Si 添加および Ti 添加 DLC/DLC 摺動のトライボロジー特性

原田 陽一^a, 松岡 敬^b, 平山 朋子^{b,*}, 浅野 誠^c

^a 同志社大学 大学院工学研究科 (〒 610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

^b 同志社大学 理工学部 (〒 610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

^c 奈良県工業技術センター (〒 630-8031 奈良県柏木町 129-1)

Tribological Properties of Si-Doped and Ti-Doped DLC/DLC Slidings

Yoichi HARADA^a, Takashi MATUSOKA^b, Tomoko HIRAYAMA^{b,*} and Makoto ASANO^c

^a Graduate School of Engineering, Doshisha University(1-3, Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0394)

^b Faculty of Science and Engineering, Doshisha University(1-3, Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0394)

^c Nara Prefectural Institute of Industrial Technology(129-1, Kashiwagi-cho, Nara 630-8031)

Diamond-like carbon (DLC) films have been widely applied to machine components of many types. DLC has excellent tribological properties, but it must be improved to reduce friction further. Deposition with a different element-doped DLC on both sides of a sliding surface is expected to produce a superior friction coefficient. Therefore, we investigated the tribological properties of different element-doped DLC/DLC sliding to achieve sliding with lower friction. For our study, we used Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (PBIID) to prepare three DLC films of pure-DLC, Si-DLC, and Ti-DLC. Each DLC film bond structure was analyzed using Raman spectroscopy. Hardness and roughness were measured by nano-indentation and atomic force microscopy. Regarding their tribological properties, friction coefficients were measured using ball-on-disk friction tests. Subsequently the chemical elements in wear tracks were analyzed using energy dispersive x-ray spectroscopy. Results obtained through the study revealed the following. (1) Different kinds of DLC/DLC sliding achieved a much lower friction coefficient than a single kind of DLC/DLC sliding. (2) Occurrence of mild wear particles functioned as a solid lubricant. The particles effectively reduced the friction coefficient. (3) Adhesion of wear particles was observed in wear tracks after Si-DLC/Ti-DLC sliding. (4) Friction coefficients of the Si-DLC/Ti-DLC sliding were the lowest, about 0.021, by appropriate adhesion of the wear particles.

Keywords : Si-doped and Ti-doped DLC, Tribology, Ball-on-disk Test, Friction and Wear

1. 緒 言

地球環境問題および省エネルギー問題の観点から、近年、摺動部材の低摩擦化、環境適合性がいっそう強く求められるようになってきている。このような要求を満たす表面改質技術として、Diamond-Like Carbon (DLC) 膜コーティングが注目を集めている^{1)~10)}。DLC 膜は、低環境負荷材料であると同時に、低摩擦性、耐摩耗性に極めて優れており、自動車部品、工具など、さまざまな摺動部材に応用されている^{11)~15)}。

近年、摺動性能のさらなる改善を目指し、この DLC 膜を摺動面の両面に成膜する試みが検討されている¹⁶⁾。DLC 膜は高い耐凝着性を有しているため、DLC 面同士を摺動させた場合にはほとんど凝着が生じず、そのため低摩擦が得られると解釈されている。しかしながら、一般的な摺動部において、両面に同じ材質を適用すると焼付きが生じやすくなることは、よく知られた事実である。そこで、本研究では、一般的な水素含有 DLC (a-C:H) および 2 種類の元素添加 DLC (Si 含有 DLC, Ti 含有 DLC) を用意し、それらを摺動両面に適用することによって、さらなる低摩擦化の可能性を検討する

こととした。添加元素に Si と Ti を選択した理由は、それらを添加した DLC により、基板との密着性の向上、耐酸化性の向上、添加剤との反応性向上などの実績が数多く報告されており、すでに工業的な実用化が進んでいるためである^{17)~20)}。本研究では、それら DLC 被膜の摺動特性の評価に、ボール・オン・ディスク試験機を用いた。また、摺動試験の後、摺動痕の元素分析、摩耗量の算出、摩耗粉の観察を行うことにより、その摺動メカニズムの詳細を調べた。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

本研究では、Plasma-Based Ion Implantation and Deposition (PBIID) 装置 (栗田製作所製, Pekuris-NA 型) を用いて、元素無添加 DLC (a-C:H) (以降, pure-DLC と呼称), Si 添加 DLC (Si-DLC) および Ti 添加 DLC (Ti-DLC) を成膜した。DLC 膜の主原料にはアセチレンガス (C₂H₂) を使い、マスフローコントローラによって流量を 30 sccm に制御してチャンバーに導入した。Si-DLC の成膜時には Si 原料としてテトラメチルシラン (Si (CH₃)₄, 以降 TMS と呼称) を、また、Ti-DLC 成膜時には Ti 原料としてテトラ-*i*-プロポキシチタン (Ti (O-*i*-C₃H₇)₄, 以降 TiPT と呼称) を用いた。TMS は室温においても十分に

* E-mail : thirayam@mail.doshisha.ac.jp

蒸気圧が高いため、充填した密封容器内で気化させ、マスフローコントローラによって流量を 2 sccm に制御してチャンバーに導入した。また、TiPT は、密封容器を 100 °C に加熱して気化させ、その後、ニードルバルブで流量制御(バルブ開度 60 %, 流量約 3 sccm)してチャンバーに導入した。それらのガスとアセチレンガスとの混合は、チャンバー内で行った。なお、DLC 成膜時のチャンバー内圧力は約 1.1 Pa とした。一方、成膜基材には、WC-Co 系超硬合金(JIS K10 相当)製のディスク($\phi 20$ mm, 厚さ 3.5 mm)および球($\phi 6$ mm)を用いた。各成膜プロセスでは、初めに、アルゴンプラズマ処理によって基材表面のコンタミネーションを除去した後、膜と基材の密着性向上のため TMS を原料として Si 中間層を成膜し、その上に、膜厚 2.5 μm の DLC 膜を成膜した。

2. 2 表面粗さ測定

DLC 膜の成膜にともなう表面性状の変化を調べるため、原子間力顕微鏡(キーエンス製, VN-8000)を用いて、成膜前後の表面粗さの計測を行った。本研究では測定範囲を $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$ とした。

2. 3 膜組成および構造解析

本プロセスで作製した各 DLC 膜の構成元素は、使用した原料ガスの成分から、C, Si, Ti, O および H であると推定できる。本研究では、分析範囲外である H を除く、C, Si, Ti および O について、蛍光 X 線分析(XRF)により組成比を定量した。測定には、走査型蛍光 X 線分析装置(リガク製, ZSX Primus-II)を使用し、ファンダメンタルパラメータ法を用いた SQX 分析により、各元素比の算出を行った。

また、一般的な DLC 膜は、 sp^3 混成軌道結合から成るダイヤモンド構造と sp^2 混成軌道結合から成るグラファイト構造の両者を有するアモルファス構造であると言われている。DLC 膜の特長である高硬度性および低摩擦性は、このダイヤモンド構造とグラファイト構造のそれぞれに由来するとされており、DLC 膜中の炭素構造の把握は、膜の性質を議論する上で極めて重要である。本研究ではラマン分光分析装置(日本分光製, NRS-2100)を用いて、各 DLC 膜の構造解析を行った。本研究では、励起波長 532 nm の半導体レーザを用い、後方散乱法によって測定を行った。露光時間を 10 秒、積算回数を 5 回、波数範囲を $900 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ とした。

2. 4 膜硬さの測定

各 DLC 膜の硬さは、ナノインデンテーション試験によって調べた。測定にはナノインデンテーションテスト(エリオニクス製, ENT-2100)を使用し、測定にはベルコピッチ型圧子を用いた。なお、試験荷重は、圧子の押し込み深さが膜厚の 1/10 以下となるよう、50 mN とした。

2. 5 摩擦・摩耗試験

各 DLC 膜の摺動特性の調査には、ボール・オン・ディスク試験機(CSEM 製, ball-on-disk Tribometer)を用いた。試験では、荷重 5 N, 摺動距離 1000 m, 摺動速度 100 mm/s とした。摺動後のボールおよびディスクの摩耗痕は、電子顕微鏡(SEM)(キーエンス製, VE-8800)を用いて観察した。また、摺動試験の後、カーボンをテープを用いて摩耗粉を採取し、同じく SEM で観察を行った。さらに、共焦点レーザー顕微鏡(レーザーテック製, Optelics-1200)および表面形状測定装置

Table 1 Surface roughness Ra of substrate and DLC films

Substrate	25.17 $\pm$ 5.50
pure-DLC	19.53 $\pm$ 0.91
Si-DLC	18.07 $\pm$ 2.78
Ti-DLC	16.07 $\pm$ 2.80

Unit: nm

Table 2 Elemental ratio of each DLC film

	C	Si	Ti	O
pure-DLC	98.81	1.19	0.00	0.00
Si-DLC	81.26	18.74	0.00	0.00
Ti-DLC	88.00	0.92	2.35	8.73

Unit: at%

(アルバック製, Dektak-6M)を用いて摩耗痕の観察を行い、得られた形状プロファイルの変化より、ボールおよびディスクに成膜した各 DLC 膜の比摩耗量を算出した。

2. 6 摺動痕の元素分析

摺動による摩耗粉の相手面への移着および生成物の有無の調査には、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)(エダックス・ジャパン製, Genesis XM4)を用いた。本研究では C, O, Si および Ti の 4 つの元素に着目し、分析を行った。

3. 結 果

3. 1 各 DLC 膜の表面粗さ

AFM により測定した成膜前の超硬ディスク基材の表面粗さおよび成膜後の DLC 膜の表面粗さを表 1 に示す。表 1 より、基材の成膜前の面粗さに対し、成膜後の DLC 膜表面の面粗さは小さくなっており、DLC 膜の一つの特徴である基材表面の平滑化が確認できたと言える。また、各 DLC 膜の面粗さに大きな差異はなく、添加元素の違いが表面粗さに及ぼす影響は小さいと言える。よって、本研究における摩擦試験の結果に対する考察においては、表面粗さの影響は除外することとした。

3. 2 各 DLC 膜の組成比

XRF により求めた各 DLC 膜組成比を表 2 に示す。表 2 より、Si-DLC 膜以外の DLC 膜の組成においても、微量の Si が検出されたことが伺える。これは中間層として基材表面に成膜した Si が検出されたためである。これを除外した Si-DLC 膜における C と Si の組成比は約 4 : 1 であり、Ti-DLC 膜における C, Ti および O の組成比は約 11 : 1 : 4 であった。

3. 3 各 DLC 膜の構造解析

各 DLC 膜のラマン散乱スペクトルを図 1 に示す。各 DLC のスペクトルを波形分離した結果、pure-DLC 膜のラマンスペクトルはグラファイトの内面振動に関わる G バンド(Graphite band, 1530 cm^{-1} 近傍)と sp^2 混成軌道結合炭素不規則構造に由来する D バンド(Disorder band, 1380 cm^{-1} 近傍)からなる典型的な DLC 膜の波形であったのに対し^{1),7),21)}, Si-DLC のラマンスペクトルは、T バンドと呼ばれる sp^3 混成軌道結合炭素構造からの信号が主体の波形であった²²⁾。一方、Ti-DLC のラマンスペクトルは pure-DLC のそれに類似した波形であったが、G バンドに対する D バンドのラマンピーク強度比は pure-DLC よりもやや高い傾向であることが認めら

れた。

3. 4 各 DLC 膜の膜硬さ

ナノインデンテーション試験によって測定した各 DLC 膜の微小硬さを図 2 に示す。3 種の DLC 膜の中では Si-DLC 膜の硬度が最も高く 25.8 GPa, 引き続き pure-DLC 膜が 17.8 GPa, Ti-DLC 膜が 14.9 GPa であった。添加元素の違いに応じて硬度が異なった原因にはさまざまな因子が考えられるが、その一つは DLC 膜の構造の違いによるものであろうと考える。前節のラマン分光分析の結果より, pure-DLC 膜および Ti-DLC 膜は, sp^2 混成軌道結合炭素不規則構造を主とする構造であるのに対し, Si-DLC 膜では sp^3 混成軌道炭素結合を主とする構造であることを確認したが, これが Si-DLC 膜の硬度が他の 2 種に比べて明らかに高い値を示した原因の一つであると推察する。

3. 5 DLC/DLC 摺動のトライボロジー特性

各 DLC 膜と超硬合金, また, DLC/DLC の組み合わせによる摩擦係数の平均値を図 3 に示す。ディスク側とボール側の膜種を入れ替えた場合においても摩擦係数はほぼ同値を示したため, 材種ごとにまとめた。図 3 より, 超硬合金(DLC コーティングなし)と DLC 膜の摩擦係数に比べ, DLC 同士の摩擦係数のほうがより低い値を示していることが見てとれる。これより, 摺動面の両面に DLC 膜を成膜することは, 摩擦係数低減に効果があると言える。また摩擦係数が低減された DLC 膜同士の摺動においては, 同種材 DLC 膜同士の摺動より, 異種材 DLC 膜同士の摺動のほうが, より低い摩擦係数

が得られることがわかった。全ての DLC/DLC 摺動の中では, Si-DLC/Ti-DLC の組み合わせが最も低い摩擦係数($\mu = 0.021$)を示した。

図 4 に同種材 DLC 膜同士の摺動後のディスクおよびボールの摩耗痕の SEM 画像を示す。また, 図 5 に異種材 DLC 膜同士の摺動後のディスクおよびボールの摩耗痕の SEM 画像を示す。図 4 より, 同種材 DLC の摺動の摩耗痕にはボール, ディスクともに基材の露出は観察されず, 摩耗も軽微であった。一方, 異種材 DLC の摺動の摩耗痕を観察したところ, pure-DLC/Si-DLC (図 5 (a)) および pure-DLC/Ti-DLC (図 5 (b)) の組み合わせにおいて, ボール側に基材の露出が確認できた。一方, Si-DLC/Ti-DLC の摩耗痕(図 5 (c))においては基材の

Fig. 3 Average friction coefficients of DLC/DLC slidings

Fig. 1 Raman spectrum of each DLC film

Fig. 2 Hardness of each DLC film

(a) pure-DLC ball / pure-DLC disk

(b) Si-DLC ball / Si-DLC disk

(c) Ti-DLC ball / Ti-DLC disk

Fig. 4 SEM images of wear tracks after the same kinds of DLC/DLC slidings (Left: ball, Right: disk)

露出は見られず、摩耗も軽微であった。またボール側の摺動痕に、摩耗粉の付着が確認できた。

図 6 に摩耗粉の SEM 画像を示す。これより、pure-DLC/Si-DLC (図 6 (a)) および pure-DLC/Ti-DLC (図 6 (b)) の組み合わせによる摺動では、粒径の大きい破片状の摩耗粉の発生が多く観測された。pure-DLC 膜には元素は添加されておらず、よって、Si-DLC 膜、Ti-DLC 膜に比べて内部応力が高いため、脆性的な性質を有する。実際、基材の露出が確認されたことから、硬度が異なる異種材 DLC との摩擦によって、脆性破壊した破片が基材から剥離し、摩耗粉になったと考えられる。一方、最も小さい摩擦係数を示した Si-DLC/Ti-DLC 摺動

Fig. 5 SEM images of wear tracks after the different kinds of DLC/DLC slidings (Left: ball, Right: disk)

Fig. 6 SEM images of wear particles after the different kinds of DLC/DLC slidings

痕(図 6 (c))には、平板状の摩耗粉が多く観測された。DLC を摩擦すると最表層部がグラファイト化するという過去の報告²³⁾や、その平板状の摩耗粉の形態より、これらはマイルド摩耗過程でグラファイト化した DLC 膜の鱗片であると推察できる。なお、それらより高い摩擦係数を示した同種材 DLC 同士の摺動痕には、摩耗粉の発生はほとんど見られなかった。

図 7 に各 DLC/DLC 摺動後のボール側の比摩耗量を、図 8 に同じく摺動後のディスク側の比摩耗量を示す。図より、ディスクの比摩耗量はボールの比摩耗量に比べて軽微であると言える。また同種材 DLC 同士の比摩耗量に比べ、異種材 DLC 同士の摺動のほうが、比摩耗量が多いことがわかった。これは、異種材 DLC 同士の摺動では、両面の DLC 膜に硬度差があるため、高硬度の DLC 膜が低硬度の DLC 膜に食い込み、掘り起こしが生じて比摩耗量が増大したものと考えられる。中でも、異種材 DLC 同士の摺動においては、pure-DLC を含

Fig. 7 Specific wear rates of ball after friction tests

Fig. 8 Specific wear rates of disk after friction tests

む組み合わせの場合に比摩耗量が多いことがわかった。これは、図 6 (a) および (b) で示した粒径の大きい pure-DLC の破片が、アプレシブ摩耗を助長させたためであると考えられる。この破片状の摩耗粉が見られるケースでは、ボール側に基材の露出が観察された。

3. 6 摺動痕の元素分析結果

摺動前の各 DLC 被膜および各 DLC/DLC 摩擦試験後のボール側摺動痕を、EDS により元素分析した。その分析結果を図 9 に示す。pure-DLC ボールを用いた場合(図 9 (a))は、全てのボール側摺動痕において、摺動前後でスペクトルに変化はなかった。Si-DLC ボールを用いた場合(図 9 (b))は、Si-DLC/Ti-DLC 摺動のケースにおいて、摺動痕に Ti 元素が検出された。これより、図 5 (C) で観察された摩耗粉は、Ti-DLC

からの移着粒子であると言える。また一方、Ti-DLC ボールを用いた場合(図 9 (c))は、同じく、Ti-DLC/Si-DLC 摺動のケースにおいて、摺動痕から Si 元素が検出された。以上より、Si-DLC/Ti-DLC 摺動では、摩耗粉の移着が発生していることが確認できた。

4. 考 察

4. 1 摩擦係数と比摩耗量の関係性

図 3 に示した各 DLC/DLC 摺動の摩擦係数と図 7 および図 8 の比摩耗量の結果を見比べると、比摩耗量が多く、摩耗粉の発生が観察された異種材 DLC 同士の摺動のほうが、摩擦係数が低減していることが見てとれる。一方、比摩耗量が少なく、摩耗粉がほとんど確認されなかった同種材 DLC 同士の摺動の摩擦係数は、比較的高い。これより、異種材 DLC 同士の摺動で発生する摩耗粉が何らかの形で固体潤滑性能を発揮し、摩擦係数を低減する効果を発揮したと考える。中でも、最も小さい摩擦係数を示した Si-DLC/Ti-DLC 摺動においては、比摩耗量は大きくも小さくもない値を示したが、図 5 においてこの組み合わせの場合のみ基材の露出が確認できないことや、図 6 において摩耗粉の形態が他と異なることから、初期の摩擦過程で発生した平板状の摩耗粉が摩擦を緩和し、その結果、摩耗粉の発生量の増大を抑制したのではないかと考える。

4. 2 摺動痕の元素分析結果と摩擦係数の関係性

前節において、異種 DLC 同士の摩擦係数が低減した原因は、DLC の摩耗粉が固体潤滑剤として作用したためであろうと推察した。固体潤滑剤がその低摩擦性を良好に発揮するためには、グラファイト構造をとった状態で摺動面に付着することが望ましい。pure-DLC/Si-DLC および pure-DLC/Ti-DLC の摺動においては、図 6 (a), (b) で示したような粒径の大きい DLC の破片が発生したが、これらは取れやすく、摺動面に付着しているとは言い難い。一方、Si-DLC/Ti-DLC 摺動で観察された摩耗粉は、グラファイト質であると同時に、相手面からの移着成分を含んでいることを EDS 分析で確認している。これらを総合的にまとめると、より低い摩擦係数を得るためには、元素の添加によって脆性が向上した DLC が、異種材 DLC との摩擦によって平板状の摩耗粉を発生する。そしてそれらが相手面に移着して固体潤滑剤として働いたときに、より低い摩擦係数が得られることが示唆された。

5. 結 言

本研究では、一般的な水素含有 DLC (a-C:H) および 2 種類の元素添加 DLC (Si 含有 DLC, Ti 含有 DLC) を用意し、それらを摺動両面に適用した場合のトライボロジー特性を調べた。得られた結論を以下に示す。

- 1) ラマン分光分析の結果、pure-DLC および Ti-DLC は主として sp^2 混成軌道結合炭素不規則構造から成り、Si-DLC は主として sp^3 混成軌道結合炭素構造から成ることがわかった。硬度は、Si-DLC, pure-DLC, Ti-DLC の順に高かった。
- 2) DLC 膜を摺動面両面に成膜すると、片面のみに成膜した場合より低摩擦が得られることを確認した。中でも、異種元素を添加した Si-DLC/Ti-DLC の組み合わせにおける摩擦

Fig. 9 EDS spectrum from each DLC ball before/after friction

係数が、最も低い摩擦係数($\mu = 0.021$)を示した。

- 3) 異種材 DLC 同士の摺動のほうが、同種材 DLC 同士の摺動の場合に比べて、比摩耗量が多かった。これは、両面の硬度差に起因すると推察できる。異種材 DLC 同士の摺動のほうが全体的に摩擦係数が低かったことから、摩耗粉の発生が何らかの形で表面の低摩擦化に寄与していることが示唆された。
- 4) 摩耗痕を元素分析した結果、Si-DLC/Ti-DLC の摺動において、摩耗痕に摩耗粉の付着が見られた。また、その際に発生した摩耗粉は平板状であった。これより、Si-DLC/Ti-DLC 摺動においてはグラファイト構造の摩耗粉が摺動面に付着し、それらが固体潤滑剤としての役割を果たすことによって摩擦係数を低減したことが示唆された。

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学研究ハイテク・リサーチセンター整備事業の一環である同志社大学複合材料研究センターからの研究助成により行った研究成果の一部である。ここに記して謝意を表す。

(Received March 28, 2011 ; Accepted October 3, 2011)

文 献

- 1) J. Robertson ; *Materials Science & Engineering*, **37**, 129 (2002).
- 2) C. Donnet, A. Erdemir ; *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (Springer, 2008).
- 3) K. Holmberg, A. Matthews ; *Coating Tribology* (Elsevier, 2009).
- 4) A. Grill ; *Wear*, **168**, 143 (1993).
- 5) A. Grill ; *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 507 (1997).
- 6) C. Donnet ; *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 180 (1998).
- 7) A. C. Ferrari, J. Robertson ; *Physical Review B*, **61**, 14095 (2000).
- 8) B. C. Na, A. Tanaka ; *Thin Solid Films*, **478**, (1-2), 176 (2005).
- 9) K. Y. Lee, R. Wei ; *Journal of Tribology*, **128**, (4), 711 (2006).
- 10) N. Moolradoo, S. Watanabe ; *Advances in Materials Science and Engineering*, **2010**, 958581 (2010).
- 11) M. Suzuki, T. Ohana, A. Tanaka ; *Diamond and Related Materials*, **13**, (11-12), 2216 (2004).
- 12) S. V. Johnston, S. V. Hainsworth ; *Surface Engineering*, **21**, (1), 67 (2005).
- 13) M. Kalin, J. Vižintin ; *Wear*, **259**, 1270 (2005).
- 14) M. Kano ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, (10), 578 (2007).
- 15) K. Mistry, A. Morina, A. Neville ; *Tribology & Lubrication Technology*, **66**, (5), 16 (2010).
- 16) M. Kalin, J. Vižintin, J. Barriga, K. Vercammen, K. V. Acker, A. Arnšek ; *Tribology Letters*, **17**, (4), 679 (2004).
- 17) C. Strondl, G. J. van der Kolk, T. Hurkmans, W. Fleischer, T. Trinh, N. M. Carvalho, J. Th. M. de Hosson ; *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 707 (2001).
- 18) B. Podgornik, J. Vižintin ; *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1982 (2005).
- 19) J. H. Ouyang, S. Sasaki ; *Surface and Coatings Technology*, **195**, (2-3), 234 (2005).
- 20) D. Wang, Y. Chang, C. Chang, Y. Huang ; *Surface and Coatings Technology*, **200**, (7), 2175 (2005).
- 21) H. Saito ; *Hyomen Gijutsu*, **53**, 706 (2002).
- 22) B. Oral, K. H. Ernst, C. J. Schmutz ; *Diamond and Related Materials*, **5**, 932 (1996).
- 23) M. F. B. Abdollah, Y. Yamaguchi, T. Akao, N. Inayoshi, N. Umehara and T. Tokoroyama, *Extended Abstract of Asiatrib2010* (2010).