

中性子反射率法による物質最表面近傍における潤滑剤の密度測定（第1報）

—異なる表面エネルギーを有する DLC 膜と水の場合—

原稿受付 2007年7月2日

“トライボロジスト” 第52巻 第12号 (2007) 896~903

平山 朋子

同志社大学 工学部エネルギー機械工学科
(〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3)

宇野 共生*

同志社大学 大学院生
(同上)

松岡 敬

同志社大学 工学部機械システム工学科
(同上)

井上 和子

早稲田大学 理工総合研究センター
(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3丁目 4-1)

海老澤 徹

日本原子力研究開発機構
(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)

田崎 誠司

京都大学大学院 工学研究科原子核工学専攻
(〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

日野 正裕

京都大学 原子炉実験所
(〒590-0949 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2丁目)

鳥飼 直也

高エネルギー加速器研究機構
(〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

Abstract

Density of lubricant near the solid surface is measured by neutron reflectometry and discussed in the series of studies. In this paper, three kinds of DLC films having different surface energies (normal DLC, hydrophilic DLC and hydrophobic DLC) were prepared as base materials, and water was selected as a lubricant. The instrument we used was a neutron reflectometer ‘MINE’ in Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The DLC films were soaked in water in a specially-designed sample holder, and the neutron reflectivity profiles from the interface between DLC films and water were directly obtained. Through an analytical fitting approach with Parratt’s theory to the obtained profiles, authors conclude that: (1) the thickness of hydrophilic layer (O₂ plasma treated layer) on the hydrophilic DLC is 15nm, (2) the thickness of dense water layer infiltrating in hydrophilic DLC is 2nm, and (3) the thickness of low-density water layer on the surface of hydrophobic DLC is 3nm, and its density is almost half of normal water.

Density of Lubricant at Solid-Liquid Interface Measured by Neutron Reflectometry (Part 1)

—In the Case of DLC Films Having Various Surface Energies and Water—

By Tomoko HIRAYAMA, Department of Mechanical Eng., Faculty of Eng., Doshisha University (1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe-shi, Kyoto 610-0394), Tomoki UNO, Student, Graduate School, Doshisha University (ditto), Takashi MATSUOKA, Doshisha University (ditto), Kazuko INOUE, Advanced Research Institute for Science and Eng., Waseda University (4-1 Okubo, Shinjuku-ku 3-chome, Tokyo 169-8555), Toru EBISAWA, Japan Atomic Energy Agency (2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195), Seiji TASAKI, Department of Nuclear Eng., Faculty of Eng., Kyoto University (Yoshida-Honmachi, Sakyo, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501), Masahiro HINO, Kyoto University Research Reactor Institute (2-chome, Asadai-nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494) and Naoya TORIKAI, High Energy Accelerator Research Organization, KEK (1-1, Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801)

Key Words: density of water, solid-liquid interface, neutron reflectometry, DLC films, surface energy

*現所属: (株) ジェイテクト (〒582-8588 大阪府柏原市国分東条町 24-1)

Present address: JTEKT Corp., (24-1, Kokubuhiganjo-cho, Kashiwara-shi, Osaka 582-8588)

1. 緒言

潤滑しゅう動条件下において、しゅう動表面と潤滑剤の「相性」はその摩擦特性に極めて大きな影響を及ぼす。ここで言う「相性」とは、表面の濡れ性、潤滑剤の表面吸着性等を指す。しゅう動表面の表面エネルギーを変化させたり、また、潤滑剤（あるいは添加剤）に適切な官能基を付与することにより、境界潤滑域におけるしゅう動摩擦特性の向上が期待できることは周知の事実であり、これまでに様々な表面や潤滑剤を対象とした数多くの研究が為されてきた¹⁻³⁾。また、表面と潤滑剤の相性は、それら境界潤滑条件下での摩擦特性に関与するだけでなく、近年では、流体潤滑条件下において潤滑剤と表面と間に速度差（すなわち、固体表面における流体のすべり）が観察されるなど^{4,5)}、「潤滑」を対象とする全ての現象に深く影響を及ぼしていると言ってよい。すなわち、固体最表面近傍での潤滑剤の構造、密度、挙動の把握は、トライボ現象の理解にとって極めて重要な研究課題であると言える。しかしながら、固液界面での潤滑剤の状態を微視的に観察した研究はその重要性に反して少なく⁶⁾、中でも、固体表面を潤滑剤に浸漬した状態で直接観察を行った例は見当たらない。

そこで本研究では、中性子反射率法を用い、様々な物質、また、様々な潤滑剤を対象にして、固液界面における潤滑剤の構造解析、密度測定を試みることとする。中性子線は物質透過能が高く、その特徴を利用すれば、固液界面の直接観察が可能である⁷⁾。また、反射率法は、ポテンシャル界面からの反射／屈折波の干渉を利用して、表面垂直方向の構造をナノメートルオーダーの分解能で調べ得る手法であり、本研究の目的に合致している⁸⁻¹⁰⁾。本報では、それら一連の基礎研究の第1報として、異なる表面エネルギーを有する3種類のDLC膜の水環境中での表面近傍の構造を対象とすることとした。DLC膜最表面における潤滑剤の構造、挙動に関しては、近年、極めて高い注目が集まっており、DLC膜による低摩擦化のメカニズムと併せて様々な報告が為されている^{11,12)}。本報告では、潤滑状態を模してDLC膜を水中に浸漬さ

せ、そのときの最表面近傍に存在する水の密度測定を試みるものとした。

2. 中性子反射率法

トライボロジー現象の把握に対する中性子散乱の利用は過去に例がない。本研究に中性子線を適用する理由は、主に、以下の3点にある。

- 中性子線は高い物質透過能を有する。一般的な物質に対しては数 cm 程度の深さまで透過することができ、これより、中性子線を用いれば、今まで困難とされてきた固固界面、固液界面の直接観察が可能となる。
- 可視光や X 線と同様、中性子線も粒子的振舞いと波動的振舞いをする。したがって、中性子線を散乱法光源として適切に用いれば、界面の様々な情報を抽出することができる。
- 中性子線から見る原子のポテンシャルの大小は周期律表の並びとは一致しない。したがって、X 線では識別が困難な元素であっても、中性子線では明瞭に識別できる場合もある。また、C や H などの軽元素であっても識別が可能であり、潤滑剤等を対象とするトライボロジー分野ではその有用性を発揮し得る。

なお、ポテンシャルが異なる界面に中性子線が入射されると、その界面で反射／屈折が生じる。反射率法とは、反射／屈折波の干渉情報から、各ポテンシャル層の膜厚、密度（濃度）をナノメートルオーダーの分解能で推定する手法である。なお、中性子線においてポテンシャル差を生じさせるものは「干渉性核散乱長」と呼ばれるものであり、元素固有の値である（Table 1）⁷⁾。

本研究で使用した分析装置は、日本原子力研究開発機構（JAEA）JRR-3M に設置されている中性子反射率計 MINE¹³⁾である。その模式図を Fig. 1 に示す。中性子線は左の光源から入射され、二つのスリットによって絞られた後、サンプル表面（界面）に到達する。サンプルは、サンプルホルダーに垂直に設置されており、表面への入射角（ θ ）と検出器の角度（ 2θ ）を同時に動かす、すなわち、 $\theta-2\theta$ スキャニングを行うことによって、表面／界面の反射率プロファイルを得ることができる。

Table 1 Coherent scattering length of typical elements⁷⁾

Element	$b [\times 10^{-12} \text{ cm}]$
H	-0.374
D	0.667
C	0.665
O	0.580
F	0.56
Si	0.42

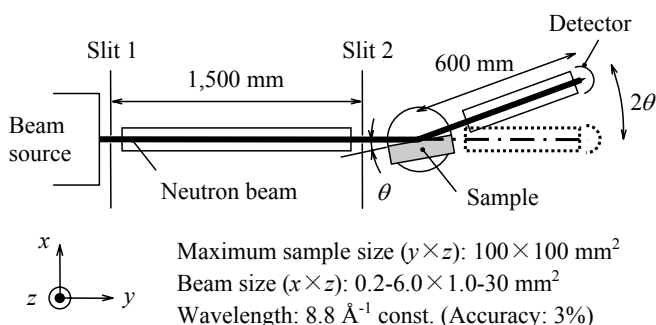


Fig. 1 Schematic diagram and specifications of 'MINE'

中性子反射率計 MINE によって得られる反射率プロファイルの一例を Fig. 2 に示す. これは, 光学的に平滑なシリコンブロック上にニッケル蒸着を施した標準試料から得られたプロファイルであり, 反射率法の理解のためにここに記載するものである. 表面に入射された中性子線は, ニッケル表面, また, ニッケル/シリコン界面で反射/屈折する. 図より, 両界面からの反射波が膜厚に応じた干渉縞 (Kiessig fringe) を形成しているのが見て取れる. なお, 横軸 q は散乱ベクトルであり, $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ の関係にある. MINE は角度分散型の反射率計であり, 波長 λ は固定であるため, q は θ のみの関数である. なお, 中性子線から見る「界面」とは散乱長密度 (Nb 値) が異なる面を指す. N は構成原子の数密度, b は干渉性核散乱長 (Table 1) を指し, Nb 値は両者の積である. なお, 対象が化合物の場合は, $Nb = \sum N_i b_i$ で与えられる. したがって, 組成が分かっている物質に関しては, b_i は既知の値であるため, Nb は密度 (濃度) のみの関数として考えることができる.

Figure 2 において, 実線はフィッティング曲線である. フィッティング曲線は Parratt の理論¹⁴⁾ に基づいており, 適切なフィッティングを行うことにより, 対象物の Nb 値と膜厚を推定することができる. なお, 本装置における Nb 値の推定精

度は $\pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 以下であり, 膜厚の推定精度は $\pm 1 \text{ nm}$ 以下である.

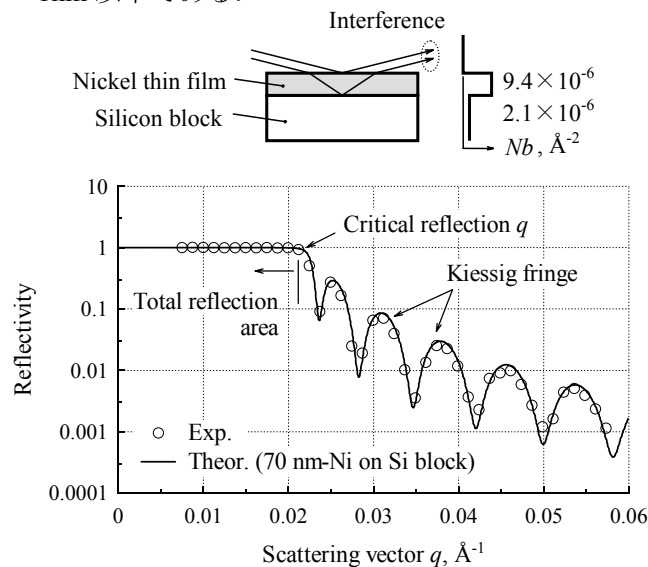


Fig. 2 Typical reflectivity profile of standard specimen

3. サンプル

超平滑なシリコンブロック ($50 \times 50 \times t10 \text{ mm}^3$) 表面に, プラズマ CVD 法を用いて DLC 膜を作成した. なお, 本研究では, 表面エネルギーの違いによる最表面近傍での水密度の差異を調べるため, Table 2 に示すような 3 種類の DLC 膜を用意した. CH_4 ガスの導入によって作成した標準的な DLC 膜を「標準 DLC 膜」と呼び, また, 同様の方法で成膜した後, O_2 プラズマ処理によって親水性を付与したものを「親水 DLC 膜」, 成膜時に C_2F_6 ガスを導入することによって撥水性を付与したものを「撥水 DLC 膜」と呼ぶこととする. なお, 成膜法の詳細については, 文献 15, 16) を参照されたい.

Table 2 Specifications of samples

	Normal DLC	Hydrophilic DLC	Hydrophobic DLC
Introduced gas for CVD	CH_4	CH_4	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{F}_6$
Post processing	-	O_2 plasma treatment	-
Contact angle	$82 \pm 3 \text{ deg.}$	$73 \pm 3 \text{ deg.}$	$98 \pm 1 \text{ deg.}$
Thickness	About 70 nm	About 70 nm	About 90 nm
Roughness Ra	< 1 nm	< 1 nm	< 1 nm

4. 大気中における表面反射率プロファイルの測定

始めに、DLC 膜の Nb 値と膜厚を知るために、大気中で試料を設置し、中性子反射率測定を行った。測定によって得られた各 DLC 膜の反射率プロファイルとそのフィッティング曲線を Fig. 3 に示す。なお、一般的に、反射率プロファイルは全反射領域で最大値 1 を採るものであるが、Fig. 3 では各プロファイルを見易くするため縦軸をフリースケールとし、それぞれ適当な倍率 ($\times 10$, $\times 100$) を乗じて表示している。フィッティングによって推定された各 DLC 膜の Nb 値および膜厚を Table 3 に示す。

ここで、得られた結果を基に、各 DLC 膜の構造、組成に関して議論する。CH₄ ガスの導入によって作成された「標準 DLC 膜」の Nb 値は $0.9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ であった。 Nb 値が比較的小さい理由は、本 DLC 膜が C と H から成る膜であり、H が負の核散乱長を持つためであると考えられる (cf. Table 1) 。しかしながら、密度むらのない単層膜モデルでフィッティングが可能であり、その膜厚は 74 nm であることが分かった。

次に、O₂ プラズマ処理によって親水性を付与した「親水 DLC 膜」に関して検討する。本 DLC 膜は、標準 DLC 膜にプラズマ処理を施すことによって作成している。したがって、標準 DLC 膜でのフィッティングに用いた単層膜モデルに対し、O₂ プラズマ処理によって形成されたと想定される、より高い Nb 値層を表面側に付与した 2 層モデルを考えた。なお、その表面側の層を「親水層」と呼び、その Nb 値は線形傾斜構造をとる (すなわち、親水層の Nb 値は、O₂ の付与により最表面で最も高い値をとり、深さに応じて線形的に減少する) ものと仮定した。仮に、その傾斜構造を 3 層のポテンシャル層で表すとすると Fig. 4 のようになる。標準 DLC 部の膜厚、親水層の膜厚および最表面での Nb 値をパラメータとし、膜厚に関しては 1 nm 刻み、最表面での Nb 値に関しては $0.1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 刻み、かつ、 $0.0 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ の範囲においてフィッティング解析を行った。その結果、プラズマ処理によって形成された親水層の総厚みは 15 nm

であり、親水層の下の標準 DLC 層の厚みは 59 nm であることが分かった。また、最表面の Nb 値を $2.1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ と仮定したとき、実験プロファイルと最も良く一致した。本フィッティングによって推定された親水 DLC 膜の総厚みは 74 nm (15 nm + 59 nm) であり、これは、前述の「標準 DLC 膜」の膜厚と一致する。これより、信頼性高いフィッティングが実施できていると言える。

撥水性を有する「撥水 DLC 膜」は、成膜時の F の導入により、標準 DLC 膜に比べて大きな Nb 値 ($4.1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) となった。また、標準 DLC 膜と同様、単層膜モデルでフィッティング可能であり、その膜厚は 96 nm であった。

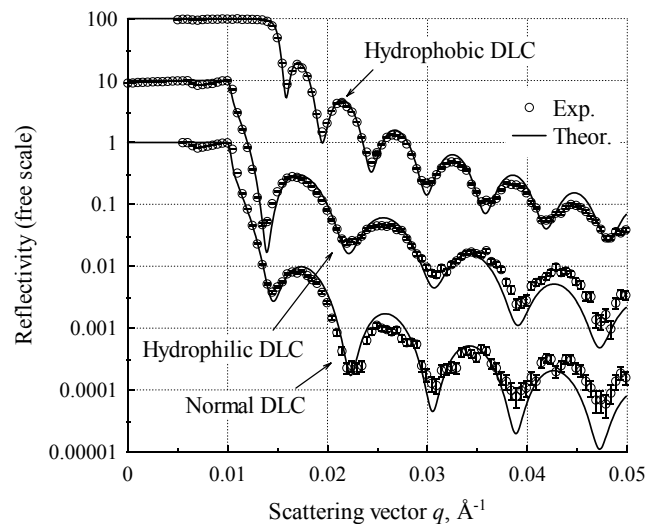


Fig. 3 Reflectivity profiles of three kinds of DLCs in air

Table 3 Nb values and thicknesses of three kinds of DLCs

	Layer structure	Nb , \AA^{-2}	Thickness, nm
Normal DLC	-	0.9×10^{-6}	74
Hydrophilic DLC	Hydrophilic layer	max. 2.1×10^{-6}	15
	Normal DLC	0.9×10^{-6}	59
Hydrophobic DLC	-	4.1×10^{-6}	96

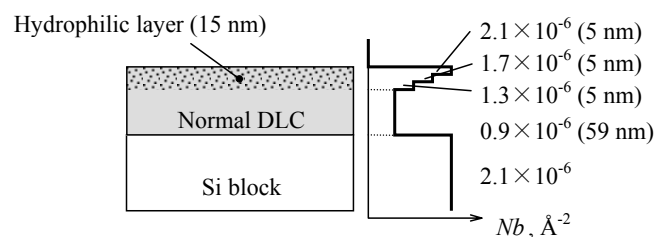


Fig. 4 Physics model and Nb profile of hydrophilic DLC

なお、ここで、親水性 DLC 膜最表面に形成された「親水層」に関し、その傾斜密度構造を 3 層のポテンシャル層構造と仮定した理由を補足説明する必要がある。先に述べたように、本手法におけるフィッティング解析には、先立って何らかの物理モデルを想定する必要がある。その物理モデルは、少ない層構造仮定であるほど実際の構造をシンプルに表現し得るが、それでは十分なフィッティング精度が得られない場合もある。その一例として、親水 DLC 膜最表面の「親水層」を 1 層近似、また、2 層近似したときの最適フィッティング結果を Fig. 5 に示す。なお、最適フィッティングとは、〔解析値－実験値〕の絶対値の総和が最も小さい場合を指す。これより、3 層構造仮定によって、ようやく、全域に渡り妥当なフィッティングが行えていることが見て取れよう。よって、本研究においては「親水層」を 3 層構造モデルで表現することとした。

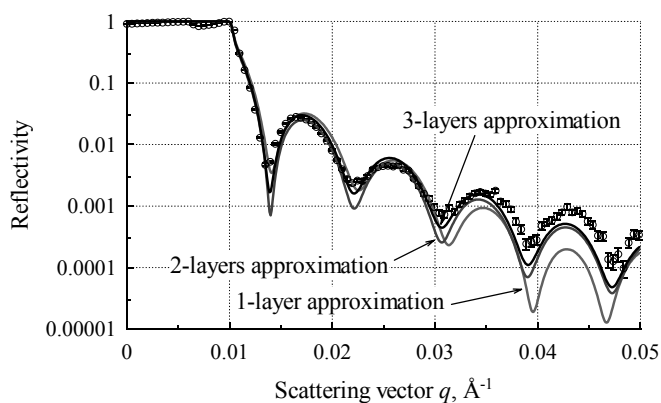


Fig. 5 Reflectivity profiles of hydrophilic DLC in air with theoretical fitting curves

なお、本来、大気中において、固体表面には何らかの吸着層が存在するとされているが、本研究で対象とした DLC 膜においては、吸着層の存在（吸着層を模したポテンシャル層）を仮定することなく、フィッティングが可能であった。つまり、本 DLC 膜における吸着層は検出限界以下であり、存在するとしても、極めて薄いか、もしくは、極めて疎であると推定することができる。

5. DLC/水界面における反射率プロファイルの測定

次に、DLC 膜最表面における水の挙動を調べるため、各 DLC 膜サンプルを水中に浸漬したままの状態 でビームライン上に取り付け、DLC/水界面における反射率プロファイル を測定した。なお、中性子線を水側から入射した場合は中性子線の吸収が大きく測定精度が落ちるため、Fig. 6 に示すように、DLC 側（シリコンブロック側）から入射するものとした。また、 H_2O と D_2O は化学的にほぼ同じ性質を持つと言って良いため、サンプルの Nb 値と明瞭なコントラストが見られる D_2O を用いるものとした。なお、一般的な D_2O の Nb 値は $6.37 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ である。

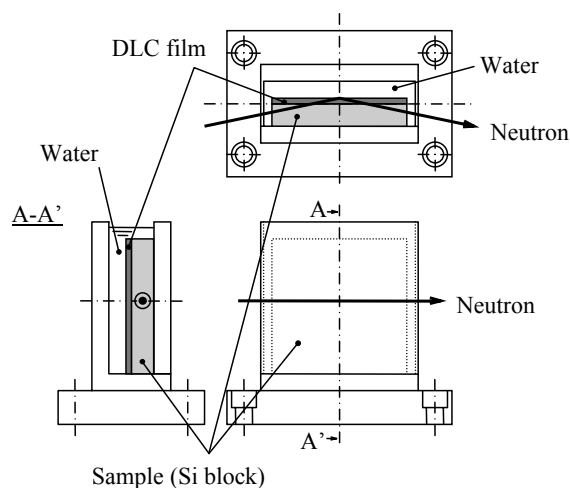


Fig. 6 Schematic diagram of sample holder

5.1 標準 DLC 膜/水界面

始めに、標準 DLC 膜/水界面から得られた反射率プロファイルとそのフィッティング曲線を Fig. 7(a)に示す。また、このとき、フィッティングによって推定された標準 DLC 膜/水の界面モデルを Fig. 7(b)に示す。界面モデルが示すように、標準 DLC 膜/ D_2O 界面では、 D_2O が DLC 膜最表面まで均一な密度を有するという単純なモデルでフィッティングが可能であった。

5.2 親水 DLC 膜/水界面

次に、親水 DLC 膜/水界面から得られた反射率プロファイルとそのフィッティング曲線を Fig. 8(a)に示す。また、このとき、フィッティングによって推定された親水 DLC 膜/ D_2O の界面モデルを Fig. 8(b)に示す。

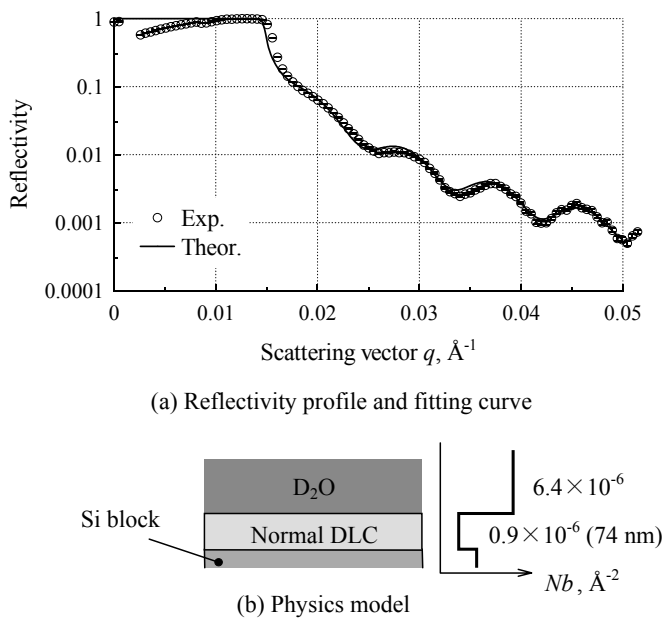


Fig. 7 Profile and model of normal DLC/D₂O interface

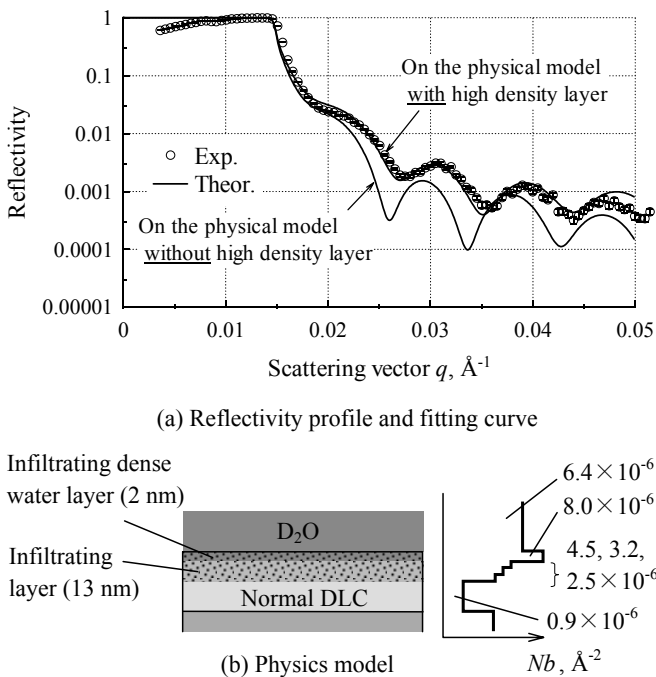


Fig. 8 Profile and model of hydrophilic DLC/D₂O interface

この界面モデルに関して考察を行う。Fig. 8(b)に示すように、O₂プラズマ処理によって表面に形成された15 nmの「親水層」に対して、4段傾斜構造を想定することによってようやくフィッティングが可能であったが、Fig. 4で示したモデルに比べ、親水層領域におけるNb値を大きく設定しない限り、フィッティングは不可能であった。なお、その際のフィッティング解析のパラメータは

各ポテンシャル層の膜厚およびNb値であり、膜厚に関しては1 nm刻み、Nb値に関しては $0.1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$ 刻みとし、実験値と十分に一致するよう、全探索により決定している。これより、表面から15 nmの親水層の領域には、段階的にはあるが、D₂Oが浸透していると言える。特に、最表面の2 nmの領域でのNb値は、 $8.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$ と非常に高い値になっている。これは、元の親水層のNb値($2.1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$)とD₂OのNb値($6.4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$)を足し合わせた値に近く、すなわち、親水層の数密度が変わらないと考えれば、D₂Oが高い密度で浸透していることを意味している。Fig. 8(a)中には、この高密度層がない(すなわち、最表面のNb値を $4.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^2$ とする)場合の理論曲線も示しているが、高密度層の仮定がなければ、得られた反射率プロファイルと全く一致しないことが確認できる。

なお、本親水DLC膜を水中から引き上げ、再度、空气中で反射率プロファイルの測定を行った。その結果をFig. 9に示す。浸水前、浸水後のプロファイルに変化はなく、したがって、浸水中には膜最表面のプラズマ処理層の領域に水が入り込むものの、大気中ではすぐに蒸発し、元のDLC膜に戻ることが分かった。

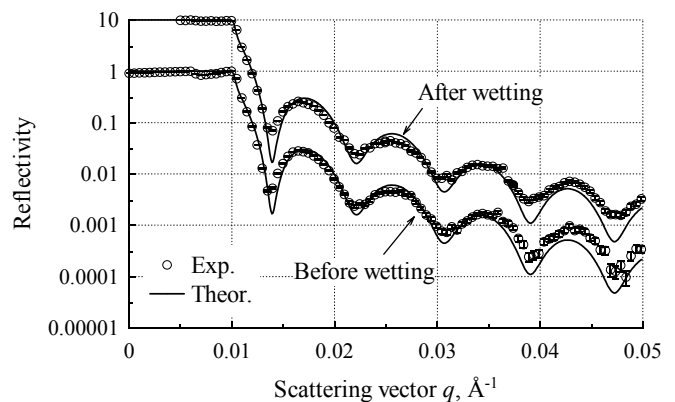
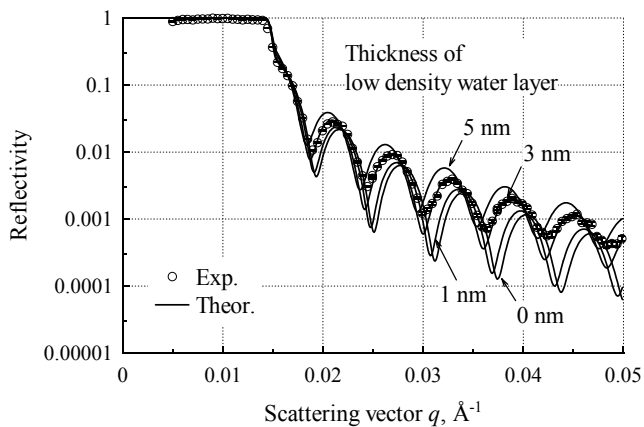


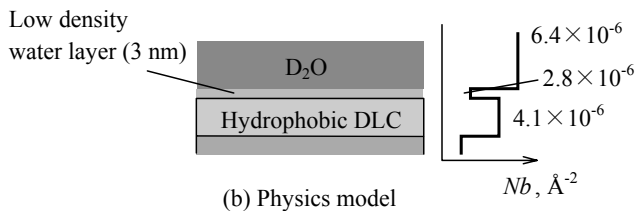
Fig. 9 Reflectivity profiles of hydrophilic DLC in air

5.3 撥水DLC膜/水界面

最後に、撥水DLC膜/水界面から得られた反射率プロファイルとそのフィッティング曲線をFig. 10(a)に示す。また、このとき、フィッティングによって推定された撥水DLC膜/D₂Oの界面モデルをFig. 10(b)に示す。



(a) Reflectivity profile and fitting curve



(b) Physics model

Fig. 10 Profile and model of hydrophobic DLC/D₂O interface

Table 4 Nb values and thicknesses of DLCs/D₂O interface

	Layer structure	Nb, Å ⁻²	Thickness, nm
Normal DLC/D ₂ O	Water	6.4 × 10 ⁻⁶	-
	Normal DLC	0.9 × 10 ⁻⁶	74
Hydrophilic DLC/D ₂ O	Water	6.4 × 10 ⁻⁶	-
	Infiltrating dense water layer	8.0 × 10 ⁻⁶	2
	Infiltrating water layer	max. 4.5 × 10 ⁻⁶	13
	Normal DLC	0.9 × 10 ⁻⁶	59
Hydrophobic DLC/D ₂ O	Water	6.4 × 10 ⁻⁶	-
	Low density water	2.8 × 10 ⁻⁶	3
	Hydrophobic DLC	4.1 × 10 ⁻⁶	96

撥水 DLC/D₂O 界面にフィッティングを行う際、Fig. 10(b)に示すような「低密度水層」を物理モデルとして想定する必要があった。Fig. 10(a)には、その低密度水層の厚みを変化させた場合の理論曲線も示している。これより、本撥水 DLC 表面において低密度水層は確実に存在し、その厚みは約 3 nm であると言える。また、その層の Nb 値が $2.8 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ であることから、密度は通常の水の約

半分であることが分かった。1 章において、撥水表面における流体のすべり現象に関して述べたが、この低密度水層の存在が、固液界面での見掛け上のすべりを生んでいる可能性もある。

以上より、表面エネルギーの異なる 3 種類の DLC 膜最表面における水の密度を測定することができたと言える。得られた結果をまとめ、Table 4 に示す。

6. 結言

中性子反射率法を用いることにより、固体最表面近傍における潤滑剤の密度測定を行った。本報では、その第 1 報として、表面エネルギーの異なる 3 種類の DLC 膜を対象とし、浸水条件下における固液界面の構造解析を行った。本研究によって得られた結論を以下に示す。

- 親水 DLC 膜を作成するために、標準 DLC 膜表面に付与された O₂ プラズマ処理層の厚みは、15 nm であった。
- 標準 DLC 膜/水界面では、DLC 膜最表面まで水の密度は均一であった。
- 親水 DLC 膜/水界面では、O₂ プラズマ処理によって形成された親水層の深さ (15 nm) まで、水が浸透していることが分かった。また、DLC 膜最表面から 2 nm の深さまでは、「高密度水層」が形成されていることが分かった。
- 撥水 DLC 膜/水界面では、DLC 膜最表面に 3 nm の「低密度水層」が存在し、その密度は約半分であることが分かった。
- 中性子反射率法により、固液界面の構造解析を精度良く行うことができた。本手法は、*in-situ* 条件下での吸着層構造の解明等、今後新たな分析手法の一つとして有用であろう。

謝 辞

サンプルのご提供を頂きました (株) 日本アイ・ティ・エフの中東孝浩様に感謝申し上げます。また、本研究は、文部科学省科研費 (基盤研究(C) No. 18560144) によって行われましたことをここに付記致します。

文 献

- 1) F. P. バウデン・D. テイバー, 曾田範宗 訳: 固体の摩擦と潤滑, 丸善 (1973).
- 2) J. N. イスラエルアチヴィリ: 分子間力と表面力, 朝倉書店 (1996).
- 3) 例えば, 益子正文: 極性化合物の潤滑性 (I), 潤滑, 32, 4 (1987) 251.
- 4) R. Pit, H. Hervet & L. Leger: Friction and Slip of a Simple Liquid at a Solid Surface, Tribology Letters, 7 (1999) 147.
- 5) J. H. Choo, R. P. Glovnea, A. K. Forrest & H. A. Spikes: A Low Friction Bearing Based on Liquid Slip at the Wall, Proc. of ITJC2006, San Antonio (2006) No. 12246.
- 6) 例えば, 森 誠之・七尾英孝: 吸着膜のトライボケミストリー, トライボロジスト, 46, 5 (2001) 385.
- 7) 日本結晶学会編: 結晶解析ハンドブック, 共立出版 (1999).
- 8) 例えば, 庄司三良・今関周次・宇佐美勝久: X線反射率法を用いた潤滑剤の吸着構造解析, トライボロジスト, 43, 3 (1998) 242.
- 9) N. Torikai, I. Noda, A. Karim, S. K. Sayjia, C. C. Han, Y. Matsushita & T. Kawakatsu: Neutron Reflection Studies on Segment Distribution of Block Chains in Lamellar Microphase-Separated Structures, Macromolecules, 30 (1997) 2907.
- 10) E. Mouri, K. Matsumoto & H. Matsuoka: Carpetlike Dense-Layer Formation in a Polyelectrolyte Brush at the Air/Water Interface, J. of Polymer Science B, 41 (2003) 1921.
- 11) 例えば, J. Ando, T. Saito, N. Sakai, T. Sakai, H. Fukami, K. Nakanishi, H. Mori, H. Tachikawa, T. Ohmori, N. Funabashi, T. Yamaguchi & K. Hokkirigawa: Tribological Properties of AWD Coupling with DLC-Si Coated Electromagnetic Clutch, Proc. of Asiatrib in Kanazawa 2006, 2 (2006) 759.
- 12) Y. Mabuchi, T. Hamada, Y. Yasuda & M. Kano: The Development of Hydrogen-free DLC Coated Valve-lifter, Proc. of Asiatrib in Kanazawa 2006, 2 (2006) 739.
- 13) T. Ebisawa, S. Tasaki, Y. Otake, H. Funahashi, K. Soyama, N. Torikai & Y. Matsushita: The Neutron Reflectometer (C3-1-2) at the JRR-3M Reactor at JAERI, Physica B, 213-214 (1995) 901.
- 14) L. G. Parratt: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, Physical Review, 95 (1954) 359.
- 15) 中東孝浩・田中祥和・沼田俊充・佐々木信也・中原綱光: DLCの摩擦特性に対する湿度の影響 (第1報) - 成膜方法 -, トライボロジー会議予稿集 (2004-5) 311.
- 16) 沼田俊充・中東孝浩・三宅晃司・安藤泰久・佐々木信也: DLC膜の摩擦特性に対する湿度の影響 (第2報) - トライボロジー特性の評価 -, トライボロジー会議予稿集 (2004-5) 313.