

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5979927号  
(P5979927)

(45) 発行日 平成28年8月31日 (2016. 8. 31)

(24) 登録日 平成28年8月5日 (2016. 8. 5)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>C 2 3 C</b> 14/06 (2006. 01)	C 2 3 C 14/06 A
<b>A 4 4 C</b> 5/00 (2006. 01)	A 4 4 C 5/00 E

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-62218 (P2012-62218)	(73) 特許権者	000001960
(22) 出願日	平成24年3月19日 (2012. 3. 19)		シチズンホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2013-194276 (P2013-194276A)		東京都西東京市田無町六丁目1番12号
(43) 公開日	平成25年9月30日 (2013. 9. 30)	(73) 特許権者	307023373
審査請求日	平成27年1月22日 (2015. 1. 22)		シチズン時計株式会社
			東京都西東京市田無町六丁目1番12号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金色硬質装飾部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、Ti と、Nb、Ta 及び V から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の非金属元素との反応化合物からなる硬質装飾被膜を複層で積層した硬質装飾部材であって、

前記硬質装飾被膜が、前記基材上に、順に、密着層、傾斜密着層、耐磨耗層、金色調整傾斜層として、複層で積層された前記硬質装飾部材において、

前記密着層の非金属元素は低濃度の酸素であり、

前記傾斜密着層、前記耐磨耗層及び前記金色調整傾斜層の非金属元素は窒素を主体として、炭素、酸素から選択的に選ばれ、かつ

前記傾斜密着層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が前記基材から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増加し、

前記金色調整傾斜層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が前記基材から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減することを特徴とする、硬質装飾部材。

【請求項 2】

前記 Ti の合金比率が 25 Wt % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬質装飾部材。

【請求項 3】

前記金色調整傾斜層の外観色が淡い金色であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の硬質装飾部材。

## 【請求項 4】

前記耐磨耗層の厚さは  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3のいずれか 1 項に記載の硬質装飾部材。

## 【請求項 5】

前記硬質装飾被膜の明度は、 $L^*a^*b^*$ 色空間表示により、 $L^*$ が 78 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4のいずれか 1 項に記載の硬質装飾部材。

## 【請求項 6】

外装部品の一部又は全部が、請求項 1 ~ 5のいずれか 1 項に記載の硬質装飾部材で構成されることを特徴とする時計。

## 【請求項 7】

反応性スパッタリング法により、 $Ti$ と、 $Nb$ 、 $Ta$ 及び $V$ から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属との合金ターゲットを使用して、前記硬質装飾被膜層の単層又は複層を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 5のいずれか 1 項に記載の硬質装飾部材の製造方法。

## 【請求項 8】

反応性スパッタリング法において、前記非金属元素を含む反応ガス量を時系列的に増加又は減少させることにより前記傾斜密着層及び前記金色調整傾斜層を積層することを特徴とする請求項 1 に記載の硬質装飾部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、時計の外装部品、眼鏡やアクセサリなどの装身具、装飾品などの金属色を有する装飾部材およびスポーツ用品に関するものであり、特に、明度が高く、高級感のある色感と、長期間にわたり耐傷性、耐磨耗性、耐腐蝕性に優れた淡い色彩の金色硬質装飾部材に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来において、外装部品、眼鏡、アクセサリ、時計などの装身具、装飾品、スポーツ用品などの耐傷性を向上させるための耐磨耗層上には、高級感のある外観とするために最外層に淡い金色調のめっき被膜を形成していた。淡い金色調のめっき被膜は、被膜組成として、金とニッケル、銅、銀、コバルト、カドミウム、すずなどとの金合金を用いて、湿式めっき法により形成することが多かった。

## 【0003】

しかしながら、湿式めっき法による合金めっき被膜は、被膜の厚さ、電流値、めっき対象基材の形状などによって色調が変化し、色調のコントロールが容易ではないため、生産時には色調のばらつきが起りやすかった。

## 【0004】

また、湿式めっき法による金合金めっき被膜は、厚さ  $10 \mu\text{m}$ 形成時のピッカース硬度で  $250 \text{Hv}$ 以下と硬度が低く、耐磨耗性に欠けるため、 $30 \mu\text{m}$ 以上の厚さで形成することが一般的であり、貴金属である金は高価であるため、経済的に不利であった。

## 【0005】

そこで、特許文献 1 では、金を 80 ~ 95 重量%、ニッケルを 5 ~ 20 重量%、その他不可避成分からなる組成を有する金色被膜を乾式めっき法により窒化チタン ( $TiN$ ) 膜上に形成することにより、耐磨耗性に優れた高級感のある淡い金色調の装飾被膜を得ることを提案している。

## 【0006】

特許文献 1 の金色調被膜は、従来の湿式めっきに比べ、色調コントロールが容易であり、耐磨耗性も改善されるという利点を有するが、金合金を使用するため、依然としてコスト高であり、耐磨耗性についても十分とはいえなかった。

## 【0007】

また、金以外の金属を使用して、金色を呈する被膜を形成する方法としては、従来より

10

20

30

40

50

窒化チタン (TiN) や窒化タンタル (Ta<sub>2</sub>N) などの窒化物をコーティングする方法が利用されている。この方法では、窒化物を構成する窒素の割合が色調に大きく影響するために、窒素ガスの分圧の制御を精密に行なわなければならないという生産工程上の障害があった。

#### 【0008】

そこで、特許文献2では、周期率表のⅤa族元素の中の少なくとも一つの元素からなる第1の金属とⅤa族元素またはⅥa族元素の中の少なくとも一つの元素からなる第2の金属をターゲットとし、窒素雰囲気中において2つの金属を同時にターゲットとし、窒素雰囲気中において2つの金属を同時に対象物に対し反応性スパッタリングを行い、Ⅴa族元素が窒素と反応する反応系に対して緩衝剤として作用させることにより、窒素分圧の制御条件を緩和させて被膜形成を行なうことが提案されている。

10

#### 【0009】

しかしながら、特許文献2の方法では、周期率表のⅤa族元素の元素からなるターゲットとⅤa族元素またはⅥa族元素の中からなる金属のターゲットを使用して被膜形成するため、得られる被膜中の2種の金属により均一な合金窒化物が形成されず、色調コントロールが困難であり、生産性に劣り、高級感のある淡い金色被膜を安定して形成することができないという問題があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0010】

【特許文献1】特開2003-82452号公報

【特許文献2】特開平2-138460号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明は、上記のような従来の金色調被膜の問題を解決し、耐傷性、耐摩耗性を著しく向上させ、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、明度が高くかつ高級感のある淡い色彩の金色硬質装飾部材を安定して提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明の装飾部材では、Tiと硬度の高いⅤa属元素(Nb、Ta、V)の1種以上から選ばれる金属の合金と窒素を主体とした非金属元素との反応化合物からなる淡い色彩の金色被膜から構成される。このような合金と非金属元素の化合物被膜を生成するための製造方法として、反応性スパッタリング法により、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金ターゲットを使用して、前記被膜を形成する方法を提供する。

30

また、前記被膜を基板上に、密着層、傾斜密着層、耐摩耗層、金色調整傾斜層の順で複層として形成することにより、傷や磨耗などに対する耐傷性及び耐摩耗性が著しく向上した高級感のある淡い色彩の金色硬質装飾部材を安定して提供することができる。

#### 【0013】

上記目的を達成するために、本発明の金色硬質装飾部材は下記に記載の構成を採用する。

40

#### 【0014】

本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 基材上に、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる1種又は2種以上の非金属元素との反応化合物からなる被膜を単層又は複層で積層したことを特徴とする硬質装飾部材。

(2) 前記硬質装飾被膜中の前記非金属元素は、主として窒素からなることを特徴とする上記(1)に記載の硬質装飾部材。

(3) 前記硬質装飾被膜は、基材上に、順に、密着層、傾斜密着層、耐摩耗層、金色調整

50

傾斜層として、複層で積層され、前記密着層の非金属元素は低濃度の酸素であり、前記傾斜密着層、前記耐摩耗層及び前記金色調整傾斜層の非金属元素は窒素を主体として、炭素、酸素から選択的に選ばれ、かつ前記傾斜密着層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が基材から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増加し、前記金色調整傾斜層を構成する反応化合物における非金属元素の含有量が基材から離れるにつれて厚さ方向に傾斜的に増減することを特徴とする上記(1)に記載の硬質装飾部材。

(4) 前記Tiの合金比率が25Wt%以上であることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の硬質装飾部材。

(5) 前記金色調整傾斜層の外観色が淡い金色であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の硬質装飾部材。

(6) 前記耐摩耗層の厚さは0.5~4μmであることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載の硬質装飾部材。

(7) 前記硬質装飾被膜の明度は、Lab色空間表示により、L\*が78以上であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載の硬質装飾部材。

(8) 外装部品の一部又は全部が、上記(1)~(7)のいずれかに記載の硬質装飾部材で構成されることを特徴とする時計。

(9) 反応性スパッタリング法により、Tiと、Nb、Ta及びVから選ばれる1種又は2種以上の金属との合金ターゲットを使用して、前記硬質装飾被膜層の単層又は複層を形成することを特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載の硬質装飾部材の製造方法。

(10) 反応性スパッタリング法において、前記非金属元素を含む反応ガス量を時系列的に増加又は減少させることにより前記傾斜密着層及び前記金色調整傾斜層を積層することを特徴とする上記(3)に記載の硬質装飾部材の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、明度が高くかつ高級感のある色調を有した淡い色彩の金色硬質装飾部材を提供でき、かつ、同金色硬質装飾部材を安定して製造できる方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の第一の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図の一例を示す。

【図2】本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図の一例を示す。

【図3】実施例1の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図4】金色硬質装飾部材とTiN膜との反射率の測定結果を示す。

【図5】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材とTiN膜との明度の比較を示す。

【図6】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材とTiN膜との彩度の比較を示す。

【図7】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材とTiN膜との硬度の比較を示す。

【図8】組成の異なるNbTi合金窒化物膜の彩度変化を示す。

【図9】本発明の金色硬質装飾部材とTiN膜、NbN膜との結晶性を示す。

【図10】実施例2の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図11】従来例の装飾部材の断面模式図を示す。

【図12】実施例2の金色硬質装飾部材における耐傷性能の測定結果を示す。

【図13】実施例3の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図14】窒素ガス量を変化させて作成したTiTa合金窒化物膜とTiN膜との明度の比較を示す。

【図15】窒素ガス量を変化させて作成したTiTa合金窒化物膜とTiN膜との彩度の比較を示す。

10

20

30

40

50

【図 1 6】窒素ガス量を変化させて作成した T i T a 合金窒化物膜と T i N 膜との硬度の比較を示す。

【図 1 7】実施例 4 の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図 1 8】実施例 4 の金色硬質装飾部材における耐傷性能の測定結果を示す。

【図 1 9】実施例 5 の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図 2 0】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材と T i N 膜との明度の比較を示す。

【図 2 1】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材と T i N 膜との彩度の比較を示す。

【図 2 2】窒素ガス量を変化させて作成した金色硬質装飾部材と T i N 膜との硬度の比較を示す。

10

【図 2 3】実施例 6 の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。

【図 2 4】実施例 6 の金色硬質装飾部材の耐傷性能の測定結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 1 8 】

本発明の第一の実施態様は、硬質装飾被膜を単層で形成した金色硬質装飾部材である。図 1 に本発明の第一の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。基材として S U S 3 1 6 L 基材 1 1 の表面に、淡い金色を呈する T i N b 合金窒化膜からなる硬質装飾膜 1 2 が形成されている。この T i N b 合金窒化膜は、従来から金色膜として使用されてきた T i N に比較して、淡い金色を呈し、明度が高く、かつ耐摩耗性が高いという特徴を有する。

20

【 0 0 1 9 】

硬質装飾被膜の合金の組成及び非金属元素の組成は、求められる特性、特に色彩によって決めることができる。一般に、高級感のある淡い色彩の金色を得るには、非金属元素中の窒素の割合を高くすることが好ましいが、窒素に加え、炭素及び酸素を加えることにより、硬度を向上させることができる。また、窒素、炭素、及び酸素量の調整によって、同じ金色系においても、ピンク色系から茶色系に色合いを変えることができる。

【 0 0 2 0 】

30

上記基材 1 1 としては金属またはセラミックスから形成される基材である。金属(合金を含む)として、具体的には、ステンレス鋼、チタン、チタン合金、銅、銅合金、タンゲステンまたは硬質化処理したステンレス鋼、チタン、チタン合金などが挙げられる。これらの金属は、一種単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。また上記基材 1 1 の形状については限定されない。

【 0 0 2 1 】

T i と、N b、T a 及び V から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属との合金と、窒素、酸素及び炭素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の非金属元素との反応化合物からなるが、非金属元素は、主として窒素から構成される。合金は、例えば、T i N b、T i T a、T i V、T i N b V など種々の組合せを採用することができるが、合金を構成するそれぞれの金属の比率により密着性能、膜硬度、耐傷性能、耐摩耗性能、色調、耐腐食性能、エッチング性能、アレルギー性能を自由にコントロールできるという特徴を有する。

40

【 0 0 2 2 】

また、上記金属以外に、C r、M o、W、Z r、H f、B、A l、S i、M n、C o、L a、C e、Y、S c などの金属を合金中の割合で合計 5 W t % 以内含まれていてもよい。特に、C r を添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の第二の実施態様は、硬質装飾被膜を、密着層、傾斜密着層、耐摩耗層及び金色調整傾斜層の 4 層で形成した金色硬質装飾部材である。図 2 に、本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材の断面模式図を示す。本実施態様の金色硬質装飾部材では、密着層 2

50

2、傾斜密着層23間で明確な界面がなくなり、基材との高い密着性が確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となり、応力歪みによるクラックの発生、剥離の抑制効果が得られることから、耐傷性、耐摩耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐摩耗層24を厚く形成できることからさらに高い耐傷性能が得られる。

【0024】

金色硬質装飾部材20の耐摩耗層24が最大硬度を示す窒素含有量で成膜されたTiNb合金窒化物層で構成されていることから硬質装飾部材全体の複合硬度を増大させ、高い耐傷性能が得られる。

【0025】

金色硬質装飾部材20の外観色は金色調整傾斜層25によってコントロールされる。耐摩耗層24から非金属元素含有量が傾斜的に増減する構造であるため、色調が耐摩耗層から傾斜的に増減し、傷が入っても分かりにくく、金属光沢があり高級感のある色感が得られる。

10

【0026】

(密着層)

上記密着層22としては、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金属との合金の低級酸化物膜であり、基材材質との相性および被膜の使用環境によって選択される。密着層12は、これらの合金の低級酸化物膜からなるが、微量の窒素、炭素を含んでいても構わない。

【0027】

20

また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属を合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

【0028】

密着層の合金金属低級酸化物膜中の酸素含有量は、金属に対して5~60atm%が望ましく、特に5~45atm%が好ましい。酸素含有量が5atm%よりも小さい場合、密着性において合金金属膜との差異がなく、また60atm%になると密着性が低下し、耐傷性も低下してしまう。

【0029】

合金低級酸化物膜の密着層の厚みは0.03~0.3μmであることが望ましい。密着層による密着性向上の効果を得るには0.03μm以上で有効な効果があり、また0.3μmより厚くしても密着効果にあまり変化は見られない。

30

【0030】

(傾斜密着層)

上記傾斜密着層23としては、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金属との合金と窒素を主体として炭素、酸素から選択される非金属元素との反応化合物において、非金属元素を傾斜的に増加させた膜から構成される。好ましくは、窒素を主体とした炭素、酸素から選択される非金属元素の混合元素が傾斜的に増加させた膜、例えば、窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒化酸炭化物膜等からなる。どのような材料を選択するかは、密着層22および耐摩耗層24との相性および被膜の使用環境によって決定される。

40

【0031】

また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、La、Ce、Y、Scなどの金属を合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい。特に、Crを添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

【0032】

傾斜密着層の窒素を主体とした、炭素、酸素から選択される1種又は2種類以上の非金属元素の含有量は、合金金属元素に対して0~50atm%まで傾斜的に含有量が増加する傾斜膜になっている。傾斜密着層は酸素を5~25atm%含有することが好ましく、さらに、窒素、炭素、酸素またはそれら混合元素を0~50atm%で傾斜的に増加して

50

含有する構造となっていることが望ましい。

【0033】

傾斜密着層の厚みは0.05～0.3 μmであることが望ましい。傾斜密着層の効果を  
得るには0.05 μm以上で有効な効果があり、また0.3 μmより厚くしても密着効果  
にあまり変化は見られない。

【0034】

(耐磨耗層)

上記耐磨耗層24としては、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる金属と  
の合金と、窒素を主体として炭素、酸素の1種又は2種から選ばれる非金属元素との反応  
化合物から形成される。どのような材料を選択するかは求める外観色および被膜の使用環  
境によって決定される。

10

【0035】

また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、  
La、Ce、Y、Scなどの金属を合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい  
。特に、Crを添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

【0036】

耐磨耗層は、窒素を主体とした炭素、酸素の混合元素の含有量が5～70 atm%にな  
っていることが望ましい。

【0037】

耐磨耗層の厚みは、0.3～4 μmが望ましく、また、膜硬度はHV2000以上が望  
ましい。耐傷性能がおおよそ耐磨耗層の膜厚、膜硬度に依存することから、膜厚および膜  
硬度はできるだけ高くすることが望ましい。耐磨耗層の厚みが0.3 μm以下であると、  
硬度が十分でなく、また厚みが4 μmを超えると、膜応力の上昇によるクラック発生や剥  
離の危険性が高くなり、またコストの面からも不利となることから、膜厚は4 μm以下と  
することが望ましい。

20

【0038】

(金色調整傾斜層)

上記金色調整傾斜層25としては、TiとNb、Ta、Vの1種又は2種から選ばれる  
金属との合金と窒素を主体として炭素、酸素の1種又は2種から選ばれる非金属元素との  
反応化合物において、非金属元素を傾斜的に増減させて形成する。例えば、窒化物膜、窒  
炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等からなる。どのような材料を選択するかは耐磨  
耗層24との相性や求める外観色および被膜の使用環境によって決定される。

30

【0039】

また、上記金属以外に、Cr、Mo、W、Zr、Hf、B、Al、Si、Mn、Co、  
La、Ce、Y、Scなどの金属を合金中の割合で合計5Wt%以内含まれていてもよい  
。特に、Crを添加することで耐食性をさらに向上させることができる。

【0040】

金色調整傾斜層の非金属元素、好ましくは窒素を主体とした炭素、酸素の1種又は2種か  
ら選ばれる混合元素の含有量は、合金金属元素に対して70～15 atm%の範囲で傾斜  
的に含有量が増減する傾斜膜になっている。一般に、高級感のある淡い色彩の金色を得る  
には、非金属元素中の窒素の割合を高くすることが好ましいが、窒素に加え、炭素及び酸  
素を加えることにより、硬度を向上させることができる。また、窒素、炭素、及び酸素量  
の調整によって、同じ金色系においても、ピンク色系から茶色系に色合いを変えることが  
できる。

40

【0041】

金色調整傾斜層の厚みは0.05～0.3 μmであることが望ましい。金色調整傾斜層  
の厚みが0.05 μm以下であると、耐磨耗層の色を十分に色上げすることができない。  
また、0.3 μm以上では耐磨耗層の色を十分に色上げすることができるが、硬度の低い  
金色調整傾斜層の厚みが増すため耐傷性が低下してしまう。

【0042】

50

金色調整傾斜層の明度は、硬質装飾被膜の色合いを決めるため、十分に高い明度とする必要がある。高級感のある色合いとするためには、金色調整傾斜層の明度は、L a b 色空間表示により、L \* が 7 8 以上が望ましい。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明の第三の実施態様は、硬質装飾被膜を、上記密着層、上記傾斜密着層、上記耐磨耗層及び上記金色調整傾斜層のうちのいずれか2層又は3層で形成した金色硬質装飾部材である。例えば、基板上に、密着層を形成し、密着層上に直接金色調整傾斜層を形成するなど、各種の組合せが可能である。

#### 【 0 0 4 4 】

( 製造方法 )

次に、本発明の金色硬質装飾部材の製造方法について説明する。

本発明の硬質装飾部材を構成する各積層膜は、スパッタリング法、C V D 法、イオンプレATING法などによって形成することができるが、好ましくは、反応性スパッタリング法により形成される。本発明においては、ターゲット構成原子を合金化することにより、合金の窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等の合金化合物被膜を形成することが好ましい。ターゲット自体を合金とすることで、形成される硬質装飾膜中の金属を均一な合金構造とすることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

反応性スパッタリング法は、真空中に排気されたチャンバー内に不活性ガス（主に A r ガス）を導入しながら、基材と被膜の構成原子からなるターゲット間に直流または交流の高電圧を印加し、イオン化した A r をターゲットに衝突させて、はじき飛ばされたターゲット物質を基材に形成させる方法である。不活性ガスとともに微量の反応性ガスを導入することで、ターゲット構成原子と反応性ガスとの化合物被膜を基材上に形成させることができる。実施形態の装飾部材 1 0 は、ターゲット構成原子と反応性ガスの選択および量を調整することで、密着性、膜硬度、色調をコントロールすることにより製造される。

#### 【 0 0 4 6 】

反応性スパッタリング法は膜質や膜厚の制御性が高く自動化も容易である。またスパッタリングされた原子のエネルギーが高いことから、密着性を向上させるための基材加熱が必要なく、融点の低いプラスチックのような基材でも被膜形成が可能となる。また、はじき飛ばされたターゲット物質を基材に形成させる方法であることから高融点材料でも成膜が可能であり、材料の選択が自由である。さらに反応性ガスの選択や混合により窒化物膜、窒炭化物膜、窒酸化物膜、窒酸化炭化物膜等の形成が容易に行える。

#### 【 0 0 4 7 】

図 2 に示される本発明の第二の実施態様の金色硬質装飾部材 2 0 の製造方法においては、傾斜密着層 2 3 および金色調整傾斜層 2 5 は、選択される反応性ガスの量を時系列的に増加あるいは減少させて形成することができる。反応性ガス量の調整は自動制御されたマスフローコントローラーによって制御され、反応性ガスの量により層の色調および硬度をコントロールできる。

#### 【 0 0 4 8 】

以上の製造方法によれば、上述したような特性を有する金色硬質装飾部材を得ることができる。

#### 【 0 0 4 9 】

< 時計 >

本発明により提供される時計は、その構成部品の一部、例えば、外装部品に上述した金色硬質装飾部材を有することを特徴とする。時計は、光発電時計、熱発電時計、標準時電波受信型自己修正時計、機械式時計、一般の電子式時計のいずれであってもよい。このような時計は、上記金色硬質装飾部材を用いて公知の方法により製造される。時計はシャツとの擦れや、机、壁などに衝突することにより傷が入りやすい装飾部材の一例である。本発明の金色硬質装飾部材を時計に形成することにより、長年にわたり傷が入りにくく、外観が非常にきれいな状態を維持することが可能となる。

10

20

30

40

50



## 【実施例】

## 【0050】

## (実施例1)

スパッタリングターゲットとして、Ti45Wt%Nb55Wt%の合金組成の焼結体を使用した。図3に示すように、基材31としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材31上にスパッタリング法でアルゴンガス105sccmに窒素ガスを30sccm導入してTiNb合金窒化物膜32を1.0 $\mu$ m形成し金色硬質装飾部材30を作成した。これにより得られた金色硬質装飾部材30の外観カラーは、Lab色空間表示により、L\*:83.15、a\*:1.07、b\*:20.0であり淡い金色を呈した。

## 【0051】

図4には、実施例1で作成したTiNb合金窒化物膜と、一般的な金色を呈する窒化物であるTiN膜との反射特性の比較を示した。図4より、実施例1で作成したTiNb合金窒化物膜は明らかに反射率が高く、その結果明度が高くなることが分かる。

## 【0052】

図5には、TiNb合金窒化物膜とTiN膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の明度の比較を示した。TiNb合金窒化物膜の明度は、窒素を導入して窒化させた場合にTiN膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

## 【0053】

図6には、TiNb合金窒化物膜とTiN膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の彩度の比較を示した。TiNb合金窒化物膜の彩度は20~35程度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色であり、30sccm以上の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的なTiN膜の場合は、この淡い金色を呈する領域が狭く、安定した淡い金色を得ることが難しいことから、TiNb合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

## 【0054】

図7には、TiNb合金窒化物膜とTiN膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の膜硬度の比較を示した。TiNb合金窒化物膜の硬度は、TiN膜よりも金色を呈する領域でおおよそHV500以上硬度が高いことが分かる。耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、TiNb合金窒化物膜はTiN膜と比較し高い耐傷性能が得られる。

## 【0055】

図8には、異なる組成で作成したTiNb合金窒化物膜の彩度の比較を示した。図8よりTiとNbの合金比率で様々な彩度を示す金色膜を自由に作成できることが分かり、どの組成においても生産上非常に安定性良く作成できることが分かる。

## 【0056】

図9には、実施例1で作成したTiNb合金窒化物膜とTiN膜、NbN膜との結晶性の比較を示した。図9からTiNb合金窒化物膜の結晶性は、TiN膜、NbN膜とは異なる回折ピークを示しており、この結晶性の違いがTiとNbが固溶した合金結晶を形成して、それぞれの単独膜よりも高い明度を示す理由の一つであると考えられる。

## 【0057】

## (実施例2)

スパッタリングターゲットとして、Ti45Wt%Nb55Wt%合金組成の焼結体を使用した。図10に示すように、基材41としてJISに規定されるSUS316L材を用い、基材41上にスパッタリング法でTiNb合金の低級酸化物からなる密着層42を0.1 $\mu$ m形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させたTiNb合金窒化物膜の傾斜密着層43を0.2 $\mu$ m形成した。その後、TiNb合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層44を1.5 $\mu$ m形成した。その後、窒素ガスを傾斜的に増減させたTiNb合金窒化物膜の金色調整傾斜層45を0.1 $\mu$ m形成した。この実施例2で得られる金色硬質装飾部材40の外観カラーは、Lab色空間表示により、L\*:83.15、a\*:1.07、b\*:20.0であり淡い金色を呈した。

10

20

30

40

50

## 【0058】

実施例2の 金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層からなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成することが出来る。酸素を密着層および合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着性を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加する構造を用いていることにより、膜応力が基板から緩やかに上昇する構造になっていることから、剥離をさらに抑制することができ、全体的に膜厚を厚く形成できることから耐傷性を著しく向上させることが可能となる。

## 【0059】

金色硬質装飾部材40の密着層42は、窒素ガス導入量0 s c c mの条件で、酸素ガスを5 s c c m導入し、T i N b低級酸化物膜を0.1 μm形成した。T i N b低級酸化物にすることで、T i N b合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層43は、酸素ガスを3 s c c m導入しながら、窒素ガス導入量を0 s c c mから25 s c c mまで傾斜的に増加させたT i N b合金窒化物膜を0.2 μm形成した。耐磨耗層44は、最大硬度を示す窒素ガス導入量25 s c c mの条件でT i N b合金窒化物膜を1.5 μm形成した。金色調整傾斜層45は図4において最大明度を示す窒素ガス導入量30 s c c mまで傾斜的に増加させたT i N b合金窒化物膜を0.1 μm形成した。

## 【0060】

実施例2の金色硬質装飾部材40における傾斜密着層43は、密着層と耐磨耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層があることで密着層と耐磨耗層との密着性が十分に確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となることから、応力歪みによるクラックの発生、剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐磨耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度の積によって決定されることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

## 【0061】

実施例2の金色硬質装飾部材40における金色調整傾斜層45は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、L\*の上昇が傾斜的に行われまた耐磨耗層44との密着性が高く、傷が入っても剥離しにくく、また傷が目立ちにくいという効果にも寄与している。

## 【0062】

図12には、実施例2の金色硬質装飾部材40における耐傷性能を測定した結果を示した。同図において、比較として、図11に示される特許文献1に基づいて作成した装飾部材110、本発明に係わる実施例2の金色硬質装飾部材40、硬質膜を形成していないSUS316L基材、SUS316L上にT i N膜を1.0 μm形成した部材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果を示した。図12から、本発明の実施例2の金色硬質装飾部材40は、硬質膜を形成していないSUS316L基材に対してはもちろん、特許文献1に基づいて作成した装飾部材110と比較しても、はるかに耐傷性能が良くなっていることが確認された。

## 【0063】

なお、耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、比較で作成したT i N膜の膜厚も1.8 μm以上になるよう形成したかったが、T i N膜をそのまま基板に形成した場合、1.1 μm以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を1.0 μmとした。

## 【0064】

(実施例3)

スパッタリングターゲットとして、T i 50 W t % T a 50 W t %合金組成の焼結体を使用した。図13に示すように、基材51としてJ I Sに規定されるSUS316L材を

10

20

30

40

50

用い、基材 5 1 上にスパッタリング法でアルゴンガス 1 0 5 s c c m に窒素ガスを 3 5 s c c m 導入して T i T a 合金窒化物膜 5 2 を 1 . 0 μ m 形成し金色硬質装飾部材 5 0 を作成した。この実施例 3 で得られる金色硬質装飾部材 5 0 の外観カラーは、L a b 色空間表示により、L \* : 8 2 . 0、a \* : 1 . 8 2、b \* : 2 2 . 8 4 であり淡い金色を呈した。

#### 【 0 0 6 5 】

図 1 4 には、T i T a 合金窒化物膜と T i N 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の明度の比較を示した。T i T a 合金窒化物膜の明度は、窒素を導入して窒化させた場合に T i N 膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

#### 【 0 0 6 6 】

図 1 5 には、T i T a 合金窒化物膜と T i N 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の彩度の比較を示した。T i T a 合金窒化物膜の彩度は 2 0 ~ 3 5 程度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色であり、3 5 s c c m 以上の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的な T i N 膜の場合は、この淡い金色を呈する領域が狭く安定した淡い金色を得ることが難しいことから、T i T a 合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

#### 【 0 0 6 7 】

図 1 6 には、T i T a 合金窒化物膜と T i N 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の膜硬度の比較を示した。T i T a 合金窒化物膜の硬度は、T i N 膜よりも金色を呈する領域でおよそ H V 5 0 0 以上硬度が高いことが分かる。耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、T i T a 合金窒化物膜は T i N 膜と比較し高い耐傷性能が得られる。

#### 【 0 0 6 8 】

表 1 には、T i T a 合金膜に A r ガス 1 0 5 s c c m、窒素ガス 4 0 s c c m を一定条件の下、メタンガスを 1 0、2 0、3 0 s c c m 導入して作製した T i T a 合金窒化物膜の明度、彩度、硬度を示した。表 1 から、メタンガス量を増やすに従い、色調は淡い金色から、ピンク色、ブラウン色に変化し、また導入メタン量のある一定条件のもとで、T i T a 合金窒化物膜よりも高い硬度を示すことが分かる。

#### 【 0 0 6 9 】

#### 【表 1】

表 1

アルゴン	窒素	メタン	L*	a*	b*	C*	HV
105	40	0	81.23	2.42	26.51	26.6	2620.23
105	40	10	71.82	8.97	23.86	25.5	2959.73
105	40	20	68.22	9.67	18.64	21.0	2754.41
105	40	30	65.79	9.19	14.97	17.6	2378.79

#### 【 0 0 7 0 】

#### (実施例 4)

スパッタリングターゲットとして、T i 5 0 W t % T a 5 0 W t % 合金組成の焼結体を使用した。図 1 7 に示すように、基材 6 1 として J I S に規定される S U S 3 1 6 L 材を用い、基材 6 1 上にスパッタリング法で T i T a 合金の低級酸化物からなる密着層 6 2 を 0 . 1 μ m 形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させた T i T a 合金窒化物膜の傾斜密着層 6 3 を 0 . 2 μ m 形成した。その後 T i T a 合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層 6 4 を 1 . 5 μ m 形成した。その後窒素ガスを傾斜的に増減させた T i T a 合金窒化物膜の金色調整傾斜層 6 5 を 0 . 1 μ m 形成した。この実施例 4 で得られる金色硬質装飾部材 6 0 の外観カラーは、L a b 色空間表示により、L \* : 8 2

10

20

30

40

50

、0、 $a^*$ ：1.82， $b^*$ ：22.84であり淡い金色を呈した。

#### 【0071】

実施例4の金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層からなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成することが出来る。酸素を密着層および合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着性を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加する構造を用いていることにより、膜応力が基板から緩やかに上昇する構造になっていることから、剥離をさらに抑制することができ、全体的に膜厚を厚く形成できることから耐傷性を著しく向上させることが可能となる。

10

#### 【0072】

実施例4の金色硬質装飾部材60の密着層62は、窒素ガス導入量0sccmの条件で、酸素ガスを5sccm導入し、TiTa低級酸化物膜を0.1 $\mu$ m形成した。TiTa低級酸化物にすることで、TiTa合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層63は、酸素ガスを3sccm導入しながら、窒素ガス導入量を0sccmから30sccmまで傾斜的に増加させたTiTa合金窒化物膜を0.2 $\mu$ m形成した。耐磨耗層64は、最大硬度を示す窒素ガス導入量30sccmの条件でTiTa合金窒化物膜を1.5 $\mu$ m形成した。金色調整傾斜層65は図14において最大明度を示す窒素ガス導入量35sccmまで傾斜的に増加させたTiTa合金窒化物膜を0.2 $\mu$ m形成した。

20

#### 【0073】

実施例4の金色硬質装飾部材60における傾斜密着層63は、密着層と耐磨耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層があることで密着層と耐磨耗層との密着性が十分に確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となることから、応力歪みによるクラックの発生、剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐磨耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度の積によって決定されることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

#### 【0074】

実施例4の金色硬質装飾部材60における金色調整傾斜層65は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、 $L^*$ の上昇が傾斜的に行われまた耐磨耗層64との密着性が高く、傷が入っても剥離しにくく、また傷が目立ちにくいという効果にも寄与している。

30

#### 【0075】

図18には、実施例4の金色硬質装飾部材60における耐傷性能を測定した結果を示した。同図において、比較として、図11に示される従来例（特許文献1に基づいて作成）の装飾部材110、本発明に係わる実施例4の金色硬質装飾部材60、硬質膜を形成していないSUS316L基材、SUS316L上にTiN膜を1.0 $\mu$ m形成した部材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果を示した。図18から、本発明の実施例4の金色硬質装飾部材60は、硬質膜を形成していないSUS316L基材に対してはもちろん、特許文献1に基づいて作成した装飾部材110と比較しても、はるかに耐傷性能が良くなっていることが確認された。

40

#### 【0076】

なお、耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、比較で作成したTiN膜の膜厚も1.8 $\mu$ m以上になるよう形成したかったが、TiN膜をそのまま基板に形成した場合、1.1 $\mu$ m以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を1.0 $\mu$ mとした。

#### 【0077】

(実施例5)

スパッタリングターゲットとして、Ti50Wt%Nb40Wt%V10Wt%合金組

50

成の焼結体を使用した。図 19 に示すように、基材 71 として JIS に規定される SUS 316L 材を用い、基材 71 上にスパッタリング法でアルゴンガス 105 sccm に窒素ガスを 30 sccm 導入して TiNbV 合金窒化物膜を 1.0  $\mu\text{m}$  形成し金色硬質装飾部材 70 を作成した。この実施例 5 で得られる金色硬質装飾部材 70 の外観カラーは、Lab 色空間表示により、 $L^*$ : 82.4、 $a^*$ : 1.62、 $b^*$ : 21.75 であり淡い金色を呈した。

#### 【0078】

図 20 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の明度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜の明度は、窒素を導入して窒化させた場合の TiN 膜と比較して明らかに高い明度を示すことが分かる。

10

#### 【0079】

図 21 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の彩度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜の彩度は 20 ~ 35 程度の安定した淡い金色を呈し、この彩度は一般的に外装部品として好まれる淡い金色であり、30 sccm 以上の領域において安定して同じ彩度を示すことが分かる。一般的な TiN 膜の場合は、この淡い金色を呈する領域が狭く安定した淡い金色を得ることが難しいことから、TiNbV 合金窒化物膜は安定した生産が望めることが分かる。

#### 【0080】

図 22 には、TiNbV 合金窒化物膜と TiN 膜において、窒素ガス量を変化させて作成した膜の膜硬度の比較を示した。TiNbV 合金窒化物膜の硬度は TiN 膜よりも金色を呈する領域でおよそ HV 600 以上硬度が高いことが分かる。耐傷性能はおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、TiNbV 合金窒化物膜は TiN 膜と比較し高い耐傷性能が得られる。

20

#### 【0081】

表 2 には、TiNbV 合金膜に Ar ガス 105 sccm、窒素ガス 40 sccm を一定条件の下、酸素ガスを 5、10、20 sccm 導入して作製した TiNbV 合金窒化物膜の明度、彩度、硬度を示した。表 2 から、色調は淡い金色から、ピンク色、ダークブラウン色に変化し、また、導入酸素量のある一定条件のもとで、TiNbV 合金窒化物膜よりも高い硬度を示すことがわかる。

#### 【0082】

30

#### 【表 2】

表 2

アルゴン	窒素	メタン	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	HV
105	40	0	82.4	1.62	21.75	21.81	2595
105	40	5	78.22	7.23	20.84	22.06	2659
105	40	10	68.42	5.23	20.11	20.78	2691
105	40	20	55.24	5.65	4.17	7.02	2377

40

#### 【0083】

#### (実施例 6)

スパッタリングターゲットとして、Ti50Wt%Nb40Wt%V10Wt%合金組成の焼結体を使用した。図 23 に示すように、基材 81 として JIS に規定される SUS 316L 材を用い、基材 81 上にスパッタリング法で TiNbV 合金の低級酸化物からなる密着層 82 を 0.1  $\mu\text{m}$  形成した。その後、酸素ガスを微量導入しながら窒素ガスを傾斜的に増加させた TiNbV 合金窒化物膜の傾斜密着層 83 を 0.2  $\mu\text{m}$  形成した。その後 TiNbV 合金窒化物膜からなる薄膜耐磨耗層 84 を 1.5  $\mu\text{m}$  形成した。その後窒素ガスを傾斜的に増減させた TiNbV 合金窒化物膜の金色調整傾斜層 85 を 0.1  $\mu\text{m}$  形

50

成した。この実施例 6 で得られる金色硬質装飾部材 8 0 の外観カラーは、L a b 色空間表示により、 $L^* : 82.4$ 、 $a^* : 1.62$ 、 $b^* : 21.75$ であり淡い金色を呈した。

#### 【0084】

実施例 6 の金色硬質装飾部材は、基材上に密着効果の高い合金密着層と、窒素ガス含有量が傾斜的に増加した合金傾斜密着層と、硬度の高い耐磨耗層と、反応ガス含有量が傾斜的に増減した金色調整傾斜層からなっているため、基材と膜間の密着性が著しく向上し、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できることが出来る。酸素を密着層および合金傾斜密着層に微量導入することで、酸素の二つの手による架橋効果により、基板と膜との密着性を強固にできる。また反応ガスが傾斜的に増加する構造を用いていることにより、膜応力が

10

#### 【0085】

実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 の密着層 8 2 は、窒素ガス導入量 0 s c c m の条件で、酸素ガスを 5 s c c m 導入し、T i N b V 低級酸化物膜を  $0.1 \mu\text{m}$  形成した。T i N b V 低級酸化物にすることで、T i N b V 合金膜よりも基材との密着性が増し耐傷性を向上させることができる。傾斜密着層 8 3 は、酸素ガスを 3 s c c m 導入しながら、窒素ガス導入量を 0 s c c m から 2 0 s c c m まで傾斜的に増加させた T i N b V 合金窒化物膜を  $0.2 \mu\text{m}$  形成した。耐磨耗層 8 4 は、最大硬度を示す窒素ガス導入量 2 0 s c c m の条件で T i N b V 合金窒化物膜を  $1.5 \mu\text{m}$  形成した。金色調整傾斜層 8 5 は図 2 0 において最大明度を示す窒素ガス導入量 3 0 s c c m まで傾斜的に増加させた T i N b V 合金窒化物膜を  $0.1 \mu\text{m}$  形成した。

20

#### 【0086】

実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 における傾斜密着層 8 3 は、密着層と耐磨耗層間で明確な界面が無くなることから、基材と密着層との一体化が図れる。傾斜密着層があることで密着層と耐磨耗層との密着性が十分に確保され、また膜応力が傾斜的に上昇する構造となることから、応力歪みによるクラックの発生、剥離の抑制効果が得られ、耐傷性、耐磨耗性が向上すると共に、膜硬度の高い耐磨耗層を厚く形成できるようになる。耐傷性はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度の積によって決定されることから、基材との密着性が向上することにより耐傷性を向上させることができる。

30

#### 【0087】

実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 における金色調整傾斜層 8 5 は、窒素含有量を傾斜的に増加させていることにより、 $L^*$  の上昇が傾斜的に行われまた耐磨耗層 8 4 との密着性が高く、傷が入っても剥離しにくく、また傷が目立ちにくいという効果にも寄与している。

#### 【0088】

図 2 4 には、実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 における耐傷性能を測定した結果を示した。比較として、図 1 1 に示される特許文献 1 に基づいて作成した装飾部材 1 1 0、本発明に係わる実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0、硬質膜を形成していない S U S 3 1 6 L 基材、S U S 3 1 6 L 上に T i N 膜を  $1.0 \mu\text{m}$  形成した部材の耐傷性(二乗平均粗さ)を測定した結果である。図 2 4 から、本発明の実施例 6 の金色硬質装飾部材 8 0 は、硬質膜を形成していない S U S 3 1 6 L 基材に対してはもちろん、特許文献 1 に基づいて作成した装飾部材 1 1 0 と比較しても、はるかに耐傷性能が良くなっていることが確認された。

40

#### 【0089】

なお、耐傷性能はおおよそ耐磨耗層の硬度、耐磨耗層の膜厚、基材との密着度、基材の硬度の積によって決定されることから、比較で作成した T i N 膜の膜厚も  $1.8 \mu\text{m}$  以上になるよう形成したかったが、T i N 膜をそのまま基板に形成した場合、 $1.1 \mu\text{m}$  以上の膜厚で膜にクラックや剥離が観測されたことから、膜厚を  $1.0 \mu\text{m}$  とした。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0090】

50

本発明は、傷や磨耗などによる外観品質の低下を抑制し、かつ高級感のある色調を有した淡い色調の金色硬質装飾部材を提供できるため、時計の外装部品、眼鏡やアクセサリーなどの装身具、装飾品、スポーツ用品などの装飾部材に利用できる。また、同金色硬質装飾部材を安定して製造できる方法を提供できるため、産業上の利用可能性が高い。

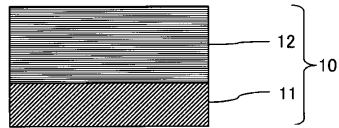
【符号の説明】

【 0 0 9 1 】

1 0	金色硬質装飾部材	
1 1	基材	
1 2	耐磨耗層	
1 1 0	金色硬質装飾部材	10
1 1 1	基材	
1 1 2	耐摩耗層	
1 1 3	仕上げ層	
2 0	金色硬質装飾部材	
2 1	基材	
2 2	密着層	
2 3	傾斜密着層	
2 4	耐摩耗層	
2 5	金色調整傾斜層	
3 0	金色硬質装飾部材	20
3 1	基材	
3 2	耐磨耗層	
4 0	金色硬質装飾部材	
4 1	基材	
4 2	密着層	
4 3	傾斜密着層	
4 4	耐摩耗層	
4 5	金色調整傾斜層	
5 0	金色硬質装飾部材	
5 1	基材	30
5 2	耐摩耗層	
6 0	金色硬質装飾部材	
6 1	基材	
6 2	密着層	
6 3	傾斜密着層	
6 4	耐摩耗層	
6 5	金色調整傾斜層	
7 0	金色硬質装飾部材	
7 1	基材	
7 2	耐磨耗層	40
8 0	金色硬質装飾部材	
8 1	基材	
8 2	密着層	
8 3	傾斜密着層	
8 4	耐摩耗層	
8 5	金色調整傾斜層	

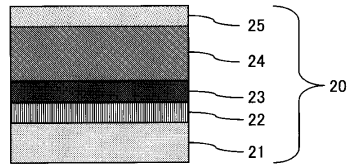
【図 1】

図1



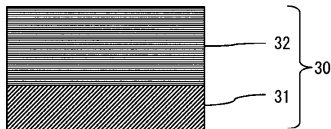
【図 2】

図2



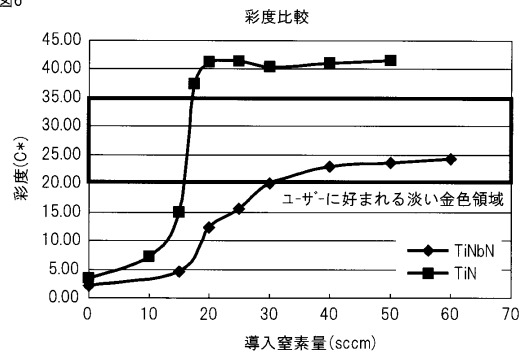
【図 3】

図3



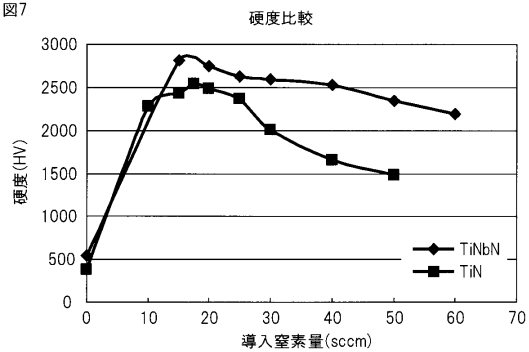
【図 6】

図6



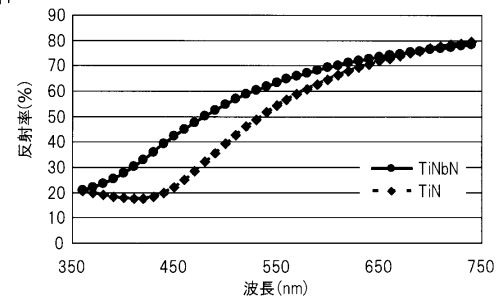
【図 7】

図7



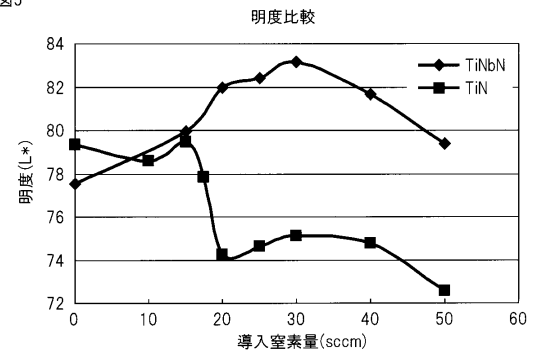
【図 4】

図4



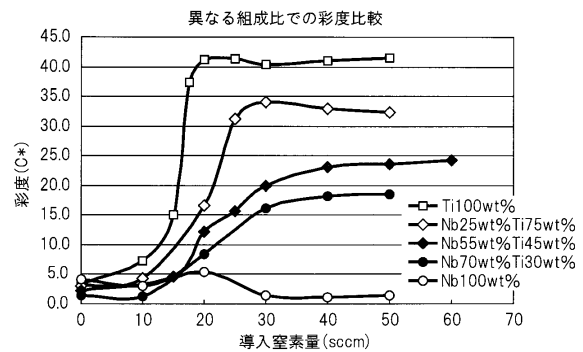
【図 5】

図5



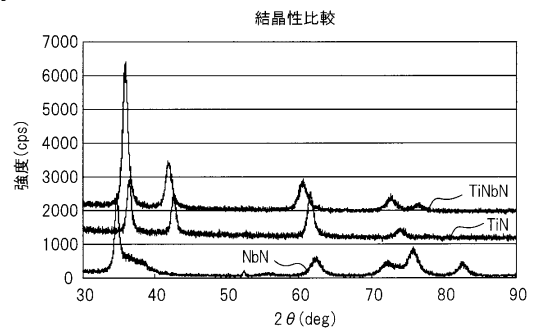
【図 8】

図8



【図 9】

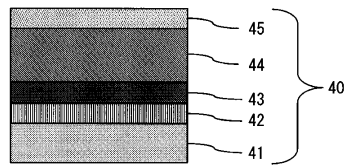
図9





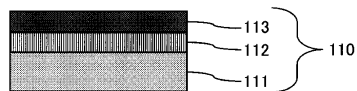
## 【図10】

図10



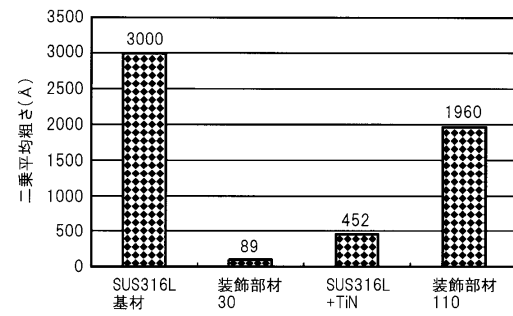
## 【図11】

図11



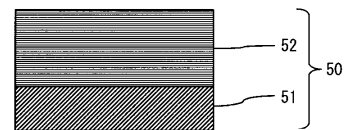
## 【図12】

図12



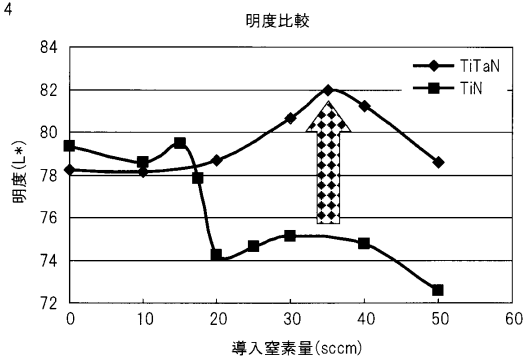
## 【図13】

図13



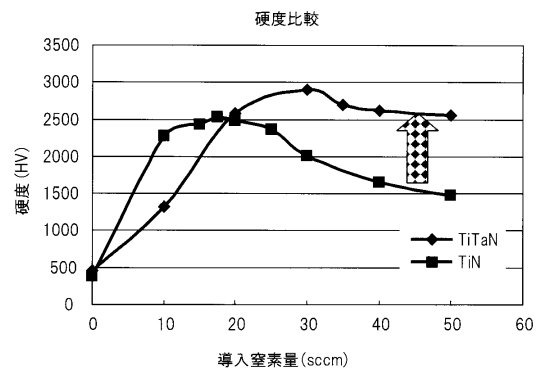
## 【図14】

図14



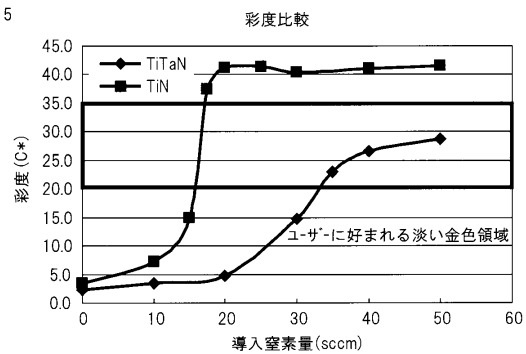
## 【図16】

図16



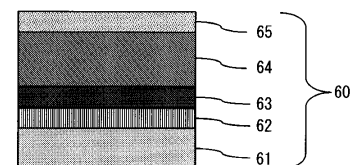
## 【図15】

図15



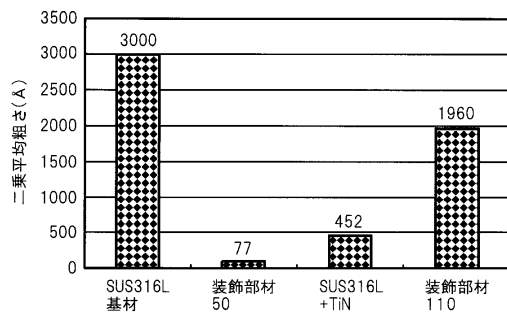
## 【図17】

図17



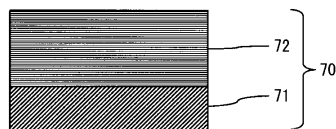
【図 18】

図18



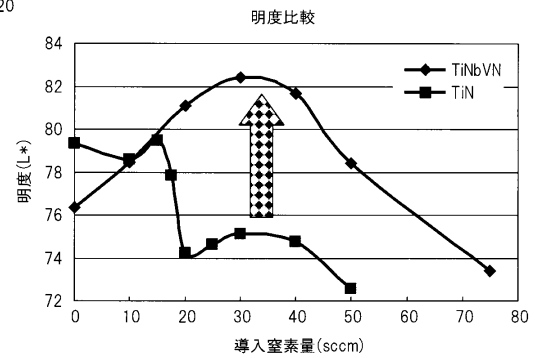
【図 19】

図19



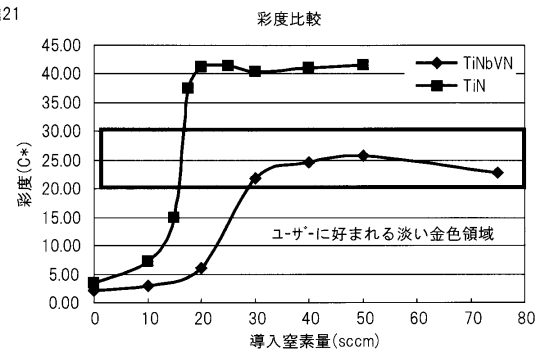
【図 20】

図20



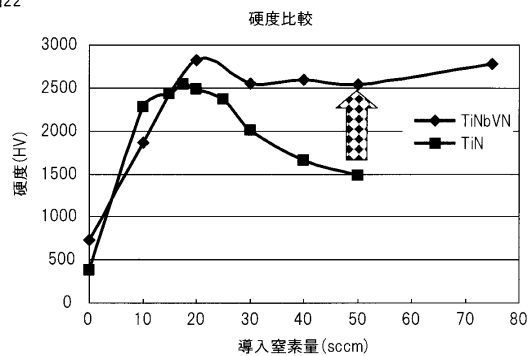
【図 21】

図21



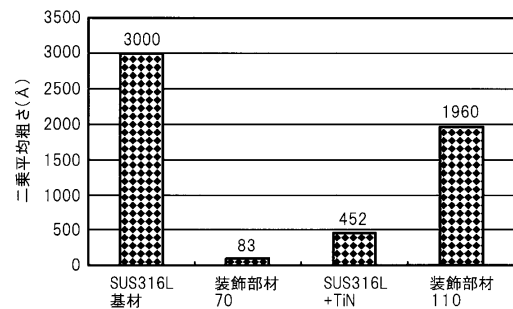
【図 22】

図22



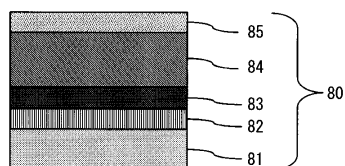
【図 24】

図24



【図 23】

図23



---

フロントページの続き

(74)代理人 100115679

弁理士 山田 勇毅

(74)代理人 100140121

弁理士 中村 朝幸

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 高崎 康太郎

東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 国際公開第2011/016488(WO, A1)

特開平11-302831(JP, A)

国際公開第2010/150411(WO, A1)

特開昭54-085214(JP, A)

特開2011-256424(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58

A44C 5/00