

講義

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜のナノ機械特性評価

三宅 正二郎*

日本工業大学

〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1

*saburo@nit.ac.jp

(2013年3月25日受理)

ナノテクノロジーの発展に伴い表面の機械特性の重要性が増大している。ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、磁気ディスク保護膜など多くの分野に応用され、例えば数原子層からなる DLC 膜のナノ機械特性の評価が必要になっている。本稿では DLC 膜のナノ機械特性評価技術としてナノインデンテーション、ナノスクラッチ、ナノ摩耗、フォースモジュレーション法による振動摩耗、摩擦力分布、粘弾性などの評価技術を紹介する。

Evaluation of Nanomechanical Properties of Diamond-like Carbon Films

Shojiro Miyake*

Nippon Institute of Technology,

4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501, Japan

*saburo@nit.ac.jp

(Received: March 25, 2013)

Diamond-like carbon (DLC) films are currently applied in various advanced field as magnetic disk protective layers. Mechanical endurance is difficult to maintain if a protective film is reduced to approximately 1.0 nm in thickness, which amounts to approximately several atomic layers. When considering such thin films, the corpuscular characteristics of the atomic bonding during friction and wear should be taken into account. It is difficult to maintain mechanical endurance when only several atomic layers of the protective film are involved. With the development of nanotechnology, the size of machinery is decreasing. Owing to the increasing importance of the properties of surfaces, the development of evaluation methods of the mechanical properties of DLC film surfaces is becoming indispensable. Future developments are expected as a result of current research and development. The mechanical properties of a few atomic protective layers should be evaluated. In this paper, the evaluation of the nanomechanical properties of nanometer scale surfaces is discussed and refer to our recent results on the evaluation of the nanomechanical properties of diamond-like carbon (DLC) films deposited by a bend type filtered cathodic vacuum arc (FCVA) and electron cyclotron resonance chemical vapour deposition (ECR-CVD) methods, nanoperiod multilayer films composed of DLC and other materials deposited by radio frequency (RF) sputtering, and a lubricant on DLC protective films. In the field of micro-nano technology, nanoscale evaluation technology is important for determining surface mechanical properties. The evaluation of thin-film surfaces has been performed by nanoindentation tests and nanoscratch tests using an atomic force microscopy. On the other hand, nanowear tests can evaluate the average mechanical properties of a thin-film, it has become possible to evaluate a difference of about 0.1 nm by choosing appropriate loads. The properties of vibrational wear, surface friction, viscoelastic properties and other dynamic properties can be evaluated by applying a force modulation

method using scanning probe microscope (SPM). Moreover, it is effective to evaluate mechanical properties of surfaces. Surface friction durability has been studied by measuring the friction force and current distribution in vibration tests.

1. はじめに

各種機械、装置などの高性能化、小型化にともない極表面層の重要性が増大している[1,2]。例えば、磁気ディスクのヘッド・媒体インターフェースでは荷重が小さく、マイクロ・ナノトライボロジーと呼ばれる極表面の摩擦現象になり、表面の極薄層が影響を与え、薄膜による潤滑が行なわれている[3,4]。また、マイクロマシン、ナノマシンの開発においても表面は重要な検討課題になっており、長期間の信頼性を確保するためには極表面の nm スケールの機械特性の向上が課題になっている。さらに環境マネジメントの重要性の増大とともに自動車や産業機械のエネルギー消費による環境負荷増大が大きな問題となっている。この問題を解決する一つの手段として表面改質によりトライボロジー特性を改善させる方法がある[1-4]。

このように表面の機械特性を改善できれば、先端技術分野に与える効果は著しい。これらの分野において DLC (Diamond-like Carbon) 膜[5]が適用されている。これに伴い DLC 膜表面のナノ機械特性評価技術の重要性が増大している[4,6]。さらにマイクロ・ナノテクノロジー分野では各種の製造プロセス、ナノプロセッシング[7,8]が開発されているがその加工表面の性質を明らかにするため nm スケールの機械特性評価技術が必要になっている。

材料の機械的基礎物性として硬さ、弾性率、引っ張り強度などがあり、表面、薄膜のヤング率、剛性率、ポアソン比などの弾性定数は機械特性の基本で

ある[4]。その評価法としては超音波パルス法、振動リード法などがある。また、内部損失など粘弾性的性質もこれらの方法で測定可能である。薄膜の引っ張り強度も実用的に重要な特性であり、その測定法として薄膜引っ張り試験、パルジ法が適用される。これらの特性は薄膜の基礎物性として重要であるが、nm スケールの測定および試料準備が困難な場合が多い。

一方、マイクロプローブを用い、各種の情報を測定する SPM (Scanning Probe Microscopy) は、表面を原子スケールで観察できる手段として広く用いられている。表面の nm スケールの機械特性を評価するためにも SPM が有用である。例えばプローブにより微小な原子間力を測定する AFM (Atomic Force Microscopy) を用い、Fig. 1 に示すようなフォースモジュレーションを応用するなどにより nm スケールの機械特性が評価できる[4,6]。

ここでは DLC 膜などの表面のナノメータスケールの機械特性評価として(1)ナノインデンテーション、(2)ナノスクラッチ、(3)ナノ摩耗、(4)フォースモジュレーション、(5)他の物性との複合評価について例を挙げながら紹介する。

2. ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜

DLC 膜[5,9]は発展している表面改質技術の中でもその優れた特性から注目されている。DLC 膜はダイヤモンドに似た性質を示す準安定で高密度のアモルファスカーボン膜であり、水素など他元素を添加したアモルファスカーボン膜も広義には含まれる。DLC 膜の構造は電子回折および X 線回折ではアモルファスになり、巨視的には規則配列は認められない。DLC 膜をその微視的構造からカーボンの代表的な構造であるダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) の存在比で規定しようという試みがある。また CVD (Chemical vapor deposition; 化学蒸着法) で形成された DLC 膜には水素を含有する人が多いのでその 3 つの含有率で膜の構造が評価される場合が多い[5]。

DLC 膜はダイヤモンドに似て硬く、耐摩耗性があり、低摩擦を示し、トライボロジーへの応用が進められている。DLC 膜の形成は①低温で作成できる、②形成できる基板の種類が多い、③大面積また複雑

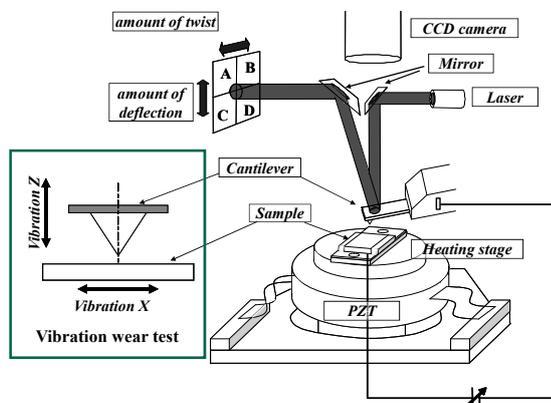
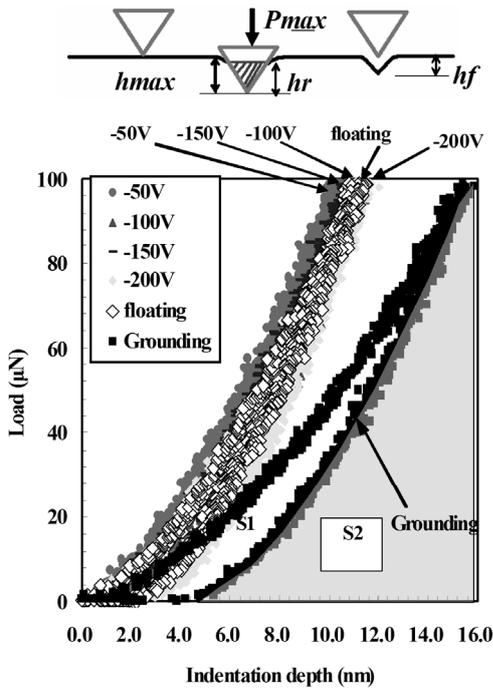


Fig. 1. Nanomechanical properties evaluation by force modulation of atomic force microscopy.

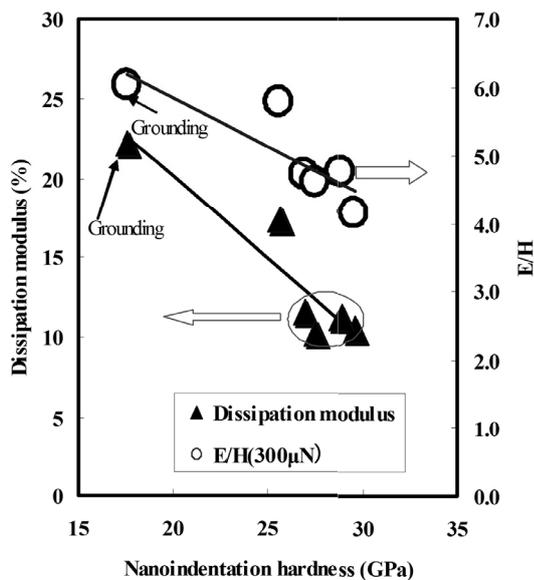
形状に形成可能などの特徴があり、各種の方法で形成されている。量産性を生かして今までに炭化水素ガスを用いたプラズマ CVD が多く検討され、プラズマ状態と膜特性の関係が検討されている。これらの方法では多量の水素を含有した DLC 膜[1,9]が形成される。一方、PVD (Physical vapor deposition; 物理蒸着) 法の AIP (Arc ion plating; アークイオン

レーティング)、スパッタリングなどでは固体のカーボン源から物理的に蒸発させるので、水素フリー DLC 膜が得られる。特に AIP は高硬度な膜が得られ [10]、さらに高速成膜が可能で、量産性があることから、各種分野への応用が進められている。

DLC 膜の付着力は基板への入射エネルギーを増大することによっても改善できる。従って DLC 膜形成時にイオン注入を併用すると付着力を増大させることができる[11]。プラズマをベースにして 3 次元イオン注入が可能な PBII (Plasma based ion implantation; プラズマベースイオン注入法)によって 3 次元形状に付着力の大きな DLC 膜が形成でき、歯車など複雑形状を持つ摺動部品へ応用されている。



(a) Nanoindentation curve



(b) Relationship between plastic deformation constants

Fig. 2. Nanoindentation curve and relation between dissipation modulus, E/H and hardness for FCVA-DLC films.

3. ナノインデンテーション試験

表面の機械特性を評価するために、表面の強度の目安となり、測定が比較的容易であるという理由で硬さの評価が広く行われている。薄膜の硬さ測定には①高硬度材料を押しつけて生じる変形を調べる方法、②高硬度材料を衝突させて反発力を求める方法、③高硬度材料で引っかいて生じる傷を調べる方法がある。一般には①の方法が用いられ押し込み硬さと呼ばれる。DLC 膜の極表面評価では押し込み荷重が大きいと表面層を貫通するなど下地の影響を受けやすい。このため、従来の微小硬さ試験法では評価できなくなっており、いわゆるナノインデンテーション試験が適用されている。ナノインデンテーション試験では、圧電素子などを用いて、ダイヤモンド圧子に $\mu\text{N}\sim\text{mN}$ レベルの微小荷重 W を加え、試験片への侵入量 h を変位センサーで測定し、最表面層や極薄膜の機械特性を評価する場合が多い。FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc) 法により形成した DLC 膜について、膜自体の力学特性が検討されている。Fig. 2(a)はそのナノインデンテーションカーブの測定例である[10]。硬さ H は W/Ar (荷重/接触断面積) から、ヤング率 E は除荷カーブの接線の傾きから、さらに材料の塑性変形のし易さを示す塑性指数の材料定数すなわちヤング率と硬さの比(E/H)が求められる[1,4]。変形エネルギー解析も有効であり、負荷曲線を積分することにより全エネルギー(S_1+S_2)を求め、除荷曲線を積分することにより貯蔵エネルギー (S_2)を求める。全エネルギーから貯蔵エネルギーを引くことによって散逸エネルギー (S_1)が求まる。さらに散逸エネルギーを全変形エネルギーで除して、散逸率 ($S_1/(S_1+S_2)\times 100\%$)が算出される。Fig. 2(b)に FCVA-DLC の散逸率、 E/H と硬さの関係を示

す。硬さ増大に対して散逸率, E/H は減少し, 塑性変形し難いことを示している。通常の材料の E/H は 14~20 程度の値[1]を示すが, これに対し, 適切な条件で形成した DLC 膜では E/H=7.0 と著しく小さい。これらナノインデンテーション試験の解析から FCVA-DLC 膜の優れた耐塑性変形特性が明らかになっている。

4. ナノスクラッチ試験

スクラッチ試験は硬い圧子で薄膜を引っかけて摩擦力や摩擦痕の形状などを計測し, 表面のスクラッチ硬さやせん断強さ, あるいは薄膜の付着強さなどを調べるものである[1,4]。スクラッチ試験で付着力を評価するには一般に荷重を徐々に増大させ膜と基板の間に付着破壊, 凝集破壊などを生じさせる。この破壊が生じる最小荷重は限界荷重と呼ばれ付着力を示す値として用いられる[1]。nm スケールのスクラッチ試験で極薄 DLC 膜の極表面層の力学特性が評価されている。1 nm 程度の極薄 DLC 膜の荷重増加型ナノスクラッチ試験の結果を Fig. 3 に示す[11]。試験片を移動させ, 荷重を順次増加させ, 摩擦力, スクラッチ痕を評価する。FCVA-DLC 膜はプラズマ CVD-DLC 膜に比べ, 最初はスクラッチ深さが浅い

が, 一定深さで急激に増大する。これと共にスクラッチ抵抗も急増する。これに対して CVD-DLC 膜ではどちらも徐々に変化するなど 1 nm 程度の極薄膜について膜形成法による機械特性の差が観察されている。この様に AFM によるスクラッチ試験では破壊部の形状を原子スケールで評価可能であり, 極表面の評価に適している。

5. ナノ摩耗試験

膜厚がきわめて薄い場合に薄膜自体の硬さを測定する際は, 下地の影響を避けるため, 極低荷重で試験する。この時, 表面あらさ, 組成分布などの状態によっては誤差が入り易いので平均化するため四角形状のナノ摩耗試験が行われている。例えば窒素含有 DLC (C-N) 膜のナノ摩耗特性が AFM を用い評価されている [12]。膜の形成条件により表面あらさが変化するのでナノインデンテーション硬さは変動し, 信頼性のある評価が困難であったのに対し, 正形状のナノ摩耗試験により窒素含有の効果明らかにされている。具体的には C-N 膜の摩耗深さは C 膜の約 1/10 程度となり, 明確な差が評価できている [13]。

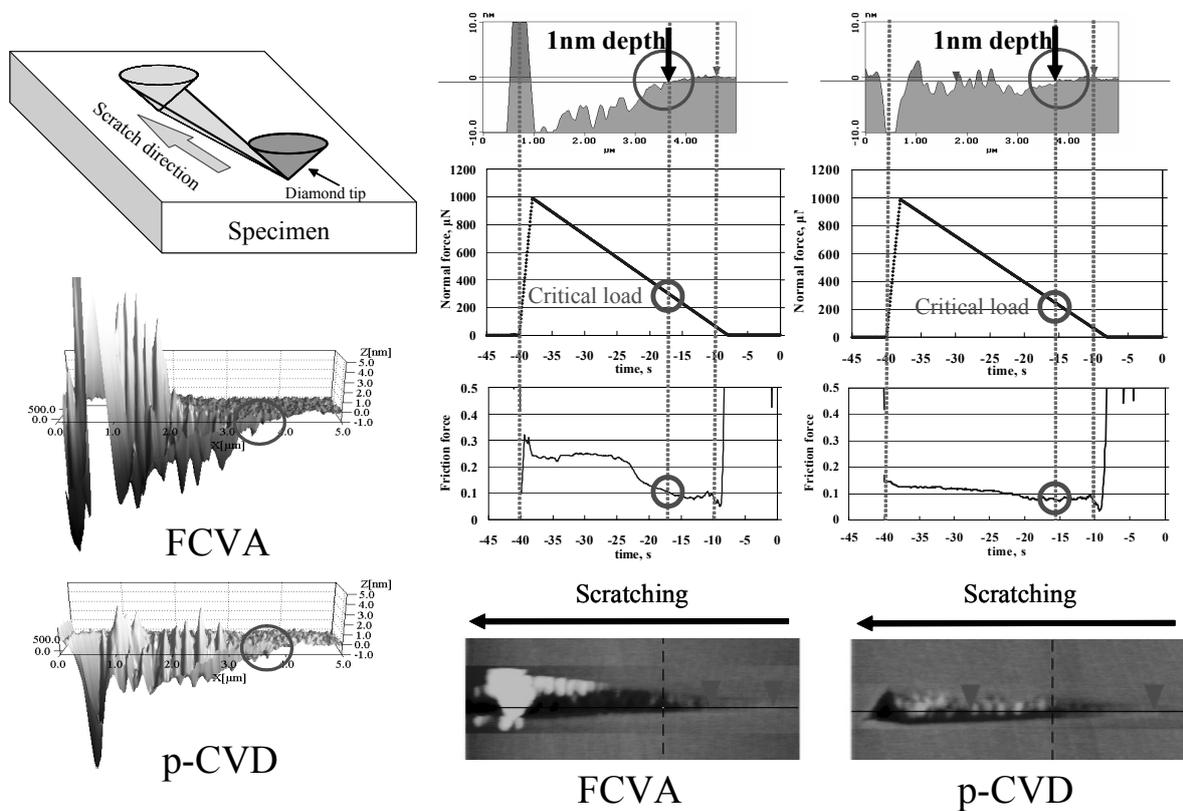


Fig. 3. Nanoscratch properties of 1-nm thick DLC films deposited by FCVA and CVD methods.

ナノ摩耗試験では荷重条件を適切に選ぶことにより、原子オーダーの摩耗も評価できる。FCVA-DLCのナノ摩耗特性のバイアス電圧依存性を Fig. 4 に示す。摩擦面のヒストグラムから基板バイアスによる原子半径に相当する 0.1 nm 程度の摩耗量差が評価でき、膜形成時の適切なバイアス条件が明らかにされている[10]。

情報機械・マイクロ・ナノテクノロジーでは耐摩耗性保護膜の極薄膜化が求められている。例えば原子数個の層からなる 1 nm 程度の膜厚の DLC 膜のナ

ノ摩耗特性が検討されている。Fig. 5 は DLC 保護膜のナノ摩耗特性を示したものである。FCVA と ECR-CVD で形成した DLC 膜は異なった摩耗特性が得られている。ECR-CVD-DLC 膜は膜厚 0.8 nm, 1 nm では数回の摩擦で下地の Si に達している。これに対し 1 nm 膜厚の FCVA-DLC 膜は耐摩耗性に優れ 20 回の摩擦によっても原子スケールで摩耗が生じていない。このように 1 nm 程度の極薄膜評価が可能であり、FCVA-DLC 膜の優れた耐摩耗性が明らかになっている。

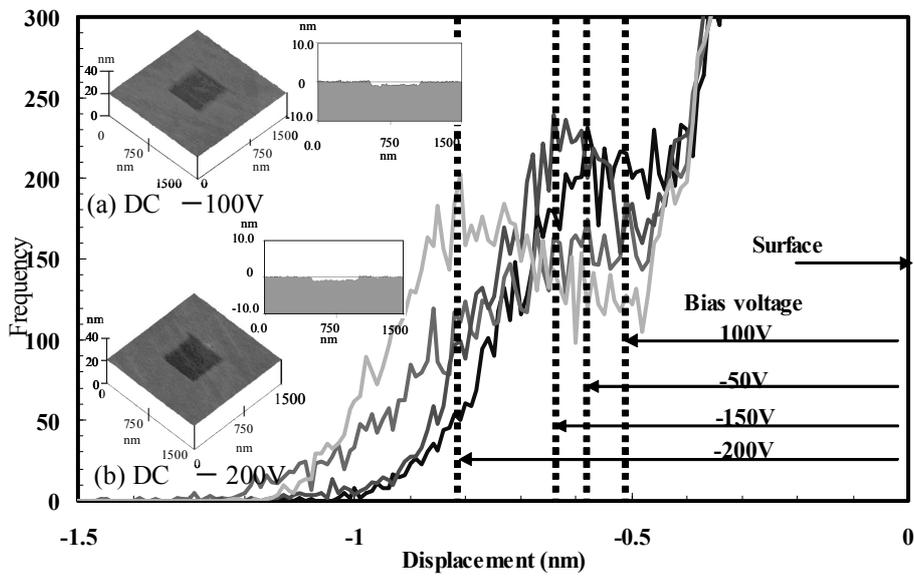


Fig. 4. Nanowear and frequency dependences of wear displacement on substrate bias voltage for FCVA-DLC films.

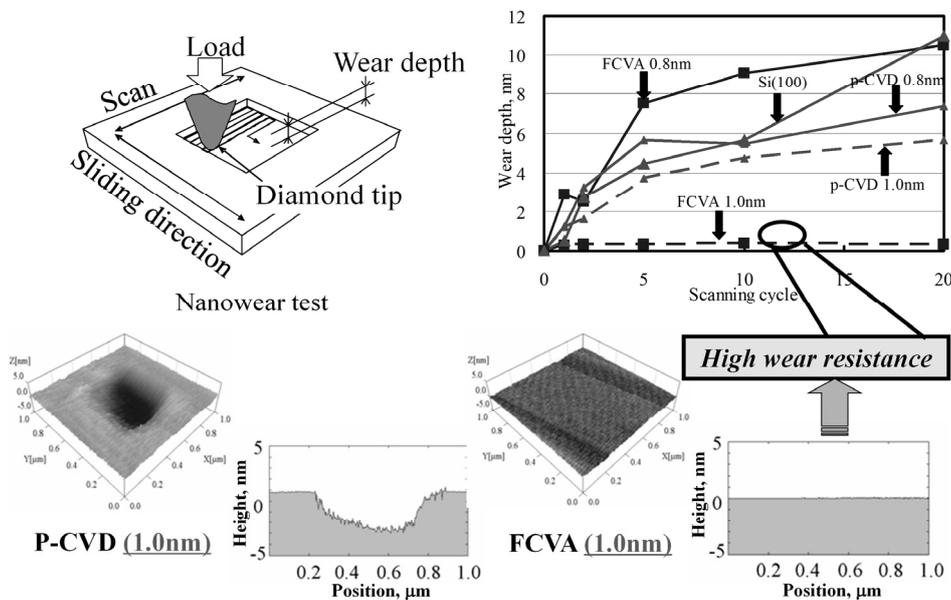


Fig. 5. Nanowear properties of extremely thin DLC films.

DLC 膜の機械特性を向上させるため、また新たな機能を付加するため DLC 膜と他の材料とのナノ周期積層膜が検討されている。ナノ周期積層膜における硬さの向上は各層の界面のひずみエネルギーの増大、微視的結晶構造の変化により、転移など欠陥の移動および増加が抑制されることに起因している。しかし、何故一定の積層周期で最大の硬さを示すかは明らかでなかった。これらのメカニズムを追求するため、原子オーダーで摩耗が進行する条件を求め、ナノ摩耗挙動が評価されている[15]。Fig. 6(a)に示す

ように摩耗深さが摩擦回数に対して増加し、摩耗速度は積層膜厚に対応する深さでほぼゼロになっている。すなわち膜の境界で摩耗の進行が抑制され、その抑制される摩擦回数 C (積層周期) で欠陥の進展防止効果が評価できる。このため欠陥の進展防止効果が大きく、かつ境界数の多い 4 nm 周期の積層膜が硬さ、耐ナノ摩耗性に優れていることが理解できる。ナノ周期積層膜の破壊の進展が境界で止まる現象を利用し、Fig. 6(b)に示すように摩擦回数に対して積層膜一層 (1 nm) 単位のナノ加工が実現されている[16]。

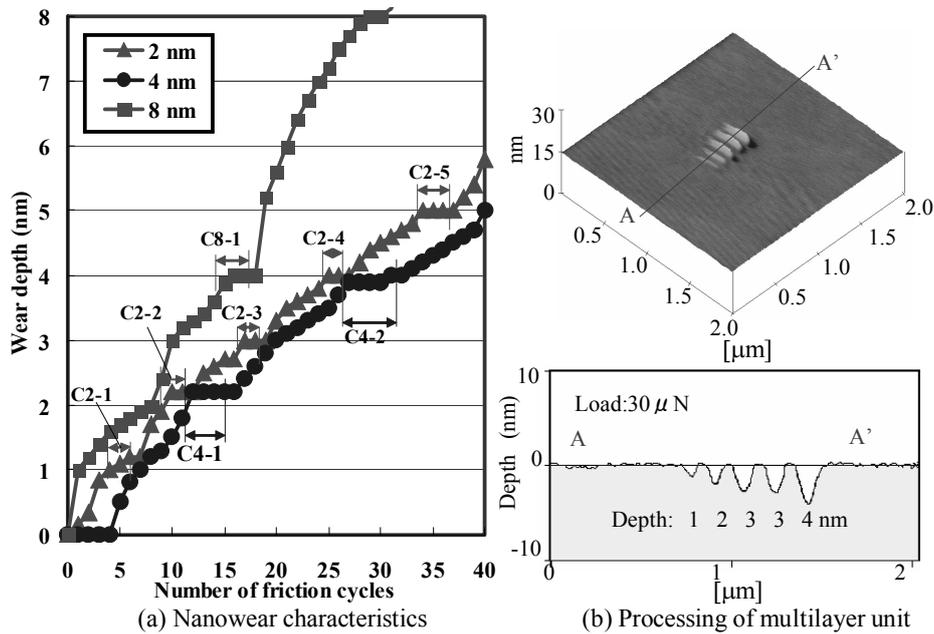


Fig. 6. Nanowear depth dependence on number of friction cycles for 2-, 4-, and 8-nm-layer period multilayer films.

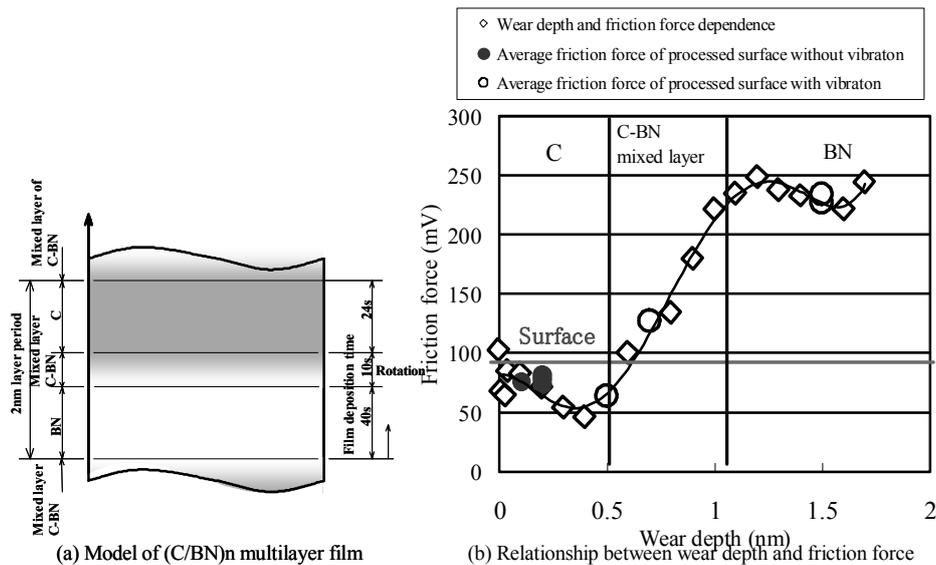


Fig. 7. Evaluation of the boundary of nanoperiod multilayer film by force modulation.

6. フォースモジュレーション

AFM のフォースモジュレーション法を応用すれば Fig. 1 に示すように、振動加工および表面の摩擦力、粘弾性など、ダイナミックな評価が可能になる[17-19].フォースモジュレーションは力変調モードで、縦方向と横方向の振動が応用できる. DLC 膜と BN 膜のナノ周期積層膜の境界部の欠陥抑止効果を考察するためには、境界部を評価する必要がある. 周期 2 nm の積層膜境界部のモデルを Fig. 7(a) に示す. 積層膜は C と BN の層が積み重なっており、膜形成時に C と BN 層の間に混合層が形成される[17]. この境界の厚さはサブ nm であり、通常の表面分析法では評価は困難である. 加工面の平滑性および、加工能率を向上させるために加工時、試料自体に横方向に振動を加え、加工後、同一チップで荷重を減少させ、範囲を広げて走査し、横方向のフォースモジュレーション法により加工部の形状及び摩擦力分布を求めた. 振動加工によって加工深さの制御が可能になり、C-BN の境界部深さの加工が実現できている.

Fig. 7(b) に加工深さと摩擦力の関係を示す. 加工部は深さが 0.5-1.1 nm と変化するに連れ振幅像 (摩擦力) は大きく変化する. これは C-BN 層の混合層に対応し、浅いところでは第 1 層の C の成分が多く摩擦力は小さくなり、深くなると BN が増加し、摩擦力は増大している. その傾斜部は形成時の試料切り替え時間に対応する 0.6 nm 程度になっている.

磁気ディスク装置の信頼性を確保するにはナノトライボロジー特性の改善が重要となっている. そのため、ディスク表面の DLC 保護膜および潤滑膜につ

いて、摩擦時の挙動を明らかにする必要がある. 磁気ディスクの高密度化を実現するため、現在検討されている熱アシスト法 HAMR (heat-assisted magnetic recording) における磁気ディスク用極薄 DLC 膜について高温耐久性を検討するために Fig. 1 に示すような環境制御型 AFM を用いナノ振動摩擦試験を行っている. 大気中で優れた耐ナノ摩擦性を示した FCVA-DLC 膜は 200°C の高温、真空下で摩擦が著しく増大する. しかし、CVD-DLC 膜と逆の傾向を示し、Fig. 8 に示すように摩擦時に X-方向、Y-方向に振動を加えることにより摩擦は減少する. これらの結果から、高温において破壊により生じた硬質アブレッシブ粒子が摩擦を増加させていることが明らかになっている[18].

また、DLC 膜上の潤滑油の検討も行われ、横方向振動摩擦試験により膜厚 1 nm 程度の潤滑層による表面破壊防止[19]、潤滑油の補給[20]など潤滑油の効果が評価されている. 垂直磁気ディスクの DLC 保護膜上の潤滑油の挙動を調べるために、Fig. 9 に示すように横方向振動を付加した正方形の摩擦試験が行われている. さらに試験後の横および縦方向の振動試験から、摩擦力、粘弾性などが評価されている[21].

フォースモジュレーションで測定した垂直磁気ディスクの表面形状と位相を Fig. 9(a),(b) に示す. 垂直磁気ディスク磁性層の結晶粒が観察されている. また位相は結晶粒の溝部に対応するところで増大し、溝部に多く潤滑油が存在している. さらに振動付加により摩擦深さは増大し、特に横方向振動を付加した場合の摩擦深さが最も大きい. 垂直磁気ディスク

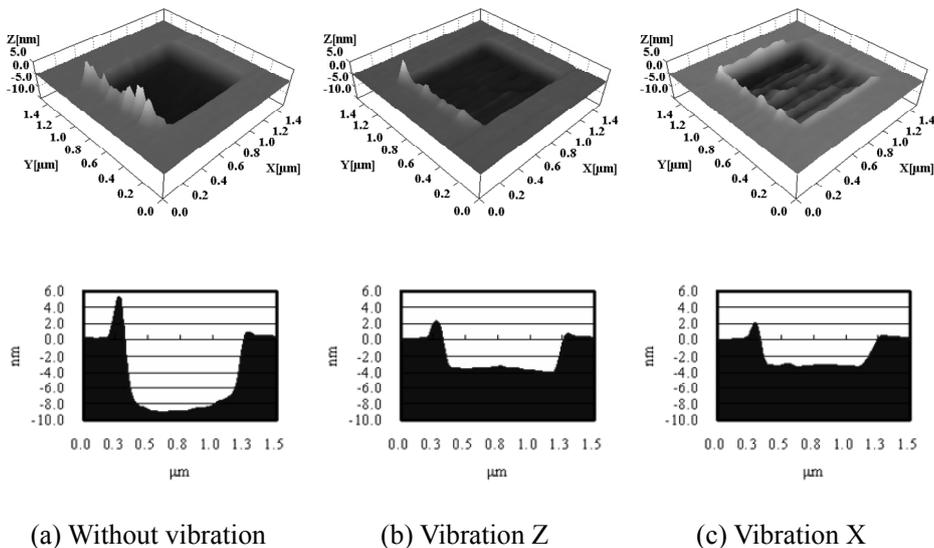


Fig. 8. Vibration wear profiles of extremely thin DLC films performed by applying vertical and lateral vibrations during force modulation.

摩擦試験部の摩擦力分布はFig. 9(b),(c)に示す様に未処理の場合，すべての試験部の摩擦力が減少している[21]．一方，熱キュアした場合には摩擦試験部の摩擦力が増大している．特に横方向振動を付加した場合の摩擦力の増加が著しい．摩擦試験部の縦方向のフォースモジュレーションで粘弾性分布を求めると潤滑油の存在量が評価でき，キュアなしの場合には摩擦によって潤滑油が補給されたことを示している．これに対して，熱キュアした場合は摩擦試験部の粘弾性が減少し，硬化した潤滑油が振動摩擦で除去されている．この様に DLC 膜上の潤滑油の挙動と

して磁気ディスク表面の結晶粒の溝部からの潤滑油の補給効果を確認できている．

また，自動車エンジンの摩擦損失の低減を目指し，金属添加 DLC 膜が検討されており，Ti (チタン) を添加することにより優れた境界潤滑特性が得られている．これらの摩擦低減のメカニズムを明らかにするため Fig. 10 に示す様にフォースモジュレーション法により，トライボケミカル反応による反応生成物の粘弾性特性が評価されている[22]．表面分析結果と合わせ摩擦面に低摩擦を実現する粘弾性物質の層の形成が確認できている．

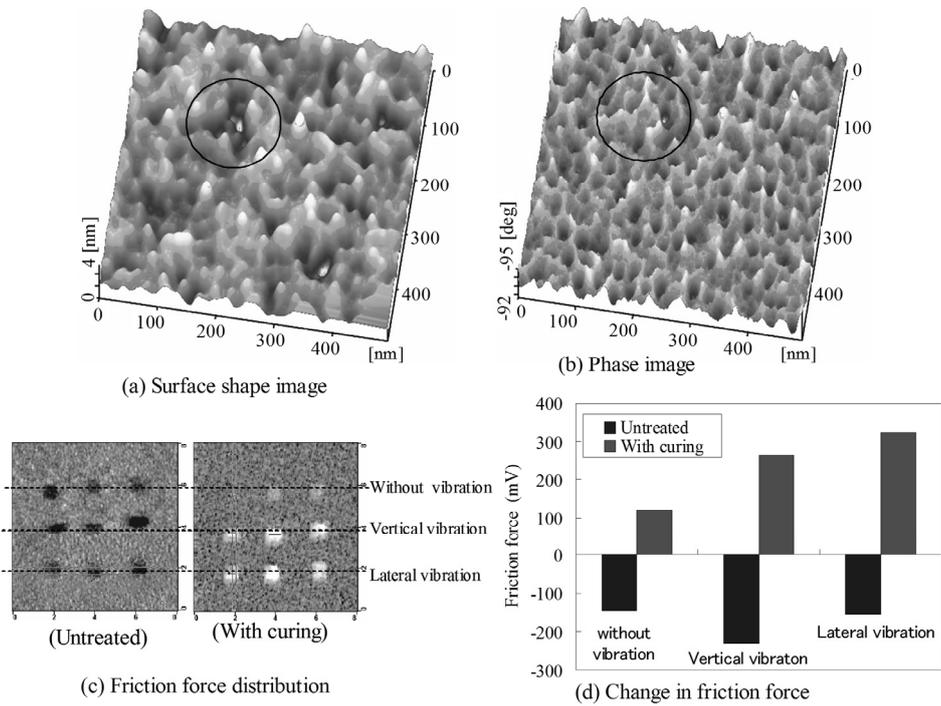


Fig. 9. Evaluation of the thin lubricant film on magnetic disks by vertical and lateral vibration friction test.

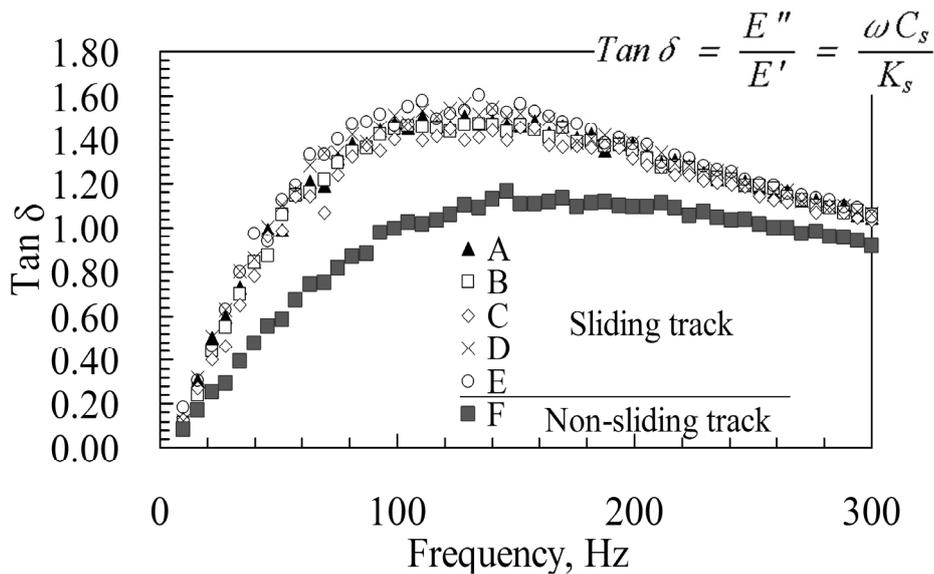


Fig. 10. Viscoelastic properties of sliding track and non-sliding track.

7. 機械特性と他の物性の同時評価

表面の特性を評価するためには機械特性と他の物性値を同時に評価するのも有効である。例えば磁気ディスクの DLC 保護膜上に形成した潤滑油の紫外線 (UV) キュア処理の効果を明らかにするため横方向振動摩擦試験を行い、表面の損傷状態および潤滑油の状態が摩擦力と電流分布から評価されている。Fig. 11 に示すように UV 処理した場合、DLC 膜との結合力が増大し、固化しているのが摩擦溝周辺に潤滑油が盛り上がっている。これに対して未処理では

DLC の摩耗痕溝部に潤滑油が流入し、電流値が減少している。DLC 膜上の約 1 nm 膜厚の潤滑油の挙動が観察されている[23]。このように、磁気ディスクの極表面評価を行うため機械特性評価と共に電気特性、磁気特性など他の物性値を複合評価することにより有効な極表面の情報が得られる。

また、ナノテクノロジーではナノ加工[8,24]が重要となり、原子間力顕微鏡 (AFM) を用い超高密度メモリーを目標として超硬質チップを工具とする nm オーダの加工法が検討されている。その加工面の評

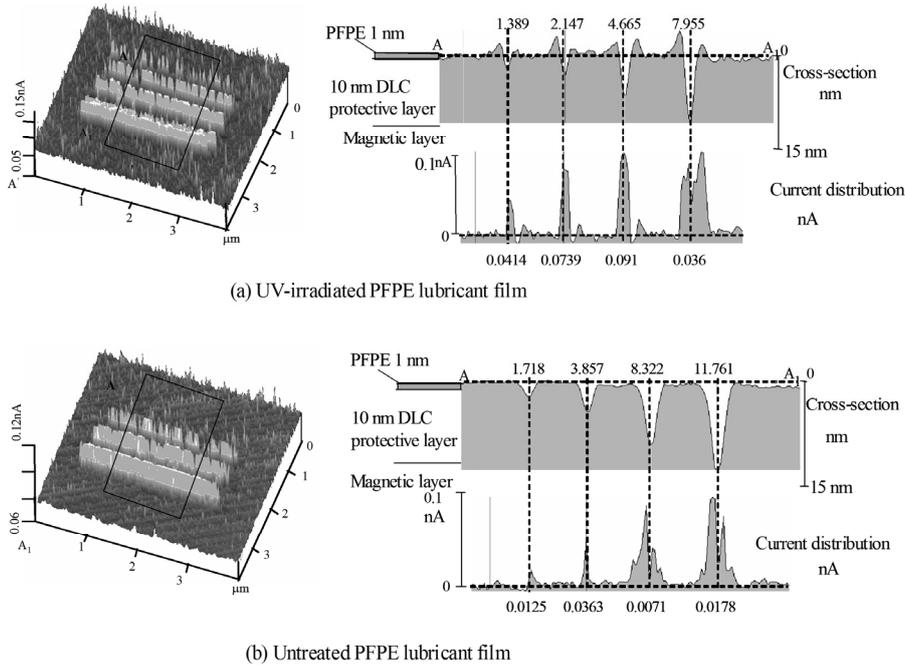


Fig. 11. Cross-section images and current distribution of wear areas on magnetic disk, obtained in vertical and lateral vibration friction test.

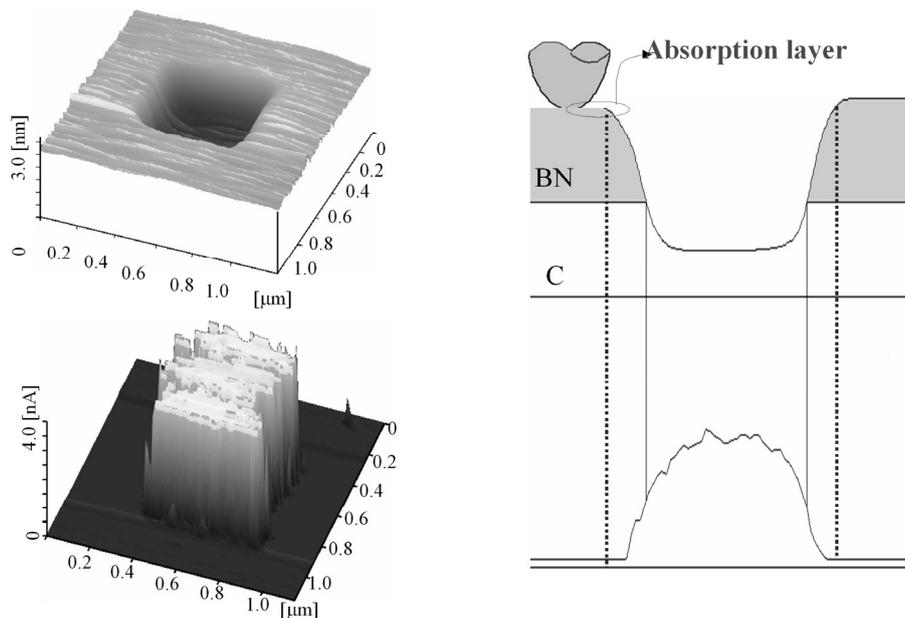


Fig. 12. Nanowear profile and current distribution of 4-nm nanoperiod (BN/C)n film.

価を行うため機械特性評価と共に電気特性、化学的性質、磁気特性など他の物性値を複合評価することにより有効な加工面評価が可能になる。Fig. 12 に導電性ダイヤモンドチップを用いてナノ周期積層膜を加工した例を示す[24]。加工深さが最初の BN 層を越えて C 層に達しており、表面の吸着層に対応する部分の電流値は少ないが、内部に入ると少し電流が流れるようになり、C 層に達すると加工部の導電性が高くなり、電流が著しく増大している。これらの AFM を用いた加工法は機械的ナノリソグラフィ技術としても注目されており、他の加工法と複合化することにより新しい加工技術が生み出されることが期待できる[8,24]。

8. おわりに

ナノテクノロジーが進展し、機械の寸法が小さくなるにつれ、表面の重要性が増大する。このため極表面の機械特性の向上が課題となり、DLC 膜の応用が期待される。また、DLC 膜の評価技術の開発が必要になっている。これらの研究開発に関する今後の更なる発展が期待される。

9. 参考文献

- [1] 榎本祐嗣, 三宅正二郎, 薄膜トライボロジー 東京大学出版会(1994).
- [2] 森誠之・三宅正二郎編, トライボロジーの最新技術と応用(普及版) シーエムシー出版(2012).
- [3] S. Miyake and M. Wang, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 19th Ed. by H. S. Nalwa pp.399-451. American Scientific Publishers (2011).
- [4] S. Miyake and M. Wang, in *Microscopy: Science, Technology*, ed. by A. Méndez-Vilas and J. Díaz pp.2013-2021. Formatex Research Center (2010).
- [5] 三宅正二郎, *真空*, **47**, 811 (2004).
- [6] S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 980 (1994).
- [7] S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2925 (1995).
- [8] S. Miyake and M. Wang, in *Vistas in Nanofabrication*, ed. by Faiz Rahman, pp.175-192, Pan Stanford Publishing (2011).
- [9] S. Miyake, *Surf. and Coat. Technol.*, **54/55**, 563 (1992).
- [10] 三宅正二郎, 齊藤喬士, 余可清, 三上隆司, 緒方潔, *表面技術*, **55**, 669 (2004).
- [11] S. Miyake and S. Yamazaki, *Wear*, in press (2013).
- [12] S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3206 (1994).
- [13] S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* **122**, 643 (1997).
- [14] S. Miyake, W. Kurosaka and K. Oshimoto, *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* **3**, 158 (2009).
- [15] S. Miyake, *J. Vac. Sci. & Technol. B* **21**, 785 (2003).
- [16] S. Miyake, *Thin Solid Films*, **493**, 160 (2005).
- [17] S. Miyake, T. Hashizume and Y. Wakatsuki, *Surface and Interface Analysis*, **38**, 873 (2006).
- [18] S. Miyake, S. Kawasaki and S. Yamazaki, *Wear*, **300**, 189 (2013).
- [19] S. Miyake, Y. Takahashi and M. Wang and T. Saito, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2244 (2005).
- [20] S. Miyake, Y. Wakatsuki, M. Wang and S. Matsunuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3209 (2005).
- [21] S. Miyake, M. Wang and S. Ninomiya, *Surf. Coat. and Technol.*, **200**, 6137 (2006).
- [22] S. Miyake, T. Saito, Y. Yasuda, Y. Okamoto and M. Kano, *Tribology Int.*, **37**, 751 (2004).
- [23] S. Miyake, S. Ninomiya and M. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L299 (2005).
- [24] S. Miyake, M. Wang and J. Kim, *Nanotechnology*, **17**, 1607 (2006).