

Si 含有炭素系膜の機械的特性及び基材表面近傍における残留応力挙動

三木靖浩^{*1)}, 福垣内学^{*2)}

The Mechanical Properties of Si Content Carbon Film and Residual Stress Behavior in Surface of Substrate

Yasuhiro MIKI^{*1)}, Manabu Fukugauchi^{*2)}

テトラメチルシラン(TMS)を原料として、炭素工具鋼(JIS SK105)基材上にプラズマイオン注入・成膜法を用いて Si 含有炭素系膜を成膜した。成膜した皮膜のラマンスペクトル、硬さ、剥離荷重及び摩擦係数について検討するとともに、皮膜中に存在する残留応力および基材表面近傍に存在する X 線残留応力について検討した。その結果、成膜時のバイアスディレイ値を小さくすることによって、Si 含有炭素系膜の硬さ、剥離強度及び圧縮残留応力は、それぞれ約 18GPa、約 41N 及び約 1.5GPa まで大きくなっていった。Si 含有炭素系膜の圧縮残留応力が増加するにともない基材表面近傍の圧縮残留応力は緩和し、引張側に移行していた。また、熱処理にともなう基材表面近傍の残留応力挙動について検討した結果、Si 含有炭素系膜に代表される非晶質皮膜の分解状態や剥離状態を間接的に評価することができることがわかった。

1. 緒言

現在、材料表面に種々の機械的特性もしくは物理的特性を付与するために、PVD 法や CVD 法などの表面処理技術を用いて盛んに皮膜形成が行われている。これらの方法によって作製した皮膜のうち、c-BN 膜、CN_x 膜及び DLC 膜といったダイヤモンド膜に匹敵する皮膜が注目されている^{1), 2)}。特に、DLC 膜は非晶質炭素膜であるため、ダイヤモンド膜では困難とされている表面平滑性に優れており、高硬度であり、かつ電気的特性及び化学的特性にも優れている。そのため、低摩擦、低摩耗を目的とした摺動部材のみならず、塑性加工工具、磁気記録材等への高機能性膜として広く応用されている^{3), 4)}。

しかしながら、CVD 法等を用いて、気体原料を使用して成膜した DLC 膜の硬さ及び鉄鋼基材との剥離荷重は、それぞれ約 15GPa 及び 35N 程度であり、大気雰囲気中 620K 以上の温度で皮膜の分解や膜中の水素の脱離が生じる。そこで本研究では DLC 膜を代表とする炭素系膜の剥離荷重及び耐熱性を向上させることを目的として、テトラメチルシラン(TMS)を用いて、鉄鋼基材上に Si 含有炭素系膜を成膜し、皮膜の硬さ、剥離荷重、ラマンスペクトルの変化、皮膜の残留応力及び皮膜直下の基材表面近傍における残留応力挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 基材及び Si 含有炭素系膜の調製

基材には、約 740HV に調質した炭素工具鋼材(JIS SK105, 20×20×0.25mm)を使用した。成膜には、この基材とマイクロピーニング処理した基材とをそれぞれ使用した。基材の

成分分析結果及び主なピーニング処理条件を、それぞれ表 1 及び表 2 に示す。各々の基材表面への Si 含有炭素系膜の成膜には、プラズマイオン注入・成膜(PBIID)装置⁵⁾を用いた。13.56MHz の高周波(RF)パルス電源を用いてプラズマを生成し、高電圧パルス電源を用いて基材表面の清浄化処理、イオン注入処理、中間層の形成並びに Si 含有炭素系膜の成膜を行った。主な成膜条件を、表 3 に示す。成膜時のバイアスディレイ値を 60~100μsec に設定し、膜厚が 1 μm になるように Si 含有炭素系膜を成膜した。

表 1 炭素工具鋼(JIS SK105)基材の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.98	0.24	0.65	0.013	0.003	12.20	0.85	0.01

表 2 主なマイクロピーニング処理

材料	圧力	距離	時間
SiO ₂ 粉末	1.0MPa	50mm	120sec

表 3 Si 含有炭素系膜の主な成膜条件

	清浄化	N ₂ イオン注入	成膜
導入ガス	Ar / H ₂	N ₂	CH ₄ , C ₂ H ₂ TMS
流速 (ccm)	12 / 24	40	5 / 40 / 5
時間 (min)	30	30	60 ~ 100
圧力 (Pa)	0.5	0.5	1.1
パルス電圧 (kV)	-10	-20	-10
繰返し周波数 (kHz)	3	2	4
パルスディレイ (μsec)	60	40	60 ~ 100

*1) 繊維・高分子技術チーム

*2) 機械・電子・情報技術チーム

2.2 Si 含有炭素系膜のラマン分光測定、硬さ試験、スクラッチ試験及び摩擦摩耗試験

日本分光(株)製 NRS-2100 型レーザラマン分光測定装置(励起波長: 532nm)を用い、後方散乱法により波数範囲 900~1900 cm^{-1} において成膜した皮膜のラマンスペクトルを測定した。テラーホブソン(株)製フォームタリサーフ S4C 型三次元表面形状測定装置を用いて、触針法により皮膜の膜厚を測定した。基材表面の硬さ試験には(株)ミットヨ製 MVX-H300A2 型微小硬さ試験機を用いた。皮膜の硬さ試験には(株)エリオニクス製 ENT-2100 型ナノインデンテーションテストを用い、パーコピッチ型ダイヤモンド三角錐圧子を 9.8mN の荷重になるまで押し込んだ際の荷重負荷・除荷曲線から、下記の(1)及び(2)式に基づき Si 含有炭素系膜の硬さ H を算出した。

$$A = 24.56 \cdot \{h_{\max} - 0.75(h_{\max} - h_f)\}^2 \quad (1)$$

A : 弾性接触投影面積 (m^2)
 h_{\max} : 押し込み最大深さ (m)
 h_f : 除荷開始時の近似直線と深さ軸との交点 (m)

$$H = P_{\max} / A \quad (2)$$

H : DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の硬さ ($\text{N}/\text{m}^2 = 10^{-6} \text{ GPa}$)

皮膜の密着力もしくは剥離荷重とは、外力によって基材から皮膜を剥離させるのに必要な力である。本研究では、皮膜の剥離荷重を評価する試験として代表的なスクラッチ試験法を用い、DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の剥離荷重について検討した。スクラッチ試験機には CSEM 社製 REVETEST を使用し、先端半径 200 μm のロックウェル型ダイヤモンド圧子を荷重負荷速度 100N/min、走査速度 10mm/min で走査して試験を行った。なお、光学顕微鏡を用いてスクラッチ痕を観察し、皮膜が局所的な剥離を開始した時点(Mode 剥離)での荷重を、剥離荷重とした。

さらに、CSEM 社製ボールオンディスク摩擦摩耗試験機を用いて Si 含有炭素系膜に 1N の荷重を負荷し、ステンレスボール(JIS SUS316)に対する摩擦摩耗挙動について検討した。主な摩擦摩耗試験条件を、表 4 に示す。

表 4 摩擦摩耗試験条件

ボール	ステンレス(JIS SUS316) 6mm
荷重	1 N
しゅう動半径	6 mm
周速度	314 mm/sec
しゅう動距離	3,000 m

2.3 Si 含有炭素系膜の残留応力測定及び基材表面近傍の X 線残留応力測定

皮膜中に存在する残留応力は、皮膜の剥離荷重や硬さ等の機械的特性に大きな影響を及ぼす。本研究では、下記の

(3)式を用いて、成膜後の薄板の硼珪酸塩ガラスの反りから皮膜中に存在する残留応力 σ_f を求め、ナノインデンテーションテストによる荷重負荷・除荷試験から得られた Si 含有炭素系膜のヤング率を(4)式に代入し、皮膜に生じる熱残留応力 σ_{th} を算出した。

$$\sigma_f = (E_s \cdot d^2 \cdot \delta) / \{3(1 - \nu_s) \cdot t \cdot L^2\} \quad (3)$$

σ_f : Si 含有炭素系膜の残留応力 (GPa)
 E_s : 薄板ガラス板のヤング率 (70GPa)
 d : 薄板ガラス板の厚さ (0.22mm)
 δ : 自由端の変位量 (mm)
 ν_s : 薄板ガラス板のポアソン比 (0.22)
 t : Si 含有炭素系膜の厚さ (mm)
 L : 薄板ガラス板の長さ (45mm)

$$\sigma_{th} = \{E_f / (1 - \nu_f)\} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot T \quad (4)$$

σ_{th} : Si 含有炭素系膜の熱残留応力 (GPa)
 E_f : Si 含有炭素系膜のヤング率 (GPa)
 ν_f : Si 含有炭素系膜のポアソン比²⁾ (0.2)
 α_f : Si 含有炭素系膜の熱膨張係数³⁾ ($2 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$)
 α_s : 薄板ガラス板の熱膨張係数 ($7.4 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$)
 T : コーティング時と室温との温度差 ()

DLC 膜に代表される炭素系膜は非晶質構造を示し、質量吸収係数が非常に小さいため、X 線による残留応力測定が非常に困難である。また、Si 含有炭素系膜も非晶質構造を示す。そのため、本研究では、Si 含有炭素系膜直下の基材表面近傍における残留応力挙動について検討した。皮膜直下の基材表面近傍における残留応力測定には、ブルカー・エイエックス(株)製 M18CCE 型 X 線構造解析システムを用い、X 線残留応力測定標準に準拠し、Cr-K α 線による並傾法にて $\alpha\text{Fe}(211)$ 回折線から基板表面近傍に存在する残留応力を求めた。主な X 線残留応力測定条件を、表 5 に示す。

表 5 X 線残留応力測定条件

特性 X 線	Cr-K α
回折線	$\alpha\text{Fe}(211)$
回折角()	156.4°
電圧	35 kV
電流	100 mA
フィルタ	バナジウム
照射面積	2mm x 5mm

3. 結果及び考察

3.1 Si 含有炭素系膜のラマンスペクトル、硬さ及びヤング率

Si 含有炭素系膜のラマンスペクトルを、図 1 に示す。Si を添加しない炭素系膜の場合、ラマンシフトが約 1100~1800 cm^{-1} までの広がりを有する典型的な DLC 膜のラマンスペクトルを示している。通常、DLC 膜のラマンスペクトル

ルは, グラファイト構造に起因する 1530cm^{-1} 付近の G バンドとアモルファス構造に起因する 1380cm^{-1} 付近の D バンドによって形成されている³⁾. 一方, Si 含有炭素系膜のラマンスペクトルは DLC 膜のスペクトルとは異なり, アモルファス構造に起因する 1380cm^{-1} 付近の D バンドと約 1500cm^{-1} 付近にピークを有するラマンスペクトルとなっている. また, バイアスディレイ値を変えて成膜しても, Si 含有炭素系膜のラマンスペクトルの形状はほとんど変化していない. Si 含有炭素系膜において確認できる 1500cm^{-1} 付近のピークは, アモルファスカーボン中で sp^3 結合しているカーボンに起因する T バンドとして報告されている³⁾. このことから, TMS を Si 源として成膜した Si 含有炭素系膜中のカーボンは, sp^3 結合したカーボンとアモルファスカーボンとが混在した構造を有しているものと推察できる.

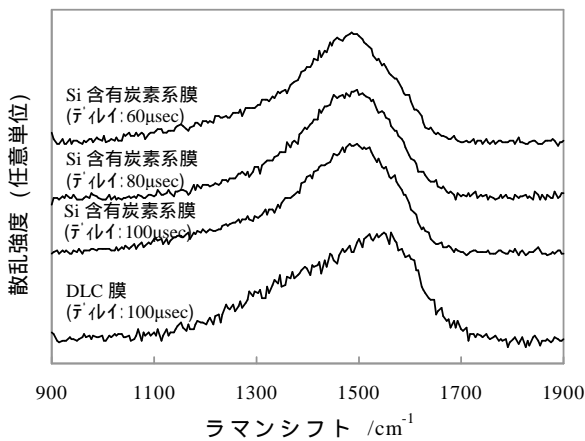


図1 DLC 膜及び Si 含有炭素系膜のラマンスペクトル

バイアスディレイ値と Si 含有炭素系膜の硬さとの関係を, 図2に示す. $100\mu\text{sec}$ のバイアスディレイで成膜した Si 含有炭素系膜の硬さは約 14GPa であり, 同じバイアスディレイ値で成膜した DLC 膜の硬さ約 15GPa よりも小さな値を示している. しかしながら, バイアスディレイの値を $60\mu\text{sec}$ まで小さくすることによって, Si 含有炭素系膜の硬さは, 約 18GPa まで大きくなっていることがわかる.

図3及び図4は, それぞれ未処理基材及びマイクロピーニング処理した基材の断面における硬さ分布及び金属組織を示している. 炭素工具鋼(JIS SK105)製の基材をマイクロピーニング処理することによって, 基材表面から約 $10\mu\text{m}$ までの領域において硬さの増大が認められる. ピーニング処理によって塑性加工された残留オーステナイトが, 加工誘起変態によってマルテンサイト変態するため, 表面から $5\mu\text{m}$ における組織変化層では硬さは 8.5GPa にまで大きくなっている. 図4から, マイクロピーニング処理した基材には, 表面から約 $10\sim 15\mu\text{m}$ の領域において加工変質層を確認することができる. 基材表面のオーステナイト結晶粒にショット材が衝突した時の接触面では, 摩擦力による仕

事のほとんどは熱に変化し, 浅い粒界酸化層が弾き出される. その結果, マイクロピーニング処理後の基材表面にはマイクロディンプルによる凹凸が形成され, 平均表面粗さ (Ra) が $0.07\mu\text{m}$ から $0.28\mu\text{m}$ にまで増大していた.

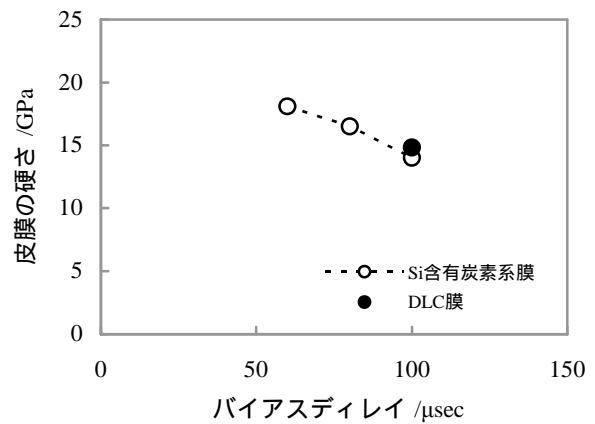


図2 DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の硬さ

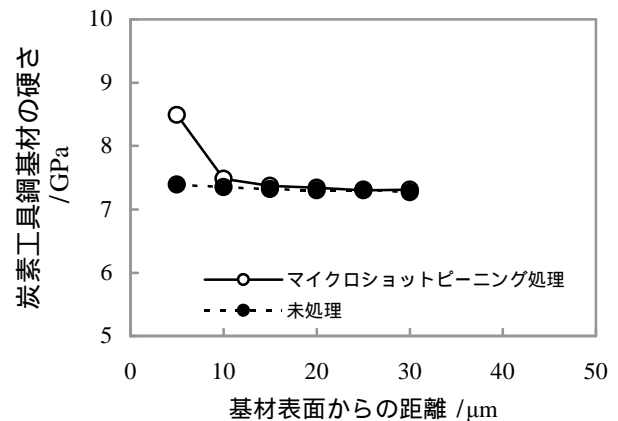


図3 基材の断面における硬さ分布

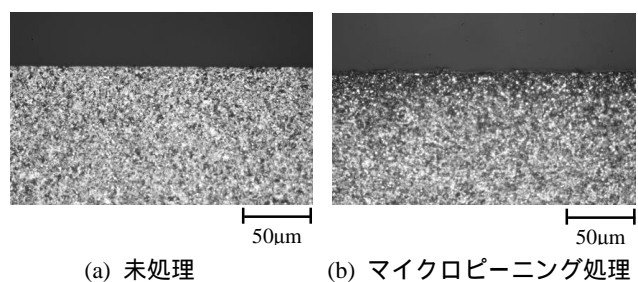


図4 炭素工具鋼基材断面の金属組織

バイアスディレイ値と皮膜のヤング率との関係を, 図5に示す. $100\mu\text{sec}$ のバイアスディレイ値で成膜した DLC 膜及び Si 含有炭素系膜のヤング率は, それぞれ約 102GPa 及び約 99GPa であり, DLC 膜よりも Si 含有炭素系膜のヤング率の方が小さい. 一方, バイアスディレイ値を $60\mu\text{sec}$ まで小さくすることによって Si 含有炭素系膜のヤング率は, 約 105GPa まで大きくなっていることがわかる.

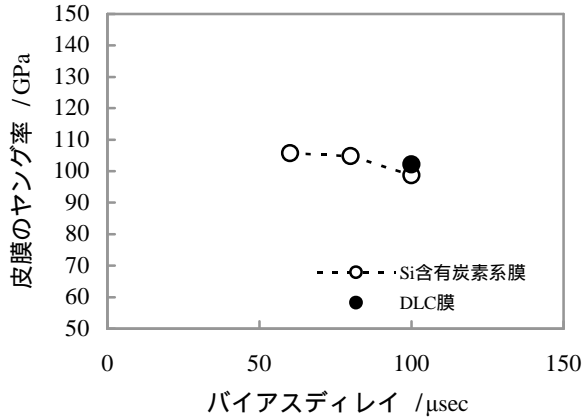


図5 DLC膜及びSi含有炭素系膜のヤング率

3.2 Si含有炭素系膜の剥離荷重、摩擦係数及び耐酸化特性

DLC膜及びSi含有炭素系膜の剥離時の臨界荷重、すなわち剥離荷重を、図6に示す。マイクロピーニング処理の有無に関わらず、バイアスディレイ値を小さくすることによって、剥離荷重が大きくなっていることがわかる。この挙動は、図2に示したバイアスディレイ値と皮膜の硬さとの関係に非常に良く似ている。また、スクラッチ痕には皮膜が貝殻状に剥離したような形態を確認することができず、皮膜自体が圧子によって削られる様子のみが観測できた。すなわち、皮膜の硬さが増大することによって、スクラッチ試験に使用した圧子の圧入速度や皮膜の破壊速度が小さくなり、剥離荷重が増大したものと考えられる。

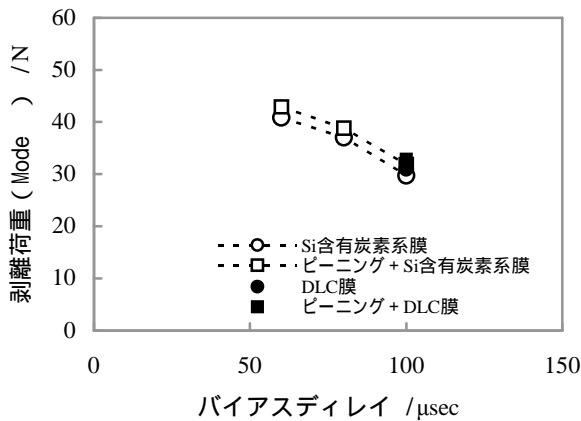


図6 DLC膜及びSi含有炭素系膜の剥離荷重

DLC膜及びSi含有炭素系膜を摩擦摩耗試験した際の摺動距離と摩擦係数μとの関係を、図7及び図8に示す。図7及び図8は、それぞれ未処理基材上にSi含有炭素系膜を成膜した場合と、マイクロピーニング処理した基材上にSi含有炭素系膜を成膜した場合の結果である。基材をマイクロピーニング処理することによって、摩擦係数は0.1程度大きくなるが、摩擦係数の変動が非常に小さくなっている。

図7からわかるように、基材上にDLC膜及びSi含有炭素系膜を成膜することによって、摩擦試験初期における摩擦係数が約0.18まで大きくなるものの、摺動距離が大きくなるにつれて摩擦係数は0.09~0.1まで小さくなり、摩擦係数の変動も非常に小さくなっている。一方、図8からわかるように、基材をマイクロピーニング処理した後でDLC膜やSi含有炭素系膜を成膜した場合、未処理基材の場合よりも摩擦係数は0.02程度大きくなっているが、摺動距離が大きくなるにつれて摩擦係数は0.10~0.12を推移している。さらに、図7及び図8の双方の結果からわかるように、バイアスディレイの値を変えて成膜しても、いずれの皮膜もほとんど同じ摩擦係数の値を示している。

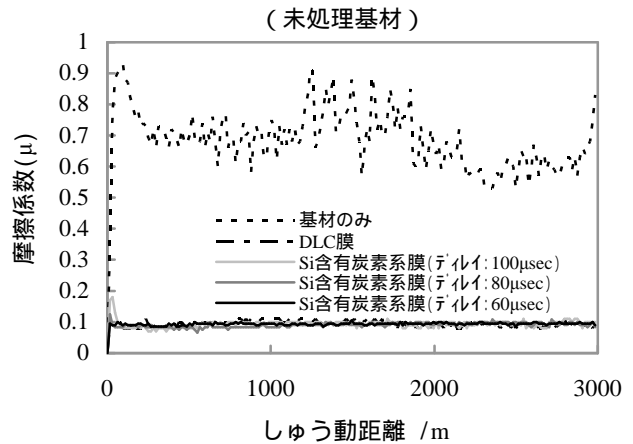


図7 DLC膜及びSi含有炭素系膜の摩擦係数

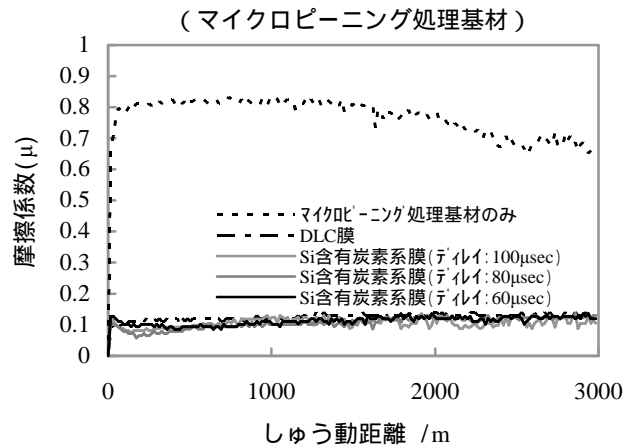


図8 DLC膜及びSi含有炭素系膜の摩擦係数

図9は、大気雰囲気中、773K~873Kの温度で1時間、加熱処理した後のDLC膜とSi含有炭素系膜の硬さを示したものである。熱処理温度の増加にともない調質した基材の硬さは減少し、873Kの熱処理温度では約2GPaまで硬さが減少している。図9からわかるように、DLC膜の場合、673Kまでの熱処理温度では硬さの減少はないが、673K以上の高温で熱処理すると、急激に硬さが減少している。

一方, Si 含有炭素系膜の場合, 773 K までの熱処理温度において約 10% の硬さの減少が認められるが, 約 17 GPa の硬さを有していることがわかる. しかしながら, 熱処理温度を 878 K まで大きくすると, Si 含有炭素系膜もすべて分解し, 基材の硬さと同じ値を示していることがわかる.

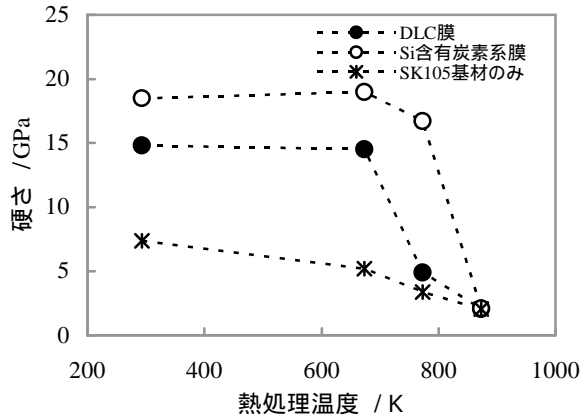


図 9 熱処理温度と皮膜硬さとの関係

3.3 Si 含有炭素系膜の残留応力及び基材表面近傍の X 線残留応力挙動

図 10 は, 皮膜直下の基材表面近傍に存在する X 線残留応力値を示したものである. N_2 イオン注入処理前後の基材表面近傍の残留応力値は, それぞれ -116 MPa 及び -392 MPa であった. 基材を N_2 イオン注入処理後に DLC 膜を成膜した場合, 基材表面近傍の残留応力は, -116 MPa まで緩和される. この値は N_2 イオン注入処理前の基材表面の残留応力値にほぼ等しく, N_2 イオン注入処理後に生じた基材表面近傍の圧縮残留応力分が, DLC 膜中の圧縮残留応力によって緩和されているものと考えられる. 圧縮の内部応力の大きな皮膜を成膜すると, 基材表面近傍の圧縮残留応力に釣り合っ て基材内部の最大引張残留応力が, 基材表面への圧縮負荷によって基材内部の引張応力が重畳して降伏点に達し, 塑性変形する⁵⁾. その際に残留応力が再配分し, 基材表面近傍の圧縮残留応力が緩和されるものと考えられる.

Si 含有炭素系膜の場合, バイアスディレイ値を 100 μ sec から 60 μ sec まで小さくすると, 基材表面近傍の残留応力は -109 MPa から -43 MPa まで増加しており, 引張側に移行していることがわかる. バイアスディレイ値が小さいほど, Si 含有炭素系膜の圧縮残留応力が大きくなり, 皮膜と基材表面近傍での応力勾配が大きくなる. 一方, マイクロピーニング処理した基材表面近傍の残留応力値は, -883 MPa であった. 図 10 からわかるように, 基材表面をマイクロピーニング処理した後に Si 含有炭素系膜を成膜すると, 基材表面近傍の残留応力値は, バイアスディレイ値が 100 μ sec から 60 μ sec まで小さくなるにしたがい, -320 MPa から -168 MPa まで増加し, 圧縮残留応力が減少している.

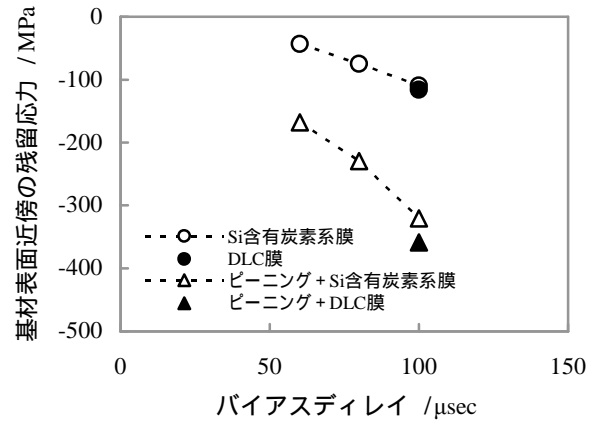


図 10 皮膜直下の基材表面近傍の残留応力

図 11 は, DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の残留応力値を示したものである. バイアスディレイ 100 μ sec で成膜した Si 含有炭素系膜の残留応力は -910 MPa であり, 同じ 100 μ sec で成膜した DLC 膜の残留応力 -780 MPa よりも大きな圧縮残留応力値を示している. DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の成膜温度はいずれも約 450 K であり, 皮膜後に生じる熱残留応力は約 120 MPa である. 皮膜の残留応力値が内部応力と熱応力とで構成されているものと仮定すると, 100 μ sec で成膜した Si 含有炭素系膜の内部応力は -790 MPa となり, DLC 膜の内部応力は -660 MPa となる. バイアスディレイ値を 100 μ sec から 60 μ sec まで小さくすると, Si 含有炭素系膜の残留応力値は -910 MPa から -1510 MPa まで減少している. バイアスディレイ値を小さくすることによって, Si 含有炭素系膜の硬さ, ヤング率及び圧縮残留応力値は, いずれも大きくなり, 大きな圧縮残留応力が皮膜中に蓄積され, 皮膜と基材表面近傍での応力勾配が大きくなり, 基材表面近傍に存在する残留応力は引張側に移行している. このことから, Si 含有炭素系膜の圧縮残留応力の増大が硬さの増大を引き起こしているものと考えられる, また, Si 含有炭素系膜では sp^3 結合したカーボンの生成による構造変化がヤング率の増加を引き起こす要因となっていると思われる.

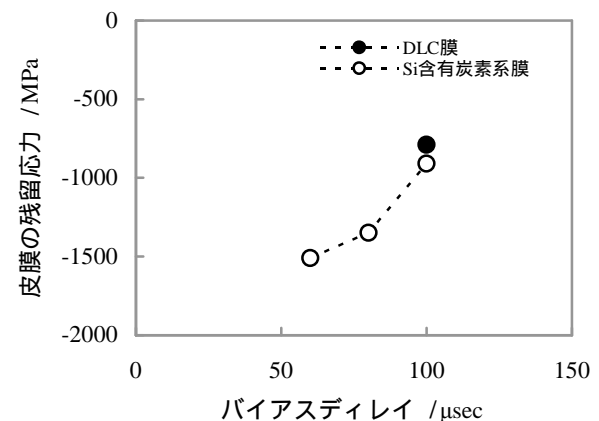


図 11 DLC 膜及び Si 含有炭素系膜の残留応力

図 12 は、大気雰囲気中、673 K ~ 873 K の温度で 1 時間、加熱処理した後の皮膜直下の基材表面近傍の残留応力値を示したものである。基材表面近傍の残留応力値は、基材の焼入れ焼戻しによって、約-300MPa の値を示している。基材を約 480 K 以上の大気中で処理すると、基材の低温焼なましが生じるため、673 K 以上の熱処理温度において基材表面近傍に存在する圧縮残留応力が開放され、無応力状態となっていることがわかる。いずれの皮膜を成膜した場合においても、熱処理温度を 878 K とした場合、Si 原料として HMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)を使用した結果⁷⁾と同様、基材表面近傍はほぼ無応力状態になっている。また、778 K の熱処理温度において DLC 膜は分解し、ほぼ消失していた。そのため、DLC 膜直下の基材表面近傍の残留応力値は、成膜前の基材表面近傍の残留応力値とほとんど同一の値を示しており、無応力状態となっている。一方、同じ 778 K の熱処理温度において、Si 含有炭素系膜は残存しており、皮膜直下の基材表面近傍には約-20MPa の圧縮残留応力が存在していることがわかる。

以上のことから、本研究開発において調製した Si 含有炭素系膜は、大気雰囲気中 773 K の温度で 1 時間晒されても使用可能な状態を保持している。また、炭素工具鋼基材の熱処理にともなう基材表面近傍の X 線残留応力挙動について検討することによって、Si 含有炭素系膜に代表される非晶質皮膜の分解状態や剥離状態を間接的に評価することができるものと推察される。

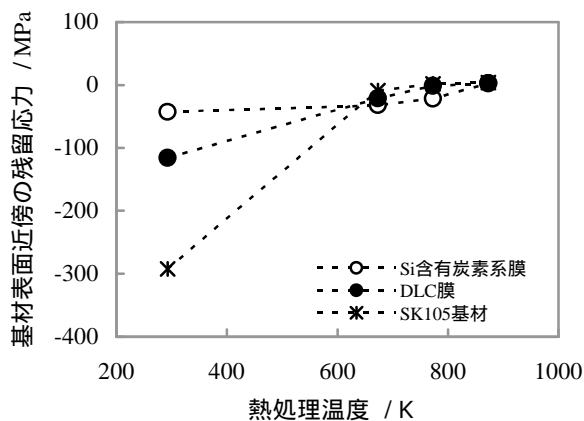


図 12 熱処理温度と基材表面近傍の残留応力との関係

4. 結言

プラズマイオン注入・成膜(PBIID)法を用い、炭素工具鋼(JIS SK105)製の基材上に、テトラメチルシラン(TMS)を原料とした Si 含有炭素系膜を成膜した。バイアスディレイ値を 60 μ sec ~ 100 μ sec に設定して成膜した Si 含有炭素系膜のラマンスペクトル、硬さ、剥離荷重及び摩擦係数等について検討するとともに、Si 含有炭素系膜中に存在する残留応力及び基材表面近傍に存在する X 線残留応力について検討

した。その主な結果は、以下のとおりである。

- (1) 基材表面をマイクロピーニング処理すると、加工誘起マリテンサイト変態にともなう体積膨張によって、基材表面の硬さ及び圧縮残留応力が増大した。
- (2) Si 含有炭素系膜のラマンスペクトルには、DLC 膜で得られる G ピークを確認することができなかった。
- (3) 成膜時のバイアスディレイ値を 60 μ sec まで小さくすると、Si 含有炭素系膜の硬さ及び剥離強度は、それぞれ約 18GPa 及び約 41N まで増大した。
- (4) 成膜時のバイアスディレイ値を小さくすることによって、Si 含有炭素系膜の圧縮残留応力は大きくなり、基材表面近傍の圧縮残留応力は小さくなった。60 μ sec のバイアスディレイ値で Si 含有炭素系膜の圧縮残留応力は約 1.5GPa を示し、皮膜の圧縮残留応力の増加にともなう基材表面近傍の圧縮残留応力の減少が認められた。
- (5) 成膜した基材を大気雰囲気中 778 K で 1 時間加熱した結果、DLC 膜直下の基材表面近傍の残留応力値は、成膜前の基材の表面近傍の残留応力値とほとんど同一の残留応力値を示し、無応力状態となっていた。一方、同じ 778 K の熱処理温度で Si 含有炭素系膜は残存しており、皮膜直下の基材表面近傍の残留応力は圧縮を示していた。

謝辞

本稿は、独立行政法人科学技術振興機構から委託された平成 22 年度研究成果展開事業「研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)・FS ステージ・探索タイプ」における研究開発成果の一部を記載したものである。本研究開発を実施するにあたり、調質した基材等のご提供など、種々ご協力・ご助言いただきましたシバタ製針株式会社の柴田修代表取締役並びに弓場淳由氏に感謝の意を表します。なお、スクラッチ試験に際し、種々ご協力・ご助言いただきました株式会社栗田製作所の栗田好雄代表取締役、西村芳美氏並びに杉原雅彦氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 三宅正二郎, トライボロジスト, **41**, 9, 754 (1996).
- 2) M.T.Laugier, J. Mater. Sci., **21**, 2269 (1986).
- 3) B.Oral, K.H.Ernst and C.J.Schmutz, Diamond Relat. Mater., **5**, 932 (1996).
- 4) 河東田隆, レーザラマン分光法による半導体の評価, (1989)東京大学出版会.
- 5) Y.Nishimura, A.Chayahara, Y.Horino and M.Yatsuzuka, Surf. Coat. Technol., **156**,50 (2002).
- 6) 秋田貢一, 第 163 回 X 線材料強度部門委員会研究討論会資料, 1 (2011).
- 7) 三木靖浩, 浅野誠, 中井貴美子, 平山明子, 松岡敬, 中山明, 第 50 回日本学術会議材料工学連合講演会講演論文集, 85 (2006).