ケイ素を添加した窒化クロム薄膜の機械的特性とその微構造

白幡 淳^{*1} 佐藤 蒼生^{*2} 鈴木 和真^{*2} 大堀鉄太郎^{*1} 浅見 廣樹^{*3}
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. 75, No. 2 (2011), pp. 97-103
© 2011 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties and Microstructures of Silicon Doped Chromium Oxynitride Thin Films

Jun Shirahata^{*1}, Aoi Sato^{*2}, Kazuma Suzuki^{*2}, Tetsutaro Ohori^{*1}, Hiroki Asami^{*3},
Tsuneo Suzuki, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu and Koichi Niihara

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

Cr-Si-N-O thin films were prepared by radio frequency reactive unbalanced magnetron sputtering. Compositional analysis of the thin films was carried out by Rutherford backscattering spectrometry and electron energy loss spectroscopy. It was found that these thin films contained approximately up to 11 mol% silicon. Film thicknesses were measured by using a scanning electron microscope; specimens had varying thicknesses from 200 nm to 2.5 μm arising from the changes in the locations of the samples and sputtering rates of targets. Phases in the samples were identified by X-ray diffraction. All samples showed only broad peaks based on NaCl-type-CrN. Diffraction peaks attributed to Cr_2N , chromium oxides, and the silicon compounds were not observed. From the analysis of Fourier transform infrared spectroscopy, peaks attributed to the Cr-N bond of CrN, peaks attributed to the Si-O bond of SiO_2 and peaks attributed to Si-N bond of Si_3N_4 were observed. There were no peaks attributed to chromium oxides. Microstructures were observed by transmission electron microscopy; grain size decreased with increasing silicon content. A nano-indentation method was used to measure indentation hardness and elastic modulus of the thin films. In accordance with a change of silicon content, the hardness increased up to a maximum value of 40 GPa and the elastic modulus was also increased from 185 to 215 GPa.

(Received September 3, 2010; Accepted October 25, 2010)

Keywords: chromium oxynitride, silicon addition, magnetron sputtering, combinatorial method, hard coating

1. はじめに

近年、切削加工の分野において、環境負荷低減を目的とした切削油の使用量削減の動きがある。加えて、生産性および表面精度向上のため、切削工具の送り速度を可能な限り速くしたいという市場の要求もあり、これまで高速度工具鋼や超硬合金製の工具で行うことができていた加工も困難となってきた。ゆえに、切削工具ならびにそれに被覆する硬質薄膜にかかる負荷、そして期待は増大するばかりである。

数ある硬質皮膜の中でも、窒化クロム(CrN)薄膜は良好な耐酸化性、低摩擦係数、そして優れた耐焼付性から、金型やエンジンのシリンダ等の保護膜としてのみならず、切削工具用の硬質皮膜としても用いられている。しかし、その優れた特性を持つCrN薄膜も各特性を見てみると、硬さの面では

ダイヤモンド薄膜に劣り、潤滑性ではダイヤモンドライクカーボン薄膜に、そして耐熱性や汎用性においても窒化チタン(TiN)を基とした窒化チタンアルミニウム(Ti-Al-N)薄膜等に劣っている。そのため、CrNを基とする薄膜の応用はそれほど盛んではなく、銅など溶着しやすい材料を加工するための切削工具に対して被覆されるのみである。

切削工具用の硬質皮膜開発は様々な成膜手法で検討がなされ、物理的蒸着法および化学的蒸着法で、現在でも産学を問わず全世界で行われている。量産性の観点から見ると、物理的蒸着法の一つであるアークイオンプレーティング法が優れているため、産業用途では広く同手法が用いられる。

次に特性を向上させる手法としては、元素添加が特に多く検討されており、数多くの硬質皮膜が報告されてきた。主な添加元素として、アルミニウム¹⁾やケイ素²⁾、そしてチタン³⁾などの3d遷移金属元素がある。また、簡便な方法での添加が可能であることから、非金属元素の添加も検討されており、炭素⁴⁾の添加(反応性ガスとしてアセチレンを使用)において潤滑性や硬度の上昇が確認されている。

我々は非金属元素である酸素に着目し、その選択的な添加を試みてきた。これまで、酸素は機械的特性を低下させる要

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

^{*2} 長岡技術科学大学学生(Undergraduate Student, Nagaoka University of Technology)

^{*3} 現在：苫小牧工業高等専門学校(Present address: Tomakomai National College of Technology)

因と考えられており、意図的に添加される例は稀であった。ところが、パルスレーザー堆積法および高周波スパッタリング法での酸化窒素化クロム(Cr-N-O)薄膜の作製が試みられ、最大で約 31 GPa という高硬度を持つことが明らかとなった⁵⁻⁸⁾。また、Cr-N-O 薄膜に第 4 元素としてさらにアルミニウム⁹⁾、ニッケル¹⁰⁾、そして銅¹¹⁾などの元素添加が報告されている。加えて、最近ではマグネシウム¹²⁾添加による固溶硬化によって、4300 HV という極めて高硬度な薄膜が得られたとの報告もある。

本研究では、それら金属元素添加による固溶硬化のみならず、組織制御による更なる特性向上が可能ではないかと考えた。それゆえ、Cr-N-O 薄膜に対する第 4 元素としてケイ素(Si)に着目した。ケイ素は多くの遷移金属窒化物系で結晶粒微細化を引き起こすことが知られている。たとえば、酸素を含まない窒化チタンケイ素(Ti-Si-N)および窒化クロムケイ素(Cr-Si-N)薄膜はそのケイ素添加の代表例である。Veprek ら¹³⁾によれば、それらの薄膜(nc-TiN/a-Si₃N₄)はナノコンポジット構造を形成し、約 50 GPa という極めて高い硬度を示した。我々が本報にて述べる酸化窒素化クロムケイ素(Cr-Si-N-O)薄膜は、酸化窒化クロムに対して、組織制御を目的とし、ケイ素添加を試みたものである。この薄膜はこれまでに電気的な特性の報告¹⁴⁾はあるものの、機械的特性に関する報告はない。しかしながら、Cr-Si-N 薄膜は切削工具用硬質皮膜として既に広く使用されており、また Cr-N-O 薄膜も我々のこれまでの研究から優れた特性を持つことが明らかとなっているため、より優れた特性を持つ薄膜が作製できる可能性が十分にある。そこで我々は Cr-N-O 薄膜に対してコンビナトリアル手法¹⁵⁾を用い、傾斜的にケイ素を添加する実験を行ってきた¹⁶⁾。しかしながら、これまでは微構造観察が十分ではなく、粒径と硬度の関係は不明瞭なままであった。

本報では、Cr-Si-N-O 薄膜における、ケイ素含有量の変化に伴う機械的特性と微構造変化について報告する。

2. 実験条件

薄膜の作製には高周波マグネトロンスパッタリング法を用い、単結晶 Si(100)基板上に成膜した。成膜装置概略図を Fig. 1 に示す。ターゲットには縦 150 mm × 横 88 mm × 厚さ 5 mm のクロム(純度 99.9 mol%)と縦 50 mm × 横 88 mm × 厚さ 5 mm の多結晶ケイ素(純度 99.999 mol%)を用い、基板から約 80 mm の位置に設置した。本実験ではコンビナトリアル手法を用いており、ケイ素含有量が傾斜的に変化するように複数の基板を配置している。コンビナトリアル手法は、従来の薄膜技術にマスクパターニング技術等を組み合わせた技術であり、系統的にパラメータを変えた試料を多数得ることが可能である。本研究におけるターゲットおよび Si 基板の配置図を Fig. 2 に示す。単結晶 Si(100)基板は全て 20 × 20 mm² に切断し、クロムターゲット側から No. 1, No. 2, ..., No. 10 として 10 枚配置した。本実験ではスパッタリングガスとしてアルゴン(Ar)、反応性ガスとして窒素(N₂)、および窒素と 5 vol% の酸素の混合ガス(N₂+5 vol%

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental setup.

Fig. 2 Schematic drawing of target configuration.

O₂)の3種類のガスを用いた。本研究では、成膜に必要な酸素流量が極めて少なく、純酸素を用いると供給過剰になってしまうため、混合ガスを使用した。実際にチャンバー内導入しているガス流量に関してはそれぞれの流量(実測値)と流量計の換算係数から求めた。

本実験における成膜は真空排気、洗浄、そして成膜の3つの工程から成る。まず始めに、チャンパー内の残留ガスの影響を排除するため、ロータリーポンプとターボ分子ポンプで 1.0×10^{-3} Pa まで真空引きした後、排気を維持しながらチャンパー内をヒーターで約 450°C まで加熱する。加熱後の到達真空度はおおよそ 1.0×10^{-4} Pa であった。その後、基板表面の酸化物層を取り除くため、Ar イオンで 20 分間のプレススパッタリングを行う。この工程では Ar ガスをブースターを介してチャンパー内に導入し、バイアス電圧(-650 V, 250 kHz)を印加することでスパッタ効率を高めている。成膜時には、プレススパッタ時にチャンパー内に導入した Ar に加え、反応性ガスとして N₂ と N₂+5 vol% O₂ を加えた。また、膜質を一定に保つため、N₂ 流量を制御して、チャンパー内圧力を 6.0×10^{-1} Pa に維持した。その際、チャンパー内に導入されている Ar, N₂ および O₂ の換算流量はそれぞれおおよそ 3.4×10^{-2} Pa·m³/s, 5.9×10^{-2} Pa·m³/s およ

び $1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ であった。これらのガスはイオン化を促進させるため、プレスパッタ時と同様に、ブースターを介してチャンバー内に導入されている。ターゲットには高周波電源より 1000 W の電力を供給した。また、膜質の向上のため、基板ホルダの固定台を毎分 1 回転させるとともに、バイアス電圧 -100 V を印加した。主な成膜条件を Table 1 に示す。

作製した薄膜の組成分析には主にラザフォード後方散乱分光法 (RBS; NHV, NT-1700HS) を用いた。 He^+ を $3.2 \times 10^{-13} \text{ J}$ (2 MeV) で加速して試料に照射し、反跳した He^+ のエネルギーを計測し、測定データを解析ソフト (NHV, ER-NIE) でフィッティングすることで薄膜内の各構成元素の含有量 (相対含有率) を求めた。その際のクロムおよびケイ素の含有量をそれぞれ C_{Cr} および C_{Si} とする。また、ラザフォード後方散乱分光法では軽元素の定量精度が低かったため、それらは電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて定量した。試料としては後述する微構造観察用のものを用いた。膜厚測定には走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL, JSM6700F) を用いた。 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の試料を中心で 2 分割し、その破断面を観察した。この時、試料内での大きな膜厚分布は見られなかった。相同定には X 線回折 (XRD; Rigaku, RINT2500HF + /PC) を用いた。X 線源としては $\text{Cu K}\alpha$ (波長: 0.15418 nm) を使用し、管電圧 50 kV 、管電流 300 mA の条件下で θ - 2θ 法で測定した。測定範囲は 30° から 68° とした。化学結合状態はフーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR; Jasco corp., FT/IR-4200) で評価した。測定領域は $4.0 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ から $1.4 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ の範囲で、分解能を $4.0 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ として透過法で測定した。薄膜のみの吸光度を得るため、Si 基板単体も同時に測定し、適正なデータ量をバックグラウンドとして差し引くことで、薄膜単体のデータを得ている。差スペクトルを得る際の基準としては、 $7.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に現れる Si-O 結合に起因するピークを用いた。また、水蒸気や二酸化炭素などの測定雰囲気からの影響を低減するため、積算回数を 50 回以上とした。薄膜の微構造は透過型電子顕微鏡 (TEM; JEOL, JEM-2000FX) で、 200 kV の加速電圧で観察した。微構造観察用の試料は、ダイヤモンドペンで薄膜を Si 基板と共に一部を削って剥離させた後、エタノール中に分散させ、銅製のマイクログリッド上に適量を滴下・乾燥させることで作製した。薄膜の硬度と弾性率はナノインデンテーション法で測定し、微小硬さ試験機 (Fischer Instruments,

HM2000) を使用した。試験荷重は圧子の押し込み深さを膜厚の 10% 以下とするために 5 mN とした。圧子には、ビッカース圧子を用いた。また、測定はそれぞれの試料にて各 9 点行い、測定誤差低減のため、最大と最小からそれぞれ 2 点ずつ除外した計 5 点より値を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr-Si-N-O 薄膜の特性

典型的な RBS スペクトル ($C_{\text{Si}} = 11 \text{ mol}\%$ 時) を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より Si 基板と薄膜内のケイ素が段差として分離できていることが確認できる。しかしながら、軽元素である窒素ならびに酸素に起因するピークが Si (100) 基板起因のピークと重なってしまうため、それらの存在は確認できるものの、精度よく分離することは非常に困難であった。そこで、本報では正確な値 (誤差 $1 \text{ mol}\%$ 以下) が得られたクロム

Fig. 3 RBS spectrum of Cr-Si-N-O thin films with 11 mol% Si.

Fig. 4 EELS spectrum of Cr-Si-N-O thin films with 11 mol% Si.

Table 1 Experimental conditions.

Targets	Cr (purity : 99.9 mol%) Si (purity : 99.999 mol%)
Cathode power (W)	1000 (RF)
Sputtering gas	Ar ($3.4 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)
Reactive gases	N_2 (approximately $5.9 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$) O_2 (approximately $1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)
Base pressure (Pa)	1×10^{-4}
Pressure in process (Pa)	6×10^{-1}
Bias voltage (V)	-100 (DC)
Substrates	Si (100)
Distance between cathode and Substrate (mm)	80
Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	Approximately 450
Film thickness (μm)	0.2~2.5

とケイ素(添加物)の全体に対する割合を基に議論を進め、不明瞭だった酸素と窒素の割合については、電子エネルギー損失分光法から求めた。Fig. 4 に典型的な電子エネルギー損失分光法によるエネルギー損失スペクトル($C_{Si}=11 \text{ mol}\%$ 時)を示す。Fig. 4 より、薄膜内に酸素、窒素、そしてクロムが存在していることが確認できる。同スペクトルより求めた酸素と窒素の割合はおよそ2:1であった。各基板位置におけるクロムとケイ素の含有量を Fig. 5 に示す。コンビナトリアル手法を用いることで、ケイ素が傾斜的に添加されていることが確認できる。また、No. 1 から No. 5 においてはケイ素含有量 C_{Si} が $1 \text{ mol}\%$ 以下となり、且つ大きな差異が見られないため、本論文での議論の対象を No. 5 から No. 10 の6種類に限定した。以上の結果より、ケイ素含有量を $1 \text{ mol}\%$ から $11 \text{ mol}\%$ まで傾斜させた Cr-Si-N-O 薄膜を作製した。

走査型電子顕微鏡による破断面画像を Fig. 6(a)~(c)に示す。Fig. 6 は左よりそれぞれ、基板位置(a)No. 5, (b)No. 7, そして(c)No. 10 の試料の画像である。基板位置によって膜厚が変化していることが確認できる。これはケイ素のスパッタ率がクロムのそれより低いことに起因する。また、ターゲットの中心付近が最も厚くなりやすく、離れるほど減少する傾向も同時に見られた。膜厚は概ね $1.0\sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲で、基板位置が No. 5 から No. 10 側へ近づくにつれ減少した。

Fig. 5 Cr contents C_{Cr} and Si contents C_{Si} of Cr-Si-N-O thin films.

X線回折による結晶相同定結果を Fig. 7 に示す。議論のため、国際回折データセンター(International Centre for Diffraction Data)による窒化クロム(CrN , Cr_2N)および酸化クロム(Cr_2O_3)のデータを Fig. 7 の下に併記する。Fig. 7 より、全ての薄膜において酸化クロムに起因するピークは見られず、岩塩型構造に起因すると思われるピークのみが確認された。これは、Cr-Si-N-O 薄膜が主に結晶化した岩塩型構造の結晶相から形成されており、ケイ素は母相に固溶している、もしくは非晶質あるいは微結晶で存在していることを示唆している。これまでの研究より、高周波スパッタリング法(同装置)を用いて作製した CrN 薄膜および Cr-N-O 薄膜は Cr-Si-N-O 薄膜同様、岩塩型構造に起因するピークのみを示すことが分かっている⁶⁾。さらに、同成膜装置にて、反応性ガスとして酸素のみを用い、酸化クロムを成膜した際には、 Cr_2O_3 に起因する回折ピークのみが明確に確認されていることから、Cr-Si-N-O 薄膜においては Cr_2O_3 相を含有していないと判断した。配向については、ケイ素含有量が $4 \text{ mol}\%$ 以下ではケイ素含有量の増加に伴い CrN の $\{111\}$ 面に配向していくことが Fig. 7 より確認できる。また、それ以上では $6 \text{ mol}\%$ 時に同 $\{200\}$ 面に配向した。

Fig. 7 XRD patterns of Cr-Si-N-O thin films with Si contents ranging from 1 to 11 mol%.

Fig. 6 Cross-section images of the Cr-Si-N-O thin films which set at different substrate positions; (a) No. 5, (b) No. 7 and (c) No. 10.

Cr-Si-N-O 薄膜の赤外吸収スペクトルを Fig. 8 に示す. Fig. 8 より, $5.0 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ および $1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ 付近にピークが確認できる. Cr-Si-N 薄膜の場合, ケイ素が非晶質窒化ケイ素(a-Si₃N₄)として, もしくは CrN に固溶して存在していることがよく知られている. Fig. 8 下部に示した Nyquist らによる文献 17-19) との比較から, Cr-Si-N-O 薄膜においては, ケイ素含有量が 4 mol% 以下では非晶質窒化ケイ素(a-Si₃N₄)を形成し, それ以上では非晶質酸化ケイ素(a-SiO₂)を形成することが示唆された.

Fig. 9(a)~(c)にケイ素含有量(a)1 mol% (No. 5), (b)4 mol% (No. 7), そして(c)11 mol% (No. 10)の明視野像および制限視野電子線回折図形を示す. 明視野像の比較より, ケイ素含有量の増加にともない, 粒径が減少していることが確認できる. また, これは制限視野電子線回折からも確認でき, スポットだった回折パターンが徐々にリング状へ変化している. なお, 確認された回折パターンは全て岩塩構造に起

因するものであった. この結果は X 線回折および赤外吸収スペクトルの結果に矛盾していない. 明視野像から求めた粒径分布ならびにメディアン粒径 D_{50} を Fig. 10 に示す. 測定数は 50 個とした. こちらからもケイ素含有量の増加とともに粒径が減少していることが確認された上, ケイ素含有量が多いほど, 粒径の分布幅が狭くなっていることも分かった. ゆえに Cr-Si-N-O 薄膜においても Cr-Si-N 薄膜と同様に, 非晶質のケイ素化合物によって結晶の粒成長が阻害されたものと考えられる.

3.2 Cr-Si-N-O 薄膜の機械的特性

微小硬さ試験機で測定した硬さおよび弾性率について, 粒径との関連性を Fig. 11 に, そしてケイ素含有量との関連性を Fig. 12 にそれぞれ示す. Fig. 11 では横軸に Fig. 10 にて求めたメディアン粒径 D_{50} を用いた. Fig. 11 より, 粒径に伴う硬さの増減が確認された. なお, 本実験における変曲点は, 粒径 10 nm 付近に存在した. 古くから結晶粒径と硬さの関係については議論されており, その中に経験則ではあるものの, 実験事実とよい相関を示すホール・ペッチ則がある. ホール・ペッチ則は降伏応力が結晶粒径の $-1/2$ 乗に比

Fig. 8 Absorption spectra of Cr-Si-N-O thin films with various Si contents.

Fig. 10 Grain size distributions of Cr-Si-N-O thin films with various Si contents.

Fig. 9 Bright-field images and selected area diffractions of Cr-Si-N-O thin films; (a) 1 mol%, (b) 4 mol% and (c) 11 mol%.

Fig. 11 Indentation hardness and elastic modulus of Cr-Si-N-O thin films with various grain sizes.

Fig. 12 Indentation hardness and elastic modulus of Cr-Si-N-O thin films with various Si content.

例することを示した式である。これまでの研究から、硬質遷移金属窒化物においても硬さと降伏応力との間により相関²⁰⁾があることが知られており、粒径と硬さにも相関があるといえる。Fig. 12 より、ケイ素含有量が 4 mol% 以上では硬度が低下したことが確認できる。この要因としては逆ホール・ペッチ則と非晶質相による軟化の 2 つが考えられる。逆ホール・ペッチ則^{21,22)}は近年、ニッケル薄膜²³⁾などで報告されている現象で、ある特定の粒径以下になると、粒界による転位の移動の阻害よりも粒界すべりが支配的となり軟化してしまう現象である。これまでに報告されているホール・ペッチ則から逆ホール・ペッチ則への変曲点の多くはおおよそ 10~20 nm であり、本研究における変曲点も 10 nm 程度であることから、逆ホール・ペッチ則の可能性が高いものと思われる。

一方、弾性率は硬さの変動に沿う形で 185~215 GPa の範囲で変化した(割合にして約 16% 増)。これは弾性率があまり大きく変動することのない物理量であることを考慮すると、非常に大きな変化といえる。また、Cr-N-O 薄膜においても酸素の固溶量が増加するとともに弾性率が増加することが報告^{24,25)}されており、ケイ素固溶においても同様の可能性がある。本報における Cr-Si-N-O 薄膜は粒径が 15 nm 以下と小さく、電子エネルギー損失分光法での粒内の酸素量定量は困難であった。そのため、弾性率変化の原因は明らかにで

きなかったが、酸素またはケイ素固溶にともない、結合長および電子状態が変化したことによるものと考えられる。

以上により、Cr-Si-N-O 薄膜において、ケイ素含有量 4 mol% 未満ではホール・ペッチ則あるいは酸素およびケイ素の固溶にともなう弾性率の上昇により硬度が上昇し、4 mol% 以上では逆ホール・ペッチ則または非晶質相によって軟化したものと考えられる。

4. ま と め

高周波スパッタリング法を用いて Cr-Si-N-O 薄膜を作製した。ラザフォード後方散乱分光法による組成分析から、最大で 11 mol% のケイ素を含有していることが分かった。また、電子エネルギー損失分光法による組成分析から、酸素と窒素はおおよそ 2 : 1 の組成比で薄膜内に存在していることが分かった。X 線回折による結晶相同定では、作製した全ての Cr-Si-N-O 薄膜が CrN に起因すると思われる岩塩型構造を示し、配向はケイ素含有量 4 mol% 以下においては、ケイ素含有量の増加にともない {111} 面へ配向し、6 mol% 時に同 {200} 面へ配向した。微構造は透過型電子顕微鏡で観察し、ケイ素含有量の増加にともない、結晶粒径が 15 nm から 4 nm へ減少した。Cr-Si-N-O 薄膜の硬度はケイ素含有量 4 mol% 時に最大の 40 GPa を示した。また、弾性率は硬さの変動に沿う形で変動し、185~215 GPa の範囲で変化した。以上の結果より、酸化窒化クロム薄膜におけるケイ素添加が、機械的特性および微構造に与える影響を明らかにした。

文 献

- 1) X. Z. Ding and X. T. Zeng: *Surf. Coat. Technol.* **200**(2005) 1372-1376.
- 2) H. Y. Lee, W. S. Jung, J. G. Han, S. M. Seo, J. H. Kim and Y. H. Bae: *Surf. Coat. Technol.* **200**(2005) 1026-1030.
- 3) J. Vetter, H. J. Scholl and O. Knotek: *Surf. Coat. Technol.* **74-75** (1995) 286-291.
- 4) M. Čekada, M. Maček, D. Kek Merl and P. Panjan: *Thin Solid Films* **433**(2003) 174-179.
- 5) T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *Thin Solid Films* **407**(2002) 118-121.
- 6) J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima and K. Niihara: submitted to *Thin Solid Films*.
- 7) J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara: *Collected Abstracts of the 2009 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals* (2009) p. 441.
- 8) J. Shirahata, T. Ohori, F. Sekiguchi, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara: *Collected Abstracts of the 2009 Winter Meeting of the Hokuriku-Shinetsu Chapter of the Japan Inst. Metals* (2009) p. 62.
- 9) M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui: *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(2003) 947-954.
- 10) T. Suzuki, J. Inoue, H. Asami, T. Ibi, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara: *Key Eng. Mater.* **373-374**(2008) 122-125.
- 11) H. Asami, T. Kamekawa, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang and K. Niihara: *J. Japan Inst. Metals* **71** (2007) 704-707.
- 12) H. Asami, J. Inoue, M. Hirai, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang and K. Niihara: *Adv. Mater. Res., Trans. Tech. Publications* **11**(2006) 311-314.
- 13) S. Veprek: *Thin Solid Films* **317**(1998) 449-454.
- 14) A. Heinrich, C. Gladun, H. Schreiber, J. Schumann and H. Vinzelberg: *Vacuum* **41**(1990) 1408-1410.
- 15) H. Koinuma and Y. Matsumoto: *Thin Film Technology for*

- Electronics*, (CMC Publishing, Japan, 2003) pp. 120–144. (in Japanese)
- 16) J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu and K. Niihara: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals (2010) p. 453.
- 17) R. A. Nyquist and R. O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, (Academic Press, New York, 1971) pp. 116–117.
- 18) R. A. Nyquist and R. O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, (Academic Press, New York, 1971) pp. 114–115.
- 19) R. A. Nyquist and R. O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, (Academic Press, New York, 1971) pp. 210–211.
- 20) J. Musil, F. Kunc, H. Zeman and H. poláková: *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002) 304–313.
- 21) G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel: *Scr. Metall.* **23** (1989) 2013–2018.
- 22) H. Hahn, P. Mondal and K. A. Padmanabhan: *Nanostruct. Materials* **9** (1997) 603–606.
- 23) G. J. Fan, H. Choo, P. K. Liaw and E. J. Lavernia: *Mater. Sci. Eng. A* **409** (2005) 243–248.
- 24) T. Suzuki: *J. High Temp. Soc.* **33** No. 2 (2007) 60–69. (in Japanese)
- 25) J. Inoue: Doctoral Thesis, Nagaoka University of Technology, (March 2007). (in Japanese)