紫外光励起による単結晶ダイヤモンドの 研磨メカニズムに関する研究*

峠 睦*** 長野 拓義** 田 川 智彦** 坂 本 武司***
横 井 裕之*** 岩 本 知 広*** 渡 邊 純 二***

Study on Polishing Mechanism of Single Crystal Substrate by UV-Excitation

Mutsumi TOUGE, Takugi NAGANO, Tomohiko TAGAWA, Takeshi SAKAMOTO,
Hiroyuki YOKOI, Chihiro IWAMOTO and Junji WATANABE

Diamond has superior characteristics such as the highest thermal conductivity and dielectric breakdown field, and is expected to be a good candidate material for the next generation semiconductor device. On the other hand, the etching and the mechanical processing are much difficult because of chemical and physical stabilities of diamond. As the device materials must be polished without the crystallographic distortion beneath a polished substrate, the simplified planarization techniques accompanied with high surface quality is intensely required. The ultraviolet rays excited polishing of single crystal diamond substrates has been studied in our laboratory. The UV-polishing characteristics, such as higher polishing rate and superior final surface roughness, have been revealed in these many years. This work will interpret the UV-polishing mechanism to achieve a well-polished diamond substrate satisfied for the requirement of the semiconductor device materials. The effects of the ultraviolet irradiation and processing atmosphere on the polishing rate and surface integrities were carefully examined. The polishing mechanism was discussed using experimental results of the luminous phenomenon, CO gas concentration and TEM observation of abrasion powder. The polishing model based on these discussions was proposed, and high-grade diamond wafer was finally obtained by the UV-polishing under the polishing conditions decided by the proposed polishing model.

Key words: single crystal diamond, UV-excitation, polishing mechanism, polishing rate, luminescent phenomenon, TEM, carbon onion, tribomicroplasma

1. 緒 言

ダイヤモンドは熱伝導率、絶縁破壊電界など、物質中最高の特性を有し、次世代半導体デバイス材料の最強候補と考えられている¹⁾。一方、その化学的・物理的な安定さ故に加工やエッチングが困難であり、特に化学的な作用を複合的に与えて超精密研磨を行うCMP技術の適用はほとんど報告されていない。X線マスク基板に限らず、半導体デバイスなどへの応用が期待されるダイヤモンド基板やダイヤモンド膜の多くは、ひずみのない研磨面であることが必須条件であり、より高品位な平坦化研磨加工技術が必要とされている。

従来の機械的な研磨加工の課題を解決するため、熱化学反応を利用した研磨²⁾およびレーザー³⁾やイオンビーム⁴⁾、放電⁵⁾などの高エネルギービームを用いた研磨など、さまざまな方法が研究されてきた。熱化学反応を利用した方法の多くは、1000℃近い高温領域での反応を利用するため実験装置が大規模になり、コスト面で実用化は難しい。酸化剤を用いて表面を改質し、表面近傍だけを除去する化学的・機械的なエネルギーを用いた研磨技術の研究も報告されている。Thorntonら⁶⁾は回転ディスクとダイヤモンド膜の間にKNO₃の溶液を用いて研磨を行った。さらにKuhnleら⁸⁾、Münzingerら⁹⁾は酸化剤としてNaNO₃およびKNO₃を使用し、Wangら¹⁰⁾はLiNO₃およびKNO₃の混合を使用した。しかし、試料保持法の難しさや研磨時間が長く、超精密な研磨技術の確立には至っていないのが現状である。

我々は紫外光励起による単結晶ダイヤモンドの研磨（以下、UVアシスト研磨）に取り組み、優れた到達粗さや高い研磨レートなどの研磨特性を明らかにしてきた¹¹⁾¹²⁾。本報告ではダイヤモンド半導体デバイス基板に必須な高品位表面を実現することを目的とし、そのために必要な研磨メカニズムの解明に取り組んだ。研磨面性状や研磨レートに及ぼす紫外線（以下、UV）照射の効果や加工雰囲気の影響を調べ、研磨中のCOガスの検出や発光現象の解析、研磨粉のTEM観察などにより研磨メカニズムに考察を加え、研磨モデルを提案した。このモデルをもとにダイヤモンド半導体デバイス基板の研磨条件を設定し、高品位なダイヤモンド基板が得られたので報告する。

2. 実験方法

本研究で用いた試料は3mm×3mm×1mmの単結晶ダイヤモンド基板1b(100)面であり、研磨は研究室で自作した横型研磨装置により行った。図1に研磨部の拡大写真を示す。UVを石英板の裏側から照射し、単結晶ダイヤモンドを石英板にバネで押し付け、互いに同一方向に高速回転させている。研磨中の押付力は共和電業製小型ロードセルLMA-A-50Nにより常時確認した。石英板は直径50mm、厚さ3mmであり、波長200nm付近でのUV透過率は紫外可視近赤外分光光度計（島津製作所、UV-3600）により約90%であることを確認している。UV光源はウシオ電機製UV照射装置SP-9であり、光ファイバー出口での照度は1200mW/cm²（浜松ホトニクス（株）製UV照度計C6080-02、センサーFD1398（中心感度248nm））であるが、基板表面では石英板および空気により吸収されるため約300mW/cm²まで減衰する。実験条件を表1に示す。

* 原稿受付 平成25年8月12日

** 学生会員 熊本大学大学院（熊本市中央区黒髪2丁目39-1）

*** 正会員 熊本大学大学院

Fig. 1 Experimental setup of UV-polishing machine

Table 1 Experimental conditions of UV-polishing

Specimen		Ib (100) plane (3.0mm × 3.0 mm × 1.0 mm)
Rotational speed	Diamond substrate	1875 rpm
	Quartz disk	1875 rpm
Polishing pressure		1.0 MPa
Polishing time		2 hr
Oscillation width		6 mm

測定機器は光学顕微鏡，位相シフト干渉顕微鏡（Zygo, NewView7300），原子間力顕微鏡（島津製作所, SPM-9700），レーザー顕微鏡（キーエンス, VK-8500），微小薄膜 X 線回折（リガク, Rint-2500HV, CuK α , コリメータ 10 μ m），電子線マイクロアナライザ（島津製作所, EPMA-1720），顕微ラマン分光装置（日本ローパー, NRS-RIP-2000），透過電子顕微鏡（FEI, Tecnai F20, FE-TEM, 200 kV）を用いた。なお，研磨レートは，ダイヤモンド表面に直径約 50 μ m，深さ約 10 μ m の穴を FIB により導入し，研磨前後の穴深さの変化をレーザー顕微鏡で計測して算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 研磨面性状および研磨レートに及ぼす UV 照射の効果および加工雰囲気の影響

UV 照射の有無で 2 hr 研磨した単結晶ダイヤモンド表面の位相シフト干渉顕微鏡写真を図 2(a)(b)に示す。UV 照射のない研磨面は 0.44 nmRa, 5.58 nmRz であるのに対して，UV 照射した場合には 0.18 nmRa, 2.16 nmRz の良好な研磨面が得られ，UV 照射により到達粗さが改善されていることがわかる。

次に，3 種類の加工雰囲気中に UV 照射の有無を組み合わせた 6 種類の条件下で研磨レートを求めた。加工雰囲気は，窒素 100%，酸素 100%および大気中である。結果を図 3(a)に示す。なお，図 3(a)の研磨レートの値は 1 hr の研磨を 5 回行った平均値である。図 3(b)は図 3(a)の結果を酸素濃度および窒素濃度に対して整理したものである。これらの結果から，研磨レートは酸素 100%の UV アシスト研磨においてもっとも高く，以下窒素 100%，大気中の UV アシスト研磨となっている。UV 照射による研磨レートの増加率は，窒素雰囲気では 1.16，大気中では 1.72，酸素雰囲気では 6.30 であり，UV 照射の効果

(a) Polished surface without UV irradiation (b) Polished surface with UV irradiation

Fig. 2 Phase-shift interferometric images of polished diamond surface (observed area: 72 μ m × 54 μ m)

(a) Effect of atmospheric control on removal rate (b) Effect of nitrogen and oxygen concentration on removal rate

Fig. 3 Effect of atmospheric control on removal rate

は酸素 100%において顕著に認められる。また，窒素 100%における研磨レートは UV 照射が無くても高く，酸素 100%における研磨メカニズムとは異なることを示している。

図 4(a)~(c)は 3 種類の加工雰囲気において UV 照射下で 3 hr 研磨した表面を AFM で観察したものである。なお，Z 軸方向のスケールはいずれも同じにしている。酸素 100%と大気中の表面性状は 0.07~0.08 nmRa と同等であるが，窒素 100%では 0.37 nmRa と悪化しており，微小な凹凸が多く認められる。このことから，窒素 100%における研磨メカニズムは異なることが確認できる。

3.2 ダイヤモンド基板の研磨メカニズムの考察

図 2~図 4 の結果より，窒素 100%と酸素 100%での研磨メカニズムは異なる可以考虑することができる。ここではそれぞれにおける研磨メカニズムを考察する。

窒素 100%でのダイヤモンドの研磨メカニズムには，これまでの研究から判断してトライボマイクロプラズマ¹³⁾¹⁴⁾が関与していると考えられる。トライボマイクロプラズマ（摩擦電磁気現象）とは，絶縁体同士の摩擦に伴い，電子，イオン，光子が放出され（トライボエミッション現象），固体表面やミクロなクラック内部に電荷分離による高電界が発生し，放出電子の加速化と周囲分子のイオン化によるトライボマイクロプラズマが発

(a) Nitrogen 100% (b) Oxygen 100% (c) Atmosphere

Fig. 4 AFM images of 3 hr UV-polished diamond surface (observed area: 1.0 μ m × 1.0 μ m)

生する現象である¹³⁾。本研究で使用する石英とダイヤモンドは共に絶縁性の非常に高いEnergy eV、摩擦接触部分では摩擦新生面で発生する帯電が高電界を引き起こし、トライボマイクロプラズマが発生する。これにより、ダイヤモンドは微小な放電で除去され、図4(a)の窒素100%のAFM像で認められる微小な凹凸は個々の放電痕に相当すると考えられる。また、ダイヤモンド表面はグラファイト等の軟質物質へ変化し、それらが石英に除去されることにより研磨が進行する可能性もある。

一方、酸素100%での研磨メカニズムは以下になる¹⁴⁾。ダイヤモンドのバンドギャップエネルギー以上($\lambda \leq 225$ nm)の光を照射すると、ダイヤモンド中の電子が荷電子帯から伝導帯に励起し、電子とホール(正孔, hole)の対が形成される¹⁵⁾。この電子とホールはそれぞれ空気中の酸素や水分子と反応し、寿命は短いものの酸化力が極めて強い活性酸素種やヒドロキシルラジカルが発生する。これらの活性種がダイヤモンド表面の炭素原子を酸化し、COやCO₂ガスとして放出し、研磨が進行する。加工雰囲気中の酸素濃度の増加により研磨レートが増加することは、ここで示したメカニズムを支持するものである。研磨は石英板と接触しているダイヤモンドの極表面のみで原子レベルで加工されるため、超平滑な表面を効率良く実現できる。

従って、ここで提案した研磨メカニズムを検証するためには、

- ① トライボマイクロプラズマの発生を示唆する研磨中の発光現象やカーボン物質の生成の確認
 - ② 酸化反応の証拠となるCOガスの検出の確認
- が必須であり、以下ではこれらについて調べた結果を示す。

3.3 発光現象

図5に示すように、大気中で単結晶ダイヤモンドIb(100)面を研磨すると、黄緑色の発光が確認された。この発光のスペクトルを分光器により詳細に調べた。分光器のファイバーは石英板の裏に設置し、石英板を通過した光を計測した。発光スペクトルの測定はCCD式マルチチャンネル分光光度測定装置(浜松ホトニクス(株)製PMA-11)を使用した。波長域は300~800 nmであり、検出器の露光時間は20 secとした。なお、UV照射による分光器の損傷を回避するため、研磨中のUV照射は行っていない。加工雰囲気を窒素100%、酸素100%および大気の3種類に設定してスペクトル解析を行った。

観察された発光の波長ごとの発光強度の結果を図6に示す。図6より、図5で認められた黄緑色の発光は可視域である500 nm~600 nmのブロードなピークに起因していることがわかる。波長300 nmから400 nmの間の多くのピークは窒素の中性分子の電子遷移¹⁶⁾により生じる発光エネルギーとほぼ一致したことから、この発光は3.2節で述べたトライボマイクロプラズマによるものと考えている。これらの結果は飯塚ら¹⁴⁾がBK-7と単結晶ダイヤモンド工具の摩擦試験で見出した発光と同じものである。彼らの結果は本研究では図3(b)のUV照射のない大気中の研磨に相当し、ダイヤモンド工具の摩耗の進行の一因になっていると考えられる。

図7に発光強度に対する加工雰囲気の影響を示す。グラフの横軸は波長(nm)からエネルギー(eV)に変換している。図7の結果から、窒素雰囲気中の各ピークの積分発光強度は大気中に比べて14.2%~38.1%増加しており、研磨部の窒素濃度が高くなると

Fig. 5 Luminous phenomenon during polishing of diamond substrate

Fig. 6 Emission spectral analysis during polishing of diamond substrate without UV irradiation

窒素の中性分子の電子遷移が活発化してトライボマイクロプラズマの発生が促進され、図3(b)に示した窒素100%におけるUV照射無しでの高い研磨レートと良く対応している。一方、酸素100%では紫外域と可視域ともに発光強度は弱い。酸素の絶縁破壊電圧は窒素のそれより低いため放電エネルギーが小さく、酸素100%でのUV照射のない研磨の研磨レートが0.23 $\mu\text{m/hr}$ ともしっかりと小さい値となったと説明できる。

3.4 UVアシスト研磨におけるCOガスの検出

ここでは、UV照射によるダイヤモンド原子の酸化モデルを考える上でもっとも重要なUVアシスト研磨中のCOガス放出の確認と濃度の測定を行った。なお、CO₂ガスの放出も考えられるが、CO₂は大気中に約390 ppm (0.039%) 存在するため、ダイヤモンド原子の酸化による微量のCO₂ガス濃度の増加を測定することは難しいと考え、今回は計測していない。

研磨部を小型チャンバーで囲い、マルチガスモニター(理研計器製GX-2009)を用いて研磨中のCOガス濃度を測定した。UV照射有りとしにおける研磨中のCOガスの挙動を図8に示す。UV照射下での研磨において約17 ppmのCOガスが検出され、UV照射のない研磨では0 ppmとなっている。この結果は、紫外光励起によりダイヤモンド表面の炭素原子が酸化され、COガスとして放出されるという研磨モデルを強く支持している。

加工雰囲気が異なるUVアシスト研磨中のCOガスの挙動を図9に示す。なお、窒素100%でのUVアシスト研磨では、前半

Fig. 7 Effect of atmospheric control on luminous intensity during polishing of diamond

Fig. 8 Effect of UV irradiation on released CO gas concentration during polishing of diamond substrate

Fig. 9 Effect of various gas concentration on released CO gas concentration during UV-polishing of diamond substrate

の 10 min では CO ガスは検出されていないが、後半の 10 min では徐々に増加している。これは CO センサーの吸引のためチャンパー内が負圧となり、大気中の酸素がチャンパー内に侵入したためである。大気中、酸素 100%での UV アシスト研磨ではそれぞれ 16 ppm, 34 ppm の CO ガスが検出され、高い酸素濃度と CO ガス濃度の増加の良い対応が確認でき、図 3(b)の高い研磨レートを示した結果と一致している。

3.5 UV アシスト研磨中に生成した研磨粉の解析

研磨レートの結晶面方位依存性を調べるため、ダイヤモンド基板側の回転を停止させて UV アシスト研磨を大気中で 1 hr したところ、基板保持具に研磨粉と考えられる黒色粉末の生成が認められた。その生成状況を図 10 に示す。それらは石英板の出口側に多く認められ、切りくずや研磨粉が排出される方向と一致する。そのため、UV アシスト研磨中に生じた研磨粉と考え、成分、結晶構造などを解析した。

EPMA による解析結果より、研磨粉は C, Si, O から構成される物質であり、C が 95.83 wt%, Si が 4.17 wt%と大部分は炭素原

Fig. 10 Photo of black abrasion powder generated on diamond substrate holder during UV-polishing of diamond substrate (Diamond substrate was not rotated during UV-polishing)

Fig. 11 Typical TEM images and analyzed result of abrasion powder generated during UV-polishing of diamond substrate (Diamond substrate was not rotated during UV-polishing)

Fig. 12 Typical TEM images of abrasion powder generated during UV-polishing of diamond substrate (Diamond substrate was rotated during UV-polishing)

子からなることが確認できた。微小薄膜 X 線回折では黒鉛に起因すると考えられるブロードな回折線しか検出されず、研磨粉は非晶質であるがダイヤモンドの一部がグラファイト化している可能性があることがわかった。顕微ラマンによる解析からは、ダイヤモンド構造を含むが、グラファイト構造も多く含む非晶質なアモルファスカーボンであることがわかった。

さらに、ダイヤモンド基板も回転させた通常の UV アシスト研磨における研磨粉の回収にも成功したため、透過型電子顕微鏡 (TEM) により研磨粉の形態を観察した。結果の一例を図 11 および図 12 に示す。図 11 は図 10 に示したダイヤモンド保持具の回転を停止させた UV アシスト研磨から回収したものであり、研磨粉の結晶性が確認できないため、非晶質なアモルファスカーボンである可能性が高い。また、図 12 はダイヤモンド保持具も回転させた通常の UV アシスト研磨中に回収された研磨粉の結果であり、研磨粉の中にフラーレンの類似物質であるグラフェンシートが球殻状に閉じた構造を有するカーボンオニオンが含まれていることが確認できる。カーボンオニオン¹⁹⁾⁻²²⁾は 10 nm 程度の大きさの同心円球殻多層構造粒子であり、黒鉛と同じく炭素原子がグラファイト結合して構成されている物質である。図 11 および図 12 の研磨粉が異なる構造を示したのは研磨域の温度差が原因であり、ダイヤモンド基板側も回転させることにより接触域は瞬間的に 1000℃以上²¹⁾の高温に達したと推察される。これにより、ダイヤモンド構造がより高いエネルギーを持つトライボマイクロプラズマにより崩されてアモルファス状態の微粒子として削り取られ、最終的に安定なカーボンオニオンやカーボンナノチューブのようなグラファイト構造に変化したと推察している。これらは大気中の窒素により生成したものであり、今後は酸素 100%においては研磨粉が生成されず、カーボンオニオンも観察されないという明確な違いを調べる予定である。

3.6 UV アシスト研磨の研磨モデルの提案

以上の実験結果より、単結晶ダイヤモンド基板の UV アシス

ト研磨は 2 つのメカニズムにより被削材除去が行われていることが確認できた。ここでは 2 つの研磨メカニズムに基づき、2 つの研磨モデルを提案する。

Type P： トライボマイクロプラズマによりダイヤモンド構造が崩され、研磨粉として除去

Type U： 紫外光励起によりダイヤモンド表面の炭素原子が酸化され、CO ガスとして除去

である。図 3(b)に示したように、酸素（窒素）濃度が異なると研磨レートは大きく変化する。酸素 0 %（窒素 100 %）では **Type P** が主体となり、酸素 100 %（窒素 0 %）では **Type U** が主体となるためである。大気中ではこれらのメカニズムが混ざり合った値を示していると説明できる。**Type P** は窒素濃度が高いと研磨レートは増加するが、微小接触域での絶縁体同士の放電に起因するため、良好な研磨面性状は得られない。一方、**Type U** は酸素濃度の増加と共に活発化し、ダイヤモンドと石英が接触している領域でのみ原子的に除去されるため、研磨面直下に格子の乱れのない非常に優れた研磨面性状が得られる²³⁾。

研磨メカニズムが明らかとなり、**Type P** および **Type U** という 2 つの研磨モデルが提案できた。ダイヤモンド半導体デバイス基板を獲得するためには、研磨レートが高く、高品位な研磨面が得られる **Type U** 主体の研磨が望ましい。そこで、研磨域に酸素ガスを吹き付けながら 20 mm 角のダイヤモンドウェハを研磨した。その結果の一例を図 13 に示す。Ra は図 2(b)とほぼ同等の値がウェハ全面で得られており、本研究で提案したモデルで設定した UV アシスト研磨条件で、大口径ダイヤモンドウェハの広域研磨に成功した。なお、研磨方法などの詳細は次報で詳しく説明する。

4. 結 言

本研究では、UV アシスト研磨の加工メカニズムを実験的に検討した。以下に研究結果を示す。

- (1) 酸素雰囲気、大気中、窒素雰囲気において UV 照射の有無での研磨レートを測定し、酸素 100 %の UV アシスト研磨における研磨レートがもっとも高いことがわかった。
- (2) ダイヤモンド基板と石英の高速摩擦によりトライボマイクロプラズマが発生する研磨モデルを提案した。研磨中の発光現象のスペクトル解析により、窒素の電子遷移がトライボマイクロプラズマが発生していることを確かめ、提案した研磨モデルの正当性を確認した。
- (3) UV 照射による光化学反応によりダイヤモンドが酸化されるモデルを提案し、CO ガスの放出の確認、濃度と研磨条件の強い相関、酸素 100 %における高い研磨レートにより、提案したモデルの正当性を確かめた。

謝 辞

ダイヤモンド基板のご提供並びに有益なご討論を賜りました住友電気工業株式会社アドバンストマテリアル研究所 角谷均氏並びに原野佳津子氏に深く感謝致します。また、大口径ダイヤモンドウェハのご提供と有益なご討論を賜りました産業技術総合研究所エビキタスエネルギー研究部門ダイヤモンドデバイス化研究グループ 鹿田真一氏、山田英明氏並びに加藤有香子氏に深く感謝致します。本研究の一部は平成 23 年度～25 年度科学研究費補助金（基盤研究(B)：課題番号 23360070）、並びに平成 24 年度公益社団法人住友電工グループ社会貢献基金の助成で行

Fig. 13 Phase-shift interferometric images of UV-polished diamond wafer (observed area: 72 μm $\times$ 54 μm)

われたことを付記し、ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 鹿田真一: パワーデバイス応用に向けたダイヤモンド半導体の開発状況, 応用物理, **82**, 4(2013) 299.
- 2) 楊政峰, 吉川昌範: 熱化学反応によるダイヤモンド膜の研磨—研磨メカニズムについて, 精密工学会誌, **57**, 3(1991) 504.
- 3) 手塚信一, 吉川昌範: YAG レーザー照射による気相合成ダイヤモンド薄板の加工, 精密工学会誌, **56**, 12(1990) 2255.
- 4) A.M. Ozkan, A.P. Makshe and W.D. Brown: Sequential Multiple-laser-assisted Polishing of Free-standing CVD Diamond Substrates, Diamond Relat. Mater., **6**, 11(1997) 1789.
- 5) A. Hirata, H. Tokura and M. Yoshikawa: Smoothing of Chemically Vapour Deposited Diamond Films by Ion Beam Irradiation, Thin Solid Films, **212**(1997) 43.
- 6) Z. N. Guo, C. Y. Wang, T. C. Kuang: Investigation into Polishing Process of CVD Diamond Films, Mater. Manuf. Process., **17**, 1(2002) 45.
- 7) A.G. Thornton and J. Wilks: The Polishing of Diamonds in the Presence of Oxidizing Agents, Diamond Res. (Suppl. To Ind. Diam. Rev.)(1974) 39..
- 8) J. Kuhnle and O. Weis: Mechanochemical Superpolishing of Diamond using NaNO_3 or KNO_3 as Oxidizing Agents, Surf. Sci., **340**(1995) 16.
- 9) P. C. Münzinger, O. Weis: Growth of homoepitaxial diamond films on superpolished substrates in a pulsed microwave plasma, Diamond Relat. Mater. **4**(1995) 958.
- 10) C.Y. Wang, F.L. Zhang, T.C. Kuang and C.L. Chen: Chemical/Mechanical Polishing of Diamond Films Assisted by Molten Mixture of LiNO_3 and KNO_3 , Thin Solid Films, **496**(2006) 698.
- 11) J. Watanabe, M. Touge and T. Sakamoto: Ultraviolet-Irradiated Precision Polishing of Diamond and Its Related Materials, Diamond and Related Materials, **39**(2013) 14.
- 12) 峠 睦, 渡邊純二, 山口桂司: 光化学反応を応用したダイヤモンド基板のハイブリッド研磨加工, 砥粒加工学会誌, **56**, 11(2012) 734.
- 13) 中山景次: トライボマイクロプラズマの世界, 砥粒加工学会誌, **51**, 8(2007) 453.
- 14) 飯塚 保, 森田 昇, 山口 誠, 上野 滋: 光学ガラスと単結晶ダイヤモンドの摩擦摩耗特性, 砥粒加工学会誌, **57**, 3(2013) 181.
- 15) 大谷文章: 光触媒標準研究法, 東京図書(2005), 44.
- 16) R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra (4th ed.), Chapman and Hall (London, 1976).
- 17) A.C. Ferrari and J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B, **61**, 20(2000) 14095.
- 18) D. Papadimitriou et al.: Raman and photoluminescence study of magnetron sputtered amorphous carbon films, Thin Solid Films, **414** (2002) 18.
- 19) 平田敦, 定永達郎, 益富和之: カーボンオニオン添加によるエポキシ樹脂基複合材コーティングへの自己潤滑性付与, 精密工学会誌, **78**, 4(2012) 327.
- 20) A. Hirata, M. Igarashi and T. Kaito: Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles, Tribology International, **37**(2004) 899.
- 21) 西村一仁, 笹岡秀紀, 細見 暁, 山中 博, 江 南: 熱処理ナノダイヤモンド砥粒の TEM 観察, 砥粒加工学会誌, **50**, 3(2006) 150.
- 22) Yu. V. Butenko, S. Krishnamurthy, A. K. Chakraborty, V. L. Kuznetsov, V. R. Dhanak, M. R. C. Hunt and L. Siller: Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds, Physical review B, **71**(2005) 075420.
- 23) Y. Kato, H. Umezawa, S. Shikata, M. Touge: Effect of an Ultraflat Subsurface on the Epitaxial Growth of Chemical-Vapor-Deposited Diamond, Appl. Phys. Express Vol.6, p.0225506, 2013.