放射光を用いた薄膜評価とダイヤモンドライクカーボン膜の国際標準化*

神 田 一 浩^{*1}

Evaluation of Thin Films by Using Synchrotron Radiation and International Standardization of Diamond-Like Carbon Thin Films

Kazuhiro KANDA^{*1}^{*1}Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, 3-1-2, Koto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1205, Japan

(Received November 12, 2012, Accepted February 17, 2013)

Synchrotron radiation, which has characteristics of high energy, high brilliance, high directionality, and high polarization, is a useful light source for the evaluation of thin film. International standardization project of diamond-like carbon (DLC) film is proceeding on the basis of the measurement of the near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy using synchrotron radiation. NEXAFS has been utilized as a precise method of sp^2 content for DLC films. The sp^2 content can be extracted from the NEXAFS spectrum with a high sensitivity and a high quantitativity, because the isolated peak corresponding to carbon $1s \rightarrow \pi^*$ resonance transition can be observed.

1. はじめに

ナノテクノロジーの進展に伴うダウンサイジングの進行で、薄膜の重要性・需要はとみに増加し、さらに薄膜の中でも超薄膜と呼ばれるような膜厚の薄い膜のニーズが増大している。半導体や液晶パネルに代表される電子部品は、シリコンウェハやガラス基板上に配線や薄膜をつけて製造されているが、高集積化が進むに伴って膜厚は極限まで薄くなりつつある。また、保護膜などでも構造の微細化により、超薄膜化が進んでいる。例えばパターンドメディアやマイクロレンズアレイで用いられているナノインプリントリソグラフィ（Nanoimprint Lithography, NIL）は、安価に高速でナノメートルパターン構造を転写できるが、すでに30 nm line & spaceのパターンを持つモールドの転写が実現している（Fig. 1）¹⁾。このモールドに着ける保護膜・離型膜は、例えば膜厚5 nmでも2割の寸法誤差を生じることになる。このように、産業界における薄膜の重要性が増すにしたがい、薄膜の評価・分析の重要度も増している。このような超薄膜・超微量な対象を、従来型の分析—例えばガスクロマトグラフィーや固体NMR—で測定しようとする膨大な試料が必要となる。それどころか、ビーム技術を用いたラザフォード後方散乱分光法（Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS）や二次イオン質量分析計（Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometer: SIMS）ですら、余りに早く膜を蒸散させてしまうために測定困難で、評価・分析には分光的手法を用いることが求められる。

このような微量高精度の分光分析の光源には、シンクロトロン放射光（Synchrotron Radiation: SR）が有効活用されている。放射光は光速近くに加速された荷電粒子が磁場などの中で進行方向を曲げられたときに接線方向に放出される電磁波であり、高輝度・連続性・高指向性・偏光性・清浄性など様々な利点を持っている。特に通常のレーザーでは発振で

Fig. 1 SEM photograph of mold for Nanoimprint Lithography.

きない真空紫外領域、軟X線領域、硬X線領域など高エネルギー領域の連続光源としては、唯一の存在である²⁾。放射光を用いた化学状態分析にはX線光電子分光法、X線蛍光分光法、X線吸収分光法の3種が知られている。これらはいずれも内殻電子の励起を利用しており、特定の元素を標的として測定が可能である。特にX線吸収分光法は、1) 光電子分光法のような超高真空を必要としない、2) X線結晶回折法と異なり、アモルファス構造でも評価可能、3) 固体・表面・粉末など様々な試料形態で測定可能、4) ややエネルギーの高い領域では、He雰囲気置換により、液相または湿った試料でも測定可能、5) 検出方法を選ぶことで、絶縁体や生体試料でも測定可能、6) 検出方法を選ぶことで、表層からバルクの情報が取得可能、7) 空準位の利用が可能と非常に多くの利点があり、産業分析に多用されている³⁾。

2. 放射光施設とX線吸収分光分析

物質、すなわち分子に含まれる電子は価電子と内殻電子に2分される。価電子は原子間の結合に関与する電子であり、複数の原子上に存在確率を分布して分子軌道を形成する。複数の分子軌道のエネルギーは重なっており、原理的に分離することは不可能である。価電子のエネルギーは数eVから50 eV程度であり、紫外線から真空紫外線の領域に相当する。内殻電子は結合に用いられない内殻の電子であり、一つの原

* 平成24年11月14日 第53回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所（〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-1-2）

子上に局在する．したがって内殻電子のエネルギーは結合に関係なく，元素によって固有でかつ離散的であるために，特定の元素を選択的に分析できる利点がある．内殻電子のエネルギーは，例えば *K* 殻のイオン化エネルギーはリチウムでは 54.7 eV，酸素は 543.1 eV と元素が重くなるにつれて増加する．第 3 周期以上になると *L* 殻，第 4 周期になると *M* 殻も内殻電子となり，測定することが可能になる．金では *M* 殻は 2205 eV，*L* 殻は 11919 eV，*K* 殻は 80724 eV にもなる．リチウム，炭素，窒素，酸素または，アルミニウム，シリコンといった現在の産業で主役をなしている主要な元素が含まれる第 2 第 3 周期の元素の内殻電子のエネルギーは数十 eV から数 keV の軟 X 線領域と呼ばれる領域に相当する．軟 X 線領域の連続光源としては放射光以外に存在しないため，放射光を用いた化学状態分析が実用的な産業分析として利用されている．

X 線吸収分光分析を行うには放射光施設が必要となる．**Fig. 2** は兵庫県立大学が有するニュースバル放射光施設である．ニュースバルは SPring-8 サイト内に位置し，SPring-8 の直線加速器から電子を供給されている．ニュースバルの蓄積リングは周長 118 m の中型リングであり，蓄積電子のエネルギーは 1.0 GeV または 1.5 GeV で運転されている．ニュースバル蓄積の臨界光子エネルギーは 1.0 GeV 運転時で 700 eV であり，軟 X 線領域利用に特化された放射光施設である⁴⁾．

放射光施設の電子蓄積リングから試料を測定する実験ステーションまで放射光を導く装置をビームラインと呼ぶ．X 線吸収分光測定が可能なビームラインの例としてニュースバルビームライン 05 (BL05) に設置された産業用分析ビームラインを **Fig. 3** に示す．ビームラインには，排気装置・真空バルブ・各種モニタ・安全装置などのほかに，集光などのためにミラーなどの光学素子が含まれる．軟 X 線領域では窓材すなわちレンズが使えないため，ミラーを用いた反射光学系を使って実験ステーションに光を集光・導入する必要がある．X 線吸収分光を測定するビームラインには，このほかに放射光をエネルギー分解し，掃引する分光器が必要である．ニュースバル BL05 は回折格子分光器を備え，50～1300 eV の分光分析が可能な BL05B と二結晶分光器を備え，1300～4000 eV の分光分析が可能な BL05A の 2 本のブランチャインで構成され，全体で 50～4000 eV の範囲で分光分析が可能である．これは *L* 殻の励起でスズ，*M* 殻励起ではビ

スマスまでの分光分析が可能であることになる．

このような分光ビームラインを用いて，物質に当てる X 線のエネルギーを徐々に上げていくことを考えてみよう．原子の内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギー以下では，X 線の吸収は起きないが，結合エネルギーを超えると光イオン化過程が起きるために X 線の吸収係数が急激に上昇する (**Fig. 4**)．X 線吸収スペクトルにおけるこのエッジ構造を吸収端と呼んでいる．吸収端よりも入射 X 線のエネルギーが大きくなると吸収係数は次第に減衰するが，吸収端から 1000 eV 程度の高エネルギー領域にかけて吸収係数に微細構造 (振動構造) が観測される．この微細構造を X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure: XAFS) と呼んでいる．XAFS は非常に高感度で，着目元素が極微量または極低濃度 (ppm オーダー) でも分析可能であり，超薄膜の分析評価に適している．

XAFS は，吸収端から 50 eV 程度の領域に現れる吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS, または XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) と，それ以上のエネルギーで現れる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) に分けられ (**Fig. 4**)，これらは構造の生成原理が異なっている．高エネルギー側で生じる EXAFS は，励起電子と近接原子からの散乱電子の相互作用に起因して得られる振動構造であり，フーリエ変換により得られる動径分布関数は，着目元素の局所構造 (周囲の原子種，配位原子の数，原子間距離) に関する情報を含んでいる．一方，吸収端から 50 eV くらいの範囲にある領域で現れ

Fig. 2 Photograph of NewSUBARU synchrotron facility.

Fig. 3 Photograph of NewSUBARU beamline 05.

Fig. 4 X-ray absorption edge and X-ray absorption fine structure.

る NEXAFS のピークは内殻電子が空軌道-非占有軌道-に遷移するエネルギーに対応し、着目元素の価数や配位構造等に依存したスペクトル構造を取る。このように空軌道への励起を観測できるのが NEXAFS の特徴であり、後述するように高い精度で DLC 膜の $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 結合比を決定できる理由である。

3. ダイヤモンドライクカーボンの構造と NEXAFS スペクトル

ここ10年に渡ってナノテクノロジーの進歩が著しく、様々なナノ加工技術が確立されて多種多様のナノマイクロデバイスが作製されている。このようなナノマイクロスケール構造物の表面物性制御にはマクロスケールで用いられていた手法・素材では限界があり、ナノテク素材と呼ばれる新しい素材が注目されている。アモルファス状の炭素膜は高硬度や耐磨耗性などダイヤモンドと似た性質を持つことからダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) 膜と称されており、代表的なナノテク素材であり、その市場を拡大させている。

DLC 膜はダイヤモンドやグラファイトと異なり、定まった結晶構造を持たないアモルファス構造をとっている (Fig. 5)。これを原子レベルの局所構造で考えると、ダイヤモンドが sp^3 混成軌道を持っている炭素原子のみで形成され、グラファイトが sp^2 混成軌道を持っている炭素原子のみで形成されるのに対し、DLC 膜中ではダイヤモンド構造に対応する sp^3 混成軌道を持っている炭素原子とグラファイト構造に対応する sp^2 混成軌道を持っている炭素原子が混ざり合っていると考えられる。この膜中に存在する sp^3 混成軌道を持っている炭素原子と sp^2 混成軌道を持っている炭素原子の存在比、 sp^2/sp^3 比は DLC 膜の硬度など様々な物性に密接な関係を持つため、DLC 膜のキャラクタリゼーションの重要なフ

Fig. 5 Schematic diagram of DLC.

ァクターである。また、ダイヤモンド、グラファイトは純粋に炭素のみで形成されるが、DLC 膜は炭化水素を原料にすることが多いため、膜中に水素を含む場合が多い。膜中の水素の存在比も DLC 膜の電気伝導度などの基本物性に強い相関を持っている重要なファクターである。このような背景を基に炭素と水素からなる DLC 膜を分類する手段として sp^2 比・ sp^3 比・水素存在比をトライアングルとする図が Jacob らによって提唱され⁵⁾、Robertson らにより水素化炭素膜の 3 元状態図にまとめられて流布している⁶⁾。

DLC 膜中の $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 結合比の決定にはこれまでレーザラマン分光法や光電子分光法、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) など様々な手法が用いられて来たが、十分な精度で結果を得るに至らなかった⁷⁾。近年、DLC 膜中の $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 結合比の決定に NEXAFS が有効であることがわかってきた⁸⁻¹⁰⁾。

炭素原子は不対電子を 4 つ持っており、 $sp \cdot sp^2 \cdot sp^3$ という 3 種類の混成軌道を形成することが知られている。固体であるアモルファスカーボン膜の中では sp 混成軌道による結合はエネルギーが高いために存在量は無視できるので、 sp^2 混成軌道を持つ炭素原子と sp^3 混成軌道を持つ炭素原子の存在比が DLC の構造因子となる。炭素原子の電子軌道準位を Fig. 6 に示す。炭素原子は隣接する原子と電子を出し合って結合を形成するが、 sp^3 混成軌道を取る場合には σ 性の軌道のみを形成する。 σ 性の結合の空軌道は真空準位より高い場所に存在する。一方、 sp^2 混成軌道を取った場合には、1 つ電子が余り、これが π 結合を形成する。 π 結合の空軌道は真空準位より下に位置し、 σ 結合の空軌道に比べると 10 eV 程度低い。 σ 性の軌道は sp^2 , sp^3 結合の双方に存在するために、 σ 性の空軌道も両者に存在し、この空軌道を経由する $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移を引き起こす。一方、 π 性の軌道は sp^2 混成軌道にしか存在しないため、 π 性の空軌道を経由する $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移は sp^2 混成軌道を作っている炭素原子でしか起こらない。したがって、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移を分離検出することで、DLC 内の sp^2 混成原子の存在比を知ることができる。

Fig. 7 に一般的な DLC 薄膜の炭素原子 K 端 NEXAFS スペクトルを示す。炭素のイオン化エネルギーは 295 eV であるので、このエネルギーより高いエネルギーでは直接光イオン化で生じた光電子が含まれる。Fig. 7 の Direct ionization と示した部分には光電子とその後続反応である正常オージェ電子、およびそれらに起因して放出される 2 次電子が含まれる。Fig. 6 に示したように炭素原子では σ 性の空軌道がイオン化エネルギーより高エネルギー側に、 π 性の空軌道は

Fig. 6 Electron energy of carbon atom in DLC.

Fig. 7 NEXAFS spectrum of DLC.

イオン化エネルギーより低エネルギー側に存在するという特徴を持っている。290～310 eV に存在するブロードなピークは $C 1s \rightarrow \sigma^*$ 共鳴オージェ電子放出過程に由来するオージェ電子およびそれに起因して放出される2次電子を反映している。グラファイト、ダイヤモンドのような結晶性の物質では $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移はシャープな構造を与えるが、DLC はアモルファス構造であり、C-C 結合が様々な核間距離を持つなど炭素原子が様々な化学環境に存在するために、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移に対応するピークもこのようにブロードになる。285.4 eV 付近に観測されるピークは $1s \rightarrow \pi^*$ 共鳴オージェ電子放出過程に由来するオージェ電子およびそれに起因して放出される2次電子を反映している。 σ 性の軌道が結合軸上に電子分布を持つのにに対し、 π 性の軌道では結合軸が節になって電子分布を持たないために、 π 軌道のエネルギーは核間距離に鈍感でほとんど広がり起きず、鋭いピークとなって分離して観測される。このように大きな空軌道のエネルギー差を利用できることと、 π 性の遷移は鋭いピークとなることが、NEXAFS 測定法の特長であり、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移を分離して観測することで、 $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 結合比を高い精度で決定できる。実際には定めた領域の吸収強度の積分値 (I_{all}) と $1s \rightarrow \pi^*$ のピーク面積 (I_{π^*}) の比 (I_{π^*}/I_{all}) を算出し、 sp^2 組成が100%である HOPG の I_{π^*}/I_{all} と比較して $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 結合比を決定する。詳細な測定方法・解析方法については文献10)を参照されたい。

4. DLC 膜の国際標準化プロジェクト

DLC 膜は以前からドリルなどの切削工具などのコーティングに用いられて来たが、高硬度・耐磨耗性に加えて、低摩擦係数や耐食性・ガスバリア性などに着目され、ナノマイクロパーツのコーティング材料としてナノテク産業分野で利用が拡大している。その代表的な利用分野としてはコンピュータハードディスクやヘッドが挙げられ、10 nm 程度の膜厚ながら磁性膜の保護の役割を果たしており、機械的衝撃などの危機から膨大な情報を守っている。そのほかにも太陽光発電電池・湯水混合栓・人工血管やカテーテルなど生体インプラント部品、ナノインプリントリソグラフィー用のモールド、さらにはペットボトル・味噌容器などの食品容器へのコーティングに用いられている。中でも注目されるのは自動車のエンジンに用いられるバルブリフターへのコーティングであり、

DLC 膜の利用により燃費が4%改善されると見込まれている。DLC 膜はこのような低摩擦係数・耐磨耗性に優れているために摺動部品のコーティングによるエネルギー変換効率の上昇・耐磨耗による部品寿命の超寿命化などにより省エネルギー・CO₂の削減にも大きく寄与できると期待されている。DLC の市場規模は2011年には63億円程度であったが、前年比10%の規模で増加しており、2015年には93億円に達する見込みとなっている¹¹⁾。

このように多岐に渡る先端応用分野で DLC 膜が活用される一方で、DLC 膜の物性を一義的に決めることができないという問題が顕在化してきた。DLC 膜は数多くの有用な特性を持つため、ひとつの手法を用いて特定の条件で作製した DLC 膜がすべての有用な特性をもつのではなく、様々な製造手法が用いられて様々な DLC 膜が生産されているにもかかわらず、「DLC」という名称でひとくくりに行っていることの矛盾が製品紹介や知的財産権習得などの面で現実的な問題となっている。例えば特許で「DLC」と記載しても、構造・組成の定義が明確でないため、権利が弱く諸外国から侵害の危険性を排除できないなどの懸念が強まっている。

この懸念を解決するためには「どこまでが DLC 膜なのか」、「どのような DLC 膜が存在するか」、「どのような用途にはどの DLC 膜が適しているか」など系統的な知見を得ることが必要であり、そのためには、DLC 膜のさまざまな構造や物性を定量化し、分類する必要がある。DLC 膜はわが国がシェアの40%を占める世界をリードする素材であり、次の10年にも日本が世界市場において DLC 膜を稼ぎ頭として維持するためには先導をとって DLC 膜の標準化を行う必要がある。この目標を達成するために、DLC 膜の構造・物性・製膜法の関係をあきらかにする DLC 研究会による DLC 標準化プロジェクトが進行している。

DLC 研究会は平成16年度日本学術振興会基盤研究 C (企画調査)「アモルファス炭素系薄膜の科学」で発足した。この企画調査においてプロトタイプを試料収集・測定を行い、DLC 膜の素性を科学的に明らかにするための方針 (POLICY2004) を策定した。POLICY2004では「合成班の提供する試料を構造班・特性班・性能班の複数の設備で評価する組織的科学手法を模索する」ことを求めている。DLC 膜の構造評価に関して様々な分析法を検討した結果、 sp^2/sp^3 比の決定に吸収端近傍 X 線吸収微細構造法 (NEXAFS)、水素組成の決定に弾性反跳分析法 (Elastic recoil detection analysis: ERDA) が採用された。平成17年度には POLICY2004 をもとにした行動計画が PLAN2005 として提案され、さらにそれまでの成果を600ページにおよぶ集大成「DLC 膜ハンドブック」にまとめ、公表を行った¹²⁾。平成18年度には PLAN2005 が ACTION2006 として本格的に実施された。ACTION2006の目的は、平成22年までに DLC を科学的に定義する GUIDELINES2010を策定することであった。この実現のために NEDO 公募プロジェクト「DLC の特性とその測定・評価技術の標準化に関する調査」において企業14社、公的試験機関など5箇所、大学12校で参加し、58種類の DLC 膜について、ラマン分光・接触角・光学特性・細胞親和性試験などおよそ20項目の評価を行うラウンドロビnte

ストを行った。本テストによって得られたデータベースは評価対象の多さ・検査項目の豊富さから DLC 膜に関して国際的に見ても最大の情報量を有している⁷⁾。

この受託研究の成果を元に DLC 膜の国際標準化を日本で行うことの重要性を経済産業省に働きかけ、平成21年度より国際標準共同研究開発事業「ダイヤモンドライクカーボン膜及び評価方法に関する標準化」が開始された。この事業はダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の分類とその評価技術に関する国際規格を制定することを目的とし、具体的には ISO/TC107 (金属及び無機質被膜) などでの規格制定を目指して活動を行った。平成23年度に一度終了したが、ISO 取得の可能性が高いと判断されて今年度からさらに3年間の継続事業として認められ、平成25年度に ISO 提案を行うべくプロジェクトを進めている。Fig. 8・Table 1に ISO に提案する DLC 膜の分類案を示す。

- TYPE I は sp^3 成分が多く、水素の少ない高硬度の tetrahedral amorphous carbon であり、製造法から見ると PVD 法にほぼ限定される。密度はおおよそ 2.6 g/cm^3 以上、硬度おおよそ 50 GPa 以上の膜である。
- TYPE II は sp^3 成分が多く、水素の多い低硬度の hydrocarbon polymer に近い DLC 膜である。アルミ缶加工工具、医療機器など溶着防止や耐食性の必要な部位に用いら

れ、ほぼ CVD 法で製膜されている。

- TYPE III は sp^2 成分が多くて水素が少なくかつ低硬度であり、比較的グラファイトに近い DLC 膜と言える。この TYPE III もほとんどは CVD 法で作製されている。
- TYPE IV は sp^2 成分が多くて水素が多い低硬度の DLC 膜である。CVD 法、PVD 法の両者を含んでもっとも市場で用いられている膜であり、磁気ディスク・湯水混合栓など耐摩耗用途によく使われている。
- TYPE V はほとんど sp^3 成分を含んでいない、グラッシーカーボン膜である。
- TYPE VI は有機ポリマーと見なせる膜である。

5. む す び

ダウンサイジングの進行により、重要性を増した薄膜の評価に放射光を利用した吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) の測定が用いられるようになった。NEXAFS の測定は測定装置—放射光施設の数の少なさおよび放射線管理などの条件からの使い難さが問題であったが、近年の軟 X 線放射光施設の充実により、以前に比べると格段に測定環境が整ってきた。DLC 薄膜の構造指標としては最も重要な sp^2/sp^3 成分比の測定手段としては他の手法の追従を許さない高精度測定が可能であるため、DLC 薄膜の国際標準化プロジェクトでも標準評価手法として採用されている。今後の薄膜評価の標準として普及していくと考えられる。

謝辞

本解説記事の中で、DLC 膜国際標準化プロジェクトに関しては DLC 研究会の長岡技術科学大学斎藤秀俊教授・東京工業大学大竹尚登教授ほか多くの方々の努力と尽力の結果です。厚く謝意を表します。

〔文 献〕

- 1) *Development of Nanoimprint and Device Applications*, ed. S. Matsui, (CMC Publishing Co., Ltd., Tokyo, 2011) [in Japanese].
- 2) *Introduction to Synchrotron Radiation Research*, ed. M. Watanabe and S. Sato, (Tohoku University Press, Sendai, 2004) [in Japanese].
- 3) T. Ohta: in *Chemical Applications Of Synchrotron Radiation*, ed. T. K. Sham (World Scientific Publishing Co., New Jersey, 2002).
- 4) A. Ando, S. Amano, S. Hashimoto, H. Kinoshita, S. Miyamoto, T. Mochizuki, M. Niibe, Y. Shoji, M. Terasawa and T. Watanabe: *Proc. IEEE Particle Accelerator Conf.*, Vancouver (1997) 757.
- 5) W. Jacob and W. Muller: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1771.
- 6) A. C. Ferrari and J. Robertson: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14095.
- 7) *Report on "Standardization on Diamond-like Carbon Film and its Evolution Method"*, Project on Development of International Standard, METI (2011) [in Japanese].
- 8) M. Jaouen, G. Tourillon, J. Delafond, N. Junqua and G. Hug: *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 200.
- 9) C. Lenardi, P. Piseri, V. Briois, C. E. Bottani, A. Li Bassi and P. Milani: *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 7159.
- 10) A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, S. Matsui, T. Suzuki, K. Niihara, H. Saitoh: *Diamond Relat. Mater.*, **17** (2008) 1743.
- 11) *Research Report on Dry Coating Market 2012* (Yano Research Institute Ltd., Tokyo) [in Japanese].
- 12) *Hand book on DLC thin films*, ed. H. Saitoh, (NTS Ink., Tokyo, 2006) [in Japanese].

Fig. 8 Classification plan of DLC films.

Table 1 Classification plan of DLC films.

TYPE	名 称
I	ta-C
II	ta-C : H
III	a-C
IV	a-C : H
V	GLC
VI	PLC
VII	膜なし