biaxial que s'obté en la capa i h_{sub} i h_{capa} són els gruixos del substrat i la capa respectivament.

Aquesta expressió és pot invertir obtenint-se així els esforços en la capa en funció del radi de curvatura. La Figura 4.2 mostra la curvatura d'una mostra de Ni de 680nm de gruix dipositada al damunt d'un substrat de silici mesurada mitjançant microscopia confocal [Puig02c].

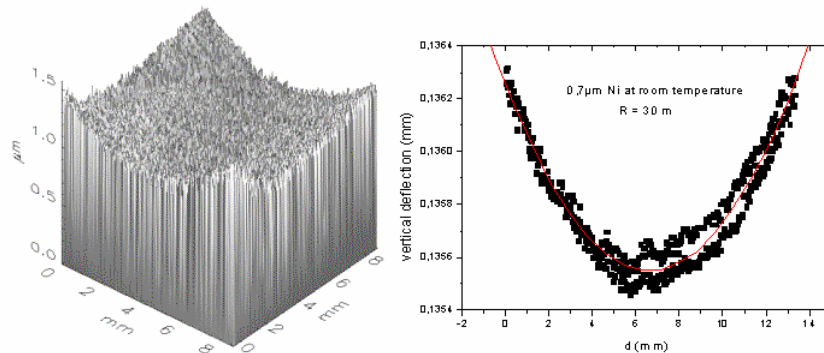


Figura 4.2: Càlcul del estrés residual d'una capa prima de Ni (680nm) a través de la mesura del radi de curvatura de la mostra [Puig02c]

S'ha de remarcar que la flexió elàstica obtinguda en l'expressió anterior no depèn de les propietats mecàniques de la capa, això és fruit de l'aproximació de capa prima que s'ha fet i que aproximadament deixa de tenir validesa quan el gruix de la capa està per sobre de 1/20 del gruix del substrat.

Degut a que la majoria de metalls tenen coeficients d'expansió tèrmica majors que no pas el silici o els altres materials usualment emprats com a substrats, es pot canviar la tensió

biaxial en la capa variant la temperatura. Aquesta és la base d'una tècnica sovint molt emprada per a la caracterització del comportament elàstic i plàstic de capes primes metàl·liques [Flin87,Thou96,Berg98,Shen98,Huan01,Leun01,Nix01].

Bàsicament s'analitza l'evolució de l'estrès en la capa en funció de la temperatura per un o més cicles a través de les corresponents corbes estrès-temperatura.

4.1.1.3 Difracció de raigs X

Es poden obtenir resultats i informació semblant mesurant la tensió biaxial ja no a través de la curvatura de la mostra, sinó directament mitjançant difracció de raigs X [Noya87]. Un avantatge de la difracció de raigs X és que permet mesurar de manera separada les tensions en grans orientats de manera diferent en la capa. D'aquesta manera, per metalls que presenten textures diferenciades, es pot separar l'efecte de cada una sobre la tensió total. Com a inconvenient principal cal destacar que és una tècnica aplicable només a materials cristal·lins.

La tècnica es basa en l'anàlisi de la difracció del feix de raigs X que es fa incidir en la mostra cristal·lina [Noya87]. Si considerem el cas d'un feix monocromàtic amb longitud d'ona λ tindrem interferència per l'angle θ que satisfaci la condició de Bragg, és a dir:

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (4.5)$$

on $d(hkl)$ és la distància interplanar dels plans amb índex de Miller $\{hkl\}$, θ és l'angle de Bragg i n és l'ordre d'interferència, que usualment es combina amb els índex de Miller. 2θ és l'angle entre l'eix primari i l'eix difractat. Una mesura precisa de l'angle 2θ permet obtenir el valor de d . Si es coneix la distància interplanar d_0 per tensions nul·les, es possible determinar la deformació mitjançant $\varepsilon = (d - d_0)/d_0$.

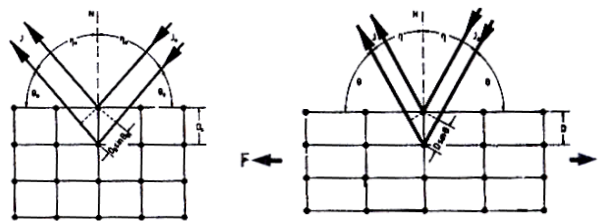


Figura 4.3: Condició de difracció i canvi de la distància interplanar sota un estrès tensil.

Per al cas de grans cristal·lins amb plans paral·lels a la superfície de la capa, la Figura 4.3 mostra la condició de difracció. Així, si la capa està en tensió, la distància interplanar mesurada d serà menor a la d_0 .

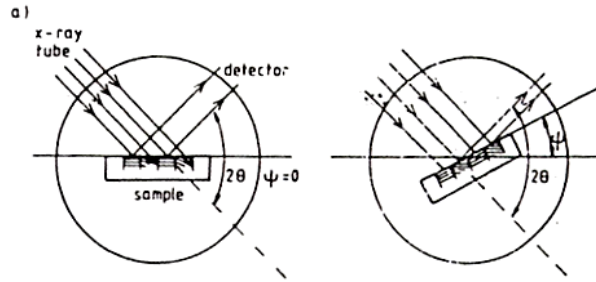


Figura 4.4: Representació esquemàtica del gir de la mostra per un angle ψ .

Sota aquest estat, si girem la mostra un angle ψ com es mostra en la Figura 4.4, es podrà obtenir la distància interplanar d_ψ dels plans que formen un angle ψ amb la superfície de la mostra. Pel cas concret d'una capa sota un estrès biaxial, es té que:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma \quad \sigma_{zz} = 0 \quad \sigma_{ij} (i \neq j) = 0 \\ \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{(1-\nu)\sigma}{E} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{-2\nu\sigma}{E} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Sota aquesta condició la relació entre la deformació i l'estrès en la capa es pot expressar com [Noya87]:

$$\left(\varepsilon_{33}\right)_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - 2\sigma \frac{\nu}{E} \quad (4.7)$$

Aquesta equació prediu una variació lineal entre d_ψ i $\sin^2 \psi$. Així doncs, l'estrès biaxial en la capa (σ) es pot determinar directament del pendent dels valors mesurats de d_ψ per a diferents valors de ψ si es coneixen les constants elàstiques E (mòdul de Young), ν (coeficient de Poisson) i la distància entre plans en estat lliure d'estressos, d_0 . Aquest procediment es coneix com la tècnica $\sin^2 \psi$ [Noya87].

4.1.2 Corbes estrès-temperatura. Plasticitat en capes primes metàl·liques.

Ja sigui obtingudes a través de mesures de l'evolució de la curvatura de la capa o a través de mesures emprant raigs X, les corbes estrès-temperatura característiques de cada capa prima metàl·lica permeten l'anàlisi del comportament elàstic i plàstic del metall a diferents temperatures [Doer86,Thou86,Flin87,Vinc95,Shen98,Leung01,Nix01]. En la [Figura 4.5](#) es pot veure les corbes estrès-temperatura per a diferents metalls en forma de capa prima dipositats al damunt de silici.

En primer lloc, cal destacar que l'evolució de l'estrès al llarg del primer ciclat tèrmic es diferent al observat en els subseqüents cicles. Així, prenent com a punt de partida l'estrès residual en la capa, a mesura que escalfem la mostra, la diferència d'expansió tèrmica entre la capa i el substrat indueix estressos compressius en la capa. Durant el regim elàstic inicial, corresponent a la part recta de la corba, l'estrès en la capa (σ_{capa}) és directament proporcional al canvi de temperatura ΔT segons:

$$\sigma_{capa} = -M_{capa} (\alpha_{capa} - \alpha_{substrat}) \Delta T \quad (4.8)$$

de manera que el producte de la diferència de coeficients d'expansió tèrmica (α) pel mòdul biaxial (M) del metall queda fixat pel pendent en el regim elàstic. Pel primer cicle, aquest comportament lineal es trenca a una certa temperatura moderadament alta, a partir de la qual s'observa una reducció o relaxació de l'estrès en la capa cada vegada més important a mesura que la temperatura augmenta. Aquest procés de relaxació es fruit dels canvis microestructurals produïts en la capa metàl·lica com són el creixement del gra i l'anihilació de defectes [Gard88,Nix01]. Aquest fenomen es pot veure en la [Figura 4.5](#), corresponent a les corbes estrès-temperatura de l'Al-0.5%Cu i de l'Or dipositats per evaporació (*electron beam evaporation*) [Venk90,Leun01].

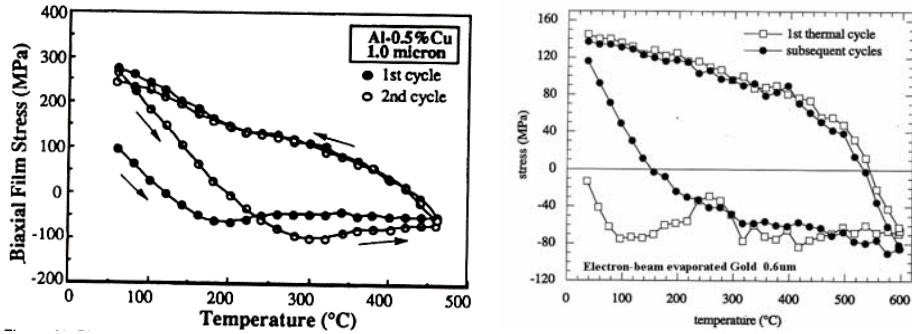


Figura 4.5: Corbes estrès-temperatura per al primer i el segon cicle tèrmic per a diferents mostres metàl·liques en capa prima [Venk90,Leun01]

A partir del primer cicle, les corbes obtingudes són més o menys estables i la histèresi present en cada cicle ha de ser interpretada en termes de l'evolució de l'estrès i la deformació elàstica i/o plàstica en la capa.

En primer lloc, cal diferenciar que les corbes estrès-temperatura per capes passivades i sense passivar és qualitativa i quantitativament diferent tal i com es pot veure en la [Figura 4.6](#) [Bake01].

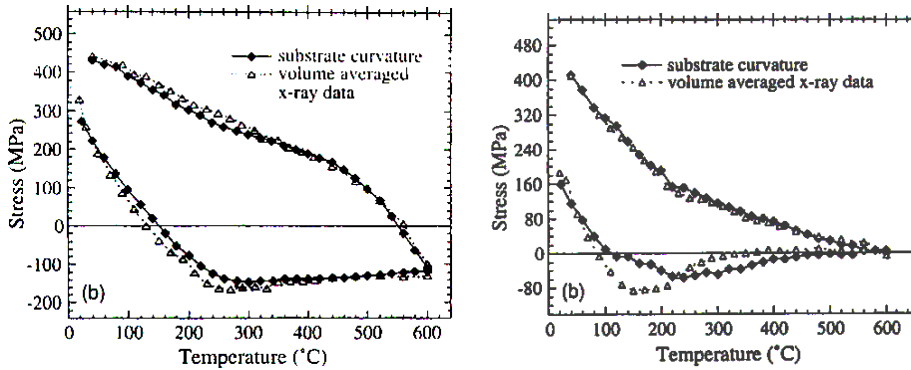


Figura 4.6: Comparació de les corbes estrès-temperatura per a mostres de Cu passivades i sense passivar. Esquerra: capa de $1\mu\text{m}$ de graïx passivada amb Si_3N_4 . Dreta: capa de $0.45\mu\text{m}$ de graïx sense passivar [Bake01]

Així, s'ha vist que per a capes passivades la resistència de la capa metàl·lica és major que no pas per mostres sense passivar. Aquest resultat, es manté per a capes autopassivades, com pot ser l'alumini amb el seu òxid nadiu. La raó rau en els diferents mecanismes de relaxació d'estressos que actuen en cada cas.

Pel cas de capes sense passivar, l'estrès induït tèrmicament pot ser acomodat a través de deformacions plàstiques produïdes pel moviment de dislocacions, i per altra banda parcialment relaxat mitjançant processos de difusió d'àtoms des de la superfície de la capa fins el seu interior a través dels límits de gra. El primer dels processos es pot tenir en compte mitjançant models elasto-plàstics basats en el lliscament i/o moviment de les dislocacions [Flin87,Vinci95,Thou96,Berg98,Shen98,Leun01]. El segon procés, molt més complexe, involucra diferents mecanismes de difusió, com són la fluència per difusió a través dels límits de gra, la fluència per difusió a través de la xarxa o la fluència (creep) exponencial [Thou93,Vinci95,Thou96,Kell99,Leun01,Weis01]. Les condicions d'estrès i temperatura en el metall estableixen quin d'aquests mecanismes té més importància en comparació a la resta.

Aquests processos de relaxació per difusió són inhibits per la presència de les capes de passivació, que impedeixen la difusió d'àtoms a través de la superfície. A més, la presència d'una capa de passivació a la superfície fa incrementar la resistència de la capa degut a que cal crear una dislocació addicional a la interfície capa-passivació per tal de que la dislocació en el metall avanci [Nix98,Choi02]

Per altra banda, per a metalls passivats, la histèresi observada en les corbes estrès-temperatura després del primer cicle es produïda per la deformació plàstica provocada pel moviment o lliscament de les dislocacions a través dels límits de gra. Mitjançant models elasto-plàstics dependents de la temperatura (amb o sense enduriment per deformació) es pot arribar a modelar les corbes estrès-temperatura observades tal i com es mostra en la [Figura 4.7 i 4.8](#) [Shen98,Leun01,Weis01,Sene03]. La modelització del comportament elasto-plàstic de l'alumini en forma de capa prima serà objecte d'estudi en el següent punt.

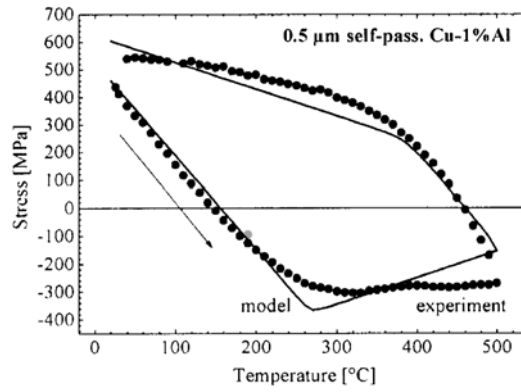


Figura 4.7: Corba estrès-temperatura per al Cu-%Al i la seva modelització mitjançant un model elasto-plàstic dependent de la temperatura [Weis01].

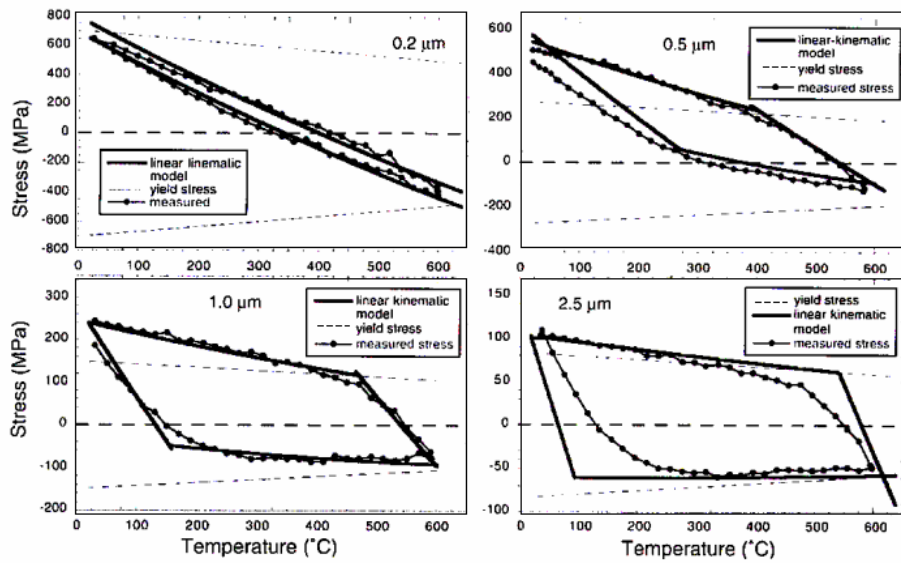


Figura 4.8: Estrès-temperatura per a diferents gruixos d'Or dipositat mitjançant feix d'electrons. La modelització del comportament termomecànic s'ha dut a terme mitjançant models elasto-plàstics amb enduriment per deformació dependents de la temperatura [Leun01].

Finalment, els metalls en capa prima, ja siguin passivats o no, presenten en general un comportament més rígid i un major nivell d'enduriment per deformació que no pas els seus equivalents macroscòpics. Una comparació entre mostres de diferent gruixos permet veure, tal i com es mostra a la [Figura 4.8](#) [Leun01], com l'estrès desenvolupat en les capes més gruixudes és menor que en les més primes degut a que les capes més gruixudes plastifiquen abans, mentre que el comportament de les capes primes es més elàstic. A part del gruix de la capa, l'altre factor que incrementa el comportament elàstic del metall és la reducció del tamany de gra. S'ha comprovat experimentalment que la contribució d'aquests dos factors a la resistència de la capa metàl·lica es fa de manera separada [Venk92]. A més, la reducció del tamany de gra i del gruix de la capa incrementa la concentració de dislocacions, que alhora produeixen l'enduriment per deformació [Nix98].

4.1.3 Model elasto-plàstic de l'Alumini en capa prima

El model elasto-plàstic que s'utilitzarà per l'estudi a fatiga de l'alumini s'ha obtingut de l'anàlisi de les corbes estrès-temperatura obtingudes experimentalment per Gardner et al. [Gard88].

Gardner ha caracteritzat el comportament termomecànic de l'Alumini pur, dipositat per pulverització catòdica (*sputtering*). Gardner obté l'evolució de l'estrès biaxial en la capa metàl·lica a partir de la mesura de la curvatura de la mostra per diferents temperatures.

La [Figura 4.10](#) mostra l'evolució de l'estrès en funció de la temperatura, després del primer cicle tèrmic, per a les dues mostres considerades d'alumini de gruixos 210 i 590nm.

El propi òxid nadiu de l'alumini actua com a capa de passivació i inhibeix els processos de difusió. Per tant doncs, com s'ha vist, aquestes corbes es poden arribar a modelitzar mitjançant models elasto-plàstics.

Analitzant en detall les corbes de l'alumini es pot veure com, en la part corresponent al escalfament, un cop superat el comportament linial, i per ambdues mostres, el nivell d'estressos decreix a mesura que s'escalfa la mostra, la qual cosa suggereix que l'enduriment per deformació es pot menysprear [Shen98].

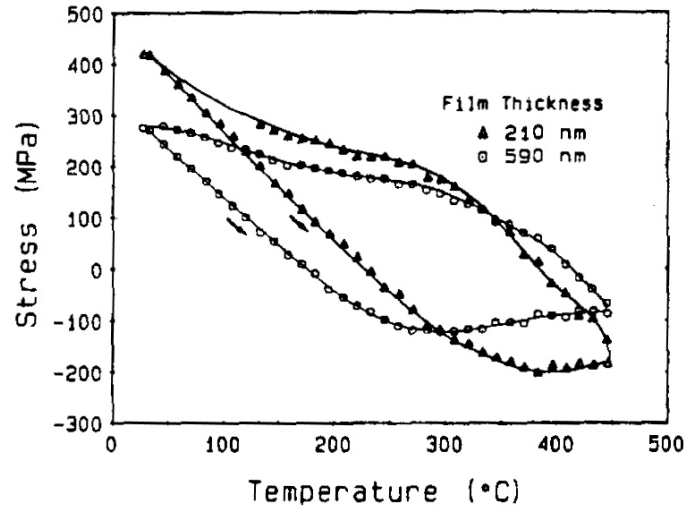


Figura 4.9: Corbes estrès-temperatura per a diferents gruixos d'Alumini obtingudes experimentalment per Gardner et al. [Gard88]. Corresponen al segon cicle tèrmic.

Per tant, per simplicitat, s'ha considerat un model elasto-plàstic perfecte com el mostrat en la [Figura 4.10](#) per a la modelització del comportament de l'alumini. El límit elàstic σ_y de l'alumini es pot expressar com:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \left(1 - \frac{1}{T^*} (T - T_0)\right) \quad (4.9)$$

a on σ_{y0} és el límit elàstic a temperatura ambient T_0 , T és la temperatura i T^* és la temperatura hipotètica per la qual el límit elàstic es fa zero. A partir de les corbes experimentals estrès-temperatura es possible obtenir el valor de σ_{y0} i de T^* .

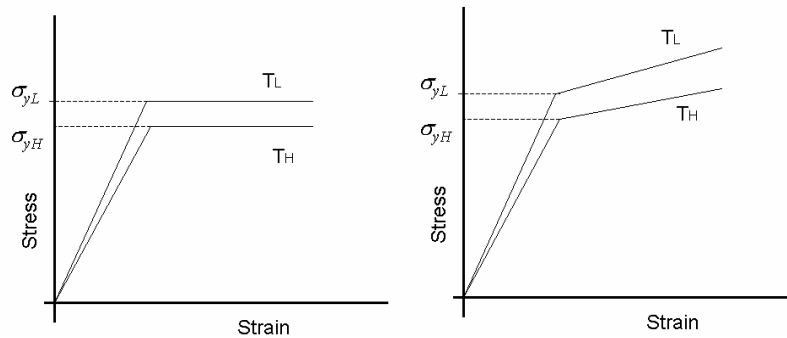


Figura 4.10: Esquerra: Model elasto-plàstic perfecte depenent de la temperatura. Dreta: Model elasto-plàstic amb enduriment per deformació depenent de la temperatura.

En la [Figura 4.11](#) es pot veure una representació esquemàtica del comportament de l'alumini que permetrà analitzar les parts de la corba amb més detall.

Camí AB. Partint del punt A, a mesura que s'incrementa la temperatura l'estrès tensil inicial en la capa decreix degut als estressos compressius induïts per la diferència d'expansió tèrmica entre el substrat i l'alumini fins a arribar a estressos compressius en la capa. Durant aquest període el metall es comporta elàsticament i el pendent de la corba permet obtenir informació sobre el mòdul de Young i la diferència entre coeficients d'expansió tèrmica segons l'[Equació 4.8](#).

Camí BC. Aquest comportament linial es trenca en el punt B a on la capa plastifica en compressió a la temperatura indicada. A partir d'aquest punt, la capa es deforma plàsticament en compressió i l'estrès biaxial decreix al incrementar la temperatura degut a que també ho fa el límit elàstic.

Camí CD. Al punt C s'arriba a la màxima temperatura en la mostra, per posteriorment iniciar el refredament CD. Al refredar, el substrat indueix estressos biaxials tensils a la capa, que durant una primera fase són acomodats elàsticament. Durant aquest període, la capa es comporta elàsticament. Al reduir encara més la temperatura, l'estrès tensil en la capa arriba al límit elàstic (tensil) del metall per a la temperatura donada (D). Aquest punt (D), es pot prendre com el límit elàstic del metall per a la temperatura donada, degut a que la deformació tant elàstica com plàstica en el punt C' és zero. Es a dir, s'ha observat experimentalment [Leun01] que a altes temperatures el nivell de dislocacions en capes

primes metàl·liques és molt baix, de manera que s'assumeix que en el punt C', a on els stressos són zero també ho són les deformacions plàstiques.

Camí DA. A partir d'aquí la capa es deforma plàsticament en tensió i l'estrès mesurat ens dona idea de l'evolució del límit elàstic del metall en funció de la temperatura. Degut a que el model elasto-plàstic considerat no té en compte l'enduriment per deformació es pot assumir que l'estrès biaxial a temperatura ambient és una bona mesura del límit elàstic. Per tant doncs, l'estimació dels valors del límit elàstic a altes temperatures (punt C') i a temperatura ambient (A) permet treballar amb un model inicial de plasticitat, que posteriorment serà ajustat numèricament.

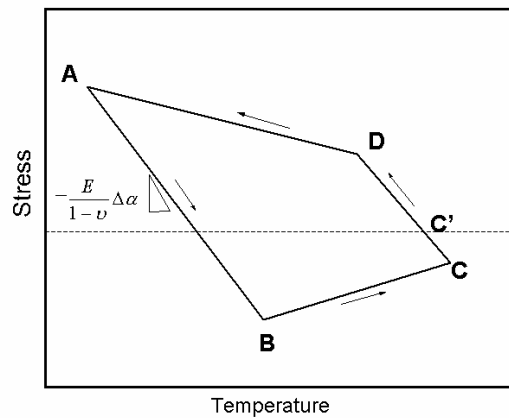


Figura 4.11: Esquema de les corbes estrès-temperatura obtingudes per l'alumini.

En la [Figura 4.12](#) es resumeixen les propietats mecàniques de l'alumini. Els valors del mòdul de Young de les dues mostres analitzades han estat obtinguts mitjançant la regressió lineal dels punts de la corba que es comporten elàsticament.

La variació amb la temperatura del mòdul de Young s'ha pres de la bibliografia [Shen96,Shen97,Kili02]. El límit elàstic i la seva dependència amb la temperatura ha estat obtingut després d'un ajust numèric emprant simulacions amb ANSYS.

Finalment, en la [Figura 4.13](#) es compara les corbes experimentals obtingudes per Gardner et al. [Gard88] i la corba obtinguda emprant els models elasto-plàstics abans esmentats.

El bon acord aconseguit permetrà la utilització d'aquests models materials en l'estudi a fatiga dels sensors de gas micromecanitzats.

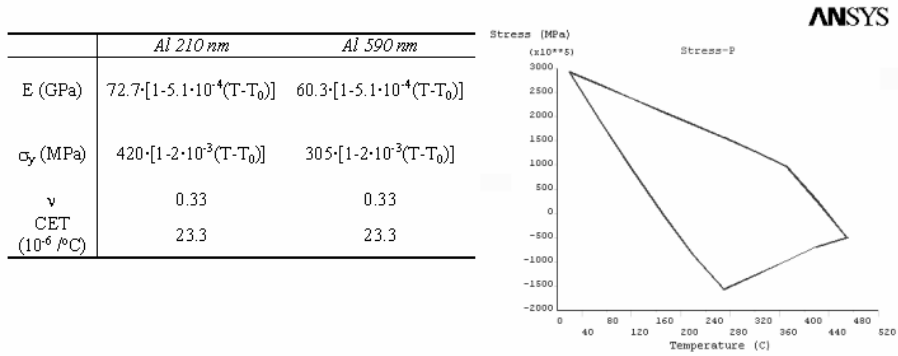


Figura 4.12: Esquerra: Propietats mecàniques de les dues mostres d'alumini investigades. Dreta: Corba estrès-temperatura obtinguda mitjançant simulació corresponent al Al 590nm.

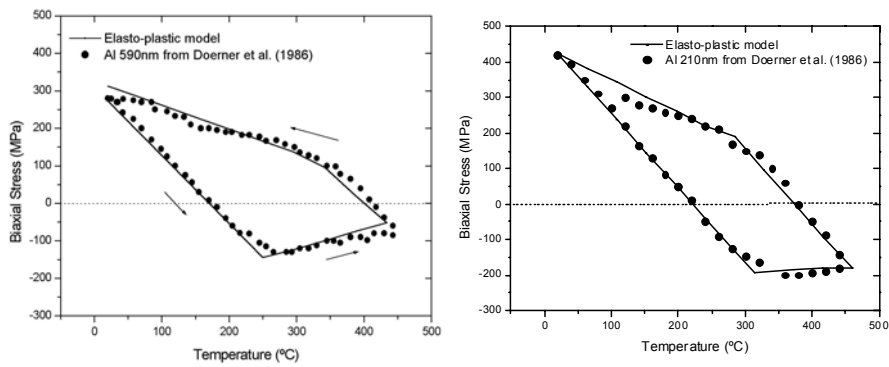


Figura 4.13: Comparació entre les corbes estrès-temperatura obtingudes experimentalment per Gardner et al. [Gard88] i mitjançant els models elasto-plàstics.

4.2 Fatiga tèrmica en microsensors de gas

Ja sigui en règims de treball continu o modulats en temperatura, el sensor és sotmès a excursions de temperatures més o menys cícliques a diferents freqüències. Quan els materials que componen el sensor, estan sotmesos a deformacions tèrmiques cícliques, poden arribar a fallar per valors d'estressos per sota els límits de ruptura o d'elasticitat de cada material. Aquest procés de fallida mecànica, quan està induït tèrmicament s'anomena fatiga tèrmica. Es tracta d'un procés complex que involucra la dinàmica de dislocacions, l'inici de fissures i la seva propagació.

4.2.1 El fenomen de la fatiga

ASTM (American Society for Testing Materials) defineix la fatiga de la següent manera:

La fatiga és el procés de canvi estructural permanent, progressiu i localitzat que esdevé en un material sotmès a stressos i deformacions variables, en algun punt o zona i que produeix esquerdes o la fractura completa després d'un nombre suficient de fluctuacions.

Es tracta d'un fenomen complex i localitzat en el que es poden distingir tres fases o períodes, cada una de les quals, es manifesta de manera diferent sobre el material.

- Fase o període d'incubació i inici de les microesquerdes o fissures.
- Fase o període de propagació estable de l'esquerda.
- Fase o període de la fractura total.

En general, la durada del tercer període es menyspreable davant els altres dos, mentre que la importància relativa entre el primer i el segon depèn de cada material. En els cicles de vida curts predomina la propagació de la esquerda, mentre que en els cicles llargs predomina el període d'incubació de les esquerdes [Mugh01].

Les fractures per fatiga en materials dúctils com els metalls s'inicien zones a on es desenvolupen a nivell molt local deformacions plàstiques degut als esforços tallants. Aquestes deformacions plàstiques són degudes al moviment de les dislocacions i moviments entre plans que originen la formació d'intrusions i extrusions en el material, esdevenint microfissures al llarg dels ciclats.

La representació més clàssica de la fatiga es presenta a través de les corbes S-N, a on es ploteja per a diferents valors d'estrès nominal (S) el nombre de cicles fins la fallida (N). El mètode S-N contempla la fatiga com un tot, i no distingeix entre inici i propagació de microfissures. Tampoc considera la presència de deformacions plàstiques d'una manera directa. Tota aquesta sèrie de simplificacions fa que les corbes S-N siguin només aplicables al estudi de la fatiga a cicles de vida llargs a on típicament $N > 10^6 - 10^7$ (*High Cycle Fatigue*, HCF).

La utilització de l'estrès nominal elàstic en el mètode S-N com a paràmetre definitori de la fatiga deixa de banda el verdader comportament del material que en moltes ocasions es troba sota règims de comportament elasto-plàstic.

Per altra banda, al sotmetre mostres a sollicitacions cícliques mantenint l'amplitud de deformació constant s'obtenen certs efectes que no es produeixen emprant càrregues estàtiques. Per tant, la relació entre estressos i deformacions es diferent a la que es deriva d'assajos estàtics. Empíricament, aquesta relació queda ben definida mitjançant l'anomenada corba cíclica, que es defineix com la corba geomètrica d'unió entre els extrems els successius cicles estables corresponents a diferents nivells de deformació [Mugh01]. La corba cíclica es pot descriure mitjançant una relació del tipus:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{2} = \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta \varepsilon_p}{2} = \frac{\Delta \sigma}{2E} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \sigma}{K'} \right)^{\frac{1}{n'}} \quad (4.10)$$

a on n' és l'exponent d'enduriment per deformació i K' és el coeficient de resistència cíclica, $\Delta \varepsilon_e$ el rang de deformació elàstica, $\Delta \varepsilon_p$ el rang de deformació plàstica i $\Delta \sigma$ el rang d'estrès. Per la majoria de metalls n' varia entre 0.10 i 0.20.

Al llarg d'un d'aquests cicles estables, el rang de deformació total es pot descomposar en una part elàstica i en un altre plàstica tal i com es mostra en la [Figura 4.14](#). A llarg de la càrrega inicial la corba estrès-deformació és O-A-B. Al descarregar, la mostra plastifica en compressió en C, i al tornar a carregar s'ha format un cicle d'histèresi. Les dimensions d'aquest cicle es descriuen a través de la seva amplada $\Delta \varepsilon$, rang de deformació total, i la seva alçada $\Delta \sigma$, rang total d'estrès. El rang de deformació total es la suma del component de deformació elàstica $\Delta \varepsilon_e = \Delta \sigma / E$ i el component de deformació plàstica $\Delta \varepsilon_p$. Les amplituds de deformació i d'estrès corresponen a la meitat del rang. Com es veurà més endavant, l'exponent d'enduriment per deformació n' i el coeficient de resistència cíclica K' , estan directament relacionats amb la vida a fatiga.

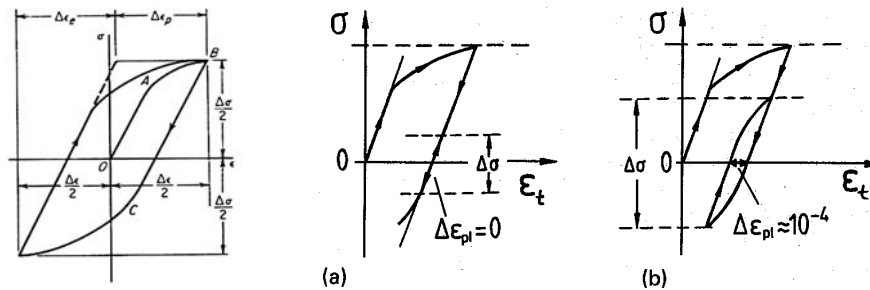


Figura 4.14: Esquerre: cicle d'histèresi estrès-deformació. Dreta: Definició dels rangs de deformació plàstica $\Delta\epsilon_p$.

Es considera regim de fatiga a vides curtes (Low Cycle Fatigue) quan $N < 10^4$ o 10^5 . En la majoria dels casos, aquest tipus de regim es produeix pels estressos cíclics induïts tèrmicament. Degut a que els estressos tèrmics provenen de la diferència d'expansió tèrmica dels materials, la fatiga ve controlada per la deformació cíclica i no pas per l'estrès cíclic.

Sota aquest regim, si es representa el rang de deformació plàstica en funció del nombre de cicles fins la fallida en escala logarítmica, s'obté una línia recta, tal i com es mostra en la [Figura 4.15](#). Aquest tipus de comportament es pot descriure mitjançant la relació de Coffin-Manson:

$$\frac{\Delta\epsilon_p}{2} = \epsilon_f' (2N)^c \quad (4.11)$$

a on $\Delta\epsilon_p/2$ és l'amplitud de deformació plàstica, c l'exponent de ductilitat a fatiga i ϵ_f' el coeficient de ductilitat a fatiga, que es defineix com la deformació obtinguda quan $2N=1$. ϵ_f' és aproximadament igual a la deformació de ruptura per a la majoria de metalls [Luka74]. Un valor petit de c implica una vida llarga a fatiga. S'ha comprovat experimentalment que $c = -1 / (1+5n')$ amb valors entre -0.5 i -0.6 [Mugh01].

Per altra banda, en règims de fatiga a vides llargues (*High Cycle Fatigue*) a on les deformacions plàstiques són molt menors que les elàstiques la relació entre els estressos i les deformacions es pot descriure amb la relació de Basquin:

$$\sigma_a = \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} E = \sigma_f' (2N)^b \quad (4.12)$$

a on σ_a és l'amplitud d'estrès, $\Delta \varepsilon_e/2$ l'amplitud de deformació elàstica, E és el mòdul de Young, b és l'exponent de resistència a fatiga i σ_f' el coeficient de resistència a fatiga, que es defineix com l'estrès per a $2N=1$ i és aproximadament igual a la resistència a fractura obtinguda en assajos monotònics [Luka74].

Un valor petit de b implica una vida llarga a fatiga. Altre cop, experimentalment s'ha comprovat que $b = -n' / (1 + 5n')$ amb valors al voltant de -0.1 [Mugh01].

Una equació que englobi els dos règims de vida a fatiga es pot obtenir superposant les equacions a través de la relació:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \varepsilon}{2} &= \frac{\Delta \varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta \varepsilon_p}{2} \\ \frac{\Delta \varepsilon}{2} &= \frac{\sigma_f'}{E} (2N)^b + \varepsilon_f' (2N)^c \end{aligned} \quad (4.13)$$

La representació gràfica d'aquesta equació es mostra en la [Figura 4.15](#). Com es pot veure, la vida a fatiga tendeix als models de vides curtes (Coffin-Manson) per rangs de deformació plàstica grans i als models de vides llargues (Basquin) per rangs de deformació baixos. El comportament dels materials dúctils es pot descriure amb bona aproximació emprant models de vides curtes, mentre que en l'estudi a fatiga dels materials rígids s'utilitza els models de vides llargues. La transició entre ambdós models es té a:

$$2N_t = \left(\frac{\varepsilon_f' E}{\sigma_f'} \right)^{\frac{1}{(b-c)}} \quad (4.14)$$

A més es té que:

$$n' = \frac{b}{c} \quad K' = \frac{\sigma'_f}{(\epsilon'_f)^{n'}} \quad (4.15)$$

on n' i K' , ja definits abans, són l'exponent per enduriment de deformació i el coeficient de resistència cíclica, respectivament.

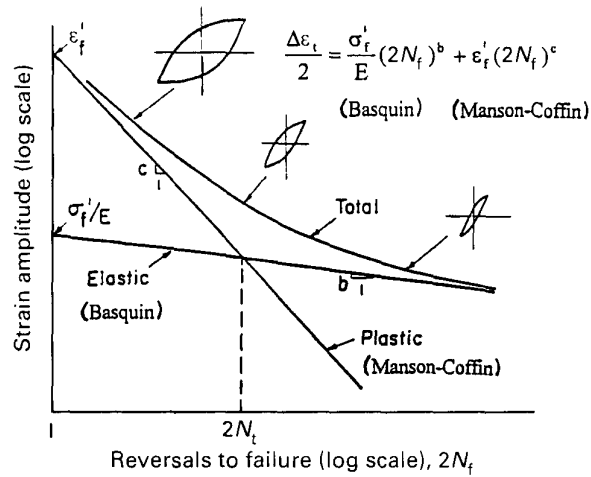


Figura 4.15: Representació esquemàtica de la vida a fatiga en funció de la deformació total [Mugh01].

Cal destacar que els models presentats fins ara fan referència a l'extens treball desenvolupat en mostres macroscòpiques (la majoria metalls) en el camp de l'enginyeria mecànica [Mugh01].

Desafortunadament, la fatiga tèrmica en metalls en capa prima emprats en MEMS no ha estat gaire analitzada. Això és degut, en part, a la poca informació relacionada amb la caracterització mecànica de metalls en capa prima, que sovint presenten un comportament diferent respecte els metalls no sub-micrònics [Kraf01].

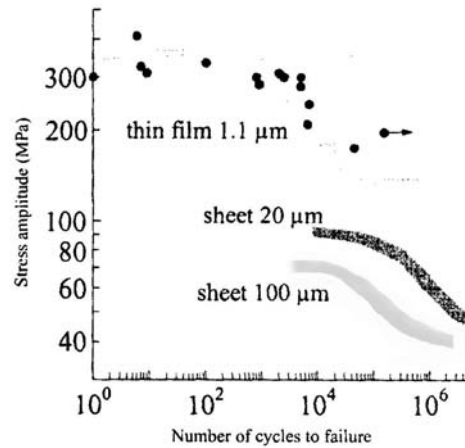


Figura 4.16: Resultats experimentals d'anàlisi a fatiga pel Cu [Jude94,Read98].

La [Figura 4.16](#) mostra un dels pocs resultats del comportament a fatiga de capes metàl·liques (Cu) micròniques que es pot trobar a la bibliografia [Jude94, Read98].

Tot i que l'estudi de la fatiga en capes primes està encara en un procés d'inici, els resultats mes rellevants obtinguts es poden resumir com [Kraf01]:

- En general, degut a que les capes primes metàl·liques presenten un comportament plàstic menor que els seus equivalents macroscòpics, la seva vida a fatiga tendeix a ser major.
- S'ha vist que per a mostres al damunt de substrats, el dany desenvolupat en les capes primes està associat a la formació d'extrusions en la superfície de la capa i forats en la interfície capa-substrat.
- S'ha comprovat que la vida a fatiga de capes primes de coure al damunt de substrats segueix el mateix comportament que les mostres macroscòpiques. Això inclou la relació de Coffin-Manson i els valors del coeficient i l'exponent de ductilitat a fatiga.

4.2.2 Estudi a fatiga de microsensors amb metalitzacions d'alumini

Per tal d'analitzar el comportament a fatiga de microsensors de gas amb microresistències d'alumini s'han dut a terme tota una sèrie de simulacions termomecàniques emprant els models axisimètrics d'ANSYS. El model, que es mostra en la Figura 4.17 inclou la capa de nitrur i la d'òxid al damunt de l'alumini que cobreix tota l'àrea activa. Tal i com està modelat, la capa de metall és un disc centrat en la membrana rodona. Es clar que aquest no és el cas real, però degut a que les dimensions laterals de les pistes que configuren la microresistència són molt més grans que no pas les verticals (gruix) es pot considerar que l'estrès al mig de les pistes és pràcticament biaxial, justificant així el model emprat.

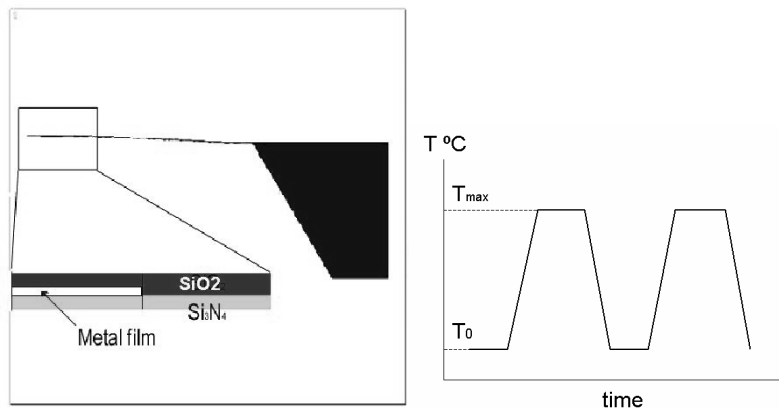


Figura 4.17: Esquerre: Model axisimètric de la membrana pels càlculs termomecànics acoplats. Dreta: Ciclat tèrmic aplicat per l'obtenció de l'amplitud de deformació plàstica.

Les simulacions termomecàniques acoplades consisteixen primer en aplicar un ciclat de temperatures, com el representat en la Figura 4.17, a la microresistència i calcular la distribució de temperatures en la membrana. Posteriorment, s'obté, aplicant el ciclat tèrmic com a càrrega, la distribució d'estressos i deformacions elàstiques i plàstiques per a cada temperatura. L'amplada de la corba d'histèresi estrès-deformació obtinguda ens donarà el rang de deformacions plàstiques desenvolupat en un cicle que alhora ens permetrà estimar el nombre de cicles fins la fallida.

Per a tots els resultats s'ha fet servir la deformació elàstica i plàstica biaxial mitja calculada en el punt mig de l'àrea activa. Es tracta doncs d'un valor mig actuant en el metall. Cal notar que la deformació plàstica serà major en punts locals on es concentri l'estrès, i que són fortament dependents de la geometria de la microestructura.

La Figura 4.18 mostra la corba estrès-deformació per ambdós models d'alumini analitzats sota un ciclat tèrmic fins els 400°C. Queda reflectit el major rang de deformació plàstica desenvolupat en capes més gruixudes, directament associat al seu comportament molt més plàstic. La Figura 4.19 mostra l'evolució del les corbes estrès-deformació per a diferents ciclats tèrmics dels dos models d'alumini analitzats.

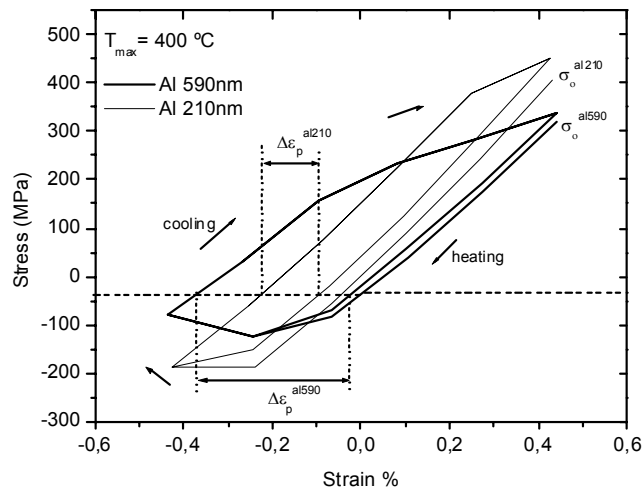


Figura 4.18: Corbes estrès-deformació pels dos models analitzats. La temperatura màxima del ciclat és 400°C.

Obtingut el rang de deformació plàstica, la llei de Coffin-Manson permetrà obtenir, a través del coneixement del coeficient i l'exponent de ductilitat de l'alumini, el nombre de cicles fins la fallida.

Donada la manca de treballs d'investigació relacionats amb la fatiga en capes primes metàl·liques, s'han fet servir els valors del coeficient ($\epsilon_f' = 0.43$) i l'exponent de ductilitat ($c = -0.55$) de l'alumini macroscòpic obtinguts experimentalment per Luka [Luka74].

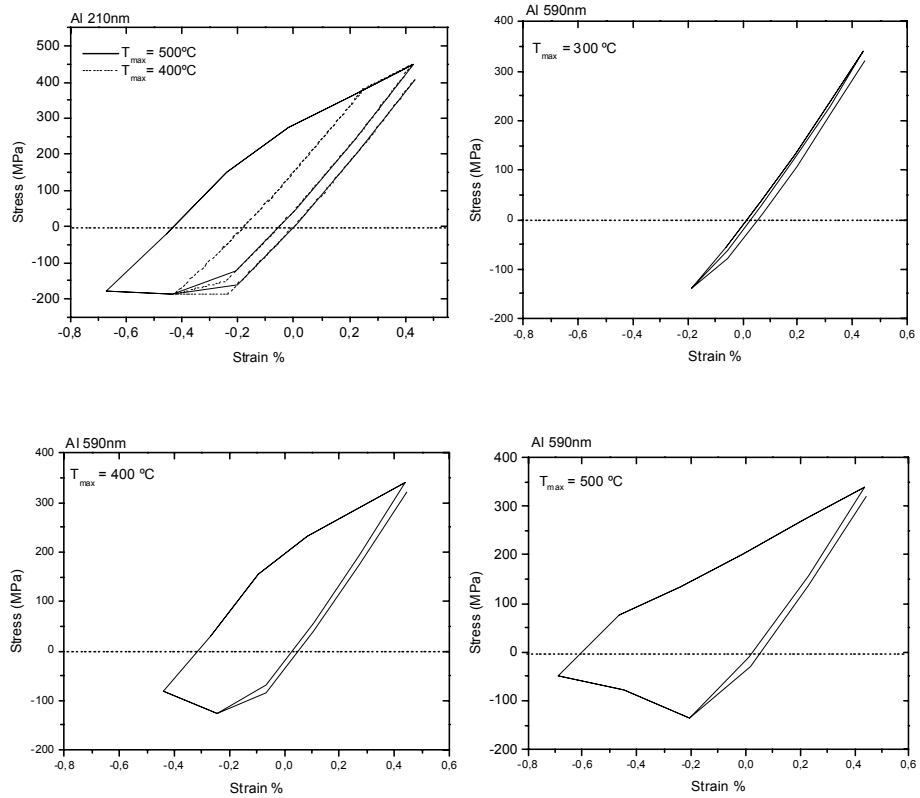


Figura 4.19: Corbes estrès-deformació pels models analitzats d'alumini per a diferents cicles tèrmics.

La [Figura 4.20](#) recull el nombre de cicles fins la fallida pels models d'alumini analitzats, en funció de la temperatura màxima de treball. Es pot relacionar aquests resultats amb el temps de treball d'un sensor de gas considerant un cas hipotètic, basat en condicions de treball reals, en el qual un cicle de treball triga uns 15 segons. En aquest regim de treball, $2 \cdot 10^6$ cicles correspon a un temps de vida d'un any.

En resum dels resultats obtinguts es pot concloure que:

- El rang de deformació plàstica desenvolupat en l'alumini més gruixut (590nm) es considerablement major que no pas l'obtingut per la mostra més prima (210). Aquest resultat, lligat directament als models elasto-plàstics emprats, revela un pitjor comportament a fatiga de les metalitzacions més gruixudes.
- Per obtenir un nombre de cicles fins la fallida per sobre els $2 \cdot 10^6$ cicles, cal reduir la temperatura màxima de treball fins els 300-350°C o bé dissenyar els sensors amb metalitzacions per sota els 200nm de gruix.
- La vida operativa del sensor es veu ràpidament incrementada per aplicacions per sota els 300°C.

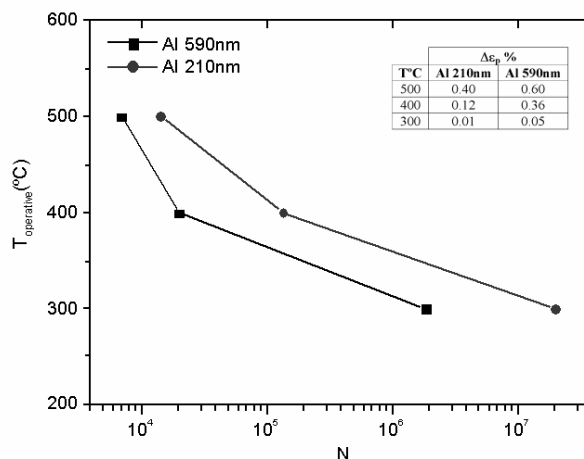


Figura 4.20: Nombre de cicles fins la fallida per a diferents temperatures màximes de treball.

A la vista dels resultats obtinguts, queda clar que la utilització de l'alumini com a metalització en microsensors de gas ha de quedar limitat a aplicacions a temperatures moderades per sota els 300°C, que permetrien cicles de vida per sobre els $2 \cdot 10^6$ cicles corresponents a 1 any de vida aproximadament. Per aplicacions a altes temperatures ($>400^\circ\text{C}$) es recomana, des del punt de vista termomecànic, emprar materials més elàstics com poden ser el Pt i el Ni.

4.3 Caracterització termomecànica del Pt-Ti

El platí és un bon candidat per a les metalitzacions dels μ -sensors de gas (electrodes i microresistència) degut al seu elevat punt de fusió (1769°C), una alta resistència a la oxidació, facilitat de deposició i bona compatibilitat amb els processos CMOS.

Les mostres de Pt-Ti caracteritzades termomecànicament han estat preparades al Centre Nacional de Microelectrònica (Bellaterra, Barcelona).

Les mostres consisteixen en un substrat de silici tipus p orientat (100), al damunt una capa de Si_3N_4 de 0.3 μm de gruix, 20nm de Titani dipositat per evaporació per tal de millorar l'adhesió entre la capa de Pt amb el nitrur, i finalment, al damunt del Pt una capa d'òxid de silici de 0.8 μm . La configuració de capes, excepte el silici substrat, correspon a l'estructura de capes dels sensors de gas micromecanitzats fabricats també al CNM.

Per a les mesures de Nanoindentació i AFM no s'ha dipositat l'òxid de passivació per tal d'accedir directament al metall i s'han caracteritzat mostres de Pt amb gruixos de 180, 380 i 580nm, recuïtes durant 30 minuts a 300, 400 i 500°C.

Les mesures de raigs X s'han dut a terme emprant les mostres Pt 380nm i Pt 580nm passivades.

4.3.1 Mesures de Nanoindentació i AFM.

Les mesures de Nanoindentació han estat dutes a terme per la Dra. Martinez, al departament de Física Aplicada i Òptica emprant l'equip "NanoTest 550" (Micro Materials Ltd). En la mesura de la duresa i el mòdul de Young de les mostres s'ha utilitzat un nanoindentador del tipus Berkovitch triangular amb un radi a la punta de l'indentador d'uns 160nm [Mart00]. Totes les mesures s'han dut a terme a temperatura ambient.

Per altra banda, les mesures d'AFM, al igual que les obtingudes en els sensors de gas micromecanitzats, s'han obtingut utilitzant la configuració estàndard en mode de no contacte de l'equip M5 from Digital InstrumentsTM (VEECO) dins les instal·lacions del Intitut Fraunhofer (IZM) a Berlín.

La Figura 4.21 mostra les corbes de càrrega-profunditat obtingudes mitjançant nanoindentació per a mostres de Pt de 580nm de gruix un cop dipositades i després de recuits a 200, 400 i 500°C, i els valors de duresa i el mòdul de Young calculats. Cal destacar que cada punt de la corba per a cada temperatura correspon a la mitja d'un conjunt de 5 indentacions distribuïdes en diferents zones de la mostra. La Figura 4.22 recull l'evolució del valor de la duresa de totes les mostres en funció de la temperatura de recuit.

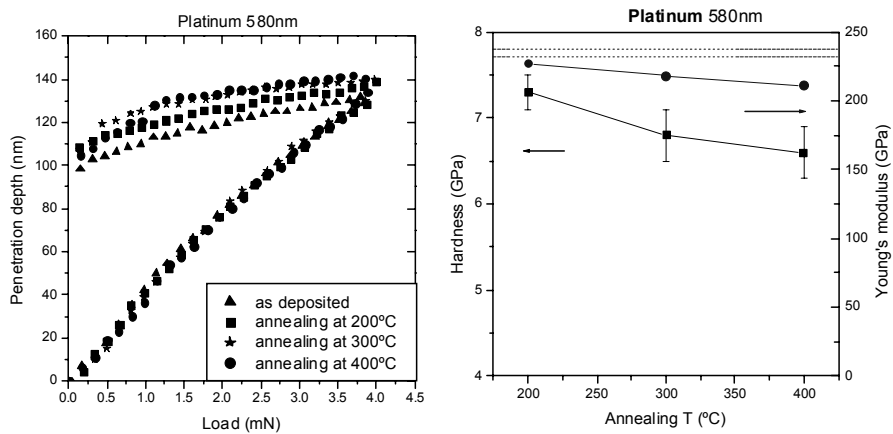


Figura 4.21: Esquerra: Corbes de càrrega-profunditat per les mostres del Pt 580nm recuïtes a diferents temperatures. Dreta: Duresa i mòdul de Young del Pt 580nm calculat a través de les corbes de càrrega-profunditat.

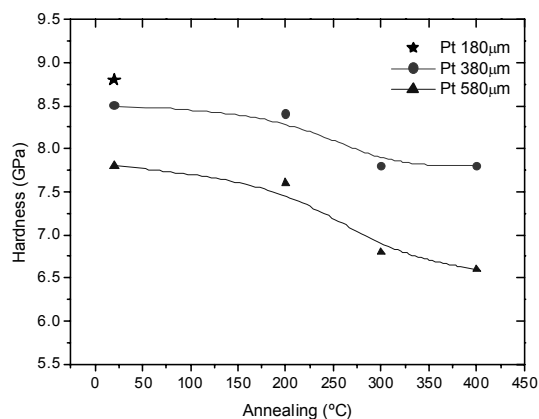


Figura 4.22: Duresa de les diferents mostres de Pt-Ti en funció de la temperatura de recuit.

La [Taula 4.1](#) recull el gruix, la duresa, el mòdul de Young i el tamany de gra de les mostres de Pt mesurades després de la seva deposició i del recuit a diferents temperatures. La [Figura 4.23](#) mostra les imatges d'AFM per a les mostres sense recoure de gruix 180nm i 580nm. Mentre que en la [Figura 4.24](#) es pot veure l'evolució del tamany de gra per a la mostra de Pt 380nm abans i després d'un recuit fins els 400°C.

Taula 4.1: Resum dels resultats obtinguts emprant nanoindentació i AFM.

Mostra	H (GPa)	E (GPa)	Tamany de gra (nm)
Pt 180 nm	8.8	198	25
Pt 380 nm	8.4	218	43
Pt 380 nm 200°	8.5	227	50
Pt 380 nm 300°	7.8	213	450
Pt 380 nm 400°	8.0	216	500
Pt 580 nm	7.8	232	50
Pt 580 nm 200°	7.3	227	65
Pt 580 nm 300°	6.8	218	450
Pt 580 nm 400°	6.6	211	550

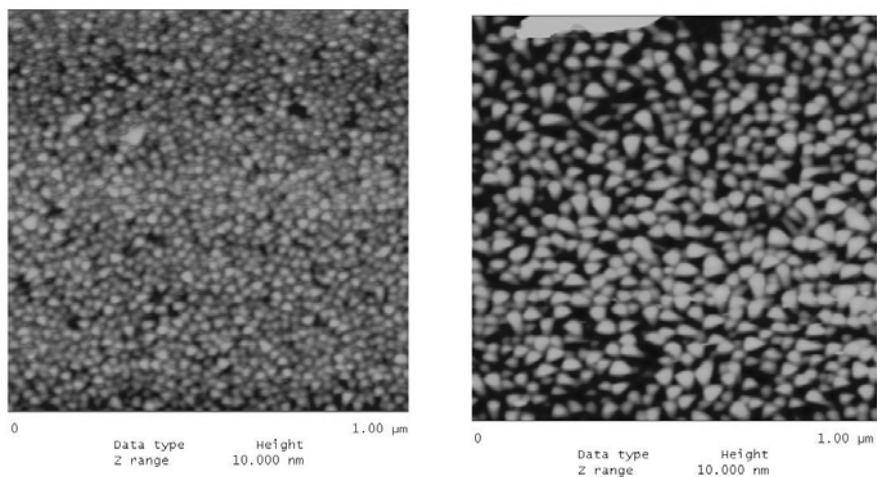


Figura 4.23: Imatges obtingudes mitjançant AFM de les mostres de Pt-Ti 0.180μm (esquerre) i 0.580μm (dreta) sense recoure.

Les dimensions dels grans cristal·lins un cop dipositades les mostres són típiques del processos d'evaporació en els que les condicions de supersaturació i l'alta velocitat de nucleació indueixen la formació de capes amb dimensions de gra molt fi [Thom96]. Per a totes les mostres analitzades, els grans cristal·lins comencen a créixer a partir dels 300°C, i arriben a tenir dimensions comparables a les del gruix de la capa per a temperatures de recuit al voltant dels 400°C.

Aquestes observacions del canvi microestructural del Pt en funció de la temperatura de recuit tenen una correlació directa amb les mesures de la duresa efectuades mitjançant nanoindentació tal i com mostra la [Figura 4.24](#). Per una banda, a mesura que el tamany dels grans cristal·lins augmenta, la duresa disminueix i també ho fa el límit elàstic de la capa que ve donat per la formula semiempírica de Tabor [Tabo96]: $\sigma_y = H/3$. En les mesures realitzades, no és fins als 400°C on el valor de la duresa sembla establitzar-se, segurament degut a que entre els 250 i 400°C només part dels grans han arribat a les dimensions de creixement final. Una altra observació fa referència a que, en les mostres més gruixudes aquesta establització s'assoleix a temperatures lleugerament més altes.

Per altra banda, per a mostres de diferent gruix amb dimensions de gra comparables, hi ha una diferència entre el valor de duresa obtingut. Aquest resultat coincideix amb el fet de que el límit elàstic en capes primes metàl·liques depèn per una banda del tamany de gra i per altre del gruix de la capa. [Nix89,Nix98,Nix01]

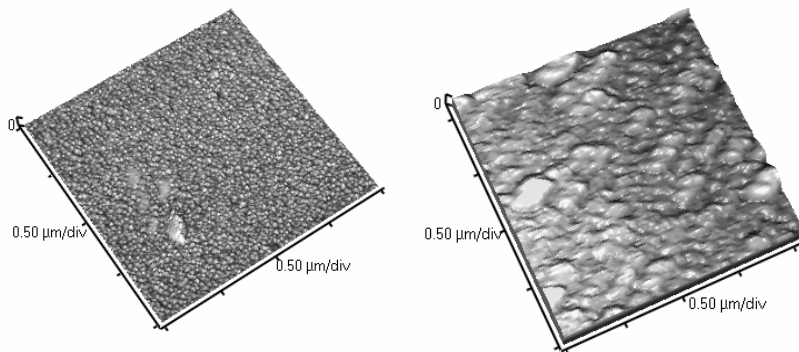


Figura 4.24: Evolució del tamany de gra en la mostra de Pt 380nm abans (esquerre) i després de recoure la mostra a 400°C durant 30 minuts.

4.3.2 Difracció de raigs X. Corbes estrès-temperatura

Les mesures de difracció de raigs X han estat dutes a terme pel Dr. Alcobé als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona emprant un equip [Siemens D-500](#). L'equip permet incorporar una cambra de temperatura que permet escalfar la mostra de manera controlada fins els 600°C. La velocitat d'escalfament i refredament és de 6°C/minut.

La difracció de raigs X han permès, en primer lloc, determinar la textura de les mostres i així analitzar quines són les orientacions preferents dels grans cristal·lins. El resultat de l'anàlisi de textures es mostra en al [Figura 4.25](#) per a mostres de Pt 380nm passivades amb SiO₂ i sense passivar. Per ambdues mostres, es pot comprovar com els pics dominants són els corresponents als plans {111} i {222}, indicant així, que la major part dels grans estan orientats de manera que els plans {111} són paral·lels a la superfície de la mostra.

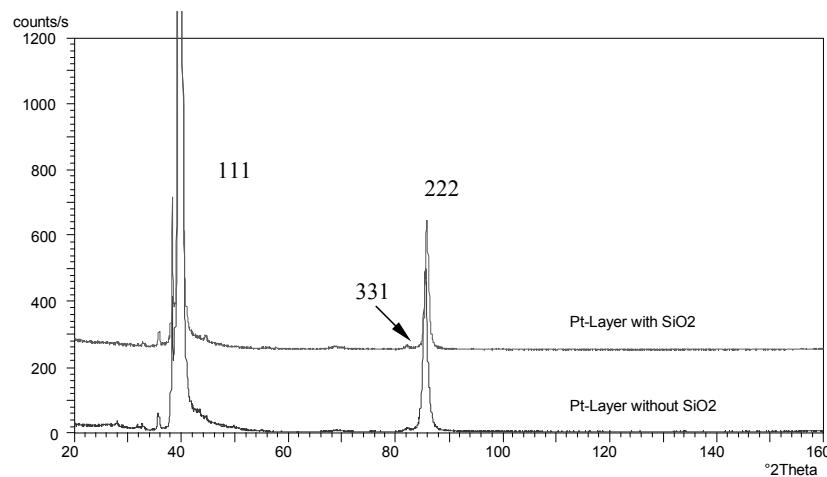


Figura 4.25: Difracció de raigs X per les mostres de Pt 380nm passivada i sense passivar.

Degut a la forta textura del platí, s'ha modificat el mètode $\sin^2 \psi$, de manera que el que s'utilitza és l'anomenat mètode dels grups cristal·lins (CGM, *crystallite group method*) en que es mesura la deformació de diferents plans cristal·lins sempre pel mateix grup de grans. La diferència rau en que en el mètode $\sin^2 \psi$ es mesura el mateix pla cristal·lí per diferents grans [Ehr197].

Per a la determinació de les deformacions residuals i l'estrès en les capes metàl·liques en funció de la temperatura durant ciclats tèrmics, s'ha utilitzat la reflexió dels plans {111} i {222}, així com dels plans {311}, {331}, {420}, i {422} els quals representen diferents angles de gir/inclinació respecte la normal de la capa (angle ψ). A Taula 4.2 s'indiquen els pics emprats per a les mesures així com el seu angle respecte la normal a la mostra (plans {111}). S'ha mesurat la difracció d'aquests plans al llarg de dos ciclats tèrmics que van des dels 25 fins als 565°C, realitzant les mesures de difracció cada 135°C.

La posició dels pics per cada conjunt de plans s'ha obtingut mitjançant tècniques d'ajust mitjançant el software WinPlotr. La Figura 4.26 i 4.27 mostra el pics de difracció corresponents al conjunt de plans {222} mesurats a 25 i 565 °C i altre cop a 25 °C després del ciclats tèrmic, per al primer cicle i pel segon respectivament. Observant el comportament del desplaçament dels pics es pot veure com al llarg del primer cicle la posició del pic no retorna a la posició inicial. Mentre que en el segon cicle, després del ciclats, a temperatura ambient, els pics estan gairebé a la mateixa posició. Com es veurà, aquesta diferència de comportament entre el primer i el segon cicle també té una relació directa amb els canvis microestructurals que es produeixen en el Pt-Ti a altes temperatures.

Obtingut θ mitjançant l'ajust dels pics, podem determinar la distància interplanar i amb aquesta la constant de xarxa per a cada valor de ψ emprant la relació per a cristalls cúbics (el Pt és FCC):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.16)$$

Representant per a cada temperatura el paràmetre de xarxa mesurat en funció de $\sin^2 \psi$, els punts obtinguts ajusten una línia, el pendent de la qual permet obtenir l'estrès biaxial en la capa metàl·lica segons l'equació:

$$\frac{a_\psi - a_0}{a_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - 2\nu \frac{\sigma}{E} \quad (4.17)$$

Taula 4.2: Pics emprats per les mesures i l'angle respecte els plans (111)

{k l m}	ψ	{k l m}	ψ
111	0	420	39.2
222	0	422	61.9
311	29.5	422	19.5
331	48.5		

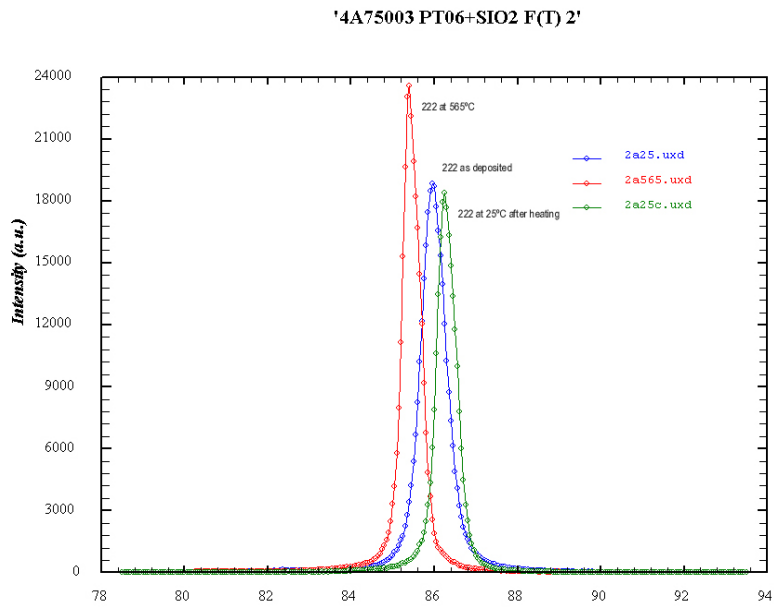


Figura 4.26: Posició dels pics de difracció corresponents als plans {222} durant el primer ciclat tèrmic.

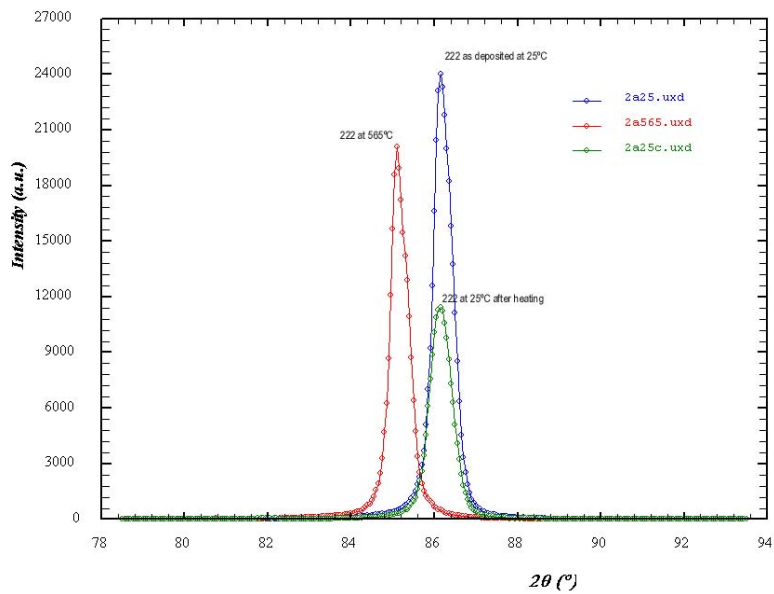


Figura 4.27: Posició dels pics de difracció corresponents als plans {222} durant el segon ciclat tèrmic.

La [Figura 4.28](#) mostra l'evolució del paràmetre de xarxa en funció de $\sin^2 \psi$ per a 25 i 430°C obtingudes al llarg del primer i del segon cicle per a la mostra Pt 580nm.

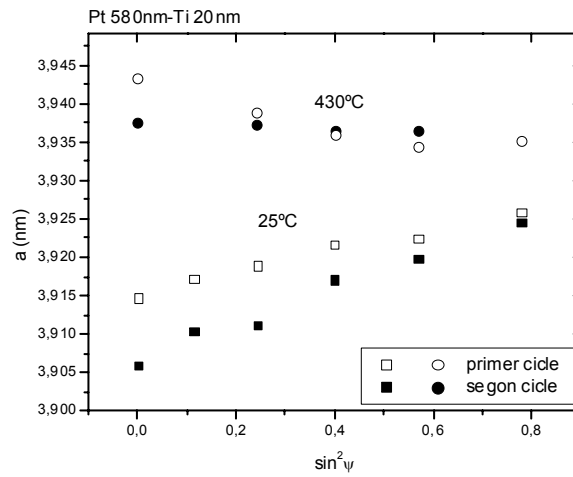


Figura 4.28 : Evolució del paràmetre de xarxa en funció de l'angle ψ i de la temperatura per al primer i segon ciclat tèrmic en la mostra Pt 580nm.

L'evolució de l'estrès biaxial en les capes analitzades a llarg dels ciclats tèrmics es mostra en la [Figura 4.29](#).

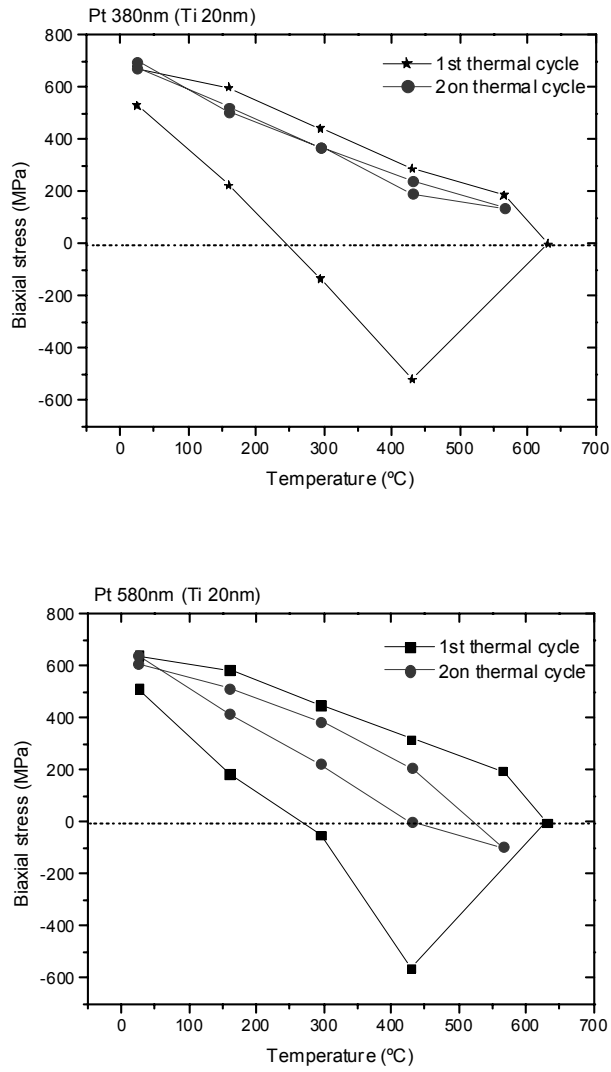


Figura 4.29: Corbes estrès-temperatura obtinguda mitjançant difracció de raigs X de les mostres de Pt 380nm (a dalt) i Pt 580nm (a baix).

Com s'ha vist anteriorment, cada canvi del pendent de les corbes mesurat està associat o bé a un canvi microestructural de la capa o bé a un canvi en el seu comportament mecànic. Per tal d'analitzar els canvis de pendent observats es divideix el comportament total en diferents regions o comportaments.

Regió elàstica

La primera regió correspon al comportament elàstic dels materials. L'estrès en la capa és reversible entre els 25° i els 300°C i a més, pot ser calculat mitjançant la llei de Hooke coneixent la deformació tèrmica deguda a la diferència d'expansió tèrmica dels materials. D'aquesta manera s'obté:

$$\sigma_{film} = - \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right]_{film} (\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \Delta T \quad (4.18)$$

Aquesta expressió permet obtenir l'estrès a mesura que la temperatura canvia. Ara bé, degut a que existeix en la capa un estrès residual, l'expressió no és correcte en valors absoluts, de manera que és més adient treballar amb l'expressió derivada:

$$\frac{d\sigma_{film}}{dT} = - \left[\frac{E}{(1-\nu)} \right]_{film} (\alpha_{film} - \alpha_{sub}) \quad (4.19)$$

Per les mostres mesurades, l'ajust linial dels punts dins la regió elàstica permet obtenir un pendent de: -2.4 i -2.1MPa/°C per a les mostres Pt-Ti de 380nm i 580nm, respectivament. Considerant el coeficient d'expansió tèrmica del Pt igual a $8.9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ i el del silici com $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, i un coeficient de Poisson de 0.35 (veure Taula 2.3 del capítol 2), el valor del mòdul de Young obtingut és de 250 i 220GPa per a les mostres Pt 380nm i 580nm, respectivament. Aquests valors obtinguts coincideixen prou bé amb els obtinguts mitjançant nanoindentació (220GPa).

Recristal·lització i creixement del gra

Després de la regió elàstica, l'estrès en la capa metàl·lica decreix abruptament. La reducció de l'estrès indica que el material esdevé més tou i és degut a processos de recristal·lització i al creixement de les dimensions de gra. La recristal·lització i el creixement dels grans eliminen part de les dislocacions produïdes al llarg del procés de deposició. Ambdós efectes incrementen les dimensions dels grans cristal·lins de la capa metàl·lica. El fet de reduir el nombre de dislocacions presents en la capa i alhora augmentar les dimensions dels grans fa augmentar la mobilitat de les dislocacions que encara queden en la capa ja que el moviment d'aquestes és a través de grans majors i no està obstaculitzat per altres dislocacions [Gard88]. Augmenta així el comportament global no elàstic del metall i disminueix la seva duresa.

En la [Figura 4.29](#) s'observa que la regió de recristal·lització i creixement de gra té lloc al voltant dels 400°C per ambdues mostres. Aquestes temperatures de recristal·lització coincideixen bé amb les observacions abans esmentades mitjançant AFM sobre l'evolució del tamany de gra després de recuits tèrmics.

Comportament elàstic durant el refredament

Després d'arribar a la temperatura màxima, on s'obtenen estressos en la capa molt propers a zero, la disminució de la temperatura induïx tensions tensils en el metall. Altre cop el comportament és linial amb la temperatura, mostrant així altre cop un comportament clarament elàstic. Cal notar que el pendent d'aquesta segona corba s'ha reduït considerablement respecte el primer règim elàstic mesurat durant l'escalfament. Segons l'equació 4.18, aquesta disminució només pot ser deguda a una disminució o bé del Mòdul de Young o del coeficient d'expansió tèrmica de la capa metàl·lica de Pt-Ti.

Les mesures de nanoindentació mostren que la reducció del valor del Mòdul de Young després d'un recuit fins a 400°C pot arribar a ser com a màxim del 10%. Aquest valor està lluny de la reducció del 50 % que sofreix el pendent mesurat. Per tant doncs, es conclou que el canvi ha de provenir de la disminució del valor del coeficient d'expansió tèrmica de la capa metàl·lica després del procés de recuit a altes temperatures. La [Taula 4.3](#) mostra el pendent de la corba de refredament per les dues mostres mesurades i el coeficient d'expansió tèrmic per la capa Pt-Ti que s'en deriva. S'assumeix un Mòdul de Young constant diferent per la corba d'escalfament i de refredament que ha estat obtingut de les mesures de nanoindentació.

Taula 4.3: Mòdul de Young, i pendent del regim elàstic de les corbes estrès-temperatura obtingudes a través de difracció de raigs X.

Mostra	E (GPa)	Pendent (MPa/°C)	CET Pt-Ti ($\cdot 10^{-6}$ 1/°C)
Pt 380nm (20nm Ti)			
1er cicle: escalfament	220	-2.4	9.9
1er cicle: refredament	210	-1.1	6.7
Pt 580nm (20nm Ti)			
1er cicle: escalfament	225	-2.1	8.8
1er cicle: refredament	210	-1.3	6.8

Els resultats de la [Taula 4.3](#) mostren una clara disminució del coeficient d'expansió tèrmic de la capa Pt-Ti, després d'un ciclat tèrmic fins als 600°C. Ara bé, per posteriors ciclats cal notar que el pendent es manté estable tal com mostren la [Figura 4.29](#).

Ciclats tèrmics.

Els posteriors cicles d'escalfament-refredament mostren un comportament més estable que no pas el primer cicle. Un cop estabilitzat el tamany de gra en les mostres, l'estat d'estressos en funció de la temperatura només dependrà de les propietats mecàniques del material. Aquest fet permet analitzar amb més detall el comportament termomecànic de la capa metàl·lica en funció de la temperatura. Així per exemple, les no linialitats en la corba estrès-temperatura s'han d'identificar amb comportaments plàstics en el material.

El comportament observat en les mostres de Pt-Ti indica que pels gruixos considerats, al llarg del segon ciclat tèrmic el comportament del material es bastant linial. Aquest resultat es més clar en els resultats referents a la mostra de Pt-Ti 380nm. Per aquesta mostra la corba estrès-temperatura es pràcticament linial i coincideixen els valors d'estrès tant en el pas d'escalfament com en el refredament, indicant que no s'han produït deformacions plàstiques en el material.

Pel que fa a la mostra de Pt-Ti 580nm els resultats també mostren un comportament bastant elàstic. Ara bé, hi ha una lleugera dispersió en el valor d'estressos mesurats durant el cicle d'escalfament i el de refredament per a una mateixa temperatura. Aquest fet indica la

formació de certes deformacions plàstiques no reversibles en la capa, desenvolupades a altes temperatures.

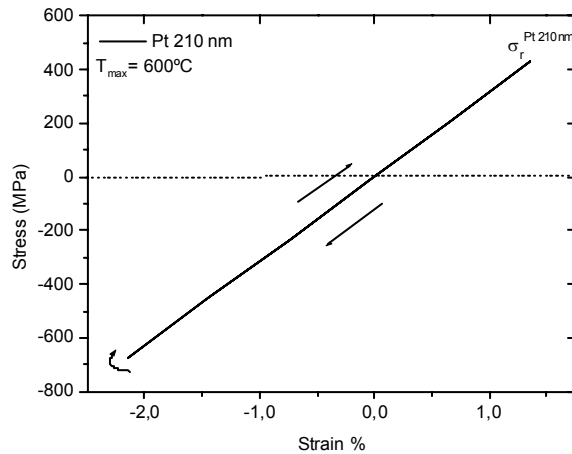


Figura 4.30: Resultat de la simulació de l'evolució de l'estrès i la deformació en un ciclat tèrmic fins els 600°C en una capa de Pt 210nm d'un μ -sensor de gas. S'ha emprat el model axisimètric d'ANSYS utilitzat en l'anàlisi a fatiga.

Si en l'estudi a fatiga, on s'ha utilitzat un model axisimètric del sensor de gas, es considera el Pt-Ti en comptes de l'alumini, amb un mòdul de Young de 220GPa i un límit elàstic constant igual a 2GPa, estimat per nanoindentació, s'obté la corba estrès-deformació presentada en la Figura 4.32. Es pot veure com el comportament és totalment lineal i no es detecten deformacions plàstiques per temperatures de treball de 600°C, la qual cosa indica que a aquestes altes temperatures el nombre de cicles fins la ruptura es superior a 10^6 .

Sota aquest règim: deformacions elàstiques molt més grans que no pas les plàstiques, la vida a fatiga del Pt-Ti pot ser descrita d'una manera més acurada per la llei de Basquin per a cicles de vida llargs (HCF) amb $N > 10^6 - 10^7$. La utilització d'aquests models de fatiga implica el coneixement del límit de ruptura i de l'exponent d'enduriment per deformació, fent necessari una caracterització complementària a fatiga que s'escapa dels objectius i possibilitats d'aquest treball.

En resum, es pot concloure que:

- Per tal d'assegurar el correcte funcionament del sensor micromecanitzat al llarg de la seva vida útil, es fa necessari un estudi de la fatiga tèrmica produïda en els materials que componen l'estructura sota els diferents règims de treball modulats en temperatura.
- Les mostres de Pt mesurades presenten un estrès residual tensil al voltant dels 550-600MPa, molt similar als valors obtinguts en la bibliografia [Bran96, Kim01, Vinc01].
- Per al primer cicle tèrmic, a partir dels 350°C es detecta una disminució de l'estrès en el metall produït pels canvis microestructurals i el creixement dels grans cristal·lins. Aquesta temperatura coincideix amb l'obtinguda a través de les mesures amb AFM i concorda amb l'obtinguda en la bibliografia [Vinci01].
- Després del canvi microestructural esdevingut en el metall, s'ha detectat un canvi de pendent en la regió elàstica que s'atribueix al canvi del valor del coeficient d'expansió tèrmica de la capa Pt-Ti. Una de les possibles causes d'aquest canvi és la difusió del Ti dins el Pt quan s'assoleixen temperatures per sobre els 400°C. Aquest fenomen es discutirà amb més detall en el capítol següent.
- Només les mostres Pt 580nm presenten una certa histèresi en les corbes estrès-temperatura. Per capes més primes el comportament mesurat és totalment elàstic. Es conclou doncs, que per capes de gruixos comparables als utilitzats en microsensors de gas (200nm) es pot considerar el comportament del Pt elàstic amb un mòdul de Young al voltant dels 220GPa.
- En forma de microresistències per a sensors de gas (passivades), les metalitzacions de Pt-Ti tenen un comportament a fatiga estimat per sobre els $2 \cdot 10^6$ cicles (1 any) per temperatures de treball de 600°C. Per temperatures menors (400°C) s'espera que la seva vida a fatiga estigui dins els rang del $5 \cdot 10^6$ - 10^7 cicles, corresponent als règims de fatiga a vides llargues (*High Cycle Fatigue*)

4.4 Referències

- [Bake01] S. P. Baker, A. Kretschmann, E. Artz, "Thermomechanical behavior of different texture components in Cu thin films" *Acta Mater.* 49 (2001) 2145-2160.
- [Berg98] S. Berger, O. Raslin, "Stresses in Al/TiW/Si(100) contacts during thermal cycling" *Thin Solid Films* 333 (1998) 264-271.
- [Bran96] V. Branger, V. Peosin, K. F. Badawi, Ph. Goudeau. "Study of the mechanical and microstructural state of platinum thin films" *Thin Solid Films* 275 (1996) 22-24.
- [Choi02] Y. Choi, S. Suresh, "Size effects on the mechanical properties of thin polycrystalline metal films on substrates" *Acta Mater.* 50 (2002) 1881-1893.
- [Doer86] M. F. Doerner, D. S. Gardner, W. D. Nix, "Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques" *J. Mater. Res.* 1 (6) (1986) 845-851.
- [Ehr197] a. Ehrlich, U. Weiss, W. Hoyer, T. Gessner, "Microstructural changes of Pt/Ti bilayer during annealing in different atmospheres – an XRD study" *Thin Solid Films* 300 (1997) 122-130
- [Flin87] P. A. Flinn, D. S. Gardner, W. D. Nix, "Measurement and interpretation of stress in Aluminium-based metallization as a function of thermal history" *Transactions on Electron Devices* 34 (3) (1987) 689-699.
- [Gard88] D. S. Gardner, P. A. Flinn, "Mechanical Stress as a function of temperature in Aluminium films" *IEEE Transactions on Electron Devices* 35(12) (1988) 2160-2168.
- [Hodg97] T. C. Hodge, S. A. B. Allen, P. A. Kohl, "Stresses in thin film metallization" *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology- Part A* 20 (2) (1997) 241-250.
- [Huan01] M. Huang, Z. Suo, W. Ma, "Metal film crawling in interconnect structures caused by cyclic temperatures" *Acta mater.* 49 (2001) 3039-3049.
- [Jude94] M. Judelewicz, H. U. Künzu, N. Merk, B. Ilschner, "Microstructural development during fatigue of copper foils 20-100µm thick" *Mater. Sci. Eng. A* 186 (1994) 135-142.
- [Kell99] R. M. Keller, S. P. Baker, E. Artz, "Stress-Temperature behaviour of unpassivated thin copper films" *Acta Mater.* 47 (1999) 415-426.
- [Kili02] M. S. Kilijanski, Y. -L. Shen, "Analysis of thermal stresses in metal interconnects with multilevel structures" *Microelectronics Reliability* 42 (2002) 259-264.
- [Kim01] Y. Kim, S-H. Choo, "Measurements of residual stress in the thin film micro-gas sensors containing metallic layers" *Thin Solid Films* 394 (2001) 284-291.
- [Kraf01] O. Kraft "Thin films: fatigue", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001). Elsevier Science Ltd.
- [Kusa96] K. Kusaka, T. Hanabusa, M. Nishida, F. Inoko, "Residual stress and in-situ thermal stress measurement of aluminium film deposited on silicon wafer" *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 248-253.
- [Leun01] O. S. Leung, "Studies in the strengthening mechanisms of thin polycrystalline gold films", Tesis doctoral, Stanford University, (2001).
- [Luka74] P. Lukás, M. Klesnil, J. Polák, "High cycle fatigue of metals" *Materials Science and Engineering* 15 (1974) 239-245.
- [Mart00] E. Martinez, "Caracterització mecànica i tribològica de materials en capa prima", Tesis doctoral, Universitat de Barcelona (2000).
- [Mugh01] H. Mughrabi "Fatigue life and cyclic stress-strain behavior", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001). Elsevier Science Ltd.
- [Nix01] W. D. Nix, O. S. Leung. "Thin films: plasticity", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001). Elsevier Science Ltd.
- [Nix89] W. D. Nix. "Mechanical properties of thin films". *Metall. Trans.* 20A(11) (1989) 2217-2245.

- [Nix97] W. D. Nix, "Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques" *Materials Science and Engineering A* 234-236 (1997) 37-44.
- [Nix98] W. D. Nix. "Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates" *Scripta Materialia* 39 4/5 (1998) 545-554.
- [Noya87] I.C. Noyan, J. B. Cohen. "Residual Stress: Measurement by diffraction and interpretation" (Springer-Verlag, New York, 1987)
- [Puig02c] J. Puigcorbè, D. Vogel, "Residual stress in Pt and Ni sputtered films" Institut Fraunhofer IZM (Berlin). Informe intern de resultats (2002).
- [Puig03c] J. Puigcorbè, A. Vilà, J. R. Morante "Thermal fatigue modeling of micromachined gas sensors" *Sens. Actuators B* 95 (2003) 275-281.
- [Read98] D. T. Read, "Tension-tension fatigue of copper thin films" *Int. J. Fatigue* 20 (1998) 203-209.
- [Saha01] R. Saha, W. D. Nix, "Soft films on hard substrates –nanoindentation of tungsten films on sapphire substrates" *Materials Science and Engineering A* 319-321 (2001) 898-901.
- [Sene03] V. Senez, T. Hoffman, P. Le Duc, F. Murray, "Mechanical analysis of interconnected structures using process simulation" *Journal of Applied Physics* 93 10 (2003) 6039-6049.
- [Serr98] C. Serre, P. Gorostiza, A. Pérez-Rodríguez, F. Sanz, J. R. Morante, "Measurement of micromechanical properties of polysilicon microstructures with an atomic force microscope" *Sens. Actuators A* 67 (1998) 215-219.
- [Serr99] C. Serre, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, P. Gorostiza, J. Esteve, "Determination of micromechanical properties of thin films by beam bending measurements with an atomic force microscope" *Sens. Actuators A* 74 (1999) 134-138.
- [Shen96] Y. -L. Shen, S. Suresh, "Steady-state creep of metal-ceramic multilayered materials" *Acta Mater.* 44 4 (1996) 1337-1348.
- [Shen97] Y.-L. Shen, "On the formation of voids in thin-film metal interconnects", *Scripta Materialia*, 37 11 (1997) 1805-1810.
- [Shen98] Y. -L Shen, S. Suresh, "Stress evolution in passivated thin films of Cu on silica substrates" *J. Mater. Res.* 13 (7) (1998) 1928-1937.
- [Tabo96] D. Tabor, "Indentation hardness: fifty years on. A personal view" *Phil. Mag. A* 74 (1996) 1207-1212.
- [Thom96] C. V. Thompson, R. Carel, "Stress and grain growth in thin films" *J. Mech. Phys. Solids* 44 5 (1996) 657-673.
- [Thou93] M. D. Thouless, J. Gupta, J. M. E. Harper, "Stress development and relaxation in copper films during thermal cycling" *J. Mater. Res.* 8 (8) (1993) 1845-1851.
- [Thou96] M. D. Thouless, K. P. Rodbell, C. Babral, "Effect of a surface layer on the stress relaxation of thin films" *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (4) (1996) 2454-2461.
- [Venk90] R. Venkatraman, J. C. Bravman, W. D. Nix, P. W. Davies, P. A. Flinn, D. B. Fraser, "Mechanical properties and microstructural characterisation of Al-0.5%Cu thin films" *J. Electronic. Mat.* 19 11 (1999) 1231-1235.
- [Venk92] R. Venkatraman, J. C. Bravman, "Separation of film thickness and grain boundary strengthening effects in Al thin films on Si" *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2040-2048.
- [Vinc01] R. P. Vinci, S. Hyun, "Mechanical behaviour of platinum electrodes for oxide perovskite capacitor applications" Projecte d'investigació. Informació a: www.lehigh.edu/~rpv2/projects/electrodes.html
- [Vinc95] R. P. Vinci, E. M. Zielinski, J. C. Bravman, "Thermal strain and stress in copper thin films" *Thin Solid Films* 262 (1995) 142-153.
- [Vlas92] J. Vlassak, W. D. Nix, "A new bulge test technique for the determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films" *J. Mater. Res.* 7 (1992) 3242-3249.
- [Weis01] D. Weiss, H. Gao, E. Artz, "Constrained diffusional creep in UHV-produced Copper thin films" *Acta Mater.* 49 (2001) 2395-2403.

- [Ye96] X. Y. Ye, Z. Y. Zhou, Y. Yang, J. H. Zhang, J. Yao, "Determination of the mechanical properties of microstructures" *Sens. Actuators A* 54 (1996) 750-754.