

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の トライボロジー特性

Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films

三浦 健一* 出水 敬** 中村 守正***
Ken-ichi Miura Kei Demizu Morimasa Nakamura
石神 逸男****
Itsuo Ishigami

(2009年6月19日 受理)

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン，トライボロジー，UBM スパッタ，ラマン，積層

1. はじめに

DLC 膜は 1990 年頃から盛んに研究開発が進められてきた硬質膜である。摩擦係数が低く、かつ優れた耐摩耗性を示すため、当初から各種しゅう動部材への適用が期待された。しかし、DLC 膜は基材との密着性に乏しいという致命的な欠点も併せ持つため、その用途は磁気テープ¹⁾などごく低面圧のしゅう動部に限定されてきた。その後、成膜装置の進歩により密着性が改善されてきたことに加え、主に炭素と水素で構成される有害物を含有しないことから近年の環境問題が追い風となり、最近 DLC 膜が再注目されている。DLC 膜はトライボロジー特性に優れるだけでなく、高い平坦性やガスバリア性²⁾、さらには、優れた生体適合性^{3,4)}などを示すことから、今日では非常に広範な分野で実用化研究が進められており、TiN 膜や CrN 膜など従来のドライコーティング膜にはない広がりを見せている。

DLC 膜という用語は様々な炭素系アモルファス膜の総称であり、多種多様の膜が存在する。実際、成膜法によって形成される膜が異なるだけでなく、同一の成膜法でも成膜条件によって膜質が大きく変化する。

このため、DLC 膜は従来のドライコーティング膜と比べると、幅広い諸特性を持ち得ることになり、要求性能に応じた膜の形成、すなわち膜質制御が特に重要となる。

当研究所では比較的広範な膜質制御が可能なアンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法により形成される DLC 膜に関して、成膜条件と膜質の関係を詳細に調査している。特に DLC 膜の膜質制御に関する基礎的知見を得るため、成膜条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子をも明らかにすることを試みている。

本稿では、DLC 膜のトライボロジー特性に関して筆者らがこれまでに取り組んできた内容の一部を報告する。特に、トライボロジー特性に及ぼす雰囲気環境の影響⁵⁾について詳述する。さらに、トライボロジー特性に影響を及ぼす因子に関する内容として、摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性⁶⁾、積層被覆によるトライボロジー特性の向上についての検討結果⁷⁾を紹介する。

2. 実験方法

DLC 膜の形成には、株式会社神戸製鋼所製 UBMS202 を用いた。基板材料は合金工具鋼 SKD11 で、約 60 HRC に調質後、30 × 60 × 6 mm 厚に成型し、被覆面にはラッピング加工を施した。Ar + CH₄ 雰囲気下での金属 Cr とグラファイトのスパッタリングにより、

* 機械金属部 金属表面処理系

** 機械金属部 金属材料系

*** 機械金属部 金属表面処理系 (現 京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科)

**** 次長 (現 独立行政法人科学技術振興機構)

Cr/C 中間層と a-C:H 層で構成される膜を形成した。

摩擦実験には雰囲気制御が可能なチャンバーを有する神鋼造機株式会社製の ball-on-plate 型往復動摩擦摩耗試験機を用いた。摩擦相手材は軸受鋼 SUJ2 ボール (直径 9.53 mm) で、ボール、DLC 被覆材ともにアセトン中での超音波洗浄により脱脂し、摩擦実験に供した。摩擦条件は、荷重 0.98 N、ストローク 6 mm、往復周波数 2 Hz とし、往復回数 10000 回までの摩擦係数の変化を測定した。実験雰囲気はチャンバーを開放した大気開放下、ならびに密閉したチャンバー内に温度・相対湿度を調整した空気を 1 L/min で流入させた環境下とした。大気開放下および温湿度制御下ともに雰囲気温度は約 25℃ とし、温湿度制御下では、摩擦実験中 ±1℃ および ±2%RH 以内に制御した。摩擦実験終了後、DLC 膜の摩耗痕の断面形状を表面粗さ計により測定し、摩耗痕断面積を算出して摩耗特性を評価した。

DLC 膜および摩擦生成物などの構造解析には日本電子株式会社製の顕微ラマン分光高度計 JRS-FT7000N を用いた。励起光源は He-Ne レーザー (波長 632.8 nm) である。

3. トライボロジー特性に及ぼす雰囲気環境の影響⁵⁾

本研究では成膜条件とトライボロジー特性の関係を詳細に検討することを目的としている。そのためには、正確で再現性のある摩擦・摩耗特性評価が不可欠であり、評価結果に影響を及ぼす因子を特定しておく必要がある。ここでは、トライボロジー特性に影響を及ぼす環境因子について検討した内容を述べる。

3.1 大気開放下および温湿度制御下での摩擦実験結果

図 1 に、標準的な成膜条件で形成した DLC 膜につ

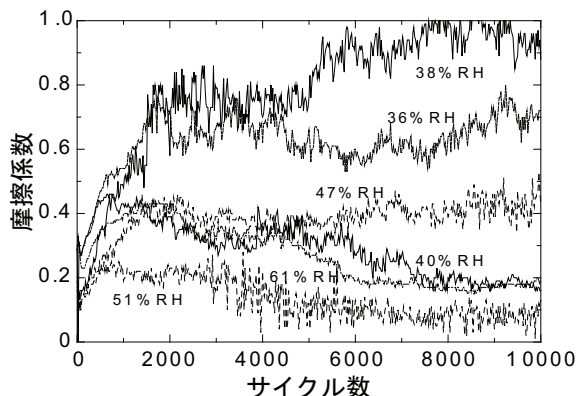


図 1 大気開放下での摩擦係数の変化

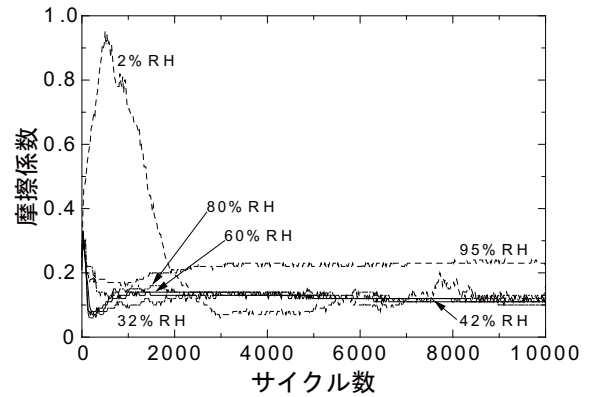


図 2 温湿度制御下での摩擦係数の変化

いて、大気開放下において相対湿度の異なる環境下で複数回摩擦実験を行った結果の代表例を示す。同一試料の結果であるにもかかわらず、摩擦係数は 0.1 程度の比較的低い値から、DLC 膜としては考えにくい非常に高い値まで得られており、再現性は認められない。DLC 膜の摩擦特性は相対湿度の影響を受けることが知られている⁸⁻¹¹⁾。図中に示した実験中の相対湿度に着目すると、低湿度では高い摩擦係数が、逆に高湿度では低い摩擦係数を示すように見えるが、両者間に明確な相関は認められない。

図 2 は、温湿度制御下で同様の実験を行った結果である。2%RH において初期に摩擦係数が 0.9 を超える大きな変化が認められるが、いずれも定常状態においてはほぼ 0.1 ~ 0.2 程度の低い摩擦係数を示している。これは図 1 に示した大気開放下での結果と大きく異なる。ただし、摩擦係数の変動については、42%RH 以上では非常に安定しているが 32%RH 以下では若干変動しており、相対湿度によるわずかな違いが認められる。

図 3 に、これらの摩擦実験で得られた DLC 膜摩耗痕の断面積を相対湿度に対して整理した結果を示す。大気開放下での値はおおむね 10 μm^2 程度を中心と

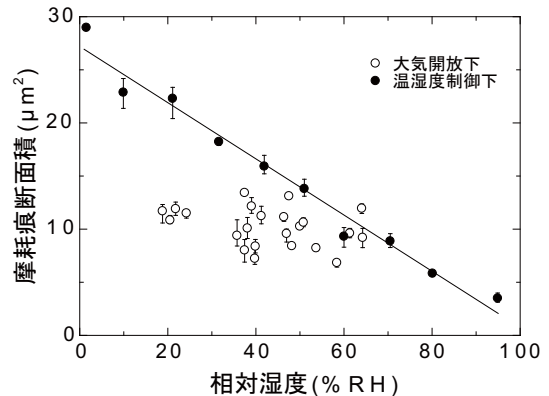


図 3 摩耗痕断面積と相対湿度の関係

←→ しゅう動方向

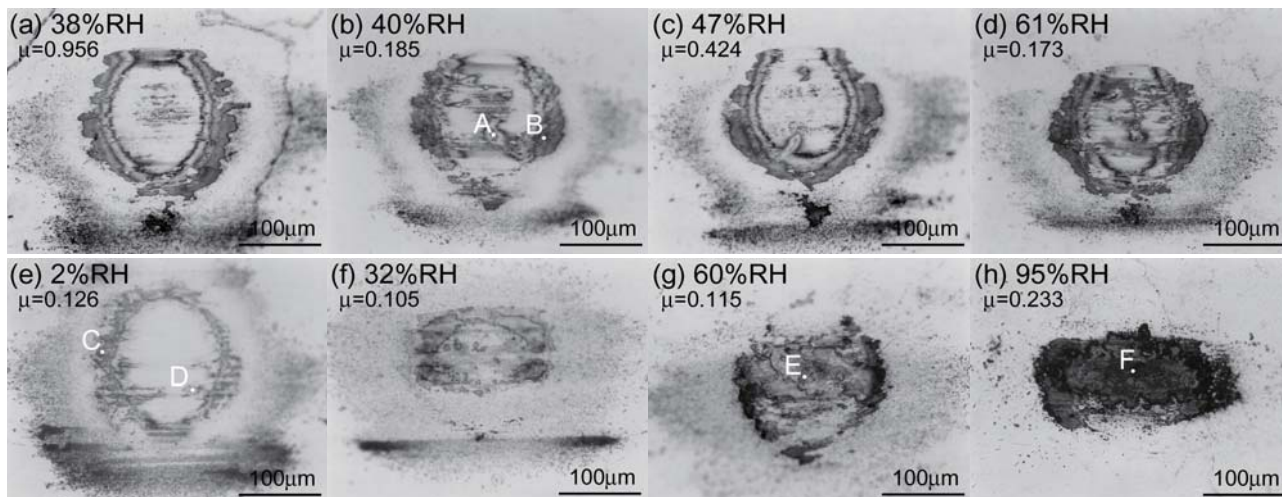


図5 代表的な摩擦実験後のSUJ2 ボール摩擦痕の光学顕微鏡写真

(a)～(d): 大気開放下, (e)～(h): 温湿度制御下

μ 値は 8000～10000 サイクルの平均摩擦係数, A～F はラマン分光分析の測定箇所を示す (図6 参照).

らついており、摩擦特性と同様、相対湿度との相関は認められない。一方、温湿度制御下では相対湿度の上昇とともに摩擦痕断面積がほぼ直線的に減少する明瞭な相対湿度依存性が認められる。摩擦特性に及ぼす相対湿度の影響に関しては Jiang ら¹²⁾も図3と同じ傾向を報告している。

図4に、温湿度制御下50%RHで3回摩擦実験を行った結果を示す。摩擦係数の再現性は非常に良く、実験後に測定したDLC膜摩擦痕の断面積は12.0, 11.3, 13.8 μm²であった。温湿度制御下では再現性の良い結果が得られることがわかる。

3.2 DLC膜対SUJ2ボールの摩擦に関する考察

図5に、摩擦実験終了後のSUJ2ボール摩擦痕の光学顕微鏡写真の代表例を示す。なお、図中のμ値は8000～10000サイクル間の平均摩擦係数である。大気開放下での摩擦痕(a)～(d)には、相対湿度に関係なく摩擦面の周囲に暗色の付着物が認められる。また、

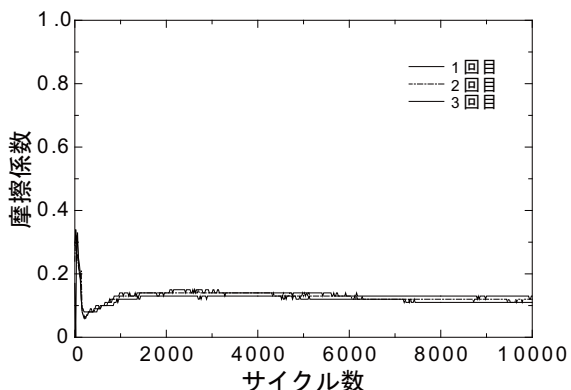


図4 温湿度制御下50%RHでの摩擦実験結果

0.2以下の比較的低い摩擦係数を示した摩擦痕(b)および(d)には中央部に明色の付着物も認められる。このような中心部の付着物はμ=0.424を示した(c)にはわずかに存在するが、μ=0.956を示した(a)には全く認められない。一方、温湿度制御下での摩擦痕(e)～(h)では、相対湿度の上昇とともに、特に中心部の付着物が増加する傾向が認められ、その量は大気開放下よりも多く見える。すなわち、これら中心部の付着物が低摩擦係数の発現に深く関与し、その量は摩擦係数ならびにその安定度と関連していることが示唆される。

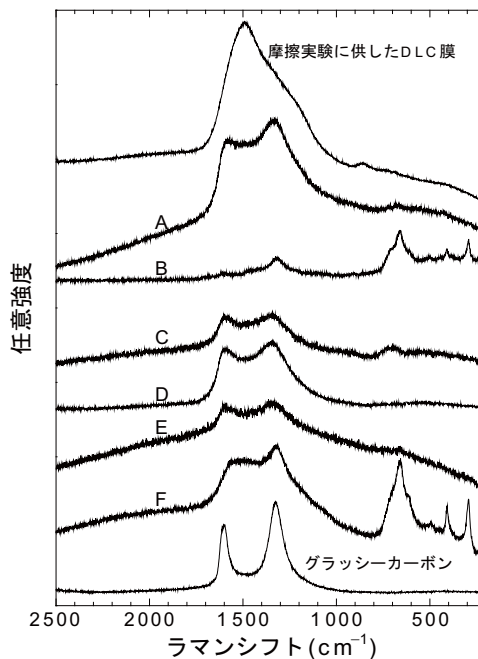


図6 SUJ2 ボール摩擦痕のラマンスペクトル ※ A～Fの測定箇所は図5を参照.

図6に、これら付着物の顕微ラマン分光分析結果を示す。大気開放下で μ 値が低い場合に存在する摩擦痕中心部の明色の付着物からは、Aのようなスペクトルが得られた。これはグラッシーカーボンのスペクトルに類似していることから、DLC膜の摩擦によって生じた摩擦生成物で、グラファイトクラスター化度が進行した物質¹³⁾と同定できる。また、大気開放下でのすべての摩擦痕に見られる摩擦面周囲の暗色の付着物からは、低波数領域に複数のピークを有するBのようなスペクトルが得られた。これは Fe_2O_3 および Fe_3O_4 などから得られるスペクトル¹⁴⁾と類似しており、SUJ2ボールの摩擦によって生じた物質と考えられる。一方、温湿度制御下での摩擦痕では、中心部および周辺に存在する明色の付着物からはC～Eのようなスペクトルが得られた。これらはAと同様の物質と同定できる。また、95%RHでの摩擦痕にのみ見られる暗色の付着物からはFのようなスペクトルが得られた。これは、その波形からDLC膜およびSUJ2ボールそれぞれの摩擦により生成された物質の混合物と考えられる。

以上をまとめると、低い摩擦係数はDLC膜の摩擦によって生じたグラファイトのクラスター化度が進行した摩擦生成物がボール摩擦面に移着すると発現し、その移着量は摩擦係数ならびにその変動に影響する。移着量は温湿度制御下では相対湿度の上昇とともに多くなるが、大気開放下では必ずしも相対湿度に依存しない。ボールの摩擦によって生じるFeの酸化物は、図5(h)のように摩擦面中心部にDLC膜摩擦生成物と混在する場合には、摩擦係数をわずかに上昇させる。

摩擦面での付着物の有無によって摩擦係数が異なることは鈴木ら¹⁵⁾によっても報告されており、付着物の量は、荷重や摩擦速度¹⁵⁾、摩擦相手材¹⁶⁾によって

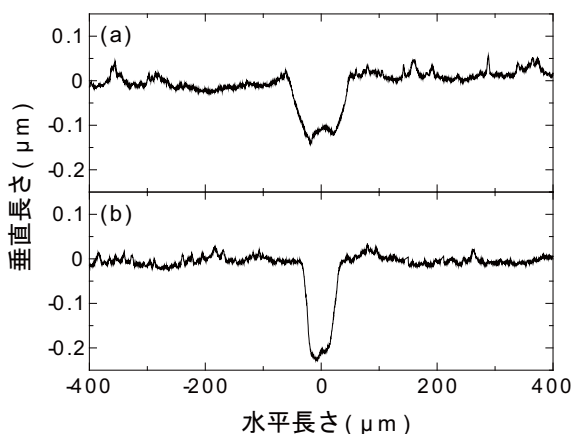


図7 摩擦痕の断面形状
(a) 大気開放下 61%RH, (b) 温湿度制御下 60%RH

異なることが示されている。今回の結果によれば相対湿度によっても付着物の量が大きく異なることがわかる。ただし、大気開放下での結果からは、相対湿度以外にも付着量に影響を及ぼす因子の存在が示唆される。このことについては3.4で取り扱う。

3.3 DLC膜およびSUJ2ボールの摩擦量に関する考察

図7は、大気開放下61%RHおよび温湿度制御下60%RHでのDLC膜摩擦痕の断面形状である。これらは、図4に示したように、摩擦特性はほぼ同程度と評価されたものであるが、摩擦痕の形状は明らかに異なっている。すなわち、摩擦量はほぼ同じでも摩擦の機構が異なることを示している。

図8に、本実験で得られたすべてのDLC膜摩擦痕の深さと幅の関係を示す。なお、図中の破線は摩擦相手材である直径9.53 mmのSUJ2ボールの球冠の底円直径を d 、高さを h としたときの関係を表している。低く安定な摩擦係数が得られた温湿度制御下42%RH以上の摩擦痕は、ほぼこの破線付近に位置し、摩擦痕の形状がボール形状よりも幅がわずかに狭く深いことがわかる。これは、ボールにある程度の移着物が存在することを意味し、図5と矛盾しない。また、図2に示したように、これらはいずれも摩擦初期から低い摩擦係数が発現しており、DLC膜摩擦生成物は早期にボールに移着したと推察される。したがって、摩擦は初期段階からDLC膜とボールに移着したDLC膜摩擦生成物の間で進行したと考えられ、ボールの摩擦は終始抑制されたものと思われる。次に、摩擦係数値の高低にかかわらずその値が変動したものはすべて破線より右方に位置し、DLC膜の摩擦痕の形状がボールの

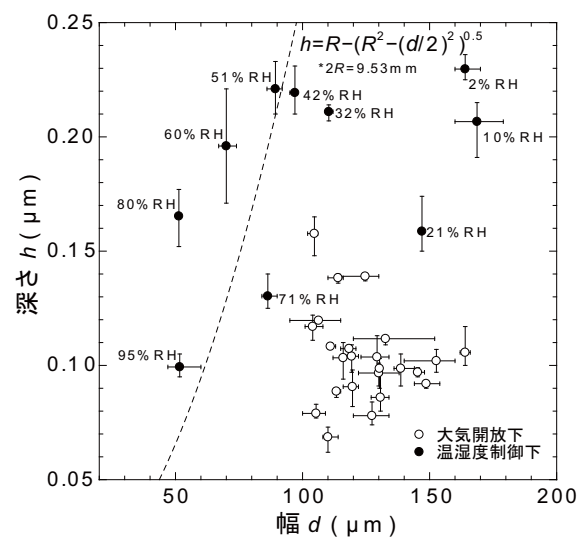


図8 摩擦痕の深さと幅の関係

形状よりも幅が広いことがわかる。これらはいずれも摩擦係数が比較的高く、図5に示したように、DLC膜摩擦生成物のボールへの移着が少なかったことから、DLC膜とボールの間で摩擦が進行したと考えられる。ボール形状よりも幅が広く浅い摩耗痕が形成されていることから、ボールの摩耗がより進行したものである。すなわち、低く安定な摩擦係数が得られた場合より、摩擦係数値の高低にかかわらずその値が変動した場合の方がボールの摩耗が多いと見積もることができる。

したがって、DLC膜摩擦生成物がボールの摩擦面に移着する場合は、ボールが保護されることによりDLC膜の摩耗は深さ方向に進行する。また、逆にDLC膜摩擦生成物がボールの摩擦面に移着しにくい場合は、ボールの摩耗がより進行するために接触面積が増大し、DLC膜の摩耗が水平方向にも進行する。

3.4 ボールへの摩擦生成物の移着を阻害する因子

図5(e)～(h)に示したように、温湿度制御下では低湿度ほどDLC膜摩擦生成物のボールへの移着量が少ない。すなわち、DLC膜摩擦生成物の移着に相対湿度が影響を及ぼしていることは明らかである。しかし、図5(a)～(d)に示したように、大気開放下ではDLC膜摩擦生成物がボールに移着しにくく、その移着量は相対湿度に依存していない。したがって、DLC膜摩擦生成物の移着に影響を及ぼす因子が相対湿度以外にも存在し、それは大気開放下においてより強く影響するものと考えられる。

大気開放下と温湿度制御下での実験条件で異なる点として、雰囲気制御チャンバーの開放/密閉が挙げられる。図9に、摩擦特性に及ぼすチャンバー開放/密閉の影響について調べた結果を示す。実験Aはチャンバー開放下での結果であるが、摩擦係数が徐々に上昇し最終的には0.6程度の高い値を示している。実験

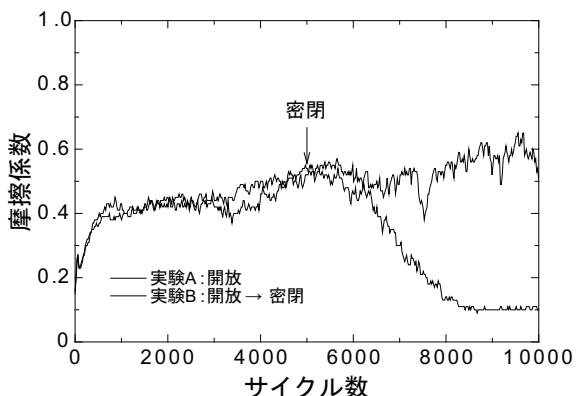


図9 摩擦係数の変動に及ぼすチャンバー密閉の影響

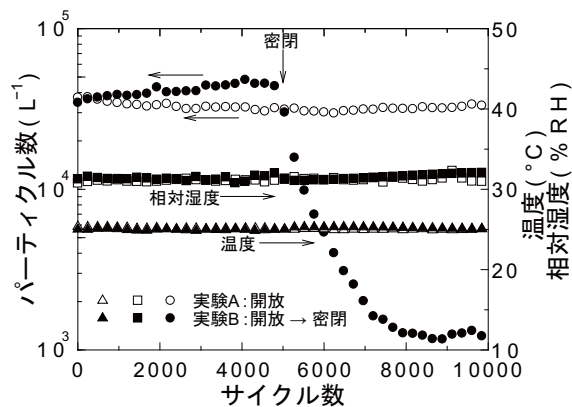


図10 実験雰囲気の温度、相対湿度および清浄度に及ぼすチャンバー密閉の影響

Bは実験Aと同様にチャンバー開放下で摩擦実験を開始し、5000サイクルに達したところでチャンバーを密閉した結果である。開放時は実験Aの結果とほぼ同程度の摩擦係数を示しているが、密閉直後からは急激に低下している。実験後、SUJ2ボールの摩擦痕を観察したところ、実験Aでは摩擦痕の中心部に移着物がほとんど存在せず、実験Bでは摩擦痕中心部に明らかに移着物が認められた。したがって、チャンバーを単に密閉するだけで、ボールへのDLC膜摩擦生成物の移着が促進され、低摩擦係数が発現することがわかる。図10は、本実験を行った際の雰囲気の変化を示したものである。なお、清浄度はパーティクルモニターをチャンバー内に設置し、雰囲気中の0.3 μm以上の浮遊微粒子数を測定した結果である。実験A、Bともに雰囲気温度および相対湿度はほとんど変化していないが、清浄度は実験Bのチャンバー密閉によって著しく良好化している。これは、空間がより静止化されることで、一般的な大気中の塵埃の重力沈降距離がブラウン運動の距離を上回ることによるものと思われる¹⁷⁾。この結果を受け、温湿度制御下、すなわち温湿度調整した空気を1 L/minで流入させた時のチャンバー内の清浄度の変化を測定したところ、約30分間で図10の単純密閉の場合をはるかに下回る10² /L程度まで清浄度が良好化することがわかった。

以上のことから、摩擦特性には実験環境の清浄度が大きく影響すると示唆される。清浄度が低い環境下でDLC膜摩擦生成物のボール摩擦面への移着が阻害される機構は明らかではないが、DLC膜のトライボロジー特性には、相対湿度だけではなく雰囲気清浄度も大きく影響するため、評価に当たっては対応が必要である。

4. 摩擦特性のラマンGピーク位置依存性⁶⁾

上述したように、DLC膜のトライボロジー特性は雰囲気環境の影響を強く受ける。そこで、成膜条件と摩擦・摩耗特性の関係を調べるには、測定時の環境を一定にして行なう必要があり、以降の摩擦実験はすべて温度約25℃、相対湿度約50%RHに調整した温湿度制御下で行った。今回形成した膜の成膜条件は表1のとおりである。それぞれのパラメーターを変化させるとき、他のパラメーターは標準値に固定した。なお、図中のトライボロジー特性値に付したエラーバーは、同じ条件で3回摩擦実験した際に得られた最大値および最小値を表す。

4.1 摩擦特性に及ぼすプロセスパラメーターの影響

図11に、基板バイアス電圧0V、-50Vおよび-200Vで形成したDLC膜の摩擦特性を示す。いずれも実験開始直後は0.3程度の比較的高い摩擦係数を示しているが、2000～2500サイクル以降は低く安定した値で推移している。今回形成したほとんどの膜は約2500サイクル程度までに低く安定した値に移行した。前述したように、0.1程度の低い摩擦係数はDLC膜の摩耗による摩擦生成物が摩擦面に介在することにより発現すると考えられる。初期に見られる摩擦係数の不安定領域については膜の表面粗さなど様々な因子の関与も考えられるが、実験開始直後は摩擦生成物が存在しないために高い値を示し、その後、しゅう動を繰り返すことで摩擦生成物が介在するようになり、低く安定な値へと移行したと思われる。

図12に、メタンガス混合比および全ガス圧力の系列についてのメタンガス分圧に対する摩擦実験後半5000サイクルの平均摩擦係数の変化を示す。ガス混合比系列では、メタンガス分圧の増加とともに摩擦係数が低下しているが、全ガス圧力系列では逆に摩擦係数がわずかに上昇する傾向が認められる。DLC膜の

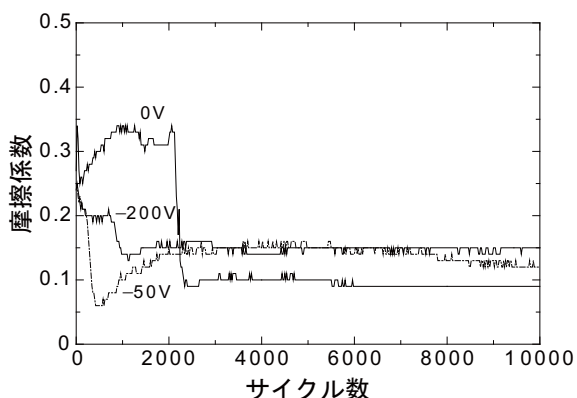


図11 基板バイアス電圧による摩擦特性

表1 プロセスパラメーターと実験範囲

プロセスパラメーター	実験範囲	標準値
被覆温度 ^{*1} [°C]	94 ~ 405	245
基板バイアス電圧 [V]	0 ~ -1000	-50
メタンガス混合比 ^{*2}	0.024 ~ 0.190	0.048
全ガス圧力 [Pa]	0.13 ~ 2.30	0.69
被覆時間 [min]	90 ~ 450	180
基板回転数 [rpm]	1.5 ~ 10.0	5.0
Cr/C 中間層厚さ比 ^{*3}	0 ~ 0.794	0.467

*1 被覆処理開始時の基板温度 *2 $[\text{CH}_4]/[\text{Ar}+\text{CH}_4]$

*3 全膜厚に対する Cr/C 中間層の厚さの比

摩擦係数は膜中の水素濃度の増加とともに低下することが知られている¹⁸⁾。筆者らはラマンスペクトルのバックグラウンド強度から膜中の水素濃度の高低を推測できること報告している¹⁹⁾。それによると、いずれの膜もメタンガス分圧の増加によって膜中の水素濃度が上昇している可能性が示唆された。したがって、ガス混合比系列の摩擦係数については従来の報告と矛盾しないが、全ガス圧力系列については、水素濃度の変化に対して全く逆の傾向を示している。これは、水素濃度以外にも摩擦特性に影響を及ぼす因子が存在することを示唆する結果と言える。

その他のパラメーターである被覆温度、基板バイアス電圧、全膜厚に対する Cr/C 傾斜組成層厚さの比の減少は摩擦係数を低くしたが、被覆時間、基板回転数に対しての摩擦係数は大きく変化しなかった。

4.2 摩擦特性とラマンスペクトルの関係

図13に、基板バイアス電圧に対するラマンスペクトルの変化を示す。低電圧で形成した膜ほど1530 cm^{-1} 付近に存在するGピークが高波数側にシフトし、1360 cm^{-1} 付近に存在するDピークが明瞭となっている。いずれのピークも sp^2 結合成分に起因する散乱ス

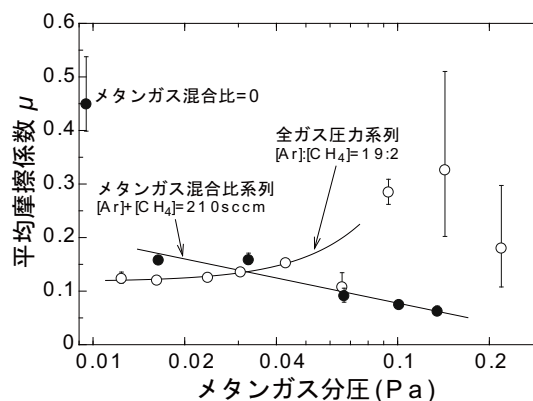


図12 メタンガス分圧に対する摩擦係数の変化

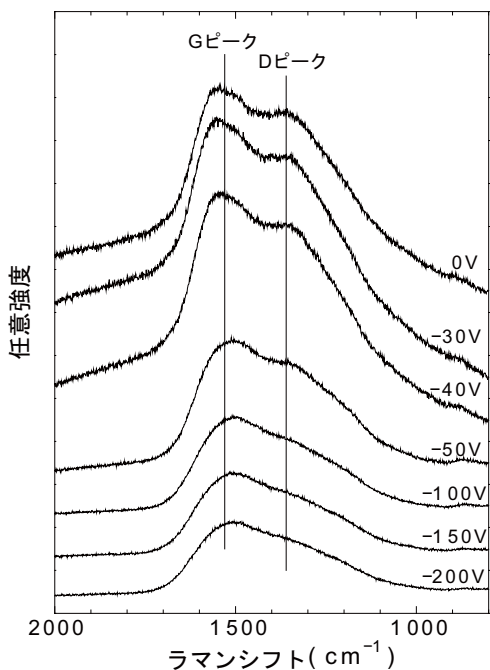


図 13 基板バイアス電圧によるラマンスペクトルの変化

ペクトルである。アモルファス状炭素においては sp^2 結合成分のクラスター化，すなわち，グラファイト化とともに G ピークが高波数側にシフトし，D ピークの強度が増加することが知られている¹³⁾。これより，低電圧で形成した膜ほどグラファイト領域が増大していることがわかる。また，図 11 の結果と比較すると，グラファイト化が増すと低い摩擦係数を示すと考えられる。

図 14 に今回形成した全ての DLC 膜について，摩擦実験後半 5000 サイクルの平均摩擦係数と G ピーク位置の関係を示す。図中には市販の板状グラッシーカーボンの結果も示した。G ピーク位置の高波数側へのシフトに対して 2 つの傾向が認められ，摩擦係数が急激に低下する傾向 I と摩擦係数がわずかに低下して板状グラッシーカーボンの値に向かう傾向 II に分けることができる。ラマンスペクトルから推測される膜中の水素濃度の変化を検討によると，傾向 I 群では G ピーク位置の増加とともに水素濃度が上昇し，傾向 II 群では逆に G ピーク位置の増加とともに水素濃度が減少している可能性が示唆された。傾向 I 群では，従来の報告¹⁸⁾と同様に水素濃度の上昇とともに摩擦係数が低下する傾向が認められる。しかし，傾向 II 群については，水素濃度が減少しているにもかかわらず同時に摩擦係数が低下している。これらのことより，水素濃度だけでなくグラファイトのクラスター化度も DLC 膜の摩擦特性に影響を及ぼす因子であることがわかる。

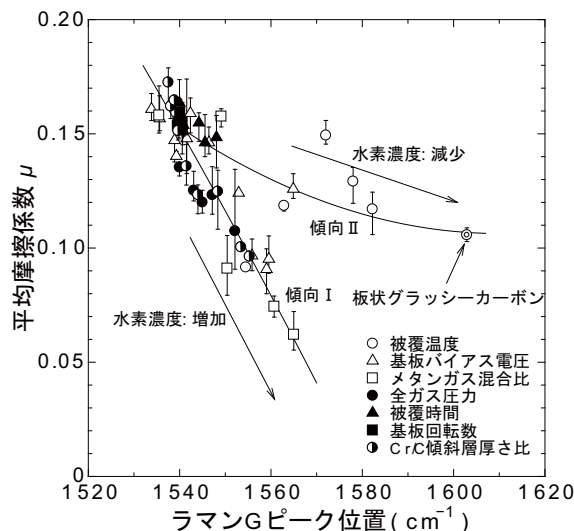


図 14 ラマン G ピーク位置と摩擦係数の関係

5. 積層化によるトライボロジー特性の改善⁷⁾

上述したように，DLC 膜の摩擦係数を低下させるには水素濃度やグラファイトクラスター化度を増加させることが有効である。しかし，これらは硬さを低下させる因子であり，その改善は耐摩耗性を劣化させる可能性がある。最近，DLC 膜の適用分野がハードディスク²⁰⁾などの極低面圧のしゅう動部から，比較的高面圧のしゅう動部における油膜切れの際の保護膜へと広がりつつあり，膜特性としてはこれまで以上に耐摩耗性が重要となっている。したがって，このような用途の DLC 膜では，耐摩耗性を向上させるためにある程度摩擦特性を犠牲にしなければならない。

近年，異なる性質の 2 つの層をナノメートルオーダーで積層化することで，それら単層での物性から予測される複合則以上の特性が発現することが知られ²¹⁾，DLC 膜についても，成膜時の基板バイアス電圧の ON/OFF による耐摩耗性の改善などが報告されている^{22,23)}。そこで，UBM スパッタ法による DLC 膜について，低摩擦係数を確保しながら耐摩耗性を向上させるための積層化について検討した。図 15 にその検討結果をまとめる。基板バイアス電圧の印加は一般に水素濃度の減少と硬さの上昇をもたらす。このため，単層膜では水素濃度が比較的高い膜でも低い膜でも，電圧の印加によって耐摩耗性は向上するが摩擦係数は上昇している。単なる電圧 ON/OFF 成膜では耐摩耗性の大幅な向上が認められるが，単層膜と同様，摩擦係数は高かった。これに対し，電圧の ON/OFF だけでなく，ON 時の水素濃度を低くして層をより硬質にして

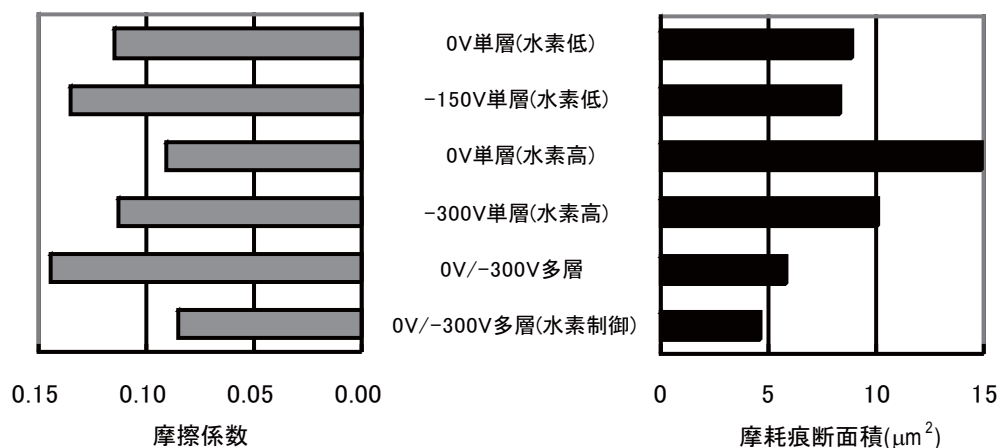


図15 各種積層設計 DLC 膜のトライボロジー特性

耐摩耗性を確保し、そして、OFF 時の水素濃度を高くして層をより軟質にして低い摩擦係数を確保するように最適化すると、耐摩耗性の向上と低摩擦係数が同時に発現できることがわかった。

6. おわりに

DLC 膜のトライボロジー特性については、これまでに数多くの報告がなされている。一方では、報告されてきた各種実験値にはかなり大きなバラつきがあるとの指摘もある。その理由としては、DLC 膜がかなり広範な膜質を持ち得ること、また、荷重、速度などの摩擦実験条件が種々様々に異なることなどが挙げられる。本研究では、従来報告されてきた相対湿度だけでなく、雰囲気清浄度も DLC 膜のトライボロジー特性に大きく影響することが示唆され、測定の際には雰囲気制御が不可欠であることがわかった。測定雰囲気を制御してトライボロジー特性を評価することにより、摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性と積層化によって摩擦・摩耗の両方の特性が改善できることが明らかになった。

本稿では DLC 膜のトライボロジー特性に関して取り組んできた内容の一部を紹介した。当所では、DLC 膜の実用化に不可欠である、膜の密着性^{24, 25)}や内部応力²⁶⁾に関しても検討を加えている。

参考文献

- 1) 斎藤秀俊監修：DLC 膜ハンドブック，エヌ・ティー・エス，(2006) 207.
- 2) 白倉昌：表面技術，**52** (2001) 853.
- 3) 長谷部光泉，上條亜紀，堀田 篤，高橋孝喜，鈴木哲也：表面技術，**56** (2005) 897.
- 4) 中谷達行，岡本圭司，新田祐樹：社団法人表面技術協

- 5) 三浦健一，出水敬，中村守正，石神逸男：トライボロジスト，**52** (2007) 24.
- 6) 三浦健一，出水敬，中村守正：社団法人表面技術協会第 113 回講演大会講演概要集，(2006) 267.
- 7) 三浦健一，中村守正：社団法人表面技術協会第 118 回講演大会講演概要集，(2008) 108.
- 8) J. C. Sánchez-López, A. Erdemir, C. Donnet and T. C. Rojas: Surf. Coat. Technol., **163/164** (2003) 444.
- 9) Se Jun Park, Jong-Kuk Kim, Kwang-Ryeol Lee and Dae-Hong Ko: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 1517.
- 10) M. Suzuki, T. Watanabe, A. Tanaka and Y. Koga: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 2061.
- 11) A. Tanaka, T. Nishibori, M. Suzuki & K. Maekawa: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 2066.
- 12) J. Jiang, Sam Zhang and R. D. Arnell: Surf. Coat. Technol., **167** (2003) 221.
- 13) A. C. Ferrari and J. Robertson: Phys. Rev., B, **61** (2000) 14095.
- 14) I. R. Beattie and T. R. Gilson: J. Chem. Soc. (A), (1970) 980.
- 15) 鈴木雅裕，田中章浩：電気情報通信学会技術研究報告，**103** (2003) 29.
- 16) Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis: Surf. Coat. Technol., **82** (1996) 48.
- 17) 大気汚染研究全国協議会第五委員会編：大気汚染ハンドブック (2)，コロナ社，(1971) 17.
- 18) 例えば，A. Erdemir: Surf. Coat. Technol., **146/147** (2001) 292.
- 19) 三浦健一，中村守正：表面技術，**59** (2008) 203.
- 20) 渡辺 修：日本表面科学会第 42 回表面科学研究会，日本真空協会 2 月研究例会「DLC 膜の製造技術，解析技術の最近の動向」，(2004) 21.
- 21) U. Helmerson, S. Todorova, S. A. Barnett and J. -E. Sundgren: J. Appl. Phys., **62** (1987) 481.
- 22) L. Knoblauch-Meyer, R. Hauert: Thin Solid Films, **338** (1999) 172.
- 23) E. Iwamura: Processing Mater. for Properties, Sanfrancisco, (2000) 263.
- 24) 中村守正，三浦健一，松岡 敬，平山朋子：材料，**56** (2007) 667.
- 25) M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka, T. Hirayama and I. Moriwaki: J. Solid Mech. Mater. Eng., 掲載決定.
- 26) 中村守正，三浦健一，松岡 敬，平山朋子：材料，**57** (2008) 488.