研究論文

鏡面研磨した超硬合金上に成膜したダイヤモンド薄膜の密着性

若生 仁志^a, 阿部 利彦^b, 高木 敏行^{b,*}^a 東北大学 大学院工学研究科 (〒 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)^b 東北大学 流体科学研究所 (〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

The Adhesive Ability of Diamond Films Deposited on Mirror Polished Co Cemented Tungsten Carbide

Hitoshi WAKO^a, Toshihiko ABE^b and Toshiyuki TAKAGI^{b,*}^a Graduate School of Engineering, Tohoku University(6-6, Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8579)^b Institute of Fluid Science, Tohoku University(2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577)

To produce a diamond-coated cutting tool with a smooth surface and high adhesive capability, a diamond film is deposited on a mirror-polished Co cemented tungsten carbide (WC-Co) substrate. Adhesion is usually better for substrates with high surface roughness, but a smooth substrate provides a sharp edge for cutting tools.

For this study, the diamond film was deposited at 970 K on a mirror-polished WC-Co substrate ($R_a = 7$ nm) treated using a nano-size diamond seeding process. The adhesive ability of the diamond film differs according to the nano-size diamond concentration in the seeding dispersion. A high adhesive diamond film that withstands a cavitation test for 240 min can be produced with 0.01 mass% nano-sized diamond dispersion. The diamond film surface roughness is $R_a = 148$ nm.

To smooth the diamond films, deposition temperatures are examined. Using two-step deposition, which changes the substrate temperature from 970 K to 1070 K during deposition, the diamond film surface roughness decreased to $R_a = 74$ nm.

When the deposition temperature becomes higher than 1070 K, Co segregation from WC-Co substrates occurs. Furthermore, the adhesive ability is reduced by the amorphous carbon layer formed at the interface as the diamond reacts with Co.

Keywords : Co-Cemented Tungsten Carbide, Adhesion, Cavitation Test, Surface Roughness, Co Segregation

1. 緒 言

精密加工用の切削工具には平滑な工具表面の実現が重要である。特にスローアウェーチップなどでは切れ刃の稜線が被加工物の仕上がり粗度に影響を与える。表面粗さが大きい工具では稜線部が鋭利にならず、鈍化してしまい、被加工物に対して十分な精度が得られない。また、工具材料には被加工物に対して十分な硬度を持つ必要がある。平滑性と硬度の条件を満たす材料としては単結晶ダイヤモンドが挙げられるが、天然もしくは高温高压による合成ダイヤモンドを用いるため非常に高価になる。また、加工形状に対しても制限が加わるため複雑な形状の工具に対しては適用が難しい。ダイヤモンド粒子をCoなどのバインダで焼結した焼結ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドに比べれば安価であるが、焼結体であるため用いる粒子のサイズで表面粗度が決まり、一般に仕上げ面粗さは $R_z = 0.6 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 程度と単結晶ダイヤモンドの場合の $R_z = 0.4 \mu\text{m}$ 以下に比べ大きくなる¹⁾。

切削工具として用いられている超硬合金上にダイヤモンドを化学的気相成長(CVD)させたダイヤモンドコーティング工具は、比較的安価に高硬度で耐摩耗性に優れた工具を作ることが可能であり、多くの研究がなされている^{2)~8)}。しかし、

精密加工に用いられていない理由として密着性と平滑性の課題が十分に解決されていないことがある。

超硬合金はWC粒子にCo結合剤を加え、焼結することで形成されるが、気相合成ダイヤモンドを形成する際にCoが存在するとダイヤモンドの形成を抑制し、界面付近に密着性の低いアモルファスカーボンが形成されるために、密着性が著しく低下する³⁾。そのため、Coを除くためにダイヤモンドを形成する前に酸によって表面のCo溶出させる処理が行われている。

Poliniらは超硬合金に対して村上試薬によるエッチングと酸処理を組み合わせた前処理を行って密着性の高いダイヤモンド薄膜を得ている⁶⁾。村上試薬はフェロシアン化カリウムと水酸化カリウムを含むエッチング液であり金属組織の観察に用いられている。村上試薬により表面のWC粒子をエッチングするため基材の表面粗さが大きくなる⁷⁾。基材の表面粗さが大きくなるとアンカー効果によって密着性は高くなるが⁹⁾、基材の表面粗さが大きくなると成膜後の表面粗さも大きくなってしまう。

研磨可能なballasダイヤモンドを成膜し、表面を研磨することによって平滑な表面を得ることも行われているが¹⁰⁾、ダイヤモンド同士を摺り合わせて研磨を行うため研磨は容易ではなく、また成膜前後で2度研磨することになる。

超硬合金上のダイヤモンドの密着性については核生成密度

* E-mail : takagi@ifs.tohoku.ac.jp

との関連についても検討がなされており, Kamiya らは熱フィラメント CVD 法においてバイアス電圧を変えて核生成密度を変え, 密着性との関連について検討し, 密着性向上には適切な核生成密度があることを示唆した¹¹⁾。

核生成密度はバイアス電圧だけでなく, 成膜前にダイヤモンド粒子を分散させた液中で超音波処理するシーディング処理で増加する^{12)~14)}。最近ではナノサイズダイヤモンドをシーディング液として用いることで Si 基板上に $10^{12}/\text{cm}^2$ もの高い核生成密度を実現している¹⁵⁾。ダイヤモンド薄膜はその成長初期において核を基点として成長するため, 高密度の核を発生させることにより平滑で緻密なダイヤモンド薄膜を得られると考えられる。

ダイヤモンド薄膜の密着性評価にはスクラッチ試験¹⁶⁾やインデンテーション試験¹⁷⁾などが用いられているが, いずれの方法でも圧子に用いるダイヤモンドが損傷するなど定量性において課題がある。そこで, 我々は定量性と再現性の確保できる密着性評価手法として超音波キャビテーション試験を用いて研究を行っている⁹⁾。超音波キャビテーション試験では水中で試料表面に超音波を照射し, キャビテーションにより薄膜はく離し始める時間で密着性を評価する方法である。我々はダイヤモンド成膜の前処理として硝酸処理の検討を行い, 表面粗さ $R_a = 45 \text{ nm}$ の超硬合金上に超音波キャビテーション試験で 180 分間以上, はく離しないダイヤモンド成膜を実現した¹⁸⁾。

しかし, 工具としての切れ刃の稜線の鋭利化のためには基材自体の鏡面化とダイヤモンド薄膜の平滑化が必要である。

ダイヤモンド薄膜の平滑化に対しては, 結晶のサイズが数 nm 程度にまで非常に小さくした超ナノ結晶ダイヤモンドが研究されている^{19)~27)}。結晶サイズが非常に小さいため平滑な表面が得られるとして多くの研究がなされているが, ほとんどは Si もしくは Si_3N_4 を基板として用いており, 超硬合金に対して適用した例はわずかであり, 工具として十分平滑なダイヤモンド薄膜は実現に至っていない。

そこで, 本研究では鏡面に研磨した超硬合金上に平滑で密着性の高いダイヤモンド薄膜を実現するためにシーディング処理の検討を行った。特に高い核生成密度を実現することが期待されるナノサイズダイヤモンドを用いてその濃度と成膜されたダイヤモンドの表面粗さ, 密着性について検討を行った。さらに, 更なる平滑化の実現のためにダイヤモンド成膜時に成膜温度を変える 2 段階成膜について検討を行った。

2. 実験方法

超硬合金(SNMN120412, 材種 HTi10 : ISO 使用分類 K10, 三菱マテリアル(株)製)を基板として使用した。超硬合金表面は, ダイヤモンド砥粒を用いて研磨したのち, ダイヤモンドスラリーを用いてバフ研磨して, 表面粗さが $R_a = 7 \text{ nm}$ 程度になるように調整した。水洗い後, エタノール中で超音波洗浄を 30 分間行い, 大気中で乾燥させた。超硬合金表面の Co を取り除くために 1 mol/L 硝酸に 10 分間浸し, その後, 再度水洗いを行い, エタノールによる超音波洗浄を行った。

シーディング処理にはリファレンスとして $0.0.5 \mu\text{m}$ に分級されたダイヤモンドをエタノール中に 0.01 mass% の濃度

で分散させた液(シーディング液 A)とナノサイズダイヤモンド微粒子(ナノアモンド B[®], (株)ナノ炭素研究所製)をエタノール中にそれぞれ 0.01 mass% (シーディング液 B), 0.1 mass% (シーディング液 C), 1.0 mass% (シーディング液 D)の濃度で分散させた液を使用した。それぞれの分散液は試料をシーディング処理する前に予め 30 分間超音波処理を行い, 分散させた状態にしてからシーディング処理に使用した。各試料はシーディング用の分散液に投入後, 超音波処理を 10 分間行い, 処理後直ちに取出して, そのまま大気中で乾燥させた。

ダイヤモンド成膜は最大出力 1 kW, 2.45 GHz のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて行った²⁸⁾。装置内をロータリーポンプで排気後, H_2 , CH_4 をそれぞれ 100 sccm, 2.3 sccm の流量にて導入し, 排気速度を調整して装置内の圧力を 4 kPa に調整した。その後, 装置内にマイクロ波を導入してプラズマ生成した。基板温度を放射温度計で測定して電力を調整しながら成膜を 8 時間行った。成膜後, 徐々に投入電力を下げて冷却した。

表面粗さは触針式粗さ計(ET4000A, (株)小坂研究所製)を用い, ISO4287-1997 の規格に準じて測定した。表面の形態は SEM (Scanning Electron Microscope) (XL30FEG, Philips 製)を用いて評価した。表面の元素分析は SEM 装置に付属の EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて評価した。

超音波キャビテーション試験は ASTM G32-03 に準じて実施した。超音波の発生には超音波ホモジナイザー(US-300T, (株)日本精機製作所製)を用いた。試料を水中に固定して先端直径 7 mm の超音波ホーンを試料表面より 0.5 mm の隙間を開けて設置した。超音波ホモジナイザーを周波数 19.5 kHz にて振動させ, 試料表面に一定時間, 超音波キャビテーションを照射した。照射後, 試料を取り出し表面の損傷状態を写真撮影して, 画像解析ソフトを用いて損傷量を定量化した。これを繰り返し, 損傷量の照射時間依存性を評価した。

3. 実験結果および考察

シーディング処理においてシーディング液 D から超硬合金を引き上げたところ, 黒く着色しており, エタノールの乾燥とともに干渉色に変化して見られ, 乾燥後はまだらな着色が見られた。シーディング液 A ~ C で処理した超硬合金は処理前の状態と変化なく着色は見られなかった。

シーディング処理した試料をマイクロ波プラズマ CVD 装置に入れ, 970 K にて成膜を 8 時間行った。試料表面を観察したところ, シーディング液 D で処理した試料にはダイヤモンド薄膜は形成されていなかった。シーディング液 D で処理した際, 黒く着色していたことからナノサイズダイヤモンドが基板表面に点在するのではなく, 多数積層しているものと思われる。そのため, 最表面のナノサイズダイヤモンド粒子を核として成長しても, ダイヤモンド薄膜と超硬合金の間にナノサイズダイヤモンド粒子の層が介在することになり, 極端に密着性が劣化して容易にはく離してしまい, 成膜後に取り出した際には膜が残存しなかったと考えられる。シーディング液 A ~ C で処理した試料は目視観察ではすべて均一な膜が形成されており, はく離も見られなかった。試料の

表面のSEM像を図1に示す。シーディング液A～Cで処理した試料がそれぞれa～cに対応する。いずれの試料も結晶面が明瞭に見えており、結晶性のダイヤモンド薄膜が形成していることを示唆している。シーディング液Aを用いた試料はナノサイズダイヤモンドのシーディング液B,Cを用いた試料に比べ大きな結晶の形成が見られ大きさのばらつきも見られる。核生成密度が低いと結晶のサイズが大きく、隙間の多いダイヤモンド薄膜が成膜される²⁹⁾。このことから、0.05 μm のダイヤモンド粒子のシーディング液(シーディング液A)を用いた場合はナノサイズダイヤモンドのシーディング液(シーディング液B,C)を用いた場合に比べ核生成密度が低いことが予想される。

成膜前後での表面粗さを図2に示す。超合金は研磨により $R_a = 7 \text{ nm}$ にまで平滑化しており、酸処理によってもほとんど表面粗さは変化していない。ダイヤモンド成膜を行うと表面粗さは大きくなる。リファレンスとした試料(a)の表面粗さ $R_a = 193 \text{ nm}$ に比べ、ナノサイズダイヤモンド0.01 mass%の試料(b)では $R_a = 148 \text{ nm}$ と小さくすることができた。

これらのダイヤモンド薄膜についてキャビテーション試験

による密着性の評価を行った。その結果を図3に示す。密着性の高い試料ではキャビテーション試験を行ってもほとんどは離が進行しないインキュベーション期間が観測されるが³⁰⁾、シーディング液Cで処理したものは最初の30分間では離が発生しており密着性が低いことを示している。また、シーディング液Bで処理した場合は測定した240分間までほとんどは離せず、非常に強い密着性を示した。シーディング液Aで処理した場合はインキュベーション期間が120分間であった。

ナノサイズダイヤモンドの濃度を高くすることで表面に残存するナノサイズダイヤモンドが増大し、核生成密度も増大すると予想される。超合金の場合は酸処理により細孔が形成されるため、成膜初期の核生成密度を測定することが難しいため直接の核生成密度の測定はできないが、我々が以前、今回の実験に用いた0.05 μm のダイヤモンドとナノサイズダイヤモンドのシーディング液で処理したMo基板を用いて核生成密度を評価したところ、ナノサイズダイヤモンドを用いることで0.05 μm のダイヤモンドの場合に比較して5倍の核生成密度を得ている。そのため、0.05 μm ダイヤモンド粒子を用いた場合とナノサイズダイヤモンドを用いた場合には、ナノサイズダイヤモンドを用いた方が核生成密度は高いと予想される。

Fig. 1 SEM micrographs of diamond films on WC-Co with different seeding suspensions. (a: 0-0.5 μm diamond 0.01 mass%, b: nano-size diamond 0.01 mass%, c: nano-size diamond 0.1 mass%).

Fig. 2 Surface roughness of diamond films with different seeding suspensions.

Fig. 3 The time dependence of detachments during ultrasonic cavitation test.

密着性は上述のとおりナノサイズダイヤモンドの濃度が 0.01 mass% のときが最も密着性が高く、ナノサイズダイヤモンドの濃度を 0.1 mass% にすると密着性は逆に低下した。成膜時に膜が残存しなかった 1.0 mass% の結果も考慮すると、密着性が高い膜を得るための適切な核生成密度があるものといえる。適切な核生成密度よりも少ない場合には、それぞれ点在する核からダイヤモンド粒子が大きく成長するため、基板表面と粒子が接触しない空隙が形成されて基板との接触面積が低下し密着性が低下すると考えられる。また、適切な核生成密度よりも多い場合には積層したナノサイズダイヤモンド上で粒子成長が進行するため、ダイヤモンド粒子と基板が直接接することなくダイヤモンド薄膜が形成してしまい、密着性が低下すると考えられる。

0.01 mass% のナノサイズダイヤモンド分散液(シーディング液 B)を用いることで鏡面研磨した超硬合金上にも表面粗さ $R_a = 148 \text{ nm}$ の密着性が極めて高いダイヤモンド薄膜を成膜することができることを示したが、単結晶ダイヤモンドに比べ表面粗さは大きく、更なる平滑化が求められる。平滑なダイヤモンド表面を得るためには、ballas ダイヤモンドなどのナノ結晶ダイヤモンドを形成する³¹⁾、平滑面が得られやすい(100)配向した結晶性ダイヤモンドを成膜するなどの方法がある³²⁾。ダイヤモンドの配向性は成膜温度に影響を受けることが知られている。そこで、シーディング液 B にて処理した基板を用いて、成膜温度についての検討を行った。成膜時の温度を変えると成膜速度に違いが現れ、成膜温度が低いと成膜速度は低下し、870 K 以下では、実質的に成膜されなかった。また、本研究で使用した装置では基板温度を安定して 1070 K 以上にすることができなかった。1070 K で成膜した試料の表面の SEM 像を図 4 に示す。図 1-b) と図 4 を比較するとわかるように、成膜温度を高くすることで結晶のサイズが小さくなっている。そこで、異なる温度でダイヤモンド成膜を行った場合の表面粗さを比較した結果を図 5 に示す。1070 K で成膜した試料では表面粗さが小さくなっており、表面が平滑化されている。

更なるダイヤモンド薄膜の平滑化には成膜条件によるダイヤモンド結晶の微細化が必要である。本研究ではダイヤモンドの配向方向についての明確な変化は見られなかったが、ダイヤモンド成膜においては成膜温度によって配向方向が変化するため³²⁾、成膜温度を途中で変えることで結晶の粗大化

Fig. 4 SEM micrograph of diamond film deposited at 1070 K.

を抑制できるのではないかと考えた。そこで、基板温度 970 K で 4 時間成膜後、マイクロ波投入電力を増やし基板温度を 1070 K に上昇させてさらに 4 時間成膜を行う 2 段階成膜について検討した。2 段階成膜を行った試料の SEM 写真を図 6 に示す。表面の結晶はほぼ 1070 K で成膜したものと同一であった。表面粗さを評価したところ、図 5 に示すように最も小さい表面粗さ ($R_a = 74 \text{ nm}$) を得ることができた。このことは成膜時に温度条件を変えることにより結晶の連続成長を抑制して結晶のサイズを小さくし、表面粗さを小さくすることができることを示している。

成膜温度を変えた試料についての密着性を比較した結果を図 7 に示す。1070 K で成膜した場合は、60 分で急激にはく

Fig. 5 Surface roughness of diamond films with different deposition temperatures.

Fig. 6 SEM micrograph of diamond film with 2 step deposition.

Fig. 7 The time dependence of detachments during ultrasonic cavitation test.

離している。これに対して 970 K から 1070 K に 2 段階成膜した試料は 120 分ではく離が生じている。いずれも、970 K で成膜した試料に比べ密着性が低くなっている。

密着性低下の要因を探るためにキャビテーション試験後の表面の SEM 観察を行った。その結果を図 8 に示す。ダイヤモンド薄膜がはく離した後も継続してキャビテーションを照射し続けると、キャビテーションにより超硬合金そのものも壊食してしまうため、はく離直後と思われる領域について観察した。成膜温度が 970 K の試料では、成膜する前に研磨した面の状態のままの表面が見られ、EDX にて分析を行っても、成膜前の状態に比べて変化は見られなかった。これに対して成膜温度を 1070 K とした試料および 2 段階成膜した試料では、研磨した表面の所々に白い塊が点在する(図中の矢印)。この白い塊を EDX にて分析を行ったところ、Co であった。成膜前に酸処理により表面から Co を溶出させているが、成膜時の温度が 1070 K の場合には Co が再度表面にまで染み出していることになる。成膜初期段階において、Co が表面に存在すると気相の炭素原子と Co が反応してアモルファスカーボンになるが、2 段階成膜の場合は、最初の 970 K の成膜で表面はダイヤモンド薄膜で覆われており、その後温度を 1070 K にまで上げたとしても Co は気相の炭

素原子と接することなく、ダイヤモンド薄膜と基板との界面に存在することになる。2 段階成膜においても密着性も低下していることから、Co の触媒反応は気相の炭素だけでなく、固相(ダイヤモンド)に対しても反応してアモルファスカーボンを形成していると思われる。このことから、密着性を維持するためには Co の析出を成膜初期だけでなく膜成長中も抑制することが必要であるといえる。そのためには、Co が表面に析出するまでの時間が成膜時間よりも長くする必要がある。具体的には硝酸処理の時間を長くして Co の存在しない領域の厚みを増やすなどの必要があると考える。

4. 結 論

鏡面に研磨した超硬合金表面上に密着性の高い平滑なダイヤモンド薄膜を得るためにダイヤモンド成膜条件の検討を行った。シーディング処理に用いる分散液の種類・濃度を変えることで密着性が変化することを見出した。0.01 mass% のナノサイズダイヤモンド分散液で処理した超硬合金にダイヤモンド成膜を行ったところ、キャビテーション試験において 240 分以上の耐性をもつ、非常に密着性の高い膜を得ることができた。また、成膜時の温度を変えることで結晶サイズを小さくすることができ、さらに途中で成膜温度を 970 K から 1070 K へと変える 2 段階成膜を用いて、 $R_a = 74 \text{ nm}$ という、平滑な表面を得ることができた。

成膜温度を 1070 K にすると超硬合金表面に Co の析出が生じる。直接、気相の炭素原子と Co が接触しない 2 段階成膜でも密着性の劣化が見られる。これは Co がダイヤモンドと反応してアモルファス炭素を形成し、2 段階成膜でも密着性を低下させていると考えられる。そのため、成膜時間、温度に適した酸処理条件が必要であるといえる。

謝 辞

本研究の一部はグローバル COE プログラム「流動ダイナミクス知の融合教育研究世界拠点」の支援を受けた。

(Received January 19, 2010 ; Accepted September 17, 2010)

文 献

- 1) 高橋洋一; 機械と工具, **24**, 48 (2004).
- 2) H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodward, R. Polini ; *Thin Solid Films*, **447-448**, 455 (2004).
- 3) F. M. Pan, J. L. Chen, T. Chou, T. S. Lin, L. Chang ; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 1519 (1994).
- 4) T. Kolber, A. Koepf, R. Haubner, H. Hutter ; *Int. J. of Refractory Metals & Hard Mater.*, **17**, 445 (1999).
- 5) C. R. Lin, C. T. Kuo, R. M. Chang ; *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 1628 (1998).
- 6) R. Polini, M. Santarelli, E. Traversa ; *J. of the Electrochem. Soc.*, **146**, 4490 (1999).
- 7) V. Buck, F. Deuerler ; *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 1544 (1998).
- 8) M. Zhibin, W. Jianhua, W. Qingchong, W. Chuanxin ; *Thin Solid Films*, **390**, 104 (2001).
- 9) H. Wako, T. Abe, T. Takagi, T. Ikohagi ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 470 (2007).
- 10) T. Takeno, T. Komoriya, I. Nakamori, H. Miki, T. Abe, T. Uchimoto, T. Takagi ; *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 2118 (2005).

Fig. 8 SEM micrograph of damaged area after the ultrasonic cavitation test.

- 11) S. Kamiya, N. Yoshida, Y. Tamura, M. Saka, H. Abé ; *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 738 (2001).
- 12) S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba ; *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2646 (1990).
- 13) M. Ihara, H. Komiyama ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1192 (1994).
- 14) R. Shima, Y. Chakk, A. Hoffman ; *Carbon*, **38**, 1839 (2000).
- 15) J. C. Arnault, S. Saada, M. Nesladek, O. A. Williams, K. Haenen, P. Bergonzo, E. Osawa ; *Diam. Relat. Mater.*, **17**, 1143 (2008).
- 16) Q. H. Fan, A. Fernandes, E. Pereira, J. Gracio ; *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1549 (1999).
- 17) R. Polini, P. D' Antonio, S. L. Casto, V. F. Ruisi, R. Traversa ; *Surf. Coat. Technol.*, **123**, 78 (2000).
- 18) H. Wako, T. Abe, T. Takagi ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, in print.
- 19) J. E. Gerbi, J. Birrell, M. Sardela, J. A. Carlisle ; *Thin Solid Films*, **473**, 41 (2005).
- 20) H. Yoshikawa, C. Morel, Y. Koga ; *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 1588 (2001).
- 21) T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno ; *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1331 (2000).
- 22) T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno ; *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 1592 (2001).
- 23) T. Wang, H. W. Xin, Z. M. Zhang, Y. B. Dai, H. S. Shen ; *Diam. Relat. Mater.*, **13**, 6 (2004).
- 24) K. Subramanian, W. P. Kang, J. L. Davidson, W. H. Hofmeister ; *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 404 (2005).
- 25) S. -M. Huang, H. -C. Hsu, M. -S. You, F. C. -N. Hong ; *Diam. Relat. Mater.*, **15**, 22 (2006).
- 26) Y. F. Zhang, F. Zhang, Q. J. Gao, X. F. Peng, Z. D. Lin ; *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 1523 (2001).
- 27) P. Bruno, F. Bénédic, A. Tallaire, F. Silva, F. J. Oliveira, M. Amaral, A. J. S. Fernandes, G. Cicala, R. F. Silva ; *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 432 (2005).
- 28) H. Miki, N. Yoshida, K. Bando, T. Takeno, T. Abe, T. Takagi ; *Diam. Relat. Mater.*, **17**, 868 (2008).
- 29) J. G. Buijnsters, L. Vázquez, J. J. ter Meulen ; *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 1239 (2009).
- 30) H. Wako, T. Abe, T. Takagi, T. Ikohagi ; *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1466 (2009).
- 31) R. Haubner, B. Lux, ; *Int. J. of Refract. Metals Hard Mater.*, **20**, 93 (2002).
- 32) 吉川昌範, 大竹尚登 ; 図解気相合成ダイヤモンド, p. 12 (オーム社, 1995).