

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

Caracterización de la contaminación observada después de un proceso de ataque con iones de Argón y Oxígeno en cerámica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ sobre las paredes de una cabeza magnética de discos duros.

Tesis que presenta

Omar Eduardo Montero Camacho

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

CINVESTAV IPN
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS

Directores de la tesis:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Querétaro

Mayo 2007

CLERK TA401.2 .M66 2007
ADDRES SSI 84
FEC 6 IX-2007
PROCEED DON-2007
\$

I.D. 133312-2001

AGRADECIMIENTOS

A Marisa, a mis hijos y familia por su amor y comprensión durante los 3 años que duró esta Maestría. No ha sido fácil ni divertido para ellos, pero al final crecimos y maduramos juntos.

A Hitachi por haber abierto, apoyado y mantenido la fe en este proyecto.

Al Cinvestav Querétaro por habernos otorgado todas las facilidades durante el transcurso de los cursos que comprendió la Maestría.

Al personal administrativo y de soporte del Cinvestav Querétaro por su disponibilidad y apoyo en todos los trámites, prácticas y análisis realizados durante el transcurso de esta maestría, en especial a los Ing. José Eleazar Urbina Álvarez e Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por su apoyo en los análisis realizados en SEM-EDS y RAMAN y a

A los profesores del Cinvestav Querétaro en especial a los Dres. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Rafael Ramírez Bon por la dirección de esta tesis y a los Dres. Juan Muñoz Saldaña y José Martín Yáñez Limón por sus comentarios enriquecedores a la misma.

A mis compañeros de clase por compartir sus comentarios, experiencias y conocimientos este tiempo, es indudable que un equipo piensa mejor que uno.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 GENERALIDADES.....	2
1.2 ANTECEDENTES	6
1.3 OBJETIVO.....	7
1.4 HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS.9	
2.1 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	10
2.1.1 Mediciones utilizadas por AFM.....	13
2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	14
2.3 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)	17
2.3.1 Características de los electrones retrodispersados	20
2.3.2 Características de los electrones secundarios.....	21
2.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGÍA DISPERSADA POR RAYOS X (EDS).....	22
2.5 PERFILÓMETRO	23
CAPÍTULO 3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE DESBASTE CON HAZ DE IONES25	
3.1 EL PRINCIPIO DEL VACÍO	26
3.2 LA PRESIÓN ATMOSFÉRICA	27
3.3 MEDIDORES DE VACÍO.....	29
3.4 COMPORTAMIENTO MOLECULAR EN CONDICIONES DE VACÍO	34
3.4.1 Adsorción.....	34
3.4.2 Desadsorción	35
3.4.3 Difusión en la superficie	36
3.4.4 Absorción y Permeación.....	37
3.4.5 Reconstrucción (reacción química)	38
3.5 TEORÍA DEL DESBASTE CON UN HAZ DE IONES	39
3.6 DESBASTE CON HAZ DE IONES EN FUNCIÓN DEL ANGULO DE INCIDENCIA	42
3.7 FUENTE DE IONIZACIÓN.....	45
3.7.1 Secuencia de Ionización del Argón.....	46
3.7.2 Formación del haz de iones.	48
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y PROCESO DE FABRICACIÓN DE SUPERFICIE AERODINÁMICA EN CABEZAS MAGNÉTICAS.....50	
4.1 GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE FABRICACIÓN	51
4.2 MATERIALES UTILIZADOS EN EL SUBSTRATO.....	53
4.3 NOMENCLATURA DE LAS DIVERSAS ZONAS DE UNA CABEZA MAGNÉTICA.....	55
4.4 RUTA DE PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DEL DISEÑO AERODINÁMICO EN LAS CABEZAS MAGNÉTICAS.	56
4.5 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA.....	60

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
5.1 DESBASTE DE CAPA DE ACRILATO ENTRE HILERAS DE CABEZAS MAGNÉTICAS.	65
5.2 RELACIÓN ENTRE EL DESBASTE DE LA CAPA DE ACRILATO Y LA CONTAMINACIÓN OBSERVADA.....	70
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN OBSERVADA.....	80
5.4 DISCUSIÓN.....	86
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	88
6.1 CONCLUSIONES GENERALES	89
6.2 TRABAJOS FUTUROS	90
6.2.1 <i>Cambio de proceso en limpieza de material foto resistivo.....</i>	<i>90</i>
6.2.2 <i>Ataque iónico con Oxígeno durante el proceso de erosión con Argón.</i>	<i>91</i>
6.2.3 <i>Protección del área desbastada de acrilato antes del proceso de desbaste iónico.....</i>	<i>91</i>
6.2.4 <i>Modificar las condiciones de presión de vacío durante el proceso de ataque iónico.....</i>	<i>92</i>
BIBLIOGRAFÍA	93

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Modos de trabajo de un AFM

Tabla 3.1 Escalas de vacío

Tabla 3.2 Algunos medidores de vacío y su desarrollo

Tabla 3.3 Relaciones comunes de desbaste por unidad de tiempo

Tabla 4.1 Reforzamiento por partículas para la Al_2O_3

Tabla 5.1 Relación entre limpiezas de material foto resistivo, químico utilizado, perfil medido de acrilato entre hileras y contaminación observada en la pared de la cabeza magnética.

Tabla 5.2 Sumario de datos obtenidos

Tabla 5.3 Análisis EDX realizado sobre 3 zonas de una muestra de la celda #2

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Comparativo de dimensiones en los discos duros fabricados por Hitachi, indicando capacidad de almacenamiento (en gigabytes) y velocidad de rotación del disco (revoluciones por minuto).

Figura 1.2 Componentes principales en el ensamble de un disco duro.

Figura 1.3 Ubicación de una cabeza magnética en referencia a los componentes de un disco duro: **a)** Brazo actuador y la cabeza magnética, **b)** Vista inferior

Figura 1.4 Representación del efecto altura de vuelo de una cabeza magnética sobre la superficie de un disco, utilizando como referencia las dimensiones de un avión comercial.

Figura 1.5 a) Ubicación de una cabeza magnética dentro una hilera y una oblea. **b)** Dimensiones de una cabeza magnética contra la cabeza de un alfiler

Figura 1.6 Flujo de proceso para la fabricación de la superficie aerodinámica en la cabeza lectora en el área de Harmony

Figura 2.1 Diagrama esquemático del AFM

Figura 2.3 Modelo mecánico del cantilever en el “Microscopio de Fuerza Atómica”

Figura 2.4 Origen de la dispersión Raman: (a) Stokes, y (b) Anti-Stokes

Figura 2.5 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido

Figura 2.6 Configuración del microscopio electrónico

Figura 2.7 Algunas de las señales que pueden utilizarse en SEM

Figura 2.8 Esquema del espectro de emisión de electrones de una muestra excitada por el bombardeo de un haz primario de Energía E_0 .

Figura 2.9 Fotografías del perfilador de superficie “TENCOR P10” a) Vista exterior del equipo b) Vista interior del equipo.

Figura 2.10 Diagrama esquemático de las partes del perfilómetro

Figura 3.1 Medidor de cátodo caliente convencional

- Figura 3.2** Modificaciones hechas por Bayard y Alpert
- Figura 3.3** Intervalos de presión en los medidores de vacío
- Figura 3.4** Adsorción física y formación de multi capas
- Figura 3.5** Adsorción química y formación de una capa
- Figura 3.6** Difusión de una molécula en la superficie de un material
- Figura 3.7** Absorción y Permeación de un átomo en un sólido
- Figura 3.8** Reacción química en la superficie
- Figura 3.9** Diagrama esquemático del proceso de desbaste con haz de iones
- Figura 3.10** Relación de desbaste por unidad de tiempo vs ángulo de haz para varios materiales [3.1]
- Figura 3.11** Relación de desbaste por unidad de tiempo en función del ángulo del haz para substrato AlTiC [3.3]
- Figura 3.12** Diagrama esquemático de una fuente de Ionización
- Figura 3.13** Diagrama esquemático la extracción del haz de iones.
- Figura 3.14** Partículas y su carga durante el proceso de desbaste.
- Figura 4.1** Zonas principales de una cabeza magnética [4.6]
- Figura 4.2** Diseño aerodinámico para una cabeza magnética [4.7]
- Figura 4.3** Colocación de las hileras de cabezas magnéticas en el soporte metálico y aplicación de Acrilato.
- Figura 4.4** Fotografía del soporte metálico con 24 hileras de rows, vista superior.
- Figura 4.5** Formación del paso de depósito de carbon (CDS) a) Antes y b) Después del proceso de remoción de material foto resistivo.
- Figura 4.6** Proceso de desbaste con haz de iones sobre el substrato
- Figura 4.7** Diagrama esquemático de proceso de limpieza de foto resistivo (*Soda Blast*)
- Figura 4.8** Angulo de pared del desbaste por el proceso de desbaste con haz de iones

Figura 4.9 Rugosidad en la superficie de la cabeza magnética debido al proceso de desbaste por haz de iones. A) Efecto de los iones en la superficie. B) Imagen de AFM de la rugosidad observada.

Figura 4.10 Puntos de inspección visual y medición de acrilato realizados sobre las paredes de la cabeza magnética.

Figura 5.1 Acrilato entre hileras de cabezas magnéticas. A) Interferometría óptica b) Medición de perfil entre la superficie y el acrilato.

Figura 5.2 Medición promedio del perfil de acrilato remanente entre hileras de cabezas magnéticas después de los procesos de limpieza de foto resistivo.

Figura 5.3 Relación entre cantidad de limpiezas y nivel de acrilato.

Figura 5.4 Relación entre cantidad de limpiezas utilizando PGMEA y nivel de acrilato.

Figura 5.5 Relación entre cantidad de limpiezas de material foto resistivo utilizando el equipo soda blast y la disminución en el nivel de acrilato.

Figura 5.6 Pared de una cabeza magnética sin contaminación mostrada en el cuadro, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 10x.

Figura 5.7 Análisis sobre el material de la celda #1 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética, análisis realizado en cuadro sin contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 10x.

Figura 5.8 Análisis sobre el material de la celda #3 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética, incluyendo amplificación de la contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.9 Análisis sobre el material de la celda #4 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.10 Análisis sobre el material de la celda #5 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo

amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.11 Análisis sobre el material de la celda #6 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.12 Análisis sobre el material de la celda #7 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.13 Análisis sobre el material de la celda #8 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Figura 5.14 Análisis de nivel de contaminación contra capa de acrilato.

Figura 5.15 Imagen de la contaminación observada sobre la pared de una cabeza magnética: a) Imagen de la muestra analizada de la celda #3 b) Imagen de AFM en tercera dimensión. c) Perfil obtenido en AFM de la línea de contaminación.

Figura 5.16 Imagen de la contaminación observada sobre la pared de una cabeza magnética: a) Imagen de la muestra analizada de la celda #3 b) SEM sobre la zona señalada en círculo de la pared de la cabeza magnética con magnificación a 1000X c) SEM sobre la pared de la cabeza magnética con magnificación a 5000X indicando las áreas limpias y contaminadas.

Figura 5.17 Espectro de composición realizado sobre la muestra de la figura 5.16 a) sobre el substrato limpio y, b) sobre la zona contaminada.

Figura 5.18 SEM sobre la pared de una cabeza magnética, muestra perteneciente a la Celda #2.

Figura 5.19 Espectro RAMAN realizado sobre muestras de la celda #3 a) identificación de zona de análisis b) espectro RAMAN

Figura 5.20 Diagrama esquemático sobre el origen de la contaminación observada en las paredes de una cabeza magnética.

Figura 5.21 Zona de contaminación en las paredes de una cabeza magnética después de un doble proceso de limpieza de material foto resistivo con bicarbonato de sodio.

Figura 6.1 Diagrama esquemático de propuesta de aplicación de material foto resistivo o acrilato para protección del área con contaminación

Figura 6.2 Relación de flujo de argón contra presión de vacío.

GLOSARIO DE TERMINOS

- **Actuador (HGA):** *pieza del ensamble del disco duro en donde se coloca la cabeza magnética sobre el disco duro, usualmente con forma de brazo.*
- **Ángstrom:** *unidad de medida. 1 angstrom = 1×10^{-8} cm.*
- **Angulo de incidencia:** *ángulo del substrato en relación con la fuente de ionización. Si el substrato esta perpendicular al haz de iones, el ángulo de incidencia será de 0 grados.*
- **Bits:** *acrónimo de binary digit. (dígito binario). Un bit es un dígito del sistema de numeración binario.*
- **Carriers:** *pieza de acero inoxidable donde se colocan arreglos de 24 hileras de cabezas magnéticas para su proceso en equipos de manufactura.*
- **Deep ion mill (DIM):** *método de desbaste por haz de iones en donde la profundidad del desbaste buscada es mayor a 5,000 Angstrom.*
- **Densidad de corriente:** *un haz de iones cargados positivamente que impactan una superficie dada, generan una corriente eléctrica conocida como densidad de corriente. Unidad de medida del número de partículas atómicas golpeando un substrato. Una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 corresponde a 6.35×10^{15} iones impactando un centímetro de superficie por segundo.*
- **Deposit end:** *pared de una cabeza magnética en donde se encuentran las conexiones de lectura y escritura y el sensor magnético.*
- **Electrón:** *una partícula cargada negativamente que usualmente circunda el núcleo de un átomo.*
- **Etch:** *ver ion milling.*
- **Etch cavity:** *ver ion mill cavity.*
- **Etch rate:** *relación a la cual un material es removido de un substrato por el haz de iones. Usualmente se expresa en Angstrom por minuto.*
- **Fly height (FH):** *altura de vuelo de la cabeza magnética sobre la superficie del disco duro, típicamente de 10 a 20 nanómetros.*
- **Fab:** *abreviación de fabricación.*

- **Fab1:** *área de manufactura de cabezas magnéticas en donde las operaciones principales son corte y pulido.*
- **Fab2:** *área de manufactura de cabezas magnéticas en donde las operaciones principales son corte de hileras de cabezas e inspecciones.*
- **Fuente de ionización:** *ver ion source.*
- **Harmony:** *área de manufactura de cabezas magnéticas, en donde se crea el diseño aerodinámico de la misma en base a procesos de foto litografía, depósito y desbaste.*
- **Haz de iones:** *haz de partículas direccionadas para producir un desbaste en un substrato.*
- **Ion milling:** *también llamado ion etching ó etch, es un método para formar patrones o formas en un material en una micro escala.*
- **Ion mill cavity:** *cavidad creada en la superficie de la cabeza magnética por el proceso de ion milling.*
- **Iones:** *átomo o molécula cargados eléctricamente, debido a que ha ganado o perdido electrones de su dotación normal. También suele llamársele molécula libre.*
- **Ion source:** *En español fuente de ionización. Ensamble de un equipo en donde se generan los iones para realizar el proceso de ion mill sobre un substrato.*
- **Lado serial:** *pared de una cabeza magnética en donde se indica el número de serie del mismo. Cada cabeza magnética tiene un número de serie único.*
- **PBN:** *Siglas en inglés para plasma bridge neutralizer. Dispositivo cuya función es generar e introducir los electrones dentro del haz de iones para neutralizar los iones de argón una vez que golpearon el substrato para facilitarle cargarse nuevamente.*
- **Quad:** *arreglo rectangular de cabezas magnéticas que se fabrica a partir de la oblea. Se obtienen 14 de una sola oblea de tamaño similar.*
- **Micro Drive:** *disco duro en miniatura*
- **MP3:** *formato de archivo, usualmente de música.*
- **Photo resist:** *material utilizado en los procesos de foto litografía para generar superficies con patrones o formas específicas. Puede ser positivo o negativo.*

- **Plasma:** *sinónimo de un gas ionizado que contiene aproximadamente la misma cantidad de iones cargados positivamente y negativamente. También llamado cuarto estado de la materia.*
- **RIE:** *siglas en inglés de reactive ion etch. Proceso de desbaste de material por medios de reacción química.*
- **Row:** *hilera de cabezas magnéticas (existen dos configuraciones: con 44 y con 60 cabezas por hileras)*
- **Rugosidad:** *medición relacionada con el terminado en la superficie de un substrato.*
- **Scrap:** *material defectuoso.*
- **Slider:** *nombre genérico que se le da a la cabeza magnética.*
- **Soda blast:** *método de remoción de material foto resistivo de la superficie de una cabeza magnética por medio de impacto con bicarbonato de sodio (NaHCO_3).*
- **Substrato:** *material sobre el cual se crea una cabeza magnética.*
- **Sputtering:** *proceso de ataque molecular que se utiliza en la industria electrónica.*
- **Tracks:** *trayectoria para registrar un canal de información sobre una cinta, disco, tambor u otro medio de registro magnético.*
- **Wafer:** *más comúnmente conocida como oblea. Es un arreglo de 5" de diámetro en forma circular que contiene miles de cabezas magnéticas.*

Resumen

El trabajo que se presenta en esta tesis es el resultado de una investigación realizada para un problema real en la manufactura de cabezas lectoras de discos duros. Se menciona de manera general el proceso de manufactura de estas cabezas lectoras que se realiza en la planta de Hitachi Guadalajara y además se incluye un capítulo sobre las técnicas de caracterización utilizadas para el desarrollo de la tesis. A manera de información se presenta en un capítulo técnicas de vacío y se profundiza en el proceso de *Ion Beam Etching*, ya que es el proceso donde se descubre el problema a caracterizar en esta tesis.

Cabe resaltar que no existe una ruta de manufactura única para todos los productos que se realizan en Hitachi, ya que ésta varía de acuerdo a la aplicación final que se le dará a la cabeza lectora, como puede ser un disco duro, un reproductor de MP3 o una caja de decodificación de T.V., por lo que la información contenida en el capítulo sobre el proceso de fabricación se refiere a la ruta donde aparece una contaminación sobre la alúmina (Al_2O_3 en un 65% reforzada en un 36% con TiC + otros elementos).

Primero se identifica la topología de la contaminación utilizando técnicas de caracterización de superficie como un perfilómetro Tencor y un microscopio de fuerza atómica (AFM), y para determinar la composición química se utiliza espectroscopía de dispersión Raman y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Durante el desarrollo de esta tesis, se identifican las operaciones y las causas por las que se genera la contaminación, así mismo se plantean las líneas de investigación a seguir para eliminar la misma.

Abstract

The material shown in this thesis is the result of a work research done in an actual problem in hard drive read head manufacturing. The process of read head manufacturing done in Hitachi (Guadalajara, Mexico) is shown as an overview, in addition, a chapter is included about the characterization techniques used for doing this thesis. As an information a chapter is included of vacuum techniques as well as a deep analysis in Ion Beam Etching Process (since this is the process where the characterization of the problem is based on).

There are several routes (specific route process) for different products manufactured by Hitachi, these processes change according to the application: Hard Disk Drive, MP3 player or T.V. decoder, hence the content in chapter 5 is about the route where the contamination on alumina (Al_2O_3 , 65% strength with 36% TiC + other elements).

First step was to identify contamination topology using surface characterization techniques with a Tencor profilometer and Atomic Force Microscope (AFM) and to find out the chemical composition using Raman dispersion spectroscopy and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS).

It is identified the operation and causes of contamination as well as the investigation paths to follow to eliminate it.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

Los discos duros continúan siendo en la actualidad la fuente principal de almacenamiento de información en términos de capacidad y tecnología. Su éxito se debe al considerable aumento de capacidad de almacenaje y a la consistente reducción de precio en discos con mayor capacidad, en la figura 1.1 se muestra una referencia entre los discos duros actualmente fabricados por Hitachi y se indica su capacidad de almacenamiento y la velocidad de rotación del plato.

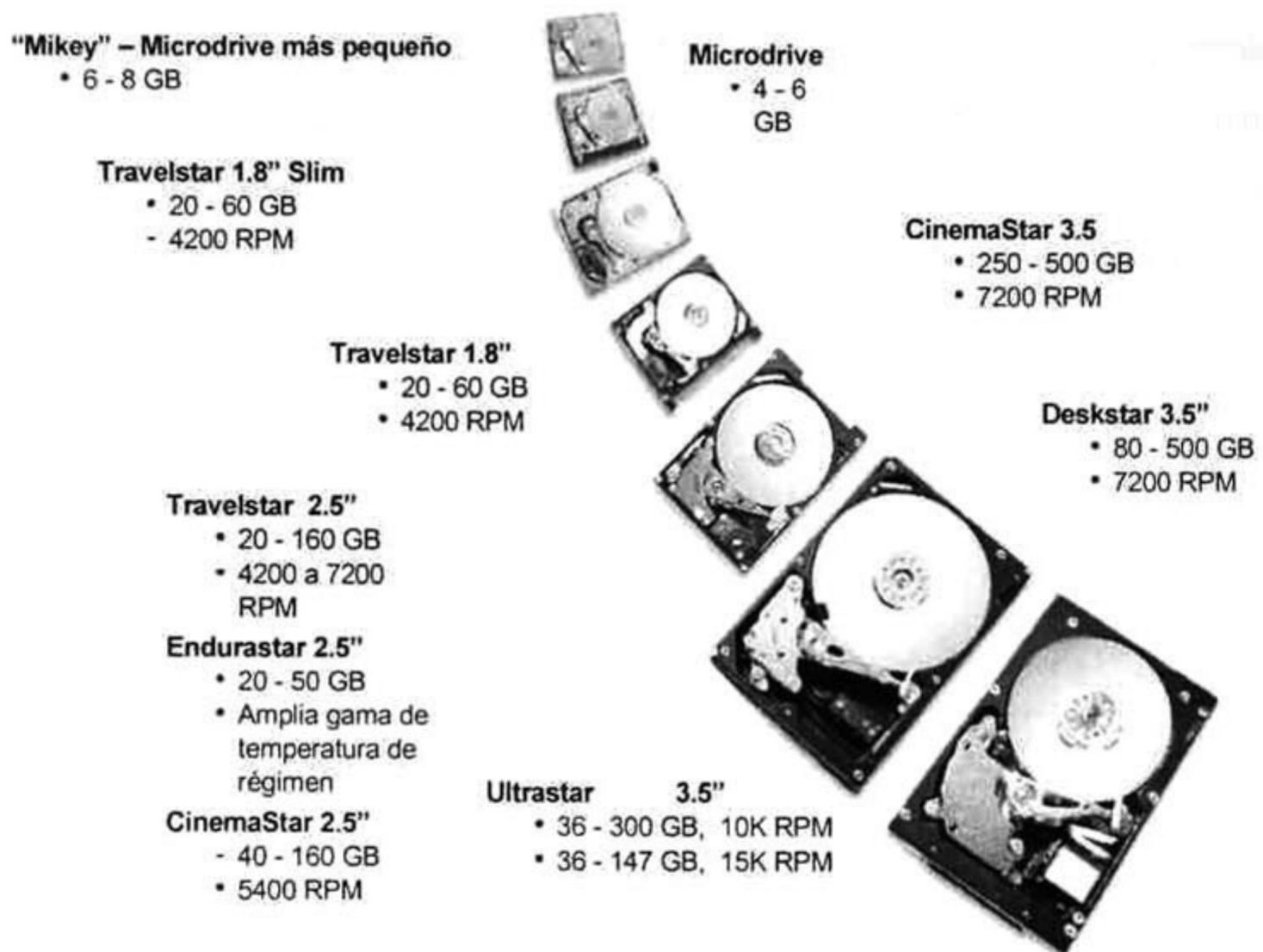


Figura 1.1 Comparativo de dimensiones en los discos duros fabricados por Hitachi, indicando capacidad de almacenamiento (en gigabytes) y velocidad de rotación del disco (revoluciones por minuto)

En 1993, el costo de un megabyte de memoria era cerca de \$1 dólar, lo que significa una disminución dramática desde 1956 cuando el costo era de \$10,000 dólares por megabyte. Para 1998, el precio por megabyte había disminuido a menos de cinco centavos.

Este aumento es comparable al observado en la industria de los semiconductores descrita por la legendaria Ley de Moore, que sostiene que la densidad de los chips de circuitos integrados se duplicara cada 18 meses.

Con la introducción de la tecnología GMR o magneto resistivo por IBM en los discos duros a partir de 1997, se espera que el aumento en la densidad de almacenamiento en los disco duros continúen a un rango de crecimiento de 60% por año [1.1]

En la figura 1.2 se muestra un diagrama esquemático con los componentes principales de un disco duro, cuyo principio de funcionamiento no ha cambiado durante los últimos años: una cabeza de escritura/lectura vuela sobre un disco rotatorio. La cabeza inductiva graba bits de información magnetizando pequeñas regiones en zonas concéntricas del disco duro.

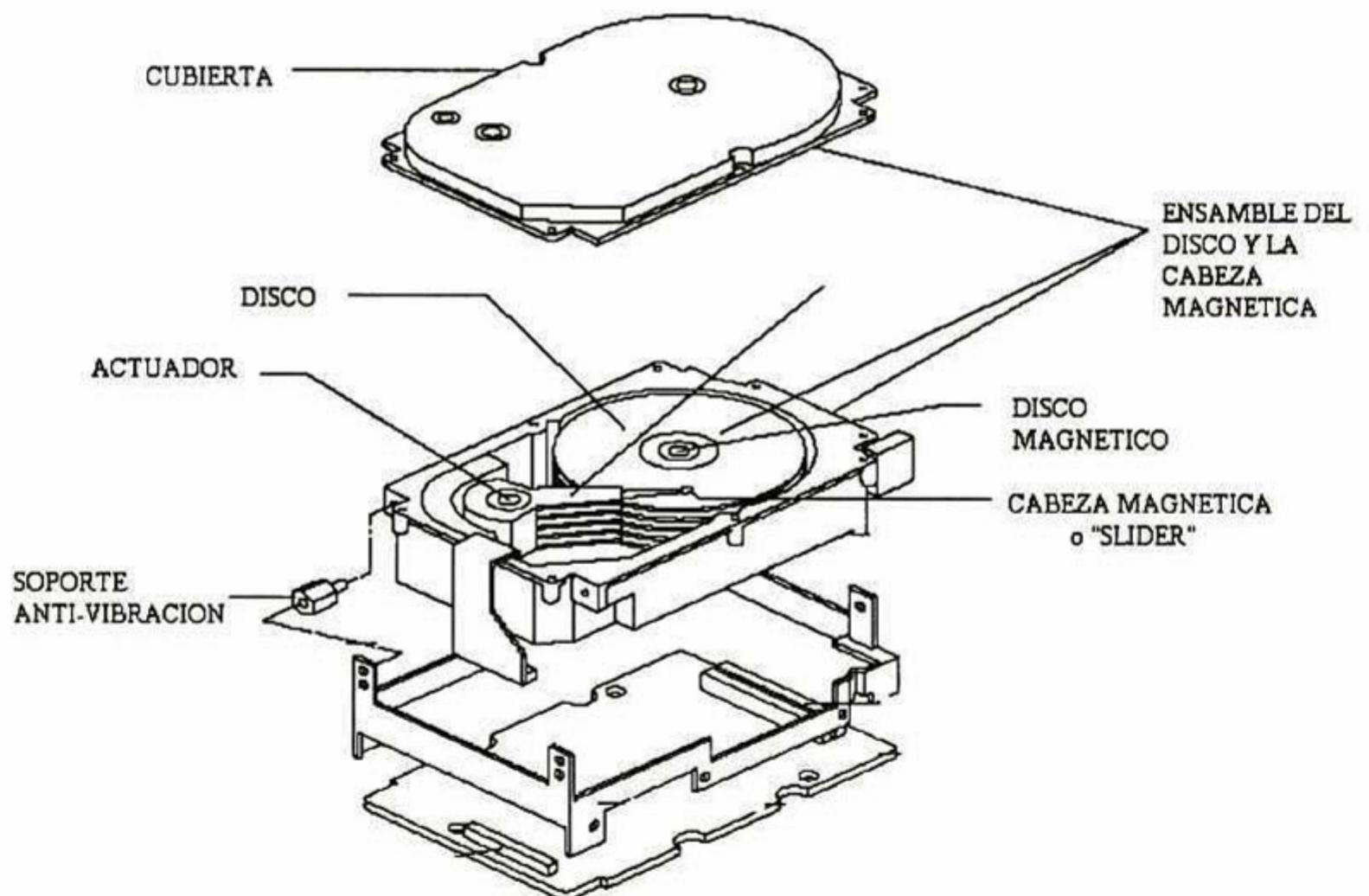


Figura 1.2 Componentes principales en el ensamble de un disco duro.

A la cabeza de escritura y lectura o sensor magneto resistivo se le denomina en inglés "*slider*" porque fue diseñado para descansar en una zona de aterrizaje o descanso

en el radio interior del disco cuando este no se está moviendo, tal como se puede observar en la figura 1.3 Cuando el disco empieza a girar la cabeza magnética se mueve fuera de la zona de descanso y cuando se alcanza una velocidad de rotación estable, el brazo del actuador (HGA) mueve la cabeza magnética sobre la superficie de datos del disco.

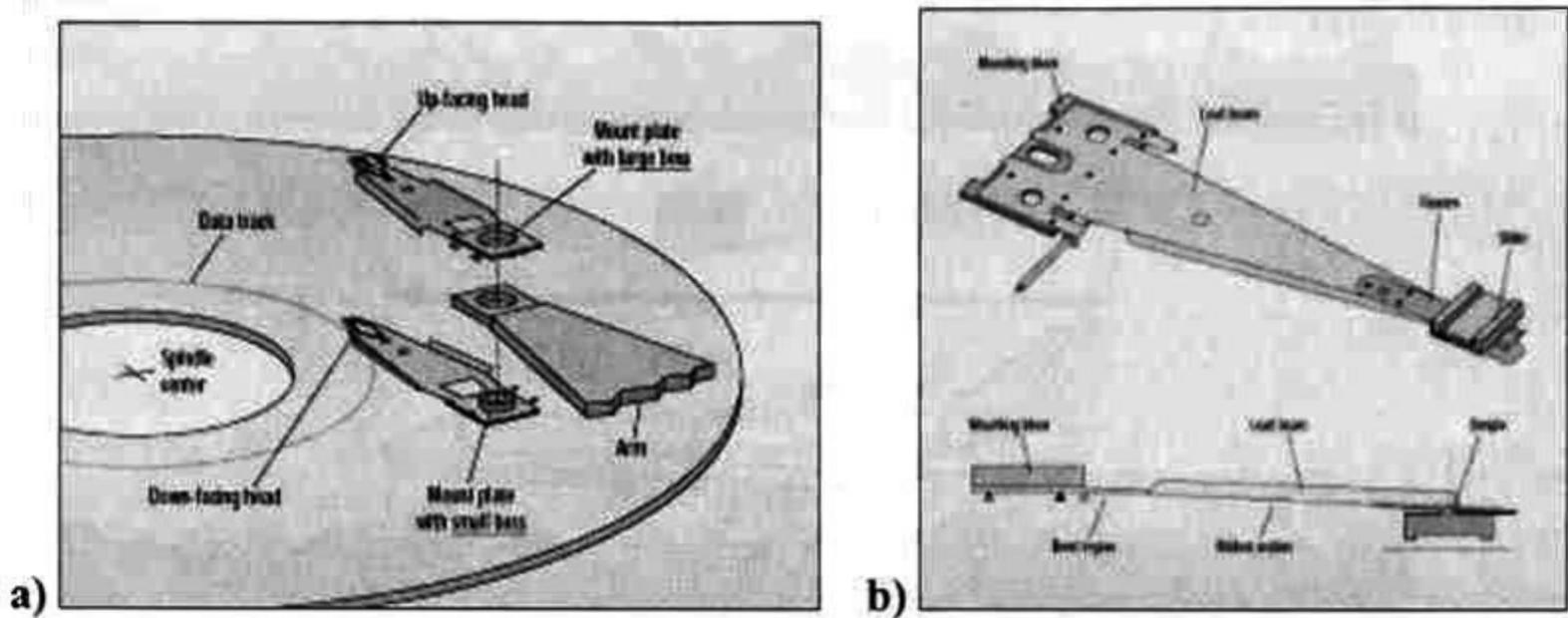


Figura 1.3 Ubicación de una cabeza magnética en referencia a los componentes de un disco duro: **a)** Brazo actuador y la cabeza magnética, **b)** Vista inferior

La cabeza magnética permanece en contacto con el disco rotatorio mientras se establece un flujo de aire constante con la superficie. Mientras el disco rota la cabeza magnética vuela sobre el disco y la altura de vuelo (llamada en inglés *fly height*) es típicamente de 10 a 20 nanómetros (nm) y tiende a ser menor con el progreso de la tecnología y la reducción en las dimensiones de los discos duros.

Para dimensionar el nivel de la altura de vuelo de una cabeza magnética sobre la superficie de un disco duro, se hace notar que el diámetro de un cabello humano es de aproximadamente 80 micras = 80,000.

En la figura 1.4 se muestra las dimensiones de la altura de vuelo de una cabeza magnética y su comparación a escala de la altura de vuelo requerida para un avión comercial bajo las mismas especificaciones.

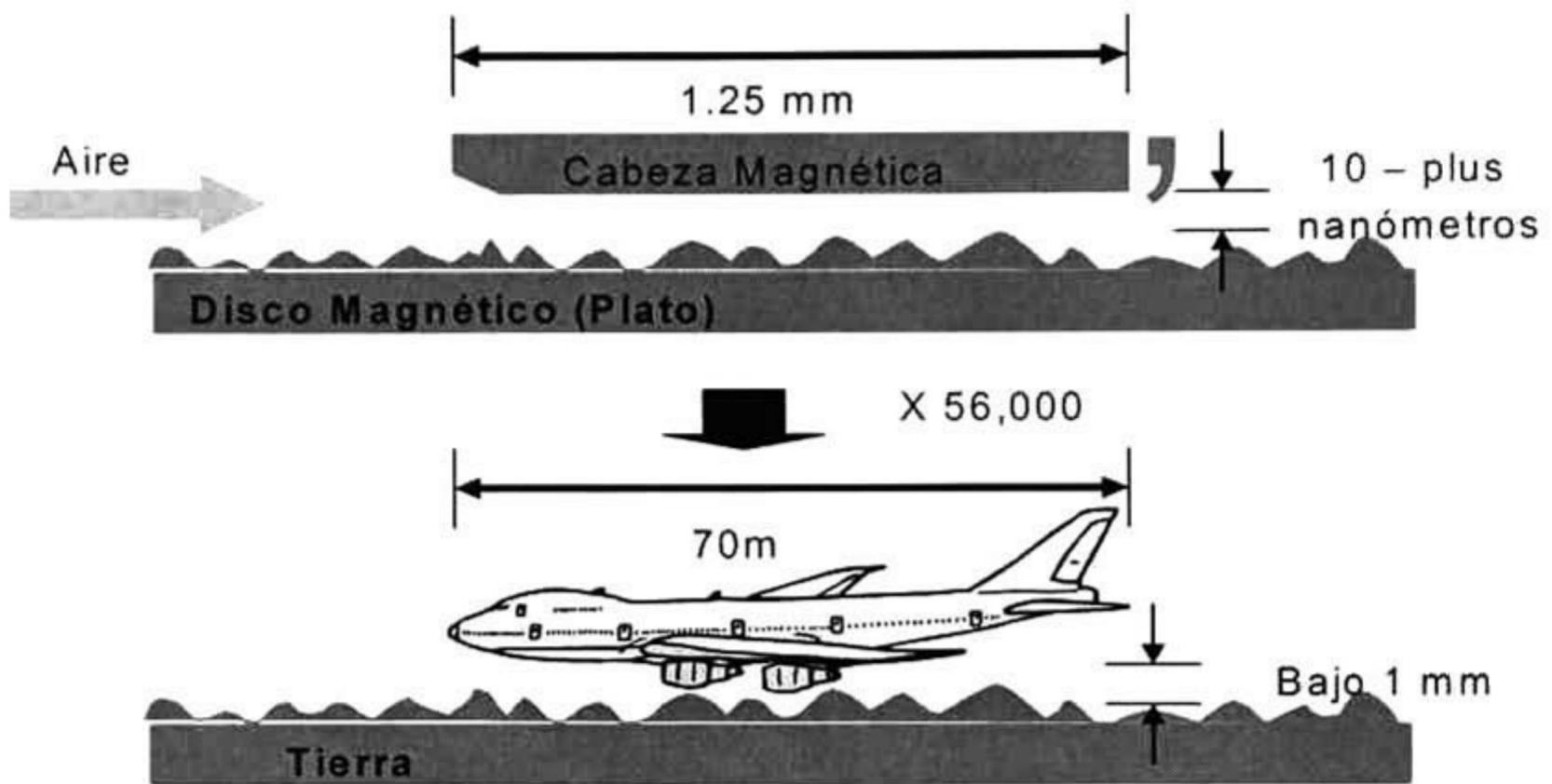


Figura 1.4 Representación del efecto altura de vuelo de una cabeza magnética sobre la superficie de un disco, utilizando como referencia las dimensiones de un avión comercial.

Para fabricar una cabeza magnética en la planta de manufactura de Hitachi Global Storage Technologies México ubicada en Guadalajara, se requieren más de 100 operaciones y/o procesos a realizar en la materia prima que se recibe. Estas operaciones se agrupan de acuerdo a sus características de fabricación en 3 grandes áreas físicas llamadas Fab 1, Harmony y Fab2

En Fab1 el material de entrada es un *wafer* u oblea y las operaciones principales que se realizan en el área son corte y pulido primero en *quads* y posteriormente en hileras llamadas *rows* que son arreglos de 44 cabezas magnéticas por hilera. A su vez para identificar el material en proceso en el resto de la línea de manufactura, se agrupan 24 hileras en lotes y son enviados al área de Harmony. El objetivo de las operaciones a realizar en Harmony es producir el diseño aerodinámico de la cabeza magnética que le permitirá volar sobre la superficie del disco duro. A este diseño se le conoce como superficie aerodinámica o ABS por sus siglas en inglés (*Air Bearing Surface*). Por último en Fab2 se realiza el corte individual de las cabezas magnéticas y se inspeccionan antes de su embarque a la línea de ensamble de brazos actuadores.

En la figura 1.5 se muestran: a) el arreglo de cabezas magnéticas en una hilera y su ubicación en una oblea y b) la dimensión de una cabeza magnética contra la cabeza de un alfiler.

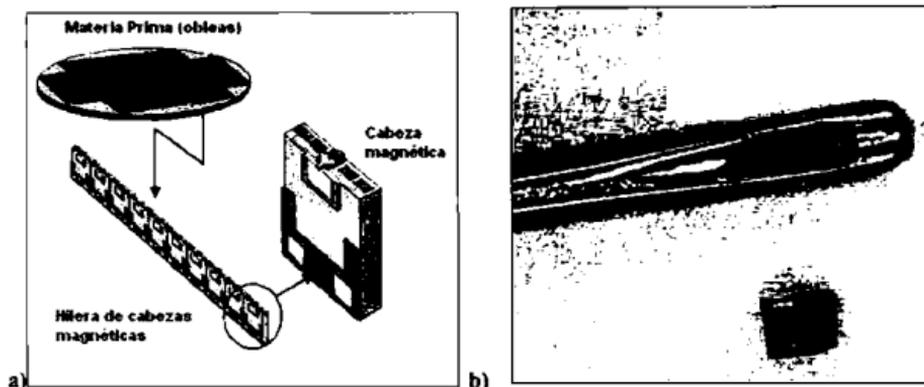


Figura 1.5 a) Ubicación de una cabeza magnética dentro una hilera y una oblea. b) Dimensiones de una cabeza magética contra la cabeza de un alfiler

1.2 Antecedentes

El alcance de esta tesis se limita al área de manufactura de Harmony, en donde se genera la superficie aerodinámica de la cabeza magnética, dado que para un producto se observaron líneas de contaminación sobre el área llamada *deposit end* de la cabeza magnética, estas líneas están consideras como criterio de rechazo de calidad.

En la Figura 1.6 se presenta en forma esquemática el diagrama de proceso y operaciones a las que sujetan las cabezas magnéticas durante la formación de la superficie aerodinámica. Se comprobó que antes de la primer operación, indicada como Sputtering C / Si, no se observaba contaminación en el *deposit end* y después de la operación de limpieza de foto resistivo en Soda Blast con NaHCO_3 se muestran las líneas de contaminación.

El capítulo 4 de este trabajo de investigación describe los materiales y el proceso de fabricación de cabezas magnéticas.

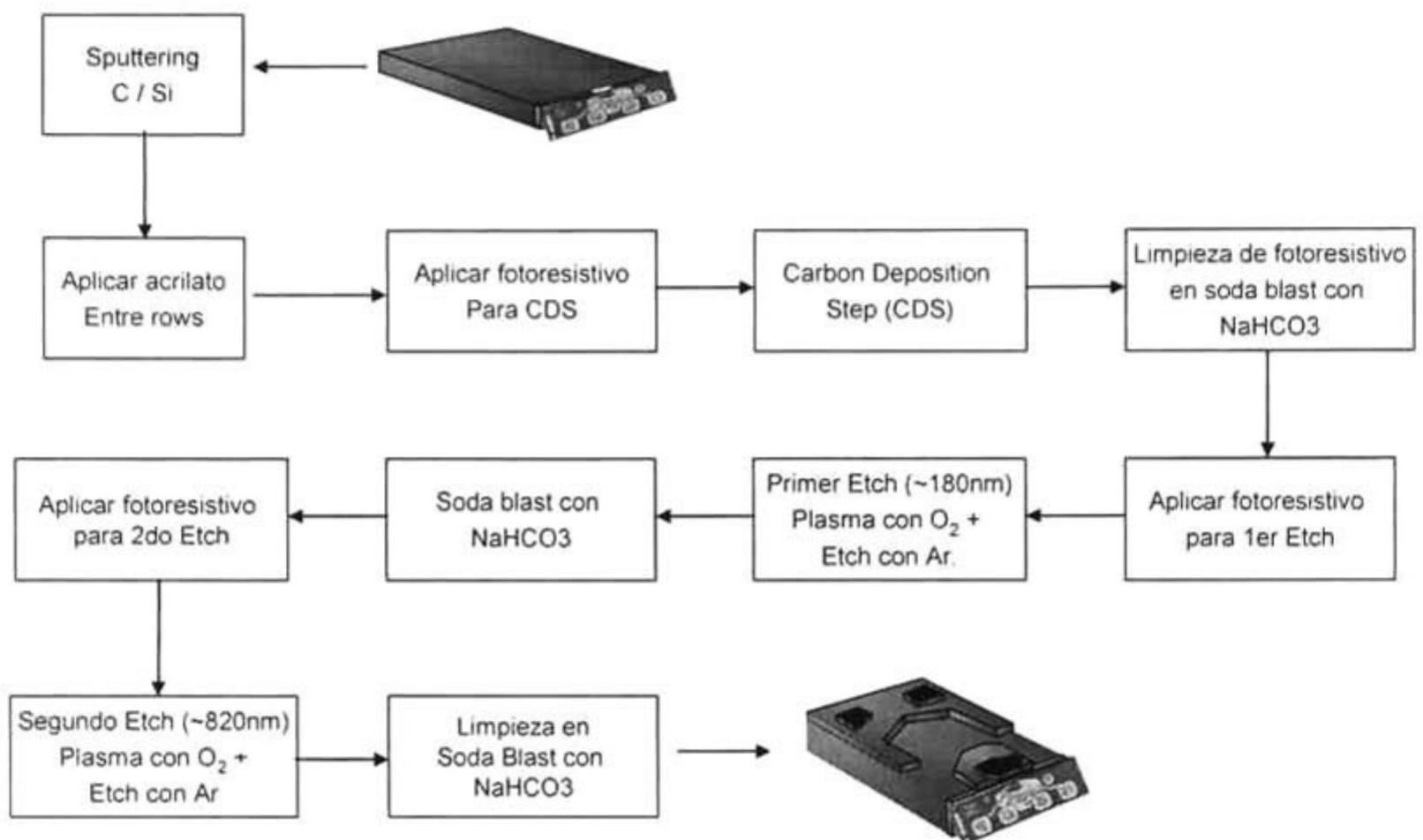


Figura 1.6 Flujo de proceso para la fabricación de la superficie aerodinámica en la cabeza lectora en el área de Harmony

1.3 Objetivo

El objetivo de este trabajo es caracterizar por medio de las técnicas de microscopio de fuerza atómica, espectroscopía RAMAN, microscopía de barrido electrónico (SEM) y electroscopía por energía dispersada por rayos X (EDS) la contaminación observada sobre las paredes de una cabeza magnética. Esta contaminación se genera durante las operaciones de fabricación de la superficie aerodinámica de la cabeza magnética y es considerada como criterio de rechazo estético por el cliente.

1.4 Hipótesis

La remoción del material foto resistivo necesario para generar los perfiles para el escarbado por medio de procesos abrasivos (como el NaHCO_3) erosiona la capa de acrilato que protege las paredes de las cabezas magnéticas durante la fabricación de la superficie aerodinámica. Las cabezas magnéticas al ser expuestas después de un proceso abrasivo por NaHCO_3 a un proceso de escarbado iónico de Ar sufren el re-depósito del substrato $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ sobre sus paredes.

Capítulo 2. Antecedentes de las técnicas de caracterización utilizadas

2.1 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico¹ a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de una pequeña viga o cantilever muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro.

La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es típicamente de 200 μm , y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones (X,Y,Z), mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones. En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático de un AFM.

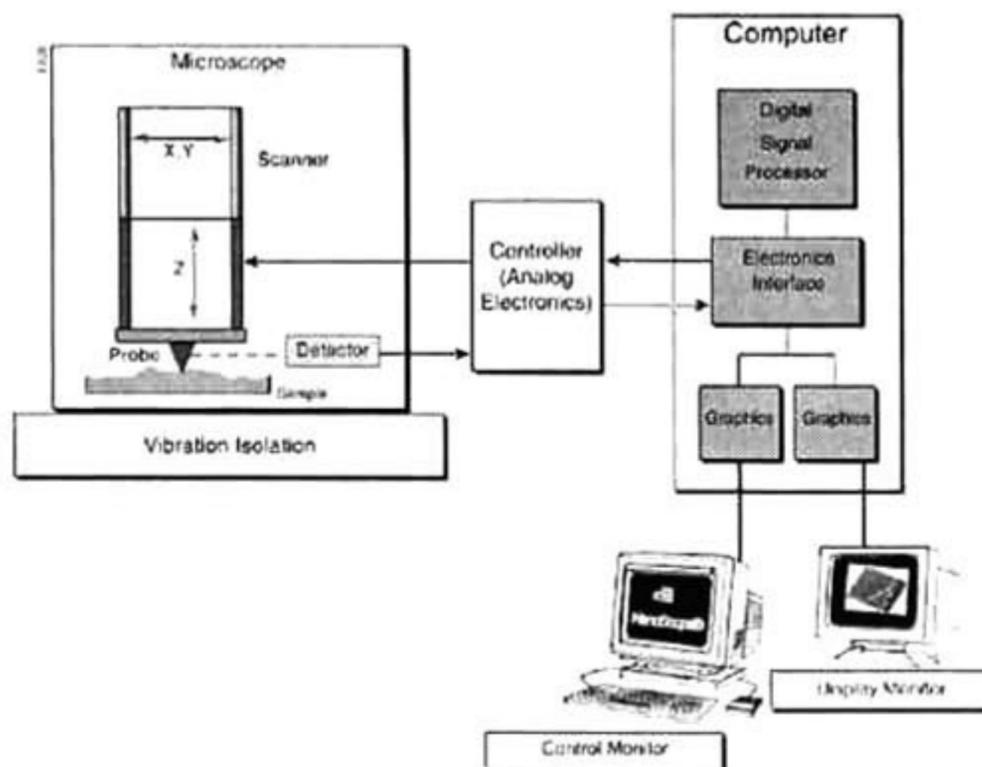


Figura 2.1 Diagrama esquemático del AFM

¹ del orden de los nano Newton

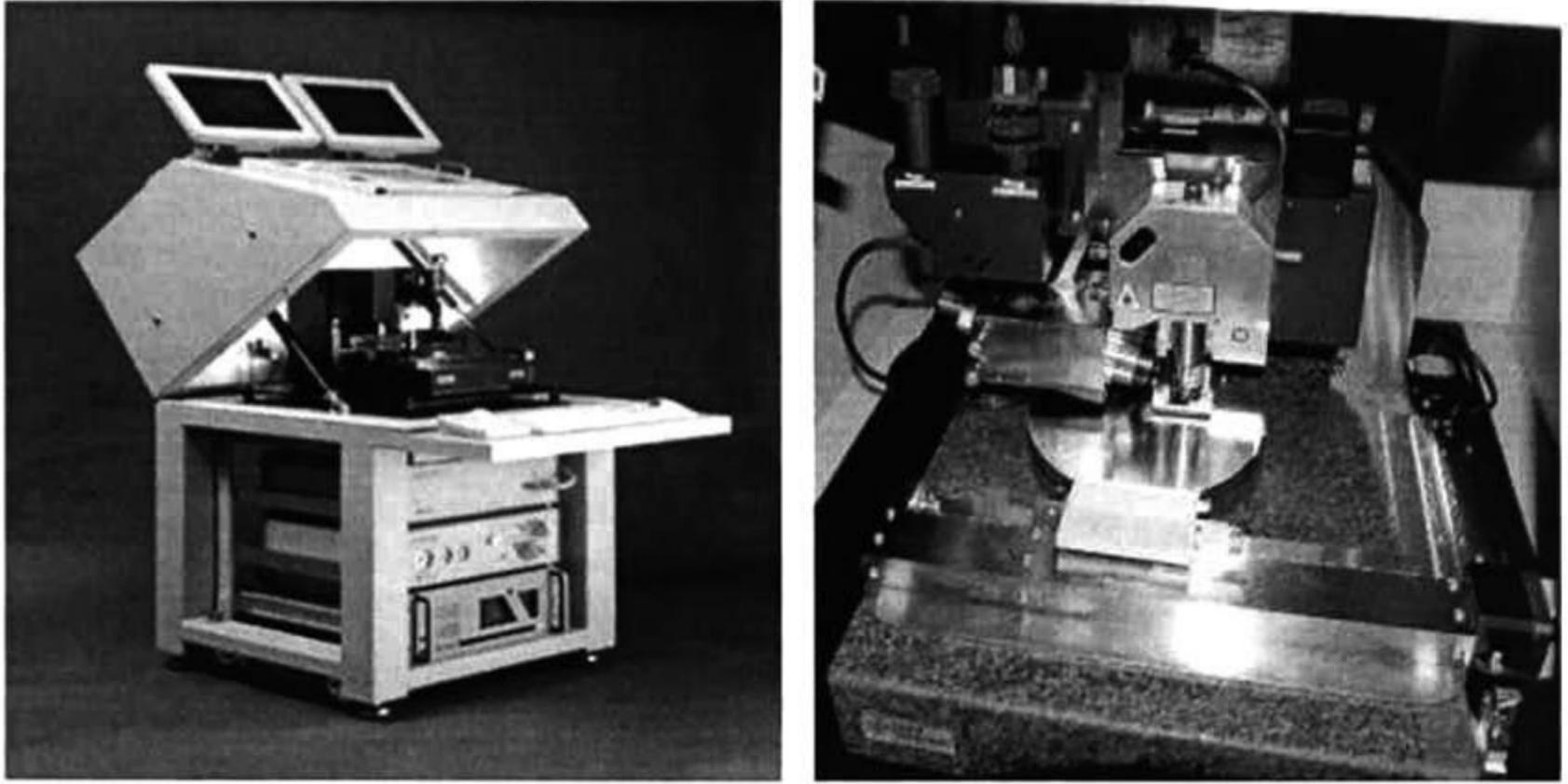


Figura 2.2 Fotografías del Microscopio de Fuerza Atómica

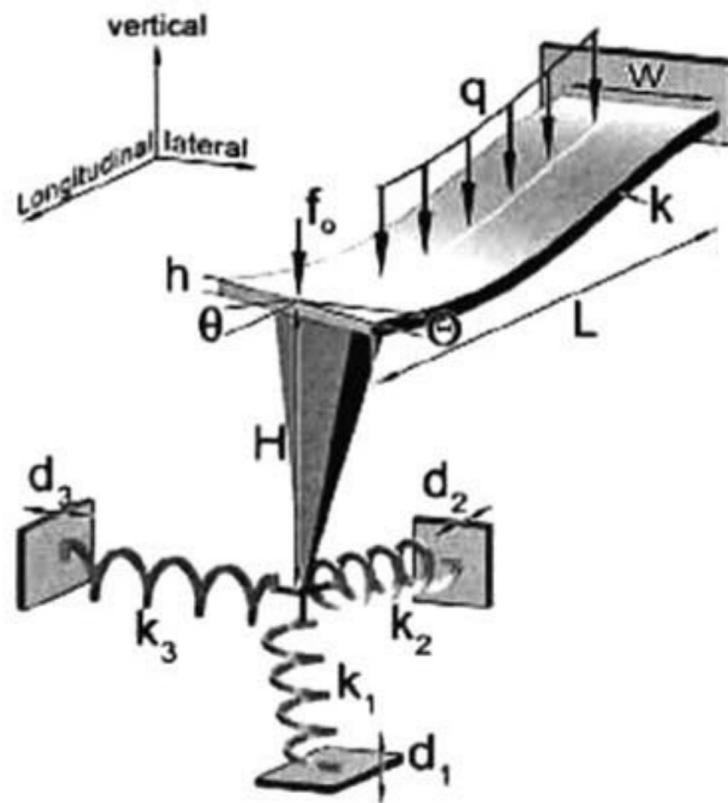
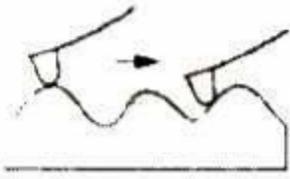
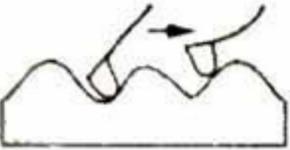
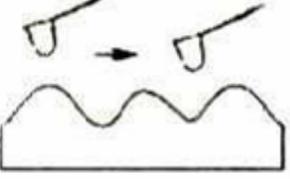
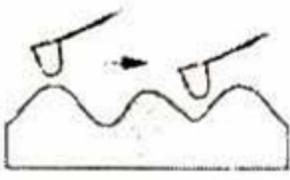


Figura 2.3 Modelo mecánico del cantilever en el “Microscopio de Fuerza Atómica”

En la tabla 2.1 se detallan los diversos modos de trabajo de un AFM.

Tabla 2.1 Modos de trabajo de un AFM

	<p><u>De Contacto:</u> Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.</p>
	<p><u>De altura constante:</u> En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.</p>
	<p><u>Sin contacto:</u> Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.</p>
	<p><u>Dinámico:</u> Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.</p>

2.1.1 Mediciones utilizadas por AFM

RMS (R_q) “Root Mean Square” es la desviación estándar del valor de Z obtenidos para un área determinada.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$$

Z_{ave} es el promedio de Z para un area determinada, Z_i es el valor actual de Z y N es el número de puntos dentro de un área.

R_a Es la rugosidad promedio que representa la media aritmética de las desviaciones estándar desde el centro del plano. Z_{cp} es el valor de Z del centro del plano y Z_i es el valor actual de Z, N es el número de puntos dentro de un área dada.

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N}$$

R_{max} Es la diferencia en altura entre los puntos máximos y mínimos en la superficie con referencia al valor promedio en el plano.

2.2 Espectroscopía RAMAN

Cuando un haz de luz que incide sobre una muestra no es absorbido, la mayor parte de la radiación atraviesa la muestra o es dispersada sin producirse cambios en la energía de los fotones (dispersión elástica). Este tipo de dispersión elástica se denomina efecto Rayleigh.

Sin embargo, una porción de los fotones incidentes interacciona con la muestra ganando o perdiendo energía (dispersión inelástica) dando lugar al denominado efecto Raman. El efecto Raman es minúsculo; para un compuesto líquido la intensidad de luz afectada puede ser de sólo 1/100000 de la radiación incidente. El patrón de “líneas Raman” es característico de cada especie molecular y su intensidad, desde luego, es proporcional a la concentración de la especie en el camino óptico. El cambio en la longitud de onda de los fotones dispersados proporciona información acerca de los niveles energéticos rotacionales y vibracionales de las moléculas que constituyen a la muestra. Estos procesos se muestran de manera esquemática en la Figura 2.4

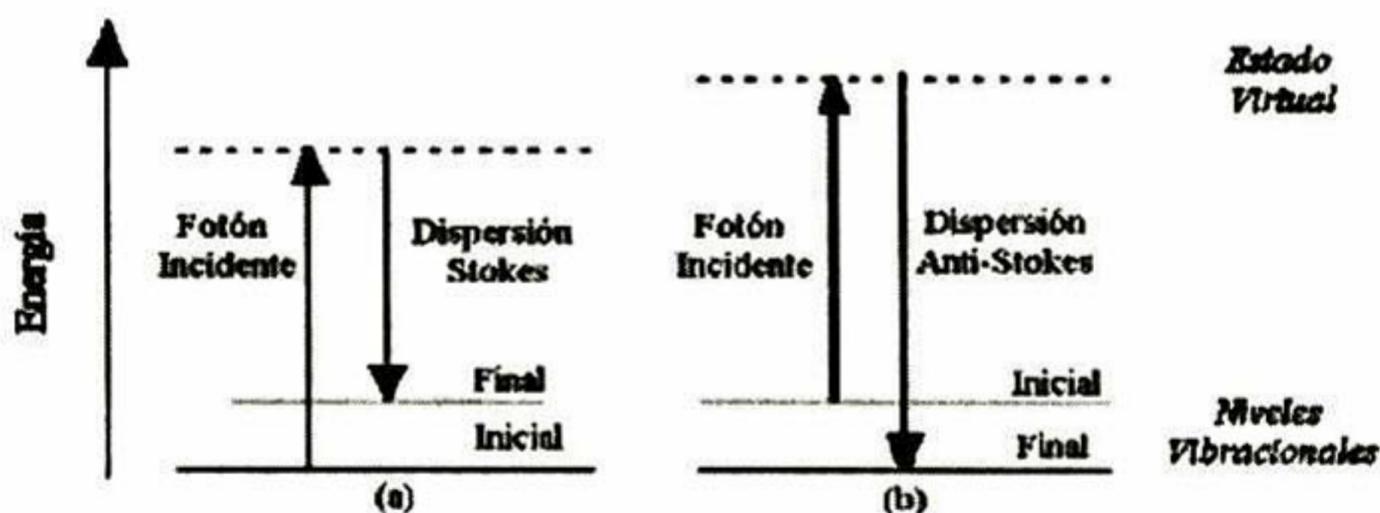


Figura 2.4 Origen de la dispersión Raman: (a) Stokes, y (b) Anti-Stokes

El fotón incidente excita a la molécula llevándola a un estado de energía virtual que no es estable y, por ello, la molécula cae inmediatamente a un nivel energético

inferior reemitiendo un fotón. Si la molécula vuelve al mismo nivel del cual provino, el fotón emitido tiene la misma energía que el fotón incidente (efecto Rayleigh). Por el contrario, si cae a un nivel energético distinto de aquél del cual provino, el fotón emitido tiene una energía que difiere de la del fotón incidente (efecto Raman). Esa diferencia de energía corresponde a la diferencia energética entre los niveles vibracionales inicial y final de la molécula y, por tanto, tiene valores discretos. Las líneas que usualmente se estudian son las que corresponden a energías menores que la incidente (líneas Stokes) mientras las de energías mayores (anti-Stokes) son, en general, menos importantes debido a su baja intensidad. Dado que, los cambios en energía por el efecto Raman son muy pequeños es imprescindible utilizar radiación monocromática. Además, como la probabilidad de dispersión Raman es relativamente baja los experimentos deben llevarse a cabo utilizando radiación de alta intensidad y altas concentraciones.

En 1974, Martín Fleischmann y colaboradores², de la Universidad de Southampton en el Reino Unido, proporcionaron una contribución sobresaliente al obtener por primera vez el espectro vibracional in-situ (Raman) de una molécula adsorbida sobre la superficie de un electrodo (piridina sobre plata). El fenómeno de dispersión Raman es usualmente débil, pero en este caso la dispersión producto de la interacción con las moléculas del adsorbato observada fue varias veces mayor que la esperada, permitiendo a Fleischmann y su grupo registrar un espectro Raman “acrecentado” o “magnificado” por la superficie (Surface Enhanced Raman Spectrum, SERS).

El efecto observado por Fleischmann y su grupo se conoce también como radiación Raman Resonante. La limitación de esta técnica reside en el hecho de que solamente algunos materiales producen el mencionado efecto de magnificación. El mecanismo de esta magnificación no ha sido esclarecido en definitiva, lo que ha propiciado discusiones e incertidumbre acerca de la interpretación de los espectros obtenidos. Lo cierto es que la magnificación es mayor en ciertos metales (en particular

² M. Fleischmann, P.J. Hendra y A.J. Mcquillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, Chem. Phys. Lett., 26, 163 (1974).

Cu, Ag y Au) y parece estar asociado a propiedades electrónicas y ópticas locales del metal (sitio de adsorción) y del tipo de enlace entre el metal y el adsorbato. El efecto Raman Resonante ocurriría cuando la molécula es excitada a un nivel virtual cercano a uno de sus niveles estacionarios. En estas condiciones, la interacción de la molécula con otros fotones es mucho más efectiva, por lo cual, la probabilidad de dispersión y consecuentemente la eficiencia aumentan en varios órdenes de magnitud (10^4 - 10^6). La espectroscopía Raman es una espectroscopía vibracional que puede proporcionar información para caracterizar especies formadas electroquímicamente en solución, para dilucidar mecanismos de reacción y para el estudio de algunos procesos superficiales a objeto de identificar especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

Los estudios empleando SERS han sido de gran ayuda para la identificación de especies adsorbidas, habiéndose ya publicado numerosos estudios SERS de moléculas adsorbidas. Sin embargo, debe notarse que la adsorción de una molécula puede cambiar las reglas de selección para la dispersión Raman y que, en estas condiciones, es posible que puedan observarse modos vibracionales que son inactivos para la molécula aislada.

2.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)



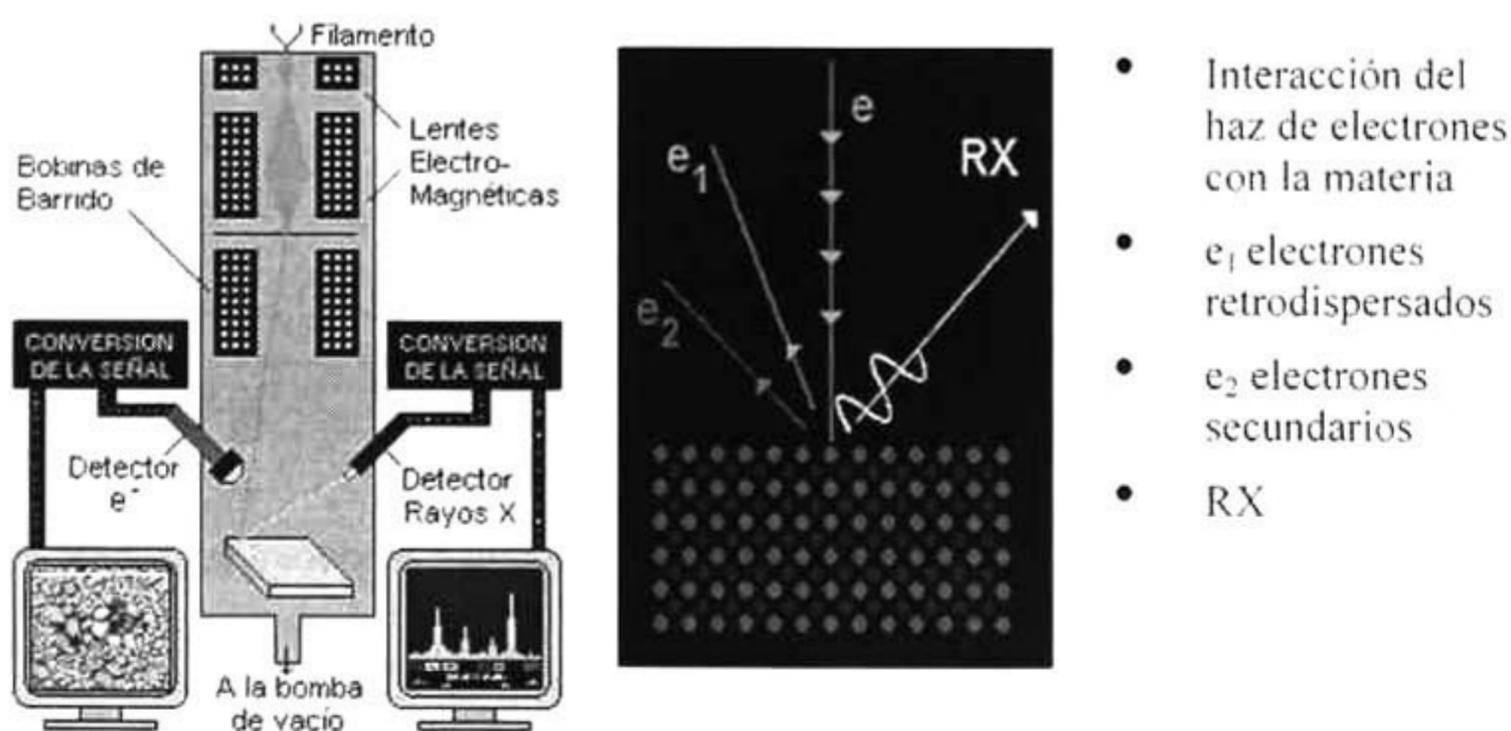
Figura 2.5 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido

Una de las maneras más simples de obtener información sobre un sistema es la microscopía. La generación de una imagen de la superficie en una microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en un mecanismo que, en líneas generales, es idéntico al de una microscopía óptica. Para aumentar la resolución de un microscopio óptico es necesario reducir la longitud de onda de la radiación incidente, pero aun empleando luz ultravioleta la magnificación es $< 10^3$. En una SEM, en cambio, se “ilumina” la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Por lo tanto, las muestras tienen que ser preparadas cuidadosamente para soportar el vacío dentro del microscopio. Así, se pueden obtener magnificaciones de 10^5 , y acelerando los electrones (con potenciales del orden de 10^6 V) de hasta 10^7 , ya que la longitud de onda de los electrones puede reducirse al orden de ángstrom.

El SEM tiene una profundidad del campo grande, que permite que una cantidad grande de la muestra esté en foco; de esta manera, el SEM produce imágenes de 3 dimensiones muy detalladas en ampliaciones mucho más altas que las posibles con un

microscopio óptico convencional (gama de la ampliación de 15x a 200,000x y una resolución de 5 nanómetros).

Después que el aire ha sido evacuado, un cañón de electrones emite un haz de electrones de alta energía. Este haz viaja a través de una serie de lentes magnéticas diseñadas para enfocar los electrones a un punto muy fino en el espécimen en estudio. Dado que se debe enfocar el haz de electrones sobre el espécimen en estudio, este debe ser un conductor eléctrico; por tanto, los especímenes que se desean observar que no son conductores eléctricos deben ser cubiertos con una capa muy delgada de un material conductor (oro o grafito, convencionalmente). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a una serie de respuestas; que, captadas y analizadas convenientemente, proporcionan diferente información. Los electrones que inciden sobre la superficie provocan la eyección de electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos que componen la muestra (SE- electrones secundarios). Al mismo tiempo, electrones del haz incidente son retrodispersados (BE - backscattered electrons) después de interaccionar con la muestra. Los electrones secundarios SE y los retrodispersados BE son los que se analizan en las modalidades usuales de SEM para generar imágenes de la superficie. La superficie de la muestra se barre con el haz de electrones y las respuestas obtenidas se amplifican para generar una señal de vídeo que modula el brillo de un tubo de rayos catódicos empleado para producir la imagen.



- Interacción del haz de electrones con la materia
- e_1 electrones retrodispersados
- e_2 electrones secundarios
- RX

Figura 2.6 Configuración del microscopio electrónico

El cañón de electrones normalmente está hecho de un filamento de tungsteno de emisión termoiónica aunque para lograr mejores resoluciones se utilizan pistolas de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) [2.5]. Los electrones son acelerados con una energía que varía entre 1 a 30 keV. Dos o más lentes condensadores enfocan el haz de electrones hasta que alcanza el espécimen que puede ser de entre 2 a 10nm de diámetro.

En los instrumentos antiguos el haz de electrones es escaneado a través del espécimen por unas bobinas (*scan coils*) mientras un detector (*det*) cuenta el número de electrones secundarios de baja energía o cualquier otra radiación recibida desde cualquier punto de la superficie. Al mismo tiempo la punta de un tubo de rayos catódicos (*CRT*) es escaneada a través de la superficie, mientras que la brillantez de la punta es amplificada por la corriente modulada del detector. El haz de electrones y la punta del CRT son escaneados en modo similar a la pantalla de un televisor, con una matriz rectangular de líneas entrelazadas.

Todos los SEM tienen la facilidad de detectar electrones secundarios y retrodispersados.

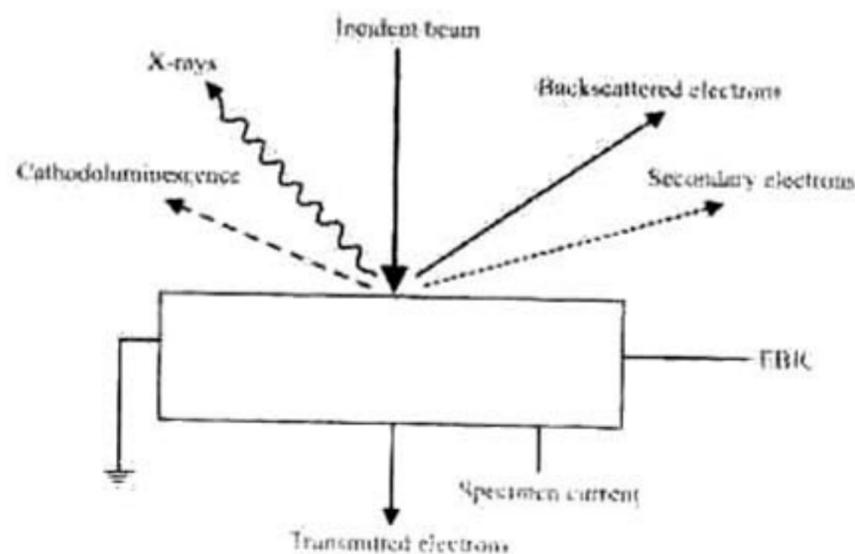


Figura 2.7 Algunas de las señales que pueden utilizarse en SEM

La región en la cual los electrones penetran la superficie del espécimen es conocida como el volumen de interacción y a través de ella varias radiaciones se generan como resultado de una dispersión inelástica, además al perder energía los electrones primarios y el tipo y cantidad de radiación variará. Aunque esta radiación se genera dentro del volumen de interacción, no podrá ser detectada a menos que escape del espécimen y esto variará de acuerdo al tipo de radiación u espécimen.

Además los rayos X no son fácilmente absorbidos y la mayoría se reflejará, para detectar este tipo de radiación se utiliza el microscopio Auger y su aplicación es mayormente hacia análisis químicos más que generación de imágenes de superficie.

2.3.1 Características de los electrones retrodispersados

- Se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra
- Emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV
- Solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar. Dan una imagen tridimensional
- Rango de 10 a 200.000 aumentos
- Debido a la baja energía de los secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar a nuestro detector.
- La señal de secundarios procede de la misma superficie

2.3.2 Características de los electrones secundarios

- Energía mayor de 50 eV
- Imagen de zonas con distinto Z
- A mayor número atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química.
- Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.
- Más energéticos que electrones secundarios
- Emergen de zonas más profundas
- Aportan información del Z medio
- Información sobre composición de la muestra.

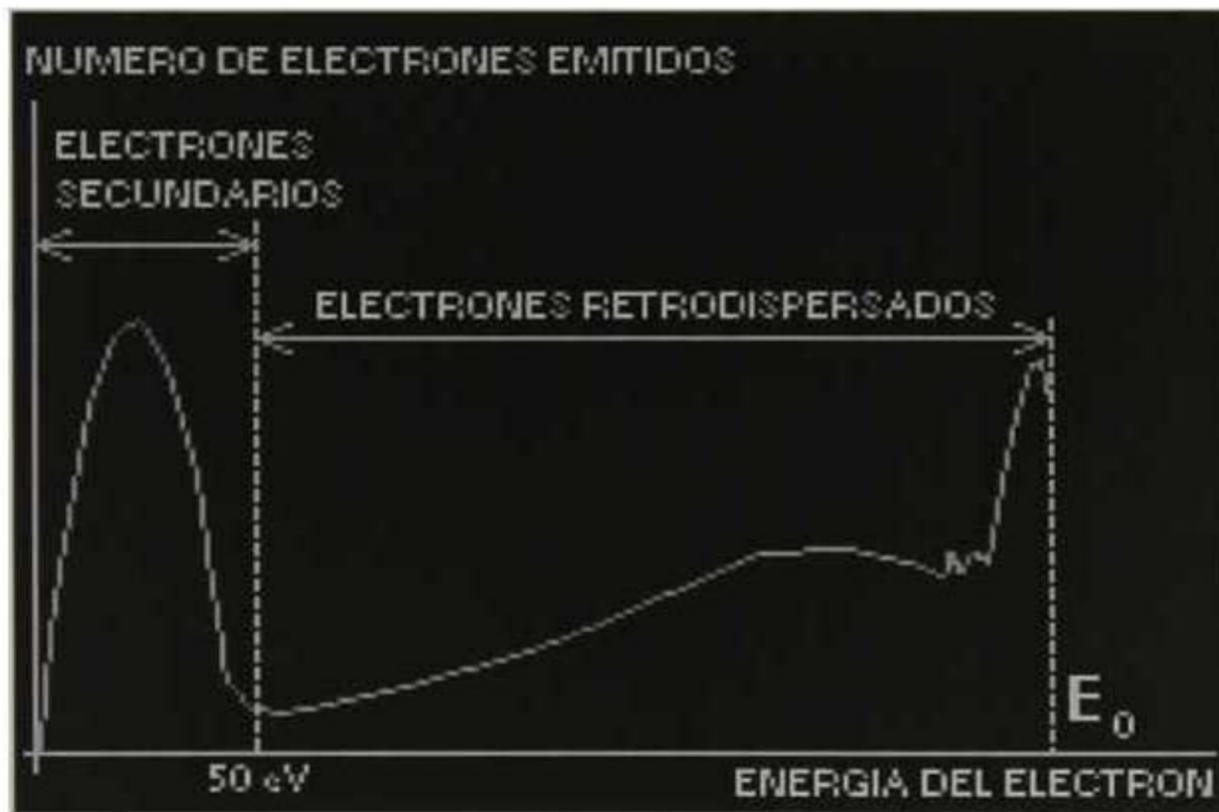


Figura 2.8 Esquema del espectro de emisión de electrones de una muestra excitada por el bombardeo de un haz primario de Energía E_0 .

2.4 Espectroscopia por Energía Dispersada por Rayos X (EDS)

Los sistemas detectores de rayos X modernos pueden detectar prácticamente todos los elementos de la tabla periódica por arriba del Berilio, con $Z = 4$ si está presente en cantidad suficiente. El límite de detección mínima (MDL) para elementos con números atómicos mayores a $Z = 11$ es de 0.02% wt si el pico se puede aislar y el espectro tiene al menos un total de 2.5×10^5 conteos. Sin embargo en la práctica un EDS en un microscopio electrónico el MDL es de 0.1%

Las mayores aplicaciones de un EDS son en instrumentos como el SEM, el EPMA (*Electrón Probe Microanalyzer*) ó TEM (*Transmisión Electrón Microscopes*).

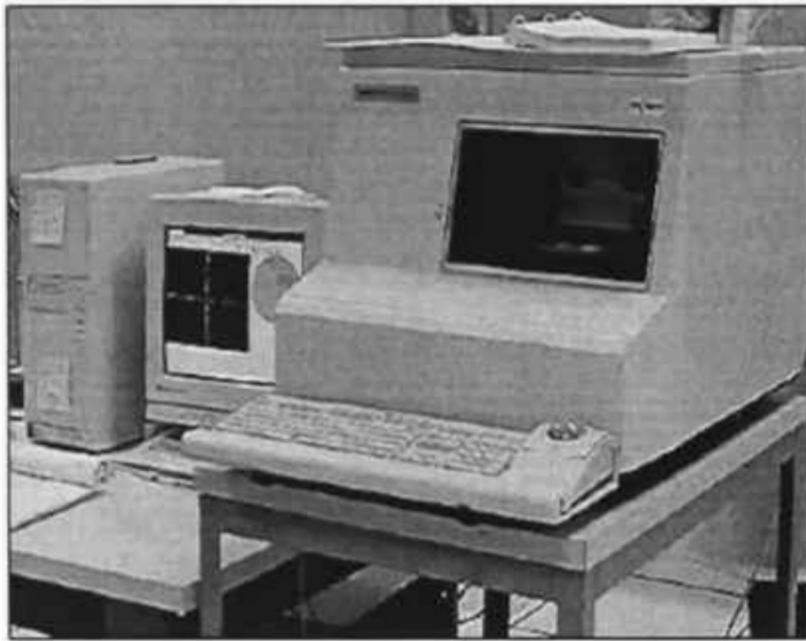
Un espectro puede ser obtenido prácticamente de cualquier muestra, sólo se requiere que pueda ser colocada en el *stage* del microscopio. Dependiendo del tipo de muestra a analizar, se debe determinar el voltaje de aceleración debido a que el volumen de la generación de rayos X depende del rango de electrones en el material. Para el estudio de películas delgadas (*thin films*) usualmente se desea minimizar el rango de electrones y se utiliza un voltaje de aceleración E_0 sólo un poco mayor que E_c , el voltaje de ionización crítico para la línea de rayos X de interés. Así por ejemplo para analizar una película de unos pocos nm de espesor de un substrato de Si, utilizando la línea de emisión $K\alpha$ del cobre, el voltaje de aceleración deberá ser cercano a 10 keV. En cambio, para analizar una muestra de unos micrómetros, el voltaje de aceleración deberá ser de 20 a 25 keV.

La mayoría de los SEM cuentan con pistolas de emisión de campo de electrones que proveen de una gran brillantez con voltajes de 2 keV o menores, por lo que el análisis por EDS de películas muy delgadas es posible a pesar de que la generación de rayos X sea muy baja.

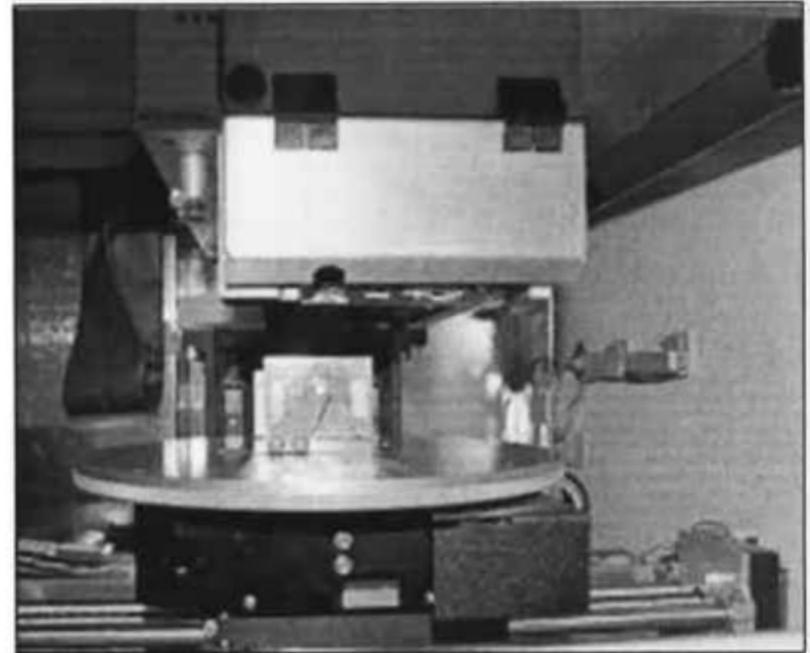
La ventaja principal en el uso del EDS es su velocidad para coleccionar datos, la eficiencia del detector, su facilidad de uso y su relativa facilidad para instalarse en equipos existentes. Dentro de sus desventajas están la pobre energía de resolución de los picos, ya que un pico típico de EDS es cerca de 100x el ancho del pico natural, lo que puede producir ruido o confusión de picos.

2.5 Perfilómetro

Para la obtención de los perfiles se utiliza un perfilador de superficies de alta sensibilidad (Marca TENCOR, Modelo P10, Figura 2.9) que es utilizado para la medición de rugosidades, ondulaciones, escalones y otro tipo de características de superficies para diferentes aplicaciones.



a)



b)

Figura 2. 9 Fotografías del perfilador de superficie “TENCOR P10” a) Vista exterior del equipo b) Vista interior del equipo.

Tiene la habilidad de medir micro rugosidad con una precisión hasta de 0.5 \AA (0.002 \mu pulg.) sobre pequeñas distancias y mediciones de ondulaciones (*waviness*) en un rango máximo de hasta 60 mm. (2 pulg.). El sistema corre bajo un ambiente de Windows, con la capacidad de realizar mediciones de manera automática y análisis de datos.

En la Figura 2.10 se muestra el diagrama a bloques de este equipo: el encargado de obtener la información es la herramienta o “*stylus*” esta se desplazara a lo largo de la superficie con la ayuda de un “eje motorizado”. Al momento de hacerlo el movimiento es detectado a través de un “transductor” que graba la situación o el perfil de la “parte” Esta señal es procesada y enviada a un controlador que la interpreta.

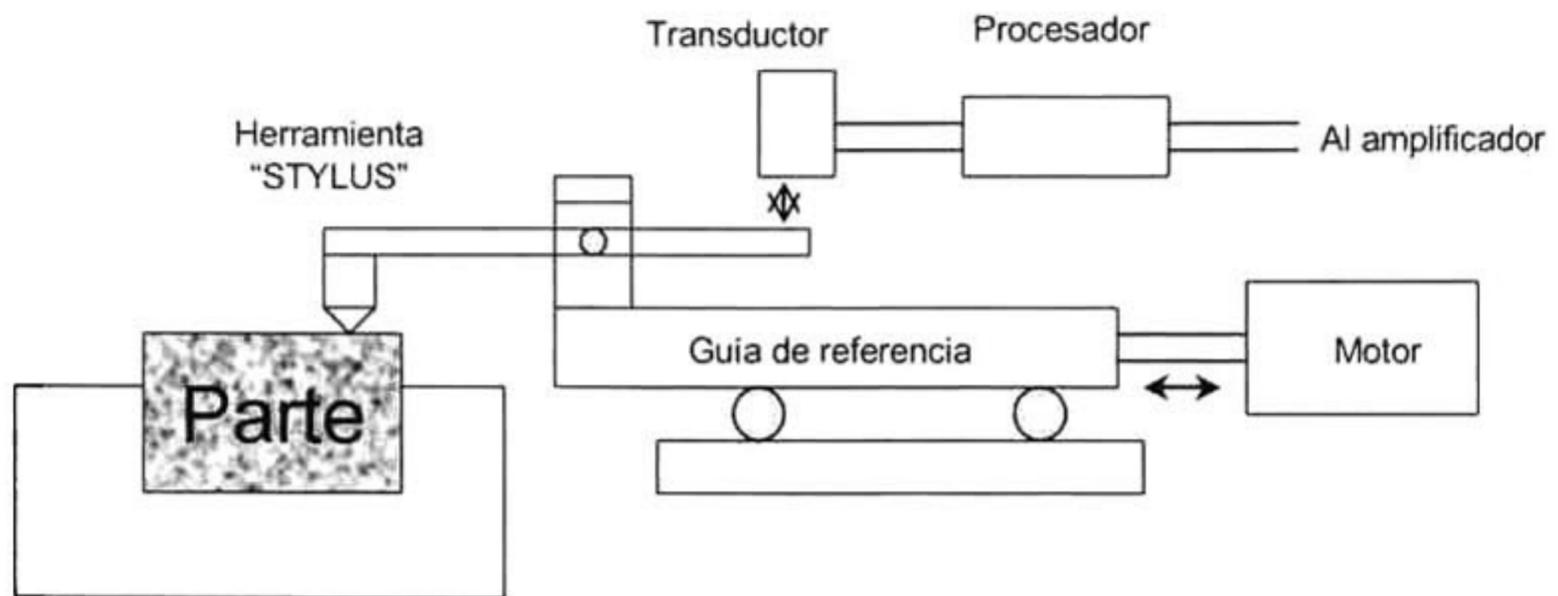


Figura 2.10 Diagrama esquemático de las partes del perfilómetro

Capítulo 3. Descripción del proceso de desbaste con haz de iones

3.1 El principio del Vacío

Los filósofos griegos consideraban que el vacío significaba falta de contenido y esto fue un obstáculo para el entendimiento de los principios tecnológicos básicos del mismo.

Fue hasta mediados del siglo XVII cuando el italiano Gasparo Berti realizó el primer experimento con el vacío (1640). Motivado por un interés en diseñar un experimento para el estudio de los sifones, Berti pretendía aclarar el fenómeno como una manifestación de diferencia de presión de aire en la atmósfera. Creó lo que constituye, primordialmente, un barómetro de agua, el cual resultó capaz de producir vacío.

Al analizar el informe experimental de Berti, Evangelista Torricelli captó con claridad el concepto de presión de aire, por lo que diseñó, en 1644, un dispositivo para demostrar los cambios de presión en el aire. Construyó un barómetro que en lugar de agua empleaba mercurio, y de esta manera, sin proponérselo, comprobó la existencia del vacío.

El barómetro de Torricelli constaba de un recipiente y un tubo lleno de mercurio (Hg) cerrado en uno de sus extremos. Al invertir el tubo dentro del recipiente se formaba vacío en la parte superior del tubo. Esto era algo difícil de entender en su época, por lo que se intentó explicarlo diciendo que esa región del tubo contenía vapor de mercurio, argumento poco aceptable ya que el nivel de mercurio en el tubo era independiente del volumen del mismo utilizado en el experimento.

La aceptación del concepto de vacío se dio cuando en 1648, Blas Pascal, cuñado de Torricelli, subió un barómetro con 4 kg de mercurio a una montaña a 1,000 m sobre el nivel del mar. Sorprendentemente, cuando el barómetro estaba en la cima, el nivel de la columna de Hg en el tubo era mucho menor que al pie de la montaña³.

³ Torricelli aseguraba la existencia de la presión de aire y decía que debido a ella el nivel de Hg en el recipiente no descendía, lo cual hacía que el tamaño de la columna de mercurio permaneciera constante dentro del tubo. Así pues, al disminuir la presión del aire en la cima de la montaña, el nivel de Hg en el recipiente subió y en la columna dentro del tubo bajó inmediatamente (se vació de manera parcial).

El paso final que dio Torricelli fue la construcción de un barómetro de mercurio que contenía en la parte vacía del tubo, otro barómetro para medir la presión de aire en esa región. Se hicieron muchas mediciones y el resultado fue que no había una columna de Hg en el tubo del barómetro pequeño porque no se tenía presión de aire. Esto aclaró que no existía vapor de mercurio en la parte vacía del tubo. Así, se puso en evidencia la presión del aire y, lo más importante, la producción y existencia del vacío.

3.2 La Presión Atmosférica

Sabemos que la presión atmosférica es la que ejerce la atmósfera o aire sobre la Tierra. A temperatura ambiente y presión atmosférica normal, un metro cúbico de aire contiene aproximadamente 2×10^{25} moléculas en movimiento a una velocidad promedio de 1,600 kilómetros por hora.

Una manera de medir la presión atmosférica es con un barómetro de mercurio, su valor se expresa en términos de la altura de la columna de mercurio de sección transversal unitaria y 760 mm de alto. Con base en esto decimos que una atmósfera (atm) estándar es igual a 760 mm Hg. Utilizaremos por conveniencia la unidad Torricelli (torr) como medida de presión; $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$, por lo que $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$; por lo tanto $1 \text{ torr} = 1/760$ de una atmósfera estándar, o sea $1 \text{ torr} = 1.316 \times 10^{-3} \text{ atm}$.

El aire está compuesto por varios gases, los más importantes son el nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2), pero también contiene en menores concentraciones: bióxido de carbono (CO_2), argón (Ar), neón (Ne), helio (He), criptón (Kr), xenón (Xe), hidrógeno (H_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y vapor de agua (H_2O).

De acuerdo con la definición de la Sociedad Americana de Vacío (1958), el término vacío se refiere a cierto espacio lleno con gases a una presión total menor que la presión atmosférica, por lo que el grado de vacío se incrementa en relación directa con la disminución de presión del gas residual. Esto significa que en cuanto más disminuyamos la presión, mayor vacío obtendremos, lo que nos permite clasificar el grado de vacío.

Entonces, podemos hablar de bajo, mediano, alto y ultra alto vacío, en correspondencia con intervalos de presiones cada vez menores. Cada intervalo tiene características propias.

1) **Bajo y mediano vacío.** El intervalo de presión atmosférica con estas características se manifiesta desde un poco menos de 760 torr hasta 10^{-2} torr. Con las técnicas usuales para hacer vacío, los gases que componen el aire se evacúan a diferentes velocidades y esto altera la composición de gases del aire residual.

2) **Alto vacío.** El intervalo de presión se extiende desde cerca de 10^{-3} hasta 10^{-7} torr. La composición de gases residuales presenta un alto contenido de vapor de agua (H_2O).

3) **Ultra alto vacío.** El intervalo de presión va desde 10^{-7} hasta 10^{-16} torr. Las superficies internas del recipiente se mantienen limpias de gas. En este intervalo el componente dominante de los gases residuales es el hidrógeno.

En la tabla 3.1 se presenta un resumen de las escalas y valores de presión de vacío.

Tabla 3.1 Escalas de vacío

vacío super alto				muy alto		alto		mediano			bajo		
10^{-16}	10^{-14}	10^{-12}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2	10^3
(presión en torr)													

3.3 Medidores de Vacío

En 1643, Evangelista Torricelli fabricó el barómetro de mercurio y tiempo después Otto von Guericke creó la bomba de aire. La combinación de estos dos experimentos fue llevada a cabo antes de 1660 por Robert Boyle, dando como resultado la máquina boyleana, que es considerada como el primer medidor de presiones subatmosféricas. Boyle logró obtener una presión de aproximadamente 6 mm Hg (6 torr), y su diseño experimental fue durante dos siglos la única forma disponible para medir vacío.

En 1874 McLeod presentó un dispositivo basado en la posibilidad de comprimir el volumen de gas a una proporción conocida. Usando una columna de mercurio, consiguió que las altas presiones pudieran ser medidas con facilidad, mientras que las bajas se podían calcular con la ayuda de la ley de Boyle. Técnicamente, el medidor funciona en un intervalo de 1 a 10^{-6} torr

Se han desarrollado desde entonces otros tipos de medidores de presión; éstos varían no sólo en forma o tamaño, sino sobre todo en el concepto teórico en el cual se basan. Por ejemplo, el medidor de presión creado por Langmuir usa una fibra de cuarzo que debe oscilar en el gas, y la disminución de amplitud en dichas oscilaciones nos da la medida de la presión del gas. Este dispositivo trabaja en un intervalo de presión entre 10^{-2} y 10^{-7} torr.

El medidor de Pirani, diseñado en 1906, nos da una medida de la presión a través de la variación de la conductividad térmica del gas. Este dispositivo consta de un filamento metálico suspendido en un tubo en el sistema de vacío y conectado a una fuente de voltaje o corriente constante. El alambre puede ser de tungsteno u otro material cuya resistencia varíe mucho con la temperatura. Al aumentar el vacío, se reduce la pérdida de calor por conducción a través del gas y aumenta la temperatura y la resistencia del conductor, que se mide con un aparato adecuado.

El medidor por ionización de cátodo caliente consta básicamente de un filamento (cátodo), una rejilla y un colector (de iones). Se hace pasar una corriente por el filamento, éste emite electrones que golpean la rejilla; la rejilla a su vez emite rayos X suaves, y estos rayos provocan la fotoemisión de electrones en el colector de iones. Este es un proceso que no depende de la presión y se muestra en la Figura 3.3

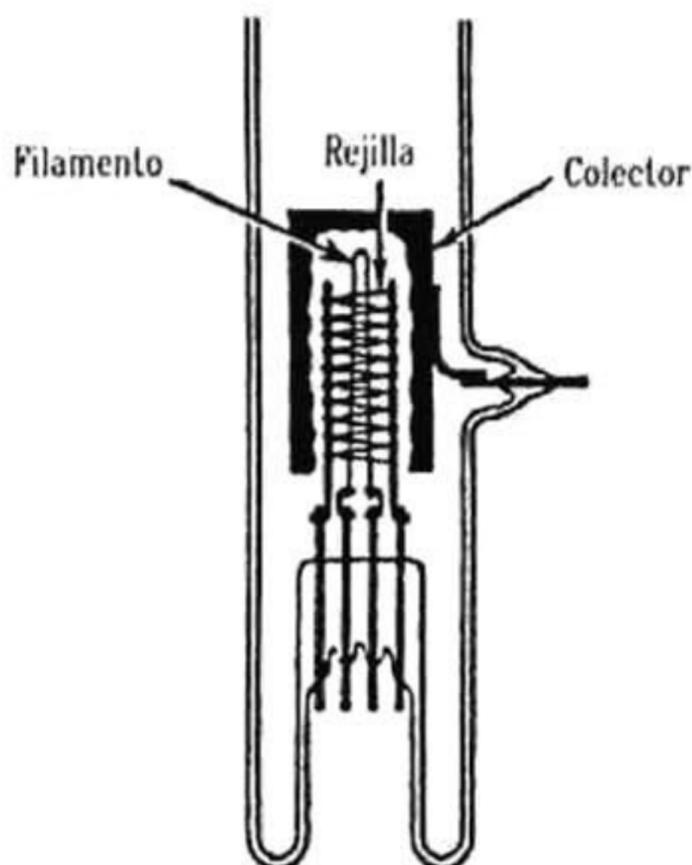


Figura 3.1 Medidor de cátodo caliente convencional

En un gas de bajas presiones⁴, el número de iones positivos producidos por el paso de una corriente de electrones es linealmente proporcional a la densidad de las moléculas del gas. Una medición en la corriente de iones es una medición de la presión a una temperatura dada.

El número de ionizaciones hechas por un electrón que pasa a través de un gas, depende del tipo de gas y de la energía cinética de los electrones. Por estudios de ionización en diferentes gases se sabe que la probabilidad mayor de ionización para casi todos los gases ocurre alrededor de los 150 volts, por esta razón, la energía de los electrones en un medidor de este tipo se fija en 150 volts.

⁴ menores de 10^{-4} torr

Los medidores de ionización por cátodo caliente fabricados hasta 1950 podían medir valores de la presión de aproximadamente 10^{-8} torr. En 1950 Bayard y Alpert hicieron una modificación en el medidor de ionización de cátodo caliente para poder medir presiones menores que 10^{-8} torr. Ellos reemplazaron el colector cilíndrico de iones positivos por un alambre muy fino (0.01 mm) localizado dentro de la rejilla. Además, el colector del medidor Bayard-Alpert se coloca afuera de la estructura de la rejilla, en forma diferente al medidor de cátodo caliente, tal como se muestra en la Figura 3.2

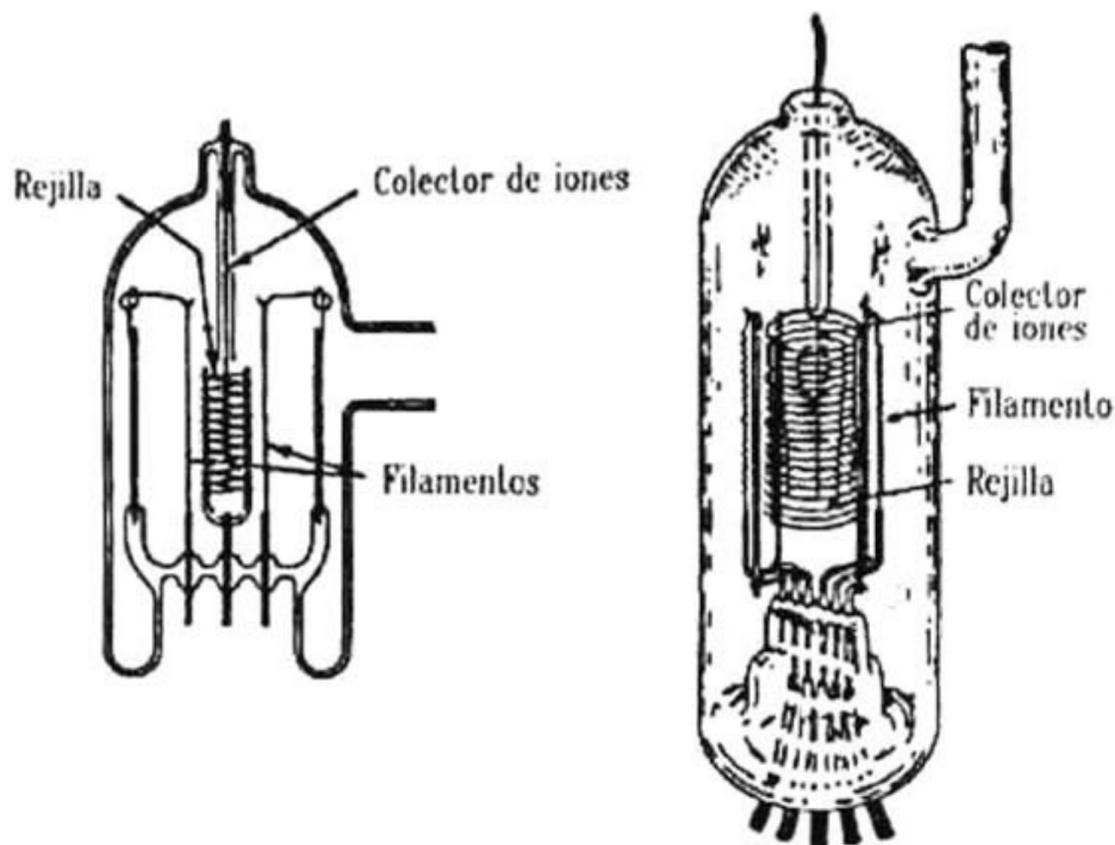


Figura 3.2 Modificaciones hechas por Bayard y Alpert

La existencia del efecto de los rayos X fue demostrada por Bayard y Alpert comparando la corriente de iones en el colector con el voltaje de la rejilla, y encontraron que en su medidor se reducía dicho efecto hasta una presión de $5 \cdot 10^{-12}$ torr.

Este medidor es efectivo para sistemas comunes de vacío. Sin embargo, para los laboratorios de simulación espacial no es útil, ya que el espacio se encuentra a una presión de $\sim 10^{-16}$ torr. Los medidores que se requieren son ahora una modificación de espectrómetros de masas con un multiplicador de electrones hecho por W. D. Davis en 1962, y que funcionan como analizadores del gas residual de las cámaras, dando medidas de presión menores que 10^{-18} torr.[3.2]

En la tabla 3.2 se muestran algunos medidores de vacío y su tecnología.

Tabla 3.2 Algunos medidores de vacío y su desarrollo

ELEMENTO FÍSICO APROVECHADO: PRESIÓN				
<i>Clase</i>	<i>Tipo</i>	<i>Intervalo (torr)</i>	<i>Inventor</i>	<i>Notas</i>
Columna líquida	Manómetro de Hg	$760 \cdot 10^{-1}$	Boyle (1660)	Tubo U inclinado diferencial
Mecánico	Bourdon	760-20		No depende del tipo de gas
	Diafragma	$760 \cdot 10^{-1}$		No depende del tipo de gas
	Manómetro de capacitancia	$10 \cdot 10^{-4}$	Olsen y Hirst (1929)	
Compresión	McLeod	$10 \cdot 10^{-2}$	McLeod (1874)	Dependencia parcial, no lee presiones de vapor
ELEMENTO FÍSICO APROVECHADO: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA				
<i>Clase</i>	<i>Tipo</i>	<i>Intervalo (torr)</i>	<i>Inventor</i>	<i>Notas</i>
	Pirani	$760 \cdot 10^{-4}$	Pirani (1906)	Depende del tipo de gas
	Termopar Termistor	$760 \cdot 10^{-4}$	Voege (1906)	Menor sensibilidad a menor presión
ELEMENTO FÍSICO APROVECHADO: IONIZACIÓN				
<i>Clase</i>	<i>Tipo</i>	<i>Intervalo (torr)</i>	<i>Inventor</i>	<i>Notas</i>
Cátodo caliente	Colector largo	$10^{-3} \cdot 10^{-8}$	V. Baeyer (1909)	Producción de iones positivos
	Bayard-Alpert	10^{-4} a 4×10^{-12}	Bayard y Alpert (1950)	Utilizado a baja presión
	BAG modulado	$10^{-4} \cdot 10^{-13}$	Readhead (1960)	
	Extractor	$10^{-5} \cdot 10^{-16}$	Readhead (1966)	
	De haz doblado	$10^{-5} \cdot 10^{-16}$	Helmer y Hayward (1964)	Dependen del tipo de gas
	Magnetron	10^{-6} a 3×10^{-18}	Conn y Darglish (1954)	

En la figura 3.3 se indican los intervalos de presión y de utilización para cada tecnología en los medidores de vacío.

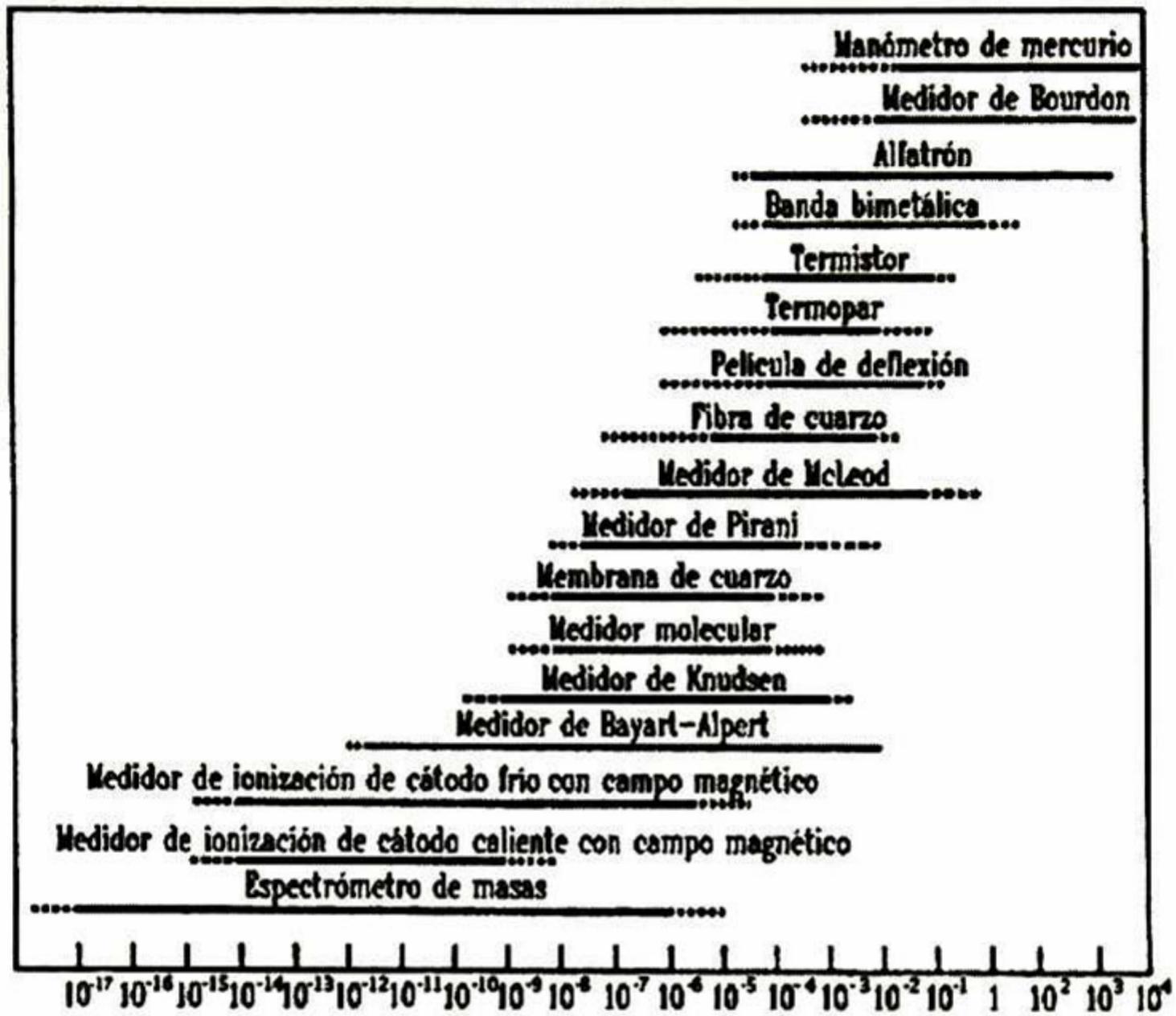


Figura 3.3 Intervalos de presión en los medidores de vacío

3.4 Comportamiento molecular en condiciones de Vacío

Cuando una cámara se lleva a vacío, la mayor parte de la presión atmosférica se remueve fácilmente y los gases residuales se ven afectados por fenómenos que no actúan sobre la gran cantidad de moléculas que existen antes de iniciar el vacío. El primer fenómeno que ocurre cuando una molécula de gas se aproxima a una superficie es la adsorción. Esta puede ser seguida por una difusión en la superficie, desadsorción, absorción e impregnación, reacción química o reconstrucción o varias de ellas.

3.4.1 Adsorción

Es un fenómeno de superficie que ocurre cuando una molécula de gas se adhiere a la superficie. Este fenómeno se puede dividir en adsorción química y física. La adsorción física tiene enlaces más débiles y es el primer estado de la condensación. Los enlaces usualmente no involucran la transferencia de electrones de la molécula a la superficie, en su lugar es el resultado de la interacción de dipolos inducidos, esto significa que cuando la molécula se aproxima a la superficie los electrones se mueven lentamente a cualquier lado de la molécula (hacia la superficie o lejos de la superficie). Esto provoca que un lado de la molécula sea ligeramente positiva de un lado y negativa en el otro. A esto se le llama dipolo y causa una reacción similar en las moléculas más cercanas en la superficie del material. El dipolo en la molécula es atraído hacia el dipolo de la superficie y se adhieren uno al otro. Una de las propiedades más significativas de la adsorción física es la formación de múltiples capas. La adsorción física normalmente ocurre al punto de ebullición o menor del gas que interactúa con la superficie.

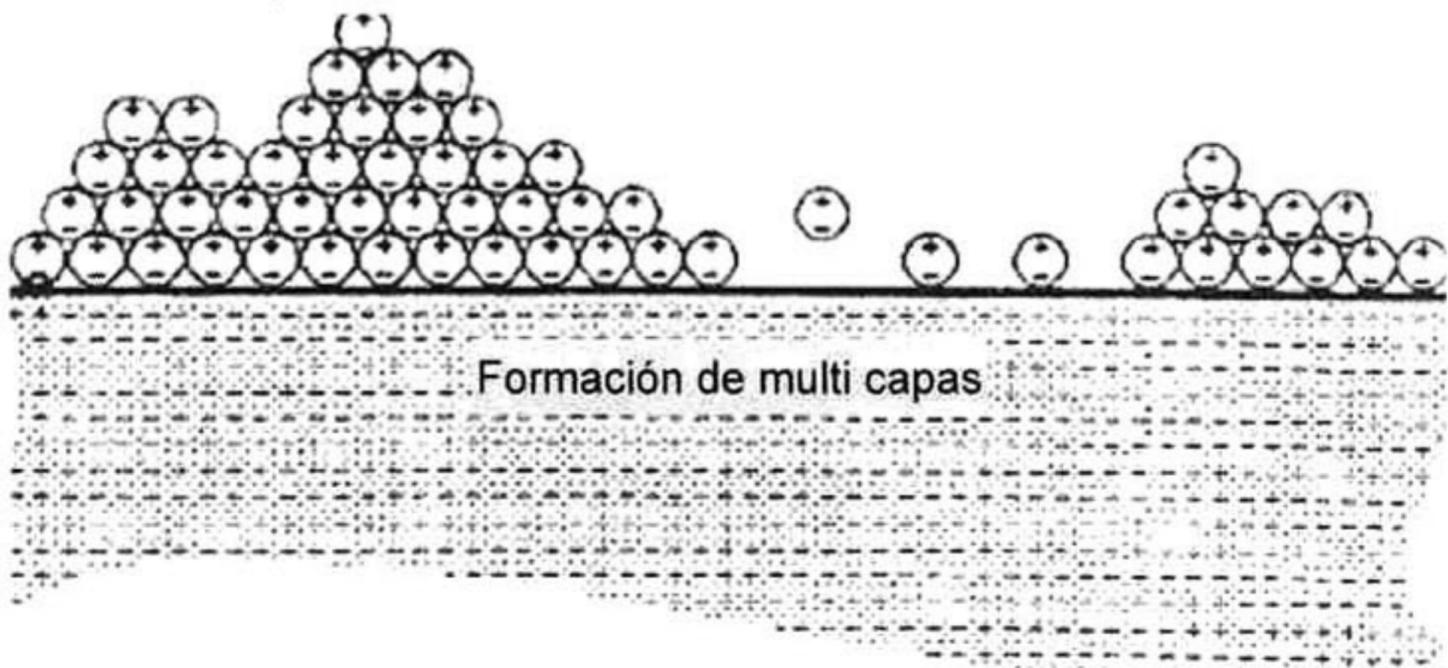


Figura 3.4 Adsorción física y formación de multi capas

La adsorción química implica que una reacción química tuvo lugar entre la molécula del gas y la molécula de la superficie. La fuerza de interacción entonces será mucho más fuerte que en una adsorción física y puede ocurrir a temperaturas más altas que el punto de ebullición del gas que está adsorbido químicamente, además, la adsorción química es un fenómeno muy selectivo ya que las moléculas de un gas pueden tener una adsorción muy fuerte a un tipo de material y muy débil a otro, por ejemplo, el monóxido de carbono puede ser adsorbido muy fuertemente al paladio pero muy débilmente al oro. Debido a que esta reacción sólo se produce entre las moléculas de la superficie y las moléculas de un gas, solo se adsorbe una capa de moléculas.

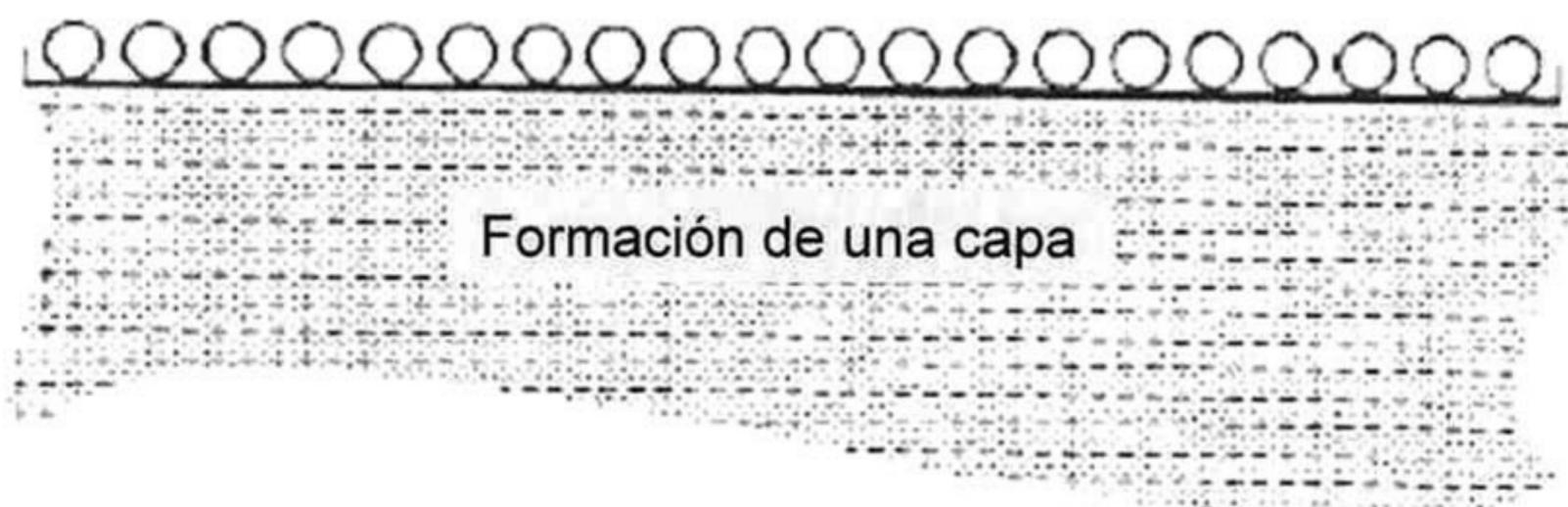


Figura 3.5 Adsorción química y formación de una capa

Existen dos tipos de adsorción química, la primera es no-disociativa que es la que se ha discutido anteriormente y la disociativa que ocurre cuando una molécula se fragmenta en la superficie donde es adsorbida.

3.4.2 Desadsorción

Después de la adsorción, pueden ocurrir muchos fenómenos, la más simple posibilidad es la desadsorción. En el caso de la adsorción física, la capa multiatómica formada simplemente se evapora de la superficie y regresa a su estado gaseoso.

En caso de la adsorción química, la desadsorción es un más compleja, porque los electrones se tienen que reagrupar para que la molécula adsorbida se convierta neutra y se libere de la superficie. En este caso la molécula desadsorbida puede no ser del mismo tipo que fue adsorbida. Los átomos individuales de la molécula original pueden combinarse con átomos diferentes y generar una molécula diferente.

3.4.3 Difusión en la superficie

Las moléculas no siempre permanecen en el lugar en que fueron adsorbidas. En un nivel molecular, las superficies son generalmente rugosas e irregulares. Una molécula en adsorción en una superficie plana siempre buscará llenar un hueco o desplazarse hacia la orilla donde es el enlace más fuerte con la superficie del material.

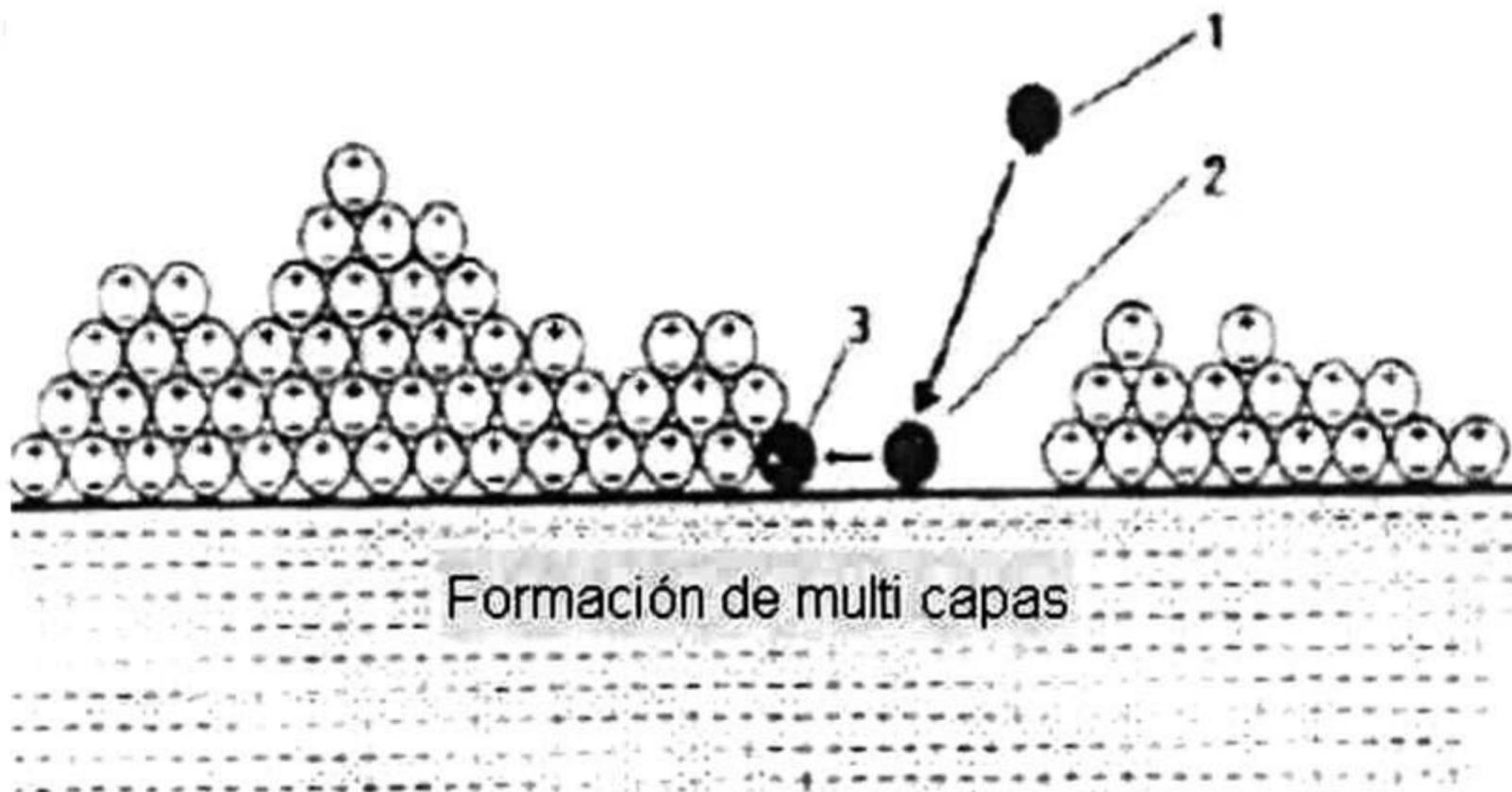


Figura 3.6 Difusión de una molécula en la superficie de un material

1. La molécula se aproxima a la superficie.
2. La molécula se adsorbe a la superficie.
3. La molécula se desplaza hacia la izquierda donde se logra una mejor adherencia.

3.4.4 Absorción y Permeación

En la absorción los átomos de las moléculas se disuelven en un sólido. El sólido mantiene su estructura molecular ya que los átomos absorbidos se colocan en las vacancias entre los átomos del sólido y sin embargo no hay ningún cambio químico en el material. Para poderse realizar este fenómeno los átomos a ser absorbidos tienen que ser mucho más pequeños en relación con los átomos del sólido.

El movimiento de los átomos absorbidos en la estructura del sólido es conocido como permeación. El Helio debido al pequeño tamaño de sus átomos es capaz de ser permeado en todos los metales en algún grado. Una molécula mayor como el Argón no es capaz de permearse en todos los metales.

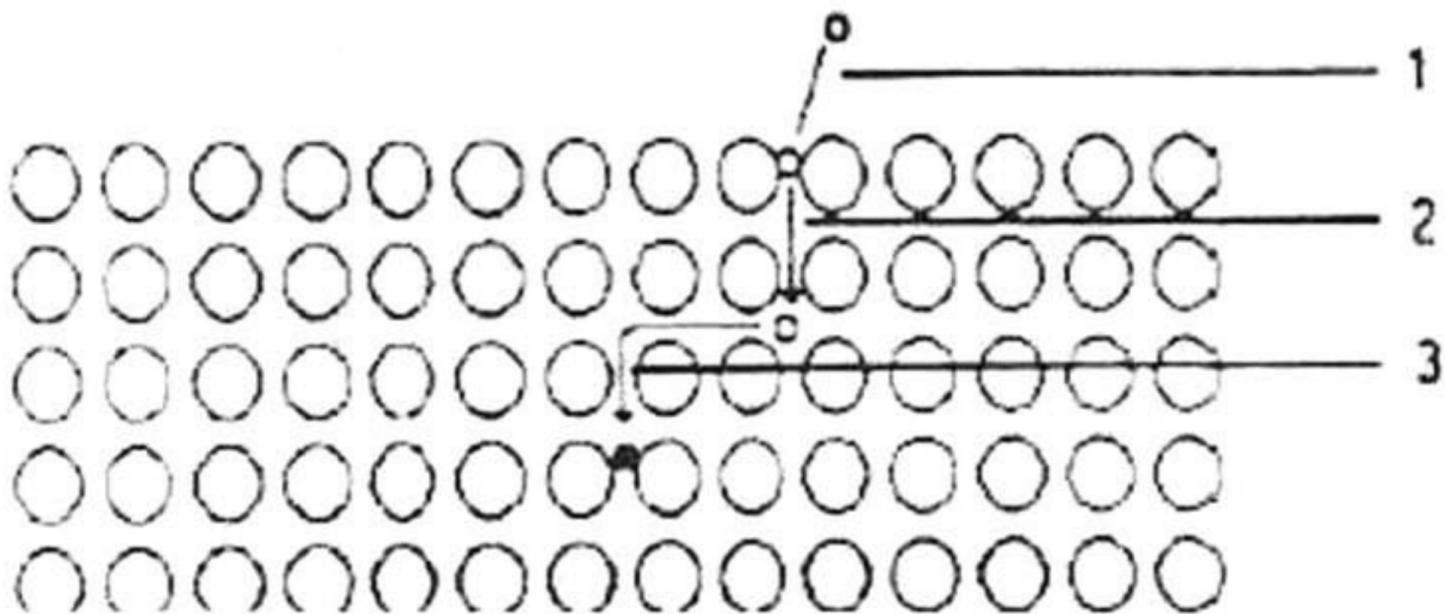


Figura 3.7 Absorción y Permeación de un átomo en un sólido

3.4.5 Reconstrucción (reacción química)

En algunos casos cuando un átomo es adsorbido por un material, los átomos de la superficie se reacomodan. El ejemplo más sencillo de este fenómeno es la oxidación. Si la superficie de un acero limpio (Fe) es expuesta a vapor de agua (H_2O) la primera capa que se formará consistirá probablemente de grupos de átomos adsorbidos H y OH. Esto es debido a la descomposición por la adsorción química. Estas moléculas se reconstruirán formando Fe_3O_4 conocido mejor como óxido en la superficie.

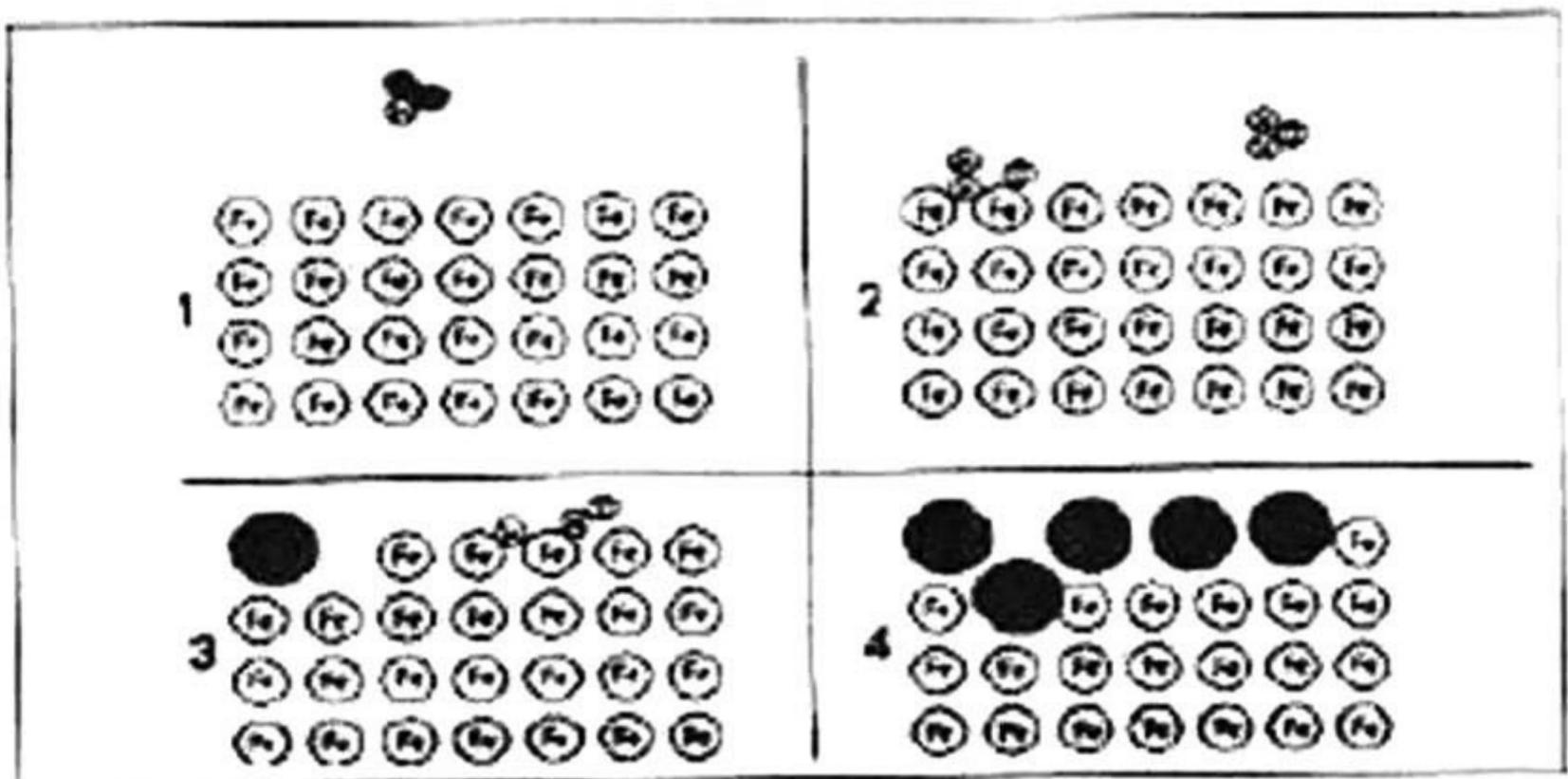


Figura 3.8 Reacción química en la superficie

1. Una molécula de agua se aproxima a la superficie de Fe.
2. Cuando la molécula toca la superficie se descompone y es absorbida. Otra molécula se aproxima a la superficie.
3. Las moléculas de Fe se reagrupan con los átomos de la molécula de agua y se convierten en óxido.
4. Cuando más moléculas de agua se desasocian y son absorbidas una capa de moléculas del material reconstruido se forma sobre la superficie del material.

3.5 Teoría del desbaste con un haz de iones

El escarbado o desbaste iónico (llamado también *Ion Beam Etching* ó *Ion Milling*) es un método de corte de formas o patrones en un material a una micro-escala y sus usos son prácticamente ilimitados. Actualmente esta técnica se utiliza en aplicaciones industriales, como en la fabricación de dispositivos de almacenamiento, semiconductores, nanotecnología, etc.

Los principios básicos del proceso de desbaste con haz de iones no son difíciles de entender, primero se generan iones en una fuente (llamada también *Ion Source*), estos iones con una energía en el rango de 300 a 1000 eV⁵ son extraídos de la fuente y acelerados con un voltaje hacia un objetivo. Cuando los iones impactan la superficie del objetivo la fuerza de colisión es suficiente para romper los enlaces en la estructura del material colocado en el mismo. Dado que este proceso es de impacto y transferencia de energía, la carga positiva de los iones no es determinante en el proceso de desbaste en si, pero si hacen posible formar un haz de iones enfocado y mono-energético para realizarlo.

En promedio por cada ion que golpea la superficie del material en el objetivo un átomo es removido. Sin embargo la cantidad total de material que es removida depende además de la velocidad de los iones, su densidad, el ángulo de impacto contra la superficie y el tipo de material a ser desbastado. Por ejemplo, para 500 eV iones Ar⁶ (500 eV se determina por el voltaje del haz de iones) 0.1 átomos/ion son removidos de un objetivo cubierto con Carbono, mientras que para uno cubierto de Plata se remueven 3 átomos/ion. Sin embargo se ha demostrado [3.1] que la relación de material desbastado por unidad de tiempo (*Etch rate*⁷) depende linealmente de la densidad de corriente⁸ del haz de iones. Así, si se incrementa la densidad de corriente del haz de iones en un 50%

⁵ Un ion de Ar con energía de 600 eV tiene una velocidad de 5.6×10^6 cm/seg.

⁶ Argón es el gas con mayor uso en *Ion Beam Etching* ya que es inerte, no reacciona con ningún otro químico, tiene una masa 40 cuando es acelerado, es barato y el tercer gas mas abundante en la atmósfera.

⁷ Relación de la cantidad de material removida por unidad de tiempo, usualmente expresada en A/min

⁸ 1 mA/cm² corresponde a 6.3×10^{15} iones golpeando sobre un cm² de la superficie de un material en un segundo.

por ejemplo, de 0.50 mA/cm^2 a 0.75 mA/cm^2 la relación de material desbastado por unidad de tiempo se incrementará en un 50% también.

La figura 3.9 se muestra el diagrama esquemático del proceso de desbaste con haz de iones de Argón, direccionado por medio de juego de 3 rejillas hacia un objetivo en donde se coloca el material a ser expuesto al desbaste.

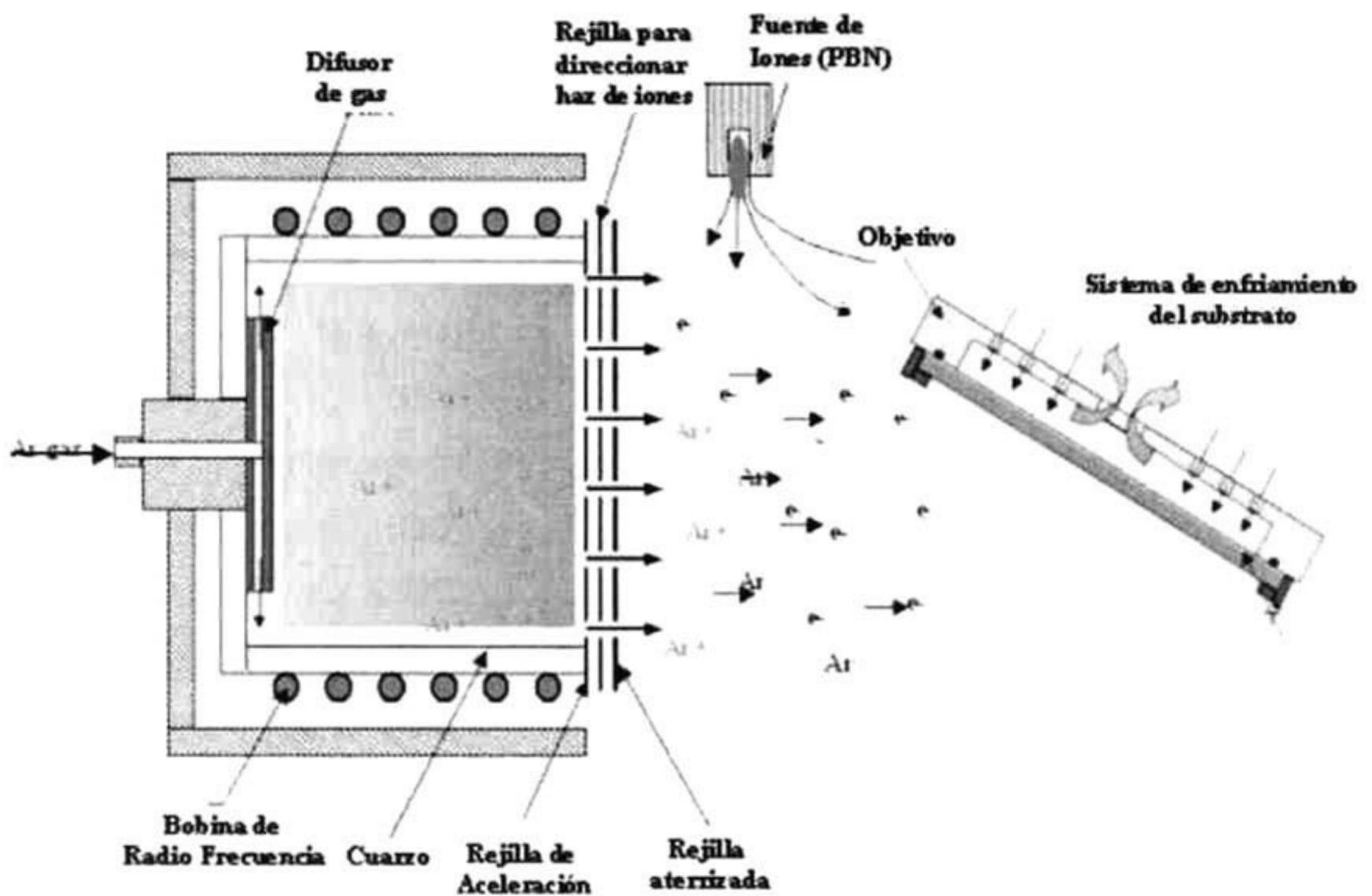


Figura 3.9 Diagrama esquemático del proceso de desbaste con haz de iones

La Tabla 3.3 muestra algunas relaciones de desbaste por minuto para diversos materiales utilizando una fuente de ionización de Ar con 700 eV de energía (1.2 mA/cm^2) en un ángulo de -60 grados. De esta tabla observamos que la cantidad de material removido de un sustrato de Al_2O_3 es de 320 \AA/min .

Tabla 3.3 Relaciones comunes de desbaste por unidad de tiempo

Material	Relación de desbaste (Å/min)
Au	3040
Pt	1310
Pd	1780
Cu	1670
Al	1060
Ti	400
TiW	610
Cr	810
Cr ₂ O ₃	310
Al ₂ O ₃	320
NiFe(81/19)	850
TiN	380
Photoresist (AZ)	480
LiNbO ₃	720
AlTiC	260
Si	750
SiO ₂	720
Ta	540

Además de determinar la relación de material desbastado por unidad de tiempo, los parámetros básicos del equipo de desbaste con haz de iones como la mencionada densidad de corriente, la energía y el ángulo de incidencia del haz tienen otros efectos físicos importantes sobre la superficie del material colocado en el objetivo, como el calentamiento del substrato y el cambio en rugosidad de la superficie desbastada, además de la generación de un ángulo en la pared desbastada sobre el substrato (llamado ángulo de pared ó *wall angle* en las cabezas magnéticas).

El control del ángulo de la pared es un aspecto primordial en el desbaste iónico y es una consecuencia directa del ángulo de incidencia del haz y de la rotación del objetivo.

Otro aspecto importante a considerar es el calentamiento del material en el objetivo. Este calentamiento es proporcional al producto de la densidad de corriente y al voltaje de aceleración del haz de iones) y se puede alterar cambiando cualquier valor. Cuando se desbasta un sustrato con una capa de material fotorresistivo, la temperatura máxima que soporta el mismo es de aproximadamente 110°C, para lograr un enfriamiento normalmente se utiliza un sistema de aplicación de agua helada.

La superficie del material desbastado puede ser dañada por la energía del haz de iones, típicamente la industria de los semiconductores utiliza energías para el haz menores a 750 eV y cuando los sustratos son de Silicio se utilizan aún energías menores a 600 eV.

3.6 Desbaste con haz de iones en función del Angulo de Incidencia

Las técnicas de desbaste con haz de iones tienen una gran ventaja contra los procesos de plasma cuando se aplica para realizar desbaste en materiales, una de ellas es que se puede controlar el ángulo de incidencia del haz de iones, ya que algunas aplicaciones requieren que dicho ángulo sea menor a 90°. Cada material presenta un comportamiento diferente de acuerdo al ángulo del haz de iones y la relación de desbaste por unidad de tiempo.

En la Figura 3.10 se presentan las gráficas de comportamiento de varios materiales obtenidas a 600 eV con Iones de Ar variando el ángulo de desbaste o incidencia del haz. Se observa que para la mayoría de materiales el máximo desbaste se obtiene a un ángulo de 60 grados, mismo que es comúnmente utilizado en la industria electrónica.

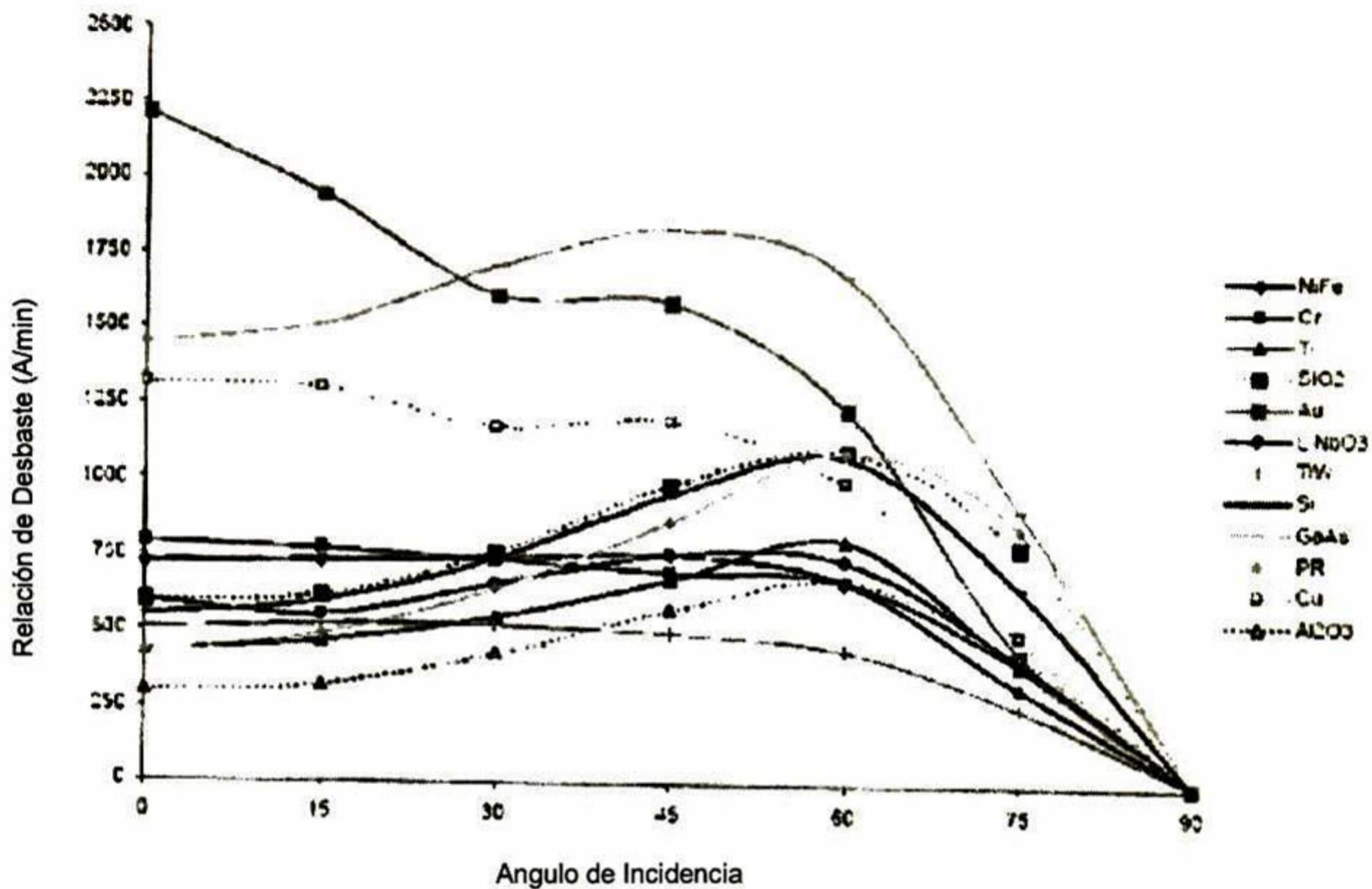


Figura 3.10 Relación de desbaste por unidad de tiempo vs ángulo de haz para varios materiales [3.1]

En la Figura 3.11 se muestra la relación de desbaste por unidad de tiempo en función del ángulo del haz de iones en sustrato AlTiC, utilizando 850 eV con Iones de Argón, necesario para determinar el ángulo de mayor desbaste para su implementación en línea de manufactura.

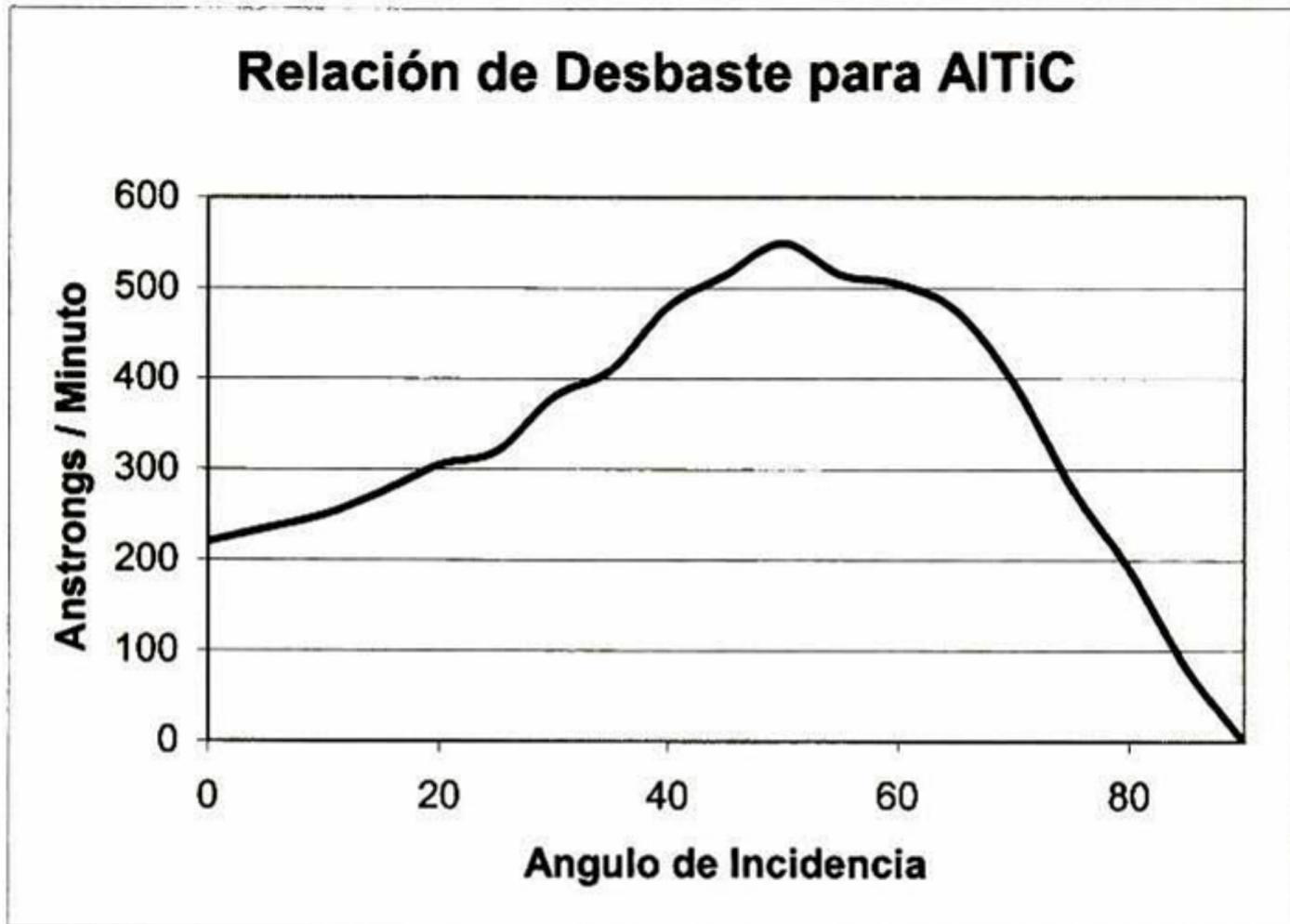


Figura 3.11 Relación de desbaste por unidad de tiempo en función del ángulo del haz para sustrato AlTiC [3.3]

3.7 Fuente de Ionización

Para que el proceso de desbaste por haz de iones sea efectivo obviamente se requieren iones libres y la manera de generarlos para este trabajo de investigación fue utilizando un equipo Veeco RF350S con una fuente de radio frecuencia, la figura 3.12 muestra el diagrama esquemático de la fuente de ionización utilizada.

Para que las fuentes de radio frecuencia funcionen se requiere de lo siguiente: 1) un gas para ionizar⁹, 2) una fuente de electrones para ionizar el gas y, 3) un sistema de vacío.

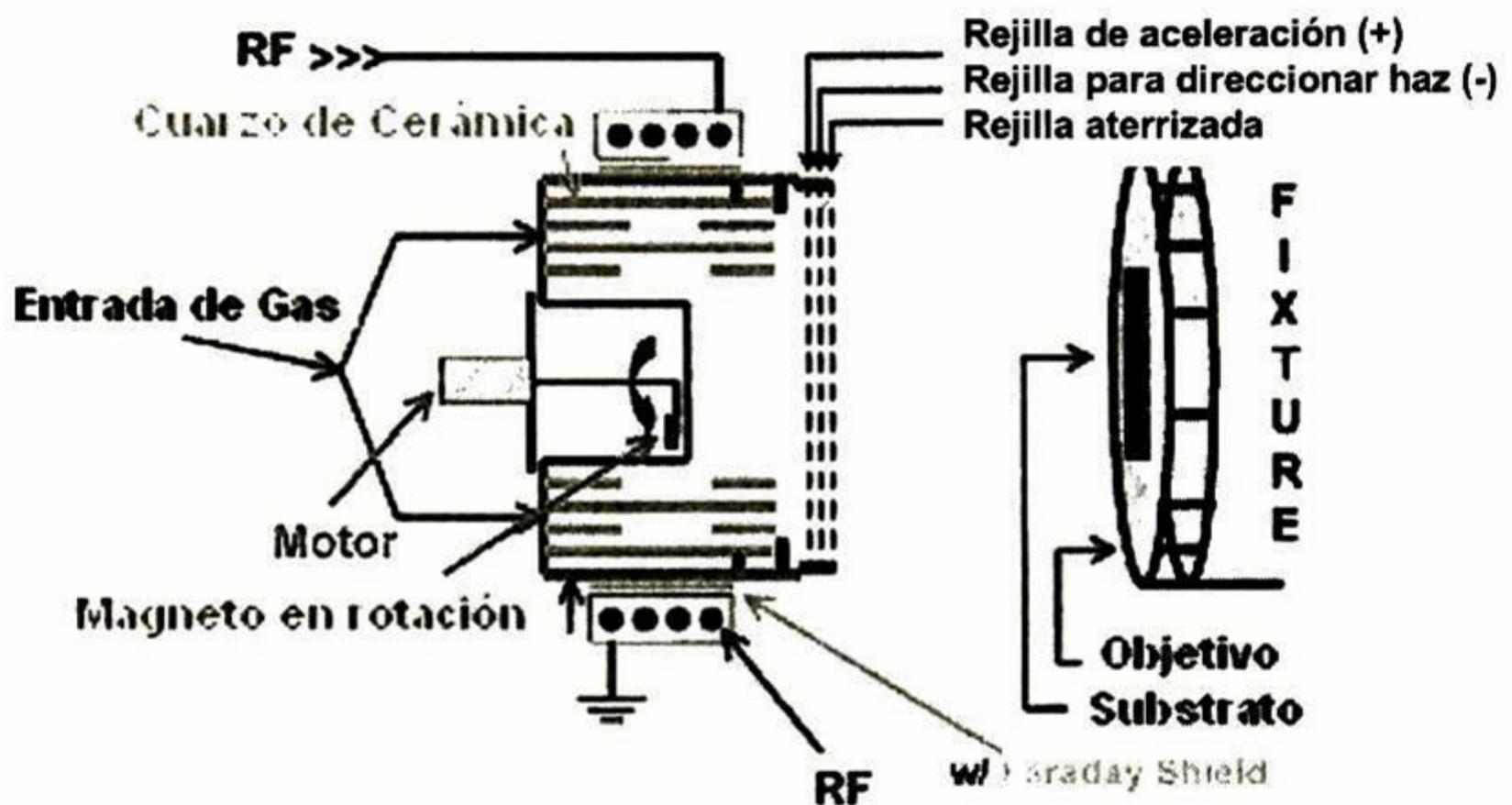


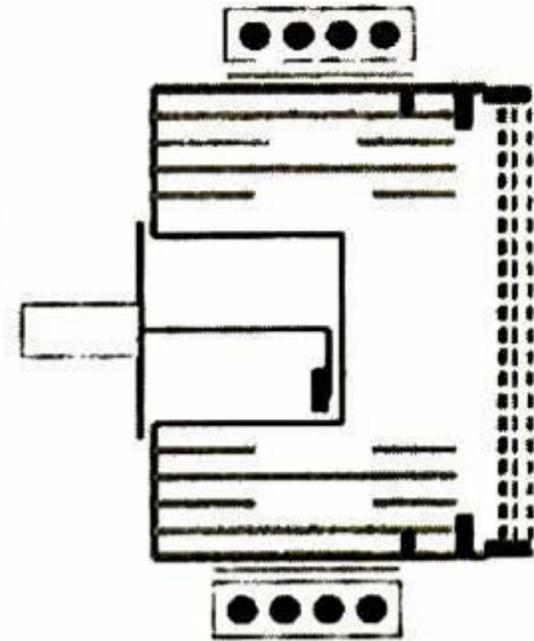
Figura 3.12 Diagrama esquemático de una fuente de Ionización

Se sabe que el número atómico del Argón es 18, por lo que las órbitas K (2), L (8) estarán llenas pero no M (8). Se sabe también que un Ion es un átomo que ha si perdido electrones es positivo y si ha ganado electrones es negativo. Para realizar el proceso de desbaste iónico se requieren Iones positivos, por lo que se golpearán los electrones de la última órbita con otros electrones libres flotantes. La energía requerida para romper el enlace del un electrón con su átomo es llamada potencial de ionización o primer potencial de ionización.

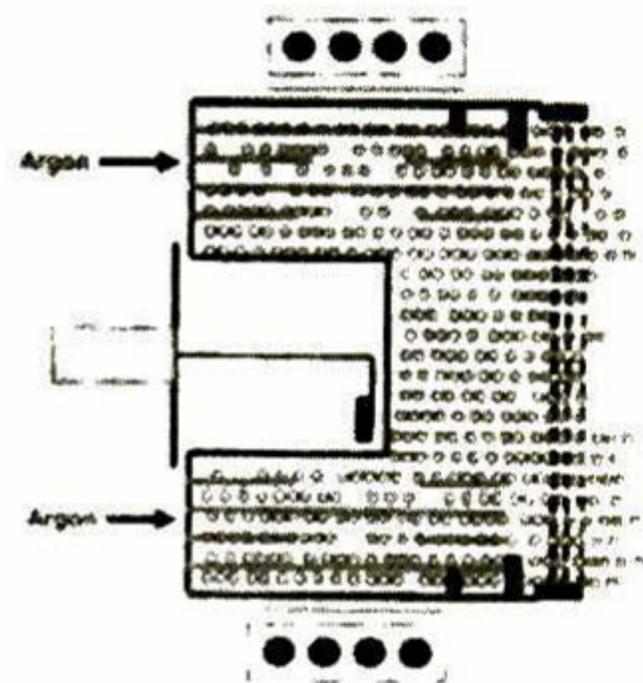
⁹ Típicamente Ar¹⁸

3.7.1 Secuencia de Ionización del Argón.

1. Se inicia con la generación de vacío en la cámara de proceso, generalmente la presión de inicio es menor a 5×10^{-6} Torr.

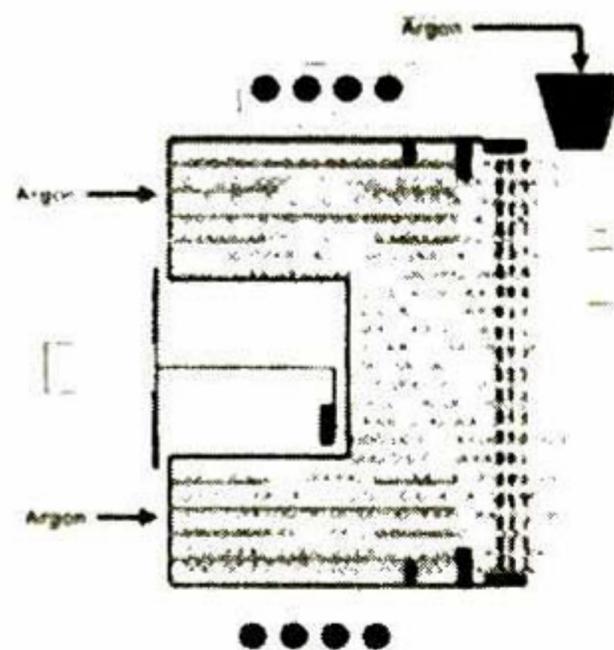


2. Se introduce el gas a ser ionizado (Ar) a un flujo programado de 16 sccm (el flujo máximo permitido es 50 sccm, por diseño de cámara de proceso). El gas entra a la fuente de ionización por dos orificios y pasa a la cámara de proceso a través de los orificios del juego de rejillas de aceleración (+), direccionamiento (-) y aterrizada.

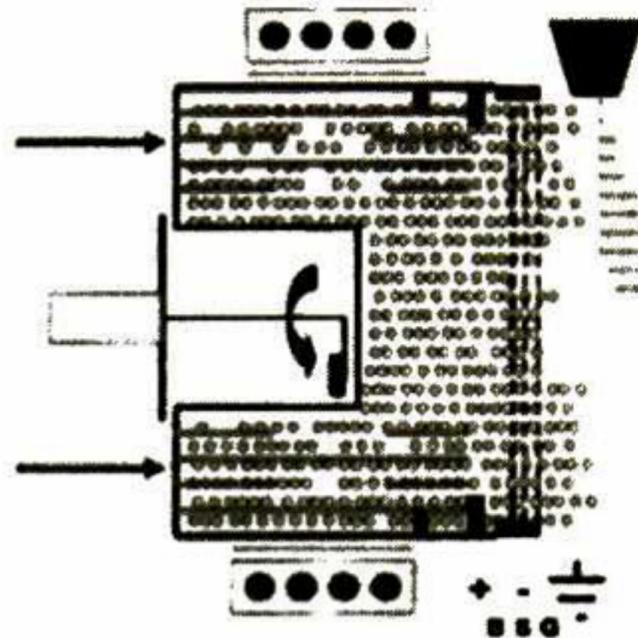


La conductancia de las rejillas obstruye el flujo del Ar, por lo que la presión en fuente de ionización es mayor $\sim(10^{-3}$ Torr) que la de la cámara de proceso $\sim(10^{-4}$ Torr).

3. Se inyecta el gas del neutralizador (o PBN por las siglas en inglés de *plasma bridge neutralizer*). El neutralizador es encendido y comienza a emitir electrones dentro de la cámara de proceso. Los electrones generados por el neutralizador son utilizados para neutralizar la carga eléctrica sobre la superficie del sustrato durante el proceso de desbaste iónico.

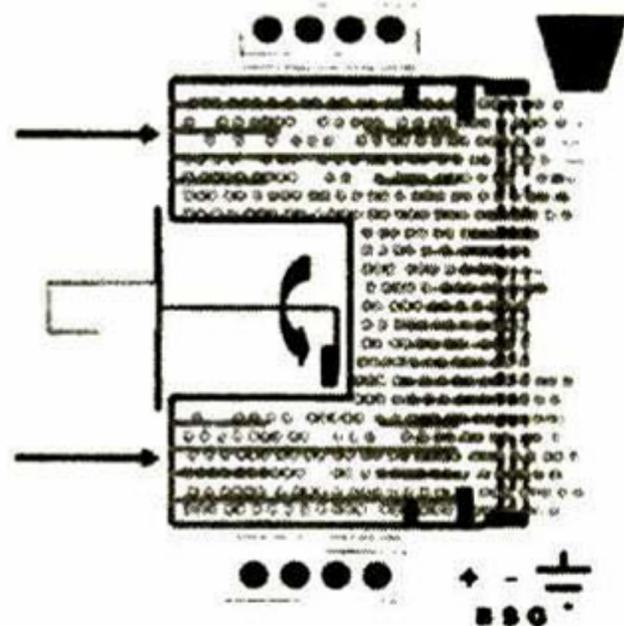


4. Se enciende la fuente de radio frecuencia que alimenta la bobina que rodea la fuente de ionización. A la vez se encienden las fuentes que alimentan las rejillas de aceleración (+) y direccionamiento (-)

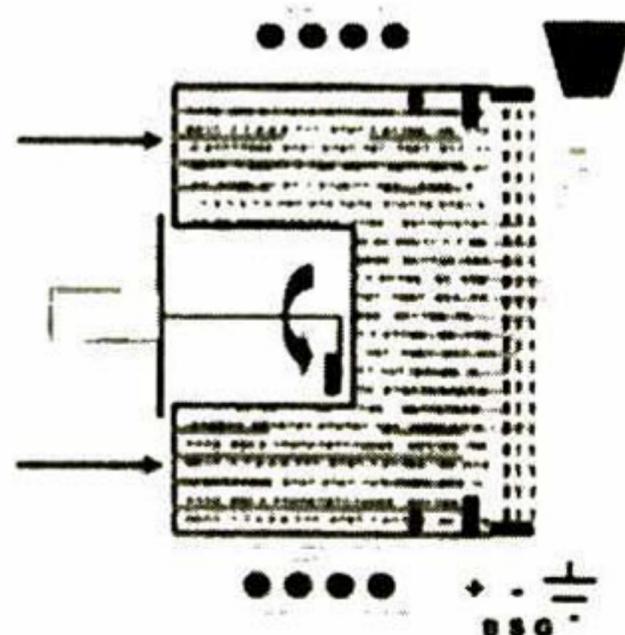


5. El gas contenido dentro de la fuente de ionización es excitado con la RF sin romper los enlaces de los electrones de la órbita M. El potencial (-) impide a los electrones generados por el neutralizador entrar a la fuente de ionización.

6. Una vez estabilizadas las fuentes de alimentación, el potencial (-) aplicado a la rejilla de direccionamiento es momentáneamente llevada a 0 volts, esto provoca que los electrones generados por el neutralizador entren a la fuente de ionización.

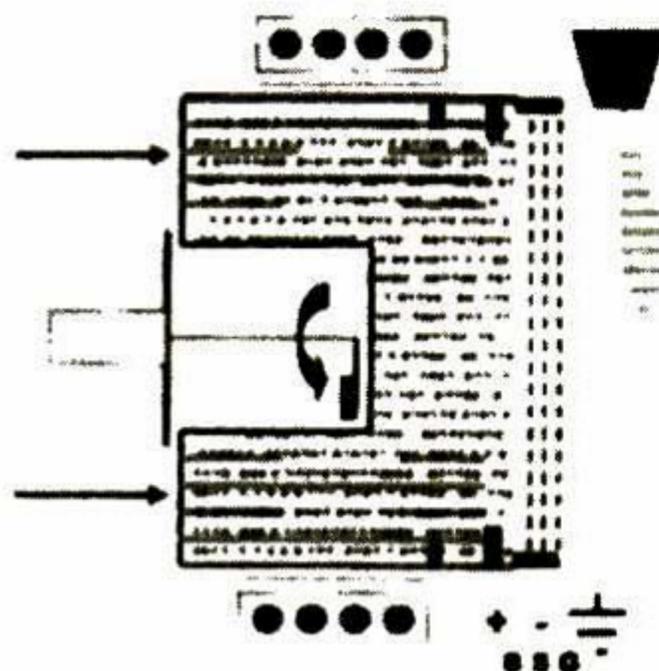


7. Los electrones generados por el neutralizador chocaran con las moléculas de Ar excitadas por la bobina de radio frecuencia, produciéndose así la ionización en cadena. Con el potencial de la rejilla de direccionamiento aún en 0 volts, la corriente en la rejilla de aceleración se verá incrementada debido al choque de los electrones en la cara de la rejilla por tener un potencial (+)



8. El voltaje en la rejilla de direccionamiento es encendido nuevamente, repeliendo a los electrones que se continúan generando en el neutralizador. En este punto se considera el plasma como “encendido”.

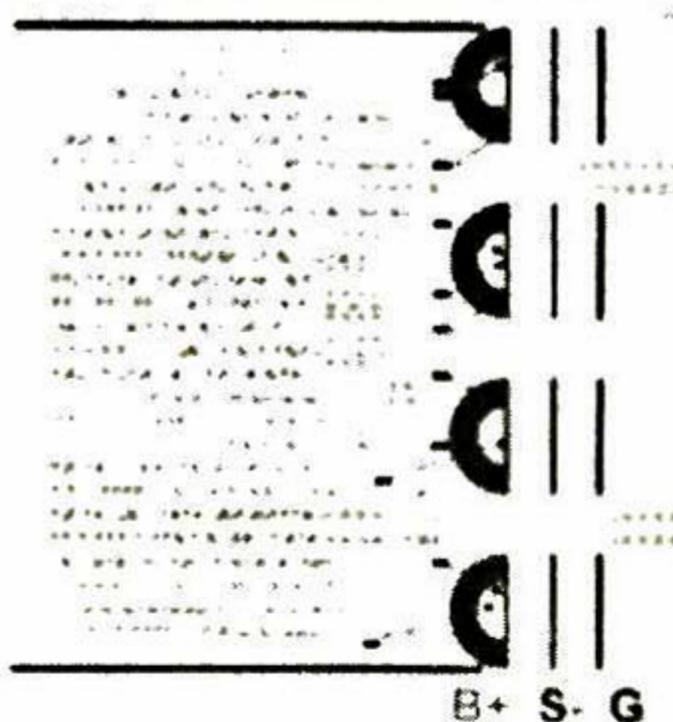
El parámetro principal de control en la fuente de ionización es la densidad de corriente. Los electrones del plasma que chocan contra la rejilla de aceleramiento producen una corriente eléctrica que es ajustada por medio de la RF a un valor pre-establecido específico de acuerdo al proceso que se requiere realizar al substrato.



El Plasma contiene aproximadamente la misma cantidad de iones y de electrones.

3.7.2 Formación del haz de iones.

Los electrones chocan contra la rejilla de aceleramiento y se genera la corriente de aceleramiento. Los iones (+) debido a la atracción del potencial de la rejilla de direccionamiento (-) y el flujo de Ar son forzados a pasar a través de las rejillas, sin chocar con la rejilla de aceleramiento debido a la repulsión de cargas eléctricas.



3.13 Diagrama esquemático la extracción del haz de iones.

Estas dos cargas eléctricas aceleran los Iones de Argon fuera de la fuente de ionización y con dirección al substrato a ser desbastado. La velocidad con que los iones dejan la fuente esta directamente relacionado con el voltaje aplicado a la rejilla de aceleramiento y se refiere en electrón-volts (eV). Incrementar o reducir este valor de voltaje, modificará la relación de material removido por unidad de tiempo pero no de una manera linealmente proporcional.

El número de iones que se extraen de la fuente de ionización corresponde al valor de densidad de corriente del haz de iones (*ion beam current density*) y su medición son mA/cm². Incrementar o reducir este valor de corriente, modificará de manera linealmente proporcional la relación de material removido por unidad de tiempo.

Modificar el voltaje que se aplica a la rejilla de direccionamiento modificará el enfoque del haz de iones y repercutirá en la uniformidad del desbaste de material colocado en la totalidad del objetivo.

Al proceso de desbaste con haz de iones también se le conoce como sputtering y en la figura 3.14 se muestra el efecto de los iones y electrones sobre un material colocado en el objetivo.

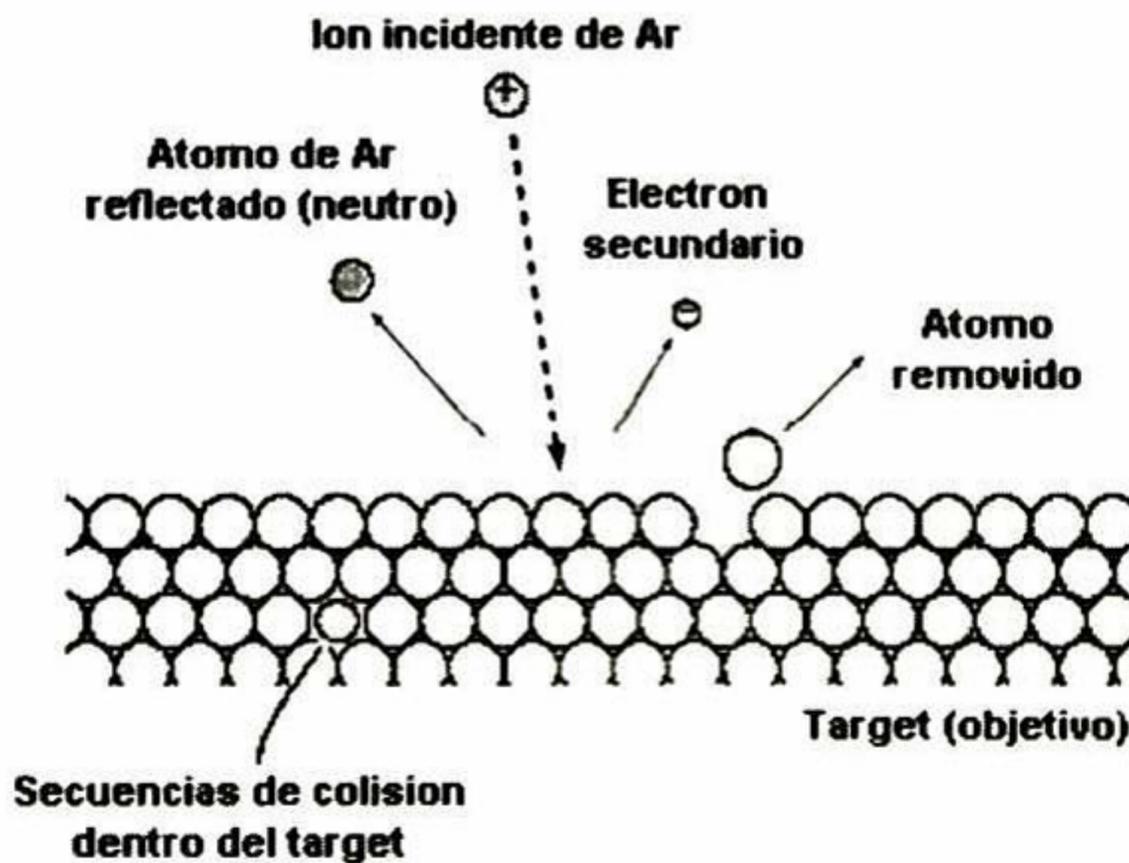


Figura 3.14 Partículas y su carga durante el proceso de desbaste.

Capítulo 4. Materiales y Proceso de Fabricación de Superficie Aerodinámica en Cabezas Magnéticas

4.1 Generalidades sobre el proceso de fabricación

El proceso de fabricación de las cabezas magnéticas se asemeja en muchas formas, al proceso de fabricación de las interconexiones en los circuitos integrados.

Los procesos principales, como se explica mas adelante, son una combinación de foto- litografía, depósitos de películas delgadas y procesos de desbaste. Existen diferentes artículos publicados describiendo al detalle la fabricación de cabezas magnéticas [4.1, 4.2].

Las cabezas magnéticas son fabricadas a partir de obleas cerámicas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ lo cual las provee de excelentes propiedades mecánicas y tribológicas.

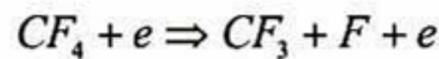
Así como se obtienen cientos de circuitos integrados VLSI de Silicio de una oblea, también cientos de cabezas magnéticas se pueden fabricar a partir de una oblea. Una comparación interesante consiste en clarificar que mientras dentro de un circuito integrado existen millones de transistores, una cabeza magnética contiene sólo un elemento de escritura y uno de lectura. Además de estos dos elementos el resto del espacio de la cabeza magnética se reserva para su manejo y ensamble en el brazo actuador.

Después del proceso de fabricación de la oblea y en contraste con la fabricación de circuitos integrados, en donde los chips son obtenidos en un proceso de corte, a la fabricación de cabezas magnéticas le preceden procesos complicados, tales como pulidos precisos, deposición de películas delgadas, foto-litografía y desbastes iónicos para producir las características aerodinámicas necesarias para volar sobre la superficie del disco duro.

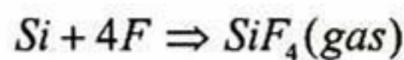
Un aspecto importante en la tecnología de Silicio es la utilización de procesos de desbaste químicos, llamados también en inglés *Reactive Ion Etching*. Esta técnica se prefiere para aplicarse en procesos donde se busca una mejor definición en la transferencia o escarbado de imágenes o patrones predeterminados ya que ofrece un desbaste libre de residuos, una excelente definición en la transferencia de patrones y se genera una selectividad en el material a desbastar, fenómeno conocido en inglés como

etching selectivity, en donde se busca elegir la química que provoque que la especie reactiva reaccione con el sustrato y forme un producto volátil, tal como se explica a continuación:

- A. Elegir un gas molecular (generalmente un gas inerte) - CF_4
- B. Generar una descarga eléctrica y crear especies reactivas por medio de la disociación del gas molecular:



- C. Elegir la química de tal manera que la especie reactiva reaccione con el sólido para formar un producto volátil.



La reacción y los procesos utilizados con la técnica de desbaste químico, mostrada anteriormente, en la industria de los semiconductores son ampliamente conocidos y han sido estudiados e incluyen materiales como el Si, SiO_2 , Si_3N_4 , Al, W, entre otros, sin embargo, para la fabricación de cabezas magnéticas un rango diferente de materiales debe ser considerado, ya que la composición de la cabeza magneto resistiva incluye Ta, NiFe, Cu, Co, CoPtCr y FeMn y/u otras aleaciones anti-ferromagnéticas [4.3]. Los campos magnéticos y polos de escritura están generalmente hechos de materiales basados en NiFe. La bobina del elemento de escritura típicamente se fabrica de cobre y los materiales utilizados para las interconexiones incluyen cobre, oro y tantalio.

Se han probado varios dieléctricos para utilizarse como sustrato como el SiO_2 , Si_3N_4 y Al_2O_3 siendo este último el que ha proveído la superficie mas lisa para la fabricación de la cabeza magnética, es por esto que los procesos de desbaste preferidos son los iónicos en donde el desbaste es producido no por una reacción química sino por el contacto de Iones de un gas noble, generalmente Ar, pero provocando un re-depósito del material removido sobre las superficies expuestas de la cabeza magnética.

Finalmente y por lo mencionado anteriormente el material del sustrato es un cerámico sintetizado consistente principalmente de TiC y Al_2O_3 . Este material deberá ser desbastado durante el proceso de fabricación del diseño aerodinámico y sus características se describen en la sección 4.2

4.2 Materiales utilizados en el substrato

El material que se utiliza para la elaboración de las cabezas magnéticas de discos duros es un compuesto con matriz de Al_2O_3 reforzada con partículas de TiC.

Como se sabe, este tipo de compósitos fue desarrollado por la necesidad de mejorar la tenacidad a la fractura de los cerámicos que en su estado monocristalino típicamente tienen valores por debajo de $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [4.4]

Una de las maneras utilizadas para incrementar esta tenacidad a la fractura es agregar al cerámico mecanismos adicionales a través de los cuales la energía de fractura pueda ser disipada y esto puede lograrse haciendo más difícil el crecimiento de una grieta a través del cerámico, por ejemplo agregando interacciones con imperfecciones estructurales como fronteras de grano o con la interacción de fases secundarias como partículas o fibras. En la tabla 4.1 se muestra la mejora en la tenacidad a la fractura para la alúmina por medio de reforzamiento con partículas de TiC.

Tabla 4.1 Reforzamiento por partículas para la Al_2O_3

Material	Fuerza de flexión ¹⁰ (MPa)	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Al_2O_3	420	4.0
Al_2O_3 sinterizado con 30% de TiC Presionado caliente (<i>Hot-pressed</i>)	480	4.4
Al_2O_3 con 30% TiC	583	4.5
Sinterizado-HIP Al_2O_3 con 30% TiC	638	4.4

El reforzamiento con TiC hace de la alúmina un material ideal para la elaboración de cabezas magnéticas de discos duros.

El compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ es un sistema en el cuál la fase secundaria puede interferir con la propagación de las grietas a través de la deflexión a la interfase y a través

¹⁰ Flexural strength

de interacciones con los campos de tensión residuales locales que se presentan debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de la Al_2O_3 y el TiC

Las principales propiedades del compuesto cerámico que se utiliza para la fabricación de las cabezas magnéticas, son: [4.5]

- Composición: Al_2O_3 : 64 ± 2 wt %
TiC: 36 ± 2 wt %
Otros: ≤ 0.6 wt %
- Densidad: $4.28 - 4.33$ g/cm³
- Tamaño de grano promedio: 1.0 ± 0.2 μm
- Dureza (Hv): 18.8 ± 1.0 GPa (@ 20 kg carga)
- Coeficientes n y k:
 $n = 2.14 \pm 2.14$ (@ $\lambda = 579$ nm)
 $k = 0.49 \pm 0.06$ (@ $\lambda = 579$ nm)
- Modulo de Young: > 390 GPa
- Fuerza de flexión: > 550 MPa
- Coeficiente de expansión térmico: $7.3 \pm 0.3 \times 10^{-6}$ / °C (40 – 400°C)
- Conductividad térmica: > 15 W/m * K
- Resistividad del volumen: $< 10^{-2}$ Ω * cm
- Permeabilidad magnética: < 1.005
- Densidad magnética residual: $< 50\text{m}$ * Gauss

4.3 Nomenclatura de las diversas zonas de una cabeza magnética.

En la Figura 4.1 se define la nomenclatura utilizada en inglés y zonas principales de una cabeza magnética. El área llamada *Ion Mill cavity* es producida durante el primer proceso de desbaste y tiene una profundidad mayor a 190nm, a su vez el área indicada como *Etch Cavity* es el desbaste mayor y su profundidad es mayor a 800nm.

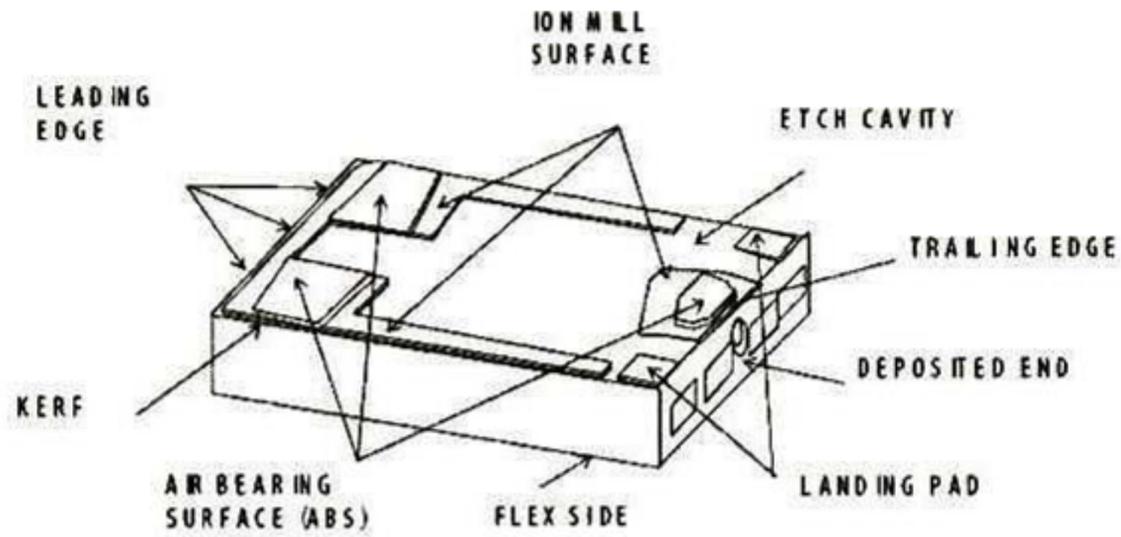


Figura 4.1 Zonas principales de una cabeza magnética [4.6]

La Figura 4.2 muestra la topología de una cabeza magnética de disco duro, obtenida por interferometría óptica en 3D, en la cual se aprecian las proporciones de los escarbados realizados y la forma del diseño aerodinámico (o *ABS*).

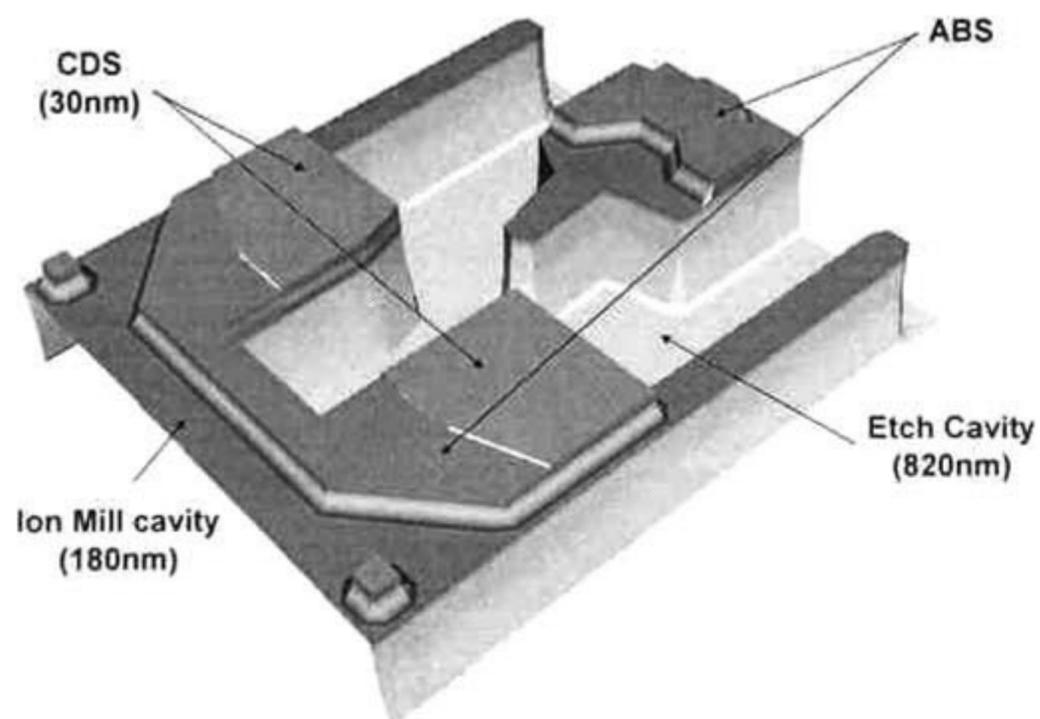


Figura 4.2 Diseño aerodinámico para una cabeza magnética [4.7]

4.4 Ruta de proceso para la fabricación del diseño aerodinámico en las cabezas magnéticas.

En esta sección se describen los cambios que sufre la superficie de las cabezas magnéticas durante su proceso para fabricación del diseño aerodinámico por el área de manufactura en donde se identificaron las líneas sobre las paredes de una cabeza magnética. Se utilizara como referencia la figura 1.6 Las hileras de cabezas magnéticas son recibidas en el área de producción en lotes de 24 por grupo y debido a las características de los equipos de producción son adheridos en soportes de acero inoxidable con el lado a recibir tratamiento (ABS) hacia arriba. Cada hilera de cabezas magnéticas tienen una altura de $230\ \mu\text{m}$ y la distancia entre ellas en el soporte es de $0.272\ \text{mm}$. Para proteger de corrosión y desgaste las paredes de las cabezas magnéticas (llamados lados *serial* y *deposit end*) la separación existente entre ellas se cubre con un Acrilato M425-1, en donde se permite una diferencia máxima de 10 micras entre la superficie de la hilera de cabezas y la capa de acrilato, tal como se muestra en la Figura 4.3

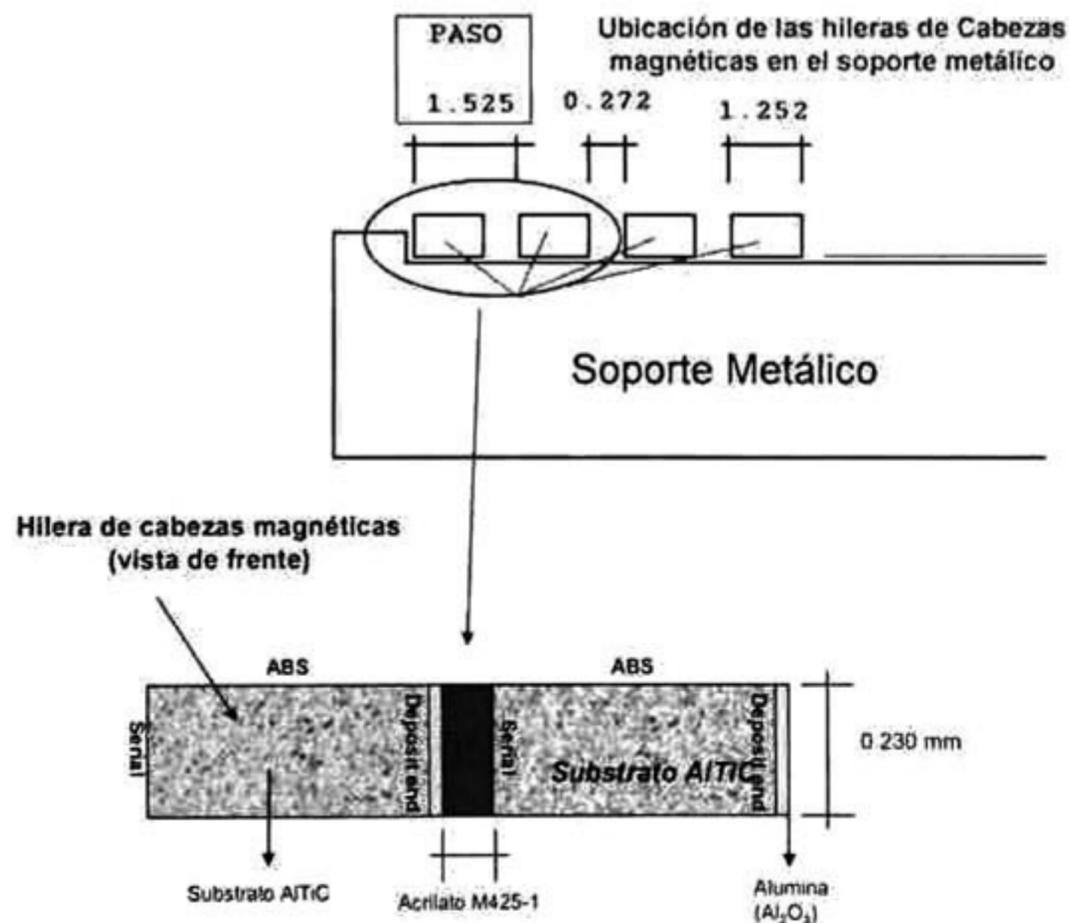


Figura 4.3 Colocación de las hileras de cabezas magnéticas en el soporte metálico y aplicación de Acrilato.

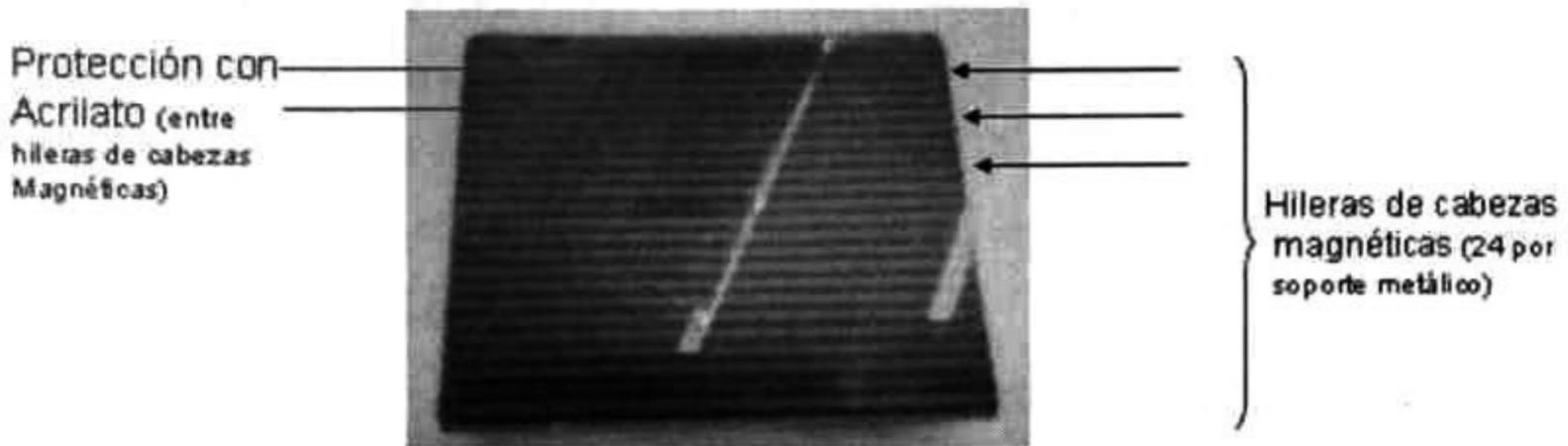


Figura 4.4 Fotografía del soporte metálico con 24 hileras de rows, vista superior.

Una vez adheridas las hileras de cabezas magnéticas sobre el soporte metálico y protegidas las paredes (*lados serial y deposit end*) con acrilato, ver figura 4.4, se deposita por medio de erosión catódica (*sputtering*) [4.9] una capa de Silicio de 10\AA y 110\AA de Carbono. Se protege con material foto resistivo una zona de la cabeza magnética para realizar un segundo paso de *erosión catódica* para generar el escalón llamado *Carbon Deposition Step o CDS*.

Una vez completado el depósito, se remueve el material foto resistivo por medio de una limpieza abrasiva en el equipo de *soda blast* por medio de un bombardeo con polvo de cristales de NaHCO_3 .

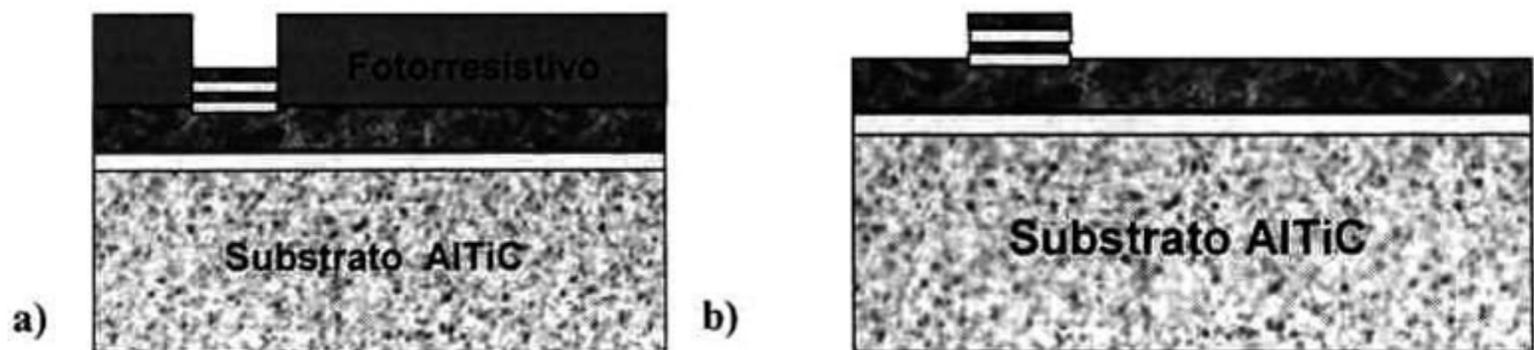


Figura 4.5 Formación del paso de depósito de carbon (CDS) a) Antes y b) Después del proceso de remoción de material foto resistivo

El siguiente paso es formar el primer escarbado por medio de un proceso de desbaste con haz de iones¹¹, para lo cual se protege una zona de la cabeza magnética con material foto resistivo a través de un proceso de foto litografía, que una vez realizado el desbaste se genera el primer escalón de la figura del diseño aerodinámico buscado, tal como se muestra en la figura 4.6

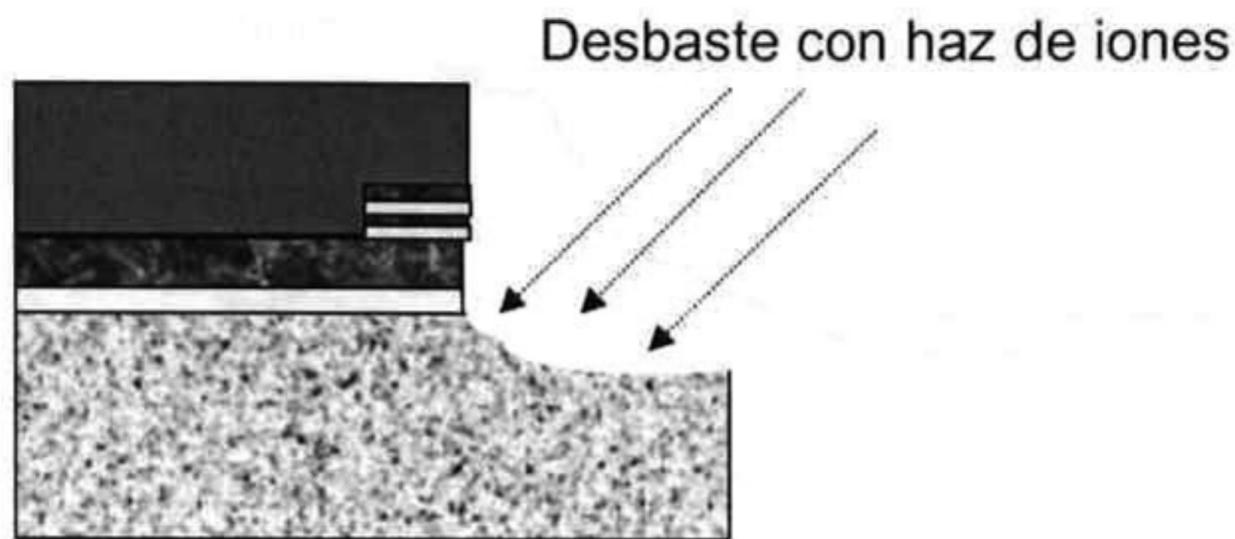


Figura 4.6 Proceso de desbaste con haz de iones sobre el sustrato

Una vez realizado el paso de desbaste, se remueve el material foto resistivo por un medio abrasivo con NaHCO_3 , lo cual a su vez desgasta y reduce la dimensión del acrilato aplicado entre las hileras de cabezas magnéticas.

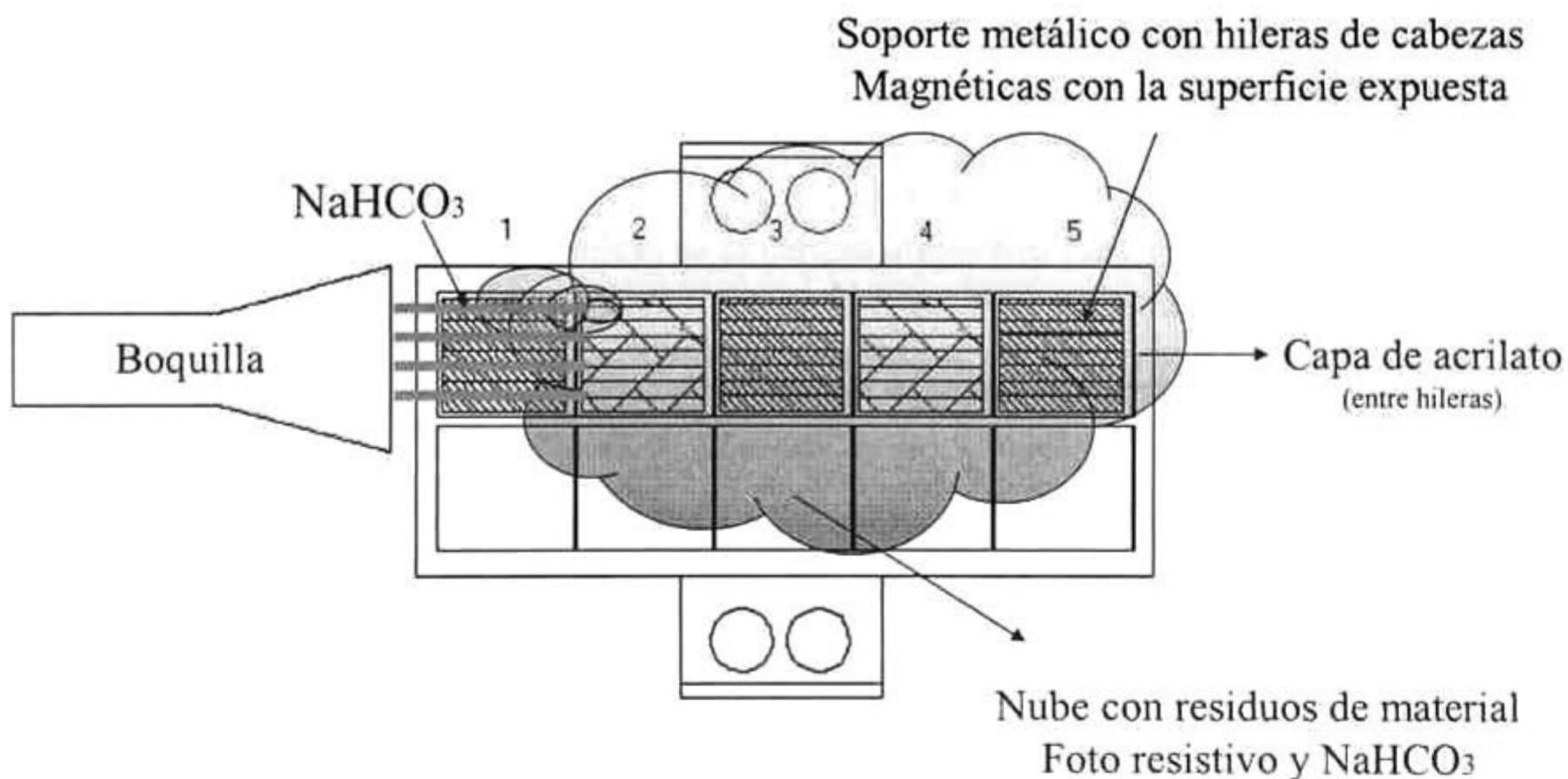


Figura 4.7 Diagrama esquemático de proceso de limpieza de foto resistivo (*Soda Blast*)

¹¹ Ver sección 3.5 *Desbaste con Haz de Iones*

Se ha demostrado [4.8] que la técnica de desbaste con haz de iones produce sobre la superficie del substrato dos efectos, uno llamado ángulo de pared que es el resultado del desbaste sobre dos capas con relación de desbaste por unidad de tiempo muy diferentes, la primera el depósito de Si y C cuyo desbaste es rápida en relación con el substrato que es mucho mas lento.

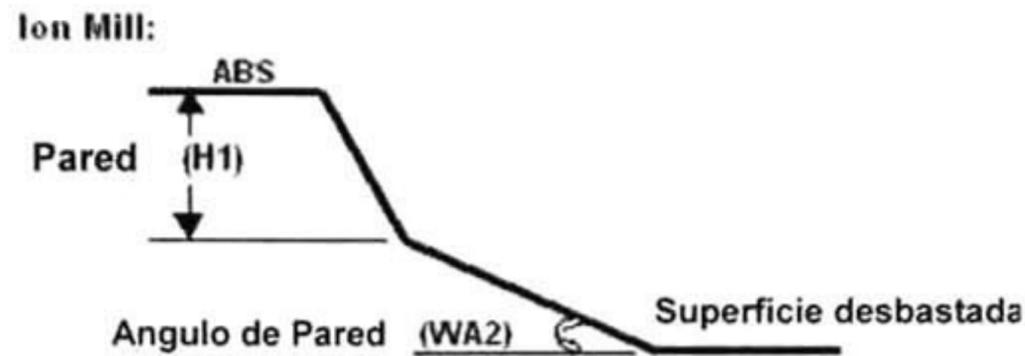


Figura 4.8 Angulo de pared del desbaste por el proceso de desbaste con haz de iones

El segundo efecto se refiere al cambio en la rugosidad del substrato debido al bombardeo de iones positivos de Ar sobre los átomos de la superficie.

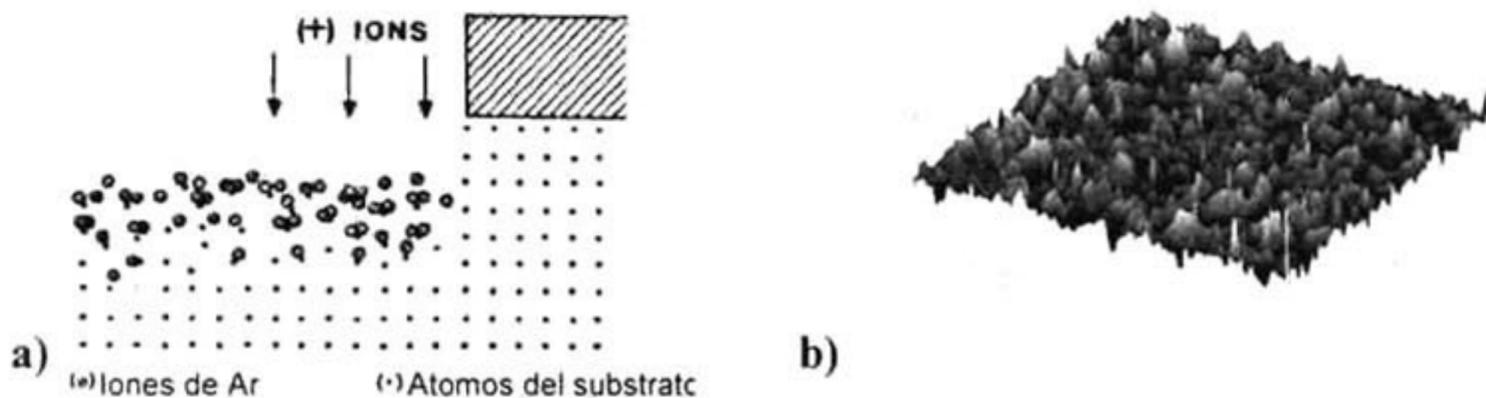


Figura 4.9 Rugosidad en la superficie de la cabeza magnética debido al proceso de desbaste por haz de iones. a) Efecto de los iones en la superficie. b) Imagen de AFM de la rugosidad observada

Ambos efectos son importantes en el diseño de la superficie aerodinámica de las cabezas magnéticas, ya que alteran directamente la altura de vuelo del mismo sobre la superficie de un disco duro, por lo que se su medición y monitores es constante y se sabe que el ángulo de pared (WA2 en la Figura 2.6) es de 0.22 a 0.23 para material con foto resistivo de espesor de 15 μm y un escarbado de 180 nm, mientras que la rugosidad medida (Ra) en AFM fue de 8.7nm.

El paso final para este proceso es generar el segundo escalón de la superficie aerodinámica de la cabeza magnética, por lo que se repite el ciclo de aplicación de foto resistivo, desbaste con haz de iones, buscando ahora una profundidad mayor y limpieza de foto resistivo nuevamente.

4.5 Descripción de la metodología utilizada

Como se indicó en la hipótesis de este trabajo, la remoción de material foto resistivo por medio de un proceso abrasivo utilizando NaHCO_3 erosiona a la vez la capa de acrilato que protege las paredes de las cabezas magnéticas durante la fabricación de la superficie aerodinámica, las cuales al ser expuestas posteriormente a un proceso de escarbado por haz de iones de Ar sufren el re-depósito del substrato $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ sobre sus paredes.

Para comprobar la hipótesis presentada, se determinó registrar por medio de inspecciones visuales después de cada operación de limpieza de foto resistivo las paredes de las cabezas magnéticas y evaluar a la vez un método alternativo de limpieza de foto resistivo por medios no abrasivos para no provocar una disminución en la capa de acrilato entre las hileras de cabezas magnéticas.

En los mismos puntos de inspección se cuantificó el nivel de acrilato después de cada operación de limpieza de foto resistivo por medio de un perfilometro lo que permitió determinar la relación entre el nivel y la altura de la línea observada en la pared de la cabeza magnética.

Se realizó además la caracterización por medio de AFM, SEM/EDX y RAMAN de las líneas observadas, denominándolas en lo sucesivo como contaminación debido a ser un elemento no deseado en la pared de la cabeza magnética

La figura 4.10 muestra las operaciones y los puntos de inspección y medición para las muestras analizadas¹², también se indica la posición en el flujo del material, los procesos de limpieza de foto resistivo no abrasivos evaluados en este trabajo.

¹² Una muestra equivale a 24 hileras de cabezas magnéticas adheridas a un soporte metálico, a cada muestra se le conoce también como *carrier*, ver Figura 4.4,

Consideraciones:

- √ En la Celda #0 se realizó una inspección visual en las paredes de la cabeza magnética para utilizarse como referencia contra las muestras que muestren las líneas de contaminación.
- √ Para cada parte, se realizó la medición de la distancia entre el acrilato y la superficie de la hilera de cabezas magnéticas.
- √ La Celda #1 se retiró del experimento después de la operación “Limpieza con PGMEA” de la Figura 4.10 (la limpieza con PGMEA es un método no abrasivo de material foto resistivo)
- √ Para las celdas #5, #3 y #4 la segunda limpieza fue realizada con un proceso abrasivo, utilizando NaHCO_3 en un equipo llamado Soda Blast.
- √ En cambio, para las celdas #8, #6 y #7 la segunda limpieza fue realizada por PGMEA.
- √ En la tercer limpieza se evaluaron nuevamente dos alternativas por grupo de muestras.

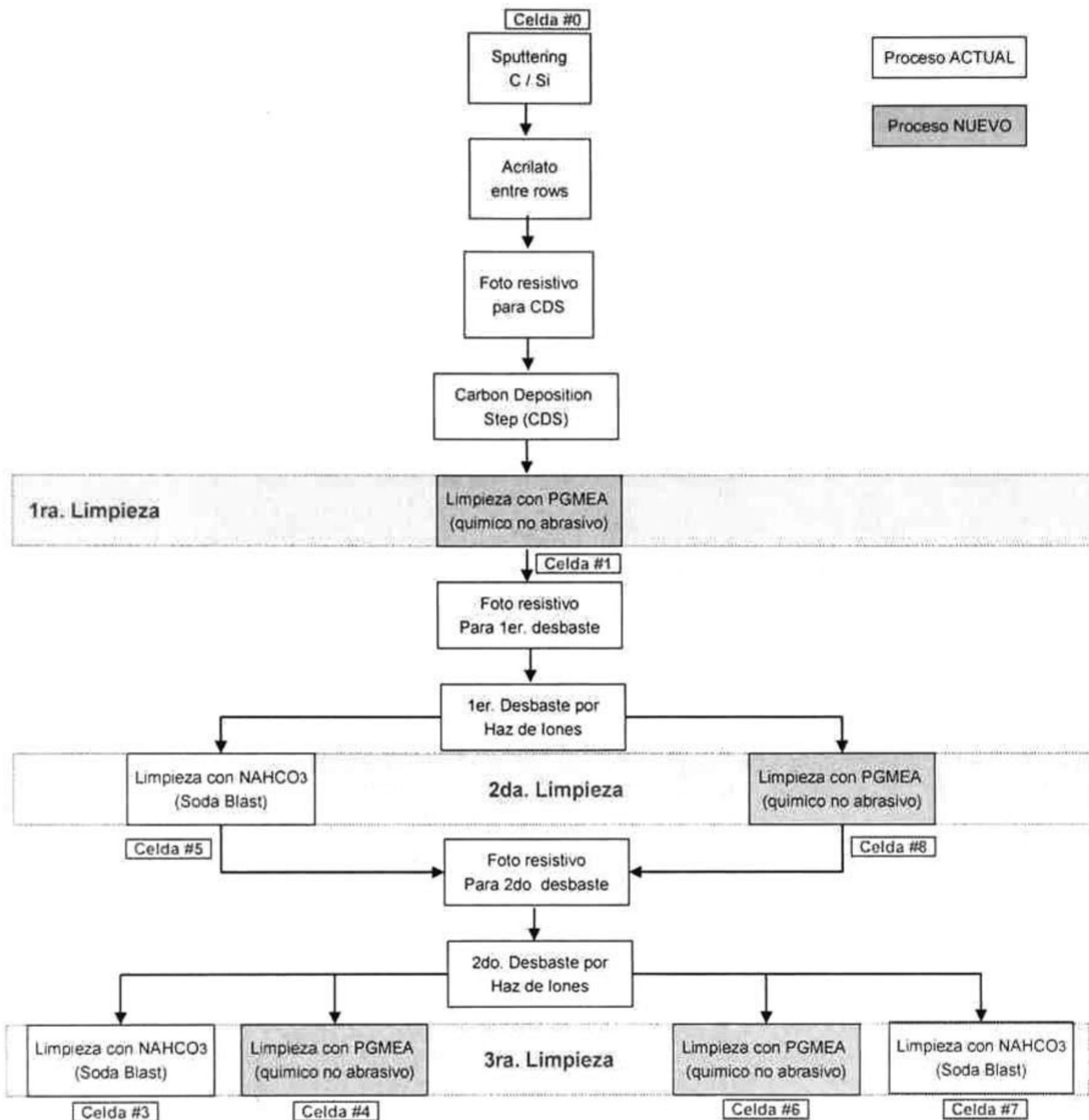


Figura 4.10 Puntos de inspección visual y medición de acrilato realizados sobre las paredes de la cabeza magnética

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1 Desbaste de capa de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas.

Como se menciona en la sección 4.3 de este trabajo, una capa de acrilato se coloca entre las hileras de cabezas magnéticas como protección para las paredes de las mismas de los desbastes iónicos, la distancia máxima permitida en este proceso es de $10\ \mu\text{m}$ de desnivel medido contra la superficie de la hilera de cabezas magnéticas.

La Figura 5.1 muestra la imagen obtenida por microscopia interferométrica, y la medición de la distancia entre el acrilato, indicado en azul, y la superficie de las cabezas magnéticas, indicado en rojo después de la operación indicada como “acrilato entre rows” en la figura 4.10, en donde la medición de $8.27\ \mu\text{m}$ nos permite aceptar el tratamiento para el resto de las partes de este trabajo.

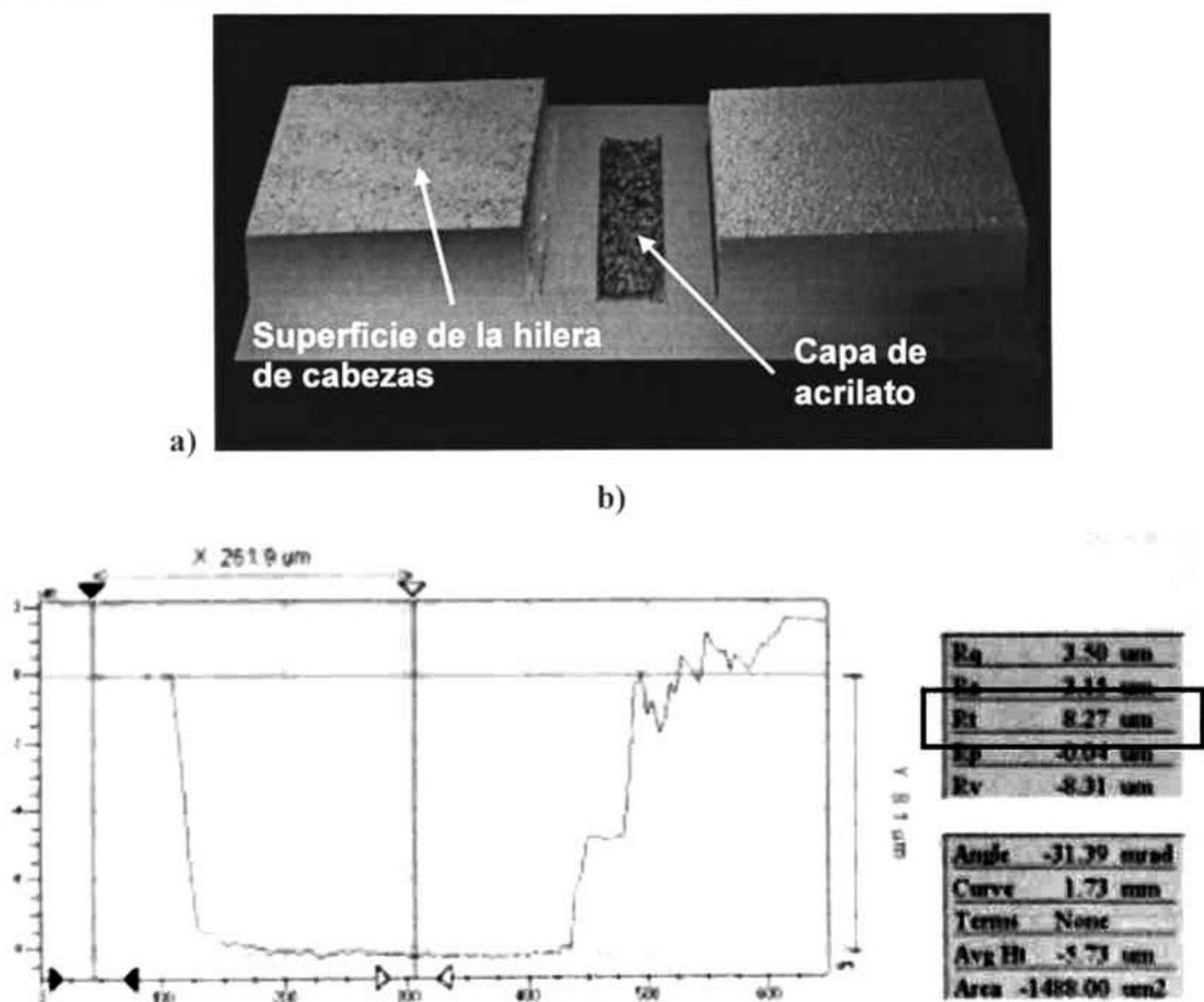


Figura 5.1 Acrilato entre hileras de cabezas magnéticas. a) Interferometría
b) Medición de perfil entre la superficie y el acrilato.

Debido a que la resolución óptica del equipo de microscopia interferométrica no permite el análisis de profundidades mayores a 10 μm para la disminución de la capa de acrilato, durante el resto del experimento, las mediciones indicadas en la Figura 4.10 se realizaron en un perfilómetro Tencor.

Para medir el posible desgaste de la capa de acrilato durante los procesos de limpieza de material foto resistivos, se levantaron los perfiles de 6 espacios entre rows por celda (ó soporte metálico¹³), los resultados obtenidos de los promedios de cada celda se presentan en la Figura 5.2, en donde se observa que para la muestra correspondiente a la celda #3 el nivel de acrilato entre las hileras de cabezas magnéticas disminuyo mas de 100 micras en total, mientras que para el material en la celda #8 la disminución en la capa de acrilato fué de 20 micras. Las condiciones de proceso y limpiezas se explican en la figura 4.10 y se anexa la tabla sumario 5.1 con los perfiles individuales para cada muestra por celda y el nivel de contaminación observado.

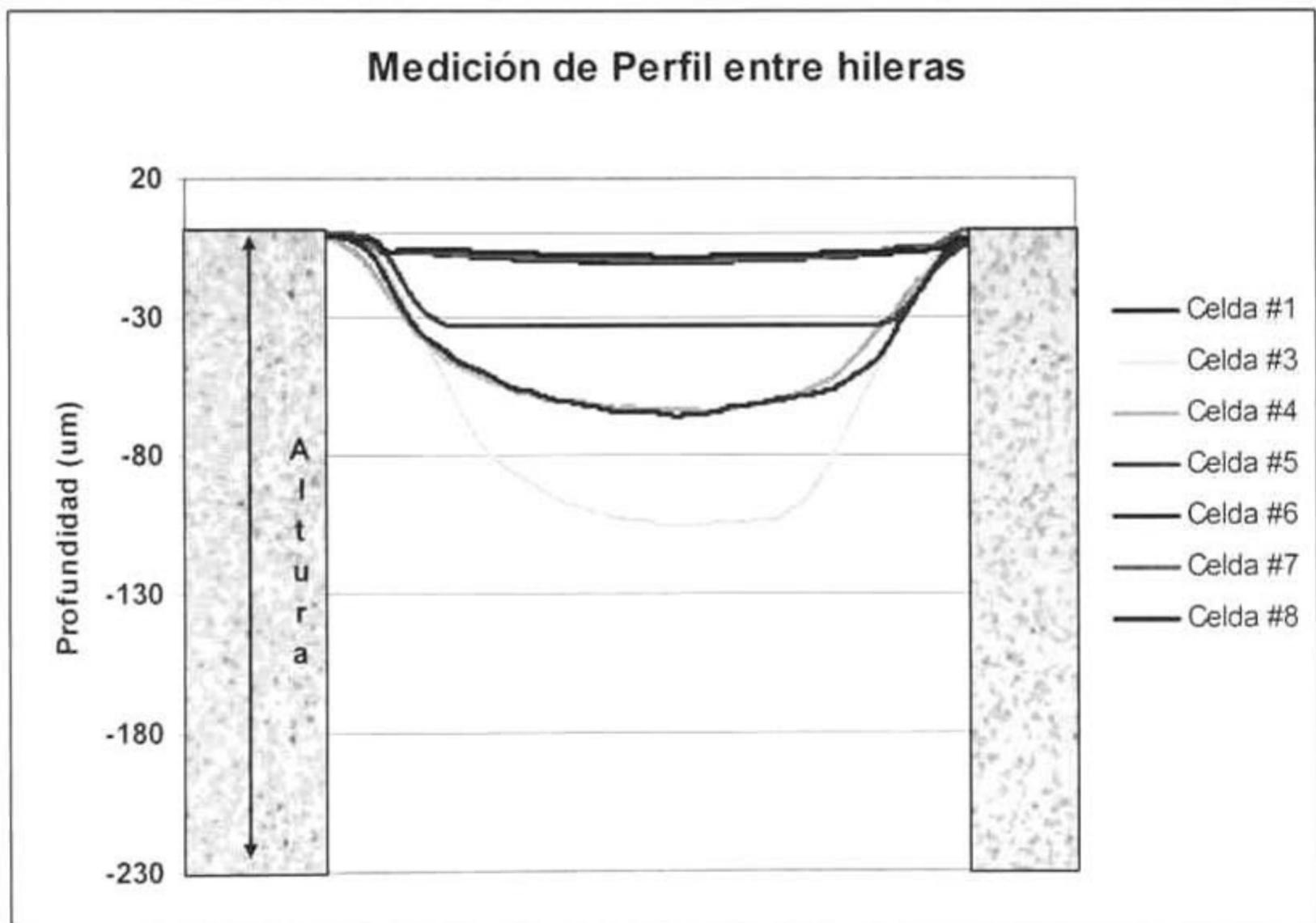


Figura 5.2 Medición promedio del perfil de acrilato remanente entre hileras de cabezas magnéticas después de los procesos de limpieza de foto resistivo

¹³ Se indica en la sección 4.1 que en cada soporte metálico se colocan 24 hileras de cabezas magnéticas, por lo que en adición a los 2 espacios a las orillas, en total hay 25 espacios entre hileras cubiertos con acrilatos

Utilizando el valor de desgaste máximo sobre la línea de acrilato entre las hileras de cabezas magnéticas, podemos observar las siguientes conclusiones:

- A. El desgaste total de acrilato observado muestra una correlación del 37% contra la cantidad total de limpiezas realizadas durante el experimento, lo cual se interpreta como una baja correlación. Con esta información se determina que la cantidad total de limpiezas realizadas para la remoción de material foto resistivo, no explica la disminución en el nivel de acrilato entre las hileras de cabezas magnéticas. Se observa en la figura 5.3 que para dos muestras similares con tres limpiezas totales, la disminución de acrilato fué de 20 y 100 μm respectivamente.

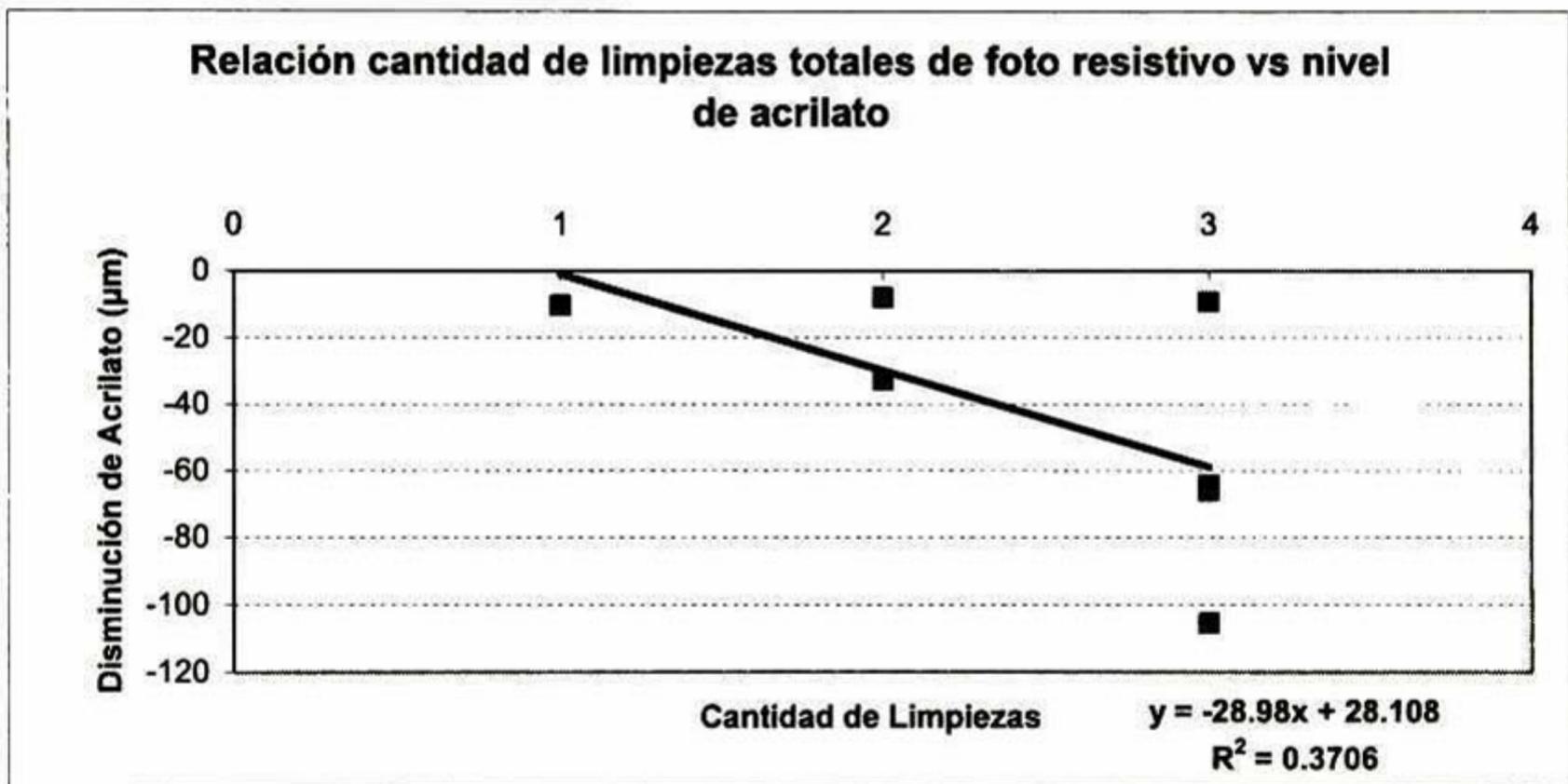


Figura 5.3 Relación entre cantidad de limpiezas totales y nivel de acrilato

B. La utilización de una solución de PGMEA¹⁴ como método alternativo para limpieza de material foto resistivo en lugar de NaHCO₃ no afecta la capa de acrilato más de 10µm, que es la especificación máxima permitida para el proceso de aplicación de acrilato, lo cual confirma que es un proceso de limpieza no abrasivo. En la figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos durante este trabajo, en donde la máxima disminución de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas se dio en la muestra a la cuál se le realizó solo una limpieza y la muestra que se sometió a tres limpiezas con PGMEA el nivel de acrilato no disminuyó mas de 10 micras.

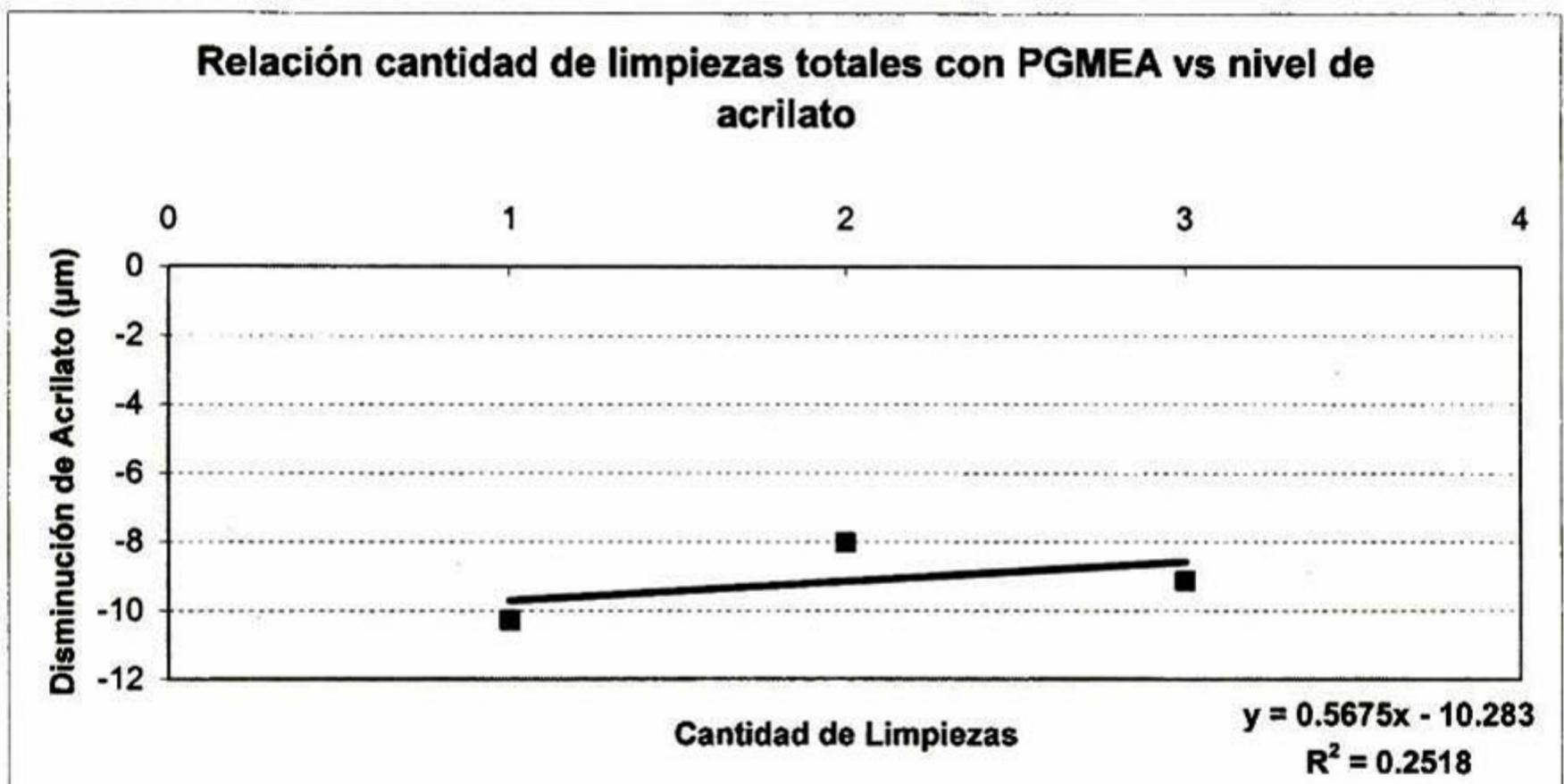


Figura 5.4 Relación entre cantidad de limpiezas utilizando PGMEA y nivel de acrilato

C. El uso del proceso de limpieza de material foto resistivo con bicarbonato de sodio en el equipo soda blast, provoca una disminución en la capa de acrilato entre las hileras de cabezas magnéticas de aproximadamente 50 micras por operación, es decir, mientras mas ocasiones se procese mediante este método, más se disminuye la capa de acrilato. La figura 5.5 muestra los datos obtenidos durante este trabajo, en donde la muestra que se proceso dos

¹⁴ Solvente oxigenado utilizado ampliamente en la industria electrónica. Iniciales de Propileno Glicol Monometil Eter Acetato (PGMEA)

ocasiones por el proceso de NaHCO_3 arroja mediciones del nivel de acrilato por debajo de las 100 micras. Con estos datos se confirma que el proceso de limpieza de material foto resistivo con bicarbonato de sodio es un método abrasivo para la capa de acrilato.

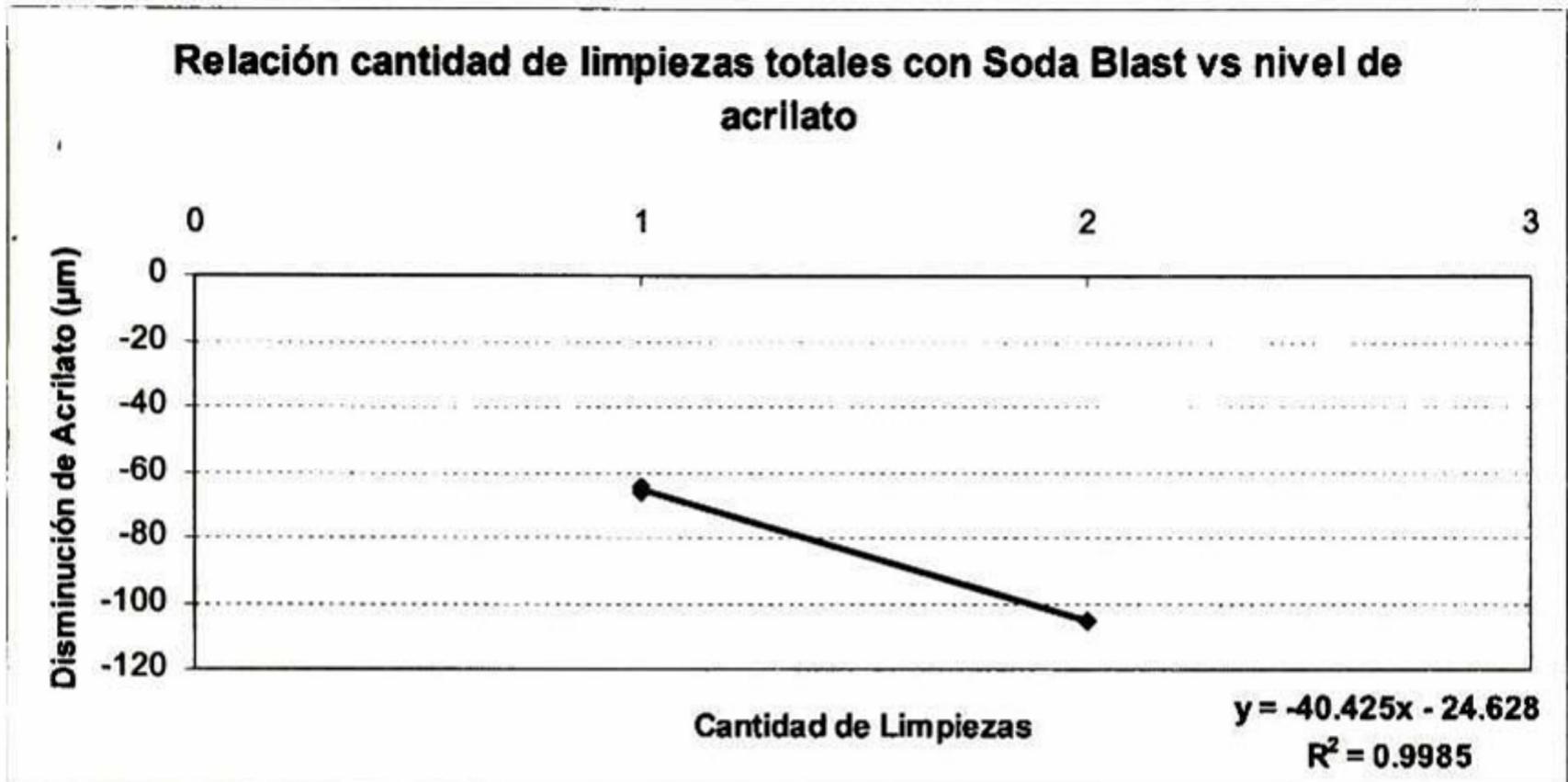


Figura 5.5 Relación entre cantidad de limpiezas de material foto resistivo utilizando el equipo soda blast y la disminución en el nivel de acrilato.

En base a los datos de este experimento es posible concluir que la correlación de la utilización de un proceso de limpieza de material foto resistivo con un equipo soda blast sobre la disminución en la capa de acrilato entre las hileras de las cabezas magnéticas ajusta en un 99%

5.2 Relación entre el desbaste de la capa de acrilato y la contaminación observada

Para determinar el origen de la contaminación observada sobre las paredes de las cabezas magnéticas, se procedió a inspeccionar y analizar cada una de las muestras de las celdas identificadas en la figura 4.10 después de realizarles la medición del perfil de la capa de acrilato entre hileras y de haber despegado las mismas del soporte metálico.

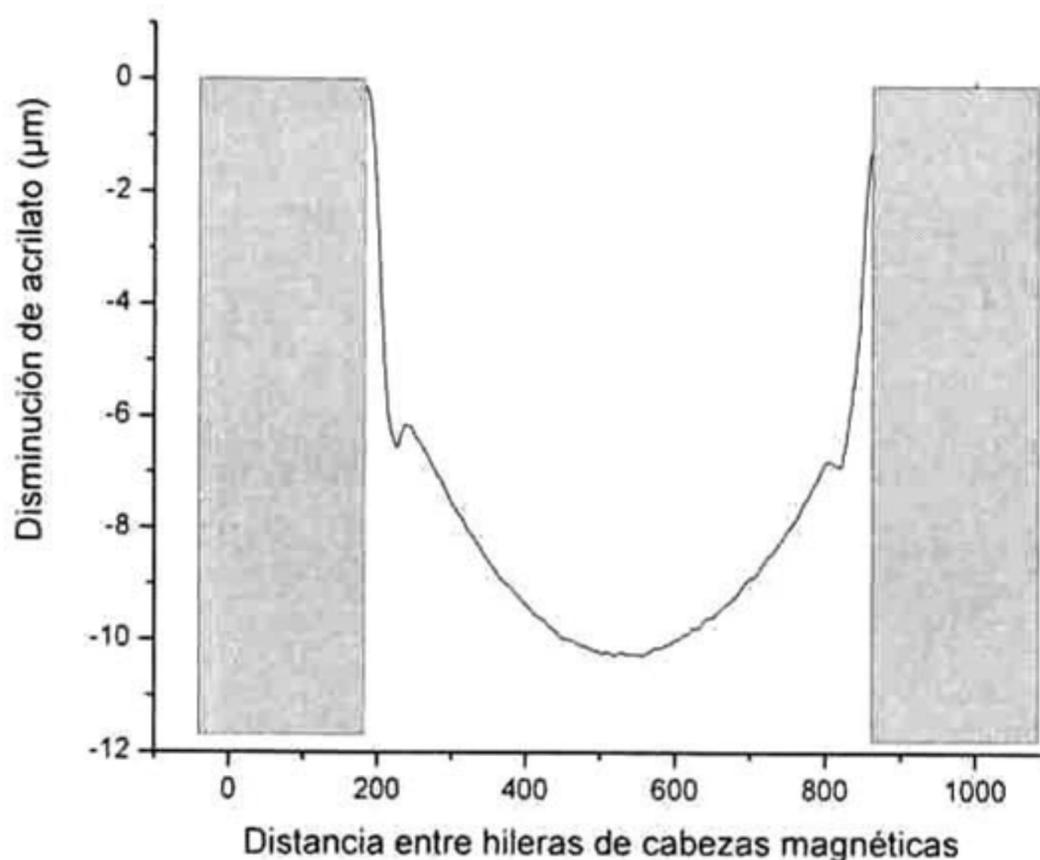
El material de la celda #0 se agrega como referencia de línea base, es decir, muestra las condiciones de las paredes de las cabezas magnéticas antes de su procesamiento por la línea de manufactura. En la figura 5.6 se muestra la pared de una cabeza magnética antes de iniciar su proceso, por lo que no se observa contaminación. Se señala sobre la figura en un cuadro la zona analizada, que en este caso se observa sin rastros de contaminación.



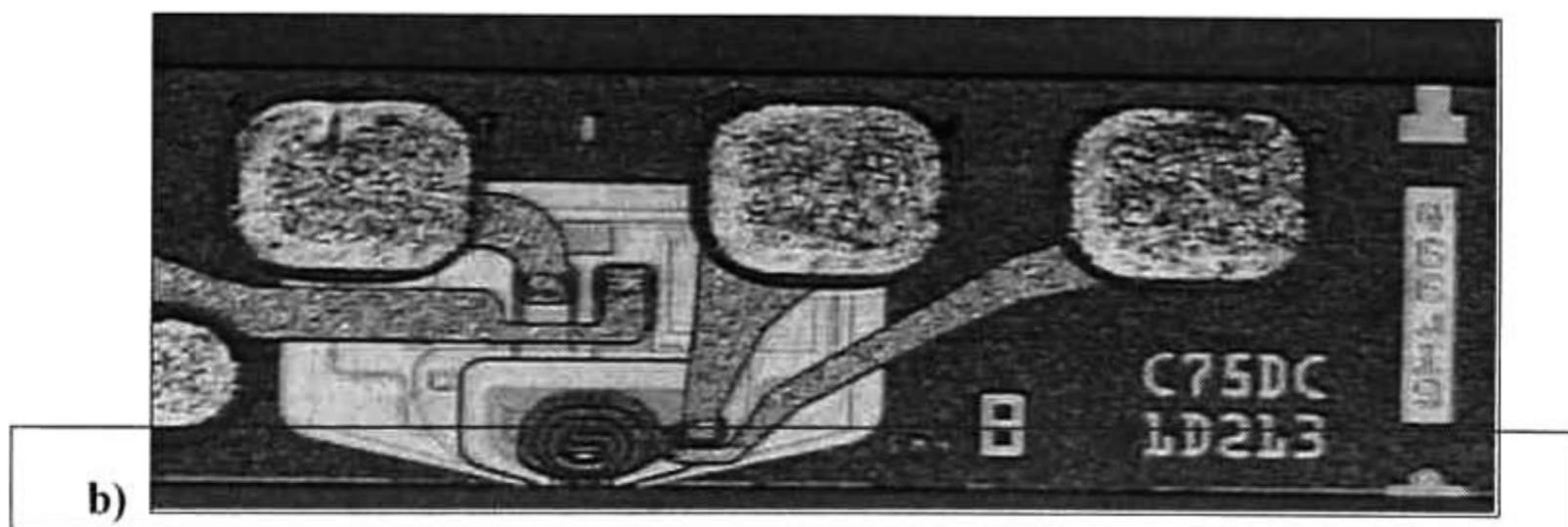
Figura 5.6 Pared de una cabeza magnética sin contaminación mostrada en el cuadro, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 10x.

Posteriormente, en la tabla 5.1 se muestra a manera de resumen la relación entre las limpiezas de material foto resistivo, el perfil de acrilato entre hileras y la contaminación observada sobre las paredes de las hileras de cabezas magnéticas.

El material de la celda #1 se toma para su análisis, tal como se indica en la figura 4.10, después de un proceso de limpieza de material foto resistivo con PGMEA. Al no haberse procesado aún por algún proceso de desbaste, no se observa contaminación. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las 10 μm . La figura 5.7 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen con una magnificación de 10X sobre la pared de la cabeza magnética.



a)

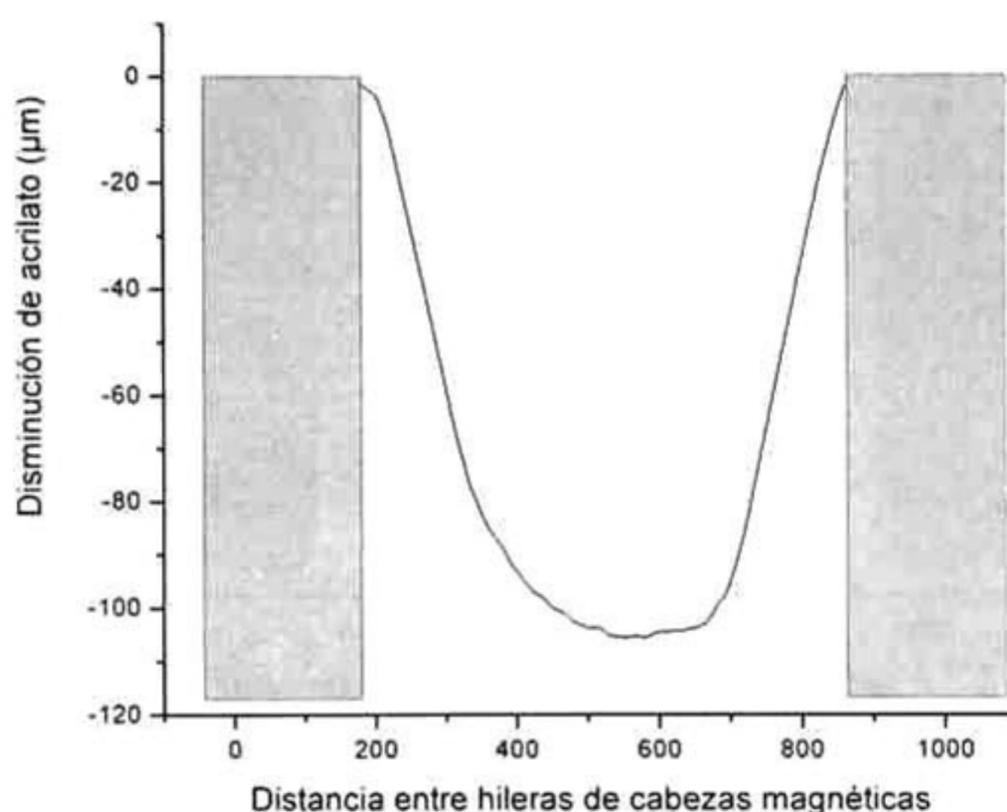


b)

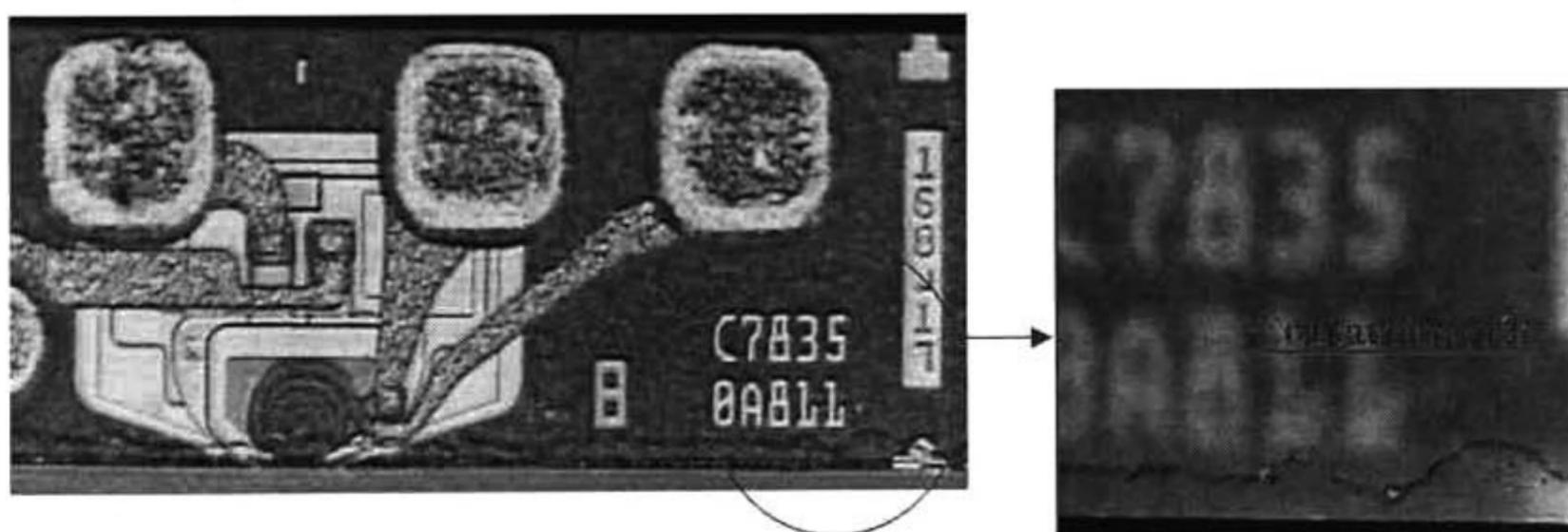
Figura 5.7 Análisis sobre el material de la celda #1 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética, análisis realizado en cuadro sin contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 10x.

Al material de la celda #3 se le realizaron 3 limpiezas de material foto resistivo en el siguiente orden: 1. Limpieza con PGMEA, 2. Limpieza con NaHCO_3 3. Limpieza con NaHCO_3 , tal como se ilustra en la figura 4.10

El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las $100 \mu\text{m}$. La figura 5.8 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de contaminación visible.



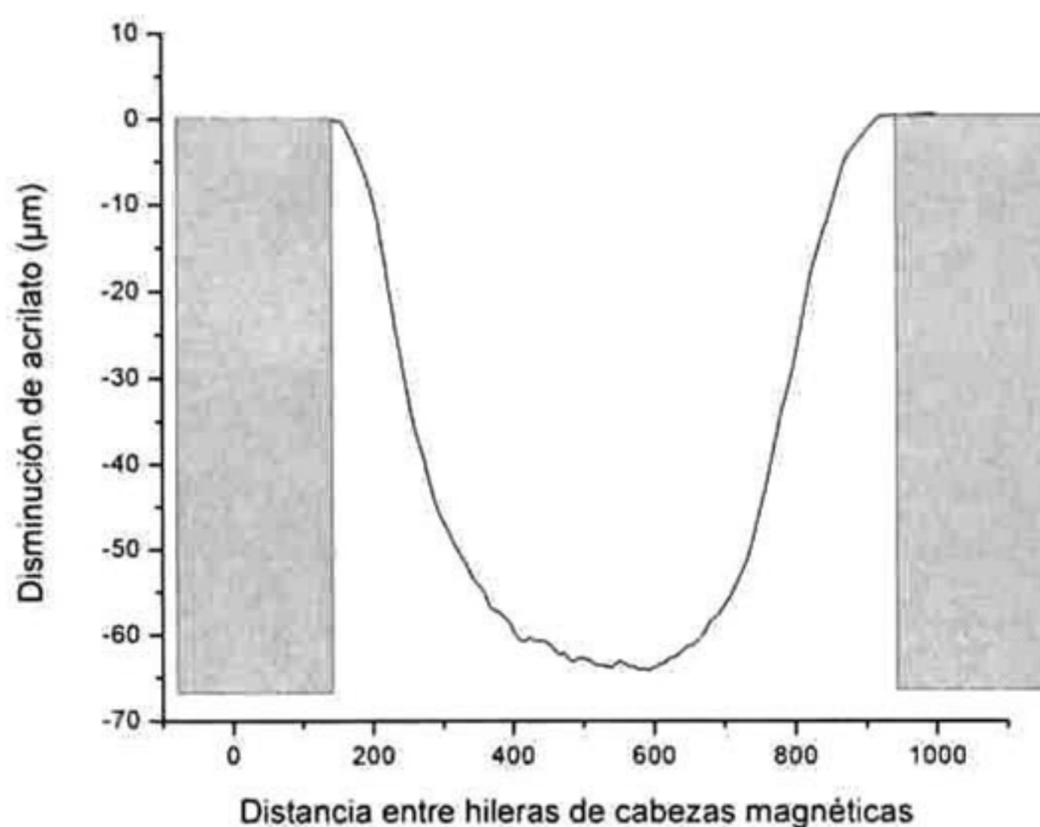
a)



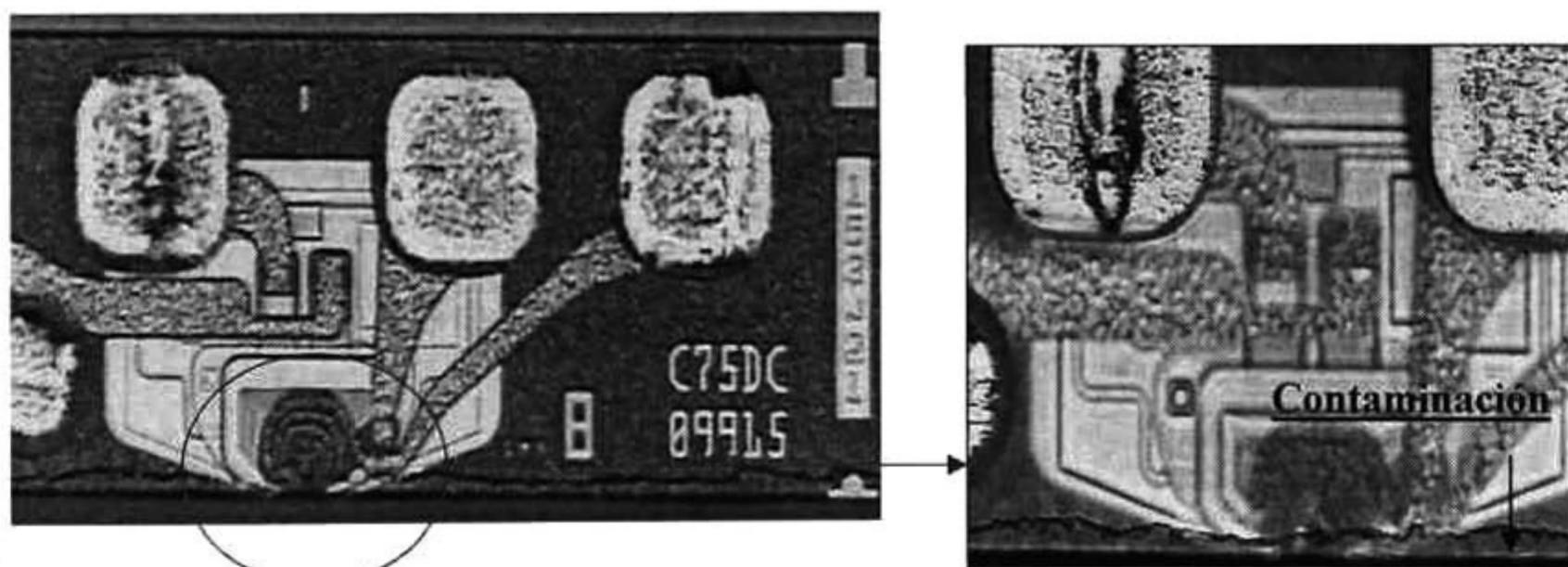
b)

Figura 5.8 Análisis sobre el material de la celda #3 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética, incluyendo amplificación de la contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Al material de la celda #4 se le realizaron 3 limpiezas de material foto resistivo en el siguiente orden: 1. Limpieza con PGMEA, 2. Limpieza con NaHCO_3 3. Limpieza con PGMEA tal como se ilustra en la figura 4.10. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las 60 μm . La figura 5.9 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de ligera contaminación visible.



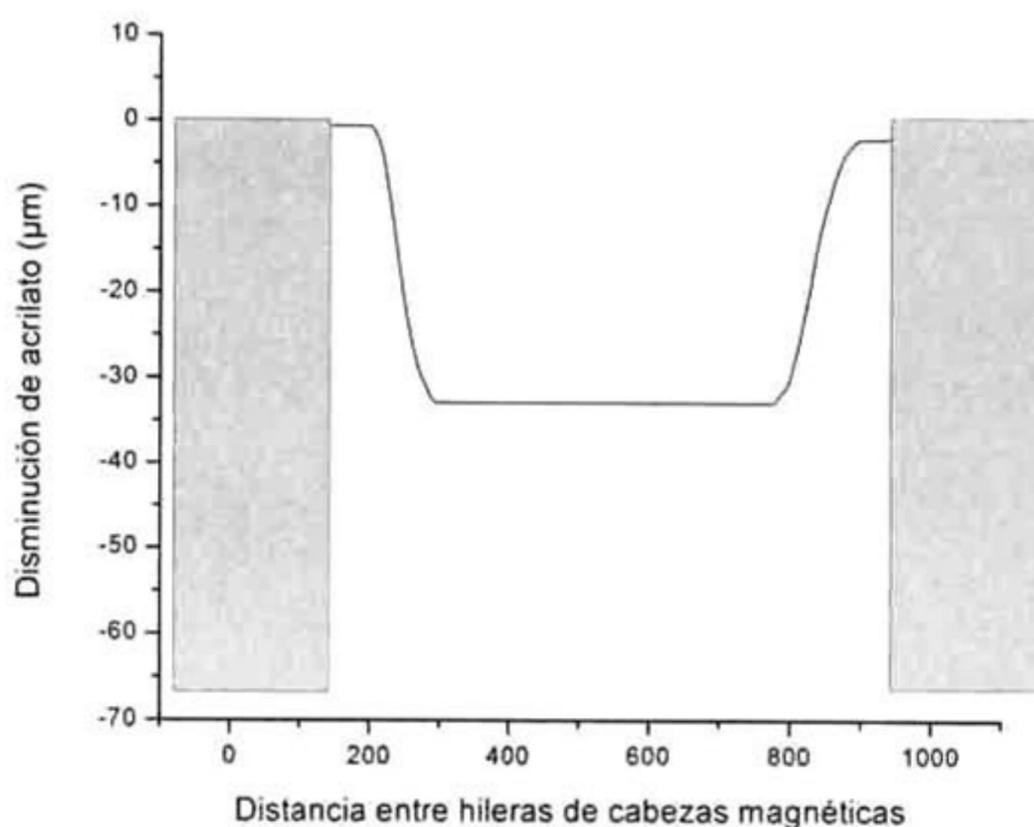
a)



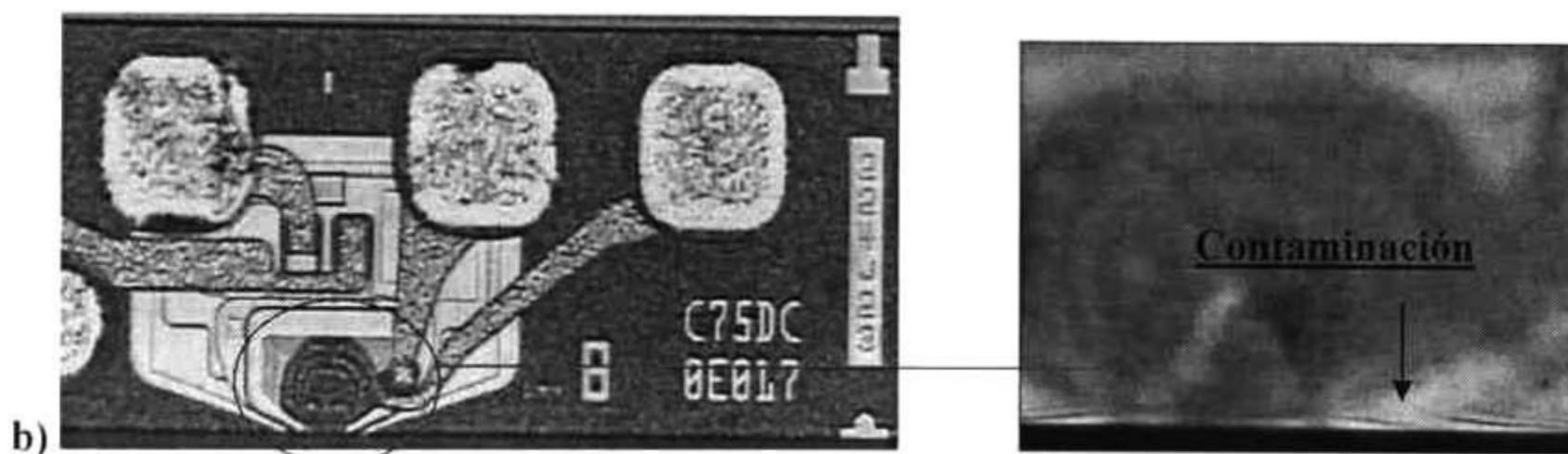
b)

Figura 5.9 Análisis sobre el material de la celda #4 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Al material de la celda #5 se le realizaron 2 limpiezas de material foto resistivo en el siguiente orden: 1. Limpieza con PGMEA, 2. Limpieza con NaHCO_3 tal como se ilustra en la figura 4.10. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra un corte sobre la línea de $30\ \mu\text{m}$ debido a la configuración del trazo del perfilómetro durante la toma de la medición. La figura 5.10 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de ligera contaminación visible.



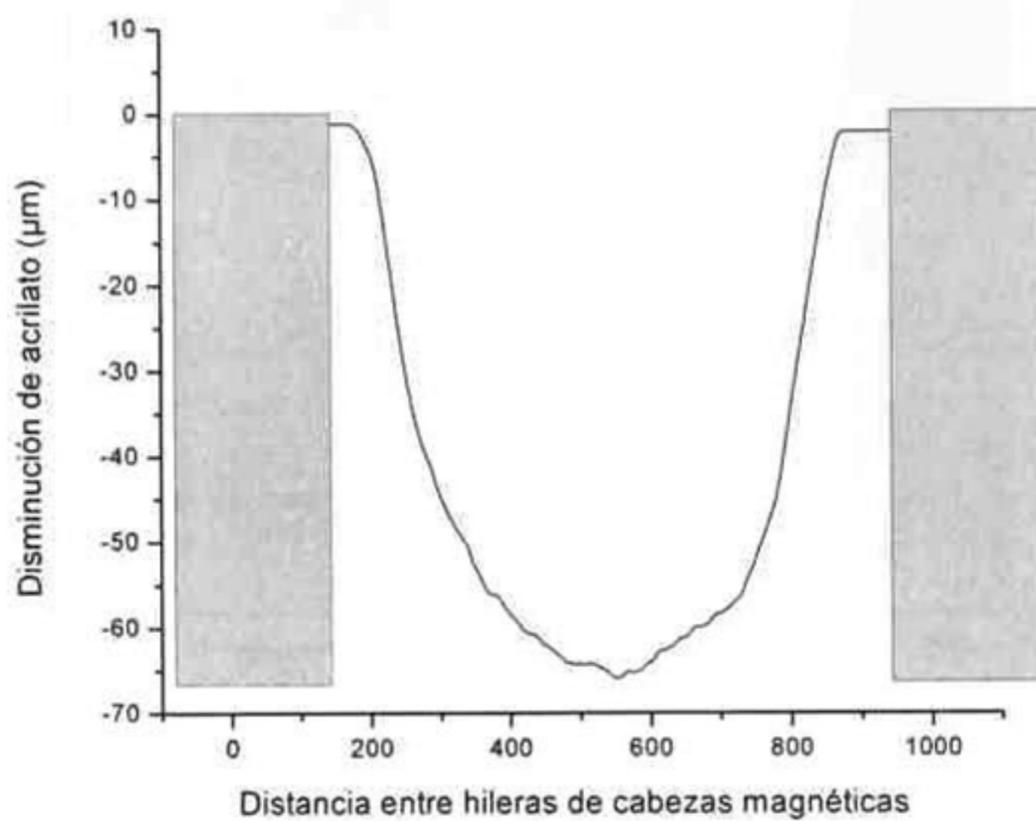
a)



b)

Figura 5.10 Análisis sobre el material de la celda #5 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Al material de la celda #6 se le realizaron 3 limpiezas de material foto resistivo en el siguiente orden: 1. Limpieza con PGMEA, 2. Limpieza con PGMEA, 3. Limpieza con NaHCO_3 tal como se ilustra en la figura 4.10. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las $60 \mu\text{m}$, similar al obtenido en el material de la celda #4 en donde se realizaron los mismos 3 lavados aunque en un orden diferente. La figura 5.11 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de ligera contaminación visible.



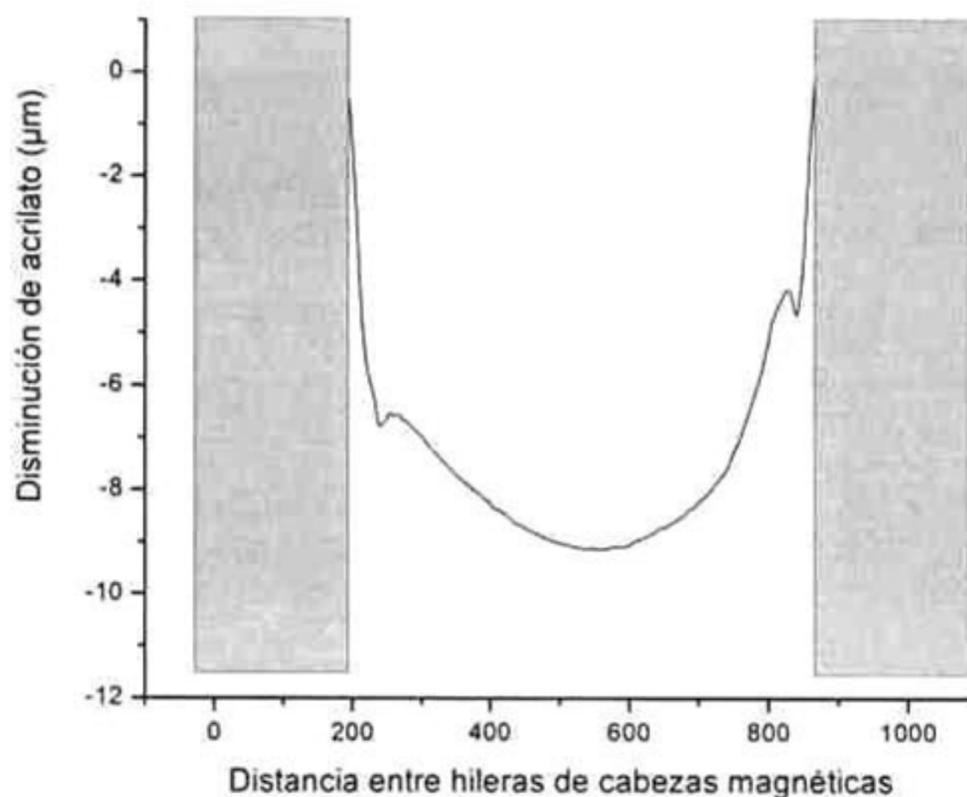
a)



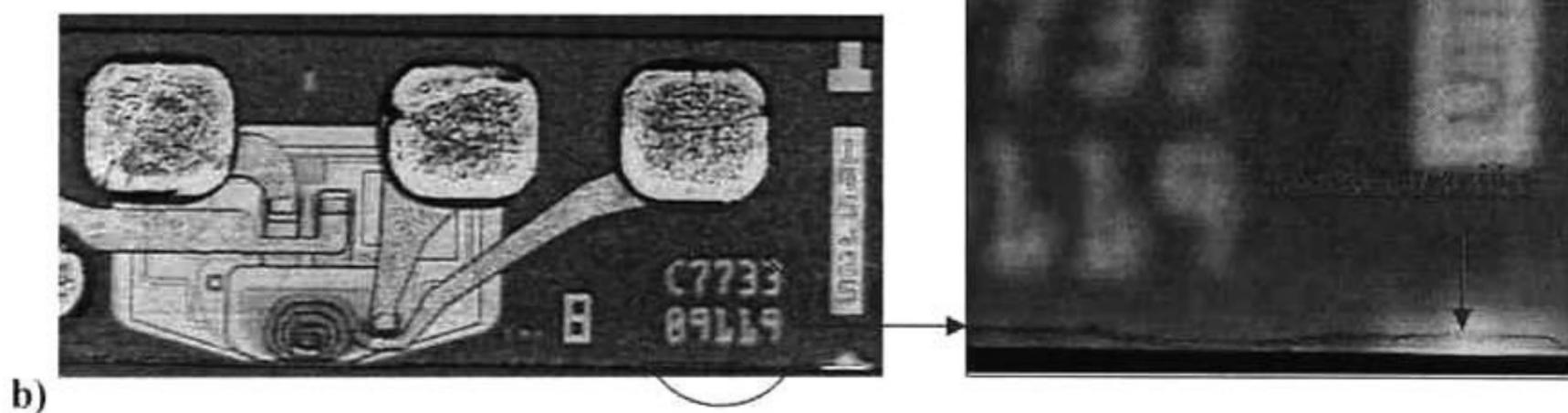
b)

Figura 5.11 Análisis sobre el material de la celda #6 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Al material de la celda #7 se le realizaron 3 limpiezas de material foto resistivo, todas utilizando PGMEA como agente disolvente, tal como se ilustra en la figura 4.10. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las 10 μm , similar al obtenido en el material de la celda #1 en donde solo se realizó una limpieza, también con PGMEA. La figura 5.12 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de ligera contaminación visible.



a)



b)

Figura 5.12 Análisis sobre el material de la celda #7 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Al material de la celda #8 se le realizaron 2 limpiezas de material foto resistivo, todas utilizando PGMEA como agente disolvente, tal como se ilustra en la figura 4.10. El perfil obtenido sobre el nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas muestra encontrarse por debajo de las 10 μm , similar al obtenido en el material de las celdas #1 y #7 en donde solo se realizaron limpiezas con PGMEA. La figura 5.13 muestra el perfil del nivel de acrilato medido con un perfilómetro Tencor y la imagen magnificada con 50X de la pared de la cabeza magnética con área de ligera contaminación visible.

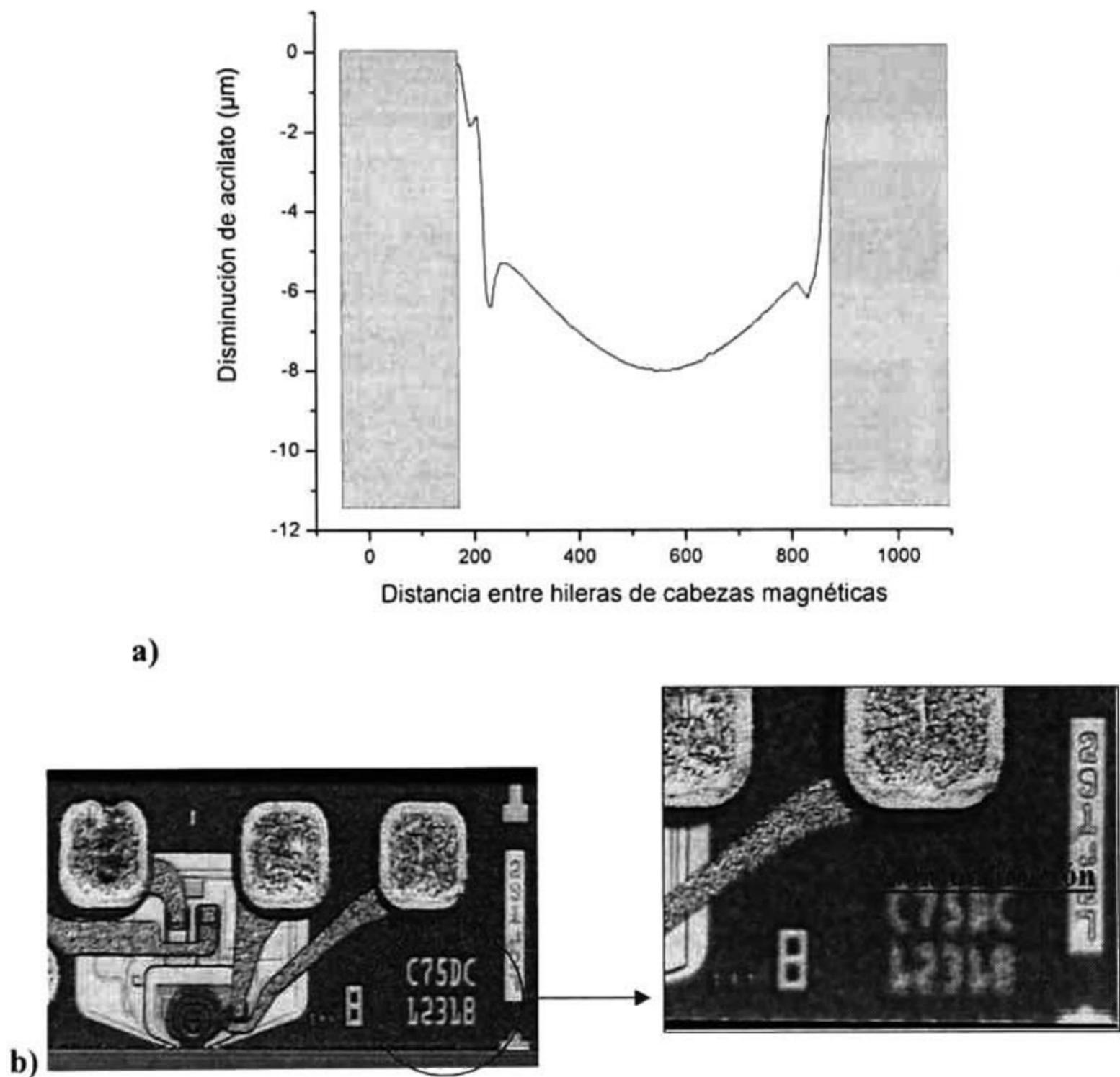
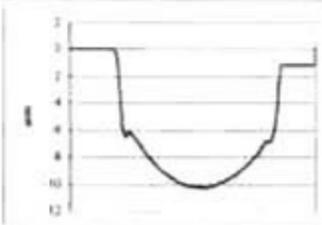
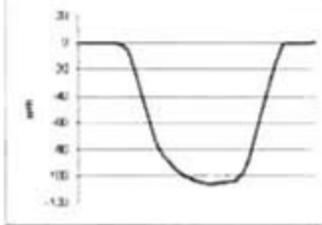
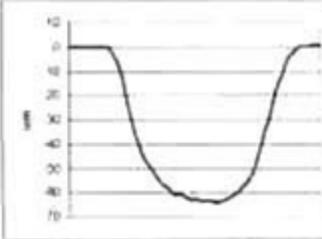
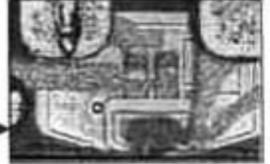
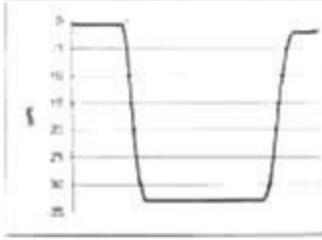
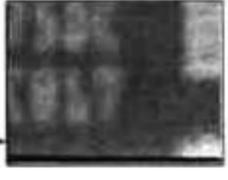
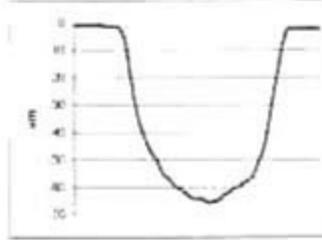
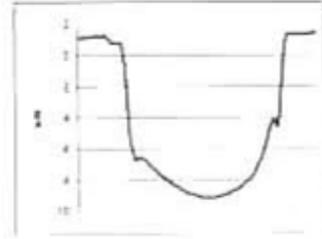
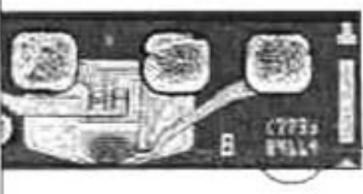
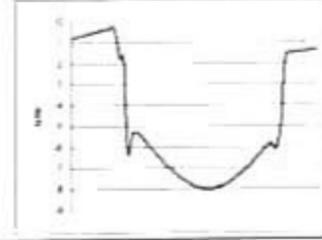


Figura 5.13 Análisis sobre el material de la celda #8 a) Perfil medido del nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas b) Pared de una cabeza magnética incluyendo amplificación de la ligera contaminación observada, imagen obtenida en un microscopio con una magnificación de 50x.

Tabla 5.1 Relación entre limpiezas de material foto resistivo, químico utilizado, perfil medido de acrilato entre hileras y contaminación observada en la pared de la cabeza magnética.

Celda	Procesos de limpieza	Perfil (en capa de Acrilato)	¿Existe contaminación visible?
0	Ninguno	Sin aplicación de acrilato aún	No (se incluye imagen como línea base) 
1	(1) PGMEA		No (material aún sin el primer proceso de desbaste) 
3	(1) PGMEA + (2) NaHCO ₃ + (3) NaHCO ₃		Si  
4	(1) PGMEA + (2) NaHCO ₃ + (3) PGMEA		Si  
5	(1) PGMEA + (2) NaHCO ₃		Ligera  
6	(1) PGMEA + (2) PGMEA + (3) NaHCO ₃		Ligera  
7	(1) PGMEA + (2) PGMEA + (3) PGMEA		Ligera  
8	(1) PGMEA + (2) PGMEA		Ligera  

En la tabla 5.2 se muestra el sumario de disminución de nivel de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas, la cantidad de limpiezas realizadas, el tipo de químico utilizado y el tipo de contaminación observada, clasificándola como ligera o visible y no visible.

Tabla 5.2 Sumario de datos obtenidos

Celda	Disminución acrilato (μm)	Cantidad de Limpiezas			Contaminación visible
		PGMEA	NaHCO ₃	Total	
1	-10.28	1	0	1	No
3	-105.48	1	2	3	Si
4	-64.13	2	1	3	Si
5	-32.86	1	1	2	Ligera
6	-65.97	2	1	3	Ligera
7	-9.15	3	0	3	Ligera
8	-8.02	2	0	2	Ligera

El análisis de los resultados mostrados en la tabla 5.2 confirma que aún cuando el nivel de de acrilato se encuentra en 8 μm y el material es procesado a través del proceso de desbaste con haz de iones se observa una ligera contaminación resultante sobre las paredes de la cabeza magnética. La figura 5.14 muestra el diagrama de caja y bigote de los resultados mencionados, en donde se observa que a menores niveles de acrilato presente la contaminación es visible.

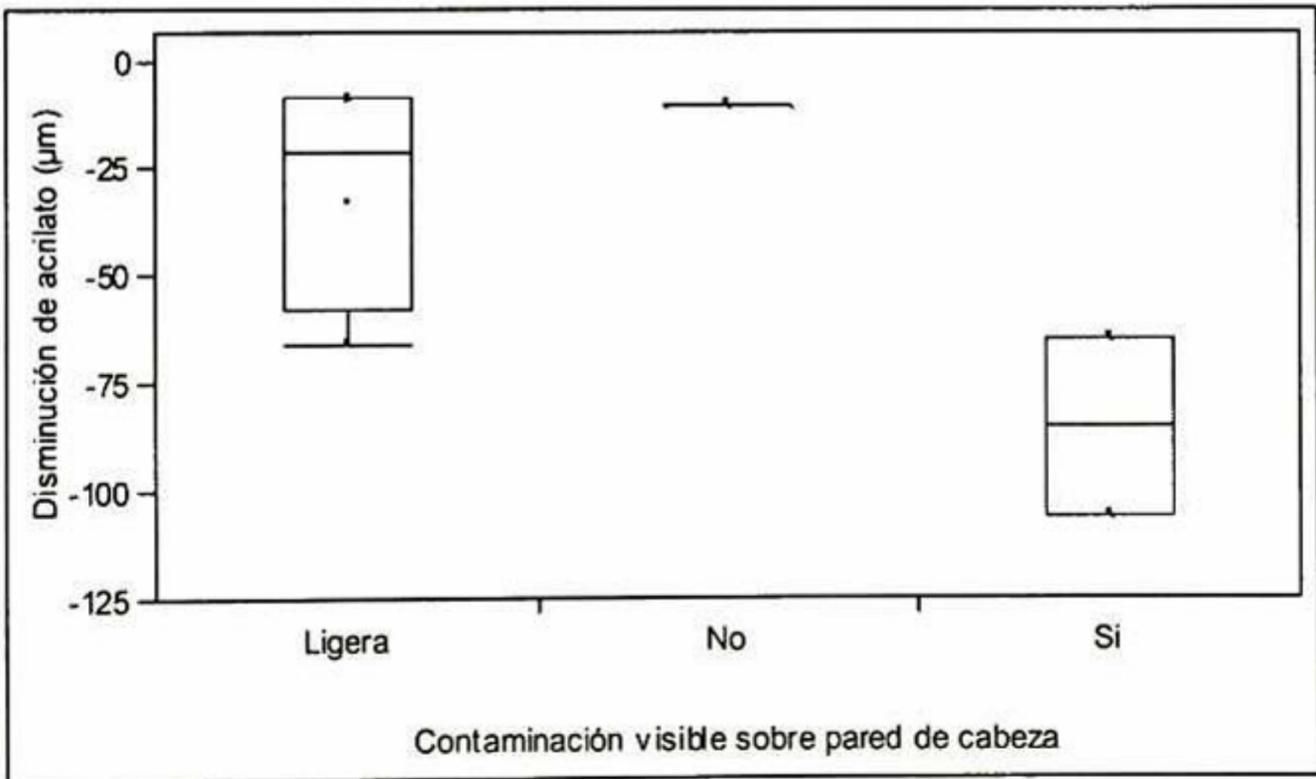


Figura 5.14 Análisis de nivel de contaminación contra capa de acrilato.

5.3 Caracterización de la contaminación observada.

Para determinar la topografía de la contaminación se analizó en AFM la pared de una cabeza magnética, en donde se aplicó el modo de trabajo del equipo en contacto. Para el análisis en AFM se utilizó una muestra de la celda #3 misma que había contaminación como se explica en la figura 5.9. En la figura 5.15 se indican: a) La zona de análisis en AFM, b) el relieve obtenido en AFM y c) la gráfica con la dimensión de la línea de contaminación.

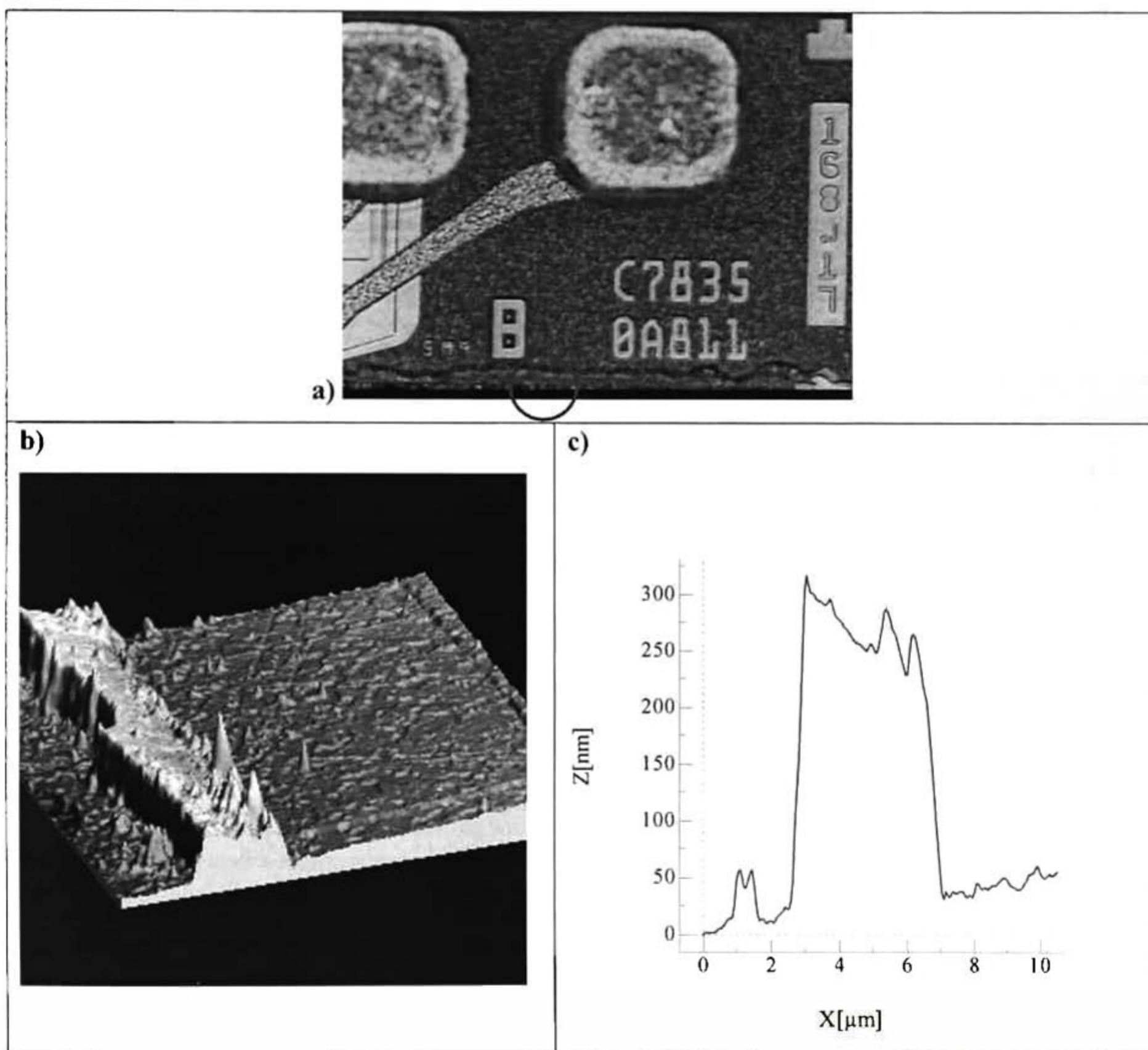


Figura 5.15 Imagen de la contaminación observada sobre la pared de una cabeza magnética: a) Imagen de la muestra analizada de la celda #3 b) Imagen de AFM en tercera dimensión. c) Perfil obtenido en AFM de la línea de contaminación.

Una vez determinando que la contaminación se trata de un relieve, se procedió a analizar su composición utilizando material de la celda #3 y realizando un análisis en microscopía SEM / EDS sobre la capa de contaminación. La figura 5.16 muestra: la zona donde se realizó el análisis SEM / EDS, una magnificación a 1000X y una magnificación a 5000X de las zonas limpias y contaminadas.

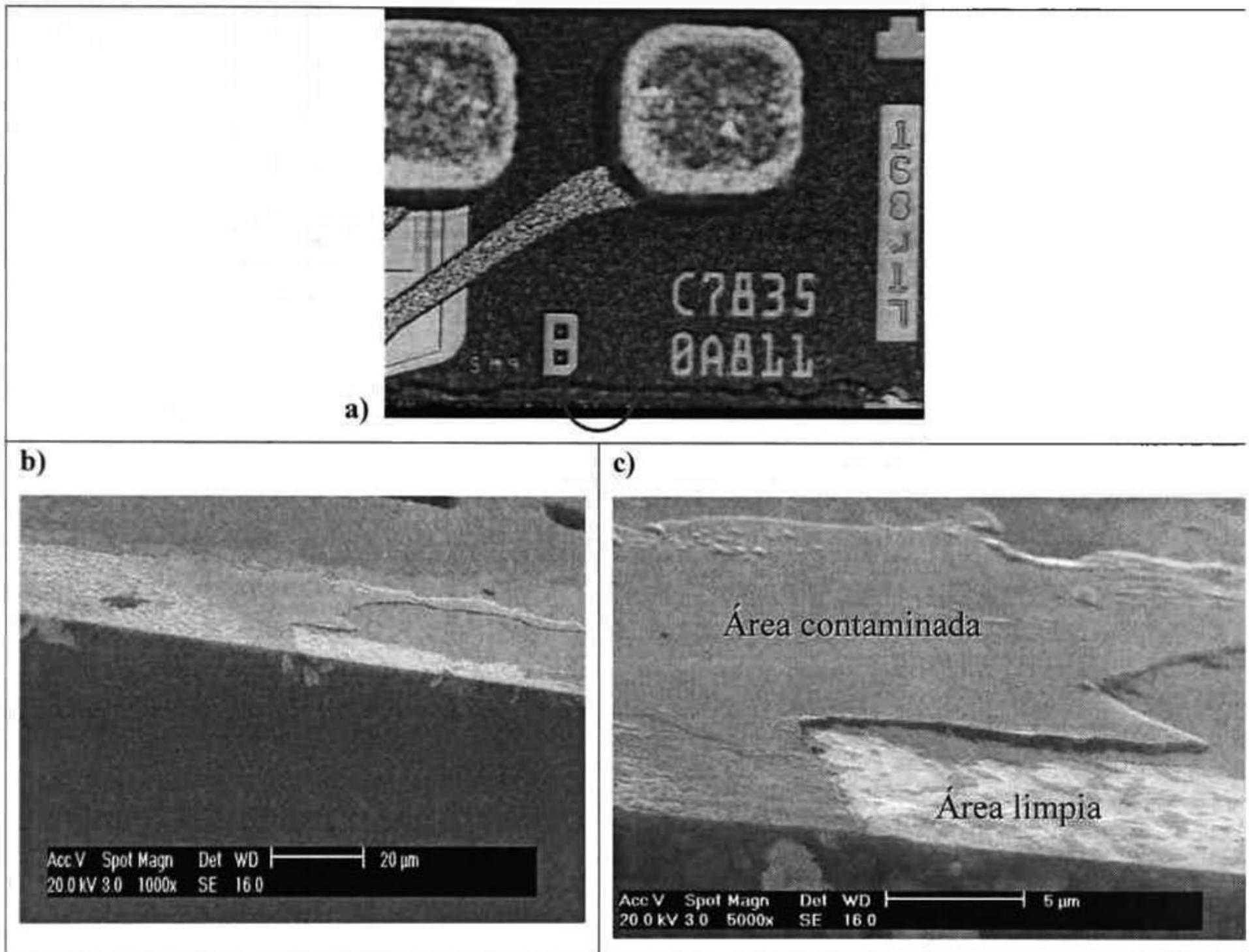
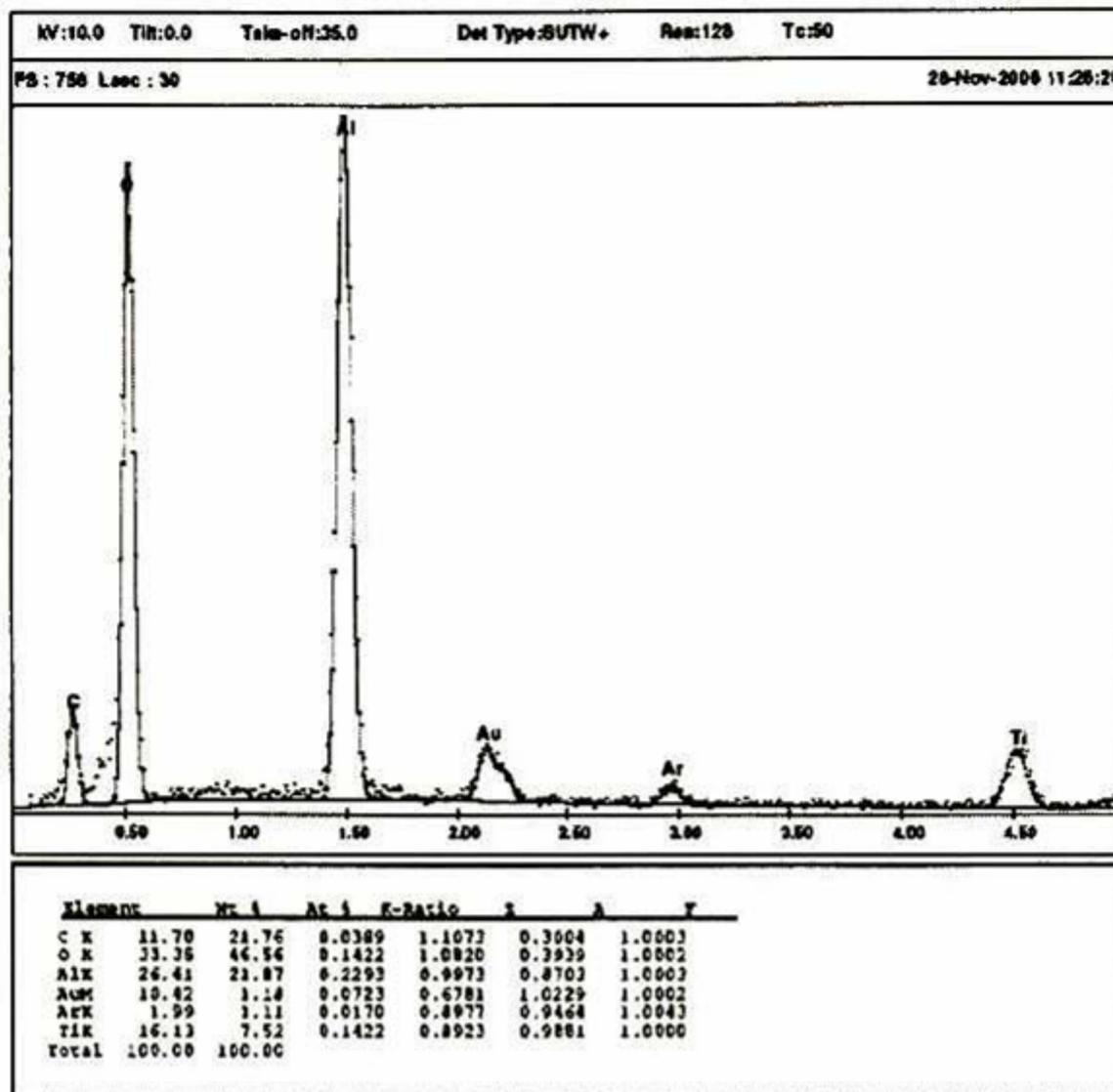
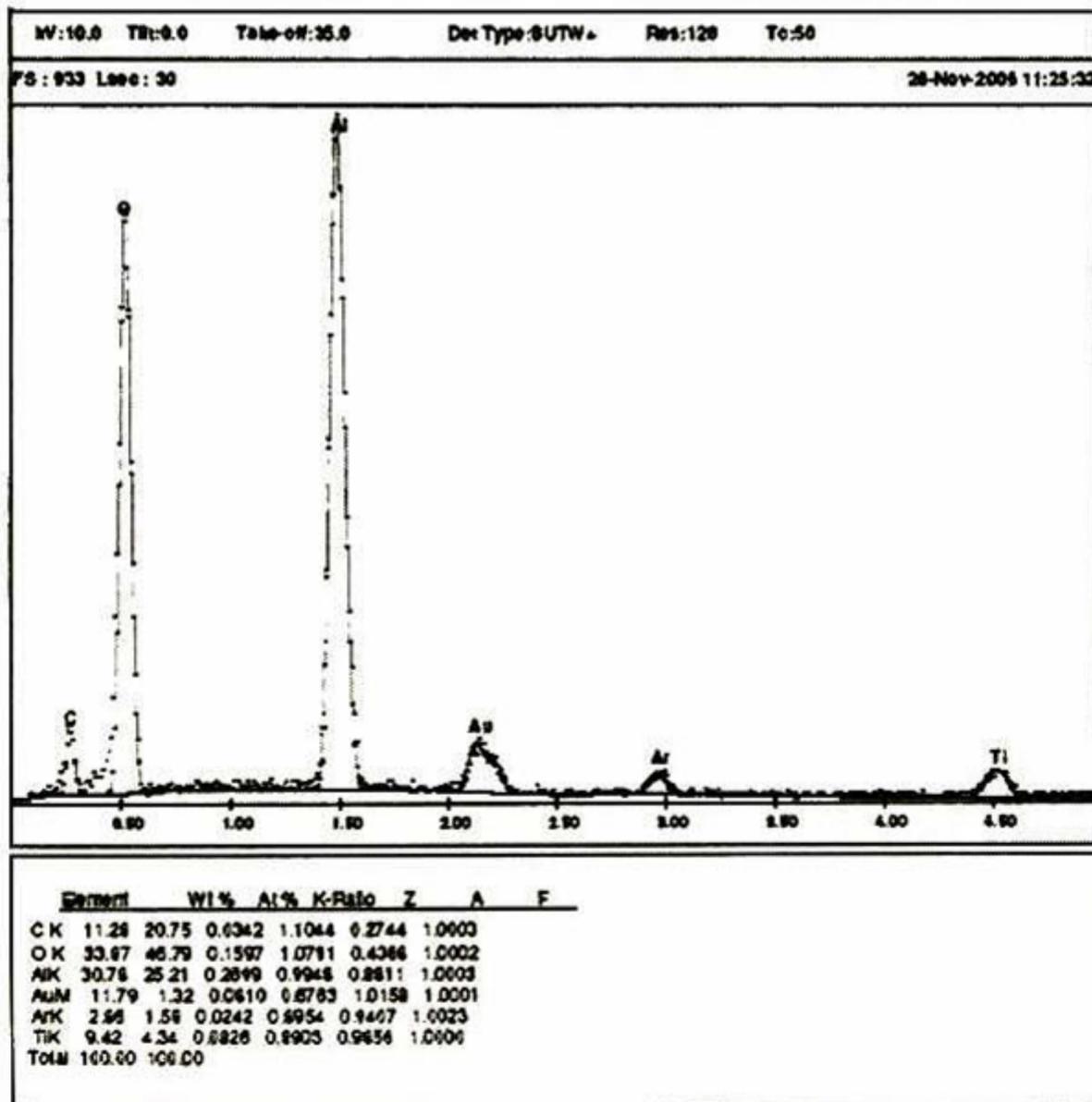


Figura 5.16 Imagen de la contaminación observada sobre la pared de una cabeza magnética: a) Imagen de la muestra analizada de la celda #3 b) SEM sobre la zona señalada en círculo de la pared de la cabeza magnética con magnificación a 1000X c) SEM sobre la pared de la cabeza magnética con magnificación a 5000X indicando las áreas limpias y contaminadas.

Se realizó el análisis EDS para la composición de la figura 5.16 c) del cual se agregan los resultados en la figura 5.17. Se pueden observar que elementos que componen el substrato y la zona de contaminación son similares.



a)



b)

Figura 5.17 Espectro de composición realizado sobre la muestra de la figura 5.16 a) sobre el substrato limpio y, b) sobre la zona contaminada

Un segundo análisis realizado en SEM a material de la celda #2, confirma que la composición en la zona limpia, en la zona de contaminada y sobre la línea que divide ambas zonas contiene los mismos elementos. En la figura 5.18 se muestra la imagen SEM tomada sobre dicha muestra.

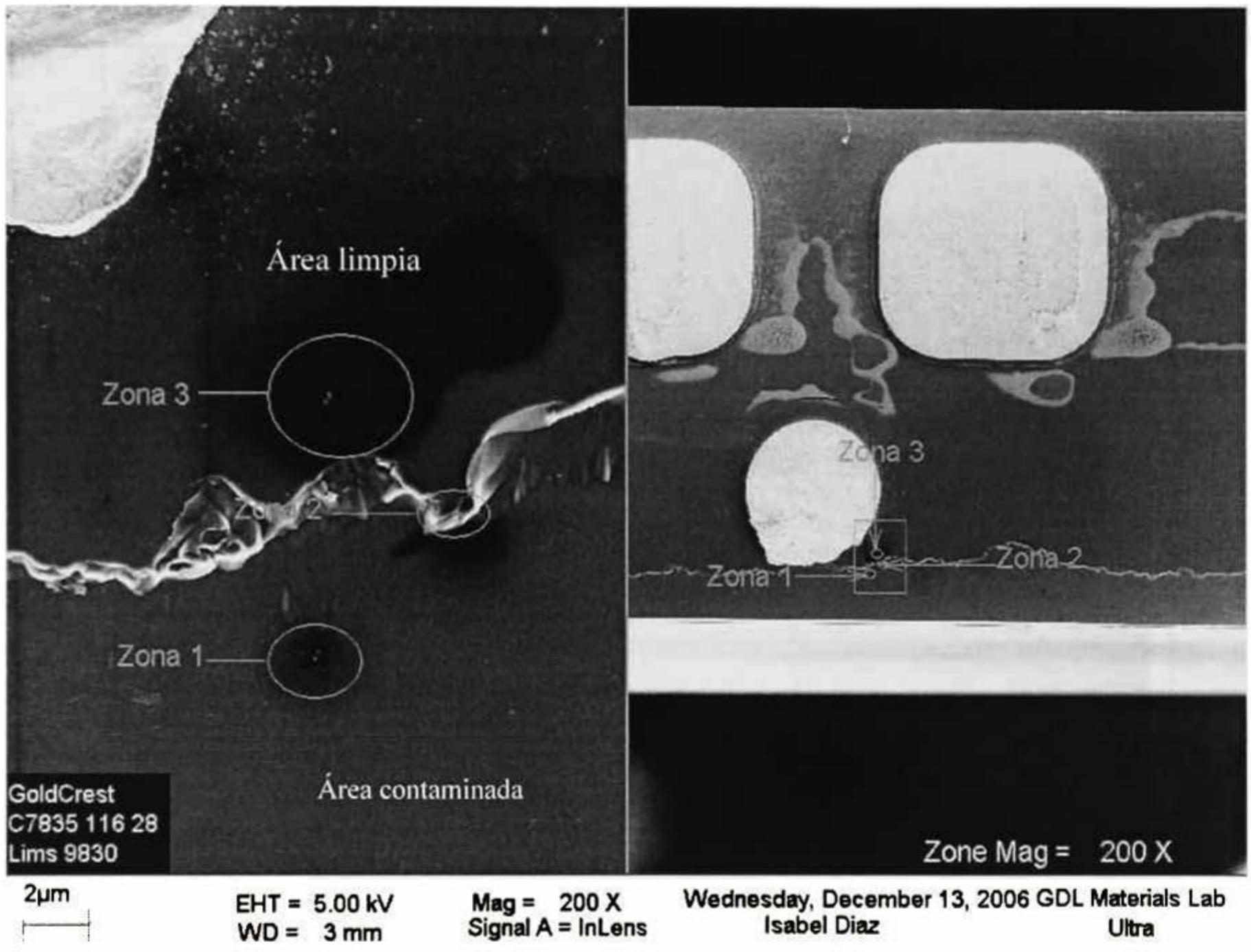


Figura 5.18 SEM sobre la pared de una cabeza magnética, muestra perteneciente a la Celda #2

Los espectros EDX de las 3 zonas analizadas en la figura 5.19 muestran que los elementos identificados son los mismos. En la tabla 5.3 se muestran los análisis EDX con los elementos encontrados en las 3 zonas identificadas en la figura 5.18

Tabla 5.3 Análisis EDX realizado sobre 3 zonas de una muestra de la celda #2

Zona	Elementos	Espectro EDX
1	O, Al, C, Ar	
2	O, Al, C, Ar	
3	O, Al, C, Ar	

En la figura 5.19 se muestra el espectro RAMAN obtenido sobre el sustrato y la capa de contaminante respectivamente, en donde se muestra que ambos espectros son similares.

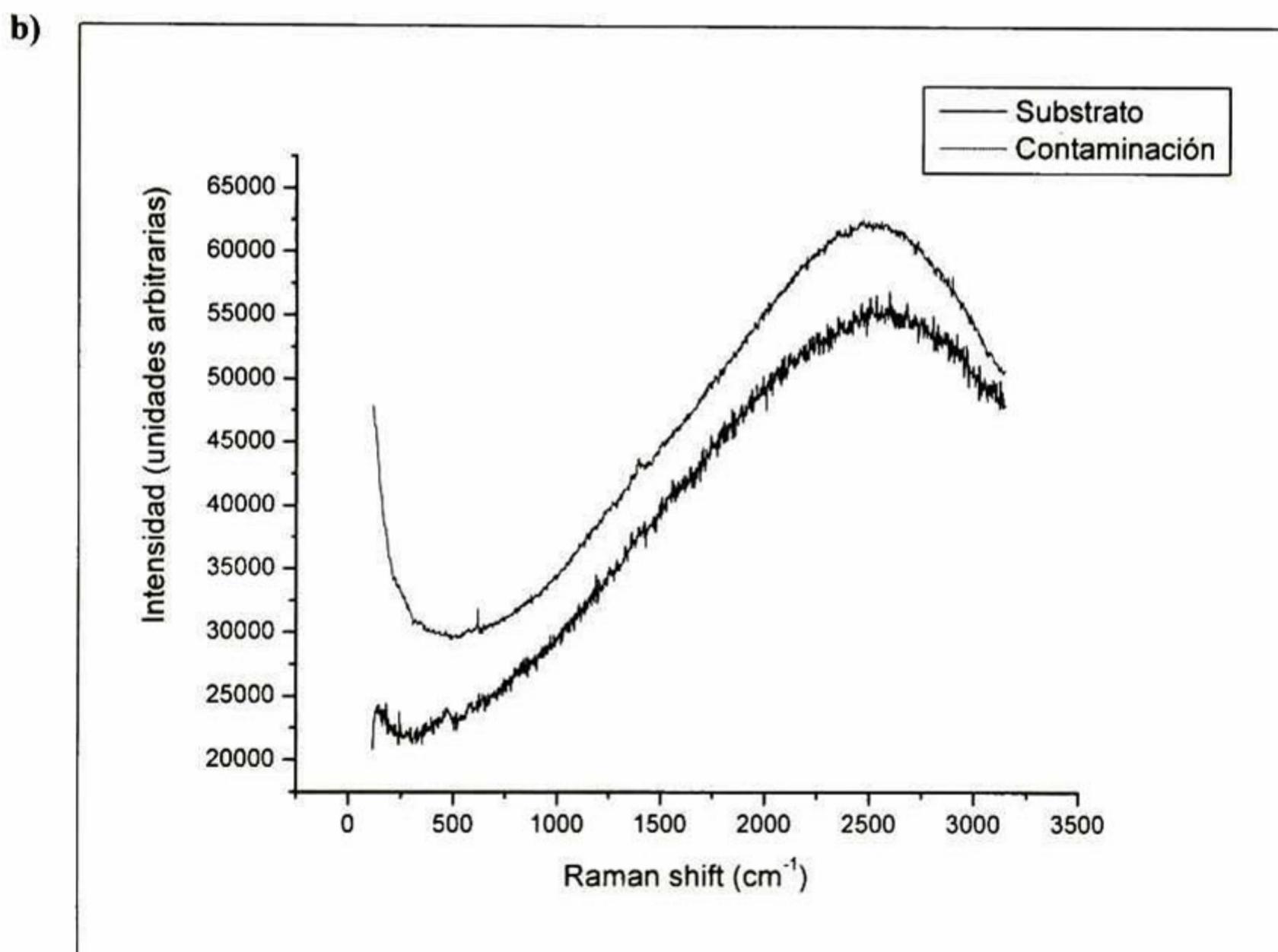
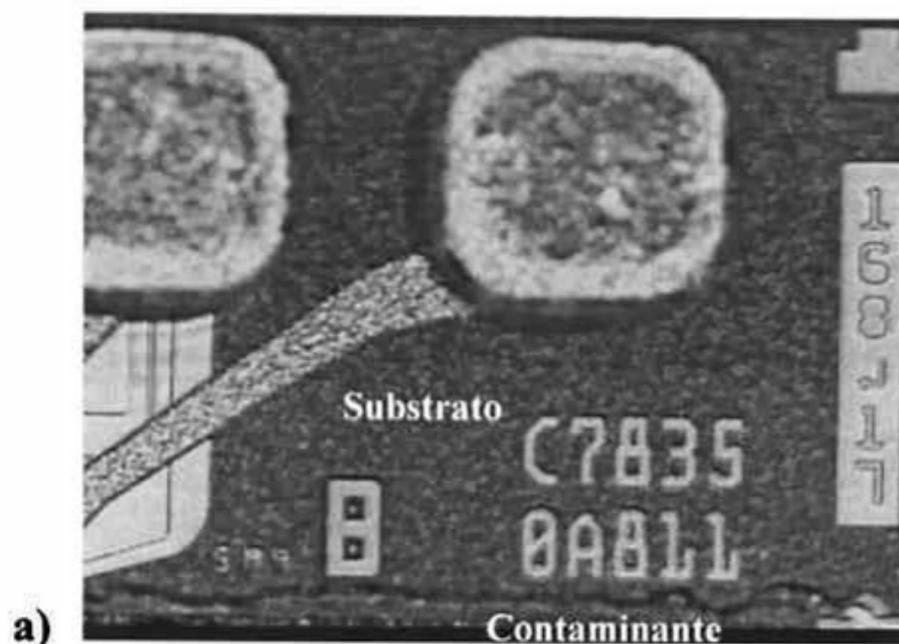


Figura 5.20 Espectro RAMAN realizado sobre muestras de la celda #3 a) identificación de zona de análisis b) espectro RAMAN

5.4 Discusión.

La disminución de acrilato sobre las paredes de las cabezas magnéticas, deja expuesto a los procesos de desbaste iónico y al efecto de re-deposito una línea de $10\mu\text{m}$. En este trabajo se ha demostrado que aún con los procesos de limpieza de material foto resistivo por medios no abrasivos, como es el lavado con solvente PGMEA, se observa sobre la pared expuesta de la cabeza magnética una línea de contaminante después del primer proceso de desbaste con haz de iones de Ar.

Este fenómeno de re-depósito, se debe a la remoción de moléculas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ por el ataque con haz de iones (+) de Ar. Esta contaminación no era observada anteriormente debido a que el segundo proceso de desbaste era químico, tal como se explico en la sección 4.1 y las condiciones especificadas para ciertos productos de cabezas magnéticas requieren la utilización de un proceso no químico. La figura 5.20 establece el proceso de re-depósito de moléculas de Al_2O_3 durante el desbaste del substrato por medio de Iones de Argón.

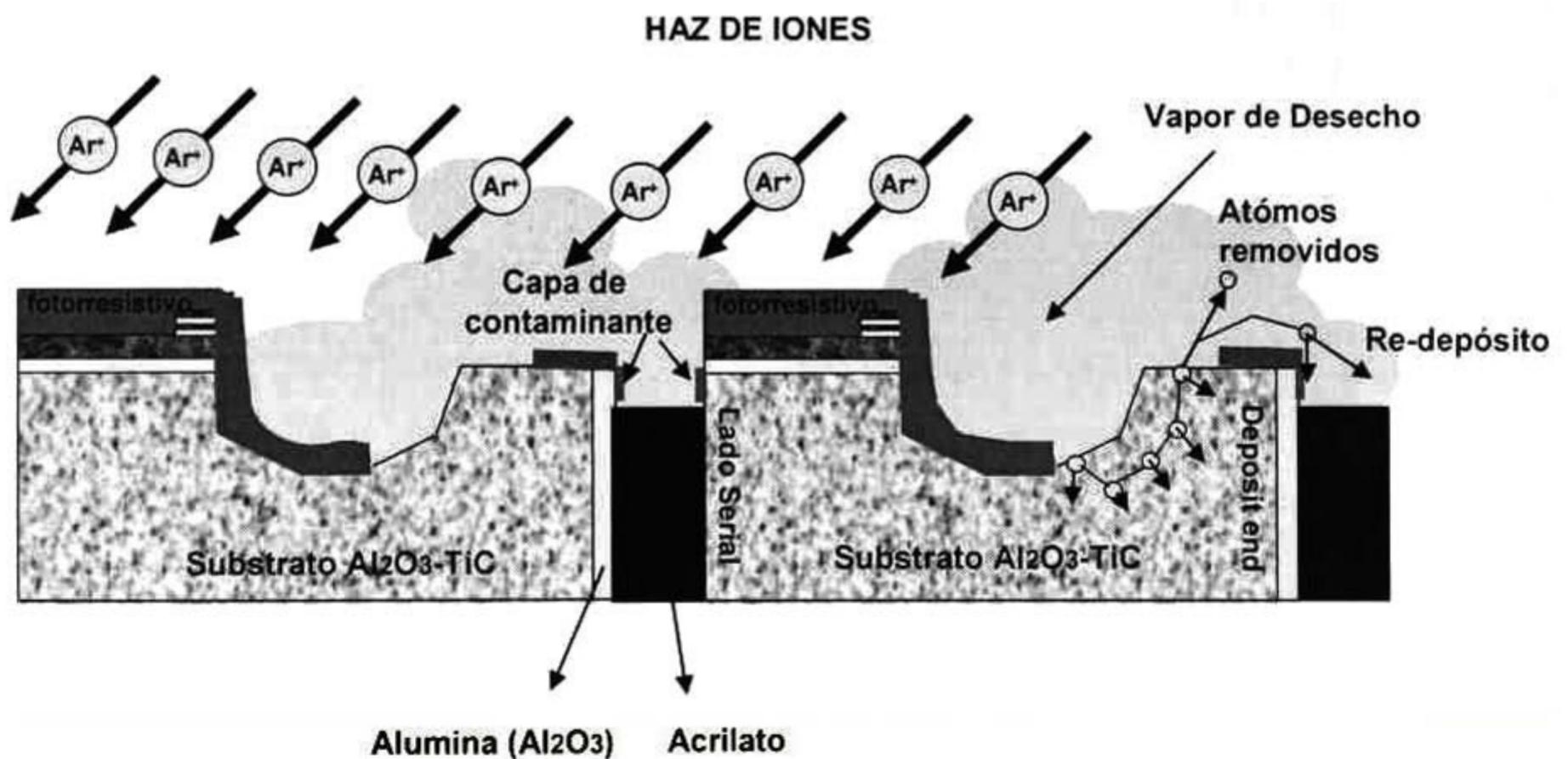


Figura 5.20 Diagrama esquemático sobre el origen de la contaminación observada en las paredes de una cabeza magnética.

Se ha demostrado también el efecto del proceso de limpieza por cristales de bicarbonato de sodio sobre el nivel de la capa de acrilato, del cual se remueven $50\ \mu\text{m}$ durante cada limpieza. Bajo estas condiciones de baja protección de acrilato sobre las paredes, la línea de contaminación por el proceso de re-depósito ilustrado en la figura 5.21 se hace más notoria. Para comprobar este último efecto se presenta la Figura 5.21 en donde se muestra la contaminación obtenida sobre material procesado por la celda #2, en la cuál se realizo un doble proceso de limpieza con bicarbonato de sodio anterior al segundo proceso de ataque iónico, lo cuál provocó una exposición de $90\ \mu\text{m}$ de la pared de las cabezas.

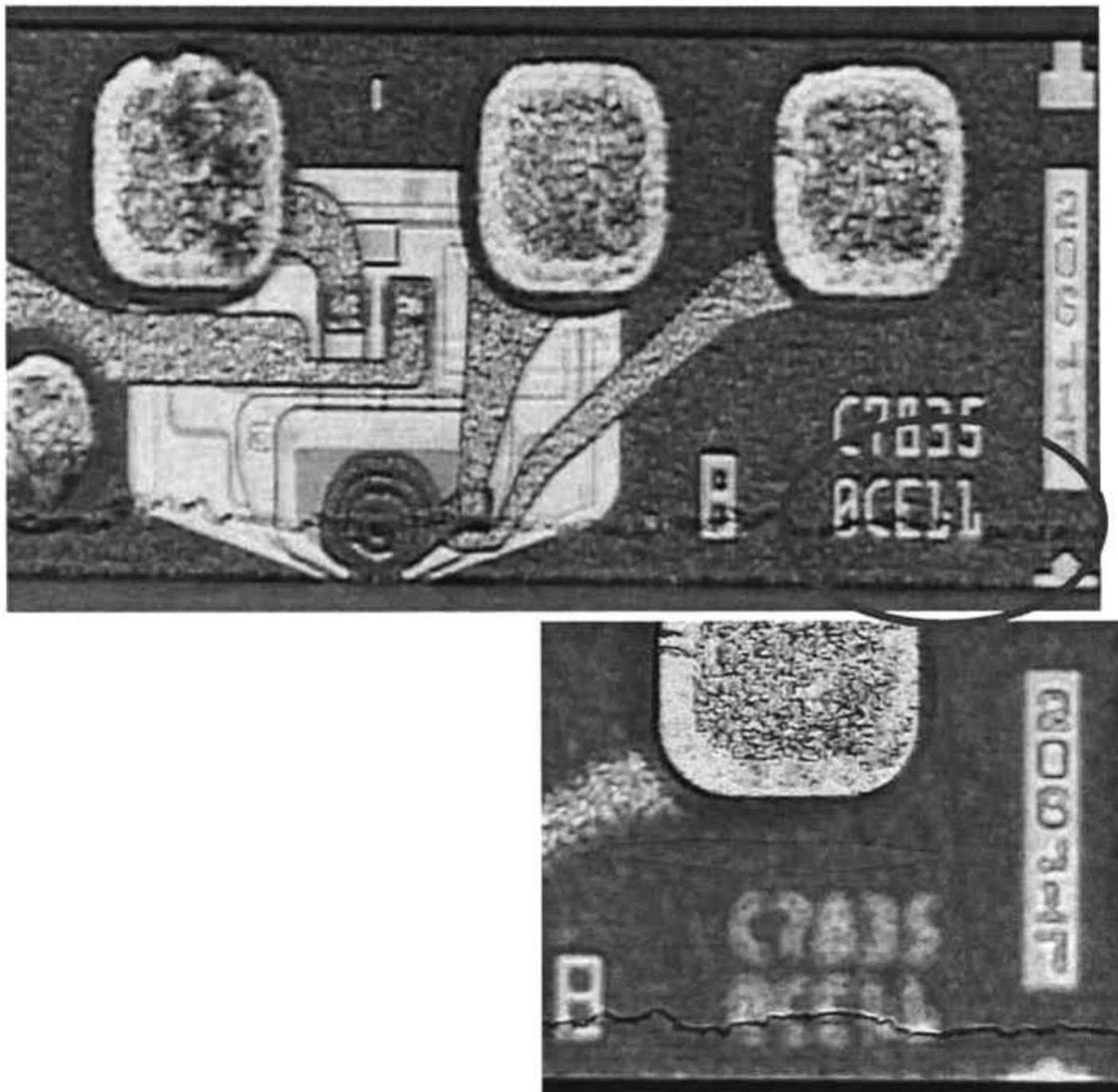


Figura 5.21 Zona de contaminación en las paredes de una cabeza magnética después de un doble proceso de limpieza de material foto resistivo con bicarbonato de sodio.

Capítulo 6. Conclusiones

6.1 Conclusiones generales

La implementación de diseños aerodinámicos cada vez más sofisticados para las cabezas magnéticas y el cambio en los materiales que componen el sensor de lectura y escritura son cambios implementados buscando lograr una menor altura de vuelo de ésta sobre la superficie del disco duro y una mayor capacidad de almacenaje en menores dimensiones. Sin embargo, estos cambios han traído como consecuencia la obsolescencia de procesos de manufactura utilizados en el pasado y acrecentado la necesidad de desarrollar alternativas de nuevos procesos.

Bajo estas condiciones se desarrolla el trabajo expuesto en este documento, en el cuál se caracteriza la contaminación resultante de la implementación de un proceso de desbaste con haz de iones de argón, reemplazando a un proceso de desbaste químico obsoleto para cabezas magnéticas de nuevas tecnologías.

Se evalúa además la utilización de un proceso de limpieza de material foto resistivo con un químico diferente, como es el PGMEA contra el NaHCO_3 ya que resulta ser un proceso abrasivo contra las características del sensor de lectura y escritura de la cabeza magnética.

- √ Se demuestra que el proceso de limpieza de material foto resistivo con PGMEA no daña la capa de acrilato aplicada entre las hileras de cabezas magnéticas, ya que los resultados obtenidos después de hasta 3 procesos de lavado, muestra valores del nivel de acrilato menores a $10\ \mu\text{m}$ lo cuál es un nivel aceptable de acuerdo al proceso de aplicación actual de acrilato.
- √ El proceso de limpieza de material foto resistivo con NaHCO_3 daña la capa de acrilato hasta $50\ \mu\text{m}$ después de capa aplicación.
- √ El efecto sobre la capa de acrilato será el mismo que el mencionado en los dos puntos anteriores aún en caso de mezclar limpiezas indistintamente de material foto resistivo entre PGMEA y NaHCO_3
- √ La contaminación analizada en SEM / EDS y RAMAN sobre las paredes de la cabeza magnética contiene los mismos elementos que el substrato expuesto al proceso de desbaste con haz de iones de argón (Al_2O_3 reforzado con TiC) y la topología observada en AFM muestra que se trata de un redepósito del material desbastado.
- √ Se observaron niveles de contaminación en todas las muestras procesadas por un proceso de desbaste con haz de iones, aún donde no había desgaste en la capa de acrilato y el nivel era menor a $10\ \mu\text{m}$.

- √ A mayor desgaste de la capa de acrilato, mayor es el re-depósito generado sobre la pared de la cabeza magnética.

- √ La contaminación observada es un criterio de rechazo estético por parte del cliente de las cabezas magnéticas, ya que no se ha demostrado falla en el funcionamiento de la misma, por lo que se proponen alternativas de disminución en los niveles de contaminación en la sección de trabajos futuros.

- √ A partir de los resultados de este trabajo se implementó exitosamente el cambio en el proceso de limpieza de material foto resistivo, sustituyendo la limpieza con NaHCO_3 por PGMEA obteniendo un índice de menores rechazos por cliente debido a contaminación visible en las paredes de la cabeza magnética.

6.2 Trabajos futuros

La investigación realizada durante esta tesis permite entender el origen y la composición de la contaminación observada, pero no resuelve la generación de la misma, por lo que los trabajos propuestos en este capítulo están orientados a desarrollar las técnicas que permitan eliminar dicha contaminación.

6.2.1 Cambio de proceso en limpieza de material foto resistivo.

Se ha demostrado que el proceso de limpieza de material foto resistivo por bombardeo con polvo de cristales de NaHCO_3 desgasta y erosiona la capa de acrilato, por lo que una alternativa de solución es el cambio de proceso en la limpieza de material foto resistivo por una menos agresiva hacia el acrilato pero a su vez efectiva hacia el foto resistivo. La alternativa de utilizar PGMEA (actualmente en uso en Hitachi) es efectiva hacia preservar la línea de acrilato con una disminución no mayor a 10 μm , pero el efecto de re-depósito continúa presente, por lo que se sugiere utilizar un químico con mayor agresividad hacia el material foto resistivo.

6.2.2 Ataque iónico con Oxígeno durante el proceso de erosión con Argón.

Si se considera que en el análisis SEM/EDS y RAMAN del material contaminante se evidencia la presencia de los componentes del sustrato: Al, Ti, C y O, esta línea de investigación sugiere segregar el tiempo total de desbaste iónico por argón en pasos de desbaste parciales, agregando entre cada paso de erosión iónica con argón un paso de desbaste con oxígeno, incrementando la corriente de aceleración y la potencia del plasma y modificando el ángulo de desbaste de -60 a -10 grados, buscando romper la adhesión entre el acrilato y el material de re-depósito.

6.2.3 Protección del área desbastada de acrilato antes del proceso de desbaste iónico

Esta línea de investigación propone reforzar la capa de acrilato entre hileras de cabezas magnéticas antes del proceso de desbaste con haz de iones, para lo cual se requiere la aplicación de una capa adicional de acrilato o material foto resistivo entre las hileras de cabezas magnéticas como se sugiere en la Figura 6.1

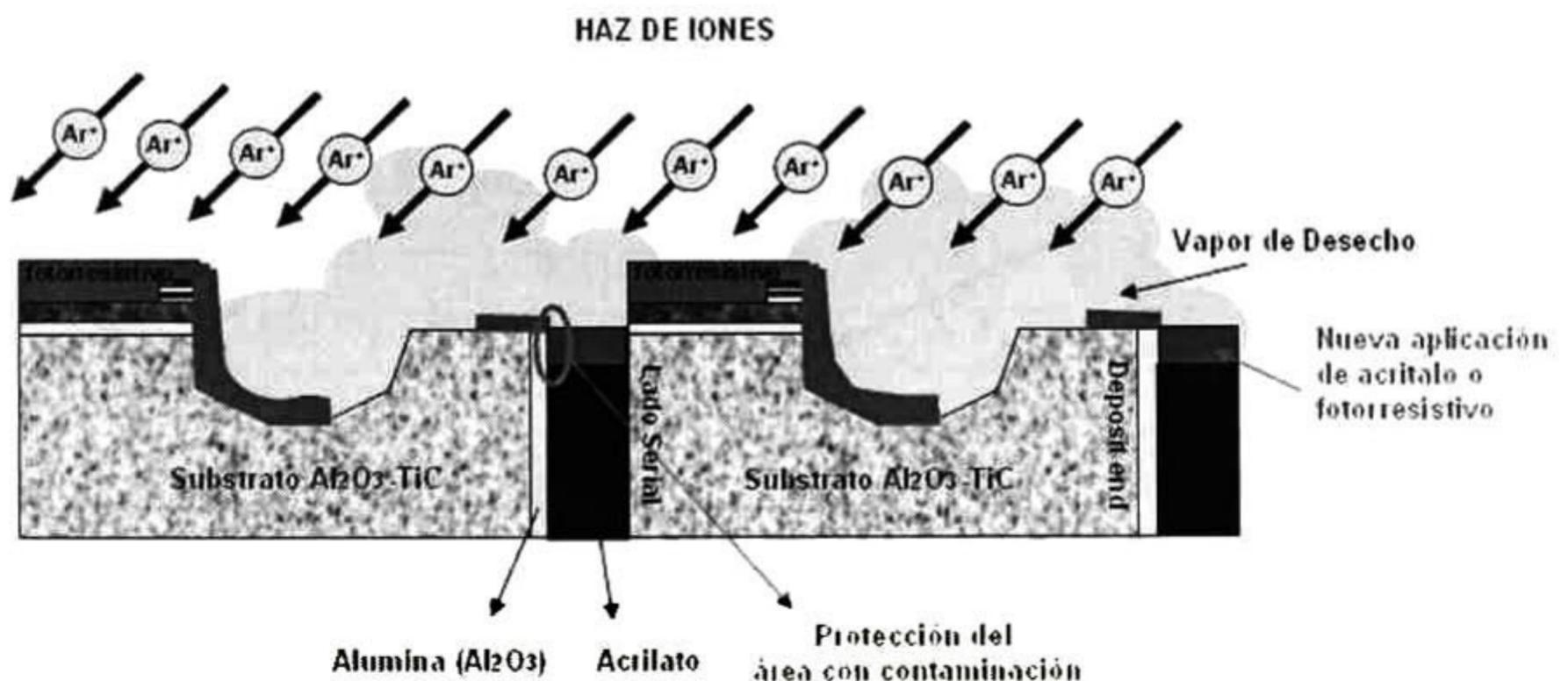


Figura 6.1 Diagrama esquemático de propuesta de aplicación de material fotoresistivo o acrilato para protección del área con contaminación

6.2.4 Modificar las condiciones de presión de vacío durante el proceso de ataque iónico

Las condiciones de vacío del proceso actual durante el periodo de ataque iónico con argón son actualmente de 3×10^{-4} Torr. Bajo esta línea de investigación se propone modificar las condiciones de vacío durante proceso disminuyendo la distancia libre entre colisiones para los iones de Argón (conocido también en inglés como *mean free path*). Se sugiere que bajo condiciones donde los choques entre los iones de argón sean mayores, se provocará que el re-depósito del material desbastado sea menor.

Bajo las condiciones actuales del equipo de desbaste, la presión de argón se monitorea por medio de un controlador de flujo, el cual está limitado para soportar hasta 50 sccm de flujo de argón. Bajo las condiciones actuales del proceso de desbaste, se requieren 16 sccm de argón para lograr 3×10^{-4} Torr cuando el proceso está activo. Las pruebas realizadas al equipo indican que para el flujo máximo de argón, el nivel de vacío solo alcanzará un valor de 7×10^{-4} Torr y se sugiere analizar la contaminación y la estabilidad del proceso sobre la década de los 10^{-3} Torr. La figura 6.2 indica los valores de vacío obtenidos a diferentes flujos de presión de argón. Esta línea de investigación está en proceso de desarrollo.

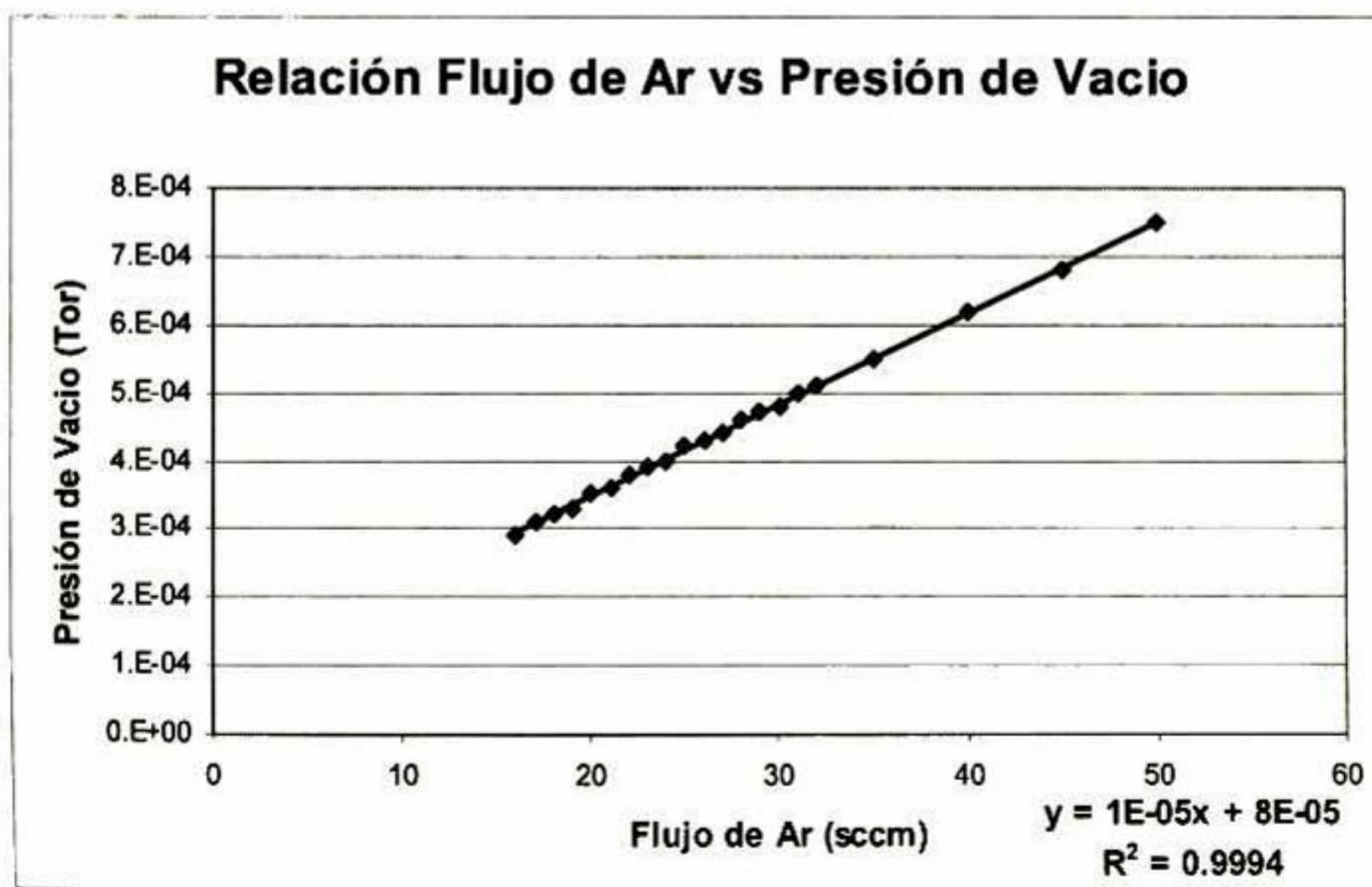


Figura 6.2 Relación de Flujo de Argón contra Presión de Vacío.

Bibliografía

- [1.1] R. Hsiao. Fabrication of magnetic recording heads and dry etching of head materials, IBM J. Res. Develop. Vol. 43, No. 1/2, January / March (1999)
- [2.1] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermox, N. Rosman, L. Abello, G. Lucazeau, A sequential Raman analysis of the growth of diamond films on silicon substrates in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition reactor, Journal of Materials Research, Vol 12, No. 10, (1997) 2686
- [2.2] B. 1 L. Fayette, B. Marcus, M. Mermox, N. Rosman, L. Abello, G. Lucazeau, Análisis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering, J. Appl. Phys. 76, (Sep 1994) 3463
- [2.3] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films, J. Apply Phys. 64, (Dec. 1998) 6464
- [2.4] P. Vidano, B. Fisch bach, J. Willis, M. Loher, Solid State Commmun, 39, 341, (1981)
- [2.5] Goodhew Peter, Humphreys John, Beanland Richard, Electron Microscopy and Analysis, second edition, Taylor and Francis (1998)
- [3.1] Ion Beam Systems Training Course Manual, Veeco (2004) 7-40
- [3.2] Talavera Laura, Farías Mario, El vacío y sus aplicaciones, La ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, segunda reimpresión (1998)
- [3.3] Chen, Pei-C, Development to manufacturing transfer: Shallow Ion Mill Process, Hitachi (2004)

- [4.1] R. Fontana, Magnetic Thin Film Heads, a Review on Processing Issues, ECS Proc. Symp. Magn. Mater Process Devices 90-8, 205-219 (1990)
- [4.2] R. Fontana, Process Complexity of Magnetoresistive Sensors: A review, IEEE Trans. Magn. 31, No. 6, 2579-2584 (1995)
- [4.3] C. H. Tsang, R. E. Fontana, Jr., T. Lin, D. E. Deim, B. A. Gurney, and M. L. Williams, Design, Fabrication, and Performance of Spin-Valve Read Heads for Magnetic Recording Applications, IBM J. Res. Develop. 42, No. 1, 103-116
- [4.4] Troczynski Tom, MMAT 382 Ceramics I and MMAT 482 Ceramics II, The University of British Columbia, Metals and Materials Engineering
- [4.5] C. Huang and J. Borg, Kyocera TF1000 Substrate Material Engineering Specification, IBM Engineering Specifications (2003)
- [4.6] T. Chikazawa, Converged ABS Quality Specification, Hitachi Global Storage Technologies, (2004) pag 7
- [4.7] Kiyoshi Hashimoto, CDS femto slider with pivot shift, Hitachi Global Storage Technologies, (2004) pag 6
- [4.8] Manos Dennis, Flamm Daniel, Plasma Etching an Introduction, Academic Press (1989)
- [4.9] Westwood Bill, Sputter Deposition, American Vacuum Society (2003)



Cinvestav-Querétaro

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. OMAR EDUARDO MONTERO CAMACHO TITULADA: "CARACTERIZACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN OBSERVADA DESPUÉS DE UN PROCESO DE ATAQUE CON IONES DE ARGÓN Y OXÍGENO EN CERÁMICA Al_2O_3 -TiC SOBRE LAS PAREDES DE UNA CABEZA MAGNÉTICA DE DISCOS DUROS.", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRES DIAS DEL MES DE MAYO DE DOS MIL SIETE.

DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. JOSE MARTIN YÁÑEZ LIMÓN

DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006717