

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LÉSNIR FERREIRA PORTO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PONTEIRAS
DE EMISSÃO DE CAMPO RECOBERTAS COM FILME FINO DLC
(DIAMOND LIKE CARBON)**

CAMPINAS

DEZEMBRO DE 2005

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

**Fabricação e Caracterização Elétrica de Ponteiros de Emissão de
Campo Recobertas com Filme Fino DLC (Diamond Like Carbon)**

Lésnir Ferreira Porto

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves (Presidente da Comissão) - FEEC/UNICAMP

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

Dr. Douglas de Freitas Takeuti – Pesquisador Colaborador Voluntário / UNICAMP

Campinas, dezembro de 2005

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

P838f Porto, Lésnir Ferreira
Fabricação e caracterização elétrica de ponteiros de
emissão de campo recobertas com filme fino DLC (Diamond
Like Carbon) / Lésnir Ferreira Porto. --Campinas, SP: [s.n.],
2005.

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

1. Microeletrônica. 2. Elétrons - Emissão. 3. Silício. 4.
Filmes finos de diamantes. 5. Medidas elétricas. I. Alves,
Marco Antonio Robert. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação. III. Título.

Titulo em Inglês: Fabrication and electrical characterization of field emission
tips covered by DLC (Diamond Like Carbon) thin films

Palavras-chave em Inglês: Vacuum microelectronics, Field emission, Silicon
tips, Carbon filmes, Electrical characterization

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Edmundo da Silva Braga, Douglas de Freitas Takeuti

Data da defesa: 20/12/2005

Dedico este trabalho aos meus pais

Valmir Ferreira Porto, e Juracy Maria Ferreira Porto

*que estiveram sempre presentes na minha vida,
me apoiando em cada decisão e permitindo
acreditar na conquista de mais uma etapa.
Obrigado por tudo.*

Esse trabalho foi realizado com o apoio das seguintes entidades:

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Robert Alves pela oportunidade, orientação, paciência e apoio prestado durante a realização deste trabalho. Sobretudo, pela amizade e confiança demonstrados desde a graduação na Unicamp.

Ao Prof. Dr. Edmundo da Silva Braga pelo apoio prestado durante o desenvolvimento dos trabalhos de mestrado e de iniciação científica (IC) no Laboratório de Plasma. Também pela amizade nestes últimos anos.

Ao Dr. Douglas de Freitas Takeuti pelo apoio prestado durante o desenvolvimento dos trabalhos.

Ao amigo Pedro H. L. de Faria por ter participado efetivamente deste trabalho e principalmente pelo companheirismo desde a graduação na Unicamp.

Aos meus irmãos Lediner e Henderson pelo apoio, e amizade de sempre.

À minha namorada Lorena Elias Lopes, pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão.

Aos amigos de república Rodrigo, Caio, Renato e Gi, pelo importante companheirismo, foram “Anos Incríveis” vivenciados e compartilhados com vocês.

Aos amigos de laboratório, Juliano F. Mologni, Jaques Arantes, Carlos Danielli, e Marcelo N. Tirolli, pelo incentivo, pela cooperação e ótimo ambiente de trabalho.

A todo pessoal do CCS/UNICAMP, em especial ao Godoy e a Mara, pelo apoio na realização dos procedimentos experimentais do processo de microfabricação.

A todo pessoal do IFGW/UNICAMP, em especial ao Édson pela ajuda na realização da microscopia eletrônica e a professora Dra. Lucila Cescato pela cooperação durante a realização dos trabalhos de IC e mestrado.

A todos aqueles que participaram desse trabalho e que foram involuntariamente omitidos.

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE PONTEIRAS DE EMISSÃO DE CAMPO RECOBERTAS COM FILME FINO DLC (DIAMOND LIKE CARBON)

RESUMO

Este trabalho de mestrado teve como objetivos a fabricação e o estudo do comportamento elétrico das ponteiras de silício de emissão de campo a vácuo (PECV) recobertas com filme fino de carbono tipo diamante (DLC). Apresentamos o processo de fabricação das ponteiras de silício que é realizado através das etapas de fotolitografia, corrosão por íon reativo no plasma de SF₆ (hexafluoreto de enxofre), oxidação térmica seca para afinamento, e deposição do filme DLC por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Mostramos os resultados obtidos da caracterização elétrica das ponteiras sem o filme e com o filme DLC, através do levantamento das curvas características I x V (corrente x tensão) e I x t (corrente x tempo). Verificamos que as curvas I x V obedeceram ao modelo de emissão de elétrons de Fowler-Nordheim. Comparamos estes resultados a fim de avaliarmos as mudanças na tensão de limiar, corrente emitida, e estabilidade de emissão. Neste estudo fabricamos PECV recobertas por filme DLC com espessura de aproximadamente 170 Å.

FABRICATION AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF FIELD EMISSION TIPS COVERED BY DIAMOND LIKE CARBON (DLC) THIN FILMS

ABSTRACT

The objectives of this dissertation were the fabrication of silicon field emitter tips coated with diamond like carbon (DLC) thin films, and the study of its electrical behavior. We present the fabrication process of silicon tips that consists on four stages: photolithography, reactive ion etching SF₆ plasma, thermal oxidation for sharpening, and the DLC deposition by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). We show results obtained from the electrical characterization of tips without film and tips with DLC, by the characteristics curves I x V (current x voltage) and I x t (current x time). Current-voltage measurements followed a Fowler-Nordheim electron emission behavior. We compare these results to evaluate the change of the threshold voltage, emitted current, and emission stability, as a function of the coating with the film. In this study we fabricated silicon tips coated with DLC film with thickness of approximately 170 Å.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	11
1.1 – Ponteiras de Emissão de Campo a Vácuo (PECV)	13
1.2 – Aplicações Tecnológicas Relacionadas as PECV	15
1.3 – Justificativa e Objetivo do Trabalho de Mestrado	19
Capítulo 2 – Considerações Teóricas Referentes as PECV – Processos de Plasma (RIE, PECVD) e Modelo de Emissão de Campo de Fowler-Nordheim	21
2.1 – Processos de Plasma Utilizados na Fabricação das PECV	21
2.1.1 – Corrosão Assistida por Plasma	22
2.1.2 – Processo PECVD para Deposição do Filme DLC	28
a) Descrição do Processo PECVD	29
b) Cinética de Formação do Filme DLC	30
2.2 – Discussão sobre a Estrutura Atômica do Filme DLC e suas Propriedades Físico-Químicas	33
2.3 – Descrição Básica do Modelo de Emissão de Campo de Fowler-Nordheim	38
2.4 – Propriedades Elétricas do Filme DLC para Emissão de Campo	42
Capítulo 3 – Descrição Experimental	45
3.1 – Etapas do Processo de Fabricação das Ponteiras	45
3.2 – Fotolitografia do Padrão de PECV na Lâmina de Silício	47
3.2.1) Fotolitografia com Máscara de DLC	50
3.3 – Corrosão do Silício no Plasma de SF ₆	51
3.4 – Afinamento das Ponteiras de Emissão	54
3.5 – Recobrimento das Ponteiras com Filme DLC	58
3.6 – Sistema de Medidas para Obtenção das Curvas IxV e Ixt	65
3.7 – Procedimento de Medidas Elétricas para Comparação dos Resultados	68
Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos	70
4.1 – Dispositivo I – Caracterização Elétrica das Ponteiras sem o Filme	70
4.1.1 – Característica Corrente x Tensão (IxV) e Curva de Fowler-Nordheim (F-N)	70
4.1.2 – Efeito de “Aging”	73
4.1.3 – Curva de Histerese	74
4.1.4 – Característica Corrente x Tempo (I x t)	76
4.2 – Dispositivo II	79
4.2.1 – Característica Corrente x Tensão (IxV) e Curva de Fowler-Nordheim (F-N)	79
4.2.2 – Efeito de “Aging”	81
4.2.3 – Curva de Histerese	82
4.2.4 – Característica Corrente x Tempo (I x t)	84
4.3 – Análise e Comparação entre os Resultados	86

4.3.1 – Característica Corrente x Tensão ($I x V$)	86
4.3.2 – Efeito de “Aging”/ Histerese	88
4.3.3 – Característica Corrente x Tempo ($I x t$)	89
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas para o Futuro	92
Bibliografia e Referências Bibliográficas	95
Apêndices	100
Apêndice 1 – Artigo publicado na revista Vacuum 72, pp. 485 – 488, 2004	100

*“Tentar e falhar é, pelo menos, aprender.
Não chegar a tentar é sofrer a inestimável
perda do que poderia ter sido”.
(Geraldo Eustáquio)*

Capítulo 1 – Introdução

O século XX foi caracterizado por grandes transformações no campo científico e tecnológico. Intensificou-se o desenvolvimento da física, matemática, biologia, química, e medicina, devido principalmente aos numerosos estudos realizados por cientistas e pesquisadores da época, como por exemplo o físico alemão Albert Einstein, Schrodinger, Rutherford, Niels Bohr, etc. Por outro lado, no final da década de 40 e nos anos 50 iniciaram os grandes avanços na área da eletrônica, em particular no ano de 1947, pesquisadores do Laboratório da Bell (John Bardeen e Walter H. Brattain), chefiados por William B. Shockley, construíram o primeiro transistor de germânio (23/12/47) [1]. Esta inovação constituiu um marco para a engenharia, especialmente para a área da informação, e também para todas as áreas de estudos que se beneficiam da tecnologia de processamento de dados, pois permitiu o desenvolvimento de novos computadores, mais rápidos e com maior capacidade de armazenamento, que passaram a utilizar em seu hardware os dispositivos de estado sólido, como os transistores e os diodos de junção.

Entretanto, ainda no início dos anos 60 surgiram novas propostas para a fabricação de microdispositivos que atendessem a necessidade de áreas tecnologicamente estratégicas. Dentre as proposições levantadas, K. R. Shoulders do Instituto Internacional de Pesquisas Estratégicas (SRI – Strategic Research Institute) estabeleceu os fundamentos da microeletrônica a vácuo (MV), uma área multidisciplinar que utiliza processos de microfabricação para a fabricação de dispositivos microeletromecânicos de emissão de elétrons por efeito de tunelamento [2]. Inicialmente, tinham-se como principais componentes o diodo, tetrodo, e pentodo a vácuo [2]. Nas décadas seguintes foram desenvolvidos outros dispositivos, como por exemplo, o FEA (Field Emission Array), que pode ser usado como fonte de elétrons em display de tela plana. O estudo e desenvolvimento desta tecnologia de displays têm atraído a atenção de muitas indústrias multinacionais, destacando-se dentre outras, a Samsung, Sony, Motorola, Hitach, e Canon, [3,4].

A seguir, mostraremos um resumo cronológico dos principais acontecimentos da microeletrônica a vácuo, que tem atraído a atenção de centros de pesquisa e indústrias

devido, principalmente, às potenciais aplicações como display de tela plana com alta definição de imagem [5].

1961 – Shoulders publica um artigo com o título, “Microelectronics using electron-beam-activated machining techniques” [6], neste trabalho ele estabelece as estruturas básicas que compõe atualmente a microeletrônica a vácuo e propôs alguns objetivos, tais como: (a) Desenvolver um dispositivo de efeito de tunelamento de dimensões micrométricas com tempo de chaveamento da ordem de 10^{-10} s. (b) Operar com tensões da ordem de 50V. (c) Ter alta impedância de entrada. (d) Ser insensível a variação de temperatura até 1000°C e à radiação ionizante. Também previu algumas possíveis aplicações, conforme fig.1, que mostra as duas estruturas propostas inicialmente por Shoulders. A fig.1(a) seria um tetrodo a vácuo (lateral), enquanto a fig.1(b) um triodo a vácuo (vertical), numa configuração semelhante a utilizada comumente na atualidade.

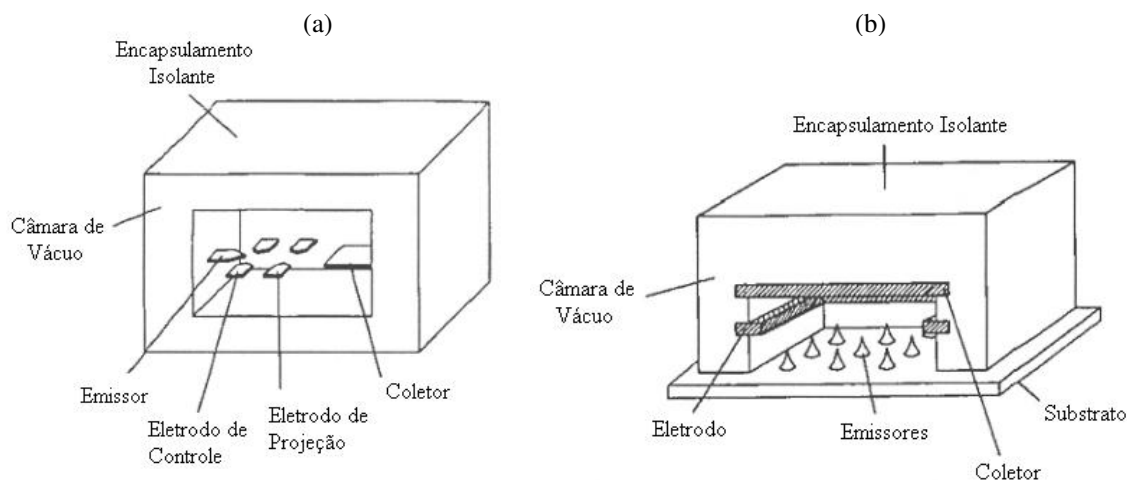


Fig.1. Esquemas representativos tetrodo e triodo a vácuo ref.2.

1968 – Antes de sair da SRI, Shoulders contratou C. Spindt, que publicou um trabalho mostrando o primeiro catodo frio, que consistia de microponteiras de molibdênio com um eletrodo de porta integrado [7]. Durante a década de 70, Spindt, Brodie e outros colaboradores do SRI trabalharam no desenvolvimento dos dispositivos de molibdênio e na busca por novas aplicações.

1974 – Enquanto a equipe do professor Spindt desenvolvia os FEA com molibdênio, Thomas, Schoroder e seus colaboradores fabricaram o primeiro FEA utilizando silício como substrato [8].

1985 – Foi somente em 1985 que a microeletrônica de vácuo passou a crescer de modo mais acelerado, através da apresentação de um trabalho na França mostrando um display de tela plana utilizando a tecnologia desenvolvida por Spindt [9].

1988 – Spindt e Gray organizaram a 1º Conferência Internacional de Microeletrônica de Vácuo (IVMC – International Vacuum Microelectronics Conference), Virginia – USA.

1989 – R. Lee organizou a 2º IVMC, Bath – UK.

1990 – Novamente Spindt e Gray organizaram a 3º IVMC, Monterey – CA.

1991 – O professor Namba da Universidade de Osaka organizou a 4º IVMC, Nagahama – Japão.

1992 – O professor Mitterauer da Universidade de Viena organizou a 5º IVMC, Viena – Áustria.

Desde então, em todos os anos foram realizadas conferências internacionais. As conferências têm como objetivo publicar trabalhos de pesquisa nas áreas de mecanismos de emissão de campo, materiais e dispositivos, nanoeletrônica a vácuo, microeletrônica a vácuo, ionização por campo, e displays de tela plana.

1.1 – Ponteiras de Emissão de Campo a Vácuo (PECV)

A fig.2 mostra um esquema representativo das PECV na configuração diodo.

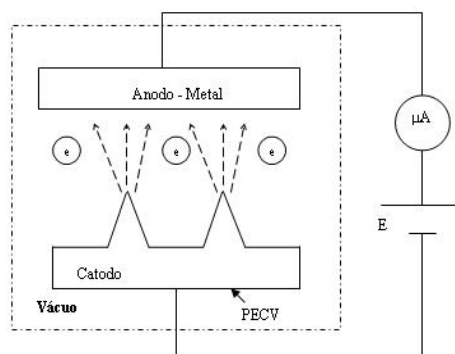


Fig.2. Esquema representativo das PECV.

As microponteiras de emissão são constituídas basicamente por um conjunto de pontas com geometria espacial na forma piramidal ou cônica, que emitem elétrons para o vácuo quando submetidas a uma diferença de potencial, com intensidade suficiente para permitir que ocorra o fenômeno de tunelamento. Nesta configuração, o eletrodo superior (ânodo) cria o campo elétrico na superfície das ponteiras através da fonte de tensão E , e também coleta os elétrons emitidos para o vácuo, cuja corrente elétrica é medida por um micro-amperímetro (μA). O catodo pode ser fabricado através uma grande variedade de materiais, como por exemplo, molibdênio, tungstênio, cobre, carburetos, etc. Entretanto, o silício tem sido o material mais estudado por grupos de pesquisa da área [5,10]. A maior vantagem de utilizar o Si pode ser atribuída principalmente a possibilidade de empregar os mesmos processos de fabricação de circuitos integrados (CI) já conhecidos, como oxidação térmica, fotolitografia, corrosão por plasma, e deposição de filmes por CVD (Chemical Vapor Deposition). As PECV também são reportadas na literatura científica como FEA ou catodo frio (cold cathode) [2]. Estes dispositivos têm atraído a atenção de muitas instituições, devido ao seu grande leque de aplicações tecnológicas, [11, 12, 13].

Um outro exemplo de configuração para a fabricação das ponteiras de emissão é a triodo, conforme mostra a fig.3. Nesta configuração, o campo elétrico é induzido na superfície das ponteiras (catodo) através da aplicação de tensão no eletrodo de porta (gate) que se encontra integrado ao catodo. As PECV emitem os elétrons para o vácuo, que são praticamente todos coletados pelo anodo metálico, sob um potencial maior que o do gate. A maior vantagem da configuração triodo em relação à diodo está relacionada a possibilidade de modular a densidade de corrente emitida através da variação da tensão aplicada ao gate, além disto a tensão de operação dos dispositivos é reduzida, devido a menor distância entre o gate e o catodo.

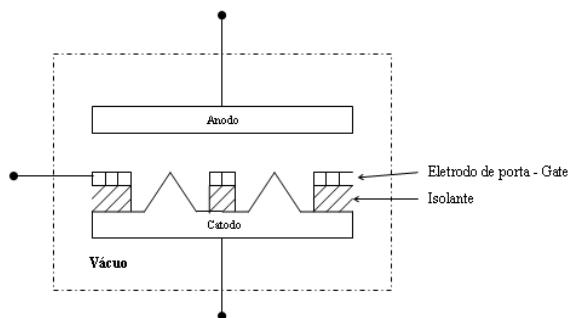


Fig.3. Esquema representativo das PECV – configuração triodo.

1.2 – Aplicações Tecnológicas Relacionadas as PECV

No início do desenvolvimento da Microeletrônica a Vácuo pensava-se que os dispositivos pudessem ser utilizados principalmente como catodos frios, em substituição as válvulas térmicas. Esperava-se obter um melhor comportamento elétrico, sobretudo no que se refere à velocidade de chaveamento e consumo de potência. De fato, há um interesse no estudo e desenvolvimento de micro-válvulas a vácuo, como, micro-diodo e micro-triodo a vácuo, para serem utilizadas principalmente em circuitos amplificadores de potência de RF. Entretanto, as aplicações que envolvem os microdispositivos a vácuo como fonte de elétrons tem se tornado o principal atrativo para a indústria eletrônica. Neste sentido, destacam-se os displays de emissão de campo de tela plana (FED – Field Emission Display). A fig.4 mostra FEDs coloridos (Full Color) já prontos para comercialização, [14]. Grandes empresas do setor eletroeletrônico como Sony, Samsung, Motorola, Philips, têm realizado intensos trabalhos para melhorar a qualidade dos FEDs, que podem ser uma boa alternativa tecnológica para os displays do século XXI, devido a fatores como alta resolução de imagem, baixo consumo de potência, amplo ângulo visual, baixo tempo de resposta e imunidade a interferências eletromagnéticas. Tem-se demonstrado que um FED de 15 polegadas consome aproximadamente dez vezes menos energia que um display CRT (Cathode Ray Tube), encontrado na maior parte dos televisores comercializados atualmente. [14].



Fig.4. FED de tela plana – full color.

Por outro lado, a empresa Futaba entregou para o mercado os displays monocromáticos, e já se encontram prontos para a comercialização em massa os displays coloridos. Acredita-se que em poucos anos esta tecnologia passe a dominar o mercado de monitores de tela plana. A fig.5 mostra a fotografia obtida através de microscopia eletrônica do FEA tipo Spindt (fig.5(a) e fig.5(b)). A fig.5(c) mostra a estrutura do painel de um FED monocromático e a fig.5(d) um protótipo de FED fabricado pela Futaba, [15].

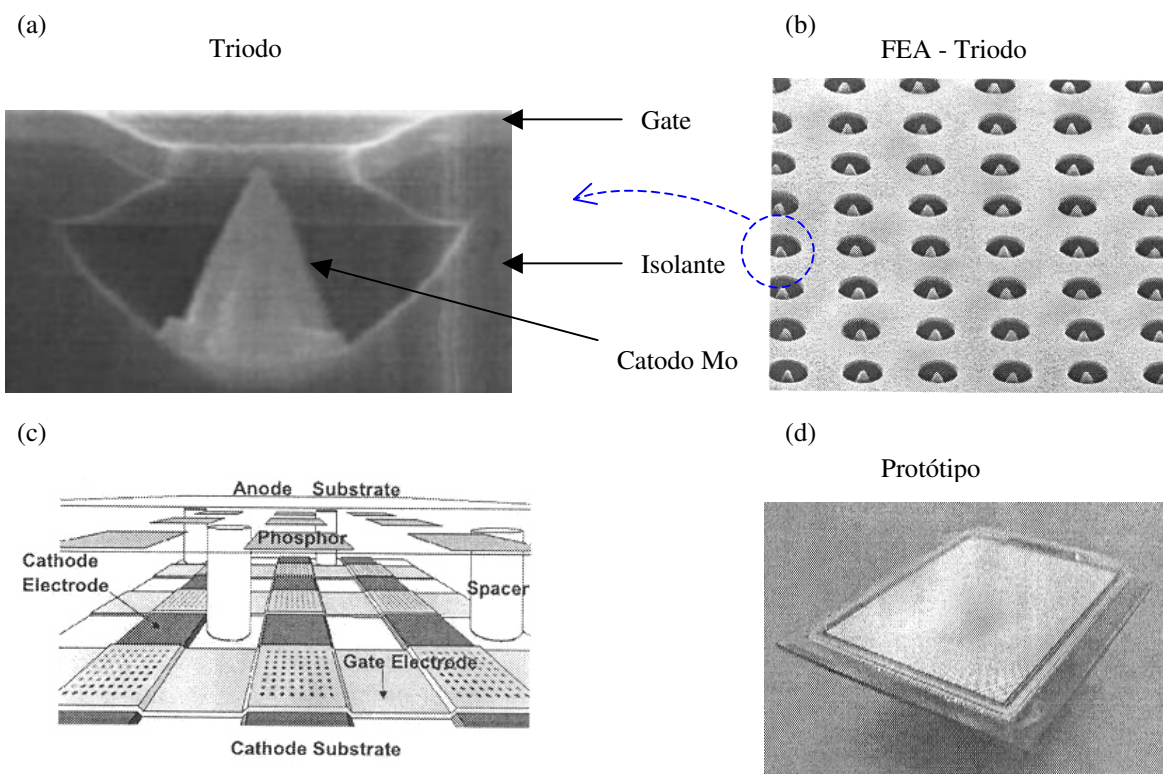


Fig.5. (a), (b) Spindt-Fea. (c) Estrutura de um FED monocromático. (d) Protótipo de um FED monocromático – Futaba Corp. ref.15.

Foi desenvolvido também um sensor de imagem utilizando FEA. A fig.6 mostra o protótipo fabricado e uma imagem reproduzida através do sensor. Segundo os pesquisadores esta tecnologia pode ser uma boa alternativa para o futuro, pois tem-se obtido bons resultados, sobretudo no que se refere a alta sensibilidade. [16].

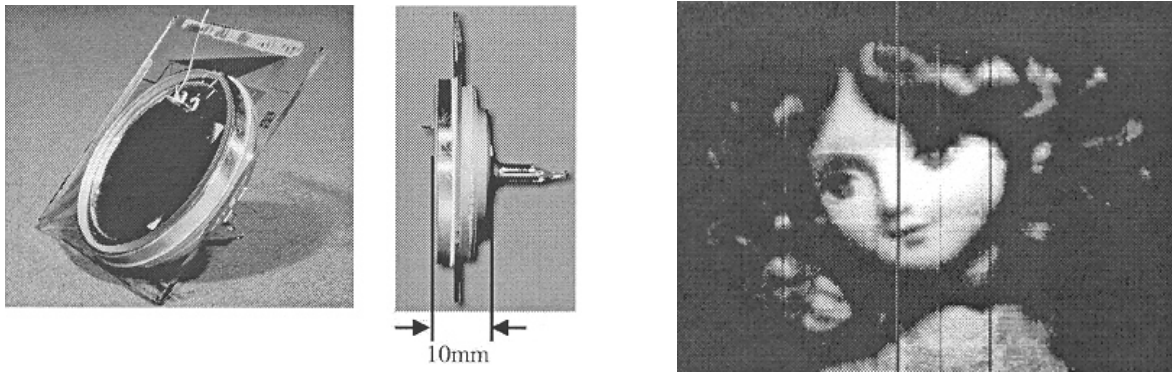


Fig.6. Protótipo de um sensor de imagem – Futaba Corp. ref.16.

Outra importante aplicação utilizando FEA são os sensores de pressão [2]. A fig.7 mostra um esquema representativo de um sensor de emissão de campo na configuração diodo. Variações na pressão modificam a distância entre os eletrodos (catodo-anodo), através da deformação do anodo (diafragma do sensor). Esta variação altera o campo elétrico na superfície da ponteira, e por conseguinte a densidade de corrente emitida [2].

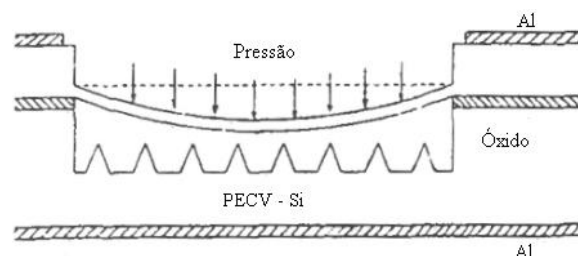


Fig.7. Esquema representativo de um sensor de pressão.

Outra aplicação reportada recentemente na literatura utilizando as PECV de silício é como neutralizador de cargas elétricas, especialmente para neutralizar o desequilíbrio de carga causado por propulsores iônicos espaciais [17]. A fig.8 mostra o protótipo de um neutralizador desenvolvido pelo Departamento de Tecnologia e Ciência do Espaço do Rutherford Appleton Laboratory da Inglaterra. As grandes vantagens das ponteiras de silício nesta aplicação são o baixo custo de fabricação e o pequeno peso dos dispositivos a serem enviados para o espaço [17].

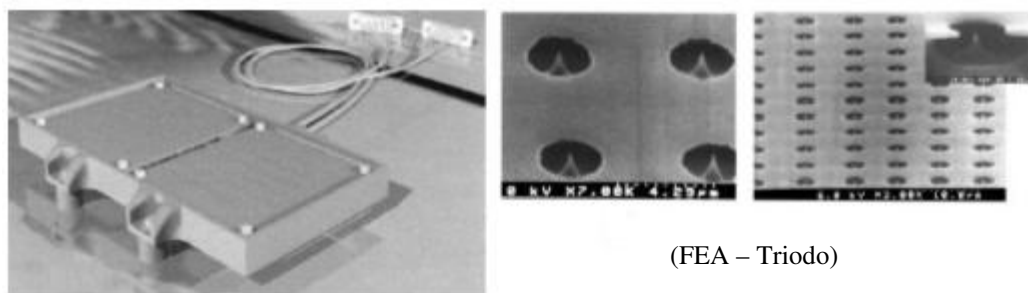


Fig.8. Protótipo de um neutralizador de cargas. Ref.17.

Há também um grande interesse no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos envolvendo JFET (Junction Field Effect Transistor) [18] e MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), [19]. A fig.9 mostra o esquema representativo de um transistor MOS controlando um FEA integrado. Espera-se que esse dispositivo permita facilitar o controle da corrente de emissão, através da tensão aplicada na porta do MOS e ou na porta do FEA. A partir da modulação do canal do MOSFET, pode-se controlar a injeção de portadores majoritários (elétrons) no dreno do transistor, que por sua vez também corresponde ao catodo do FEA. Sendo assim, torna-se possível realizar o controle da densidade de elétrons emitidos também pela tensão na porta do MOS.

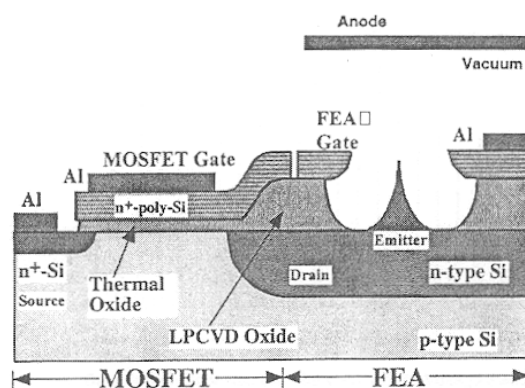


Fig.9. Mosfet com FEA integrado – LTM MIT ref.19.

Uma das características importantes das PECV é a possibilidade das mesmas operarem sob elevada temperatura e radiação, visto que a região ativa é o vácuo, um meio

ideal para o transporte dos elétrons. Por isso as ponteiras são úteis para aplicação em sistemas de potência de RF, instrumentação de reatores nucleares e em sistemas de potência no espaço [20]. Além destas aplicações podemos também citar: (i) Elemento ativo para circuito integrado (triódo) em substituição aos dispositivos de estado sólido (diodos, MOSFET). (ii) Fonte de íons por impacto de elétrons. (iii) Canhão de elétrons para microscopia eletrônica. (iv) Microscópio de tunelamento e de força atômica. [2]. (v) Sensor magnético [21].

1.3 – Justificativa e Objetivo do Trabalho de Mestrado

A pesquisa referente ao tema de mestrado originou-se do estudo e desenvolvimento do processo de fabricação das ponteiras, iniciado no projeto Jovem Pesquisador da FAPESP (*Microdispositivos de Emissão de Campo a Vácuo – Processo n.º.: 2000/04585-3*), cujo responsável foi o professor Dr. Marco Antonio Robert Alves. Durante a execução deste projeto, participei como bolsista de Iniciação Científica através de um projeto FAPESP (*Fabricação e Caracterização Elétrica de Ponteiras de Emissão de Campo em Alto Vácuo – Processo n.º.: 02/02374-0*) durante 18 meses. Neste período, fabriquei e caracterizei eletricamente as ponteiras de silício afinadas por oxidação térmica.

No período final do projeto de Iniciação Científica, observei o interesse por parte de muitos pesquisadores, no estudo de novos materiais que pudessem ser empregados nos processos de fabricação das microponteiras. Dentre estes materiais, destacou-se o filme de carbono tipo diamante DLC (Diamond Like Carbon) [22]. Particularmente, esforços foram realizados no sentido de estudar as mudanças ocorridas nas características elétricas das ponteiras de silício em virtude do recobrimento com uma fina camada de DLC [23]. A maior parte dos trabalhos publicados mostraram melhorias no comportamento elétrico das ponteiras de Si através do DLC, que sobretudo demonstrou grande potencial em aplicações de emissão de campo devido principalmente as suas propriedades eletrônicas, como baixa função trabalho de saída, e eletroafinidade negativa. [24].

Foram as vantagens no comportamento elétrico das PECV recobertas com o filme DLC bem como as próprias características físico-químicas do filme relacionadas à emissão de campo, observadas na literatura científica, que serviram como guia motivador deste trabalho de mestrado, pois pretendeu-se avaliar a influência deste material nas características elétricas das microponteiras fabricadas sobre substrato de silício.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é o estudo e desenvolvimento da fabricação e caracterização elétrica das ponteiras de emissão de campo recobertas com filme fino DLC. Realizaremos uma comparação entre as características elétricas das ponteiras recobertas com o filme e as sem o recobrimento, observando as significativas mudanças que possam ocorrer na emissão dos elétrons. Os principais parâmetros que utilizaremos para analisar as PECV serão: densidade de corrente, tensão de limiar, repetibilidade, e estabilidade de emissão em períodos curtos e em períodos longos de tempo.

Ressalta-se ainda que este trabalho de mestrado contou com o fomento da FAPESP através do projeto (*Fabricação e Caracterização Elétrica de Ponteiras de Emissão de Campo Recobertas com Filme Fino DLC – Processo n.º: 03/09789-4*).

Capítulo 2 – Considerações Teóricas Referentes as PECV – Processos de Plasma (RIE, PECVD) e Modelo de Emissão de Campo de Fowler-Nordheim

Neste capítulo, apresentaremos a descrição dos processos de plasma utilizados na fabricação das PECV, particularmente, a corrosão do Si por plasma por íon reativo (RIE – Reactive Ion Etching), e deposição do filme DLC por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Em seguida discutiremos sobre a estrutura atômica do filme e sua relação com as propriedades mais importantes para emissão dos elétrons. Por último, destacaremos o modelo de emissão de campo de Fowler-Nordheim, e os aspectos relacionados às características elétricas das microponteiras. Além disto, apresentaremos um modelo que vem sendo reportado na literatura científica para explicar o mecanismo de emissão através do filme DLC.

2.1 – Processos de Plasma Utilizados na Fabricação das PECV

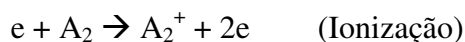
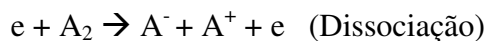
Neste item, faremos uma abordagem teórica referente aos dois processos de plasma utilizados na fabricação das ponteiras. Inicialmente, mostraremos os aspectos gerais da corrosão assistida por plasma, focando no entendimento do mecanismo de obtenção do plasma e corrosão do silício (substrato). Também descreveremos o reator de plasma por íon reativo (RIE – Reactive Ion Etching) e explicaremos, sucintamente, como podemos obter diferentes perfis geométricos na corrosão através do RIE. Por último, faremos uma discussão sobre o processo de deposição dos filmes finos por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), mostrando ainda o mecanismo de formação do filme DLC sobre o substrato de silício.

2.1.1 – Corrosão Assistida por Plasma

(a) Descrição do plasma:

O plasma pode ser definido como sendo um gás ionizado, cuja composição química apresenta elétrons, radicais livres, íons, etc, [25]. Sendo assim, no processo de obtenção do plasma, há a necessidade de fornecer energia a um gás, em quantidade suficiente para promover a ionização. Um dos procedimentos usado para transferir energia ao gás baseia-se, por exemplo, na aplicação de um campo elétrico oscilante de alta frequência (13,56MHz). Este campo elétrico acelera os elétrons livres existentes no sistema de plasma, que passam a ter maior energia cinética. Os elétrons energizados colidem com as moléculas do gás, que por sua vez podem sofrer diversas alterações químicas em função da energia absorvida, como por exemplo, dissociação, ionização, e excitação. Embora a energia de excitação proveniente do campo elétrico seja importante para iniciar as reações no plasma, o sistema pode se tornar auto-sustentável, utilizando apenas a energia das reações entre as espécies químicas formadas [26].

Exemplos de reações químicas relacionadas à interação elétron-molécula (gás) [27]:



A $\rightarrow$ Átomo

Por outro lado, além destas espécies formadas através do produto da colisão elétron-gás, possivelmente, há também a formação de outras devido às reações envolvendo as novas espécies geradas.

Exemplos de reações entre as espécies químicas geradas da colisão elétron-gás [27]:



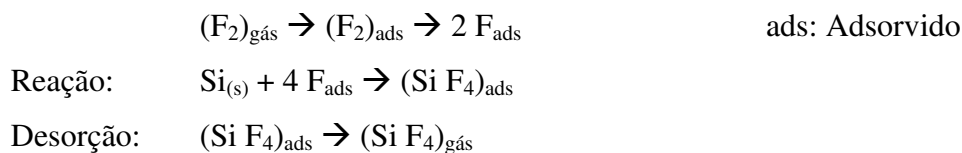
M $\rightarrow$ Espécies químicas geradas (Átomos ou moléculas).

(b) Descrição da corrosão:

Conforme descrito no item (a), a formação do plasma pode gerar diversas espécies químicas. Entretanto, a corrosão ocorre devido principalmente a interação química de determinadas espécies reagentes formadas com os átomos na superfície do substrato. Primeiramente, ocorre um fluxo de espécies eletricamente neutras por difusão, do plasma em direção ao substrato. Depois disto, estes radicais neutros sofrem adsorção na superfície do substrato. Em seguida, acontece a reação entre a espécie adsorvida e os átomos da superfície para a formação de um sub-produto volátil. Por último, há a dessorção deste sub-produto para finalmente, ser exaurido pelo sistema de vácuo.

Como exemplo vamos mostrar a corrosão do $\text{Si}_{(s)}$, no plasma de $\text{F}_{2(g)}$. O gás $\text{F}_{2(g)}$ não reage com o $\text{Si}_{(s)}$, no entanto o átomo de flúor (F-átomo), formado no ambiente de plasma, reage espontaneamente com o $\text{Si}_{(s)}$ gerando o produto volátil $\text{SiF}_{4(g)}$. Este gás, primeiramente se desprende da superfície do substrato e depois é expelido para fora do sistema.

Algumas reações na corrosão do $\text{Si}_{(s)}$ no plasma de F_2 , [27]:



(c) Corrosão por íon reativo (Reactive Ion Etching – RIE):

A fig.10 mostra o diagrama geral de um reator de plasma de placas paralelas. O sistema é constituído por uma câmara, onde se encontram dois eletrodos planares com áreas diferentes; o anodo é aterrado juntamente com as paredes da câmara, e o catodo (eletrodo com área menor), sobre o qual é colocado o substrato de silício, é ligado a uma fonte de RF (13,56 MHz) através de um acoplamento capacitivo, representado pelo capacitor (C) na fig.10. A câmara também possui uma entrada de gás, cujo fluxo é controlado por um

fluxômetro de massa. Além disto, há um sistema de alto vácuo que é formado por uma bomba mecânica e por uma bomba turbomolecular.

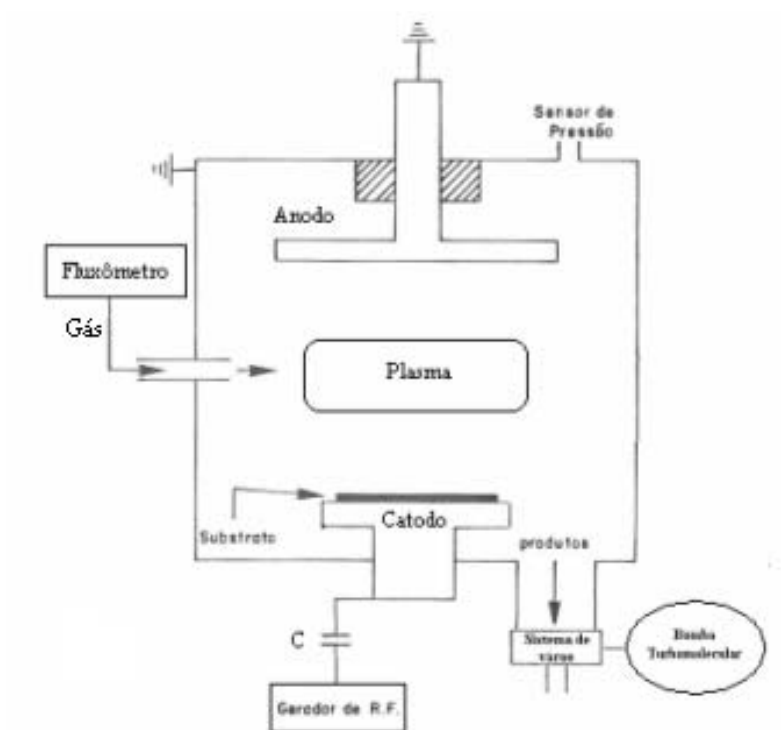


Fig.10. Diagrama geral do reator de plasma de placas paralelas.

Uma característica importante do processo RIE é a formação do potencial de auto-polarização dc no catodo do reator [28]. A fig.11 mostra a distribuição do potencial no plasma, considerando o valor médio da tensão.

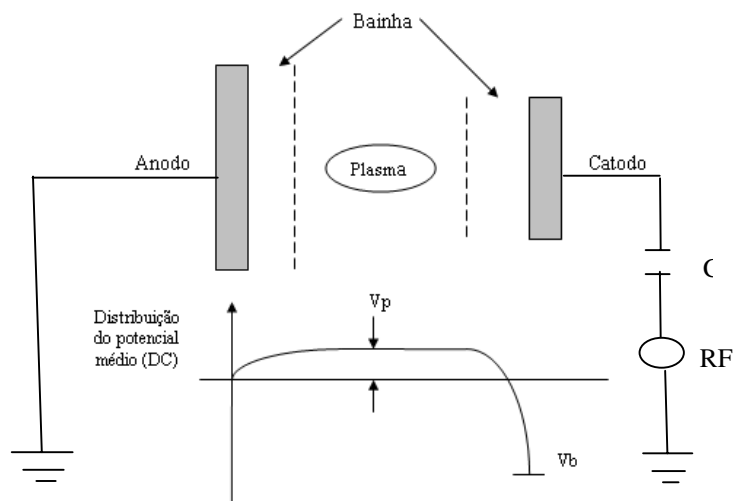


Fig.11.Distribuição do potencial no plasma-RF.

Os elétrons possuem uma mobilidade maior que a dos íons, pois são partículas com massa muito menor. Sendo assim, quando o sinal de RF é aplicado, a ação do campo elétrico atrai os elétrons para o catodo do reator. Um capacitor de bloqueio (C) ligado em série com a fonte de RF retém os elétrons, dando origem a concentração de cargas negativas junto ao catodo, de modo a gerar um potencial negativo contínuo V_b (fig.11), [25]. No sistema RIE com acoplamento capacitivo, há a formação de duas regiões onde se concentra o campo elétrico, denominadas região de bainha (sheath region). O desequilíbrio de cargas causado pela retenção dos elétrons no capacitor C provoca uma maior concentração de íons positivos na região do plasma, que apresenta uma distribuição de potencial positiva (V_p). O potencial de auto-polarização V_b negativo atrai os íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato com energia proporcional à intensidade do potencial gerado V_b .

Sendo assim, na corrosão por RIE devemos considerar dois fenômenos importantes ocorrendo simultaneamente: Uma reação química entre espécies eletricamente neutras e a superfície do substrato, como por exemplo, $Si_{(s)}$ ou $SiO_{2(s)}$, devido ao princípio da difusão; uma vez que diferentes concentrações das espécies químicas no ambiente de plasma provocam um fluxo desses agentes reativos em direção à superfície. O outro fenômeno é uma interação física, que consiste no bombardeio sobre o substrato pelos íons positivos, que são atraídos para a superfície da lâmina, devido ao potencial de auto-polarização V_b [26]. A colisão destes íons atua em sinergia no processo de corrosão, permitindo uma maior

dessorção dos sub-produtos da reação. Desta forma, a reação de corrosão ocorre com maior intensidade na direção perpendicular à superfície, já que é a direção em que os íons positivos colidem [26]. A fig.12 mostra, de modo representativo, o bombardeio vertical dos íons positivos. Neste esquema, o substrato corresponde a uma lâmina de silício, que possui áreas protegidas pela máscara de SiO_2 .

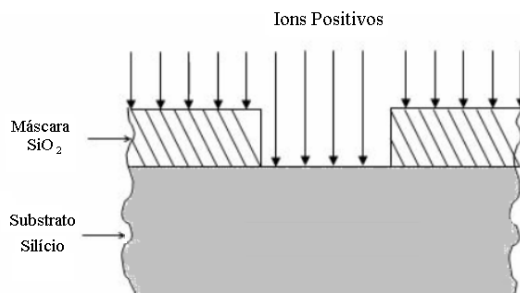


fig.12.: Bombardeio de íons positivos- corrosão por íon reativo (RIE).

Exemplos de reações de corrosão por íon reativo:

Gás – CF_4

Partículas formadas na dissociação – CF_3^+ , CF_3 , F , CF_3^- e etc.

Exemplo de reação na superfície – $\text{Si} + 4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_4_{\text{gas}}$ $\text{SiO}_2 + 4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_4_{\text{gas}} + \text{O}_2$

Nesse caso, o bombardeio dos íons positivos CF_3^+ contribui com o aumento das reações entre o $\text{Si}_{(s)}$ e F (átomo de flúor) e entre o $\text{SiO}_{2(s)}$ e o F .

A direcionalidade constitui um aspecto importante no processo de corrosão. Devemos considerá-la quando desejamos controlar o perfil geométrico de um determinado microdispositivo ou estrutura que desejamos fabricar. A fig.13 mostra de forma representativa os perfis mais comuns observados nos processos de corrosão por plasma. Na fig.13(a), verificamos a corrosão isotrópica com taxas de corrosão iguais em todas as direções. Neste processo, predomina a difusão dos radicais neutros no interior da câmara em direção a superfície, onde reagem com os átomos do substrato. Por outro lado, através da fig.13(b), observamos a corrosão anisotrópica (direcional-RIE), em que a taxa de

corrosão na direção vertical é maior que nas outras direções, devido à ação de sinergia do bombardeio de íons conforme explicado anteriormente. Por último, a fig.13(c) mostra a corrosão vertical, que apresenta de forma acentuada a corrosão na direção “z”, predominante devido a ação de bombardeamento na superfície do substrato. A obtenção deste perfil também requer um controle da corrosão das paredes laterais, que geralmente é obtido através do ajuste dos diversos parâmetros do processo, sobretudo com o uso de combinações de gases precursores, como por exemplo $\text{SF}_6:\text{O}_2$, $\text{SF}_6:\text{CHF}_3:\text{Ar}$ (Si-substrato). Entretanto, não é trivial a obtenção do perfil vertical experimentalmente, devido a grande dificuldade para controlar os parâmetros do sistema de plasma.

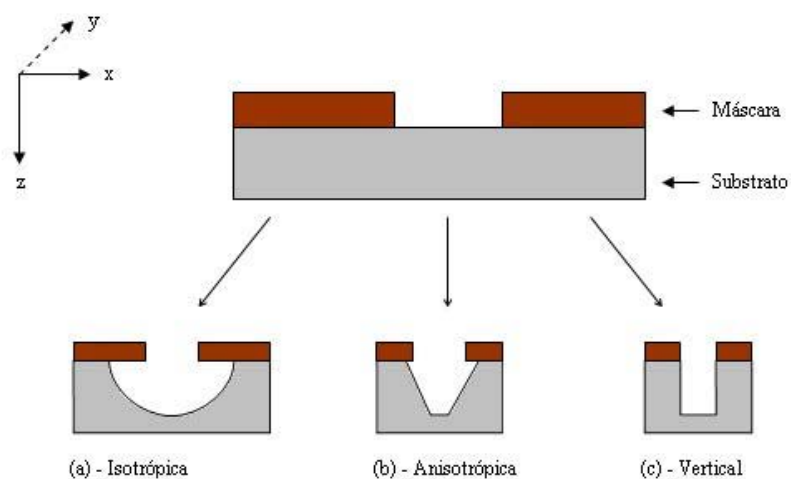


fig.13.:Direcionalidades de um processo de corrosão por plasma.

Um dos maiores obstáculos na implementação de um processo de corrosão por plasma é a complexidade dos parâmetros associados com o processo. Os parâmetros que podem influenciar nas propriedades da corrosão são mostrados na fig.14. [28]. Não apenas a quantidade, mas também a correlação entre eles faz com que seja muito difícil especificar um particular processo para ser implementado em vários sistemas.

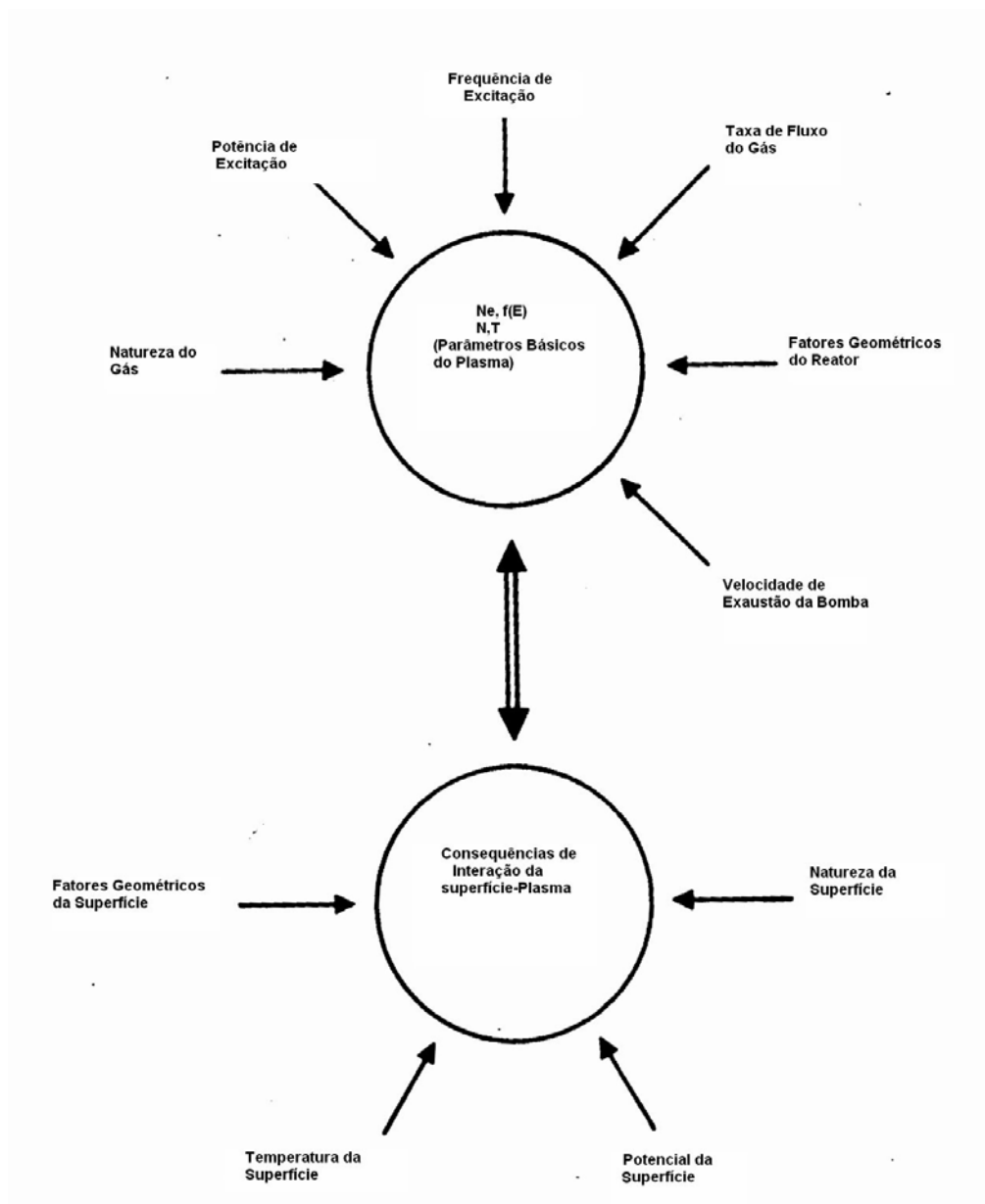


fig.14.:Parâmetros do processo relacionados à corrosão por plasma.

2.1.2 – Processo PECVD para Deposição do Filme DLC

Um dos métodos de deposição dos filmes de carbono por plasma mais utilizado é o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Faremos uma breve descrição deste processo, que é utilizado para o recobrimento das ponteiros com filme fino DLC. Em seguida, descreveremos a cinética de formação do filme, a partir do gás metano (CH_4).

a) Descrição do Processo PECVD

No processo de deposição do filme DLC por PECVD, utilizamos um reator de plasma de placas paralelas, conforme o da fig.10 descrito no item 2.1.1. Entretanto, injetamos gás metano no interior da câmara do reator para a formação do filme. Conforme dito anteriormente, a fonte de RF transfere energia para os elétrons, através do acoplamento capacitivo. Os elétrons energizados colidem com as moléculas do gás precursor (CH_4). Esta colisão pode dissociar ou ionizar as moléculas de acordo com a energia associada ao elétron. Nesta interação, sabe-se que a maior quantidade de espécies geradas no plasma são radicais neutros, devido a energia de ionização ser muito maior que a de dissociação, [29]. A tabela 1 mostra algumas das principais reações que ocorrem no plasma de CH_4 , e as respectivas taxas de reação, considerando as seguintes condições de processo [30]:

Gás precursor $\rightarrow \text{CH}_4$

Pressão $\rightarrow 0.01 - 0.3 \text{ Torr}$

Substrato $\rightarrow \text{Si}$, ou SiO_2

Densidade de potência de RF referente ao catodo $\rightarrow 0.28 \text{ W/cm}^2$

Reações	Taxa de reação ($10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$)
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	450
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	73
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	37
$\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	200
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	340
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + 2e$	320

Tab.1. Reações de dissociação e ionização no plasma de CH_4 .

O potencial negativo V_b formado no catodo do reator (fig.11) atrai os íons positivos que colidem na superfície do substrato. Esta interação mecânica tem forte relação com as propriedades físicas do filme depositado. Tem-se observado que a energia do impacto, durante a colisão do íon, provoca uma maior relaxação (acomodação) dos átomos de carbono na superfície do substrato. Também se verifica que energias acima de 100 eV

contribui para o aumento das ligações do tipo sp^3 , o que pode aproximar as características do filme DLC às do diamante [29].

O controle do processo PECVD necessita de uma análise criteriosa dos diversos parâmetros do sistema, a fim de se obter repetibilidade nas propriedades físico-químicas do filme DLC. A fig.15 mostra a complexa correlação entre cada parâmetro do plasma. Normalmente, a potência de RF, geometria do reator, e a velocidade de bombeamento são mantidos constantes. Entretanto, comumente controla-se a energia dos íons e portanto as propriedades do filme, através da variação da pressão ou do potencial de auto-polarização (V_b), o que pode ser realizado com a variação do fluxo de gás precursor e da potência de RF.[31,32].

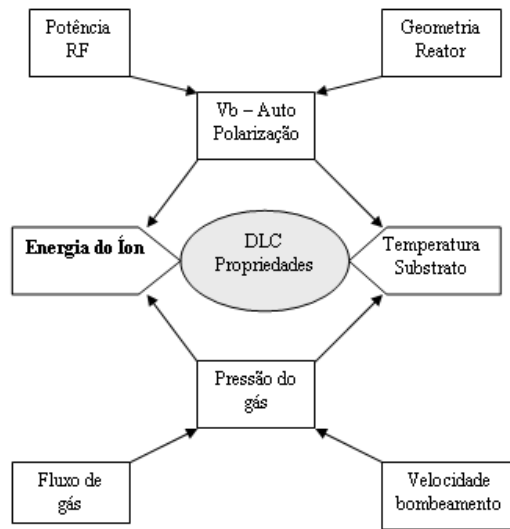


Fig.15. Correlação entre os parâmetros do processo PECVD.

b) Cinética de Formação do Filme DLC

Etapas de crescimento do filme

A fig.16 mostra um esquema representativo das etapas fundamentais do crescimento do filme sobre o substrato. A fig.16(a) mostra a incidência da espécie precursora formada no plasma na superfície do substrato, que se desloca por difusão no interior da câmara.

Depois disto, ocorre então a migração das espécies na superfície do substrato, conforme mostra a fig.16(b). Em seguida, a fig.16(c) mostra a reação da espécie precursora com o substrato, através de ligações livres de átomos da superfície. Através da fig.16(d) verificamos a próxima etapa do crescimento do filme, a nucleação (formação das ilhas), que consiste na aglutinação de núcleos da estrutura do filme em formação. Depois disto, ocorre o crescimento das ilhas formadas, como mostra as fig.16(e) e (f). Por último, conforme indicado na fig.16(g), acontece a junção das ilhas ou coalescência, formando então o filme contínuo, de acordo com a fig.16(h).

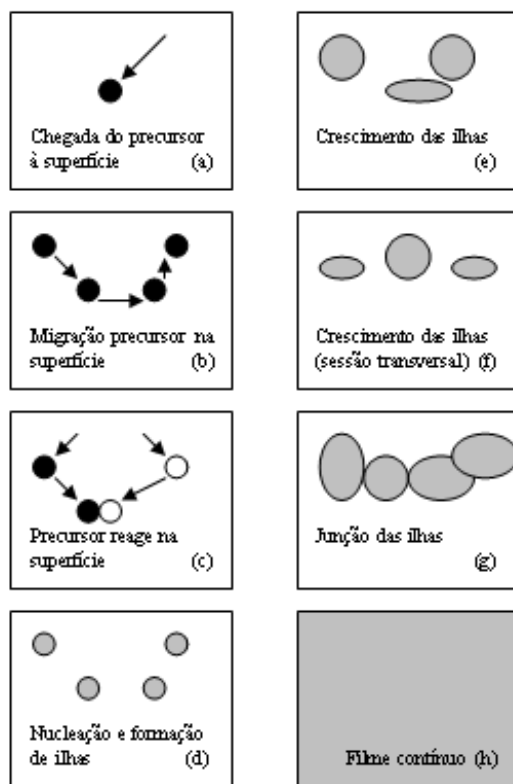


Fig. 16.:Etapas de crescimento do filme DLC.

Mecanismo de Deposição por PECVD ($CH_4(g)$)

No mecanismo de deposição do filme DLC, ocorrem basicamente dois processos diferentes: (i) Reações no plasma (dissociação, ionização), (ii) interação entre as espécies formadas pelo plasma e a superfície do filme. Além destes processos principais, há também um processo de crescimento que acontece sob a superfície, devido a penetração de íons energizados (sub-implantação) [33]. A fig.17 mostra os principais processos do mecanismo de deposição do filme DLC (interação radical-superfície) [33].

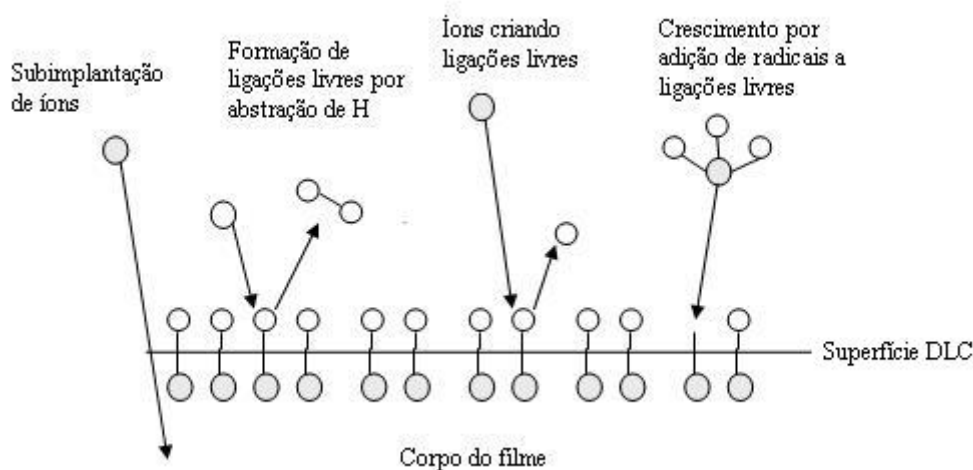
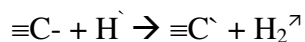


Fig.17. Processos componentes do mecanismo de crescimento do filme DLC.

A partir dos dados da tab.1, verificou-se que o radical CH_3 é uma das espécies precursoras mais importantes no processo de deposição do filme DLC, pois possui a maior taxa de reação dentre os outros CH_2 e CH , constituindo, predominantemente, o fluxo de espécies neutras por difusão em direção ao substrato, [30]. Por outro lado, estes radicais não possuem energia suficiente para penetrar no filme, sendo assim, o crescimento do DLC ocorre, principalmente, através da reação destas moléculas com as ligações livres dos átomos de carbono da superfície do filme, formando um núcleo carbono-carbono (C-C). Desta forma, para que um radical (CH_3) reaja com a superfície, composta praticamente por C-H [34], é necessária a existência de ligações livres ($\equiv C^{\cdot}$). Uma ligação livre pode ser gerada através de dois processos principais (fig.17). Abstração do H da superfície através

da reação com outro átomo de hidrogênio proveniente do plasma, que primeiramente adsorve na superfície, forma o produto gasoso H₂ e depois é dessorvido do filme.



A outra forma é o deslocamento do H da ligação de superfície C-H por impacto com um íon acelerado [33].

Além do crescimento do filme por adição de radicais a ligações livres na superfície C-CH₃, pode haver também processos de crescimento sob a superfície. Conforme o modelo de Robertson (Sub-implantação) [33], os íons de hidrocarbonetos podem penetrar através do corpo do DLC caso possuam energia suficiente para deslocar átomos da estrutura atômica do filme. A transferência de energia ocorre através do potencial de autopolarização V_b gerado no sistema de plasma. Nesta interação, parte da energia associada ao íon é perdida na colisão inelástica, e uma outra parcela é convertida em calor. Acredita-se que devido ao aumento da temperatura da região excitada pelo íon, ocorra um processo de difusão térmica de átomos através do corpo do filme. Este deslocamento (relaxação), tem sido comumente relacionado à substituição de sítios de carbono sp², por sp³ na estrutura atômica do filme. Por isto acredita-se que através do controle da energia dos íons, pode-se variar as propriedades dos filmes DLC, daí a importância do potencial de polarização V_b no processo PECVD, [33].

2.2 – Discussão sobre a Estrutura Atômica do Filme DLC e suas Propriedades Físico-Químicas

Muitos são os esforços por parte da comunidade científica no sentido de compreender a estrutura atômica dos filmes de carbono tipo diamante, [34,35]. A dificuldade para esta compreensão está relacionada ao fato da rede cristalina destes filmes não ser organizada, como no caso do diamante natural, que comumente possui estrutura cúbica de face centradas, [34]. Sendo assim, o DLC possui estrutura amorfa, composta por diversos arranjos de átomos de carbono, dispostos espacialmente, e interligados entre si (cross-linked polymers),[35].

Esta desorganização na formação do filme ocorre porque o carbono pode formar uma variedade de estruturas desordenadas, devido à possibilidade de existir em três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 , e sp^1 ; conforme mostra a fig.18, [33].

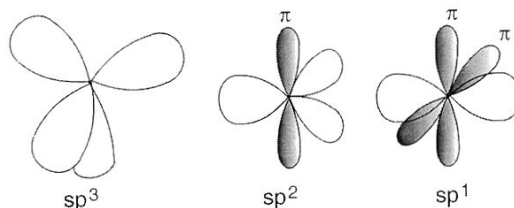


Fig.18. Hibridizações possíveis para o átomo de carbono.

Na configuração sp^3 , como no diamante, um carbono forma quatro orbitais sp^3 , que fazem fortes ligações σ com átomos adjacentes. Por outro lado, na configuração sp^2 , como no grafite, um átomo de carbono faz três orbitais sp^2 , para formar ligações σ e o quarto orbital $p\pi$ forma uma ligação π com um orbital vizinho π . Na configuração sp^1 , existem duas ligações σ na direção do eixo x, e outras $p\pi$ nas direções dos planos y e z. [33].

Tendo em vista as diferentes formas de ligação entre átomos de carbono, definimos DLC como sendo uma estrutura (composto) de carbono amorfo (a-C) contendo uma quantidade significativa de ligações sp^3 [33]. Quanto maior for o número de sítios de carbono sp^3 mais próximas estarão as características do filme DLC às do diamante, como por exemplo, rigidez mecânica, inércia química, alta condutividade térmica, baixa função trabalho, e grande largura de banda, [34]. No entanto, os filmes DLC não são constituídos apenas por a-C, mas também por ligações de a-C com o hidrogênio. Por isto, comumente estes filmes também são apresentados na literatura científica com a nomenclatura a-C:H (Carbono amorfo hidrogenado) [34]. Com o objetivo de mostrar convenientemente as várias formas de ligações entre carbono amorfo e hidrogênio, Jacob e Moller fizeram um diagrama de fases ternário, conforme mostra a fig.19.[31].

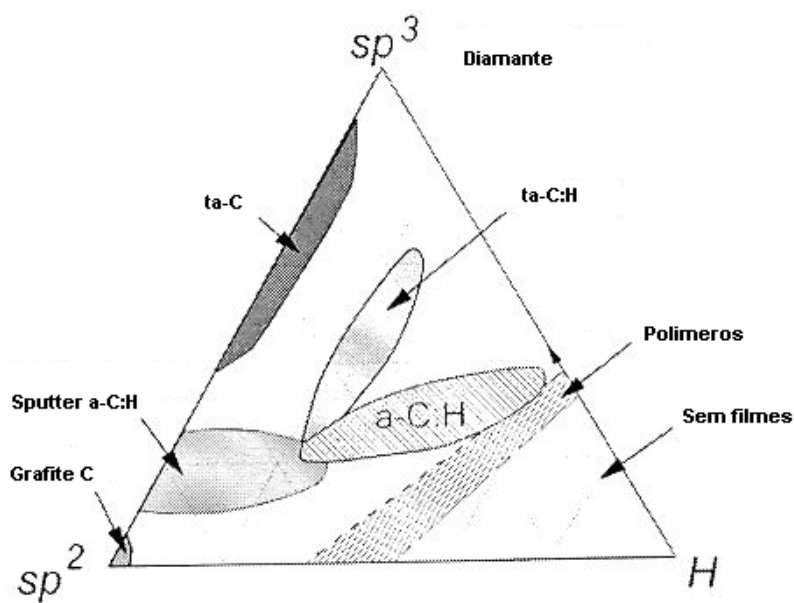


Fig.19. Diagrama de fases ternário de Jacob e Moller.

Os compostos com estrutura mais próximo ao do grafite (sp^2) se encontram no canto inferior esquerdo do triângulo. Já os polímeros hidrocarbonetos, como polietileno $(CH_2)_n$ e poliacetileno $(CH)_n$, limitam o canto inferior direito, onde não se formam ligações C-C, apenas compostos moleculares. No topo do diagrama está o diamante representado somente por ligações sp^3 . A fig.19 mostra também os dois principais componentes da estrutura cristalina, que comumente estão relacionados as propriedades físicas e químicas dos filmes DLC, a quantidade de ligações sp^3 , e a proporção de átomos de hidrogênio em relação a carbono na constituição do filme (razão H/C), [31]. Em geral, os filmes de carbono tipo diamante possuem um amplo conjunto de propriedades, que estão limitadas pelas características da estrutura ordenada do diamante, do grafite e dos polímeros hidrocarbonetos, como mostra a fig.20. [32].

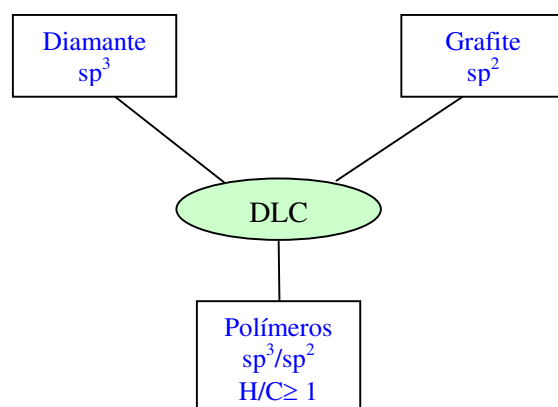


Fig.20. Relação entre as propriedades dos filmes de carbono.

Conforme dito anteriormente, existem muitos estudos a respeito da estrutura molecular amorfa do DLC. Pretende-se construir um modelo que melhor descreva sua formação e evidentemente a compreensão das propriedades do filme. Neste sentido o modelo de clusters tem atraído muita atenção. Este modelo propõe que átomos de C (sp^2) tendem a ser arranjados num plano, unidos por ligações π em clusters (com certo tamanho), inseridos numa grande matriz de ligações sp^3 , [35]. Esta proposição sustenta-se na fraca interação entre os estados de energia referentes as ligações σ e π , [36]. A fig.21 mostra um esquema representativo da distribuição dos estados de energia $N(E)$ de um filme de carbono tipo diamante, [33].

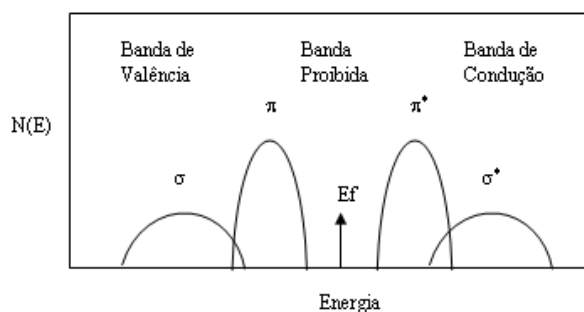


Fig.21. Distribuição dos estados de energia $N(E)$ de um filme $a-C:H$.

As ligações σ referentes a todos os arranjos C-C e C-H da estrutura do filme formam estados ocupados σ na banda de valência e correspondentes estados vazios σ^* simétricos na banda de condução, separados por uma grande largura de banda σ - σ^* . Por

outro lado, as ligações π referentes aos orbitais sp^2 e sp^1 formam estados preenchidos π e vazios π^* , com uma largura de banda muito menor $\pi-\pi^*$ [33]. Segundo o modelo dos clusters, os arranjos de ligações sp^2 controlam as propriedades eletrônicas e a largura de banda ótica do filme, porque seus estados π estão muito próximos do nível de Fermi, enquanto a matriz de ligações sp^3 controla as propriedades mecânicas do filme [35]. Entretanto, ainda existem muitos questionamentos com relação aos modelos que descrevem a estrutura atômica do filme. Sendo assim, as propriedades físico-químicas do DLC, são relacionadas apenas as quantidades de ligações sp^3 , sp^2 e de H em sua composição [31], que podem ser caracterizadas através de diversos métodos experimentais, como por exemplo, espectrometria de infra-vermelho e de ultra-violeta, difração de raio-x, Raman, UV-Raman, etc.

Propriedades dos filmes de carbono (diamante, grafite, DLC, polímero)

De acordo com a discussão anterior, o carbono pode formar uma grande quantidade de estruturas cristalinas e não cristalinas, dependendo apenas do processo e das condições de crescimento dos materiais. Da mesma forma, para cada composto de carbono, existe um determinado conjunto de propriedades físico-químicas. A tabela 2 mostra um resumo de algumas propriedades de diferentes composições de C.

	Densidade Gm/cm ³	Rigidez Kg/mm ²	E GPa	Y GPa	% sp^3	% H	Gap eV	Ref.
Diamante	3.51	10 ⁴	1050	59	100		5.5	36
Grafite	2.26		686		0		-0.04	36
DLC	1.4 – 2.2	10 ³ - 2.10 ³	50 - 145	3.0 - 9.7	40 - 70	10 - 35	0.8 - 1.7	39 - 7
Polietileno	0.95	1-4				67	6	36

Tab.2. Propriedades de compostos de carbono cristalino e não cristalino. (E – Módulo de Young, Y – Stress interno, Gap – Largura de banda).

O diamante, devido sua estrutura eletrônica ser formada apenas por fortes ligações σ , possui algumas propriedades singulares, como por exemplo, é o material mais rígido que existe (10400 Kg/mm²) , tem a maior condutividade térmica (20 w/cm °C), além de ser o

meio onde o som se propaga com a maior velocidade, [34]. Os filmes de carbono tipo diamante, por outro lado, possuem propriedades físicas intermediárias, mas maiores que todos os polímeros de hidrocarbonetos, [34]. Podem ter grande rigidez mecânica, alta condutividade térmica, grande módulo de Young, baixa reatividade química, etc. Entretanto, estas características estão fortemente relacionadas à estrutura atômica do DLC (número de ligações sp^3 , sp^2 e de H), e portanto relacionam-se também com o processo de formação do filme.

2.3 – Descrição Básica do Modelo de Emissão de Campo de Fowler-Nordheim

A emissão de campo é um fenômeno da mecânica quântica que ocorre quando os elétrons tunelam através da barreira de potencial da superfície de um sólido, sob a aplicação de um campo elétrico de alta intensidade [38]. Este campo, que deve ser da ordem de 10^7 V/cm, diminui a largura da barreira de potencial, que passa a ser finita ($\approx 2\text{nm}$) [39]. Com a redução da barreira, os elétrons podem tunelar a partir da superfície do sólido para o vácuo. A fig.22 mostra o diagrama de bandas de energia dos elétrons na superfície de um metal.

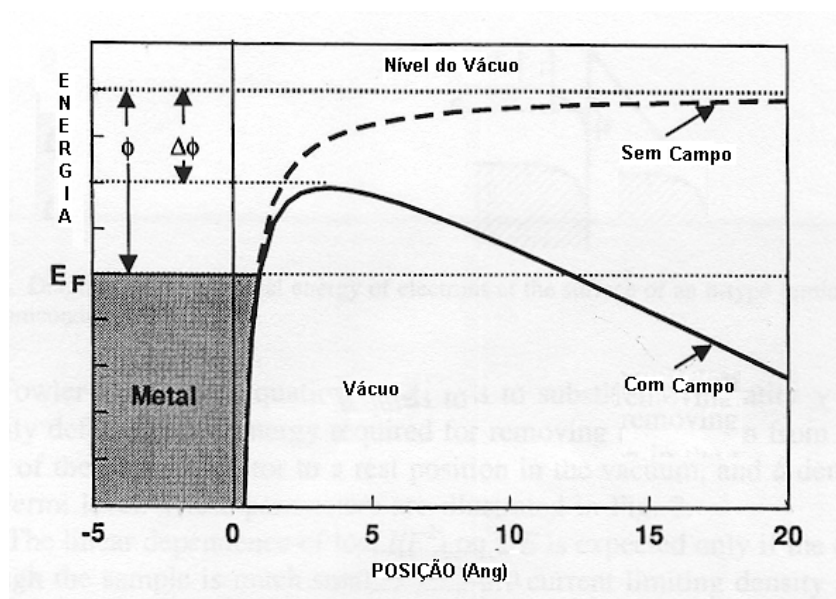


fig.22. Diagrama de bandas de energia de um metal.

A linha pontilhada mostra a forma da barreira sem o campo elétrico externo. Neste caso a corrente de tunelamento é desprezível. A altura da barreira de potencial equivale à função trabalho do metal ϕ , que é definida como sendo a mínima energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi (E_F) para fora da superfície do metal. Por outro lado, a linha sólida representa a barreira de potencial na presença de um campo elétrico externo E . Através da figura, verificamos que a barreira se tornou triangular (espessura finita), e além disto houve uma diminuição na função trabalho de saída efetiva, [38].

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

onde: e – Carga elementar ϵ_0 – Permissividade do vácuo

Sabendo a forma da barreira de potencial, podemos obter a probabilidade de emissão de elétrons através da integração do produto entre o coeficiente de transmissão e a função densidade de elétrons. O modelo, resultado desta integração é comumente referenciado como equação de Fowler-Nordheim, [38]:

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

$y = \Delta\phi/\phi$ $\hbar$ - Constante de Planck m - Massa do elétron

$t(y)$ e $v(y)$ – Funções elípticas de Nordheim

Para a aproximação de primeira ordem, tem-se: $t^2(y) = 1,1$ e $v(y) = 0,95-y^2$, sendo assim:

$$J = 1.42 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp \left(\frac{10.4}{\phi^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{-6.44 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E} \right) \quad (3)$$

Com J dado em $A.cm^{-2}$, E em $V.cm^{-1}$ e ϕ em eV.

A teoria de emissão de campo para os semicondutores pode ser desenvolvida com base na dos metais, entretanto é necessário fazer considerações físicas pertinentes, para não haver erros significativos no modelo. Estudos nesta área estão sendo realizados por muitos

pesquisadores [40,41], no sentido de propor modelos mais precisos, que considerem principalmente, a presença de estados de superfície e a penetração do campo elétrico no interior do semiconductor. O mecanismo de emissão de campo para os semicondutores tem sido explicado através do modelo do diagrama de bandas de energia mostrado na fig.23, para um substrato tipo-n, [39].

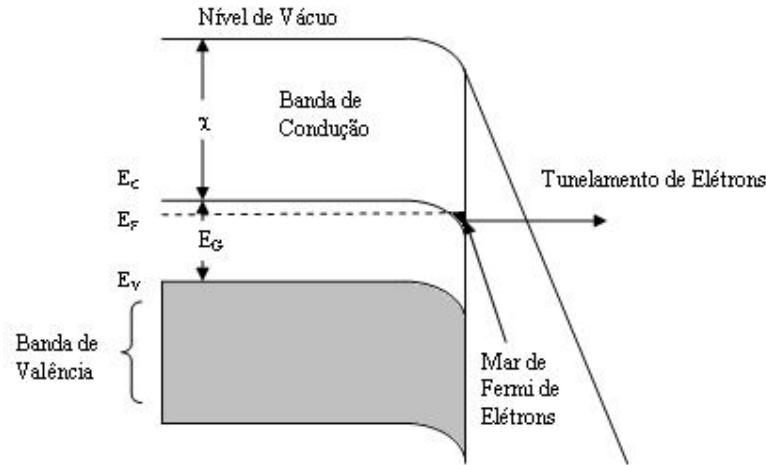


Fig.23. Diagrama de bandas de energia simplificado de um semiconductor tipo-n.

Inicialmente, com o aumento do campo elétrico, um fluxo de elétrons é estabelecido em direção à superfície. Simultaneamente, as bandas de energia se inclinam para baixo, ficando o nível de Fermi (E_F) mais próximo da banda de condução (E_C). Além disto, os estados de superfície vazios são preenchidos, então, pode-se considerar que os níveis de energia E_F e E_C se sobrepõem. Depois disto, assume-se a formação de uma concentração de elétrons na superfície ocupando estados de energia na banda de condução e abaixo de E_F ; esta concentração tem sido reportada na literatura como um mar de Fermi de elétrons na superfície [39]. Por último, os elétrons do mar de Fermi podem tunelar através da barreira de potencial para o vácuo, considerando um campo elétrico de aproximadamente $2 \times 10^7 \text{ V.cm}^{-1}$. Desta forma, assumiremos que os elétrons são emitidos a partir do mar de Fermi, onde a altura da barreira equivale a afinidade eletrônica do silício χ (4.05 eV), que é a mínima energia necessária para o elétron do fundo da banda de condução sair do semiconductor para o vácuo.

Tendo em vista o modelo proposto para os semicondutores, utilizaremos a equação de Fowler-Nordheim de primeira ordem, para analisar os dados obtidos da caracterização elétrica das ponteiros partir da curva característica corrente-tensão (I_xV). A equação relaciona densidade de corrente J e o campo elétrico na superfície do emissor F e à função trabalho do material ϕ ($\phi = \chi$):

$$J(F) = \frac{AF^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{F}\right) \quad [42] \quad (4)$$

$$[A = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ A.eV.V}^2, B = 6,83 \cdot 10^7 \text{ eV}^{3/2} \text{ Vcm}^{-1}]$$

A equação pode ser reescrita, de acordo com as grandezas corrente e tensão:

$$I(V) = aV^2 \exp(-b/V); \quad (5)$$

onde “a” e “b” são fatores experimentais constantes. [42]

$$J=I/\alpha, \quad F=\beta V, \text{ ou } F=\gamma F_0 \quad (F_0=V/D)$$

α - Área de emissão β - Fator de campo

γ - Fator de enriquecimento de campo

D – Distância planar entre anodo e catodo

Se aplicarmos o logaritmo neperiano à equação (5), tem-se:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln a - \frac{b}{V},$$

$$\text{com:} \quad a = \frac{\alpha A \beta^2}{\phi} \quad (i) \quad e \quad b = \frac{B \phi^{3/2}}{\beta} \quad (ii) \quad , \quad [42] \quad \text{como}$$

consideramos “a” um fator constante, então podemos reescrever a equação da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = K - b\left(\frac{1}{V}\right) \quad (6)$$

donde: $K = \ln(a)$; ou seja,

Caso plotemos um gráfico de $\ln(I/V^2)$ em função de $1/V$ chegaremos numa reta com coeficiente angular negativo com módulo dado por “b”, se o fenômeno for de emissão de campo. Esse gráfico é também conhecido como gráfico de Fowler-Nordheim (F-N Plot). A linearidade do gráfico de F-N tem a vantagem de prover informação sobre o fator de campo β e área efetiva de emissão A_e . Sabendo-se as constantes A e B e conhecendo a função trabalho ϕ , β pode ser obtido da inclinação da reta do gráfico F-N e usado para achar A_e da intersecção.[42]. Além disto, sabe-se que β está relacionado aos aspectos geométricos das ponteiros, principalmente às dimensões da ponta da ponteira. Foi demonstrado em muitos trabalhos publicados na literatura, que quanto mais afinada estiver a ponteira maior será o β , e conseqüentemente o campo elétrico na superfície das PECV, para uma mesma tensão aplicada entre anodo-catodo, [39].

2.4 – Propriedades Elétricas do Filme DLC para Emissão de Campo

A fig.24 mostra o diagrama de bandas de energia, representando uma possível configuração para a emissão dos elétrons a partir das ponteiros de silício recobertas com filme fino DLC. Este modelo de diagrama é caracterizado pela existência de duas interfaces que controlam o mecanismo de emissão, Si – DLC e DLC – Vácuo. A primeira parte do diagrama representa a distribuição dos estados de energia do Si definidos por E_V , E_F , E_C , além da função trabalho ϕ . Por outro lado, a segunda parte representa as bandas de energia referentes ao DLC, inclinadas devido à ação do campo elétrico externo. δ representa a largura de banda do filme, e χ a sua afinidade eletrônica, que corresponde a diferença de energia entre o nível de vácuo e o limite inferior da banda de condução do filme. A última parte do diagrama de bandas corresponde ao vácuo, com uma barreira de potencial de altura equivalente a χ .

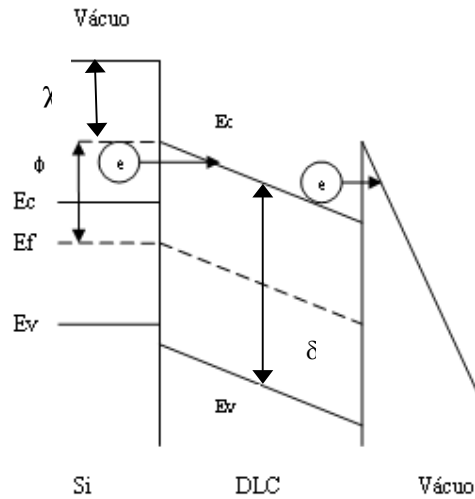


Fig.24.:Diagrama de bandas de energia do modelo Si-DLC.Ref.43.

Para compreendermos melhor o mecanismo de emissão do diagrama de bandas de energia, devemos nos ater a três aspectos: (i) A fonte de elétrons, (ii) ao transporte de elétrons através do filme, (iii) e a emissão do elétron para o vácuo. O modelo apresentado está baseado no princípio da emissão interna na interface Si – DLC (fig.24). Inicialmente, ocorre um fluxo de elétrons do corpo do substrato para a superfície das pontes (interface Si-DLC), através da aplicação de um potencial externo. Em seguida, com o aumento do potencial os elétrons ocupam estados de energia no nível de Fermi (E_f) e na banda de condução do Si (E_c). A partir daí, eles são injetados na banda de condução do filme por tunelamento interno através da barreira de potencial, com função trabalho ϕ . Comumente a altura desta barreira, está relacionada a largura de banda do filme (δ). Conforme mostra a fig.24, para um filme não dopado esta altura equivale a metade de δ , [43,44]. Por isto, o mecanismo de emissão interna é controlado principalmente por esta propriedade (δ) do filme de carbono tipo diamante. Na próxima etapa do mecanismo de emissão, os elétrons ganham energia a partir do campo elétrico que penetra na superfície do filme e são acelerados através da camada de DLC. Por último são emitidos para o vácuo por tunelamento, atravessando uma pequena barreira de potencial na interface (DLC-Vácuo). Acredita-se que o controle deste mecanismo final de emissão ocorre em função do valor da eletroafinidade (χ) do filme.[43].

As propriedades elétricas estão relacionadas ao processo de crescimento do filme, e podem ser associadas principalmente com a quantidade de ligações sp^3 na estrutura atômica do DLC. Portanto, mostraremos apenas um resumo das propriedades elétricas, comumente reportadas na literatura.

Propriedades Elétricas	Valores	Ref.
Baixa Eletroafinidade	2 – 3 (eV)	35
Grande Largura de Banda	1 – 4 (eV)	33
Baixa Condutividade	$\approx 4 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	36
Grande Tensão de Ruptura	$\approx 10^6 \text{ V/cm}$	34

Tab.3. Propriedades elétricas dos filme DLC comumente reportadas na literatura.

Capítulo 3 – Descrição Experimental

Neste capítulo descreveremos os procedimentos experimentais utilizados para fabricar e caracterizar eletricamente as ponteiros de silício de emissão de campo. Iniciaremos com a apresentação das etapas do processo de fabricação. Em seguida, explicaremos separadamente cada etapa, mostrando os resultados obtidos após a realização dos procedimentos experimentais.

Além disto, faremos a descrição do sistema de medidas utilizado para o levantamento das curvas características corrente x tensão ($I \times V$) e corrente x tempo ($I \times t$), necessárias para a caracterização elétrica das microponteiros. Por último, detalharemos o procedimento experimental adotado para comparação entre os resultados das ponteiros recobertas com filme DLC e sem o recobrimento.

3.1 – Etapas do Processo de Fabricação das Ponteiros

Neste item, apresentamos as 4 etapas realizadas consecutivamente no processo de fabricação das microponteiros: fotolitografia, corrosão por plasma, oxidação térmica seca para afinamento das PECV e deposição do filme DLC através da técnica PECVD. A fig.25 mostra as etapas do processo.

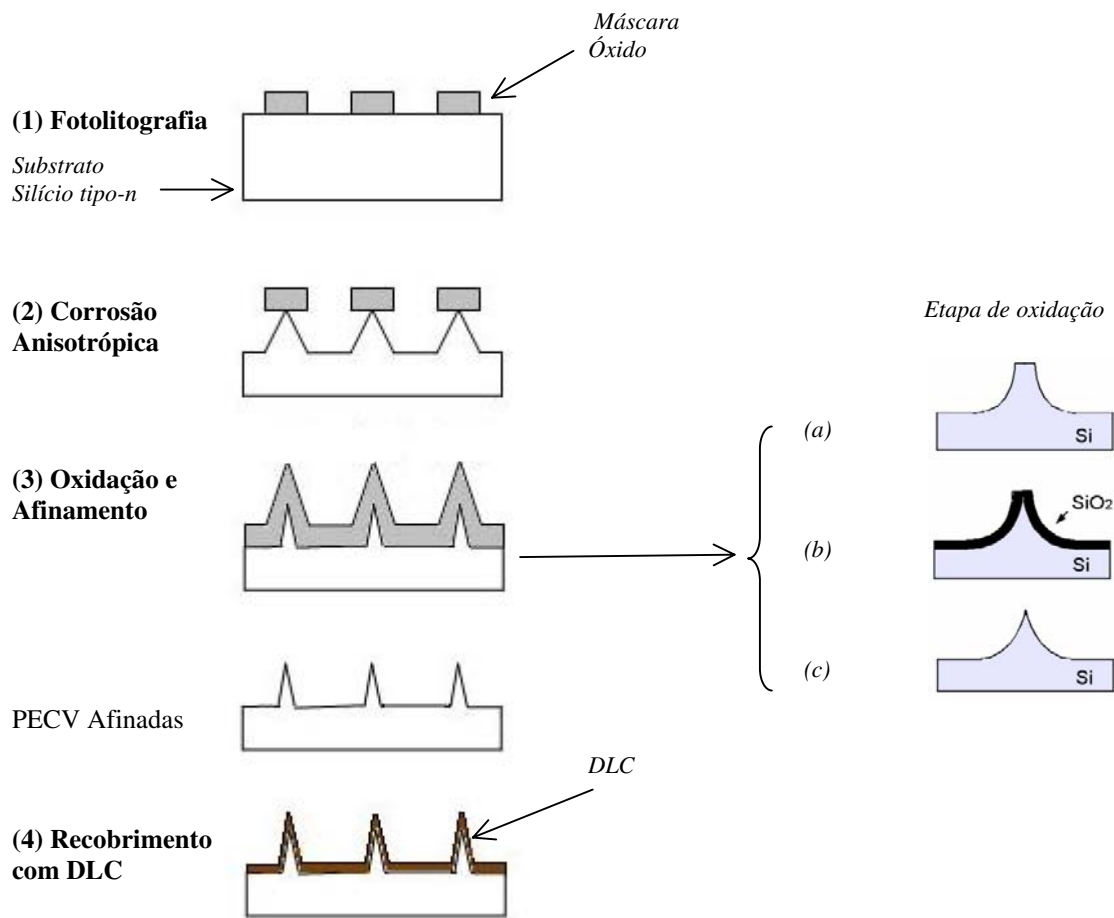


Fig.25. Etapas do processo de fabricação das PECV.

Conforme mostra a fig.25, o processo de fabricação inicia com a etapa de fotolitografia (1), para a transferência do padrão da máscara à superfície da lâmina de silício. Em seguida, a lâmina com a máscara é submetida a um plasma para a corrosão do Si (2) com o objetivo de formar as ponteiros de emissão, sobretudo dando aspecto geométrico piramidal às estruturas. Depois, afinamos as PECV, a partir de sucessivas etapas de oxidação térmica $O_{2(g)}$ a 950 °C (3). Por último, recobrimos as ponteiros com filme fino DLC por PECVD (4).

3.2 – Fotolitografia do Padrão de PECV na Lâmina de Silício

No processo de fotolitografia, transferimos o padrão geométrico das máscaras (quadrados de 3, 4, 6 μm de lado; ou octógonos de 4.5 e 6 μm de diagonal) para a superfície do substrato, que neste trabalho é uma lâmina de silício tipo-n com duas polegadas de diâmetro, orientação cristalográfica (100), e resistividade entre 1 e 4 $\Omega\cdot\text{cm}$ (concentração de elétrons entre $5 \cdot 10^{15}$ e $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). A fig.26 mostra as etapas do processo de transferência do padrão da máscara referente a fotogravação.

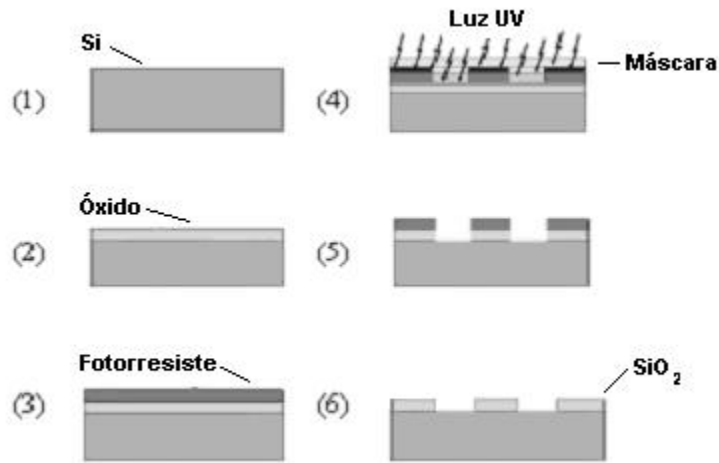


fig.26 Transferência do padrão da máscara ao óxido de Si.

Inicialmente, a partir da lâmina de Si (1), crescemos uma camada de óxido termicamente com espessura de aproximadamente 3000 Å (2). A oxidação aconteceu em ambiente de vapor de água à temperatura de 900 °C. Em seguida, depositamos uma fina camada de fotorresiste positivo AZ-5214 de espessura aproximada de 1µm sobre o SiO₂ formado (3). O próximo passo (4) consiste em colocar a máscara sobre o resiste, que são colocados em contato, e expostos a radiação ultra-violeta (UV) em uma fotoalinhadora (Karl Suss MBJ3) num comprimento de onda a 405 nm, durante um intervalo de 40 segundos. O fotorresiste exposto à luz é removido por uma substância reveladora (solvente MIF-312) em aproximadamente 20 segundos de reação. Após esta etapa de revelação, o óxido desprotegido é removido por um plasma de CF₄ (tetrafluoreto de carbono) (5). Por último, removemos o fotorresiste que se encontra sobre o SiO₂, através de um plasma de oxigênio (6).

Conforme mostra a fig.26 (etapa 5), deve-se corroer somente o óxido desprotegido pela máscara de fotorresiste. Para isto, necessitamos de uma prévia caracterização das taxas de corrosão do óxido e do resiste no plasma de tetrafluoreto de carbono, a fim de determinarmos o tempo adequado para a corrosão. Neste sentido, adotamos o seguinte procedimento:

Utilizamos duas amostras pequenas de silício, uma recoberta com fotorresiste AZ-5214 e outra contendo uma camada de óxido crescido termicamente. Sobreposamos pequenas lamínulas de quartzo sobre cada uma das amostras, para protegermos parte das mesmas em relação ao plasma. Com esta proteção, queremos que apenas a parte descoberta seja corroída pelo plasma, formando assim um degrau, entre a parte corroída e a protegida. A espessura deste degrau serve como uma referência para estimarmos a taxa de corrosão do SiO_2 e do resiste. Neste sentido, expomos as amostras a um plasma de CF_4 , com as condições:

Condições do plasma de CF_4 utilizados no processo:

Fluxo de gás $\text{CF}_4 \rightarrow 100 \text{ sccm}$

Potência de RF $\rightarrow 100 \text{ W}$

Pressão durante o processo $\rightarrow 2,62 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$

Tensão de auto-polarização $\rightarrow 106 \text{ V}$

Tempo de processo: 10 minutos

Medimos a espessura dos degraus formados através de um perfilômetro (DEKTAK 6M). De posse destes dados, pudemos estimar as taxas de corrosão:

Taxa de corrosão do SiO_2 no plasma de $\text{CF}_4 \rightarrow 160 \text{ Å/min}$

Taxa de corrosão do resiste AZ-5214 no plasma de $\text{CF}_4 \rightarrow 190 \text{ Å/min}$

Uma vez que estimamos as taxas de corrosão do óxido e do resiste, calculamos o tempo aproximado de processo das lâminas para a remoção do óxido desprotegido, sem que fosse consumido todo o fotorresiste, completando a etapa de transferência do padrão. O tempo de processamento foi de 23 minutos. Por último o resiste restante foi removido em um plasma de oxigênio. A fig.27 mostra algumas máscaras gravadas sobre o óxido (vista superior), destacando as estruturas quadradas e octogonais.

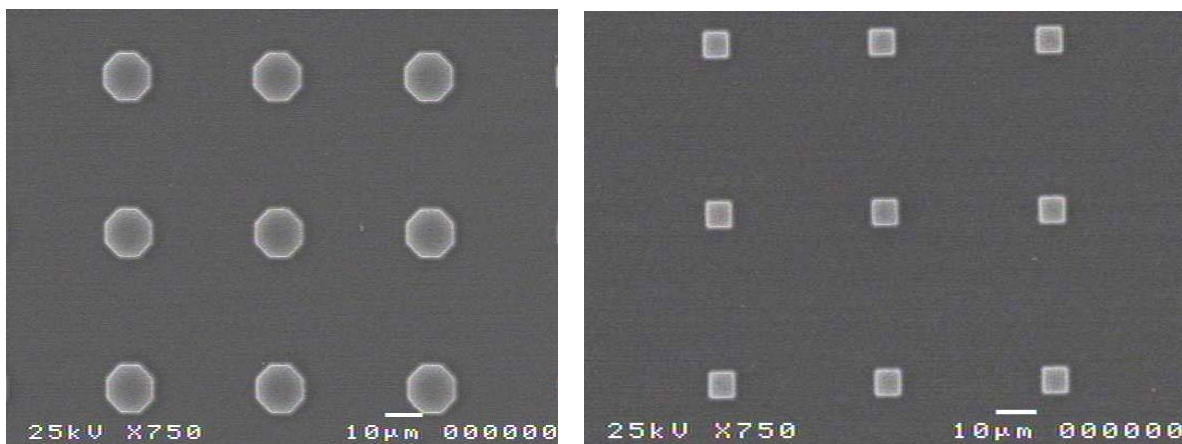


Fig.27. Padrão da máscara transferido ao SiO₂ sobre a lâmina de Si, octogonal e quadrado.

3.2.1) Fotolitografia com Máscara de DLC

Também temos realizado um trabalho, cujo objetivo é explorar a potencialidade do filme DLC como máscara no processo de fabricação das PECV. Nos testes preliminares que fizemos, primeiramente, depositamos sobre a lâmina de silício uma camada de filme de aproximadamente 2300 Å de espessura através da técnica PECVD. Em seguida, realizamos a fotolitografia convencional com o resiste AZ-5214 conforme descrito no item anterior. Para transferirmos o padrão da máscara do resiste para o DLC, utilizamos um plasma de oxigênio para remover o filme desprotegido, sem consumir a parte protegida pelo fotorresiste. Foram utilizadas as seguintes condições de plasma:

Fluxo de gás O₂ → 100 sccm

Potência de RF → 61 W

Pressão durante o processo → $1,72 \cdot 10^{-1}$ mbar

Tensão de auto-polarização → 108 V

Tempo de processo: 12 minutos

Além disto, caracterizamos a taxa de corrosão do filme no plasma de SF₆. Verificamos que houve uma diminuição da taxa em relação ao SiO₂.

Taxa de corrosão estimada no plasma de SF₆ (condições do processo descritas no item 3.3):

SiO₂ → 60 Ang/min

DLC → 27 Ang/min

Com isto, iniciamos os teste para a fabricação das ponteiros utilizando o DLC como máscara, ao invés do SiO_2 . Atualmente, o grupo de pesquisa do Laboratório de Plasma tem trabalhado para completar o processo de microfabricação das PECV utilizando o filme.

3.3 – Corrosão do Silício no Plasma de SF_6

Definido o padrão da máscara, passamos para a etapa de corrosão do silício. O Si é atacado num plasma de SF_6 , por íon reativo (RIE), utilizando um reator planar de placas paralelas, conforme mostra a fig.28.

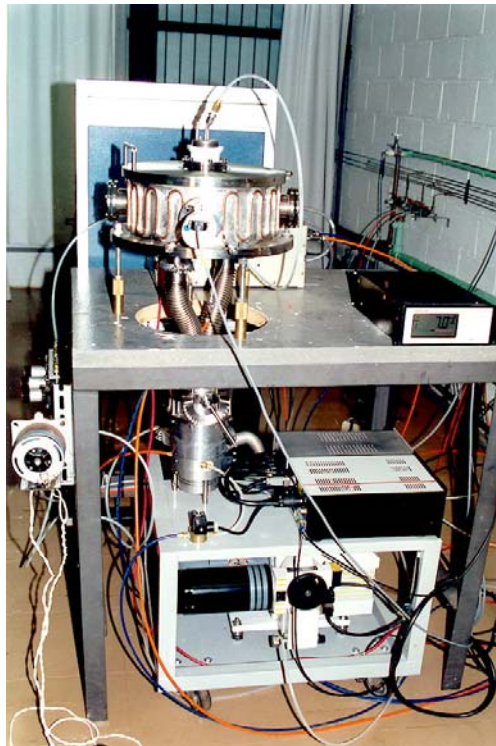


fig.28.Sistema reator planar para corrosão por íon reativo-RIE.

O sistema é composto por uma fonte de RF com frequência de 13,56MHz, controlador de fluxo de massa (MKS 247D) e uma câmara de alto vácuo (reator planar). A parte de vácuo é composta de uma bomba mecânica, que é responsável pelo pré-vácuo e uma bomba turbomolecular (Leybold Turbovac 151).

Antes de realizarmos a corrosão da lâmina de silício fotogravada, estimamos as taxas de corrosão do silício e SiO₂ no plasma de SF₆. A caracterização da taxa de corrosão do óxido foi feita do mesmo modo que para o resiste e o óxido no plasma de CF₄, conforme descrito no item 3.2. Utilizamos as seguintes condições de plasma:

Fluxo de SF₆ → 30 sccm Potência de RF → 50W
 Pressão durante o processo → 4,9 . 10⁻² mbar
 Tensão de auto-polarização → 19 V

Taxa de corrosão do SiO₂ estimada: 60 Å/min

Entretanto, para estimarmos a taxa de corrosão do silício no plasma de SF₆, adotamos um procedimento auxiliado por fotos obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura (MEV). O objetivo foi calcular as taxas de corrosão na vertical (direção z) e nas direções x e y, corrosão lateral abaixo da máscara de óxido (refira-se a fig.29). Para isto utilizamos amostras fotogravadas no óxido contendo estruturas quadradas, que foram submetidas a um plasma de SF₆ com as mesmas condições de processo citadas anteriormente, durante um intervalo de 37 minutos. Em seguida, obtivemos as medidas da espessura do silício corroído na vertical e na direção x, através do MEV. Com isto, estimamos valores aproximados das taxas de corrosão do silício nas direções x, y, e z.

Taxa de corrosão do Si (direção vertical z): 1800 Å/min

Taxa de corrosão do Si (direção lateral x,y): 900 Å/min

Após esta caracterização, realizamos a corrosão da lâmina de silício com as estruturas gravadas para a formação das PECV. A fig.29 mostra uma etapa intermediária da formação das ponteiros através do plasma de SF₆.

y (a) Máscara de SiO₂ (b)

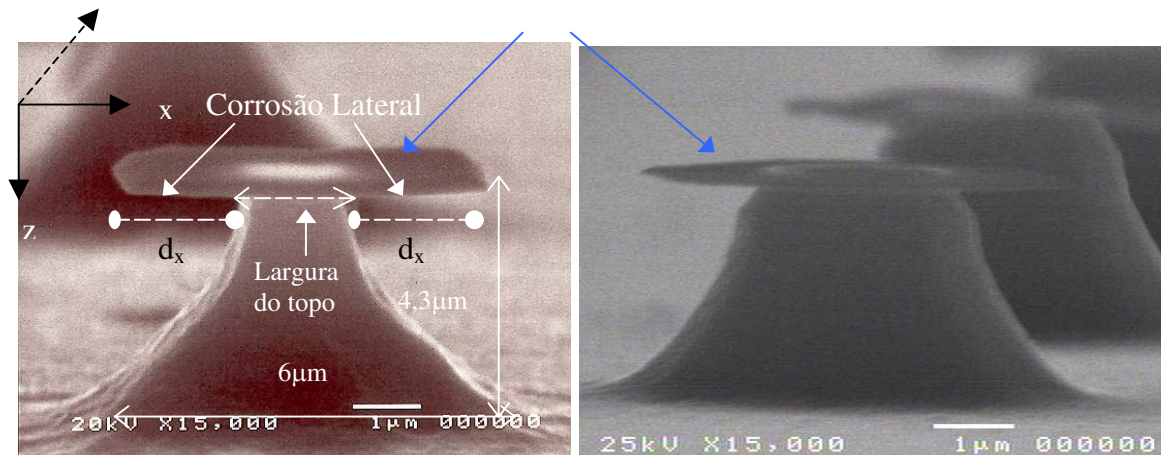


fig.29. Ponteira de emissão de elétrons em formação. (a) Máscara quadrada. (b) Máscara octogonal.

Através da fig.29(a), observamos uma ponteira sendo formada, com estrutura quadrada. A ponteira é formada por uma camada de óxido de silício (SiO₂) que deve ser mantida sobre a ponteira até o final do processo. Por outro lado, desejamos obter a menor dimensão possível no topo da microponteira, para que possa ser afinada com menos etapas sucessivas de oxidação. Por isto, tomamos o cuidado de ajustar o limite da corrosão, realizando o processo em etapas consecutivas com monitoramento da largura aproximada do topo da ponteira (fig.29) através do microscópio ótico após cada etapa de corrosão. Comumente, limitamos esta largura mínima entre 0,5 μm e 1 μm. Ao final da corrosão, removemos a máscara de óxido restante com uma solução tampão de ácido fluorídrico (HF). A fig.30 mostra uma ponteira sem a máscara, após a etapa de corrosão no plasma de SF₆.

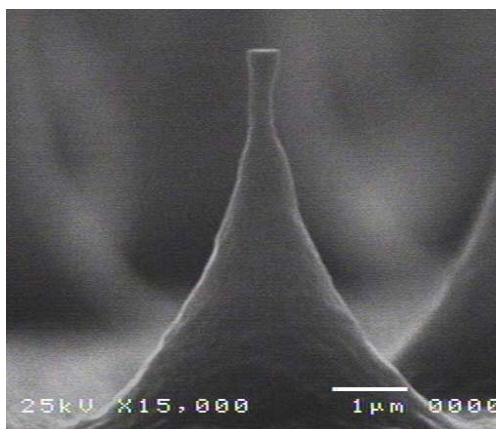


fig.30. Ponteira de Si sem a máscara após corrosão no plasma de SF_6 .

3.4 – Afinamento das Ponteiros de Emissão

Após o processo de corrosão, realizamos o afinamento das ponteiros de emissão. As PECV foram afinadas através de sucessivas etapas de oxidação térmica seca ($O_{2(g)}$) à temperatura de aproximadamente $950^{\circ}C$ num forno de oxidação controlado por um sistema PID microcontrolado, fig.31. Este mecanismo foi implementado com os recursos da reserva técnica obtidos durante o desenvolvimento do projeto de mestrado FAPESP (*Nº: 03/09789-4 Fabricação e Caracterização Elétrica de Ponteiros de Emissão de Campo Recobertas com Filme Fino DLC*). As etapas tiveram duração de 4 horas e ao final de cada uma delas, o óxido crescido foi removido numa solução buffer de HF.



fig.31.Forno de oxidação com sistema de controle de temperatura (microcontrolador).

No processo de oxidação, o SiO_2 é formado a partir do consumo do silício pelo agente oxidante ($\text{O}_{2(\text{g})}$). Nesse processo de crescimento do óxido, para uma espessura “d” de óxido formado, “0.44d” de silício reage com o oxigênio [61]. Com base neste fenômeno, realizamos o afinamento das ponteiros de emissão de elétrons, que ocorre quando parte do silício das ponteiros é consumido.

A fig.32 mostra o afinamento de uma ponteira após a etapa de oxidação.

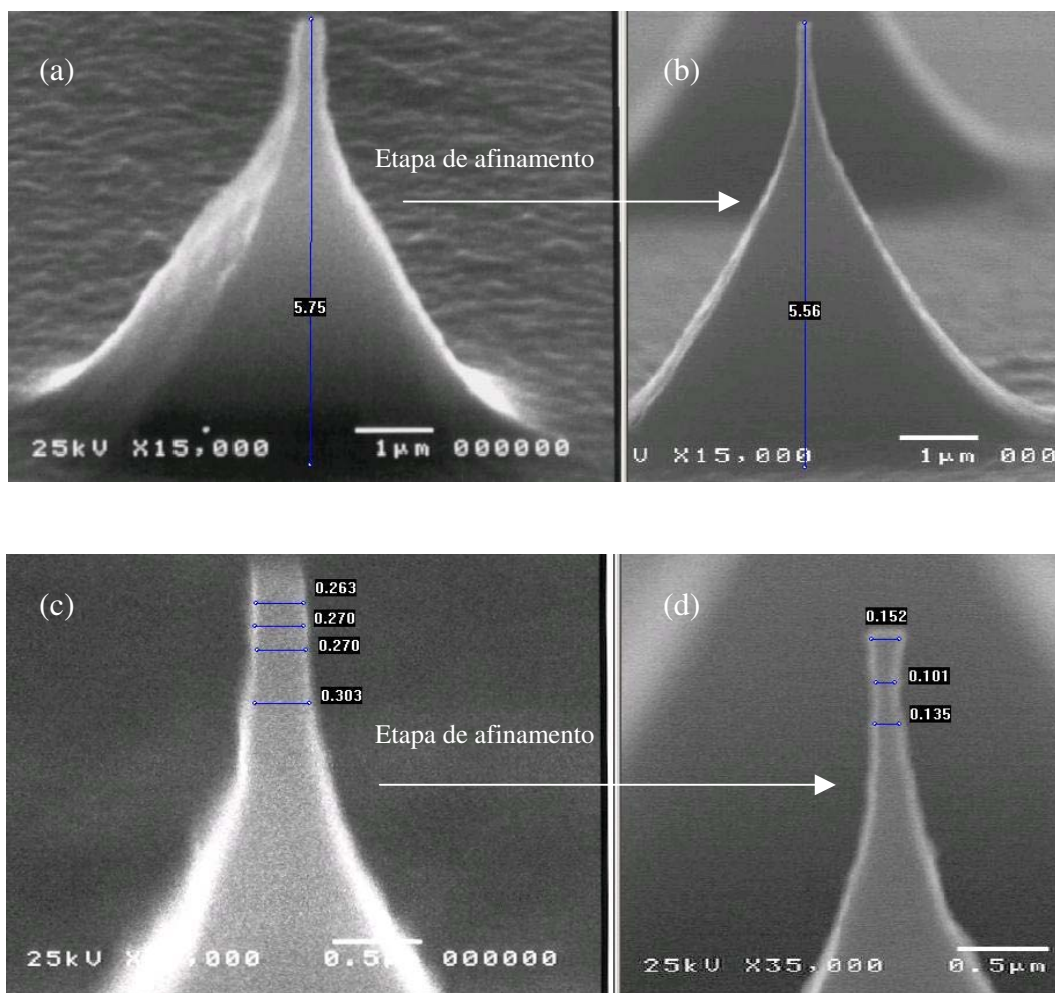


Fig.32.Etapa de afinamento. (a) Ponteira sem a máscara.(b) Ponteira após afinamento. (c) Ponta da ponteira sem a máscara. (d) Ponta da ponteira após etapa de afinamento.

Considerando as figuras 32(a) e (b), observamos que praticamente não houve diminuição na altura da ponteira. Contudo as fig.32 (c) e (d) mostram uma redução de aproximadamente $1100 \text{ \AA}$ na largura do topo da PECV, ou 43% em relação à etapa anterior. Com isto, verificamos que as etapas de oxidação afinam a ponta das ponteiras numa proporção muito superior a diminuição da altura, aumentando a razão de aspecto, que é a relação entre a altura e a largura da base da ponteira.

No Laboratório de Plasma da FEEC/UNICAMP, o aluno de Mestrado Pedro Henrique Librelon de Faria realizou um trabalho que estudou o processo em sucessivas etapas de oxidação. O aluno fabricou ponteiras de silício ultra-finas com largura da ponta de aproximadamente $800 \text{ \AA}$, conforme mostra a fig.33.

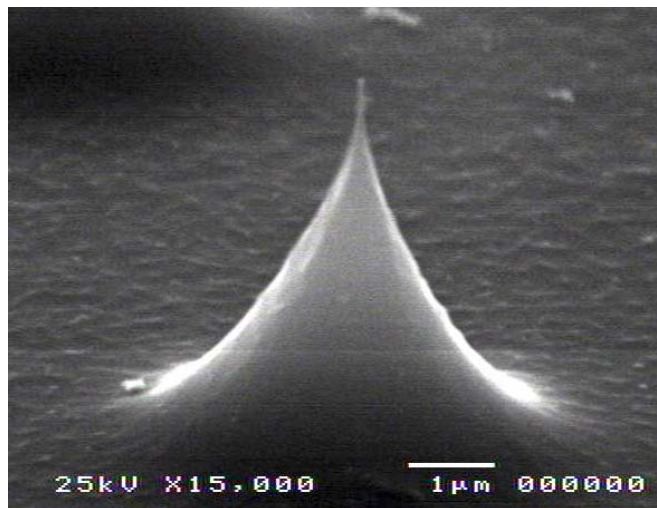


Fig.33.:Ponteira de Si ultra-fina.

Um aspecto importante que se deve considerar após o processo de afinamento é a uniformidade no conjunto de ponteiros fabricadas, sobretudo ao que se refere aos defeitos ocorridos durante a fabricação das PECV. Para verificar a ausência de defeitos, adotamos o procedimento de inspecionar a superfície da lâmina, com o auxílio do MEV, observando todo o conjunto de ponteiros. De fato isto foi realizado para todos os conjuntos de microponteiros fabricados durante o desenvolvimento do projeto de mestrado. Esta avaliação foi sistematicamente feita antes das medidas elétricas. A fig.34 mostra uma pequena amostra das ponteiros fabricadas. Ao final da inspeção, observamos que não houve ponteiros quebrados e verificamos uniformidade geométrica no array. Um conjunto mais uniforme de ponteiros aumenta a uniformidade de emissão dos elétrons, pois a tensão de limiar para cada ponteira está relacionada, dentre outros fatores, a geometria das PECV, como por exemplo, altura da ponteira e raio de curvatura da ponta da ponteira. Da mesma forma, é possível obter maior estabilidade na emissão, melhorando a uniformidade do conjunto de ponteiros.

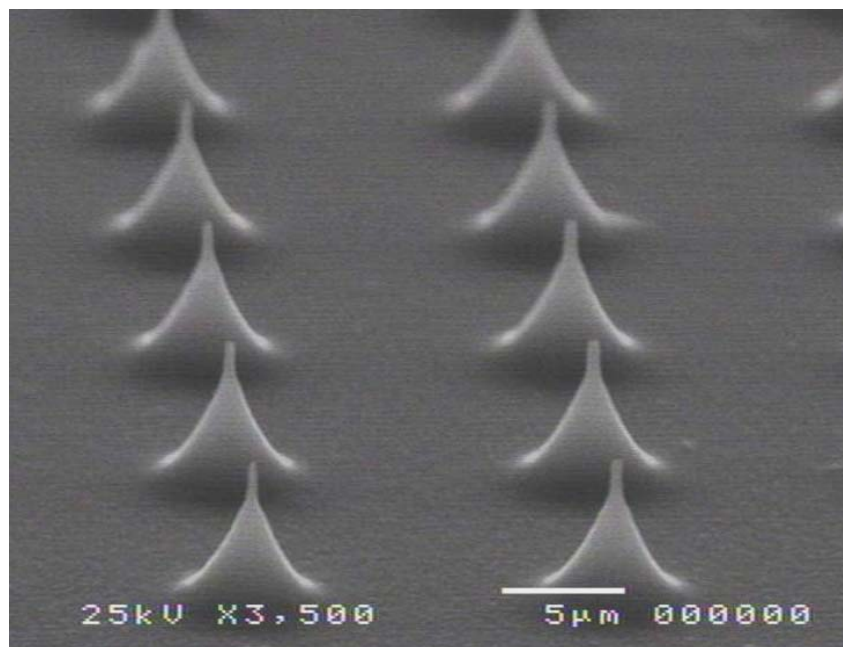


Fig.34. Conjunto de ponteiros de silício.

3.5 – Recobrimento das Ponteiros com Filme DLC

No processo de recobrimento das ponteiros, utilizamos a técnica PECVD, com plasma de $\text{CH}_4(\text{g})$. Mantivemos em todas as deposições as mesmas condições de processo:

Gás $\rightarrow \text{CH}_4$

Fluxo $\rightarrow 70 \text{ sccm}$

Potência $\rightarrow 50 \text{ W}$

Tensão de Autopolarização $\rightarrow 70 \text{ V}$

Entretanto, antes que recobríssimos as PECV, realizamos a caracterização das propriedades físicas do filme, como a taxa de crescimento sobre o substrato de silício, rugosidade e índice de refração. O principal objetivo desta caracterização foi estimarmos o tempo de processo necessário para depositarmos uma espessura de filme determinada, tendo como referência a taxa de crescimento.

Taxa de crescimento

Na determinação da taxa de crescimento, depositamos o filme sobre lâminas de Si tipo-p para diferentes tempos de processo, e medimos a espessura do filme com o auxílio do perfilômetro (DEKTAK 6M – Stylus Profiler). A partir dos dados obtidos, pudemos calcular um valor médio:

$$\text{Taxa de Crescimento} \rightarrow (64,5 \pm 4,5) \text{ \AA/min}$$

Com esta taxa, estimamos o tempo necessário de processo para obtermos a espessura da camada de filme desejada na etapa de recobrimento das ponteiras.

Rugosidade

A caracterização da rugosidade, que nos indica a qualidade da superfície do filme depositado, foi realizada também com o auxílio do perfilômetro. Observamos uma variação da rugosidade do filme com a espessura depositada, conforme os dados contidos na tabela 4, que relaciona estes dois parâmetros. Verifica-se que a rugosidade varia entre (11 - 30 Å), para espessuras no intervalo de (252 – 822 Å).

Espessura do filme (Å)	Rugosidade Quadrática Média (Å)
252	11
371	30
619	21
746	19

822	15
-----	----

Tab.4. Caracterização da rugosidade do filme DLC.

Índice de Refração

O índice de refração (n) é uma propriedade ótica do filme DLC que está relacionada, dentre outros fatores com as condições do processo de deposição. Observamos que n varia de forma não-monotônica com a espessura do filme, conforme os dados dispostos na tabela 5. Na obtenção do n , utilizamos o elipsômetro (Rudolph – Auto EL).

Espessura do filme (Å)	Índice de Refração (n)
245	1,89
319	1,91
640	1,91
778	1,94

Tab.5. Caracterização do índice de refração.

Verificamos que o índice se encontra no intervalo (1,89 – 1,94) considerando a espessura do filme entre (245 – 778 Å).

Recobrimento das PECV

Com o objetivo de completar o processo de fabricação, recobrimos as ponteiras com filme fino DLC, através do processo PECVD, utilizando o reator de plasma (placas paralelas) do Laboratório de Plasma da FEEC/UNICAMP. Os parâmetros do processo foram:

Fluxo de gás precursor $\text{CH}_{4(g)} \rightarrow 70 \text{ sccm}$

Potência da fonte de RF $\rightarrow 50 \text{ W}$

Pressão durante o processo $\rightarrow 1,29 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$

Tensão de auto-polarização $\rightarrow 75 \text{ V}$

Tempo do Processo $\rightarrow 20 \text{ minutos}$

Juntamente com as ponteiras foi inserida uma amostra de acompanhamento, onde foi formado um degrau com a camada de filme DLC depositado. Em seguida medimos a espessura do filme através do Perfilômetro.

Espessura do filme DLC $\rightarrow 1080 \text{ \AA}$

Para verificarmos a eficiência do processo de recobrimento das microponteiras de emissão, depositamos o filme durante um intervalo de tempo de 20 minutos, a fim de obter uma camada mais espessa de filme de carbono. Este procedimento nos permitiu inspecionar a superfície das PECV após o recobrimento, através da observação pelo microscópio eletrônico de varredura, sobretudo com relação aos defeitos no filme devido ao alto stress interno e falta de uniformidade da deposição no array.

Com o objetivo de estimarmos a espessura da camada de DLC sobre as PECV, obtivemos inicialmente as fotos de um conjunto de ponteiras sem o filme, realizamos um mapeamento nesta amostra, onde foram feitas medidas do diâmetro médio das pontas das

ponteiras. Após a deposição do filme, refizemos as fotografias e novamente medimos o diâmetro médio das ponteiras mapeadas anteriormente. Por último, comparamos as medidas das ponteiras, principalmente no topo, para determinarmos a espessura depositada. A fig.35 mostra o recobrimento das ponteiras com filme DLC.

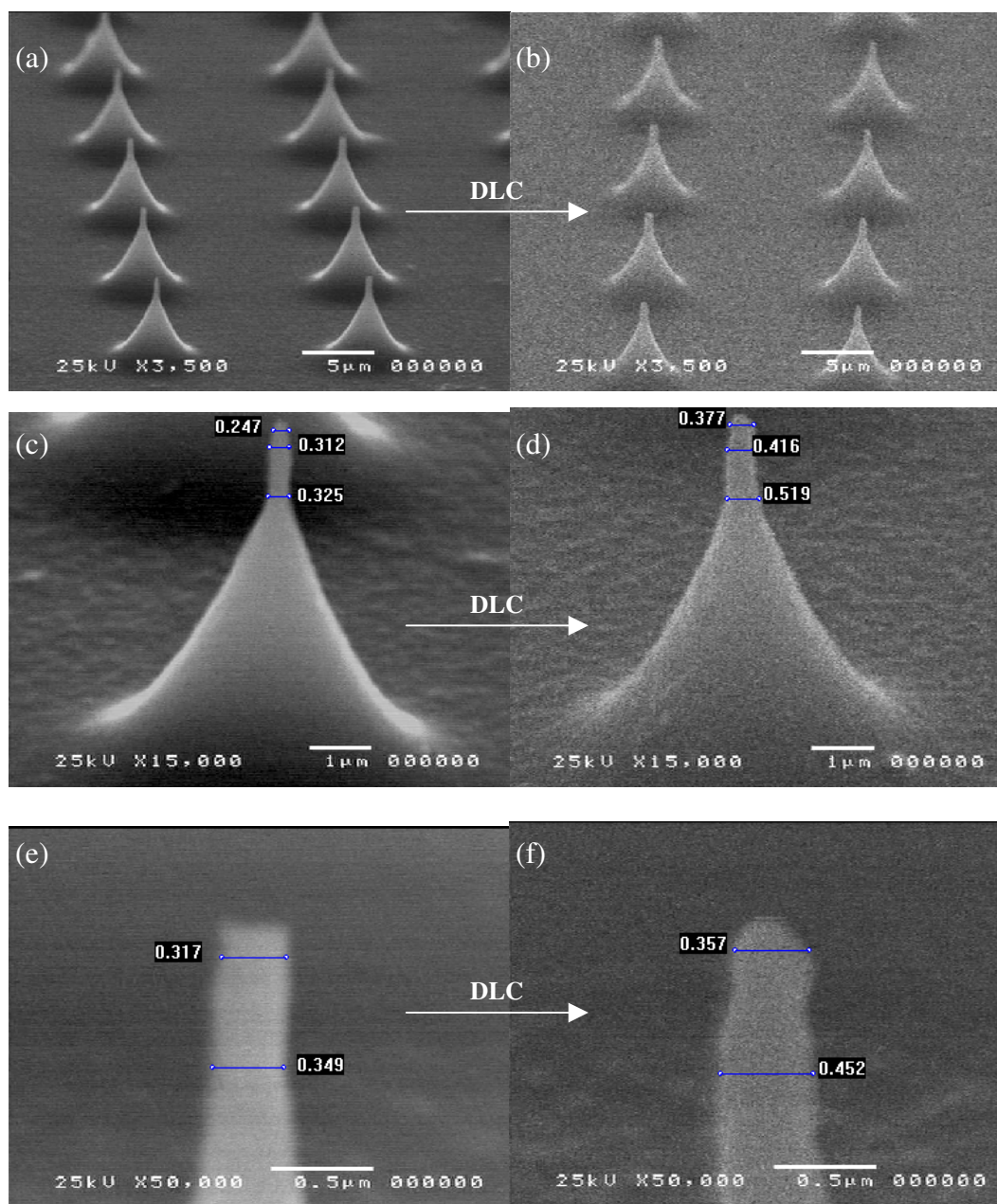


Fig.35. (a) Array de PECV. (b) Array de PECV recobertas com DLC. (c) Ponteira de silício. (d) Ponteira de silício recoberta com DLC. (e) Ponta da ponteira de Si. (f) Ponta da ponteira de Si recoberta com DLC.

A fig.35 (c) mostra a ponteira sem o filme, com largura média no topo da ponta de 3170 Å. Por outro lado, a fig.35(d) representa a mesma ponteira recoberta com o filme DLC. Através da fig.35(f), podemos verificar um aumento na largura da ponta, que passou a medir 3570 Å. Além disto observamos, de forma qualitativa, um aumento na rugosidade da parede da ponteira, e o arredondamento no topo, que pode ser melhor visualizado na fig.35(f).

Realizamos um levantamento estatístico da variação da largura do topo das ponteiras, através de um mapeamento do array:

- Média da largura da ponta entre 16 ponteiras do array sem filme $\rightarrow 2900 \pm 130$ (Å)
Média da largura da ponta entre 16 ponteiras do array com DLC $\rightarrow 4890 \pm 160$ (Å)
 $\Delta = 1990$ Å

A fim de verificar a repetibilidade do processo de recobrimento, refizemos o procedimento de deposição para um outro array. A fig.36 mostra a variação da largura da ponta de uma ponteira mais fina que a anterior (1550 Å). Após a deposição do filme a largura da ponta mediu aproximadamente 2500 Å. Da mesma forma, realizamos o mapeamento de um conjunto de ponteiras de silício.

- Média da largura da ponta entre 16 ponteiras do array sem filme $\rightarrow 1940 \pm 80$ (Å)
Média da largura da ponta entre 16 ponteiras do array com DLC $\rightarrow 3630 \pm 120$ (Å)
 $\Delta = 1690$ Å

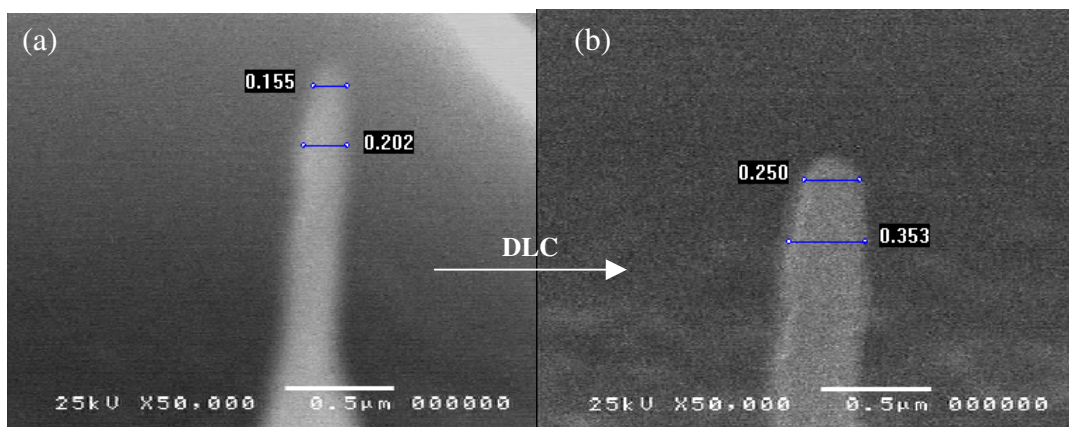


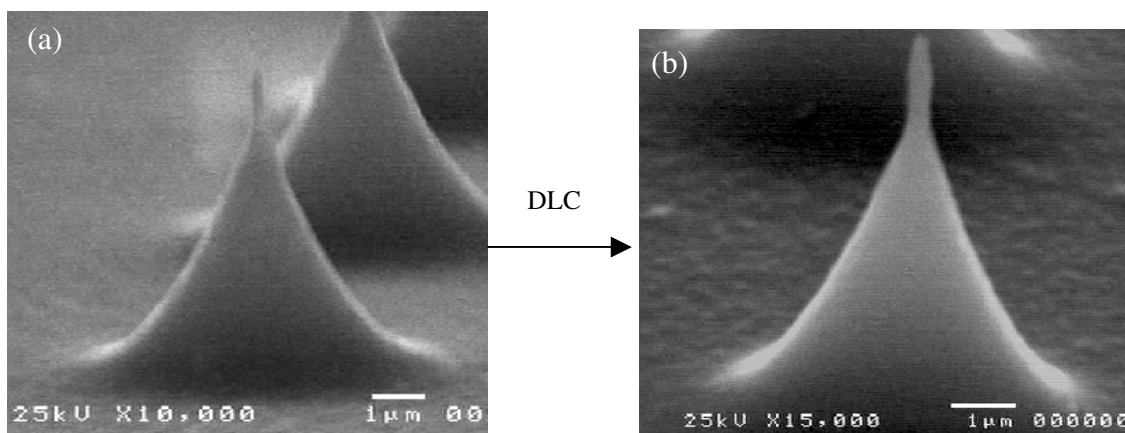
Fig.36. (a) Ponta da ponteira de Si.

(b) Ponta da ponteira de Si recoberta com DLC.

Deposição do filme DLC para a caracterização elétrica

Neste item, destacamos a etapa do recobrimento das PECV que foram caracterizadas eletricamente, e utilizadas para comparar as diferenças nas características elétricas em relação as microponteiras sem o filme.

Um conjunto de (65X65) ponteiros foi recoberto por uma camada de DLC utilizando o processo PECVD, durante 8 minutos, sob as mesmas condições de processo descritas anteriormente. A fig.37 mostra o recobrimento das ponteiros com DLC.



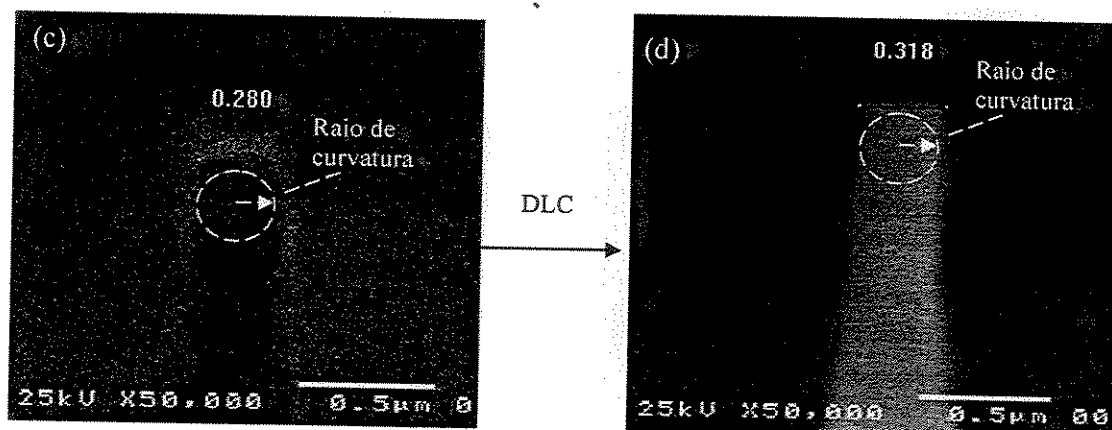


Fig.37. (a) Ponteira de Si. (b) Ponteira de Si recoberta com filme fino DLC. (c) Ponta da ponteira de Si. (d) Ponta da ponteira de Si recoberta com DLC.

Através da fig.37(c) e fig.37(d), verificamos um aumento de aproximadamente 380 Å na largura do topo da ponteira. Além disto, observamos uma camada de DLC com espessura média de 170 Å, a partir de um levantamento estatístico entre 16 (dezesesseis) ponteiros do array. Também estimamos o raio de curvatura médio das ponteiros:

Raio de curvatura (PECV sem DLC) $\rightarrow \approx 1400 \pm 50$ (Å)

Raio de curvatura (PECV com DLC) $\rightarrow \approx 1600 \pm 70$ (Å)

3.6 – Sistema de Medidas para Obtenção das Curvas IxV e Ixt

A caracterização elétrica das ponteiros é feita através do levantamento das curvas características corrente x tensão (I x V) e corrente x tempo (I x t). Para a obtenção dos dados, implementamos um sistema de medidas automatizado, como pode ser visto na fig.38. O conjunto dos equipamentos é composto pela fonte da alta tensão (Keithley – Modelo n.º: 248), eletrômetro (Keithley - Modelo n.º: 6540) e por um microcomputador. Este sistema é interfaceado via plataforma GPIB, e a aquisição dos dados é controlada por um programa desenvolvido em linguagem gráfica LabView, elaborado no projeto FAPESP de Iniciação Científica (IC) (*Automatização de um Sistema de Caracterização Elétrica de Ponteiros de Emissão de Campo em Alto Vácuo – Processo n.º: 02/02373-4*).



Fig.38 – Sistema de medidas para caracterização elétrica das pontei­ras.

Por outro lado, a fig.39 mostra o diagrama esquemático da montagem experimental para a caracterização elétrica das pontei­ras de emissão. Esta figura nos auxilia na descrição do procedimento de medidas. Inicialmente, a lâmina de silício contendo as pontei­ras (catodo) é sobreposta na base móvel de um microposicionador, onde se faz o alinhamento dos eletrodos (anodo e catodo) e o ajuste da distância entre eles. Em seguida, inserimos o microposicionador com a lâmina, na câmara de alto vácuo. Depois, realizamos os contatos elétricos com a fonte de alta tensão e com o eletrômetro, através de uma flange localizada na janela da câmara. A fonte é conectada ao anodo metálico. E o eletrômetro que mede a corrente de emissão, conectamos com o catodo, através da base de cobre, sobre a qual fixamos as pontei­ras. Finalmente o sistema de alto vácuo permanece bombeando até obter uma pressão mínima da ordem de 10^{-7} mbar, antes da realização das medidas elétricas.

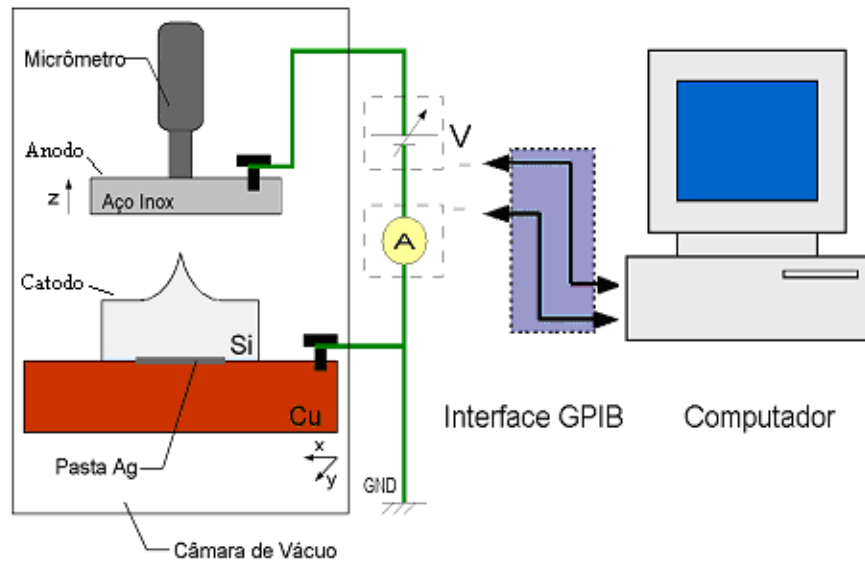


Fig. 39 – Diagrama esquemático da montagem experimental para caracterização elétrica das pontei­ras de emissão.

Na obtenção das curvas $I \times V$, programamos o sistema de medidas para que a tensão da fonte de alta tensão fosse incrementada com passo de 50V, partindo sempre dos 100V. A cada passo de incremento na fonte de tensão, o programa impõe um tempo de espera de 1 minuto, a fim estabilizar previamente a tensão aplicada entre os terminais dos eletrodos (ânodo-catodo). Em seguida o eletrômetro é habilitado para medir a corrente, que é obtida a partir da média de trinta medidas feitas durante um intervalo de tempo. O último passo da rotina de aquisição é o armazenamento dos dados num arquivo texto em formato de tabela. Em seguida realizamos o tratamento destes resultados experimentais através do software Microcal Origin.

3.7 – Procedimento de Medidas Elétricas para Comparação dos Resultados

Após a etapa de afinamento, realizamos uma inspeção na superfície das ponteiros através do microscópio eletrônico de varredura. Esta observação teve como objetivo verificar a ausência de microponteiros com a ponta quebrada, devido a manipulação durante o processo de fabricação. A fig.40 mostra um conjunto de ponteiros do array inspecionado.

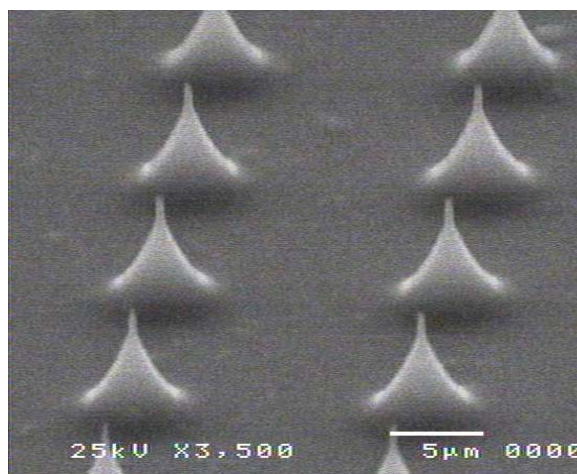


Fig.40. Ponteiros de silício sem o filme, antes da caracterização elétrica.

Em seguida, caracterizamos eletricamente as microponteiros sem o recobrimento com filme, utilizando o procedimento de medida descrito anteriormente (item 3.6). A distância entre os eletrodos (catodo – anodo) é de aproximadamente 40 μm . Depois disto, recobrimos as ponteiros com uma camada de filme DLC de aproximadamente 170 Å de espessura, através do processo PECVD descrito no item 3.5. Após esta etapa, caracterizamos eletricamente as ponteiros recobertas com DLC, utilizando a mesma distância entre os eletrodos, conforme ajustado para a medida com as PECV sem o filme.

Por último, depois das medidas elétricas, verificamos a ausência de problemas na superfície das ponteiros recobertas com DLC, através de inspeção por microscopia eletrônica. Não observamos pontas quebradas, alteração na forma geométrica das ponteiros e falhas no filme sobre os dispositivos, como por exemplo, quebras na ponta devido ao alto stress interno do DLC. A fig.41 mostra uma pequena amostra do conjunto de ponteiros com filme após a caracterização elétrica.

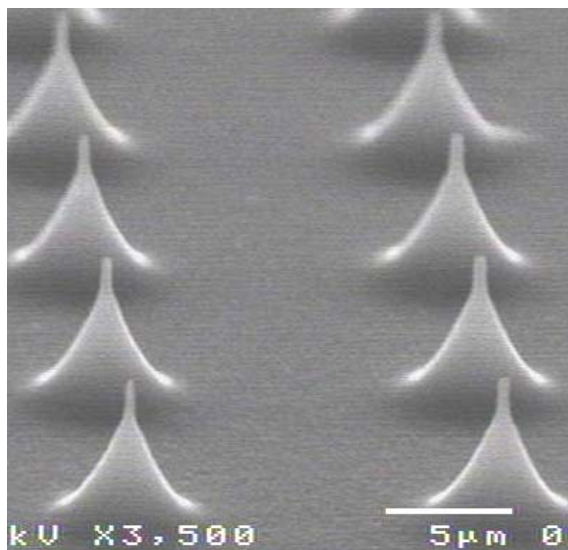


Fig.41. Ponteiros de silício com o filme DLC, após caracterização elétrica.

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos

Neste capítulo, apresentaremos os resultados referentes ao comportamento elétrico (curva $I \times V$, e $I \times t$) das ponteiras sem e com o filme DLC. Consideraremos dois conjuntos de PECV, que denominaremos dispositivo I e dispositivo II. No item 4.1 serão considerados os resultados da caracterização elétrica para as microponteiras sem o filme DLC denominado dispositivo I. Por outro lado, no próximo item (4.2) considera-se os resultados das medidas elétricas para o dispositivo II que se refere às mesmas ponteiras recobertas com filme fino DLC, com espessura de aproximadamente 170 Å. No item 4.3 será feita a comparação dos resultados do comportamento elétrico dos dispositivos, considerando os parâmetros de emissão de campo como a tensão de limiar, fator de campo obtido através da curva F-N, e a instabilidade de emissão dos elétrons.

4.1 – Dispositivo I – Caracterização Elétrica das Ponteiras sem o Filme

Neste item apresentaremos os resultados da caracterização elétrica do dispositivo I. Iniciaremos com os dados da curva característica $I \times V$, e da respectiva curva F-N, a partir da qual calculamos o fator de campo e o fator de enriquecimento de campo. Em seguida, abordaremos os dados para a caracterização dos efeitos de aging e de histerese. Além disto, obteremos a característica de estabilidade de emissão das ponteiras, através da curva $I \times t$.

4.1.1 – Característica Corrente x Tensão ($I \times V$) e Curva de Fowler-Nordheim (F-N)

A fig.42 mostra a relação entre a corrente emitida e a tensão aplicada no dispositivo I, bem como a respectiva curva Fowler-Nordheim (F-N), considerando a distância entre eletrodos (catodo – anodo) de 40µm, ajustada através do microposicionador do sistema de medidas. Ressaltamos que o catodo refere-se às ponteiras de emissão e o anodo a um eletrodo metálico plano que coleta os elétrons emitidos.

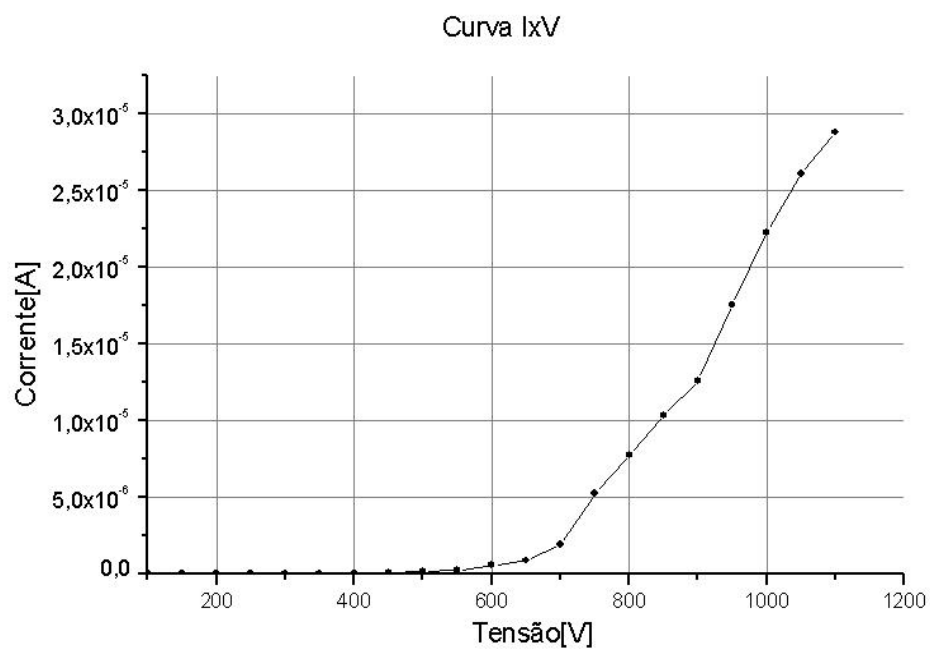


Fig.42.(a) – Curva IxV

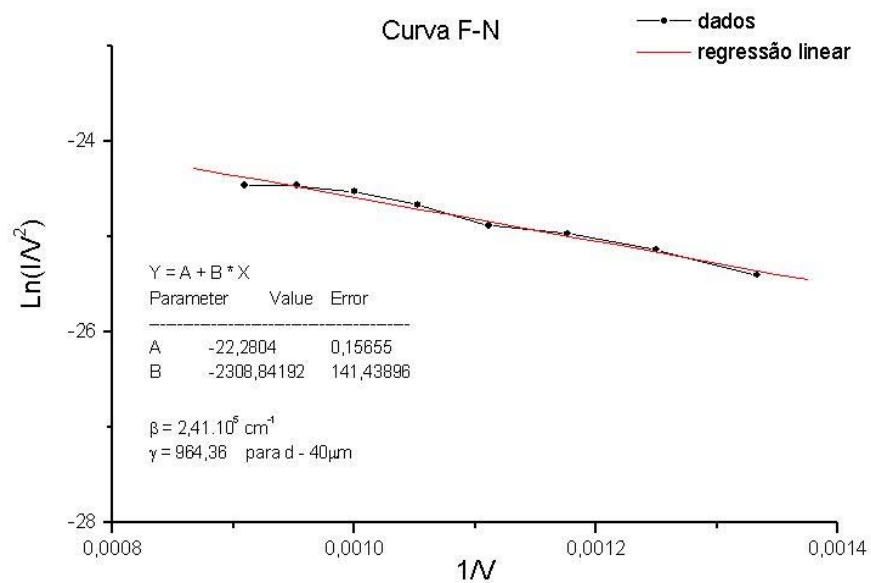


Fig.42.(b) Curva F-N

A partir da fig.42(a), verificamos que para um intervalo inicial de tensão (0 – 450 V) a ordem da corrente emitida é pequena, 10^{-10} A, conforme os dados levantados e armazenados em formato de arquivo texto. Em seguida, o gráfico assume um comportamento exponencial característico do fenômeno de emissão de campo. Através dos dados $I \times V$, estimamos uma tensão de limiar em aproximadamente 630 V, considerando uma corrente de $0,5 \mu\text{A}$. Além disto, a corrente emitida atingiu o valor de $28 \mu\text{A}$ para uma tensão de 1100 V.

Por outro lado a fig.42(b) mostra a curva F-N, juntamente com os dados da regressão linear, obtida através da linearização do modelo que descreve a emissão de campo, conforme explicado no item 2.3 do capítulo 2. A partir desta curva, verificamos que os resultados experimentais obedecem o modelo de emissão de campo por tunelamento de elétrons, porque a curva F-N corresponde a uma reta com inclinação negativa conforme previa o modelo. Além disto, calculamos o fator de campo β e o fator de enriquecimento de campo γ do dispositivo I.

No capítulo 2 (item 2.3), descrevemos o modelo F-N, que matematicamente relaciona a densidade de corrente emitida J à função trabalho de saída ϕ e ao campo elétrico aplicado F .

$$J(F) = \frac{AF^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{F}\right)$$

A partir do modelo, obtivemos a equação 6, correspondente a linearização do modelo F-N em função das grandezas tensão (V) e corrente (I), tem-se:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = K - b\left(\frac{1}{V}\right); \quad \text{equação(6)}$$

A equação 6 representa uma relação linear entre os termos $\ln(I/V^2)$ e $1/V$, sendo K o coeficiente linear e b o coeficiente angular da reta. Com b definido da seguinte maneira:

$$b = \frac{B\phi^{3/2}}{\beta},$$

sendo K uma constante.

Através do parâmetro b, que corresponde a inclinação da reta F-N, podemos calcular o fator de campo, uma vez que a função trabalho foi considerada igual a afinidade eletrônica do silício ($\phi \approx \chi = 4.05$ eV), e $B = 6,83 \cdot 10^7 \text{ eV}^{3/2} \text{ Vcm}^{-1}$ [45]. Sendo assim, tem-se:

$$b = 2308,84 \quad \text{e} \quad \beta = 241106,76 \text{ cm}^{-1}$$

E sabendo a distância entre catodo e anodo (d), podemos calcular o fator de enriquecimento de campo γ . Consideraremos um erro de 10% da resolução do microposicionador que controla a distância anodo/catodo. Desta forma, o erro considerado é $1\mu\text{m}$, pois a resolução do microposicionador é $10\mu\text{m}$.

Resolução do microposicionador: $10\mu\text{m}$

$$\text{Erro} = 0,1 \times 10\mu\text{m} = 1\mu\text{m}$$

$$\gamma = \beta \cdot (d \pm \text{Erro}); \quad \text{Sendo assim:}$$

$$\gamma = 241106 \times (40 \pm 1) \cdot 10^{-4}, \text{ ou seja, } \gamma = 964 \pm 24$$

4.1.2 – Efeito de “Aging”

O efeito de “Aging” é comumente observado na caracterização elétrica das ponteiros de silício, afetando principalmente a repetibilidade e a estabilidade na emissão dos elétrons. Devido ao aging a corrente através das ponteiros aumenta com o tempo de emissão, [46]. Para caracterizar este efeito, realizamos duas medidas corrente x tensão, consecutivamente. A primeira curva foi levantada durante um intervalo de aproximadamente trinta minutos. Em seguida, após este período inicial de emissão dos elétrons, obtivemos a segunda curva, num intervalo de tempo igual ao anterior, a fim de caracterizar o fenômeno de aging. A fig.43 mostra as curvas obtidas para o dispositivo I.

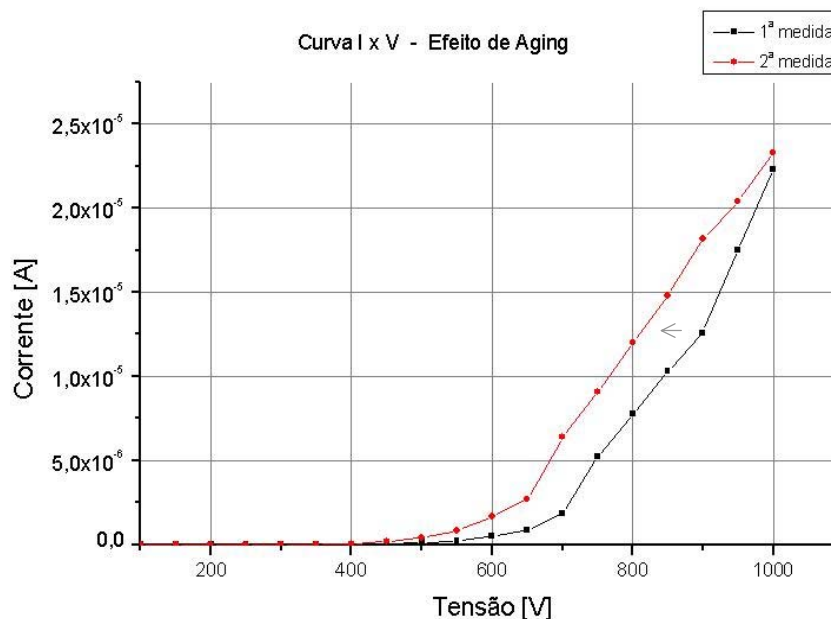


Fig.43. Efeito de Aging – Dispositivo I.

Verifica-se a partir do gráfico, um deslocamento para a esquerda da curva característica, demonstrando o aumento da corrente emitida, a medida em que as PECV são ativadas através da tensão aplicada entre anodo e catodo. A partir dos dados levantados, observamos uma variação de aproximadamente 100V, considerando uma corrente de 10 μ A. Muitos grupos de pesquisa têm relacionado o efeito de aging a limpeza da superfície das ponteiros. Acredita-se que as moléculas dos gases residuais existentes na câmara de vácuo e adsorvidas na superfície das PECV são desprendidas em virtude do aquecimento por efeito Joule, como resultado da emissão dos elétrons. Com o desprendimento destas moléculas a função trabalho da saída diminui, aumentando a corrente emitida, [47].

4.1.3 – Curva de Histerese

Caracterizamos também o efeito de histerese nas medidas de emissão de campo, ajustando o programa de aquisição para efetuar uma rampa de subida e na sequência uma

de descida, mantendo o passo na variação da tensão de 50V. A fig.44(a) mostra a curva de histerese (I x V) do dispositivo I, e a fig.44(b) a correspondente curva F-N.

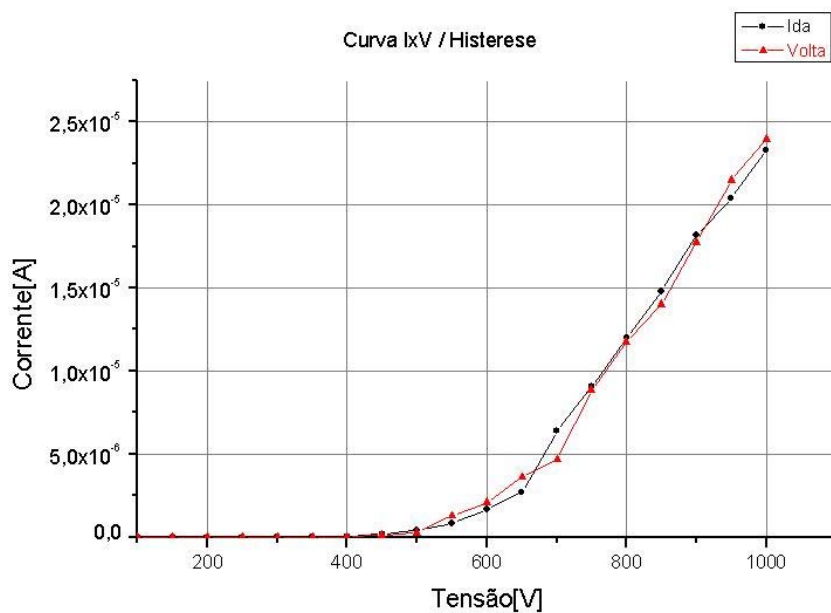


Fig.44.(a) Curva IxV de Histerese

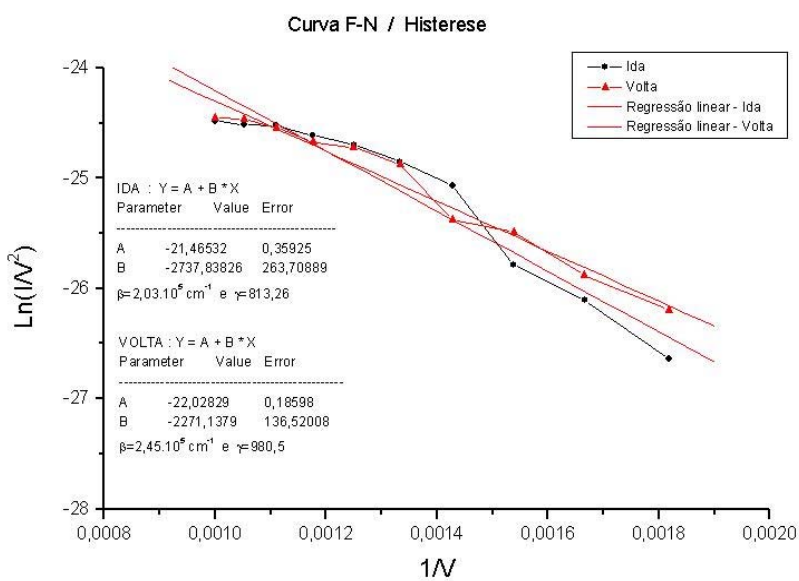


Fig.44.(b) Curva F-N de Histerese.

Através da fig.44(a), verificamos que após o “aging”, praticamente a rampa de subida é igual a rampa de descida. As pequenas diferenças observadas podem estar dentro do erro das medidas elétricas, portanto não são significativas para a análise.

Por outro lado, através da linearização da curva F-N (fig.44.(b)), estimamos a variação da função trabalho efetiva ϕ_{eff} entre as curvas de ida e volta, utilizando a inclinação (S) da reta. Para isto, utilizaremos uma forma simplificada da equação de Fowler-Nordheim, [48].

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

Nesta equação, a constante “a” está relacionada a área total de emissão, além de outros fatores, [45]. $S = -b \phi_{eff}^{3/2}$, e considerando as duas linearizações da fig.44.(b), temos:

$$\frac{\phi_{eff}(Ida)}{\phi_{eff}(Volta)} = \left(\frac{S_{Ida}}{S_{Volta}}\right)^{2/3} \quad (8)$$

Da linearização obtivemos:

$S_{Ida} \approx 2737,83$ e $S_{Volta} \approx 2271,13$; e substituindo estes valores na equação anterior, verificamos que houve uma redução de aproximadamente 11,71% no valor da função trabalho efetiva das ponteiros. Entretanto, não consideraremos esta variação para a comparação com o efeito de histerese do dispositivo II, pois a curva I x V praticamente não apresentou diferenças entre a rampa de ida e a de volta.

4.1.4 – Característica Corrente x Tempo (I x t)

O levantamento da curva I x t foi realizado para caracterizar a estabilidade na emissão dos elétrons das ponteiros de emissão de campo. Normalmente são obtidas as características de curto período, onde são considerados intervalos de tempo menores, e as de longo período para intervalos maiores, acima de uma hora, segundo dados experimentais comumente reportados na literatura científica. A curva I x t de curto período nos permite avaliar, principalmente, a instabilidade em curtos períodos de tempo, sendo um importante parâmetro de comparação entre dispositivos, tendo-se em vista a necessidade de obter PECV com corrente de emissão mais estável, pois este comportamento é fundamental em

aplicações tecnológicas, tais como fonte de elétrons para microscopia eletrônica e displays tela plana, sensores de pressão, etc; [38]. Por outro lado, a curva Ixt de longo período é levantada com o objetivo de caracterizarmos o tempo de vida útil das ponteiras, para um determinado valor de tensão aplicado entre os eletrodos, e está relacionado a integridade física dos dispositivos, [38].

Para a obtenção do gráfico (I x t) de curto período, o sistema de medidas foi programado para aplicar tensão constante nas ponteiras e medir a corrente de emissão a cada 10 segundos, num período total de 30 minutos. Do mesmo modo, levantamos também a curva corrente x tempo de longo período, para um tempo de 4 horas. A fig.45 mostra as respectivas curvas I x t, para uma tensão de 800V aplicada entre anodo e catodo, espaçados em 40 μ m.

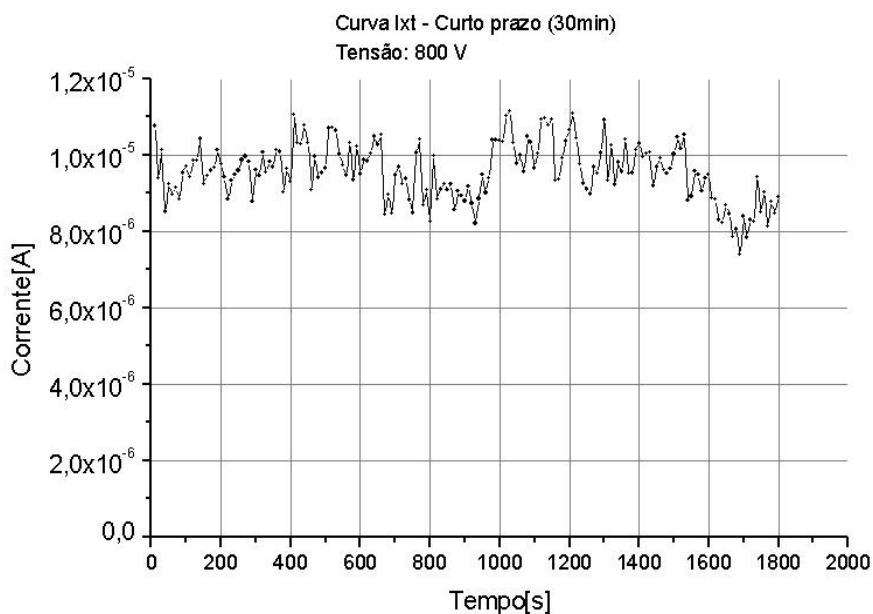


Fig.45.(a) Curva Ixt de curto período.

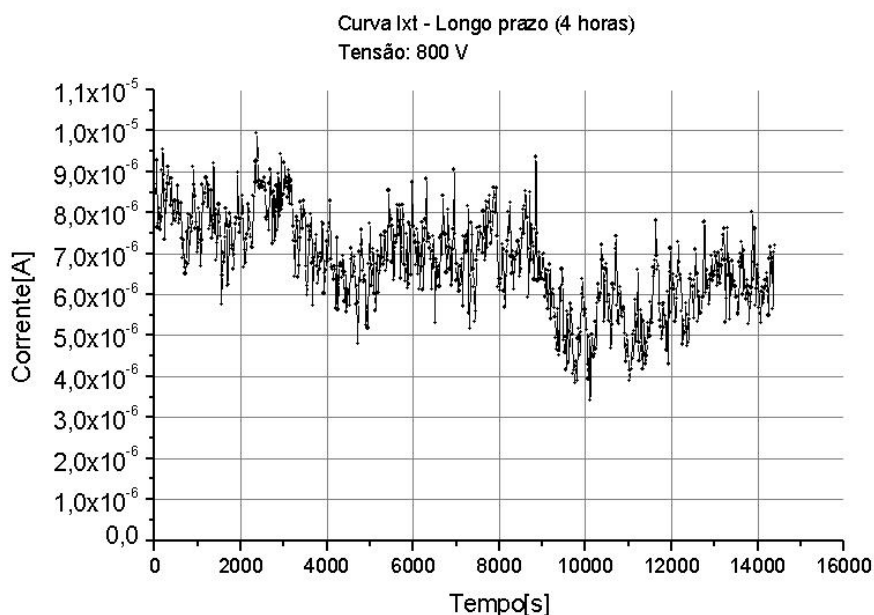


Fig.45.(b) Curva Ixt de longo período.

Através das fig.45(a) e fig.45(b), verificamos a instabilidade da corrente característica do fenômeno de emissão por campo das ponteiros de silício. Faremos uma análise qualitativa do comportamento da curva $I \times t$, tendo em vista a complexidade relacionada à física do tunelamento do elétron. Neste sentido, a flutuação da corrente pode ser entendida em termos de dois fenômenos: A presença de óxido nativo sobre as ponteiros de silício e a adsorção química de gases residuais. Primeiramente, é impossível impedir a formação de uma fina camada de óxido nativo sobre as ponteiros, o que pode prejudicar a performance do emissor. Experimentos recentes mostraram que quanto maior a camada de óxido, maior a instabilidade na emissão devido ao aumento dos elétrons capturados nas armadilhas de cargas formadas no SiO_2 e na interface Si/SiO_2 . Estas armadilhas são defeitos formados no óxido e estão relacionados à quebra de ligações covalentes entre o silício e o oxigênio ($\text{Si} - \text{O}$), ou também a formação de óxido incompleto na interface Si-SiO_2 , [47,50]. A segunda questão está relacionada a possibilidade da variação da funções trabalho locais das ponteiros de silício em virtude de eventos de adsorção e desorção de moléculas de gases residuais, causando a oscilação da corrente, [51]. Dentre as propostas

para diminuir a instabilidade na emissão reportadas na literatura, destacam-se: A realização do tratamento da superfície das microponteiras, através da limpeza (remoção de moléculas adsorvidas) por tratamento térmico. Tratamento da superfície com plasma de argônio para remoção de óxido nativo. E deposição de filmes finos de materiais com baixa reatividade química, como por exemplo, os filmes DLC, [47,52].

4.2 – Dispositivo II

Realizamos a caracterização elétrica do dispositivo II (ponteiras com DLC) da mesma forma que o dispositivo I. Obtivemos num primeiro momento a curva $I \times V$, em seguida levantamos uma segunda curva para caracterizar o efeito de aging. Depois verificamos o fenômeno de histerese das ponteiras, e finalmente obtivemos o comportamento da emissão dos elétrons em função do tempo. Estes dados serão comparados com os do dispositivo I (ponteiras sem recobrimento), com o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas em virtude do recobrimento das ponteiras com filme DLC.

4.2.1 – Característica Corrente x Tensão ($I \times V$) e Curva de Fowler-Nordheim (F-N)

Levantamos a curva $I \times V$, com as ponteiras recobertas com filme fino DLC. As fig.46(a) e (b) mostram a curva $I \times V$ e a respectiva curva F-N, considerando a distância entre anodo e catodo de $40\mu\text{m}$, ou seja, a mesma distância ajustada na caracterização elétrica do dispositivo I.

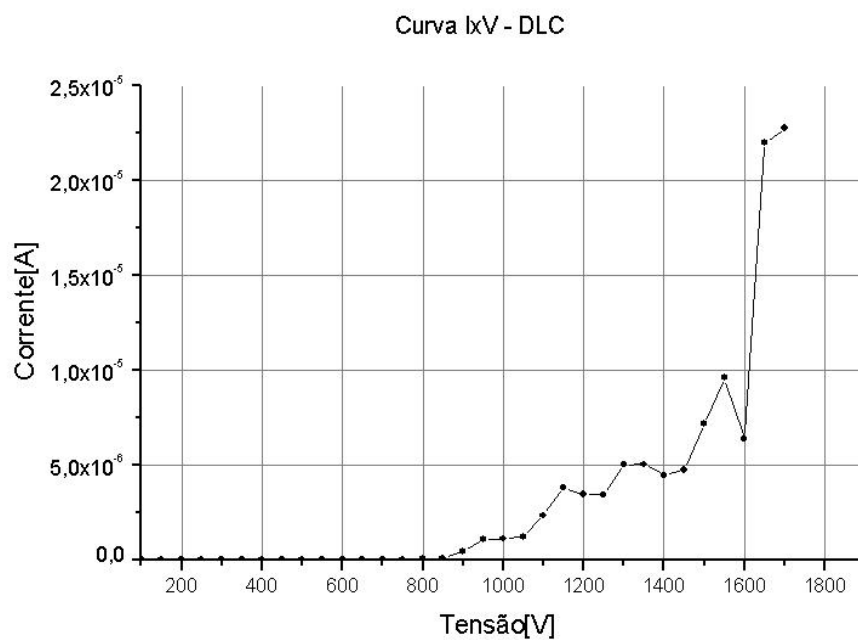


Fig.46. (a) Curva IxV

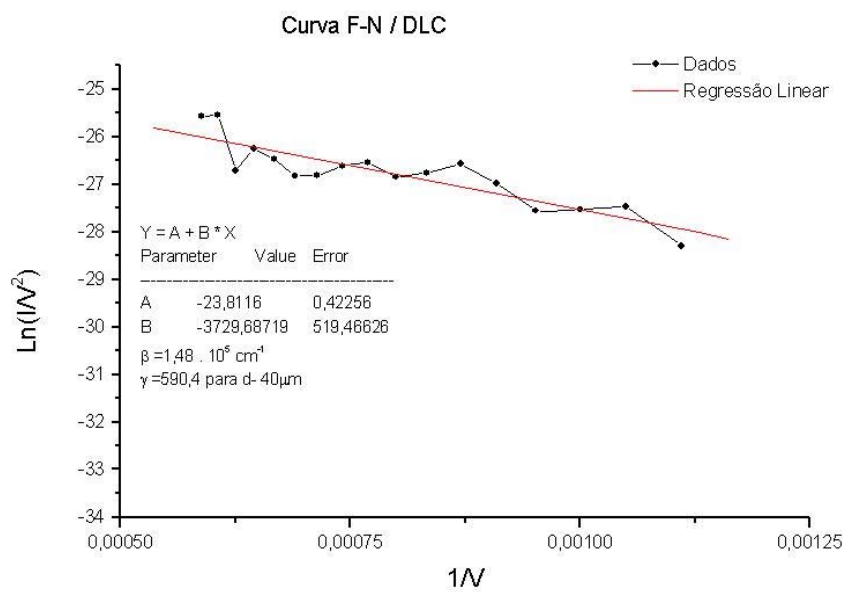


Fig.46.(b) Curva F-N

Através da fig.46(a), verificamos que os elétrons são emitidos seguindo um comportamento exponencial. No intervalo de tensão (0 – 800 V), de acordo com os dados obtidos, a corrente emitida é da ordem de 10^{-10} A. Estimamos a tensão de limiar em aproximadamente 920 V, para uma emissão de 0,5μA, conforme convencionamos para o dispositivo I. Além disto, o dispositivo II emitiu 22,5μA a uma tensão aplicada de 1700 V.

A fig.47(b) mostra a linearização do modelo de F-N, que nos permite calcular os parâmetros de emissão β e γ , conforme feito para o dispositivo I, desta forma (gráfico):

$$b = 3729,68 \text{ e } \beta = 148255,66 \text{ cm}^{-1}$$

E sabendo a distância entre catodo e anodo (d), calculamos γ . Consideraremos um erro de 10% da resolução do microposicionador que controla a distância anodo/catodo. Desta forma, o erro é 1μm, pois a resolução do microposicionador é 10μm.

Resolução do microposicionador: 10μm

$$\text{Erro} = 0,1 \times 10\mu\text{m} = 1\mu\text{m}$$

$$\gamma = \beta \cdot (d \pm \text{Erro}) ; \text{ sendo assim:}$$

$$\gamma = 148255 \times (40 \pm 1) \cdot 10^{-4}, \text{ ou seja, } \gamma = 590 \pm 14$$

4.2.2 – Efeito de “Aging”

Neste item, caracterizamos o efeito de aging para as ponteiros recobertas com filme DLC, do mesmo modo que foi realizado para o dispositivo I. A fig.47 mostra duas curvas I x V levantadas consecutivamente, mantidas as mesmas condições de vácuo.

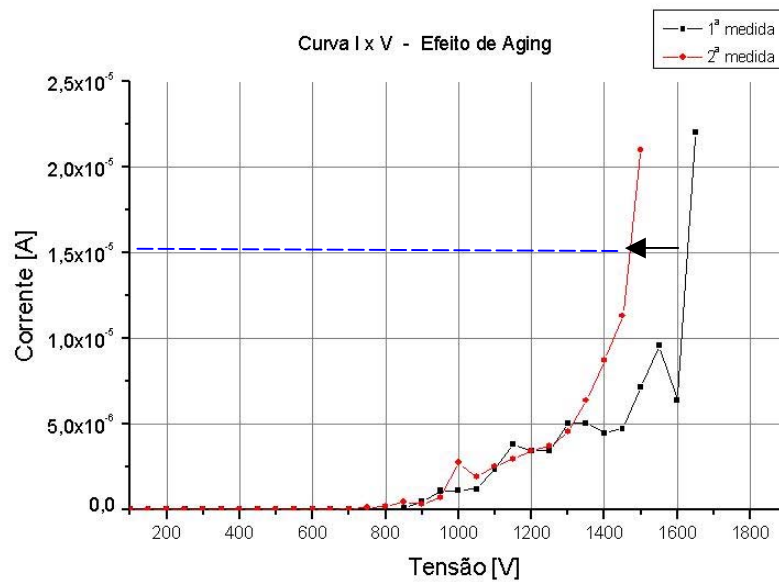


Fig.47. Efeito de Aging – Dispositivo II.

Na fig.47 podemos observar um deslocamento para a esquerda na curva I x V. Este comportamento está relacionado ao fenômeno de aging, que também tem sido observado em muitos experimentos reportados na literatura para PECV recobertas com DLC, [46]. Verifica-se um aumento na corrente, à medida que aumenta o tempo de emissão dos elétrons. A partir do gráfico, para uma corrente de $10\mu\text{A}$, a curva se deslocou em aproximadamente 180 V.

4.2.3 – Curva de Histerese

Caracterizamos também o efeito de histerese das ponteiros recobertas com filme DLC. Para isto aplicamos, inicialmente, uma rampa de tensão de subida e em seguida uma de descida, sob um passo de 50 V. A fig.48(a) mostra a curva I x V de histerese, enquanto a fig.48(b) representa a respectiva curva F-N.

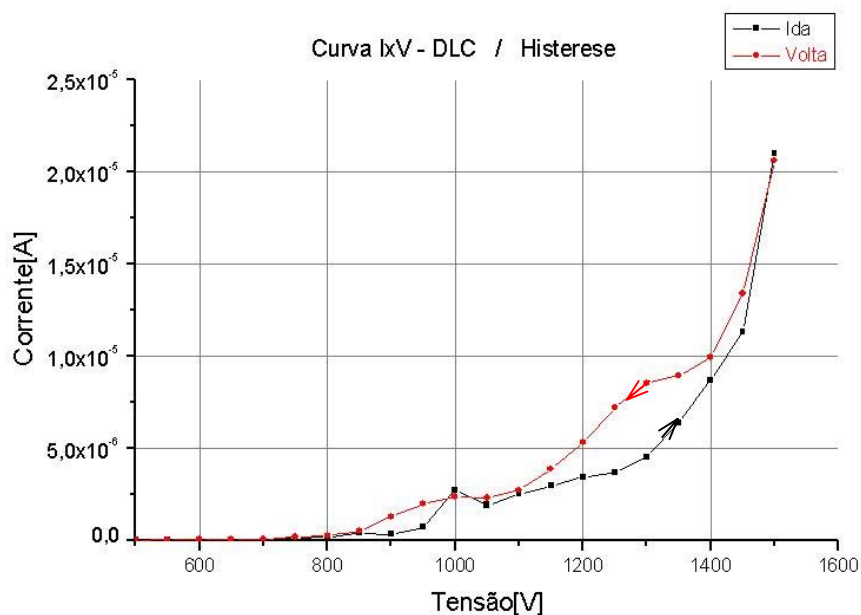


Fig.48.(a) Curva IxV de Histerese

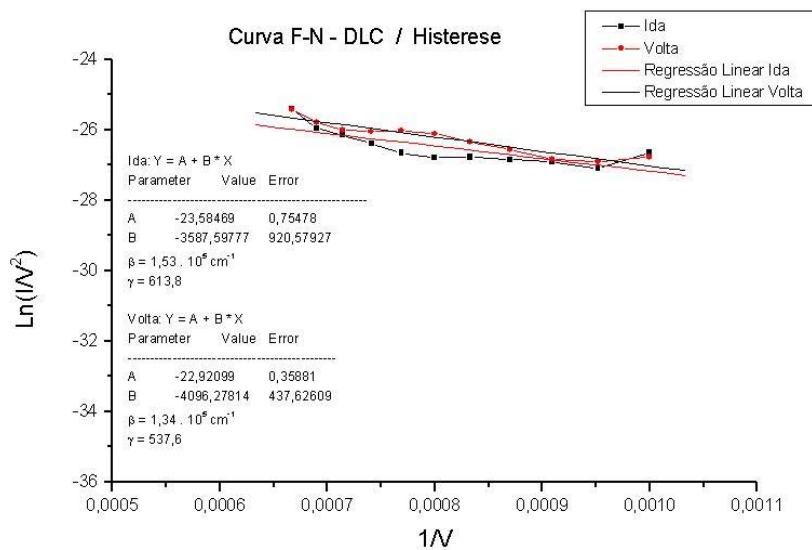


Fig.48.(b) Curva F-N de Histerese.

A partir da fig.48(a), verificamos o efeito de histerese com o aumento da corrente emitida na volta (rampa de descida). Utilizaremos, novamente, a forma simplificada da

equação de Fowler-Nordheim, com o objetivo de determinar a variação da função trabalho efetiva do dispositivo ϕ_{ef} . De acordo com a linearização (fig.48(b)), temos:

$S_{Ida} \approx 3587,60$ e $S_{Volta} \approx 4096,28$; e substituindo estes valores na equação (8), verificamos que houve um aumento de aproximadamente 9,24% no valor da função trabalho efetiva das ponteiras. Esta variação pode estar relacionada a diversos fatores, como por exemplo, a alterações nas condições do vácuo (gases residuais), adsorção e dessorção de moléculas na superfície das ponteiras, mudanças na estrutura atômica do filme DLC através da conversão de estados sp^3 em sp^2 . Além disto, acreditamos também que o efeito da histerese possa estar relacionado à densidade de estado de superfície, [33,46].

4.2.4 – Característica Corrente x Tempo ($I \times t$)

A última medida realizada foi a caracterização da emissão dos elétrons em função do tempo das PECV recobertas com filme fino DLC. A fig.49(a) mostra a curva $I \times t$ de curto período, enquanto a fig.49(b) representa a característica de longo período, considerando uma tensão de 1400V aplicada entre anodo e catodo, espaçados entre si de 40 μ m.

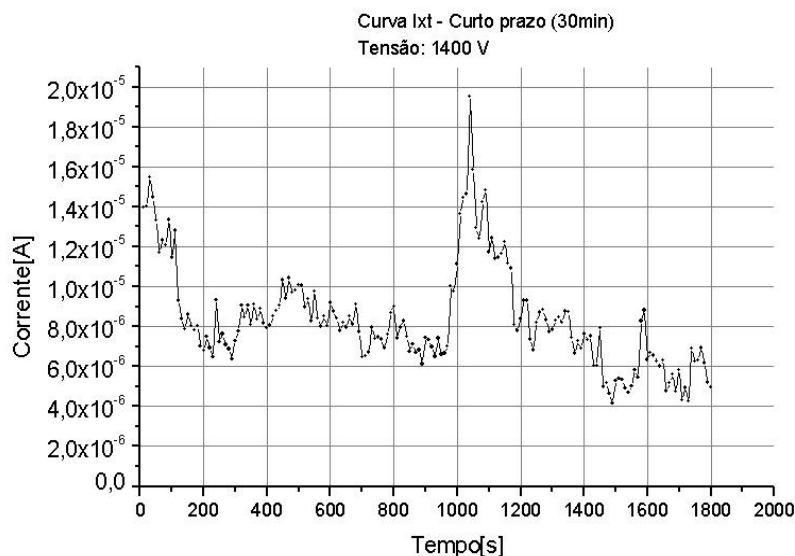


Fig.49.(a) Curva Ixt de curto período

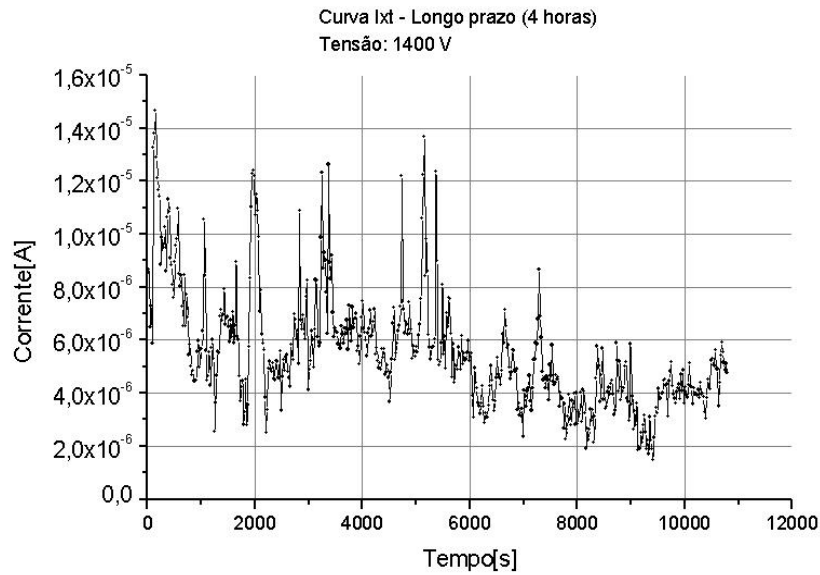


Fig.49.(b) Curva I_{xt} de longo período.

Verificamos através das fig.49(a) e (b) grande instabilidade na emissão dos elétrons. Este resultado tem sido reportado também em alguns trabalhos científicos [53,54], entretanto a maior parte da literatura científica tem apresentado melhoria na estabilidade da corrente, através do recobrimento das PECV com filme fino DLC [43,48,52]. Acredita-se que este comportamento instável pode estar relacionado principalmente a estrutura do filme, sobretudo com a incorporação do hidrogênio na composição do DLC [33]. Há suposições relacionando as oscilações na emissão ao complexo mecanismo de transporte dos elétrons através da interface Si-DLC, [53]. Um outro estudo explica a instabilidade da corrente em função do efeito de armadilhamento dos elétrons na estrutura do filme, e também supõe-se a influência da adsorção e dessorção de gases residuais na superfície do DLC, [55].

4.3 – Análise e Comparação entre os Resultados

Neste último item, faremos a comparação entre os resultados experimentais das ponteiros sem o filme (dispositivo I) e com o filme DLC (dispositivo II), com o objetivo de verificar as mudanças no comportamento elétrico em virtude do recobrimento, sobretudo no que se refere a tensão de limiar, corrente emitida, e instabilidade de emissão dos elétrons.

4.3.1 – Característica Corrente x Tensão (I x V)

Esboçamos no mesmo gráfico os dados (I x V) referentes aos dois dispositivos, com a finalidade de facilitar a comparação entre os resultados. As fig.50(a) e fig.50(b) mostram respectivamente, as curvas I x V das ponteiros sem o filme (dispositivo I) e com o filme DLC (dispositivo II), e as correspondentes curvas F-N.

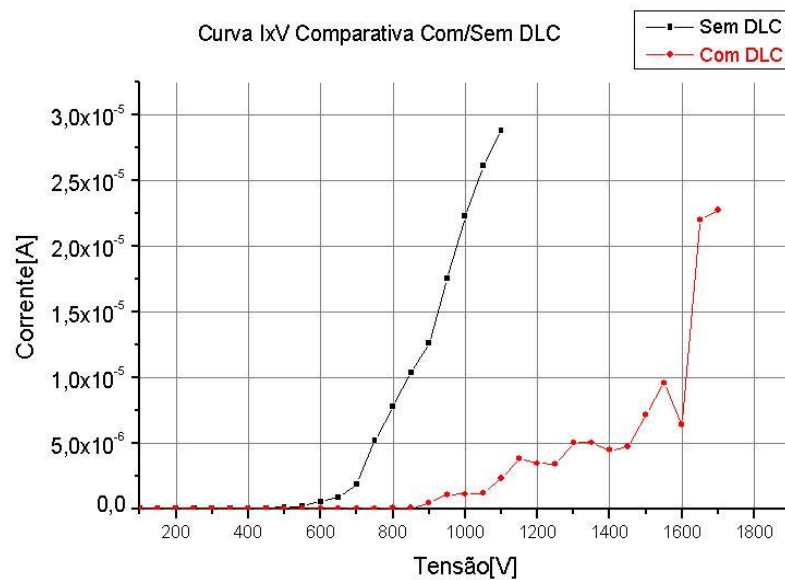


Fig.50. (a) Curva IxV

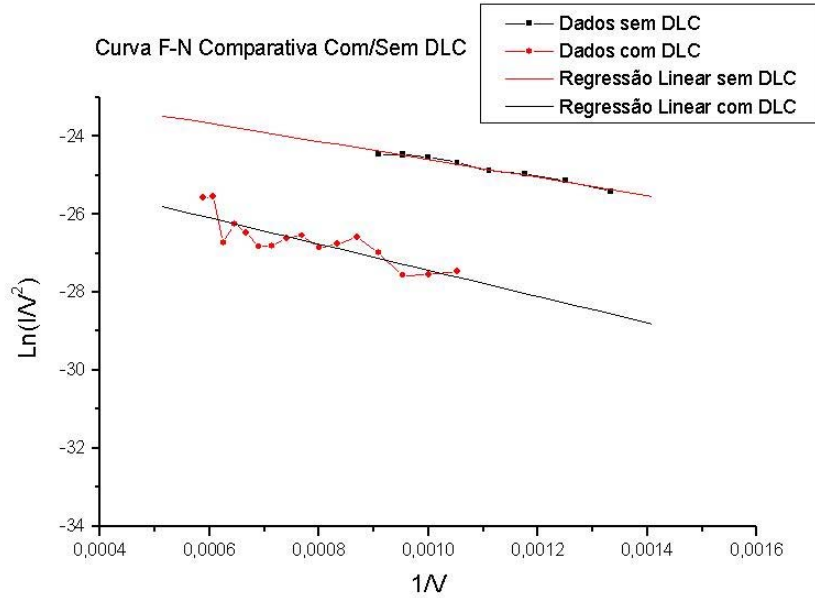


Fig.50. (b) Curva F-N

Podemos observar que houve um aumento de aproximadamente 290V (46%) na tensão limiar das ponteiros com DLC (dispositivo II), além disto observamos uma diminuição na corrente emitida, que sem o filme era da ordem de 28 μ A, para uma tensão de 1100V, e com o filme DLC passou a emitir 22,5 μ A a uma tensão de 1700V. Por outro lado, a partir da linearização do modelo F-N, verificamos que houve uma redução no fator de enriquecimento de campo (γ) em 38,80%, com o recobrimento das ponteiros.

Este aumento da tensão de limiar pode estar relacionado ao maior raio de curvatura das ponteiros em virtude do recobrimento com DLC. A partir da fig.38 (microscopia eletrônica de varredura), pudemos estimar um raio de aproximadamente 1400 Å para as PECV sem o filme, e da ordem de 1600 Å com o DLC, o que corresponde um aumento de 13,6%. Sabe-se da teoria de emissão de campo, que quanto maior for o raio, maior será a tensão de operação das PECV, [45,56]. Esta hipótese estaria de acordo com a diminuição do γ , conforme calculado. Além disto, a redução na corrente emitida pode ser atribuída a alta resistividade do filme DLC (na ordem de 10^{14} Ω cm),[33]. Por outro lado, acredita-se que há uma relação inversa da corrente de emissão com a espessura do filme depositado. Os resultados reportados na literatura científica mostram que quanto maior for a espessura, menor será a corrente emitida [57], sendo talvez o caso do experimento realizado, cuja

espessura estimada foi de 190Å. Neste sentido, há um interesse em estudar a espessura ótima da camada de cobertura das ponteiros, a fim de se obter não só a proteção da superfície de silício, mas também uma melhor característica elétrica. Estudos apontam para um valor próximo do comprimento do livre caminho médio dos elétrons no filme DLC; não se conhece esta grandeza com exatidão, entretanto espera-se que não seja maior que 100 Å. [12].

4.3.2 – Efeito de “Aging”/ Histerese

O efeito de aging foi observado nos dois dispositivos. Observamos o deslocamento para a esquerda da curva $I \times V$, indicando um aumento da corrente emitida, à medida em que as ponteiros são ativadas, através da tensão aplicada entre os eletrodos. No caso do dispositivo I, verificamos na literatura que este comportamento pode estar relacionado a dois fenômenos que ocorrem simultaneamente [47]: a) A corrente emitida por ponteiro se torna maior e mais estável. b) Mais ponteiros do conjunto passam a emitir (são ativadas), o que aumenta a uniformidade de emissão dos elétrons. O primeiro efeito tem sido explicado com base no aquecimento por efeito Joule. As ponteiros que estão emitindo são aquecidas e este aumento de temperatura facilita a dessorção de moléculas de gases residuais na superfície, o que promove um aumento da corrente devido à redução da função trabalho efetiva da superfície do emissor. Entretanto, para o segundo efeito ainda não foi determinada uma explicação física bem aceita pela comunidade científica da área, [47]. Para as microponteiros recobertas com DLC (dispositivo II), o efeito de aging pode estar associado a um aumento na densidade de pontos de emissão através do filme (ESD - Emission Site Density), conforme as ponteiros são ativadas com a aplicação do campo elétrico na superfície (conditioning process),[33]. Segundo modelo de J. Robertson do Departamento de Engenharia da Universidade de Cambridge, estes pontos estão relacionados a canais de ligação sp^2 na camada de DLC. Sendo que a geração destes canais ocorre, a partir da transformação de ligações sp^3 em sp^2 através de um campo elétrico intenso no interior do filme. Estes caminhos de maior condutividade permitem que os

elétrons da banda de condução adquiram maior energia (“hot electrons”), facilitando a emissão para o vácuo.[33].

Na caracterização do efeito de histerese, observamos uma maior discrepância na curva de “volta” em relação a de “ida”, para as ponteiros recobertas com DLC. Além disto, calculamos a variação da função trabalho efetiva para os dois dispositivos, sendo que o dispositivo I sofreu uma redução de 11,71%, enquanto para o dispositivo II houve um aumento de 9,24%. Através destes dados, verificamos que não houve melhoria relacionada a histerese na emissão devido a deposição do filme sobre as PECV. Comumente, este fenômeno está associado a variação da função trabalho em virtude da adsorção-dessorção de moléculas na superfície das microponteiros, e também a densidade de estados de superfície [47].

4.3.3 – Característica Corrente x Tempo ($I \times t$)

A fig.51(a) mostra as curvas $I \times t$ de curto período das ponteiros sem o filme (dispositivo I) e com o filme DLC (dispositivo II), e a fig.51(b) mostra as respectivas curvas $I \times t$ de longo período.

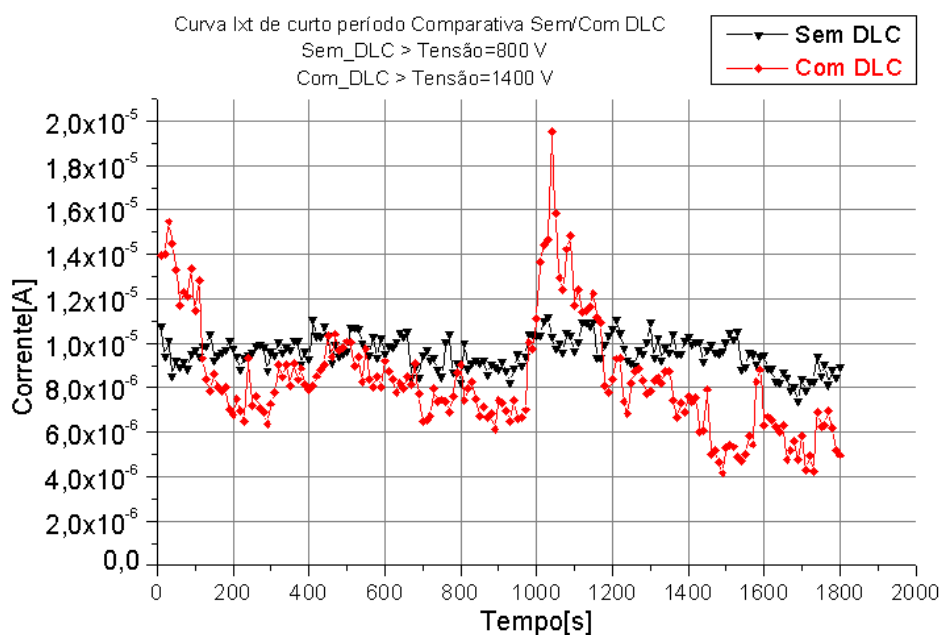


Fig.51.(a) Curva $I \times t$ de curto período.

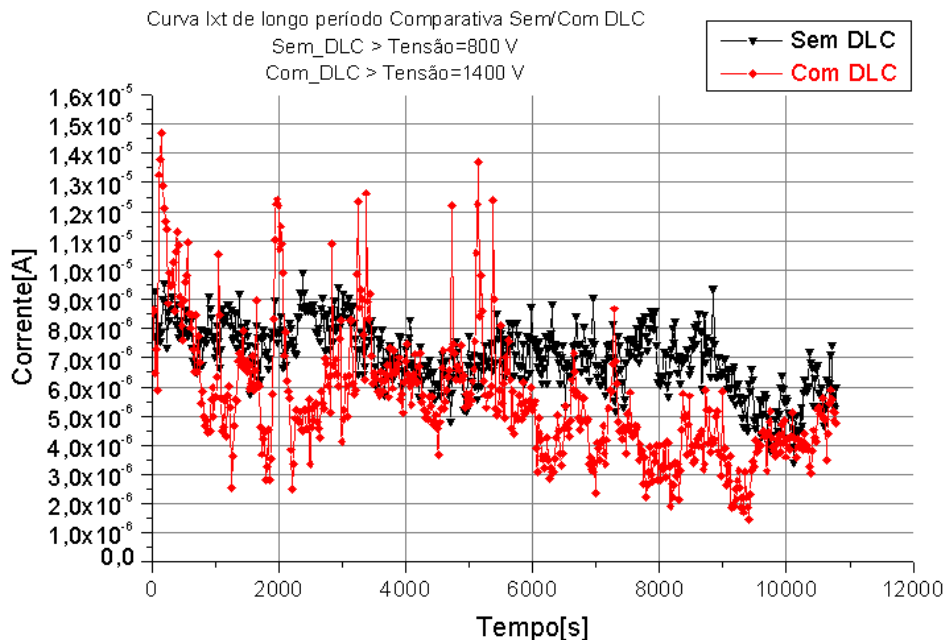


Fig.51.(b) Curva Ixt de longo período.

Observamos um aumento significativo da instabilidade de emissão das ponteiros com filme. Esperávamos diminuir as oscilações na corrente, devido a baixa reatividade química do DLC, o que reduziria o efeito da adsorção de moléculas na superfície das PECV. Como dito anteriormente, a instabilidade das ponteiros de silício está associada principalmente com a variação da função trabalho devido a partículas adsorvidas em sua superfície, e também a presença de óxido nativo com grande quantidade de defeitos (armadilha de elétrons), [50].

Entretanto, a partir de alguns resultados experimentais publicados sobre as características elétricas das PECV recobertas com DLC, pudemos encontrar possíveis explicações relacionadas ao aumento da instabilidade de emissão, considerando o experimento realizado para uma espessura de filme de aproximadamente 190 Å. Atualmente não existe um modelo bem definido para explicar o mecanismo de emissão de elétrons do filme, por isto acredita-se que a instabilidade da corrente pode estar relacionada ao complexo mecanismo de transporte através da interface Si-DLC e também da camada de DLC, [53]. Outro possível problema é a incorporação de hidrogênio na composição do filme, o que pode estar aumentando as oscilações na emissão dos elétrons [33]. Além disto,

estudos mais recentes tem relacionado a alta instabilidade na corrente à baixa densidade de pontos de emissão (ESD – Emission Site Density), [57]. Para resolver estes problemas, a comunidade científica da área tem estudado muitas propostas, dentre elas podemos citar, o tratamento da superfície das ponteiras com plasma, alteração das condições do processo de deposição, diminuição da quantidade de hidrogênio na composição do DLC, e a adição de pequenas quantidades de nitrogênio (N) na estrutura atômica do filme [33]. Alguns resultados mostram que o N pode diminuir a resistividade do filme, e também aumentar a ESD, pois tem-se observado que o nitrogênio facilita a formação dos canais sp^2 (alta condutividade), [33,59]. Isto tem melhorado as características de emissão das PECV recobertas com filme fino de carbono.

Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas para o Futuro

Neste trabalho de mestrado, inicialmente, pude realizar um estudo teórico sobre as principais etapas do processo de fabricação das ponteiros de emissão, como oxidação, fotolitografia, e corrosão por plasma. Também estudei a teoria fundamental de emissão de campo de Fowler-Nordheim, necessária para a caracterização elétrica das PECV. Em seguida, realizei um estudo sobre o filme DLC, especificamente sobre sua estrutura atômica, o processo de deposição por PECVD, e suas propriedades elétricas importantes para emissão de campo. Depois disto, fiz a caracterização do processo de deposição do filme DLC, considerando a taxa de crescimento, a rugosidade e o índice de refração.

Em seguida, fabriquei as microponteiros através do processo experimental descrito detalhadamente no capítulo 3, que consistiu nas etapas de fotolitografia, corrosão por plasma de SF_6 , e oxidação térmica seca. Após a fabricação das ponteiros, realizamos a caracterização elétrica a partir do levantamento das curvas I_xV (corrente x tensão) e I_{xt} (corrente x tempo). Verificamos, que os dados obtidos obedeceram a emissão por campo, pois as curvas F-N seguiram um comportamento linear com inclinação negativa. Através da linearização da curva, calculamos o fator de campo β e o fator de enriquecimento de campo γ . Analisamos vários fenômenos relacionados a emissão de campo, como por exemplo, o efeito de aging, histerese, e estabilidade de curto e longo prazo.

Indo ao encontro do objetivo do projeto, recobrimos as ponteiros com filme fino DLC através do processo PECVD, e comprovamos a existência da camada de DLC (≈ 170 Å) na superfície das ponteiros com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura. Verificamos a eficiência do processo de deposição, após constatar a ausência de defeitos nas ponteiros recobertas com o filme que recobriu com uniformidade o array. Depois disto, obtivemos, novamente, as curvas características I_xV e I_{xt} (dispositivo II). Por último, comparamos os dados obtidos para levantarmos as possíveis mudanças ocorridas no comportamento de emissão das ponteiros sem e com o filme.

Gostaria de salientar que neste trabalho nós apresentamos um estudo preliminar com relação as características elétricas das ponteiros recobertas com DLC, pois consideramos na análise dos dados experimentais uma espessura de filme (≈ 170 Å). Neste sentido, os resultados obtidos deixaram a desejar em relação ao esperado no início do

desenvolvimento do projeto, quando fomos motivados por diversos trabalhos publicados na literatura científica da área, que apresentavam melhorias nas características elétricas das ponteiros com o filme DLC [35,45]. Entretanto, alguns trabalhos publicados na literatura científica apresentaram problemas semelhantes, [56,58,59]. No nosso caso, as curvas $I \times V$ e $I \times t$ levantadas para os dispositivos I e II, mostraram um aumento de 46% no valor da tensão de limiar, e redução na corrente emitida. Além disto, houve um aumento na instabilidade da emissão dos elétrons. Através do estudo destas referências [56,58,59], pude propor possíveis explicações para as características elétricas das PECV recobertas com DLC. Os problemas podem estar relacionados principalmente com as propriedades físicas do filme, especificamente, a alta resistividade, e a pequena quantidade de pontos de emissão (ESD) [35,56]. Também a fatores extrínsecos como a presença de H e outros gases, como por exemplo, o N na composição do DLC [35]. Pesquisadores da área têm realizado muitos estudos no sentido de melhorar a qualidade do filme, a partir de mudanças no processo de deposição, como por exemplo, utilizando plasma mais densos, ou acrescentando nitrogênio ao gás precursor (CH_4), [35,60]. Por outro lado, há um trabalho com o objetivo de estudar a espessura ótima da camada de DLC. Acredita-se que esta espessura tenha um valor próximo do livre caminho médio dos elétrons no filme DLC e espera-se que não seja maior que $100\text{\AA}$, [59]. Além disto, há uma linha de estudos para caracterizar um processo de deposição por plasma, variando a correlação entre os diversos parâmetros do sistema, no sentido de obter filmes de carbono livre de hidrogênio.[35].

Para as perspectivas futuras, estão sendo realizados no Laboratório de Plasma, outros experimentos com o objetivo de desenvolver os microdispositivos de emissão de elétrons. Espero que os novos alunos possam melhorar as características elétricas das ponteiros, utilizando filmes DLC com espessuras diferentes. Também acredito na continuidade do desenvolvimento das ponteiros ultra-finas através do processo de afinamento por sucessivas etapas de oxidação. Com isto, espera-se aumentar o fator de campo β e conseqüentemente diminuir a tensão de operação das microponteiros. Sendo assim, através dos trabalhos do grupo de pesquisa formado no Laboratório de Plasma, espero que continuem os estudos das PECV no sentido de melhorar as suas características elétricas, sobretudo através dos processos experimentais em andamento.

Agradeço a Unicamp pelo apoio durante o desenvolvimento do projeto de mestrado, e também pela motivação aos trabalhos de pesquisa iniciados na graduação, através de trabalhos de iniciação científica. Do mesmo modo, agradeço a Fapesp pelo apoio financeiro nos projetos de IC (05/2002 – 11/2003) e mestrado (03/2004 – 02/2005).

Bibliografia e Referências Bibliográficas

- [1] W. Shockley, “Electrons and holes in semiconductors : with applications to transistor electronics”, Princeton : Van Nostrand, 1966, c1950.
- [2] H. H. Busta, “ Review Vacuum Microelectronics – 1992”, J. Micromech. Microeng. 2 (1992) 43 – 74.
- [3] I. I. H. Kim, J. D. Lee, C. W. Oh, J. W. Park, and B. G. Park, “Metal–Oxide–Semiconductor Field Effect Transistor-Controlled Field Emission Display”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 1, Jan/Feb 2003.
- [4] S. Itoh, T. Niiyama, M. Taniguchi, and T. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol.B **14**, 1977 (1996).
- [5] P. R. Schwobel and I. Brodie, “Vacuum Microelectronic Devices“. Proceedings of the IEEE, VOL.82, N°.7, july 1994.
- [6] K. R. Shouders, “Microelectronics Using Electron-Beam-Activated Machining Techniques”, Advances in Computers vol 2, ed F L Alt (New York: Academic) pp 135-293.
- [7] C. A. Spindt, “A Thin-Film Field-Emission Cathode”, J. Appl. Phys. 39, 1968, 3504.
- [8] R. N. Thomas, R. A. Wickstrom, D. K. Schoroder and H. C. Nathanson, “Fabrication and Some Applications of Large-Area Silicon Field Emission Arrays”, Solid-State Electron. 17, 1974, 155-63.
- [9] R. Meyer, A. Ghis, P. C. Rambaud, and F. Muller, “Microchip Fluorescence Display”, Proc. Japan Display, 1986, p 513.
- [10] P. R. Schwoebel, I. Brodie, J. Vac. Sci. Technol. B.13 (1995), 1391.
- [11] L. Dvorson, I. Kymissis,a) and A. I. Akinwande, “Double-gated silicon field emitters”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 1, Jan/Feb 2003.
- [12] K. Sakemura, N. Negishi, T. Yamada, H. Satoh, and N. Koshida, “Development of an Advanced Efficiency Electro-Emission Device”, J. Vac. Sci. Technol. B 22 (3), May/Jun 2004, 1367-1371.
- [13] I. Honjo, Y. Endo, and S. Goto, “Miniature Electron Beam Column with a Silicon Micro Field Emitter”, J. Vac. Sci. Technol. B 15(6), Nov/Dec 1997, 2742.

- [14] S. Itoh and M. Tanaka, "Current status of field-emission displays", *Proceedings Of The IEEE*, vol.90, no. 4, April 2002, pp.514-520.
- [15] S. Itoh, M. Tanaka, and T. Tonegawa, "Development of Field Emission Displays", *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (3), May/Jun 2004, 1362.
- [16] Y. Takiguchi, M. Nanba, K. Osada, T. Watabe, S. Okazaki, N. Egami, K. Tanioka, M. Tanaka and S. Itoh, "256X192 Pixel Field Emitter Array Image Sensor With High-Gain Avalanche Rushing Amorphous Photoconductor Target", *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (3), May/Jun 2004, 1390.
- [17] L. Wang, R. Stevens, E. Huq, I. Loader, B. Kent, K. Aplin, and J. She, "Optimization of Silicon Field-Emission Arrays Fabrication for Space Applications", *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (3), May/Jun 2004, 1407.
- [18] H. Shimawaki, K. Tajima, H. Mimura, and K. Yokoo, "A monolithic field array with a JFET", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 48, no. 9, pp. 1665-1668, 2002.
- [19] C. Hong and A. I. Akinwande, "Silicon metal-oxide-semiconductor field effect transistor / field emission array fabricated using chemical mechanical polishing", *J. Vac. Sci. Technol. B* 21(1), Jan/Feb 2003, pp.500-505.
- [20] W. J. Orvis, C. F. McConaghy, D. R. Ciarlo, J. H. Yee e E. W. Hee, "Modeling and fabricating micro-cavity integrated vacuum tubes", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 36, no. 11, pp. 2651-2657, 1989.
- [21] J. Itoh, K. Uemura and S. Kanemaru, "Three-dimensional vacuum magnetic sensor with a Si emitter tip", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16, No. 3, May/Jun 1998.
- [22] S. J. Chung, J. H. Moon, K. C. Park, M. H. Oh, W. I. Milne, and J. Jang, "Stability of Electron Emission Current in Hidrogen-free Diamond-Like Carbon Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.* 82(8), 15 October 1997.
- [23] N. S. Xu, J. C. She, S. E. Huq, J. Chum, and S. Z. Seng, "Enhancing Eletron Emission from Silicon Tip Arrays by Using Thin Amorphous Diamond Coating", *App. Phys. Letters*, 73, (25), 1999 (3668).
- [24] J. C. She, N. S. Xu, S. E. Huq, S. Z. Deng, and J. Chen, "Enhancing Electron Emission from Silicon Tip Arrays by Using Thin Amorphous Diamond Coating", *Applied Phisics Letters*, vol.73, no. 25, pp.3668-3670.

- [25] M. M. Dennis, F. L. Daniel, "Plasma Etching- An Introduction", Academic Press, Inc, 1989.
- [26] J. W. Coburn , H. F. Winters,"Plasma Etching- A discussion of mechanisms, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 16,No.2,Mar./Apr. 1979.
- [27] A. T. Bell, "An Introduction to Plasma Processing", Solid State Technology, pp.89-94, 1978.
- [28] J. W. Coburn, "Plasma –Assisted Etching in VLSI: Equipment-Related Considerations", IV Oficina Brasileira de Microeletrônica,1979.
- [29] J. Mort and F. Tansen, " Plasma Deposited Thin Films", CRC, 1988.
- [30] N. Mutsukura, S. Inoue, and Y. Machi, "Deposition Mechanism of Hydrogenated Hard-Carbon Films in a CH₄ RF Discharge Plasma", J. Appl. Phys. 72 (11), 1992. 43.
- [31] M. Weiler, S. Sattel, K. Juag, H. Emhardt, U. S. Veirasany, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2797.
- [32] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl, " RF-Plasma Deposited Amorphous Hydrogenated Hard Carbon Thin Films: Preparation, Properties, and Application", J. Appl. Phys. 54 (8), 1983. 4590.
- [33] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon", Mat. Sci. and Eng. R37 (2002) 129-281.
- [34] R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, and P. Koidl, " Diamond and Diamond-Like Films and Coatings". Nato ASI Series, Serie B: Physics Vol. 266. 332.
- [35] J. Robertson, Adv. Phys. 35 317 (1986).
- [36] J. Robertson, E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [37] P. Koidl, C. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, Mat. Sci. Forum 52 41 (1990).
- [38] T. Dorota, "Recent Progress in Field Emitter array Development for High Performance Applications". Material Science and Engineering, R24 (1999), 185-239.
- [39] M. Ding, G. Sha, and A. I. Akinwande, "Silicon Field Emission Arrays with Atomically Sharp Tips: Turn-On Voltage and the Effect of Tip Radius Distribution", IEEE Trans. Electron Devices, vol.49, no. 12, pp.2333-2341, 2002.
- [40] K. L. Jensen, "Improved Fowler-Nordheim Equation for Field Emission from Semiconductors", J. Vac. Sci. Technol. B, vol.13, no.2, mar/apr 1995, 516-521.

- [41] K. L. Jensen, "Electron Emission Theory and its Application: Fowler-Nordheim Equation and Beyond, J. Vac. Sci. Technol. B.21(4), Jul/Aug 2003.
- [42] D. Hong, M. Aslam, M. Feldmann, and M. Olinger, "Simulations of Fabricated Field Emitter Structures", J. Vac. Sci. Technol. B 12(2), Mar/Apr 1994, pp.764-769.
- [43] S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, and K. Okano, "Modeling of the Electron Field Emission Process in Polycrystalline Diamond and Diamond-Like Carbon Thin Films", J. Vac. Sci. Technol. B 17(2), Mar/Apr 1999, pp.557-561.
- [44] H. Mimura, G. Hashiguchi, M. Okada, T. Matsumoto, M. Tanaka and K. Yokoo. "Enhancement in Electron Emission from Polycrystalline Silicon Field Emitter Arrays Coated with Diamondlike Carbon". J. Appl. Phys. 84 (6), 1998. 3378.
- [45] D. Nicolaescu, M. Nagao, V. Filip, S. Kanamaru and J. Itoh, "Model Parameter Extraction for Nonlinear Fowler-Nordheim Field Emission Data", J. Vac. Sci. Technol. B 21(4), Jul/Aug 2003, pp.1550-1555..
- [46] D. Temple, W. D. Palmer, L. N. Yadon, J. E. Macusi, D. Vellenga, and G. E. McGuire, "Silicon Field Emitter Cathodes: Fabrication, Performance and Applications". J. Vac. Sci. Technol. A 16(3), May/Jun 1998, pp.1980-1990..
- [47] M. Nagao, D. Nicolaescu, T. Matsukawa, S. Kanamaru, and J. Itoh, "Emission Uniformity Improvement of Si Field Emitter Arrays by Surface Modification". J. Vac. Sci. Technol. B 21(4), Jul/Aug 2003, pp.1581-1585.
- [48] I. W. Rangelow, and St. Biehi, "Fabrication and Electrical Characterization of High Aspect Ratio Silicon Field Emitter Arrays", J. Vac. Sci. Technol. B 19(3), may/Jun 2001, pp.916-919.
- [49] L. F. Porto, Relatório Parcial de Mestrado, Processo FAPESP N°.03/09789-4, Ago. 2004.
- [50] Q. A. Huang, "Instability of Field Emission from Silicon Covered with a Thin Oxide due to Electron Trapping", J. Appl. Phys. 79 (7), 1 Apr 1996, 3703.
- [51] M. A. R. Alves, P. H. L. de Faria, and E. da S. Braga, "Current-Voltage Characterization and Temporal Stability of the Emission Current of Silicon Tip Arrays", Submitted and Accepted to Microelectronics Engineering in July 2004.

- [52] J. C. She, N. S. Xu, S. E. Huq, S. Z. Deng, and J. Chen, “Silicon Tip Arrays With Ultrathin Amorphous Diamond Apexes”, *Applied Physics Letters*, vol.81, no. 22, pp.4257-4259.
- [53] S. Lee, B. K. Ju, Y. H. Lee, D. Jeon and M. H. Oh, “Fabrication and Field Emission Study of Gated Diamond Like – Carbon – Coated Silicon Tips, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (2), Mar/Apr 1997.
- [54] S. Lee, D. Jeon, K. R. Lee, B. K. Ju and M. H. Oh, “ Fabrication of Diamondlike Carbon-Coated Field Emitter Triode Using Aluminium Parting Layer”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 (3), May/Jun 1998, 1203-1206.
- [55] J. Chen, S. Z. Deng, X. G. Zhen, and N. S. Xua), “Study of instability in the field electron emission from amorphous diamond films”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (2), Mar/Apr 1999, 710 – 714.
- [56] A. F. Myers, S. M. Carphausen, J. J. Cuomo, J. J. Hun, J. Liu, and J. Bruley, “ Characterization of Amorphous Carbon Coated Silicon Field Emitters”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (3), May/Jun 1996. 2024-2029.
- [57] A. Ilie, T. Yagi, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2627.
- [58] Z. Kuor, S. Biehl, J. Phek, L. Dvorák, C. Edelmann, *Vacuum* 51. 11 (1998).
- [59] D. R. Makenzie, W. T. Hi, E. G. Gerstner, *Diamond Rel. Mater.* 10 (2001) 230.
- [60] K. C. Park, J. H. Moon, S. J. Chng, and J. Jang, “Field Emission of Nitrogen Doped Diamondlike Carbon Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, *J. Vac. Sci. Techn. B* 15 (2), Mar/Apr 1997. 454.
- [61] S. M. Sze,” *VLSI Technology*”. McGraw-Hill Book Company. 1988.

Apêndices

Apêndice 1 – Artigo publicado na revista Vacuum 72, pp. 485 – 488, 2004

Amorphous hydrogenated carbon films used as masks for silicon microtips fabrication in a reactive ion etching with SF₆ plasma

Marco A.R. Alves, Lésnir F. Porto, Pedro H.L. de Faria, Edmundo S. Braga

Abstract

A room temperature fabrication process for silicon microtips has been developed using amorphous hydrogenated carbon films as masks for silicon etching. Reactive ion etching using an SF₆ plasma has been employed to sharpen the microtips without any thermal oxidation technique.

Introduction

The development of vacuum microelectronics, particularly silicon microtip fabrication related to a variety of applications such as flat panel displays, field emission electron guns, high-frequency devices, field emission diodes, and a low-energy electron microscope, has received great attention recently [1–6].

Silicon microtip emission characteristics depend highly on microtip sharpening (field enhancement), emission material (work function) and surface conditions. The optimal operating characteristics include low-operation voltage, high density emission current, long durability and emission stability.

Silicon microtip fabrication using amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H) as masks for silicon etching with SF₆ plasma will be presented in this paper. Our aim is to present a fabrication process capable of obtaining sharp microtips without having to go through high-temperature silicon oxidation steps.

Experiments

The silicon microtips are fabricated on (1 0 0) oriented n-type silicon wafers of 2 in in diameter with a resistivity of 8–12Ωcm. Such a process is preceded by a pre-cleaning of silicon substrates in an argon plasma at a 30 sccm flow and 50W rf power for 180 s. After that the a-C:H films were deposited on Si wafers in an rf glow discharge of CH₄ at a flow

of 70 sccm to act as an etch mask for microtip fabrication. The substrates were placed on the water-cooled lower electrode, made up of a stainless-steel plate 15 cm diameter. The discharge was sustained by a 13.56MHz rf power, supplied to the lower electrode through an impedance matching network at room temperature. Both the upper electrode and the chamber wall were grounded. The rf power was adjusted to give a dc self-bias of -85V at the lower electrode relative to the ground. The thickness of the a-C:H film which is the height of the step formed by the mask, was measured by an Dektak3 profilometer and after a deposition time of 720 s, the thickness of the film was typically 150 nm.

A photoresist layer (AZ-5214) with a thickness of 1 μm was spun onto the substrate and was photolithographically patterned. The next stage was the standard engraved transfer in the photoresist (used as the mask itself) to a-C:H film using oxygen plasma. After the etching of a-C:H film in the oxygen plasma, the photoresist that had not been attacked was removed from the silicon surface in acetone solution. Finally, the a-C:H mask produced was 3 mm square with an array containing 66 rows and 66 columns.

Employing the previously patterned a-C:H film as the mask, the Si microtip arrays were subsequently formed using SF₆ reactive ion etching. The Si etching was performed in a parallel-plate reactor in which the discharge was sustained by 13.56MHz rf power supplied to the lower electrode through an impedance-matching network. The SF₆ flow rate was fixed at 30 sccm for Si etching. The self-bias voltage measured with respect to the ground in the lower electrode was found to be -20V at a fixed rf power of 50 W.

After etching, the a-C:H film was removed from the wafer surface by means of an oxygen plasma and the etched microtip profile was studied using scanning electron microscopy (SEM).

Results and discussion

Table 1 shows the corresponding silicon, a-C:H film and silicon dioxide with SF₆ reactive ion etching rates. A 50W rf power and a 30 sccm SF₆ flow were used. An excellent a-C:H film selectivity in relation to silicon was observed. However, considering that the a-C:H film and the SiO₂ etching rate were approximately the same, the main advantage of using a-C:H film, instead of SiO₂ as a mask is its deposition at low-temperature and the fact that it can be easily removed by O₂ plasma lithography.

Fig. 1 shows an intermediary stage of silicon etching in the microtips fabrication process. It is possible to note in Fig. 1 that the a-C:H film remained self-sustainable on the microtip top. Microtip profiles critically depend on plasma etching parameters such as gas flow, rf power and substrate temperature [7,8]. In order to obtain fine and uniform microtips, we have optimized plasma microtip etching conditions, varying the SF₆ flow and the rf power. With 150W rf power and 30 sccm SF₆ flow, excessive roughness in the silicon surface, as well as in the microtip lateral faces were observed. Such roughness is associated with an intense physical ion bombardment of the silicon surface during the etching process. On the other hand, by keeping the rf power constant, and increasing SF₆ flow, a significant increase in the chemical reaction rate occurs, thus making it difficult to control the etching isotropic behaviour.

A series of etchings were made and we inspected the samples in an SEM until the desired microtip isotropic profile was reached. The best obtained profile occurred using a 30 sccm SF₆ flow and 50W rf power.

Through measurements made in the electronic microscope, a lateral etch rate (under etching) of approximately 4.2 nm/s was calculated. Taking into consideration the lateral etching rate and the processing time, one can estimate the etching end point in order to obtain sharp and identical microtips such as the ones shown in Fig. 2.

In the final stage of the etching process, there was some a-C:H film support loss and a collapse of the tops of the microtips. Fig. 2 shows, in detail, a a-C:H film microtip laterally supported. Finally, microtips that have experienced an a-C:H film removal in the oxygen plasma can be seen in Fig. 3.

Conclusions

Silicon microtips were fabricated using a-C:H film as the mask for silicon etching in SF₆ reactive plasma ions. We have presented a fabrication process with the purpose of obtaining sharp microtips without having to rely on silicon high temperature oxidation stages.

The a-C:H films have attracted considerable attention owing to the fact that such films may be etchable in O₂ plasma reactive ion etching, and stable against halogen plasma for further pattern transfer into the silicon substrate, making a-C:H films very interesting materials to be used in lithographic processes.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) for the financial support of this project.

References

- [1] Utsumi T. IEEE Trans Electron Dev 1991;38:2276.
- [2] Spindt CA, Holland CE, Rosengreen A, Brodie I. IEEE Trans Electron Dev 1991;38:2355.
- [3] Hunt CE, Trujillo JT, Orvis WJ. IEEE Trans Electron Dev 1991;38:2309.
- [4] Brodie I. IEEE Trans Electron Dev 1989;36:2641.
- [5] Rangelow IW. J Vac Sci Technol B 2001;19(3):916.
- [6] Huq SE, Kent BJ, Stevens R, Lawes RA, Xu NS, She JC. J Vac Sci Technol B 2001;19(3):988.
- [7] Huq SE, Grayer GH, Prewett PD. J Vac Sci Technol B 1997;15(6):2855.
- [8] Wells T, El-Gomati MM, Wood J. J Vac Sci Technol B 1997;15(2):434.

Figure Captions

Table 1 - Etching rates of silicon, silicon dioxide and a-C:H film. A process rf power and flow rate of SF₆, 50W and 30 sccm were used, respectively.

Fig. 1 - SEM image showing etching profiles of microtip arrays. A process rf power and flow rate of SF₆, are 50W and 30 sccm were used, respectively.

Fig. 2 - SEM image showing a-C:H film resting laterally on microtip (rf power 50 W, 30 sccm SF₆).

Fig. 3 - SEM image showing silicon etching. A process rf power and flow rate of SF₆, of 50W and 30 sccm were used, respectively.

Table 1

Material	Etching rate (nm/s)
Silicon – Si	~3.5
Silicon dioxide – SiO ₂	~0.14
a-C:H Film	~0.14

Fig. 1

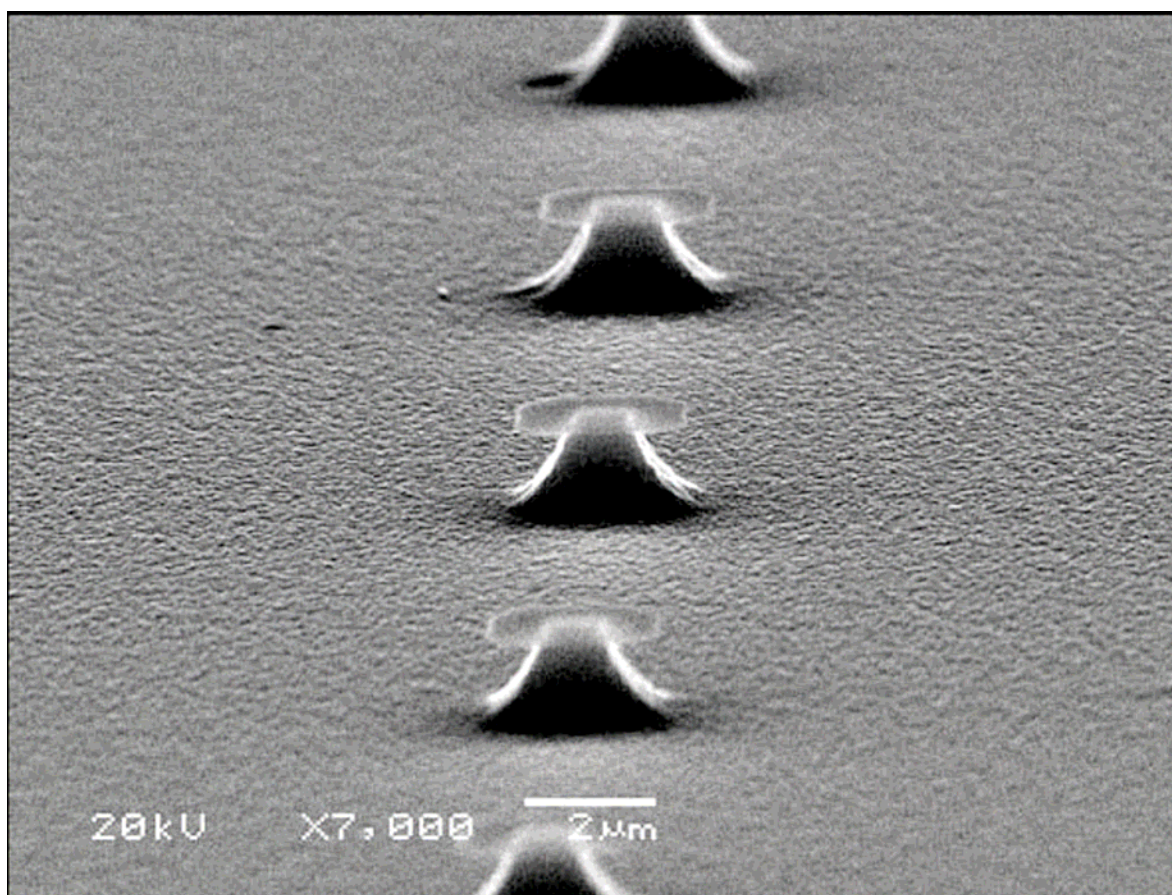


Fig. 2

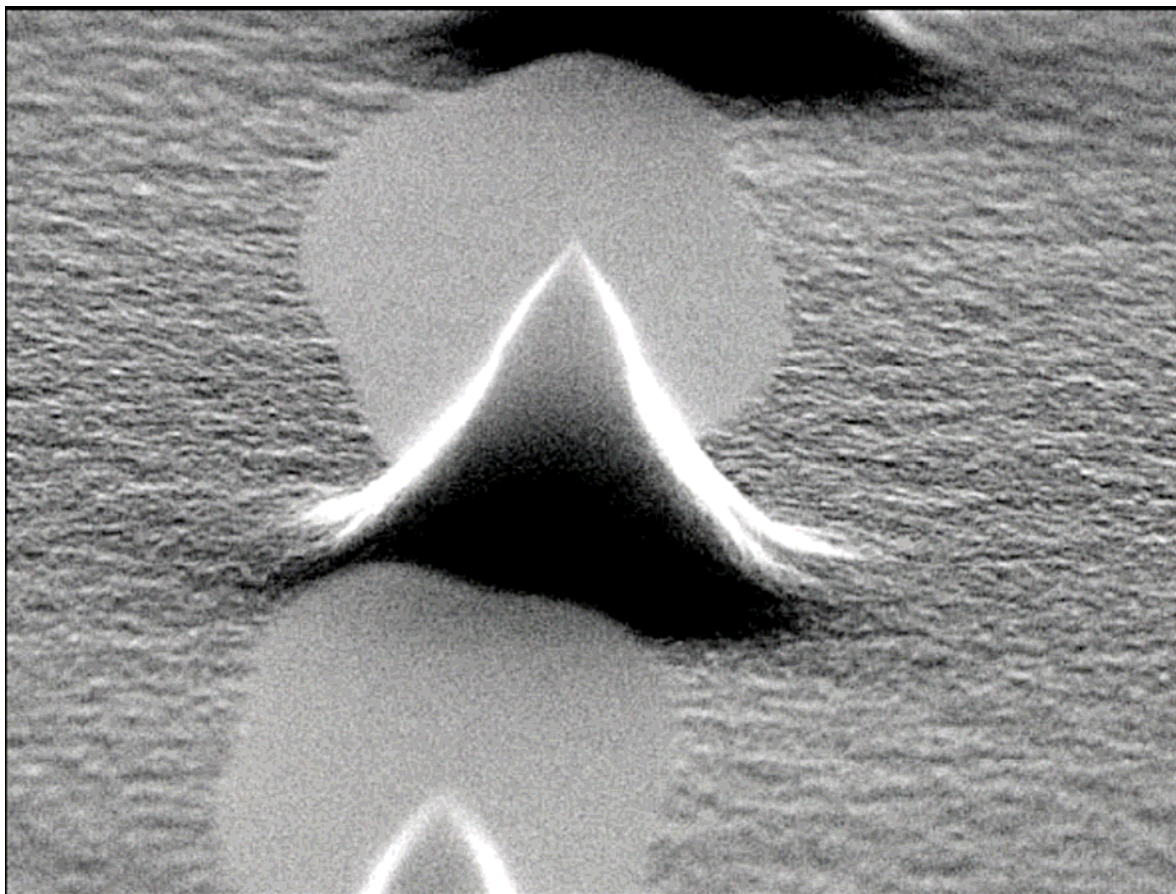


Fig. 3

