

# 微細針状シリコンの合成と電界電子放出

吉村紘明

平成15年2月14日

# 目次

|       |                          |    |
|-------|--------------------------|----|
| 第1章   | はじめに                     | 1  |
| 1.1   | 研究の背景と意義                 | 1  |
| 1.2   | 多結晶ダイヤモンド電子放出素子          | 2  |
| 1.3   | 微細針状シリコン                 | 2  |
| 第2章   | 多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた電子放出素子の作製 | 3  |
| 2.1   | 電界電子放出                   | 3  |
| 2.2   | 電界放射型ディスプレイ              | 4  |
| 2.3   | ダイヤモンド薄膜電子放出素子           | 4  |
| 2.4   | 実験                       | 5  |
| 2.4.1 | ダイヤモンド合成装置               | 5  |
| 2.4.2 | DLC 薄膜合成装置               | 5  |
| 2.5   | 作製手順                     | 6  |
| 2.6   | 結果                       | 7  |
| 第3章   | 微細針状シリコンの合成と電界電子放出       | 11 |
| 3.1   | 微細針状シリコンの合成              | 11 |
| 3.1.1 | 針状シリコン発見の経緯              | 11 |
| 3.1.2 | 微細針状シリコンの合成装置            | 11 |
| 3.1.3 | 微細針状シリコン合成手順             | 14 |
| 3.1.4 | 作製したサンプルの評価              | 17 |
| 3.1.5 | 考察                       | 21 |
| 3.2   | 電界電子放出特性                 | 34 |
| 3.2.1 | 電界電子放出測定装置               | 34 |
| 3.2.2 | 実験手順                     | 34 |
| 3.2.3 | 結果                       | 36 |
| 3.3   | 結言                       | 36 |
| 第4章   | 結論                       | 39 |

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究の背景と意義

我々は21世紀を迎え、さまざまな変革の中にいる。その大きなものにITに代表される個人の高度情報化があげられる。パソコンの世帯保有率並びにインターネットの世帯利用率、また携帯電話の普及率いずれもすでに60%を超える状況にあり、そのすべての端末にディスプレイが備えられている。

かつてはブラウン管（Cathode Ray Tube - CRT）一辺倒だったディスプレイも、今日では携帯電話への利用から薄型化や可搬性を求められ、かつ丈夫で明るいものへと業界の需要は移ってきた。その主役が液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display - LCD）に代表される薄型ディスプレイであり、パソコン・携帯機器を中心に急速にシェアを伸ばしてきた。また、薄いだけではなく大型のものとしてプラズマディスプレイパネル（Plasma Display Panel - PDP）も市場に現れた。さらに近年実用化を迎えたものに、カラー有機ELディスプレイ（Organic Electro Luminescence Display - OEL）などがある。

このように、薄型ディスプレイの市場では、より安価で、より薄く、より省電力な次世代の高性能ディスプレイへの需要がますます高まってくるであろう。その期待をになう新しいディスプレイとして電界放出ディスプレイ（FED）がある。

他の業界と同様、ディスプレイの世界においても新材料の開発が続けられてきた。そして今、最も業界が期待する新材料の一つにカーボンナノチューブ（Carbon Nano Tube - CNT）が挙げられる。CNTとは、炭素原子が筒状に結合した直径がナノサイズのチューブであり、これまでにないさまざまな特徴が報告されている。既に、その機械的硬度を生かした製品は実用化されており、電気・電子的特長を活かした実用化が待たれている。電界（電子）放出（Field Emission - FE）素子への応用展開の研究が進んでいる。

しかし、CNTにも問題が無いわけではない。例えば、CNTはその発生メカニズムを始め、さまざまな物性の制御方法すら確立されておらず、未だ研究が続けられている最中である。さらに、CNTはその構造上、炭素同士の結合が強いわけではない。FEでは、電子を放出する際に、非常に大きな電流密度から熱が発生する。これによりCNTが焼けてしまい素子としての寿命が短いという欠点を持つ。

CNTの脆弱性の問題を解決するため、住友らはFE源に多結晶ダイヤモンドを用いた、新しいFE素子の試作に成功した。CNTとダイヤモンドは共に炭素の同素体ではあるが、前者は脆く、後者はこの世界で最も硬い物質のひとつで、同時に

最も高い熱伝導度を有する。またダイヤモンド自体は不導体でありながらも、負性電子親和力を持ち、多結晶膜からは良好な FE が得られることが知られている。これらの特性を最大限に活かした、彼らの FE 素子は非常に興味深く、その成果を引き継いで研究を続けるに十分な価値があるものと思われる。

さらに先日、シリコンの基板に自己発生的に微細な針状物体が形成されることが、富士らのグループによって報告された。これまでも、シリコンに微細加工を施して FE 素子を造る研究はなされてきたが、プロセスの煩雑さなど未だ解決すべき問題が多い。彼らの方法は、その発生メカニズム、再現性に問題を含みながらも、既存のものより比較的簡便な処理でナノサイズの微小針を大面積に得る事ができ、FED を駆動させる心臓部として、材料的にも、サイズの的にも非常に期待が持てる。ダイヤモンドエミッタの性能向上と、針状シリコンの研究は、いずれも高性能ディスプレイ開発という点において共通の項目である。以上より筆者は薄型で、高性能の次世代ディスプレイ素子である、FED の開発を目指し、多結晶ダイヤモンドを用いた電界電子放出アレイの開発研究の継承と、新たに発見された微細針状シリコンの発生メカニズムの解明と同素子へ応用の可能性を研究した。

## 1.2 多結晶ダイヤモンド電子放出素子

第 2 章では、住友（2000 年度博士課程修了）らの研究を引き継いだ、電子放出源にプラズマ CVD 法により得られる多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた電子放出素子について述べる。筆者は素子の性能向上を目指して素子作製プロセスの習得と DLC 絶縁層の絶縁性向上のために研究を行った。

## 1.3 微細針状シリコン

第 3 章では、研究中に偶然合成された微細針状シリコンの合成条件を検討するため、成長条件を変化させた試料を SEM で観察および、SEM-EDS で試料表面の元素同定をおこない、微細針状シリコンからの真空電界電子放出特性の測定した。そうして得られた結果から電子放出素子への応用方法を検討し、電子放出素子を試作して真空電界電子放出特性の測定した。

## 第2章 多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた電子放出素子の作製

### 2.1 電界電子放出

金属中から真空へ電子が放出されるためには、1) 最表面の原子層からの引力、2) 原子間隔の数倍程度の領域における、鏡像電荷との静電気力の二つを振り切るだけのエネルギーが必要である。ここで鏡像力は

$$f = -e^2/4\pi\epsilon_0(2x)^2 \quad (2.1)$$

で表される。ここでもし、電子の離脱を助長する電界  $E$  が存在すると、鏡像力と電界がつりあう距離  $x_m$  で、余分な運動エネルギーをもっている電子は真空中に放出される。

$$e^2/16\pi\epsilon_0x_m^2 = eE \quad (2.2)$$

外部電界により電子のポテンシャルエネルギーは式 2.1 に電界の項を加えた

$$\varphi(x) = -e^2/(16\pi\epsilon_0x) - eEx \quad (2.3)$$

となる。  $\varphi(x)$  の最大値は距離  $x_m = (e/16\pi\epsilon_0E)^{1/2}$  で生じ、

$$\varphi_{\max} = -(e/2)[eE/(\pi\epsilon_0)]^{1/2} \quad (2.4)$$

従って、仕事関数の減少量  $\Delta\varphi$  は  $(e/2)[eE/(\pi\epsilon_0)]^{1/2}$  となる。ここで  $x > x_m$  となれば電子は自由電子となるから、  $x_m$  は離脱距離と呼ばれる。

以上のように仕事関数が減少すると、  $10^7\text{V/m}$  ( $10\text{V}/\mu\text{m}$ ) 以上の強い電界が印加されると、電子を固体内に閉じ込める表面ポテンシャル障壁が低く薄くなり、トンネル効果により電子が固体から真空中へ放出する現象が発生する (図 2.2)。この時の放出電流は Fowler - Nordheim の式

$$J = CE^2\exp(-DE) \quad (2.5)$$

で与えられ、  $C$ ,  $D$  は金属による定数である。また、試料表面の微小な突起や不純物中の伝導チャンネルに電界が集中する事により、電子放出の閾値電圧が低下する事も知られている。

## 2.2 電界放射型ディスプレイ

FED (Field Emitter Display) は電子源に FEA (Field Emitter Array ; 電界放出型電子放出源) を用いたディスプレイである。各画素に対向して配置された FEA からの電界放出電子が、CRT における電子ビームの走査の代わりに蛍光体を発光させる発光型フラットディスプレイパネルである。(図 2.3)

したがって以下のような特徴, 1) 広い視野角 ( $\pm 80^\circ$ ), 2) 高速応答性 (蛍光体の応答速度が律速, モノカラーで  $10 \mu \text{ sec}$ , フルカラーで数  $\mu \text{ sec}$ ), 3) 低消費電力 (冷陰極動作), 4) 広域動作温度, 5) 高域色度範囲 (CRT 用蛍光体の使用) を有する。もちろん高輝度化, 高詳細化, 大面積化, 階調表示なども容易であるので, LCD の次世代を担う新しい薄型ディスプレイの担い手として期待されている。

FED の心臓部とも言える電子源には, スピント構造と呼ばれる, シリコンやモリブデンなどの金属を先鋭化し, 電界を集中させることにより電子を電界放出させる方式が検討されていたが, 実用には至っていない。先端先鋭化プロセスの複雑さ・先端部の形状変化による短寿命などの課題を残しており, FED が実用化されるためにはスピント構造によらない新しいエミッタが必要不可欠である。

実際に, 先日キャノンと東芝が FED 開発・実用の具体的な見通しを発表しているし, 双葉電子は先日の CEATEC JAPAN 2002 において 8 インチカラー FED を展示した。このように FED は既に実用段階に入ったといえる。

## 2.3 ダイヤモンド薄膜電子放出素子

FE 特性は電子を放出する物体の組成, 物性にも依存するが, なにより形状による電界集中の影響が大きい。気相反応で合成される多結晶ダイヤモンド膜は優れた電子放出能力が報告されている。これはダイヤモンド粒界に存在するグラファイトなど非ダイヤモンド成分に依存しているという報告がある。

平成 12 年度博士課程修了の住友らは, プラズマ CVD 法による多結晶ダイヤモンド薄膜を陰極に用いた 3 極管型電界電子放出アレイの試作と, その電界電子放出測定を行ったが, その研究によりいくつかの問題点が判明した。問題点の一つはダイヤモンド膜と引き出し電極の間での漏れ電流であった。この素子は, 絶縁膜にダイヤモンドと同じ構成元素である炭素のアモルファス材料, ダイヤモンドライクカーボン (Diamond Like Carbon - DLC) 膜を用いることで, ダイヤ層と DLC 層の親和性を高め, 同時に作製プロセスが簡便になることが利点であった。しかし, その DLC の絶縁性に問題があり, その漏れ電流から結果として素子の特性を下げてしまっていた。DLC は作製条件によって電気特性が大きく変化するので, 素子の性能向上という課題は, DLC の絶縁性を高めるような最適条件を得ることに帰着する。

以上を踏まえ, 筆者は研究を引き継ぎ, 電子放出性能向上を研究目的とした。そ

のためには、まず、素子の作製プロセスの継承が重要であり、また最適条件の割り出しにはDLC膜を学内で作製することが不可欠であると考え、大橋氏と共に高周波プラズマCVD装置を組み上げ、絶縁性DLC膜作成を行った。

住友らの試作したFEA素子を図2.1に示す。

一つは電子放出源に多結晶ダイヤモンド膜を用いた事、もう一つは絶縁層に同じ炭素のアモルファス材料であるDLC膜を用いた事であった。これにより界面が安定になり、加工プロセスも簡易にできる利点がうまれた。しかし、彼らの試作したエミッタにはDLC膜の絶縁性に課題を残すものであり、DLCの成膜工程自体も学外に委託していた。

筆者らは、彼らの研究を引き継ぐにあたり、まず、学内で素子を作製することを目標として、DLCの成膜装置の立ち上げを行った。これは同時に、DLCの絶縁性を向上させる研究においても欠かせない作業であった。

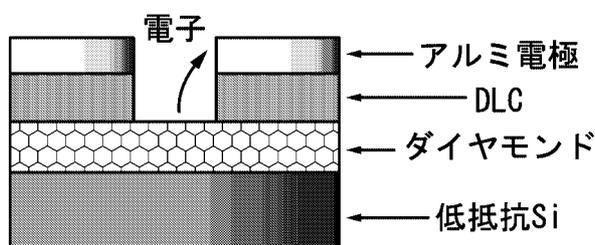


図 2.1: FEA の模式図

## 2.4 実験

### 2.4.1 ダイヤモンド合成装置

ダイヤモンド膜の成膜には、マイクロ波プラズマCVD装置 (ASTeX社製 AX-6300) を用いた。この装置は、2.45GHzのマイクロ波が基板上面より石英窓を通してSUS製の反応炉に導入され、プラズマを形成する。マイクロ波の出力は最大約5kWである。各原料ガスは減圧弁および流量調整器を経て、反応炉内へ導入される。反応圧力は13kPa程度であり、さほど低くないため合成中の排気は油回転ポンプ (ALCATEL製 T2015SD) により行われる。

### 2.4.2 DLC 薄膜合成装置

DLC成膜は図2.7のRFプラズマ装置で行った。

13.56MHzのRF電源から発生する電磁波は、50Ωの同軸ケーブルからN型コネクタを介してマッチングボックスへと接続される。筆者らが作製したマッチング

ボックスは可変型空気コンデンサ 2 個と銅パイプのコイル、ブロッキングコンデンサからなる  $\pi$  型回路で、セルフバイアス測定用にローパスフィルタ回路を組み込んだものである。マッチングボックスには水冷機構を有する直径 32mm の SUS 製電極が取り付けられ、Oリングで真空槽へ導入される。電極には直径 25mm の基板ホルダーが取り付けられている。

真空槽には 2 つのゲートバルブを取り付け、それぞれターボ分子ポンプ（精巧精機製 STP-H200C）と、油回転ポンプ（ALCATEL 製 T2010SD）に接続されている。ターボ分子ポンプと油回転ポンプは図のようにスローリークできるようにブリッジ接続されており、ターボ分子ポンプを停止せずに、反応炉内の試料交換が可能である。

反応管へ供給されるガスはヒーターで気化したベンゼンで、マスフローコントローラー（STEC 製 SEC-400MK2,3）で流量制御され、反応炉内の圧力は、ピラニー真空計（ANELVA 製電源 MPG-011, 測定子 PG-150）が示す圧力に応じてターボ分子ポンプへのゲートバルブ開度を適宜操作することにより目的圧力に調整される。

## 2.5 作製手順

実験の流れを図 2.4 に示す。

### 1. 基板の洗浄

- (a) アセトン中で 5 分間超音波洗浄する。
- (b) エタノール中で 5 分間超音波洗浄する。
- (c) 10 倍希釈のフッ酸溶液で酸化膜を除去する。
- (d) エタノールに数%のフッ酸を加えた溶媒にナノクラスターダイヤを溶解した溶液で、30 分間超音波処理する。
- (e) 上記の手順 1a, 1b を 5 セット繰り返す。

### 2. 多結晶ダイヤモンドの成膜手順

マイクロ波プラズマ CVD 装置 ASTeX 社製 AX-6300 で多結晶ダイヤモンド薄膜を成膜する。そのときの実験条件は表 2.1 のとおりである。

表 2.1: 多結晶ダイヤモンド薄膜の成膜条件

|    | マイクロ波電力 | 圧力    | ガス                               | 流量            | 成膜時間 |
|----|---------|-------|----------------------------------|---------------|------|
| 条件 | 5kW     | 16kPa | CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> | 15 / 485 sccm | 1 時間 |

### 3. ダイヤモンドライクカーボン膜の成膜

DLC 成膜は図 2.7 の RF プラズマ CVD 装置で行った。そのときの実験条件は表 2.2 のとおりである。

表 2.2: DLC 薄膜の成膜条件

|    | RF 電力 | 圧力   | ガス   | 流量     | 成膜時間 |
|----|-------|------|------|--------|------|
| 条件 | 100W  | 10Pa | ベンゼン | 10sccm | 数十秒  |

#### 4. アルミ電極の蒸着

ULVAC 製真空蒸着装置でアルミの引き出し電極を DLC 膜の上に厚さ約  $1\mu\text{m}$  蒸着した。

## 2.6 結果

アルミ電極を蒸着した際、試料の表面が白色の膜に覆われた (図 2.5)。この膜が白い理由として、1) アルミが蒸着中に酸化した、2) ダイヤモンド膜のラフネスが原因の錯覚、3) DLC 膜とアルミがなんらかの化学反応をおこしている、などが推測される。この試料を 5% フッ酸につけたところ、まもなく膜だけが基板表面より剥離し、数十秒ほどで完全に溶解した。

実験中に観察された膜の成分が特定されないため、エミッタの試作は中断しており、当初の目的である素子の試作と性能向上は果たせなかったが、素子作製プロセスの習得と、学内での DLC 成膜を可能にする装置の立ち上げを行うことができた。

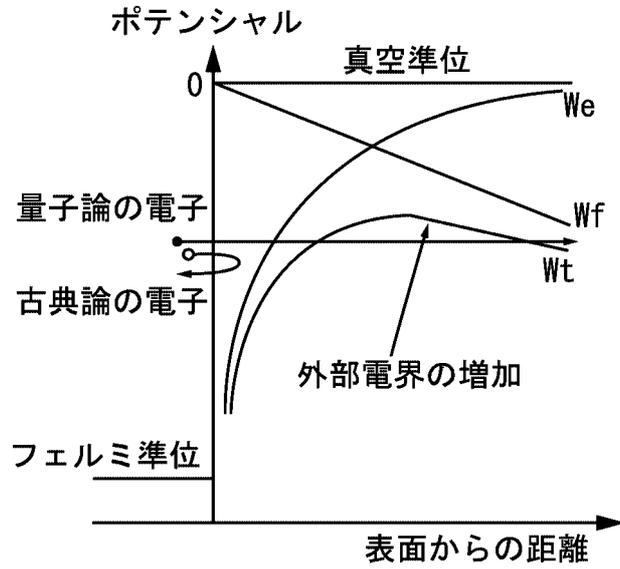


図 2.2: FE のグラフ

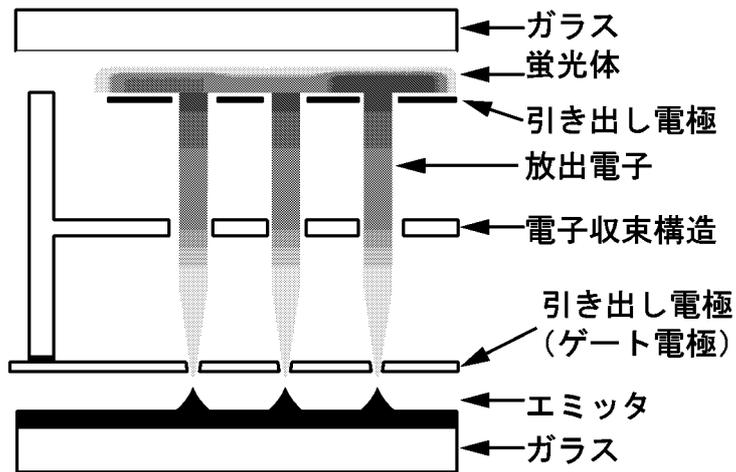


図 2.3: FED の仕組み

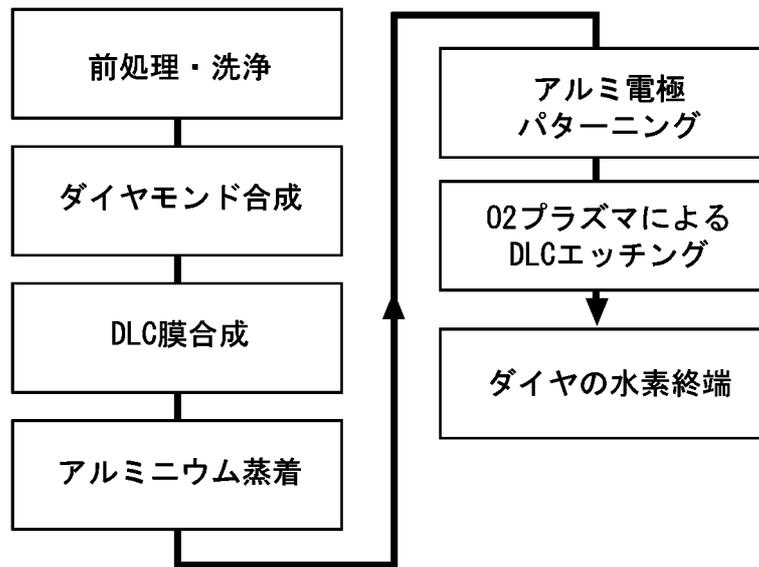


図 2.4: ダイヤモンドエミッタの作製手順

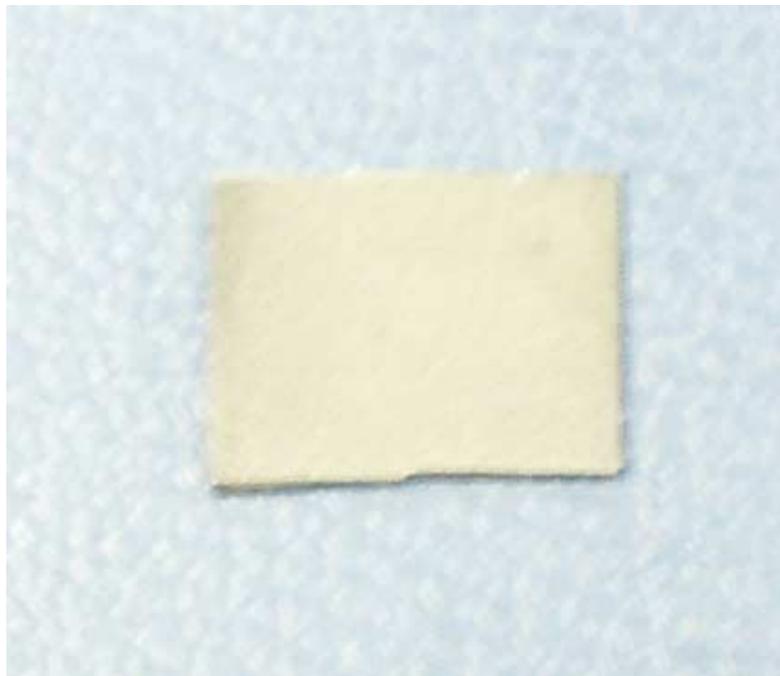


図 2.5: 試料を覆う白色の膜

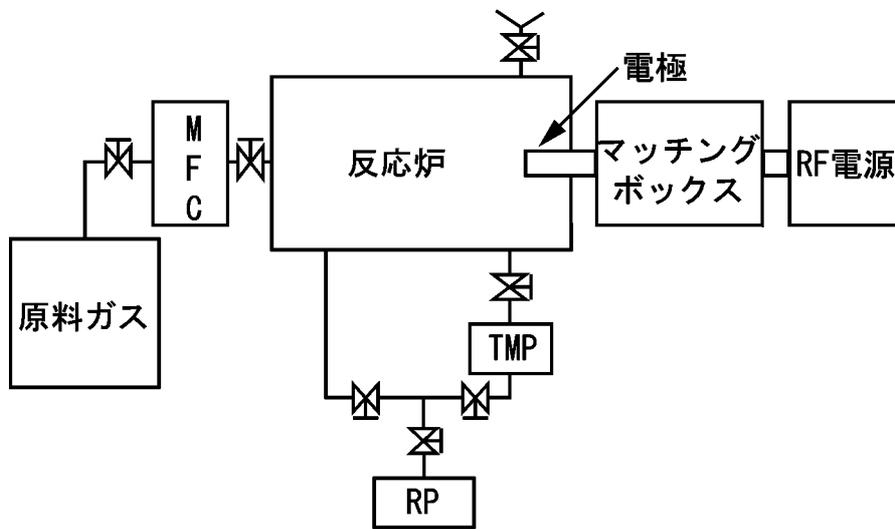


図 2.6: DLC 成膜装置の概略図

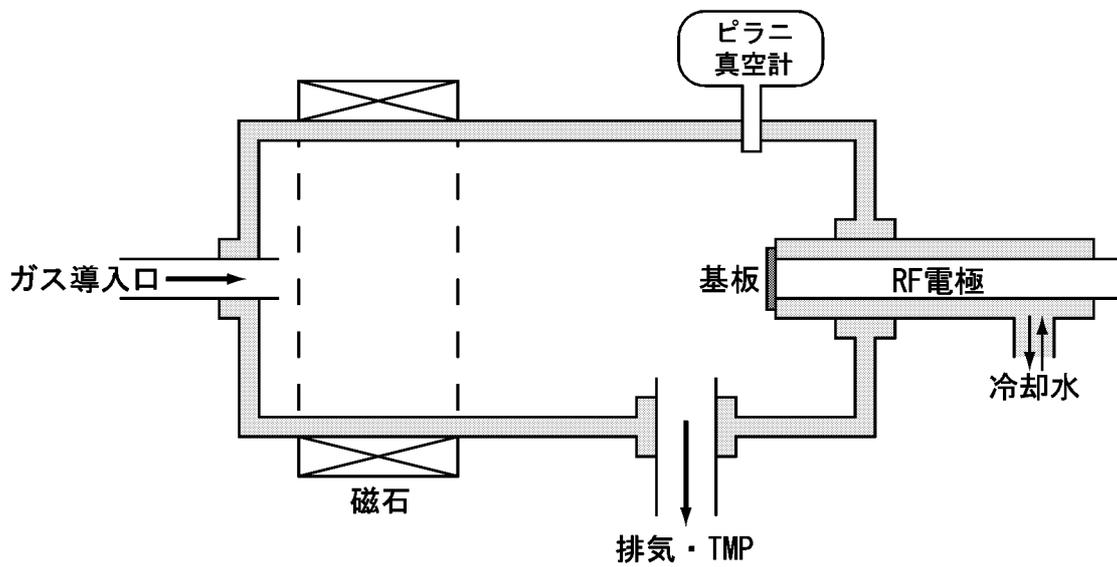


図 2.7: DLC 成膜チェンバの概略図

# 第3章 微細針状シリコンの合成と電界電子放出

## 3.1 微細針状シリコンの合成

### 3.1.1 針状シリコン発見の経緯

01年末頃、富士と学部1年（当時）の石元、鐵艸、川越らはCNTの作製実験を行った。それは99年1月にShoushanらのよって報告されたCNTの作製法の処理手順と、日本電子のCNT作製装置の条件を参考に次の実験手順を考案した。Shoushanらの報告は、CNT成長においては、金属微粒子の触媒と直流電圧の印加が重要であるというものであった。そこで彼らは、日本電子のCNT作製装置が以前より使用していた装置とほぼ同じ構成であることを活かし、スパッタ源と直流印加用の電極とをかねた特別な電極を新たに加える改造を施した。

上の装置で作製した試料を傾けてSEM観察していたとき、八田は基板表面が微小な針状の物体に覆われていることを発見した。しかしSEMの分解能では鮮明な画像が得られなかった。そこで河渕教授（当時）の協力を得てFE-SEMによる高分解能観察を行ったところ、基板中央部付近で図3.5を得た。この鮮明な針の画像から、針はサイズ底部で直径約200~300um、全長約1 $\mu$ m程である事が判明した。

しかし、同実験は作製時の条件がはっきりと記録されてなく、再現性は皆無にであった。

従来より電界放出素子を研究していた筆者は、この針の形状を電界放出に活かせないかと、針の再現に取り掛かった。しかし、針の発生条件ならびに発生メカニズムは全く不明で、再現は非常に困難であり、成膜時の各工程の働きを解明することは、針再現において不可欠であるという結論に至った。以上を踏まえ、本節では実験における各工程の影響を確かめた。

### 3.1.2 微細針状シリコンの合成装置

本研究に使用したマイクロ波直流重畳放電プラズマCVD装置の概略を図3.1, 3.2に示す。装置はマイクロ波によりプラズマが形成される一般的なマイクロ波プラズマCVD装置を改造し、マイクロ波が基板周辺に集まるようにテーパート、基板ステージに対して直流電圧を印加するための同軸コネクタを取り付けたもので、

装置全体と基板ステージはSUS304製、各寸法は図のとおりである。

電源には2.45GHzのマイクロ波電源（マイクロ電子製MMG-213V）を用いた。マイクロ波はアイソレータ（マイクロ電子製MD1-2H）、パワーモニタ（方向性結合器、マイクロ電子製MM0-2H）、3-スタブチューナ（マイクロ電子製MTS-2H）、サンプルセル（マイクロ電子製MC5-2S）の順で伝播する。導波管の終端には定在波によって反応管での電界が強くなるよう移動可能なプランジャ（反射板）が設けられている。パワーモニタの進行波電力表示が所望の値になるよう、電源出力を上昇させ、反応管内に放電を生成させる。パワーモニタを経た反射波はアイソレータで吸収され、マイクロ波電源側に戻らないようにしてある。成膜時のマイクロ波電力はパワーモニタ値で管理した。

反応管へ供給されるガスは水素、メタン、アルゴンでそれぞれマスフローコントローラー（STEC製SEC-400MK2,3）で流量制御される。サンプルセルに挿入された反応管は、耐熱性が高く、マイクロ波損失の小さい内径36mmの石英製で、油回転ポンプ（ALCATEL製T2010SD）により真空引きされる。真空度 $10^{-1}$ ~ $10^1$ Paの範囲（装置の到達真空度測定を含む）の測定にピラニー真空計（ANELVA製電源MPG-011、測定子PG-150）、低真空～大気までの大まかな測定用にバラトロン真空計（MKS製電源Type113B、測定子Type622A）とガスの種類により表示を変換できるANELVA製クリスタル真空計（A-NET M-390、測定子M-320XG）が取り付けられている。ガス流量を設定したうえで油回転ポンプとチャンバー間に設けた排気バルブを調節することにより、反応管内圧力を所望値に調整した。

反応管上部には針状の接地電極を取り付けてある。に配された電極は、厚さ0.5mmのステンレス箔を石英管の内径と合うように円筒状に加工し、そこにφ0.8の鉄の針金を溶接したものである。針電極は装置と短絡され、共に設置されて電位はグラウンドである。基板ステージはガラスにより絶縁し、基板ステージに対して正負の電圧を印加できる。基板ステージと直流電源の間に $1k\Omega$ の保護抵抗を挿入し、2つのデジタルマルチメーター（三和製PC500デジタルマルチメーター）により基板ステージ針電極間の電圧と、回路電流を測定し、DMMから光スイッチを介して接続されたPCにより電流・電圧の時間変化を記録した。

基板ステージの冷却は、ステージ内部に水道水を流すことにより行った。

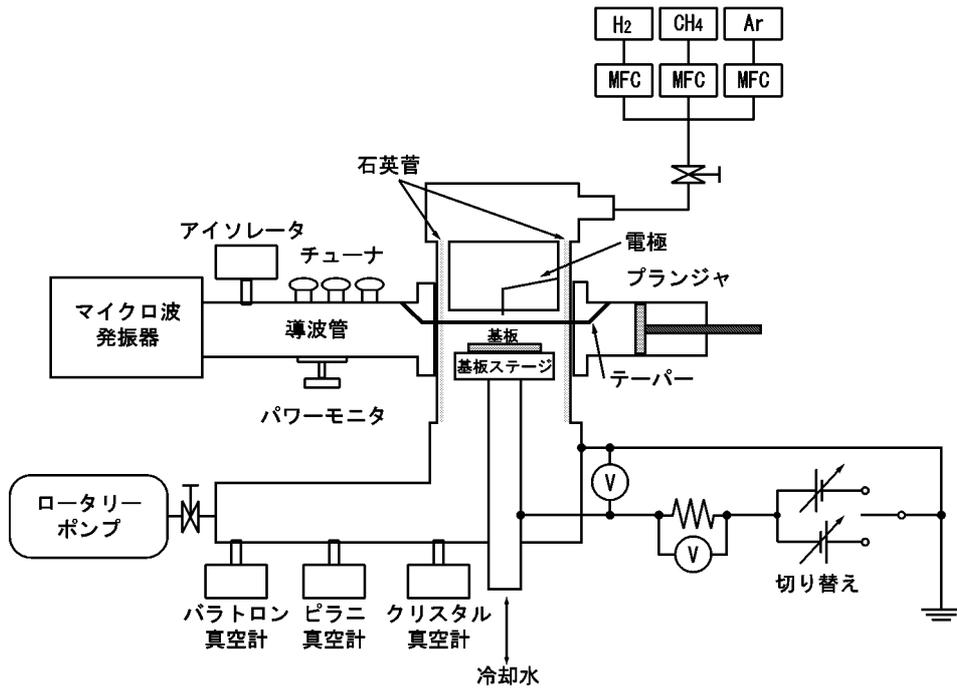


図 3.1: ハイブリッド CVD 概要図

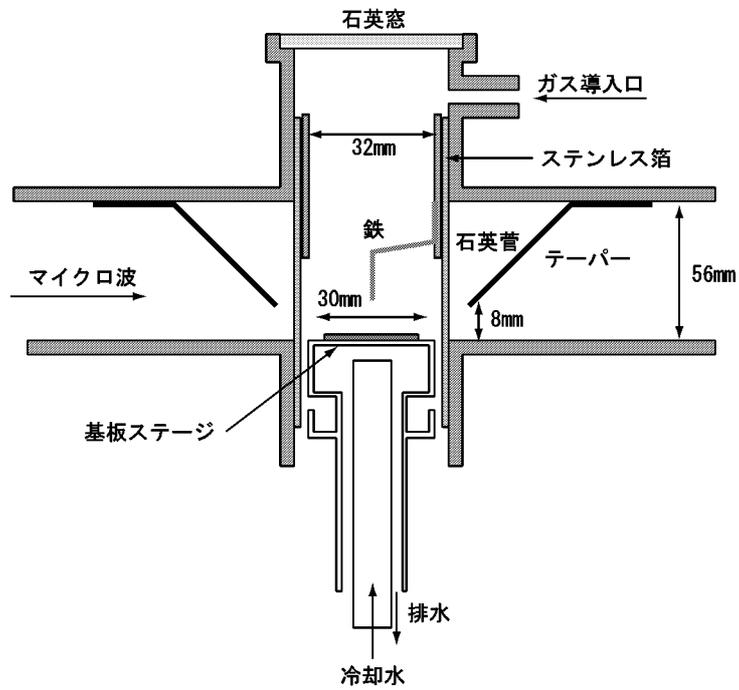


図 3.2: ハイブリッド CVD 反応部拡大図

### 3.1.3 微細針状シリコン合成手順

合成の流れを図 3.3 に示す.

#### 基板の洗浄と前処理

基板として 15mm×15mm にカットした低抵抗 n 型 Si(100) ウェハを使用した. 基板は 5 分間ずつアセトン, エタノールの順に超音波洗浄し, 基板表面の油汚れなどを除去する. 次に 5% フッ酸溶液に約 1 分間浸して表面の酸化物を取り除く. 前処理した基板は基板ステージ上, 導波管のほぼ中央の置く.

#### 水素プラズマ処理

フッ酸で酸化膜層除去しても, 実験までの間に自然酸化膜が形成される. これ除去する目的で水素プラズマで表面の洗浄を行った. その際の条件は圧力: 190Pa, 流量: 水素 40sccm, マイクロ波電力: 200W, 処理時間 10 分.

#### アルゴン直流放電による鉄微粒子スパッタ

図 3.2 の装置を使って基板上に鉄微粒子をスパッタした. アルゴンガスを用い, スパッタ源には筒状に加工したステンレス箔を用いた. 基板側を正極に, 電極側を陰極にし, 流量 50sccm, 圧力 120Pa で基板に +300V を印加した. 上部の鉄の針状電極またはその支持部であるステンレス円筒を陰極として上部電極とステージの間に, グロー放電が発生し, 鉄ないしはステンレス (SUS304) がスパッタされてその金属粒子が基板の上に付着する.

#### マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法による炭素の成膜

直流重畳放電プラズマ CVD 法とは, 従来のプラズマ CVD 法に電界を印加して, マイクロ波プラズマの形状を薄く広くして CVD の能率を向上させうるものである. 本研究のきっかけとなったのはカーボンナノチューブ (CNT) の合成であり, CNT の合成プロセスには電界の影響が非常に大きな意味を持つことが報告されている.

本実験では同装置を用い, 基板に対して負のバイアスをかけて成膜をおこなった. 成膜条件は, 圧力: 240Pa, 流量: 水素 40sccm・メタン 10sccm (メタン濃度 20%), 基板バイアス: 200V, マイクロ波電力: 200W, 処理時間は 1 時間を標準とし 30 分や 2 時間など条件を変えて実験を行った.

なお, 成膜中の基板表面温度は, 基板上部の窓を通して放射温度計 (ミノルタ製 TR-630A) にてモニターされる. この測定温度値は, 基板からの赤外線放射をプラ

ズマからの赤外線放射のなかで、しかもガラス窓を介し測定した値であり、またSi基板からの放射率を1.00と仮定しているため、絶対値ではなくモニター値である。

本実験での標準的な工程の流れをサンプル1とし、水素プラズマ処理、鉄微粒子スパッタ、直流バイアスCVDの3つの工程を施した。また、水素プラズマ処理が試料基板に与える影響を知るために、水素プラズマ処理のみ施した試料を製作した（サンプル2）。同様に、水素プラズマ処理の後、アルゴンガスによる電極スパッタによって、鉄微粒子を試料に堆積させた試料を製作した（サンプル3）。CVD成膜工程に関するパラメータとしてメタンガスの有無（サンプル5）と、直流バイアスの有無（サンプル6）をそれぞれの条件において製作し、効果を観測した。

表 3.1: 成膜時の条件

| サンプル | 水素処理 | スパッタ | CVD  |     |
|------|------|------|------|-----|
|      |      |      | バイアス | メタン |
| 1    | ○    | ○    | ○    | ○   |
| 2    | ○    | ×    | ×    | ×   |
| 3    | ○    | ○    | ×    | ×   |
| 4    | ○    | ×    | ○    | ○   |
| 5    | ○    | ○    | ○    | ×   |
| 6    | ○    | ○    | ×    | ○   |

○：処理有り，×：処理無し

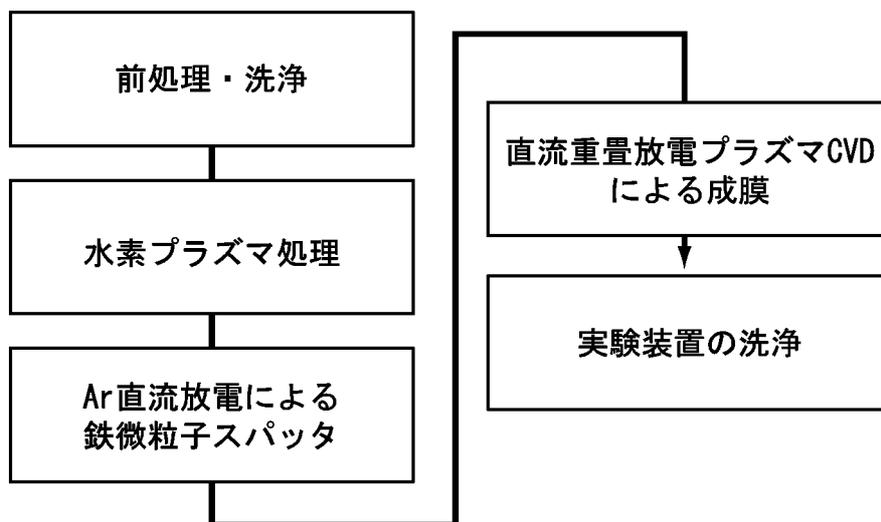


図 3.3: 微細針状シリコン合成の流れ

### 3.1.4 作製したサンプルの評価

全試料においてまず、プラズマが非常に不安定であり、そのパワーのほとんどは基板ステージより下方で消費されているようであった。その結果、プロセス時に明るく放電している部分だけに黒色の膜が発生し、それ以外の部位に対しては結果が非常に不安定であった。本節ではその中でもなるだけ典型的な試料について述べる。

#### 測定方法

3.1.3 項で製作した、試料について次の測定を行った。

1. 目視ならびに電子顕微鏡による観察
2. EDX による表面元素同定

以上の測定結果から、写真と電子顕微鏡写真を対比しつつ、傾向をのべる。また EDS の結果より、針状シリコンの製膜条件の割出しにつながる事項を検証し、今回はそのなかでも鉄スパッタが針状物体形成のメカニズムに与える影響を調査した。

#### サンプル 1

標準的なプロセスで製作した試料は、その表面を黒色の膜に覆われている（図 3.4）。その部位の SEM 像には図 3.5 のような、無数の微小針状物体（図 3.7）が観測された。

密度はおおよそ十数本/ $\mu\text{m}^2$  で、後に述べる鉄微粒子の密度とほぼ同程度であり、微小針状物体は底部の直径が 200~300nm 程度、全長が 1  $\mu\text{m}$  程度である。これらの針状物体は、基板中央付近では、基板に対して垂直に配向し、周辺部では基板周辺方向に配向している。また、基板側面では、側面に対して垂直に配向している。

透過電子顕微鏡により、微小針状物体の表面は厚さ数 nm の膜に覆われ、その内部は、結晶の方位を表す縞模様が観察された。TEM の観察より、針を覆う膜は炭化膜であることがわかり、EDS 測定からも炭素のピークが観測され（表 3.2）、また、結晶方位は基板と同一であった（図 3.6）。

#### サンプル 2

水素プラズマ処理のみを施した試料のうち、典型的なものを以下の図にあらわす。多くの場合、水素プラズマ処理を行うと、図 3.8 のように白色の部位が見られる。白色の部位の SEM 像が図 3.9 である。試料表面の白色に部位は、ほぼ全面に

わたり，図 3.9 のとおり，直径数  $\mu\text{ m}$  の半球状の物質に覆われている。

また，まれに図 3.10 のように，水素プラズマ処理のみにもかかわらず，表面に黒色の膜（赤丸内）が観測される試料がみられた。その試料の黒色の部位の SEM 像を図 3.11 にあらわす。黒色の膜に覆われている部位は，ほぼ全域にわたり図のような形の不ぞろいな針状物体が観測された。針状物体は高さ  $1\ \mu\text{ m}$  未満のものから  $10\ \mu\text{ m}$ ，底部の直径も  $1\ \mu\text{ m}$  未満～数  $\mu\text{ m}$  のものまで観察された。

### サンプル 3

水素プラズマ処理の後，スパッタをおこなった試料の SEM 像を図 3.20 に示す。図より直径約  $50\text{ nm}$ ，密度約十数個/ $\mu\text{ m}^2$  の微小粒が観察される。EDS での観察結果より，これらの微粒子は鉄である可能性が高いことが判明した。しがし，その鉄微粒子の発生源については，装置上部の円筒状電極と，基板ステージの 2 箇所の可能性が残されている。

### サンプル 4

スパッタ時にマスクをほどこし，選択的にスパッタされる部位と，されない部位をつくるようにした試料。肉眼では基盤の周辺部分に黒い膜が観察され，そこから，徐々に基板中心方向に向かって，黒が薄くなっている。スパッタ時にマスクを施した部位とは，研磨されたシリコンの光沢を残しており，そうでない部位との境界がはっきりと観察された。スパッタの処理時間は実験の結果 30 分間程度が結果が安定する事がわかった。

SEM による観察では，黒い膜に覆われた部分では全長約半  $\mu\text{ m}$  の針が密集して形成されていること，マスクを施されていた部位にはほとんど針が見られない事実が観測された。

このサンプルの中で，図 3.21 に示すテーブル上の物体の上面を，加速電圧  $5\text{ keV}$  の EDS で観測すると，表 3.3 のとおり，シリコン：炭素：鉄がおよそ  $16 : 4 : 1$  の強度比で得られた。その付近の存在する針状物体の先端の EDS 結果が表 3.4 である。同様に，スパッタ時にマスクを施した部位に存在する針状物体の EDS 測定結果を表 3.5 に，その付近の何もない部位の結果を表 3.6 にそれぞれ表す。これらの測定からは鉄は検出されなかった。

以上の結果より，さらに鉄による針形状への影響を探るため，基板表面にダイヤモンドペンとピンセットで傷をつけて成膜をおこなった。針形成メカニズムにおける，可能性の一つとして，基板表面の凹凸の影響があったからである。単純に基板表面の凹凸が針の発生に寄与しているのか，もしくは鉄などの金属粒子でなくては針はできないのかという議論である。

ダイヤモンドペンで傷をつけた部位とピンセットでつけた部位共に針状物体が発生したが，形が大きくことなっている。前者の写真を図 3.14，3.15，3.18 に，後者を図

3.16, 3.17, 3.19 に示す。ダイヤモンドで傷をつけた試料の針状物体は、おもに傷の凸部に集中して存在し、表面が荒れているのに対して、ピンセットで傷をつけた試料では、列島のようにテーブル状のものや針状のものが並んでおり、両者には大きな差異がみられる。

ダイヤモンドの試料上に存在する針の先端の EDS 結果からは鉄は検出されず (表 3.8) , ピンセットで傷をつけた試料のテーブル上面の EDS 結果からは、鉄とともに炭素が強く検出された (表 3.7) .

## サンプル 5

成膜時に、水素のみで直流バイアス CVD 法を行った試料の SEM 像を図 3.24 示す。まるで山脈のような物体がみられ、針状ではないが先端は鋭利であることがわかる。

## サンプル 6

サンプル 5 と同様に、今度は直流バイアスを印加せず、ガスはメタン 20 % でマイクロ波プラズマ CVD 法を施した試料の SEM 像を図 3.25 示す。試料表面は、ほぼ半球状の物体に覆われ、水素プラズマのみを行った ” サンプル 2 ” の試料に酷似している。

表 3.2: 標準条件で作製 (サンプル 1)

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 290  |
| 酸素   | 100  |
| シリコン | 3800 |

表 3.3: 標準条件, テーブル上面

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 2000 |
| 鉄    | 510  |
| シリコン | 8500 |

表 3.4: スパッタした試料上の針先端

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 540  |
| 鉄    | -    |
| シリコン | 6000 |

表 3.5: スパッタしていない試料・針先端

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 70   |
| 鉄    | -    |
| シリコン | 2500 |

表 3.6: スパッタしていない資料・基板表面

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 760  |
| 鉄    | -    |
| シリコン | 2000 |

表 3.7: ピンセットで傷をつけた試料・テーブル上面

| 元素   | 強度  |
|------|-----|
| 炭素   | 450 |
| 鉄    | 740 |
| シリコン | 150 |

表 3.8: ダイヤポイントペンで傷をつけた試料・針先端

| 元素   | 強度   |
|------|------|
| 炭素   | 160  |
| 鉄    | -    |
| シリコン | 2000 |

### 3.1.5 考察

ここで本実験の結果を整理すると次のとおりとなる。

1. 直流電界がかかると針の先端が鋭利になる。
2. メタンがないと縦横比の高い、綺麗な針にはならない。
3. 基板表面の鉄の有無は、針の形状に影響がある。
4. CVD 時間は針の形状には大きく影響しない。
5. 水素処理だけでも針ができる場合がある。

#### 成膜中の電界が針形状に影響

サンプル2は水素処理のみ、サンプル6はCVD時にバイアスをしていないものであった。結果は共に基板表面がなだらかである。この結果からは2つのことがいえる。1) 最初の水素処理の時点で既に基板表面に数 $\mu\text{m}$ 程度のラフネスが発生している。2) 印加した電界が針の先端の形状に影響を与える。その原因として、筆者は基板表面の凸部から電界放出が発生し、エッチング源のイオン衝撃やラジカルから先端部を保護し、結果として先端部と針根元で選択的にエッチングが起こると仮定した。計算より基板のシース長は約0.9mm、印加した電圧はほぼシースに掛かっていると考えると、電界強度は $10^4\text{V/cm}$ 程度であり、先端からの電界放出の影響はそれほど大きくはないと思われるが、電界集中の影響を考慮すると電界放出による先端保護の可能性は否定できない。

#### 成膜中のメタンの影響

サンプル1と5の対比から、針の生成には炭素の影響が見受けられる。さらに図3.6の観察より針は厚さ数nmの炭化膜に覆われている事がわかっている。これより、成膜時における炭素の反応生成物は重要な働きをしていると予測される。

#### 基板表面の鉄微粒子の影響

サンプル4において、いくつかの重要な事項がある。まず、鉄微粒子が存在しない部位にも針は発生している。しかし、鉄が存在する部位としない部位、両者には2つの差がある。1つは針の発生確率であり、もう1つはその形状である。

針の発生確率は、全サンプルを通じて、黒色膜の部位が最も高く、基板中心に行くほど低い。その中でも、スパッタ時にマスクを施した部位と、そうでない部位では100倍程度の差があった。このことから、針発生に鉄微粒子の影響は非常に重要であると言える。

さらに形状において、次の違いがある。鉄微粒子の存在する部位では、鉄微粒子塗布時に凹んでいた部位に針が発生しているのに対し、鉄のない部位では、傷

をつけた際、凸んだ部位に針が集中している特徴がある。両部位に発生したテーブル状の物体の上面にも大きな違いがある。前者では、上面はなだらかであるのに対し、後者はちいさな凸凹が発生し損傷を受けているように思われる。

注目すべきは、前者のテーブル上面、ならびに針先端部から鉄だけでなく炭素も検出されたことである。多田らによって、金属微粒子と反応生成物をマスクとする事によって、シリコンを柱状に形成する報告がなされた例もあり、筆者もこの実験において、反応生成物がエッチングマスクとなった可能性を考えている。

### 成膜時間の影響

成膜時間を基準の1時間に対して、半分にあたる30分と、2倍にあたる2時間成膜を行ったが、双方とも針のサイズ・縦横比とも顕著な違いは見つからなかった。これは先端と根元でのエッチングレートの違いが、ある一定以上には大きくならず、先端も同時に削れていることを示している。双方のエッチングレートの違いが何に依存しているのかは解っていない。

### 水素処理のみでも針が発生する理由

以上より、針形成の制御には金属粒子のマスクと電界、炭素が必要であると論じてきたが、サンプル2においても針が発生する事がまれにあった。これは水素だけでも針が形成されることを示しており、以上に述べてきた針のメカニズムを崩しかねない事実である。しかし、プラズマによる基板・電極のスパッタと電界の発生、炭素によるチャンバー・ステージの汚染などを考慮にいと、論じてきた条件を否定する事はできない。むしろ、この試料は処理時間10分にもかかわらず、図3.11のように全長 $1\mu\text{m}$ 程度の針が得られるという可能性をもたらすものである。



図 3.4: 試料前面を覆う黒い膜

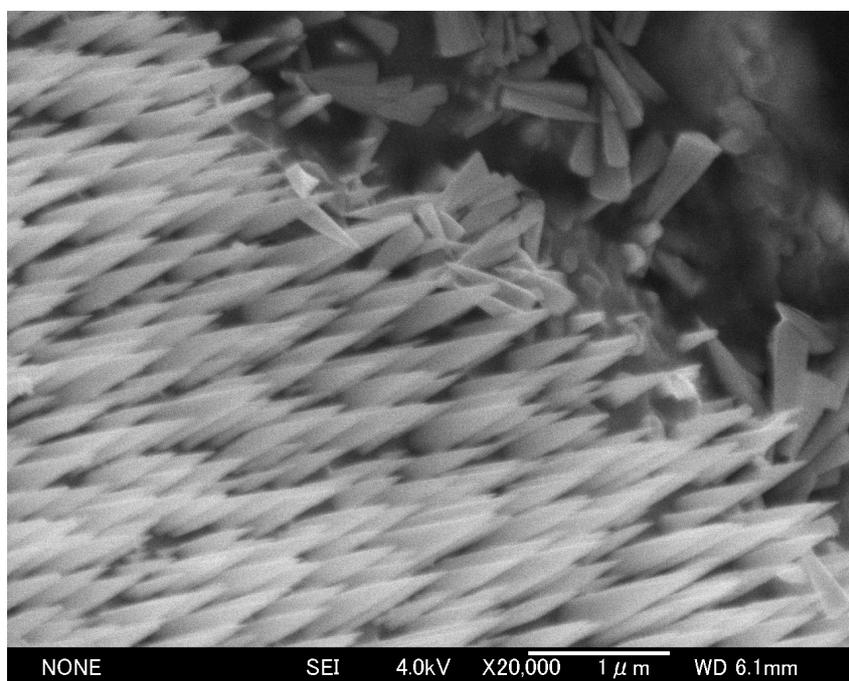


図 3.5: 図の SEM 像

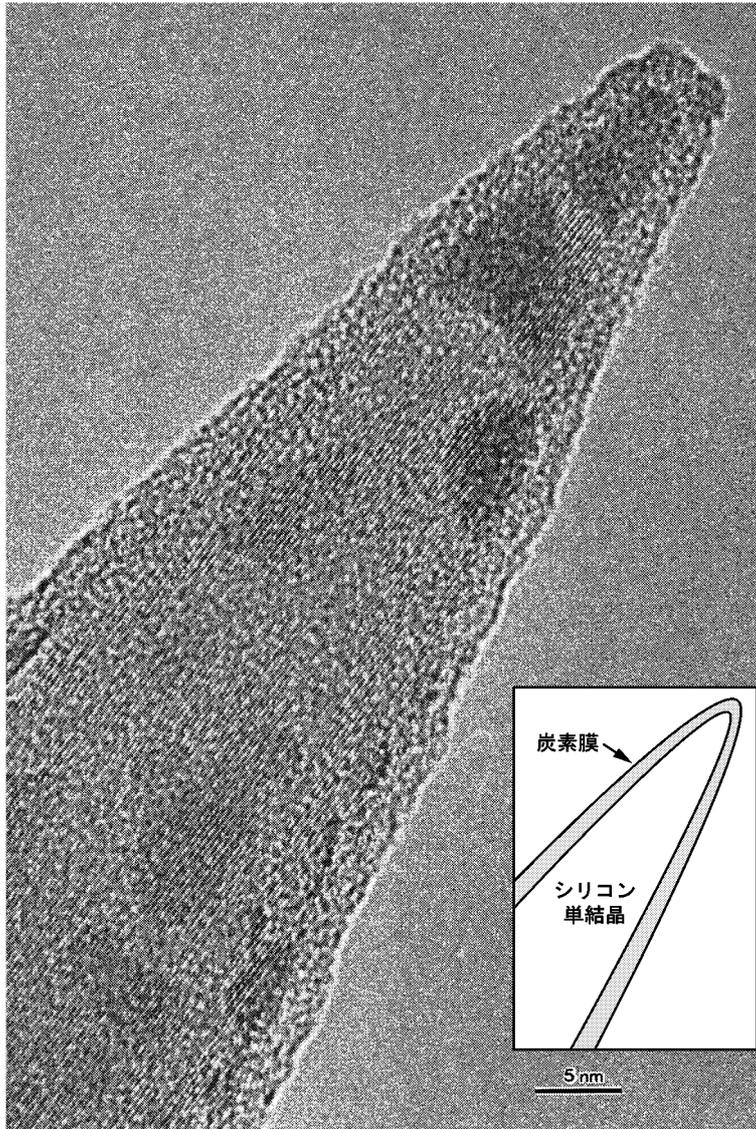


図 3.6: 微小針状シリコンの TEM 像

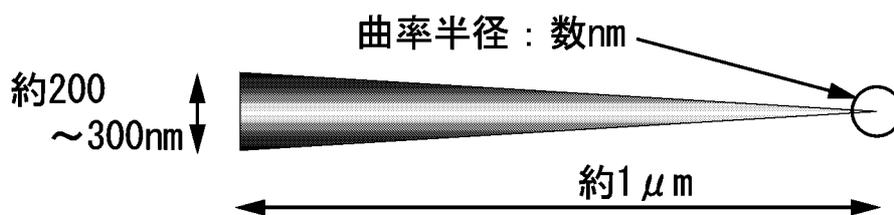


図 3.7: 微小針状シリコンの模式図

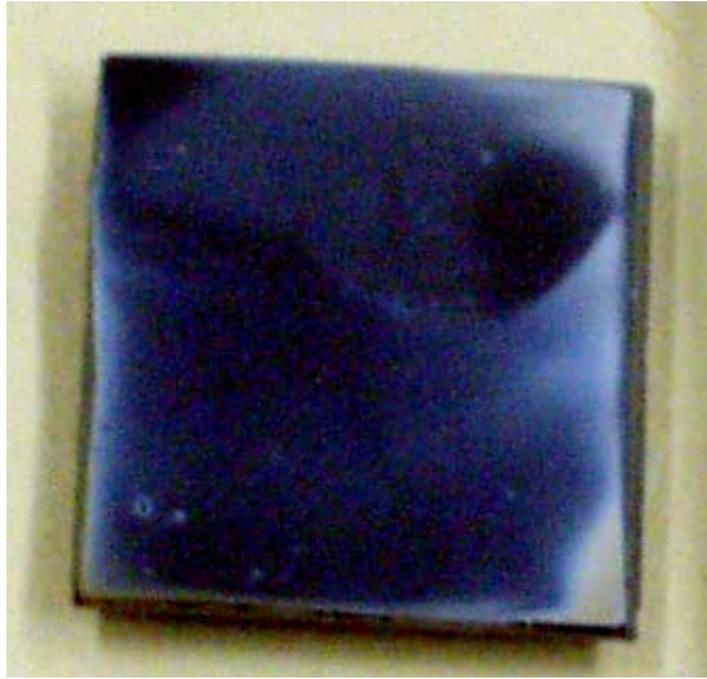


図 3.8: 水素処理のみ施した試料 1

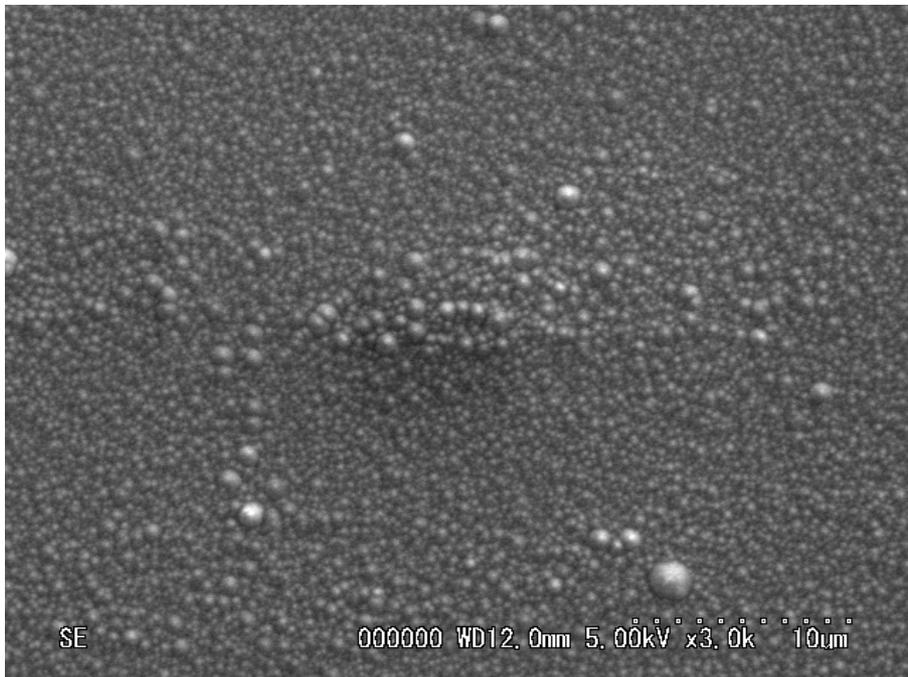


図 3.9: 図の SEM 像

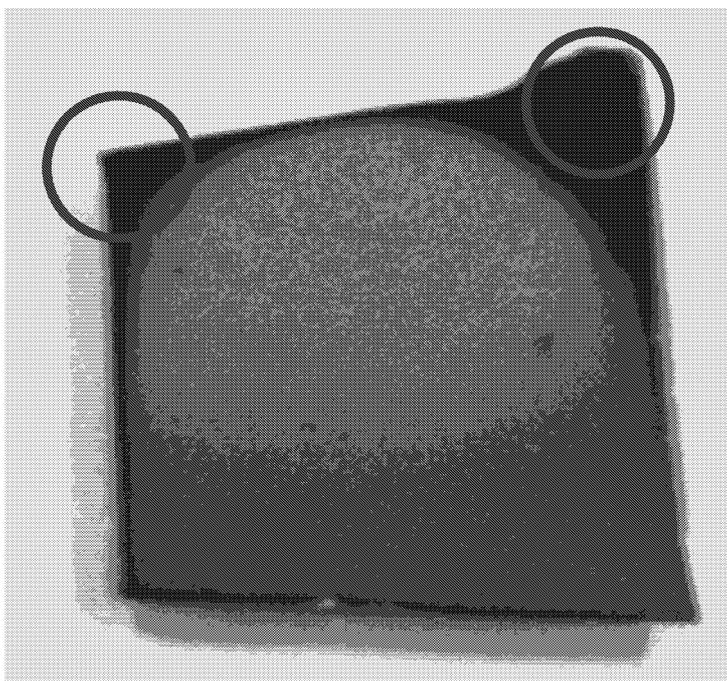


図 3.10: 水素処理のみ施した試料 2

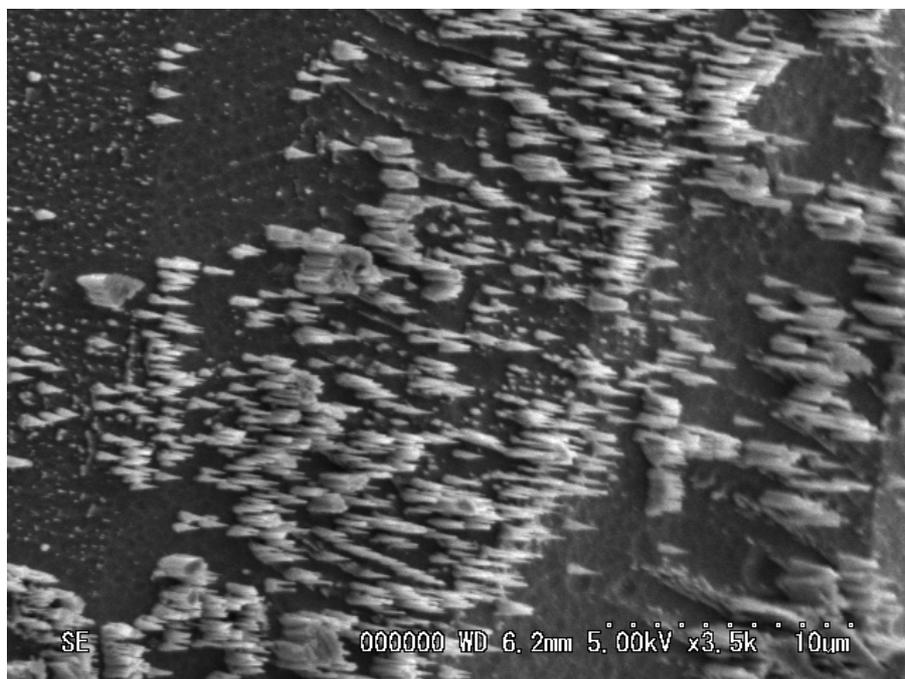


図 3.11: 図の SEM 像

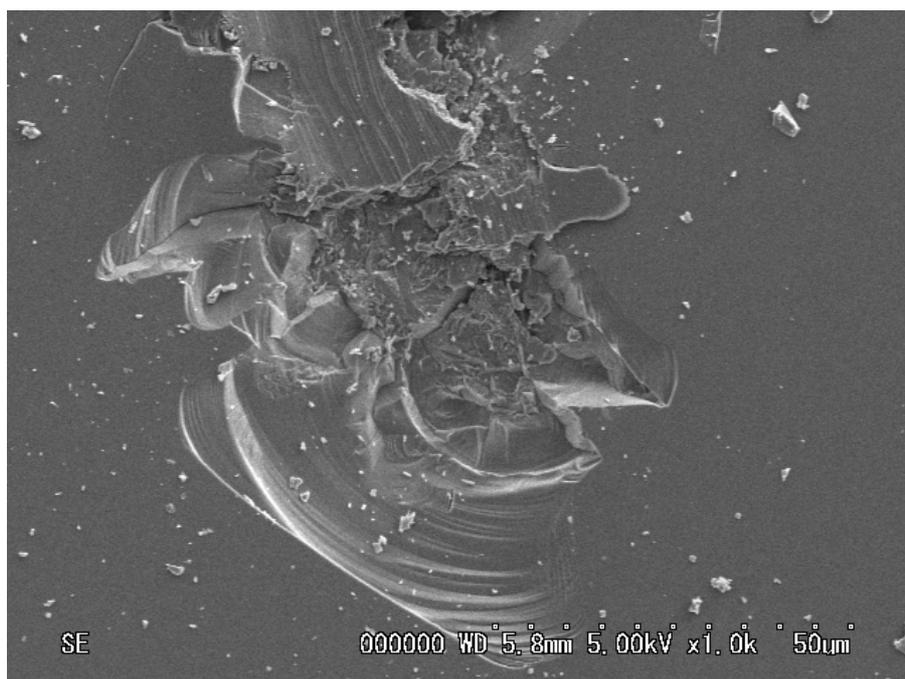


図 3.12: ダイヤペンでつけた傷 (成膜前)

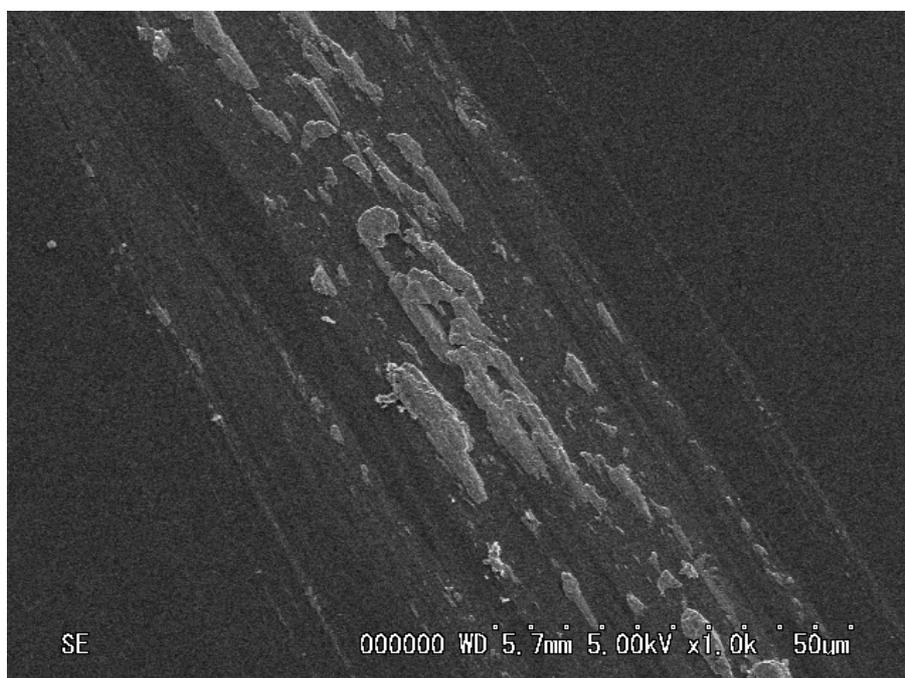


図 3.13: ピンセットでつけた傷 (成膜前)

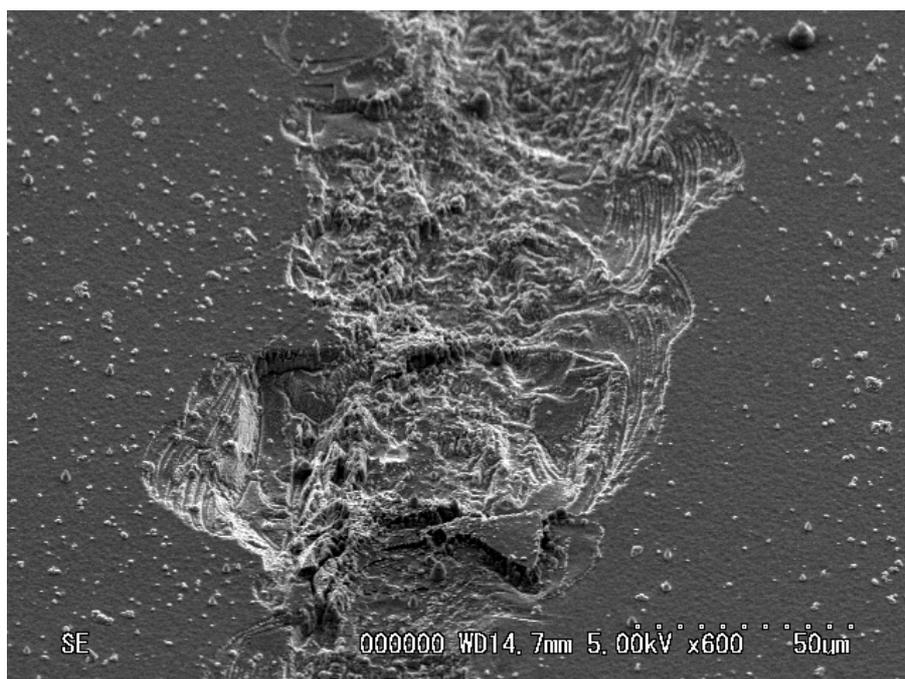


図 3.14: ダイヤペンでの傷付け部位にできた針

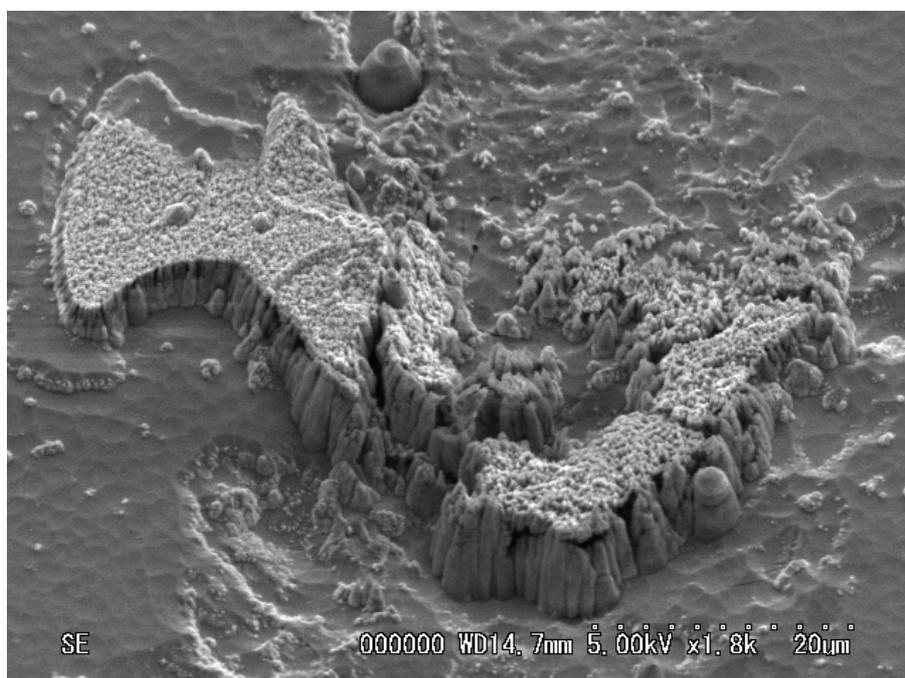


図 3.15: ダイヤペンでの傷付け部位にできた針 (拡大)

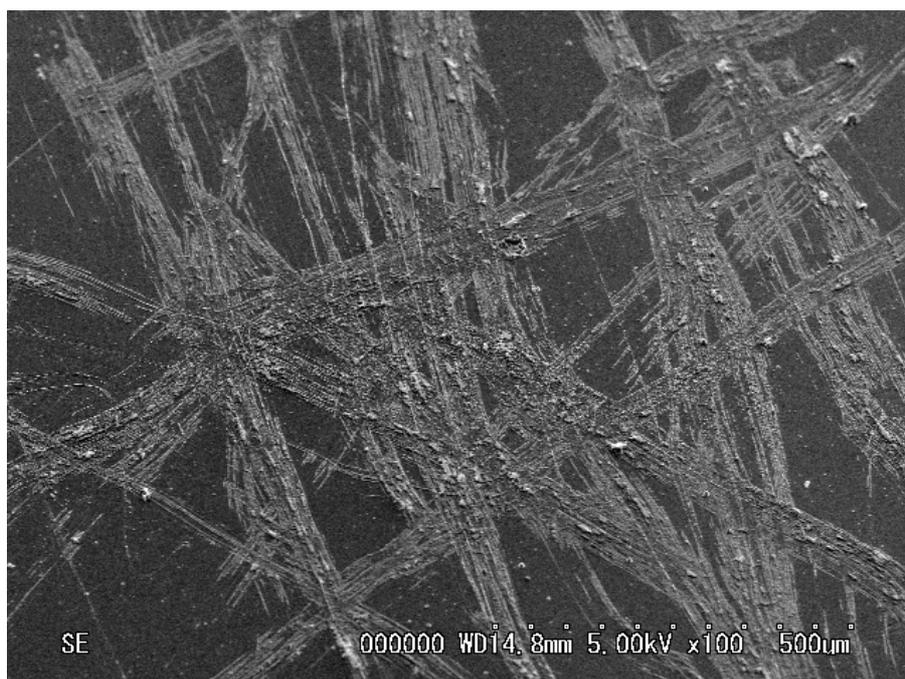


図 3.16: ピンセットでの傷付け部位にできた針

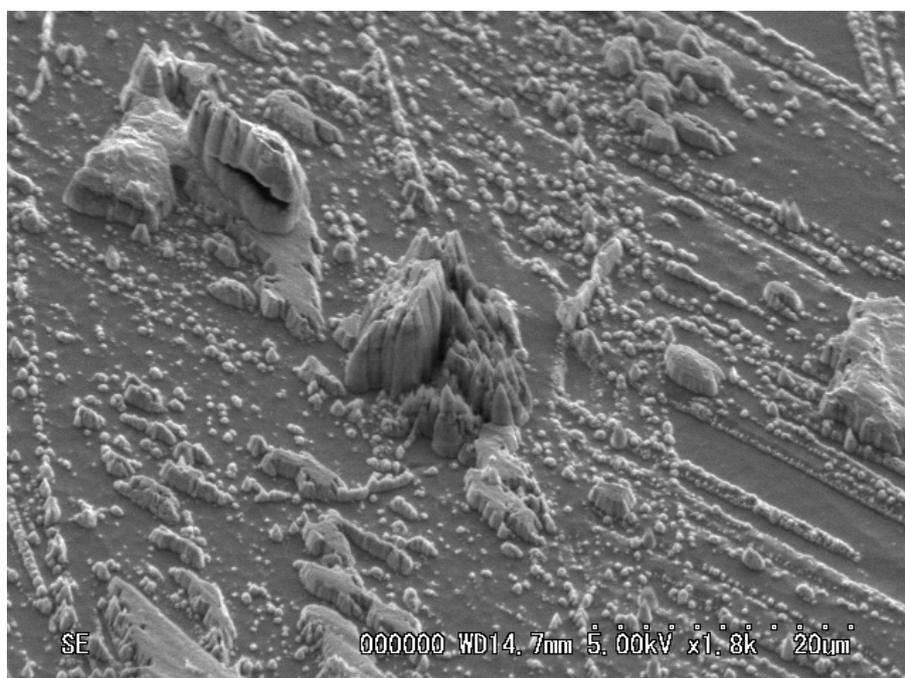


図 3.17: ピンセットでの傷付け部位にできた針 (拡大)

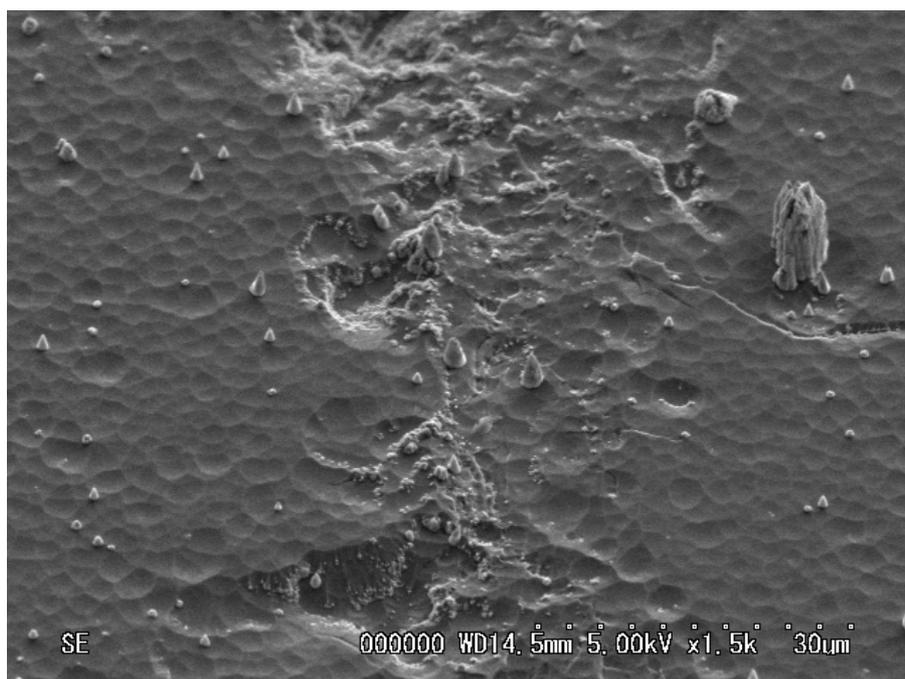


図 3.18: ダイヤペンで傷を付けた部位にできた針

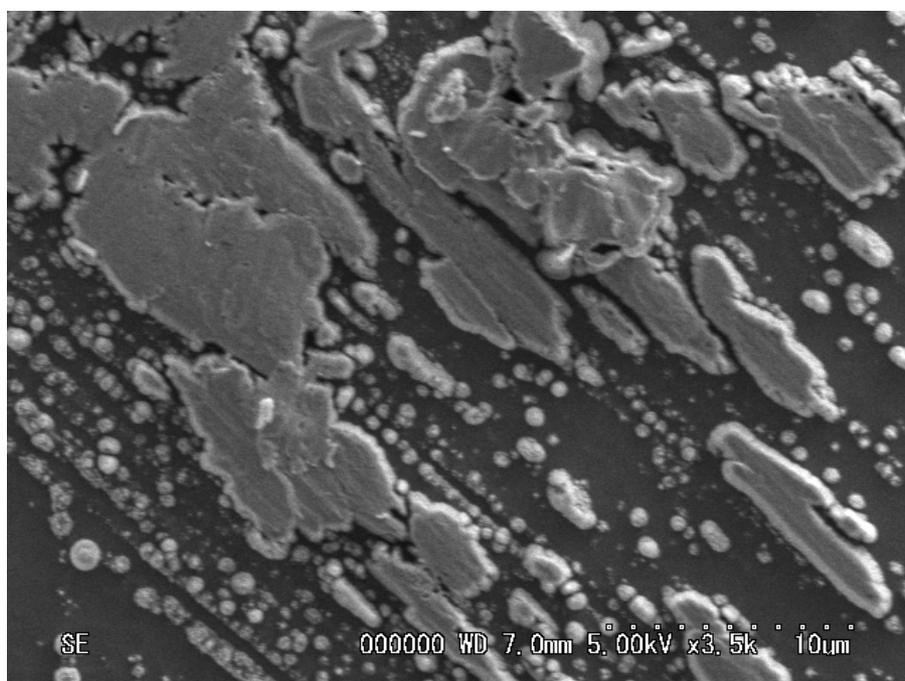


図 3.19: ピンセットでの傷付け部位にできたテーブル

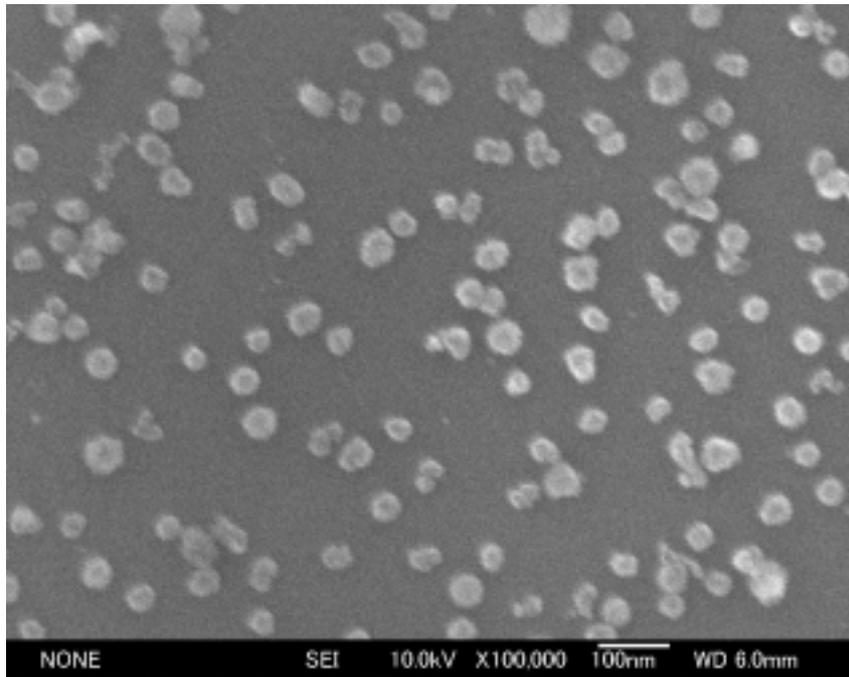


図 3.20: スパッタされた微粒子

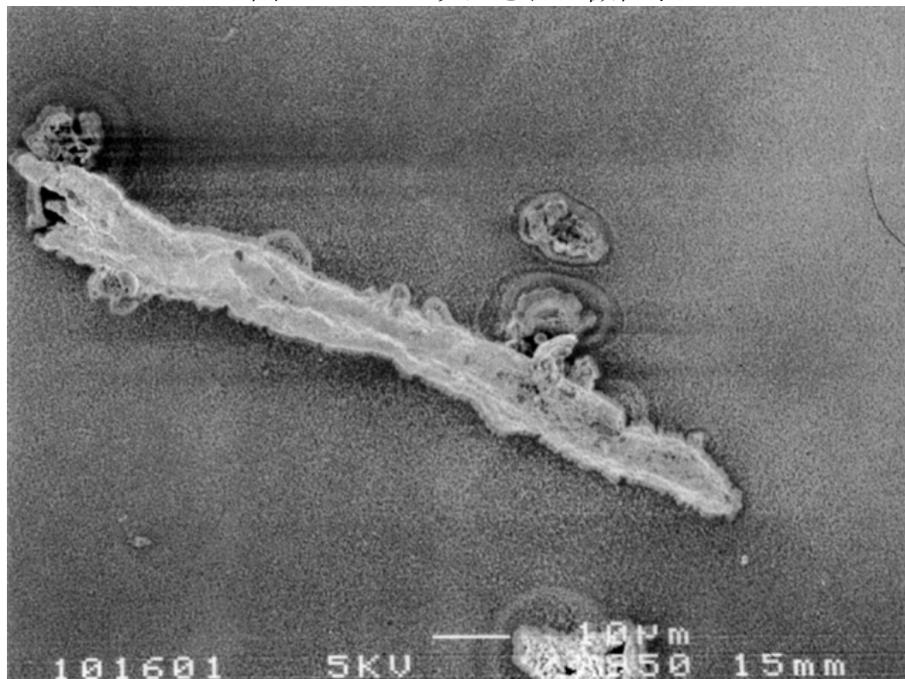


図 3.21: テーブル状物体 (鉄スパッタ有り)

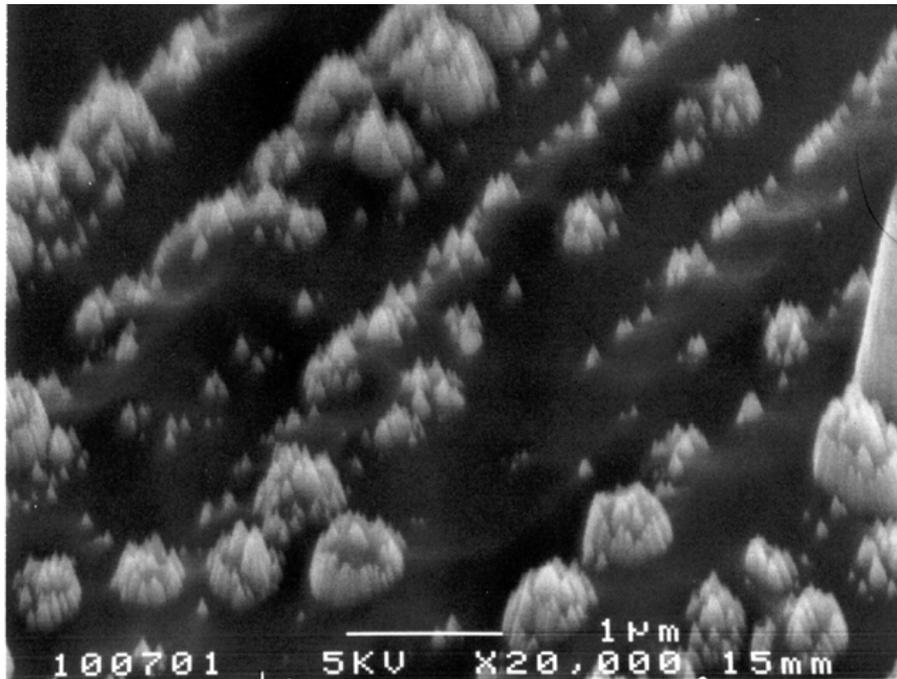


図 3.22: ダイヤペン部の針

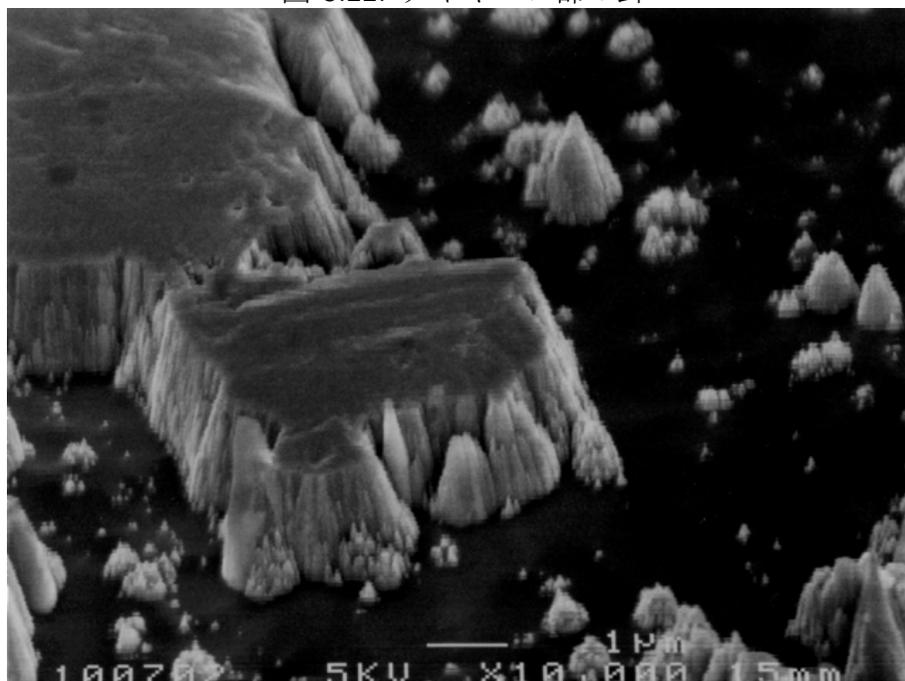


図 3.23: ピンセット部のテーブル

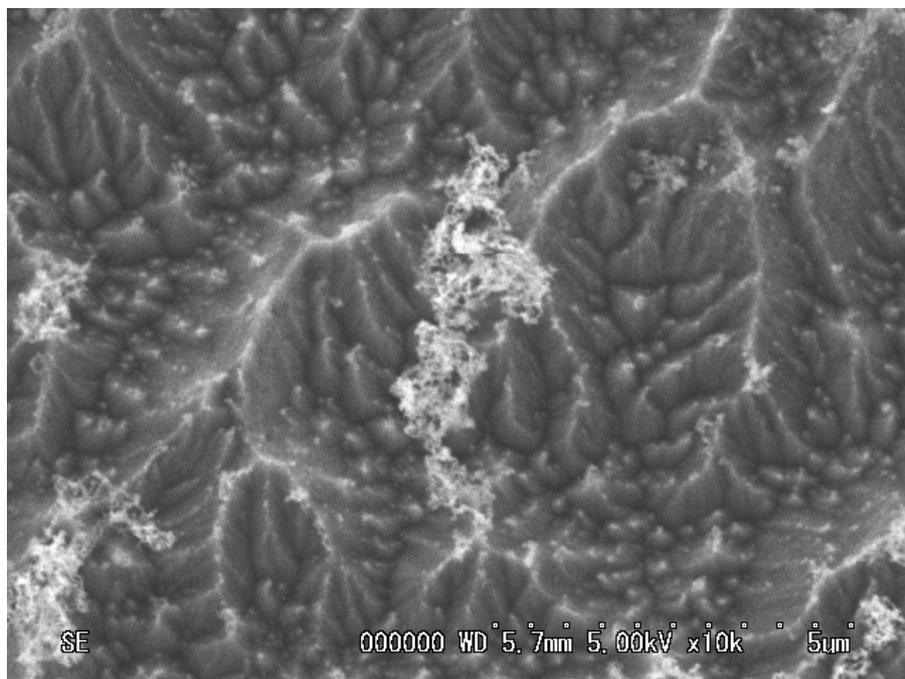


図 3.24: CVD 時にメタン無しの試料

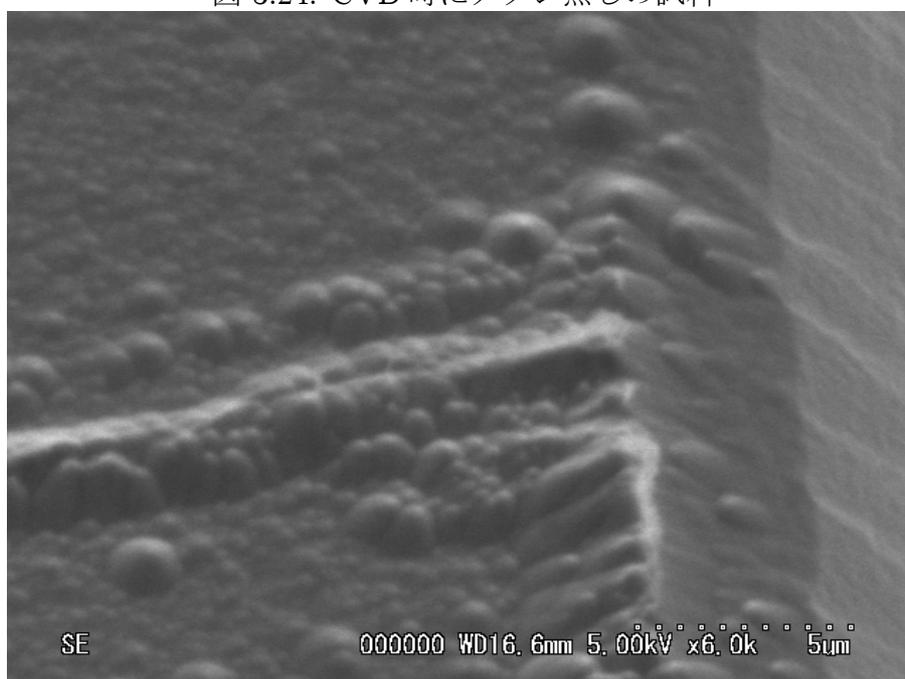


図 3.25: CVD 時に直流バイアス無しの試料

## 3.2 電界電子放出特性

### 3.2.1 電界電子放出測定装置

電子エミッション測定装置の概略を図 3.26 に示す。ターボ分子ポンプ (varian 製 Turbo-V 70LP) で  $10^{-6}$ Pa 前半まで真空引きした後、イオンポンプ (PHYSICAL ELECTRONICS 製 2096160) で  $10^{-7}$ Pa から  $10^{-6}$ Pa 前半に真空引きされる。チャンバーの真空度はヌードイオンゲージ (ANELVA 製 954-7902) を用いて電離真空計 (ANELVA 製 MIG-921) で測定される。

試料台は  $47\text{mm} \times 49\text{mm}$  の大きさで、3次元方向に動作可能なマニピュレータ (Hunting Laboratories Inc. 製 PM-600) でチャンバー内での位置を調整することができ、プローブ側も同じマニピュレータで稼動する。プローブ胴体は外径  $2\text{mm}$  のステンレスパイプであるが、 $6\text{cm}$  程度と長く、その先端にはタングステン針が引出し電極として取り付けられている。

試料台とマニピュレータへは同軸シールド線、同軸端子を経て外部から給電される。絶縁抵抗計 (KEITHLEY 製 6517A) から  $1\text{kV}$  までの直流電圧が試料台-プローブ間に印加され、回路を流れる電流すなわちエミッション電流が絶縁抵抗計により測定される。なお印加電圧、測定電流値はすべて GPIB によりパソコン接続されている。試料と試料台は導電性ペースト (藤倉化成ドータイト FA-303) で固定されている。

### 3.2.2 実験手順

測定したい試料の上方に針を移動させて、大まかな水平方向の位置を決めた後、測定探針をゆっくり下方へおろす。ポンプなどの微振動によりプローブ先端は大きく振動するので、途中で支持台を設けプローブを所望の位置に固定し、プローブ先端位置が所望の水平面測定位置にくるよう試料台位置を調整した。試料面とプローブを接触させた測定を行うときには、絶縁抵抗計を  $3\mu\text{A}$  までのレンジにした状態で試料台を上方へ上げ、回路電流が流れ始めたときに接触した状態と判断した。試料面とプローブに空隙を設ける場合には、マニピュレータの再現性を確保するため、マイクロメータを一定方向に回転させることおよびマイクロメータの回転と試料台動作距離が十分に線形ではないことに注意して次のように設定した。試料台を上方へ上げ、プローブに接触させる。試料台用マニピュレータのマイクロメータの目盛りを読み取り、所望の空隙の倍程度にまで試料台を下げる。そこから再び試料台を上方へ上げ、マイクロメータの目盛りにて所望の空隙位置に設定する。このときマイクロメータの目盛りによって駆動距離が異なるので、特定のマイクロメータ目盛り値で設定できるよう、プローブ高さをも併せて調整する。プローブが接触した部位は針が壊れている可能性があるため、X・Y方向それぞれに  $5\mu\text{m}$  ほどステージを移動して測定を行う。

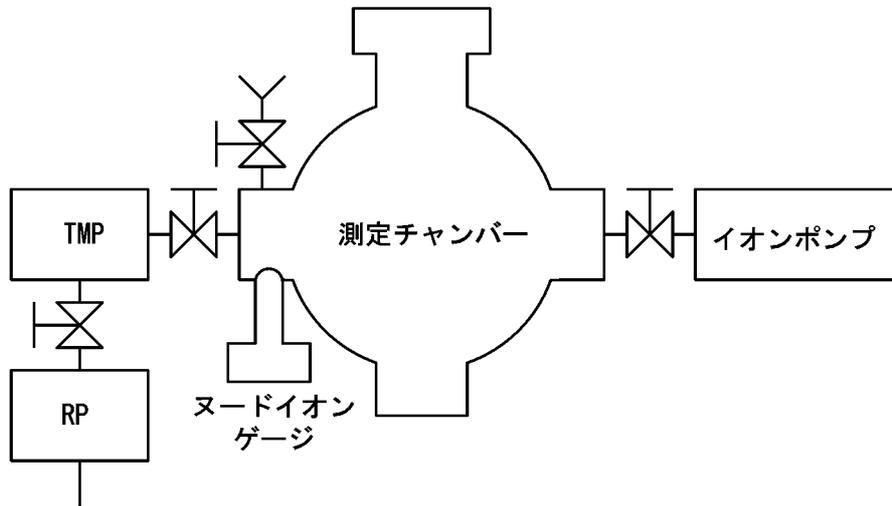


図 3.26: エミッション測定装置の概略図

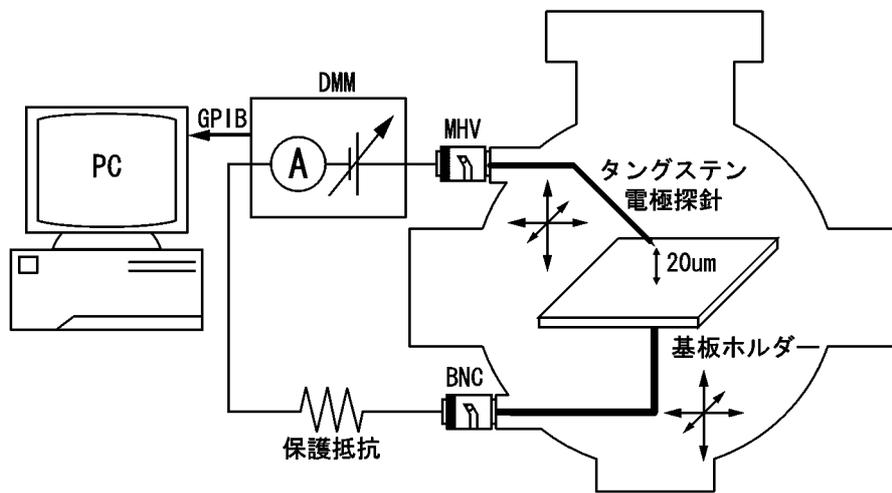


図 3.27: エミッション測定チェンバの概略図

### 3.2.3 結果

グラフを図 3.28 に示す。閾値電圧は十数  $V/\mu\text{m}$  前後で、エミッション電流は  $50V/\mu\text{m}$  時で数  $\mu\text{A}$  であった。安定した最大値としては  $36V/\mu\text{m} \cdot 58\mu\text{A}$  も観測された。これは多結晶ダイヤモンド膜からの放出値と大幅に異なる結果ではない。図中の①の傾きの差から保護抵抗以外に約  $2\text{M}\Omega$  の抵抗成分が存在している事がわかる。これは、針の発生密度が高いと効果的に電界集中が発生しない事と、針の表面の炭素膜の影響が考えられる。

また、 $10^{-9}\text{A}$  付近を境界に電流が減少している（図中②）が、これとエミッションのメカニズムとの関係は不明である。

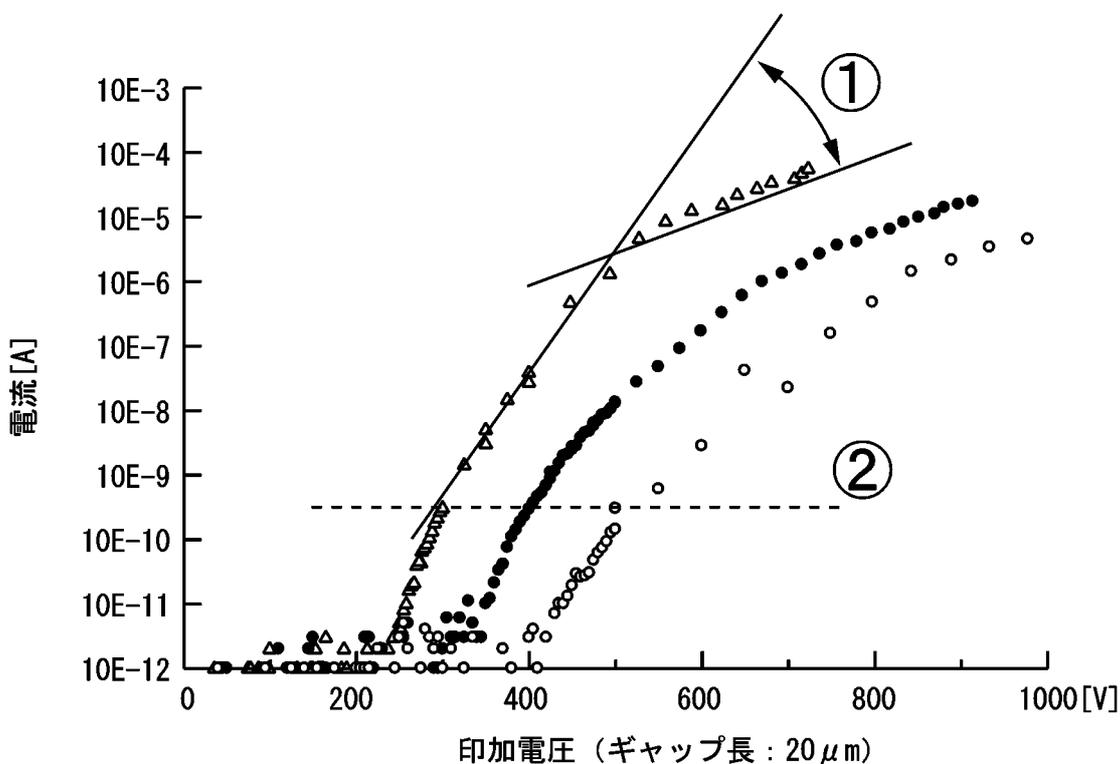


図 3.28: emission graph

### 3.3 結言

本章で述べた実験と測定より、針発生の再現のためのメカニズムにせまり、以下の次項が判明した。

- 金属微粒子による初期凹凸の発生。
- 金属粒子および、炭素との反応性生物におけるマスク効果。

- 針の縦横比は成膜時間に依存しない。

である。以上をまとめたモデルを図 3.28, 3.30 に示す。図中に示すように、針発生は、①針先端部のエッチングからの保護、②炭化膜による針側面の保護、③底部の選択エッチングが同時に発生する結果であると考えられる。

また、電界放出を測定をおこなったが、針状シリコンにおける電界放出は過去の材料に比べて、顕著に低くはないが、今後改良の余地を残す物である。

以上実験を通して、微細針状シリコンの安定した生産に迫り、かつ電界放出素子として応用の可能性を探ることができた。

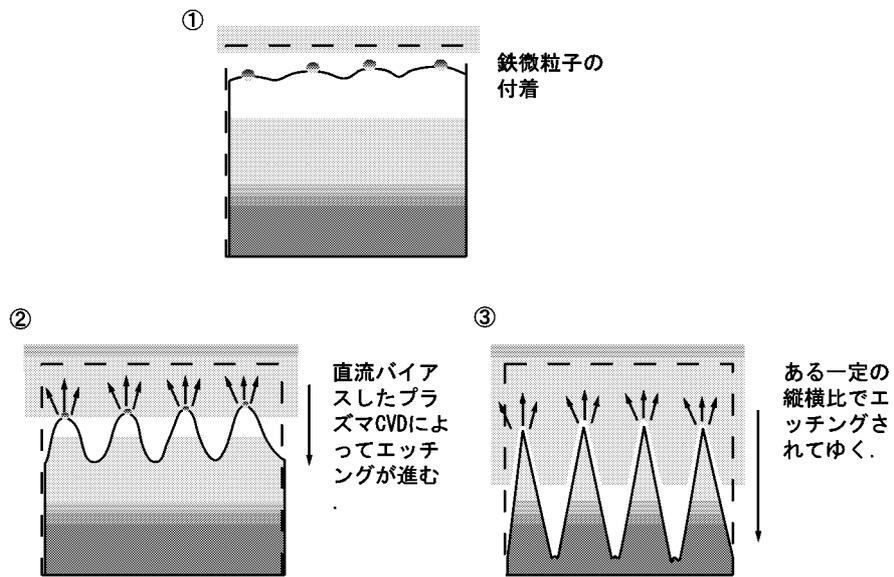


図 3.29: 針の形成される過程

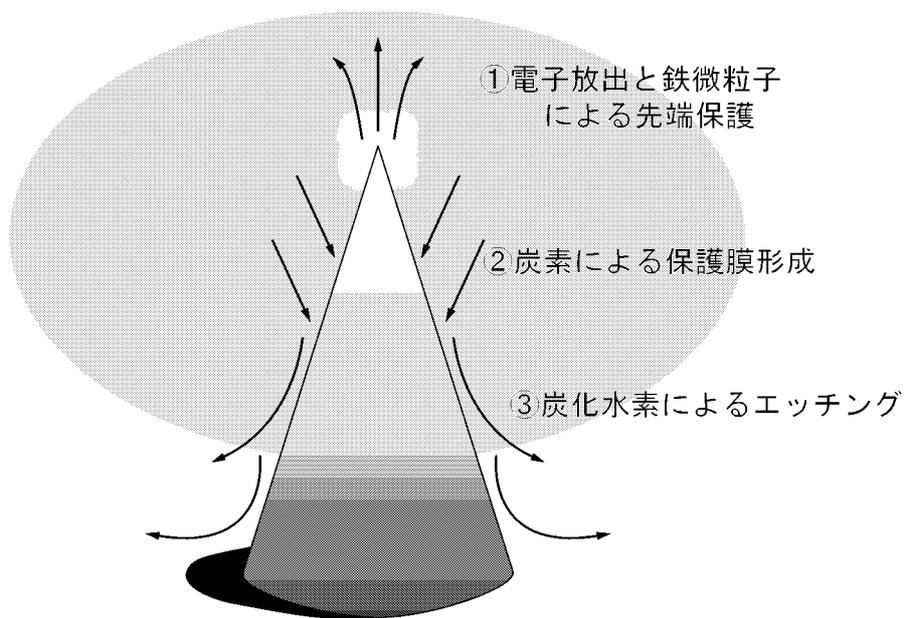


図 3.30: 針形成のメカニズム

## 第4章 結論

第2章で述べた，電界放出素子の性能向上と微細針状シリコンのFEAへの応用の可能性を目的とした本研究は，当初の目的であった，住友らのFEAの性能向上は達成できなかったが，その作製プロセスと手順を習得することができ，また，DLC装成膜置の立ち上げを通して，真空技術に対する知識を深める事ができた．第2章の結果をまとめると以下のとおりとなる．

- RFプラズマCVD装置の立ち上げを行い，真空技術への理解が深まった．
- RFマッチング回路の作製をとおして高圧・交流の技術を習得する事ができた．
- CVD・蒸着・エッチング・フォトリソグラフィーなどの一般的なプロセスを習得した．

さらに，第3章では，全く不明であった微細針状シリコンの発生時のメカニズムを考察することができた．また電界放出の測定を通して電界素子への応用の可能性を見出す事ができた．第3章の成果を以下にまとめる．

- 再現不能であった微細針状シリコンの再現に成功した．
- 微小針状シリコンの作製には，プラズマ中の電界，炭素雰囲気，炭素と鉄等の反応生成物によるマスクが重要である等を明らかにした．

今後の課題として，1) 絶縁性DLC膜の安定した成膜，2) 安定にプラズマを制御できる針状シリコン合成装置の作製，3) 微細針状シリコンの密度制御などが挙げられる．

# 謝辞

本論文を結ぶにあたり，公私を通じて大学院生活を支えて下さり，学業においては熱意溢れる御指導，御鞭撻を賜りました，八田章光助教授に心より感謝いたします。

また，研究生生活ならびに生活面での相談を親身になって聞いてくださった河津哲教授に深い感謝の意を表します。

本研究に対して御親切な御指導を賜り，論文副査を御担当頂いた，神戸宏，成沢忠両教授に感謝の意を表します。

本研究に対して御親切な御指導を賜り，副指導教員を御担当頂いた，谷脇雅文教授に感謝の意を表します。

本研究の共同研究者である(株)東芝セラミックスの藤本洋行氏に深い感謝の意を表します。

FE-SEMによる観察において，多大なるご協力を賜りました河渕靖氏に感謝の意を表します。

FE-SEM観察，並びにSEM-EDS観察に際し，快く装置を御貸しく下さった，大阪大学伊藤研究室の皆様感謝の意を表します。

# 研究業績

## 【学会発表】

- ”Fabrication of electron emitter device of polycrystalline diamond film”  
Hiroaki Yoshimura, Keiji Fuji, Wataru Ohashi, Taku Sumitomo, Hideo Inomoto, Akimitsu Hatta, and Akio Hiraki  
ITM-FEECM, 2001年7月, ロシア
- 『多結晶ダイヤモンド膜による電子エミッタデバイスの作製』  
吉村紘明, 富士敬司, 大橋渉, 猪本秀夫, 住友卓, 八田章光  
電気関係学会四国支部連合大会, 2001年9月, 徳島大学
- 『多結晶ダイヤモンド膜による電子エミッタデバイスの作製』  
吉村紘明, 富士敬司, 大橋渉, 猪本秀夫, 住友卓, 八田章光  
第15回ダイヤモンドシンポジウム, 2001年11月, 東京工業大学
- ”Fabrication of electron emitter device of polycrystalline diamond film”  
Hiroaki Yoshimura, Keiji Fuji, Wataru Ohashi, Taku Sumitomo, Hideo Inomoto and Akimitsu Hatta  
DRM 2001, 2001年11月, 高知工科大学
- ”Fabrication of Self-Oriented Carbon Nanotips by Microwave Plasma CVD with DC Bias”  
Hiroaki Yoshimura, Keiichi Ishimoto, Hiroaki Kanakusa, Shin-ichi Kawagoe, Keiji Fuji and Akimitsu Hatta  
ESCAMPIG 16 th - ICRP 5 th, 2002年7月, フランス
- 『触媒を用いたプラズマCVDによる円錐状シリコンの成長』  
吉村紘明, 石元啓一, 鐵艸浩彰, 川越伸一, 富士敬司, 藤森洋行, 八田章光  
第63回秋季応用物理学会学術講演会, 2002年9月, 新潟大学
- ”Fabrication of Silicon Micro-Cones by Microwave Plasma of Carbon Source Gas, with Iron Catalyst, and with DC Biasing”  
Keiichi Ishimoto, Hiroaki Kanakusa, Shinichi Kawagoe, Keiji Fuji, Hiroyuki Fujimori and Akimitsu Hatta  
IDW in Hiroshima, 2002年11月, 広島国際会議場

【特許】（本人関係分）

- 『針状シリコン結晶およびその製造方法』（発明者）  
特願 2002-272473 号

## 参考文献

- [1] 飯島徹穂・近藤信一・青山隆司,『はじめてのプラズマ技術』(工業調査会, 1999年)
- [2] 日本真空協会関西支部,『わかりやすい真空技術 ー第2版ー』(日刊工業新聞社, 1998年)
- [3] 菅井秀朗,『プラズマエレクトロニクス』(オーム社, 2000年)
- [4] 提井信力,『プラズマ基礎工学 増補版』(内田老鶴圃, 1997年)
- [5] 和佐清孝・早川茂,『スパッタ技術』(共立出版, 1988年)
- [6] 麻蒔立男,『超微細加工の基礎 第2版』(日刊工業新聞社, 2001年)
- [7] 斎藤弥八・坂東俊治,『カーボンナノチューブの基礎』(コロナ社, 1996年)
- [8] 麻蒔立男,『薄膜作成の基礎 第3版』(日刊工業新聞社, 1996年)
- [9] 多田哲也, ウラジミール V. ポボロッチ, 金山敏彦, 「金属クラスターを用いたシリコンナノ円柱の加工とフォトリソグラフィ結晶の作製」,『応用物理』, 70 1251 (2002年)
- [10] 吉川昌範・大竹尚登,『図解気相合成ダイヤモンド』(オーム社, 1995年)
- [11] 猪本秀夫,『電子エミッタ用ダイヤモンドの作製と評価』, 修士論文(高知工科大学, 2000年)
- [12] 住友卓,『ダイヤモンド薄膜の気相合成とその光源への応用』, 博士論文(高知工科大学, 2002年)
- [13] 電気学会,『放電ハンドブック』, (オーム社, 1998年)
- [14] B.B. Wang, W.L. Wang, K.J. Liao. "Theoretical analysis of ion bombardment roles in the bias-enhanced nucleation process of CVD diamond". DIAMOND AND RELATED MATERIALS Vol.10 1622 (2001)

- [15] Y.Umehara, S.Murai, Yasuo Koide, Masanori Murakami, "Effects of sp<sup>2</sup> / sp<sup>3</sup> bonding ratios on field emission properties of diamond-like carbon films grown by microwave plasma chemical vapor deposition", DIAMOND AND RELATED MATERIALS (2002)
- [16] Masatsugu Itahashi, Yasunobu Umehara, Yasuo Koide, Masanori Murakami, "Field emission of polycrystalline diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition. II. Effect of p-type doping in diamond", Vol.10 2118 (2001)
- [17] A.V.Karabutov, etc, "Surface engineering of diamond tips for improved field electron emission", Vol.10 2178 (2001)