研究論文

B(C₂H₅)₃ を用いて合成した B 添加導電性 DLC 膜の機械的特性評価

町田 成康^{a,*}, 竹内 貞雄^b, 鈴木 学^c^a 日本工業大学院 機械工学専攻(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)^b 日本工業大学 機械工学科(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)^c 日本工業大学 先端材料技術センター(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Mechanical Property of B-doped Conductive DLC Films Prepared by B(C₂H₅)₃

Nariyasu MACHIDA^{a,*}, Sadao TAKEUCHI^b and Manabu SUZUKI^c^a Graduate School: Mechanical Engineering Major, Nippon Institute of Technology(4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)^b Department of Mechanical Engineering, Nippon Institute of Technology(4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)^c Research and Development Center for Advanced Materials and Technology, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

Because of its superior tribology and hardness properties, DLC film is applied to cutting tools and mechanical sliding components. However, when the film is applied to a Parts carrier system for semiconductors, wear resistance of the film is necessary to maintain the positioning accuracy and to avoid yielding of wear-dust. Furthermore, electrical conductivity of the film is necessary to eliminate the dust adsorption that results from electrification by static electricity, which occurs because of the friction between Parts and the carrier system. Although nitrogen or boron doping is known to be effective to raise the film conductivity, the effect of boron on mechanical characteristics has not been elucidated yet. This study examines electrical and mechanical properties of boron-doped DLC film synthesized using RF plasma CVD method. Results show that boron doping of more than 1% decreases the film electrical resistance from 10^{10} Ωcm to 10^2 Ωcm, whereas the increase of the element decreases hardness. A ball on disc wear test of the film revealed that the friction coefficient is around 0.2, irrespective of boron content, at 373.15 K.

Keywords : DLC Film, Boron-Doped, Mechanical Property

1. 緒 言

DLC 膜はダイヤモンドと類似した性質を有する非晶質の硬質炭素膜であり、優れた平滑性を有している。また、機械加工分野においては高硬度、優れた耐摩耗性、低い摩擦係数を生かし、切削工具をはじめ機械摺動部材等の各種工業分野への応用が進められている^{1)~5)}。このほか、生体親和性が高いことからバイオ関連分野や、高いガスバリア特性を生かしてペットボトルをはじめとした食品容器へのコーティング等、幅広い分野で応用が始まっている^{6)~8)}。

近年、RoHS 規制に代表される環境規制により Cr めっきの使用が制限されており、その代替材として DLC 膜への応用が検討されている。DLC 膜は Cr めっきより硬く、摺動特性が優れているため、各種機械関連部材へ使用され始めている。しかし、DLC 膜は Cr めっきと異なり絶縁特性を有しているため、半導体等の製造装置部品への応用には不適切な場合もある。なぜなら、搬送過程での摩擦に起因する静電気の帯電により、空気中の粉塵を吸着したり、放電による損傷が

発生するためである。そのため、静電気の帯電を防ぐために DLC 膜に導電性を付与する必要がある。C.Ronning ら⁹⁾は DLC 膜中に N (窒素)や B (ボロン)を添加する事で、いずれの場合も電気抵抗率が低下することを報告している。しかし、N 添加を行った場合、合成雰囲気中への N 供給量の増加に伴い、合成速度の低下や膜硬度が軟化することも報告されている^{10)~13)}。一方、B 添加による手法では、B.Klensorge¹⁴⁾らによる導電率評価や Chang Hyun Lee¹⁵⁾らによる B 添加 DLC 膜(以下、B-DLC 膜と表記)のバンドギャップ等の電気的特性に関する報告を行っている。この他、Xiao-Ming He¹⁶⁾らはラマン分光分析を用いた B-DLC 膜の構造に関する報告を行っている。しかし、DLC 膜に含有される B が機械的特性にどのような影響を与えるのかといった観点からの報告は皆無である。すなわち、Cr めっきの代替として B-DLC 膜を機械部品へ応用するために必要な摩擦摩耗特性が明らかにされていない。

また、CVD 法による合成においての B 源はガスとして供給する必要があるが、当初は B₂H₆ : ジボランが用いられている^{17)~19)}。この場合、膜中への B 添加は容易ではあるが、高価な除害設備が必要となる。一方、常温では液体であるもの

* E-mail : nmachida@gb3.so-net.ne.jp

の、気化しやすい $B(CH_3O)_3$ ：トリメトキシボロンを用いた報告も行われているが、B 源に含まれる O (酸素)によりホウ酸の生成等が問題となる可能性がある^{20)~22)}。

そこで、本研究では RF プラズマ CVD 装置を用いて、B 源に C (炭素), H (水素), B 以外の元素を含有しない $B(C_2H_5)_3$ ：トリエチルボロン (以下、TEB と表記)を用いて B-DLC 膜を合成し、B が DLC 膜の電気的特性と機械的特性に与える影響について評価した。具体的にはバイアス電圧や合成圧力等の合成条件が DLC 膜中への B 含有量に与える影響について検討した後、得られた膜の電気抵抗率、硬度特性、内部応力と密着力、種々の温度環境下での摩擦摩耗特性の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 DLC 膜の合成

DLC 膜の合成には図 1 に示す RF プラズマ CVD 装置を用いた。表 1 に合成条件を示す。DLC 膜の主原料には CH_4 を用い、膜中への B 添加には液体原料である TEB を気化させて合成雰囲気中へ定量供給した。合成雰囲気中への B 供給量は、供給する CH_4 中の炭素との比 (B/C) で最大 7.1 % とした。基板には Si ウェハ (100) を用いて RF 電極に接続されている四角柱のホルダーに設置し、膜厚：2 ~ 4 μm 程度の DLC 膜を合成した。また、合成時の温度は炉壁に設置した熱電対の測定値を参照した。なお、事前にサーモラベルを用いて基板と熱電対との温度差が $\pm 10^\circ C$ 程度であることを確認している。

Fig. 1 Schematic View of the RF plasma chemical Vapor deposition apparatus.

Table 1 Synthesis conditions of B-DLC films.

Flow rate of CH_4 [cc/min]	60
Flow rate of $B(C_2H_5)_3$ [cc/min]	0 ~ 9
B/C [%]	0 ~ 7.1
Synthesis pressure [Pa]	5 or 10
RF power [kW]	0.1 ~ 1.3
Bias voltage [V]	- 200 ~ - 800
Process temperature [$^\circ C$]	180 ~ 200

2. 2 DLC 膜中の B 含有量、及び H 含有量の測定と構造解析

DLC 膜中の B 含有量の測定にはオージェ電子分光分析装置 (AES) を用いた。試料表面の吸着層の除去処理として、Ar (アルゴン) イオンによるボンバートメント処理を加速電圧：1 keV にて 10 秒間行った。また、DLC 膜中への B 含有が DLC 膜中の H 含有量に与える影響についての評価を行うため、弾性反跳粒子検出法 (ERDA) を用いた定量評価を行った。測定条件は加速電圧：500 kV、イオン種：N イオン (高分解能 ERDA 分析用) である。この他、DLC 膜の構造解析には波長：532 nm のグリーンレーザ光のラマン分光分析装置を用いた。

2. 3 電気的特性評価

DLC 膜の電気抵抗率測定には四探子法を用いて行った。なお、B-DLC 膜の電気抵抗率測定には、下地基板の Si ウェハの影響をなくすために $10^{11} \Omega \cdot cm$ 以上の電気抵抗率を有する DLC 膜 (B 添加無し) を 1.5 μm 程度の絶縁層として成膜した。

2. 4 機械的特性評価

2. 4. 1 硬度特性評価

硬度特性評価には超微小押込み硬さ試験機を用いた。試験条件は圧子に三角錐のバーコビッチ圧子を用い、試験荷重を 1 gf とした。この場合の圧子侵入深さは 0.2 μm 程度となり、膜厚の 1/10 以下である。

2. 4. 2 圧縮応力と密着力の評価

DLC 膜の圧縮応力 σ の測定は DLC 膜を合成することによって生じた基板のそり変位量を触針式段差・表面形状測定装置によって測定し、(1) に示す Stoney の式より求めた^{23),24)}。

$$\sigma = 4 E_s d s^2 \delta / [\{ 3 (1 - \nu) l^2 d f \}] \dots \dots \dots (1)$$

なお、圧縮応力を測定するための基板には $7 \times 20 \times 0.785 t mm$ の単結晶シリコンを用いた。ここで、 E_s , ν は基板のヤング率とポアソン比であり、 $E_s = 1.6 \times 10^2 GPa$, $\nu = 0.33$ を用いた。また、 δ はそり変位量、 ds , df はそれぞれ基板及び DLC 膜の厚さである。なお、 l は測定長さであり 5 mm とした。

DLC 膜の密着力評価には AE センサー付自動スクラッチ試験機を用いた。試験条件として圧子には円錐角度： 120° 、先端半径：0.2 のロックウェル C スケール圧子を用い、スクラッチ速度：9.82 mm/min、荷重速度：114.04 N/mm の条件にて行った。評価基板には SKH51 を用い、熱処理を行うことで HRC：60 ~ 62 とした。なお、DLC 膜は単層構造にて膜厚は 3 μm 程度である。

2. 4. 3 摩擦摩耗特性評価

摩擦試験には Ball on Disk 摩擦試験機を用いた。圧子には直径：6 mm の SUS440C を用い、摩擦荷重：10 N、摩擦速度：25 m/min、摩擦距離：75 m、試験温度：室温、373.15 K である。試験後の摩耗痕断面形状の測定には触針式段差・表面形状測定装置を用い、比摩耗量も算出した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 B-DLC 膜の合成速度と構造解析結果

本研究ではバイアス電圧：- 200 ~ - 800 V の条件にて DLC 膜の合成を行った。その結果、バイアス電圧：- 200 V

Fig. 2 Relation between B/C and deposition rate.

の条件は合成速度が極めて遅く DLC 膜の形成そのものが困難であった。そこで、バイアス電圧: -320 V からの条件にて合成した試料を評価に用いた。図 2 に DLC 膜の合成雰囲気中に供給した B 供給量(B/C)と合成速度の関係を示す。いずれの結果も B 供給量の増加に伴い、合成速度はわずかながら増加する傾向が認められる。バイアス電圧に着目すると -800 V の場合、-320 V と比較して、いずれの合成圧力においても 50% 程度、高い合成速度が得られた。また、バイアス電圧: -500 V については -320 V と -800 V との中間程度を示した。合成圧力に着目すると、いずれのバイアス電圧においても 5 Pa に比べ 10 Pa の合成速度が高いことが分かる。この理由は中東²⁵⁾らも指摘する様にバイアス電圧が大きい場合、イオンは RF 電極に設置された基板に強く加速され、また、合成圧力については 5 Pa よりも 10 Pa の方が、プラズマ密度が高いためと推測される。今回の条件範囲では DLC 膜の合成速度は 0.5 ~ 2.0 μm/h となった。本研究での評価には実用的な範囲で合成速度が低い -320 V と最も早い -800 V で合成した試料を対象とした。

次にバイアス電圧と合成圧力が DLC 膜中へ含有する B 量に与える影響についての評価を行うため AES 分析を行った。図 3 に代表的な DLC 膜の AES の分析結果を示す。(a)と(b)いずれの結果も 273 eV 付近に炭素に起因するピークが認められた。また、合成雰囲気中へ B 供給した(b) B-DLC 膜では 179 eV 付近に B に起因するピークも認められることから、DLC 膜中へ B が添加されていることが認められる。なお、(b)の AES スペクトルにおいて 381 eV 付近に N に起因するピークが微弱に認められたために定量分析を行った。その結果、N のピークがほとんど認められない(a)と同程度であった。

Fig. 3 AES spectra of B-DLC films.

この理由は AES スペクトルに支配的に存在するノイズの影響が起因していると推測される。そのため、本研究では AES スペクトルから C と B のみの定量分析を行った。図 4 に種々の条件で合成した B-DLC 膜の B 含有量の分析結果を示す。同図からバイアス電圧: -800 V では合成雰囲気中への B 供給量や合成圧力に関係なく、DLC 膜中の B 含有量に際立った変化は認められない。これに対し、バイアス電圧: -320 V では B 供給量の増加に伴い、DLC 膜中の B 含有量が増加する傾向が認められた。また、合成圧力: 5 Pa と 10 Pa を比較すると、5 Pa で膜中の B 含有量が高くなる傾向を示した。すなわち、膜中へ含有される B 量は合成圧力とバイアス電圧に大きく依存しており、合成圧力: 5 Pa, バイアス電圧: -320 V の条件で、DLC 膜中に最も効率的に B

Fig. 4 Boron content of B-DLC films.

Fig. 5 ERDA spectra of B-DLC films.

Fig. 6 Raman spectra of B-DLC films.

が含有されることが明らかになった。また、DLC 膜の原料に CH_4 を用いる関係で、合成された DLC 膜には H が含まれる。そこで、DLC 膜中の B 含有量の違いが H 含有量に与える影響について評価を行った。

図 5 に (a) B を含まない DLC 膜と B : 4.1 atm% の B-DLC 膜の ERDA スペクトルを示す。いずれの結果も DLC 膜中の B 含有の有無に関係なく反跳水素量に際立った差異は認められず、他の条件にて合成した B-DLC 膜も同様の結果を示した。また、得られたスペクトルから H 含有量を解析した結果、いずれも 25 ~ 29 atm% 程度であり、際立った差は認められなかった。これは、DLC 膜中の H 含有量はバイアス電圧や合成圧力等の合成条件や DLC 膜中の B の含有量ではなく、合成方法に大きく依存するためと推測される。次に DLC 膜中の B が DLC 膜の構造に与える影響について評価を行うた

めに、ラマン分光分析を行った。

図 6 に B-DLC 膜のラマン分光分析結果を示す。いずれの結果も DLC 膜中の B 含有量に関係なく、ラマンスペクトルの D ピーク、G ピーク位置に際立った変化は認められない。また、ラマンスペクトルから算出した I_D/I_G 比にも相関関係は認められない。すなわち、4.1 atm% 程度の B 含有ではラマンスペクトルに違いを生じるような構造変化は認められなかった。

3. 2 電気的特性評価結果

図 7 に B/C 比を変化させて種々の条件で合成した B-DLC 膜の電気抵抗率を示す。B を含まない DLC 膜の電気抵抗率は $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ と高い数値を示したのに対し、DLC 膜中へ B を 1.0 ~ 4.1 atm% 程度含有させることで $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低下することが明らかとなった。一般的に電気抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の物質は静電気を帯電しないことが知られている²⁶⁾。そのため、本研究で得られた B-DLC 膜は十分な帯電防止特性を有していると言える。

3. 3 機械的特性評価

3. 3. 1 硬度特性評価結果

DLC 膜中の B 含有量が DLC 膜の機械的特性に与える影響についての評価を行うにあたり、まず、硬度測定を行った。図 8 に種々の条件にて合成した B-DLC 膜の硬度測定結果を示す。(a) のバイアス電圧 : -320 V における DLC 膜の塑性変形硬さは、B 含有量が増加するにつれて低下する傾向が認められる。B 含有量 : 0 ~ 2.0 atm% 程度までは 32 GPa を示した硬さが、B 含有量 : 4.1 atm% では 22 GPa 程度までに低

Fig. 7 Electric resistance of B-DLC films.

Fig. 8 Hardness of the DLC films as a function of boron content.

Fig. 9 Compressive stress of the DLC films as a function of boron content. (Bias Voltage: - 320 V)

下している。なお、この傾向は合成圧力が異なっても際だった違いは認められない。これに対して(b)のバイアス電圧: - 800 V では膜中の B 含有量が異なっても、硬さはほぼ一定で 23 GPa 程度を示した。これは、バイアス電圧: - 800 V の場合、DLC 膜中の B 含有量が最大でも 2.3 atm% と、先に示した - 320 V での合成に比べて少なかったためと推測される。

3. 3. 2 圧縮応力と密着力の測定結果

圧縮応力の測定には、バイアス電圧: - 320 V, 合成圧力: 5 Pa と 10 Pa の条件で合成した B: 0 ~ 4.1 atm% の試料を用いた。図 9 に圧縮応力の測定結果を示す。合成圧力に関係なく DLC 膜中の B 含有量の増加に伴い、DLC 膜の圧縮応力が低下していくことが認められる。B を含有しない DLC 膜の圧縮応力が 3 GPa 程度を示すのに対して、B を 4.1 atm% 含む場合は 2 GPa と 30 % 程度も低下している。これは、B. Klensorge¹⁴⁾ らや M. Chhowalla²⁷⁾ らが指摘するように、DLC 膜中へ添加された B が sp² サイト中の C と置換され、同サイト内の C-C 結合が原子間距離の長い B-C 結合となるために、圧縮応力が緩和されたためと推測される。圧縮応力の低減は DLC 膜の密着力を向上させることが期待される。そこで、SKH51 基板上に B 含有量: 0 ~ 4.1 atm% の DLC 膜をコーティングし、スクラッチ試験を行った。なお、スクラッチ試験から得られる臨界荷重は顕微鏡観察により膜の剥離が確認された箇所とした。図 10 にスクラッチ試験から得られた B 含有量の異なる DLC 膜の臨界荷重の測定結果を示す。B を

Fig. 10 Critical load of B-DLC films.

含有しない DLC 膜の臨界荷重は 24 N 程度を示したのに対し、B を含有することで向上し、B を 2.3 atm% 以上含有する DLC 膜は 37 N 程度と 34 % の向上が認められた。

3. 3. 3 摩擦摩耗特性評価結果

DLC 膜において、硬さや内部応力の違いは摩擦摩耗特性に影響を及ぼすことが知られている²⁸⁾。そこで、B 含有量と摩擦摩耗特性の関係について測定を行った。図 11 に B 含有量の異なる DLC 膜の摩擦係数の測定結果を示す。(a)室温では B 含有の有無に関係なく摩擦係数は 0.2 以下を示し、摺動距離の経過に伴い摩擦係数の低下が認められた。この原因はいずれの DLC 膜表面を原子間力顕微鏡 (AFM) にて測定した結果、スパイク状の突起が認められ、この突起が摩擦に伴い平滑化されたためと推測される。(b)の試験温度: 373.15 K の条件では、B 含有量が 2.3 atm% 以下の場合、摩擦係数は 0.2 以下の値を安定して示した。しかし、B 含有量が 3.0 atm% 以上では、摩擦係数は 0.1 ~ 0.35 の間で不連続に変化した。試験後の DLC 膜と圧子の摩耗痕の観察を行った結果、いずれの DLC 膜も下地の露出は認められなかった。また、室温では B 含有の有無に関係なく軽微な摩耗しか認められなかった。これに対し、試験温度: 373.15 K では B 含有量: 2.3 atm% 以下の DLC 膜と圧子の摩耗は軽微だったのに対して、3.0 atm% 以上では著しい摩耗が認められた。そこで、DLC 膜の比摩耗量の算出を行った。図 12 に DLC 膜の摩耗痕の形状から算出した比摩耗量を示す。B 含有の有無に関係

(a) Room temperature

(b) 373.15 K

Fig. 11 Friction coefficient of SUS440C ball against DLC films with different B concentrations. (Applied load: 10 N)

Fig. 12 Wear rate of B-DLC films.

なく室温ではいずれの DLC 膜も $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{mm})$ 程度を示した。また、試験温度：373.15 K においては、安定した摩擦係数を示した B 含有量：0～2.3 atm% の DLC 膜は、室温と同等の数値を示した。しかし、著しい摩耗が認められた 3.0 atm% 以上の DLC 膜では比摩耗量が $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{mm})$ 程度と増大した。この原因は、DLC 膜中の B が、高温環境下での摺動に伴い発生する摩擦熱により生成されたホウ素酸化物が、摺動部への凝着と脱落の繰返しによって摩擦係数が不連続に変化し、耐摩耗性も低下したものと推測される。

4. 結 言

本研究では Cr めっきの代替材として、静電気の帯電防止を目的に電気伝導性を有する B 含有 DLC 膜を合成し、DLC 膜に含有する B 量と電気抵抗率、硬さ、内部応力と密着力、摩擦摩耗特性の関係について検討を行った。

その結果、B 添加により静電気の帯電を防止できる電気抵抗率を有する DLC 膜の合成条件を明らかにするとともに、機械摺動部材への用途として十分な摩擦摩耗特性を兼ね備えていることを確認した。以下に RF プラズマ CVD 装置を用いて CH_4 メタンと TEB を用いて合成した B-DLC 膜について、B 含有量とそれぞれの評価特性との関係をまとめて示す。

- 1) DLC 膜中へ添加される B 量は合成圧力とバイアス電圧に大きく依存しており、合成圧力：5 Pa、バイアス電圧：-320 V の条件下において最も効率的に含有する事を明らかにした。
- 2) B を含まない DLC 膜の電気抵抗率が $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ を示したのに対して、DLC 膜中へ B を 1.0～4.1 atm% 以上含有させることで、 $10^4 \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低下できることを明らかにした。
- 3) DLC 膜中へ B を 2.0 atm% 程度まで含有しても硬度は約 32 GPa と際立った変化を示さなかった。しかし、2.0 atm% 以上の B を含有させることで 23 GPa まで軟化する傾向を示す事を明らかにした。
- 4) DLC 膜中へ B を 4.1 atm% まで含有することで内部応力は 3 GPa から 2 GPa へ低下し、密着力は 34 % 程度 (24 N から 37 N) 向上することを明らかにした。

- 5) DLC 膜中へ B を 2.3 atm% まで含有する DLC 膜は 373.15 K の温度雰囲気下でも 0.2 以下の摩擦係数を安定に示し、比摩耗量については室温と同等の $1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{mm})$ 程度の良好な耐摩耗性を示すことを明らかにした。

(Received June 29, 2014 ; Accepted October 2, 2014)

文 献

- 1) I. I. Aksenov, M. G. Maksimov, Yu. Ya. Palij, V. E. Strel'nitskij ; *Diamond and Related Materials*, **2**, 886 (1993).
- 3) T. Kumagai ; *Hyomen Gijutsu*, **51**, 250 (2000).
- 4) A. Matthews, S. S. Eskildsen ; *Diamond and Related Materials*, **3**, 902 (1998).
- 5) M. Ikenaga, K. Ikenaga ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **53**, 711 (2002).
- 6) K. Inagawa ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 815 (2001).
- 7) A. Shirakura ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 853 (2001).
- 8) T. Kumagai ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 548 (2001).
- 9) C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H. C. Hofsäss, R. G. Downing, G. P. Lamaze ; *Diamond and Related Materials*, **4**, 666 (1995).
- 10) S. Yamamoto, N. Hidaka, A. Kawana, C. Masuda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, **63**, 35 (2012).
- 11) B. Druz, Y. Yevtukhov, V. Novotny, I. Zaritsky, V. Kanarov, V. Polyakov, A. Rukavishnikov ; *Diamond and Related Materials*, **9**, 668 (2000).
- 12) M. K. Fung, W. C. Chan, Z. Q. Gao, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee ; *Diamond and Related Materials*, **8**, 472 (1999).
- 13) K. Morikawa, A. Mithuo, N. Nihira ; 東京都立産業技術研究報告, **4**, 23 (2001).
- 14) B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chhowalla, W. Fukarek, W. I. Miln, J. Robertson ; *Diamond and Related Materials*, **7**, 472 (1998).
- 15) C. H. Lee, K. S. Lin ; *Appl. Phys. Lett*, **72**, 106 (1998).
- 16) X.-M. He, K. C. Walter, M. Nastasi ; *J. Mater. Res*, **21**, 1451 (2006).
- 17) J. -U. Thiele, B. Rubarth, P. Hammer, A. Helmbold, B. Kessler, K. Rohwer, D. Meissner ; *Diamond and Related Materials*, **3**, 1103 (1994).
- 18) W.C.W. Chan, F. Gaspari, T. Allen, P.K. Lim, E. Moreno, E. Sagnes, D. Manage, J. Szurmak, S. Zukotynski ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 889 (1998).
- 19) X.-M. He, M. Hakovirta, A.M. Peters, B. Taylor, M. Nastasi ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 638 (2002).
- 20) Y.-H. Wu, C.-M. Hsu, C.-T. Chia, I.-N. Lin, C.-L. Cheng ; *Diamond and Related Materials*, **11**, 804 (2002).
- 21) 町田成康, 古谷泰一, 竹内貞雄 ; 122回講演大会要旨集, p.196 (表面技術協会, 2010).
- 22) 町田成康, 古谷泰一, 竹内貞雄 ; 25回講演大会要旨集, p.184 (ニューダイヤモンドフォーラム, 2011).
- 23) G.G. Stoney ; *Proc. Soc. London*, **A82**, 172 (1909).
- 24) J.A. Thornton, J. Tabock, D.W. Hoffman ; *Thin Solid Film*, **64**, 111 (1979).
- 25) 齋藤秀俊 ; DLCハンドブック, p.60 (㈱エス・ティー・エス, 2006).
- 26) 村田雄司 ; 帯電防止材料の応用と評価技術, p.153 (シーエムシー出版, 2008).
- 27) M. Chhowalla, Y. Yin, G.A.J. Amaratunga, D.R. McKenzie, Th. Frauenheim ; *Appl. Phys. Lett*, **69**, 2344 (1996).
- 28) W.-J. Wu, T.-M. Pai, M.-H.H. Hon ; *Diamond and Related Materials*, **7**, 1478 (1998).