

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**  
**Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – FEEC**  
**Departamento de Eletrônica e Microeletrônica – DEMIC**  
**Laboratório de Plasma**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO DE MICROPONTEIRAS DE SILÍCIO  
ULTRA-FINAS**

**PEDRO HENRIQUE LIBRELON DE FARIA**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Elétrica e  
Computação da Universidade Estadual de  
Campinas como requisito parcial à obtenção  
do título de Mestre em Engenharia Elétrica

**Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves**

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves -Presidente da Comissão-UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga - UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof. Dr. José Antônio Siqueira Dias - UNICAMP/FEEC/DEMIC

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Nídia Ramos Daoud Yacoub - UNISAL

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F225c Faria, Pedro Henrique Librelon de  
Contribuição ao estudo do processo de fabricação de  
microponteiras de silício ultra-finas / Pedro Henrique  
Librelon de Faria. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Marco Antônio Robert Alves  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação.

1. Silício – Oxidação. 2. Elétrons – Emissão. 3.  
Engenharia elétrica – Materiais. 4. Semicondutores. I.  
Alves, Marco Antônio Robert. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação. III. Título.

Título em Inglês: Contribution to the study of ultra-sharp silicon microtips  
fabrication process

Palavras-chave em Inglês: Silicon microtips, oxidation sharpening, Field emission,  
Semiconductors

Área de concentração: [Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica](#)

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Edmundo da Silva Braga, José Antônio Siqueira Dias e Maria  
Nídia Ramos Daoud Yacoub

Data da defesa: 29/05/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

## Assinaturas da Banca Examinadora

Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves (Presidente): Marco Antônio R. Alves

Profa. Dra. Maria Nídia Ramos Daoud Yacoub: Maria N. Yacoub

Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga: Edmundo da Silva Braga

Prof. Dr. José Antonio Siqueira Dias: José Antonio Siqueira Dias

*Aos meus pais*

*José Madson Caldeira de Faria e Magda Raquel Librelon de Faria*

*Pelo apoio incondicional durante toda minha vida*

**Esse trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:**

*CAPES - Auxílio Bolsa de Mestrado*

*FAPESP*

*CNPq*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves pela cuidadosa orientação, oportunidade, confiança, dedicação, amizade, paciência e apoio prestado desde a graduação até o desenvolvimento e realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga pelo apoio, confiança, oportunidade e amizade desde o início dos trabalhos no Laboratório de Plasma.

Aos Prof. Douglas de Freitas Takeuti e Prof. Yamato Myao, pelo incentivo, esclarecimentos discussões e ótimo ambiente de trabalho.

Ao grande amigo Lésnir Ferreira Porto, pelo companherismo, apoio, confiança, suporte e amizade durante todo período de universidade, tanto na vida acadêmica quanto pessoal.

À Gislaine Yuka Yoshikawa, pela compreensão, carinho, suporte, amizade e dedicação em todos os momentos.

Aos amigos de laboratório Juliano, Jaques pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.

A todo pessoal do CCS/UNICAMP, em especial ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz pelas várias conversas e esclarecimentos.

A todo pessoal do IFGW/UNICAMP, em especial ao Édson pela ajuda na realização da microscopia eletrônica.

A todos aqueles que dedicaram atenção a este trabalho e que foram involuntariamente omitidos.

## Resumo

Neste trabalho realizamos uma contribuição ao estudo do processo de fabricação de microponteiras de Si ultra-finas, utilizando o processo de afinamento por oxidação térmica.

Fabricamos as microponteiras de silício e submetemos as mesmas a sucessivas etapas de oxidação e remoção do óxido para obtenção de microponteiras de Si ultra-finas. Utilizamos um microscópio eletrônico (SEM – *Scanning Electronic Microscopy*) para investigação da redução gradativa do diâmetro da ponta após cada etapa de oxidação.

Para caracterização do processo, foram fabricadas microponteiras com diâmetro médio de ponta de  $0,7\ \mu\text{m}$  e após as etapas de afinamento por oxidação térmica foram obtidas microponteiras com diâmetro médio de ponta de  $0,06\ \mu\text{m}$ . O diâmetro da ponta foi reduzido em 92 %, sem redução significativa da altura da microponteira, que se manteve em  $4,5\ \mu\text{m}$ .

A partir dos dados obtidos do processo de afinamento, caracterizamos as taxas de oxidação da ponta das microponteiras em função do diâmetro da ponta. Verificamos que, conforme proposto pelo modelo de Kao et al., a taxa de oxidação na ponta da microponteira é inferior à taxa de oxidação em uma superfície planar de Si e se reduz à medida que o diâmetro da ponta diminui.

Finalmente, caracterizamos eletricamente um *array* de microponteiras através do levantamento das curvas características I-V (corrente-tensão) e I-t (corrente-tempo). Calculamos os parâmetros de emissão de Fowler-Nordheim, verificamos a característica de histerese na emissão por campo e analisamos a característica de estabilidade de corrente de emissão em curto prazo.

## **Abstract**

In this work, we present a contribution to the study of ultra-sharp silicon microtips fabrication process using oxidation sharpening technique.

The silicon microtips were fabricated and submitted to repeated oxidation steps and oxide strip to achieve ultra-sharp tips. SEM (Scanning Electronic Microscopy) investigation were performed to observe the gradual tip diameter reduction after each oxidation step.

Before the oxidation sharpening process, the silicon microtips array had initially a tip diameter of 0,7  $\mu\text{m}$ , and after the process the tip diameter was found in 0,06  $\mu\text{m}$ . The tip diameter was reduced in 92 % without any significant reduction of its height, which was kept in 4,5  $\mu\text{m}$ .

The oxidation rate was characterized as a function of the tip diameter. The results obtained are in agreement with the model proposed by Kao et al., which states that the oxidation rate is reduced as the tip diameter become smaller. We also observed that the oxidation rates in the tips are lower than oxidation rate in flat surface of silicon.

Finally, we performed the electrical characterization of the silicon microtips. We calculate the FN emission parameters and analyzed the short term stability characteristics.

## Sumário

<b>I – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>I.1 – APLICAÇÕES DOS MICRODISPOSITIVOS DE EMISSÃO POR CAMPO</b>	<b>2</b>
<b>I.2 – MICROPONTEIRAS DE SI ULTRA-FINAS</b>	<b>3</b>
<b>I.3 – OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>II – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</b>	<b>6</b>
<b>CAP 1 – OXIDAÇÃO DO SILÍCIO</b>	<b>6</b>
1.1 – MODELO DE DEAL-GROVE	6
1.2 – OXIDAÇÃO DE SUPERFÍCIES CÔNICAS DE SI	7
1.3 – AFINAMENTO POR OXIDAÇÃO DE MICROPONTEIRAS DE SI	8
<b>CAP 2 – EQUAÇÃO FOWLER-NORDHEIM PARA EMISSÃO POR CAMPO ELÉTRICO</b>	<b>10</b>
2.1 – EMISSÃO POR CAMPO EM METAIS	10
2.2 – EMISSÃO POR CAMPO EM SEMICONDUTORES	12
2.3 – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FN	13
<b>III – EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
<b>CAP 3 – FABRICAÇÃO E AFINAMENTO DAS MICROPONTEIRAS DE SI</b>	<b>15</b>
3.1 – PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS MICROPONTEIRAS DE SI	15
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DA TAXA DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO DE SI	17
3.3 – ETAPAS DE AFINAMENTO DAS MICROPONTEIRAS DE SI POR OXIDAÇÃO	19
<b>IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS</b>	<b>26</b>
<b>CAP 4 – PROCESSO DE AFINAMENTO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA</b>	<b>26</b>
4.1 – ASPECTOS GERAIS	26

4.2 – TAXAS DE OXIDAÇÃO DA PONTA	28
4.3 – UNIFORMIDADE DAS MICROPONTEIRAS FABRICADAS	31
<b>CAP 5 – CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS MICROPONTEIRAS DE SI</b>	<b>33</b>
5.1 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	33
5.2 – ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS DE EMISSÃO	35
<b><u>V – CONCLUSÕES</u></b>	<b><u>39</u></b>
V.1 – PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	40
<b><u>VI – BIBLIOGRAFIA</u></b>	<b><u>41</u></b>

## I – Introdução

A microeletrônica à vácuo é a área da eletrônica que estuda os dispositivos eletrônicos que operam em um ambiente de vácuo. Este ramo tecnológico foi o precursor da eletrônica e teve como principal dispositivo a válvula termoiônica.

Com o advento tecnológico da microeletrônica baseada em dispositivos do estado sólido, na década de 60, as antigas válvulas termoiônicas foram rapidamente substituídas pelos transistores de silício, devido a dificuldade de miniaturização das mesmas e seu alto consumo de potência. O interesse na microeletrônica à vácuo passou a ser o estudo de fenômenos de emissão de elétrons e somente no final da década de 80, com a publicação de artigos reportando dispositivos à vácuo de silício que utilizavam o princípio de catodo frio para emissão de elétrons, o interesse das pesquisas nesta área se renovaram.<sup>1,2</sup>

Atualmente, os estudos na microeletrônica à vácuo são baseados principalmente em dispositivos de emissão por campo elétrico. Microdispositivos de emissão por campo a vácuo são uma nova geração de dispositivos eletrônicos que emitem elétrons no vácuo pelo mecanismo de tunelamento. O desenvolvimento destes dispositivos, particularmente as microponteiras de silício, tem atraído a atenção de diversos centros de pesquisa devido às vantagens que oferecem em relação a dispositivos de estado sólido, como maior velocidade de operação, maior tolerância a altas temperaturas e à radiação.<sup>3</sup>

Inserido nesta linha de pesquisa, o Laboratório de Plasma da FEEC (Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação) na UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas) vem realizando estudos referentes aos processos de fabricação e caracterização elétrica de microponteiras de silício de emissão por campo, área na qual o trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado foi desenvolvido.

A principal motivação para a realização desta dissertação foi dar continuidade aos trabalhos de pesquisa realizados durante dois anos no projeto de iniciação científica (*“Automatização de um sistema de caracterização elétrica de ponteiras de emissão de campo em alto vácuo”*) e contribuir para esta área de estudo.

## I.1 – Aplicações dos microdispositivos de emissão por campo

Uma variedade de aplicações estão relacionadas às microponteiras de Si, entre elas, fonte de elétrons para microscópios eletrônicos, sensores de alta sensibilidade, diodos de emissão e painéis de display plano.<sup>4-7</sup>

Dentre as aplicações das microponteiras de maior interesse industrial estão os painéis de display plano. Estes painéis, fabricados com microponteiras de silício, são conhecidos como FED (*Field Emission Display*).

Os FED apresentam diversas vantagens, como menor consumo de potência, maior definição de imagem, tempo de resposta rápido e imunidade à radiação eletromagnética, se comparado a outras tecnologias de display planos (CRT – *Cathode Ray Tube* ou LCD – *Liquid Crystal Display*). Estas vantagens atraíram a atenção de empresas de equipamentos eletrônicos, que desenvolveram alguns protótipos, como podem ser vistos na Fig. 1, e já possuem capacidade para produção em massa destes displays.<sup>8</sup>

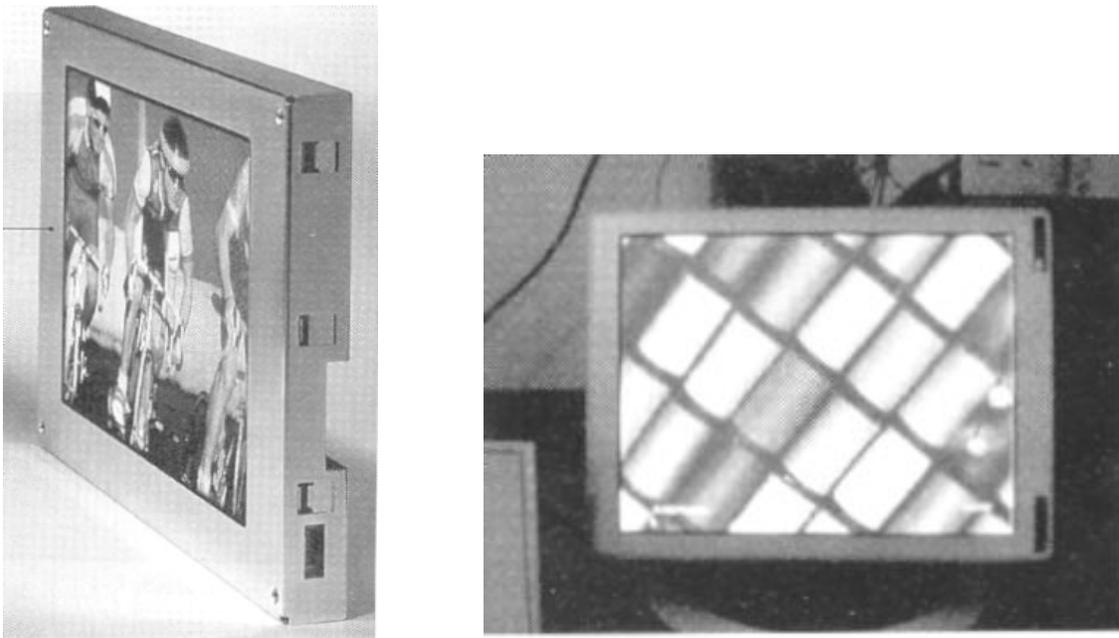


Fig. 1 – Protótipos de FEDs, painéis fabricados com microponteiras de silício pela Motorola

Outra aplicação das microponteiras de emissão são os sensores de pressão. A Fig. 2 mostra o diagrama esquemático de um sensor fabricado utilizando as microponteiras de Si.

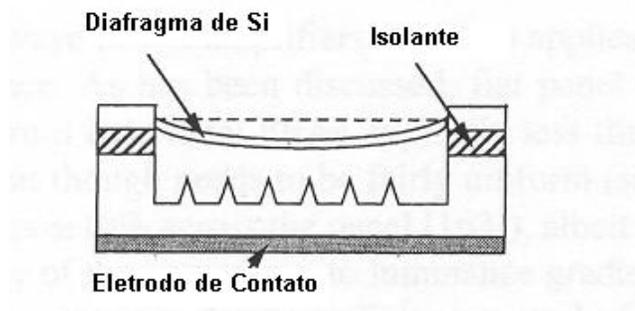


Fig. 2 – Diagrama esquemático de sensor de pressão fabricado com microponteiras de Si

Seu princípio de funcionamento é baseado em um diafragma de Si anodo que se deforma sob a influência da pressão, modificando a distância anodo-catodo e conseqüentemente o campo elétrico sobre as microponteiras. A mudança no campo elétrico altera a corrente de emissão das microponteiras, e calibrando esta corrente de emissão de acordo com a pressão à que o diafragma anodo está submetido, o dispositivo se comporta como um sensor de pressão. A principal vantagem deste tipo de sensor é que como a corrente de emissão é muito sensível ao campo elétrico este é um sensor de alta sensibilidade. Outra vantagem é a estabilidade da medida sob variações de temperatura, uma vez que a temperatura do catodo tem pouca influência na emissão por campo.<sup>1</sup>

As microponteiras de emissão constituem uma tecnologia emergente e certamente, em pouco tempo, novas aplicações das microponteiras serão de interesse industrial.

## I.2 – Microponteiras de Si ultra-finas

O princípio de funcionamento das microponteiras de Si é simples e pode ser observado na Fig. 3. Uma diferença de potencial é aplicada entre o anodo e a microponteira. Esta diferença de potencial gera um campo elétrico de alta intensidade na microponteira, e através do mecanismo de tunelamento, os elétrons emitidos do catodo são coletados no anodo.

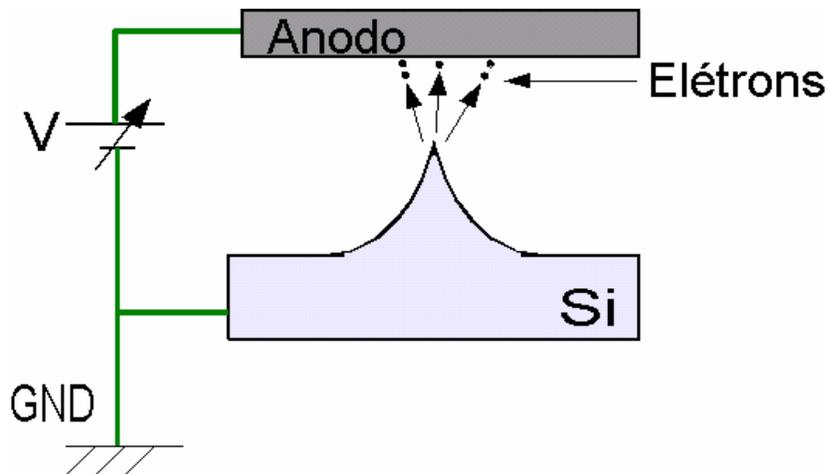


Fig. 3 – Diagrama esquemático da seção transversal de uma microponteira de Si

A tensão limiar de emissão de campo (*turn-on voltage* – diferença de potencial mínima entre o anodo e o catodo para verificação de uma corrente de emissão de elétrons) e a tensão de operação (*operation voltage*) das microponteiras são figuras de mérito tipicamente utilizadas para caracterizar o desempenho elétrico destes dispositivos. A tensão limiar das microponteiras e a tensão de operação devem ser as menores possíveis, de forma a reduzir o consumo de potência do dispositivo e prolongar o seu tempo de vida médio.

Para obter tais características elétricas uma possibilidade é aumentar a razão de aspecto da microponteira (relação altura/diâmetro de sua secção transversal), buscando a redução do diâmetro da secção transversal através de processos de afinamento.

Um dos processos de afinamento mais utilizados é o processo de afinamento por sucessivas etapas de oxidação térmica e remoção de óxido. Este processo permite a fabricação de microponteiras de Si ultra-finas, com diâmetro de ponta na ordem de dezenas de nanômetros.<sup>9-13</sup>

Microponteiras com diâmetro de ponta reduzido apresentam melhor desempenho elétrico. Uma forma de quantificar esta melhoria é através da característica corrente-tensão (I-V) de emissão por campo das microponteiras de Si, geralmente descrita pela equação de Fowler-Nordheim.<sup>14</sup> A equação de Fowler-Nordheim é uma relação deduzida teoricamente entre a densidade de corrente de emissão de elétrons e o campo elétrico na superfície do emissor.

A equação descreve o campo elétrico na ponta da microponteira inversamente proporcional ao diâmetro da ponta. Isto é, fixada uma distância anodo-catodo, quanto menor o diâmetro da ponta,

maior o campo elétrico gerado na ponta e menor a tensão necessária para haver emissão de elétrons.

Trabalhos publicados recentemente<sup>9</sup>, sobre a característica elétrica de microponteiras de Si afinadas, mostram resultados experimentais coerentes com o modelo de emissão previsto pela equação de Fowler-Nordheim. Nestes trabalhos, também são apresentados aspectos importantes das microponteiras ultra-finas para o avanço da tecnologia de dispositivos de emissão por campo. As microponteiras ultra-finas, além de possuírem menor limiar de operação, reduzem a instabilidade na emissão de elétrons, proporcionando o aprimoramento das aplicações destes dispositivos.

### **I.3 – Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho é a fabricação e caracterização elétrica de microponteiras de silício ultra-finas utilizando o processo de sucessivas oxidações térmicas e remoção do óxido.

Fabricaremos as microponteiras de silício pelo processo de corrosão por plasma e submeteremos as mesmas a sucessivas etapas de oxidação térmica e remoção do óxido para obtenção de microponteiras de Si ultra-finas. Utilizaremos um microscópio eletrônico (SEM – *Scanning Electronic Microscopy*) para investigação da redução gradativa do diâmetro da ponta após cada etapa de oxidação.

Realizaremos a caracterização da oxidação nas microponteiras de acordo com o diâmetro da ponta e a caracterização elétrica das microponteiras através do levantamento das curvas I-V (corrente-tensão) e I-t (corrente-tempo) das microponteiras.

Finalmente, determinaremos os parâmetros de emissão Fowler-Nordheim (FN) a partir dos dados da característica I-V e analisaremos o comportamento da característica de histerese das microponteiras de emissão e a estabilidade de emissão em curto prazo a partir das curvas I-t.

## II – Considerações Teóricas

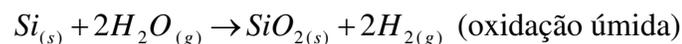
### Cap 1 – Oxidação do Silício

Este capítulo tem por objetivo introduzir noções básicas referentes a oxidação térmica do Si. Procuramos sintetizar brevemente o modelo teórico de Deal-Grove para oxidação de superfícies planas e os parâmetros que influenciam neste modelo. Em seguida, chamamos a atenção para um modelo de oxidação de superfícies cônicas de Si. Finalmente, introduzimos conceitos sobre afinamento por oxidação térmica de microponteiras de Si.

#### 1.1 – Modelo de Deal-Grove

A oxidação do Si é o processo químico de reação entre o silício e o oxigênio para formação de dióxido de silício, SiO<sub>2</sub>. Esta reação depende fortemente da temperatura, e para aumentar a velocidade da reação é necessário aquecer o Si a temperaturas na faixa de 850°C a 1100°C. O aquecimento geralmente é feito em fornos especiais de alta temperatura.

O oxigênio usado durante a reação nos fornos de alta temperatura pode ser injetado como um gás de alta pureza (oxidação seca) ou como vapor de água (oxidação úmida). As reações de oxidação são dadas abaixo:



A uma temperatura constante, a oxidação úmida tem taxas de crescimento do óxido superiores à oxidação seca. Isto, devido ao tamanho reduzido da molécula de H<sub>2</sub>O (comparada à molécula de O<sub>2</sub>) que difunde mais facilmente pelo óxido para atingir a interface Si-SiO<sub>2</sub> onde ocorre a reação. O mecanismo de oxidação térmica em superfícies planas de Si é muito bem descrito pelo conhecido modelo de Deal-Grove.<sup>15</sup> Neste modelo, considera-se que a reação para formação do óxido de silício ocorre na interface Si-SiO<sub>2</sub> e que o oxigênio, proveniente de uma fonte gasosa externa, difunde pelo óxido em fluxo constante. A equação que descreve o modelo é mostrada a seguir:<sup>16</sup>

$$x^2 + Ax = B(t + \tau)$$

Nesta equação,  $x$  é a espessura do óxido crescido;  $t$  o tempo de oxidação;  $\tau$  é um período inicial de oxidação;  $A$  e  $B$  são constantes ligadas ao coeficiente de difusão da espécie oxidante no óxido, à taxa de reação das espécies na interface Si-SiO<sub>2</sub>, à concentração da espécie oxidante no corpo do óxido e ao número de moléculas da espécie oxidante por unidade de volume do óxido.

A equação do modelo Deal-Grove expressa que a taxa de crescimento do óxido pode seguir dois regimes:

- a) Regime linear: A espessura do óxido aumenta linearmente no tempo. O crescimento do óxido é controlado pela reação entre as espécies na interface Si-SiO<sub>2</sub>.
- b) Regime parabólico: A espessura do óxido aumenta como uma função parabólica do tempo. O crescimento do óxido é controlado pela difusão da espécie oxidante através do óxido.

Além da temperatura, outros parâmetros, como orientação cristalográfica e dopagem também influenciam na taxa de oxidação térmica do Si. A dependência da taxa de oxidação com a orientação cristalográfica do substrato de Si é verificada durante o regime linear de oxidação. Neste caso, as taxas de oxidação dependem da energia de ativação da reação e da concentração das ligações de Si disponíveis para reação. As menores taxas são para (100) aumentando para (110) e finalmente (111) apresenta a maior taxa de oxidação.

O modelo de Deal-Grove apresenta limitações para oxidações em superfícies não planas. A não uniformidade destas estruturas introduzem algumas complexidades adicionais ao modelo de oxidação, como veremos a seguir.

## 1.2 – Oxidação de superfícies cônicas de Si

A oxidação para superfícies cônicas deve ser investigada sobre a ótica de um modelo de oxidação em duas dimensões. Entre os estudos realizados na área<sup>17-20</sup>, o modelo proposto por Kao et al.<sup>19,20</sup> apresenta um ponto de vista teórico-experimental interessante e coerente com os resultados obtidos neste trabalho, tendo assim seus aspectos principais sintetizados nesta seção.

Os principais resultados experimentais de Kao et al. obtidos para oxidação em superfícies cônicas de Si são sumarizados a seguir:

- a) a taxa de oxidação em superfícies cônicas é inferior à taxa de oxidação em superfícies planas;

- b) a taxa de oxidação em superfícies cônicas depende fortemente do raio de curvatura do cone, quanto menor o raio, menor a taxa de oxidação.

Estas observações experimentais formam a base do modelo teórico. O modelo de Kao et al. tem o mesmo ponto de partida do modelo de Deal-Grove, sendo uma extensão deste. Porém, para oxidação em duas dimensões, os seguintes mecanismos passam a ser considerados:

- efeito das diferentes orientações cristalográficas das regiões curvas da superfície do Si nas taxas de oxidação;
- dependência da difusão das espécies oxidantes com o formato da superfície;
- viscosidade do óxido nas regiões não uniformes;
- efeitos do stress no crescimento do óxido.

Dentre os efeitos acima, o principal limitante da oxidação em superfícies cônicas é o stress do crescimento do óxido. Segundo o modelo, o stress normal à interface Si-SiO<sub>2</sub> e o stress no corpo do óxido formado, causados pela curvatura da superfície, ocasionam uma inibição da reação das espécies na interface e conseqüente redução na taxa de crescimento do óxido.

A descrição completa do modelo proposto por Kao et al. é demasiadamente complexa e foge ao escopo deste trabalho. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências 19 e 20.

### 1.3 – Afinamento por oxidação de microponteiras de Si

A escolha do Si como material de substrato para fabricação das microponteiras possibilita a utilização do processo de oxidação térmica para afinamento da ponta, conforme ilustrado na Fig. 4.

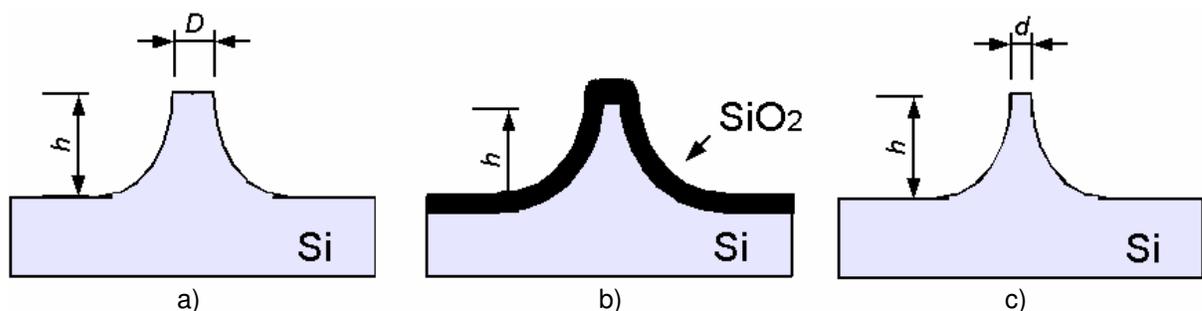


Fig. 4 – Diagrama esquemático do afinamento das microponteiras

Durante o processo de oxidação, a interface Si-SiO<sub>2</sub> desloca-se em direção ao substrato do Si, consumindo seus átomos. A partir das densidades e pesos moleculares do Si e SiO<sub>2</sub> pode-se demonstrar<sup>15</sup> que cerca de 44% da espessura do óxido cresce em direção ao substrato de Si.

Partindo de um diâmetro de ponta inicial  $D$  (Fig. 4a), uma etapa de oxidação e remoção do óxido causa uma redução no diâmetro da ponta para  $d < D$  (Fig. 4c). A altura  $h$  da microponteira altera muito pouco, pois aproximadamente a mesma quantidade de Si removido no topo da ponteira é removido no substrato onde a microponteira foi fabricada.

O processo de oxidação pode ser repetido, reduzindo cada vez mais o diâmetro da ponta. No entanto, o processo é limitado, pois a ponta da microponteira pode ser aproximada por um cone, e como previsto no modelo de Kao et al., a oxidação é restrita em uma superfície cônica. À medida que reduzimos o diâmetro da ponta, reduzimos também a taxa de oxidação nas laterais do cone, de forma que o “ponto final de afinamento” (limite mínimo do diâmetro da ponta anterior à quebra da microponteira) aproxima-se de maneira assintótica.<sup>10</sup>

Os conceitos sobre oxidação e afinamento de microponteiras descritos neste capítulo são introdutórios ao tema. Para um estudo mais aprofundado sugerimos as referências 10, 11 e 12.

## Cap 2 – Equação Fowler-Nordheim para emissão por campo elétrico

Neste capítulo apresentamos o modelo de emissão de elétrons por campo elétrico em metais e semicondutores descrito pela equação de tunelamento Fowler-Nordheim (FN). Descrevemos as principais considerações teóricas para obtenção do modelo e, ao final, demonstramos a determinação dos parâmetros relacionados à equação FN.

### 2.1 – Emissão por campo em metais

Emissão por campo é um fenômeno quântico no qual os elétrons tunelam por uma barreira de potencial na superfície de um sólido devido à aplicação de um intenso campo elétrico. A emissão por campo se distingue da emissão termoiônica e fotoemissão, onde o elétron necessita adquirir energia suficiente para sobrepor a barreira de potencial. A presença de um campo elétrico de alta intensidade na superfície do sólido torna a largura da barreira de potencial entre o sólido e o vácuo finita e assim permeável aos elétrons.<sup>1</sup>

O diagrama de bandas de energia dos elétrons na superfície de um metal, mostrado na Fig. 5, auxilia a compreensão do fenômeno.

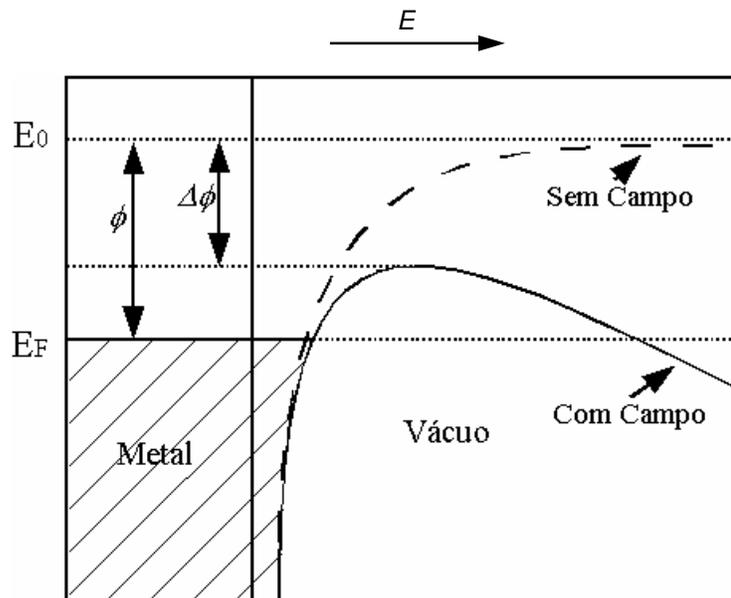


Fig. 5 – Diagrama de bandas de energia de elétrons na superfície de um metal

A linha pontilhada na Fig. 5 mostra a forma da barreira de potencial na ausência de um campo elétrico externo. A altura da barreira é igual a função trabalho do metal,  $\phi$ , que é definida como a

energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi  $E_F$  do metal para uma posição fora do material (nível do vácuo,  $E_0$ ). A linha sólida nesta figura corresponde ao formato da barreira de potencial na presença de um campo elétrico externo. Como pode ser visto, além de a barreira adquirir uma forma triangular, a altura da barreira se reduz na presença do campo elétrico  $E$  com uma variação de:

$$\Delta\phi = \left( \frac{eE}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (1)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo.

Conhecendo a forma da barreira de potencial, é possível calcular a probabilidade de tunelamento de um elétron com determinada energia através da barreira. Integrando a função probabilidade multiplicada por uma função da fonte de elétrons em um determinado intervalo de energias, encontra-se a expressão da densidade de corrente de tunelamento  $J$  como função do campo elétrico. A densidade da corrente de tunelamento pode ser expressa pela eq. (2) que é geralmente referida como equação de Fowler-Nordheim:

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left[ \frac{-8\pi (2m)^{1/2} \phi^{3/2}}{3heE} v(y) \right], \quad (2)$$

onde  $y = \Delta\phi/\phi$  com  $\Delta\phi$  dado pela eq. (1),  $h$  é a constante de Plank,  $m$  a massa do elétron em repouso, e  $t(y)$  e  $v(y)$  são funções elípticas de Nordheim; uma aproximação de primeira ordem destas funções nos dá  $t^2(y) = 1,1$  e  $v(y) = 0,95 - y^2$ . Substituindo na eq. (2), a eq. (1) juntamente com os valores de  $y$  e das constantes fundamentais encontramos:

$$J = 1,42 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp \left( \frac{10,4}{\phi^{1/2}} \right) \exp \left( \frac{-6,44 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E} \right) \quad (3)$$

sendo  $J$  dado em  $A \text{ cm}^{-2}$ ,  $E$  em  $V \text{ cm}^{-1}$  e  $\phi$  em eV. O gráfico de  $\log(J/E^2) \times 1/E$  resulta em uma reta com inclinação proporcional ao valor da função trabalho,  $\phi$ , elevada a potência de 3/2.

Esta equação se aplica estritamente para a temperatura de 0 K, no entanto, pode ser demonstrado que o erro envolvido para temperaturas na faixa de 300 K é desprezível.<sup>1</sup>

## 2.2 –Emissão por campo em semicondutores

A teoria de emissão por campo em semicondutores pode ser deduzida a partir da teoria de emissão dos metais. No entanto alguns outros efeitos estão associados aos semicondutores, como presença de estados de superfície e o fato de o campo elétrico externo poder penetrar no corpo do semicondutor.

A Fig. 6 apresenta o diagrama de bandas de energia da barreira de potencial na superfície de um semicondutor tipo n.

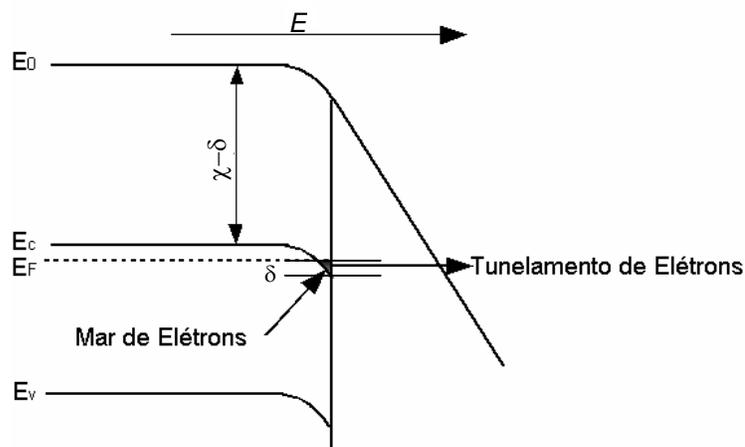


Fig. 6 – Diagrama de bandas de energia dos elétrons na superfície de um semicondutor tipo n

Neste diagrama,  $\chi$  representa a afinidade eletrônica do semicondutor e  $E$  o campo elétrico externo aplicado. O nível de energia do vácuo é representado por  $E_0$  e os níveis de energia da base da banda de condução, de Fermi e do topo da banda de valência correspondem a  $E_C$ ,  $E_F$  e  $E_V$ , respectivamente.

Desprezando o efeito dos estados de interface, verifica-se que as bandas de energia do semicondutor se curvam próximo à superfície devido à penetração do campo elétrico. Esta curvatura cria um poço quântico onde há um acúmulo de elétrons. Este poço é referido como mar de elétrons (indicado na figura) e é uma das principais fontes de elétrons para tunelamento através da barreira. Para este caso, o gráfico  $\log(J/E^2) \times 1/E$  apresenta um comportamento linear como no caso dos metais, bastando substituir o valor da função trabalho do metal,  $\phi$ , pelo valor de  $\chi - \delta$ .

Uma outra forma de escrever a eq. (3), geralmente utilizada para o caso de microponteiras de emissão de Si, é descrito pela equação de tunelamento FN, dada por: <sup>21</sup>

$$J(E) = 1,55 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6,86 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E}\right) \quad (4)$$

Nesta equação  $J$  é a densidade de corrente,  $\phi$  é a função trabalho de saída da superfície de emissão e  $E$  é o campo elétrico aplicado, definido como:

$$E = \frac{\beta V}{d} \quad (5)$$

Onde  $V$  é a tensão aplicada sobre as microponteiras e  $d$  a distância anodo-catodo. O fator de enriquecimento de campo ( $\beta$ ) está relacionado ao diâmetro da ponta de emissão.

### 2.3 – Determinação dos parâmetros FN

#### Cálculo de $\beta$

Substituindo a eq. (5) na eq (4), temos:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = K - \left(\frac{6,86 \times 10^6 \phi^{3/2} d}{\beta}\right) \left(\frac{1}{V}\right) \quad (6)$$

onde  $I$  é a corrente de emissão  $K$  é uma constante que inclui a área efetiva de emissão.

Utilizando da literatura <sup>22</sup>  $\phi = 4,15$  eV para o silício, conhecendo a distância  $d$  anodo-catodo, a partir da regressão linear FN dos dados obtidos da curva característica I-V, podemos utilizar a eq. (6) e a inclinação da reta obtida para calcular o fator de enriquecimento de campo  $\beta$ .

#### Cálculo de $\Delta\phi_{eff}$

Uma forma simplificada da equação FN pode ser escrita por: <sup>23</sup>

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = a - \frac{b\phi_{eff}^{3/2}}{V} \quad (7)$$

onde  $I$  é a corrente total de emissão,  $V$  a tensão anodo-catodo aplicada,  $\phi_{eff}$  é a função trabalho “efetiva” da microponteira de emissão e  $a$  uma constante que inclui, entre outros parâmetros a área total de emissão.

A partir da regressão linear FN, e da inclinação ( $S = b\phi_{eff}^{3/2}$ ), podemos obter a variação da função trabalho “efetiva”, para uma rampa de subida e descida na tensão:

$$\Delta\phi_{eff} = \frac{\phi_{eff}(up)}{\phi_{eff}(down)} = \left( \frac{S(up)}{S(down)} \right)^{2/3} \quad (8)$$

A variação da função trabalho “efetiva” está ligada, além do material utilizado para emissão, às condições da superfície emissora, ou seja, desorção e absorção de gases residuais.

## III – Experimental

### Cap 3 – Fabricação e afinamento das microponteiras de Si

Na primeira parte deste capítulo, descrevemos a metodologia para a fabricação das microponteiras de Si. A seguir, apresentamos a caracterização da taxa de crescimento do óxido em uma superfície plana de Si. Finalizamos, abordando o processo de afinamento por oxidação térmica das microponteiras de Si e o acompanhamento por microscopia eletrônica (SEM) das etapas do processo de afinamento.

#### 3.1 – Processo de fabricação das microponteiras de Si

As etapas de fabricação das microponteiras de silício podem ser observadas na Fig. 7.

Lâminas de silício tipo n com orientação cristalográfica (100) e resistividade de 8-12  $\Omega$  cm foram utilizadas como substrato para fabricação das microponteiras.

Inicialmente, uma etapa de oxidação úmida foi realizada para o crescimento térmico de uma camada de 0,3  $\mu$ m de óxido de silício sobre a lâmina. A seguir, uma camada de fotoresiste AZ 5214 foi aplicada sobre o óxido, e pelo processo de fotolitografia por contato, o padrão de octógonos regulares com 2  $\mu$ m de lado, organizado em matrizes com 66 linhas e 66 colunas, foi transferido da máscara para o fotoresiste. Passamos então para as etapas de corrosão no plasma assistida por íon reativo (RIE – *Reactive Ion Enhanced*).

Com um plasma de  $CF_4$  transferimos o padrão de octógonos do fotoresiste para o óxido. A seguir, com um plasma de  $SF_6$ , o silício foi corroído isotropicamente utilizando o padrão gravado no óxido como máscara para fabricação das microponteiras. O plasma de  $SF_6$  é altamente seletivo (tem uma taxa de corrosão do silício muito superior a taxa de corrosão do óxido), de forma que a máscara sobre as microponteiras permanece praticamente intacta e suspensa na ponta após esta etapa.<sup>24</sup>

A corrosão do Si foi realizada em um reator de placas paralelas com a descarga sustentada por um gerador RF de 13,56 MHz, acoplado ao eletrodo inferior por um casador de impedância. O fluxo de  $SF_6$  foi fixado em 30 sccm e a tensão de auto-polarização (*DC Bias*) no eletrodo inferior, medido em relação ao terra, foi -20 V para uma potência de 50W.

As etapas de corrosão por plasma de  $\text{SF}_6$  foram realizadas por um período total de 41 min até atingirmos um diâmetro de ponta de  $0,7 \mu\text{m}$ .

Durante o processo de corrosão, a estrutura octogonal da máscara e as ponteiros adquiriram aspecto circular, como pode ser visto na Fig. 8. Uma provável causa é a não uniformidade do processo de corrosão por plasma nas paredes das microponteiras.

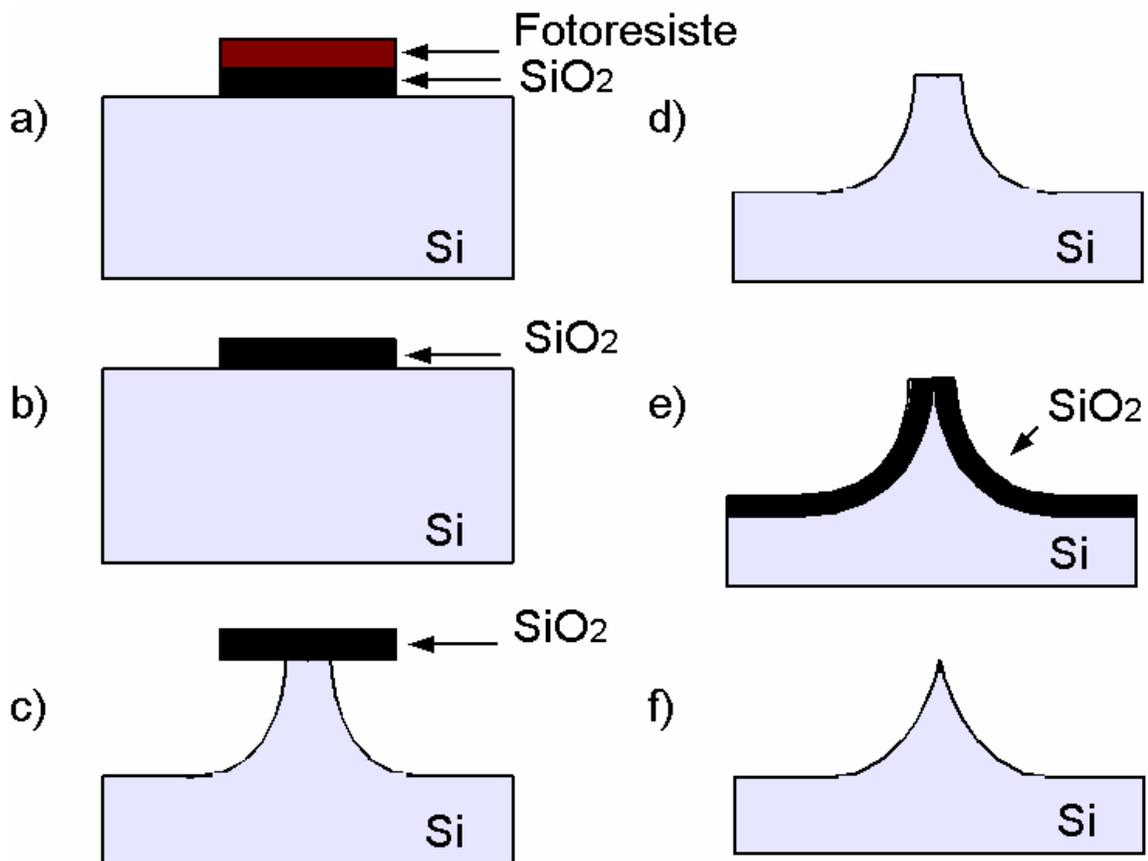


Fig. 7 – Etapas da fabricação das microponteiras de silício. (a) Padrão de máscara sobre o fotoresiste; (b) Padrão transferido para óxido; (c) Corrosão do silício no plasma; (d) Remoção da máscara de óxido; (e) Etapas de afinamento por oxidação térmica ;(f) Microponteira de silício afinada.

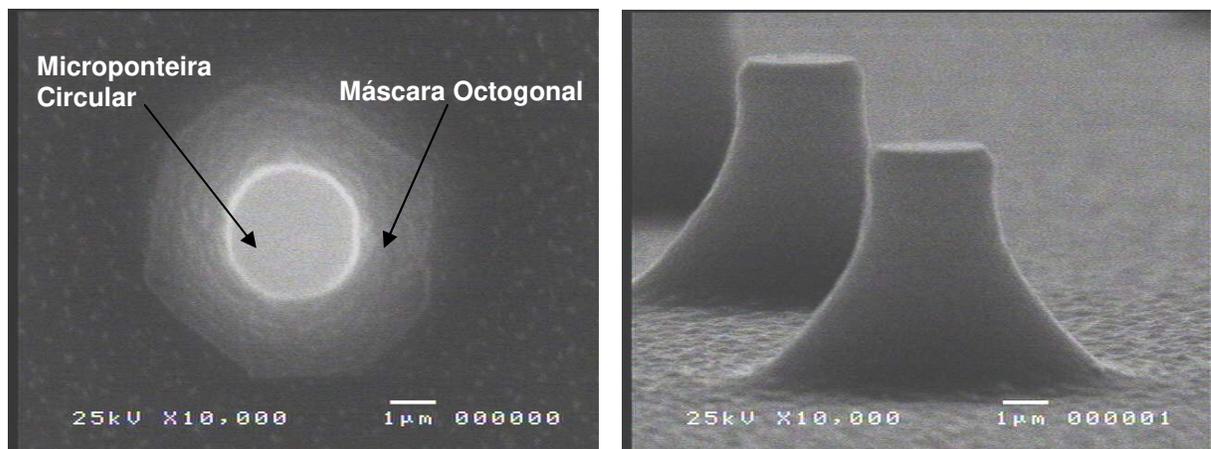


Fig. 8 – Foto SEM da microponteira com máscara octogonal, microponteira com aspecto circular

Finalizadas as etapas de corrosão, removemos a máscara, mergulhando as microponteiras em uma solução de HF tamponada (BHF – *Buffered HF*) e passamos ao processo de afinamento por oxidação térmica das microponteiras. Antes de descrevermos o processo de afinamento, caracterizaremos a taxa de crescimento do óxido no forno em que foram realizadas as etapas de oxidação.

### 3.2 – Caracterização da taxa de crescimento do óxido de Si

A figura 9 mostra o forno de oxidação térmica utilizado em todo o processo de afinamento das microponteiras.

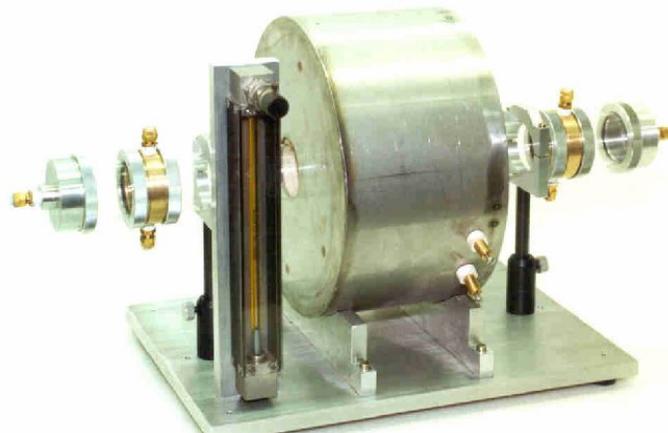


Fig 9 – Forno de oxidação térmica

O aquecimento do forno é realizado por um elemento resistivo controlado pelo controlador de temperatura (*Novus N480D*) acionado por um SSR. Um termopar tipo K colocado junto à amostra monitora a temperatura e realimenta o controlador, fechando a malha de controle do forno. Para caracterização do crescimento térmico do óxido, o controlador foi ajustado em modo de controle PID para um aquecimento por rampa de 15°C/min até a temperatura de 950°C com um desvio de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Ajustado desta forma, o elemento resistivo de aquecimento dissipa uma potência de aproximadamente 680 W.

Após o forno ser aquecido até 950°C, injetamos no tubo de oxidação um fluxo de O<sub>2</sub> puro criando um ambiente oxidante. Quatro amostras de Si tipo n com orientação cristalográfica (100) e resistividade de 8-12  $\Omega$  cm, foram oxidadas em quatro períodos de oxidação diferentes, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. Para caracterização da espessura do óxido crescido sobre as amostras com o tempo, medimos a espessura do óxido utilizando um elipsômetro (*RUDOLPH – Auto EL II*).

Na Tabela 1 são apresentados os dados das medidas da espessura do óxido sobre as amostras.

Tabela 1 – Medidas Elipsômetro

Tempo [h]	Espessura [Å]						Desvio Padrão	
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Média	Valor	%
0,5	185	188	182	188	191	187	3	2
1	412	401	400	402	398	403	6	1
2	533	555	569	570	569	559	16	3
4	985	986	1029	1078	1080	1032	46	4

Encontramos espessuras médias de  $187 \pm 3$  Å,  $403 \pm 6$  Å,  $559 \pm 16$  Å e  $1032 \pm 46$  Å, para 30 min, 1 h, 2 h e 4 h, respectivamente. Estes resultados estão sumarizados no gráfico mostrado na Fig. 10, juntamente com a barra de desvio padrão. O gráfico apresenta um comportamento linear, coerente com o modelo proposto por Deal-Grove para oxidação de superfícies planas. Realizamos uma regressão linear dos dados e encontramos uma taxa de oxidação de  $230 \pm 19$  Å/h.

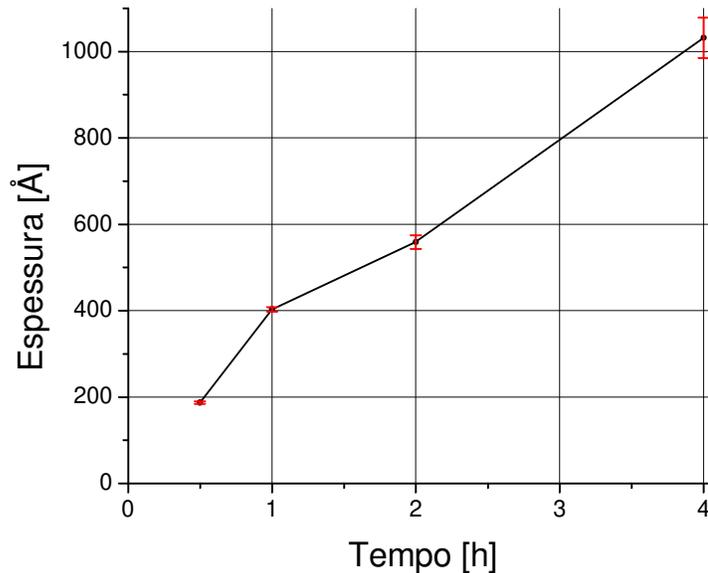


Fig. 10 – Característica da taxa de crescimento do óxido em uma superfície plana de Si no forno de oxidação térmica

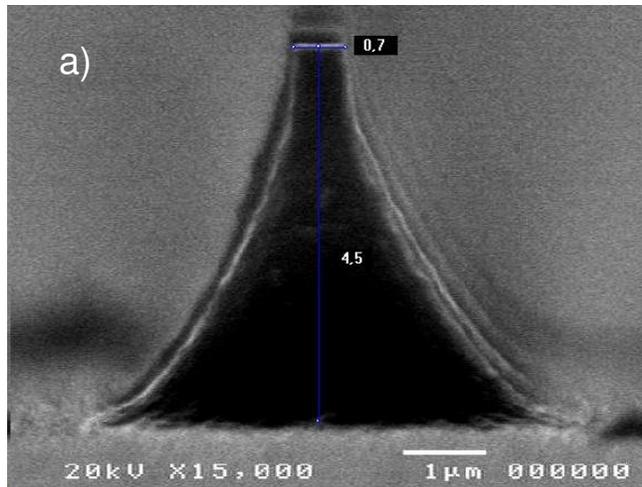
Finalizada a caracterização da taxa de crescimento do óxido passamos aos procedimentos de afinamento por oxidação térmica das microponteiras de Si.

### 3.3 – Etapas de afinamento das microponteiras de Si por oxidação

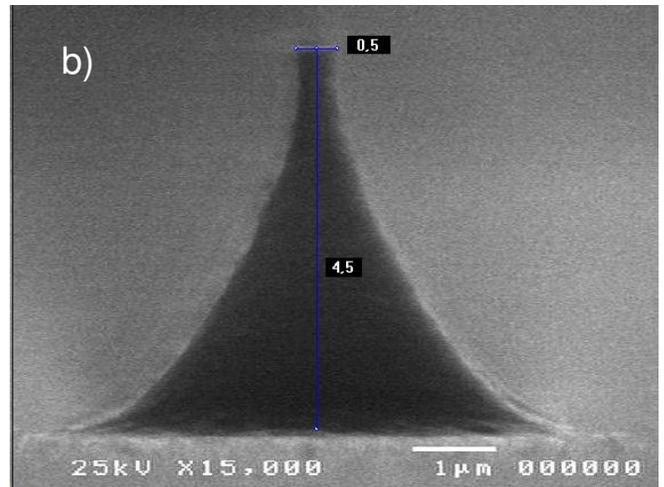
Após o processo de corrosão por plasma, descrito no início deste capítulo (item 3.1), passamos às etapas de afinamento por oxidação térmica das microponteiras.

Nestas etapas de afinamento, adotamos como padrão ciclos de oxidação seca de 4h à 950°C (suficiente para crescer uma espessura de aproximadamente 1000 Å em uma superfície planar de Si) e remoção do óxido em uma solução de BHF.

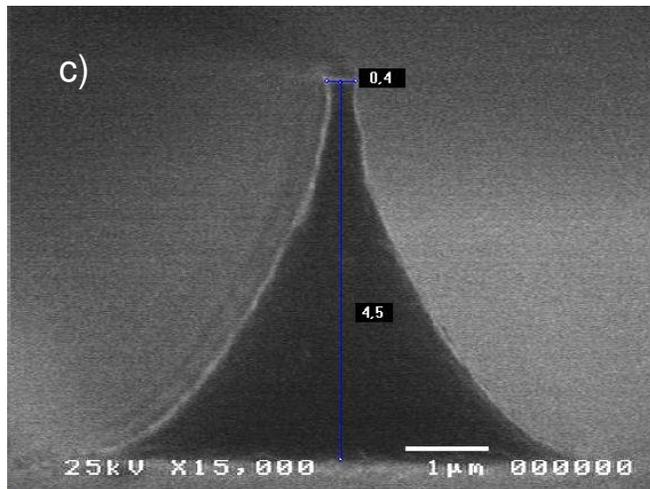
Para obtenção de pontas com diâmetro na ordem de dezenas de nm, apenas um ciclo de oxidação foi insuficiente. Utilizamos sucessivas etapas de afinamento para obtenção de pontas cada vez mais finas. Após cada etapa, as microponteiras eram investigadas por microscopia eletrônica (SEM). A Fig. 11 mostra a seqüência de fotos das microponteiras após cada etapa de afinamento. A Fig. 12 mostra outra seqüência de fotos das mesmas microponteiras, porém com maior ampliação na ponta.



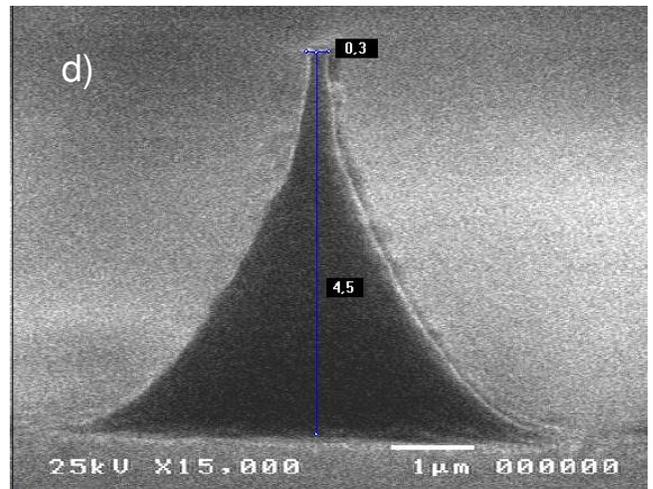
Ponteira Etapa 0  
Corrosão Plasma SF<sub>6</sub> – 41min



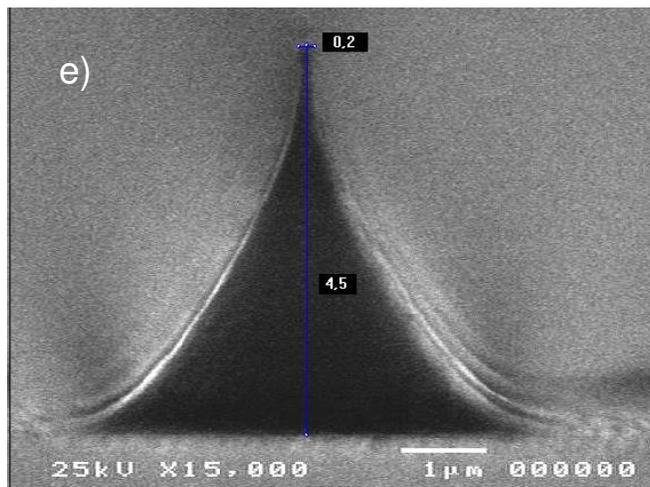
Ponteira Etapa 1  
Oxidação seca 950°C – 4 h



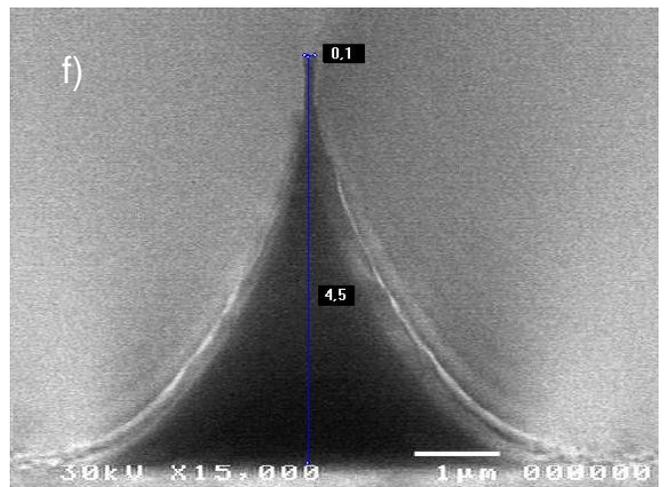
Ponteira Etapa 2  
Oxidação seca 950°C – 8 h



Ponteira Etapa 3  
Oxidação seca 950°C – 12 h

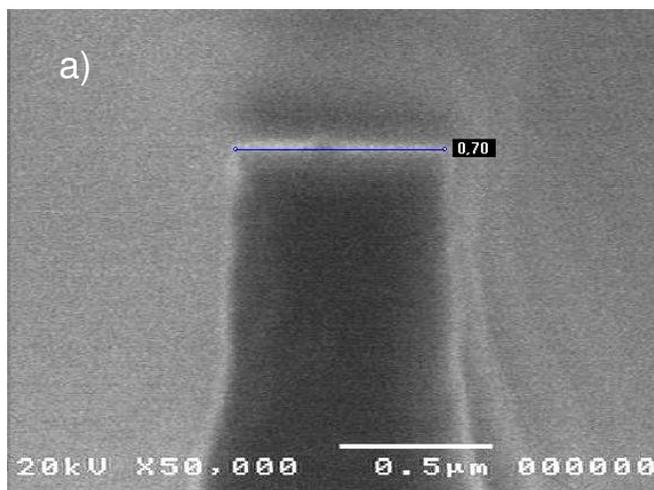


Ponteira Etapa 4  
Oxidação seca 950°C – 16 h

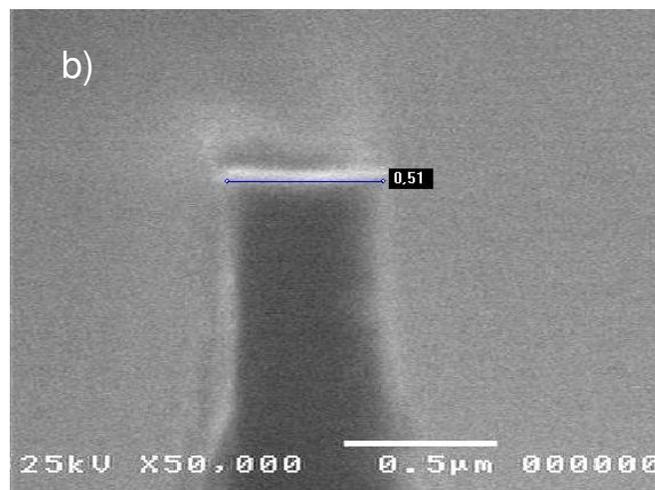


Ponteira Etapa 5  
Oxidação seca 950°C – 20 h

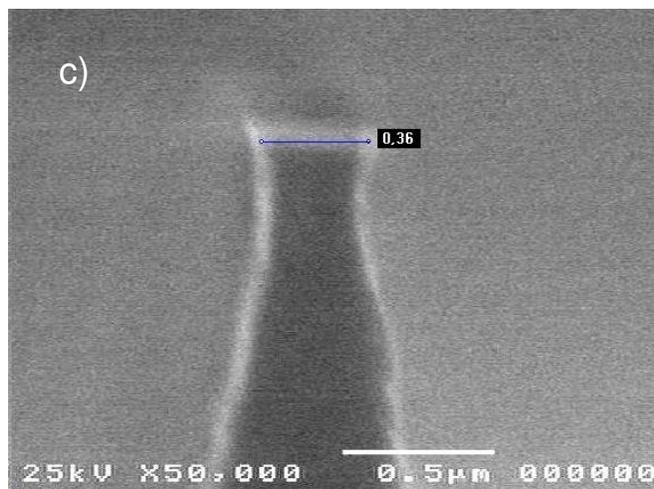
Fig. 11 – Etapas de afinamento por oxidação térmica



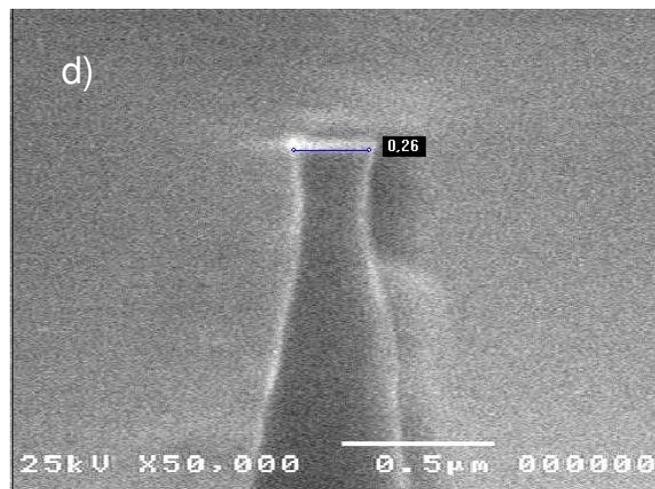
Ponta Etapa 0  
Corrosão Plasma SF<sub>6</sub> – 41min



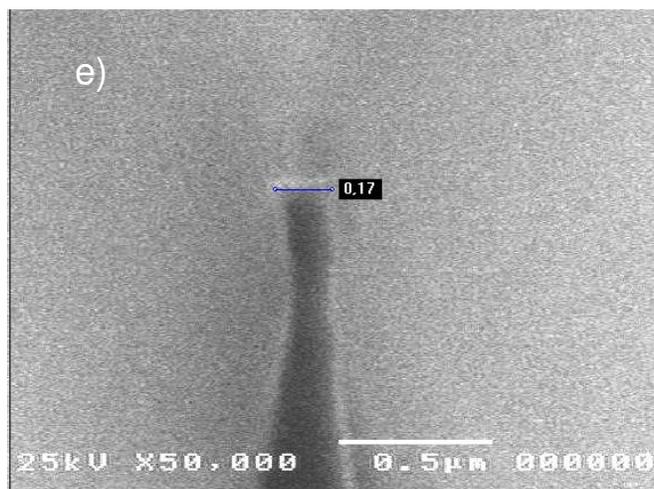
Ponta Etapa 1  
Oxidação seca 950°C – 4 h



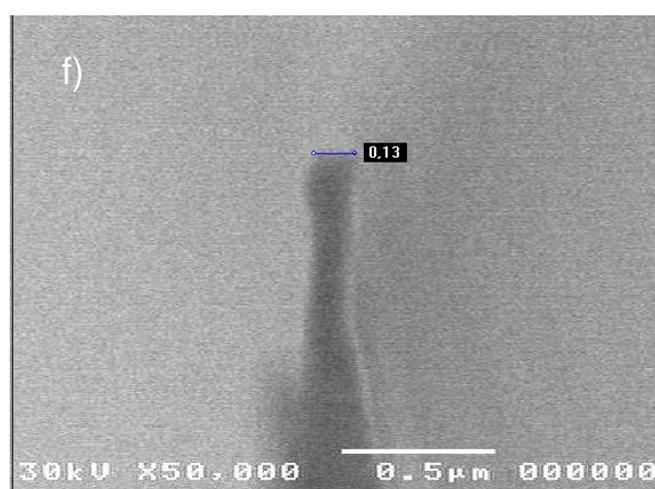
Ponta Etapa 2  
Oxidação seca 950°C – 8 h



Ponta Etapa 3  
Oxidação seca 950°C – 12 h



Ponta Etapa 4  
Oxidação seca 950°C – 16 h



Ponta Etapa 5  
Oxidação seca 950°C – 20 h

Fig. 12 – Etapas de afinamento por oxidação térmica

As medidas mostradas nas fotos SEM das Fig. 11 e 12 foram realizadas utilizando o programa SemAfore<sup>®</sup>. Como não possuíamos uma amostra de calibração para o microscópio SEM, consideramos como valor máximo do diâmetro da ponta, a distância entre as regiões mais claras da foto, e como valor mínimo do diâmetro da ponta, a distância entre as regiões mais escuras da foto, conforme mostrado na Fig 13.

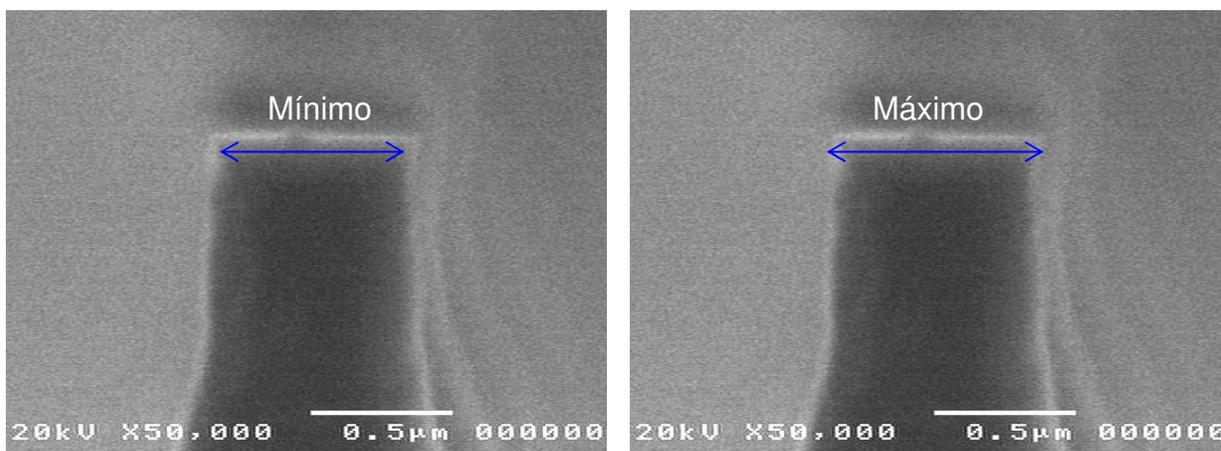


Fig. 13 – Medida do valor mínimo e máximo da ponta

Na Tabela 2, estão indicados os dados com os valores máximo e mínimo do diâmetro das pontas, medidos a partir das fotos da Fig. 12. Os valores indicados na Fig. 11 e 12 são referentes à média destes dois valores.

Tabela 2 – Medidas do diâmetro de ponta

Etapa	Diâmetro de ponta [ $\mu\text{m}$ ]		
	Máximo (Região clara)	Mínimo (Região escura)	Média
0	0,73	0,66	0,70
1	0,54	0,48	0,51
2	0,40	0,32	0,36
3	0,27	0,24	0,26
4	0,19	0,15	0,17
5	0,14	0,11	0,13
6	0,07	0,05	0,06

Iniciamos com uma ponta de diâmetro médio de 0,70  $\mu\text{m}$  mostrada na Fig. 12 a), correspondente à etapa 0, corrosão por plasma de  $\text{SF}_6$ . Após a etapa 1 de afinamento o diâmetro médio encontrado foi de 0,51  $\mu\text{m}$ , mostrado na Fig. 12 b). A seguir, na Fig. 12 c) verificamos que na etapa 2 de afinamento, o diâmetro médio da ponta foi reduzido para 0,37  $\mu\text{m}$ . Nas etapas seguintes de oxidação (3, 4 e 5), mostradas na Fig. 12 d), e) e f), o diâmetro médio da ponta foi

reduzido para 0,26  $\mu\text{m}$ , 0,17  $\mu\text{m}$  e 0,13  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A altura da microponteira se manteve em de 4,5  $\mu\text{m}$  conforme mostrado na seqüência de fotos da Fig. 11.

Em todas as fotos utilizamos microponteiras de um mesmo grupo (*array*). Uma série de microponteiras do *array* foi inspecionada em todas as etapas de afinamento. Na penúltima etapa de afinamento, realizamos um trabalho estatístico do diâmetro da ponta em um grupo de 10 microponteiras de um mesmo *array* (como será mostrado no cap. 4 (item 4.3)) . Foi encontrada uma variação percentual de aproximadamente 25% entre as pontas.

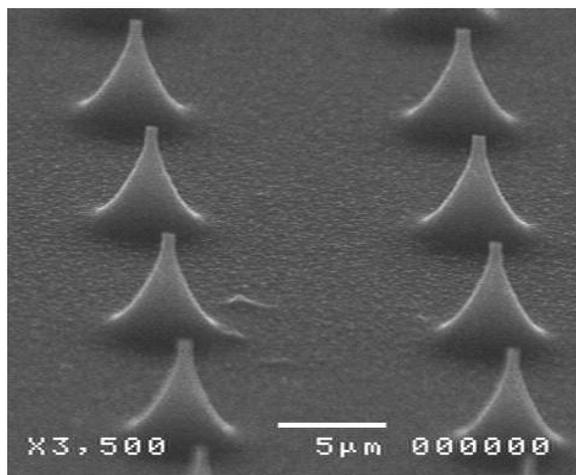


Fig. 14 – Etapa intermediária do processo de afinamento

Após 6 etapas de afinamento, chegamos a microponteira com 0,06  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de ponta e 4,5  $\mu\text{m}$  de altura, conforme mostrado na Fig. 15.

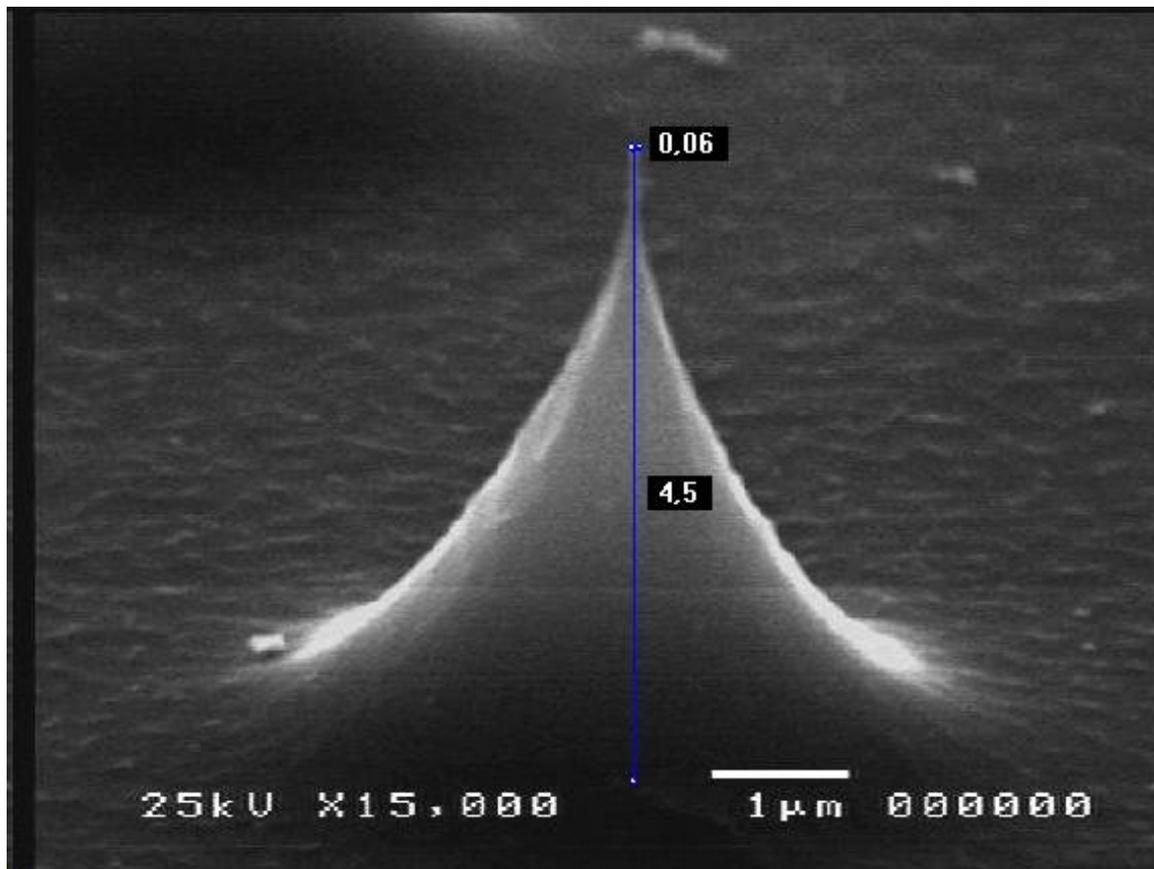


Fig 15 – Etapa final de afinamento da microponteira

Segundo E. A. Irene <sup>25</sup>, existe um efeito de suavização (*smoothing effect*) das paredes das microponteiras entre as etapas de oxidação. Este efeito pode ser quantificado para uma superfície planar.

Para realizar esta caracterização da rugosidade da superfície da lâmina oxidada, utilizamos amostras de Si corroídas em um plasma de SF<sub>6</sub> por 40 min. Esta corrosão tem a finalidade de criar uma superfície rugosa semelhante à superfície onde as microponteiras afinadas se encontravam após a fabricação.

Utilizamos um perfilômetro (*DEKTAK 6M – Stylus Profiler*) para medir a rugosidade RMS da amostra de Si corroída no plasma. Realizamos as medidas em dois pontos distintos da lâmina, a fim de obtermos uma média. Para a amostra corroída no plasma, encontramos um valor de rugosidade RMS de 48,5 Å.

Em seguida esta amostra rugosa foi oxidada à uma temperatura de 950°C por 4 h. Após a oxidação, efetuamos a medida da rugosidade do óxido crescido sobre a lâmina e encontramos um

valor de 47 Å. Removemos o óxido mergulhando a lâmina oxidada em uma solução de BHF e medimos novamente a rugosidade da superfície do Si sem óxido, e encontramos um valor RMS da rugosidade de 43 Å.

Repetimos o processo de oxidação e medidas da rugosidade RMS do óxido e da superfície de Si sem óxido, na mesma lâmina mais duas vezes. Os dados estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Medida da rugosidade do óxido

Amostra \ Rugosidade Média(A)	Medida 1	Medida 2	Média
Lâmina virgem	-	-	10-15
Plasma SF6 40'	46	51	48,5
Plasma SF6 40' + SiO2 4h	48	46	47
Plasma SF6 40' + SiO2 4h + Remção BHF	45	41	43
Plasma SF6 40' + SiO2 8h	43	40	41,5
Plasma SF6 40' + SiO2 8h + Remção BHF	34	31	32,5
Plasma SF6 40' + SiO2 12h	34	32	33
Plasma SF6 40' + SiO2 12h + Remção BHF	30	27	28,5

Houve uma redução de 20 Å na rugosidade média RMS da lâmina após 3 etapas de oxidação seca por 4 h à 950°C e remoção do óxido crescido. O efeito de suavização da superfície (*smoothing effect*) do Si oxidado foi observado e estudado no trabalho de E. A. Irene<sup>25</sup>, onde uma descrição detalhada do efeito pode ser encontrada.

## IV – Análise dos Resultados

### Cap 4 – Processo de afinamento por oxidação térmica

Neste capítulo, avaliamos os resultados experimentais dos dados referentes ao processo de afinamento das microponteiras. Para isso, iniciamos com a descrição de alguns aspectos gerais do processo, como ponto inicial de oxidação, número de etapas de oxidação e quantidade de Si removido na ponta das microponteiras. A seguir, caracterizamos a taxa de oxidação do Si na ponta das microponteiras em função do seu diâmetro. Finalmente, analisamos a uniformidade das microponteiras de um mesmo *array* através de um estudo estatístico da variação do diâmetro da ponta de microponteiras na penúltima etapa de oxidação.

#### 4.1 – Aspectos Gerais

O processo de afinamento descrito no capítulo anterior possibilitou a fabricação de microponteiras ultra-finas, com diâmetros de ponta na ordem de dezenas de nanômetros.

Para obtenção destas pontas, é importante a análise e compreensão de algumas características relacionadas ao processo de afinamento, como diâmetro inicial da ponta, número de etapas de oxidação e quantidade de Si removido na ponta. A seguir discutiremos estes aspectos a partir das observações experimentais realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Iniciaremos as análises pelo diâmetro inicial da ponta, geralmente referido como ponto de partida do afinamento. Este ponto de partida está ligado à etapa de corrosão por plasma de SF<sub>6</sub>. É interessante um ponto de partida de afinamento com diâmetro de ponta reduzido, pois o plasma de SF<sub>6</sub> tem uma taxa de corrosão de aproximadamente 0,18 µm/min em uma superfície plana de Si, enquanto a taxa de remoção do Si na oxidação seca é, como verificamos capítulo 3 (item 3.2), apenas 0,01 µm/h para uma superfície plana de Si.

No entanto, a corrosão no plasma de SF<sub>6</sub> apresenta algumas limitações. Como pode ser visto na Fig. 16. À medida que reduzimos o diâmetro da ponta na corrosão por plasma de SF<sub>6</sub>, verificamos experimentalmente um estrangulamento da microponteira na região abaixo do topo da ponta. Esta região de estrangulamento pode ser consumida durante a oxidação antes do afinamento da ponta, quebrando a microponteira e não permitindo a obtenção de microponteiras

ultra-finas. O ponto de partida do afinamento deve ser anterior ao efeito de estrangulamento da ponteira.

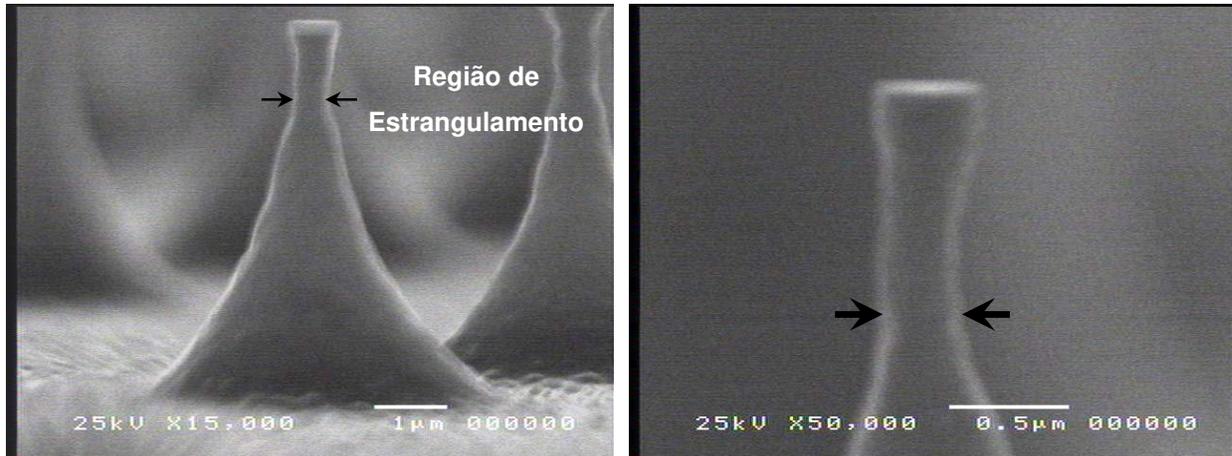


Fig. 16 – Efeito de estrangulamento da ponta devido a não uniformidades na corrosão do plasma de SF<sub>6</sub>

Outro aspecto ligado ao ponto de partida de afinamento é o número de etapas de oxidação necessárias para fabricação das microponteiras e conseqüentemente o tempo de processamento das amostras.

Neste trabalho, cada etapa de oxidação seca foi realizada por 4 h a 950 °C. Como foram realizadas 6 etapas de oxidação, o tempo total de afinamento das pontas foi de 24 h. O gráfico da Fig. 17 mostra a redução do diâmetro da ponta em função do tempo total de oxidação das amostras. O longo período de oxidação é um dos maiores obstáculos do processo de afinamento.

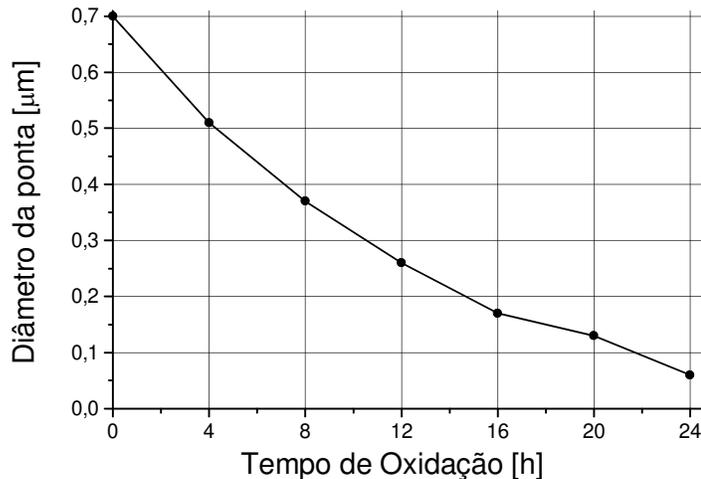


Fig. 17 – Redução do diâmetro de ponta das microponteiras em função do tempo total de oxidação

Como podemos perceber há um compromisso para a determinação do ponto de partida de afinamento e a obtenção das pontas ultra-finas. A ponta inicial não pode ser muito fina devido ao problema de estrangulamento da microponteira na corrosão por plasma de  $\text{SF}_6$ , nem muito espessa devido ao longo período de processamento das amostras na oxidação.

Como pode ser visto no gráfico da Fig. 17, partimos de uma microponteira com diâmetro médio de ponta de  $0,7 \mu\text{m}$ , e após 6 etapas de oxidação e remoção do óxido, fabricamos microponteiras com  $0,06 \mu\text{m}$  de diâmetro médio na ponta. Consumiu-se no processo  $0,64 \mu\text{m}$  de Si, uma redução de aproximadamente 92% no diâmetro médio inicial da ponta. Praticamente não houve redução na altura da microponteira, que se manteve em  $4,5 \mu\text{m}$ .

#### 4.2 – Taxas de oxidação da ponta

A taxa de oxidação do Si na ponta das microponteiras é outro parâmetro importante na caracterização do processo de afinamento. Com a informação da quantidade de óxido crescido sobre a ponta após cada etapa, podemos estimar o número de etapas necessárias para obtenção das pontas ultra-finas.

As etapas de oxidação seca para afinamento foram realizadas por um período de 4 h a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo suficiente para o crescimento de uma camada de  $0,1 \mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$  sobre uma superfície planar de Si. No entanto, ao estudarmos as taxas de oxidação na ponta das microponteiras,

devemos estar atentos ao fato de que a ponta tem uma forma cônica, e que no caso desta geometria, conforme estudado no cap. 1 (item 1.2), fatores como stress do crescimento do óxido e viscosidade do óxido nas regiões não uniformes, devem ser considerados para a caracterização destas taxas.<sup>19,20</sup>

A taxa de oxidação das ponteiros de Si foi estimada através de uma medida indireta da quantidade de Si consumido na ponta da microponteira. O diagrama da secção transversal de uma ponta oxidada mostrado na Fig. 18 auxilia a compreensão deste método que descreveremos a seguir.

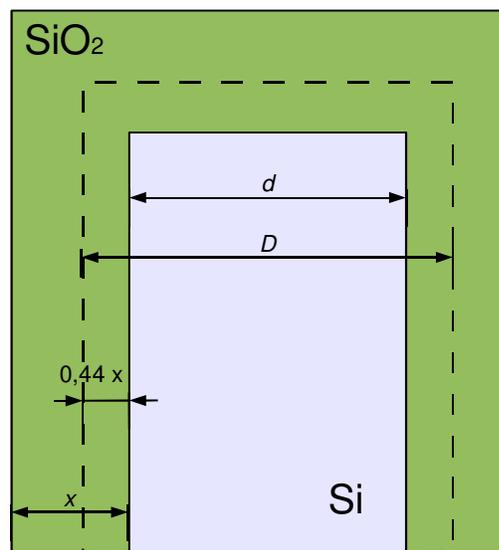


Fig. 18 – Diagrama da secção transversal da microponteira oxidada.  $D$  é o diâmetro antes da oxidação,  $d$  o diâmetro após a oxidação e  $x$  a espessura de óxido crescido na lateral da ponta

Após cada etapa de oxidação para afinamento, o diâmetro da ponta se reduz de  $D$  para  $d < D$ . Considerando-se que cerca de 44% da espessura do óxido crescido sobre uma superfície de Si desloca a interface Si-SiO<sub>2</sub> em direção ao substrato de Si consumindo seus átomos e que, na geometria cônica da ponta, o Si é consumido em todas as direções (de forma que em um plano de corte devemos multiplicar por 2 esta espessura), temos a equação:

$$d = D - 2 \cdot 0,44 \cdot x \quad (9)$$

Nesta equação,  $x$  é a espessura do óxido crescido sobre a lateral da microponteira de Si,  $D$  o diâmetro inicial da ponta e  $d$  o diâmetro da ponta após uma etapa de oxidação. Utilizando a eq. (9), calculamos a quantidade de SiO<sub>2</sub> crescido após cada etapa de oxidação. Como todas as etapas

foram realizadas por um período de 4 h, dividindo-se esta espessura por 4, temos a taxa de oxidação do Si na superfície cônica.

A partir da eq. (9) e dos dados do diâmetro das pontas mostrados na Fig 12 (cap.3 item 3.3), construímos a Tabela 4, que mostra os dados das taxas de oxidação do Si após cada etapa.

Tabela 4 – Característica das taxas de oxidação após as etapas de afinamento

Etapa	$D$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$2 \cdot 0,44 \cdot x$ [ $\mu\text{m}$ ]	$x$ [ $\mu\text{m}$ ]	Taxa de oxidação [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	Taxa de oxidação [ $\text{\AA}/\text{h}$ ]
1	0,70	0,51	0,19	0,22	0,05	54
2	0,51	0,36	0,15	0,17	0,04	43
3	0,36	0,26	0,10	0,11	0,03	28
4	0,26	0,17	0,09	0,10	0,03	26
5	0,17	0,13	0,04	0,05	0,01	11
6	0,14	0,06	0,08	0,09	0,02	23

Os dados mostrados na Tabela 4 indicam que a taxa de oxidação da ponta é menor que a taxa de oxidação em uma superfície planar caracterizada para no cap. 3 (item 3.2), que era cerca de 230  $\text{\AA}/\text{h}$ . Além disso, verifica-se também, que a taxa de oxidação da ponta diminui à medida que seu diâmetro se reduz. O gráfico indicado na Fig. 19, mostrando a taxa de oxidação versus o inverso do diâmetro da ponta, auxilia a verificação deste efeito. Estes resultados são coerentes com o modelo proposto por Kao et. al <sup>19,20</sup> para oxidação de superfícies cônicas, descrito no cap. 1 item 1.2.

No gráfico da Fig. 19, há uma barra de desvio da média referente às medidas realizadas no software SemAfore<sup>®</sup> do valor máximo e mínimo do diâmetro da ponta, mostrados na Tabela 2 (cap 3, item 3.3). Os valores indicados na Tabela 4 correspondem ao valor médio do diâmetro da ponta da microponteira. O aumento na taxa de oxidação da etapa 5 para etapa 6, pode ser consequência da utilização de escalas de ampliação diferentes para comparação do diâmetro das pontas. Na última etapa de afinamento não foi possível a obtenção da foto SEM com ampliação de 50000 vezes na ponta da microponteira devido a problemas com o microscópio eletrônico.

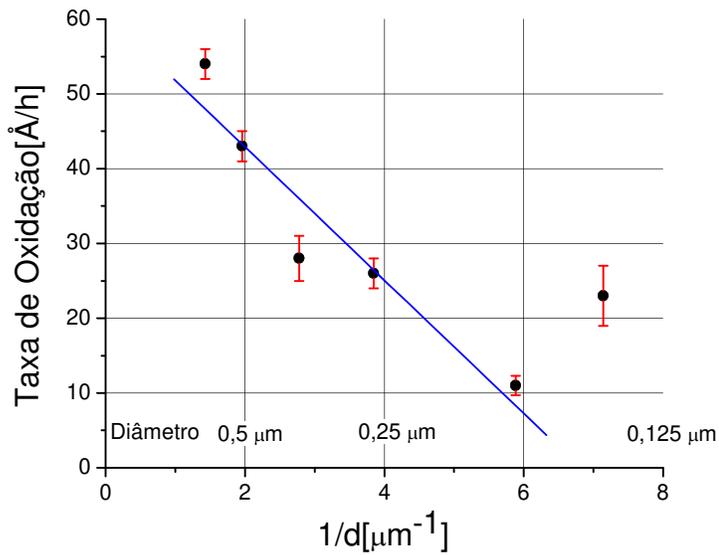


Fig. 19 – Gráfico taxa de oxidação x 1/d

### 4.3 – Uniformidade das microponteiras fabricadas

A uniformidade no diâmetro das pontas fabricadas é outro aspecto importante a ser analisado no processo de afinamento por oxidação térmica das microponteiras. É interessante que as microponteiras em um mesmo *array*, após serem submetidas ao processo de afinamento, apresentem pouca variação entre os diâmetros de suas pontas.

Com a finalidade de estudar a variação do diâmetro das pontas de um mesmo *array*, selecionamos aleatoriamente um grupo de 10 microponteiras vizinhas mostradas na foto da Fig. 20. A amostra a que pertencia este grupo foi submetida a 5 etapas de oxidação e remoção do óxido.

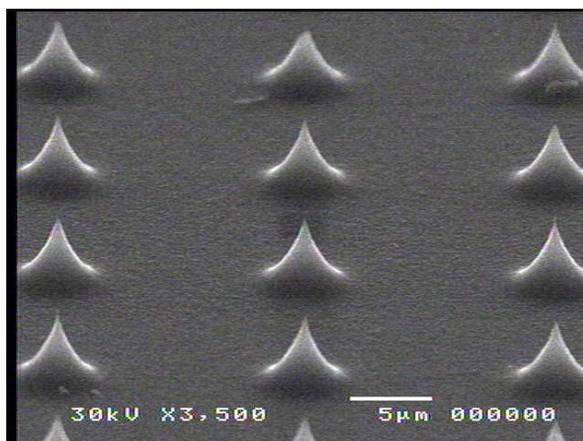


Fig. 20 - Grupo de microponteiras utilizado na análise de uniformidade

Para medir o diâmetro de cada ponta das microponteiras mostradas na Fig. 20, utilizamos fotos SEM com um aumento de 50000 vezes e o software SEMAfore<sup>®</sup>. Na Tabela 5, estão indicados os dados com os valores dos diâmetros das pontas. Na Tabela 6 mostramos os dados de uma análise estatística deste grupo de microponteiras.

Tabela 5 - Dados medidas das pontas das microponteiras

Pontas [µm]	0,09	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15
-------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Tabela 6 – Estatísticas das microponteiras

Média [µm]	Desvio Padrão	Erro	Soma	Mínimo	Máximo	N
0,12	0,03	0,01	1,21	0,09	0,15	10

Pelos dados mostrados na Tabela 6, podemos verificar que o diâmetro médio da ponta após a quinta etapa de afinamento foi de  $0,12 \pm 0,03 \mu\text{m}$ . O diâmetro da menor ponta foi  $0,09 \mu\text{m}$  e o diâmetro da maior ponta  $0,15 \mu\text{m}$  com mediana de  $0,12 \mu\text{m}$ . Os dados indicados na Tabela 5, mostram que 60 % dos diâmetros das pontas medidas apresentaram valor maior ou igual a média. Infelizmente, não efetuamos estas análises estatísticas para outras etapas de afinamento. No entanto, o tamanho reduzido das amostras em relação à região de aquecimento do forno de oxidação e o fluxo constante da espécie oxidante (criando um ambiente oxidante saturado), são fatores que nos indicam que as não uniformidades no diâmetro da ponta provavelmente não foram originadas nas etapas de oxidação. Acreditamos que o fator preponderante no desvio do diâmetro entre as pontas sejam não uniformidades da etapa de corrosão no plasma de  $\text{SF}_6$ . Como a oxidação é limitada nas pontas com diâmetro reduzido, sucessivas etapas de oxidação tendem a reduzir a discrepância entre as diversas microponteiras de um mesmo *array*.

## Cap 5 – Características elétricas das microponteiras de Si

Neste capítulo analisamos as características elétricas de emissão das microponteiras de Si. Iniciamos com a descrição do sistema de caracterização elétrica utilizado para obtenção das medidas I-V (corrente – tensão) e I-t (corrente – tempo) das microponteiras. A seguir, apresentamos os dados das medidas obtidas para a característica elétrica de emissão de um *array* de microponteiras com diâmetro de ponta de 0,26  $\mu\text{m}$  e procedemos o cálculo dos parâmetros FN de emissão das microponteiras. Finalizamos com a análise das curvas de estabilidade de curto prazo deste *array* de microponteiras e discussão sobre possíveis causas de instabilidade de emissão.

### 5.1 – Descrição do sistema de caracterização elétrica

Após as etapas de fabricação e afinamento das microponteiras, procedemos a caracterização elétrica das mesmas. As características elétricas podem ser obtidas através do levantamento das curvas I-V (corrente – tensão) e I-t (corrente – tempo) das microponteiras.

As medidas das curvas I-V e I-t são realizadas em um ambiente de alto vácuo com pressão de gás residual abaixo de  $10^{-7}$  mbar. Na Fig. 21 está representado o diagrama esquemático do sistema de medidas em alto vácuo.

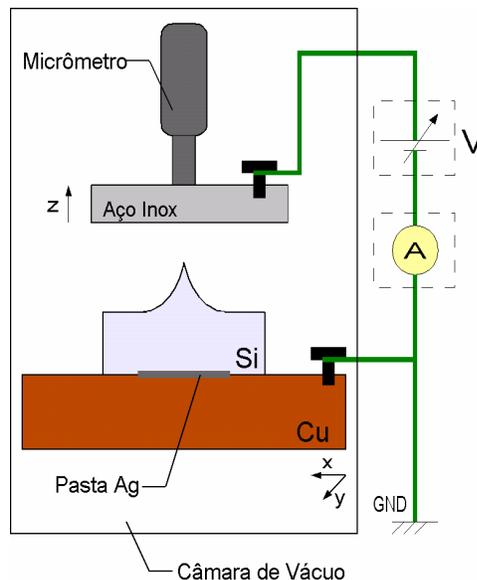


Fig. 21 – Diagrama esquemático do sistema de medidas em alto vácuo

As amostras das microponteiras fabricadas, que funcionam como catodo frio, são fixadas em um eletrodo de cobre utilizando uma pasta de prata, que garante um bom contato elétrico. O anodo, fabricado em aço inox, possui 3 mm de diâmetro. Este anodo é polido, utilizando um polidor de metais, e banhado em uma solução de tricloroetileno aquecido, antes de sua fixação ao micrômetro do sistema microposicionador, que permite o ajuste da distância anodo-catodo.

A aquisição dos dados é automatizada para garantir uma boa confiabilidade nas medidas realizadas. O sistema automatizado foi desenvolvido pelo autor deste trabalho em seu projeto de Iniciação Científica. Este sistema realiza o levantamento das curvas características I-V e I-t das microponteiras de silício. Na Fig. 22, apresentamos um diagrama esquemático do sistema automatizado de aquisição dos dados.

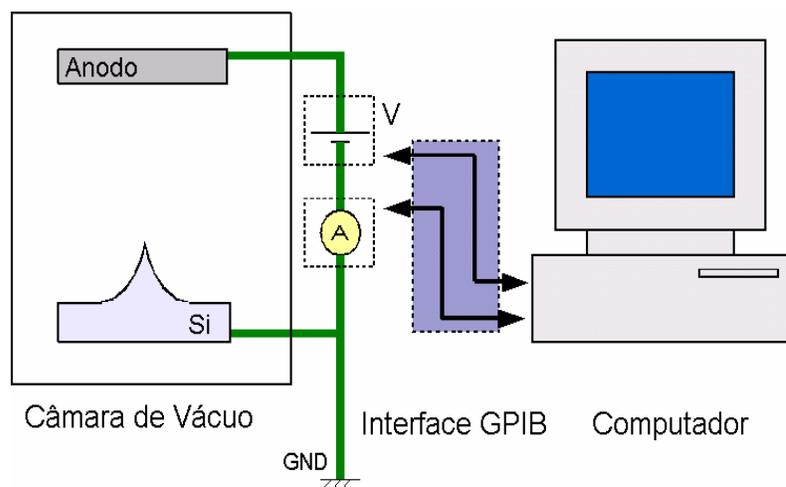


Fig. 22 – Diagrama esquemático do sistema automatizado de aquisição dos dados da característica elétrica

O computador controla a fonte de alta tensão (*Keithley – HVS 248*) e o eletrômetro (*Keithley – SE 6514*) através de uma interface GPIB utilizando o programa Labview<sup>®</sup>. A fonte de alta tensão é programada para aplicar um ciclo de tensões enquanto o eletrômetro lê as correntes. Os programas desenvolvidos em Labview<sup>®</sup> adquirem os dados I-V e I-t, gravam as medidas em um arquivo texto e exibem os respectivos gráficos na tela do computador. Os dados obtidos são tratados utilizando o software Microcal Origin<sup>®</sup>.

## 5.2 – Análise das características de emissão

Para caracterização elétrica das microponteiras utilizamos um *array* contendo 1024 microponteiras (32 linhas  $\times$  32 colunas) com diâmetro de ponta de 0,26  $\mu\text{m}$ , correspondente a 4 etapas de afinamento por oxidação térmica. Através das características I-V e I-t das microponteiras de Si, podemos determinar os parâmetros de emissão descritos no cap. 2 (item 2.3).

Inicialmente, posicionamos o anodo metálico a uma distância de 20  $\mu\text{m}$  das amostras das microponteiras e variamos a tensão aplicada às amostras em uma faixa de 100 V a 1250 V, com passos de 50 V. O eletrômetro, responsável pela medida da corrente de emissão, estava selecionado na escala de 20  $\mu\text{A}$  com a opção de redução de ruído ativada. Cada ponto mostrado nos gráficos corresponde à média de 25 medidas de corrente para uma mesma tensão.

Na Fig. 23(a), apresentamos a característica I-V obtida, assim como o gráfico da regressão FN correspondente na Fig. 23(b).

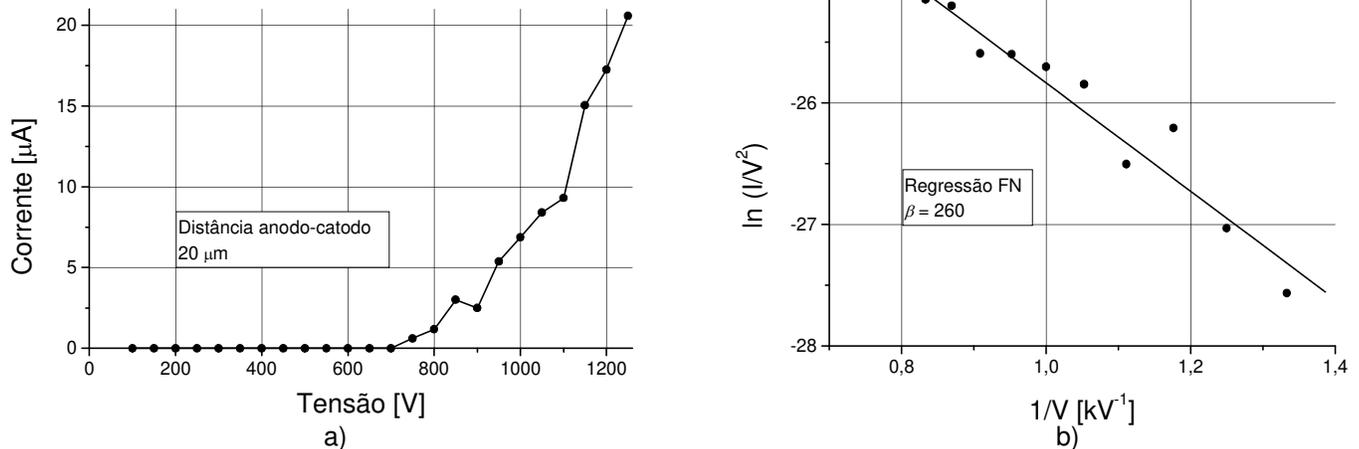


Fig. 23 – Característica de emissão por campo I-V e regressão Fowler-Nordheim (FN) correspondente

Podemos verificar pelo gráfico da característica I-V, um limiar de tensão de aproximadamente 800 V correspondente à uma corrente de emissão de aproximadamente 1  $\mu\text{A}$ . Através da característica FN calculamos o fator de enriquecimento de campo  $\beta$  utilizando a eq. (6) descrita no cap. 2 (item 2.3). Considerando da literatura<sup>22</sup>  $\phi = 4,15$  eV, encontramos um valor de  $\beta = 260$ , correspondente à uma distância anodo-catodo de 20  $\mu\text{m}$ .

Outro efeito observado durante a caracterização elétrica das microponteiras foi a característica de histerese. A Fig. 24 mostra uma curva típica de histerese obtida aplicando uma rampa de subida e descida da tensão na faixa de 100 V a 1200 V, com passos de 50 V, juntamente com as curvas FN correspondentes. A partir das inclinações das curvas FN fora da Região de Saturação indicada na Fig. 24(b) podemos estimar a variação da função trabalho efetiva  $\phi_{eff}$  a partir da eq.(8) descrita no cap. 2 (item 2.3).

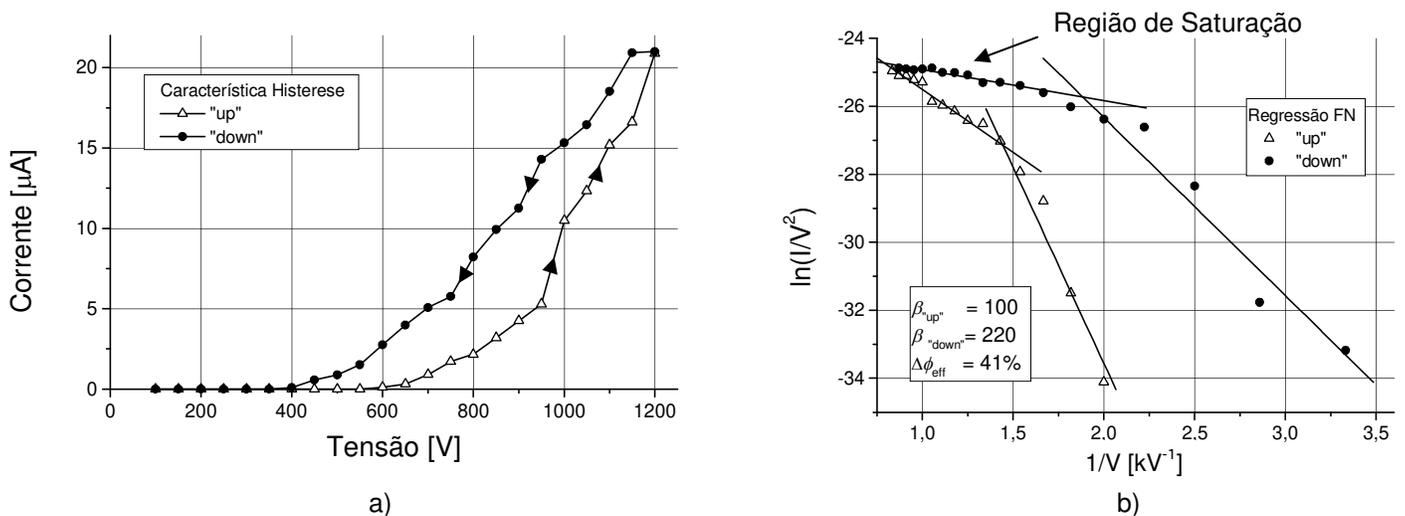


Fig. 24 – Característica histerese e regressão FN correspondente

Observamos uma variação na função trabalho efetiva de emissão de 41 %. Acreditamos que esta variação está relacionada à desorção e adsorção de moléculas de gás das microponteiras de emissão ou a contaminações ocorridas durante o processo de fabricação das microponteiras.<sup>1,24,27</sup>

Verificamos ainda na regressão FN da histerese, o efeito de saturação da corrente de emissão das microponteiras. Este efeito tem sido observado, e seus vários aspectos discutidos em diversos trabalhos.<sup>28, 29</sup> Kanemaru et al.<sup>30,31</sup> reportou em seus trabalhos, que a presença de uma camada de depleção próxima à superfície de emissão limita a função de elétrons para emissão à geração térmica elétron-lacuna no material. Este efeito limitaria a corrente de emissão causando o efeito de saturação da corrente de emissão das microponteiras.

Para caracterização da estabilidade de emissão a curto prazo das microponteiras, realizamos a medida da característica I-t das microponteiras, aplicando uma tensão constante entre o anodo e o catodo por 30 minutos com medidas a cada 10 segundos. As medidas foram realizadas em

períodos consecutivos com tensões crescentes e a distância anodo-catodo fixada em 20  $\mu\text{m}$ . Os dados da característica I-t estão mostrados no gráfico da Fig. 25.

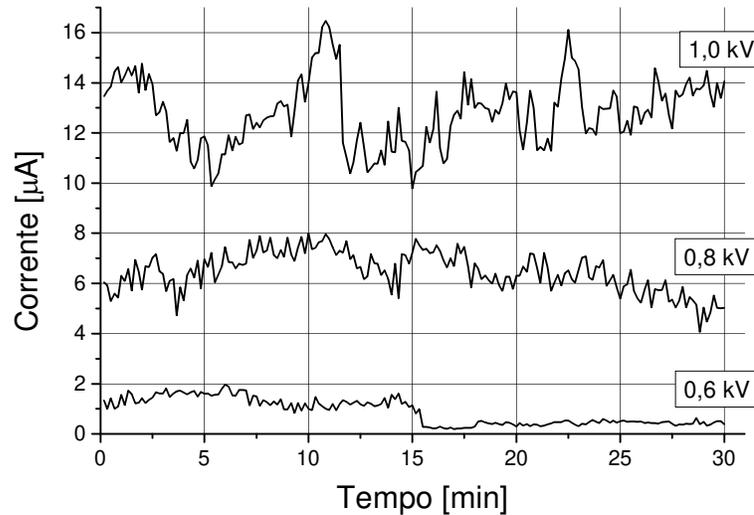


Fig. 25 – Medida de estabilidade em curto prazo, para tensões crescentes de 0,6 kV, 0,8 kV e 1,0 kV

Aplicada uma tensão constante de 0,6 kV, verificamos uma corrente média de emissão de  $1,4 \pm 0,3 \mu\text{A}$ , durante os 15 minutos iniciais e praticamente as microponteiras cessam sua emissão após este período. Para uma tensão de 0,8 kV, a corrente média foi de  $6,5 \pm 0,8 \mu\text{A}$ , durante o período de 30 minutos. Finalmente, a uma tensão de 1,0 kV, verificamos uma corrente média de emissão de  $12,6 \mu\text{A}$  com um desvio de  $\pm 1,4 \mu\text{A}$ , nos 25 minutos iniciais e  $13,3 \pm 0,9 \mu\text{A}$  nos 5 minutos finais

A flutuação da corrente de emissão ao redor de um valor médio pode ser compreendida em termos de dois fenômenos: a presença de uma camada de óxido nativo na superfície das microponteiras de Si e a quimisorção de gases residuais. Primeiro, o crescimento de uma camada de óxido nativo na superfície das microponteiras é praticamente inevitável e pode degradar a performance dos emissores. Pesquisas recentes mostram que armadilhas eletrônicas no óxido induzem instabilidades na corrente de emissão das microponteiras.<sup>32-34</sup> Segundo, os eventos de desorção e adsorção de moléculas de gás residual na superfície das microponteiras podem causar uma variação local na função trabalho de emissão originando flutuações na corrente de emissão.

A redução na flutuação na corrente, observada principalmente para a tensão de 1,0 kV, indica que os eventos de desorção e adsorção tendem a alcançar um equilíbrio, resultando em uma redução

na variação local da função trabalho de emissão.<sup>35</sup> O fato de o desvio percentual da média reduzir de 21% em 0,6 kV, para 12% em 0,8 kV e 7% no período final em 1,0 kV reforça esta idéia, pois a medida que o período de emissão das microponteiras aumenta (as medidas foram realizadas em períodos consecutivos à tensão crescente), percebemos uma característica de emissão menos instável.

## V – Conclusões

Confrontando-se o trabalho executado com os objetivos inicialmente delineados, podemos concluir que as principais metas deste trabalho foram atingidas. Realizamos a fabricação de microponteiras de Si, utilizando o processo de corrosão por plasma de SF<sub>6</sub> e o afinamento destas microponteiras por ciclos de oxidação térmica seca por 4 h a 950° C para obtenção de pontas ultra-finas. Realizamos também a análise das características elétricas de emissão relacionadas a um *array* de microponteiras fabricadas.

Os seguintes aspectos podem ainda ser ressaltados numa retrospectiva do trabalho elaborado. No processo de afinamento das microponteiras fabricadas, partimos de um grupo de microponteiras com diâmetro médio de ponta de 0,7 µm e atingimos microponteiras com diâmetro médio de ponta de 0,06 µm. O diâmetro da ponta foi reduzido em 92 %, sem redução significativa da altura da microponteira, que se manteve em 4,5 µm. Realizamos o acompanhamento das etapas de oxidação através da investigação das microponteiras utilizando um microscópio eletrônico (SEM). Para fabricação destas microponteiras com 0,06 µm de diâmetro de ponta, foram necessárias 6 etapas de oxidação seca por 4 h a 950° C e remoção do óxido utilizando uma solução de BHF (*Buffered HF*).

Após a fabricação e afinamento das microponteiras, caracterizamos as taxas de oxidação da ponta das microponteiras em função do diâmetro da ponta. Verificamos que, conforme proposto pelo modelo de Kao et al., a taxa de oxidação na ponta da microponteira se reduz à medida que o diâmetro da ponta diminui. Verificamos ainda que esta taxa de oxidação é inferior à taxa de oxidação obtida para uma superfície planar de Si, novamente em acordo com o modelo proposto por Kao et al.

Caracterizamos ainda a uniformidade do processo de fabricação da ponta das microponteiras através de um estudo estatístico de um grupo de microponteiras pertencentes a um mesmo *array*. Acreditamos que as diferenças encontradas entre os diâmetros de pontas das microponteiras foram originadas na etapa de corrosão no plasma se SF<sub>6</sub>, devido ao tamanho reduzido das amostras em relação à região de aquecimento do forno de oxidação e ao fluxo constante da espécie oxidante (que cria um ambiente oxidante saturado).

Finalmente, caracterizamos eletricamente um *array* de microponteiras com diâmetro de ponta de 0,26 µm através do levantamento das curvas características I-V (corrente-tensão) e I-t (corrente-

tempo). Utilizando a regressão linear Fowler-Nordheim dos dados da característica elétrica, calculamos os parâmetros de emissão, o fator enriquecimento de campo ( $\beta$ ) e o limiar de emissão, para uma distância anodo-catodo de 20  $\mu\text{m}$ .

Verificamos a característica de histerese na emissão por campo e estimamos a variação da função trabalho efetiva  $\phi_{eff}$  da rampa de subida em relação à rampa de descida em 41%. Analisamos a característica de estabilidade de corrente de emissão em curto prazo, enumerando como possíveis causas da instabilidade na emissão a presença de uma fina camada de óxido nativo na superfície das microponteiras e efeitos de quimisorção de gases residuais. A redução na flutuação da corrente observada, indica que os eventos de desorção e adsorção tendem a alcançar um equilíbrio, resultando em uma redução na variação local da função trabalho de emissão.

### **V.1 – Propostas de trabalhos futuros**

Durante o desenvolvimento deste trabalho, diversos questionamentos referentes ao processo de afinamento das microponteiras de Si puderam ser levantados e estudados. Alguns deles nos levaram à análises que incluímos no corpo deste trabalho, outros no entanto, demandariam tempo e esforço maiores e infelizmente não puderam ser respondidos. Deixamos estes questionamentos levantados como propostas para trabalhos futuros.

A primeira proposta é referente à reproduzir em nosso laboratório o processo de fabricação microponteiras de Si afinadas a níveis atômicos. Diversos artigos na literatura reportam a obtenção de pontas com diâmetro de até 1 nm, utilizando o processo de afinamento por sucessivas oxidações. Acreditamos na possibilidade de fabricação de ponteiras com esse diâmetro de ponta, desde que possamos partir de um ponto inicial de oxidação com diâmetro menor.

Outra proposta interessante de estudo é a uniformidade das microponteiras fabricadas. Realizamos um estudo estatístico para uma etapa de afinamento, propomos um estudo desta uniformidade após todas as etapas de afinamento.

Na caracterização elétrica, propomos um estudo relacionado ao desempenho elétrico das microponteiras utilizando softwares de simulação (como ANSYS), para avaliar as características de emissão.

## VI – Bibliografia

- <sup>1</sup> D. Temple; Materials Science and Engineering R 24; pp. 185, 1999.
- <sup>2</sup> I. Brodie, P. R. Schwoebel; Proceedings of IEEE 82 (7); pp. 1005, 1994.
- <sup>3</sup> J. A. Nation, L. Shächter, F. M. Mako, L. K. Len, W. Peter, C. M. Tang, T. S. Rao; Proceedings of IEEE 87 (5); pp. 865, 1999.
- <sup>4</sup> T. Utsumi; IEEE Transactions on Electron Devices 38; pp. 2276, 1991.
- <sup>5</sup> C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie; IEEE Transactions on Electron Devices 38; pp. 2355, 1991.
- <sup>6</sup> C. E. Hunt, J. T. Trujillo, W. J. Orvis; IEEE Transactions on Electron Devices 38 (10); pp. 2309, 1991.
- <sup>7</sup> M. A. R. Alves, L. F. Porto, P. H. L. de Faria, E. S. Braga, Vacuum 72; pp. 485, 2004.
- <sup>8</sup> S. Itoh, M. Tanaka; Proceedings of the IEEE 90; pp. 514, 2002.
- <sup>9</sup> M. Ding, G. Sha, A. I. Akinwande; IEEE Transactions on Electron Devices 49 (12); pp. 2333, 2002.
- <sup>10</sup> R. B. Marcus, T. S. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. J. Orvis, D. R. Ciarlo, C. E. Hunt, J. Trujillo; Applied Physics Letters 56 (3); pp. 236, 1990.
- <sup>11</sup> R. B. Marcus, T. S. Ravi, T. Gmitter, H. H. Busta, J. T. Niccum, K. K. Chin, D. Liu; IEEE Transactions on Electron Devices 38 (10); pp. 2289, 1991.
- <sup>12</sup> L. N. Yadon, D. Temple, C. A. Ball, W. D. Palmer, J. E. Mancusi, D. Vellenga, G. E. McGuire, C. M. Tang, H. F. Gray, J. L. Shaw; IV Vacuum Microelectronics Conference; pp.197, 1995.
- <sup>13</sup> N. E. McGruer, K. Warner, P. Singhal, J. J. Gu, C. Chan; IEEE Transactions on Electron Devices 38 (10); pp. 2389, 1991.
- <sup>14</sup> J. M. Houston; Physical Review 88 (2); pp. 349, 1952.
- <sup>15</sup> R. A. Levy; “Microelectronic Materials and Processes”; pp. 79 – 90, Klumer Academic Publishers, 1986.
- <sup>16</sup> S. M. Sze; “Semiconductor Devices, Phisics and Technology”; pp. 370 – 378, Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> edition, 2002.
- <sup>17</sup> R. B. Marcus, T. T. Sheng; Journal of the Electrochemical Society 129 (6); pp. 1278, 1982.
- <sup>18</sup> L. O. Wilson, R. B. Marcus; Journal of the Electrochemical Society 134 (2); pp. 481, 1987.

- <sup>19</sup> D. B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix, K. C. Saraswat; IEEE Transactions on Electron Devices 34 (5); pp. 1008, 1987.
- <sup>20</sup> D. B. Kao, J. P. McVittie, W. D. Nix, K. C. Saraswat; IEEE Transactions on Electron Devices 35 (1); pp. 25, 1988.
- <sup>21</sup> D. M. Garner, G. M. Long, D. Herbinson, G. A. J. Amaratunga; Journal Vacuum Science Technology B 18 (2); pp. 914, 2000.
- <sup>22</sup> A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, R.I. Marchenko, N.I. Klyui, V. Semenovich, C. Nelep; Journal Vacuum Science Technology B 14 (3); pp. 2130, 1996.
- <sup>23</sup> Z. Knor, S. Biehl, J. Plsek, L. Dvorák, C. Edelmann; Vacuum 51; pp. 11, 1998.
- <sup>24</sup> M. A. R. Alves, P. H. L. de Faria, E. S. Braga; Microelectronic Engineering 75; pp. 383, 2004.
- <sup>25</sup> E. A. Irene; Solid-State Electronics 45; pp. 1207 – 1217; 2001.
- <sup>26</sup> S. M. Sze; "VLSI Technology"; McGraw-Hill Book Company; 1988.
- <sup>27</sup> S. Hirayama, F. Watanabe, T. Takahashi, T. Motooka; Surface Science 515; pp. 369, 2002.
- <sup>28</sup> I. W. Rangelow, St. Biehl; Microelectronic Engineering 57 – 58; pp. 613 – 619, 2001.
- <sup>29</sup> M. A. R. Alves, D. F. Takeuti, L. F. Porto, P. H. L. de Faria, E. S. Braga; "Saturation of the Emission Current of n-type Silicon Tip Arrays"; Artigo submetido a Microelectronic Engineering em Dezembro/2004.
- <sup>30</sup> S. Kanemaru, T. Hirano, H. Tanoue, J. Itoh; Applied Surface Science 111; pp. 218, 1997.
- <sup>31</sup> S. Kanemaru, T. Hirano, H. Tanoue, J. Itoh; Journal Vacuum Science Technology B 14 (3); pp. 1885, 1996.
- <sup>32</sup> J. C. She, N. S. Xu, S. E. Huq, S. Z. Deng, J. Chen; Applied Physics Letters 81 (22); pp. 4257, 2002.
- <sup>33</sup> W. J. Bints, N. E. McGrucner; Journal Vacuum Science Technology B 12; pp. 697, 1994.
- <sup>34</sup> Q. A. Huang; Journal of Applied Physics 79; pp. 3703, 1996.
- <sup>35</sup> M. A. R. Alves, D. F. Takeuti, L. F. Porto, P. H. L. de Faria, E. S. Braga; "Current Voltage Characteristics and Aging Effects on the Emission Current of Silicon Tip Arrays", Artigo em submissão.