フッ素レーザーにより改質した自動車用樹脂窓の 耐熱試験下でのクラック抑制

野尻 秀智^{1,2}, 大越 昌幸¹

¹防衛大学校 電気情報学群電気電子工学科 (〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20)

²株式会社レニアス (〒729-0473 広島県三原市沼田西町小原200-76)

Crack Suppression of Automobile Resin Window Modified by Fluorine Laser under Heat Resistance Test

Hidetoshi NOJIRI^{1,2} and Masayuki OKOSHI¹

¹Department of Electrical and Electronic Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686

²Renias, Co., Ltd., 200-76 Obara, Nutanishi, Mihara, Hiroshima 729-0473

(Received May 30, 2017)

Silicone-coated polycarbonate was photochemically modified into SiO₂ by a 157 nm fluorine laser for developing an automobile resin window. Even though this product has been globally certified as a standard for scratch resistance, cracking was caused under a heat resistance test, and it was also found for more severe practical uses. To suppress the cracking under a heat resistance test, we successfully employed a steel-wool rubbing treatment to release the stress generated in the SiO₂ modified layer and maintained the optical transparency. In the treatment, the 2 N/cm² load during the rubbing reached its upper limit. Sandblasting and shot peening treatments were also used for comparison, but they did not suppress the cracking.

Key Words: F₂ Laser, Silicone, SiO₂, Steel wool, Heat resistance

1. はじめに

物質表面の高硬度化のための一手法として、金属やプラスチックの表面にハードコートと称する保護膜を形成することが有効とされている。このようなハードコート処理により、母材の性質は生かしたまま、耐食性や耐熱性、摺動性、高硬度性など、用途に応じた付加価値を提供することが可能となる。プラスチックにおいては、耐擦傷性、耐薬品性、あるいは耐光性に代表される高エネルギー線に対する耐性が求められる場面が多い。特に屋外での使用では、紫外線のみならず、水や熱の暴露も同時に起こるため、ハードコート材料には複合的な高耐久性が必要となる。ハードコートにおいて、シリコン樹脂は、上記耐環境性のみならず、高い表面硬度を付与するのに有効な材料である。加えて、透明性¹⁾、電気的絶縁性^{2,3)}、化学的安定性⁴⁾、生体親和性⁵⁾などにも優れ、様々な用途に利用されている。

著者らはこれまで、シリコンの用途をさらに広げるため、真空紫外レーザーを用いた新規表面改質法や微細構造形成法について報告してきた^{6,7)}。これは、シリコンゴムに波長157 nmのフッ素(F₂)レーザーを照射すると、その表面を光化学的にシリカガラス(SiO₂)に改質することができる。またその際、シリコンの主鎖構造

の光開裂による低分子量化により、SiO₂改質層が隆起することも見出されている。これら結果を基に、SiO₂マイクロレンズアレイやSiO₂光導波路⁸⁻¹³⁾がフレキシブル基板上に作製できることを報告した。一方、波長193 nmのArFエキシマレーザーをシリコンに照射すると、SiO₂への改質は全く起こらないが、シリコンの主鎖構造の光開裂に伴い微細な隆起構造が形成され、シリコン表面が超撥水を呈することを報告した¹⁴⁾。

上記シリコンの光化学表面改質法は、微小デバイスへの応用のみならず、自動車用樹脂窓材の開発にも有効である。ポリカーボネート(PC)上にハードコートとして形成したシリコン樹脂表面に、F₂レーザーを照射することにより、透明かつ硬質なSiO₂層を形成することで、耐擦傷性や耐摩耗性に優れた、軽量で耐衝撃性を有する自動車用樹脂窓材としての応用が可能となる¹⁵⁻¹⁸⁾。プラズマ化学気相成長法によりシリコン樹脂上にSiO₂薄膜を堆積させるアプローチも有効である¹⁹⁻²¹⁾が、複雑な3次元形状や樹脂製ルーフパネルのような大きな樹脂板の場合、それらを真空中で処理するための大きなチャンバーが必要となり、また樹脂からのアウトガスによる形成膜の品質低下も懸念される。したがって、本研究で提案している手法においては、自動車用樹脂窓材の工業生産にも適しており、すでに公道を走るために必要な安

全認証²²⁾を取得するに至っている。

自動車用樹脂窓が、より高性能を有して実用化されるために、1 μm 以上の厚い SiO_2 改質層の形成、ならびに SiO_2 改質層の耐熱性をクリアする必要がある。 SiO_2 改質層を厚くすると、残留応力によりクラックが発生する。クラックの抑制には、様々な方法が提案されている^{23,24)}が、我々は SiO_2 改質領域を細分化することによりクラックを抑制することに成功した²⁵⁾。また、耐熱性の改善においては、耐熱性試験下においてクラックが発生するが、その抑制のために、 SiO_2 改質層表面をスチールウールでラビング処理することが有効であることを見いだした^{26,27)}。本論文においては、種々の荷重条件においてスチールウールによるラビング処理を SiO_2 改質層に行い、耐熱性試験下におけるクラック抑制効果を調べた。また、サンドブラストおよびショットピーニングの耐熱性試験下での処理効果についても調べることで、我々が提案したラビング処理の有効性を明らかにすると共に、耐熱性を有する自動車用樹脂窓材を実現した結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料の調製およびレーザー照射

大きさ $100 \times 150 \text{ mm}^2$ 、厚さ3 mmの透明PC板に、プライマーとしてのアクリル樹脂液、ならびにハードコートとしてのシリコン樹脂液(帝人, DMT250)を、ディップコーター(Aiden, DC4300)にて順次塗布した。その際、アクリル樹脂液の塗布後には 125°C 60 minで、またシリコン樹脂液の塗布後には 120°C 60 minでそれぞれ熱風乾燥炉(ONDO, TD15-12M)中での硬化を行った。その結果、アクリル樹脂とシリコン樹脂を、いずれも膜厚4 μm でPC上に積層することができた。これを $50 \times 50 \text{ mm}^2$ の大きさに切断し試料とした。

上記試料を、モーター駆動のX-Yステージ(Sigmakoki, SGSP26-100XY)上に設置し、上方より F_2 レーザー(Coherent, LPF pro205)を照射した。レーザーの出射口には、開口サイズが $10 \times 10 \text{ mm}^2$ のステンレス製のマスクを設け、照射エリアのレーザー光強度が比較的均一になるようにした。また、出射口と試料の距離は5 mmとし、光路には5 L/minの流量で窒素ガスを流して酸素をパージした。レーザーの照射条件は、単一パルスのフルエンスを $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ とし、パルス繰り返し周波数10 Hzで照射時間は30および90 sとした。

このとき、X-Yステージはステップ・アンド・リポート方式により移動させ、同一試料表面上に $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の照射領域を複数設け、各領域の照射時間が30または90 sになるようX-Yステージの停止時間を設定した。なお、各照射領域において、レーザー光が細分化して照射されるように、ステンレス製のメッシュマスクを設置した。そのメッシュマスクの開口サイズは、 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ および $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ とした。また比較のため、メッシュマスクを用いない場合の実験も行った。

2.2 ラビング、サンドブラストおよびショットピーニング処理

レーザー照射後の試料表面に、約10 gのスチールウール(Nippon Steel Wool, Super Fine #0000)を広げて置き、上方より一定荷重をかけながら、300往復のラビング処理を行った。そのときの荷重は、0, 0.5, 1, 2 N/cm^2 とした。またラビング処理との比較のために、メディアン径(d_{50})が30 μm のホワイトアルミナ粒子(不二研磨材工業, WA#400)を用いたサンドブラスト処理、および直径約50 μm のアルミナビーズ(不二機販, FHB-400)によるショットピーニング処理を行った。サンドブラストおよびショットピーニングは、同一の装置(不二製作所, SGK-3)を用いて行い、その際の空気圧は0.05–0.5 MPa、処理時間は10–30 sの間で調整した。なお、試料の改質部分を一部紙テープにてマスキングし、同一試料内で各処理の有無が比較できるようにした。

2.3 耐熱性試験と評価

スチールウールによるラビング、サンドブラストならびにショットピーニング処理後の各試料について、 100°C 3 h、および 120°C 3 hの耐熱性試験を熱風乾燥炉(Tabai Espec, RCOF-2230)中にて行った。試験後の試料表面を光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE VL100)により観察した。また、共焦点型レーザー顕微鏡(Olympus, OLS4000)、および原子間力顕微鏡(AFM; Digital Instruments, Nano scope III)により、試料表面の起伏の状態を観察した。ラビング後および耐熱性試験後の光学的なヘイズ(曇り)を、ヘイズメーター(Nippon Denshoku, NDH4000)にて測定した。耐熱性試験前後の試料表面の化学結合状態は、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR; Agilent, Cary 630 FTIR)により測定した。また、 SiO_2 改質層の厚さを測定するため、濃度1%のフッ酸により改質層を化学エッチングし、その後に生ずる段差を、触針式表面粗さ計(Veeco, DETAK³)を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 耐熱性試験下でのクラックの発生

Fig. 1に 100°C 3 hの耐熱性試験において試料表面に発生したクラックの光学顕微鏡写真を示す。メッシュマスクの開口サイズは $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 、レーザー照射時間は90 sとした。このクラックは、 F_2 レーザー照射により

Fig. 1 Microscopic image of the cracks caused under heat resistance test at 100°C for 3 h.

シリコン樹脂がSiO₂に改質される際の、体積収縮に起因して生ずる引張応力が、シリコン樹脂およびPC基材の熱膨張によりさらに増加して、引張破壊限界を超えることで発生したものと考えられる。クラックはレーザー照射時間が30 sの場合や、120°C 3 hの耐熱性試験においても同様に発生した。メッシュマスクの開口サイズが50 × 50 μm²の場合においても発生した。またこのクラックは、SiO₂改質層の最表面において発生し、深さ方向に進展することによりSiO₂改質層を貫いて²³⁾、クラックを頂点とする隆起が形成される^{26,27)}。Fig. 1において、クラックは主に隣接した2箇所のレーザー照射領域で挟まれた未照射領域、または照射領域と未照射領域の境界部において生じているように見える。これは、レーザー照射領域と未照射領域の境界面には、大きな引張応力が生じており、この境界部でクラックが発生しやすいと考えられる。また、未照射のシリコン樹脂の引張強度は10 MPa程度であり、SiO₂の引張強度である48 MPaよりも小さいため、シリコン樹脂部の脆性破壊も起こりやすいものと考えられる。

3.2 スチールウールラビング処理による耐熱性試験下でのクラック抑制

Table 1 に、スチールウールによるラビング処理後の試料の耐熱性試験結果を示す。Table 1 (a) はレーザー照射時間が30 s、Table 1 (b) は90 sの場合である。クラックが発生しなかった条件を○印、クラックが発生した条件を×印で示した。ラビング処理時の荷重を増加させていくと、クラックの抑制効果が高くなることがわかった。レーザー照射時間30 sにおけるSiO₂改質層の膜厚は約580 nm、90 sの照射時間では約1040 nmであった。従って、膜厚が厚くなると耐熱性試験下でクラックが生

Table 1 Effect of the steel-wool rubbing treatment on cracking of the SiO₂ modified layer under heat resistance tests.

(a) 30 s-laser irradiation

Load _l (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mask	50 μm	300 μm	No mask
0	×	×	×	×	×	×
0.5	○	○	×	○	×	×
1	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○

(b) 90 s-laser irradiation

Load _l (N/cm ²)	100°C			120°C		
	50 μm	300 μm	No mask	50 μm	300 μm	No mask
0	×	×	×	×	×	×
0.5	○	×	×	×	×	×
1	○	○	×	○	×	×
2	○	○	○	○	×	×

○: No cracking ×: Cracking

じやすく、その抑制には、より大きな荷重でのラビング処理が必要となることもわかった。また、耐熱性試験の温度を120°Cとした場合、クラックが生じやすくなり、より大きな荷重でのラビング処理が必要となった。メッシュマスクを使用せず改質領域を広くした場合も、ラビング処理によるクラック抑制効果は認められたが、スクラッチ痕が生ずるため、実用的な条件ではないものと考えられる。従って、スチールウールによるラビング処理においては、2 N/cm²の荷重が上限と考えられる。加えて、荷重2 N/cm²以下のラビング処理においては、SiO₂改質層のFT-IRスペクトルに差異は認められなかった。

Table 2 に、ラビング処理における荷重と、表面の起伏高さならびに光学ヘイズの関係を示す。荷重が0.5 N/cm²以下では、表面起伏に変化は認められないが、1 N/cm²ではテクスチャ構造形成による表面起伏が測定された。そして2 N/cm²の荷重において、表面起伏の高さの最大値R_{max}は100 nm程度となった。一方、光学ヘイズは若干の増加が認められたが、目視に影響を与えるほどではなかった。

Fig. 2 に、ラビング処理前後の試料表面のAFM像を示す。Fig. 2(a) はF₂レーザーを30 s照射した後の試料表面で、(b) はこれに1 N/cm²の荷重によりスチールウールラビング処理を行った後の状態である。レーザー照射後は、数 nm–10 nm程度の細かな凹凸が認められたが、スチールウールによるラビング後は、高さが数10 nmで繰り返しピッチが1 μm程度の線状の起伏(テクスチャ構造)が生じた。SiO₂のバルク硬度(8 GPa)に対してスチールは2 GPa程度と柔らかいため、一般にバルク同士の接触においてはSiO₂に傷が生ずることはないと考えられる。一方SiO₂改質層の場合、ラビング時の荷重に対応して、数10 nmオーダーの微小なテクスチャ構造が形成された。これは、SiO₂改質層がシリコン樹脂(0.7 GPa)、

Table 2 R_{max} and optical haze relation as a function of the load in the steel-wool rubbing treatment.

Load (N/cm ²)	R _{max} (nm)	Haze (%)
0	12	0.12
0.5	13	0.10
1	49	0.13
2	103	0.38

Fig. 2 AFM images of the laser irradiated sample surface (a) before steel-wool rubbing, and (b) after steel-wool rubbing at the load of 1 N/cm².

アクリル樹脂(0.5 GPa), PC(0.3 GPa)の比較的硬度が低い基材上に形成され, また SiO_2 改質層の膜厚は $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄いため, ラビング処理時の荷重により生ずる機械的たわみが微小なテクスチャ構造形成に寄与して, SiO_2 改質層表面の残留応力を解放したものと考えられる。

3.3 サンドブラストおよびショットピーニング処理との比較

スチールウールによるラビング処理に対し, 表面の脆性破壊を誘起し応力を解放する方法として, サンドブラストおよびショットピーニング処理を検討した。これは, アルミナ粒子を圧縮空気とともに試料表面に衝突させ, 表面に細かな衝突痕を生成させる方法である。特に, ショットピーニングに使用する粒子の形状は真球で, 金属など塑性変形材料の表面に圧縮応力を付与するために用いられる^{28,29)}。

Fig. 3 に, サンドブラストおよびショットピーニング処理後の試料表面の光学顕微鏡写真と, レーザ顕微鏡で観察した表面プロファイルを示す。Fig. 4(a)はサンドブラスト処理, (b)はショットピーニング処理, (c)は荷重 2 N/cm^2 でのスチールウールラビング処理の場合である。サンドブラストおよびショットピーニング処理では, 光学ヘイズは2-40%の値となり, 透明性が著しく損なわれた。空気圧を調整し, 粒子の衝突速度を低下させると, 衝突痕が生じなくなる条件が見いだされたが, 耐熱性試験下でのクラックを抑制することはできなかった。一方, ラビング処理を施した表面には, シリコン樹脂の SiO_2 への改質に伴う収縮により, メッシュマスクの開口部に対応した $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ほどの凹みが認められる以外はほぼ平坦であった。

Fig. 3 Micrographs and surface profiles of the samples after treatments by (a) sandblasting, (b) shot peening, and (c) steel-wool rubbing.

Fig. 4 Micrographs of the samples after treatments by (a) sandblasting and (b) shot peening under heat resistance test at 100°C for 3 h.

Fig. 4 に, 100°C 3 hでの耐熱性試験後の, サンドブラスト(Fig. 4(a))およびショットピーニング処理(Fig. 4(b))を施した試料の光学顕微鏡写真を示す。衝突痕を起点として, クラックが発生していることがわかる。Fig. 3 に示したように, 粒子の衝突痕は, SiO_2 改質層を貫きシリコン樹脂に達するほど深く, 衝突時に改質層が壊される際に孔の端部に強い歪が生じて, これが残留したためと考えられる。

3.4 クラック発生と抑制のメカニズム

車両用の樹脂窓材は, 自動車用安全ガラス試験方法(JIS R3212)に規定された信頼性試験が課せられる。その中の耐摩耗性試験として, テーバー試験法が用いられる。テーバー試験法は, 硬質粒子をゴム車輪中に混練した2個一対の摩耗輪を, 試験体上に所定の荷重をかけながら所定回数を回転させることにより, 円形状の摩耗痕を付与するものである。この摩耗痕による光学ヘイズの増加分を測定することにより耐摩耗性を評価する。すなわち, 摩耗痕のヘイズ値が低いほど優れた耐摩耗性を有することとなる。

Fig. 5 は, テーバー摩耗試験後に, 120°C 3 hの耐熱性試験を行ったときの, 摩耗痕周辺の光学顕微鏡写真を示している。摩耗痕付近にはクラックが発生していないが, その周辺には多くのクラックが認められた。摩耗傷を与えることにより, 耐熱性が高められていることが明らかである。ここで, 擦傷の程度とクラック抑制には, Table 1 に示したように相反関係があると推察されるが, 擦傷の増加に伴う光学ヘイズの増大は, 目視において透明性が損なわれる値, すなわちヘイズ値1%程度がその

Fig. 5 Micrograph of the sample surface with and without Taber abrasion test under heat resistance test at 120°C for 3 h.

上限となる。なお、Fig. 5 に示す試料のテーバー摩耗痕の光学ヘイズは約2%であった。テーバー摩耗による表面の擦傷が、改質層表面の応力歪を解放したと考えられる。一方残留応力を有する表面層が、テーバー摩耗により除去された可能性も考えられる。

そこで、レーザー照射された試料をフッ酸に10 s浸漬し、SiO₂改質層の表層部を化学エッチングすることによる、クラック抑制効果を調べた。濃度1%のフッ酸によるSiO₂改質層のエッチレートは、約350 nm/min¹⁵⁾であるため、10 sのエッチングでは60 nm程度のSiO₂改質層が除去された。その試料を用いて耐熱性試験を行ったところ、クラックの抑制は認められなかった。従って、後者の可能性は低いと考えられる。

Fig. 6(a) に、フッ酸によりエッチングした試料に、100°C 3 h で耐熱性試験を行った後の試料の表面形状を示す。クラックはレーザー照射領域の端部に生じ、未照射領域を横切り別の照射部の端部に達している。図中a-a'に沿ったプロファイルを図6(b)に示す。改質領域のSiO₂が、エッチングにより除去され段差が生じている。ここで特徴的な現象として、改質領域端部のエッチングが若干速く、中央部に比較して深く掘り下げられている様子が認められる。エッチング速度は、組成や密度のみならず、残留応力の影響も受けるため、レーザーの照射

Fig. 6 3D image (a) and surface profile (b) of the chemically etched sample under heat resistance test at 100°C for 3 h.

部と未照射部の界面に生ずる強い引張応力によって、エッチング速度が増加した可能性がある。異質の組成物が接合するレーザー照射部の端部が、耐熱性試験におけるクラック発生の起点となったことは明らかである。いずれにしても、スチールウールラビング処理により、光学ヘイズを低く保ったまま、試料表面にテクスチャ構造を形成することによって、SiO₂改質層表面の残留応力を解放して、耐熱性を有する自動車用樹脂窓材が作製できることが判明した。

4. まとめ

PC上にアクリル樹脂を介して塗布されたシリコーン樹脂に、波長157 nmのF₂レーザーを照射することにより、その表面を光化学的にSiO₂に改質した。その後、スチールウールによるラビング処理を施すことにより、耐熱性を有する自動車用樹脂窓材が作製できることを見いだした。特に、ラビング処理における荷重を変化させた結果、2 N/cm²としたときにクラック抑制効果が最大となった。また比較のため、試料表面にサンドブラストおよびショットピーニング処理をしたが、耐熱性試験下でのクラック発生は抑制できなかった。したがって、スチールウールによるラビング処理は、光学ヘイズを低く保ったまま、試料表面にテクスチャ構造を形成し、SiO₂改質層表面の残留応力を解放できるため、クラック抑制法として極めて有効であることを明らかにした。これらの結果は、特に自動車用の樹脂窓材の耐熱性向上に有用な加工方法として実用化に貢献できるとともに、車両の軽量化を推進するための要素技術としても大きな貢献を果たすと期待される。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費26390093、および16K06754の助成を受けて行われました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) E. D. Lipp and A. L. Smith: in *Chemical Analysis*, ed. A. L. Smith (Wiley, New York, 1991) Vol. **112**, p. 305.
- 2) J. P. Mollie: in *Plastics for Electronics*, ed. M. Goosey (Springer Dordrecht, 1999) p. 25.
- 3) R. Bartnikas: IEEE Trans. Electr. Insul. **2** (1967) 33.
- 4) A. T. Wolf: in *Durability of Building Sealants*, ed. A. T. Wolf (RILEM, Bagneux, 2000) p. 253.
- 5) M. J. Owen: Chemtech **11** (1981) 288.
- 6) 井上 成美, 大越 昌幸: 材料の科学と工学 **43** (2006) 125.
- 7) M. Okoshi, T. Kimura, H. Takao, N. Inoue, and T. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 3438.
- 8) H. Takao, M. Okoshi, and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 1088.
- 9) H. Takao, M. Okoshi, and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 1284.
- 10) M. Okoshi, J. Li, and P. R. Herman: Opt. Lett. **30** (2005) 2730.
- 11) M. Okoshi, J. Li, P. R. Herman, and N. Inoue: J. Phys.: Conf. Ser. **59** (2007) 708.
- 12) H. Takao, M. Okoshi, H. Miyagami, and N. Inoue: IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **10** (2004) 1426.
- 13) H. Takao, H. Miyagami, M. Okoshi, and N. Inoue: Jpn. J. Appl.

- Phys. **44** (2005) 1808.
- 14) M. Okoshi and W. S. Pambudi: Appl. Phys. Express **9** (2016) 112701.
 - 15) Y. Nojima, M. Okoshi, H. Nojiri, and N. Inoue: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 072703.
 - 16) 大越 昌幸: 電気学会論文誌C **135** (2015) 1071.
 - 17) K. Iwai, S. Honda, Y. Nojima, M. Okoshi, N. Inoue, and H. Nojiri: *Proc. 79th Laser Materials Processing Conf.* (2013) 133 (in Japanese).
 - 18) 国内特許, 2010年, 4536824号.
 - 19) D. Katsamberis, K. Browall, C. Iacovangelo, M. Neumann, and H. Morgner: Prog. Org. Coatings **34** (1988) 130.
 - 20) T. Schmauder, K.-D. Nauenburg, K. Kruse, and G. Ickes: Thin Solid Films **502** (2006) 270.
 - 21) N. D. Vietro, L. Belforte, V. G. Lambertini, and F. Fracassi: Appl. Surf. Sci. **307** (2014) 698.
 - 22) UNECE regulations No. 43, Uniform provisions concerning the approval of safety glazing materials and their installation on vehicles Rev.3 (2012).
 - 23) T. Liu, H. Luo, J. Ma, W. Xie, Y. Wang, and G. Jing: Eur. Phys. J. E. **39** (2016) 24.
 - 24) S. Sun, Z. Pan, F. K. Yang, Y. Huang, and B. Zhao: J. Colloid Interface Sci. **461** (2016) 136.
 - 25) H. Nojiri and M. Okoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 122701.
 - 26) 野尻 秀智, 大越 昌幸: 第64回応用物理学会春季学術講演会 14a-512-10 (2017).
 - 27) H. Nojiri and M. Okoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 085502.
 - 28) 高木 真一: 熱処理 **47** (2007) 107.
 - 29) N. Kamikawa, N. Tsuji, X. Huang, and N. Hansen: Acta. Mater. **54** (2006) 3055.