

Si 添加による立方晶窒化ホウ素薄膜の 密着性向上と厚膜化

大堀鉄太郎*1 白幡 淳*1 浅見廣樹*2 鈴木常生
中山忠親 末松久幸 新原皓一

長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 1 (2010), pp. 36-41
© 2010 The Japan Institute of Metals

Increase in Adhesion Strength and Thickness of Cubic Boron Nitride Thin Films by Silicon Addition

Tetsutaro Ohori*1, Jun Shirahata*1, Hiroki Asami*2, Tsuneo Suzuki,
Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Koichi Niihara

Extreme Energy-Density Research Institute, Nagaoka University of Technology, Nagaoka 940-2188

Compositionally gradient boron nitride with silicon (BN:Si) thin films have been prepared on silicon (100) substrates by radio frequency magnetron sputtering. A hexagonal boron nitride (h-BN) target with uneven distribution of silicon plates was used for the deposition. The present study was focused on the investigation of the morphology, the microstructure, the determination of silicon composition, the bonding structure and the micro-hardness using scanning electron microscopy (SEM), Rutherford back scattering spectroscopy (RBS), Fourier transform infra-red spectroscopy (FT-IR) and micro-hardness testing with a Vickers indenter. The BN:Si thin films with the thicknesses of 100~850 nm were not peeled off as compared to the boron nitride thin films with the same thicknesses. Increasing the Si content of the boron nitride thin films induced a decrease in fraction of sp^3 bonding. The cubic boron nitride (c-BN) thin film with silicon addition was deposited with a thickness of 850 nm at 5.2 mol% silicon content. On the other hand, the hardness was 72 GPa and the young's modulus was 286 GPa. Since the c-BN:Si thin film was peeled off from silicon substrate at a few weeks after the deposition, compressive stress was not completely released by silicon addition.

(Received July 28, 2009; Accepted September 24, 2009)

Keywords: cubic boron nitride, silicon addition, radio frequency magnetron sputtering, combinatorial method, hardness

1. はじめに

立方晶窒化ホウ素(c-BN)は、ダイヤモンドに次ぐ硬さと高熱伝導率および高温耐熱性を有し、鉄系材料に対して不活性であることや、広いバンドギャップを持つことなどから、幅広く応用・研究されている。特にダイヤモンドと大きく異なり、耐熱温度が高いことおよび鉄鋼材料と不活性という特性から、近年では鉄系材料の研削・切削工具として応用されている。しかし、結晶相の合成には高温高圧場が必要となり生産コストが高いことや、大型化が困難などの欠点をもつため、c-BNの応用は一部に限られている。このような理由より、c-BNの薄膜化が望まれ、非常に多くの研究が行われてきた。しかし、基板と薄膜の密着性が乏しく、剥離が生じやすいことから、c-BNは未だに実用化されていない薄膜材料

の一つである。

c-BN 薄膜の研究は1980年頃より始まり、物理的蒸着(PVD)法および化学的蒸着(CVD)法の非常に多岐にわたる成膜手法で研究が行われてきた。1990年代にはc-BN 薄膜への期待から、さまざまな報告がなされ、それら基本的な研究の多くはMirkarimiらによりまとめられている¹⁾。2000年以降の研究で特筆すべき報告としては、CVD法においてDCプラズマジェットCVD法により20 μm^2)、PVD法においてスパッタリング法により2~3 $\mu\text{m}^{3,4)}$ の厚さのc-BN 薄膜の作製が報告されている。CVD法では基板温度1273 K程度において結晶性の良い薄膜の合成が可能である。この成膜時にはプラズマが不可欠であり、同様な構造を持つダイヤモンド薄膜とは生成メカニズムが異なることが分かっている¹⁾。しかし、工具材料に使われるWC-Coや各種金属基板を用いた場合、十分な密着性が得られないという問題があり、実用化には至っていない。PVD法では578~778 K程度の比較的低い温度で合成が可能であり、これまでに B_4C を原料とした場合³⁾や O_2 の添加⁴⁾により膜厚2~3 μm のc-BN 薄膜が報告されている。これらPVD法で成膜したc-BN 薄膜は、一般的に高い残留圧縮応力を持つ。これは剥離

*1 長岡技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Nagaoka University of Technology)

*2 長岡技術科学大学大学院生, 現在: 苫小牧工業高等専門学校 (Graduate Student, Nagaoka University of Technology, Present address: Tomakomai National College of Technology)

の原因になるため、応力の緩和や密着性の向上が課題である。

その他にも金属元素の添加については Al, Ti, Si, V, Zn を添加⁵⁻⁸⁾した研究例が報告されている。一方、そのほとんどにおいて 100~300 nm の薄い薄膜の報告が主である。これは、上記元素の添加が圧縮応力の緩和に寄与せず、厚膜化できなかったためと考えられる。金属元素の添加について、著者らは B, N と親和性の低い元素に着目し、Ni を添加した c-BN 薄膜について報告を行った⁹⁾。RF スパッタリングによるコンビナトリアル手法を適用し、h-BN ターゲットに Ni を埋め込み成膜することで、Ni の含有量を連続的に変化させた BN:Si 薄膜が得られた。Ni を添加したすべての試料において、Ni と基板である Si との反応生成物と考えられる NiSi₂ を形成した。この結果、100 nm を超えると剥離していた薄膜が 200 nm の厚さまで成膜可能となった。Ni は BN と親和性が低いことが知られているため、B, N と親和性の低い元素を添加すると、基板と容易に反応物を形成し、密着性を改善できる可能性を示した。

本研究では、基板材料との親和性が高く、かつ B, N と親和性が低い元素として、基板材料と同じ Si に着目した。BN 薄膜中への Si の添加については既にいくつかの報告例がある^{6,10-13)}。Oba らはロッド状の Si を基板とターゲット間に挿入して、ロッドの挿入位置で薄膜中に含まれる Si 量を制御し、最大 4.4 mol% の Si 添加に成功している⁶⁾。Zhao らはイオンビーム蒸着法により h-BN ターゲットに張り付ける Si の面積比を変化させることで 0~100 mol% の Si 添加に成功しており、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法によって 4.5 mol% 以下の Si 含有量の場合に sp³ 結合を有する薄膜の作製を確認している¹⁰⁾。Ronning らはイオンビーム蒸着法により、SiH₄ ガスを用いて Si の添加を試み、1.2×10⁻³ Pa·m³/s (7 sccm) の流量において 4.0 mol% Si を添加している。ただし、膜厚 150 nm の薄膜において、sp³ 結合のピークは 1.7~5.1×10⁻⁴ Pa·m³/s (1~3 sccm) の添加した試料においてのみ確認されている¹¹⁾。Yin らは電気デバイス用途を

目的とし、ダイヤモンド基板上に成膜した 100 nm の c-BN 薄膜に Si のイオン注入を行い、電気特性の評価を行っている¹²⁾。Fan らはイオンビーム蒸着法により Si を添加することで圧縮応力が解放されることを示した。また、このときの膜厚は 100 nm 程度であり、Si 3.3 mol% の薄膜において sp³ 結合が観察されている¹³⁾。このように、様々な手法で Si を含む c-BN 膜の合成・評価がおこなわれた。共通する結果としては、Si 含有量が 5 mol% 未満の場合にのみ c-BN 相の形成が確認されている。また、Si 添加により応力が緩和する報告もみられた¹³⁾。しかし、ほとんどが 100~300 nm 程度の薄い膜厚試料を用いており、これ以上の膜厚を有する Si 添加した c-BN 薄膜の作製例は今のところ報告されていない。

本報告では、第 3 元素として Si を用い、コンビナトリアル手法により Si の添加濃度を連続的に変化させた薄膜の合成を試み、その機械的特性の測定を行った。また、剥離のなかった Si 添加 c-BN 薄膜において、成膜時間を変化させ、膜厚向上について検討した。

2. 実験条件

実験装置には汎用性の高い RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。装置の概略図は参考文献⁹⁾に記すものと同様である。Fig. 1 にコンビナトリアル手法に用いるターゲット材および基板配置の概略図を示す。ターゲットには純度 99 mol% 以上の h-BN に Si (φ10×t5 純度 99.999 mol%) を埋め込んだものを用いた。基板は Si (100) を 25 mm×25 mm に切断したものを 6 枚用いた。基板位置と埋め込んだ Si との関係は、Si より近い位置の基板から No. 1, No. 2, … No. 6 とした。Table 1 に実験条件を示す。h-BN のみのターゲットを用いた場合に、基板位置 No. 1~6 において、均一に高い sp³ 結合を有する成膜条件とし、特に記載のない場合は参考文献⁹⁾と同様とした。

BN 薄膜の相同定には FT-IR (JASCO, FT/IR-4200) を用

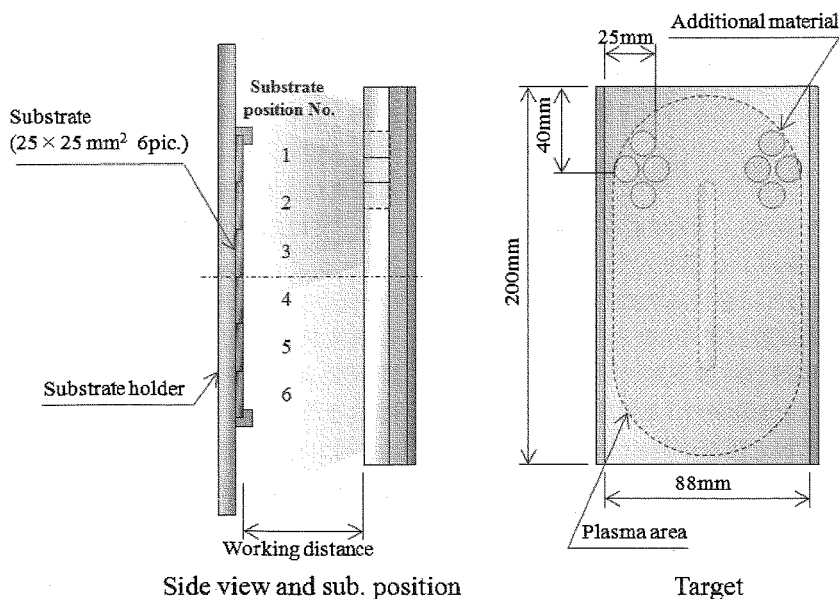


Fig. 1 Schematic view of target configuration.

Table 1 Processing parameters for BN : Si films.

	Pre-sputter process	Deposition process
Target	—	h-BN
Additional element	—	Si
Cathode power [W]	—	1000
Substrate		Si(100)
Sub. temperature [K]		About 723
Sub. bias voltage [V]	650	100
Sputtering gas		Ar
Gas flow rate [Pa·m ³ /s]	6.8×10 ⁻²	8.5×10 ⁻³
(sccm)	(400)	(50)
Process time [ks]	1.2	7.2~72.0

いた. 測定範囲は $5.0 \times 10^4 \text{ m}^{-1} \sim 2.0 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ とし, 透過法により測定を行った. 薄膜のみの吸光度を得るため, 薄膜と Si 基板の吸光度から Si 基板のそれを差し引いたものを記録した. sp^2 結合を有する h-BN は $1.38 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ に B-N の伸縮振動, $7.8 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に B-N-B の偏角振動による吸収を示す¹⁴⁾. また, sp^3 結合を有する c-BN は $1.05 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ に伸縮振動の吸収ピークを示す¹⁵⁾. sp^3 結合の伸縮振動のピークは, 応力等によりシフトすることが知られており¹⁶⁾, 薄膜の場合においても同様であることが確認されている¹⁷⁾. 薄膜中の sp^3 結合の割合を f_{sp^3} とし, FT-IR の結果より算出した各振動の強度 I_{sp^3} および I_{sp^2} を用い, 式(1)より算出した.

$$f_{\text{sp}^3} = \frac{I_{\text{sp}^3}}{I_{\text{sp}^3} + I_{\text{sp}^2}} \quad (1)$$

添加した Si の定量にはラザフォード後方散乱法 (RBS: NHV, NT-1700HS) を用いた. 分析には He⁺ ビームを用い, エネルギーを 2 MeV ($3.2 \times 10^{-13} \text{ J}$), 照射面積を $\sim 1 \text{ mm}^2$ とした. 得られた測定結果の解析には RBS 解析ソフト (NHV, ERNIE) を用い, フィッティングにより薄膜中の Si 組成を決定した. 微構造観察および薄膜断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM: JEOL, JSM6700F) を用いた. 硬さの測定にはナノインデンテーション法を用い, 微小硬さ試験機 (FISCHER, FISCHERSCOPE HM2000) を用いた. 試験荷重は 25 mN および 50 mN とし, 負荷・除荷速度を 2.5 mN/s で一定とした. また, 圧子形状はビッカース形状とした.

3. 実験結果と考察

3.1 Si 添加による c-BN 薄膜形成と基板位置の影響

コンビナトリアル手法を適用し, 添加する Si の含有量を連続的に変化させることを試みた. 添加した Si および B, N の組成は RBS により分析した. 分析試料には, 薄膜の剥離が見られなかった 7.2 ks の成膜試料 (膜厚: 約 100 nm) を用いた. Fig. 2 に典型的な RBS スペクトルおよびフィッティング結果を示す. B と N はおおよそ 1 : 1 の比で存在していると思われる. しかし, 基板と膜厚の制約から B および N のピークは, Si 基板によるピークと重なってしまうため, B と N の定量結果は 10% 程度の精度である. また, 低エネルギー側の測定値とフィッティング結果とのずれは, 散乱断面積の変化による収量の増加が要因であり, 低エネルギーほど差が顕著となる. これも, B と N の精度を悪くしている要

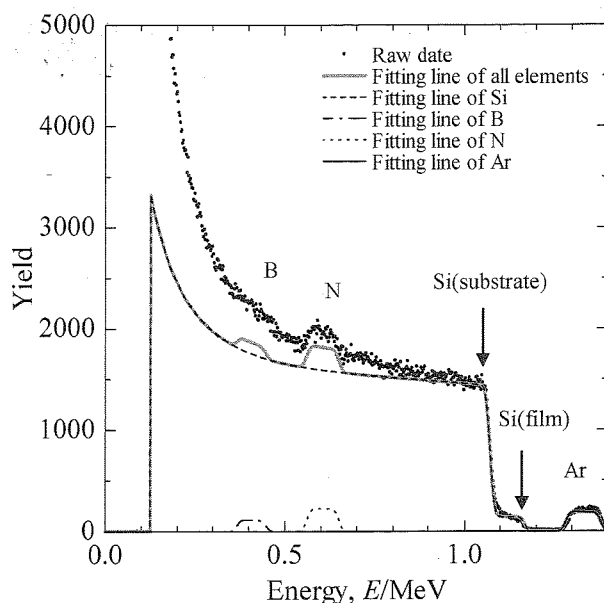


Fig. 2 RBS spectrum and fitted for a BN:Si film.

因の一つである. 一方, Si については比較的強度が得られることと, 0 Yield からのピーク高さにより解析できるため, 定量精度は 1% 未満である. また, 分析の対象物である B, N および添加した Si の他に, 薄膜の内部にはスパッタガスである Ar が存在しており, さらに Fe や W などの不純物が混入している可能性がある. このため, Si の定量には B, N および Si のみの測定値を用い定量を行った. この結果より, 薄膜中および基板の Si 含有量には明確な差異がみられ, 基板の Si の影響は薄膜の組成に影響を与えないことが分かった. このときの薄膜中の Si 組成はシミュレーションの結果より 7.0 mol% であった.

Fig. 3 に各基板位置における FT-IR スペクトルおよび図中, 右に RBS による Si 含有量の定量結果 (数値) を示す. なお, RBS には 7.2 ks 成膜した試料を, FT-IR では 14.4 ks 成膜 (膜厚: 約 200 nm) の試料を用いた. 基板位置 No. 1 および No. 2 では $7.8 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ と $1.37 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 付近に sp^2 結合のピークのみが見られた. No. 3 の 5.2 mol% Si から $1.05 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ の sp^3 結合のピーク強度が増加し始め, 含有量の減少に伴い, sp^3 結合のピーク強度が増加している傾向を示した. これは, Zhao らの報告¹⁰⁾ と同様である. また, 剥離のなかった No. 3 および No. 6 の sp^3 結合のピークには応力による高波数側へのピークシフトがみられる. No. 4 および No. 5 には薄膜の剥離が見られ, 高波数側にシフトしていた sp^3 結合のピークが, 剥離に伴う応力解放により低波数側へ戻ることが確認できる. これら, Fig. 3 の FT-IR スペクトルより式(1)を用いて算出した f_{sp^3} および RBS より求めた Si の定量結果を Fig. 4 にまとめて示す. 図中には, 成膜直後の剥離の状態をプロットに反映してあり, 黒丸は, ほとんど剥離がない試料 (剥離量 0~20%), 白丸がほとんど剥離した試料 (剥離量 80~100%), およびその中間は半分黒丸 (剥離量 20~80%) で示してある. RBS の分析結果より Si の含有量は直線的に変化し, 基板位置 No. 1 から No. 6 の Si 含有量は 7.0~2.9 mol% であった. これは, h-

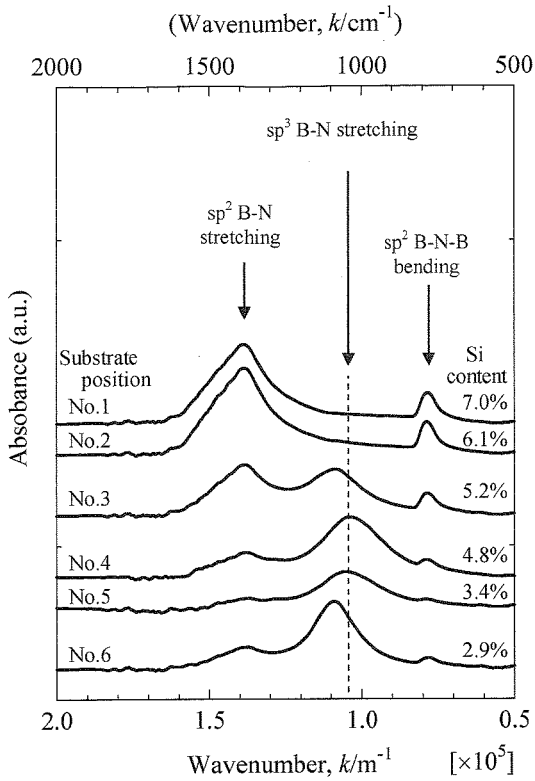


Fig. 3 FT-IR spectra of the BN:Si thin films deposited at substrate position 1 to 6.

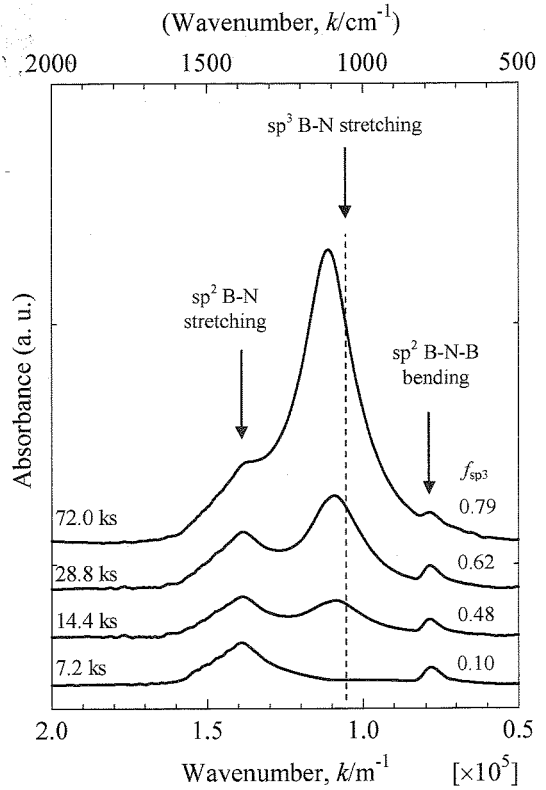


Fig. 5 FT-IR spectra of the BN:Si thin films with various deposition time.

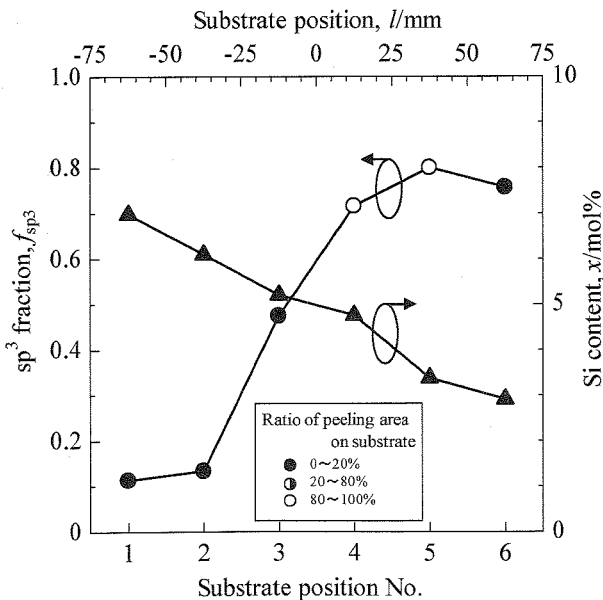


Fig. 4 f_{sp^3} (deposition time: 14.4 ks) and Si content measured by RBS of BN:Si thin films (deposition time: 7.2 ks).

BN ターゲットに埋め込んだ Si の位置から遠くなるに従い、薄膜中に添加される Si 量が少なくなることを示す。sp³ 結合の比は、Si を添加しない場合、基板位置 No. 1~6 において、 $f_{sp^3}=0.80$ 以上であり、ほぼ一定であることを確認済みである⁹⁾。Si を添加した場合、 f_{sp^3} は Si 含有量により変化し、基板位置 No. 1 から No. 6 において $f_{sp^3}=0.11\sim 0.80$ であった。これらより、薄膜内に含まれる Si 含有量の増加に伴い f_{sp^3} は減少する傾向を示した。また、前述したように Si

含有量が 5.0 mol% 以下の基板位置 No. 4 および No. 5 では $f_{sp^3}=0.70$ 以上を示したものの、基板から薄膜の剥離がみられた。No. 6 について剥離は見られなかったが、端部の膜厚は薄いため、 f_{sp^3} が若干低く、剥離のない薄膜となったと考えられる。基板位置 No. 3 では Si 含有量が 5.2 mol% となり、 f_{sp^3} は減少するものの、薄膜を保持した剥離の無い試料が得られた。しかしながら、 $f_{sp^3}=0.50$ と低い値を示したことから、薄膜の剥離の有無が Si の添加の影響か、sp³ 結合の減少に起因するものが不明瞭であった。

3.2 成膜時間の変化による c-BN 薄膜の厚膜化

14.4 ks の成膜において剥離の無かった基板位置 No. 3 において時間を変化させることで膜厚を変化させた。Fig. 5 に基板位置 No. 3 における成膜時間毎の FT-IR スペクトルと、sp³ 結合比 f_{sp^3} を示す。成膜時間 7.2 ks では sp³ 結合のピークが見られないことから、sp² 結合のみからなる薄膜が成膜されていることが分かる。14.4 ks の成膜では sp³ 結合のピークが確認できており、7.2~14.4 ks の間で c-BN 相が形成されていると考えられる。さらに成膜時間を増加した場合、sp² 結合のピーク強度増加はほとんど見られず、sp³ 結合ピーク強度のみ増加していることから、一度 c-BN が形成されると優先的に成長することがわかる。同様な実験条件において Si を添加しなかった場合、初期に成長する sp² 結合の膜厚はおよそ 20 nm 以下であり⁹⁾、一般的にも薄いことが知られている¹⁸⁾。5.2 mol% Si 添加の場合、sp² 結合相の厚さは 100~200 nm 程度であると予測できるため、Si を添加しない場合に比べて 5~10 倍の厚さとなる。これは Si の添加

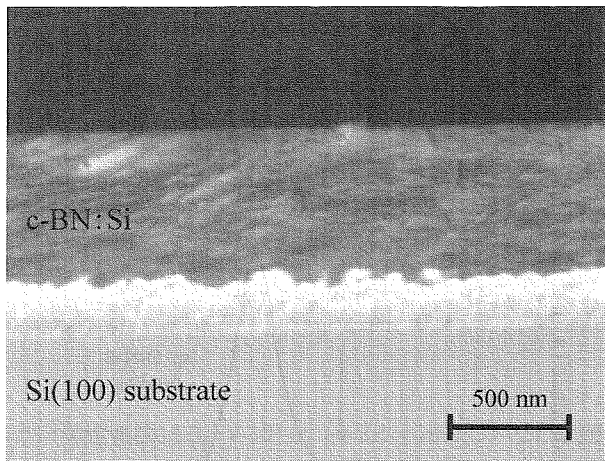


Fig. 6 Cross-section SEM image of BN:Si thin films deposited at position 3 for 72.0 ks.

により sp^3 結合への相変態を阻害したものと考えられる。詳細は現時点では不明確であるが、Si による薄膜内部のイオン衝撃緩和、もしくは sp^2 から sp^3 への変態に必要な蓄積応力(イオン衝撃由来)の閾値増加ではないかと推察している。

Fig. 5 において基板位置 No. 3, 72.0 ks 成膜の試料において成膜直後に剥離をしていないことを確認した。Fig. 6 に薄膜の断面 SEM 像を示す。これより、膜厚およそ 850 nm の剥離の無い c-BN 薄膜の形成に成功した。ただし、SEM 像のコントラストには差がみられた。これは、断面観察用試料作製時に膜が斜めに割れたため生じたものである。

3.3 Si 添加した c-BN 薄膜の硬さ

Si を添加することにより 850 nm と比較的厚い BN:Si 薄膜が得られた。この試料を用い、ナノインデンテーション法により硬さの評価を行った。Fig. 7 に荷重 25 mN および 50 mN、負荷除荷速度を 2.5 mN/s、最大荷重保持時間 10 s の測定条件における代表的な Load-Unload 曲線を示す。この結果より 25 mN で測定した場合 BN:Si 薄膜の押し込み硬さは 72 ± 6 GPa、弾性率 286 ± 10 GPa であった。比較のため基板に用いた Si(100)の硬さは 16 ± 1 GPa であることから、薄膜の硬度はかなり高いものであると考えられる。通常硬さ測定の圧子挙動は弾性変形部分と塑性変形部分から構成されるが、25 mN で測定した Load-Unload 曲線では除荷後に押し込み深さが 0 となり、塑性変形部分が見られないことから、押し込み時の基板たわみの影響が多く含まれると考えられる。このため、荷重を増加させ 50 mN についても測定をおこなった。この結果、押し込み硬さ 34 ± 2 GPa、弾性率 194 ± 10 GPa であった。このとき最大押し込み深さがおよそ 330 nm であり、全膜厚の約 40%の深さまで押し込んでいることになる。通常、薄膜の硬さを測定する場合、膜厚の 1/10 の押し込み深さが望ましいとされている¹⁹⁾。これは押し込み深さが増加するほど基板の影響を受けやすくなるためで、50 mN の荷重では、25 mN に比べ押し込み深さが大きく、基板の影響をより受けていると考えられる。ただし、基板の影響を受けている可能性が高い状態で 34 GPa の硬さが得られていることから、比較的硬度の高い薄膜であることは間違いない。

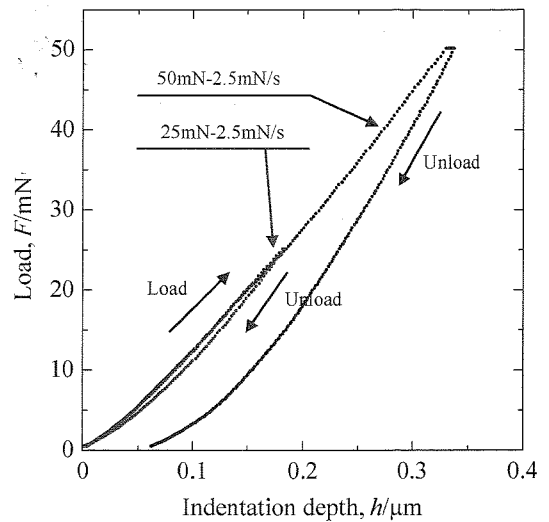


Fig. 7 Load-unload curve of BN:Si thin films deposited at position 3 for 72.0 ks.

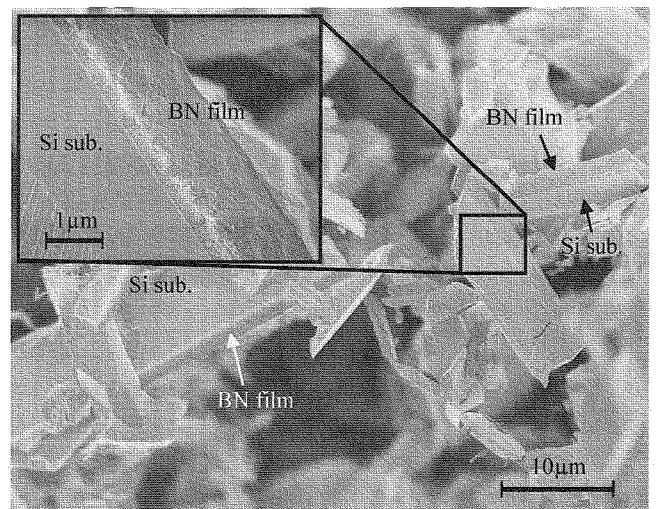


Fig. 8 SEM image of BN:Si thin films after a few weeks.

3.4 経年による薄膜の剥離と剥離機構

本稿にて解析を行った基板位置 No. 3, 72.0 ks で成膜した BN:Si 薄膜は成膜から数週間後、パウダリングが観察された。Fig. 8 にその薄膜の SEM 像を示す。c-BN 薄膜が剥離する場合、基板と薄膜の界面から剥がれるのが一般的である^{16,20)}。しかし、Si を添加した c-BN:Si 薄膜においては様相が異なっており、Si 基板ごと破壊していた。この破壊形態のモデル図を Fig. 9(a), (b) に示す。Fig. 9(a) は一般的な破壊のモデル図であり、基板と界面で薄膜内部の亀裂進展方向が変化する。Si を添加した場合、Fig. 9(b) に示すように、基板と薄膜の密着性が向上し、亀裂の進展方向が界面へと変化せず、Si 側に進展したものと考えられる。

先に記したように、Si を添加した例は過去数例報告されている^{6,10-13)}。これらほとんどの報告で、c-BN の形成が得られなくなる境界の Si 含有量は 5 mol% 程度であり、いずれも 100~300 nm 程度の膜厚であった。本報告においても Si 含有量および膜厚と同程度において評価している。100

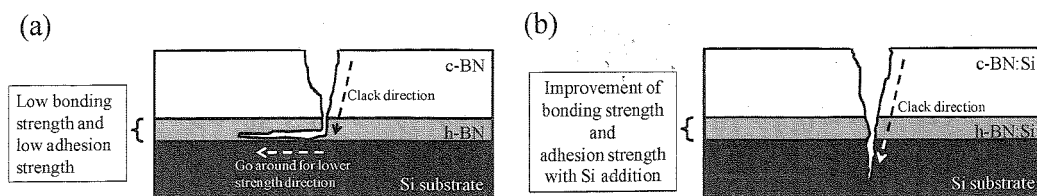


Fig. 9 Schematic diagram of delamination models of c-BN and c-BN:Si thin films. (a) c-BN thin films. (b) c-BN:Si thin films.

nm と薄膜が薄い場合は c-BN である sp^3 結合は確認できなかった。しかし、薄膜を増加させた場合、 sp^3 結合の形成が確認できた。したがって、過去の報告では c-BN 相が優先成長する前の段階で評価していたものと考えられる。本報告では、高い Si 含有量であっても膜厚を増加させることで c-BN 相を成長させることが可能であることがわかった。また、従来、基板と薄膜の界面に形成される初期成長相である h-BN 相より剥離が生じていたが、Si を添加することで h-BN 相の密着性が向上し、膜厚を増加させることができたと考えられる。

次に Si 添加による Si 化合物生成の有無について考察する。Si-N 相が生成した場合、FT-IR 測定結果の $8.0 \times 10^4 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ にブロードなピーク^{10,21)}が出現するが、今回の試料中にこれは確認できなかった。また Si-B 相は $8.0 \times 10^4 \sim 8.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $1.05 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ および $1.3 \times 10^5 \sim 1.4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ にピークを示し²²⁾、これは BN の sp^3 結合および sp^2 結合のそれと近いために判別が容易ではない。しかし、Fig. 5 中に示すように 7.2 ks 成膜した試料からは $1.05 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 付近のピークが検出されないこと、および成膜時間が変化した場合、 $1.05 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 付近のピーク強度と、 $8.0 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のピーク強度の比の変化が大きいことがわかる。異方性を持つ Si-B 化合物が配向している場合を除けば、Si-B 結合のピーク強度比はその膜厚にかかわらず一定であることから、これらは BN の sp^3 結合および sp^2 結合のものであり、Si-B 結合によるものではないと思われる。したがって、Si の添加による密着性改善は、薄膜中に単体の Si が微結晶もしくはアモルファス状に分散することで基板-薄膜界面の密着性が向上したものと推察している。

一方で、時間経過によるパウダリングの発生は、残留応力の緩和ができなかったためと考えられる。したがって、実用的な c-BN 薄膜を得るためには、残留応力緩和手法および金属基板への応用についてさらに模索する必要があると考える。

4. ま と め

RF マグネトロンスパッタにてコンビナトリアル手法を用い、組成傾斜 c-BN(c-BN:Si) 薄膜の作製を試み、以下の結論を得た。

ターゲットに対し Si を偏在させることにより、Si 含有量を連続的に変化させた薄膜が得られた。特に Si が 5 mol% 程度以上含有した薄膜では、密着性が改善し、Si を 5.2 mol% 添加した場合、850 nm の c-BN:Si 薄膜が得られた。この薄膜の硬さはナノインデンテーション法による測定において少なくとも 34 GPa 以上の硬さが得られたと考える。

文 献

- 1) P. B. Mirkarimi, K. F. McCartry and D. L. Medlin: Mater. Sci. Eng. R21(1997) 47-100.
- 2) S. Matsumoto and W. J. Zhang: Diamond Relat. Mater. 10(2001) 1868-1874.
- 3) K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, Z. Czigan and L. Hultman: Surf. Coat. Technol. 142-144(2001) 881-888.
- 4) S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stuber, J. Ye and C. Ziebert: Surf. Coat. Technol. 200(2006) 6465-6468.
- 5) A. Kolitsch, X. Wang, D. Manova, W. Fukarek, W. Moller and S. Oswald: Diamond Relat. Mater. 8(1999) 386-390.
- 6) H. Oba, K. Nose and T. Yoshida: Surf. Coat. Technol. 201(2007) 5502-5505.
- 7) S. Kurooka, T. Ikeda and A. Tanaka: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 206(2003) 1088-1091.
- 8) W. O. Otano-Rivera, R. Messier, L. J. Pilione, J. J. Santiago and G. Lamaze: Diamond Relat. Mater. 13(2004) 1690-1696.
- 9) T. Otori, H. Asami, J. Shirahata, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara: J. Ceram. Proc. Res. 10(2009) S14-S18.
- 10) X.-A. Zhao, C. W. Ong, K. F. Chan, Y. M. Ng, Y. C. Tsang, C. L. Choy and P. W. Chan: J. Vac. Sci. Technol. A 15(1997) 2297-2306.
- 11) C. Ronning, A. D. Banks, B. L. McCarson, R. Schlessler, Z. Sitar and R. F. Davis: J. Appl. Phys. 84(1998) 5046-5051.
- 12) H. Yin, I. Pongrac and P. Ziemann: J. Appl. Phys. 104(2008) 023703-1-5.
- 13) Y. M. Fan, X. W. Zhang, J. B. You, H. R. Tan and N. F. Chen: Surf. Coat. Technol. 203(2009) 1452-1456.
- 14) R. Geick and C. H. Perry: Phys. Rev. 146(1966) 543-547.
- 15) P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall and E. A. Pascoe: Phys. Rev. 155(1967) 1039-1046.
- 16) J. A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl and M. Cardona: Phys. Rev. B 28(1983) 4579-4584.
- 17) J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. R. T. Zahn and F. Richter: Diamond Relat. Mater. 5(1996) 1103-1120.
- 18) D. J. Kester, K. S. Ailey and R. F. Davis: Diamond Relat. Mater. 3(1994) 332-336.
- 19) S. Sasaki: J. Vac. Soc. Jpn. 50(2007) 22-26.
- 20) I.-H. Kim, S.-H. Kim and K.-B. Kim: J. Vac. Sci. Technol. A 16(1998) 2295-2299.
- 21) G. Busca, V. Lorenzelli and G. Porcile: Mater. Chem. Phys. 14(1986) 123-140.
- 22) R. A. Nyquist and R. O. Kagel: Infrared Spectra of Inorganic Compounds 4(1971) 48-49.