

1. Introducció



1. INTRODUCCIÓ

En els últims anys i en el camp de la microelectrònica, els científics han esmerçat gran part dels seus esforços en la recerca de nous materials que satisfessin les exigències d'un mercat en contínua evolució. Amb aquest esperit, s'han preparat diferents capes d'aliatges metàl·lics amb funcionalitats molt específiques. Inicialment els mètodes físics com ara la deposició física en fase vapor (PVD), la deposició química en fase vapor (CVD) o la polvorització catòdica (*sputtering*) van ser abastament usats per a l'obtenció d'aquests materials electrònics avançats [1-4]. Tanmateix i, mica en mica, l'ús de tècniques electroquímiques ha anat guanyant més adeptes ja que l'electroquímica presenta avantatges molt interessants: permet treballar en sistema obert i a temperatures relativament baixes, genera baixos costos de producció i permet una elevada producció en massa. Per contra, els mètodes físics requereixen l'ús d'un buit elevat i de temperatures relativament altes, la qual cosa encareix el cost final del producte [5].

Un dels ítems d'entre les diverses aplicacions existents actualment en el camp de la microelectrònica és el dels materials magnètics. Així, s'han preparat diferents aliatges metàl·lics via electrolítica o *electroless* per a la seva aplicació en discs magnètics (CoNiP, CoP), suports per a aquests discs magnètics (NiP), capçals magnètics (Permalloy: 80%Ni-20%Fe), etc., que presenten valors elevats de la magnetització de saturació (M_s) [5-9]. En microcomponents tals com sensors o actuadors magnètics es necessiten, a més, materials que exhibeixin valors baixos de la coercitivitat. D'aquesta manera s'han desenvolupat capes magnètiques toves com ara CoFe, 50%Ni-50%Fe (orthonol), CoB o CoNiFe per satisfer aquesta necessitat [5, 10-19].

Per tal que la capa magnètica electrodepositada pugui adaptar-se a un determinat element micromecanitzat, cal conèixer amb exactitud quina és la seva estructura [20]. De fet, l'aplicació final d'aquesta capa no tan sols

depèn del coneixement de la seva microestructura, sinó també del control rigorós de la seva composició i de la seva morfologia.

L'ús de capes metàl·liques base cobalt presenta avantatges interessants perquè en funció de la naturalesa i grau d'incorporació d'elements aliants és possible modular les propietats magnètiques del material [6, 21]. Aquesta versatilitat converteix els aliatges base cobalt en materials molt atractius per a la indústria microelectrònica, ja que poden adaptar-se a les necessitats que es requereixen per a cada aplicació concreta. Una d'aquestes aplicacions que actualment està en el punt de mira de molts investigadors és la dels dispositius microelectromecànics (MEMS).

Els MEMS són sistemes que integren tant components elèctrics com mecànics i que combinen elements mòbils amb elements fixos. Generalment es fabriquen a escala micromètrica, per bé que inicialment alguns sistemes arribaven a tenir uns quants mil·límetres. La fabricació dels MEMS està estretament lligada a la tecnologia del silici i ha esdevingut una important àrea de recerca gràcies a les seves aplicacions creixents en biomedicina, anàlisis químiques, medi ambient o indústria automobilística [22-25]. Així, s'estan desenvolupant sensors de gasos, vàlvules, actuadors, bombes per a fluids, escàners òptics, etc. per satisfer les diferents necessitats del mercat.

És justament en aquest context que s'ha plantejat la preparació mitjançant l'electrodeposició d'aliatges base cobalt que incorporessin una certa quantitat de molibdè i que esdevinguessin adequats per implementar-se en MEMS com a dispositius d'actuació magnètica. Alguns estudis suggereixen que la incorporació de molibdè en dipòsits de cobalt provocaria una disminució de la coercitivitat del material [26, 27]. És per això que, en una primera fase, es pretén d'obtenir electrodipòsits binaris cobalt-molibdè (Co-Mo) amb valors baixos de la coercitivitat, la qual cosa forniria un material magnèticament més tou. La introducció de molibdè en les capes de cobalt no tan sols serviria per modular les propietats magnètiques del cobalt sinó que li proporcionaria una major duresa, resistència tèrmica i resistència

a la corrosió [28-30]. A més, els aliatges que contenen molibdè també són coneguts com a excel·lents catalitzadors de la reacció d'evolució d'hidrogen (HER) [31-35].

La codeposició de molibdè amb un metall del grup del ferro és un procés induït. El molibdè és incapaç, en medi aquós, de reduir-se completament fins a la forma metàl·lica en absència de metalls inductors (Co, Ni, Fe) [36-38]. Això fa que s'empri l'expressió *reluctant metal* (de l'anglès, poc disposat) per referir-se al molibdè. El fenomen de codeposició induïda presenta, a més, certes peculiaritats que el diferencien del d'una deposició ordinària. Habitualment, el contingut de *reluctant metal* que s'incorpora en l'aliatge és limitat i com més elevat és aquest contingut, menor és l'eficiència de corrent involucrada en l'electrodeposició de l'aliatge. A més, el *reluctant metal* es diposita amb preferència en determinades circumstàncies, la qual cosa resulta sorprenent tenint en compte la incapacitat del metall per dipositar-se en absència de metalls inductors. En el cas del sistema Ni-Mo poden trobar-se a la literatura propostes mecanístiques que aborden la naturalesa d'aquesta deposició [39-41] o que estudien les propietats de les capes electrodepositades [42, 43]. En tots els casos una espècie carboxilada (tipus citrat o tartrat) forma part de la formulació del bany, atès que fa viable la codeposició dels metalls. Se sap que en absència de l'espècie carboxilada la descàrrega del molibdè no és completa, però se'n desconeix amb exactitud el motiu. Així mateix, estudis que versen sobre la codeposició de tungstè amb metalls del grup del ferro [44] i en particular amb el cobalt [45, 46], permeten d'establir certs paral·lelismes amb el sistema Co-Mo atès que presenten un comportament electroquímic semblant en alguns aspectes, sobretot pel que fa referència a les espècies intermèdies que es generen durant el procés d'electrodeposició.

El procés de codeposició de cobalt i molibdè, però, no ha estat tractat amb profunditat. És per això que l'obtenció per electrodeposició de làmines Co-Mo homogènies, de composició i estructura controlada i amb una eficiència de corrent raonable és tot un repte. Ara bé, l'obtenció final de les capes Co-Mo exigeix prèviament conèixer de quina manera té lloc la descàrrega dels

metalls, que podrà variar en major o menor mesura en funció de les condicions d'electrodeposició (concentració de les espècies en el bany, pH, temperatura, potencial/densitat de corrent aplicats...). Nogensmenys, caldrà també determinar com afecta la naturalesa del substrat a l'electrodipòsit format, especialment durant els primers temps de deposició. Només d'aquesta manera es podran correlacionar amb la màxima confiança les propietats exhibides pels dipòsits amb les condicions d'electrodeposició.

En una segona fase, es pretén avaluar la capacitat de l'electrodeposició com a mètode per preparar capes ternàries de composició controlada. Partint d'aquesta premissa, s'ha pensat en introduir un tercer element aliant a les capes Co-Mo que millorés les prestacions del material (en particular les propietats mecàniques i la resistència a la corrosió) sense afectar-ne la resposta magnètica. És coneguda la resistència a la corrosió que s'aconsegueix mercès al níquel [42, 47, 48]. Per aquest motiu, s'ha estimat convenient testar la possibilitat de preparar capes ternàries cobalt-níquel-molibdè (Co-Ni-Mo) per electrodeposició prenent com a punt de partida tot el coneixement prèviament adquirit del sistema Co-Mo. Si bé existeixen a la literatura exemples de làmines ternàries obtingudes per electrodeposició [49] o bé mecànicament, l'ús que se'n persegueix és el de catalitzadors de l'evolució d'hidrogen.

És obvi que tot material que pretengui implementar-se en MEMS, cal que sigui compatible amb la tecnologia del silici. Això significa que la làmina electrodepositada sobre un substrat base silici ha de presentar les propietats mecàniques adequades i l'estabilitat suficient perquè no es malmeti durant els tractaments d'alliberament de la làmina i la possible posterior micromecanització. I, fonamentalment, la làmina haurà de ser capaç de respondre adequadament quan se la sotmeti a un estímul extern, sigui un camp magnètic o un corrent elèctric. Perquè tot això arribi a bon port, és evident que caldrà conèixer quina és la composició i les propietats magnètiques més adients, així com ésser capaços de controlar la morfologia, estructura i durabilitat de les làmines. Amb aquest treball de tesi, doncs, es pretén també assolir un objectiu de caire més tecnològic:

aconseguir que els electrodipòsits Co-Mo i Co-Ni-Mo compleixin els requisits necessaris perquè esdevinguin funcionals en el camp de la tecnologia del silici i puguin ser testats en aplicacions reals com ara sensors o microvàlvules.

1.1 Antecedents bibliogràfics de l'electrodeposició de cobalt-molibdè

Els antecedents bibliogràfics basats en l'obtenció d'aliatges de molibdè via electroquímica van ser recopilats per Brenner l'any 1963 en el seu llibre *Electrodeposition of Alloys*. Històricament els avanços aconseguits en l'electrodeposició d'aliatges de tungstè han impulsat les temptatives per electrodepositar aliatges de molibdè. Ambdós metalls, el molibdè i el tungstè, compartien una mateixa característica: la impossibilitat d'ésser electrodepositats en solitari a partir de solucions aquoses. La deposició d'aliatges de molibdè que contenien níquel, cobalt o ferro, en canvi, oferia majors expectatives d'èxit d'acord amb la informació sistemàticament recollida per Brenner. La codeposició de molibdè, de la mateixa manera que en el cas del tungstè, és induïda. Inicialment es van utilitzar banys inorgànics (sense agent complexant) per obtenir aquests aliatges, però els dipòsits no eren homogenis i tenien un contingut de molibdè molt baix. L'addició d'agents orgànics complexants, generalment hidroxidàcids, va permetre d'obtenir dipòsits més homogenis i augmentar el percentatge de molibdè. Es van assajar banys àcids que contenien l'àcid cítric, el tartàric o l'hidroxiacètic com a agents complexants i banys bàsics amoniacals (citrato+amoníac o tartrato+amoníac). Es va concloure que el bany amb citrato era millor que el de tartrato, ja que s'aconseguia que el pH del bany fos més estable i els dipòsits obtinguts eren més densos. Es desconeixia, però, com actuava l'agent complexant, per bé que se sospitava que evitava la formació i inclusió de compostos de molibdè parcialment reduïts. D'altra banda, la codeposició de molibdè amb metalls que no eren del grup del ferro va ser poc reeixida, ja que els dipòsits tenien un contingut d'oxigen superior al del molibdè i, per tant, eren de naturalesa no metàl·lica.

Tanmateix, de la informació recollida per Brenner se'n dedueix que, a diferència dels aliatges de tungstè, els treballs sobre l'electrodeposició d'aliatges de molibdè tenien un interès pràctic escàs atès que no s'havia aconseguit trobar les condicions adients per obtenir làmines homogènies, coherents i interessants des del punt de vista tecnològic.

Els estudis posteriors a l'any 1963 estan dedicats bàsicament al sistema Ni-Mo i, en menor proporció, al sistema Fe-Mo. L'electrodeposició de Ni-Mo va atraure l'atenció de molts investigadors gràcies a les propietats de resistència a la corrosió i al desgast exhibides per les capes [50], així com la seva capacitat per catalitzar la reacció d'evolució d'hidrogen (HER). Els banys emprats per electrodepositar Ni-Mo eren generalment bàsics (pH~10) i contenien citrat+amoníac o citrat+bicarbonat coma agents complexants. Es va testar tant l'ús de corrent continu [43] com de corrent polsant [33, 51, 52] per obtenir electrodipòsits de composicions diferents. Així mateix, es va utilitzar l'espectroscòpia d'ultraviolat-visible i més recentment l'espectroscòpia Raman per determinar els complexos existents en dissolució a diferents valors de pH [53, 54]. L'objectiu d'aquests estudis és trobar una relació entre el tipus d'espècies químiques presents en els banys i les propietats dels corresponents electrodipòsits, així com aportar noves dades per comprendre el mecanisme de la codeposició induïda.

A partir de l'enregistrament de corbes de polarització d'estat estacionari i mesures d'impedància s'ha intentat d'abordar la cinètica de la codescàrrega de níquel i molibdè en medi citrat-amoníac [39]. El mecanisme de la codeposició induïda de Ni-Mo en medi citrat, però, va ser més profundament tractat per Podlaha i Landolt a la segona meitat de la dècada dels 90. Podlaha *et al.* pretenien elaborar un model matemàtic que s'ajustés als resultats experimentals derivats de l'anàlisi de diversos paràmetres (variació de la composició en funció del potencial aplicat, eficiència de corrent, densitats de corrent parcials). El model, que es va estendre per al cas dels sistemes Co-Mo i Fe-Mo, postulava que la descàrrega del molibdat passava per la formació d'un intermedi metall inductor-citrat-òxid de

molibdè que s'adsorbia sobre l'elèctrode, però sense concretar-ne l'estequiometria ni el grau d'oxidació de les espècies.

Tanmateix, i a diferència del sistema Ni-Mo, l'electrodeposició de Co-Mo no ha estat sotmesa a un estudi electroquímic exhaustiu ni s'han dissenyat banys adients per obtenir dipòsits homogenis i continus amb propietats magnètiques interessants. Només existeixen alguns estudis esparsos que estudien les seves prestacions electrocatalítiques per a la HER en solució alcalina [31].

La informació sobre l'electrodeposició d'aliatges ternaris que contenen molibdè és encara més escassa, ja que el control del procés de deposició exigeix usualment un esforç superior que en el cas d'un aliatge binari. S'han preparat capes base níquel, com per exemple dipòsits Ni-Cu-Mo resistents a la corrosió a partir d'un bany citrat+amoníac [55, 56] o capes Ni-Fe-Mo per les seves propietats electrocatalítiques [34]. El pH utilitzat per electrodepositar aquests sistemes acostuma a ser bàsic, amb valors al voltant de $\text{pH} \sim 10$. Exceptuant potser el sistema Ni-Cu-Mo, no existeixen estudis que abordin el mecanisme de deposició d'un aliatge ternari que contingui molibdè i encara menys el cas d'una electrodeposició en què els dos metalls que acompanyen el molibdè formin part del grup del ferro. L'interès per electrodepositar làmines ternàries que incorporessin molibdè i que fossin magnèticament toves aptes per poder-se implementar en sensors i actuadors és molt recent. Taylor *et al.* van publicar l'any 1999 un treball basat en l'obtenció de làmines Ni-Fe-Mo adients per a aplicacions microelectromecàniques [27]. Aquestes làmines ternàries presentaven, en comparació amb l'aliatge Permalloy (80%Ni-20%Fe), una menor coercitivitat i una major permeabilitat magnètica.

1.2 Referències

1. P. MROZEK, M. MENYHARD, A. JABLONSKI, G. TYULIEV, *Phys. Stat. Sol. A* 110 (1988) 495
2. M. BAERNS, S. TERMATH, M. REICHE in: W. R. Moser (Ed.), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, 1996, California, pp. 479-503
3. S. M. ROSSNAGEL, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (1998) 2585
4. M. FUTAMOTO, N. INABA, A. NAKAMURA, Y. HONDA, *Acta Mater.* 46 (1998) 3777
5. T. OSAKA, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 989
6. B. LÖCHEL, A. MACIOSSEK, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3343
7. T. N. KHOPERIA, T. J. TABATADZE, T. I. ZEDGENIDZE, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3049
8. O. SHINOURA, T. KOYANAGI, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3361
9. T. HOMMA, M. SUZUKI, T. OSAKA, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 134
10. J. GOBET, F. CARDOT, J. BERQVIST, F. RUDOLF, in *MME'93 Proceedings*, Neuchatel (1993)
11. M. ONODA, K. SHIMIZU, T. TSUCHIYA, T. WATANABE, *J. Mag. Mag. Mater.* 126 (1993) 595
12. P. L. CAVALLOTTI, B. BOZZINI, L. NOBILI, G. ZANGARI, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1123
13. M. TAKAI, K. HAYASHI, M. AOYAGI, T. OSAKA, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1209
14. J. Y. PARK, M. G. ALLEN, *J. Micromech. Microeng.* 8 (1998) 307
15. T. OSAKA, M. TAKAI, K. HAYASHI, K. OHASHI, M. SAITO, K. YAMADA, *Nature* 392 (1998) 786
16. T. OSAKA, T. SAWAGUCHI, F. MIZUTANI, T. YOKOSHIMA, M. TAKAI, Y. OKINAKA, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3295
17. I. TABAKOVIC, S. RIEMER, V. INTURI, P. JALLEN, A. THAYER, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 219
18. T. OSAKA, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3311
19. F. E. RASMUSSEN, J. T. RAVNKILDE, P. T. TANG, O. HANSEN, S. BOUWSTRA, in: *Eurosensors XIV*, 14th European Conference on Solid State Transducers 2000, Denmark, p. 915

20. T. OSAKA, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3015
21. P. C. ANDRIACOS, in: M. Paunovic (Ed.), *Electrochemically Deposited Thin Films II*, PV94-31, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1995, p. 157
22. B. LÖCHEL, A. MACIOSSEK, H.-J. QUENZER, B. WAGNER, G. ENGELMANN, *Sensors and Actuators A* 46-47 (1995) 98
23. D. SANDER, R. HOFFMANN, V. RELLING, J. MULLER, *J. Microelectrochem. systems* 4 (1995) 81
24. C. R. NEAGU, J. G. E. GARDENIERS, M. ELWENSPOEK, J. J. KELLY, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3367
25. M. DATTA, D. LANDOLT, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2535
26. W. P. TAYLOR, M. SCHNEIDER, H. BALTES, M. G. ALLEN, *Proceedings of the International conference on solid-state sensors and actuators, Transducers'97*, Chicago. Transducer, Chicago, p. 1445
27. W. P. TAYLOR, M. SHNEIDER, H. BALTES, M. G. ALLEN, *Electrochem. Solid Stat. Lett.* 2 (1999) 624
28. V. Q. KINH, E. CHASSAING, M. SAURAT, *Electrodep. Surf. Treat.* 3 (1975) 205
29. R. B. REBAK, P. CROOK, *Critical factors in localized corrosion III*, 98-17, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1999, p. 289
30. K. H. JÜRGEN BUSCHOW, R. W. CAHN, M. C. FLEMINGS, B. ILSCHNER, E. J. KRAMER, S. MAHAJAN (Eds.), *Encyclopedia of Materials Science of Technology*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 2001
31. Ch. FAN, D. L. PIRON, A. SLEB, P. PARADIS, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 382
32. Ch. FAN, D. L. PIRON, P. PARADIS, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2715
33. E. CHASSAING, M. P. ROUMEGAS, M. F. TRICHET, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 667
34. W. Hu, Y. Zhang, D. Song, Z. Zhou, Y. Wang, *Mat. Chem. Phys.* 41 (1995) 141
35. Ch. CHU, S. WU, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2190
36. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys*, vols. 1-2, Academic Press, New York, 1963

37. E. J. PODLAHA, D. LANDOLT, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 885
38. E. J. PODLAHA, D. LANDOLT, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1672
39. E. CHASSAING, K. VU QUANG, R. WIART, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 839
40. E. BELTOWSKA-LEHMAN, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 132
41. E. J. PODLAHA, D. LANDOLT, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 893
42. J. CROUSIER, M. EYRAUD, J.-P. CROUSIER, J.-M. ROMAN, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 749
43. E. CHASSAING, K. VU QUANG, M. E. BAUMGÄRTNER, M. J. FUNK, Ch. J. RAUB, Surf. Coat. Technol. 53 (1992) 257
44. M. DONTEN, H. CESIULIS, Z. STOJEK, Electrochim. Acta 45 (2000) 3389
45. B. N. MARUTHI, L. RAMESH, S. M. MAYANNA, D. LANDOLT, Plat. Surf. Finish. 86 (1999) 85
46. C. L. ARAVINDA, V. S. MURALIDHARAN, S. M. MAYANNA, J. Appl. Electrochem 30 (2000) 601
47. W. Z. FRIEND, *Corrosion of Nickel and Nickel Alloys*, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 95-135, 248.
48. M. M. YOUNAN, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 55
49. C. FAN, D. L. PIRON, P. PARADIS, Electrochim. Acta 39 (1994) 2715
50. R. A. E. HOOPER, D. R. GABE, J. M. WEST, Trans. Inst. Met. Finish. 48 (1970) 182
51. C. C. NEE, W. KIM, R. WEIL, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 1100
52. M. CHERKAOUI, E. CHASSAING, K. VU Quang, Plat. Surf. Finish. 74 (1987) 50
53. E. UEKANA, K. MURASE, E. MATSUBARA, T. HIRATO, Y. AWAKURA, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 523
54. K. MURASE, H. ANDO, E. MATSUBARA, T. HIRATO, Y. AWAKURA, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2210
55. E. BELTOWSKA-LEHMAN, P. OZGA, E. CHASSAING, Surf. Coat. Technol. 78 (1996) 233
56. E. BELTOWSKA-LEHMAN, E. CHASSAING, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 568